

國立臺灣大學工學院機械工程學系

碩士論文

Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis



含奈米碳管的光固化樹脂列印成品導電性探討

Study on the conductivity of printed product which is made from
photosensitive resin containing carbon nanotube

黃曼薇

Man-Wei Huang

指導教授：單秋成 博士

Advisor: Chow-Shing Shin, Ph.D.

中華民國 111 年 8 月

August , 2022

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書
MASTER'S THESIS ACCEPTANCE CERTIFICATE
NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

含奈米碳管的光固化樹脂列印成品導電性探討

Study on the conductivity of printed product which is made
from photosensitive resin containing carbon nanotube

本論文係黃曼薇 (R09522512) 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 111 年 8 月 25 日承下列考試委員審查通過及
口試及格，特此證明。

The undersigned, appointed by the Department of Mechanical Engineering on 25 August 2022 have
examined a Master's thesis entitled above presented by MAN-WEI HUANG(R09522512) candidate
and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

單秋成
(指導教授 Advisor)

劉德強 林宏都

系主任/所長 Director:

林宏都

致謝

首先感謝 單秋成教授這兩年的耐心指導，並在實驗和撰寫論文上提供許多寶貴建議，因此才能完成此論文。感謝 林志郎、劉德騏教授撥空擔任口試委員，並提出論文需要修改的地方，讓我的論文更加完善。

感謝啟軒學長在畢業之際仍撥空教導我機台的運用，並在畢業後不厭其煩的回答我的問題。感謝慶丞、梓維、韋智學長以學長的角度分享了許多經驗，並帶著我們這些學弟妹去 118 巷吃美食。感謝亮維、歆語、立揚、日昌這兩年的陪伴，一起為論文奮鬥，並互相討論遇到的問題。感謝碩一在進行實驗的同時還要處理實驗室的相關事務，讓我們這些學長姊可以專心做實驗。感謝家人、朋友一路以來的支持，讓我可以專心在學業上。

摘要

本研究以混入奈米碳管的光敏樹脂作為列印原料，使用以 DLP 投影機作為光源、增設刮刀機構的 DLP 上照式系統印製出具有導電性的結構，並探討列印原料固化前、中、後的電阻與相關參數之間的關係。列印原料根據混入的奈米碳管外徑和長度的不同分成兩種，探討奈米碳管尺寸對列印原料電阻的影響。

首先探討列印原料內的奈米碳管經設備分散均勻後，列印原料電阻與時間之間的關係，並延伸探討同一時間下列印原料電阻與施加之電流之間的關係，接著在列印過程中同步量測列印原料的電阻，更進一步了解列印過程中列印原料的電阻變化，並比較列印原料固化前後的電阻。

印製出具有導電性的結構後，嘗試對結構進行高溫加熱，探討加熱前後電阻的變化，並另外嘗試將結構放置於兩個不同濕度的環境下一個月，觀察水氣對結構電阻的影響。

最後印製出指叉結構，並說明列印過程中遇到的問題，接著對指叉結構進行實驗得到其電容、阻抗與環境溫濕度之間的關係，並計算出理論電容與相關參考文獻進行比較。

關鍵字:DLP 光固化技術、奈米碳管、指叉電極、電阻、電容、阻抗

Abstract

In this study, the photosensitive resin mixed with carbon nanotubes was used as the printing materials, and the conductive structures were printed by a DLP (Digital Light Processing) top-down system with the DLP projector as light source and the additional sweeper mechanism. The relationship between the resistance of the printing materials before, during, and after curing and the related parameters was discussed. The printing materials were divided into two types according to outer diameter and length of mixed carbon nanotubes, and the influence of size of carbon nanotubes on the resistance of the printing materials was discussed.

Firstly of all, the relationship between a resistance of the printing materials and a time after carbon nanotubes in the printing materials were uniformly dispersed by equipments was discussed, and the relationship between the resistance of the printing materials and applied current at the same time was further discussed. Then, the resistance of the printing materials was measured simultaneously during printing process in order to know more about the resistance change of the printing materials during printing process, and compared the resistance of the printing materials before and after curing.

After printing and getting the conductive structures, this study tried to heat the structures at high temperature to discuss the change of the resistance, and also tried to place the structures in two environments with different humidity for a month to observe the effect of moisture on the resistance of the structures .

Finally, the interdigitated structures were printed and gotten, and the problems encountered in the process of printing the interdigitated structures were explained. Then, the interdigital structures were tested to obtain the relationship between their capacitance and impedance and ambient temperature and humidity. Then, the theoretical capacitance was calculated and compared with related references.

key words : DLP Vat Polymerization, Carbon Nanotube, Interdigital Electrode,
Resistance, Capacitance, Impedance

目錄



致謝	I
摘要	II
Abstract.....	III
目錄	V
圖目錄	X
表目錄	XIX
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 研究動機	2
1.3 論文架構	3
第二章 文獻回顧	4
2.1 積層製造成型技術(Additive Manufacturing).....	4
2.1.1 光聚合固化(Vat Polymerization).....	5
2.2 DLP 光固化成型技術(Digital Light Processing).....	5
2.2.1 DLP 光學投影機.....	6
2.2.2 DMD(Digital Micro-mirror Device)晶片	6
2.2.3 DLP 上照式及下照式製程之比較.....	7
2.2.3.1 DLP 上照式製程.....	8
2.2.3.2 DLP 下照式製程.....	9
2.2.3.3 比較	9
2.3 裝載刮刀機構(Sweeper)的光聚合固化技術.....	9
2.4 利用 DLP 光固化成型技術印製具有奈米碳管的結構.....	11
2.4.1 奈米碳管(Carbon Nanotube, CNT)	11

2.4.2	相關文獻回顧	12
2.5	指叉電極(Interdigital Electrode)	13
2.5.1	幾何結構和歷史發展	13
2.5.2	工作原理(Work Principle)	13
2.5.3	應用	14
第三章	實驗設備及系統架構	16
3.1	列印系統架構與相關設備	16
3.1.1	DLP 光學投影機	17
3.1.2	移動平台	17
3.1.3	刮刀機構	17
3.1.4	列印平台	18
3.1.5	CIS 對焦系統	19
3.1.6	馬達及曝光控制軟體 Creation Weekshop	20
3.2	實驗材料	20
3.2.1	Deep Black 3D 列印用光敏樹脂	20
3.2.2	奈米碳管	21
3.3	製作具導電性之光敏樹脂用設備	21
3.3.1	電子天秤	21
3.3.2	超音波打碎機與高速度均質機	22
3.4	實驗設備	22
3.4.1	熱風循環烘箱	22
3.4.2	恆溫恆濕箱	22
3.5	導電性量測用設備	23
3.5.1	電源量測儀器	23
3.5.2	多功能 I/O 介面卡	23

3.6	量測設備	23
3.6.1	萬用電錶	23
3.6.2	LCR 電錶	23
3.6.3	立體顯微鏡	24
3.7	其他設備	24
3.7.1	導電銀膠	24
3.7.2	電子防潮箱	24
3.7.3	指針式溫溼度計	24
第四章	實驗原理及流程	25
4.1	列印流程	25
4.2	CAD 模型設計	26
4.2.1	指叉結構	26
4.2.2	間距測試模型	27
4.2.3	長方體	27
4.3	調降曝光圖灰階	28
4.3.1	原因	28
4.4	改寫 G-code 和 CWS 檔	29
4.4.1	刮刀列印製程執行步驟	29
4.4.2	G-code	30
4.4.2.1	G-code 架構	30
4.4.2.2	改寫說明	31
4.4.3	CWS 檔	32
4.4.3.1	CWS 檔之介紹	32
4.4.3.2	改寫說明	32
4.5	列印平台對焦	33

4.6	調整刮刀高度及初始位置	34
4.7	調配樹脂	35
4.7.1	奈米碳管濃度	35
4.8	樹脂液面對齊蓋玻片表面	36
4.9	表面觀察與電學性質量測	36
4.9.1	表面觀察	36
4.9.2	電學性質量測	36
第五章	實驗結果及討論	38
5.1	樹脂電阻與時間之關係探討	38
5.1.1	目的	38
5.1.2	樹脂電壓變化量測流程	39
5.1.3	摻入 0.3wt%MNS-CNT 的 DB 樹脂量測結果與討論	40
5.1.4	摻入不同濃度 C-CNT 的 DB 樹脂量測結果與探討	43
5.2	樹脂電阻與施加之電流的關係探討	46
5.2.1	目的與步驟	46
5.2.2	摻入 0.3wt%MNS-CNT 的 DB 樹脂量測結果與討論	47
5.2.3	摻入不同濃度 C-CNT 的 DB 樹脂量測結果與討論	48
5.3	玻璃棒攪拌對樹脂電阻的影響探討	49
5.3.1	目的與步驟	49
5.3.2	量測結果與討論	50
5.4	濕度對結構電阻的影響探討	52
5.4.1	目的與流程	52
5.4.2	量測結果與討論	53
5.5	列印過程中樹脂電阻變化探討	54
5.5.1	目的與流程	54

5.5.2	摻入 0.3wt%MNS-CNT 的 DB 樹脂量測結果與探討	55
5.5.3	MNS-CNT0.3 固化前後電阻的比較	57
5.5.4	摻入不同濃度 C-CNT 的 DB 樹脂量測結果與探討.....	61
5.5.5	MNS-CNT 與 C-CNT 之比較	65
5.6	與參考文獻使用之列印原料的比較	65
5.6.1	目的與步驟	65
5.6.2	結果與討論	66
5.7	高溫加熱對結構電阻的影響探討	67
5.7.1	目的與步驟	67
5.7.2	量測結果與討論	68
5.7.3	對導電銀膠進行多次高溫加熱後之結果	72
5.8	指叉結構的偵測靈敏度測試	73
5.8.1	目的	73
5.8.2	列印遇到的問題	73
5.8.3	偵測靈敏度實驗流程	76
5.8.4	對濕度的偵測靈敏度實驗結果	77
5.8.5	對溫度的偵測靈敏度實驗結果	80
5.8.6	與參考文獻之比較	82
5.8.7	濕度與指叉結構直流電阻之關係探討	84
第六章	結論及未來展望	84
6.1	結論	87
6.2	未來展望	87
參考文獻		89
附錄		94

圖目錄



圖 2.1 積層製造成型技術流程[2]	4
圖 2.2 DLP 光固化成型技術示意圖[12]	5
圖 2.3 單片式 DLP 光學投影機光路系統架構[15]	6
圖 2.4 兩個相同的 DMD 立體架構示意圖[16]	7
圖 2.5 DMD 分別為 ON 及 OFF 模式下光源的反射情形[17]	7
圖 2.6 二位元脈衝寬度調變訊號處理技術[18]	7
圖 2.7 DLP 上照式製程(Top-Down)示意圖[20]	8
圖 2.8 使用 DLP 上照式製程印製出來的成品[19]	8
圖 2.9 平台上的樹脂液面凹凸不平示意圖[19]	8
圖 2.10 DLP 下照式系統示意圖[20]	9
圖 2.11 搭配刮刀機構的 SLA 光固化成型技術[23]	10
圖 2.12 未使用刮刀機構印製出來的成品 (a)上視圖 (b)側視圖[21]	10
圖 2.13 不同尺寸的奈米碳管顯微圖(a 由五片石墨片組成，直徑為 6.7nm ; b.由兩片石墨片組成，直徑為 5.5nm ; c 由七片石墨片組成，直徑為 2.2nm)[24]	11
圖 2.14 奈米碳管的分類[28]	12
圖 2.15 多壁奈米碳管濃度與(a)導電率之關係圖 (b)黏稠度之關係圖[29]	12
圖 2.16 指叉電極外型[31]	13
圖 2.17 (a)平行板電容器電場傳遞方向 (b)指叉電極電場傳遞方向[34]	14
圖 2.18 Martinez-Estrada 等人所設計的兩種指叉電極的尺寸 (a)短指叉電極 (b)長指叉電極[35]	15
圖 2.19 利用刺繡技術製作而成的兩種電極環境濕度與阻抗之關係圖(溫度固定在 20°C) (a)短指叉電極 (b)長指叉電極[35]	15
圖 3.1 列印系統架構	16

圖 3.2 三軸移動控制平台	17
圖 3.3 刮刀機構架構	18
圖 3.4 刮刀本體	18
圖 3.5 列印平台	19
圖 3.6 CIS 對焦系統	19
圖 3.7 (a)恆溫恆濕箱 (b) 恆溫恆濕儀溫溼度可控制能力範圍表[41]	22
圖 3.8 (a)LCR 電錶 (b)專屬夾治具	23
圖 4.1 列印流程	25
圖 4.2 指叉式結構上視圖	26
圖 4.3 指叉組的三個設計參數	26
圖 4.4 間距測試模型(線寬為 3 $\times$)	27
圖 4.5 長方體等角圖	27
圖 4.6 長方體的長與寬	27
圖 4.7 調降灰階後的曝光圖	28
圖 4.8 列印步驟 (a) 預備狀態 (b) 印製第一層 (c) 印製剩餘層	30
圖 4.9 G-code 架構 (a) Start (b) Run(第一層) (c) End.....	31
圖 4.10 修改後之 G-code	32
圖 4.11 Run 前八組對應之曝光圖	33
圖 4.12 (a)對焦前 (b)對焦後線條粗細之呈現	34
圖 4.13 刮刀邊緣貼齊列印平台表面	34
圖 4.14 刮刀移動前後位置之呈現 (a) 刮刀移動前之示意圖 (b) 刮刀移動後之示意圖 (c) 刮刀移動前之實際圖 (d) 刮刀移動後之實際圖	35
圖 4.15 列印平台表面對齊樹脂液面之示意圖	36
圖 4.16 指叉結構電線連接情況 (a) 紅色框框標示左側的兩個電極有額外接上沒有任何接頭的多芯電線 (b) 與左側電極連接的兩條多芯電線接頭形式 (c) LCR 電	

錶專屬夾治具夾住多芯電線之銅線	37
圖 5.1 立方體量測裝置 (a) 示意圖 (b) 實際圖 (c) 焊接處 (d) 電線接頭形式	39
圖 5.2 LabVIEW 圖型化程式碼	40
圖 5.3 四種狀態的 MNS-CNT0.3 長時間靜置下電阻與量測時間之關係圖(各數據使用的 MNS-CNT0.3 狀態和施加之電流詳述於表 5.2 和表 5.3).....	41
圖 5.4 摻入 C-CNT 的 DB 樹脂不同狀態下經長時間靜置電阻與量測時間之關係圖 (各數據使用的列印原料狀態詳述於表 5.6).....	44
圖 5.5 C-CNT3 與 MNS-CNT0.3 之比較(各數據使用的列印原料狀態和施加之電流見於表 5.2、表 5.3、表 5.6 和圖 5.4).....	45
圖 5.6 C-CNT0.3 與 MNS-CNT0.3 之比較(各數據使用的列印原料狀態和施加之電流見於表 5.2、表 5.3、表 5.6 和圖 5.4).....	45
圖 5.7 MNS-CNT0.3 電阻與施加之電流的關係圖	47
圖 5.8 立方體量測裝置通電後在列印原料中的磁場示意圖 (a) 側視(b) 上視...	48
圖 5.9 C-CNT3 電阻與施加在其中的電流之關係圖	48
圖 5.10 C-CNT0.3 電阻與施加在其中的電流之關係圖	49
圖 5.11 MNS-CNT0.3 靜置 2 天後使用玻璃棒攪拌前電阻與量測時間之關係圖 .	50
圖 5.12 (a) 玻璃棒插在樹脂中之示意圖 (b) 將玻璃棒從樹脂中拿出後之示意圖	50
圖 5.13 C-CNT3 靜置 1 天後使用細長木棒攪拌前後電阻與量測時間之關係圖 (a) 攪拌前 1 分鐘 (b) 攪拌後 10 分鐘內	51
圖 5.14 C-CNT0.3 靜置 1 天後使用細長木棒攪拌前後電阻與量測時間之關係圖 (a) 攪拌前 1 分鐘 (b) 攪拌後 10 分鐘內	52
圖 5.15 EOHOSR-1 和 EOHOSR-2 電阻與量測時間之關係圖.....	54
圖 5.16 H 型量測裝置 (a) 示意圖 (b) 尺寸標示 (c) 安裝位置示意圖 (d) 實際圖-整體 (e) 實際圖-排除電線 (f) 實際圖-電極 (g) 安裝位置實際圖-前視 (h) 安裝	

位置實際圖-上視.....	55
圖 5.17 刮刀列印製程四個動作對應的 MNS-CNT0.3 電阻變化	56
圖 5.18 20211120-三次列印過程中 MNS-CNT0.3 電阻變化	57
圖 5.19 CORBAARC-1、CORBAARC-2 和 CORBAARC-3 電阻與經過時間之關係 圖(經過時間以印製完成瞬間為基準).....	58
圖 5.20 列印 CORBAARC-1、CORBAARC-2 和 CORBAARC-3 過程中電阻變化	59
圖 5.21 CORBAARC-1、CORBAARC-2 和 CORBAARC-3 理想電阻與實際電阻之 比較 (a) CORBAARC-1 (b) CORBAARC-2 (c) CORBAARC-3.....	60
圖 5.22 執行列印平台上下移動時 C-CNT0.3 對應的電阻變化	61
圖 5.23 七次列印過程中 C-CNT0.3 電阻與量測時間之關係	62
圖 5.24 修改後之長方體尺寸	63
圖 5.25 兩次列印過程中 C-CNT1 電阻與量測時間之關係	64
圖 5.26 C-CNT1 和 C-CNT0.3 列印過程中電阻與量測時間之關係(C-CNT0.3 取第 一次列印的電阻變化).....	64
圖 5.27 唐啟軒使用的毫米級結構尺寸(單位 : mm)[21].....	66
圖 5.28 將結構電線從熱風循環烘箱通風口拉出與電源量測儀器連接在加熱過程 中監控結構電壓變化	68
圖 5.29 EOHTHOSR-1 和 EOHTHOSR-2 電阻與經過時間之關係圖	69
圖 5.30 EOHTHOSR-1 和 EOHTHOSR-2 電阻與經過時間之關係圖(排除第一次加 熱前之電阻).....	70
圖 5.31 EOHTHOSR-3 和 EOHTHOSR-4 每次加熱對應的電阻下降率	72
圖 5.32 導電銀膠試片 (a)製作示意圖 (b)實際整體圖 (c)實際局部圖.....	72
圖 5.33 導電銀膠試片經歷 10 次加熱和靜置期間電阻與量測時間之關係	73
圖 5.34 線間距設為 277.12 μ m 下印製出來的指叉電極	74

圖 5.35 相同尺寸、外型、列印參數下，在(a)表面經砂紙刮過的蓋玻片 (b)未經任何處理的蓋玻片成形的指叉結構	75
圖 5.36 相同尺寸、外型、列印參數下，在(a)表面鋪上一層固化樹脂的蓋玻片 (b)未經任何處理的蓋玻片成形的指叉結構	75
圖 5.37 厚度不一標示	76
圖 5.38 (a)列印平台在 MNS-CNT0.3 中 (b)列印平台上升至指定位置 (c)刮刀刮平樹脂液面 (d)曝光過程中在已固化結構表面的樹脂從邊緣開始流掉	76
圖 5.39 指叉結構-編號 1 的濕度-阻抗關係(a)0.0001kHz (b)200kHz	78
圖 5.40 指叉結構-編號 2 的濕度-阻抗關係(a)0.0001kHz (b)200kHz	78
圖 5.41 指叉結構-編號 1 的濕度-電容關係(a)0.0001kHz (b)200kHz	79
圖 5.42 指叉結構-編號 2 的濕度-電容關係(a)0.0001kHz (b)200kHz	79
圖 5.43 指叉結構-編號 1 與指叉結構-編號 2 第一次量測得到的濕度-阻抗關係比較(a)0.0001kHz (b)200kHz	80
圖 5.44 指叉結構-編號 1 與指叉結構-編號 2 第一次量測得到的濕度-電容關係比較(a)0.0001kHz (b)200kHz	80
圖 5.45 指叉結構-編號 3 量測得到的溫度-阻抗關係(a)0.0001kHz (b)200kHz	81
圖 5.46 指叉結構-編號 3 量測得到的溫度-電容關係(a)0.0001kHz (b)200kHz	81
圖 5.47 指叉結構比較處與總寬標示	82
圖 5.48 放大縮小後的三種指叉結構外觀	83
圖 5.49 指叉結構電容計算參數標示	84
圖 5.50 指叉結構上下側標示示意圖	85
圖 5.51 指叉結構-編號 4 上下側的直流電阻與濕度之關係(溫度固定為 50°C、濕度範圍在 50%RH 到 80%RH 之間)	86
圖 5.52 指叉結構-編號 4 上下側的直流電阻與濕度之關係(溫度固定為 30°C、濕度範圍在 60%RH 到 80%RH 之間)	86

附圖 1 EOHOSR-1 (a)立體顯微鏡觀察到之結構 (b) 接上電線後之呈現-整體 (c) 接上電線後之呈現-結構.....	94
附圖 2 EOHOSR-2 (a)立體顯微鏡觀察到之全貌 (b) 接上電線後之呈現-整體 (c) 接上電線後之呈現-結構.....	94
附圖 3 CORBAARC-1 (a)接上電線後之呈現-整體 (b)接上電線後之呈現-結構...	95
附圖 4 CORBAARC-2 (a)立體顯微鏡觀察到之結構 (b) 接上電線後之呈現-整體 (c) 接上電線後之呈現-結構	95
附圖 5 CORBAARC-3 (a)立體顯微鏡觀察到之結構 (b) 接上電線後之呈現-整體 (c) 接上電線後之呈現-結構	96
附圖 6 CORBAARC-1 兩端與中間的長與寬 (a)左端的長 (b)中間的長 (c)右端的長 (d)左端的寬 (e)中間的寬 (f)右端的寬.....	97
附圖 7 CORBAARC-2 兩端與中間的長與寬 (a)左端的長 (b)中間的長 (c)右端的長 (d)左端的寬 (e)中間的寬 (f)右端的寬.....	98
附圖 8 CORBAARC-3 兩端與中間的長與寬 (a)左端的長 (b)中間的長 (c)右端的長 (d)左端的寬 (e)中間的寬 (f)右端的寬.....	99
附圖 9 使用 C-CNT0.3 進行第三次列印所得之長方體 (a)在立體顯微鏡下之呈現 (b)接上電線後之呈現(電線已移除)-整體 (c)接上電線後之呈現(電線已移除)-結構	100
附圖 10 使用 C-CNT0.3 進行第五次列印所得之長方體 (a)在立體顯微鏡下之呈現 (b)接上電線後之呈現(電線已移除)-整體 (c)接上電線後之呈現(電線已移除)-結構	100
附圖 11 使用 C-CNT0.3 進行第六次列印所得之長方體 (a)在立體顯微鏡下之呈現 (b)接上電線後之呈現(電線已移除)-整體 (c)接上電線後之呈現(電線已移除)-結構	100
附圖 12 使用 C-CNT0.3 進行第七次列印所得之長方體 (a)在立體顯微鏡下之呈現	

(b)接上電線後之呈現(電線已移除)-整體 (c)接上電線後之呈現(電線已移除)-結構	101
附圖 13 使用 C-CNT1 進行第一次列印所得之修改尺寸後的長方體 (a)在立體顯微鏡下之呈現 (b)接上電線後之呈現-整體 (c)接上電線後之呈現-結構	101
附圖 14 使用 C-CNT1 進行第二次列印所得之修改尺寸後的長方體 (a)在立體顯微鏡下之呈現 (b)接上電線後之呈現-整體 (c)接上電線後之呈現-結構	101
附圖 15 EOHTHOSR-1(a)立體顯微鏡下之呈現 (b)接上電線後之呈現-整體 (c)接上電線後之呈現-結構	102
附圖 16 EOHTHOSR-2(a)立體顯微鏡下之呈現 (b)接上電線後之呈現-整體 (c)接上電線後之呈現-結構	102
附圖 17 EOHTHOSR-3 (a)立體顯微鏡下之呈現 (b)接上電線後之呈現-整體 (c)接上電線後之呈現-結構	103
附圖 18 EOHTHOSR-4 (a)立體顯微鏡下之呈現 (b)接上電線後之呈現-整體 (c)接上電線後之呈現-結構	103
附圖 19 EOHTHOSR-1 三次加熱過程中電阻變化 (a)三筆電阻變化數據置於同一個座標軸下 (b)第二、三次的電阻數據使用副座標軸顯示	104
附圖 20 指叉結構-編號 1 (a) 指叉處 (b)尺寸 (c)接上電線後之呈現	105
附圖 21 指叉結構-編號 2 (a) 指叉處 (b)尺寸 (c)接上電線後之呈現	105
附圖 22.指叉結構-編號 3 (a) 指叉處 (b)尺寸 (c)接上電線後之呈現	105
附圖 23 指叉結構-編號 4 (a) 指叉處 (b)尺寸 (c)接上電線後之呈現	105
附圖 24 指叉結構電阻量測位置標示	106
附圖 25 列印平台工程圖	107
附圖 26 盒裝蓋玻片 (a) 上視圖 (b) 側視圖	108
附圖 27 rod post(a)整體 (b)底部 (c)柱子之工程圖 (d)底座之工程圖	109
附圖 28 CIS 夾持器 (a)工程圖 (b)正視圖 (c)上視圖	109

附圖 29 Creation Workshop (a)3D View (b)Slice View - Slice View (c)Slice View - G-code View (d)Control (e)Configure - Configure Machine (f) Configure – Configure Slicing Profile.....	110
附圖 30 Motion 介面	111
附圖 31 Deep Black 3D 列印用光敏樹脂	111
附圖 32 型號 MWCNT-NH3-STD 之多壁奈米碳管	112
附圖 33 型號 C Tube-010 之奈米碳管 SEM 圖	112
附圖 34 電子天秤	112
附圖 35 超音波打碎機	112
附圖 36 高速度均質機	113
附圖 37 熱風循環烘箱	113
附圖 38 電源量測儀器	114
附圖 39 型號 NI-6009 之 I/O 介面卡	114
附圖 40 型號 NI-6215 之 I/O 介面卡	114
附圖 41 萬用電錶	114
附圖 42 立體顯微鏡	115
附圖 43 導電銀膠	115
附圖 44 電子防潮箱(收藏家) (a) 外觀 (b) 無段式旋鈕	116
附圖 45 指針式溫溼度計	116
附圖 46 修改後的 G-code	118
附圖 47 將表面貼有霧面質感之隱形膠帶的蓋玻片放置於列印平台方形槽中並將 CIS 放置於列印平台圓孔下方	120
附圖 48 結構電極連接電線的步驟(a)對應步驟 2 (b)對應步驟 3.....	121
附圖 49 20211118-三次列印過程中 MNS-CNT0.3 電阻與量測時間之關係圖	121
附圖 50 20211124-兩次列印過程中 MNS-CNT0.3 電阻與量測時間之關係圖	122

附圖 51 20211125-三次列印過程中 MNS-CNT0.3 電阻與量測時間之關係圖	122
附圖 52 20211130-兩次列印過程中 MNS-CNT0.3 電阻與量測時間之關係圖	123
附圖 53 20211201-兩次列印過程中 MNS-CNT0.3 電阻與量測時間之關係圖	124
附圖 54 指叉結構-編號 1 的濕度-阻抗關係(a)0.0001kHz (b)0.25kHz (c)0.5kHz (d)0.75kHz (e)1 kHz (f)25 kHz (g)50 kHz (h)75 kHz (i)100 kHz (j)125 kHz (k) 150kHz (l)175 kHz (m)200 kHz	130
附圖 55 指叉結構-編號 1 的濕度-電容關係(a)0.0001kHz (b)0.25kHz (c)0.5kHz (d)0.75kHz (e)1 kHz (f)25 kHz (g)50 kHz (h)75 kHz (i)100 kHz (j)125 kHz (k) 150kHz (l)175 kHz (m)200 kHz	133
附圖 56 指叉結構-編號 2 的濕度-阻抗關係(a)0.0001kHz (b)0.25kHz (c)0.5kHz (d)0.75kHz (e)1 kHz (f)25 kHz (g)50 kHz (h)75 kHz (i)100 kHz (j)125 kHz (k) 150kHz (l)175 kHz (m)200 kHz	135
附圖 57 指叉結構-編號 2 的濕度-電容關係(a)0.0001kHz (b)0.25kHz (c)0.5kHz (d)0.75kHz (e)1 kHz (f)25 kHz (g)50 kHz (h)75 kHz (i)100 kHz (j)125 kHz (k) 150kHz (l)175 kHz (m)200 kHz	138
附圖 58 指叉結構-編號 3 的溫度-阻抗關係(a)0.0001kHz (b)0.25kHz (c)0.5kHz (d)0.75kHz (e)1 kHz (f)25 kHz (g)50 kHz (h)75 kHz (i)100 kHz (j)125 kHz (k) 150kHz (l)175 kHz (m)200 kHz	141
附圖 59 指叉結構-編號 3 的溫度-電容關係(a)0.0001kHz (b)0.25kHz (c)0.5kHz (d)0.75kHz (e)1 kHz (f)25 kHz (g)50 kHz (h)75 kHz (i)100 kHz (j)125 kHz (k) 150kHz (l)175 kHz (m)200 kHz	144

表目錄



表 3.1 Deep Black 3D 列印用光敏樹脂材料參數	20
表 3.2 兩種型號的奈米碳管性質	21
表 3.3 LCR 電錶規格	24
表 5.1 量測時間內四個時間區間設定的量測時間範圍與紀錄間距	40
表 5.2 編號 1 到編號 4 所使用的 MNS-CNT0.3 狀態描述	41
表 5.3 量測編號 1 到編號 4 時每一個時間區間施加之電流(mA)	41
表 5.4 立方體量測裝置量測區、長方體和指叉結構電極距離與接觸面積	43
表 5.5 使用編號 1 到編號 4 計算出來的對應長方體與指叉結構理想電阻範圍 ..	43
表 5.6 編號 5 到編號 7 所使用的 DB 樹脂狀態描述.....	44
表 5.7 量測列印原料電阻與施加之電流關係使用的電流範圍與紀錄間距	46
表 5.8 三次量測 MNS-CNT0.3 中每電流範圍下的每單位電流之平均電阻變化 (kOHM/mA).....	47
表 5.9 EOHOSR-1 和 EOHOSR-2 放置環境	53
表 5.10 EOHOSR-1 和 EOHOSR-2 的初始電阻和經過 30 天後的最終電阻.....	54
表 5.11 20211120-以 MNS-CNT0.3 作為列印用原料所進行的三次列印參數	56
表 5.12 計算 CORBAARC-1、CORBAARC-2 和 CORBAARC-3 印製完成瞬間的 電阻所需的相關參數與最終計算出來的值 (量測時間以印製完成瞬間為基準)....	58
表 5.13 H 型量測裝置量測範圍、CORBAARC-1、CORBAARC-2 和 CORBAARC-3 的電極距離和接觸面積	59
表 5.14 使用 C-CNT0.3、在相同列印參數下印製出來的四個長方體電阻值	62
表 5.15 以 C-CNT1 作為列印原料所進行的兩次列印參數	63
表 5.16 以 C-CNT1 作為列印原料印製得到的修改後之長方體電阻	64
表 5.17 唐啟軒論文中使用的列印原料名稱、所含成分和在切層厚度 0.02mm 下的	

平均電阻[21]	66
表 5.18 分別使用 $1\mu\text{mAg} + \text{CNT}$ 和印製出來之結構的平均電阻經轉換後所得到對應三個長方體體積的電阻值	67
表 5.19 對 EOHTHOSR-1 進行三次加熱的前、後、加熱完成過一小時後 EOHTHOSR-1 和 EOHTHOSR-2 的電阻	69
表 5.20 EOHTHOSR-1 三次加熱後與 EOHTHOSR-2 在相同時間下的電阻下降率	70
表 5.21 EOHTHOSR-3 和 EOHTHOSR-4 每次加熱導致的電阻下降率(%).....	71
表 5.22 IDEC1、IDEC2 和 $3\times 14\times 60\times$ 結構原始尺寸[35](尺寸位置根據圖 4.3)	82
表 5.23 放大縮小後的三種指叉結構尺寸(單位 : mm)	83
表 5.24 三種指叉結構的總電容	84
附表 1 EOHTHOSR-1 和 EOHTHOSR-2 的列印參數	94
附表 2 印製 CORBAARC-1、CORBAARC-2 和 CORBAARC-3 使用的列印參數	95
附表 3 以 C-CNT0.3 作為列印用原料所進行的七次列印參數	99
附表 4 印製 EOHTHOSR-1、EOHTHOSR-2、EOHTHOSR-3 和 EOHTHOSR-4	102
附表 5 三次加熱的相關參數	104
附表 6 指叉結構-編號 1、指叉結構-編號 2、指叉結構-編號 3 和指叉結構-編號 4 實驗前的電阻	106
附表 7 蓋玻片規格	108
附表 8 電子天秤規格	112
附表 9 超音波打碎機規格	112
附表 10 高速度均質機規格	113
附表 11 立體顯微鏡規格	115
附表 12 導電銀膠材料參數	115

附表 13 指針式溫溼度計溫度測量靈敏度	116
附表 14 指針式溫溼度計濕度測量靈敏度	116
附表 15 20211118-以 MNS-CNT0.3 作為列印用原料所進行的三次列印列印參數	121
附表 16 20211124-以 MNS-CNT0.3 作為列印用原料所進行的兩次列印列印參數	122
附表 17 20211125-以 MNS-CNT0.3 作為列印用原料所進行的三次列印列印參數	122
附表 18 20211130-以 MNS-CNT0.3 作為列印用原料所進行的二次列印列印參數	123
附表 19 2021201-以 MNS-CNT0.3 作為列印用原料所進行的二次列印列印參數	123
附表 20 量測當下結構狀態、經過時間、EOHTHOSR-1 和 EOHTHOSR-2 對應電阻	124
附表 21 量測當下結構狀態、經過時間、EOHTHOSR-3 和 EOHTHOSR-4 對應電阻	126



第一章 緒論

1.1 前言

積層製造成型技術，又稱為 3D 列印(3D printing)、立體列印、增材製造，其中又以 3D 列印這個名稱廣為人知，是指一種藉由添加原料的方式製作三維物體的技術。原理為將用繪圖軟體繪製得到的 CAD 模型匯入切層軟體從模型底部開始往上每隔一層切層厚度水平切割出一張橫截面，再將這些橫截面依序用可黏合的材料堆疊製造出所需的三維物體，常見的材料包括塑料、金屬粉末或陶瓷等，根據此原理可以製作出任何形狀、幾何特徵的立體模型。跟以減少原料體積的方式製作出零組件、又名為減法加工的傳統切削製程相比，積層製造成型技術有著精度高、製作週期短、可客製化製作、材料多樣性和製作成本相對低的優勢。

3D 列印在近十幾年來蓬勃發展，應用範圍從汽車、航空等工業領域，進展到醫療領域，目前已經有藉由 3D 列印技術製作出血管、下顎假體、人體肝臟組織的實例，甚至跨足到食品領域，例如在 2011 年 7 月英國埃克塞特大學的 Liang Hao 博士創立的衍生公司 Choc Edge 推出了世界第一台商業性 3D 巧克力列印機 Choc Creator，可以說 3D 列印已經深入人們的生活之中。

3D 列印技術根據列印方法、列印材料能再細分出許多種技術，其中光聚合固化是最早發展的 3D 列印技術之一，利用光敏樹脂作為列印原料，藉由紫外光照射使光敏樹脂產生聚合反應來製作物體，具有製作時間短、成本低、精度高等優勢，所以適合拿來製作尺寸較小之精密零件，但光聚合固化受限於只能使用光敏樹脂作為列印原料，故會受到光敏樹脂本身材料性質限制，無法廣泛應用。因此為了使光聚合固化能更廣泛應用，如何將光敏樹脂的材料性質去做延伸是接下來發展的要點。



1.2 研究動機

使用光固化成型技術製作的產品會受限於光敏樹脂的材料性質而無法廣泛應用，因此可以透過在光敏樹脂中添加特定材料的方式，增加固化後模型的功能，進而突破材料選用的限制。根據現有文獻，採用花費成本低、搭配刮刀機構的DLP上照式系統可以印製出混有多壁奈米碳管和銀顆粒、具有導電性的毫米級結構，此文獻也有使用混有銀顆粒的光敏樹脂進行印製，然而印製出來的結構不具導電性。

本論文延續上述提到的文獻研究，採用相同系統，以混有多壁奈米碳管的光敏樹脂作為列印原料，朝三個方向進行研究與探討，首先因為進行實驗時會採用試誤法需連續列印多次，列印原料使用時間長達數小時，因此需要探討列印原料在長時間使用下的電阻變化，並更進一步使用自製的量測裝置在列印過程中同步量測列印原料的電阻，觀察列印原料的電阻變化。接著對印製好的結構分別進行高溫加熱和長時間放置於不同濕度環境中的實驗，探討結構電阻是否會因為外部因素而有所變化。最後嘗試印製指叉結構，並對其進行實驗，評估是否能作為電容式溫濕度感測器使用。

1.3 論文架構

本論文分成六個章節，依序為緒論、文獻回顧、實驗設備及系統架構、實驗原理與流程、實驗結果及討論、結論及未來展望，每章節內容概述如下。

章節名稱	內容概述
緒論	說明本論文的前言、研究動機和論文架構，並在論文架構中概述每個章節的內容。
文獻回顧	對現有相關文獻進行分析與整合。首先介紹積層製造，並深入解說 DLP 光固化成型技術，接著探討混有奈米碳管的光敏樹脂、使用刮刀機構的積層製造和指叉電極。
實驗設備及系統架構	列印系統架構和設備的介紹，以及實驗材料、其他相關設備的說明。
實驗原理及流程	說明 DLP 上照式製程原理，以及本論文列印流程的詳述，包含列印前、後，和搭配刮刀機構的 DLP 上照式製程列印步驟。
實驗結果與討論	說明各個實驗的目的、流程和結果，並針對實驗結果進行分析。
結論及未來展望	總結本論文的研究成果，並提出未來可持續發展的方向。

第二章 文獻回顧



2.1 積層製造成型技術(Additive Manufacturing)

積層製造成型技術屬於快速成形技術的一種，以數位模型檔案為基礎，透過逐層堆疊累積的方式來建構立體模型[1]。圖 2.1 呈現積層製造成型技術的流程。

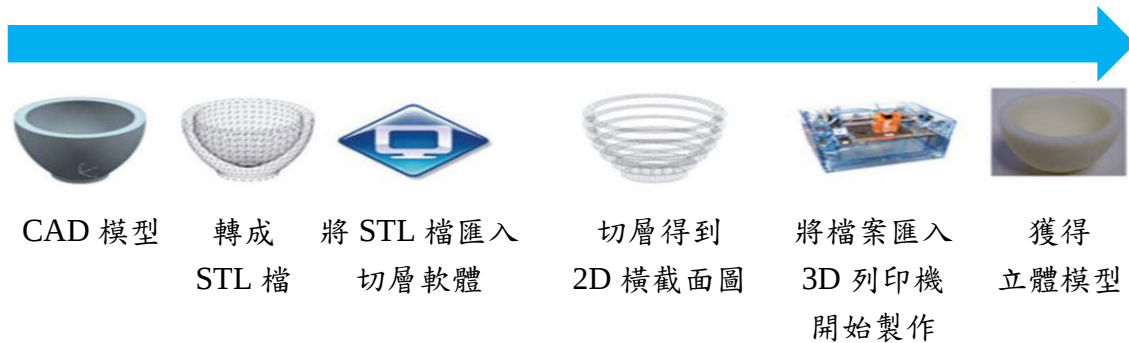


圖 2.1 積層製造成型技術流程[2]

積層製造成型技術跟透過切削來消除原始材料的傳統加工相比，具有可直接製作出複雜立體模型、小量生產時成本較低、和製造時間短等優勢[3]。目前積層製造成型技術在農業、醫療保健、汽車、和航空領域等已經受到廣泛應用[4]。

ASTM 的綜合研究學者將積層製造成型技術分成七大類，分別為光聚合固化 (Vat Polymerization, VP)、材料噴塗成型(Material Jetting, MJ)、黏著劑噴塗成型 (Binder Jetting, BJ)、材料擠製成型(Material Extrusion, ME)、粉體融化成型(Powder Bed Fusion, PBF)、疊層製造成型(Sheet Lamination, SL)與指向性能量沉積(Directed Energy Deposition, DED)[1]。其中因為光聚合固化跟其他積層製造成型技術相比，具有尺寸精度高、製作速度快、表面光滑度高、成本低、和材料使用率高等優點[5]，因此採用光聚合固化作為本論文的製程。



2.1.1 光聚合固化(Vat Polymerization)

光聚合固化使用液態的光敏感樹脂作為列印原料，利用光敏樹脂吸收特定波長範圍的紫外光後會產生聚合反應從液體變成固體的特性，以層層堆疊的方式形成立體結構[6]。

光聚合固化根據光源的不同，可以將細分為立體光刻技術(Stereolithography Apparatus, SLA)和數位光處理技術(Digital Light Processing, DLP)。SLA 使用的是低功率、高度聚焦的紫外光雷射，照射到光敏樹脂表面後透過振鏡控制雷射進行移動掃出每一層的截面輪廓，接著平台向下移動進行下一層的固化。DLP 則是使用 DLP 投影機投射出來的數位螢幕，一次投射整個截面輪廓到光敏樹脂表面進行固化，由於一次固化一層，因此比起 SLA，DLP 的製作時間縮短許多。[7]、[8]、[9]

因為本論文列印的 CAD 模型截面單一，因此使用 DLP 技術進行印製。在第 2.2 節中會針對 DLP 做更詳細的說明。

2.2 DLP 光固化成型技術(Digital Light Processing)

在第 2.1.1 節有提及 DLP 光固化成型技術以投影機投射出來的數位螢幕作為光源進行列印，示意圖呈現於圖 2.2。以下對 DLP 光學投影機的運作原理以及 DLP 光固化成型技術種類進行探討。

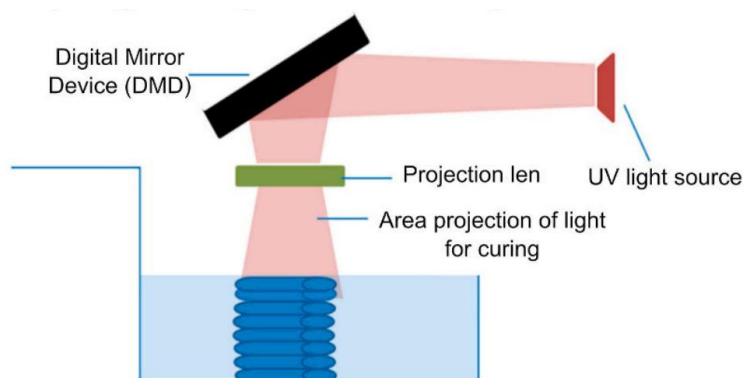


圖 2.2 DLP 光固化成型技術示意圖[12]



2.2.1 DLP 光學投影機

數位光學處理是一種特殊光源調變方式的投影顯示技術，以 DMD(Digital Micro-mirror Device，數位微型反射鏡)晶片作為成像的核心要件，最大特色在於全數位反射影像，不僅能使投影出來的影像更為細緻，同時能有效縮小投影機的體積與重量。DLP 光學投影機依照 DMD 晶片數量可以分成單片式和三片式兩種，然而因為本研究使用的 DLP 光學投影機為單片式，因此以下將針對單片式 DLP 光學投影機做詳細說明。[13]、[14]

單片式 DLP 光學投影機光路系統架構如圖 2.3 所示，光源(Light source)經光罩聚光後先投射到透鏡(Optics)聚焦，再投射至以頻率 60Hz 高速轉動的 RGB 三色濾光片轉盤(Color filter)，將光分解成紅綠藍三個單色光，接著射入 DMD 晶片，藉由記憶體紀錄接受到的數位訊號，並傳送至驅動電極控制內部多個數位微反射鏡的正負角度偏轉與控制偏轉時間，最後透過投影鏡頭將全色彩影像投射至螢幕。DMD 晶片的架構與運作原理於第 2.2.2 節詳細說明。[13]、[14]

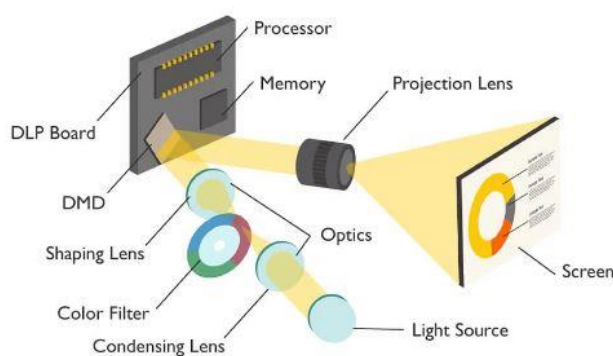


圖 2.3 單片式 DLP 光學投影機光路系統架構[15]

2.2.2 DMD(Digital Micro-mirror Device)晶片

DMD 晶片由兩百萬個獨立驅動的數位微反射鏡(Digital Micro-mirror Device，DMD)所組成，每一個 DMD 代表一個像素。DMD 的架構如圖 2.4 所示，透過數位電壓訊號控制每個數位微反射鏡在+12 度和-12 度兩個狀態之間切換，對應數位訊號的 1 和 0，也就是 ON 及 OFF 模式。在 ON 模式中，反射鏡會將光源反射進

投影鏡頭中，反之在 OFF 模式中，反射鏡則將光源反射至吸光元件，圖 2.5 呈現 DMD 分別為 ON 及 OFF 模式下光源的反射情形。[16]

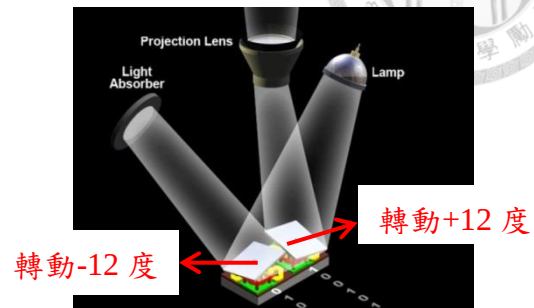
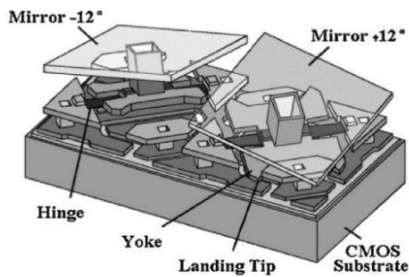


圖 2.4 兩個相同的 DMD 立體架構示意圖[16] 圖 2.5 DMD 分別為 ON 及 OFF 模式下光源的反射情形[17]

DMD 還可以透過二位元脈衝寬度調變技術(Binary pulsewidth modulation)使投射出來的影像產生不同灰階(Grayscale)。二位元脈衝寬度調變技術的說明呈現於圖 2.6，此技術會將每一個 DMD 的 Video field time 根據二進位切割成四個位元，每個位元控制 DMD 的模式和持續時間，因此每一個像素藉由四個位元的組合可產生 2^4 個灰階。其中位元值越大(1111)，光源停留時間越久亮度越強，反之位元值越小(0000)，光源停留時間越短亮度越暗。[13]、[18]

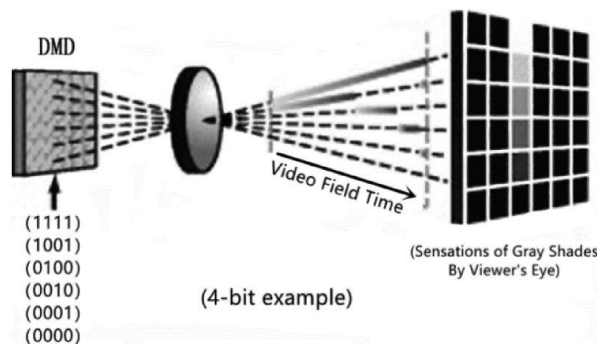


圖 2.6 二位元脈衝寬度調變訊號處理技術[18]

2.2.3 DLP 上照式及下照式製程之比較

DLP 技術根據光源投射方向可以分成 DLP 上照式製程(Top-Down)和 DLP 下照式製程(Bottom-UP)[19]。以下將各別針對兩種製程進行詳細說明，並相互比較。



2.2.3.1 DLP 上照式製程

DLP 上照式製程示意圖如圖 2.7 所示，光源位於樹脂缸的上方，由上往下投射至光敏樹脂表面進行固化，每當完成一次固化後就控制平台下降一個切層厚度的距離，再投射光源進行下一層的固化。[11]、[19]

採用 DLP 上照式製程進行列印時，在平台下降後會遇到光敏樹脂因為本身表面張力而無法完全填滿下一層的空間，導致固化後的成品呈現由外向內凹陷的問題(圖 2.8)，為了解決這個問題，因此會搭配深降法(Deep Die)，將平台的下降距離拉長，使光敏樹脂可以完全流入並覆蓋成品後再上升至欲加工的高度，但因為多了平台往復移動的時間，因此導致製作時間拉長。[11]

雖然可以藉由深降法解決上述的問題，然而根據 Oscar Santoliquido 等人在 2019 年針對 DLP 上照式製程所進行的研究結果發現，當光敏樹脂覆蓋成品後，液面會呈現凹凸不平的狀態，此現象與光敏樹脂的黏稠度、潤濕性、和成品頂面形狀有關。[19]

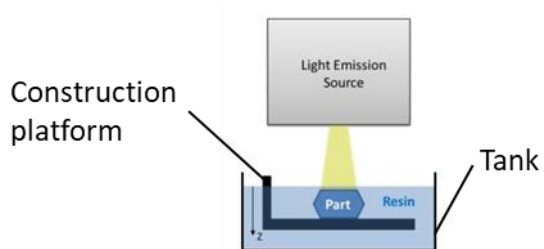


圖 2.7 DLP 上照式製程(Top-Down)示意

圖[20]

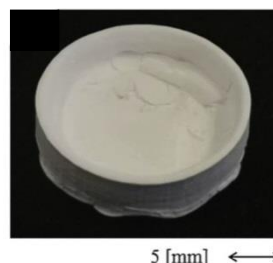


圖 2.8 使用 DLP 上照式製程印製

出來的成品[19]

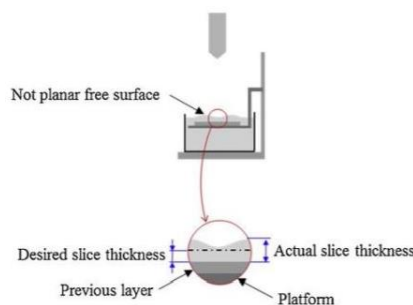


圖 2.9 平台上的樹脂液面凹凸不平示意圖[19]



2.2.3.2 DLP 下照式製程

DLP 下照式製程光源位於樹脂缸的下方，由下往上投射，因此樹脂缸底部必須為透明的才能使光源穿過底部投射到光敏樹脂，每當完成一次固化後平台則向上移動一個切層厚度的距離，示意圖如圖 2.10 所示。[11]、[19]

DLP 下照式製程的問題在於當平台向上移動時，隨之上移的成品頂面會對樹脂缸底部產生吸附力，導致移動完成後成品頂面和樹脂缸底部之間的距離小於切層厚度，加上光敏樹脂本身具有一定的黏稠度，所以在切層厚度設定過小的情況下，光敏樹脂無法完全填滿下一層的空間，產生局部真空現象，使印製出來的成品內部有空洞存在。[11]

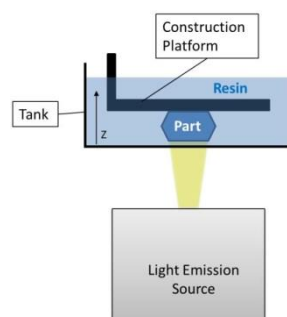


圖 2.10 DLP 下照式系統示意圖[20]

2.2.3.3 比較

雖然 DLP 下照式製程具有原料浪費量少、成品表面平整的優勢，但無法印製出切層厚度小的成品，然而本研究使用的切層厚度小於 $20\mu\text{m}$ ，因此本研究採用 DLP 上照式製程，而其光敏樹脂液面凹凸不平的問題則期盼藉由唐啟軒所架設的刮刀機構來解決[21]。

2.3 裝載刮刀機構(Sweeper)的光聚合固化技術

在第 2.2.3.3 節有提及本研究採用 DLP 上照式製程，並加裝刮刀機構，解決光敏樹脂流入平台後液面不平整的問題，然而實際上在光聚合固化技術中，立體光刻技術(SLA)早已在架構中加入刮刀機構來解決上述問題。

立體光刻技術由 Charles Hull 開發並在 1986 年取得專利，接著在 1987 年由 3D 系統公司(3D Systems Corporation)製作出第一台立體光刻技術機台，一開始並沒有裝載刮刀機構，是直到 1996 年才將刮刀機構引進 SLA 機台中，如圖 2.11 所示，當光敏樹脂完全流入平台後控制刮刀在平台上方行走刮平液面。[10]、[22]

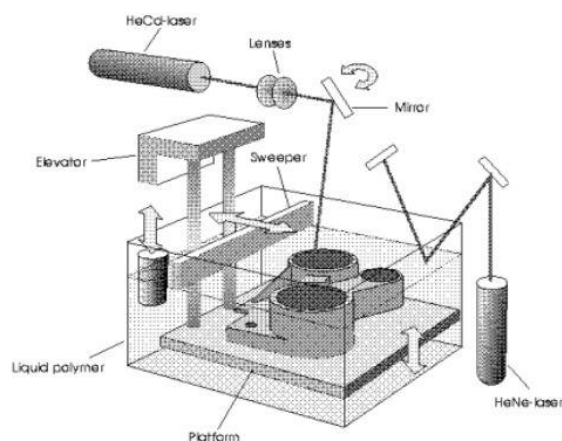


圖 2.11 搭配刮刀機構的 SLA 光固化成型技術[23]

在 2020 年，唐啟軒使用 DLP 上照式製程印製混有銀顆粒和多壁奈米碳管的結構，並在列印系統中增設刮刀機構，解決停留在列印平台上的樹脂厚度大於所需之切層厚度，且因為樹脂液面不平整導致層與層之間無法完美結合的問題(圖 2.12) [21]。本論文延續使用此文獻的系統架構印製結構。

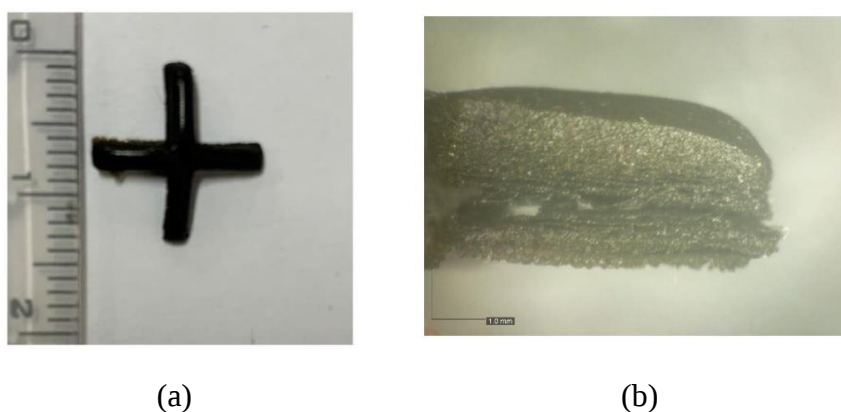


圖 2.12 未使用刮刀機構印製出來的成品 (a)上視圖 (b)側視圖[21]

2.4 利用 DLP 光固化成型技術印製具有奈米碳管的結構

本論文會將奈米碳管混入光敏樹脂中，使印製出來的成品具有導電性。本節先介紹奈米碳管，再回顧使用 DLP 光固化成型技術印製出混有奈米碳管之結構的相關文獻。

2.4.1 奈米碳管(Carbon Nanotube, CNT)

飯島澄男(Sumio Iijima)博士在 1991 年使用穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy, TEM)觀察電弧放電蒸發的碳電極負極時，發現此處生長出一些針狀物，其直徑在 4nm 到 30nm 之間，長度可達 1 μ m，由 2 到 50 個石墨片捲曲而成的同心管所構成，此為奈米碳管的第一次發現。[24]

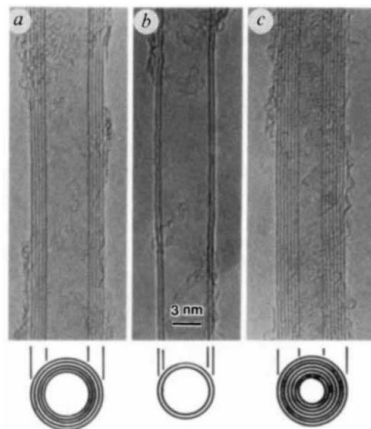


圖 2.13 不同尺寸的奈米碳管顯微圖(a 由五片石墨片組成，直徑為 6.7nm；b.由兩片石墨片組成，直徑為 5.5nm；c 由七片石墨片組成，直徑為 2.2nm)[24]

奈米碳管的碳原子直徑在 5 到 15nm 之間，呈現六角形排列，由 sp^2 混成軌域鍵結而成，為中空圓柱結構，表面由單層或多層石墨片組成，具有極大的長寬比。根據石墨片的數量可以將奈米碳管分成單壁奈米碳管(Single-walled carbon nanotube, SWCNT)和多壁奈米碳管(Multi-walled carbon nanotube, MWCNT)，呈現於圖 2.14。製作方法通常採用電弧放電(Electric arc discharge)、雷射蒸發(Laser vaporization)和化學氣相沉積(chemical vapour deposition)。[25]、[26]

奈米碳管具有高化學穩定性、高導電與導熱效率、高生物相容性、高表面積吸附效率與碳材料取得便利等優勢，因此受到世人高度矚目與研究。目前奈米碳管已經在不同領域開發出各種應用，例如複合材料、感測器、掃描探針尖端、超級電容、奈米機電系統、電子場發射、集成電路、儲氫裝置、基因工程、和生物醫學等。[25]、[27]

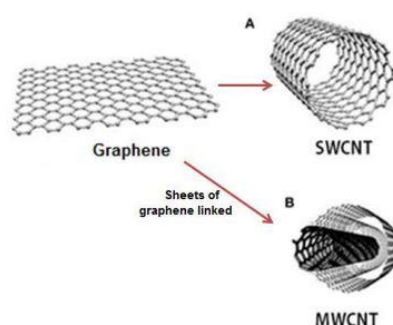


圖 2.14 奈米碳管的分類[28]

2.4.2 相關文獻回顧

在 2017 年，Quanyi Mu 等人採用 DLP 下照式製程印製出具有多壁奈米碳管的成品，並在研究中發現多壁奈米碳管濃度需要達到 0.1wt% 才能使成品具有導電性，且導電率和黏稠度會隨多壁奈米碳管濃度持續增加而增加，如圖 2.15 所示，並提出光敏樹脂中的多壁奈米碳管最佳濃度為 0.3wt% [29]。本論文參照此篇文獻，設定光敏樹脂中的多壁奈米碳管濃度為 0.3wt%。

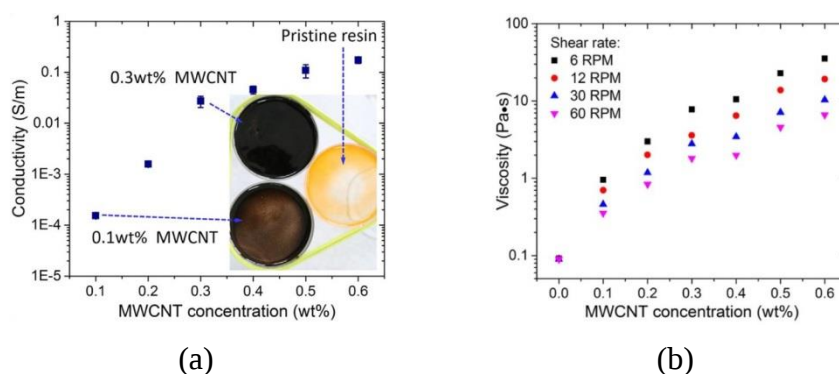


圖 2.15 多壁奈米碳管濃度與(a)導電率之關係圖 (b)黏稠度之關係圖[29]

在 2020 年，唐啟軒採用裝載刮刀機構的 DLP 上照式製程印製出摻有銀顆粒和多壁奈米碳管、具有導電性的毫米級結構，經量測最小平均電阻可來到 16.616MOHM，並發現電阻會隨切層厚度增加而減少[21]。



2.5 指叉電極(Interdigital Electrode)

2.5.1 幾何結構和歷史發展

指叉電極為一個具有一定厚度的共面結構，由多個長方體週期性交錯排列所組成，如圖 2. 16 所示。指叉電極可以追溯於 1891 年 N. Tesla 的專利中，接著在 1920 年代出現指叉電極的理論電容計算表達式，但直到 1960 年代指叉電極才開始廣泛應用在各種感應應用中。[30]



圖 2.16 指叉電極外型[31]

2.5.2 工作原理(Work Principle)

在說明指叉電極的工作原理前，必須先了解平行板電容器(parallel-plane capacitor)的工作原理。當分別施加正、負電壓到平行板電容器的兩個電極後，會在兩電極之間產生電場，此電場會從正極傳到負極，並通過電極之間的待測物。在此假設電場均勻且垂直於電極，則平行板電容器量測到的電容公式表示於(2-1)，其中 ϵ_0 為真空介電常數，其值固定為 $8.854187817 \times 10^{-12}$ F/m， ϵ_r 為待測物的介電常數，A 為電極的截面積，d 為兩電極間的距離。有些待測物的介電常數不為定值，會隨本身狀態的改變而改變，例如引擎油中的水分含量增加，其介電常數也會隨之增加，並受到頻率的影響。因此當 d 和 A 固定時，電容會隨待測物的介電常數

改變而改變，所以反過來可以透過量測待測物的電容了解待測物的材料性質。[31]、[32]、[33]

指叉電極的工作原理與平行板電容器一樣，但不同於只有兩個電極的平行板電容器，指叉電極可以視為多對電極的排列，使感應面積(A)大幅增加，且盡可能將電極之間的距離拉近，來得到更高的電容，並產生更高的靈敏度。[31]、[34]

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r * \frac{A}{d} \quad (2-1)$$

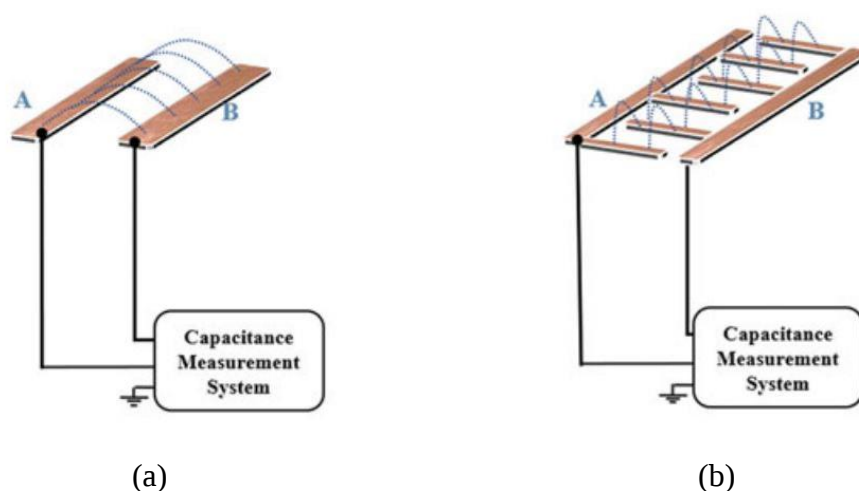


圖 2.17 (a)平行板電容器電場傳遞方向 (b)指叉電極電場傳遞方向[34]

2.5.3 應用

指叉電極可以使用多種製造技術製作而成，並可以應用於環境濕度的量測[35]、土壤、木頭、引擎油內部的水分含量量測[31][33][36]、生物醫學[37]、食物內部的化學物質檢測[38]、應變量測[39][40]等。本節將重點放在環境濕度的量測。

在 2018 年，Marc Martinez-Estrada 等人使用刺繡技術(Embroidery)製作出兩種不同尺寸的指叉電極(厚度皆為 0.43mm)，如圖 2.18 所示，並使用 LCR 電錶量測四種頻率下指叉電極的阻抗與特定濕度範圍之間的關係。量測結果呈現於圖 2.19，可以看到在相同頻率下，阻抗會隨濕度增加而降低，且頻率越大整體阻抗越低，另外可以發現在同頻率、濕度下，長指叉電極的阻抗會比短指叉電極低。[35]

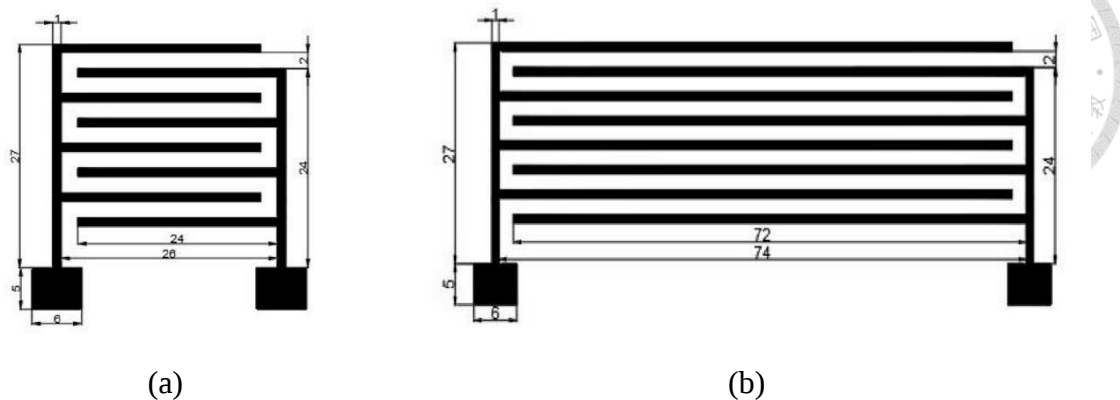


圖 2.18 Martinez-Estrada 等人所設計的兩種指叉電極的尺寸 (a)短指叉電極 (b)長指叉電極[35]

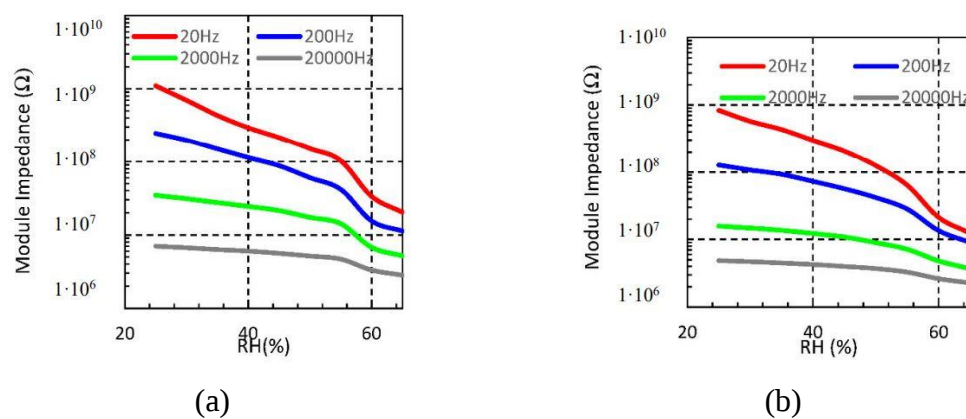


圖 2.19 利用刺繡技術製作而成的兩種電極環境濕度與阻抗之關係圖(溫度固定在 20°C) (a)短指叉電極 (b)長指叉電極[35]

第三章 實驗設備及系統架構



3.1 列印系統架構與相關設備

本研究採用的列印系統架構為歷屆學長所架設，如圖 3.1 所示，由 DLP 光學投影機、三軸移動控制平台、刮刀機構和列印平台所組成，另外搭配 CIS 對焦系統輔助調整列印平台高度。列印系統的控制藉由名為 Creation Workshop 的馬達及曝光控制軟體進行，並搭配使用名為 Motion 的精密移動控制軟體進行 Creation Workshop 無法做到的位移精度。

Creation Workshop 根據 Gcode 發送訊號到列印系統，控制列印系統的作動，印製出所設計的模式。以下將逐一簡略介紹列印系統的各項設備及軟體。

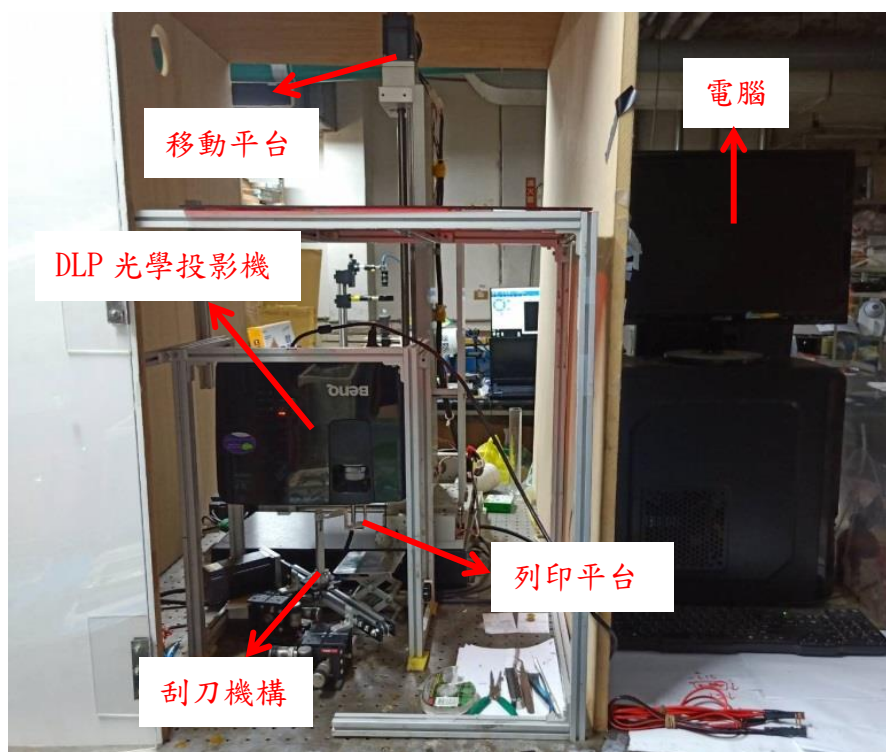


圖 3.1 列印系統架構



3.1.1 DLP 光學投影機

本研究使用的 DLP 光學投影機型號為 BenQ MX662，解析度為 1024 pixel × 768 pixel XGA，顯示系統採用 1-CHIP DMD 晶片。在 DLP 投影機的鏡頭處添加墊片，將投影面積縮小至 35.47mm × 26.6mm，因此每一個像素的長、寬來到 34.64 μ m，並選取動態模式之影像模式，使投射出來的亮度最大化。

3.1.2 移動平台

移動平台如圖 3.2 所示，使用馬達與滾珠螺桿控制列印平台在高度方向(Z 軸)移動，使結構在此方向疊層成型。馬達採用 FASTECH 所生產的 EziSERVO 步進閉迴路伺服馬達(EzM-56L-B)，具有不需要調整 Gain 值、無震動、精準度高之特性，而且解析度可達到 32000/rev。

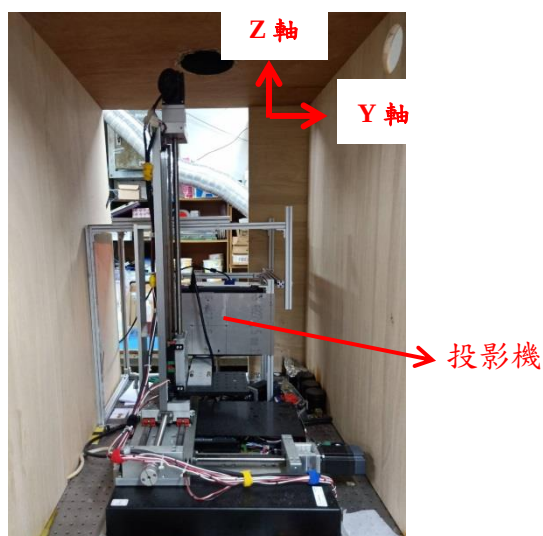


圖 3.2 三軸移動控制平台

3.1.3 刮刀機構

刮刀機構由唐啟軒[21]所設計，如圖 3.3 所示，其中馬達使用的是從移動平台拆卸下來、原本用於控制列印平台 X 軸方向的馬達。可調高度式底座使用 THORLABS 所生產的 MicroBlock 3-Axis Flexure Stage，總行程為 ± 2 mm，每旋轉一圈的移動量為 500 μ m，最小讀取值為 1 μ m。

刮刀本體如圖 3.4 所示，方形柱和 L 型橫柱使用鋁材製作以達到輕量化，美工刀片則做為刮平樹脂表面用的刮刀黏貼在 L 型橫柱尾端。刮刀本體固定於軌道滑台組，在馬達驅動下進行移動。

架設刮刀機構的目的為解決液面凹凸不平的問題。DLP 上照式系統搭配刮刀機構的列印步驟將於第 4.4.1 節中詳細說明。

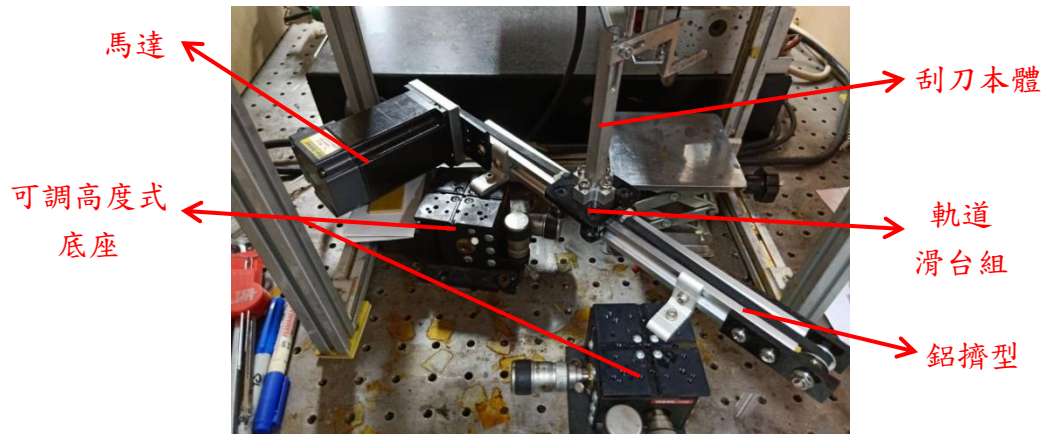


圖 3.3 刮刀機構架構

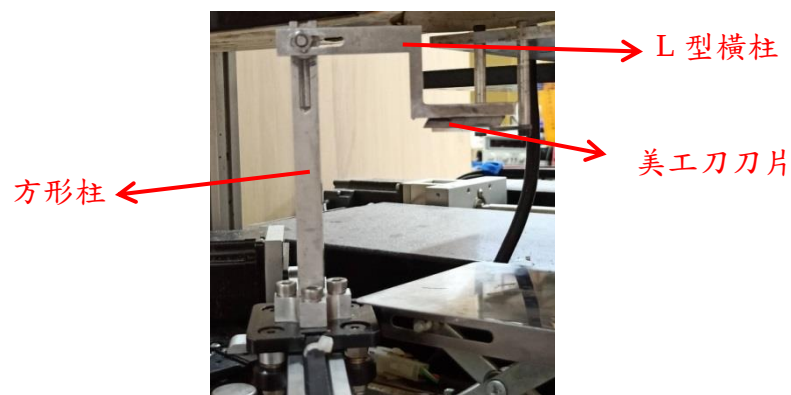


圖 3.4 刮刀本體

3.1.4 列印平台

列印平台如圖 3.5 所示，用於放置蓋玻片，使欲印製之結構在蓋玻片表面成型，並透過不鏽鋼內螺紋圓柱銷與移動平台相連。

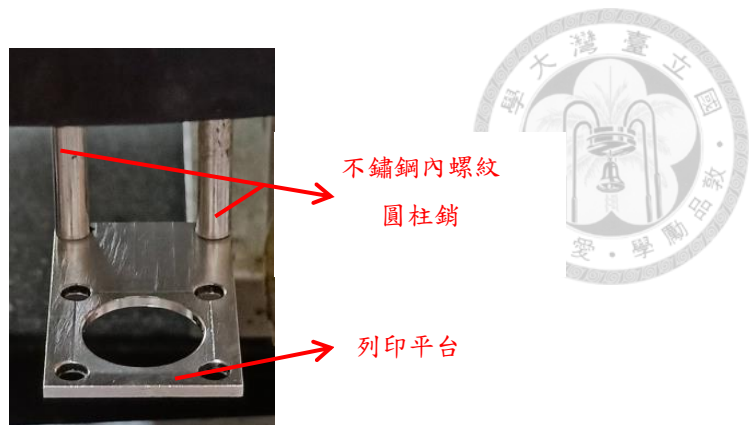


圖 3.5 列印平台

3.1.5 CIS 對焦系統

本研究使用 CIS(CMOS image sensor, CMOS 影像感測器)搭配變焦鏡頭觀察投射在列印平台表面的紅色網格線粗細藉此判斷列印平台是否對焦。本研究使用的 CIS 型號為 XW200，圖像尺寸為 1/2.7" CMOS 彩色，解析度為 1920 pixel × 1080 pixel，光譜響應範圍在 400nm 到 1030nm 之間，傳輸速度為 480Mb/s，靈敏度為 3300mV/(Lux-sec)，使用 650nm 低通濾光片。另外會搭載圖像尺寸 1/2.5"、解析度 3MP、對焦長度在 2.8mm 到 12mm 之間的變焦鏡頭。架設出來的 CIS 對焦系統如圖 3.6 所示。



圖 3.6 CIS 對焦系統

3.1.6 馬達及曝光控制軟體 Creation Workshop

本研究使用名為 Creation Workshop 的馬達及曝光時間控制軟體控制列印系統。此軟體能對匯入的 CAD 模型進行切層得到曝光圖和 G-code 並進行列印，且可以自行設定列印時的曝光時間和結構每層厚度，另外提供控制介面讓操作者可以手動控制列印平台和刮刀機構的移動，對焦則以 Motion 軟體協助。



3.2 實驗材料

3.2.1 Deep Black 3D 列印用光敏樹脂

本研究使用的列印用原料為荷蘭廠商 Fun To Do 公司所生產的 Deep Black 3D 列印用光敏樹脂(本研究簡稱為 DB 樹脂)，能吸收 225nm 至 415nm 之可見光，引發聚合反應(photopolymerization)。因為加入尺寸接近奈米等級的碳粒子，所以能列印出高解析度之結構且擁有小於 0.5% 的收縮率，材料參數如表 3.1 所示。

表 3.1 Deep Black 3D 列印用光敏樹脂材料參數

性質	數據
黏稠度(Viscosity)	80 mPa 在 25°C 環境下
硬度(Hardness)	蕭氏硬度 81
密度(Density)	1.05 克/立方公分
收縮率(Shrinkage)	< 0.5%
可吸收波長(UV curve)	225nm 至 415nm



3.2.2 奈米碳管

本研究使用兩種奈米碳管，第一種是由展蒂公司所生產，產品型號為 MWCNT-NH3-STD 的多壁奈米碳管(本研究簡稱為 MNS-CNT)，其會經過低溫電漿表面改質處理以產生胺基官能化特性、提升分散性。MNS-CNT 會藉由超音波打碎機或高速度均質機摻入並均勻散佈在 DB 樹脂中。

另一種為型號 C Tube-010 的高純度多壁奈米碳管(本研究簡稱為 C-CNT)，由高達光有限公司採用化學氣相沉積法(CVD method)所生產，其表面經過有機改質處理、鍍上金和 PDOT 來增加導電性。C-CNT 則是委託高達光股份有限公司使用專業設備摻入 DB 樹脂中。

MNS-CNT 和 C-CNT 的詳細性質呈現於表 3. 2，兩者在 DB 樹脂中的含量以重量百分比(wt%)來表示。在第 4.7 節會詳細說明 MNS-CNT 和 C-CNT 在本研究使用的重量百分比。

表 3.2 兩種型號的奈米碳管性質

性質	C-CNT 之數據	MNS-CNT 之數據
平均直徑	~20 nm	~9.5 nm
碳管長度	1~20 μm	1.5 μm
比表面積(SSA)	>150 m^2/g	250~300 m^2/g

3.3 製作具導電性之光敏樹脂用設備

3.3.1 電子天秤

本研究使用日商島津公司 AUW220D 電子天秤，最大可量測重量為 82 公克，最小可量測重量為 10 毫克，精密度為 0.01 毫克，用於量測 MNS-CNT 的重量。



3.3.2 超音波打碎機與高速度均質機

本研究使用超音波打碎機或高速度均質機將奈米碳管均勻散佈在 DB 樹脂中。超音波打碎機使用 Hielscher 公司的 UP200S，藉由空穴現象(Cavitation)形成強大的衝擊力來打破奈米碳管的叢聚現象，使奈米碳管均勻散佈在 DB 樹脂中。本研究使用的振幅在 20 到 40 之間，週期固定為 1，攪拌時間至少 3 分鐘以上。

高速度均質機使用廠牌為德國 ART 的 MICCRAD-9，藉由剪切力作用將奈米碳管散佈在 DB 樹脂中。本研究使用的轉速為 11000rpm。

3.4 實驗設備

3.4.1 熱風循環烘箱

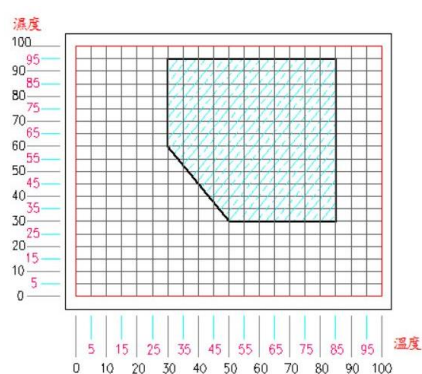
本研究使用登盈企業股份有限公司 DOS-45 熱風循環烘箱加熱結構觀察加熱過程中結構的電阻變化，並比較加熱前後的電阻。

3.4.2 恆溫恆濕箱

本研究將指叉電極放入天宜科技有限公司 TTH-B1TP-S 可程式桌上型恆溫恆濕箱，透過控制內部的溫溼度觀察指叉電極的電容、阻抗與溫溼度之間的關係。



(a)



(b)

圖 3.7 (a)恆溫恆濕箱 (b) 恆溫恆濕儀溫溼度可控制能力範圍表[41]



3.5 導電性量測用設備

3.5.1 電源量測儀器

本研究使用 Keithley 公司 2450 SourceMeter 電源量測儀器提供穩定電流到列印原料中量測其電壓。電壓範圍在 20 mA 到 200V 之間，電流範圍在 10nA 到 1A 之間。

3.5.2 多功能 I/O 介面卡

多功能 I/O 介面卡擷取列印原料的電壓並匯入電腦中。本研究使用 NI USB-6009 和 NI USB-6215 兩種型號，由 NI 所生產，工作電壓分別為 $\pm 10V$ 和 $\pm 10.4V$ 。

3.6 量測設備

3.6.1 萬用電錶

本研究使用由美商惠普 34401A 數位萬用電錶量測印製好之結構的電阻，電阻量測範圍在 100Ω 到 $100M\Omega$ 。

3.6.2 LCR 電錶

本研究使用 Microtest 公司型號 6365A 的 LCR 電錶量測溫溼度改變下指叉電極的阻抗與電容對應的變化。其附有專屬夾治具，詳細規格如表 3.3 所示。



(a)



(b)

圖 3.8 (a)LCR 電錶 (b)專屬夾治具

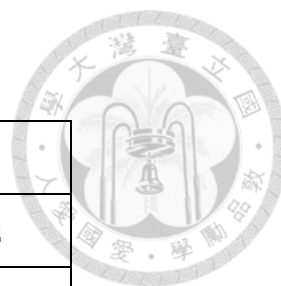


表 3.3 LCR 電錶規格

測量頻率範圍	0.1Hz~200KHz
阻抗/電阻量測範圍	0.001mΩ~99.999MΩ
電容量測範圍	0.01pF~9.9999F
相角量測範圍	-180° ~180°

3.6.3 立體顯微鏡

立體顯微鏡用於放大觀察印製好之結構的表面粗糙度，並搭配軟體量測結構實際尺寸。

3.7 其他設備

3.7.1 導電銀膠

本研究使用 Ted Pella 公司 PEL-16062-15 導電銀膠將結構的電極與多芯電線連接，但連接後會在室溫環境下放置二十四小時才進行電學性質的量測。

3.7.2 電子防潮箱

電子防潮箱提供結構低濕度的保存環境，避免因為長時間放置於高濕度環境中吸收水氣而產生扭曲變形。本研究使用的是台灣防潮科技股份有限公司居家 D 型電子防潮箱，將內部濕度控制在 25%RH。

3.7.3 指針式溫溼度計

本研究使用指針式溫溼度計了解擺放位置的溫濕度。指針式溫溼度計的溫度量測範圍在 30°C 到 50°C 之間，濕度量測範圍在 0%RH 到 100%RH 之間。

本論文於附錄的 Supplementary material 中有補充說明本章一些設備的外觀與規格。

第四章 實驗原理及流程



4.1 列印流程

結合刮刀機構、深降法所進行的 DLP 上照式製程(本研究簡稱為刮刀列印製程) 列印流程，包含列印前的準備和列印後對結構的後處理與觀察如圖 4.1 所示，並在以下更詳細介紹列印流程中的幾個步驟。

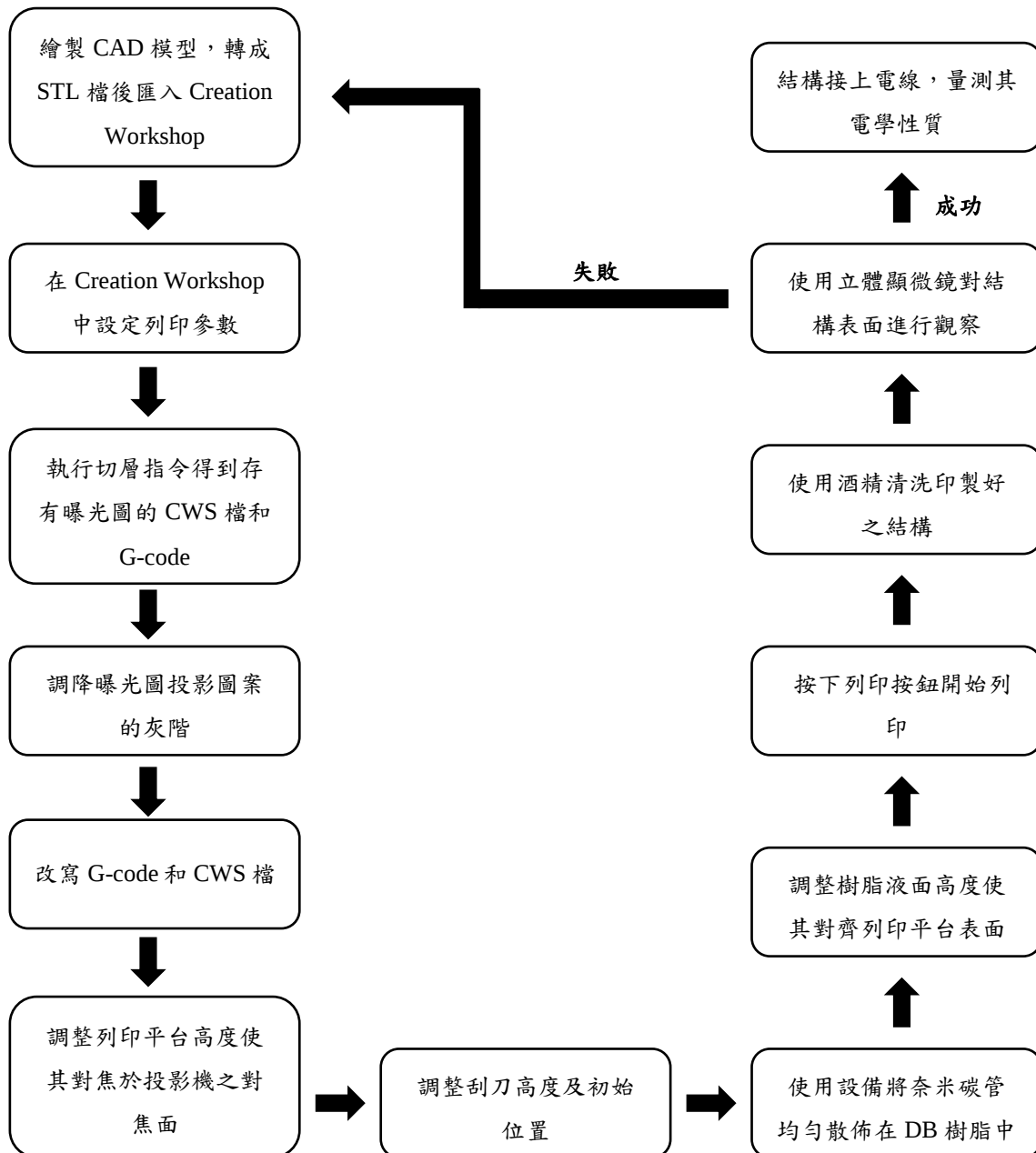


圖 4.1 列印流程



4.2 CAD 模型設計

本研究一共繪製三種 CAD 模型，分別命名為指叉結構、間距測試模型和長方體。繪製完成後轉成 STL 檔匯入 Creation Workshop 中。

4.2.1 指叉結構

本研究設計的指叉結構如圖 4.2 所示，分成三個部位，分別為指叉組、電極和連接線段。除了電極的邊長之外，其他尺寸一律設計為像素的倍數，並以數字 $\times$ 的形式標示，例如尺寸標示為 $3\times$ 代表大小等於 3 倍像素，也就是 $103.92\mu\text{m}$ 。會以此形式設計指叉結構的尺寸是為了讓每一個指叉的邊緣都能與像素邊緣重疊，避免一個像素有一部份在結構外另一部份在結構內，使投影機無法判斷此像素要亮還是暗的情況發生，給予結構最大光能量。

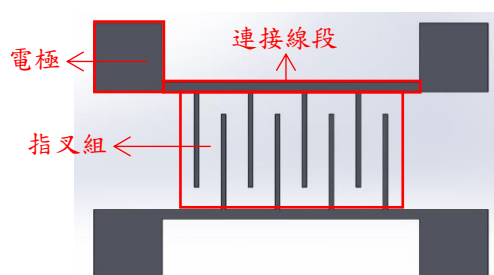


圖 4.2 指叉式結構上視圖

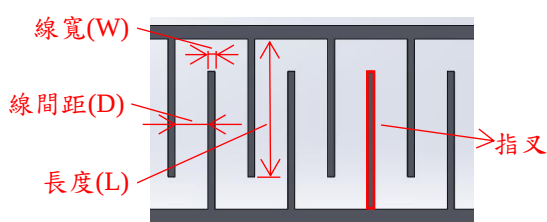


圖 4.3 指叉組的三個設計參數

指叉組有三個設計參數，分別為指叉線寬(W)、指叉之間的間距(D)和指叉長度(L)，如圖 4.3 所示。W 為自變數，L 為 W 的 20 倍，D 則需要透過對間距測試模型進行試誤法(try and error)來得知，詳細將於第 4.2.2 節說明。依照指叉組的三個參數將不同尺寸的指叉結構命名為 W-D-L 結構。

電極為正方形，邊長為 1.5mm ，內側邊緣與指叉組最外圍的指叉邊緣距離 $20\times$ (數值為 $692.8\mu\text{m}$)，用於量測結構本身的電阻、阻抗和電容。連接線段則將指叉組與電極連接起來，線寬固定為 $6\times$ (數值為 $207.84\mu\text{m}$)，厚度為 0.3mm 。



4.2.2 間距測試模型

在印製指叉結構之前需要先印製間距測試模型來得知在適當的曝光時間下不使指叉之間的列印原料固化、且指叉不扭曲的最小間距。印製間距測試模型時採用誤差法進行。

間距測試模型為多個矩形平行排列而成，每個矩形的長、寬皆相同，寬等於指叉結構中指叉的線寬 W ，長等於 20 倍的 W ，矩形之間的間隔尺寸從 W 開始由左至右以一個像素尺寸 $34.64\mu\text{m}$ 為單位遞增到 $20x$ 為止，厚度為 0.3mm 。經試誤法後所得到的最小間隔尺寸，即可套入指叉結構作為 D 的尺寸。圖 4.4 為在線寬為 $3x$ 下設計的間距測試模型。

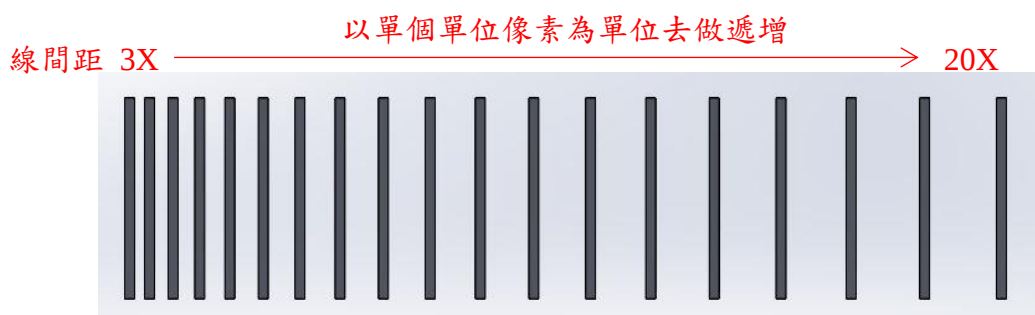


圖 4.4 間距測試模型(線寬為 $3x$)

4.2.3 長方體

長方體等角圖如圖 4.5 所示，長和寬為 8mm 和 1.5mm ，厚度為 0.3mm 。本研究將印製好的長方體用於進行列印原料固化前後電阻的比較，和探討高溫加熱與濕度對印製好之結構電阻的影響。

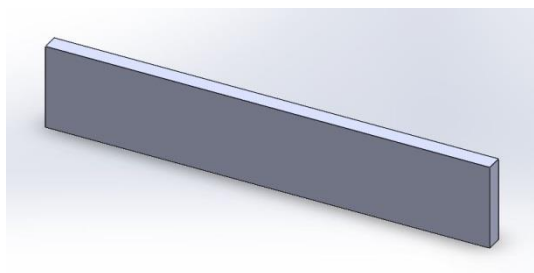


圖 4.5 長方體等角圖

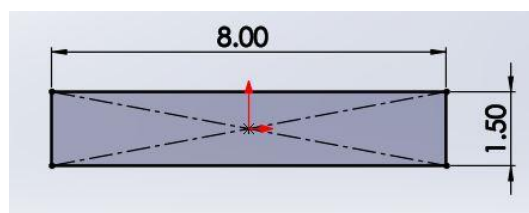


圖 4.6 長方體的長與寬



4.3 調降曝光圖灰階

在彩色影像中，每一種顏色皆能使用灰階來調整明暗程度，灰階範圍從 0 到 255，0 代表最暗，255 代表最亮。在同一種顏色下，假若灰階不同，經投影機投射出來的亮度也會不同。本研究利用此特性，降低投影圖案的灰階來減少因為光能量疊加而產生的過曝問題，灰階修正步驟參照參考文獻[42]。

4.3.1 原因

對 CAD 模型切層後得到的曝光圖投影圖案灰階為 255，然而本研究印製的指叉結構和間距測試模型為多個矩形以一定間隔排列而成的結構，若間隔取過小，列印過程中矩形的光會向外溢出導致間隔處的列印原料發生固化，但又希望矩形之間的間隔要盡可能的小，因此藉由降低矩形邊緣的灰階值來減少溢出到間隔處的光，使間隔可以設計得更小。

長方體雖然沒有上述提到的問題，但為了使長方體能牢牢附著在蓋玻片表面，避免翹曲發生，因此會將長方體邊緣的灰階值降低，將曝光時間拉長，確保沒有降低灰階值的區域能完全固化並附著在蓋玻片表面，且成品更堅固、不會產生過曝導致變形。



圖 4.7 調降灰階後的曝光圖



4.4 改寫 G-code 和 CWS 檔

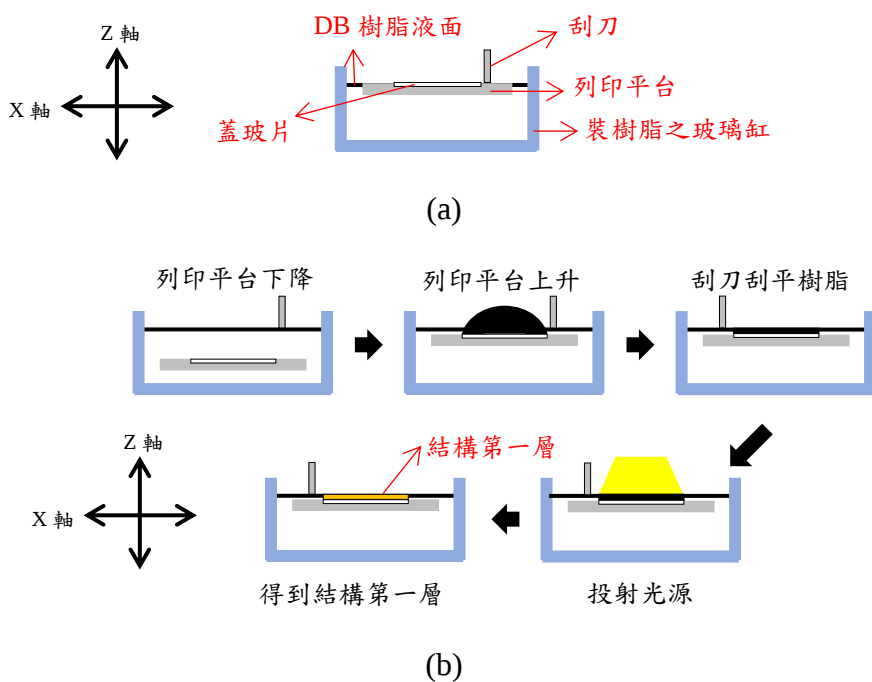
本研究採用刮刀列印製程，和一般 DLP 上照式製程的差異在於多了刮刀在 X 軸方向的往復移動，且列印平台改成上下往復移動。

執行切層得到的 G-code 只能控制列印平台逐層下降，因此要對 G-code 進行改寫，同時要改寫 CWS 檔內的曝光圖。以下先講解刮刀列印製程的執行步驟，再進一步對 G-code 和 CWS 檔的改寫進行詳細說明。

4.4.1 刮刀列印製程執行步驟

此節以流程圖的方式講解刮刀列印製程的步驟，呈現於圖 4.8。步驟又細分成三個階段，分別為預備狀態、印製第一層、印製剩餘層。

1. 預備狀態：對應圖 4.8 的(a)，按下列印按鈕開始列印時的狀態。
2. 印製第一層：對應圖 4.8 的(b)。
3. 印製剩餘層：對應圖 4.8 的(c)，為循環步驟，重複執行直到列印完成為止。跟印製第一層的步驟相比多了刮刀歸位的動作。



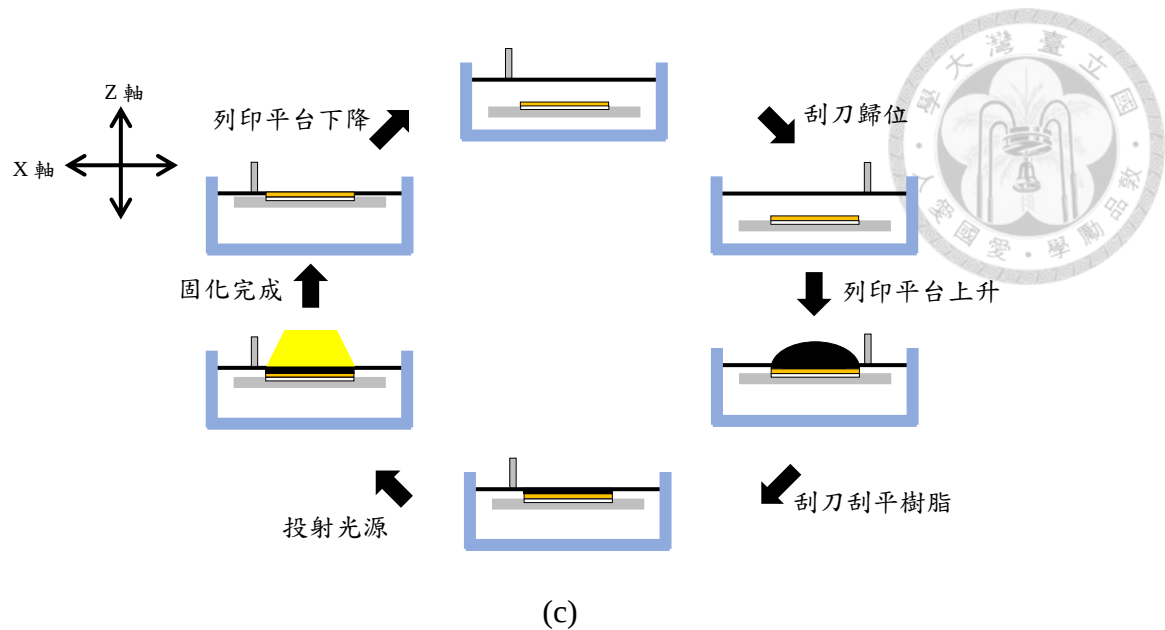


圖 4.8 列印步驟 (a) 預備狀態 (b) 印製第一層 (c) 印製剩餘層

4.4.2 G-code

4.4.2.1 G-code 架構

經切層得到的 G-code 架構可以分成三個部分，如圖 4.9 所示，分別命名為 Start、Run 和 End，分別對應圖 4.9 的(a)、(b)和(c)，Start 顯示所有列印相關參數，Run 則控制列印系統進行列印，其由子程式碼 Pre-Slice 和 Lift 穿插排列所組成，並將一個 Pre-Slice 和 Lift 設為一組。Pre-Slice 將對應層數編號的曝光圖投射出來並控制投射時間，Lift 則控制列印系統進行指定方向、距離的移動。Run 跑完後 End 用於結束 G-code。

```

:;****Build and Slicing Parameters****
:;(Pix per mm X      = 28.86947 px/mm )
:;(Pix per mm Y      = 28.87218 px/mm )
:;(X Resolution      = 1024 )
:;(Y Resolution      = 768 )
:;(X Pixel Offset    = 0 px )
:;(Y Pixel Offset    = 0 px )
:;(Layer Thickness   = 0.02000 mm )
:;(Layer Time        = 2000 ms )
:;(Bottom Layers Time = 0 ms )
:;(Number of Bottom Layers = 0 )
:;(Blanking Layer Time = 6500 ms )
:;(Build Direction   = Top_Down )
:;(Lift Distance      = 0 mm )
:;(Slide/Tilt Value  = 0)
:;(Anti Aliasing     = False)
:;(Use Mainlift GCode Tab = False)
:;(Anti Aliasing Value = 1.5 )
:;(Z Lift Feed Rate   = 1.00000 mm/s )
:;(Z Lift Retract Rate = 1.00000 mm/s )
:;(Flip X            = False)
:;(Flip Y            = False)
:;(Number of Slices   = 15 )
:;****Machine Configuration ****
:;(Platform X Size    = 35.47mm )
:;(Platform Y Size    = 26.6mm )
:;(Platform Z Size    = 5mm )
:;(Max X Feedrate     = 100mm/s )
:;(Max Y Feedrate     = 100mm/s )
:;(Max Z Feedrate     = 100mm/s )
:;(Machine Type       = UV_DLP)
:;***** Header Start *****
:;Here you can set any G or M-Code which should be executed BEFORE the build process
G21 :Set units to be mm
G91 :Relative Positioning
M17 :Enable motors
:;***** Header End *****

```

(a)

Pre-Slice

```

***** Pre-Slice Start *****
;Set up any GCode here to be executed before a lift
***** Pre-Slice End *****
<Slice> 0
<Delay> 2000
<Slice> Blank
***** Lift Sequence *****
Lift
G1 Z-.02 F1.0
<Delay> 6500
***** Lift Sequence *****

```

層數編號
投射時間
移動方向和距離
移動時間

(b)

```

***** Footer Start *****
;Here you can set any G or M-Code which should be executed after the last Layer is Printed
M18 ;Disable Motors
<Completed>
***** Footer End *****

```

(c)

圖 4.9 G-code 架構 (a) Start (b) Run(第一層) (c) End

4.4.2.2 改寫說明

從圖 4.8 可以得知刮刀列印製程的 G-code 需要能控制列印平台和刮刀的往復移動，因此 Lift 的數量要增加到原本的四倍，並依照作動順序修改每一個 Lift 的移動方向、移動距離和移動時間，同時 Pre-Slice 和曝光圖的數量也要增加到四倍，但額外插入的曝光圖要為全黑的曝光圖，原因會於第 4.4.3 節詳細說明，另外在 Start 中 Number of Slices 的值要改成原本的四倍。G-code 改寫流程收錄於附錄中的 Supplementary material，修改後之 G-code 呈現於圖 4.10，結構每層厚度為 0.02mm、列印平台下降距離為 10mm、第一層曝光時間為 15000ms、後續為 7500ms。

第一組: 列印系統靜置 1010ms 後列

印平台下降 10mm

第二組: 列印系統靜置 5010ms 後列

印平台上升 9.98mm

第三組: 列印系統靜置 5010ms 後刮

刀移動+1.5mm

第四組: 投射投影圖案到 DB 樹脂表

面 15000ms 後列印平台下降 10mm

```

***** Pre-Slice Start *****
;Set up any GCode here to be executed before a lift
***** Pre-Slice End *****
<Slice> 0
<Delay> 1010
<Slice> Blank
***** Lift Sequence *****
G1 Z-10.0 F1.0
<Delay> 4010
***** Lift Sequence *****
***** Pre-Slice Start *****
;Set up any GCode here to be executed before a lift
***** Pre-Slice End *****
<Slice> 1
<Delay> 5010
<Slice> Blank
***** Lift Sequence *****
G1 Z9.98 F1.0
<Delay> 4010
***** Lift Sequence *****
***** Pre-Slice Start *****
;Set up any GCode here to be executed before a lift
***** Pre-Slice End *****
<Slice> 2
<Delay> 5010
<Slice> Blank
***** Lift Sequence *****
G1 X1.5 F1.0
<Delay> 1010
***** Lift Sequence *****
***** Pre-Slice Start *****
;Set up any GCode here to be executed before a lift
***** Pre-Slice End *****
<Slice> 3
<Delay> 15000
<Slice> Blank
***** Lift Sequence *****
G1 Z-10.0 F1.0
<Delay> 4010
***** Lift Sequence *****

```

第五組:列印系統靜置 5010ms 後刮

刀移動-1.5mm

第六組:列印系統靜置 5010ms 後列

印平台上升 9.98mm

第七組:列印系統靜置 5010ms 後刮

刀移動+1.5mm

第八組:投射投影圖案到 DB 樹脂表

面 7500ms 後列印平台下降 10mm

```
***** Pre-Slice Start *****
;Set up any GCode here to be executed before a lift
***** Pre-Slice End *****
<Slice> 4
<Delay> 5010
<Slice> Blank
***** Lift Sequence *****
G1 X-1.5 F1.0
<Delay> 1010
***** Lift Sequence *****
***** Pre-Slice Start *****
;Set up any GCode here to be executed before a lift
***** Pre-Slice End *****
<Slice> 5
<Delay> 5010
<Slice> Blank
***** Lift Sequence *****
G1 Z9.98 F1.0
<Delay> 4010
***** Lift Sequence *****
***** Pre-Slice Start *****
;Set up any GCode here to be executed before a lift
***** Pre-Slice End *****
<Slice> 6
<Delay> 5010
<Slice> Blank
***** Lift Sequence *****
G1 X1.5 F1.0
<Delay> 1010
***** Lift Sequence *****
***** Pre-Slice Start *****
;Set up any GCode here to be executed before a lift
***** Pre-Slice End *****
<Slice> 7
<Delay> 7500
<Slice> Blank
***** Lift Sequence *****
G1 Z-10.0 F1.0
<Delay> 4010
***** Lift Sequence *****
```

圖 4.10 修改後之 G-code

4.4.3 CWS 檔

4.4.3.1 CWS 檔之介紹

對 CAD 模型切層得到的一連串曝光圖會儲存在與 Creation Workshop 連接的 CWS 檔內部，其中曝光圖的名稱是由 CWS 檔的名稱接上一串四位數的編號所組成，曝光圖的編號對應 Pre-Slice 的層數編號，依序從 0000，以 1 為單位遞增到總列印層數減一。

4.4.3.2 改寫說明

在第 4.4.2.2 節中有提到改寫 G-code 時 Lift、Pre-Slice 和曝光圖的數量要增加到原本的四倍，但為了避免每次列印平台或刮刀作動前投影機都會投射投影圖案到列印原料表面發生不必要的聚合反應，額外插入的曝光圖要為全黑之曝光圖，當 G-code 執行到對應全黑之曝光圖的 Pre-Slice 時不會投射投影圖案到 DB 樹脂。

從第 4.4.1 節可以得知投射投影圖案皆是在刮刀刮平列印原料後執行，因此曝光圖的投射順序為連續三個全黑之曝光圖後接一個有投影圖案之曝光圖的循環排列，圖 4.11 顯示修改後的 G-code 中 Run 前八組對應的曝光圖。CWS 檔改寫步驟收錄於附錄中的 Supplementary material。

曝光圖
投射順序

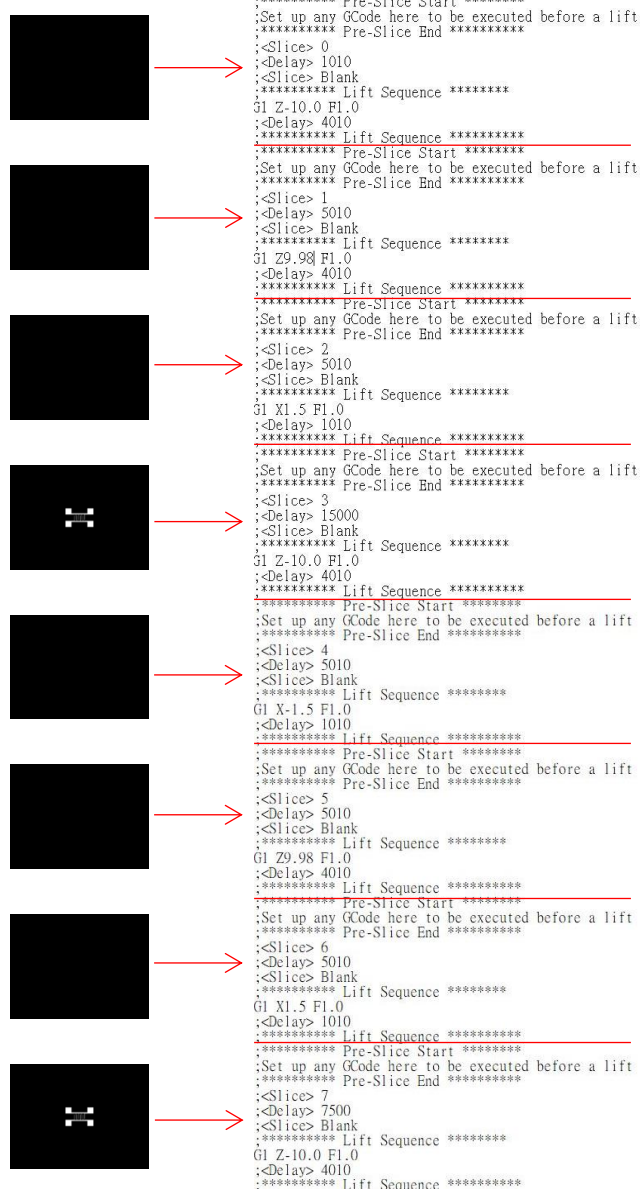


圖 4.11 Run 前八組對應之曝光圖

4.5 列印平台對焦

調整列印平台的高度使其表面與投影機投射的對焦平面重疊，讓列印平台表面的光能量強度最大，並將此動作稱為對焦，圖 4.12 呈現對焦前後紅色網格線之狀態，對焦完成後列印平台所處高度即為列印初始位置，每次列印接從此高度開始。對焦步驟收錄於附錄中的 Supplementary material。



(a)



(b)

圖 4.12 (a)對焦前 (b)對焦後線條粗細之呈現

4.6 調整刮刀高度及初始位置

決定好列印平台的起始列印位置後，接著調整刮刀機構的兩座可調高度式底座，使刮刀邊緣貼齊列印平台表面，如圖 4.13 所示，然後調整刮刀在 X 軸方向的列印起始位置，讓刮刀在移動 1.5mm 後完整刮平蓋玻片上方的列印原料表面，如圖 4.14 所示。刮刀高度和列印起始位置決定好後即可完成此步驟。

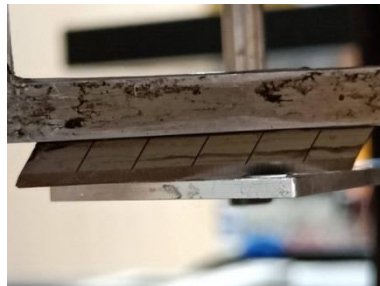
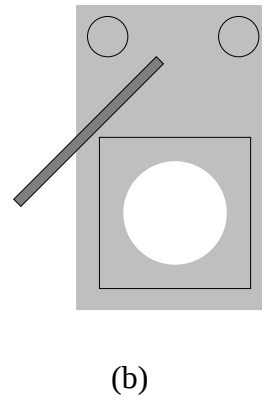
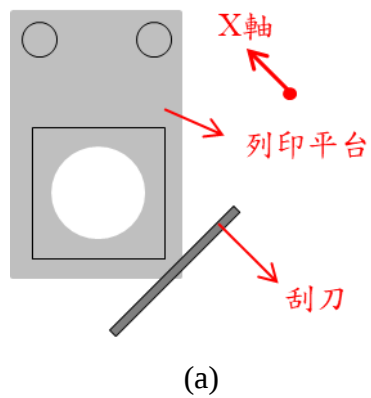


圖 4.13 刮刀邊緣貼齊列印平台表面





(c)



(d)

圖 4.14 刮刀移動前後位置之呈現 (a) 刮刀移動前之示意圖 (b) 刮刀移動後之示意圖 (c) 刮刀移動前之實際圖 (d) 刮刀移動後之實際圖

4.7 調配樹脂

進行列印之前，使用超音波打碎機或高速度均質機將 MNS-CNT 摻入並均勻散佈在 DB 樹脂中，假若已經持有摻入 MNS-CNT 的 DB 樹脂或者是使用摻入 C-CNT 的 DB 樹脂進行列印，則使用超音波打碎機將因為長時間靜置而沉澱到底部，且發生叢聚現象的奈米碳管重新均勻散佈在 DB 樹脂中。以下將詳細說明 MNS-CNT 和 C-CNT 在本研究中使用的濃度，MNS-CNT 摻入 DB 樹脂中的步驟收錄於附錄中的 Supplementary material。

4.7.1 奈米碳管濃度

在本研究中，MNS-CNT 的濃度固定為 0.3wt%，使用超音波打碎機或高速度均質機將 MNS-CNT 摻入並均勻散布在 DB 樹脂中，並將摻入 0.3wt%MNS-CNT 的 DB 樹脂命名為 MNS-CNT0.3。高達光股份有限公司提供的 DB 樹脂 C-CNT 的初始濃度為 3wt%，加入純 DB 樹脂降低 C-CNT 濃度後使用超音波打碎機混合均勻才能使用，並將摻入 X wt%濃度 C-CNT 的 DB 樹脂命名為 C-CNTX。

在第 5.1.3 節會去探討分別使用超音波打碎機和高速度均質機調配出來的 MNS-CNT0.3 電阻變化，並比較哪一種設備能將奈米碳管散布更均勻。



4.8 樹脂液面對齊蓋玻片表面

將蓋玻片置於列印平台的方型槽中並用隱形膠帶固定，接著將裝有列印原料的玻璃缸放在手動升降台上，調整手動升降台的平台高度，使列印原料液面對齊蓋玻片表面，示意如圖 4.15 所示，完成此步驟就可以按下列印按鈕控制列印系統開始列印。

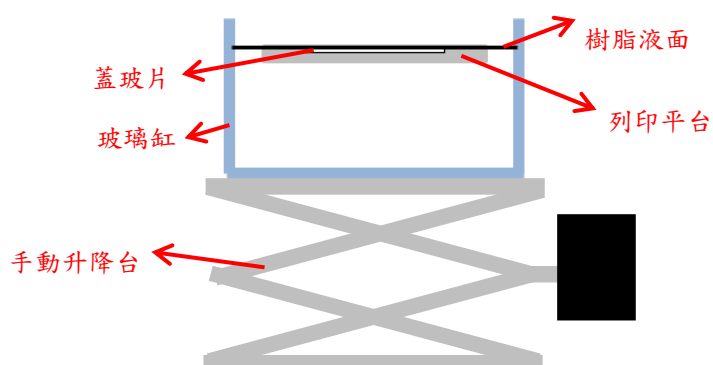


圖 4.15 列印平台表面對齊樹脂液面之示意圖

4.9 表面觀察與電學性質量測

列印完成得到印製好的結構後會先使用酒精(乙醇濃度 97%)清洗去除殘留在蓋玻片上的 DB 樹脂，待殘留在蓋玻片上的酒精完全揮發後使用立體顯微鏡觀察結構表面，接著將結構接上電線量測相關電學性質。

4.9.1 表面觀察

清洗好的結構使用立體顯微鏡(第 3.6.3 節)進行表面觀察，並量測結構實際尺寸。觀察到的結構表面將於第五章 中呈現。

4.9.2 電學性質量測

經立體顯微鏡觀察表面狀況良好的結構可以接上電線量測其電學性質，其中量測電阻使用的是接有香蕉接頭的多芯電線，量測阻抗、電容等使用的是沒有任何接頭的多芯電線。

原本是使用探針量測結構的電阻，但會因為手部施力不穩定導致量測到的數值不穩定，因此改成使用導電銀膠將結構的電極和多芯電線連接在一起，量測時就將香蕉接頭插到萬用電錶即可量測到結構的電阻，其中長方體沒有明確電極處，因此設兩短邊緣向內 1mm 處之間的區域為電極。結構連接電線的步驟收錄於附錄中的 Supplementary material。

指叉結構除了接上接頭為香蕉接頭的多芯電線之外，需要另外在左側的兩個電極接上沒有任何接頭的多芯電線，使 LCR 電錶的專屬夾治具夾住銅線與結構相連，如圖 4.16 所示。

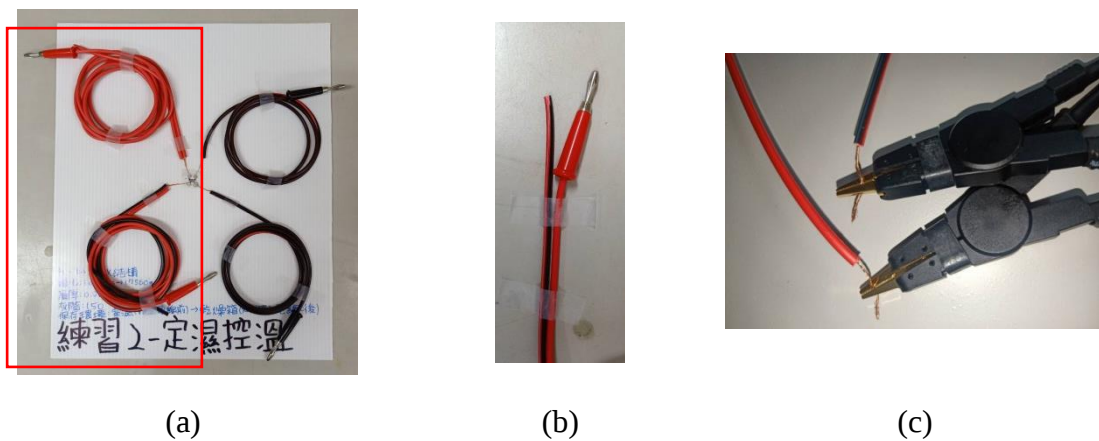


圖 4.16 指叉結構電線連接情況 (a) 紅色框框標示左側的兩個電極有額外接上沒有任何接頭的多芯電線 (b) 與左側電極連接的兩條多芯電線接頭形式 (c) LCR 電錶專屬夾治具夾住多芯電線之銅線

第五章 實驗結果及討論



本章節將分成三個主要方向進行實驗和探討，首先針對列印原料的電阻進行多方面的實驗，其中包含與時間和施加之電流的關係、在列印過程中同步量測列印原料的電阻變化、比較列印原料固化前後的電阻，並另外探討使用玻璃棒攪拌是否有助於降低列印原料的電阻。接著對印製好的結構分別進行短時間的高溫加熱和兩種不同濕度環境下的長時間放置觀察電阻的變化。最後是印製指叉電極的過程中遇到的問題與解決方法、和溫溼度改變下指叉電極的阻抗、電容變化。

本論文使用的列印原料根據摻入的奈米碳管種類分成兩種，一種是摻入 MNS-CNT 的 DB 樹脂，摻入濃度固定為 0.3wt%，另一個是摻入 C-CNT 的 DB 樹脂，使用到的濃度有 3wt%、1wt%和 0.3wt%。本論文主要使用 MNS-CNT0.3 進行長方體和指叉結構的印製，並將印製出來的長方體用於樹脂固化前後電阻的比較和濕度、高溫加熱對結構電阻的影響實驗中，印製出來的指叉結構則用於探討其阻抗、電容是否能對周遭環境的溫濕度變化產生反應。

5.1 樹脂電阻與時間之關係探討

5.1.1 目的

本論文採用的刮刀列印製程跟一般 DLP 上照式製程相比所需列印時間會增加到 5 倍以上，加上本研究進行實驗時會採用試誤法需連續列印多次，因此每次實驗列印原料的總使用時間(從使用設備攪拌後開始，到最後一次列印結束為止，包含每次列印前的準備時間和列印後的清洗、觀察時間)最長會來到 6 個小時，然而在使用設備攪拌列印原料的同時會產生高熱，為了避免頻繁的加熱導致列印原料快速老化影響列印效果，故只會在實驗的第一次列印前使用設備進行攪拌，後續列印則是使用玻璃棒攪拌。

本實驗目的為觀察列印原料經超音波打碎機或高速度均質機攪拌後，靜置 6 小時下的電阻變化，並由實驗結果推斷電阻是否會因時間的推移、奈米碳管的沉澱而產生變化，另外在第 5.3 節會測試使用玻璃棒攪拌是否有助於打破奈米碳管的叢聚現象，使攪拌後的列印原料電阻比攪拌前低。

5.1.2 樹脂電壓變化量測流程

本實驗使用自製的量測裝置搭配第 3.5 節的設備和 LabVIEW 程式量測並紀錄列印原料的電壓變化並經歐姆定律轉換成電阻。自製量測裝置如圖 5.1 所示，命名為立方體量測裝置，為一個長、寬、高皆為 25mm、厚度為 1mm 的立方體槽，在內側兩個相對面各貼上長、寬為 45mm 和 23mm 的銅箔膠帶，銅箔膠帶底邊距離立方體槽底部 10mm、頂邊焊上兩條電線，焊上的兩條電線一條接上香蕉接頭，另一條沒有任何接頭。

將經超音波打碎機或高速度均質機攪拌均勻的列印原料倒入立方體量測裝置中，裝入深度為 20mm，量測樹脂液面下 10mm 處之間的電壓變化，將此範圍命名為量測區，剩餘區域則命名為沉澱區，如圖 5.1 (a)所示，會如此設計是因為本研究設計列印平台最多只會降至樹脂液面下 10mm 處，因此本實驗要量測列印原料在列印平台最大移動範圍內的電阻變化。

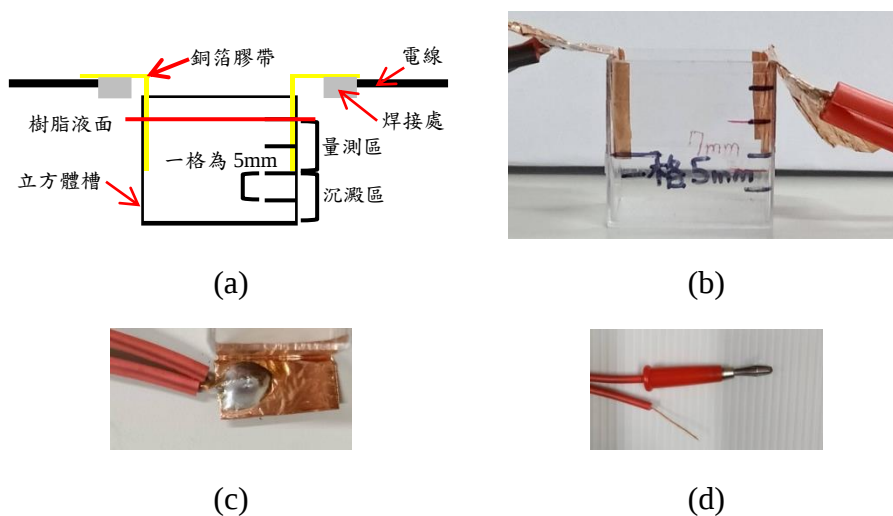


圖 5.1 立方體量測裝置 (a) 示意圖 (b) 實際圖 (c) 焊接處 (d) 電線接頭形式

本實驗量測時間設為 6 個小時，並分成四個時間區間，各時間區間的紀錄間距各異，如表 5.1 所示。每完成一個時間區間的量測之後會停止程式修改紀錄時間，接著再重新執行程式開始下一個時間區間的量測，開始執行後待值穩定再按下 LabVIEW 程式的紀錄按鈕開始記錄。當完成所有紀錄後再將獲得的電壓變化透過歐姆定律轉換成電阻。

表 5.1 量測時間內四個時間區間設定的量測時間範圍與紀錄間距

時間區間編號	量測時間(min)	紀錄間距(min)
區間 1	1~30	1
區間 2	30~60	5
區間 3	60~120	10
區間 4	120~360	30

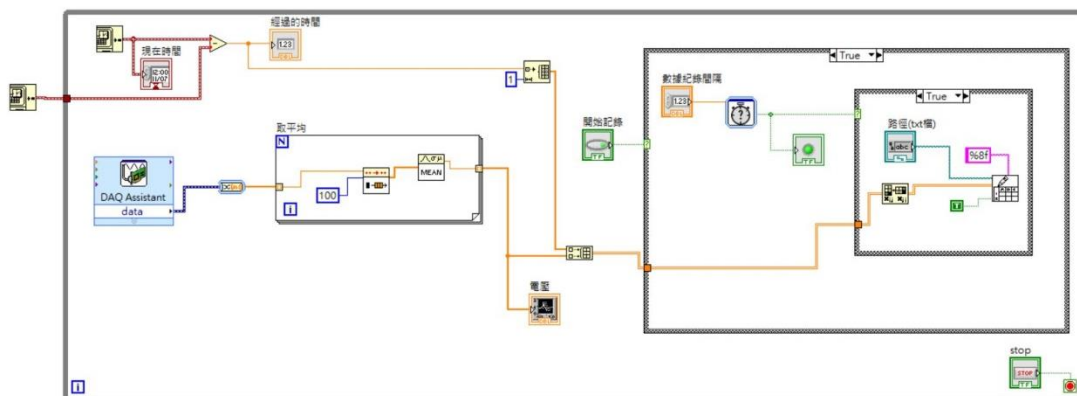


圖 5.2 LabVIEW 圖型化程式碼

5.1.3 摻入 0.3wt%MNS-CNT 的 DB 樹脂量測結果與討論

本實驗依序對四種不同狀態的 MNS-CNT0.3 進行量測，並將得到的四筆數據依序命名為編號 1 到編號 4，表 5.2 呈現四筆數據對應的 MNS-CNT0.3 狀態。除了討論電阻變化之外，還會深入比較超音波打碎機和高速度均質機哪一種能將 MNS-CNT 分布的更均勻、量測到的電阻更低，量測結果呈現於圖 5.3。

表 5.2 編號 1 到編號 4 所使用的 MNS-CNT0.3 狀態描述

數據命名	對應的 MNS-CNT0.3 狀態描述
編號 1	使用高速度均質機將 MNS-CNT 摻入並均勻散佈在 DB 樹脂中後立即拿來量測
編號 2	將量測編號 1 所使用的 MNS-CNT0.3 靜置 2 天後進行量測，在量測前使用超音波打碎機攪拌均勻
編號 3	使用超音波打碎機將 MNS-CNT 摻入並均勻散佈在 DB 樹脂中後立即拿來量測
編號 4	將量測編號 3 所使用的 MNS-CNT0.3 靜置 1 天後進行量測，在量測前使用超音波打碎機攪拌均勻

表 5.3 量測編號 1 到編號 4 時每一個時間區間施加之電流(mA)

	編號 1	編號 2	編號 3	編號 4
區間 1	2	2	0.2	
區間 2	1.5	1.5		
區間 3	1	0.7		
區間 4	0.7	0.4		

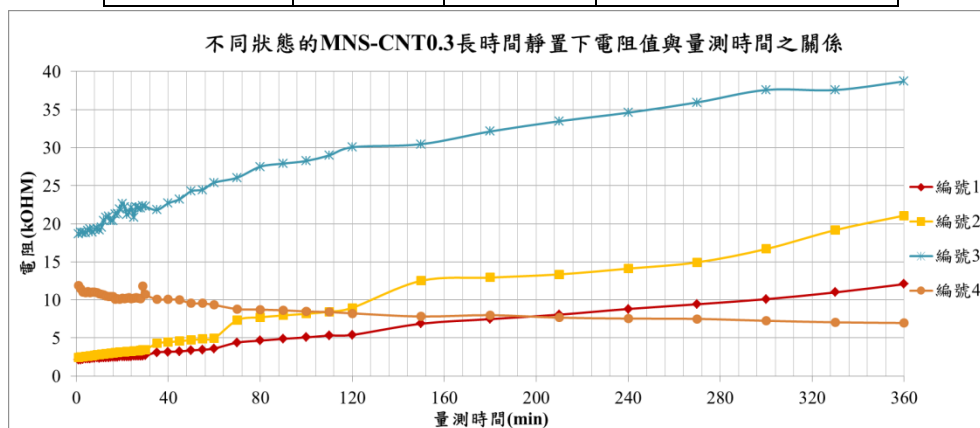


圖 5.3 四種狀態的 MNS-CNT0.3 長時間靜置下電阻與量測時間之關係圖(各數據使用的 MNS-CNT0.3 狀態和施加之電流詳述於表 5.2 和表 5.3)



電阻變化

從圖 5.3 可以得知電阻變化呈現兩種趨勢，一種是隨量測時間增加而逐漸增加，這是因為量測範圍的 MNS-CNT 逐漸沉澱到底部、數量減少所導致。另一種則是隨量測時間增加而逐漸減少，此趨勢的形成原因猜測是因為攪拌後量測範圍的 MNS-CNT 分散過於均勻，導致其之間有一定距離無法構成導通迴路，因此一開始電阻偏高，然而隨量測時間增加量測範圍的 MNS-CNT 之間會因為叢聚現象而距離拉近形成導通迴路，所以電阻逐漸下降[21]。

設備分散能力比較

編號 1 比編號 3 小 3.2 到 8.8 倍，代表高速度均質機的分散效果較好，但也發現編號 4 比編號 3 小 2 至 3 倍，電阻變化範圍與編號 1 重疊，意味使用超音波打碎機進行攪拌也可以得到低電阻的 MNS-CNT0.3，但需要攪拌至少兩次。

結構理想電阻計算

本實驗更進一步根據電阻定律(5-1)和表 5.4，計算出四筆數據對應的長方體和指叉結構的理論電阻範圍，看是否會超過萬用電錶量測範圍上限 100MOHM。計算結果呈現於表 5.5，可以得知長方體的最大理想電阻值為 6.88119MOHM，指叉結構的最大理想電阻值則為 34.83602MOHM，分別比萬用電錶量測範圍上限小了 14.5 倍和 2.87 倍，因此使用 MNS-CNT0.3 印製出來的長方體和指叉結構理論上可以量測到電阻。

$$R = \rho * \frac{L}{S} \left(\text{電阻} = \text{電阻率} * \frac{\text{電極距離}}{\text{接觸面積}} \right) \quad (5-1)$$

表 5.4 立方體量測裝置量測區、長方體和指叉結構電極距離與接觸面積

	電極距離(mm)	接觸面積(長*寬, mm ²)
立方體量測裝置量測範圍	23	23*10=230
長方體	8	1.5*0.3=0.45
指叉式結構	5.61168	0.20784*0.3=0.062352

表 5.5 使用編號 1 到編號 4 計算出來的對應長方體與指叉結構理想電阻範圍

	最大電阻值 (kOHM)	最小電阻值 (kOHM)	推算出來的長方 體理想電阻範圍 (MOHM)	推算出來的指叉結 構理想電阻範圍 (MOHM)
編號 1	2.11118	12.07303	0.37532~2.14632	1.90006~10.86574
編號 2	2.42078	21.07789	0.43036~3.74718	2.17870~18.97010
編號 3	18.64011	38.70669	3.31380~6.88119	16.77610~34.83602
編號 4	6.97184	11.88260	1.2394~2.11246	6.27466~10.69434

另外，從表 5.3 可以看到在進行編號 1 和編號 2 的量測時會將電流逐漸調小，避免電壓超過 I/O 介面卡的擷取上限，然而從圖 5.3 可以看到當電流調小後電阻會產生向上的跳動，代表在同一時間下電流調整前後的電阻不相同，因此為了避免向上跳動的情況發生，之後的量測將電流設為一定值，並在第 5.2 節探討列印原料電阻與施加之電流的關係，看是否能進行不同電流值之間的電阻轉換。

5.1.4 摻入不同濃度 C-CNT 的 DB 樹脂量測結果與探討

本實驗對摻入 C-CNT 的 DB 樹脂進行三次量測，兩次是量測摻入 3wt%C-CNT 的 DB 樹脂(C-CNT3)，差異在於超音波打碎機攪拌的時間，藉以了解攪拌時間長短對列印原料電阻的影響，一次則是量測摻入 0.3wt%C-CNT 的 DB 樹脂(C-CNT0.3)，並與 MNS-CNT0.3 的量測結果進行比較。將得到的三筆數據命名為編號 5 至編號 7，於表 5.6 詳述每一筆數據對應的列印原料狀態。量測結果呈現於圖 5.4。

表 5.6 編號 5 到編號 7 所使用的 DB 樹脂狀態描述

數據命名	對應的列印原料狀態描述
編號 5	C-CNT3 經超音波打碎機攪拌 4 分鐘後進行量測
編號 6	C-CNT3 經超音波打碎機攪拌 2 分鐘後進行量測
編號 7	將 C-CNT 濃度稀釋成 0.3wt%後使用超音波打碎機攪拌均勻

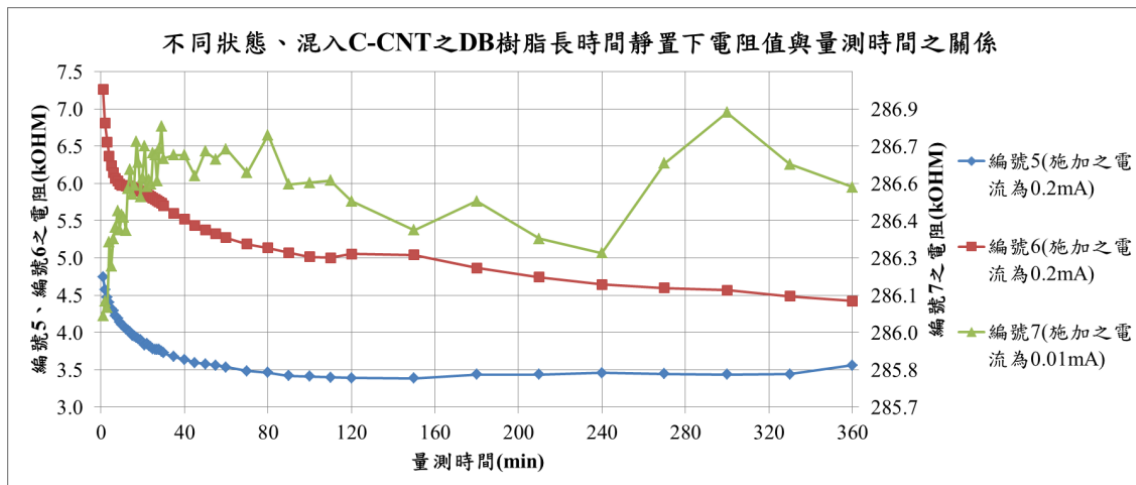


圖 5.4 摻入 C-CNT 的 DB 樹脂不同狀態下經長時間靜置電阻與量測時間之關係圖
(各數據使用的列印原料狀態詳述於表 5.6)

電阻變化

C-CNT3 的電阻變化呈現隨量測時間增加而逐漸減少的趨勢，造成此現象的原因在第 5.1.3 節有詳細說明，是因為奈米碳管過於分散所導致，另外可以觀察到編號 5 低於編號 6，代表攪拌時間較長有助於降低列印原料電阻，但也不可攪拌過久避免攪拌產生的熱會加速列印原料老化。

C-CNT0.3 的電阻變化雖然在圖 5.4 中呈現不規則跳動，但電阻穩定維持在 286kOHM，不隨量測時間增加而有大幅上升或下降，原因於第 5.2.3 節詳細說明。

與 MNS-CNT0.3 之比較

將 C-CNT3 和 MNS-CNT0.3 的量測結果進行比較(圖 5.5)可以發現 C-CNT3 的電阻範圍與 MNS-CNT0.3 重疊，理論上使用 C-CNT3 可以印製出具有導電性的

結構，然而實際上 DB 樹脂會因為 C-CNT 數量過多擋住投影機投射出來的光而無法固化，因此無法印製出結構。

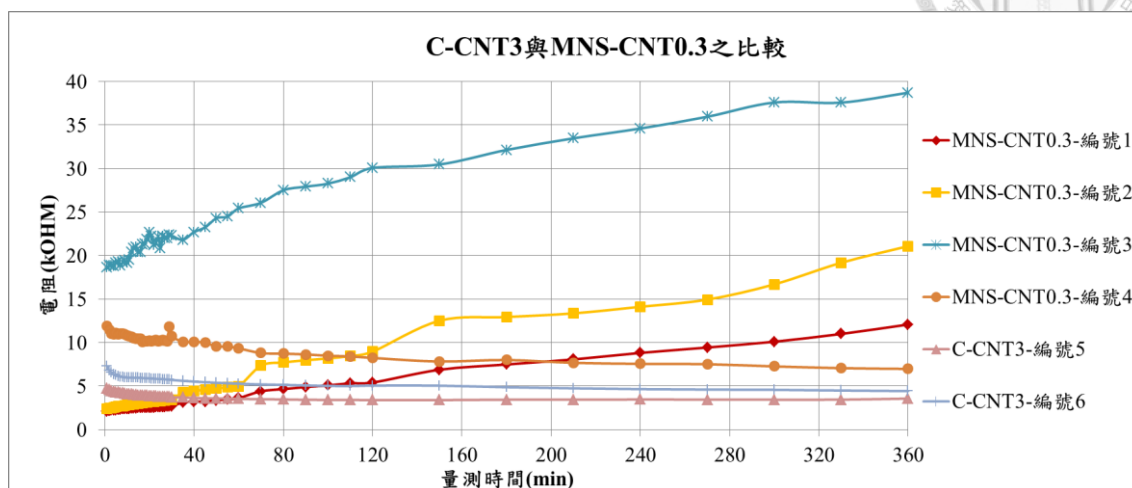


圖 5.5 C-CNT3 與 MNS-CNT0.3 之比較(各數據使用的列印原料狀態和施加之電流見於表 5.2、表 5.3、表 5.6 和圖 5.4)

接著比較 C-CNT0.3 和 MNS-CNT0.3 (圖 5.6)，可以看到 C-CNT0.3 的電阻遠大於 MNS-CNT0.3 至少 7 倍以上，使用平均值 286.5kOHM 計算出來的長方體與指叉式結構理想電阻值分別為 50.84MOHM 和 257.4MOHM，因此理論上無法使用 C-CNT0.3 印製指叉式結構，但可以印製長方體。

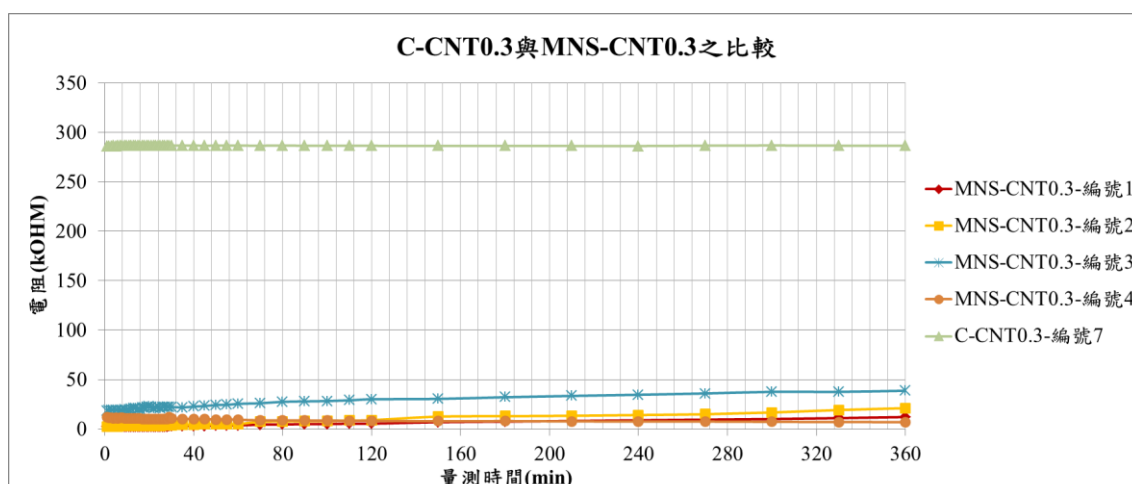


圖 5.6 C-CNT0.3 與 MNS-CNT0.3 之比較(各數據使用的列印原料狀態和施加之電流見於表 5.2、表 5.3、表 5.6 和圖 5.4)

雖然透過本實驗能對列印原料在長時間靜置下對應的電阻變化有初步了解，然而實際上在列印過程中，列印平台會在列印原料中上下移動，這是本實驗沒有的條件，因此本實驗的數據無法完全代表列印過程中的電阻變化，要更進一步了解列印過程中列印原料的電阻變化，此部分將於第 5.5 節中詳細說明。

5.2 樹脂電阻與施加之電流的關係探討

5.2.1 目的與步驟

在第 5.1.3 節有提及在同一時間下電流調整前後 MNS-CNT0.3 的電阻會不一樣，代表在同一時間下 MNS-CNT0.3 的電阻會隨施加之電流改變而改變，因此本實驗要深入探討 MNS-CNT0.3 電阻與施加之電流之間的關係，看是否能進行不同電流之間的電阻轉換，並額外探討摻入 C-CNT 的 DB 樹脂電阻與施加之電流之間的關係。

本實驗將攪拌後的列印原料倒入立方體量測裝置(圖 5.1)中，再將立方體量測裝置與電源量測儀器連接，以手動的方式從 0.01mA 開始根據表 5.7 的紀錄間距逐次調整電流大小到 3mA 為止，並記錄每次調整後量測到的電壓，完成紀錄後再透過歐姆定律轉換成電阻觀察電流與電阻之間的關係。量測時間會盡量縮到最短來減少奈米碳管沉澱、叢聚現象對電阻的影響。

表 5.7 量測列印原料電阻與施加之電流關係使用的電流範圍與紀錄間距

電流範圍(mA)	記錄間距(mA)
0.01~0.1	0.01
0.1~1	0.1
1~3	0.5

5.2.2 摻入 0.3wt%MNS-CNT 的 DB 樹脂量測結果與討論

本實驗對同一批 MNS-CNT0.3 進行三次量測，每次量測前皆使用超音波打碎機攪拌相同時間，量測結果呈現如下。

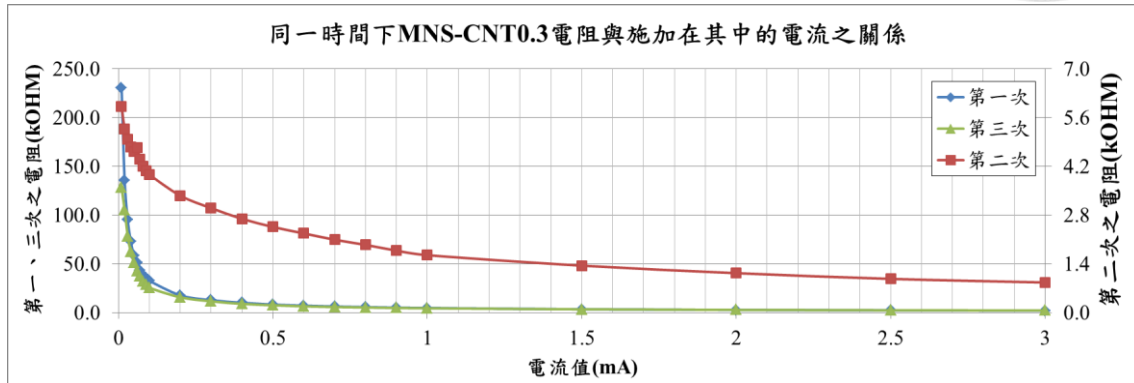


圖 5.7 MNS-CNT0.3 電阻與施加之電流的關係圖

表 5.8 三次量測 MNS-CNT0.3 中每電流範圍下的每單位電流之平均電阻變化 (kOHM/mA)

電流範圍	第一次量測	第二次量測	第三次量測
0.01mA~0.1mA	-1730.11243	-18.68516	-1075.04140
0.1mA~1mA	-23.47627	-2.37177	-18.75791
1mA~3mA	-1.31261	-0.39025	-1.08711

從圖 5.7 可以觀察到 MNS-CNT0.3 的電阻會隨施加之電流增加而減少，造成此現象的原因猜測是因為對 MNS-CNT0.3 通電後會在內部產生如圖 5.8 所示的磁場，MNS-CNT 會受磁場作用從任一方向轉成與磁力線平行，即水平方向，使電流通過其軸心，產生最低的電阻[43]。施加的電流與磁場強度呈正比，故當施加的電流由小逐漸增大時，磁場強度也逐漸增大，越多 MNS-CNT 受磁場作用轉成水平，因此電阻逐漸下降，且從表 5.8 可以看到在 0.01mA 到 0.1mA 之間每單位電流下的平均電阻變化非常大，代表當電流達到 0.1mA 時 DB 樹脂內部大部分 MNS-CNT 已經轉成水平，接著當電流持續增大時，轉成水平的 MNS-CNT 數量大幅減少，因此每單位電流下的電阻變化大大減少。

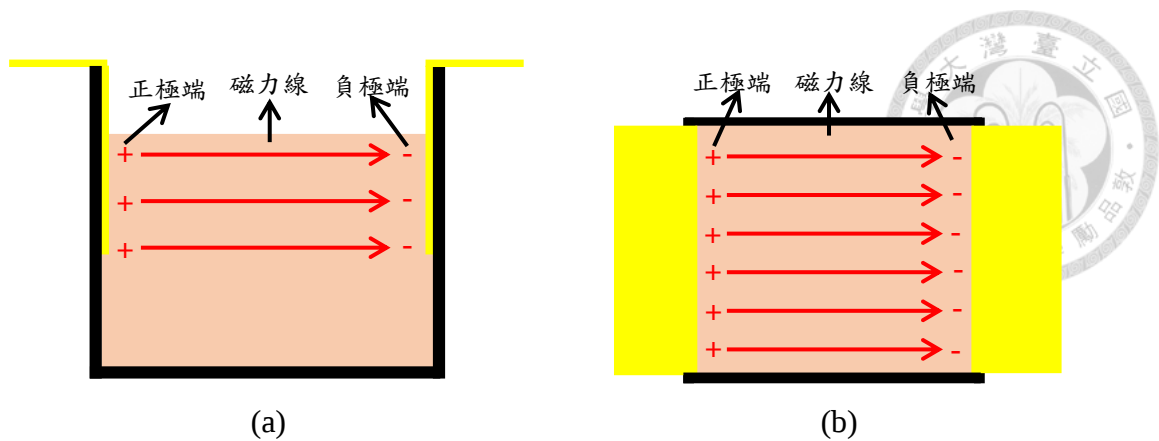


圖 5.8 立方體量測裝置通電後在列印原料中的磁場示意圖 (a) 側視(b) 上視

另外可以觀察到在同一個電流值下，每次得到的電阻皆不相同，代表在攪拌時間相同的條件下每次攪拌後 DB 樹脂內的 MNS-CNT 分散情形皆不相同，故無法進行不同電流值之間的電阻轉換，因此假若要相互比較兩個或多個量測結果的電阻變化，施加之電流需相同。

5.2.3 摻入不同濃度 C-CNT 的 DB 樹脂量測結果與討論

本實驗另外對攪拌均勻的 C-CNT3 和 C-CNT0.3 各進行一次量測。C-CNT3 量測結果呈現於圖 5.9，可以看到在 0.03mA 之後，電阻與電流之間的關係與 MNS-CNT0.3 相同，原因於第 5.2.2 節中有詳細說明，此節不再詳述。然而在 0.01mA 到 0.03mA 之間，C-CNT3 的電阻卻隨電流增加而增加，猜測是因為在此電流範圍內產生的磁場強度只能轉動 C-CNT3 內部極少數 C-CNT，無法使電阻下降，反而因為 C-CNT 的沉澱而上升。

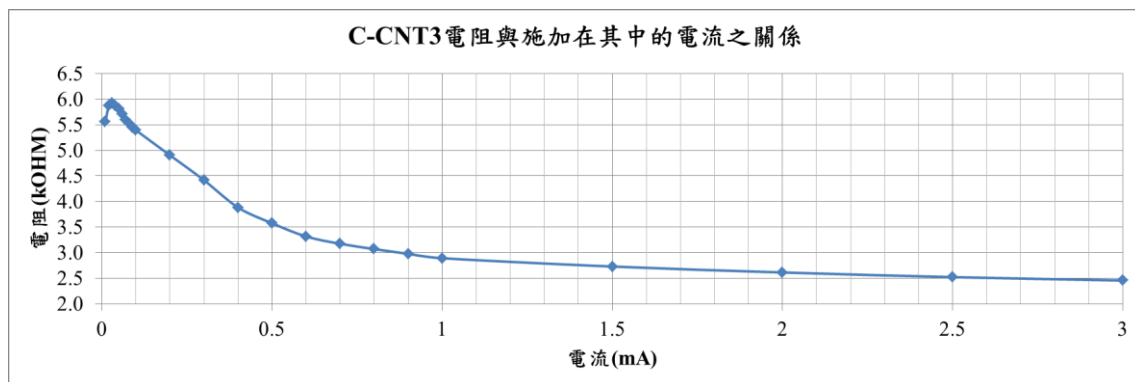


圖 5.9 C-CNT3 電阻與施加在其中的電流之關係圖

C-CNT0.3 的量測結果呈現於圖 5. 10，其中因為設定電源量測儀器的電壓量測範圍限制在 21V，因此施加之電流上限為 0.07mA，可以看到 C-CNT0.3 的電阻沒有隨電流改變，維持在 286kOHM 到 287kOHM 之間，猜測是因為樹脂內部的 C-CNT 數量少，施加 0.01mA 的電流到 C-CNT0.3 後，產生的磁場強度就足以使樹脂內部所有的 C-CNT 轉成水平，因此後續電流逐漸增大電阻也不會有發生變化，這也是第 5.1.4 節中 C-CNT0.3 長時間靜置下電阻不會發生變化的原因。

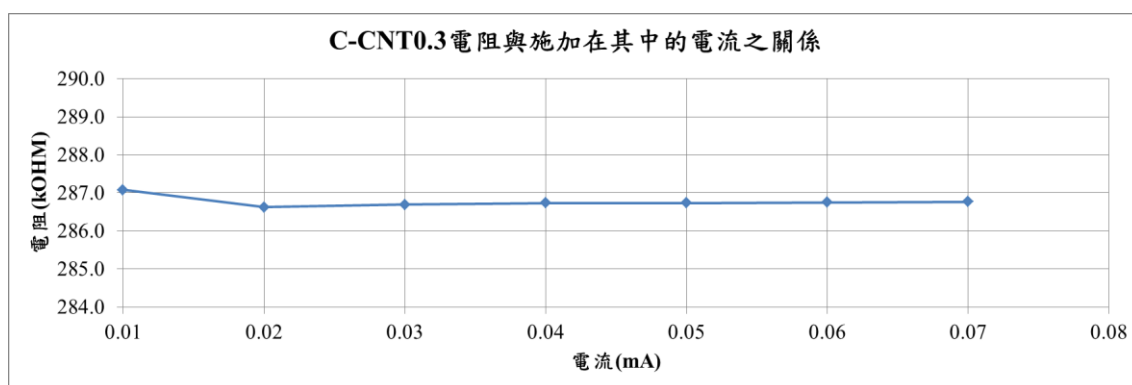


圖 5. 10 C-CNT0.3 電阻與施加在其中的電流之關係圖

5.3 玻璃棒攪拌對樹脂電阻的影響探討

5.3.1 目的與步驟

在每次列印之前，都會使用玻璃棒攪拌列印原料使其內部開始沉澱的奈米碳管重新均勻散佈在 DB 樹脂中，然而實際上列印原料經玻璃棒攪拌後電阻是否會下降無從得知，因此本實驗將探討使用玻璃棒攪拌列印原料對於降低其電阻是否有所幫助。

本實驗採用第 5.1.2 節的量測方法，將經超音波打碎機或高速度均質機攪拌均勻的列印原料倒入立方體量測裝置中(圖 5. 1)後靜置多天，再將立方體量測裝置與電源量測儀器、I/O 介面卡連接並記錄列印原料被玻璃棒攪拌前後的電壓變化，再轉換成電阻比較攪拌前後的差異。攪拌時間固定為 30 秒，記錄間隔為 1 秒鐘，量測時間為 10 分鐘以上。



5.3.2 量測結果與討論

MNS-CNT0.3

本實驗首先對經攪拌均勻後靜置 2 天的 MNS-CNT0.3 進行量測，施加之電流設為 0.5mA，量測結果呈現於圖 5.11，可以看到攪拌前 MNS-CNT0.3 的電阻呈現逐漸上升，數值落在 10kOHM 至 11kOHM 之間，然而攪拌後在相同電流下量測到的電壓超過 I/O 介面卡電壓擷取上限，故無法獲得攪拌後的電壓值與電阻值，但根據歐姆定律中電阻與電壓成正比的關係，因此可以推斷攪拌後電阻不會如預期般減少，反而會增加。

而攪拌後電阻上升的原因猜測是因為玻璃棒從 MNS-CNT0.3 中拿出來時，MNS-CNT0.3 本身黏稠度較高導致 MNS-CNT0.3 附著在玻璃棒上，使量測裝置內的 MNS-CNT0.3 量減少，造成樹脂與銅箔膠帶間的接觸面積減少，根據電阻定律中電阻與接觸面積呈反比的關係，因此攪拌後 MNS-CNT0.3 的電阻上升。

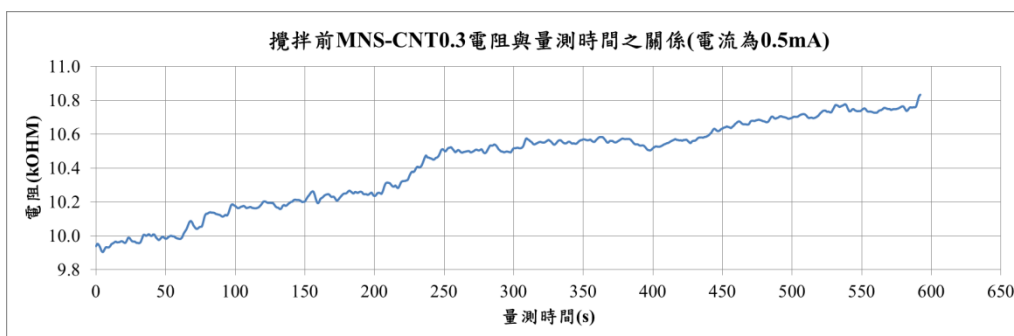


圖 5.11 MNS-CNT0.3 靜置 2 天後使用玻璃棒攪拌前電阻與量測時間之關係圖

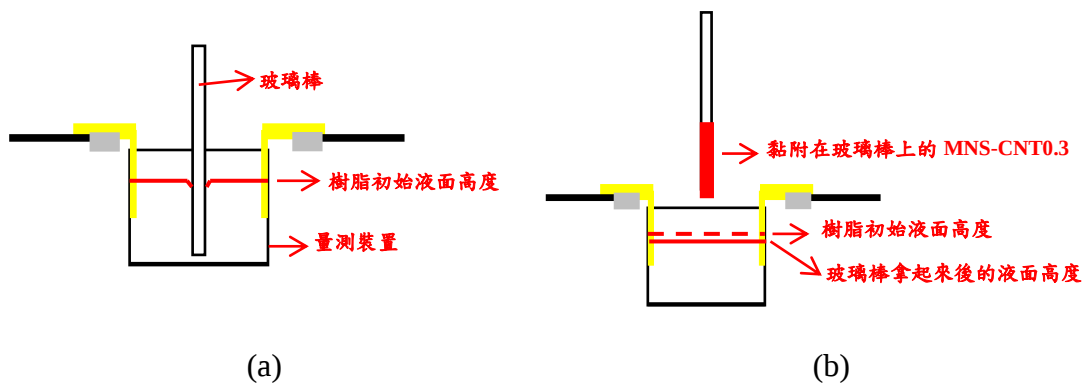
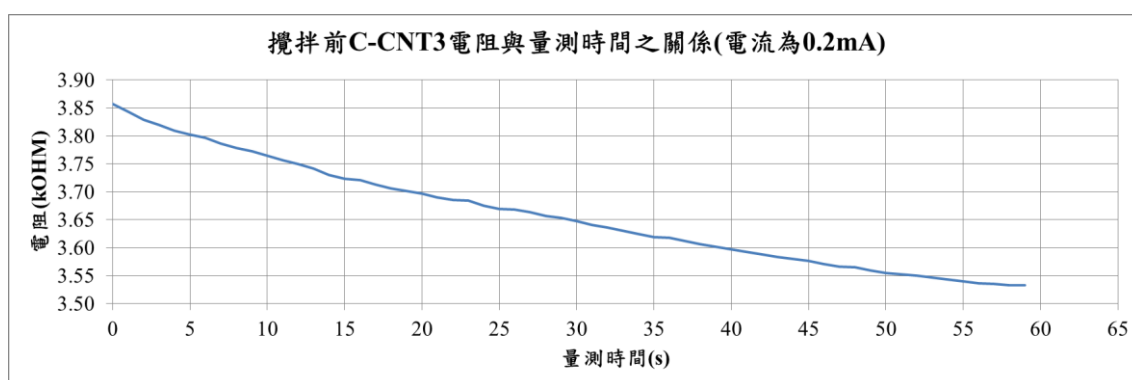


圖 5.12 (a) 玻璃棒插在樹脂中之示意圖 (b) 將玻璃棒從樹脂中拿出後之示意圖

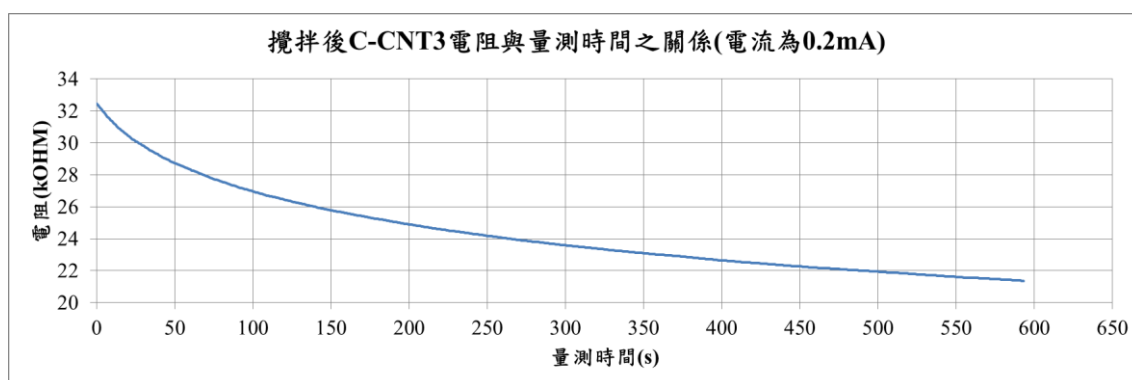


C-CNT3

本實驗接著對攪拌均勻後靜置 1 天的 C-CNT3 進行實驗，將輸出電流設為 0.2mA，並使用外徑比玻璃棒小 2.5 倍的細長木棒進行攪拌，期盼透過減少攪拌棒與樹脂之間的接觸面積減少圖 5.12 的問題，並將攪拌前的量測時間縮短為 1 分鐘。量測結果如圖 5.13 所示，可以看到就算盡量減少黏附的量，並在攪拌後盡量刮回立方體量測裝置中，攪拌後 C-CNT3 的電阻仍然上升，且放置 10 分鐘後無法回到攪拌前的電阻。



(a)



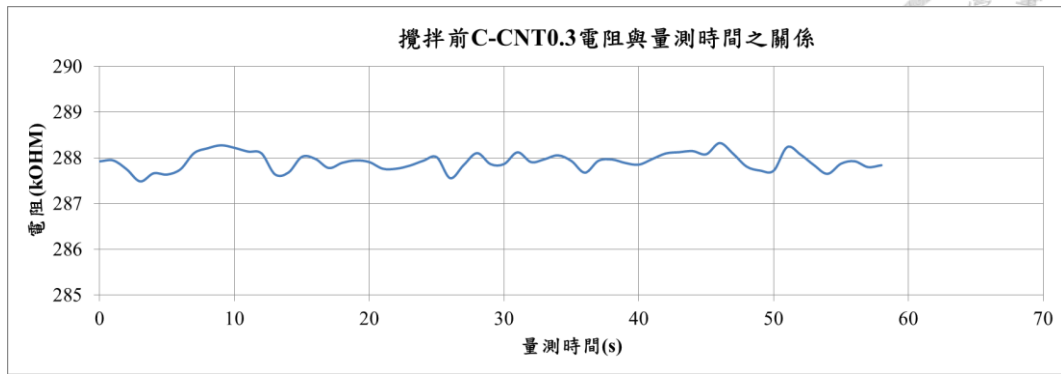
(b)

圖 5.13 C-CNT3 靜置 1 天後使用細長木棒攪拌前後電阻與量測時間之關係圖 (a)

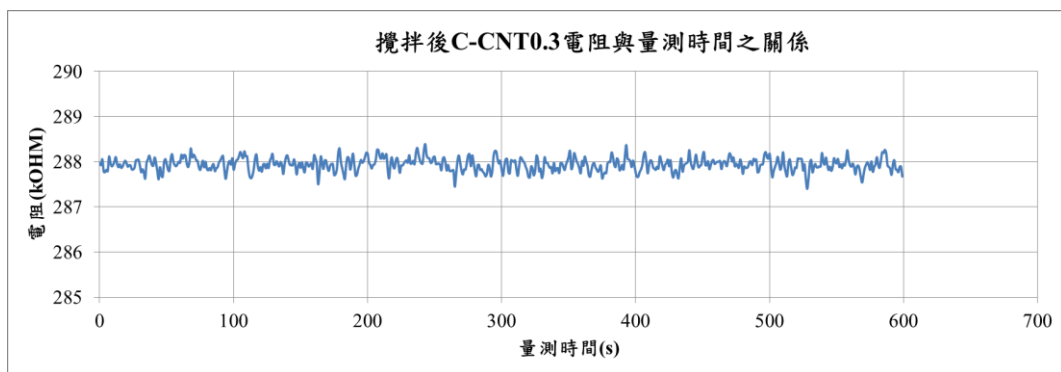
攪拌前 1 分鐘 (b) 攪拌後 10 分鐘內

C-CNT0.3

C-CNT0.3 的量測結果呈現於圖 5.14，可以看到攪拌前後的電阻都落在 288kOHM 左右，代表攪拌對 C-CNT0.3 的電阻不會產生任何影響。



(a)



(b)

圖 5.14 C-CNT0.3 靜置 1 天後使用細長木棒攪拌前後電阻與量測時間之關係圖 (a)

攪拌前 1 分鐘 (b) 攪拌後 10 分鐘內

從以上量測結果可以總結出兩點，首先手動攪拌 MNS-CNT0.3 和 C-CNT3 後電阻反而上升，且無法在短時間內回到攪拌前的電阻，加上實際上攪拌完後便直接開始列印，因此考慮電阻變化的前提下，列印開始前應避免使用玻璃棒攪拌樹脂。C-CNT0.3 經攪拌後電阻不會有改變，因此有沒有攪拌都不會有差異。

5.4 濕度對結構電阻的影響探討

5.4.1 目的與流程

本研究在進行高溫加熱結構的實驗中意外發現結構靜置時電阻會受環境濕度影響而發生改變，因此在此節針對濕度對結構電阻的影響進行探討。

本實驗使用 MNS-CNT0.3 印製出兩個列印參數相同、初始電阻相近的長方體來進行實驗，並分別命名為 EOHOSR-1 和 EOHOSR-2(列印參數、外觀見於附表 1、附圖 1、附圖 2)。將 EOHOSR-1 和 EOHOSR-2 接上電線後分別放置於溫度相近(相差 3°C 以內)、濕度範圍不重疊的兩個環境中保存(表 5.9)，待導電銀膠完全乾燥後開始每隔一到五天對兩個結構進行三次間隔 1 小時的量測，每次量測記錄五個值取平均。此實驗總實驗天數為 30 天，結束量測後觀察兩個結構在這 30 天中的電阻變化。

表 5.9 EOHOSR-1 和 EOHOSR-2 放置環境

結構名稱	放置環境
EOHOSR-1	濕度維持在 40%RH 以下的電子防潮箱
EOHOSR-2	溼度維持在 40%RH 以上的室溫環境

5.4.2 量測結果與討論

EOHOSR-1 和 EOHOSR-2 的量測結果呈現於圖 5.15，其中第一天只有量測一次，可以看到 EOHOSR-1 和 EOHOSR-2 的電阻皆呈現隨量測時間增加而下降的趨勢，並在最後幾天趨近穩定，代表只要將含有奈米碳管的結構放置於有水氣的環境中，電阻就會持續下降直到穩定。

本實驗更進一步計算兩個結構的電阻下降率(5-2)，發現 EOHOSR-1 的電阻下降率為 47.6%，平均一天下降 1.567%，EOHOSR-2 的下降率則為 23.66%，平均一天下降 0.789%，代表放置時間相同的情況下，低濕度環境造成的電阻下降幅度比高濕度環境造成的電阻下降幅度大上兩倍，因此將印製好的結構放置於電子防潮箱中除了避免結構吸收過多水氣扭曲變形之外，放置 30 天後電阻還可以降低至原本的一半。本節不探討摻入 C-CNT 的結構電阻與濕度之關係，原因於第 5.5.4 節說明。

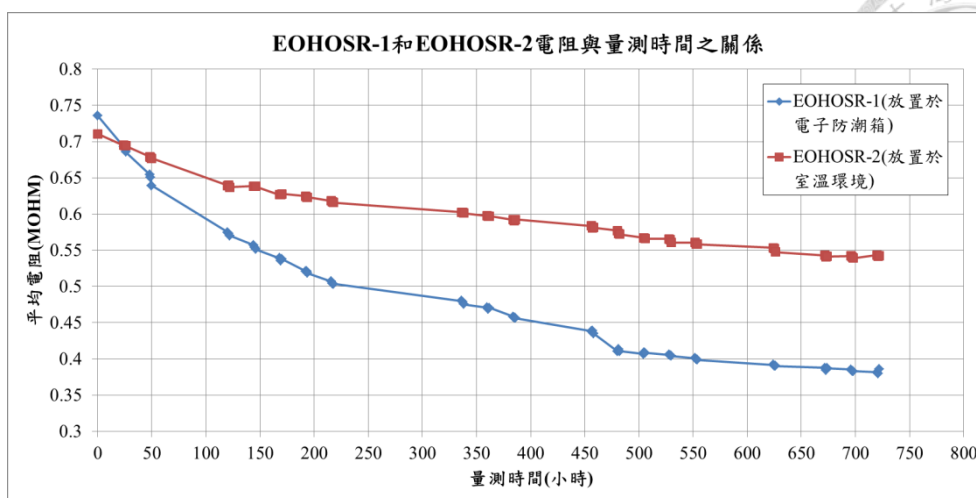


圖 5.15 EOHOSR-1 和 EOHOSR-2 電阻與量測時間之關係圖

$$\text{電阻下降率} = \frac{\text{初始電阻} - \text{最終電阻}}{\text{初始電阻}} * 100 \quad (5-2)$$

表 5.10 EOHOSR-1 和 EOHOSR-2 的初始電阻和經過 30 天後的最終電阻

	EOHOSR-1	EOHOSR-2
初始電阻(MOHM)	0.73597	0.71053
最終電阻(MOHM)	0.38564	0.54241

5.5 列印過程中樹脂電阻變化探討

5.5.1 目的與流程

在第 5.1.4 節中有提及將攪拌後的列印原料倒入立方體量測裝置後量測得到的電阻變化無法完全代表列印過程中的電阻變化，因此要在列印過程中同步量測列印原料的電阻，並更進一步比較列印原料固化前後的電阻，看是否能藉由量測列印過程中的電阻變化來預測印製好之結構的電阻。

本實驗使用第 5.1.2 節的量測方法，但差異在於量測裝置改成使用如圖 5.16 所示的 H 型量測裝置，將其安裝至列印平台上，便可在列印過程中同步量測並記錄列印原料的電壓變化，再轉換成電阻。本實驗記錄間距為一秒。

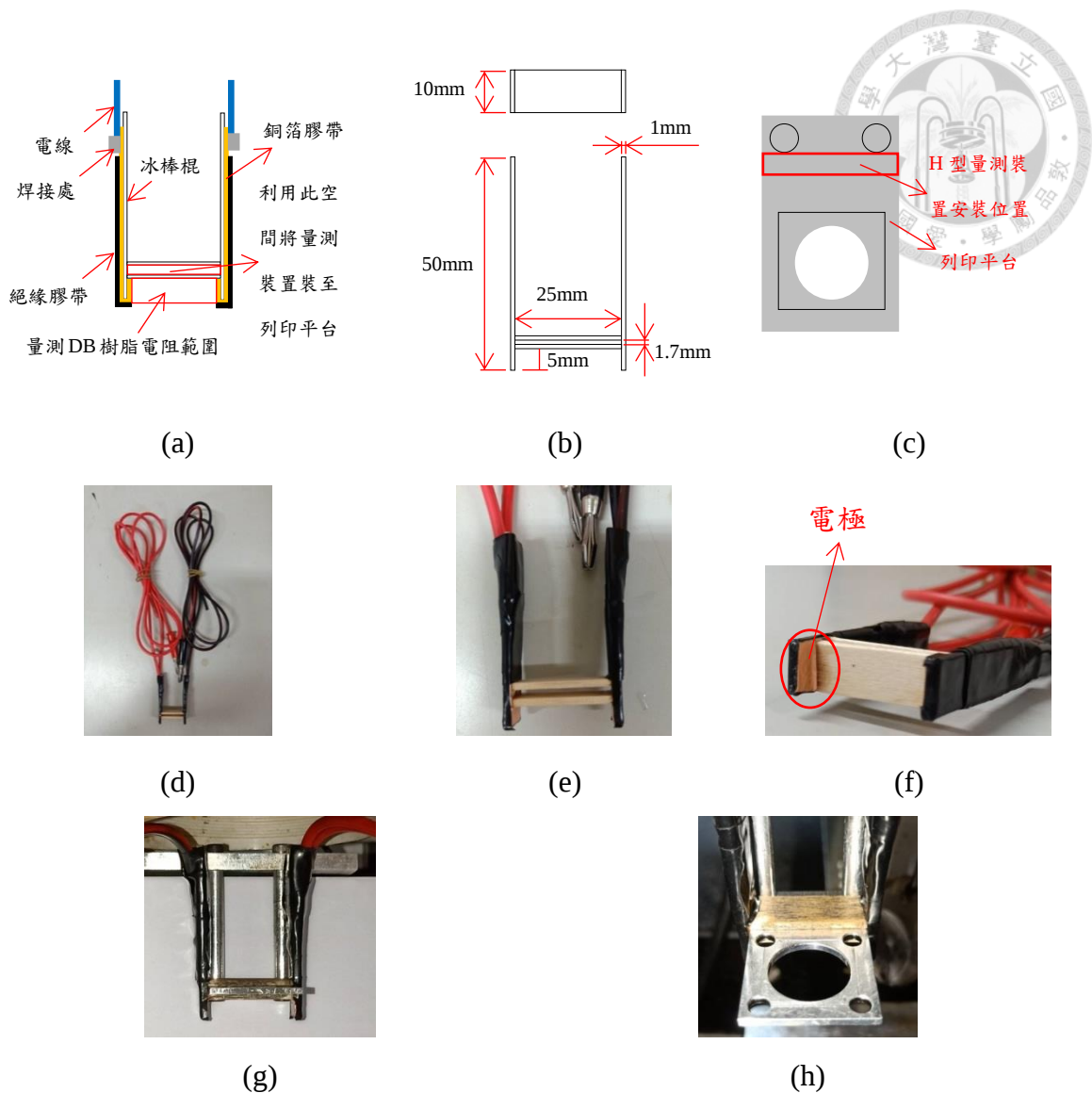


圖 5.16 H 型量測裝置 (a) 示意圖 (b) 尺寸標示 (c) 安裝位置示意圖 (d) 實際圖-整體 (e) 實際圖-排除電線 (f) 實際圖-電極 (g) 安裝位置實際圖-前視 (h) 安裝位置實際圖-上視

5.5.2 摻入 0.3wt%MNS-CNT 的 DB 樹脂量測結果與探討

首先需要了解執行刮刀列印製程時每一個動作對應的 MNS-CNT0.3 電阻變化。本實驗撰寫一個 G-code 控制列印系統依序執行列印平台下降、刮刀往負 X 軸方向移動、列印平台上升和刮刀往正 X 軸方向移動四個動作，並在執行過程中不投射任何投影圖案，將電源量測儀器的輸出電流設為 0.1mA，量測並記錄執行此 G-code 時 MNS-CNT0.3 的電壓變化並經歐姆定律轉成電阻。

量測結果呈現於圖 5.17，根據對應的動作將電阻變化分成四個區間，可以看到在區間 1 和區間 3，列印平台上升和下降的過程中因為列印平台的移動有攪拌的效果，分散樹脂內的 MNS-CNT 並斷開導通迴路，導致電阻急遽上升，接著在列印平台移動完成瞬間 MNS-CNT 發生叢聚現象重新聚集形成導通迴路因此電阻開始下降直到列印平台進行下一次的作動前。刮刀則因為是在樹脂表面作動，不影響到 H 型量測裝置量測範圍的樹脂，因此對 MNS-CN0.3 的電阻不會有任何影響。

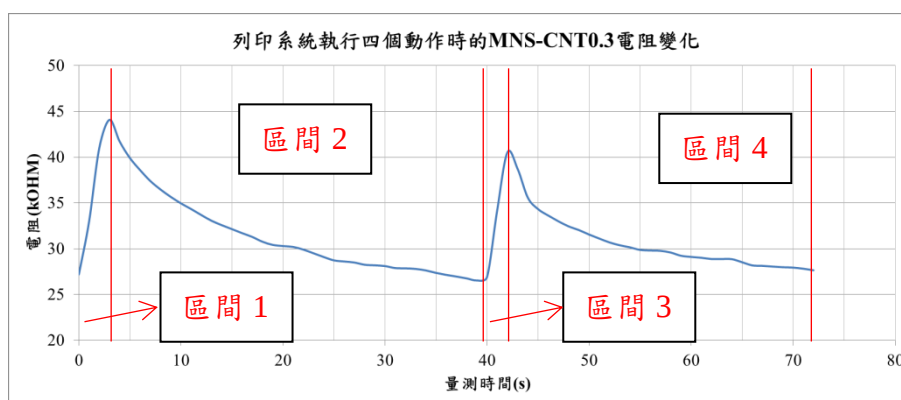


圖 5.17 刮刀列印製程四個動作對應的 MNS-CNT0.3 電阻變化

了解刮刀列印製程四個動作對應的 MNS-CNT0.3 電阻變化後，便可開始量測並記錄列印過程中 MNS-CNT0.3 的電阻變化。以下呈現在 20211120，使用同一批 MNS-CNT0.3 連續列印三次量測到的三筆電阻變化，列印參數如表 5.11 所示。

表 5.11 20211120-以 MNS-CNT0.3 作為列印用原料所進行的三次列印參數

	1st	2nd	3rd
每層曝光時間	第一層為 20000ms，後續 皆為 7500ms	第一層為 15000ms，後續 皆為 7500ms	第一層為 20000ms，後續 皆為 7500ms
結構每層厚度(mm)	0.02		
施加之電流(mA)	0.08		
列印平台移動距離(mm)	10		

從圖 5.18 可以看到電阻會隨列印次數增加而上升，且每一次列印過程中電阻會逐漸上升，代表 MNS-CNT0.3 的電阻會隨使用時間增加而逐漸上升，這與第 5.1.3 節中因為 MNS-CNT 沉澱造成的電阻變化吻合，並且列印平台移動前後的電阻差也會隨列印次數增加而增加。其他以 MNS-CNT0.3 作為列印原料，在列印過程中量測得到的電阻變化收錄於附錄中的 Supplementary Material。

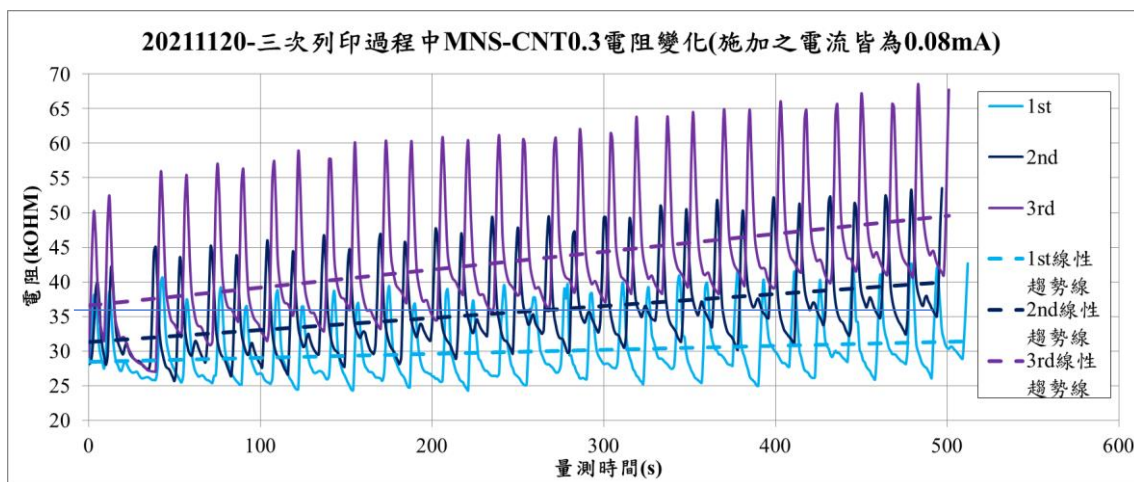


圖 5.18 20211120-三次列印過程中 MNS-CNT0.3 電阻變化

5.5.3 MNS-CNT0.3 固化前後電阻的比較

了解 MNS-CNT0.3 在列印過程中的電阻變化後，要更進一步比較 MNS-CNT0.3 固化前後的電阻。本實驗印製三個列印參數相同的長方體，命名為 CORBAARC-1、CORBAARC-2 和 CORBAARC-3(列印參數、外觀見於附表 2、附圖 3、附圖 4 和附圖 5)，並記錄列印過程中 MNS-CNT0.3 的電阻變化，接著使用記錄到的電阻變化數據推算出對應結構的理想電阻，和實際量測到的結構電阻進行比較。

然而從第 5.4 節的探討中可以得知結構放置於有水氣的環境中電阻會隨經過時間增加而逐漸下降，因此本研究希望使用剛印製好時的電阻進行比較，排除環境因素造成的影響，但結構接上電線後至少要經過二十四小時才能進行量測，在這期間電阻已經受環境影響而下降。因此本實驗採用推算的方式求得三個結構剛印製好時的電阻，首先在導電銀膠完全乾燥後開始，連續三天進行三次間隔 1 小時的量測，每次量測記錄五個值取平均，得到的結構電阻-時間關係圖如圖 5.19

所示，可以看到電阻與時間大致呈線性關係，故使用斜率公式計算出每小時的平均電阻變化速率，再以第一次量測得到的值為基準回推出剛印製好時的電阻，計算結果呈現於表 5.12。

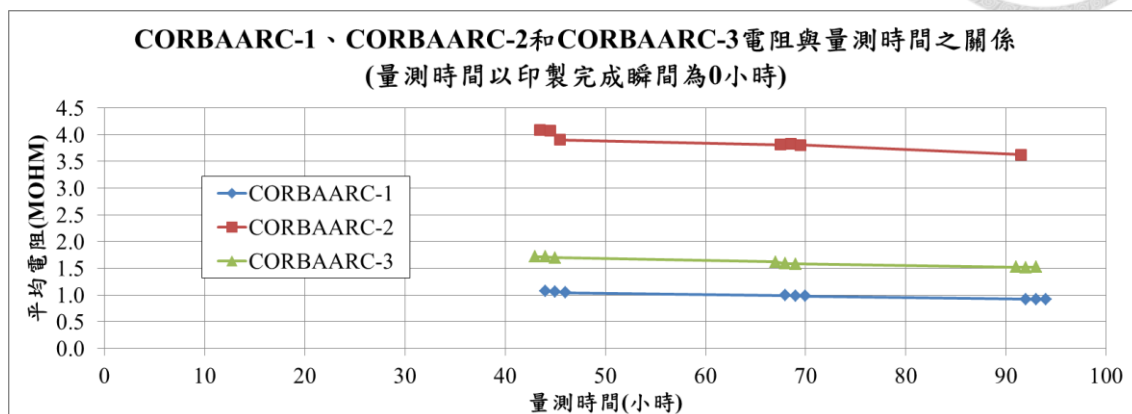


圖 5.19 CORBAARC-1、CORBAARC-2 和 CORBAARC-3 電阻與經過時間之關係
圖(經過時間以印製完成瞬間為基準)

表 5.12 計算 CORBAARC-1、CORBAARC-2 和 CORBAARC-3 印製完成瞬間的
電阻所需的相關參數與最終計算出來的值 (量測時間以印製完成瞬間為基準)

	第一次量測 得到的電阻 (MOHM)	第一次量測距離 印製完成瞬間的 時間間隔(小時)	平均電阻變化 速率(MOHM/ 小時)	印製完成 瞬間的電 阻 (MOHM)
CORBAARC-1	1.07208	44	0.002995034	1.20386
CORBAARC-2	4.09060	43.5	0.008592701	4.46438
CORBAARC-3	1.71924	43	0.003933715	1.88839

列印 CORBAARC-1、CORBAARC-2 和 CORBAARC-3 過程中 MNS-CNT0.3 的電阻變化如圖 5.20 所示。使用這些數據，根據電阻定律計算出對應結構的理想電阻。H 型量測裝置和三個長方體的電極距離和接觸面積如表 5.13 所示，其中三個長方體接觸面積的長與寬是經由量測結構兩端和中間的尺寸後取平均獲得。三個長方體的兩端與中間在立體顯微鏡下量測到的尺寸呈現於附圖 6 到附圖 8。

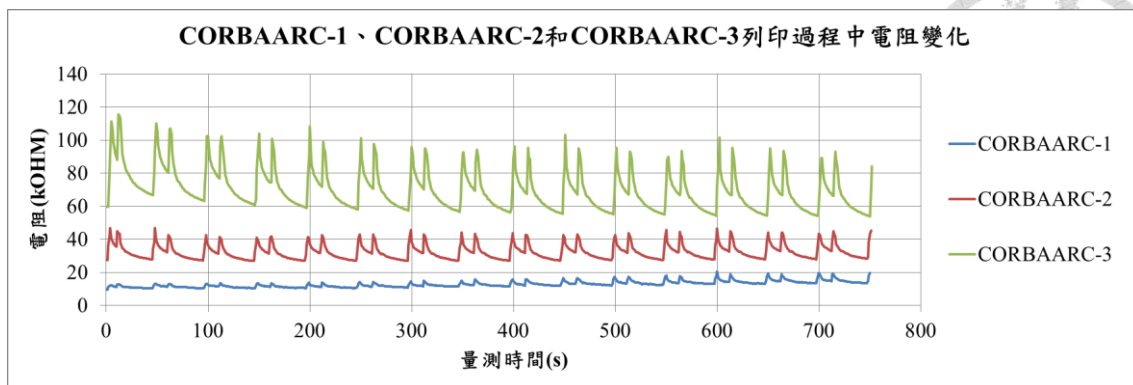


圖 5.20 列印 CORBAARC-1、CORBAARC-2 和 CORBAARC-3 過程中電阻變化

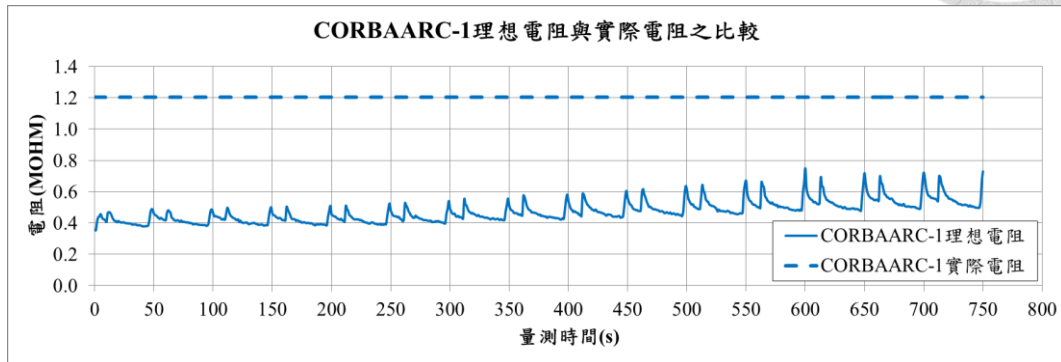
表 5.13 H 型量測裝置量測範圍、CORBAARC-1、CORBAARC-2 和 CORBAARC-3

的電極距離和接觸面積

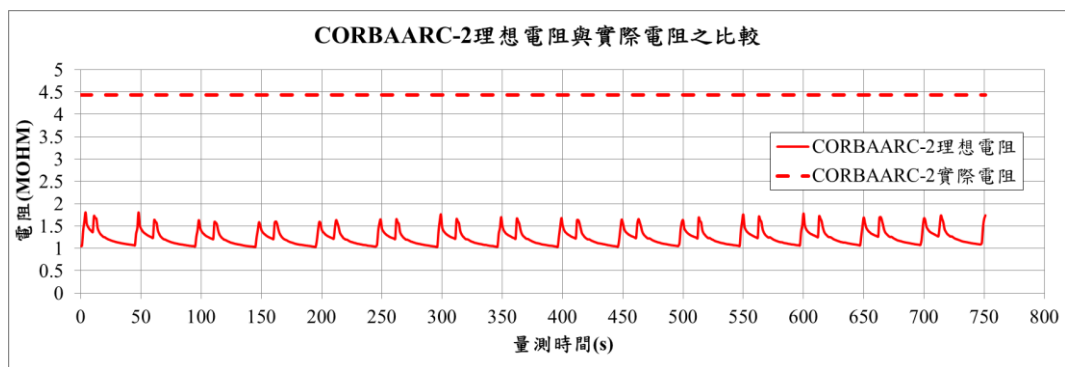
	電極距離(mm)	接觸面積(長*寬, mm ²)
H 型量測裝置量測範圍	25mm	10*5=50
CORBAARC-1	8mm	1.2863*0.3363=0.43258
CORBAARC-2	8mm	1.3043*0.319=0.41607
CORBAARC-3	8mm	1.3220*0.2857=0.37770

理想電阻與實際電阻之比較呈現於圖 5.21，可以看到三個結構的實際電阻都沒有在理想電阻範圍內，相差 1.35 倍到 4.2 倍之間，會造成此現象的因素猜測有兩個，一個是因為 H 型量測裝置的電極位置在列印平台下方，跟列印平台表面之間有 2.7mm(冰棒棍+列印平台厚度)的落差，考慮到不同深度下的電阻會不同[21]，因此量測到的樹脂電阻和在列印平台表面的樹脂電阻會有落差。另一個則是因為樹脂內部 MNS-CNT 分布不均勻，導致每一層樹脂內部的 MNS-CNT 含量過高或過低，因此印製出來的結構電阻會過高或過低。

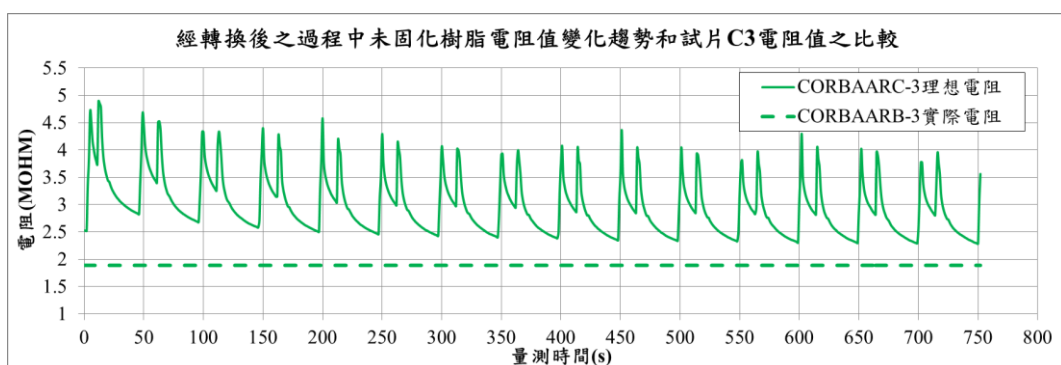
另外可以看到依序印製出來的 CORBAARC-1、CORBAARC-2 和 CORBAARC-3 量測到的電阻並非依序由小到大，這也間接證明了每一層樹脂內部 MNS-CNT 不均勻的問題。



(a)



(b)



(c)

圖 5.21 CORBAARC-1、CORBAARC-2 和 CORBAARC-3 理想電阻與實際電阻之比較 (a) CORBAARC-1 (b) CORBAARC-2 (c) CORBAARC-3

5.5.4 摻入不同濃度 C-CNT 的 DB 樹脂量測結果與探討

此節接著要探討摻入 0.3wt%C-CNT 的 DB 樹脂在列印過程中的電阻變化。同樣先了解刮刀列印製程四個動作對應的 C-CNT0.3 電阻變化，但從第 5.5.2 節得知只有列印平台的移動會對列印原料電阻造成影響，因此量測方法改成手動控制列印平台依序執行下降和上升 4mm 兩個動作，並在執行完一個動作後靜置一小段時間。

使用的電流為 0.0001mA，得到的結果呈現於圖 5.22，列印平台執行下降時 C-CNT0.3 的電阻變化和 MNS-CNT0.3 一樣呈現急遽上升，並在移動完成瞬間開始下降，但下降幅度比 MNS-CNT0.3 緩慢很多，代表 C-CNT 重新叢聚的速度緩慢。然而當列印平台上升時，C-CNT0.3 的電阻卻呈急遽下降，並在移動完成瞬間開始上升。

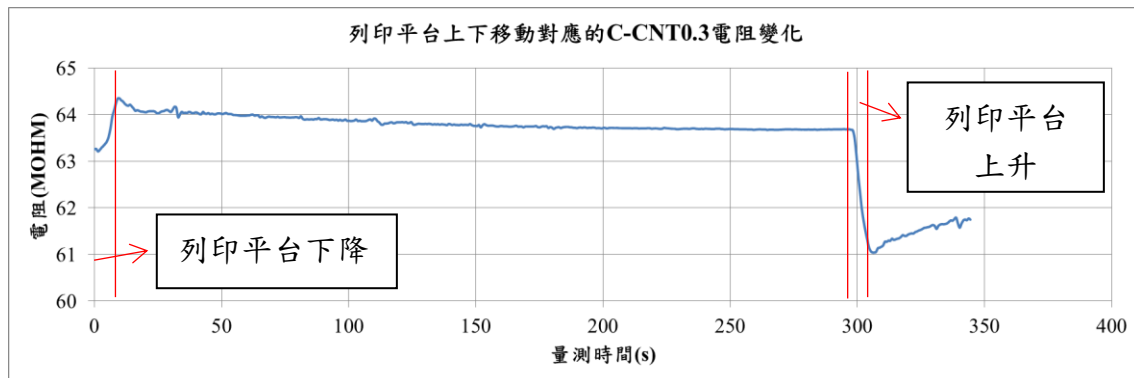


圖 5.22 執行列印平台上下移動時 C-CNT0.3 對應的電阻變化

本實驗接著嘗試使用 C-CNT0.3 印製長方體，看印製出來的長方體是否具有導電性，並記錄列印過程中的電阻變化。本實驗使用同一批 C-CNT0.3 連續列印七次，七次列印過程中的電阻變化呈現於圖 5.23(列印參數呈現於附表 3)，電阻變化呈現矩形鋸齒狀，並隨列印次數增加而越明顯，意味使用時間越久列印平台移動前後的電阻差越大，且每一筆電阻變化皆呈現逐漸上升的趨勢，甚至最後能到達一定值。

另外可以看到在第一次到第四次之間電阻變化呈現隨列印次數增加而增加的趨勢，與 MNS-CNT0.3 相同，然而在第四次到第七次之間電阻變化卻隨列印次數增加而減少。

另外比較 C-CNT0.3 和 MNS-CNT0.3 列印過程中的電阻值可以發現 C-CNT0.3 的電阻比 MNS-CNT0.3 的電阻相差 1000 倍以上，代表假若印製相同結構，使用 C-CNT0.3 印製出來的結構會比使用 MNS-CNT0.3 印製出來的結構大上 1000 倍。

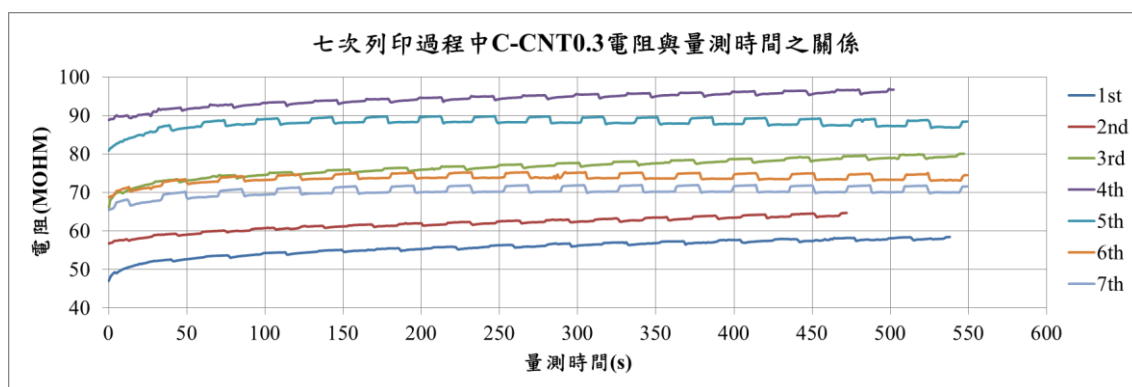


圖 5.23 七次列印過程中 C-CNT0.3 電阻與量測時間之關係

C-CNT0.3 固化前後之比較

本實驗取圖 5.23 中的第三、第五、第六和第七次列印得到的長方體(附圖 9 到附圖 12)，接上電線後使用萬用電錶量測電阻，但發現電阻皆超過萬用電錶量測範圍上限。因此本實驗嘗試使用電源量測儀器，在確定固化後電流大小不影響結構電阻後，以施加電流的方式先量測得到長方體的電壓，再經歐姆定律轉成電阻。計算得到的四個長方體的電阻呈現於表 5.14，可以看到電阻單位已經來到 GOHM，已經屬於絕緣體，因此無法導電。

表 5.14 使用 C-CNT0.3、在相同列印參數下印製出來的四個長方體電阻值

	第三次	第五次	第六次	第七次
平均電阻(GOHM)	267.63	532.45	307.98	704.89

為了印製出摻有 C-CNT、具有導電性的長方體，本實驗更進一步將 DB 樹脂內部的 C-CNT 濃度調高至 1wt%，同時改變長方體的尺寸，將長方體截面積增加到原本的兩倍、長度減少至原本的一半，使電阻因為體積的改變而減少四分之三。

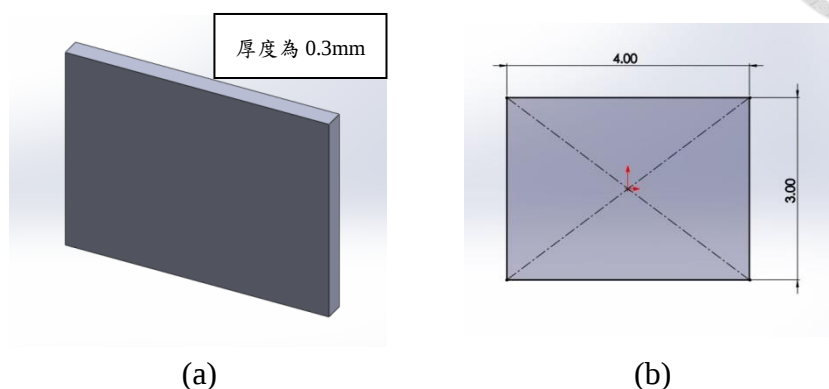


圖 5.24 修改後之長方體尺寸

本實驗使用 C-CNT1 進行兩次修改後之長方體的列印，列印過程中的電阻變化如圖 5.25 所示，電流為 0.0001mA，可以看到 C-CNT1 的電阻變化和 MNS-CNT0.3 一樣，然而就算將 C-CNT 的濃度上升至 1wt%，量測到的電阻單位仍在 MOHM，比 MNS-CNT0.3 大 75 倍以上，但和 C-CNT0.3 相比小了 13 倍以上 (圖 5.26)。

將印製好的兩個長方體接上電線(附圖 13 和附圖 14)後使用電源量測儀器量測發現雖然電阻有比表 5.14 低至少 51 倍以上，但電阻單位仍為 GOHM，無法導電，量測結果如表 5.16 所示。

表 5.15 以 C-CNT1 作為列印原料所進行的兩次列印印列參數

每層曝光時間(ms)	10000
結構每層厚度(mm)	0.02

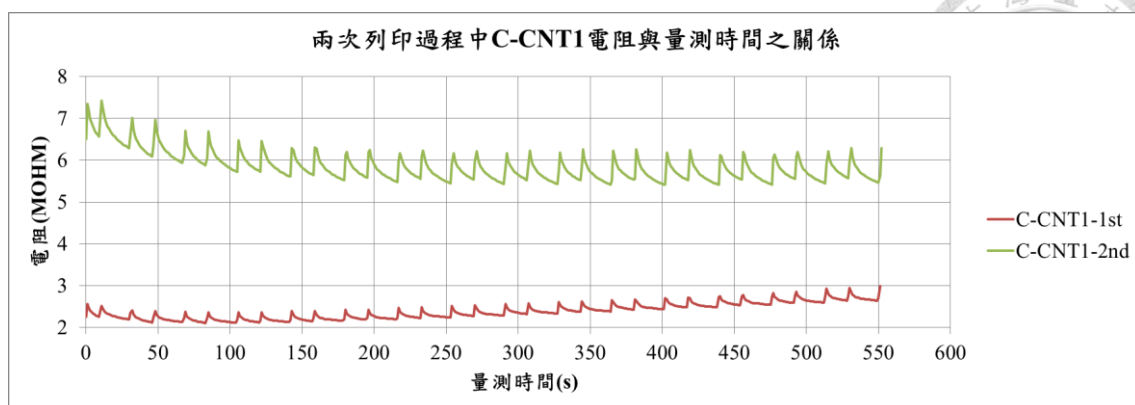


圖 5.25 兩次列印過程中 C-CNT1 電阻與量測時間之關係

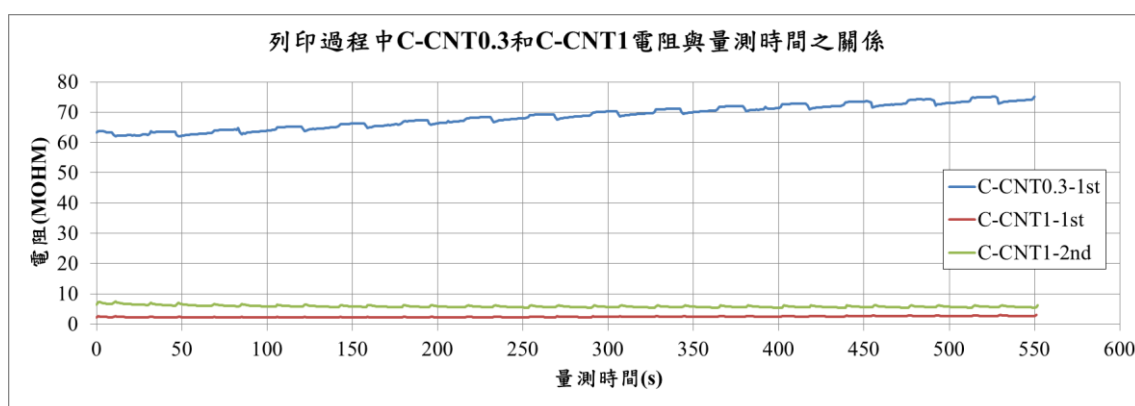


圖 5.26 C-CNT1 和 C-CNT0.3 列印過程中電阻與量測時間之關係(C-CNT0.3 取第一次列印的電阻變化)

表 5.16 以 C-CNT1 作為列印原料印製得到的修改後之長方體電阻

	1st	2nd
平均電阻(GOHM)	5.24451	0.82231

從以上實驗結果可以得知就算 C-CNT 濃度來到 1wt% 仍無法印製出具有導電性的長方體，但濃度繼續調高會導致投影機投射出來的光被 C-CNT 擋住，DB 樹脂無法順利固化，因此本研究無法使用摻入 C-CNT 的 DB 樹脂印製出具有導電性的結構來進行第 5.4、5.6、5.7 和 5.8 節的實驗。



5.5.5 MNS-CNT 與 C-CNT 之比較

結合第 5.1 和 5.5 節的實驗結果可以得知，在相同濃度 0.3wt% 下，摻入 MNS-CNT 的 DB 樹脂電阻比摻入 C-CNT 的 DB 樹脂小上許多，這是因為從第 3.2.2 節中的表 3.2 可以看出 MNS-CNT 的外徑與長度皆小於 C-CNT 的，因此 MNS-CNT 比起 C-CNT 具有更大的表面積，更容易相互接觸導電。

5.6 與參考文獻使用之列印原料的比較

5.6.1 目的與步驟

本實驗延續使用第 5.5.3 節中三個使用 MNS-CNT0.3 印製出來的長方體 CORBAARC-1、CORBAARC-2 和 CORBAARC-3，與唐啟軒論文中切層厚度為 0.02mm、以混入銀顆粒和 C-CNT 的 DB 樹脂作為列印原料印製出來的結構進行比較，比較在相同製程、相同切層厚度下，不同列印原料固化後的電阻。

表 5.17 呈現唐啟軒論文中使用的兩種列印原料名稱和銀顆粒、C-CNT 的重量百分比、以及在切層厚度 0.02mm 下結構的平均電阻，圖 5.27 呈現唐啟軒設計的毫米級結構，在切層厚度 0.02mm 下結構電極距離為 3.5mm，接觸面積為 37.5mm^2 。

因為唐啟軒設計的毫米級結構外型與本實驗用於比較的結構外型不同，為了在相同體積下進行比較，故透過電阻定律，將表 5.17 兩種列印原料的平均電阻轉換成體積分別與 CORBAARC-1、CORBAARC-2 和 CORBAARC-3 相同時的電阻再進行比較。CORBAARC-1、CORBAARC-2 和 CORBAARC-3 的尺寸則在第 5.5.3 節的表 5.13 提到，並使用剛印製好時的電阻(表 5.12)進行比較。

表 5.17 唐啟軒論文中使用的列印原料名稱、所含成分和在切層厚度 0.02mm 下的平均電阻[21]

列印用原料命名	奈米碳管之重量百分比	銀顆粒之粒徑和重量百分比	切層厚度 0.02mm 下的平均電阻(MOHM)
1 μ mAg + CNT	0.5	粒徑：1 μ m 重量百分比：0.5	17.503
200nmAg + CNT		粒徑：200nm 重量百分比：0.5	16.616

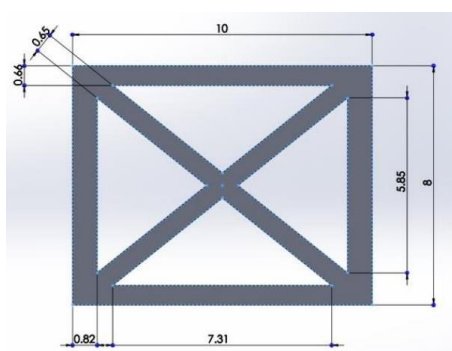


圖 5.27 唐啟軒使用的毫米級結構尺寸(單位：mm)[21]

5.6.2 結果與討論

轉換後的結果呈現於表 5.18。可以看到唐啟軒使用的兩種列印原料無論轉換成哪一個長方體體積下的電阻，電阻皆來到 3000 MOHM 以上，甚至接近 4000MOHM，遠遠大於 CORBAARC-1、CORBAARC-2 和 CORBAARC-3 的電阻，代表混入銀顆粒和 C-CNT 的 DB 樹脂導電性比 MNS-CNT0.3 差上許多，要印製具導電性的毫米級結構沒問題，但無法印製具導電性的微米級結構。原因於第 5.5.5 節有詳細說明，因為尺寸關係所以 MNS-CNT 比 C-CNT 更容易導電，也因為銀顆粒在 DB 樹脂無益於導電[21]。

表 5.18 分別使用 $1\mu\text{mAg} + \text{CNT}$ 和印製出來之結構的平均電阻經轉換後所得到對應三個長方體體積的電阻值

對應之長方體	$1\mu\text{mAg} + \text{CNT}$	$200\text{nmAg} + \text{CNT}$
	轉換後對應體積下之電阻(MOHM)	
CORBAARC-1	3292.385	3468.14
CORBAARC-2	3423.036	3605.766
CORBAARC-3	3770.839	3972.135

5.7 高溫加熱對結構電阻的影響探討

5.7.1 目的與步驟

本實驗將探討對印製好之結構進行短時間高溫加熱後結構電阻的變化情形。本實驗採用對照實驗，使用 MNS-CNT0.3、在相同列印參數(附表 4)下印製兩個電阻相近的長方體並接上電線，分別命名為 EOHTHOSR-1 和 EOHTHOSR-2(附圖 15、附圖 16)，EOHTHOSR-1 為實驗組，拿到熱風循環烘箱在 80°C 加熱 1 小時，並在加熱期間使用電源量測儀器同時監控並記錄 EOHTHOSR-1 的電壓變化(量測結果呈現於附錄)。EOHTHOSR-2 為對照組，放置於電子防潮箱中不進行任何處理，讓其電阻受環境水氣影響而下降。在每次加熱 EOHTHOSR-1 前、後、和加熱完成過一小時後同時量測 EOHTHOSR-1 和 EOHTHOSR-2 的電阻，每次量測記錄五個值取平均，觀察多次加熱後 EOHTHOSR-1 的電阻變化，並比較經高溫加熱後的結構電阻變化和單純受環境水氣影響下的電阻變化的差異。EOHTHOSR-1 在未加熱時則放置電子防潮箱中保存。

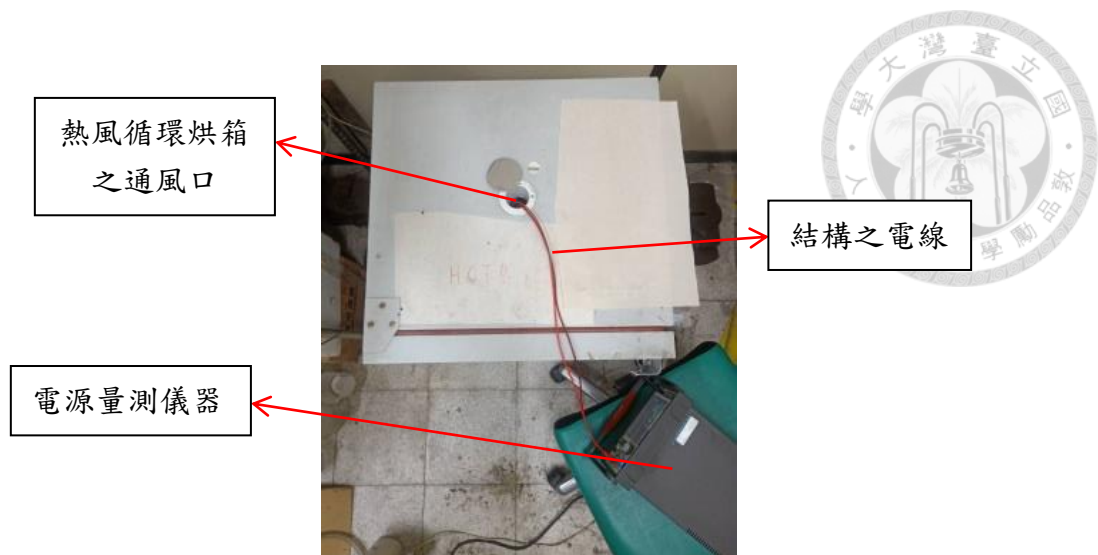


圖 5.28 將結構電線從熱風循環烘箱通風口拉出與電源量測儀器連接在加熱過程中監控結構電壓變化

5.7.2 量測結果與討論

本實驗對 EOHTHOSR-1 加熱三次，每次加熱後至少放置一天以上才進行下一次加熱，並在靜置期間每天進行三次間隔一小時的量測。表 5.19 呈現每次加熱 EOHTHOSE-1 前、後、加熱完成過一小時後兩個長方體的電阻(更詳細之數據收錄於附錄中的 Supplementary Material)，圖 5.29 和圖 5.30 呈現實驗期間兩個長方體的電阻變化，可以看到每次 EOHTHOSR-1 加熱後電阻會有明顯下降且放置一段時間後不會回到原本的值，因此可以確定短時間高溫加熱會使含 MNS-CNT 的結構產生不可逆的電阻下降，但加熱完成放置一小時後電阻會有小幅度上升，此現象猜測是由於結構從高溫降回室溫所造成。將加熱後的 EOHTHOSR-1 放置一天後電阻會有些微上升並穩定下來。另外從表 5.19 的數據可以看到每次加熱造成的電阻下降幅度皆不同，將於以下進行探討。

表 5.19 對 EOHTHOSR-1 進行三次加熱的前、後、加熱完成過一小時後

EOHTHOSR-1 和 EOHTHOSR-2 的電阻

量測當下 EOHTHOSR-1 狀態標示	量測時 間(小時)	EOHTHOSR-1 的平 均電阻(MOHM)	EOHTHOSR-2 的平 均電阻值(MOHM)
第一次加熱前	0	10.60916	9.65284
第一次加熱後	1	0.86970	9.65456
第一次加熱後 過一小時	2	0.99656	9.58242
第二次加熱前	192	1.04562	7.51386
第二次加熱後	193	0.65596	7.46922
第二次加熱後 過一小時	194	0.75947	7.4033
第三次加熱前	288	0.76814	6.76608
第三次加熱後	289	0.57599	6.83906
第三次加熱後 過一小時	290	0.63414	6.74946

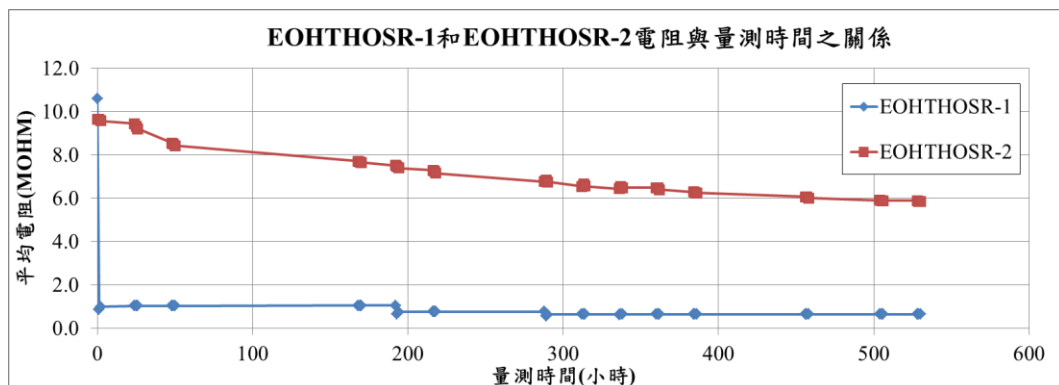


圖 5.29 EOHTHOSR-1 和 EOHTHOSR-2 電阻與經過時間之關係圖

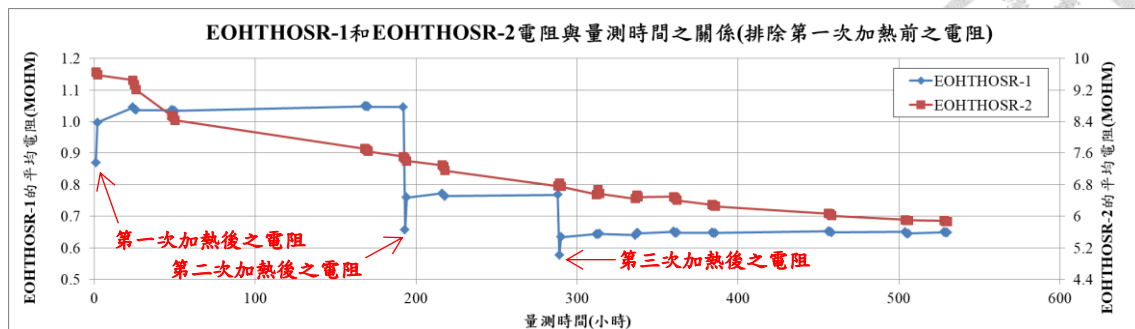


圖 5.30 EOHTHOSR-1 和 EOHTHOSR-2 電阻與經過時間之關係圖(排除第一次加熱前之電阻)

本實驗計算出每一次加熱導致的 EOHTHOSR-1 電阻下降率(5- 3)，同時計算 EOHTHOSR-2 在相同時間下的電阻下降率，呈現於表 5.20，可以看到第一次加熱導致的電阻下降幅度最大，並會隨加熱次數增加而減少，且第二次加熱導致的電阻下降率和第一次加熱相比直接小了一半以上，代表第一次加熱能對結構電阻產生最大的影響。

另外可以看到 EOHTHOSR-1 每次加熱後的電阻下降率皆大於 EOHTHOSR-2 在相同時間下的電阻下降率，並且跟第 5.4 節中放置電子防潮箱中 30 天造成的總電阻下降率相比還大了兩倍，代表高溫加熱確實有助於快速、不可逆、大幅的降低結構電阻，以得到更低電阻的結構。

$$\text{加熱導致的電阻下降率} = \frac{\text{第 } X \text{ 加熱前之電阻} - \text{第 } X \text{ 次加熱後過一小時之電阻}}{\text{第 } X \text{ 次加熱前之電阻}} * 100 \quad (5-3)$$

表 5.20 EOHTHOSR-1 三次加熱後與 EOHTHOSR-2 在相同時間下的電阻下降率

	EOHTHOSR-1	EOHTHOSR-2
第一次加熱導致的下降率(%)	90.61	0.73
第二次加熱導致的下降率(%)	27.37	1.47
第三次加熱導致的下降率(%)	17.44	0.25

本實驗想要更進一步探討更多加熱次數下的電阻下降率變化，因此另外印製兩個列印參數與 EOHTHOSR-1、EOHTHOSR-2 相同的長方體，命名為 EOHTHOSR-3 和 EOHTHOSR-4(附圖 17 和附圖 18)，接上電線後進行十次高溫加熱，每次加熱之間間隔一天以上，觀察加熱次數與電阻下降率之間的關係。完整電阻數據收錄於附錄中的 Supplementary Material，每次加熱後的電阻下降率如表 5.21、圖 5.31 所示，可以看到電阻下降率大致呈現隨加熱次數增加而減少的趨勢，且第十次加熱後的電阻下降率來到 1.52%和 3.11%，接近第 5.4 節中計算出來、低濕度環境下平均一天的電阻下降率，本研究根據實驗所得數據認為對結構最多進行三次高溫加熱即可。

表 5.21 EOHTHOSR-3 和 EOHTHOSR-4 每次加熱導致的電阻下降率(%)

加熱次數	EOHTHOSR-3	EOHTHOSR-4
第一次	88.64	86.42
第二次	22.39	22.26
第三次	12.41	14.73
第四次	9.30	9.01
第五次	7.01	7.53
第六次	7.50	7.54
第七次	4.81	4.34
第八次	4.53	4.87
第九次	5.30	5.05
第十次	1.52	3.11

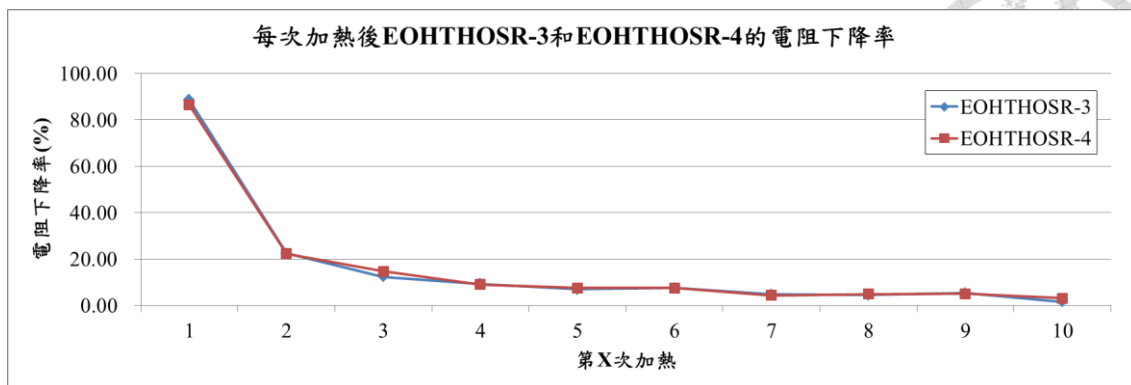


圖 5.31 EOHTHOSR-3 和 EOHTHOSR-4 每次加熱對應的電阻下降率

5.7.3 對導電銀膠進行多次高溫加熱後之結果

本研究在第 4.9.2 節有提及多芯電線是使用導電銀膠與結構電極連接，雖然導電銀膠電阻極低，但不清楚經高溫加熱後電阻會如何改變，因此本實驗製作一個長 × 寬為 5mm × 2mm、總共三層的導電銀膠試片，固化後進行多次加熱(在 80 °C 加熱一小時)觀察電阻變化，看導電銀膠加熱後其電阻是否會影響結構電阻的量測。未加熱期間則放置於電子防潮箱中保存。



圖 5.32 導電銀膠試片 (a)製作示意圖 (b)實際整體圖 (c)實際局部圖

本實驗對導電銀膠試片進行 10 次加熱，並在每次加熱前、後、完成後過一小時量測導電銀膠試片的電阻，量測結果呈現於圖 5.33，導電銀膠試片初始電阻為 0.76020OHM，從圖 5.33 可以看到導電銀膠試片經歷 10 次加熱後電阻單位仍維持在 OHM，代表無論如何加熱導電銀膠其電阻不會影響結構電阻的量測。本研究不深入探討導電銀膠試片經加熱後的電阻變化。

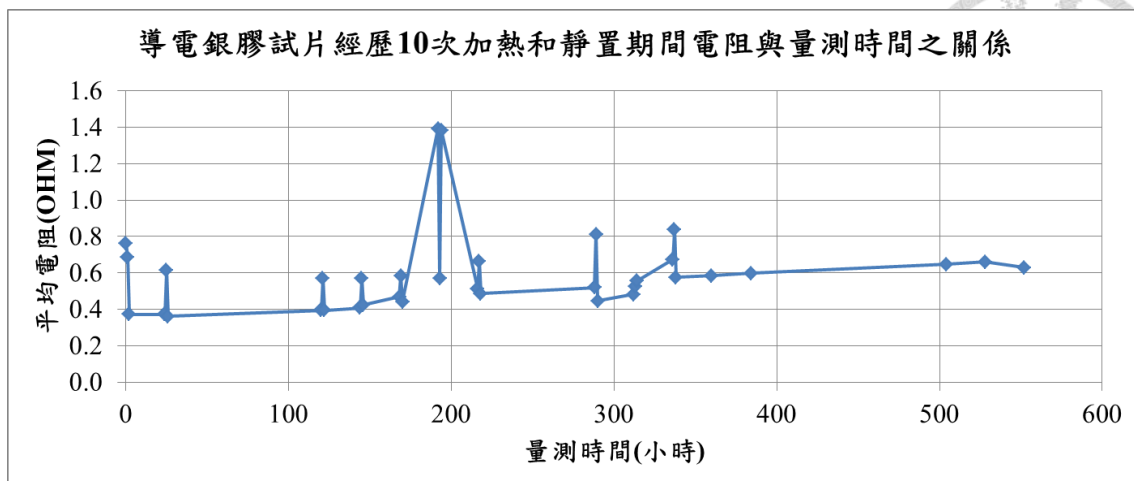


圖 5.33 導電銀膠試片經歷 10 次加熱和靜置期間電阻與量測時間之關係

5.8 指叉結構的偵測靈敏度測試

5.8.1 目的

本研究嘗試使用刮刀列印製程印製出指叉結構，並透過實驗觀察指叉結構對濕度、溫度的偵測靈敏度，看是否能作為電容式溫濕度感測器使用。

5.8.2 列印遇到的問題

本實驗以 MNS-CNT0.3 作為列印原料印製指叉結構，但遇到三個問題。

尺寸

本研究希望印製出來的指叉結構尺寸能越小越好，但受限於投影機的像素，理論上最小尺寸只能到 $34.64\mu\text{m}$ (一個像素)，然而實驗結果顯示就算將曝光圖的灰階調低，指叉線寬最小只能到 $69.28\mu\text{m}$ (2 個像素)，線間距最小則只能到 $484.96\mu\text{m}$ (14 個像素)，若線間距小於 $484.96\mu\text{m}$ ，印製時線間距處的列印原料會因為光能量疊加而固化，導致在曝光時間足夠完全固化樹脂的前提下使指叉之間相連，如圖 5.34 所示。且經實驗發現無法穩定印製指叉線寬為 $69.28\mu\text{m}$ 的指叉結構，因此在第 5.8.4、5.8.5 節使用 3x-14x-60x 結構進行。

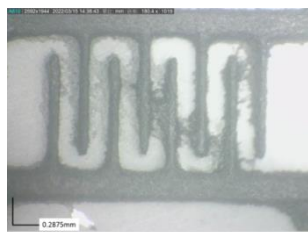


圖 5.34 線間距設為 277.12 μm 下印製出來的指叉結構

扭曲與翹曲

印製出來的指叉結構會因為內部或外部因素導致指叉產生扭曲和翹曲，包含 DB 樹脂本身的收縮率、曝光時間不夠導致印製出來的結構內外應力不同、清洗時酒精在蓋玻片上的流動、或酒精蒸發導致的空氣流動等。本實驗嘗試增加結構與蓋玻片之間的附著力來阻止指叉的扭曲。

本實驗首先透過增加第一層的曝光時間，看是否能讓結構牢牢附著在蓋玻片表面，但效果不顯彰，且曝光時間拉太長會導致指叉之間相連，因此從蓋玻片下手，對其表面進行加工增加其與固化之列印原料之間的附著力，加工方法包含使用砂紙刮蓋玻片表面、在蓋玻片表面塗上一層三秒膠、在蓋玻片表面鋪上一層純 DB 樹脂定將其固化等。

實驗結果顯示用砂紙刮過表面和在表面鋪上一層固化樹脂層的蓋玻片能有效減少指叉扭曲，比較圖呈現於圖 5.35、圖 5.36，可以看到在相同列印參數下在經加工後的蓋玻片表面印製出來的指叉結構皆沒有產生扭曲，但同時會產生另一個問題，就是清洗時無法將線間距處之列印原料清洗乾淨，導致清洗後列印原料仍殘留在線間距處，在日光燈照射下固化使指叉之間相連，但其中仍有在經砂紙刮過表面的蓋玻片上成功印製出指叉之間不相連、不扭曲的指叉結構，猜測是因為此蓋玻片的刮痕深度淺且刮痕數量適當，能阻止指叉扭曲但又不會使列印原料殘留在刮痕中，然而這種表面狀態的蓋玻片再現性很低。本實驗有用一般蓋玻片和經砂紙刮過的蓋玻片印製出指叉之間不連通的指叉結構。



(a)



(b)



圖 5.35 相同尺寸、外型、列印參數下，在(a)表面經砂紙刮過的蓋玻片 (b)未經任何處理的蓋玻片成形的指叉結構



(a)



(b)

圖 5.36 相同尺寸、外型、列印參數下，在(a)表面鋪上一層固化樹脂的蓋玻片 (b)未經任何處理的蓋玻片成形的指叉結構

本實驗將印製成功的指叉結構定義為印製成型後長時間放置下大部分指叉不產生大量扭曲變形，但允許一、兩根指叉些微扭曲，經過統計良率(指叉結構長時間放置下大部分指叉不產生大量扭曲之機率)為 40%。

厚度不一

經多次列印發現印製出來的指叉結構側面會如圖 5.37 所標示，呈現中間高、旁邊低的狀況，造成此現象的原因猜測是因為當列印平台從 MNS-CNT0.3 中上升到指定位置後，因為 MNS-CNT0.3 本身黏稠度高無法快速流動，因此在列印平台表面會累積許多樹脂，導致樹脂液面降低、列印平台表面高於列印原料液面，雖然刮刀會將樹脂液面刮平，但被刮掉的樹脂無法快速流動，會聚在一處，因此在曝光過程中仍處於列印平台表面高於樹脂液面的狀況，導致蓋玻片上的樹脂會從邊緣開始向外緩慢流掉，因此導致印製出來的結構厚度不一，示意圖如圖 5.38 所示。



圖 5.37 厚度不一標示

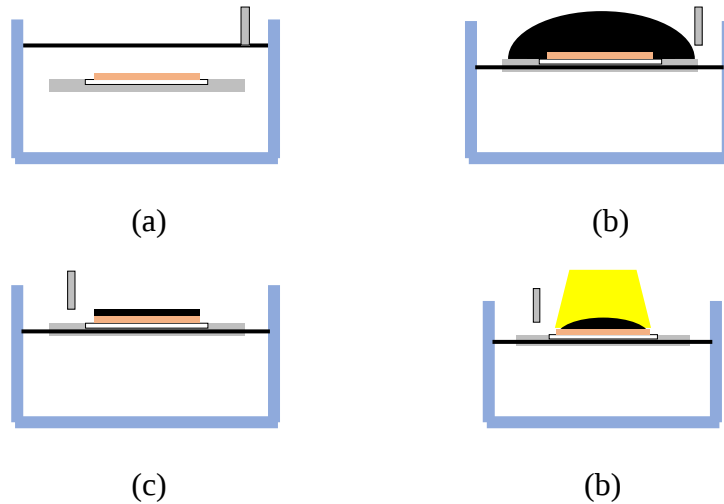


圖 5.38 (a)列印平台在 MNS-CNT0.3 中 (b)列印平台上升至指定位置 (c)刮刀刮平樹脂液面 (d)曝光過程中在已固化結構表面的樹脂從邊緣開始流掉

5.8.3 偵測靈敏度實驗流程

本實驗分別針對濕度和溫度進行指叉結構的偵測靈敏度實驗，首先將 3x-14x-60x結構放入恆溫恆濕儀內部並透過通風口將電線遷到外部與 LCR 電錶連接，接著改變恆溫恆濕儀內部的溫度或濕度，參照相關參考文獻[35]量測 3x-14x-60x結構的阻抗和並聯電容對應的變化，看阻抗、並聯電容與溫溼度之間是否存在特定關係。

頻率部分，本實驗從 LCR 電錶的頻率範圍 0.0001kHz 到 200kHz 中取 13 個頻率來進行量測，分別為 0.0001kHz、0.25kHz、0.5kHz、0.75kHz、1kHz、25kHz、50kHz、75kHz、100kHz、125kHz、150kHz、175kHz 和 200kHz，電壓固定在 1V。

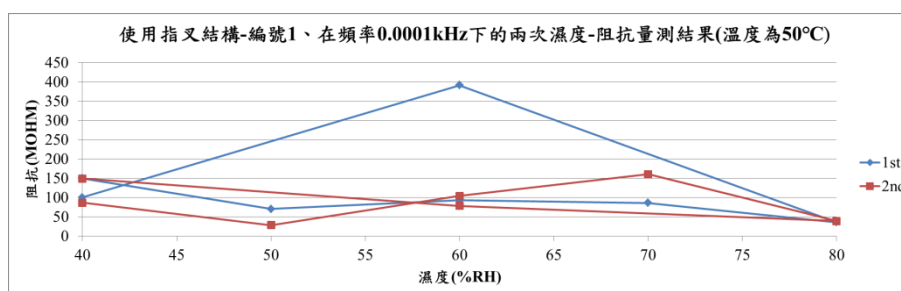


5.8.4 對濕度的偵測靈敏度實驗結果

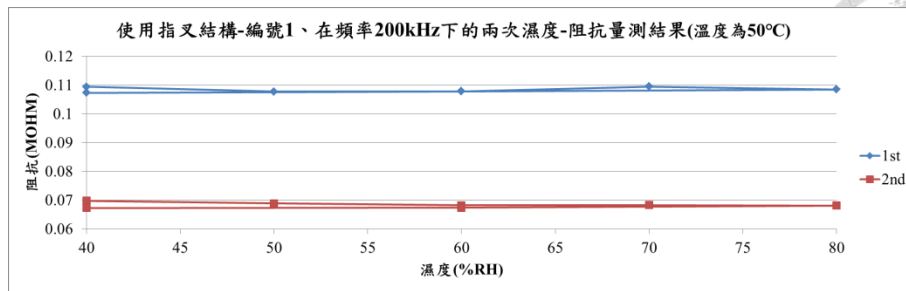
量測溫度在 50°C ，濕度從 40%RH 上升到 80%RH 再降回 40%RH 期間 3x-14x-60x 結構的阻抗、並聯電容的變化。在從 40%RH 上升到 80%RH 之間，每上升 10%RH 量測一次，從 80%RH 下降到 40%RH 之間，每下降 20%RH 量測一次，每次量測前皆等待 30 分鐘以上，使 3x-14x-60x 結構有足夠時間吸收水氣。本實驗使用兩個 3x-14x-60x 結構進行實驗，命名為指叉結構-編號 1 和指叉結構-編號 2，外觀、尺寸與電阻收錄於附錄。分別對指叉結構-編號 1 和指叉結構-編號 2 進行兩次量測，除了觀察濕度-阻抗、濕度-並聯電容之關係外，還有同一個指叉結構的數據重現性，和不同指叉電極之間的數據重疊性。

指叉結構-編號 1 和指叉結構-編號 2 的濕度-阻抗、濕度-並聯電容量測結果呈現於圖 5.39 到圖 5.44，因為相同頻率下呈現出來的趨勢相同，因此本論文只呈現 0.0001kHz 和 200kHz 下的量測結果，其他頻率下的量測結果收錄於附錄中的 Supplementary material。

可以看到使用同一個指叉結構量測得到的兩筆數據沒有重現性，且在相同頻率下不同指叉結構之間的數據也不重疊，另外可以看到在 0.0001kHz 下的濕度-阻抗、濕度-並聯電容呈不規則起伏，然而起伏會隨頻率越大而逐漸減小，到高頻率時濕度-阻抗、濕度-並聯電容則呈水平關係，代表阻抗、並聯電容不會隨濕度改變而有明顯變化，且頻率之間的變化趨勢皆不相同，因此本實驗印製出來的 3x-14x-60x 結構無法作為濕度感測器使用。

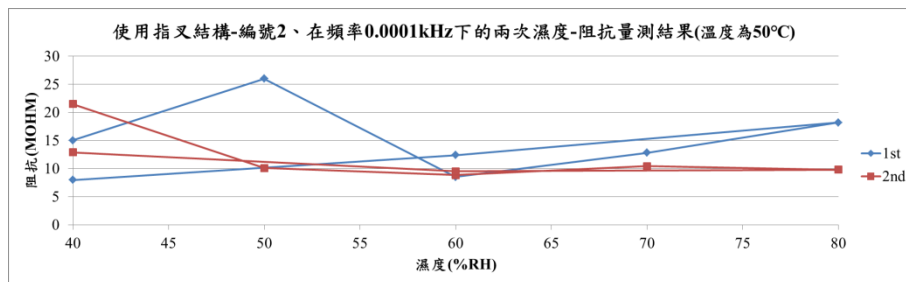


(a)

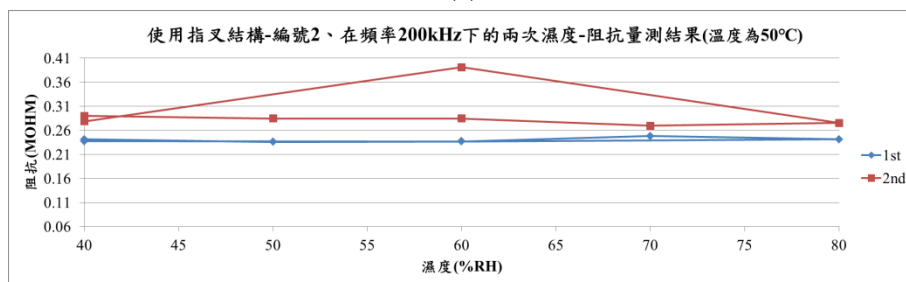


(b)

圖 5.39 指叉結構-編號 1 的濕度-阻抗關係(a)0.0001kHz (b)200kHz

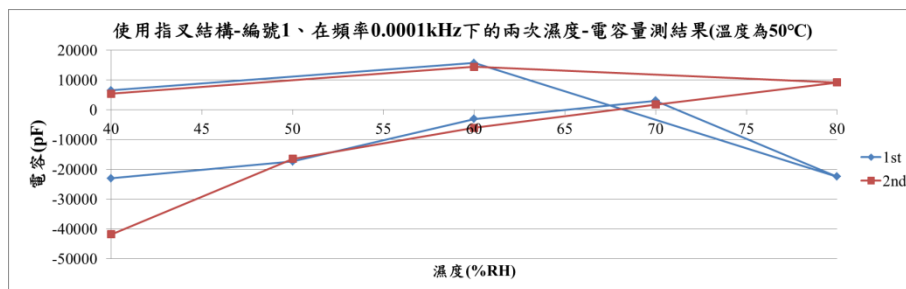


(a)

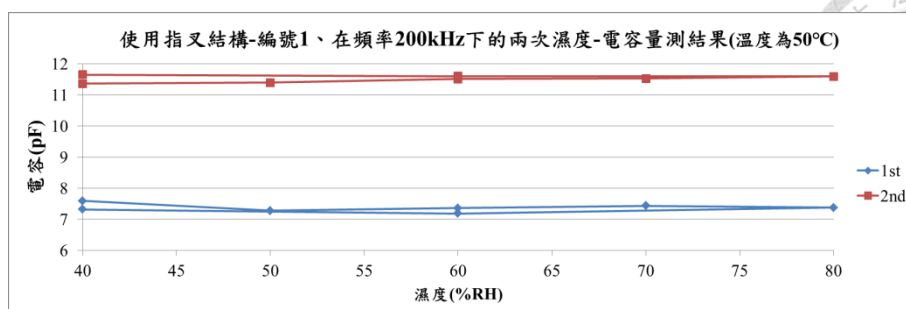


(b)

圖 5.40 指叉結構-編號 2 的濕度-阻抗關係(a)0.0001kHz (b)200kHz

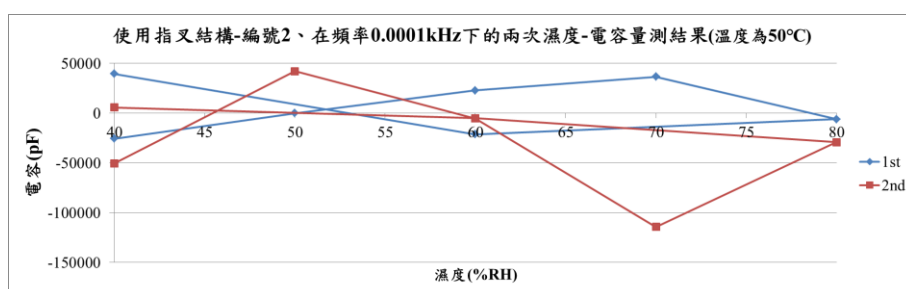


(a)

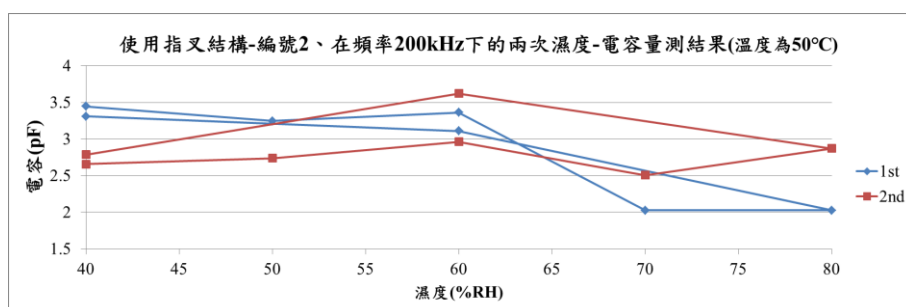


(b)

圖 5.41 指叉結構-編號 1 的濕度-電容關係(a)0.0001kHz (b)200kHz

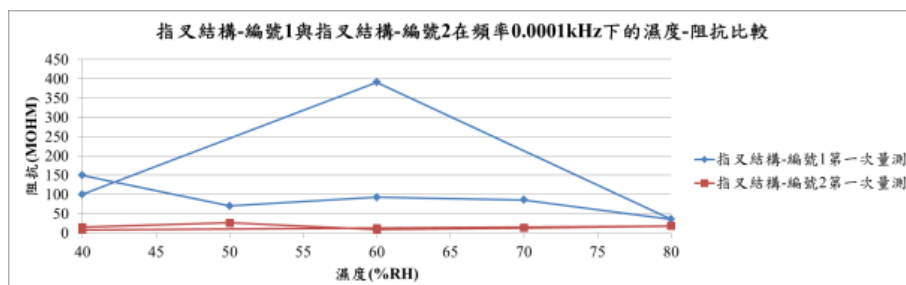


(a)

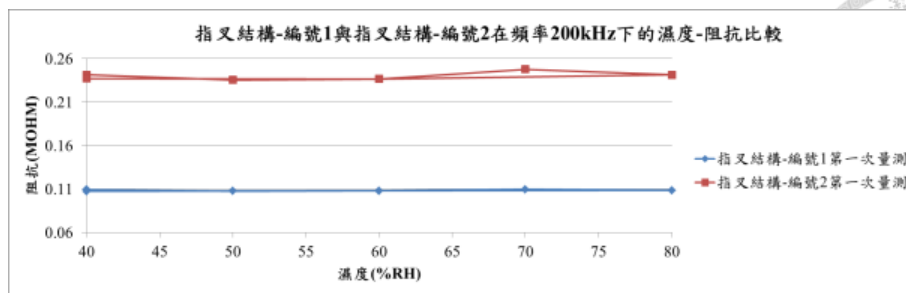


(b)

圖 5.42 指叉結構-編號 2 的濕度-電容關係(a)0.0001kHz (b)200kHz



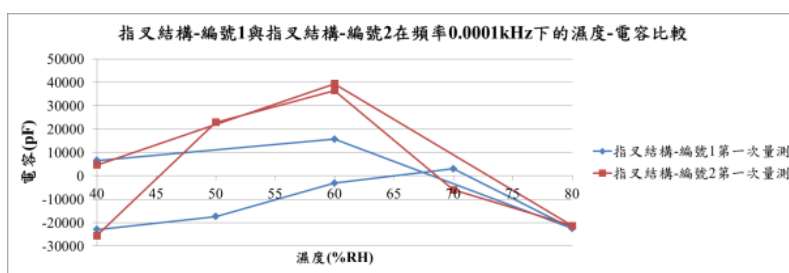
(a)



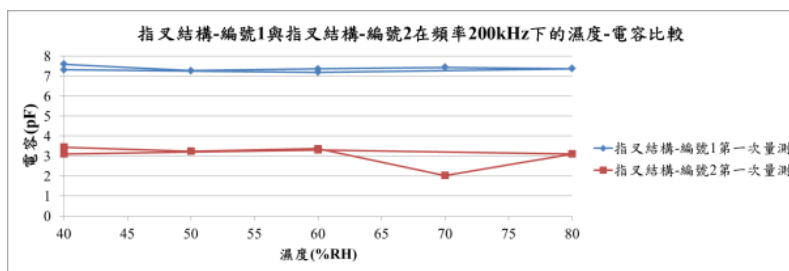
(b)

圖 5.43 指叉結構-編號 1 與指叉結構-編號 2 第一次量測得到的濕度-阻抗關係比

較(a)0.0001kHz (b)200kHz



(a)



(b)

圖 5.44 指叉結構-編號 1 與指叉結構-編號 2 第一次量測得到的濕度-電容關係比

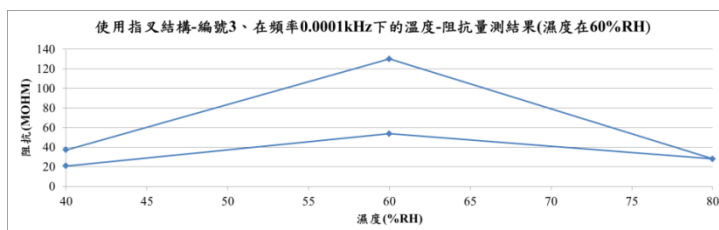
較(a)0.0001kHz (b)200kHz

5.8.5 對溫度的偵測靈敏度實驗結果

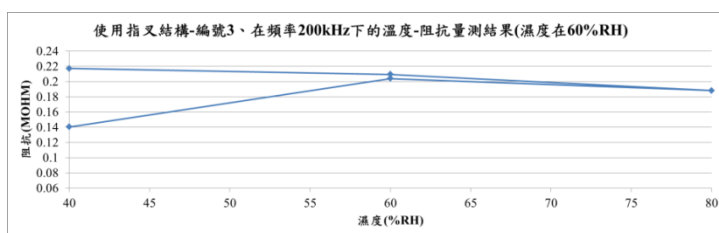
量測濕度在 60%RH，溫度從 40°C 上升到 80°C，再降回 40°C 下 3x-14x-60x 結構的阻抗、並聯電容的的變化。從 40°C 上升到 80°C 之間，每上升 20°C 量測一次，從 80°C 下降到 40°C 之間，每下降 20°C 量測一次，每次量測前皆等待 30 分鐘以上，並在實驗前將 3x-14x-60x 結構從電子防潮箱中拿出，放置室溫環境多天，使 3x-14x-60x 結構吸收水氣，避免量測過程中 3x-14x-60x 結構同時受溫度和濕度影響。在

此實驗中只使用一個 3x-14x-60x 結構進行實驗，命名為指叉結構-編號 3。

量測結果呈現於圖 5.45 和圖 5.46，同樣只呈現頻率為 0.0001kHz 和 200kHz 下的溫度-阻抗、溫度-電容關係，其他頻率下的量測結果收錄於附錄中的 Supplementary material。可以看到與濕度偵測靈敏度實驗結果一樣，此節不在多述，因此 3x-14x-60x 結構也無法作為溫度感測器。

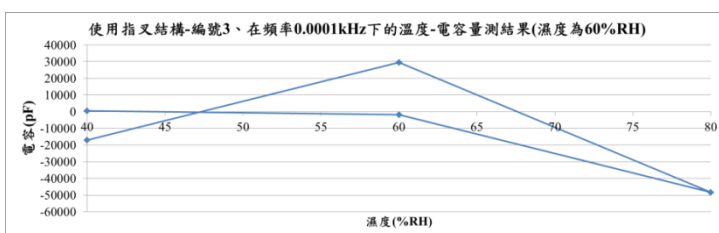


(a)

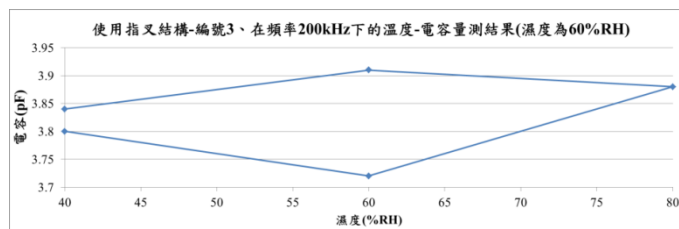


(b)

圖 5.45 指叉結構-編號 3 量測得到的溫度-阻抗關係(a)0.0001kHz (b)200kHz



(a)



(b)

圖 5.46 指叉結構-編號 3 量測得到的溫度-電容關係(a)0.0001kHz (b)200kHz



5.8.6 與參考文獻之比較

從以上結果可以發現本實驗印製的 3x-14x-60x 結構無法偵測溫濕度的變化，但從 2006 年 Yeow 等人[44]的研究中可以得知混有多壁奈米碳管的結構可以作為電容式濕度感測器使用。因此此小節要去探討為何本研究設計的 3x-14x-60x 結構無法作為感測器使用。

本實驗將設計的 3x-14x-60x 結構，從尺寸和理想電容兩個方面去跟 2018 年 Marc Martinez-Estrada 等人的研究中設計的兩種指叉結構[35]進行比較。Marc Martinez-Estrada 等人設計的指叉結構外觀在第 2.5.3 節有提及，此節呈現尺寸(表 5.22)，並命名為 IDEC1 和 IDEC2，另外也呈現本研究設計的 3x-14x-60x 結構的尺寸。

表 5.22 IDEC1、IDEC2 和 3x-14x-60x 結構原始尺寸[35](尺寸位置根據圖 4.3)

	指叉寬度	線間距	指叉長度	厚度	指叉數量
IDEC1	1mm	2mm	24mm	0.43mm	上下各 4 個
IDEC2	1mm	2mm	72mm	0.43mm	
3x-14x-60x 結構	0.10392mm	0.48496mm	2.0784mm	0.3mm	

尺寸

因為每個指叉結構的尺寸皆不同，為了方便比較，本實驗將電極和連接電極的線段移除，只比較指叉組，並將每種指叉結構進行縮放，在指叉組總寬同為 10mm 的情況下進行比較(圖 5.47)。

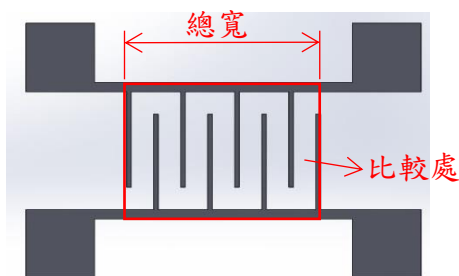


圖 5.47 指叉結構比較處與總寬標示

縮放後三種指叉結構的外觀與尺寸呈現於圖 5. 48 和表 5. 23，可以看到在三種指叉結構中，本研究設計的 3x-14x-60x 結構的線寬和長度最小、線間距最大。根據 2017 年 Huang 等人的研究[45]可以得知指叉結構的偵測靈敏度會隨指叉數量、指叉長度、兩倍線寬和線間距之間的比率增加而增加，因此本研究設計的 3x-14x-60x 結構偵測靈敏度比起已被證實可偵測濕度的指叉結構，差上許多。

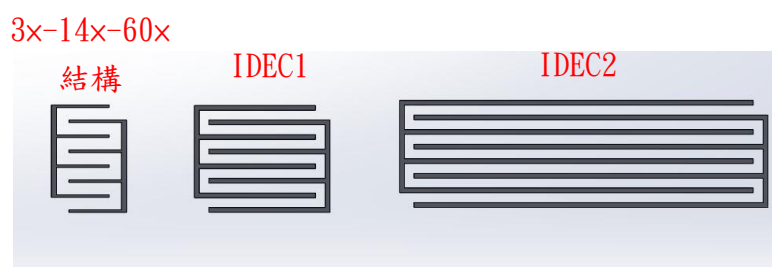


圖 5. 48 放大縮小後的三種指叉結構外觀

表 5. 23 放大縮小後的三種指叉結構尺寸(單位：mm)

	指叉寬度	線間距	指叉長度	厚度
3x-14x-60x 結構	0.28571	1.33333	5.71429	0.82481
IDEC1	0.52632	1.05263	12.63158	0.22632
IDEC2	0.52632	1.05263	37.89474	0.22632

理想電容

雖然目前已經有人推導出專門用於計算指叉電容的公式[46]，但需要得知蓋玻片的介電常數，然而本研究無法找到相關資訊，因此決定使用平行板電容器的電容計算公式進行計算。

在第 2.5.2 節有提及指叉結構可視為多對電極並排，也就是有相同數量的電容並排，在指叉結構中一個電容的計算呈現於(5- 4)，假設指叉結構有 N 個間隔，根據並聯可以得知指叉結構的總電容等於 N 倍的 C_{single} 。

$$C_{single} = \epsilon_0 \epsilon_r * \frac{A}{d} = \epsilon_0 \epsilon_r * \frac{t * (L - g)}{g} \quad (5- 4)$$

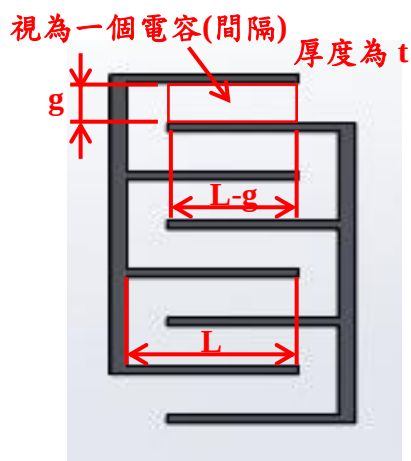


表 5.24 三種指叉結構的總電容

指叉結構名稱	總電容
3x-14x-60x結構	$C_{total} = 6.9\epsilon_0\epsilon_r$
IDEC1	$C_{total} = 33.11\epsilon_0\epsilon_r$
IDEC2	$C_{total} = 105.35\epsilon_0\epsilon_r$

圖 5.49 指叉結構電容計算參數標示

計算結果呈現於表 5.24，可以看到將每一種指叉結構的總電容表示為常數、真空介電常數和待測物介電常數的相乘，其中常數越大，待測物介電常數微小變化下對應的總電容變化越明顯。本研究設計的 3x-14x-60x 結構總電容的常數跟其他兩種指叉結構相比小了至少 4.8 倍以上，且因為空氣的介電常數變化幅度極小，因此可以了解到為何在高頻率下得到的溫濕度與阻抗、電容之間關係會幾乎成一水平線，無法看出任何特別關係。

總結尺寸與電容方面的探討可以得知本研究設計的 3x-14x-60x 結構其電容與溫溼度無法產生特定關係是因為結構本身的幾何尺寸。

5.8.7 濕度與指叉結構直流電阻之關係探討

已得知 3x-14x-60x 結構其阻抗、電容與環境溫溼度之間沒有特定關係，然而從第 5.4 節的實驗結果發現環境濕度會影響含奈米碳管之結構的直流電阻，因此在此小節要額外探討 3x-14x-60x 結構的直流電阻與環境溼度之間的關係，看直流電阻是否能作為 3x-14x-60x 結構偵測溼度的參數。

此實驗使用一個 3x-14x-60x 結構進行實驗，命名為指叉結構-編號 4(外觀、尺寸與初始電阻詳見於附錄)，依照第 5.8.3 節的實驗流程進行量測，但差異在於量測儀器使用的是萬用電錶，量測溫溼度改變下指叉結構-編號 4 上下側(圖 5.50)對應的直流電阻變化。

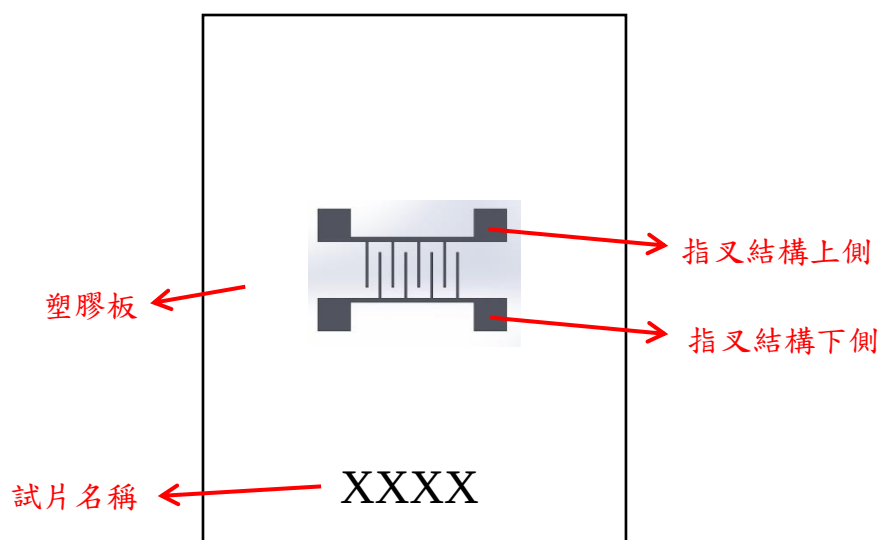


圖 5.50 指叉結構上下側標示示意圖

本實驗首先量測溫度在 50°C，濕度從 50%RH 上升到 80%RH 再降回 50%RH 期間指叉結構-編號 4 其上下側各自的直流電阻變化。無論是從 50%RH 上升到 80%RH，還是從 80%RH 下降到 50%RH，皆是每隔 10%RH 量測一次，每次量測前皆等待 30 分鐘以上，使指叉結構-編號 4 有足夠時間吸收水氣。

量測結果呈現於圖 5.51，直流電阻在量測過程中呈現逐漸降低的趨勢，相同濕度下的直流電阻未重疊，造成此現象的原因猜測是因為溫度設定過高導致指叉結構-編號 4 處於高溫加熱的狀態，其直流電阻產生不可逆的下降(第 5.7 節)，也就是說在此次實驗中影響指叉結構-編號 4 其直流電阻的是溫度，而不是濕度。

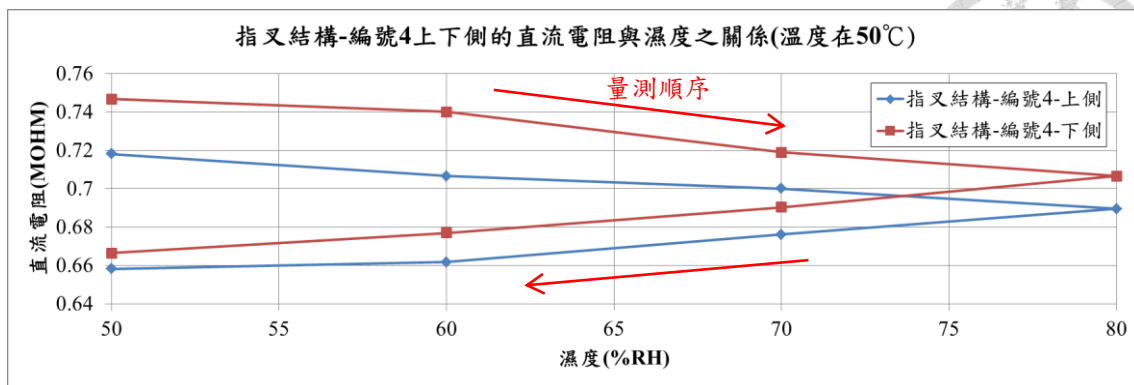


圖 5.51 指叉結構-編號 4 上下側的直流電阻與濕度之關係(溫度固定為 50°C、濕度範圍在 50%RH 到 80%RH 之間)

為了排除高溫對直流電阻造成的影響，對指叉結構-編號 4 進行第二次實驗時將溫度降低至 30°C，也就是室溫，但同時因為恆溫恆濕儀本身的溫溼度可控制能力範圍限制(圖 3.7)，濕度量測範圍要改為 60%RH 到 80%RH 之間。先從 60%RH 上升至 80%RH，再從 80%RH 下降至 60%RH，每隔 10%RH 量測一次，每次量測前皆等待 30 分鐘以上。

量測結果呈現於圖 5.52，可以看到指叉結構-編號 4 的上下側在溼度上升和下降的過程中，皆呈現濕度越大直流電阻越大的趨勢，由此可見在室溫下 3x-14x-60x 結構的直流電阻與濕度之間存在特定關係，但同時也有相同濕度下的直流電阻未重疊的問題，仍無法作為濕度感測器使用。

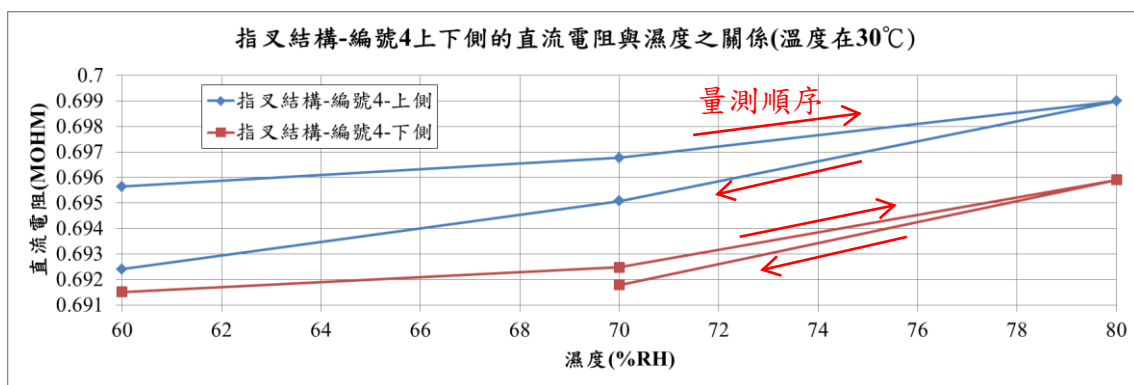


圖 5.52 指叉結構-編號 4 上下側的直流電阻與濕度之關係(溫度固定為 30°C、濕度範圍在 60%RH 到 80%RH 之間)

第六章 結論及未來展望



6.1 結論

經實驗可得知 MNS-CNT0.3 電阻會隨經過時間而改變，但長時間使用下仍可印製出具導電性的結構。本研究製作出一個量測裝置，可在列印過程中同步監控列印原料的電阻變化，判斷列印原料當前電阻是否過高，但目前仍有量測位置和列印原料中奈米碳管的分布問題有待克服。

接著嘗試對印製好的結構進行短時間的高溫加熱並發現可有助於大幅降低結構本身電阻，可作為印製完成後的後處理製程，以得到印製無法達到的更低電阻。本研究另外發現將印製好的結構靜置於有水氣的環境中，結構電阻與經過時間呈反比關係，不為定值。

最後印製出指叉結構，然而發現因為幾何尺寸關係，無法作為電容式溫溼度傳感器使用。但發現指叉結構本身的直流電阻與環境濕度之間有著濕度越大、直流電阻越大的關係存在，同濕度下的直流電阻不重疊。

6.2 未來展望

本論文的未來展望有以下幾點：

1. 改良 H 型量測裝置，使其量測位置在列印平台表面，量測列印平台表面列印原料的電阻，提高量測準確度。
2. 翻閱以往文獻看是否有辦法製造出奈米碳管長時間均勻分布在光敏樹脂中、電阻穩定、且流動性佳的列印原料。
3. 從幾何尺寸下手，根據指叉結構偵測靈敏度與指叉數量、指叉長度、兩倍線寬和線間距之間的比率之間的關係設計並印製出可使用電容偵測環境溫溼度的指叉結構。或者從指叉結構本身的直流電阻下手，解決實驗中發相同濕度下的直流電阻不重疊的問題。

4. 若能印製出能偵測溫濕度的指叉結構，可嘗試將其埋入複合材料中，用於量測複合材料本身的溫濕度。



參考文獻



- [1]. 沈育芳、謝明佑、and 陳怡文, *3D 成型技術之介紹與應用*. 科儀新知 219 期, 2019 : p. 90-98.
- [2]. *3D Printer Workshop - From your idea to a real object*. 檢自 : <https://www.slideshare.net/thingslab/3d-printer-workshop-from-your-idea-to-a-real-object>.
- [3]. 葉錫誼, *3D 列印技術之發展現況與醫學上之應用*. 當代醫學法規 45 期, 2014 : p.1.
- [4]. Shahrubudin, N. , et al., *An overview on 3D printing technology: Technological, materials, and applications*. Procedia Manufacturing, 2019, **35** : p.1286-1296.
- [5] Feng Zhang , et al. , *The recent development of vat photopolymerization: A review*. Additive Manufacturing, 2021, **48**
- [6]. Gibson, I., et al. , *Additive Manufacturing Technologies-3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing*, 2014 : p. 63-65 、 245.
- [7]. Bahnini, I., et al., *Additive manufacturing technology: the status, applications, and prospects*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2018, **97**(1-4) : p. 147-161.
- [8]. Po-TingLan , et al. , *Determining fabrication orientations for rapid prototyping with Stereolithography apparatus*. Computer-Aided Design , 1997 , **29** : p.53-62.
- [9]. Johanna Schmidt , et al. , *Digital light processing of ceramic components from polysiloxanes*. Journal of the European Ceramic Society , 2018 , **38** : p.57-66.



- [10]. Harby, Donald W., et al. *SERVICE LEARNING: A Comparative Study on the Compression Strength Properties of 3D-Printed Rapid Prototyped Components Utilizing Various Manufacturing Build Parameters*.
- [11]. 葉雲鵬 and 鄭正元, *智慧機械與數位製造 3D 列印的發展*. 科儀新知 222 期, 2020 : p. 92-103.
- [12]. Lee, Jia Min, et al. , *3D bioprinting processes: A perspective on classification and terminology*. International journal of bioprinting , 2018, **4**(2).
- [13]. 蔡福森 , *DLP 投影機技術與產品動態*. 光連:光電產業與技術情報, 1998 , **18** : p. 39-42.
- [14]. *投影技術 3LCD 與 DLP 之比較*. 檢自 :
<https://tenium.co/%E6%8A%95%E5%BD%B1%E6%8A%80%E8%A1%93-3lcd-%E8%88%87-dlp-%E4%B9%8B%E6%AF%94%E8%BC%83/>
- [15]. *購買微型投影機前要知道的三件事*. 檢自 :
<https://www.benq.com/zh-tw/knowledge-center/technology/projector-how-to-buy-pico-projector.html>
- [16]. Wang, Zhen, et al. , *Digital micro-mirror device-based light curing technology and its biological applications*. Optics & Laser Technology , 2021 , **143**.
- [17]. *Introduction to ± 12 Degree Orthogonal Digital Micromirror Devices (DMDs)*. 檢自 : <https://www.ti.com/lit/an/dlpa008b/dlpa008b.pdf>
- [18]. Van Kessel, Peter F., et al. , *A MEMS-based projection display*. Proceedings of the IEEE , 1998 , **86.8** : p.1687-1704.
- [19]. Santoliquido, O. , *Additive Manufacturing of ceramic components by Digital Light Processing: A comparison between the “bottom-up” and the “top-down” approaches*. Journal of the European Ceramic Society , 2019 , **39.6** : p.2140-2148.

- 
- [20]. Bonada, J., et al. , *Optimisation procedure for additive manufacturing processes based on mask image projection to improve Z accuracy and resolution*. Journal of manufacturing processes , 2018 , **31** : p.689-702.
- [21]. 唐啟軒, 探討利用 DLP 光固化製程列印具導電性結構. 國立臺灣大學機械工程學系研究所學位論文, 2020 : p.1 – 145.
- [22]. Pham, Duc Truong, and C. Ji. , *A study of recoating in stereolithography*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science , 2003 , **217.1** : p.105-117.
- [23]. Mahindru, D. V., S. R. M. G. P. C. Priyanka Mahendru, and Lucknow Tewari Ganj. , *Review of rapid prototyping-technology for the future*. Global journal of computer science and technology , 2013.
- [24]. Iijima, Sumio , *Helical microtubules of graphitic carbon*. nature , 1991 , **354.6348** : p.56-58.
- [25]. Rathinavel, S., K. Priyadharshini, and Dhananjaya Panda , *A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application*. Materials Science and Engineering: B , 2021 , **268**.
- [26]. K. Awasthi, A. Srivastava, O. N. Srivastava , *Synthesis of carbon nanotubes*. journal of nanoscience and nanotechnology, 2005 , **5** : p.1616-1636.
- [27]. 王鼎翔、呂明生、張守一 , *先進奈米複合碳材料之未來發展與應用趨勢*.材料世界網 , 2016.
- [28]. David, Madalina Elena, et al. , *Nanomaterials used in conservation and restoration of cultural heritage: An up-to-date overview*. Materials , 2020,**13.9** .
- [29]. Mu, Quanyi, et al. , *Digital light processing 3D printing of conductive complex structures*.Additive Manufacturing , 2017 , **18** : p.74-83.

[30]. Mamishev, Alexander V., et al. , *Interdigital sensors and transducers*. Proceedings of the IEEE , 2004 , **92.5** : p.808-845.

[31]. Chetpattananondh, Pakamas, Kittikhun Thongpull, and Kanadit Chetpattananondh. , *Interdigital capacitance sensing of moisture content in rubber wood*. Computers and Electronics in Agriculture , 2017 , **142** : p.545-551.

[32]. Kidner, N. J., et al. , *Modeling interdigital electrode structures for the dielectric characterization of electroceramic thin films*. Thin solid films , 2006 , **496.2** : p.539-545.

[33]. Liu, Haitao, et al. , *An interdigitated impedance microsensor for detection of moisture content in engine oil*. Nanotechnology and Precision Engineering 2020 , **3.2** : p.75-80.

[34]. Mukhopadhyay, Subhas Chandra, et al. , *Interdigital Sensors: Progress Over the Last Two Decades*. Springer Nature, 2021 , **36**.

[35]. Martinez-Estrada, Marc, et al. , *Embroidery textile moisture sensor*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings , 2018 , **2.13**.

[36]. Harris, Nicholas R., and Alexander Stonard. , *A printed capacitance sensor for soil moisture measurement*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings , 2018 , **2.13**.

[37]. Afsarimanesh, Nasrin, et al. , *Interdigital sensors: biomedical, environmental and industrial applications*. Sensors and Actuators A: Physical , 2020 , **305**.

[38]. Syaifudin, AR Mohd, K. P. Jayasundera, and S. C. Mukhopadhyay. , *A novel planar interdigital sensor based sensing and instrumentation for detection of dangerous contaminated chemical in seafood*. In 2009 IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference. 2009 : p.701-706.

- 
- [39]. Atalay, Ozgur. , *Textile-based, interdigital, capacitive, soft-strain sensor for wearable applications*. Materials 2018 , **11.5**.
- [40]. Li, Jinggao, et al. , *Interdigital capacitive strain gauges fabricated by direct-write thermal spray and ultrafast laser micromachining*. Sensors and Actuators A: Physical , 2007 , **133.1** : p.1-8.
- [41]. 天宜股份有限公司，桌上型恆溫恆濕箱.檢自：
<http://www.tbillion.com.tw/tth-a1t.html>.
- [42]. 黃柏翰，*DLP 列印範圍延伸之探討*. 國立臺灣大學機械工程學系研究所學位論文, 2020 : p.1-137.
- [43]. 奈米碳管場效電晶體. 檢自：
<https://www.digitimes.com.tw/col/article.asp?id=1089>
- [44]. Yeow, J. T. W., and J. P. M. She. *Carbon nanotube-enhanced capillary condensation for a capacitive humidity sensor*. Nanotechnology , 2006 , **17.21**.
- [45]. Huang, Yunzhi, Zheng Zhan, and Nicola Bowler. *Optimization of the coplanar interdigital capacitive sensor*. AIP conference proceedings , No. 1. AIP Publishing LLC, 2017 , 1806.
- [46]. Alam, Md Nazmul, et al , *Concrete moisture content measurement using interdigitated near-field sensors*. IEEE sensors journal , 2010 , **10.7** : p.1243-1248.



附錄

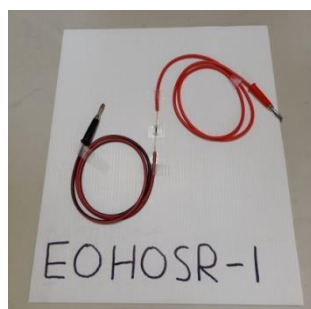
分成兩個部分，第一部分是第五章各個實驗中使用到的結構其列印參數、外觀、尺寸與電阻，和第 5.7 節中加熱過程中結構的電阻變化。第二部分為 Supplementary material，補充說明實驗設備、實驗步驟、和實驗數據。

附表 1 EOHOSR-1 和 EOHOSR-2 的列印參數

每層曝光時間(ms)	20000
結構每層厚度(mm)	0.02
灰階	中間 1/3 處維持 255，其他區域改為 150



(a)



(b)



(c)

附圖 1 EOHOSR-1 (a)立體顯微鏡觀察到之結構 (b) 接上電線後之呈現-整體 (c)

接上電線後之呈現-結構



(a)



(b)



(c)

附圖 2 EOHOSR-2 (a)立體顯微鏡觀察到之全貌 (b) 接上電線後之呈現-整體 (c)

接上電線後之呈現-結構

附表 2 印製 CORBAARC-1、CORBAARC-2 和 CORBAARC-3 使用的列印參數

每層曝光時間(ms)	20000
結構每層厚度(mm)	0.02
灰階值	中間 1/3 處維持 255，其他區域改為 150



(a)



(b)

附圖 3 CORBAARC-1 (a)接上電線後之呈現-整體 (b)接上電線後之呈現-結構



(a)



(b)



(c)

附圖 4 CORBAARC-2 (a)立體顯微鏡觀察到之結構 (b) 接上電線後之呈現-整體

(c) 接上電線後之呈現-結構



(a)



(b)



(c)

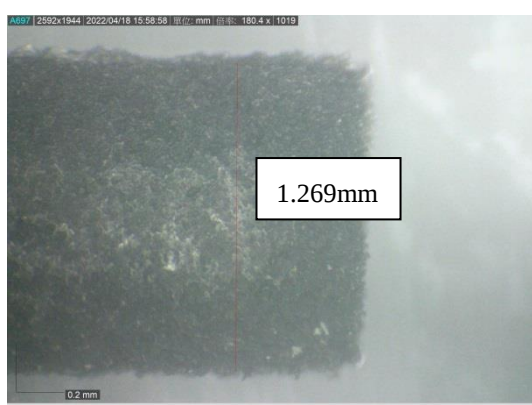
附圖 5 CORBAARC-3 (a)立體顯微鏡觀察到之結構 (b) 接上電線後之呈現-整體
(c) 接上電線後之呈現-結構



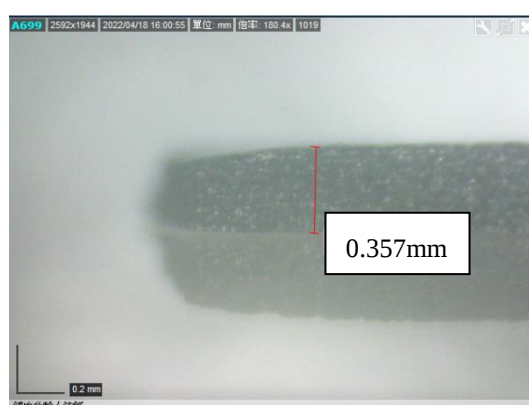
(a)



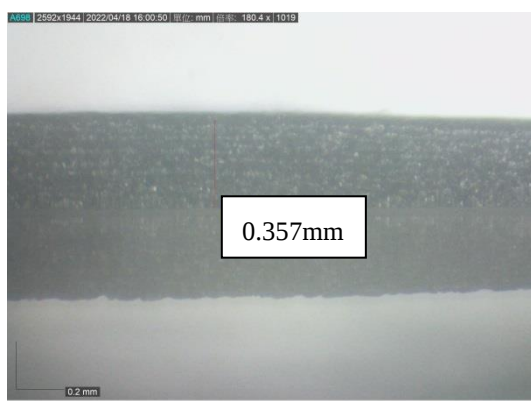
(b)



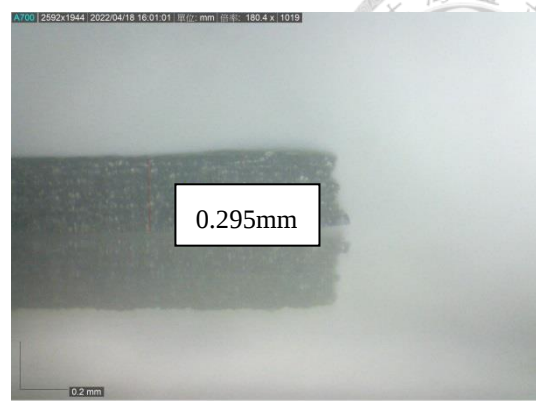
(c)



(d)

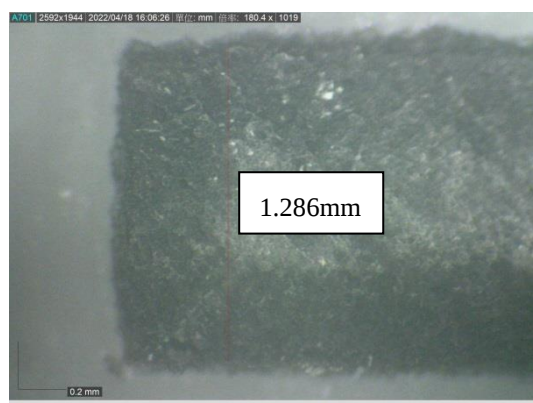


(d)

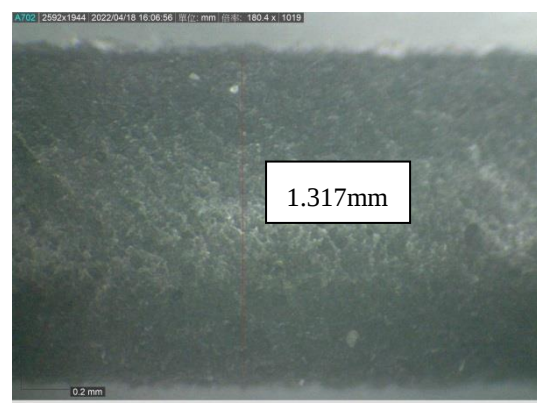


(e)

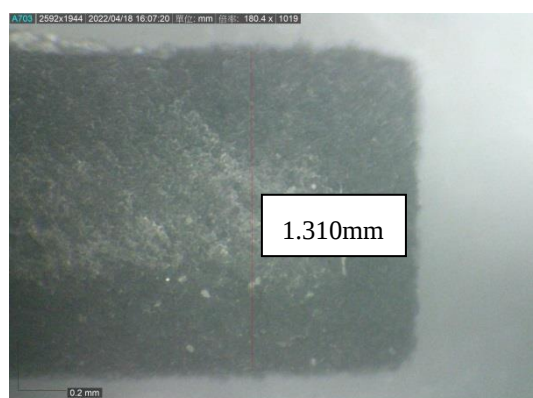
附圖 6 CORBAARC-1 兩端與中間的長與寬 (a)左端的長 (b)中間的長 (c)右端的長 (d)左端的寬 (e)中間的寬 (f)右端的寬



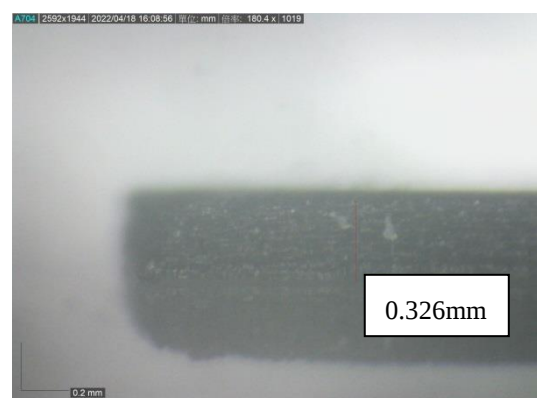
(a)



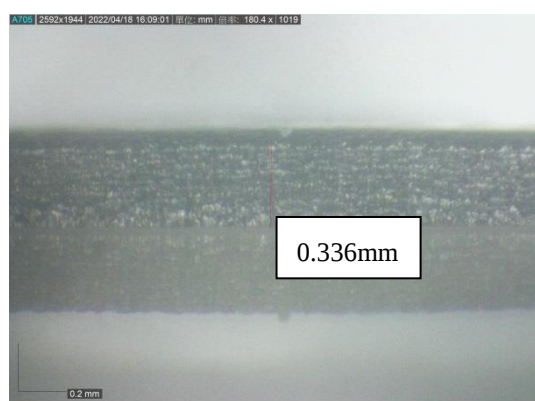
(b)



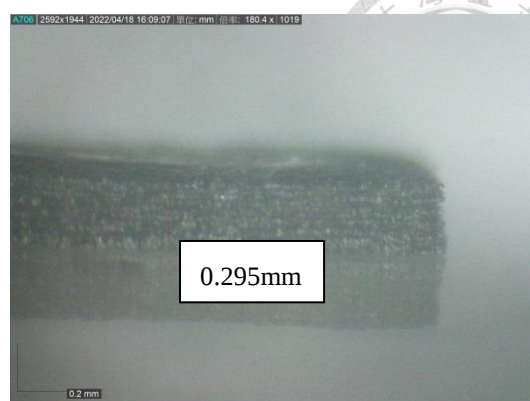
(c)



(d)

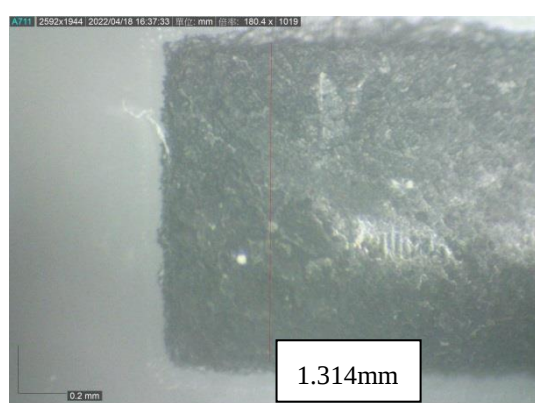


(e)



(f)

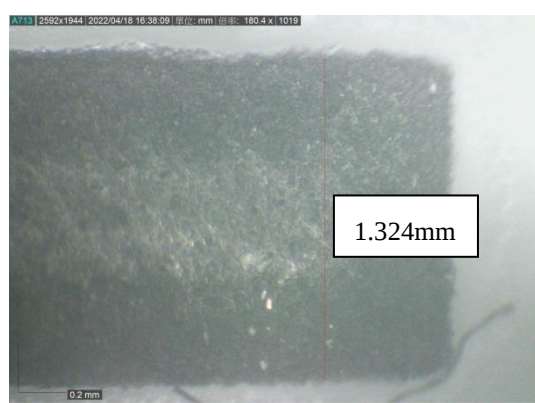
附圖 7 CORBAARC-2 兩端與中間的長與寬 (a)左端的長 (b)中間的長 (c)右端的長 (d)左端的寬 (e)中間的寬 (f)右端的寬



(a)



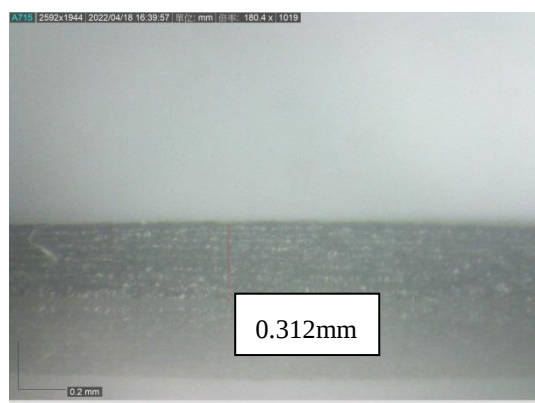
(b)



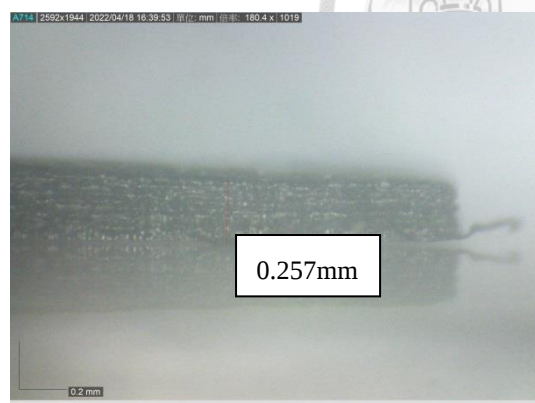
(c)



(d)



(e)

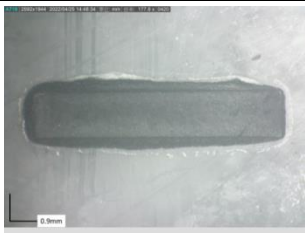


(f)

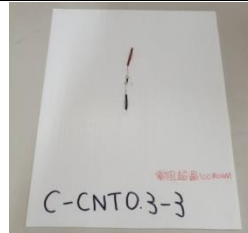
附圖 8 CORBAARC-3 兩端與中間的長與寬 (a)左端的長 (b)中間的長 (c)右端的長 (d)左端的寬 (e)中間的寬 (f)右端的寬

附表 3 以 C-CNT0.3 作為列印用原料所進行的七次列印列印參數

	每層曝光時間(ms)	結構每層厚度(mm)	施加之電流(A)	列印平台移動距離(mm)
1st	10000	0.02	0.0000001	4
2nd	5000			
3rd	10000			
4th	7000			
5th	10000			
6th	10000			
7th	10000			



(a)



(b)

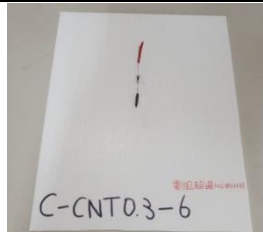


(c)

附圖 9 使用 C-CNT0.3 進行第三次列印所得之長方體 (a)在立體顯微鏡下之呈現 (b)接上電線後之呈現(電線已移除)-整體 (c)接上電線後之呈現(電線已移除)-結構



(a)



(b)



(c)

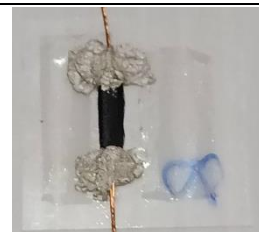
附圖 10 使用 C-CNT0.3 進行第五次列印所得之長方體 (a)在立體顯微鏡下之呈現 (b)接上電線後之呈現(電線已移除)-整體 (c)接上電線後之呈現(電線已移除)-結構



(a)

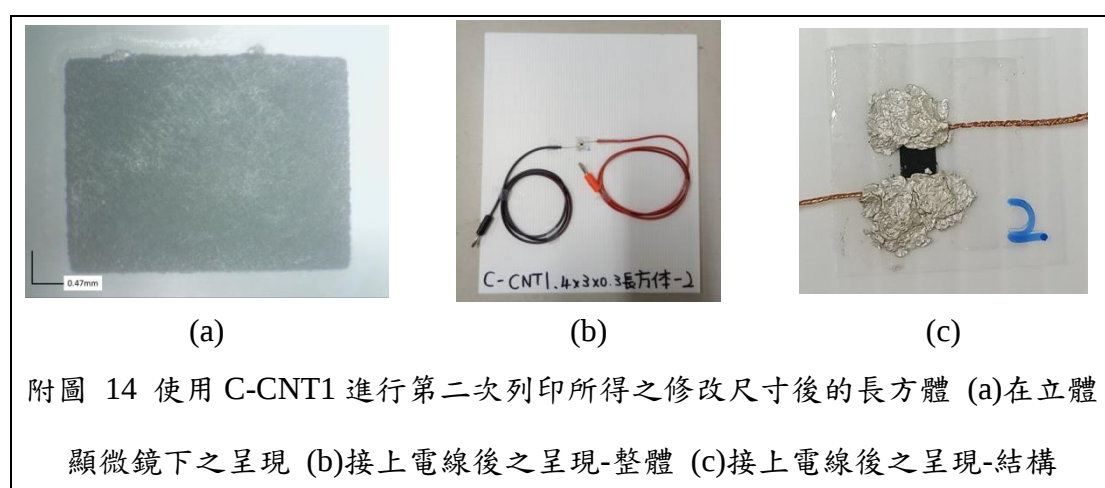
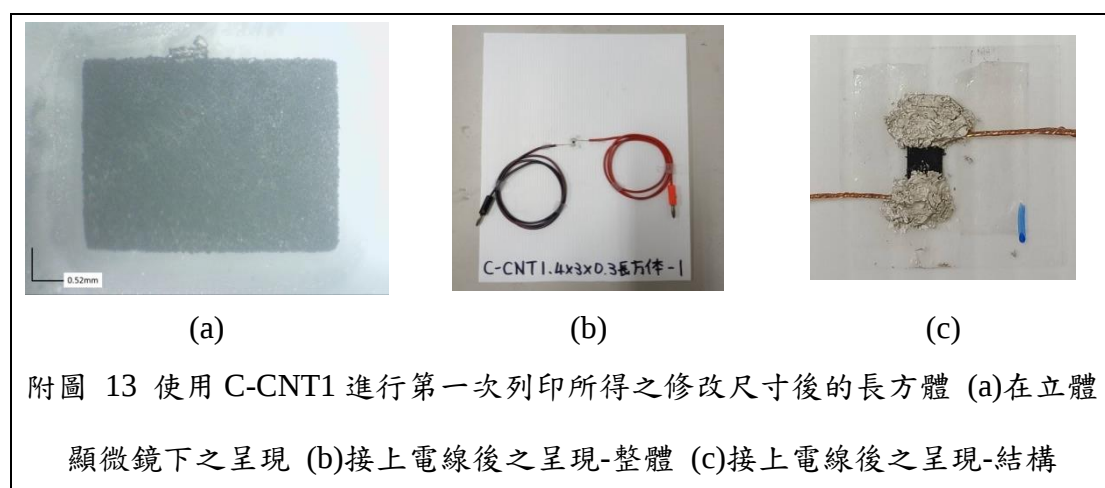
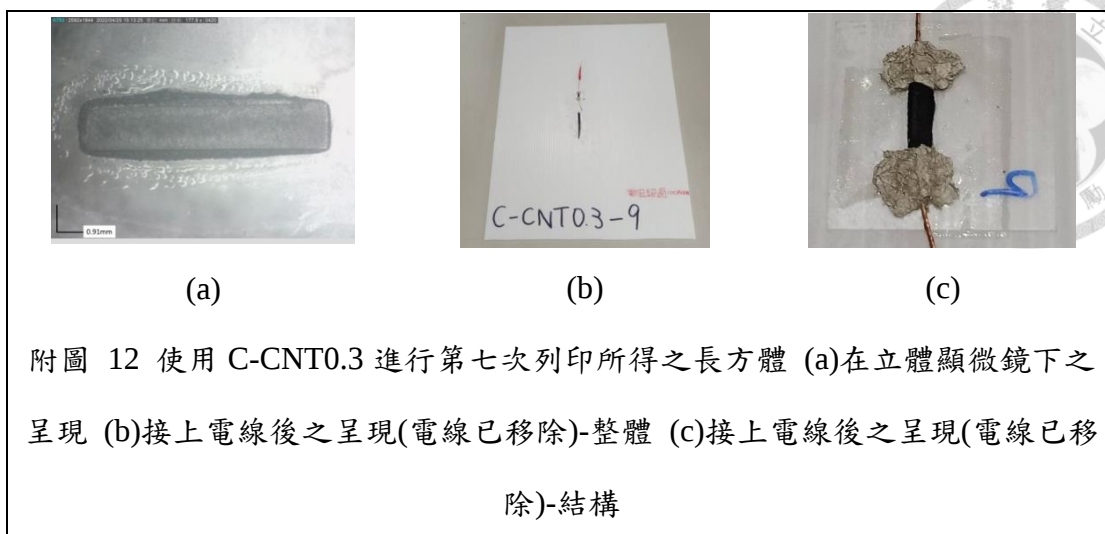


(b)



(c)

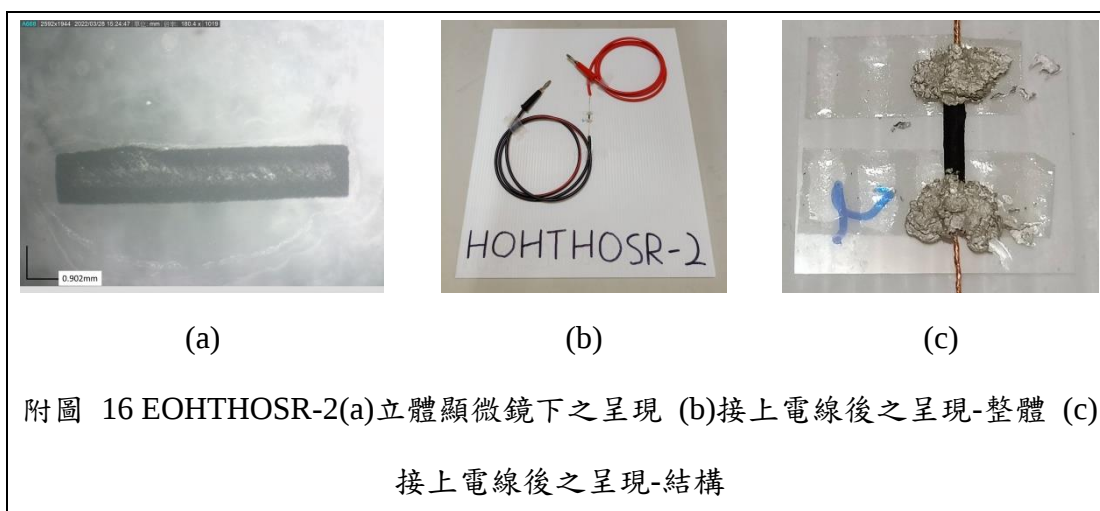
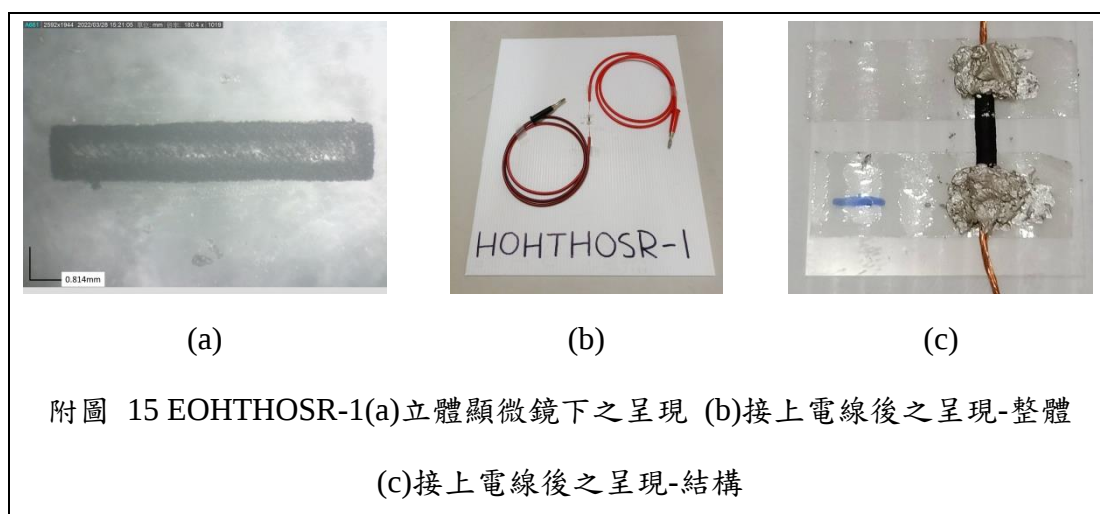
附圖 11 使用 C-CNT0.3 進行第六次列印所得之長方體 (a)在立體顯微鏡下之呈現 (b)接上電線後之呈現(電線已移除)-整體 (c)接上電線後之呈現(電線已移除)-結構

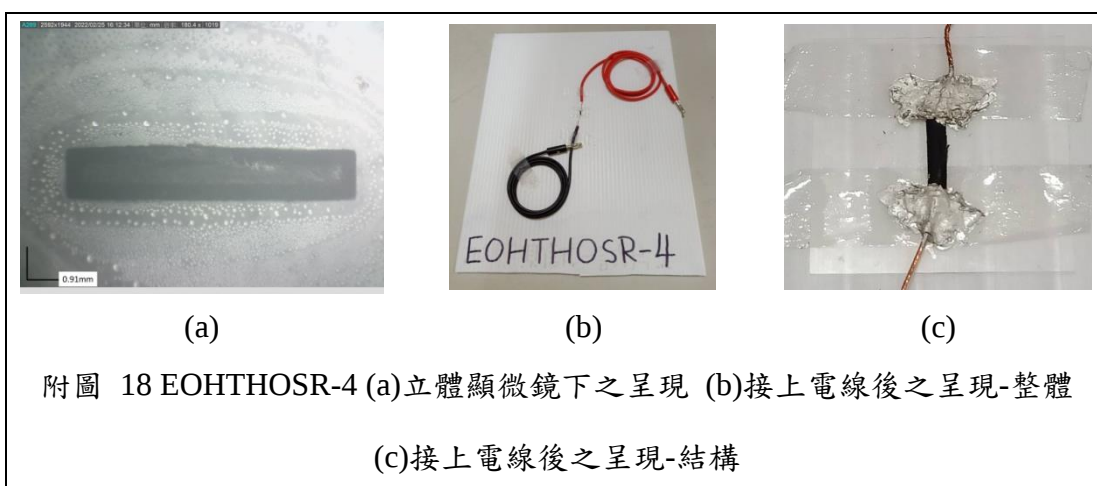
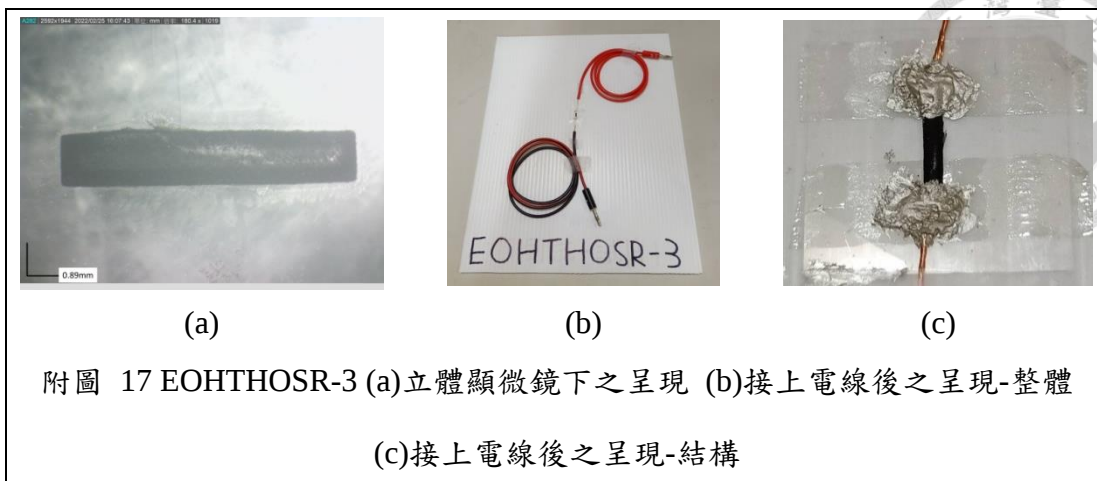


附表 4 印製 EOHTHOSR-1、EOHTHOSR-2、EOHTHOSR-3 和 EOHTHOSR-4

使用的列印參數

每層曝光時間(ms)	20000
結構每層厚度(mm)	0.02
灰階值	中間 1/3 處維持 255，其他區域改為 150



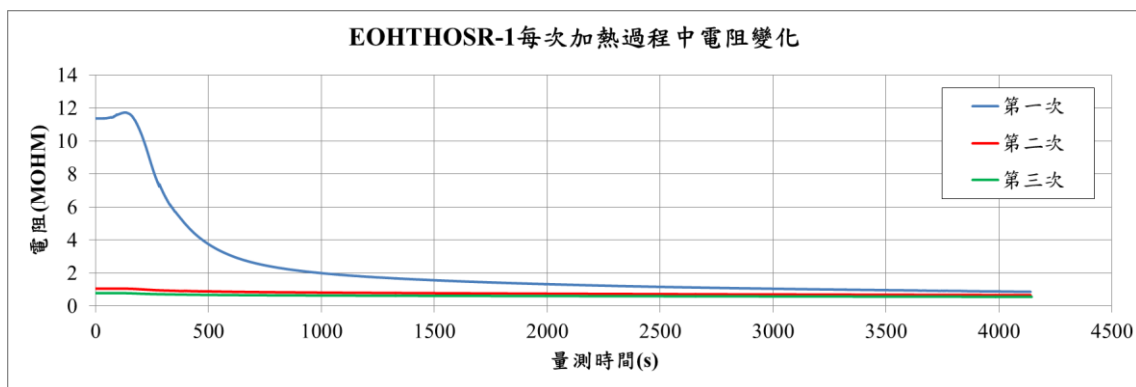


三次加熱 EOHTHOSR-1 過程中的電阻變化

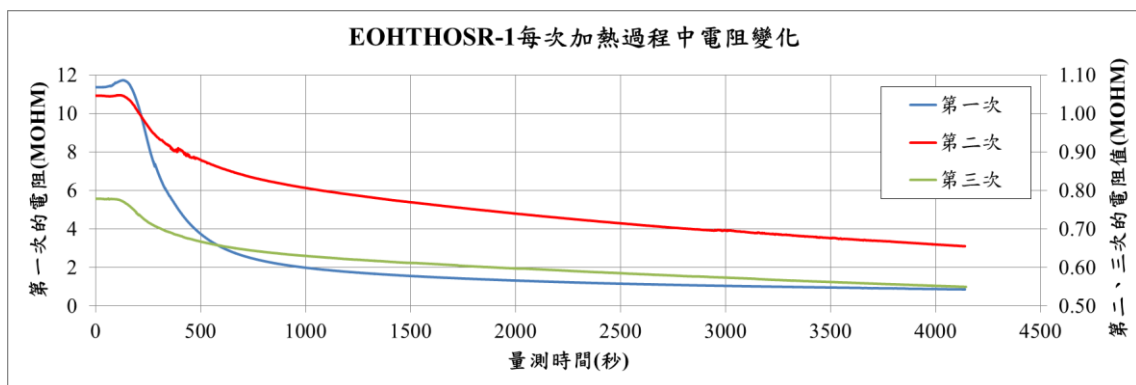
因為熱風循環烘箱無法直接從 80°C 開始執行，因此加熱過程包含了溫度從低溫上升至 80°C 的過程，可以看到雖然三條曲線在一開始溫度上升過程中的電阻變化皆不同，但皆在溫度達到 40°C 到 50°C 之間時開始急劇下降，接著隨經過時間增加而漸趨緩。

附表 5 三次加熱的相關參數

加熱次數	起始溫度(°C)	從起始溫度上升至 80°C所需之時間	總加熱時 間	電阻開始急遽下 降之時間點(s)
第一次	21.7	9 分鐘	69 分鐘	131
第二次	20.9	9 分鐘	69 分鐘	101
第三次	22.6	9 分 5 秒	69 分 5 秒	93

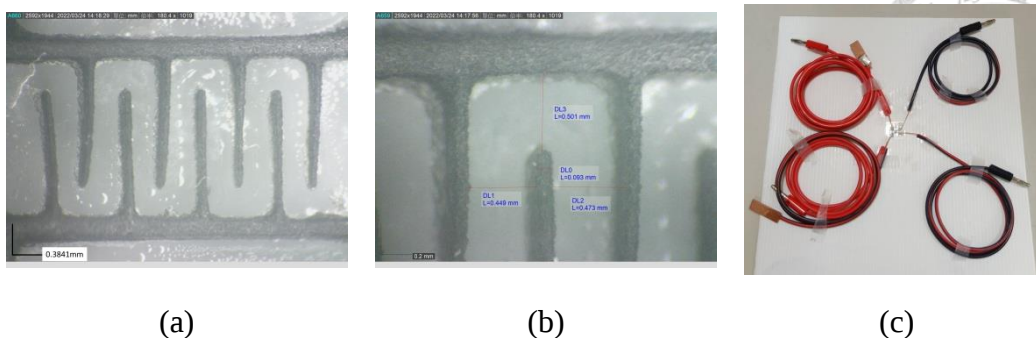


(a)

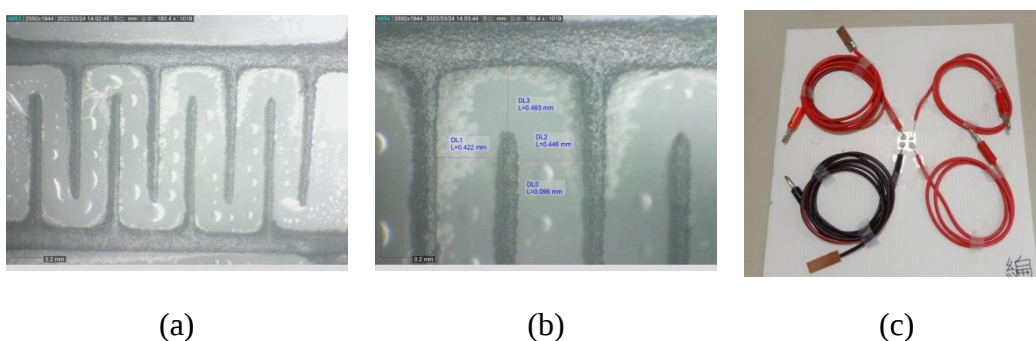


(b)

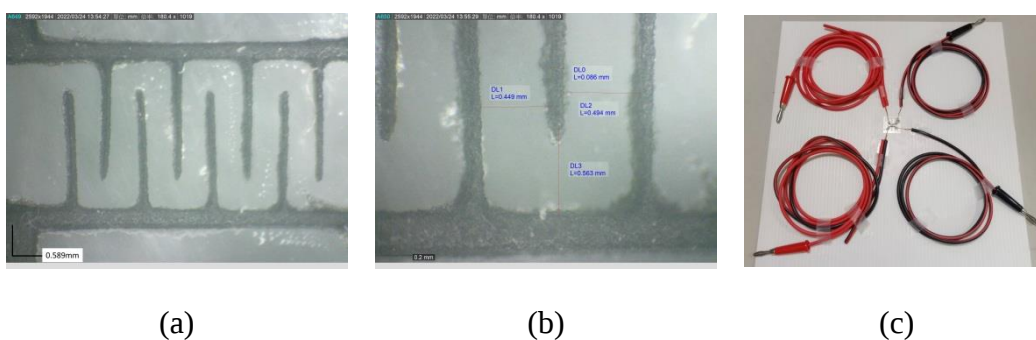
附圖 19 EOHTHOSR-1 三次加熱過程中電阻變化 (a)三筆電阻變化數據置於同一個座標軸下 (b)第二、三次的電阻數據使用副座標軸顯示



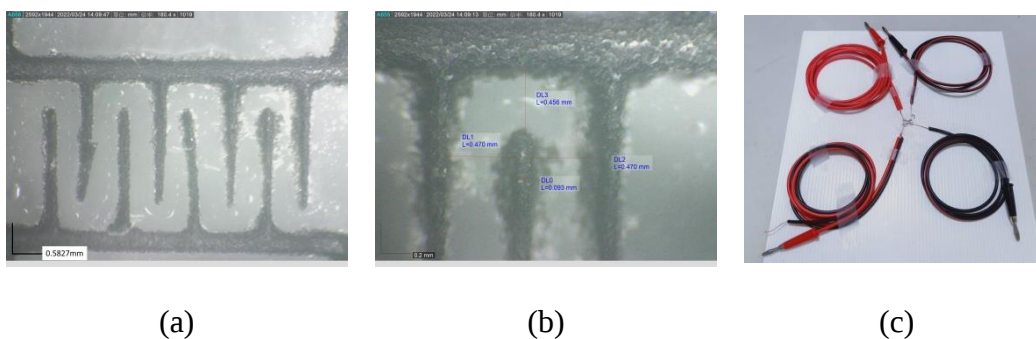
附圖 20 指叉結構-編號 1 (a) 指叉處 (b)尺寸 (c)接上電線後之呈現



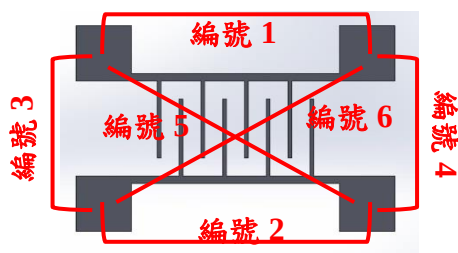
附圖 21 指叉結構-編號 2 (a) 指叉處 (b)尺寸 (c)接上電線後之呈現



附圖 22.指叉結構-編號 3 (a) 指叉處 (b)尺寸 (c)接上電線後之呈現



附圖 23 指叉結構-編號 4 (a) 指叉處 (b)尺寸 (c)接上電線後之呈現



附圖 24 指叉結構電阻量測位置標示

附表 6 指叉結構-編號 1、指叉結構-編號 2、指叉結構-編號 3 和指叉結構-編號

4 實驗前的電阻

	指叉結構- 編號 1	指叉結構- 編號 2	指叉結構- 編號 3	指叉結構- 編號 4
編號 1	1.76472	2.82432	8.12714	1.19938
編號 2	1.36338	2.66138	4.92802	1.2702
編號 3	0	16.803	0	4.20006
編號 4	0	18.439	0	3.36572
編號 5	0	17.5626	0	4.09618
編號 6	0	17.6078	0	3.46794

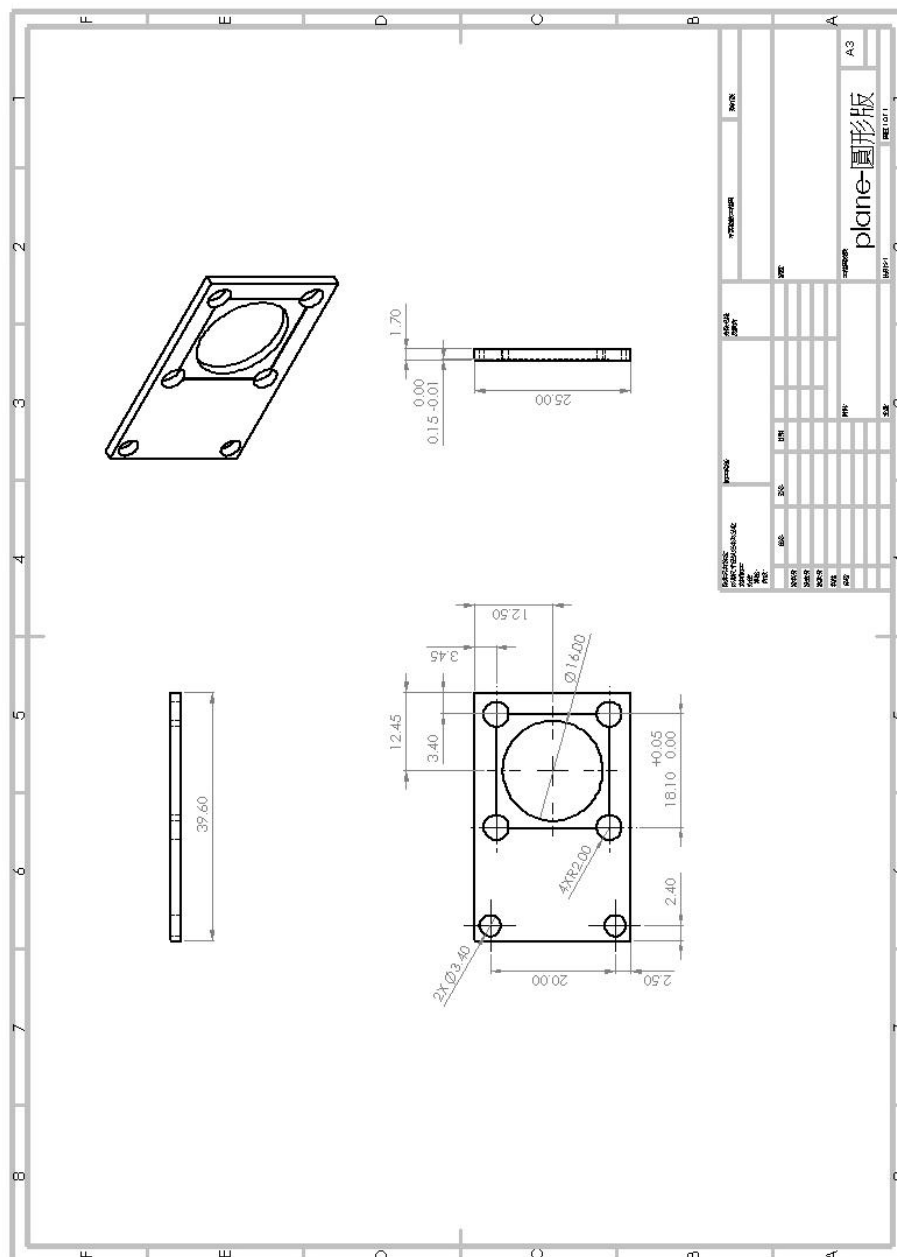
Supplement Material

第三章 實驗設備及系統架構



一.設備系統架構與相關設備

1. 列印平台

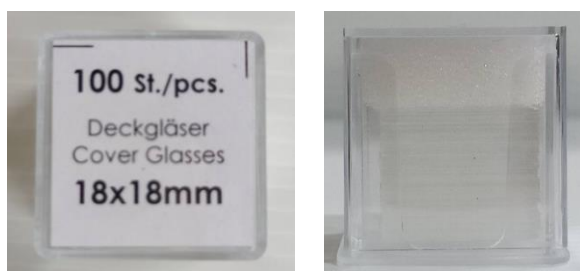


附圖 25 列印平台工程圖



2. 蓋玻片

由 MARIENFELD 所生產，原廠型號為 0101030。



(a)

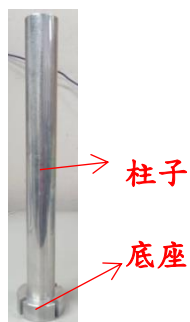
(b)

附圖 26 盒裝蓋玻片 (a) 上視圖 (b) 側視圖

附表 7 蓋玻片規格

材質	硼矽酸玻璃
形狀	方形
邊長	18mm
厚度	0.13~0.16mm(NO.1)

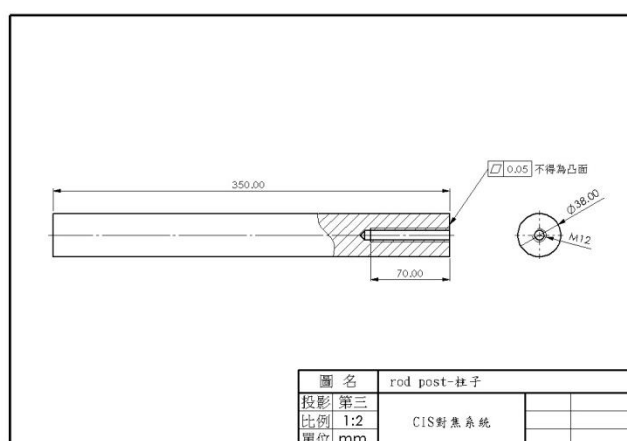
3. CIS 對焦系統 – rod post 和 CIS 夾持器



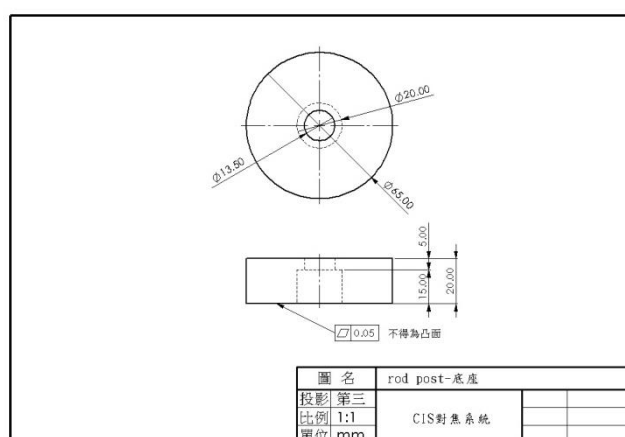
(a)



(b)

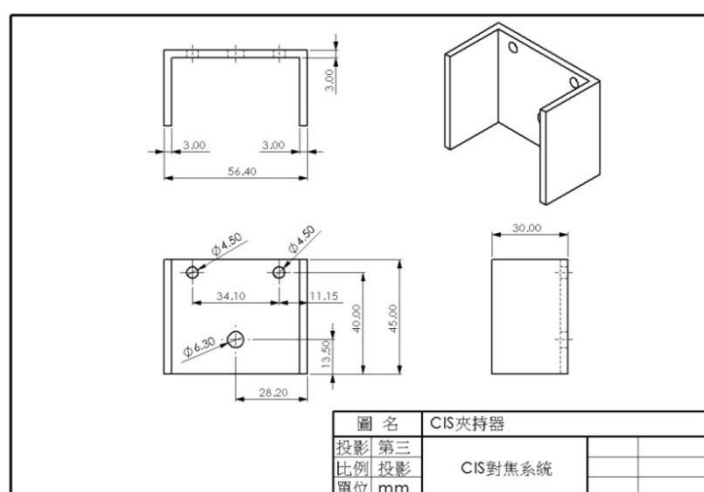


(c)



(d)

附圖 27 rod post(a)整體 (b)底部 (c)柱子之工程圖 (d)底座之工程圖



(a)



(b)



(c)

附圖 28 CIS 夾持器 (a)工程圖 (b)正視圖 (c)上視圖



4. 馬達及曝光控制軟體 Creation Workshop

Creation Workshop 一共有四個介面：

(1). 3D View：顯示匯入的 CAD 模型，並可對其進行各種操作。

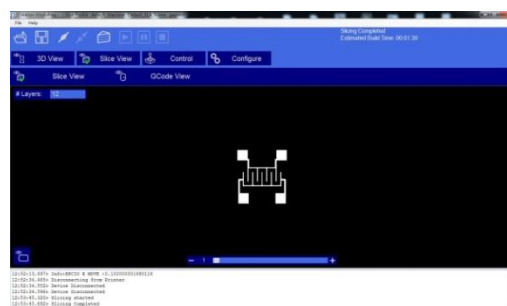
(2). Slice View：顯示曝光圖和 G-code。

(3). Control：使操作者可以手動控制列印系統的移動。

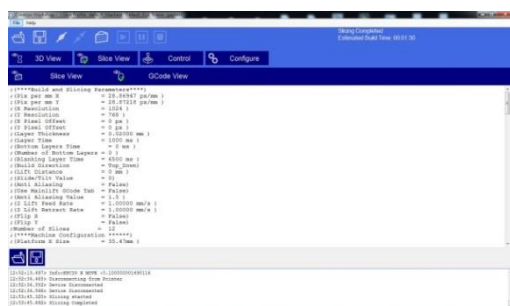
(4). Configure：設定列印參數。



(a)



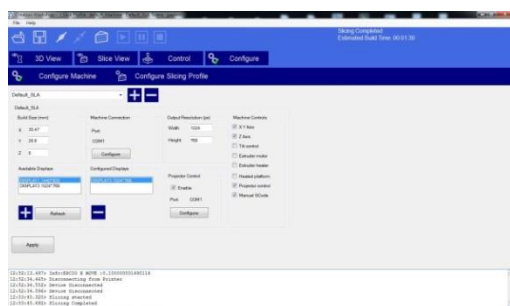
(b)



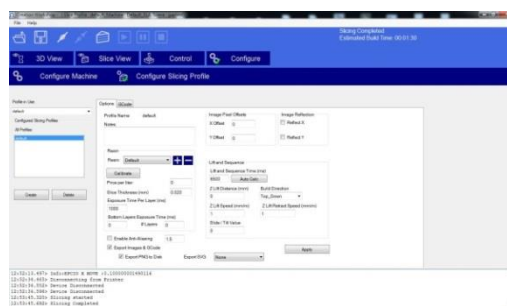
(c)



(d)

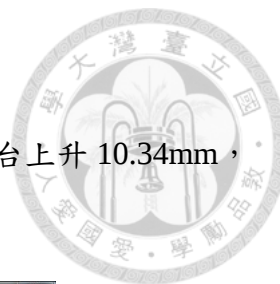


(e)



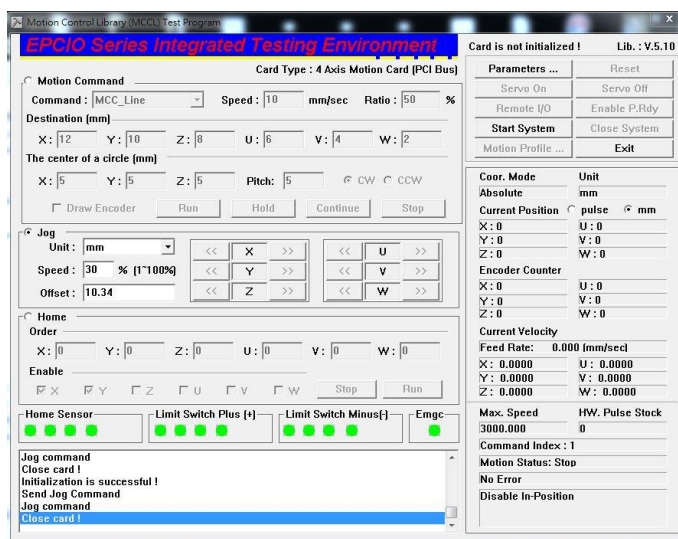
(f)

附圖 29 Creation Workshop (a)3D View (b)Slice View - Slice View (c)Slice View - G-code View (d)Control (e)Configure - Configure Machine (f) Configure – Configure Slicing Profile



5. 精密移動控制軟體 Motion

使用 job 功能控制列印系統移動指定距離。假設要讓列印平台上升 10.34mm，則在 Offset 框格中輸入 10.34 後，按下 Z 方向的上升鈕。



附圖 30 Motion 介面

二、 實驗材料

1. Deep Black 3D 列印用光敏樹脂

應用於 DLP 光固化成型技術，具有以下優點：

- (1). 價格實惠。
- (2). 因為添加了感光範圍廣泛的感光劑，因此具有大範圍反應性，能吸收 225nm 至 415nm 之可見光，發生快速的聚合反應(photopolymerization)使 DB 樹脂在短時間內完成固化。
- (3). 固化後不殘留化學物質。
- (4). 因為加入尺寸接近奈米等級的碳粒子，所以能列印出高解析度之結構。
- (5). 擁有小於 0.5%的收縮率。

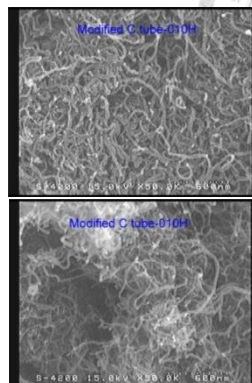


附圖 31 Deep Black
3D 列印用光敏樹脂

2. 奈米碳管



附圖 32 型號 MWCNT-NH3-STD 之
多壁奈米碳管



附圖 33 型號 C Tube-010 之奈米碳
管 SEM 圖

三、 製作具導電性之光敏樹脂用設備

1. 電子天秤



附圖 34 電子天秤

附表 8 電子天秤規格

量測範圍	10mg~82 g
精密度	0.01 mg
再現性	≤0.05 mg
秤盤	80 mm 不銹鋼圓盤
校正	內部砝碼自動校正

2. 超音波打碎機



附圖 35 超音波打碎機

附表 9 超音波打碎機規格

輸出頻率	24KHz
最大輸出功率	200W
功率調配範圍	40W~200W(20%~100%)
能量密度	105W/cm ²

3. 高速度均質機



附圖 36 高速度均質機

附表 10 高速度均質機規格

轉速	11000rpm~39000rpm
容量	0.1~20000ml
輸入功率	850W
輸出功率	495W
電源	100~120V AC

四、 實驗設備

1. 熱風循環烘箱

可調控溫度範圍在 40°C 到 250°C 之間，溫控精度為 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ，並搭載計時器控制加熱時間。



附圖 37 熱風循環烘箱

五、 導電性量測用設備

1. 電流量測儀器

電壓範圍在 20 mA 到 200 V 之間、量測解析度為 20nV，電流範圍在 10 nA 到 1 A 之間，量測解析度為 10 fA，基本準確度為 0.012%，具有為六位半解析度。



附圖 38 電源量測儀器

2. 多功能 I/O 介面卡

NI USB-6009 的解析度為 14 位元，最大採樣速率為 48KS/s，工作電壓為 $\pm 10V$ 。

NI USB-6215 解析度為 16 位元，最大採樣速率為 250KS/s，工作電壓為 $\pm 10.4V$ 。



附圖 39 型號 NI-6009 之

I/O 介面卡



附圖 40 型號 NI-6215 之 I/O

介面卡

六、 量測設備

1. 萬用電錶

具有 6 位半解析度，直流準確度為 0.0035%，交流準確度為 0.06%，最大輸入電壓為 1000V，最大輸入電流為 3A，每秒可以讀取 1000 筆資料，電阻量測範圍在 100Ω 到 100Ω 。



附圖 41 萬用電錶

2. 立體顯微鏡



附圖 42 立體顯微鏡

附表 11 立體顯微鏡規格

目鏡倍率	10x
物鏡倍率	1x~4.5x
解析度	5M pixels(2592 x 1944)
平台大小	96mm x 76mm
鏡筒	三眼鏡筒，傾斜 45 度
燈源	LED 顯微鏡環狀白光源

七、 其他設備

1. 導電銀膠

銀含量為 73%、使用溫度範圍在- 40℃ 到 120℃ 之間，具備附著力佳、室溫乾燥的特性。



附圖 43 導電銀膠

附表 12 導電銀膠材料參數

含銀量	73%
固化溫度與時間	1.室溫 at 24hour 2. 65℃ at 30min
體積阻抗	0.0002Ω-cm
表面阻抗	0.066 Ω/sq

2. 電子防潮箱

透過無段式旋鈕調整內部的濕度，有提供三個參考值，分別是 H(25%RH~ 35% RH)、M(35%RH ~ 45% RH)和 L(45%RH ~ 55% RH)。



(a)



(b)

附圖 44 電子防潮箱(收藏家)(a) 外觀 (b) 無段式旋鈕

3. 指針式溫濕度計



附圖 45 指針式溫溼度計

附表 13 指針式溫溼度計溫度測量靈敏度 附表 14 指針式溫溼度計濕度測量靈敏度

敏度

溫度範圍	測量靈敏度
10°C以下	$\pm 1.5^{\circ}\text{C}$
10°C~25°C	$\pm 1^{\circ}\text{C}$
25°C以上	$\pm 1.5^{\circ}\text{C}$

敏度

濕度範圍	測量靈敏度
40%RH 以下	$\pm 7\%\text{RH}$
40%RH~75%RH	$\pm 5\%\text{RH}$
75%RH 以上	$\pm 7\%\text{RH}$

第四章 實驗原理及流程



一、 改寫 G-code 之步驟

1. 決定列印參數：

- (1). 每層曝光時間：受到奈米碳管種類、濃度、投影圖案形狀、灰階等因素影響，決定好後需經過試誤法來找出適當曝光時間。
 - (2). 刮刀行走距離：固定為 1.5mm，使刮刀可以從列印平台一端跑到另一端，將蓋玻片上方的 DB 樹脂刮平。
 - (3). 結構每層厚度：本研究使用到的尺寸有 0.02mm、0.015mm 和 0.01mm。
 - (4). 總列印層數：本研究將三種 CAD 模型的厚度皆設為 0.3mm，所以總列印層數由結構每層厚度決定，若結構每層厚度為 0.02mm，總列印層數則為 15 層，以此類推。
 - (5). 列印平台移動距離：本研究使用的下降距離有 10mm 和 4mm，上升距離則由結構每層厚度決定，若結構每層厚度為 0.02mm、下降距離為 10mm，則上升距離為 9.98mm，以此類推。
2. 執行切層得到 G-code 後，複製 Start、Run 中的前八組和 End 到文字檔中。
 3. 對 Run 的前八組進行修改：以下以結構每層厚度為 0.02mm、列印平台下降距離為 10mm、第一層曝光時間為 15000ms、後續每層曝光時間為 7500ms 為例做說明。修改後的 Gcode 如附圖 46 所示。

第一組:列印系統靜置 1010ms 後列
印平台下降 10mm

第二組:列印系統靜置 5010ms 後列
印平台上升 9.98mm

第三組:列印系統靜置 5010ms 後刮
刀移動+1.5mm

第四組:投射投影圖案到 DB 樹脂表
面 15000ms 後列印平台下降 10mm

第五組:列印系統靜置 5010ms 後刮
刀移動-1.5mm

第六組:列印系統靜置 5010ms 後列
印平台上升 9.98mm

第七組:列印系統靜置 5010ms 後刮
刀移動+1.5mm

第八組:投射投影圖案到 DB 樹脂表
面 7500ms 後列印平台下降 10mm



```
***** Pre-Slice Start *****
;Set up any GCode here to be executed before a lift
***** Pre-Slice End *****
<Slice> 0
<Delay> 1010
<Slice> Blank
***** Lift Sequence *****
G1 Z-10.0 F1.0
<Delay> 4010
***** Lift Sequence *****
***** Pre-Slice Start *****
;Set up any GCode here to be executed before a lift
***** Pre-Slice End *****
<Slice> 1
<Delay> 5010
<Slice> Blank
***** Lift Sequence *****
G1 Z9.98 F1.0
<Delay> 4010
***** Lift Sequence *****
***** Pre-Slice Start *****
;Set up any GCode here to be executed before a lift
***** Pre-Slice End *****
<Slice> 2
<Delay> 5010
<Slice> Blank
***** Lift Sequence *****
G1 X1.5 F1.0
<Delay> 1010
***** Lift Sequence *****
***** Pre-Slice Start *****
;Set up any GCode here to be executed before a lift
***** Pre-Slice End *****
<Slice> 3
<Delay> 15000
<Slice> Blank
***** Lift Sequence *****
G1 Z-10.0 F1.0
<Delay> 4010
***** Lift Sequence *****
***** Pre-Slice Start *****
;Set up any GCode here to be executed before a lift
***** Pre-Slice End *****
<Slice> 4
<Delay> 5010
<Slice> Blank
***** Lift Sequence *****
G1 X-1.5 F1.0
<Delay> 1010
***** Lift Sequence *****
***** Pre-Slice Start *****
;Set up any GCode here to be executed before a lift
***** Pre-Slice End *****
<Slice> 5
<Delay> 5010
<Slice> Blank
***** Lift Sequence *****
G1 Z9.98 F1.0
<Delay> 4010
***** Lift Sequence *****
***** Pre-Slice Start *****
;Set up any GCode here to be executed before a lift
***** Pre-Slice End *****
<Slice> 6
<Delay> 5010
<Slice> Blank
***** Lift Sequence *****
G1 X1.5 F1.0
<Delay> 1010
***** Lift Sequence *****
***** Pre-Slice Start *****
;Set up any GCode here to be executed before a lift
***** Pre-Slice End *****
<Slice> 7
<Delay> 7500
<Slice> Blank
***** Lift Sequence *****
G1 Z-10.0 F1.0
<Delay> 4010
***** Lift Sequence *****
```

附圖 46 修改後的 G-code

- 複製 13 次第五組到第八組到 Run 的結尾，把 Pre-Slice 和 Lift 數量補齊。
- 將整個 Run 複製到 excel 中，使用 excel 的指定巨集功能一次修改好每個 Pre-Slice 的層數編號，使 Pre-Slice 的層數編號依序從 0000 到 0059，再複製回文字檔中取代原本的 Run。
- 將 Start 中的 Number of Slices 的值改成 60。
- 把存有改寫好之 G-code 的文字檔匯入 Creation Workshop 取代原本的 G-code。



二、 改寫 CWS 檔之步驟

以結構每層厚度為 0.02mm、CAD 模型高度為 0.3mm 為例。

1. 對 CAD 模型切層後，將 CWS 檔解壓縮得到 15 張有投影圖案的曝光圖，並把曝光圖暫存在空白資料夾中。
2. 修改投影圖案的灰階值(此步驟可跳過)。
3. 修改曝光圖的編號，使第一張曝光圖的編號從 0003 開始，以 4 為單位去做遞增到 0059。
4. 將匯入 Creation Workshop 的 CAD 模型朝 Z 方向上升 0.9mm 後進行切層得到 45 張全黑之曝光圖後修改全黑之曝光圖的編號，使編號依序為 0000、0001、0002、0004、0005、0006、...、0056、0057、0058。
5. 將有投影圖案之曝光圖和全黑之曝光圖合併放在同一個資料夾中。
6. 將 60 張曝光圖匯入 CWS 檔中取代原本的曝光圖完成曝光圖的改寫。

三、 列印平台對焦之步驟

1. 將表面貼有霧面質感之隱形膠帶的蓋玻片置於列印平台的方形槽中，從投影機投射出紅色網格線。在蓋玻片表面貼上霧面質感之隱形膠帶的目的為使紅色網格線可以清晰可見。
2. 將 CIS 鏡頭移至列印平台圓孔下方，如附圖 47 所示，開啟 Gaosuo 軟體，將 CIS 接受到的放大即時畫面顯示在電腦螢幕上。
3. 使用線性平移台調整 CIS 高度使螢幕上的線條顯示清楚後，固定列印平台和 CIS 之間的距離，接著開始進行對焦。
4. 將列印平台和 CIS 移動同一方向和距離(例如 1mm)後比較目前位置的線條是否比前一位位置的細，如果有代表列印平台表面與對焦平面之間的距離縮小，則繼續朝同一方向移動直到找到線條成最細之位置為止。



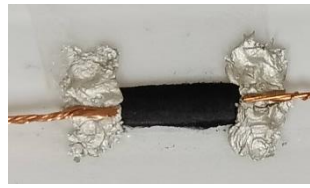
附圖 47 將表面貼有霧面質感之隱形膠帶的蓋玻片放置於列印平台方形槽中並將
CIS 放置於列印平台圓孔下方

四、 將 MNS-CNT 混入 DB 樹脂之步驟

1. 將燒杯置於電子秤上並歸零，接著將 100ml~120ml 的 DB 樹脂倒入燒杯中，並記錄重量。
2. 將 DB 樹脂重量乘上 0.3% 得到所需的 MNS-CNT 重量後，使用電子天秤，先在秤盤上放上秤量紙並歸零後再倒上 MNS-CNT 量測得到所需的重量。
3. 將 DB 樹脂和 MNS-CNT 倒入玻璃缸中，使用超音波打碎機或高速度均質機將 MNS-CNT 均勻散佈在 DB 樹脂中後即完成調配動作。

五、 結構電極連接電線之步驟

1. 將附著結構的蓋玻片黏在長 × 寬為 30.5cm × 25cm 的塑膠板中心。
2. 將結構的電極表面塗上一層導電銀膠後，把多芯電線欲黏接的那端外皮剝掉露出銅線，剪掉一些後捲起來放在電極中心並固定好。先在電極表面塗上一層導電銀膠是為了使電極和銅線之間能有效導通。
3. 塗兩至三層的導電銀膠將電極和銅線包覆起來，塗好後放置於電子防潮箱中靜置二十四小時即可量測電阻。



(a)



(b)



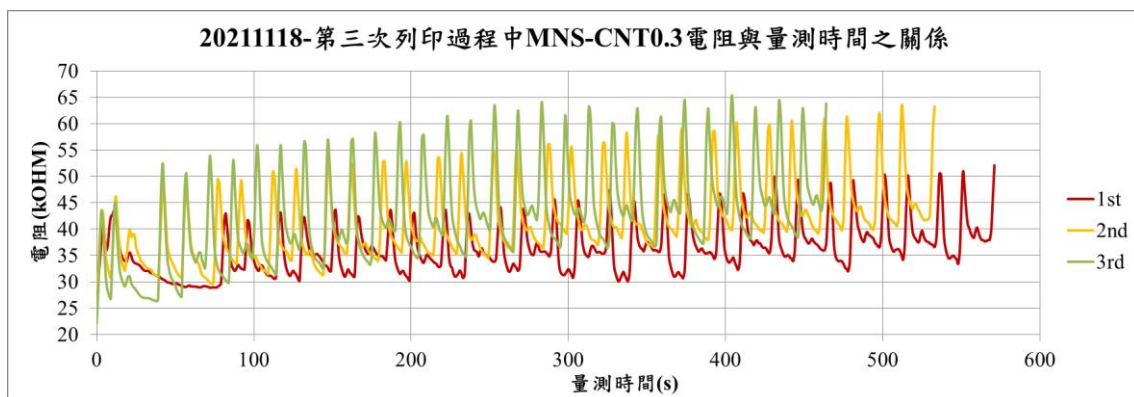
附圖 48 結構電極連接電線的步驟(a)對應步驟 2 (b)對應步驟 3

第五章 實驗結果及討論

5.5.2 摻入 0.3wt%MNS-CNT 的 DB 樹脂量測結果與探討

附表 15 20211118-以 MNS-CNT0.3 作為列印用原料所進行的三次列印列印參數

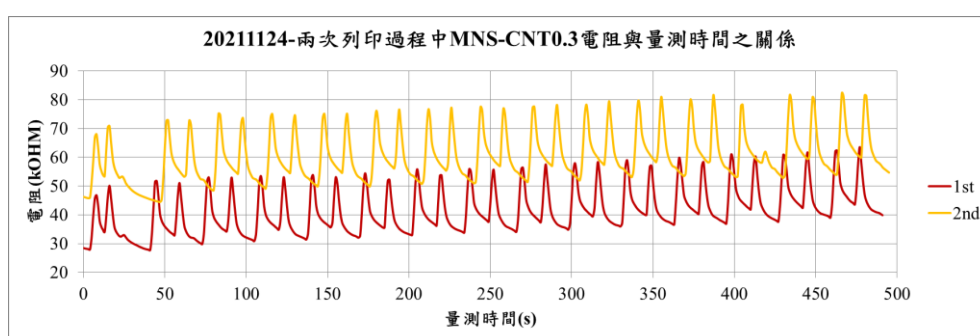
	1st	2nd	3rd
每層曝光時間	第一層為 60000ms, 後續 皆為 10000ms	第一層為 20000ms, 後續 皆為 10000ms	第一層為 20000ms, 後續 皆為 5000ms
結構每層厚度(mm)	0.02		
施加之電流(mA)	0.08		
列印平台移動距離(mm)	10		



附圖 49 20211118-三次列印過程中 MNS-CNT0.3 電阻與量測時間之關係圖

附表 16 20211124-以 MNS-CNT0.3 作為列印用原料所進行的兩次列印列印參數

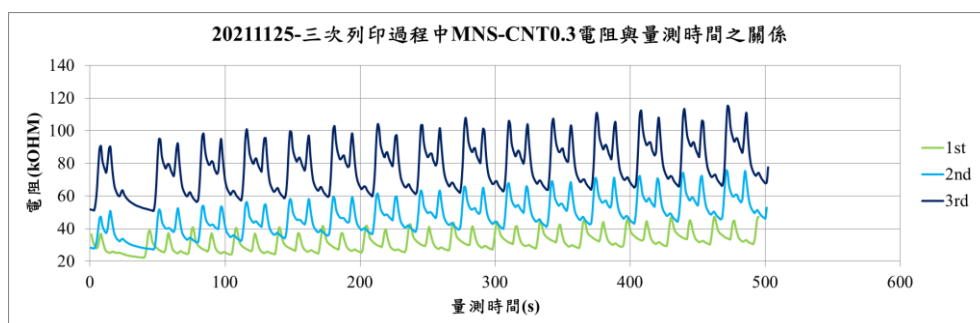
	1st	2nd
每層曝光時間	第一層為 18000ms，後續皆為 7000ms	第一層為 25000ms，後續皆為 7000ms
結構每層厚度(mm)	0.02	
施加之電流(mA)	0.08	
列印平台移動距離(mm)	10	



附圖 50 20211124-兩次列印過程中 MNS-CNT0.3 電阻與量測時間之關係圖

附表 17 20211125-以 MNS-CNT0.3 作為列印用原料所進行的三次列印列印參數

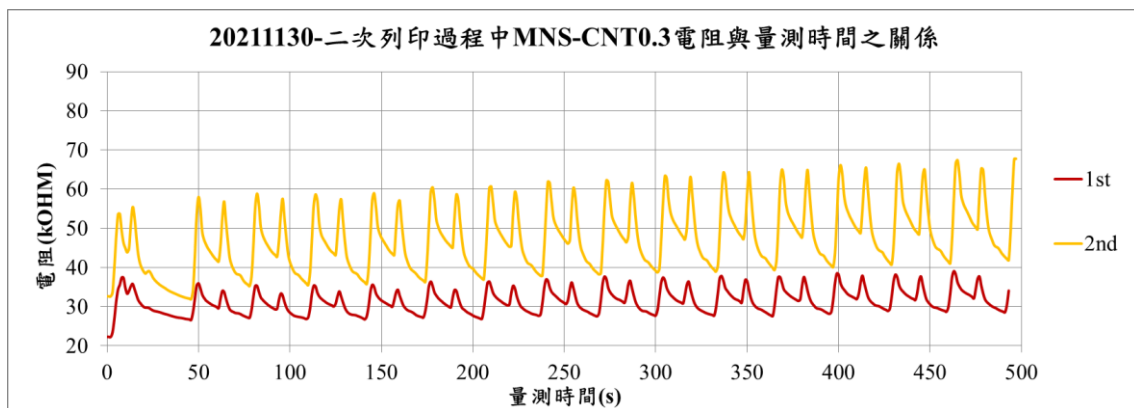
	1st	2nd	3rd
每層曝光時間	第一層為 25000ms，後續皆為 7000ms		
結構每層厚度(mm)	0.02		
施加之電流(mA)	0.08		
列印平台移動距離(mm)	10		



附圖 51 20211125-三次列印過程中 MNS-CNT0.3 電阻與量測時間之關係圖

附表 18 20211130-以 MNS-CNT0.3 作為列印用原料所進行的二次列印列印參數

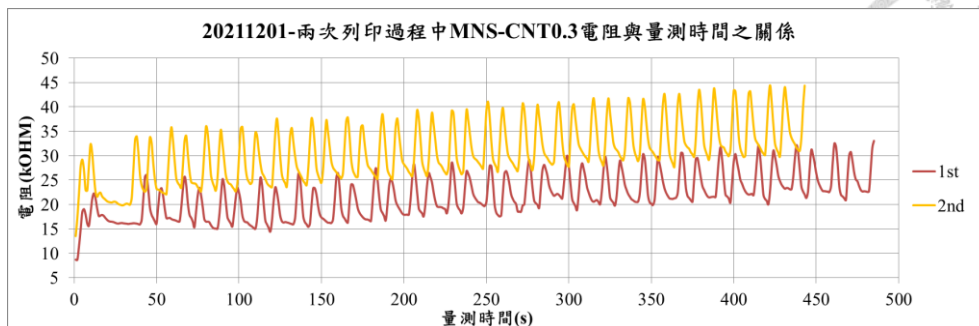
	1st	2nd
每層曝光時間	第一層為 25000ms，後續皆為 7000ms	
結構每層厚度	第一層為 0.06mm，後續皆為 0.02mm	
施加之電流(mA)	0.08	
列印平台移動距離(mm)	10	



附圖 52 20211130-兩次列印過程中 MNS-CNT0.3 電阻與量測時間之關係圖

附表 19 2021201-以 MNS-CNT0.3 作為列印用原料所進行的二次列印列印參數

	1st	2nd
每層曝光時間	第一層為 25000ms，後續皆為 7000ms	第一層為 25000ms，後續皆為 5000ms
結構每層厚度	第一層為 0.06mm，後續皆為 0.015mm	
施加之電流(mA)	0.08	
列印平台移動距離(mm)	10	



附圖 53 20211201-兩次列印過程中 MNS-CNT0.3 電阻與量測時間之關係圖

5.7 高溫加熱對結構電阻的影響探討

附表 20 量測當下結構狀態、經過時間、EOHTHOSR-1 和 EOHTHOSR-2 對應電阻

量測當下結構 狀態標示	經過時 間(小時)	EOHTHOSR-1 的平 均電阻值(MOHM)	EOHTHOSR-2 的平 均電阻值(MOHM)
第一次加熱前	0	10.60916	9.65284
第一次加熱後	1	0.86970	9.65456
第一次加熱後 過一小時	2	0.99656	9.58242
	24	1.04478	9.44852
	25	1.04000	9.32992
	26	1.03626	9.20724
	48	1.03612	8.54698
	49	1.03510	8.5066
	50	1.03342	8.43074
	168	1.04812	7.71604
	169	1.04950	7.68562
	170	1.04684	7.64566
第二次加熱前	192	1.04562	7.51386
第二次加熱後	193	0.65596	7.46922
第二次加熱後 過一小時	194	0.75947	7.4033

(接下頁)

附表 20 量測當下結構狀態、經過時間、EOHTHOSR-1 和 EOHTHOSR-2 對應電阻

(續)

量測當下結構 狀態標示	經過時 間(小時)	EOHTHOSR-1 的平 均電阻值(MOHM)	EOHTHOSR-2 的平 均電阻值(MOHM)
	216	0.77209	7.29736
	217	0.76643	7.25838
	218	0.76311	7.1582
第三次加熱前	288	0.76814	6.76608
第三次加熱後	289	0.57599	6.83906
第三次加熱後 過一小時	290	0.63414	6.74946
	312	0.64368	6.55004
	313	0.64372	6.66708
	314	0.64399	6.56792
	336	0.63967	6.44538
	337	0.64619	6.53898
	338	0.64608	6.48924
	360	0.65071	6.49098
	361	0.64677	6.46764
	362	0.64735	6.4059
	384	0.64722	6.29118
	385	0.64553	6.26528
	386	0.64667	6.25238
	456	0.65189	6.06798
	457	0.65140	6.05494
	458	0.64830	6.01046
	504	0.64985	5.9085
	505	0.64473	5.88764
	506	0.64506	5.8914
	528	0.64974	5.88764
	529	0.64820	5.86636
	530	0.64855	5.86578

附表 21 量測當下結構狀態、經過時間、EOHTHOSR-3 和 EOHTHOSR-4 對應電

阻

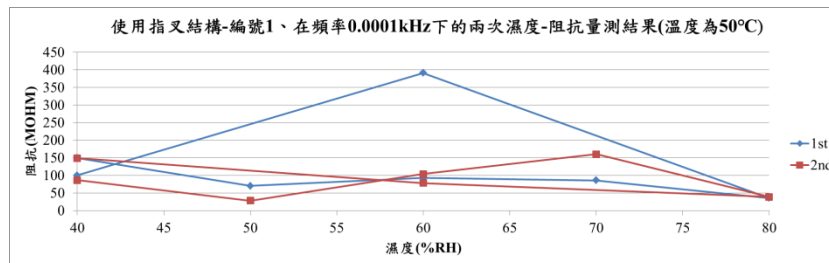
量測當下結構 狀態標示	經過時 間(小時)	EOHTHOSR-3 的平 均電阻值(MOHM)	EOHTHOSR-4 的平 均電阻值(MOHM)
第一次加熱前	0	4.92230	4.42132
第一次加熱後	1	0.51894	0.56118
第一次加熱後 過一小時	2	0.55908	0.60050
第二次加熱前	24	0.57197	0.61337
第二次加熱後	25	0.41544	0.44966
第二次加熱後 過一小時	26	0.44389	0.47682
第三次加熱前	120	0.46140	0.49476
第三次加熱後	121	0.36921	0.40101
第三次加熱後 過一小時	122	0.40414	0.42188
第四次加熱前	144	0.41374	0.43034
第四次加熱後	145	0.34538	0.36454
第四次加熱後 過一小時	146	0.37526	0.39158
第五次加熱前	168	0.38155	0.39762
第五次加熱後	169	0.32913	0.34551
第五次加熱後 過一小時	170	0.35482	0.36768
第六次加熱前	192	0.36027	0.37231
第六次加熱後	288	0.36538	0.37758
第六次加熱後 過一小時	289	0.30859	0.32447
第七次加熱前	290	0.33797	0.34910
第七次加熱後	312	0.34309	0.35475
第七次加熱後 過一小時	313	0.29880	0.31074

(接下頁)

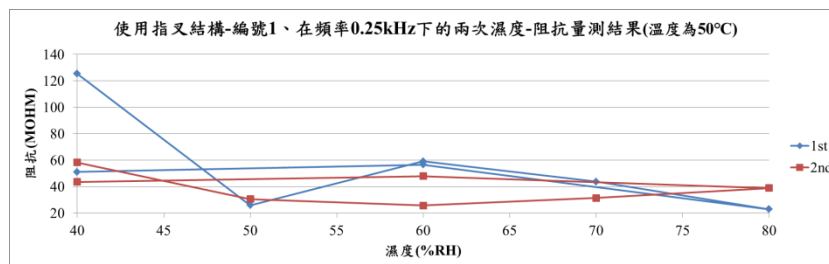
附表 21 量測當下結構狀態、經過時間、EOHTHOSR-3 和 EOHTHOSR-4 對應電阻(續)

量測當下結構狀態標示	經過時間(小時)	EOHTHOSR-3 的平均電阻值(MOHM)	EOHTHOSR-4 的平均電阻值(MOHM)
第八次加熱前	314	0.32660	0.33935
第八次加熱後	336	0.33164	0.34421
第八次加熱後過一小時	337	0.290216	0.30163
第九次加熱前	338	0.31661	0.32747
第九次加熱後	432	0.325448	0.33620
第九次加熱後過一小時	433	0.283954	0.29595
第十次加熱前	434	0.308186	0.31923
第十次加熱後	456	0.312966	0.32371
第十次加熱後過一小時	457	0.277964	0.29048

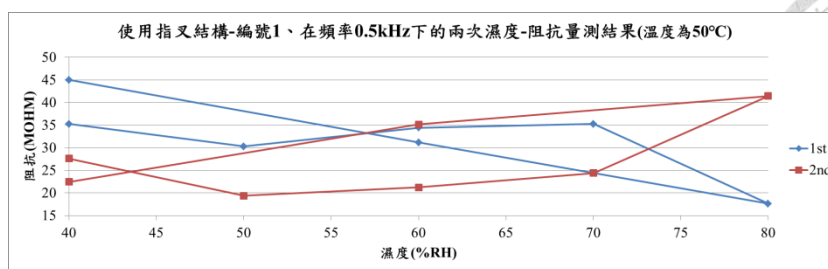
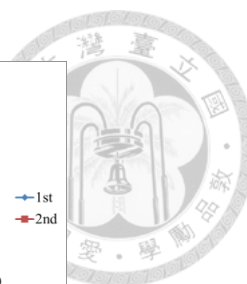
5.8.4 對濕度的偵測靈敏度實驗結果



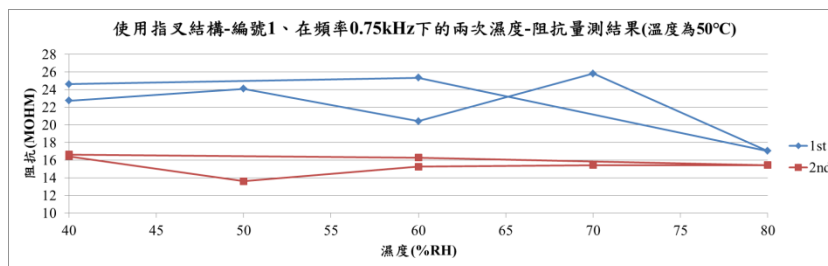
(a)



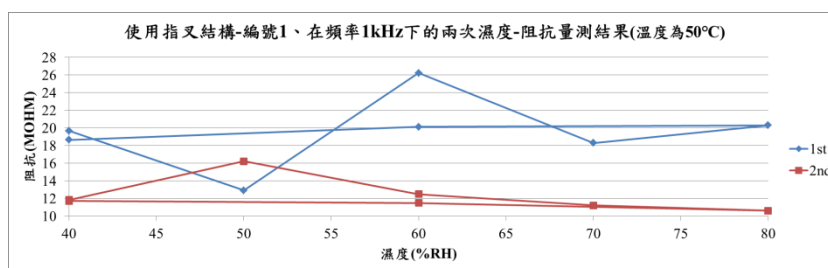
(b)



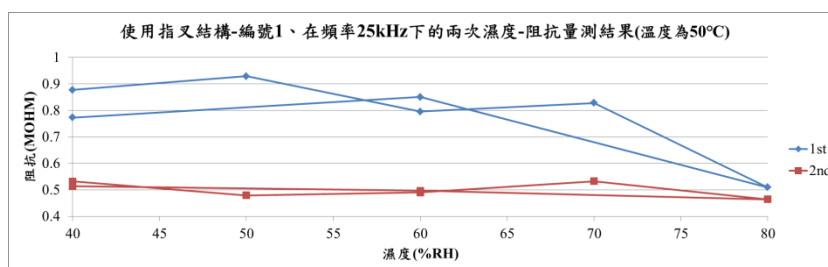
(c)



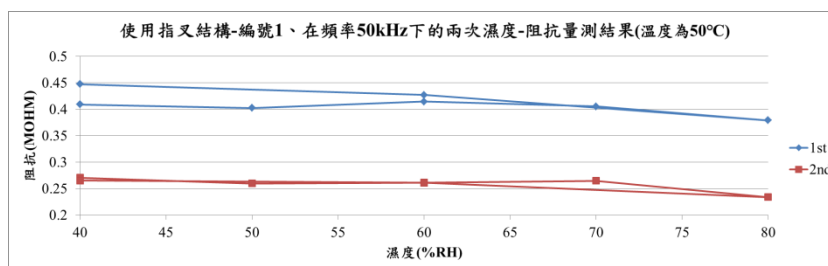
(d)



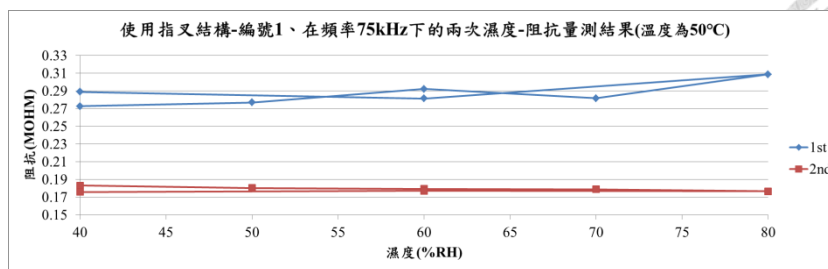
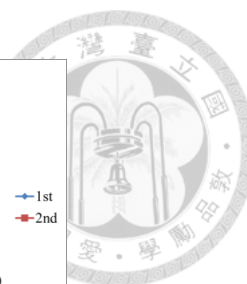
(e)



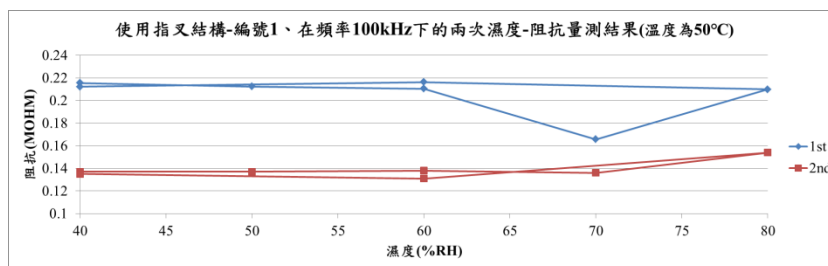
(f)



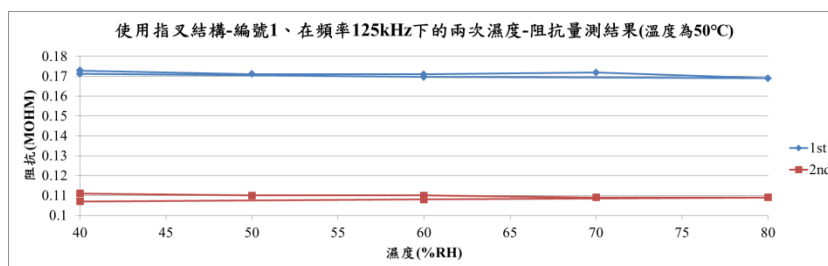
(g)



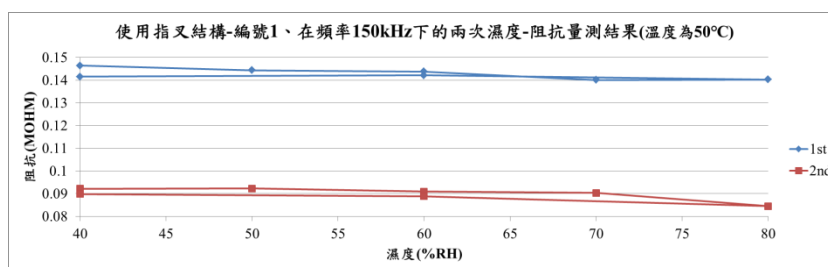
(h)



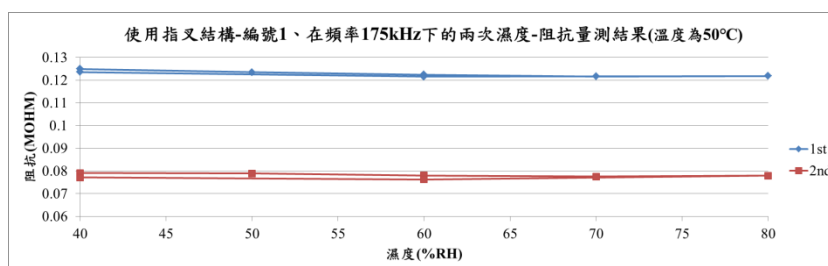
(i)



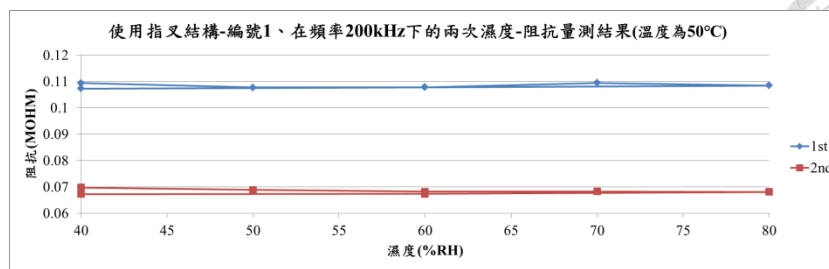
(j)



(k)

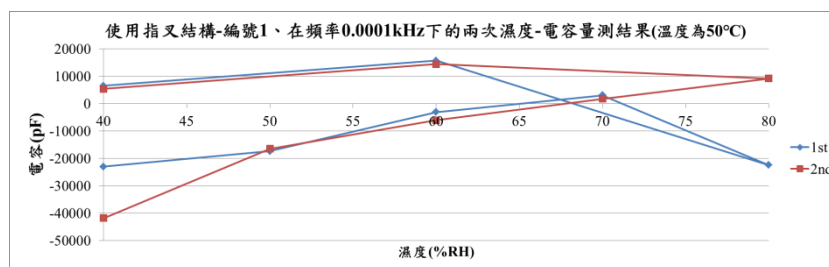


(l)

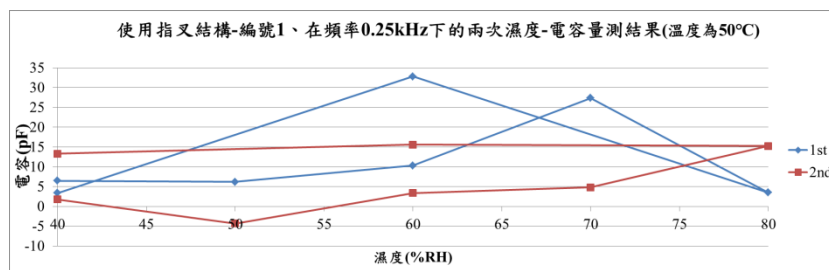


(m)

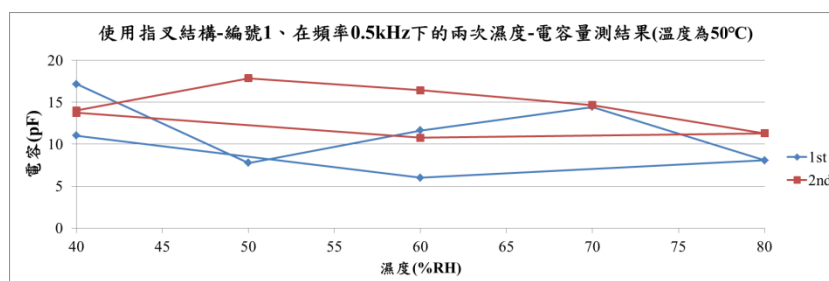
附圖 54 指叉結構-編號 1 的濕度-阻抗關係(a)0.0001kHz (b)0.25kHz (c)0.5kHz
(d)0.75kHz (e)1 kHz (f)25 kHz (g)50 kHz (h)75 kHz (i)100 kHz (j)125 kHz (k) 150kHz
(l)175 kHz (m)200 kHz



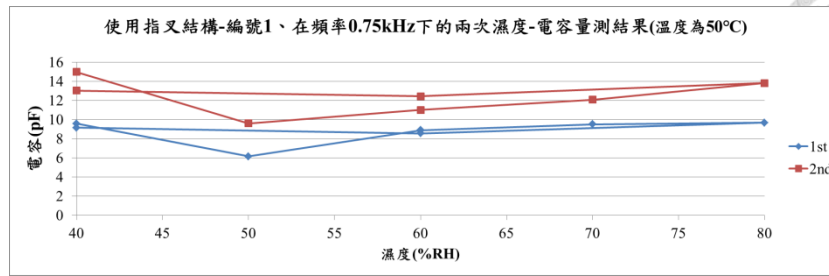
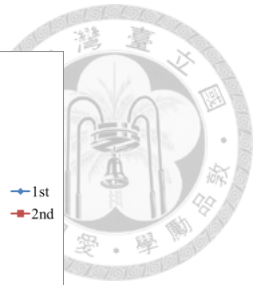
(a)



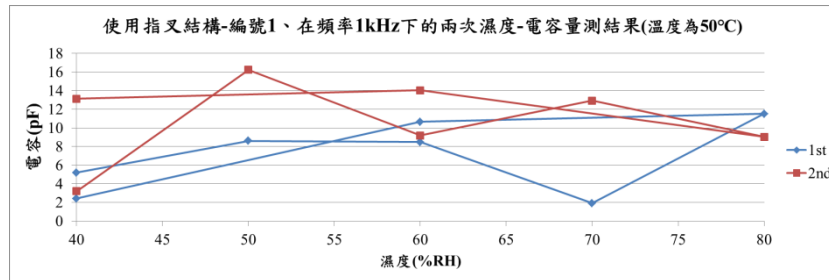
(b)



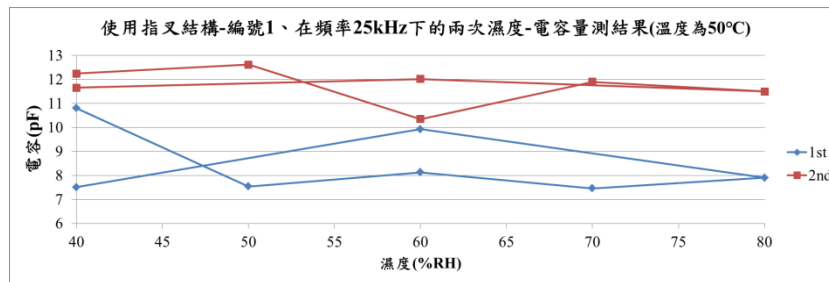
(c)



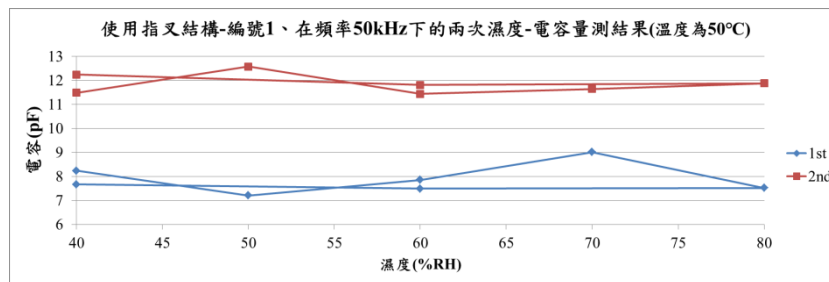
(d)



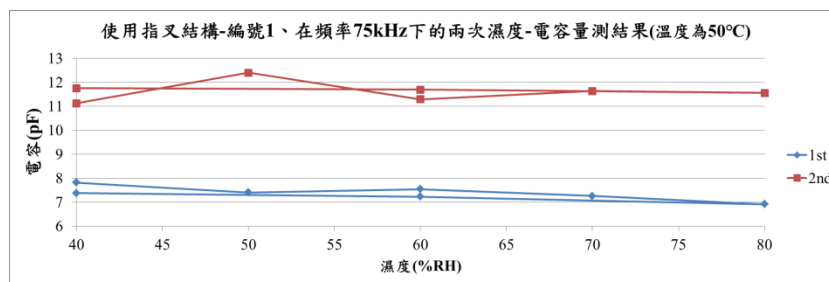
(e)



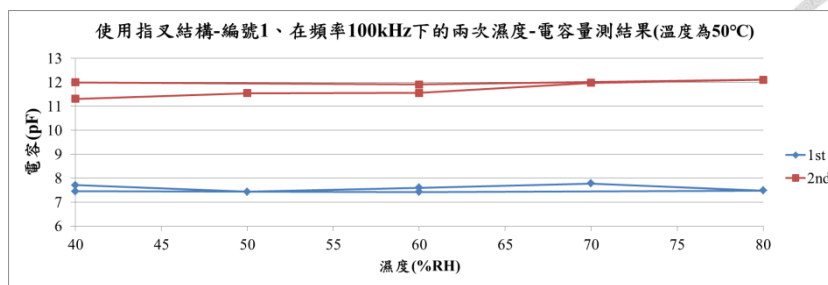
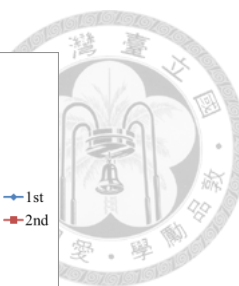
(f)



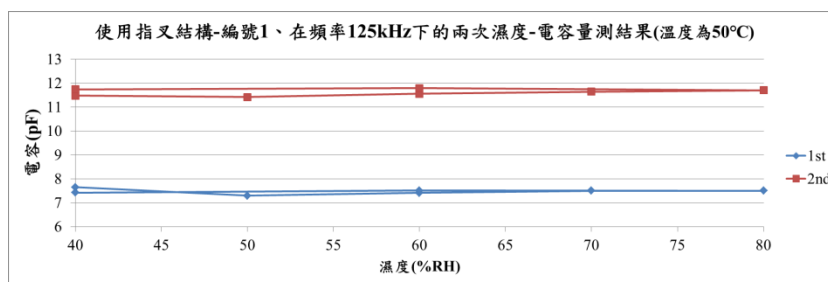
(g)



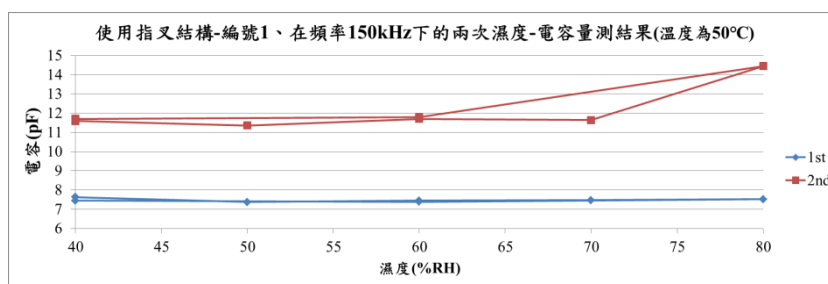
(h)



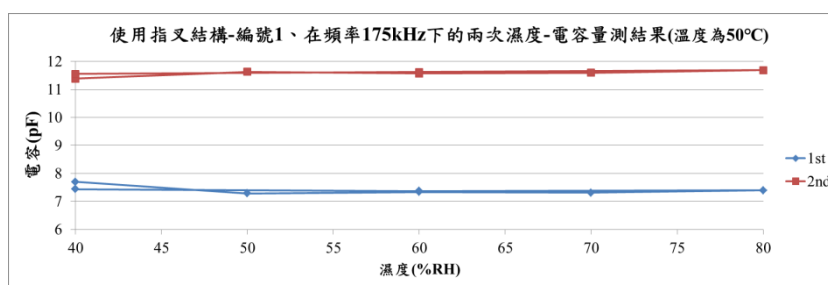
(i)



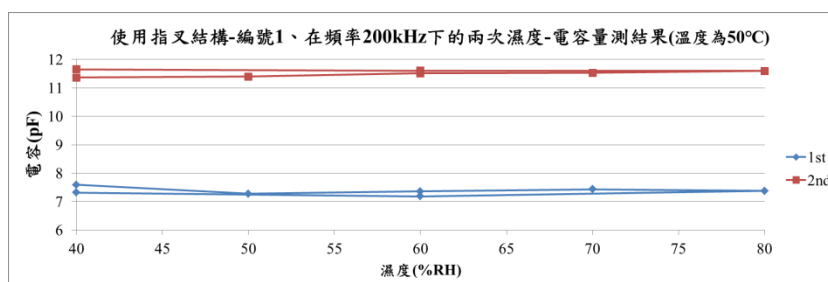
(j)



(k)



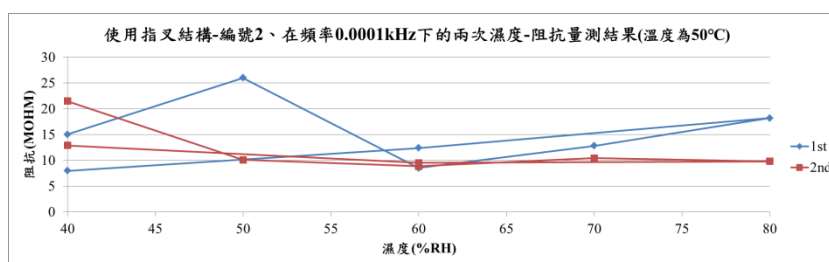
(l)



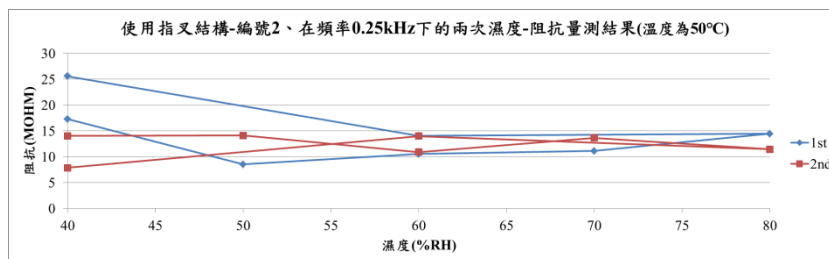
(m)



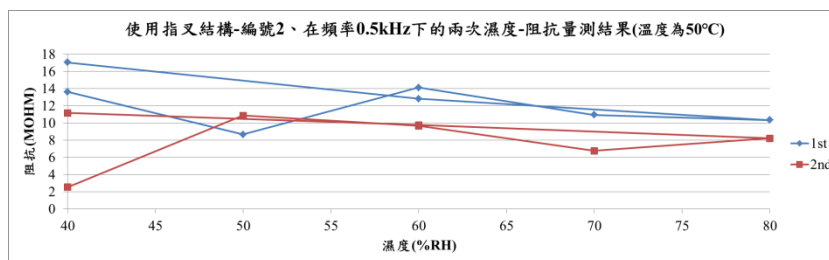
附圖 55 指叉結構-編號 1 的濕度-電容關係(a)0.0001kHz (b)0.25kHz (c)0.5kHz
(d)0.75kHz (e)1 kHz (f)25 kHz (g)50 kHz (h)75 kHz (i)100 kHz (j)125 kHz (k) 150kHz
(l)175 kHz (m)200 kHz



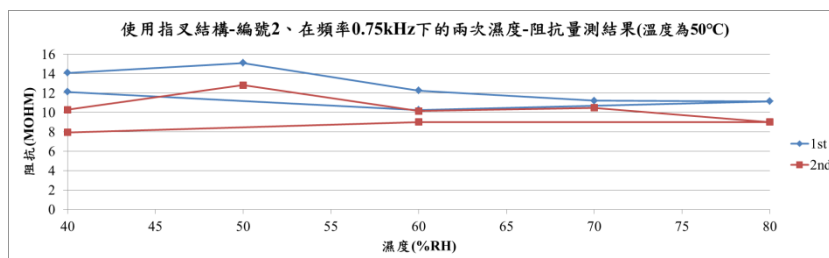
(a)



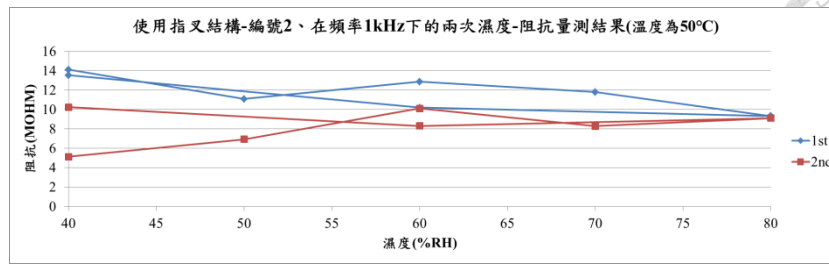
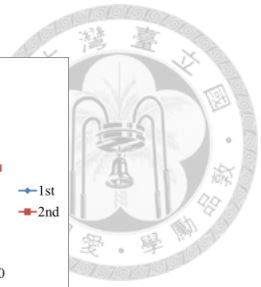
(b)



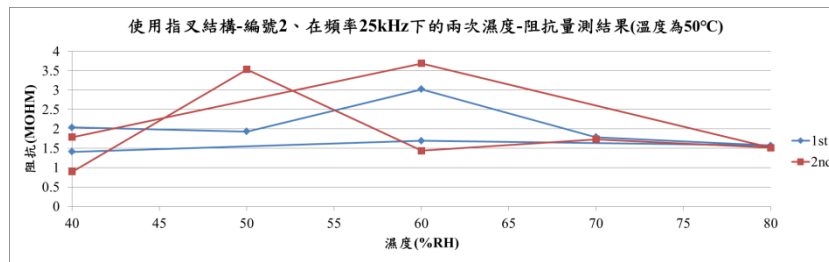
(c)



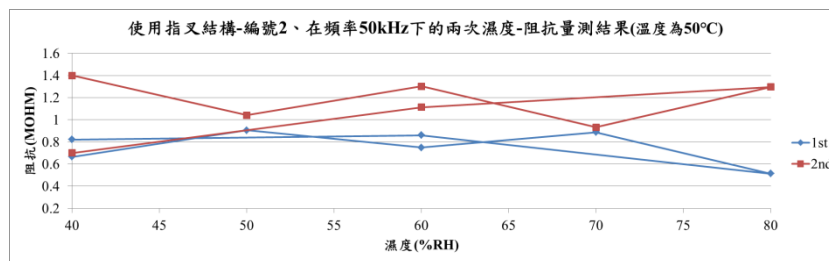
(d)



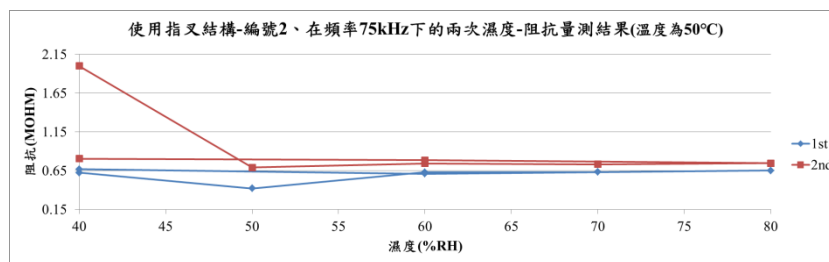
(e)



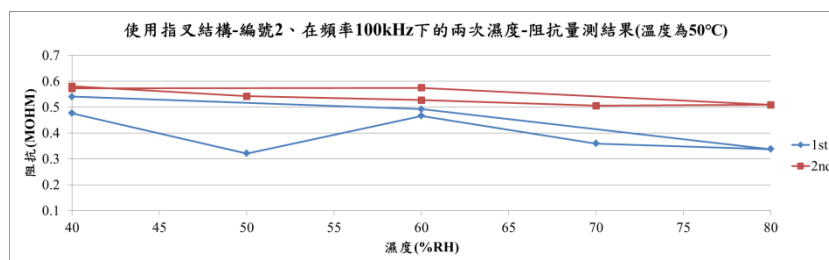
(f)



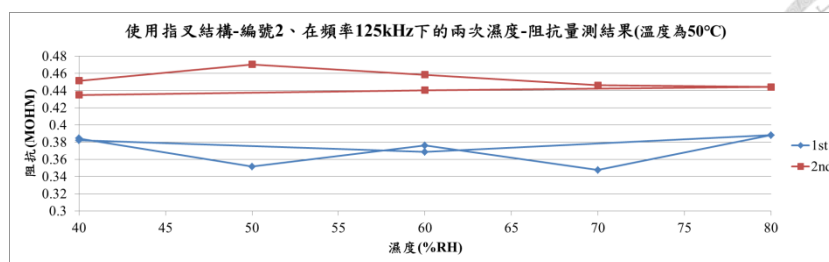
(g)



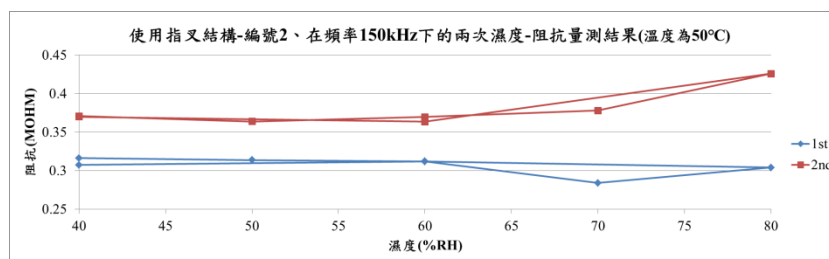
(h)



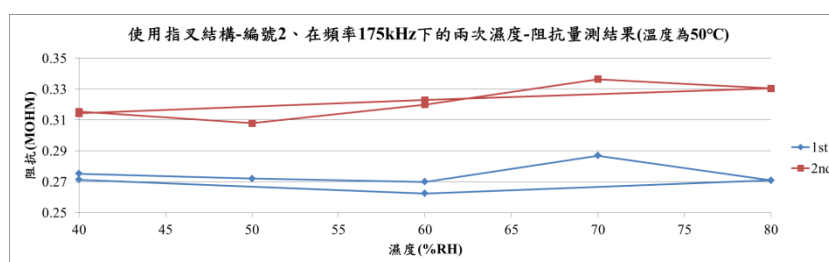
(i)



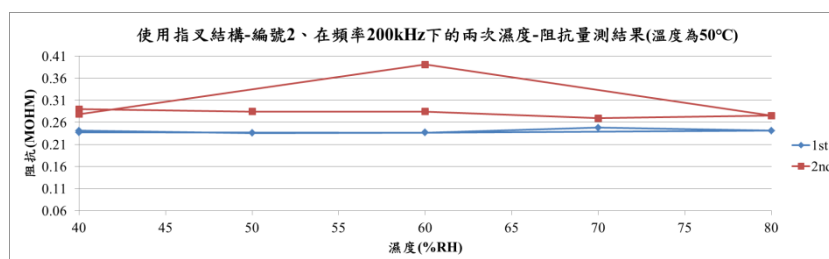
(j)



(k)

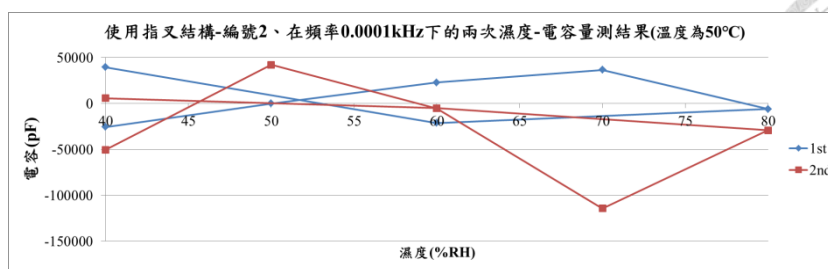
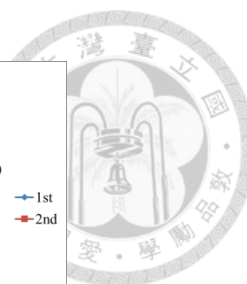


(l)

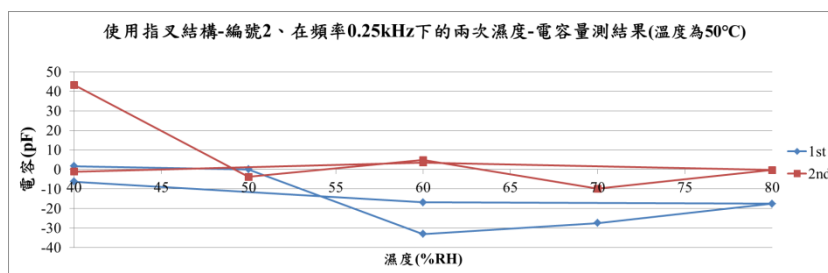


(m)

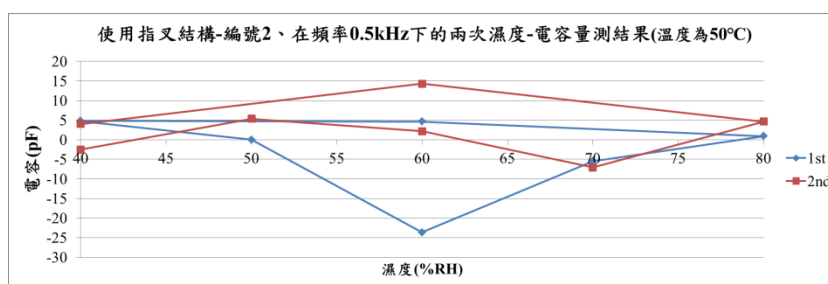
附圖 56 指叉結構-編號 2 的濕度-阻抗關係(a)0.0001kHz (b)0.25kHz (c)0.5kHz
(d)0.75kHz (e)1 kHz (f)25 kHz (g)50 kHz (h)75 kHz (i)100 kHz (j)125 kHz (k) 150kHz
(l)175 kHz (m)200 kHz



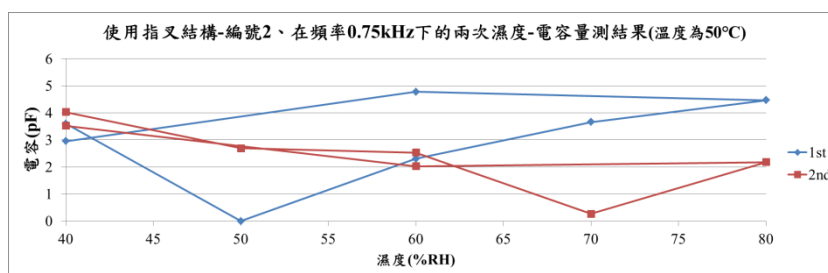
(a)



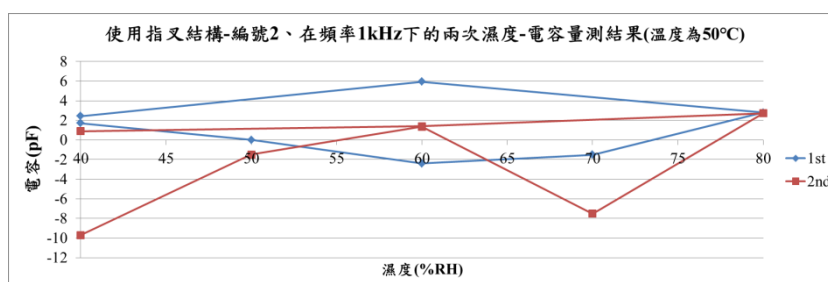
(b)



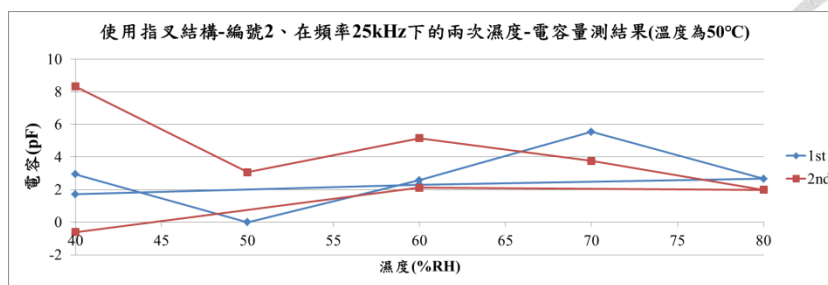
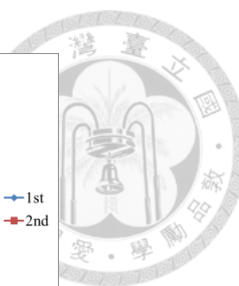
(c)



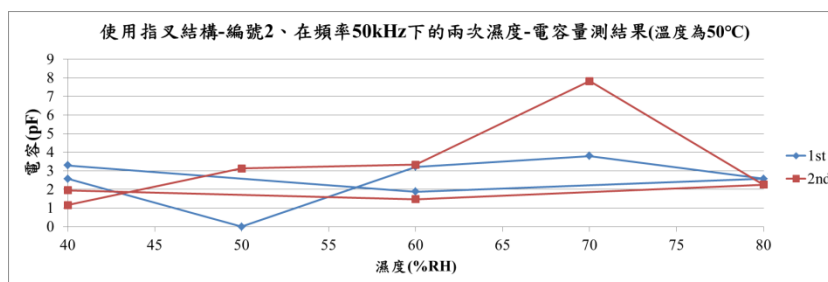
(d)



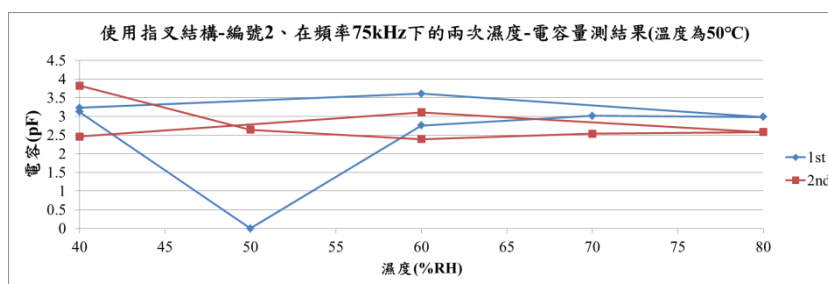
(e)



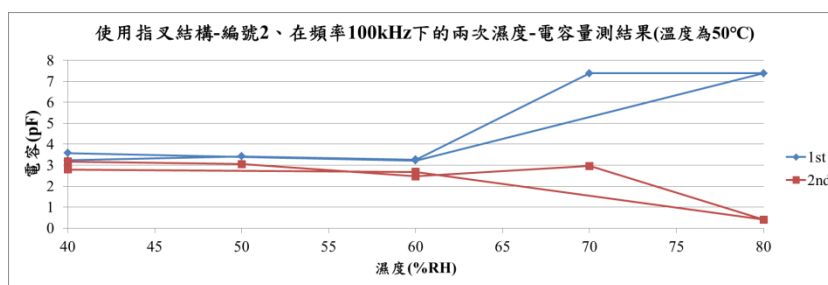
(f)



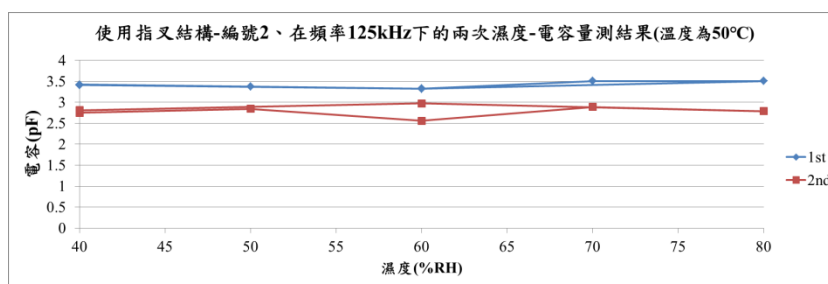
(g)



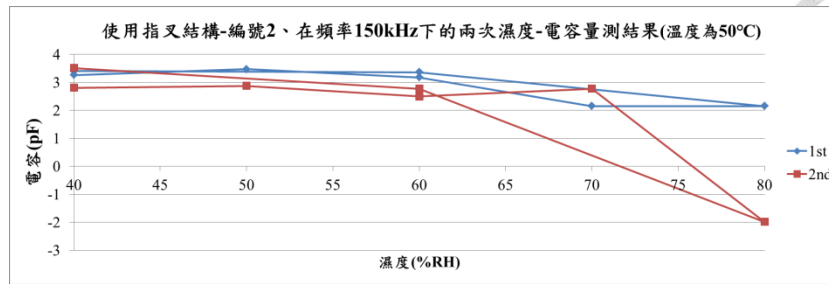
(h)



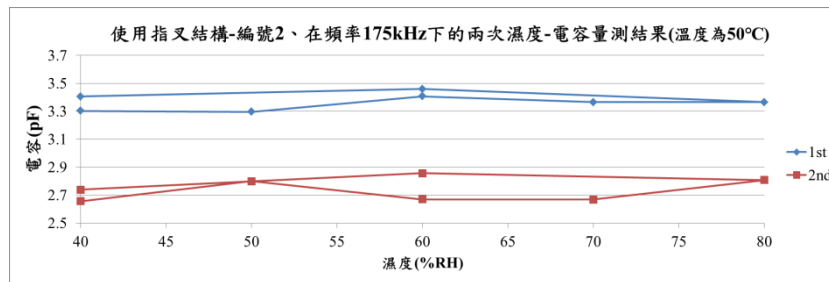
(i)



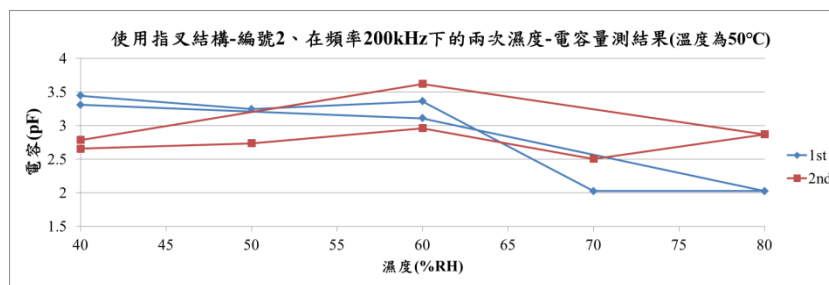
(j)



(k)

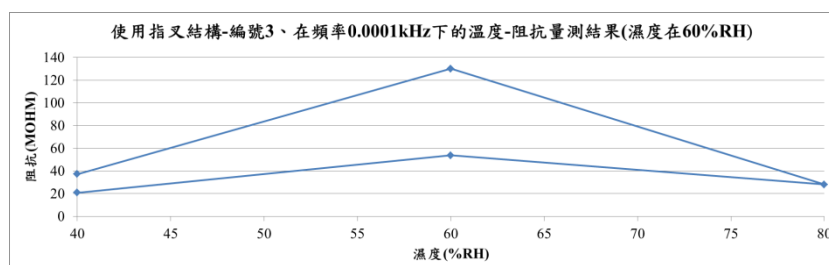


(l)

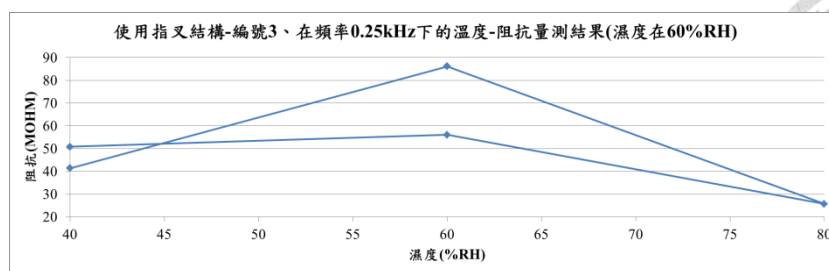
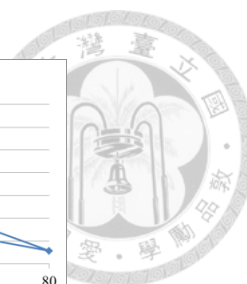


(m)

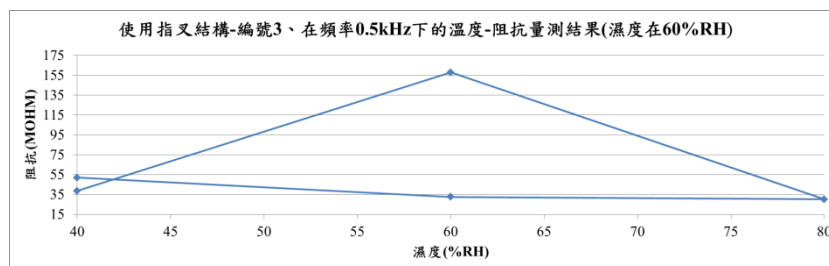
附圖 57 指叉結構-編號 2 的濕度-電容關係(a)0.0001kHz (b)0.25kHz (c)0.5kHz
(d)0.75kHz (e)1 kHz (f)25 kHz (g)50 kHz (h)75 kHz (i)100 kHz (j)125 kHz (k) 150kHz
(l)175 kHz (m)200 kHz



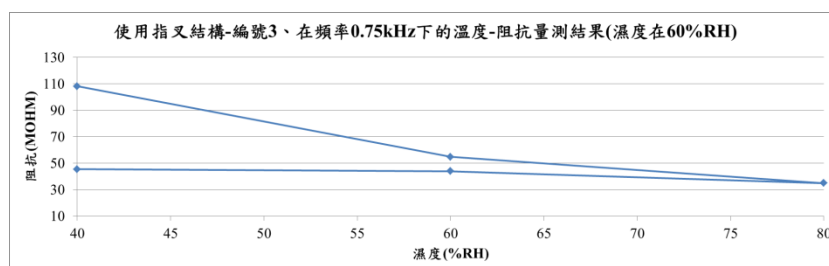
(a)



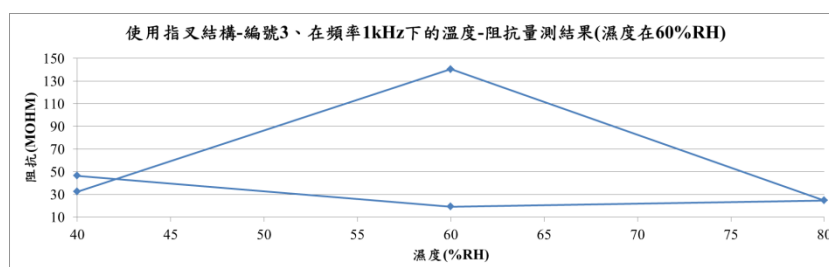
(b)



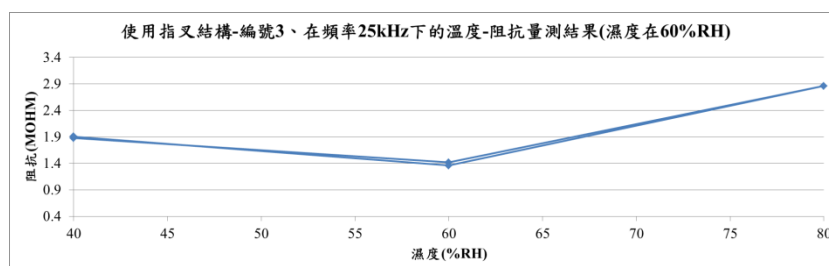
(c)



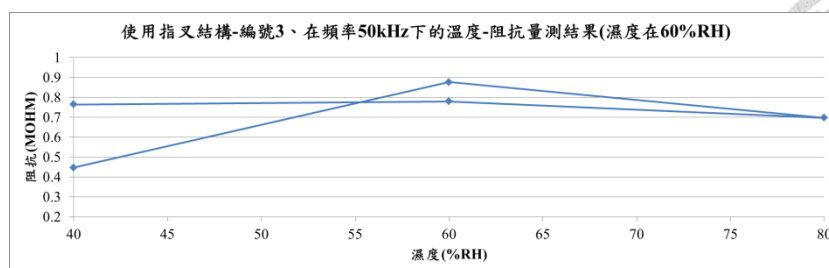
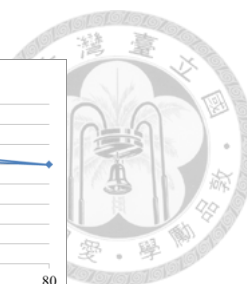
(d)



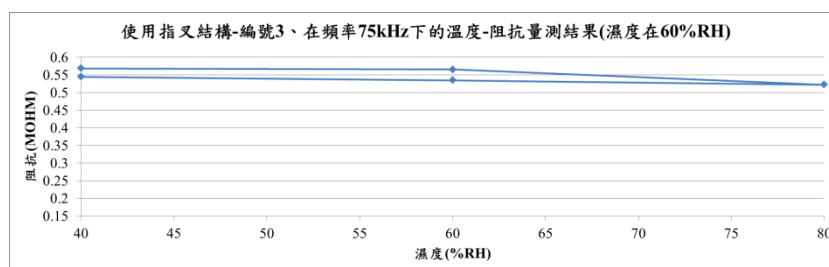
(e)



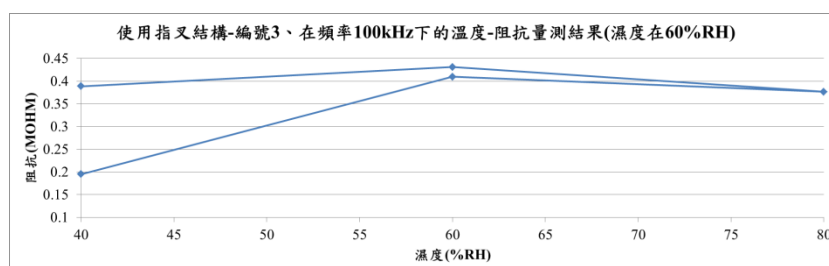
(f)



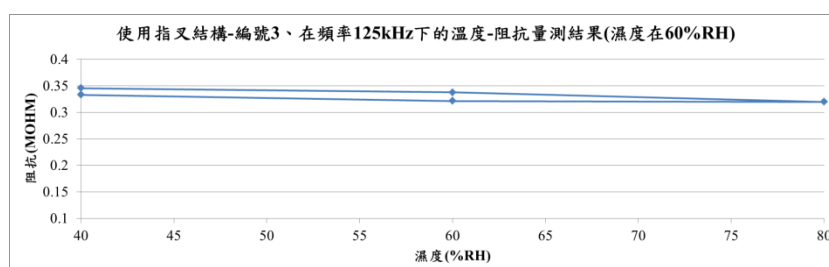
(g)



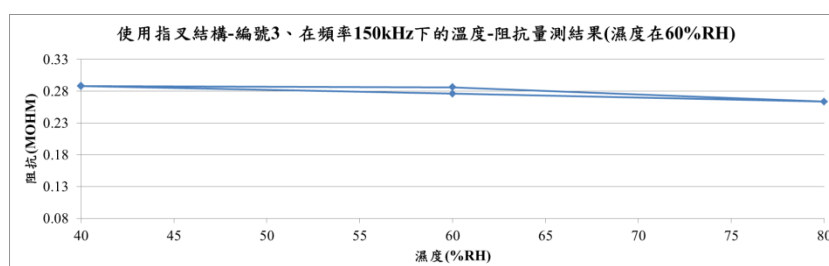
(h)



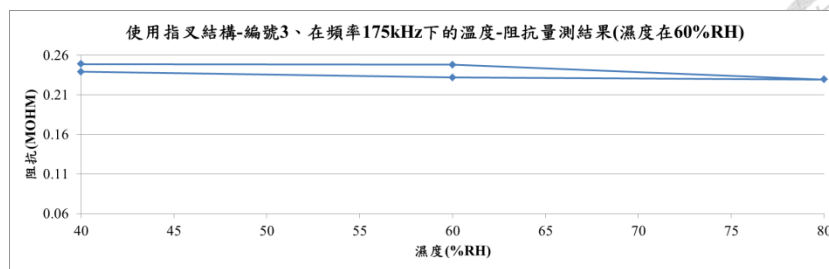
(i)



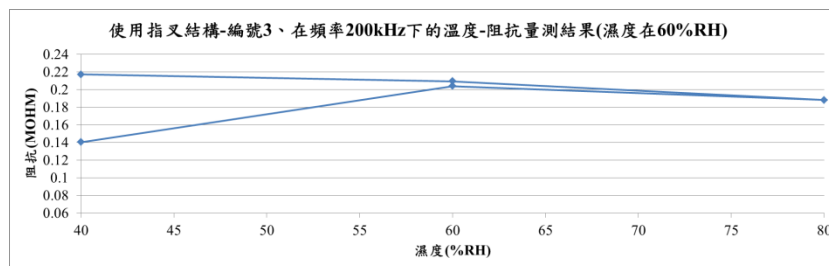
(j)



(k)

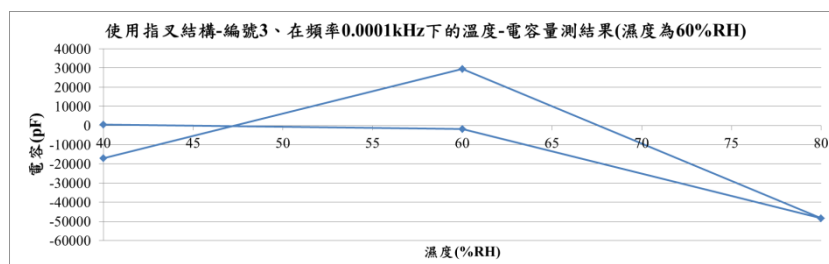


(l)

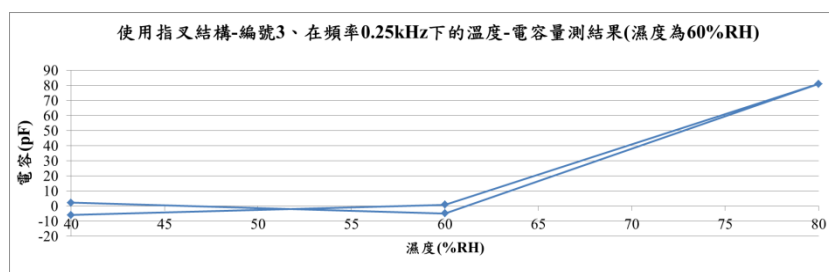


(m)

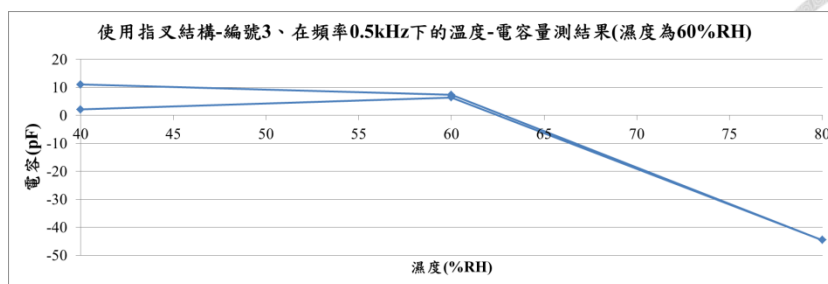
附圖 58 指叉結構-編號 3 的溫度-阻抗關係(a)0.0001kHz (b)0.25kHz (c)0.5kHz
(d)0.75kHz (e)1 kHz (f)25 kHz (g)50 kHz (h)75 kHz (i)100 kHz (j)125 kHz (k) 150kHz
(l)175 kHz (m)200 kHz



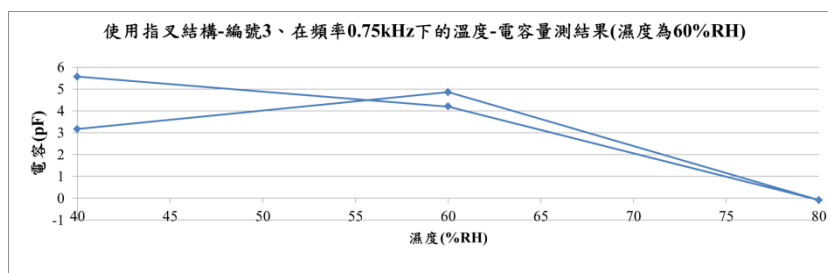
(a)



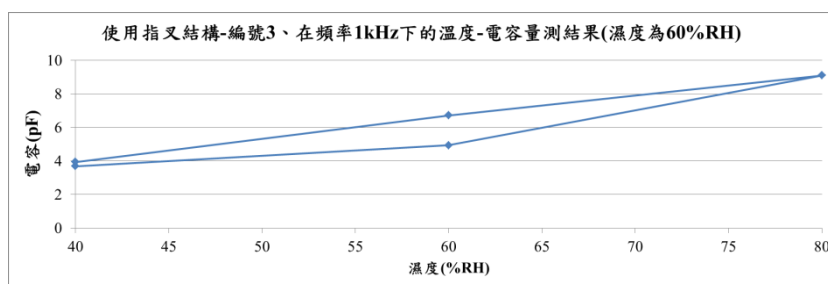
(b)



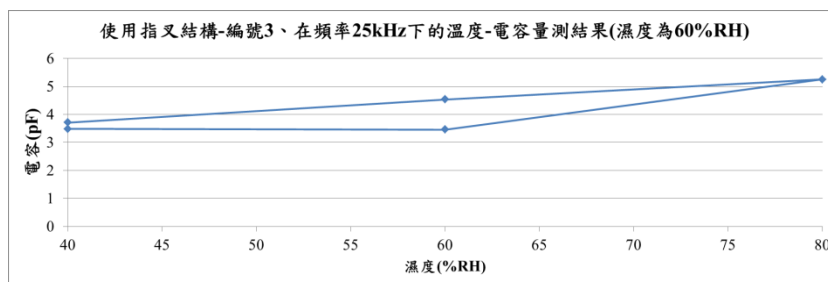
(c)



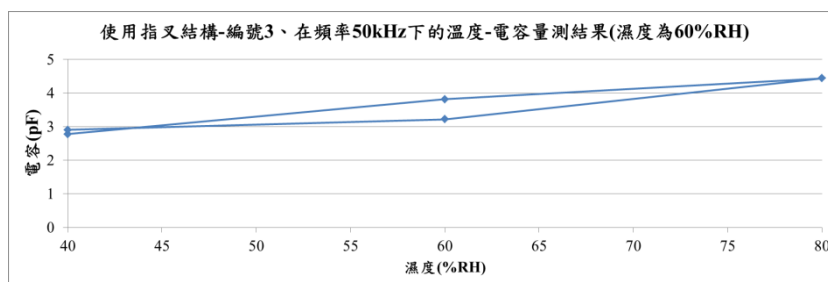
(d)



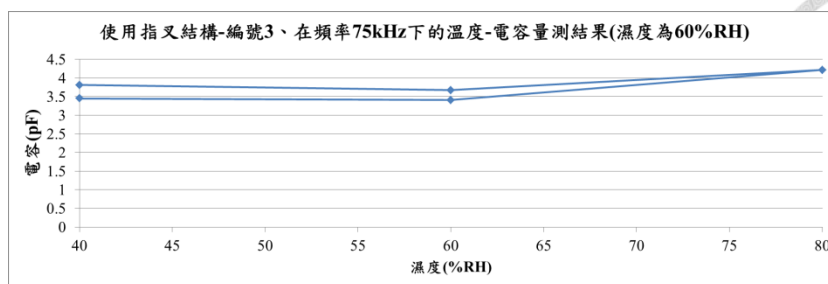
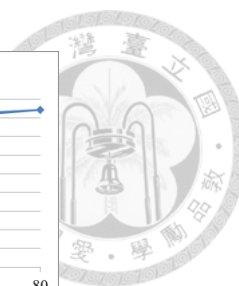
(e)



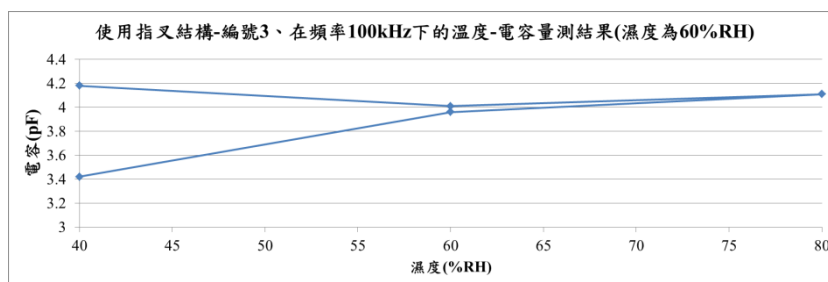
(f)



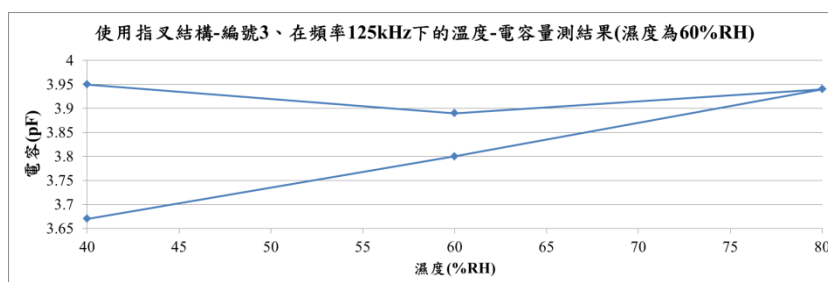
(g)



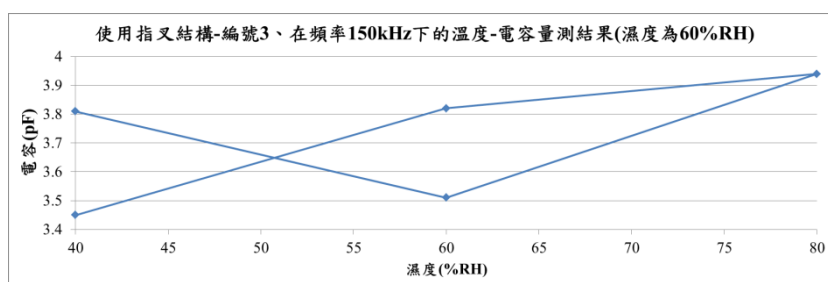
(h)



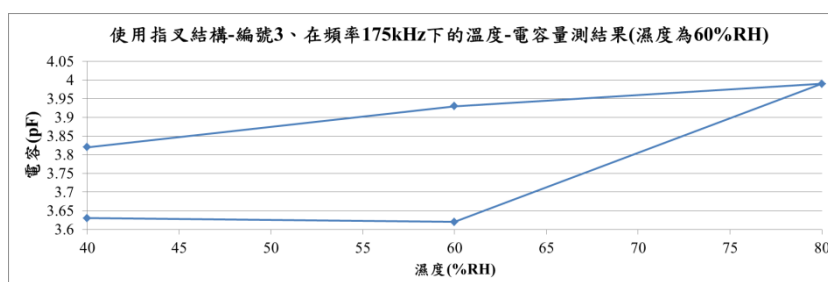
(i)



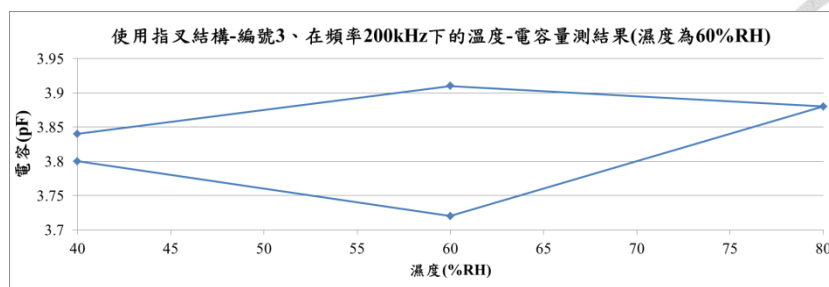
(j)



(k)



(l)



(m)

附圖 59 指叉結構-編號 3 的溫度-電容關係(a)0.0001kHz (b)0.25kHz (c)0.5kHz
(d)0.75kHz (e)1 kHz (f)25 kHz (g)50 kHz (h)75 kHz (i)100 kHz (j)125 kHz (k) 150kHz
(l)175 kHz (m)200 kHz