

東 海 大 學

工業工程與經營資訊學系

碩士論文

導電石墨烯墨水之列印製程優化與效益分析

研 究 生：黃威鈞

指 導 教 授：蔡禎騰博士

陳怡文博士

中 華 民 國 一 〇 六 年 六 月

Optimization and Benefit Analysis Study for Graphene Conductive Ink Development by Adapting Inkjet Printing Technology

By
Wei-Jun Huang

Advisors : Dr. Jen-Teng Tsai
Dr. Yi-Wen Chen

Optimization and Benefit Analysis Study for Graphene Conductive
Ink Development by Adapting Inkjet Printing Technology

A Thesis

Submitted to the Institute of Industrial Engineering and Enterprise
Information at Tunghai University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

in

Industrial Engineering and Enterprise Information

June 2017
Taichung , Taiwan

導電石墨烯墨水之列印製程優化與效益分析

學生：黃威鈞

指導教授：蔡禎騰 博士

陳怡文 博士

東海大學工業工程與經營資訊學系

摘 要

柔性印刷電子被認為是消費性電子產品的新趨勢，並將成為新世代的電子產品系統，柔性電子裝置諸如可撓式面板與傳感器等將會更普遍出現於生活周遭。而在這方面，石墨烯與其他二維導電材料優異的電化學與機械性能逐漸受到重視，然而目前在噴墨列印使用的石墨烯導電溶液面臨著一些困境，為了使石墨烯達到良好的分散性，必須使用對環境有害且通常具有高沸點的溶劑，需經過加熱後處理揮發溶劑才能發揮最大效能，然而這便不利於軟性塑膠基板的使用。而本研究當中，以水、酒精與聚乙二醇為溶劑，利用實驗設計法開發出能有效分散原始石墨烯並且符合噴墨列印要求之流體特性(黏度、表面張力)的最佳化導電墨水，使之可應用於一般商用噴墨印表機。本研究使用光面紙(Glossy paper)作為列印基板，以數據分析得出噴印石墨烯導電墨水之最佳導電效率列印層數以確保列印製程效率，最後進行列印電阻的電性與物性測試。本研究結合導電墨水製程與列印製程優化，期望未來能應用於柔性印刷電子的開發。

關鍵字詞：柔性印刷電子、石墨烯、噴墨印刷、實驗設計法

Optimization and Benefit Analysis Study for Graphene Conductive Ink Development by Adapting Inkjet Printing Technology

Student : Wei-Jun Hunag

Advisors : Dr. Jen-Teng Tsai

Dr. Yi-Wen Chen

Department of Industrial Engineering and Enterprise Information
Tunghai University

ABSTRACT

Flexible printed electronics are considered to be a new trend in consumer electronics and will become next generation electronic systems where flexible electronic devices such as flexible displays and sensors will be more prevalent in our life. In this context graphene and related two-dimensional materials are gaining increasing attention owing to their excellent electronic, electrochemical and mechanical properties. However the current research relies on the use of organic solvents, providing stable dispersions of graphene inks and fitting the proper fluidic requirements for printing, which are usually not environmentally benign, and with high boiling point and need the post-annealing treatment. However, it's not friendly to some plastic substrate. In this study, glossy paper was used as the substrate for inkjet printing and we demonstrate to use water, alcohol, polyethylene glycol as solvents. The Design of experiments (DOE) is adapted in this investigation to search the optimal rheological properties (i.e., surface tension and viscosity) for graphene inks that could be used on the commercial inkjet printer. In the other hand, the most efficient conductive printed layers is demonstrated to ensure the efficient printing process. The physical and electrical property of the printed tracks will be analysed. Based on the results of this thesis, we will conclude an optimal working process of graphene inks for inkjet printing; hopefully, this will be applied to the development of flexible printed electronics.

**Keywords : Flexible Printed Electronics, Graphene, Inkjet Printing, Design
of Experiments**

致謝詞

轉眼之間，研究所的生涯到了尾聲，而我能夠完成這份論文，首先要感謝的就是我的指導教授陳怡文老師，因為有老師在這兩年時間的細心指導，在實驗中碰到的問題都能予以實質的幫助，並持續關心我的研究進度，在此至上萬分感謝。

在研究所的日子裡，感謝身邊學長姊們的幫助，除了在課業上提醒我們該注意的事項，也會提供自身的經驗給我們參考，時常鼓勵並給予及時幫助。同時也感謝 AUTO 研究室的夥伴們，一同上課、討論與熬夜，也一起度過無數個歡樂時光。因為有大家，使我的研究所生活不覺得枯燥乏味。

最後也要感謝我的家人在這兩年對我的支持與關心，讓我能無後顧之憂地完成研究所學業。完成一份論文真的受到許多人的幫助，期許自己在未來能時時刻刻保有點滴之恩湧泉以報的心。

黃威鈞 謹誌於

東海大學工業工程與經營資訊學系研究所

中華民國一〇六年六月

目錄

摘要.....	iii
ABSTRACT.....	iv
致謝詞.....	v
目錄.....	vi
表目錄.....	viii
圖目錄.....	ix
第一章 緒論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究動機.....	2
1.3 研究目的.....	2
1.4 論文架構.....	2
第二章 文獻探討.....	4
2.1 石墨烯.....	4
2.2 印刷電子(Printed electronics).....	7
2.3 石墨烯於噴墨列印之應用.....	13
2.4 石墨烯於噴墨列印之導電溶液製程.....	15
2.5 小結.....	22
第三章 研究方法.....	23
3.1 實驗材料與儀器.....	23
3.2 實驗流程.....	28
3.3 因子設定.....	35
3.4 反應值測定.....	38
3.5 最佳導電效率列印層數.....	38
3.6 石墨烯電阻物性測試.....	39
3.7 小結.....	39
第四章 實驗數據與結果.....	40
4.1 實驗數據.....	40
4.2 ANOVA 分析.....	41
4.3 分析討論.....	42

4.4 最佳導電效率列印層數驗證	45
4.5 驗證實驗	46
4.6 石墨烯電阻物性測試	47
4.7 小結	48
第五章 結論與未來建議.....	49
5.1 結論	49
5.2 未來建議	49
參考文獻.....	51
附錄.....	53

表目錄

表 2.1 石墨烯材料性質.....	5
表 2.2 各種石墨烯製程的特點比較.....	7
表 2.3 Printed electronics 技術特點比較.....	12
表 2.4 噴墨列印之石墨烯導電溶液之相關研究.....	15
表 3.1 水.....	23
表 3.2 酒精.....	23
表 3.3 聚乙二醇.....	24
表 3.4 石墨烯.....	24
表 3.5 光面紙.....	25
表 3.6 超音波震盪機.....	25
表 3.7 離心機.....	26
表 3.8 Epson 噴墨列印機.....	26
表 3.9 黏度計.....	27
表 3.10 表面張力測量儀.....	27
表 3.11 數位電表.....	28
表 3.12 本研究實驗因子與水準.....	37
表 3.13 2^4 全因子實驗設計之實驗組合.....	37
表 4.1 本研究之實驗組合與反應值.....	40
表 4.2 黏度之 ANOVA 分析.....	41
表 4.3 表面張力之 ANOVA 分析.....	42
表 4.4 誤差百分比總和最小之樣本.....	45
表 4.5 最佳解參數.....	46
表 4.6 最佳解參數驗證.....	46

圖目錄

圖 2.1 奈米碳材料(Carbon nanomaterial)的同分異構物	4
圖 2.2 氧化石墨烯的化學結構.....	6
圖 2.3 傳統製造與印刷電子原理比較.....	8
圖 2.4 網版印刷原理.....	8
圖 2.5 氣溶膠噴塗印刷原理.....	9
圖 2.6 連續式噴墨原理示意圖.....	10
圖 2.7 熱發泡原理示意圖.....	11
圖 2.8 壓電式原理示意圖.....	12
圖 2.9 RGO/之列印透光度示意圖(左)與電子遷移率(右).....	13
圖 2.10 紅外線加熱(左)；溫度與電阻值關係圖(右)	14
圖 2.11 石墨烯列印電阻應用於 LED(左)；石墨烯電極之化學傳感器(右).....	14
圖 2.12 加熱後處理溫度與時間對於電阻的影響.....	16
圖 2.13 列印層數對於電阻值與電阻厚度的影響.....	16
圖 2.14 撓曲次數與曲率半徑對於電阻之影響.....	16
圖 2.15 彎折薄膜對於電阻之影響.....	17
圖 2.16 石墨烯粒徑大小(a)酒精與水 (b) NMP	18
圖 2.17 兩組導電溶液中列印層數對於導電度與透光率之影響.....	18
圖 2.18 列印層數對導電率與透光率之影響.....	19
圖 2.19 加熱後處理溫度對導電率與透光率之影響.....	19
圖 2.20 溶液離心過程(左)；3000rpm 與 500rpm 石墨烯粒徑之 TEM 影像(中)；TEM 影像 抽樣測量與拉曼數據(右).....	21
圖 3.1 實驗流程.....	28
圖 3.2 隔水降溫示意圖.....	29
圖 3.3 石墨烯墨水製作流程.....	30
圖 3.4 電阻圖形設定.....	31
圖 3.5 印刷過程示意圖.....	31
圖 3.6 電阻型態完整(左)與缺陷(右)	32
圖 3.7 固定輔具設計圖.....	33
圖 3.8 量測電阻示意圖.....	34

圖 3.9 石墨烯導電溶液因果關係圖.....	35
圖 3.10 粒徑分析圖.....	36
圖 3.11 彎折基底設計圖(左)量測示意圖(右)	39
圖 4.1 因子 vs.黏度顯著性影響圖	43
圖 4.2 因子 vs.表面張力顯著性影響圖	44
圖 4.3 列印層數與電阻值關係圖.....	45
圖 4.4 最佳化墨水之列印層數與電阻值關係圖.....	47
圖 4.5 最佳化 vs 其餘樣本之列印層數與電阻值關係圖	47
圖 4.6 彎折角度與標準化電阻關係圖.....	48

第一章 緒論

1.1 研究背景

近年來柔性印刷電子(Printed and flexible electronics)技術蓬勃發展，儼然成為電子工業未來的趨勢，它具有可彎曲、彈性、輕量化、非斷裂性、大面積製造等優點，其所應用的領域如醫學診斷、能源儲存、顯示面板等。在印刷電子的製造技術當中，常見的包含了網版印刷(Screen printing)、凹版印刷(Gravure)、氣溶膠噴塗印刷(Aerosol jet)與噴墨印刷(Inkjet printing)等，而噴墨列印是非常適合奈米導電材料噴印的技術，它的優勢在於數位化與積層成型、顯著地減少材料浪費並且可以在不同材質的基材進行噴印。雖然噴墨印刷技術的應用已甚為廣泛，包含電晶體(Transistors)與太陽能電池(Solar cells)、有機發光二極體(Organic light-emitting diodes, OLED)與感測器(Sensors)等。但仍然面臨著諸多挑戰，尤其是所使用的奈米導電墨水是否能滿足噴墨列印的需求，墨水的流變性質(Rheological)如密度(ρ)表面張力(γ)、黏度(ν)等對列印的性能有很顯著的影響，另外奈米材料的尺寸(Lateral size)分布及材料在溶液中是否聚集或堵塞於噴頭上都會造成列印的不穩定。

目前為止已經存在許多奈米導電材料，從有機半導體(Organic semiconductors)、金屬奈米粒子(Metallic nanoparticles, MNPs)到奈米碳管(Carbon nanotubes, CNTs)等，然而這些奈米導電材料卻存在著一些限制，有機半導體經常使用於薄膜電晶體(Thin film transistors, TFTs)，但其電子遷移率(Electron mobility)通常很低($\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)(Sekitani et al., 2009)。而金屬奈米粒子通常以較昂貴的銀或銅為主，在一般的溶劑中並不穩定，需要額外添加穩定劑(Singh, Haverinen, Dhagat, & Jabbour, 2010)。奈米碳管因為其獨特的構造擁有許多突出的特性，它可以是導體或半導體，但這也成為奈米碳管的限制，必須透過分離及篩選的過程才能完全發揮奈米碳管的優勢(Harutyunyan et al., 2009)。然而石墨烯彌補了其他材料的不足，它獨特的材料性質包含高機械強度、高光穿透性、良好的熱傳導以及導電性。目前已經被應用於幾個領域：光電、能源儲存、綠能發電、環境生醫感測等。然而目前石墨烯導電墨水所使用最有效的溶劑如 N-甲基吡咯烷酮

(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP)及二甲基甲醯胺(Dimethylformamide, DMF)等，這些溶劑通常都對環境及人體有害且都具有高沸點(>170°C)，也限制了石墨烯在印刷電子上的發展。而無毒低沸點的溶劑如水和酒精對於開發對環境友善的噴墨印刷溶液相當重要，故本研究將進一步針對溶劑作配方的優化並進一步以噴墨列印於軟性基板上。

1.2 研究動機

基於先前的研究中，在導電溶液的材料特性要求上並無全面性的考量，故本研究希望能製作出符合高導電、高分散性、對環境無害且低成本需求的導電溶液。

1.3 研究目的

本研究利用實驗設計法(Design of Experiments, DOE)開發石墨烯導電溶液，探討溶液各因子對於列印性能的關係，並利用噴墨列印機將石墨烯溶液噴印至光面紙(Glossy paper)上，。

本研究希望能達到以下三個層面

• 科學層面

開發出具高導電性、高分散性、生物相容性佳並且對環境無害且低成本的石墨烯導電溶液。

• 工程層面

藉由統計回歸分析得到因子與反應值之間的關係，並透過實驗設計法優化石墨烯導電墨水之參數。

• 科技層面

自製導電性高、性能優越且成本低並可應用於商用列印機使用的石墨烯導電溶液。

1.4 論文架構

本研究架構共分為五個章節討論各章節之探討說明如下：

第一章 緒論

針對研究背景作說明，包括柔性印刷電子、印刷電子技術、奈米導電材料到石墨烯導電溶液，然後從中發掘現今遇到的及期望改善的問題，以此點出本研究動機與目的，並簡單的介紹本研究之整體架構。

第二章 文獻回顧

介紹奈米導電溶液、石墨烯導電溶液製程的歷史與發展與印刷電子技術，整理過去學者的研究將其加以分類並一一作介紹；之後定義本研究使用之石墨烯導電溶液。

第三章 研究方法

此章節將介紹本研究之實驗材料與實驗流程以及使用的實驗設備，包括石墨烯與其他溶劑，並詳細介紹整體實驗與後續試印流程以及如何判斷每個階段的成果是否符合預期，最後介紹本研究之研究方法。

第四章 實驗結果與分析

透過實驗數據找出最佳化參數並進行驗證，同時對導電溶液的列印層數進行最佳化分析，再搭配最佳化參數與列印層數進行試印，得出本研究之結論並進行電性與物性分析。

第五章 結論與建議

分析實驗結果得出結論，再提出未來課題加強本研究之結論。

第二章 文獻探討

2.1 石墨烯

2.1.1 石墨烯簡介

石墨烯是一種由碳原子以 sp^2 混成軌域組成六角型呈蜂巢晶格的平面薄膜，只有一個碳原子厚度的二維材料。石墨烯一直被認為無法單獨穩定存在的結構，直至 2004 年，英國曼徹斯特大學物理學家安德烈·海姆和康斯坦丁·諾沃肖洛夫，成功地在實驗中從石墨中分離出石墨烯，而證實它可以單獨存在。而石墨烯的發現也使得整個奈米碳材料(Carbon nanomaterial)的同分異構物被完整的建立如圖 2.1，石墨烯的許多優異特性也漸漸被提出，它擁有很強的機械強度、高透光率以及良好的導電與導熱性，而也因為這些優異性質，目前石墨烯已經在相當多的領域被應用並加以開發出相當多的新穎元件如：透明導電膜、生化感測器、高頻電子元件、高效能導熱片等，多是結合石墨烯材料的幾項特性所發展出來，例如高效能透明導電薄膜是利用石墨烯在高光穿透性、導電性與機械可撓曲性所衍生出來的應用(蘇清源,2013)。

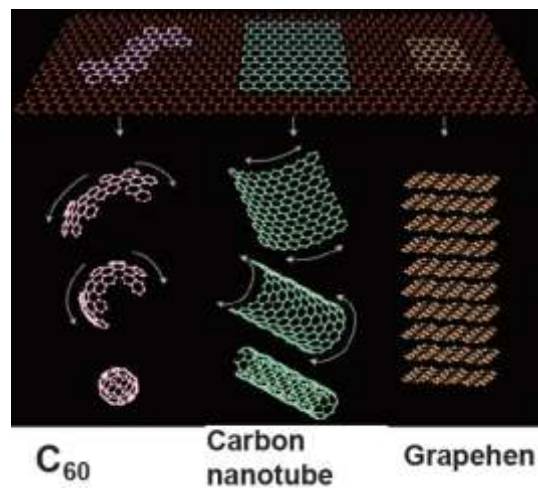


圖 2.1 奈米碳材料(Carbon nanomaterial)的同分異構物

資料來源：A.K. Geim et al., Nat. Mater

表 2.1 石墨烯材料性質

楊式模數(Young's Modulus)	1,100 Gpa
斷裂強度(Fracture Strength)	125Gpa
機械強度(Mechanic Strength)	100~400Gpa
導熱係數(Thermal Conductivity)	5,300W/m · K(in Plane) 6~30W/m · K(C-axis)
熱穩定性(Thermal Stability in Air)	450~650°C
載子遷移率(Mobility of Charge Carriers)	200,000cm ² /V · s
比表面積(Specific Surface Area)	2,630m ² /g
可見光透光率(Transparency)	97%

資料來源：(蘇清源,2013)

2.1.2 石墨烯的製造方式

目前常見的石墨烯量產技術大約分為液相剝離法 (Liquid phase exfoliation)、還原氧化石墨烯法 (Reduced graphene oxide)、電化學快速剝離法 (Electrochemical exfoliation) 與化學氣相沉積法 (Chemical vapor deposition, CVD)，以下將針對各生產方法做介紹。

1. 液相剝離法

液相剝離法主要利用石墨塊為初始材料，將之分散於溶劑中（一般常見為 N-甲基-2-吡咯烷酮;NMP 及二甲基甲醯胺;DMF 等），當這些分子吸附於石墨的表面時，輔以超音波震盪 (ultra-sonication)，其分子在液相中拉扯的驅動力使得表層石墨烯克服底下層與層間的凡德瓦力，而使石墨烯剝離下來，而剝離後的石墨表面又及時的被分散溶劑分子所吸附，反覆地作用下，將石墨塊由外而內的不斷剝離，而獲得大量石墨烯片層結構 (graphene flake) 分散於溶劑中形成的一種石墨烯溶液(蘇清源,2013)。

2. 還原氧化石墨烯法

氧化石墨烯的製造過程是使用強氧化劑而使得石墨形成氧化石墨，大量的含氧化官能基團（Oxygen functional groups）形成於石墨的基面（basal plane）與邊界（edge）如圖 2.2。這些含氧的官能基團的親水特性，使石墨烯克服層間的凡德瓦力而剝離，而因為氧化石墨烯在材料的電性上為絕緣性，必須再將它還原，如高溫還原法(Thermal annealing)、聯胺還原（Hydrazine vapor）等，而還原氧化石墨烯的缺陷態高，因此其導電性仍遠低於完美晶格的石墨烯(蘇清源, 2013)。

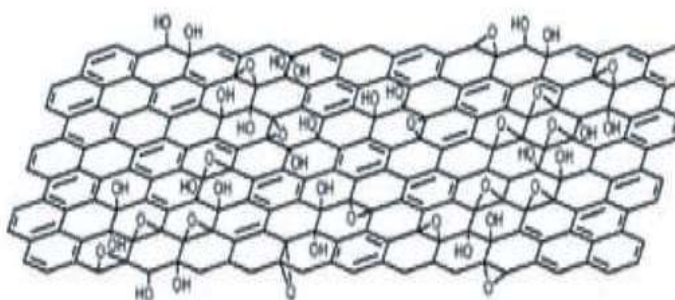


圖 2.2 氧化石墨烯的化學結構

資料來源：G. Eda et al., Adv. Mater.





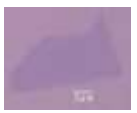
3. 電化學快速剝離法

此法是將石墨片或高定向熱解石墨(Highly Oriented Pyrolytic Graphite)與鉑線作為電極，浸泡於離子液體當中，透過施加電壓剝離石墨片，將之過濾並清洗乾淨，乾燥後將石墨烯片分散於 DMF 溶液，輔以超聲波震盪後將溶液進行離心(Ching-Yuan Su et al., 2011)。

4. 化學氣相沉積法

化學氣相沉積法首次於 2006 年開始被採用，到目前為止已經可以將毫米大小的單片石墨烯利用等離子增強的化學氣象沉積法來轉印到不同基板上(Shuai Wang et al., 2016)。石墨烯成長於金屬基板上，主要利用催化觸媒為成長之基材（如銅、鎳等），在 900-1000°C 的溫度下，先通入含有氫氣的混合氣體（H₂/Ar）做前處理，將基材做還原，隨後通入成長石墨烯的前驅氣體(如氫氣、甲烷)，此時裂解的碳源（CH radicals）將吸附於表面，開始進行成核（nucleation）、石墨烯晶域（domain），接著各個晶域相互連結成連續的石墨烯薄膜(蘇清源, 2013)。下表為各種石墨烯製成的特點比較。

表 2.2 各種石墨烯製程的特點比較

製造方法	機械剝離法	還原氧化石墨烯	超音波液相剝離法	化學氣相沉積法	電化學剝離法
量產性					
石墨結晶性	最佳	低	中	高	中
導電特性	最佳	不佳	佳	優	佳
尺寸	10-100 μm	<2mm	<1 μm	>6 吋	>20 μm
應用端價值	低	高	中	高	高

資料來源：(蘇清源, 2013)

2.2 印刷電子(Printed electronics)

印刷技術雖然已存在許久，但應用於電子產業是在近期才開始發展，然而近幾年環保意識抬頭使得印刷技術面臨更多的挑戰，與傳統製造技術需要利用光刻製造電子電路不同，印刷電子是一種透過印刷製程將電路、感應器、電子元件等產品製造出來的列印方法，屬於加法列印的原理，能大幅減少材料浪費並且可以在多種不同基板材質上製造(Kunnari, Valkama, Keskinen, & Mansikkamäki, 2008)，而常見的如網版印刷(Screen printing)、凹版印刷(Gravure)、氣融膠噴塗印刷(Aerosol jet)與噴墨列印(Inkjet printing)。

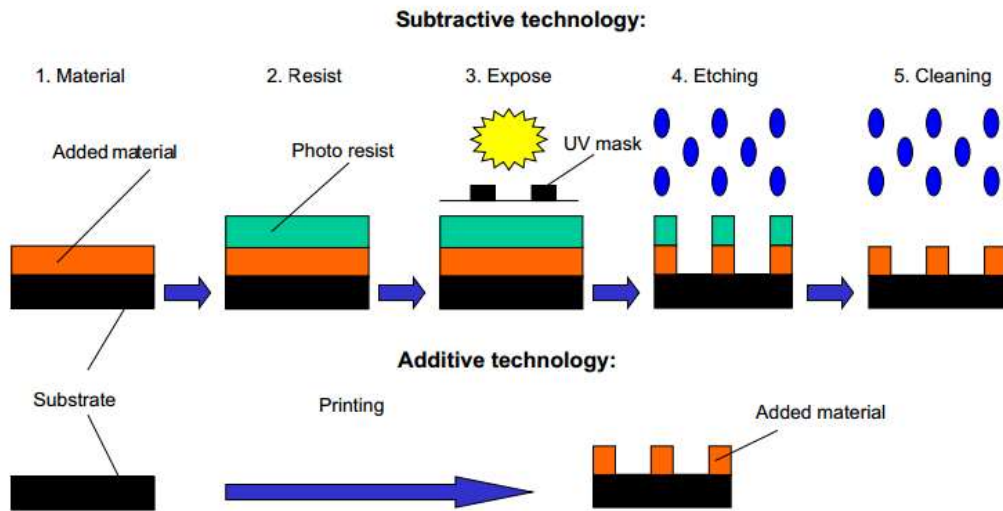


圖 2.3 傳統製造與印刷電子原理比較

資料來源：(Kunnari et al., 2008)

2.2.1 網版印刷

網版印刷是將墨水置於模板之上，並利用壓力使墨水滲透到具有細孔的網幕下，而轉印到基板上，網版印刷是一種可以大量生產的印刷技術，然而其印刷的精度取決於網幕的品質，常規的網版印刷精度約為 50~150 μm (Hyun, Secor, Hersam, Frisbie, & Francis, 2015)。

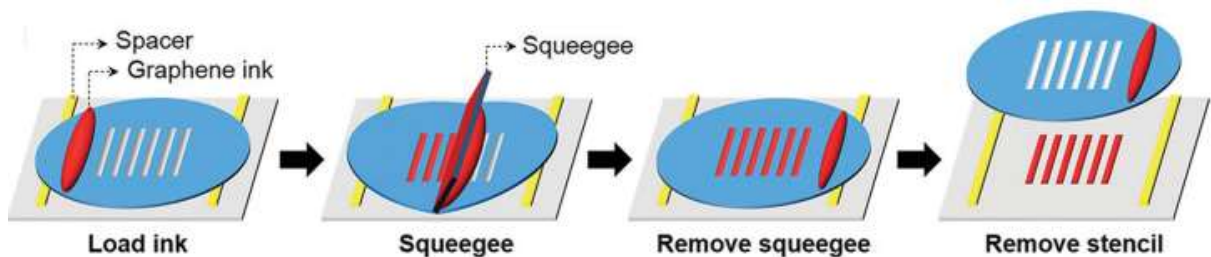


圖 2.4 網版印刷原理

資料來源：(Hyun et al., 2015)

2.2.2 凹版印刷

凹版印刷是將油墨覆蓋於印板上，隨後使用刮刀將印板表面油墨去除僅留下凹陷處的油墨，接著將受印基板覆蓋於印板之上，透過印刷機加壓將油墨從印板凹陷轉印於受印基板上。凹版列印具有印刷速度快的優點，然而凹版印刷的品質受到許多因素影響如基板材質、墨水特性以及其他的

機械操作參數，其中基板材質與墨水特性影響甚鉅，舉凡基板的平整度、孔隙率、墨水流動性等(Clark, 2010)。

2.2.3 氣融膠噴塗印刷

氣溶膠噴塗印刷是將墨水透過超聲波或氣體霧化後傳送至噴嘴，再透過加壓的氣體將霧化的墨水噴出，過程中霧化的墨水經過加熱管，改變墨水黏度來降低列印限制。此技術的特點在於噴嘴與列印機板間的距離並非固定，可以有約 2-3mm 的距離，使得它具有在三維基板列印的能力，其精度約在 10 μ m(Mette, Richter, Ho \ddot{r} teis, & Glunz, 2007)。

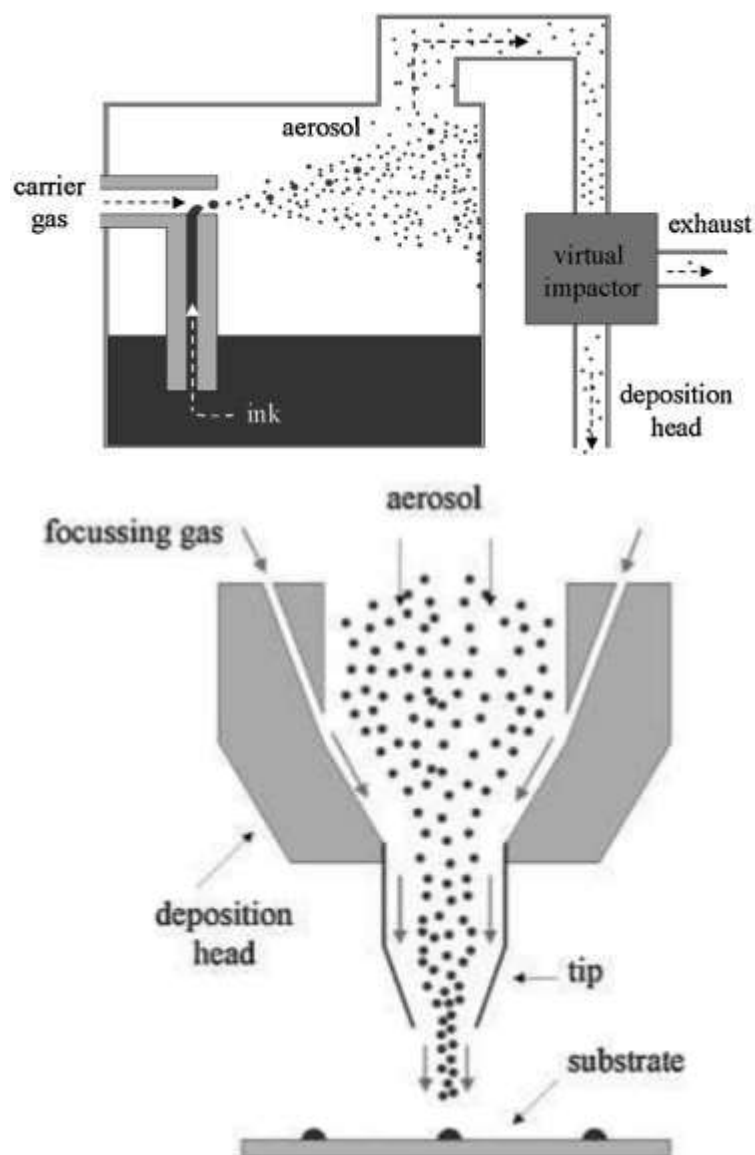


圖 2.5 氣溶膠噴塗印刷原理

資料來源：(Mette et al., 2007)

2.2.4 噴墨印刷

噴墨列印是將需印刷的圖文訊息透過設備輸入到電腦中，透過噴墨頭將墨水直接數位印刷在基板上，是一種不需遮罩、非接觸性的印刷方法，具有不汙染或損傷基板且節省成本的優點。而根據噴墨原理主要分為兩大類，連續式(Continuous)與控制液滴式(Drop on Demand)。

1. 連續式(Continuous)

連續式噴墨印刷的墨滴是恆定噴出的，而經由壓電晶體施加電壓於墨滴，帶電墨滴經過高壓偏轉板(High voltage deflection plate)產生偏轉而流入墨水回收槽，不帶電的墨滴則直接噴出。

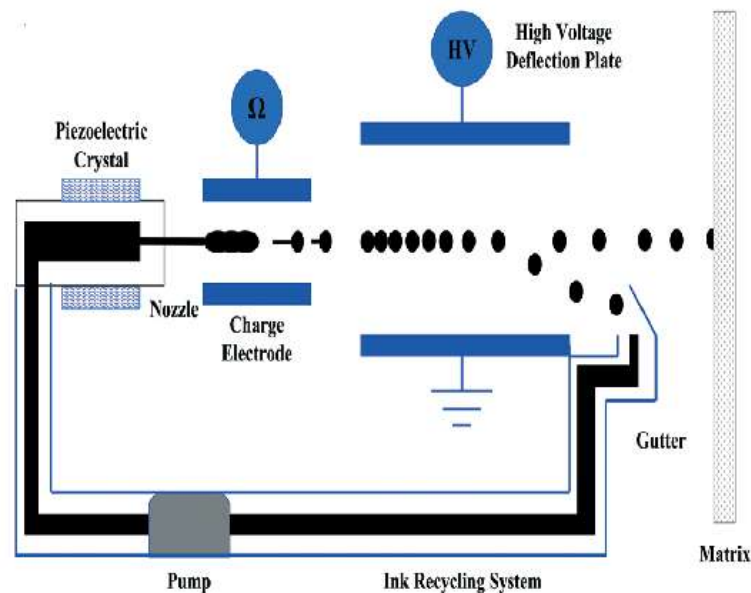


圖 2.6 連續式噴墨原理示意圖

資料來源：(Li, Rossignol, & Macdonald, 2015)

2. 控制液滴式(Drop on Demand)

控制液滴式噴墨印刷與連續式相反，墨滴僅在需要噴印時噴出且墨滴精度更高，直徑小於 $20\mu\text{m}$ 。根據不同原理有熱發泡式(Thermal)、壓電式(Piezoelectric)、超音波式(Acoustic)、靜電式(Electrostatic)、電流體動力式(Electrohydrodynamic)與閥噴印式(Valve)，前兩者是現在主流的噴印方式，其餘尚處於開發階段(Li et al., 2015)，以下將針對熱發泡式與壓電式噴墨原理進行詳細解說。

(1)熱發泡式(Thermal)

熱發泡噴墨的原理如同水沸騰汽化後產生氣泡一樣，墨水迅速被加熱到 350~400°C 後產生氣泡，墨滴因受到空氣擠壓而噴出，當墨滴噴出後氣泡消失並產生吸力使墨水得以填充，整個過程非常迅速，僅花費約 10 微秒。

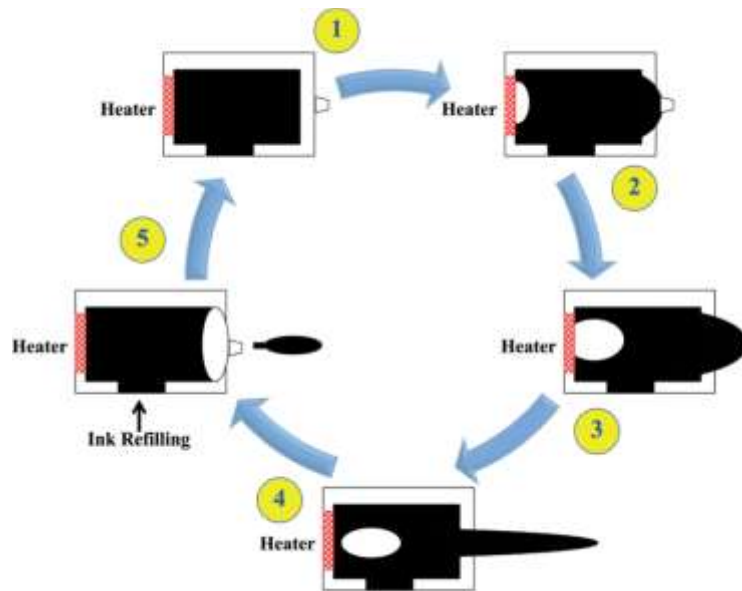


圖 2.7 熱發泡原理示意圖

資料來源：(Li et al., 2015)

(2)壓電式(Piezoelectric)

壓電式噴墨是應用壓電陶瓷(Piezo-ceramic plate)使墨滴噴出，當壓電陶瓷接受到電脈衝(Electric impulse)後產生形變導致墨滴噴出，當電脈衝消失後壓電陶瓷回復原本形狀使墨滴得以填充。相較於熱發泡式，墨水並不會承受高熱影響，所以壓電式噴墨可以支援更廣泛的墨水類型，噴頭的使用壽命也更長，圖 2.8 分別為不同型態的壓電式噴墨原理。

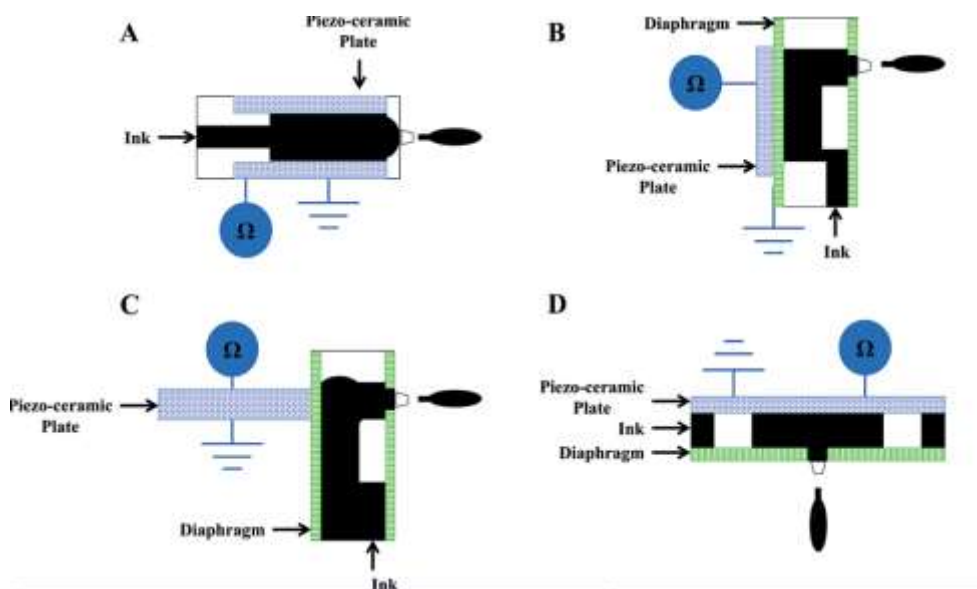


圖 2.8 壓電式原理示意圖

資料來源：(Li et al., 2015)

石墨烯的高導電性與其優越的機械性能成為目前新崛起的導電材料，噴墨印刷提供多元的列印條件能夠滿足不同的基板材質，尤其是噴墨列印的高精度可望提高電子設備的性能，而這需要同時提升墨水與印刷效能，本研究將針對這兩個部分進行探討。

表 2.3 Printed electronics 技術特點比較

印刷技術	可列印 基材材質		精度	製備成本	客製化
	硬質	軟質			
網版印刷 Screen printing	✓	✓	~100μm	中	中
凹版印刷 Gravure		✓	~30μm	中	低
氣溶膠噴塗 Aerosol jet	✓	✓	~10μm	高	高
噴墨列印 Inkjet printing	✓	✓	~20μm	低	高

資料來源：本研究整理

2.3 石墨烯於噴墨列印之應用

石墨烯擁有良好的優異的機械特性在許多領域中均被廣泛利用如：透明導電薄膜、感測器、高頻電子元件與高效能導熱片等。以下為石墨烯應用之相關研究。

(Lim et al., 2012)的研究將還原氧化石墨烯(Reduced graphene oxide, RGO)/ 聚乙炔醇(Polyvinyl alcohol)以噴墨列印技術應用於有機場效應晶體管(Organic field-effect transistors)的電極上，並達到高透光率與高電子遷移率。

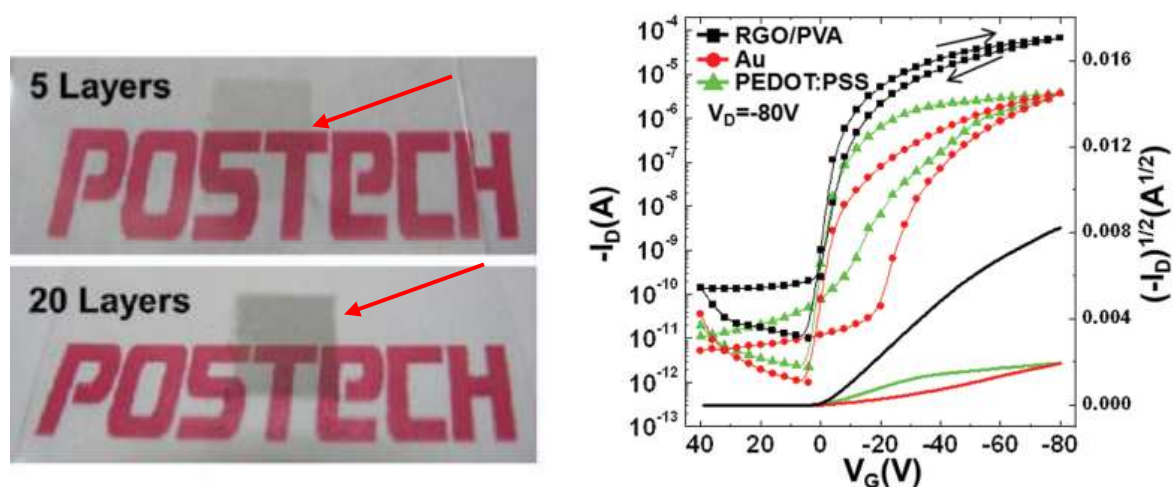


圖 2.9 RGO/之列印透光度示意圖(左)與電子遷移率(右)

資料來源：(Lim et al., 2012)

(Kong, Le, Li, Zunino, & Lee, 2012)的研究使用噴墨列印的石墨烯，並觀察溫度改變對於電阻之影響，實驗中在 10 分鐘內以紅外線加熱至 200°C 發現石墨烯電阻值有明顯的下降，證明石墨烯相對於其他負溫度係數 (Negative temperature coefficient, NTC) 材料對於溫度的敏感性更加迅速，非常適合應用於溫度感測器等元件。

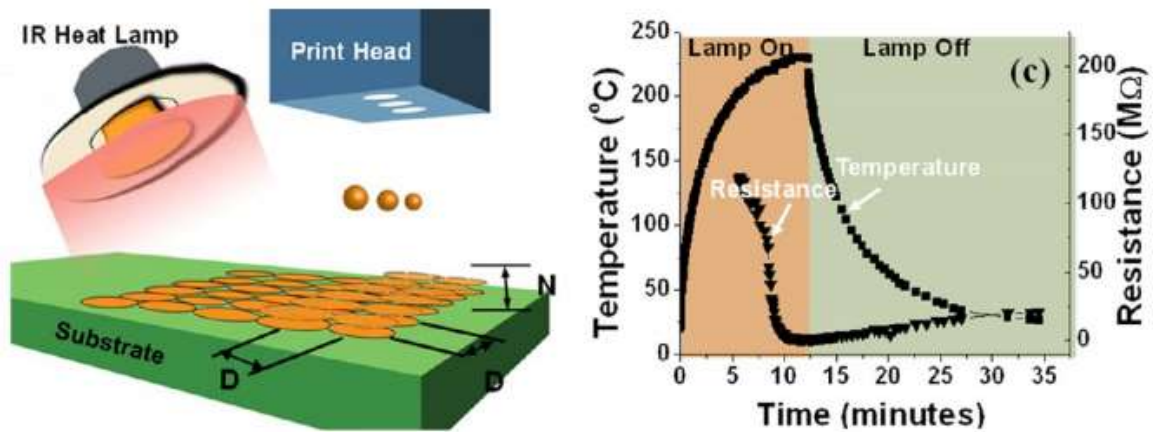


圖 2.10 紅外線加熱(左)；溫度與電阻值關係圖(右)

資料來源：(Kong et al., 2012)

(Huang, Huang, Liang, Wan, & Chen, 2011)使用噴墨印刷將石墨烯列印於軟性基板 PET 上並以發光二極體(Light-emitting diode, LED)展示石墨烯導電電阻在基板彎曲及正常狀態下均具備穩定導電性能，在數百個彎曲週期下電阻無明顯提升。另外此研究也將石墨烯列印電極作為偵測過氧化氫(H_2O_2)的化學傳感器。

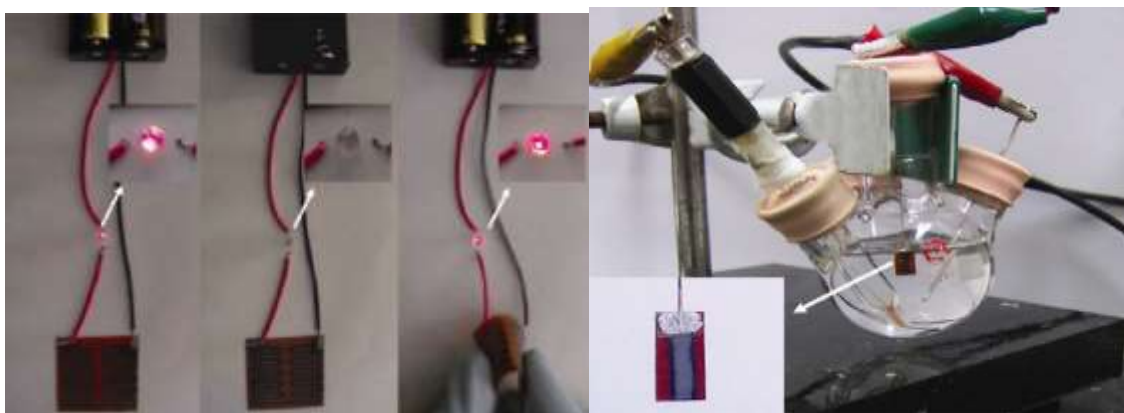


圖 2.11 石墨烯列印電阻應用於 LED(左)；石墨烯電極之化學傳感器(右)

資料來源：本研究整理

2.4 石墨烯於噴墨列印之導電溶液製程

表 2.4 噴墨列印之石墨烯導電溶液之相關研究

作者(年分)	研究簡述
Secor et al.(2013)	使用酒精作為主溶劑並列印於軟質與硬質基板進行電性與物性分析
A. Capasso et al.(2015)	比較有機與無毒溶劑之分散石墨烯能力並進行電性與物性分析
S. Majee et al.(2016)	使用有機溶劑作為分散劑並列印於軟質與硬質基板進行電性與物性分析
Umar Khan et al.(2012)	使用不同離心轉速篩選石墨烯粒徑

資料來源：本研究整理

Secor, Ethan B 等人(2013)的研究使用酒精作為主要溶劑並添加乙基纖維素(Ethyl cellulose ethoce, EC)作為分散劑，以酒精為溶劑濃度為 50mg/ml 的溶液加入 1%w/v 的 EC 後以超音波 7500rpm 分散 3 小時後並加入氯化鈉溶液使石墨烯與 EC 絮凝(Flocculation)沉澱，將陳電的石墨烯與 EC 以水沖洗後烘乾形成粉末，接著加入 15：85 的松油醇(Terpineol)與環己酮(Cyclohexanone)，以改善表面張力來符合列印需求，並分別噴印於可撓基底 PET、塗佈六甲基二矽氮烷的二氧化矽基板(HMDS-treated SiO₂)進行物性與電性分析，由於添加 EC 分散劑，列印於基底過後需經過加熱後處理增加導電性，圖 2.12 顯示 250°C 加熱 30 分鐘可以得到最佳的導電度，而圖 2.13 顯示電阻層厚隨列印層數大致以線性趨勢上升，惟列印層數達第 10 層，層後出現較大的變異；而電阻值隨層數增加到第 10 層後達到最低值。

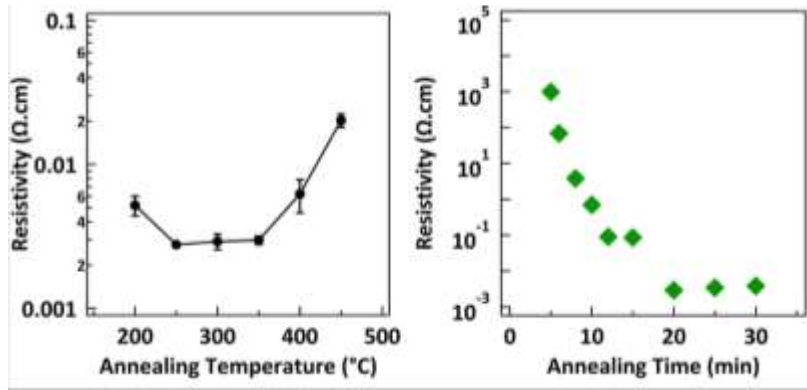


圖 2.12 加熱後處理溫度與時間對於電阻的影響
(Secor, Prabhmirashi, Puntambekar, & Geier, 2013)

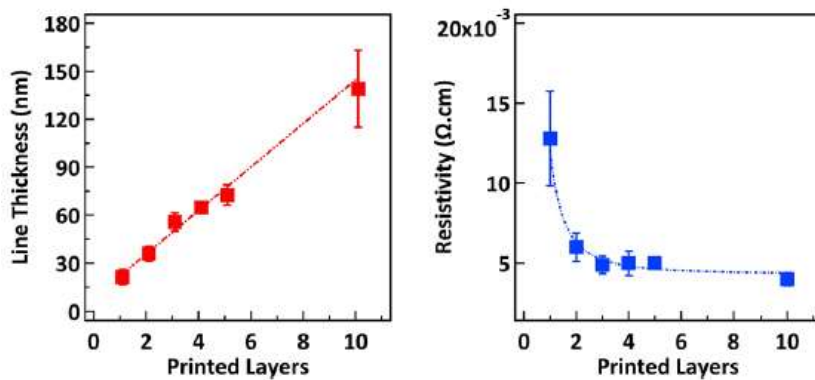


圖 2.13 列印層數對於電阻值與電阻厚度的影響
資料來源：(Secor et al., 2013)

物性分析方面，對噴印於聚醯亞胺(Polyimide, PI)的電阻，分別於不同曲率半徑(Bending strain)和次數撓曲(Bending)(圖 2.14)與彎折(Folded)PI 薄膜觀察電阻值的變化(圖 2.15)。

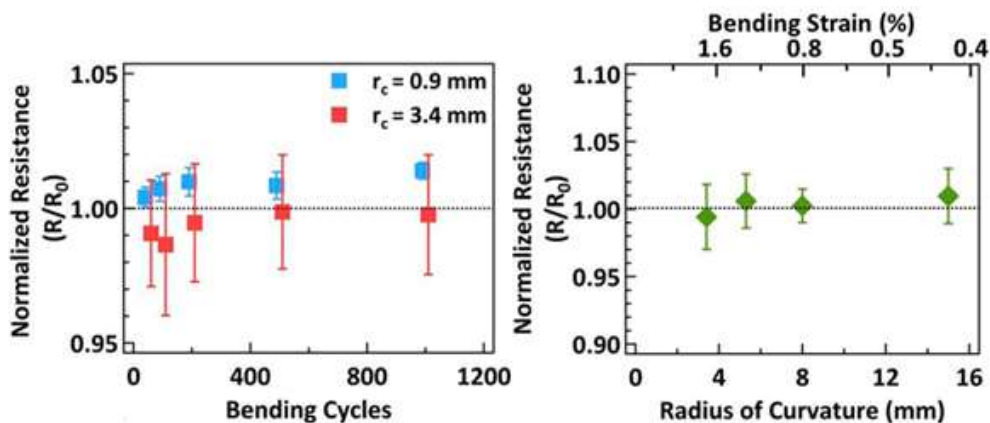


圖 2.14 撓曲次數與曲率半徑對於電阻之影響
資料來源：(Secor et al., 2013)

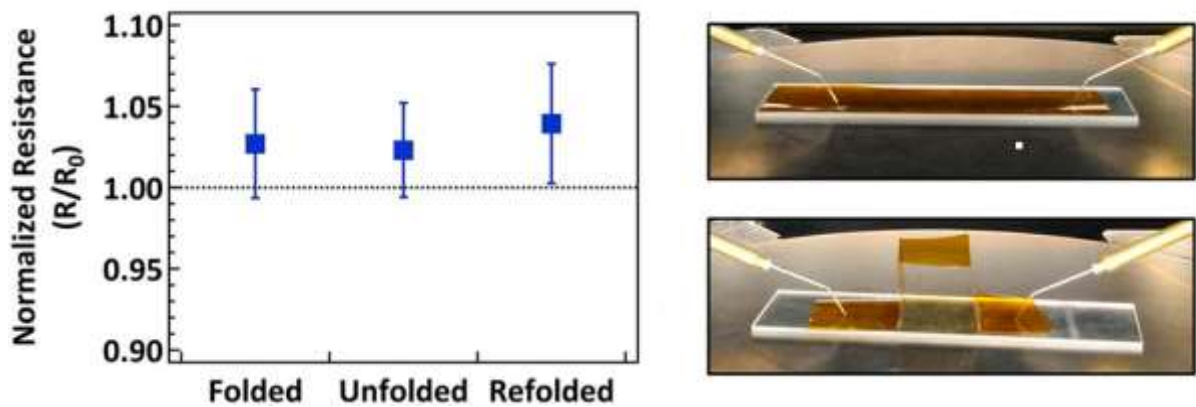


圖 2.15 彎折薄膜對於電阻之影響

資料來源：(Secor et al., 2013)

Capasso, A.等人(2015)基於開發出高導電性並且對環境無害的導電溶液，利用超音波液相分散法製作酒精加水為主要溶劑的石墨烯導電溶液，過程中沒有添加任何分散劑，然而原始石墨烯並不具有親水性與親油性，在無添加分散劑或表面活性劑的情況下，根據漢森溶解度係數（Hansen solubility parameters）與列印機台的參數限制下，調配出水與酒精的比例為50：50以達到最佳分散效果與列印效果；並同時調配以NMP為溶劑之對照組，將1g石墨烯置於100ml的NMP溶劑中經過6小時的超音波分散，再以16000g離心30分鐘後取出上清液，為取得較高濃度的石墨烯溶液，再將上清液以20000g離心60分鐘取得出沉澱物重新置於3ml NMP中並以超音波分散10分鐘。另一方面將1g石墨烯置於酒精與水1：1的溶劑中，超音波分散6小時，以670g離心10分鐘後取出上清液，再以16000g離心15分鐘，取出沉澱物重新至於3ml的水與酒精溶液。最後將兩種溶液以Fujifilm Dimatix 2800 列印於PET基底上，並進行電性與分析。酒精與水中石墨烯粒徑較為分散，NMP中粒徑大部分約小於625nm如圖2.16。而當列印層數為6層，酒精與水的石墨烯溶液導電度遠低於NMP導電溶液，層數為12層，兩者的片電阻均為100kΩ/sq左右但NMP導電溶液列印電阻的透光率明顯低於水與酒精如圖2.17。

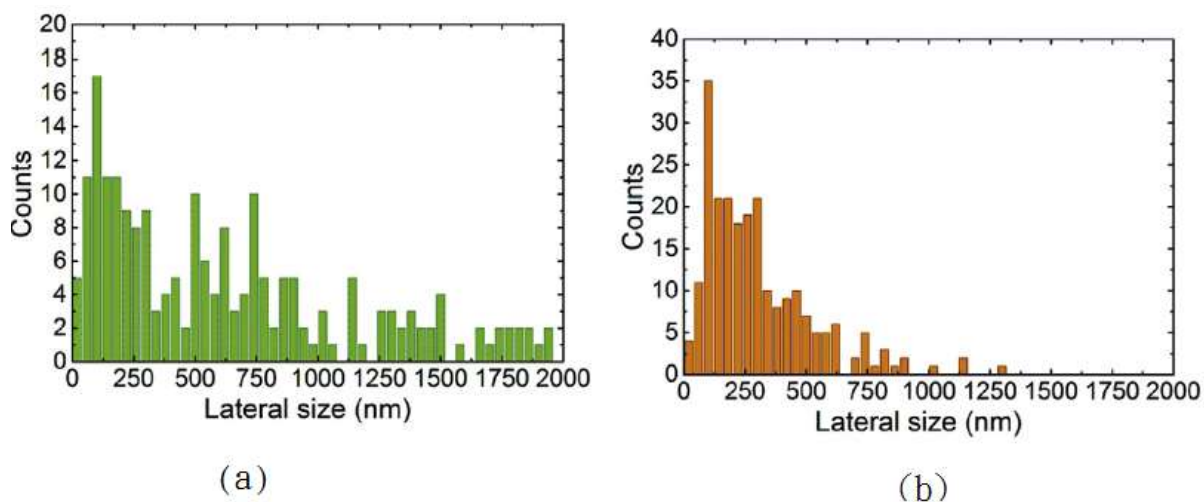


圖 2.16 石墨烯粒徑大小(a)酒精與水 (b) NMP

資料來源：(Capasso et al., 2015)

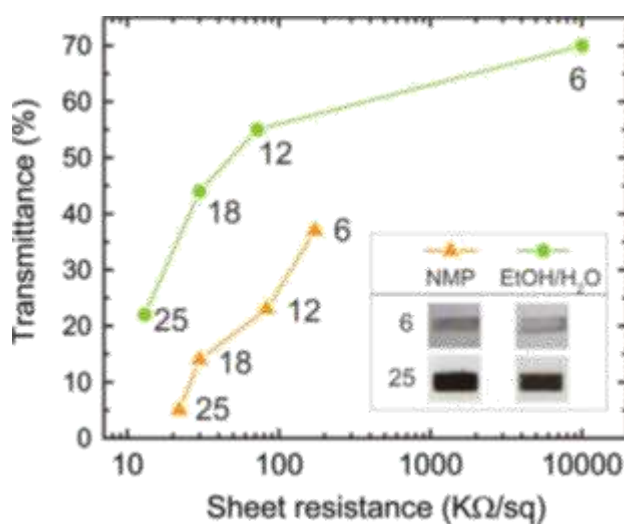


圖 2.17 兩組導電溶液中列印層數對於導電度與透光率之影響

資料來源：(Capasso et al., 2015)

Majee, Subimal 等人(2016)的研究利用剪切攪拌法(Shear exfoliation)分散石墨烯溶液，主要使用 NMP 溶劑與表面活性劑膽酸鈉(NaC)，配製濃度 50mg/ml 的石墨烯溶液，以剪切攪拌機(Silversion L5M)操作 30 分後加入乙二醇(Ethylene glycol)調整溶液黏度，同時添加 EC 幫助石墨烯分散，並使用噴墨列印機 Dimatix (DMP-2831)分別列印於 PET 基板與玻璃基板上並進行電性與物性分析，圖 2.18 顯示列印層數到達 6 層時透光率達到 75%，導電率達到 $(6.6 \pm 0.5) \times 10^3 S/m$ ，而後層數增加對導電率並無顯著提升，圖 2.19 顯示加熱後處理溫度達到 350°C 時透光率達到 82%，之後溫度的上升

對透光率並無顯著提升；而導電率同樣在 350°C 時達到 $(3.0 \pm 0.3) \times 10^4$ S/m，不過隨著溫度繼續上升，使石墨烯開始氧化而導致導電率急遽下降。

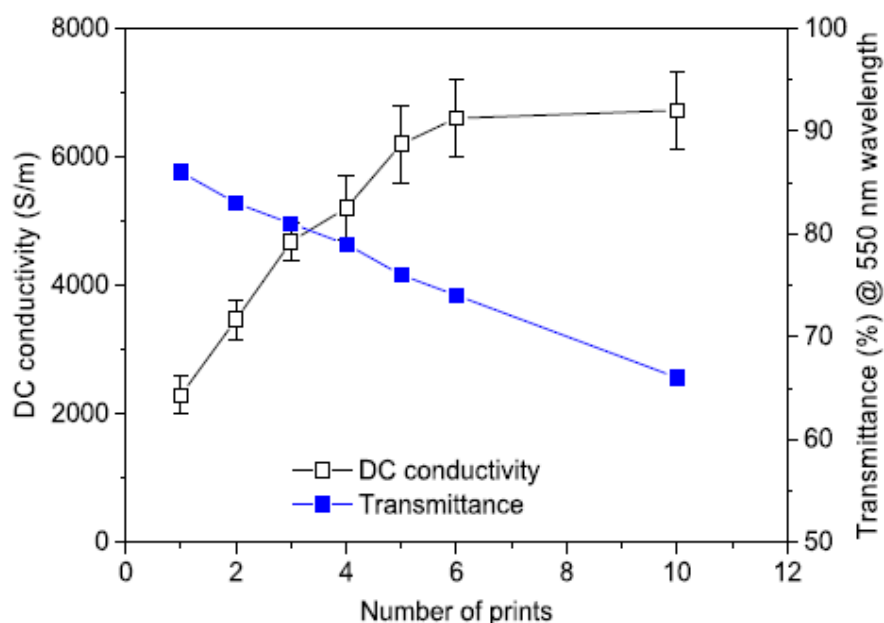


圖 2.18 列印層數對導電率與透光率之影響

資料來源：(Majee, Song, Zhang, & Zhang, 2016)

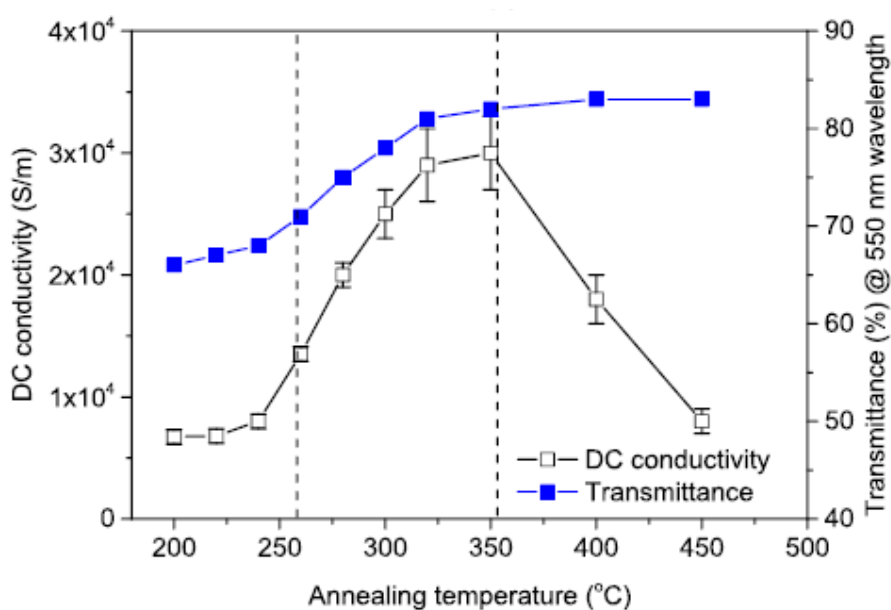


圖 2.19 加熱後處理溫度對導電率與透光率之影響

資料來源：(Majee et al., 2016)

在取得石墨烯粒徑方面，Umar Khan 等人(2012)的研究以 NMP 為溶劑，利用離心轉速的控制分離出不同石墨烯尺寸，實驗一開始先將 1.65g 石墨烯置於 500ml 的 NMP 溶劑中，接著置入超音波水浴槽 168 小時並以 500rpm 離心 45 分鐘後取 80% 上清液，此時溶液濃度為 0.45mg/ml。接著將溶液以 4000rpm 離心 45 分鐘取出上清液，並將沉澱物重新調配於 16ml 的 NMP 溶劑中並置於超音波水浴槽分散 15 分鐘後，重複以上步驟使用 2000rpm、1000rpm、700rpm、500rpm 離心。而透過 TEM 影像取樣與拉曼光譜測量結果如圖 2.20，TEM 影像每個轉速取 50~100 個石墨烯薄片測量粒徑，結果顯示轉速 500rpm、1000rpm 與 3000rpm 的平均抽樣尺寸為 3.3 μ m、1.6 μ m 與 0.94 μ m，隨著轉速提高，石墨烯尺寸則逐漸變小。

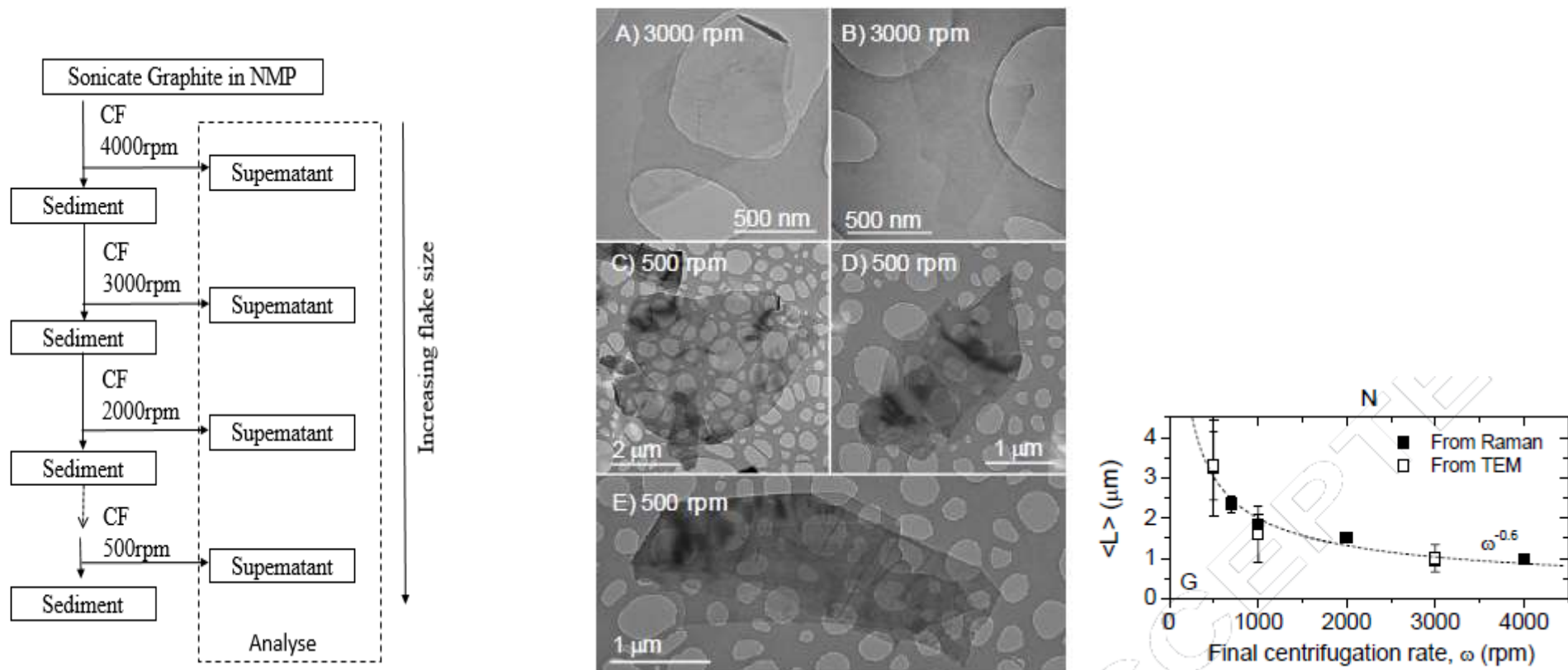


圖 2.20 溶液離心過程(左)；3000rpm 與 500rpm 石墨烯粒徑之 TEM 影像(中)；TEM 影像抽樣測量與拉曼數據(右)

資料來源：(Khan et al., 2011)

2.5 小結

上述文獻在配製石墨烯導電溶液時通常使用具有毒性之分散劑如松油醇(Terpineol)、環己酮(Cyclohexanone)或 NMP，而乙基纖維素雖無毒但列印電阻後須經過加熱後處理才能有效提升導電性。而本研究的目標是調配出對環境無害的石墨烯溶液，並透過一般商用噴墨列印機即可有效且穩定列印出無須經過加熱後處理即具有高導電性的導電電阻。

第三章 研究方法

本章節將介紹石墨烯導電墨水的最佳化製程與列印導電墨水的流程，及其運用到的實驗材料與量測數據之儀器，並提及如何量測數據，最後介紹分析之方法且針對量測之數據進行分析，以得出結論。

3.1 實驗材料與儀器

3.1.1 材料介紹

水是一種運用極為廣泛的溶劑，可以用來溶解許多物質，是很好的無機溶劑，並且具有很強的熱穩定性，近年來環境保護與溶劑價格的問題，水是非常容易取得的溶劑，已經開始被應用於無毒墨水開發上面。


表 3.1 水

	材料名稱	純水(H ₂ O)
	結構式	$\begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$

資料來源：本研究整理

本研究使用酒精與水作為混合溶劑，兩者的混合溶劑在適當的比例之下可有效地改變溶液流變性質以增加與原始石墨烯的親和度，此外酒精是低沸點無毒的溶劑，相較於前文提到的分散劑，酒精對環境保護更具效益。


表 3.2 酒精

	材料名稱	酒精(99.5%)(C ₂ H ₅ OH)
	結構式	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$

資料來源：本研究整理

聚乙二醇是一種無毒的稠狀液體，溶於水和酒精，具有好的生物相容性本研究主要使用聚乙二醇調整溶液黏度，此外它也能作為助懸劑 (Suspending agent)來降低溶質微粒的沉降速度或增加微粒親水性。


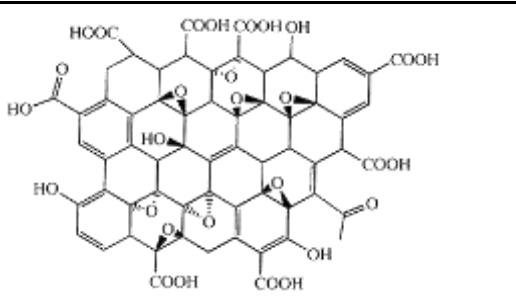
表 3.3 聚乙二醇

	<p>材料名稱</p>	<p>聚乙二醇(Polyethylene Glycol 1500, PEG)</p>
	<p>結構式</p>	$\text{-HO} \left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---O} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n \text{H}$
	<p>供應商</p>	<p>Panreac AppliChem</p>

資料來源：本研究整理

石墨烯是一種單原子層的石墨，它具有許多特殊的物理特性，如高載子遷移率、高導電性等、高機械強度、高光光穿透性以及良好的熱傳導性，本研究使用石墨烯作為主要導電材料。

表 3.4 石墨烯

	<p>材料名稱</p>	<p>石墨烯(Pristine Graphene)</p>
	<p>結構式</p>	
	<p>供應商</p>	<p>國立台灣科技大學</p>

資料來源：本研究整理

本研究使用光面紙作為列印墨水的基底，具有比傳統紙張更強的吸水性，能有效避免列印時產生墨水渲染的情況。

表 3.5 光面紙

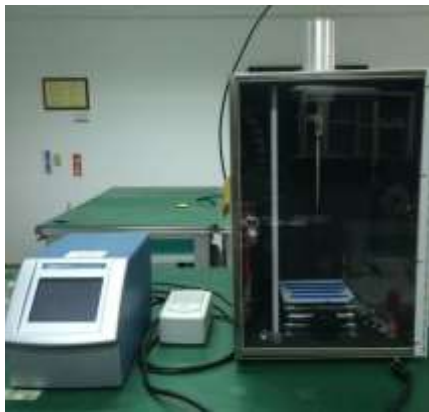
	材料名稱	光面紙(Glossy paper)
	磅數	180 pounds

資料來源：本研究整理

3.1.2 實驗操作儀器


本實驗使用 Q700 超音波震盪機分散石墨烯，波幅控制可從 1 到 100%，而其具有過熱停機的功能，可避免過熱影響對溫度敏感的樣本，表 3.6 為詳細機台規格。

表 3.6 超音波震盪機

	機台名稱	超音震盪機
	型號	Q700
	供應商	Qsonica
	Power	700 watts
	頻率	20 kHz
	伏特	120 VAC~50/60 Hz NOM

資料來源：本研究整理


表 3.7 離心機

	機台名稱	Heraeus Megafuge 8R Centrifuge
	型號	Heraeus Megafuge 8R
	供應商	Heraeus
	精度	±1.0%
	溫度限制	-10°C to 40°C

資料來源：Heraeus

本研究使用 Epson 壓電式噴墨列印機為列印墨水的主要機台，其可拆式墨水匣可供實驗不同墨水樣本的快速更換，表 3.8 為機台詳細規格。

表 3.8 Epson 噴墨列印機

	機台名稱	Epson 噴墨列印機
	型號	L120
	列印解析度	最大解析度： 720x720dpi 最小墨點：3pl
	操作環境	溫度：10°C - 35°C 相對溼度：20% - 80%
	頻率	50~60Hz

資料來源：Epson

3.1.3 實驗測量儀器

本研究使用 BROOKFIELD 黏度計取得溶液黏度(Viscosity)，表 3.9 為機台詳細規格。

表 3.9 黏度計

	機台名稱	BROOKFIELD 黏度計
	型號	DV1
	供應商	Brookfield
	精度	±1.0%
	操作環境	溫度：0°C - 40°C 相對溼度：20% - 80%
	溫度限制	-100°C to +300°C

資料來源：Brookfield

本實驗使用表面張力測量儀量測實驗溶液樣本的表面張力，其使用的原理為掛環法(Ring method)，其準確度高、輕巧且使用簡單，詳細規格如表 3.10。

表 3.10 表面張力測量儀

	機台名稱	表面張力測量儀
	型號	K6
	供應商	KRUSS
	最小刻度	1 mN/m
	測量範圍	0~90 mN/m
	測量方法	掛環(Ring)法

資料來源：KRUS

本實驗使用數位電表作為量測石墨烯導電電阻的儀器，其每秒讀值可達 1000 筆，並可調整電阻量測範圍，機台詳細規格如表 3.11。

表 3.11 數位電表

	機台名稱	HP 數位萬用電表
	型號	34401A
	供應商	KEYSIGHT
	解析度	6 位半
	讀值	每秒 1000 筆
	最大輸入電壓	1000 V
	最大輸入電流	3 A

資料來源：Keysight Technologies

3.2 實驗流程

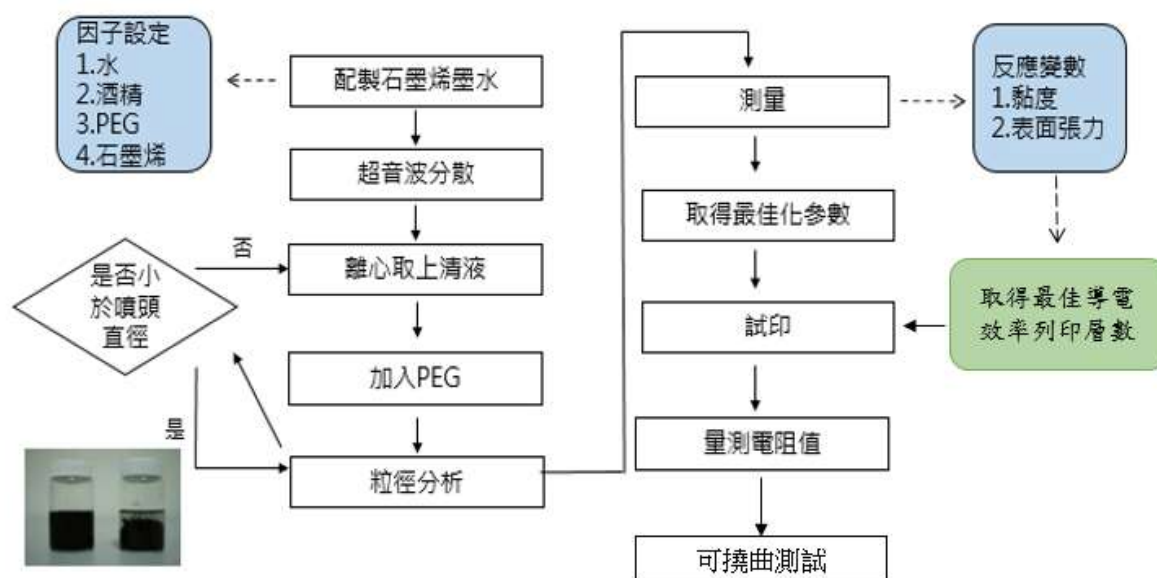


圖 3.1 實驗流程

資料來源：本研究整理

3.2.1 石墨烯墨水

步驟一：依照此次所要加入的石墨烯含量，再各別加入 8ml 的酒精與水，兩者無須攪拌。

步驟二：用超音波震盪機分散石墨烯，需時 3 小時，必須將石墨烯溶液以燒杯隔水降溫避免過程中溶液溫度過高如圖 3.2，待石墨烯完全分散至水與酒精中變成懸浮液。在此步驟須判斷石墨烯是否已經分散完全，本研究利用肉眼判斷懸浮液中是否尚有石墨烯顆粒存在，如還有顆粒則必須繼續分散，而已為全黑懸浮液(圖 3.1 石墨烯懸浮液)，即可進行步驟三。



圖 3.2 隔水降溫示意圖

資料來源：本研究整理

步驟三：將溶液取出相同容量於離心管，置入離心機以轉速 1500rpm 操作 10 分鐘後取出離心管，分別從上清液上緣開始取出 7ml，兩管合計 14ml 的上清液。

步驟四：取出的上清液依照此次所要配製的比例分別加入水、酒精與 PEG，再將溶液重新置於超音波震盪機操作 10 分鐘以確保溶液混合。

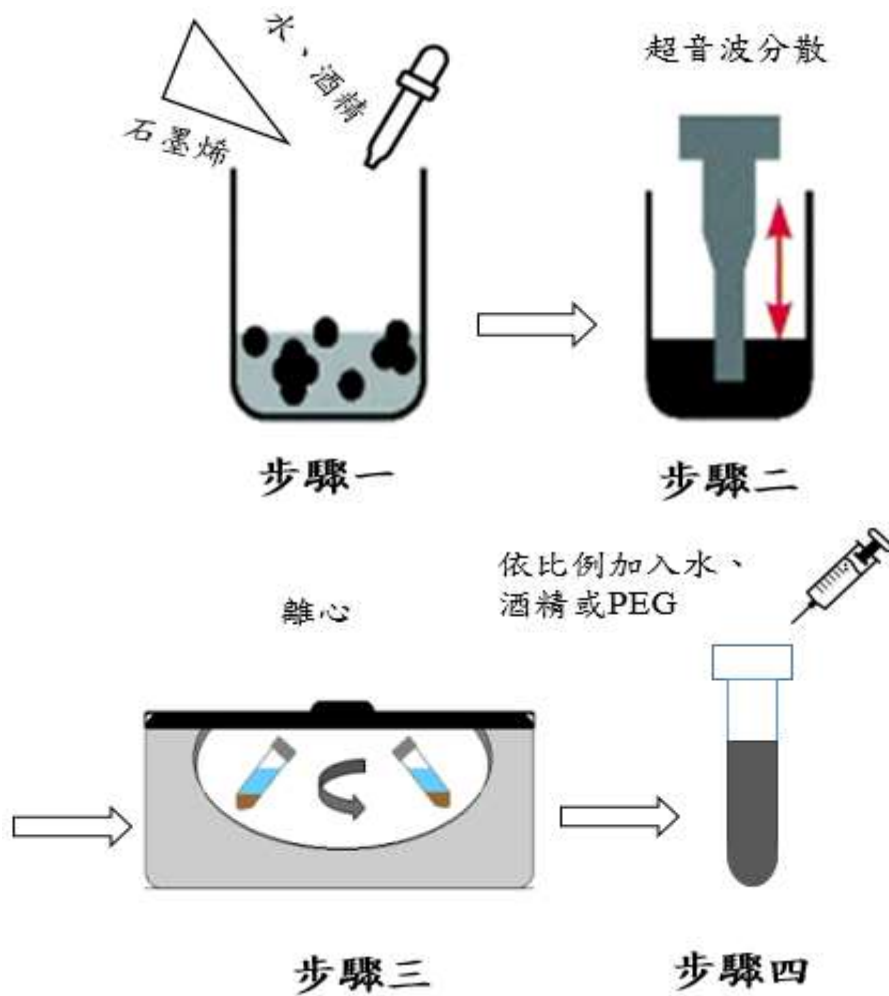


圖 3.3 石墨烯墨水製作流程

3.2.2 列印電阻

步驟一：將調配好的墨水以針筒吸取足夠的墨水量於墨水匣中，將該墨水匣置於黑色墨水匣槽中，其餘墨水匣則補足水以供列印機自動清洗噴頭時使用。

步驟二：使用 Microsoft WORD 個別新增十條 0.01cm、寬 1cm 黑色直線於空白頁右側，彼此間距 2.5cm。

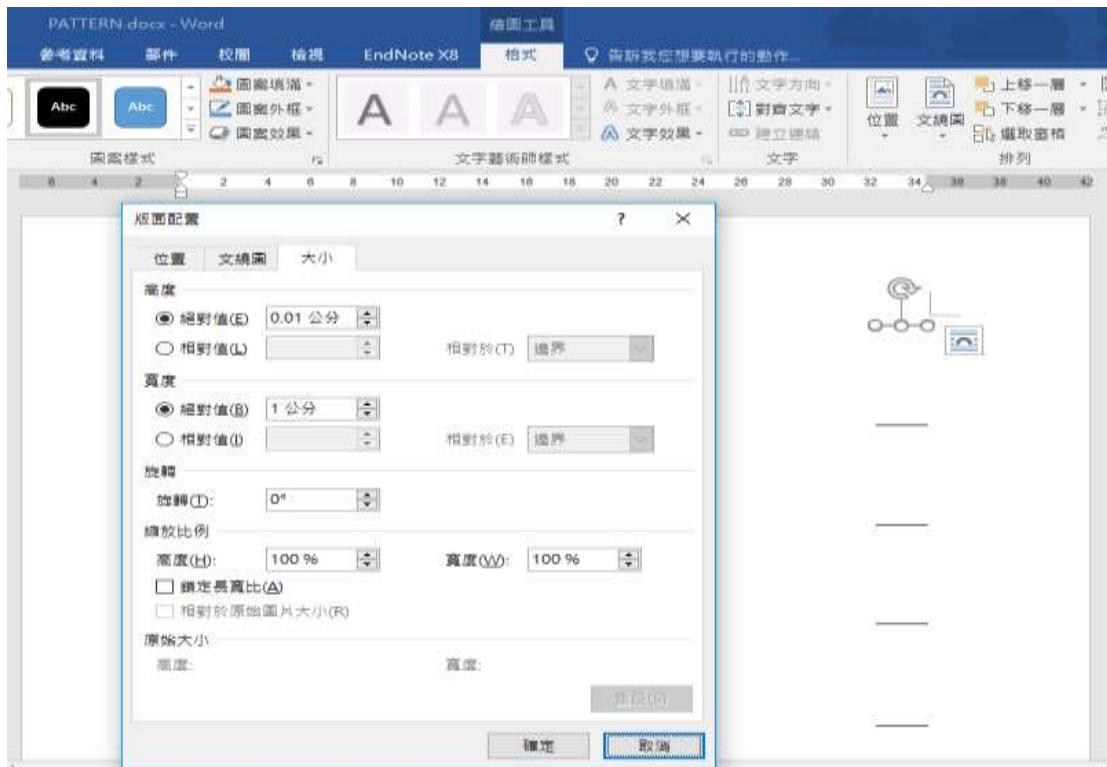


圖 3.4 電阻圖形設定

資料來源：本研究整理

步驟三：將 A4 紙張裁切對半放置於進紙匣，左側列印平台則浮貼光面紙。



圖 3.5 印刷過程示意圖

資料來源：本研究整理

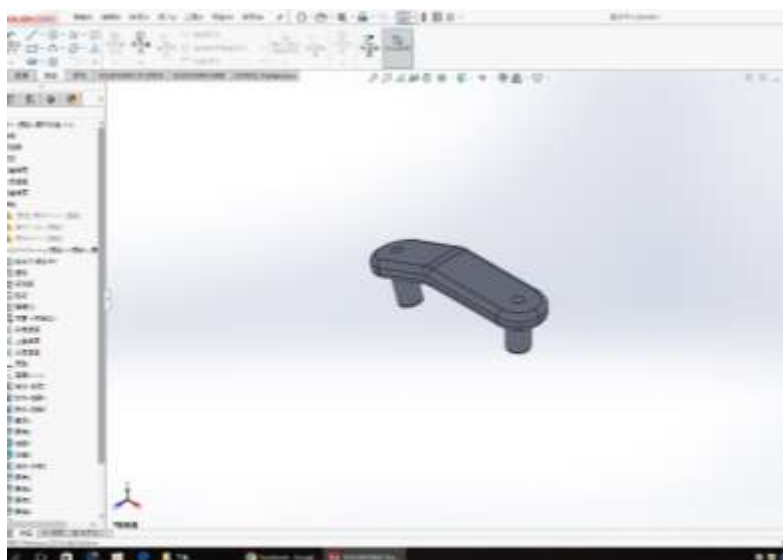
步驟四：依據所需層數設定列印張數，墨水將會列印於光面紙的相同位置形成與圖檔相同輪廓之電阻。列印完成後，本研究以肉眼觀察列印電阻型態是否完整(圖 3.6)或三用電表作簡單測量確定列印電阻是否異常。



圖 3.6 電阻型態完整(左)與缺陷(右)

資料來源：本研究整理

步驟五：採用數位電表(HP 34401A)搭配兩點探針，並設計固定輔具(圖 3.7)將探針固定在 5mm，之後測量五次電阻值並取電阻值較小的三組為平均值(圖 3.8)。



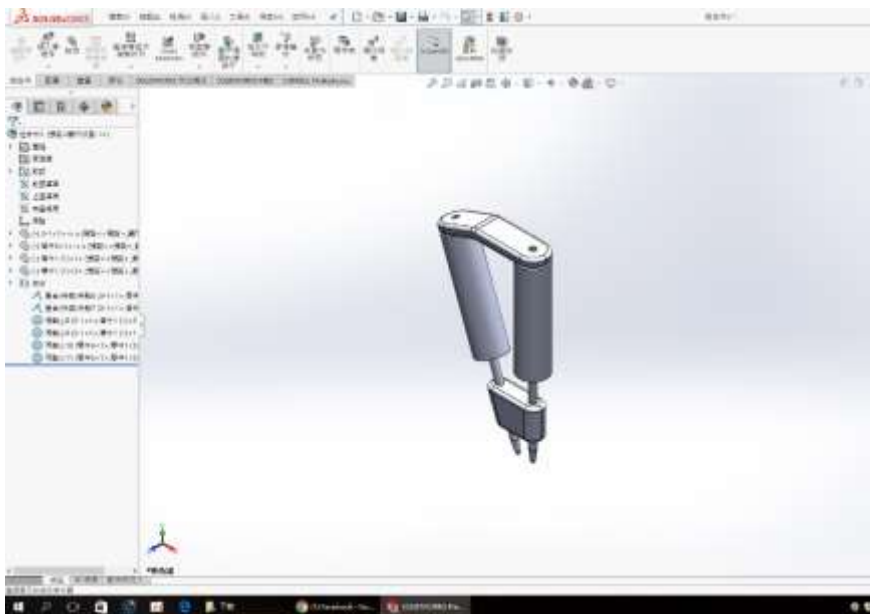
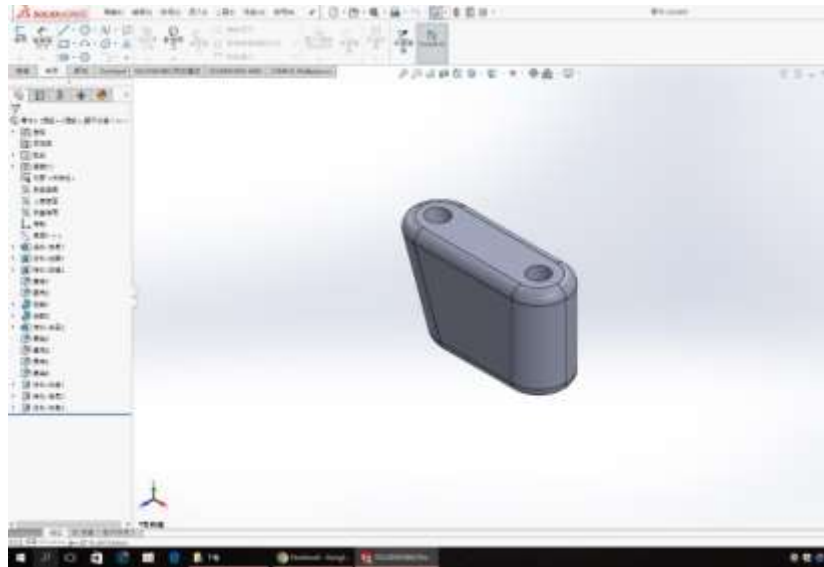


圖 3.7 固定輔具設計圖

資料來源：本研究整理

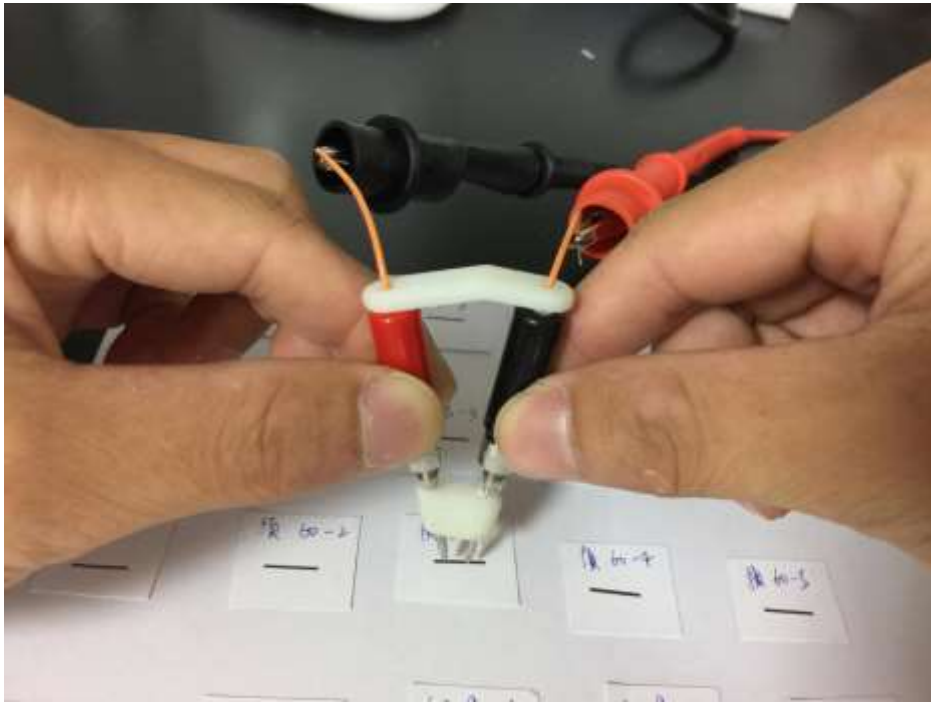


圖 3.8 量測電阻示意圖

資料來源：本研究整理

3.3 因子設定

要做出最適合列印的石墨烯墨水，必須找到影響噴印順暢度與穩定度的因素。而根據文獻指出，墨水的黏度與表面張力與石墨烯粒徑 (Partical size) 是影響噴印結果的關鍵因素(Capasso, Del Rio Castillo, Sun, Ansaldo, Pellegrini, & Bonaccorso, 2015)，又因本研究所使用噴墨列印機(Epson L120)之原廠墨水黏度為 2.2cP，表面張力為 33.5mN/m，故本研究將以墨水所使用的溶劑材料作為實驗因子，根據前置實驗之結果訂定所使用之操作參數與因子的水準，利用實驗設計法初步優化溶液參數使導電溶液可於機台穩定噴印後，為取得最佳化導電效率的列印層數，將針對列印層數與電阻值間的關係進行探討與分析。

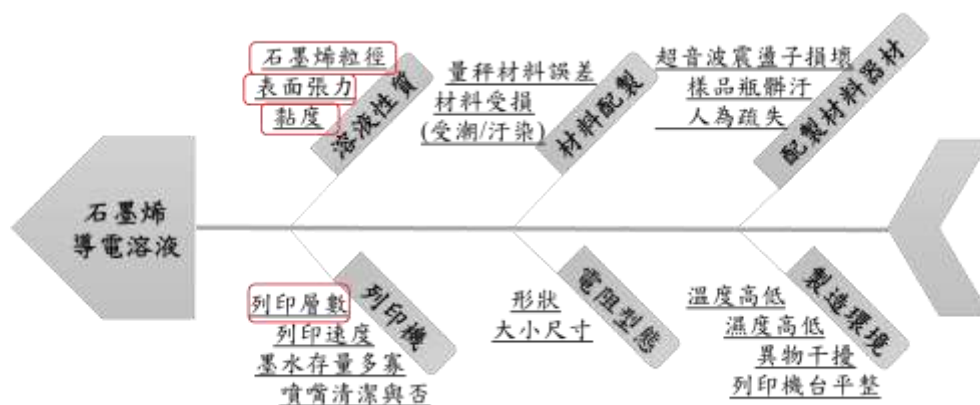


圖 3.9 石墨烯導電溶液因果關係圖

3.3.1 前置實驗

在前置實驗中本實驗需針對石墨烯粒徑、溶劑材料進行分析：

1. 粒徑分析：根據文獻指出，當石墨烯粒徑小於噴頭直徑的 1/50 時將可以大大減少噴頭堵塞情況 Capasso et al. (2015)。而本研究所使用之噴墨印表機噴頭直徑約為 20 μ m，故石墨烯粒徑必須小於 400nm 方能使墨水順暢列印，而本實驗測得石墨烯粒徑在離心 1500rpm 10 分鐘下平均粒徑為 353.4nm，如圖 3.10。

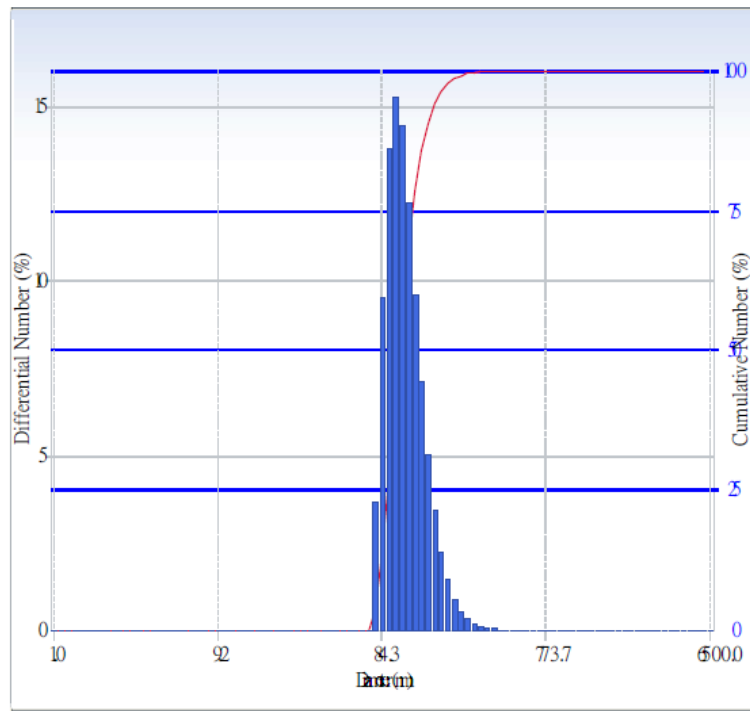


圖 3.10 粒徑分析圖

資料來源：本研究整理

2. 溶劑材料：

- (1) 水：添加此材料以確保溶液的無毒性與低沸點，故列印之電阻無須經過退火後處理即可擁有良好導電性能。
- (2) 酒精：添加此材料以調整溶液之表面張力，根據(Shiren Wang, Zhang, Abidi, & Cabrales, 2009)的研究提到，溶液之表面張力越接近石墨烯的表面能(46.7mN/m)時，分散效果更佳。而根據漢森溶解係數顯示當水與酒精比例為 20：80 時最接近，表面能為 41.47 mN/m(Capasso et al., 2015)，然而為了符合本實驗所使用之列印機台 Epson L120 規範所使用墨水之表面張力為 33.5mN/m，故使用 50：50 表面能 30.9 mN/m 為前置實驗調配之比例進行分散。
- (3) PEG：添加此材料主要是用來調整溶液之黏度以達到列印範圍，本實驗以水：酒精：PEG 等於 9：9：2 的比例測得溶液表面張力為 32 mN/m，黏度為 1.95cP。
- (4) 石墨烯：本實驗之主要導電材料。前置實驗發現當溶液濃度大於 4mg/ml 時，超音波震盪機無法有效分散石墨烯，而濃度小於

0.8mg/ml 時，會影響導電性能，故將石墨烯含量高低水準定為 0.06g 與 0.02g。

3.3.2 2⁴全因子實驗設計

表 3.12 本研究實驗因子與水準

因子 水準	水 (ml)	酒精 (ml)	PEG (ml)	石墨烯 (g)
高	11	11	3	0.06
低	7	7	1	0.02

3.3.3 全因子實驗

本研究選用 2⁴全因子實驗設計，選定的因子，水、酒精、PEG 與石墨烯的添加量，因子水準與組合如表 3.13。

表 3.13 2⁴全因子實驗設計之實驗組合

	水 (ml)	酒精 (ml)	PEG (ml)	石墨烯 (mg)
1	7	11	1	0.06
2	7	11	3	0.02
3	7	11	3	0.06
4	7	7	3	0.06
5	7	7	3	0.02
6	11	11	3	0.02
7	7	7	1	0.06
8	11	11	3	0.06
9	11	7	1	0.06
10	7	11	1	0.02
11	11	11	1	0.02
12	11	7	1	0.02
13	11	7	3	0.06
14	11	7	3	0.02

	水 (ml)	酒精 (ml)	PEG (ml)	石墨烯 (mg)
15	11	11	1	0.06
16	7	7	1	0.02

3.4 反應值測定

本研究目的是利用實驗設計法最佳化石墨烯導電墨水的因子參數，以提高列印墨水的穩定度與順暢度。本研究以兩種關鍵反應變數黏度與表面張力來做為品質的基準，兩個反應值需達到目標值或於可接受範圍內。

3.4.1 黏度

墨水黏度影響黏度太高會造成供墨量減少甚至無法列印；黏度太低造成噴墨過多、速度過快。本研究使用 BROOKFIELD DV1 黏度計量測樣本黏度並計算平均值。首先校正機台水平，在將墨水置入量測黏度的容器，並使用 SV4-18 轉針以 100rpm 開始測量，最後紀錄黏度值。將以上步驟個別重複測量樣本。

3.4.2 表面張力

表面張力張力過高使墨水不易潤濕噴頭造成無法噴印，表面張力過低則無法形成均勻狀的墨滴使列印精度下降。本研究使用 KRUSS K6 表面張力儀量測樣本表面張力並計算平均值。首先校正機台，並將待測樣本置入容器中，再調整底座高度使白金環浸入溶液表面後開始操作轉軸使白金環升高到離開液面為止並記錄測量值，以上步驟個別重複測量所有樣本。

3.4.3 小結

反應變數	目標值
黏度(Viscosity)	2.2 cP
表面張力(Surface Tension)	33.5 mN/m

3.5 最佳導電效率列印層數

為使本研究之石墨烯導電墨水能發揮最大的導電性能，本研究透過測定的反應值計算出量測值與目標值之誤差百分比，其計算公式如下：

誤差百分比計算公式： $|量測值-目標值|/目標值$ (1)

目標值：黏度 2.2cP、表面張力 33.mN/m(Epson 原廠墨水) (2)

合計黏度與表面張力誤差百分比後，取出最小誤差的五組樣本，並分別列印 60 層、75 層與 90 層，最後分析列印層數與電阻值的關係並取得最佳導電效率列印層數。

3.6 石墨烯電阻物性測試

本研究設計不同夾角(30°、60°、90°、105°、120°、135°)的基底並將列印電阻置於基底上如圖 3.11，以最佳化墨水列印 75 層製作 3 組樣本，分別在不同角度的彎折下重複測量電阻值，最後觀察電阻值改變並紀錄最大可承受角(電阻斷裂角度)。

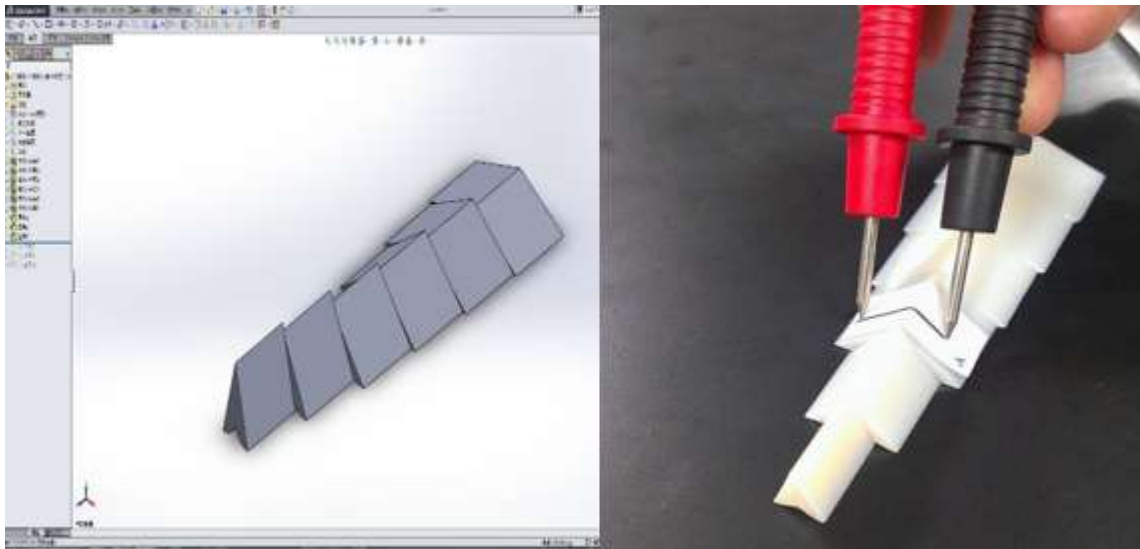


圖 3.11 彎折基底設計圖(左)量測示意圖(右)

3.7 小結

將所有樣本測量完畢後即可輸入至 Design Expert[®]，利用實驗組合及反應變數值可以分析出實驗因子的顯著性。根據顯著因子可以分析樣本的意義並進行最佳化。之後再針對最佳導電效率列印層數與電阻物性進行分析，其分析即結果將在第四章進行說明。

第四章 實驗數據與結果

4.1 實驗數據

依照上述之實驗因子、水準與實驗步驟執行實驗，並量測兩種反應值得到實驗數據如表 4.1。

表 4.1 本研究之實驗組合與反應值

	水 (ml)	酒精 (ml)	PEG (ml)	石墨烯 (mg)	黏度 (cP)	表面張力 (mN/m)
1	7	11	1	0.06	4.5	30.5
2	7	11	3	0.02	4.95	31
3	7	11	3	0.06	5.4	30
4	7	7	3	0.06	7.95	31.5
5	7	7	3	0.02	6.15	32
6	11	11	3	0.02	5.1	31
7	7	7	1	0.06	5.25	31
8	11	11	3	0.06	5.25	31
9	11	7	1	0.06	3.9	34
10	7	11	1	0.02	3.45	29.5
11	11	11	1	0.02	3.3	31
12	11	7	1	0.02	4.0	33.5
13	11	7	3	0.06	5.85	34
14	11	7	3	0.02	5.1	33.5
15	11	11	1	0.06	3.75	31
16	7	7	1	0.02	4.35	31

4.2 ANOVA 分析

本研究將實驗數據進行 ANOVA 分析，根據分析結果找出與反應值有顯著影響的因子。

1. 黏度(Viscosity)

表 4.2 顯示黏度之 ANOVA 分析結果，其結果出水(A)、酒精(B)、PEG(C)、石墨烯(D)和水與酒精產生的交互作用(AB)為顯著因子。說明水、酒精、PEG、石墨烯與 AB 之交互作用對黏度具有顯著之影響。

表 4.2 黏度之 ANOVA 分析

Response：黏度						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	18.67	5	3.73	20.24	<0.0001	significant
A-水	2.03	1	2.03	11.01	0.0078	
B-酒精	2.98	1	2.98	16.13	0.0025	
C-PEG	10.89	1	10.89	59.02	<0.0001	
D-石墨烯	1.82	1	1.82	9.88	0.0105	
AB	0.95	1	0.95	5.15	0.0466	
Residual	1.84	10	0.18			
Cor Total	20.51	15				
Std. Dev.		0.43		R-Squared		0.9101
Mean		4.89		Adj R-Squared		0.8651
C.V.%		8.78		Pred R-Squared		0.7698
PRESS		4.72		Adeq Precision		14.827

黏度 = 11.04844 - 0.72656 * 水 - 0.76406 * 酒精 + 0.825 * PEG + 16.875 * 石墨烯 + 0.060938 * 水 * 酒精

2. 表面張力(Surface Tension)

表 4.3 顯示水(A)、酒精(B)、和水與酒精的交互作用(AB)為顯著因子。說明水、酒精與兩者之交互作用 AB 對表面張力具有顯著的影響。

表 4.3 表面張力之 ANOVA 分析

Response : 表面張力						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	27.42	3	9.14	50.14	<0.0001	significant
A-水	9.77	1	9.77	53.57	<0.0001	
B-酒精	15.02	1	15.02	82.37	<0.0001	
AB	2.64	1	2.64	14.49	0.0025	
Residual	2.19	12	0.18			
Cor Total	29.61	15				

Std. Dev.	0.43	R-Squared	0.9261
Mean	31.59	Adj R-Squared	0.9077
C.V.%	1.35	Pred R-Squared	0.8687
PRESS	3.89	Adeq Precision	16.395

表面張力=24.21094+1.30469*水+0.42969*酒精-0.10156*水*酒精

4.3 分析討論

1. 黏度

黏度會因為物質的種類、濃度與溫度而改變，(Jones & Talley, 1933)，因為水的黏度為 0.89cP、酒精黏度為 1.2cP 而 PEG 的黏度約在 15~18cP，不同的溶劑會影響溶液整體黏度且在本研究當中因為使用不同比例的水、酒精、PEG 與石墨烯，會導致濃度差異進而影響黏度。

當水(A)與酒精(B)的比例增加使整體濃度降低，黏度隨之降低；而因為 PEG(C)的黏度大，故添加的含量越高黏度亦增加；石墨烯(D)的比例則影響整體溶液濃度，添加的含量越高黏度亦會增加，而因為水與酒精黏度相近，在黏度變化上較易受彼此影響，故產生交互作用。

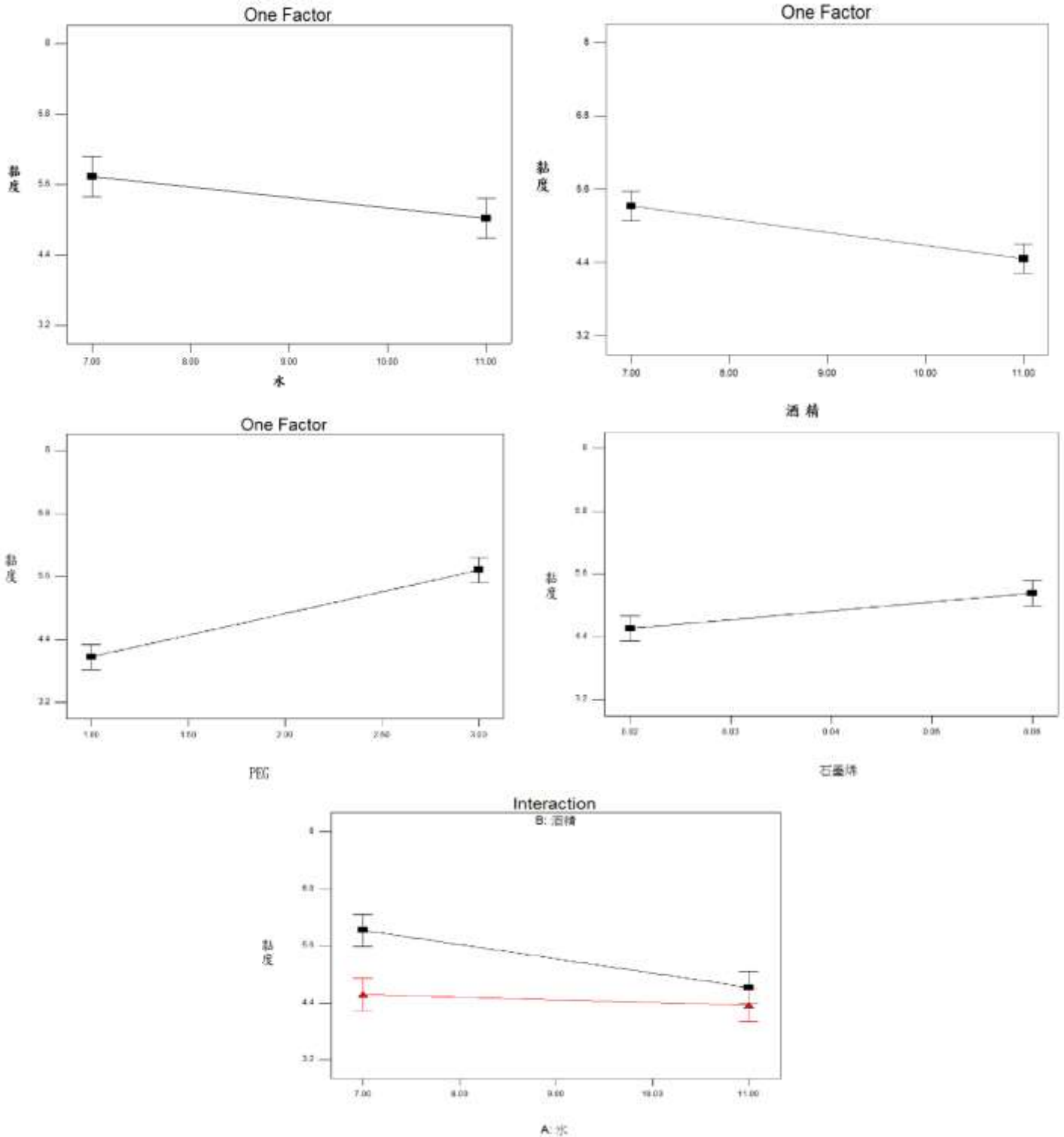


圖 4.1 因子 vs.黏度顯著性影響圖

2. 表面張力

根據(Capasso et al., 2015)的研究使用水與酒精作為石墨烯導電溶液之溶劑，透過不同比例即可顯著的調整溶液表面張力，而在本實驗中，水(A)、酒精(B)以及其交互作用(AB)亦為溶液表面張力之顯著因子。

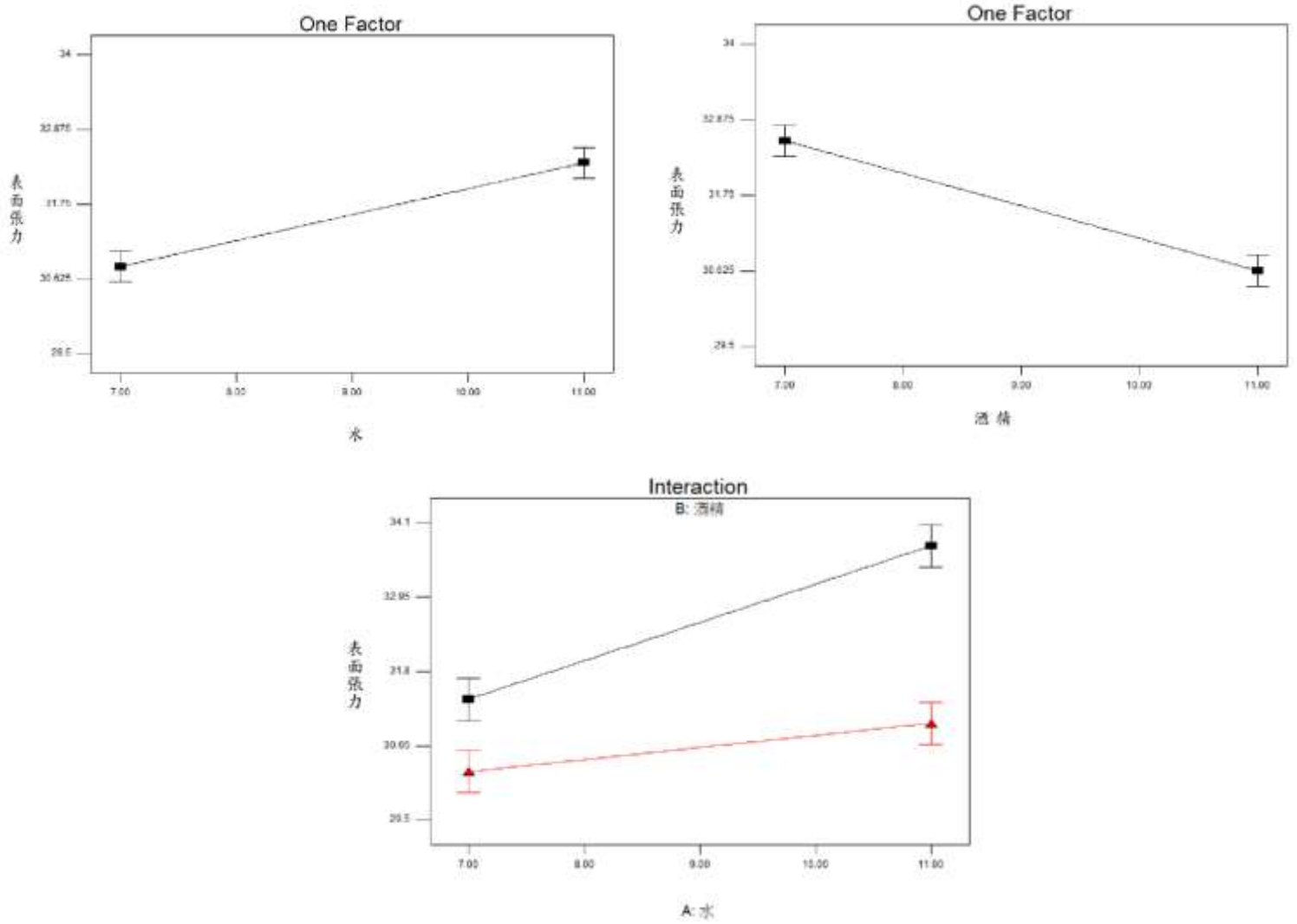


圖 4.2 因子 vs.表面張力顯著性影響圖

4.4 最佳導電效率列印層數驗證

本實驗為求出最具導電效率之列印層數，在測得樣本之反應值後，根據黏度與表面張力目標值，計算誤差值(附錄一)並選出五組最小誤差百分比總和之樣本進行列印分別為表 4.4。

誤差百分比計算公式： $|量測值-目標值|/目標值$

表 4.4 誤差百分比總和最小之樣本

樣本	黏度(cP)	誤差百分比	表面張力 (mN/m)	誤差百分比	誤差百分比總和
9	3.9	73.3%	34	1.49%	74.8%
10	3.45	53.3%	29.5	11.9%	65.2%
11	3.3	46.6%	31.25	6.7%	53.3%
12	4.05	80%	33.5	0%	80%
15	3.75	66.7%	30.75	8.2%	74.9%

資料來源：本研究整理

列印結果如圖 4.3，可以發現當列印層數自 60 層開始至 75 層即到達每組樣本最佳導電效率層數，列印層數到達 90 層時電阻並沒有持續顯著地下降，甚至有向上提升的趨勢，推測當列印層數超過 75 層，石墨烯含量有減少的現象，故電阻值並無隨著列印層數增加而有持續的下降。故將以列印層數 75 層作為本研究最佳導電效率列印層數並進行驗證實驗。

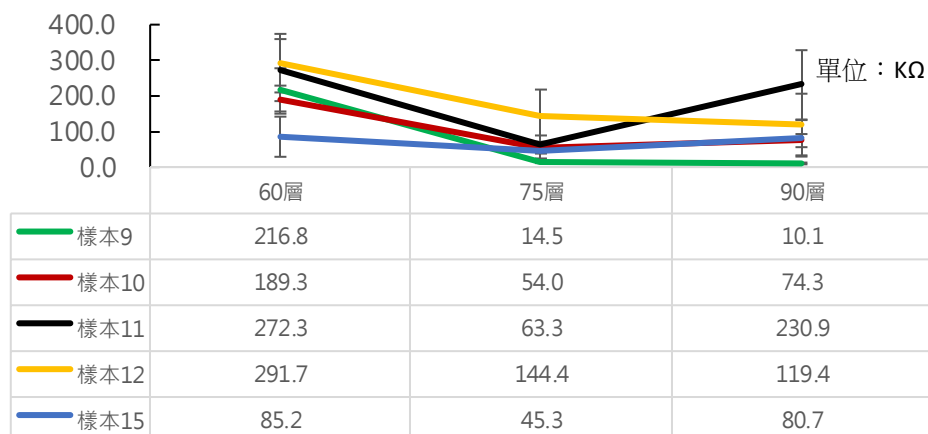


圖 4.3 列印層數與電阻值關係圖

資料來源：本研究整理

4.5 驗證實驗

根據統計結果得到數組最佳參數組合(附錄二)，本研究依照最佳可行解之參數進行驗證實驗並確認結果。

表 4.5 最佳解參數

水 (ml)	酒精 (ml)	PEG (ml)	石墨烯 (g)	黏度 (cP)	表面張力 (mN/m)
11	7	1	0.03	3.707	33.49

根據上述參數進行重複配製三組樣品，量測反應值後進行誤差試算如表 4.6，從表中可以看出在 3 組樣品中黏度分別是 12.4%、14.8%與 10.8%，雖然與預測值相比偏低，但本研究中，黏度的標準是越符合原廠墨水黏度 2.2cP 越好，因此表示實際值比預測值好。而表面張力的誤差值分別為 0.7%、0%與 2.9%，為可接受的誤差範圍。

表 4.6 最佳解參數驗證

預測黏度值(cP)	預測表面張力值(mN/m)		
3.707	33.49		
	樣品 1	樣品 2	樣品 3
黏度(cP)	3.24	3.15	3.3
誤差	12.4%	14.8%	10.8%
表面張力(mN/m)	33.75	33.5	33
誤差	0.7%	0%	2.9%

根據最佳化參數重複配製三組墨水，同樣試印 60 層、75 層與 90 層，觀察層數與電阻值關係(圖 4.4)，並與其他五組小誤差樣本的電阻值比較(圖 4.5)，可以明顯看出最佳化墨水之電阻值在列印層數為 60 層時已接近 40K Ω ，顯著低於其他小誤差樣本，且當層數達 75 層時電阻值仍有持續下降的趨勢，到達 90 層時值雖無顯著下降但也無上升趨勢。

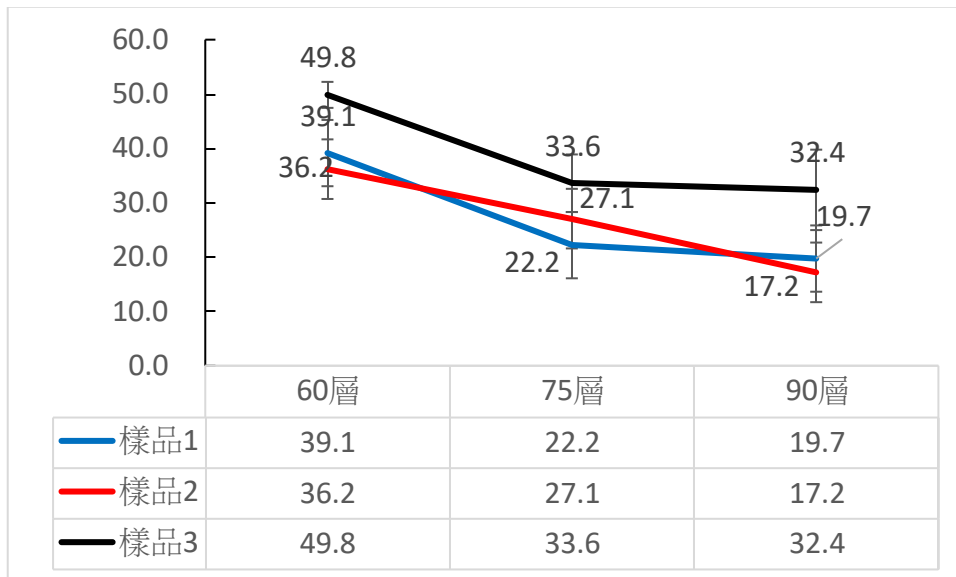


圖 4.4 最佳化墨水之列印層數與電阻值關係圖

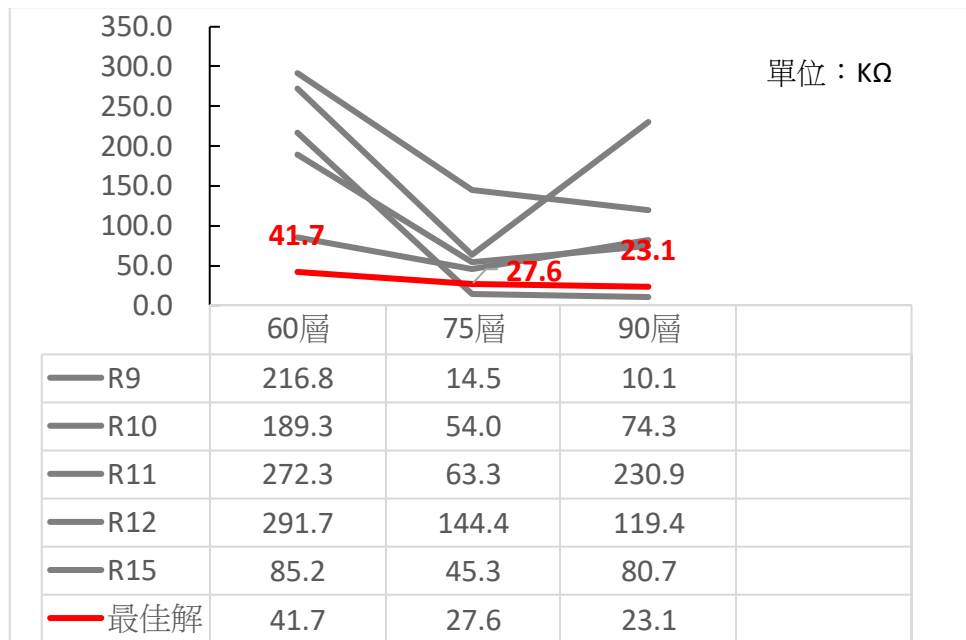


圖 4.5 最佳化 vs 其餘樣本之列印層數與電阻值關係圖

4.6 石墨烯電阻物性測試

本研究將列印電阻置於不同角度的基板上測試其可承受的最大彎折角度(電阻斷裂角度)如圖 4.6，觀察基板彎折角度與標準化電阻值之關係，結果顯示當彎折角度在 $105^{\circ}\sim 135^{\circ}$ 之間均能保持良好的導電性能，且組內標準差變異甚小，而隨角度到達 90° 時電阻值與組內標準差才開始有變大的趨勢，彎折角度需到達 60° 時才能使電阻呈現完全斷路狀態。

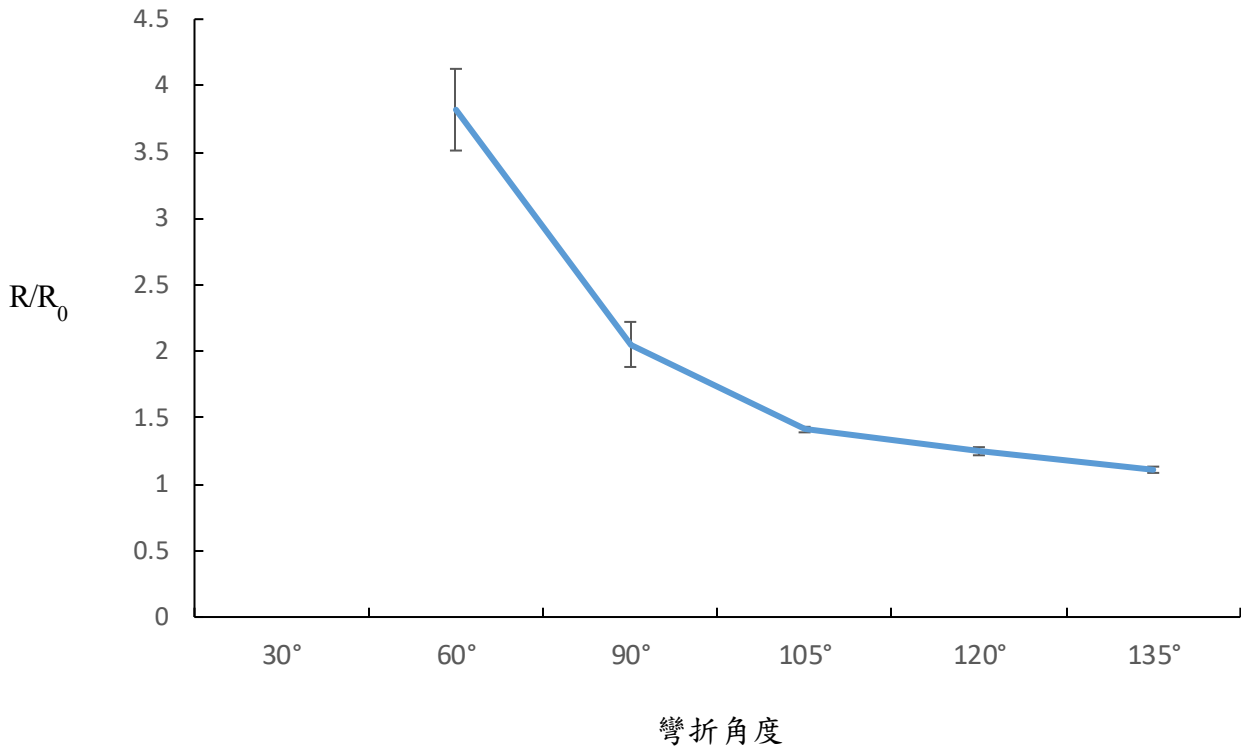


圖 4.6 彎折角度與標準化電阻關係圖

4.7 小結

本研究根據實驗設計之 ANOVA 分析討論顯著因子後，在驗證實驗以最佳可行解參數配製墨水，其最佳化墨水之黏度與表面張力在經過三次重複配製後證實的確最接近預測目標值。並透過最佳導電列印層數驗證，當列印層數於 75 層時為本研究之石墨烯墨水最佳導電效率的列印層數。最後以列印層數 75 層為標準試印最佳化墨水。透過物性分析觀察列印電阻在不同彎折角度下電阻值的變化。得出結論，當彎折角度小於 90° 時石墨烯電阻仍然維持良好導電性能，僅有些微的電阻改變，顯示本研究之石墨烯導電墨水確實具有相當程度的彎折性能。

第五章 結論與未來建議

5.1 結論

以往相關的研究多專注於如何開發具有高導電性能的石墨烯導電墨水，鮮少針對溶劑材料性質做全面性的考量，因此經常使用對環境有害之溶劑或是需要在列印之後經過加熱後處理以提高導電性能。

本研究旨在開發一高導電性、高分散性、對環境無害並且可以應用於一般商用噴墨列印機的石墨烯導電墨水，利用實驗設計法(Design of Experiments, DOE)優化石墨烯墨水，並將列印層數進行最佳化分析，最後以物性測試分析電阻的可彎折性能。

在導電墨水部分，透過實驗設計回歸分析結果，歸納以下結論：當材料配製參數為水：酒精：PEG：石墨烯 = 11(ml)：7(ml)：1(ml)：0.03(g)，可以有效地噴印出墨水並達到低電阻。

而在列印層數部分，根據最佳導電效率列印層數分析結果顯示列印層數從 60 層至 75 層時，能有效率地使電阻值下降；當列印層數從 75 層到 90 層間，電阻雖無反增趨勢，幾乎處於持平狀態，故以 75 層為本實驗之最佳導電效率列印層數。

最後，將優化後的石墨烯墨水列印 75 層，並測試其彎折狀況下之導電性能，證明本實驗之石墨烯電阻在彎折角度 90°前仍然具備良好的導電性，此分析演示了石墨烯優異的機械延展性，能夠在基板延伸變形時維持導電性能，往後將有助於應用在可撓式感測器、導電電極等。

5.2 未來建議

石墨烯雖然是相當具有潛力的導電材料，且已有相當多的研究將其應用於導電墨水上。然而將石墨烯導電墨水應用於噴墨列印需有多方面的考量，首先墨水必須具備良好的流體性質使其能夠順利噴印，再者噴印出的墨水必須具備一定的導電性能，不同的列印基板材質也會影響列印的型態與導電性能。

故本研究在時間、成本與實驗環境上的限制而有不足的部分給予以下建議：

1. 本研究僅以光面紙作為本實驗導電墨水之基板，未來建議嘗試將導電墨水列印於不同的軟性基板上加以分析探討。
2. 建議未來可以針對本研究之石墨烯導電墨水進行生物相容性相關的試驗。

參考文獻

1. 蘇清源(2013)。 石墨烯量產技術與產業應用。光連：光電產業與技術情報， (108)， 61-71。
2. Capasso, A., Castillo, A. D. R., Sun, H., Ansaldo, A., Pellegrini, V., & Bonaccorso, F. (2015). Ink-jet printing of graphene for flexible electronics: an environmentally-friendly approach. *Solid State Communications*, 224, 53-63.
3. Su, C. Y., Lu, A. Y., Xu, Y., Chen, F. R., Khlobystov, A. N., & Li, L. J. (2011). High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation. *ACS nano*, 5(3), 2332-2339.
4. Clark, D. A. (2010). *Major Trends in Gravure Printed Electronics*(Unpublished bachelor's dissertation). California Polytechnic State University, San Luis Obispo.
5. Harutyunyan, A. R., Chen, G., Paronyan, T. M., Pigos, E. M., Kuznetsov, O. A., Hewaparakrama, K., ... & Sumanasekera, G. U. (2009). Preferential growth of single-walled carbon nanotubes with metallic conductivity. *Science*, 326(5949), 116-120.
6. Huang, L., Huang, Y., Liang, J., Wan, X., & Chen, Y. (2011). Graphene-based conducting inks for direct inkjet printing of flexible conductive patterns and their applications in electric circuits and chemical sensors. *Nano Research*, 4(7), 675-684.
7. Hyun, W. J., Secor, E. B., Hersam, M. C., Frisbie, C. D., & Francis, L. F. (2015). High-resolution patterning of graphene by screen printing with a silicon stencil for highly flexible printed electronics. *Advanced Materials*, 27(1), 109-115.
8. Jones, G., & Talley, S. K. (1933). The viscosity of aqueous solutions as a function of the concentration. *Journal of the American Chemical Society*, 55(2), 624-642.
9. Khan, U., O'Neill, A., Porwal, H., May, P., Nawaz, K., & Coleman, J. N. (2012). Size selection of dispersed, exfoliated graphene flakes by controlled centrifugation. *Carbon*, 50(2), 470-475.
10. Kong, D., Le, L. T., Li, Y., Zunino, J. L., & Lee, W. (2012). Temperature-dependent electrical properties of graphene inkjet-printed on flexible materials. *Langmuir*, 28(37), 13467-13472.
11. Kunnari, E., Valkama, J., Keskinen, M., & Mansikkamäki, P. (2009). Environmental evaluation of new technology: printed electronics case study. *Journal of Cleaner Production*, 17(9), 791-799.
12. Li, J., Rossignol, F., & Macdonald, J. (2015). Inkjet printing for biosensor fabrication: combining chemistry and technology for advanced manufacturing. *Lab on a Chip*, 15(12), 2538-2558.
13. Lim, S., Kang, B., Kwak, D., Lee, W. H., Lim, J. A., & Cho, K. (2012). Inkjet-printed reduced graphene oxide/poly (vinyl alcohol) composite electrodes for flexible

- transparent organic field-effect transistors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(13), 7520-7525.
14. Majee, S., Song, M., Zhang, S. L., & Zhang, Z. B. (2016). Scalable inkjet printing of shear-exfoliated graphene transparent conductive films. *Carbon*, 102, 51-57.
 15. Mette, A., Richter, P. L., Hörteis, M., & Glunz, S. W. (2007). Metal aerosol jet printing for solar cell metallization. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 15(7), 621-627.
 16. Secor, E. B., Prabhumirashi, P. L., Puntambekar, K., Geier, M. L., & Hersam, M. C. (2013). Inkjet printing of high conductivity, flexible graphene patterns. *The journal of physical chemistry letters*, 4(8), 1347-1351.
 17. Sekitani, T., Yokota, T., Zschieschang, U., Klauk, H., Bauer, S., Takeuchi, K., ... & Someya, T. (2009). Organic nonvolatile memory transistors for flexible sensor arrays. *Science*, 326(5959), 1516-1519.
 18. Singh, M., Haverinen, H. M., Dhagat, P., & Jabbour, G. E. (2010). Inkjet printing—process and its applications. *Advanced materials*, 22(6), 673-685.
 19. Wang, S., Yi, M., & Shen, Z. (2016). The effect of surfactants and their concentration on the liquid exfoliation of graphene. *RSC Advances*, 6(61), 56705-56710.
 20. Wan Wang, S., Zhang, Y., Abidi, N., & Cabrales, L. (2009). Wettability and surface free energy of graphene films. *Langmuir*, 25(18), 11078-11081.

附錄

附錄一 反應值誤差試算

計算公式： $|量測值-目標值|/目標值$

樣本	黏度(cP)	黏度誤差百分比	表面張力(mN/m)	表面張力誤差百分比	誤差百分比總和
1	4.5	100%	30.5	8.9%	108.9%
2	4.95	120%	31	7.4%	127.4%
3	5.4	140%	30	8.9%	148.9%
4	7.95	253.3%	31.5	5.9%	259.2%
5	6.15	173.3%	32	4.4%	177.7%
6	5.1	126.6%	31	7.4%	134%
7	5.25	133.3%	31	7.4%	140.1%
8	5.25	133.3%	31	7.4%	140.1%
<u>9</u>	<u>3.9</u>	<u>73.3%</u>	<u>34</u>	<u>1.4%</u>	<u>74.7%</u>
<u>10</u>	<u>3.45</u>	<u>53.3%</u>	<u>29.5</u>	<u>11%</u>	<u>64.3%</u>
<u>11</u>	<u>3.3</u>	<u>46.6%</u>	<u>31</u>	<u>7.4%</u>	<u>54%</u>

<u>12</u>	<u>4.05</u>	<u>80%</u>	<u>33.5</u>	<u>0%</u>	<u>80%</u>
13	5.85	160%	34	1.4%	161.4%
14	5.1	126.6%	33.5	0%	126.6%
<u>15</u>	<u>3.75</u>	<u>66.6%</u>	<u>31</u>	<u>7.4%</u>	<u>74%</u>
16	4.35	93.3%	31	7.4%	100.7%

附錄二 石墨烯導電墨水之可行解

Number	水(ml)	酒精(ml)	PEG(ml)	石墨烯(g)	黏度(cP)	表面張力 (mN/m)	Desirability
1	11.00	7.00	1.00	0.03	3.7071	33.4999	0.955
2	11.00	7.01	1.00	0.03	3.70991	33.4999	0.955
3	11.00	7.00	1.00	0.03	3.70331	33.4908	0.955
4	11.00	7.02	1.00	0.03	3.7143	33.4999	0.954
5	11.00	7.00	1.00	0.02	3.69362	33.4749	0.954
6	11.00	7.00	1.00	0.02	3.67628	33.4426	0.952
7	10.99	7.09	1.00	0.03	3.74429	33.4999	0.951
8	10.96	7.05	1.00	0.03	3.7444	33.4999	0.951
9	11.00	7.00	1.00	0.02	3.66605	33.4228	0.951
10	11.00	7.00	1.01	0.02	3.67001	33.4192	0.950
11	11.00	7.15	1.00	0.03	3.75693	33.5	0.950
12	10.90	7.01	1.00	0.03	3.76514	33.5001	0.949
13	11.00	7.04	1.00	0.02	3.6584	33.3838	0.947

14	11.00	7.24	1.00	0.04	3.78703	33.4999	0.946
15	11.00	7.34	1.00	0.04	3.81198	33.4917	0.942
16	11.00	7.37	1.00	0.04	3.8254	33.5	0.942
17	11.00	7.34	1.01	0.04	3.8286	33.4999	0.941
18	11.00	7.43	1.00	0.04	3.8428	33.5	0.940
19	11.00	7.43	1.00	0.04	3.84486	33.4998	0.940
20	11.00	7.47	1.00	0.05	3.85439	33.4999	0.938
21	10.99	7.54	1.00	0.05	3.87726	33.4999	0.936
22	11.00	7.55	1.00	0.05	3.87918	33.4999	0.936
23	11.00	7.61	1.00	0.05	3.89322	33.4999	0.934
24	11.00	7.61	1.00	0.05	3.89386	33.5	0.934
25	11.00	7.68	1.00	0.06	3.91444	33.4999	0.932
26	11.00	7.73	1.00	0.06	3.9284	33.5	0.930
27	10.99	7.71	1.00	0.06	3.9262	33.5	0.930
28	11.00	7.75	1.00	0.06	3.92923	33.5	0.930
29	10.95	7.72	1.00	0.06	3.95247	33.5	0.927

30	10.58	7.70	1.00	0.04	3.98918	33.5	0.923
31	10.98	7.74	1.06	0.06	4.00076	33.5001	0.922
32	10.70	7.00	1.00	0.02	3.71216	33.2209	0.921
33	11.00	7.93	1.00	0.06	3.92431	33.3944	0.9118
34	10.47	7.20	1.00	0.06	3.1584	33.5	0.903
35	10.47	7.24	1.00	0.06	4.16497	33.5001	0.902
36	10.95	7.00	1.64	0.02	4.20523	33.4999	0.897
37	11.00	7.14	1.98	0.02	4.4773	33.4975	0.864
38	11.00	7.64	1.67	0.06	4.56192	33.4999	0.854
39	10.75	7.00	2.20	0.02	4.71764	33.5	0.834
40	11.00	9.24	1.00	0.06	3.82778	32.4098	0.814
41	11.00	7.58	1.99	0.06	4.87111	33.4999	0.814
42	9.54	7.00	2.24	0.02	5.03718	32.8699	0.726
43	9.78	7.05	3.00	0.02	5.60936	32.1826	0.681