

# 中華民國第 57 屆中小學科學展覽會

## 作品說明書

---

高級中等學校組 化學科

佳作

050208

在 PET 上製備奈米銅網格，作為軟性透明導電  
薄膜之研究

學校名稱：臺中市立臺中女子高級中等學校

|                                 |                  |
|---------------------------------|------------------|
| 作者：<br><br>高二 林庭筠<br><br>高二 林芳瑜 | 指導老師：<br><br>吳榮修 |
|---------------------------------|------------------|

關鍵詞：聚對苯二甲酸乙二酯高分子薄膜、  
奈米銅網格、透明導電觸控用薄膜

## 摘要

需求快速成長的電子產品正在日新月異的進步，其中人手一機的智慧型手機的觸控面板多以銦錫氧化物玻璃來作透明導電基板。因其價格高、不耐彎折，所以未來穿戴式的觸控材料需要下世代的技術突破。本文在聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜上製備銅網格，以獲得透明、可彎曲又導電的薄膜來提供觸控應用。製程包含 PET 表面化學改質、鈀觸媒或銅觸媒接枝、化學鍍銅、曝光與蝕刻來製作導電線路。鈀與銅觸媒的化鍍銅網格膜的導電性（導通簡易導電迴路並符合歐姆定律）與耐折彎能力（皆為 500 次）表現相當。透明度則以後者較佳，達 88%。本文並探討 PET 上各製程步驟的化學反應機制，比較與討論鈀和銅觸媒對透明導電膜的製備及透光度與電性的優劣影響。

## 壹、研究動機

### 一、動機與發現

之前化學老師在專題討論課時，播放了一段使用有機發光二極體(OLED)所做的顯示器影片。內容是在介紹一個新研發出來的軟性螢幕，最酷炫的是它可以輕易地折彎，貼附在手臂上，結合成為身體的一部分。所以未來的人們便可以直接在自己的手臂上操作智慧電子通訊，而不再需要一手拿著，一手操作厚重的智慧手機。而且它繞曲後還是一樣保有原本精彩奪目的美麗畫質，一點也不受彎折程度的影響。穿戴式的手臂顯示器，整合了經過精心設計的軟體，展現著令人目不暇給的強大顯示功能，看的同學們無不驚呼連連。這就猶如搭乘時光機進入未來世界一般，提早看到下個世代的高科技電子產品。看完之後，我們突然對這未來的 OLED 手臂(機)產生了濃厚的興趣，我們覺得它的螢幕不但可以折彎，畫質也很美，穿戴在手上，將會是一個吸引眾人目光的亮麗高科技電子產品。我們想要早日看到這樣的產品問世，便與老師討論、上網調查這樣的產品是遇到了甚麼樣的開發製作上的困難。我們這才了解到，它美中不足的就是不耐頻繁的折彎，之後便會喪失它基本該有的觸控功能了。

憑著這個想法，我們上網查了一些文獻[1-13] (詳列於捌、參考資料與其他)，了解到這種顯示器的觸控功能必須兼具透明、導電、耐彎折的基本特性。於是，我們想找出有哪些導電材料是透明又可以彎折的？一開始都找不到，因為到目前為止，我們在高中課堂上所學的導電體都是金屬材料。但金屬都是不透明的。這世上哪有透明的金屬呢？經過與老師的討論，我們才知道原來有些透明的金屬氧化物是可以導電的。我們在網路上查到了它就是現在智慧手機業界常用的銦錫氧化物。我們很高興的以為找到了答案，但再進一步的探究之後才發現，果然就是這透明導電銦錫氧化物造成它無法承受多次的折彎而易斷裂，因為它具有陶瓷玻璃的特質：沒有延展性。

既然沒有透明又可以導電的軟性材料，我們便決定換個方向：先找到透明薄膜，再找到將其表面加工，做成可以導電的東西。果然被我們找到了，有些文獻[1-13]提到類似我們的構想。我們很好奇既然這些文章[1-13]的報導都已經有很廣泛的研究，那究竟它還遭遇到哪些無法克服的技術困難呢？我們便與老師討論，想要應用我們在課堂上學到的電鍍，化學還原，酸鹼中和，高分子化學的原理來研究、探討這個題目。

## 二、文獻探討

當代的智慧型手機的觸控面板，幾乎都是以銦錫氧化物（ITO）玻璃為主流，因為ITO 玻璃導電性佳，透光性良好，唯一的缺點就是貴金屬銦的材料成本頗高。近年來，學者發現，在氧化鋅材料中，添加三價的鋁離子，稱之為 AZO，也可以導電[1-3]，但是 AZO 的透光性，沒有 ITO 來得好，因此目前還在研究改良當中。此外，因為 AZO 也是一種陶瓷材料，也一樣具有不耐彎曲的特性。

為了達成軟性、可彎曲、透明又導電的功能，近年來，聚對苯二甲酸乙二酯(PET) 高分子薄膜基材，似乎備受重視。但是 PET 材料本身並不導電，所以很多學者便想盡辦法，在 PET 表面上加工，使其具有導電性，但是又不能損失 PET 原本的高透光性。目

前相關的文獻上研究方法有：在 PET 上放置金屬奈米線[4-7]、石墨烯[8-10]及奈米碳管[11, 12]等。披覆金屬奈米線的方法，是事先合成好奈米金屬線，如銀線或是銅線，然後再塗佈到 PET 表面，使 PET 具有導電性。但是，合成奈米金屬線難度相當高，良率不易控制，容易產生金屬顆粒，導致 PET 透明薄膜上會出現金屬顆粒斑點。或是奈米金屬線與一般金屬線的搭接處，無法融合為一體，導致局部電阻較高的缺點。此外，奈米金屬線在合成時，會產生較多的廢液，奈米金屬線容易氧化，必須在塗佈之前放置在有機溶劑中保護，因此會產生有機溶劑廢液。

石墨烯及奈米碳管塗佈方式，與奈米金屬線製程類似，不同之處在於石墨烯與奈米碳管沒有氧化的疑慮，導電性與金屬差不多。但是，他們依然有十字搭接不良的問題，特別是石墨烯與奈米碳管都是靠  $SP^2$  混成軌域之  $\pi$  電子來導電，因此，當奈米碳管十字搭接時，會發生導電不良的現象（電子不易往 z-軸方向傳遞）。此外，碳材容易吸濕，導致半成品之保存需要特別處理。

目前比較具有可行性的製程方式，則是事先將 PET 薄膜表面鍍上一層金屬膜，然後經由塗佈光阻、曝光、顯影、蝕刻之後，做出金屬網格，當此金屬網格的線寬小於 7 微米以下時（最佳是小於 2 微米），PET 會保有它原來的透明度，但是會變成具有導電性的高分子薄膜。[13] 目前這項製程技術，其他的學者是使用濺鍍方式，讓銅金屬沈積到 PET 表面。為了提昇銅金屬網格的導電性，這些學者會再沈積一層 AZO。[13] 濺鍍方式需要昂貴的真空機台，同時需要能維持在很高的真空度，以避免氧氣的洩漏，來抑制銅膜生長時的易氧化的特性，使得其製造與良率上備受挑戰。

## 貳、研究目的

本研究全程使用濕製程，包含 PET 表面化學改質、鈹或銅觸媒的化學接枝、化學鍍銅以及後續的銅金屬網格成型（上光阻、曝光、顯影、蝕刻）。本研究之所以採用黃光蝕刻製程是因為，這種黃光蝕刻製程方式，早已是電子業界常用的精密電子元件製造方法。所以屆時，要將開發成果切入量產，無須額外新增的資本硬體投資。而且，將此技術用來製作鈹觸媒的奈米銅網格，在公開文獻的報導上是相當有限。這是本文所要報導的主要目的之一：將現有業界習知、慣用的精密微影技術應用到鈹觸媒催化的奈米銅，披覆在 PET 上來開發次世代觸控用的透明導電薄膜。而本研究的另一個主題是：以一個最近才剛發展出來的銅觸媒(專利申請中，業界未見公開過的)來取代鈹觸媒。如此，一次的銅蝕刻製程便可去除 PET 上所接枝的銅及其後續所化鍍上去的奈米銅，免掉貴金屬鈹的使用並省略掉一道蝕刻去除鈹的步驟，這對業界在生產的競爭力是有預期的效益。此外，免除鹼性的去鈹劑的使用，可降低對 PET 的表面平整度的負面影響，預期可進而提高其透光度。我們的研究所要探討得有下列三個主要目標：

### 一、使 PET 具有導電性

在聚對苯二甲酸乙二酯(PET)的高分子膜上，製備奈米銅金屬網格，使 PET 變成具有導電的功能，其導電度必須與現有的導電玻璃（銦錫氧化物，ITO）相當，才有機會來取代 ITO 玻璃的觸控薄膜。然而，受限於現有的製程與設備的取得，我們以導電式原子力顯微鏡(C-AFM)及簡易的直流燈泡電路來檢驗電性表現。

### 二、保留 PET 透光度

導電的 PET 必須具有一定的透光度，與銦錫氧化物所做的觸控膜相當。或者至少須有原始的 PET 之 85-90%透光度以上。

### 三、耐折彎的能力

做為透明、導電、可折彎的 PET 必須承受一定次數的折彎測驗。其透光度與導電性的表現必須不致於有嚴重的衰減。

## 參、研究設備及器材

### 一、研究儀器及器材

燒杯(100ml、250ml)、溫度計、磁石、反向夾、加熱器、傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)、紫外線-可見光穿透光譜儀(UV-Vis)、X-光光電子光譜儀(XPS)、掃描式電子顯微鏡(SEM)、導電式原子力顯微鏡(C-AFM)、光學顯微鏡、百格刮刀、光阻壓膜機、簡易曝光機、線路光罩、直流導電燈泡線路元件。

### 二、實驗藥品及材料

(一) 材料：聚對苯二甲酸乙二酯(PET)高分子膜、光阻乾膜。

(二) 藥品：氫氧化鉀、3-氨基丙基三乙氧基矽烷(APTES)溶液、有機酸螯合鈣溶液、銅觸媒溶液、氯化鋅、鹽酸、硼氫化鈉、硫酸銅、酒石酸鉀鈉、氫氧化鈉、甲醛，硫脲，過氧化氫，硫酸，顯影液，去光阻液。

## 肆、研究過程或方法

奈米銅網格透明導電 PET 膜的製程，分成兩部分：

### 一、鈣觸媒奈米銅網格

如圖 1 所示，本製程共分六個主要步驟，簡述如下：

1. 利用 KOH 與 PET 反應，使 PET 表面產生羧酸基。

2. 將改質的 PET，與有機酸螯合鈇離子產生化學鍵結。
3. 將化學鍵結在 PET 表面的鈇離子用  $\text{NaBH}_4$  還原成鈇原子，使其具有催化化學鍍銅的觸媒活性。
4. 將此金屬鈇原子觸媒接枝的 PET，置入化學鍍銅溶液中，沉積奈米銅箔在 PET 表面上。
5. 壓合乾膜光阻在 Cu/PET 膜上，再用光罩將正六角形網格圖案，以曝光方式轉置到光阻上。經顯影與蝕刻，去掉光阻之後，便可得到銅金屬網格的 PET 薄膜。
6. 使用去鈇劑，將銅蝕刻後殘留在 PET 表面的鈇移除，以提高銅網格 PET 的透光度。

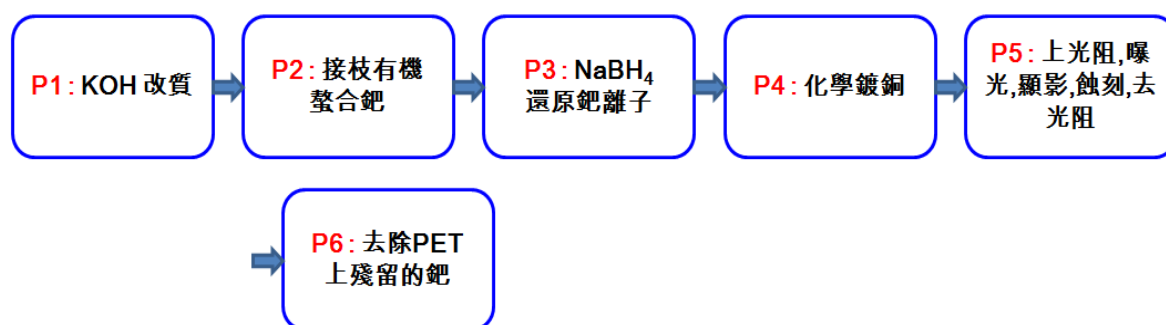


圖 1. 在 PET 薄膜上使用鈇觸媒，來接枝鈇以進行化鍍奈米銅，再用微影技術，來製作銅網格的主要實驗步驟及條件。

## 二、銅觸媒奈米銅網格：

如圖 2 所示，本製程共分七個主要步驟，簡述如下：

1. 利用 KOH 與 PET 反應，使 PET 表面產生羧酸基。
2. 使用具有胺基之矽烷類分子(aminosilane)，例如 3-氨基丙基三乙氧基矽烷(APTES)，來與 PET 的表面官能基產生鍵結。
3. 放入分散劑溶液。分散 PET 表面因矽烷分子帶有胺基所形成的團聚球狀物。

4. 再與螯合銅離子觸媒之官能基產生化學鍵結。
5. 將化學鍵結在 PET 表面的銅離子，用  $\text{NaBH}_4$  還原成銅原子。
6. 將金屬銅原子觸媒接枝的 PET，置入化學鍍銅溶液中，沉積奈米銅箔在 PET 表面上。
7. 壓合乾膜光阻在 Cu/PET 膜上，再用光罩將正六角形網格圖案，以曝光方式轉置到光阻上。經顯影與蝕刻，去掉光阻之後，便可得到銅金屬網格的 PET 薄膜。

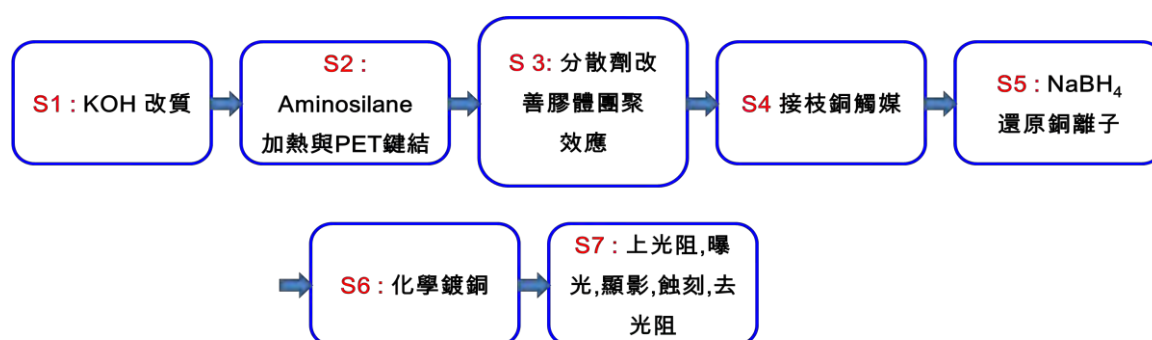


圖 2. 在 PET 薄膜上使用 APTES，以鍵結螯合銅離子觸媒，有利於化學鍍銅溶液中自我催化形成銅膜沉積，再用微影技術來製作銅網格的主要實驗步驟及條件。

## 伍、研究結果

鈀觸媒與銅觸媒化鍍銅 PET 的化性與物性量測結果展示於圖 3-20(各圖及詳細的結果與討論，陳述於下一章節：陸、討論。在此，謹述研究結果的總結)。由電子顯微鏡的微結構可以觀察到兩種製程皆可長成緻密的銅膜。鈀觸媒與銅觸媒化鍍銅的晶粒大小各是 0.25~1 與 0.4~1.7 微米。鈀觸媒化鍍銅膜的晶粒均勻度頗高。而分散劑作用 20 分鐘後的銅觸媒化鍍銅膜的粒子均勻度比其 10 與 30 分鐘的對照組佳。在 FTIR 與 XPS 的圖譜上，可以觀察到各個化學鍵結，在圖 1 與 2 所列的各個反應步驟後的消長狀況，驗證了 1. KOH 改質 PET，2. APTES 與 PET 的鍵結，3. 接枝鈀或銅，4. 還原金屬離子的化學反應。



兩種銅膜，經過製程上的調整改善，皆可通過百格測試對附著力的基本要求。用導電式原子力顯微鏡量測兩種化鍍銅膜，所得到的電壓電流圖，展現出線性關係。使用黃光與蝕刻製程，成功地製備六角形銅網格線在透明的 PET 上。UV-Vis 光譜儀所量測到的，鈀觸媒與銅觸媒的銅網格 PET 的透光度分別是 74%與 88%。各製程步驟對透光度的影響也都呈現在 UV-Vis 的光譜圖裡。除了鍵結 APTES(S2)與去鈀(P6)及蝕刻掉銅(S7)後，透光度會回升外，其餘步驟都多少有負面的影響。將此兩種透明導電膜分別串接直流電都可以點亮燈泡。在 500 次的正負 15 度彎折後，兩種銅網格膜的透光度與導電性(直流電導電燈泡試驗)並沒有明顯的衰減。

## 陸、討論

### 一、鈀觸媒化鍍奈米銅的化學反應

PET 先經由 KOH 改質（圖 1 之 P1 步驟），使 PET 表面的酯類官能基，產生水解反應產生羧酸基，如圖 3 所示。再放入有機酸螯合鈀溶液(鈀觸媒)中，有機螯合劑的胺基會與圖 3 的羧酸基反應，產生醯胺鍵，來將 PET 表面接枝上鈀離子(圖 1 之 P2 步驟)。

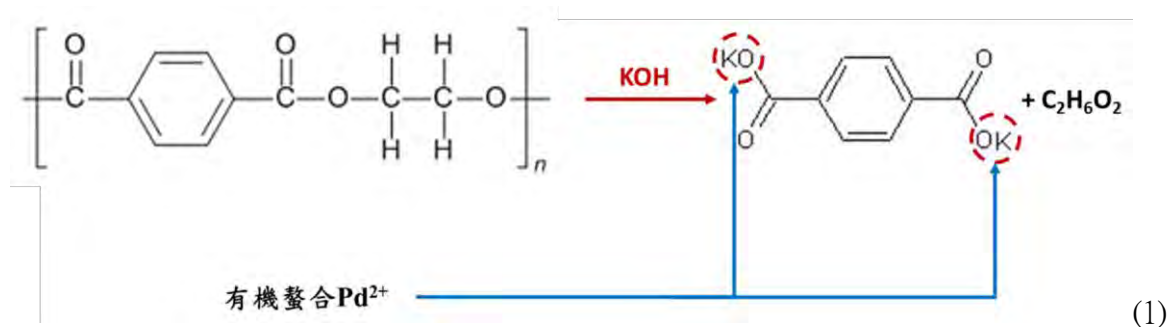


圖 3. PET 與 KOH 反應後再與螯合鈀離子產生化學接枝的示意圖。

由於鈀離子不具有觸媒的催化活性，因此在接枝鈀離子之後，必須將鈀離子還原成鈀原子（圖 1 之 P3 步驟）。再將此接枝好鈀原子觸媒的 PET 膜置入化學鍍銅溶液中（圖 1 之 P4 步驟），進行化學鍍銅沈積，使得 PET 表面上均勻地析出一層奈米銅膜。化學鍍銅原理則是利用 NaOH 與甲醛反應，產生甲酸與氫氣，同時在觸媒上釋放出電子（因甲醛氧化），此電子藉由鈀觸媒，交給被螯合劑螯合住的銅離子，讓銅離子還原成銅原子，其反應式如下：



因為甲醛要在強鹼之下才會進行氧化反應，釋放出電子，但是在強鹼之下，銅離子會與氫氧根產生氫氧化銅沈澱，所以必須在溶液中加入螯合劑（例如：酒石酸鉀鈉），將銅離子螯合，防止銅離子與氫氧根發生沈澱反應。經過 P1~P4 步驟之後，各個樣品的照片呈現在圖 4。

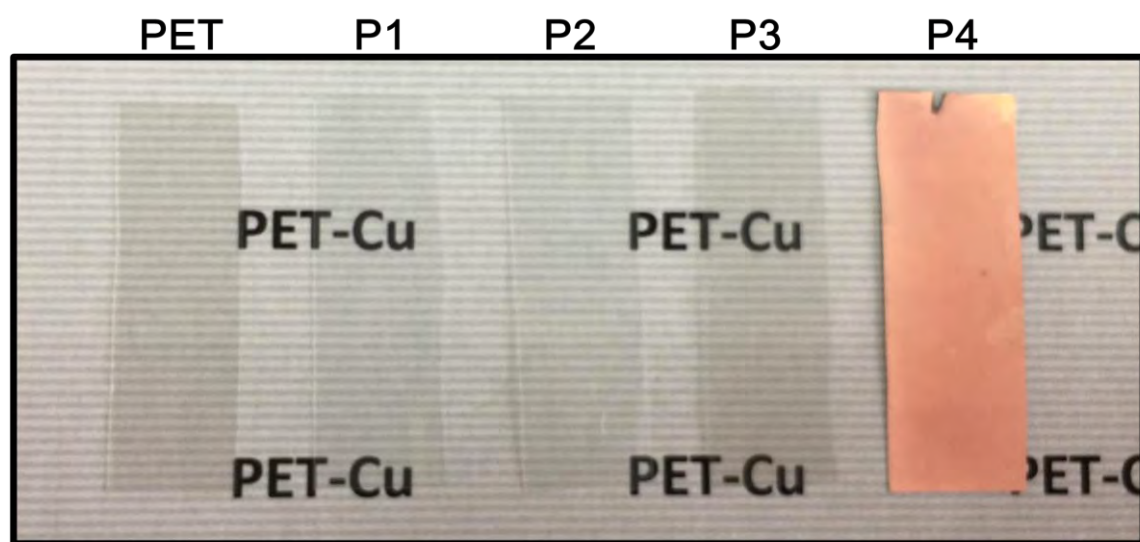
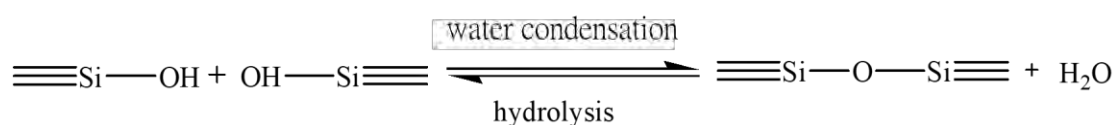


圖 4. 原始的 PET 與歷經 P1~P4 製程處理後的 PET 照片。(樣品陳列在印有“PET-Cu”及水平格線的紙張上以顯示其透明性)

## 二、銅觸媒化鍍奈米銅的化學反應

比較圖 1 與圖 2 的製程步驟，可以清楚發現銅觸媒與鈀觸媒之化鍍銅製程採用大致類似的步驟，亦即 P1=S1，P3=S5，P4=S6，P5=S7，除了部分製程參數有些許的差異之外。(所以，這些類似步驟的化學反應與其表面材質分析便不再重覆贅述，後文亦然。) 為了避免貴金屬鈀的使用，取而代之的是將 APTES 與 KOH 改質的 PET 上的羧酸基反應，即 APTES 上帶正電的胺基會與 PET 上帶有負電的 R-COO<sup>-</sup> 吸附，再利用後續的加熱，進行脫水使 silane 上原有的矽烷類分子脫水形成互相鏈結的凝膠型態(-Si-O-Si-)，得到較佳的附著力，反應式如下：



因為水解的效應，凝膠狀的 APTES 容易造成不均勻的銅接枝，所以需要使用分散劑，來分散凝膠狀的 APTES，然後再泡入螯合銅離子觸媒藥液（專利申請中）來接枝螯合銅離子。同樣地再以 NaBH<sub>4</sub> 來還原銅離子成銅原子，使之具有觸媒的活性，來催化後續的化鍍銅反應。

## 三、鈀觸媒化鍍奈米銅的材質表面分析與鑑定

PET 經過鹼處理、有機酸螯合鈀離子接枝、鈀離子還原步驟之後的 FTIR 分析，如圖 5 所示，可以清楚的看到 PET 特定的官能基(紅色箭頭之處)，都在 FTIR 光譜上出現。

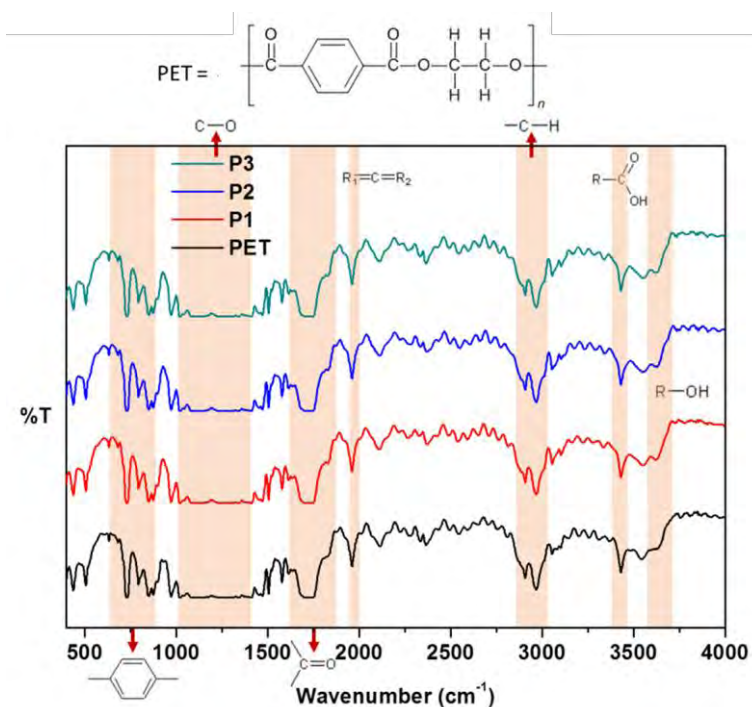


圖 5. PET 及 PET 歷經 KOH 改質，整合鈮接枝，還原鈮離子(P1~P3)製程步驟後的 FTIR 光譜圖。(P1~P3 的定義在圖 1。)

這些有機官能基包含苯環、碳-氧單鍵、碳-氧雙鍵、碳-碳雙鍵、碳-氫鍵、酸基以及醇基。在歷經 P1~P3 步驟之後，其官能基變化並不明顯，這是因為 FTIR 分析的官能基，多半是 PET 本體內的官能基，而 P1~P3 製程步驟只有化學改質 PET 表面的官能基，因此 FTIR 不易觀察出明顯的光譜變化。唯有在波數 3500~3750 範圍的醇基，比較可以看出差異，表示在 KOH 處理之後，PET 的醇基訊號變強，即證實圖 3 的化學反應方程式。

為了進一步證實圖 3 的化學反應方程式，於是使用 XPS 來分析 PET 的表面所有元素，其結果如圖 6 所示。

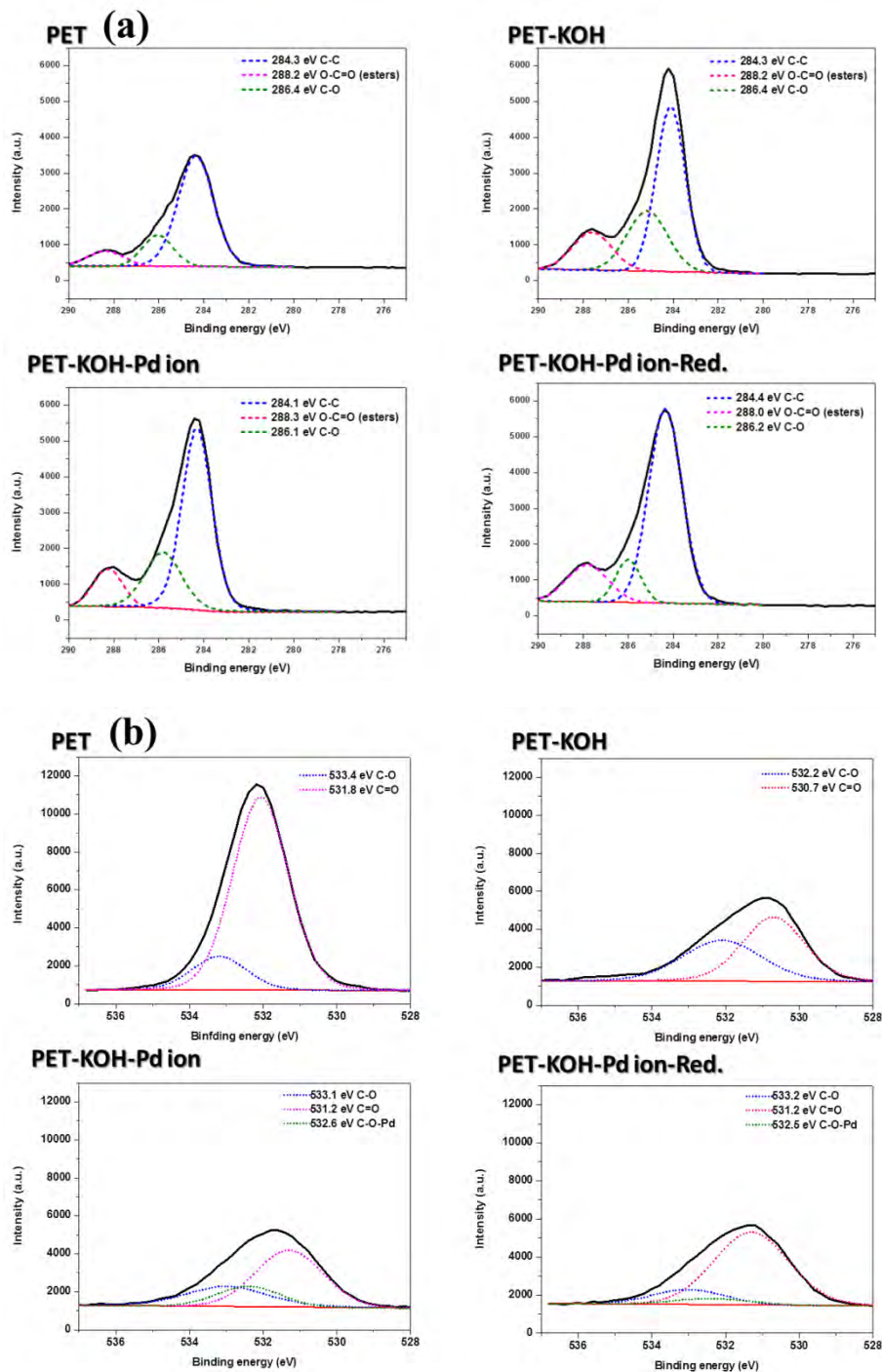
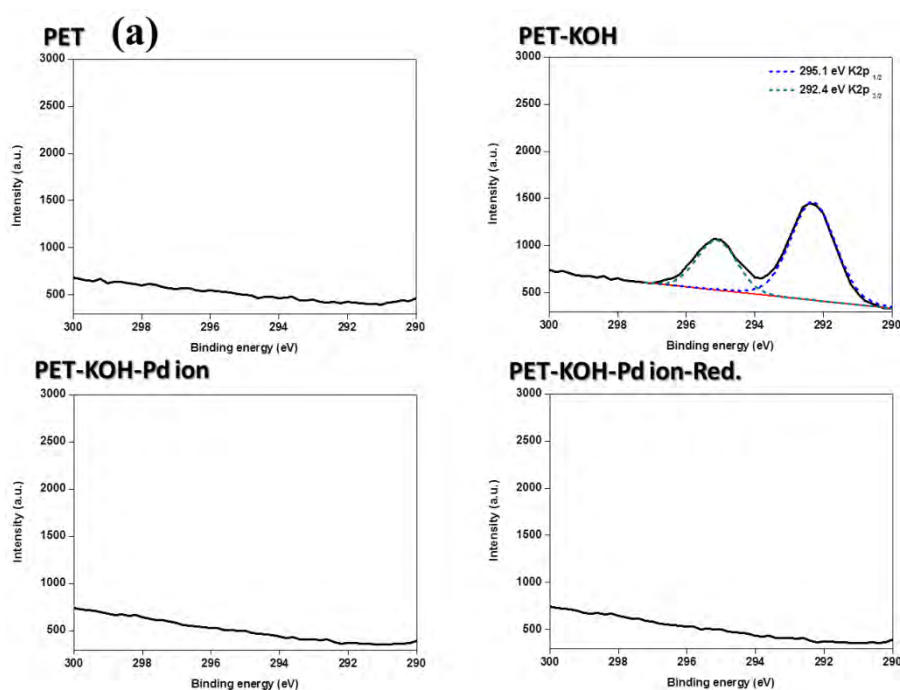


圖 6. PET 及 PET 歷經 KOH 改質，螯合鈰接枝，還原鈰離子(P1~P3)製程步驟後的 XPS 光譜圖。(a)碳譜；(b)氧譜。

由圖 6(a)可以清楚分析出，PET 在歷經 KOH 改質，螯合鈰接枝，還原鈰離子(P1~P3)製程之後的表面化學變化。根據 XPS 的碳譜分析，可以發現 KOH 處理後的 PET，碳-

碳單鍵訊號會增強，同時碳-氧單鍵訊號也會增強，表示 KOH 的確將 PET 表面改質，完成圖 3 所示之反應，使其具有更多的有機烷類（乙二醇）以及有機單體（表面高分子被斷鍵）。由圖 6(b)可以發現，碳-氧雙鍵在歷經 KOH 反應之後，訊號會明顯下降，尤其是在有金屬離子（鉀、鈣）存在時，更明顯，表示 KOH 的確將酯類斷鍵，而金屬離子被酸根螯合，因而降低碳-氧雙鍵的訊號。





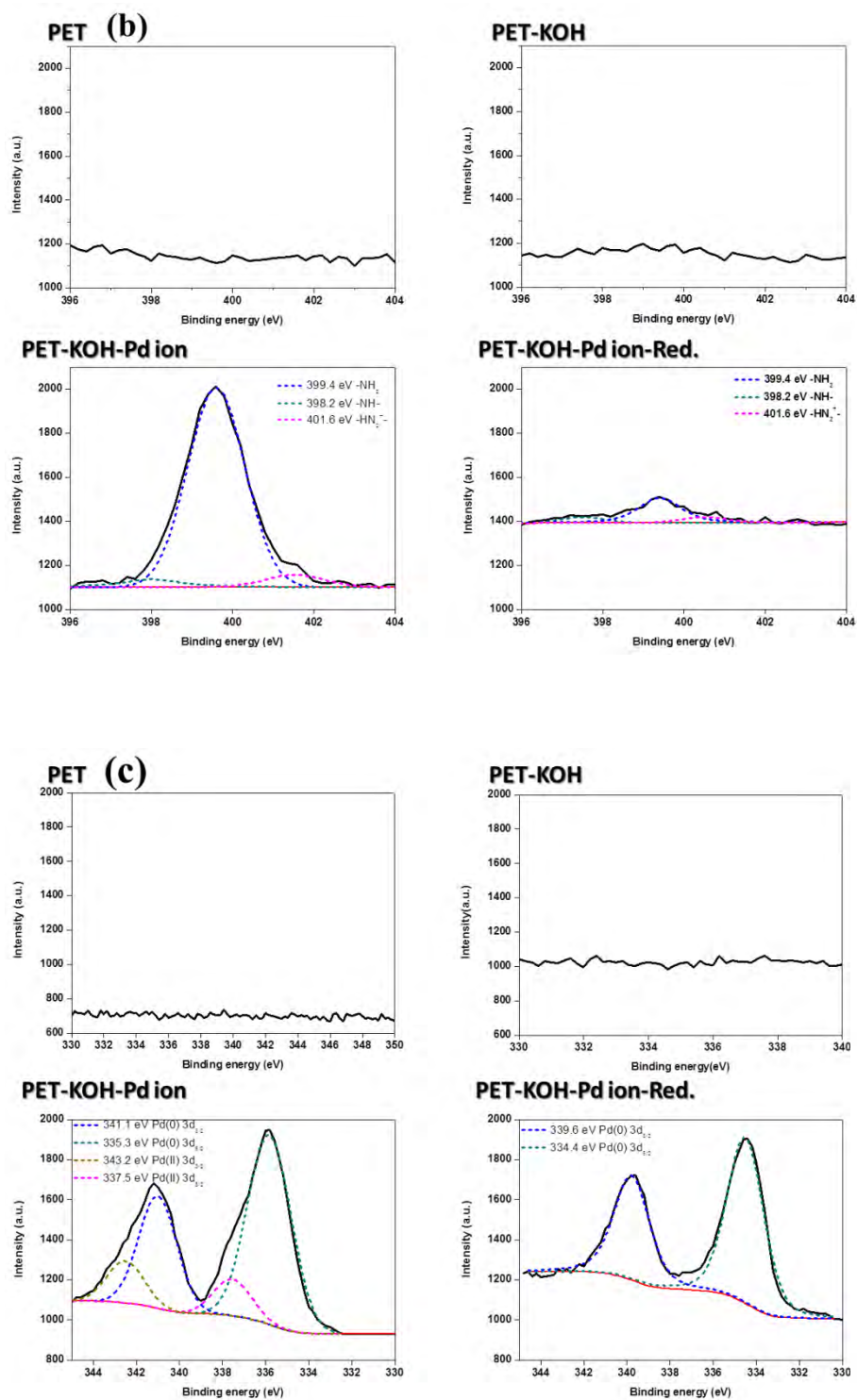


圖 7. PET 及 PET 歷經 KOH 改質，螯合鈰接枝，還原鈰離子(P1~P3)製程步驟後的 XPS 光譜圖。(a)鉀譜；(b)氮譜；(c)鈰譜。

如圖 7(a)所示，PET 在 KOH 處理之後，鉀離子的確出現在 XPS 光譜中，並在浸泡

過螯合鈣離子溶液之後，鉀離子訊號便消失。證實圖 3 的反應機制的正確性。由於鈣離子是藉由氨基酸螯合之後，才能接枝到 PET 上，圖 7(b)證實，的確 PET 在浸泡螯合鈣之前，沒有氮的訊號，而在浸泡後，氮訊號便出現，形成碳-氮鍵。圖 7(c)證實，浸泡螯合鈣離子溶液後的 PET，出現非常明顯的鈣離子的訊號。在圖 7(c)中，亦顯示有鈣原子的訊號，這是因為 XPS 電子轟擊時，將部分的二價鈣離子還原成鈣原子。當螯合鈣離子浸泡過還原劑之後，XPS 顯示，在 PET 上面的鈣，全部都是原子鈣，二價的鈣離子之訊號完全消失。根據以上 XPS 的結果，可以證實圖 3 的反應機制完全無誤。

#### 四、銅觸媒化鍍奈米銅的材質表面分析與鑑定

分析 APTES 與 KOH 改質後的 PET 表面氮元素（如圖 8 的 XPS 光譜所示），可以觀察到 APTES 本身的 N-H 官能基出現在此 PET 表面上，同時並出現 N-O 訊號，這是因為 R-COO<sup>-</sup> 與 APTES 中的 NH<sub>2</sub> 相互吸引，甚至發生醯胺化反應，證明 APTES 可成功地自組裝於改質後的 PET 表面。

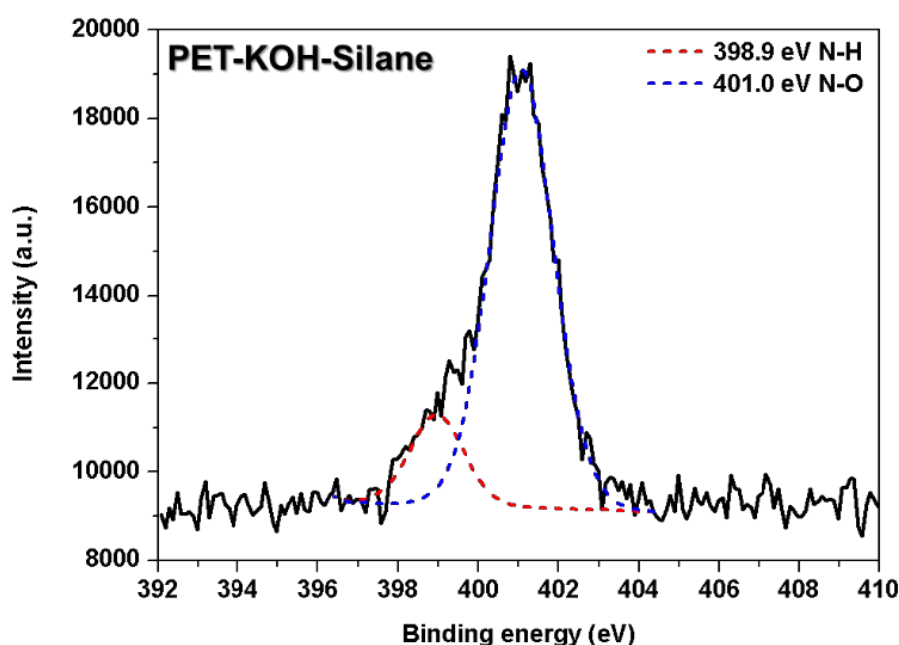


圖 8 以 XPS 分析銅觸媒製程中的 APTES 反應(S2)後的表面氮元素，驗證了 APTES 與 PET 的鍵結。



以 XPS 分析經銅觸媒鍵結 APTES-PET 後的表面銅元素(S4)，可以明顯看到許多銅訊號出現於 PET 上，足以證明銅以離子的狀態存在，如圖 9 所示。

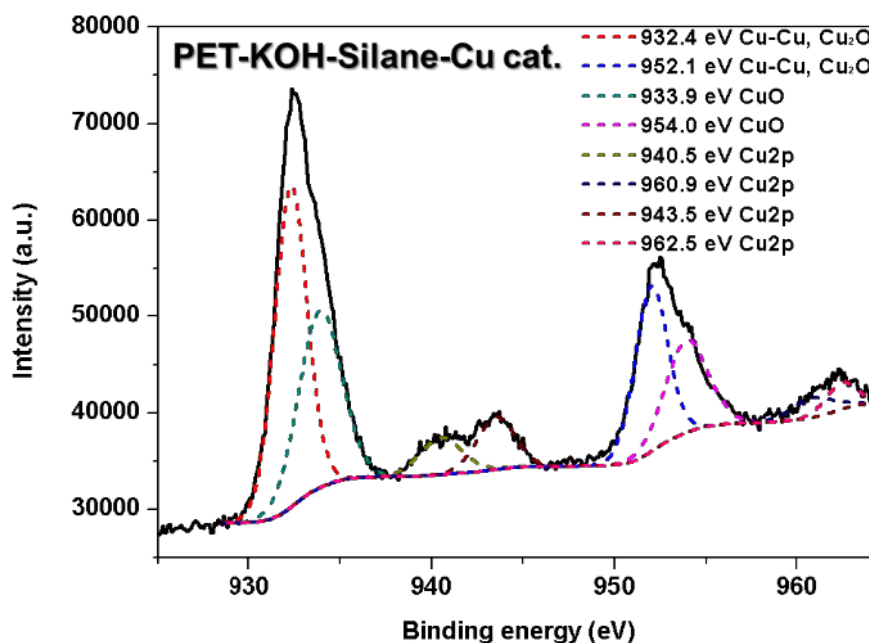


圖 9 以 XPS 分析銅觸媒製程中的銅觸媒反應(S4)後的表面銅元素，觀察到銅的鍵結機制。

與 APTES 反應(S2)後的改質 PET 的 XPS 氧訊號，可得知表面出現 OH 官能基，也同時觀察到 SiO<sub>x</sub> 訊號。APTES 反應(S2)後的 SiO<sub>x</sub> 訊號較銅離子觸媒接枝後(S4)來的強，證明 S4 後有部分 SiO<sub>x</sub> 因參與反應而減少。此外，也再次證明水解後的 silane 成功自組裝在 PET 表面上。經過銅觸媒化學接枝後，則出現金屬離子與氧原子的配位訊號，成功鍵結於 PET 基材表面，如圖 10 所示。

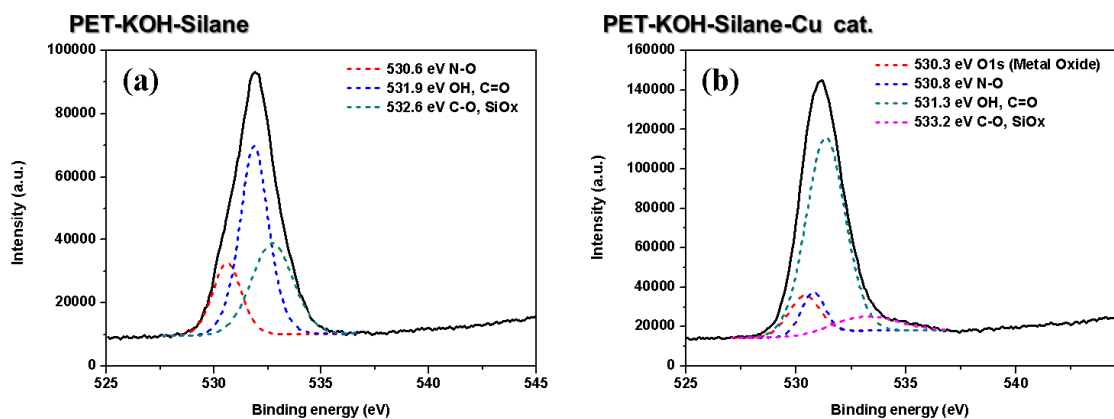


圖 10 以 XPS 分析銅觸媒製程中的 APTES 反應(S2)與銅觸媒鍵結(S4)後的表面氧元素。

## 五、鈀觸媒化鍍奈米銅的微結構與物性分析

圖 11 所顯示的是使用掃描式電子顯微鏡(SEM)來觀察鈀觸媒的化鍍銅膜：均勻的銅粒子緻密堆積成膜，最大粒徑大約是 1 微米。其導電性可以用導電式原子力顯微(C-AFM)來分析。由圖 12 顯示，銅膜的表面亮度會隨著 C-AFM 之偏壓越高而增加 (即圖 12 照片中顯示得越白，也就是通過銅膜的電流越大)。電流與電壓呈現線性關係，符合歐姆定律，代表銅膜具有習知的金屬材料導電特徵。在較平坦的銅膜區域掃描 (避免 C-AFM 斷針)，其最大高度為 175 奈米，粗糙度 (Ra) 範圍是 27~30.6 奈米。

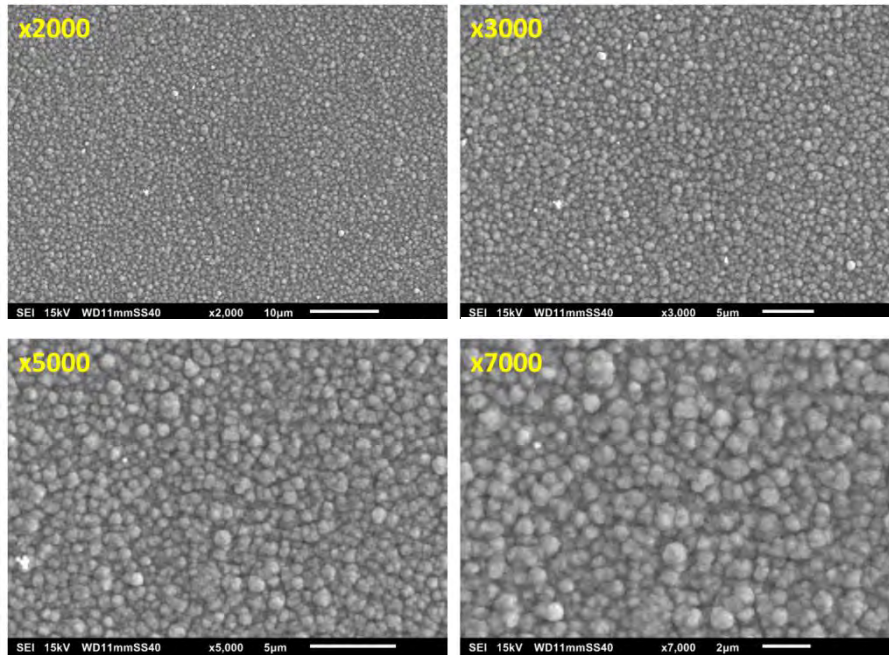


圖 11 大小相當一致且均勻分佈的奈米銅晶粒呈現在鈀觸媒化學鍍銅之表面 SEM 照片。

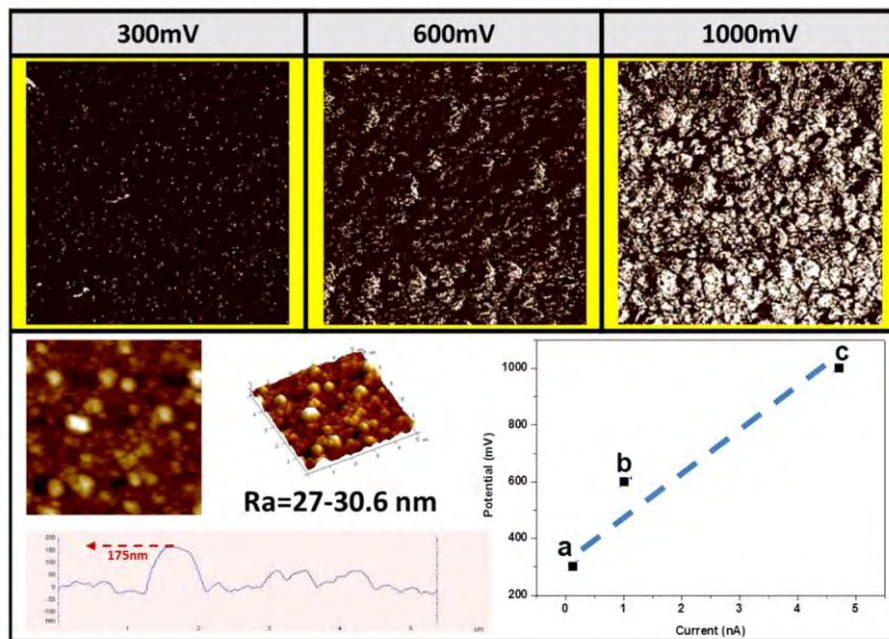


圖 12 化學鍍銅膜之 C-AFM 影像，表面粗糙度及符合歐姆定律的電壓與電流關係圖。

應用觸控薄膜材料的諸多需求之中，銅膜的附著力也相當重要。而基本的要求是通過「百格測試」：先將銅箔切割成百格，然後在利用 3M 601 編號膠帶（附著力測試規範

指定膠帶)黏貼在此銅膜上，再將此膠帶撕起，觀察是否有銅膜脫落。圖 13 顯示 KOH 的溫度對 PET 表面改質的影響。PET 在 40°C、55°C、70°C 與 KOH 反應的結果顯示，在 70°C 時，銅膜完全可以通過百格附著力測試，表示 PET 表面才能產生足夠的帶有附電荷的羧酸根，使得周圍帶正電的螯合鈰離子可以牢固的化學鍵結在 PET 表面上。

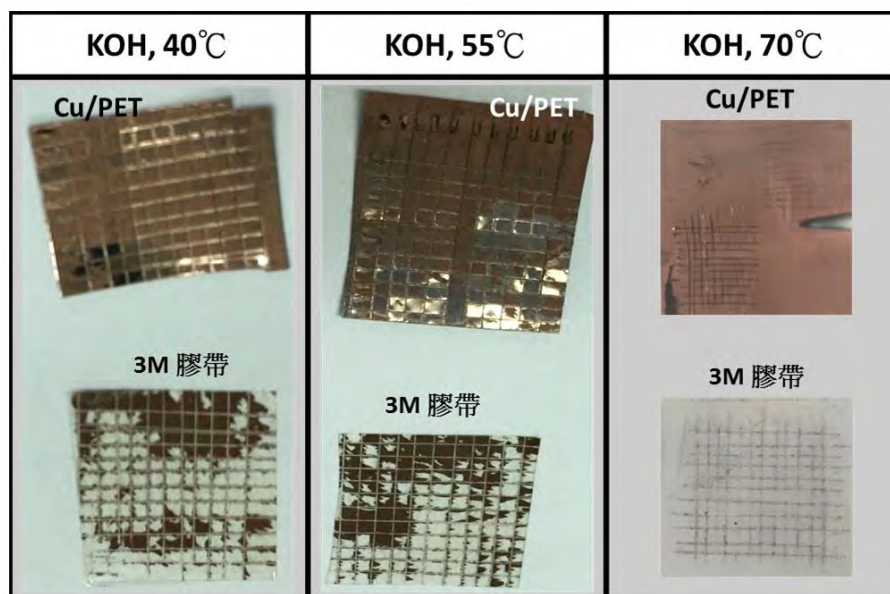


圖 13 用 KOH 改質 PET 時的溫度對銅膜附著力的影響。

藉由紫外光-可見光光譜儀來量測 KOH、螯合鈰離子、還原鈰離子、銅金屬網格化、去除鈰之製程步驟(P1~P3, P5, P6)後的 PET 透光度呈現在圖 14。可以看出，原始的 PET 薄膜，在可見光區 (550 nm) 之透光度大約 92%。隨著製程步驟的進行，透光度略有下降。其中在接枝鈰離子之後，在 550 nm 下降稍微較明顯一些。再將鈰離子還原成鈰原子之後，550 nm 的透光度會再降低到 80%，這是因為 PET 表面的深色的鈰原子層，產生了光線的遮蔽效果。整體而言，PET 薄膜在歷經 P1~P3 製程之後，依然保有一定的透光度，~80%在 550 nm 處。

特別值得一提的是，多篇文獻上的作法[4-12]，製程步驟都相當複雜。有些是需要先合成奈米金屬線，如銀、銅線，然後再披附到 PET 表面，使 PET 具有導電性。[4-7] 有些文獻[11,12] 則是採取前述的步驟(合成奈米碳管，披附在 PET 上)後，再加工一層 ITO 或是 AZO 導電玻璃，才能讓 PET 導電性均勻。這些製程都會用到披附(coating)步驟，而且都會用到奈米線，因此，一旦奈米線分佈不均勻，或是 coating 不均勻，都有可能導致 PET 的透光性、導電性有不均勻的風險。本文採用顯示器或印刷電路板產業常用的曝光、顯影、蝕刻技術，因此不會有金屬導線分佈不均的問題。而且金屬網格經由這些步驟之後，可以一次到位，非常適合作為觸控面板的導電電極。在歷經銅膜製做成銅金屬網格之後，在 550 nm 的透光度仍然保有大約 67% 左右。在去鈹步驟後，透光度再回升到 74%，可見微量的金屬鈹觸媒表層，對透光度的遮蔽效應約有~7% 的影響。這種等級的透光度尚未能滿足商用觸控膜的要求，所以下列數點對策應會有助益，可列為未來的研究課題：縮小網格的網線粗細以及放大網洞尺寸來降低銅金屬網格的遮光效應。本文的網線粗細是 5 微米 (如圖 15)，最好可以下降到 2 微米。網目的大小是 200 微米 (六角形之對角線長度，圖 15)，若再放大到 400 微米，則透光度便會再提昇。本研究的各個製程步驟皆採雙面浸泡反應處理，但觸控膜只需單面的銅網格，所以若可改採單面製程，應可降低這些製程對透光度的影響。再者則是各製程步驟的最佳化，將衝擊降到最低。



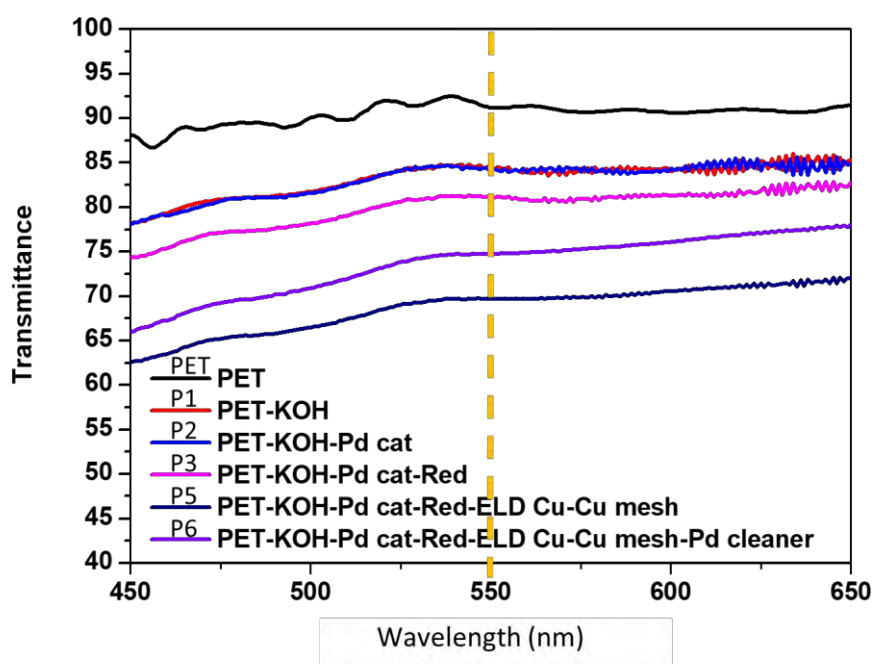


圖 14 銅網格 PET 膜在各製程步驟後的透光度量測結果。(P1-P6 的製程步驟列於圖 1。)

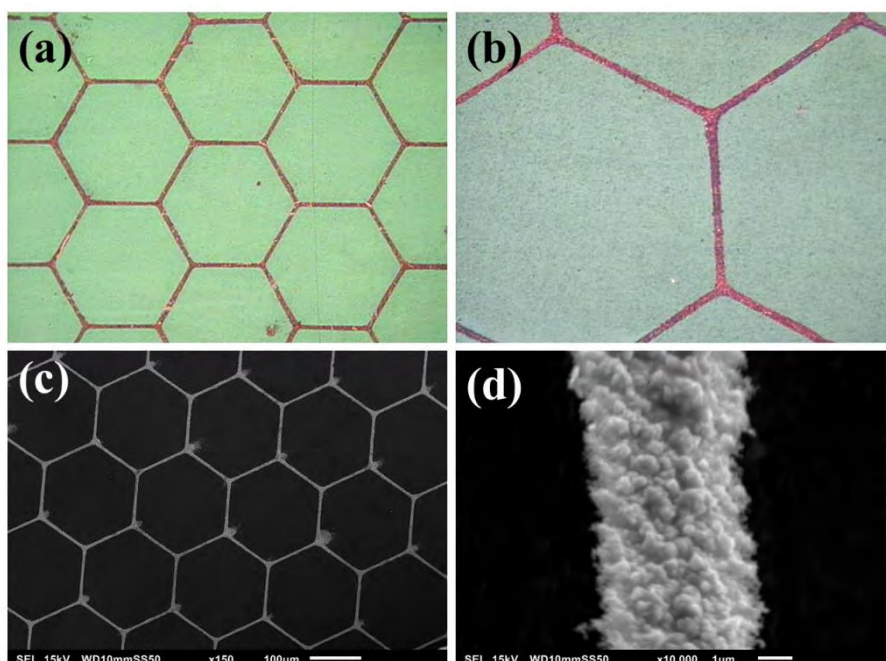


圖 15 在 PET 上的銅金屬網格的光學顯微鏡照片(a)與(b)及 SEM 影像(c)與(d)。

圖 15 所呈現的是歷經黃光與蝕刻製程後，所製備出來的銅金屬網格在 PET 上。曝光光罩定義了非常規律的正六邊形微米金屬銅線路，足證銅膜可以耐受整個披附光阻、曝光、顯影及蝕刻過程中所有的物理性與化學性的附著力考驗，都不致於會脫落。由圖 15(d)的電子顯微鏡的照片更可以清晰看出，微米寬、奈米厚的銅導線形貌，依然保有原先為蝕刻之前的相貌(即圖 11 所示)。經過這樣的觀察，可以確認利用本報告所提出的製程技術是可以有效的形成附著力良好的金屬銅網格 PET 透明導電薄膜。

實際、巨觀測試這樣的金屬銅網格 PET 透明薄膜的導電能力實驗顯示在圖 16。將網格 PET 薄膜與電極串連相接之後，綠色的 LED 燈泡便被點亮，表示此網格 PET 透明薄膜的確會導電。另外，亦可清晰看到在銅金屬網格 PET 薄膜背後的英文單字(Cu-PET)，顯示，它的確是透明導電的。重複彎折此導電 PET 膜 500 次（正負 15 度）並未對其導電能力有影響，燈泡依然可以點亮，透光度亦無降低。彎曲 730 次後，燈泡閃爍的現象開始出現，代表電路的導電能力已受到影響。雖然 500 次彎折代表銅 PET 已具有一定的耐撓曲能力，但預期商業化應用的要求應會高於此標準，可參考列入未來的研究課題之一。

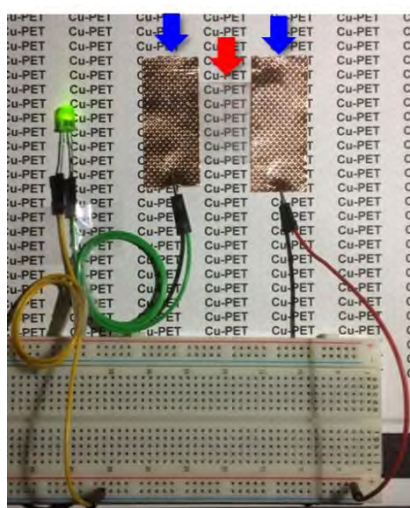


圖 16 在 PET 薄膜上的透明、導電的銅金屬網格的導電性試驗。紅色箭頭指出 PET 膜的位置；藍色箭頭指出與此透明導電膜串連接觸的電極片。



## 六、銅觸媒化鍍奈米銅的微結構與物性分析

SEM 下的化鍍銅膜微結構，呈現在圖 17。與鈀觸媒化鍍銅膜的微結構(圖 11)相比較，圖 17(a)~(c)的緻密度與均勻度皆稍有遜色，但依然是在可以接受的程度。均勻度的差異導因於本研究採用水解的 APTES 來做為接枝銅的基體。因為水解後其膠體的特性容易造成後續接枝銅及鍍銅膜厚度不均的現象 (SEM 圖略)。於是使用分散劑來探討，反應時間 (10, 20, 30 分鐘) 對分散團聚的效應。如圖 17(b) SEM 的微結構所示，分散劑的反應時間約為 20 分鐘，可以得到最佳的分散成效。過短分散並不完全，過長則開始產生過度分散的副作用(團聚現象再次產生)。透過實驗設計(DOE)的手法，進一步改善銅膜的長成，得到的最佳銅膜微結構呈現在圖 17(d)。其相對大小均勻的晶粒約在 0.4-1.7 微米之間。

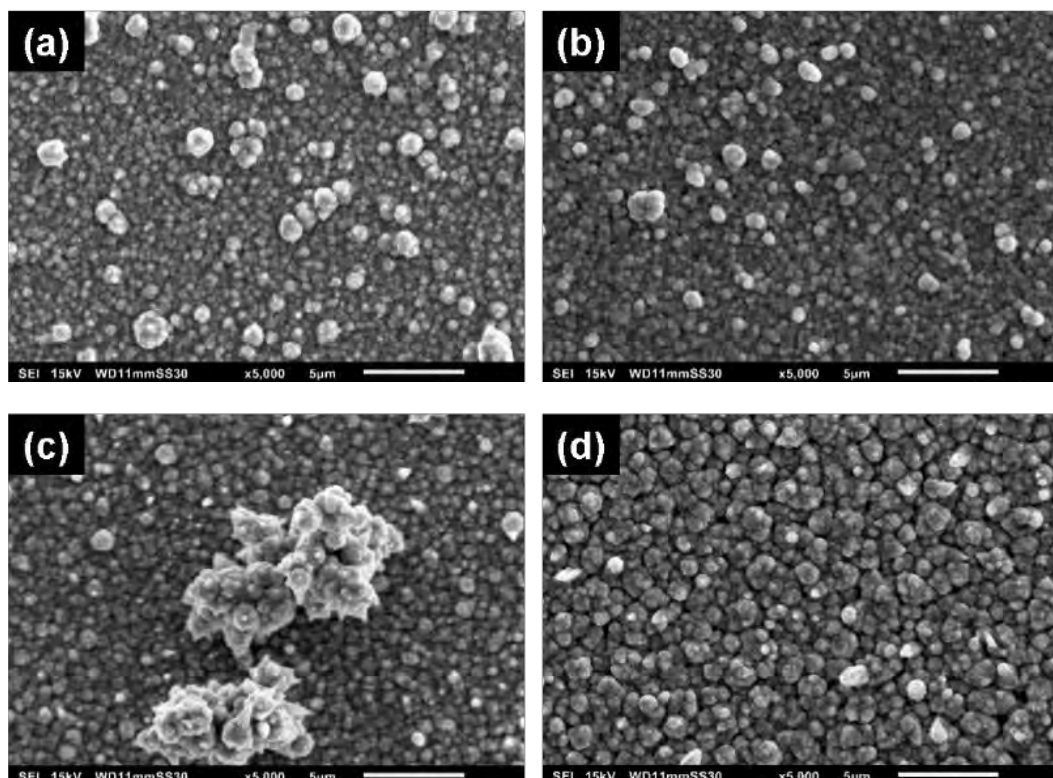


圖 17 銅觸媒化鍍銅膜在電子顯微鏡下的微結構。水解後的 APTES 膠體，在分散劑不同的作用時間下，對化鍍銅膜的影響。(a) 10 分鐘，(b) 20 分鐘，(c) 30 分鐘，(d) 透過 DOE 實驗，再進一步最佳化。

銅觸媒的化鍍銅膜之導電度亦遵守歐姆定律(圖略)，其附著力也通過必要的百格測試。將如是的成膜樣品，在各製程步驟後取出所量測到的透光度呈現於圖 18。KOH 改質的 PET (S1)與未經任何製程步驟的原始 PET 之透光度都略低於 APTES 作用後的 PET (S2)，代表水解後的 APTES 膠體具有平坦化 PET，進而提升透光度的效果。接枝銅觸媒後(S4)的銅離子會造成透光度的下降，由於此時帶有機官能基的螯合銅觸媒接枝在 PET 上的 silane，造成試片表面的粗糙化。繼之，將螯合銅的陽離子還原成銅原子後(S5)，因為開始具有金屬的不透光/反射/散射的特質，造成透光度的進一步降低。在整個銅網格的線路完成後(S7)，透光度在 550 nm 回升到~88%，略低於 KOH 改質後的 PET(S1)，此透光度的差異導因於奈米銅導線的局部遮光效應以及銅網格開口部位所承受的所有的製程步驟對 PET 透光度的影響。

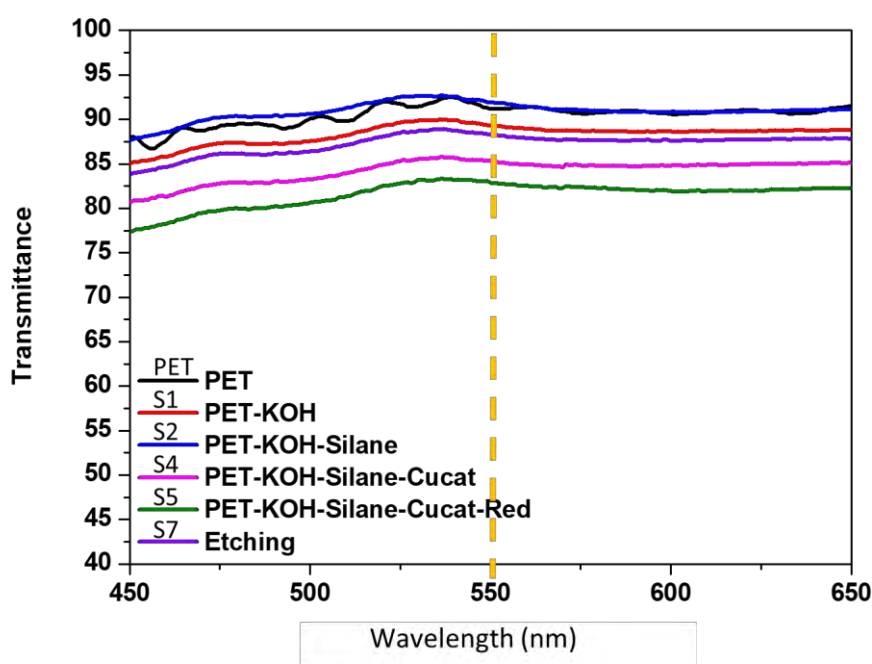


圖 18 銅觸媒化鍍銅在各製程步驟後的透光度表現（使用 UV-Vis 光譜儀所量測）。S1-S7 代表圖 2 中的各個步驟。

導電線路完成後的光學與電子顯微鏡的微結構展示在圖 19。400 微米的六角形對角線距離與 8.9 微米的線寬，以三角幾何來做數學運算所求得開口率，比鈀觸媒的化鍍銅的(5 微米線寬與 200 微米)開口率提升了~3%。因為銅觸媒化鍍銅的透光度約比鈀觸媒化鍍銅高了~10-15%，所以光罩設計的貢獻不全然是主要透光度提升的主因，亦即銅觸媒的化鍍銅製程是對穿透度的保持相對較友善的(假設兩種觸媒鍍銅技術所施于的各相似的製程步驟之透光度影響差異不大)。這項推論大致符合前述的水解 APTES 膠體，有修護/平坦化 KOH 改質後的 PET，所承受的平整度下降的結果。圖 19(b)呈現的銅導線 SEM 微結構並沒有意外的質變。

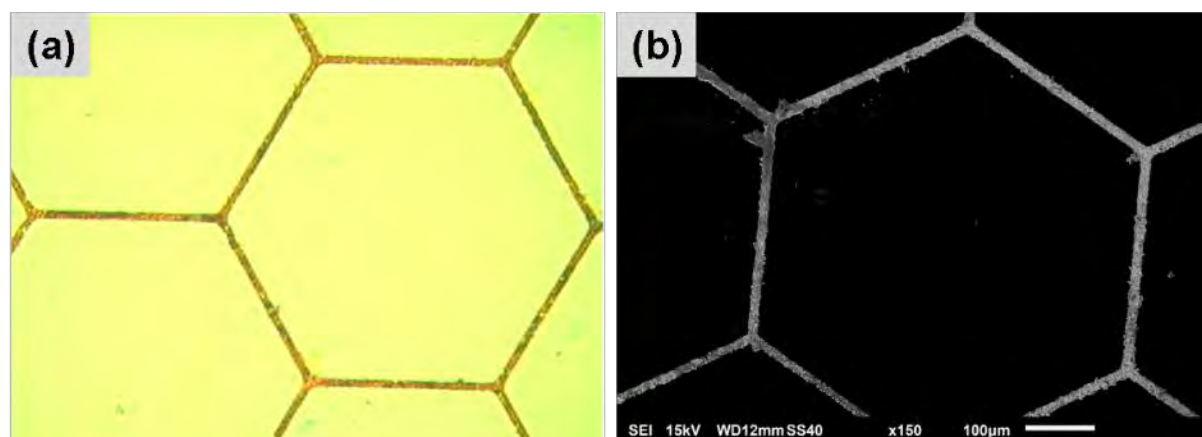


圖 19 銅觸媒的化鍍銅在 PET 上透過黃光與蝕刻所製做的六角形線路。(a)光學顯微照片中的對角線長 400 微米，線寬 8.9 微米。(b)電子顯微鏡下的導線微結構。

將銅觸媒化鍍銅膜 PET 所製成的網格線路，以相似於鈀觸媒化鍍銅電路的檢驗方式，串起電池與迴路後，可以點亮燈泡的照片展示在圖 20。紅色箭頭所指的透明導電 PET 底下的文字(PET-Cu)清晰可見。其透光度較鈀觸媒的電路 PET 略高，與 UV-Vis 光譜儀的光學量測結果相符。經過 500 次的折彎正負 15 度之後，並未觀察到燈泡點亮的效果失效，透光度亦不受影響。只有在 850 次後，方才出現接觸不良燈泡明滅的現象。

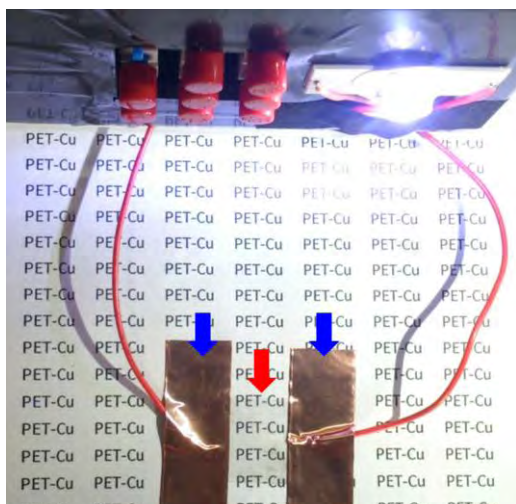


圖 20 銅觸媒化鍍銅 PET 的網格薄膜，在串接到簡易的直流電線路後，點亮圖中右上角的燈泡，驗證了導電、透明(可看見膜下的文字：PET-Cu)的特性。紅色箭頭指出 PET 膜的位。藍色箭頭指出與此透明導電膜串連接觸的電極片。

## 柒、結論

本文採用(1)有機酸螯合鈮與(2) APTES 及螯合銅離子觸媒兩種製程來分別接枝在化學改質後的 PET 上。再透過化學還原上述的鈮或銅離子來進行化學鍍銅沈積金屬膜。繼之以黃光蝕刻的微影製程來定義金屬銅網格，使得原先只有透光性的 PET，成為既透明又導電的軟性薄膜。銅觸媒的化鍍銅網格 PET 的透光度較佳，可達 88%。兩種製程的導電度亦足以點亮連接的燈泡，耐彎折能力可達 500 次以上，不致有光學或電性表現上的衰減。這樣的材料與製程技術具有一定的潛力，可以應用來開發未來的穿戴式軟性電子產品，所需的透明、導電、耐彎的觸控薄膜。此外，透過 XPS 的分析與探討，本研究提出了 PET 表面改質與成膜的一系列化學反應的機制。這是就我們所知的文獻探索上，首次以銅觸媒(專利申請中)的方法，來長成緻密的銅膜，再以黃光蝕刻的製程來製備透明、導電、耐彎折的銅網格在 PET 上，來展現應用在觸控薄膜技術上的可能性。

## 捌、參考資料與其他

### 一、未來課題

(一) 改善鈹觸媒化鍍銅 PET 的透光度：提高銅網格開口率。研究探討，以降低黃光蝕刻製程步驟對此銅 PET 的影響。此外，進一步了解去鈹劑對 PET 的化學影響。若有改善空間，調整去鈹劑的成份，以提升透光度。

(二) 量測兩種銅網格 PET 的導電度與膜厚，以計算出銅膜的導電係數，來與塊狀金屬銅的導電能力做比較，以了解銅膜的導電能力是否還可改善？若是，試著再提升銅薄膜材料的導電能力。如此，便可換取銅網格的開口放大與線寬縮小，取得最佳化的線路網格與線寬的設計值，來提升透光度。

(三) 耐彎折能力的持續改善：研討可從下列方向著手，附著力提高，銅膜厚度降低，PET 表面改質以提供更佳的批覆基體，或者，覆蓋保護薄膜在銅 PET 上來協助承受彎折的張力。

### 二、參考文獻

- [1] Guo, D., Sato, K., Hibino, S., Takeuchi, T., Bessho, H., Kato, K., (2014) Low-temperature preparation of transparent conductive Al-doped ZnO thin films by a novel sol – gel method, *Journal of Materials Science*, 49, 4722-4734.
- [2] Jun, M.-C., Koh, J.-H., (2013) Optical and Structural Properties of Al-Doped ZnO Thin Films by Sol Gel Process, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13, 3403-3407.
- [3] Li, J., Xu, J., Xu, Q., Fang, G., (2012) Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by sol – gel process, *Journal of Alloys and Compounds*, 542, 151-156.
- [4] Sawada, S., Masuda, Y., Zhu, P., Koumoto, K., (2006) Micropatterning of Copper on a Poly(ethylene terephthalate) Substrate Modified with a Self-Assembled Monolayer, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 22, 332-337.
- [5] Hu, L., Kim, H.S., Lee, J.-Y., Peumans, P., Cui, Y., (2010) Scalable Coating and Properties of Transparent, Flexible, Silver Nanowire Electrodes, *ACS Nano*, 4, 2955-2963.

- [6] Mohl, M., Pusztai, P., Kukovecz, A., Konya, Z., Kukkola, J., Kordas, K., Vajtai, R., Ajayan, P.M., (2010) Low-Temperature Large-Scale Synthesis and Electrical Testing of Ultralong Copper Nanowires†, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 26, 16496-16502.
- [7] Madaria, A.R., Kumar, A., Zhou, C., (2011) Large scale, highly conductive and patterned transparent films of silver nanowires on arbitrary substrates and their application in touch screens, *Nanotechnology*, 22, 245201.
- [8] Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J.-S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Kim, H.R., Song, Y.I., Kim, Y.-J., Kim, K.S., Ozyilmaz, B., Ahn, J.-H., Hong, B.H., Iijima, S., (2010) Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nature nanotechnology*, 5, 574-578.
- [9] Wassei, J.K., Kaner, R.B., Graphene, (2010) A promising transparent conductor, *Materials Today*, 13, 52-59.
- [10] Hecht, D.S., Hu, L., Irvin, G., (2011) Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures, *Advanced materials*, 23, 1482-1513.
- [11] Hecht, D.S., Thomas, D., Hu, L., Ladous, C., Lam, T., Park, Y., Irvin, G., Drzaic, P., (2009) Carbon-nanotube film on plastic as transparent electrode for resistive touch screens, *Journal of the Society for Information Display*, 17, 941-946.
- [12] Hellstrom, S.L., Lee, H.W., Bao, Z., (2009) Polymer-Assisted Direct Deposition of Uniform Carbon Nanotube Bundle Networks for High Performance Transparent Electrodes, *ACS Nano*, 3, 1423-1430.
- [13] Kim, W.-K., Lee, S., Lee, D.H., Park, I.H., Bae, J.S., Lee, T.W., Kim, J.-Y., Park, J.H., Cho, Y.C., Cho, C.R., Jeong, S.-Y., (2015) Cu Mesh for Flexible Transparent Conductive Electrodes, *Scientific Reports*, 5, 10715.
- [14] Zhou, W., Chen, J., Li, Y., Wang, D., Chen, J., Feng, X., Huang, Z., Liu, R., Lin, X., Zhang, H., Mi, B., Ma, Y., (2016) Copper Mesh Templated by Breath-Figure Polymer Films as Flexible Transparent Electrodes for Organic Photovoltaic Devices, *ACS applied materials & interfaces*, 8, 11122-11127.
- [15] Zhu, Z., Mankowski, T., Balakrishnan, K., Shikoh, A.S., Touati, F., Benammar, M.A., Mansuripur, M., Falco, C.M., (2015) Ultrahigh Aspect Ratio Copper-Nanowire-Based Hybrid Transparent Conductive Electrodes with PEDOT:PSS and Reduced Graphene Oxide Exhibiting Reduced Surface Roughness and Improved Stability, *ACS applied materials & interfaces*, 7, 16223-16230.
- [16] Kondo, K., Ikeda, Y., Yokoi, M., (2015) Electrodeposited Copper Wire Mesh Formed on Chromium Template, the Formation Mechanism and Application as a Transparent Conductive Film, *Journal of The Electrochemical Society*, 162, D218-D221.



## 【評語】 050208

此作品在改質的 PET 片上還原鈇，再將 PET 置入化學鍍銅溶液中形成銅原子。可能銅原子不需要鈇觸媒也可形成。接著利用光學顯影技術形成六邊蜂窩狀的結構以得到銅線結構，並實際形成電路點燃 LED 燈，說明軟性透明導電薄膜的製備是成功的，不過銅線的平整度還有待改進，線寬也應進一步縮小。

作品海報



摘要

目前智慧手機的觸控面板多採用銦錫氧化物玻璃來做為透明導電基板。但因其價格高、不耐彎折，所以未來穿戴式的觸控材料需要下世代的技術突破。本研究在聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜上製備銅網格，以獲得透明、可彎曲又導電的薄膜來提供觸控應用。製程包含(1)PET表面化學改質、(2)鈀觸媒或銅觸媒接枝、(3)化學鍍銅、(4)曝光與蝕刻來製作導電線路。

結果顯示，鈀與銅觸媒的化鍍銅網格膜的導電性，都能夠導通簡易導電迴路並符合歐姆定律，而耐折彎能力，皆可達到500次。透明度則以後者較佳，達88%。

|         | 透明度    | 成本 | 製程步驟     |
|---------|--------|----|----------|
| 文獻(鈀觸媒) | 82-86% | 昂貴 | 需多一道除鈀製程 |
| 銅觸媒製程   | 88%    | 便宜 | 免除上述製程   |

## 壹、研究動機與目的

- 一.智慧手機的觸控面板，多使用銦錫氧化物（ITO）玻璃來達到透明導電的要求，但缺點是銦的成本頗高，且不耐彎折，不利於可撓式穿戴智慧裝置的開發。
- 二.目前較可行的方法，是在PET上濺鍍一層金屬膜[4]，再經黃光、蝕刻，做出金屬網格。當線寬小於7微米時，便可兼顧透明度與導電性。但濺鍍銅需要昂貴的真空機台，並需要很高的真空度來抑制銅氧化，使得其製造上備受挑戰。本研究的主要目的是將業界慣用的精密微影技術應用到鈀觸媒催化的奈米銅，來開發次世代觸控用的薄膜，免去昂貴的濺鍍機台。而另一個主題是：用剛開發出來的銅觸媒來取代鈀觸媒。免掉貴金屬鈀的使用，並省略除鈀步驟。
- 三.本研究的PET銅網格有三個主要特性目標：

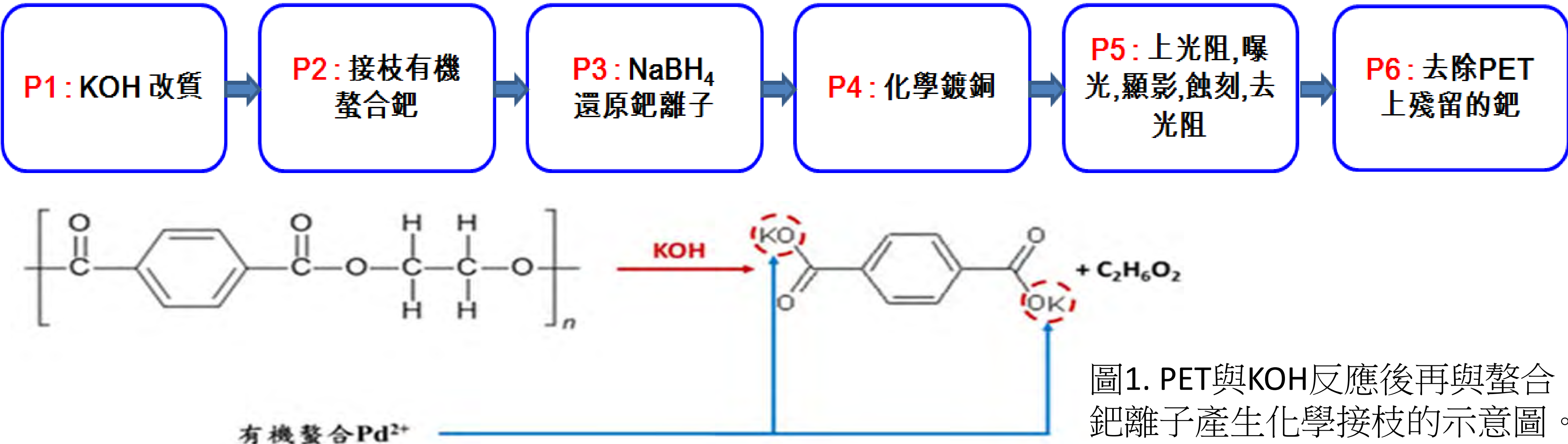
1.導電性：奈米銅金屬網格須與現有的導電度ITO相當。使用導電式原子力顯微鏡(C-AFM)及簡易的直流燈泡電路來檢驗導電性。

2.透光度：導電PET的透光度，需與ITO膜相當。或至少須有原始PET之85-90%透光度以上。

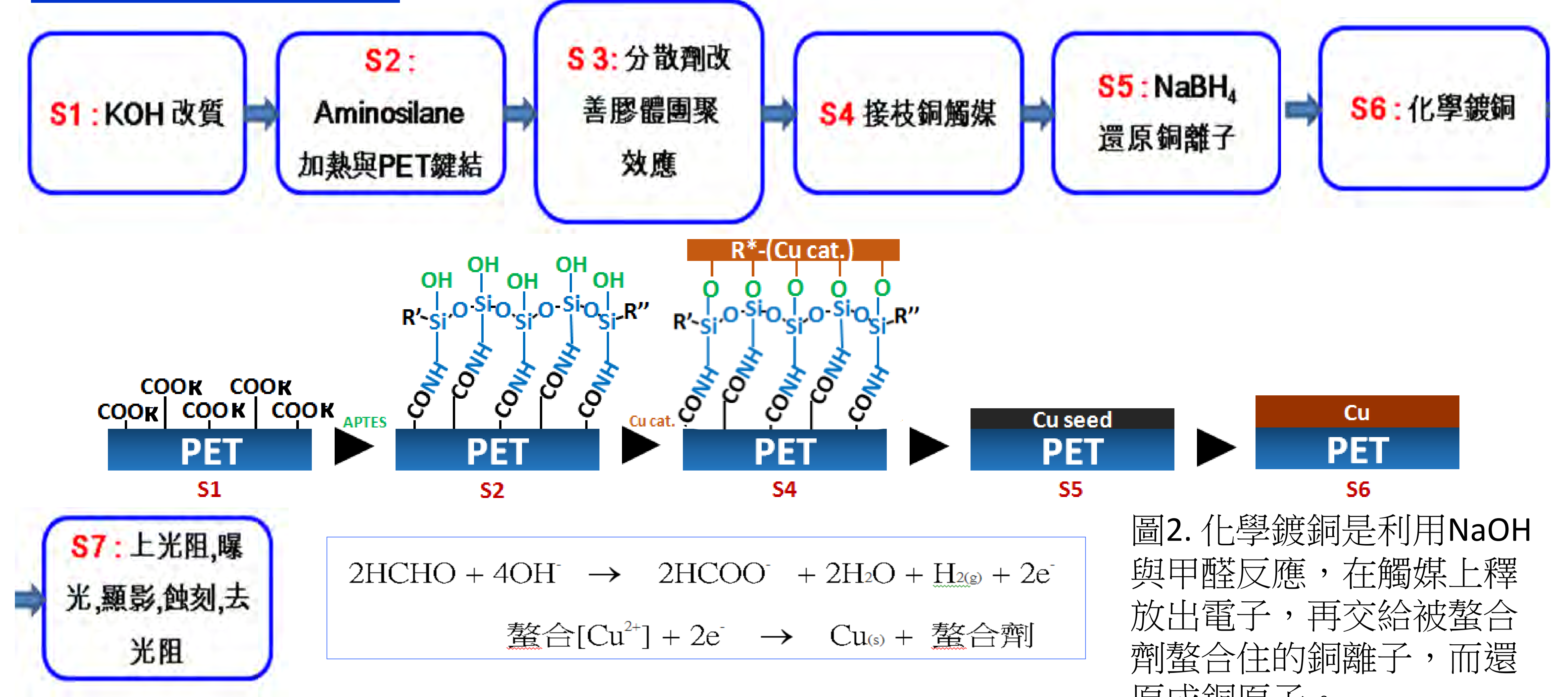
3.耐折彎能力：透明、導電的PET必須能承受多次的彎折。其透光度與導電性必須不致於有嚴重的衰減。

## 貳、研究流程

### 鈀觸媒化學鍍銅



### 銅觸媒化學鍍銅





參、研究結果與討論

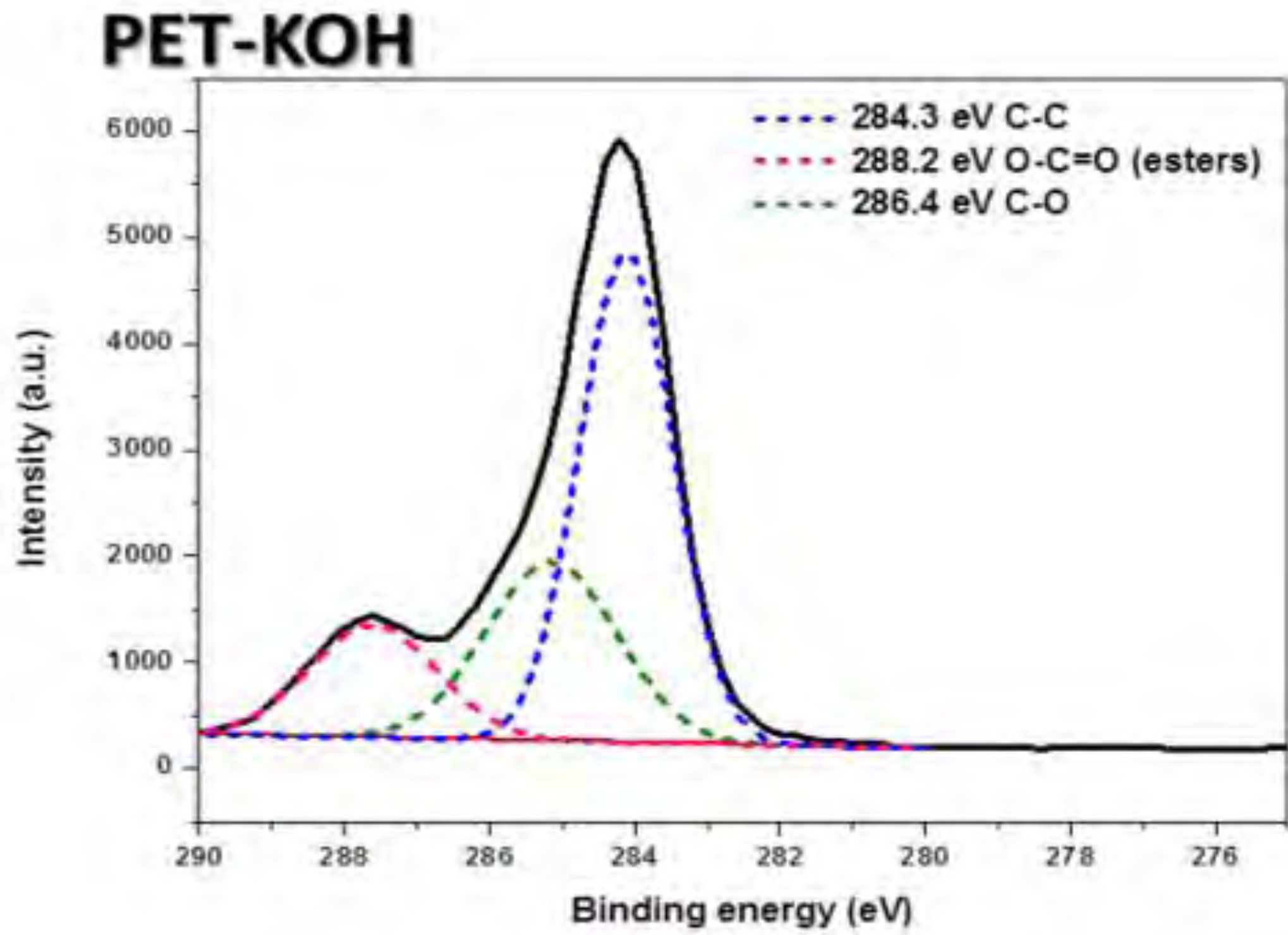
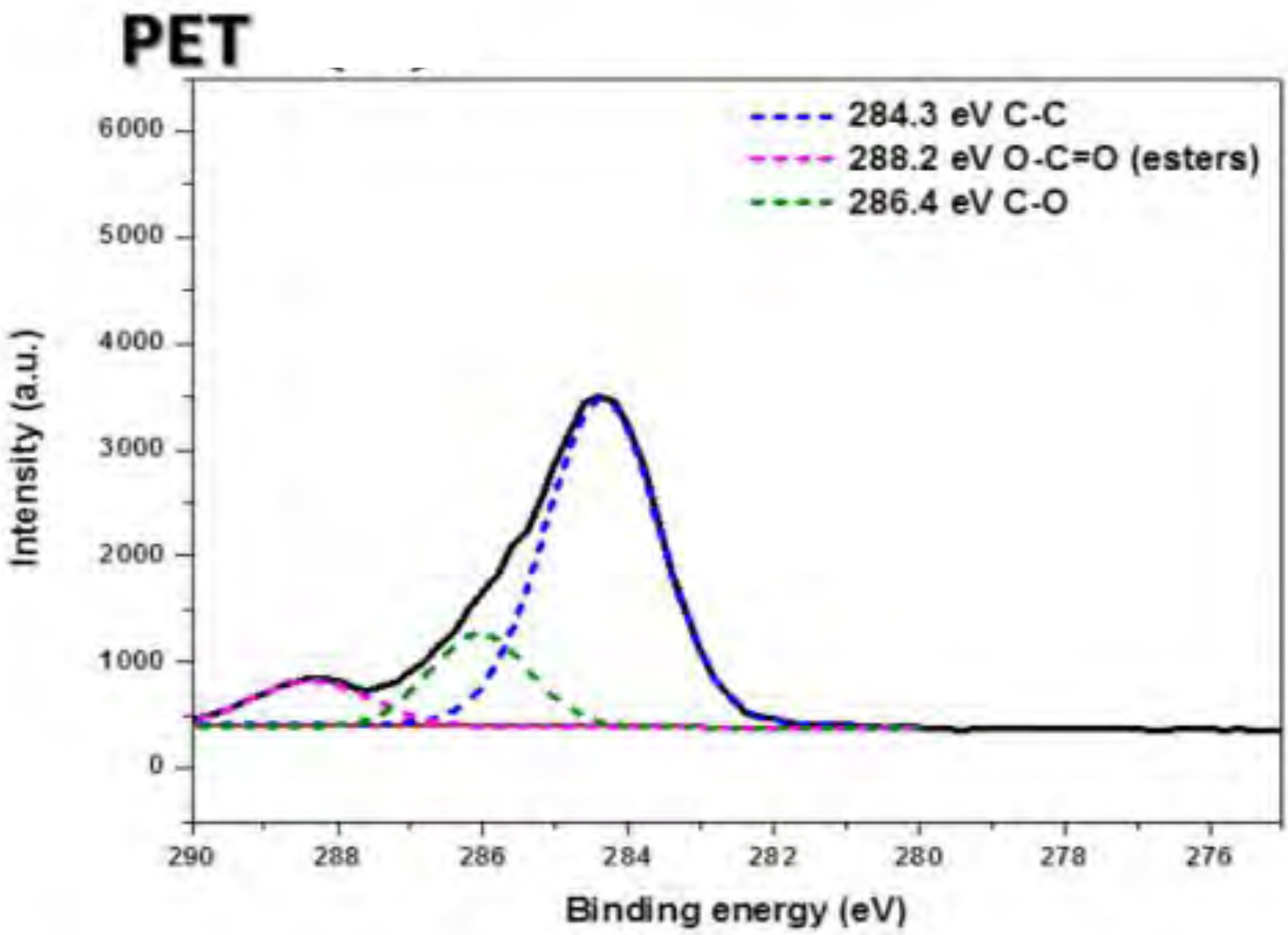


圖4. PET及PET歷經KOH 改質步驟後的XPS 碳譜。

鈰觸媒化學鍍銅的XPS光譜

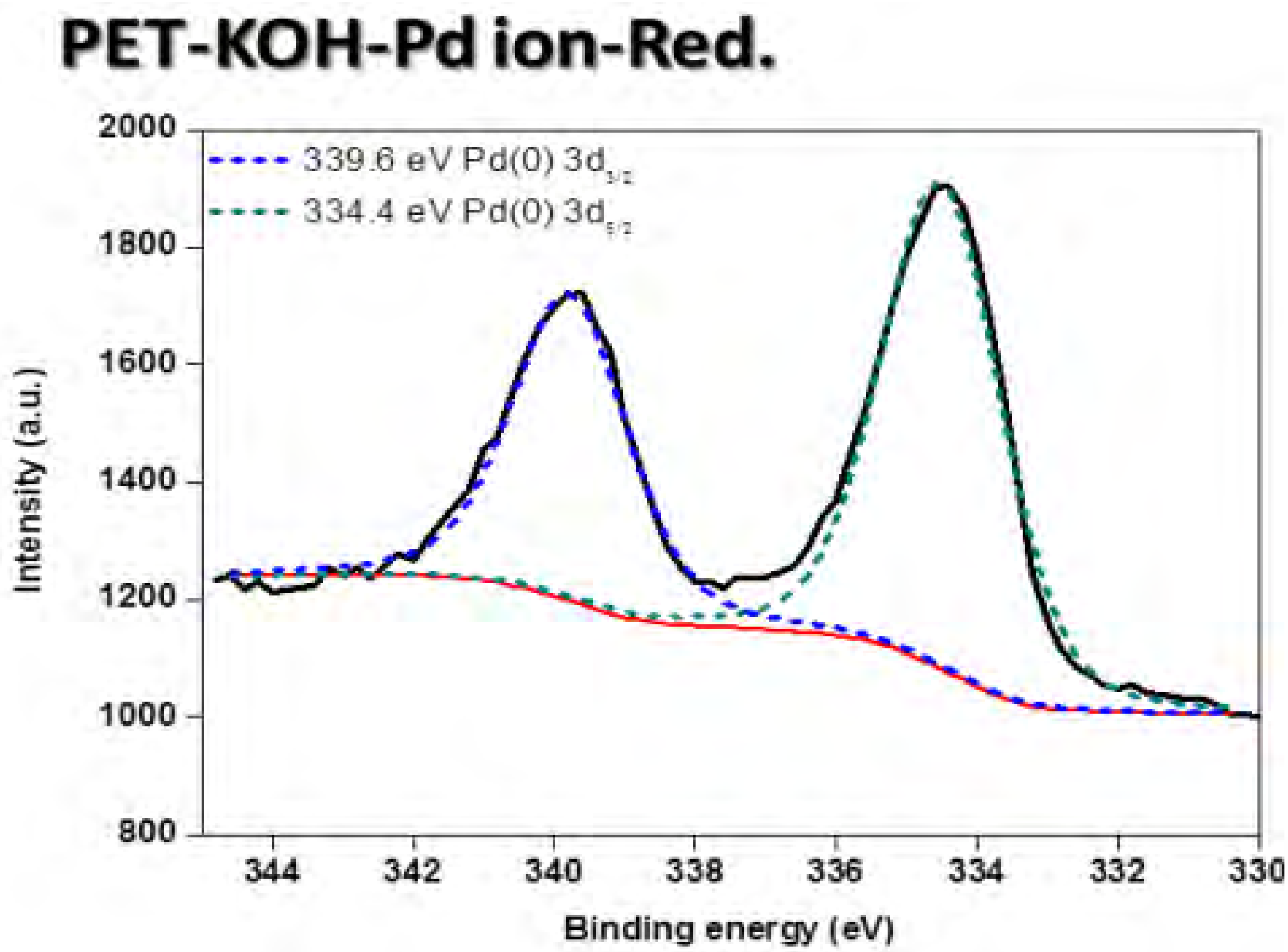
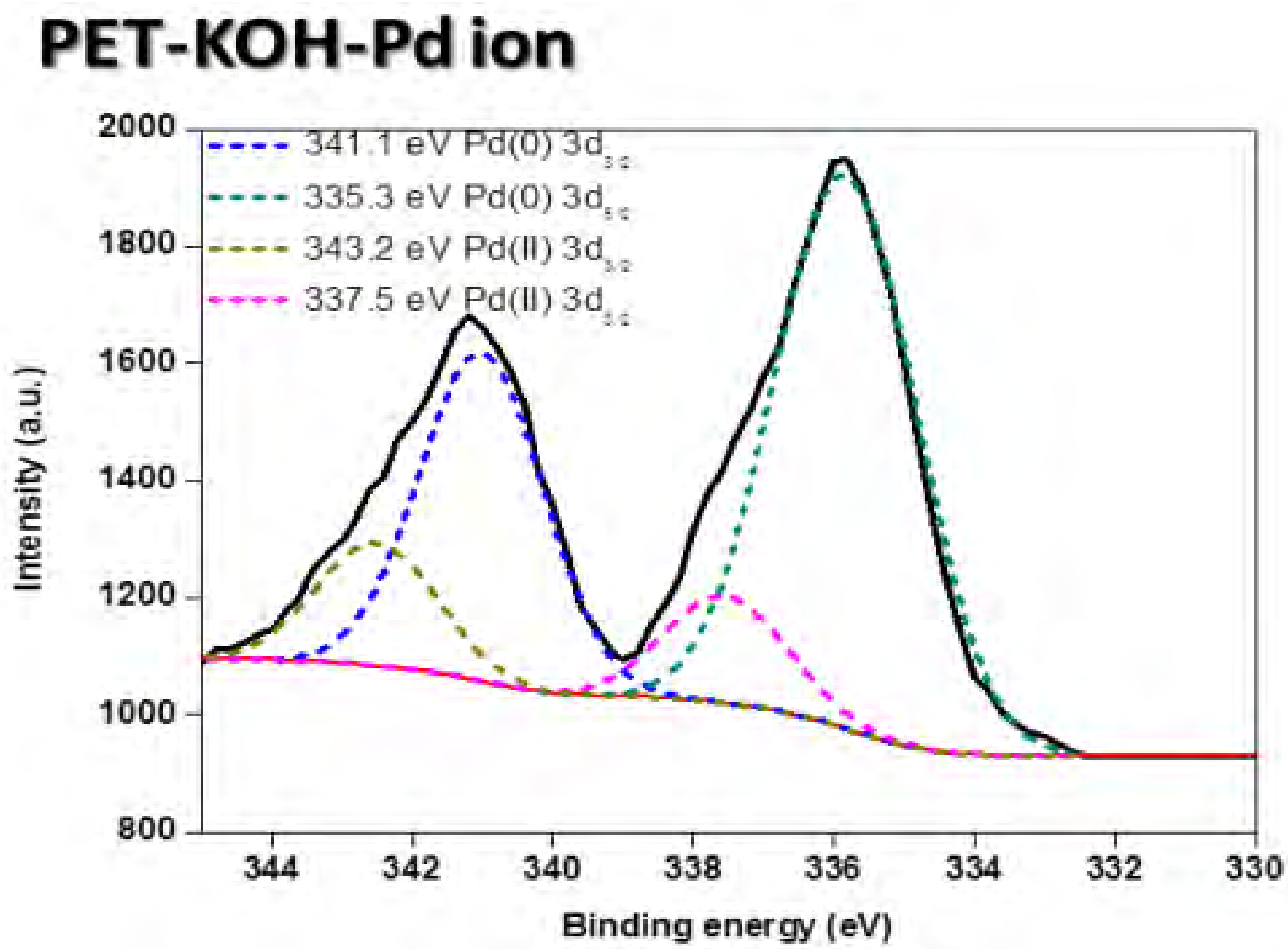


圖5. KOH 改質後的PET，接枝螯合鈰，還原鈰離子步驟後的XPS鈰譜。

銅觸媒化學鍍銅的XPS光譜

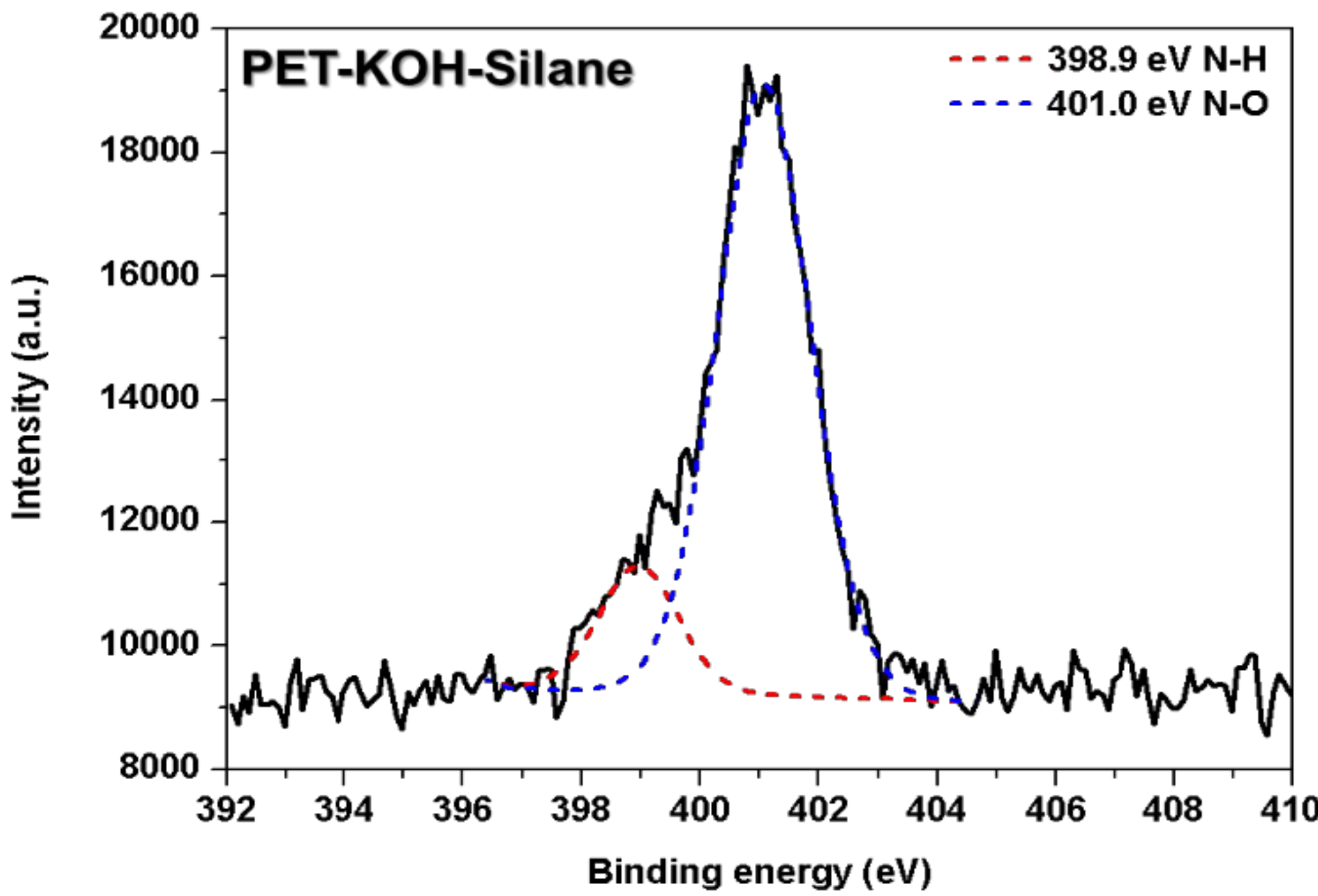


圖 6. 以XPS分析銅觸媒製程中的APTES反應(S2)後的表面氮元素，驗證了APTES與PET的鍵結。

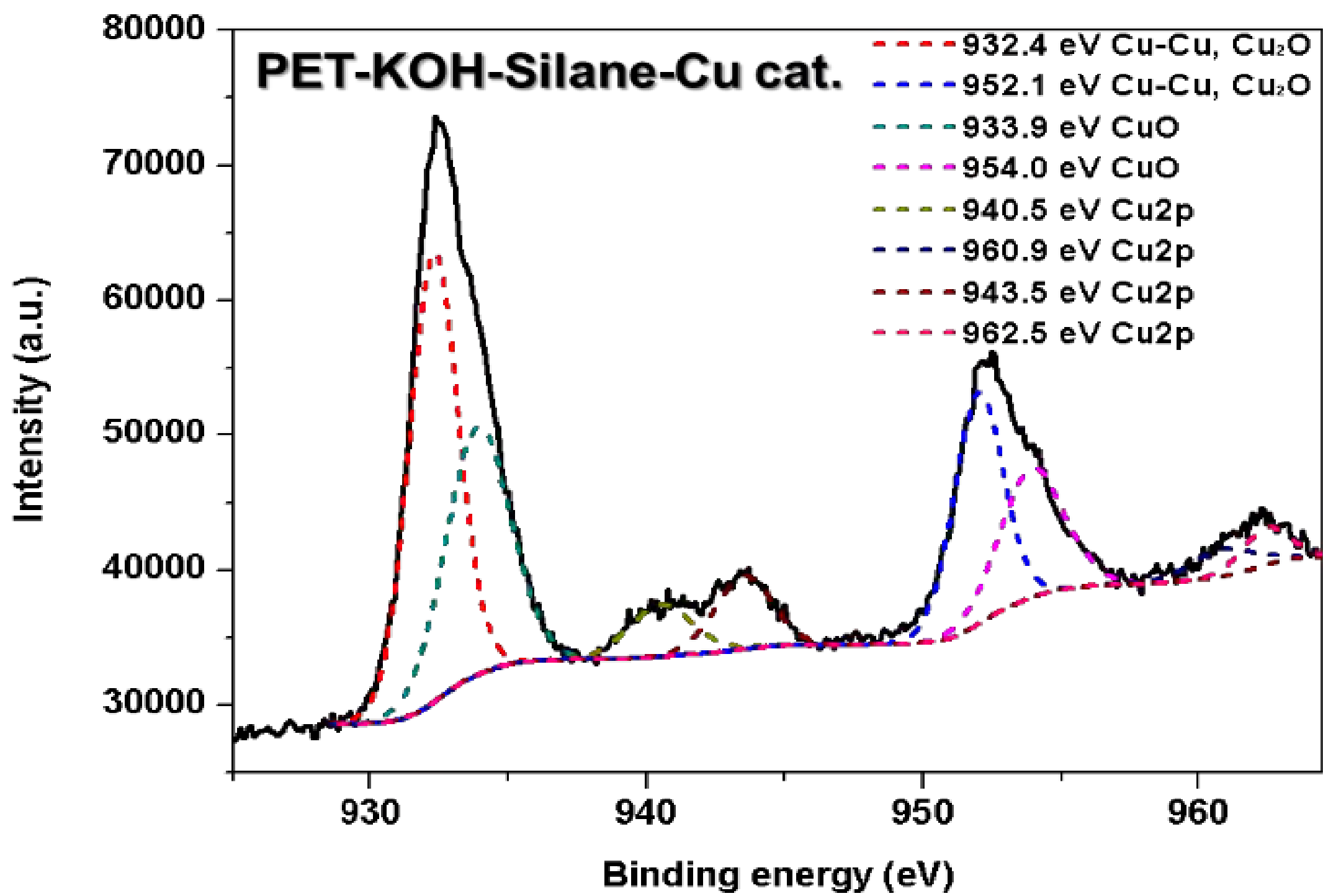


圖 7. 以XPS分析銅觸媒反應(S4)後的表面銅元素，觀察到銅的鍵結機制。

鈰觸媒化學鍍銅

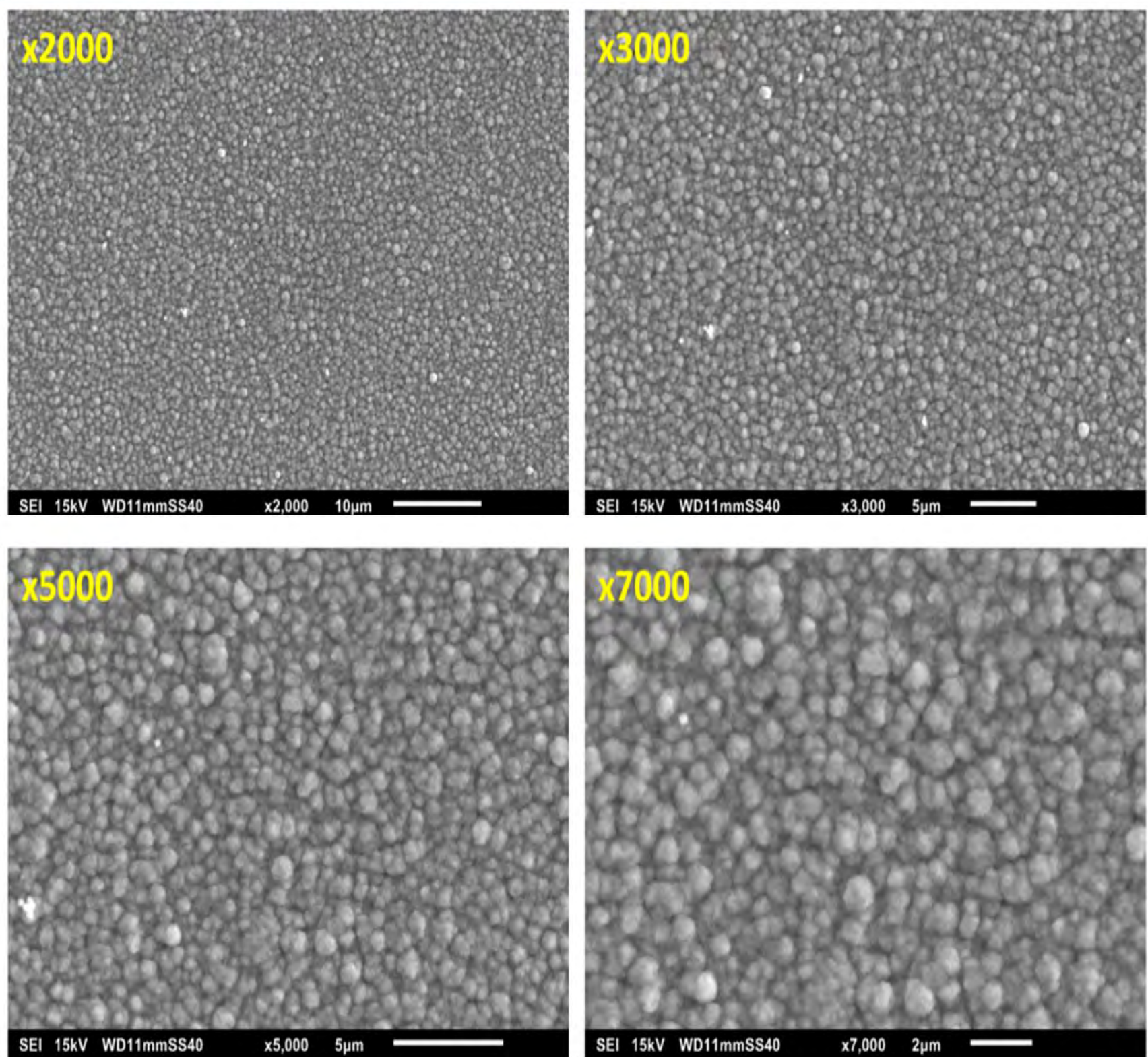


圖9. 大小相當一致且均勻分佈的奈米銅晶粒呈現在鈰觸媒化學鍍銅之表面SEM照片。

銅觸媒化學鍍銅

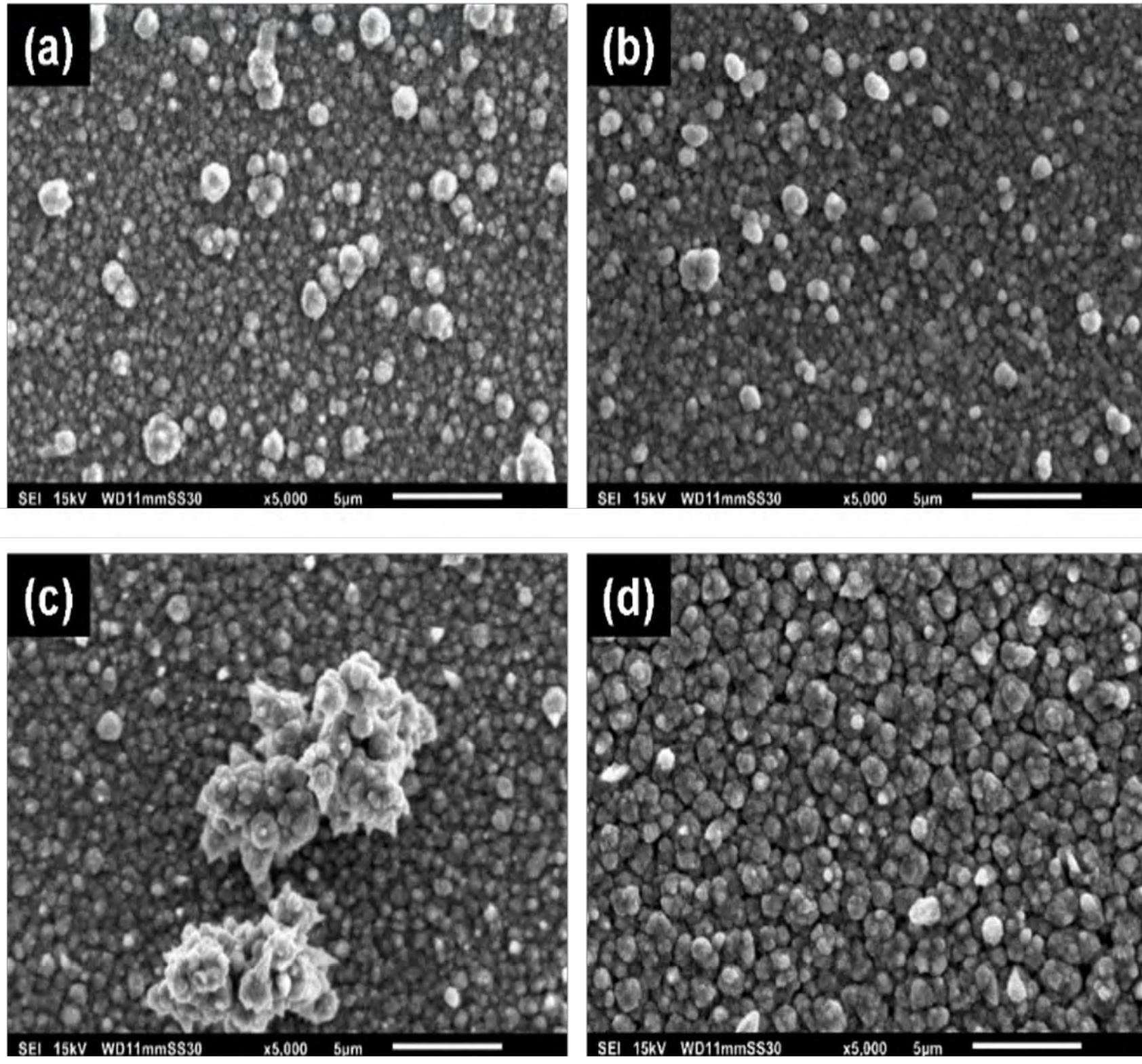


圖10. 銅觸媒化學鍍銅膜的SEM微結構。水解後的APTES，受分散劑作用時間的影響。(a) (b) (c) 各是10，20，30分鐘，(d) DOE實驗的最佳化。



## 鈇觸媒化學鍍銅

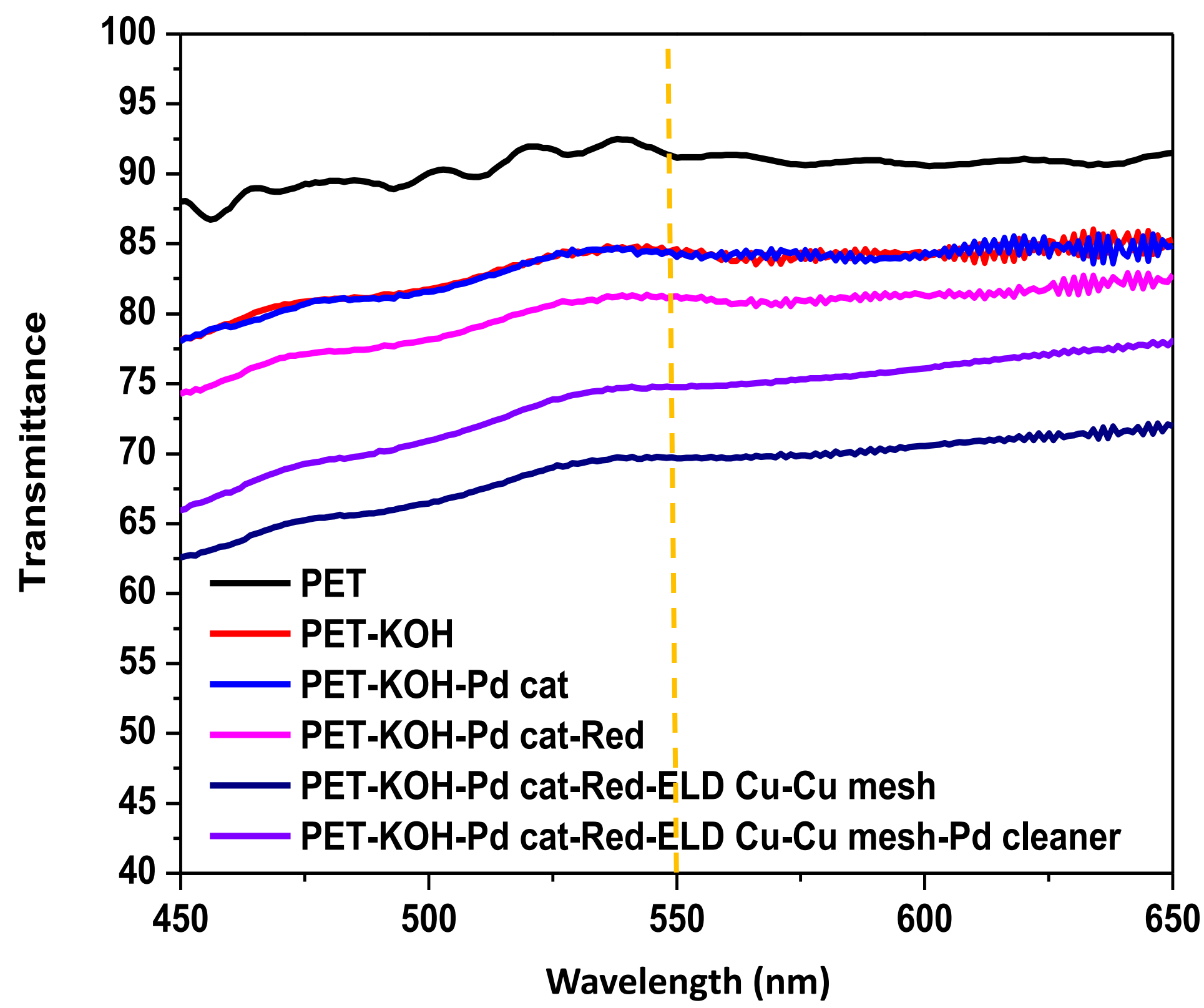


圖11. 銅網格PET膜在各步驟後的透光度量測結果。

## 銅觸媒化學鍍銅

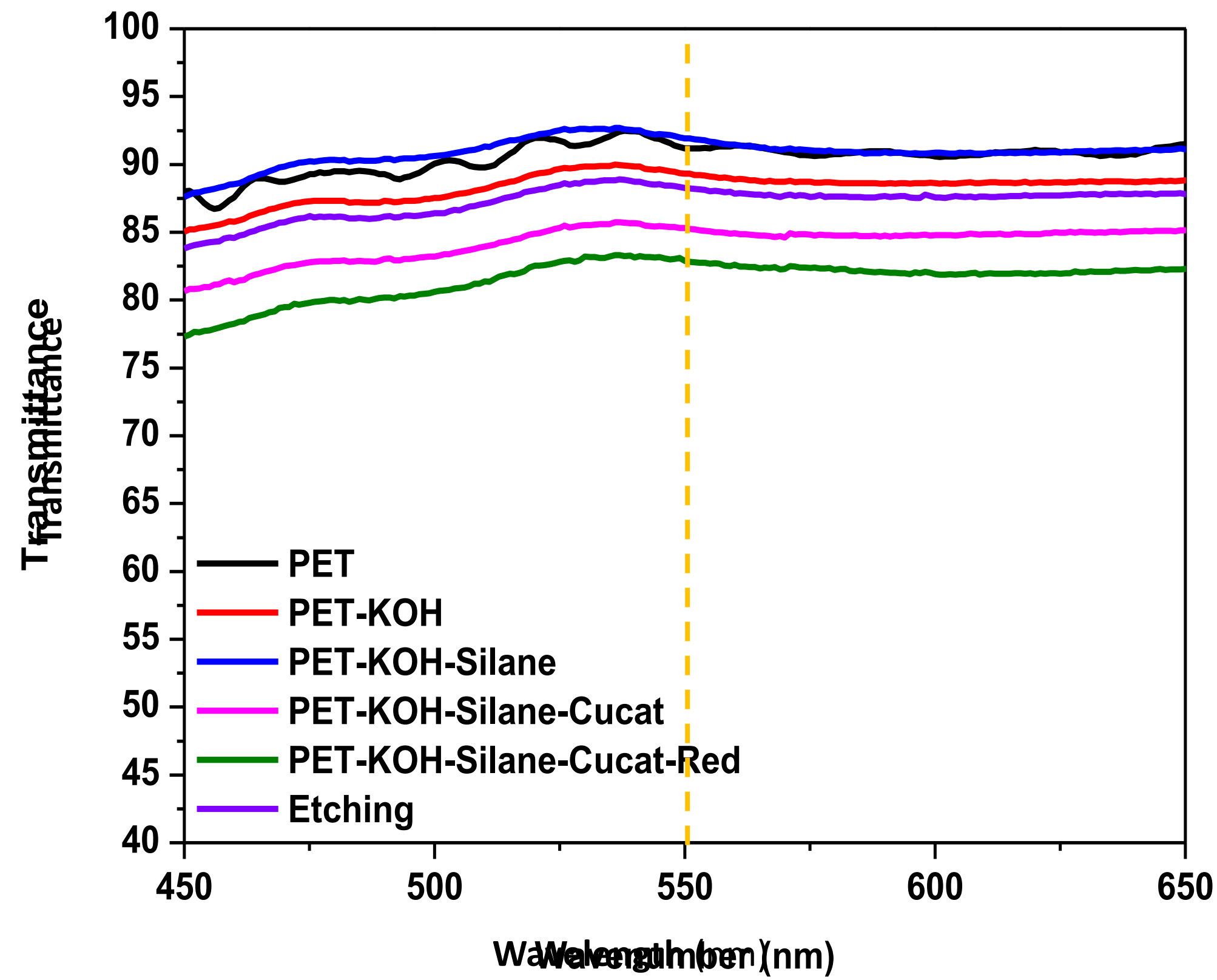


圖12. 銅觸媒化鍍銅在各步驟後的透光度。在550 nm，銅網格PET的透光度可達88%。

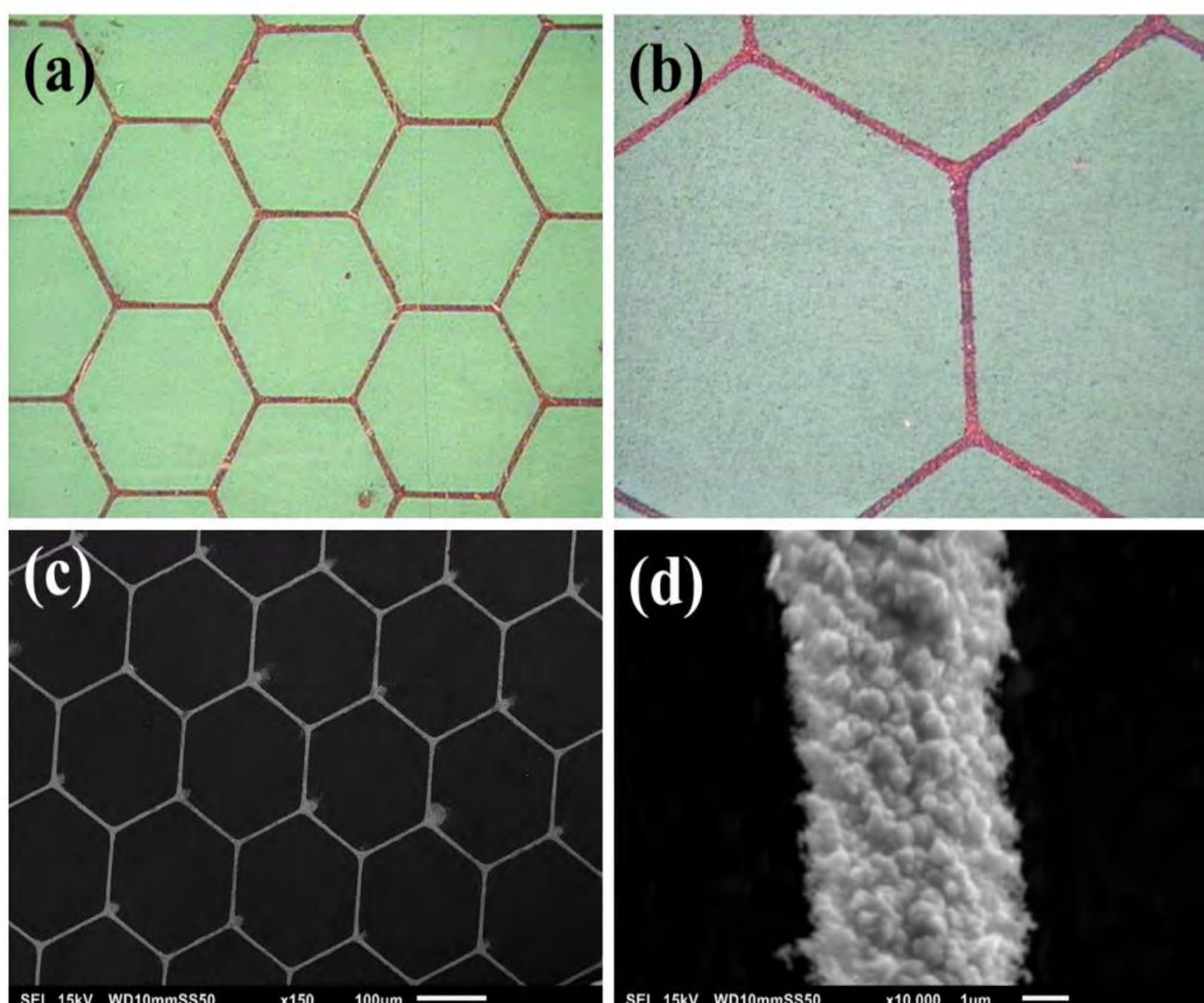


圖13. PET銅網格的光學(a)與(b)照片中六角形線路的對角線長200 微米，線寬5.0微米。SEM影像(c)與(d)。

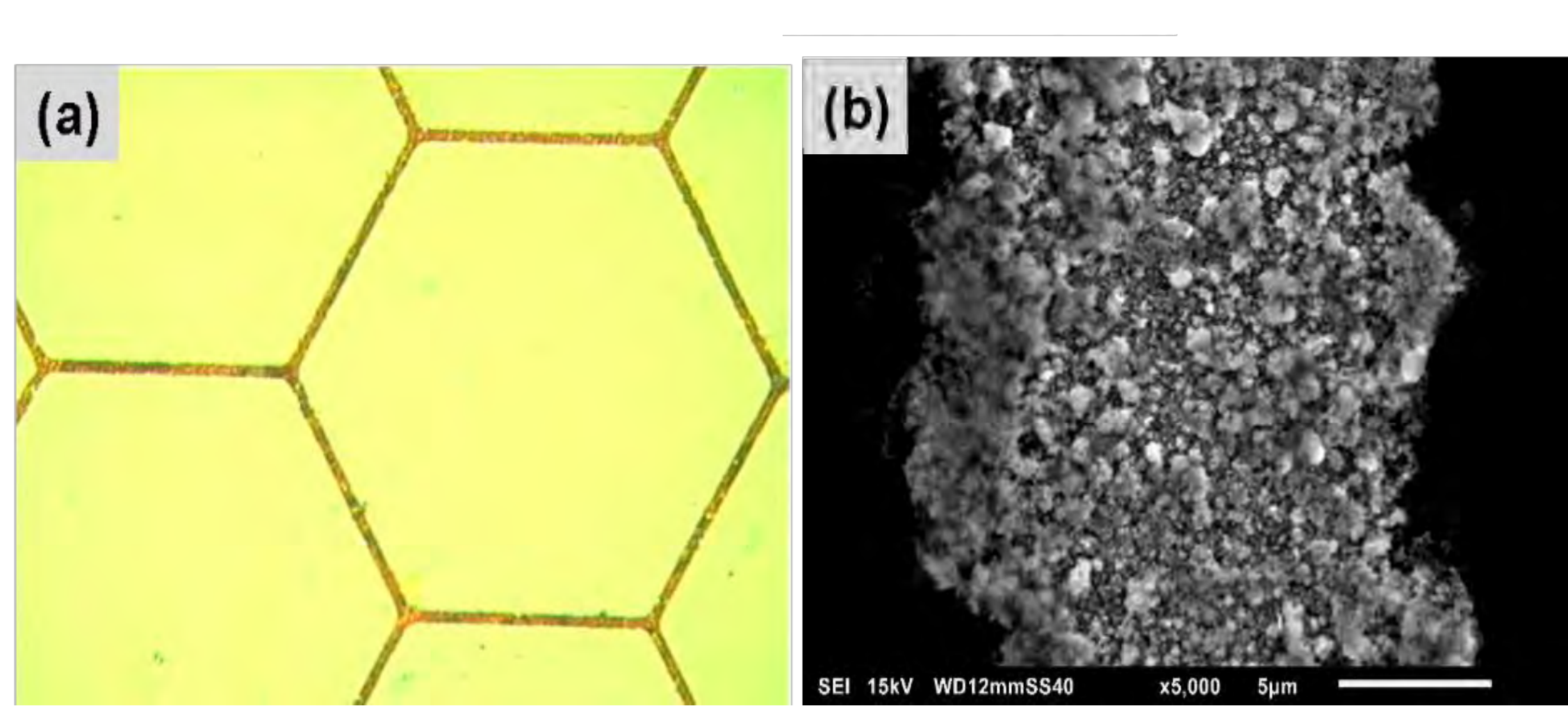


圖14. 銅觸媒的化鍍銅在PET上，經由黃光與蝕刻製程所做的六角形線路。(a)光學顯微照片中的對角線長400 微米，線寬8.9微米。(b)電子顯微鏡下的導線微結構。

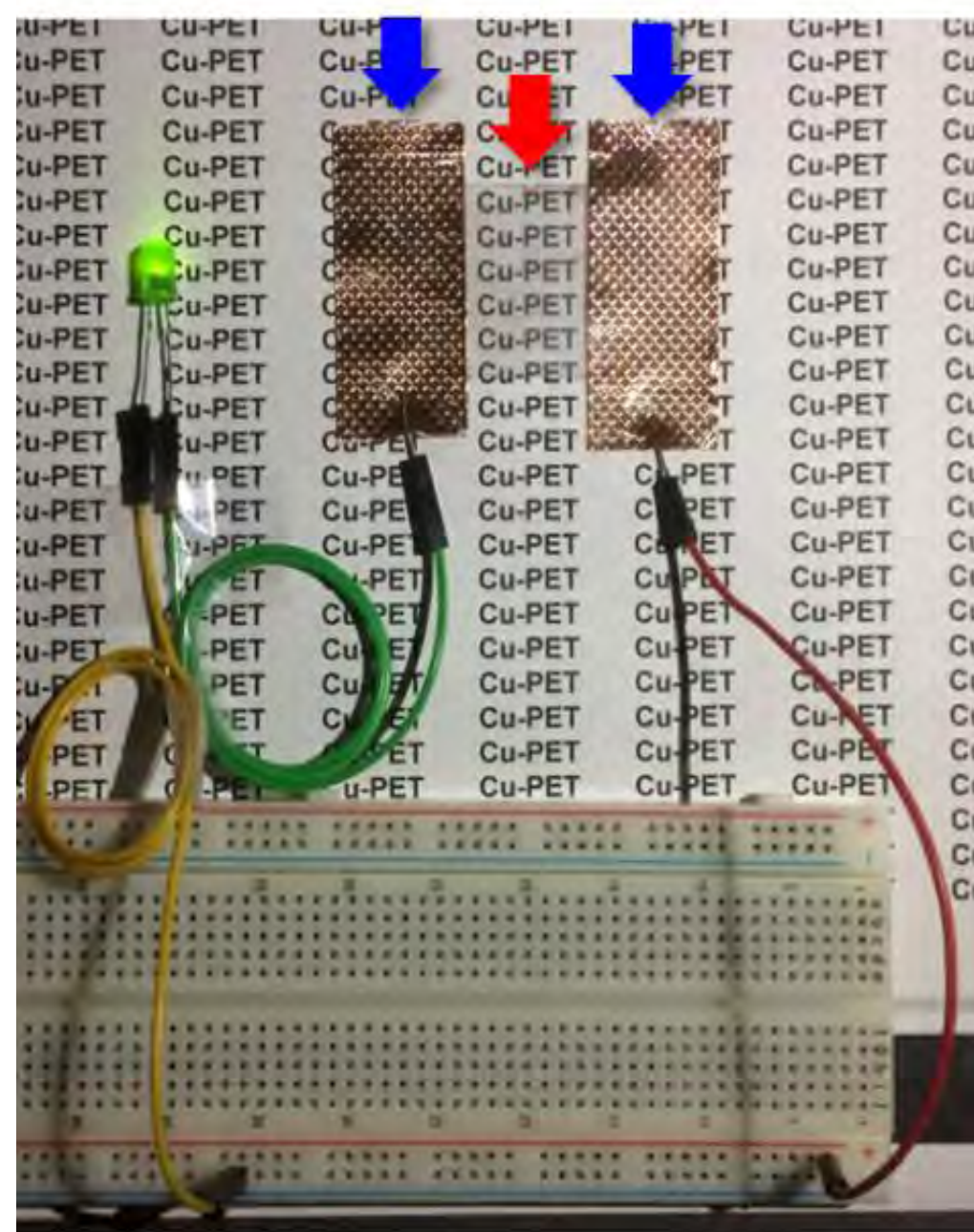
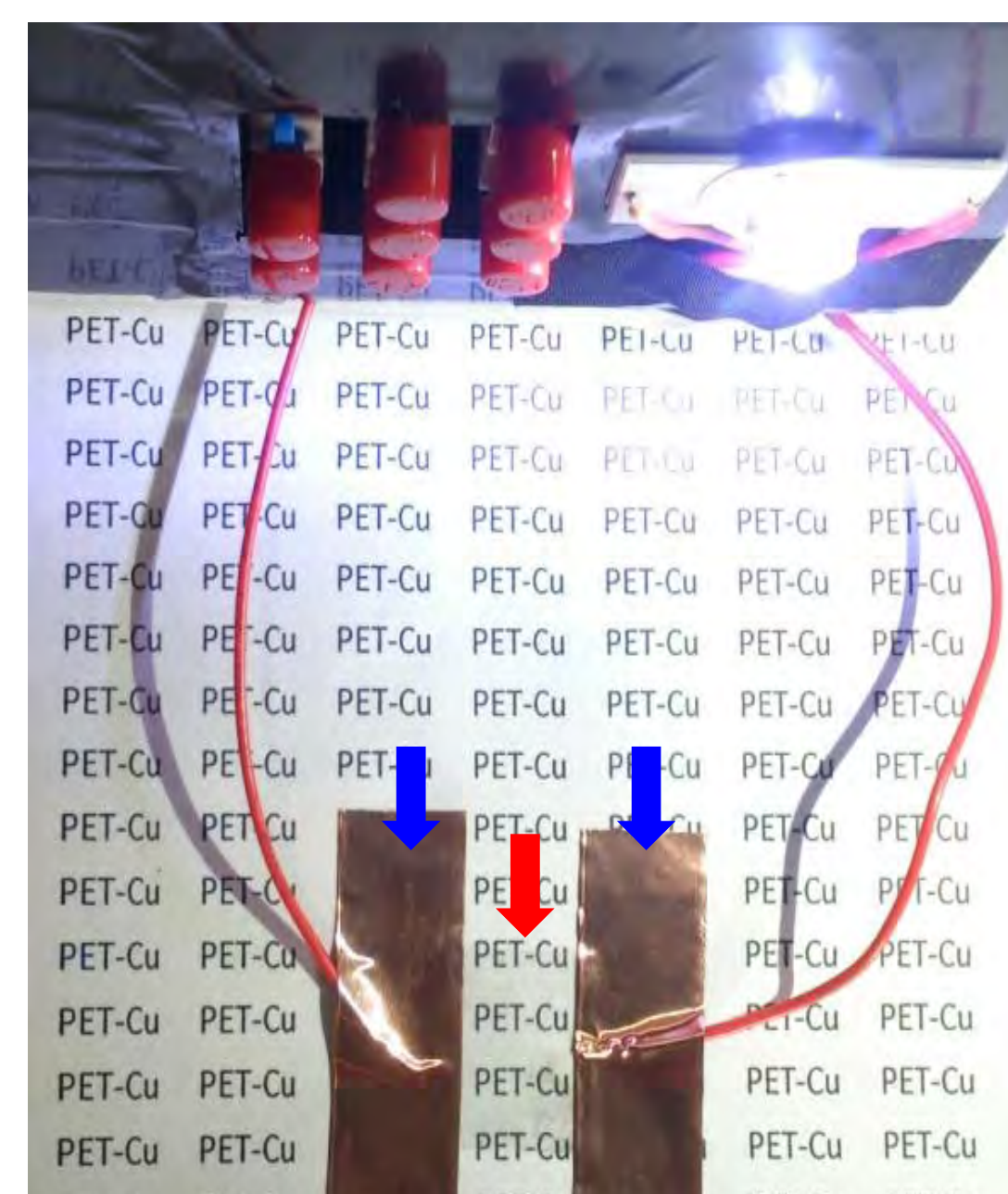


圖15. PET上的透明(看得見膜下的文字：PET-Cu)、導電的鈇觸媒的銅網格的導電性試驗。串接後點亮綠色燈泡。紅色箭頭指出PET膜的位置。

圖16. 銅觸媒化鍍銅PET的網格薄膜，在串接到簡易的直流電線路後，點亮圖中右上角的燈泡，驗證了導電、透明特性(看得見膜下的文字：PET-Cu)。紅色箭頭指出PET膜的所在。



## 肆、結論

- 一.我們採用(1)有機螯合鈇與(2)APTES及螯合銅觸媒，分別接枝在化學改質的PET上。還原上述的鈇或銅離子後，再以化鍍銅膜與微影製程來定義銅網格，使軟性、透明PET具有導電性。
- 二.銅觸媒化鍍銅網格的透光度較佳，達88%。兩種製程的導電度足以點亮燈泡，耐彎折能力可達500次，沒有光學或電性的衰減，是以具有開發成為穿戴式的觸控薄膜的潛力。
- 三.XPS的光譜分析驗證了PET表面改質與成膜的一系列化學反應機制。
- 四.這是就我們所知的文獻上，首次以銅觸媒的方法，來長成緻密的銅網格在PET上，以展現觸控薄膜應用的可能性。相較於其他的公開文獻，我們的製程技術無需額外的資本投資，材料的合成難度較低，也不會有類似奈米導線的搭接不良的導電問題。

## 伍、參考資料

- [1] Sawada, S., Masuda, Y., Zhu, P., Koumoto, K., (2006), Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, 22, 332-337.
- [2] Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J.-S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Kim, H.R., Song, Y.I., Kim, Y.-J., Kim, K.S., Ozyilmaz, B., Ahn, J.-H., Hong, B.H., Iijima, S., (2010), 5, 574-578.
- [3] Hecht, D.S., Thomas, D., Hu, L., Ladous, C., Lam, T., Park, Y., Irvin, G., Drzaic, P., (2009), Journal of the Society for Information Display, 17, 941-946.
- [4] Kim, W.-K., Lee, S., Lee, D.H., Park, I.H., Bae, J.S., Lee, T.W., Kim, J.-Y., Park, J.H., Cho, Y.C., Cho, C.R., Jeong, S.-Y., (2015), Scientific Reports, 5, 10715.