



國立中山大學機械與機電工程研究所

碩士論文

Department of Mechanical and Electro-mechanical Engineering

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

創新矽油改質 PDMS 製程技術及於觸覺感測之應用

Novel Process for Producing Silicone-oil Modified PDMS and Its
Applications on Tactile Sensor

研究生：劉鎧豪 撰

Kai-Hao Liu

指導教授：林哲信 教授

Dr. Che-Hsin Lin

中華民國 108 年 7 月

July 2019

論文審定書

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校機械與機電工程學系碩士班

研究生劉鎧豪（學號：M063020030）所提論文

創新矽油改質PDMS製程技術及其於觸覺感測之應用
Novel process for producing silicone-oil modified PDMS and its applications
on tactile sensing

於中華民國 108 年 7 月 26 日經本委員會審查並舉行口試，符合
碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

召集人 潘正堂 潘正堂 委員 林哲信 林哲信
委員 朱訓鵬 朱訓鵬 委員 傅龍明 傅龍明
委員 莊承鑫 莊承鑫 委員 _____

指導教授(林哲信) 林哲信 (簽名)

論文公開授權書

2019/8/21

國立中山大學博碩士論文公開授權書

國立中山大學博碩士論文公開授權書



etd-0721119-003809

2019-08-21 00:38:09

本授權書所授權之論文為授權人劉鎰豪在國立中山大學機械與機電工程學系研究所107學年度第2學期取得碩士學位之論文。

論文題目：創新矽油改質PDMS製程技術及其於觸覺感測之應用

指導教授：林哲信

注意事項：

1. 依本校102年1月9日101學年度第1學期第10次行政會議通過，研究所畢業生可於上傳電子論文時自行選擇紙本及電子檔開放年限。
2. 因專利申請涉及論文公開時間，為避免因喪失新穎性而無法申請專利，請各位老師及同學上網參考「專利各項申請案件處理時限表」(網址路徑：經濟部智慧財產局→專利→專利情報通→專利處理時限)後再選定論文公開時間。
另有關著作權相關資訊，請參考「經濟部著作權專區」(網址路徑：經濟部智慧財產局→著作權)。
若尚有任何專利申請與著作權等相關問題，歡迎洽詢本校產學營運中心智財技轉組，分機2626。
3. 授權書一式兩份，經本人及指導教授共同簽名後，將論文公開授權書裝訂於審定書之後，辦理畢業離校時，除繳交一本論文至圖書館外，另一本繳交至教務處註冊組。

·電子檔：此項授權同意以非專屬、無償方式授權予本校圖書館，不限地域、時間與次數，以微縮、光碟或數位化方式將論文全文(含摘要)進行重製，及公開傳輸。亦提供讀者非營利使用線上檢索、閱覽、下載或列印。

立即公開傳輸數位檔案。

因特殊原因，校內讀於5年後公開、校外(含國家圖書館)讀於5年後將論文公開或上傳網路公開閱覽。

※ 論文電子檔公開日期：校內民國113年08月21日，校外(含國家圖書館)民國113年08月21日。

·紙本論文：此項授權同意以非專屬、無償方式授權予本校圖書館，不限地域、時間與次數，以紙本方式將論文全文(含摘要)進行收錄、重製與利用；於著作權法合理使用範圍內，讀者得進行閱覽或列印。

同意立即公開。

因特殊原因，欲延後公開，讀於5年後公開陳覽

※ 紙本論文公開日期：民國113年08月21日。

授權人：劉鎰豪

學號：M063020030

授權人： 劉鎰豪 (簽章)

指導教授： 林哲信 (簽章)
林哲信

中華民國 108 年 8 月 21 日

※ 此授權書嚴禁塗改

- 若欲修改權限，請登入系統修改後重新列印此授權書。
- 若論文已審核通過，請聯繫etd@mail.nsysu.edu.tw或校內分機2452，修改後重新列印並簽章。
- 授權書將自動列印兩份。請於圖書館和教務處辦理離校手續時，裝訂於繳交的紙本論文內。

致謝

時光荏苒，轉眼間求學的生涯已超過了 18 年，一路上受到許多人的幫助，終於完成現階段的求學任務，首先非常感謝我的父母，一直以來對於我的鼓勵與資助，讓我得以在比較沒有壓力的情況下完成學業，此外也特別感謝實驗室岱恩、偉星、大白、維銘、名栩學長，給予我實驗上許多的建議，讓我得以用很快的速度了解實驗的原理以及操作的方式。也很感謝，一同加入實驗室的夥伴，認真的映藥、三分力的秩華、能喝的柏輝、聰明的嘉駿，有這些夥伴的參與，當夜晚無力面對枯燥的實驗時，總有許多歡笑能讓我繼續堅持。

當初決定留在中山直升時，也曾感到不安和擔心，感謝恩師林哲信博士，在我研究過程中，總是給予我很大的創作空間，並在討論的過程中引導學生正確地進行實驗設計，和寫文章應有的技巧，也提供資源讓學生有機會一窺世界頂尖研討會的面貌，兩年走完，學生著實在各個層面的知識有所提升，也見識到世界各地專業的研究人員對知識的重視。此外，特別感謝世傑學長，從作專題開始，對於懵懂無知的我，總是給予很大的耐心；還有尉馨學姐，在我剛進實驗室的時候，給我許多建議，使我能在實驗初期避免許多錯誤。很感謝能在中山完成碩士的學位，若讓我再選擇一次，我想我還是會義無反顧地選擇這裡，作為我學習的驛站。

漫長的學習過程要告一段落了，一直以來對父母造成不小的負擔，母親作為現代女性相當開明；父親則是一直以來過分操心，終於輪到我去社會上闖蕩，望能透過所學所知成就些甚麼，也替家裡減少一些負擔，最後也感謝女友一路上的陪伴，將來的路，望能不忘初心勇往直前。

2019 年 8 月

劉鎧豪 誌於 西子灣

中文摘要

本研究提出一種創新的觸覺感測器之製程方法，結合矽油修飾 PDMS (聚二甲矽氧烷)、雷射加工製成微凸塊、模轉印以及二階摻雜提高靈敏度技術，塗布導電高分子 PEDOT:PSS 於 PDMS 表面微凸塊結構。整合矽油修飾 PDMS 和導電高分子表面修飾技術，可製備出用於測量微小作用力的壓阻式觸覺感測。本研究分為兩大部分，分別是矽油修飾 PDMS 製程技術開發，和提高此 PDMS 為基底壓阻式感測器的靈敏度。典型 PDMS 彈性體加熱固化後密度為 1.05 g/cm^3 ，且 PDMS A 劑的黏度為 5100 cp。本研究通過將商用 PDMS Sylgard 184A 與低成本矽油混合，開發出密度可控的 PDMS 彈性體。矽油是一系列短鏈矽氧烷，其化學結構類似於商用 PDMS 彈性體，並具有各種側官能基，如乙基和芳香基團。這些側官能基相較甲基大，並且市售矽油平均鏈結長度比典型 PDMS 短，使得矽油修飾的 PDMS 聚合物固化後其密度和剛度將會降低。此外，隨著矽油添加，PDMS 預聚物的黏度和表面張力顯著降低，進而減少在標準 PDMS 製程中所產生的氣泡殘留，且較低黏度也有利於注模和摻雜各種材料。本研究使用 $10.8 \mu\text{m}$ CO_2 雷射在 PMMA 基板上創造連續的凹槽結構作為上模具，再以相同結構上雕刻出直徑 8 mm 深度 5 mm 的圓點結構，作為 PDMS 複製的下模具。然後將矽油修飾 PDMS 彈性體澆注在圖案化的 PMMA 上，翻模後使用電漿進行表面改質。接著旋塗 PEDOT:PSS 作為導電層，並透過甲醇浸泡的方式提高電阻靈敏度，以利後續測量。結果表明，微結構凸點可以提高靈敏度 300%，甲醇浸泡可以提升電阻靈敏度約 1000 倍。由於修飾 PDMS 具有更加柔軟的特性，於小力量的感測更為靈敏。本研究創新開發的 PDMS 製程將對未來基於 PDMS 的微加工產生重大影響。

關鍵字：矽油稀釋、雷射微結構加工、二階摻雜、微力感測

Abstract

This study proposes a novel process about the tactile sensor. Integrating the technology of silicone oil modified PDMS (polydimethylsiloxane), laser processing to make micro-bumps, mold transfer, and technology of secondary doping to improve sensitivity. This study is divided into two parts, the development of silicone oil modified PDMS technology and the improvement of the sensitivity of the piezoresistive sensor base on PDMS. The density of the typical PDMS elastomer after thermal curing is 1.05 g/cm³ and the viscosity before curing is 5100 cp. This study developed a density controlled PDMS elastomer by mixing commercial PDMS Sylgard 184A with low-cost silicone oil. With the introduction of silicone oil, the viscosity and the surface tension of the uncured PDMS liquid is drastically reduced such that the residual bubbles that usually observed in the conventional PDMS process. A 10.8 μm CO₂ laser is first used to generate a continuous groove structure on the PMMA substrate, and then processing the circle patterned with a diameter of 8 mm and a depth of 1 mm on the substrate as the master mold for PDMS replication. Then the silicone oil modified PDMS elastomer is then poured on the patterned PMMA to reproduce the tiny microstructure bumps. Using oxygen plasma modified the surface of sample, and then spin-coating PEDOT:PSS as a conductive layer. Last, improved the sensitivity of resistance by soaking in methanol solution to facilitate subsequent measurement. The results show that the microstructure bumps can increase the sensitivity by 300%, and the methanol soaking can increase the resistance sensitivity about 1000 times. Moreover, due to the softer properties of the modified PDMS, the sensing of small forces is more sensitive.

Keywords : Silicone oil dilution, laser microstructure processing, secondary doping, micro force sensing

目錄

| | |
|-------------------------|------|
| 論文審定書 | i |
| 論文公開授權書 | ii |
| 致謝 | iii |
| 中文摘要 | iv |
| Abstract..... | v |
| 目錄 | vi |
| 圖目錄 | ix |
| 表目錄 | xii |
| 符號表 | xiii |
| 第一章 緒論 | 1 |
| 1.1 前言 | 1 |
| 1.1.1 有基矽材及固化原理 | 3 |
| 1.1.2 觸覺感測器簡介 | 5 |
| 1.2 修飾 PDMS 溶劑及應用 | 6 |
| 1.2.1 PDMS 基礎材料特性 | 6 |
| 1.2.2 甲苯稀釋 PDMS | 7 |
| 1.2.3 甲苯的毒性 | 8 |
| 1.3 觸覺感測器種類與原理 | 10 |
| 1.3.1 電容式感測器 | 10 |
| 1.3.2 壓電式感測器 | 14 |
| 1.3.3 壓阻式感測器 | 18 |
| 1.3.4 其他類型觸覺感測器 | 21 |

| | |
|-----------------------------------|----|
| 1.4 研究動機與目的 | 22 |
| 1.5 論文架構 | 23 |
| 第二章 感測材料及實驗原理 | 24 |
| 2.1 感測基材 | 24 |
| 2.1.1 聚二甲基矽氧烷簡介 | 24 |
| 2.1.2 導電高分子介紹 | 27 |
| 2.1.3 導電高分子 PEDOT:PSS..... | 29 |
| 2.2 感測原理 | 31 |
| 2.2.1 壓阻式感測器基礎原理 | 31 |
| 2.2.2 本研究所發展之觸覺感測器與機制 | 33 |
| 第三章 元件製作與實驗架構 | 35 |
| 3.1 製程設計與原理 | 35 |
| 3.2 觸覺感測器之製作 | 36 |
| 3.2.1 高分子傳統加工法 | 40 |
| 3.2.2 二氧化碳雷射加工法 | 41 |
| 3.2.3 PDMS 材料分子結構 | 42 |
| 3.2.4 PDMS 預聚物之混和流程 | 42 |
| 3.2.5 電漿表面改質法 | 43 |
| 3.3 稀釋 PDMS 之密度測量系統 | 44 |
| 3.4 修飾 PDMS 之 UV-VIS 光學測量系統 | 45 |
| 3.5 水滴角測量系統 | 46 |
| 3.6 正向力測量系統 | 47 |
| 第四章 實驗結果與討論 | 48 |
| 4.1 PDMS 感測基材與導電高分子改質 | 48 |
| 4.1.1 矽油與 PDMS 的 FTIR 圖 | 48 |
| 4.1.2 修飾 PDMS 的楊氏模數 | 49 |

| | |
|-----------------------------------|----|
| 4.1.3 修飾 PDMS 的密度 | 50 |
| 4.1.4 修飾 PDMS 預聚物的黏度 | 52 |
| 4.1.5 修飾 PDMS 的穿透率 | 53 |
| 4.1.6 修飾 PDMS 的表面改質結果 | 54 |
| 4.2 感測單元基本特性量測及感測層之電性改善 | 56 |
| 4.2.1 導電高分子改質結果 | 56 |
| 4.2.2 微結構感測單元之力響應量測 | 57 |
| 4.2.3 圓柱結構感測單元之力響應量測 | 59 |
| 4.2.4 修飾 PDMS 應用於感測單元之力響應量測 | 60 |
| 第五章 結論與未來展望 | 62 |
| 5.1 結論 | 62 |
| 5.2 未來展望 | 63 |
| 參考文獻 | 64 |
| 自傳 | 73 |

圖目錄

| | |
|---|----|
| 圖 1-1 Sylgard 184 溶劑 A 和溶劑 B 的化學結構式。 | 4 |
| 圖 1-2 Johnston 等人測量 Sylgard 184 固化溫度與楊氏模量的關係[. | 6 |
| 圖 1-3 (A) 甲苯摻雜下可進行之最小尺寸，(B) 材料黏度穿透深度的影響 | 7 |
| 圖 1-4 (A) 奈米複合材料間距變化，(B) 感測單元拉伸比例對電阻變化圖 | 8 |
| 圖 1-5 電容式感測器原理：圖(A)兩極板未受力前，(B) 受力後之變化 | 11 |
| 圖 1-6 Leineweber 等人所設計的感測器 | 11 |
| 圖 1-7 (A) 大面積觸摸傳感器的概念圖 (B) 感測器的實際影像圖。 | 12 |
| 圖 1-8 Woo 團隊開發之感測單元 | 13 |
| 圖 1-9 Kang 團隊開發之感測單元 | 13 |
| 圖 1-10 典型壓電式感測器示意圖 | 14 |
| 圖 1-11 Li 團隊開發之奈米彈性纖維發電機 | 15 |
| 圖 1-12 Yu 等人利用 PVDF 所開發之感測單元 | 16 |
| 圖 1-13 Yi 等人提出之自驅動式壓電感測器 | 16 |
| 圖 1-14 Chu 團隊發展之自發電行壓電式感測器 | 17 |
| 圖 1-15 壓組式感測單元 | 18 |
| 圖 1-16 Gong 團隊所開發之感測器 | 19 |
| 圖 1-17 Park 團隊所開發之感測器 | 20 |
| 圖 1-18 Park 等人提出的 5 × 5 陣列架構的觸覺感測器 | 20 |
| 圖 1-19 Schneiter 提出之光學式感測器 | 21 |

| | |
|--|----|
| 圖 1-20 Mukai 提出之半導體式觸覺感測器。(A)感測單元及(B)實際影像 | 21 |
| 圖 1-21 論文架構組織圖。 | 23 |
| 圖 2-1 二甲基二氯矽烷水解具合聚二甲基矽氧烷示意圖。 | 24 |
| 圖 2-2 不同線寬參數下 PDMS 的收縮 | 25 |
| 圖 2-3 不同固化溫度下 PDMS 強度對時間關係圖 | 26 |
| 圖 2-4 聚乙炔化學結構式 | 27 |
| 圖 2-5 各種導電高分子的導電範圍 | 28 |
| 圖 2-6 (A)導電高分子 PEDOT:PSS，(B)其長鏈分子間的接觸示意圖 | 29 |
| 圖 2-7 利用 DMSO、DMF、THF 等溶液提升 PEDOT:PSS 的電導度 | 30 |
| 圖 2-8 不同溶液對 PDEOT:PSS 進行電性改善的效果圖 | 30 |
| 圖 2-9 為導電高分子的響應原理 | 32 |
| 圖 2-10 接觸電阻感測原理 | 32 |
| 圖 2-11 觸覺感測器結構示意圖 | 33 |
| 圖 2-12 本研究所提出的觸覺感測器之循環工作圖 | 34 |
| 圖 3-1 (A)為本研究之感測器組裝及(B)開發之電阻式觸覺感測器示意圖 | 35 |
| 圖 3-2 感測單元製程方法示意圖 | 39 |
| 圖 3-3 壓克力母模斷面 | 41 |
| 圖 3-4 固化後 PDMS 的結構 | 42 |
| 圖 3-5 氧電漿改質示意圖 | 43 |
| 圖 3-6 塊體密度測量系統之操作 | 44 |
| 圖 3-7 本研究所採用的光學量測架構 | 45 |

| | |
|--|----|
| 圖 3-8 接觸角系統真實影像圖..... | 46 |
| 圖 3-9 壓力系統架構圖：用以測量本研究開發之感測器..... | 47 |
| 圖 4-1 兩液體之 FTIR 光譜圖。分別是 PDMS 的 A 劑與矽油..... | 49 |
| 圖 4-2 不同稀釋比例的 PDMS 楊氏模數。插圖顯示了修飾 PDMS 更柔軟的特性. | 50 |
| 圖 4-3 修飾 PDMS 密度測量..... | 51 |
| 圖 4-4 顯示染色的 PDMS。漂浮的為矽油改質 PDMS，下沉則是典型 PDMS。... | 52 |
| 圖 4-5 為不同矽油含量的 PDMS 預聚物之測量黏度。..... | 53 |
| 圖 4-6 顯示不同矽油含量的改質 PDMS 之透光率..... | 54 |
| 圖 4-7 氧電漿處理之前後，測量不同稀釋比例之修飾 PDMS 的接觸角。..... | 55 |
| 圖 4-8 導電高分子 PEDOT:PSS 於甲醇浸泡前後之片電阻值。..... | 57 |
| 圖 4-9 (A)為感測結構示意圖，(B)感測單元之電阻響應..... | 58 |
| 圖 4-10 (A) 為感測器結構示意圖，(B)具圓柱結構之感測單元電阻響應特性. | 60 |
| 圖 4-11 不同基材所構建之感測器靈敏度..... | 61 |

表目錄

| | |
|---|----|
| 表 1-1 20 名 8-14 歲兒童甲苯濫用後數年的出現的病症 | 9 |
| 表 4-1 為 PDMS(Sylgard 184)以及矽油(KF-96-100cs)的物理特性 | 50 |

符號表

- A：兩電極間的重疊有效面積
- A_{Cl} ：接觸面積
- A_M ：材料之截面積
- C：平行板電容值
- d：兩平行電極間的距離
- g：材料之壓電常數
- L：材料長度
- L_0 ：材料受力後之長度
- pF：電容值單位
- R：感測單元的總接觸電阻
- T：材料極化方向之厚度
- V：伏特電壓
- V_{in} ：直流電池所提供的驅動電壓
- V_o ：感測電路的輸出電壓
- x：材料所受應力大小
- σ ：電導率
- ϵ_r ：平板間的材料相對介電常數
- ϵ_o ：平行板電容值
- ρ ：材料電阻率
- Ω ：電阻單位(歐姆)
- ΔL ：材料長度變化
- ΔR ：總接觸電阻之變化量

簡寫表

CCP : Composite conducting polymer, 複合型導電高分子

CO₂ : Carbon dioxide, 二氧化碳

DPI : Dots per inch, 每英吋點數(量測單位)

DMF : N,N-Dimethyl Formamide, 二甲基甲醯胺

DMSO : Dimethyl Sulfoxide, 二甲基亞砜

ICP : Intrinsic conducting polymer, 本質型導電高分子

PA : Polyacetylene, 聚乙炔

PC : Polycarbonate, 聚碳酸酯

PDMS : Polydimethylsiloxane, 聚二甲基矽氧烷

PET : Polyethylene terephthalate, 鄰苯二甲酸聚乙酯

PEDOT:PSS : Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate), 聚 3,4-亞乙

基二噻吩 : 聚苯乙烯磺酸鹽

PI : Polyimide, 聚亞醯胺

PMMA : Polymethyl methacrylate, 聚甲基丙烯酸甲酯

PVDF : Polyvinylidene fluoride, 聚偏二氟乙烯

PVDF-TrFE : Poly(vinylidene fluoride-trifluoro ethylene), 聚偏二氟乙烯-三氟乙烯

RH : Relative humidity, 環境相對溼度

SEM : Scanning electron microscope, 掃描式電子顯微鏡

THF : Tetrahydrofuran, 四氫呋喃

VIS-NIR : Visible- Near Infrared, 可見光近紅外光

第一章 緒論

1.1 前言

PDMS (Polydimethylsiloxane)作為微機電領域的熱門材料，應用面向相當廣泛，同時也是生產透明和柔性 MEMS 結構最重要的材料之一。例如生物晶片[1,2]，微流體裝置[3]，觸覺傳感器[4,5]，半導體相關領域和柔性支撐基板[6]。針對此材料基本性質探討的研究亦不少，但是關於參雜 PDMS 相關內容相對上則少了許多。本研究希望探討修飾 PDMS 於材料基本特性的變化，及其應用於微力感測之應用。故在論文研究上分兩大方向來探討，分別是修飾 PDMS 其基本材料特性展示，和微力感測器的開發方法。

第一部分，將會針對於材料特性來探討。一般而言，PDMS 預聚物具有較高的黏度大約為 5100 cp，其混和物置於室溫下一天可固化，並且可通過施加額外的熱量來加速固化過程。然而，PDMS 預聚物的高黏度對於研究人員而言是麻煩的，因此，開發黏度、密度可控的 PDMS 試劑是非常重要的。這可以大大減少使用上高黏度所造成的麻煩，並縮短實驗所需時間。此外，壓阻式感測器的靈敏度大都是基於材料基本機械強度，故機械強度可控的 PDMS 發展是極為重要的。

有學者曾以甲苯作為 PDMS 的稀釋劑[7]，成功將修飾 PDMS 應用於翻模以及感測器製程上。然而甲苯具有相當高的毒性和揮發性，因此該實驗方法具有健康方面的風險並且較難以處理。此外，甲苯稀釋 PDMS 會導致更高的聚合收縮[8]，在固化後引起更多的變形，導致固化前後產生偏差。根據以上所述，需要一種創新並且安全的方法，用以改善商業 PDMS 流動性問題，並降低材料黏度和剛度來擴展 PDMS 彈性體的應用。本研究將提出一個簡單的解決方案，透過矽油摻雜修飾 PDMS 結構，使用商業矽油來取代典型具有揮發性的有機溶劑如甲苯、苯、醚和酮，來改變 PDMS 彈性體的物理性質。商用矽油是一種常規潤滑劑，其擁有高潤滑能力和高溫穩定性。一般來說，商用矽油相對於 PDMS，具有不同側鏈的烴烷官能團，

且主結構由低分子量聚矽氧烷組成。典型 PDMS 和矽油在可見光-近紅外光(VIS-NIR)範圍內具有高於 80%的高光學透射率[9]。透過商用矽油與 PDMS 相似的化學鍵節特性，在硬化劑添加後矽油能與 PDMS 鏈結形成共價鍵。添加矽油可以有效地降低黏度，並降低固化結構的密度。因為矽油側鏈具有較大的烷烴基團，降低了 PDMS 的填充密度。此外，典型矽油表面張力約為 20 達因/厘米，與 76 達因/厘米的 PDMS 表面張力相比是非常低的[10]。因此，通過添加這種低表面張力的矽油，可以很容易地混合出無氣泡殘留之 PDMS 彈性體。將此修飾 PDMS 基材應用於觸覺感測單元的製作，可使感測單元本身更柔軟。

第二部分，主要著重於整合矽油改質 PDMS 技術應用於觸覺感測器的開發。近年來於各類感測單元發展極為迅速，並且人工智能等領域的需求也大幅增加，感測單元所需特性也不同。以自動化系為例，只要能夠精確監控並記錄機構活動時所產生的力量值，就能有效減少脆弱性物體，在機構上因缺乏力量辨識度而導致的破壞和損毀。傳統測定工具如秤重、金屬應變規(Strain gauge)等，普遍具有諸多限制，如照價昂貴、不易攜帶和難以微型化等缺點。因而對感測單元結構產生限制並且難以進行數位介面整合。隨著穿戴式裝置的概念以及個人電子設備快速發展，電子皮膚(Electro skin)是極為熱門研究領域[11]。應用於工廠產線中以置於日常生活裡都能看到各種類型的觸覺感測裝置。應用於日常工廠作業中，例如附有力感測系統之機械手臂，透過觸覺感測裝置的輔助，得以精確控制機器手臂桌取物體時的抓力[12]，以避免過大的抓力造成物品損壞。具有可偵測抓力的概念，同樣也用於外科手術中，用以輔助醫療人員臨床手術的執行[13]。為符合各類型產業需求及生活使用，應用於改善感測單元之製程架構、感測器靈活度、以及力靈敏度，成為現今觸覺感測器發展所考量的第一要素。本研究所開發之感測單元為壓阻式，針對感測層、材料結構，以及感測結構進行改善。本研究提出矽油修飾 PDMS 之技術，透過微柱結構的設計，整合甲醇浸泡導電高分子之製程，提升感測層的導電能力，增加感測單元整體的響應靈敏度，開發具有微力感測潛力之觸覺感測器。

1.1.1 有機矽材及固化原理

有機矽是由石英砂所製成，也就是說原料基本上是無限的，因為石英為地殼含量第二多的礦物，地表存量非常多。矽橡膠就是矽氧聚合物亦稱為矽酮、矽利康(俗稱 silicone)，主要包含無機矽氧鏈的主結構(...-O-Si-O-Si-O...)。以共價鍵與矽原子結合的有機基團組成其側鏈，其化學式可以表示為 $[-R_2SiO-]_n$ 。R 為有機基團可以是甲基、乙烯基、苯基或其他基團。有機矽所組成的基本單元，是由主鏈的矽-氧鏈節所構成，側鏈則是其他種類的有機基團與矽原子共價建結。所以矽橡膠產品結構中同時包含"有機基團"和"無機結構"，這種分子結構和組成，使有機矽材集成有機物與無機物的特性於一身。相比於碳氧建結高分子材料，有機矽材具有有高耐溫、耐酸性、絕緣性、生理惰性、低表面張力等特性[14]。

有機矽材其主鏈是由矽-氧(Si-O)鍵所構成，一般來說，有機矽化合物具有更好的熱穩定性。由於分子為單鍵結構不存在雙鍵，在輻射照射下，分子的化學鍵更強更不會有裂解現象產生。此外，有機矽具有寬廣的溫度使用範圍，除了對高溫有很好的耐受度外，低溫下使用壽命也很長，也就是說隨溫度變化，其化學、物理性能變異量都很小。一般而言，有機矽於自然環境使用下，使用壽命可達幾十年[15]。有機矽材也是良好的絕緣材料，其耐電壓、表面電阻系數和體積電阻系數，在絕緣材料中都算是非常高的，且電特性受溫度及頻率的影響很小。如以上所述，有機矽材因其良好的電絕緣特性，已被廣泛應用於電子設備相關工業上。除此之外，有機矽還具有優異的疏水性，此特性可以使電氣設備於潮濕態的條件下使用，且依然可以提供很可靠的保障。聚矽氧烷類化合物是目前已知其中一種最無活性的化合物，不僅十分耐生物老化，也不會與動物體產生排斥反應。有機矽的主鏈其分子間轉動所需要的作用力，遠比碳氫化合物要弱得多[16]，因此產品一般具有良好的可撓性。相比同分子量的碳氫化合物，具有更低的黏度、表面張力和較低的表面能。低表面張力和低表面能，使其在應用上提供許多不可去代的優勢和便利性：疏水、消泡、潤滑、上光等優異性能。

矽橡膠的性質根據有機基團和化學結構決定，基本可以通過控制主鏈骨架的長度、側鏈所接和的有機基團種類和聚合結構，得到不同性質的矽氧聚合物。根據分子鏈的長短，可以從低分子鏈液體態矽油，到具有固化特性的柔軟彈性體，如矽凝膠、矽橡膠甚至高強度的矽樹脂。此外，橡膠化合物對於催化劑毒物具有很低的敏感度，並且具有特別長的保存期限耐用程度相當高。其中最常引用的配方最常見的種類為線性的聚二甲基矽氧烷，又以 Dow corning 所出產的 Sylgard 184 最為常見。本研究所使用的 PDMS，正是 Dow Corning 公司所出產的 Sylgard 184，為兩劑型，A 劑為乙烯基甲基封端的二甲基矽氧烷(dimethylsiloxane)，且 B 劑為兩個甲基氫氧烷所組成，圖 1-1 為化學結構圖。B 劑內含有非常少量的鉑金作為催化物以促進交聯。產品建議使用方法為，將 A 劑與 B 劑 10:1 震動混和 10 分鐘後，抽真空去除殘餘氣泡後注入模具，再利用 120°C 加速固化成型。

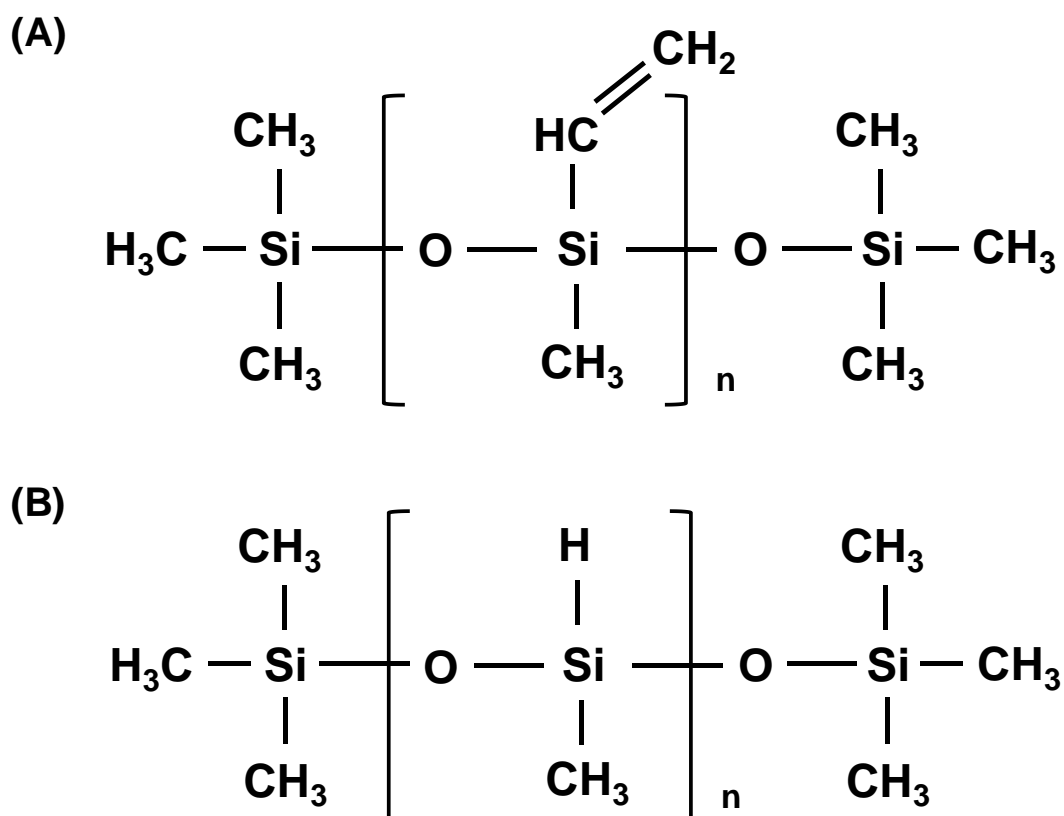


圖 1-1 Sylgard 184 溶劑 A 和溶劑 B 的化學結構式

1.1.2 觸覺感測器簡介

在各種感測技術發明以前，人們就利用各種方法對物體進行測重，最典型的就是天秤。隨著加工技術發展，開始有學者針對精確的力量檢測，提出觸覺感測器概念雛型[17]。將電感耦合的 RF 接收器植入機械手臂下方，作為控制機械手臂的感測迴路。然而，感測體系在當時尚未成熟，受限於材料的剛體特性，並不適合作為皮下植入器。直到 1990 年代，由 Lee 等人[18]嘗試將感測單元與電路集成化，使觸覺感測裝置不再是單一作用的元件。將感測系統整合為單一裝置，使感測單元能夠透過直接偵測，並加以分析目標物與感測單元間的接觸狀態。

隨著觸覺感測器於近幾年快速發展，主要以電子皮膚為概念仿造人體皮膚。將多個感測單元集成單一感測器，透過偵測外在壓力對感測結構產生的變形，或是電訊號改變，藉以換算所承受的壓力。在微機電製程技術快速發展下，透過感測基材的調配、結構設計，以及不同感測原理，可使感測單元的體積縮小，並且可依收力響應區間。開發相應的觸覺感測裝置，甚至於設計具可撓性，更靈活的感測單元。雖然以上表明了諸多優點，然而觸覺感測器的使用場域，很大限度的受制於感測單元的響應區間。因此研究者大多針對穿戴式裝置、人機操作介面及智慧型裝置進行感測單元的開發[19-22]。

依照壓力大小，可以區分為四個典型區間，由大到小分別是中壓(10-100 kPa)、低壓 (1-10 kPa)、微壓 (1 Pa-1 kPa)、超低壓 (<1 Pa) [23]。日常生活中物體接觸、操縱，體重量測普遍落在中低壓區(1-100 kPa)，眼內壓、顱內壓等體內循環壓力也是如此。眼內壓為眼球與眼球壁間存在的壓力，當內壓過高時，容易對視覺神經產生危害，嚴重時會導致青光眼的產生；顱內壓是指頭顱顱骨內部腦組織和腦脊液中的壓力，顱內壓上升常見原因為腦水腫、創傷以及腦積水等，顱內壓過高。常是腦部病變的先兆，對病患而言是一個風險指標。將大幅度的影響患者的存活率，並且易引起大腦相關的併發症[24]。中壓區是最為常見的壓力區間，涵蓋的範圍最為廣泛，小至呼吸、脈搏等生理機制，大至體重計等靜態壓力量測。

1.2 修飾 PDMS 溶劑及應用

PDMS 英文學名為 Polydimethylsiloxane，中文名稱為聚二甲基矽氧烷。固化前密度為 965 kg/m^3 ，是一種高分子有機矽的聚合物，其化學式為 $[-\text{R}_2\text{SiO}-]_n$ 。主鍊結構為矽氧的連續結構，側鏈接上有機官能基 R，分別是甲基、乙基、苯基等有機集團，並且主要為甲基。PDMS 材料根據分子鏈長，及官能基的不同，具有相異的材料性質，液態 PDMS 一般統稱為矽油。PDMS 基材具有良好的翻模能力，並且易操作、無毒，同時還具有良好的生物相容性。因此常見於微流體晶片的製作[1, 25, 26]，以及感測單元的基材[27, 28]。

1.2.1 PDMS 基礎材料特性

PDMS 作為微機電領域熱門材料，應用層面相當廣泛，包含製成、晶片、感測器、塗料等等，因此也有許多學者致力於探討其基礎特性。於 2014 年美國 Johnston 等人[29]，針對 PDMS 的最佳固化參數，最強材料強度以及不同固化溫度對材料基礎特性的影響，制定一系列研究並探討。此研究完整檢驗了由 25 至 200 固化溫度範圍內材料性能的影響。這些實驗結果可以表明楊氏模量、極限拉伸強度、壓縮模量、極限抗壓強度和硬度的合成範圍。如圖 1-2 所示，可以看到 25°C 時楊氏模量為 1.32 MPa ，而 200°C 則增加到 2.97 MPa 。

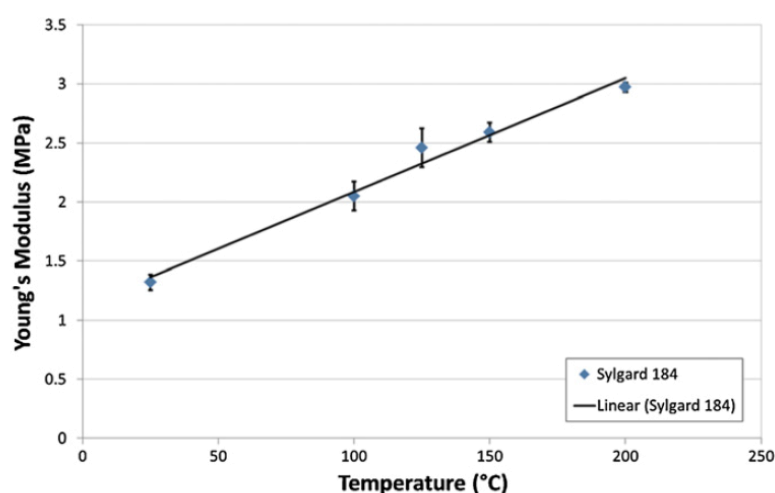


圖 1-2 Johnston 等人測量 Sylgard 184 固化溫度與楊氏模量的關係[29]

1.2.2 甲苯稀釋 PDMS

甲苯 (Toluene) 是一種無色的高揮發性液體，是芳香族氫化合物的一員，帶有特殊的芳香味。其與苯有很多相像的性質，是一種有毒的有機溶劑，也是一種常用的化工原料，可用於染料、噴漆、醫藥、火炸藥、香料、合成樹脂等。甲苯是最簡單的芳烴化合物之一，常見於工業應用及研究發表。甲苯化學分子式為 C_7H_8 ，結構為苯環上接上一個甲基，常溫常壓下是一種看起來清澈如水透明無色的液體。甲苯與水的互溶性很差，但可以和酒精、乙醚、二硫化碳以任意比例混溶，與氯仿、丙酮和絕大多數常見的有機溶劑也都具有很好的溶解性。此外，甲苯的黏度為 $0.6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，也就是說它的黏度比水還要小，與高黏度液體混和時，可以提供良好好的流動性。在 2007 年韓國 Koo 等人[7]，透過添加甲苯作為 PDMS 的稀釋劑，以提供更好的流動性，並應用於製造出更小結構的圖形。該研究團隊分析不同稀釋比例下，PDMS 稀釋溶劑可翻模出的極限尺寸，如圖 1-3 所示。圖 1-3(A)顯示，對於低於 100 nm 的特徵，具有顯著的改進。對於 50 nm 點，隨甲苯濃度提升，圖案高度大幅增加，分別是 $10 \text{ wt}\%$ 和 $60 \text{ wt}\%$ ，圖案高度從 10 nm 增加到 70 nm 。圖 1-3(B)，顯示黏度限制材料進入主腔的穿透深度，具有較低黏度的材料能夠實現更高的穿透深度，從而可以製造具有更高縱橫比的模具。透過加入一個簡單的製程步驟，成功的提出了一種新的製程工藝。此方法能夠定義 4 英寸晶圓下 50 nm 分辨率的圖案。此研究亦指出一高流動性易操作之 PDMS 在製程上是有其需求的。

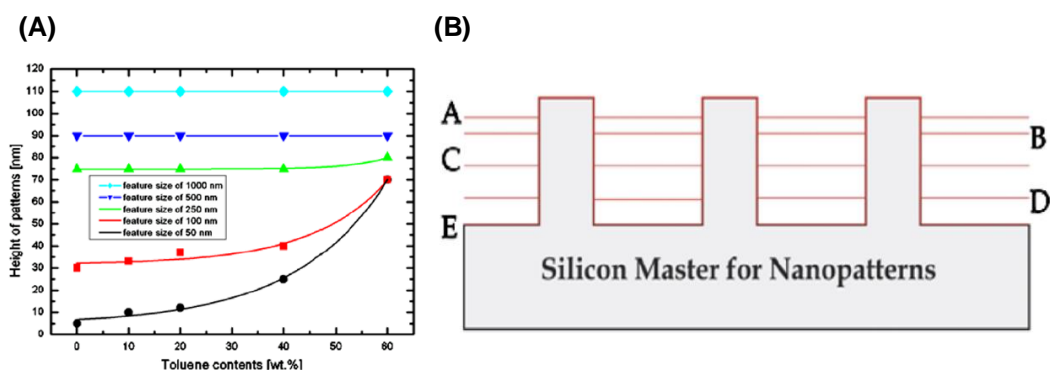


圖 1-3 (A)不同比例甲苯摻雜下，可進行之最小尺寸及深度，(B)材料黏度對奈米結構主腔中穿透深度的影響[7]。

2010 年，Liu 團隊[30]提出 PDMS 摻雜奈米碳管(carbon nanotube)，作為感測器的導電層，並利用甲苯作為稀釋溶劑。透過甲苯添加增加預聚物的流動性，以達到更好的混和均勻性。將混和物注入模具中，製作出不同形狀的片狀感測器，該感測器具有良好的可撓性和響應。如圖 1-4(A)展示該感測器優異的撓區性，並且長 44 mm、寬 900 μm 、高 50 μm 的感測器於 45% 的拉伸變形下，可以產生高達 103% 的電阻變異量，如圖 1-4(B)所示。

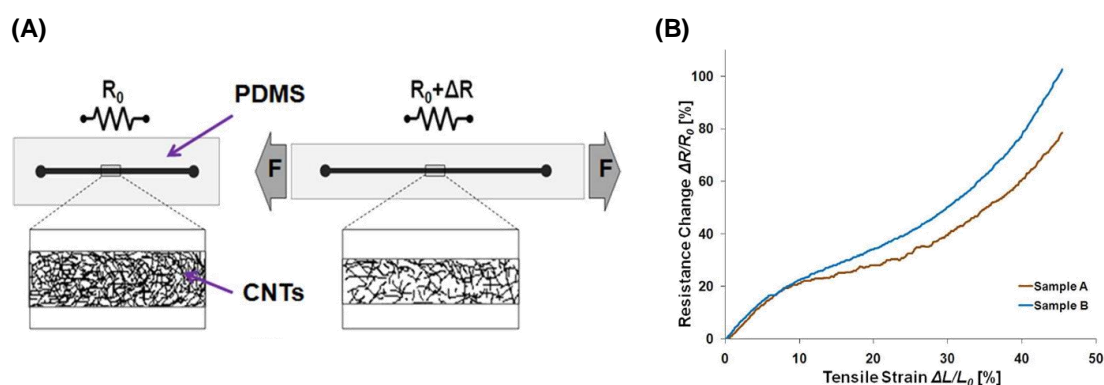


圖 1-4 (A)奈米複合材料間距變化，(B)感測單元拉伸比例對電阻變化圖[30]

1.2.3 甲苯毒性

甲苯具有揮發性毒性[31]，吸入將刺激呼吸系統，量大時易對中樞神經造成傷害。此外，長期接觸甲苯的人，可能會有幻覺的病症，常見的包含有視覺幻覺及聽覺幻覺，會產生精神異常的感覺，例如漂浮感、游泳感等等。長時間接觸吸食將導致無法保持意識清醒和自我控制的能力，因此也有人將其歸類為「幻覺劑」。一般而言，低劑量的甲苯僅會刺激呼吸系統，不會產生立即性的生命危險。需特別小心是於高濃度環境下，吸入或接觸大量甲苯，其毒素足以造成神經麻痺。同時也會對心臟、腎臟等器官產生及性危害，如：心律不整、腎臟電解質不平衡、體內酸鹼失衡及猝死的風險。低劑量甲苯雖無立即性命危害，使用者也應當小心使用。台灣曾經就發生過一起，因不肖廠商將甲苯用於餐盒，而導致的毒餐盒事件。雖然由於甲苯本身具有易揮發的特性，不至造成重大危害，但人人還是需保持警惕，以避免危害。亦有國外學者指出甲苯會對腦部造成影響[32]，早在 1982 年即對甲苯大量接

觸者，進行追蹤與觀察。該研究監測 20 名年齡於 8 到 14 歲之間的患者，這些患者都是由於大量接觸甲苯導致急性腦病。最終，14 名患者完全康復，5 名患者有人格障礙，1 名患者患有持續性小腦萎縮症，並如表 1-1 所示，為該 20 名患者於中毒狀態下所具有的症狀。

表 1-1 20 名 8-14 歲兒童甲苯濫用後數年的出現的病症[32]

| <i>Feature</i> | <i>Number of patients</i> |
|------------------------------|---------------------------|
| Euphoria | 9 |
| Visual hallucinations | 3 |
| Suicidal | 4 |
| Drowsiness | 7 |
| Convulsions | 3 |
| Coma | 5 |
| Headache | 3 |
| Vomiting | 3 |
| Oral/nasal ulceration | 3 |
| Dysarthria | 5 |
| Ataxia | 5 |

1.3 觸覺感測器種類與原理

為發展符合工業需求，以及個人電子設備相對之觸覺感測單元，感測器選用不同的感測原理及設計，依需求製作特製化的感測單元，如薄型化、陣列化和自動化等。觸覺感測單元概念的發展也極為迅速，越來越多感測器發展出自響應行，以免去外加電源的困擾；甚至於多功能人體分泌物的即時監控系統，這些都一再地推進觸覺感測器的發展。觸覺感測器應用領域愈發廣泛，常見的原理及種類可以簡單分為四類，分別是電容式、壓電式、壓阻式、以及其他類型[33-35]。感測單元藉由偵測相應特性變化以進行力響應的感測。以下將針對這四種感測單元，進行感測原理的介紹，以及文獻回顧的探討。

1.3.1 電容式感測器

電容式感測單元的組成，常見以兩平行電容板為主要架構，透過測量兩電極板間電容值變化，換算感測單元所受之應力。外力施加時，兩電容板將相互靠近，導致感測單元的電容值發生變化，結構示意圖如 1-5 所示。一般而言，隨外力施加將導致兩電容板間距縮短，進而提升感測單元的電容值。其中 C 為兩電容板間儲存的電容量， ϵ_r 代表材料的介電常數， ϵ_0 為真空中介電常數， A 為有效面積， d 為兩電容板間的距離，觀察下式可知， A 正比於 V ； d 反比於 V 。其關係式如下所示：

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 A / d \dots\dots\dots(1.1)$$

電容式感測器適合應用於靜態力量的感測，感測單元一般具有良好的響應精度，對於微小結構的變化，仍然具有響應變化。然而電容式感測單元，一般都有一個主要的缺點，就是容值變化量很小，這提高感測單元的電訊號偵測的難度。由於變化量一般落在 pF 的等級，因此力響應的偵測通常需要配合序號放大的設計，亦或是精密儀器以輔助測量。這些問題都限制了觸覺感測單元的發展，並且電容式感測單元的電極設計困難。通常會使用濺鍍法作為介電材料電極的建置，然而許多機板電極十分脆弱，使得感測單元的使用壽命不長。

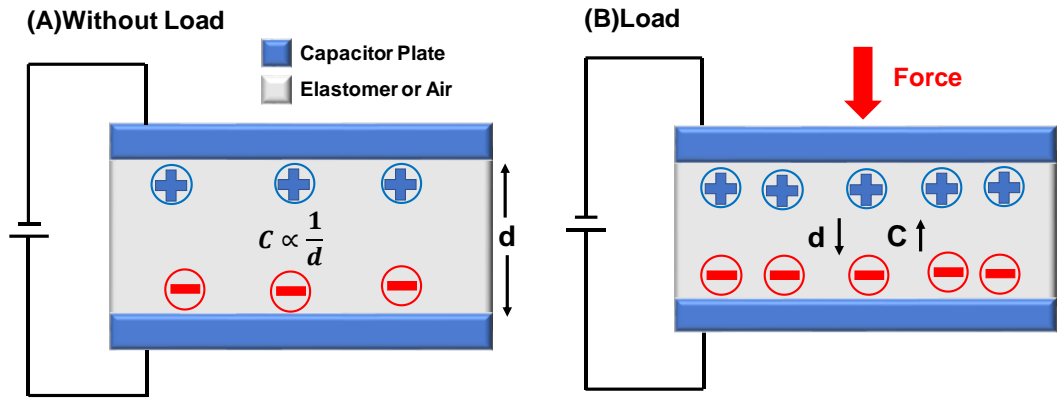


圖 1-5 電容式感測器原理：圖(A)兩極板未受力前，(B)受力後之變化

2000 年 Leineweber 等人[36]以晶片的概念設計，如圖 1-6 所示，提出了一種帶有微加工力敏感區域的新型觸覺傳感器芯片。通過彈性空間模型，壓入橡膠的球體，其球體接觸的中心精確度可達 2 mm。作用在球體上的載荷和球體輸出數據分別在 6%和 2%的精度範圍內，並且 1~3 bar 的應力施加下電壓變化量約為 3.5 V。該研究之感測器具有良好的感測精度，但由於矽基板無法撓區的缺點，此感測器並不是用於曲面。

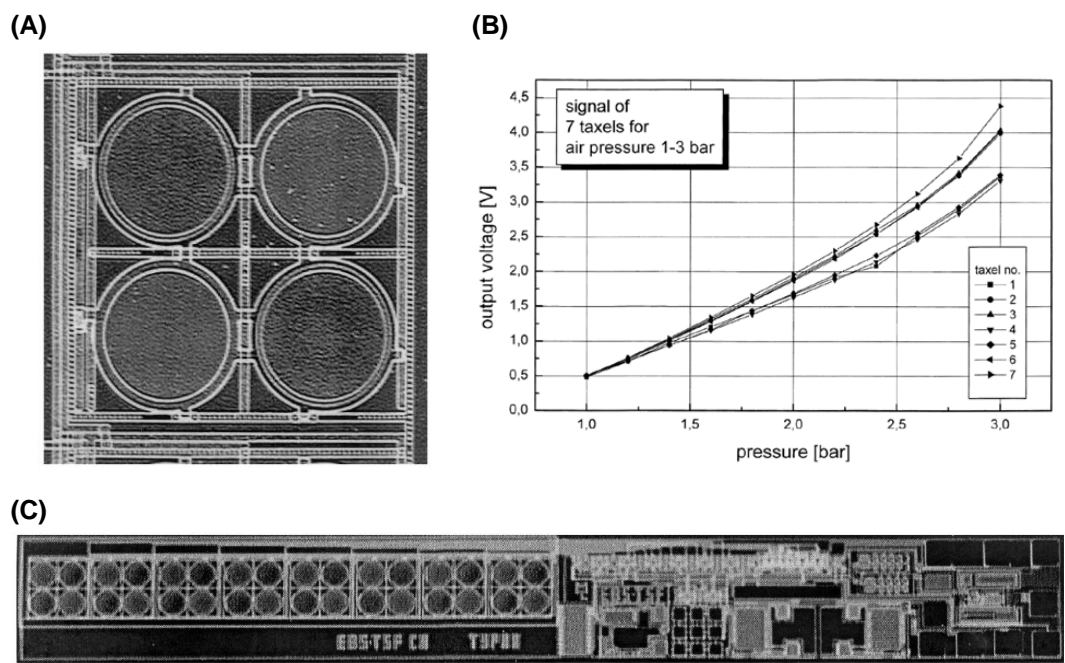


圖 1-6 Leineweber 等人所設計之感測器。(A)壓力感測單元之細部影像，(B) 1~3 bar 的應力施加下電壓變化量約為 3.5 V，(C)感測單元之實際影像[36]。

2011 年 Takamatsu 等人[37],以紡織為概念,發展具有可撓性的大面積感測器。該團隊將導電高分子 PEDOT:PSS 混合於編織用的纖維(Nylon)上,如圖 1-7(A),並於外層覆蓋一層保護層,以減少線材的損壞。透過紡織方法,編織一大面積的感測網布,該研究證實可達的最大尺寸可達 3.6 m²,如圖 1-8(B)。且感測原理就是通過測量人手指和纖維之間,表面電容的變化來偵測人體觸摸的位置。感測器的空間解析度約為 5 cm,觸摸所導致的電容變化值為 1.0-2.0 pF。此感測器具有可大面積製作的優點,但過大的感測器,可能會使得感測器的實際辨識能力下降。此外,該大面積感測器的電容響應值極小,僅能用於辨識是否有外物碰觸。

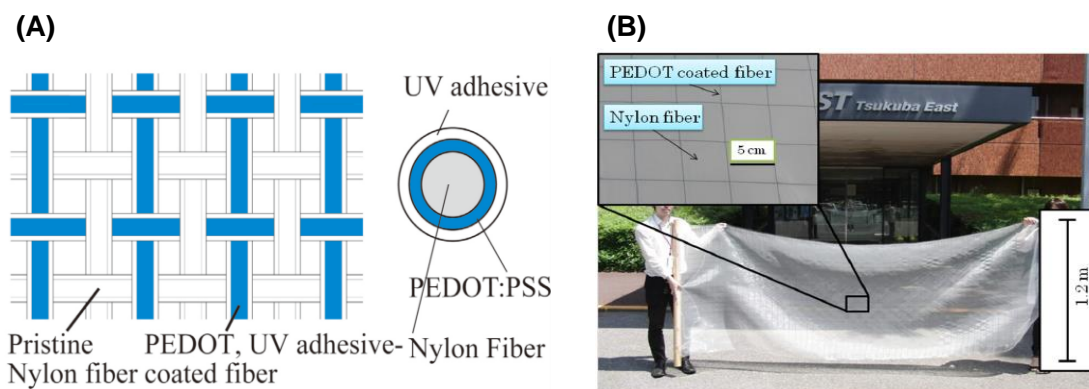


圖 1-7 (A)大面積觸摸傳感器的概念圖,感測器由導電聚合物和介電聚合物塗層尼龍纖維組成,(B)感測器的實際影像圖,成品尺寸為 1.2 × 3 m[37]。

2014 年, Woo 團隊提出了一種薄膜形的高彈性可撓電容式壓力感測器[38],感測器的厚度可以控制在 1 毫米,適用與人體皮膚相似的曲率表面。通過軟光刻和導電彈性體溶液(碳奈米管摻雜的聚二甲基矽氧烷)印刷技術,得以製造出微小圖案。此感測器於壓力和拉伸應變時,感測器的電響應具有線性關係,如圖 1-8(A)所示。當壓力施加時,20 牛頓會產生約 60%的電容響應值,但需要長達 25 秒的時間才能趨於穩態。圖 1-8(B)可以看到 50%的長度變化下,感測器產生約 25%的響應值。由圖 1-8(C)可以發現,此感測器需多個串連後才能有具有相對穩定的阻值,因此限制了該感測器於長度方面的可調整性。

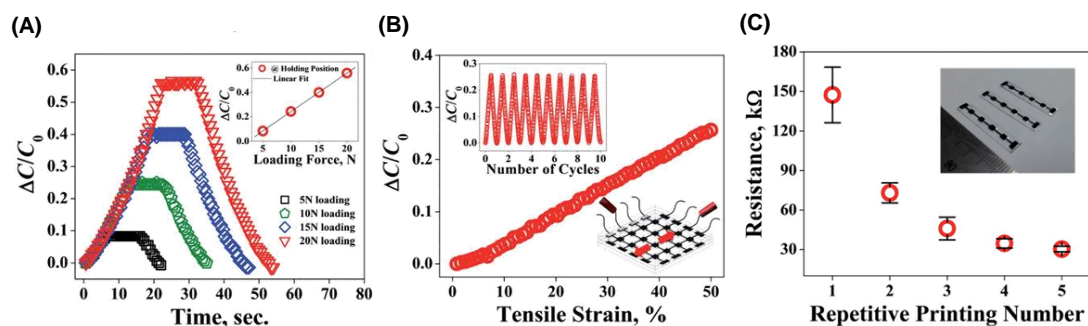


圖 1-8 Woo 團隊開發之感測單元(A)電容響應比例對時間關係圖，(B)電容響應比例對拉伸比例關係圖，(C)電阻值與串連電極數關係圖[38]。

到了 2017 年，Kang 團隊基於電容式感測器的概念，發展薄膜形可撓陣列式感測器[39]。以聚對苯二甲酸乙二酯(PET：Polyethylene terephthalate)為基板，上方電極為石墨稀(Graphene oxide)，透過十字交叉堆疊得到網格狀陣列感測器，如圖 1-9(A)。此感測器由薄膜製成，所以感測器本身具有輕薄的特性。圖 1-9(B)可以發現，即便感測器對折，該感測器陣列整體厚度依然不到 1 mm。因此感測器具有良好的可撓性，但此感測器與大部分電容式感測器一樣，具有響應量過低的問題，電容反應只有 pF 等級。且如圖 1-9(C)所示，於外力施加時，感測器的容值總變化量僅約為 6%，以上原因都大大限制該感測器的發展。

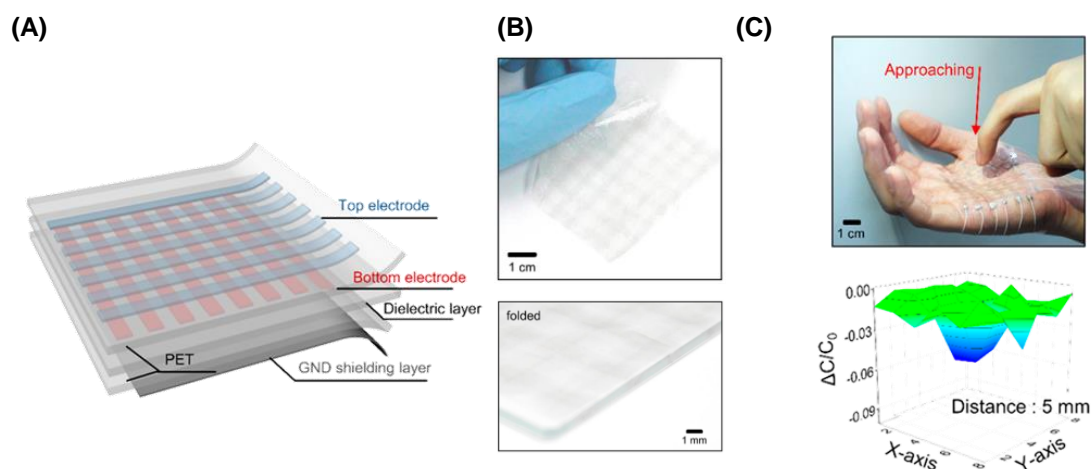


圖 1-9 Kang 團隊開發之感測單元。(A)陣列式電容感測器組合示意圖，(B)感測器實際成品圖，(C)感測器置於手掌表面圖以及按壓響應 3D 圖[39]。

1.3.2 壓電式感測器

壓電效應(Piezoelectric effect)的發現，最早可以追溯到 1880 年，在石英試驗中發現[40]，居禮兄弟發現對電器石施加外力時，發現材料的表面電荷分布產生變化。壓電效應根據材料對外力的反應行為，可進一步分為正壓電效應與負壓電效應。前者是指當對壓電材料施加應力時，材料內部的電偶極矩會因而壓縮變短，為抵抗這變化，材料產生等量正負電荷以維持材料原本的狀態。也就是說，正壓電效應實質上可以視作是機械能轉化為電能的過程。而後者則是指當壓電材料表面施加電場，材料將因電場作用使得電偶極矩被拉長，為抵抗變化材料會沿電場方向伸長。換句話說，逆壓電效應實質上可以視作電能轉化為機械能的過程。一般而言，壓電式感測器的構成，最簡單形式就將是兩電極接於電材料之兩側，透過測量壓電材料對外應力的電荷響應值，得知外力大小。材料所輸出電壓為 V ，材料的壓電常數為 g ，材料所受應力大小為 x ，在設材料變形方向的厚度為 t ，觀察下式可知， g 、 x 、 t 皆正比於 V ，其關係式如下所示

$$V = g \cdot x \cdot t \dots \dots \dots (1.2)$$

壓電效應的產生，可以視為材料間電能與機械能之轉換，適合用於重複性訊號施加的條件下，如超聲波產生器。然而壓電效應的響應留存時間往往非常短暫，這使得感測器的測量變得困難，並且限制了該類感測器的應用。現今壓電感測器主要用於聲波傳遞、點火器、超音波探頭與震動等，適合用於測量細微的力量變化。

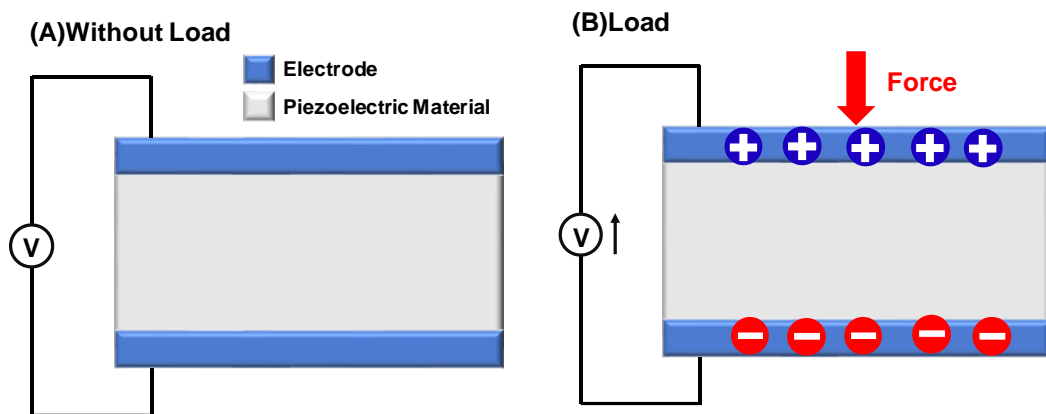


圖 1-10 典型壓電式感測器示意圖：(A)未受外力作用，(B)受力變形

2010 年 Li 團隊開發了以碳纖維為基底的奈米彈性纖維發電機(FNG：Flexible Fiber Generator)[41]。以氧化鋅(ZnO)包覆圓柱狀的碳纖維，一旦有外力施加，壓電材料的氧化鋅薄膜其內表面和外表面上將產生壓動勢，也就是壓力可以產生驅動力，使外部負載通電。由圖 1-11(A)、(B)可以看到氧化鋅薄膜包覆於碳纖維上的 SEM 圖，和基於 ZnO 薄膜塗覆的碳纖維奈米發電機之示意圖。該感測器可透過並連方式增加響應值，其結果如圖 1-11(C)所示，感測器的輸出電壓經過合併後，可以得到最大輸出電壓 3.2 V。

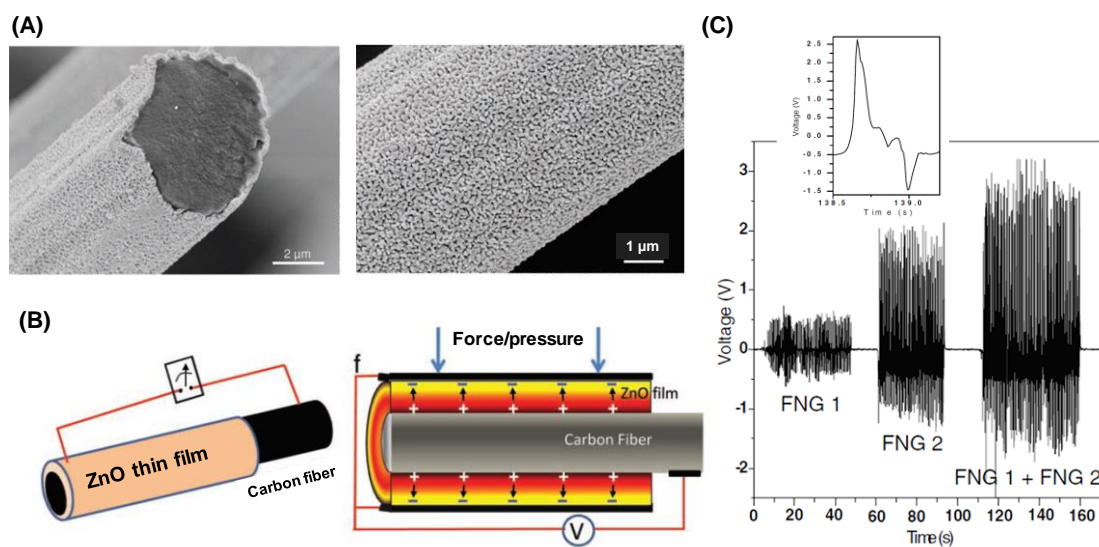


圖 1-11 Li 團隊開發之奈米彈性纖維發電機。(A)氧化鋅/碳纖維結構的低倍率 SEM 影圖像，(B)基於 ZnO 薄膜塗覆的碳纖維奈米發電機之示意圖，(C)兩 FNG 之輸出電流和電壓的線性疊加[41]。

2016 年，Yu 等人利用 PVDF 進行感測單元的開發[42]，開發新型柔性動態三軸觸覺感測器。陣列中的 PVDF 薄膜是水平排列的，這使得製造工藝與表面微機械加工技術兼容，從而實現精確控制傳感器尺寸和良好的空間分辨率。如圖 1-12 所示，感測單元由四個小方形電極和一個大方形電極所組成，透過上方軟凸塊的結構設計，感測單元可用於動態接觸量測。x、y、z 軸的響應值分別為 14.93, 14.92, and 6.62 pC/N，並且各軸響應幅度約為 2%。

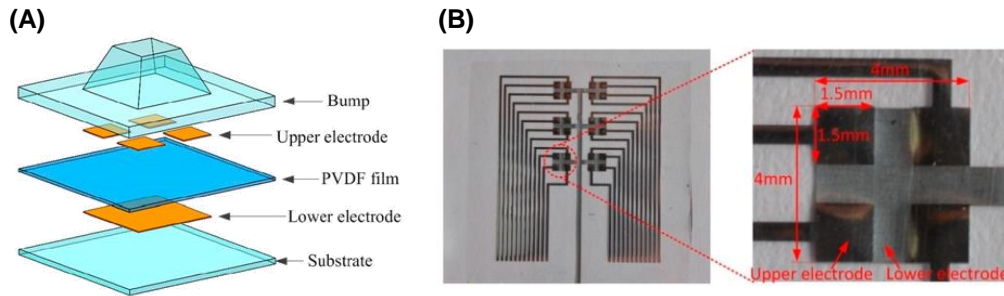


圖 1-12 Yu 等人利用 PVDF 所開發之感測單元。(A)分解圖，(B)左圖為實際影像，右方放大圖為感測單元之配位電極[42]。

2018 年，由 Yi 團隊等人提出人體皮膚自驅動式壓電感測器[43]，透過薄金屬層上的無機壓電層產生更均勻的應變分佈，並利用塑料基板實現道複雜結構的接觸。該感測器的響應強度約為 10 V/N ，感測器結構為層層堆積。如圖 1-13(A)、(B)，分別是壓電感測器結構的分解圖，與壓電複合層的橫截面顯微照片。通過化學和機械拋光方法將初始塊狀 PZT ($300 \mu\text{m}$) 材料減薄至 $50 \mu\text{m}$ ，鍍上的銅箔層厚度為 $50 \mu\text{m}$ ，環氧樹脂黏著層為 $100 \mu\text{m}$ ，整體結構厚度約為 $200 \mu\text{m}$ 。該團隊亦將此感測器應用於人體脈搏的量測，如圖 1-13(C)，並應用於不同手勢的偵測，以及活動狀態的辨識。然而該感測器是由薄金屬電極層組合壓電材料所構成，不適用於高撓區度的檢測環境，且感測單元易因金屬薄層斷造成損毀。

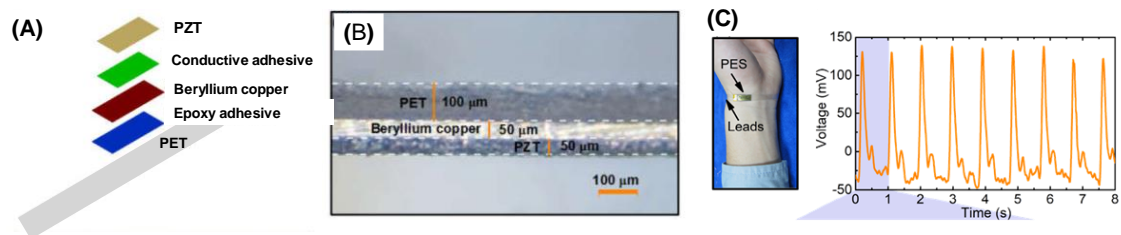


圖 1-13 Yi 等人提出之自驅動式壓電感測器。(A)感測單元之透過測量壓電材料，(B)壓電複合層的橫截面顯微照片，(C)壓電感測器測量的動脈脈衝信號[34]。

同年，大陸學者 Chu 團隊也發展出自發電型壓電式感測器[44]，利用壓電材料遇到外力施加會產生電荷變化的特性，作為感測器的基礎量測架構。此感測器採三明治結構，中間加上一層外力施加時會自感電的壓電層。圖 1-14(A)為該感測應用於脈搏測量之示意圖，感測器的測量機制如圖 1-14(B)所示。壓力產生時，感測器向內壓縮，壓電材料產生反應出電荷，由感測器偵測。壓力固定後電感消失，隨著力量移除，感測器回復到原狀態，產生電荷藉以測量。實際測量結果如圖 1-14(C)所示，隨著力量由 0~120 mmHg，且力量增加方式為每隔 30 秒增加 10 mmHg 的力量，測得的電流響應值約為 0.2 nA。雖然此感測器經由運算儀器放大後可測得脈搏訊號，但由於感測器所產生的電流值極小，因此該感測器無可避免的需要精密儀器作為輔助。

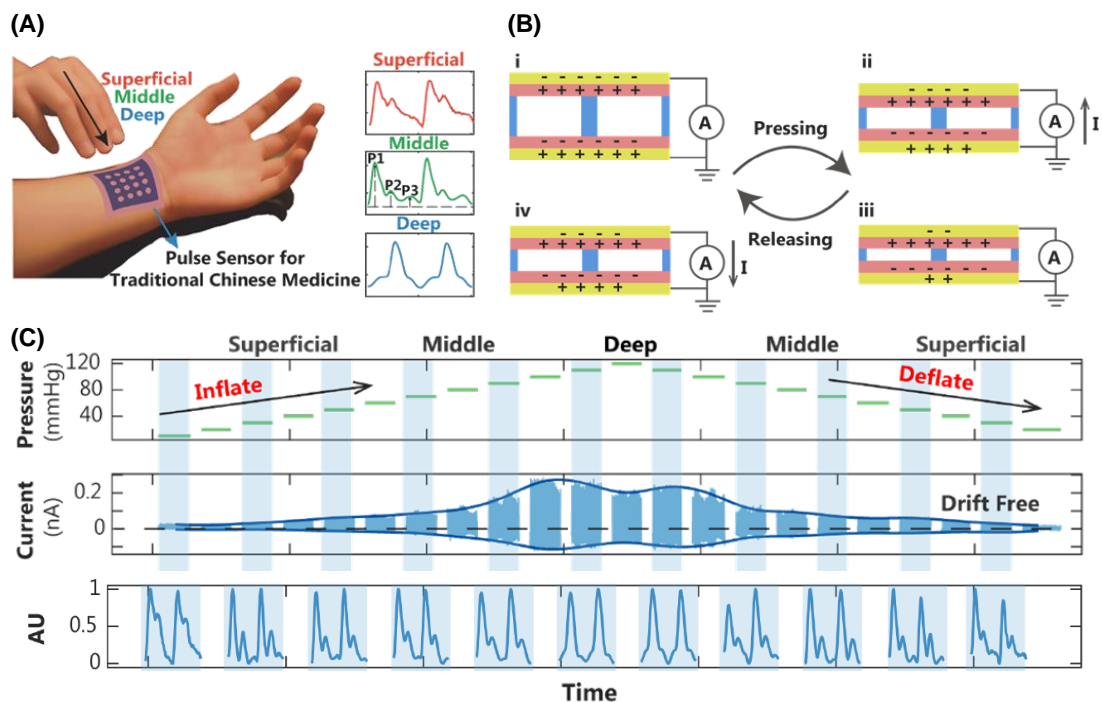


圖 1-14 Chu 團隊發展之自發電行壓電式感測器。(A)左圖為脈診示意圖，右圖為三種深度的脈衝波形(淺、中、深)，(B)為感測器的工作原理按壓週期為(i, ii 到 iii)、釋放週期為(iii, iv 到 i)，(C)為感測器隨壓力施加所測得之電流變化和應用於脈搏測量時之訊號圖[44]。

1.3.3 壓阻式感測器

壓阻式感測器的電阻變化，一般是因為材料預電極間的接觸狀態改變，導致電導率(Conductivity)大幅提升，亦或是導電材料因自身結構變形導致電荷移動路徑改變，進而影響材料所偵測到的阻值。常見結構簡單的壓阻式感測單元，構造如圖 1-15(A)所示。兩電極施加於壓阻材料兩側，透過直接測量外應力施加下，材料阻值變化。當電極因外力施加，使電極與材料的接觸狀態產生改變，或是材料結構因正向力作用而發生變形，使電極與壓阻材料間導電路徑發生改變。這些將提高材或降低材料與電極接觸面積，進而影響材料間的接觸狀態。圖 1-15(B)所示，透過分析該響應的變化，就能夠得到外加作用力之大小。

由上述可知，材料易變形的程度會影響感測基材於壓阻式感測單元的使用。若材料本身的強度極高，外力施加時不易變形，將使感測單元適用於大的力響應區間，反之若材料具有更柔軟的特性，外力施加時極易變形，將使感測單元適用於小的力響應區間。近幾年壓阻材料的開發，開始有研究者著重於導電橡膠相關研究與應用。此類材料製程主要透過摻雜得到，可以視作為複合型的導電材料。基本上是透過摻雜導電微粒到高分子內，如 PDMS 摻雜碳黑，奈米碳管等，使不帶電的高分子具有導電能力，為壓阻式感測器的發展提供更多可能。

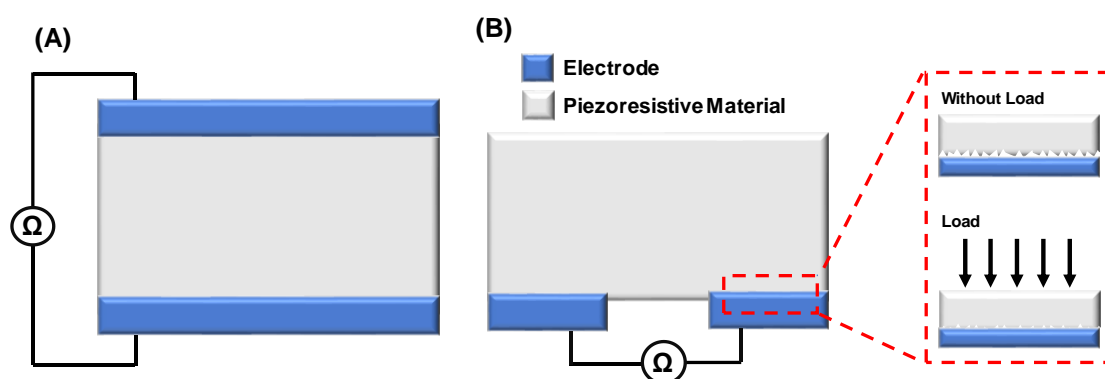


圖 1-15 壓阻式感測單元。(A)材料的電阻變化來至於整體結構的改變，(B) 電阻變化來自於接觸面積的改變。

2014 年，Gong 團隊將金奈米線(Gold Nanowire)摻雜於紙中，將摻雜紙巾作為感測層之感測器[4]，感測器的設計為三明治結構，如圖 1-16(A)所示，上層為 PDMS 基板與金奈米線摻雜之紙巾；下層結構則是 PDMS 空白基板與指叉狀電極，最外的兩層皆由 PDMS 為基材，以提供感測器良好的撓性基礎。此感測器之感測機制為，測量不同壓力下，金奈米線摻雜之紙巾接觸狀態不同導致的電阻差異，如圖 1-16(B)。此外，由圖 1-16(C)可知，該感測器製成方式雖簡便且對施加外力具有線性響應，但感測器本身的力響應變化量很小，施加力量到達 1000 Pa 時，電流響應值只有大約 1%，即便施加 3000 Pa 的外力，電流響應值也僅約為 3%

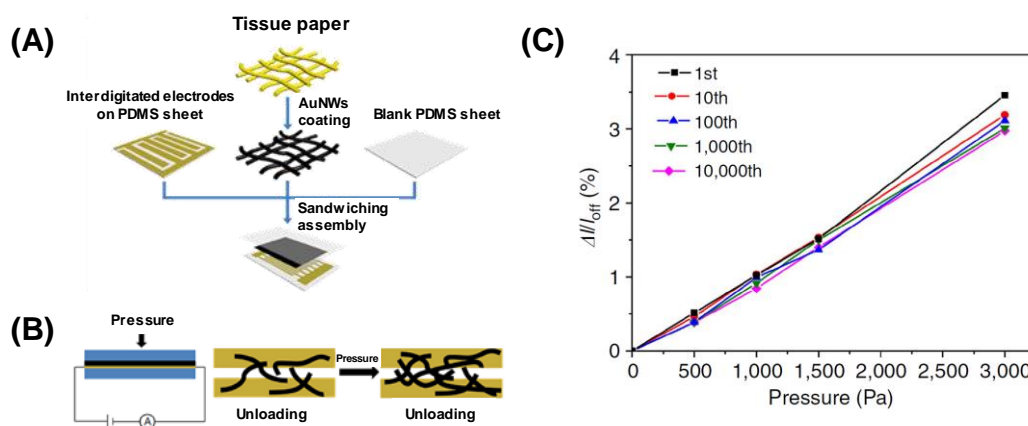


圖 1-16 Gong 團隊所開發之感測器：(A)感測器的爆炸示意圖，(B)感測器的感測機制示意圖，(C)外力施加下感測器的電流響應變化量[4]

同年，Park 等人提出基於奈米碳管(CNT：carbon nanotube)摻雜 PDMS 的感測材料[5]，將奈米等級碳管與 PDMS 混和，把原本是絕緣體的 PDMS 轉變為導體。此材料就可同時具有 PDMS 良好的撓性，並且附加導電性，並且透過微結構的設計，提升感測單元的響應靈敏度。感測器的製作，先將 PDMS 與奈米碳管充分混和後，注入模具進行模轉印。翻模出具有連續結構之修飾 PDMS 基板，再將上下基板對接感測裝置就完成了。感測器之感測原理為接觸電阻之變化。另外由於摻雜之 PDMS 本身具有導電特性，故直接於外接觸面上接上電極，即可完成訊號輸出，如圖 1-17(A)、(B)。如圖 1-17(C)所示，此研究亦將感測單元應用於人體呼吸訊號的偵測。

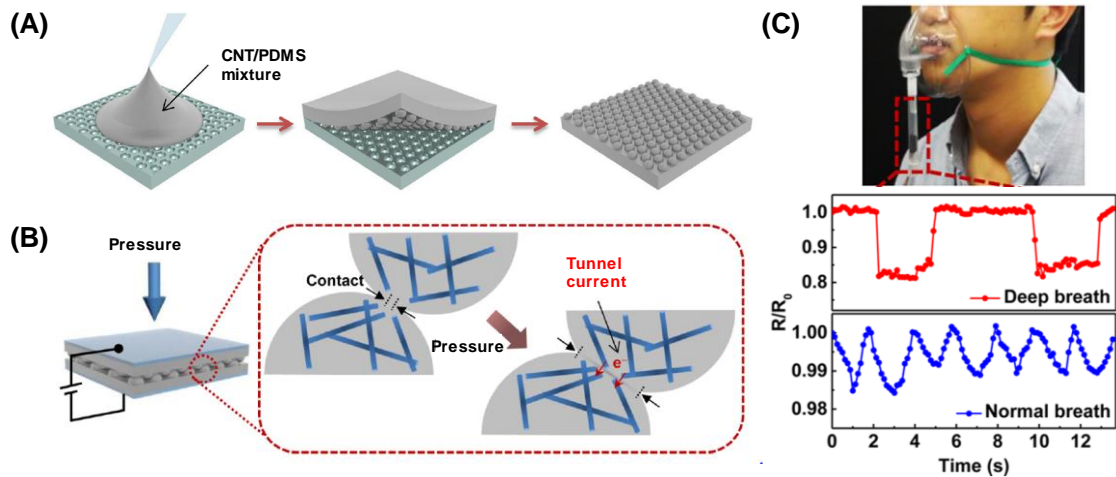


圖 1-17 Park 團隊所開發之感測器。(A)感測器的製作流程，(B)感測器感測機制示意圖，(C)量測呼吸訊號[5]。

2015 年 Park 等人提出一種 5×5 陣列架構的觸覺感測器[45]，並利用結構提升靈敏度，如圖 1-18(A)所示。感測結構分為上下兩個部分，分別有不同的結構，上層為模轉印之 PDMS 基板，且設計微柱結構以增加感測靈敏度；下層為具導電性的奈米纖維，為平坦的表面結構。感測機制透過測量金修飾之 PDMS 微結構，與導電纖維間發生接觸變化，並藉由測量電阻變化，以辨識外加應力的大小。透過結構化的 PDMS 上基板並於表面沉積金薄膜作為電極，如圖 1-18(B)，使感測單元能有效地分辨不同力量 40、310、550、1020 Pa，其中電流變異量最大可達 90%。

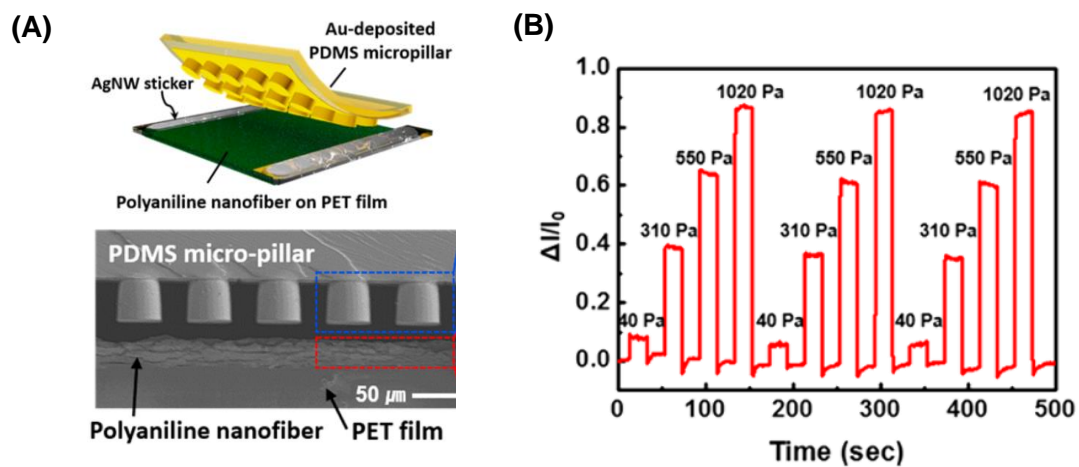


圖 1-18 Park 等人提出的 5×5 陣列架構的觸覺感測器。(A)感測架構與 SEM 圖，(B)不同壓力下之電流響應[45]。

1.3.4 其他類型觸覺感測器

常見的觸覺感測單元，除了電容式、壓電式、壓阻式感測器外，還有其他的感測機制，包含光學式、半導體整合式等。其中光學式感測器多以光訊號做為主要傳遞的介質，並測量於外力施加時光路徑、強度變化。Schneider 團隊[46]提出基於光纖和彈性材料所構成的光學式感測器，如圖 1-19 所示，測量機制根據光訊號的遮蔽為依據。此一感測器具有不受電磁波感擾之特性，並且響應速度很快，且得益於光纖技術，得以在每平方英寸內佈下 2100 個點，畫面解析度良好。然而光學式感測器有一明顯的限制，就是對於設備的高度依賴，需要搭配光源與偵測器。此外，也有學者 Mukai[47]將市售之半導體感測單元結合矽橡膠等彈性體，開發基於 FPC 板的陣列式感測器，結構如圖 1-20。感測器的有效區間由市售之晶元決定，落在 0.434 and 4.46 kgf/cm²。

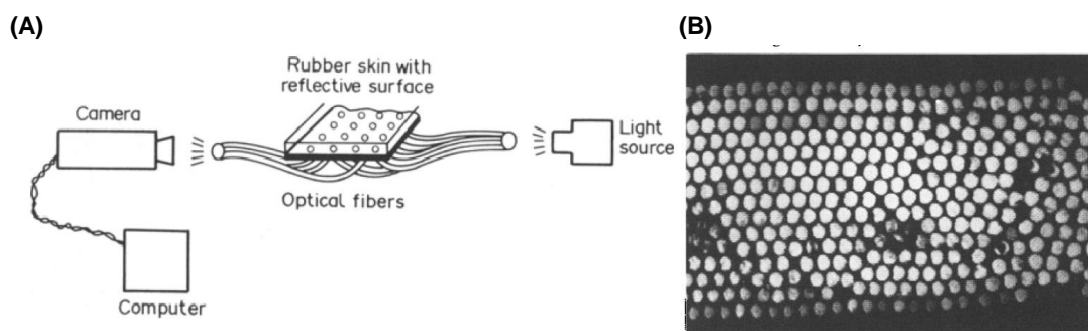


圖 1-19 Schneider 提出之光學式感測器。(A)感測器光源架設極偵測示意圖，(B)光學偵測系統內所接受到之影像[46]。

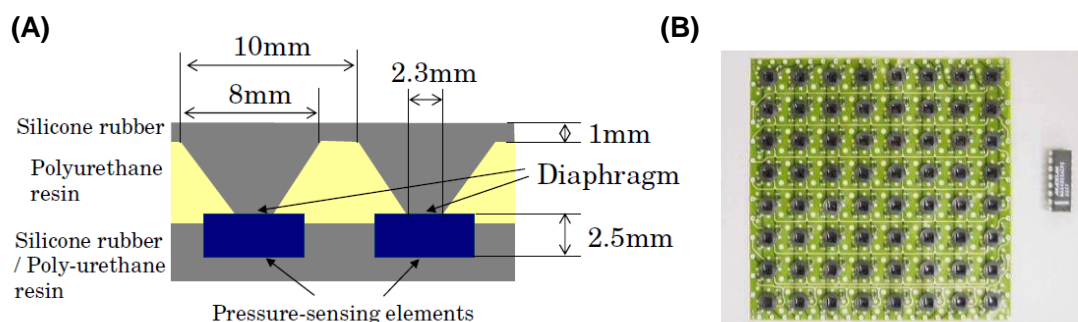


圖 1-20 Mukai 提出之半導體式觸覺感測器。(A)感測單元及(B)實際影像[47]

1.4 研究動機與目的

許多柔性感測器的開發，大多是基於矽、二氧化矽為基材來開發，導致開發出的觸覺感測器大多為平面式，不具有可撓性。然而許多觸覺量測器使用時，面對的場域常為曲面、不規則面，使得傳統觸覺感測器使用較為受限。因此許多學者開始使用軟性材料做為感測器的基材，藉以製作出具有可撓性的感測器，以便於應用於更多場合。透過軟性基材的引入，如 PDMS、PET 等，得以進行可撓性感測單元的開發[48]。其中 PDMS 由於其易翻模、好操作、固化時間快速等有點，成為眾多研究者熱愛使用的材料，作為微機電領域的熱門材料，應用層面相當廣泛[3, 49]。除了單純將此材料作為柔基板外，隨著觸覺感測器的發展，開始有越來越多研究者，對 PDMS 進行摻雜改質等應用，為其開發出更多應用。本研究將基於前人所開發之感測器，進一步就材料本身的機械性能，導電高分子材料的電性改善，以及微凸塊結構的設計以提高感測器整體的響應區間和靈敏度。

本研究欲發展一種創新製程，整合柔性 PDMS 製成、PEDOT:PSS 導電高分子改質與微凸塊結構設計，結合旋轉塗佈法、CO₂ 雷射加工及 PDMS 模轉印法，開發柔性壓阻式高靈敏度之觸覺感測器。實驗所須之模具設計，是 CO₂ 氣體雷射對壓克力基板加工。將壓克力基板表面燒蝕出連續的微凹槽結構，透過雷射加工於基板表面燒蝕出更深的圓柱狀結構作為母模，再經矽油修飾之 PDMS 預聚物進行模轉印，製作上下不同結構的感測層。PEDOT:PSS 導電高分子溶液，以旋塗法形成導電高分子薄膜，製備完成後將感測器浸泡於甲醇 10 分鐘後烤乾，以對導電高分子進行改質，使其導電性能提升。最後使用氣體雷射將電極圖案化，並將感測單元上下合併即可。此製程不僅提高了感測器於小力量的偵測，透過雷射加工技術的整合，得以大批量製作感測器單元，也表明了此製程可應用於大量製造和自動化工程之潛力。此外，修飾 PDMS 預聚物相對於標準 PDMS 的黏度大幅下降，製程時間也相應縮短。

1.5 論文架構

本論文的架構分為五個章節，將針對觸覺感測單元設計、材料改質原理，導電高分子之修飾進行論述，並詳述製程開發與感測單元的設計，最後為實驗的結果與討論，詳細的架構，如圖 1-21。



圖 1-21 論文架構組織圖

第二章 感測材料及實驗原理

隨著微機電加工技術的發展，感測器於材料、結構、和加工精度，都產生了很大幅度的提升。因而發展處各式各樣的感測單元，以應用在個人電子設備亦或是工業應用中。壓組式觸覺感測器的開發，直接影響其響應靈敏度的因子，包含感測基材的材料強度、感測層的結構以及感測薄膜的導電能力。一般來說，壓組式感測器的原理，皆是基於物理性接觸而產生電訊號的變化。可以透過改良 PDMS 基材的機械強度，微柱結構以提升感測靈敏度。故本小節將講述修飾 PDMS 材料的方法，PEDOT:PSS 導電高分子的二階摻雜，以及微柱結構下感測層的變形機制。

2.1 感測基材

2.1.1 聚二甲基矽氧烷簡介

聚二甲基矽氧烷 (polydimethylsiloxane)，縮寫為 PDMS，其膠體密度為 965 kg/m^3 ，屬於有機矽的聚合物。其前驅物是由甲醇合氯化氫反應生成氯甲烷(CH_3Cl)，再於 300°C 高溫下直接使矽與氯甲烷反應得到，分別是甲基三氯矽烷($\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$)、二甲基二氯矽烷($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$) (約占 70%)、三甲基氯矽氧烷($\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$)、四氯矽烷(SiCl_4)。工業上常見由二氯二甲基矽烷水解，變成二羥基甲基矽氧烷後，再脫水聚合製造鏈狀的聚二甲基矽氧烷，化學反應式如圖 2-1。此外，依據不同使用需求，將不同含氯數的氯矽烷進行水解聚合，可以得到不同功能的有機矽結構。如甲基三氯矽烷產物可以用以封端；三氯甲基矽烷產物則具網狀結構。

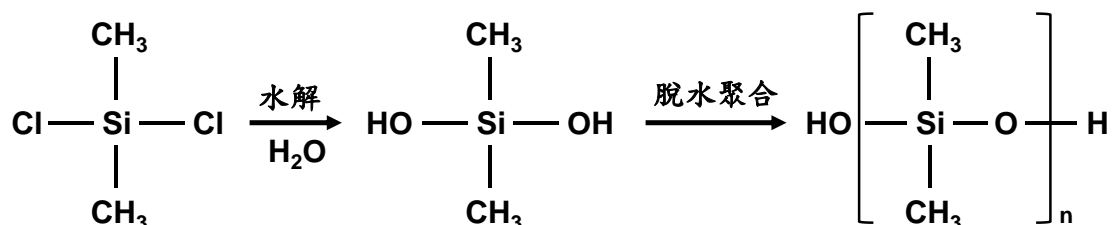


圖 2-1 二甲基二氯矽烷水解聚合聚二甲基矽氧烷示意圖

典型的 PDMS 為連續 $\text{SiO}(\text{CH}_3)_2$ 所組成的有機矽化合物，並以矽烷醇基封端。一般而言，PDMS 預聚物置於室溫下一天可固化，並且可通過施加額外的熱量來加速固化過程。此外 PDMS 不僅具有優異的化學穩定性、高耐酸鹼性、高光學透射率，以及極佳的可撓性和低固化收縮率[50]。由圖 2-2 可知，不同線寬翻模下，固化後的收縮率約 1.9%。然而 PDMS 預聚物的高黏度對於研究人員而言是麻煩的，創造高流動性 PDMS 預聚物具有許多益處。除了使均勻摻雜更容易之外，去除氣泡的過程將大幅縮短。因此黏度、密度可控的 PDMS 試劑開發非常重要，這可以大大減少使用的麻煩並縮短實驗所需的時間。而且壓阻式的感測器，其感測靈敏度大都是基於材料的基本機械強度，故強度可控的 PDMS 發展是極為重要的。

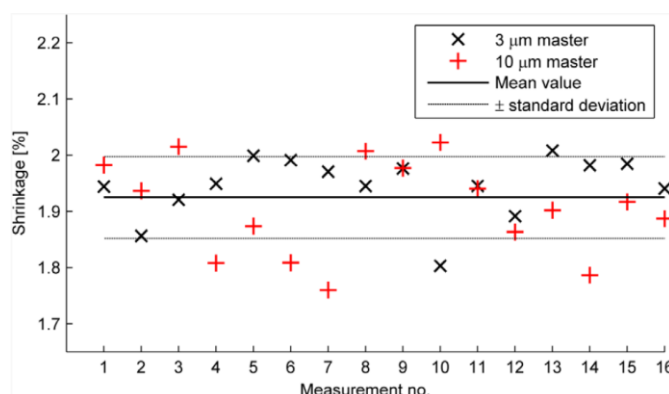


圖 2-2 不同線寬參數下 PDMS 的收縮率[50]

PDMS 作為一個具有高發展潛力的材料，許多研究也致力於探索其材料特性。Johnston 團隊分析了 PDMS [38] 不同固化條件下的材料強度，如圖 2-3 所示。該研究發現若要達到 PDMS 的最大強度，有別於 Dow Corning 公司所提供的 Sylgard 184 說明書中所建議的時間。例如 Dow Corning 公司建議於 100°C 加熱 35 分鐘固化，實驗結果表明須 53 分鐘才可達到最大強度。而該公司也未提供於 200°C 高溫下的建議固化時間，但由實驗結果可以發現材料強度於 200°C 的固化條件達到最大值。由研究結果可知，PDMS 的楊氏模量將隨固化溫度和時間而變化。溫度升高和固化時間的增加都會增加其楊氏模量，故研究人員可以根據需求，調整材料特性以找到最佳參數。

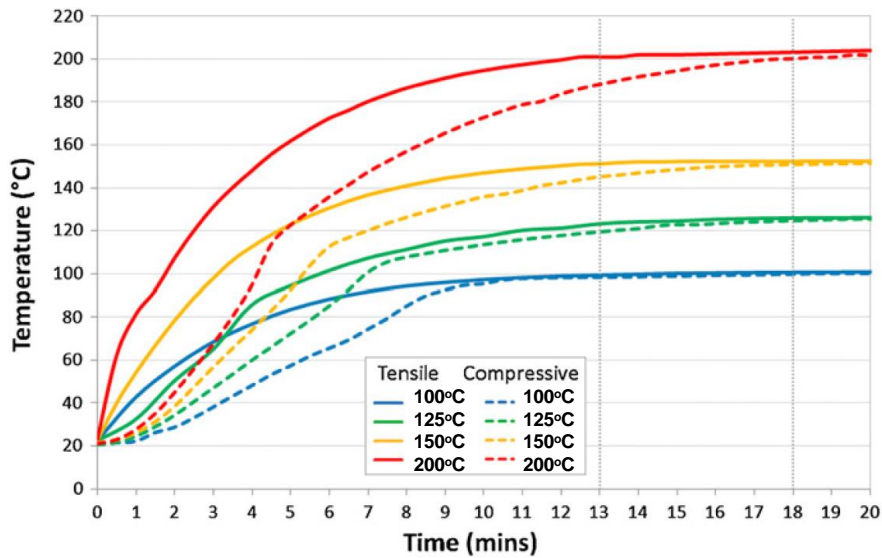


圖 2-3 不同固化溫度下 PDMS 強度對時間關係圖[38]

然而，未固化的 PDMS 預聚物具有很高的黏度，這導致將該材料澆注到微結構母模中以複製微結構變得困難。此外，由於在 Sylgard 184B (Dow-corning, USA) 硬化試劑的混合過程中會產生大量的氣泡，所以還必須藉助抽真空的過程以將氣泡去除。且高黏度的特性，將使摻雜相關的實驗難以執行，不然就是要花上大量的時間進行攪拌。因此 PDMS 常以甲苯作為稀釋溶液，用以減少預聚物中氣泡殘留，並增加混和的均勻性。甲苯是一種有毒溶劑，操作上具有危險性。因此本研究透過添加商用矽油做為稀釋劑，來改善此問題。一般來說商業矽油是一種常規潤滑劑，由於其高潤滑能力和高溫穩定性，它通常用於各種工業中。商業矽油由具有不同側鏈烷烴官能團，且主結構為低分子量聚矽氧烷組成。因此矽油表現出與商用 PDMS 相似的化學性質，並且在硬化劑添加後能夠與商用 PDMS 鏈結形成共價鍵。添加矽油可以有效地降低黏度和固化結構的密度，因為側鏈較大的烷烴基團顯著降低了 PDMS 的填充密度。此外典型矽油的表面張力約為 20 達因/厘米，與 76 達因/厘米的 PDMS 表面張力相比是非常低的[9]。因此通過添加這種低表面張力的矽油，很容易混合出無氣泡殘留的 PDMS 彈性體。

2.1.2 導電高分子介紹

導電高分子是指具有導電特性的高分子，一般來說高分子不具有導電的能力。由分子連續鍵結組成長鏈結構，因結構中沒有能夠自由移動的電荷。高分子材料廣泛應用於研究與工業製程中，為使高分子的應用場域增加，研究人員以化學或物理方法製備，並開發具導電性能高分子。導電高分子依據其導電的機制，可以分為本質型導電高分子(Intrinsic Conducting Polymer, ICP)，以及複合型導電高分子(Composite Conducting Polymer, CCP)。然而第一種有機高分子的發現，其實是在研究中意外發現的。在 1971 年學者 Shirakawa 團隊[51]，因實驗操作配方錯誤，在研究中由於添加了超高比例的觸媒，意外發現了具有導電性值的高分子聚乙炔(Polyacetylene, PA)。其主鏈結構以碳為骨架，碳原子間以共軛的方式鍵結，化學結構式如圖 2-4 所示，每個碳原子間皆有位配對的鍵結，使電子得以自由的移動。一般而言，乙炔分子結構中具有碳碳三鍵(-C≡C-)，然而在乙炔分子聚合成具乙炔的過程中，行成了碳碳雙鍵(-C=C-)以及碳碳單鍵(-C-C-)連結所形成的共軛結構(...-C=C-C=C-...)。結構中存在著 π 電子，透過這些可以自由流動的 π 電子，使高分子具有導電性。本質行導電高分子的導電機制是透過電子直接在高分子結構上傳遞，進而輸出電訊號。因此本質型導電高分子不須透過摻雜導電微粒的方式，即可製備。目前已發現的本質型導電高分子，其種類相當稀少，因此限制了本質型導電高分子的使用場域。

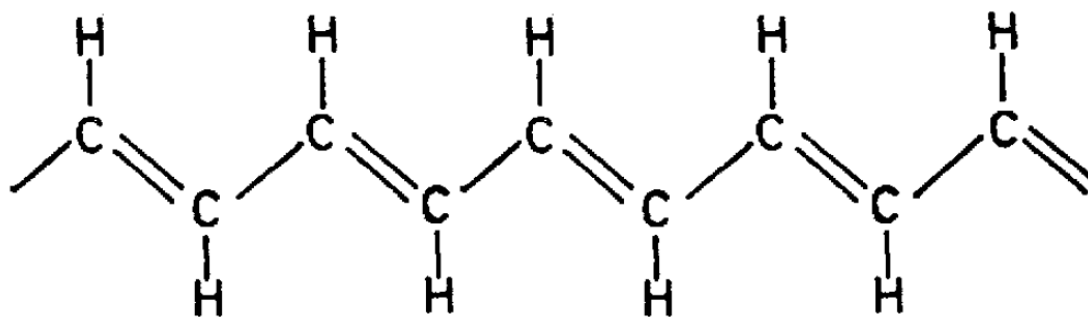


圖 2-4 聚乙炔化學結構式[51]

複合型是指高分子透過摻雜導電微粒於高分子基材中，使高分子複合物具有導電特性。由於配置方法較為簡單，並且操作容易，因此許多研究人員，會根據研究所需，自行開發複合型的導電高分子。導電高分子的複合方式有填充複合、表面複合、層積複合等。其導電性能基本上與三個因素有關，分別是填充物本身的原始導電性能，混和時所添加的比例，以及填充物於高分子中的分散狀態。此外複合型導電高分子具有一種特別現象，也就是當複合體系中添加的導電填料，其含量增加到某一臨界含量時，此時高分子材料的電阻率將急劇下降。材料的電阻率依據所添加的導電填料增加，會突然出現一個狹窄的區域，電阻率快速下降，此現象稱之為滲濾現象[52]。本質型導電高分子的特性則是，根據材料本身具有導電性之導電高分子，以最早發現的本質型導電高分子聚乙炔為例，此材料於發現初期時，其導電特性並不好，電導度僅約為 $10^{-12} \sim 10^{-9}$ S/cm，然而後來有學者發現可以透過碘化學摻雜的方法，大幅度提高聚乙炔的電導度，只需要非常低比例的摻雜，就可以使聚乙炔的導電性能提升 10^9 [51]，本質型導電高分子的導電度範圍非常廣泛，涵蓋了絕緣體($\sigma < 10^{-8}$ S/cm)、半導體(10^{-1} S/cm $> \sigma > 10^{-8}$ S/cm)及導體($\sigma > 100$ S/cm)等材料範疇，如圖 2-5 所示[53]。

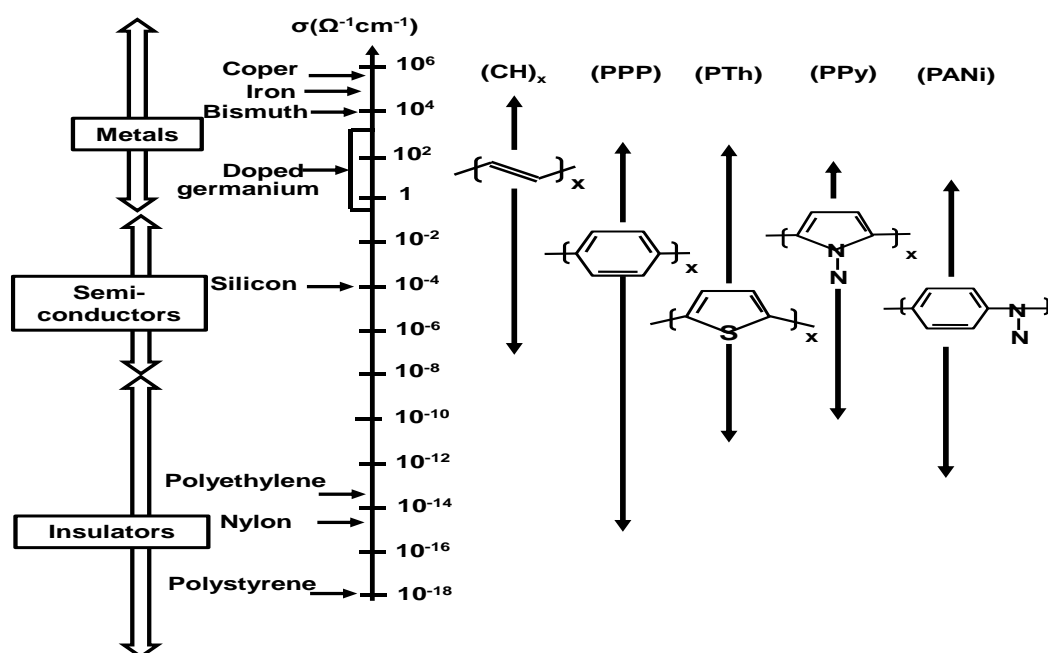


圖 2-5 各種導電高分子的導電範圍[53]

2.1.3 導電高分子 PEDOT:PSS

PEDOT:PSS 也是一種本質型的導電高分子材料，其結構為長鏈結構上聚苯乙烯磺酸(PSS)的構成，部分硫酸根會與聚二氧乙基噻吩(PEDOT)寡聚物產生鍵結置換。其中硫酸根為親水性官能機，PEDOT 為疏水且導電的官能基。此導電高分子，具有良好的穩定性、高導電率、熱穩定性、可撓性、可見光穿透率及化學穩定性等優點[54]。此一材料自發展出來就受到研究人員的高度重視，許多研究都可以看到他的身影，包含研究單位及工業應用，如薄膜晶體[55]、電容器製作[56]、感測器的製作，以及太陽能電池[57]等應用。本研究則利用其導電特性，用以作為開發之感測單元的導電層。

PEDOT:PSS 的化學結構式如圖 2-6 所示，PEDOT 寡聚物以隨機的方式與 PSS 長鏈鍵結組成。由於 PEDOT 為傳遞電子的官能基，此一導電高分子的導電機制，與 PEDOT 與 PSS 鍵結的均勻度有關。因為電子傳遞是透過 PSS 長鏈上 PEDOT 間隨機接觸的結果，寡聚物與長鏈分子的比例，也會影響導電高分子的導電性能。一般而言，此分子 PEDOT 與 PSS 間的比例，通常各為 5%及 95% [58]。PEDOT:PSS 導電薄膜的感測原理為，導電薄膜受到外力施加後薄膜間距縮短，進而導致材料間導電物質的接觸比例增加，使薄膜的導電能力上升。

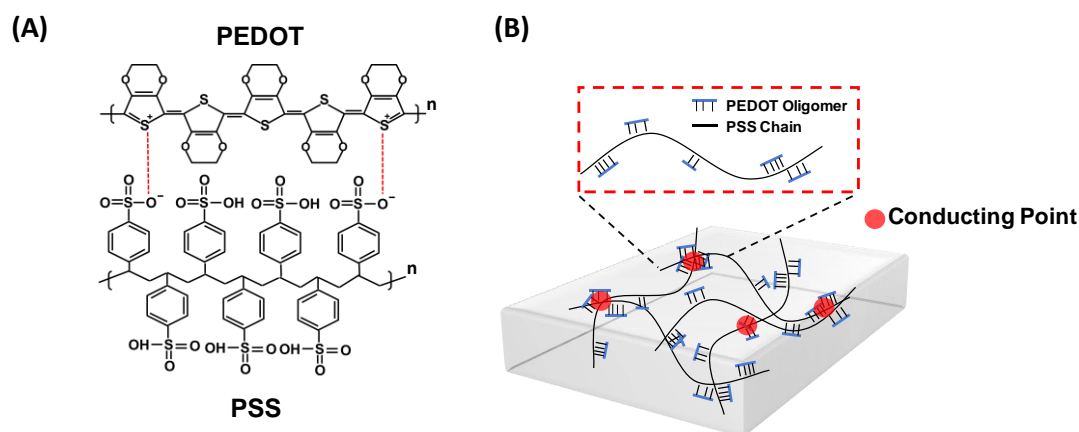


圖 2-6 (A)導電高分子 PEDOT:PSS，(B)其長鏈分子間的接觸示意圖。電子會由寡聚物連接處傳遞。

做為一導電高分子，PEDOT:PSS 電導度可以透過調配 PEDOT 和 PSS 間不同的比例來控制[58]。一般而言，5%的 PEDOT 含量電導度約為 10^{-5} S/cm；而 40% 的 PEDOT 含量電導度約為 1 S/cm。此外還有學者透過二階摻雜(Secondary Doping)的方式，進一步提升 PEDOT:PSS 導電高分子的電導率。於 PEDOT:PSS 溶液中添加特定極性溶液，如圖 2-7 所示，包含二甲基亞砜 Dimethyl Sulfoxide(DMSO)、二甲基甲醯胺 N,N-Dimethyl Formamide(DMF)、或四氫呋喃 Tetrahydrofuran(THF)，皆有助於提升成膜後之電導率[59]。此外也有學者透過甲醇(Methanol)浸泡的方式，提升電導率大幅提升約 3000 倍，並透過這個製成步驟，將原始的 PEDOT:PSS 電導率由 3×10^{-1} S/cm 增加到 1013 S/cm[53]，如圖 2-8 所示。

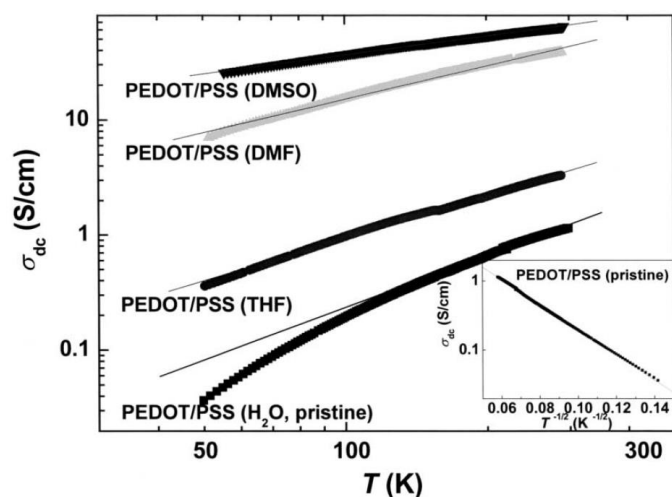


圖 2-7 利用 DMSO、DMF、THF 等溶液提升 PEDOT:PSS 的電導度[59]

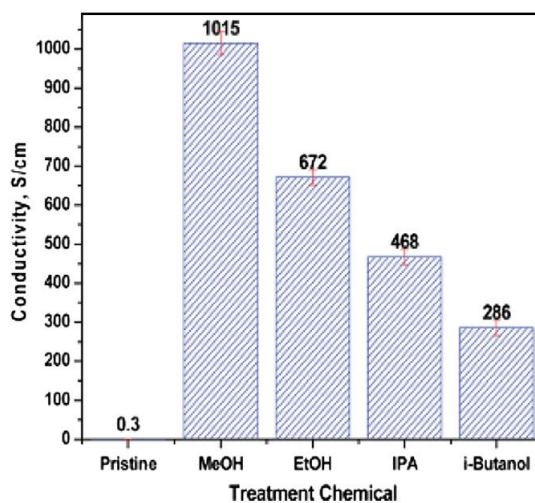


圖 2-8 不同溶液對 PDEOT:PSS 進行電性改善的效果圖[53]

2.2 感測原理

2.2.1 壓阻式感測器基礎原理

(一) 應變規

應變規的概念是來自於測量，材料受外力而產生的變形，應變(Strain)可以定義為材料受到外力所產生的變形量。早期發展的壓阻式感測器，採用的大多是應變規結構，應變規的受力變形的關係式，如下所式[60]：

$$R_M = \rho \frac{L}{A_M} \dots\dots\dots(2.1)$$

其中 R_M 為材料阻值， ρ 是材料所具備的電阻率， L 是材料的長度， A_M 指的是材料的結面積。由此式可得知材料的阻值是正比於長度，反比於截面積。也就是說面積固定的情況下，若材料長度增加，電阻值將上升；且長度固定下，若截面積增加，電阻值將下降。當應變規受到外力變形後，材料的形狀發生改變，變化後的長度可表示為 $L' = L + \Delta L$ ，截面積可表示為 $A_M' = A_M + \Delta A_M$ ，將變形後材料長度及截面積，帶入 2.1 式，可得應變規於受力後之阻值，如下所示。

$$R_M = \rho \frac{(L + \Delta L)}{(A_M + \Delta A_M)} \dots\dots\dots(2.2)$$

(二) 複合型導電聚合物

早期的壓力感測單元大多僅限於單區之壓力感測，並且不具可撓性的特點，使其應用場域受限。而近幾年於電子皮膚及穿戴式裝置的概念愈發萌芽，觸覺感測器的發展漸以軟性電路為主要發展趨勢。然而高分子材料一般為絕緣性質，電流傳遞的是透過高分子內，導電粒子間的接觸，可使用滲透理論(Percolation theory)加以描述[61]。如圖 2-9 所示，於未受壓力前材料內部導電粒子間的接觸較為鬆散，隨著外力的施加，材料整體發生變形，導電粒子間的接觸比例增加，進而提升材料的導電能力。

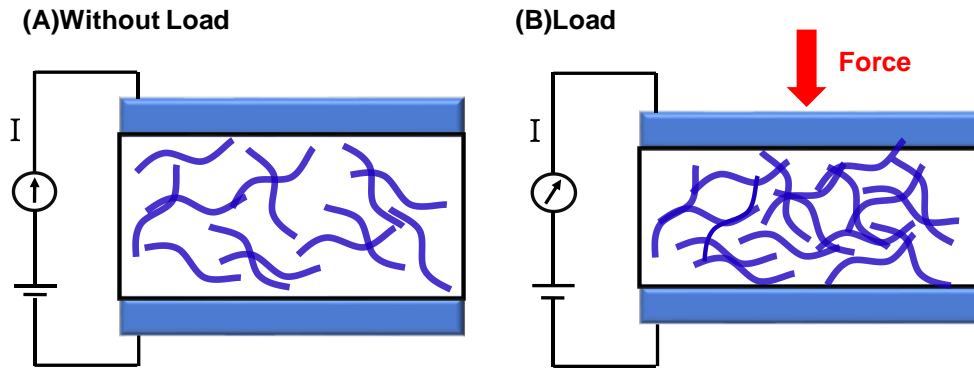


圖 2-9 為導電高分子的響應原理。(A)未受壓力前，材料內部導電粒子間的接觸較為鬆散，(B)外力的施加，材料整體發生變形，導電粒子間的接觸比例增加。

(三) 接觸電阻原理

接觸電阻原理可以追溯到 1998 年，Timsit 團隊所提出[62]，如圖 2-10 所示。當材料未受到外力作用時，感測結構間的接觸狀態僅為點接觸，導致材料間處於斷路的狀態。此時由於電流傳導路徑受限制，即為最小化的接觸電阻。隨著外力施加，隨著外力施加上下基板間的接觸面積上升，電流傳遞變得容易，感測單元的導電能力提升。因此感測層微結構的粗糙度變化，也會改變薄膜間最初的接觸面積，並影響感測靈敏度以及響應特性，例如提高材料間的接觸總面積，即可提高感測單元之電導度。

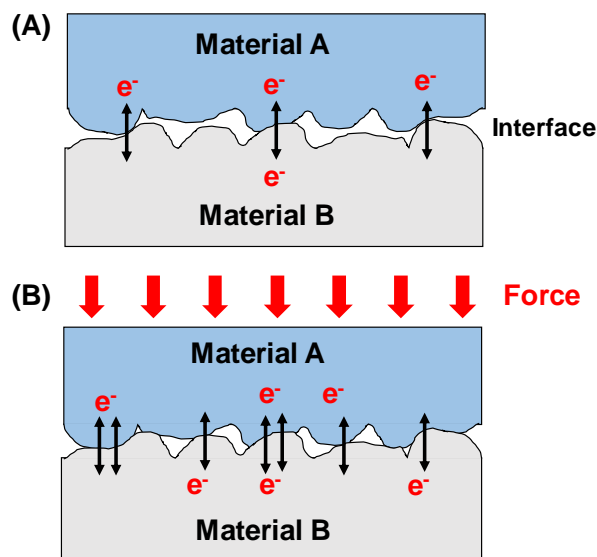


圖 2-10 接觸電阻感測原理。(A)材料間處於斷路的狀態，此時電流傳導路徑受限制，(B)接觸面積上升，電流傳遞變容易。

2.2.2 本研究所發展之觸覺感測器與機制

本研究使用矽油修飾 PDMS 技術，可以對 PDMS 基材的材料強度進行控制。故本研究透過接觸電阻原理，開發之觸覺感測器架構如圖 2-11(A)。上下兩層的結構其中一面為許多小結構所組成，另一面則是以相同結構的壓克力基板施以二次加工，於基板表面施加毫米級的結構。本研究使用導電高分子材料為 PEDOT:PSS 作為感測層薄膜，感測結構採用微結構以提升感測單元與導電高分子的接合強度。為了提高觸覺感測器的電導率，本研究提出二次摻雜(Secondary doping)的製程，透過浸泡甲苯的方法成功提升電阻率約 10000 倍。然而在浸泡的過程中發現，若 PDMS 基材為光化平面，附著於表面的導電高分子，極易於浸泡過程中發生剝離。因此本研究將感測層設計為具有許多小結構的不規則表面，為提升感測器的靈敏度將另一面設計為具有明顯凸點的結構，如圖 2-11(B)。此外由於本研究所設計之感測單元具有微米結構以及毫米結構，因此感測單元具有兩個線性區間。感測單元受外力時的變形，首先會發生於微米結構，待微米結構變形到一定程度後，毫米結構才會開始變形。

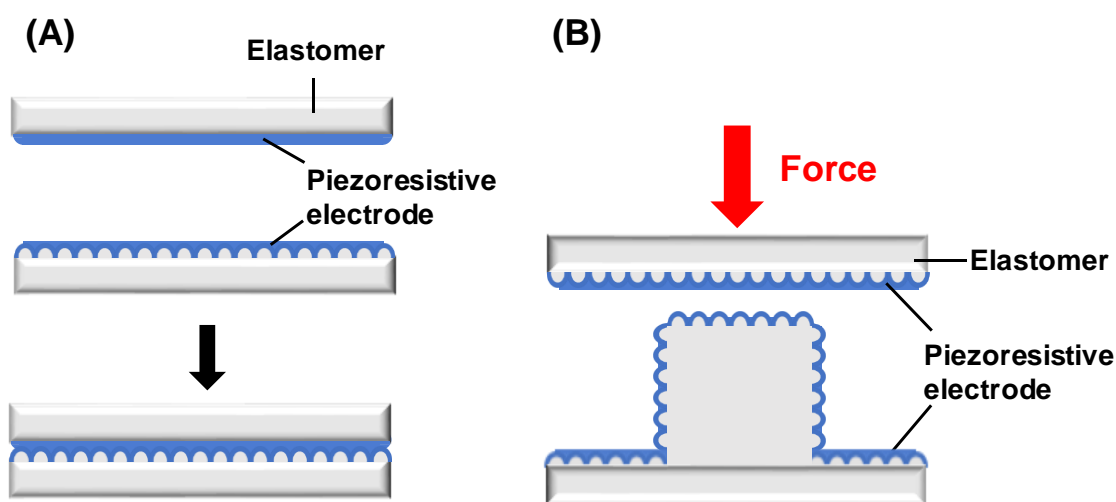


圖 2-11 觸覺感測器結構示意圖。(A)前人所開發之觸覺感測器，僅一面具有結構，另一面為光滑平面之基材，(B)本研究所開發之觸覺感測器，雙面微結構設計使導電薄膜不易脫落，並藉由凸點設計提升接觸之靈敏度。

本研究所開發的工作循環圖，如圖 2-12 所示。感測介面於未受力時僅輕微觸碰，隨外力施加上基板與下基板間的接合變得更為緊密，兩基材間的接觸面積增加。感測單元於其變形極限或最大外力施加時，感測單元上下基材間的接觸面積會達到最大值。隨著外加應力移除或減小後，上下基板間的接觸行為開始回復，待該應力再次提升或施加時，感測循環再次開始。此壓阻式感測單元之結構設計響應原理是依據感測層間的接觸行為，外力施加時，接觸面積增加但導率提升；外力移處時，接觸面積減少，電導率下降。圖中 A_0 表示初始狀態下，感測單元間的接觸面積， A' 是受力後變化的接觸面積， A'_{max} 是最大變形量， A'_{min} 是外力減少時的接觸面積。本研究所開發的感測器，就是透過測量不同外力施加時感測單元輸出之電阻值，進而判斷受力大小。

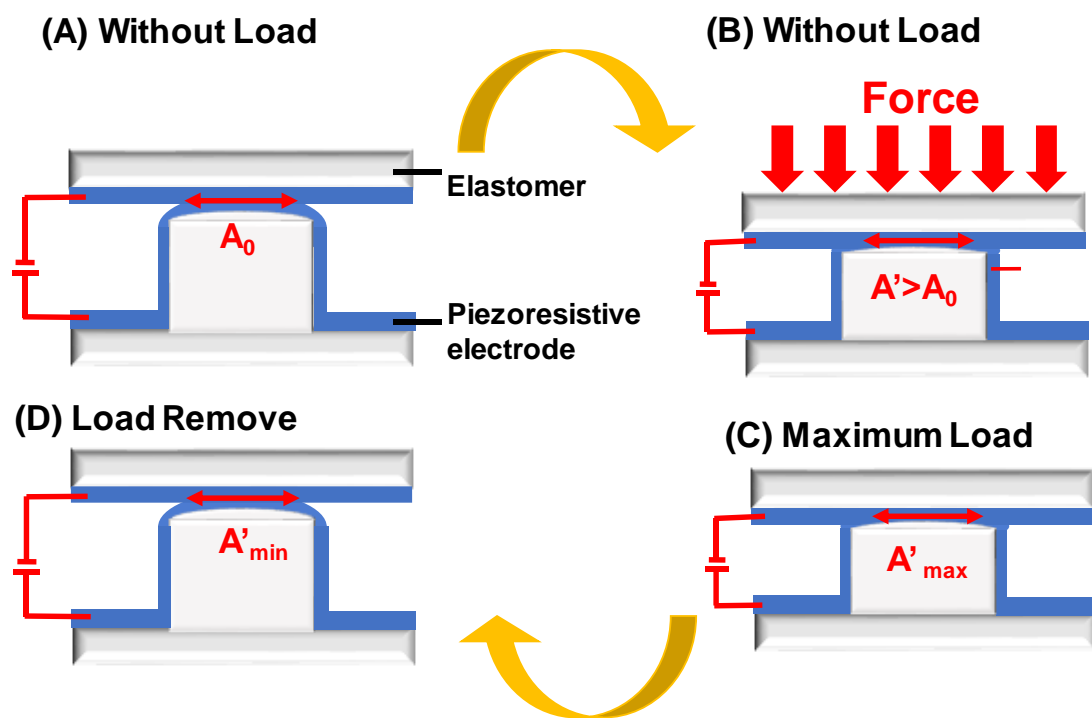


圖 2-12 本研究所提出的觸覺感測器之循環工作圖

第三章 元件製作與實驗架構

3.1 製程設計與原理

本研究所開發之觸覺感測器，示意圖如 3-1 所示。感測器的組成由兩個基板上接合組成，兩基板分別利用雷射雕刻進行圖形化，藉以定義量測電阻之接觸及感測電極之形狀。由於 PDMS 彈性體對於重複性結構的應變行為，具有良好的再現性，因此很適合作為軟性感測器之基材。其中 PDMS 基材會透過商用矽油修飾型號為 Sylgard 184 的 PDMS 來製作。本研究將分析不同楊氏模數之基材，感測器對於小力量的反應與靈敏度。同時為提升導電高分子 PEDOT:PSS 導電層之電導率，本研究使用甲醇對其進行二次摻雜，透過這一製程大幅提升感測層之電導率，並且為增強導電層與 PDMS 基材之間的黏附強度。模轉印製程前先透過 CO₂ 雷射對 PMMA 母模進行燒蝕加工，使翻模出之 PDMS 表面得以創造出大量的微結構，以避免製程中發生導電薄膜剝離 PDMS 基材。感測基材完成後，再利用雷射加工進行感測電極之圖案畫，再將上下電極合併即可得到本研究所開發之電阻式觸覺感測器。本製程得以控制各項實驗參數，並具有高度自動化生產之發展潛力，得以用於快速且大批量製造所需之感測器。且有別於傳統金屬電極感測器製程，需經過濺鍍、氣相沉積等繁複工藝，亦可擺脫黃光微影等製程步驟，大大降低實驗所需之時間與成本。

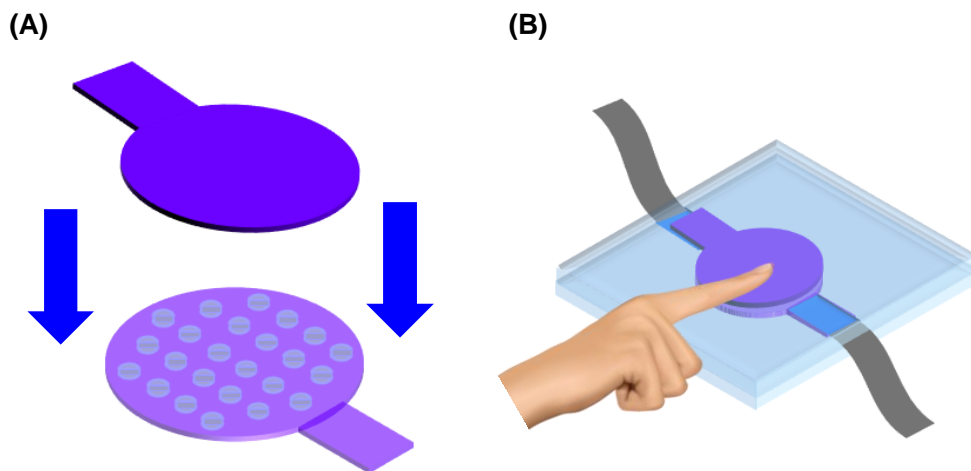


圖 3-1 (A)為本研究之感測器組裝及(B)開發之電阻式觸覺感測器示意圖

3.2 觸覺感測器之製作

整合矽油修飾 PDMS 製程，以及感測單元的製作，製程的流程如圖 3-2 所示，將於本小節進行詳細的描述。

(A) 壓克力基板雷射加工

本研究以壓克力基板做為轉印之母模，使用 CO₂ 雷射加工方法，於壓克力表面加工連續的微米級結構。選用厚度為 1.5 mm、長度為 29.7 cm、寬度為 21.0 cm 的壓克力基板進行加工。本實驗所使用的雷射雕刻機為 CO₂ 雷射雕刻機(Venus, GCC Laserpro, Taiwan)，最大加工工率為 12 W、最大加工速度為 508 mm/s。首先使用繪圖軟體 CoreDrawl®圖形設計，待圖形設計好後設定加工參數，並輸出至雷射機進行裁切。裁切完成後得到邊界為 3.5 × 3.5 cm 之基板，再對基板表面以掃描式加工進行燒蝕。加工後壓克力基板表面呈現連續的微米級溝槽結構。影響雷射雕刻對壓克力基板的加工狀況，有兩個主要的影響因子，分別是工率以及加工速度，因此透過控制加工參數得以獲得不同深度的結構。選用更高加工工率或是更慢的速度，就會得到更深的凹模結構。雷射雕刻的參數為速度 15.24 mm/s、功率 2.4 W、解析度 1525 DPI。至此完成其中一面的母模設計，另一面母模基底與此面相同。於此基礎上再利用雷射對基板進行二次加工，透過施加更強的工率，在基板上刻出許多小圓形，其結構為直徑 0.8 mm、深度 0.5 mm。雷射雕刻的參數為速度 2.54 mm/s、功率 1.6 W、解析度 1525 DPI，至此已完成上下機板的建置。最後將兩基板以超音波震洗方式，震洗 3 min 去除模具表面的加工殘留物，再置於加熱板上 80°C、5 min 去除殘餘水氣。

(B)PDMS 材料配置

本研究所使用之聚二甲基矽氧烷(Sylgard 184, Dow-Corning, USA)屬於雙劑型矽膠。標準製程上須將 A 劑(Prepolymer)與 B 劑(Curing Agent)，以體積比 10:1 之比例混合再以振動攪拌機混合 3 min，以確保溶劑的均勻性。本研究則是透過矽油

添加修飾 PDMS 基材，將市售矽油(KF-96-100cs, Shin-Etsu, Japan)與 PDMS 預先進行混和配置出預聚物。由於商用矽油的化學結構與 PDMS 相似，主要的差別僅在於側鏈的官能基，因此得以輕鬆的進行混和，且不會對材料的基本性質產生重大影響。研究根據需求進行不同比例的摻雜，本研究將針對無摻雜及 20%之矽油修飾 PDMS 所製成之感測器進行比較。

(C) PDMS 轉印方法

接著將準備好的 PDMS 溶液，以定滴管(Pipette)進行定量塗佈。先將壓克力基板置於旋圖機中，吸取 500 μ l 的稀釋 PDMS 混合液滴定於壓克力模具上，使用兩段變速的旋圖方式以控制材料厚度。旋塗設定的參數如下，第一階段為轉速 500 rpm、第二階段為轉速 800 rpm 各持續 10 秒。旋塗完成後為避免 PDMS 溶液與壓克力基材間包覆氣體，導致加熱固化的過程中氣泡殘留和翻模結構損壞。將旋塗好之壓克力基材置入真空腔體內，透過負壓環境排除多餘氣體。真空度設定為 10 mTorr，靜置 10 分鐘後，緩慢地開啟真空閥使腔體內的壓力逐漸恢復至大氣壓力。切記不可將真空閥直接開至最大，這將導致氣體快速進入腔體內，可能會使腔體內的壓克力基材翻覆造成樣品損毀。真空處理去除多餘氣體後，置於加熱板上以 90°C 持續加熱 60 分鐘即可完成固化。感測單元的上下基材，皆以此製程步驟進行操作。

(D) PDMS 表面改質

由於 PDMS 基材為疏水性表面，為了使後續導電高分子塗部得以順利進行，並有足夠的附著力，須對 PDMS 基板進行表面改質處理。使用氧氣電漿對 PDMS 基材進行改質，將樣品放入腔體後抽至真空執行表面處理。使用電漿操作參數：真空度 10 mTorr、功率 100 W、改質時間 10 min，即完成 PDMS 的表面處理。最後進行破真空取出樣品即可。此製程操作時會先將腔體抽至 10 mTorr 再通入氧氣，待壓力回升後再次抽至 10 mTorr，以確保腔體內氧電漿的均勻性。

(E) 感測層製作

表面處理完後，將進行導電高分子(Heraeus® Clevios TM PEDOT:PSS PH1000, Germany)的塗佈。本研究使用導電高分子 PEDOT:PSS 作為感測器的感測層。以定滴管進行定量塗佈，每次吸取 800 μ l 的導電高分子溶液滴定於樣品表面。由於 PDMS 樣品表面已經過親水性處理，基材表面暫時從疏水結構變為親水結構，可觀察到表面濕潤性大幅的提升。相比於未經處理的 PDMS 基材，導電層建置變得更容易且均勻。旋塗設定參數如下，第一階段為轉速 500 rpm 持續 5 秒，第二階段為轉速 800 rpm 持續 5 秒，本製程會重複兩次以增加感測層的厚度。完成塗部後將 PDMS 基板取下置於加熱板上，以 40°C 加熱 30 min 除去殘餘水分，即完成感測層的建置。將上下基材以此製程操作，即可完成感測器的製作。

(F) 二階摻雜感測層

完成感測層塗佈後，將樣品放置於甲醇溶液 10 分鐘，以 100°C 加熱 10 分鐘除去多餘溶液以提升電導率。由於此高分子組成是由不導電的 PSS 長鏈，與會導電的 PEDOT 寡聚物所組成。所以一般而言當此導電高分子將水去除後，薄膜表面大多會是親水但不導電的 PSS。而導電的 PEDOT 結構則會被包覆在內層，透過甲醇溶液的浸泡，可以改變高分子之結構提升電導度。

(G) 雷射圖案化電極

上述步驟皆完成後，再次使用 CO₂ 雷射進行電極的圖案畫製。使用繪圖軟體 Core Drawl®進行圖案設計，待圖形設計好後設定加工參數，並輸出至雷雕機進行裁切，最終完成感測電極之圖樣。由於此時需連同感測薄膜以及感測基材同時割斷，需使用高工率進行加工才得以順利進行切割，雷射雕刻的參數為解析度 1525 DPI、功率 2.40 W、速度 1.16 mm/s。

(H) 感測單元組合

上述步驟都完成後即可進行感測單元的組合，將塗布好的導電高分子基材進行上下對接。本研究所開發的矽油稀釋 PDMS 技術，得以控制感測單元的結構強度，進而調整感測單元的響應強度及區間。此外本研究所開發之製程，具有高度自動化生產之發展潛力，得以用於快速且大批量製造所需之感測器。

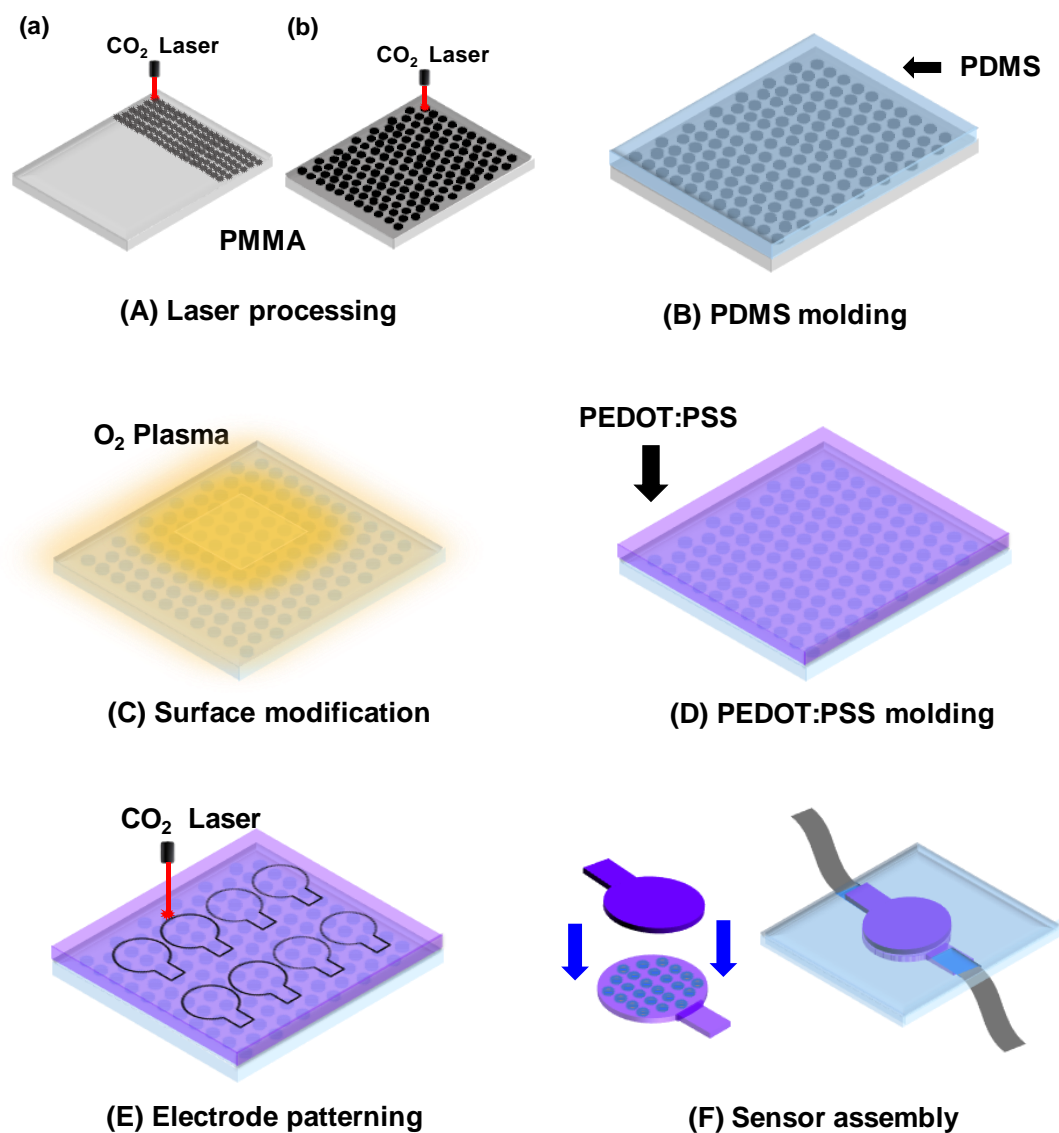


圖 3-2 感測單元製程方法示意圖

3.2.1 傳統高分子加工法

壓克力就是高分子聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl methacrylate PMMA)，為許多單體分子聚合而成。該材料具備高透光性、成本低、熱塑性、易於近型機械加工等優點，因此常用於模具製作，日常生活中也常見它的身影。壓克力具有易加工的特點，常以物理性接觸的方式對壓克力板材進行銑削、切割、雕刻、研磨、拋光等方式，對壓克力進行圖案化及結構化的設計。此外壓克力亦可使用熱成型法，將材料加熱至可塑成型溫度，再以模具熱壓、射出成型、真空吸吹等方式對材料圖案進行再定義。由於壓克力基材加工容易，亦可再塑型，研究人員常以此材料作為翻模用的模具或是感測基材。

隨著加工精度不斷提升，亦有學者直接對壓克力基材進行加工，做出結構精細的微流體晶片。然而傳統加工方式，容易在加工完成後殘留碎屑，導致晶片因樣品殘留所產生的汙染問題而無法使用。晶片的加工方法一般以微研磨、射出成型、熱壓以及 LIGA(Lithography、Electroplating、Molding)為主，於高分子基材上製作微流道結構。亦或是利用彈性體翻模結構，再透過熱壓接合技術製作品片。可依據實驗需求改變親疏水性，可透過特殊結構設計，亦或是電漿表面改質等方法修飾材料表面。然而高分子材料一般對於有機溶液的耐受性較差，存在溶脹變形等風險。例如丙酮(Acetone)、氯仿(Chloroform)等溶劑可直接對壓克力基材進行溶解，因此不適合用於有機溶劑的分析檢驗。

本研究使用 CO₂ 雷射雕刻技術，對壓克力基板直接進行加工，由於雷射是對壓克力及材質機進行燒蝕，因此較不會有加工殘留物。且雷射加工方法操作簡單，透過控制雷射機加工工率、速度，以及解析度，即可對壓克力基材進行圖案化。本研究亦透過二次加工的方式，於壓克力基材上創造兩種結構，使得導電高分子塗佈的過程有更好的附著力。

3.2.2 CO₂ 雷射加工法

雷射概念來自於電子躍遷過程所發出的光，雷射的產生有某些必要條件，其一就是處在激發態。所有高能階原子都釋出同調光子，此時光子有最好的放大效果，且雷射需透過增益介質，使電子能暫存於其上驅使原子上特定能階的數量增加。然而通常雷射只經過一次增益介質，是不足以產生足夠的能量，因此雷射架構大多搭配兩片反射鏡，使光線在兩面鏡子間來回穿梭，以提高光線在增益介質中的等效路徑。這樣的行為稱做光學共振腔(optical resonator)，亦可稱為雷射共振腔，隨光線強度逐漸上升，鏡子的反射低於 100% 激發出雷射光。

本研究使用修飾 PDMS 對壓克力母模進行翻轉印來製作感測單元，壓克力基板的雷射加工圖，如圖 3-3 所示。圖 3-3(A)為壓克力母模斷面，雷射施加於 PMMA 表面。由於雷射加工導致局部高能，將使受加工區之 PMMA 呈現熔融態。於此基礎上本研究隊經過一次加工之 PMMA 基板，進行二次加工，如圖 3-3(B)所示。透過更高功率的雷射燒蝕，於基材表面創造微柱凹槽結構。本研究透過這樣的微溝槽結構之加工得以增加導電層的黏著強度，並且透過微柱結構設計，得以大幅提升感測器之靈敏度有利於力量感測系統。

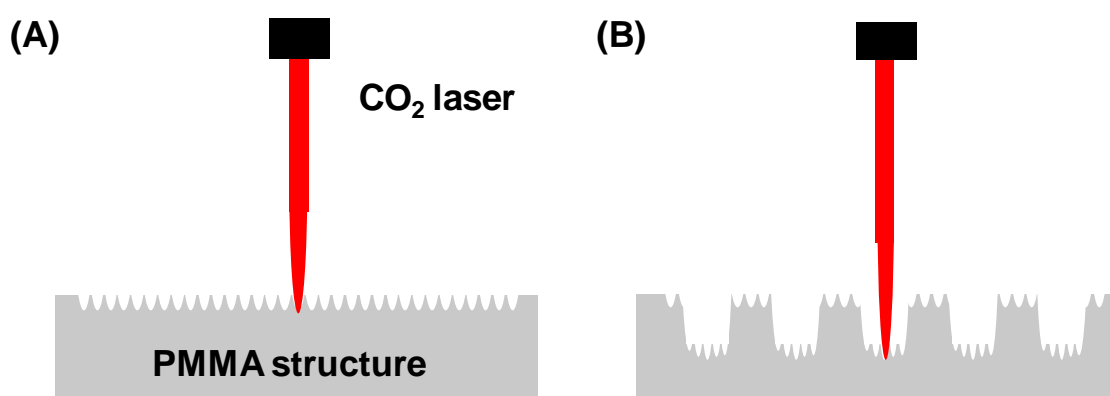


圖 3-3 壓克力母模斷面。(A)低功率雷射加工於 PMMA 表面產生之微溝槽結構，(B)對 PMMA 基材進行二次加工，創造圓柱形凹槽結構。

3.2.3 PDMS 材料分子結構

本研究開發了一種創新製程，透過矽油改質商用 PDMS 彈性體，來生產高柔韌性和密度可控的 PDMS 結構。由於矽油具有類似於 PDMS 的化學結構，使得這兩種材料可以共聚，並有效地混合降低結構密度。圖 3-4 表示固化後典型 PDMS 和開發矽油改性 PDMS 的預期化學結構。其中矽油具有較大的側官能基團和較短的主鏈，限制了原 PDMS 長鏈結構的聚合以及填充密度，使得混合 PDMS 密度和剛度可透過摻雜矽油於 PDMS 來控制。

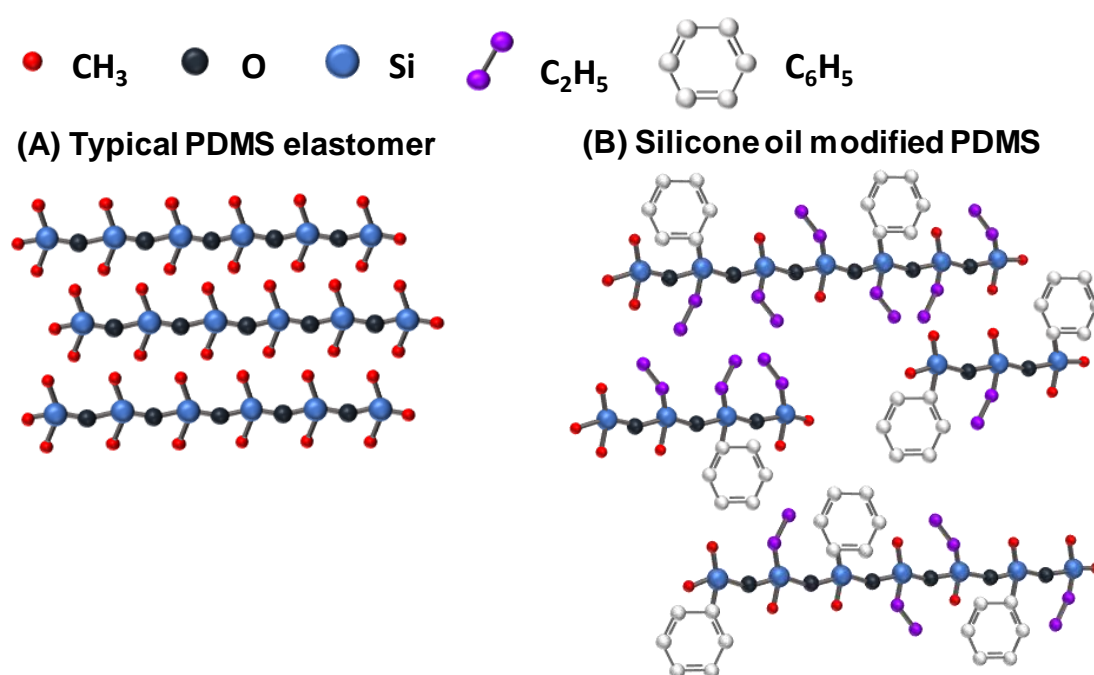


圖 3-4 固化後 PDMS 的結構。(A) 典型 PDMS 彈性體的化學結構 (B) 開發的矽油改質 PDMS 彈性體的化學結構。

3.2.4 PDMS 預聚物之混和流程

本研究為配置實驗所需之修飾 PDMS，先將 PDMS A 劑加入配置容器，根據設計的稀釋比將其與市售矽油混合。由於兩者間的化學結構相似，混合得以輕易進行。將預聚物置於振動混合器上三分鐘，待矽油與 A 劑充分混合後，於混合溶液中加入 10%(v/v)PDMS B 劑作為交聯劑。將混合試劑以振動混合器混合兩分鐘，最後置於真空腔體中以真空抽吸方式除去殘餘氣泡。

3.2.5 電漿表面改質法

本研究使用矽油修飾之 PDMS 作為感測單元的基材，並於水滴角量測結果中得知，PDMS 基材於改質前後皆維持高度疏水的表面結構。因此本研究為了使導電高分子液體，以旋塗方式附著於基材表面，必須對材料進行表面改質。PDMS 表面充滿疏水官能基團 $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ，該重複的疏水結構使得一般 PDMS 表面其水滴角 ($\theta_a^{\text{H}_2\text{O}}$) 約為 107.5° 的疏水表面。因此高分子水溶液難以均勻灘覆蓋於其表面。本研究透過氧電漿表面改質法，將 PDMS 基材表面的疏水官能基進行置換，取而代之的是高度親水的氫氧官能基。因此改質後，導電高分子水溶液得以透過旋塗方式附著於 PDMS 基板上。本研究使用氧電漿氣相改質法，因其改質效果對矽氧烷類材料非常好[63]，可大幅提升表面親水性。本製程同時會應用於不同稀釋比例下 PDMS 的親疏水性能辨別。

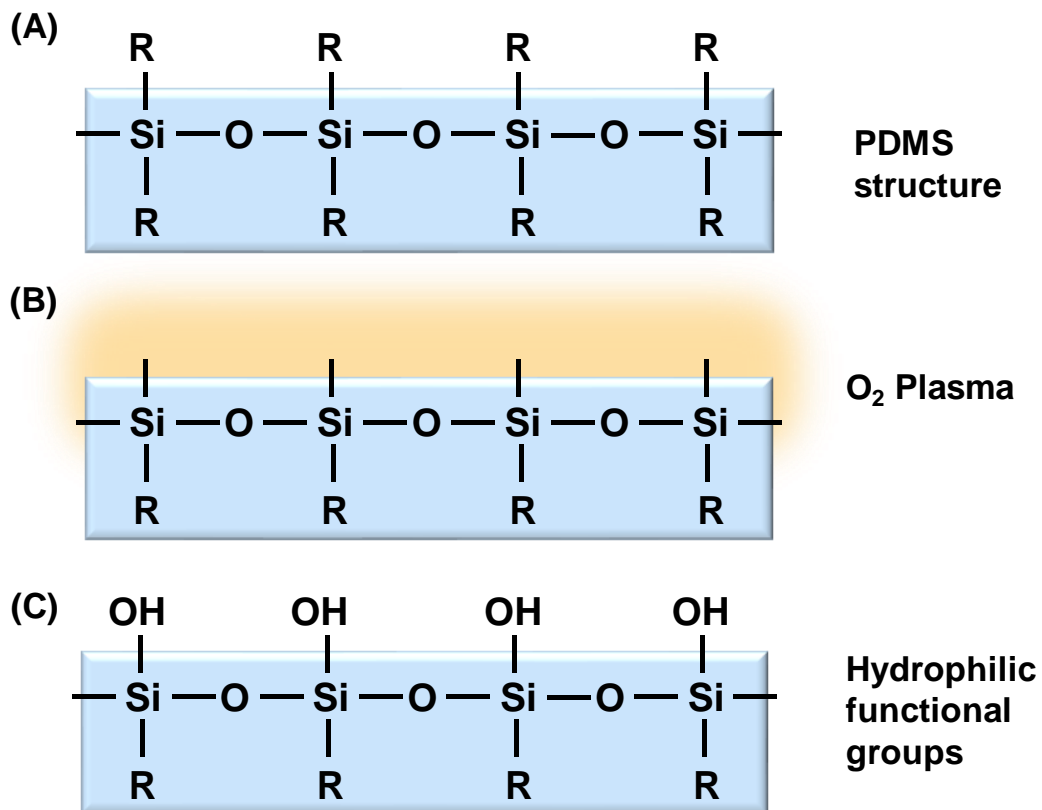


圖 3-5 氧電漿改質示意圖。將材料表面的疏水官能基置換為親水的氫氧官能基

3.3 稀釋 PDMS 之密度測量系統

為了解析由稀釋 PDMS 對材料密度的影響，本研究提出了一種快速測量修飾 PDMS 體積密度的方法。首先將摻雜不同矽油含量比的修飾 PDMS 塊體置於水中，觀察 PDMS 塊體於水中狀態，分別有兩種情形，漂浮於水體表面上和下沉到底部。如果樣品漂浮於水面，則代表其密度高於 1.000 g/cm^3 ；反之亦然，下沉代表其密度低於 1.000 g/cm^3 。在該密度量測系統中，通過加氯化鈉(NaCl)和酒精($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)，改變水溶液的密度，並藉觀察 PDMS 塊體於其中的狀態得以測得塊體密度。因水與氯化鈉、酒精的溶解度非常高，極易用於控制水溶液的密度。圖 3-6 為塊體密度測量系統之操作，此密度量測系統每次僅會改變水體密度 0.005 g/cm^3 。如圖 3-6(A)，若 PDMS 塊體的初始狀態為沉於水體，就添加氯化鈉增加水體密度，直到塊體開始上浮；反之，如圖 3-6(B)，若塊體的初始狀態即漂浮於水面，則透過添加酒精降低水體密度直到塊體開始下沉。

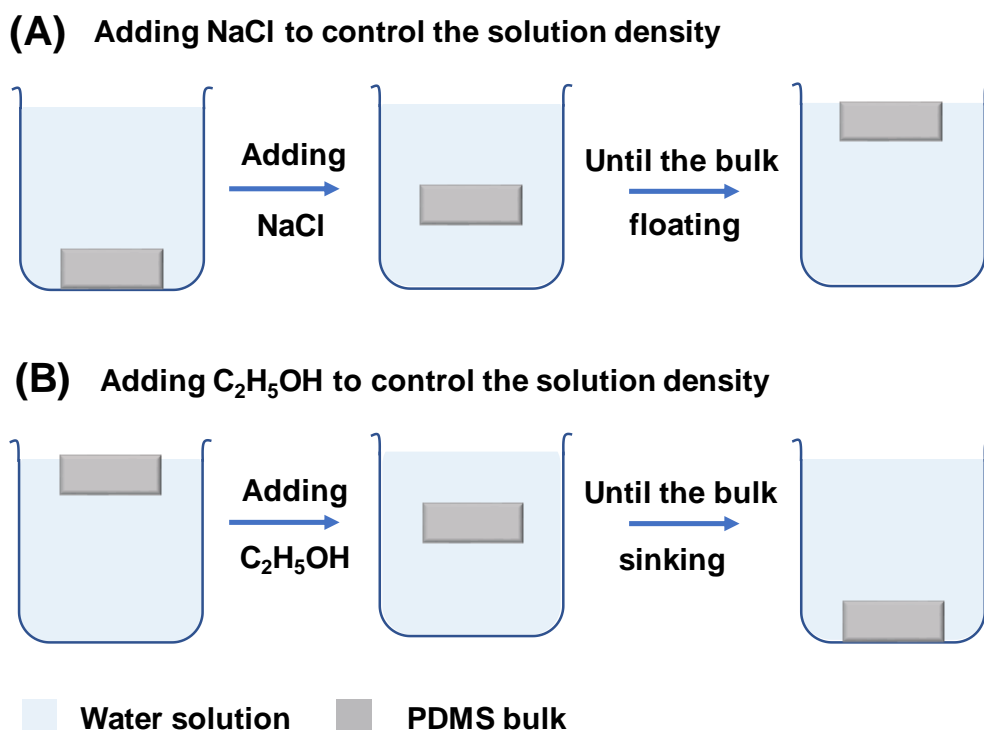


圖 3-6 塊體密度測量系統之操作。(A) 加入 NaCl 以控制溶液密度直至修飾 PDMS 塊體漂浮，(B) 加入 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 以控制溶液密度，直至修飾 PDMS 塊體下沉。

3.4 修飾 PDMS 之 UV-VIS 光學測量系統

本研究為了測量修飾 PDMS 其光學特性，使用 UV-VIS 光學測量系統。該系統架設容易操作簡便，可用以快速分析修飾 PDMS 與標準 PDMS 間的差異。首先將 PDMS 與矽油以設定好之比例進行混合，加入固化劑後置於真空腔內除去多餘氣泡。完成上述配置後，將欲進行光學測量之修飾 PDMS 注入比色管(Cuvette)進行加熱故化，且由於比色管的耐熱能力較差，故以低溫 60°C 加熱 1 小時進行固化。固化完成後，將含有樣品的比色管置於 UV-VIS 光學測量系統之載具上，進行光學穿透性能的量測。測量系統如圖 3-7 所示，透過偵測光頻譜訊號來得知修飾 PDMS 的光學穿透特性。訊號由鹵素光源 (DT-mini-2, Ocean Optics, USA) 發射，總共會經過兩個光纖 (P50-1-UV-VIS, Ocean Optics, USA)、兩條集束器 (74-UV, Ocean Optics, USA)，以及含有樣品的比色管後，再進入光譜分析儀(HR4000, Ocean Optics, USA)。光譜儀會搭配 OceanView 軟體使用，進行資料的截取與運算。本研究中會使用該軟體所提供的透射光譜模式，對不同稀釋比例的矽油修飾 PDMS 進行精準的定量與分析。

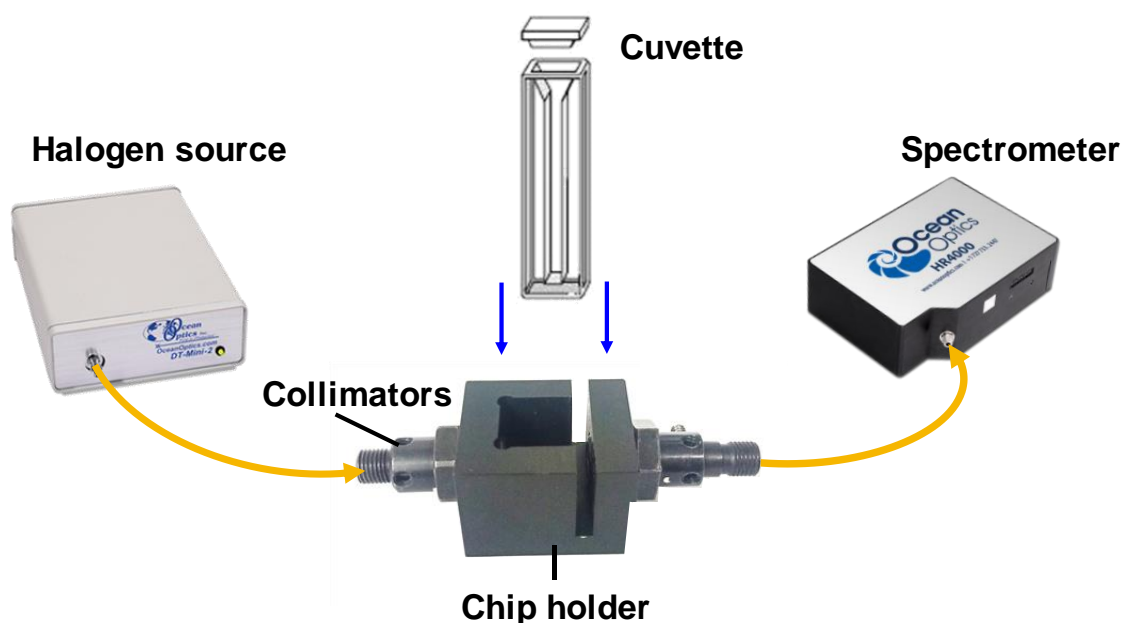


圖 3-7 本研究所採用的光學量測架構。比色管、固定器以及儀器的連接方式

3.5 水滴角測量系統

PDMS 做為一熱門材料，其中有些化學特性是研究者所倚賴的，易於進行表面性質的改變就是其中一項。本研究使用了矽油對標準 PDMS 進行改質，為確保 PDMS 進行表面改質的特性，沒有受到矽油稀釋製程的影響。本研究針對不同稀釋比例下的修飾 PDMS，以表面電漿改質法進行親水處理，再透過水滴角的量測，進而比較不同比例矽油改質之 PDMS 與標準 PDMS，於氧電漿處理前後的變化。本研究使用本實驗室自行開發的水滴接觸角量測系統，該系統的影響擷取設備為相機及一微距鏡頭，水滴推進的系統包含一台步進機，推動裝有去離子水的針筒，待針頭表面形成液珠，停止步進機前進。此時調整下方 Z 軸載台之旋鈕，垂直移動平台，待檢測基材表面與水滴輕微接觸時停止載台上升。此時將載台下降，水滴會受表面張力及重力的作用於檢測材料表面形成液珠，再透過相機進行影像擷取。最後將收集到的水滴角影像輸出至電腦，再以 Image J 影像處理軟體分析材料之接觸角。針對不同矽油修飾之 PDMS 基材，進行一系列的水滴角量測，每組數據皆須經過五次量測平均，用以確認此矽油改質 PDMS 製程不會對 PDMS 基材的表面特性產生改變。

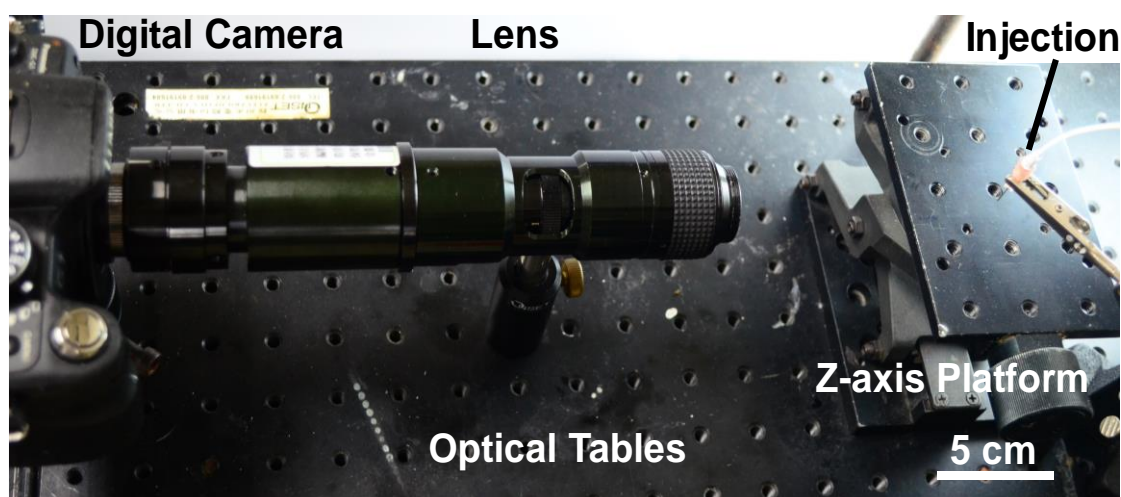


圖 3-8 接觸角系統真實影像圖

3.6 正向力測量系統

本研究為測量開發之觸覺感測單元，使用壓力計對感測單元施加應力，並測量其響應數值。本研究所選用之壓力計主要針對小力量下感測器的靈敏度，測量不同結構下感測單元對於力感測的響應關係。與不同比例矽油摻雜下之修飾 PDMS 基材所製程之感測單元，對力感測的響應關係。本實驗所架設的力響應試驗架構，如下圖 3-9 所示。本研究使用的力量量測系統為市售的壓力試驗機(Ds2, Zhiqu, China)，該壓力試驗機可透過測邊滑軌進行 Z 軸的垂直移動，並且該試驗設備富有位移計，可同時用於測量移動距離。此壓力試驗機，可使用於拉力及壓力試驗相關之測試，同時記錄垂直位移的變化量。將待測量之感測單元置放於載台上，操作正向力量測，用該尖端面對感測並記錄感測器於循環開關測試，以及靈敏度響應測試中的變化趨勢。

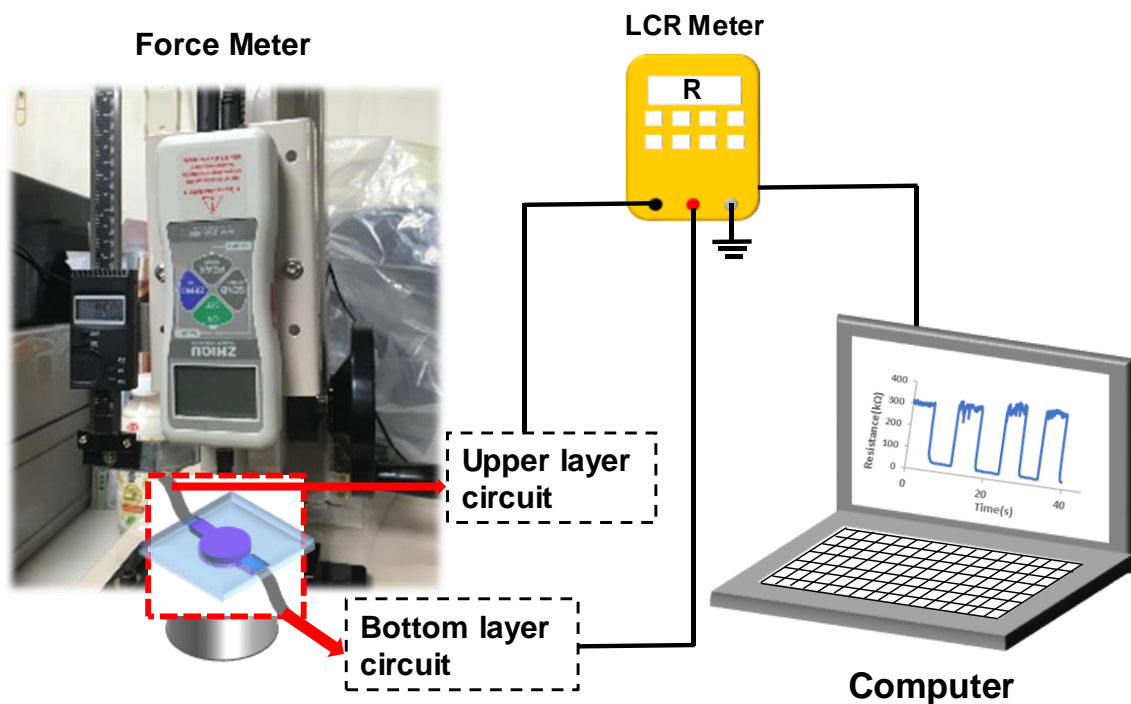


圖 3-9 壓力系統架構圖：用以測量本研究開發之感測器

第四章 實驗結果與討論

4.1 PDMS 感測基材與導電高分子改質

PDMS 做為透明和柔性 MEMS 結構的最重要材料之一，具有良好的光學穿透性、抗酸鹼能力，以及生物兼容性。在微機電領域使用相當廣泛，如生物芯片、微流體裝置、觸覺傳感器等，以及半導體相關領域和柔性支撐基板。本研究分兩大方向來探討，分別是修飾 PDMS 其基本材料特性的展示以及於感測器應用。首先，由於本研究使用矽油做為 PDMS 的稀釋劑，為確定此製程方法對材料基本性質的影響，本研究透過一系列的實驗設計，針對材料的楊氏模數、表面改質技術、光學特性，以及材料密度進行深入的研究分析。

4.1.1 矽油與 PDMS 的 FTIR 圖

傅里葉轉換紅外光譜 (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR)，利用數學轉換的方式得到強度對頻率的關係圖。紅外線吸收光譜圖，可以對材料進行定性的分析，可檢測各種狀態的物質，從氣態、液態、到固體，皆可透過 FTIR 進行分析。由於特定的官能基僅會吸受特定波長的能量，因此可以藉此分析材料的組成及鍵結。儀器會收集很大頻段的光譜，相比於特定波段的檢測儀，FTIR 具有更高的泛用性。本研究透過傅里葉轉換紅外光譜，對比矽油及 PDMS 間的官能基，檢測樣品為 PDMS A 劑以及矽油。由於 FTIR 測量所需的樣品量極少，本研究使用空白鹽片(溴化鉀, KBr)做為基底，使用定滴管分別滴上兩種樣品各 1 μm 。實驗所測量之光譜圖，如圖 4-1 所示。兩材料於 FTIR 光譜下，具有非常高的相似度，都是碳-氫鍵(2962)、矽-氧鍵(1084)、矽與甲基的共價鍵(1260)。透過 FTIR 圖譜的分析可以得知本研究所添加的矽油稀釋劑，主要結構與 PDMS 基本相同。由於矽油與 PDMS 材料具有相似的官能基，因此本研究得以使用矽油做為稀釋劑對 PDMS 基材進行修飾。

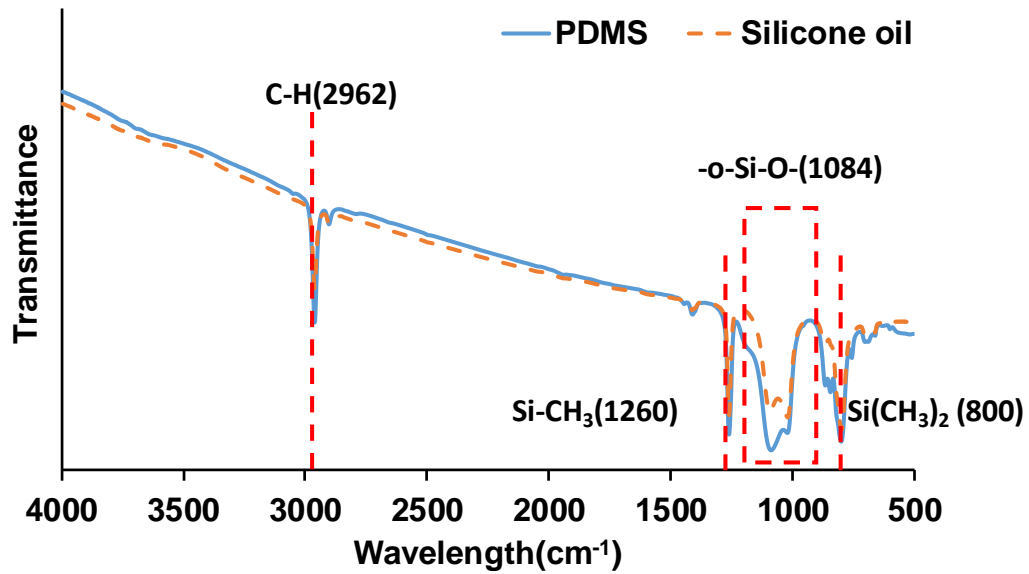


圖 4-1 兩液體之 FTIR 光譜圖。分別是 PDMS 的 A 劑與矽油

4.1.2 修飾 PDMS 的楊氏模數

楊氏模數(Young's modulus)是常用來描述固體彈性變形的狀態下，材料在受到外加應力如張力、壓縮時，變形量與施加應力的關係。此關係必須建立在外力卸除後，材料可恢復到原有長度。楊氏模數可以用來分析材料在縱長方向，伸長或壓縮時阻礙長度變化的能力，其值等於縱向所受應力除以材料應變。公式可記做 $E = \sigma / \epsilon$ ，公式中 E 為楊氏模數， σ 為材料所受的正向應力， ϵ 為材料的應變量，楊氏模數亦稱為彈性系數。本研究以測量材料之楊氏模數，藉以探討標準 PDMS 基材，在透過添加矽油做為稀釋劑的條件下材料彈性的變化。本研究設計壓克力母模用以進行修飾 PDMS 的翻模，透過雷射雕刻機對壓克力進行加工設計出長 5.0 cm、寬 2.0 cm、高 0.5 cm 的模具，再將配好的修飾 PDMS 注入並加熱固化，最後使用拉伸機進行楊氏模數的量測。測得修飾 PDMS 的楊氏模數，詳見圖 4-1。如圖中所示，標準配方下所製程的 PDMS，其楊氏模數為 0.353 MPa；此外僅僅是 20% 的矽油添加，固化後修飾 PDMS 塊體的楊氏模數便大幅下降至 0.1142 MPa。當矽油添加的比例高達 60% 時，修飾 PDMS 塊體的楊氏模數僅剩 0.029 MPa，相比於標準製程下的 PDMS，其楊氏模數下降幅度約為 92%。此外圖 4-2 上所附之照片，亦表明以手部

力量難以對典型 PDMS 產生形變，卻可輕易對稀釋 PDMS 作用。本研究所開發之創新製程，以矽油添加稀釋 PDMS 的方法可輕易的透過不同比例的調配，開發更柔軟的 PDMS 基材，並將其應用於感測器的製作。

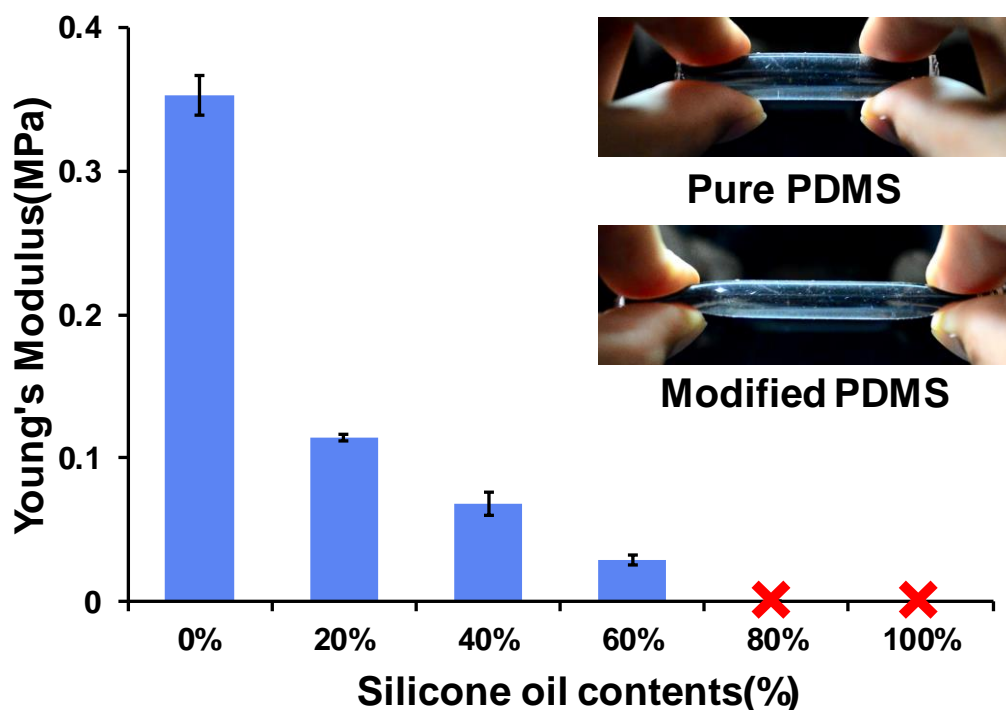


圖 4-2 不同稀釋比例的 PDMS 楊氏模數。插圖顯示了修飾 PDMS 更柔軟的特性

4.1.3 修飾 PDMS 的密度

標準的 PDMS 製程在混合 A、B 劑後加熱固化，會得到密度大於水的塊體。透過 FTIR 的圖譜可以發現，本研究添加之商用矽油與 PDMS 的主分子結構相似。然而兩材料除了固化前都具有良好的光穿透率外，其黏度與密度都大不相同。如表 4-1 呈現，PDMS(Sylgard 184)以及矽油(KF-96-100cs)各別的黏度、穿透率和密度。

表 4-1 為 PDMS(Sylgard 184)以及矽油(KF-96-100cs)的物理特性。

| | Viscosity (mm ² /s) | Transmission ratio(%) | Density (g/cm ³) |
|--------------------|--------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| Sylgard 184 | 3500 | 85 | 1.05 |
| KF-96-100cs | 100 | 85 | 0.95 |

本研究透過不同矽油比例稀釋 PDMS 來改變預聚物的填充密度，觀察修飾 PDMS 基材密度的變化。由於 PDMS 基材的材料密度，與製程所添加固化劑，以及固化所使用的溫度和時間有關。本研究固定加熱溫度以及時間，使用加熱板加熱到 100°C 持續一個小時，以確保試件的固化條件保持一致。如圖 4-3 所示，不同矽油稀釋比例下，修飾 PDMS 的材料密度，以及於水中沉浮的狀態。圖 4-2(A)中，分別顯示 50% 矽油改質 PDMS 塊體和典型 PDMS 塊體於水中的照片。圖中可以發現矽油改質 PDMS 漂浮在空氣與水的界面，典型 PDMS 則沉於水中，這意味著矽油改質 PDMS 表現出比典型 PDMS 更低的堆積密度。通過調整矽油的混合比，可以容易地控制 PDMS 結構密度。圖 4-3(B)顯示不同稀釋比例下 PDMS 結構的堆積密度。典型 PDMS 密度為 1.05 g/cm³，而矽油的密度為 0.95 g/cm³，隨著矽油比例的增加，PDMS 聚合鏈變得鬆散並導致較低的結構密度。根據實驗結果可知，矽油混合比大於 50% 即可製造可浮水的 PDMS 結構。此外這裡的 PDMS 是經過染色的，實際上改質 PDMS 在固化前後都保持良好的光學穿透性，此部分將於後面小節進行完整的探討。本研究亦將此密度變化特性，整合 PDMS 已染色的特性，應用於製造密度可控制色彩之試品，如圖 4-4。

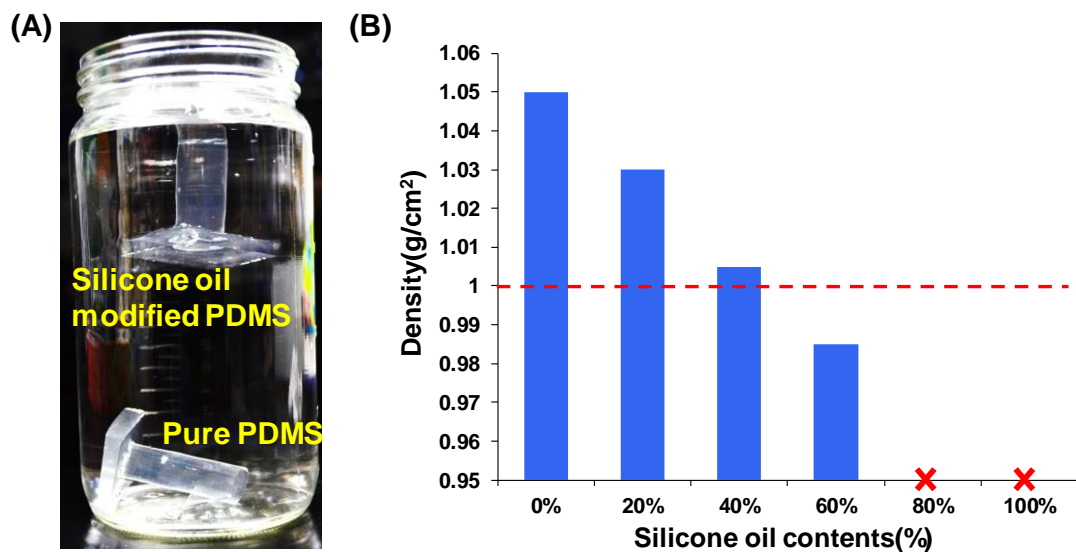


圖 4-3 修飾 PDMS 密度測量。(A)照片圖像顯示浮動矽油改性 PDMS 結構和下沉純 PDMS 結構，(B) 不同稀釋比例下 PDMS 結構的堆積密度。

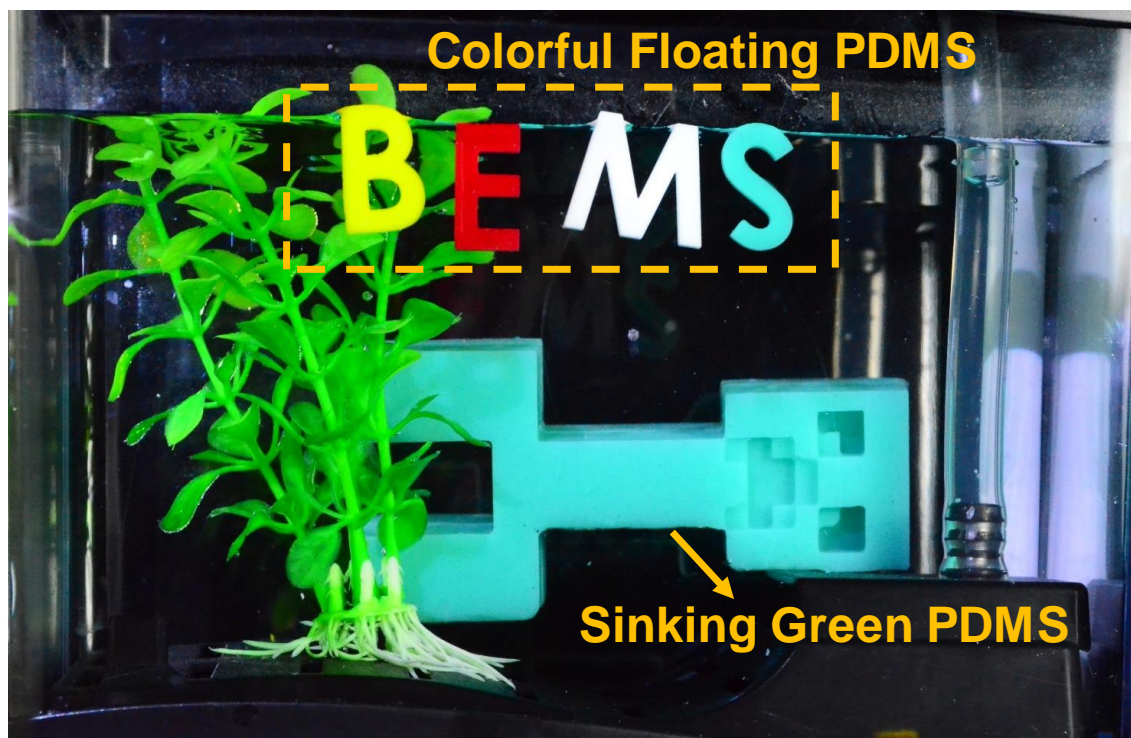


圖 4-4 顯示染色的 PDMS。漂浮的為矽油改質 PDMS，下沉則是典型 PDMS

4.1.4 修飾 PDMS 預聚物的黏度

PDMS 具有容易翻模的特性，因此使用在許多微流道晶片的製程系統中。然而典型 PDMS 具有很高的黏度，使製程上往往需要一個較長抽真空流程，以確保溶劑內沒有殘餘氣泡。若有氣泡殘留會在固化過程中造成結構的缺陷。本研究提出之矽油修飾 PDMS，可以透過混合低黏度矽油與 A 劑，降低預聚物的黏度以便於後續操作。典型 PDMS 中 A 劑其黏度為 5100 cp，而本研究所添加之矽油黏度僅為 100 cp。透過量測不同矽油添加比的預聚物黏度，以分析矽油添加對預聚物之影響程度，詳見圖 4-5。結果顯示了不同矽油添加比的 PDMS 預聚物黏度，從測量數據可以觀察到，改質 PDMS 預聚物的黏度隨著商用矽油比例上升而增加，顯示出非常好的二次回歸曲線。典型 PDMS 在使用中經常遇到高黏度問題，本研究提出之矽油改質僅須透過少量矽油添加即可大幅改善。只需要 20%矽油稀釋，PDMS 預聚物的黏度就會降低約 66%，這意味著只需少量混合，即可使改質 PDMS 更容易使用。低黏度可使預聚物更容易用於注塑，並且空氣殘留減少使得試劑製備更容易。

此外若不希望因矽油添加而導致材料的楊氏模數降低，亦可使用更多的固化劑、更長的固化時間或更高的固化溫度來抵銷。

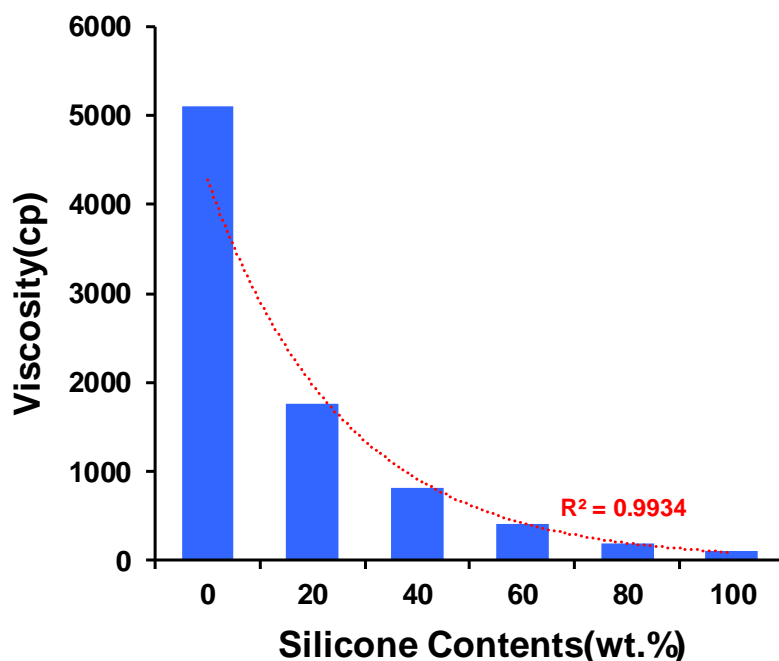


圖 4-5 為不同矽油含量的 PDMS 預聚物之測量黏度

4.1.5 修飾 PDMS 的穿透率

良好的光學穿透性，是 PDMS 成為熱門材料的重要原因之一。一般而言典型的 PDMS 塊體，在可見光波段的光學穿透率高於 80%。本研究為確保所提出之矽油稀釋製程，不會對固化後之 PDMS 塊體產生影響，進行 UV-VIS 光譜量測。測量結果如圖 4-6 所示，不論是典型的 PDMS、矽油，亦或是不同混合比之預聚物，材料皆保持良好的光學傳透性。這表示典型 PDMS 的光學性質，不會因矽油改質而降低。此外圖 4-6 中所附上之圖像表明，與空氣相比典型 PDMS 和 50%矽油改質的 PDMS，光學透明度並沒有區別。兩種 PDMS 結構都表現出高的光學透明度而沒有變形，改質 PDMS 的光學性質與典型 PDMS 一致，其在可見光範圍內基本上大於 80%。

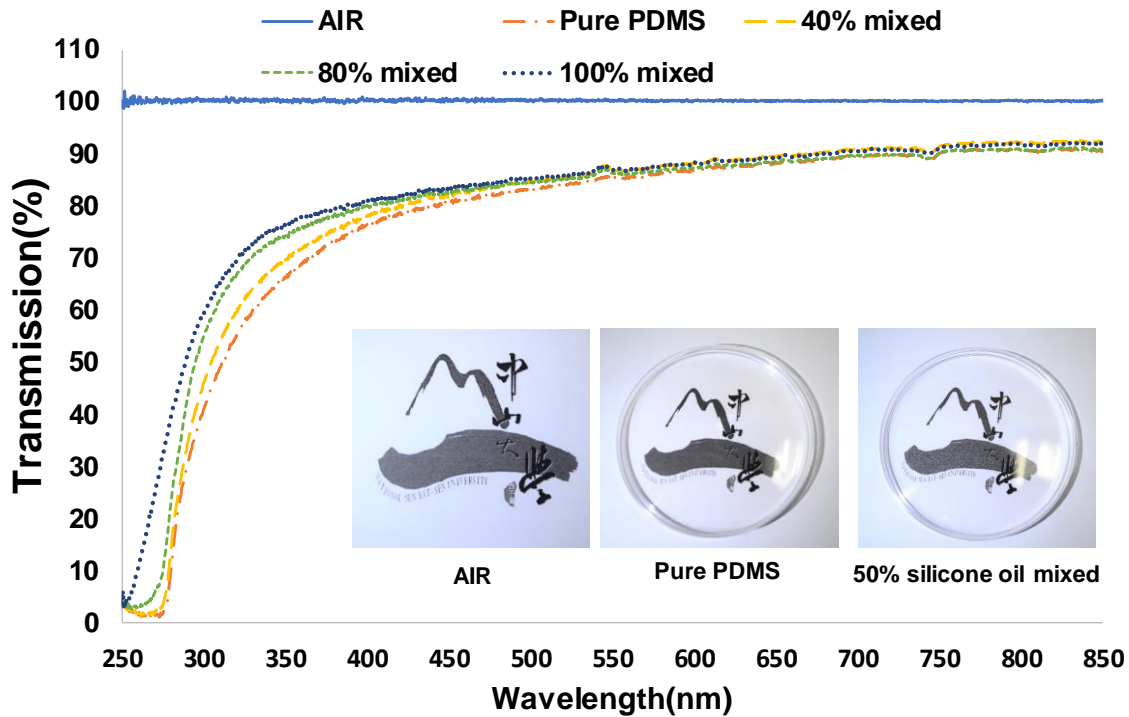


圖 4-6 顯示不同矽油含量的改質 PDMS 之透光率。照片圖像顯示空氣、典型 PDMS 和 50%矽油混合的透光特性。

4.1.6 修飾 PDMS 的表面改質結果

PDMS 基材為疏水性的表面具有良好的機械性能，為使後續導電高分子的塗部得以順利進行，並有足夠的附著力，須對 PDMS 基板進行表面改質處理。使用氧氣電漿對 PDMS 基材進行改質，將樣品放入腔體後抽至真空執行表面處理。使用電漿操作參數為：真空度 10 mTorr、功率 100 W、改質時間 10 min，即完成 PDMS 的表面處理，最後進行破真空取出樣品即可。此製程操作時會先將腔體抽至 10 mTorr 再通入氧氣，待壓力回升後再次抽至 10 mTorr，以確保腔體內氧電漿均勻性。

典型 PDMS 表面是高度疏水的，當需要親水表面時通常通過電漿對其進行改質，其中氧電漿是最為常見並且效果最好的。為了進一步證實矽油改質 PDMS 的材料性質，本研究使用自行開發的接觸角量測系統。該系統的影響擷取設備為相機及一微距鏡頭。水滴推進系統包含一台步進機，推動裝有去離子水的針筒，待針頭表面形成液珠，停止步進機前進。此時，調整下方 Z 軸載台之旋鈕，垂直移動平

台，待檢測基材表面與水滴輕微接觸時停止載台上升。此時將載台下降，水滴會受表面張力及重力的作用，於檢測材料表面形成液珠，再透過相機進行影像擷取，最後將收集到的水滴角影像輸出至電腦，再以 Image J 影像處理軟體分析材料之接觸角。針對不同矽油修飾之 PDMS 基材進行一系列的水滴角量測，每組數據皆須經過五次量測平均，用以確認此矽油改質 PDMS 製程，不會對 PDMS 基材的表面特性產生改變。圖 4-7 顯示了在氧電漿處理前後，測量典型 PDMS 與修飾 PDMS 的接觸角，可以看到接觸角在經過電漿處理十分鐘後大幅度地下降。不論是典型的 PDMS 還是矽油修飾之 PDMS，其基板表面的接觸角從 107.5 度銳減到小於 10 度，從高度疏水的表面變為親水，不需經過額外處理。本研究所提出之矽油稀釋 PDMS 無需特殊處理，即可實現黏合過程的表面活化。結果表明與典型 PDMS 相比，矽油改質 PDMS 表現出相似的表面性質。

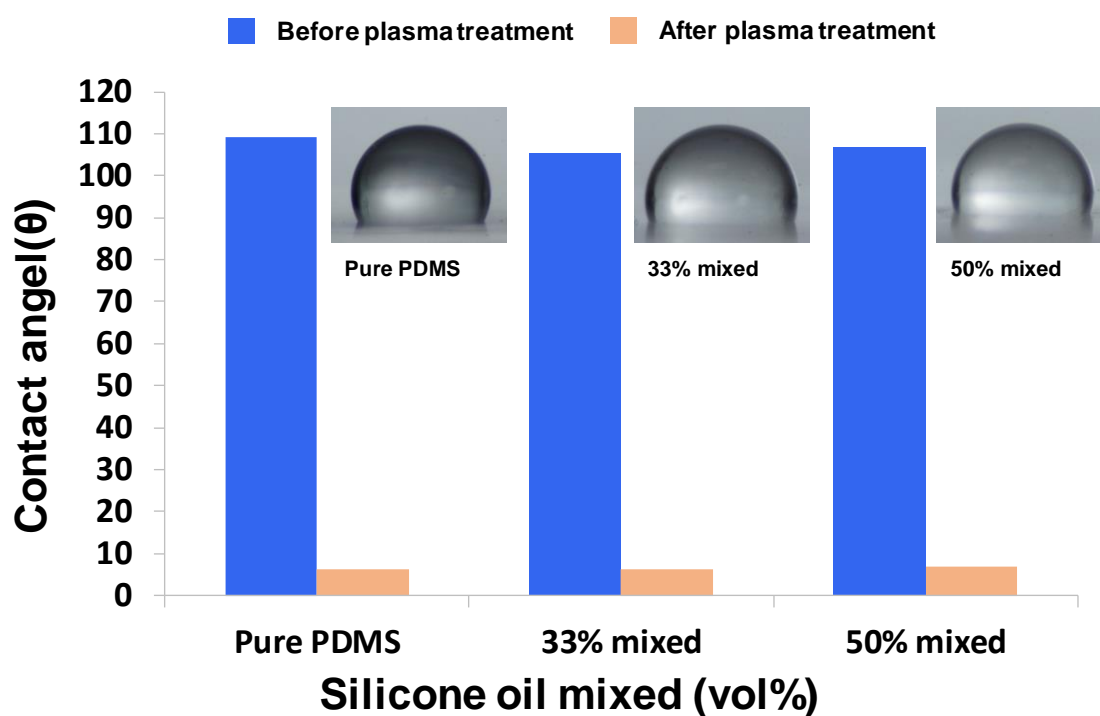


圖 4-7 氧電漿處理之前後，測量不同稀釋比例之修飾 PDMS 的接觸角

4.2 感測單元基本特性量測及感測層之電性改善

由於感測單元響應原理是依據感測層間的接觸狀態，本研究所開發之矽油修飾 PDMS 製程，使感測基材楊氏模數降低，進而改變響應區間。因此本章將針對不同結構及不同基材所構成之感測單元進行量測，進一步探討感測結構與材料強度與響應區間的關係。並且提出二次摻雜修飾導電高分子之技術，將感測層以甲醇浸泡法，提高 PEDOT:PSS 導電高分子的電導率。

4.2.1 導電高分子改質結果

導電高分子 PEDOT:PSS 薄膜具可撓性及可塗佈性，使其能夠以旋塗、噴塗、直接浸泡等方式，形成一層 PEDOT:PSS 導電高分子薄膜。導電高分子 PEDOT:PSS 電導度可以透過調配 PEDOT 和 PSS 間不同的比例來控制。一般而言 5% 的 PEDOT 含量電導度約為 10^{-5} S/cm；而 40% 的 PEDOT 含量電導度約為 1 S/cm。本研究為提高導電高分子層之電導率，使用甲醇浸泡方式進行二階摻雜。由於此高分子組成是由不導電的 PSS 長鏈，與導電的 PEDOT 寡聚物所組成，因此當導電高分子將水去除後，薄膜表面大多會是 PSS 長鏈上親水但不導電官能基。而導電的 PEDOT 結構則會被包覆在內層，透過甲醇溶液浸泡可以改變高分子之結構，提升電導度。在材料表面進行導電高分子滴定後開始旋塗，旋塗設定參數如下，第一階段為轉速 500 rpm 持續 5 秒，第二階段為轉速 800 rpm 持續 5 秒。本製程會重複兩次，以增加感測層厚度，去除多餘水分後，將樣品浸泡於甲醇溶液 10 分鐘，進一步提升 PEDOT:PSS 導電高分子的電導率。浸泡完成後置於加熱板上以 100°C 加熱 10 分鐘來穩定感測層特性。如圖 4-8 所示，導電高分子 PEDOT:PSS 於甲醇浸泡前後之片電阻值產生了大幅度的變化，浸泡前後的電導率提升約 1000 倍，成功地提高了感測層的電導率。

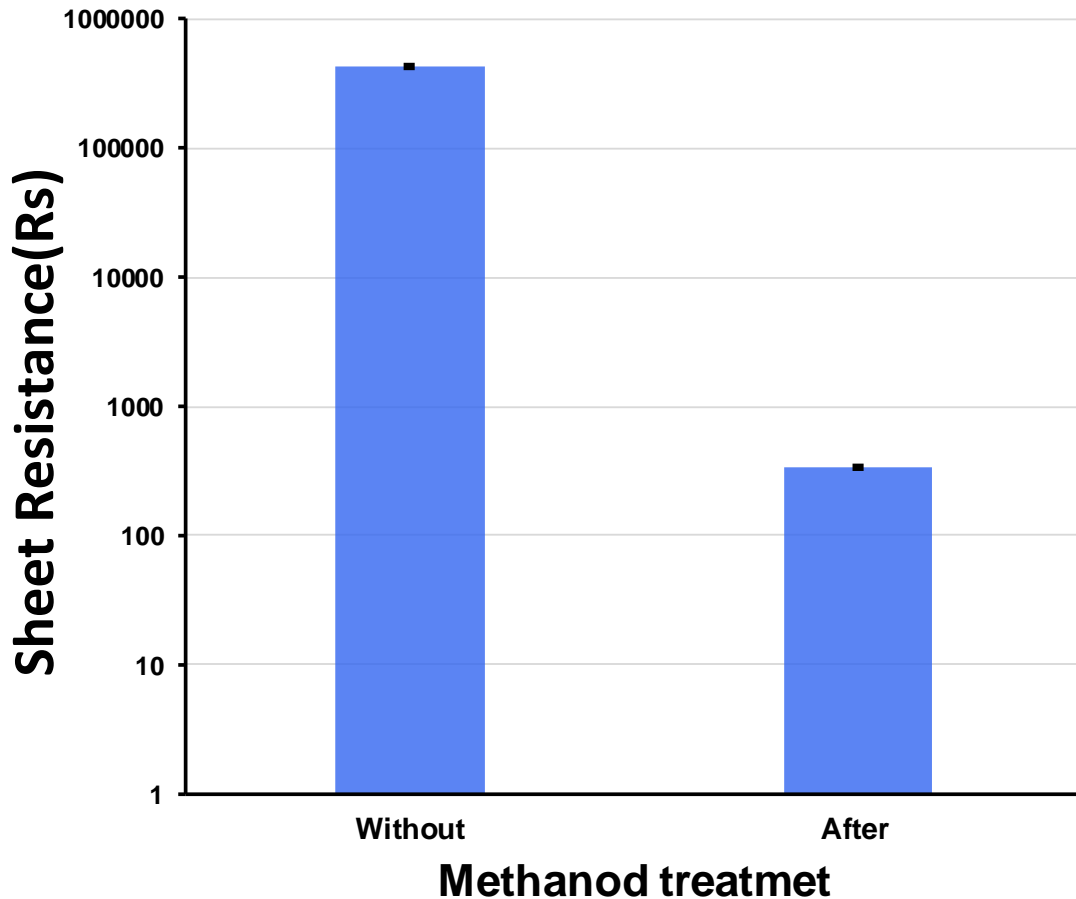


圖 4-8 導電高分子 PEDOT:PSS 於甲醇浸泡前後之片電阻值

4.2.2 微結構感測單元之力響應量測

本小節為了解不同結構下的力響應能力，首先量測是僅有微米級結構之感測單元，其感測基材是由低功率雷射加工之壓克力基材翻模而得。雷射雕刻的參數為解析度 1525 DPI、功率 2.4 W、速度 15.24 mm/s。透過翻印出雷射燒蝕所產生之連續且微米級的小凹槽，做為感測器的感測結構。上下電極皆相同為直徑 1 cm 之圓形，感測基材表面遍佈微米級的小凸點，透過外力施加對結構產生變形，進而測量電阻值之變化。將感測單元置於壓力試驗載台，推進壓力計對感測單元施加壓力，壓力施加從 0.00 N 開始緩慢上升直至 1.00 N，壓力增加量是固定值。每次增加 0.05 N 後，維持 10 s 的時間，以確保感測單元的響應完成，並且是沒有受到環境影響的，紀錄該條件下的電阻值。如圖 4-9 所示，觀察此感測單元的響應結果，可以發

現在 0 ~ 0.1 N 區間電阻變化極少，因此本研究認定該力量區間，材料間處於接觸不良的狀態，因此感測層未因外力施加，而增加電子流通的路徑。

此感測單元是兩面均為微米結構所構成，可以看到隨著外力施加上下電極間的接觸面積上升，材料的電導率提升。此感測單元於 0.1 N 的正向力作用下，測得的電阻值為 1150 Ω ，隨壓力計所施加的應力慢慢提升，感測單元於 0.4 N 時測得阻值 956 Ω 。由於導電高分子層的薄膜電阻率是固定的，因此可以確定感測單元的電阻變化，是來自於上下基板間結構的接觸行為產生變化，進而改變感測單元之電阻。隨著作用力施加範圍從 0 ~ 1.0 N，薄膜結構間的接觸面積持續增加。此時薄膜變形以達極限，且電導率達到最大值，即便持續加大作用力，接觸面積的變化量已相當微小，故電性結果不再以接觸面積為主要影響。感測單元於小力量感測具有良好的線性度，在應力施加範圍 0.1 ~ 0.4 N 間 ($R^2 = 0.9049$)。因此感測微結構之設計，其感測單元的整體響應比過低，隨著力量增加從 0.1 N 的 1150 Ω ，下降到 1.0 N 的 920 Ω ，這之間的電阻響應值僅有 20%。因此本研究將於後面小節繼續探討，此感測單元的可重複性，並設計具有明顯特徵之結構，進行更進一步的測量。

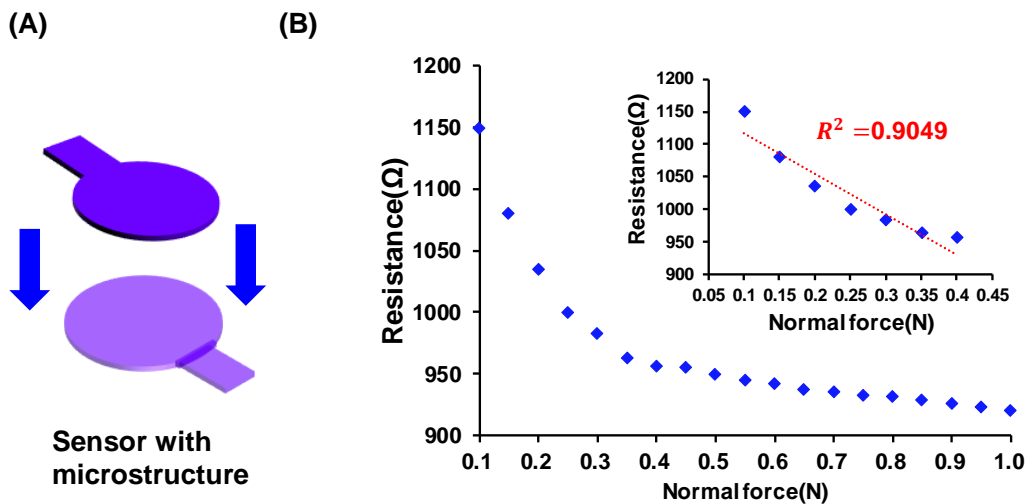


圖 4-9 (A)為感測結構示意圖，(B)感測單元之電阻響應。試驗中施壓面積為直徑為 0.8 mm 的壓克力圓片。

4.2.3 圓柱結構感測單元之力響應量測

本研究為提升感測器之響應強度，透過 CO₂ 雷射對具微結構之壓克力基材，進行二次加工，該微結構壓克力基材為前述所提。透過低功率雷射施加於壓克力基材，燒蝕出連續且微米級的小凹槽，雷射雕刻的參數為解析度 1525 DPI、功率 2.4 W、速度 15.24 mm/s。感測單元上層保持微結構的設計，另一面母模基底使用與上層相同模具進行再加工，透過施加更強的工率，於基板上刻出許多小圓形結構，其結構為直徑 0.8 mm、深度 0.5 mm，雷射雕刻的參數為解析度 1525 DPI、功率 1.6 W、速度 2.54 mm/s。至此已完成上下機板的建置，再將兩基板以超音波震洗方式震洗三分鐘，去除模具表面的加工殘留物後，置於加熱板上 80°C、5 min 去除殘餘水氣。再以 PDMS 翻模技術將壓克力母模上的結構進行轉印，透過上下層結構的差異提高感測器之靈敏度。推進壓力計對感測單元施加壓力，壓力的施加從 0.00 N 開始慢慢上升直至 1.00 N，試驗中施壓面積為直徑為 0.8 mm 的壓克力圓片。壓力增加量是固定值，每次增加 0.05 N 後，維持 10 s 的時間，以確保感測單元的響應完成，並且是沒有環境影響的，紀錄該條件下的電阻值，如圖 4-10 所示。此感測單元於 0.1 N 的正向力作用下，測得的電阻值為 7620 Ω，隨壓力計所施加的應力慢慢提升，感測單元於 0.4 N 時感測單元之接觸電阻為 3000 Ω。由於圓柱結構之設計提供感測單元更大的變形差異，因此隨著施加力量增加，造成圓柱結構幾何形狀改變，使得電極彼此間接觸面積增加。透過此圓柱結構之設計，感測單元響應強度大幅提升為 65%，隨著力量增加從 0.1 N 的 7620 Ω，下降到 1.0 N 的 2640 Ω，響應強度提升超過 3 倍，大大加強此感測單元應用潛力。此一結果表明，可以透過雷射雕刻機堆母模基材進行二次加工，以提升感測單元之靈敏度。本研究將依此結果進一步分析，使用經矽油稀釋之修飾 PDMS 基材，作為感測層的結構時感測單元之響應行為。

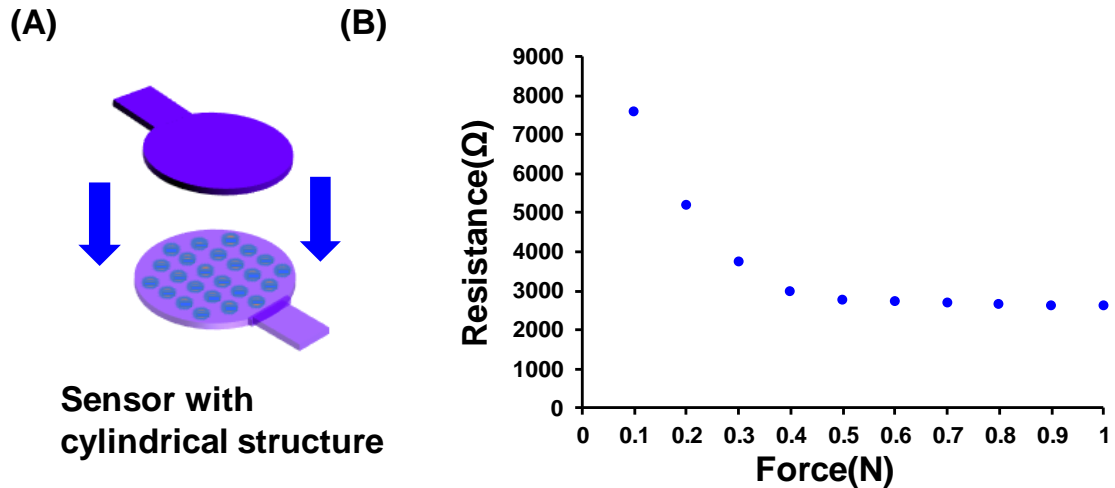


圖 4-10 (A) 為感測器結構示意圖，(B)具圓柱結構之感測單元，其電阻響應特性

4.2.4 修飾 PDMS 應用於感測單元之力響應量測

最後本研究整合矽油修飾 PDMS 之技術，以及凸點結構之設計提升感測單元之靈敏度，開發小力量偵測之感測單元。使用感測基材為 20%矽油添加之修飾 PDMS 基材，為配置實驗所需之修飾 PDMS，先將 PDMS 的 A 劑加入配置容器，根據設計的稀釋比將其與市售矽油混合。由於兩者間的化學結構相似，混合得以輕易進行。將預聚物置於振動混合器上三分鐘，待矽油與 A 劑充分混合後，於混合溶液中加入 10% (v / v) PDMS 的 B 劑作為交聯劑。再將混合試劑以振動混合器混合兩分鐘。最後置於真空腔體中，以真空抽吸方式除去殘餘氣泡。使用之感測結構，如 4.2.3 所述，上下電極結構分別為具有連續且微米級結構的上層；基於微米結構再加工圓柱凸點的下層。將備好之修飾 PDMS 預聚物，以設計好的壓克力母模進行翻模，在完成感測層的建置後，測量感測單元之力靈敏度。測量結果如圖 4-11 所示，分別是使用典型 PDMS 做為感測單元之基材，測量感測單元隨施加應力上升，所產生的總響應變化。使用 20%矽油添加之修飾 PDMS，做為感測單元之基材，測量其總電阻響應與應力施加之關係。由於在沒有外力施加的情況下，感測單元上下電極為接觸不良的狀態，因此以 0.1 N 的施加條件作為初始狀態，以確保感測單元保持良好的接觸狀況，並測量感測單元的力響應。結果表明，透過使用矽油

修飾之 PDMS 做為感測結構，可提高感測單元之靈敏度。當外力施加為 0.2 N 時，典型 PDMS 為基材的感測單元其電阻變率為 31%，並且當施力到達 0.3 N 時，總變化量來到 50%，並隨著施加應力到達 0.5 N 時，感測單元約有 64% 之響應。而添加 20% 矽油修飾之 PDMS 基材，其感測單元於小力量反應變得更加靈敏。當外力施加為 0.2 N 時，感測單元電阻變率為 38%，並且當施力到達 0.3 N 時，總變化量來到 61%，並隨著施加應力到達 0.5 N 時，感測單元約有 69% 之響應。此原因來自於修飾 PDMS 基材之材料強度低於典型 PDMS，由 4.1.2 可知 20% 矽油修飾之 PDMS 基材，其楊氏模數僅為典型 PDMS 的三分之一。修飾 PDMS 具有更柔軟的特性，在相同外力施加下，修飾 PDMS 基材所構建之感測器具有更顯著的結構變化，因此響應強度相比於典型 PDMS 基材所構建之感測器還要大。本研究成功地整合矽油修飾 PDMS 之技術、結構設計及感測層的改質，開發具有微力感測潛力之觸覺感測單元。

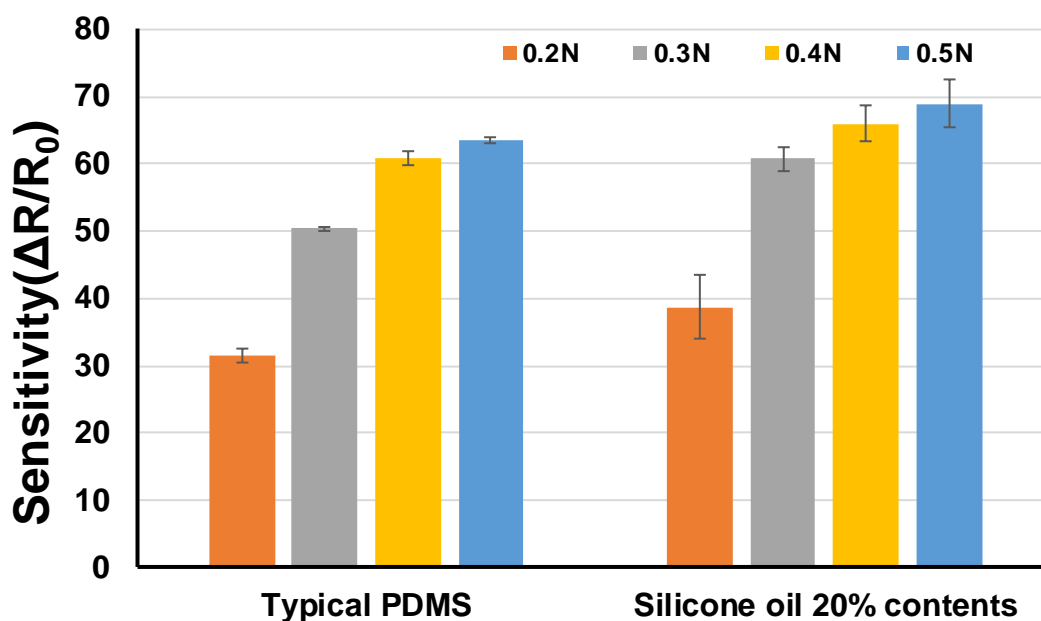


圖 4-11 不同基材所構建之感測器靈敏度。分別是使用典型 PDMS，以及 20% 矽油摻雜之修飾 PDMS。

第五章 結論與未來展望

5.1 結論

本研究成功地透過整合矽油修飾 PDMS 之技術、結構設計及感測層的改質，開發具有微力感測潛力之觸覺感測單元。本研究開發了一種簡單製程，透過用商業矽油稀釋 PDMS 彈性體，來生產各種密度和楊氏模量的 PDMS 結構，並且使用矽油進行修飾，可以避免使用甲苯溶劑時產生的高毒性和揮發性風險。

矽油改質 PDMS 具有楊氏模量的可操縱性，可針對使用目的控制楊氏模數於 0.029 至 0.353 MPa 之間，製造不同柔軟度之 PDMS。此外添加矽油將導致材料的堆積密度下降，因此修飾 PDMS 基材密度也會發生改變。依據矽油添加比例，修飾 PDMS 密度可控制在 0.985 至 1.050 g/cm³ 之間，為生產各種材料性質的感測器提供了更大的靈活性。PDMS 預聚物高黏度，可透過低劑量矽油添加得到大幅度的改善，20%矽油添加即可使黏度由 5100 cp 下降至 1758 cp。且 PDMS 都保持優異的光學性質，光學透射率均保持在 80%以上。在氧電漿處理下矽油修飾之 PDMS 和典型 PDMS 具有相同的改質特性，並且與典型 PDMS 相比，矽油改質 PDMS 表現出更高的拉伸能力、更低堆積密度和相似的表面改質化學性質。將其應用於感測單元之構建，可使感測單元有更好的靈敏度。

採用 PEDOT:PSS 導電聚合物做為感測層，透過導電高分子良好成膜性，將導電溶液使用旋圖法建置至於感測基材上，並透過甲醇進行二階摻雜大幅提升感測層的電導率，提升超過 1000 倍。感測結構由 PDMS 翻模壓克力母模得到，使用 10.8 μm 的 CO₂ 雷射對 PMMA 基板進行加工，作為 PDMS 複製的主模具。將 PDMS 彈性體澆注在圖案化 PMMA 上，以再現 PMMA 基材上之結構凸塊，該凸塊結構的設計得以使感測單元得靈敏度提升 3 倍以上。綜合以上結果，本研究透過整合矽油修飾 PDMS 之技術，和凸塊結構設計，開發具有微力感測潛力之觸覺感測單元。

5.2 未來展望

隨著可穿戴設備的快速發展，MEMS 技術生產的小型化感測元件技術愈發成熟。在潛在的應用中電子皮膚已經引起了越來越多的重視，特別是對於醫學測試中的應用，人們可以很容易地監測他們身體的身體狀況，如心率，手腕脈搏，睡眠質量等等。本研究成功將矽油修飾 PDMS 之製程應用到感測單元之建置，並透過基材表面微結構的設計提升感測靈敏度，也使用甲醇二次摻雜提升感測層 PEDOT:PSS 的電導率。然而該製程應用於感測單元之製作，目前仍存在諸多有待改善之處，例如：感測單元只能針對單一點進行量測，不具有空間定位的能力，感測單元的觸覺感測極限僅至 1 N。另外力響應僅為靜態力量量測之結果，尚未有明確的動態量測目標。

由於 PDMS 是微機電領域非常熱門的材料，當對材料進行摻雜時，材料的物理、化學特性可能發生變化。因此本研究針對矽油修飾 PDMS 之技術，進行了一系列的探討，從材料的主要組成、黏度特性、光學穿透性、楊氏模數以及材料密度的變化進行深入的研究。而該矽油修飾 PDMS 之方法，還有許多基本性質需要探討，包含材料抗酸鹼能力、交聯固化完整機制，以及如何將此製程導入各領域。由於矽油修飾 PDMS 會導致材料填充密度下降，因此材料必定變得更柔軟。然而於某些特定的應用中，研究人員會希望使用的 PDMS 具有更高的硬度，和更高材料強度。於是乎若能針對 PDMS 改質，提出簡易策略並能有效提升材料的強度，整合本研究所提出之矽油修飾技術，將可對 PDMS 基材進行全方位調整，大幅提高研究使用上的靈活度。

感測單元亦有許多是透過摻雜導電物質於 PDMS 基材內，使複合 PDMS 基材作為感測單元，而導電物質摻雜於高黏度 PDMS 中，往往需要較長時間以提高均勻度。因此本研究提出之矽油修飾製程，應當可應用於此類摻雜之製程。透過矽油添加是預聚物黏度下降，降低均勻摻雜導電物質所需耗費之時間，且矽油修飾之 PDMS 基材具有更柔軟特性，使複合 PDMS 感測基材有更好的靈敏度。

參考文獻

- [1] E. Eteshola and D. Leckband, "Development and characterization of an ELISA assay in PDMS microfluidic channels," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 72, no. 2, pp. 129-133, 2001.
- [2] M. He, J. S. Edgar, G. D. Jeffries, R. M. Lorenz, J. P. Shelby, and D. T. Chiu, "Selective encapsulation of single cells and subcellular organelles into picoliter- and femtoliter-volume droplets," *Analytical Chemistry*, vol. 77, no. 6, pp. 1539-1544, 2005.
- [3] Y. Hwang, O. H. Paydar, and R. N. Candler, "3D printed molds for non-planar PDMS microfluidic channels," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 226, pp. 137-142, 2015.
- [4] S. Gong, W. Schwalb, Y. Wang, Y. Chen, Y. Tang, J. Si, B. Shirinzadeh and W. Cheng, "A wearable and highly sensitive pressure sensor with ultrathin gold nanowires," *Nature Communications*, vol. 5, p. 3132, 2014.
- [5] J. Park, Y. Lee, J. Hong, M. Ha, Y. D. Jung, H. Lim, S. Y. Kim, and H. Ko, "Giant tunneling piezoresistance of composite elastomers with interlocked microdome arrays for ultrasensitive and multimodal electronic skins," *ACS nano*, vol. 8, no. 5, pp. 4689-4697, 2014.
- [6] K. H. Lee, Y. D. Su, S. J. Chen, F. G. Tseng, and G. B. Lee, "Microfluidic systems integrated with two-dimensional surface plasmon resonance phase imaging systems for microarray immunoassay," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 23, no. 4, pp. 466-472, 2007.
- [7] N. Koo, M. Bender, U. Plachetka, A. Fuchs, T. Wahlbrink, J. Bolten, H. Kurz, "Improved mold fabrication for the definition of high quality nanopatterns by Soft UV-Nanoimprint lithography using diluted PDMS material," *Microelectronic*

- Engineering*, vol. 84, no. 5-8, pp. 904-908, 2007.
- [8] S. W. Lee and S. S. Lee, "Shrinkage ratio of PDMS and its alignment method for the wafer level process," *Microsystem Technologies*, vol. 14, no. 2, pp. 205-208, 2008.
- [9] S. Wu, "Calculation of interfacial tension in polymer systems," in *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1971, vol. 34, no. 1, pp. 19-30: Wiley Online Library.
- [10] A. Zahid, B. Dai, R. Hong, and D. Zhang, "Optical properties study of silicone polymer PDMS substrate surfaces modified by plasma treatment," *Materials Research Express*, vol. 4, no. 10, pp. 105301, 2017.
- [11] X. Wang, L. Dong, H. Zhang, R. Yu, C. Pan, and Z. L. Wang, "Recent progress in electronic skin," *Advanced Science*, vol. 2, no. 10, pp. 1500169, 2015.
- [12] J. M. Romano, K. Hsiao, G. Niemeyer, S. Chitta, and K. J. Kuchenbecker, "Human-inspired robotic grasp control with tactile sensing," *IEEE Transactions on Robotics*, vol. 27, no. 6, pp. 1067-1079, 2011.
- [13] M. Eltaib and J. Hewit, "Tactile sensing technology for minimal access surgery— a review," *Mechatronics*, vol. 13, no. 10, pp. 1163-1177, 2003.
- [14] E. S. Kim, E. J. Kim, J. H. Shim, and J. S. Yoon, "Thermal stability and ablation properties of silicone rubber composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 110, no. 2, pp. 1263-1270, 2008.
- [15] L. Cheng, L. Wang, Z. Guan, and F. Zhang, "Aging characterization and lifespan prediction of silicone rubber material utilized for composite insulators in areas of atypical warmth and humidity," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 23, no. 6, pp. 3547-3555, 2016.
- [16] C. Johansson and M. Robertsson, "Broadband dielectric characterization of a silicone elastomer," *Journal of Electronic Materials*, vol. 36, no. 9, pp. 1206-1210,

2007.

- [17] M. L. Hammock, A. Chortos, B. C. K. Tee, J. B. H. Tok, and Z. Bao, "25th anniversary article: the evolution of electronic skin (e-skin): a brief history, design considerations, and recent progress," *Advanced Materials*, vol. 25, no. 42, pp. 5997-6038, 2013.
- [18] M. Lee and H. Nicholls, "gTactile Sensing for Mechatronics-A State of the Art Survey, *Mechatronics*, vol. 9," 1999.
- [19] W. Gao, S. Emaminejad, H. Y. Y. Nyein, S. Chall, K. Chen, A. Peck, H. M. Fahad, H. Ota, H. Shiraki, D. Kiriya, D.H. Lien, G. A. Brooks, R. W. Davis and A. Javey, "Fully integrated wearable sensor arrays for multiplexed in situ perspiration analysis," *Nature*, vol. 529, no. 7587, p. 509, 2016.
- [20] J. Farrington, A. Moore, N. Tilbury, J. Church, and P. Biemond, "Wearable Sensor Badge & Sensor Jacket for Context Awareness. The proceedings of The Third International Symposium on wearable Computers. San Francisco, CA, Oct. 18-19, 1999," ed: IEEE, 1999.
- [21] K. A. Strausser and H. Kazerooni, "The development and testing of a human machine interface for a mobile medical exoskeleton," in *2011 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems*, pp. 4911-4916, 2011.
- [22] F. Lin, A. Wang, Y. Zhuang, M. R. Tomita, and W. Xu, "Smart insole: A wearable sensor device for unobtrusive gait monitoring in daily life," *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, vol. 12, no. 6, pp. 2281-2291, 2016.
- [23] Y. Zang, F. Zhang, C.-a. Di, and D. Zhu, "Advances of flexible pressure sensors toward artificial intelligence and health care applications," *Materials Horizons*, vol. 2, no. 2, pp. 140-156, 2015.
- [24] S. M. Huang, M. R. Tofighi, and A. Rosen, "Novel microwave techniques for non-invasive intracranial pressure monitoring following traumatic brain injury," in

- 2014 *IEEE Benjamin Franklin Symposium on Microwave and Antenna Subsystems for Radar, Telecommunications, and Biomedical Applications (BenMAS)*, pp. 1-3, 2014.
- [25] A. R. Abate, D. Lee, T. Do, C. Holtze, and D. A. Weitz, "Glass coating for PDMS microfluidic channels by sol-gel methods," *Lab on a Chip*, vol. 8, no. 4, pp. 516-518, 2008.
- [26] G. Destgeer, K. H. Lee, J. H. Jung, A. Alazzam, and H. J. Sung, "Continuous separation of particles in a PDMS microfluidic channel via travelling surface acoustic waves (TSAW)," *Lab on a Chip*, vol. 13, no. 21, pp. 4210-4216, 2013.
- [27] R. D. P. Wong, J. D. Posner, and V. J. Santos, "Flexible microfluidic normal force sensor skin for tactile feedback," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 179, pp. 62-69, 2012.
- [28] K. F. Lei, K.-F. Lee, and M.-Y. Lee, "Development of a flexible PDMS capacitive pressure sensor for plantar pressure measurement," *Microelectronic Engineering*, vol. 99, pp. 1-5, 2012.
- [29] I. Johnston, D. McCluskey, C. Tan, and M. Tracey, "Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 24, no. 3, p. 035017, 2014.
- [30] C.-X. Liu and J.-W. Choi, "Strain-dependent resistance of PDMS and carbon nanotubes composite microstructures," *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 9, no. 5, pp. 590-595, 2010.
- [31] R. Marjot and A. McLeod, "Chronic non-neurological toxicity from volatile substance abuse," *Human Toxicology*, vol. 8, no. 4, pp. 301-306, 1989.
- [32] M. D. King, "Neurological sequelae of toluene abuse," *Human Toxicology*, vol. 1, no. 3, pp. 281-287, 1982.
- [33] H. K. Kim, S. Lee, and K. S. Yun, "Capacitive tactile sensor array for touch screen

- application," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 165, no. 1, pp. 2-7, 2011.
- [34] J. Dargahi, M. Parameswaran, and S. Payandeh, "A micromachined piezoelectric tactile sensor for an endoscopic grasper-theory, fabrication and experiments," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 9, no. 3, pp. 329-335, 2000.
- [35] A. Wisitsoraat, V. Patthanasetakul, T. Lomas, and A. Tuantranont, "Low cost thin film based piezoresistive MEMS tactile sensor," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 139, no. 1-2, pp. 17-22, 2007.
- [36] M. Leineweber, G. Pelz, M. Schmidt, H. Kappert, and G. Zimmer, "New tactile sensor chip with silicone rubber cover," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 84, no. 3, pp. 236-245, 2000.
- [37] S. Takamatsu, T. Kobayashi, N. Shibayama, K. Miyake, and T. Itoh, "Meter-scale surface capacitive type of touch sensors fabricated by weaving conductive-polymer-coated fibers," in *2011 Symposium on Design, Test, Integration & Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP)*, pp. 142-147, 2011.
- [38] S. J. Woo, J. H. Kong, D. G. Kim, and J. M. Kim, "A thin all-elastomeric capacitive pressure sensor array based on micro-contact printed elastic conductors," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, no. 22, pp. 4415-4422, 2014.
- [39] M. Kang, J. Kim, B. Jang, Y. Chae, J.-H. Kim, and J.-H. Ahn, "Graphene-based three-dimensional capacitive touch sensor for wearable electronics," *ACS nano*, vol. 11, no. 8, pp. 7950-7957, 2017.
- [40] N. W. Hagood and A. von Flotow, "Damping of structural vibrations with piezoelectric materials and passive electrical networks," *Journal of Sound and Vibration*, vol. 146, no. 2, pp. 243-268, 1991.
- [41] Z. Li and Z. L. Wang, "Air/liquid-pressure and heartbeat-driven flexible fiber nanogenerators as a micro/nano-power source or diagnostic sensor," *Advanced*

- Materials*, vol. 23, no. 1, pp. 84-89, 2011.
- [42] P. Yu, W. Liu, C. Gu, X. Cheng, and X. Fu, "Flexible piezoelectric tactile sensor array for dynamic three-axis force measurement," *Sensors*, vol. 16, no. 6, p. 819, 2016.
- [43] Z. Yi, B. Yang, Y. Tian, X. Dong, X. Chen, X. Wang, and J. Liu, "Self-Powered, High-Sensitive Human Cutaneous Activities Sensor," in *2018 IEEE 13th Annual International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS)*, pp. 7-10, 2018.
- [44] Y. Chu, J. Zhong, H. Liu, N. Liu, Y. Song, X. Zang, Y. Dong, X. Wang, and L. Lin, "Self-powered pulse sensors with high sensitivity to reveal sinus arrhythmia," in *2018 IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, pp. 404-407, 2018.
- [45] H. Park, Y. R. Jeong, J. Yun, S. Y. Hong, S. Jin, S. J. Lee, G. Zi, and J. S. Ha, "Stretchable array of highly sensitive pressure sensors consisting of polyaniline nanofibers and Au-coated polydimethylsiloxane micropillars," *ACS nano*, vol. 9, no. 10, pp. 9974-9985, 2015.
- [46] J. L. Schneiter and T. B. Sheridan, "An optical tactile sensor for manipulators," *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, vol. 1, no. 1, pp. 65-71, 1984.
- [47] T. Mukai, "Soft areal tactile sensors with embedded semiconductor pressure sensors in a structured elastic body," in *Sensors, 2004 IEEE*, pp. 1518-1521, 2004.
- [48] J. C. Yeo, J. Yu, Z. M. Koh, Z. Wang, and C. T. Lim, "Wearable tactile sensor based on flexible microfluidics," *Lab on a Chip*, vol. 16, no. 17, pp. 3244-3250, 2016.
- [49] H. Ota, K. Chen, Y. Lin, D. Kiriya, H. Shiraki, Z. Yu, T. J. Ha, and A. Javey, "Highly deformable liquid-state heterojunction sensors," *Nature Communications*, vol. 5, p. 5032, 2014.
- [50] M. H. Madsen, N. A. Feidenhans, P.-E. Hansen, J. Garnæs, and K. Dirscherl,

- "Accounting for PDMS shrinkage when replicating structures," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 24, no. 12, p. 127002, 2014.
- [51] C. K. Chiang, C. B. Fincher, Jr., Y. W. Park, and A. J. Heeger, "Electrical conductivity in doped polyacetylene," *Physical Review Letters*, vol. 39, no. 17, p. 1098, 1977.
- [52] W. Bauhofer and J. Z. Kovacs, "A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites," *Composites Science and Technology*, vol. 69, no. 10, pp. 1486-1498, 2009.
- [53] J. Ouyang, "'Secondary doping' methods to significantly enhance the conductivity of PEDOT: PSS for its application as transparent electrode of optoelectronic devices," *Displays*, vol. 34, no. 5, pp. 423-436, 2013.
- [54] A. Aleshin, S. Williams, and A. Heeger, "Transport properties of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (styrenesulfonate)," *Synthetic Metals*, vol. 94, no. 2, pp. 173-177, 1998.
- [55] D. Li and L. J. Guo, "Organic thin film transistors and polymer light-emitting diodes patterned by polymer inking and stamping," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 10, p. 105115, 2008.
- [56] A. K. C. Gallegos and M. E. Rincón, "Carbon nanofiber and PEDOT-PSS bilayer systems as electrodes for symmetric and asymmetric electrochemical capacitor cells," *Journal of Power Sources*, vol. 162, no. 1, pp. 743-747, 2006.
- [57] Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, "Highly conductive PEDOT: PSS electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ITO-free organic solar cells," *Advanced Functional Materials*, vol. 21, no. 6, pp. 1076-1081, 2011.
- [58] S. Kirchmeyer and K. Reuter, "Scientific importance, properties and growing applications of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)," *Journal of Materials*

- Chemistry*, vol. 15, no. 21, pp. 2077-2088, 2005.
- [59] J. Kim, J. Jung, D. Lee, and J. Joo, "Enhancement of electrical conductivity of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (4-styrenesulfonate) by a change of solvents," *Synthetic Metals*, vol. 126, no. 2-3, pp. 311-316, 2002.
- [60] J. G. Webster, *Tactile sensors for robotics and medicine*. John Wiley & Sons, Inc., 1988.
- [61] 張繼升, "可撓式正溫度係數高分子電阻薄膜之研究," 清華大學化學工程學系學位論文, pp. 1-200, 2006.
- [62] S. Timsit, "Electrical contact resistance: properties of stationary interfaces," in *Electrical Contacts-1998. Proceedings of the Forty-Fourth IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*, pp. 1-19, 1998.
- [63] M. Morra, E. Occhiello, R. Marola, F. Garbassi, P. Humphrey, and D. Johnson, "On the aging of oxygen plasma-treated polydimethylsiloxane surfaces," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 137, no. 1, pp. 11-24, 1990.

論文原創性報告

321

ORIGINALITY REPORT

| | | | |
|------------------|------------------|--------------|----------------|
| 5% | 2% | 0% | 4% |
| SIMILARITY INDEX | INTERNET SOURCES | PUBLICATIONS | STUDENT PAPERS |

PRIMARY SOURCES

| | | |
|----------|---|---------------|
| 1 | Submitted to National Sun Yat-sen University Student Paper | 3% |
| 2 | zh.wikipedia.org Internet Source | <1% |
| 3 | etd.lib.nsysu.edu.tw Internet Source | <1% |
| 4 | alexandria.tue.nl Internet Source | <1% |
| 5 | Submitted to National Yunlin University of Science and Technology Student Paper | <1% |
| 6 | highscope.ch.ntu.edu.tw Internet Source | <1% |
| 7 | www.nhh.com.hk Internet Source | <1% |
| 8 | www.siusai.com Internet Source | <1% |
| 9 | Submitted to National Chung Hsing University | |

自傳

姓名：劉鎧豪 (Kai-Hao, Liu)

出生日期：1995/05/02

性別：男

出生地：台南市

電子信箱：m063020030@student.nsysu.edu.tw

學歷：

國立中山大學 機械與機電工程研究所 碩士 2017/09~2019/06

國立中山大學 機械與機電工程學系 學士 2013/09~2017/06

發表著作：

國際研討會

Kai-Hao Liu and Che-Hsin Lin, “Wearable Tactile Sensor Array Utilizing PEDOT:PSS Coated PDMS Bumps for Taking Wrist Pulses Waveforms” 2018 IEEE 13th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS), Singapore, April, 2018

Kai-Hao Liu, Dai-En Li and Che-Hsin Lin, “Water-Floatable Softening PDMS by Modified PDMS Elastomer with Silicone Oil and Microwave Curing” 2019 IEEE 32nd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), Seoul, Korean, January, 2019

國內研討會

1. **劉鎧豪** 林哲信, “利用 PEDOT:PSS 塗佈 PDMS 凸點之可穿戴式觸覺感測器應用於偵測手腕脈搏波型” 第 16 屆精密機械與製造科技研討會(The 16th Conference on Precision Machinery and Manufacturing Technology), 屏東, 台灣, 5 月, 2018



2. 劉鎧豪 林哲信, “利用矽油修飾 PDMS 彈性體且用微波爐固化之水浮性軟化 PDMS” 第 17 屆精密機械與製造科技研討會(The 17th Conference on Precision Machinery and Manufacturing Technology), 屏東, 台灣, 5 月, 2019