

國立交通大學

工學院 半導體與製程產業研發碩士專班

碩士論文

奈米銀粒子與光硬化環氧樹脂-銀  
奈米複合材料之製備及性質研究



**Preparation and Characterizations of Ag  
Nanoparticles and Photo-curable Epoxy-Ag  
Nanocomposites**

學生姓名：吳凱第 (K.-D. Wu)

指導教授：謝宗雍 博士 (Dr. Tsung-Eong Hsieh)

中華民國 97 年 5 月

奈米銀粒子與光硬化環氧樹脂-銀奈米複合材料之製備及性質研究

**Preparation and Characterizations of Ag Nanoparticles and  
Photo-curable Epoxy-Ag Nanocomposites**

學生：吳凱第  
Student: K.-D. Wu

指導教授：謝宗雍 博士  
Advisor: Dr. Tsung-Eong Hsieh

國立交通大學

工學院 半導體與製程產業研發碩士專班



Submitted to Industrial Technology R&D Master Program on Materials and Processes  
of Semiconductor

National Chiao Tung University  
in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master  
in  
Industrial Engineering

May 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 97 年 5 月

# 奈米銀粒子與光硬化環氧樹脂-銀奈米複合材料之製備及性質研究

學生：吳凱第

指導教授：謝宗雍 博士

國立交通大學工學院 半導體與製程產業研發碩士專班

## 摘 要

本實驗以三丙二醇 (Tripropylene glycol) 單體為 Polyol 製程之反應還原劑，並添加保護劑聚乙烯基吡咯烷酮 (Poly(vinylpyrrolidone), PVP) 以控制粒子生成而製備不同尺寸與形狀的奈米銀粒子，並加入光硬化環氧樹脂 (UV-curable Epoxy) 中製成銀-環氧樹脂奈米複合材料，以探討銀之添加對奈米複合物試樣介電性質的影響。傅氏轉換紅外光譜 (Fourier-transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 與核磁共振光譜 (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR) 分析顯示，Tripropylene glycol 在合成銀粒子之反應過程中能形成帶有醛類官能基之中間物，以此中間物還原銀離子使生成銀粒子。穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 與 X-光繞射 (X-ray Diffraction, XRD) 等之分析顯示利用 Polyol 製程與所採用之還原劑可生成 34 nm 銀粒子之形狀大小；氮氣環境中之熱重損失分析 (Thermogravimetric Analysis, TGA) 顯示加入銀粒子使得奈米複合試樣之熱穩定性變差，乃因聚合度不佳所致；介電常數之量測顯示，添加 2 wt.% 粒徑為 63 nm 之銀粒子的奈米複合物試樣之介電常數可提升至 5 左右 (純環氧樹脂介電係數值約在 3 左右)，且在量測頻率 100 Hz 至 1 GHz 範圍內，樣品的極化機制並無變化，介電常數較高的樣品，同時具有較低的漏電流，故有應用於軟式電子元件中之高介電材料之潛力。

# Preparation and Characterizations of Ag Nanoparticles and Photo-curable Epoxy-Ag Nanocomposites

Student: K.-D. Wu

Advisor: Dr. Tsung-Eong Hsieh

Industrial Technology R&D Master Program on Materials and Processes of  
Semiconductor

College of Engineering, National Chiao Tung University

## Abstract

The silver (Ag) nanoparticles were prepared *via* the polyol process using tripropylene glycol as the reducing agent and poly(vinylpyrrolidone) (PVP) as the protecting agent. The Ag nanoparticles were also added into the UV-curable epoxy to form the nanocomposite resin and its dielectric properties were investigated accordingly. FTIR and NMR analyses revealed that tripropylene glycol transforms into the aldehyde compound and then reduces the Ag ions to Ag particles during the synthesis. TEM and XRD analyses revealed that the Ag particles as small as 34 nm can be formed *via* the polyol process within the selected reducing agent. TGA in N<sub>2</sub> ambient showed that the thermal stability of the nanocomposite resin deteriorates due to addition of Ag particles which causes the incomplete polymerization. As shown by dielectric constant measurement, the sample containing 2 wt.% of 63-nm-in-diameter Ag nanoparticles exhibited the dielectric constant as high as 5 (the dielectric constant of reference epoxy sample is 3). The values of dielectric constants did not change with the measuring frequencies in the range of 100 Hz to 1 GHz, indicating the polarization mechanism remains the same in such a frequency span. The leakage current density was found to decrease with the increase of dielectric constant, evidencing the promising applications of UV-curable epoxy-Ag nanocomposite films to flexible electronics as the high dielectric constant material.

## 誌 謝

首先要感謝我的指導老師謝宗雍教授，不僅指引我整個實驗的方向，也不時提供對於實驗不同的思考邏輯，並且在生活態度上更讓我有不同的體認，是一位亦師亦友讓我受益良多的老師。

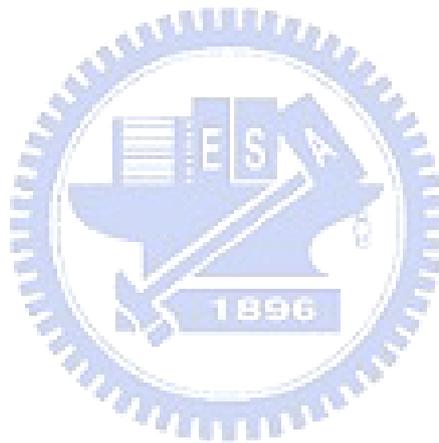
感謝姿萱學姊在實驗上殊多的幫助，在遇到瓶頸時願意提供寶貴的經驗及意見，並常常關心實驗進度給予建議，郁仁學長、羽筠學姊在 TEM 量測上給予幫助，賀昌學長在介電理論上的建立，國璋學長在電性量測上提供的知識，以及黃老師實驗室育生學長、國容學長幫忙使用超薄切片機，使能順利完成試片的觀察，林宏州老師實驗室伶詠學長幫忙量測 NMR 氫譜及碳譜，感謝佳瑩常常陪我聊不開心的事，當我的心情垃圾筒，鴻鐘適時扮演開心果，忍受我時時無法控制的情緒、沿州、炯鑫、謹聰、子欽、俊傑、泐儒、旻鎔使實驗室成爲一溫暖的團隊，讓實驗室無時無刻都充滿著大家的笑聲，讓我天天都能帶著愉快的心情面對無數的挑戰及挫折，還有明桓學長提供無數工研院所擁有的資源。也要感謝東華大學專題指導老師陳清漂教授，老師帶領我進入研究的領域，因爲他的悉心教導引發我對於研究的興趣，並在大學時期學習基礎實驗技巧，在碩士生活中給予很大的幫助。

最後要感謝永遠支持我的爺爺、爸比、媽咪、還有親愛的弟弟，從小到大，不管是什麼事，他們都是我背後強大的支持力量，不強迫我做我不喜歡的事，在我選擇錯誤時，給予我生活上的經驗，包容我小孩子脾氣，支持我的選擇，擁有這樣的一家人，真的是我最大的幸福。

# 目 錄

摘 要.....	i
英文摘要.....	ii
誌 謝.....	iii
目 錄.....	iv
圖目錄.....	vi
表目錄.....	viii
第一章 緒論.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2.1、奈米材料.....	3
2.2、奈米複合材料.....	4
2.2.1、有機高分子-無機奈米複合材料.....	5
2.3、奈米銀金屬粒子的製備.....	5
2.3.1、保護劑含量影響.....	9
2.3.2、保護劑分子量影響.....	13
2.3.3、反應時間、溫度與銀粒子生成影響.....	15
2.3.3、其它影響銀粒子生成因素.....	17
2.4、紫外光硬化技術.....	19
2.4.1、紫外光硬化之機制.....	19
2.4.2 光起始劑種類.....	20
2.5、金屬-高分子複合材料之介電特性.....	21
2.6 研究動機.....	26
第三章 實驗方法.....	27
3.1、實驗藥品.....	27
3.2、實驗流程與步驟.....	29
3.3、實驗分析.....	32
3.3.1、穿透式顯微鏡（TEM）.....	32
3.3.2、熱分析（Thermal Analysis）.....	32
3.3.3、X-光繞射儀（XRD）.....	33
3.3.4、傅氏轉換紅外線光譜儀（FTIR）.....	33
3.3.5、核磁共振儀（Nuclear Magnetic Resonance，NMR）.....	33
3.3.6、氣相層析儀（GC-MS）.....	33
3.3.7、超薄切片機（Ultramicrotomy）.....	33
3.3.8、介電常數量測.....	34
3.3.9、漏電流量測.....	34
第四章 結果與討論.....	35
4.1、還原劑種類之效應.....	35

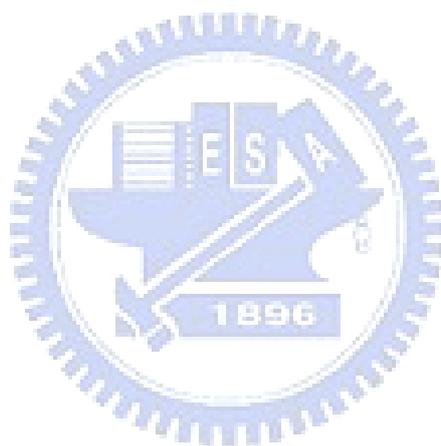
4.2、PVP 保護劑的影響 .....	43
4.2.1、PVP 添加量之效應 .....	43
4.2.2、PVP 分子量之效應 .....	47
4.3、反應時間與銀粒子生成影響.....	48
4.4、光硬化環氧樹脂-銀奈米複合物試樣之製備 .....	49
4.5、複合物試樣之熱穩定性.....	50
4.6、介電性質.....	52
4.6.1、銀粒子粒徑之效應.....	52
4.6.2、量測頻率之效應.....	56
第五章 結論.....	58
第六章 未來展望.....	60
參考文獻.....	61



## 圖目錄

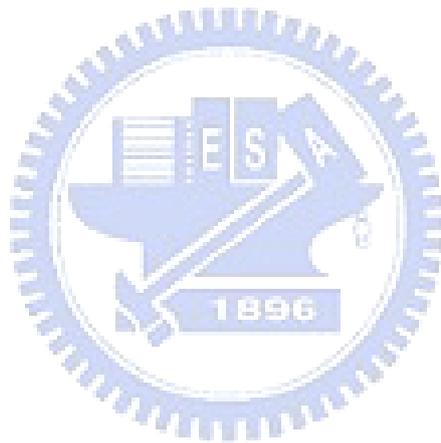
圖 2-1、奈米複合材料構成示意圖 .....	4
圖 2-2、以(a)甲醛 (b)葡萄糖製備之銀粒子 SEM 及 TEM 形貌 .....	7
圖 2-3、碳酸鈉不同添加量與粒子大小關係圖 .....	8
圖 2-4、銀粒子之 SEM 形貌圖 .....	10
圖 2-5、微米銀粒子添加不同含量之奈米銀粒子的電阻變化 .....	11
圖 2-6、銀粒子聚集示意圖 .....	12
圖 2-7、銀粒子成長形狀之示意圖 .....	12
圖 2-8、PVP 與銀離子反應機制 .....	12
圖 2-9、PVP 不同含量與粒子大小關係 .....	13
圖 2-10、PVP 不同含量與粒子大小關係圖 .....	13
圖 2-11、PVP 分子量差異與銀粒子生成差異 .....	14
圖 2-12、PVP 分子量對粒子尺寸之影響 .....	15
圖 2-13、分子量總空間障礙示意圖 .....	15
圖 2-14、不同反應時間之粒子變化 TEM 圖 .....	16
圖 2-15、反應時間與粒子大小關係圖 .....	17
圖 2-16、溫度與粒子生成速度關係圖 .....	17
圖 2-17、前趨物與平均粒徑之關係圖 .....	18
圖 2-18、不同製備方式與粒子生成示意圖 .....	18
圖 2-19、PVDF-SSF 複合材料的之介電常數變化 .....	23
圖 2-20、高分子-金屬複合材料結構圖 .....	24
圖 2-21、鈦酸鋇粒徑大小與介電常數值之關係 .....	25
圖 3-1、實驗流程圖 .....	29
圖 4-1、以 3-ethyl-3-oxetanemethanol 生成灰色固體之 TEM 圖 .....	36
圖 4-2、以 Tripropylene glycol 生成灰色固體之 TEM 圖 .....	36
圖 4-3、葉脈狀銀團聚之 TEM 圖 .....	37
圖 4-4、生成銀粒子之 XRD 圖 .....	37
圖 4-5、FTIR 圖譜 .....	39
圖 4-6、 <sup>13</sup> C-NMR 光譜與及 ChemNMR 軟體模擬的 NMR 圖譜 .....	40
圖 4-7、 <sup>1</sup> H-NMR 光譜 .....	41
圖 4-8、GC-MS 圖譜 .....	42
圖 4-9、添加 PVP 生成之銀粒子 TEM 圖 .....	44
圖 4-10、影像分析軟體分析生成之銀粒子大小與分佈之結果 .....	45
圖 4-11、圖 4-9 之整合比較結果 .....	46
圖 4-12、PVP 生成銀粒子影像縱橫比 .....	46
圖 4-13、以 $M_w = 10,000$ 之 PVP 生成之銀粒子 TEM 圖 .....	47
圖 4-14、不同分子量之 PVP 生成銀粒子之 TEM 圖 .....	48

圖 4-15、不同反應時間生成之銀粒子之 TEM 圖.....	49
圖 4-16、光硬化環氧樹脂-銀奈米複合物試樣外觀.....	50
圖 4-17、M55-A 系列之 TGA 圖.....	51
圖 4-18、M55-B 系列之 TGA 圖.....	51
圖 4-19、M55-C 系列之 TGA 圖.....	52
圖 4-20、環氧樹脂-銀奈米複合物試樣之介電常數隨銀粒子粒徑之變化.....	53
圖 4-21、環氧樹脂-銀奈米複合物試樣 $\tan\delta$ 隨銀粒子粒徑之變化.....	53
圖 4-22、M55-B3 銀粒子分布之 TEM 圖.....	55
圖 4-23、各種環氧樹脂-銀奈米複合物試樣之漏電流曲線圖.....	57
圖 4-24、M55-B 系列試樣在 100 Hz 至 1 GHz 頻率範圍之介電係數變化.....	57



## 表目錄

表 2-1、奈米材料相關分類 .....	3
表 2-2、奈米銀粒子之各種製造技術 .....	6
表 2-3、各種穩定劑與粒子形狀與大小的關係 .....	10
表 2-4、典型光起始劑分類 .....	21
表 3-1、銀粒子生成配方表 .....	30
表 3-2、光硬化樣品之配方 .....	32
表 4-1、光硬化環氧樹脂-銀奈米複合物試樣之 $T_d$ .....	50
表 4-2、各種環氧樹脂-銀奈米複合物試樣介電係數值（1 kHz） .....	52



# 第一章

## 緒 論

拜奈米科技 (Nano-technology) 所賜，材料或元件變得愈來愈小，而且能製成更快速更節能的高性能產品，進而提高產業競爭力；除了奈米材料之外，也因為要發展與其一般傳統材料不同性質的新材料，由兩種或兩種以上物理和化學性質不同的物質組合而成的複合材料 (Composite Materials) 因而產生，複合材料的性質藉由組成成份間的協合作用產生綜合結果，彌補了單一材料的缺點，對其機械性質、熱性質、尺寸穩定性和電性質皆能提升，也因而產生了許多不同的功能性應用。

複合材料可概分為金屬基 (Metal-based)、陶瓷基 (Ceramic-based) 與高分子基 (Polymer-based) 複合材料，其中以高分子基複合材料的研究最為廣泛。高分子基複合材料係在高分子基材中加入無機填充物 (Inorganic Filler) 組成，近年來，奈米科技的興起，在高分子基材中加入奈米尺度的無機填充物所形成之有機-無機奈米複合材料 (Organic-Inorganic Nanocomposites) 成為熱門的研究子題，奈米尺度化產生的量子侷限 (Quantum Confinement) 與介電侷限 (Dielectric Confinement) 等效應對材料的光、電、熱等性質產生許多的特殊之變化，在光電、生醫、能源等領域皆有重要之應用。

在聚合物中混入奈米顆粒，其大小、形貌、含量、表面特性、粒子的分布以及聚合物的結構皆影響複合材料之各項性質，當奈米微粒分散在異相介質中時，由於界面與異相介質的相互作用，引起此材料介電增強現象，此即所謂的介電侷限效應；當混入的奈米微粒為金屬無機物時，此特性更為顯著。在聚合物中加入金 (Au) 或銀 (Ag) 等金屬粒子時，會因有機聚合物的交聯 (Cross-linking) 作用或者直接以加入的粒子為成核點，加速相分離的現象，並形成所謂的『節點』 (Nodules)，也是因為這些節點的形成，產生所謂的『領域』 (Domain)；『領

域』的形成對複合材料之光、電等性質皆能有所改變。

本實驗製備奈米金屬銀粒子，並加入環氧樹脂（Epoxy）中以形成奈米複合材料，擬藉界面侷限效應改變奈米複合材料的介電性質，而達到提高介電係數的目的，以能應用在可撓式（Flexible）元件的製程上。本實驗以三丙二醇（Tripropylene glycol）單體當作反應還原劑，並添加保護劑聚乙烯基吡咯烷酮（Poly(vinylpyrrolidone)、PVP）以利控制粒子生成而製成不同尺寸與形狀的奈米銀粒子，除以紅外光譜（Fourier-transform Infrared Spectroscopy, FTIR）、核磁共振光譜（Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR）等分析驗證 Tripropylene glycol 之反應機制之外，並改變 PVP 還原劑種類、保護劑添加量、保護劑分子量、以及粒子生成反應時間，探討其變化對縮小奈米銀粒子粒徑與形貌之影響，利用穿透式電子顯微鏡（Transmission Electron Microscopy, TEM）觀察生成之銀粒子形狀及其大小尺寸，並以附設於 TEM 之能量分散光譜儀（Energy Dispersive Spectrometer, EDS）、X-光繞射（X-ray Diffraction, XRD）等檢測奈米銀粒子的成份與結構；之後，將奈米銀粒子加入紫外光硬化型（UV-curable）環氧樹脂中製成奈米複合物樣品，固化後之樣品以 HP 4194A 及 HP 4291B 阻抗分析儀（Impedance Analyzer）量測其介電係數值，並討論銀顆粒大小、含量與其分布情形對奈米複合物樣品介電性質的影響。

## 第二章

### 文獻回顧

#### 2.1、奈米材料

奈米材料的定義是指材料特徵長度在 100 nm 以下，而此長度可以為粒子直徑、晶粒尺寸、鍍膜厚度等【1】，由於奈米材料尺寸極小，電子被限制在一個十分微小的空間內，其傳輸受到限制，平均自由徑（Mean Free Path）縮短使區域性和相干性因而增強，且尺小下降使得物質所含的原子數目大幅下降，巨觀下的準連續能帶（Energy Band）消失，造成光、熱、電、磁等物理特性改變【2】，例如，物質的光、電、磁、機械與化學活性等都和傳統塊材（Bulk）不同。奈米材料另一個很重要的特徵即為表面效應，隨著特徵長度縮小，比表面積（Specific Surface Area, SSA）增加，如此一來，會造成比表面鍵態嚴重失配，進而出現許多活性中心，而這些新的活性中心，造就了奈米材料的特殊性質與應用。表 2-1 為奈米材料之分類表【2】。

表 2-1、奈米材料相關分類。【2】

分類依據	分類
奈米維度	零維：例奈米顆粒、量子點
	一維：例量子線、奈米線、奈米棒、奈米管
	二維：例量子阱、奈米薄膜、奈米塗層、超晶格
	三維：奈米塊材
化學成份	奈米金屬、奈米晶體、奈米陶瓷、奈米玻璃、奈米高分子
材料物性	奈米半導體材料、奈米磁性材料、奈米非線性光學材料、奈米鐵磁體材料、奈米超導體材料、奈米熱電材料
材料應用	奈米電子材料、光電子材料、奈米生醫材料、奈米儲能材料
產業技術	奈米粉體製造技術、奈米複合材料、奈米模板製造技術

## 2.2、奈米複合材料

根據國際標準化組織 (International Organization for Standardization) 的定義，由兩種或兩種以上物理和化學性質不同的物質組合而成的材料稱為複合材料【3】。在此材料中，一相為連續相 (Continuous Phase)，稱為基材 (Matrix)，另一相為分散相 (Dispersed Phase)，稱為增強材料 (Reinforced Material)，分散相係一獨立相分布在整個連續相中，兩相之間存在著相界面 (Phase Boundary)，雖然各個組成成份保持相對的獨立性，但複合材料的性質卻不是各個成份的加成，而是藉由組成成份間互相的協合作用產生的綜合結果，彌補了單一材料的缺點。奈米複合材料也就是指分散相尺寸有一維度小於 100 nm 的複合材料，分散相的組成成份可以為無機化合物，通常是指陶瓷或金屬等，也可以是有機化合物，例如有機高分子，當無機奈米材料為分散相，而有機高分子為基材連續相時，就是所謂的高分子基奈米複合物，圖 2-1 即為奈米複合材料構成示意圖【4】。

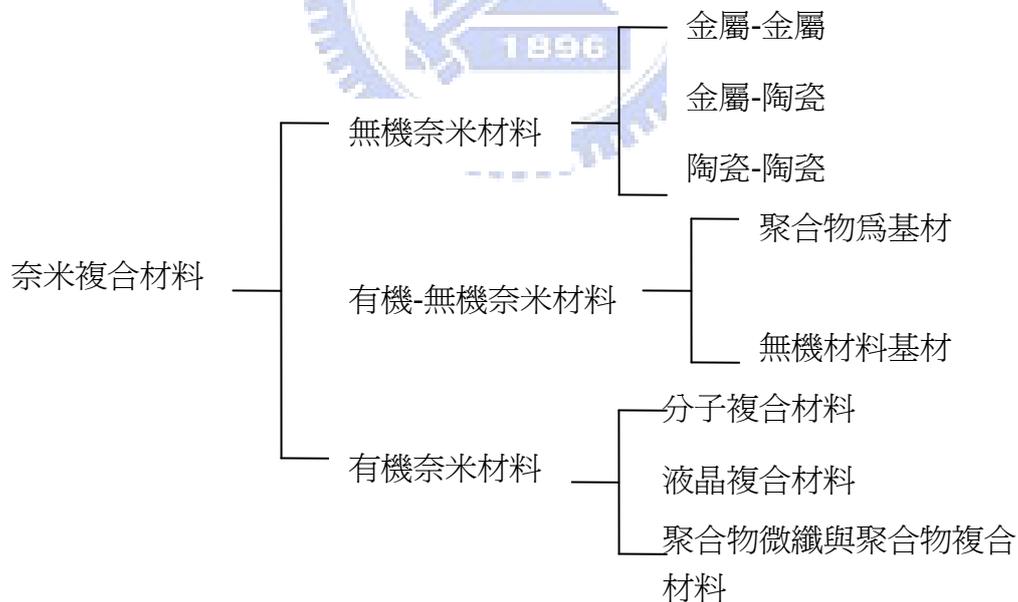


圖 2-1、奈米複合材料構成示意圖。【4】

### 2.2.1、有機高分子-無機奈米複合材料

有機高分子-無機奈米複合材料是指以高分子為基材連續相與無機相的奈米顆粒或奈米前趨物組成的複合材料，不僅具有奈米材料的表面效應、量子尺寸效應，且將無機物的剛性、尺寸穩定性和熱穩定性與聚合物的韌性、加工性及介電性結合在一起，而產生許多不同功能性的應用。依照分散相的形態可將高分子-無機奈米複合材料分為：(1) 一維奈米複合材料，如奈米線；(2) 二維奈米複合材料，如層狀矽酸鹽；(3) 三維奈米複合材料，如各種粉體顆粒，除此之外，也可以依照分散後，高分子聚合物-奈米粒子複合材料的相容性來分類，若是完全均相體系，則稱 H-H 複合 (Homogeneous-homogeneous)，兩相部分分離，則為 H-S 複合 (Homogeneous-separation)，如果是兩相完全分離或多相分離體系時，則稱之 S-S 複合 (Separation-separation)【5】。無機粒子在高分子基材中可均勻分散，也可非均勻分散，甚至以粒子聚集的形態存在，而奈米微粒分散在異相介質中時，由於界面所引起的介電增強現象，使得此複合材料在積體電路、通訊及資訊方面，有相當大的應用潛力，而此有機-無機複合材料的性質主要受到三種因素影響：(1) 無機物的顆粒尺寸大小，(2) 無機物在有機物基材中分佈的情形，(3) 混入的無機物與有機基材中界面作用力大小【6-9】。

### 2.3、奈米銀金屬粒子的製備

奈米銀粒子的製造方法很多，使用不同的還原劑 (Reducer)、溶劑 (Solvent)，選擇不同的反應溫度、反應時間皆可得到不同形態的銀粒子，以下即為各種不同的銀粒子製備方法【2】；表 2-2 為各種製造奈米銀粒子的技術整理【5】：

- (1) 金屬還原法 (Metal Reduction)：利用兩種金屬本身氧化還原電位的不同，使之發生自身氧化還原反應，將所需金屬離子還原。
- (2) 化學還原法 (Chemical Reduction)：將各種具有保護基或不具保護基的溶液中之各種氧化態金屬離子，藉還原劑或電化學系統還原成金屬原子。
- (3) 雷射消融法 (Laser Ablation)：將塊材 (Bulk Phase) 固態物質，以高能量

的雷射裂解成奈米尺度大小的粒子。

- (4) 反微胞、微乳液 (Reverse Microcell、Microemulsion)：反微胞為在非極性溶劑中，界面活性劑呈現疏水基向外，親水基向內的三維球型結構，利用反微胞系統的特性形成一定大小的反微胞，使還原反應在其中進行，以此控制奈米顆粒。

表 2-2、奈米銀粒子之各種製造技術。(表中各反應溫度皆為室溫)【5】

製造技術	前趨物	還原劑	穩定劑	溶劑
化學還原	硝酸銀 (AgNO <sub>3</sub> )	硼酸化鈉 (NaBH <sub>4</sub> )	油酸鈉 (Sodium Oleate)	水/油酸 (Water/Oleic Acid)
化學還原	硝酸銀 (AgNO <sub>3</sub> )			乙醇 (Ethanol)
化學還原	硝酸銀 (AgNO <sub>3</sub> )	乙二胺四乙酸 (EDTA)		水 (Water)
反相微膠乳 (反微胞)	硝酸銀 (AgNO <sub>3</sub> )	硼酸化鈉 (NaBH <sub>4</sub> )	乳化劑 (W/O)	正己醇 (Hexanol CTAB)
反相微膠乳 (反微胞)	硝酸銀 (AgNO <sub>3</sub> )	硼酸化鈉 (NaBH <sub>4</sub> )	界面活性劑 (Laureth4)	環己烯 (Cyclohexene)
自發沉降	硝酸銀 (AgNO <sub>3</sub> )			二甲基甲醯胺 (DMF)

除了上述之傳統製程方法外，另外如 H.H. Nersisyan 等人【10】所發表的製程方法也是屬於化學還原法，其製程的機制如(2-1)式所示，此法皆是將硝酸銀前趨物 (Precursor) 在鹼性條件下先形成氧化銀，再加進聯胺 (Hydrazine Hydrate) 或是甲醛 (Formaldehyde) 當作還原劑，還原出銀，而此法製備出之銀粒子約在 10 至 120 nm 之間，生成之銀粒子濃度大約在 0.5 至 2 wt.%之間，另外也可以葡萄糖 (Glucose) 當作還原劑製備銀粒子，圖 2-2 為生成銀粒子之 SEM 及 TEM 觀察結果。

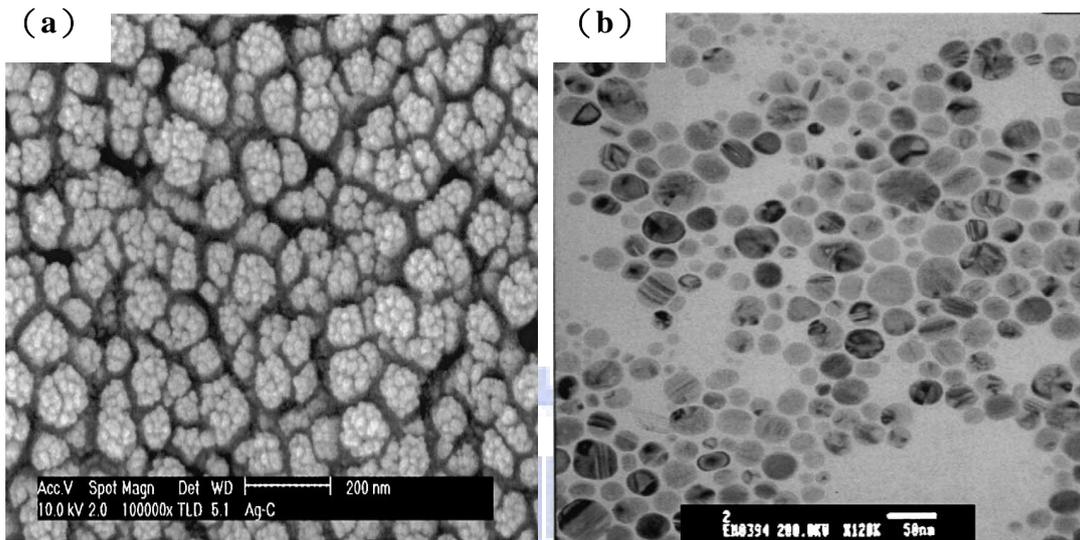
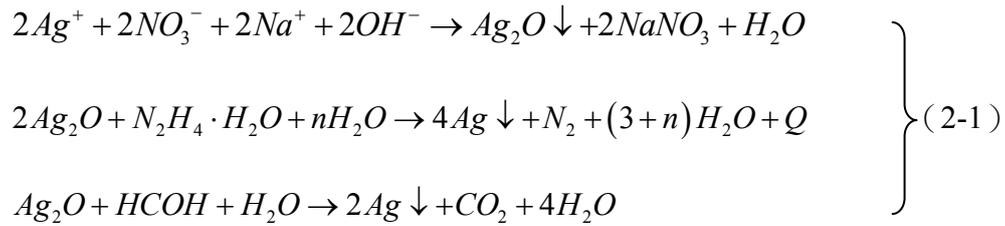
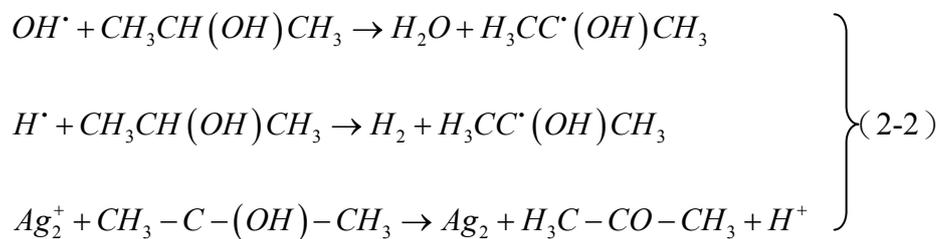


圖 2-2、以 (a) 甲醛 (b) 葡萄糖製備之銀粒子 SEM 及 TEM 形貌。【10】

M.K. Temgire 等人【11】利用 $\gamma$ 射線照射帶有-OH 官能基之化學分子，使之形成自由基 (Free Radical)，成功地令銀離子因為自由基一連串的反應，還原成爲銀粒子，機制如 (2-2) 式所示。



Ki Young Kim 等人【12】以水合物  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$  分別當作還原劑及分散劑 (Dispersant) 製備所需之奈米銀粒子。除了要能使銀離子還原

生成銀粒子之外，生成之銀粒子尺寸大小也很重要，在 Kan-Sen Chou 【13】 等人所發表的研究中發現，當其它實驗參數固定，僅在反應中加入碳酸鈉以改變反應環境的酸鹼值時，其不僅影響了反應的時間，最重要的是影響了生成銀粒子的尺寸大小，可見反應環境的酸鹼值確實是為影響粒子生成的因素之一，圖 2-3 即為添加不同碳酸鈉含量時，生成之銀粒子尺寸大小，圖中所見，當碳酸鈉添加量增多時，環境酸鹼值會提高，此時生成的粒子較大，粒徑分布範圍也較廣，當碳酸鈉與硝酸銀比例達 1：1 時，也就是溶液呈弱鹼性時，粒徑分布範圍最窄，粒子也最小。

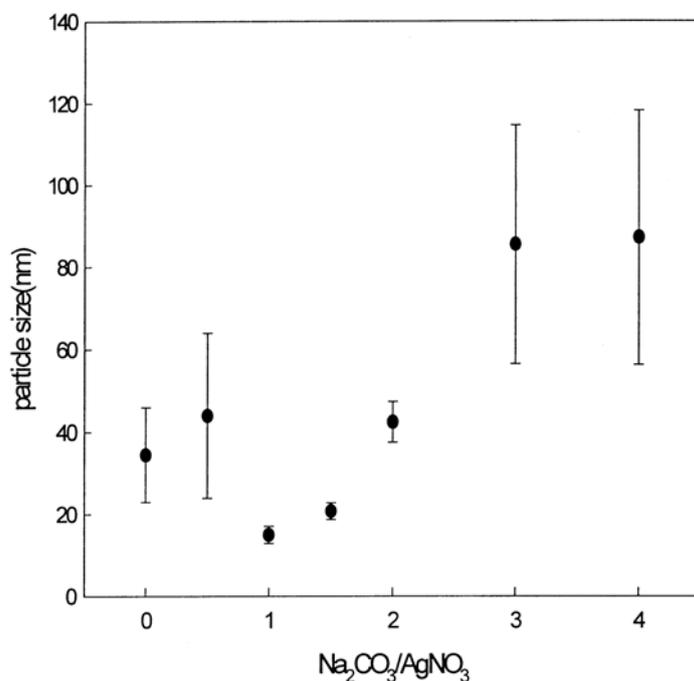
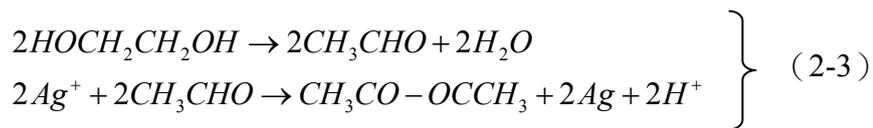


圖 2-3、碳酸鈉不同添加量與粒子大小關係圖 ( $[AgNO_3] = 0.005M$ ， $[HCHO]/[AgNO_3] = 4$ ， $[NaOH]/[AgNO_3] = 1$ ， $PVP/AgNO_3 = 9.27$ )。【13】

溶-凝膠反應研究中另有以單體 (Monomer) 當反應還原劑者【24】，例如 Pierre-Yves Silvert 等人的研究就是使用乙二醇 (Ethylene glycol) 單體為還原劑，利用結構中本身帶有兩個-OH 基，縮水後形成醛類官能基 (-C=O) 具有還原能力將銀離子還原為銀，並將此銀粒子生成反應稱之為 Polyol Process【24】，(2-3) 式為銀粒子生成反應機制【30】：



除了反應環境的酸鹼值之外，還原劑種類及穩定劑（Stablizing Agent，或稱為保護劑，Protecting Agent）皆為影響生成粒子之尺寸大小、形狀的因素，在 J. Widoniak【14】等人發表的研究成果中，詳細的介紹了各種不同穩定劑、保護劑所生成之銀粒子尺寸大小及其形狀，表 2-3 所列為各個穩定劑與粒子形狀之間的關係。不同的穩定劑、分散劑對粒子生成之影響，由表中所列可知，使用非離子型的界面活性劑當作穩定劑時，所生成的粒子大多為長條型顆粒，粒徑分佈範圍也非常的廣，微米級至幾百個奈米都有，而帶有電荷的離子型界面活性劑或金屬鹽類等，生成的粒子則為薄片狀，粒徑較大，多為微米等級，另有一類穩定劑為高分子聚合物，此類穩定劑是利用空間障礙使生成粒子維持在一定的範圍內，因此生成的粒子為顆粒狀。在 Hsien-Hsuen Lee【15】等人的研究中也可以看到，利用聚乙烯醇（Polyvinyl Alcohol，PVA）生成較大，尺寸大小約在微米等級的銀粒子，再選擇聚乙基吡咯烷酮（Polyvinylpyrrolidone，PVP）製備奈米等級尺寸大小的銀粒子，將此微米與奈米等級之銀粒子做不同比例的混合，可以有效的降低所製成銀膏的電阻值，提升材料在電方面的應用性，圖 2-4 為利用 PVA 與 PVP 生成之銀粒子 SEM 圖，而圖 2-5 即為微米與奈米等級之銀粒子混合樣品電阻值量測值，圖中所示，當奈米等級的銀粒子含量增加時，確實能有效降低電阻值。

### 2.3.1、保護劑含量影響

在 2.3 節中已經討論過各種不同製備銀粒子的技術，也從中得知，在製備奈米銀粒子時，不僅僅是需要將銀離子還原的還原劑，還常常需要加入一種能使生成之粒子處於分散狀態，並避免粒子產生聚集現象的穩定劑，也可稱之為保護劑，在 Ya Yan【16】等人報導當銀粒子形成團聚時，會有較低的界面能，因此在

表 2-3、各種穩定劑與粒子形狀與大小的關係。【14】

穩定劑	粒子形狀	粒子大小
非離子形共聚合物界面活性劑 (Pluronic PE PEO-PPO-PEO-block)	棒狀、竿狀、長條形顆粒	2 ~ 4 $\mu\text{m}$ , 300 ~ 600 nm
非離子形共聚合物界面活性劑 (Plurafac LF)	棒狀、竿狀、長條形顆粒	2-4 $\mu\text{m}$ , 300 ~ 600 nm
多糖體 (Gummi Arabicum)	棒狀、竿狀、長條形顆粒	2-4 $\mu\text{m}$ , 300 ~ 600 nm
烷基醇鈉、醚類、硫酸鹽、陰離子界面活性劑 (Lutensit A-ES Sodium Alkylphenol Ether Sulfate)	薄且大的片狀	20,000 $\mu\text{m}$
乙烯基鈉鹽 (Tamol VS Vinylsulfonate, Na Salt)	結晶葉脈狀	5 ~ 6 $\mu\text{m}$ , up to 20 $\mu\text{m}$
烷基醚類、鈉鹽 (Emulphor FAS 30 alkylphenolate-free ether, Na Salt)	結晶葉脈狀、六角形、薄片狀、顆粒狀	2 ~ 4 $\mu\text{m}$ , up to 3 $\mu\text{m}$
聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP)	六角形、薄片狀、顆粒狀	1 ~ 3 $\mu\text{m}$ , 300 ~ 500 nm

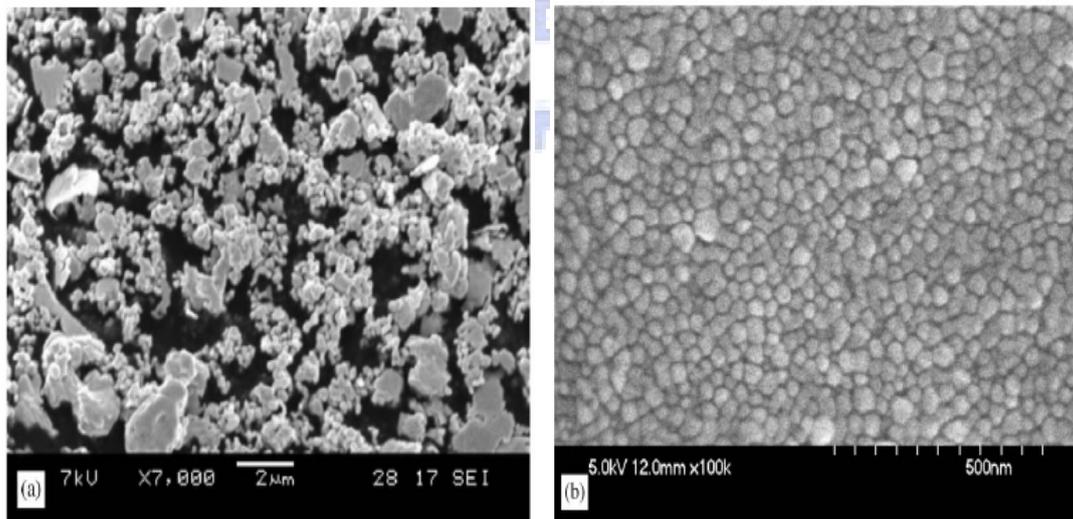


圖 2-4、銀粒子之 SEM 形貌圖 (a) PVA 生成之微米級銀片；(b) PVP 生成之奈米級銀膠體 (Colloids)。【15】

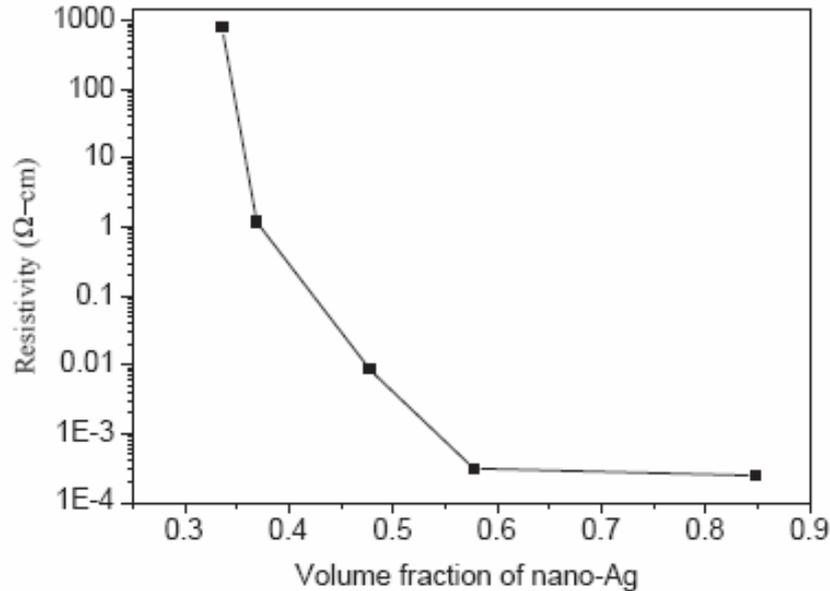


圖 2-5、微米銀粒子添加不同含量之奈米銀粒子的電阻變化。【15】

沒有保護劑的狀態下，粒子很容易就形成團聚，圖 2-6 為粒子聚集的示意圖。在表 2-3 及圖 2-4 中，我們初步了解了各種不同穩定劑與生成粒子形狀之關係，但不只穩定劑種類會對粒子生成產生影響，其添加量也是影響的因素之一，在眾多研究中，PVP 為最常被用來控制粒子生成的保護劑，Yugang Sun 和 Younan Xia 【17】的研究中提到，反應溫度、前趨物硝酸銀的添加量、保護劑 PVP 與硝酸銀的比例，以及粒子生長時間等，皆為影響粒子尺寸大小、形狀的因素；Benjamin Wiley 【18】等人也詳細的討論當保護劑 PVP 與硝酸銀不同比例時，可能生成奈米立方體 (Nanocubes)、奈米線 (Nanowires) 以及奈米球 (Nanospheres) 等不同形狀的銀粒子；圖 2-7 為最終銀粒子成長之形狀示意圖。另外，在 Zongtao Zhang 【19】等人更明確的指出，生成銀粒子尺寸大小隨著 PVP 與硝酸銀比例的增加而下降，由以上各研究中得知，添加保護劑，能在粒子生成長的環境中提供一有效的空間障礙，降低粒子團聚的機率，而達到控制粒子大小的功能，圖 2-8 為保護劑 PVP 與銀粒子生長機制，當銀粒子生長時，PVP 因結構中帶有 N 及 O 原子，有多餘的成對電子，利用電荷吸引的方式，當銀離子還原為銀時，周圍圍繞著高分子造成空間障礙，達到控制粒子生長的目的；圖 2-9 與圖 2-10 即為保護

劑不同含量之粒子大小關係圖，圖 2-9 所示，粒徑隨保護劑含量增加而減小，而在圖 2-10 中也可以看見，在反應時間 1 小時之後，保護劑的添加量愈多，平均粒徑就愈小。

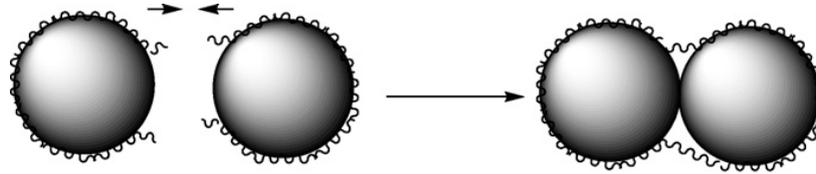


圖 2-6、銀粒子聚集示意圖。【16】

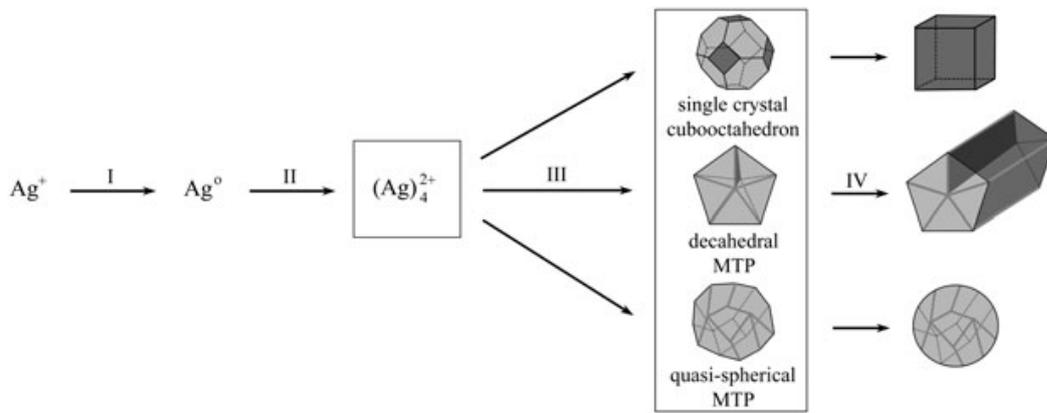


圖 2-7、銀粒子成長形狀之示意圖。【18】

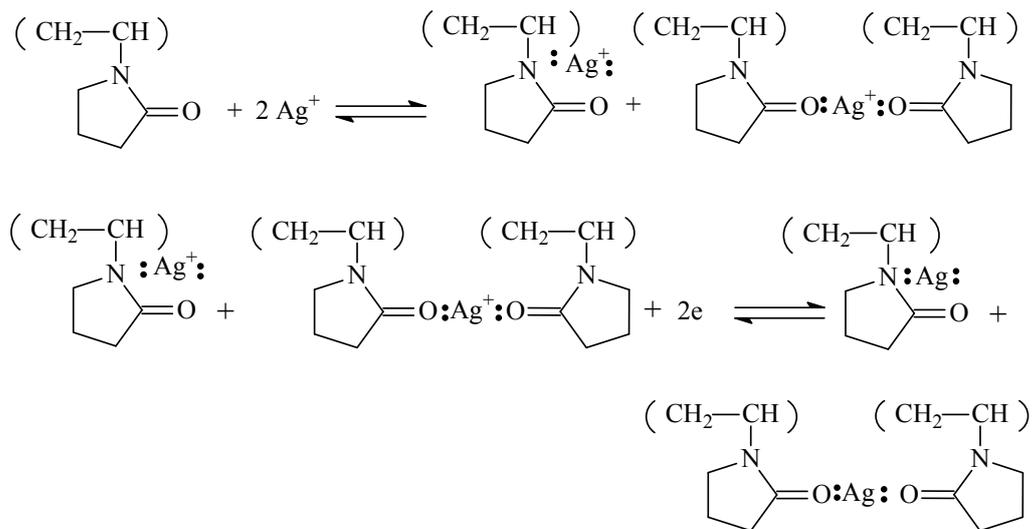


圖 2-8、PVP 與銀離子反應機制。【19】

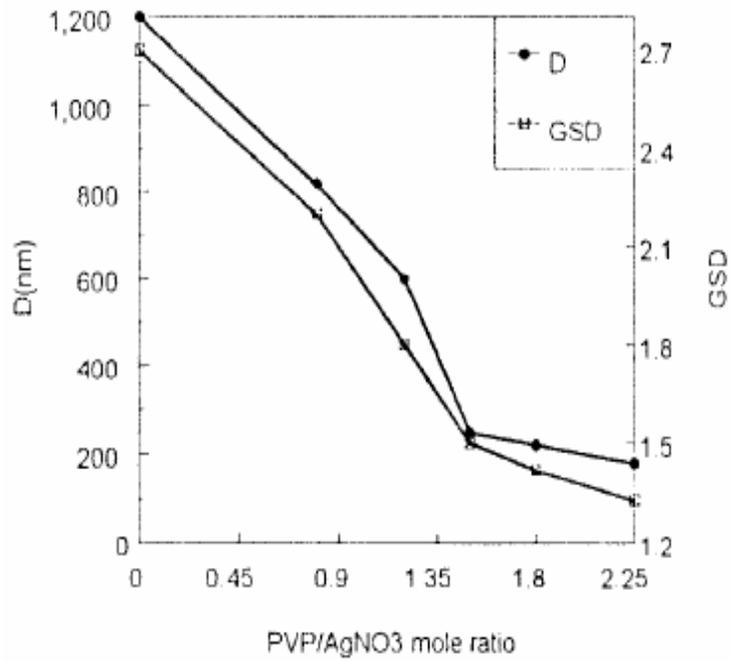


圖 2-9、PVP 不同含量與粒子大小關係。【19】

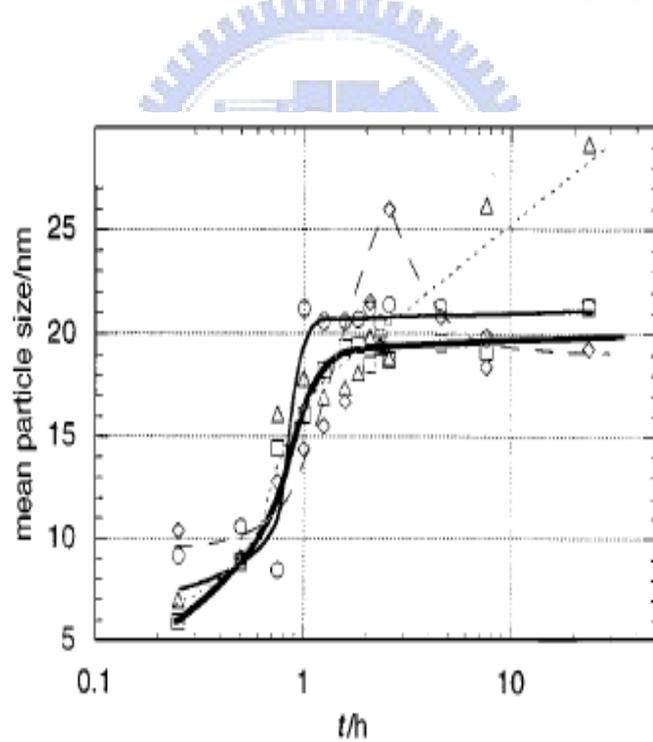


圖 2-10、PVP 不同含量與粒子大小關係圖 (  $\Delta$ 4g、 $\diamond$ 7g、 $\circ$ 10g、 $\square$ 12g) 【20】

### 2.3.2、保護劑分子量影響

保護劑能在粒子成長的反應過程中，提供一有效的空間障礙，避免粒子因界面能降低而發生團聚，而在相同添加量的前提下，保護劑分子量不同，所能提供

的空間障礙也有所不同，所生成的粒子也隨此不同而有差異。Isao Washio【21】報導當保護劑 PVP 分子量愈來愈大時，粒子尺寸也愈來愈小，圖 2-11 即為此差異之關係圖。但保護劑之分子量並非愈大愈好，因為當分子量愈來愈大時，在相同含量的狀態下，所能提供的總空間障礙會較小分子量所提供的總空間障礙小，就像小尺寸的物體所擁有的總表面積會較大尺寸物體來得大一樣，此理論在 Hyeon Suk Shin【22】等人的研究成果中得到印證，也因為所能提供的總空間障礙不同，所以分子量大小還是會有一較適當的範圍，圖 2-12 為不同分子量之保護劑 PVP 與粒子大小之間的關係圖，圖中所示，當保護劑 PVP 分子量愈來愈大時，生成粒子大小相對的也愈來愈大，其原因即為較大的分子量所能提供的總空間障礙並不如分子量較小的保護劑，圖 2-13 為一簡單不同分子量所提供的總空間障礙與粒子生長關係示意圖，圖中清楚可見，雖然分子量較大的保護劑單一分子提供的空間障礙較大，但整體的效應卻沒有小分子量的保護劑來得好，在粒子生成的後期，反而容易形成聚集增大粒子尺寸。

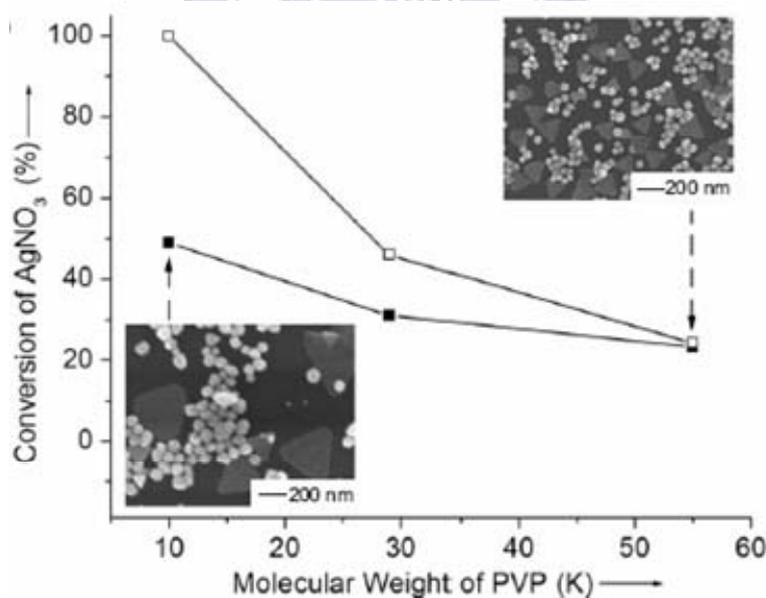


圖 2-11、PVP 分子量差異與銀粒子生成差異。【21】

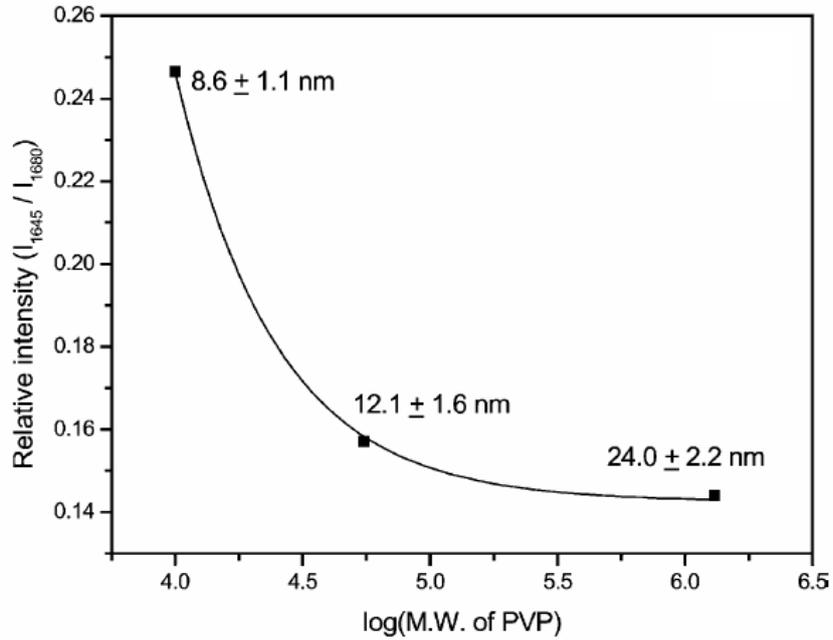


圖 2-12、PVP 分子量對粒子尺寸之影響。【22】

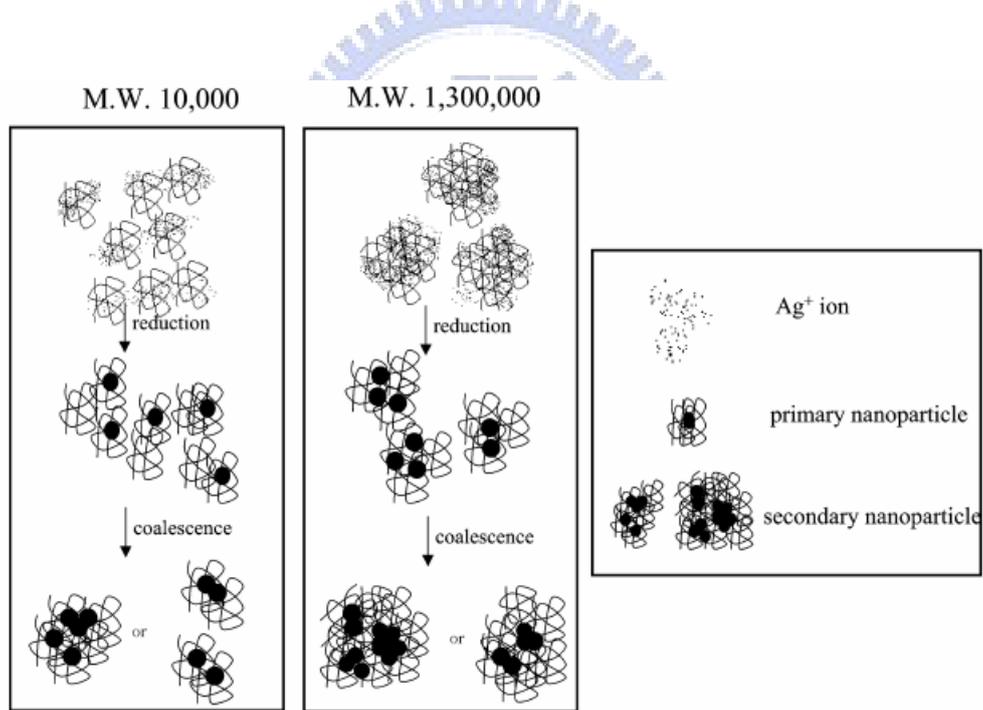


圖 2-13、分子量總空間障礙示意圖。【22】

### 2.3.3、反應時間、溫度與銀粒子生成影響

在以上介紹了保護劑含量、分子量與所生成粒子之間的關係，除了保護劑的因素，另外反應時間也影響粒子的生成，圖 2-14 為 A. Slistan-Grijalva 【23】等

人針對反應時間與粒子生成關係的研究，當反應時間拉長時，粒子的尺寸會隨著時間的上升而上升，而在 Pierre-Yves Silvert【20】等人的研究中也有相同的結論，不同的是當反應時間到達一定時，粒子尺寸的變化將逐漸趨於一定，圖 2-15 即為此結果之曲線圖。不僅反應時間會影響了粒子的生成，反應溫度也是一值得討論的課題，探討反應時間與粒子生成之間的關係時，Pierre-Yves Silvert【20】等人也一併研究了反應溫度與其之間的關係，如圖 2-16 中所示為反應溫度與粒子生成速度關係圖，因在不同溫度區間粒子生成速度不同，造成尺寸大小的不同，在溫度 50 到 80°C 之間，銀離子的還原速度差距非常大，因此在此溫度區間所生成的粒子大小尺寸也非常不一致，大小分布範圍非常的廣，而當溫度在 80 至 120°C 之間時，離子還原速度已慢慢趨緩，此時所生成的粒子大小雖然會較 50 至 80°C 區間的粒子大，但因還原速度已慢慢趨向一致，所以尺寸分布的範圍也會慢慢減小，最後當溫度達到 120°C 以上時，銀離子的還原速度已經幾乎達到極限，以一定的還原速度將銀離子還原成爲銀生成銀粒子，此溫度以上區間生成的粒子，尺寸最大，雖然在尺寸上無法比低溫生成的銀粒子小，但此時大小分布的範圍卻是最窄的，也就是說，在此溫度以上生成的銀粒子，形狀達到最均一。

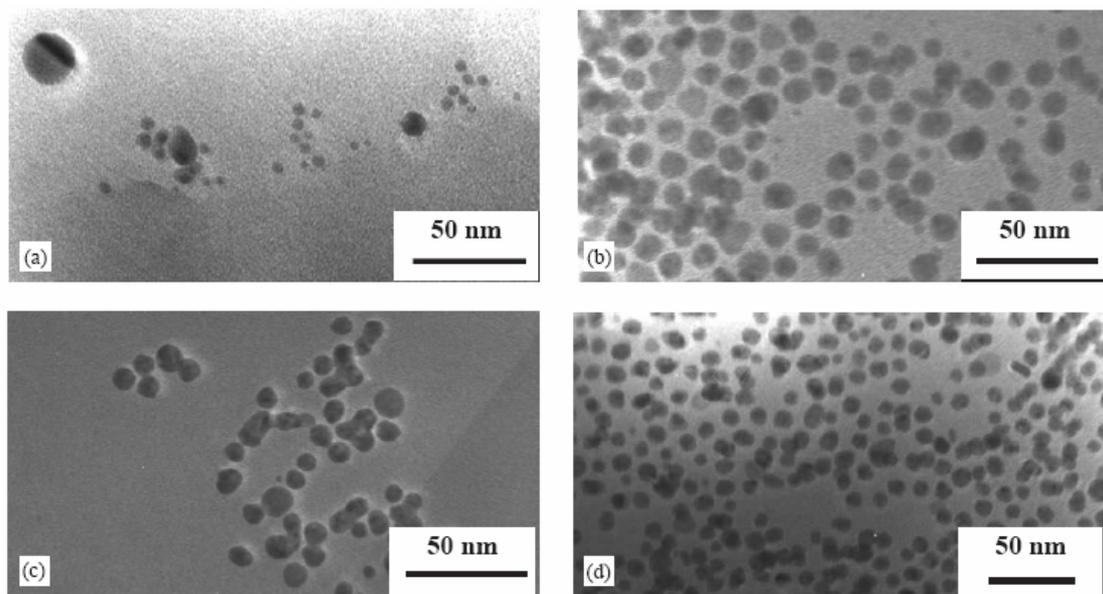


圖 2-14、(a) 1 (b) 25 (c) 45 (d) 67 小時反應時間之粒子變化 TEM 圖。【23】

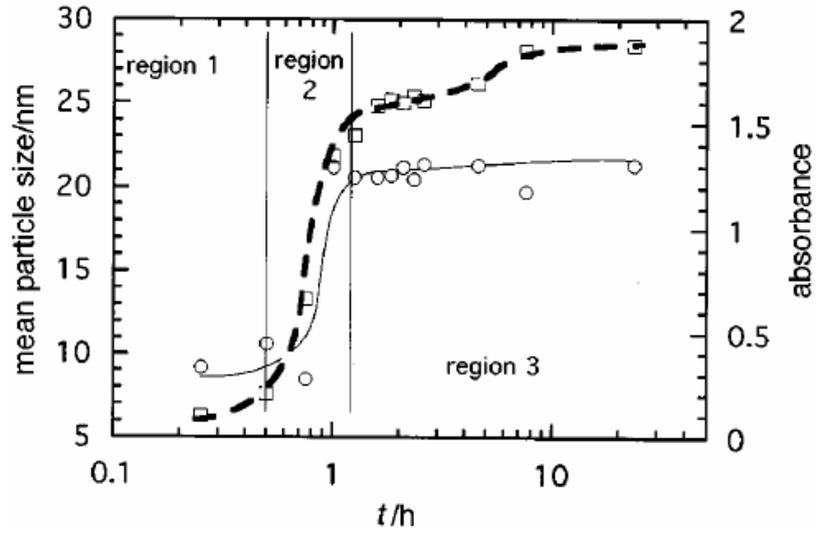


圖 2-15、反應時間與粒子大小關係圖 (○：平均粒徑；□：對應 410 nm 之吸收峰值)。【20】

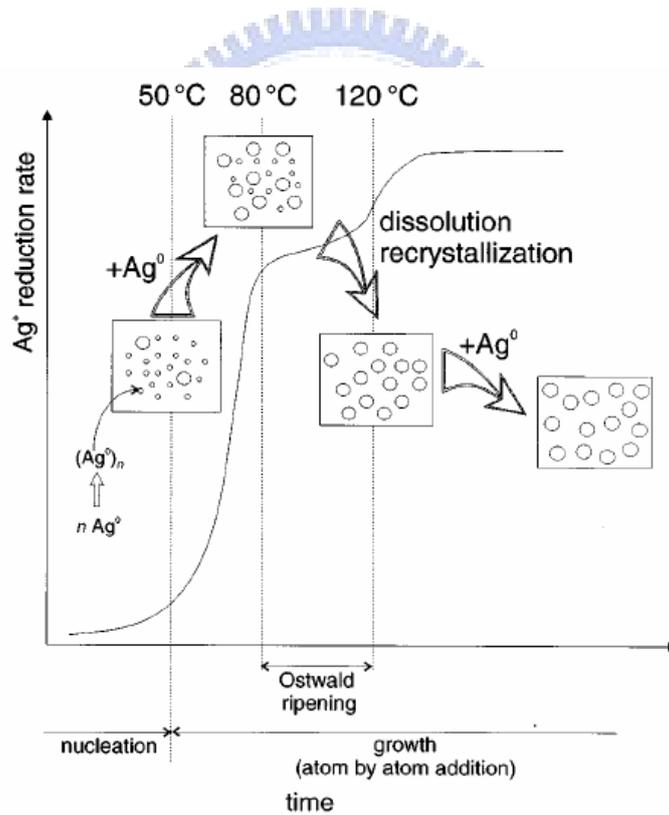


圖 2-16、溫度與粒子生成關係圖。【20】

### 2.3.3、其它影響銀粒子生成因素

在粒子生成的過程中，除了保護劑含量、分子量、以及反應時間、反應溫度

這些常見的影響因素之外，前趨物的添加量以及製程方式等也影響粒子的生成。反應一開始前趨物的含量若愈高，平均粒徑也會隨之增大，不僅如此，粒徑分布的範圍也會變廣，圖 2-17 為 Pierre-Yves Silvert【24】等人發表的結果，至於製程方式的影響，Dongjo Kim【25】等人的研究中，就特別針對兩種不同製程方式，在同樣的製程條件下，對生成的銀粒子作比較，一種是將前趨物已先行溶解在溶劑中，再慢慢加熱，而另一種則為將已溶解的前趨物慢慢滴入加熱的溶劑中，比較這兩種不同方式製備的銀粒子發現，第二種製備方法得到的粒子粒徑較小，因銀離子在一開始就被溶劑分散均勻，再滴入加熱的溶液中成核生長，因此，此方法所生成的粒子粒徑都較小，圖 2-18 為此兩種製程方法簡單的示意圖。

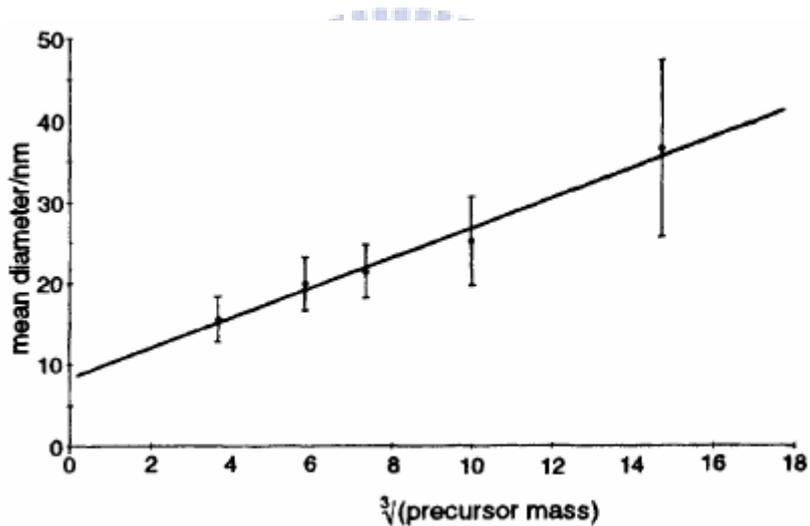


圖 2-17、前趨物與平均粒徑之關係圖。【24】

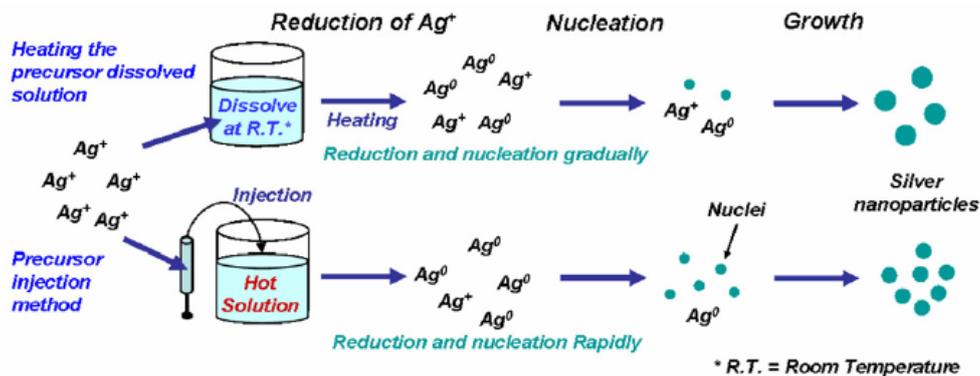


圖 2-18、不同製備方式與粒子生成示意圖。【25】

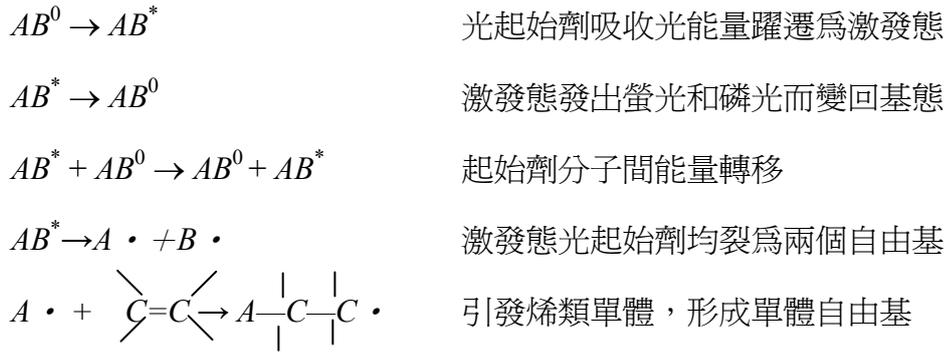
## 2.4、紫外光硬化技術

利用一定波長與能量的紫外光照射，藉光起始劑（Photo-initiator）迅速的分解成自由基（Free Radical）或陽離子（Cation）等活性中心，引發有機聚合物之間的化學交聯（Cross-linking），形成緊密的交聯結構，此種技術稱之為紫外光硬化（UV Curing），此技術成型的材料也具有以下不同於其它成型技術的特點【3】：

1. 材料中沒有有機溶劑，且在硬化過程中也沒有有機溶劑的排放，不會對環境造成傷害；
2. 在常溫下即可快速硬化，對環境溫度沒有特別的依賴性，可在幾秒，甚至毫秒內完成固化反應；
3. 硬化耗能低，與熱硬化（Thermal Curing）相比，紫外光硬化可節省約 80% 的熱能；
4. 自動化生產線容易設計，連續操作性強，且生產週期較短；
5. 節省空間，整個紫外光燈源僅需極小的空間，比起熱硬化所需之龐大空間，可明顯提高空間利用率。

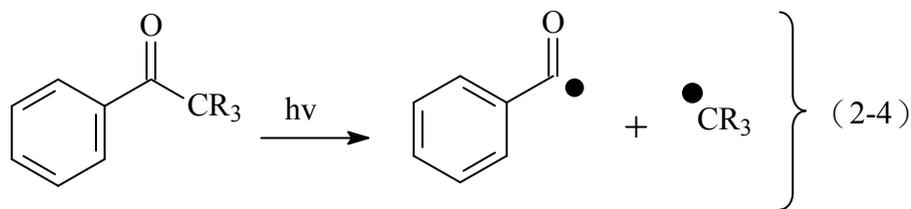
### 2.4.1、紫外光硬化之機制

紫外光因波長較短具有較高的能量，光起始劑吸收此高能量的光進而活化，並因為躍升為激發態，引發有機聚合物產生化學交聯反應，紫外光硬化使用的波長約在 200 至 400 nm 之間，不同波長的紫外光，會引起不同化學鍵的變化而產生活性中心，活性中心在系統中可能是隨機分布或均勻分布的，而光起始劑的種類對紫外光有一定的選擇性，只有特定的結構才能吸收紫外光能量產生活性中心，硬化的過程大致可分為四個步驟【3】：（1）光起始劑與光之間的作用，（2）吸收光能量，形成自由基中間體，（3）自由基與聚合物中的特定官能基作用，引發交聯反應，（4）液態成份轉變成三維網狀固態高分子聚合物。光起始劑吸收紫外光能量，進而從基態躍遷至激發態的過程，是整個硬化技術最重要的步驟，其過程如下【3】：



### 2.4.2 光起始劑種類

紫外光被光起始劑吸收，造成光起始劑引發產生自由基或陽離子反應基，這些具有高度反應性的自由基或陽離子基，與組成內的壓克力單體或環氧基單體以及相對應的寡聚物（Oligomer）進行鏈延長反應，由於自由基反應或陽離子基反應的反應性非常快，在幾秒至幾分鐘內反應物就完成反應，形成具有物性之高分子聚合物。基本上光起始劑主要依反應機制分為兩大類：（1）自由基型光起始劑（2）陽離子型光起始劑，前者受光作用而分解，生成起始自由基，後者受光則產生質子，具有活性中心，引發聚合物交聯反應，表 2-4 為主要自由基及陽離子型起始劑分子結構，一般而言，自由基型光起始劑的結構中都帶有苯甲醯基（Phenyl-CO-），而陽離子型光起始劑通常使用路易士酸，式 2-4 為自由基型起始劑受光生成自由基之示意圖，以此自由基為起點，引發交聯反應，而式 2-5 則為陽離子型聚合之反應機制【33】。



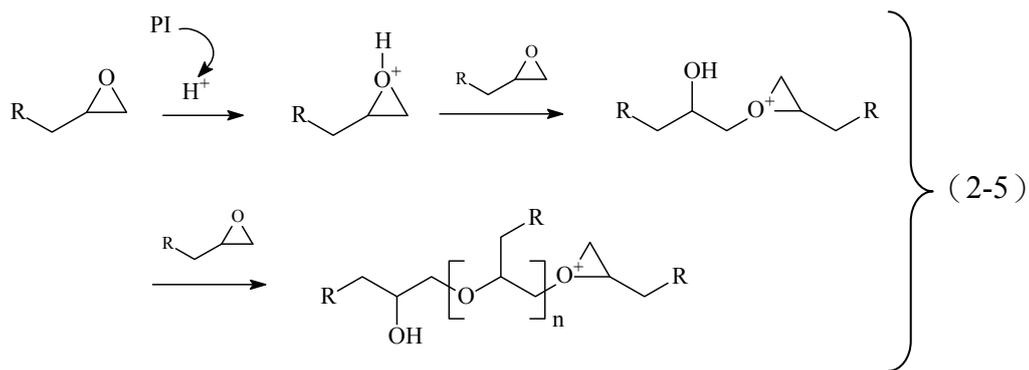


表 2-4、典型光起始劑分類【33】

自由基型光起始劑		
<p style="text-align: center;">Benzoin Ethers</p>	<p style="text-align: center;">Dialkoxy Acetophenones</p>	<p style="text-align: center;">Hydroxy Alkyl Ketones</p>
<p style="text-align: center;">Acyl Phosphine Oxides</p>	<p style="text-align: center;">Amino Ketones</p>	
陽離子型光起始劑		
<p style="text-align: center;">Standard Cationic Photoinitiator</p>		<p style="text-align: center;">Novel Photoinitiator</p>

## 2.5、金屬-高分子複合材料之介電特性

在高分子中混入奈米顆粒，顆粒的大小、形貌、含量、表面特性、粒子的分布以及聚合物的分子結構皆影響所形成複合材料之性質；一般而言，混入粒子顆

粒愈小，粒子的比表面積就會愈大，表面的物理和化學缺陷也相對地增多，粒子與高分子之間的化學鍵發生物理或化學結合的機會愈高，而當顆粒粒徑變小時，粒子內部的原子數減少而外部的原子數增加，產生的效應稱為體積效應或量子尺寸效應【2】，由於表面的原子數增多，原子配位不足及高表面能，使之具有很高的活性，且因奈米粒子表面有大量的缺陷態，與高分子鍵之間有很強的凡得瓦爾力造成金屬粒子與高分子界面之間的作用力增強，也因為此作用力的增強，使得材料的介電性質提高，且因奈米粒子表面有大量的缺陷態（Defect State），也因與高分子的分子鍵之間有很強的凡得瓦爾力（van der Waals Force），使得奈米粒子填入高分子的缺陷內而改變了基材的應力集中現象，更由於表面效應、量子效應、不飽和價效應、電子穿隧效應（Electron Tunneling Effect）等所引發與高分子的分子間的作用力，造成材料在光、電、磁上有不同的特性。當奈米微粒分散在異相介質中時，由於介面與異相介質的相互作用，引起此材料介電增強現象，即所謂的介電限域效應【2】，介電常數值愈大，表示其單位體積能儲存的電偶極距（Electric Dipole）愈多，此在電容器之製作上極具潛力。當混入的奈米微粒為金屬無機物時，此特性更為顯注，Yan-Jia Li【26】等人在 PVDF（Poly(vinylidene Fluoride)）添加不銹鋼纖維（Stainless Steel Fiber, SSF），當 SSF 添加量增加時，整個複合材料的介電常數會因金屬的含量增加而提高，圖 2-19(a) 為 SSF 在 PVDF 中的 OM 圖，含量約為 9%（體積比），而圖 2-19(b) - (c) 則為 SSF 不同添加量下的介電常數值。

V.V. Ginzburg【27】等人的研究討論高分子-金屬複合材料產生高介電常數的原因，在不同相中加入金屬粒子，如金或銀等粒子，有機高分子的交聯作用發生時會產生相分離（Phase Separation）現象，一開始，會先形成富含溶劑（Solvent-rich）的小滴，在此小滴中，粒子的濃度也會較其它未形成小滴的區域高，隨著溶劑慢慢被趕走，交聯的程度愈來愈高，小滴開始固化形成『節點』，在小滴中亦會重複這樣的步驟，形成二次相分離，也是因為這些節點的形成，產生一區一區的『領域』；在此領域中富含粒子，顯現了較高的導電性、折射率

(Refractive Index)，以及較好的機械強度，Ginzburg 等人也提到，若試樣中沒有相分離或完全的相分離，使得結構中沒有節點的生成，形成的複合材料將是一種平凡沒有其它特別性質的材料，節點的生成取決於相分離速度與固化速度，任何一項太大，皆無法順利形成節點，但此兩種速度範圍的理論解釋，是現在所缺乏的。圖 2-20 (a) 為一連串節點的結構圖，圖 2-20 (b) 則為節點內的二次相分離結構圖，而圖 2-20 (c) 顯示的即是節點的 AFM 圖形，以上僅為描述在高分子中加入金屬粒子產生節點的過程。

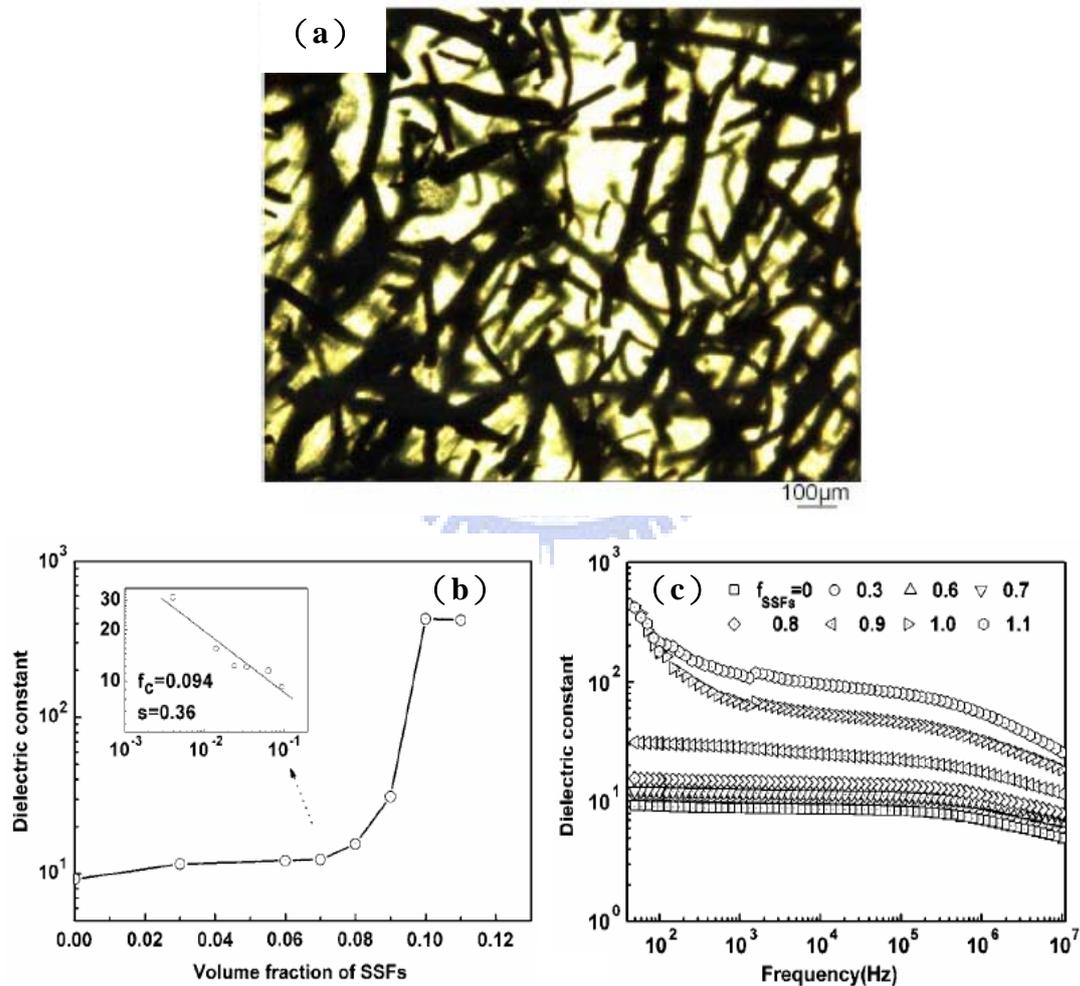


圖 2-19、PVDF-SSF 複合材料的 (a) OM 圖及其在 (b) 50 Hz 及 (c) 不同頻率下之介電常數變化【26】

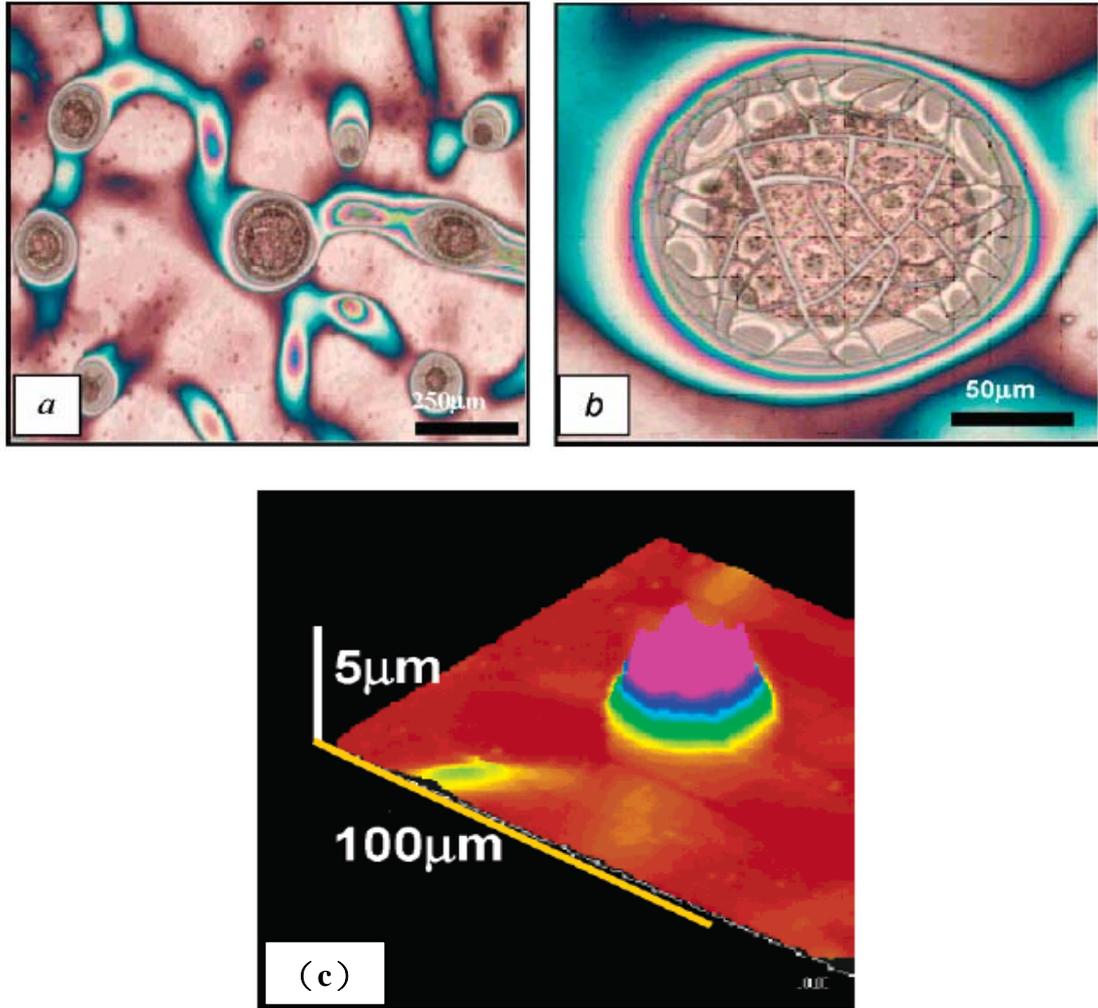


圖 2-20、高分子-金屬複合材料中的 (a)『節點』結構圖 (b)『節點』中二次相分離結構圖及 (c)『節點』之 AFM 圖。【27】

Ginzburg 等人也提出了一套理論以計算『節點』的介電常數【27】，其藉材料的電容值量測推算出『節點』的介電常數值，在此，先假設此結構中有三個平行的電容：(1) 純高分子膜；總面積 =  $A_0$ ，等效厚度 =  $d_0$ ，等效介電常數 =  $\kappa_0$ ，(2) 一次相分離產生之大『節點』；總面積 =  $A_L$ ，等效厚度  $d_L$ ，等效介電常數 =  $\kappa_L$ ，(3) 二次相分離產生之小『節點』；總面積 =  $A_s$ ，等效厚度 =  $d_s$ ，等效介電常數 =  $\kappa_s$ ，假設  $\kappa_L = \kappa_s = \kappa_n$ ， $\kappa_n$  = 『節點』介電係數值，電容的計算公式如(2-6)式所示，首先未添加粒子時的初始電容 =  $C_0$ ，並控制  $A_c = A = A_0 + A_L + A_s$ ， $d_c = d = d_0 + d_L + d_s$ ，則『節點』的介電係數可寫成如(2-7)式。

$$C_T = \epsilon_0 \left[ \kappa_0 \frac{A_0}{d_0} + \kappa_n \left\{ \frac{A_L}{d_L} + \frac{A_s}{d_s} \right\} \right] \quad (2-6)$$

$$\kappa_n = \left[ \frac{C_T - C_0 \left( A_0 / [A_0 + A_s + A_L] \right)}{\epsilon_0} \right] \left[ \frac{A_L}{d_L} + \frac{A_s}{d_s} \right]^{-1} \quad (2-7)$$

Sung-Dong Cho 【28】等人在環氧樹脂中加入鈦酸鋇 (BaTiO<sub>3</sub>)，藉此探討粒徑與介電常數間的關係，他們發現，鈦酸鋇粒徑較小會得到較小的介電常數，在較大的鈦酸鋇粒子中則出現了正方晶 (Tetragonal) 的結構，因而提高了介電常數，他們也對實驗結果提出另一個解釋，在同樣添加含量時，粒子較大的試樣黏度較低，此使得粒子的分散性較好，從而提高了材料的介電常數，分散良好所形成團聚的現象也會較少，可減少氣孔與溶劑的殘留而改善了介電性質。圖 2-21

(a) 為 Sung-Dong Cho 等人論文中鈦酸鋇粒徑大小與介電常數值之間的關係；圖 2-21 (b) 為所量測粒徑與其黏度之間的關係，加入之鈦酸鋇因本身介電係數值較金屬高，因此所能提升的總體係數值相對也較高。

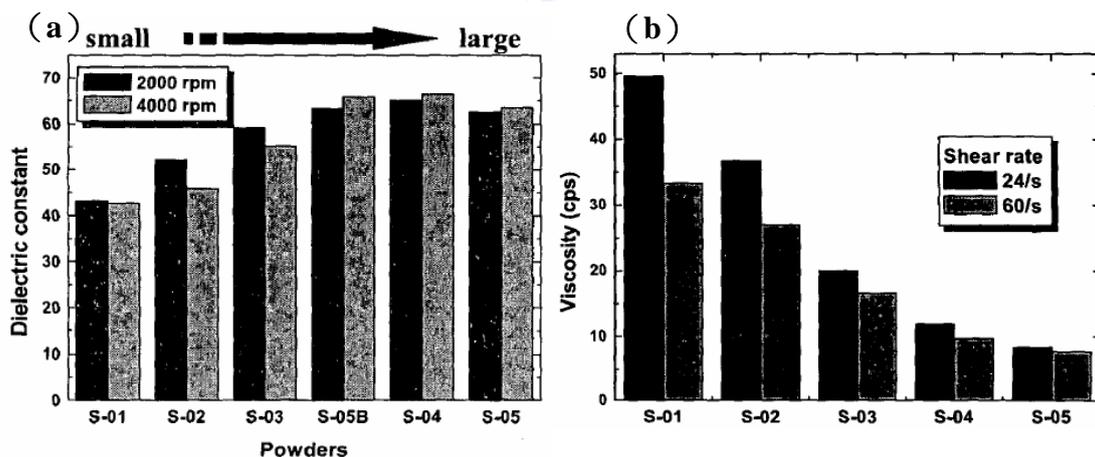


圖 2-21、Sung-Dong Cho 等人論文中鈦酸鋇 (a) 粒徑大小與介電常數值之關係 (rpm 代表 spin speed) 及 (b) 粒徑與黏度之關係。【28】

## 2.6 研究動機

實驗室曾提出在聚合物膠中加入高反射率的物質，製成可旋塗之材料以取代以濺鍍法製作光碟反射層（Reflection Layer）之想法，此可大幅降低製程之複雜性，因銀為常見的高反射率物質，因此選擇銀為主要添加物；另外，因學姊對於利用紫外光硬化環氧樹脂研究已算完整，原本的配方參數中已含有單體，原始目的為加入單體來提升環氧樹脂的黏著強度，在實驗的初期發現，若選擇結構中帶有還原能力官能基之單體，例如-OH 基，即能有效的將銀離子還原為銀，又不致於破壞環氧樹脂特徵官能基，因此以此概念為基礎，探討以單體為還原劑時，合成銀粒子各項影響因素，並期望將不同含量與不同大小之銀粒子成功的混入環氧樹脂中，量測其反射率變化。

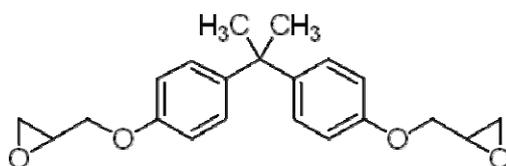
本實驗同時在光硬化環氧樹脂中加入奈米銀顆粒，以研究其介電常數之變化，探討金屬粒子粒徑大小、在聚合物基材中分散的情形，以及這些因素對介電係數值的影響，已能應用於可撻式元件之製備。



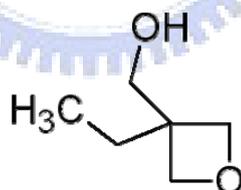
## 第三章 實驗方法

### 3.1、實驗藥品

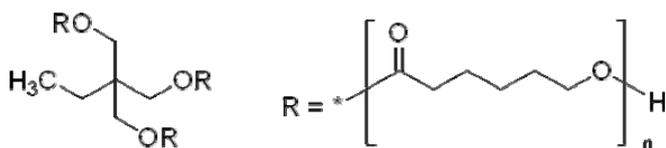
1. 環氧樹脂：2,2-Bis(4-glycidyloxyphenyl)-propane；供應商：TCI，直接使用。



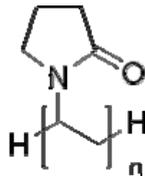
2. 前趨物：硝酸銀（Silver Nitrate,  $\text{AgNO}_3$ ）；供應商：HWANG LONG，無純化直接使用。
3. 單體（還原劑）：Tripropylene glycol,  $\text{H}(\text{OC}_3\text{H}_6)_3\text{OH}$ , 97%；供應商：Aldrich，直接使用。
4. 單體（還原劑）：3-ethyl-3-oxetanemethanol；供應商：Aldrich，直接使用。



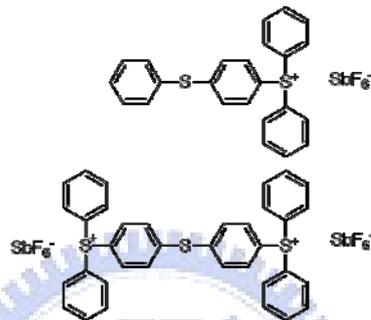
5. 單體（還原劑）：Polycaprolactone triol，平均單一分子量 ( $M_n$ ) = 300；供應商：Aldrich，置入烘箱中以  $50^\circ\text{C}$  使之熔化成液體後取出使用。



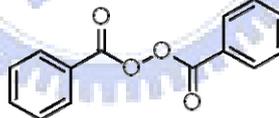
6. 保護劑：PVP，平均分子量 ( $M_w$ ) = 10,000 至 55,000；供應商：Aldrich，直接使用。



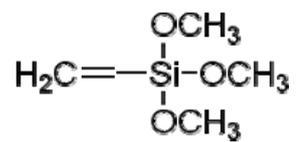
7. 光硬化起始劑：Triarylsulfonium Hexafluoroantimonate Salts，以 50 wt. %比率混合於 Propylene Carbonate；供應商：Aldrich，直接使用。



8. 熱硬化起始劑：Benzoyl Peroxide (BPO)；供應商：Fluka，直接使用。



9. 耦合劑：Vinyltrimethoxysilane，98%；供應商：Aldrich，直接使用。



### 3.2、實驗流程與步驟

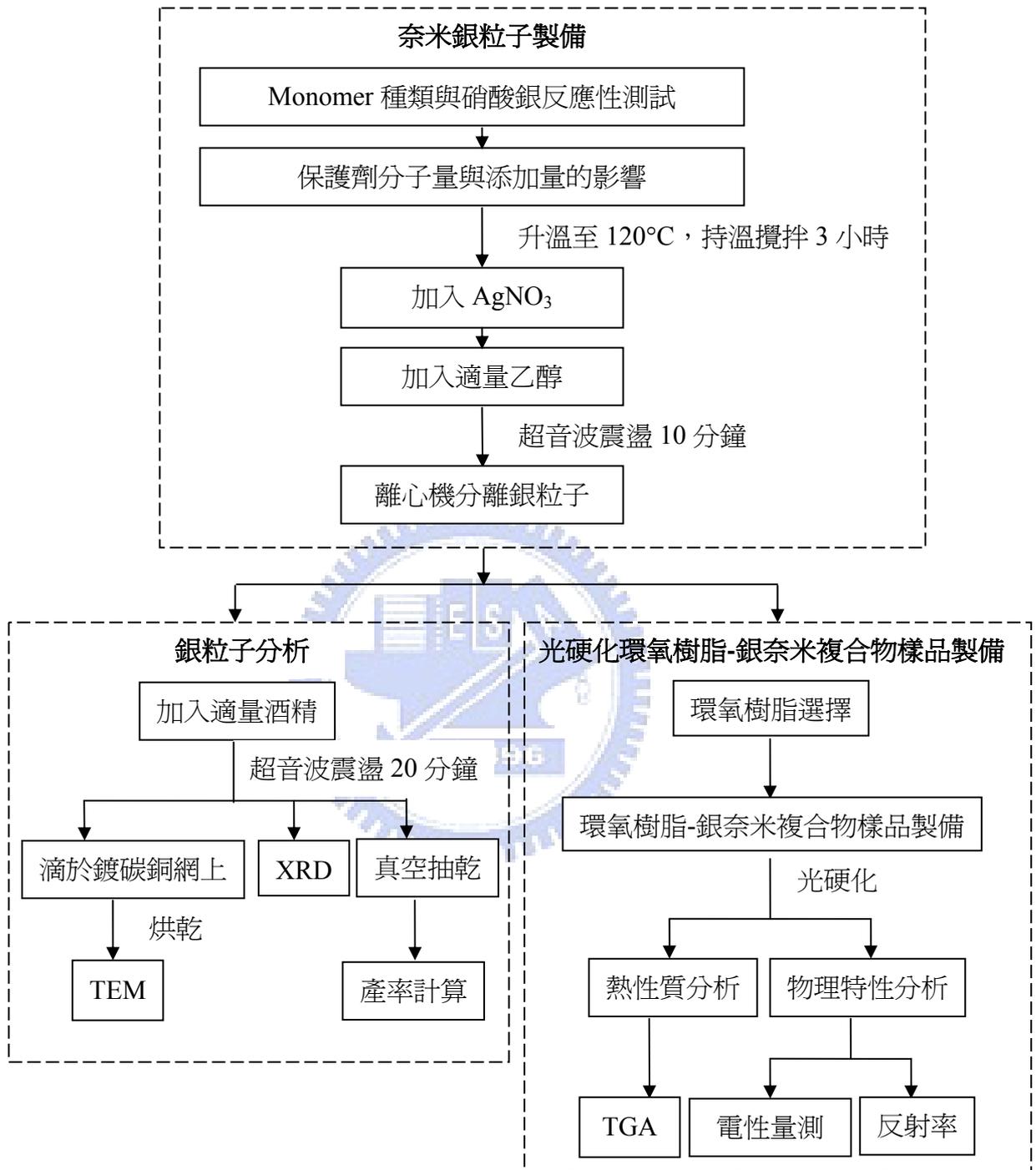


圖 3-1、實驗流程圖。

奈米銀粒子生成採用 Polyol Process 方法，也就是使用單體為還原劑，將銀離子還原為銀，使之生成奈米銀粒子。單體種類包括 Tripropylene glycol、3-ethyl-3-oxetanemethanol 及 Polycaprolactone triol。保護劑種類及分子量選擇部

份，PVP 是銀奈米粒子生成製備最常被使用的保護劑，實驗發現分子量太低無法有效控制銀粒子大小及形狀，分子量太高則黏度會太高，且因為大分子量所能提供之總空間障礙不足，而導致生成之銀粒子大小及形狀差異性變大，無法達到均一的效果，故在此選擇  $M_w$  範圍為 10,000 及 55,000 之 PVP。

確定還原劑及保護劑之後，將 PVP 固體在常溫下溶解於 Tripropylene glycol 中，溶解完全後加入適量的硝酸銀，以每分鐘 4°C 的升溫速率將反應溫度升至 120°C，持溫攪伴 3 小時，表 3-1 所列為實驗樣品配方，表中所列之比例皆為重量比 (wt.%)。在既往研究及實際實驗過程中發現，若反應前趨物硝酸銀過多，會使得生成之銀粒子尺寸較大且不易控制其形狀，因此在實驗中將硝酸銀與單體比例固定為 1 : 100。反應完成後，將溶液置於離心管中，並加入適量酒精，以超音波震盪器震盪 10 分鐘，再以離心機 (EBA21, Hettich) 分離出固體，重複上述步驟約 5 次，洗去單體 Tripropylene glycol 及 PVP 保護劑。將分離出的銀粒子在真空烘箱中抽乾殘留的液體，稱重後計算產率，並製成穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 試片以分析銀粒子之大小、形狀等，同時以能量散佈光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 分析成份、XRD 等分析粒子結構。

表 3-1、銀粒子生成配方表。

樣品編號	PVP 分子量	PVP 添加量 (wt.%)
M <sub>10</sub> -A	10,000	10
M <sub>10</sub> -B	10,000	15
M <sub>10</sub> -C	10,000	20
M <sub>55</sub> -X	55,000	0
M <sub>55</sub> -Y	55,000	2
M <sub>55</sub> -A	55,000	10
M <sub>55</sub> -B	55,000	15
M <sub>55</sub> -C	55,000	20
M <sub>1300</sub> -A	1300,000	10

銀粒子生成完成並稱重計算產率後，加入少許丙酮，置於超音波振盪器中，使銀粒子均勻分散在丙酮溶液中，隨即以一定比例加入環氧樹脂 (Epoxy)。在實驗過程中，除了最終選擇之 2,2-Bis(4-glycidyloxyphenyl)-propane (DGEBA) 之外，也曾試驗過 3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate，但因光硬化時，3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate 所產生的黃化現象較為嚴重，爲了不影響後續量測的各項性質，所以選擇 DGEBA 爲實驗主要環氧樹脂。確定環氧樹脂後，將含銀粒子之丙酮溶液加進環氧樹脂中攪拌均勻，以濃縮機將丙酮除去，留下環氧樹脂及銀粒子。隨即加入 Silane 耦合劑，以高速均質機攪拌 1 小時，再加入 Triarylsulfonium Hexafluoroantimonate Salts 光硬化起始劑及 BPO 熱起始劑，繼續攪拌 1 小時，樣品完成後，置於真空烘箱中，常溫下抽真空除氣 30 至 40 分鐘，表 3-2 爲銀粒子添加量及光硬化樣品之配方。將製備完成之光硬化樣品均勻塗抹於一固定面積之投影片上，蓋上另一投影片，且夾於兩層透明玻璃中，置入 UV 曝光機 (CU-1000，志聖工業) 正反兩面各照射 UV 光 50 秒，完成光硬化樣品。所使用之燈管主波長爲 365 nm，燈管能量強度爲 80 W/cm。

保護劑分子量不同，所生成之銀粒子形狀大小皆有所差異，其各影響結果在下一章討論之，基本上來說，分子量太小，生成銀粒子之形狀大小都較難以控制在一定範圍內，而分子量太大，則會因反應黏度過高，以致製備上無法有效的將保護劑添加量提高，基於以上幾點，選擇  $M_w = 55,000$  之保護劑所生成之銀粒子製備光硬化樣品，以利後續電性量測各項性質。

表 3-2、光硬化樣品之配方。

樣品編號	PVP : Monomer	Ag : Epoxy
M <sub>55</sub> -A1	10 : 100	0.135 : 100
M <sub>55</sub> -B1	15 : 100	0.135 : 100
M <sub>55</sub> -C1	20 : 100	0.135 : 100
M <sub>55</sub> -A2	10 : 100	0.5 : 100
M <sub>55</sub> -B2	15 : 100	0.5 : 100
M <sub>55</sub> -C2	20 : 100	0.5 : 100
M <sub>55</sub> -A3	10 : 100	2 : 100
M <sub>55</sub> -B3	15 : 100	2 : 100
M <sub>55</sub> -C3	20 : 100	2 : 100
Silane : Epoxy = 1 : 100 BPO : Epoxy = 2 : 100 Initiator : Epoxy = 15 : 100		
(所示比例皆為 wt.%)		

### 3.3、實驗分析

#### 3.3.1、穿透式電子顯微鏡 (TEM)

TEM 被用以觀察生成之銀粒子形狀及其大小尺寸，並利用附設於 TEM 之能量散佈光譜儀 (EDS)，確定生成之粒子成份是否為銀。含銀粒子之 TEM 試片製作方法為將離心洗淨之銀粒子加入適量酒精，置於超音波振盪器中振盪 30 分鐘，使銀粒子均勻分散於酒精溶液中，再將此含銀粒子之酒精溶液滴於 TEM 專用之鍍碳銅網上，以 90°C 烘箱烘乾，即完成 TEM 試片。

#### 3.3.2、熱分析 (Thermal Analysis)

TGA 用以量測樣品損失 5 wt.% 重量時的熱裂解溫度 (Thermal decomposition Temperature,  $T_d$ )，所使用之機台型號為 Q500，TA Instruments。方法為取光硬化後之樣品約 5 至 10 mg，在氮氣環境下，以 10°C/min 的升溫速度慢慢將溫度由 40°C 升至 700°C，藉此觀察樣品之  $T_d$  點。溫度升至 100°C 時，持溫 10 分鐘，目的是去除樣品多餘水氣，使量測之結果較為客觀。

### 3.3.3、X-光繞射儀 (XRD)

XRD 用以分析生成之銀粒子晶格結構，以更加確定生成之粒子種類。試片準備方法為取適量烘乾之銀粒子粉末黏著於 1 平方公分玻璃上，置於 XRD (M18XHF, MacScience) 機台中，量測 30 至 90°之峰值分佈，並對照 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) 卡確認其是否為銀，X 光光源為 Cu- $K_{\alpha}$  輻射光源，波長為 0.154 nm，工作電流及電壓分別為 200 mA 及 50 kV，掃描速度為 5°/分鐘。

### 3.3.4、傅氏轉換紅外線光譜儀 (FTIR)

FTIR 的分析是藉化合物對紅外線之吸收以鑑別分子的特性官能基。本實驗是將樣品塗抹在溴化鉀 (KBr) 鹽片上，隨即置入 FTIR 中分析其吸收光譜圖，使用之 FTIR 型號為 FT-IR Spectrometer Spectrum 100。

### 3.3.5、核磁共振儀 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

NMR 被用來鑑定化合物的分子結構，利用在強磁場下原子核的能階分裂產生的電磁輻射吸收和能階躍遷的共振吸收訊號，判別分子結構，本實驗使用之儀器為交大應化所之 NMR，型號為 VARIAN 300 MHz NMR。

### 3.3.6、氣相層析儀 (GC-MS)

GC-MS 一般用來檢測樣品分子量，進而鑑定分子結構，將樣品汽化後經過管柱層析分離不同物質，再量測各別分子量以判定分子結構，本實驗所使用之儀器為交大貴儀中心之氣相層析儀，型號為 Micromass TRIO-2000 GC-MS。

### 3.3.7、超薄切片機 (Ultramicrotomy)

超薄切片機用以製作環氧樹脂-銀奈米複合物試樣中銀粒子之分佈。方法為將包埋液以一定比例混合後，常溫下攪拌 24 小時，之後慢慢滴於入已置有試樣

的包埋管中，置於真空烘箱中，抽真空以 70°C 烘烤 72 小時完成硬化，再將包埋之試片置於超薄切片機 (Leica Ultrathin microtome) 中，以鑽石刀切出 100 nm 厚度之試片，並以鍍碳銅網沾取薄試片，烘乾多除水份後移入 TEM 觀察。

### 3.3.8、介電常數量測

將混合均勻之樣品以紫外光硬化為  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  方形試片，固定試片厚度約在  $300 \mu\text{m}$  左右，直接置於 HP4194A 及 HP4291B 量測模具上，HP4194A 圓形電極直徑為 0.5 cm，使用儀器為 HP 4194A 及 HP 4291B 阻抗分析儀 (Impedance Analyzer)。在交流電壓 2V 之條件下，以 HP 4194A 量測 100 Hz 至 2 MHz 範圍及以 HP4291B 量測 1 MHz 至 1 GHz 範圍之電容值及正切損失 (Tangent Loss,  $\tan \delta$ ) 值，再利用  $C = \epsilon_0 \epsilon \frac{A}{d}$  之關係式換算出試片之介電常數。

### 3.3.9、漏電流量測

漏電流量測使用儀器為 HP4156B 半導體參數分析儀 (Semiconductor Parameter Analyzer)，用以量測試片崩潰電壓及漏電流密度，量測電壓範圍為 1 至 40 V。方法為在光硬化完成之試片上均勻塗佈一固定面積的銀膠 (spi#5002, Structure Probe)，並置入烘箱中以 50°C 烘烤 12 小時，以白金線作為量測電極，以減少量測雜訊。

## 第四章

### 結果與討論

#### 4.1、還原劑種類之效應

本實驗選用之反應前趨物為常見的硝酸銀，要將銀離子還原成銀粒子，在反應中就必須有可還原銀離子的還原劑，因此實驗首先尋找適當的還原劑。銀粒子生成的方法非常多種，其中，溶-凝膠反應 (Sol-gel Reaction) 為最常使用的方法【3】，但在溶-凝膠反應中還原劑通常為醇類，如 A. Babapour 等人所發表的還原劑即為乙醇【29】；此外，甲醇也是常見的還原劑之一【32】。本實驗使用的基材為光硬化環氧樹脂 (UV-curable Epoxy)，因醇類會破壞環氧樹脂的特徵官能基  $\text{—}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{—}$ ，且將乙醇加入環氧樹脂中也發現，原本透明的環氧樹脂會慢慢變成混濁乳白狀，導致後續的光硬化反應無法進行，因此醇類無法做為本實驗的還原劑。在 2.3 節討論中，溶-凝膠反應研究另有以單體當反應還原劑者【24】，選用單體當作反應還原劑是因為單體和環氧樹脂有良好的相容性，不會破壞環氧樹脂特徵官能基及影響後續的光硬化步驟，因此本實驗決定採用 Polyol 製程。首先挑選單體為主要還原劑，包括 3-ethyl-3-oxetanemethanol、Tripropylene glycol、Polycaprolactone triol 等，實驗結果顯示，因 Polycaprolactone triol 在結構上，官能基為  $\text{—OR}$ ，並沒有任何還原能力，以至於沒有任何粒子生成，而 3-ethyl-3-oxetanemethanol 及 Tripropylene glycol 帶有  $\text{—OH}$  官能基，都具有還原能力，能順利生成灰色固體，圖 4-1 及圖 4-2 為這兩種還原劑生成灰色固體之 TEM 及 EDS 分析結果，其顯示灰色固體確實為銀粒子。

雖然 3-ethyl-3-oxetanemethanol 及 Tripropylene glycol 皆可順利生成銀粒子，但實驗過程中發現，在同樣的反應條件下，3-ethyl-3-oxetanemethanol 的銀生成產率比 Tripropylene glycol 低，且藥品價格也相對昂貴，基於產率及藥品價格考量，最後選擇 Tripropylene glycol 為反應主要還原劑。另外，在實驗中還發現了一類

似葉脈分布狀的龐大銀團聚，其長成的原因應非在 Tripropylene glycol 反應中形成，推測其產生原因為在離心過程中，未反應的硝酸銀沒有洗淨，殘留的銀離子滴於鍍碳銅網上時，因銀與銅本身氧化還原電位的不同，使得發生自身氧化還原反應，將銀離子還原為銀，並聚集生成像葉脈狀的銀團聚，圖 4-3 即為此銀團聚之 TEM 形貌。

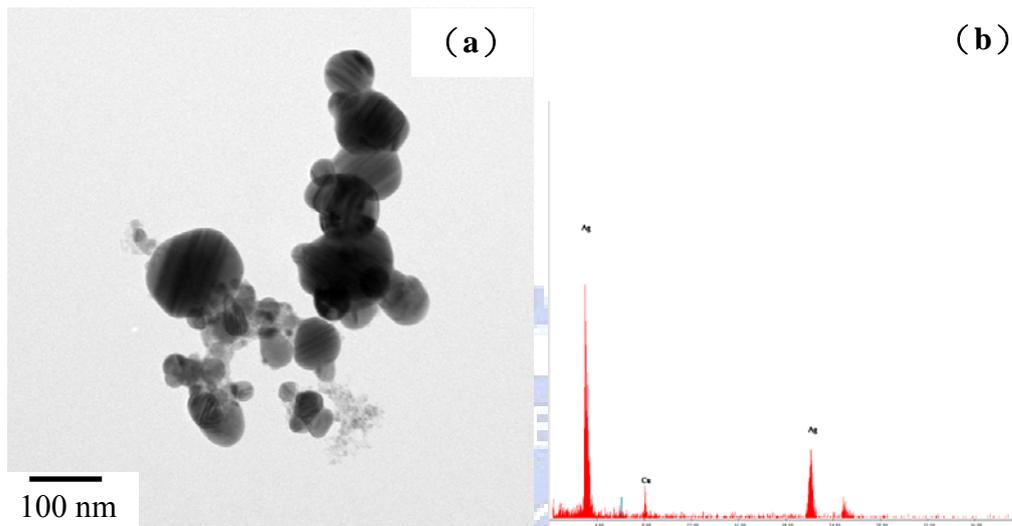


圖 4-1、以 3-ethyl-3-oxetanemethanol 為還原劑生成灰色固體之 TEM 觀察結果：(a) 粒子外觀 (b) EDS 成份分析圖。

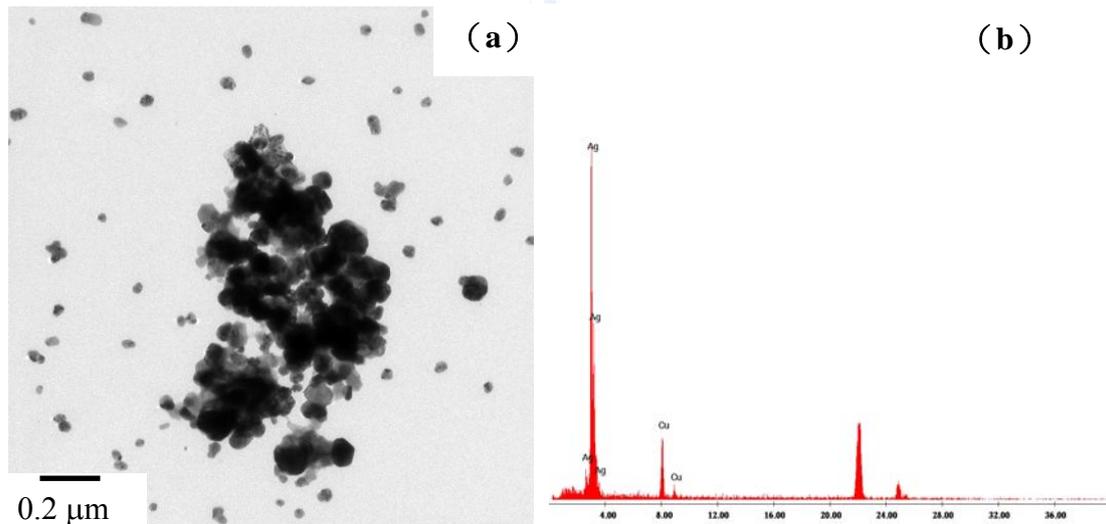


圖 4-2、以 Tripropylene glycol 為還原劑生成灰色固體之 TEM 觀察結果 (a) 粒子外觀 (b) EDS 成份分析。

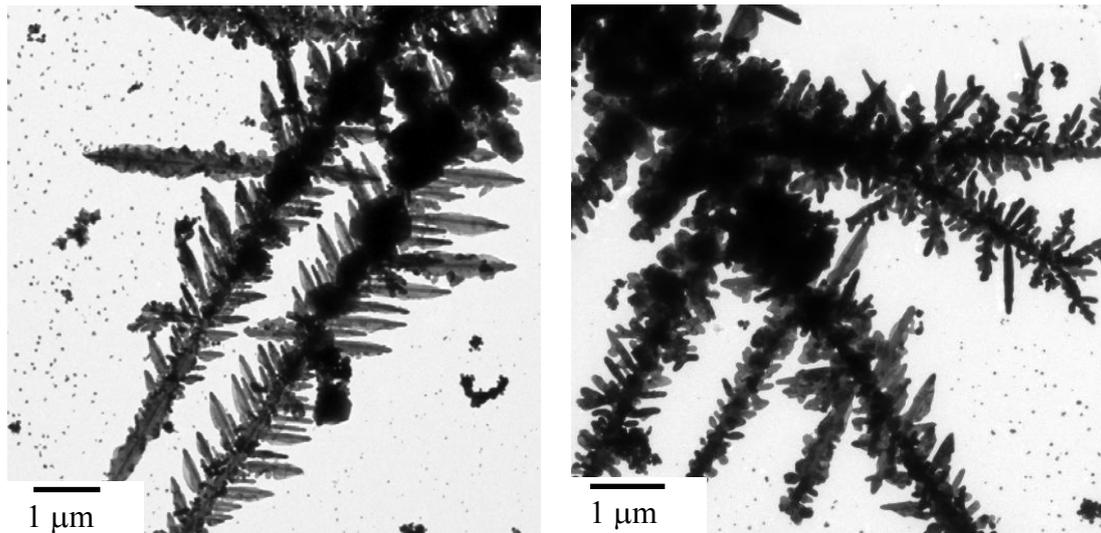


圖 4-3、葉脈狀銀團聚之 TEM 觀察結果。

圖 4-4 為生成銀粒子之 XRD 檢驗之結果。比對 Pierre-Yves Silvert 等人發表的結果【20】，並與 ICPDS 卡資料比對得知，本實驗生成之粒子成份確實為銀。

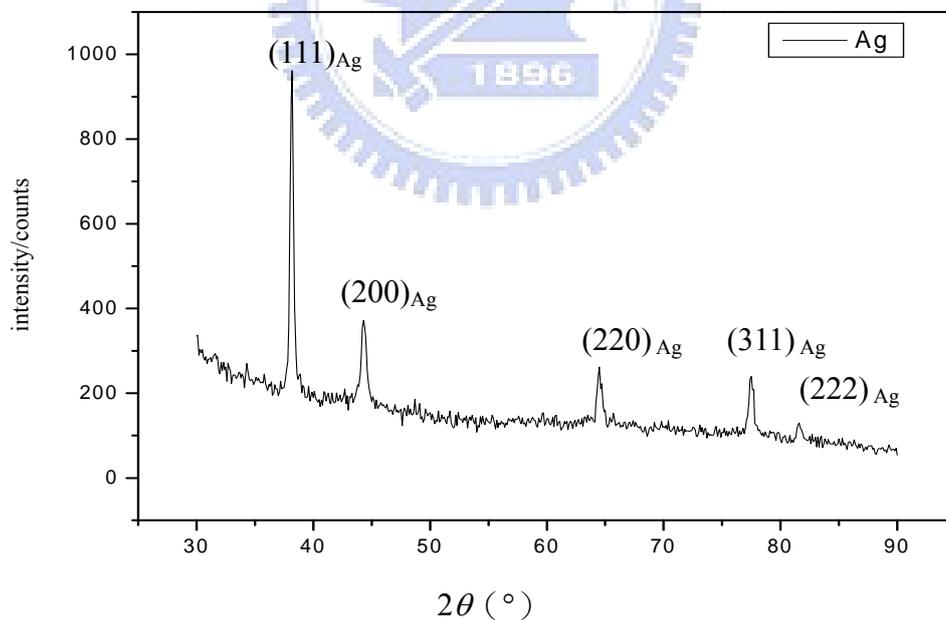


圖 4-4、生成銀粒子之 XRD 圖。

以上之結果顯示 (Tripropylene glycol) 單體確可取代甲醇及乙醇等常見的還原劑製備奈米銀粒子，其亦是溶解粉末狀 PVP 保護劑的溶劑；搭配 PVP 之保護

作用，有效的控制銀粒子的生成，在 Pierre-Yves Silvert 等人發表的 Polyol Process 銀製備系統中【20】，以乙二醇當作反應溶劑及還原劑，並搭配 PVP 為保護劑，實際實驗發現，單獨使用乙二醇加熱至 120°C 反應 3 小時後，反應溶液呈現淡黃色無固體生成，必須加入適當的 PVP 才能生成銀粒子，而 Andrew R. Siekkinen 等人發表的研究中也顯示【30】，反應溫度為 190°C 時，乙二醇才能形成帶有醛（-C=O）官能基的結構，並且要添加硫化鈉（Sodium Sulfide）當作催化劑，才能有效的縮短反應時間，不添加催化劑反應時間為 26 小時；而此實驗中使用的 Tripropylene glycol 還原劑，不需添加 PVP 及催化劑即能還原銀離子，且在室溫下即可反應，降低了反應溫度，反應時間也大大縮短；乙二醇的研究中亦顯示，醛類帶有還原官能基，但因醛類會破壞環氧樹脂特徵官能基，因此實驗一開始並不採用醛類當作還原劑。（4-1）式所示為推測之反應機制，本實驗亦進行以下分析以驗證反應機制之正確性。

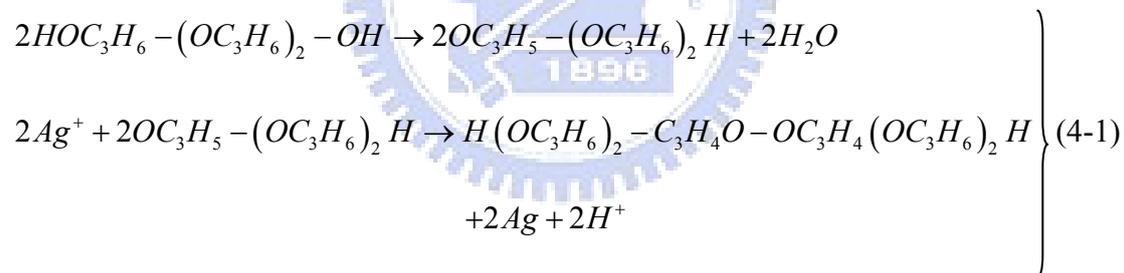


圖 4-5 (a) 為 Tripropylene glycol 之 FTIR 圖譜，圖 4-5 (b) 為其與硝酸銀反應後之 FTIR 圖譜，由圖譜中可以清楚地看到，反應後的圖譜比反應前的圖譜多了 1720  $\text{cm}^{-1}$  的特徵峰，此特徵即為 -C=O 醛基吸收位置，因此我們可以得知在反應過程中，確實出現帶有醛基的中間物，出現在 1650  $\text{cm}^{-1}$  位置的特徵峰為 Glycol 之 -C-O 鍵振動訊號【35】；另外在圖 4-6 (a)  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜的量測中也發現在化學位移約 207.12 ppm 的位置出現了四級碳的訊號，比對 ChemNMR 軟體模擬的 NMR 圖譜（見圖 4-6 (b)），此位置即為 -C=O 醛基吸收峰，因為此訊號為四級碳且溶液為混合物，沒有經過純化，待測物又為中間物，因此訊號較弱，

但此驗證反應過程中確實出現了帶有醛基的中間物。

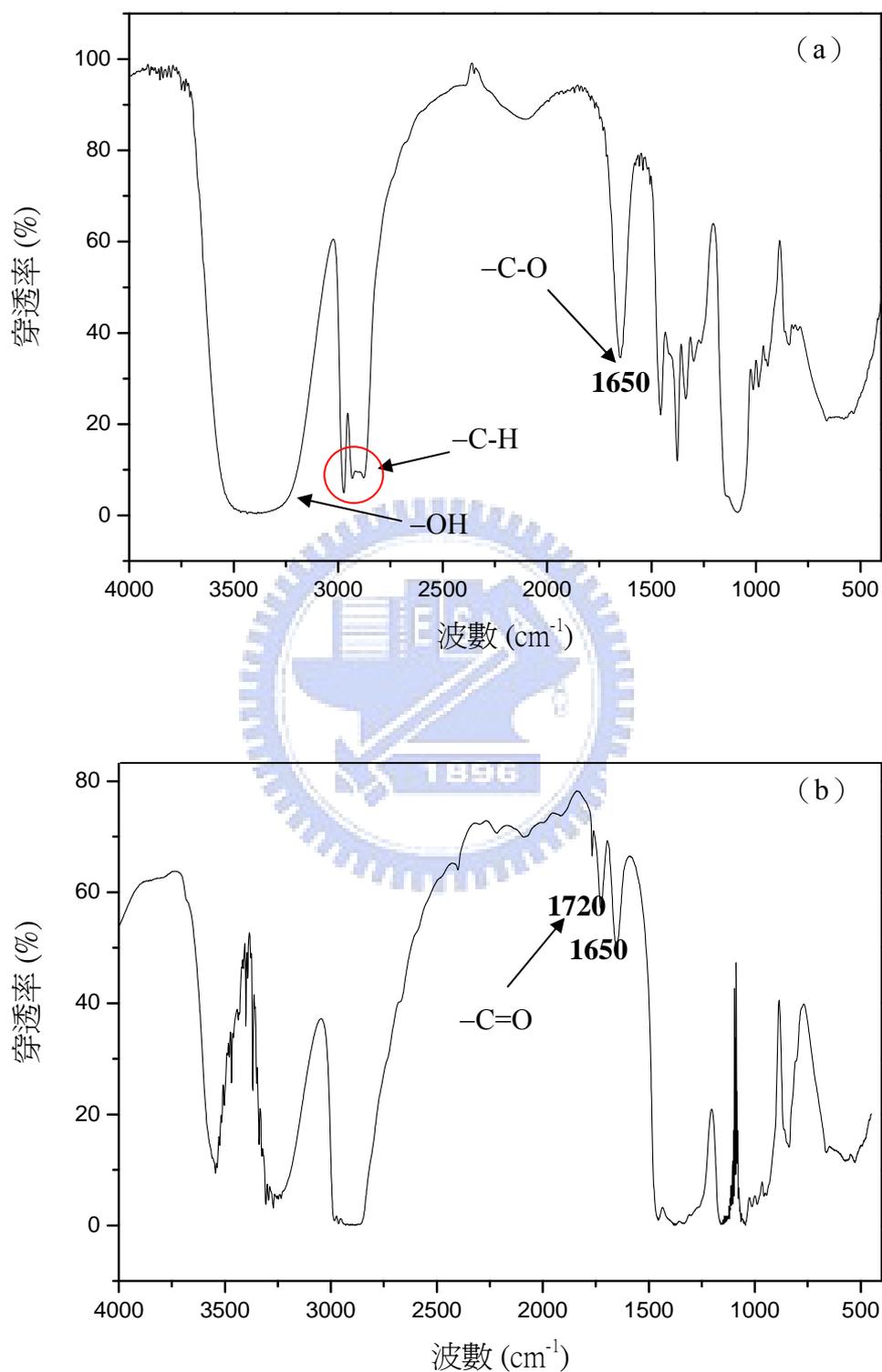


圖 4-5、Tripropylene glycol 之 (a) 反應前及 (b) 與硝酸銀反應後溶液之 FTIR 圖譜。

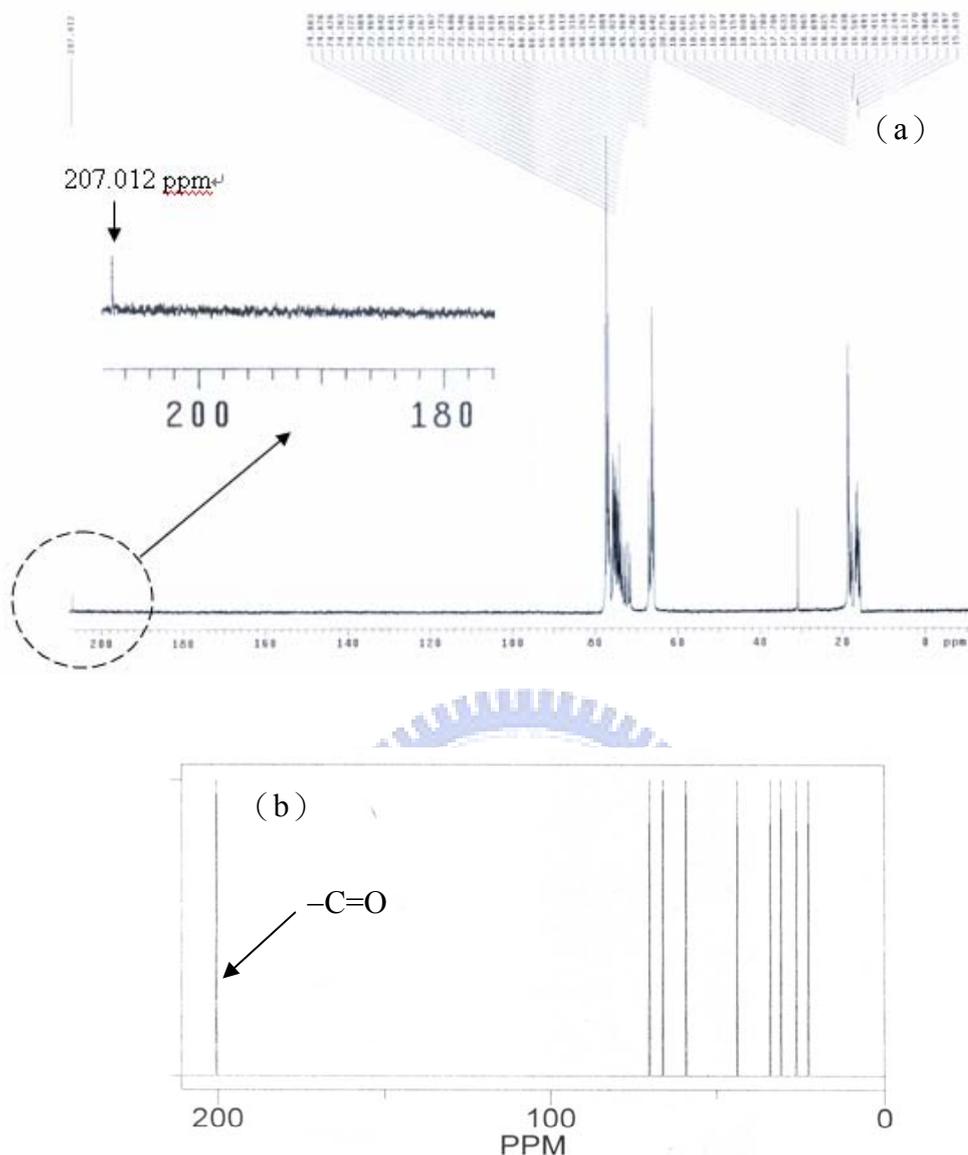


圖 4-6、(a) Tripropylene glycol 與硝酸銀反應後溶液之  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜與 (b) ChemNMR 軟體模擬的 NMR 圖譜。

本實驗也對反應前後溶液作了  $^1\text{H}$ -NMR 光譜分析，其結果如圖 4-7 (a) 與 4-7 (b) 所示，但因 Tripropylene glycol 與帶醛基之中間物結構與極性極為相近，因此在以 TLC 片作初步純化時即發現無法有效分開此兩種物質，在氫譜的量測上亦無法看出分別。因為以極性無法有效分開此兩種物質，亦嘗試利用 GC-MS 使物質氯化後，分開此兩種物質，再分別量測個別的分量；圖 4-8 (a) 及 4-8 (b) 為反應後溶液 GC-MS 量測結果，其顯示氯化之後也無法有效分別，推測

原因可能是分子結構極為相近導致沸點、極性也相近以致無法分別，因此 GC-MS 量測結果也無法印證。比較乙二醇與 Tripropylene glycol 的分子結構可以初步的推斷，因乙二醇鏈長較短，且都為碳鍵，而 Tripropylene glycol 結構中因含有其它未成對電子，因此反應性較好，較易形成帶有醛基官能基的結構，因此不需要高溫或長時間反應，也不需要添加催化劑即能有效的達到還原銀離子的目的。

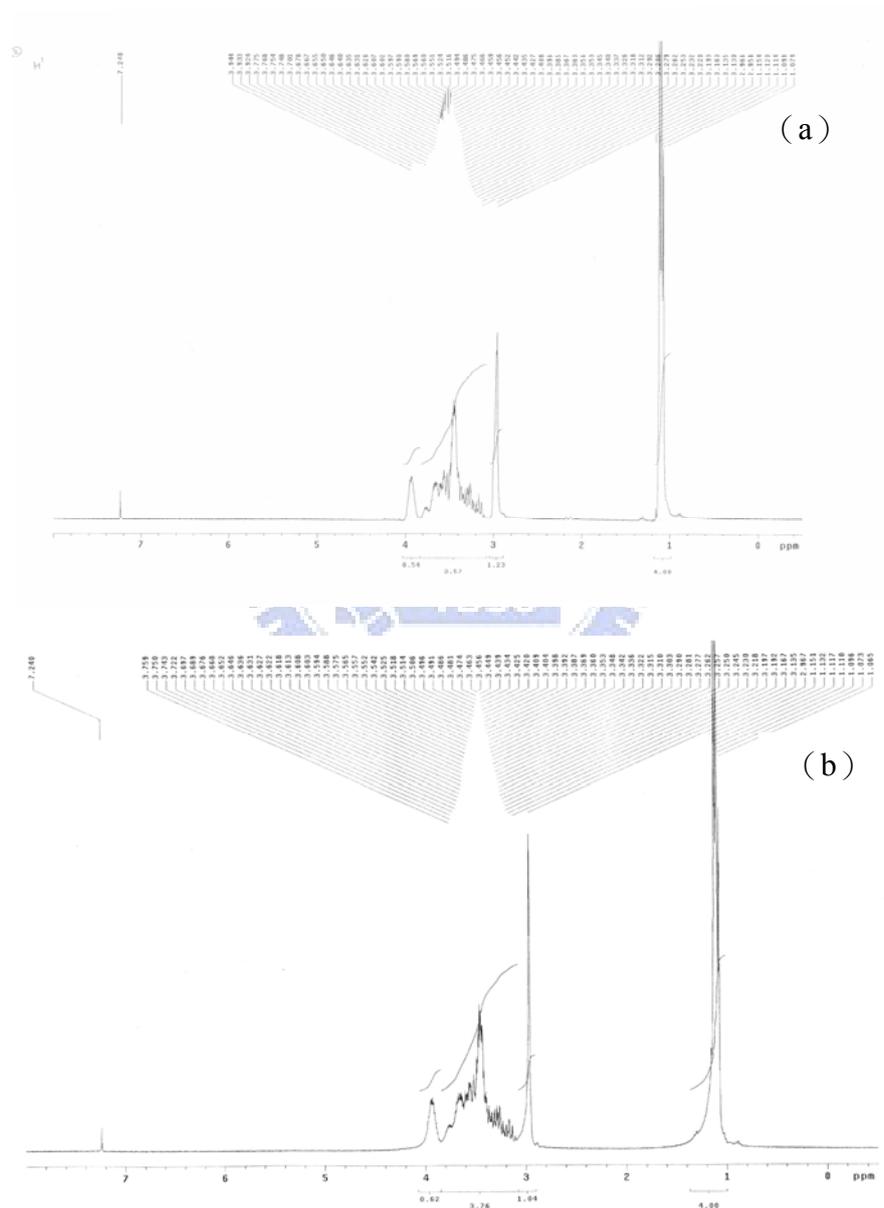


圖 4-7、Tripropylene glycol (a) 反應前及 (b) 與硝酸銀反應後溶液之  $^1\text{H-NMR}$  光譜。

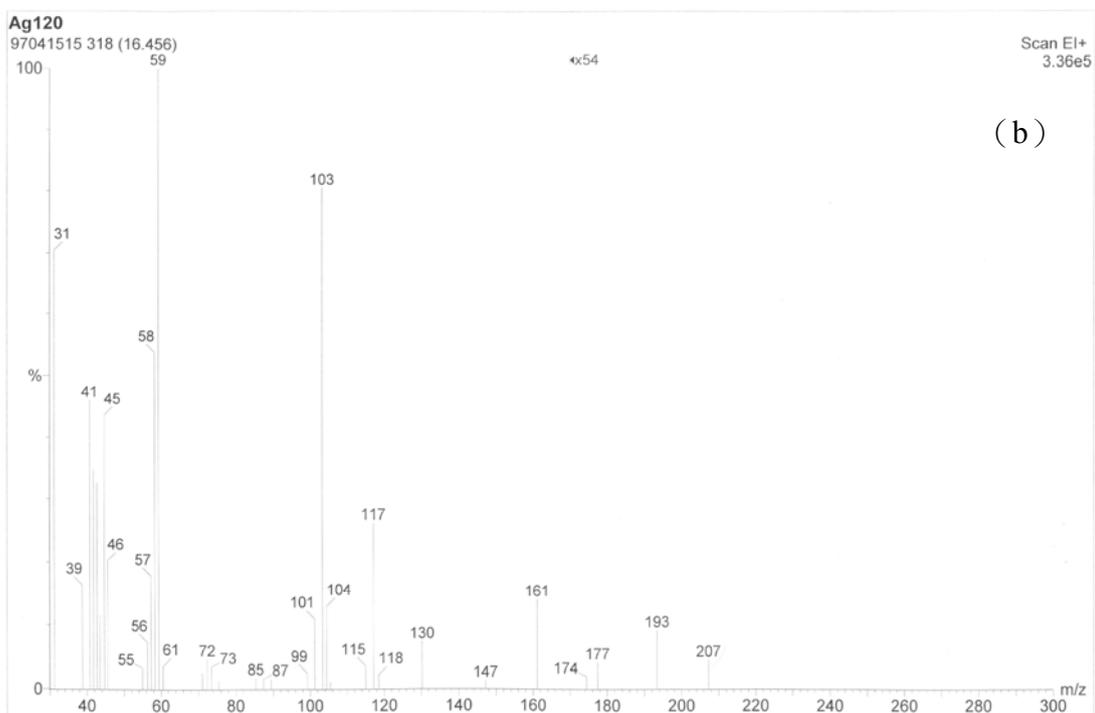
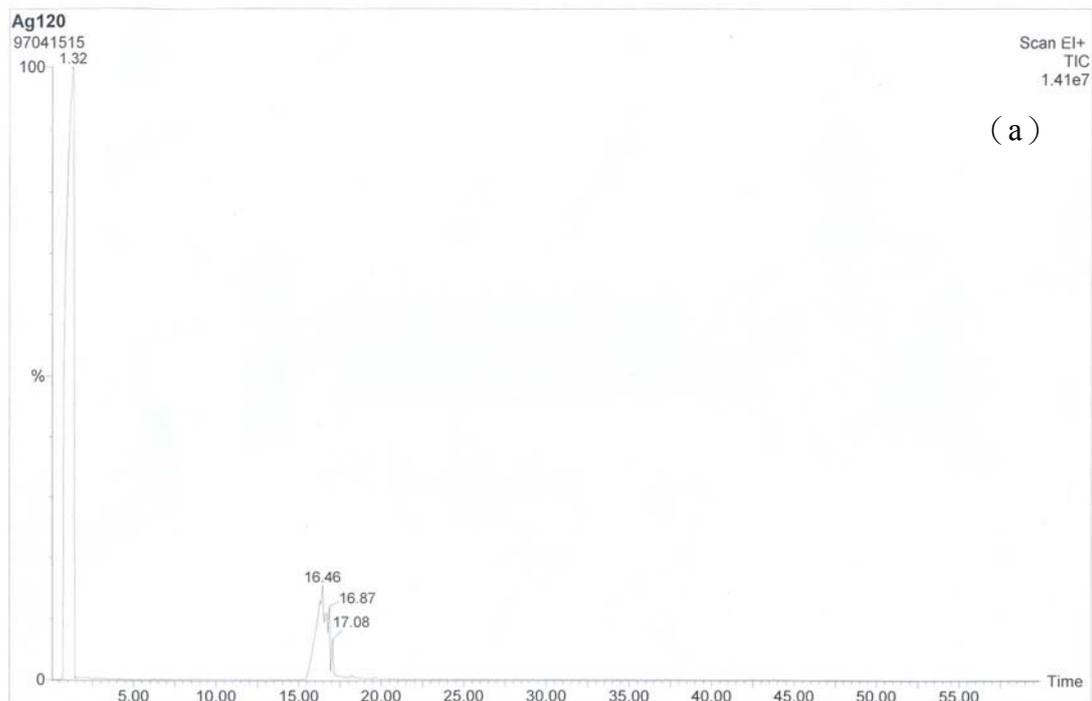


圖 4-8、反應後溶液之 GC-MS (a) 初步純化訊號圖與 (b) 分子量圖譜。

## 4.2、PVP 保護劑的影響

### 4.2.1、PVP 添加量之效應

圖 4-9 為以  $M_w = 55,000$  之 PVP 為保護劑，在不同添加量時所得銀粒子之的 TEM 觀察結果。在圖中可見，未添加任何保護劑時，生成的銀粒子幾乎都呈聚集的現象，雖也有分散開的小粒子，但多數以成團的情況生成，而隨著 PVP 含量增加，銀粒子的尺寸也愈來愈小，且相對地形狀也愈來愈均一。以影像分析軟體 (ImagePro 5.0) 對 TEM 結果作粒子直徑與真圓度分析時，也發現當保護劑含量增加至 10 wt.%時，粒子已能完全的分散開來，並量得其直徑為 74.09 nm；將 PVP 含量升高為 15 wt.%時，粒子直徑縮小到 63.41 nm；最後將添加量提高到 20 wt.%時，粒子直徑已縮小至 34.41 nm，且幾乎全是圓形，不似添加量 10 wt.%時依然有長條狀及三角形的粒子產生，圖 4-10 即為影像分析軟體的分析結果，由以上結果得知，保護劑添加量愈高，確實能達到縮小銀粒子大小尺寸及形狀均一化的目的。

圖 4-11 為圖 4-9 之整合比較結果，其能更清楚看出保護劑含量對銀粒子生成的影響，不僅在粒子大小尺寸上可有效的控制並縮小，由直徑的分布上也可看出，保護劑含量愈高，生成的粒子形狀愈均一。另外，由圖 4-12 中也可清楚地看出，保護劑含量愈高，圖像縱橫比 (Aspect Ratio) 數值就愈接近 1，且大多數粒子縱橫比數值皆落在同一區域，代表銀粒子形狀愈趨近於圓形。

本實驗也選用了小分子量之 PVP ( $M_w = 10,000$ ) 保護劑進行相同的實驗，結果顯示雖然添加量增加也可使銀粒子尺寸縮小，但效果並不如  $M_w = 55,000$  的 PVP 來得好，且生成之銀粒子形狀大多為片狀，尺寸也較之前的大了許多，造成如此差異的原因，推測應是分子量較小的保護劑未能提供足夠的空間礙障，使得粒子生成時，仍然會有聚集的情形產生，圖 4-13 即為  $M_w = 10,000$  之 PVP 生成之銀粒子 TEM 觀察結果。

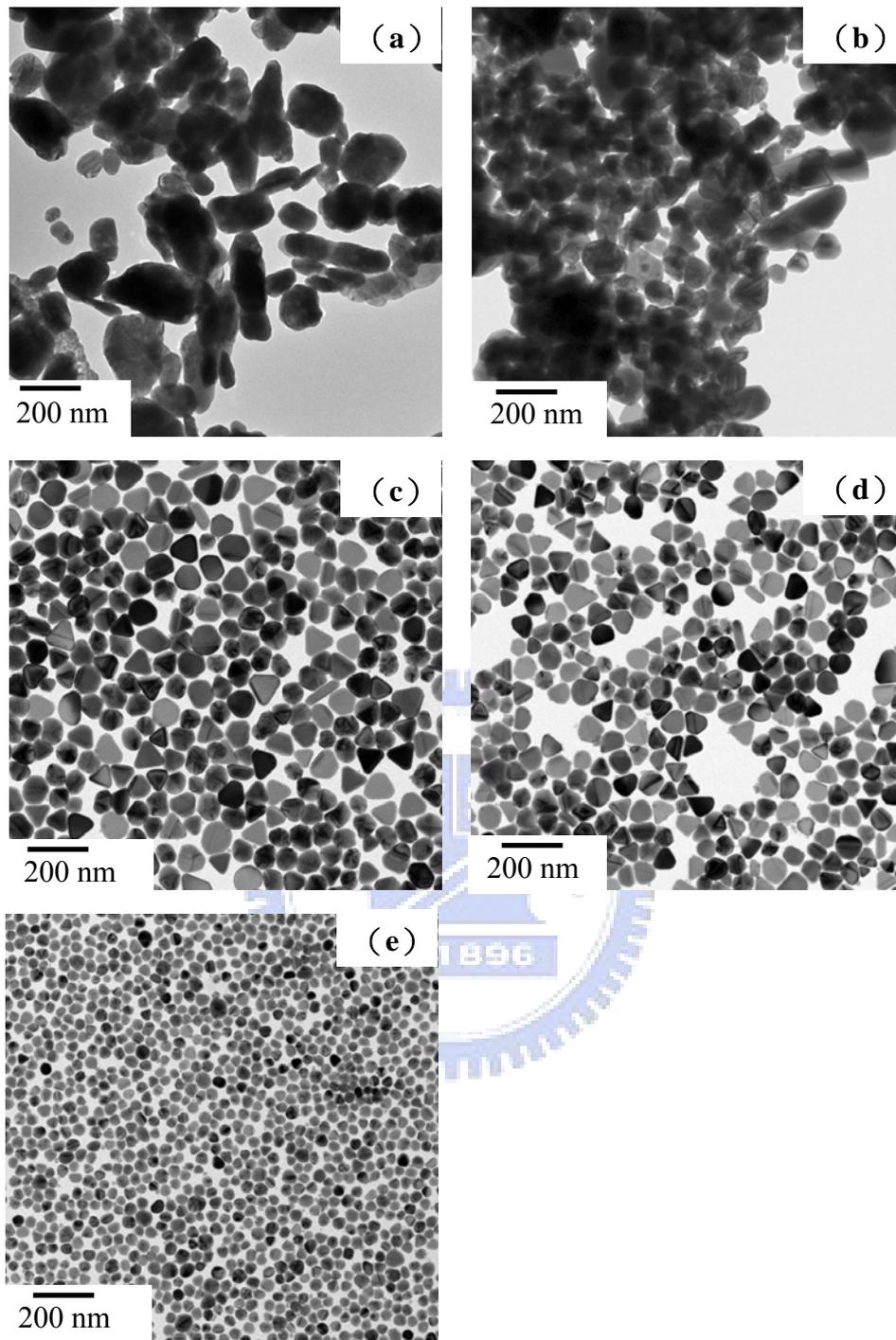


圖 4-9、(a) 0 (b) 2 (c) 10 (d) 15 與 (e) 20 wt.%之 PVP 含量生成之銀粒子  
TEM 觀察結果。

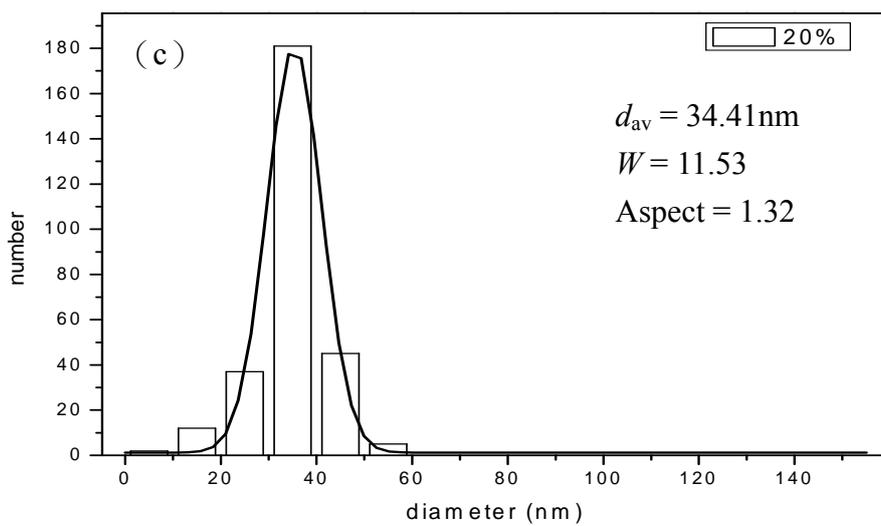
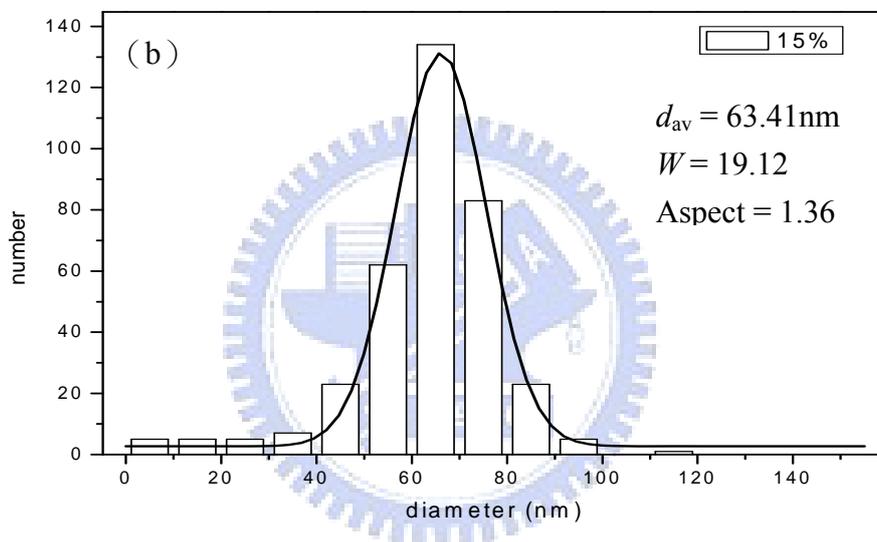
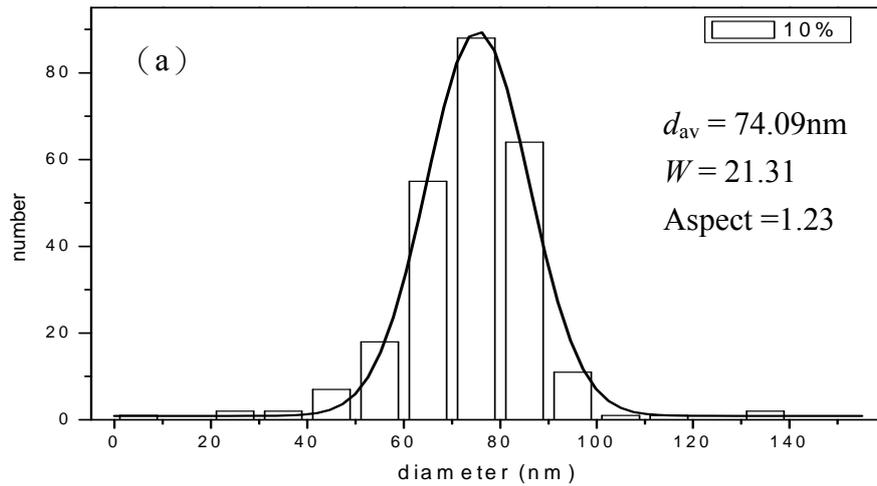


圖 4-10、影像分析軟體分析以  $M_w = 55,000$  之 PVP，含量為 (a) 10 (b) 15 與 (c) 20 wt.% 生成之銀粒子大小與分佈之結果。

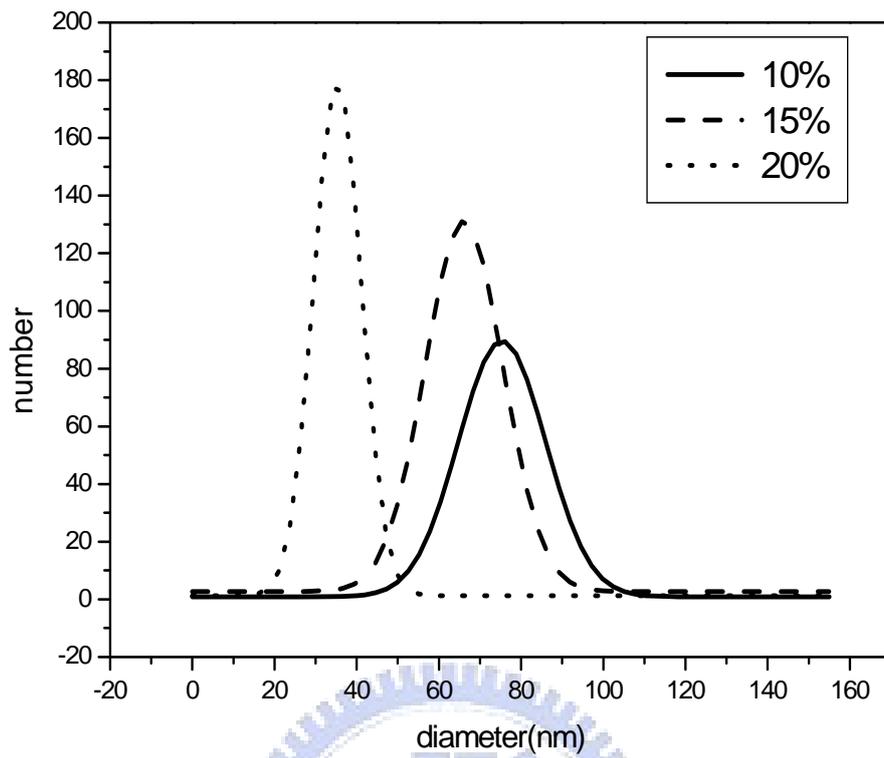


圖 4-11、圖 4-9 之整合比較結果。

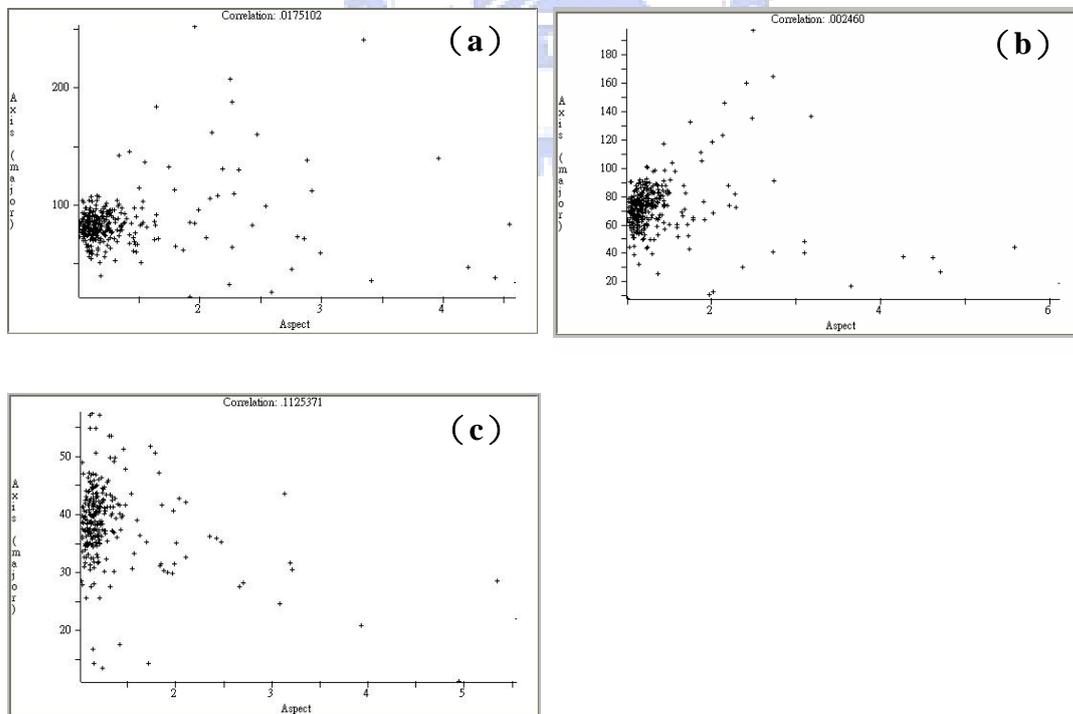


圖 4-12、含量為 (a) 10 (b) 15 與 (c) 20 wt.% 之 PVP 生成銀粒子影像縱橫比。

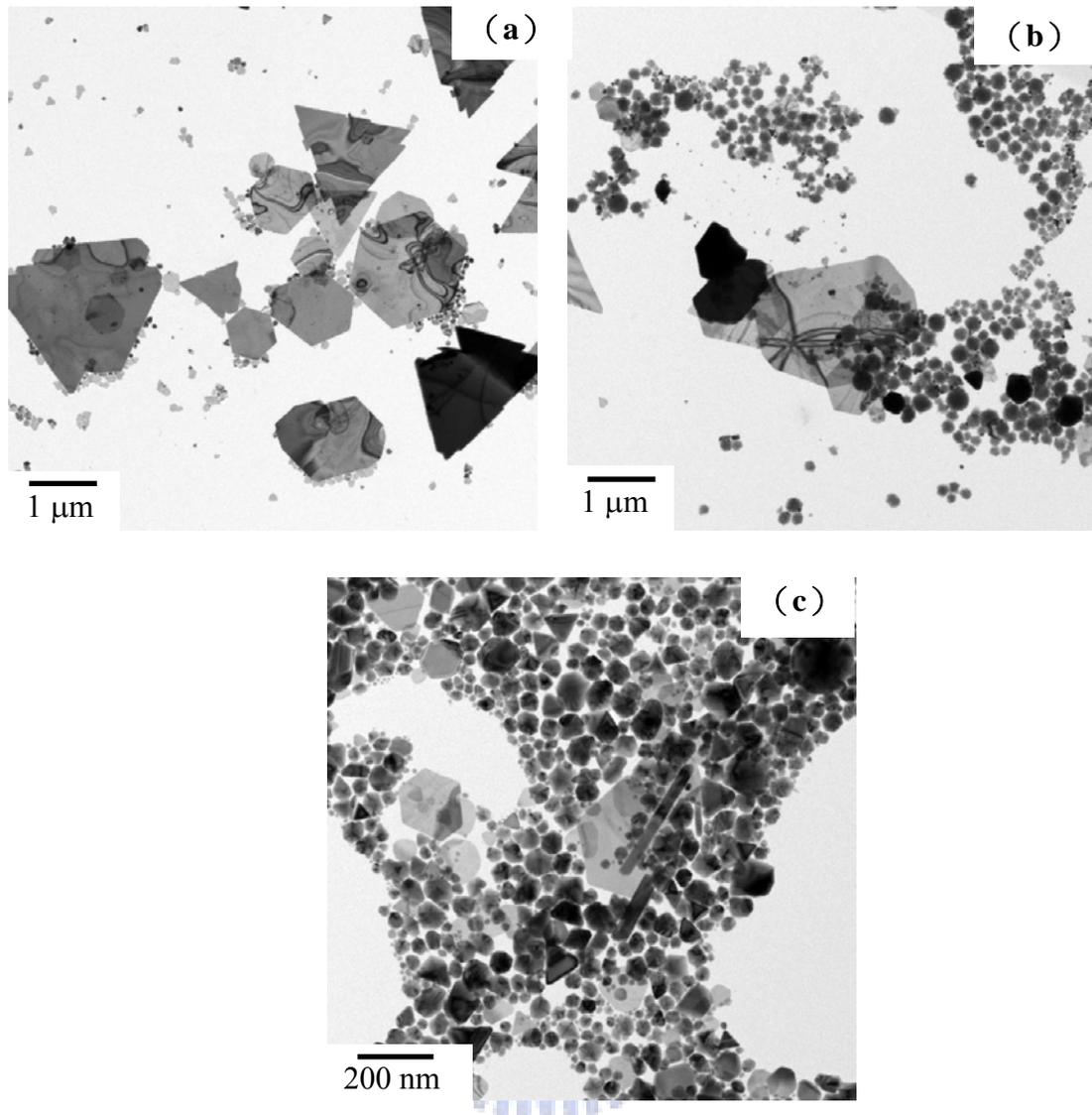


圖 4-13、以  $M_w = 10,000$  之 PVP，含量為 (a) 10 (b) 15 與 (c) 20 wt.% 生成之銀粒子 TEM 觀察結果。

#### 4.2.2、PVP 分子量之效應

爲了選擇適當並同時檢驗分子量對銀粒子生成的影響，本實驗選用  $M_w = 10,000$ 、55,000 及 1300,000 三種不同分子量之 PVP 保護劑進行實驗。圖 4-14 爲不同保護劑分子量之 TEM 觀察結果，其顯示， $M_w = 10,000$  者，生成形狀多爲片狀，且尺寸較大，而  $M_w = 1300,000$  者，雖然在大小尺寸上有明顯的降低，但粒徑分布的範圍卻也較廣，相對來說， $M_w = 55,000$  者在粒子大小尺寸及形狀上皆有較好的效果，而造成此種不同差異的原因，以圖 2-10 說明之【22】，在圖中

可以很清楚的知道，雖然分子量較大的保護劑單一分子可提供很大的空間障礙，但整體來說，分子量較小的保護劑卻能提供較大的整體空間障礙，在粒子生成時，就能更有效的控制粒子的生長。

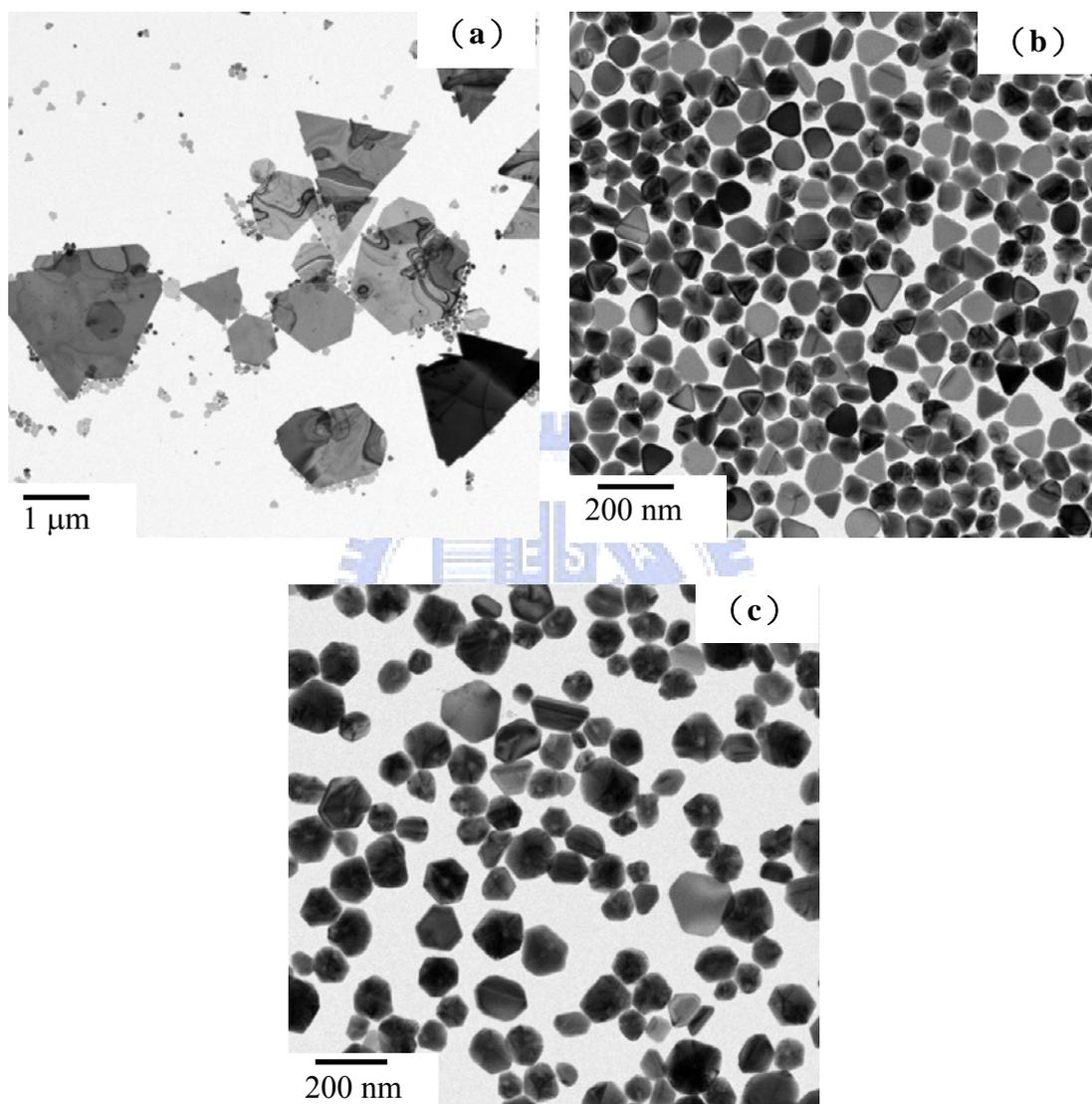


圖 4-14、含量 10 wt.%，PVP 之  $M_w =$  (a) 10,000 (b) 55,000 (c) 1300,000 生成之銀粒子之 TEM 觀察結果。

#### 4.3、反應時間與銀粒子生成影響

爲了有效控制銀粒子的大小，除了添加保護劑及選用適當分子量的保護劑之外，還要降低前趨物的添加量，但減少前趨物的含量會相對地減少了銀產量，因

此在降低前趨物添加量的前提下，提高銀反應產率成了一重要課題。本實驗選擇提高銀反應產率的方法為增加反應時間，目的是為了使溶液中的銀離子皆能完全還原成銀，進而生成銀粒子，達到提高產率的目的，圖 4-15 為將反應時間增長為 24 小時的結果，實際計算銀產率後發現，增加反應時間確實能提高銀粒子的產率。反應時間 3 小時的銀粒子產率約為 45%左右，而反應時間 24 小時銀粒子產率提高到約 80%左右，但由 TEM 觀察結果中卻發現，反應時間較長雖可提高產率，但生成的銀粒子在大小及形狀的表現上卻較差，推測其原因為反應時間過長造成粒子聚集的機率增高，使得粒子大小及形狀不一；為了控制銀粒子的大小及其形狀，本實驗反應時間仍維持 3 小時。

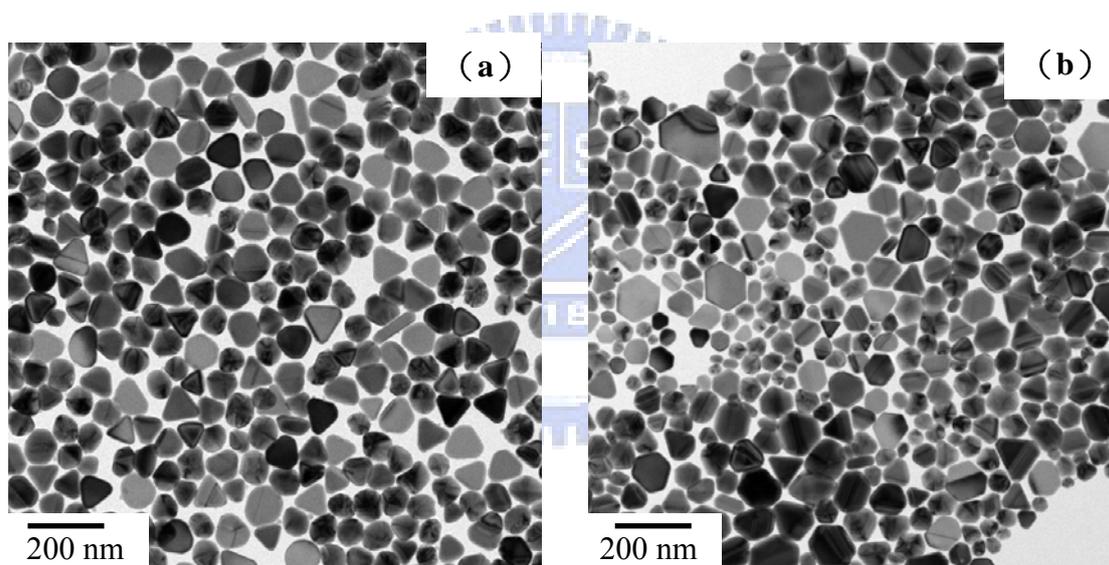


圖 4-15、以 (a) 3 與 (b) 24 小時反應時間生成之銀粒子之 TEM 觀察結果 (PVP 含量 = 10 wt.% ; Mw = 55,000)。

#### 4.4、光硬化環氧樹脂-銀奈米複合物試樣之製備

完成奈米銀粒子之製備後，接著加入光硬化環氧樹脂中製成奈米複合物試樣。製備過程中發現，銀粒子含量愈高，所需之光硬化時間就愈長，此乃因樹脂中所含之無機物愈多時，其會阻擋 UV 光會造成聚合困難，故需要較長的照射時間才能達到完全硬化，因所含之銀粒子含量不同，光硬化時間由 35 秒到 60 秒不

等，且因所加入之銀粒子大小皆在 100 nm 以下，含量也約在 2 wt.%以下，所以硬化之試片大多呈現淡黃透明狀，圖 4-16 為光硬化環氧樹脂-銀奈米複合物試樣之外觀圖。

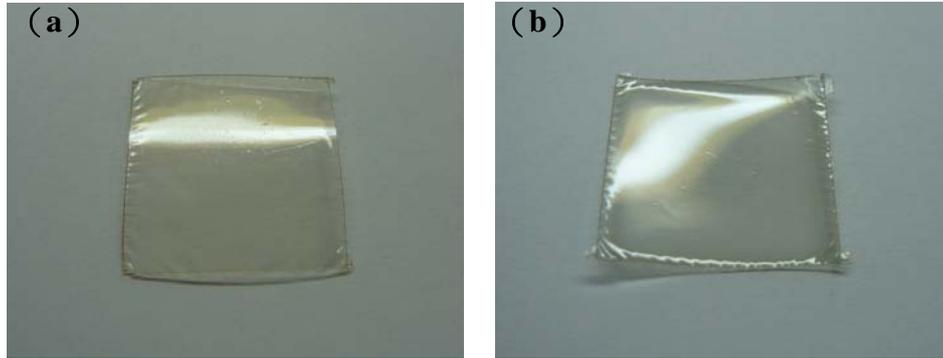


圖 4-16、(a) 光硬化環氧樹脂與 (b) 光硬化環氧樹脂-銀奈米複合物試樣外觀。

#### 4.5、複合物試樣之熱穩定性

表 4-1 為各種光硬化環氧樹脂-銀奈米複合物試樣之  $T_d$  表列，試樣成份詳見表 3-2。

表 4-1、光硬化環氧樹脂-銀奈米複合物試樣之  $T_d$ 。

樣品編號	銀粒徑 (nm)	銀含量 (%)	$T_d$ (°C)
樹脂樣品	---	---	201.50
M55-A1	74	0.135	179.15
M55-A2	74	0.5	201.21
M55-A3	74	2	198.39
M55-B1	63	0.135	188.04
M55-B2	63	0.5	193.66
M55-B3	63	2	181.13
M55-C1	34	0.135	207.20
M55-C2	34	0.5	197.00
M55-C3	34	2	193.99

表 4-1 中可見，除了 M55-C3 之樣品  $T_d$  高於純環氧樹脂之外，其它樣品  $T_d$  點皆比純環氧樹脂來得低，圖 4-17 至圖 4-19 為各系列與環氧樹脂相比較之 TGA

曲線圖，很明顯可以得知，各系列之  $T_d$  都比未添加銀粒子之純環氧樹脂來得低，推測其原因為加入銀粒子後，使得在光硬化過程中造成不連續性的聚合行為，導致試片的聚合度比純環氧樹脂的聚合度差，此原因也可由硬化時間得到佐證，加入的銀粒子愈多，硬化時間愈長，而聚合度較差之樣品，熱穩定性相對的也會比較差，所對應的  $T_d$  會較低。在此一系列中，僅 M55-C3 之樣品  $T_d$  較高，猜測原因在於加入的銀粒子含量不高，且銀粒子大小較小，對於聚合的行為影響可能較小，所以  $T_d$  沒有往下降，是唯一比純環氧樹脂高的樣品。

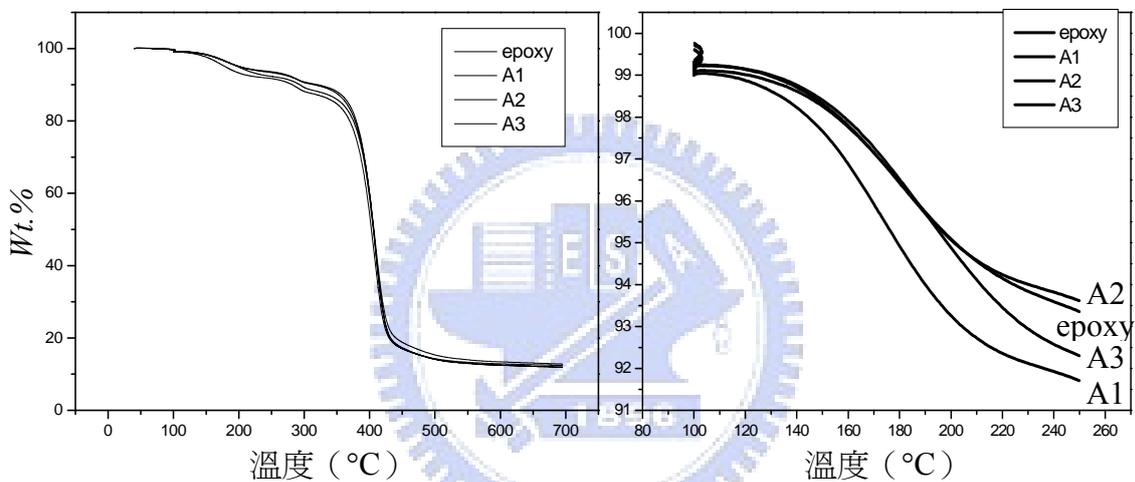


圖 4-17、M55-A 系列之 TGA 圖。

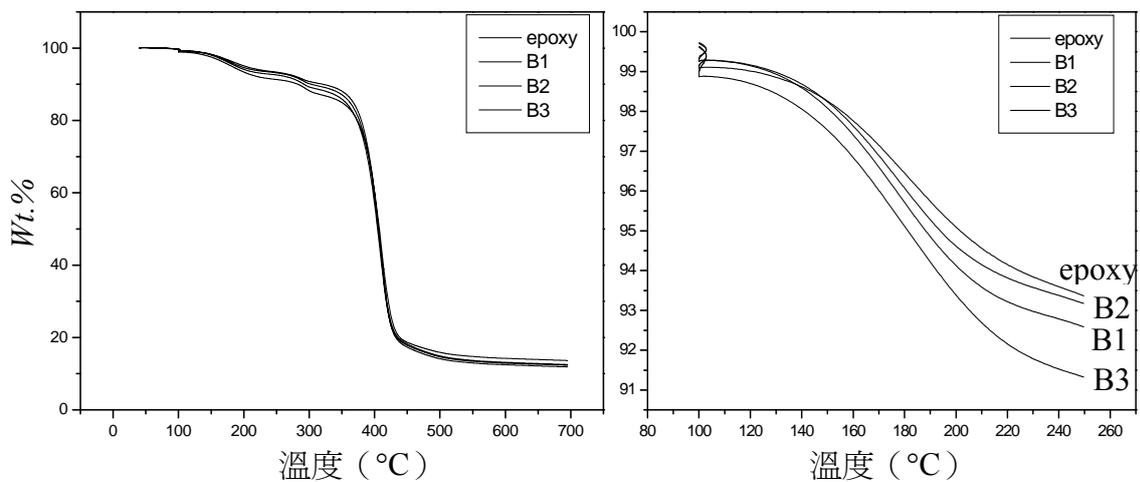


圖 4-18、M55-B 系列之 TGA 圖。

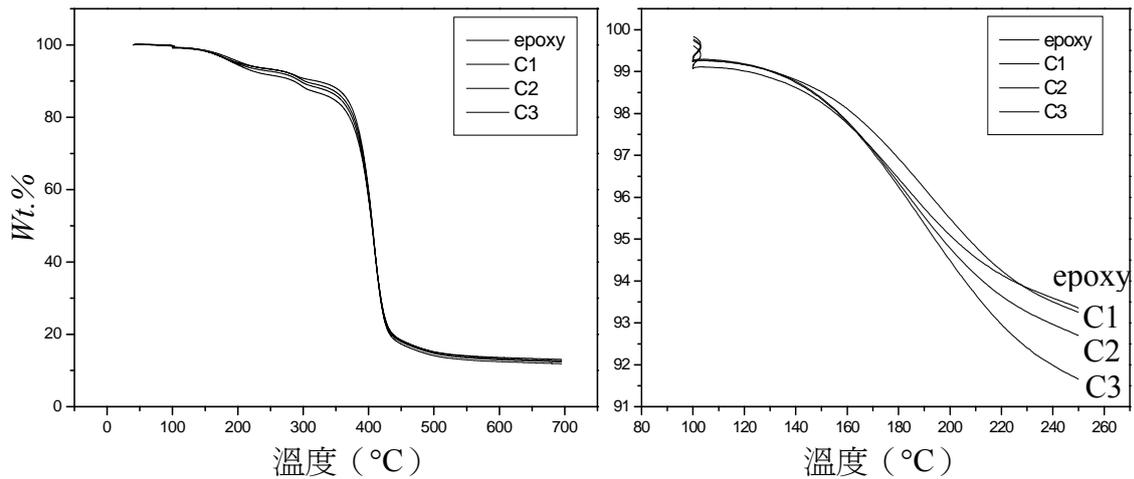


圖 4-19、M55-C 系列之 TGA 圖。

## 4.6、介電性質

### 4.6.1、銀粒子粒徑之效應

表 4-2 為各種環氧樹脂-銀奈米複合物試樣在 1 kHz 時之介電常數及  $\tan\delta$  值，圖 4-20 與圖 4-21 分別為其介電常數及  $\tan\delta$  隨銀粒子粒徑之變化圖，介電係數值隨著添加的銀粒子含量愈高而愈高，並隨著粒子大小降低而提高，但當粒子達到 34 nm 時，介電係數值反而降低， $\tan\delta$  則沒有特別的變化，大多落在 10% 以下。

表 4-2、各種環氧樹脂-銀奈米複合物試樣介電係數值 (1 kHz)

樣品編號	介電係數	$\tan\delta$ (%)
Epoxy	3.006	2.7
M55-A1	3.222	1.9
M55-A2	3.939	1.8
M55-A3	4.204	1.1
M55-B1	3.313	2.1
M55-B2	4.199	1.8
M55-B3	3.398	8.5
M55-C1	3.473	1.8
M55-C2	4.977	1.9
M55-C3	3.204	1.8

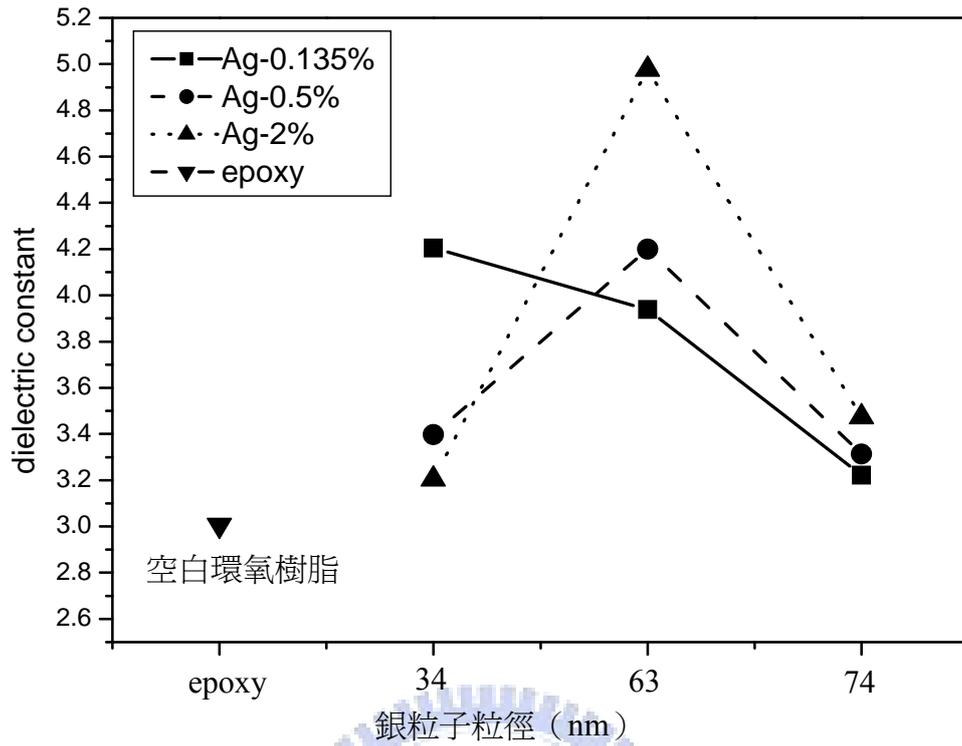


圖 4-20、環氧樹脂-銀奈米複合物試樣之介電常數隨銀粒子粒徑之變化。

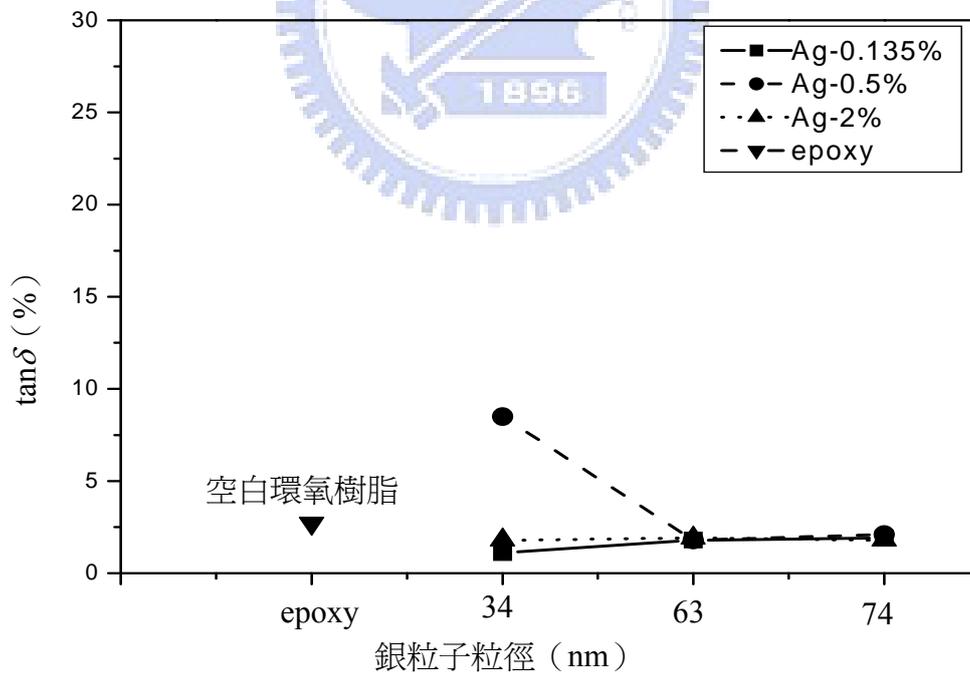


圖 4-21、環氧樹脂-銀奈米複合物試樣  $\tan\delta$  隨銀粒子粒徑之變化。

由圖 4-20 與圖 4-21 可知，添加相同粒徑的銀粒子時，添加量愈多，介電常數也隨之提高，其原因為當添加的粒子含量較高時，富粒子『領域』(Particle-rich Domain) 也愈多，對介電性質的影響也愈顯注；Yan-Jia Li 【26】 等人之研究顯示，加入的金屬愈多，介電常數愈高。而當添加相同含量的金屬銀粒子時，介電常數隨著銀粒子粒徑減小而升高，當粒子粒徑愈小，粒子的比表面積 (SSA) 愈大，金屬粒子與樹脂基材之間的化學鍵發生物理或化學結合的機會就會愈高，而當奈米粒子粒徑變小時，粒子內部的原子數減少而外部的原子數增加時，產生的效應稱為體積效應或量子尺寸效應【2】，由於表面的原子數增多，原子配位不足及高表面能，使之具有很高的活性，且因奈米粒子表面有大量的缺陷態，與高分子鏈之間有很強的凡得瓦爾力造成金屬粒子與高分子界面之間的作用力增強，也因為此作用力的增強，使得材料的介電性質提高，所以當粒子粒徑縮小時，樣品量測的介電係數值也跟著提高。但在實驗結果中也發現，添加的銀粒子粒徑並非愈小愈好，以最小粒徑的銀粒子製成的試片，介電係數值卻下降，推測的原因可能在於，粒子愈小，表面能就會愈大，愈容易聚集形成團聚的現象，在聚合物基材中分散的情形就會愈差。

Sung-Dong Cho 【28】 等人的研究中提及，當粒子縮小時，會造成分散不均，容易團聚，而團聚現象可能會導致氣泡或是溶劑的殘留，這些因素都將使得材料的介電常數下降，環境黏度低，粒子分散性好，團聚現象較少的材料，會相對的有較好的介電性質，因此，實驗結果中粒徑最小的樣品，其量測的介電係數值反而下降，由此可知，如何有效地將添加的金屬粒子縮小、達到良好的分散性以及製造較多的富粒子領域是提高介電性質的關鍵。

由於高分子與銀奈米粉體之間界面作用能不同，加上高分子的黏度較高，僅以機械攪拌力並不能達成有效的分散，因此會使得金屬奈米粒子發生聚集。圖 4-22 中可知，混入的銀粒子因事先沒有改質，在反應中也沒有添加任何分散劑，使得銀粒子呈現聚集的情況，在環氧樹脂基材中以一團一團的情形存在，此聚集的情況在先前製備銀粒子時並不會發生，原因在於添加之保護劑不僅可以控制粒

子生成，也是一良好的分散劑。

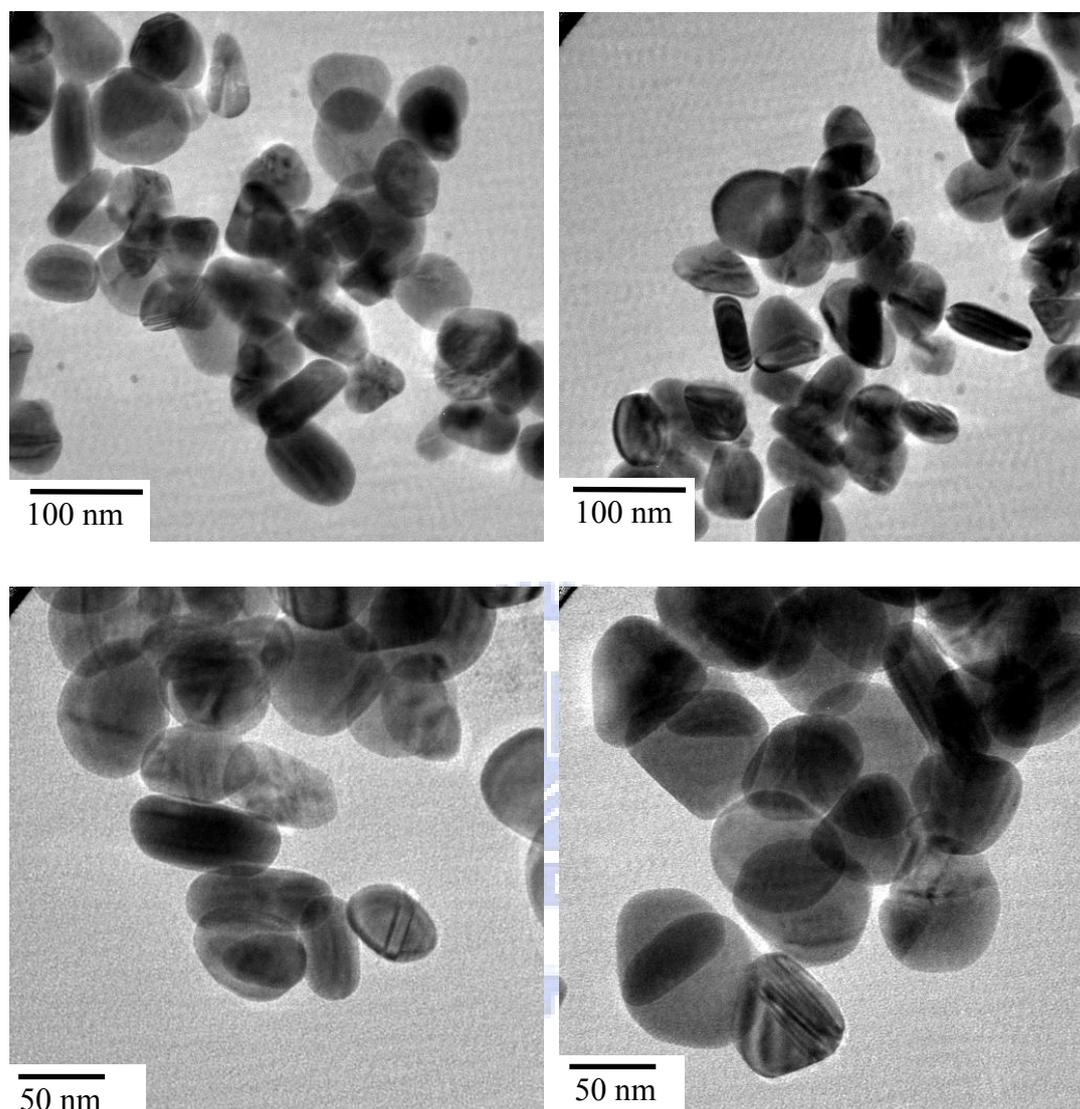


圖 4-22、M55-B3 銀粒子分布之 TEM 觀察結果。

當一個物體的尺寸達到奈米等級時，造就了表面原子數激增，且由於粒徑縮小，電子與價電帶中電洞的距離也隨之變小而產生量子侷限效應，這個體系的充電和放電過程就不再連續化，而是呈現不連續（量子化）狀態；奈米顆粒即為量子點（Quantum Dot），當一顆電子進入量子點後，量子點會獲得一充電能使得能階提高，充電能  $E_c$ （Charging Energy）可以表示為  $E_c = \frac{e^2}{2C}$ ，（ $e$  為單位電荷， $C$  為量子點電容值）【34】，電子熱擾動能可以表示為  $\kappa_B T$ ，（ $\kappa_B$  為波茲曼常數

(Boltzmann's Constant),  $T$  為絕對溫度), 當  $E_c \gg \kappa_B T$  時, 電子本身因熱擾動能所得到的能量, 還是遠低於量子點能階, 所以造成電子無足夠能量越過此能障進入量子點中, 原本在量子點中的電子也較難離開, 產生所謂的庫倫阻塞效應 (Coulomb Blockade Effect)【2】, 此效應使介電損失降低, 高分子基材中因含有導電金屬, 在界面上存有電荷, 使得整體介電係數值提高, 而愈小尺寸的顆粒, 電容值愈小, 造成的充電能也愈大, 庫倫阻塞效應愈明顯, 使介電損失降至最低, 如此一來便使奈米複合材料達到提高介電值的目的【34】, 但若粒子發生聚集現象時, 會使得粒子不再具有奈米尺寸, 無法產生庫倫阻塞效應, 因此粒子分散不佳會造成介電係數值下降, 本實驗中, 因沒有添加任何分散劑, 使得粒子分散狀況不佳, 使得在介電係數值表現上無法有效的提升很多, 在粒徑最小的樣品中, 推測可能因尺寸小表面能較大, 團聚現象更為明顯, 造成介電值無法如預期般提高。

圖 4-23 則為各種試樣在 1 至 40 V 時的漏電流曲線圖, B 與 C 系列之樣品漏電流皆隨著銀粒子添加量增加而降低, A 系列因添加量較小, 影響程度較不明顯, 所以變化趨勢較不一致; 比對各樣品之介電性質, 當介電係數愈高時, 樣品之漏電流相對地降低; 當漏電流愈小, 相對介電係數值也會較高, 雖然由圖中所見並沒有絕對的規律性, 但漏電流最低之樣品 M55-C3, 其介電係數也為最高。

#### 4.6.2、量測頻率之效應

圖 4-24 為 M55-B 系列試樣在 100 Hz 至 1 GHz 頻率範圍之介電係數變化, 結果顯示試樣之介電係數隨頻率並無特別的變化, 表示在此範圍內試樣之極化機制並沒有太大的改變。

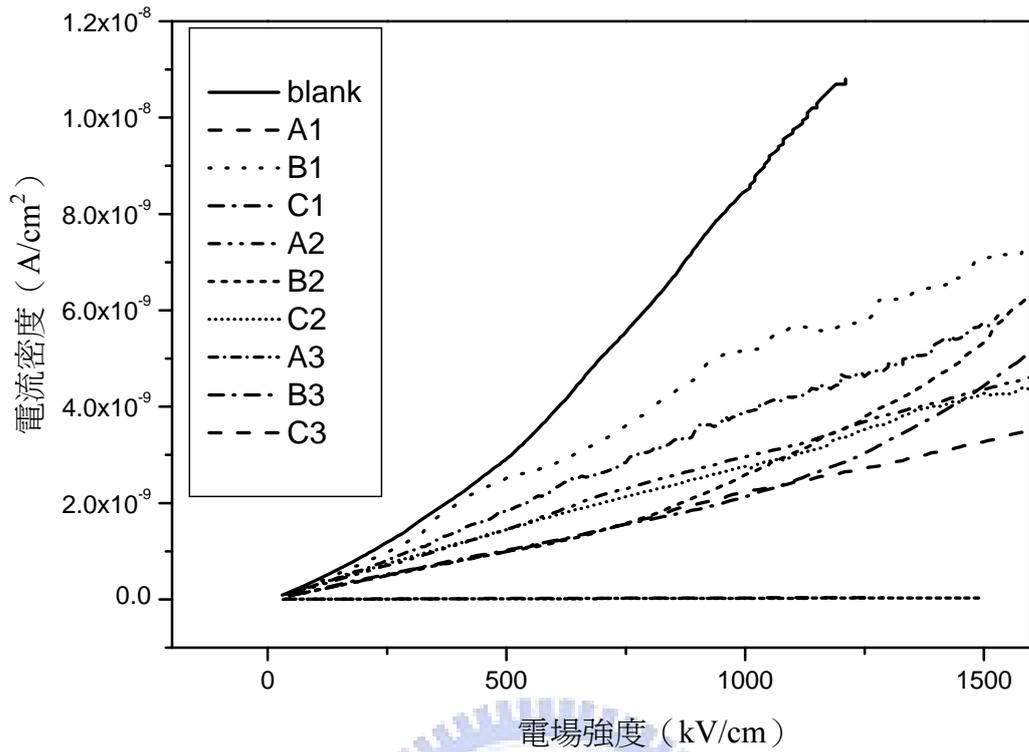


圖 4-23、各種環氧樹脂-銀奈米複合物試樣之漏電流曲線圖。

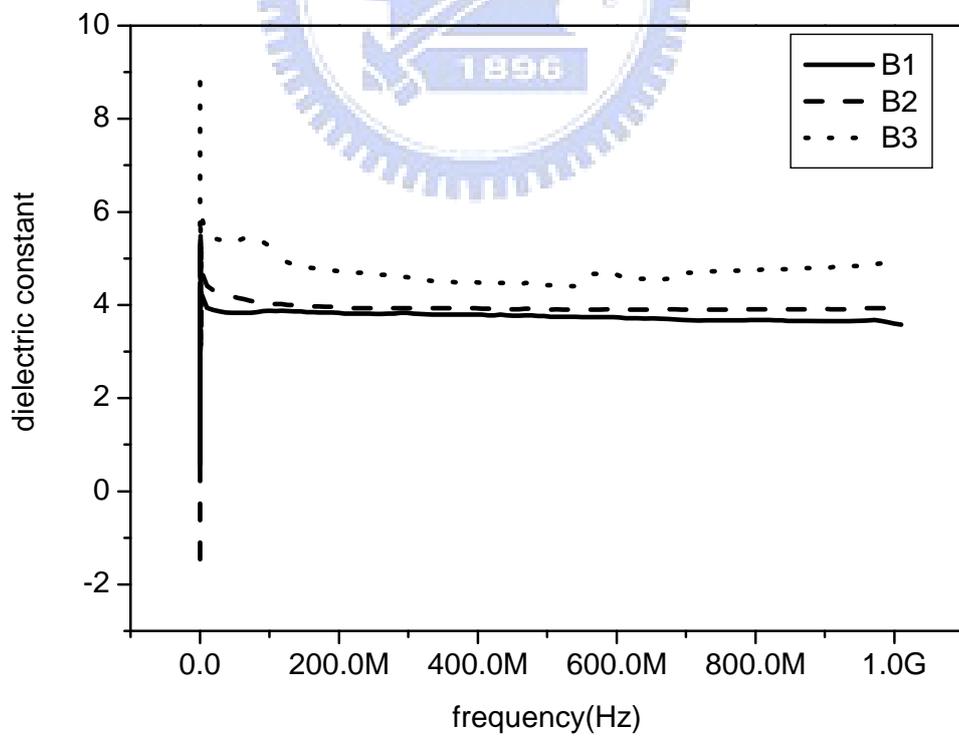


圖 4-24、M55-B 系列試樣在 100 Hz 至 1 GHz 頻率範圍之介電係數變化。

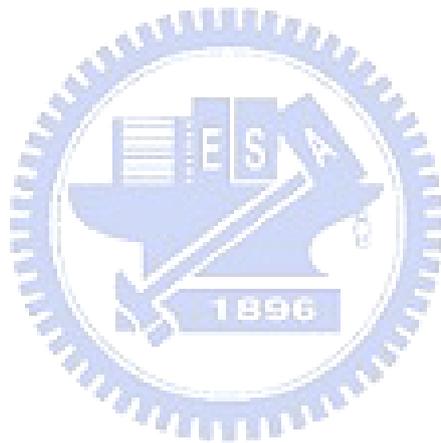
## 第五章

### 結 論

本實驗成功地使用 Tripropylene glycol 單體取代甲醇或乙醇等常見的還原劑，以 Polyol 製程製備奈米銀粒子，與先前之研究比較，其不需添加 PVP 及催化劑即能還原銀離子，且在室溫下即可反應，降低了反應溫度，反應時間也大大縮短，而能達成製程簡化之目的。綜合本研究之結果，可歸納結論如下：

- (1) FTIR 與 NMR 分析顯示，Tripropylene glycol 在反應過程中能形成帶有醛類官能基之中間物，並以此中間物還原銀離子使生成銀粒子。
- (2) 生成奈米銀粒子過程中，必須加入能提供空間障礙之保護劑，以防止粒子在成長時產生聚集的現象，添加保護劑不僅能控制生成之銀粒子大小尺寸，並使其形狀均一化。PVP 保護劑添加量愈多，生成之銀粒子愈小，且形狀愈趨近於均一之圓形；當添加量為 10 wt.%時即能成功減少粒子聚集的現象，添加量提高為 20 wt.%時，粒子直徑降低為 34 nm，且形狀更為均一。
- (3) 保護劑分子量為影響銀粒子生成條件之一，適中分子量 ( $M_w = 55,000$ ) 的 PVP 保護劑在粒子生成時能提供較適當的空間障礙，達到控制粒子大小及其形狀的功能。
- (4) 反應時間愈長，生成的銀粒子愈多，產率愈高，但提高粒子聚集的現象，反而無法有效控制生的粒子大小與形狀。
- (5) 銀粒子的添加會造成光聚合的困難而造成熱穩定性的劣化，本實驗之純環氧樹脂  $T_d$  點約在 201°C，而介電常數表現最佳的 M55-B3 之樣品  $T_d$  點卻降至 181°C，僅 M55-C1 之樣品  $T_d$  點卻提高至 207°C，可能是因為 C 系列之銀粒子粒徑較小且銀含量亦少，影響聚合度的程度有限，故樣品中反而因為無機物的存在而提高了熱穩定性。

(6) 添加粒徑相同的銀粒子時，含量愈高，介電常數隨之提高，介電係數值由 3 提高至約 5 左右，但添加的銀粒子粒徑愈小時，聚集的現象愈容發生，在基材中的分散愈差，此反而造成介電常數下降。由此實驗結果可得知，縮小添加的金屬粒子粒徑，達到良好的分散性，製造較多富粒子領域是提高高分子-金屬奈米複合物介電性質的關鍵。



## 第六章

### 未來展望

實驗結果證實了，在有機聚合物中混入奈米金屬銀粒子，確實能因為奈米粒子間相互作用產生的介電效應，以及和高分子基材因尺寸縮小而增強的界面作用力，提高整個複合材料的介電係數值，但實驗中，沒有考慮到粒子聚集的現象會因尺寸縮小，表面能變大的原故，而使得形成團聚，造成愈小粒徑的樣品因為分散性較差的原故，介電係數值不似預期中，反而下降了，因此，要能確實的提高奈米銀金屬-環氧樹脂複合材料的介電係數值，不僅要製備尺寸更小的金屬銀粒子，增強奈米粒子與高分子間的界面作用力，增加介電效應之外，也要解決當粒子尺寸縮小時所產生的團聚現象，一方面降低生成粒子的粒徑，另一方面使尺寸小的粒子達到良好的分散性，這些都是提高此複合材料介電係數值最關鍵需要研究的課題，合成粒徑更小的金屬奈米銀粒子，可以朝下列幾點方向進行：

- (1) 增加保護劑含量
- (2) 降低反應溫度
- (3) 減少前趨物含量

而除了製備更小粒徑的金屬粒子之外，(1) 必須對金屬粒子作表面處理，找尋有效的分散劑，或(2) 使用其它混合方式，像是球磨式分散，(3) 另外也可以嘗試在金屬混入環氧樹脂前，先行在一可和環氧樹脂相溶的溶劑中預先均勻分散，再混入高分子有機聚合物中進行固化，(4) 也可以選擇黏度較低的樹脂、降低樹脂反應黏度等等能有效改善粒子分散性的方法，期望能製備出金屬粒徑更小、分散性更好的奈米銀-環氧樹脂複合材料，達到提高介電係數值的目的，並成功的應用在可撓式元件的製程上。

## 參考文獻

1. 平尾一之原著，顏誠廷譯，*最新奈米材料之現況與展望*，普林斯頓國際有限公司，（2005）。
2. 馬振基主編，*奈米材料科技原理與應用*，全華科技圖書股份有限公司，（2003）。
3. 徐國財、張立德著，*奈米複合材料*，五南圖書出版股份有限公司，（2004）。
4. 周森著，*複合材料-奈米·生物科技*，全威圖書有限公司，（2002）。
5. 柯揚船、【美】皮特·斯壯主編，*聚合物-無機奈米複合材料*，五南圖書出版股份有限公司，（2004）。
6. H. Dislich, “Darstellung von mehrkomponentengläsern ohne durchlaufen der schmelzphase“, *Glastechn. Ber.*, **44**(1941), p.1.
7. John D. Mackenzie, Y.J. Chung, and Y. Hu, “Rubbery ormosils and their applications”, *J. Non-cryst. Solids.*, **147**(1992), p.271-279.
8. Z. Ahmad, M.I. Sarwar, and J.E. Mark, “Dynamic-mechanical thermal analysis of aramid-silica hybrid composites prepared in a sol-gel process”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**(1997), p.1345-1352.
9. R.A. Ryntz, V.E. Gunn, H. Zon, Y.L. Duan, H.X. Xiao, and K.C. Frisch, “Effect of siloxane modification on the physical attributes of an automotive coating” *J. Coat. Tech.*, **64**(1992), p.83.
10. H.H. Nersisyan, J.H. Lee, H.T. Son, C.W. Won, and D.Y. Maeng, “A new and effective chemical reduction method for preparation of nanosized silver powder and colloid dispersion”, *Materials Research Bulletin*, **38**(2003), p.949-956.
11. M.K. Temgire, and S.S. Joshi, “Optical and structural studies of silver nanoparticles”, *Radiation Physics and Chemistry*, **71**(2004), p.1039-1044.

12. Ki Young Kima, Young Tai Choia, Dae Jong Seob, and Seung Bin Parkb, “Preparation of silver colloid and enhancement of dispersion stability in organic solvent”, *Materials Chemistry and Physics*, **88**(2004), p.377-382.
13. Kan-Sen Chou, and Chiang-Yuh Ren, “Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method”, *Materials Chemistry and Physics*, **64**(2000), p.241-246.
14. J. Widoniak, S. Eiden-Assmann , and G. Maret, “Silver particles tailoring of shapes and sizes”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **270-271**(2005), p.340-344.
15. Hsien-Hsuen Leea, Kan-Sen Choua, and Zong-Whie Shihb, “Effect of nano-sized silver particles on the resistivity of polymeric conductive adhesives”, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **25**(2005), p.437-441.
16. Ya Yan, Shi-Zhao Kang, and Jin Mu, “Preparation of high quality Ag film from Ag nanoparticles”, *Applied Surface Science*, **253**(2007), p.4677-4679.
17. Yugang Sun and Younan Xia, “Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles”, *Science*, **298**(2002), p.2170-2179.
18. Benjamin Wiley, Yugang Sun, Brian Mayers, and Younan Xia, “Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver”, *Chem. Eur. J.*, **11**(2005), p.454 – 463.
19. Zongtao Zhang, Bin Zhao, and Liming Hu, “PVP protective mechanism of ultrafine silver powder synthesized by chemical reduction processes”, *J. Solid State Chem.*, **121**(1996), p.105–110.
20. Pierre-Yves Silvert, Ronaldo Herrera-Urbina and Kamar Tekaiia-Elhsissena, “Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process Part 2. - Mechanism of particle formation”, *J. Mater. Chem.*, **7**(2)(2007), p. 293–299.
21. Isao Washio, Yujie Xiong, Yadong Yin, and Younan Xia, “Reduction by the

- end groups of poly(vinyl pyrrolidone): A new and versatile route to the kinetically controlled synthesis of Ag triangular nanoplates”, *Adv. Mater.*, **18**(2006), p.1745-1749.
22. Hyeon Suk Shin, Hyun Jung Yang, Seung Bin Kim, and Mu Sang Lee, “Mechanism of growth of colloidal silver nanoparticles stabilized by polyvinyl pyrrolidone in  $\gamma$ -irradiated silver nitrate solution”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **274**(2004), p.89-94.
23. Slistan-Grijalva, R. Herrera-Urbina, J.F. Rivas-Silvac, M. Avalos-Borjad, F.F. Castillon-Barrazad, A. Posada-Amarillas, “Assessment of growth of silver nanoparticles synthesized from an ethylene glycol - silver nitrate - polyvinylpyrrolidone solution”, *Physica E*, **25**(2005), p.438-448.
24. Pierre-Yves Silvert, Ronald Herrera-Urbina, Nicolas Duvauchelle, Venugopal Vijayakrishnan and Kamar Tekai Elhsissen, Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process Part 1 -Synthesis and characterization”, *J. Mater. Chem.*, **6**(4)(1996), p.573-577.
25. Dongjo Kim, Sunho Jeong and JooHoMoon, “Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection”, *Nanotechnology*, **17**(2006), p.4019-4024.
26. Yun-Jia Li, Man Xu, and Jun-Qiang Feng, “Dielectric behavior of a metal-polymer composite with low percolation threshold”, *Appl. Phys. Lett.*, **89**(2006), p.072902.
27. Valeriy V. Ginzburg, Kyle Myers, Sarah Malowinski, Robert Cieslinski, Michael Elwell, and Mark Bernius, “High-dielectric-constant self-assembled nodular structures in polymer/gold nanoparticle films”, *Macromolecules*, **39**(2006), p. 3901-3906.
28. Sung-Dong Cho, Joo-Yeon Lee, and Kyung-Wook Paik, “Effects of particle size

- on dielectric constant and leakage current of epoxy/barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) composite films for embedded capacitors”, *Intl. Conference on Electronic Materials and Packaging*, (2001), p.63-68.
29. A Babapour, O Akhavan, R Azimirad and A Z Moshfegh, “Physical characteristics of heat-treated nano-silvers dispersed in sol-gel silica matrix”, *Nanotechnology*, **17**(2006), p.763-771.
  30. Andrew R. Siekkinen, Joseph M. McLellan, Jingyi Chen, Younan Xia, “Rapid synthesis of small silver nanocubes by mediating polyol reduction with a trace amount of sodium sulfide or sodium hydrosulfide”, *Chemical Physics Letters*, **432**(2006), p.491 – 496.
  31. Wesley Wm. Wendlandt 原著，陳道達譯，*熱分析*，渤海堂文化公司，(1992)。
  32. Baolin He, Juei Juei Tan, Kong Yong Liew, Hanfan Liu, “Synthesis of size controlled Ag nanoparticles”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **221**(2004), p.121-126.
  33. Reinhold Schwalm , *UV Coatings Basics*, Recent Developments and New Applications , ELSEVIER , Boston , (2007) 。
  34. Jiongxin Lu, Kyoung-Sik Moon, Jianwen Xu and C. P. Wong, “Synthesis and dielectric properties of novel high-K polymer composites containing in-situ formed silver nanoparticles for embedded capacitor applications”, *J. Mater. Chem*, **16**(2006), p.1543-1548.
  35. Jia Liu, James M. O\_Reilly, Thomas W. Smith, Paras N. Prasad,” Photopatterning hybrid sol – gel glass materials prepared from ethylene tellurate and alkoxy silane”, *Journal of Non-Crystalline Solids* **351** (2005), p.2440 – 2445.