

國立臺灣大學工學院機械工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

利用介電泳效應研製具重覆記憶功能之

CNT/PDMS 壓力與溫度感測器

A novel CNT-PDMS-based pressure and temperature
sensor with resistivity retaining and recovering by using
dielectrophoresis effect

陳永明

Yung-Ming Chen

指導教授：楊耀州 博士

Advisor: Yao-Joe Yang, Sc.D.

中華民國 100 年 7 月

July, 2011

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

利用介電泳效應研製具重覆記憶功能之
CNT/PDMS 壓力與溫度感測器

A Novel CNT-PDMS-Based Pressure and
Temperature Sensor with Resistivity Retaining and
Recovering by Using Dielectrophoresis Effect

本論文係陳永明君 (R98522726) 在國立臺灣大學機械
工程學系完成之碩士學位論文，於民國 100 年 7 月 26 日承
下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

楊耀州

(指導教授)

陳國聲

蘇裕軒

系主任

張所鎰

楊耀州

陳國聲

蘇裕軒

張所鎰

致謝

本碩士論文能夠順利完成，首先要感謝我的指導教授 楊耀州老師，在這二年內，對於學生的諄諄教誨和悉心指導。老師除了提供了良好的研究環境和充足的實驗資源外，對於研究的教導更是不遺餘力。老師在研究上執著的精神和嚴謹治學的態度，亦讓學生感到十分尊敬，常常為了解決我們研究上的難題或是學術論文的投稿，犧牲了老師許多的睡眠和假日，也因此令學生的研究能受到 SCI 期刊與國際研討會的青睞，讓學生充滿感激和感動。在此畢業之際，再一次誠心誠意的感謝老師辛勤指導及教誨。

另外，同時也必須要感謝口試委員一成、大陳國聲老師、台科大蘇裕軒老師等口試委員，在百忙之中對於本論文的細心審閱及指正，並於口試期間提供許多寶貴的建議，使得本論文的內容得以更加完善。

實驗室成員中，在此特別感謝茗元學長和昱澤學長，在您的帶領下，讓我在短時間內迅速地熟悉微機電製程的原理與操作技術，為我日後的研究建立了穩固的基礎，更在我研究遇到瓶頸時，適時的給予指導和鼓勵；感謝信宏學長、婷婷學姐、政文學長、暉智學長和俊廷學長於課業、研究和生活上都給予相當多的建議和協助；感謝信華學長、俊良學長、展謀學長、欣穎學長與小信宏學長在我初入實驗室時的幫助；感謝實驗室前助理秋蓉、楚荃和現任助理郁芬在行政上的幫忙；感謝同屆的奕中、東湘與文瑋在研究生涯中相互扶持與陪伴；感謝瑞昌、晏立、哲希、崇碩、恆偉、書瑋、柏承、庭恩、哲明與奕郁在研究上的協助與打氣。因為有大家的幫助和照應，方能讓我順利地完成碩士學位，並且在這過程中，充滿了許多美好的回憶，這份同門情誼讓我永念於心。

最後，要感謝我的父母-陳金富先生與蘇淑真女士，哥哥-宏明、大嫂-惠琳、姐姐-姿嫻與女友-懷之，因為有您的養育與鼓勵，我才能在人生的道路上持續茁壯成長，也因為有您們無條件的支持，方能讓我無後顧之憂的全力投入研究，並

順利地完成學業。在此，僅將本文誠摯的獻給無條件支持我的父母及家人，以及曾經指導幫忙過我的師長們及朋友們，冀望我的努力能讓你們感到欣慰。

陳永明 謹識

于台大機械工程研究所

2011 年 7 月



摘要

在本研究中，我們率先提出了一種複合記憶及清除功能之電阻式壓力與溫度感測器，此感測材料是由導電高分子構成，我們將奈米碳管(carbon nanotubes)與奈米銀粉(silver nano-particles)分散在聚二甲基矽氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 中製作成導電高分子溶液，再將此溶液滴於電極層上並施加交流電壓進行介電泳，奈米碳管受介電泳力的影響，排列於電極之間並且形成奈米碳管導電網路，待高分子固化成型後即完成此新型壓力感測器的製作。本感測單元具有獨特的電阻感測機制：當感測單元承受壓力時，導電高分子內的奈米碳管導電網路因受壓而破壞，而造成感測單元的電阻率上升，而當壓力移除後電阻率不因壓力的去除而回復，若再次進行介電泳，被破壞的奈米碳管導電網路將可重新構成，使感測單元恢復初始電阻率。此外，感測單元對於溫度上升造成電阻率變化，以及使用介電泳恢復初始電阻率，皆有相同的感測機制。在本研究中，我們展示了感測單元的特性及重複性，並且探討不同電極間距造成之影響，此外，我們也發展了8×8可撓式壓力感測陣列，並利用感測陣列之壓力分佈圖展示影像記憶及清除功能。此感測器可望廣泛應用於智慧型足跡記憶地毯、壓力感測器、溫度感測器、加速度開關、溫度開關等相關產品之研製。

關鍵詞: 導電高分子、壓力感測器、觸覺感測器、介電泳、奈米碳管、PDMS

Abstract

In this work, we present novel resistive pressure and temperature sensors with reversible signal tracking capabilities. The sensing material was prepared by dispersing multi-walled carbon nanotubes (CNTs) and silver nano-particles through polydimethylsiloxane (PDMS) polymer with the assistance of the dielectrophoresis (DEP) technique. When the sensing element is pressed, a number of conductive CNT networks within the polymer are broken, thereby increasing the resistivity of the element. The polymer retains resistivity following the removal of the external force, and resistivity can be recovered to the original value using DEP to reform the conductive CNT networks. Similar resistivity behaviors induced by temperature elevation and DEP were also observed. This study demonstrates the performance and repeatability of the proposed sensing elements and investigates the characteristics of devices with various electrode gaps. We also fabricated 8×8 flexible tactile sensor array and demonstrated image retaining and erasing capabilities. The potential applications of the sensor include reusable footstep tracking carpets, inertia switches, temperature switches, and other applications.

Keywords: Conductive polymer, pressure sensor, tactile sensor, dielectrophoresis, carbon nanotube, PDMS

目錄

致謝	I
摘要	III
Abstract.....	IV
目錄	V
圖目錄	VIII
表目錄	XIII
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 文獻回顧.....	2
1.2.1 導電高分子	2
1.2.2 奈米碳管導電高分子	6
1.2.2.1 奈米碳管無方向性排列之導電高分子	6
1.2.2.2 奈米碳管有方向性排列之導電高分子	11
1.2.3 排列奈米碳管方法	16
1.2.4 介電泳操縱奈米碳管及其應用	20
1.3 研究動機與目的.....	30
1.4 論文架構	31
第二章 基礎理論與元件設計	32
2.1 導電高分子之導電機制.....	32
2.1.1 高分子基材	32

2.1.2	導電粒子	32
2.1.3	導電高分子之導電機制	33
2.2	奈米碳管之改質與分散	34
2.3	介電泳原理	36
2.3.1	介電泳效應	36
2.3.2	介電泳原理	37
2.4	本研究之元件設計與電阻感測機制	39
2.4.1	元件設計	39
2.4.1.1	感測單元	40
2.4.1.2	感測陣列	41
2.4.2	電阻感測機制	41
第三章	製程方法與步驟	43
3.1	感測單元製作流程	43
3.1.1	光罩設計與製作	45
3.1.2	基材清洗	46
3.1.3	金屬蒸鍍	47
3.1.4	微影製程	48
3.1.5	金屬蝕刻	52
3.1.6	晶圓切割	53
3.1.7	溶液配製	54
3.1.8	介電泳排列奈米碳管	56
3.1.9	固化成型	56

3.1.10 感測單元製作結果	56
3.2 8×8 可撓式壓力感測陣列製作流程	60
3.2.1 軟性印刷電路板技術	62
3.2.2 8×8 可撓性感測陣列製作結果	63
第四章 實驗量測與討論	64
4.1 感測單元承受壓力之特性量測	64
4.1.1 量測設備架設	64
4.1.2 量測結果與討論	65
4.2 感測單元承受溫度變化之特性量測	70
4.2.1 實驗平台架設	70
4.2.2 量測結果與討論	71
4.3 8×8 可撓式壓力感測陣列	74
4.3.1 掃瞄電路系統	74
4.3.2 感測陣列之量測	75
第五章 結論與未來展望	78
5.1 結論	78
5.2 未來展望	79
參考文獻	80
附錄 A	89
附錄 B	94

圖目錄

圖 1-1 Lu <i>et al.</i> 所發表導電高分子之壓阻現象.....	2
圖 1-2 Abyaneh <i>et al.</i> 所發表之導電高分子.....	3
圖 1-3 Jiguet <i>et al.</i> 所發表之導電 SU-8 光阻.....	4
圖 1-4 Someya <i>et al.</i> 所發表之導電高分子與其應用於壓阻式壓力感測器.....	4
圖 1-5 Yang <i>et al.</i> 所發表之導電高分子與其應用於壓阻式壓力感測器.....	5
圖 1-6 Windle <i>et al.</i> 所發表之奈米碳管導電高分子.....	6
圖 1-7 Liu <i>et al.</i> 所發表之奈米碳管壓力感測器.....	7
圖 1-8 Sekitani <i>et al.</i> 所發表之奈米碳管彈性高分子導體.....	8
圖 1-9 Lee <i>et al.</i> 所發表之奈米碳管壓力感測器.....	8
圖 1-10 Song <i>et al.</i> 所發表之奈米碳管導電高分子複合材料.....	9
圖 1-11 Gojny <i>et al.</i> 所發表導電高分子.....	10
圖 1-12 Jung <i>et al.</i> 利用化學蒸鍍法成長奈米碳管製作成感測器.....	11
圖 1-13 Ko <i>et al.</i> 利用電紡絲技術製作導電高分子.....	12
圖 1-14 Camponeschi <i>et al.</i> 利用外加磁場方式製作導電高分子.....	13
圖 1-15 Dai <i>et al.</i> 利拉伸方式製作導電高分子.....	14
圖 1-16 Zhang <i>et al.</i> 所發表之導電高分子.....	15
圖 1-17 Dekker <i>et al.</i> 利用原子力顯微鏡操縱奈米碳管.....	16
圖 1-18 Bao <i>et al.</i> 發表改質基材表面與旋塗方式排列奈米碳管.....	17

圖 1-19 Yamamoto <i>et al.</i> 發表以介電泳技術排列奈米碳管	17
圖 1-20 Li <i>et al.</i> 發表以流體排列的技術排列奈米碳管	18
圖 1-21 Lynch <i>et al.</i> 發表以液晶排列排列奈米碳管	19
圖 1-22 Zhang <i>et al.</i> 發表以電場輔助化學氣相沉積成長並排列奈米碳管	20
圖 1-23 Dai <i>et al.</i> 發表在不同電壓和頻率介電泳時奈米碳管排列情形	21
圖 1-24 Chen <i>et al.</i> 發表以介電泳排列三種不同奈米碳管型式	22
圖 1-25 Krupke <i>et al.</i> 發表以介電泳分離不同電性之奈米碳管	23
圖 1-26 Arnold <i>et al.</i> 發表以介電泳純化奈米碳管	24
圖 1-27 Kim <i>et al.</i> 發表以介電泳製作 AFM 奈米碳管掃描探針	25
圖 1-28 Liu <i>n et al.</i> 發表以介電泳製作濕度感測器	26
圖 1-29 Suehiro <i>et al.</i> 發表以介電泳製作器體感測器	27
圖 1-30 Li <i>et al.</i> 發表以介電泳製作場效電晶體	28
圖 1-31 Li <i>et al.</i> 發表以介電泳製作熱感測器	29
圖 2-1 導電高分子之滲透理論	34
圖 2-2 Ryu <i>et al.</i> 所發表之改質奈米碳管	35
圖 2-3 Mariatti <i>et al.</i> 所發表之改質奈米碳管	35
圖 2-4 正負介電泳粒子之移動情形	37
圖 2-5 介電泳排列奈米碳管	40
圖 2-6 感測單元結構示意圖	40

圖 2-7 感測陣列結構示意圖	41
圖 2-8 本研究所開發之導電高分子電阻感測機制	42
圖 3-1 電極層之製作流程圖	43
圖 3-2 感測單元之製作流程圖	44
圖 3-3 感測單元光罩圖	46
圖 3-4 電子束蒸鍍機	48
圖 3-5 光阻塗佈機	49
圖 3-6 單面對準曝光機	51
圖 3-8 濕蝕刻後金屬電極	53
圖 3-9 晶圓切割後之感測電極	54
圖 3-10 導電高分子溶液之製作流程圖	55
圖 3-11 感測單元(Device-A)實體圖	57
圖 3-12 未經介電泳製作之感測單元(Device-A)	58
圖 3-13 電極間排列的奈米碳管	59
圖 3-14 導電高分子 SEM 圖	60
圖 3-15 感測陣列之製作流程圖	61
圖 3-16 軟性印刷電路板之實體圖	62
圖 3-17 8×8 感測陣列之實體圖	63
圖 4-1 實驗設備架設圖	64

圖 4-2 Device-A (a)壓力之記憶與清除之功能 (b)壓力與電阻率之關係曲線	66
圖 4-3 Device-A 不同壓力與電阻率之關係 (a)1MPa (b)1.5MPa	67
圖 4-4 Device-B (a)壓力之記憶與清除之功能 (b)壓力與電阻率之關係曲線.....	68
圖 4-5 Device-C (a)壓力之記憶與清除之功能 (b)壓力與電阻率之關係曲線.....	69
圖 4-6 三種感測單元之壓力與電阻率關係曲線圖	69
圖 4-7 實驗設備架設圖	70
圖 4-8 Device-A (a) 溫度之記憶與清除之功能 (b) 電阻率與溫度變化之關係曲線	71
圖 4-9 Device-B (a) 溫度之記憶與清除之功能 (b) 電阻率與溫度變化之關係曲線	72
圖 4-10 Device-C (a) 溫度之記憶與清除之功能 (b) 電阻率與溫度變化之關係曲線	73
圖 4-11 三種感測單元之溫度變化與電阻率關係曲線圖	73
圖 4-12 電阻感測電路示意圖	74
圖 4-13 壓力感測陣列之掃瞄電路系統架構圖	76
圖 4-14 壓力感測陣列與掃描電路實體圖	76
圖 4-15 壓力感測陣列與掃瞄電路系統實體圖	77
圖 4-16 感測陣列不同圖形之壓力分佈圖與壓克力實體圖	77
圖 A-1 奈米碳管改質法	90

圖 A-2 奈米碳管缺位位置官能基化改質法	90
圖 A-3 奈米碳管管壁共價鍵官能基化改質法	91
圖 A-4 奈米碳管氧化、醯氯化、胺化之改質	92



表目錄

表 2-1 導電粒子之比重與電阻率.....	33
表 3-1 導電粒子尺寸與各物質混合比例.....	56
表 3-2 感測單元之尺寸.....	58
表 A-1 不同類型奈米碳管於常見溶劑之分散性.....	93



第一章 緒論

1.1 前言

微機電系統(Micro-Electric-Mechanical System, MEMS)技術是以半導體製程技術為基礎，整合機械、電機、物理、化學、化工、材料、生物、醫學、等背景所發展出來的跨領域研究，亦為上述各領域所倚重的主流科技之一。微機電系統技術應用範圍涵蓋半導體、通訊、消費性電子、能源、航太、軍事等科技。在這些科技的相關產品中，利用微機電技術所製作之各種元件常以矽、二氧化矽或高分子等材料為基材，透過半導體製程製作微型元件如微型感測器(micro-sensor)、微型致動器(micro-actuator)、IC 控制元件(IC controller)與各種微結構元件，再藉由整合技術將機械結構和電子電路整合成微型系統，而達到微小化之目的，不僅解決傳統大型系統高耗能、攜帶不易與工作環境限制外，更重要的是，可藉由批次製造(batch fabrication)的方式生產品質均一且價格低廉之成品，進而提高產品附加價值。自近年來世界各國大舉投入微機電領域相關之研究趨勢可觀察出，人類對於微小化元件之設計製造與微系統之整合應用相當重視，也使得此項技術成為目前科技發展的主流趨勢之一。

2000 年諾貝爾化學獎頒發給 Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid 與 Hideki Shirakawa 這三位科學家，他們的研究改變了人們視高分子為良好絕緣體的印象，高分子也可以具有導體以及半導體的特性，此革命性導電高分子的發現與發展，引起了相關的研究風潮。同時，伴隨著微機電技術之發展，導電高分子易加工、低耗能製程、相較於金屬及半導體材料有較輕的比重，並且可依基材、導電粒子以及混合比例的不同，而展現不同的機電特性，因此開啟了各種不同的應用，如：感測器[1]-[2]、致動器[3]-[4]、場發射器[5]-[6]、薄膜電晶體[7]-[8]與燃料電池[9]-[10]等，也開拓了嶄新的導電高分子機電產業。

1.2 文獻回顧

在本節中，將介紹目前各研究團隊所發展之導電高分子材料混合方式與特性，及其於感測器之應用。除此之外，也回顧文獻中排列奈米碳管之方法，並針對介電泳法，和其衍生之相關應用做說明。

1.2.1 導電高分子

近年來，由於導電高分子複合材料獨特的機電特性，使其能夠廣泛地應用於感測器以及傳感器中，而成為眾多研究團隊注目的焦點。這些導電高分子材料可藉由添加不同的填充物如金屬微粒、石墨(graphite)、碳黑(carbon black)等導電粒子於絕緣的高分子基底中製成。

Lu *et al.*[11] 混合葉理狀石墨 (foliated graphite, FG) 於高密度聚乙烯 (high-density polyethylene, HDPE) 中，以雙輥輪軋製程 (two-roll mill process) 製作具有石墨導電網路的 HDPE/FG 奈米複合材料，並探討在施加不同壓力範圍下而產生不同壓阻效應的現象，如圖 1-1 所示。

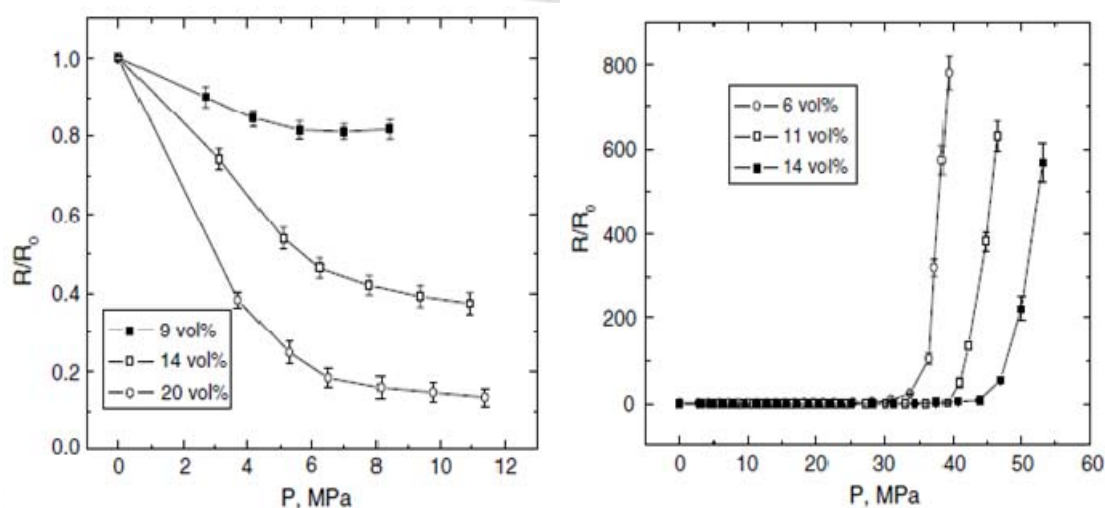


圖 1-1 Lu *et al.*所發表導電高分子之壓阻現象[11]

Abyaneh *et al.*[12]將鋅(Zn)粒子以不同的濃度加入 PDMS 中，製作出高壓阻效應的複合材料，此材料未受壓時保持絕緣狀態，受壓後其電阻的變化幅度高達 10^7 。圖 1-2(a)與圖 1-2(b)分別為添加鋅粒子於 PDMS 中的 SEM(scanning electron microscope)圖與其不同濃度壓阻效應的關係曲線圖。

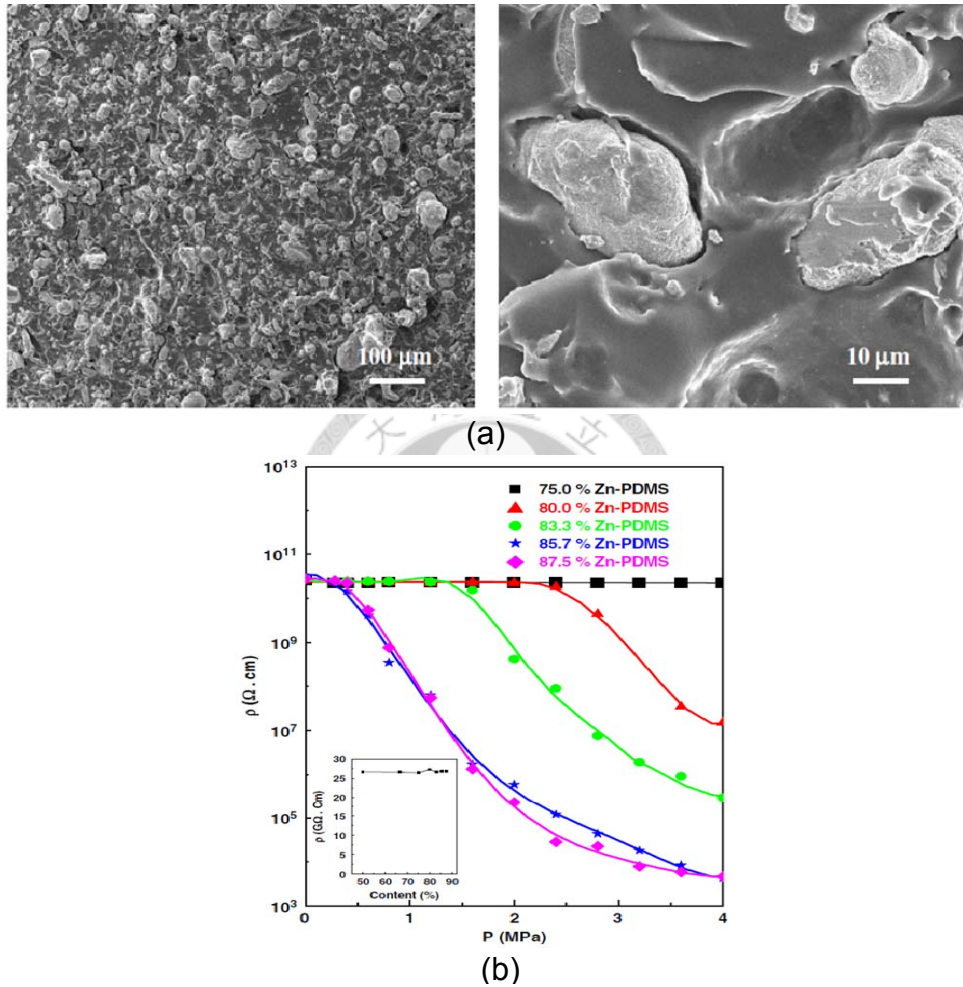


圖 1-2 Abyaneh *et al.*所發表之導電高分子 (a)SEM 圖 (b)不同濃度電阻反應[12]

Jiguet *et al.*[13]團隊發表一種可應用於微影製程之導電 SU-8 光阻。他們將銀 (Ag) 粒子分散於非導電性之 SU-8 負光阻中，製作成導電光阻，使得經微機電製程製作出之微結構具有導電特性。圖 1-3 為其添加銀粒子比例與導電性之關係，由圖可知添加 6% 之銀粒子即可使光阻具有導電性質。

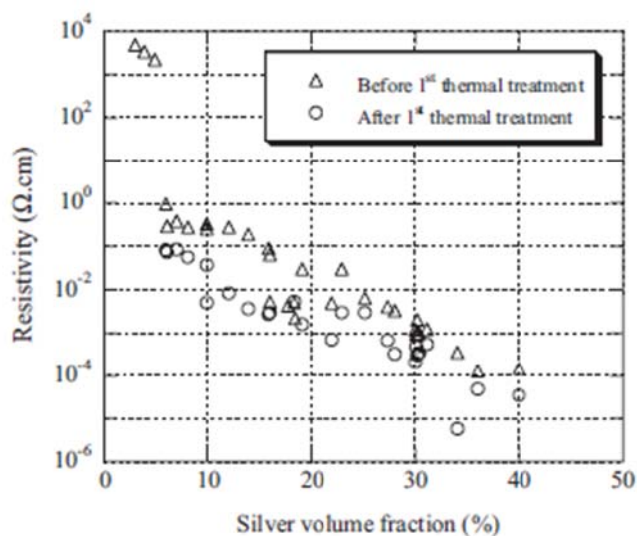


圖 1-3 Jiguet *et al.* 所發表之導電 SU-8 光阻[13]

Someya *et al.*[14] 團隊發表以有機高分子材料製作可撓性觸覺與溫度感測陣列，如圖 1-4(a) 所示。該團隊利用此種材料製作成導電高分子，並應用於電晶體進行壓力與溫度之感測，其感測器結構之示意圖與感測器之相關配置與電路感測機制如圖 1-4(b) 所示。

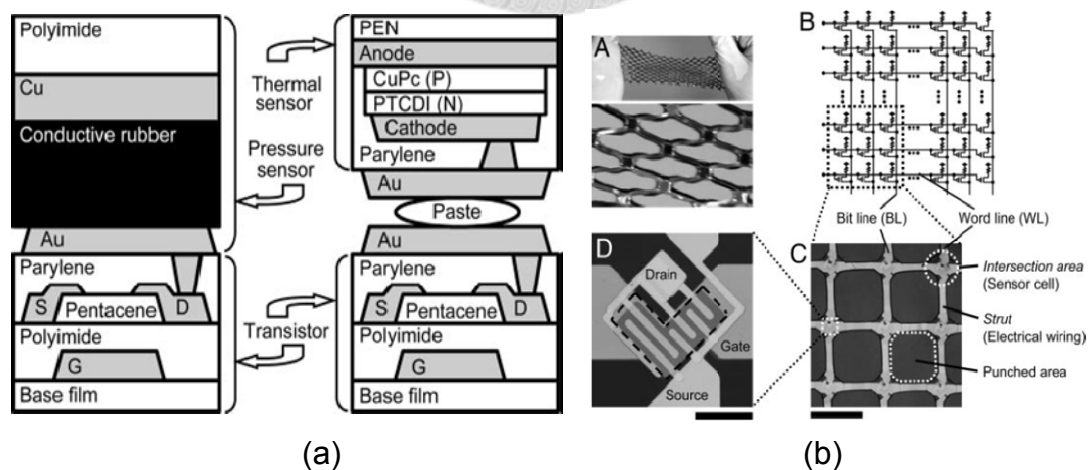


圖 1-4 Someya *et al.* 所發表之導電高分子與其應用於壓阻式壓力感測器[14]

Yang *et al.*[15]-[16] 將碳黑摻入 PDMS 中製作成導電膠體，再以點膠方式將其

點膠於事先定義好圖形之銅電極上，構成壓阻式之壓力感測器，如圖 1-5(a)與圖 1-5(b)所示。並將溫度感測 IC 整合於另一面軟性印刷電路板上，搭配掃描電路進行大面積之壓力感測，使用此項技術製作可同時感測壓力與溫度之仿生人工皮膚。8×8 之壓力與溫度感測陣列如圖 1-5(c)所示。

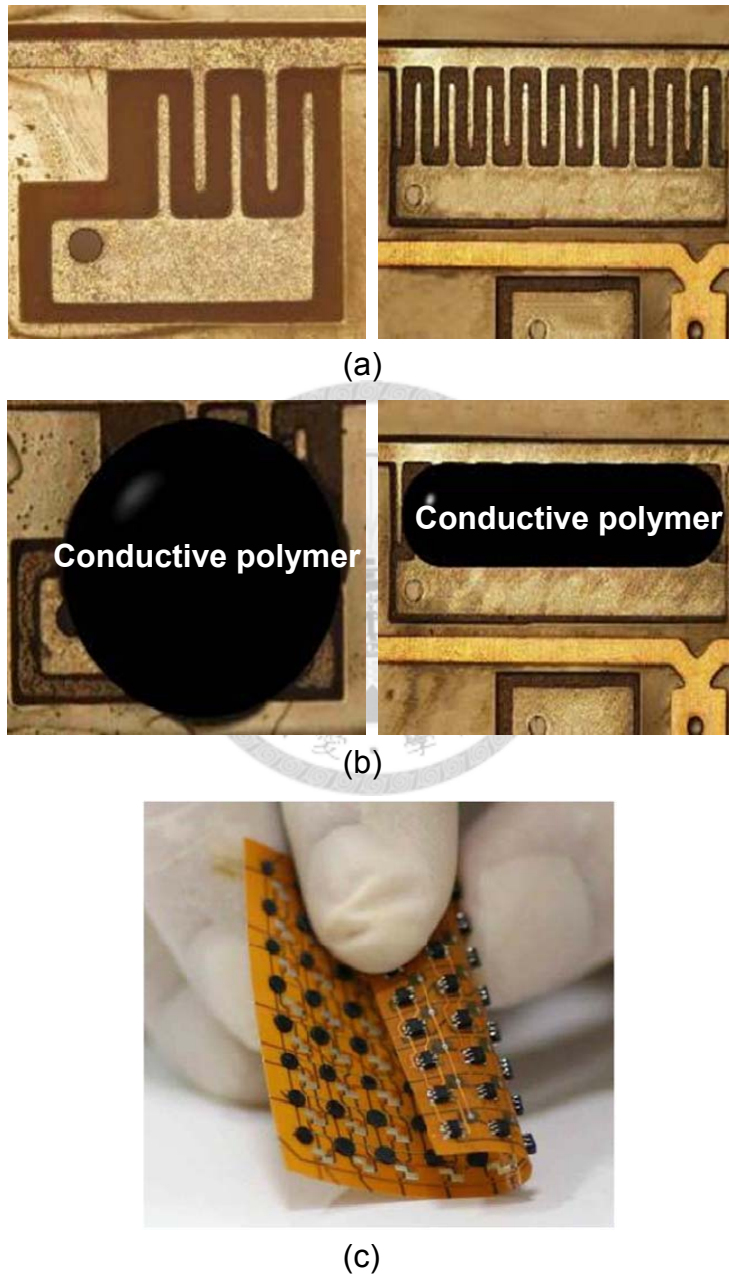


圖 1-5 Yang *et al.* 所發表之導電高分子與其應用於壓阻式壓力感測器[15]-[16]

1.2.2 奈米碳管導電高分子

除了上述所提及的金屬微粒、石墨、碳黑等導電粒子外，大家所熟知的奈米碳管，也為熱門的導電填充粒子。奈米碳管自 1991 年由 Iijima 博士發現後[17]，因其擁有顯著的非等向性特質——沿著奈米碳管的軸向具有高度的導電性以及機械強度，而徑向卻存在完全不同的高阻抗以及可撓性。如此特殊的非等向性質是其獲得全世界研究團隊視為重要奈米材料的原因之一，也逐漸成為製作奈米複合材料最佳的填充粒子。

1.2.2.1 奈米碳管無方向性排列之導電高分子

Windle *et al.*[18]使用機械攪拌的方式，以 2000rpm 轉速攪拌，使奈米碳管均勻分散於環氧樹脂中，製作成低滲透閾值(percolation threshold)之導電高分子，僅添加 0.01wt%的奈米碳管含量，導電高分子之導電度及提高了 10^9 倍，圖 1-6 為奈米碳管分散於環氧樹脂之 SEM 圖。

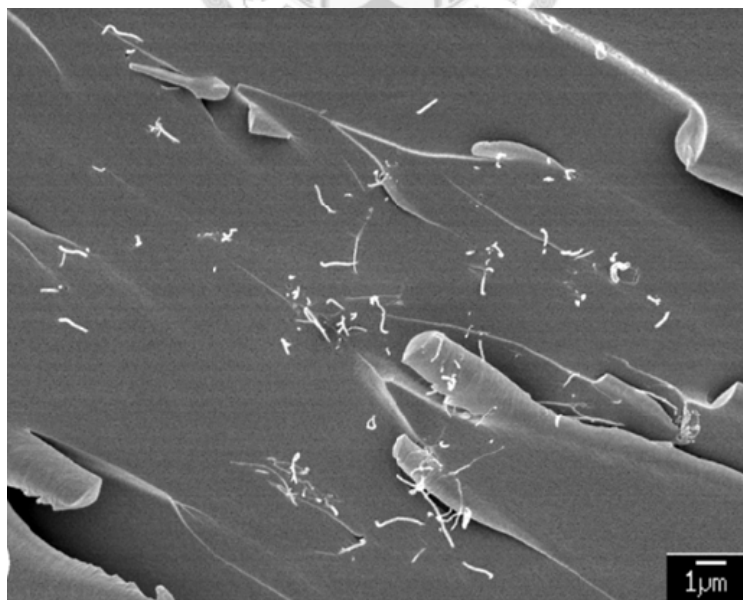


圖 1-6 Windle *et al.*所發表之奈米碳管導電高分子[18]

Liu *et al.*[19]將奈米碳管混入 PDMS 以及 PU (polyurethane)彈性體中製作仿生毛髮之壓阻感測器以及可折疊的電容式傳感器，相較於他們之前使用碳黑作為導電粒子的研究，奈米碳管使得感測器具有更高的敏感度和穩定性，其裝置實體圖如圖 1-7 所示。

Sekitani *et al.*[20]混合單壁奈米碳管 (SWCNT) 與離子液體 (BMITFSI)，接著再加入偏氟乙烯 - 六氟丙烯 (vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) 中，經過攪拌之後將其混合物製作成單壁奈米碳管膏或單壁奈米碳管薄膜，塗佈在 PDMS 上製成彈性高分子導體，利用其可導電與可撓的特性應用於電晶體感測器上，如圖 1-8 所示。

Lee *et al.*[21]利用金與矽晶圓之間相互黏附能力較弱的特性，將奈米碳管製作在鍍有金的矽晶圓上，以轉印的方式將已定義好圖形的奈米碳管薄膜(CNT films, CNFs)嵌入 PDMS 高分子基材中，製成導電高分子，並將其應用於壓力感測器，其感測器實體圖如圖 1-9 所示。

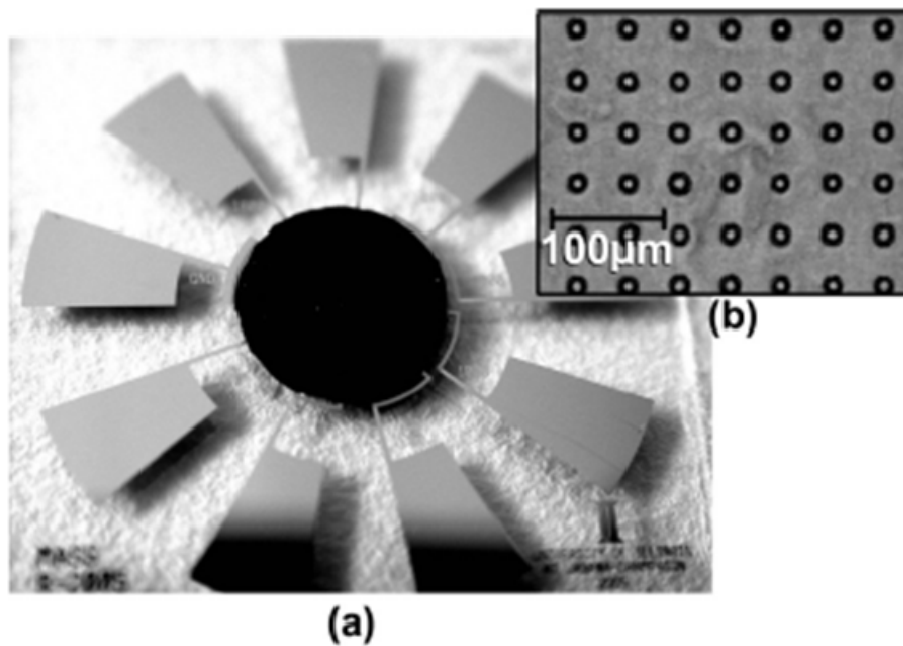


圖 1-7 Liu *et al.*所發表之奈米碳管壓力感測器[19]

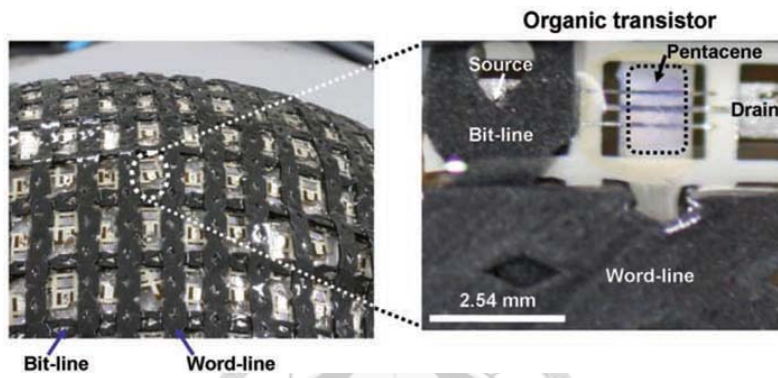
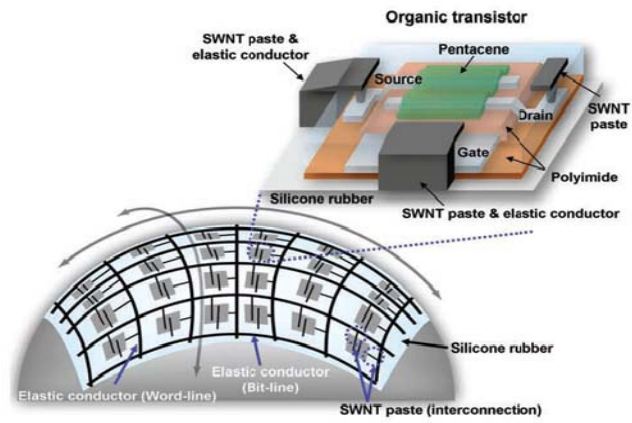


圖 1-8 Sekitani *et al.* 所發表之奈米碳管彈性高分子導體[20]

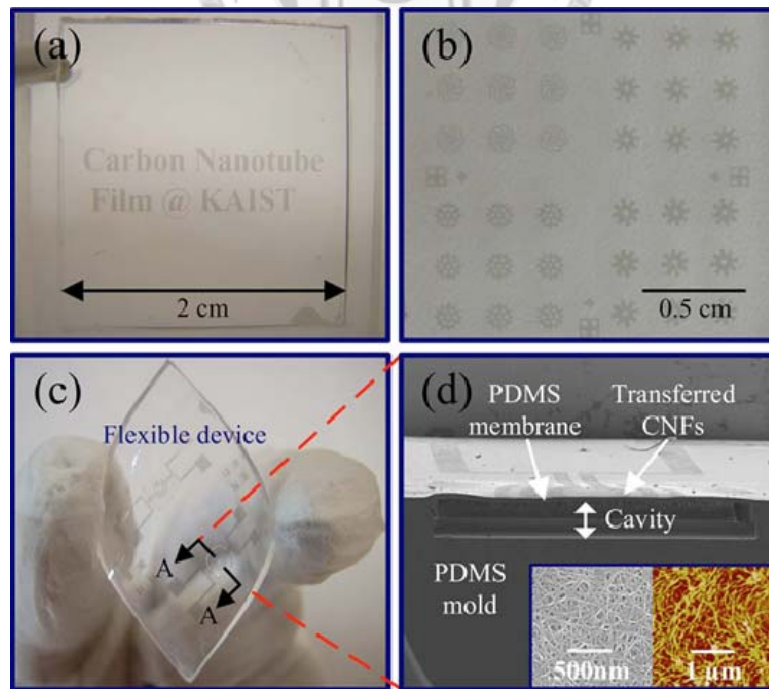


圖 1-9 Lee *et al.* 所發表之奈米碳管壓力感測器[21]

Song *et al.*[22]使用真空過濾法(vacuum filtration)製作奈米碳管/PDMS 薄膜，再將其轉移至 PDMS 基底構成導電高分子混合薄膜，此複合材料在大應變下仍保持原有的彈性，且電阻與應變的關係曲線呈現較大的線性範圍，圖 1-10 為此複合材料之 SEM 圖。

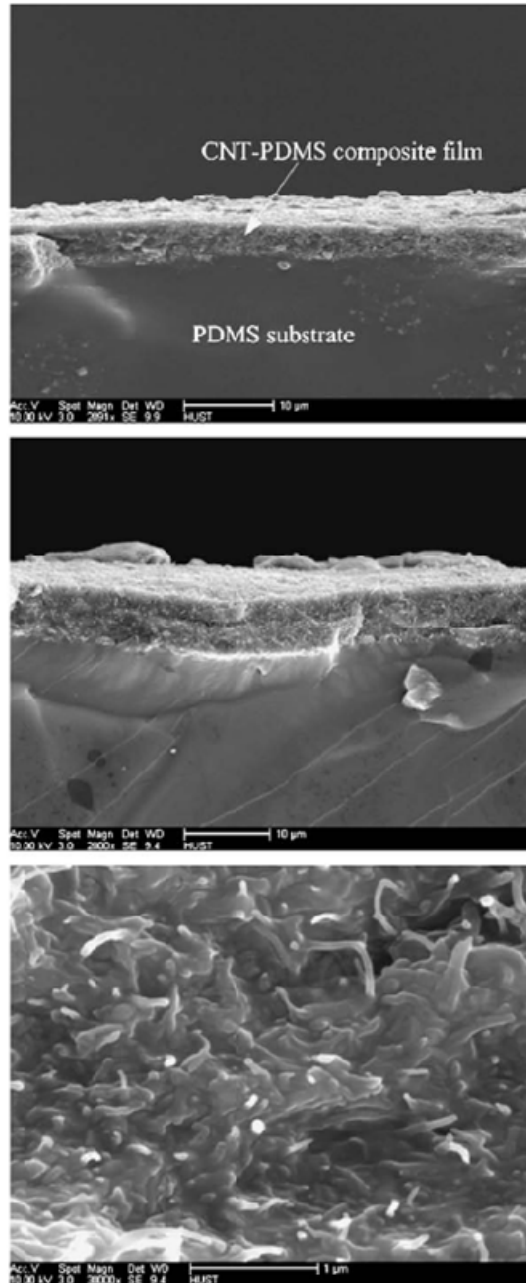
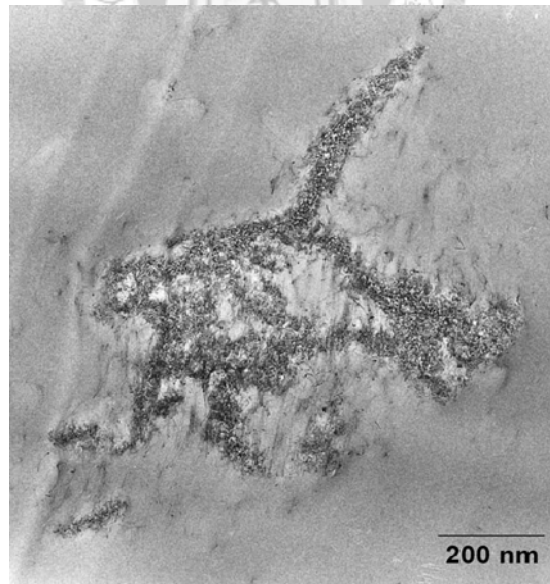


圖 1-10 Song *et al.*所發表之奈米碳管導電高分子複合材料[22]

Gojny *et al.*[23]使用三滾筒研磨機(three-roll calander)，以剪應力剪切的方式混合雙壁奈米碳管與環氧樹脂，使奈米碳管均勻地分散在環氧樹脂中，僅需 1wt%的雙壁奈米碳管即可大幅改善材料的機械性質。圖 1-11(a)與圖 1-11(b)為操作機台與雙壁奈米碳管分散於環氧樹脂中之 TEM(transmission electron microscopy)圖。



(a)



(b)

圖 1-11 Gojny *et al.*所發表導電高分子 (a)三滾筒研磨機 (b)導電高分子 TEM 圖[23]

1.2.2.2 奈米碳管有方向性排列之導電高分子

一般使用奈米碳管為導電粒子製成的導電高分子材料，通常僅能用隨機排列 (random orientation) 的方式分散混合於高分子中，所以無法充份運用奈米碳管所具有之非等向性的材料特性。因此，許多研究團隊也致力於研究各種操縱奈米碳管的技術，使奈米碳管於高分子材料中，呈現方向性地排列，以充分發揮奈米碳管獨特的機電特性。

Jung *et al.*[24]以化學蒸鍍法(chemical vapor deposition)的方式，於基材上垂直成長奈米碳管陣列，再將 PDMS 澆鑄在基材上，使 PDMS 滲入並包覆奈米碳管陣列，並且加熱使其固化，最後再將其自基材上撕下，完成奈米碳管具方向性排列的導電高分子複合材料製作，如圖 1-12 所示。此研究中除了製成壓力感測器，並展現其優異的機電特性外，其應用於場發射元件上的表現，更是相當突出之研究。

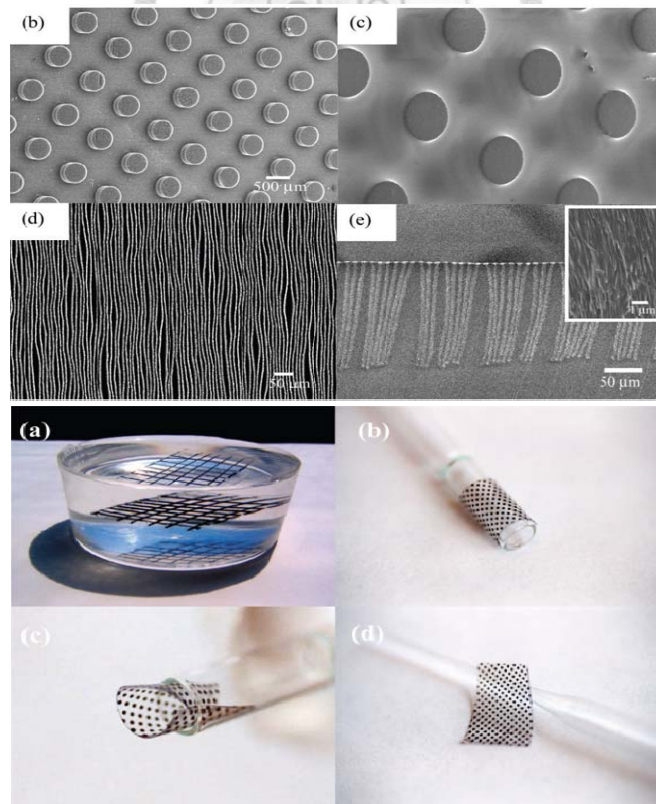
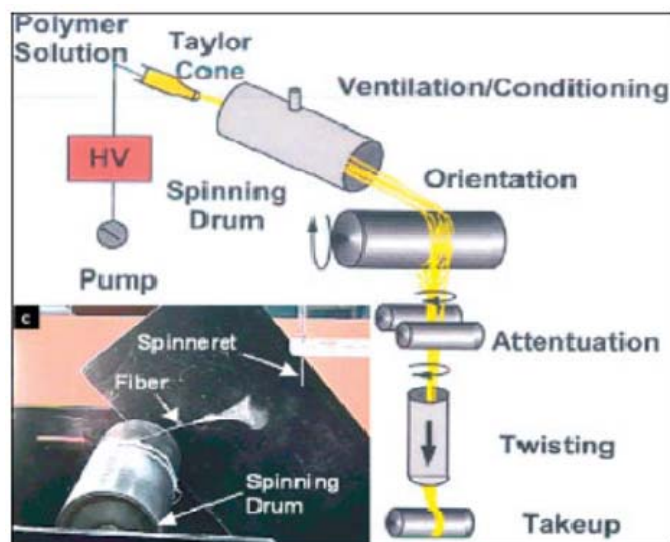
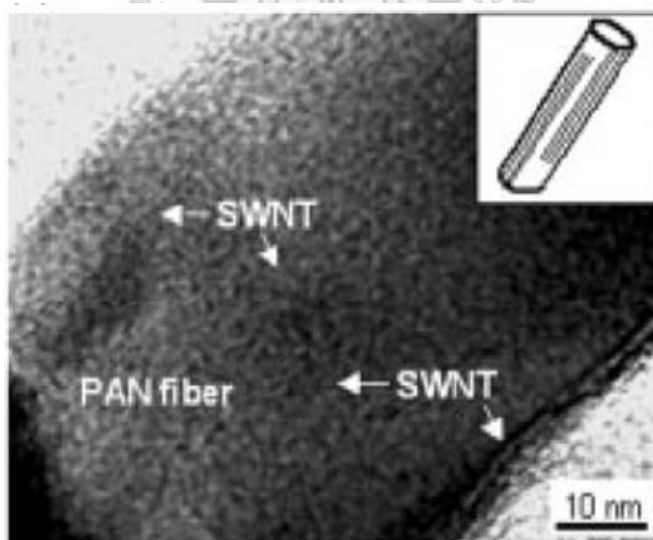


圖 1-12 Jung *et al.*利用化學蒸鍍法成長奈米碳管製作成感測器[24]

Ko *et al.*[25]利用靜電紡絲的方式(electrospinning)，奈米碳管高分子溶液在高壓電場的作用下，溶液克服表面張力形成噴射細流，使聚合物分子排成一線而成為纖維絲，奈米碳管也沿著單一方向排列於纖維中，增強了纖維的機械性質。圖 1-13(a)與圖 1-13(b)分別為其實驗架設圖與 TEM 圖。



(a)



(b)

圖 1-13 Ko *et al.*利用電紡絲技術製作導電高分子[25]

Camponeschi *et al.*[26]利用外加磁場的方式，成功地使奈米碳管在高磁場下於

環氧樹脂(epoxy)中排列，圖 1-14(a)與圖 1-14(b)分別為奈米碳管於兩種不同環氧樹脂(aeropoxy 與 caldofix)中排列之 TEM 圖，其研究成果也顯示了，以此方法製成的導電高分子之機械性質優於未經磁場排列之導電高分子。

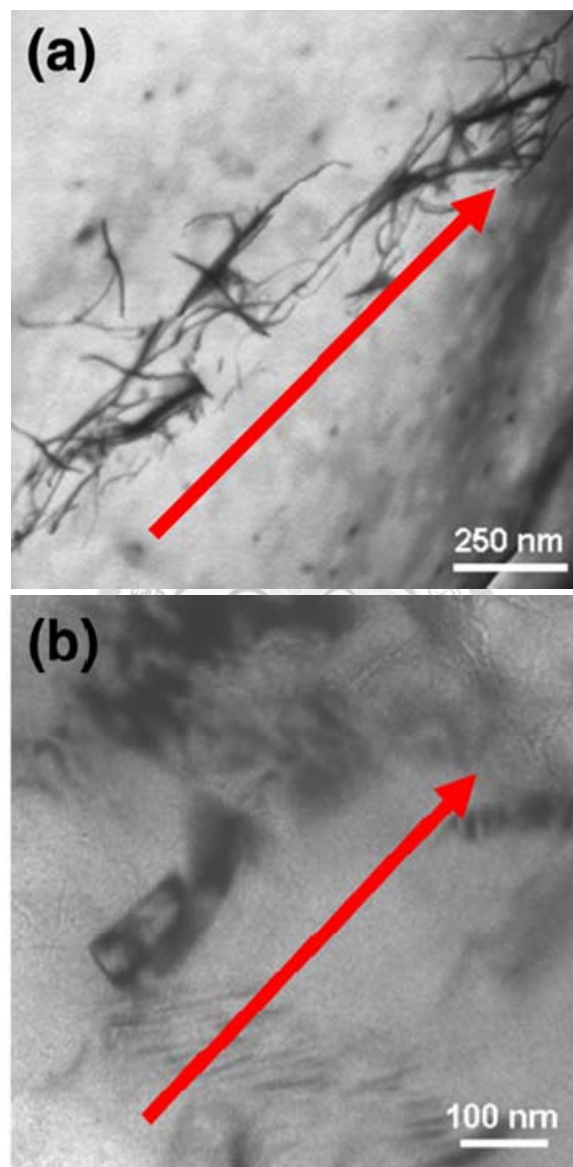
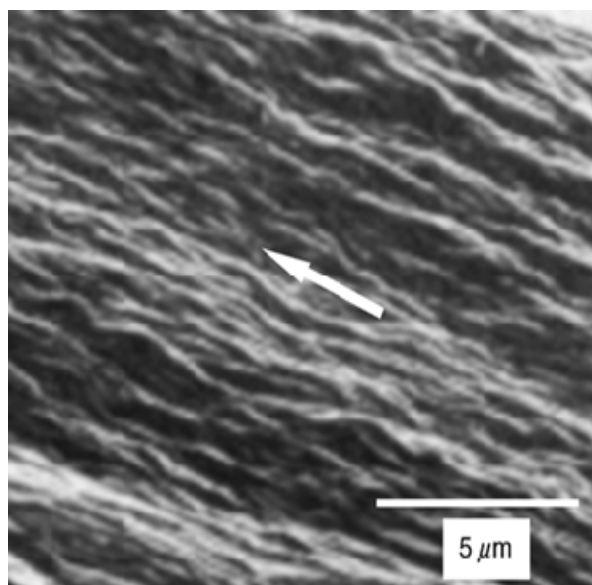


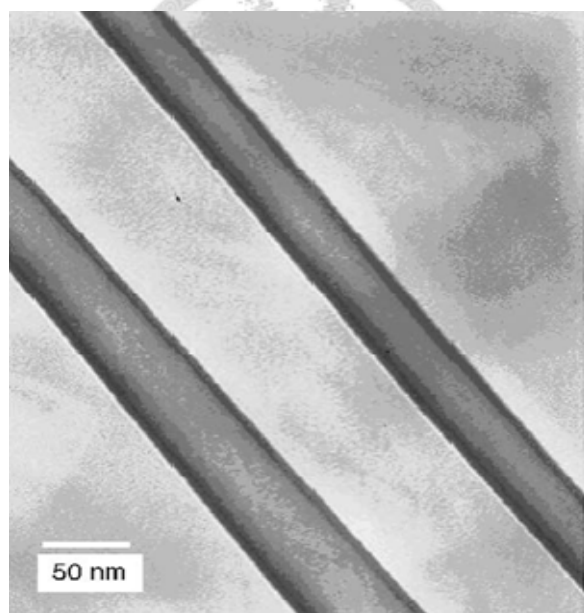
圖 1-14 Camponeschi *et al.*利用外加磁場方式製作導電高分子[26]

Dai *et al.*[27]將分散於 PMMA 溶液中，在奈米複合材料半固化時拉伸此導電高分子，使奈米碳管在 PMMA 中沿著拉伸的方向排列，其量測結果也顯示了有方向性排列之奈米複合材料導電度上升了 10^9 。圖 1-15(a)與圖 1-15(b)分別為複合材料

表面之 SEM 圖與排列之奈米碳管 TEM 圖。



(a)

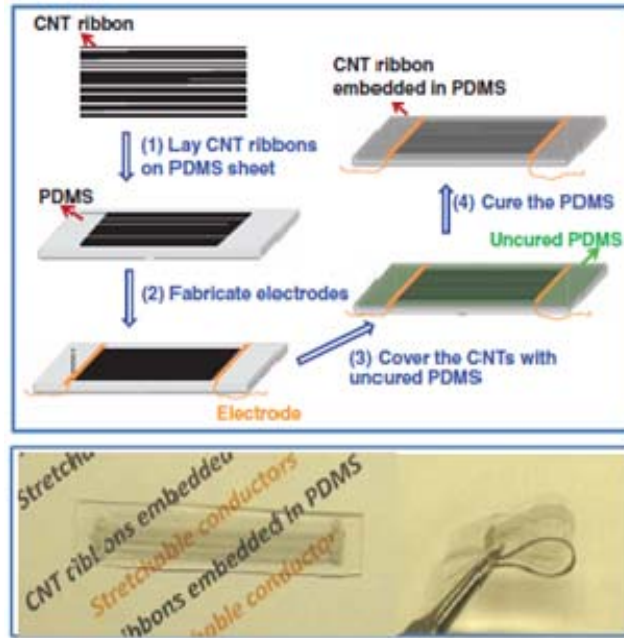


(b)

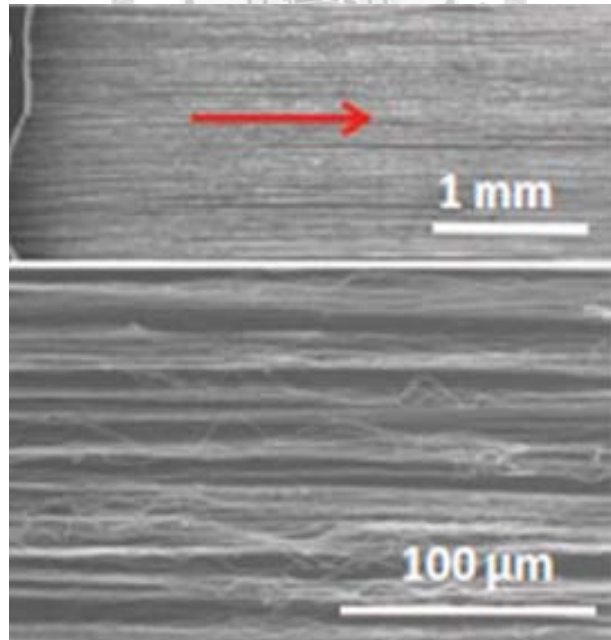
圖 1-15 Dai *et al.* 利用拉伸方式製作導電高分子[27]

Zhang *et al.*[28]利用紡紗的技術將奈米碳管抽拉成細絲緞(carbon nanotube ribbon)，在抽拉的同時，奈米碳管沿著伸展的方向排列，再以 PDMS 包覆排列的奈米碳管，製作成導電高分子，如圖 1-16(a)所示，其拉伸應變可達 120%(相較

於原始長度)，並且具有在拉伸的情況下仍可保持穩定電阻值之特殊導電機制。圖 1-16(b)為奈米碳管之 SEM 圖。



(a)



(b)

圖 1-16 Zhang *et al.*所發表之導電高分子[28]

1.2.3 排列奈米碳管方法

除了上述幾種於高分子中排列奈米碳管的方法外，為了因應各種不同研究，相關奈米碳管之操縱排列方法也因此孕育而生。

Dekker *et al.*[29]利用原子力顯微鏡之掃描探針，將探針沿著欲操控奈米碳管的路徑做接觸式的移動，以針尖對奈米碳管做機械式的觸碰，進而達到移動奈米碳管的效果。圖 1-17 為利用此法移動奈米碳管。

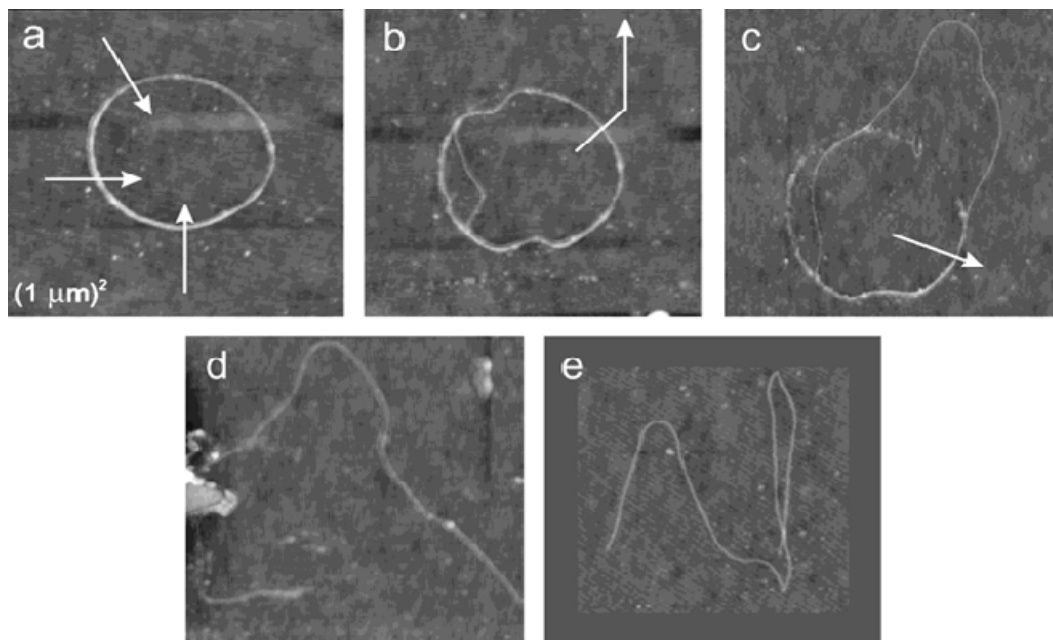


圖 1-17 Dekker *et al.*利用原子力顯微鏡操縱奈米碳管[29]

Bao *et al.*[30]以基板表面處理的方式，於放置奈米碳管溶液的位置表面上做改質，再搭配旋轉塗佈(*spin coating*)的方法，使奈米碳管組裝排列成奈米碳管網路，製成薄膜電晶體(*thin film transistor, TFT*)，圖 1-18 為其製作方法示意圖以及排列的奈米碳管實體圖。

Yamamoto *et al.*[31] 利用介電泳的方式，於所製作的電極上滴入奈米碳管溶液，再將交流電壓通入電極上，使奈米碳管吸引至電極周圍並排列，圖 1-19 為介

電泳後，奈米碳管的排列情形。

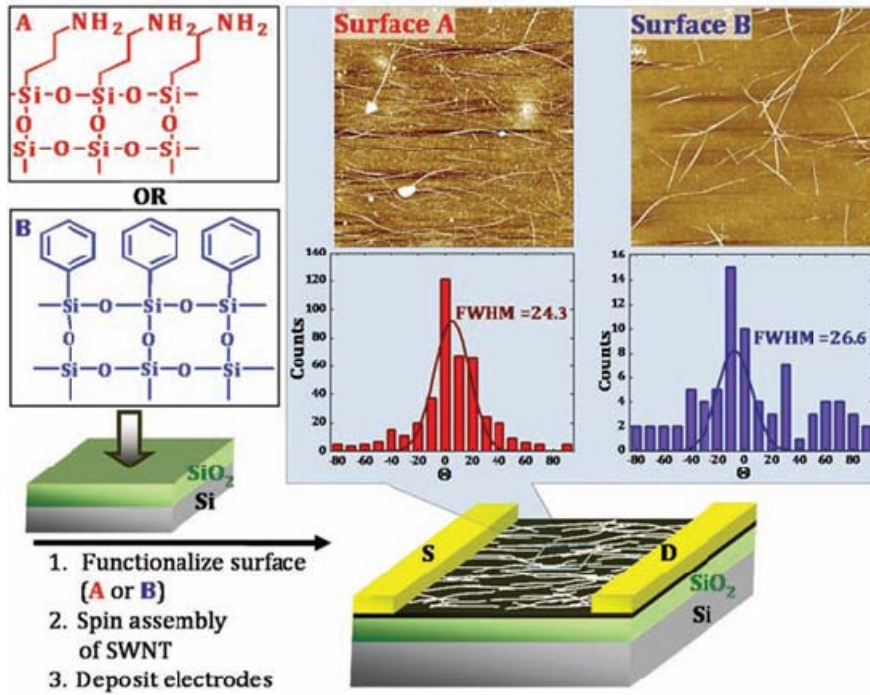


圖 1-18 Bao *et al.* 發表以改質基材表面與旋塗方式排列奈米碳管[30]

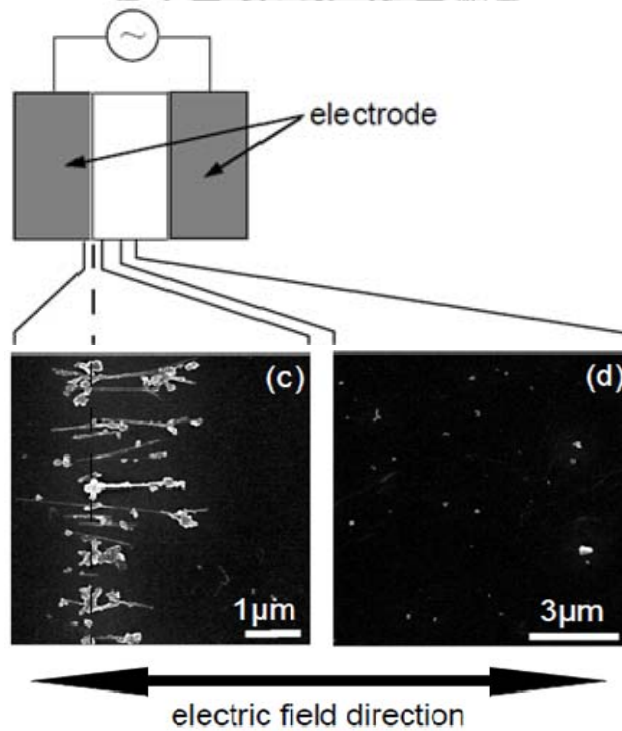


圖 1-19 Yamamoto *et al.* 發表以介電泳技術排列奈米碳管[31]

Li *et al.*[32]使用流體排列(fluidic alignment)的技術，將含有奈米碳管的溶液，從一個經特殊設計的流道中注入，讓溶液單方向的流動，於是奈米碳管就會沿著流體的移動方向平行排列。圖 1-20(a)與圖 1-20(b)分別為操作原理的示意圖與排列的奈米碳管實體圖。

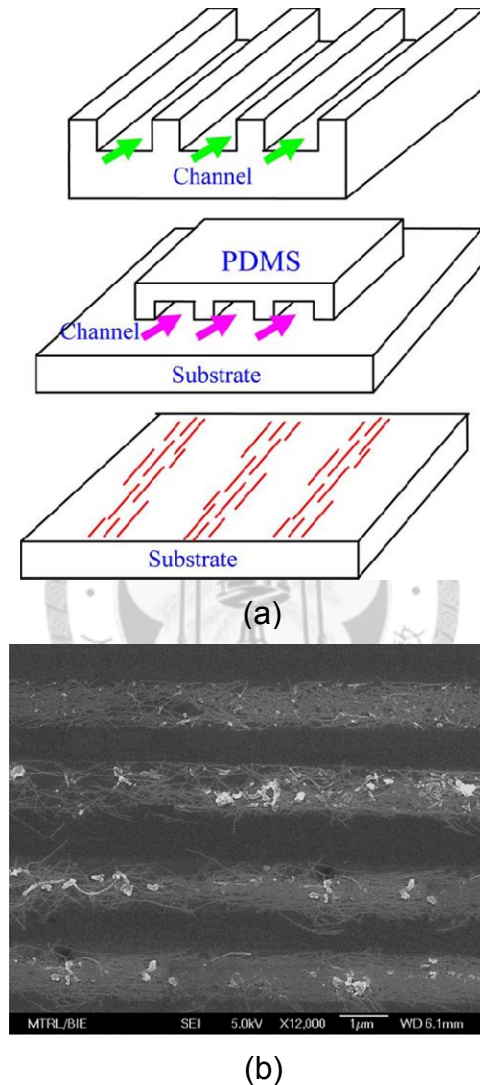


圖 1-20 Li *et al.*發表以流體排列的技術排列奈米碳管[32]

Lynch *et al.*[33]利用液晶(liquid crystal)分子的排列方向會隨電場、磁場以及基材表面改變之特性，如圖 1-21(a)所示，因此藉由控制這些參數，令液晶分子產生不同程度的旋轉，使其帶動分散於液晶中之奈米碳管，藉此排列奈米碳管，圖

1-21(b)為使用電場改變液晶方向排列奈米碳管之AFM(atomic force microscopy)圖。

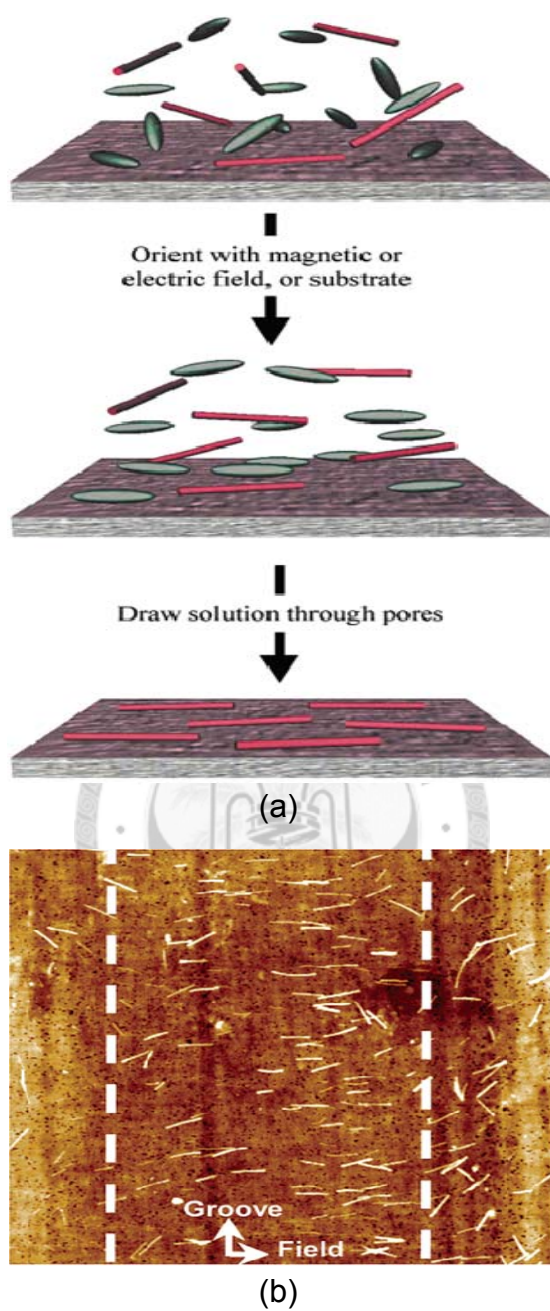


圖 1-21 Lynch *et al.*發表以液晶排列排列奈米碳管[33]

Zhang *et al.*[34]使用化學氣相蒸鍍法成長奈米碳管的同時外加直流電場，使奈米碳管於電極間沿著電場方向成長，圖 1-22 為不同電壓下奈米碳管成長情形，在電場的輔助下，使得奈米碳管有方向性的成長排列。

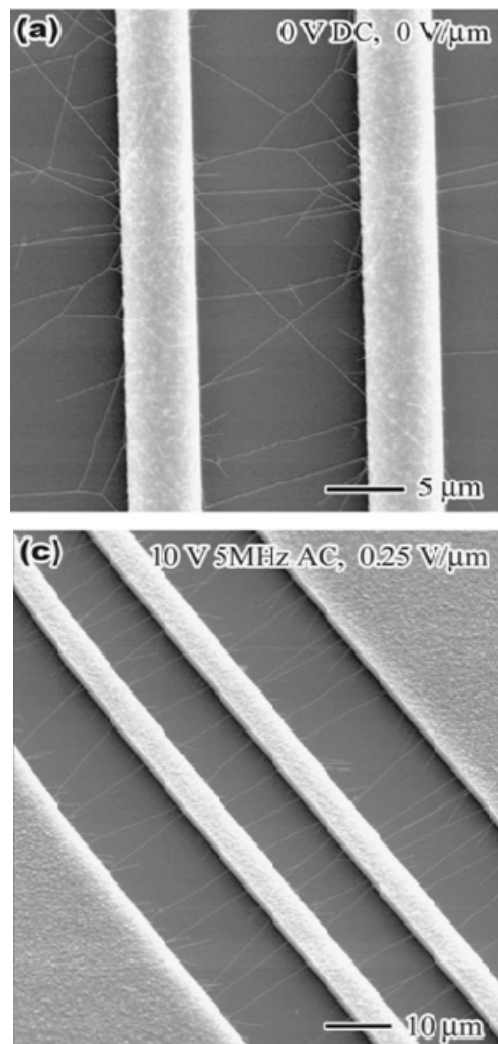


圖 1-22 Zhang *et al.*發表以電場輔助化學氣相沉積成長並排列奈米碳管[34]

1.2.4 介電泳操縱奈米碳管及其應用

自 Yamamoto *et al.*使用介電泳排列奈米碳管以來，由於此方法可高度方向性地排列奈米碳管，能夠控制奈米碳管排列的區域、沉積的數量、並且可搭配半導體技術批次生產等優點，使其具有多種應用可行性，也成為操縱奈米碳管最受注目之技術，同時使得奈米碳管的應用層面更進一步發展。

Chen *et al.*[35]製作指叉式電極，再將此電極浸入奈米碳管懸浮液中並且施加交流電場於電極上進行介電泳，使奈米碳管沿著電場方向沉積排列於指叉式電極

間，並探討不同電壓及頻率所造成的影響，如圖 1-23 所示。其實驗結果說明了奈米碳管的沉積排列與電壓和頻率有相當大的關係，在施加 $10V_{p-p}$ 電壓與 5MHz 頻率使奈米碳管具有較規則的排列。

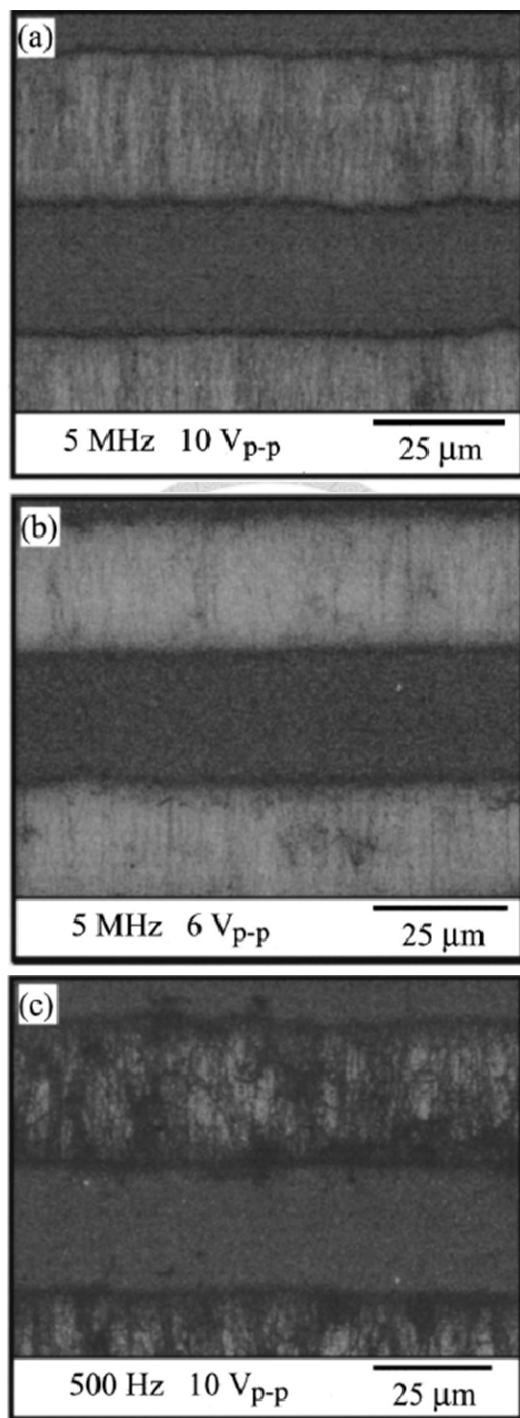


圖 1-23 Dai *et al.*發表在不同電壓和頻率介電泳時奈米碳管排列情形[35]

Chen *et al.*[36]利用介電泳的方式排列奈米碳管，藉由改變電極形狀、電極間距、奈米碳管溶液濃度等三種方式，可以製作出薄膜狀的奈米碳管，成束的奈米碳管束以及單一的奈米碳管，這三種方式可以使介電泳排列奈米碳管的技術多元化，可簡單的應用在製程上，排列出所需要的形式，以符合所需的奈米碳管排列方式。圖 1-24 為奈米碳管不同型式的排列情形。

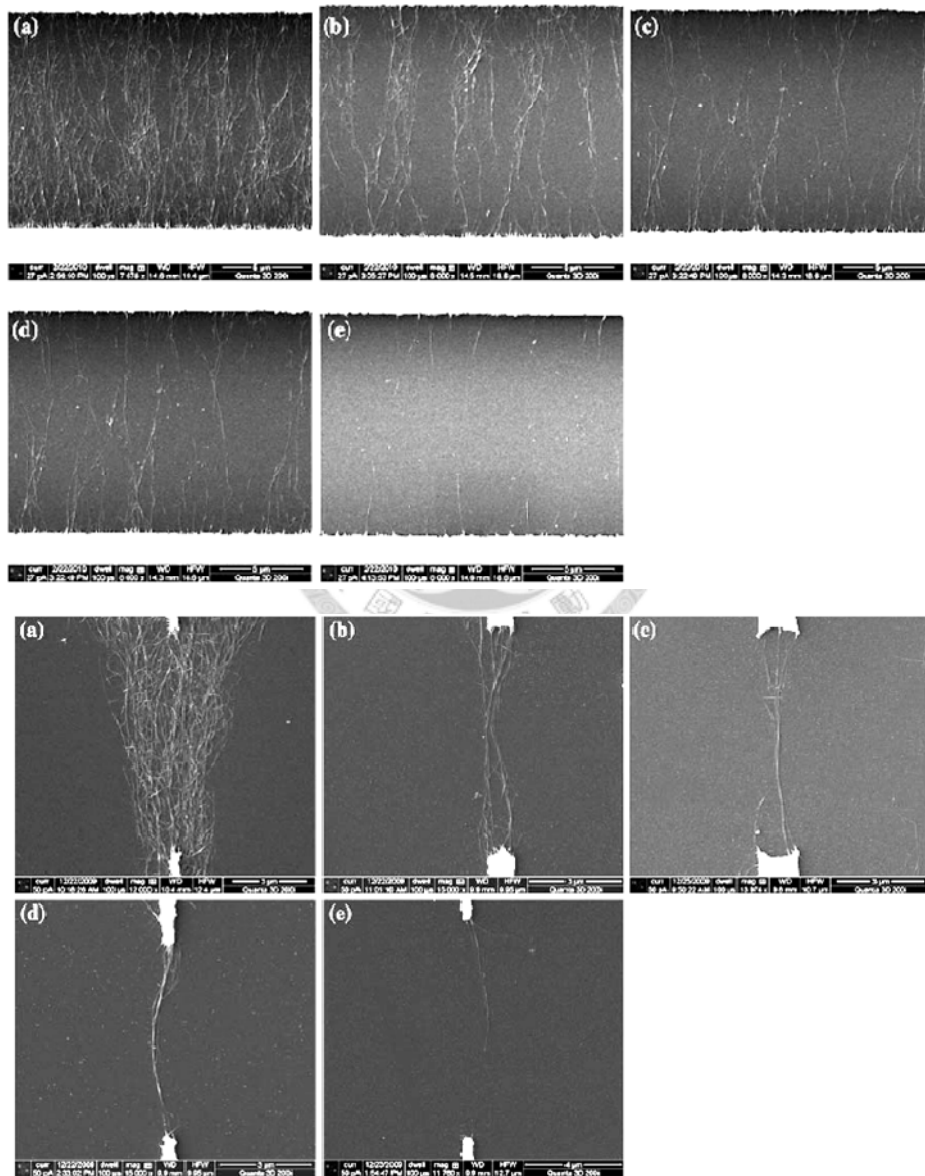


圖 1-24 Chen *et al.*發表以介電泳排列三種不同奈米碳管型式[36]

Krupke *et al.*[37]利用介電泳分離不同導電特性的單壁奈米碳管。部分單壁奈米碳管受介電泳力的影響被吸引至電極週圍，藉由拉曼光譜分析證實了被吸引至電極上的為金屬性的單壁奈米碳管，而半導體性的奈米碳管則留在懸浮液中，進而達成分離，圖 1-25(a)與圖 1-25(b)分別為其實驗裝置的示意圖及實驗結果。

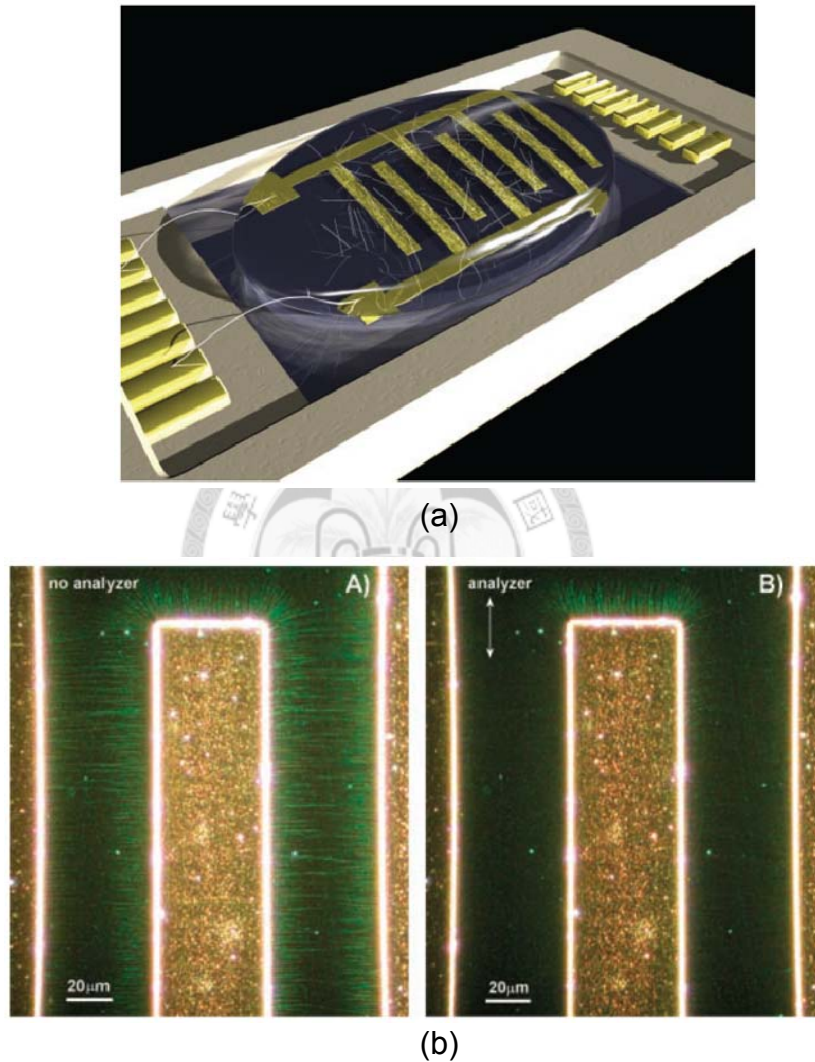
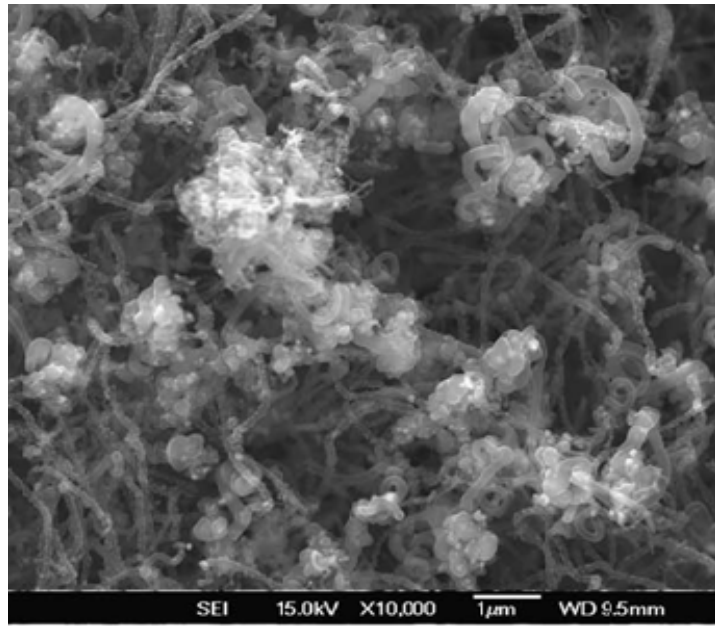
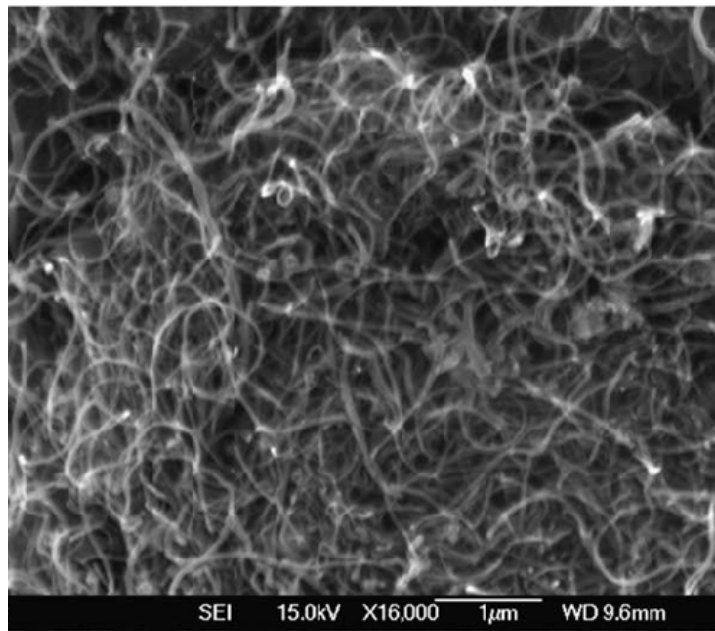


圖 1-25 Krupke *et al.*發表以介電泳分離不同電性之奈米碳管[37]

Arnold *et al.*[38]利用介電泳純化奈米碳管。奈米碳管溶液經由幫浦流過純化裝置後，受介電泳力吸引而沉積在電極之間，而雜質則隨著溶液流出，達到純化的效果，圖 1-26(a)與圖 1-26(b)為奈米碳管純化前與純化後之 SEM 圖。



(a)



(b)

圖 1-26 Arnold *et al.*發表以介電泳純化奈米碳管[38]

Kim *et al.*[39]利用介電泳技術自組裝奈米碳管製作 AFM 探針。在金屬平板與鍍有鋁(Al)薄膜的矽(Si)探針間產生不均勻的電場力，使單壁奈米碳管受介電泳力影響組裝於探針的尖端，以此做為 AFM 的掃描探針，使其相較於傳統探針具有更

高的解析度、較佳的掃描重現性、可掃描較深、增進側向解析度、不易斷針以及耐磨耗等優點。其介電泳組裝過程與 SEM 圖如圖 1-27(a)與圖 1-27(b)所示。

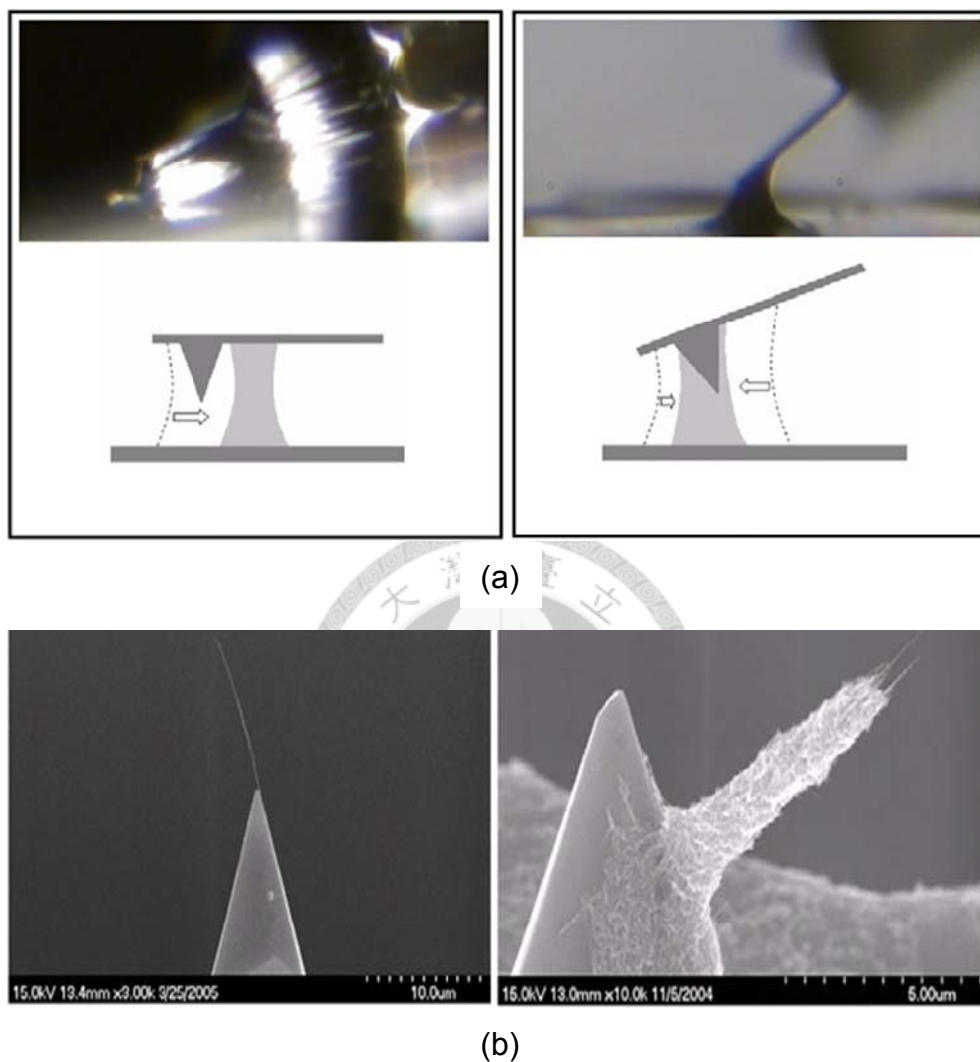
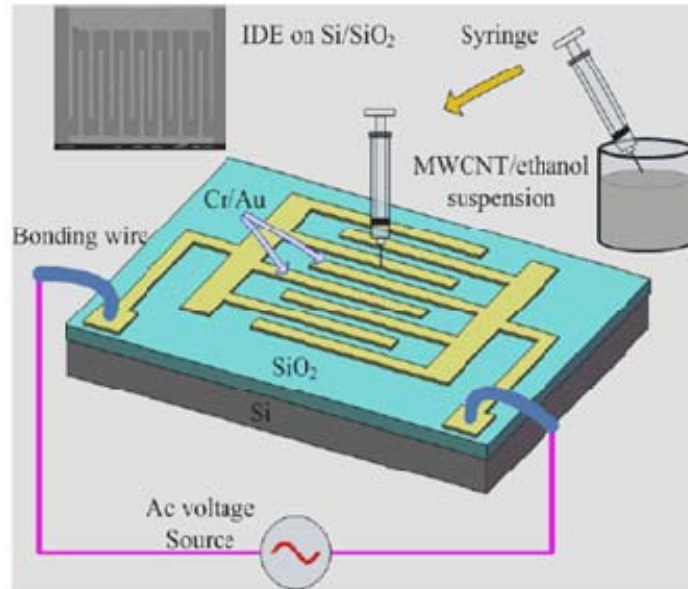


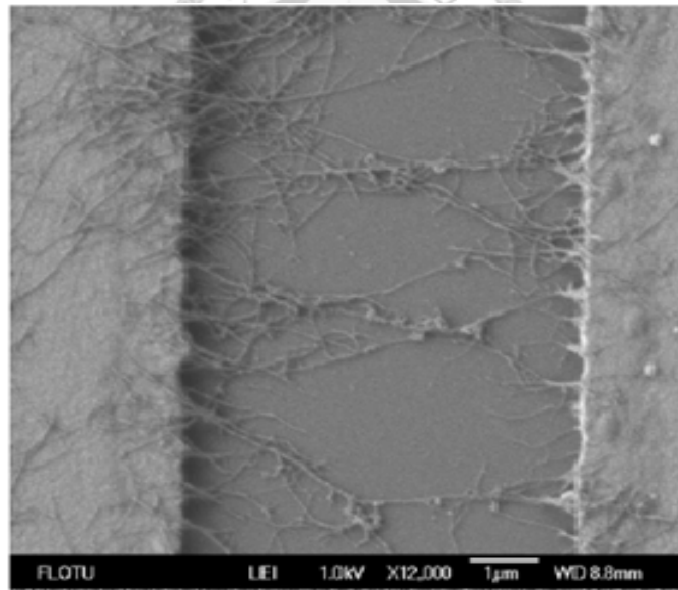
圖 1-27 Kim *et al.*發表以介電泳製作 AFM 奈米碳管掃描探針[39]

Liu *et al.*[40]提出以介電泳的方法可以有效的沉積排列奈米碳管網路製作出良好的濕度感測器(humidity sensor)。以此方式最大的優點就是奈米碳管沉積的數量以及排列的區域可以掌握，而且幾乎全部的奈米碳管都是以橫跨電極的方式排列，改善了前人製作的感測器中奈米碳管濃度高且隨意分佈、靈敏度不成線性、反應時間以及恢復時間較長等缺點，使奈米碳管網路成為相當好的濕度感測材

料。圖 1-28(a)與圖 1-28(b)為其實驗示意圖及奈米碳管網路 SEM 圖。



(a)



(b)

圖 1-28 Liu *n et al.*發表以介電泳製作濕度感測器[40]

Suehiro *et al.*[41]利用介電泳的方式，主動地將奈米碳管自溶液中吸引至電極上，使奈米碳管連結於電極的兩端上，藉由奈米碳管吸附氨氣造成導電性的變化，

而製成氣體感測器(gas sensor)。圖 1-29(a)與圖 1-29(b)分別為實驗架設示意圖與感測器之 SEM 圖。

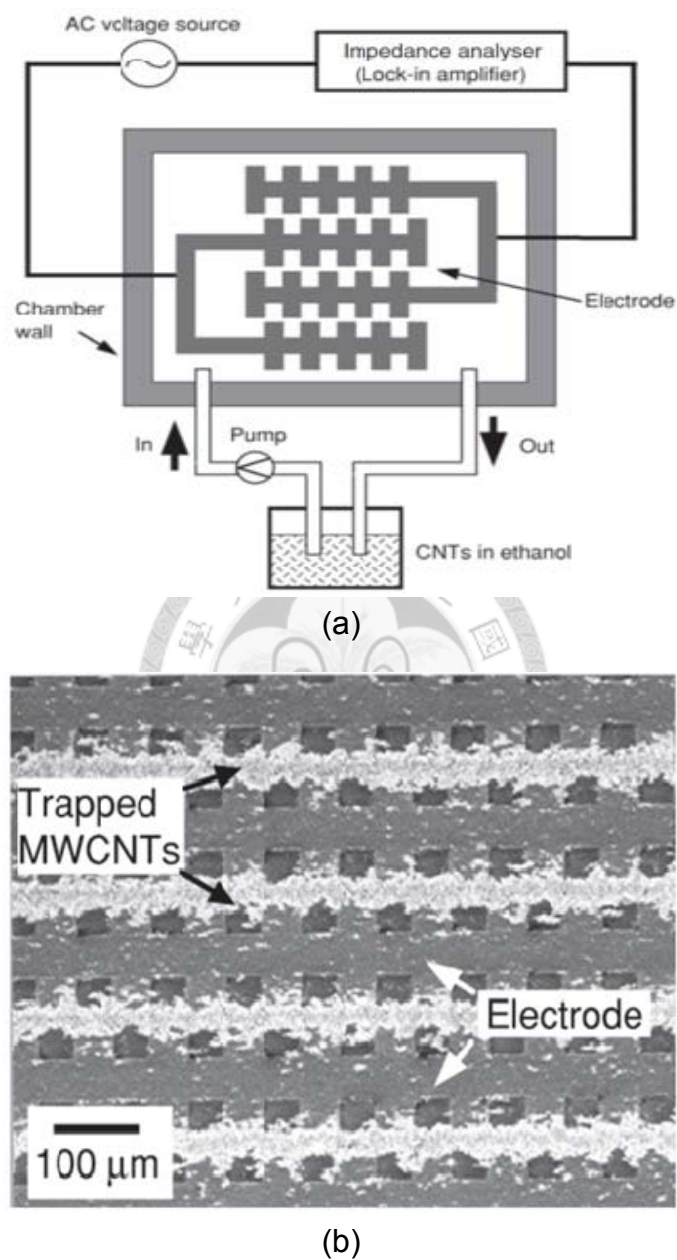


圖 1-29 Suehiro *et al.*發表以介電泳製作氣體感測器[41]

Li *et al.*[42]利用介電泳技術組裝奈米碳管，製作奈米碳管場效電晶體 (field-effect transistor, FET)。藉由改變奈米碳管溶液濃度與介電泳時間，使奈米碳

管均勻地組裝於電極間，其高電流開關比以及良率，皆顯示了介電泳定位法是一個非常有效的方式製作奈米碳場效電晶體。圖 1-30(a)與圖 1-30(b)為實驗裝置與奈米碳管組裝之 AFM 圖。

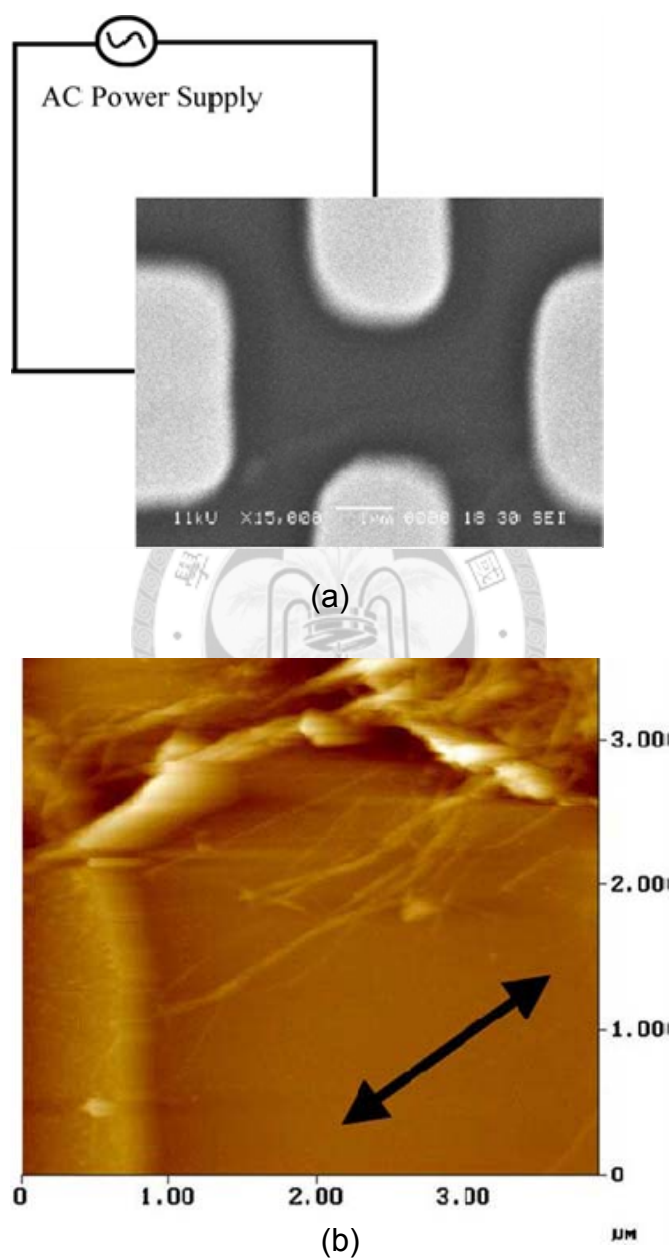


圖 1-30 Li *et al.*發表以介電泳製作場效電晶體[42]

Li *et al.*[43]結合介電泳以及半導體批次生產的方式，於微電極陣列上進行介電

泳，製作成熟感測器(thermal sensor)陣列，其實驗結果顯示以此方法組裝奈米碳管製作而成的感測陣列可大幅地減少時間與金錢耗費，而其製作之良率更達 70%以上。圖 1-31(a)與圖 1-31(b)分別為其製作之微電極陣列與奈米碳管組裝於電極間之 SEM 圖。

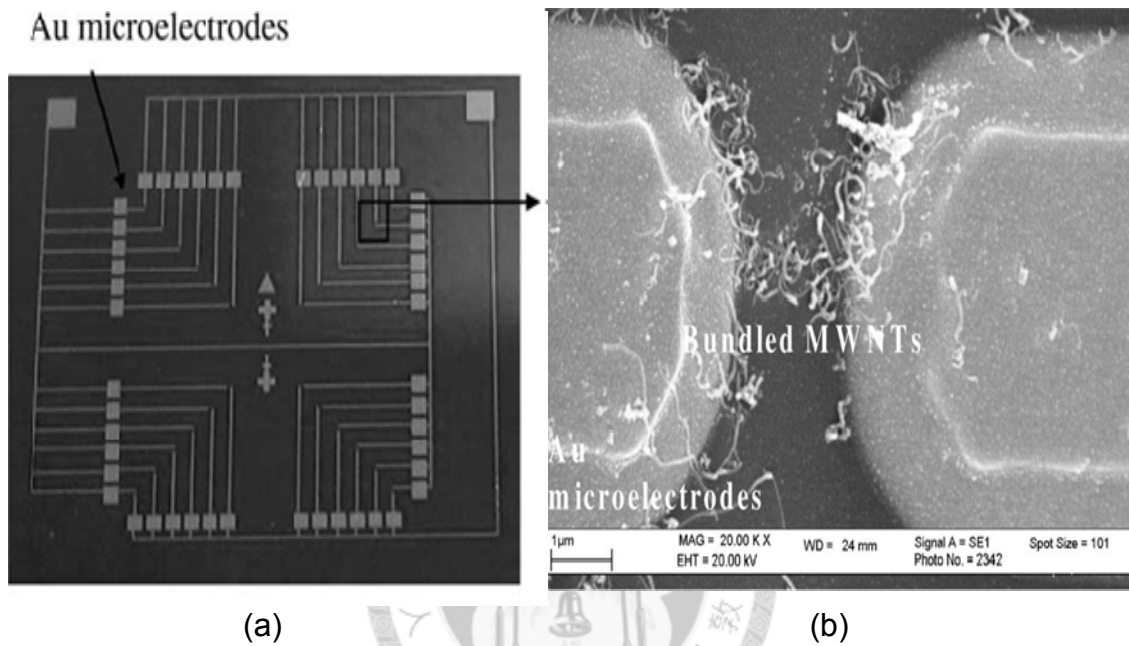


圖 1-31 Li *et al.*發表以介電泳製作熱感測器[43]

1.3 研究動機與目的

在前一節文獻回顧敘述中，藉由添加導電粒子於絕緣的高分子材料中，可以使得絕緣體的高分子形成導體或半導體之複合材料，同時也可增強材料之機械性質。除了依基材、導電粒子的選用以及混合比例不同，會使高分子具有不同的機電特性外，導電粒子於高分子基材中的分佈方式，更是重要的影響因子。眾多研究文獻皆表示，在聚合物複合材料中具方向性排列之導電粒子，可充分發揮材料非等向性之特質，使其導電度與機械性質皆遠優於隨意分佈於高分子中之複合材料。此外，藉由操控導電粒子，可使其排列成有效導電路徑，因此，即使在較低的導電粒子含量下，也能有效率地構成導電網路，減低導電粒子的消耗，在機電性質上，也較高濃度導電粒子但隨意分佈之高分子複合材料佳。

由於奈米碳管具有獨特高導電度及機械強度之非等向性質，因此於本研究中我們選用奈米碳管做為高分子之導電填料，相較於一般導電粒子更能增加導電高分子之機電性質。

在多種操縱奈米碳管的技術中，依研究之創新性與適用性，本研究使用介電泳的方式搭配微機電技術，於高分子溶液中排列奈米碳管。由於介電泳能有效的吸引奈米碳管，使其堆積排列於電極之間，並構成奈米碳管導電網路，因此，使用低濃度的奈米碳管含量(約為傳統混合方式的十分之一)，即能大幅增強材料的導電特性和機械強度，故本研究致力於以此法製作成導電高分子之感測單元以及感測陣列，及其於溫度以及壓力感測之應用。

1.4 論文架構

本論文主要就微機電技術並結合導電複合材料之研究，設計與開發新型感測器，並且探討感測單元於壓力以及溫度變化下，特殊電阻記憶及回復之感測機制，最後以感測單元為基礎配合軟性印刷電路板技術，製作8×8可撓性壓力感測陣列，本論文的架構如下：

第一章為緒論，針對導電高分子與介電泳之原理和應用做文獻回顧，了解目前世界各研究團隊之研究方向與創新之處，並說明研究動機與目的，以前人之經驗為基礎，思考新型感測器之開發。

第二章為基礎理論與元件設計，此章節將說明導電高分子之導電機制、奈米碳管改質與分散原理以及介電泳之理論分析，同時也說明元件設計，並探討此新型感測器電阻記憶以及回復之感測機制。

第三章為製程方法與步驟，此章詳細介紹了感測單元與可撓式壓力感測陣列之製作過程，其中包括金屬鍍膜製程、黃光微影製程、金屬蝕刻製程、導電高分子溶液配製、介電泳技術與軟性印刷電路板技術等，而感測單元與感測陣列之製作結果也於本章節中陳列。

第四章為實驗量測與結果討論，包括實驗儀器與量測設備之架設，感測單元之壓力與溫度特性量測，以及長時間之量測，並就量測結果進行討論。同時也以製作的8×8壓力感測陣列整合實驗室學長們所開發的掃描電路系統以及LabVIEW[®]程式之人機介面，利用此人機介面之壓力影像分佈，展示了壓力記憶及清除的功能。

第五章為結論與未來展望，總結本研究之成果與未來可繼續發展之方向。

第二章 基礎理論與元件設計

2.1 導電高分子之導電機制

導電高分子的組成是由高分子基材、導電粒子、固化劑以及添加劑等材料所構成，結合了高分子材料容易加工成形的特性與導電粒子極佳的導電特性，而獲得同時具有導電特性且易加工的高分子複合材料，並且可依使用的目的或是需求特性，藉由選擇不同的高分子基材以及導電粒子做適當的調配。

2.1.1 高分子基材

常見的高分子材料主要可分為熱塑性高分子和熱固性高分子兩大類。熱塑性高分子在常溫下為固態，當加熱超過玻璃轉換溫度(T_g)後會軟化變形，具有可塑性，冷卻後則又變回固態，其主要化學結構為線形，故又稱線型高分子。常見的熱塑性高分子有聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)等，其優點為加熱後具有良好的可塑性。

熱固性高分子加熱後，分子間產生交聯(cross-link)反應，形成網狀結構，一旦加熱固化後便無法再加熱軟化，亦不再溶於溶劑，故無可塑性，其主要化學結構為網狀，故又稱為網狀高分子。常見的熱固性高分子有天然橡膠(rubber)、矽橡膠(silicone rubber)、環氧樹脂(epoxy)、聚亞醯胺樹脂(polyimide)等，其優點為具有良好的熱穩定性。

2.1.2 導電粒子

一般常見的導電粒子之比重與電阻率如表 2-1 所示。由於各種導電粒子的導電度不同，因此，添加不同的導電粒子，會使得高分子材料具有不同的導電特性。此外，除了導電粒子的導電特性外，在選擇導電粒子時，要考量的因素尚有材料的安定性與價格。所有材料中，金(Au)和銀兼具良好的導電性以及化學穩定性，為

理想的導電填料，但價格昂貴為其缺點。銅(Cu)的導電度僅次於銀，但是很容易被氧化，若未加以處理容易造成複合材料導電性不佳。碳黑、奈米碳管都屬於碳材，兩者化學穩定性佳且耐高溫，但是碳黑導電性比較低，而奈米碳管則是價格昂貴，但其兼具優越的機電特性則是目前各領域使用導電粒子之首選。

表 2-1 導電粒子之比重與電阻率

Materials	Specific gravity (g/cm ³)	Resistivity (ohm-cm)
Silver	10.5	1.59×10 ⁻⁶
Copper	8.9	1.67×10 ⁻⁶
Gold	19.3	2.44×10 ⁻⁶
Carbon black	1.8	0.11~0.18
Carbon nanotube	1.5	10 ⁻³ ~10 ⁻⁴

2.1.3 導電高分子之導電機制

導電高分子的導電特性主要源自於導電粒子所構成的導電路徑(conductive paths)，其導電機制通常以滲透理論來解釋導電粒子間的微觀情形[44]。尚未添加導電粒子前的高分子是一個絕緣材料，當導電粒子加入高分子後，高分子的導電性隨著導電粒子的增加逐漸上升，當導電粒子濃度達到某一滲透閾值(percolation threshold)而形成導電路徑，使導電粒子間可相互傳遞電子，高分子的導電性急遽上升，成為導電性材料。圖 2-1 表示了高分子電阻率與導電粒子含量之關係曲線圖，由圖中可知，電阻率隨著導電粒子含量增加而下降，剛開始下降的幅度有限，但當含量達到臨界值時，電阻率在一範圍內大幅下降，當含量超過此一範圍，達到飽和狀態後，曲線便不再有明顯地下降而趨近於平緩。

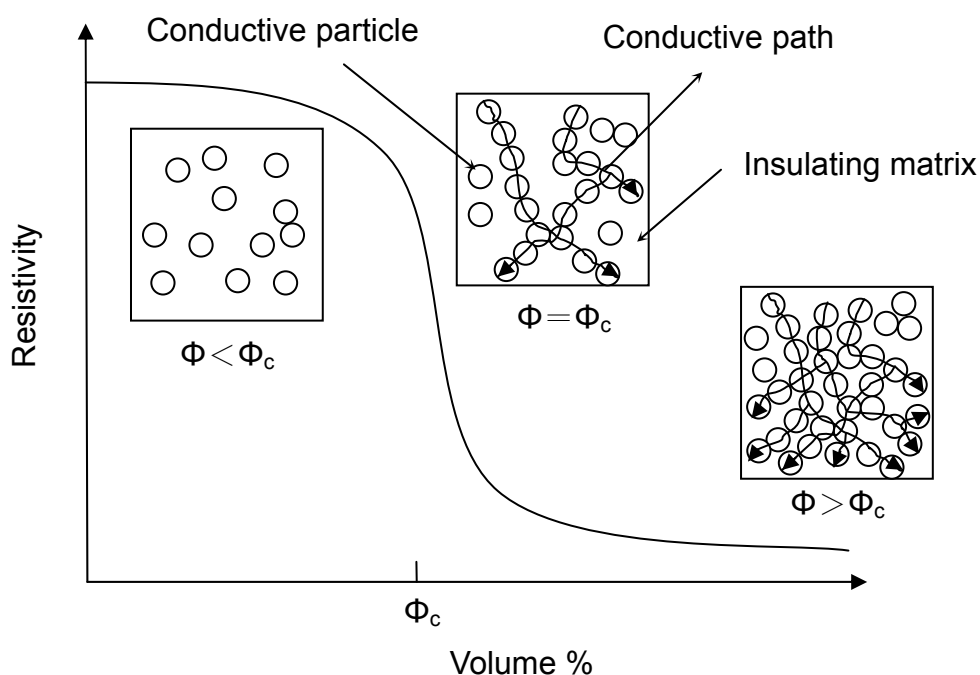


圖 2-1 導電高分子之滲透理論

2.2 奈米碳管之改質與分散

奈米碳管為近年來全世界各研究團隊公認重要的奈米材料之一，在各領域上皆具有極高之應用價值，其中以奈米碳管為導電粒子製成之導電高分子複合材料，為一項相當具有發展潛力之研究，但奈米碳管有較大的細長比及表面能而非常容易團聚，與其表面化學穩定性和不具備任何官能基，因此難分散於高分子材料中，使其在發展上受到了相當的限制。為了使奈米碳管能夠分散於高分子材料中，對奈米碳管表面做適當的改質，利用接枝的方法與高分子材料之官能機團反應，使奈米碳管與高分子材料產生化學鍵結，改善奈米碳管在聚合物溶液的分散性[45]。

Ryu *et al.*[46]將酸化後之多壁奈米碳管與 3-氨基丙基三甲氧基甲矽烷 (3-aminopropyltriethoxysilane, APTES)進行改質，使奈米碳管表面接上胺基矽烷 (aminosilane)官能基團，使奈米碳管能夠分散於天然橡膠(natural rubber)中，其奈米碳管改質示意圖如圖 2-2 所示。

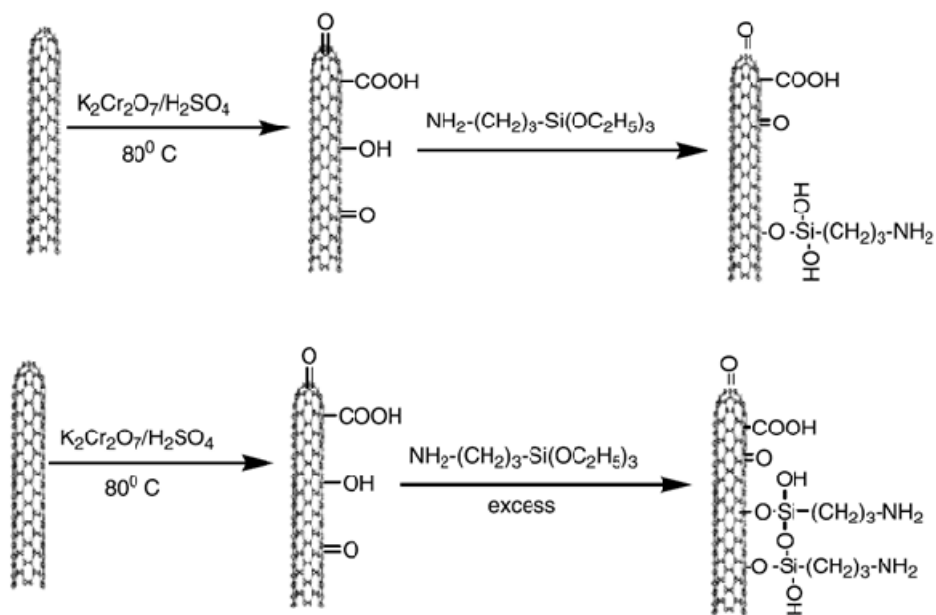


圖 2-2 Ryu *et al.*所發表之改質奈米碳管[46]

Mariatti *et al.*[47] 以二苯基甲醇官能基化之多壁奈米碳管 (diphenyl-carbinol-functionalized MWCNTs)與 3-氨基丙基三甲氧基甲矽烷反應，使此改質之奈米碳管接之上矽烷(silane)分子，提高奈米碳管於 PDMS 中之分散性，其改質之示意圖如圖 2-3 所示。

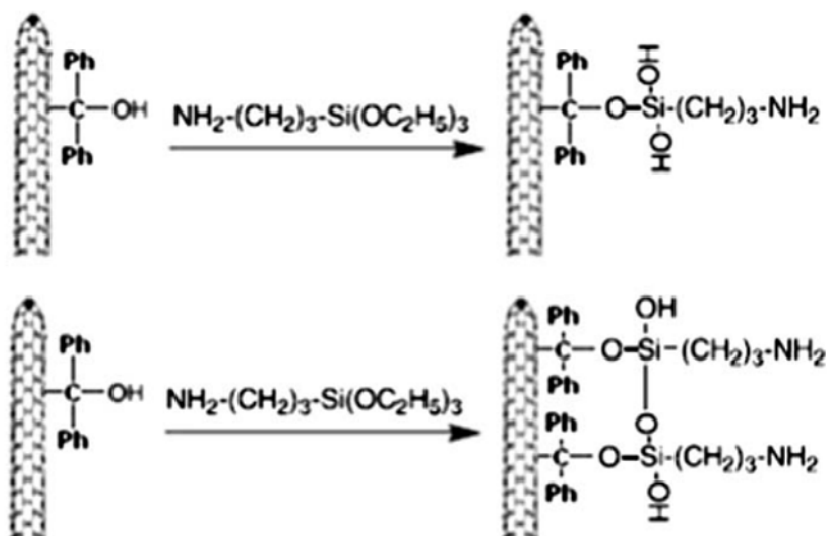


圖 2-3 Mariatti *et al.*所發表之改質奈米碳管[47]

一般認為，將奈米碳管表面改質成與高分子基底之分子結構有相似的官能基團能提高兩者之間之相容性，同時也促使導電高分子擁有更佳的機電特性[48]。因此，在本實驗中，我們使用矽烷改質之奈米碳管，使奈米碳管表面形成矽氧烷(siloxane)之高分子團，而與 PDMS 有相似的分子結構，使奈米碳管與 PDMS 有更佳的相容性，提高奈米碳管在 PDMS 溶液中之分散性。

2.3 介電泳原理

2.3.1 介電泳效應[49]

當一個懸浮在溶液中的電中性粒子，受到不均勻電場影響時，粒子產生電極化(electrical polarization)的現象，並由此極化現象產生一誘導偶極矩(induce dipole moment)，此誘導偶極矩在不均勻電場中，與電場相互作用下，使得電場對粒子產生了吸引或排斥的力量，而此作用在粒子上的力則稱為介電泳力。依照介電泳力造成粒子產生不同方向的移動現象，可分為正介電泳(positive DEP)與負介電泳(negative DEP)現象，此兩種現象的區別取決於粒子與溶液的極化程度，當粒子的極化程度大於溶液時，粒子會往電場強度較大的區域移動，所受到的力稱為正介電泳力。反之，當粒子極化程度小於溶液時，粒子會往電場強度較小的區域移動，而所受到的力則稱為負介電泳力。如圖 2-4(a)所示，粒子受正介電泳力時，電場方向與電偶矩方向相同，在不均勻電場下，其合力往電場較大的方向移動，而在交流電下，當電場方向變換時，電偶矩的方向也跟著翻轉，因此，粒子之合力仍朝向電場較大之區域。在受負介電泳力時，如圖 2-4(b)所示，電場方向與電偶矩方向相反，粒子之合力指向電場較弱之區域，當電場方向變換後，電偶矩方向也跟著變換，粒子仍往電場較小之區域移動。

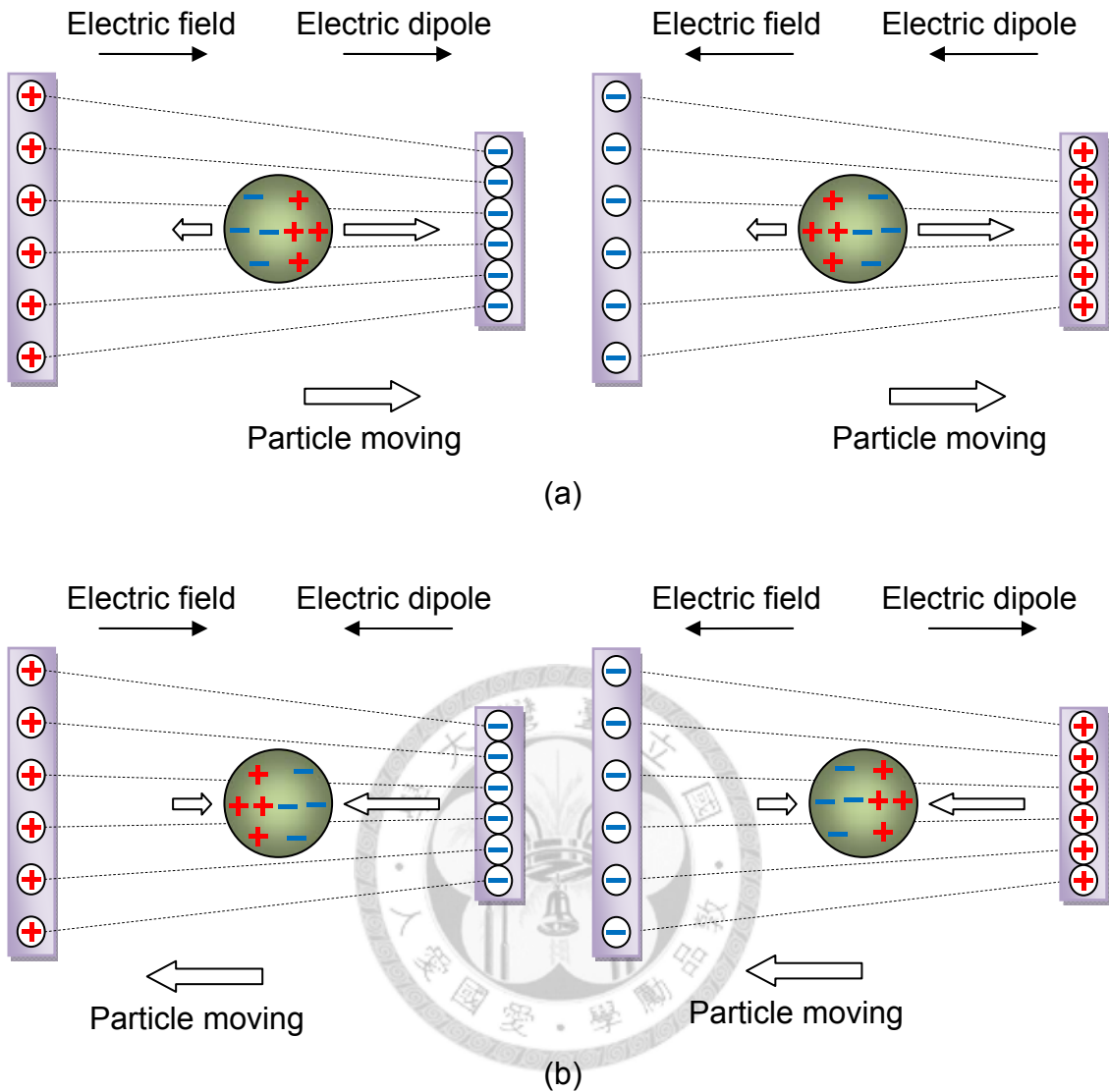


圖 2-4 正負介電泳粒子之移動情形 (a)正介電泳 (b)負介電泳

2.3.2 介電泳原理

當一個懸浮在溶液中的電中性粒子，受到不均勻電場影響時，作用在粒子上的力可表示為[50]-[51]：

$$F_{DEP} = S \cdot \epsilon_m \operatorname{Re}\{K_f\} \nabla |E|^2 \quad (2.1)$$

其中 ϵ_m 為溶液複介電常數(complex permittivity)之實數， E 為電場強度(electric

field), S 為導電粒子之形狀因子(shape factor), 依其幾何形狀可分為球形(如酵母菌、紅血球、白血球)與圓柱形(如奈米碳管), 其形狀因子可表示為:

$$S_{spherical} = 2\pi r^3 \quad (2.2)$$

$$S_{cylindrical} = \frac{\pi}{6} r^2 l \quad (2.3)$$

其中 r 為粒子之半徑, l 為圓柱之長度。此外, K_f 為 Clausius-Mossotti factor, 球形與圓柱形分別定義為:

$$K_{f,spherical} = \frac{\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^*}{\varepsilon_p^* + 2\varepsilon_m^*} \quad (2.4)$$

$$K_{f,cylindrical} = \frac{\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^*}{\varepsilon_m^*} \quad (2.5)$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon - i \frac{\sigma}{\omega} \quad (2.6)$$



其中 ε_m^* 與 ε_p^* 分別為溶液與粒子之複介電常數, σ 與 ε 則為溶液與粒子之導電率與介電常數, ω 為所施加電場之角頻率, 而 $i = \sqrt{-1}$ 。

當 $\omega \rightarrow 0$ 時:

$$K_{f,spherical} = \frac{\sigma_p - \sigma_m}{\sigma_p + 2\sigma_m} \quad (2.7)$$

$$K_{f,cylindrical} = \frac{\sigma_p - \sigma_m}{\sigma_m} \quad (2.8)$$

當 $\omega \rightarrow \infty$ 時：

$$K_{f_{spherical}} = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m} \quad (2.9)$$

$$K_{f_{cylindrical}} = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_m} \quad (2.10)$$

由此可知，Clausius-Mossotti factor 之實部(即 $\text{Re}\{K_f\}$)不僅與溶液和粒子之導電率與介電常數有關外，施加交流電壓之頻率也為其影響因素。

在上節中所提到正介電泳與負介電泳兩種現象，則是依據 $\text{Re}\{K_f\}$ 之正值 ($\text{Re}\{K_f\} > 0$) 或負值 ($\text{Re}\{K_f\} < 0$)。若 $\text{Re}\{K_f\}$ 為正值，為正介電泳現象，粒子會往電場強度較大的區域移動(即電極周圍)；若 $\text{Re}\{K_f\}$ 為負值，則為負介電泳現象，粒子會往電場強度較小的區域移動。

2.4 本研究之元件設計與電阻感測機制

2.4.1 元件設計

圖 2-5 為一典型的利用介電泳技術排列奈米碳管示意圖。將奈米碳管溶液滴於電極上，再施加交流電壓進行介電泳，如圖 2-5(a)所示，奈米碳管受電場力吸引而聚集排列於電極之間，當溶液揮發後即完成介電泳，如圖 2-5(b)所示。在本實驗中，為了使奈米碳管能夠於 PDMS 中排列構成導電網路，我們以此方法，並製作指叉式電極，在導電高分子溶液中進行正介電泳，以吸引奈米碳管，使其受正介電泳力排列堆積於電極之間，而形成奈米碳管導電網路。

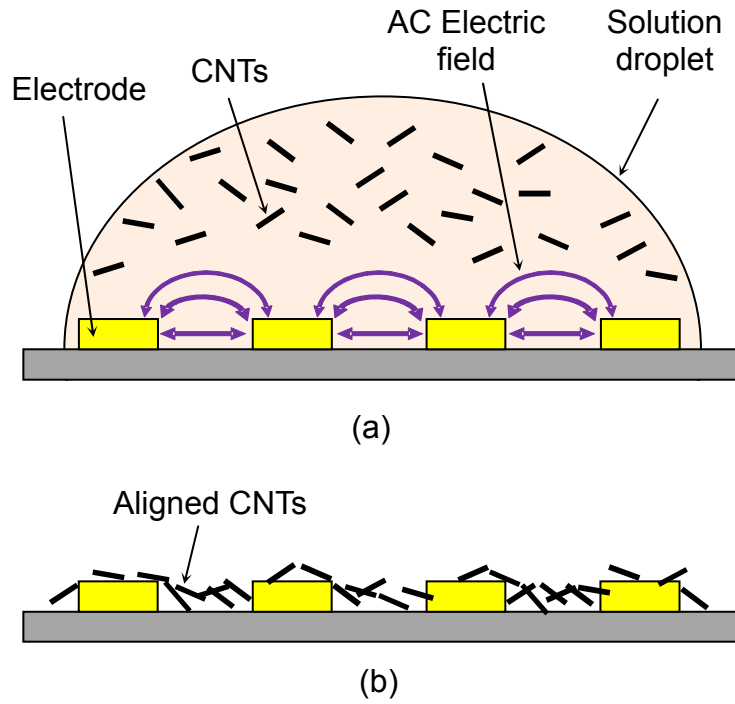


圖 2-5 介電泳排列奈米碳管 (a)於奈米碳管溶液中進行介電泳 (b)排列的奈米碳管

2.4.1.1 感測單元

本研究所開發之新型感測器是由兩層結構所組成，其分別為導電高分子層以及電極層，感測單元之示意圖如圖 2-6 所示。導電高分子層是以介電泳技術於 PDMS 中排列奈米碳管而製成，電極層則是利用微機電製程技術進行製作。

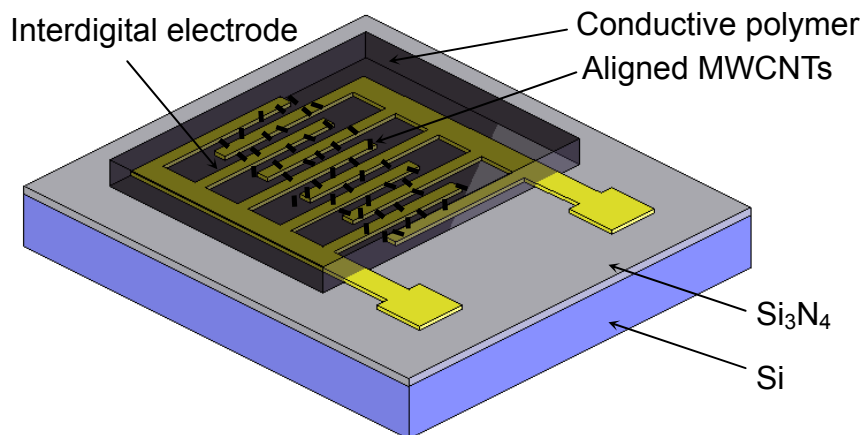


圖 2-6 感測單元結構示意圖

2.4.1.2 感測陣列

本研究中以感測單元為基礎，再將其延伸推廣至可撓式壓力感測陣列之開發，感測陣列也是由兩層結構所組成，其分別為導電高分子層以及電極層，感測陣列之示意圖如圖 2-7 所示。導電高分子層同樣也是以介電泳技術於 PDMS 中排列奈米碳管而製成，而電極層則是利用軟性印刷電路板技術製作而成。

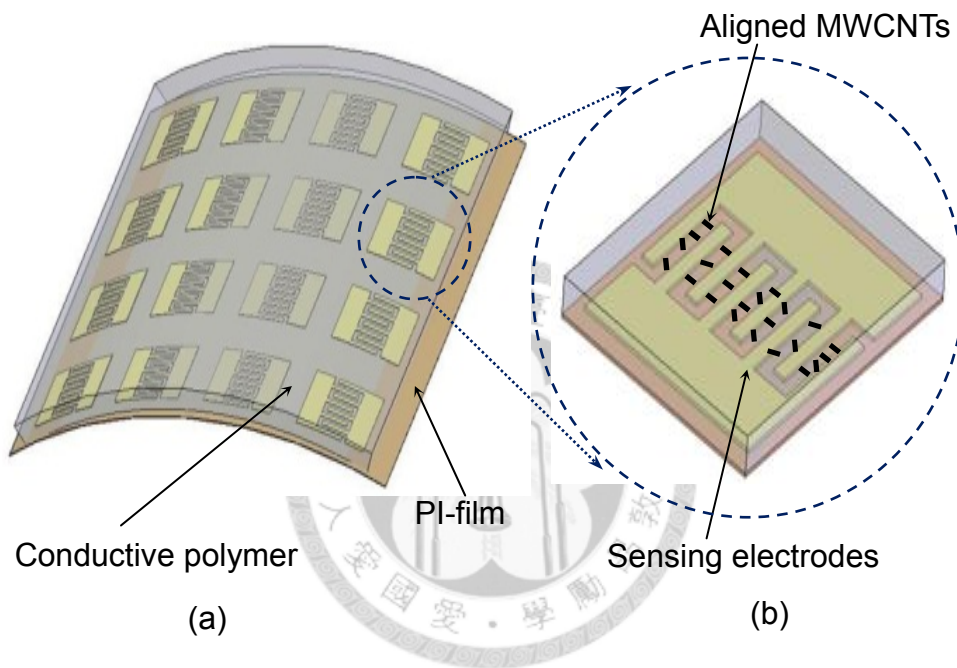


圖 2-7 感測陣列結構示意圖

2.4.2 電阻感測機制

圖 2-8 為本研究中感測器之電阻感測機制示意圖。圖 2-8(a)為分散在導電高分子溶液中的奈米碳管受介電泳力的影響，有方向性地排列於電極之間，並且於電極間構成奈米碳管導電網路所製成的感測器。當感測器的導電高分子層承受壓力時，排列於高分子中的奈米碳管導電網路因此而破壞，如圖 2-8(b)所示，使得感測器的電阻率上升，但當壓力移除後，電阻率不會因壓力的去除而回復，意即感測器記錄了變化的電阻率。若再次進行介電泳，被破壞的奈米碳管導電網路可重新

構成，如圖 2-8(a)所示，使得感測器恢復至初始電阻率(未受壓前的電阻率)，意即感測器清除了變化的電阻率。此外，在實驗中也發現了，此感測器對於溫度上升造成之電阻變化，以及使用介電泳回復初始電阻率，皆具有相同的感測機制，感測器之電阻率隨著溫度增加而上升，當溫度降至室溫後，感測器記錄了變化的電阻率，同樣地可再次進行介電泳回復初始電阻率。此感測器除了可應用於偵測壓力以及溫度變化外，同時具有記憶及清除功能，並且可重複使用。

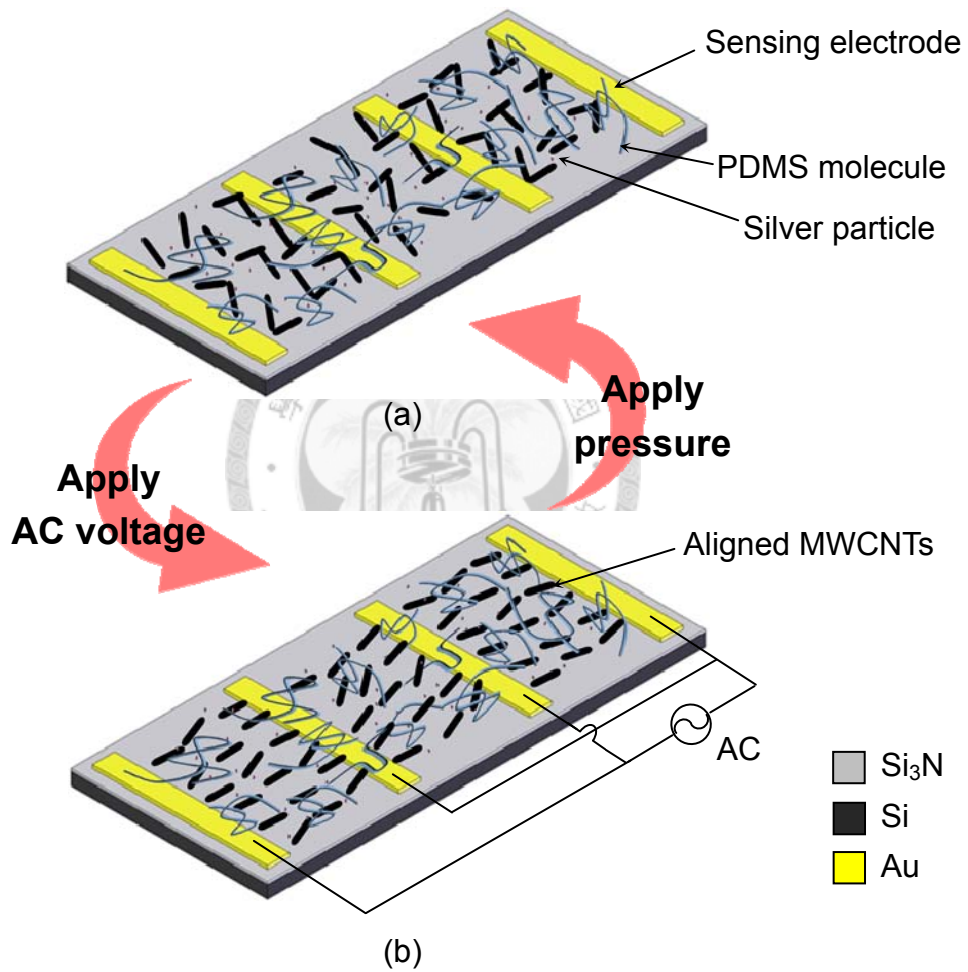


圖 2-8 本研究所開發之導電高分子電阻感測機制

第三章 製程方法與步驟

3.1 感測單元製作流程

本研究所開發之新型感測器是由導電高分子層以及電極層所構成，導電高分子層是利用介電泳技術於 PDMS 中排列奈米碳管而製成，電極層則是以微機電製程技術進行製作。

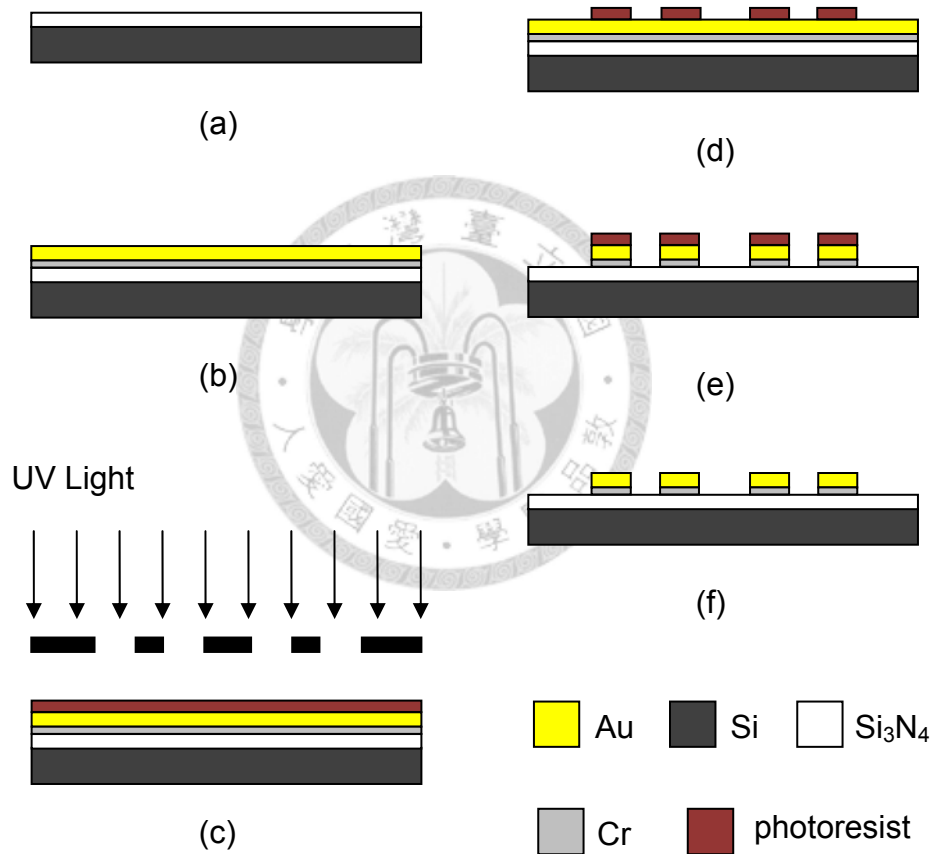


圖 3-1 電極層之製作流程圖

圖 3-1 為電極層之製作流程圖。在材料上選用具有良好的熱穩定性及化學穩定性的 4 吋矽晶圓(silicon wafer)為基材。首先，在矽晶圓上以低壓化學氣相沉積(low pressure chemical vapor deposition, LPCVD)的方式，沉積 3000Å 的氮化矽(silicon

nitride, Si_3N_4) 做為絕緣層(圖 3-1(a))。接著使用電子束蒸鍍(E-beam evaporation)的方式，依序將 500\AA 的鉻(Cr)和 3000\AA 的金蒸鍍於矽基材的表面上(圖 3-1(b))，接著以微影製程的技術，將電極與導線的圖案由光罩轉移至光阻上形成擋罩，如圖 3-1(c)、3-1(d)所示。再利用浸泡蝕刻液的方式，蝕刻擋罩外的金和鉻(圖 3-1(e))，最後再將光阻擋罩去除乾淨，完成電極層的製作，如圖 3-1(f)所示。

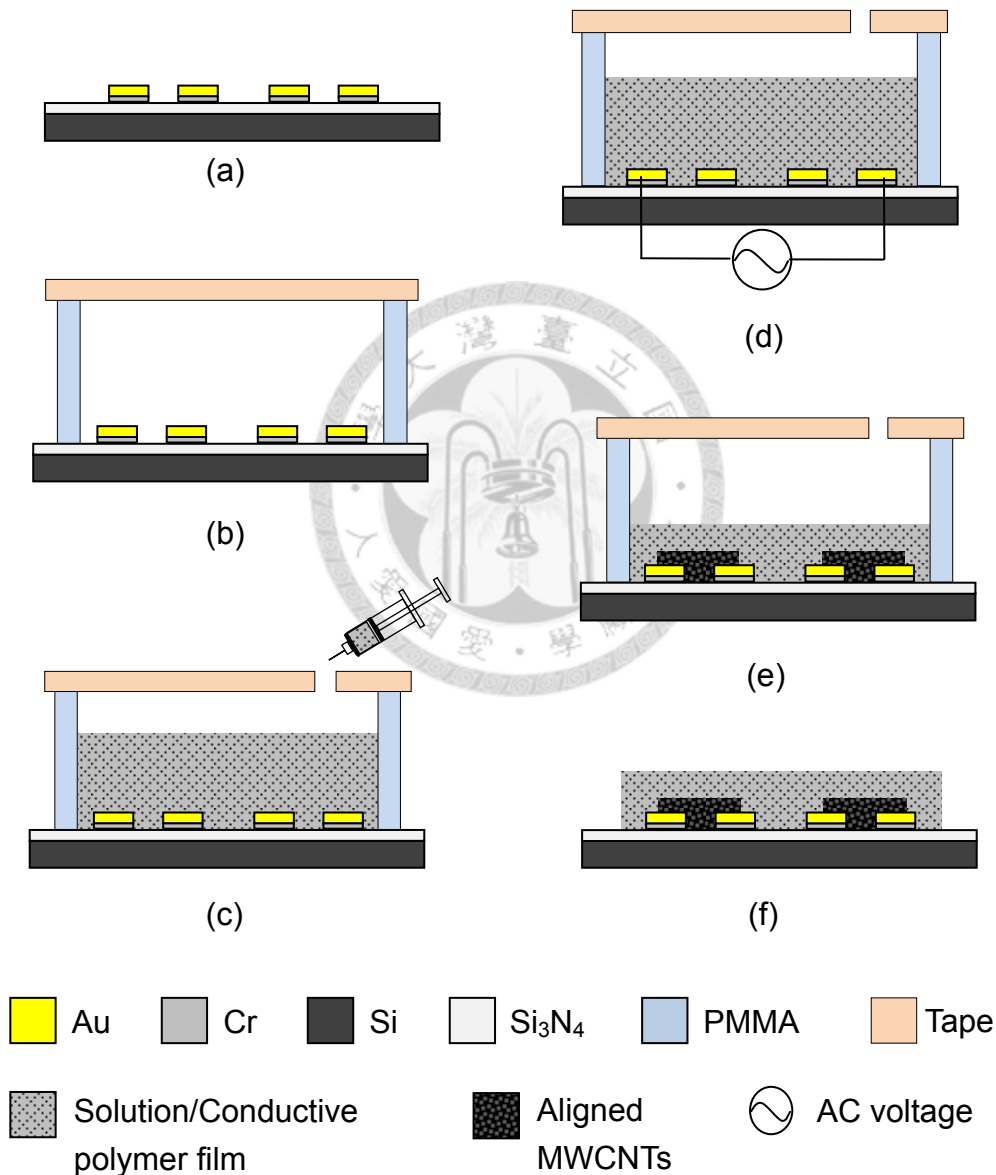


圖 3-2 感測單元之製作流程圖

圖 3-2 為導電高分子層之製作流程圖。圖 3-2(a)為電極層。接著再於電極層上黏著壓克力框架，此框架是用來裝填導電高分子溶液並且定義固化後導電分子層之形狀，而在框架上以膠帶封口的目的是為了減緩在介電泳過程中溶劑的揮發速率，如圖 3-2(b)所示。導電高分子溶液是由 PDMS、固化劑、奈米碳管、奈米銀粉依比例混合而成。接著再將混合好的溶液以超音波震動的方式，施以 40kHz 的頻率持續震動 3 小時，將團聚的奈米碳管震散，使其均勻地分散在溶液中，再使用注射器將導電高分子溶液注入框架中，如圖 3-2(c)所示。圖 3-2(d)則為介電泳步驟，實驗中以 1MHz 的頻率施加 60Vp-p 的交流電進行介電泳。在介電泳過程中，奈米碳管受介電泳力吸引，逐漸沉積排列於電極之間，並且構成奈米碳管導電網路，同時，溶劑也會逐漸揮發，如圖 3-2(e)所示。最後再將其加熱，使導電高分子固化成型，完成感測器的製作(圖 3-2(f))。

3.1.1 光罩設計與製作

微機電製程所使用之光罩，依材質的不同可分成石英光罩及印刷膠片光罩兩種，兩種光罩使用之選擇取決於元件設計的線寬。石英光罩是將鍍在基材上的鉻，以電子束刻畫的方式，將圖案製作出來，此種光罩具有較高的透光性與解析度，最小線寬可達 $5\ \mu\text{m}$ 以下，但是在製作上較為費時，且價格昂貴。印刷膠片光罩則是利用高解析度之雷射繪圖機將圖形繪製在高感光度的感光底片上，再黏貼於玻璃上以進行曝光，其特點在於製作所需的時間相當快速，且價格較為便宜，雖然最小線寬及解析度均不如石英光罩精緻，圖案的邊緣也不如石英光罩平整，僅適用線寬 $20\ \mu\text{m}$ 以上之元件的製作，但對於一般微機電製程或相對簡單的元件已經相當適用。在本研究中，由於最小線寬為 $30\ \mu\text{m}$ ，符合印刷膠片光罩使用之限制，於時間與成本之考量，選用印刷膠片光罩為最具經濟效益之型式。圖 3-3 為本研究中設計製作之印刷膠片光罩實體圖。在本實驗中分別設計了三種不同尺寸之電極間距，由大至小分別為 $50\ \mu\text{m}$ 、 $40\ \mu\text{m}$ 與 $30\ \mu\text{m}$ 。

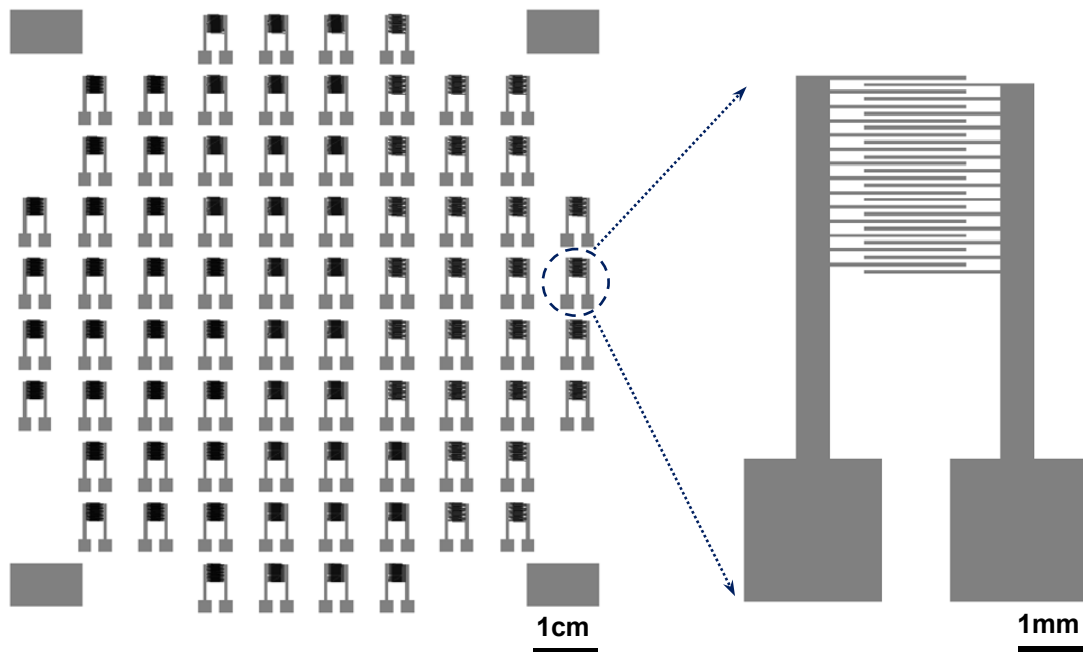


圖 3-3 感測單元光罩圖

3.1.2 基材清洗

基材的清潔為提升元件製作良率的重要因素之一，基材表面之微粒、金屬離子、有機或無機殘留物等雜質，均會對後續的製程步驟造成影響，因此基材在進行各項製程之前，均須配合適當的清潔程序以維持其表面之清潔。一般較常用的基材清洗方法有三種，分別為有機溶劑清潔法、Piranha 酸洗法、和氧電漿(oxygen plasma)法。

(1) 有機溶劑清潔法：

有機溶劑清潔法是以丙酮(acetone)沖洗基材表面，接著再以甲醇(methanol)或異丙醇(isopropanol, IPA)沖洗，使其與丙酮產生鍵結，將基材表面之特性變為親水性(hydrophilic)，最後再的去離子水(D.I. water)沖洗基材表面，清除基材上之有機殘留物。一般而言，表面鍍有金屬薄膜之基材皆以此方法進行清潔。

(2) Piranha 酸洗法：

Piranha 酸洗法是將硫酸(H_2SO_4)和雙氧水(H_2O_2)以體積比 3:1 的比例來進行混合，再使用此混合液對晶片表面進行清潔。雙氧水可將碳氧化成二氧化碳(CO_2)，氫元素則以硫酸進行去水(dehydration)，利用其強氧化性及強脫水性之特性，破壞有機物之碳氫鍵結或去除晶片表面之油脂。由於 Piranha 酸洗法之清洗過程會對金屬造成一定程度的腐蝕，故此表面鍍有金屬層的晶片不適用於此方法。

(3) 氧電漿法：

有別於前兩種濕式清潔法，氧電漿法為乾式清潔法，其為利用帶有 O^+ 、 O_2^+ 、 O_2^- 和 O 粒子的氧電漿，與晶片表面上的碳氫化合物進行反應，形成氣態的 CO 、 CO_2 和 H_2O ，再利用電漿反應器的真空系統將其抽離，此方法廣泛應用在光阻的清洗中，並且常搭配上上述兩種方法同時使用。

3.1.3 金屬蒸鍍

在微機電製程中，金屬物理沉積的方式，主要可分為蒸鍍(evaporation)與濺鍍(sputtering)兩種：蒸鍍是在高真空狀況下，是利用電子束(electron beam)或是鎢舟(tungsten boat)通電的方式加熱，使蒸鍍源(source)達到熔融狀態，使金屬蒸發，利用這些被蒸發出來的蒸鍍源原子附著於基材表面，進行薄膜沉積之鍍膜技術；濺鍍則是利用電漿離子轟擊靶材，以動量轉換的原理，在氣相中進行金屬薄膜之沉積。其中以蒸鍍法鍍膜的方向性較佳，且具有較好的鍍膜品質。濺鍍法側壁覆蓋的能力較佳，具有較高的鍍膜速率。在本研究中，我們採用電子束蒸鍍法來完成金屬鍍膜，分別依序鍍上 500\AA 的鉻以及 3000\AA 的金。圖 3-4 為實驗中所使用之電子束蒸鍍機。



圖 3-4 電子束蒸鍍機

3.1.4 微影製程

微影可說是整個微機電製程中，最重要的步驟之一，我們通常以一個製程所需的微影次數，來評斷這個製程的難易程度。微影製程的目的是將光罩上設計的圖案，精確轉印於塗佈在基材上之光阻。其步驟首先是在晶片上塗佈感光材料，透過光罩進行曝光(exposure)，對感光材料造成選擇性感光，再將已感光或是未感光的區域清洗掉，於是光罩上之圖形便完整地轉移至晶片上。微影製程的步驟眾多，包括去水烘烤(dehydration bake)、光阻塗佈、軟烤(soft bake)、曝光、顯影及硬烤等流程，以下將針對各步驟依序作詳細說明[52]。

(1)去水烘烤：

晶片表面通常會吸附空氣中的水分子，因此在塗佈光阻之前，必須將晶片置

於高溫環境中加熱烘烤數分鐘，以除去晶片表面的水分子，維持後續製程之穩定。

(2)光阻塗佈：

為了增加光阻和基材之間的附著能力，經過去水烘烤的晶片，在塗佈光阻前會先在晶片表面以氣相(vapor)塗蓋的方式塗上一層六甲基乙矽氮烷(hexamethyldisilazane, HMDS)，並進行烘烤。接著再以旋轉塗佈(spin coating)的方式，將光阻均勻覆蓋於晶片表面，而在本研究中所使用之光阻為 AZ P4620，此光阻屬於正光阻，光阻本身難溶於顯影液，但是經過曝光之後，會解離成一種易溶於顯影液的結構。塗佈時先將光阻倒於晶片中心，並藉由兩階段的轉速進行塗佈。一般而言，第一階段設定低轉速，其目的為將光阻完全覆蓋於晶片表面，在此階段，我們以 500 rpm 的轉速維持 10 秒。第二階段則將轉速提高，利用離心力將多餘之光阻甩開，持續一段時間後，當光阻之內聚力與離心力達成平衡時，便決定光阻最終之膜厚。基本上，光阻的厚度與轉速的平方根呈反比[53]。在此階段，我們將轉速設定為 5000 rpm，並維持 50 秒，經量測後所得到光阻的厚度約為 2.4 μm 。圖 3-5 為微影製程中所使用之光阻塗佈機。



圖 3-5 光阻塗佈機

(3)軟烤：

軟烤的目的主要是將光阻內之溶劑從光阻內去除，使光阻由原來的液態轉變為固態，增加光阻與晶片之附著度。軟烤的參數包含了溫度和時間，若溫度太低，光阻內的溶劑不易揮發，造成軟烤的時間需拉長。若軟烤的溫度太高，則容易在表面形成固化，使內部的溶劑無法排出，造成光阻表面粗糙或產生皺折，甚至造成曝光的失敗。軟烤的時間不足，光阻內的溶劑比例過高，使其對曝光的反應不佳，造成圖案的轉移不良。軟烤時間太長時，會使光阻變為硬脆，使得顯影的難度增加。在本研究中，將塗佈好光阻的晶片放置於加熱板(hot-plate)上，以 95 °C 烘烤 10 分鐘。

(4)曝光：

曝光主要目的是使光阻吸收適當的能量，進行光化學反應，利用光阻照光區域與非照光區域對顯影液的溶解度有極大之差異達到圖形轉移的效果。曝光的參數包含了光源強度和曝光時間，光源的強度是由電流或功率所決定，由於曝光的強度會隨著點燈的累積時數而衰減或是變動，因此在進行曝光之前，必須先以光功率計進行曝光強度的量測，再調整曝光時間以控制曝光的總劑量。將軟烤完成後之晶片放入曝光機中，配合相對應之光罩進行對準和曝光，本研究中曝光劑量約為 150 mJ/cm²。圖 3-6 為微影製程中所使用之單面對準曝光機。

(5)顯影：

顯影是將曝光過後之晶片浸泡於顯影液中並輕微晃動晶片，將不需要的光阻去除掉。本研究中所使用之光阻為正光阻，其照光的區域鍵結會被打斷，使此區域之光阻溶解於顯影液中，而完成圖形的轉移。在此是利用氫氧化四甲基銨 (Tetramethylammonium Hydroxide, TMAH)來進行顯影，當軟烤時間增加時，顯影所需的時間也必須拉長，直到沒有多餘的光阻殘留於晶片表面為止。

(6)定影：

定影的目的在於阻止顯影液繼續與光阻作用，並且清洗掉顯影液與殘留之光阻。一般做法是以去離子水沖洗數秒，再以氮氣槍吹乾，沖洗的時間不宜過久，以免水份滲入光阻與晶圓接合處，造成光阻剝離晶片表面之現象。

(7)硬烤：

在完成微影製程以進行下一道製程之前，必須再經過一次的烘烤，藉由較長時間之加熱使光阻內殘留的溶劑含量降到最低，增加光阻抗蝕刻之能力，使其可用來當作後續蝕刻時的擋罩。在此步驟中，將晶片置於加熱板上，以 120 °C 烘烤 30 分鐘。



圖 3-6 單面對準曝光機

3.1.5 金屬蝕刻

一般在製作金屬電極時，常用的方法包含了掀舉法(lift-off)和濕蝕刻兩種方法，如圖 3-7 所示。掀舉法的步驟，是先在欲製作金屬電極形狀以外的區域，以微影製程定義光阻，接著再鍍上所需的金屬材質，最後將光阻以丙酮或其他溶劑去除掉，即可留下所需要的電極圖案，如圖 3-7(a)所示。此方法的優點在於步驟簡單，就算鍍上多層不同的金屬材料，也僅需要將光阻去除即可，不用針對各種金屬選用不同的蝕刻液，避免製程上材料相容性的問題。濕蝕刻法則是先在基材表面鍍上所需的金屬材料，接著以黃光微影製程，將欲留下圖形的區域以光阻保護起來，再針對各種不同金屬選擇適當的蝕刻液，依序浸入蝕刻液中，將金屬逐層蝕刻掉，最後再將光阻去除，如圖 3-7(b)所示。

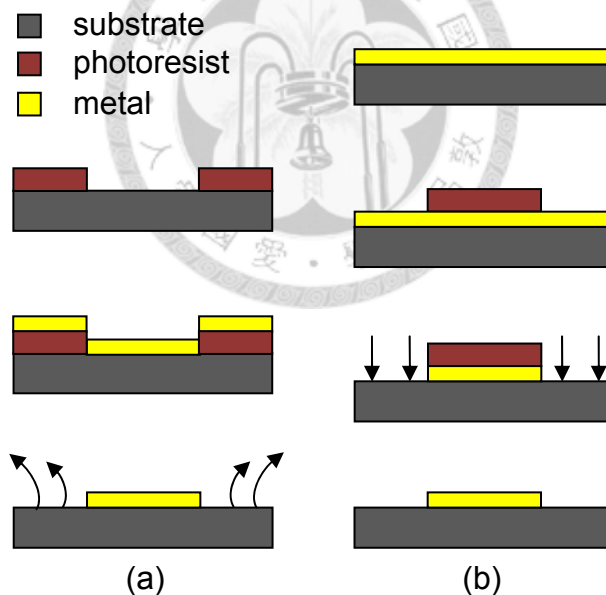


圖 3-7 常用金屬電極製法 (a)掀舉法；(b)濕蝕刻法

以濕蝕刻法進行金屬電極製作，步驟較為繁瑣，若是同時間鍍上三層以上的金屬，則各蝕刻液的選用和蝕刻時間都必須要有完善的配合。然而，在掀舉法的製程中，由於金屬在沉積的過程中，也有可能覆蓋在光阻的側壁上，除了造成

光阻不易去除之外，更有可能在光阻去除之後，留下毛邊的情形，影響到電極間距的大小。在本研究中，為了避免電極產生毛邊，且僅需鍍兩層金屬，因此採用濕蝕刻法來進行金屬電極的製作。首先，在矽基材上，以電子束蒸鍍的方式，依序鍍上鉻和金。接著再以黃光微影製程定義出保護電極的光阻層。在金的蝕刻步驟中，碘(I₂)、碘化鉀(KI)和去離子水以 5：10：85 的比例調配，作為金的蝕刻液使用，再將基材浸入金蝕刻液中，使未受保護的金蝕刻完畢。最後再浸泡於市售的鉻蝕刻液(Cr-7)中，將鉻也去除掉，完成電極的製作。圖 3-8 為蝕刻後電極形狀實體圖。

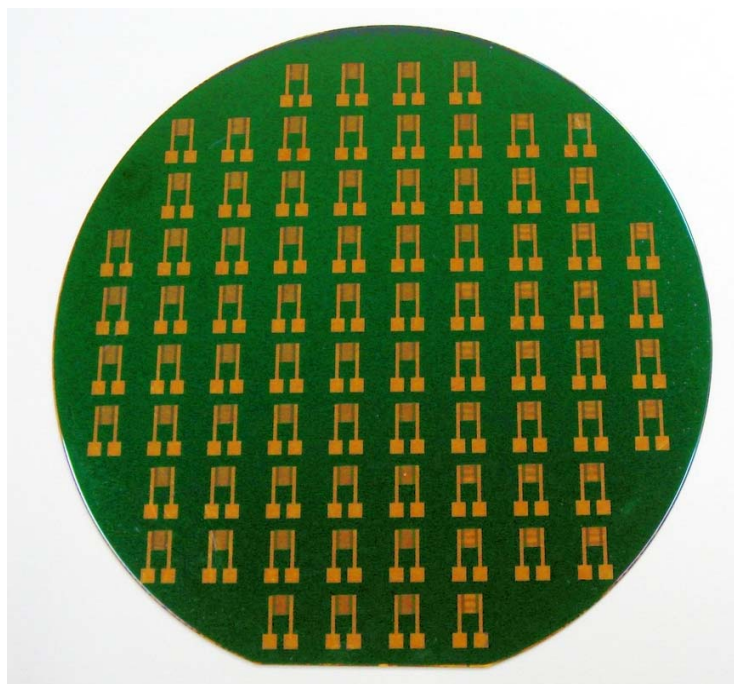


圖 3-8 濕蝕刻後金屬電極

3.1.6 晶圓切割

單一晶片的尺寸為 9 mm × 9 mm，因此一片 4 吋的矽晶圓中，包含了 80 組的元件。為了精確控制切割的位置和尺寸，在此採用了精密晶圓切割機(DS-150II, 禾宇)來進行晶片的切割。圖 3-9 為晶圓切割後之電極層實體圖。

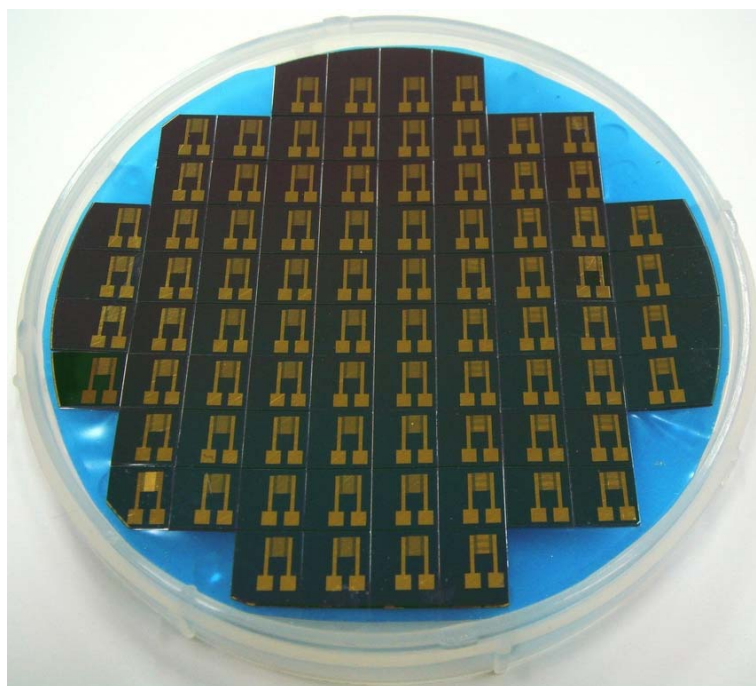


圖 3-9 晶圓切割後之感測電極

3.1.7 溶液配製

導電高分子溶液之製作流程如圖 3-10 所示，其溶液是由溶劑、PDMS (Sylgard 184A, Dow Corning)、固化劑 (Sylgard 184B, Dow Corning)、矽氧烷改質奈米碳管 (Golden Innovation Business Co., Ltd.)、奈米銀粉 (Yong-Zhen Tech. Co., Ltd.) 混合而成。首先將導電粒子與溶劑置於燒杯中並且攪拌均勻，攪拌之後再加入 PDMS 與硬化劑，其中，添加溶劑之目的在於 PDMS 黏滯性過高，無法直接進行介電泳操縱奈米碳管，因此我們使用正己烷為溶劑稀釋導電高分子溶液，增加其流動性以及分散性，經改質後的奈米碳管更可提高與 PDMS 的相容性，而添加奈米銀粉則是為了降低導電高分子整體電阻率。接著再將混合好的溶液以超音波震動的方式，施以 40 kHz 的頻率持續震動 3 小時，將團聚的奈米碳管打散，使其均勻地分散在溶液中。表 3-1 則為導電粒子的尺寸以及導電高分子溶液內各物質之混合比例。

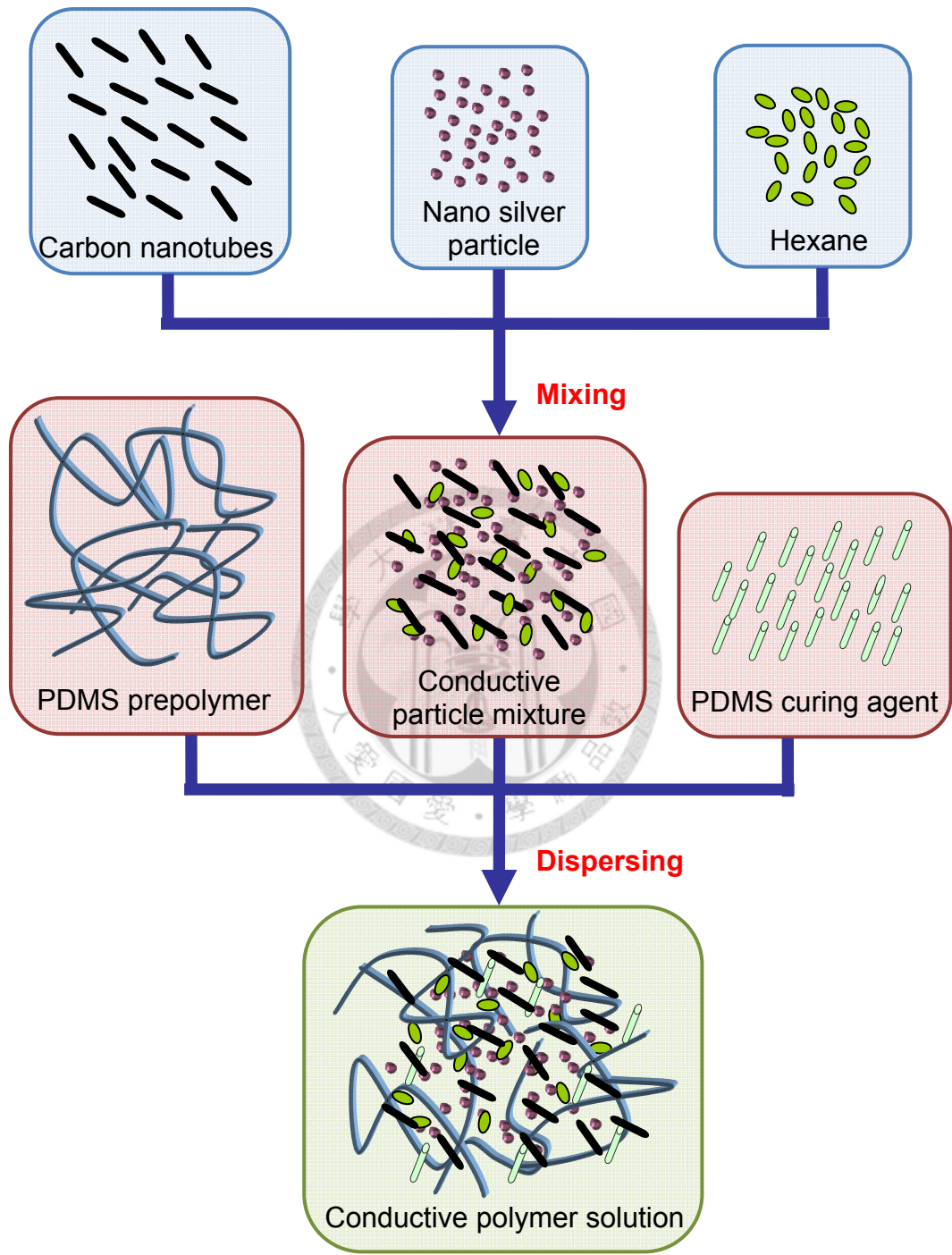


圖 3-10 導電高分子溶液之製作流程圖

Materials	Dimensions	Weight %
Carbon nanotube	0.03 μm in diameter 30 μm in length	0.23 %
Silver powder	0.03 μm	0.11 %
PDMS polymer	N/A	99.66 %
Hexane	N/A	about 4 times of PDMS polymer

表 3-1 導電粒子尺寸與各物質混合比例

3.1.8 介電泳排列奈米碳管

一般而言，正介電泳會使粒子往電場強度較高的地方移動，負介電泳則是令粒子往電場強度較低的地方移動。在本實驗中，為了使奈米碳管橫跨電極排列，構成奈米碳管導電網路，因而選用正介電泳技術，我們以 1MHz 頻率施加 60V_{p-p} 的交流電壓進行介電泳 30 分鐘，使碳管往電極移動，逐漸堆積排列於電極之間，進而形成奈米碳管導電網路。

3.1.9 固化成型

在介電泳過程中，溶劑會因為電極間產生的熱而逐漸揮發，經過 30 分鐘介電泳後，溶劑完全揮發後，再將其置於加熱板上，以 90°C 加熱 60 分鐘，使導電高分子固化成型，最後再移除壓克力框架，完成感測器之製作。

3.1.10 感測單元製作結果

圖 3-11 為經介電泳製作後的感測單元(Device-A)實體圖。表 3-2 為所製作的三種感測單元之尺寸規格。未經介電泳排列奈米碳管製作之感測單元，奈米碳管未

受介電泳力吸引，因此無奈米碳管排列於電極之間，而隨意分佈於導電高分子中，部分奈米碳管也產生團聚情形，如圖 3-12 所示。圖 3-13(a)、圖 3-13(b)與圖 3-13(c)分別為 Device-A、Device-B 與 Device-C 三種不同電極間距感測單元經介電泳排列奈米碳管之光學顯微鏡放大圖，圖中可明顯看出奈米碳管於三種不同電極間距的排列情形，在 Device-A 中，由於電極間距最大，電極間產生之電場力最小，所造成之介電泳力也是最小，因此，僅能吸引到部分的奈米碳管，構成少量的奈米碳管導電網路。而在 Device-C 中，由於電極間距最小，電極間產生之電場力最大，所造成之介電泳力也是最大，因此，大多數的奈米碳管皆吸引到電極間，構成大量的奈米碳管導電網路。

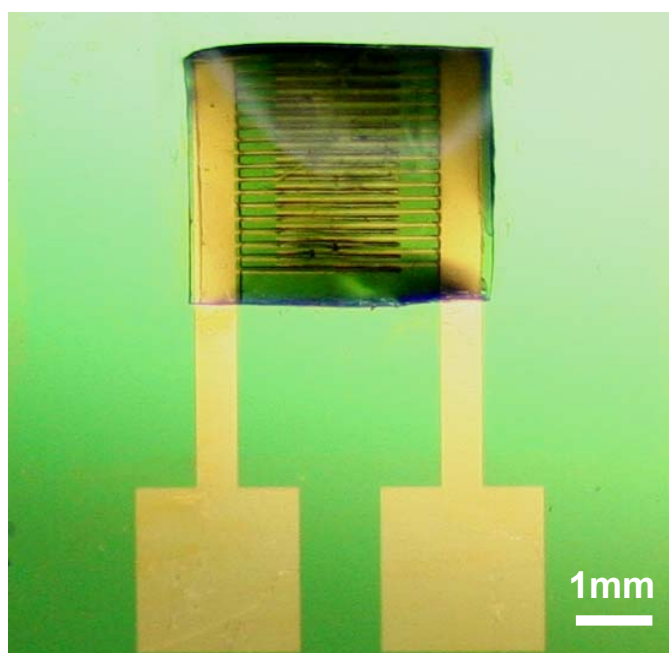


圖 3-11 感測單元(Device-A)實體圖

圖 3-14 為導電高分子不同截面之 SEM 圖。圖 3-14(a)為平行電場方向切割導電高分子之剖面圖，以此方向切割導電高分子，同時也是平行奈米碳管排列的方向切割，因此不容易剛好切割至奈米碳管完全裸露的面，所以僅看到部分奈米碳管露出，此外，由此圖也可看出奈米碳管受介電泳力吸引後，大部分奈米碳管皆

位於靠近電極區域(圖中上半部分)，而遠離電極區域則鮮少發現奈米碳管蹤跡。圖 3-14(b)則為以垂直電場方向切割導電高分子之俯視圖，由此圖即可清楚看到多數奈米碳管沿著電場方向排列之趨勢，除此之外也可看到部分奈米碳管本身具有彎曲的情形。

Devices	Device-A	Device-B	Device-C
Specifications			
The size of sensing element (mm^2)	3x3	3x3	3x3
Electrode gap (μm)	50	40	30
Conductive polymer thickness (μm)	105	110	95

表 3-2 感測單元之尺寸

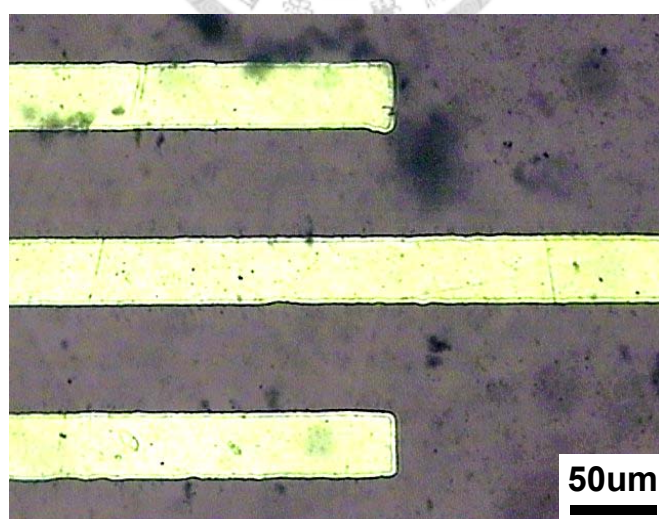
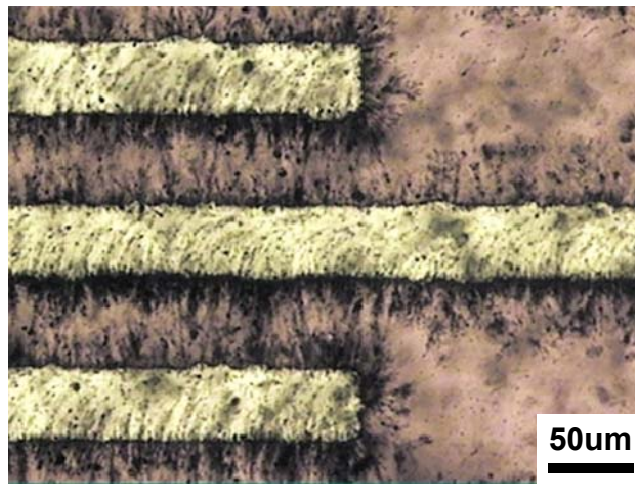
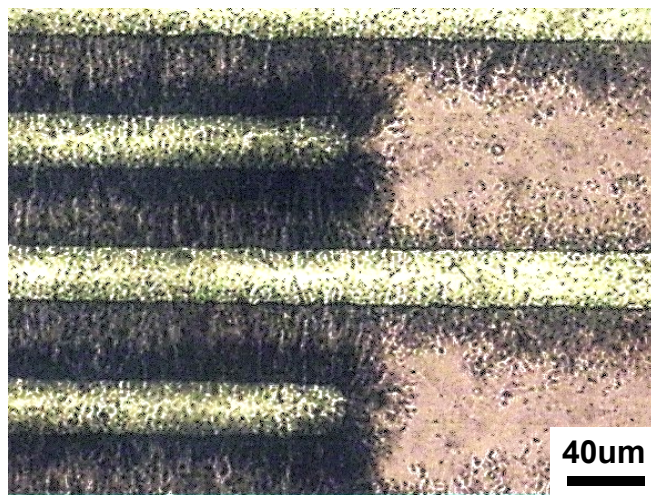


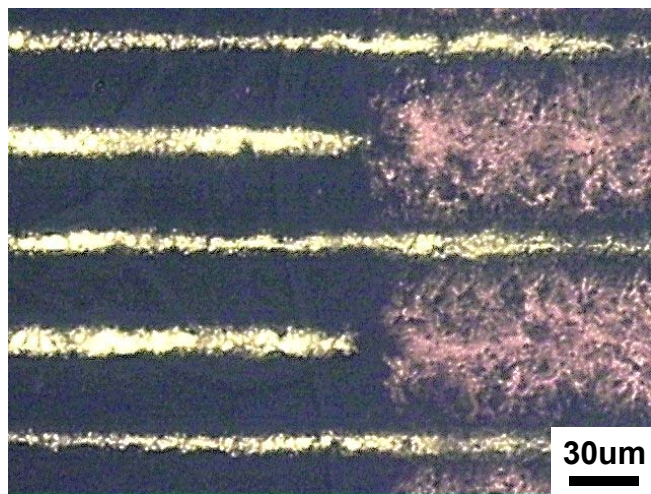
圖 3-12 未經介電泳製作之感測單元(Device-A)



(a)

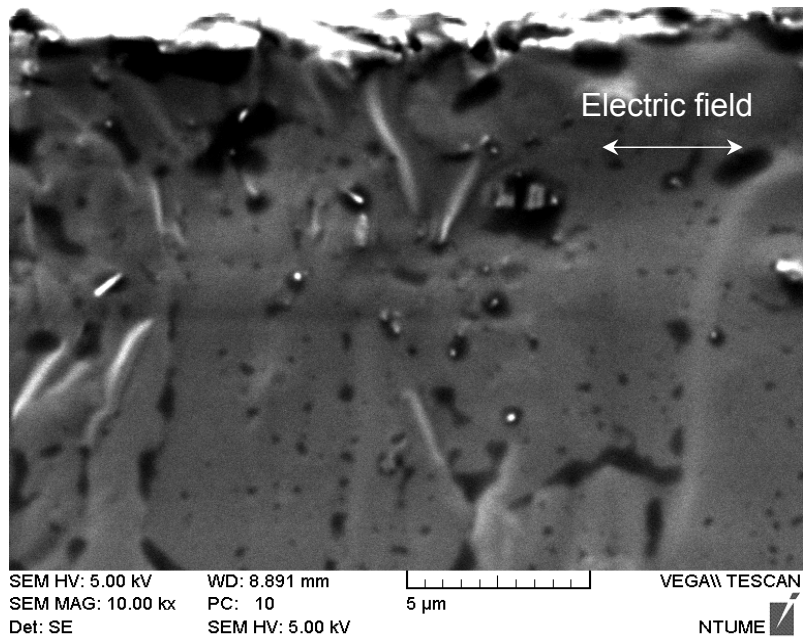


(b)

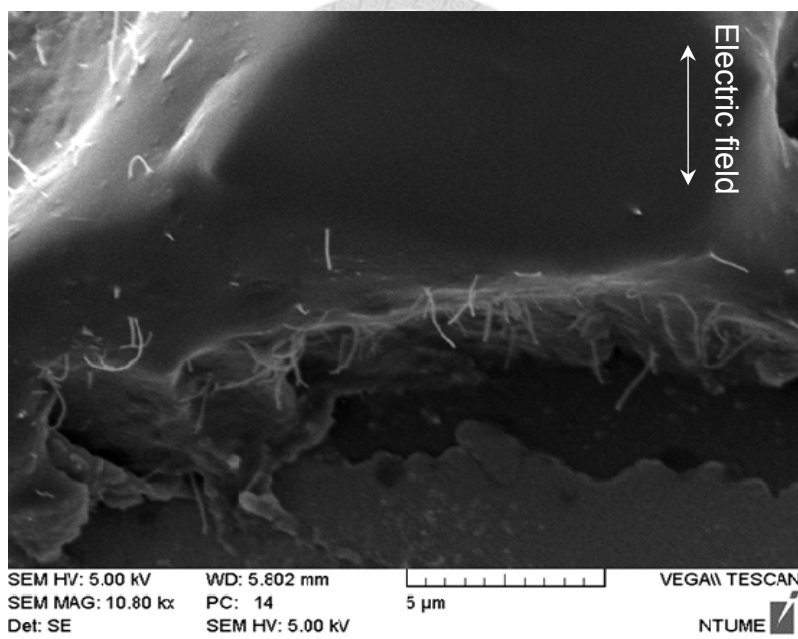


(c)

圖 3-13 電極間排列的奈米碳管 (a) Device-A ; (b) Device-B ; (c) Device-C



(a)



(b)

圖 3-14 導電高分子 SEM 圖 (a)平行電場方向；(b)垂直電場方向

3.2. 8×8 可撓式壓力感測陣列製作流程

本研究中以感測單元為基礎所開發之8×8可撓式壓力感測陣列是也是由兩層

結構所組成，其分別為導電高分子層以及電極層，導電高分子層同樣的也是以介電泳技術於 PDMS 中排列奈米碳管而製成，而電極層則是利用軟性印刷電路板技術(flexible printed circuit board, FPCB)製作而成。感測陣列之製作流程圖如圖 3-15 所示。

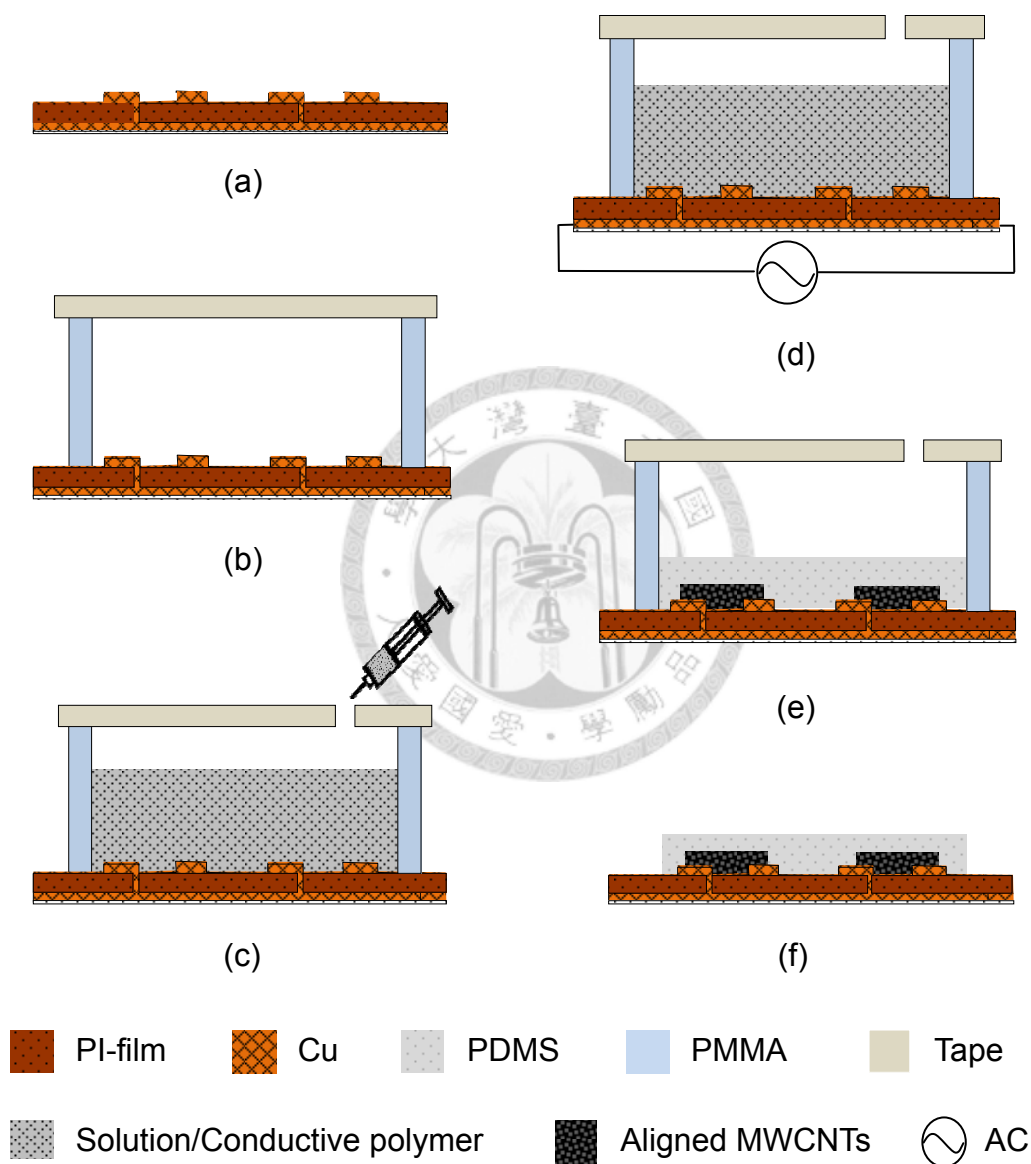


圖 3-15 感測陣列之製作流程圖

感測陣列之製作流程與感測單元相似，在感測陣列製作中，電極層使用軟性

印刷電路板技術製成(圖 3-15(a))，黏著上壓克力以裝填導電高分子溶液，並封上膠帶減緩溶劑揮發速率，如圖 3-15(b)所示。再使用注射器將導電高分子溶液注入框架中(圖 3-15(c))，之後施加 60Vp-p、1MHz 頻率之交流電進行介電泳，如圖 3-15(d)所示，奈米碳管受在介電泳過程中受介電泳力吸引，逐漸沉積排列於電極之間，同時，正己烷也會逐漸揮發，如圖 3-15(e)所示。最後再將導電高分子加熱，使其固化成型，完成感測陣列的製作(圖 3-15(f))。

3.2.1 軟性印刷電路板技術

在軟性印刷電路板製作部分，使用 Protel[®] 商用軟體進行電極與電路設計，再將設計好之檔案送交廠商製作。電極之設計為一組指叉式電極，分別以上導線和下導線的方式，透過導孔進行連結，構成 8×8 感測陣列行和列的架構。軟性印刷電路板之實體圖如圖 3-16 所示，每組指叉式電極由行和列電極構成一個感測單元。行導線(row interconnect)的功能在於連結各個感測單元之行電極，列導線(column interconnect)的功能則在於連結各個列電極。每個感測單元為 $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$ ，指叉式電極間距為 $100 \mu\text{m}$ 。

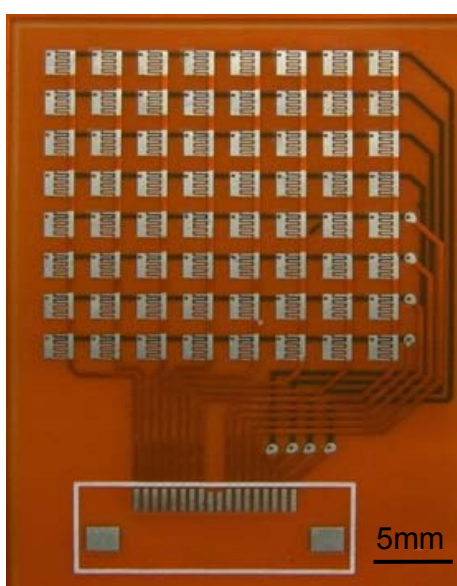


圖 3-16 軟性印刷電路板之實體圖

3.2.2 8×8可撓性感測陣列製作結果

圖 3-17 為所製作的8×8可撓性感測陣列實體圖。8×8感測陣列之大小為 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ，導電高分子層之厚度約為 $110 \mu\text{m}$ 。

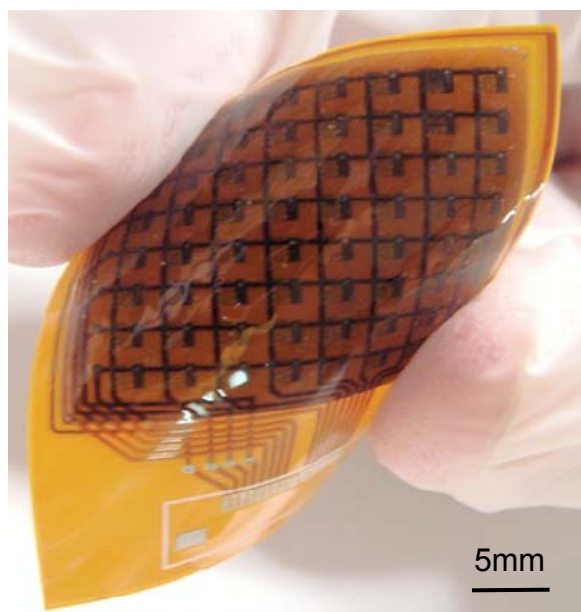


圖 3-17 8×8感測陣列之實體圖

第四章 實驗量測與討論

4.1 感測單元承受壓力之特性量測

在本章節中，將介紹感測單元壓力實驗之量測設備，並且就感測單元電阻率之量測結果進行探討。

4.1.1 量測設備架設

本研究架設微調機構與拉壓力計(force gauge)，並搭配探針座(probe station)與多功能數位電錶(digital multimeter)，進行壓力與感測單元電阻率關係曲線之量測，交流電壓源則是使用訊號產生器(function generator)與功率放大器(power amplifier)產生實驗所需之電壓與頻率，實驗設備架設圖如圖 4-1 所示。

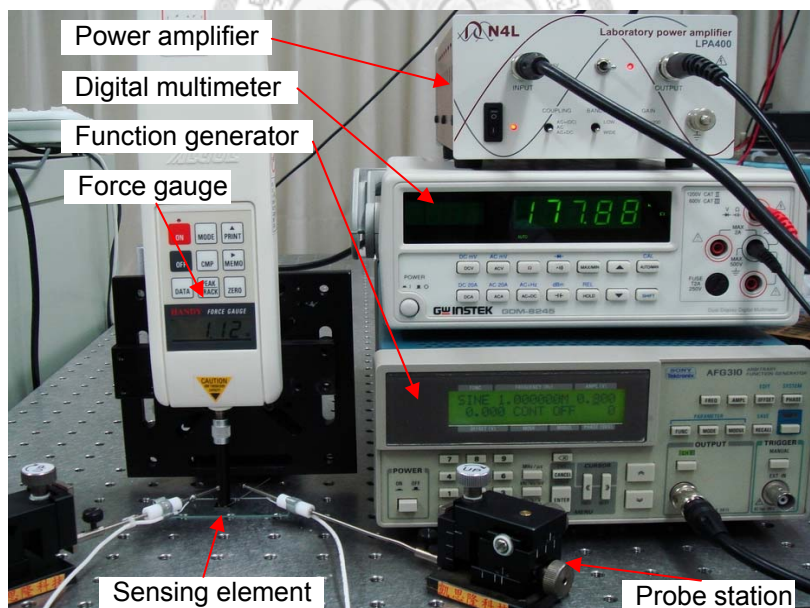


圖 4-1 實驗設備架設圖

本實驗使用 ALGOL HF-50 之拉壓力計，該型號之最小解析度達 0.01N，可量測拉與壓兩種施力方式。進行量測時，將感測器置於載玻片與拉壓力計之間，拉

壓力計前端為一金屬探棒，由微調機構進行施加壓力之動作。電阻值的量測則是透過探針接觸感測單元電極端，由多功能數位電錶讀取電阻值。同樣地，交流電壓源也是透過探針傳至感測單元。

4.1.2 量測結果與討論

本實驗製作三種不同電極間距大小之感測單元，並依照電極間距大小的不同，由大到小分為 Device-A、Device-B 與 Device-C。

Device-A 之壓力與電阻率量測關係曲線圖如圖 4-2 所示。圖 4-2(a)為五次量測結果，在每一次量測試驗中，施加之壓力由 0 增加至 0.5MPa (P_m)，每個資料點的量測是使用微調機構使拉壓力計逐漸下壓，施壓至預定之壓力後，再以電錶量測感測單元之電阻值。感測單元之電阻率隨著壓力的施加而逐漸上升，當壓力移除後，感測單元的電阻率則維持在壓力釋放前之電阻率，然而再對感測單元施加交流電場，進行約 5 分鐘之介電泳可使其恢復初始的電阻率，接著再進行下一次的量測試驗。圖 4-2(b)為圖 4-2(a)五次量測試驗結果的平均值，誤差線為量測的最大值與最小值。

此種導電高分子可重覆記憶與回復之獨特電阻率感測機制，到目前為止仍未有任何研究團隊提出。我們推測在導電高分子內發生的兩種現象：由於壓力的施加，造成奈米碳管構成的導電網路逐漸破壞，使得電阻率漸漸上升；而破壞的奈米碳管導電網路，可再藉由介電泳重新組成，使感測單元回復初始電阻率。

再次介電泳雖然可以使破壞的奈米碳管導電網路重新建構，但若施加的壓力超過某臨界壓力後，會造成部分奈米碳管導電網路永久破壞，使其無法再藉由介電泳恢復，也因此無法回復初始電阻率。由實驗中量測結果得知 Device-A 之臨界壓力約為 0.67MPa。圖 4-3(a)為 Device-A 六次試驗之量測結果，在每一次的量測試驗中，施加的壓力由 0 至 1MPa (施加的最大壓力超越了臨界值)，之後再於下一

次量測前進行介電泳以恢復初始電阻率。圖 4-3(a)中的虛線代表第一次量測試驗，相較於圖 4-2(a)之曲線，此虛線呈現較非線性之曲線，特別是超越臨界壓力後之曲線。由於在此量測試驗之前，感測單元還未曾受壓超過臨界壓力，因此，一旦施加的壓力超越臨界值後，過大的壓力造成部分奈米碳管導電網路永久破壞，而無法再藉由介電泳恢復其初始的電阻率，使初始電阻率略微上升，也使得第二至六次量測之電阻率(圖 4-3(a)中實線部分)較第一次高。圖 4-3(b)與圖 4-3(a)有相似的量測結果，但在圖 4-3(b)中，施加的最大壓力增加至 1.5MPa，造成更多永久破壞的奈米碳管導電網路，使得初始電阻率變得更高，量測的誤差也較大。

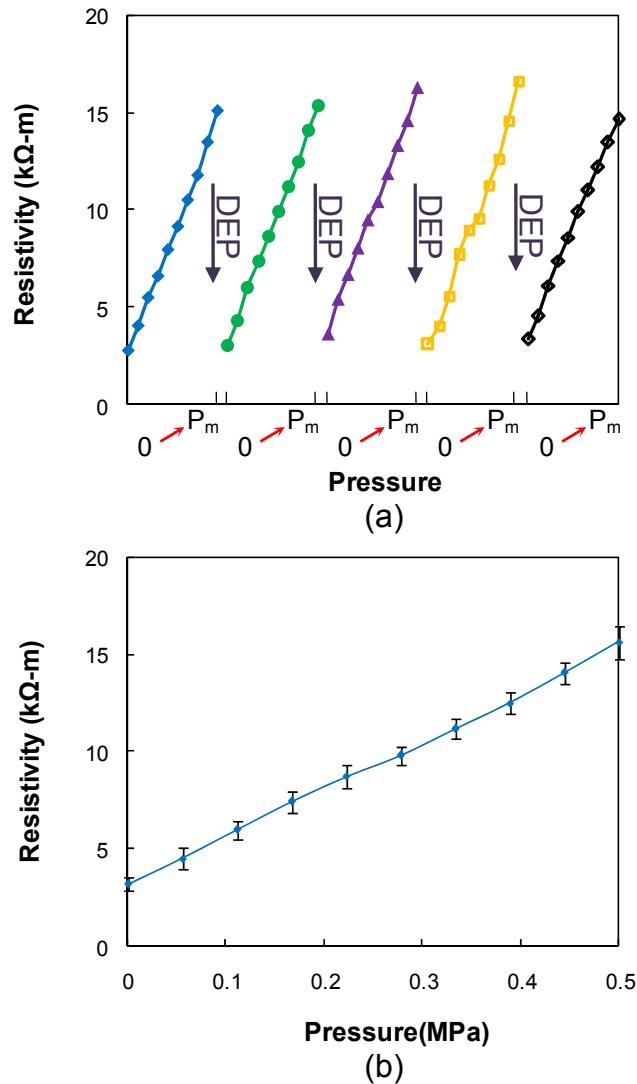
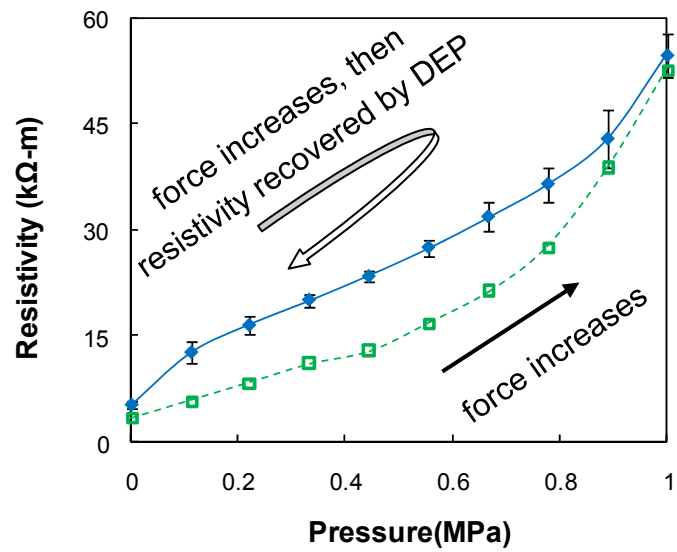
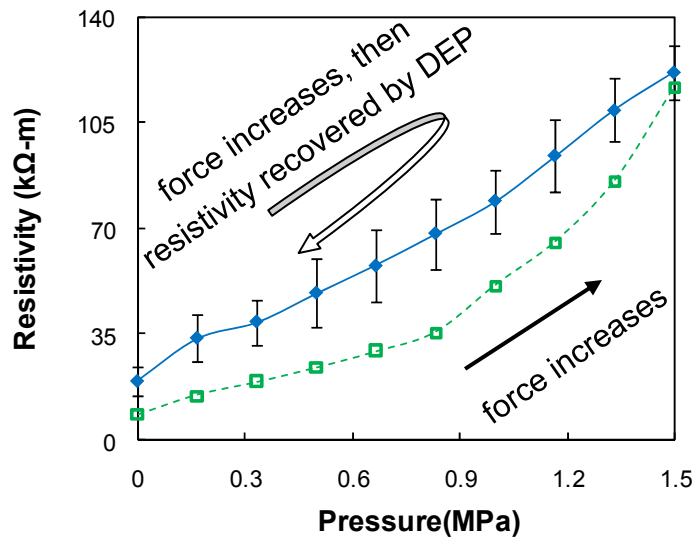


圖 4-2 Device-A (a)壓力之記憶與清除之功能 (b)壓力與電阻率之關係曲線



(a)



(b)

圖 4-3 Device-A 不同壓力與電阻率之關係 (a)1MPa (b)1.5MPa

圖 4-4 與圖 4-5 分別為 Device-B 與 Device-C 壓力與電阻率之關係曲線圖，其量測方法與上述相同。圖 4-6 為 Device-A、Device-B 與 Device-C 三種感測單元量測結果之平均值，圖 4-6 中的 Y 軸為量測的電阻率與初始電阻率之比值(normalized resistivity)，其中誤差線代表量測的最大值與最小值。

值得探討的是，在相同壓力下，電極間距較大的感測單元 (Device-A)，受壓時電阻率變化幅度較大，我們推測其原因如同前面章節所描述，由於 Device-A 的

電極間距較大的關係，所構成的奈米碳管導電網路較稀疏，因此，受到壓力時，絕大多數的奈米碳管導電網路遭受破壞，使得電阻率急遽上升；然而，Device-C 電極間距較小，吸引多數的奈米碳管沉積圍繞在電極間，這些奈米碳管不僅形成濃密的奈米碳管導電網路，在受壓的同時，雖然奈米碳管導電路徑遭受破壞，但部分的奈米碳管會再與鄰近的奈米碳管重新構成新的導電路徑，而使得 Device-C 電阻率變化幅度較小，Device-B 則次之。

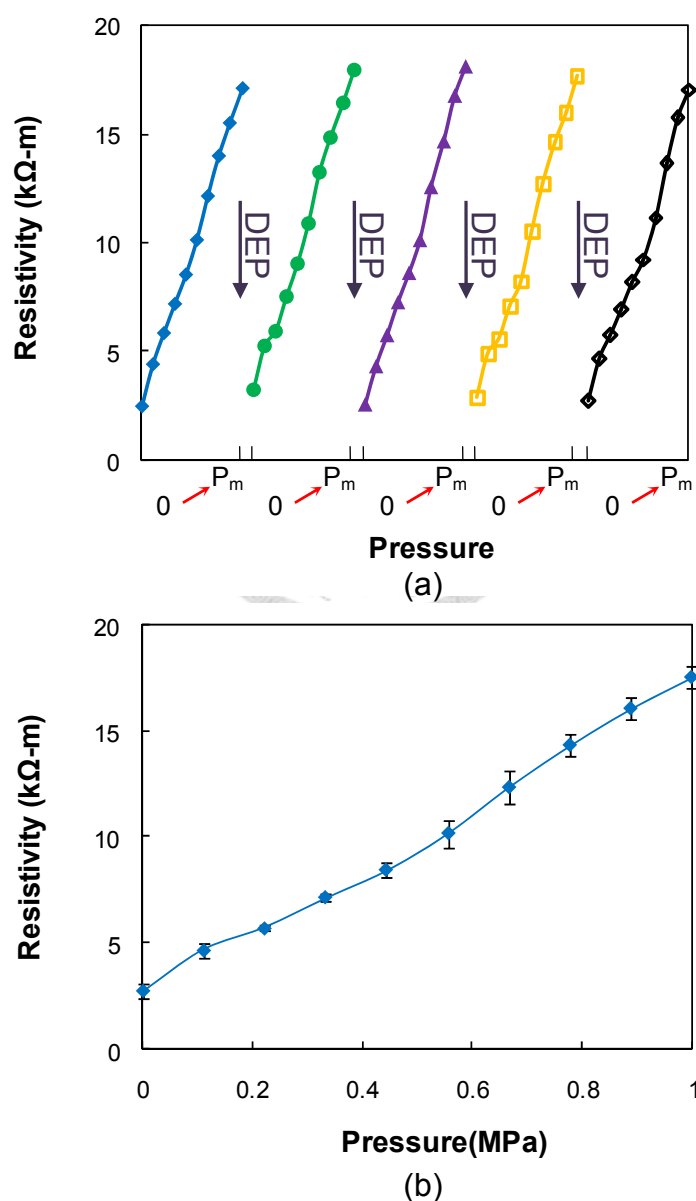


圖 4-4 Device-B (a)壓力之記憶與清除之功能 (b)壓力與電阻率之關係曲線

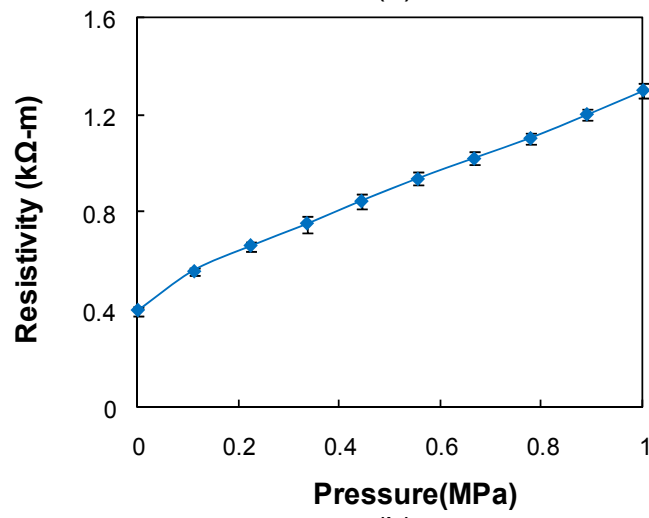
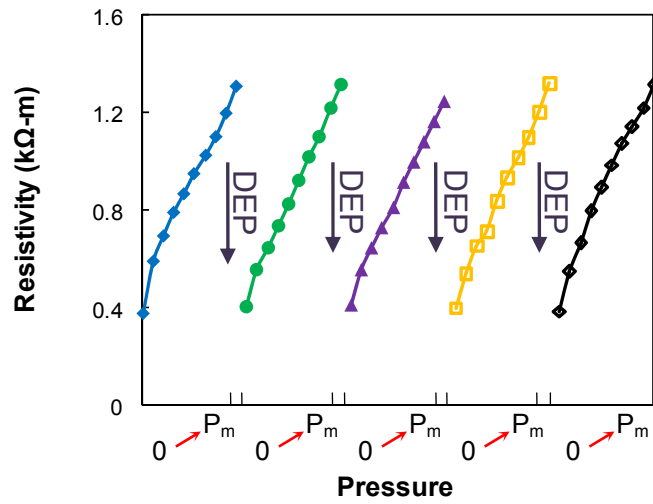


圖 4-5 Device-C (a)壓力之記憶與清除之功能 (b)壓力與電阻率之關係曲線

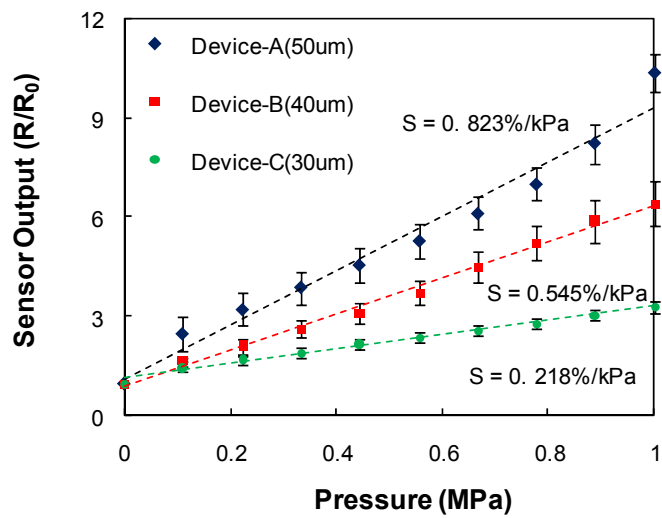


圖 4-6 三種感測單元之壓力與電阻率關係曲線圖

4.2 感測單元承受溫度變化之特性量測

感測單元除了具有壓阻現象外，其電阻率也會隨著溫度的增加而上升，當溫度降回室溫後，感測單元也具有記憶電阻率變化之功能，並且也可再進行介電泳以恢復初始電阻率。在本章節中，將介紹感測器溫度實驗之量測設備，並且就感測單元電阻率之量測結果進行探討。

4.2.1 實驗平台架設

本實驗以加熱板(hot plate)作為加熱源，電阻值的量測則是透過探針接觸感測單元的電極端，由多功能數位電錶讀取電阻值。交流電壓源則是使用訊號產生器與功率放大器產生實驗所需之電壓與頻率，透過探針傳至感測單元，實驗設備架設圖如圖 4-7 所示。

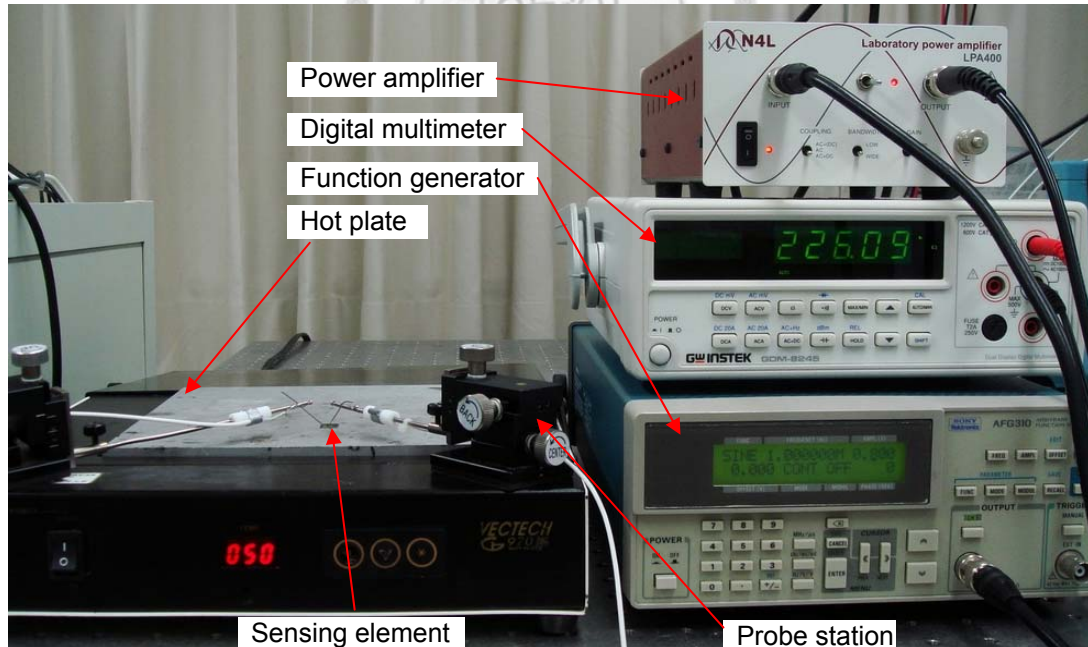


圖 4-7 實驗設備架設圖

4.2.2 量測結果與討論

圖 4-8(a)、圖 4-9(a)與圖 4-10(a)分別為 Device-A、Device-B 與 Device-C 之電阻率與溫度變化五次量測試之結果。感測單元以加熱板加熱，在每一次的量測試驗中，溫度由室溫(約 25°C)加熱至約 145°C (T_m)，每次升溫 20K (共 7 個階段)，加熱至預定溫度後，將溫度維持約 5 分鐘，使感測單元均勻受熱後，再進行電阻值之量測。當溫度上升後，奈米碳管導電網路因此而破壞，使得感測單元電阻率也隨之上升，當溫度冷卻至室溫後，感測單元記錄了變化的電阻率，而可再藉由介電泳重新構成奈米碳管導電網路，恢復初始的電阻率。圖 4-8(b)、圖 4-9(b)與圖 4-10(b)則為五次量測曲線之平均值。

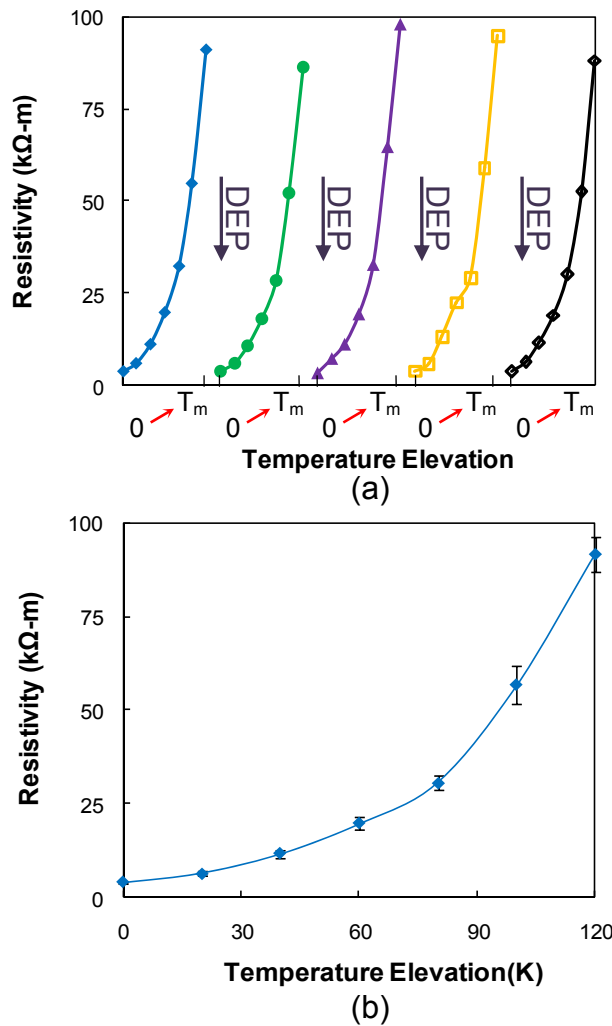


圖 4-8 Device-A (a) 溫度之記憶與清除之功能 (b) 電阻率與溫度變化之關係曲線

圖 4-11 為則 Device-A、Device-B 與 Device-C 三者量測結果平均值比較圖，圖 4-11 中的 Y 軸為量測的電阻率與初始電阻率之比值。與壓力量測試驗結果相似，Device-A 電阻變化幅度最大，Device-B 次之，Device-C 最小，我們推測其原因也與前述相同。Device-A 的電極間距較大，奈米碳管導電網路較稀疏，當溫度上升時，絕大多數的奈米碳管導電網路遭受破壞，使得電阻率急遽上升；相反地，Device-C 電極間距較小，吸引多數的奈米碳管沉積形成濃密的奈米碳管導電網路，在溫度上升後，奈米碳管導電路徑遭受破壞，但同時部分的奈米碳管也重新構成新的導電路徑，而使得 Device-C 電阻率變化幅度較小，Device-B 則次之。

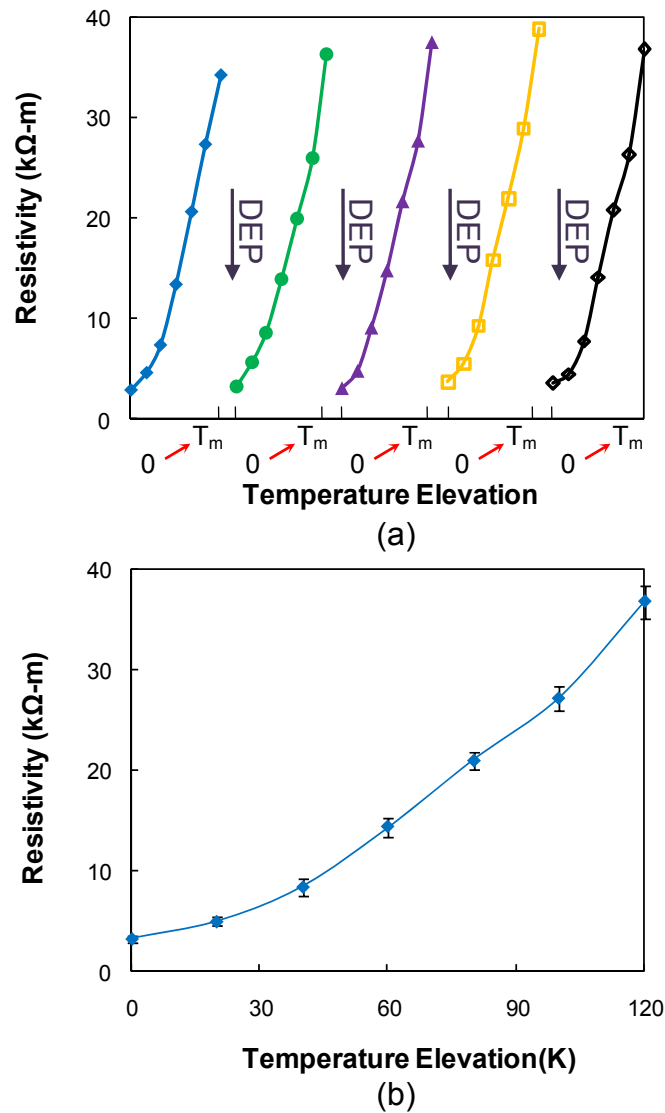
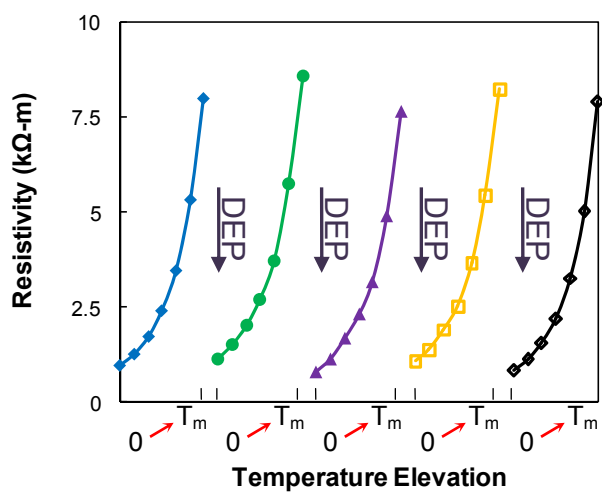
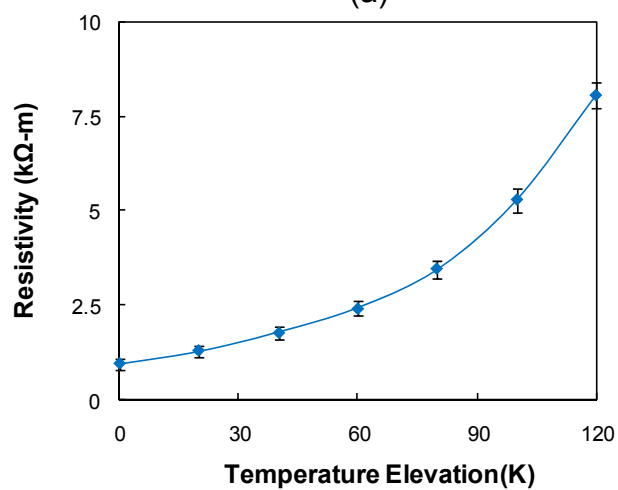


圖 4-9 Device-B (a) 溫度之記憶與清除之功能 (b) 電阻率與溫度變化之關係曲線



(a)



(b)

圖 4-10 Device-C (a) 溫度之記憶與清除之功能 (b) 電阻率與溫度變化之關係曲線

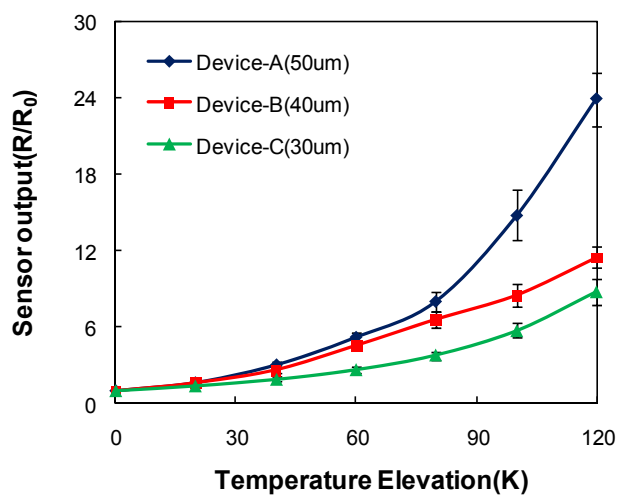


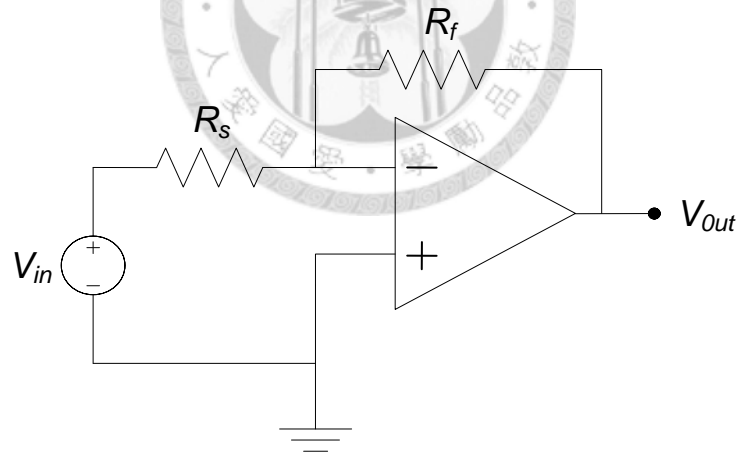
圖 4-11 三種感測單元之溫度變化與電阻率關係曲線圖

4.3 8×8可撓式壓力感測陣列

在8×8可撓式壓力感測陣列的展示上，使用實驗室學長們所開發的掃描電路系統以及 LabVIEW®程式之人機介面[54]-[55]，以感測陣列的壓力影像分佈，展示了壓力記憶及清除的功能。

4.3.1 掃瞄電路系統

本實驗室所開發之掃瞄電路使用電路感測電阻之變化量，其電路圖如圖 4-12 所示， R_s 為本研究所製作之電阻式壓力感測陣列，與 OP 放大器並聯一固定電阻(R_f) 構成放大電路。於此電路輸入 V_{in} 訊號，當電阻式壓力感測陣列受壓使電阻值產生變化時， V_{out} 之電壓輸出就會產生改變，量測輸出電壓變化量後，即可計算出 R_s 之電阻變化量。其電壓之放大倍率可以公式(4.1)表示。



R_f :Feedback resistance

R_s :The resistance of target sensing element

V_{in} :The input voltage

V_{out} :The output voltage

圖 4-12 電阻感測電路示意圖

$$V_{out} = -\frac{R_f}{R_s} \cdot V_{in} \quad (4.1)$$

利用此感測電路之功能，可以偵測感測單元的電阻變化，接著使用微處理器對其他 IC 進行訊號控制，電阻式感測陣列中的各個感測單元將由掃描電路中的多功器選擇，進而達成 8×8 感測陣列之掃描。最後再將電壓訊號透過微處理器內部的 A/D 轉換，經由 RS-232 介面透過電腦顯示壓力之變化量，其掃描電路與感測陣列系統架構如圖 4-13 所示。

4.3.2 感測陣列之量測

製作好之 8×8 電阻式壓力感測陣列與掃描電路整合，透過軟排線與軟排線接頭進行連結，如圖 4-14 所示。另一端則透過 RS-232 介面，與電腦端控制程式連結，以進行壓力訊號擷取與即時顯示壓力分佈。感測陣列之量測使用壓克力模型對感測陣列施加壓力，並同時以掃描電路進行掃描。首先以 Auto Cad 軟體設計『2011』圖樣，再送交廠商切割製作厚度 3mm 之黑色壓克力，將壓克力置於感測陣列上進行施壓，將所得到的資料傳入個人電腦中，並將資料結合 LabVIEW[®]之圖形化電腦介面，於個人電腦螢幕顯示力量分佈和大小，如圖 4-15 所示。圖 4-16 為 8×8 電阻式壓力感測陣列之壓力分佈圖與壓克力實體圖，『2011』圖樣可清楚地於壓力分佈圖上顯示出來。當壓力釋放後，圖樣仍保留在壓力分佈圖上，再次介電泳後則可以消除壓力分佈圖上之圖樣，8×8 電阻式壓力感測陣列同樣地具有電阻記憶以及清除之功能。

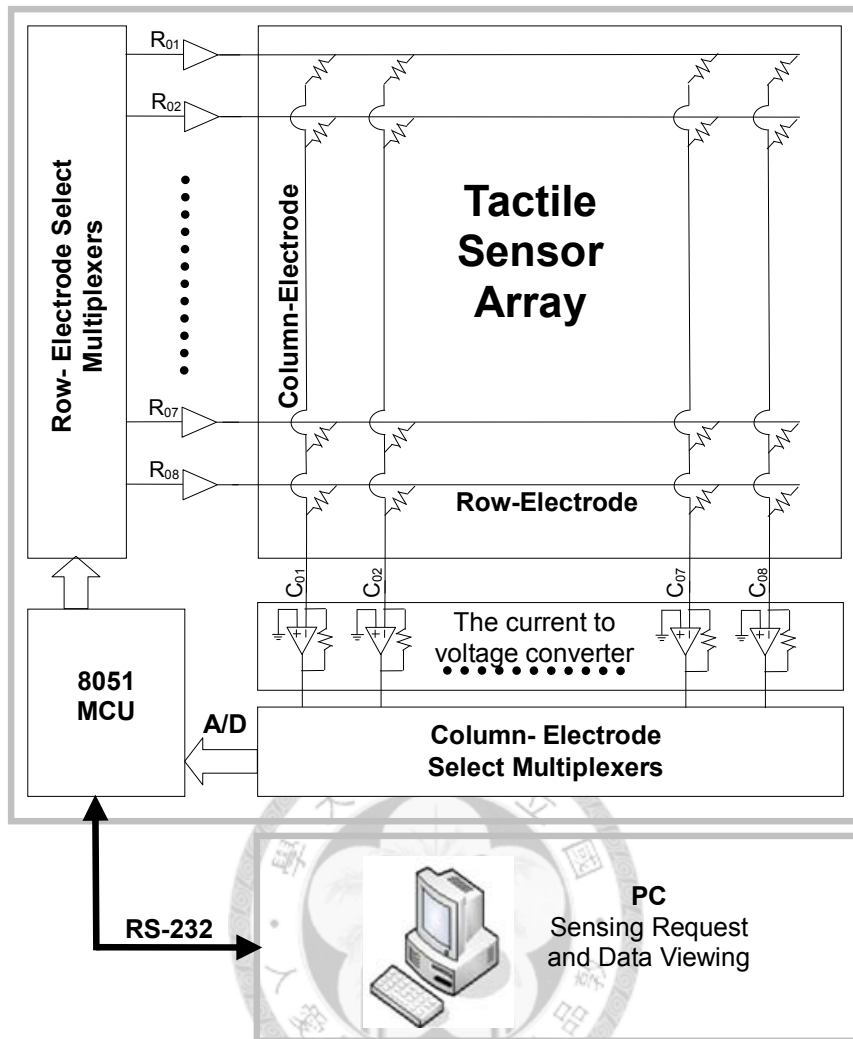


圖 4-13 壓力感測陣列之掃描電路系統架構圖

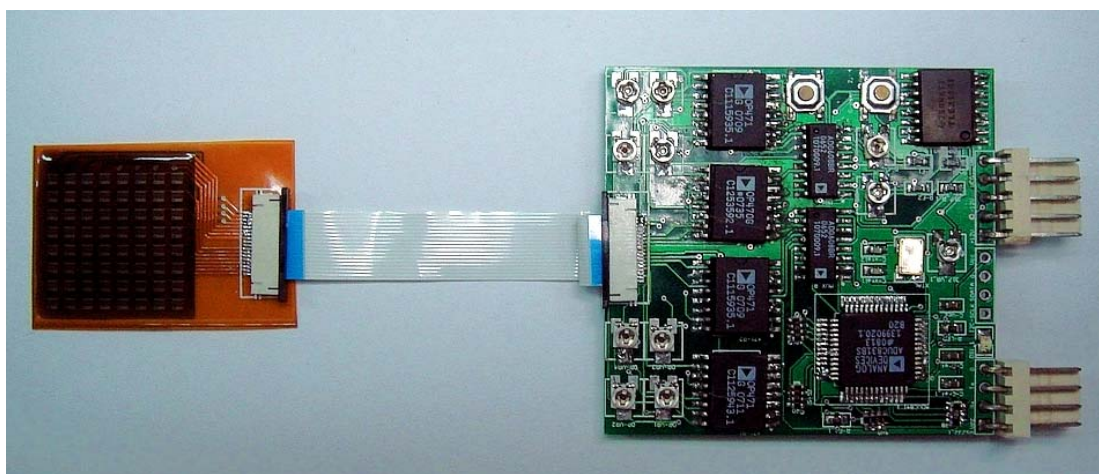


圖 4-14 壓力感測陣列與掃描電路實體圖

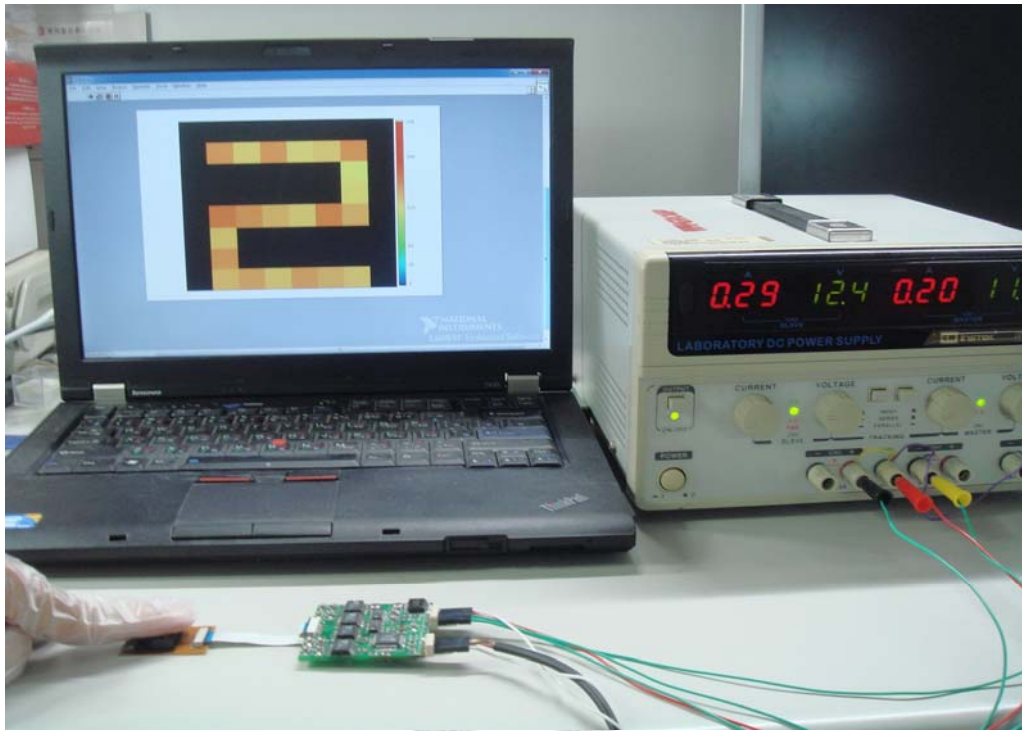


圖 4-15 壓力感測陣列與掃描電路系統實體圖

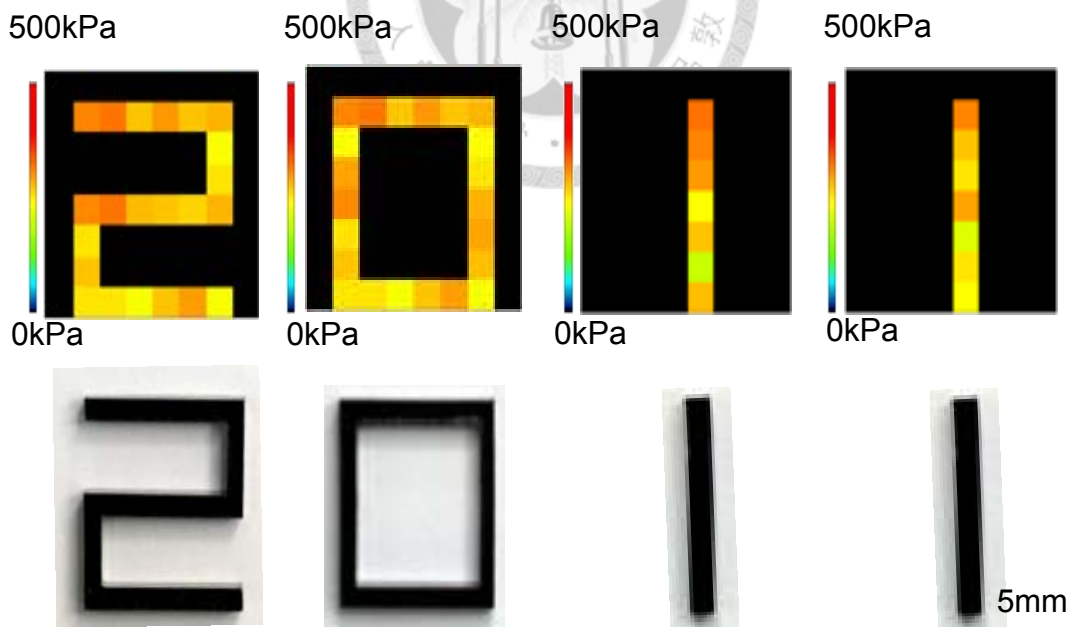


圖 4-16 感測陣列不同圖形之壓力分佈圖與壓克力實體圖

第五章 結論與未來展望

5.1 結論

在本研究中，我們開發了一種創新的壓力與溫度感測器，此感測器具有記憶以及清除電阻率之功能。此感測器是由導電高分子層與電極層所構成，相較於傳統壓阻式感測器之做法，奈米碳管僅以隨機分散的方式分佈於高分子中，所以無法充份運用奈米碳管所具有之非等向性的材料特性。本研究利用介電泳技術於高分子溶液中操縱奈米碳管，使奈米碳管有方向性地排列於電極之間，因此能夠充分發揮其非等向性的高導電度及高機械強度。其中，導電高分子溶液是由矽氧烷改質的奈米碳管與奈米銀粉分散在PDMS溶液中製成，奈米碳管經改質後可提高與PDMS之相容性。然而由於介電泳力有限，奈米碳管無法在過於濃稠的高分子材料中移動，故本研究使用溶劑將PDMS溶液稀釋，降低其黏滯性，並且搭配超音波震動的方式，使奈米碳管得以均勻地分散於溶液中，以進行介電泳。此外，由於介電泳能有效的吸引奈米碳管，使其堆積排列於電極之間，並構成有效的奈米碳管導電網路，因此，使用低濃度的奈米碳管含量，即能大幅增強導電高分子的導電特性和機械強度，本研究中之導電高分子溶液奈米碳管含量約為傳統混合方式的十分之一。

一般導電高分子感測器可偵測溫度或壓力造成之電阻率變化，但當外在因素除去後，即回復了初始值，而在本研究中開發之新型感測器不會因此而恢復初始值，具有記憶之效果。當感測器受壓時，所構成的奈米碳管導電網路因此而破壞，使得感測器的電阻率上升，而當壓力移除後電阻率不因壓力的去除而回復，而記憶了壓力釋放前之電阻率。若再次進行介電泳，可使被破壞的奈米碳管導電網路將重新組成，感測器將恢復至初始電阻率，具有清除之功能。同樣地，感測器對於溫度上升造成之電阻變化，也具有相同的感測機制，感測器之電阻率隨著溫度增加而上升，當溫度降至室溫後，感測器記錄了變化的電阻率，而可再次進行介

電泳回復初始電阻率。

我們也量測了感測單元承受壓力與溫度變化時的特性及重複性，並且探討不同電極間距造成電阻率變化之影響。

最後，以感測單元為基礎，搭配軟性印刷電路板之技術，製作8×8可撓式感測陣列，並且以此感測陣列整合掃瞄電路系統與LabVIEW[®]程式之人機介面，展示壓力分佈圖之影像記憶與清除功能。

5.2 未來展望

本研究所開發之新型電阻式感測器，為了更瞭解感測機制、提升其效能或是增加其功能性，可朝以下幾個地方進行改善：

1. 目前對於感測器電阻率記憶以及清除功能的感測機制仍未有明確的定論，除了在前面章節所提及之感測機制外，尚可探討另一感測機制之影響：奈米碳管受壓後彎曲而造成導電高分子電阻率上升[56]，當施加電壓後，奈米碳管回彈而使得電阻率恢復。
2. 感測器之電極間距越大，其穩定度越差，其原因與介電泳構成的奈米碳管導電網路數量有關，因此，針對較大間距之電極，可藉由增加溶液奈米碳管含量，或是提高施加之電壓，以增加介電泳時奈米碳管沉積之數量，達到最佳化之目的。

在本文的研究成果中，著重於新型感測器之開發、感測器之特性量測以及感測陣列之製作與其壓力分佈圖展示。對於未來仍有許多值得探討或是需要改進的地方，除此之外，此獨特的感測機制也有相當高的應用性，其可望廣泛應用於智慧型足跡記憶地毯、壓力感測器、溫度感測器、加速度開關、溫度開關等相關產品之研製，並具有不須即時監控，減少能源消耗之優點。

參考文獻

- [1] M. Y. Cheng, C. M. Tsao, Y. Z. Lai, and Y. J. Yang, "The development of a highly twistable tactile sensing array with stretchable helical electrodes," *Sensors and Actuators a-Physical*, vol. 166, pp. 226-233, 2011.
- [2] L. H. Wang, F. F. Ma, Q. S. Shi, H. H. Liu, and X. T. Wang, "Study on compressive resistance creep and recovery of flexible pressure sensitive material based on carbon black filled silicone rubber composite," *Sensors and Actuators a-Physical*, vol. 165, pp. 207-215, 2011.
- [3] A. T. Sellinger, D. H. Wang, L. S. Tan, and R. A. Vaia, "Electrothermal Polymer Nanocomposite Actuators," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 3430-3435, 2010.
- [4] K. Yuse, D. Guyomar, M. Kanda, L. Seveyrat, and B. Guiffard, "Development of large-strain and low-powered electro-active polymers (EAPs) using conductive fillers," *Sensors and Actuators a-Physical*, vol. 165, pp. 147-154, 2011.
- [5] V. P. Verma, S. Das, I. Lahiri, and W. Choi, "Large-area graphene on polymer film for flexible and transparent anode in field emission device," *Applied Physics Letters*, vol. 96, 2010.
- [6] N. Kishi, T. Kita, A. Magario, and T. Noguchi, "Field-emission properties of carbon nanotube composite in side-electron emission configuration," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, 2011.
- [7] H. S. Shin, K. H. Baek, S. S. Park, K. C. Song, G. W. Lee, H. D. Lee, J. S. Wang, K. Lee, and L. M. Do, "Maskless Laser Direct Patterning of PEDOT/PSS Layer for Soluble Process Organic Thin Film Transistor," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, pp. 3185-3188, 2010.
- [8] K. Hong, S. H. Kim, C. Yang, T. K. An, H. Cha, C. Park, and C. E. Park, "Photopatternable, highly conductive and low work function polymer electrodes

- for high-performance n-type bottom contact organic transistors," *Organic Electronics*, vol. 12, pp. 516-519, 2011.
- [9] L. Nguyen, F. Mighri, Y. Deyrail, and S. Elkoun, "Conductive Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Bipolar Plates Made from PVDF, PET and Co-continuous PVDF/PET Filled with Carbon Additives," *Fuel Cells*, vol. 10, pp. 938-948, 2010.
- [10] J. Yano, T. Shiraga, and A. Kitani, "Dispersed platinum and tin polyaniline film electrodes for the anodes of the direct methanol fuel cell," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 12, pp. 1179-1182, 2008.
- [11] J. R. Lu, X. F. Chen, W. Lu, and G. H. Chen, "The piezoresistive behaviors of polyethylene/foliated graphite nanocomposites," *European Polymer Journal*, vol. 42, pp. 1015-1021, 2006.
- [12] M. K. Abyaneh and S. K. Kulkarni, "Giant piezoresistive response in zinc-polydimethylsiloxane composites under uniaxial pressure," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 41, 2008.
- [13] S. Jiguet, A. Bertsch, H. Hofmann, and P. Renaud, "Conductive SU8 photoresist for microfabrication," *Advanced Functional Materials*, vol. 15, pp. 1511-1516, 2005.
- [14] T. Someya, Y. Kato, T. Sekitani, S. Iba, Y. Noguchi, Y. Murase, H. Kawaguchi, and T. Sakurai, "Conformable, flexible, large-area networks of pressure and thermal sensors with organic transistor active matrixes," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 102, pp. 12321-12325, 2005.
- [15] Y. J. Yang, M. Y. Cheng, W. Y. Chang, L. C. Tsao, S. A. Yang, W. P. Shih, Y. Chang, S. H. Chang, and K. C. Fan, "An integrated flexible temperature and tactile sensing array using PI-copper films," *Sensors and Actuators A-Physical*, vol. 143,

- no. 1, pp. 143-145, 2008.
- [16] M. Y. Cheng, W. Y. Chang, L. C. Tsao, Y. J. Yang "Design and fabrication of an artificial skin using PI-copper films," *20th IEEE International Conference on Microelectromechanical Systems (MEMS 2007)*, pp. 389-392, 2007.
- [17] S. Iijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [18] J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, and A. H. Windle, "Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites," *Polymer*, vol. 44, pp. 5893-5899, 2003.
- [19] J. Engel, J. Chen, N. Chen, S. Pandya, and C. Liu, "Multi-walled carbon nanotube filled conductive elastomers: materials and application to micro transducers," *19th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS 2006)*, pp. 246-249, 2006.
- [20] T. Sekitani, Y. Noguchi, K. Hata, T. Fukushima, T. Aida, and T. Someya, "A rubberlike stretchable active matrix using elastic conductors," *Science*, vol. 321, pp. 1468-1472, 2008.
- [21] K. Lee, S. S. Lee, J. A. Lee, K. C. Lee, and S. Ji, "Carbon nanotube film piezoresistors embedded in polymer membranes," *Applied Physics Letters*, vol. 96, 2010.
- [22] X. H. Song, S. Liu, Z. Y. Gan, Q. Lv, H. Cao, and H. Yan, "Controllable fabrication of carbon nanotube-polymer hybrid thin film for strain sensing," *Microelectronic Engineering*, vol. 86, pp. 2330-2333, 2009.
- [23] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. Kopke, B. Fiedler, and K. Schulte, "Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content," *Composites Science and Technology*, vol. 64, pp. 2363-2371, 2004.

- [24] Y. J. Jung, S. Kar, S. Talapatra, C. Soldano, G. Viswanathan, X. Li, Z. Yao, F. S. Ou, A. Avadhanula, R. Vajtai, S. Curran, O. Nalamasu, and P. M. Ajayan, "Aligned carbon nanotube-polymer hybrid architectures for diverse flexible electronic applications," *Nano Letters*, vol. 6, pp. 413-418, 2006.
- [25] F. Ko, Y. Gogotsi, A. Ali, N. Naguib, H. H. Ye, G. L. Yang, C. Li, and P. Willis, "Electrospinning of continuous carbon nanotube-filled nanofiber yarns," *Advanced Materials*, vol. 15, pp. 1161-1165, 2003.
- [26] E. Camponeschi, R. Vance, M. Al-Haik, H. Garmestani, and R. Tannenbaum, "Properties of carbon nanotube-polymer composites aligned in a magnetic field," *Carbon*, vol. 45, pp. 2037-2046, 2007.
- [27] J. F. Dai, Q. Wang, W. X. Li, Z. Q. Wei, and G. J. Xu, "Properties of well aligned SWNT modified poly (methyl methacrylate) nanocomposites," *Materials Letters*, vol. 61, pp. 27-29, 2007.
- [28] Y. Y. Zhang, C. J. Sheehan, J. Y. Zhai, G. F. Zou, H. M. Luo, J. Xiong, Y. T. Zhu, and Q. X. Jia, "Polymer-Embedded Carbon Nanotube Ribbons for Stretchable Conductors," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 3027-3031, 2010.
- [29] H. W. C. Postma, A. Sellmeijer, and C. Dekker, "Manipulation and imaging of individual single-walled carbon nanotubes with an atomic force microscope," *Advanced Materials*, vol. 12, pp. 1299-1302, 2000.
- [30] M. C. LeMieux, M. Roberts, S. Barman, Y. W. Jin, J. M. Kim, and Z. N. Bao, "Self-sorted, aligned nanotube networks for thin-film transistors," *Science*, vol. 321, pp. 101-104, 2008.
- [31] K. Yamamoto, S. Akita, and Y. Nakayama, "Orientation and purification of carbon nanotubes using ac electrophoresis," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 31, pp. L34-L36, 1998.
- [32] J. Q. Li, Q. Zhang, Y. H. Yan, S. Li, and L. Q. Chen, "Fabrication of carbon

- nanotube field-effect transistors by fluidic alignment technique," *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 6, pp. 481-484, 2007.
- [33] M. D. Lynch and D. L. Patrick, "Organizing carbon nanotubes with liquid crystals," *Nano Letters*, vol. 2, pp. 1197-1201, 2002.
- [34] Y. G. Zhang, A. L. Chang, J. Cao, Q. Wang, W. Kim, Y. M. Li, N. Morris, E. Yenilmez, J. Kong, and H. J. Dai, "Electric-field-directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes," *Applied Physics Letters*, vol. 79, pp. 3155-3157, 2001.
- [35] X. Q. Chen, T. Saito, H. Yamada, and K. Matsushige, "Aligning single-wall carbon nanotubes with an alternating-current electric field," *Applied Physics Letters*, vol. 78, pp. 3714-3716, 2001.
- [36] P. F. Li and W. Xue, "Selective Deposition and Alignment of Single-Walled Carbon Nanotubes Assisted by Dielectrophoresis: From Thin Films to Individual Nanotubes," *Nanoscale Research Letters*, vol. 5, pp. 1072-1078, 2010.
- [37] R. Krupke, F. Hennrich, H. von Lohneysen, and M. M. Kappes, "Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes," *Science*, vol. 301, pp. 344-347, 2003.
- [38] X. M. Liu, J. L. Spencer, A. B. Kaiser, and W. M. Arnold, "Selective purification of multiwalled carbon nanotubes by dielectrophoresis within a large array," *Current Applied Physics*, vol. 6, pp. 427-431, 2006.
- [39] J. E. Kim, J. K. Park, and C. S. Han, "Use of dielectrophoresis in the fabrication of an atomic force microscope tip with a carbon nanotube: experimental investigation," *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 2937-2941, 2006.
- [40] L. T. Liu, X. Y. Ye, K. Wu, R. Han, Z. Y. Zhou, and T. H. Cui, "Humidity Sensitivity of Multi-Walled Carbon Nanotube Networks Deposited by Dielectrophoresis," *Sensors*, vol. 9, pp. 1714-1721, 2009.

- [41] J. Suehiro, G. B. Zhou, and M. Hara, "Fabrication of a carbon nanotube-based gas sensor using dielectrophoresis and its application for ammonia detection by impedance spectroscopy," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 36, pp. L109-L114, 2003.
- [42] J. Q. Li, Q. Zhang, D. J. Yang, and J. Z. Tian, "Fabrication of carbon nanotube field effect transistors by AC dielectrophoresis method," *Carbon*, vol. 42, pp. 2263-2267, 2004.
- [43] C. M. K. M. Fung, V. T. S. Wong, R. H. M. Chan, and W. J. Li, "Dielectrophoretic batch fabrication of bundled carbon nanotube thermal sensors," *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 3, pp. 395-403, 2004.
- [44] H. J. Herrmann, B. Derrida, and J. Vannimenus, "Superconductivity Exponents in Two-Dimensional and 3-Dimensional Percolation," *Physical Review B*, vol. 30, pp. 4080-4082, 1984
- [45] M. J. Jiang, Z. M. Dang, S. H. Yao, and J. B. Bai, "Effects of surface modification of carbon nanotubes on the microstructure and electrical properties of carbon nanotubes/rubber nanocomposites," *Chemical Physics Letters*, vol. 457, pp. 352-356, 2008.
- [46] A. M. Shanmugharaj, J. H. Bae, K. Y. Lee, W. H. Noh, S. H. Lee, and S. H. Ryu, "Physical and chemical characteristics of multiwalled carbon nanotubes functionalized with aminosilane and its influence on the properties of natural rubber composites," *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 1813-1822, 2007.
- [47] T. P. Chua, M. Mariatti, A. Azizan, and A. A. Rashid, "Effects of surface-functionalized multi-walled carbon nanotubes on the properties of poly(dimethyl siloxane) nanocomposites," *Composites Science and Technology*, vol. 70, pp. 671-677, 2010.

- [48] X. H. Men, Z. Z. Zhang, H. J. Song, K. Wang, and W. Jiang, "Functionalization of carbon nanotubes to improve the tribological properties of poly(furfuryl alcohol) composite coatings," *Composites Science and Technology*, vol. 68, pp. 1042-1049, 2008.
- [49] M. P. Hughes, "AC electrokinetics: applications for nanotechnology," *Nanotechnology*, vol. 11, pp. 124-132, 2000.
- [50] M. Dimaki and P. Boggild, "Dielectrophoresis of carbon nanotubes using microelectrodes: a numerical study," *Nanotechnology*, vol. 15, pp. 1095-1102, 2004
- [51] C. Zhang, K. Khoshmanesh, F. J. Tovar-Lopez, A. Mitchell, W. Wlodarski, and K. Klantar-Zadeh, "Dielectrophoretic separation of carbon nanotubes and polystyrene microparticles," *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 7, pp. 633-645, 2009.
- [52] 廖信宏, "微機電式數位類比轉換反射鏡模組之研製及在白光干涉系統之應用," 國立台灣大學博士論文, 2010.
- [53] D. J. Elliott, *Integrated Circuit Fabrication Technology*, 2nd Ed., McGraw Hill, 1989.
- [54] M. Y. Cheng, C. M. Tsao and Y. J. Yang, "A novel highly-twistable tactile sensing array using extendable spiral electrodes," *22nd IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS 2009)*, pp. 92-95, 2009.
- [55] 曹展謀, "應用於仿生機器人之可高度伸展的觸覺感測陣列," 國立台灣大學碩士論文, 2009.
- [56] C. H. Hu, C. H. Liu, L. Z. Chen, Y. C. Peng, and S. S. Fan, "Resistance-pressure sensitivity and a mechanism study of multiwall carbon nanotube networks/poly(dimethylsiloxane) composites," *Applied Physics Letters*, vol. 93, 2008.

- [57] 林江珍, 林嵩祚, "奈米碳管有機分散性改質與應用," *石油季刊*, vol. 4, pp. 47-59, 2005.
- [58] A. Hirsch and O. Vostrowsky, "Functionalization of carbon nanotubes," *Functional Molecular Nanostructures*, vol. 245, pp. 193-237, 2005.
- [59] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, and S. S. Wong, "Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes," *Advanced Materials*, vol. 17, pp. 17-29, 2005.
- [60] J. Liu, A. G. Rinzler, H. J. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, "Fullerene pipes," *Science*, vol. 280, pp. 1253-1256, 1998.
- [61] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. S. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, and R. C. Haddon, "Solution properties of single-walled carbon nanotubes," *Science*, vol. 282, pp. 95-98, 1998.
- [62] J. Lee, M. Kim, C. K. Hong, and S. E. Shim, "Measurement of the dispersion stability of pristine and surface-modified multiwalled carbon nanotubes in various nonpolar and polar solvents," *Measurement Science & Technology*, vol. 18, pp. 3707-3712, 2007.
- [63] T. H. Hu, H. L. Xie, L. Chen, G. Q. Zhong, and H. L. Zhang, "Preparation and orientation behavior of multi-walled carbon nanotubes grafted with a side-chain azobenzene liquid crystalline polymer," *Polymer International*, vol. 60, pp. 93-101, 2011.
- [64] Y. P. Sun, K. F. Fu, Y. Lin, and W. J. Huang, "Functionalized carbon nanotubes: Properties and applications," *Accounts of Chemical Research*, vol. 35, pp. 1096-1104, 2002.
- [65] H. T. Ham, C. M. Koo, S. O. Kim, Y. S. Choi, and I. J. Chung, "Chemical modification of carbon nanotubes and preparation of polystyrene/carbon nanotubes

- composites," *Macromolecular Research*, vol. 12, pp. 384-390, 2004.
- [66] H. R. Aghabozorg, S. S. Kish, and A. M. Rashidi, "Solubility of functionalized carbon nanotubes in different solvents," *Journal of Applied Chemical Researches*, vol. 3, pp. 29-33, 2010.
- [67] T. Ramanathan, F. T. Fisher, R. S. Ruoff, and L. C. Brinson, "Amino-functionalized carbon nanotubes for binding to polymers and biological systems," *Chemistry of Materials*, vol. 17, pp. 1290-1295, 2005.
- [68] N. Choi, M. Kimura, H. Kataura, S. Suzuki, Y. Achiba, W. Mizutani, and H. Tokumoto, "Effect of amines on single-walled carbon nanotubes in organic solvents: Control of bundle structures," *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, vol. 41, pp. 6264-6266, 2002.
- [69] J. D. Shen, W. S. Huang, L. P. Wu, Y. Z. Hu, and M. X. Ye, "Study on amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes," *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, vol. 464, pp. 151-156, 2007.
- [70] K. D. Ausman, R. Piner, O. Lourie, R. S. Ruoff, and M. Korobov, "Organic solvent dispersions of single-walled carbon nanotubes: Toward solutions of pristine nanotubes," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 8911-8915, 2000.

附錄 A

奈米碳管改質與分散

在本附錄中將介紹奈米碳管改質方式，以及其於溶劑中之分散性。奈米碳管在各領域上皆具有極高之應用價值，也為近年來全世界各研究團隊公認重要的奈米材料之一，而奈米碳管分散性為其應用需率先突破之重點，因其本身之幾何型態以及化學結構，因此難分散於一般有機溶劑或水溶液中，造成奈米碳管糾結成團懸浮於溶液中，或沉積在溶劑底部之情形。為了使奈米碳管能有效地分散在溶劑中，對奈米碳管表面做適當的改質，改善奈米碳管在溶劑中的分散效果。以下為常見之奈米碳管改質法[57]：

- a. 高分子包覆表面改質法(noncovalent exohedral functionalization with polymers)：使用能夠與奈米碳管表面產生相互吸引力之高分子，藉此引力而形成不同的包覆型態以提升對於溶劑之相容性。如圖A-1(a)所示[58]。
- b. 缺陷位置官能基化(defect-group functionalization)：在強氧化劑的影響下，攻擊奈米碳管五圓環和七圓環之缺陷部位，氧化後的奈米碳管表面生成羧酸官能基(carboxyl, -COOH)，並可再藉此官能基與其他高分子鍵結。如圖A-1(b)所示。此改質法之衍生物如圖A-2所示[59]。
- c. 介面活性劑改質法(noncovalent exohedral functionalization with surfactant)：利用介面活性劑之疏水端與奈米碳管吸附，親水端則促使奈米碳管於溶劑中之分散，同時可藉由介面活性劑之之主鏈段延伸於溶劑中，提高奈米碳管溶解度，長見之介面活性劑如SDS、Triton X-100等)。如圖A-1(c)所示。
- d. 管壁共價鍵官能基化(covalent sidewall functionalization)：以特定的化學反應，與奈米碳管表面之C=C雙鍵進行改質，如圖A-1(d)所示，以此法之改質可避面攻擊奈米碳管缺陷位置而造成破壞。圖A-3為以此法改質之奈米碳管[59]。

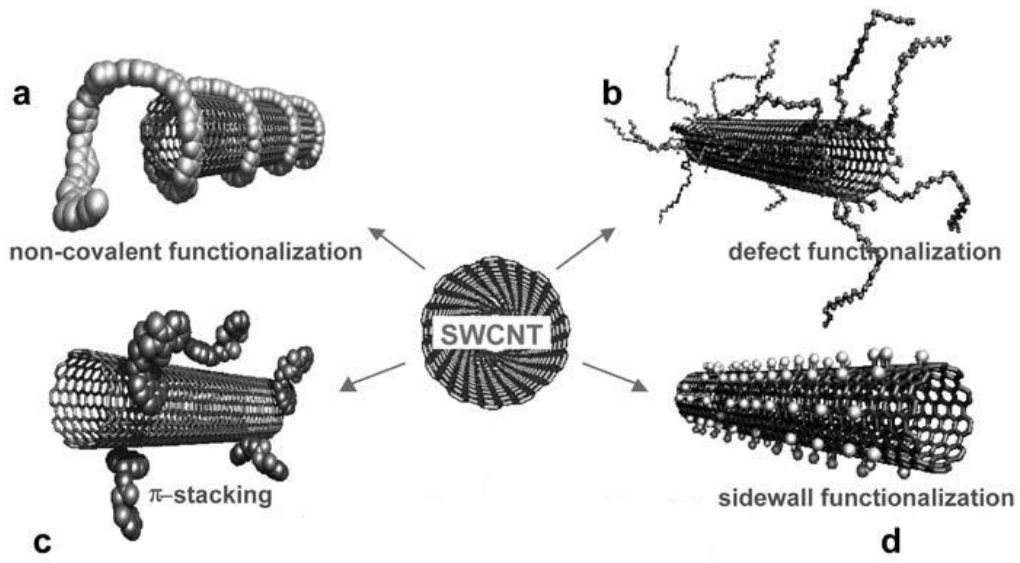


圖 A-1 奈米碳管改質法[58]

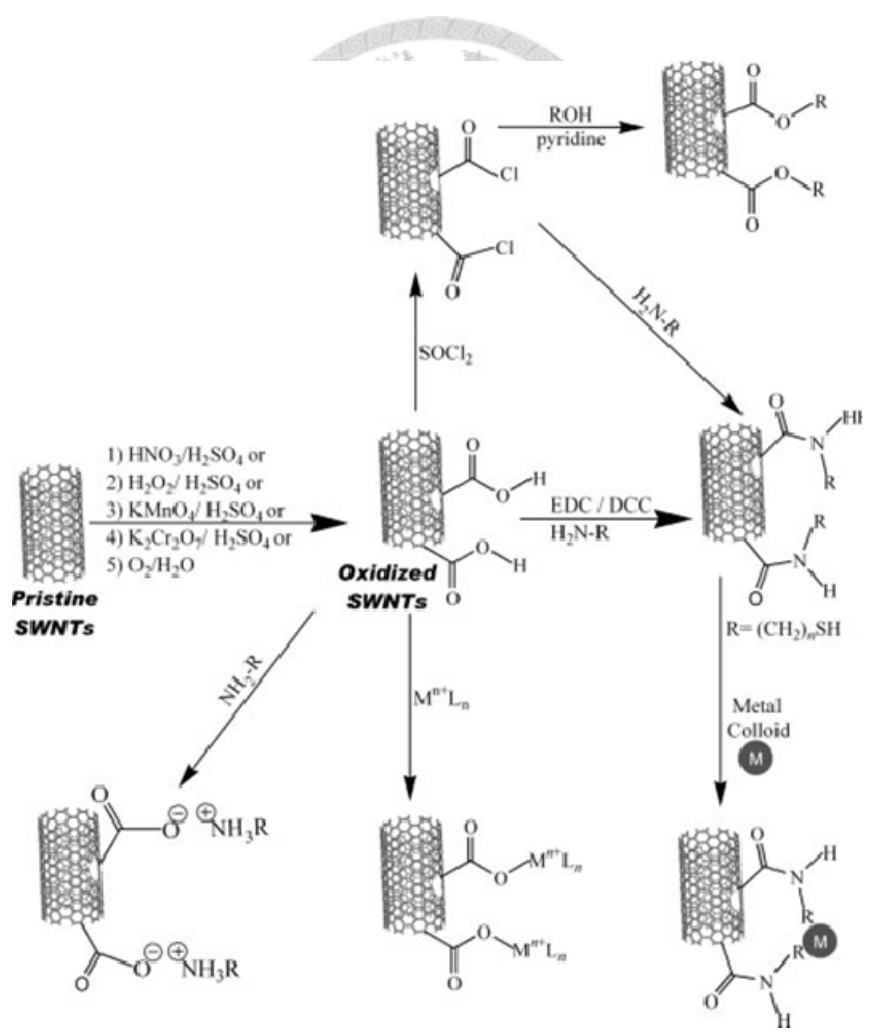


圖 A-2 奈米碳管缺位位置官能基化改質法[59]

1. 氧化法(oxidation)：氧化法為最常見的改質方法，透過酸處理方式對奈米碳管進行改質。使用強氧化劑如硫酸(sulfuric acid, H_2SO_4)與硝酸(nitric acid, HNO_3)之混合溶液，在強氧化劑的影響下，奈米碳管表面結構產生氧化作用，破壞奈米碳管石墨層之碳原子結構，使其表面生成羧酸官能基，而羧酸官能基具有氫鍵，因此可藉氫鍵之吸引力，分散於極性溶劑中(如：水、酒精等)。
2. 醯氯化法(acyl chlorination)：酸處理後之奈米碳管可以經由與羧酸官能基團的反應而接技上不同的官能基團，而使其具有更好的反應性，最常使用之方法為醯氯化法，此法即是使用氧化後的奈米碳管與氯化亞硫醯(thionyl chloride, $SOCl_2$)反應，以此醯化奈米碳管表面，使奈米碳管表面之羧基形成更具活性之醯氯官能基(acylchloride, $-COCl$)，醯氯基為羧基衍生物中最不穩定之官能基，很容易再與其他化合物反應，因此常使用此法再進一步改質成所需之官能基。
3. 胺化法(amidation)：酸處理後之奈米碳管可以在觸媒的存在下與胺(amine, $R-NH_2$)反應，或是利用具高反應性醯氯基改質之奈米碳管與直接與胺反應，改質成醯胺基(amide)之奈米碳管。

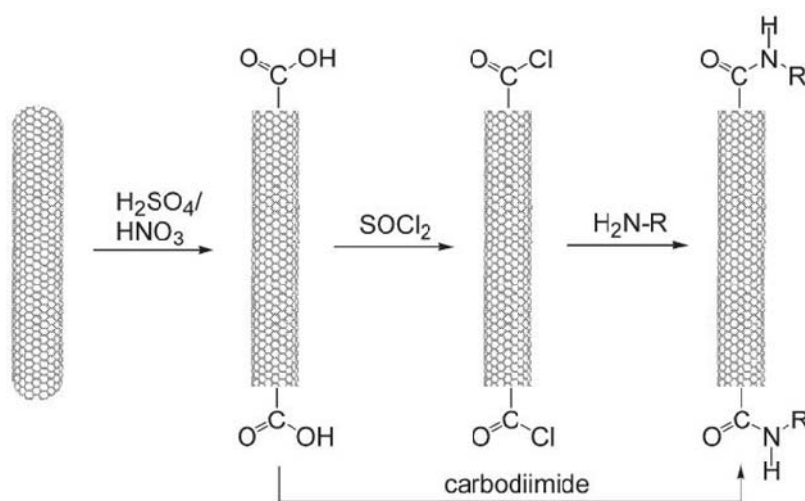


圖 A-4 奈米碳管氧化、醯氯化、胺化之改質[58]

表 A-1 為未經改質奈米碳管、羧基改質奈米碳管與胺基改質奈米碳管於常用溶劑之分散性，溶劑分別為去離子水(D.I. water)、異丙醇(isopropyl Alcohol, IPA)、甲醇(methanol)、乙醇(ethanol)、丙酮(acetone)、正己烷(hexane)、苯(benzene)、甲苯(toluene)、氯仿(chloroform)、四氫呋喃(tetrahydrofuran, THF)、二氯甲烷(dichloromethane, DCM)與二甲基甲醯胺(dimethylformamide, DMF)。表中“++”表示可溶，“+”表示微溶，“-”表示難溶。

Solvent \ Type	Pristine CNT	CNT-COOH	CNT-amide
D.I. water	-	++	-
IPA	-	++	-
Methanol	+	++	++
Ethanol	-	++	++
Acetone	-	++	-
Hexane	-	-	++
Benzene	-	-	++
Toluene	-	-	++
Chloroform	-	+	++
THF	-	++	+
DCM	-	-	++
DMF	-	++	++

表 A-1 不同類型奈米碳管於常見溶劑之分散性[60]-[70]

附錄 B

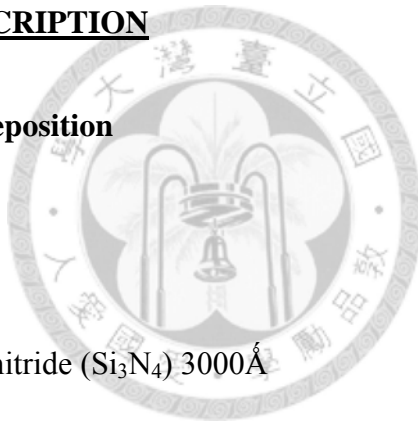
PROCESS TRAVELER

台大機械系 微機電實驗室

DEP Interdigitatal Electrode

Starting material: 4" silicon wafer <100> p/b,
1-10 Ω -cm, 525 μ m-thick,
polished wafer

<u>STEP #</u>	<u>STEP DESCRIPTION</u>
[NCTU-NFC]	Nitride Deposition
1.1	RCA Clean
1.2	LPCVD Low-stress nitride (Si_3N_4) 3000 \AA



[NEMS-Center]	Metal Deposition
2.1	E-beam evaporation, from backside 300 \AA Cr / 3000 \AA Au

[NEMS-Center]	
3.1	Cleaning
3.2	Priming HMDS, evaporation
3.3	Dehydration bake

Hot plate 95°C, 10 min.

3.4 Spin PR

Spin coater, AZ4620 (500rpm for 5 sec.,5000rpm for 50sec.)

3.5 Soft baking

Hot plate 95°C, 10 min.

3.6 Exposure

Soft contact

Gap 70 um

150 mJ/ cm²

3.7 Development

TMAH

3.8 Rinse

DI water, 1 min.

3.9 N₂ Drying

3.10 Hard baking

Hot plate 120°C, 30 min.

3.11 Au etching

I₂ : KI : H₂O = 5 : 10 : 85

3.12 Rinse

D.I water

3.13 Cr etching

Cr-7

3.14 Rinse



D.I water

3.15 PR removing

Acetone

3.16 N₂ Drying

3.17 Observation with microscope

[NEMS Center]

4.1 Dicing

