

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

噴印鈦酸鋇奈米顆粒之表面型態研究及應用
於複合介電層可撓式電容元件

Topography Study of Inkjet-printed Barium Titanate
Nanoparticles and its Application in Composite
Dielectric Flexible Capacitors

研究生：梁雁汝

指導教授：吳樸偉 教授

鄭裕庭 教授

中華民國 一零二年 七月

噴印鈦酸鋇奈米顆粒之表面型態研究及應用於複合介電
層可撓式電容元件

Topography Study of Inkjet-printed Barium Titanate
Nanoparticles and its Application in Composite Dielectric
Flexible Capacitors

研 究 生：梁雁汝

Student: Yen-Ju Liang

指導教授：吳樸偉 教授

Advisor: Prof. Pu-Wei Wu

鄭裕庭 教授

Prof. Yu-Ting Cheng

國立交通大學
材料科學與工程學系

碩 士 論 文

A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering
College of Engineering

National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in

Materials Science and Engineering

July, 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一零二 年 七 月

噴印鈦酸鋇奈米顆粒之表面型態研究及應用於複合介電層可撓式電容元件

研究生：梁雁汝

指導教授：吳樸偉 教授

鄭裕庭 教授

國立交通大學

材料科學與工程學系 碩士班

摘要

軟性電子是現今的研究趨勢，其中噴墨的製程技術有許多的優勢。薄膜的均勻性常是影響元件性能的關鍵，然而噴墨液滴在基板上容易形成的環型沉積會造成薄膜的品質不佳，因此本研究的主旨為開發噴墨均勻的鈦酸鋇墨水。應用方面，噴墨奈米複合材料作為全噴墨式軟性電容的介電層，以達到可撓取、低成本、高電容值及低漏電流的目的。以水、乙二醇及二甘醇作為墨水溶劑，使用球磨法及加入分散劑，成功製備出兩種不同混合溶劑、粒徑 500 nm 以下且懸浮良好的鈦酸鋇墨水。其黏度與表面張力在 25 °C 下分別為 8.7、2.3 cps 及 51.5、56 mN/m，皆能順利的用於噴墨。用 SEM 及白光繞射觀察得知，我們使用混合溶劑系統，成功在 25°C 基板上噴墨出均勻的液滴，改善咖啡環(Coffee Ring)效應的產生。且當液滴的均勻度變好，噴墨線及薄膜的品質也會跟著改善。最後，噴墨自製的鈦酸鋇墨水與市售的負光阻 SU-8 結合製作出全噴墨式複合介電層軟性電容。電容值最高為

8.28 pF/mm²，且有高介電常數 12.44，然而因厚度較厚因此比文獻中其他有機電容元件的電容值小。未來若降低厚度，對於提高電容值仍有很大的空間。



Topography Study of Inkjet-printed Barium Titanate Nanoparticles and its Application in Composite Dielectric Flexible Capacitors

Student: Yen-Ju Liang

Advisor: Prof. Pu-Wei Wu

Prof. Yu-Ting Cheng.

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

Recently, ink-jet printing technology has become an important production means for flexible electronics. It is recognized that the topography of the inkjet-printed droplet on the substrate is very critical because its uniformity and distribution have tremendous influence over the resulting device performance. The objective of this thesis is to develop an uniformly-deposited barium titanate ink for the purpose of fabricating an all-inkjet-printed flexible capacitor with a nanocomposite dielectric to achieve low-cost, high capacitance, and low current-leakage. With the addition of suitable dispersant and the adoption of a ball-milling process, we successfully prepare a homogeneous barium titanate dispersion with barium titanate in less than 500 nm size. The formulation

is optimized so the barium titanate ink can be properly printed. Observations from scanning electron microscope and white light interferometer, the undesirable “coffee ring effect” is largely mitigated when we identify a mixture including a solvent with low-boiling-point and high surface tension and another solvent with high-boiling-point and low surface tension. Without the “coffee ring” pattern, we are able to ink-jet print two-dimensional line and three-dimensional surface/plane reproducibly. By ink-jet printing barium titanate nanoparticles and commercially available negative photoresist (SU-8) sequentially on a flexible PI substrate, a nanostructured composite dielectric is successfully demonstrated. The flexible capacitor exhibits a capacitance of 8.28 pF/mm² and a relative permittivity of 12.44. However, due to its relatively larger thickness, the recorded capacitance is less than that of organic capacitors reported in the literatures.

誌謝

研究所的兩年過得很快，不過要感謝的人很多很多。首先感謝吳樸偉老師及鄭裕庭老師，謝謝你們在研究上給予的想法及建議，除了學術外也告訴我很多道理，特別感謝吳老師對英文的教導與經驗傳授。另外，謝謝口試委員李積琛老師的建議。

實驗室是個溫暖的大家庭。先是感謝學長姊的照顧，張雲閔、謝育淇、陳境妤、張玉塵、廖晨宏、郭哲偉、邱尊偉、許議文、陸意德、李孟翰、張立忠，除了實驗還給我很多思考面向的啟發，還有很多快樂的回憶。還有同屆的同學，黃柏翰、陳欣儀、李依叡、林韋霖、林建程、傅宥閔，碩士生涯有你們的陪伴真的很開心，謝謝你們包容任性的我，畢業後希望大家的路都走的順遂、阿閔的研究之路順利。還有碩一的陳詠民、孫佑、葉晟瑋、丁萱維、蔡延璋，祝你們的研究都能有好的成果。要感謝的話太多了，所以就不一一詳述。

能完成這份論文，還要感謝許多實驗室儀器的借用，李積琛、劉大酋、黃華宗、徐文祥老師實驗室，以及這些實驗室的學長及同學們。還要感謝材料系的儀器助教，跟我討論數據、提供建議。

感謝許多的親戚及好友，在我低落時給予鼓勵，讓我有繼續努力的動力。最後要感謝我的父母以及我的家人，在我的求學路上，除了給予經濟幫助，也不斷的給予關懷及支持，我非常的珍惜與感激。

目錄

摘要.....	i
Abstract.....	iii
誌謝.....	v
目錄.....	vi
表目錄.....	ix
圖目錄.....	x
第 1 章 前言.....	1
第 2 章 文獻回顧.....	3
2.1 噴墨製程.....	3
2.1.1 噴墨原理.....	4
2.1.2 噴墨技術應用.....	7
2.2 噴墨與沉積的現象.....	9
2.2.1 液滴沉積.....	9
2.2.2 咖啡環現象(Coffee Ring Effect).....	10
2.2.3 圖案設計與解析度.....	11
2.3 噴墨製程製作電子元件.....	13
2.3.1 噴墨有機電容元件.....	14
2.3.2 噴墨無機材料墨水.....	16
2.3.3 噴墨複合介電層電容元件.....	20

2.4 研究動機.....	21
第 3 章 實驗方法與步驟	23
3.1 實驗藥品與儀器	25
3.1.1 實驗藥品	25
3.1.2 實驗儀器	25
3.2 墨水製備.....	32
3.2.1 鈦酸鋇漿料製備	32
3.2.2 性質量測及分散評估	35
3.2.3 沉降測試	35
3.3 噴墨製程.....	36
3.3.1 材料噴印機介紹	36
3.3.2 噴墨圖形	38
3.4 製備可撓式電容元件	39
第 4 章 結果與分析	42
4.1 墨水分析.....	42
4.1.1 球磨效果分析	42
4.1.2 鈦酸鋇漿料性質	45
4.1.3 墨水分散評估	47
4.1.3.1 粒徑分析	47
4.1.3.2 沉降測試	47
4.1.4 熱重分析	50

4.2 噴墨特性評估.....	51
4.2.1 液滴沉積精準度測試	51
4.2.2 基板溫度的影響	55
4.2.3 改善咖啡環效應	58
4.2.4 圖形形貌分析	62
4.2.4.1 線形貌分析	62
4.2.4.2 面形貌分析	68
4.3 應用於電容元件	71
4.3.1 元件電性量測	71
4.3.2 沉積均勻度對電容值的影響	75
第 5 章 結論與未來展望	76
參考文獻.....	78

表目錄

表 2.1：噴墨有機電容元件相關文獻。	15
表 2.2：陶瓷顆粒墨水相關文獻。	17
表 2.3：噴墨複合介電層電容元件相關文獻。	20
表 3.1：實驗藥品清單。	25
表 4.1：溶劑參數表。	46
表 4.2：墨水 ED75 及 DD25 黏度量測表。	46
表 4.3：墨水 ED75 及 DD25 的性質整理。	46
表 4.4：不同時間下墨水 ED75 表面的濃度。	48
表 4.5：不同時間下墨水 DD25 表面的濃度。	49
表 4.6：電容噴墨的順序與電容值。	73

圖目錄

圖 1.1：未來軟性電子產品的可能性。	2
圖 2.1：噴墨技術的分類。	4
圖 2.2：連續式噴墨。	5
圖 2.3：熱泡式噴墨原理。	6
圖 2.4：壓電式噴墨原理。	7
圖 2.5：噴墨技術的應用。	8
圖 2.6：液滴沉積的五個過程。	9
圖 2.7：環形沉積。	10
圖 2.8：咖啡環效應的示意圖。	11
圖 2.9：不同像素的圖案：(a) 2×2 像素 (b) 4×4 像素。	12
圖 2.10：電容元件的基本架構。	14
圖 2.11：鈣鈦礦結構示意圖。	18
圖 2.12：鈦酸鋇的結構隨溫度所產生的變化。	18
圖 2.13：鈦酸鋇極化時， Ti^{4+} 離子相對於 O^{2-} 離子的位移。	19
圖 3.1：實驗架構圖。	24
圖 3.2：光罩對準曝光機。	29
圖 3.3：掃描式電子顯微鏡。	29
圖 3.4：白光繞射儀。	30
圖 3.5：三維輪廓及表面粗度量測儀。	30

圖 3.6：熱重分析儀。	31
圖 3.7：微電腦觸控型黏度計及椎板式樣品槽。	31
圖 3.10：鈦酸鋇墨水製備流程圖。	34
圖 3.11：噴墨印刷系統。	37
圖 3.12：墨匣與噴頭。	37
圖 3.13：噴墨成形示意圖。	38
圖 3.14：可撓式電容的外觀與示意圖。	40
圖 3.15：製備電容元件流程圖。	41
圖 4.1：未經過研磨的鈦酸鋇粉體。	43
圖 4.2：1 vol% 鈦酸鋇懸浮液未經球磨製程之粒徑分布圖。	43
圖 4.3：5 vol% 鈦酸鋇懸浮液加入球磨製程（墨水 ED75）之粒徑分布圖。	44
圖 4.4：研磨後的鈦酸鋇粉體。	44
圖 4.5：墨水 DD25 之粒徑分布圖。	47
圖 4.6：放置不同時間下的墨水 ED75 外觀；(a)剛完成的墨水、(b)一天、(c)三天、(d)四天、(e)六天及(f)八天。	49
圖 4.7：放置不同時間下的墨水 DD25 外觀；(a)剛完成的墨水、(b)一天、(c)三天、(d)五天、(e)六天及(f)八天。	49
圖 4.8：熱重損失圖：(a) 墨水 ED75 及(b) 墨水 DD25。	50
圖 4.9：墨水 ED75 於 Z=1 mm 的液滴沉積。	53
圖 4.10：墨水 DD25 於 Z=1 mm 的液滴沉積。	53
圖 4.11：墨水 DD25 於 Z=0.5 mm 的液滴沉積。	53

圖 4.12：墨水 ED75 於 20 V 的噴墨狀況。	54
圖 4.13：墨水 DD25 於 16 V 的的噴墨狀況。	54
圖 4.14：墨水 ED75 於 25 °C 基板下沉積液滴的俯視圖。	56
圖 4.15：墨水 ED75 於 25 °C 基板下沉積液滴的 3D 輪廓圖；(a)俯視圖、(b)側視圖及(c)表面輪廓。	56
圖 4.16：墨水 ED75 於 60 °C 基板下沉積液滴的俯視圖。左上圖為液滴中心於 35000 倍率下俯視圖。	57
圖 4.17：墨水 ED75 於 60 °C 基板下沉積液滴的 3D 輪廓圖；(a)俯視圖、(b)側視圖及(c)表面輪廓。	57
圖 4.18：墨水 DD25 於 25 °C 基板下沉積液滴的俯視圖。	60
圖 4.19：墨水 DD25 於 25 °C 基板下沉積液滴的 3D 輪廓圖；(a)俯視圖、(b)側視圖及(c)表面輪廓。	60
圖 4.20：墨水 DD25 於 60 °C 基板下沉積液滴的俯視圖。	61
圖 4.21：墨水 DD25 於 60 °C 基板下沉積液滴的 3D 輪廓圖；(a)俯視圖、(b)側視圖及(c)表面輪廓。	61
圖 4.22：因表面張力梯度而產生的 Marangoni flow。	62
圖 4.23:墨水 ED75 於 25 °C 基板下噴墨不同點距的單行點陣列圖形： (a)55 μm 、(b)50 μm 、(c)45 μm 、(d)40 μm 、(e)35 μm 、(f)30 μm 、(g)25 μm 及(h)20 μm 。	64
圖 4.24:墨水 ED75 於 60 °C 基板下噴墨不同點距的單行點陣列圖形： (a)70 μm 、(b)60 μm 、(c)55 μm 、(d)50 μm 、(e)45 μm 、(f)40 μm 、(g)35 μm 及(h)25 μm 。	65
圖 4.25:墨水 DD25 於 25 °C 基板下噴墨不同點距的單行點陣列圖形： (a)70 μm 、(b)60 μm 、(c)55 μm 、(d)45 μm 、(e)35 μm 、(f)30 μm 。	

μm 及(g)25 μm 。66
圖 4.26: 墨水 DD25 於 60 °C 基板下噴墨不同點距的單行點陣列圖形； (a)65 μm 、(b)55 μm 、(c)50 μm 、(d)45 μm 、(e)40 μm 、(f)35 μm 及(g)25 μm 。67
圖 4.27：不同墨水於 25 °C 基板下噴墨點距為 20 μm 的薄膜側視圖； (a)ED75, (b)DD25。68
圖 4.28: 墨水 ED75 於不同基板溫度及點距噴墨 0.3 mm×0.3 mm 的面； (a)-(c)為沉積在溫度 25 °C 的基板、(d)-(f)為沉積在溫度 60 °C 的基板；(a)、(d)40 μm ， (b)、(d)30 μm ，(c)、(d)25 μm 。69
圖 4.29：墨水 DD25 於不同基板溫度及點距噴墨 0.3 mm×0.3 mm 的 面：(a)-(c)為沉積在溫度 25 °C 的基板, (d)-(f)為沉積在溫度 60 °C 的基板；(a)、(d)40 μm ，(b)、(d)35 μm ，(c)、(d)30 μm 。70
圖 4.30：電容值與 BaTiO ₃ 含量的關係。73
圖 4.31：介電常數與 BaTiO ₃ 含量的關係。74
圖 4.32：(a)鈦酸鋇均勻沉積的複合膜、(b)鈦酸鋇產生環形沉積的複 合膜及(c)複合膜(b)的等效電路圖。75

第1章 前言

近幾年來，隨著半導體及電子科技產業的發達，大幅的改善人類的生活，手機、電腦等電子產品成為人人不可或缺的生活必需品，讓生活更豐富且帶來更多的便利。這些電子產品主要是以矽晶片及玻璃為基板，然而隨著人類的生活型態改變，輕、薄、短、小已經不是唯一目標，因為易碎、重量較重及成本考量，有彈性及可撓曲成為目前電子產品的另一個重要需求，因此開創了具有輕薄、軟性、低成本優勢的「軟性電子」(Flexible Electronics) 新世代，全新的應用即將再度改變人類的生活型態。

「軟性電子」這個名詞是在 2005 年 IEEE 會議上提出，定義其技術範圍為：「一種建置在薄塑膠片或金屬薄片之軟性或可彎曲基板上的元件與材料技術。使用非晶矽、低溫多晶矽及有機半導體材料」。Gundlach 在 2007 年 Nature Materials 雜誌上發表一篇文章展示軟性電子產品的可能性：在未來的生活，就連一瓶鮮奶也能夠有感測溫度、顯示即時資訊的功能，且為了維持運作，同時具備電力供應及無線通訊[1]，如圖 1.1。軟性電子現在已有許多應用，像是在感測器(Sensor)、無線辨識系統(Radio Frequency Identification ; RFID)、顯示器(Display)、太陽能電池等。

傳統的印刷電路板製作採用黃光微影製程，需要多道的精密步驟及高成本的儀器，無法達成軟性電子的低成本優勢。因此，噴墨印刷、傳統印刷技術、捲軸、刮刀塗佈等低成本的製程研究開始越來越熱門。本研究選用極具潛力的噴墨製程來開發軟性電子元件。



圖 1.1：未來軟性電子產品的可能性[1]。

第2章 文獻回顧

2.1 噴墨製程

噴墨印刷技術目前已經是個普及的印刷技術，市場上有許多知名販售噴墨印表機的廠商，例如惠普(HP)、佳能(Canon)、利盟(Lexmark)和愛普生(EPSON)，幾乎家家戶戶都有一台噴墨印表機。這種噴墨印刷技術能以低價格提供高解析度的圖案輸出，

噴墨印刷指的是從微小的噴嘴中噴射微量液滴到基板的技術，是一種非接觸式的印刷技術，因此可在任何形狀或材料的表面噴出微量的液滴形成圖像。下列是相較於傳統的黃光微影製程的優勢：

1. 直接印刷，不須先用光阻定義位置。
2. 製程步驟少；一般的黃光微影製程需先塗佈想要的材料，再塗佈光阻，經過曝光、顯影、蝕刻後，最後將光阻洗掉，共六個步驟才能夠得到想要的圖形。而使用噴墨技術的直接印刷只需要一個步驟。
3. 原料使用效率 100%，因此是很環保的技術。
4. 成本低廉。
5. 不須許多精密且高成本的設備。
6. 應用廣泛，範圍從大型的海報印刷，小到微機電系統的製備都是噴墨印刷的可應用範圍。

2.1.1 噴墨原理

這種噴出微量液滴的技術可分成兩大類：連續式(Continuous)及供需式(Drop-on-Demand；DOD)，如圖 2.1。

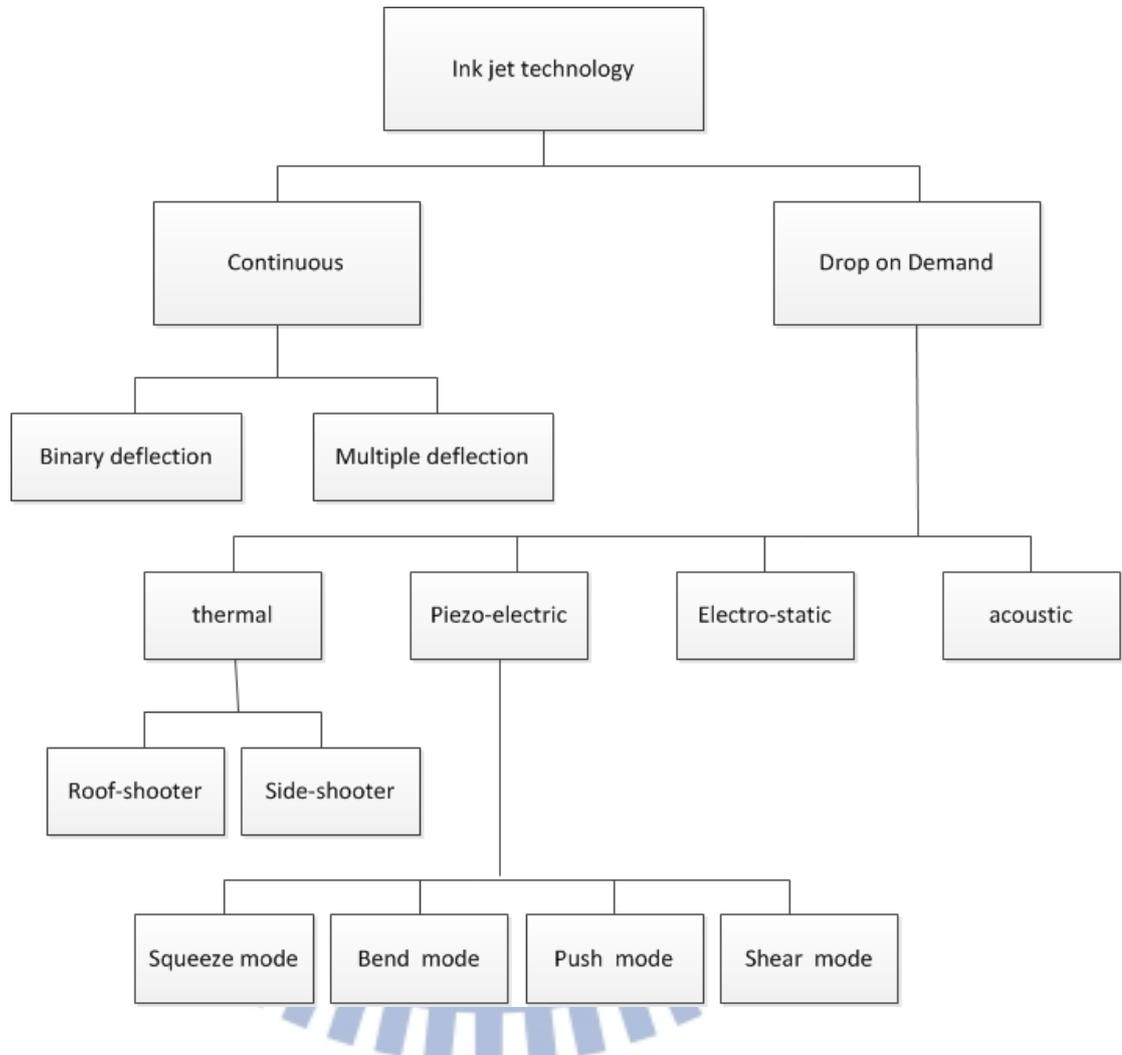


圖 2.1：噴墨技術的分類[2]。

連續式是以 80K 至 100K Hz 的高頻率驅動，有文獻展示能將頻率增加至 1M Hz [3]，而墨滴則以每秒八萬到十萬個的速度不斷地噴出，通過電極使其帶電荷，再以偏壓板不同程度的偏壓來控制其運動方向，

將需要的墨滴帶到要印刷的表面上，不需要的則導入回收槽。連續式的噴墨只要啟動，墨水就會不斷地從噴頭噴出，只有在關掉開關的情況下，墨水才會停止噴出。圖 2.2 是連續式噴墨的示意圖。依偏壓板原理可分成雙向偏移(Binary Deflection)與多向偏移(Multiple Deflection)兩類。由於噴頭與要印刷的表面間有很大的距離，因此被印刷的物品的厚度尺寸上較不受限制。主要應用在標籤、條碼、包裝等。雖然有印刷快速的優點但解析度不佳。

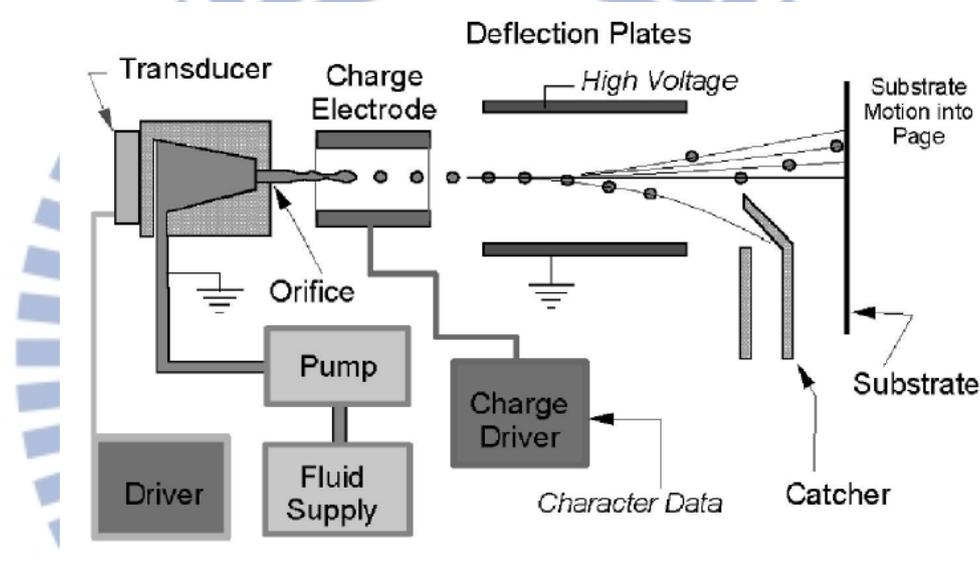


圖 2.2：連續式噴墨[4]。

供墨式則是當需要時，利用壓力脈衝噴出墨滴，依照驅動方式的不同可分成四類：(1)熱泡式(Thermal Bubble)、(2)壓電式(Piezoelectric)、(3)靜電式(Electro-static)及(4)音波式(Acoustic)。目前市場上以熱泡式與壓電式為主流。

熱泡式是利用加熱元件將墨水瞬間氣化，形成氣泡，如圖 2.3 所示。產生的高壓氣泡會推擠周邊的墨水自噴頭噴出，之後加熱器又快速的冷卻，由氣態回復成液態脫離飛出。市售的 HP 及 Canon 印表機

即用此原理。依照噴頭的不同位置分成 roof-shooter mode 及 side-shooter mode。然而產生高溫的運作原理限制墨水的選擇性，因此這種驅動方式應用領域有限。

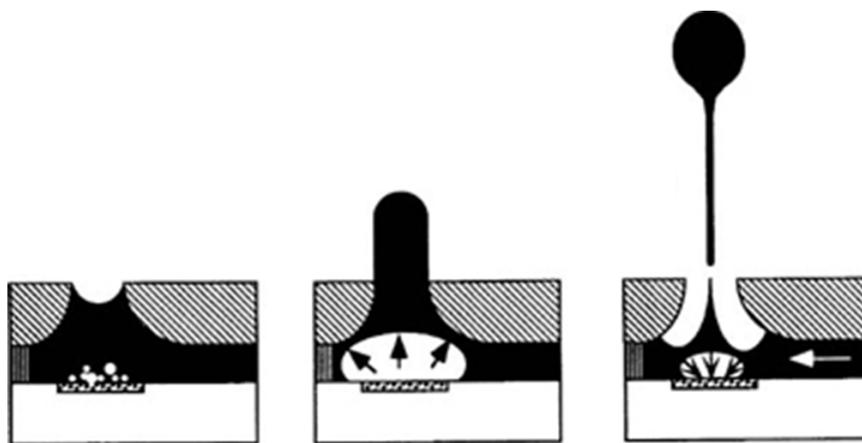


圖 2.3：熱泡式噴墨原理[2]。

應用較廣的壓電式是利用電壓驅動壓電陶瓷元件(Piezo-ceramic)使之變形而擠壓墨水至噴頭，當瞬間的壓力大於液體的表面張力，墨水即從噴頭射出，接著壓電陶瓷再產生反方向的應力，此應力大於液滴的內聚力讓液滴脫離液體。圖 2.4 是壓電式噴墨的示意圖。市售的 Eapson 印表機即用此原理。依照壓電而產生不同的變形機械情況可分為四類：(1)彎曲型(Bend mode)、(2)推擠型(Push mode)、(3)剪切型(Shear mode)及(4)收縮管型(Squeeze Tube mode)。

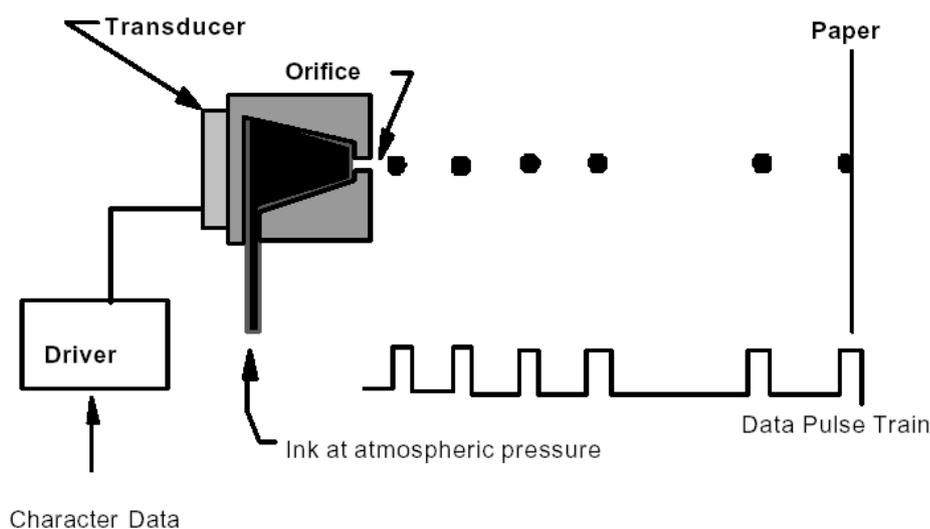


圖 2.4：壓電式噴墨原理[5]。

以上為產生液滴的幾種方式，然而影響印刷品質的因素還有很多，包含液滴大小、液滴位置控制、基材的吸收與否、乾燥速度等。另外，還需考慮墨匣內的情形，如墨匣與墨水的相容性、墨水流道、供墨的穩定程度等等。

2.1.2 噴墨技術應用

噴墨技術可用於特定圖形沉積(Patterned deposition)、連續膜沉積(Continuous film deposition)或是直接印刷(Direct printing)。製作平面顯示器常使用噴墨製程，傳統方法是先用光阻定出要沉積的位置，再利用旋轉塗佈、曝光及顯影的方式沉積，然而這樣的流程只限於單一顏色，沉積紅藍綠三原色就必須經過三次上述的流程，不僅流程繁複更浪費大部分的材料。而使用噴墨技術在特定區域噴出需要的顏色，如圖 2.5(a)，便可使製程簡化及節省材料。另一方面，噴墨技術透過

控制噴出液滴的數量、體積，噴出大量的液滴便能形成連續膜，再乾燥後形成薄膜，如圖 2.5(b)，可用於光阻的塗佈，節省傳統需要光罩曝光、顯影等步驟。而直接印刷即直接在基板上噴出想要的圖形，如圖 2.5(c)，例如噴印奈米導電顆粒直接噴出電路或微機電系統 (MEMS)。

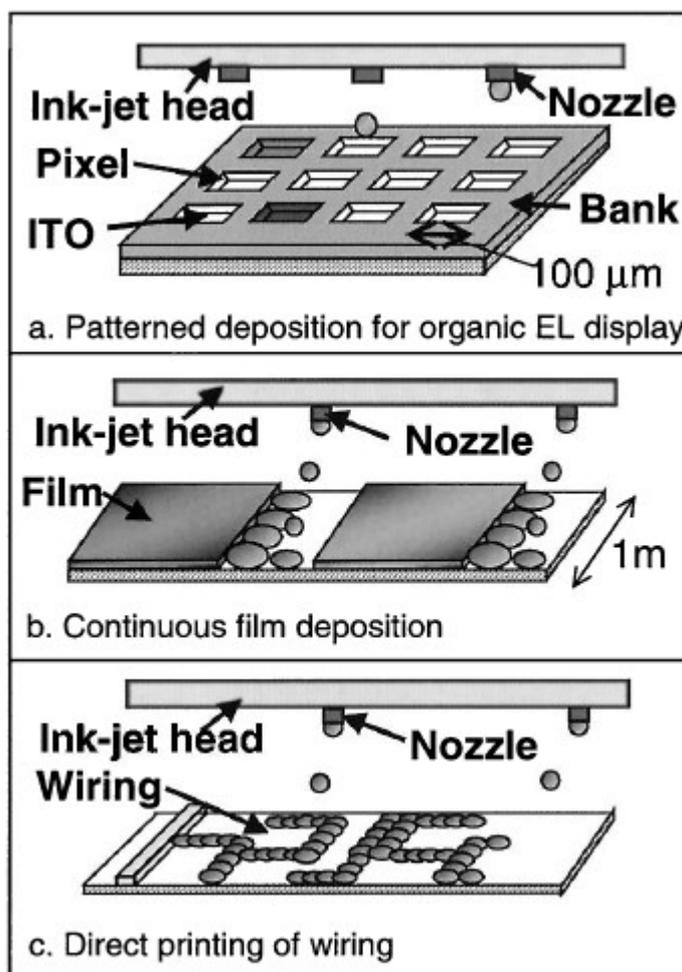


圖 2.5：噴墨技術的應用[6]。

2.2 噴墨與沉積的現象

2.2.1 液滴沉積

如圖 2.6 所示，液滴沉積分為五個過程：(1)從噴頭射出 (2)墨滴降落 (3)撞擊基板 (4)在基板上擴散 (5)乾燥。

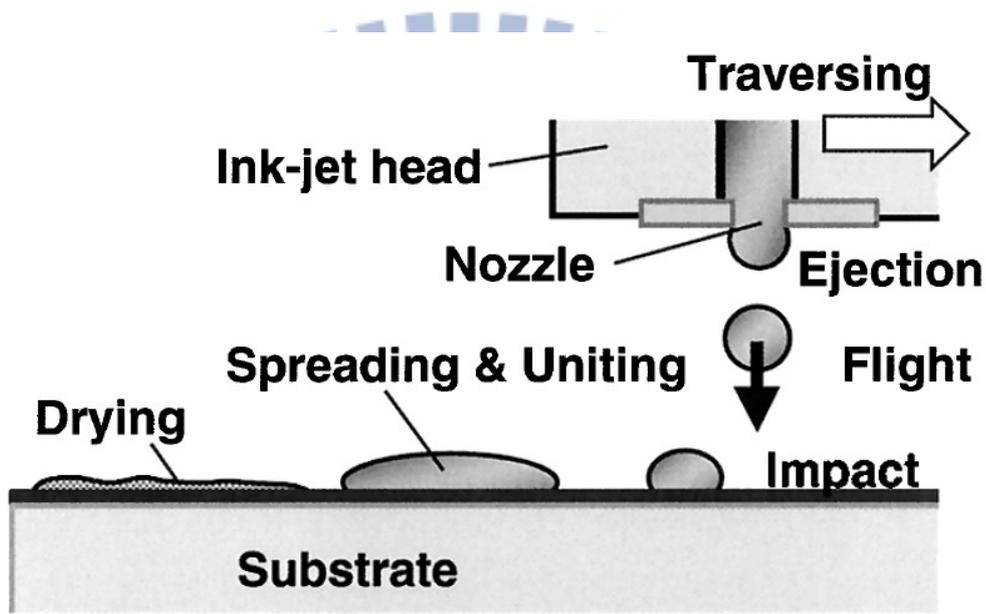


圖 2.6：液滴沉積的五個過程[6]。

最後的乾燥現象被認為是影響薄膜形狀的關鍵過程，即使液滴的表面是平的，仍不能代表乾燥後的固體表面也是平的。一個濺出在桌面上的咖啡液滴乾燥後，我們發現會形成一個密集的環狀沉積，如圖 2.7，這個現象稱為咖啡環現象(Coffee Ring Effect)。這個現象不只發生在咖啡液滴，含有溶質或懸浮物的液滴蒸發後都會發生。

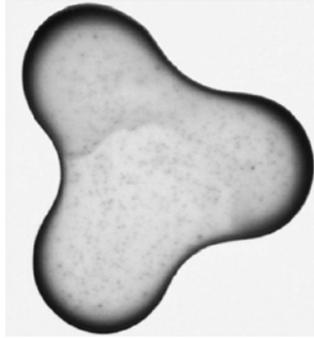


圖 2.7：環形沉積[7]。

2.2.2 咖啡環現象(Coffee Ring Effect)

這種咖啡環現象有多種理論來解釋，其中由 Deegan 等人提出的理論被認為最有可能。他們認為只要(1)溶劑與基材表面為非零接觸角、(2)接觸線(Contact line)固定及(3)溶劑會揮發，此三項成立就會產生環狀沉積。

當液滴乾燥時，並非向中心方向的一圈一圈縮小，而是接觸線被固定，呈現壓扁的方式蒸發。由於液滴在邊緣的蒸發率最大，使得液滴內部的溶劑產生一種毛細流(Capillary Flow)，往邊緣流動以補充在邊緣處蒸發掉的溶劑，維持接觸線固定，如圖 2.8 所示。向外的毛細流將大部分的溶質運往液滴的接觸線而沉澱在邊緣，因此留下環狀的沉積。[7]

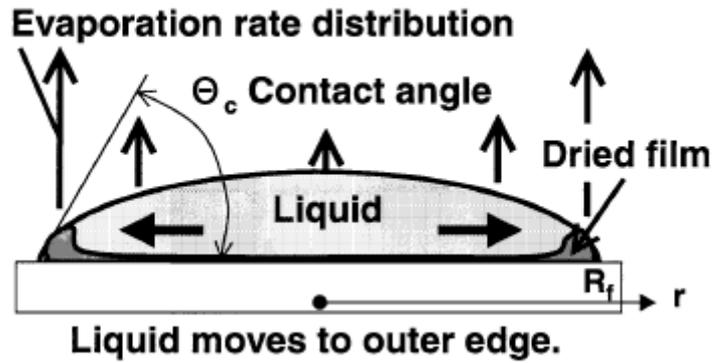


圖 2.8：咖啡環效應的示意圖[6]。

Conway 等人提出不同的液滴大小、顆粒直徑、初始濃度對咖啡環效應的影響。他們發現在各種情況下，皆有咖啡環效應的產生。較小的顆粒直徑會產生較高的外環與較深的中心點，而這些現象與液滴大小無關。此外，當顆粒直徑減小或濃度增加，外環的寬度都會增加 [8]。

2.2.3 圖案設計與解析度

在噴墨系統中，一個圖案的設計，不是由多條線或者多個方塊組成，而是由 X 方向與 Y 方向的基本圖像構成。這個概念與電腦領域中像素或解析度的概念相同，也就是說，即使噴出同樣大小的圖形，也能有不同解析度，如圖 2.9 的示意圖。在噴墨印刷領域，一個基本圖像就是一個液滴，不同的解析度代表液滴與液滴間重疊的面積不同。噴墨印刷領域的解析度通常會以點距 (Drop Spacing 或 Dot Pitch; DP) 來表示，點距的定義是兩個液滴的中心點與中心點的距離。而另外一種表示方式是依每英吋內有多少個點或稱為 DPI (Dots Per Inch) 來表

示。點距與 DPI 是相關的，點距越大 DPI 越小，反之，點距越小 DPI 越大。此外，噴墨領域跟電腦領域不同，噴印一條線或一個圖形時必須有適當的點距或解析度，點距若太大，液滴與液滴間重疊的面積不夠多，則圖案會無法成型；如果點距太小，同樣面積下有太多重疊的液滴，太多的液體會流動而不受控制。液滴間重疊的面積除了取決於點距外，液滴的大小、液滴在基板上的流動情形都是影響的因素。若知道液滴的直徑，則單一方向的圖案尺寸可由下列式子計算：

$$W = (n - 1) \times DP + D \quad (1)$$

其中， W ：長度； n ：此方向有多少液滴； DP ：點距； D ：液滴的直徑。

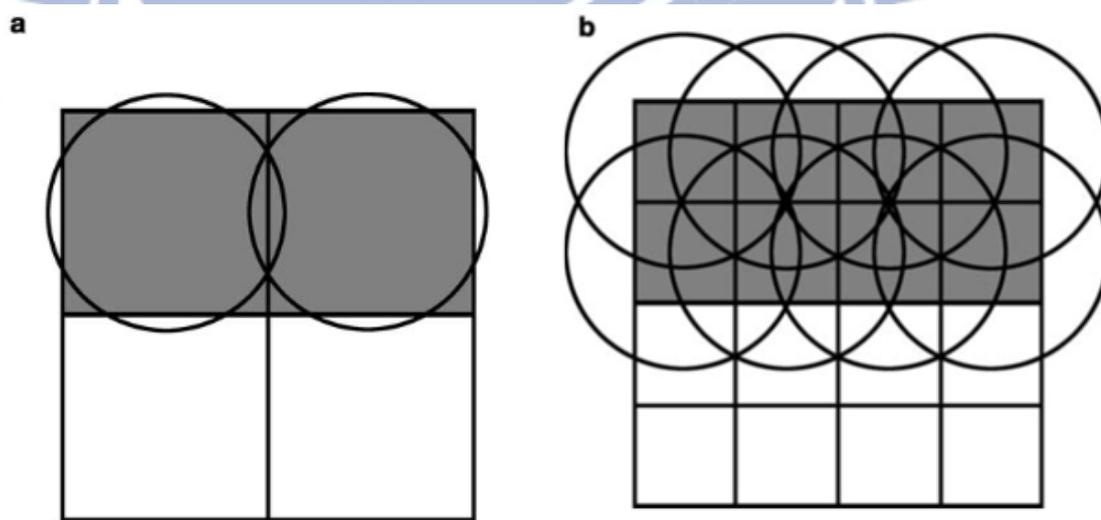


圖 2.9：不同像素的圖案：(a) 2×2 像素 (b) 4×4 像素[9]。

2.3 噴墨製程製作電子元件

隨著科技日新月異，無線通訊已取代過去有線的溝通方式，成為生活中不可或缺的一部分，而無線的感測器也一直是很重要的研究領域。無線感測系統是由大量具備通訊能力的感測節點組成，元件上可攜載各式的感測器，測量即時的溫度、溼度、震動、壓力、聲音等。這些感測節點有自我組織網路的能力，每個都代表網路中的一個節點，可透過網路把感測器蒐集到的資訊回傳到主控端。無線感測器的應用廣泛，從居家環境的安全、到醫院的遠距離診斷、土石流監測或是生態氣候的預警都能運用到這種技術。

目前關鍵技術之一是用噴墨製程製作可撓式的感測器，以達到低成本、可撓曲及普及化的目的[3]。而為了實現此目標，驅動感測器的電源供應元件也必須是可撓曲的。因此，本研究的應用著重在製作可撓式的電容元件。電容元件的電容值受介電層材料的特性影響，可分為有機材料、無機材料及複合材料，以下將一一介紹其用噴墨製程製備軟性電容的可行性。

2.3.1 噴墨有機電容元件

目前有許多文獻研究利用噴墨製程製備有機電子元件，如無線射頻標籤、有機薄膜電晶體(Organic field-effect transistor；OFET)等。而平行板電容元件的架構更為簡單，是在兩片金屬板電極中間隔絕一層介電材料，如圖 2.10 所示，因此更容易製備。平行板電容器電容值公式如下：

$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2)$$

C ：電容值； ϵ ：介電層的介電常數； ϵ_0 ：真空電容率； A ：電極間面積； d ：介電層厚度。

表 2.1 為以噴墨製程製備有機電容元件的文獻整理。然而，目前普遍有機介電材料的介電常數(Relative permittivity)仍比無機材料低，根據式(2)，較低的介電常數會讓電容值較小。另外，有機介電材料容易吸附水氣而降低電容值，甚至可能造成短路，因此我們開始思考選擇噴墨無機材料在軟性基板上製作電容元件的可行性。

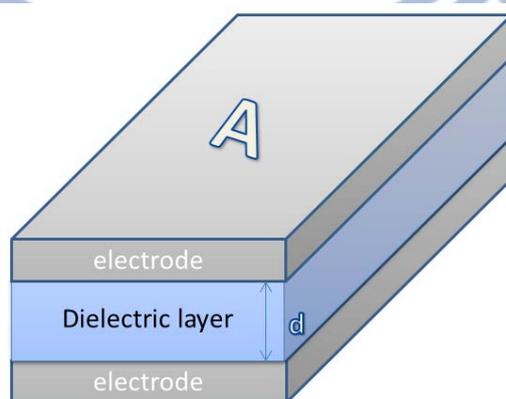


圖 2.10：電容元件的基本架構。

表 2.1：噴墨有機電容元件相關文獻[10-13]。

Authors	Dielectric materials	Dielectric constant	Capacitance (pF/mm ²)	Thickness (μm)
PBPDA-PD				
Liu et al. (2003)	(poly(biphenyltetra carboxylic dianhydride-co-phenylenediamine))	3.4	13	0.355
PVP				
Ko et al. (2007)	((poly(4-vinylphenol))	3	333	0.2
Jeong et al. (2008)	Organosiloxane-based organic-inorganic hybrid dielectric	4.9	40	1.1
Li (2012)	SU-8 negative photoresist	4.2	2.48	15

2.3.2 噴墨無機材料墨水

在被動元件尺寸不斷縮小的需求下，又要兼顧元件的效能，是一個重要的課題，因此高介電常數的陶瓷材料便是個良好的選擇。噴墨陶瓷材料可分為兩種方式：(1)噴前驅物於基板上反應生成陶瓷薄膜及 (2)噴陶瓷顆粒懸浮液於基板後乾燥成膜。

陶瓷材料的合成需要極高的溫度，是軟性基板無法承受的。Keat 等人(2007)展示一種較低溫的合成方法，利用噴墨 TiO_2 的溶膠及 Ba^{2+} 水溶液於玻璃基板[14]，在 500°C 下 30 分鐘行溶膠凝膠法合成。然而，除了因為燒結溫度不夠高而使介電常數值(~ 280)仍遠低於塊材(~ 2750)外，即使是耐高溫的軟性 PI(polyimide)基板仍然無法承受 500°C 的高溫。因此噴前驅物的方式不適用於製作軟性電容元件。

而噴陶瓷顆粒懸浮液於基板後乾燥成膜的方式比較沒有高溫的需求，表 2.2 是噴陶瓷顆粒懸浮液的文獻整理。由於噴頭的噴嘴直徑相當小($20\text{-}100\ \mu\text{m}$)，因此必須選擇奈米顆粒來作為墨水顆粒，在奈米尺度的世界中，若懸浮性不好，凡德瓦爾力(Van Der Waals force)將成為主要作用力，使得奈米粒子互相吸引凝聚成為微米尺度的粒子，而易於卡住噴頭。因此噴陶瓷顆粒懸浮液時，墨水的顆粒分散良好及穩定的懸浮是非常重要的。

鈦酸鋇(BaTiO_3)是已被廣為使用的高介電常數陶瓷材料，其結構為具有鐵電性的 ABO_3 型的鈣鈦礦(Perovskite)結構，由 Ba^{2+} 離子和 O^{2-} 離子組成面心結構(Face Centered Cubic)， Ti^{4+} 離子位於氧離子所構成的八面體(Octahedral Site)的位置，如圖 2.11 所示。隨溫度的改變，鈦酸鋇的鈣鈦礦結構會產生變化，如圖 2.12 所示。從 130°C 到 0°C ，

鈦酸鋇為正方晶(Tetragonal)結構。自發極化是來自於 O^{2+} 和 Ti^{4+} 離子其從對稱位置的相對位移， O^{2+} 離子在接近但稍低於面的中心位置，而 Ti^{4+} 離子在單位晶胞中心向上位移，如圖 2.13 所示。此類材料自發性極化，造成附近永久偶極間的交互作用，使他們相互排列於相同的方向。這種具鐵電性的介電材料在外加電場的情況下會有很高的介電常數。

表 2.2：陶瓷顆粒墨水相關文獻[15-18]。

Authors	Materials/ Particle size (nm)	Solvent	Solid content
Teng et al. (1998)	ZrO ₂ / 100	ethanol	5 vol% (23 wt%)
Ding et al. (2003)	BaTiO ₃ / 100-200	water (pH=12)	8 vol% (34 wt%)
Tseng et al. (2006)	BaTiO ₃ / 60	ethanol/isopropanol	1 vol% (7 wt%)
Kuscer et al. (2012)	TiO ₂ / 50-100	water (pH=11)	15 vol% (6.9 wt%)

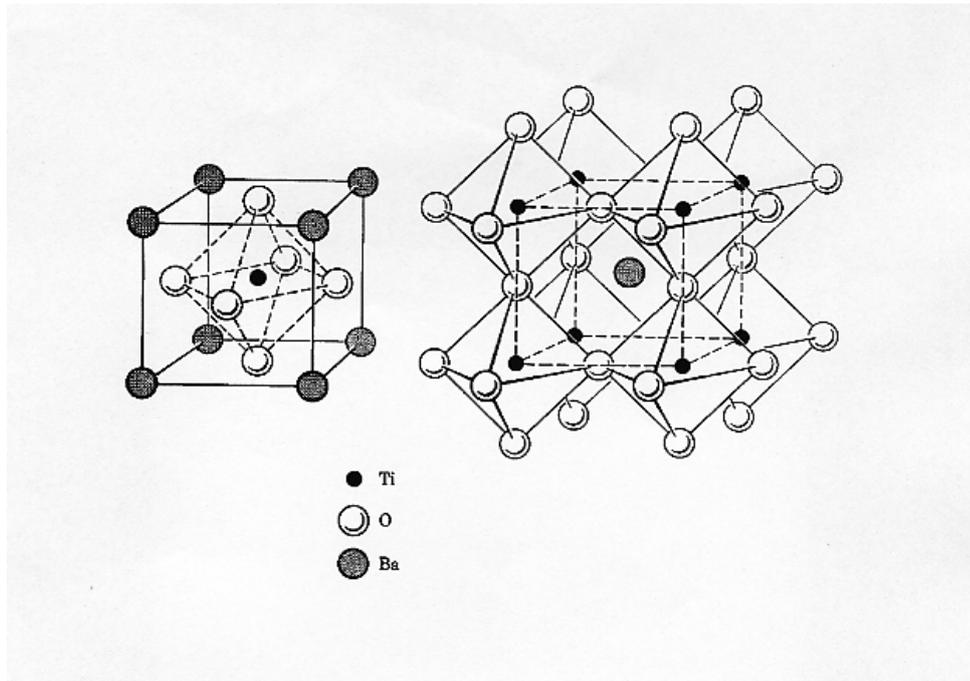


圖 2.11：鈣鈦礦結構示意圖[19]。

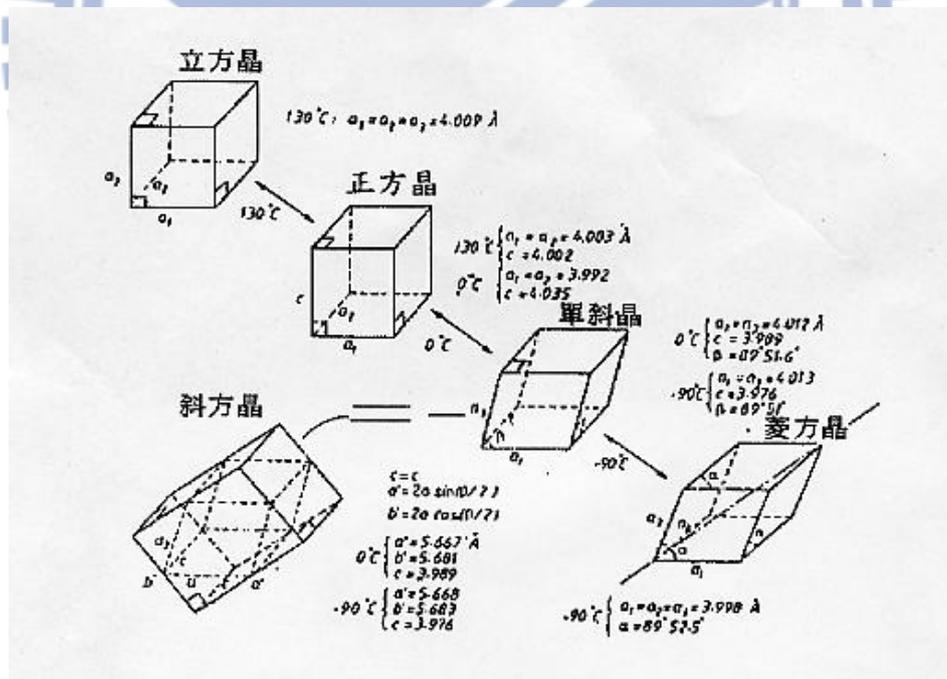


圖 2.12：鈦酸鋇的結構隨溫度所產生的變化[19]。

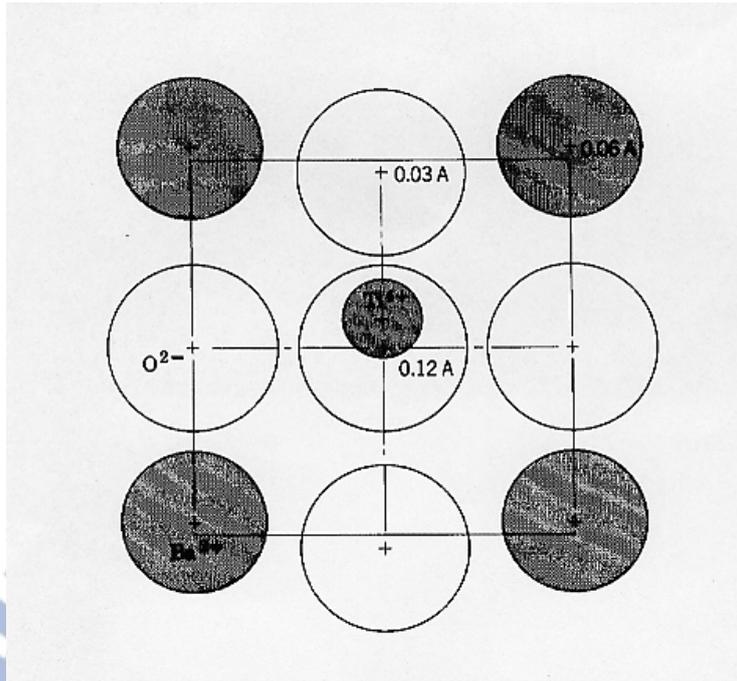


圖 2.13：鈦酸銀極化時， Ti^{4+} 離子相對於 O^{2-} 離子的位移[19]。

2.3.3 噴墨複合介電層電容元件

陶瓷電容材料的介電特性良好，但製程上通常需要高溫的燒結，應用受到限制，因此高分子與陶瓷粉體的複合材料隨之興起[20-22]。Hwang 等人在 2010 年將這種高分子與陶瓷粉體複合材料運用在噴墨製程中，利用噴墨陶瓷氧化鋁顆粒墨水後再噴氰酸酯樹酯來製作出高氧化鋁堆積密度(55-60%)的複合膜，氰酸酯樹酯 (cyanate ester) 的添加補滿因無法高溫燒結而留下的空孔[23]。

表 2.3 為利用噴墨製程製作複合介電層電容元件的文獻。目前，噴墨製程製作複合介電層電容元件仍僅於玻璃或氧化鋁等硬式基板上，尚未將複合材料應用在可撓式基板上。

表 2.3：噴墨複合介電層電容元件相關文獻[23-26]。

Authors	Dielectric materials (Organic/Inorganic)	Substrate
Hwang et al. (2010)	Al ₂ O ₃ / cyanate ester	Cu plates
Lim et al. (2011)	BaTiO ₃ / cyanate ester	Al ₂ O ₃ -resin hybrid film
Lim et al. (2012)	BaTiO ₃ / cyanate ester	Cu plates
Liu et al. (2012)	PVP/TiO ₂	glass
Kim et al. (2013)	Al ₂ O ₃ / cyanate ester	Cu plates

2.4 研究動機

軟性電子具有輕薄、軟性、低成本等優勢，將會成為新世代普及的電子產品。在軟性電子低成本的製程中，噴墨製程無論在圖像列印、微機電製程、平面顯示器等各方面均具有許多優點和很大的發展性。

軟性電子中，由於電容元件的架構較為基本，且運用噴墨製程做驅動感測器的電源供應元件是目前的關鍵技術之一，因此本研究的應用著重在製作可撓式的電容元件。

本研究一開始會先開發可用於本實驗噴墨系統的無機材料墨水。無機材料中的鐵電材料(Ferroelectrics) - 鈦酸鋇(BaTiO_3) 具有良好的介電性質，且發展純熟、價格便宜，是廣為使用的高介電陶瓷材料，因此我們選用鈦酸鋇作為無機材料。噴墨的薄膜均勻程度常是影響元件性能的關鍵，然而當液滴在基板上乾燥，往往會呈現外環高而中間低的情形。我們用混合溶劑系統，觀察其改善環狀沉積的可行性，並噴墨線與薄膜做表面形貌分析。

在小尺寸的訴求下，又要兼顧元件的效能，選擇高介電常數的材料是個目標之一。有機材料的電性較無機材料差，且容易受水氣因素而影響其表現。然而使用高介電常數的陶瓷材料作為介電層，由於軟性基板的溫度限制而無法燒結，導致陶瓷介電層有許多的空隙容易產生漏電流，因此本研究除了噴墨無機高介電常數材料鈦酸鋇奈米顆粒外，再使用有機材料負光阻 SU-8 填滿孔洞，製備成奈米複合材料，完成全噴墨式的複合介電層軟性電容元件。

至今，運用噴墨製作複合介電層電容元件尚未應用在可撓式基板

上，因此本研究是第一位運用噴墨法製作全噴墨式的複合介電層軟性
電容元件，觀察製作出高電容值軟性電容的可行性。



第3章 實驗方法與步驟

圖 3.1 為本研究之實驗架構圖，主要分為墨水的製備、噴墨圖形與形貌分析及製作可撓式電容元件三個部分。

本研究介電層使用的是複合材料，因此墨水可分為有機材料及無機材料。無機材料使用高介電常數之鈦酸鋇奈米顆粒，由於本研究的噴墨系統噴頭直徑只有 $21\ \mu\text{m}$ ，因此鈦酸鋇漿料必須分散良好、穩定而不會有沉澱現象產生，粒徑須小於 $2\ \mu\text{m}$ ，除此之外要達到可噴墨的條件還要考慮黏度、溶劑沸點等物理性質。

有機材料使用市售的負型光阻 SU-8，除了因為光阻採曝光的方式固化可以降低製程溫度外，SU-8 還有介電常數高、固化後機械性質強、化學穩定性佳等優點。

噴墨圖形與形貌分析，使用的墨水是自製的鈦酸鋇墨水，觀察基板溫度及點距影響圖案形貌的情形。

最後，使用自製的鈦酸鋇墨水及市售的奈米銀墨水與 SU-8，在最佳的噴墨參數下，依序噴墨連續膜於 PI 基板上完成全噴墨式複合介電層軟性電容，並量測其電性。

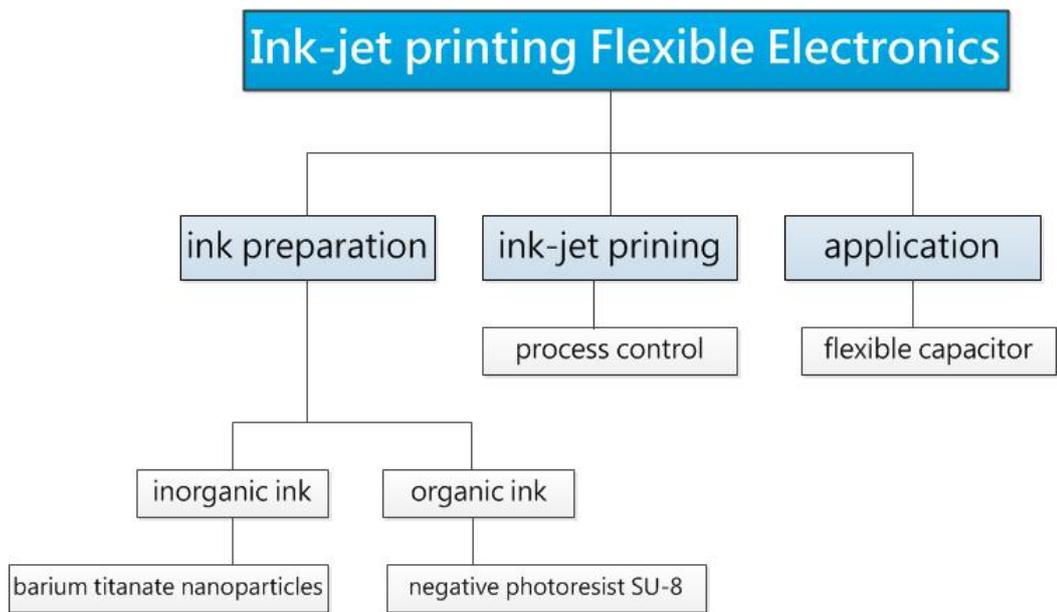


圖 3.1：實驗架構圖。

3.1 實驗藥品與儀器

3.1.1 實驗藥品

表 3.1：實驗藥品清單。

藥品名稱	簡稱/中文名稱	廠牌
Barium titanate(IV) nanopowder, <100nm	BaTiO ₃ /鈦酸鋇	Sigma-Aldrich
Poly(acrylic acid) sodium salt, M _w = 6000	PAA-Na/聚丙烯 酸鈉	Polysciences,inc.
Ethylene glycol, 99 vol%	EG / 乙二醇	J.T.Baker
Diethylene glycol	DEG / 二甘醇	Sigma-Aldrich

3.1.2 實驗儀器

(1) 製程設備

1. 材料噴印機 (Materials printer) : DMP-2831, Dimatix, USA

本研究使用之噴墨鍍膜系統，將於章節 3.3.1 作詳細介紹。

2. 紫外臭氧清洗機 (UVO cleaner) : model No. 42, Jellght, USA

用於固化但未顯影之 SU-8 的表面改質。利用紫外光照射有機表面，在將有機物分解的同時，紫外光被物體表面吸收後，將表層的化學結構切斷，作用產生原子氧會與被切斷的表層分子結合，並將之變

換成具有親水性的官能基，因而達到表面改質效果。

3. 光罩對準曝光機(Mask Aligner): K-310P-100S, 共和理研, Japan

負光阻 SU-8 所使用的曝光系統，如圖 3.2。其光源型號 ML-251A/B (USHIO)，為 250W 超高壓水銀燈，主波長 365nm。

4. 攪拌機 (mixer) : AR-250, Thinky, Japan

用於使鈦酸鋇顆粒與溶劑充分混合。使用之 mixing 模式下參數為公轉 2000 rpm、自轉 800 rpm。

5. 加熱板(hot plate)

用於去除噴印完成之樣品的溶劑。

(2) 分析與量測設備

1. 掃描式電子顯微鏡 (Field-Emission Scanning Electron Microscope; SEM) : JSM-6700, JEOL, Japan

本研究用 SEM 來觀察薄膜表面形貌及橫切面樣貌。SEM 利用電子光學系統將電子槍產生的電子聚焦成一微小的電子束至樣品表面，並在樣品表面上掃描。電子束與樣品間的交互作用會激發出二次電子，SEM 收集二次電子的訊號來成像。圖 3.3 為儀器外觀。

2. 白光繞射儀 (White Light Interferometer) : MSA-500, Polytec, Germany

白光繞射儀屬於非接觸式 3D 量測試片表面形貌及高低落差的檢

測儀器，如圖 3.4。以不易產生干涉的可見白光為光源，通過干涉物鏡分成兩道光，經由待測物表面反射後的光線與原已知光程差之光線產生干涉來量測物件表面輪廓。

3. 三維輪廓及表面粗度量測儀(3D profile and surface roughness measurement instrument)：ET4000, Kosaka Laboratory Ltd., Japan

此為探針式的表面輪廓量測，探針直接在樣品表面上輕輕劃過，由於樣品表面輪廓峰谷起伏，探針產生上下移動，並把這種移動通過電子裝置把信號加以放大，將有關粗糙度的數據或圖形輸出來，如圖 3.5。

4. 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analyzer; TGA)：Q500, TA, USA

本研究用熱重分析儀測量鈦酸鋇漿料固含量及移除溶劑的情況分析。如圖 3.6，將待測物置於一耐高溫的白金盤容器中，再將白金盤懸掛在一個具有高靈敏度及精確度的天平上，再放進可控制溫度的高溫爐中。本實驗控制樣品在空氣的氣氛下，加熱的過程中，墨水會因為溶劑揮發而導致重量下降，被天平量測後記錄。

5. 微電腦觸控型黏度計 (cone/plate viscometer)：LVDV-II, Brookfield, USA

Brookfield 公司推出的黏度計量測原理是藉由馬達彈簧帶動沉浸樣品中的轉子轉動，藉由測量轉子的扭力計算出樣品的黏度值。本研究使用椎板式樣品槽，轉子型號為 CPE-40，外觀如圖 3.7。量測時均

保持 25°C 恆溫。(此儀器及量測於李積琛老師實驗室進行。)

6. 自動表面張力儀 (Automatic Surface Tensiometer) : CBVP-A3, Kyowa Interface Science, JP

將白金片浸入待測液中，再將它緩緩拉起，利用白金片與液體間的拉力，計算出表面張力。儀器外觀如圖 3.8。(此儀器及量測於劉大俊老師實驗室進行。)

7. 奈米粒徑分析儀 (particle size analyzer) : Delsa™ Nano C, beckman coulter, USA

粒徑分析儀使用單一波長的雷射光照射在分散於液相中的待測粒子表面，量測幾個反射角的反射光強度，或者固定在某一個角度量測反射光強度的衰變情形，得知懸浮顆粒在液體中布朗運動的擴散係數，根據 Stoke-Einstein equation 計算出粒徑大小。圖 3.9 為儀器外觀。

8. 精密 LCR 測量儀 (precision LCR meter) : HP 4284A, Agilent, USA

量測電容元件之電容值。

9. 電子秤

用來精秤樣品之重量。

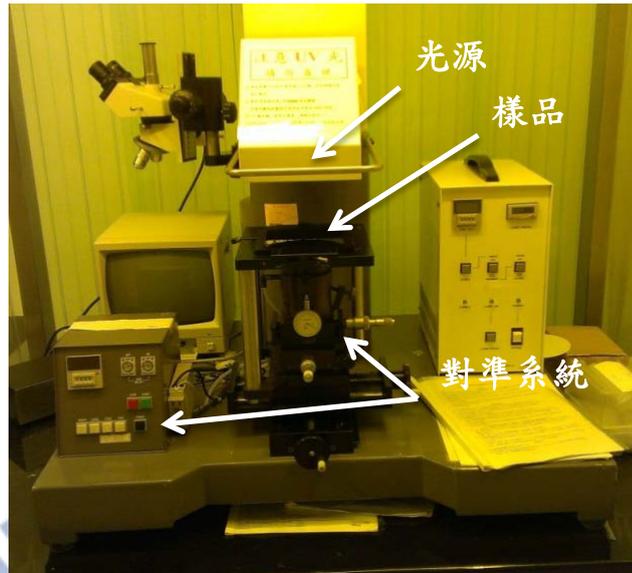


圖 3.2：光罩對準曝光機。



圖 3.3：掃描式電子顯微鏡。



圖 3.4：白光繞射儀。



圖 3.5：三維輪廓及表面粗度量測儀。

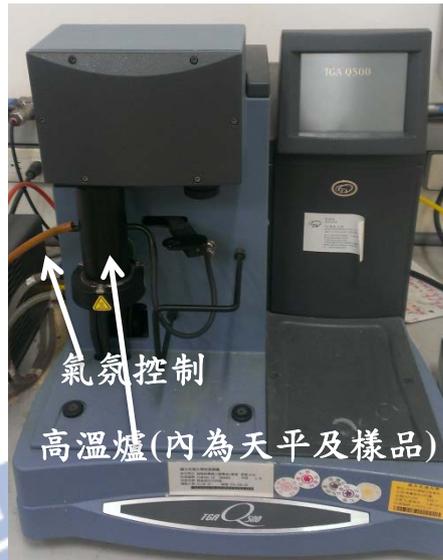


圖 3.6：熱重分析儀。



圖 3.7：微電腦觸控型黏度計及椎板式樣品槽。

3.2 墨水製備

3.2.1 鈦酸鋇漿料製備

本研究的鈦酸鋇墨水是將奈米鈦酸鋇粉體懸浮於溶劑之漿料，選用水當作基本溶劑，因其成本較低廉且符合綠色工業的優點，再用乙二醇調配其黏度等性質。市售之鈦酸鋇顆粒雖然粒徑小於 100 nm 但其懸浮物聚集情況嚴重，因此我們用攪拌機做物理分散，再加入分散劑聚丙稀酸鈉增加顆粒間的排斥力，幫助其穩定的懸浮，再以粒徑分析儀觀測懸浮情形。但即使經過攪拌機分散，懸浮液仍然需要經過 2 μm 孔徑的濾紙過濾掉大顆的團聚顆粒，確保不會有堵住噴頭的情形發生。

為了省略過濾的步驟提高墨水固含量，本研究加入球磨製程，用氧化鋯球撞擊團聚的顆粒，增加外力幫助其分散，使粒徑小於 2 μm 。圖 3.8 為墨水製備的流程圖。以下為實驗步驟：

(1) 墨水 ED75

1. 將分散劑聚丙稀酸鈉粉末 0.046 g 溶解於 2.5 ml 的去離子水。
2. 為了達到良好的噴墨效果以及提高沸點使墨水不易揮發，我們加入乙二醇 7.5 ml，並以磁石攪拌，確保為互溶良好之混合溶液 ($V_{\text{去離子水}} : V_{\text{乙二醇}} = 1 : 3$)。
3. 將市售之鈦酸鋇粉末 3.04 g (5 vol%) 加入混合溶液。
4. 以攪拌機 mix 模式混合 60 分鐘。

5. 將鈦酸鋇懸浮液置入 60 ml 之 HDPE(High-Density Polyethylene)研磨罐中，使用 70 g 粒徑 2 mm 氧化鋯球以轉速 300 rpm 攪動 24 小時。
6. 取出鈦酸鋇漿料，即完成製備的步驟。

由於噴墨水 ED75 的圖形出現咖啡環效應，而平整度不佳，因此本研究嘗試改變溶劑，調配第二種墨水 DD25，觀察此種方法對改善平整度的可行性。

(2) 墨水 DD25

1. 將分散劑聚丙烯酸鈉粉末 0.046 g 溶解於 7.5 ml 的去離子水。
2. 加入二甘醇 2.5 ml，並以磁石攪拌，確保為互溶良好之混合溶液 ($V_{\text{去離子水}} : V_{\text{二甘醇}} = 3 : 1$)。
3. 將市售之鈦酸鋇粉末 3.04 g (5 vol%) 加入混合溶液。
4. 以攪拌機 mix 模式混合 60 分鐘。
5. 將鈦酸鋇懸浮液置入 60 ml 之 HDPE(High-Density Polyethylene)研磨罐中，使用 70 g 粒徑 2 mm 氧化鋯球以轉速 300 rpm 攪動 24 小時。
6. 取出鈦酸鋇漿料，即完成製備的步驟。

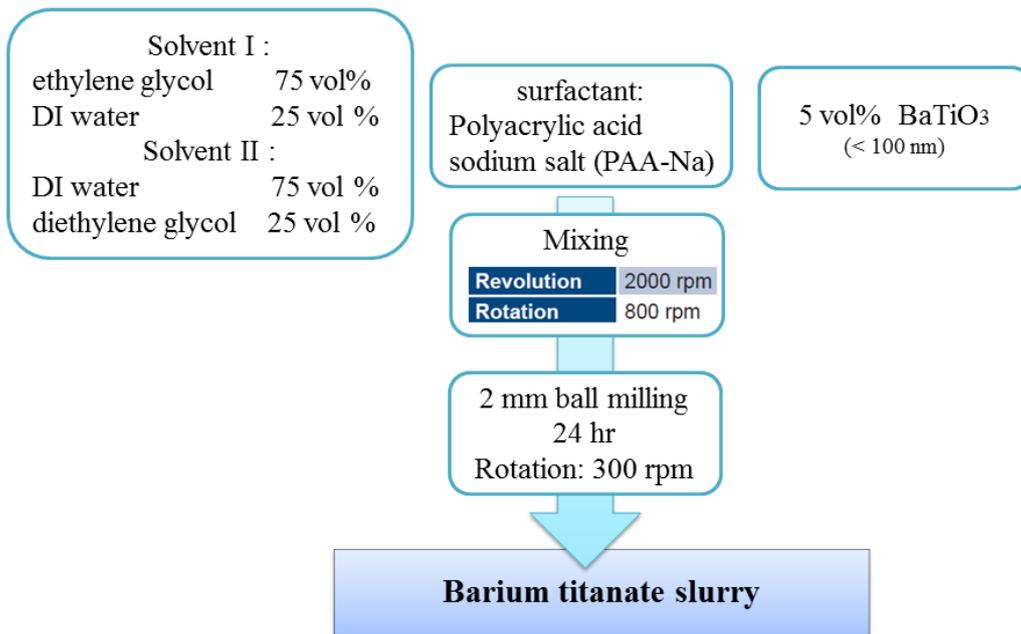


圖 3.8：鈦酸鋇墨水製備流程圖。



3.2.2 性質量測及分散評估

為了有良好的噴墨效果，除了噴墨系統的參數設定外，墨水的物理性質扮演重要的角色，以下為墨水製備完後的分析項目及考量：

1. 黏度與表面張力：影響噴頭能否順利噴墨。
2. 熱重分析：由於墨水的樣品量很少，因此我們使用 TGA 來測量微量樣品的固含量。
3. 粒徑分析儀：分析顆粒凝聚情形，確保噴墨時不會堵住噴頭。

3.2.3 沉降測試

將漿料置於玻璃樣本瓶中，長時間靜置。在不同時間點拍照觀察其沉澱情形。另外，在拍照同時，取樣本瓶內表面的漿料做熱重分析，測量其不同時間點下表面的固含量。

3.3 噴墨製程

3.3.1 材料噴印機介紹

圖 3.9 是本研究使用的供需式噴墨印刷系統，噴頭使用壓電式驅動。圖 3.10 為墨匣與噴頭，墨匣內的墨水可自行填充，共有 16 個噴頭，每個噴頭直徑是 21 μm ，彼此相距 254 μm 。每次噴的液滴大小是 10 pL，噴墨定位精準度 $\pm 25 \mu\text{m}$ 。系統可做 X、Y、Z 及 θ 四軸的控制，且基板及噴頭都有自行加熱的功能，最高可到 60 $^{\circ}\text{C}$ 。其他輔助功能例如觀墨系統 (Drop Watcher)，可在噴墨前先由側面的角度觀察噴頭噴墨的狀況，若噴墨狀況不佳，可至噴嘴清潔站 (Maintenance Station Blotting Pad) 做清潔的動作。

墨水的範圍可以是酸性或鹼性溶液，但不是所有溶液都適用在這個系統噴墨。受限於噴頭的壓電陶瓷材料及機台參數的設定範圍，因此有下列墨水性質的限制：

1. 黏度：2 - 30 cps，以 10-12 cps 為最佳黏度
2. 表面張力：26 - 36 mN/m，水系墨水可到 60 mN/m
3. 酸鹼值：pH 4 - 9
4. 溶劑在噴嘴不可太快揮發
5. 溶液內不可有氣泡、結塊、分離或起反應等會影響噴墨之行為
6. 閃火點必須高於 100 $^{\circ}\text{C}$
7. 若墨水是懸浮液，顆粒大小須可通過 1-2 μm 孔洞大小之濾網，

且不可有沉澱的現象

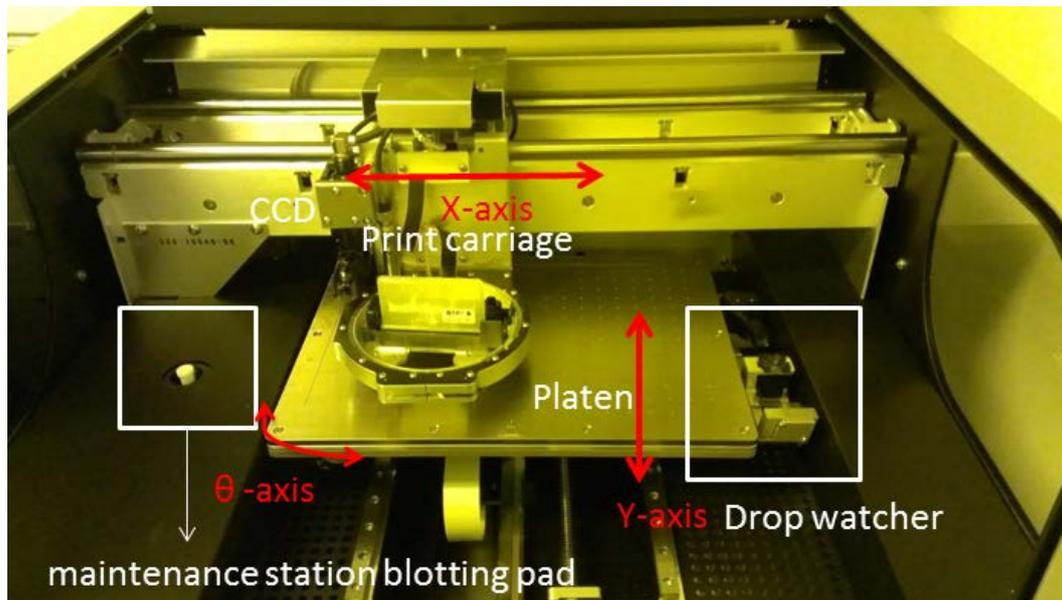


圖 3.9：噴墨印刷系統。



圖 3.10：墨匣與噴頭。

3.3.2 噴墨圖形

液滴間重疊的面積取決於點距(Drop Spacing)、液滴的大小、液滴在基板上的流動情形等。本研究設定不同點距及基板溫度作為參數，觀察自製的鈦酸鋇墨水噴墨的圖形乾燥後的形貌。

將自製的鈦酸鋇墨水在 PI 基板上噴墨三種不同性質的圖形。分別是(1)單一液滴、(2)單行點陣列擴散的線形及 (3)多行點陣列擴散的面形，圖 3.11 是噴墨成形的示意圖。

基板溫度設定為 25 °C 及 60 °C 。單行點陣列及多行點陣列的 X 與 Y 方向，點距均設定 20 至 70 μm 。噴墨完成後，放置加熱板上，在 200 °C 下乾燥 20 min，以 SEM 觀察形貌及白光繞射儀觀察立體輪廓。

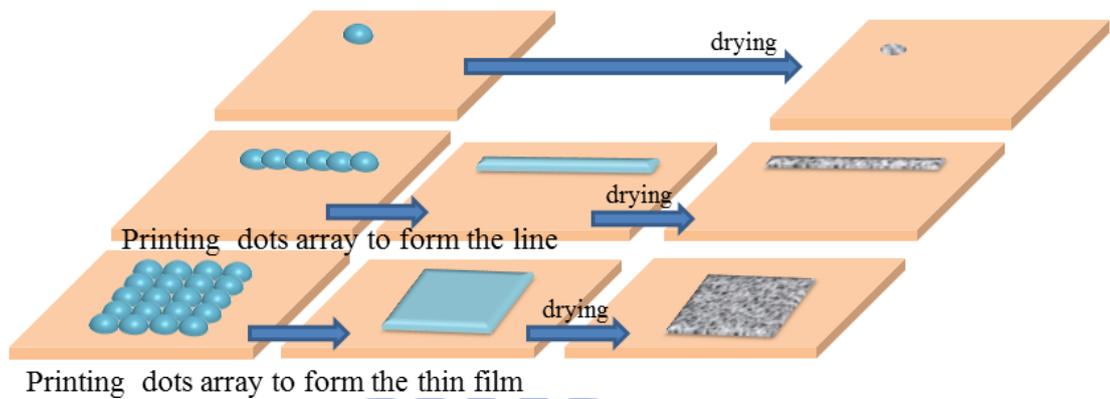


圖 3.11：噴墨成形示意圖。

3.4 製備可撓式電容元件

我們用市售的奈米銀墨水及負光阻 SU-8，分別做為導電層及介電層用的墨水。製備面積 19.36 mm^2 的電容，再將電極設計成特定圖形以方便電性量測。而介電層噴墨較導電層大的面積以防止上下電極短路。圖 3.12 為電容的外觀與示意圖。我們固定導電層及 SU-8 的層數與點距，在不同鈦酸鋇的層數下觀察其含量對電容值的影響。圖 3.13 為電容製備的流程圖，實驗步驟如下：

1. 將厚度 $75 \mu\text{m}$ 的 PI 基板(Kapton, DuPont)經丙酮潤洗後，用氮氣槍吹乾。放置於噴墨系統平台。
2. 在基板溫度 60°C 下，噴墨點距 $40 \mu\text{m}$ 的單層銀墨水，面積為 19.36 mm^2 。在 60°C 下乾燥後，作為下層銀電極。
3. 在基板溫度 60°C 下，噴墨點距 $40 \mu\text{m}$ 的單層自製鈦酸鋇墨水 ED75，面積為 40.96 mm^2 確保上下電極間均有介電層。在 200°C 下 20 分鐘乾燥。
4. 重複第 3 步 1 至 4 次，製備 2 到 5 層鈦酸鋇的電容。
5. 在基板溫度 60°C 下，噴墨點距 $30 \mu\text{m}$ 的 SU-8 墨水兩層。在 95°C 下 4 分鐘去除部分溶劑後，曝光 4 秒，再經 95°C 下 4 分鐘曝後烤，加速反應進行。
6. 利用紫外光照射及臭氧環境下 5 分鐘，做表面改質，讓表面呈親水性。
7. 重複第 2 步，作為上層銀電極，完成電容的製作。

8. 使用 LCR 測量儀於 1 V 偏壓，頻率 100 Hz 下量測電容值。

9. 用三維輪廓量測儀測量介電層厚度。

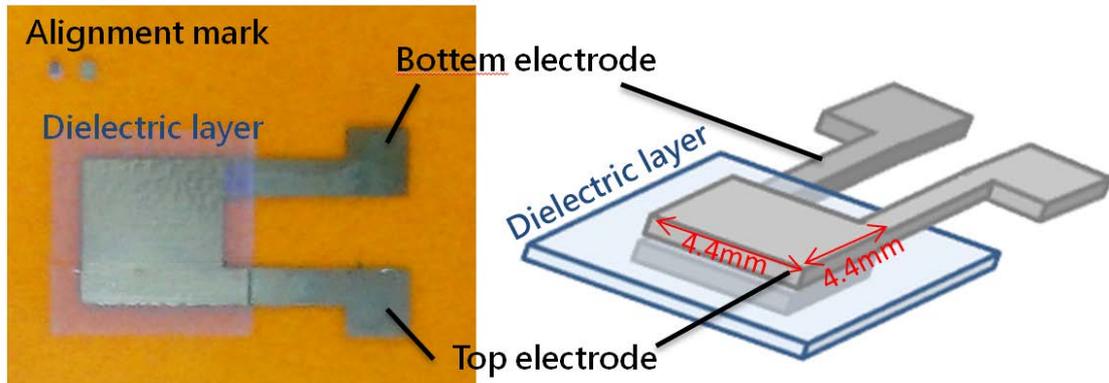


圖 3.12：可撓式電容的外觀與示意圖。



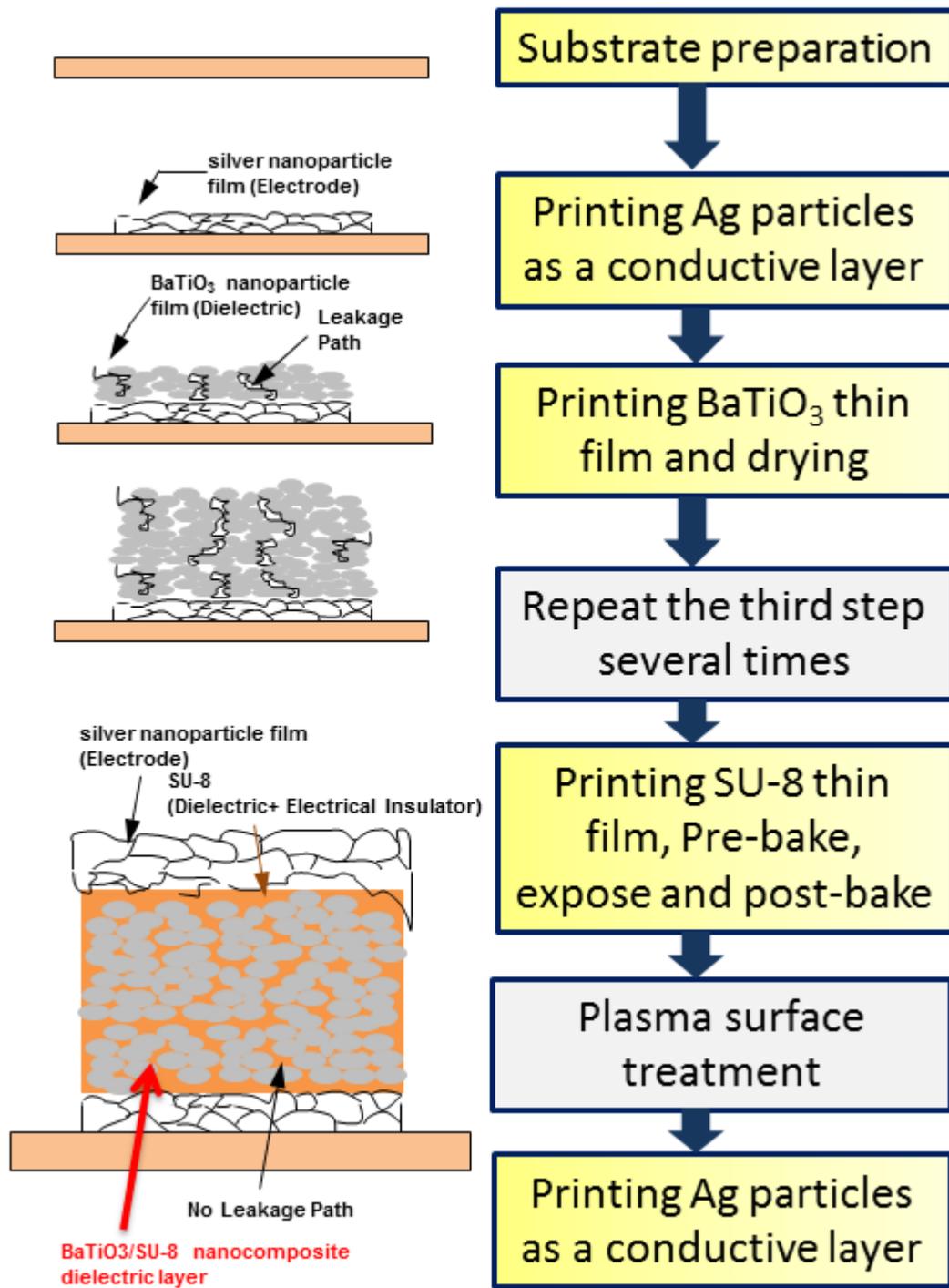


圖 3.13：製備電容元件流程圖。

第4章 結果與分析

4.1 墨水分析

噴墨前，需先確保墨水的特性適合本噴墨系統，因此於章節 4.1，我們先觀察球磨的效果，再評估墨水的物理性質、分散特性等。

4.1.1 球磨效果分析

圖 4.1 是沒有經過研磨的鈦酸鋇粉體 SEM 圖，其粒徑平均為 80 nm。將鈦酸鋇粉體懸浮在溶劑水與乙二醇中，濃度為 1 vol%，此只有經攪拌機分散而未經球磨製程的鈦酸鋇懸浮液的粒徑分布如圖 4.2，分析結果顯示有 5.5 vol% 的懸浮顆粒是在 1000 nm 左右，且最大的顆粒為 2301 nm。這是由於奈米尺寸的粉體表面能大，在溶劑中彼此容易吸附聚集以降低表面能。粒徑結果顯示即使經過攪拌機物理分散後，溶液中顆粒聚集的情形讓噴墨時的噴頭仍有被卡住的風險，無法順利噴墨。因此噴墨前須先經過 2 μm 孔徑的濾紙過濾。

然而過濾的過程會將大部分的鈦酸鋇顆粒留在濾紙而讓漿料的固含量下降。因此本研究加入球磨製程，利用氧化鋁球撞擊鈦酸鋇團聚顆粒，幫助其分散。球磨後，濃度為 5 vol% 的鈦酸鋇懸浮液的粒徑分布如圖 4.3。大部分的粒徑仍在 100 nm 左右，但最大粒徑只有 415 nm，顯示在球磨的製程中可以有效的打散聚集情形明顯的顆粒，達到良好的分散效果。即使將濃度提高到 5 vol%，仍可以不需過慮直接噴墨。此外，圖 4.3 顯示有 26.4 % 的粒徑小於 80 nm，以及圖 4.4 球磨後的

鈦酸鋇顆粒 SEM 圖，都顯示球磨製程會將顆粒擊碎，讓粒徑變得更小。

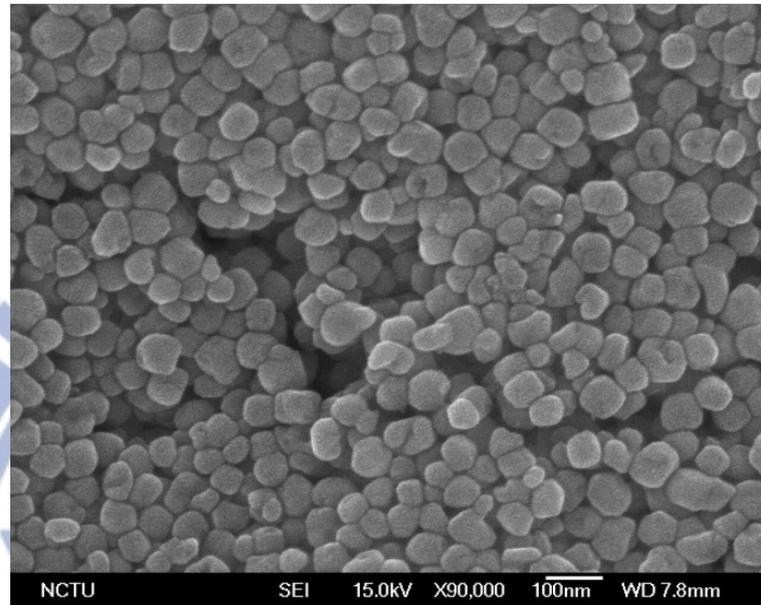


圖 4.1：未經過研磨的鈦酸鋇粉體。

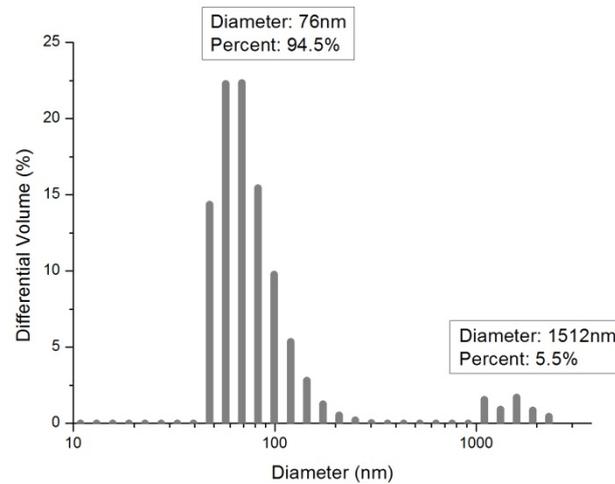


圖 4.2：1 vol%鈦酸鋇懸浮液未經球磨製程之粒徑分布圖。

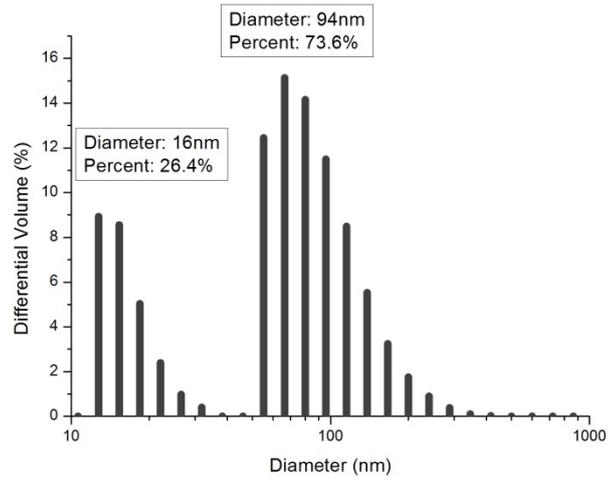


圖 4.3：5 vol% 鈦酸鋇懸浮液加入球磨製程（墨水 ED75）之粒徑分布圖。

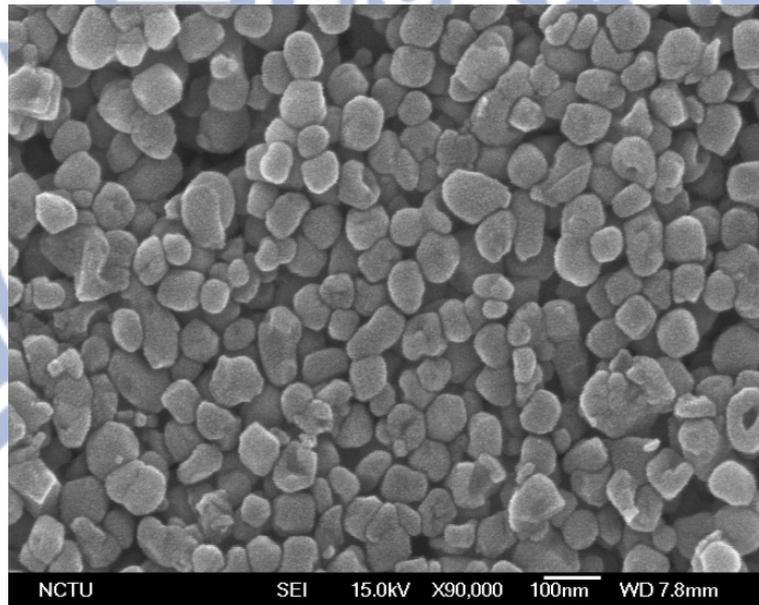


圖 4.4：研磨後的鈦酸鋇粉體。

4.1.2 鈦酸鋇漿料性質

墨水的物理性質-黏度及表面張力是影響能否順利噴墨的重要因素。表 4.1 是本研究使用的溶劑參數。

墨水的黏度越小越容易被噴出，但黏度如果太小，脈衝電壓會噴出長條狀液滴，而斷裂成多段液滴，噴墨的品質較差。若黏度再更小，墨水甚至會從噴頭漏出。而黏度如果太大，壓電陶瓷形變產生的推力可能不足以將液滴噴出，且黏度越大需要的脈衝電壓越大，太大的電壓可能會損壞壓電陶瓷。因此墨水的黏度值必須適當。經球磨製備的墨水 ED75 及 DD25 黏度分別為 8.7 cps 及 2.3 cps，量測的條件如表 4.2。兩種墨水的黏度值均在本研究使用的噴墨系統可噴墨的範圍 2-30 cps 內。

而墨水的表面張力也需要適當的大小。表面張力太小，液滴會附著在噴頭上，無法噴出適當的球狀液滴，而表面張力太大會造成出墨的困難。本研究的墨水-ED75 及 DD25 在 25 °C 環境下，量測的表面張力值分別為 51.5 mN/m 及 56 mN/m，水系墨水的限制是表面張力在 60 mN/m 以內，因此 ED75 及 DD25 均在可噴墨條件內。

墨水的製備過程中，顆粒可能殘留於固體表面，使得完成的墨水濃度改變。透過熱重分析儀，可以得知墨水完全乾燥下重量，即墨水含鈦酸鋇的重量。將其除上原始的墨水重量，得到 ED75 及 DD25 墨水中鈦酸鋇的固含量為 21 wt% (4.36 vol %) 及 23.48 wt% (4.8vol%)。表 4.3 是將墨水的性質統整。

表 4.1：溶劑參數表。

	Viscosity (cps)	surface tension (mN/m)	boiling point (°C)	Vapor pressure (mmHg@20°C)
DI water	0.89	73	100	17.5
EG	16.1	48.4	195	0.05
DEG	30.2	44.8	245	0.01

表 4.2：墨水 ED75 及 DD25 黏度量測表。

	Viscosity (cps)	Rotationl Speed (rpm)	Shear rate (1/s)	Temperature (°C)
ED75¹	8.7	35	42.8	25
DD25²	2.3	120	146.8	25

1.solvent : DI water & EG 2. solvent : DI water & DEG

表 4.3：墨水 ED75 及 DD25 的性質整理。

	Viscosity (cps)	surface tension (mN/m)	Solid loading (wt%)
ED75¹	8.7	51.5	21
DD25²	2.3	56	23.48

1.solvent : DI water & EG 2. solvent : DI water & DEG

4.1.3 墨水分散評估

4.1.3.1 粒徑分析

墨水 ED75 的粒徑分析結果已於章節 4.1.1 中討論。

圖 4.5 為墨水 DD25 的粒徑分布圖，粒徑同樣呈現兩個區塊，49% 的粒徑平均 114 nm，另外的 51% 粒徑平均為 26 nm，而最大的粒徑為 317 nm。結果顯示 DD25 的分散效果良好，不需要過濾即可噴墨。

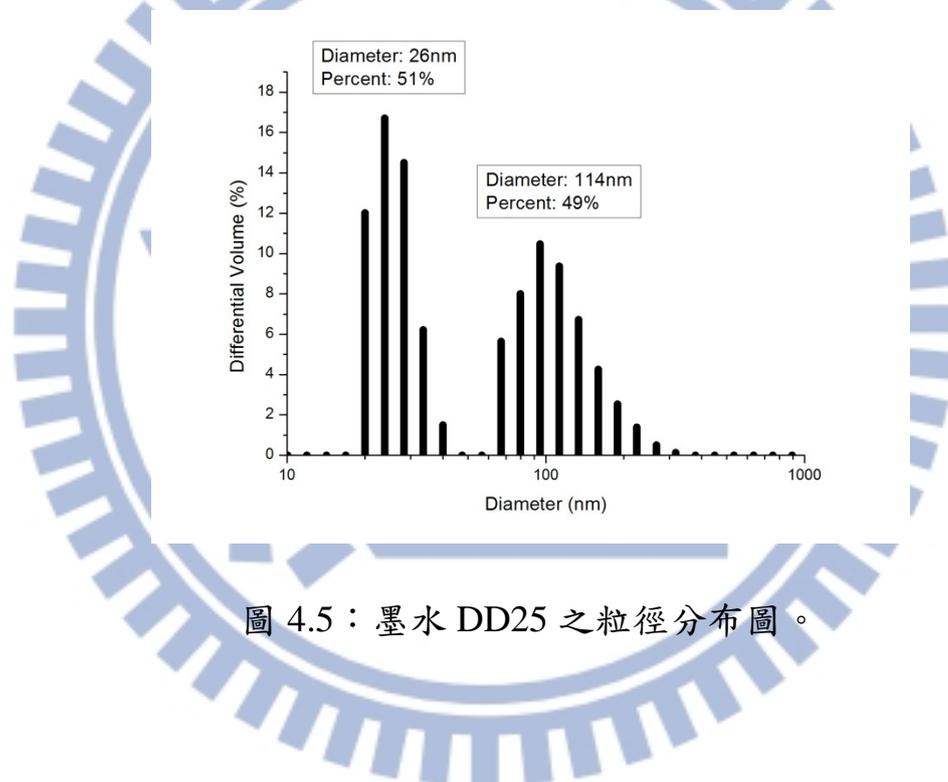


圖 4.5：墨水 DD25 之粒徑分布圖。

4.1.3.2 沉降測試

從熱力學的觀點來看，分散是將自由能較低的群聚顆粒打成固-液接觸面積大因而自由能較高的小顆粒，因此當分散的外力消失，會因為系統的不穩定而使顆粒又再度聚集而沉澱。本研究墨水加入分散劑-聚丙烯酸鈉，分散劑解離後帶電的官能基吸附於粉體表面，提供

顆粒表面靜電排斥力，使顆粒不易聚集，避免沉澱的發生。

圖 4.6 是剛完成的墨水 ED75 與放置一天、三天、四天、六天、八天的墨水外觀。在八天內肉眼均看不出沉澱的現象。而熱重分析測量墨水 DD25 表面的濃度如表 4.4 所示，墨水表面的濃度在第四天大幅度的下降，到第八天表面的濃度只剩將近五成，表面濃度的下降是由於沉澱現象的發生。雖然外觀無法判斷，但濃度測試結果顯示墨水 ED75 在三天過後開始有較大幅度的沉澱現象。

圖 4.7 是剛完成的墨水 DD25 與放置一天、三天、五天、六天、八天的墨水外觀。表 4.5 是熱重分析測量墨水 DD25 表面的濃度。墨水 DD25 的外觀同樣也無明顯沉澱，但濃度的測試結果顯示第三天就有大幅度的濃度下降，第八天濃度是將近原本的三成。由 Stock's Law 得知沉降速度為

$$V_s = \frac{2g}{9\eta}(\rho_s - \rho_l)d^2 \quad (3)$$

V_s ：粒子於溶劑中的沉降速度； η ：溶劑黏度； ρ_s ：固體顆粒密度； ρ_l ：溶劑的密度； d ：顆粒半徑。由式(3)得知，溶劑的黏度較低時，粒子的沉澱速度會加快，因此黏度為 2.3 cps 的墨水 DD25 沉澱速度會比較快。

表 4.4：不同時間下墨水 ED75 表面的濃度。

	ink	1 day	3 day	4 day	6 day	8 day
weight percent	21.70%	21.1%	21.13%	16.20%	17.79%	12%

表 4.5：不同時間下墨水 DD25 表面的濃度。

	ink	1 day	3 day	5 day	6 day	8 day
weight percent	23.48%	20.97%	18.47%	9.27%	8.96%	7%

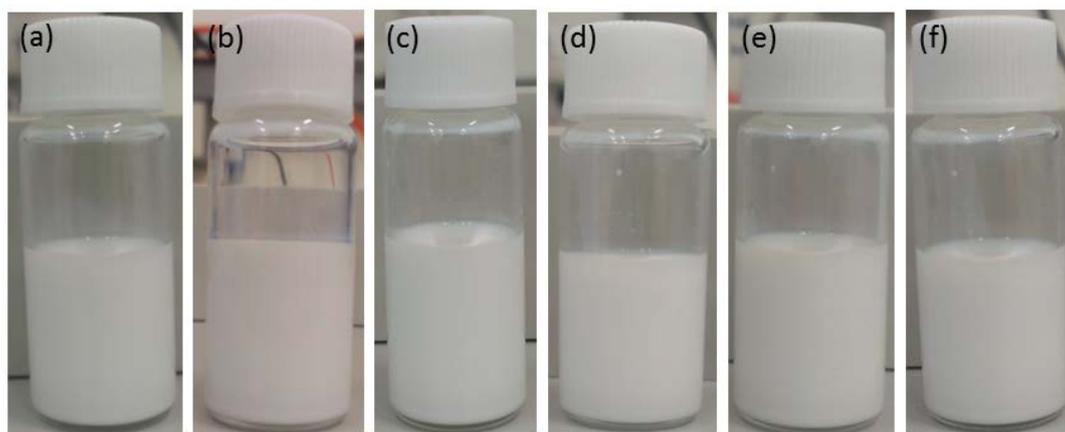


圖 4.6：放置不同時間下的墨水 ED75 外觀；(a)剛完成的墨水、(b)一天、(c)三天、(d)四天、(e)六天及(f)八天。

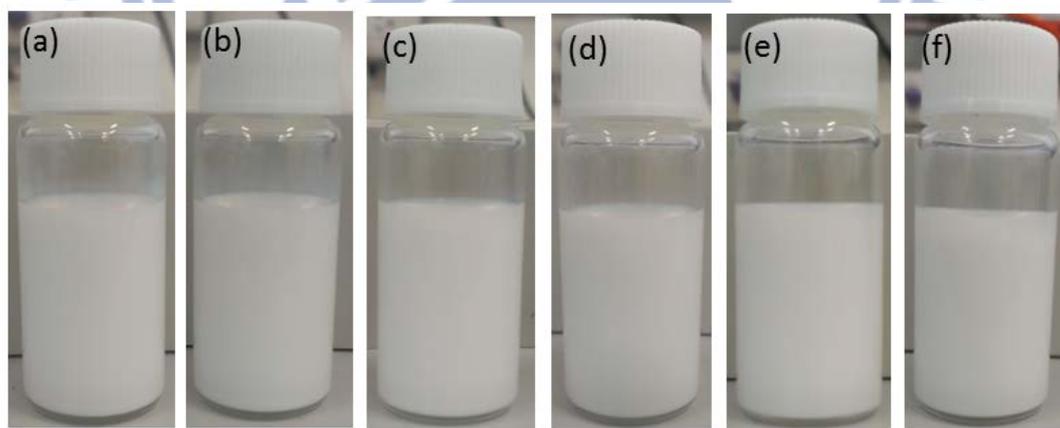


圖 4.7：放置不同時間下的墨水 DD25 外觀；(a)剛完成的墨水、(b)一天、(c)三天、(d)五天、(e)六天及(f)八天。

4.1.4 熱重分析

將墨水 ED75 及 DD25 在升溫速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 及空氣流量 $60\text{ mL}/\text{min}$ 的氣氛下做熱重分析，結果如圖 4.8。兩種墨水的熱重分析皆出現兩段不同斜率的熱重損失，這是因為雙溶劑系統下，溶劑分別在不同溫度下開始揮發的所導致。

墨水 ED75 升溫到溫度高於 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之後重量不再變化，繼續升溫到高於乙二醇的沸點 $195\text{ }^{\circ}\text{C}$ 後，重量仍無明顯起伏，如圖 4.8(a)。同樣的，墨水 DD25 在升溫到溫度高於 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之後重量不再變化，到達二甘醇的沸點 $245\text{ }^{\circ}\text{C}$ 後也是如此，如圖 4.8(b)。表示此時墨水的溶劑已揮發完全，剩餘的重量為鈦酸鋇顆粒的重量。

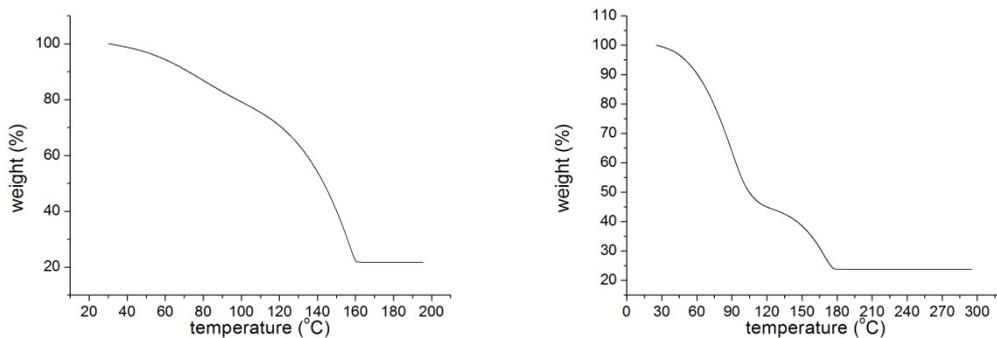


圖 4.8：熱重損失圖：(a) 墨水 ED75 及(b) 墨水 DD25。

4.2 噴墨特性評估

本實驗的第二部分，在噴墨圖形前，先做液滴沉積精準度的測試，確保液滴可降落在預期的位置。噴墨印刷圖案的成形效果除了墨水性質外，噴墨時參數的控制也是重要的因素，因此我們噴墨墨水 ED75 與墨水 DD25，除了觀察墨水的性質造成液滴外觀的影響外，也對噴墨的參數設定進行分析。觀察完乾燥的液滴後，最後觀察噴墨線及薄膜的形貌。

4.2.1 液滴沉積精準度測試

圖 4.9 是墨水 ED75 在基板 60°C ，噴頭與 PI 基板的距離(Z)為 1 mm 的情況下噴墨點距為 $250\ \mu\text{m}$ 的點陣列，SEM 圖顯示每個液滴間距皆約 $250\ \mu\text{m}$ ，液滴均能沉積在預期的位置。

而圖 4.10 是墨水 DD25 在基板 25°C ，噴頭與 PI 基板的距離(Z)為 1 mm 的情況下噴墨點距相同為 $250\ \mu\text{m}$ 的點陣列。雖然主液滴相距皆約 $250\ \mu\text{m}$ ，但主液滴旁出現一至兩個小液滴，其被稱為「衛星液滴」(Satellite Droplet)。

當液滴被噴出一段時間，液滴最前面與液滴在噴頭快結束的那一端的速度不同，導致液滴會被拉開，在液體被拉伸的過程中，液滴的尾端會變的狹窄直到斷裂。前端所形成的球狀液滴稱為主液滴，後端被拉長的稱為尾液滴。理想情況下，因表面張力的影響，尾液滴會追上主液滴而成為單顆主液滴，如圖 4.12 - 觀墨系統下墨水 ED75 脈衝電壓設定 20 V 的噴墨狀況。

圖 4.13 為觀墨系統下墨水 DD25 脈衝電壓設定 16 V 的噴墨狀況，當主液滴與尾液滴斷裂成兩個部分或者產生更多的液滴，這段過程稱為“液滴分離”。我們推論當墨水黏度較小的情況下，在液體被拉伸的過程中，尾液滴變狹窄的程度相對較小，重力與速度差異的影響大於表面張力的影響，因此液滴斷裂成兩個部分。噴墨時，因為噴頭正在移動，重量不同的主液滴與衛星液滴會降落在不同的地方，而呈現圖 4.10 的情形。

產生衛星液滴會讓噴印的圖形變得不可控制，因此為了改善此現象，我們將噴頭與機板的距離(Z)調整為 0.5 mm。圖 4.11 是墨水 DD25 在基板 60 °C，噴頭與 PI 基板的距離(Z)為 0.5 mm 的情況下噴墨。圖中顯示衛星液滴的沉積情況已改善。

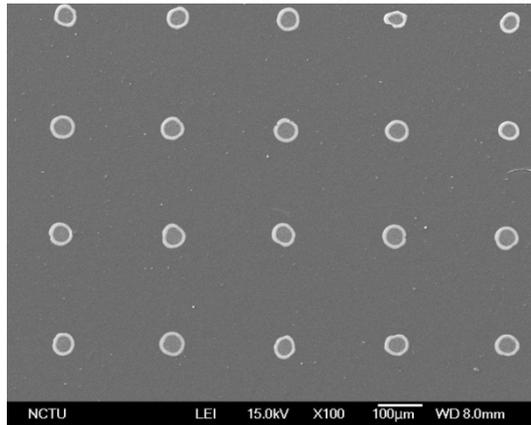


圖 4.9：墨水 ED75 於 $Z=1\text{ mm}$ 的液滴沉積。

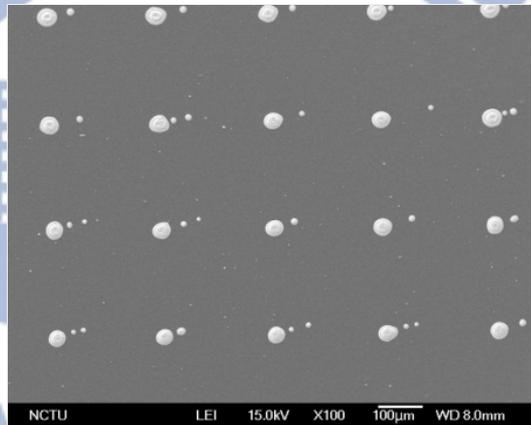


圖 4.10：墨水 DD25 於 $Z=1\text{ mm}$ 的液滴沉積。

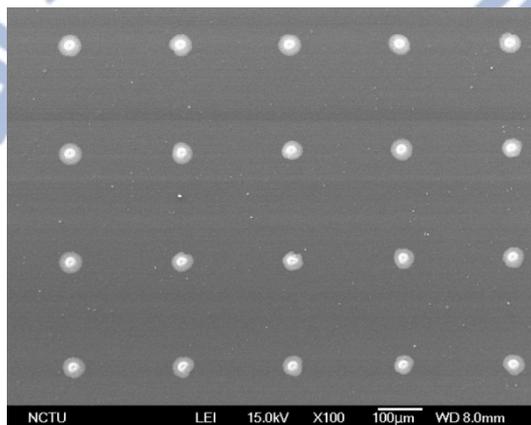


圖 4.11：墨水 DD25 於 $Z=0.5\text{ mm}$ 的液滴沉積。

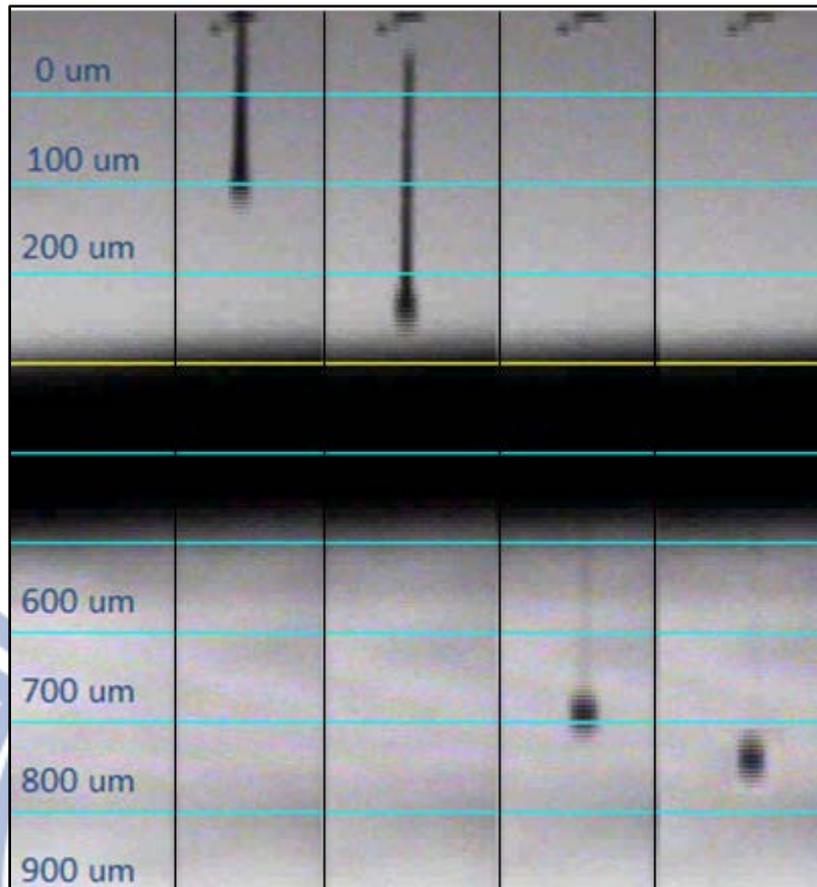


圖 4.12：墨水 ED75 於 20 V 的噴墨狀況。

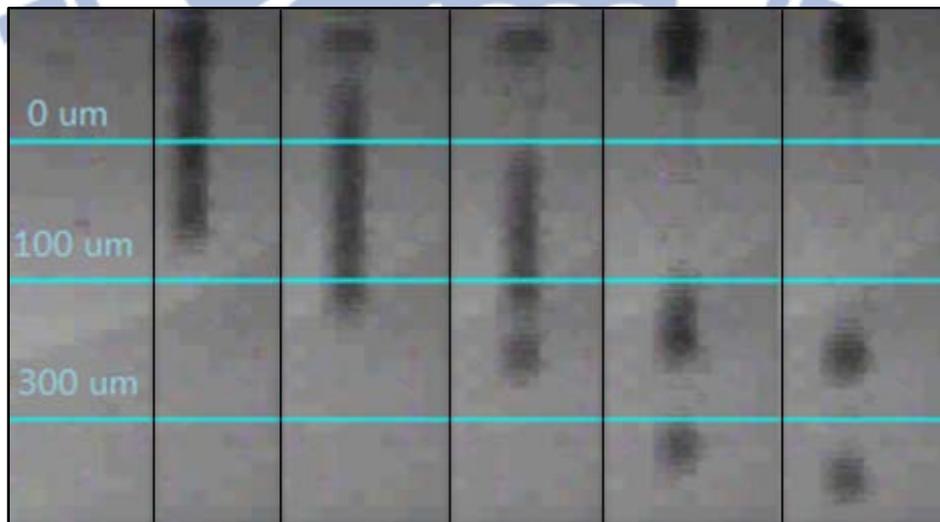


圖 4.13：墨水 DD25 於 16 V 的的噴墨狀況。

4.2.2 基板溫度的影響

圖 4.14-17 為墨水 ED75 分別沉積液滴在 25 °C 及 60 °C 的基板，再放置於 200 °C 加熱板上乾燥。利用 SEM 與白光繞射儀看到的俯視圖及 3D 輪廓圖。液滴乾燥時，由於表面蒸發速率的不同以及接觸線是固定的，使得液滴中心的溶劑會往邊緣流動，而將溶質帶往液滴邊緣而造成環狀沉積，或稱為咖啡環現象(Coffee-Ring Effect)，如圖 4.14-17 所示。在基板溫度 25 °C 下沉積墨水 ED75 的液滴直徑約為 49.6 μm ，而環狀沉積的寬度約為 7 μm 。圖 4.15 的 3D 輪廓圖可以觀察到外圈是推積緊密的環狀沉積，而中心相對地推積較鬆散。其中，由於堆積鬆散提高表面粗糙程度，會讓入射樣品表面的光產生漫射而收到雜亂的訊號。

而在基板溫度 60 °C 下沉積的液滴直徑約為 55.2 μm ，環狀沉積的寬度約為 10 μm 。因環狀面積變得更大且更緊密，中心的鈦酸鋇顆粒覆蓋率變得很低，使咖啡環的現象更加明顯。其原因是當基板溫度的上升會讓液體的黏度下降，因此液滴揮發時向外的毛細流阻力下降而流動的更快。也因此基板溫度 60 °C 下沉積的液滴直徑會比基板溫度 25 °C 下沉積的液滴直徑大。

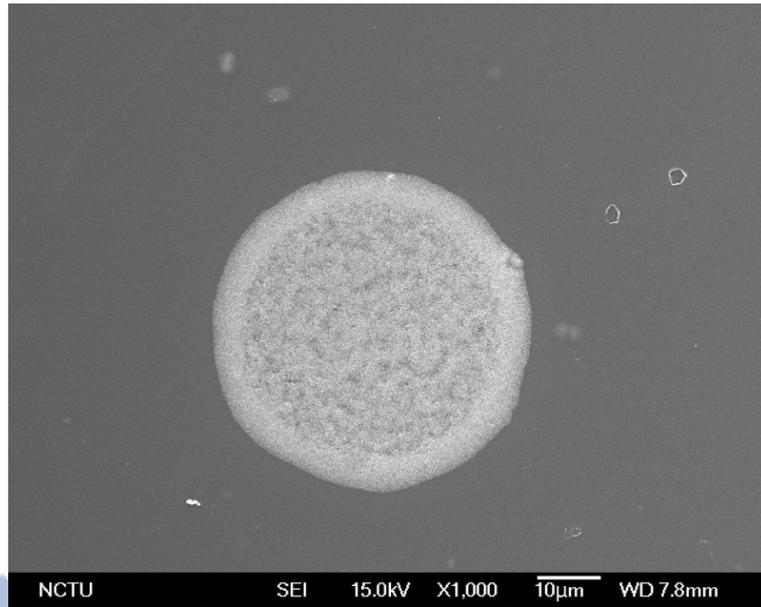


圖 4.14：墨水 ED75 於 25 °C 基板下沉積液滴的俯視圖。

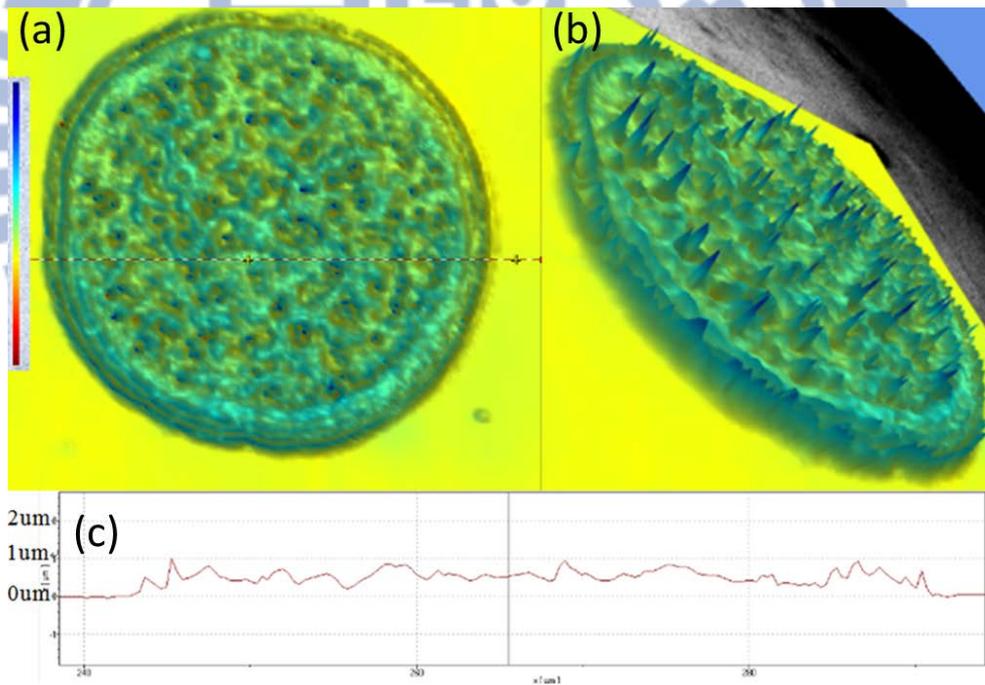


圖 4.15：墨水 ED75 於 25 °C 基板下沉積液滴的 3D 輪廓圖；(a) 俯視圖、(b)側視圖及(c)表面輪廓。

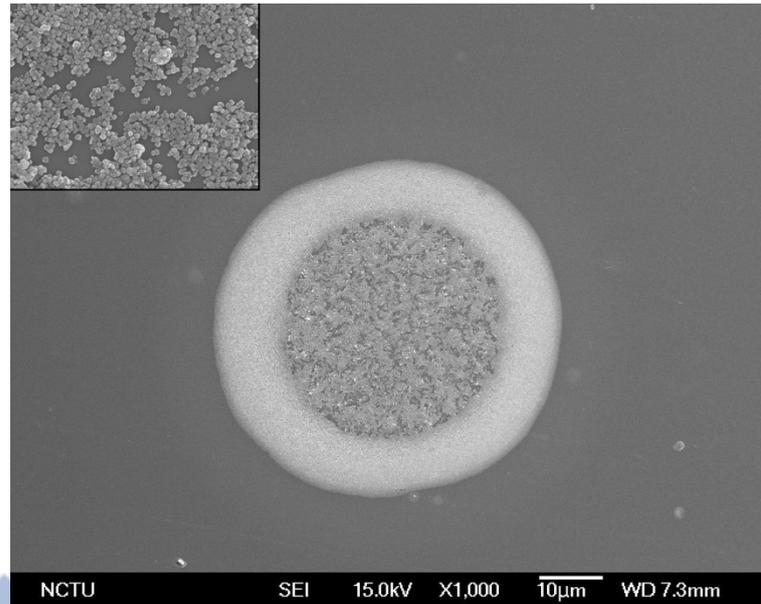


圖 4.16：墨水 ED75 於 60 °C 基板下沉積液滴的俯視圖。左上圖為液滴中心於 35000 倍率下俯視圖。

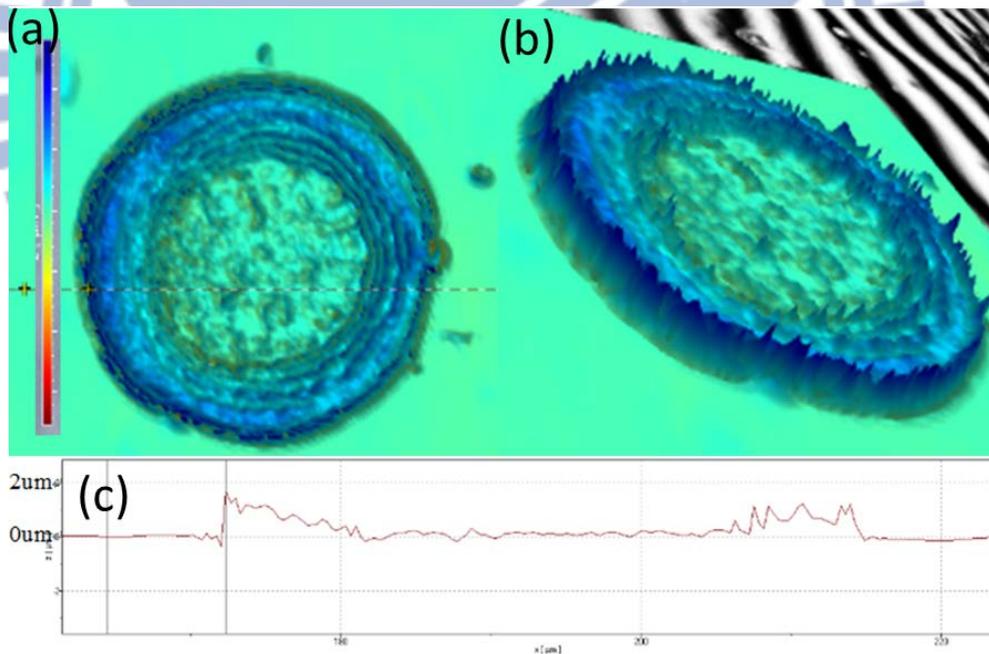


圖 4.17：墨水 ED75 於 60 °C 基板下沉積液滴的 3D 輪廓圖；(a) 俯視圖、(b)側視圖及(c)表面輪廓。

4.2.3 改善咖啡環效應

圖 4.18-21 為墨水 DD25 分別沉積液滴在 25 °C 及 60 °C 的基板上後，放置於 200 °C 加熱板上乾燥。利用 SEM 與白光繞射儀看到的俯視圖及 3D 輪廓圖。在基板溫度 25 °C 下沉積墨水 DD25 的液滴直徑約為 60 μm。由圖 4.18 與圖 4.19 可以觀察到新溶劑配方的墨水 DD25 液滴的沉積形貌，相較於墨水 ED75，環狀沉積現象較不明顯，證實本研究成功的利用混合溶劑系統改善咖啡環效應的產生。

改善咖啡環效應產生的原因如下：DD25 的溶劑成分是低沸點及高表面張力的水與高沸點及低表面張力的二甘醇 (Diethylene glycol ; DEG) 的組合。當液滴揮發時，在液滴邊緣，低沸點的水揮發速度比高沸點的 DEG 快，讓液滴邊緣的成分相對於液滴中心有更多的 DEG，因此邊緣的表面張力較低。由於高表面張力的液體會拉攏低表面張力的液體，造成低表面張力區域的液體會往高表面張力區域流動，而在液滴內產生向內的液體流，示意圖如圖 4.22。這種因表面張力梯度而產生的液體流，又稱為「Marangoni Flow」。向內的 Marangoni flow 會阻礙向外的毛細流，因而改善咖啡環效應。Marangoni flow 的大小可由 Marangoni number 來決定。[27, 28]

$$M = \Delta\gamma L / \mu D \quad (4)$$

M：Marangoni number； $\Delta\gamma$ ：中心與邊緣的表面張力差；L：液滴半徑； μ ：液滴黏度；D：擴散係數。當液滴中心與邊緣的表面張力差越大，Marangoni flow 就越明顯。

而墨水 ED75，雖然溶劑成分也是低沸點及高表面張力與高沸點

及低表面張力的溶劑組合，但由於低沸點的水含量只有 25 %，因此太快完全揮發，而對咖啡環效應的改善不明顯。因此若要避免咖啡環效應的產生、得到均勻的沉積，除了選擇低沸點及高表面張力的溶劑與高沸點及低表面張力的溶劑組合外，溶劑的比例也是重要的因素。

在基板溫度 60 °C 下沉積的液滴，因溫度較高，液體黏度變小，由式(4)得知，Marangoni flow 因而變大，且主導液滴內的流動。Marangoni flow 將顆粒由液滴邊緣帶往中心，乾燥沉積後，反而形成中心較高邊緣較低，與咖啡環現象相反的形貌。此外，在基板溫度 60 °C 下沉積的液滴直徑約 48 μm ，比基板溫度 25 °C 下沉積的液滴直徑小，可得知，基板溫度高而 Marangoni flow 會讓液滴直徑縮小。

觀察圖 4.21 基板溫度 60 °C 下沉積的液滴的 3D 輪廓圖，若只比較液滴的中心的沉積高度，發現有邊緣高中心低的現象，推測當低沸點的水揮發完全後，殘留的 DEG 會再次形成咖啡環效應所造成的。

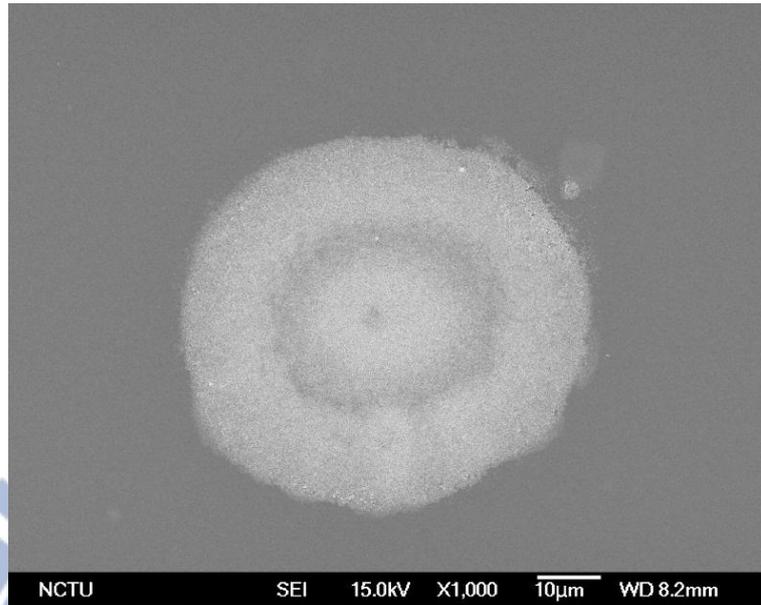


圖 4.18：墨水 DD25 於 25 °C 基板下沉積液滴的俯視圖。

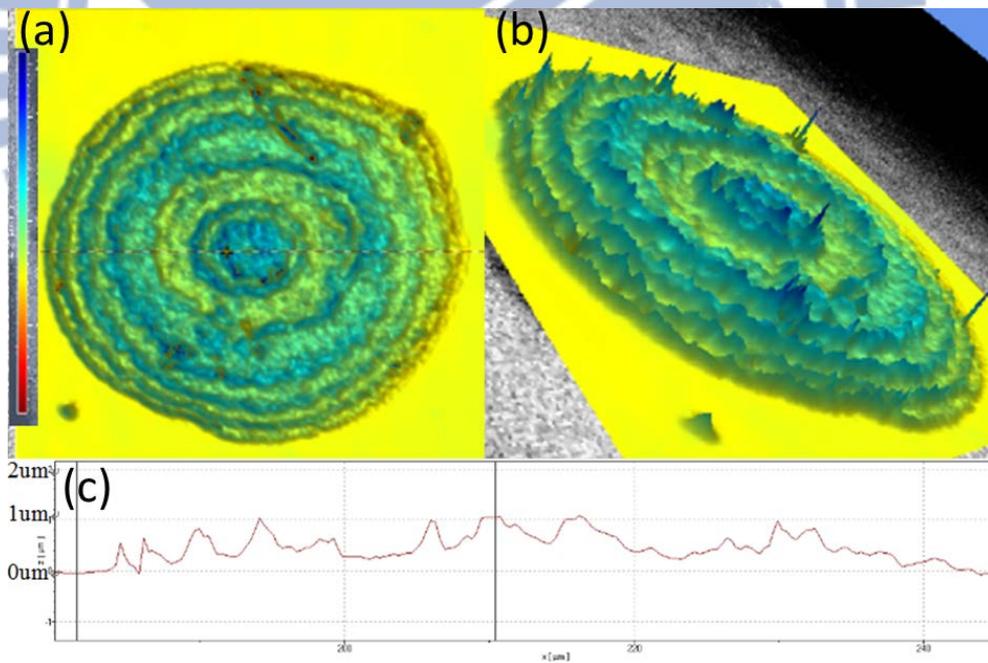


圖 4.19：墨水 DD25 於 25 °C 基板下沉積液滴的 3D 輪廓圖；(a) 俯視圖、(b)側視圖及(c)表面輪廓。

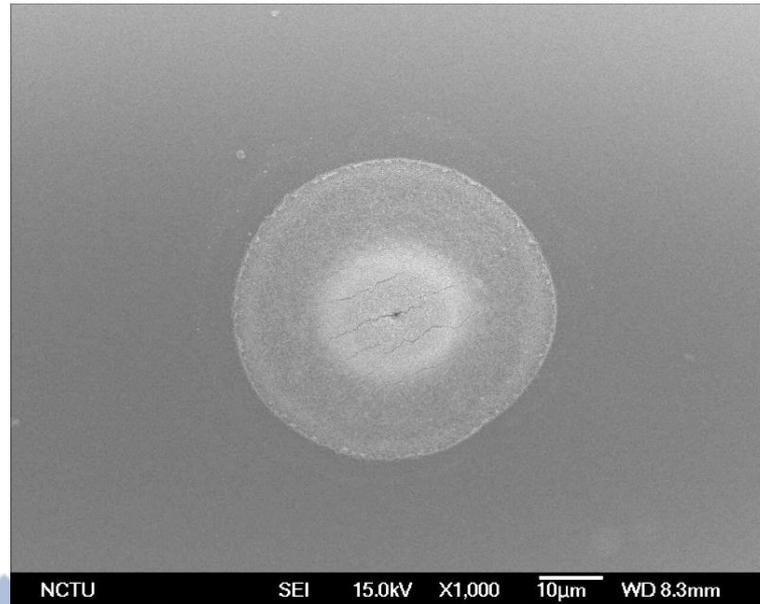


圖 4.20：墨水 DD25 於 60 °C 基板下沉積液滴的俯視圖。

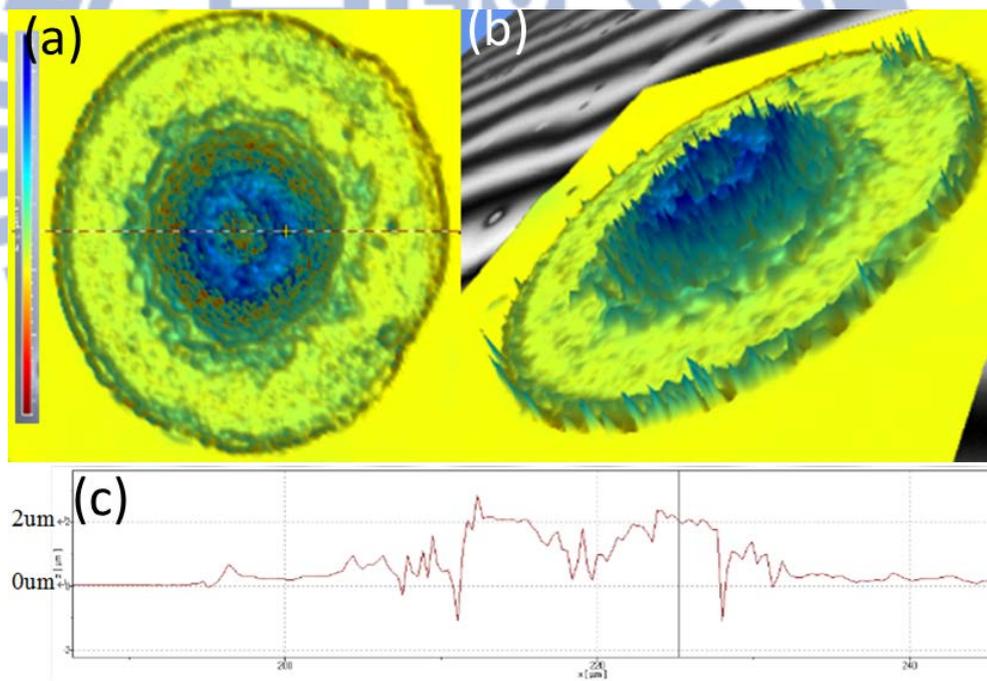


圖 4.21：墨水 DD25 於 60 °C 基板下沉積液滴的 3D 輪廓圖；(a) 俯視圖、(b)側視圖及(c)表面輪廓。

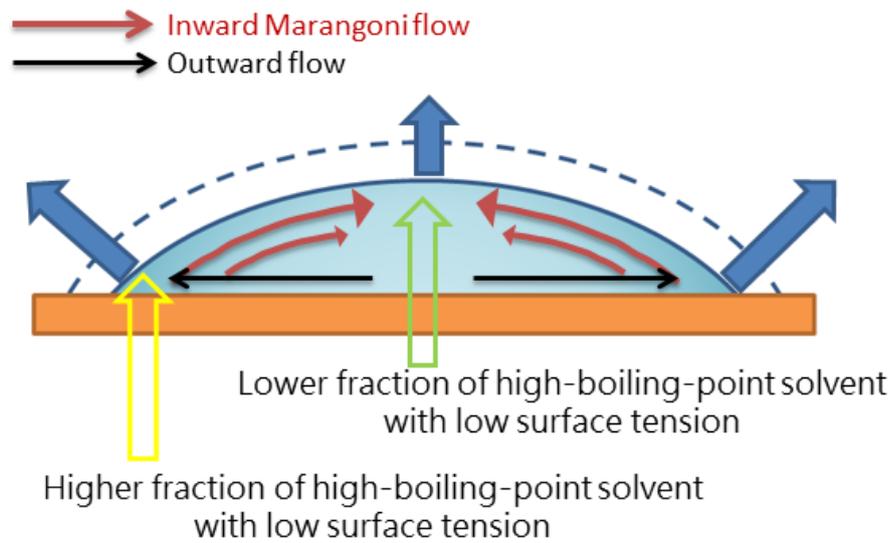


圖 4.22：因表面張力梯度而產生的 Marangoni flow。

4.2.4 圖形形貌分析

圖案的沉積需要考慮很多因素，包括噴墨的點距、基板溫度、噴墨頻率等。本研究先觀察噴墨單排點陣列形成的線圖形，再觀察多排點陣列形成的面圖形。

4.2.4.1 線形貌分析

液滴的重疊的面積關係著圖案成形的情況，如果點距太大，導致液滴沒有重疊或重疊的面積不夠多，圖案會無法成形。墨水 ED75 在 25 °C 基板下噴墨的液滴直徑為 49.6 μm 。如圖 4-23(a)-(b)，點距大於液滴直徑的情況，液滴會獨立乾燥而形成多點排列的線。圖 4-23(c)-(e) 顯示當點距為 35 μm 到 45 μm ，液滴開始重疊，但因重疊的面積不夠多，出現只有兩個至三個液滴彼此聚集，此分開聚集的情況仍然無法成線。如果重疊太多面積，同面積下有太多的液體，會讓平衡狀態下

的接觸角不穩定，而向外流動，液體的流動會產生線的膨脹現象 (Bulging)，如圖 4-23(g)-(h)所示。最佳的液滴重疊情況是點距 $30\ \mu\text{m}$ ，如圖 4-23(e)，大部分皆呈現筆直且寬度比液滴直徑小的線。

墨水 ED75 在 $60\ ^\circ\text{C}$ 基板下噴墨的液滴直徑為 $55.2\ \mu\text{m}$ ，因此如圖 4-24(a)-(b)，點距大於液滴直徑而呈現獨立乾燥而形成多點排列的線。圖 4-24(c)-(f)為液滴分開聚集的情況。圖 4-24(g)顯示點距 $35\ \mu\text{m}$ 是最適當的情況。當點距再更接近，如圖 4-24(h)，線寬因液體體積太多而開始流動變粗。在 $60\ ^\circ\text{C}$ 基板下，液體流動性佳，因此沒有出現如圖 4-23(g)-(h)的線的膨脹現象。

圖 4-23 及圖 4-24 顯示墨水 ED75 在 $25\ ^\circ\text{C}$ 及 $60\ ^\circ\text{C}$ 溫度的基板噴墨的線，鈦酸鉬的分佈皆不均勻，呈現邊緣緻密而中間鬆散的情況，且在 $60\ ^\circ\text{C}$ 的情況更明顯，這個結果與章節 4.2.3 的結論一致。可以得知，液滴若出現環狀沉積，則噴墨線的情況也會不均勻。

點距影響的線成形的現象，同樣可以從墨水 DD25 觀察到，如圖 4-25 及圖 4-26。而觀察沉積的均勻情形，墨水 DD25 在 $25\ ^\circ\text{C}$ 的基板溫度下，不再出現墨水 ED75 噴墨線時會出現的邊緣緻密中間鬆散的現象，證實當改善噴墨沉積液滴的均勻度，也會同時改善線的沉積均勻度。然而在 $60\ ^\circ\text{C}$ 的基板溫度下，液滴聚集的情況太嚴重，因此反而造成噴墨的線不均勻。

不論改變任何噴墨參數，墨水 ED75 及 DD25 噴出來的線寬皆不穩定，判斷是墨水的性質仍不適合用於噴線，推測可以藉由降低表面張力及增加黏度，減緩液滴聚集情形及降低流動性，來改善線寬不穩定的狀況。

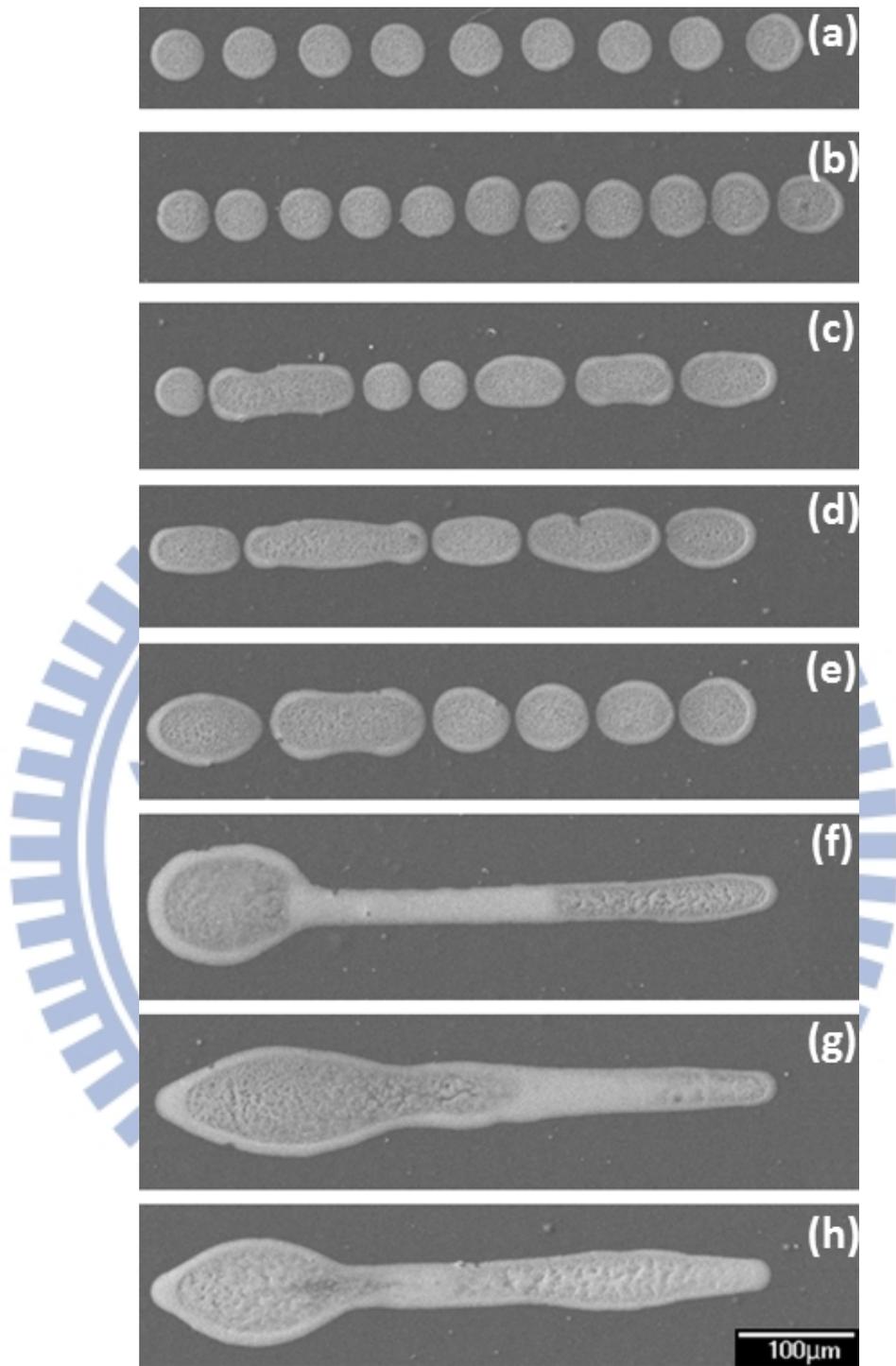


圖 4.23：墨水 ED75 於 25 °C 基板下噴墨不同點距的單行點陣列
圖形：(a)55 μm、(b)50 μm、(c)45 μm、(d)40 μm、(e)35 μm、(f)30 μm、
(g)25 μm 及(h)20 μm。

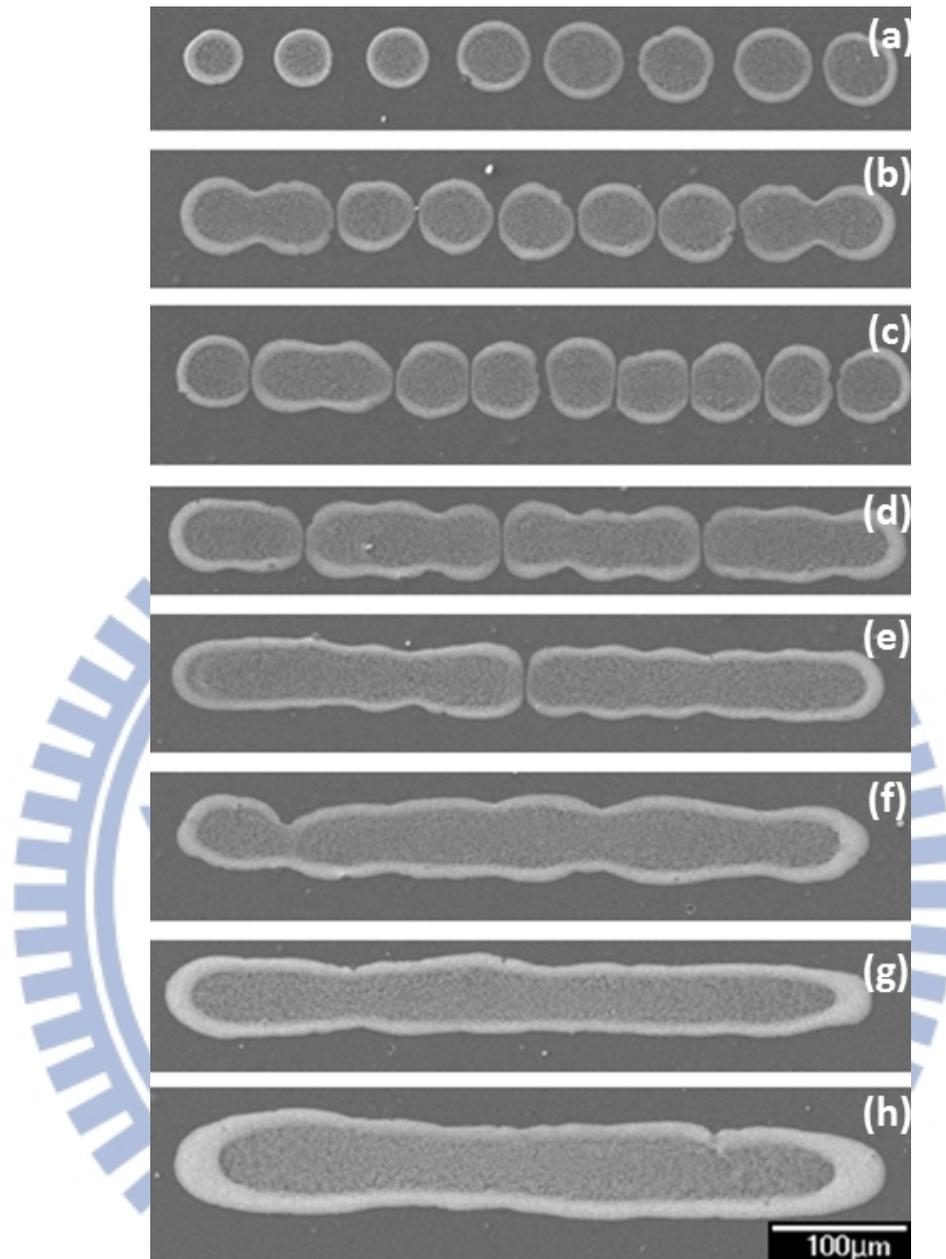


圖 4.24：墨水 ED75 於 60 °C 基板下噴墨不同點距的單行點陣列
圖形：(a)70 μm 、(b)60 μm 、(c)55 μm 、(d)50 μm 、(e)45 μm 、(f)40 μm 、
(g)35 μm 及(h)25 μm 。

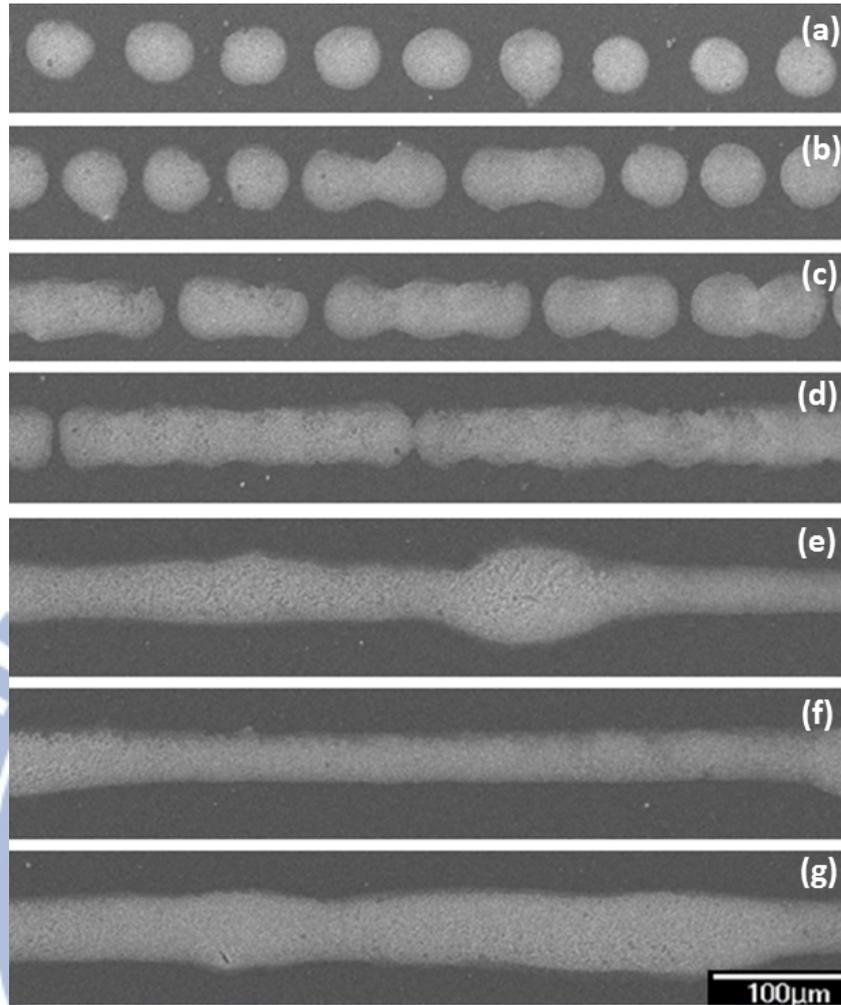


圖 4.25：墨水 DD25 於 25 °C 基板下噴墨不同點距的單行點陣列
圖形：(a)70 μm、(b)60 μm、(c)55 μm、(d)45 μm、(e)35 μm、(f)30 μm
及(g)25 μm。

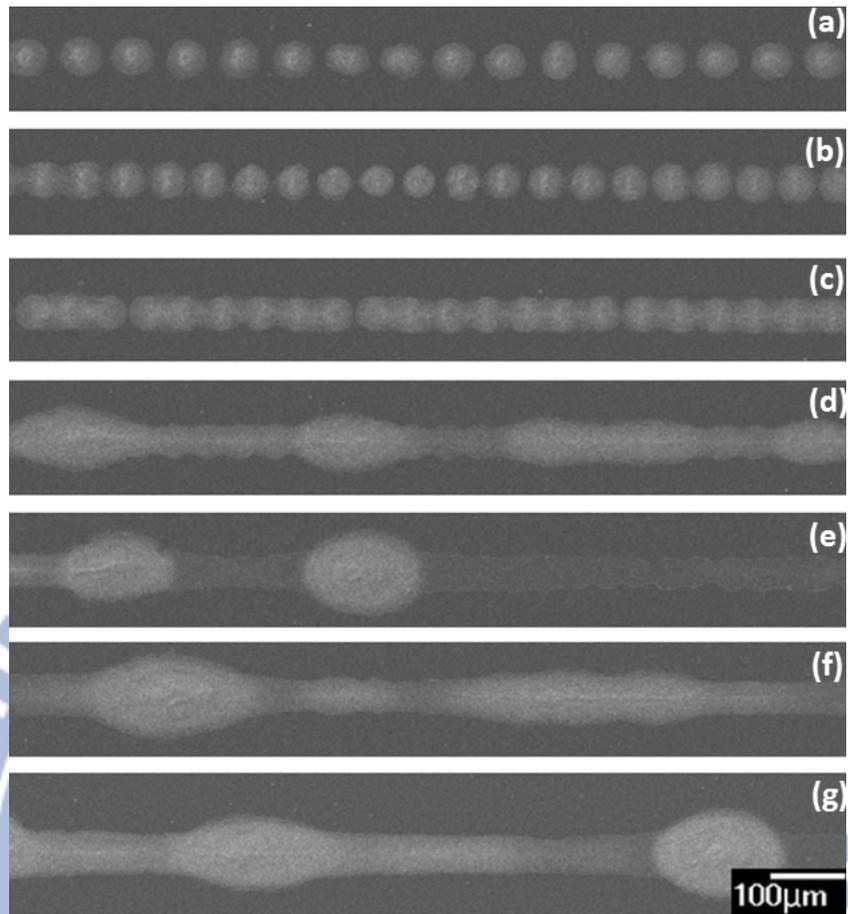


圖 4.26：墨水 DD25 於 60 °C 基板下噴墨不同點距的單行點陣列圖形；(a)65 μm、(b)55 μm、(c)50 μm、(d)45 μm、(e)40 μm、(f)35 μm 及(g)25 μm。

4.2.4.2 面形貌分析

圖 4.28 及圖 4.29 為墨水 ED75 及墨水 DD25 噴墨 $0.3\text{ mm} \times 0.3\text{ mm}$ 的正方形面，在不同基板溫度與不同點距情況下的俯視圖。兩種墨水均能噴出邊長接近 0.3 mm 的面。不同點距的圖形，單位面積的液滴數不同，若點距太大則無法沉積連續膜，如圖 4.28(a)、(b)、(d)、(e)。而圖 4.28(c)、(f)，墨水 ED75 於基板 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 沉積的連續膜能觀察出外圍緻密而中間較鬆散的現象，沉積的膜較不均勻。而圖 4.29(a)、(b)、(c) 顯示墨水 DD25 於基板 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 沉積的膜無此現象。我們另外用三圍輪廓儀觀察墨水 ED75 及 DD25 噴墨點距 $20\text{ }\mu\text{m}$ 於基板 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上的高度變化，如圖 4.27，可觀察到墨水 ED75 噴墨的薄膜沉積狀況不平整，外環的高度將近是中心高度的兩倍，而 DD25 則比較沒有明顯差距。SEM 及三圍輪廓儀觀察下，證實我們成功利用混合溶劑的墨水達到沉積均勻薄膜的效果。然而墨水 DD25 在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 基板上噴墨的狀況如圖 4.29(d)-(f)，因液體聚集的情況明顯，因此造成沉積的膜不均勻。

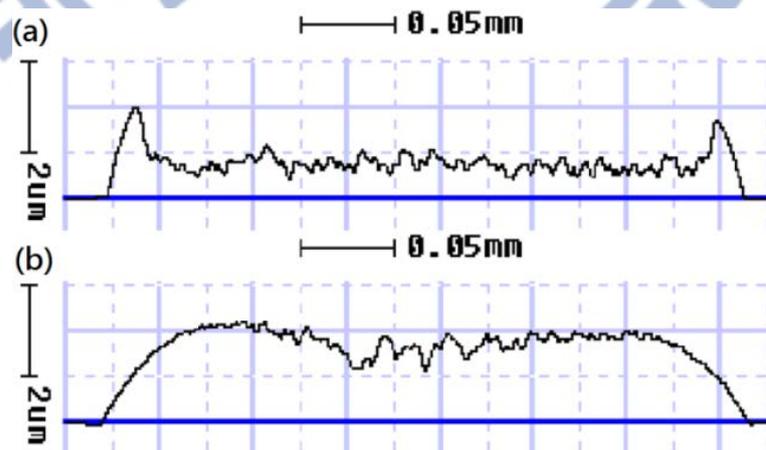


圖 4.27：不同墨水於 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 基板下噴墨點距為 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的薄膜側視圖；(a)ED75, (b)DD25。

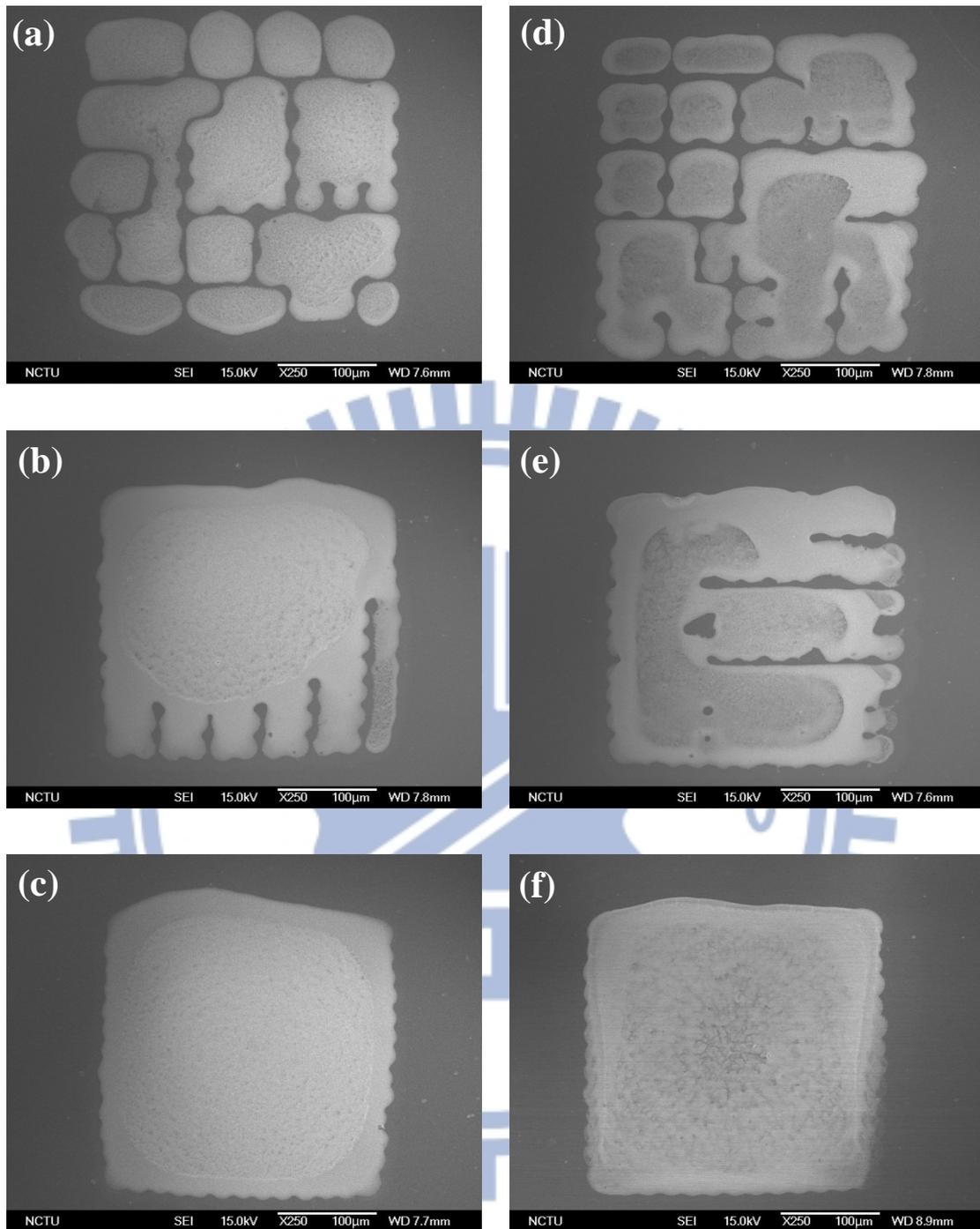


圖 4.28：墨水 ED75 於不同基板溫度及點距噴墨 $0.3 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ 的面；(a)-(c)為沉積在溫度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 的基板、(d)-(f)為沉積在溫度 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的基板；(a)、(d) $40 \text{ }\mu\text{m}$ ，(b)、(e) $30 \text{ }\mu\text{m}$ ，(c)、(f) $25 \text{ }\mu\text{m}$ 。

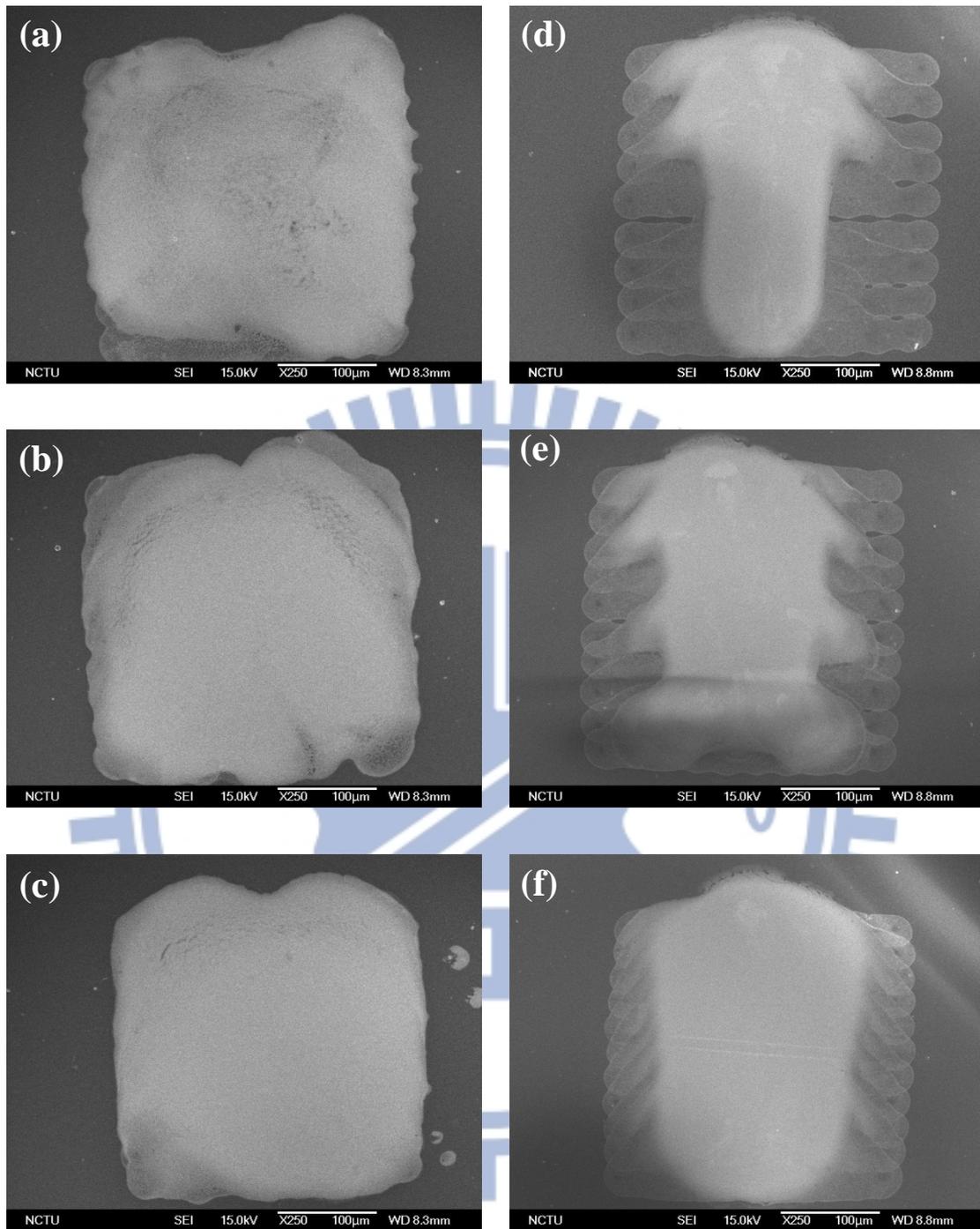


圖 4.29：墨水 DD25 於不同基板溫度及點距噴墨 $0.3 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ 的面：(a)-(c)為沉積在溫度 25°C 的基板，(d)-(f)為沉積在溫度 60°C 的基板；(a)、(d) $40 \mu\text{m}$ ，(b)、(d) $35 \mu\text{m}$ ，(c)、(d) $30 \mu\text{m}$ 。

4.3 應用於電容元件

4.3.1 元件電性量測

所有製備的電容都固定導電銀墨水跟 SU-8 的層數與點距，觀察不同鈦酸鋇量的添加對電容值的影響，每層鈦酸鋇皆固定面積與點距為 40 μm 。噴墨的順序與在偏壓 1 V 及頻率 100 Hz 下量測的電容值如表 4.6 所示，並畫成圖 4.30。

與純 SU-8 介電層的電容值相比，目前我們複合介電層電容的電容值最多能成長 66 %。如圖 4.30 所示，當介電層沉積兩層鈦酸鋇，電容值有很大的提升，然而隨著鈦酸鋇的層數增加，電容值上升的幅度卻趨於平緩。這是因為在固定 SU-8 的含量下，當鈦酸鋇比例上升，除了介電常數提高外，介電層的厚度也跟著提高，根據平行板電容器公式，上升的介電常數會提高電容值，但同時上升的介電層厚度卻會降低電容值，而減緩電容值上升的程度。

我們利用表面粗度儀量測出兩層 SU-8 的厚度約 6 μm ，並假設 SU-8 薄膜表面平坦。噴墨的單一方向的液滴數可由下列算式表示

$$n = \frac{L}{d} + 1 \quad (5)$$

n ：單一方向的液滴數； L ：總長； d ：點距。算出點距 40 μm 、面積 40.96 mm^2 的面共噴出 25921 個鈦酸鋇個液滴，液滴體積為 10 pL，且已知墨水的固含量，假設 SU-8 將鈦酸鋇顆粒完整的覆蓋，可計算出噴墨單層鈦酸鋇厚度會增加 1.46 μm 。厚度、面積及電容值已知，依式(2)計算出複合材料的介電常數，圖 4.31 為介電常數與鈦酸鋇層

數的關係圖。可觀察出介電常數會依鈦酸鋇層數等比例的上升。在墨水 DD25 噴墨 5 層的情況下，我們可以看出高介電常數 12.44 的複合材料，比起大部分的有機材料的介電常數來得高[10-13]。

本研究全噴墨法製備複合介電層軟性電容的電容值最高為 8.28 pF/mm²，雖然介電常數比起大部分的有機材料來得高，但由於介電層較厚的緣故，本研究的電容值比文獻中有機電容元件的電容值小。Ko 等人做的有機電容元件厚度僅 200 nm[11]，而我們製備的電容厚度是它的幾十倍。另外，Liu 等人做的複合介電層電容元件也因厚度僅 500 nm 而有較高的電容值[25]。目前，因 SU-8 噴墨的連續膜有空洞的存在，因此若降低其厚度會有漏電流的產生，不是優良的絕緣材料。未來使用其他高分子代替 SU-8，以及減緩乾燥速度進一步的改善鈦酸鋇的均勻程度，對於提高電容值仍有很大的空間。

表 4.6：電容噴墨的順序與電容值。

ink	Process Ag: A BaTiO ₃ : B SU-8: S	BaTiO ₃ layer	Capacitor (pF)	Thickness (μm)	Capacitor /Area (pF/mm ²)
	ASSAAA	0	96.4	6	4.98
	ABBSSAAA	2	124.6	8.92	6.44
ED75	ABBBSSAAA	3	127	10.38	6.56
	ABBBBSSAAA	4	129.5	11.84	6.69
	ABBBBBSSAAA	5	131.6	13.3	6.80
	ABBBSSAAA	3	139.4	10.38	7.20
DD25	ABBBBSSAAA	4	153.7	11.84	7.94
	ABBBBBSSAAA	5	160.2	13.3	8.28

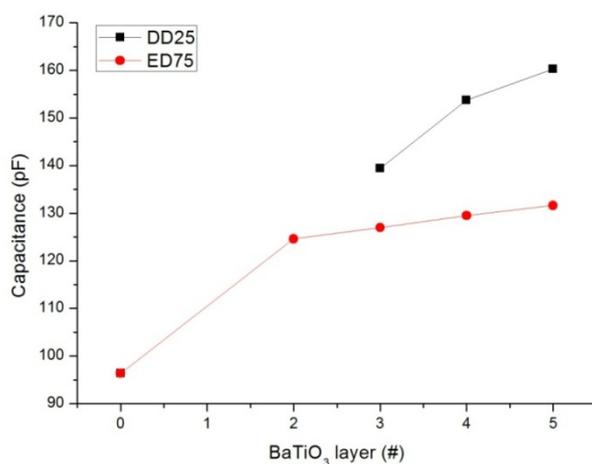


圖 4.30：電容值與 BaTiO₃ 含量的關係。

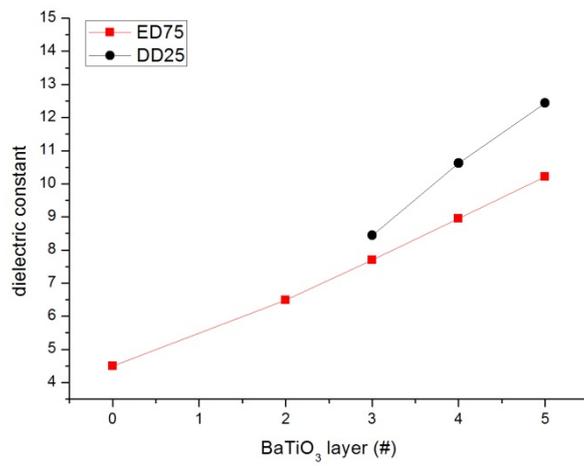


圖 4.31：介電常數與 BaTiO₃ 含量的關係。



4.3.2 沉積均勻度對電容值的影響

若噴墨鈦酸鋇顆粒薄膜厚度不均勻，則填滿有機材料 SU-8 的情況下，其複合膜厚度會比均勻的鈦酸鋇奈米顆粒薄膜所組成的複合膜要厚，圖 4.32(a)、(b)為示意圖。不均勻的情況下，其等效電路圖可視為圖 4.32(c)，因鈦酸鋇中心沉積較薄而產生部分純 SU-8 的介電層， C_1 、 C_2 、 C_4 為複合介電層的電容， C_3 是純 SU-8 介電層的電容，此其電容的計算公式為：

$$C = C_1 + \left(\frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_3}\right)^{-1} + C_4 \quad (6)$$

比較低的 SU-8 介電常數及電容串聯的兩種因素下，造成不均勻的鈦酸鋇所組成的複合膜即使與均勻的鈦酸鋇組成的複合膜厚度相同，其電容值仍較均勻沉積情況的電容值小。因此，噴墨厚度均勻的薄膜是影響電容元件性效能的重要因素。然而在我們的實驗結果，由於墨水 DD25 沉澱速度比墨水 ED75 快，因此固含量可能比較高的情況下，目前還不能證實我們的推論。

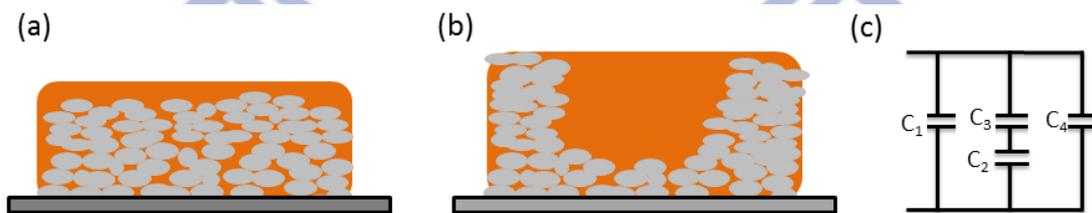


圖 4.32：(a)鈦酸鋇均勻沉積的複合膜、(b)鈦酸鋇產生環形沉積的複合膜及(c)複合膜(b)的等效電路圖。

第5章 結論與未來展望

本研究的主旨在於噴墨複合材料作為全噴墨式可撓式電容的介電層，製作出高電容值，且解決無機材料漏電流問題的電容。使用高介電常數 - 鈦酸鋇作為無機材料以及 SU-8 作為有機材料。

在製備鈦酸鋇墨水的部分，為了提高固含量且可以順利噴墨，我們使用氧化鋁球研磨，並搭配分散劑的使用下，成功製作出 5 vol% 分散且懸浮良好的鈦酸鋇墨水。我們做出兩種不同混合溶劑系統的墨水，其黏度與表面張力在 25 °C 下分別為 8.7、2.3 cps 及 51.5、56 mN/m，皆在本實驗用的噴墨系統可噴印範圍，在適當的參數設定下皆有良好的噴墨效果。

薄膜的均勻性常是影響元件的性能的關鍵，然而當液滴在基板上乾燥，往往會呈現外環高而中間低的情形。本研究使用混合溶劑系統，成功在 25 °C 基板上噴墨出均勻的液滴，改善咖啡環(Coffee Ring)效應的產生。而且當液滴的均勻度變好，我們觀察到同時線及薄膜的均勻度也會跟著改善。然而線寬無法控制精確情況下，目前墨水的性質還不適用於噴墨絕緣線。期望可以藉由降低表面張力及增加黏度，來改善線寬不穩定的狀況。

本研究製作的全噴墨式複合介電層軟性電容的電容值最高為 8.28C pF/mm²，且有高介電常數 12.44，然而目前面臨厚度無法降低的問題，因此比文獻中有機電容元件的電容值小。在未來，若使用其他高分子代替 SU-8，以及減緩乾燥速度再進一步改善鈦酸鋇的均勻

程度，對於提高電容值仍有很大的空間。另外，若墨水使用較低沸點的溶劑，降低無機材料的製程溫度，有機材料方面使用 SU-8，可以降低整體製程溫度，使複合介電層電容能有更廣泛的應用。



參考文獻

- [1] Gundlach DJ. Organic electronics: Low power, high impact. *Nature Materials*. 2007;6(3):173-4.
- [2] Le HP, Technologies L, Inc., Beaverton, Oregon. Progress and Trends in Ink-jet Printing Technology. *Journal of Imaging Science and Technology*. 1998;42:49-62.
- [3] Chamarti A, Mohammad W, Ramiseti S, Vemarigi J, Dandgey U, Varahramyan K. A Low Cost Flexible-Substrate Wireless Sensor Tag Based on Sensor Switch Element. *Electronic Components and Technology Conference, 2005 Proceedings 55th*; p. 523-7.
- [4] Buehner WL, Hill JD, Williams TH, Woods JW. Application of Ink Jet Technology to a Word Processing Output Printer. *IBM Journal of Research and Development*. 1977;21(1):2-9.
- [5] Korvink JG, Smith PJ, Shin. D-Y. *Inkjet-based micromanufacturing*: Weinheim; 2012.
- [6] Ikegawa M, Azuma H. Droplet Behaviors on Substrates in Thin-Film Formation Using Ink-Jet Printing. *JSME International Journal Series B Fluids and Thermal Engineering*. 2004;47(3):490-6.
- [7] Deegan RD, Bakajin O, Dupont TF, Huber G, Nagel SR, Witten TA. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*. 1997;389(6653):827-9.
- [8] Conway J, Kornis H, Fisch MR. Evaporation Kinematics of Polystyrene Bead Suspensions. *Langmuir*. 1997;13(3):426-31.
- [9] Jung H, Cho S-H, Joung J, Oh Y-S. Studies on Inkjet-Printed Conducting Lines for Electronic Devices. *Journal of Elec Materi*. 2007;36(9):1211-8.
- [10] Jeong S, Kim D, Moon J. Ink-Jet-Printed Organic-Inorganic Hybrid Dielectrics for Organic Thin-Film Transistors. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(14):5245-9.
- [11] Ko SH, Chung J, Pan H, Grigoropoulos CP, Poulikakos D. Fabrication of multilayer passive and active electric components on polymer using inkjet printing and low temperature laser processing. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2007;134(1):161-8.
- [12] Liu Y, Cui T, Varahramyan K. All-polymer capacitor fabricated with inkjet printing technique. *Solid-State Electronics*. 2003;47(9):1543-8.
- [13] Yi L, Torah R, Beeby S, Tudor J. An all-inkjet printed flexible capacitor for wearable applications. *Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP), 2012 Symposium on*; p. 192-5.
- [14] Yeoh Cheow K, Srimala S, Sabar Derita H, Zainal Arifin A. Fabrication of BaTiO₃ thin films through ink-jet printing of TiO₂ sol and soluble Ba salts. *Materials Letters*. 2007;61(23-24):4536-9.
- [15] Ding X, Li Y, Wang D, Yin Q. Fabrication of BaTiO₃ dielectric films by direct ink-jet printing. *Ceramics International*. 2004;30(7):1885-7.
- [16] Teng WD, Edirisinghe MJ. Development of Ceramic Inks for Direct Continuous Jet Printing. *Journal of the American Ceramic Society*. 1998;81(4):1033-6.
- [17] Tseng W, Lin SY, Wang S-R. Particulate dispersion and freeform fabrication of

- BaTiO₃ thick films via direct inkjet printing. *J Electroceram.* 2006;16(4):537-40.
- [18] Kuscer D, Stavber G, Trefalt G, Kosec M. Formulation of an Aqueous Titania Suspension and its Patterning with Ink-Jet Printing Technology. *Journal of the American Ceramic Society.* 2012;95(2):487-93.
- [19] 吴朗. 电工材料; 1997.
- [20] Huang L, Jia Z, Kymissis I, O'Brien S. High K Capacitors and OFET Gate Dielectrics from Self-Assembled BaTiO₃ and (Ba,Sr)TiO₃ Nanocrystals in the Superparaelectric Limit. *Advanced Functional Materials.* 2010;20(4):554-60.
- [21] Navan RR, Prashanthi K, Shojaei Baghini M, Ramgopal Rao V. Solution processed photopatternable high-k nanocomposite gate dielectric for low voltage organic field effect transistors. *Microelectronic Engineering.* 2012;96(0):92-5.
- [22] Rao Y, Ogitani S, Kohl P, Wong CP. Novel polymer-ceramic nanocomposite based on high dielectric constant epoxy formula for embedded capacitor application. *Journal of Applied Polymer Science.* 2002;83(5):1084-90.
- [23] Hwang M-s, Kim J, Kim H-t, Yoon Y, Hyun S, Kim J, et al. Inkjet-printing of nonsintered alumina-resin hybrid films and their dielectric properties. *Journal of Applied Physics.* 2010;108(10):102809--5.
- [24] Lim J, Kim J, Yoon YJ, Kim H, Yoon HG, Lee S-N, et al. Improvement on Relative Permittivity of Inkjet-Printed BaTiO₃-Resin Hybrid Film by Manipulating Ceramic Powder Size-Distribution. *International Journal of Applied Ceramic Technology.* 2012;9(1):199-205.
- [25] Liu C-T, Lee W-H, Su J-F. Pentacene-Based Thin Film Transistor with Inkjet-Printed Nanocomposite High-K Dielectrics. *Active and Passive Electronic Components.* 2012;2012:7.
- [26] Kim Y, Woo K, Kim J, Moon J. Influences of infiltrated resin on properties of printed electrodes on non-sintered ceramic films. *Ceramics International.* 2013;39(5):4961-7.
- [27] Hu H, Larson RG. Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions. *The Journal of Physical Chemistry B.* 2006;110(14):7090-4.
- [28] Park J, Moon J. Control of Colloidal Particle Deposit Patterns within Picoliter Droplets Ejected by Ink-Jet Printing. *Langmuir.* 2006;22(8):3506-13.