



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

探討感光銀膠的底切現象

Understanding of undercut in photosensitive silver paste

研究生：周湊程

Yi-Cheng Chou

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 110 年 9 月

September 2021



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

探討感光銀膠的底切現象

Understanding of undercut in photosensitive silver paste

研究生：周湊程

Yi-Cheng Chou

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 110 年 9 月

September 2021

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

研究生周漢程（學號：M082020013）所提論文

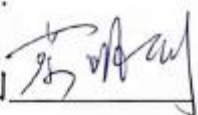
探討感光銀膠的底切現象

Understanding of undercut in photosensitive silver paste

於中華民國 110 年 8 月 25 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 蔡明利



委員 陳軍互



委員 邱政維



委員

委員

委員

指導教授(陳軍互)



(簽名)

謝誌

讀研究所的兩年當中感謝實驗室同學們、老師還有家人的幫忙我才能完成這份論文，剛進實驗室的時候對於很多儀器及規則都不太懂，感謝銘奇學長教我合成實驗室常做研究的材料，還有做實驗的小技巧。還有感謝立婷學姐，教我操作實驗、公司的儀器，以及熟悉勤凱公司的內部人員，讓我跟佳君做起來驗比較順利也比較快，在實驗遇到困難的時候，及時妳在工作中很忙碌，也會撥出時間，不厭其煩地跟我討論，給予我寶貴建議。我也感謝實驗室的家豪學長、巧絃學姐、佩奴學姐在我剛進碩一時，教我如何報告文獻以及在小組會議上如何呈現自己的研究。再來感謝與我同屆的佳君、柏壬、文泰、昀佩在我每次報告的時候，能適時提出自己的看法，並幫助我改善講話的流暢度，以及數據呈現的邏輯。最後感謝學妹婉筠跟號稱自己最年輕、永遠 18 歲的學弟歲任及專題生們孟好、承翰，擔任實驗室開心果的角色，能在我實驗失敗、備感壓力的時候陪我聊天紓壓。

碩士班兩年最感謝我的指導教授-陳軍互老師，每次開會討論時，您總會花大把時間跟我討論，教我如何精準表達數據並能陳述重點，還有教我們做人處事的道理及以後到職場上需要具備的能力，要不是有老師那麼熱烈跟學生討論實驗及論文寫作，引導我們走向正確的道路，做起事來更有效率，我無法在短時間內大幅進步。升上碩二的時候，邱老師加入了會議，每次在我實驗遇到瓶頸，邱老師總能給予我更好的建議，也常常在實驗失敗的時候鼓勵我，是我很敬佩的一位老師。以及感謝勤凱科技公司的黃經理、俊瑋、賢德，每次與公司會議都會提出很多解決方式讓我嘗試各種可能性。

感謝我最愛的家人，媽媽、哥哥、姐姐。一開始告訴媽媽我要來中山讀碩班時，二話不說支持我，在我的人生面臨重要抉擇時，尊重我的決定。還有哥哥、姐姐當我的心情垃圾筒，還有偷塞零用錢給我，讓我去買美食，抒發研究的壓力。

涂程 周

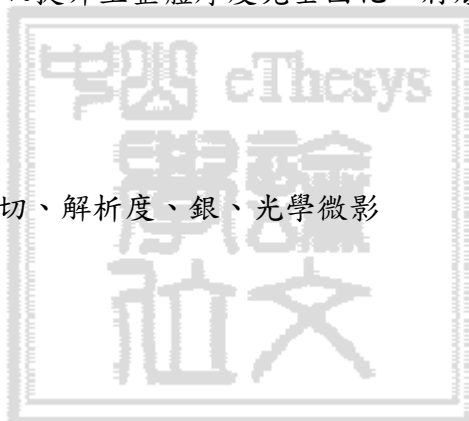
2021 年

摘要

近年來科技進步快速，電子產品內部需求儲存量漸增，我們需要將零件小型化、輕量化，以提升效能及得到更多的功能性，因此需要縮小導電線寬及空間。在工業上使用光學微影技術 (Photolithography) 取代傳統網版印刷技術 (Screen printing)，提升解析度的同時達到小型化、輕量化的目的。而在光學微影技術製造的導電線路中，經常有導電線路下層線寬比上層還窄，我們稱之為底切現象 (Undercut)。

底切現象會導致線路與基板接觸不足，進而使線路容易從基板剝落，造成解析度降低、短路的發生。為了理解底切的機制並降低線路剝落發生的機率，本研究透過添加光敏劑，控制銀粉比例、曝光時間、及顯影時間等變因進行探討，觀察不同條件下底切的變化。我們發現在不同銀含量的感光銀膠 (Photosensitive silver paste) 中，銀含量越高會使得底切現象更為嚴重，推測原因為曝光時感光銀膠中的銀粉會擋光，導致下層未固化，鹼洗過程中使底切現象更為劇烈。我們利用改變鹼洗時間證實了此推論，隨著鹼洗時間拉長，下層線寬越來越窄，以此推論下層為未固化層。接著我們試圖提升上層固化層厚度，降低下層未固化層在鹼洗中的影響，發現增加光起始劑比例使上層固化層交聯速率提升，上層固化厚度從 $36 \pm 1.7\%$ 提升至 $50 \pm 1.5\%$ ，隨後透過添加奈米銀取代部分微米銀粉，使上層固化厚度進一步從 $50 \pm 1.5\%$ 提升至整體厚度完全固化，將底切率從1.9改善至1.1，並使解析度上升。

關鍵字：感光銀膠、底切、解析度、銀、光學微影



Abstract

Recently, rapid development on the manufacturing technology of electronic devices require passive components that to be compacted into high density integrated circuit. This is done by reducing the width and space of conductive lines. Photolithography technology can be utilized to improve the line resolution of circuits, but highly lost and complicated.

Undercut is phenomena that defined line patterns have a wider upper surface (denoted as upper layer) than the bottom (denoted as bottom layer). Undercut will lead to insufficient contact between the circuit and the substrate, causing the circuit to easily peel off from the substrate. This study explored the mechanism of undercuts under different conditions by understanding the influence of photosensitizers, proportions of silver powder, exposure time, and developing time. We found that the higher the silver contents, the higher degrees of undercut. The silver powder blocks the light during exposure, causing incomplete cure of bottom. By increasing the time, the line width of the lower layer becomes narrower, suggesting that the lower layer is incomplete cured. We found that increasing the proportion of photoinitiator increased the crosslinking rates of the upper layer. Thus the cured thickness of the upper layer increased from $36\pm1.7\%$ to $50\pm1.5\%$. When we used nano silver in replace of the micron silver powder, the cured thickness of the upper layer was further increased from $50\pm1.5\%$ to nearly 100%, and the undercut index (width of upper layer/bottom layer) was improved from 1.9 to 1.1.

Keyword: *photosensitive silver paste, undercut, resolution, silver, photolithography*

目錄

論文審定書.....	i
謝誌.....	ii
摘要.....	iii
Abstract.....	iv
圖目錄.....	viii
表目錄.....	xii
第一章、緒論.....	1
1.1 研究動機.....	1
1.2 研究背景.....	2
1.2.1 線路製作及限制.....	2
1.2.2 網版印刷(Screen printing) ²⁹ 工作原理.....	2
1.2.3 光學微影製程.....	5
1.2.4 感光銀膠的組成.....	7
1.2.5 感光銀膠的工作原理.....	9
1.3 高解析度線路的挑戰-底切(Undercut).....	10
1.4 文獻回顧.....	11
1.4.1 光起始劑影響其解析度 ¹	11
1.4.2 銀粒徑大小影響散射造成外擴 ⁴³	12
1.4.1 感光銀膠中的無機物質造成底切.....	13
1.4.2 透光度問題導致底切.....	13
第二章、實驗與鑑定方法.....	15
2.1 實驗藥品.....	15
2.2 感光銀膠的製備.....	17
2.3 銀胺溶液製備.....	17

2.4 由草酸銀製備奈米銀.....	18
2.4.1 合成草酸銀 ⁵⁹ (Silver oxalate, Ag ₂ C ₂ O ₄).....	18
2.4.2 奈米銀的製備 ⁸	18
2.5 光學微影實驗製程.....	18
2.5.1 網版印刷機.....	19
2.5.2 光罩.....	19
2.5.3 曝光機.....	20
2.5.4 顯影裝置.....	21
2.6 實驗鑑定方法.....	22
2.6.1 全反射傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier-transform infrared spectroscopy attenuated total reflection)	22
2.6.2 核磁共振儀(Nuclear Magnetic Resonance).....	22
2.6.3 鍍金機 (Gilding machine).....	22
2.6.4 掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope).....	22
2.6.5 3-D 光學顯微鏡(3-Dimension optical microscope)	22
2.6.6 二點式探測電阻量測儀(Two-point probe resistance meter)	23
2.6.7 熱重量分析儀 (Thermogravimetric Analysis).....	23
2.6.8 X 光繞射分析儀(X-ray diffraction).....	23
第三章、研究結果.....	24
3.1 感光漿料底切機制之探討.....	24
3.2 不含銀感光漿料底切之探討.....	25
3.2.1 交聯程度對底切之影響.....	25
3.2.2 黃變對底切的影響.....	28
3.2.3 感光漿料不含銀形成底切的機制.....	30
3.3 感光漿料含銀底切機制之探討.....	35
3.3.1 不同銀含量之感光漿料對底切之影響.....	35

3.3.2 增加曝光時間對底切的影響.....	38
3.3.3 鹼洗時間對底切的影響.....	41
3.4 解決感光漿料含銀底切的方式.....	43
3.4.1 增加光起始劑以提升上層固化層厚度.....	43
3.4.2 光起始劑增加上層厚度的證據.....	47
3.4.3 壓低網版厚度解決底切.....	49
3.4.4 添加銀胺溶液取代部分銀粉來改善底切.....	51
3.4.5 添加奈米粉體取代部分銀粉來改善底切.....	54
3.4.6 體積電阻計算.....	58
第四章、研究結果討論.....	59
第五章、結論.....	68
參考文獻.....	69

圖目錄

圖 1-1、網版印刷技術之流程示意圖(A)網版，(B)漿料，(C)刮刀，(D)基板	3
圖 1-2、使用網版印刷方式形成的導電線路會有外擴的情況(α 是指外擴的寬度) ²	4
圖 1-3、光學微影製程形成導電線路之詳細步驟	6
圖 1-4、光學微影中 Lift off 製程之詳細步驟，分別為塗佈光阻，曝光，顯影，濺 鍍金屬及剝離.....	6
圖 1-5、高分子黏著劑結構及其與顯影液酸鹼中和之反應式 ¹	7
圖 1-6、磷氧化物照光裂解後產生自由基之反應機制	8
圖 1-7、本研究之實驗操作流程示意圖	9
圖 1-8、曝光顯影製程後產生底切問題之示意圖	10
圖 1-9、添加不同光起始劑濃度影響其線路完成性之比較(解析度為 25 μm) ¹ ..	11
圖 1-10、(a, c) 0.4 μm ，(b, d) 2.4 μm ，比較大小銀粉影響曝光的散射性 ⁴³	12
圖 1-11、造成底切現象之示意圖 ⁵	14
圖 1-12、底切現象之導電線寬 SEM (a) 剖面圖，(b) 平面圖 ⁵	14
圖 2-1、感光銀膠詳細製備流程	17
圖 2-2、光學微影線路製作流程	19
圖 2-3、(a) 一般實驗(線寬與線距尺度相同，並分為 5 μm 至 100 μm 的線路)與 (b) 測量電阻之光罩示意圖	20

圖 2-4、曝光機示意圖	20
圖 2-5、曝光機的實體圖	21
圖 2-6、顯影噴霧器實際裝置	21
圖 2-7、兩點探針電阻示意圖	23
圖 3-1、在 SEM 剖面圖中，(a)不含銀粉感光漿料和(b)含銀粉的感光漿料之底切 形狀差異.....	24
圖 3-2、光敏劑 ^1H NMR(300 MHz, CDCl_3)圖譜	26
圖 3-3、光起始劑 ^1H NMR(300 MHz, CDCl_3)圖譜	26
圖 3-4、添加(a) 0%，(b) 10%，(c) 20%光敏劑之 SEM 剖面圖鑑定	27
圖 3-5、感光漿料(a)未加入光敏劑和(b)加入光敏劑，在曝光後之顏色差異(黃變 現象).....	29
圖 3-6、(a)黃變實驗示意圖，在感光漿料上方放置黃變濾光片進行實驗，左上角 為真實黃變濾光片(使用 FTO 基板印刷黃變材料並曝光 30 分鐘，使材料完 全光固化)，	29
圖 3-7、曝光銀膠中各成分計算交聯轉換率之 ATR 鑑定.....	32
圖 3-8、(a)光起始劑 (b)高分子樹脂 (c)寡聚物之結構.....	32
圖 3-9、加入增感劑的感光漿料於不同曝光時間的 ATR 鑑定.....	33
圖 3-10、使用感光銀膠的 ATR 鑑定結果.....	34
圖 3-11、銀含量(a, b) 80 wt.%，(c, d) 60 wt.%，(e, f) 40 wt.%上下層線路寬度差異	

之 SEM 剖面圖鑑定	36
圖 3-12、曝光(a, b) 20 秒，(c, d) 40 秒，(e, f) 60 秒後，上下層線路寬度差異之 SEM 剖面圖	39
圖 3-13、鹼洗過程中發生底切現象之示意圖	41
圖 3-14、鹼洗(a, b) 1 分鐘(含示意圖)，(c, d) 1 分 20 秒，(e, f) 1 分 40 秒，(g, h) 2 分(含示意圖)之 3D 顯微鏡圖與 SEM 剖面鑑定圖	42
圖 3-15、透過增加上層固化層來解決底切之示意圖	43
圖 3-16、光起始劑在單體的比例(a, b) 0.1 %，(c, d) 0.5 %，(e, f) 1 %，(g, h) 3% 光起始劑之上層厚度占比 SEM 剖面鑑定圖	45
圖 3-17、光起始劑增加上層厚度的示意圖	46
圖 3-18、不同濃度光起始劑固化後熱裂解溫度(a) oligomer、0.1、1、3 wt.%與(b) 0.1、1、3 wt.%放大之 TGA 圖(測量環境:N ₂ ，溫度 30~600 °C，速率 10 °C /min).....	48
圖 3-19、印刷(a, b, e)厚及(c, d, f)薄於曝光顯影後對底切及解析度之比較	50
圖 3-20、(a)無添加和(b)添加 0.9 wt.%銀胺溶液至感光銀膠後，進行網版印刷之作業性 (黃光室下拍攝).....	52
圖 3-21、銀胺溶液取代銀粉的比例 (a, b) 0 wt.%，(c, d) 0.18 wt.%，(e, f) 0.54 wt.% 和(g, h) 0.90 wt.%之 SEM 剖面圖	53
圖 3-22、奈米銀取代部分原本微米銀粉的比例 (a, b) 0 wt.%，(c, d) 10 wt.%，(e,	

f) 15 wt.%和.....	55
圖 3-23、感光銀膠中原本使用的(a)微米銀(粒徑尺寸約為 $1.3\pm0.2\ \mu\text{m}$)，和取代的 (b)奈米粉體(粒徑尺寸為 $119\pm28\ \text{nm}$ 及 $0.686\pm0.25\ \mu\text{m}$)粒徑比較之 SEM 圖	56
圖 3-24、加入(a, c) 0 wt.%奈米銀，(b, d) 20 wt.%奈米銀之線路差異及底切剖面 圖.....	56
圖 4-1、以 UV-Vis 鑑定光起始劑的吸收度	60
圖 4-2、以 UV-Vis 鑑定光敏劑的吸收度	60
圖 4-3、不同光敏劑濃度之 UV 吸收圖譜	62
圖 4-4、粒徑大小、光波長與光散射方向之關係 ⁷⁰	63
圖 4-5、不同胺類形成的銀胺溶液(a) 三丙胺，(b) N,N-二異丙基乙胺加入感光銀 膠內的情況(於黃光室下進行拍攝).....	64
圖 4-6、(a) Insik In 團隊 ⁵ 與(b)本實驗之底切比較.....	64
圖 4-7、銀胺溶液(草酸銀)於醇類溶劑反應時間為(a) 0 小時，(b) 1 小時，(c) 三 天，比較顆粒尺寸差異之 SEM 圖 (於常溫 25°C 下進行反應).....	65
圖 4-8、銀胺溶液不同反應時間之 XRD 鑑定圖	65
圖 4-9、電容之內部電極示意圖 ⁷²	67

表目錄

表 3-1、不同光敏劑濃度之底切率比較.....	27
表 3-2、加入光敏劑後，經由方程式計算之轉換率.....	34
表 3-3、比較不同銀含量造成的底切率差異.....	37
表 3-4、不同曝光時間的底切率比較.....	40
表 3-5、不同曝光時間的上層厚度比例.....	46
表 3-6、不同光起始劑濃度固化的熱裂解溫度差異.....	48
表 3-7、厚與薄製程曝光顯影之厚度及底切比較.....	50
表 3-8、添加不同銀胺溶液之厚度比較.....	53
表 3-9、添加不同比例之奈米銀的上下層厚度及底切比較.....	57
表 3-10、不同含銀量燒結後之體積電阻比較.....	58
表 4-1、吸收的光與肉眼所看到的光(互補色)的關係圖 ⁶⁹	62
表 4-2、不同團隊的感光銀膠之體積電阻與解析度的比較.....	66

第一章、緒論

1.1 研究動機

現今電子產品普遍的時代，為了達到方便攜帶與傳輸快速的目的，提升內部線路的精密度以達到微小化(Miniaturization)為目前主流趨勢¹。在過去製造導電線路使用的方式為網版印刷，但由於網版印刷施予漿料壓力造成線路外擴的問題，因此在線路解析度上有所限制²。隨著技術發展，業界改使用光學微影製程改善線路外擴的問題，提升線路的解析度。

光學微影技術的缺點為製程中會產生底切現象，使高解析度線路底部過窄，無法支撐整體導電線路而造成損毀。此技術的原理為透過光催化使有機分子發生交聯反應形成導電線路，因此在底切發生原因仍然不清楚的情況下，我們首先探討感光漿料的交聯行為，藉此推測影響底切嚴重程度的因素。目前已有多篇文獻使用感光銀膠製造導電線路，但皆未對底切現象的發生因素進行探討^{3,4}。因此本研究著重探討感光銀膠底切現象的發生機制，並試圖改善此現象。

2014 年 Insik In 團隊發現紫外光無法完全穿透至底部可能會導致底切的發生⁵，我們推測此現象的發生是因為材料中銀粉阻擋紫外光的穿透所導致，並以此為基礎設計一系列的實驗，第一個方式是添加銀胺溶液在感光銀膠中來取代部分銀粉，第二個方式則是以奈米有機銀添加在感光銀膠中來取代原本的微米銀粉，試圖提升紫外光穿透至下層的機率，從根本解決底切問題。

1.2 研究背景

1.2.1 線路製作及限制

Paul Eisler 在 1936 年發明印刷電路並應用於收音機，直到 1950 年此技術才在美國普及⁶。而隨著電子產業的興盛，目前在 3C 電子產品如：電腦或手機，內部線路的製程常運用印刷電路版的方式。

印刷電路是結合可導電的複合材料如：金、鉑、銅、銀及有機物質，形成的導電油墨，設計的圖案利用印刷的方式轉印到電子電路版上，而常用的技術像是噴墨印刷⁷⁻⁹(inkjet printing)、卷對卷印刷^{10, 11}(roll-to-roll printing)、網版印刷^{2, 12-14}(screen printing)等。而上述提到的噴墨印刷及卷對卷印刷具有大面積以及速度快的優點，但由於噴墨印刷的孔徑約在 10 μm ，金屬顆粒約在 1~10 μm 的導電膠造成噴嘴阻塞，因此只適用於無顆粒的導電膠體^{9, 15, 16}。卷對卷印刷缺點是無法應用於硬式基板，在選擇基板上有所限制。目前網版印刷可適用於導電油墨及導電膠¹⁷⁻²²，而且基板限制較少，因此廣泛應用在產業界中，像是電路板²³、無線射頻辨識(Radio Frequency Identification, RFID)²⁴⁻²⁶、薄膜太陽電池¹³、有機發光二極體(Organic Light-Emitting Diodes, OLED)²⁷、觸控面板²⁸等。

1.2.2 網版印刷(Screen printing)²⁹ 工作原理

網版印刷技術步驟如圖 1-1 所示，(A)網版上有圖文部分(CHC LAB)其網孔較大可使漿料通過，非圖文部分其網孔較小，不可使漿料通過。印刷時在網版上一端倒入(B)漿料，利用(C)刮刀對網版上的漿料給予一定壓力，且同時刮刀會移動至另一端，此時漿料會受到刮刀擠壓從圖文部分的網孔流下去，網版上呈現的圖案就會印刷至(D)基板上。

網版印刷具有簡單、快速、大量製造且成本低廉的優點，但印刷時需要施予漿料壓力，導致印刷出來的導電線路會有外擴的問題(如圖 1-2 所示)，由於網版

與基板間需保持一定距離，否則導線無法維持一定厚度，當印刷時，導電漿料會由網版上的孔洞滲透，隨後在拉網過程中，容易造成印刷漿料不均及邊緣出現毛刺的問題，特別在轉角處出現的機率比直線圖案多，所以在印刷複雜圖案時，無法良好印製於基板上。再來為了提升解析度，網版上所需的孔洞會更細，導致漿料無法完全印至基板上，就會有印刷不均勻的現象，因此網版印刷製程會有解析度上的限制，而網版印刷目前可達的最小線寬解析度約為 $40\ \mu\text{m}^2$ 。隨著電子產品逐漸趨向小型化、輕量化以提升功能性及效能，因此我們必須將零件內部導線尺寸縮小，而網版印刷的方式因解析度上的限制不符合目前電子產品的要求，因此產業界改使用光學微影的技術來達到比網版印刷更高的解析度以符合市場需求³⁰。

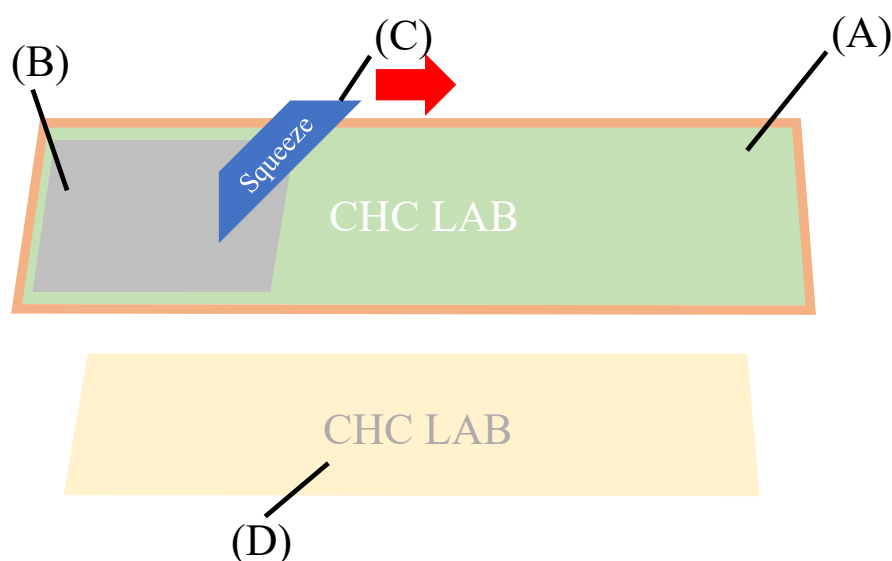


圖 1-1、網版印刷技術之流程示意圖(A)網版，(B)漿料，(C)刮刀，(D)基板

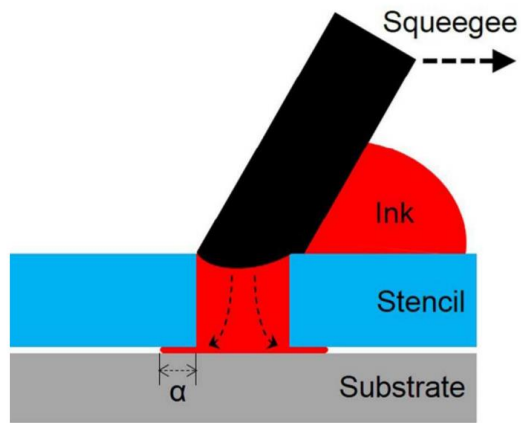


圖 1-2、使用網版印刷方式形成的導電線路會有外擴的情況(α 是指外擴的寬度)²

1.2.3 光學微影製程

光學微影製程是利用光學的方式進行固化以形成導電線路，而光罩所設計的線寬幾乎等於導電線路線寬，因此具有更高的線寬解析度，此製程多應用於半導體產業中，步驟如圖 1-3 所示³¹⁻³⁴。首先在基板鍍上一層金屬薄膜，隨後以旋轉塗佈(Spin coating)的方式將光阻劑均勻塗布，並進行預烘烤(Pre-baked)後將光阻裡多餘的溶劑烘乾。蓋上光罩後進行紫外光曝光(Exposure)，光罩上印有圖形的部分為透光層(曝光區域)，圖形以外的為未曝光區域，光阻又分為正型光阻(Positive photoresist)及負型光阻(Negative photoresist)，對於正型光阻，曝光區域產生光化學反應使其可溶於顯影液，未曝光區域則不溶於顯影液，而對於負型光阻，曝光區域會因為交聯固化而不溶於顯影液，未曝光區域則可溶於顯影液。再來進行顯影步驟(Development)，正型光阻使用顯影劑(TMAH 溶液)會將曝光區域清洗掉，而負型光阻則使用顯影劑(二甲苯)將未曝光區域清洗掉，即可得到線路，並在 120~180°C 下進行後烘烤(Post-baked)，固化剩餘的膠體，以增加膠體堅固性，其在後續濕式(Wet Etching)或乾式化學蝕刻(Dry Etching)步驟中作為保護層。濕式蝕刻是利用化學反應將薄膜去除，而化學反應本身不具有方向性，因此蝕刻時縱向及側向蝕刻同時會發生，導致底切現象，線寬會因此失真，無法精確的轉移到晶片上。乾式蝕刻是用氣態的蝕刻液，像是電漿蝕刻系統，因為可以防止側向蝕刻，較不易產生底切，為目前主要使用的蝕刻技術。最後用化學溶液剝離(stripping)固化之光阻層，即可得到導電線路。

另外，相較於上一段的製程，剝離(Lift off)製程也常用來製造導電線路，此方式無須經過蝕刻步驟，特別是對蝕刻液選擇性較差的金屬薄膜，如圖 1-4 所示。在光阻顯影出線路後，並濺鍍金屬上去，最後再用剝離方式移除光阻，其上方多餘的金屬層也跟著移除，最後得到金屬線路³⁵。此方式適用於蝕刻較不易蝕刻的金屬像是鉻，但可能在剝離的過程中無法完全溶解光阻，使其殘留於基板上，導致導電線路間連接並發生短路³⁶。

雖然光學微影技術製作出來的導電線路具有比較高的解析度，但從塗佈到剝離的製作過程較複雜，需要耗費的時間成本較高³⁷⁻³⁹，為了解決此問題，我們採用光學微影中的塗佈、曝光、顯影的技術，以縮短時間並達到大量製造的優勢^{1, 3-5, 40-43}。

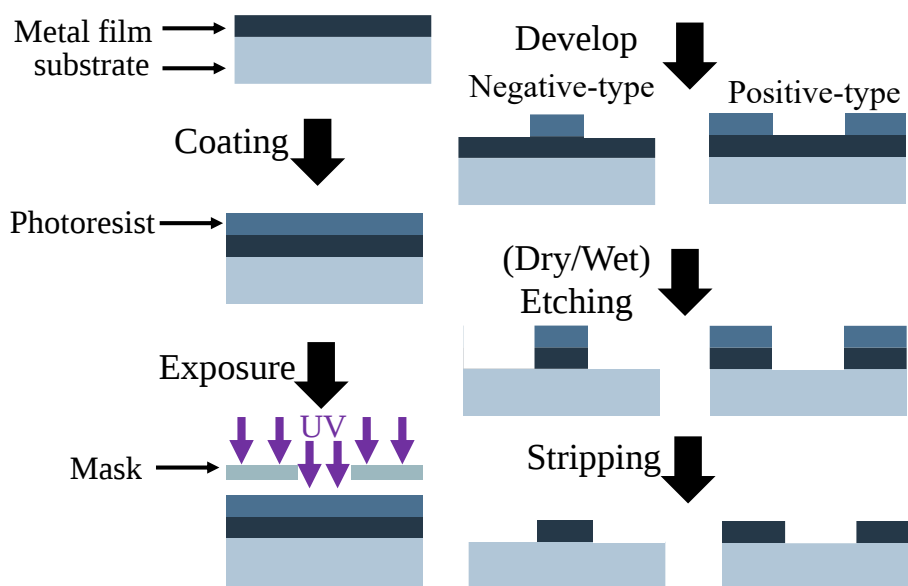


圖 1-3、光學微影製程形成導電線路之詳細步驟

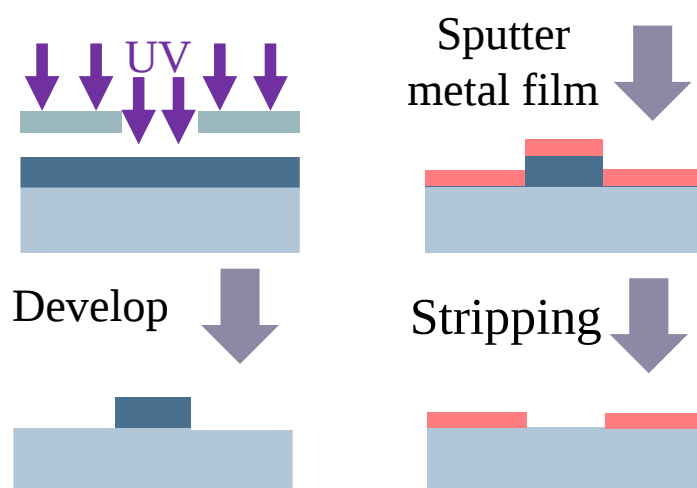


圖 1-4、光學微影中 Lift off 製程之詳細步驟，分別為塗佈光阻，曝光，顯影，濺鍍金屬及剝離

1.2.4 感光銀膠的組成

1.2.4.1 銀粉

銀粉在感光銀膠中進行導電的作用，為膠體中占主要含量。通常市售銀粉外層會 coating 有機物，以防止銀與銀自身團聚現象所造成的膠體不均勻的情況。燒結(sintering)前導電粒子會均勻分散在有機體中，因此膠體處於非導電狀態。曝光顯影形成導線後，再經由高溫燒結移除有機樹酯後，因體積收縮剩下的銀粒子與粒子間會互相連接形成導電通路，且具有一定導電性⁴⁴。

1.2.4.2 高分子黏合劑(俗稱 Binder)

Binder 有一定黏度且具有成膜性，作用在於幫助感光銀膠附著在基板上⁴⁵，曝光後固化的線路會留在基板上，未固化的區域在鹼洗過程中，因 binder 上的 COOH 羧酸官能基會與 Na₂CO₃ 顯影液進行酸鹼中和反應並形成鹽類，進而在鹼洗的過程中更容易顯影出線路，binder 結構如圖 1-5 所示^{1, 46, 47}。

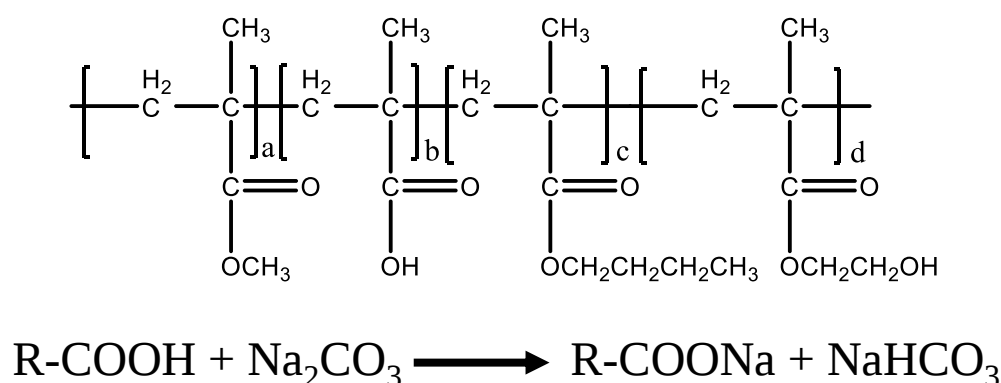


圖 1-5、高分子黏著劑結構及其與顯影液酸鹼中和之反應式¹

1.2.4.3 光起始劑^{48, 49}

光起始劑照光之後形成自由基片段，反應機制如圖 1-6 所示，自由基片段再與不飽和雙鍵(C=C)之單體或寡聚物進行聚合反應^{50, 51}，本實驗使用磷氧化物

(Phosphine oxide)作為光起始劑。

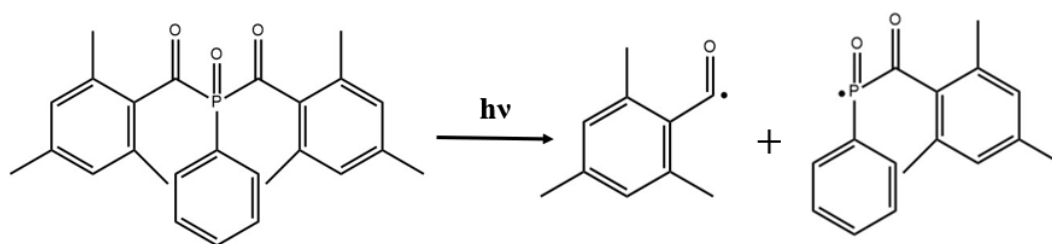


圖 1-6、磷氧化物照光裂解後產生自由基之反應機制

1.2.4.4 光敏劑^{48, 52}

本研究中發現僅由光起始劑無法得到足夠的自由基片段，因此透過添加光敏劑進行輔助。經由紫外光照射後，光敏劑會吸收特定波長的光，分子內電子吸收能量由基態躍遷至激發態，激發態回到基態時釋放能量幫助光起始劑形成活性自由基，以利後續反應進行。

1.2.4.5 單體/寡聚物

單體或寡聚物分子為具有不飽和鍵(C=C)的化合物，像是甲基丙烯酸酯。通常分為單官能基單體與多官能基單體(兩個相同的反應性官能基以上)，其交聯速度隨 C=C 多寡決定。而寡聚物相對於單體分子量較高，黏度較高，有時會將單體與寡聚物進行摻雜，以調整黏度^{48, 49, 53-56}。

1.2.4.6 添加劑

感光銀膠中會添加塗料助劑，例如分散劑 (dispersant)^{24, 57} 或是流平劑 (leveling agent)⁵⁸，目的是要降低塗層的表面張力，防止銀粉與銀粉自身團聚，造成印刷性差，並影響導電線路的圖形。

1.2.5 感光銀膠的工作原理

本研究製造導電線路之流程示意圖如圖 1-7 所示，將感光銀膠印刷至基板表面，在光罩中設計我們所需要的圖案，覆蓋在感光銀膠上，進行曝光，未覆蓋區域會照光引發光起始劑產生自由基，使單體或寡聚物間進行聚合反應，光罩覆蓋區域則無反應發生，接著用顯影液沖洗膠體，將未曝光部分洗去，鹼洗過程中基板上會隨時間拉長而逐漸顯現出線路，最後經由高溫燒結去除有機物後，即可得到導電線路。

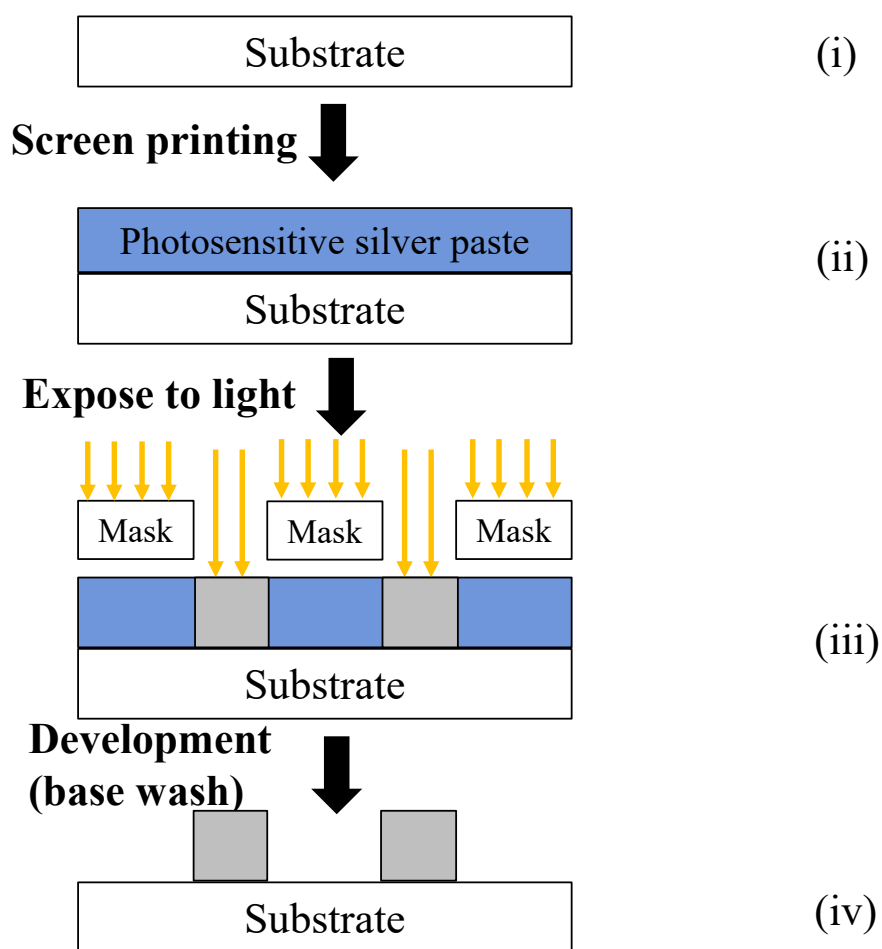


圖 1-7、本研究之實驗操作流程示意圖

1.3 高解析度線路的挑戰-底切(Undercut)

在光學顯影製程中，如圖 1-8 所示，顯影完的線路理論上來說，上下線寬沒有差異，但實際上下層的寬度會更窄，這個現象稱為底切⁵⁶。底切嚴重會導致導電線路、圖形脫落等。為了定義底切，我們對上層及下層線寬進行量測，上層及下層的位置分別以紅色實線標示，並根據公式[1]換算成底切率，其值大於 1 代表上層寬度大於下層，底切嚴重，值接近 1 代表上下線寬很相近，底切較不嚴重。

$$\text{底切率(undercut ratio)} = \frac{\text{上層線寬}(\mu\text{m})}{\text{下層線寬}(\mu\text{m})} \quad [1]$$

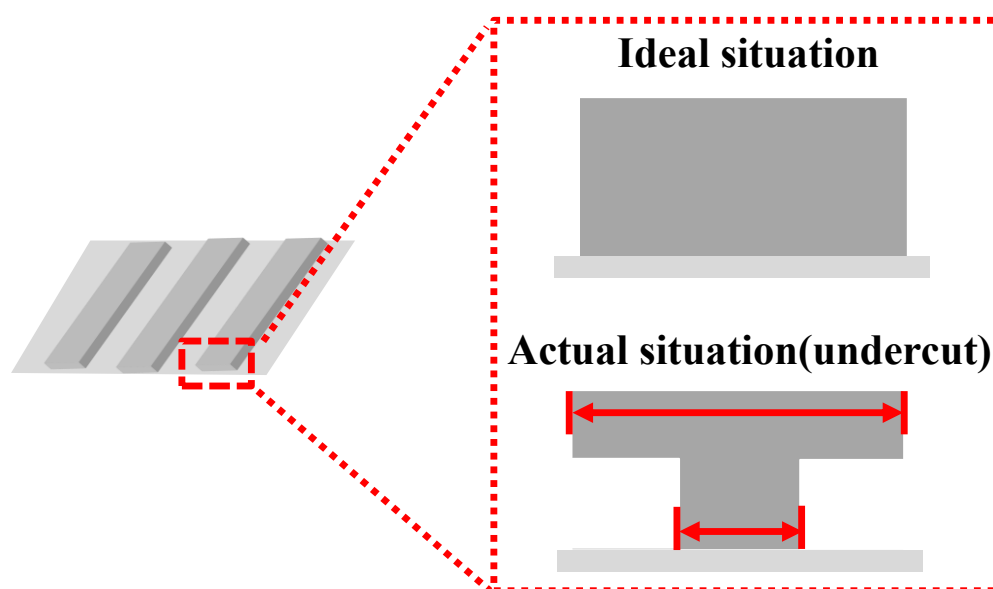


圖 1-8、曝光顯影製程後產生底切問題之示意圖

1.4 文獻回顧

1.4.1 光起始劑影響其解析度¹

Dongkook Kim 團隊在感光銀膠中分別加入不同比例的光起始劑(2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphine oxide, TPO)探討其線路顯影性，如圖1-9所示，在添加比例20 wt.%以下觀察到線路顯影性不佳，導致在25 μm 的線路無法顯現。再來把添加比例提高到20~40 wt.%，可觀察到線路完整顯現出來，並無斷裂的情況，最後添加至50 wt.%發現線路同樣可以完整保留，但線與線有無法分開的情況。

除了調整光起始劑比例會影響其線路完整度外，光起始劑本身的最佳吸收波長也會影響其交聯程度，由於TPO的最佳吸收波長在365 nm，而本篇文獻使用的曝光波長在405 nm，使在曝光過程中光起始劑無法有效吸收能量裂解成自由基進行聚合。因此Dongkook Kim團隊認為在405 nm曝光波長下，需使用的大於30 wt.%的光起始劑才可有效進行聚合反應。

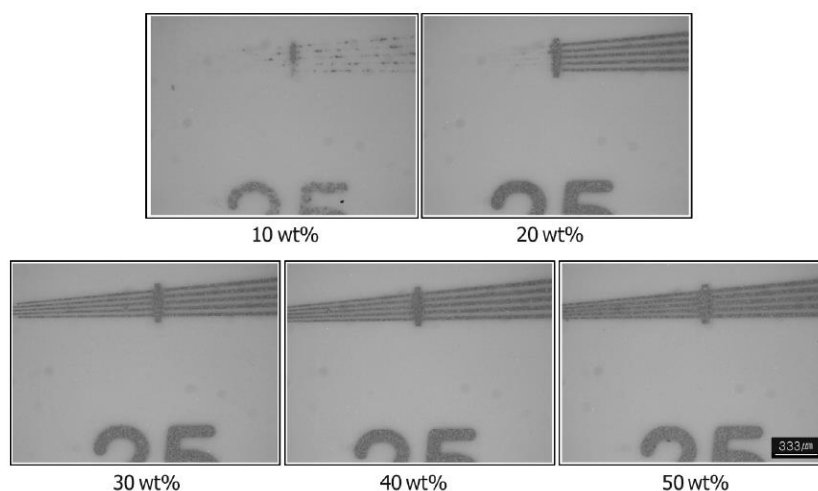


圖 1-9、添加不同光起始劑濃度影響其線路完成性之比較(解析度為 25 μm)¹

1.4.2 銀粒徑大小影響散射造成外擴⁴³

Elzbieta Zwierkowska 團隊提及，不同粒徑的銀粉會導致光散射，使邊界會產生不同程度的外擴。如圖 1-10 所示，本篇分別使用(a) 0.4 μm 的小顆粒銀粉及(b) 2.4 μm 的大顆粒銀粉製備出感光銀膠，並進行曝光顯影，結果顯示(c)小顆銀粉的線邊界有銀膠明顯的線外擴現象，而使用(d)大顆銀粉的線路則沒有外擴。證實 Elzbieta Zwierkowska 團隊的論點，粒徑小的銀粉容易使光散射至光罩邊界上，進而導致外擴，而使用大顆粒的銀粉難以產生散射，因此沒有外擴的問題，所以感光銀膠中銀粉顆粒大小也是決定線路完整性的關鍵。

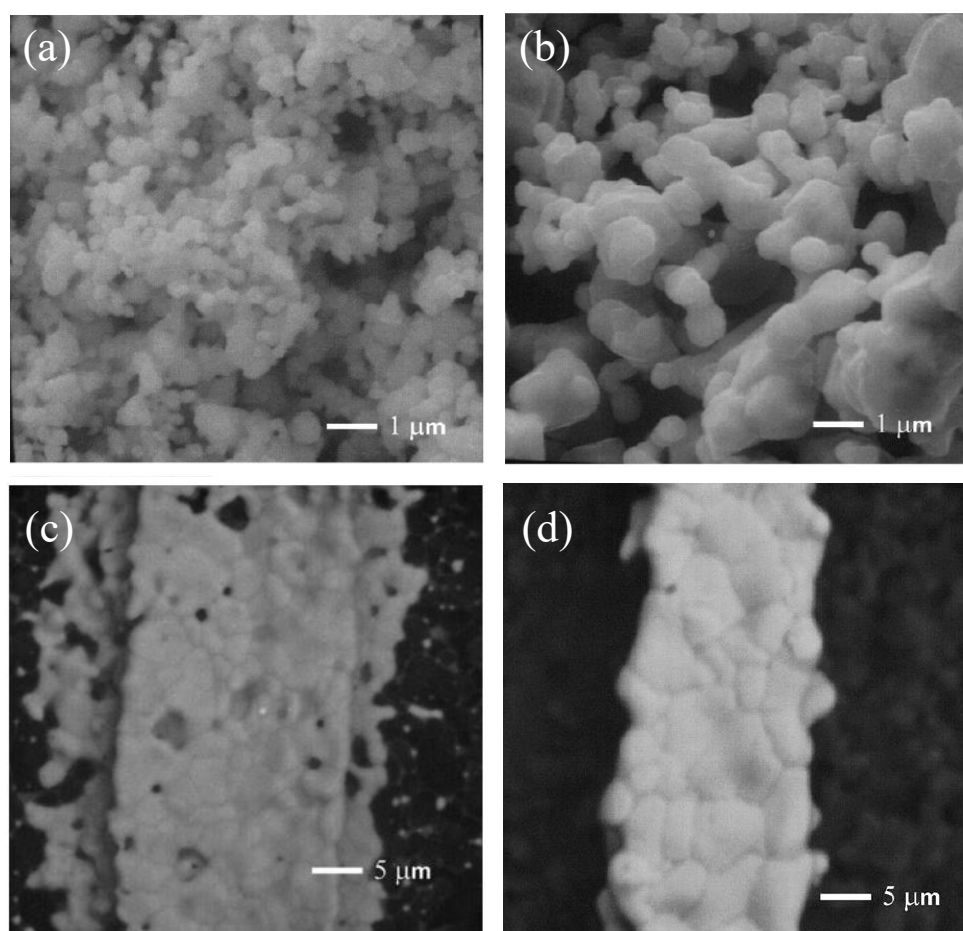


圖 1-10、(a, c) 0.4 μm ，(b, d) 2.4 μm ，比較大小銀粉影響曝光的散射性⁴³

1.4.1 感光銀膠中的無機物質造成底切

Leesoon Park 團隊在文獻中提及，感光銀膠層厚度若超過 10 μm ，紫外光無法有效穿透。若膠體內存在無機材料如銀粉或玻璃粉，同樣會阻擋紫外光，使光源無法穿透到深層^{3,4}。因此僅能推測銀粉可能為感光銀膠中影響底切的重要因素，但該文獻沒有提出證據並對底切機制進行探討。

1.4.2 透光度問題導致底切

Insik In 團隊提及使用網版印刷後，進行曝光顯影後會有 T-topping (即為底切)的現象，如圖 1-11 所示。SEM 圖 1-12 可得知，線路為(a)上寬下窄的倒梯形的圖案，經由章節 1.3 定義的底切公式計算其底切率為 1.1，並有線路剝落的現象，造成(b)線路斷裂及線路黏至其他線路的情況。本文獻對於為何會產生底切僅提出推測是紫外光穿透不到深層所造成⁵。

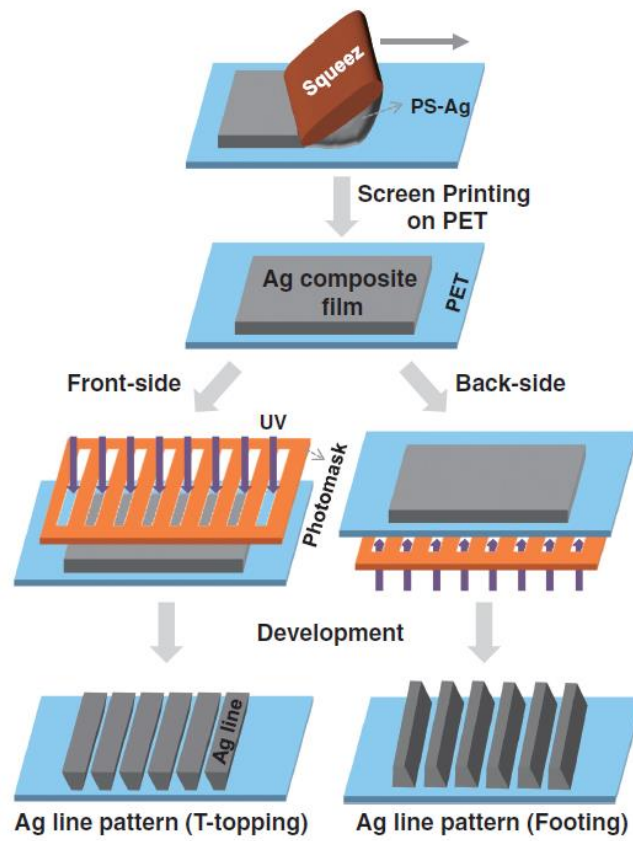


圖 1-11、造成底切現象之示意圖⁵

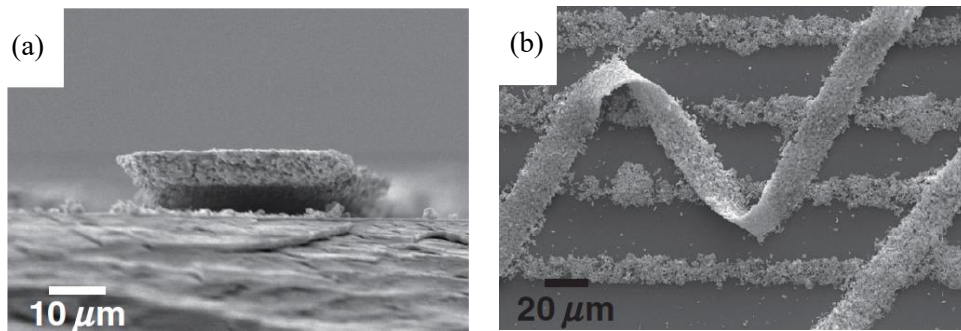


圖 1-12、底切現象之導電線寬 SEM (a) 剖面圖，(b) 平面圖⁵

第二章、實驗與鑑定方法

2.1 實驗藥品

- (1) Silver powder, Ag, 球狀銀粉, Ample Electronic Technology company, 99%
- (2) Aliphatic Urethane acrylate, $C_{12}H_{18}N_2O_2$ 、 $C_{14}H_{18}O_7$ 、 $C_{17}H_{20}O_8$, 脂肪族聚氨酯丙烯酸酯, 國精化學股份有限公司, 99%
- (3) Acrylic copolymer, $(C_5O_2H_8)_n$ 、 $(C_4O_2H_6)_n$ 、 $(C_8H_8)_n$, 丙烯酸共聚物, 喬益科技股份有限公司, 99%
- (4) Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide, $C_{26}H_{27}O_3P$, 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%
- (5) 4,4'-Bis(diethylamino)benzophenone, $C_{21}H_{28}N_2O$, 4,4'雙(二乙基胺基)二苯甲酮, Double Bond Chemical, Cas No. 90-93-7, 98%
- (6) Diethylene glycol monohexyl ether, $C_{10}H_{22}O_3$, 二乙二醇單己醚, 安星化工, Cas No. 112-59-4, 98%
- (7) 聚醚類分散劑, 代號 DP-24, Ample Electronic Technology company, 99%
- (8) 氟系界面活性劑, 代號 FTX-218, Ample Electronic Technology company, 99%
- (9) Sodium carbonate, Na_2CO_3 , 碳酸鈉, 帝一化工原料股份有限公司, Cas No. 497-19-8, 99%
- (10) D.I water, H_2O , 蒸餾水, Ample Electronic Technology company, 99%
- (11) Silver nitrate, $AgNO_3$, 硝酸銀, 景明化工, Cas No. 7761-88-8, 99%
- (12) N,N-Diisopropylethylamine, $C_8H_{19}N$, N,N-二異丙基乙胺, Acros, Cas No. 7087-68-5, 99.5%
- (13) Anhydrous ethanol, C_2H_6O , 無水酒精, 景明化工, Cas No. 64-17-5, 99.5%
- (14) Ethylene glycol, $C_2H_6O_2$, 乙二醇, Showa, Cas No. 107-21-1, 99.5%

(15) Acetone , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 丙酮 , Duksan Pure Chemicals , Cas No.67-64-1 , 99.5%

(16) Sodium oxalate , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 草酸鈉 , Alfa Aesar , Cas No. 62-76-0 , 99.5%

2.2 感光銀膠的製備

在底片盒裡加入 4.6 g 高分子黏著劑、1.7 g 寡聚物、0.051 g 光起始劑、0.051 g 光敏劑、0.008 g 流平劑、0.4 g 分散劑、1.4 g 稀釋劑，將上述有機部分均勻混和後，再加入 25.56 g 銀粉(或是不同比例的銀胺溶液與奈米銀)，將全部材料利用一台混煉機調整不同的滾筒間隙共滾六次(滾筒旁有旋轉鈕可以調整間隙，將間隙越小可使膠體越均勻)，使材料分散均勻，即可得到感光銀漿。本實驗製作出的感光銀膠，有機物質與無機物質重量比約 30:70，且製備方法皆相同，如圖 2-1 所示。

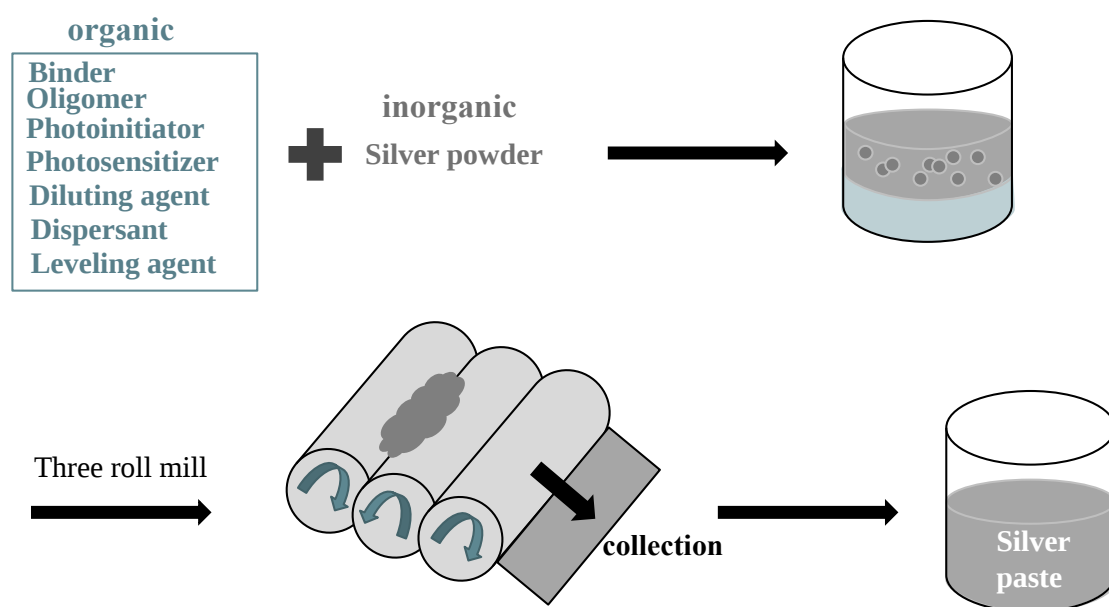


圖 2-1、感光銀膠詳細製備流程

2.3 銀胺溶液製備

取 1.29 g 的 N,N-二異丙基乙胺或三丙胺溶於 5 mL 溶劑(Diethylene glycol monohexyl ether)配置成 2 M 溶液，接著加入 0.5 g AgNO_3 超音波震盪 10 分鐘後，以磁石攪拌 12 小時，再來離心 9000 rpm 10 分鐘(初步分離上層澄清液與下層沉澱物)取出上層液並用針筒過濾器過濾，此澄清液即為銀胺溶液。

2.4 由草酸銀製備奈米銀

2.4.1 合成草酸銀⁵⁹(Silver oxalate, $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$)

分別取8.04 g Sodium oxalate ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)溶於60 mL蒸餾水(磁石攪拌10分鐘，轉速500 rpm)以及20.4 g AgNO_3 溶於120 mL蒸餾水(攪拌方式同前)配置成1M水溶液，並將 AgNO_3 水溶液加至Sodium oxalate水溶液，立即產生白色沉澱物，此沉澱物為Silver oxalate ($\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$)，攪拌十分鐘後，將此沉澱物分別以蒸餾水、酒精、丙酮清洗兩次，並以4~6小時真空抽乾的方式使殘餘溶劑完全去除，即可得到草酸銀。

2.4.2 奈米銀的製備⁸

取 2.5 g 草酸銀於樣品瓶並加入溶劑(6.3 mL EtOH 及 6.3 mL ethylene glycol)以磁石攪拌(轉速 500 rpm) 5 分鐘後，接著加入 2.16 g 二正丁胺(莫耳數比為草酸銀:二正丁胺=1:2)以磁石持續攪拌 60 分鐘，再經由離心 9000 rpm 10 分鐘(初步分離上層澄清液與下層沉澱物)取出沉澱物，並以 4~6 小時真空抽乾，即可得到奈米銀。

2.5 光學微影實驗製程

依照章節 2.2 之實驗步驟製備好的感光銀漿，以網版印刷機印刷於氧化鋁基板上，而剛印刷完的感光導電層因表面黏稠，不便後續曝光顯影操作，因此要再經過 80°C 烤箱中烘烤 15 分鐘，使表面乾燥後才不會影響導電線路的解析度以及線路完整度。之後使用圖案為線條型的光罩(光罩的圖案在章節 2.3.2 有詳細說明)覆蓋於該感光導電印刷層上，並以 405 nm 波長的光進行 10 秒的曝光，使被照射的感光導電印刷層固化。然後，利用 0.1 wt.% 碳酸鈉水溶液對該感光導電印刷層進行 1 分 20 秒之顯影(2.5.4 章節制定出顯影的方式有固定的作法，以確保製程

可以高度再現)，使未被照射的感光導電印刷層被沖洗掉，而在基板上形成數條導電線，詳細流程由圖 2-2 所示。

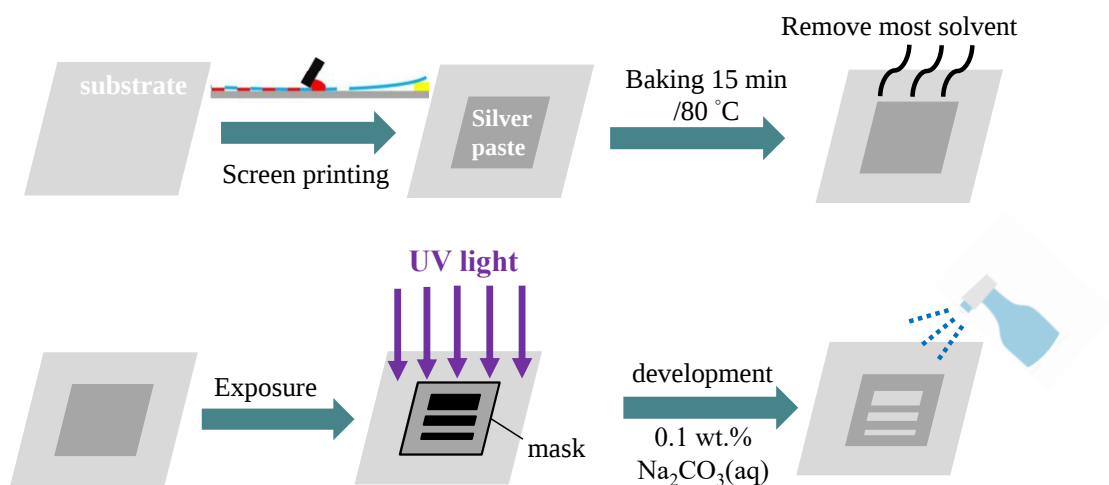


圖 2-2、光學微影線路製作流程

2.5.1 網版印刷機

機器廠牌為 Micro-tec，型號為 MT-320TV。本研究之感光銀膠皆是印在 6 cm×5 cm 氧化鋁基板(網版間距: 1.8 mm，刮刀壓力: 0.17 MPa)。

2.5.2 光罩

光罩圖案為了方便觀察，選用兩種線條型線寬，如下圖 2-3 所示，圖(a)之光罩為勤凱科技股份有限公司所提供，線寬範圍為 5 μm ~100 μm ，同樣線寬內，線寬間的線距皆相同。圖(b)之光罩為實驗室謝佳君同學所設計，狗骨頭形狀，作為電阻測試時使用，本研究均在線寬寬度為 50 μm 下，進行底切率量測與 SEM 剖面圖鑑定。

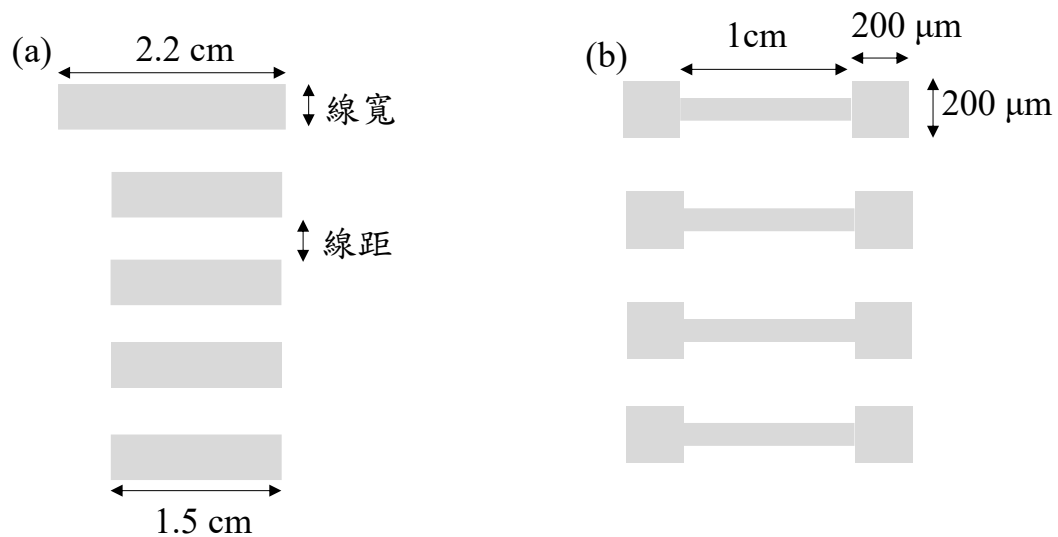


圖 2-3、(a) 一般實驗(線寬與線距尺度相同，並分為 5 μm 至 100 μm 的線路)與(b) 測量電阻之

光罩示意圖

2.5.3 曝光機

由竣築國際有限公司所提供，紫外光波長選用範圍 405 nm 之 LED 燈光，機台大小為 6 cm $\times$ 6 cm，如圖 2-4 所示。實驗條件:將烘烤完後的樣品放置簡易曝光機下，進行曝光 10 秒，並進行之後的驗洗步驟，圖 2-4 及 2-5 分別為曝光機的示意圖以及實際圖。

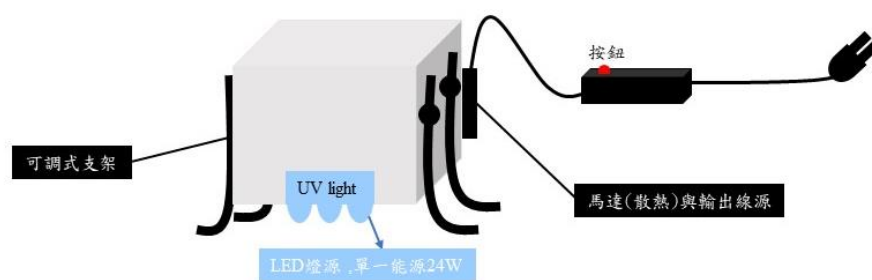


圖 2-4、曝光機示意圖



圖 2-5、曝光機的實體圖

2.5.4 顯影裝置

使用 1 L 噴霧式噴頭，進行顯影，顯影液為 0.1 wt.% Na_2CO_3 水溶液，配置方式為 1 g Na_2CO_3 粉末溶於 1000 mL 蒸餾水。顯影噴霧器為電動式，如下圖 2-6 所示，具有穩定噴霧壓力，使樣品在接受鹼液的壓力皆均勻。顯影方式是固定與樣品距離 7 cm(使用時會於瓶身黏上 7 cm 長的塑膠管以確保其距離固定)，並在鹼洗時將基板每秒左右來回移動一次，確保整片皆有清洗乾淨。



圖 2-6、顯影噴霧器實際裝置

2.6 實驗鑑定方法

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

儀器廠牌為 Thermofisher，型號 iD7。將膠印在離型模上烘乾後，每個樣品正面朝偵測器重複掃描三次，再用膠帶黏住正面撕下來，反面朝偵測器重複掃描三次，掃描範圍由 550 cm^{-1} 至 4000 cm^{-1} 。

2.6.2 核磁共振儀(Nuclear Magnetic Resonance)

儀器廠牌為 Bruker NMR 300 MHz。首先先將樣品秤重 20 mg 溶於 0.5 mL 氘代氯仿(CDCl_3)溶液裡面，用超音波震盪儀震盪五分鐘，將溶液放入 NMR tube 內，即可進行測試。

2.6.3 鍍金機 (Gilding machine)

儀器廠牌為 SPI，型號 sputter/carbon coating system (條件: 2×10^{-4} torr 進行 60 秒濺鍍)。使用電子顯微鏡拍攝樣品前會先在樣品鍍上金，再進行拍攝。

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

儀器廠牌為 FEI，型號 InpsectF50d。測量參數:加速電壓 10 KV，放大倍率為 500 至 50000 倍。底切剖面圖的拍攝方法:將氧化鋁基板切割至 $5\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$ ，並使用垂直載台，將樣品用銅膠帶黏至載台上拍攝，拍攝的底切線寬取光罩 $50\text{ }\mu\text{m}$ 之處，分別進行導電線路上層與下層量測，樣品三次取平均與標準差。

2.6.5 3-D 光學顯微鏡(3-Dimension optical microscope)

儀器廠牌為 Keyence VHX-900F。放大倍率為 400 倍。拍攝條件為線寬為光

罩固定 50 μm 的地方進行線寬的量測。

2.6.6 二點式探測電阻量測儀(Two-point probe resistance meter)

儀器廠牌為 Keithley 2400 sourcemeter。量測方式:使用狗骨頭圖案的光罩，如圖 2-7 所示。將銀膠於固定線寬 50 μm 之光罩下進行曝光顯影而成的線路，再將銀膠燒結成銀導線，燒結條件為:室溫至 380 $^{\circ}\text{C}$ 2 小時->380 $^{\circ}\text{C}$ 維持 2 小時->380 $^{\circ}\text{C}$ 至 900 $^{\circ}\text{C}$ 2 小時->900 $^{\circ}\text{C}$ 維持 2 小時->降至室溫 25 $^{\circ}\text{C}$ 。測出電阻率再代入體積電阻公式[2]:

$$\rho = \frac{R \times w \times d}{l} \quad [2]^{18}$$

ρ :體積電阻($\Omega \cdot \text{cm}$), R:電阻率(Ω), w:線寬(μm), d:線厚度(μm), l:線長(cm)



圖 2-7、兩點探針電阻示意圖

2.6.7 熱重量分析儀 (Thermogravimetric Analysis)

儀器廠牌為 Mettler Toledo TGA/DSC 3+, 測量環境為空氣, 測量條件為 30 $^{\circ}\text{C}$ -900 $^{\circ}\text{C}$, 升溫速率 10 $^{\circ}\text{C}$ /分。

2.6.8 X 光繞射分析儀(X-ray diffraction)

儀器廠牌為 Bruker, 型號是 Bruker D2 Phaser。X 光源為銅 $K\alpha$ X-ray, 量測時將粉體樣品平鋪於樣品盤上, 掃描範圍設定從兩倍角(2 Theta)10 度到 90 度。

第三章、研究結果

3.1 感光漿料底切機制之探討

為了探討感光漿料形成底切的原因，我們將含銀與不含銀的感光漿料所形成的線路進行比較。圖 3-1 分別為(a)不含銀粉感光漿料及(b)含銀粉的感光漿料之底切形狀，圖中我們可發現不含銀的線路為倒梯形的形狀(為上層連續內縮至下層)，含銀的線路為較嚴重的 T 字型的形狀(明顯分為上下兩層)，由於在不同條件下底切的嚴重程度不同，因此後續研究將分為兩個部分進行探討。首先我們將探討不含銀的感光漿料中是如何形成底切及影響的因素，隨後再以含銀的感光漿料進行更深入的探討。

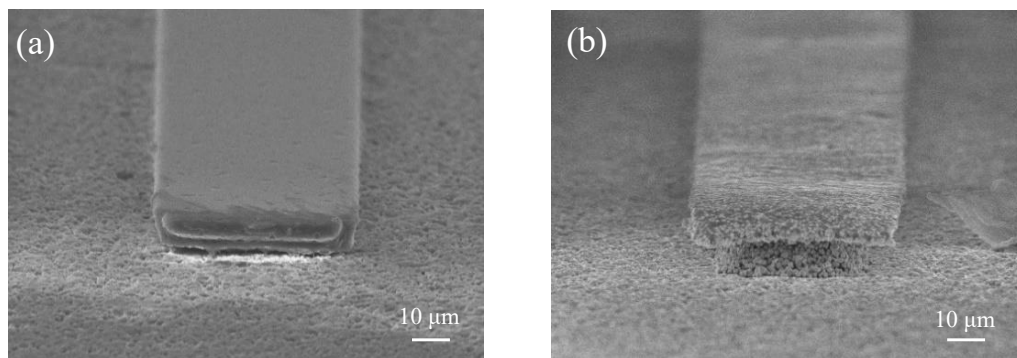


圖 3-1、在 SEM 剖面圖中，(a)不含銀粉感光漿料和(b)含銀粉的感光漿料之底切形狀差異

3.2 不含銀感光漿料底切之探討

3.2.1 交聯程度對底切之影響

藥品在放置一段時間後，可能會產生變質，所以使用 ^1H NMR 來確認藥品是否仍保持一定穩定度。分別對光敏劑與光起始劑做鑑定，觀察到其圖譜積分值對應的結構與原本結構相同，表示我們的藥品仍維持高純度，沒有分解或變質，如圖 3-2 及 3-3 所示。

為了探討交聯程度對底切的影響，在材料中添加不同濃度的光敏劑，藉此控制感光漿料的交聯程度。實驗中分別加入 0%、10%、20% 光敏劑進行探討，底切研究結果如圖 3-4 所示，當沒有加入光敏劑時線寬呈現上窄下寬，觀察到梯形的圖形(a)。加入 10% 光敏劑後上層寬度逐漸增加，下層寬度內縮，呈現倒梯形的圖形(b)。加入 20% 光敏劑後發現，上層持續增加，下層持續內縮，相較於(b)呈現更明顯的倒梯形圖形(c)。我們發現當光敏劑比例上升，上層逐漸變寬且下層逐漸變窄，圖形從梯形變倒梯形，底切率從 0.5 增加至 1.4，如表 3-1 所示，說明底切越來越嚴重。這邊得到一個結論，當光敏劑濃度提高後，上層光敏劑會使光起始劑吸光更佳，斷裂更多的自由基會使上層快速進行交聯反應並固化，而下層的交聯反應相對較慢，導致底切更嚴重。

EMK ^1H NMR(300 MHz, CDCl_3) spectrum

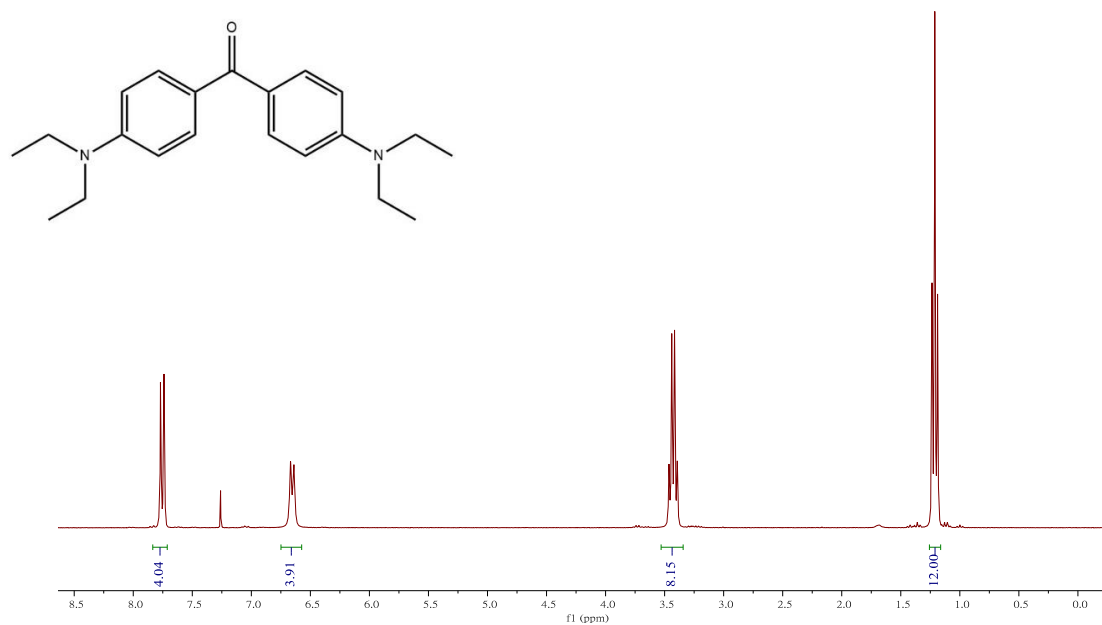


圖 3-2、光敏劑 ^1H NMR(300 MHz, CDCl_3)圖譜

IRG-819 ^1H NMR(300 MHz, CDCl_3) spectrum

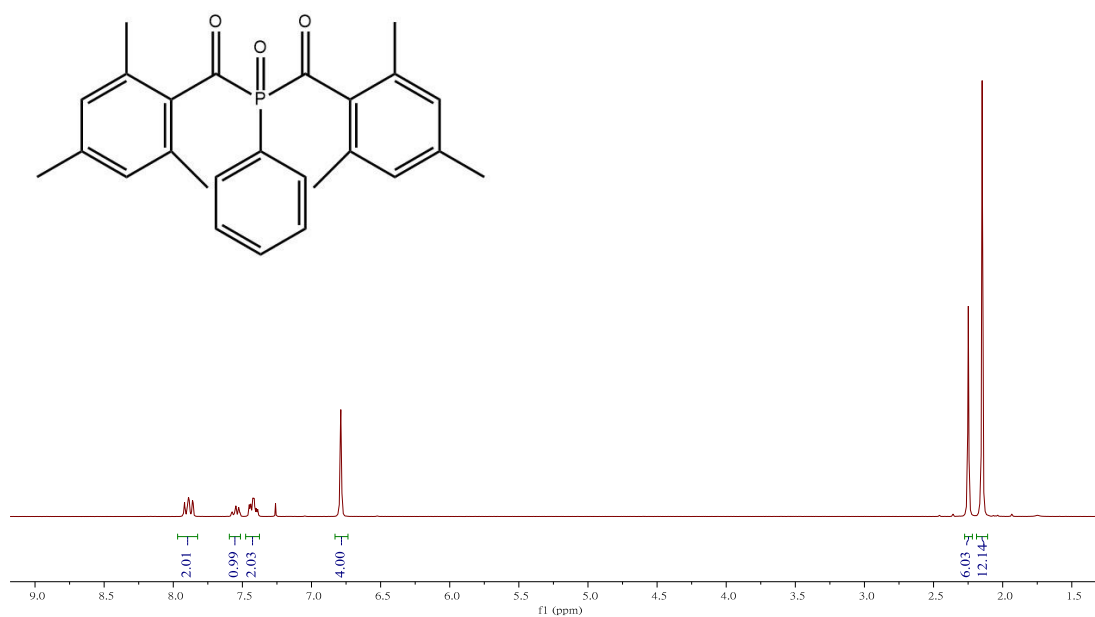


圖 3-3、光起始劑 ^1H NMR(300 MHz, CDCl_3)圖譜

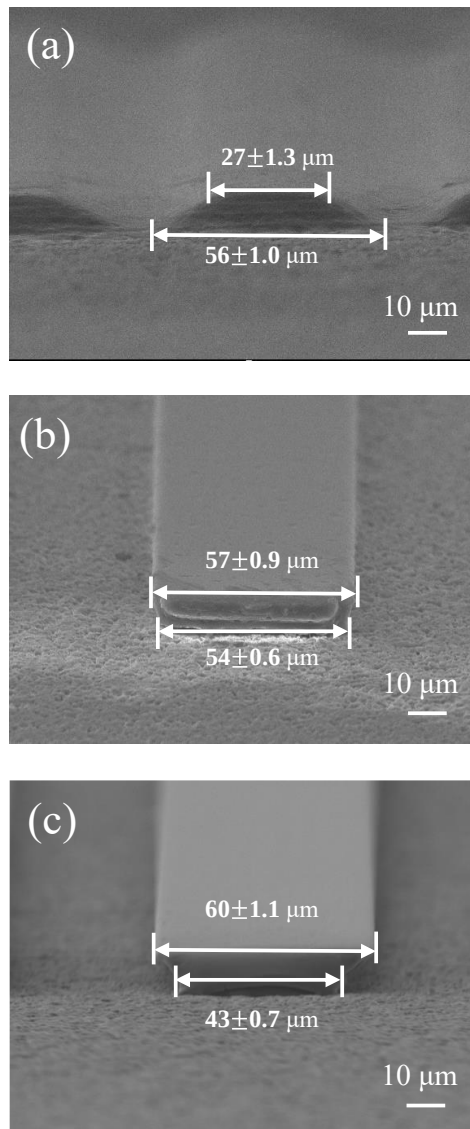


圖 3-4、添加(a) 0%，(b) 10%，(c) 20%光敏劑之 SEM 剖面圖鑑定

表 3-1、不同光敏劑濃度之底切率比較

Photosensitizer content (wt.%)	Sample		
	0%	10%	20%
Undercut (top/bottom)	0.5 ± 0.02	1.1 ± 0.01	1.4 ± 0.02

3.2.2 黃變對底切的影響

在交聯程度對底切的影響觀察到隨著加入光敏劑後，上下交聯程度差異越來越大，會大幅影響底切，因此可得知此光敏劑的濃度是可以改變底切的重要因素。

實驗中我們發現加入光敏劑的感光漿料照光固化後膠體會變黃綠色，如圖 3-5 所示，(a)未加入光敏劑膠體為白色，(b)加入光敏劑後膠體為黃綠色，這種顏色變化稱為黃變現象，我們推測此現象可能會對後續感光程度造成影響，於是我們決定更深入探討黃變現象與底切的關聯性，而黃變現象可能是因為光敏劑內含有二苯基甲酮(Benzophenone)的結構，此結構可增加對光的吸收能力，受照光固化後膠體會變色⁶⁰。

感光漿料發生黃變的情況下，可能會影響光源的吸收度，因此設計了此黃變濾光片的實驗來證實此假設。首先我們在一個不受光源影響的基板(FTO)上印刷一層黃變膠體，如圖 3-6 (a)示意圖所示，並在未曝光的感光膠蓋上此黃變感光膠，目的是模擬當上層黃變的區域先吸光後，下層膠體對光吸收程度是否產生影響。研究結果如圖 3-6 (b)、(c)所示，在感光膠上放置 FTO 基板並進行曝光顯影後，可正常顯影出線路來，但上方放置有黃變濾光片的 FTO 基板並進行曝光顯影後，觀察到無線路出現，這表示下層感光漿料並無法吸光進行固化，所以鹼洗時全部被洗掉。這個實驗可證實我們的想法，在進行曝光時，蓋在感光漿料上面的變色濾光片會進行吸光，使光無法百分之百穿透到造成底部，底部固化不足所導致，故由此可知，加入過多光敏劑在曝光時上層會有更嚴重的黃變，使上部對光吸收更敏感，讓光無法穿透到底部造成底切變嚴重。因此加入光敏劑會造成底切是光固化過程中因上層膠體黃變，對光吸收程度變好，底部吸光程度相對變弱，造成底切的現象發生。

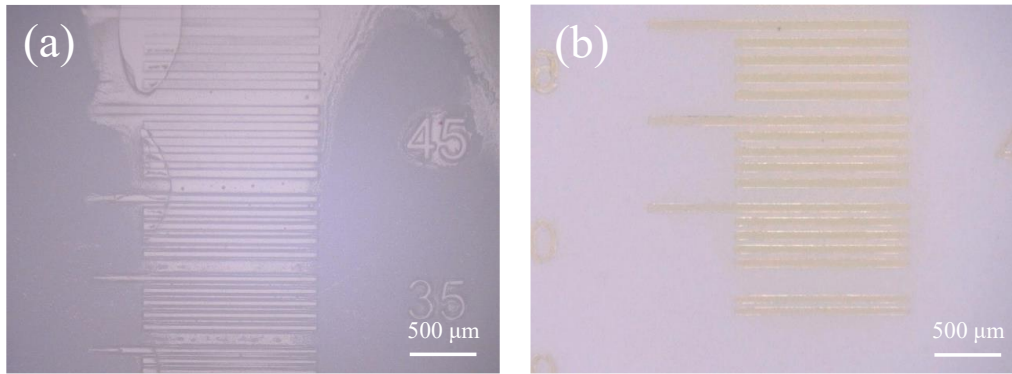


圖 3-5、感光漿料(a)未加入光敏劑和(b)加入光敏劑，在曝光後之顏色差異(黃變現象)

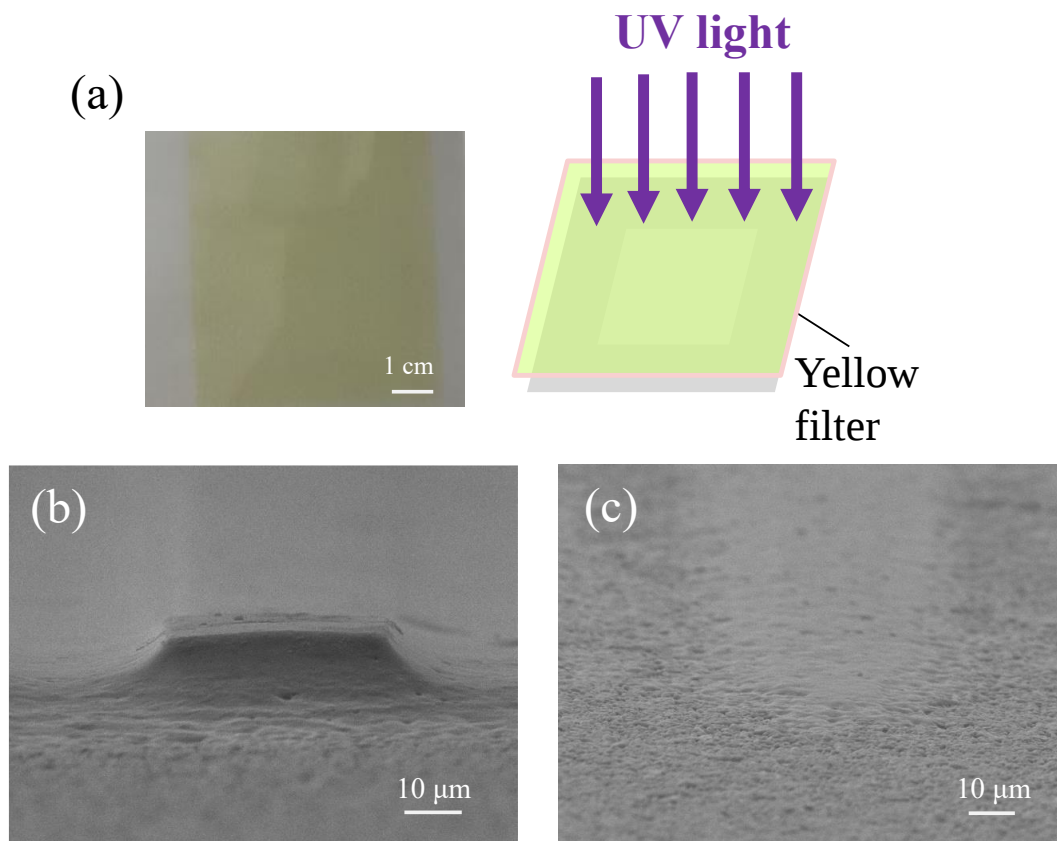


圖 3-6、(a)黃變實驗示意圖，在感光漿料上方放置黃變濾光片進行實驗，左上角為真實黃變濾

光片(使用 FTO 基板印刷黃變材料並曝光 30 分鐘，使材料完全光固化)，

只放置(b)基板和(c)有黃變濾光片的基板之圖案差異

3.2.3 感光漿料不含銀形成底切的機制

在章節3.2.1得知底切是因為光敏劑使上層交聯程度大於下層所導致，而感光能力會對交聯有直接影響，在介紹章節有提到感光漿料在交聯的時候，會對寡聚物(或是單體)結構中的C=C官能基進行加成，因此為了對於交聯程度有更明確的定義，我們對C=C交聯的比率進行計算，即可知道交聯程度，我們稱之為轉換率，轉換率計算的部分以全反射傅立葉轉換紅外線光譜儀(ATR)鑑定，並根據C=C的吸收強度，利用方程式[3]進行光固化轉換率的計算。

$$\text{C=C conversion (\%)} = \left[1 - \frac{\text{Abs(C=C)/Abs(C-H, after exposure)}}{\text{Abs(C=C)/Abs(C-H, before exposure)}} \right] \times 100 \quad [3]^{61}$$

鑑定如圖3-7所示，分別對感光漿料中主要材料-光起始劑、光敏劑、樹脂、寡聚物進行樣品比對。首先在 2955 cm^{-1} 的位置上，各個材料都有顯示此訊號，為alkane C-H的伸縮(stretching)震動； 1637 cm^{-1} 的位置上，在光起始劑、光敏劑、高分子樹脂及寡聚物都有顯示此訊號，為alkene C=C的伸縮震動。以C-H作為校正標準訊號；C=C作為交聯轉換率的訊號。而在寡聚物、高分子樹脂與光起始劑皆有C=C的訊號，從圖3-8觀察到(a)光起始劑具有苯環結構，應為苯環共振訊號，(b)樹脂為高分子鏈，鏈上長帶有苯環官能基，也應為苯環共振訊號，而(c)寡聚物具有丙烯酸結構，其帶有C=C官能基，因此可以確認感光漿料內 1637 cm^{-1} 的位置，只受寡聚物C=C的訊號⁶²，因此用此訊號位置作為光固化的轉換率計算。

為了研究不同條件下底切所造成的上層與下層交聯速度差異，我們在感光漿料中加入10%光敏劑並對不同曝光時間進行交聯轉換率的比較。實驗方式為將感光漿料印刷在離型模上，分別照光30秒、60秒、120秒、240秒後用ATR做鑑定，正面測完後用膠帶黏住正面，撕下來換測背面，如圖3-9所示，將吸收強度利用方程式[3]計算，結果如表3-2所示，觀察到隨著曝光時間增加，轉換率上層由38%提

升至60%，下層由26%提升至51%，這表示隨著曝光時間增加，照光固化形成交聯的程度越高，轉換率也就越高。再來我們發現，有加光敏劑情況下，可以觀察到上層轉換率皆大於下層，表示上層交聯程度比下層高，是因為加入光敏劑使上下層的交聯速度差距變大，與SEM剖面圖3-2 (c)底切為倒梯形的圖案相符。

另外，我們將含有銀粉之感光漿料的情況下去進行ATR鑑定，並在圖譜中卻觀察到基線不平、訊號變弱的情況，如圖3-10所示。造成此原因推測是紅外線打至感光漿料含銀時，因銀粉干擾紅外線，偵測器無法完整接收紅外線的訊號，因此出現訊號不平整的情況，所以在感光漿料含銀的系統下進行C=C量測的訊號，無法進行轉換率的計算。

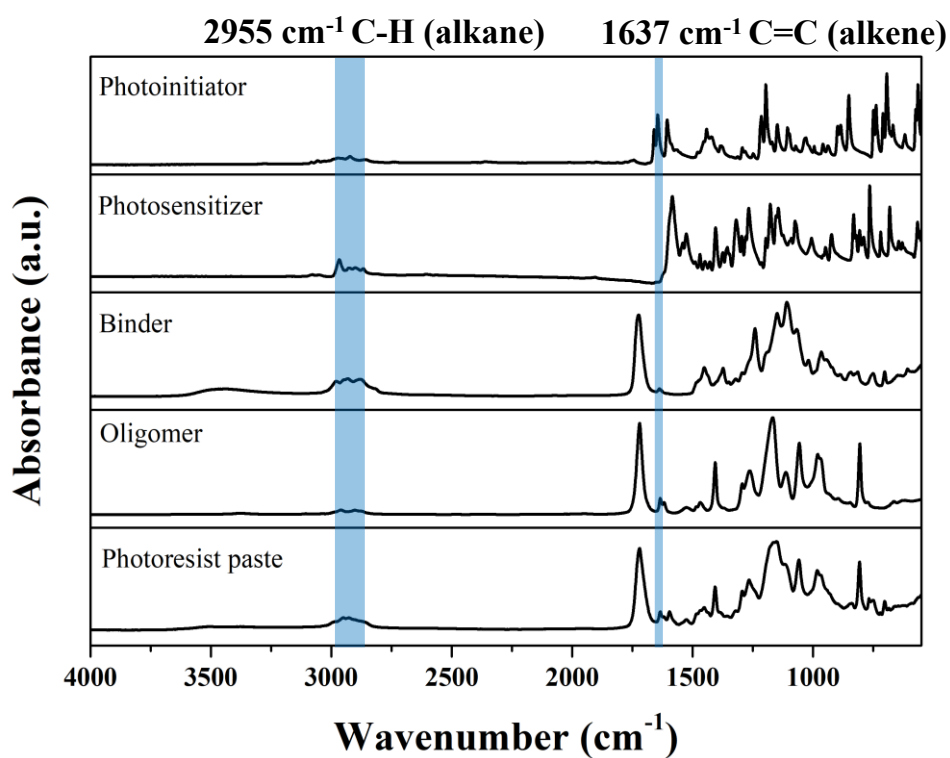


圖 3-7、曝光銀膠中各成分計算交聯轉換率之 ATR 鑑定

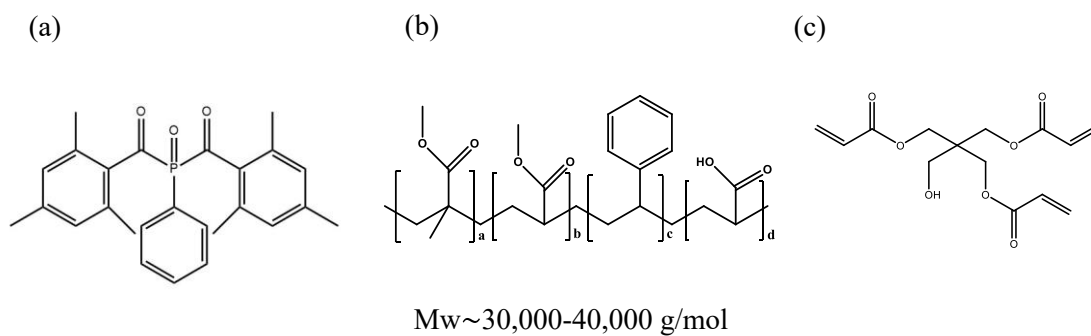


圖 3-8、(a)光起始劑 (b)高分子樹酯 (c)寡聚物之結構

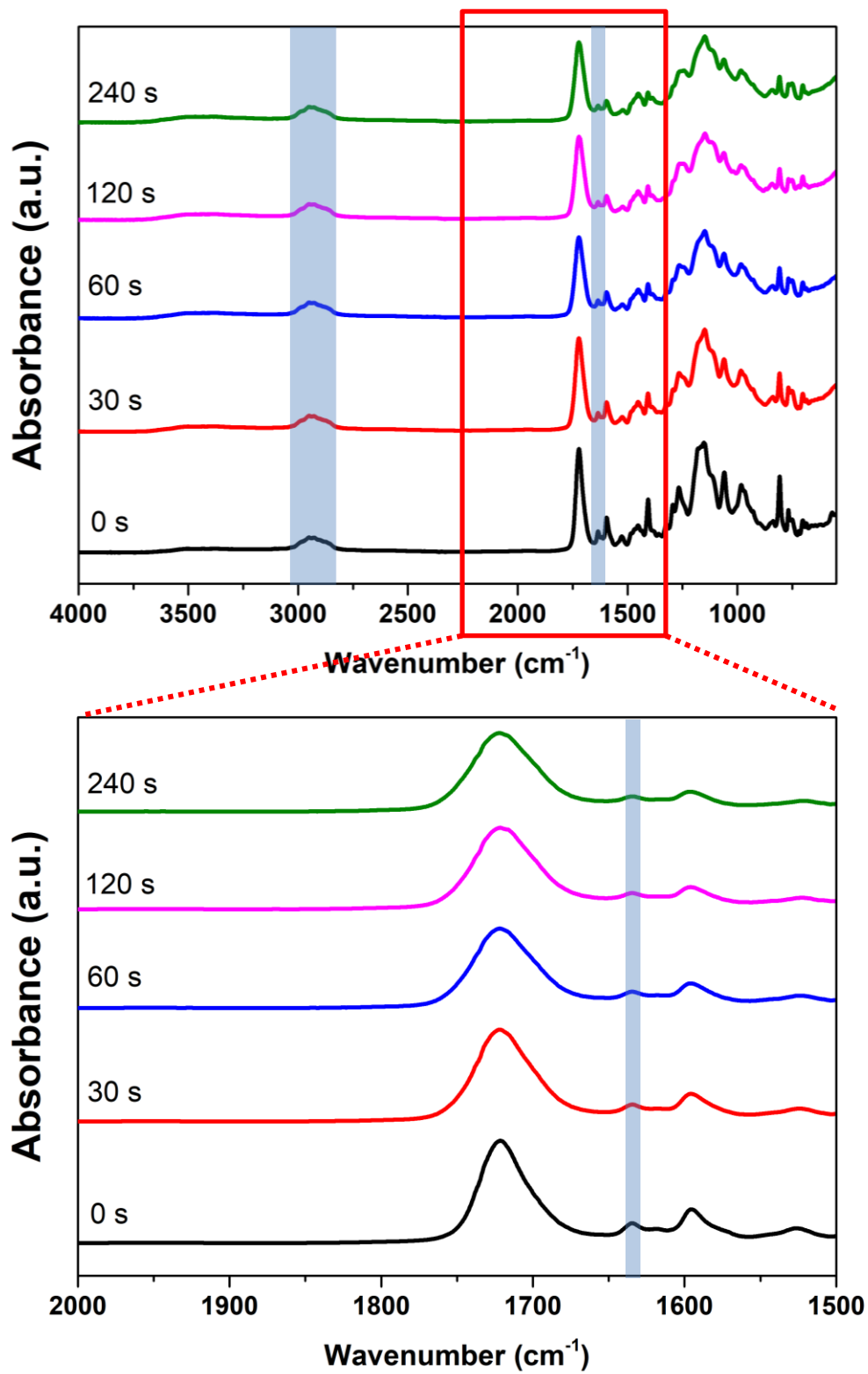


圖 3-9、加入增感劑的感光漿料於不同曝光時間的 ATR 鑑定

表 3-2、加入光敏劑後，經由方程式計算之轉換率

Curing time	With photosensitizer	
	top	bottom
30 s	38±2.1%	26±0.94%
60 s	41±0.81%	35±1.7%
120 s	55±0.94%	48±1.7%
240 s	60 ±0.81%	51±3.3%

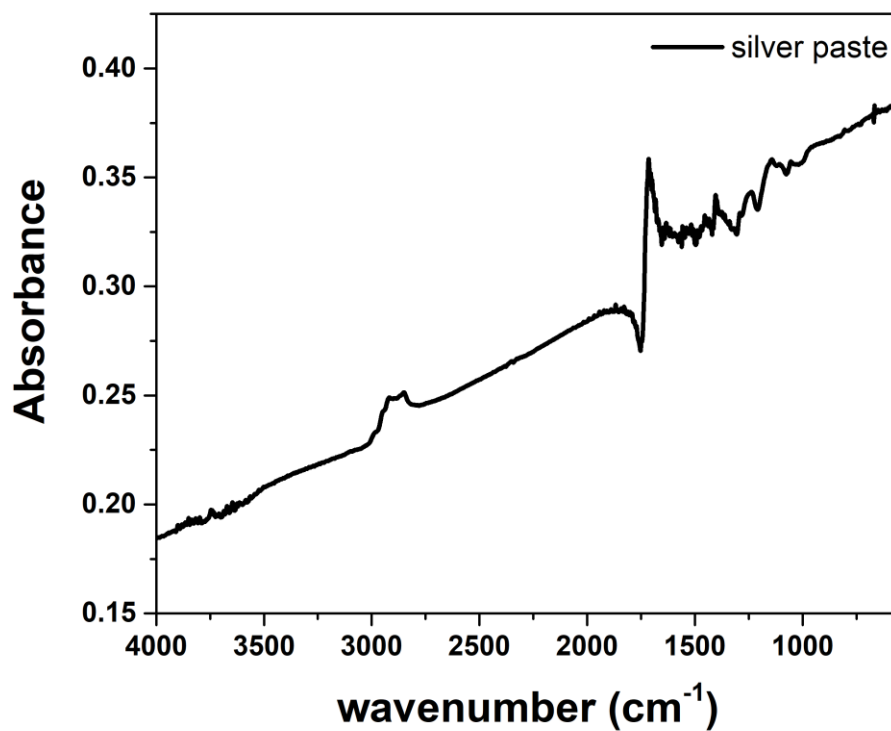


圖 3-10、使用感光銀膠的 ATR 鑑定結果

3.3 感光漿料含銀底切機制之探討

3.3.1 不同銀含量之感光漿料對底切之影響

根據章節 3.1~3.2.3 的實驗得知，感光程度對底切有很大的影響，而在先前文獻也提及感光漿料若有銀粉的存在，可能造成光無法完全穿透至下層導致底切⁵，因此在感光漿料中加入不同比例的銀對底切進行探討。

感光漿料中分別加入 80、60 及 40 wt.% 的銀含量來觀察底切的變化，如圖 3-11 所示，當銀含量為 80 wt.% 時，圖形呈現嚴重底切，並根據表 3-3 計算的底切率為 1.6，接著將銀含量降至 60 wt.%，可明顯觀察到下層線路變寬，底切相對不嚴重，底切率為 1.3，發現降低含量可改善底切，因此再繼續將銀含量降至 40 wt.%，下層寬度線路持續變寬，底切率為 1.1，由銀含量與底切率的關係可得知，隨著銀在膠體的占比越低，越不容易底切，推測是因為曝光時銀會阻擋光，使光無法完全穿透至下層，使下層固化不足導致底切發生。

在三者不同銀含量外觀皆呈現 T 字型形狀，並有明顯分為上、下兩層，因此我們探討銀含量對厚度的影響，如圖 3-11 所示，80% 銀含量中，其上層厚度為 3.9 μm ，下層厚度為 8.6 μm ，上層厚度佔整體比例在表 3-3 顯示為 26%，將銀含量下降至 60%，其上層厚度為 4.8 μm ，下層厚度為 9.5 μm ，發現上層佔比提升至 34%，並繼續將銀粉比例降低到 40%，其上層厚度為 4.9 μm ，下層厚度為 5.9 μm ，上層佔比可以繼續提升至 44%，由此可知，隨著銀粉比例下降，上層厚度可以漸漸提升，是因為銀粉在整個有機物佔比下降，讓光可以穿透到較深層，使整體的固化厚度上升。

綜合上述結果，當銀粉比例下降，光可增加穿透到深層的機率，並提升對下層光固化程度，達到改善底切的問題，而雖然可以透過降低銀含量來改善底切，但若銀粉比例在膠體佔比太低，會因為導電度太差，而無法應用在電子電路元件上，因此我們將佔比維持在 60% 做後續研究的探討。

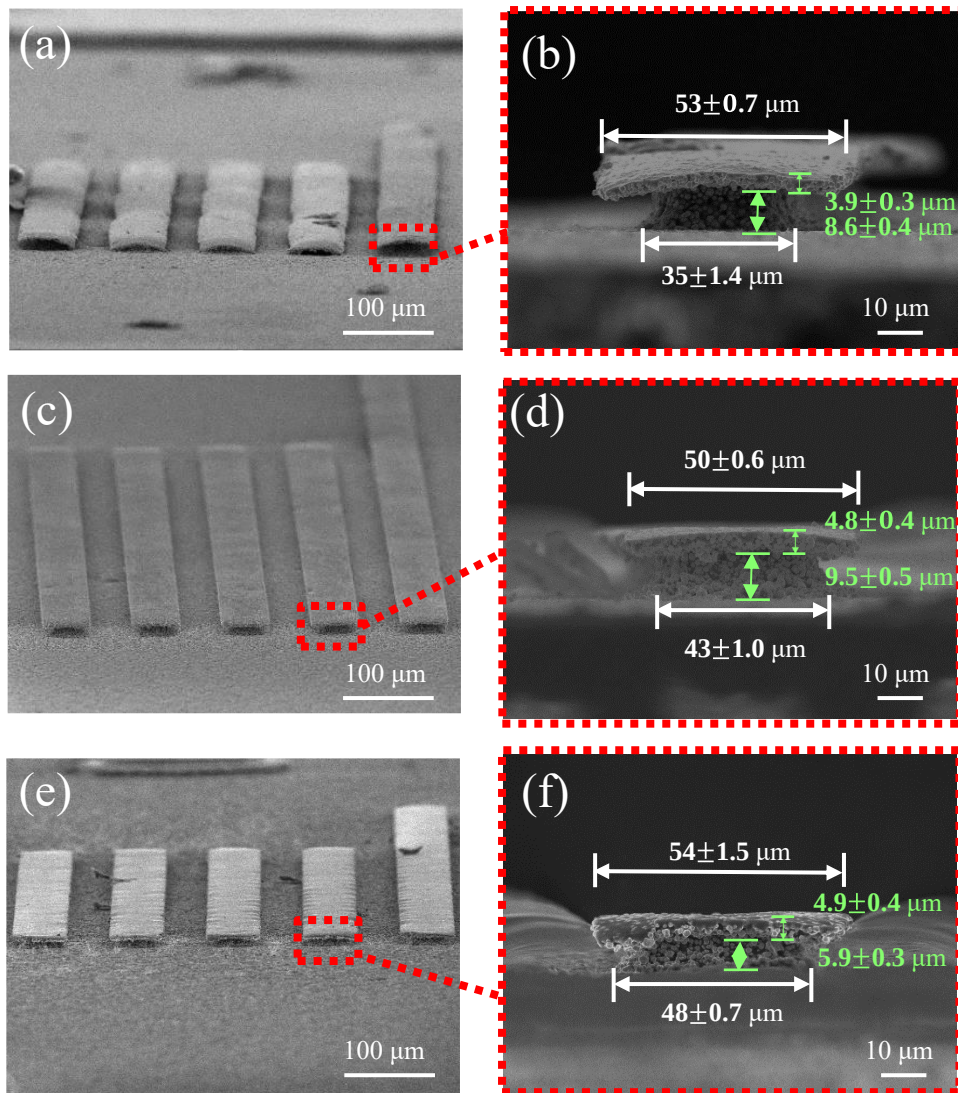


圖 3-11、銀含量(a, b) 80 wt.%，(c, d) 60 wt.%，(e, f) 40 wt.%上下層線路寬度差異之 SEM 剖面

圖鑑定

表 3-3、比較不同銀含量造成的底切率差異

Ag content (wt.%)	Sample		
	80%	60%	40%
Top thickness (μm)	3.9±0.3	4.8±0.4	4.9±0.4
bottom thickness (μm)	8.6±0.4	9.5±0.5	5.9±0.3
Top ratio (%)	26±0.82	34±3.1	45±0.82
Undercut (top/bottom)	1.6±0.06	1.3±0.03	1.1±0.03

3.3.2 增加曝光時間對底切的影響

在 3.3.1 小節提及，曝光時因上層銀粉會遮蔽光造成下層交聯密度不足，導致底切問題，我們嘗試將曝光時間拉長，對不同曝光量之底切現象進行探討。曝光時間分別為 20、40 與 60 秒，研究結果如 SEM 圖 3-12 及下表 3-4 所示，發現隨著曝光時間增加，20 秒的底切率為 1.4，40 秒的底切率 1.4，60 秒的底切率也是 1.4，得知拉長曝光時間並不會改善底切，曝光時間與底切並無差別，這支持底切問題主要是來自於曝光時因上層銀粉阻擋，使光無法穿透至下層，導致下層即使將曝光時間拉長，也無法完全固化。

接著我們觀察曝光時間與厚度的關係，20 秒上層佔總厚度比例為 29%、40 秒為 29%、60 秒為 30%，發現隨著曝光時間上升，上層厚度佔總體比例皆差不多，由此得知，不管曝光量多寡，皆無法有效提升對底部的交聯程度，且光穿透到一定厚度後，會因為銀粉擋光導致下層透光量就會大幅減少，因此實驗證明曝光時間不能改善底部固化問題，並確認造成底切的原因主要是銀粉擋光所導致。

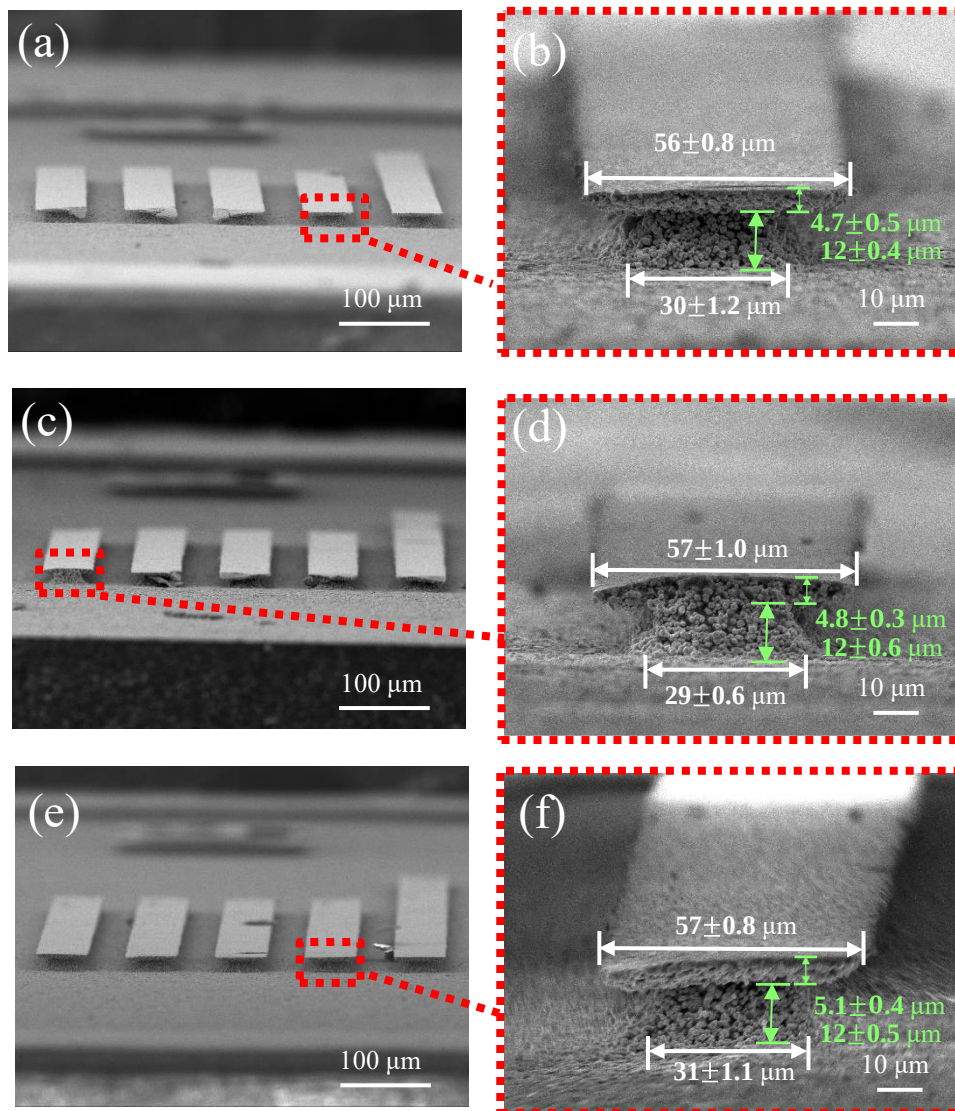


圖 3-12、曝光(a, b) 20 秒，(c, d) 40 秒，(e, f) 60 秒後，上下層線路寬度差異之 SEM 剖面圖

表 3-4、不同曝光時間的底切率比較

Exposure time	Sample		
	20 s	40 s	60 s
Top thickness (μm)	4.7 ± 0.5	4.8 ± 0.3	5.1 ± 0.4
bottom thickness (μm)	12 ± 0.4	12 ± 0.6	12 ± 0.5
Top ratio (%)	29 ± 0.24	29 ± 0.94	30 ± 0.94
Undercut (top/bottom)	1.4 ± 0.03	1.4 ± 0.03	1.4 ± 0.02

3.3.3 鹼洗時間對底切的影響

在得知光無法穿透至下層，導致下層可能未固化，而為了證實上下層的固化差異，在此章節我們探討不同鹼洗時間對底切的影響，如圖 3-13 所示。鹼洗時間分別為 1 分鐘、1 分 20 秒、1 分 40 秒、2 分鐘，如圖 3-14 所示，(a)在鹼洗一分鐘時看到圖案仍然未顯出來，因此用鹼洗繼續對樣品沖洗，至(b)1 分 20 秒即有圖形顯現，而在 SEM 剖面圖(c)觀察到明顯上下分層的樣子，下層線寬為 $55\text{ }\mu\text{m}$ ，相對於上層些微內縮，可以看到有一點底切，再繼續洗到(d)1 分 40 秒可以觀察到較高解析度的線路已被沖洗掉，此時發現下層嚴重內縮至 $34\text{ }\mu\text{m}$ ，直到鹼洗至 2 分鐘，圖形都被洗掉，推測是下層不斷內縮到一定程度使圖案從基板上剝離，而在隨著鹼洗時間增加，下層寬度會不斷內縮，表示鹼洗液較容易與下層反應導致下層寬度一直內縮，因此推測下層為未固化層。章節 3.3.2 僅能在確認在曝光過程因光無法完全穿透到底部導致底切，並無法直接證實底部為未固化層，而在此實驗可以得知，因下層交聯密度不足使下層仍為未固化層，導致下層在鹼洗過程中容易被清洗掉進而造成底切，但我們可以透過控制鹼洗時間來減緩底切的程度。

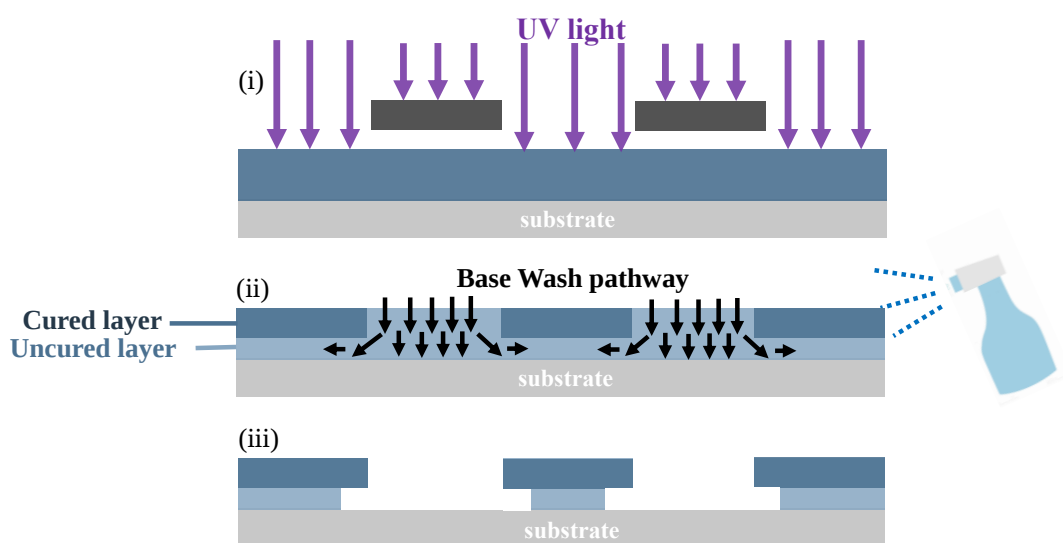


圖 3-13、鹼洗過程中發生底切現象之示意圖

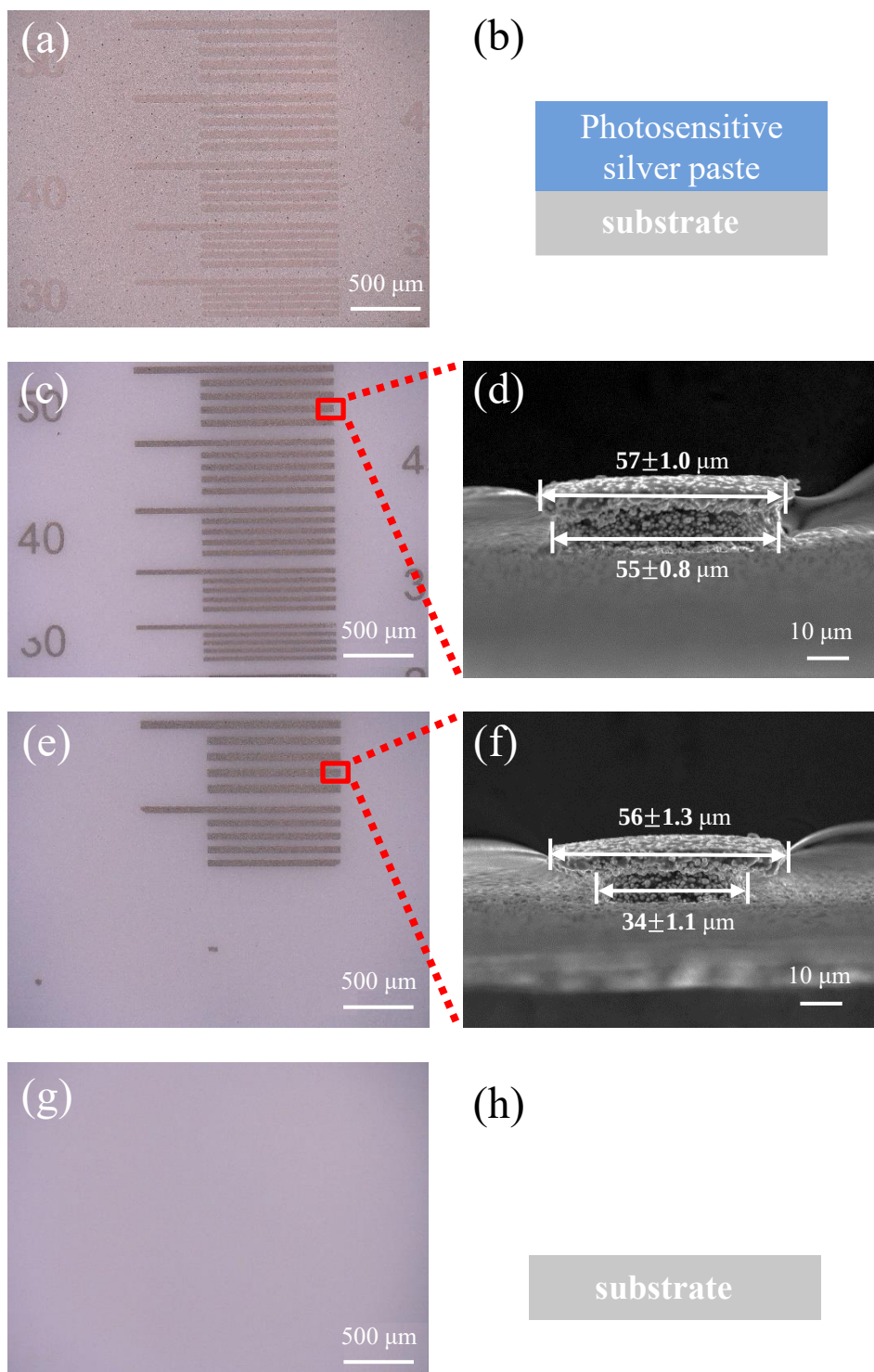


圖 3-14、蝕洗(a, b) 1 分鐘(含示意圖)，(c, d) 1 分 20 秒，(e, f) 1 分 40 秒，(g, h) 2 分(含示意圖)

之 3D 顯微鏡圖與 SEM 剖面鑑定圖

3.4 解決感光漿料含銀底切的方式

因為下層為未固化層，在鹼洗的時候未固化層會被鹼液帶走造成底切。如下圖 3-15 所示，若要解決底切，我們試著減少下層未固化層的厚度，並增加上層固化層厚度，在接下來的實驗會往增加上層固化層厚度的方法進行探討。



圖 3-15、透過增加上層固化層來解決底切之示意圖

3.4.1 增加光起始劑以提升上層固化層厚度

為了將上層固化層變厚以減少底切，所以增加光起始劑含量以增加自由基數量，來增加固化的速度，因此對光起始劑含量進行探討。我們在感光銀膠中加入不同比例的光起始劑探討，分別為 0.1、0.5、1、3%，結果如圖 3-16 所示，並計算固化層厚度比例於表 3-5 中，首先在 0.1 % 光起始劑的上層厚度占比為 34 %，再來將光起始劑比例增加到 0.5 % 之上層占比約為 45 %，上層厚度占比明顯增加，而繼續將光起始劑比例增加至 1 %，上層占比約為 48 %，厚度持續增加。所以繼續將光起始劑比例增加至 3 %，上層厚度占比為 50 %，相較於 1% 光起始劑的上層占比 48%，僅增加 2%，推測是光起始劑的量已接近最大值，若繼續增加光起始劑的量對上層厚度提升並無效果。由上述實驗數據可以得知，在光起始劑比例增加後，上層厚度比例不斷提升，下層厚度相對減少，也就是說上層固化層的比例漸漸大於下層未固化層，表示我們有可能將下層比例降至很低。但我們發現，一剛開始光起始劑比例 0.1% 增加五倍多至 0.5%，其上層厚度占比雖然從 34%

明顯增加到 45%，厚度提升了 11%，但光起始劑比例從 1%增加三倍至 3%，上層厚度占比僅從 48%提升到 50%，厚度增加約 2%而已，說明了光起始劑在一定濃度後，無法繼續提升上層厚度，50%應為其上層厚度占比的極限值，若繼續提升光起始劑的添加量，理論上可以幫助增加上層的厚度，但會導致過多的自由基，阻礙了寡聚物間的交聯，最後反而交聯程度不好，上層厚度因而減少⁶³。綜合上述觀察，雖然增加光起始劑可以減少下層厚度，但從底切形成的原因可以得知，只要有未固化層部分，在鹼洗時較容易被反應進而形成底切現象，所以底切現象仍然會發生，我們需要往別的實驗方向進行嘗試。

在此實驗中，提升光起始劑量使上層厚度增加的原因，可能是光起始劑量的影響使寡聚物交聯形成長短鏈不同，造成上層固化層的分子量差異所導致。如圖 3-17 所示，當光起始劑量少時，就會產生較少的自由基，跟寡聚物與寡聚物間持續交聯的機率比較低，所以交聯後的分子量較低，而在增加光起始劑量後，自由基數目也變多，寡聚物間就會存在比較多自由基，使寡聚物間持續交聯的機率提升，因此交聯後的高分子鏈更長，使整體分子量上升，上層整體分子量上升並可以抵抗鹼液的沖洗，所以提升上層厚度相對下層未固化的厚度也隨之減少。

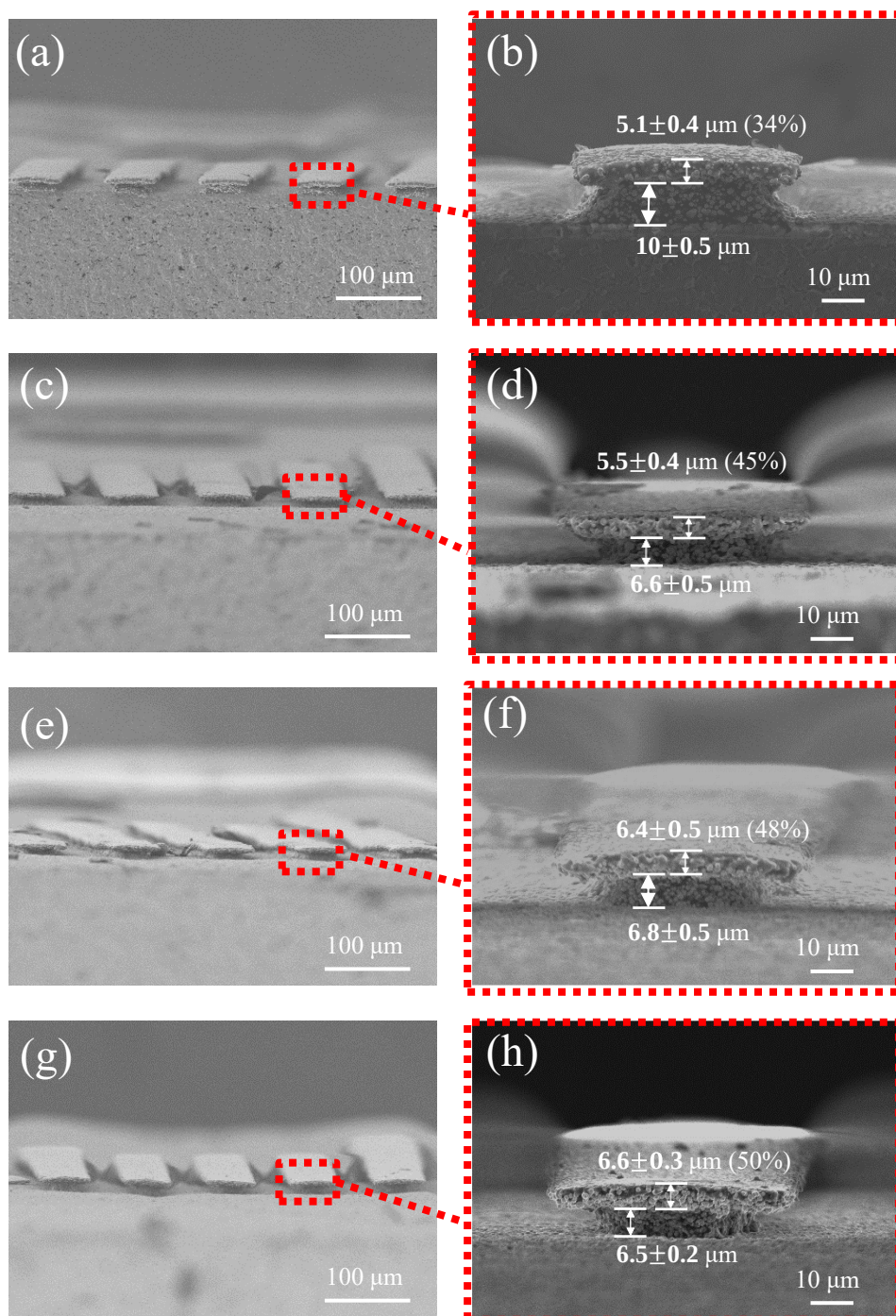


圖 3-16、光起始劑在單體的比例(a, b) 0.1 %，(c, d) 0.5 %，(e, f) 1 %，(g, h) 3%光起始劑之上層

厚度占比 SEM 剖面鑑定圖

表 3-5、不同曝光時間的上層厚度比例

Photoinitiator ratio	Sample			
in oligomer (wt.%)	0.1%	0.5%	1%	3%
Top thickness (μm)	5.1 ± 0.4	5.5 ± 0.4	6.4 ± 0.5	6.6 ± 0.3
bottom thickness (μm)	10 ± 0.5	6.6 ± 0.5	6.8 ± 0.5	6.5 ± 0.2
Top ratio (%)	$34 \pm 1.7\%$	$45 \pm 1.3\%$	$48 \pm 1.7\%$	$50 \pm 1.5\%$

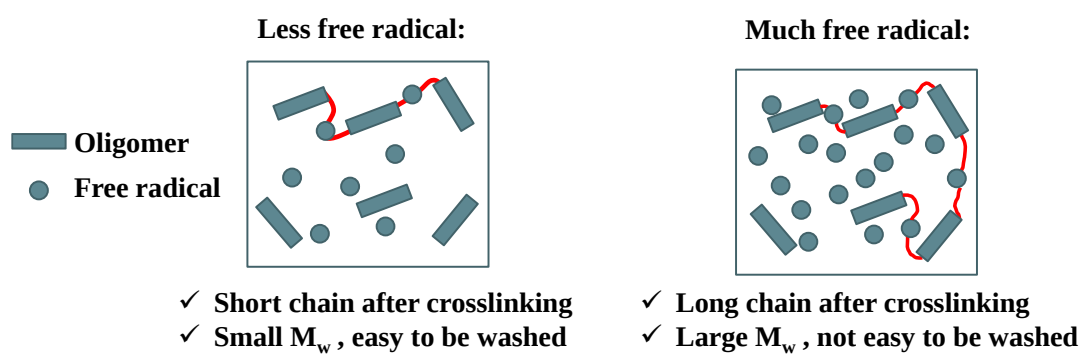


圖 3-17、光起始劑增加上層厚度的示意圖

3.4.2 光起始劑增加上層厚度的證據

為了證實光起始劑量上升，會使上層固化層分子量變大，我們使用 TGA 鑑定膠體的交聯程度，如圖 3-18 所示，並在感光銀膠中添加 0.5%、1%、3%之光起始劑，進行光固化後做 TGA 分析，並與未固化之寡聚物比較。一開始先將寡聚物進行測試，如表 3-6 所示，發現熱重損失最多處其熱分解溫度約為 476 °C，表示此寡聚物結構的熱穩定性，並以此做為比較的溫度。而將加入 0.5 %、1 %、3 %光起始劑的感光銀漿進行固化後，對照寡聚物重量損失處，其熱分解溫度分別為 480、520、537 °C，觀察到分解溫度有逐漸上升的趨勢，觀察到隨著光起始劑量提升，熱穩定性也跟著提升，這是因為結構整體的分子量上升會造成分解溫度逐漸增加，因此可以推論說，當光起始劑照光後可以產生更多的自由基，更多的自由基碰到寡聚物的機率上升，可以讓交聯後的分子量更大熱穩定度更高，使熱分解溫度上升⁶⁴，因此證實加入光起始劑可以讓分子量提升。

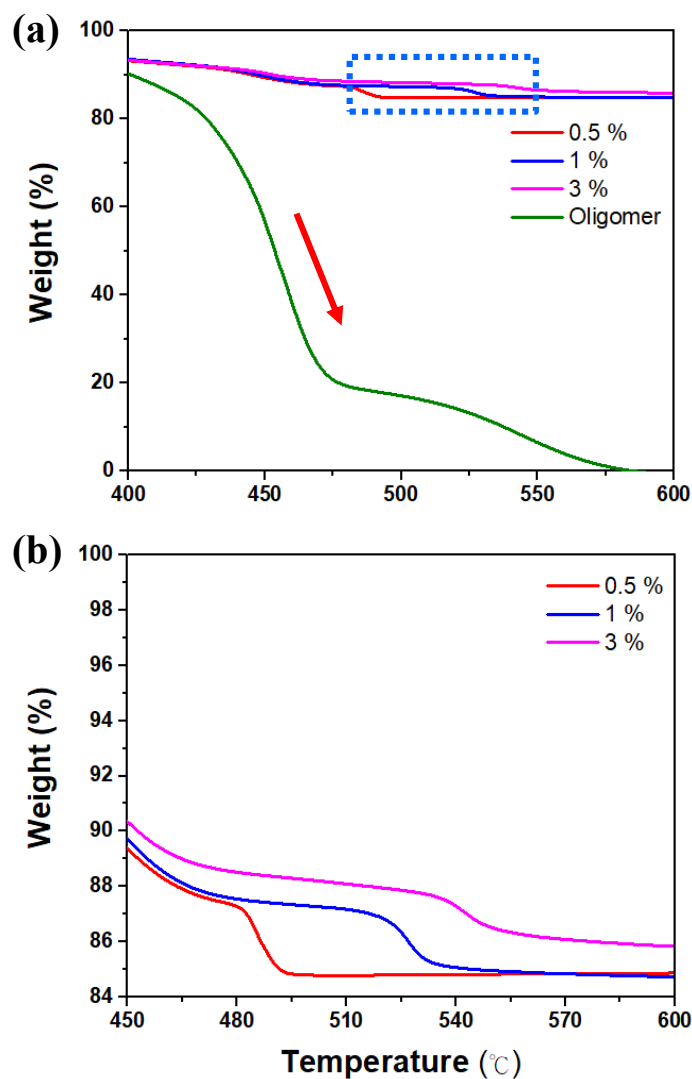


圖 3-18、不同濃度光起始劑固化後熱裂解溫度(a) oligomer、0.1、1、3 wt.%與(b) 0.1、1、3 wt.%放大之 TGA 圖(測量環境: N_2 ，溫度 30~600 °C，速率 10 °C/min)

表 3-6、不同光起始劑濃度固化的熱裂解溫度差異

Photoinitiator ratio in oligomer	Sample			
	0%	0.5%	1%	3%
Thermal decomposition temperature (°C)	476	480	520	537

3.4.3 壓低網版厚度解決底切

前段實驗 3.4.1 章節提及，我們可以透過光起始劑量改變上層厚度，然而上層變厚的能力有限，在下層存在未固化層情況下，底切問題仍存在。在我們的製程當中，在印刷總厚度約在 12~15 μm 的情況下，皆有底切問題發生，而固化層厚度皆在一個範圍內，因此我們想到若可以先將厚度印薄，控制在可形成固化層之厚度，就沒有未固化層存在的問題了。而我們改變了印刷製程使厚度降低，在曝光顯影後進行 SEM 剖面鑑定，觀察底切情況。如圖 3-19 所示，厚製程中形成的厚度約在 14 μm 而薄製程的厚度約在 7.8 μm ，並觀察到厚製程明顯有底切，薄製程的幾乎沒有底切，而厚、薄製程其底切率如表 3-7，分別為 1.9 與 1，並可使解析度提升至 20 μm ，說明使用薄製程之底切問題明顯改善許多，是因為在一定厚度內光會完全穿透到底部底切，使底部完全固化，解決底切的問題，也能證實說光穿透的厚度是有極限的，由此實驗可知此方式可大幅改善底切。

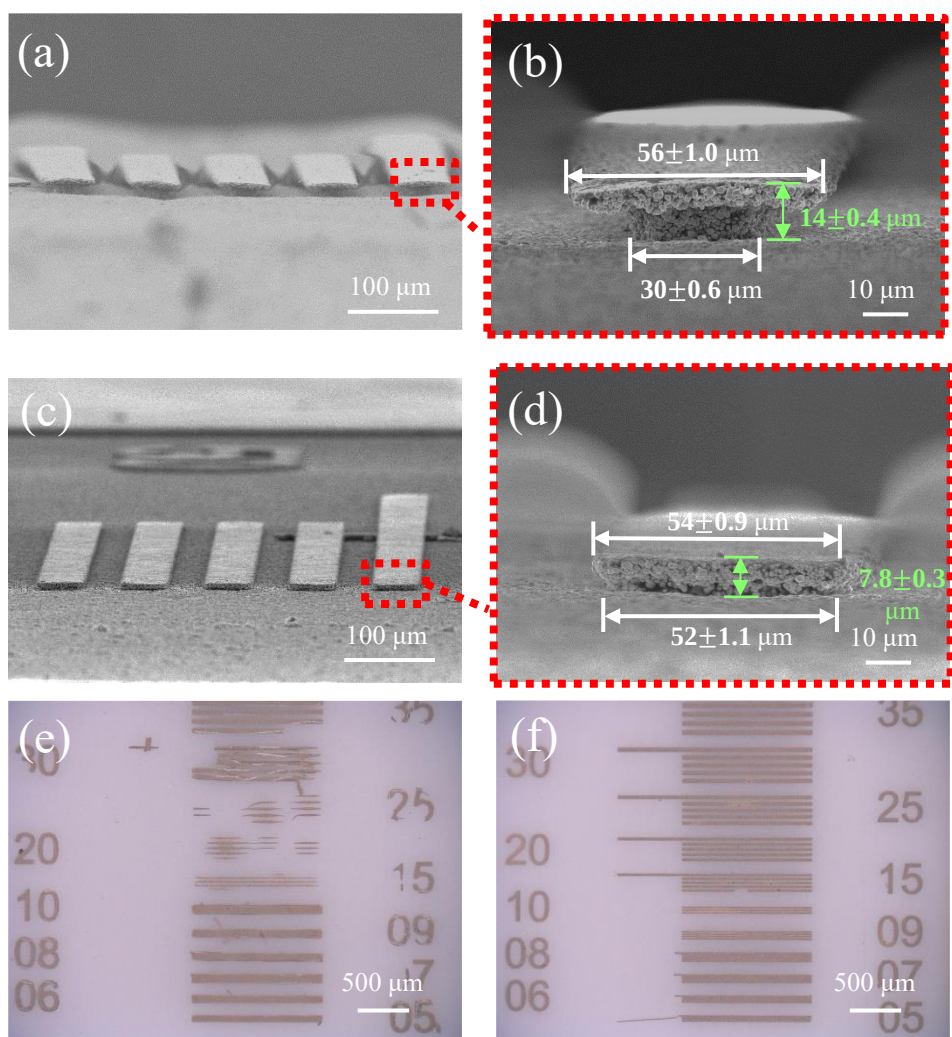


圖 3-19、印刷(a, b, e)厚及(c, d, f)薄於曝光顯影後對底切及解析度之比較

表 3-7、厚與薄製程曝光顯影之厚度及底切比較

	Thick	thin
Total thickness, μm	14 ± 0.4	7.8 ± 0.3
undercut(top/bottom)	1.9 ± 0.02	1 ± 0.01

3.4.4 添加銀胺溶液取代部分銀粉來改善底切

底切是因為感光銀膠中存在銀粉，銀粉會使光穿透不到下層，導致下層未固化，在鹼洗時下層較容易被帶走進而產生底切。在文獻中有提到銀胺溶液，可以在常溫中保持銀胺錯合物狀態，在加熱後使胺裂解並還原出銀⁷，我們利用銀離子與胺類形成穩定的分子並添加於溶液當中，因此曝光時不會因為固體銀擋光進而造成下層未固化，因此我們嘗試以此方法來減少未固化層厚度，並改善底切。實驗結果如圖 3-20 所示，首先我先在感光銀膠內添加(b) 0.9 wt.%的銀粉與(a)不添加進行比較，在印刷性方面，發現分為深黃色的凸起部分與淺黃色的凹陷部分，呈現斑駁的現象，可能會造成後續顯影出來的線路圖形斷裂，而會有斑駁的現象可能是因為黏度變化造成的，在感光銀膠當中我們必須保持一定黏度去進行印刷，才能有完整的膜如(a)所示，而銀胺溶液裡面的液體如果過多會造成黏度過低，導致膠體過稀薄。為了避免這種狀況，我們再將比例降低至 0.54 wt.%、0.18 wt.% 進行探討，如圖 3-21 所示，分別將添加 0.18 wt.%、0.54 wt.%、0.9 wt.%與不添加四個條件進行比較。實驗結果顯示在 0.9 wt.%、0.54 wt.%、0.18 wt.%與不添加銀胺溶液的情況下，厚度分別為 15 μm 、14 μm 、6.5 μm 與 4.8 μm 。而從這組實驗可以證實，隨著銀胺溶液比例添加越多，厚度愈來愈薄，原因為添加的銀胺溶液量越多，使膠體稀薄造成圖 3-20 的印刷性問題。

由上述實驗可以得知，銀胺溶液本身因為銀還原量太少，所以若要增加銀還原量就得加入大量溶液，但溶液量過大又會造成膠體稀薄而出現印刷作業性不佳的情況，所以我們需要尋找不過度影響黏度，又可以使光穿透至下層的其他方法。

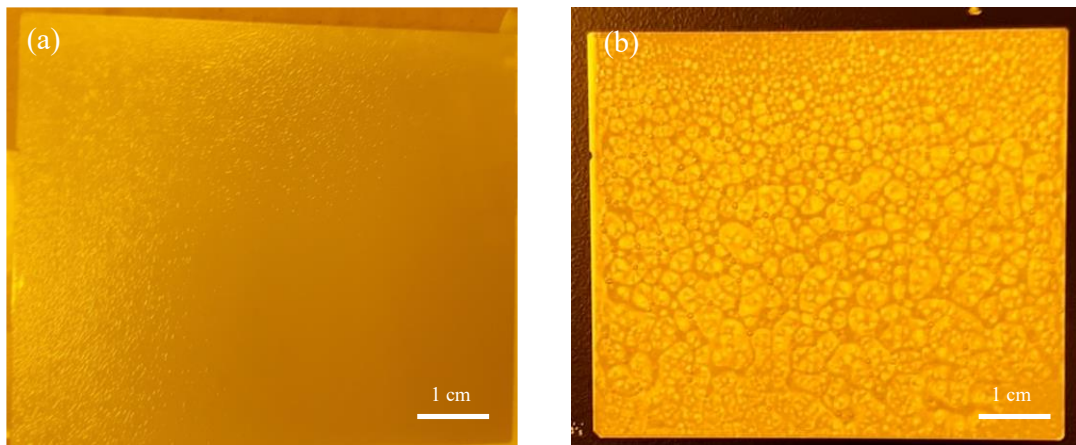


圖 3-20、(a)無添加和(b)添加 0.9 wt.%銀胺溶液至感光銀膠後，進行網版印刷之作業性 (黃光室下拍攝)

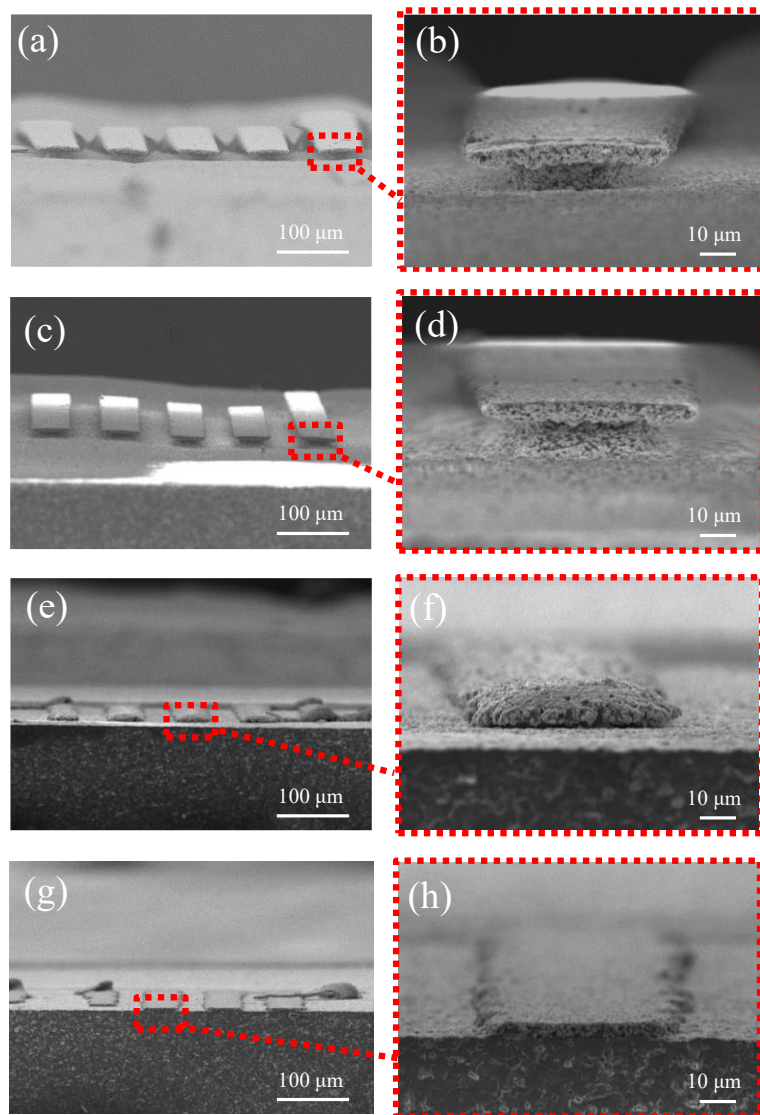


圖 3-21、銀胺溶液取代銀粉的比例 (a, b) 0 wt.%，(c, d) 0.18 wt.%，(e, f) 0.54 wt.%和(g, h) 0.90 wt.%之 SEM 剖面圖

表 3-8、添加不同銀胺溶液之厚度比較

Silver replacement	Ag precursor			
content (wt.%)	0 %	0.18 wt.%	0.54 wt.%	0.9 wt.%
Total thickness (μm)	15±0.3	14±0.5	6.5±0.4	4.8±0.4

3.4.5 添加奈米粉體取代部分銀粉來改善底切

在上述章節得知，添加銀胺溶液雖然可以形成導線，但因銀胺溶液本身需要的液體太多使膠體太稀薄，會影響印刷厚度。為了在不影響黏度情況下增加透光度，以奈米尺寸的粉體取代原本的微米尺寸銀粉，結果如圖 3-22 所示，分別添加 10 wt.%、15 wt.%、20 wt.%至感光銀膠中，實驗結果如表 3-9 顯示，添加至 10 wt.%後，上層厚度從 6.6 μm (未添加樣品)提升至 6.8 μm ，占比從 50 $\pm$ 1.5% (未添加樣品) 提升至 53 $\pm$ 1.2%，再來加至 15 wt.%，上層厚度明顯從 6.8 μm (添加 10 wt.%樣品) 提升至 7.8 μm ，占比從 53 $\pm$ 1.2% (添加 10 wt.%樣品) 提升至 54 $\pm$ 0.9%，最後添加至 20 wt.%，上層厚度可從 7.8 μm (添加 15 wt.%樣品) 增加至 12 μm ，占比可從 54 $\pm$ 0.9% (添加 15 wt.%樣品) 增加至沒有底切的現象 (看起來上下層皆固化，因此沒有辦法以實際數字來量化)，而不添加與添加 20 wt.%奈米銀的 SEM 剖面圖中可發現，不添加時明顯分為上下兩層，而添加至 20 wt.%時上下層已沒有明顯分層，因此推測奈米粉體可以降低阻擋光線的程度，使光可穿透至膠體深層，並使原本下層未固化層轉變成固化層。隨著奈米粉體比例越高，我們也從圖 3-22 (b) 不加奈米粉體、(h)替換 20 wt.%奈米粉體之導電線路得知，因為摻雜奈米粉體，使光較不易被微米銀粉阻擋，因此光穿透至下層使其成為固化層，較不易被鹼液沖洗掉，底切由 1.9 改善至 1.1，如表 3-9 所示。再來從 3-24 圖(a, c)、(b, d)發現，其線路在 20 μm 處原本呈現斷裂的情況，替換 20 wt.%奈米粉體後明顯呈現完整的線路。

而我們的實驗結果也如同文獻中提及的⁶⁵，金屬顆粒尺寸越小可以增加透光率，並透過 SEM 圖 3-23 證實(b)奈米粉體相較於原本使用的(a)微米銀粉具有更小的粒徑。但並非添加越多奈米粉體效果越好，因為光具有散射的特性，隨著顆粒半徑越小，散射的範圍會越大⁶⁶，因此當光照射到奈米粉體時，光傾向於產生較大的散射，使原本未曝光區域因光散射的關係使膠體固化，產生線路外擴的情況，此現象由圖 3-22 觀察證實，因為(h)添加奈米粉體之線寬為 62 $\pm$ 1.0 μm ，相

較於(b)沒有添加奈米粉體 $56\pm1.0\mu\text{m}$ ，上層線寬外擴了 $6\mu\text{m}$ 。若添加過多奈米粉體致使外擴嚴重，導致線間接觸，最後產生導電性不良影響。

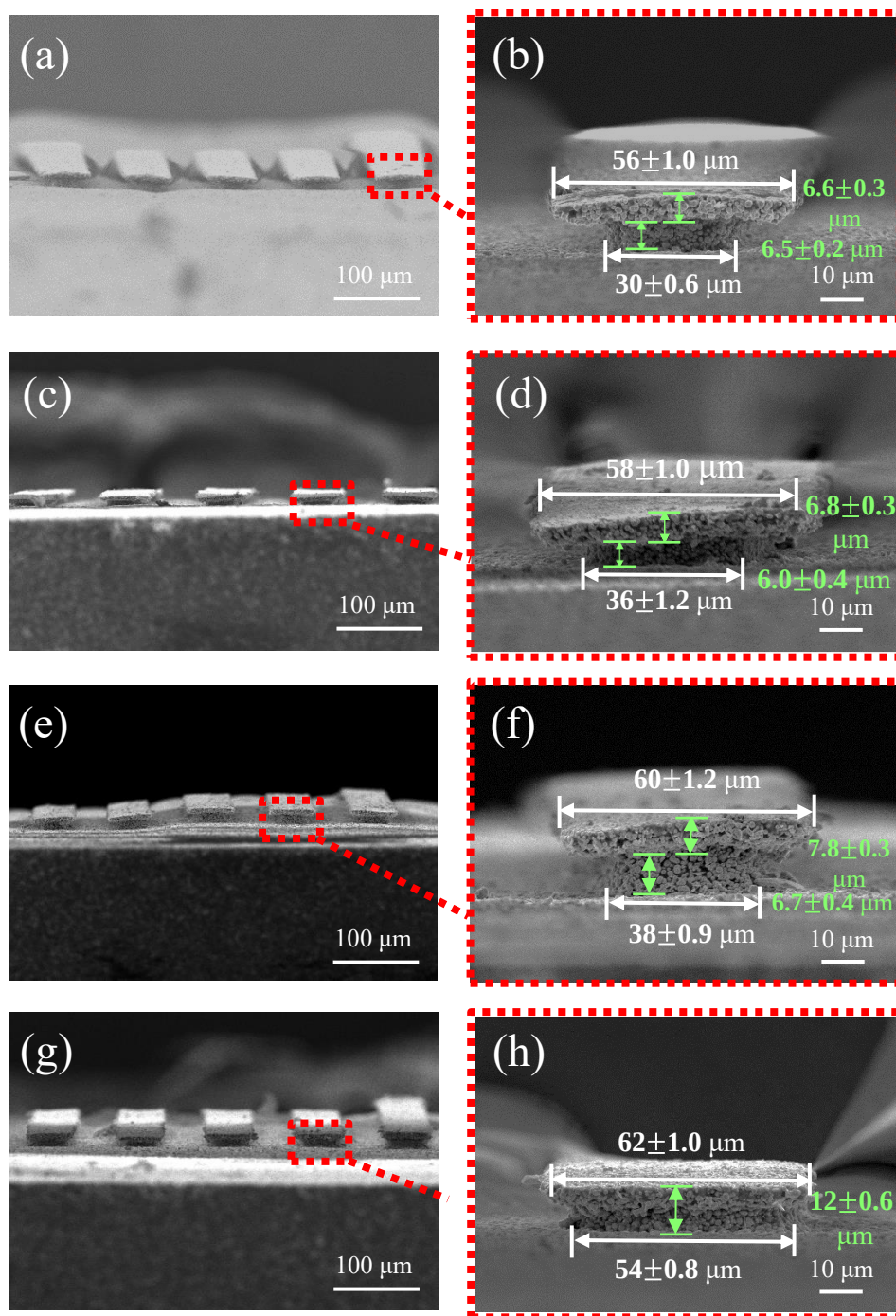


圖 3-22、奈米銀取代部分原本微米銀粉的比例 (a, b) 0 wt.%，(c, d) 10 wt.%，(e, f) 15 wt.%和 (g, h) 20 wt.%之 SEM 剖面圖

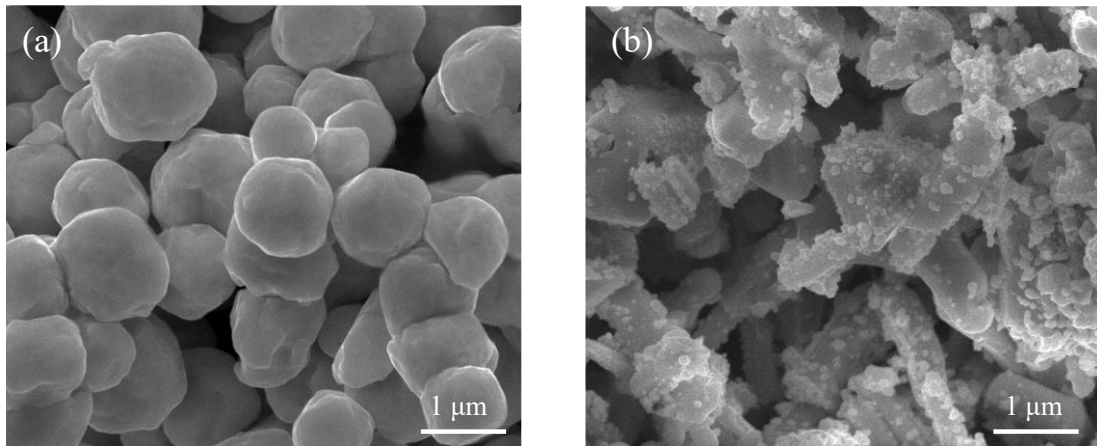


圖 3-23、感光銀膠中原本使用的(a)微米銀(粒徑尺寸約為 $1.3 \pm 0.2 \mu\text{m}$)，和取代的(b)奈米粉體
(粒徑尺寸為 $119 \pm 28 \text{ nm}$ 及 $0.686 \pm 0.25 \mu\text{m}$)粒徑比較之 SEM 圖

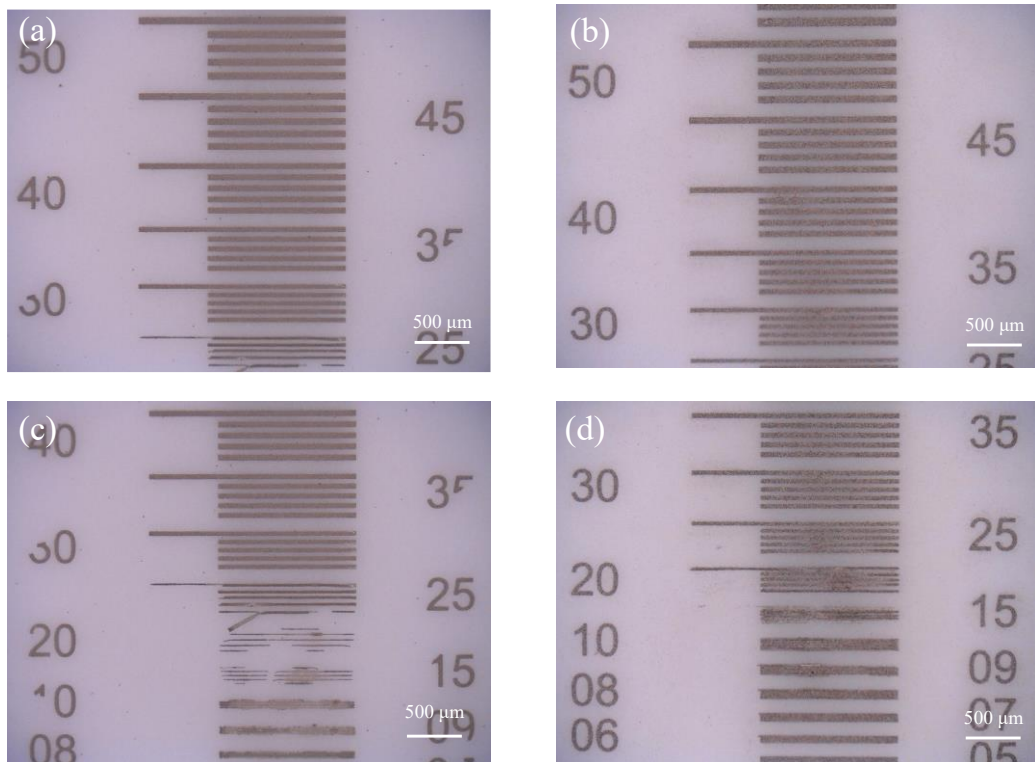


圖 3-24、加入(a, c) 0 wt.% 奈米銀，(b, d) 20 wt.% 奈米銀之線路差異及底切剖面圖

表 3-9、添加不同比例之奈米銀的上下層厚度及底切比較

nano powder (wt.%)	Sample			
	0%	10%	15%	20%
Top thickness (μm)	6.6 ± 0.3	6.8 ± 0.3	7.8 ± 0.3	12 ± 0.6
bottom thickness (μm)	6.5 ± 0.2	6.0 ± 0.4	6.7 ± 0.4	N/A
Top ratio (%)	50 ± 1.5	53 ± 1.2	54 ± 0.9	N/A
Undercut (top/bottom)	1.9 ± 0.05	1.8 ± 0.03	1.5 ± 0.03	1.1 ± 0.04

3.4.6 體積電阻計算

體積電阻在曝光銀膠中是重要的數值，其高低值會直接影響在電子在傳輸時的導電通路，若電阻值太高，則會造成電子電路板間線路的傳輸效率大幅下降。為了得到導電線路，我們將樣品進行燒結以移除殘留的有機物，其條件如章節 2.6.6 所示，同時也對不同銀含量之樣品進行燒結。結果如表 3-10 所示，由銀含量 80% 降至 20% 觀察到體積電阻從 2.10×10^{-5} 稍微上升至 3.00×10^{-5} ，推測是銀含量降低使可形成的導電通路變少所導致。再來將我們的樣品與理論銀電阻值相比，發現相差一個數量級，原因可能是我們所使用的有機物在燒結過程中無法快速揮發，導致銀彼此間形成的導電通路較不緻密。

表 3-10、不同含銀量燒結後之體積電阻比較

Ag content (wt.%)	Sample				
	80%	60%	40%	20%	Theoretical
體積電阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$2.1 \pm 0.04 \times 10^{-5}$	$2.4 \pm 0.06 \times 10^{-5}$	$2.6 \pm 0.03 \times 10^{-5}$	$3.0 \pm 0.04 \times 10^{-5}$	1.6×10^{-6}

第四章、研究結果討論

本研究使用的感光銀膠內含有光起始劑及光敏劑，以 UV-vis 測試樣品，選擇的光起始劑其結構為氧化磷類，最佳吸收波長為 225 nm⁶⁷，而苯酮類的光敏劑之最佳吸收波長在 380 nm⁶⁰，如圖 4-1 及 4-2 所示。曝光製程使用波長 405 nm，並由 UV 光譜可得知，在同一個照射波長下，光敏劑相較於光起始劑更有效吸收能量，單純使用光起始劑的吸收效果，無法達到有效裂解足夠的自由基，聚合反應較差，而需透過額外添加光敏劑，有效將能量傳給光起始劑，並促使光起始劑開始產生裂解反應，而光敏劑本身不參與反應，因此會恢復到原先的狀態⁵²。若改變波長至光起始劑的最佳吸收波長(225 nm)，此波長為深紫外光(Deep Ultraviolet, DUV)範圍，當入射波長越短，能量越強，曝光時產生的熱量越高，因此需要玻璃轉換溫度(Glass transition temperature, T_g)越高的光阻，約在 140~180°C 左右，來防止線路柔軟進而塌陷的問題，但對於本實驗所使用的感光銀膠有機物之 T_g 點皆在 100°C 下，會造成曝光後會有光阻黏在光罩的問題⁶⁸，因此光起始劑的最佳吸收波段不適用於本研究的感光銀膠。由章節 3.2.3 的 ATR 測試交聯程度發現，曝光 30 秒時其上層與下層的轉換率分別為 38% 及 26%，兩者相差了 12%，並隨著曝光時間增加至 240 秒後，上層與下層的轉換率分別為 60% 及 51%，兩者相差了 9%，由曝光 30 秒增加至 240 秒的上下層轉換率差值相對減少，相比說明上層交聯達到趨緩後，下層仍然在交聯，因此上下層轉換率差異相對減少。最後觀察到加入光敏劑後，上層轉換率一直大於下層，與 SEM 圖 3-1 (a) 呈現倒梯形結果一致，證實黃變造成的上下層交聯差異是底切嚴重程度的主因。

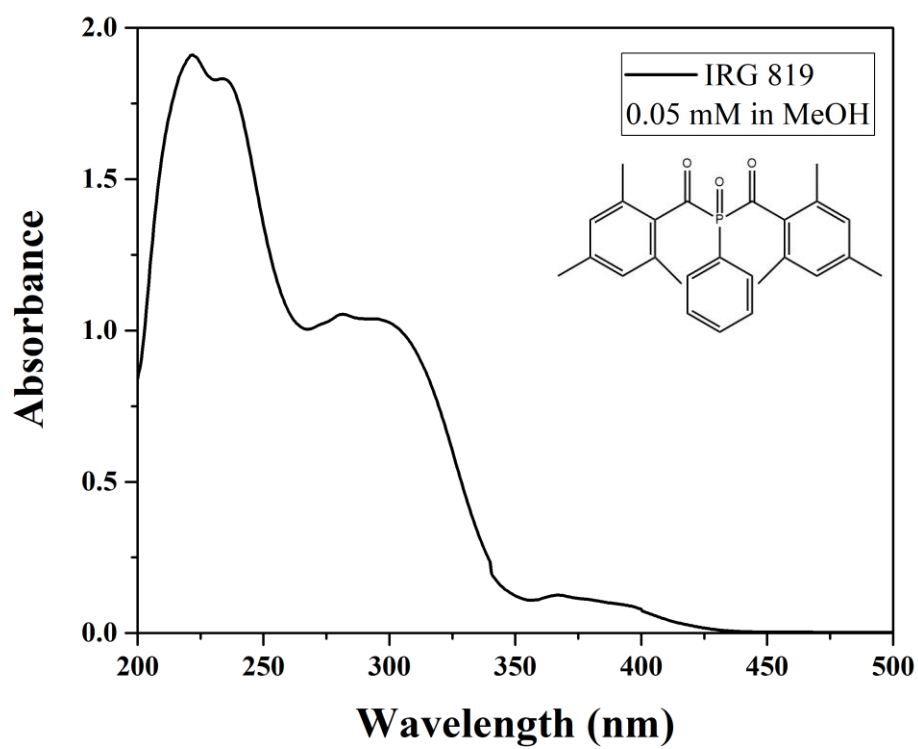


圖 4-1、以 UV-Vis 鑑定光起始劑的吸收度

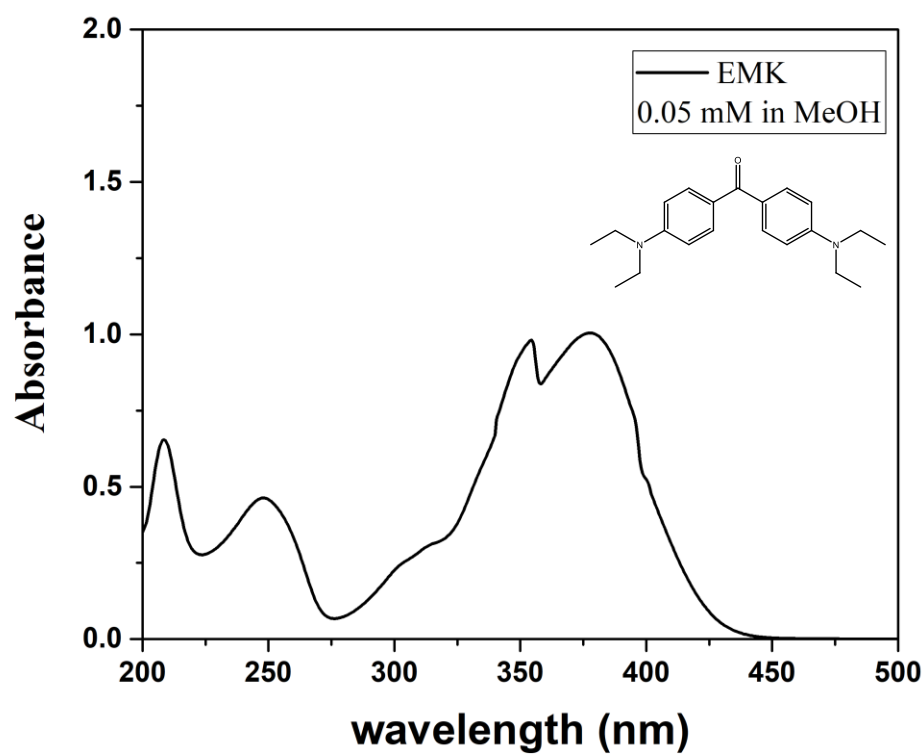


圖 4-2、以 UV-Vis 鑑定光敏劑的吸收度

有機膠體中，黃變是由於添加光敏劑造成膠體呈現黃綠色，而黃綠色會吸收 400~435 nm 範圍的波長，因此膠體會吸收本研究選用的 405 nm 照光波長，如表 4-1⁶⁹。由圖 4-3 得知，將吸收度藉由式[4]換算成穿透率，加入 10%光敏劑，於 405 nm 波長的穿透率為 40%，而加入 20%光敏劑，穿透率僅剩 25%，因此可以得知隨著光敏劑添加量越多，使光更不易穿透至底部，造成底部交聯反應較不完全，導致底切。

加入銀粉於有機膠體後，發現不同粒徑銀粉會影響光散射方向，進而造成底外擴現象。根據粒徑大小、入射波長與光散射的關係，分為以下三種⁷⁰:

- (i) Particle size $< \frac{\lambda}{10}$ 屬於瑞利散射 (Rayleigh scattering)，當粒子遠小於入射光波長，散射光會均勻的沿著顆粒各個方向發散出去，如圖 4-4 所示。
- (ii) $\frac{\lambda}{10} < \text{Particle size} < \lambda$ 屬於米式散射 (Mie scattering)，當顆粒接近照射波長時，散射角度較小，光散射的情況不像(i)嚴重，在此範圍內，會隨著顆粒越大，向前散射的光越多，如圖 4-4 所示。
- (iii) Particle size $> \lambda$ ，當顆粒大於照射波長，光會集中往前，不會產生光散射。

對於本實驗原本使用 1.3 μm 銀粉形成的線寬，並沒有產生外擴，而我們所使用的入射波長為 405 nm，比對粒徑大小與波長後，發現與(iii)相符。再來，章節 3.4.5 有添加 200nm 的銀粉於感光銀膠當中，發現與單純加入 1.3 μm 的銀粉相比，有 20%外擴比率，與上述(ii)情況相符。若要在使用 200 nm 的銀粉，不使線寬產生外擴，就要降低入射波長至(iii)的範圍，因此換成小於 200nm 入射波長，才不會產生光散射。

表 4-1、吸收的光與肉眼所看到的光(互補色)的關係圖⁶⁹

Wavelength Absorbed (nm)	Color Observed	Color Absorbed
400-435	Yellow- Green	Violet
435-480	Yellow	Blue
480-490	Orange	Green-Blue
490-500	Red	Blue-Green
500-560	Purple	Green
560-580	Violet	Yellow- Green
580-595	Blue	Yellow
595-605	Green-Blue	Orange
605-700	Blue-Green	Red

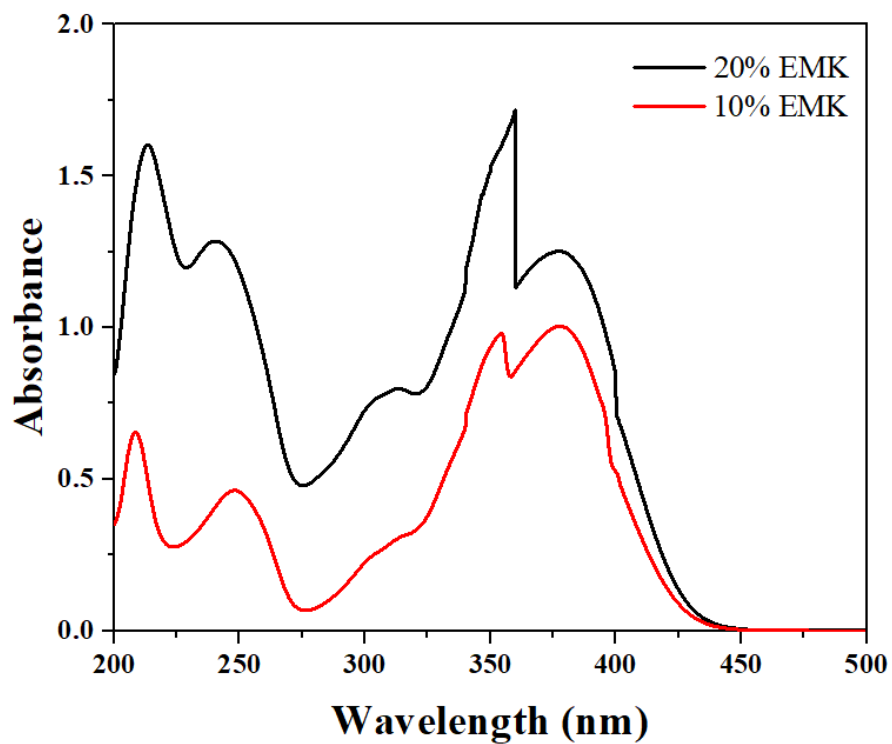


圖 4-3、不同光敏劑濃度之 UV 吸收圖譜

$$A = -\log T$$

[4]⁷¹

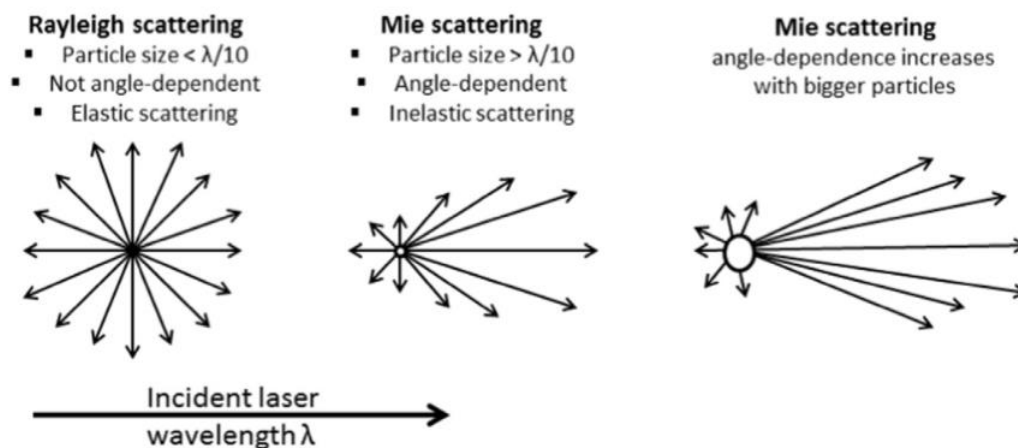


圖 4-4、粒徑大小、光波長與光散射方向之關係⁷⁰

依照章節 3.3.3 得知感光銀膠的底切機制，由於下層屬於未固化部分，因此下層相對上層較易被鹼洗，造成下層內縮。根據我們的實驗結果得知，底切率並非都是固定值，而是會隨著材料比例的變化對底切現象有不同的抑制效果，其值約為 1~2 之間。隨著鹼洗時間增加，銀膠上下層皆會被清洗，導致線寬越細，因此為了推論最小線寬，首先受限於銀粉粒徑，可形成的下層線寬至少為 2 μm ，並利用底切率公式回推上層線寬，可達之上層極限線寬約為 2~4 μm 左右。

由一系列實驗證實，是由於下層未固化導致底切，因此在感光銀膠中設計兩個方法來減少下層未固化層。第一個方法為添加銀胺溶液於感光銀膠當中，但由於添加大量銀胺溶液會使膠體過度稀薄，導致無法進行印刷操作。除了要考慮印刷作業性外，也要考慮銀胺溶液本身是不是與感光銀膠均勻混和，如圖 4-5 所示，因為銀胺溶液加入感光銀膠的限制較多，因此不適合用於感光銀膠。

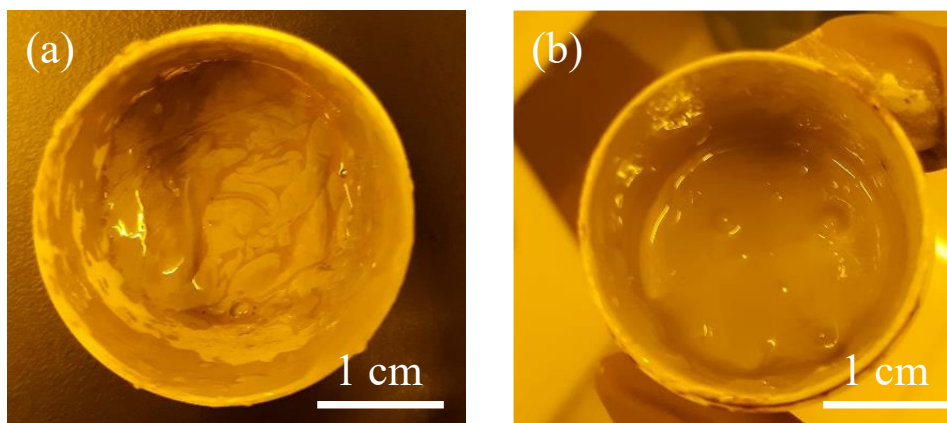


圖 4-5、不同胺類形成的銀胺溶液(a) 三丙胺，(b) N,N-二異丙基乙胺加入感光銀膠內的情況(於黃光室下進行拍攝)

第二個方式則是使用奈米粉體來取代感光銀膠中的微米銀粉，實驗結果證實此方法可使下層完全固化，並與 Insik In 團隊相比較，發現其固化層為 6.1 μm ，而本研究之固化層則為 12 μm ，明顯優於其團隊之研究結果，如圖 4-6 所示。

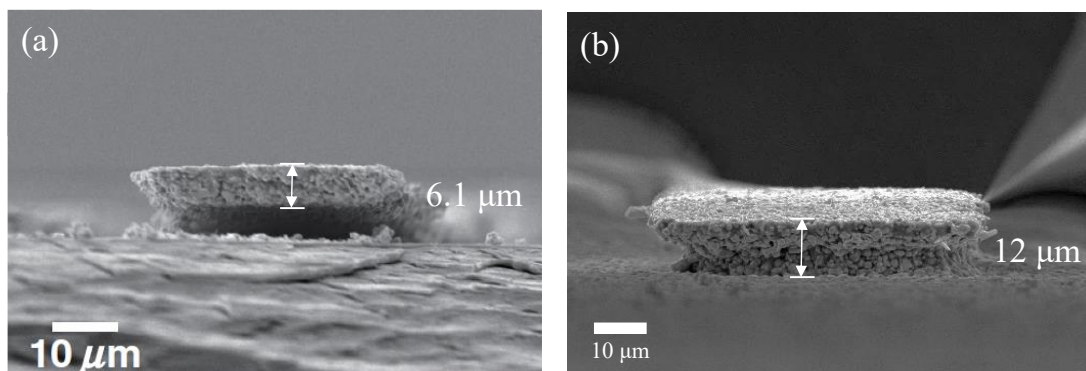


圖 4-6、(a) Insik In 團隊⁵與(b)本實驗之底切比較

再來，為了減少銀粉擋光，我們將奈米銀粉取代部分微米銀粉(約為 $1.3\ \mu\text{m}$)，以增加光穿透至下層的機率，進而減緩底切。我們利用醇類配置銀胺溶液，醇類可以於常溫下使銀離子還原成奈米銀，如圖 4-7 及 4-8 所示，並與草酸銀混和，再添加於感光膠體中，如圖 4-7 (b)所示。

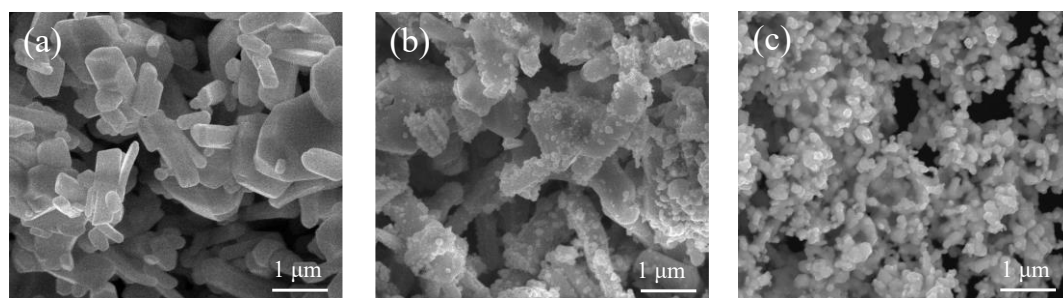


圖 4-7、銀胺溶液(草酸銀)於醇類溶劑反應時間為(a) 0 小時，(b) 1 小時，(c) 三天，比較顆粒尺寸差異之 SEM 圖 (於常溫 25°C 下進行反應)

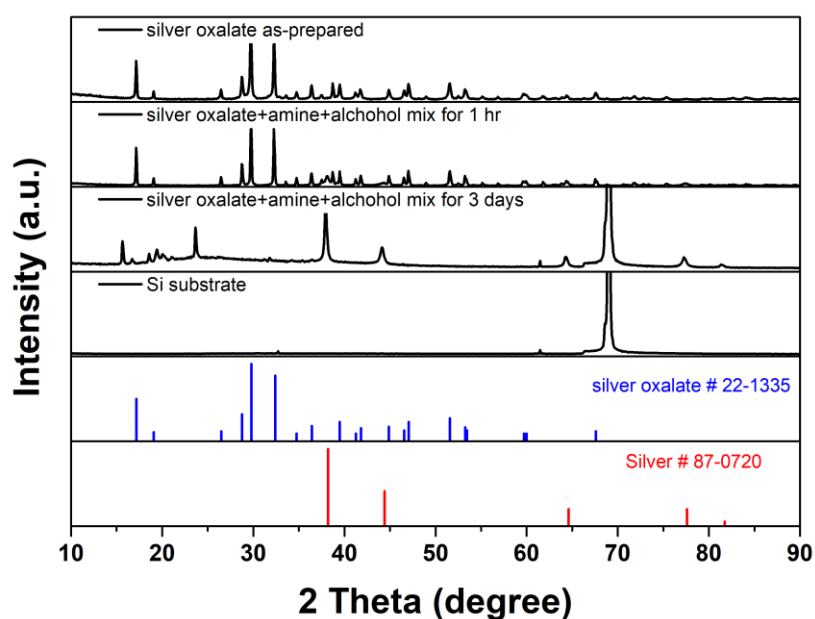


圖 4-8、銀胺溶液不同反應時間之 XRD 鑑定圖

最後與不同研究團隊進行體積電阻之比較，如表 4-2 所示，一般工業上之線路約在 12~15 μm ，也就是使用塗層厚度較厚，目的是因為曝光顯影完後需經過燒結步驟，在過程中會把多餘的有機體燒除，導致線路厚度內縮。但在有底切的狀況下進行燒結，可能在燒結有機樹脂過程中因為下層過窄無法支撐上層，最後燒出來的線寬容易塌陷，甚至斷裂。

表 4-2、不同團隊的感光銀膠之體積電阻與解析度的比較

Line resolution (μm)	Bulk resistance ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Ref.
19	none	1
12	$2.8\pm0.1\times10^{-3}$	43
20	$2.8\pm0.5\times10^{-4}$	5
20	$2.1\pm0.04\times10^{-5}$	This work

目前感光銀膠的產品應用於低溫陶瓷共燒(Low Temperature Co-fired Ceramic, LTCC)與積層陶瓷電容(Multi-Layer Ceramic Capacitor, MLCC)居多。元件裡面的內電極層，如圖 4-9 所示，堆疊厚度至少 10 μm 以上，而壓低網版的方式會將厚度降至 7.8 μm ，厚度太薄在燒結時會因為膠體收縮，造成電流量變少，使導電度下降，甚至造成圖案斷裂，最後無法應用於電子產品當中，因此壓低網版的方式雖然可以改善底切，但因為此方式會造成電阻上升，所以不適用於產業界中。根據勤凱產品經理指出，再來解析度至少有 20 μm ，體積電阻約在 $1.0\times10^{-5} \Omega\cdot\text{cm}$ 以下，才不會有電子傳遞速度變慢進而造成產品效率下降。

最後，本研究成功減少底切的現象，使解析度可以達到 20 μm ，且體積電阻為 $2.1\pm0.04\times10^{-5} \Omega\cdot\text{cm}$ ，因此對於符合目前產品規格。若未來要繼續發展感光銀膠，就要控制銀粉粒徑大小及底切，才有可能往更小解析度突破，以未來電子產

品高規格的需求。

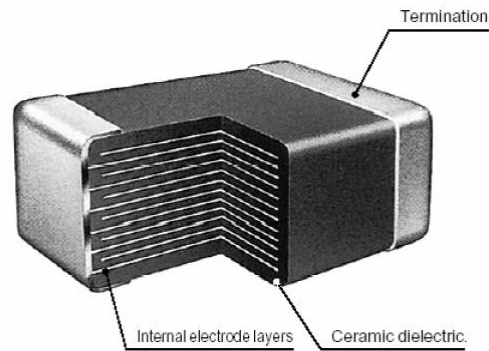


圖 4-9、電容之內部電極示意圖⁷²

上述共提出四種解決底切的方式。第一種，增加光起始劑可以將部分未固化層轉變為固化層，但添加光起始劑過多會阻礙交聯，導致固化層厚度變薄，造成底切更加嚴重。第二種，壓低網版的方式，可以解決底切，但厚度變薄會造成電阻上升，所以不適用於電子產品當中。第三種，以銀胺溶液取代固體銀，由於銀胺溶液本身含銀量較少，如需達到取代的固體銀含量，就需加入大量銀胺溶液，而液體量過多導致膠體過於稀薄，造成印刷性的問題，並使導線斷裂，因此不適用於感光銀膠。第四種，以奈米粉體取代部分微米銀粉，可以成功減緩底切，並形成穩定的高解析度線路，但取代奈米粉體造成外擴現象，可能會有導線間相連的問題。在此四種方式，我們可以取代更多奈米粉體，提升下層未固化量，雖然會有外擴現象，可藉由提升光起始劑用量，整個膠體更快速交聯，來抑制外擴現象，製作出更穩定、解析度更高的銀導線。

第五章、結論

首先我們在感光漿料中透過添加了光敏劑發現會使膠體產生黃變，使得上層之交聯程度大於下層，而我們也可以透過 ATR 定義上下層交聯轉換率，與在感光漿料中 SEM 圖觀察到的底切形狀呈現明顯倒梯形結果一致，藉此證實上下交聯程度不同會影響底切現象。

接著以添加銀粉做為深入的探討，藉由增加銀粉在感光銀膠中的含量，SEM 剖面圖可以觀察到，隨著銀粉比例上升，底切越來越嚴重，並觀察到上下兩層分層的樣子，且量測上層厚度發現，隨著銀粉含量增加，上層厚度越來越薄，是因為光在銀粉越來越多時候會穿透不到深層，導致上層有越薄的趨勢。

在得知上下兩層為固化層與未固化層後，先用控制鹼洗時間減少未固化層被清洗的量進而減緩底切。我們利用兩種方式有效提升固化層厚度，首先藉由添加光起始濃度的方式增加上層厚度，減少下層厚度，並讓聚合後的分子量上升，使固化鏈變長，鹼洗時較不易被沖洗，固化層厚度比例從 $36\pm1.7\%$ 提升至 $50\pm1.5\%$ ，但因下層仍存在未固化層，因此底切問題仍會發生。最後利用兩種方式來取代銀粉以減少未固化層的厚度，第一種添加銀胺溶液來取代銀粉，此方法造成膠體過於稀薄而無法進行印刷的問題。第二種方式是添加奈米粉體取代微米銀，可以減少光阻擋的程度，進而使光可穿透至膠體深層，上層固化層從 $50\pm1.5\%$ 提升至幾乎接近百分之百(沒有底切)，底切率可從 1.9 減少至 1.1，並證實下層從未固化層變成固化層。我們透過增加光起始劑來增加固化層厚度，及替換小顆粒銀粉來增加光可以穿透至深層達到整體固化，最後可形成穩定的 $20\text{ }\mu\text{m}$ 高解析度線寬。

參考文獻

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Pole-Baker, M. E. Printed Circuits—Origins and Development. *Circuit World* **1984**, *10*, 9.
7. Liu, Y.-K.; Lee, M.-T. Laser Direct Synthesis and Patterning of Silver Nano/Microstructures on a Polymer Substrate. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 14576.
8. Yang, W.; Wang, C.; Arrighi, V. Effects of amine types on the properties of silver

oxalate ink and the associated film morphology. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2018**, *29*, 20895.

9. Walker, S. B.; Lewis, J. A. Reactive Silver Inks for Patterning High-Conductivity Features at Mild Temperatures. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1419.

10. Søndergaard, R.; Hösel, M.; Angmo, D.; Larsen-Olsen, T. T.; Krebs, F. C. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Mater. Today* **2012**, *15*, 36.

11. Chun, S.; Grudinin, D.; Lee, D.; Kim, S.-H.; Yi, G.-R.; Hwang, I. Roll-to-Roll Printing of Silver Oxide Pastes and Low Temperature Conversion to Silver Patterns. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 343.

12. Zavanelli, N.; Yeo, W.-H. Advances in Screen Printing of Conductive Nanomaterials for Stretchable Electronics. *ACS Omega* **2021**, *6*, 9344.

13. 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.

14. Qu, J.; He, N.; Patil, S. V.; Wang, Y.; Banerjee, D.; Gao, W. Screen Printing of Graphene Oxide Patterns onto Viscose Nonwovens with Tunable Penetration Depth and Electrical Conductivity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 14944.

15. Chen, S.; Liu, K.; Luo, Y.; Jia, D.; Gao, H.; Hu, G.; Liu, L. In situ preparation and sintering of silver nanoparticles for low-cost and highly reliable conductive adhesive. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2013**, *45*, 138.

16. Perelaer, J.; Hendriks, C. E.; de Laat, A. W. M.; Schubert, U. S. One-step inkjet printing of conductive silver tracks on polymer substrates. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 165303.

17. Achmatowicz, S.; Kielbasiński, K.; Zwierkowska, E.; Wyżkiewicz, I.; Baltrušaitis, V.; Jakubowska, M. A new photoimageable platinum conductor. *Microelectron. Reliab.* **2009**, *49*, 579.

18. 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.
19. Hinz, I.; Schulze, S.-H.; Barche, F.; Schak, M.; Wenger, F., *Characterization of Electrical Conductive Adhesives (ECA) for the Photovoltaic-Industry.* , 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 24-28 Sept. 2012; 2012; pp 3474-3478.
20. Li, Y.; Wong, C. P. Recent advances of conductive adhesives as a lead-free alternative in electronic packaging: Materials, processing, reliability and applications. *Mater. Sci. Eng., R Rep.* **2006**, *51*, 1.
21. Lu, D. D.; Wong, C. P., Electrically Conductive Adhesives (ECAs). In *Materials for Advanced Packaging*, Lu, D.; Wong, C. P., Eds. Springer US: Boston, MA, 2009; pp 365.
22. Yasuda, K.; Kim, J.-M.; Yasuda, M.; Fujimoto, K. Formation of a Self-Interconnected Joint using a Low-Melting-Point Alloy Adhesive. *Mater. Trans.* **2004**, *45*, 799.
23. Chandler, N.; Tyler, S. G. Ultra-fine feature printed circuits and multi-chip modules. *Microelectron. J.* **1995**, *26*, 393.
24. 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.
25. Matsui, H.; Takeda, Y.; Tokito, S. Flexible and printed organic transistors: From materials to integrated circuits. *Org. Electron.* **2019**, *75*, 105432.
26. Matsuhisa, N.; Kaltenbrunner, M.; Yokota, T.; Jinno, H.; Kuribara, K.; Sekitani, T.; Someya, T. Printable elastic conductors with a high conductivity for electronic textile applications. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7461.

27. Jabbour, G. E.; Radspinner, R.; Peyghambarian, N. Screen printing for the fabrication of organic light-emitting devices. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2001**, *7*, 769.
28. Gonçalves, S.; Serrado-Nunes, J.; Oliveira, J.; Pereira, N.; Hilliou, L.; Costa, C. M.; Lanceros-Méndez, S. Environmentally Friendly Printable Piezoelectric Inks and Their Application in the Development of All-Printed Touch Screens. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2019**, *1*, 1678.
29. Altay, B. N.; Turkani, V. S.; Pekarovicova, A.; Fleming, P. D.; Atashbar, M. Z.; Bolduc, M.; Cloutier, S. G. One-step photonic curing of screen-printed conductive Ni flake electrodes for use in flexible electronics. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 3393.
30. Shirai, M.; Okamura, H. UV-curable positive photoresists for screen printing plate. *Polym. Int.* **2016**, *65*, 362.
31. Moon, S.-Y.; Kim, J.-M. Chemistry of photolithographic imaging materials based on the chemical amplification concept. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2007**, *8*, 157.
32. Miyakawa, M.; Nakata, M.; Tsuji, H.; Fujisaki, Y. Simple and reliable direct patterning method for carbon-free solution-processed metal oxide TFTs. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 12825.
33. 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.
34. Prasad, H.; Hashim, U.; Foo, K. L.; Adam, T.; Shafiq, M. Fabrication and Characterization of IDE Based Sensor Through Conventional Lithography Method. *Adv. Mater. Res.* **2013**, *832*, 517.
35. Ouyang, S.; Xie, Y.; Dongping, W.; Zhu, D.; Xu, X.; Tan, T.; Fong, H. H. Surface Patterning of PEDOT:PSS by Photolithography for Organic Electronic Devices.

J. Nanomater. **2015**, 2015, 1.

36. Berkoh, D.; Kulkarni, S. Challenges in Lift-Off Process Using CAMP Negative Photoresist in III–V IC Fabrication. *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* **2019**, 32, 513.

37. Yu, J.; Xu, N.; Liu, Z.; Wang, L. Novel One-Component Positive-Tone Chemically Amplified I-Line Molecular Glass Photoresists. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 2591.

38. Yu, J.; Xu, N.; Wei, Q.; Wang, L. Novel ester acetal polymers and their application for positive-tone chemically amplified i-line photoresists. *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 1160.

39. 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.

40. Park, L.-S.; Choi, H.-S.; Im, M.-S.; Kim, H.-T.; Choi, S.-Y. 29.4: Photolithographic Method of Patterning Barrier Ribs for PDP. *Dig. Tech. Pap.* **2003**, 34, 1015.

41. Cheng, W.-T.; Chih, Y. W.; Lin, C. Formulation and characterization of UV-light-curable electrically conductive pastes. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2005**, 19, 511.

42. Ketkar, S.; Umarji, G.; Phatak, G.; Ambekar, J.; Mulik, U.; Amalnerkar, D. P. Effect of glass content variation on properties of photoimageable silver conductor paste. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, 96, 145.

43. Jakubowska, M.; Achmatowicz, S.; Baltrušaitis, V.; Młodziak, A.; Wyżkiewicz, I.; Zwierkowska, E. Investigation on a new silver photoimageable conductor. *Microelectron. Reliab.* **2008**, 48, 860.

44. 佐合佑一朗、高田重治。2019。感光性組成物、複合體、電子零件及電子零件的製造方法。中華民國發明專利第 201932980 號。.

45. Gu, H.; Ma, C.; Gu, J.; Guo, J.; Yan, X.; Huang, J.; Zhang, Q.; Guo, Z.

An overview of multifunctional epoxy nanocomposites. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 5890.

46. Ketkar, S. A.; Umarji, G. G.; Phatak, G. J.; Ambekar, J. D.; Mulik, U. P.; Amalnerkar, D. P. Effect of glass content variation on properties of photoimageable silver conductor paste. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *96*, 145.

47. 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.

48. 陳立偉, 利用 LED 燈對感光性樹脂進行交聯性反應之應用及性質探討。國立中山大學材料與光電科學學系研究所碩士論文, 高雄市。取自 <https://hdl.handle.net/11296/pr684n>。 . **2013**.

49. 蔡旻翰, 紫外光固化導電銀膠之研究。國立聯合大學能源工程學研究所碩士論文, 苗栗縣。取自 <https://hdl.handle.net/11296/k5nn8x>。 . **2015**.

50. 小川善正、岩田行光、志水悠司、大石英司、小久見尚一郎、中村典永。2016。導電性積層體、觸控面板及導電性積層體之製造方法。中華民國發明專利第 I702142 號。 .

51. 李俊昊、金貞延、朴眞佑、柳娥凜、李慧旻。2018。光敏性樹脂組成物、應用其之光敏性樹脂層與黑色柱間隔物。中華民國發明專利第 I629565 號。 .

52. 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.

53. Palacios, M.; García, O.; Rodríguez-Hernández, J. Constructing Robust and Functional Micropatterns on Polystyrene Surfaces by Using Deep UV Irradiation. *Langmuir* **2013**, *29*, 2756.

54. 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.

55. Yoon, B.; Shin, H.; Kang, E.-M.; Cho, D. W.; Shin, K.; Chung, H.; Lee, C. W.; Kim, J.-M. Inkjet-Compatible Single-Component Polydiacetylene Precursors for Thermochromic Paper Sensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 4527.

56. 王沛雯, 紫外光硬化丙烯酸酯的研究。東海大學化學工程與材料工程學研究所碩士論文, 台中市。取自 <https://hdl.handle.net/11296/xq824>。 . 2010.

57. 垣添浩人。2019。感光性組成物、複合體、電子零件及電子零件的製造方法。中華民國發明專利第 201940974 號。 .

58. 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.

59. 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, 國立中山大學化學所碩士論文, 高雄市。 <https://hdl.handle.net/11296/qq4gwp>。 . 2019.

60. Kempanichkul, A., *Yellowness And Related Structural Changes*,. 2019 4th Asia Color Association Conference, 5-8 Aug. 2008; 2008; pp 525-530.

61. 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.

62. 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.* **2013**, *31*, 444.

63. Kamoun, E. A.; El-Betany, A.; Menzel, H.; Chen, X. Influence of photoinitiator concentration and irradiation time on the crosslinking performance of visible-light activated pullulan-HEMA hydrogels. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *120*, 1884.

64. Lee, S. W.; Kwak, G.; Kwon, Y.; Kim, Y.-J.; Kim, K. H.; Lim, H.-R.; Gwak, S.-W.; Lee, S. C.; Han, Y. S. UV-curable resins for glass slimming applications, and their swelling properties in common organic solvents. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2017**, *651*, 170.
65. Fu, X.; Chen, J.; Zhang, J.; Fu, F.; Wu, C. Effect of penetration depth and particle size on detection of wheat flour adulterant using hyperspectral imaging. *Biosyst. Eng.* **2021**, *204*, 64.
66. Alkholidi, A. Free Space Optical Communications — Theory and Practices. *Contemp. Issues Wirel. Commun.* **2014**, 159.
67. Jradi, S.; Balan, L.; Zeng, X.; Plain, J.; Loughnot, D.; Royer, P.; Bachelot, R.; Akil, S.; Soppera, O.; Vidal, L. Spatially controlled synthesis of silver nanoparticles and nanowires by photosensitized reduction. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 95605.
68. Tsai, H.; Pitera, J. W.; Miyazoe, H.; Bangsaruntip, S.; Engelmann, S. U.; Liu, C.-C.; Cheng, J. Y.; Bucchignano, J. J.; Klaus, D. P.; Joseph, E. A.; Sanders, D. P.; Colburn, M. E.; Guillorn, M. A. Two-Dimensional Pattern Formation Using Graphoepitaxy of PS-b-PMMA Block Copolymers for Advanced FinFET Device and Circuit Fabrication. *ACS Nano* **2014**, *8*, 5227.
69. Selim, Y.; Mohamed, A. Role of Dyestuff in Improving Dye-Sensitized Solar Cell Performance. *Renew. Energy Sustain. Dev.* **2017**, *3*, 79.
70. Bhattacharjee, S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? *J. Control. Release* **2016**, *235*, 337.
71. Mayerhöfer, T. G.; Popp, J. Beer's law derived from electromagnetic theory. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2019**, *215*, 345.
72. Blatta, N.; Barker, D.; Hillman, C., *Lead Free Solder and Flex Cracking Failures in Ceramic Capacitors*. 2004 24th Annual Capacitor and Resistor Technology

Symposium, 29-1 April. 2004; 2004; pp 101-105.