

明新科技大學 校內專題研究計畫成果報告

由聚丙烯腈熱處理法製備電磁波干擾遮蔽材料

**By using PAN heat treatment to prepare EMI shielding
materials**

計畫類別：任務型計畫 整合型計畫 個人計畫

計畫編號：MUST-97 化工-01

執行期間：97 年 03 月 01 日至 97 年 09 月 30 日

計畫主持人：張 良 濤

共同主持人：

計畫參與人員：許仲元 涂婷婷

處理方式：公開於校網頁

執行單位：明新科技大學化材系

中 華 民 國 97 年 10 月 30 日

摘要

本研究主要利用熱處理法製備表面金屬化導電性高分子，將聚丙烯腈纖維溶解於氮、氮-二甲基乙醯胺中，之後加入硝酸銀的氮、氮-二甲基乙醯胺溶液經攪拌後形成螯合物，經熱處理後可得良好導電性及長期安定性的薄膜，並探討硝酸銀含量、熱處理溫度、熱處理時間、氧氣濃度、溶劑的種類及界面活性劑種類等因素對導電性及電磁波干擾遮蔽效應的影響，並將測試片進行電磁波遮蔽效率之測試，從中製得具有良好電磁波遮蔽效果的材料。

本研究利用熱處理法將聚丙烯腈薄膜中的銀離子還原成銀形成金屬化導電性薄膜，經由四端子方法量測薄膜表面電阻之變化，還原後的薄膜，其表面電阻約為 $10^0 \sim 10^2 \Omega/\text{cm}^2$ 左右，藉由電磁波遮蔽效果的測試結果在 30-1500 MHz 下，其值可達 30dB 以上，可以吸收或反射掉 99.9% 電磁波。另外也利用傅立葉紅外線光譜儀(FT-IR)、紫外光-可見光光譜儀(UV-Visible)、掃描式電子顯微鏡(SEM)及以 X-光繞射儀進行熱處理前後測試片表面之分析探討。

關 鍵 詞：聚丙烯腈/硝酸銀螯合物、熱處理法、表面金屬化導電性高分子、電磁波遮蔽效果。

Abstract

In this research, metallized conductive polyacrylonitrile(PAN) films were prepared by heat treatment method. AgNO₃/DMAc solutions were added to PAN/DMAc solutions. Then these PAN/Ag⁺ solutions were reduced by heat treatment. The metallized PAN films exhibited excellent conductivity and long-term stability. Factors that include concentrations of silver nitrate, heat treatment temperature, heat treatment time, oxygen concentration, kinds of solvents and kinds of surfactants which may affect the conductivity of metallized films and shielding effectiveness of electromagnetic interference, were investigated.

The silver ions in the PAN metal chelate can be easily reduced to silver by heat treatment method. The surface resistivity of these reduction films were measured according to the conventional four-terminal method and exhibited excellent surface resistivity around 10⁰~10²Ω/cm². The shielding effectiveness of interference of these reduction films can be above 30dB between 30-1500 MHz. At this level, 99.9% extraneous radiation is either reflected or absorbed by these reduction films. The FT-IR spectra, UV-Visible spectra, SEM observations and X-ray analysis of unreduced and reduced films were also studied.

Keyword : polyacrylonitrile /silver nitrate chelate, heat treatment method, metallized conductive polymer films, shielding effectiveness of electromagnetic interference.

誌謝

本研究計畫所需經費由學校提供新台幣 8 萬元整，使本計畫得以順利完成，特此感謝。本計畫成果目前投稿於明新學報及 2008 中國材料年會研討會(97 年 11 月 21-22 日台北科技大學)

目 錄

摘 要	i
Abstract	ii
誌 謝	iii
目 錄	iv
表 索 引	vi
圖 索 引	viii
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 導電高分子材料	1
1-3 電磁波遮蔽材料	5
1-4 研究動機	16
1-5 聚丙烯腈之特性介紹	17
1-6 硝酸銀的特性介紹	18
1-7 界面活性劑-十二烷基硫酸鈉的特性介紹	18
1-8 文獻回顧	19
第二章 實驗部分	28
2-1 實驗藥品	28
2-2 實驗儀器	28
2-3 實驗方法	29
2-3-1、聚丙烯腈/硝酸銀螯合物溶液的製備方法	29
2-3-2 導電性薄膜的製備—聚丙烯腈金屬螯物薄膜的還原方法	31
2-3-3 FT-IR 傅立葉轉換紅外線光譜測試	31
2-3-4 掃描式電子顯微鏡	32

2-3-5 X-ray 繞射分析	33
2-3-6 電磁波遮蔽效率的測試.....	35
第三章 結果與討論	36
3-1 以傅立業紅外線光譜儀(FT-IR)鑑定聚丙烯腈纖維之結構及其與銀鍵結之 判斷	36
3-2 以紫外光和可見光光譜儀測定聚丙烯腈和銀形成螯合物的結果	38
3-3 熱處理結果探討	41
3-3-1 無添加分散劑部分	41
3-3-2 添加分散劑部分	49
3-4 X-ray 繞射儀之分析結果.....	55
3-5 掃描式電子顯微鏡(SEM)之表面型態觀察結果	60
3-6 電磁波遮蔽效果之結果分析.....	66
第四章 結論	70
未來展望.....	72
參考文獻	73

表 索 引

表 1-1 導電性高分子依其表面電阻分類.....	3
表 1-2 不同 dB 值所代表之遮蔽效果.....	9
表 1-3 電磁波遮蔽材料之分類.....	10
表 1-4 美國 FCC 對 EMI 建立了放射管理法規.....	12
表 1-5 歐洲國家(EC)將電子電器產品分成二類.....	13
表 1-6 EC 對資訊科技設備所產生之 EMI/FRI 之規範.....	13
表 1-7 EMI 高分子複合材料其對 EMI/FRI 之遮蔽效果.....	14
表 1-8 工業界所使用各種遮蔽方之優缺點.....	15
表 1-9 金屬離子還原電位之種類.....	19
表 3-1 PAN/AgNO ₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響 (溶劑 DMAc, 未添加分散劑, 熱處理溫度 90°C).....	42
表 3-2 PAN/AgNO ₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響 (溶劑 DMAc, 未添加分散劑, 熱處理溫度 100°C).....	43
表 3-3 PAN/AgNO ₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響 (溶劑 DMAc, 未添加分散劑, 熱處理溫度 110°C).....	44
表 3-4 PAN/AgNO ₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響 (溶劑 DMAc, 未添加分散劑, 熱處理溫度 120°C).....	44
表 3-5 PAN/AgNO ₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響 (溶劑 DMAc, 添加十二烷基硫酸鈉分散劑, 熱處理溫度 90°C).....	51
表 3-6 PAN/AgNO ₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響 (溶劑 DMAc, 添加十二烷基硫酸鈉分散劑, 熱處理溫度 100°C).....	52
表 3-7 PAN/AgNO ₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響	

(溶劑 DMAc, 添加聚氧乙烯月桂醚分散劑, 熱處理溫度 100°C).....	53
表 3-8 PAN/AgNO ₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響	
(溶劑 DMAc, 添加十二烷基硫酸鈉分散劑, 熱處理溫度 110°C).....	54
表 3-9 PAN/AgNO ₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響	
(溶劑 DMF, 添加十二烷基硫酸鈉分散劑, 熱處理溫度 110°C).....	54
表 3-10 PAN/AgNO ₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響	
(溶劑 DMAc, 添加十二烷基硫酸鈉分散劑, 熱處理溫度 120°C).....	55
表 3-11 未添加分散劑 40phr PAN/AgNO ₃ 薄膜經 90°C 熱處理後之 X-ray 繞射分析	
結果(導電效果差).....	56
表 3-12 添加十二烷基硫酸鈉分散劑 40phr PAN/AgNO ₃ 薄膜經 90°C 熱處理後之	
X-ray 繞射儀分析結果(導電效果差).....	56
表 3-13 未添加分散劑 40phr PAN/AgNO ₃ 薄膜經 100°C 熱處理後之 X-ray 繞射儀	
分析結果(導電效果佳).....	58
表 3-14 添加十二烷基硫酸鈉分散劑 40phr PAN/AgNO ₃ 薄膜經 100°C 熱處理之	
X-ray 繞射儀分析結果(導電效果佳).....	58
表 3-15 PAN/AgNO ₃ 薄膜經熱還原後電磁波遮蔽效果分析	
(添加十二烷基硫酸鈉).....	67
表 3-16 PAN/AgNO ₃ 薄膜經熱還原後電磁波遮蔽效果分析	
(添加聚氧乙烯月桂醚).....	67
表 3-17 PAN/AgNO ₃ 薄膜經熱還原後電磁波遮蔽效果分析.....	67

圖 索 引

圖 1-1 電磁波的組成.....	6
圖 1-2 波阻抗與觀察點至輻射源的關.....	7
圖 1-3 電磁波和導電性物體接觸時的作用情形.....	8
圖 2-1 製備聚丙烯腈金屬螯合物薄膜之實驗流圖.....	30
圖 2-2 晶體繞射 X-Ray 時之布拉格定律繞射構圖.....	33
圖 2-3 進行 X 光繞射時之樣品旋轉示意圖.....	34
圖 3-1 商業化聚丙烯腈薄膜之傅立業轉換之紅外線(FT-IR)光譜圖 PVA/AgNO ₃ 在不同濃度及不同溫度下.....	39
圖 3-2 聚丙烯腈/硝酸銀螯合物薄膜之傅立業紅外線光譜圖 (4g PAN/1.5g AgNO ₃ /99g DMAC 溶液).....	39
圖 3-3 聚丙烯腈/硝酸銀溶液之紫外光與可見光光譜圖(4g PAN/1g AgNO ₃ /99g DMAC 溶液).....	40
圖 3-4 聚丙烯腈/硝酸銀溶液製成薄膜之紫外光與可見光光譜圖(4g PAN/1g AgNO ₃ /99g DMAC 製成薄膜).....	40
圖 3-5 PAN/AgNO ₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響 (溶劑 DMAc, 未添加分散劑, 熱處理溫度 100°C).....	45
圖 3-6 PAN/AgNO ₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響 (溶劑 DMAc, 未添加分散劑, 熱處理溫度 110°C).....	47
圖 3-7 PAN/AgNO ₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響 (溶劑 DMAc, 未添加分散劑, 熱處理溫度 120°C).....	47
圖 3-8 未添加分散劑 40phr PAN/AgNO ₃ 薄膜經 90°C 熱處理後之 X-ray 繞射圖 (導電效果差).....	57

圖 3-9 添加十二烷基硫酸鈉分散劑 40phr PAN/AgNO ₃ 薄膜經 90°C 熱處理後之 X-ray 繞射圖(導電效果差).....	57
圖 3-10 未添加分散劑 40phr PAN/AgNO ₃ 薄膜經 100°C 熱處理後之 X-ray 繞射圖 (導電效果佳).....	59
圖 3-11 添加十二烷基硫酸鈉分散劑 40phr PAN/AgNO ₃ 薄膜經 100°C 熱處理後之 X-ray 繞射圖(導電效果佳).....	59
圖 3-12 未添加分散劑 40phr PAN/AgNO ₃ 薄膜經 100°C 熱處理後之表面型態 (成緻密狀，有良好導電性(表面電阻 0.216Ω/cm ²) 溶劑:DMAc)	61
圖 3-13 添加十二烷基硫酸鈉分散劑 40phr PAN/AgNO ₃ 薄膜經 100°C 熱處理後之表面型態(成緻密狀，有良好導電性(表面電阻 0.256Ω/cm ²) 溶劑:DMAc).....	61
圖 3-14 添加聚氧乙烯月桂醚分散劑 40phr PAN/AgNO ₃ 薄膜經 100°C 熱處理後之表面型態(成緻密狀，有良好導電性(表面電阻 0.214Ω/cm ²) 溶劑:DMAc).....	62
圖 3-15 未添加分散劑 40phr PAN/AgNO ₃ 薄膜經 110°C 熱處理後之表面型態 (成緻密狀，有良好導電性(表面電阻 0.283Ω/cm ²)，溶劑:DMF).....	62
圖 3-16 未添加分散劑 30phr PAN/AgNO ₃ 薄膜經 90°C 熱處理後之表面型態 (成島嶼狀，無良好導電性(表面電阻>2×10 ⁷ Ω/cm ²)，溶劑:DMAc).....	63
圖 3-17 未添加分散劑 40phr PAN/AgNO ₃ 薄膜經 90°C 熱處理後之表面型態 (成島嶼狀，無良好導電性(表面電阻 5.8×10 ⁵ Ω/cm ²)，溶劑:DMAc).....	63
圖 3-18 添加十二烷基硫酸鈉分散劑 25phr PAN/AgNO ₃ 薄膜經 90°C 熱處理後之表面型態(成島嶼狀，無良好導電性(表面電阻>2×10 ⁷ Ω/cm ²) 溶劑:DMAc).....	64

圖 3-19 添加十二烷基硫酸鈉分散劑 40phr PAN/AgNO ₃ 薄膜經 90°C 熱處理後 之表面型態(成島嶼狀，無良好導電性(表面電阻 $1.29 \times 10^5 \Omega/\text{cm}^2$) 溶劑：DMA.....	64
圖 3-20 添加聚氧乙烯月桂醚分散劑 15phr PAN/AgNO ₃ 薄膜經 100°C 熱處理後 之表面型態(成島嶼狀，無良好導電性(表面電阻 $1.9 \times 10^6 \Omega/\text{cm}^2$) 溶劑：DMAc).....	65
圖 3-21 未添加分散劑 15phr PAN/AgNO ₃ 薄膜經 110°C 熱處理後之表面型態 (成島嶼狀，無良好導電性(表面電阻 $2.29 \times 10^6 \Omega/\text{cm}^2$)，溶劑：DMF)	65
圖 3-22 添加十二烷基硫酸鈉 30phr PAN/AgNO ₃ 薄膜經 100°C 熱處理後熱還原之 EMI 圖.....	68
圖 3-23 添加聚氧乙烯月桂醚分散劑 30phr PAN/AgNO ₃ 薄膜經 100°C 熱處理後 熱還原之 EMI 圖.....	68
圖 3-24 未添加分散劑 40phr PAN/AgNO ₃ 薄膜經 100°C 熱處理後熱還原 之 EMI 圖.....	69
圖 3-25 未添加分散劑 30phr PAN/AgNO ₃ 薄膜經 100°C 熱處理後熱還原 之 EMI 圖.....	69

第一章 緒論

1-1 前言

本研究是由熱處理法製備導電性聚丙烯腈薄膜及其應用在電磁波干擾遮蔽材料之研究，在前言部分先介紹導電性高分子材料，再介紹電磁波遮蔽材料，最後介紹本研究的研究動機及其相關文獻回顧。

1-2 導電高分子材料

有機高分子材料具有許多優點如：

- (1) 物料非常便宜。
- (2) 密度低，質量輕。
- (3) 加工性佳。
- (4) 穩定性高，耐化學性佳。
- (5) 電容量大，具有良好的異向性。

有機高分子材料的應用，通常都討論其機械性質及化學性質，主要原因為高分子材料的共價鍵結為全滿的價帶（Valence Band），因化學鍵較強，所以價帶與導帶（Conductive Band）的能帶間隙（Energy Gap）較大，使得電子從價帶激發至導電帶所需的能量較高，故其導電度較低，因此主要應用於絕緣材料上。但如果經過改質或摻雜的變化而轉變成為半導體（Semiconductor）和導體而成為導電性高分子。導電性高分子（Conductive Polymers）是一個相當新的領域，所得產品的性質和聚合過程、摻雜過程和摻雜物質均有關係。由於導電性高分子本身具有質輕、彈性及易加工．．．等等之優點，且最重要的是它具有導電性、光學性、機械性以及物理性等的性質，故可應用於電池之電極材料、抗靜電材料、抗電磁波材料．．．等等材料。

依導電性材料加工至高分子複合材料中方式的差別，可分為三大類，如下：

(1) 本質型導電性高分子(Intrinsic Type Conductive Polymers, ICPs)

1974 年日本 Hideki Shirakawa 利用 Ziegler-Natta 聚合成具有金屬光澤的聚乙炔 (polyacetylene)。在 1977 年時由 Alan J. Heeger、Alan G. MacDiarmid、Hideki Shirakawa 等學者，在聚乙炔(Polyacetylene)中加入氯、溴、碘摻雜後，使原先為絕緣的聚乙炔導電性提昇了約 10^7 倍，其最高導電度可達 10^5 S/cm，導電高分子 (Conductive Polymers) 因而被發掘並積極發展。而這種導電性高分子材料被稱為本質型導電高分子 (Intrinsic Conductive Polymer, ICP)，其特色為其分子主鏈是由單鍵及雙鍵交替的共軛鍵結所組成，所以導電高分子是具有共軛 (Conjugate) π 鍵的聚合物，故又稱為共軛導電高分子 (Conjugated Conductive Polymer)。當在摻雜 (Doping) 含有碘等的物質之後，其導電性可以有 13 個級數的變化 (自 10^{-10} 至 10^3)，即是可以從絕緣體隨著摻雜量的變化而轉變成為半導體 (Semiconductor) 和導體；並且具有和半導體相同的性質，即是導電率隨溫度上升而增加。目前最常見且應用較廣的本質型導電高分子有：聚苯胺 (Polyaniline)、聚吡咯 (Polypyrrole)、聚噻吩 (Polythiophene)、對-聚苯烯 Poly(p-phenylene)、對-聚苯烯乙烯 Poly(phenylene vinylene) 其中以聚苯胺最重視【1】，主要是聚苯胺具有下列特色：

1. 單體價格便宜，合成方法容易。
2. 良好的空氣穩定性。
3. 能經由質子酸摻雜程度或氧化還原狀態控制導電度。
4. 熱穩定性佳。

例如聚苯胺 (Polyaniline, PANI) 為目前已商業化的共軛導電高分子，它大部分都用於電視機外殼上，以達到電磁波遮蔽的效果。另外共軛導電高分子也可以拿來當作：發光二極體 (Light-Emitting Diode, LED)、場效電晶體 (Field Effect Transistor, FET)、電變色元件、防蝕塗料、變色窗戶、可反覆充放電電池及太陽能

電池．．．等等之應用【2，3】。

(2) 表面處理型導電性高分子〈Surface Treatment Type Conductive Polymers〉

表面處理型導電性高分子為利用金屬鹽類之溶解性或金屬膠體的均一性而混入高分子基材，之後利用置換法、光還原法、熱還原法、電鍍、真空蒸著、導電膠帶、導電塗佈、金屬熔射等方式在高分子表面用以披覆，使絕緣體轉變為導體或半導體，可作 EMI 遮蔽材料，而目前表面處理方式，仍以電鍍、導電塗佈等使高分子具有 EMI 遮蔽效用，此兩種方式較為普遍，而以電鍍的厚度最薄，EMI 遮蔽效果最好，也最均勻。

(3) 填充型導電性高分子〈Pack Type Conductive Polymers〉

導電性高分子複合材料，是結合導電性材料與高分子材料，係在高分子材料中，如 ABS、ABS/PC、PVC、PE、PP、PS、Nylon 等，加入金屬粉、金屬纖維、導電碳黑、石墨纖維等之導電性材料，使高分子材料具有電荷轉移能力〈Charge Transfer〉，並可作為 EMI 遮蔽材料。而依照不同之電阻需求及常用材料可區分為如表 1-1 所示，從表 1-1 可知，若要具有 EMI 遮蔽的功能，其表面阻抗至少要低於 $10^5 \Omega/\text{sq}$ 。

表 1-1 導電性高分子依其表面電阻分類

表面阻抗範圍	用途	導電材料或技術
$10^9 \sim 10^{12} \Omega/\text{cm}^2$	抗靜電材料〈Antistatic〉	四級銨鹽、胺類化合物、磷酸酯類、脂肪酸脂類、聚乙烯醇等
$10^5 \sim 10^9 \Omega/\text{cm}^2$	靜電消散材料〈Electro-Static Dissipative, ESD〉	導電碳黑、導電纖維、導電塗料、表面金屬化
$< 10^5 \Omega/\text{cm}^2$	電磁波/無線電干擾遮蔽材料〈EMI/RFI〉	導電纖維、導電塗料、表面金屬化
$10^{-1} \sim 10^{-6} \Omega/\text{cm}^2$	導電接著劑	導電銀膠、銅、銀、鎳導電塗料

導電性高分子材料之用途，依照不同之電阻需求，及常用導電材料區分，主要包含四部份【4】：

- (1) 抗靜電材料，通常都作為抗靜電劑，防止或減低膠件表面之靜電電壓，以防止當塑膠與自身或其他材料發生磨擦時，產生靜電累積，最後靜電電壓突然產生火花，而抗靜電劑可包括胺類化合物、磷酸酯類、聚氯乙炔脂肪酸酯（Ethoxylated, Esters of Fatty Acid）、脂肪胺（Fatty Amine）衍生物及其它醇類衍生物或親水性高分子等，上述物質可分類整理為陰離子系、陽離子系、兩性離子系、非離子系這四大類，如表1-2所示，前三類適合於表面塗佈或改質技術，而非離子系則偏屬包分子型抗靜電劑。
- (2) 靜電放電防護，通常用在包裝材料或操作工具，以防止在磨擦時兩個絕緣表面相磨擦分離後，在表面會有一些過量消散不掉的電荷，當電荷累積到一定程度後會發生靜電放電（Electro Static Dissipative, ESD），靜電放電會損害或摧毀敏感的電子零件，會擦掉或改變有磁性的媒介，也會引爆或引燃可燃性的環境，每年單單發生於電子工業的靜電放電損害估計高達美金四百億元。
- (3) 電磁波/無線電干擾（EMI/RFI）遮蔽，使用高導電度的材料如金屬及導電性高分子材料，製造過程是在高分子材料中加入導電纖維或導電填充劑以防止電荷造成損害及電子雜訊的產生，其主要是在電子資訊及通訊產品外殼電磁波遮蔽之應用，也可以應用在高壓電時的靜電防護，以防止電磁波對人體的危害。
- (4) 導電接著部份，主要可以應用於導電膠、銀膠或者一些異向性（Anisotropic）導電膠或者代替一些成本較高的導電金屬，例如銅，銀，．．等，價錢較高的金屬以節省成本。

1-3 電磁波遮蔽材料

電磁波干擾，就是電子儀器因自感或交感而在其周圍產生感應電磁場，因而影響到外界環境。一般而言，以 300 百萬赫茲 (MHz) 為分界點，300 百萬赫茲以上的電磁波主要是以電場的形式存在，金屬或其他導電性材料因為具有優異的導電性，故對高頻的電磁波具有較高的遮蔽性；300 百萬赫茲以下的低頻電磁波則以磁場的形式存在，如果要遮蔽此一頻段的電磁波，則需使用導磁為主的材料，如磁性材料或超導體等。

電磁相容包含電磁波干擾 (EMI) 及電磁耐受性 (EMS) 二部分。亦即電子產品在正常操作狀態下，不能因系統的運作而產生大量電磁雜訊，干擾並影響到其他儀器的運作；同時，電子產品本身也不能輕易受到儀器本體所產生或其他外來之電磁波雜訊的干擾，導致系統無法正常運作【5-8】。

一般電磁波雜訊無法在金屬殼體內傳導，過去最常用的方法是使用高傳導性的材料（如金屬）做為遮蔽體。但隨著電子／電器產品的研發趨勢逐漸傾向輕、薄、短、小的設計理念，目前產、學界對於能有效降低電磁波干擾的材料，是朝兩大方向進行研究：一為選用質輕的金屬材料，如鎂鋁合金；另一種則是具導電性的高分子複合材料。

遮蔽電磁波的高分子複合材料：高分子材料具有設計自由度高、質輕、美觀、可射出成形及價廉等諸多優點，特別是在非結構性材料的應用上，高分子材料具有質輕且價廉的優勢。傳統的高分子材料具有良好的絕緣性，因此無法有效遮蔽電磁波，然而導電性高分子材料對電磁波則具有良好的遮蔽性。所謂「導電性高分子材料」，是在高分子材料中添加導電性填充物，或改變高分子材料的性質，以增加電荷轉移的能力，使材料能迅速傳導電荷而達到導電的效果，進而提高對電磁波干擾的遮蔽能力。

電磁波為互相垂直的電場〈Electric-field〉及磁場〈Magnetic -field〉所組成【9】，如圖 1-1 所示。在某些因素下電場與磁場的份量會有所不同，在高頻率下以電場份量較多，在低頻頻率下以磁場份量較多。又依輻射源至觀察點的距離〈 r 〉，可將電磁波分為近場、遠場及過渡區，如圖 1-2 當 $r < \lambda/2\pi$ ，稱為近場， $r > \lambda/2\pi$ ，稱為遠場， $r \approx \lambda/2\pi$ 時，稱為過渡區〈Transition Region〉；在近場下，當波阻抗〈Wave impedance〉 $E/H < 377$ 歐姆時以磁場為主，當 $E/H > 377$ 歐姆時以電場為主；在遠場下 $E/H = 377$ 歐姆，此時電磁波可視為一平面波，電場與磁場都必須一起考慮；而在過渡區 $E/H \approx 377$ 歐姆，介於近場與遠場間的複雜區域，電場與磁場同屬重要，因此想要達到有效的 EMI 遮蔽效果，必須考慮是單一電場、磁場或兩者兼具，如此一來才能獲得一良好 EMI 遮蔽效果的高分子複合材料。

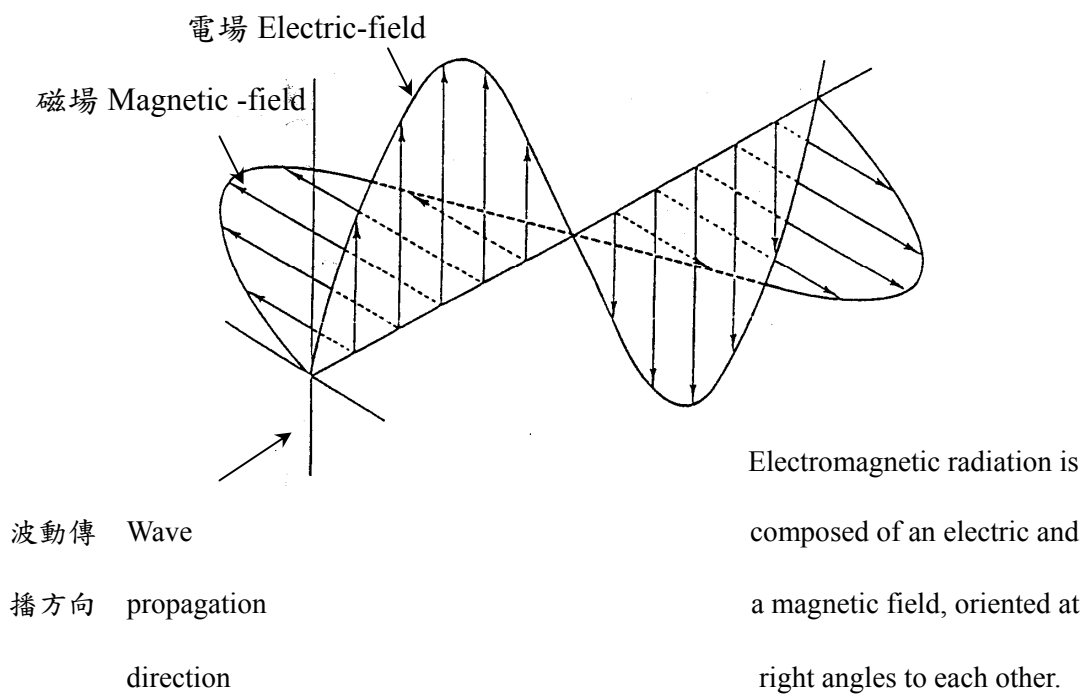


圖 1-1 電磁波的組成

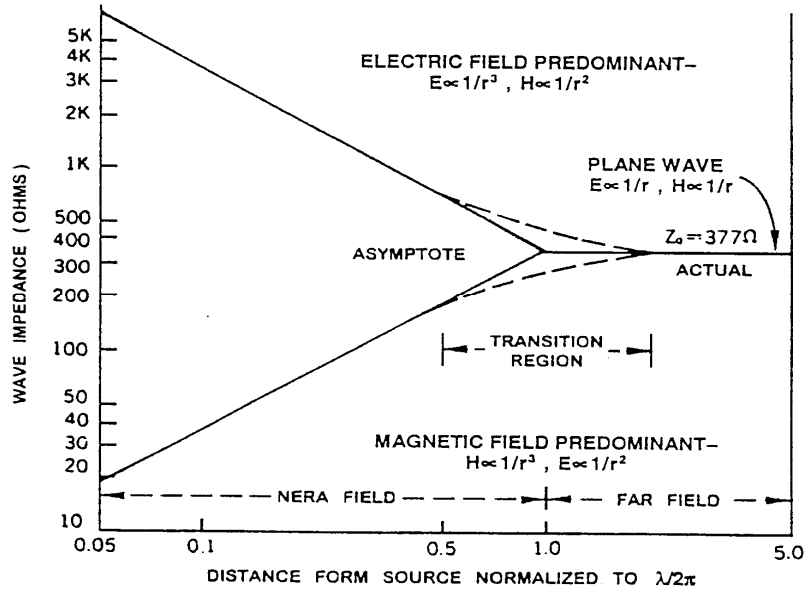


圖 1-2 波阻抗與觀察點至輻射源的關係

EMI 遮蔽的定義為當電磁波經過一導電遮蔽物時，會因遮蔽物使其發生反射〈Reflection〉或吸收〈Absorption〉作用而衰減，如圖 1-3 所示，因此遮蔽效果〈Shielding Effectiveness, SE〉可表示成【10】：

$$SE = A + R + B \text{ (dB)}$$

式中：

A：吸收耗損：由於能量在導體內之傳送所轉換成熱能而衰減。

R：表面反射損失：導體表面與空氣邊界間非連續性感抗所產生之反射耗損。

B：多重反射損失：導體兩面之間重複反射所導致之損失，一般吸收耗損 $A > 10\text{dB}$ 時，則 B 可忽略不計。此外，能量場為電場或平面波，B 亦可忽略。

dB：分貝可定義為輸入與輸出功率或電壓之遮蔽效應。

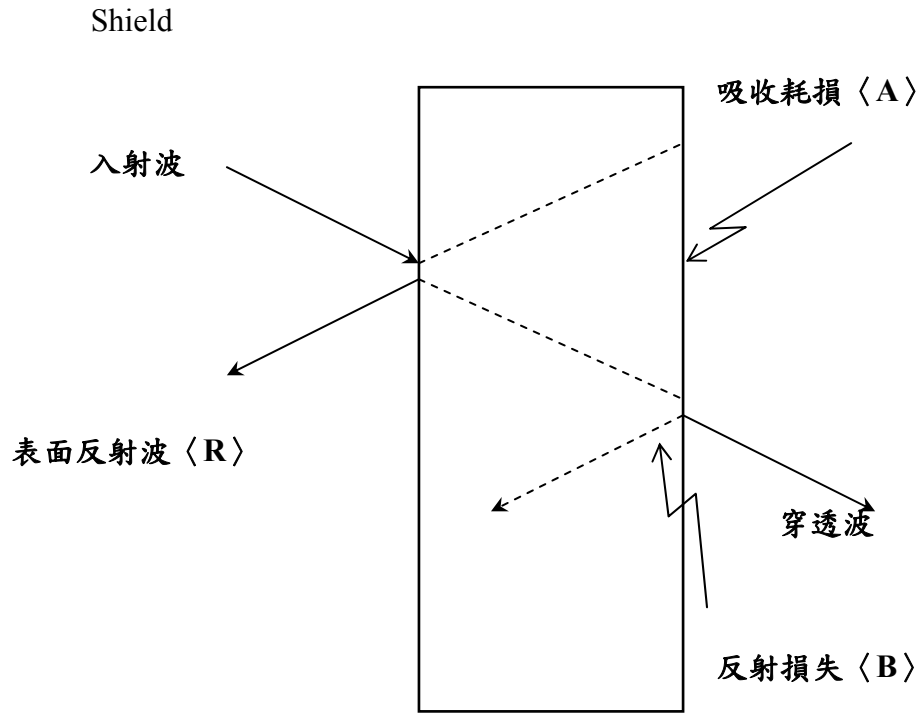


圖 1-3 電磁波和導電性物體接觸時的作用情形

EMI 遮蔽定義亦可定義為：當一個入射波 $\langle b \rangle$ ，受到材料遮蔽後所得到的穿透波 $\langle a \rangle$ ，此時材料的遮蔽效果 SE 之計算方式如下：

$$SE = 20 \log \langle E_b/E_a \rangle$$

$$= 20 \log \langle H_b/H_a \rangle$$

$$= 10 \log \langle P_b/P_a \rangle$$

E：電場強度 $\langle \text{Volts/m} \rangle$

H：磁場強度 $\langle \text{amps/m} \rangle$

P：能量場強度 $\langle \text{Watts/m} \rangle$

入射訊號減弱程度越高代表遮蔽效果越佳。由上述公式所得之遮蔽效果以 dB 表示，其代表意義如表 1-2 所列，一般來說，具 30~60 dB 的遮蔽效果就可供使用，而一般的法規可接受的遮蔽效果也必須在 30 dB 以上。又遮蔽效果一般會隨下列因素而變動：

- a. 頻率
- b. 遮蔽物的形狀及材料
- c. 遮蔽物中測量之位置
- d. 電磁波之種類
- e. 電磁波之入射及偏極化方向等

表 1-2、不同 dB 值所代表之遮蔽效果

dB 值	遮蔽效果〈%〉	遮蔽程度
0-10	90	低或沒有遮蔽效果
10-30	90-99.9	最低限度遮蔽效果
30-60	99.9-99.9999	平均值遮蔽效果
60-90	99.9999-99.9999999	平均值之上遮蔽效果
90-120	99.9999999-99.999999999	最佳遮蔽效果

而遮蔽材料又可細分為導電性或導磁性的材料，擋住電磁波源且抑制住內部和外部發射出的電磁波輻射，以提高機器對電磁波的抗干擾性（Immunity），使電磁波可以被反射或吸收轉變為電流產生熱能逸出而衰退。電磁波遮蔽材料種類繁多，可由表1-3來表示【11】。

表1-3、電磁波遮蔽材料之分類

電磁波遮蔽材料			
電場遮蔽材料	導電性複合材	粒子、粉體	金屬、碳黑
		細片、薄片	金屬薄片
		纖維	金屬、碳纖維、鍍鋁玻纖、鍍鎳 石墨
	導電性表面處理	無電解電鍍（銅、鎳）	
		真空蒸著	
		濺鍍	
		離子電鍍	
		金屬熔射（錫、銅、鋁）	
		金屬箔貼附	
		導電性塗料	
		導電性織布	格子狀、積層
	導電性皮膜	導電紙	單層、積層
	金屬	金屬板	銅板、鋁板 、鋼板
		金屬箔	導電性粘著材、非導電性粘著 材、積層材
		金屬網	金網、蜂巢狀、穿孔金屬板、膨 脹形狀
		超塑性合金	
	導電性有機高分子		

	導電性接著劑		
磁場遮蔽材料	磁性材料	金屬磁性體 (鐵、矽鋼合金) 氧化物磁性體 (鐵酸鹽) 非結晶磁性體	
	磁性複合材料		
	超電導體		

由於愈來愈多產品含有敏感性電子零件，因此 EMI/RFI 往往會造成電子裝置執行上失敗。最普遍的 EMI 型態發生於電磁波頻譜的無線電頻率(RF)的範圍在 10^4 到 10^{12} 赫 (Hertz) 之間；現今電子零件朝向體積縮小化，功能複雜化等方向發展，更造成了 EMI/ RFI 對電子產品之污染更加難以處理。

美國 FCC (Federal Communication Commission) 對 EMI 建立了放射管理法規 (Regulation Limiting EMI Emission)，將電子產品分為非消費性及消費性二類產品。表 1-4 為 FCC 對不同電子產品所放射電磁波可容許的放射量(Regulation Limiting EMI Emission)

表 1-4 美國 FCC 對 EMI 建立了放射管理法規

Non-Consumer (Class A)			Consumer (Class B)		
Frequency	Distance	Field Strength	Frequency	Distance	Field Strength
(MHz)	(m)	($\mu\text{V}/\text{M}$)	(MHz)	(m)	($\mu\text{V}/\text{M}$)
30-88	3	100	30-88	10	90
89-216	3	150	89-216	10	150
217-960	3	200	217-960	10	210
>960	3	500	>960	10	300

歐洲各國對於電子電器用品所發射出之電磁干擾 (EMI/RFI)，亦做了限制及規範。歐洲共同市場 (EC) 對於商品若違反 EMC 的規範，輕者廠商被迫收回產品，重者將立刻被迫撤出市場。以下為 EC 對電子電器用品分為 Class A 及 Class B 二類，如表 1-5 所示：

表 1-5 歐洲國家(EC)將電子電器產品分成二類

Class A 裝置	Class B 裝置
<p>主要係使用在商業用途：</p> <ul style="list-style-type: none"> • 數據處理設備 • 數位式收銀機 • 數位式量測器 • 電子打字機...等 	<p>主要係使用在家庭及個人用途：</p> <ul style="list-style-type: none"> • 視聽設備 • 個人電腦、PDA、NoteBook • 數位式時鐘 • 電子遊樂器 • 口袋型計算機...等

EC 並將電子以相同之頻率範圍及距離，以不同放射量來測試，明確說明可容許的電磁波放射量，如表 1-6 所示。

表 1-6 EC 對資訊科技設備所產生之 EMI/FRI 之規範

Frequency (MHz)	Class A			Frequency (MHz)	Class B	
	Limits (dB(V/m))				Limits (dB(V/m))	
	30m	10m	3m		10m	3m
30-230	30	40	59	30-88	30	40
231-1000	37	47	57	80-216	37	47

目前工業界針對 EMI/FRI 遮蔽大多使用導電塗裝及 EMI 遮蔽材料來達到遮蔽效果。導電塗裝及 EMI 遮蔽材料的優缺點較容易分辨，但比較二者之間之遮蔽能力則較為複雜。簡單來說，複合材料主要遮蔽作用是經由吸收，而導電塗裝的作用則是經過反射。表 1-7 說明了使用 EMI 高分子複合材料其對 EMI/FRI 之遮蔽效果：

表 1-7 EMI 高分子複合材料其對 EMI/FRI 之遮蔽效果

	EMI 遮蔽材料	導電塗裝
遮蔽性能	佳	可能會造成表面塗裝之刮傷
製造時間	短	長
耐腐蝕性	佳	有時需上一層保護的表漆
零件設計相容性	可做成複雜的設計	可做成較簡單的設計
成型後遮蔽處理	佳	需額外的遮蔽處理
回收效用	佳	需剝離程序後才可回收

目前工業所使用之 EMI/RFI 遮蔽方法為以下各點，如表 1-8 所示：

表 1-8 工業界所使用各種遮蔽方法之優缺點

遮蔽方法	優點	缺點
鋅融射法	具有良好之導電性，硬且密實之塗層	需特殊設備及鋅粉塵污染對人體有害，無法在表面獲得均勻之塗布層
導電性塗料	銀：高導電性，不易剝落；鎳、銅：設備簡單，不易剝落	銀：價格高 鎳、銅：屏蔽效果不佳，厚度不均且易刮傷
真空濺鍍(PVD)	良好的導電性，良好之接著性。極佳的沈積效率，大尺寸厚度控制佳，沈積材料之選用多樣化，精確成本控制及整體製造成本較優	設備昂貴，技術不易掌握
金屬箔	良好之導電性，可大量生產	外型複雜之零件需大量人力成本，費工時
導電塑膠	可一次加工完成，射出成型時可得到具導電性之外殼	表面外觀不佳，屏蔽效果不良
銀鍍還原反應法	具良好導電性，設備成本低	塑膠內加導電材料成本高，且需多次反應才可得到所需厚度
無電解鍍銅及鍍鎳	達到均一的膜厚，不會產生粉塵對人體無害	因兩面均被覆金屬膜，所以外表須另行塗裝加以美化

1-4 研究動機

本研究室劉維澤【12】提出以聚乙烯醇當作基材與硝酸銀進行配位反應產生螯合物經乾燥成膜，再利用熱處理法進行還原，製備出導電高分子材料，然後探討硝酸銀濃度、熱處理溫度、熱處理時間及界面活性劑對表面電阻的影響並進行 X-ray 繞射儀進行還原後測試片表面成分之分析及以 200 倍率電子顯微鏡觀察熱處理後薄膜表面金屬銀層分佈的情形。由於聚乙烯醇/硝酸銀螯合物在熱處理下還原成金屬銀容易堆積成不均勻的島嶼狀分佈而出現斷路現象，故該研究添加 C 型分散劑做為界面活性劑，使硝酸銀均勻分散在聚乙烯醇 (PVA) 中然後再進行螯合，其所得的薄膜經熱處理後，硝酸銀螯合物被還原成銀而均勻分佈在薄膜表面，因而獲得良好且均勻的導電性薄膜。C 型分散劑 (Ceraphyl 791) 為硬脂酸十八醯異十六醇酯 (Isocetyl Stearoyl Stearate)。添加 C 型分散劑不能改變薄膜裡的成分，但是可以使硝酸銀螯合物還原成金屬銀時達到分散效果，使薄膜表面形成的島嶼較小且島與島之間距離較密集，而有效降低表面電阻形成連續導電路徑，並且可大量縮短熱還原時間。

由於本研究室劉維澤的研究成果不錯，因此吾人嘗試以聚丙烯腈為聚合物替代原料，由於聚丙烯腈的 CN 官能基易與硝酸銀的銀離子形成螯合物，所得溶液再經熱處理方式來了解是否可以將硝酸銀還原成銀而密著在聚丙烯腈薄膜表面，同樣也探討硝酸銀濃度、熱處理溫度、熱處理時間及添加界面活性劑對表面電阻的影響，最後測試該薄膜是否可成為電磁波遮蔽材料。

由於本研究使用到聚丙烯腈、硝酸銀及界面活性劑-十二烷基硫酸鈉，茲將他們的特性介紹如下：

1-5 聚丙烯腈之特性介紹

丙烯腈約有 70% 係用於製成聚丙烯腈供紡織用。其聚合使用溶液法或懸浮法，前者由為常用，因可逕行予以紡織。適當之有機溶劑為有二甲基乙醯胺 (Dimethylacetamide, DMAc)、二甲基甲醯胺 (Dimethylformamide, DMF) 或二甲基亞砜 (Dimethyl sulfoxide, DMSO)。聚丙烯腈 (PAN) 分子鏈含有相鄰之腈基，因其極化性而產生靜電作用力，這種分子內作用力使價鍵之旋轉趨於困難而呈現剛硬，故其結晶融點相當高 (317°C)，而只能溶於上述之幾種溶劑。加熱 PAN，在未軟化以前即以分解，故不能熔融加工，須使用溶液紡織法。聚丙烯腈是合成纖維的主要品種之一，其質地膨鬆、手感柔軟、密度小、保暖性能好、回彈性高，有人造羊毛之稱，是羊毛的最佳代用品；聚丙烯腈具有優異的耐光性、耐候性、耐蟲蛀性、耐輻射性、抗微生物降解性和較好的染色性。

常規聚丙烯腈的體積比電阻為 10^{13} - 10^{14} Ωcm，屬絕緣材料，後加工時因摩擦產生靜電，集束困難，與工件發生纏繞；製成成品後易沾汙吸塵；穿著時因放電使人產生不舒服感；放電引起系列危害限制了它的應用。一般在生產過程中採用表面施加抗靜電劑的方法進行抗靜電處理，但僅獲得暫時抗靜電效果，只能滿足局部加工需要，在濕、熱處理（洗滌、染色、汽蒸）中會喪失。

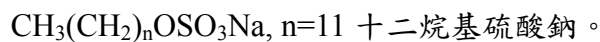
抗靜電聚丙烯腈的體積比電阻一般在 10^{10} Ωcm 以下，導電聚丙烯腈體積比電阻在 10^5 Ω·cm 以下，電荷衰減時間應在 100s 以內。在實際生產中，順利通過各道紡織加工的比電阻應小於 10^9 Ωcm。

1-6 硝酸銀 (Silver Nitrate, AgNO₃) 的特性介紹

硝酸銀 (Silver Nitrate, AgNO₃) 為銀最重要之化合物，它是一種可被許多中強或強還原劑還原成零價銀的中強氧化劑。它能與一系列試劑發生沉澱反應或配位反應，故它可以作為製備銀鏡的原料；所以在製鏡工業上特別重要。它更可在醫藥上用做消毒劑和腐蝕劑，不過他具有一定毒性，進入體內對胃腸產生嚴重腐蝕，成年人致死量約 10 克左右。

1-7 界面活性劑-十二烷基硫酸鈉的特性介紹

1、分子式：



2、性質：

白色或淺黃色粉末，具有輕微的特殊氣味，無毒。堆積比為 0.25g/ml，熔點 180-185°C(分解)。易溶於水而成半透明溶液，在弱酸和硬水都很穩定。1g 溶於 10ml 水中，形成乳狀液，水溶液表面張力小，呈中性反應，能乳化脂肪。微溶於乙醇，幾乎不溶於氯仿、乙醚和輕石油。熔點 204-207°C，在強酸性溶液中水解，易被生物分解，對熱不穩定，在 80°C 以下才是穩定的。發泡力強，泡沫細而密。分子量 288.38。是用月桂醇與氯磺酸反應，再加鹼中和而成的。

它是一個有機分子硫酸化的過程，即在有機分子中引入—OSO₃H 基，生成，C—O—S 鍵。十二烷基硫酸酯鈉鹽是陰離子表面活性劑的一個典型代表，它的泡沫性能好、去污力強、乳化效力高，能被生物分解，耐酸、耐硬水，但在強酸性溶液中易產生水解，穩定性較磺酸鹽差。

1-8 文獻回顧

本研究利用還原法來製備表面金屬化聚丙烯腈薄膜，因此先介紹一些還原法，再介紹吾人使用熱處理法或光照射法的文獻回顧，最後介紹本研究另一重點-電磁波遮蔽材料的文獻回顧。

一般還原處理有分為化學還原法、逆置換法、熱還原法..等方法，

(1)、化學還原法 (Chemical Reductive Method)

1857年Faraday等人研究出以過渡金屬鹽以化學還原法形成零價金屬離子，到了至今化學還原法已經變成目前最普遍也最常用的一種方法，根據週期表的趨勢其中金屬離子的還原電位可分為四大部分，如表1-9所示，其還原電位越大越不需添加其還原劑而自體本身只要遇到光熱即可產生自氧化還原反應，反之還原電位越小越需要較強的還原劑或radicals使之還原。

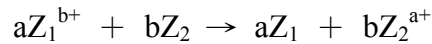
化學還原法主要應用於金屬螯合聚合物薄膜置入還原劑中進行氧化還原將金屬離子還原且析出在聚合物表面上形成零價的金屬層，在化學還原法中金屬鹽類、還原劑、溫度及保護劑都會對金屬粒子形成有關鍵性的影響。化學還原法的優點為效果顯著、反應時間快，但是缺點為環境上的污染、操作上的危險。

表1-9 金屬離子還原電位之種類【13】

金屬離子	E^0/V
Au^{3+} 、 $Pt^{2+,4+}$ 、 Pd^{2+} 、 Ag^+ 、 Rh^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Ir^{3+}	$\geq +0.7$
Cu^{2+} 、 Re^{3+} 、 Ru^{3+}	$+0.7 > E^0 \geq 0$
Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 In^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Mo^{3+} 、 W^{6+}	$0 > E^0 \geq -0.5$
Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ta^{5+} 、 V^{2+}	< -0.6

(2)、逆置換法 (Retro-Plating Out Method)

置換法 (plating out method) 是將化學活性較強(標準還原電位低)的金屬加入到活性較弱(標準還原電位高)的金屬鹽溶液中進行氧化還原反應(其金屬的還原電位可以參考表 1-9), 然後會使還原電位較大的金屬沉澱下來。沉澱出來的金屬通常黏結在加入的金屬的表面, 這種方法簡單、經濟, 因而廣泛應用於各種濕法冶金過程。化學置換反應可以下式來表示之【14】:



Z_1^{b+} : 金屬鹽溶液中之金屬離子(還原電位較高)

Z_2 : 欲犧牲之金屬(還原電位較低)

a, b : 化學計量係數

而將含有官能基的高分子與金屬鹽類如氯化銅及硝酸銀溶液混合形成高分子金屬螯合物溶液, 然後將此螯合溶液塗抹在還原電位較低的金屬板上, 理論上螯合物中的金屬鹽類應該會與還原電位較低的金屬板進行置換反應, 然後高分子金屬螯合物中的金屬鹽類應該被還原成金屬附著在低還原電位的金屬板上, 但實際上被還原的金屬卻是附著在分子薄膜表面上, 其原因是金屬螯合物的存在, 使還原金屬與高分子薄膜間像是多了錨 (Anchor) 一樣的鍵結力相互抓牢, 所以還原金屬可以緊緊的留在高分子薄膜表面上, 而此過程剛好與置換過程相反, 故被稱為逆置換法 (retro-plating out method)【15】。

(3)、熱還原法 (Thermal Reduced Method)

本研究中所利用的熱還原為烘烤 (Baking) 處理, 一般烘烤處理大多是應用於微影製程。烘烤的原理是利用溶劑分子在薄膜表面會揮發至空氣中, 在薄膜內部會因為濃度梯度差擴散至表面, 最後將薄膜的溶劑去除的過程, 烘烤處理在工業上已廣泛使用。

烘烤處理(熱處理)在本研究是用來作為還原聚乙烯醇/硝酸銀金屬螯合物薄膜的一種方法，目前表面改質型導電性聚乙烯醇薄膜普遍都是用化學還原方法來進行製備，而一般化學還原法都要添加還原劑才可進行還原，但是利用烘烤處理(熱處理)不需要添加還原劑即可還原成導電性薄膜，其原因可能是在高溫下熱空氣中氧氣的對流會使薄膜產生氧化還原效應。在文獻中曾指出 Zhang 等人利用高分子聚合時，先在 AN(acrylonitrile)單體內加入 AgNO_3 ， AgNO_3 中的 Ag^+ 會與 AN 形成錯合物，然後加入起始劑 AIBN(2,2-azobis(isobutyronitrile)) 進行聚合，並於 110°C 高溫下反應 10 小時，在聚合 AN 的高溫會使銀離子在聚丙烯腈內還原成 Ag^0 ，即可得到聚丙烯腈與銀奈米複合材料【16】。烘烤處理的優點為降低成本、表面還原均勻、方法簡單且操作方便，但是缺點為反應時間稍長。

利用熱處理方法或光照射法製備金屬化導電性聚合物薄膜之文獻回顧

1. 1962 年 H.A.Pohl【17】，以聚丙烯腈與各種金屬鹽類形成螯合物，在 $610\text{-}670^\circ\text{C}$ 高溫下進行熱裂解，其導電性要比未加入金屬鹽類的聚丙烯腈來的高，尤其是加入 Ag^+ 使得導電性更為提高，推測可能是 Ag^+ 被還原成 Ag 所致。
2. 1963 年杜邦公司【18】將醯胺酸溶液添加醋酸銀之吡啶(pyridine)溶液製成薄膜，經過 300°C 的熱處理，將醋酸銀還原成銀而獲致良好導電性。聚亞醯胺(Polyimide)為優良耐熱性聚合物之一，其熱穩定性溫度在 500°C 以上，若能賦予良好導電性其可望應用在太空材料方面。通常使用二酸酐(Dianhydride)和二胺(Diamine)形成可溶性的聚醯胺酸(Polyamic acid)，在聚醯胺酸溶液中再添加金屬鹽類，經過熱處理後，形成金屬化聚亞醯胺薄膜。利用這種方式賦予聚亞醯胺良好導電性的方法，首先是由杜邦公司所提出的。
3. 1980 年，Clair 等人【19】在以聚醯胺酸溶液，添加 $\text{Pd}[(\text{CH}_3\text{S})_2]$ 鹽類，經過 150°C ， 200°C ， 300°C 的熱處理，形成導電性聚亞醯胺薄膜，經由電子能譜儀(ESCA)的分析，確認 Pd(II) 被還原成 Pd(0) 金屬於薄膜表面，使得薄膜具有良好

導電性。

4. 1984 年 Auerbach 【20】使用聚醯胺酸/硝酸銀溶液，在碳粉催化下，以抽絲方式，在經 360°C 高溫熱處理，將硝酸銀還原成銀而獲致良好導電性
5. 1984 年及 1986 年日本日產化學工業公司(Nissan Chemical Industries Ltd) 【21】，將有機金屬錯合物(Organometallic Complex)分散或溶解於聚合物中，利用加熱方式，將有機金屬錯合物分解以釋放金屬出來，所製成的膜可用於印刷電路板上。是將含有 Pd 有機金屬錯合物，Polysulfone 及氯仿三者混合物塗膜於銅板上，經由熱處理方式，使得有機金屬錯合物的 Pd 被釋放出來於銅板表面，因而獲致良好導電性。
6. 2000 年 H. Liu 等人 【22】，利用 γ -射線在聚合時將穩定的奈米銀粒子導入聚丙烯腈基材中，當以 γ -射線照射時，聚丙烯腈單體在聚合的過程中，銀離子也同時立刻被還原成銀，而形成複合材料。由 X-光粉末繞射，紅外線光譜及吸收光譜分析結果，可以確認聚丙烯腈中的-CN 基和銀離子形成強力鍵結。
7. 2001 年 Z. Zhang 等人 【16】，將聚丙烯腈和硝酸銀的混合物，在紫外光照射下進行瞬時(in-situ)聚合成聚丙烯腈/銀奈米粒子複合材料。得到的複合材料以紅外線光譜(IR)，X 光粉末繞射(XRD)和高解析穿透式電子顯微鏡(TEM)進行特性分析。發現銀離子的還原和聚丙烯腈單體的聚合物都是瞬間快速發生，進而形成 PAN/Ag 複合材料。從 TEM 的影像，顯示奈米銀粒子直徑為 5-10nm，且均勻分散在 PAN 基材中。作者發現聚丙烯腈和銀離子形成錯合物(complex)時，可以做為聚合時非常好的前驅物(precursor)，同時也造成奈米銀粒子均勻的分散在聚丙烯腈中，和粒子直徑大小形成窄分布(narrow size distribution)的原因。另外亦有將聚丙烯腈單體、硝酸銀和水混合後，利用觸媒和加熱方式促進聚合反應，可得良好導電性的聚丙烯腈薄膜 【23，24】。
8. 2005 年 C. J. Huang 等人 【25】，從商業化的聚醋酸乙烯酯與硝酸銀濕式化學法產生金屬螯合聚合物，且探討金屬螯合聚合物材料的特性描述和在金屬螯合聚

合物系統中成形方法，進行分析之方法有利用 FTIR、XRD、NMR、XPS 和 FESEM。硝酸銀中的 Ag(I)陽離子與聚合物中的官能基團配位鍵結形成聚合物-Ag(I)複合物。XRD 分析這複合物 Ag(I)離子在金屬螯合聚合物系統中的甲酸溶劑裡進行原位反應產生 Ag(0)金屬。FTIR 及 NMR 分析的結果中顯示在金屬螯合聚合物鏈中產生水解氫氧基團。XPS 分析顯示是從聚合物中的氫氧根的氧和 Ag(0)相互影響產生配位基。在金屬螯合聚合物材料中可利用 TEM 研究來證明這相互影響都是來自 Ag(0)金屬與聚合物鏈。

9. 2007 年本研究室劉維澤【12】，利用硝酸銀與聚乙烯醇製備聚乙烯醇/硝酸銀金屬螯合物薄膜，再經各種不同還原方法來製備導電性聚乙烯醇薄膜，並探討硝酸銀濃度、還原劑種類及濃度、還原時間、熱處理時間及溫度等因素對薄膜導電性的影響。這些還原方法包括熱處理法、化學還原法及逆置換法，將薄膜中的銀離子還原成銀形成金屬化導電性薄膜，經由四端子方法量測薄膜表面電阻之變化，還原後的薄膜，其表面電阻約為 $10^0 \sim 10^2 \Omega/\text{cm}^2$ 左右，藉由電磁波遮蔽效果的測試結果在 30-1500 MHz 下，其值可達 30dB 以上，可以吸收或反射掉 99.9% 電磁波。另外也進行還原前後機械性質之探討及以 X-ray 繞射儀進行還原後測試片表面成分之分析探討。

導電性高分子應用在電磁波遮蔽材料之文獻回顧

1990 年將永新【26】利用導電性填充料：導電性碳黑，纖維，鍍鎳碳纖維，不銹鋼纖維，及偶合劑來加入高分子材料：ABS; PC/ABS 中，以熔融混煉的方式來進行加工，而賦與其導電性及電磁波遮蔽效應。該研究發現：適當量偶合劑之添加，可以改善電磁波遮蔽效率，提高抗張強度，耐衝擊強度，及較好的加工性。以鍍鎳碳纖維(30 phr,23%)加入 ABS,PC/ABS 基材中可得近 50 dB，而加入碳黑，碳纖維，不銹鋼纖維，各可得約 33 dB, 37 dB, 44 dB 的最佳遮蔽效果。由形態學，

可以看出填充物經偶合劑處理後，有較佳界面接著力。

1998 年 C. Y. Huang 【27】 等人以 acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) 共聚物作為基材(matrix)，將鎳(Ni)披覆在導電碳纖維(CF)做為導電填充料(NCF)，利用雙螺桿擠出機和 Brabender plastic-corden 製備出高模數和優異抗張強度的 ABS/NCF 複合式材料，當 ABS/NCF 複合式材料中添加至 30phr 之 NCF,在 1000MHz 時，其電磁波遮蔽效果可高達 47dB。

2002 年郭宏達【28】探討了鎳絲/ABS 複合材料的電磁波屏蔽特性。以鎳絲為填充物，ABS 為基質，使用氯仿為溶劑加以混鍊，塗佈成複合材料薄膜作為電磁輻射干擾 (Electromagnetic Interference, 簡稱 EMI) 屏蔽材料的應用。在實驗過程中，設法補強鎳絲使其在混鍊後維持不錯的縱橫比(aspect ratio)，或是增加鎳絲在 ABS 中混合的均勻程度，如此才能得到較好的屏蔽效率。而添加偶合劑能夠加強鎳絲與 ABS 之間的鍵結，提升整體複材的機械強度，並有助於兩者之間的相容性，使鎳絲容易在 ABS 中均勻分散。在本研究得到的最佳屏蔽效率約為 45dB。

2003 年吳宗蔚【29】利用無電解電鍍法對聚丙烯腈織物進行無電鍍銅處理，以得到優良防電磁波效果的鍍銅聚丙烯腈織物。在本研究中針對膨潤劑的種類與鍍液 pH 值、反應溫度和沉積時間等對金屬沉積物結構與金屬沉積量、體積電阻、電磁波遮蔽效率及撕裂強度之影響進行分析。結果發現選用適當的膨潤劑及最適化的無電鍍條件時，鍍銅聚丙烯腈織物可得到最大金屬沉積量、最低體積電阻及最佳電磁波遮蔽效率。使用磷酸為膨潤劑、鍍液 pH 值為 3.5、反應溫度為 75°C 和沉積時間為 60 分鐘時，其金屬沉積量達到最大值、體積電阻達到最低值，且可使鍍銅聚丙烯腈織物對頻率為 30MHz 至 1800MHz 之電磁波遮蔽效率達到 35dB 以上。

2003 年張鈞豪【30】利用無電解電鍍法對聚丙烯腈織物進行無電鍍銅處理，以得到優良防電磁波效果的鍍銅聚丙烯腈織物。在本研究中針對磷酸蝕刻條件的不同與鍍液 pH 值、反應溫度和沉積時間等對金屬沉積物結構與金屬增加量、體積

電阻、電磁波遮蔽效率及撕裂強度之影響進行分析。結果發現當選用適當的蝕刻和無電鍍條件時，鍍銅聚丙烯腈織物可得到最大金屬增加量、最低體積電阻及最佳電磁波遮蔽效率。例如，當使用 5%磷酸蝕刻 5 分鐘、鍍液 pH 值為 2.5、反應溫度為 80°C 和沉積時間為 100 分鐘時，其金屬增加量達到最大值、體積電阻達到最低值，且可使鍍銅聚丙烯腈織物對頻率為 30MHz 至 1.8GHz 之電磁波遮蔽效率達到 27.8dB。

2003 年鄭銘章【31】使用無電鍍法(化學鍍法)析鍍奈米級金屬於高分子基材 PAN 之分子鏈間，而非只吸附於基材表面，藉由奈米金屬粒子之超高比表面積等特性，達到強化金屬與高分子界面之黏著性及進而賦予複材 EMI (or ESD)之特性。隨著反應溫度越高，則析鍍速率越快，銅的沉積量愈高，故於 95°C 析鍍之 PAN 複材具有 22 dB 之 EMI SE。若於化學鍍銅程序之前對 PAN 膜施予膨潤處理，其 EMI SE 較未經膨潤處理之化學鍍 PAN 膜為高，當析鍍溫度達 95°C 時，PAN 複材具有 26 dB 之 EMI SE。由 DMA 知，此於 95°C 條件下銅離子與 PAN 內之腈基絡合緊密性最佳。故可確認膨潤處理的確對 PAN 之分子結構造成影響，對於達到強化金屬與高分子界面之黏著性及賦予 EMI(or ESD)複材之特性，具有正面的貢獻。

2004 年許枝峰【32】製備奈米複合材料的基材包含液晶高分子塑膠 (LCP)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑膠 (ABS) 及三聚氰氨塑膠 (MF)。LCP 塑膠添加自行合成之奈米碳管 (長徑比 < 1,000) 於 50 wt% 時，奈米碳管在試片上容易形成交錯的網狀，使試片上的節點增加進而增加對電磁波的阻隔，其電磁波遮蔽效率可達 40 dB 以上。而 LCP 塑膠添加高長徑比 (> 10,000) 奈米碳管之電磁波遮蔽效率，由量測結果所示，40 wt% 之遮蔽效率增加至約為 40 dB，而 50 wt% 之遮蔽效率有明顯往上升趨勢，電磁波遮蔽效果可達約 60 dB。

2005 年蕭育生【33】利用完全濕式化學的製成，經由 KOH 鹼的表面處理、金屬鎳離子的交換及化學還原劑的金屬還原，以低成本的方法製備鎳奈米顆粒於聚亞醯胺的表層，再利用鎳奈米金屬顆粒的活性，去進行 50°C 低溫的鎳無電解電鍍

即可簡單製備出一系列的表面金屬化的聚亞醯胺膜。Ni/ PI films 表面金屬薄層的表面電阻為 $0.83\Omega/\text{cm}^2$ 有良好的導電鍍。在鎳與聚亞醯胺的接著力方面，經由百格測試(ASTM D 3359-95: with Scotch 610)，也沒有任何的表面破壞。所以此表面鎳金屬化的聚亞醯胺可以作為往後直接電鍍銅的無膠系銅箔基板(2L-CCL)之前驅材料。

2005 年洪志緯【34】藉由高分子表面金屬複合化來達到電磁波遮蔽功能，因此利用無電鍍法(化學鍍法)製備導電聚丙烯腈薄膜作為電磁波遮蔽材以達到電磁波遮蔽功能，並且使 $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ 化合物析鍍於表面上以及因擴散使銅離子在 PAN 內部成核為 Cu_{2-x}S 化合物。另外無電鍍進行前，PAN 不須經敏化活化為本實驗之特色。該實驗是以銅離子濃度與膨潤處理做為影響高分子奈米複合材之抗電磁波遮蔽值(EMI SE)變化的兩大變數。在析鍍溫度 95°C 及析鍍時間 1 小時，以 $\text{CuSO}_4\backslash\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\backslash\text{NaHSO}_3$ (2/1/1) 組成進行析鍍，電磁波遮蔽值可達到約為 18dB~20dB。如果再經過膨潤處理後，聚丙烯腈複合薄膜之電磁波遮蔽值則可達到約為 30dB~35dB。

2007 年林志龍【35】利用化學氧化聚合法，並加入陽離子界面活性劑溴化十六烷三甲基銨(CTAB)製備多層管壁奈米碳管(MWNT)-聚吡咯(PPy)複合材料，應用多層管壁奈米碳管-聚吡咯複合材料之導電特性，以混煉方式將其添加入高分子基材 (Ethylene-Vinyl Acetate, EVA) 中形成導電高分子複合材料，而具備電磁波遮蔽之效果。由實驗結果顯示，當多層管壁奈米碳管添加量為 12phr 於高分子基中，電磁波遮蔽值大約 12dB。再利用多層管壁奈米碳管-聚吡咯複合材料添加入高分子基材中，此時聚吡咯含量 75phr，多層管壁奈米碳管添加量保持 12phr，其電磁波遮蔽值大幅提升至 48~58 dB。在相同多層管壁奈米碳管-聚吡咯複合材料添加量時，電磁波遮蔽值隨著試片厚度增加而增加，而電磁波反射損失則隨著試片厚度增加而減少；當試片厚度增加至 4mm，電磁波遮蔽值可 55-60 dB。

2007 年簡碩宏【36】利用無電鍍法(化學鍍法) 製備鍍銀聚醯胺(耐隆)薄膜，

耐隆進行無電之鍍銀前需先進行膨潤、碘處理、敏化、活化之預處理，以達到將銀顆粒析鍍於耐隆薄膜之分子鏈間或表面之目的。耐隆薄膜藉由無電之鍍銀形成之高分子表面金屬複合材料，可達到電磁波遮蔽之效果。無電電鍍過程中，碘處理及膨潤預處理是影響銀鍍層與基材間吸附性之兩大關鍵。利用磁石攪拌方法進行無電電鍍製備之無電鍍銀耐隆，其電磁波遮蔽值為 25~30dB，而利用超音波振盪方法進行無電鍍製備之無電鍍銀耐隆，電磁波遮蔽值可以達到約 50dB~55dB。

第二章 實驗部分

2-1 實驗藥品

- 1.商業化聚丙烯腈(Polyacrylonitrile，東華合纖股份有限公司提供)
- 2.硝酸銀(Silver nitrate)：聯工化學製藥(EP 級)
- 3.氮，氮-二甲基甲醯胺(N,N-Dimethyl Formamide，DMF)：Merck 99%
- 4.氮，氮-二甲基乙醯胺(N,N-Dimethyl Acetamide，DMAc)：Merck 99%
- 5.N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone)：聯工化學廠股份有限公司
- 6.十二烷基硫酸鈉-陰離子型界面活性劑(Sodium Lauryl Sulfate, SLS)：Riedel-del Haen，六和化工代理
- 7.聚氧乙烯月桂醚-非離子型界面活性劑(Polyoxyethylene Lauryl Ether，Sinopol 1110，HLB=13.8)，中日合成化學股份有限公司

2-2 實驗儀器

1. 二位數電子天平 (Electronic Balance)HF-2000，2100g±0.01g
2. 四位數電子天平 (Electronic Balance)Precisa Blances XB-120A，0.0001g
- 3.熱風循環烘箱(Circulator Oven，DENG YNG DS45)
- 4.三用電表(DHA，DMM-85)
- 5.磁石加熱攪拌器(Magnetic Stirrer Hot Plate，Corning)
- 6.四點探針 (Four-Point Probe，Loresta EP 360)
- 7.X光粉末繞射儀 (x-ray diffractometer，SHIMADZU，LabX XRD-6000)
- 8.紫外光可見光光譜儀(UV-VIS JASCO V-570 UV/6CL4)
- 9.傅立業紅外線光譜儀(Fourier Transform Infrared Sepctometer，FT/IR4200)

10.掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM-JSM-6700)

11.同軸傳送測試儀(Coaxial transmission line, 30MHZ—1.5GHZ)

向量網路分析儀(Network Analyzer, ADVANTEST 頻譜分析儀 30KHZ—3GHZ)

2-3、實驗方法

2-3-1、聚丙烯腈/硝酸銀螯合物溶液的製備方法

1.無添加界面活性劑部分：

本研究是利用混合法(Mixed Method)來進行聚丙烯腈金屬螯物薄膜的製備，先分別配置六杯混合溶液(4g 聚丙烯腈粉末加入 18ml 有機溶劑(DMAc、DMF 或 NMP))，先以磁石攪拌 30 分鐘，再放入烘箱(140°C)約 30 分鐘，然後靜置一段時間使溫度降到 80°C 左右，再分別加入 15、20、25、30、35、40phr 的硝酸銀溶液(硝酸銀各以 9ml 有機溶劑(DMAc、DMF 或 NMP) 溶解，加熱攪拌使聚丙烯腈/硝酸銀混合溶液顏色從微淡黃色轉變至黑褐色，製得聚丙烯腈/硝酸銀螯合物溶液，其實驗製備流程如圖 2-1 所示。

2.添加界面活性劑部分：

製備添加十二烷基硫酸鈉或聚氧乙烯月桂醚的聚丙烯腈金屬螯物薄膜，在上述降溫至 80°C 左右的步驟，再添加 15 滴十二烷基硫酸鈉或聚氧乙烯月桂醚界面活性劑後，加熱攪拌混合均勻，其餘步驟與上述一樣。

製備聚丙烯腈/硝酸銀螯合物溶液之實驗流程圖

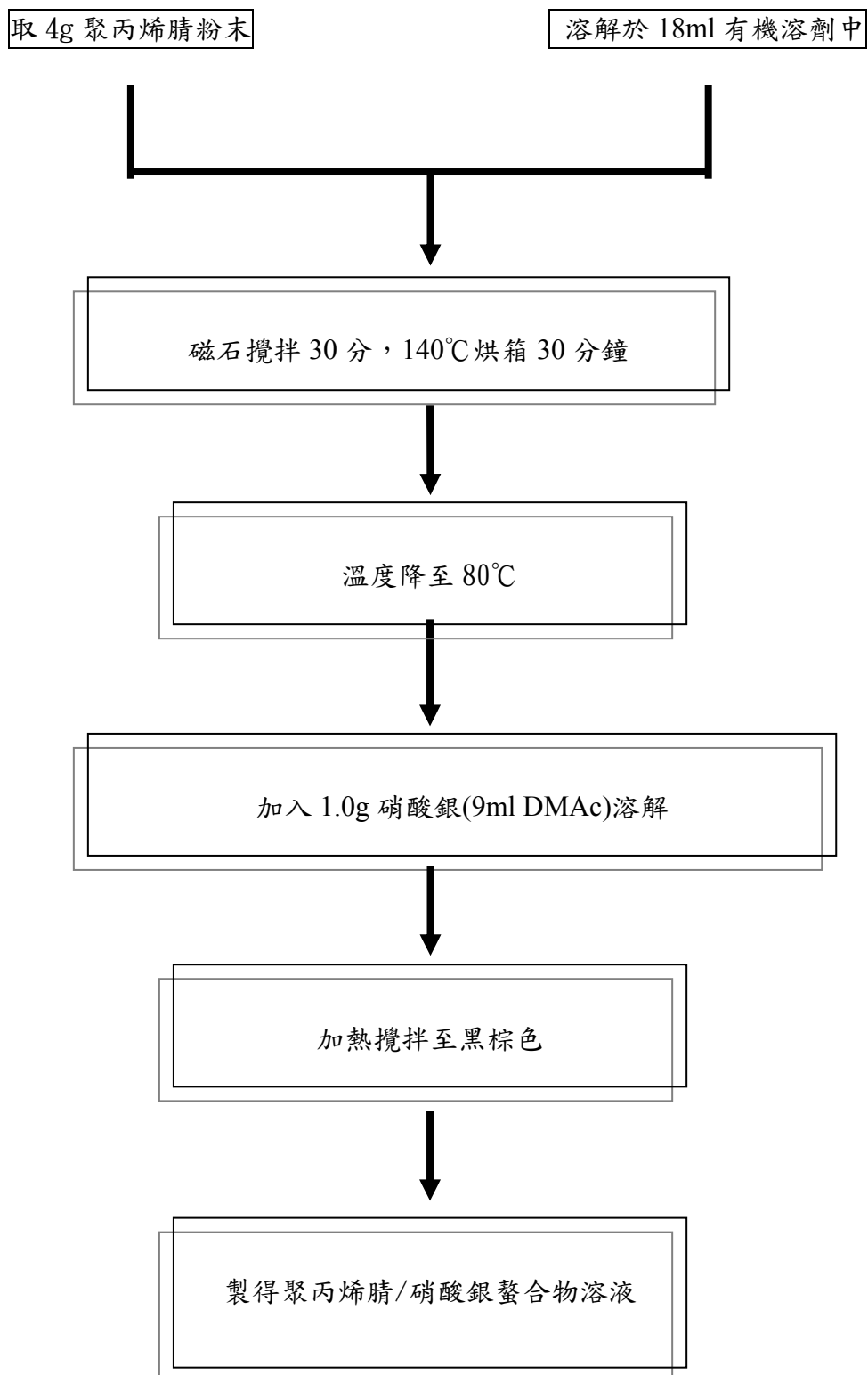


圖 2-1、製備聚丙烯腈金屬螯合物薄膜之實驗流程圖

2-3-2 導電性薄膜的製備－聚丙烯腈金屬螯物薄膜的

還原方法

熱還原處理法 (Thermal Reduced Method)：

將使用混合法製備的聚丙烯腈硝酸銀螯合物溶液，倒入乾淨圓形培養皿中，直接放入烘箱中，分別以 90°C、100°C、110°C、120°C 下進行熱還原處理，每隔 4 小時取出，分別以四端子方法(Four-terminal Method)測此還原薄膜的表面電阻。

2-3-3、FT-IR 傅立葉轉換紅外線光譜測試

紅外線光譜學的原理是分子中的原子產生振動和轉動模式時吸收了適當的能量而產生的光譜，為鑑定有機物官能基的一項利器，特定官能基有特定的吸收譜帶，藉由紅外線光譜圖，可知特定官能基之變化，進而判斷結構之變化。

2-3-4、掃描式電子顯微鏡

(Scanning Electron Microscope, SEM) 【37】

SEM 主要是用來觀察物體的表面形態，它的試片製備容易，影像解析極高，放大倍率可輕易達到一萬倍以上(而傳統的光學顯微鏡的最高放大倍率只有 1500 倍左右)，並具有景深長的特點，可以清晰的觀察起伏程度大的物體，如破斷面。如果加裝 X 光偵測器，則可作微區的化學組成分析。此外，尚可偵測陰極發光、電壓對比、電子束引起電流(EBIC)、磁性對比.....等特性。因此 SEM 已是功能強大、使用非常普遍的材料分析設備。

SEM 之工作原理是由電子槍產生電子束，而由約 0.2~40 KV 的電壓加速，再經過通常包含三個電磁透鏡所組成的電子光學系統，使電子束聚集成一微小的電子束而照射至試片表面，此時掃描線圈偏折電子束，使其在試片表面作二度空間的掃描，並且此掃描動作，與陰極射線管(CRT)上的掃描動作同步，電子束與試片相互作用，激發出二次電子與反射電子，這些電子被偵測器偵測到後，經過訊號處理放大送到 CRT，CRT 上的亮度與對比則根據所偵測到電子訊號的強度而調變，由於試片面任意點所產生訊號的強度，是一一對應到 CRT 螢光幕上對應點的亮度，因此試片表面的形貌、特徵...等，可藉由此種亮點同步成像的方式，一一表現出來。

本研究中使用電壓為 10KV 及 100KV，放大倍率為低倍率 5000 倍以及高倍率 100000 倍。

2-3-5 X-ray 繞射分析【38-43】

X 光的繞射原理，在 1913 年 W.L.Bragg 父子在晶體結構分析實驗中，從散射 X 光的分布情形，他們認為可將散射現象視為入射光被晶面反射。此種反射如同鏡面反射，入射角等於反射角。某些散射角下，相鄰晶面散射之波彼此相位相同，光程差是波長的整數倍，產生建設性干涉，見圖 2-2。滿足這種條件的繞射，稱之為布拉格定律(Bragg's law)。

布拉格公式： $n\lambda = 2d\sin\theta$

n 為整數

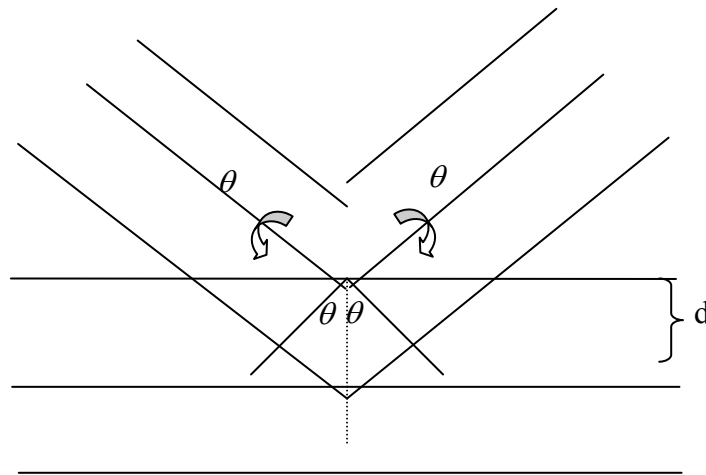


圖 2-2. 晶體繞射 X-Ray 時之布拉格定律繞射構造圖

繞射的發生除了必須滿足布拉格條件外，也會受晶體對稱性的影響。基本上晶體之 X 光繞射實驗提供了兩項重要的訊息，一是繞射峰的位置，另一個是繞射峰的強度。前者提供了晶體的晶胞形狀大小(即晶格參數的資料)，後者則提供晶體內部組成原子種類及位置的資料。利用樣品旋轉角度，偵測器旋轉 2θ 掃描。見圖 2-3。

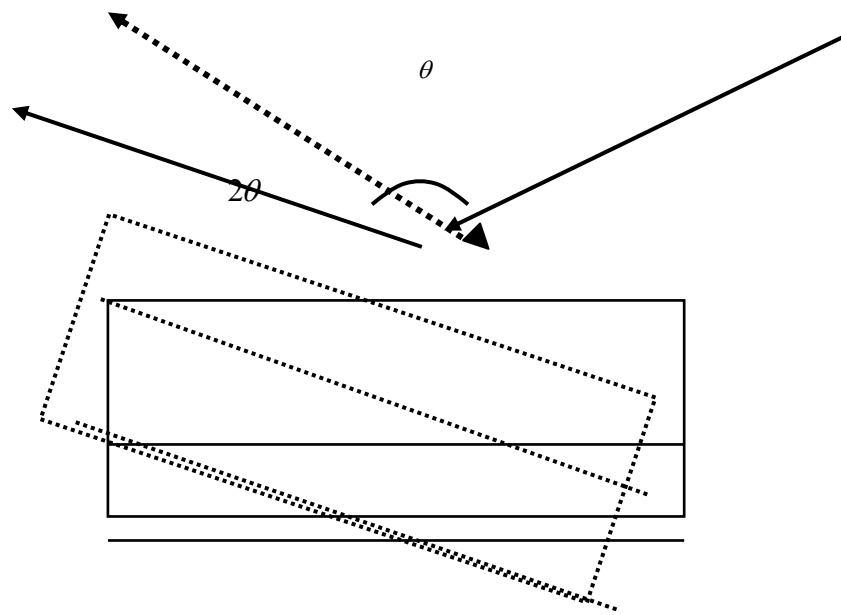


圖 2-3. 進行 X 光繞射時之樣品旋轉示意圖

嚴格說來 X 光之所以成為材料相鑑定的工具，主要利用了每一個結晶相都有其特有繞射峰，而這組繞射峰所在的位置(2θ 或 d)可決定其為何種相。

本研究中使用電壓為 40KV，電流 30mA，掃描速率設在 4degree/min，掃描範圍 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。

2-3-6 電磁波遮蔽效率的測試

將熱處理後的聚丙烯睛金屬螯合物測試片，其電磁波遮蔽效率測試樣品係依據 ASTM D4935-89 之方法量測，此量測方法利用垂直入射的遠場平面波長量測平板材料，需分別量測 reference 與 test 兩片試片，經計算求得電磁遮罩效率值。委託中山科學研究院的儀器進行電磁遮罩效率量測，量測之頻率範圍由 30MHz 到 1500MHz。

第三章 結果與討論

目前台灣生產聚丙烯腈纖維的公司只有二家，一家是台塑（商品名：台麗朗）另一家是東華合纖（商品名：東華龍），而本研究之聚丙烯腈纖維來源是由東華合纖股份有限公司所提供，其成分尚未確定，因此以傅立業紅外線光譜(FT-IR)鑑定其組成結構。

3-1 以傅立業紅外線光譜儀(FT-IR)鑑定聚丙烯腈纖維之結構及其與銀鍵結之判斷

純粹的聚丙烯腈纖維很難予以染色，為了改進其染色能力，通常此等纖維內應含少量（約 10%）之一種或二種共聚合單體，如丙烯酸甲酯(Methyl methacrylate, MMA)、醋酸乙烯酯(Vinyl acetate)等。圖 3-1 為東華合纖股份有限公司所提供之聚丙烯腈纖維溶於二甲基乙醯胺溶劑所形成薄膜之 FT-IR 光譜圖，圖中 2240cm^{-1} 為 -CN 主要特性吸收峯，而在 1733 cm^{-1} 為 C=O 的特性吸收峯，可知除了丙烯腈 (Acrylonitrile, AN) 之外尚含有其他共聚合現象。由上述可知其共單體應為丙烯酸甲酯或醋酸乙烯酯或兩者皆有的情況。當聚丙烯腈纖維溶於二甲基乙醯胺溶劑後再加入硝酸銀時，隨著攪拌時間的增加，其溶液顏色由微淡黃色變成褐色最後到黑棕色。當溶液製成薄膜時，經 FT-IR 掃描後，吾人發現其和純聚丙烯腈薄膜比較，在 2152 cm^{-1} 多了一個特性吸收峯，如圖 3-2 所示，而此特性吸收峯應為 Ag-CN 所造成的，因此吾人認為聚丙烯腈的 -CN 官能基極易和 Ag 形成螯合物。H.Liu 等人【22】曾以丙烯腈單體和硝酸銀經 γ -ray 照射，產生聚丙烯腈/奈米銀複合材料，在文中提及 IR 圖中在 2026.6 cm^{-1} 有明顯的特性吸收峯，而此特性吸收峯是由 -CN 和 Ag 形成強力鍵結所造成的。由於本研究是使用商業化聚丙烯腈共聚物和硝酸銀

反應與 H. Liu 使用純丙烯腈單體和硝酸銀聚合所形成聚丙烯腈/奈米銀複合材料情況不盡相同，因此-CN 和 Ag 形成鍵結的位置也會有所不一樣。而在 Z. Zhang 等人【16】的文獻中，曾以丙烯腈單體和硝酸銀並添加光起始劑經 UV 光照射形成聚丙烯腈/奈米銀複合材料，雖然文中提及聚丙烯腈的-CN 官能基是否和銀之間是否有鍵結是由 IR 圖判斷之，作者認為純聚丙烯腈和聚丙烯腈/奈米銀複合材料的 IR 圖二者之間並無相異之處，因此認定聚丙烯腈/奈米銀複合材料中的聚丙烯腈和銀之間並無鍵結。但經吾人仔細比對該文獻的 IR 圖，發現聚丙烯腈/奈米銀複合材料的 IR 圖在 2083 cm^{-1} 明顯多了一個特性吸收峯，因此吾人認為聚丙烯腈的-CN 基已經和 Ag 產生鍵結。從上述 H. Liu, Z. Zhang 及吾人的 IR 圖中，可以確認聚丙烯腈的-CN 基極易和 Ag 產生鍵結，儘管材料製備方法不同而造成鍵結的吸收峯位置有所差異。

3-2 以紫外光和可見光光譜儀測定聚丙烯腈和銀形成螯合物的結果

要判斷聚合物和過渡金屬鹽類是否有螯合物(Chelate)的形成，可以利用下列二種方法【 44,45 】：

- (1) 有螯合物的形成會有顏色的變化。
- (2) 利用紫外光和可見光光譜儀來測定。

在本研究中聚丙烯腈纖維溶於二甲基乙醯胺溶劑後再加入硝酸銀時，隨著攪拌時間的增加，其溶液顏色由原來微淡黃色變成褐色最後變成黑棕色，溶液經紫外光和可見光光譜儀的測定在 419.9nm 有明顯的吸收，如圖 3-3 所示。將溶液製成薄膜後，在 421.1nm 有明顯的吸收峯，如圖 3-4 所示。不管是溶液或是薄膜其吸收都在可見光區域，故有顏色的產生為人眼所觀察到的，因此可確認聚丙烯腈的-CN 基和 Ag 產生螯合。在 H. Liu 等人【22】的文獻中發現丙烯腈單體和硝酸銀的溶液在 γ -ray 照射下其吸收光譜在 410nm 出現，證明-CN 基已經和 Ag 產生鍵結。這個結果和吾人的結果有類似之處，而在 C.C.Yen 等人【46】發現聚乙烯醇和硝酸銀形成螯合物溶液的吸收光譜位置是在 433nm，製成薄膜的吸收光譜位置則在 439nm。由以上的結果可知聚合物和過渡金屬鹽類形成螯合物會有顏色的變化以及在可見光區域會有吸收。

對於聚合物金屬螯合物的形成會有吸收波長的變化，原因是聚合物的官能基與過渡金屬離子，在溶液形成螯合物，結果造成 d 軌域能階的分裂，使得吸收輻射，因此會有吸收波長的變化。例如含硝酸銀的聚丙烯腈溶液，由原來微淡黃色變成黑棕色，乃是銀離子 d 軌域能階分裂，使得吸收輻射，因而有吸收波長及顏色的變化。

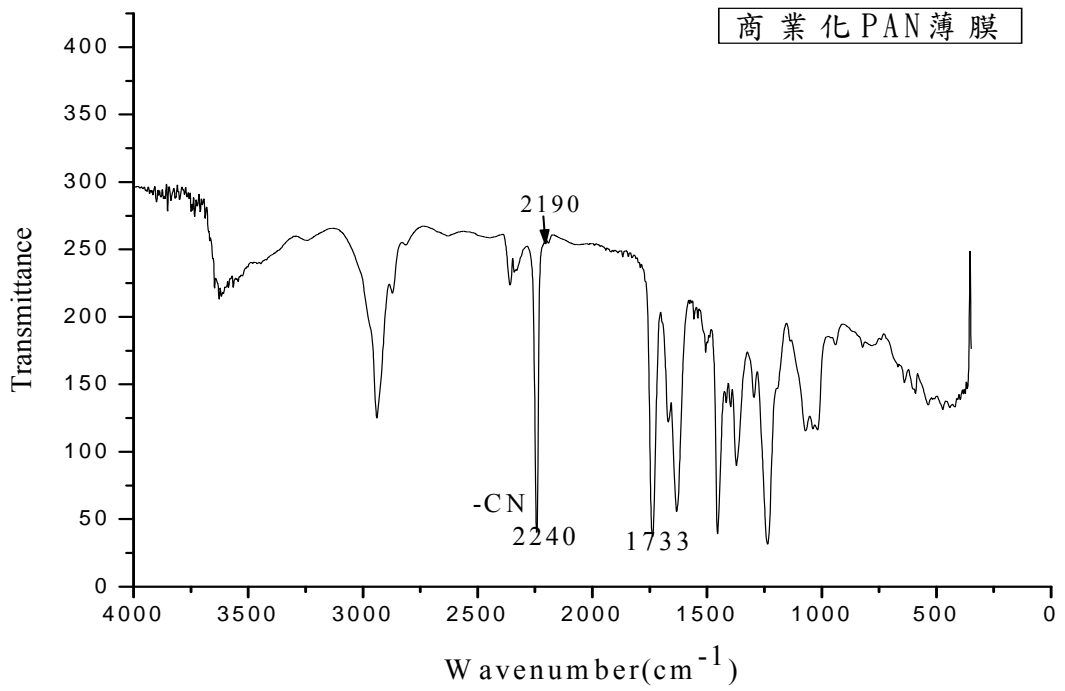


圖 3-1 商業化聚丙烯腈薄膜之傅立葉轉換之紅外線(FT-IR)光譜圖

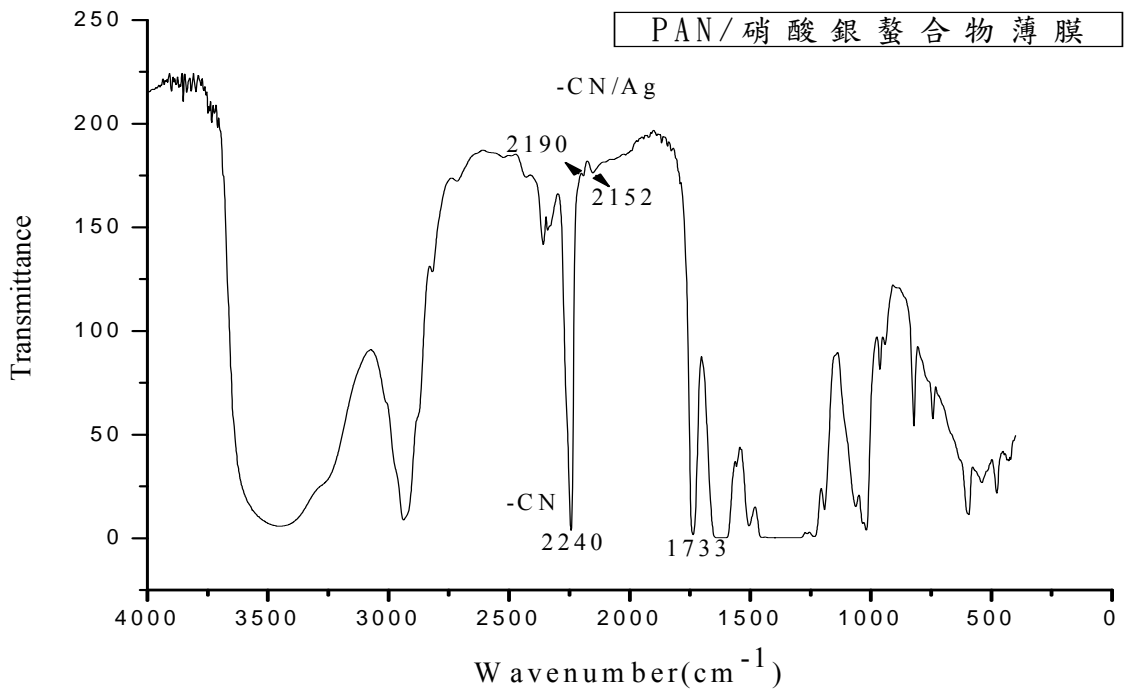


圖 3-2 聚丙烯腈/硝酸銀螯合物薄膜之傅立葉紅外線光譜圖

(4g PAN/1.5g AgNO₃/99g DMAC 溶液)

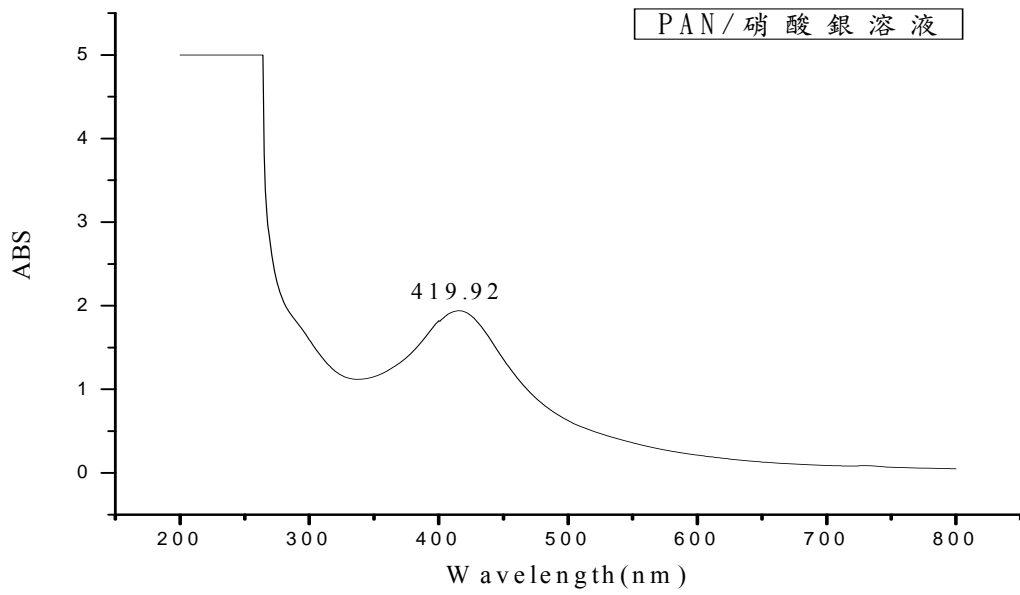


圖 3-3 聚丙烯腈/硝酸銀溶液之紫外光與可見光光譜圖
(4g PAN/1g AgNO₃/99g DMAC 溶液)

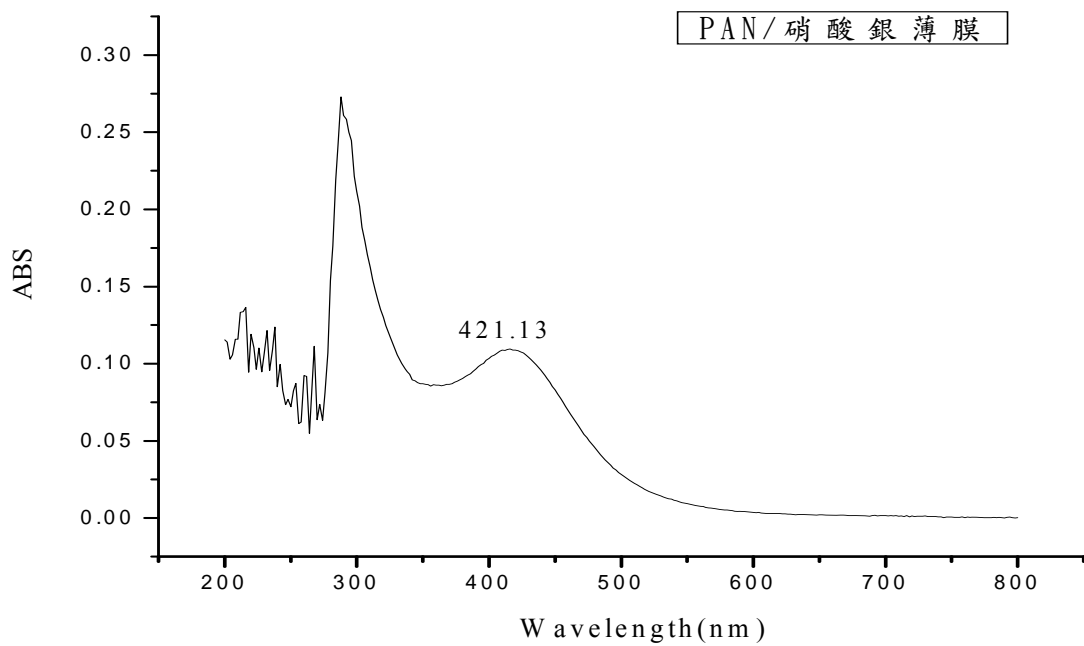


圖 3-4 聚丙烯腈/硝酸銀溶液 製成薄膜之紫外光與可見光光譜圖
(4g PAN/1g AgNO₃/99g DMAC 製成薄膜)

3-3 熱處理結果探討

首先針對熱處理部分以聚丙烯腈/硝酸銀金屬螯物的硝酸銀濃度、熱處理溫度及熱處理時間對熱處理還原之表面電阻的影響進行探討，將所得到的數據予以歸納整理及分析。

3-3-1 無添加分散劑部分：

商業化的聚丙烯腈薄膜其表面電阻高達大約 $10^{13} \Omega/\text{cm}^2$ 左右，添加金屬鹽類之後，薄膜的表面電阻會降至約 $10^{11} \Omega/\text{cm}^2$ 左右，不過仍屬於絕緣體的範圍，不過當添加金屬鹽類之薄膜進行熱處理還原處理後，可以使薄膜由絕緣體轉變成導體而成為導電薄膜的新材料。本研究則是利用聚丙烯腈與硝酸銀混合，而得到聚丙烯腈/硝酸銀金屬螯合物溶液，經熱處理還原後，得到良好導電性及長期安定性的薄膜。

如表 3-1 所示，當 PAN/AgNO₃ 螯物溶液進行熱處理還原時，在熱處理溫度為 90°C 時，發現硝酸銀濃度為 15-30phr 時，經三天 72 小時長時間的熱處理均無法獲致良好的導電性，表面雖然有形成一層薄薄的金屬亮層，但是並非形成緻密銀白色的銀層出現。只有在 35-40phr 高濃度硝酸銀情況下，才会有稍微較低的表面電阻，不過其表面電阻仍高達 $10^5 \Omega/\text{cm}^2$ ，並不具有良好導電性，造成這種原因，是因為熱處理還原的溫度不夠高，即使銀離子具有高還原電位，應該是很容易還原的，但畢竟溫度不夠高其所能提供的能量不足以使大量的銀離子還原成銀而獲致良好的導電性。為了提供足夠的能量使銀離子能夠還原而獲致良好的導電性，因此吾人將熱處理還原溫度提高到 100°C，如表 3-2 所示，不過在低硝酸銀濃度如 15phr 時，經 72 小時熱處理後仍無法獲致良好導電性，其表面電阻約為 10^4 - $10^5 \Omega/\text{cm}^2$ 之間。不過硝酸銀濃度到了 20phr 時，其隨著熱處理還原時間的增加，表面電阻則隨之降低，經過 72 小時熱處理，最後獲致良好的導電性，表面電阻可降到 $14.2 \Omega/\text{cm}^2$ ，其表面呈現非常緻密的銀白層。到了 25-40phr 以後，在 28 小時熱處

理還原時間下均可獲致非常良好的導電性。例如 25phr 表面電阻為 $0.701\Omega/\text{cm}^2$ ，30 phr 表面電阻為 $0.346\Omega/\text{cm}^2$ ，35 phr 表面電阻為 $0.266\Omega/\text{cm}^2$ ，40phr 為 $0.145\Omega/\text{cm}^2$ ，最後到了 32 小時後，每個不同的濃度的表面電阻幾乎是降到 $0.5\Omega/\text{cm}^2$ 以下而趨近穩定值。從該表可發現硝酸銀濃度越高時，要達到較小的表面電阻所需的時間越短，例如 35 及 40phr 只需 12 小時的熱處理便可獲致良好的導電性。到了 110°C 的熱處理溫度時，如表 3-3 所示，和表 3-1 及表 3-2 比較，在相同的硝酸銀濃度、相同的熱處理時間下，不像在低溫熱處理需要較長時間才能獲得良好的導電性，尤其到了 30-40phr 高濃度硝酸銀時，熱處理還原時間只要 8 小時即可達到非常優異的導電性。將熱處理溫度提升到 120°C ，熱處理還原時間更只要 4 小時即可達到非常優異的導電性，如表 3-4 所示。

表 3-1 PAN/AgNO₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響
(溶劑 DMAc，未添加分散劑，熱處理溫度 90°C)

時間(hr) \ 濃度	15phr	20phr	25phr	30phr	35phr	40phr
	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)
60	-*	-	-	-	-	-
64	-	-	-	-	-	-
66	-	-	-	-	-	-
68	-	-	-	-	496000	80100
70	-	-	-	-	465000	60700
72	-	-	-	-	452000	58000

*：-表示表面電阻大於 $2 \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ 。

表 3-2 PAN/AgNO₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響
(溶劑 DMAc，未添加分散劑，熱處理溫度 100°C)

濃度 時間(hr)	15phr	20phr	25phr	30phr	35phr	40phr
	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)
4	-*	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-
12	-	-	-	84	2.31	0.358
16	-	-	44700	11.11	0.316	0.308
20	-	-	13.95	0.745	0.323	0.265
24	-	-	12.24	0.498	0.300	0.275
28	-	71800	0.701	0.346	0.266	0.145
32	-	72000	0.682	0.336	0.261	0.140
36	-	71500	0.690	0.345	0.271	0.150
40	388000	3550	0.512	0.256	0.230	0.214
44	205000	2660	0.517	0.274	0.226	0.227
48	201000	1440	0.445	0.265	0.229	0.226
52	163000	346	0.441	0.256	0.230	0.217
56	161000	250	0.440	0.254	0.222	0.210
60	154000	154	0.442	0.245	0.221	0.213
64	123000	32.9	0.436	0.238	0.217	0.217
68	101000	32.3	0.401	0.276	0.212	0.223
72	86000	14.2	0.359	0.225	0.214	0.216

*：-表示表面電阻大於 $2 \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ 。

表 3-3 PAN/AgNO₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響
(溶劑 DMAc，未添加分散劑，熱處理溫度 110°C)

濃度 \ 時間(hr)	15phr	20phr	25phr	30phr	35phr	40phr
	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)
4	-*	-	-	-	-	-
8	5183	45.6	30.8	1.566	0.346	0.194
12	4350	5.07	0.275	0.206	0.233	0.171
16	3210	2.20	0.206	0.215	0.204	0.159
20	19.3	2.18	0.264	0.201	0.192	0.118
24	0.470	1.26	0.240	0.186	0.189	0.115

*：-表示表面電阻大於 $2 \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ 。

表 3-4 PAN/AgNO₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響
(溶劑 DMAc，未添加分散劑，熱處理溫度 120°C)

濃度 \ 時間(hr)	15phr	20phr	25phr	30phr	35phr	40phr
	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)
4	-*	-	-	-	0.212	0.632
8	-	-	80900	0.364	0.149	0.143
12	-	-	72200	0.254	0.129	0.132
16	-	-	56400	0.253	0.130	0.143
20	-	-	47500	0.256	0.123	0.145
24	-	-	46500	0.245	0.130	0.120

*：-表示表面電阻大於 $2 \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ 。

將表 3-2~表 3-4 的數據以表面電阻對熱處理還原時間作圖，如圖 3-5~圖 3-7 所示，可以發現在低熱處理溫度如 100°C 時，需較長熱處理時間方能獲致良好的導電性，當硝酸銀濃度越高，要獲致良好導電性的所需熱處理的時間就越短。而在較高熱處理溫度如 110°C 和 120°C，也有相同類似的情形，只不過在相同硝酸銀濃度下，熱處理溫度越高，在越短的熱處理時間下便可獲致良好的導電性。從這些圖可以發現隨著熱處理時間的增加，表面電阻也隨之下降，最後成一定值而無多大變化。

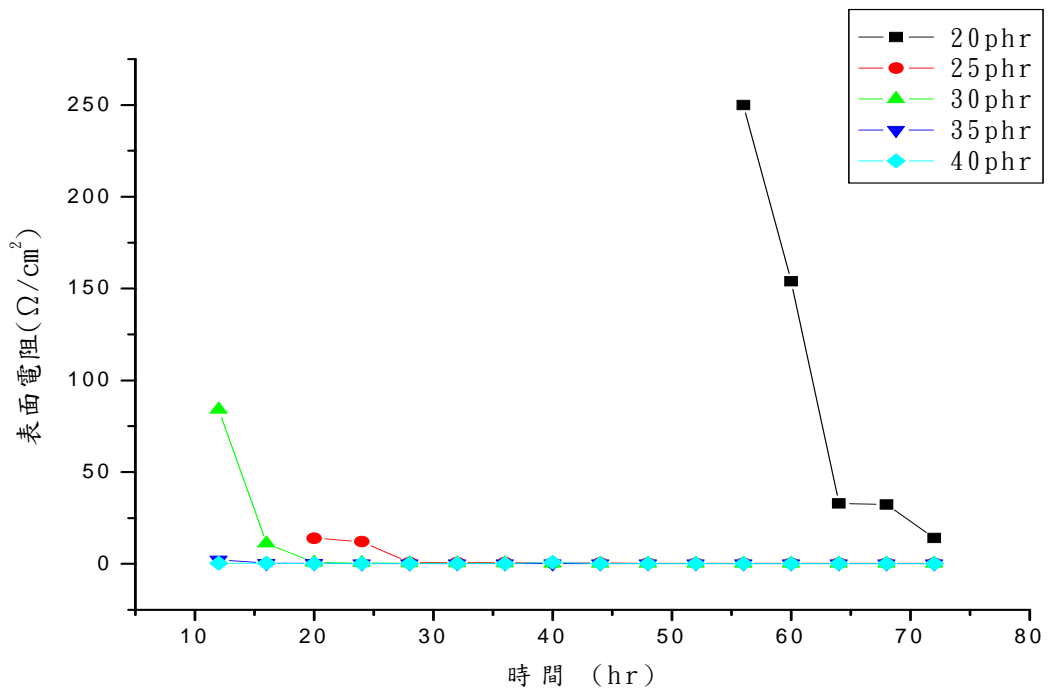


圖 3-5 PAN/AgNO₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響
(溶劑 DMAc，未添加分散劑，熱處理溫度 100°C)

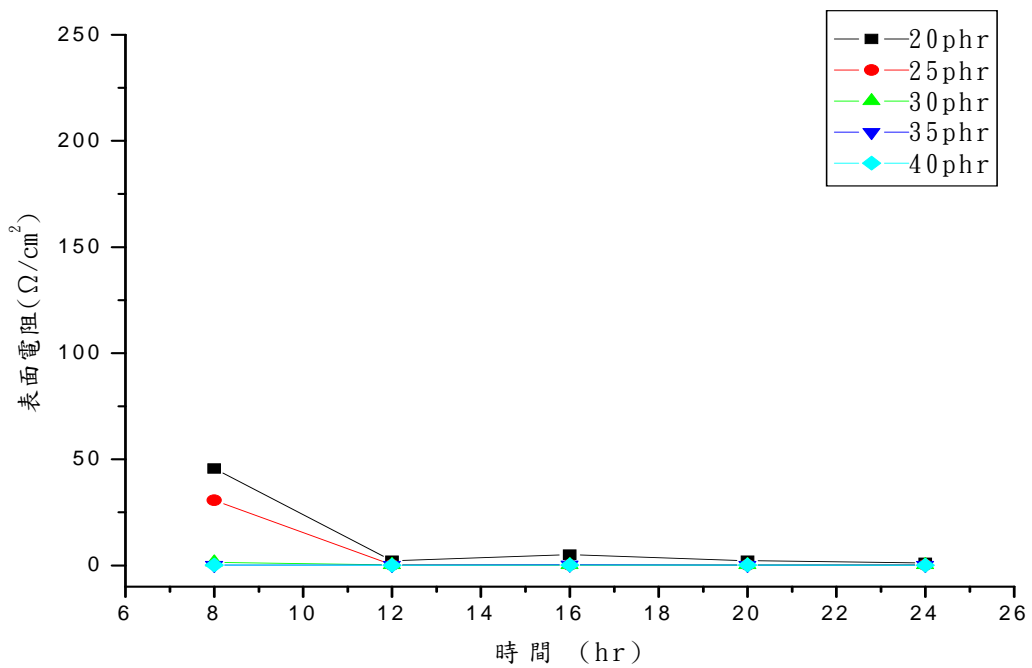


圖 3-6 PAN/AgNO₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響
(溶劑 DMAc，未添加分散劑，熱處理溫度 110°C)

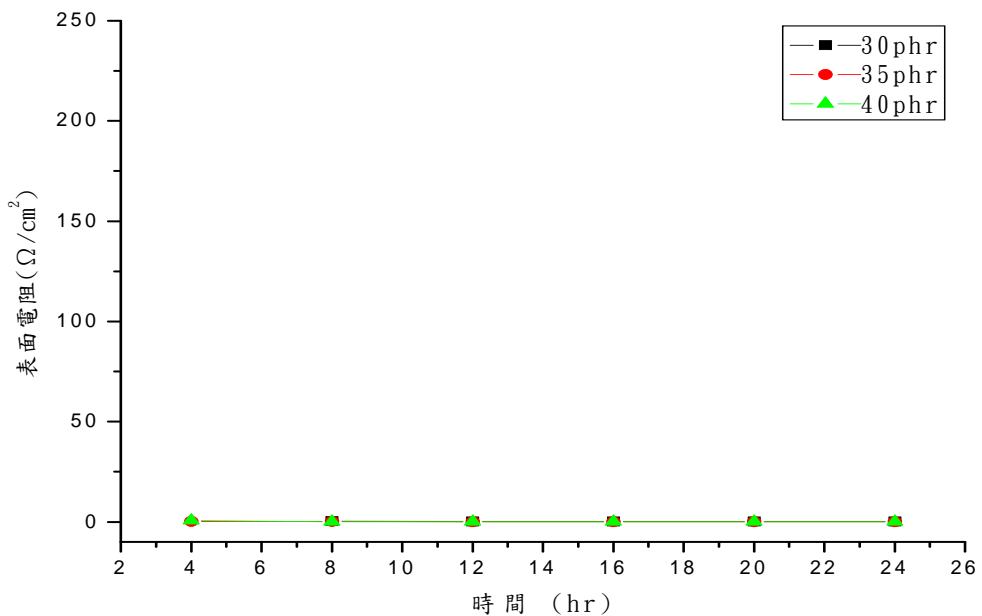


圖 3-7 PAN/AgNO₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響
(溶劑 DMAc，未添加分散劑，熱處理溫度 120°C)

當吾人進行熱處理還原時，發現溶液與空氣接觸經熱處理而形成薄膜，其表面（空氣面）會因為熱處理還原而呈現出良好的導電性，與玻璃培養皿接觸而沒有和空氣接觸的底層薄膜表面（玻璃面），會形成具有黑色光澤但卻沒有導電性。會造成這種情形，吾人推測在烘箱中的空氣循環作用下，並在加熱狀態下，藉著烘箱中的風扇而進行對流，由於銀離子具有高還原電位，在高溫及空氣中的氧催化之下自然還原成金屬銀 (Ag(0))，再者在高溫及空氣的對流下使金屬銀密集的遷移 (Migration) 到薄膜表面上堆積析出。從文獻上來看 T. L. Wohlford 等人【47】發現聚醯胺酸 (Polyamic Acid) -Pd(S(CH₃)₂)₂Cl₂ 溶液以熱處理使亞醯胺化 (Imidization) 時，在空氣面上，薄膜表面呈現金屬光澤及良好導電性，而在玻璃面上呈現紅棕色且不具有導電性。可見在亞醯胺化的成膜過程中氧氣對薄膜的導電性影響很大。而黃鵲容【48】等人進行銀-聚醋酸乙烯酯合成時利用X光繞射 (XRD)、霍式轉換紅外線分析 (FTIR)、核磁共振 (NMR)、場發射掃描式電子顯微鏡 (FESEM) 和光電子顯微鏡 (XPS) 等儀器進行分析聚合體基材與硝酸銀金屬前驅鹽之間的螯合反應及銀前驅鹽的還原反應，其分析結果為硝酸銀金屬前驅鹽的銀離子可以和聚合體上官能基的氧（例如酯基氧C-O-C=O，醇基氧C-OH，羰基氧O-C=O等）進行配位反應而生成聚醋酸乙基酯-硝酸銀金屬螯合物，並且這些與聚合體鏈上的官能基形成螯合鍵的銀離子(Ag(I))會在無任何額外還原劑的添加下可經由甲酸溶劑的作用而緩慢的進行原位 (In-Situ) 反應，而於系統中被還原成金屬銀奈米顆粒，讓我們研判出硝酸銀螯合物中的銀離子可以在氧氣下無任何額外還原劑的添加下而進行還原形成金屬銀，另外本研究室劉維澤利用聚乙烯醇與硝酸銀混合得到PVA/AgNO₃ 螯合物溶液製成的薄膜，經過熱處理後硝酸銀螯合物中的銀離子可以在氧氣下無任何額外還原劑的添加下而進行還原形成金屬銀可得到良好導電性。當進行熱處理時，發現薄膜表面（空氣面）會因為熱還原而呈現出良好的導電性，而與壓克力培養皿接觸而沒有和空氣接觸的薄膜表面（壓克力面）雖會形成鏡面光澤卻沒有導電性，因此可以瞭解在沒有空氣下進行熱處理是

無法獲得良好的導電性。以上文獻與本研究熱處理部分中說明硝酸銀必須在高溫下且在氧氣催化下才可以還原成銀是相符合的。為了進一步說明本研究必須在氧氣作用下才能將銀離子藉高溫作用而還原成銀。吾人將 25phr 及 30phr 的 PAN/AgNO₃ 螯合物溶液個別放進 100°C、110°C 及 120°C 的真空烘箱中 72 小時，取出量測其表面電阻皆大於 $2 \times 10^7 \Omega / \text{cm}^2$ ，而無法獲致良好的導電性，由以上結果可知銀離子確實必須在氧氣籠罩下，並在高溫作用下方能還原成銀粒子而獲致良好的導電性。另外為了再次證明空氣中的氧氣對薄膜的導電性扮演非常重要的角色，可由下面的實驗證明之。將 40phr 的 PAN/AgNO₃ 螯合物溶液經 100°C 16 小時乾燥後剝下，將原來玻璃面的薄膜置於空氣中繼續加熱 56 小時後，表面由原來黑棕色變為部分銀白色而具有良好的導電性，由上述的結果可在次證明空氣中的氧氣是必須的。

另外在表 3-4 可以發現在 15phr 及 20phr 的溶液經過 72 小時的 120°C 高溫熱處理均無法獲致良好的導電性，量測表面電阻皆大於 $2 \times 10^7 \Omega / \text{cm}^2$ ，其表面為銀灰色帶有金屬光澤，但非緻密的銀白色。從理論來說，在越高溫下應該越容易將銀離子還原成銀，但是會造成上述的現象，其實是和氧氣的濃度有關。在高溫下由於溶液中的溶劑蒸發速度太快，使得與空氣的氧接觸時間過短，加上銀離子的濃度較低 (如 15phr 及 20phr) 之故，使得銀離子無法還原成銀。不過在較高硝酸銀濃度下 (如 25~40phr)，卻能獲致良好的導電性，原因是當硝酸銀濃度較高，即使和空氣接觸時間較短，但是銀離子多而密集在高溫的作用下也可以將銀離子還原成銀而獲致良好的導電性。

從表 3-2 到表 3-4 中，可以看出硝酸銀濃度越高還原時間越長則表面電阻下降越多導電性越好。但硝酸銀的濃度對聚丙烯腈/硝酸銀金屬螯物薄膜的表面電阻還是有一定的極限。根據滲透理論 (Percolation Theory) 可得知：當添加的含量達到某一臨界點之前，導電性會呈現急速增加的現象，而當超過此臨界點時，導電性的增加會逐漸趨於緩慢，此一臨界點即所謂的臨界濃度 (Critical Concentration)

【49】，可瞭解到，添加量越多，並不代表導電性會越好，EMI 遮蔽效果越佳。添加量太多，相對的也會使高分子材料本身的物性變差。另外溫度越高烘箱中的空氣對流速率也越快，當烘箱溫度到達 130°C 時會使得薄膜開始產生氣泡，薄膜測試片會產生收縮現象而且物性變差，有易脆的現象，因此本研究選擇熱處理的溫度範圍從 90°C 到 120°C。

在本研究中發現厚度在 1.0mm 以上的薄膜，若表面成緻密銀白色的金屬層其表面電阻基本上都會有 $1 \times 10^1 \Omega / \text{cm}^2$ 左右的優良導電性，但薄膜厚度小於 0.55 mm 以下，表面電阻通常都是高達 $2 \times 10^7 \Omega / \text{cm}^2$ 以上的絕緣體，而且表面呈現銀灰色金屬光澤。根據吾人推測，除了硝酸銀濃度、熱處理溫度和熱處理時間會影響薄膜的表面電阻以外，其厚度也會影響到薄膜的表面電阻，厚度太薄的薄膜進行熱處理時，薄膜中的溶劑會太快揮發，而且與空氣中的氧氣接觸時間太短，使得薄膜的銀離子無法進行氧化催化還原成銀，而無法獲致良好導電性。

3-3-2 添加分散劑部分

本研究室劉維澤【12】在製備聚乙烯醇/硝酸銀金屬螯物薄膜時，發現未添加分散劑時，當硝酸銀濃度越大時，容易產生由銀白色的銀粒子所堆積成的島嶼（Island）現象。由於銀粒子無法緊密連繫在一起形成連續導電路徑，所以無法獲得良好導電性，故該研究改以在聚乙烯醇/硝酸銀螯合溶液中添加一些界面活性劑使硝酸銀螯合物還原成金屬銀時可以達到分散效果以形成連續導電路徑，獲得良好導電性，所添加的界面活性劑可以有效降低表面電阻而且可以縮短熱處理時間。為了要了解本研究是否和本研究室劉維澤所發現的情形一樣，因此吾人在本研究分別添加陰離子型界面活性劑-十二烷基硫酸鈉及非離子型界面活性劑-聚氧乙烯月桂醚二種，來觀察其對薄膜表面電阻的影響。如表 3-5 所示，添加十二烷基硫酸鈉分散劑的薄膜，在 90°C 熱處理溫度下，由於熱處理溫度較低其結果和未添加分散劑的表 3-1 一樣，在 15~30phr 硝酸銀濃度下經熱處理後的薄膜，其表面電阻大

於 $2 \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ ，無法獲致良好的導電性。不過比較表 3-5 和表 3-1 可以發現在高濃度硝酸銀(如 35phr 及 40phr)下，添加十二烷基硫酸鈉的薄膜比未添加的薄膜較快獲致 $10^5 \Omega/\text{cm}^2$ 左右的電阻，而且電阻下降比較多，儘管其導電性仍然屬於不良的情形。如表 3-6 和表 3-7 所示，當熱處理溫度提高到 100°C 時，吾人發現只有在 20phr 的薄膜，在添加十二烷基硫酸鈉及聚氧乙烯月桂醚的條件下，在相同的熱處理時間下，薄膜表面電阻的下降要比未添加分散劑來的多，而且是添加非離子型界面活性劑-聚氧乙烯月桂醚的薄膜表面電阻的下降效果要比陰離子型界面活性劑-十二烷基硫酸鈉來的好。但是對其他硝酸銀濃度如 25~40phr 的薄膜，不管是添加十二烷基硫酸鈉或是聚氧乙烯月桂醚其導電性都沒有比未添加分散劑的薄膜來的優異，不像本研究劉維澤【12】所述的情形，會發生未添加界面活性劑的薄膜表面產生島嶼狀分布而無良好的導電性，添加界面活性劑的薄膜會發生連續導電路徑而具有良好的導電性。當熱處理溫度提高到 110°C 時，從表 3-8 和表 3-3 比較可以發現添加十二烷基硫酸鈉的薄膜其導電性並沒有比未添加分散劑的薄膜來的優異。但是當吾人改以 DMF 為溶劑時，從表 3-9 和表 3-3 比較，可以發現添加十二烷基硫酸鈉分散劑的薄膜，在 20phr 及 25phr 時在相同的熱處理時間下，可以獲致較佳的導電性，在 35phr 及 40phr 時，可以在較短時間(4 小時)獲致良好導電性，而未添加分散劑的，則需 8 小時才會獲致良好的導電性。當熱處理溫度提高到 120°C 時，從表 3-10 和表 3-4 比較，可以發現只有在 25phr 情況下，添加十二烷基硫酸鈉分散劑可以使熱處理時間縮短且獲致良好的導電性，但是對其他濃度如 30~40phr 的薄膜，可以發現添加十二烷基硫酸鈉的薄膜其導電性並沒有比未添加分散劑的薄膜來的優異。

表 3-5 PAN/AgNO₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響
(溶劑 DMAc，添加十二烷基硫酸鈉分散劑，熱處理溫度 90°C)

濃度 時間(hr)	15phr	20phr	25phr	30phr	35phr	40phr
	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)
60	-*	-	-	-	-	-
64	-	-	-	-	208000	216000
66	-	-	-	-	46700	128500
68	-	-	-	-	27500	74800
70	-	-	-	-	23600	62300
72	-	-	-	-	15100	12900

*：-表示表面電阻大於 $2 \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ 。

表 3-6 PAN/AgNO₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響
(溶劑 DMAc，添加十二烷基硫酸鈉分散劑，熱處理溫度 100°C)

濃度 時間(hr)	15phr	20phr	25phr	30phr	35phr	40phr
	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)
4	-*	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-
12	-	-	-	-	-	-
16	-	-	-	-	-	0.512
20	-	-	-	107.5	8.19	0.430
24	-	-	15.202	1.687	0.982	0.369
28	-	250.1	9.512	0.455	0.870	0.359
32	-	156.4	4.320	0.434	0.658	0.365
36	-	102.8	1.544	0.357	0.355	0.350
40	-	31.1	1.316	0.347	0.325	0.353
44	-	28.25	1.018	0.347	0.347	0.031
48	-	11.51	0.856	0.320	0.219	0.334
52	-	10.21	0.863	0.312	0.315	0.324
56	-	9.95	0.852	0.324	0.264	0.316
60	-	7.89	0.773	0.315	0.407	0.313
64	-	7.71	0.766	0.321	0.339	0.276
68	-	6.32	0.733	0.281	0.205	0.290
72	-	5.96	0.659	0.225	0.237	0.256

*：-表示表面電阻大於 $2 \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ 。

表 3-7 PAN/AgNO₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響
(溶劑 DMAc，添加聚氧乙烯月桂醚分散劑，熱處理溫度 100°C)

濃度 時間(hr)	15phr	20phr	25phr	30phr	35phr	40phr
	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)
4	-*	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-
12	-	-	-	-	-	-
16	-	-	-	1.538	0.570	0.419
20	-	-	-	1.583	0.651	0.358
24	-	-	-	0.940	0.460	0.265
28	-	200	0.846	0.476	0.410	0.387
32	-	125.7	0.520	0.435	0.360	0.320
36	-	54.4	0.444	0.327	0.335	0.250
40	888000	2.27	0.397	0.271	0.306	0.220
44	632000	2.04	0.361	0.247	0.264	0.166
48	586000	1.82	0.364	0.267	0.217	0.261
52	473000	1.83	0.364	0.269	0.269	0.166
56	450000	1.71	0.332	0.246	0.266	0.187
60	354000	1.65	0.313	0.231	0.247	0.223
64	190000	1.51	0.315	0.229	0.239	0.216
68	174000	1.13	0.299	0.223	0.250	0.191
72	117000	1.28	0.305	0.222	0.251	0.214

*：-表示表面電阻大於 $2 \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ 。

表 3-8 PAN/AgNO₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響
(溶劑 DMAc，添加十二烷基硫酸鈉分散劑，熱處理溫度 110°C)

濃度 \ 時間(hr)	15phr	20phr	25phr	30phr	35phr	40phr
	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)
4	-*	-	-	-	-	-
8	1183000	387000	318000	1.756	1.811	0.329
12	654000	45600	41000	1.428	0.411	0.266
16	582000	4800	7.38	0.882	0.255	0.263
20	246000	4140	2.52	0.914	0.243	0.244
24	81000	7.78	0.24	0.471	0.217	0.231

*：-表示表面電阻大於 $2 \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ 。

表 3-9 PAN/AgNO₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響
(溶劑 DMF，添加十二烷基硫酸鈉分散劑，熱處理溫度 110°C)

濃度 \ 時間(hr)	15phr	20phr	25phr	30phr	35phr	40phr
	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)
4	-*	-	-	-	22.25	4.22
8	-	16.9	0.691	14.9	13.54	0.41
12	-	3.21	0.616	1.633	9.73	0.382
16	-	1.08	0.521	0.944	0.571	0.407
20	68000	0.631	0.429	0.866	0.356	0.380
24	12500	0.618	0.413	0.757	0.355	0.346

*：-表示表面電阻大於 $2 \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ 。

表 3-10 PAN/AgNO₃ 在不同硝酸銀濃度時熱處理時間對薄膜表面電阻之影響

(溶劑 DMAc，添加十二烷基硫酸鈉分散劑，熱處理溫度 120°C)

濃度 \ 時間(hr)	15phr	20phr	25phr	30phr	35phr	40phr
	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)	電阻(Ω/cm^2)
4	-*	-	-	-	7.31	0.451
8	-	-	18.2	10.4	3.55	0.450
12	-	-	6.86	2.52	0.625	0.359
16	-	-	3.54	0.95	0.543	0.248
20	-	-	3.50	0.90	0.453	0.245
24	-	-	2.59	0.91	0.334	0.220

*：-表示表面電阻大於 $2 \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ 。

3-4 X-ray 繞射儀之分析結果

本研究是對 PAN/AgNO₃ 螯合物溶液進行熱處理，經過熱處理後的薄膜，預期其中的銀離子應該會還原成銀粒子而析出在薄膜表面，為了要鑑定熱處理後薄膜表面的物質，本研究以 X-ray 來鑑定分析。

在本研究中吾人發現若經熱處理後的薄膜表面呈現一層薄薄銀灰色的金屬光澤，其表面電阻通常是 10^4 - $10^5 \Omega/\text{cm}^2$ 或是大於 $2 \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ 而不具有良好的導電性。若是經過熱處理還原後的薄膜表面呈現緻密銀白色的金屬層，其表面電阻約為 10^0 - $10^1 \Omega/\text{cm}^2$ 之間，具有非常良好的導電性。吾人對上述呈現銀灰色無良好導電性及緻密銀白色良好導電性的薄膜進行 X-ray 鑑定分析。從表 3-11~表 3-14 及圖 3-8~圖 3-11 可知不管是薄膜表面呈現一層薄薄銀灰色的金屬光澤或是薄膜表面呈現緻密銀白色的金屬層，其表面的物質都是銀，但是吾人發現薄膜表面呈現一層薄薄銀灰色的金屬光澤，其銀訊號(Intensity)的強度很弱，而薄膜表面呈現緻密銀白色的金屬層，其銀訊號的強度很強。因此吾人推測薄膜表面呈現一層薄薄銀灰色的

金屬光澤而無良好導電性的銀層非常少，而且呈島嶼狀(Islands)分布。若是薄膜表面呈現緻密銀白色的金屬層則會形成連續導電路徑而具有良好導電性的。為了了解是否如吾人所推測的，將以掃描式電子顯微鏡(SEM)進行表面型態(Morphology)的觀察，此觀察結果將在下節討論。

表 3-11 未添加分散劑 40phr PAN/AgNO₃ 薄膜經 90°C 熱處理後之 X-ray 繞射儀分析結果(導電效果差)

PAN/AgNO ₃ 經熱處理後的薄膜		純 銀	
2θ	d(nm)	2θ	d(nm)
37.9	2.371	38.1	2.367
43.9	2.061	44.3	2.049
64.4	1.446	64.5	1.445
77.2	1.235	77.6	1.253

表 3-12 添加十二烷基硫酸鈉分散劑 40phr PAN/AgNO₃ 薄膜經 90°C 熱處理後之 X-ray 繞射儀分析結果(導電效果差)

PAN/AgNO ₃ 經熱處理後的薄膜		純 銀	
2θ	d(nm)	2θ	d(nm)
38.2	2.354	38.1	2.367
44.1	2.052	44.3	2.049
64.4	1.446	64.5	1.445
77.4	1.232	77.6	1.253

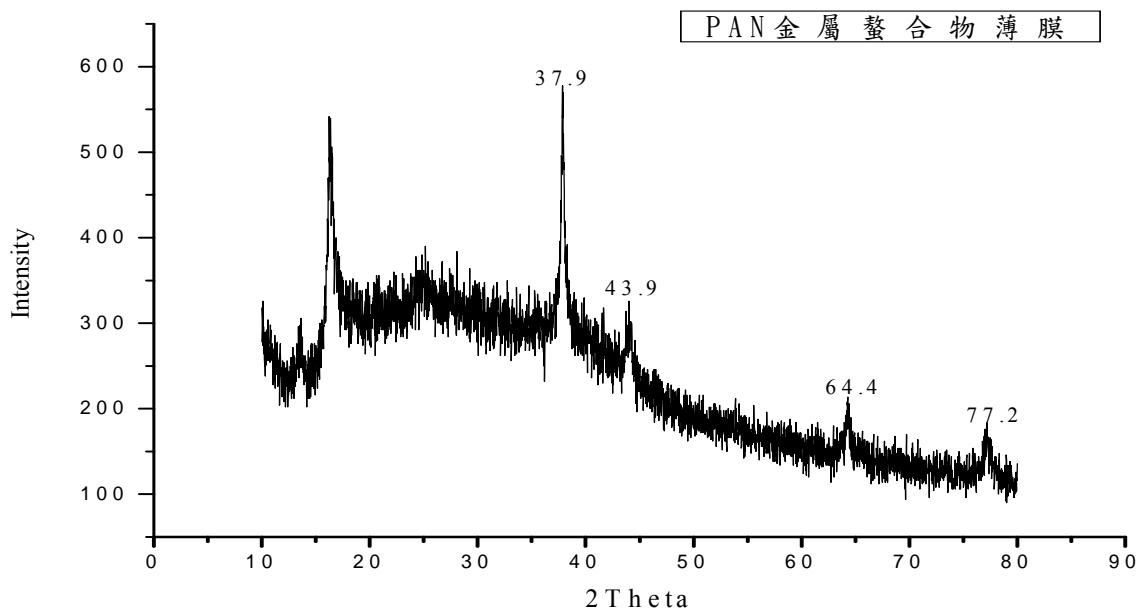


圖 3-8 未添加分散劑 40phr PAN/AgNO₃ 薄膜經 90°C 熱處理後之 X-ray 繞射圖
(導電效果差)

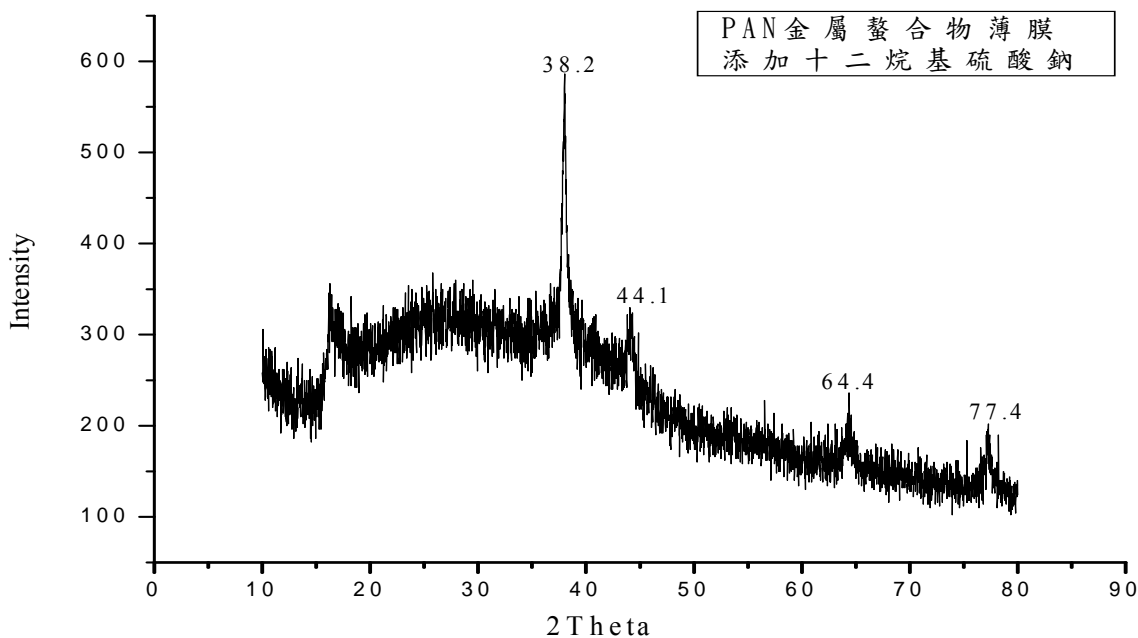


圖 3-9 添加十二烷基硫酸鈉分散劑 40phr PAN/AgNO₃ 薄膜經 90°C 熱處理後之
X-ray 繞射圖(導電效果差)

表 3-13 未添加分散劑 40phr PAN/AgNO₃ 薄膜經 100°C 熱處理後之 X-ray 繞射儀分析結果(導電效果佳)

PAN/AgNO ₃ 經熱處理後的薄膜		純 銀	
2θ	d(nm)	2θ	d(nm)
38.3	2.348	38.1	2.367
44.4	2.039	44.3	2.049
64.6	1.441	64.5	1.445
77.5	1.231	77.6	1.253

表 3-14 添加十二烷基硫酸鈉分散劑 40phr PAN/AgNO₃ 薄膜經 100°C 熱處理後之 X-ray 繞射儀分析結果(導電效果佳)

PAN/AgNO ₃ 經熱處理後的薄膜		純 銀	
2θ	d(nm)	2θ	d(nm)
38.2	2.354	38.1	2.367
44.4	2.039	44.3	2.049
64.5	1.443	64.5	1.445
77.4	1.232	77.6	1.253

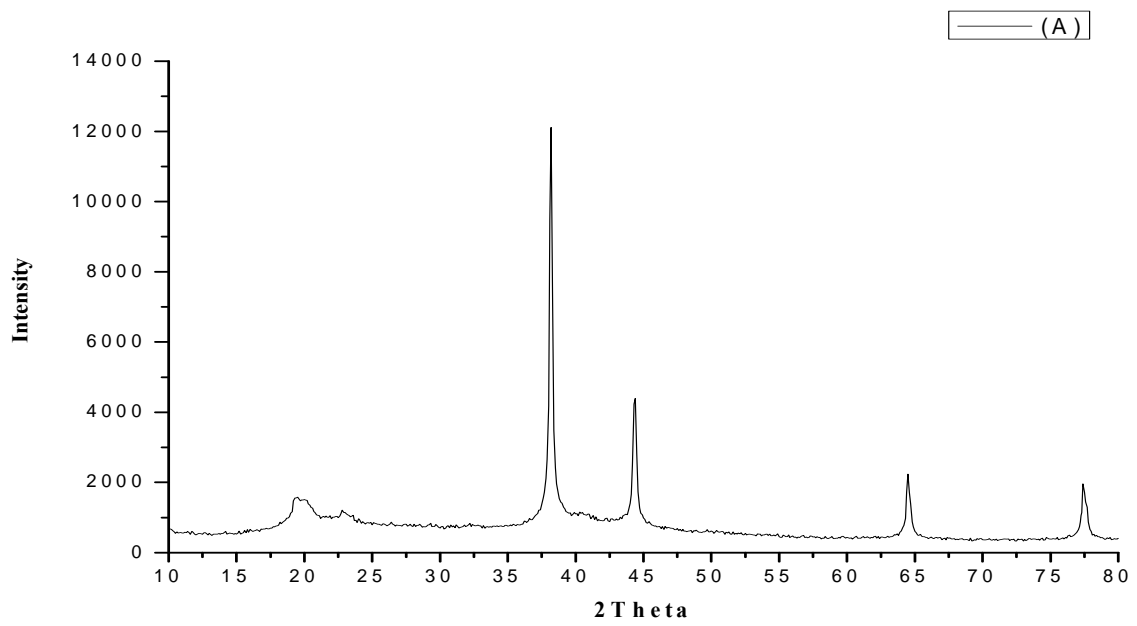


圖 3-10 未添加分散劑 40phr PAN/AgNO₃ 薄膜經 100°C 熱處理後之 X-ray 繞射圖
(導電效果佳)

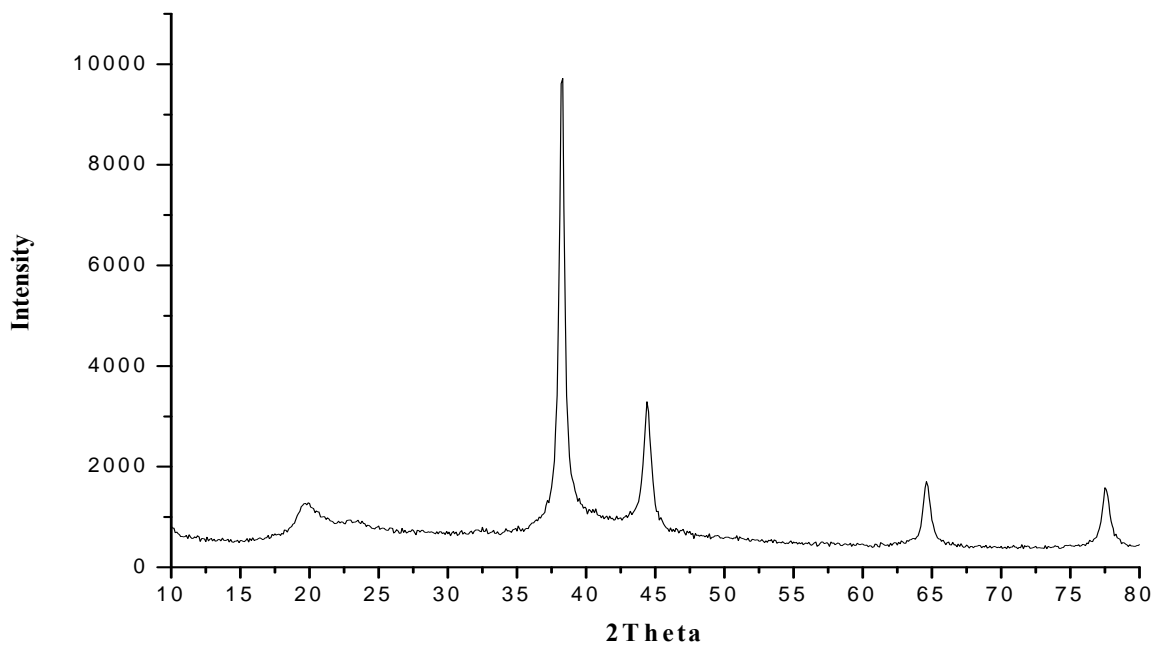


圖 3-11 添加十二烷基硫酸鈉分散劑 40phr PAN/AgNO₃ 薄膜經 100°C 熱處理後之
X-ray 繞射圖(導電效果佳)

3-5 掃描式電子顯微鏡(SEM)之表面型態觀察結果

從上述 X-ray 的結果，吾人推測薄膜表面呈現一層薄薄銀灰色的金屬光澤，其銀層非常少而無良好導電性的，因此可能呈島嶼狀(Islands)分布。若是薄膜表面呈現緻密銀白色的金屬層則會形成連續導電路徑而具有良好導電性的。從掃描式電子顯微鏡表面型態的觀察結果的確和吾人推測的結果相符合。如圖 3-12~圖 3-15 所示，在 100°C 熱處理溫度下，不管是未添加分散劑或是添加十二烷基硫酸鈉分散劑或是添加聚氧乙烯月桂醚分散劑的 40phr PAN/AgNO₃ 薄膜或是以其他溶劑 DMF 溶解的薄膜，從掃描電子顯微鏡放大 10000 倍的圖來看，可以發現薄膜表面的銀層非常厚實而緻密，銀粒子彼此之間並無任何空隙，形成連續導電路徑因而獲致良好的導電性。而從圖 3-16~圖 3-21 可以看出，不管是未添加分散劑或是添加十二烷基硫酸鈉分散劑或是添加聚氧乙烯月桂醚分散劑的 PAN/AgNO₃ 薄膜或是以其他溶劑 DMF 溶解的薄膜，只要其表面電阻大於 $10^5 \Omega/\text{cm}^2$ ，從掃描電子顯微鏡放大 10000 倍的圖來看，可以發現薄膜表面絕大部份是由類似小島嶼分佈的情形出現，由於絕大部分的銀粒子無法形成連續導電路徑，因此無法獲致良好的導電性。

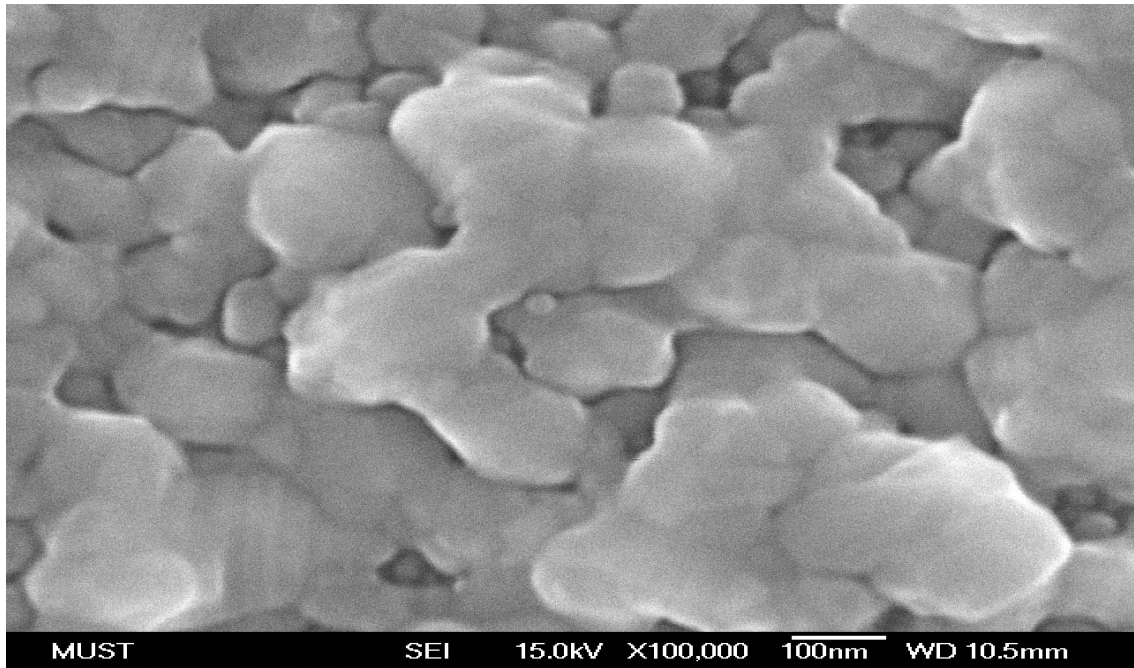


圖 3-12 未添加分散劑 40phr PAN/AgNO₃ 薄膜經 100°C 熱處理後之表面型態
(成緻密狀，有良好導電性(表面電阻 0.216Ω/cm²)，溶劑：DMAc)

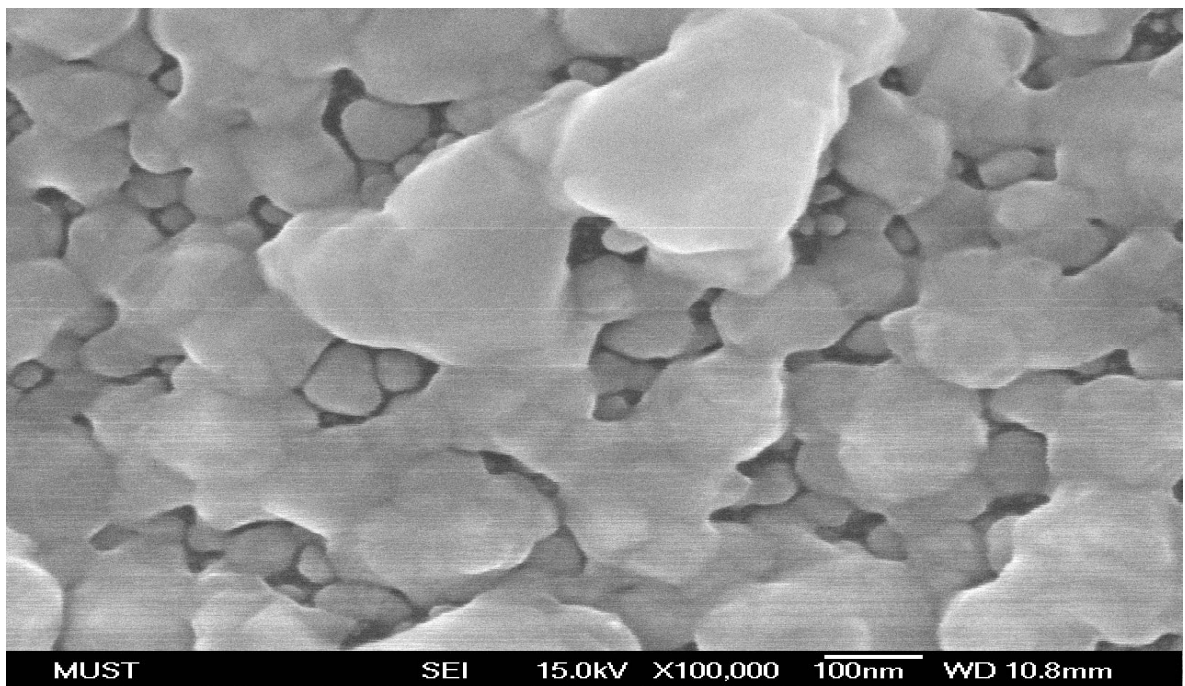


圖 3-13 添加十二烷基硫酸鈉分散劑 40phr PAN/AgNO₃ 薄膜經 100°C 熱處理後之表面型態(成緻密狀，有良好導電性(表面電阻 0.256Ω/cm²)，溶劑：DMAc)

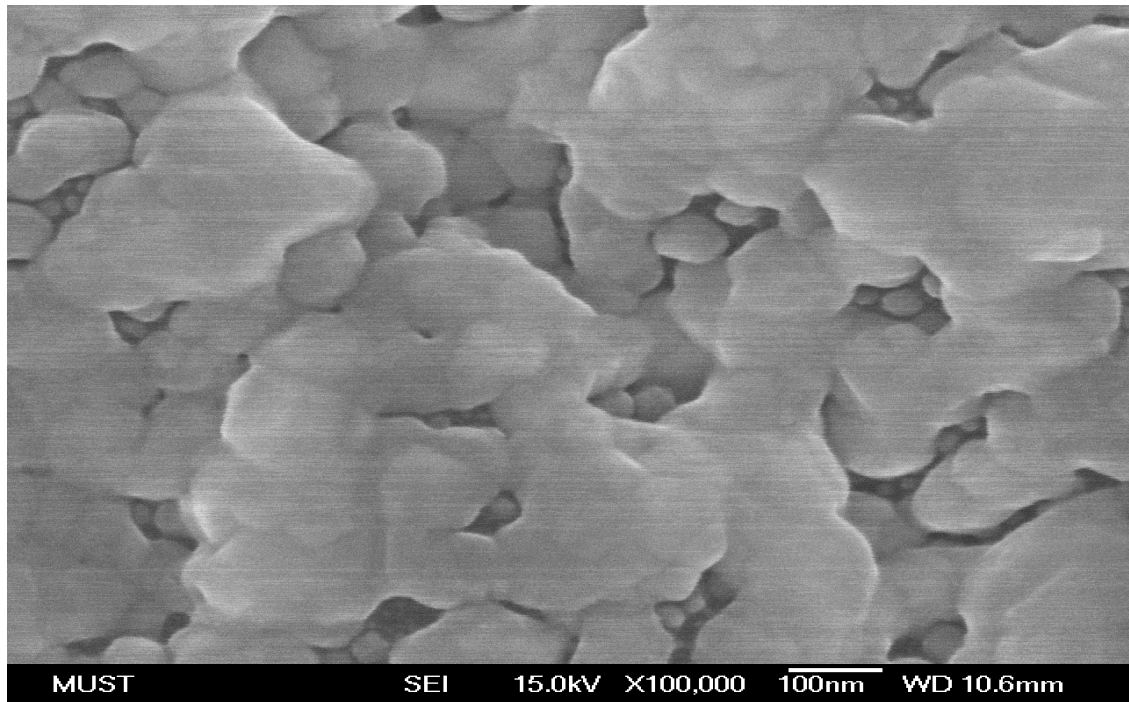


圖 3-14 添加聚氧乙烯月桂醚分散劑 40phr PAN/AgNO₃ 薄膜經 100°C 熱處理後之表面型態(成緻密狀，有良好導電性(表面電阻 0.214Ω/cm²)，溶劑：DMAc)

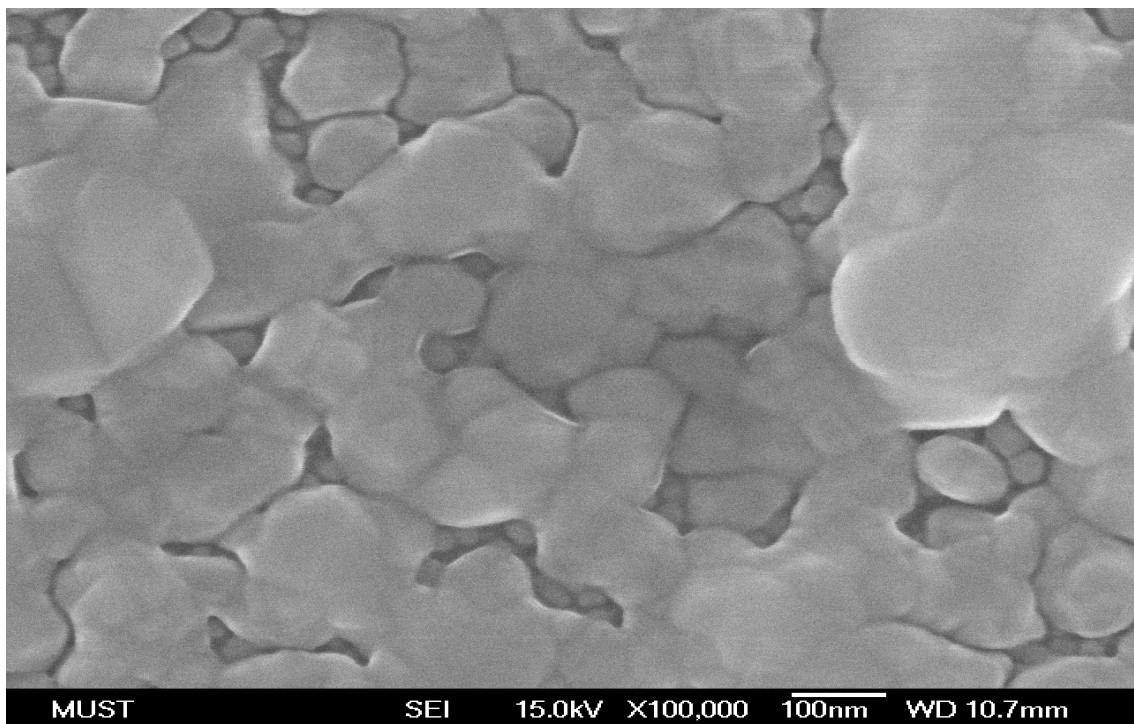


圖 3-15 未添加分散劑 40phr PAN/AgNO₃ 薄膜經 110°C 熱處理後之表面型態(成緻密狀，有良好導電性(表面電阻 0.283Ω/cm²)，溶劑：DMF)

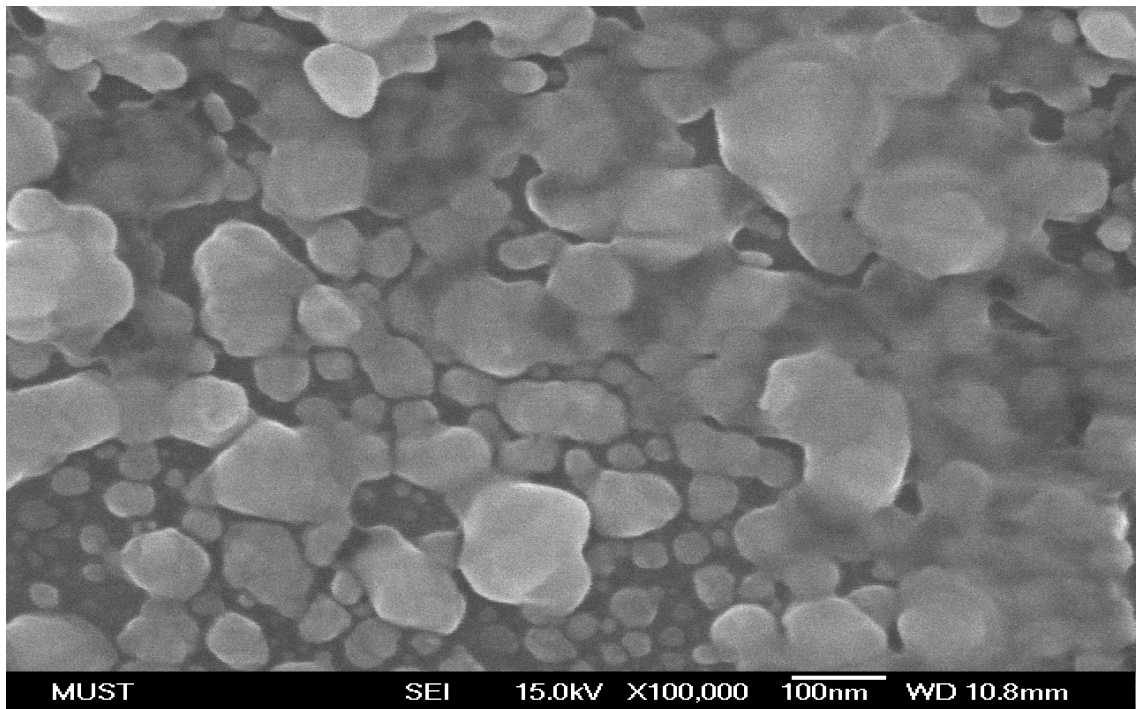


圖 3-16 未添加分散劑 30phr PAN/AgNO₃ 薄膜經 90°C 熱處理後之表面型態
(成島嶼狀，無良好導電性(表面電阻 $>2\times 10^7\Omega/\text{cm}^2$)，溶劑：DMAc)

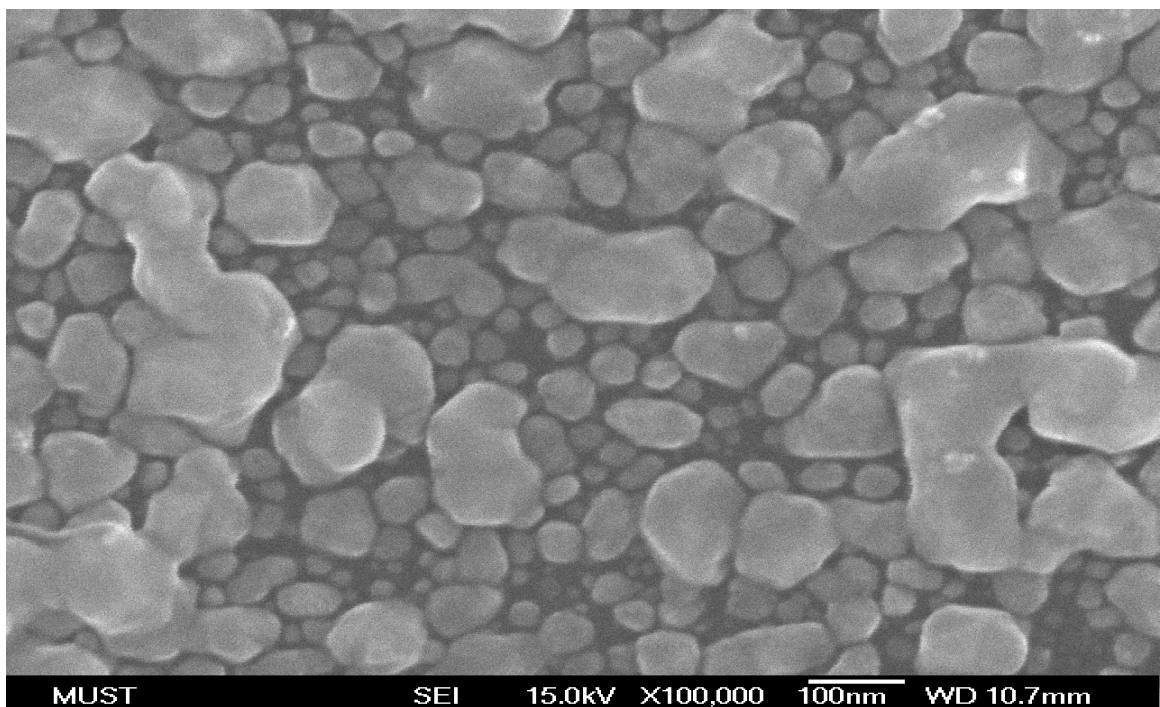


圖 3-17 未添加分散劑 40phr PAN/AgNO₃ 薄膜經 90°C 熱處理後之表面型態
(成島嶼狀，無良好導電性(表面電阻 $5.8\times 10^5\Omega/\text{cm}^2$)，溶劑：DMAc)

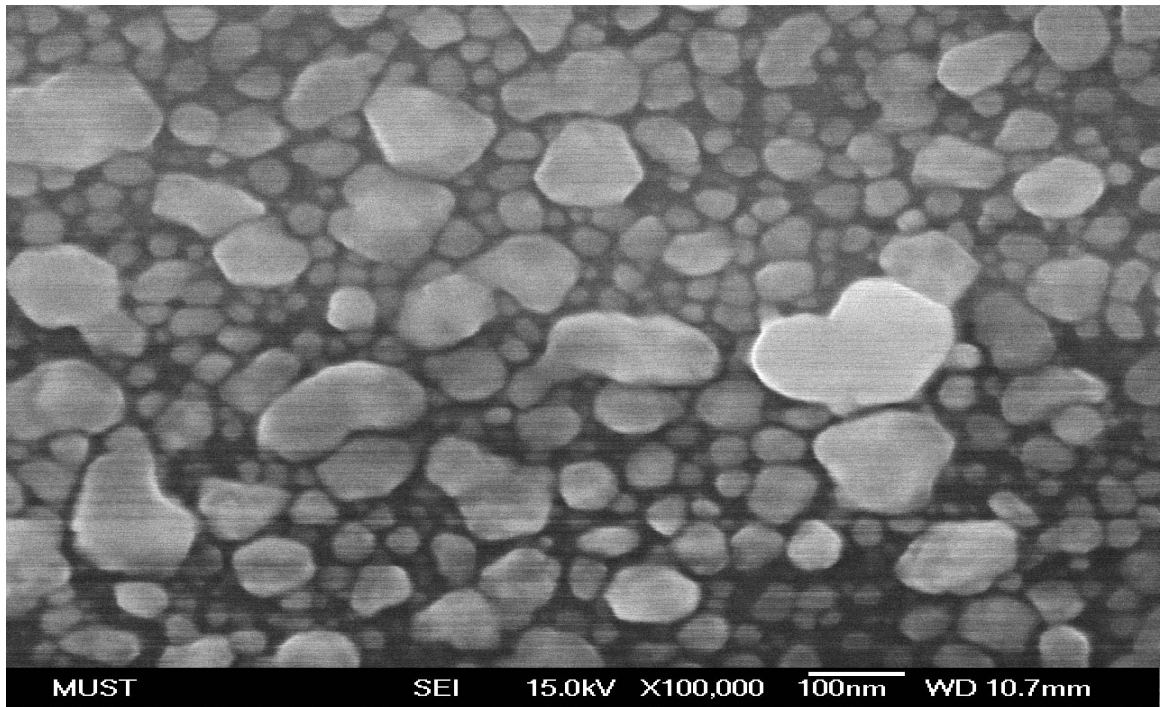


圖 3-18 添加十二烷基硫酸鈉分散劑 25phr PAN/AgNO₃ 薄膜經 90°C 熱處理後之表面型態(成島嶼狀，無良好導電性(表面電阻 $>2\times 10^7\Omega/\text{cm}^2$)，溶劑：DMAc)

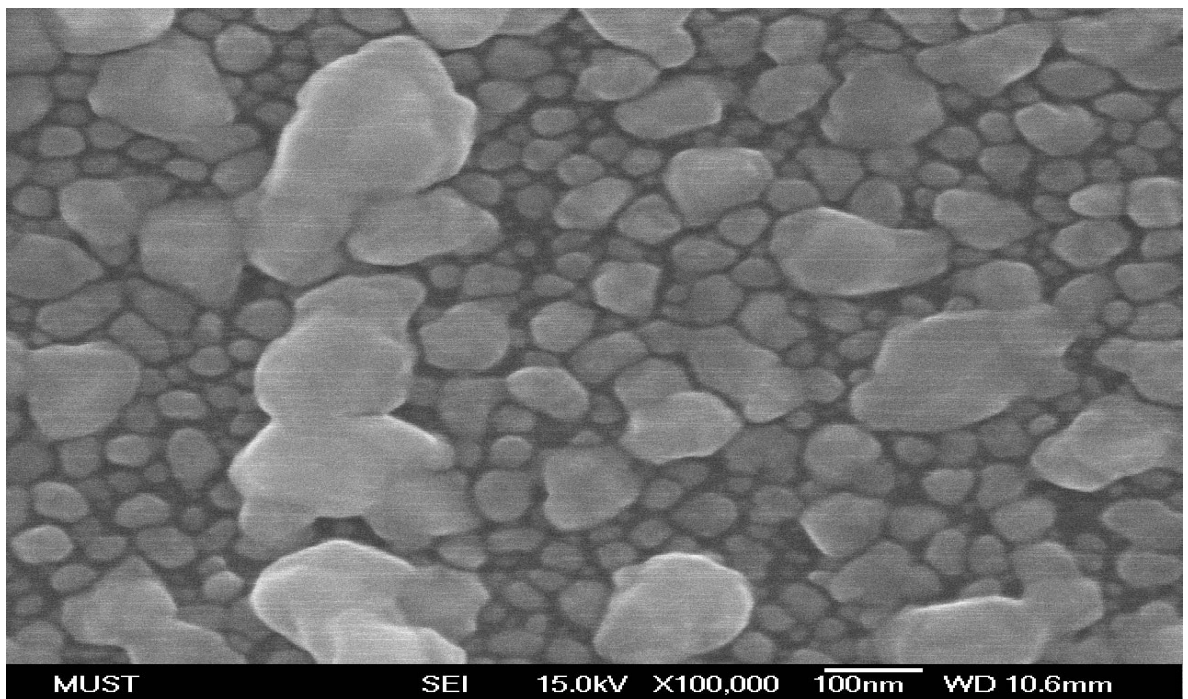


圖 3-19 添加十二烷基硫酸鈉分散劑 40phr PAN/AgNO₃ 薄膜經 90°C 熱處理後之表面型態(成島嶼狀，無良好導電性(表面電阻 $1.29\times 10^5\Omega/\text{cm}^2$)，溶劑：DMAc)

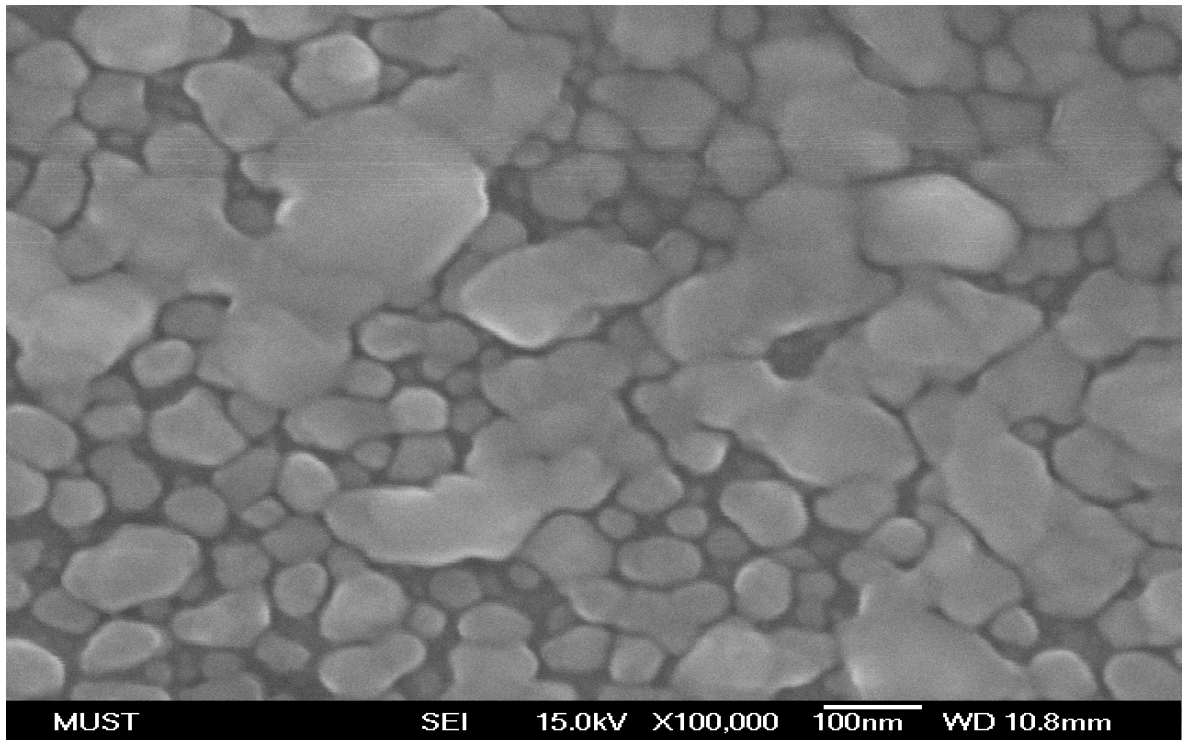


圖 3-20 添加聚氧乙烯月桂醚分散劑 15phr PAN/AgNO₃ 薄膜經 100°C 熱處理後之表面型態(成島嶼狀，無良好導電性(表面電阻 $1.9 \times 10^6 \Omega/\text{cm}^2$)，溶劑：DMAc)

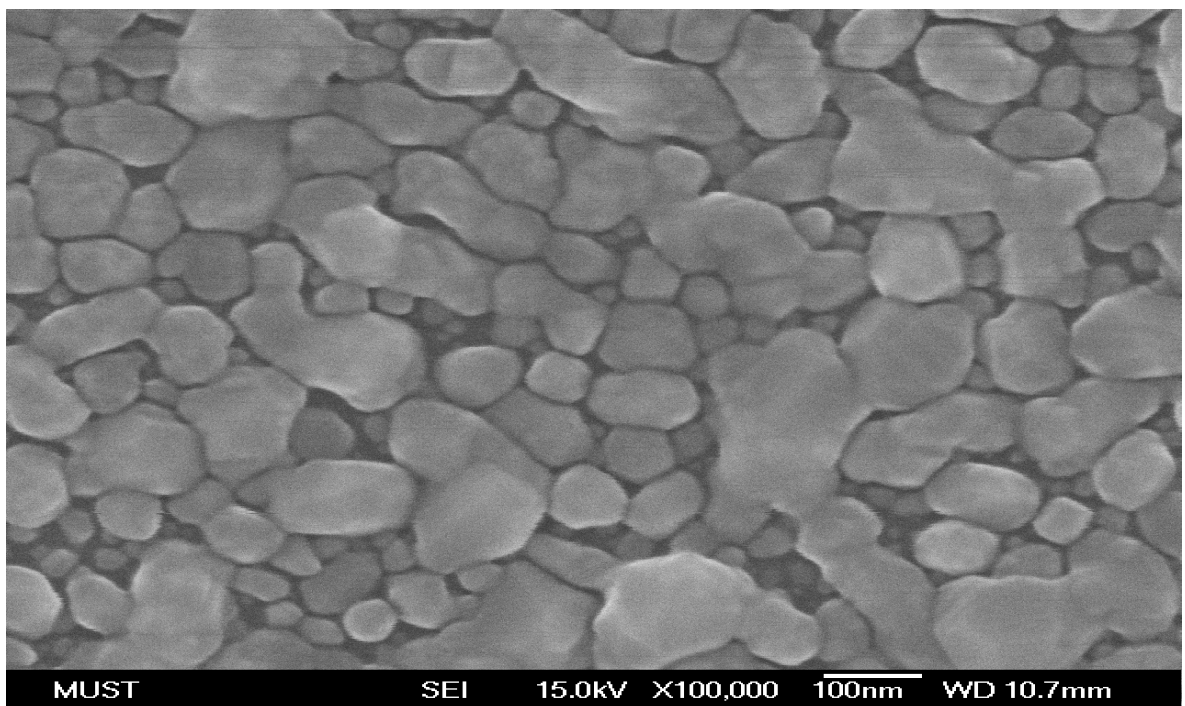


圖 3-21 未添加分散劑 15phr PAN/AgNO₃ 薄膜經 110°C 熱處理後之表面型態(成島嶼狀，無良好導電性(表面電阻 $2.29 \times 10^6 \Omega/\text{cm}^2$)，溶劑：DMF)

3-6 電磁波遮蔽效果之結果分析

本研究除製備具有良好導電性薄膜外，另外的研究主題則是電磁波遮蔽效果的研究。由表 3-15 與圖 3-22 聚丙烯腈金屬螯合物添加十二烷基硫酸鈉，與表 3-16 及圖 3-23 聚丙烯腈金屬螯合物添加聚氧乙烯月桂醚分散劑，可看出在 100°C 的 PAN/AgNO₃ 薄膜，隨著硝酸銀含量的增加，其遮蔽效果也增加，而電磁波遮蔽 dB 值可達到 35.5 以上遮蔽效果，可遮蔽掉 99.98% 的電磁波。一般商業化的產品，其遮蔽效果必須要求 30dB 以上(遮蔽掉 99.9% 的電磁波)，因此本研究的薄膜已符合商業化的標準。

但從表 3-17 與圖 3-24~圖 3-25，可以發現，未添加分散劑的 PAN/AgNO₃ 薄膜，經過 EMI 測試，其遮蔽效果不盡理想，使硝酸銀含量高達 40 phr，反而遮蔽效果越差，只達到 11.7dB，雖然這兩片測試片皆具有良好導電性，應有不錯的遮蔽效果，但反而無法具有良好遮蔽效果，其原因是進行 EMI 遮蔽效果測試時，其薄膜必須平整，否則會將大幅度降低遮蔽效果。而這兩片薄膜無法達到 30dB 以上的原因，是因為經熱處理還原，產生皺摺不平整，造成測試 EMI 時，無法將測試片夾緊，造成遮蔽效果降低。

表 3-15 PAN/AgNO₃ 薄膜經熱還原後電磁波遮蔽效果分析(添加十二烷基硫酸鈉)

有機 溶劑	PAN (g)	硝酸銀 (g)	濃度比 (phr)	溫度	經熱處理還原		
					30MHZ(dB)	900MHZ(dB)	1.5MHZ(dB)
DMAc	4	1.4	35	100	35.6	41.2	40.7

表 3-16 PAN/AgNO₃ 薄膜經熱還原後電磁波遮蔽效果分析(添加聚氧乙烯月桂醚)

有機 溶劑	PAN (g)	硝酸銀 (g)	濃度比 (phr)	溫度	經熱處理還原		
					30MHZ(dB)	900MHZ(dB)	1.5MHZ(dB)
DMF	4	1.2	30	100	35.5	38.6	36.6

表 3-17 PAN/AgNO₃ 薄膜經熱還原後電磁波遮蔽效果分析

有機 溶劑	PAN (g)	硝酸銀 (g)	濃度比 (Phr)	溫度	經熱處理還原		
					30MHZ(dB)	900MHZ(dB)	1.5MHZ(dB)
DMAc	4	1.6	40	110	5.1	10.1	11.7
DMAc	4	1.2	30	100	35.8	15.8	16.6

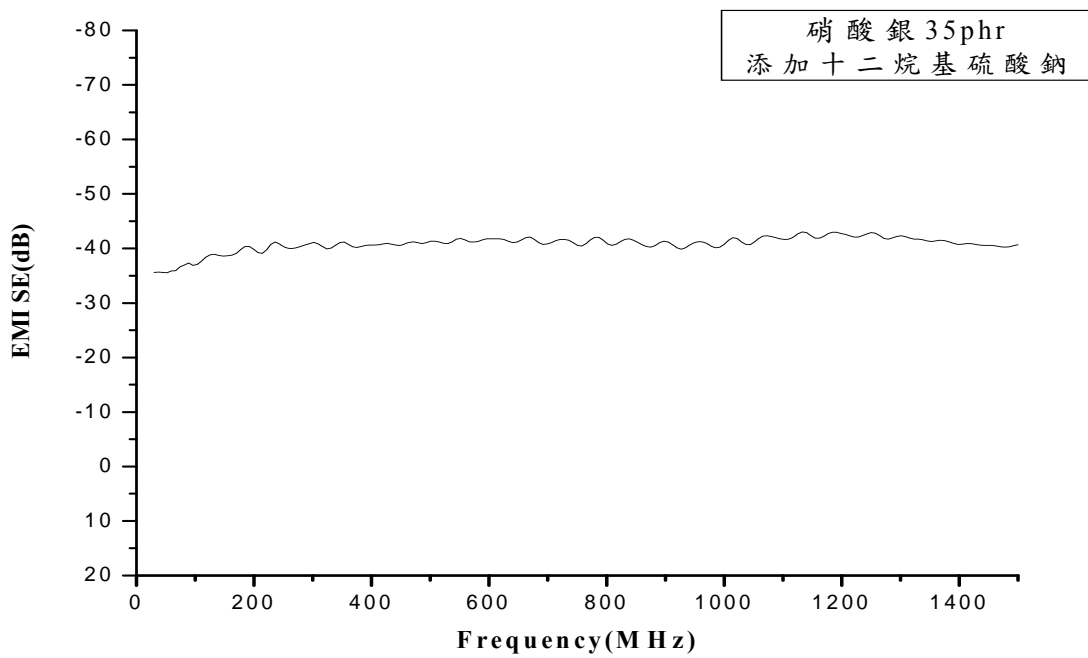


圖 3-22 添加十二烷基硫酸鈉 30phr PAN/AgNO₃ 薄膜

經 100°C 熱處理後熱還原之 EMI 圖

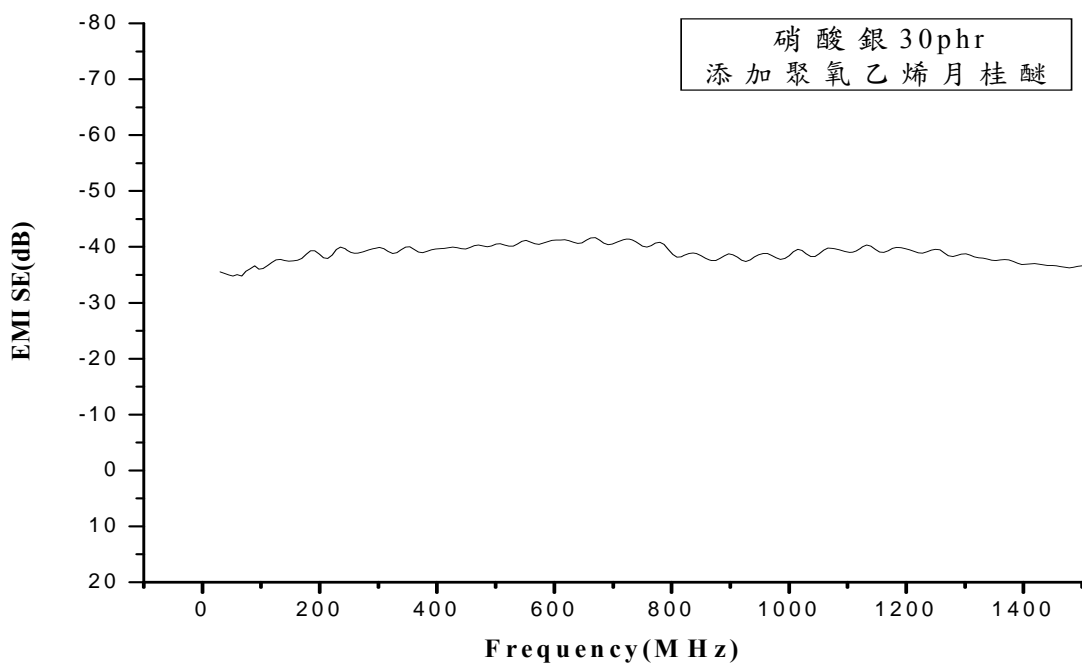


圖 3-23 添加聚氧乙烯月桂醚分散劑 30phr PAN/AgNO₃ 薄膜

經 100°C 熱處理後熱還原之 EMI 圖

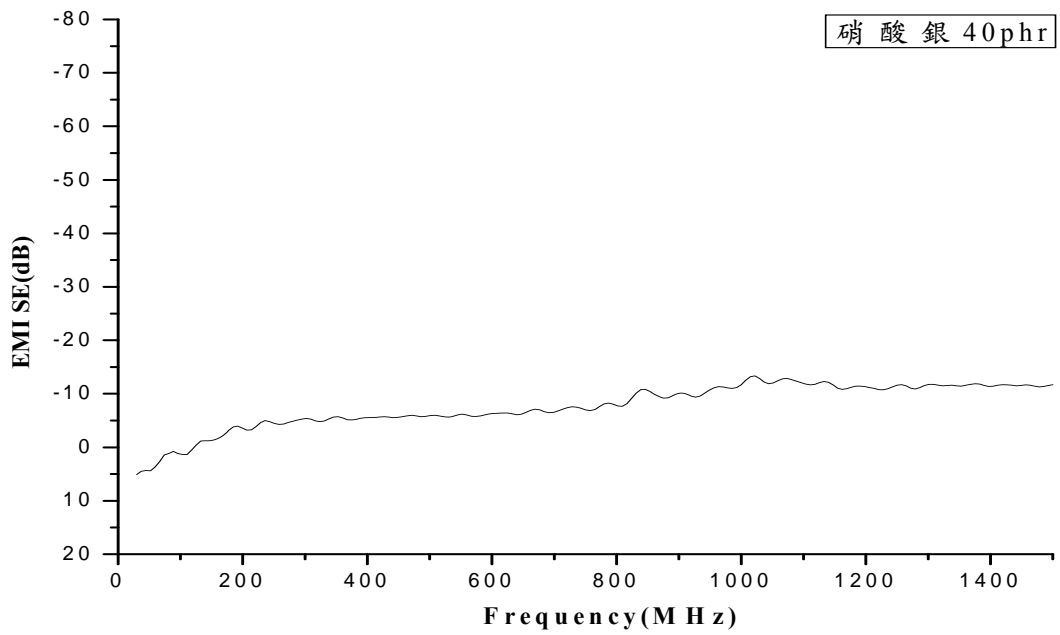


圖 3-24 未添加分散劑 40phr PAN/AgNO₃ 薄膜經 110°C 熱處理後熱還原之 EMI 圖

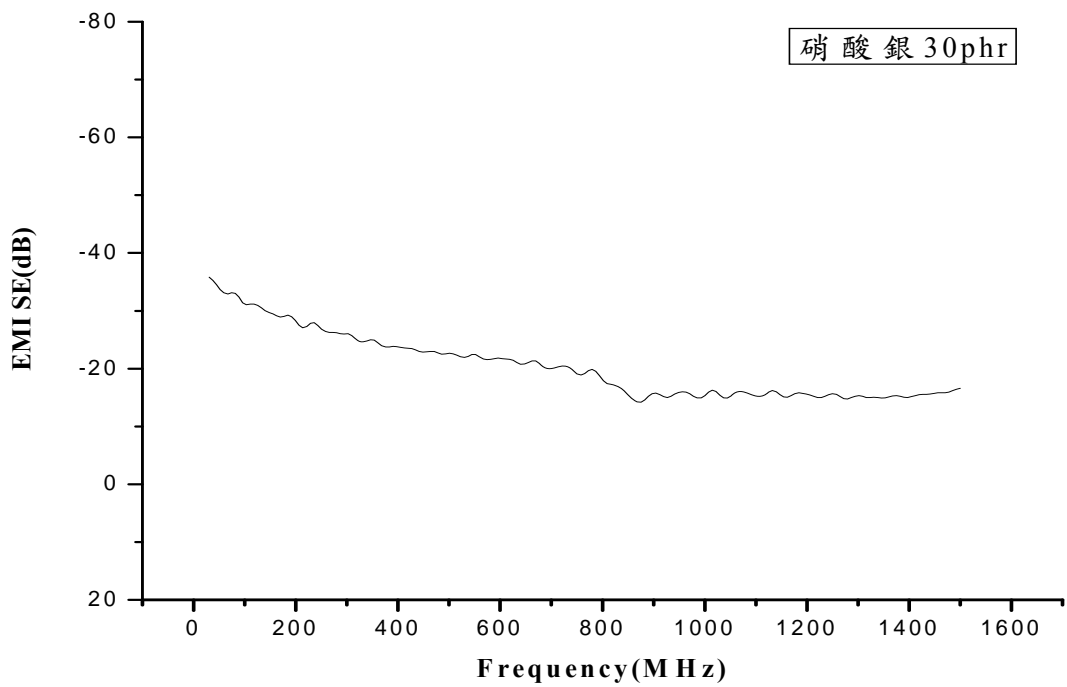


圖 3-25 未添加分散劑 30phr PAN/AgNO₃ 薄膜經 100°C 熱處理後熱還原之 EMI 圖

第四章 結 論

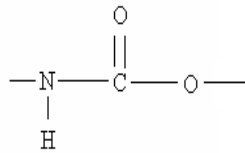
本研究得到下列幾點結論:

1. 經由紅外線光譜儀測定，比較聚丙烯腈/硝酸銀螯合物與純聚丙烯腈薄膜，在 2152 cm^{-1} 多了一個特性吸收峯，可以確認聚丙烯腈的-CN 官能基，和 Ag 形成螯合物。而紫外光和可見光光譜儀的測定，在 419.9nm 和 421.1nm 有明顯的吸收峯，可確認聚丙烯腈的-CN 基和 Ag 產生螯合。
2. 熱處理還原溫度(如 90°C)不夠高時，不易將丙烯腈/硝酸銀螯合物中的銀離子，還原成銀而獲致良好的導電性，熱處理溫度 (如 100°C 、 110°C) 提高時，在相同的硝酸銀濃度條件下，溫度越高，薄膜獲致良好導電性所需熱處理時間越短。在相同熱處理溫度下，硝酸銀濃度越大，則薄膜獲致良好導電性所需熱處理的時間越短。
3. 利用聚丙烯腈與硝酸銀混合得到 PAN/AgNO₃ 螯合物溶液，經過熱處理後，硝酸銀螯合物中的銀離子，可以在氧氣下無任何額外還原劑的添加下，而進行還原形成金屬銀，可得到良好導電性及長期安定性的薄膜。熱處理時，發現薄膜表面（空氣面）會因為熱還原而呈現出良好的導電性，而與玻璃培養皿接觸而沒有和空氣接觸的薄膜表面（玻璃面）雖會形成鏡面光澤卻沒有導電性。在真空烘箱成膜時，表面電阻大於 $2\times 10^7\Omega/\text{cm}^2$ ，而無法獲致良好的導電性，可知銀離子確實必須在氧氣籠罩下，並在高溫作用下方能還原成銀粒子而獲致良好的導電性。
4. 除了硝酸銀濃度、熱處理溫度和熱處理時間會影響薄膜的表面電阻以外，其厚度也會影響到薄膜的表面電阻，厚度太薄的薄膜進行熱處理時，薄膜中的溶劑會太快揮發，而且與空氣中的氧氣接觸時間太短，使得薄膜的銀離子無法進行氧化催化還原成銀，而無法獲致良好導電性。

5. 熱處理還原後的薄膜，進行 X-ray 鑑定分析時，發現薄膜表面呈現一層薄薄銀灰色的金屬光澤，或是薄膜表面呈現緻密銀白色的金屬層，其表面的物質都是銀，薄膜表面呈現一層薄薄銀灰色的金屬光澤(無良好導電性)，其銀訊號(Intensity)的強度很弱，而薄膜表面呈現緻密銀白色的金屬層(具良好導電性)，其銀訊號的強度很強。
6. 從掃描式電子顯微鏡放大十萬倍的圖來看，熱處理還原後的薄膜，具有良好導電性，其銀層非常厚實而緻密，銀粒子彼此之間並無任何空隙，形成連續導電路徑因而獲致良好的導電性。若是經過熱處理還原後的薄膜不具有良好導電性，其薄膜表面絕大部份是由類似小島嶼分佈的情形出現，由於絕大部分的銀粒子無法形成連續導電路徑，因此無法獲致良好的導電性。
7. 經過熱處理還原後的薄膜進行電磁波遮蔽方法測試分析時，添加十二烷基硫酸鈉與聚氧乙烯月桂醚分散劑，可看出在 100°C 的 PAN/AgNO₃ 薄膜，隨著硝酸銀含量的增加，其遮蔽效果也增加，而電磁波遮蔽 dB 值可達到 35.5 以上遮蔽效果，可遮蔽掉 99.98% 的電磁波。但對其他有良好導電性的薄膜卻無法達到 30dB 以上的原因，是因經熱處理還原，產生皺摺不平整，造成測試 EMI 時，無法將測試片夾緊，而造成遮蔽效果降低。

未來展望

本研究室劉維澤使用聚乙烯醇和硝酸銀形成螯合物薄膜，經熱處理後，獲致良好導電性，而本研究是使用聚丙烯腈和硝酸銀形成螯合物溶液，經熱處理還原形成良好導電性的薄膜。由於聚乙烯醇的-OH 基和聚丙烯腈的-CN 基極易和 Ag 形成螯合物，因此未來研究可使用聚胺基甲酸酯(polyurethane, PU)為基材，由於聚胺基甲酸酯具有：



官能基極易和 Ag 形成螯合物，經熱處理還原後可望獲得良好導電性效果。

參考文獻

1. 葉瑞銘，“奈米科技導論”，中華民國九十三年。
2. 陳壽安，“導電高分子：新世代光電材料”，物理雙月刊（廿三卷二期），中華民國九十年。
3. 潘俊鵬，“電化學法合成聚苯胺及其複合材料電變色性質的研究”，國立中央大學大學碩士論文，中華民國九十年。
4. 陳怡甄等作，“抗靜電/導電性材料最新發展趨勢及商機探討”，工研院經資中心 p5-17。
5. 黃繼遠、莫文偉、鄭銘章，“隱形殺手電磁波 VS 殺手剋星電磁波遮蔽材”，科學發展，362 期，P.18-21，中華民國九十二年。
6. 周文祥等，“塑膠成型構裝雷射模組之電磁干擾研究”，台灣電磁相容研討會，P.93~96，1999。
7. 陳柏宏，“電磁干擾與防治對策”，文笙圖書，1996。
8. 劉文隆，“複合材料技術在電磁干擾遮蔽產品的應用”，臺北國際自動化機具大展專刊，P.361~381，1994。
9. 呂育銓，“射出成型製備於導電高分子複合材料 EMI 遮罩效應之研究”，龍華科技大學碩士論文，中華民國九十一年。
10. 莊子儀，“電磁波遮蔽材料及奈米高分子複合材料的製備於其性質之研究”，明新科技大學化工研究所碩士論文，中華民國九十四年。
11. 許警顯，“PAN系碳纖維的電性與磁性分析及遮蔽材的研究”，逢甲大學碩士論文，P.20-24，中華民國九十年。
12. 劉維澤，“聚乙烯醇/硝酸銀導電性薄膜之製備及其應用在電磁波遮蔽材料之研究”，明新科技大學化工研究所碩士論文，中華民國九十六年。

13. 洪貫庭，“奈米銀粒於改質之聚丙烯腈膜板上形成機制的探討”，成功大學碩士論文，中華民國九十三年。
14. 吳明晃，“以化學置換程式處理水溶液中含鎘、汞離子之研究”，台灣科技大學碩士論文，P.3~4，中華民國八十九年。
15. 顏志超，“由置換法製備金屬化導電性聚合物薄膜”，國科會研究計畫報告，中華民國八十九年，P.1~2。
16. Z. Zhang, L.Z. Zhang, S. Wang, W. Chen and Y. Lei., Polym. 42, 8315-8318, 2001
17. J.E.Karton, “Organic Semiconducting Polymers” , Marcel Dekker, N.Y. P.24, 1968.
18. U.S. Pat. 3, 073, 784(1963).
19. A.K. St. Clair, V. C. Carer, L. T. Taylor, and T. A. Furtch, J. Am. Chem. Soc., 102, P.876,1980.
20. A. Auerbach, J. Electrochem. Soc., 937, 1984
21. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 84 207, 938 and 86 211,370
22. H. Liu, X. Ge, Y. Ni, Q. Ye and Z. Zhang, Radia. Phys. and Chem. 61, 89-91,2001.
23. A.Henglein, and W. Schnabel, Angew, Chem. Intl. Edn, Engl. Vol 1.(No.1) P.54, 1962.
24. U.S. Pat. 3,056,169.
25. C. J. Huang, J. J. Lin, F. S.Shieu., “Formation Mechanism and Characterization of Ag-Metal Chelate Polymer Prepared by a Wet Chemical Process” . Japanese Journal of Applied Physics, P.6332-6340, 2005.
26. 江永新，“ABS 為基質之導電性高分子複合材料之研究”，大同大學化學工程研究所碩士論文，中華民國七十九年。
27. C. Y. Huang and T. W. Chiou., “The Effect of Reprocessing on the EMI Shielding Effectiveness of Conductive Fibre Reinforced ABS Composites” . Eur. Polym. J., 34(1), P.37-43, 1998.

28. 郭宏達, “鎳絲的合成及其在電磁波遮蔽材料上的應用”, 國立清華大學化學工程研究所碩士論文, 中華民國九十一年。
29. 吳宗蔚, “無電鍍銅加工條件對聚丙烯腈織物電磁波遮蔽效應之影響”, 國立台灣科技大學高分子工程研究所碩士論文, 中華民國九十二年。
30. 張鈞豪, “無電解電鍍銅聚丙烯腈織物防電磁波性能之探討”, 國立台灣科技大學高分子工程研究所碩士論文, 中華民國九十二年。
31. 鄭銘章, “化學鍍銅製程參數對聚丙烯腈奈米複材性質”, 大同大學材料工程研究所碩士論文, 中華民國九十二年。
32. 許枝峰, “奈米碳管複合材料電磁波遮蔽性研究”, 國立高雄應用科技大學模具工程研究所碩士論文, 中華民國九十三年。
33. 蕭育生, “化學方法製備鎳奈米顆粒及鎳薄膜於軟性聚亞醯胺基板上與特性研究”, 國立交通大學材料與工程研究所, 中華民國九十四年。
34. 洪志緯, “抗 EMI 無電鍍銅聚丙烯腈高分子奈米複合材料之製備與研究”, 大同大學材料工程研究所碩士論文, 中華民國九十四年。
35. 林志龍, “吸收型電磁波遮蔽奈米高分子複合材料之製備與研究”, 大同大學材料工程研究所碩士論文, 中華民國九十六年。
36. 簡碩宏, “抗電磁波之無電鍍銀/Nylon 複合材料之製備與研究”, 大同大學材料工程研究所碩士論文, 中華民國九十六年。
37. 汪建民, “材料分析”, 中國材料科學學會
38. Z.Qian, J. L. Shi, NanoStructured Materials, p.235 (1998)
39. Yair Ein-Eli, W. F. Howard, Jr., and Sharon H. Lu, J. Electrochem. Soc., vol.145, n4, P1238(1998)
40. S. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc., vol. 144, n4, P1188(1998)
41. Ceder G, Comp. Mat. Sci., vol.8, n1-2(1997)
42. 許樹恩, 吳泰伯, X 光繞射原理與材料結構分析, 中國材料科學學會出版(1996)
43. 林麗娟, X 光材料分析技術與應用專題, 工業材料, 第 86 期(1994)

44. E.Tsuchida and H. Nishide., Advance in Polymer Science(Molecular Properties),Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 24,p25(1977).
45. Y.E. Kirsh, U.Y. Kovney, A.I. Kokorin, K.I. Eamaraev, V.Y.Chernyak, and V. A. Kabanon, Eur. Polym.J.,10,p671(1974).
46. C.C.Yen, T. C. Chang and H. Kakinoki, J. Appl. Polym. Sci.,40,p53-66(1990).
47. R. B. Seyour, Polymer Science and Technology, Vol15,Plenum, New York, p7,1981.
48. 黃鵲容 ， “銀-聚醋酸乙烯酯奈米金屬螯合物之合成與特性分析”，中興大學博士論文，中華民國九十四年。
49. M.T. Kortschot and R.T. Woodhams, “Computer Simulation of the Electrical Fillers” , Polymer Composites, Vol.9, No.1, P60~P71, Feb 1988.

明新科技大學 97 年度 研究計畫執行成果自評表

計畫類別： <input type="checkbox"/> 任務導向計畫 <input type="checkbox"/> 整合型計畫 <input checked="" type="checkbox"/> 個人計畫 所屬院(部)： <input checked="" type="checkbox"/> 工學院 <input type="checkbox"/> 管理學院 <input type="checkbox"/> 服務學院 <input type="checkbox"/> 通識教育部 執行系別：化材系 計畫主持人：張良濤 職稱：專任講師 計畫名稱：由聚丙烯腈熱處理法製備電磁波干擾遮蔽材料 計畫編號：MUST-97 化工-01 計畫執行時間：97 年 3 月 1 日至 97 年 9 月 30 日	
計畫執行成效	教學方面 1. 對於改進教學成果方面之具體成效： <u>可做為功能性高分子、特用化學品、聚合物化學等科目的教材之一，以改善及增加教學內容。</u> 2. 對於提昇學生論文/專題研究能力之具體成效： <u>對於參與之工作人員可以獲得導電高分子及電磁波遮蔽科技的新知、實驗技巧、結果分析及儀器操作的經驗，進而提昇研究能力及獨立思考能力。</u> 3. 其他方面之具體成效： <u>成功製備表面金屬化之導電性高分子。製得具有良好電磁波遮蔽效果的材料。</u>
	學術研究方面 1. 該計畫是否有衍生出其他計畫案 <input checked="" type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否 計畫名稱： <u>以廢竹筷製備導電級活性碳及其應用之研究</u> 2. 該計畫是否有產生論文並發表 <input type="checkbox"/> 已發表 <input checked="" type="checkbox"/> 預定投稿/審查中 <input type="checkbox"/> 否 發表期刊(研討會)名稱： <u>明新學報及 2008 中國材料年廢研討費(台北科技大學)</u> 發表期刊(研討會)日期： <u>97 年 11 月 21-22 日</u> 3. 該計畫是否有要衍生產學合作案、專利、技術移轉 <input checked="" type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否 請說明衍生項目： <u>產學合作案：以廢竹筷製備導電級活性碳及其應用之研究</u>
成果自評	計畫預期目標： <u>製備表面金屬化之導電性高分子並成為電磁波遮蔽效果的材料</u> 計畫執行結果： <u>成功製備表面金屬化之導電性高分子並製得具有良好電磁波遮蔽效果的材料</u> <p style="text-align: right;">預期目標達成率：100 %</p>
	其它具體成效： <u>本研究並不需要還原劑，只需熱處理便可製得良好的導電性，是一種方便而快捷製備導電性高分子的方法。</u>

(若不敷使用請另加附頁繕寫)