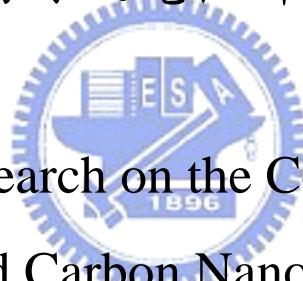


國 立 交 通 大 學

半導體材料與製程產業碩士專班

碩士論文

多壁奈米碳管/導電型碳黑應用於複合型導電高
分子之電性研究



Conductivity Research on the Conducting Polymer
of Multi-Walled Carbon Nanotube/Conducting
Carbon Black Composite

研 究 生 : 王仕漢

指 導 教 授 : 朝 春 光 博 士

劉 增 豐 博 士

中 華 民 國 九 十 七 年 七 月

多壁奈米碳管/導電型碳黑應用於複合型導電高分子之電性研究

Conductivity Research on the Conducting Polymer of Multi-Walled
Carbon Nanotube/Conducting Carbon Black Composite

研究生：王仕漢

Student : Shih-Han Wang

指導教授：朝春光 博士

Advisor : Dr. Chuen-Guang Chao

劉增豐 博士

Dr. Tzeng-Feng Liou

國立交通大學

半導體材料與製程產業碩士專班



Submitted to Industrial Technology Research and Development Mater Program
on Semiconductor Materials and Processing
College of Engineering
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
in

Semiconductor Materials and Processing

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

致謝

本論文得以順利完成，首先要感謝指導教授朝春光老師、劉增豐老師在這兩年研究生涯中，在專業領域上給予了許多寶貴的意見，使學生在遇到困難與挫折時能拾起信心繼續前進。

感謝口試委員黃俊銘博士百忙之中抽空參與論文口試並給予寶貴意見，使本論文更加完備。

研究過程中，感謝工學院李秉璋學長在實驗上的指導，以及熱心的提供實驗器材及分享實驗經驗，使我在最短時間內規劃好自己的實驗流程。感謝實驗室各位學長姐的幫忙及學弟妹的互相砥礪，感謝整個團隊裡的夥伴，浩然、大偉、郁祥、筱媛、佑慈以及共同實驗室的哥們，有你們的陪伴，讓這兩年的研究生生涯更增添了幾許色彩。

最後要感謝的是我的家人以及交往九年的女友玟雯，在我研究遇到困難時，你們總是會傾聽我的聲音，鼓勵我繼續加油，有你們的支持，讓我在面對問題時，能保持最樂觀的態度去面對，沒有你們就沒有今天的我。

最後僅以本論文獻給所有關心我的人，以及天上的父親。

多壁奈米碳管/導電型碳黑應用於複合型導電高分子之電性研究

研究生:王仕漢

指導教授:朝春光 博士

劉增豐 博士

國立交通大學半導體材料與製程碩士專班

摘要



填充型導電高分子本身並不導電，藉由加入導電的添加物填充於高分子中，使其具導電性。本論文利用高剪切力方式分別將碳黑(Carbon black,CB)與奈米碳管(Carbon nanotube,CNT)摻入聚二甲基矽氧烷(Polydimethyl siloxane,PDMS)中，並藉由添加不同比例的 CNT、CB 以及高分子分散劑，探討其分散程度和導電性的關係。

高分子分散劑，具有一錨接基(Anchoring group)與一樹脂相容鏈(Binder compatible chain)，可應用於奈米粒子的界面改質。改質過的奈米粒子能均勻的分散於高分子中，進而提升高分子導電性。

實驗證明 CNT 的最佳添加量為 3wt%其導電性可以提升到 10^{-1} S/cm；CB 的最佳添加量為 30wt%其導電性可提升到 10^{-4} S/cm。高分

子分散劑能提升導電高分子的導電性，並且使導電體穩定分散於高分子中，分散劑比例為導電體的 30wt%時，更能使導電性再往上提昇，並且在經過 8 週後，仍能保持其分散特性。



Conductivity Research on the Conducting Polymer of Multi-Walled
Carbon Nanotube/Conducting Carbon Black Composite

Student : Shih-Han Wang

Advisor : Dr. Chuen-Guang Chao

Dr. Tzeng-Feng Liou

Industrial Technology Research and Development Master Program on
Semiconductor Materials and Processing
National Chiao Tung University



The polymer of extrinsically conducting polymer (ECP) can not conduct electricity, so it needs to add electricity conducting fillers to make it conduct electricity. In this study, Carbon black-Polydimethyl siloxane (CB-PDMS) and Carbon nanotube-Polydimethyl siloxane (CNT-PDMS) can be fabricated to become nano composites by high shear force mixing synthesis. Furthermore, the relation between the degree of dispersion and electric conductivity by adding different proportion of CNT, CB and dispersant will also be discussed.

Polymeric dispersants that comprise an anchoring group and a binder-compatible chain, can be used in the surface modification of nano-sized particles. After surface modification, the nano particle can disperse in polymer uniformly and promote the electric conductivity.

Scientific evidence proves that the best proportion of CNT is 3wt%, and the electrical conductivity may promote to 10^{-1} S/cm; the best proportion of CB is 30wt%, and the electrical conductivity may promote to 10^{-4} S/cm. The dispersant reached 30wt% of conductor can not only promote the electrical conductivity of ECP, but also make the conductor disperse stably in polymer. When the proportion of dispersant reaches 30wt% of conductor, the electrical conductivity of conducting polymer with dispersant still maintains its dispersible characteristic after 8 weeks.



目錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
目錄	v
表目錄	viii
圖目錄	ix
一、 序論	1
1.1 前言	1
1.2 研究動機與目的	3
二、 文獻回顧	4
2.1 導電複合材料	4
2.1.1 本質型導電高分子	6
2.1.2 本質型導電高分子導電機理	7
2.1.3 複合型導電高分子	9
2.1.4 複合型導電高分子導電機理	10
2.2 高分子分散劑	17
2.3 奈米碳管	19
2.3.1 奈米碳管的結構	21
2.3.2 奈米碳管的基本特性	23

2.3.3	奈米碳管的製造方法.....	31
2.4	碳黑.....	33
2.4.1	碳黑的結構與基本特性.....	33
2.4.2	碳黑的製造方法.....	34
2.5	Poly-dimethylsiloxane(聚二甲基矽氧烷, PDMS)	
三、	實驗.....	39
3.1	實驗材料.....	39
3.2	實驗器材與分析儀器.....	40
3.3	實驗步驟.....	43
3.3.1	CNT 與 CB 的一次分散.....	43
3.3.2	CNT 與 PDMS 混合.....	45
3.3.3	CB 與 PDMS 混合.....	47
3.3.4	高分子分散劑與 CNT-PDMS 混合.....	49
3.3.5	製備試片	50
四、	結果與討論.....	52
4.1	CNT-PDMS.....	52
4.1.1	CNT 前處理.....	52
4.1.2	攪拌時間與導電性關係.....	54

4.1.3 不同比例 CNT 與導電性關係.....	55
4.2 分散劑與 CNT-PDMS 的作用.....	63
4.3 CB-PDMS.....	67
4.3.1攪拌時間與導電性關係.....	67
4.3.2 不同比例 CB 與導電性關係.....	68
4.4 分散劑與 CB-PDMS 的作用.....	69
4.5 超音波震盪與高剪切力攪拌的比較.....	71
五、結論.....	73
六、參考文獻.....	74



表目錄

表 2-1	不同種類碳黑的比較.....	34
表 2-2	碳黑的製造法與主要原料.....	35
表 3-1	BYK-9076 詳細規格.....	49



圖 目 錄

圖 2-1	材料電性質分類.....	5
圖 2-2	導電高分子應用範圍.....	5
圖 2-3	導電體含量與體積電阻率關係.....	10
圖 2-4	導電示意圖(a)平面 2D (b)空間 3D.....	12
圖 2-5	(a)導電體孤立分散;(b)導電體部分連續;(c)導電體完全接觸示意圖與相對應等效電圖	15
圖 2-6	高分子分散劑與界面改質示意圖.....	17
圖 2-7	粒子表面分散劑吸附量示意圖(a)不足;(b)適中;(c)過量.....	18
圖 2-8	飯島博士在 TEM 下觀察到奈米碳管的影像圖形.....	20
圖 2-9	石墨、鑽石、C ₆₀ 及單層奈米碳管的結構.....	21
圖 2-10	(a)單層奈米碳管結構(b)多層奈米碳管結構.....	22
圖 2-11	Graphene sheet 之平面結構，由(n,m)座標將碳管定義為 Armchair、Zigzag、Chiral 三種結構，且各具有不同導電性.....	24
圖 2-12	(a)Armchair 奈米碳管，(n,m)=(5,5)，θ=30° (b)Zigzag 奈米碳管，(n,m)=(9,0)，θ=0° (c)Chiral 奈米碳管，(n,m)=(10,5)，0°>θ<30°	25

圖 2-13 單層奈米碳管結構(a)(10,10)armchair 碳管(b)(12,0) zigzag 碳管(c)(14,0)zigzag 碳管(d)(7,16)chiral 碳管.....	26
圖 2-14 多層奈米碳管之結構(a)Russian doll (b)Swiss doll.....	27
圖 2-15 奈米碳管在外加電位下發生共振之 TEM 影像(a)未加 電位時，碳管因熱效應而輕微振動(b)頻率為 530KHZ 時之共振情形(c)頻率為 3.01MHZ 時之共振情形：可計 算出此碳管的彈性模數為 0.21TPa.....	29
圖 2-16 奈米碳管(a)受電場作用下彎曲;(b)移除電場後的 TEM 圖.....	30
圖 2-17 (a)多層碳管摩擦力量測之實驗步驟示意圖(b)測量 多層碳管摩擦力之即時影像，碳管的內層被向右抽 出後，受到凡得瓦力之吸引自動回覆原位.....	31
圖 2-18 不同等級碳黑電子顯微鏡圖(a)染料等級 $240\text{m}^2/\text{g}$; (b)橡膠強化等級 $90\text{m}^2/\text{g}$;(c)一般橡膠 $36\text{m}^2/\text{g}$;(d) medium thermal 等級 $7\text{m}^2/\text{g}$	36
圖 2-19 碳黑結構示意圖(a)碳黑單位平面結構(40~100 環); (b)碳黑粒子結構 ;(c)碳黑粒子相連外型(100~1000 粒子).....	37
圖 2-20 PDMS 的分子式.....	38

圖 3-1	四點探針量測示意圖.....	41
圖 3-2	FE-SEM JSM-6500F 外觀示意圖.....	42
圖 3-3	CNT 前處理示意圖.....	44
圖 3-4	CNT 與 PDMS 混合流程圖.....	46
圖 3-5	CB 與 PDMS 混合流程圖.....	48
圖 3-6	製作 CNT -PDMS 試片流程圖.....	51
圖 4-1	不同比例下，團聚 CNT 的 SEM 影像 (a)500um;(b)20um;(c)5um(d)2um.....	53
圖 4-2	超音波震盪後靜置 24h 的 CNT.....	53
圖 4-3	攪拌 1hr 、 2hr 及 3hr 導電性比較.....	54
圖 4-4	不同比例碳管經 3hr 混合後塗佈於載玻片上.....	55
圖 4-5	不同比例 CNT 的導電性.....	57
圖 4-6	0.25wt%CNT in PDMS.....	57
圖 4-7	0.5wt%CNT in PDMS.....	59
圖 4-8	1wt%CNT in PDMS.....	59
圖 4-9	2wt%CNT in PDMS.....	61
圖 4-10	3wt%CNT in PDMS.....	61
圖 4-11	4wt%CNT in PDMS.....	62
圖 4-12	5wt%CNT in PDMS.....	62



一、緒論

1.1 前言

複合材料(Composite)，為兩種或兩種以上不同物性或化性物質合成的多相材料。複合材料分成連續相與分散相，連續相即為母體(Matrix)，分散相為增強材料，可以是纖維狀或顆粒狀，以獨立的相呈現在連續相中。複合材料組成在成分間取長補短，可彌補單一材料的缺點，創造出原本未有的新性能。

奈米複合材料(Nano composite)，是在組成成分中，至少有一個組成成分，其尺度有一維以上奈米級的大小(1~100nm)複合而成的複合材料。其優點可發揮各種組成成分的協同效應(Cooperative effect)，而且可以針對性能的需求選擇材料與設計製程。其製程要考慮到許多因素，如奈米材料的含量、如何分散、與高分子聚合物的相容性、可加工性等。

科技日新月異，隨著電子資訊業的熱門，導電性材料的開發已蓬勃的發展，導電高分子的源起是在 1977 年時，麥克戴阿密德等人將聚乙炔經摻雜後，導電度提高了 10^{10} ，引起了學術界廣泛的討論[1]，開創了導電高分子的領域，而在 2000 年，Alan Jay Heeger、Shirakawa Hideki 與 Alan Graham MacDiarmid 三位科學家拿到了諾貝爾化學

獎，表揚他們在導電高分子上的研究貢獻[2]。

如今奈米科技的發達，將奈米複合材料應用在製備導電高分子的研究已經蓬勃發展，主要應用範疇有：【1】Electromagnetic interference (EMI)/Radio frequency interference(RFI)遮蔽：為了防止電荷造成損害以及電子訊號干擾的現象；【2】消除靜電：當兩個絕緣體相互摩擦，其表面會有電荷殘留，當電荷累積到一定的程度時，產生電壓過大會導致設備元件的破壞；【3】應用在太陽能電池、有機發光二極體元件、場效電晶體等高科技產業[3]。

高分子材料由於具有質輕、成型性佳及耐化學藥品性佳等特性，故被廣泛應用在各行各業中，其中又以用於包裝材料(如電子元件及食品包裝)最常見。一般高分子材料是很好的絕緣體，其表面電阻通常均大於 $10^{12} \Omega/\text{cm}^2$ ，故電荷容易在高分子表面聚集，當靜電累積到某一程度或接觸到導體時，很容易釋放電荷即所謂的『靜電釋放』(Electrostatic discharge, ESD)，而破壞電子元件，為了防止這種靜電傷害，直接在高分子中做導電改質或添加導電性填充劑(如：導電碳黑、金屬粉末)，可增加高分子材料避免電荷聚集的能力。隨著科技的發展，在電子元件之輕、薄、短小及高功能化的要求已成趨勢，故對高分子材料抗靜電或導電的改善，已經成為重要研發的課題之一。

1.2 研究動機與目的

電子資訊產業的蓬勃發展，使抗靜電/導電性材料產業逐漸受重視，針對國內導電性材料的需求，導電高分子的開發是目前重要的課題。

本質型導電高分子本身難以熔融、成型困難以及使用的摻雜劑多是毒性大及腐蝕性極強的物質，對環境的影響甚鉅；雖然本質型導電高分子導電性能卓越，但是再現性差、空氣中不穩定以及導電範圍分佈較窄等缺點，限制了本質型導電高分子的研發及應用。

複合型導電複合材料，在沒有摻雜導電物質前是完全的絕緣體，但是當摻入導電物質後，均勻分佈的導電體會在高分子內構成導電網絡，固化後的高分子導電性不會隨著環境影響而衰減且導電範圍可藉由導電物質比例做調整[4]。

多壁奈米碳管與導電型碳黑均擁有良好的導電特性，均勻的添加至高分子中，使原本是絕緣體的高分子具有導電性，而導電性則取決於添加導電物質的比例和分散的均勻性。

本實驗透過高剪切力攪拌的方式研究奈米碳管和導電型碳黑在高分子中分散程度與導電性的關聯性，並且探討高分子分散劑對導電穩定性的影響。

二、文獻回顧

2.1 導電複合材料

導電複合材料是指複合材料中至少有一種組成具有導電功能的材料。主要分為兩大類：一類是基體本身具有導電功能的複合材料，另一類是將導電體加入到基體中構成的複合材料。後者按其基體的不同可分為聚合物基、陶瓷基及金屬基導電複合材料。

與金屬導體相比，導電複合材料具有下列優點：密度低、可供選擇的導電性範圍大、體積電阻率範圍為 $10^{-3} \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 、耐腐蝕性強及優良的加工性能，可加工成各種複雜結構形狀的零件。



複合型導電複合材料的研究起始於 20 世紀 30 年代，最早使用的是聚合物基導電複合材料，而對其他基體的導電複合材料研究起步較晚。本質型導電複合材料是近年來熱門研究的主題之一，目前研究的重點在於如何提升本質型導電高分子的導電穩定度。圖 2-1 為材料電性質分類；圖 2-2 為導電高分子的應用範圍。

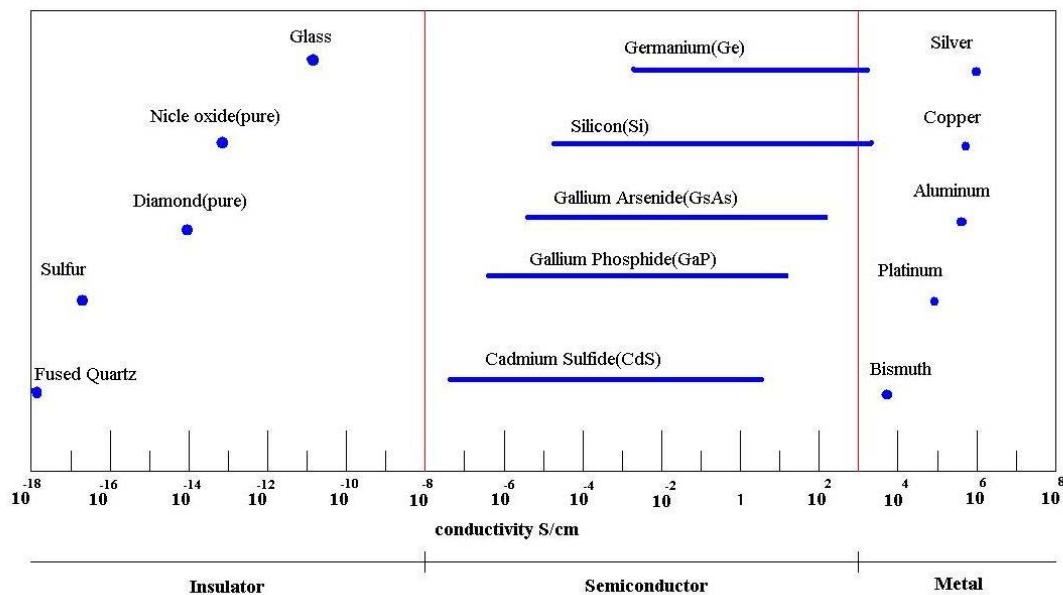


圖 2-1 材料電性質分類

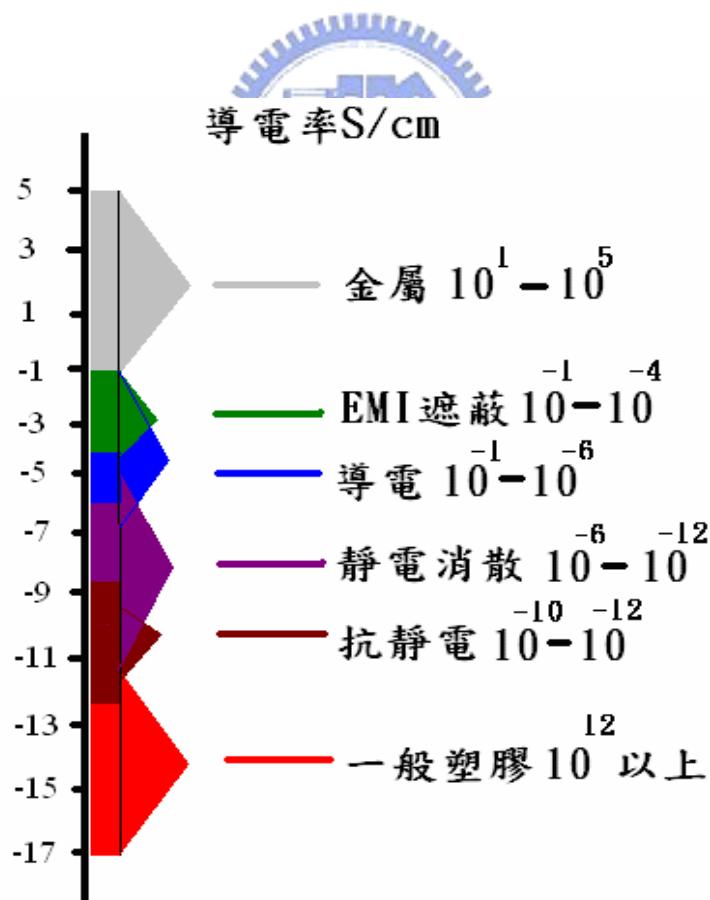


圖 2-2 導電高分子應用範圍

2.1.1 本質型導電高分子

本質導電複合材料的研究工作主要集中在導電聚乙炔(PA)、聚亞苯基(PPP)及其衍生物以及聚雜環化合物，如聚吡咯(PPY)。PA 經過摻雜後具有優異的導電性，但在室溫條件下它的化學穩定性差；PPP 經 AsF_5 摻雜後具有和 PA 相類似的導電性，但 PPP 一般呈現黑色粉末狀；PPY 具有較好的導電性和在室溫條件下良好的化學穩定性，但主要缺點是力學性質差[5]。

在諸多的共軛導電聚合物中，聚苯胺(PANI)因其原料價格低廉、製備簡單、具有優異的光學、電化學性能以及化學穩定性，被認為是最有希望在實際中廣泛使用的導電聚合物。然而聚苯胺是一種具有強共軛 π 鍵的高分子，難於溶解、不能熔融，因而難以加工，與聚合物在熔融共混中常因脫摻雜而失去導電性。

近年來雖然這類材料在分子設計、摻雜和導電機理的研究、導電率的提高，以及新品種開發和應用等方面已經取得一些重大發展，但是由於這類材料絕大多數難溶解和熔融、成形困難，且所用的摻雜劑大多數是毒性大和腐蝕性極強的物質，導電穩定性、重複性差，並且導電分布範圍較窄，成本較高，其應用範圍有所限制。

2.1.2 本質型導電高分子導電機理

本質型導電複合材料(結構型導電複合材料)的導電現象是通過基體本身的電荷轉移來實現的。根據其導電機理的不同可分為電子導電複合機制、離子導電機制、氧化還原型導電機制[6]。

(1) 電子導電機制

在電子導電複合材料的導電過程中，載流子是聚合物中的自由電子或空孔，導電過程中載流子在電場的作用下能夠在聚合物內定向移動形成電流。電子導電聚合物的共同結構特徵是分子內有多的線性共軛 π 電子體系，提供自由電子離域遷移條件。 π 電子雖然具有離域能力，但它並不是自由電子，當有機化合物具有共軛結構時， π 電子體系增多，電子的離域性增強，可移動範圍增大，化合物即可提供自由電子，使其具有導電功能。

未摻雜的聚合物分子中各 π 鍵分子軌道之間還存著一定的能階差，在電場作用下，電子在聚合物內部遷移必須跨過這一能階，這一能階差的存在造成 π 電子不能在共軛聚合物中完全自由跨越移動。摻雜的目的是為了在聚合物的空軌道中加入電子，或從佔有的軌道中拉出電子，進而改變現有 π 電子能帶能級，出現能量居中的半充滿能帶，減小能帶間的能量差，使得自由電子或空孔遷移時的阻礙力減小。

而提高導電能力。摻雜的方法目前有化學摻雜和物理摻雜，電子導電聚合物的導電性能受摻雜劑、摻雜量、溫度、聚合物分子中共軛鍵長度等條件的影響。

(2)離子導電機制

以正負離子為載流子的導電複合材料被稱為離子型導電複合材料。解釋其導電機理，被普遍認同的是非晶區擴散傳導離子導電理論。非晶區擴散傳導離子導電理論認為，如同玻璃等無機非晶態物質一樣，非晶態的聚合物也有一個玻璃轉變溫度。在玻璃轉變溫度以下時，聚合物主要呈固體晶體性質，但在此溫度以上，聚合物的物理性質發生了顯著變化，類似於高黏度液體，有一定的流動性。因此，當聚合物中的離子在電場的作用下受到一個定向力，可以在聚合物內發生一定程度的定向擴散運動，因此具有導電性，呈現出電解質性質。隨著溫度的提高，聚合物的流動性越顯突出，導電能力也得到提高，但機械強度會下降。

(3)氧化還原型導電機制

氧化還原型導電高分子的側鏈上常帶有可以進行可逆氧化還原反應的活性基團，有時聚合物骨架本身也具有可逆氧化還原反應能力。導電機理為：當電極電位達到聚合物中活性基團的還原電位或者

氧化電位時，靠近電極的活性基團首先被還原或氧化，從電極得到或失去一個電子，生成的還原態或氧化態基團可以通過同樣的還原、氧化反應將得到的電子再傳給相鄰的基團，自己則等待下一次反應。如此重複，直到將電子傳送到另一側電極，完成電子的定向移動。

2.1.3 複合型導電高分子

複合型聚合物基導電複合材料是指把導電體，如各種金屬纖維、石墨、碳纖維、碳黑添加到絕緣的有機高分子(如樹脂、塑料或橡膠)基體中，採用物理(機械共混)或化學方法複合製得的既具有一定導電功能又具有良好力學性能的多功能複合材料。它具有質輕、耐用、易成型、成本低等特點，根據使用需要，可在大範圍內通過添加導電物質的量來調節電學及力學性能，適宜大規模生產，已廣泛應用於抗靜電、電磁屏蔽等許多領域，是導電複合材料的研究重點。

常用的聚合物基體有合成橡膠、環氧樹脂、酚醛樹脂、不飽和聚脂、聚苯乙烯、ABS 類、尼龍類等，為了提高聚合物基導電複合材料的耐溫性，還可選用一些耐高溫的樹脂基體。

2.1.4 複合型導電高分子導電機理

複合型導電複合材料的導電機理主要包括兩方面：導電通路如何形成和通路形成後的室溫導電機理。前者是研究導電體如何達到電接觸而在整體上自發形成導電通路這一宏觀過程；後者主要研究的是導電通路形成後，載流子遷移的微觀過程。

(1) 導電通路形成理論

主要研究導電體含量與聚合物基導電複合材料導電性能的關係。由不同製備方法、不同聚合物基體及導電體組成的複合材料，隨著導電體的添加會使得複合材料依次經過非導電區、導電滲流區和導電飽和區。即當複合體系中導電體的含量增加到某一臨界含量時，體系的電阻率會急劇降低，如圖 2-3。

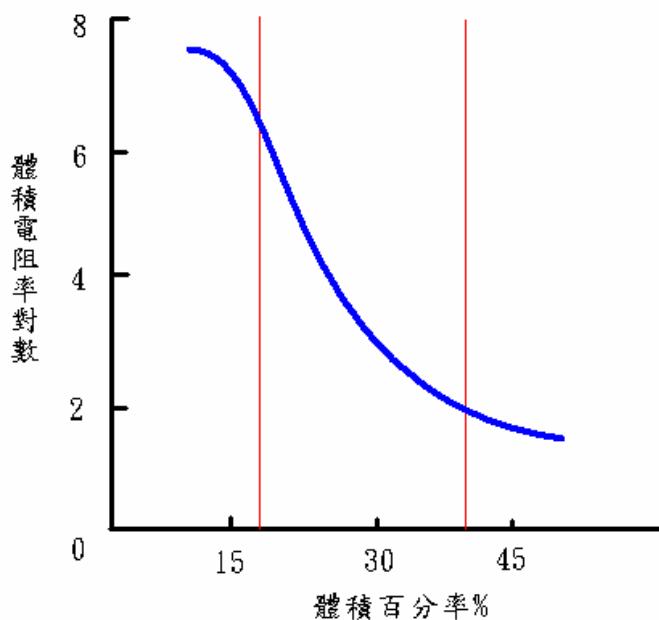


圖 2-3 導電體含量與體積電阻率關係

這個現象通常稱為“滲濾現象”(Percolation phenomenon)，導電體的臨界含量稱為“滲濾閥值”(Percolation threshold)，由圖 2-1 顯示，導電曲線在經過急劇下降後，體系電阻率隨導電體含量的變化又回復平緩。而關於形成導電迴路後如何導電，主要涉及導電填充物之間的界面關係。

複合材料的導電滲濾閥值不僅與導電體成份與基體本身性質有關，還與導電體的形狀及在基體中分散程度密切相關。例如在導電體體積百分比不變的情形下，與球狀填料粒子相比，片狀填料粒子具有較低的導電滲濾閥值，原因是片狀填料粒子在基體中形成導電網絡時比球狀通路粒子所需的填充分數小。而片狀粒子的 Aspect ratio 比球狀來的大，越容易在基體中形成導電網絡。學術界針對複合材料的滲濾現象提出了許多理論模型，大致上可分為下列兩種：

(a) 統計滲濾模型[7]

統計滲濾模型的主要概念是將基體視為二維和三維的規則陣列，導電體則在此陣列上隨機分布，當導電體佔有的機率提升至一定程度時，相鄰導電體團簇將擴散至整個陣列，出現長程相關性。圖 2-4 顯示，當添加的導電體超過閥值時，開始在複合體系中形成網絡。

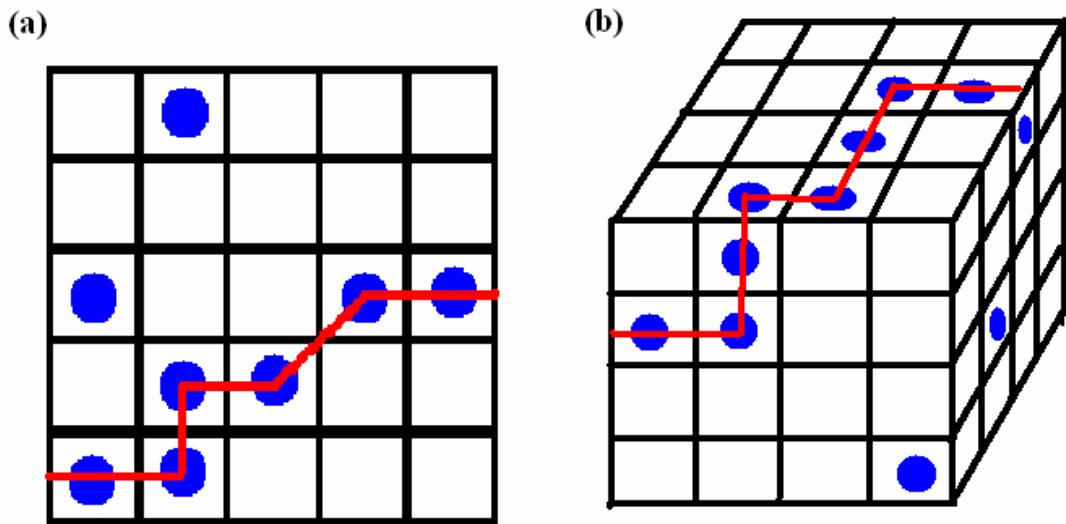


圖 2-4 導電示意圖(a)平面 2D (b)空間 3D[7]

(b) 有效介質模型



有效介質模型是由 Bruggeman 提出的[8]，應用於球形顆粒組成的多相複合體系，關係式如下：

$$V_1 \left(\frac{\sigma_1 - \sigma_m}{\sigma_1 + 2\sigma_m} \right) + V_2 \left(\frac{\sigma_2 - \sigma_m}{\sigma_1 + 2\sigma_m} \right) = 0$$

式中 σ_m =有效電阻率

σ_1 =導電體電導率

σ_2 =聚合物基體電導率

V_1 =導電體的體積分率

V_2 =基體的體積分率

根據該理論，當導電體體積分率為 $1/3$ 時， σ_m 突然上升，但是該理論無法解釋滲濾閥值低於 $1/3$ 的情況。

(2) 室溫導電機理

室溫導電機理主要涉及導電體之間的界面問題，有關這方面的理論很多，概括來說主要有以下三種：

(a) 通道導電理論[9]

該理論是將導電體看作彼此獨立的顆粒，而且規則、均勻地分佈於聚合物基體中。當導電體直接接觸或間隙很小時，導電粒子相互連接成鏈，在外電場作用下即可形成導通電流，電子通過鏈移動產生導電現象。該理論可以解釋導電體在臨界填充率時的“滲濾現象”，但導電體在複合材料中的分佈與該理論的假設條件並不相符，所以該理論不能獨立地解釋聚合物基導電複合材料的導電現象。通道導電理論強調，當導電粒子能互相接觸或者粒子間隙在 1nm 以內形成鍵鏈，就可以形成導電通道，因此導電粒子的接觸電阻和粒子接觸數目是影響導電率的重要因素。

(b) 隧道效應理論[10]

聚合物基複合材料中一部份導電微粒相互接觸形成鏈狀導電網絡，另一部分則以孤立粒子或是聚集體型態分佈於絕緣的聚合物基體中。由於導電粒子之間存在著內部電場，當孤立粒子或小聚集體之間相距很近時，只被很薄的聚合物薄層隔開，由熱振動激活的電子就能越過聚合物薄層界面所形成的勢壘躍遷到鄰近導電微粒上形成較大的隧道電流，此即為量子力學中的隧道效應。Polley 和 Bonnstra 利用電子顯微鏡觀察碳黑填充橡膠的複合體系，發現粒子未能緊密連接成鏈時導電橡膠在延伸狀態下能夠導電，在這種情況下粒子間隙明顯較大，不存在相互接觸的導電通道，進一步驗證了隧道效應理論。



(c) 電場發射理論[10]

電場發射理論認為聚合物基導電複合材料導電機理除了通道導電以外，另一部分電流來自內部電場對隧道作用的結果。由於界面效應的存在，當電壓增加到一定值後，導電粒子間產生的強電場引起了發射電場，電子將有很大的機率躍過聚合物界面層勢壘至相鄰的導電粒子上，產生場發射電流，導致電流增加。從無限網鏈理論來看，導電性在滲濾閥值處突然躍升是一個突變的過程，但實際上導電通路是逐步形成的，導通機制分為三個階段：

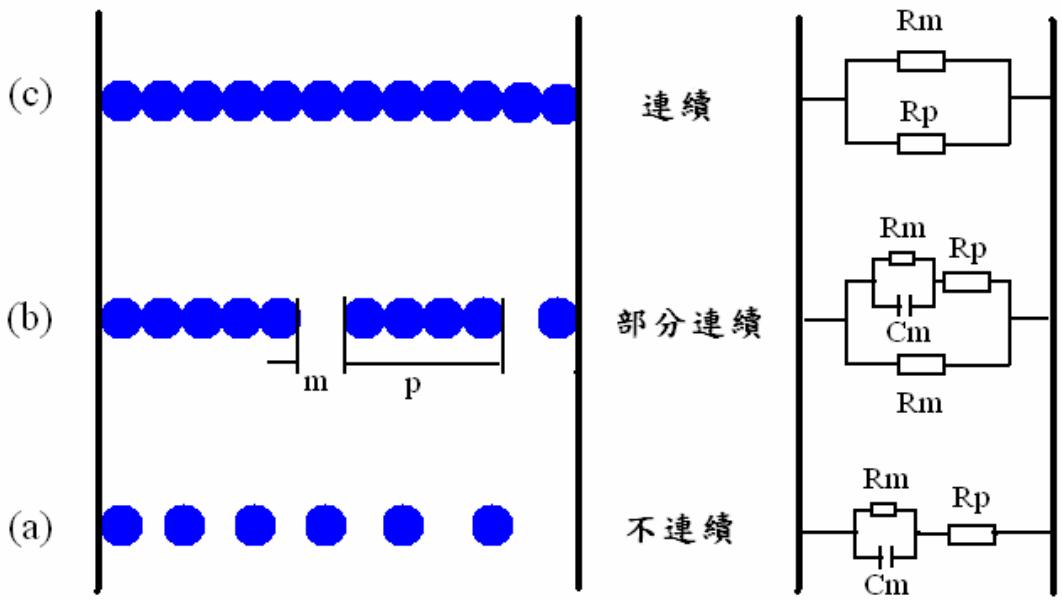


圖 2-5 (a)導電體孤立分散;(b)導電體部分連續;(c)導電體完全接觸示意圖與相對應等效電路圖[10]

(i) 完全孤立分散，彼此不接觸，其等效電路圖如圖 2-5 (a)所示。

此時導電複合材料的電阻率取決於基體，導電體的摻量對複合材料的電阻率影響很小。

(ii) 導電體部分連續，形成短鏈，鏈與鏈之間有基體填充，如圖 2-5(b)所示。此時鏈的長度隨導電體摻量的增加而迅速增大，導電複合材料的電阻率也急遽減小。

(iii) 導電體形成貫穿的連續鏈，如圖 2-5(c)所示。此時導電複合材料的電阻率取決於導電材料本身的電阻率、導電材料界面之間的電阻率和導電鏈的數量，基體的作用很小。

由於連續與不連續狀態中間，存在著部分連續狀態，導電複合材料在滲濾過程中會存在著一個下閥值和一個上閥值點，分別對應圖 2-5 (a)和(b)狀態的轉折點及狀態(b)和狀態(c)的轉折點。總的來講，複合型聚合物基導電複合材料的導電現象，是由導電體的直接接觸和導電體間隙之間的隧道效應綜合作用而產生的，或者說是由通道導電、隧道效應和場致發射三種導電機理競相作用的結果。對於具體材料，何種效應為主則仍無定論。

本實驗在 PDMS 中分別加入 CNT 和 CB，當導電體量很少時，無法形成導電的路徑，因此仍為絕緣體，但當加入的量超過某一臨界範圍時，碳管及碳黑之間構成導電的路徑，此時 PDMS 與 CNT、CB 的複合材料就變成了導電材料。加入的導電體越多，所形成的導電路徑越多，就越能構成最低電阻的路徑，但並非加入越多導電填充物，就能使導電率無限的提升，這中間仍存在著臨界值，如何在添加比例上做到控制最佳比例，便成為了主要的課題。

2.2 高分子分散劑

分散劑依化學結構可分為高分子分散劑(Polymeric dispersant)與界面活性劑(Surfactant)兩種，主要以分子量及穩定機制做區分。界面活性劑分子量較低，穩定機制以靜電排斥為主；高分子分散劑則是有兩個組成，一是所謂的 Anchoring group，另一個則是與樹脂相容的 Chain，如圖 2-6。構成有效的高分子分散劑有兩個條件：第一即是 Anchoring group 要能夠牢牢的吸附在粒子的表面；第二則是必須能伸出 Chain 於溶劑中以形成立體障礙，同時對粒子作界面改質。

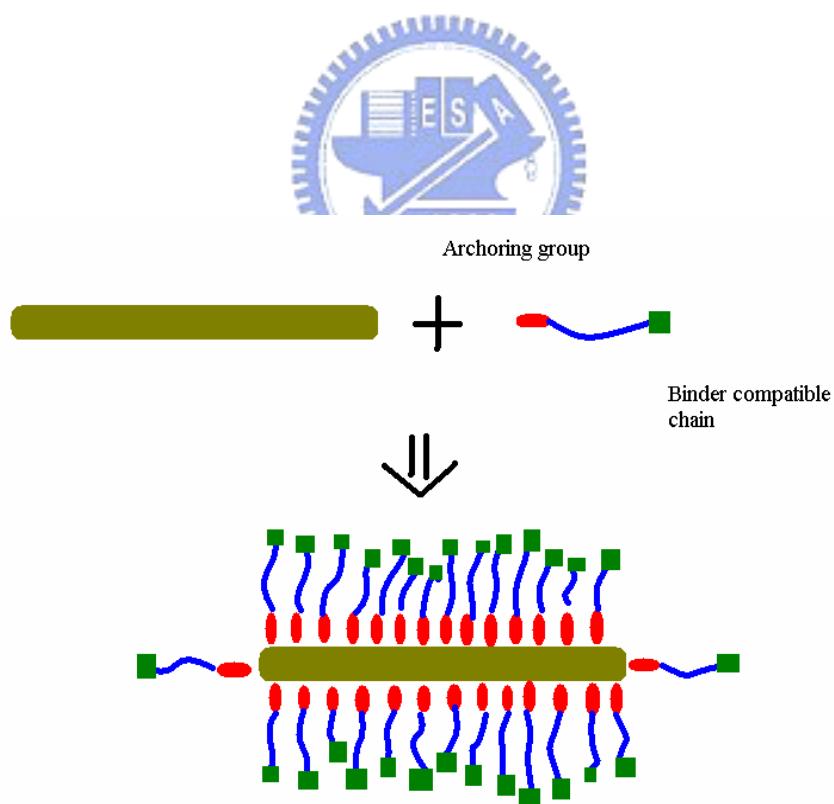


圖 2-6 高分子分散劑與界面改質示意圖

當分散劑覆蓋量少時，導電體表面會露出一些空間，導致帶正電或負電的離子吸附於表面，當兩個不同電荷區域相臨時，會互相吸引，產生橋聯效應，導致凝聚的現象；當分散劑量過大時，過多的高分子鏈容易互相接觸進而團聚在一起，使分散穩定度下降，如圖 2-7 所示。

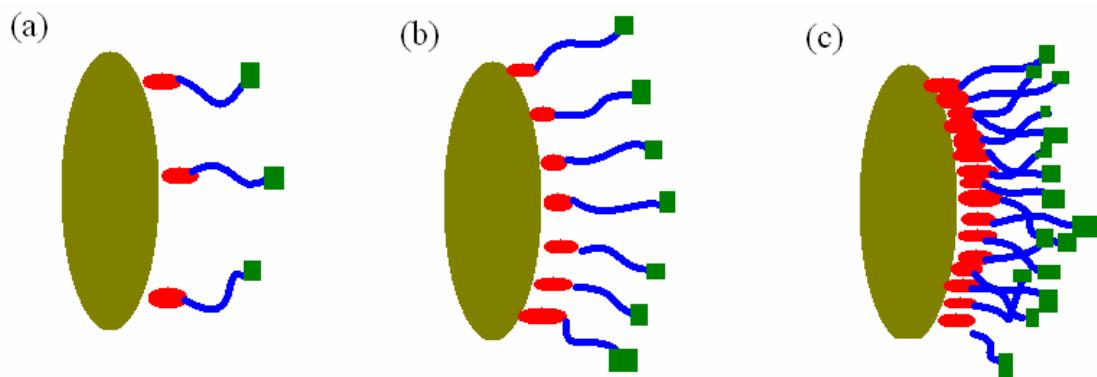


圖 2-7 粒子表面分散劑吸附量示意圖(a)不足;(b)適中;(c)過量

2.3 奈米碳管

早在 1970 年日本的大澤映二(Osawa)就在『化學』雜誌上發表的【非苯系芳烴化學:超芳香族】論文中，預示由 sp^2 鍵可形成球型分子，並準確的畫出 C_{60} 的圖形[11]，但當時並未引起廣泛的討論。1985 年 H. W. Kroto 和 R. E. Smalley 等在用質譜儀研究雷射蒸發石墨電極時發現了 C_{60} ，並將含碳數更多，具有類似籠狀結構的物質命名為富勒烯[12]。

奈米碳管在 1991 年被正式發現前，就已經被一些研究人員觀察到甚至可能被製造出來，但由於當時人類科學知識的侷限，特別對於奈米科技和富勒烯尚不了解，因此並未認知到這是碳的一個重要型態，例如：在 1953 年在 CO 和 Fe_3O_4 於 450 度反應時，就曾經發現過類似奈米碳管的線性結構[13]，70 年代末期，紐西蘭的 P. G. Wiles 和 J. Abrahamsion 就調查過在兩個石墨電極間通電產生火花生成碳纖維時，電極會被小纖維簇覆蓋[14]，而 1979 年美國第 14 屆雙年度碳會議上，他們還對這種細微分子進行了電子繞射測定，發現其壁是由類石墨(Ggraphite like)排列組成的，這些管像是用幾層晶體碳包在一起[15]，實際上他們已經觀察到多層奈米碳管，但當時並未明確認識。

1993 年飯島(S. Iijima)博士發現奈米碳管引起相關研究的熱潮，使近十年來的奈米碳管科學和技術的快速發展。他在電弧蒸發後的石墨陰極上發現到有一些針狀物，由高解析度電子顯微鏡觀察，其由直徑 4~30nm、長約 1um、由 2~50 個同心管構成，隨即發表在自然雜誌 [16]。

同年飯島[17](S. Iijima)與貝蘇[18] (D. Bethune)分別用 Fe 和 Co 混在石墨電極中，成功的合成了單層奈米碳管，其直徑可在 1~100nm 之間，是目前自然界中發現最細的管子，如圖 2-8 所示。

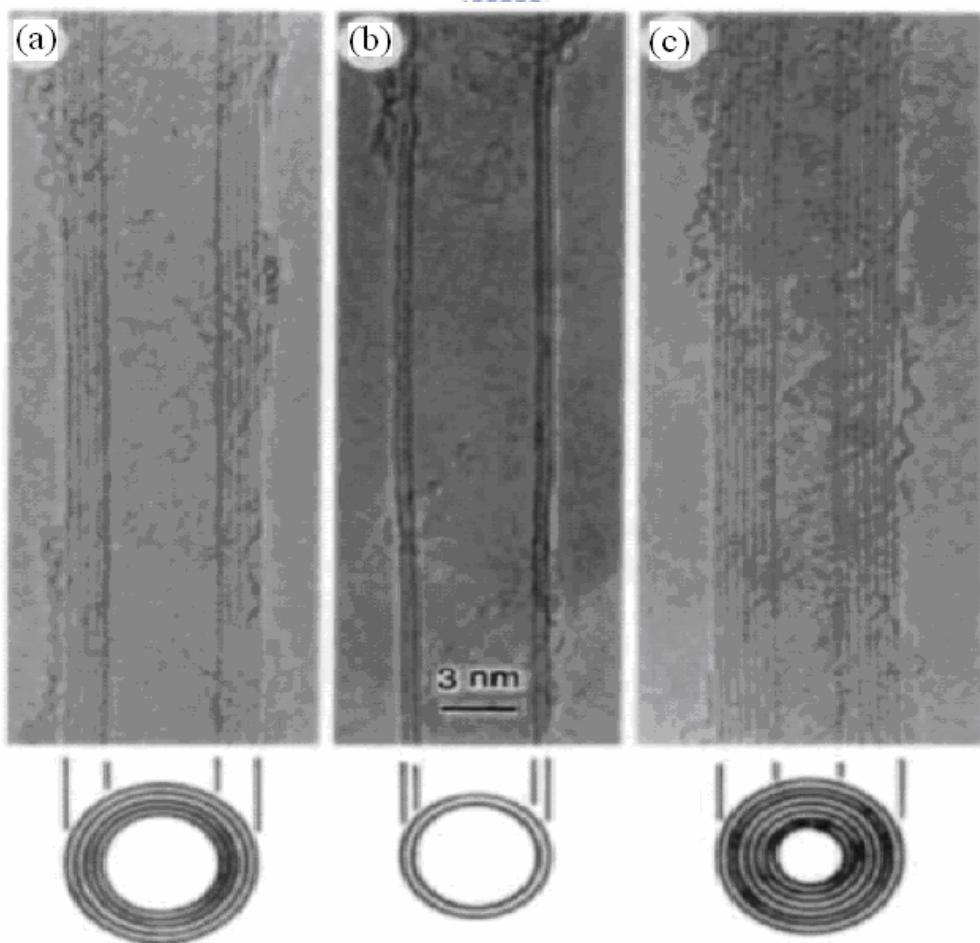


圖 2-8 飯島博士在 TEM 下觀察到奈米碳管的影像圖形[17,18]

2.3.1 奈米碳管的結構

固態碳元素在結構方面會因鍵結方式與構造型態的不同而形成同素異形體。如圖 2-9，其可分為三種不同的型態：(1)石墨是碳原子以 sp^2 的共價鍵鍵結而成的二維層狀結構，層與層間距為 0.3354nm、(2)鑽石是碳原子以 sp^3 的鍵結形式構成的三維立體結構的材料、(3)則為近十年來所發現的 C_{60} (Fullerenes)和奈米碳管(CNTs)，為碳原子以 sp^2 的鍵結形式構成的零維與一維空間碳結構的材料。

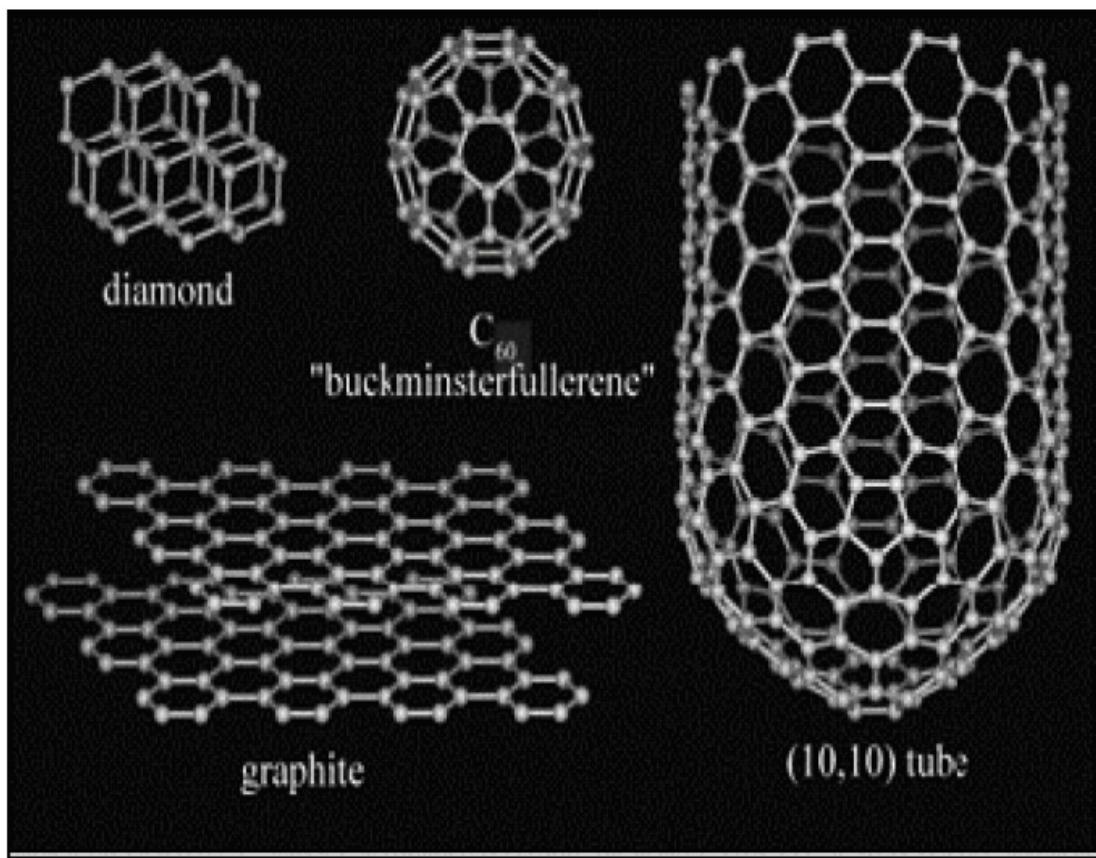


圖 2-9 石墨、鑽石、 C_{60} 及單層奈米碳管的結構[17,18]

奈米碳管主要是由一層或多層的未飽和石墨層所捲曲而成，在碳管中間部分都是由六環碳所排列而成，末端或轉折處有五環碳或七環碳結構所，每一個碳原子皆為 sp^2 的形式，當平面尺寸小至奈米時，具有未鍵結的原子比例增加，使結構變的不穩定。此時其傾向於消除未鍵結而捲曲成中空管狀結構。如圖 2-10，只有一層石墨層構成的稱為單層奈米碳管(Single-walled carbon nanotube, SWNT)：相反的，若是多層石墨層所組成的，稱為多層奈米碳管(Multi-walled carbon nanotube, MWNT)。

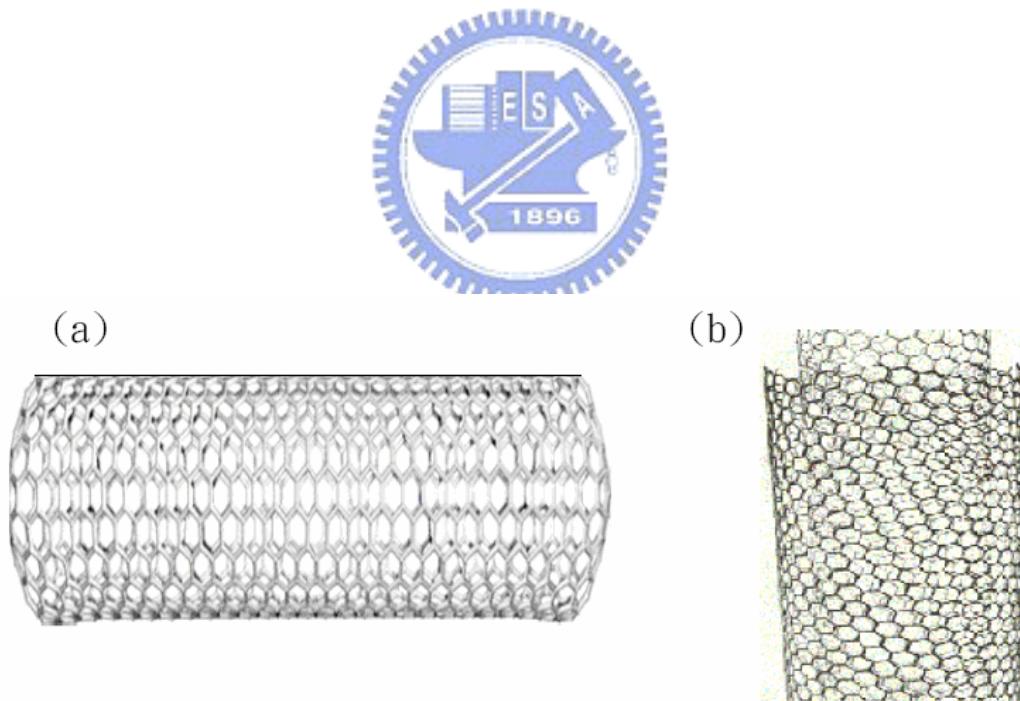


圖 2-10 (a)單層奈米碳管結構(b)多層奈米碳管結構[17,18]

2.3.2 奈米碳管的基本特性

(1) 電性

a. 單層奈米碳管之結構與電性

奈米碳管之幾何結構相當於將 Fullerene sheet 捲成圓柱狀[19]，圖 2-11 為 Graphene sheet 之平面結構，由單位向量 a_1 、 a_2 與座標(n,m)可定義 Chiral vector($C_h=na_1+ma_2$)，而 Chiral angle(θ)與碳管直徑(d_t)則由(n,m)座標決定，而由 Graphene sheet 捲曲之方向又將奈米碳管分為三種結構，當 $n=m$ 時為 Armchair 碳管，如圖 2-12 (a) 中碳呈扶手椅狀排列；當 $m=0$ 時則為 Zigzag 碳管(圖 2-12 (b))；其餘則為六元環螺旋排列之 Chiral 碳管(圖 2-12 (c))。



單層奈米碳管之電性與其直徑及螺旋程度有絕對的關係，其金屬、半導體之導電性由(n,m)決定[14]。在圖 2-13 中，上方為單層碳管之結構，下方之六角型代表倒晶格中 Graphene sheet 之 First broulloin zone，垂直線則代表碳管之電子組態(Energy states)；(10,10)Armchair 之電子組態的中間線剛好通過六角形的兩個角(圖 2-13 (a))，此時能隙為 0eV，代表其具金屬導電性；對其餘結構之碳管而言：(1)當 $n-m \neq 3 \times \text{integer}$ 時，電子組態與六角形之角不接觸(如圖 2-13 (c)(d))，則為半導體，例如當單層碳管直徑為 1.4nm 時，其能隙為 0.5eV。(2)當 $n-m=3 \times \text{integer}$ 時，由於碳管曲率導致軌域的重新混

成效應(Rehybridization effect)，其導電性介於金屬與半導體之間，對
一 1.4nm 直徑之單層碳管而言，能隙為 10meV [15]。

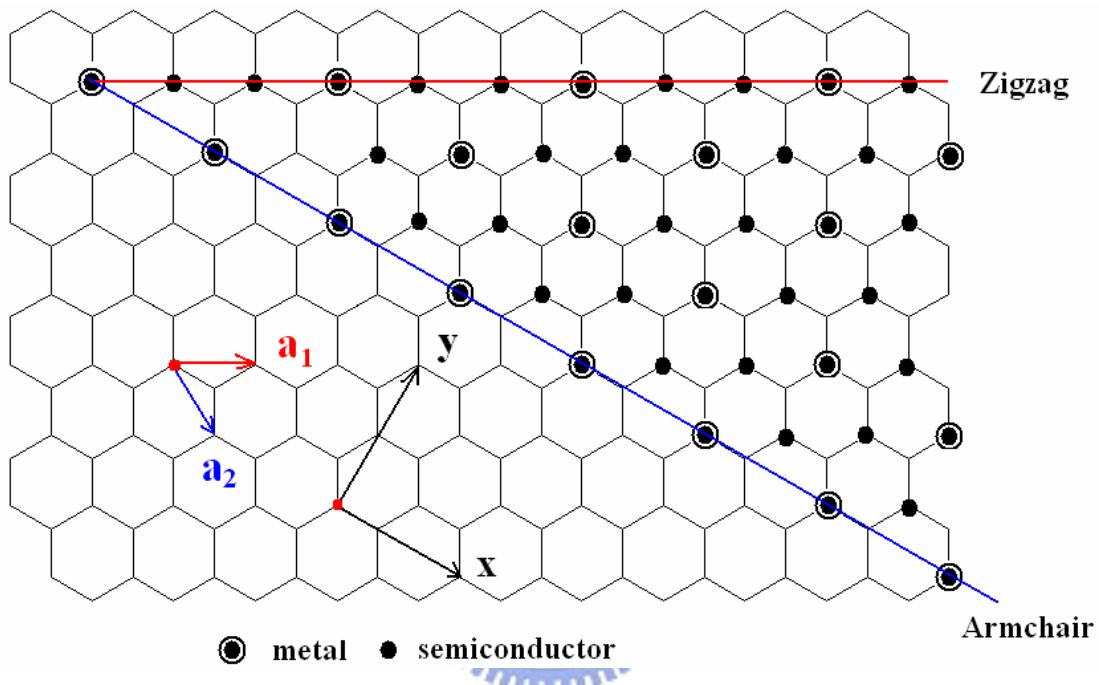


圖 2-11 Graphene sheet 之平面結構，由 (n,m) 座標將碳管定義為
Armchair、Zigzag、Chiral 三種結構，且各具有不同導電性[19]

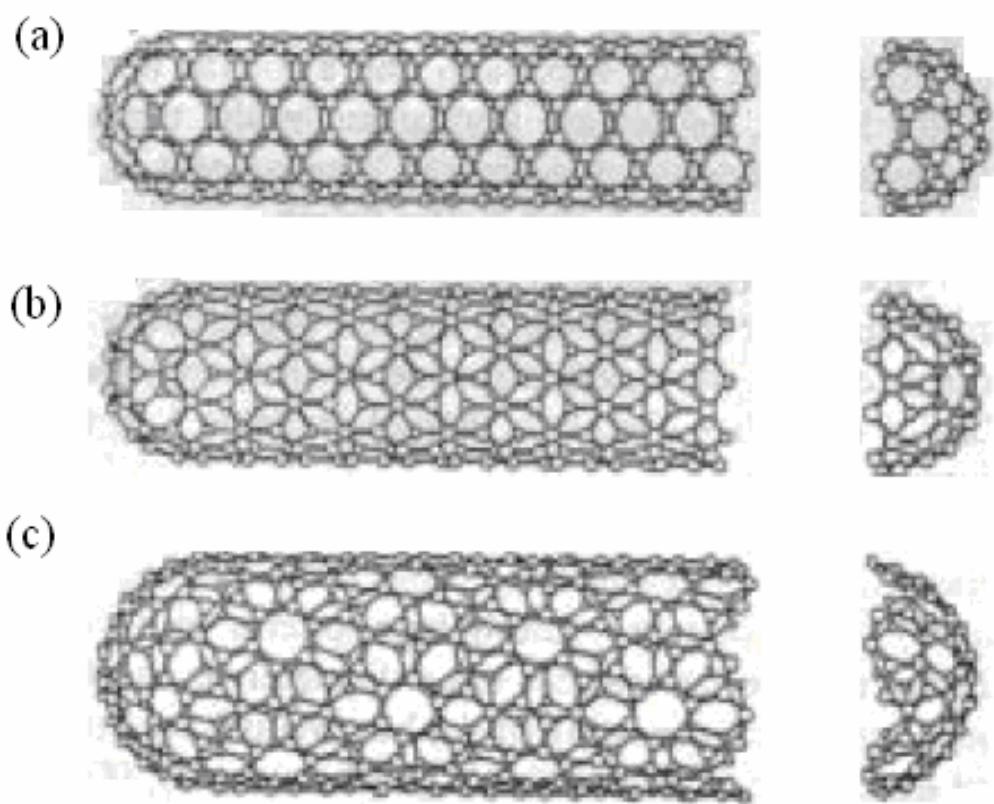


圖 2-12 (a) Armchair 奈米碳管， $(n,m)=(5,5)$ ， $\theta=30^\circ$ (b) Zigzag 奈米碳管， $(n,m)=(9,0)$ ， $\theta=0^\circ$ (c)Chiral 奈米碳管， $(n,m)=(10,5)$ ， $0^\circ>\theta<30^\circ$ [19]

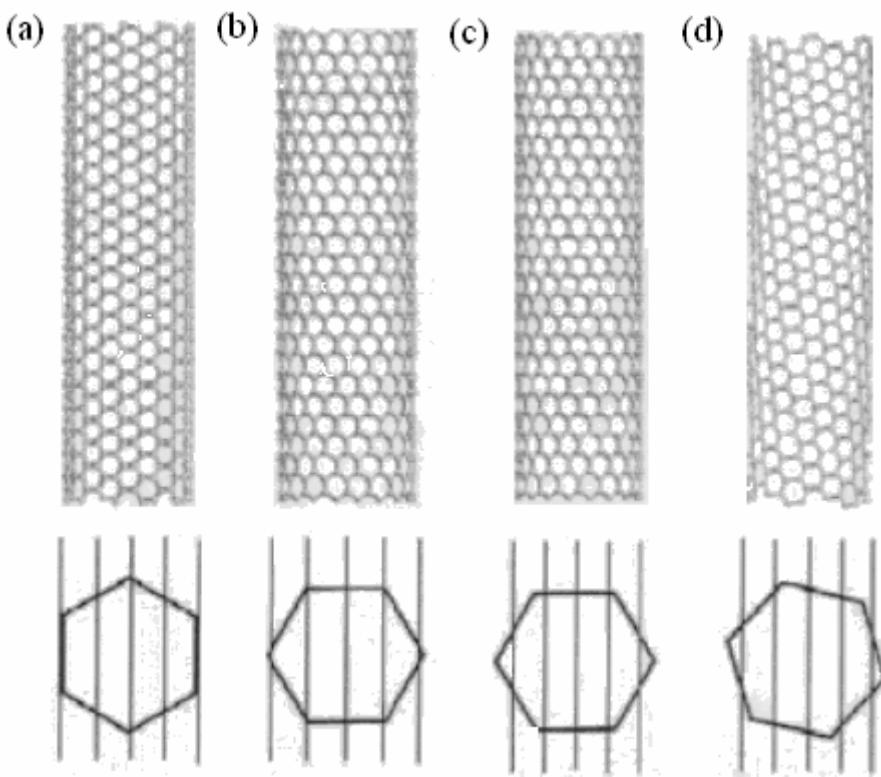


圖 2-13 單層奈米碳管結構(a)(10,10)armchair 碳管(b)(12,0)zigzag 碳管
 (c)(14,0)zigzag 碳管(d)(7,16)chiral 碳管[17,18]



b. 多層奈米碳管之結構與電性

多層奈米碳管由兩層以上之 Graphene sheet 所組成，但可能有兩種不同的結構，一為同心圓之多層結構，稱為 Russian doll(圖 2-14(a))；另一為螺旋形之捲曲結構，稱為 Swiss doll(圖 2-14 (b))；甚至一根 MWNT 中可能同時包含兩種結構[20]但究竟 MWNT 是屬於何種結構則尚未達一定論。

因多層奈米碳管之層與層間有凡得瓦爾力存在[21]，故總能量低於單層奈米碳管，為滿足碳管層間距離為 0.34nm ，每一層奈米碳管的螺旋度可能不同，因此多層碳管之電性不像單層碳管容易清楚的以幾何結構定義；由於多層碳管中各層螺旋度不同，且直徑與石墨化程度亦有所差異，造成每一根多層碳管之電性都不同，有可能是金屬性或半導體性[22]；在 Ebbesen et al. 研究中，以四點探針測量多層碳管之電性，室溫下電阻率由 5.1×10^6 至 $5.8\Omega\cdot\text{cm}$ [23]，而溫度上升時由於熱活化的效應，電阻有快速下降的趨勢，甚至有碳管能隨著溫度的改變展現絕緣體-金屬轉換現象。

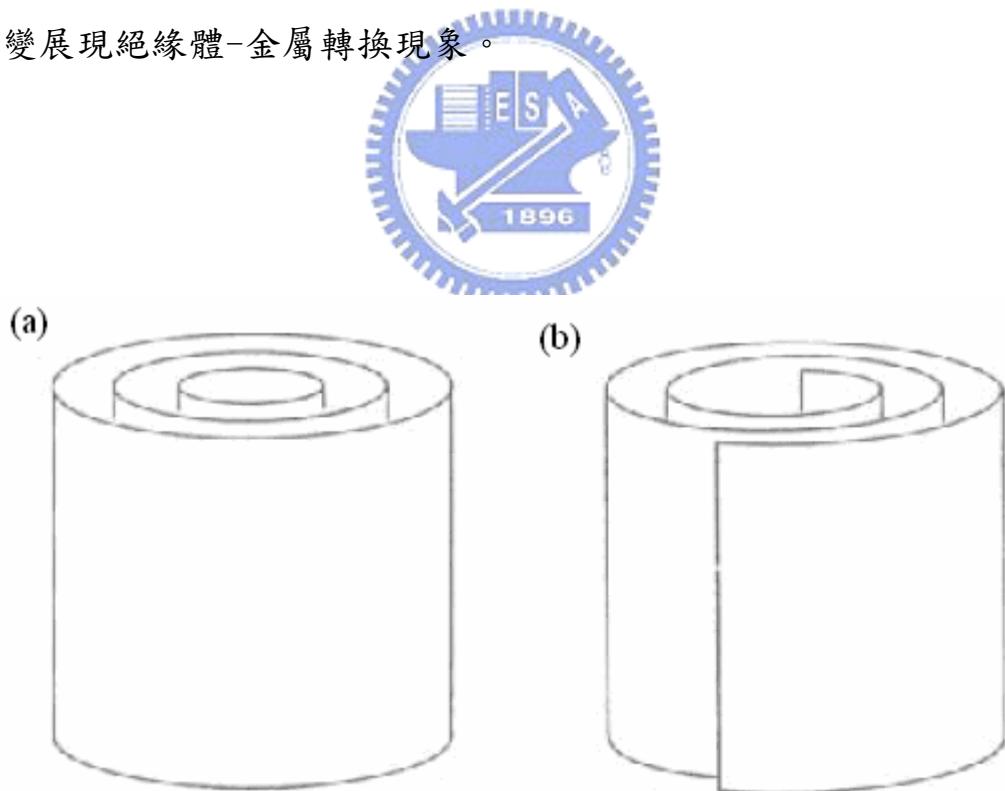


圖 2-14 多層奈米碳管之結構(a)Russian doll (b)Swiss doll[20]

(2)機械性質

理論上理想的 SWNT 具有極高的拉伸強度，在拉伸狀態下之應變可高達 30%[24]，由石墨的楊氏模數(Young's Modulus ,E)預測值接近 1000Gpa 其拉伸強度約為 300Gpa [25]。文獻報導亦指出強度會受到碳管結構(直徑與螺旋度)及實驗參數(溫度及應變速率)所影響[26]。Poncharal et al.[27]利用即時穿透式電子顯微鏡輔助測量以電弧放電法成長之多層碳管的機械性質；首先將碳管用細金線固定在絕緣體上，把此試片載台置於 TEM 腔體中，使其與一接地的相反電極相距約為 5~20um，當對金線施以靜電電位 V_s 時，碳管之尖端即帶電並受到相反電極之吸引而彎曲；當施加時間函數的電壓($V(t)=V_d\cos(\omega t)$)時，藉由改變頻率，由 TEM 觀察可計算出碳管之彈性彎曲模數，如圖 2-15 所示；平均而言，當奈米碳管之直徑小於 10nm 時，彈性彎曲模數約為 1Tpa，如圖 2-16 所示，可見碳管受力後的良好恢復性；當碳管直徑較大時，彈性彎曲模數則急遽下降為 100Gpa。

Gumings et al. [28]亦利用即時穿透式電子顯微鏡測量多層碳管之層與層間摩擦力，如圖 2-17 中所示，將多層碳管以銀膠固定於金電極上，把多層碳管一端的外層去除後，利用點焊接技術將一操縱臂固定於多層碳管之一端，操縱其重複的向右再向左移動，以即時錄影觀察碳管表面之損耗及疲勞，發現經過 20 次的反覆移動後碳管的滑移

面並沒有明顯的缺陷生成；經計算後得到多層碳管之靜摩擦力 $f_s < 2.3 \times 10^{-14} \text{ N/atom}$ ，動摩擦力 $f_k < 1.5 \times 10^{-14} \text{ N/atom}$ ，非常適合應用於需要低摩擦力、低磨耗之微機電系統(MEMS)上。

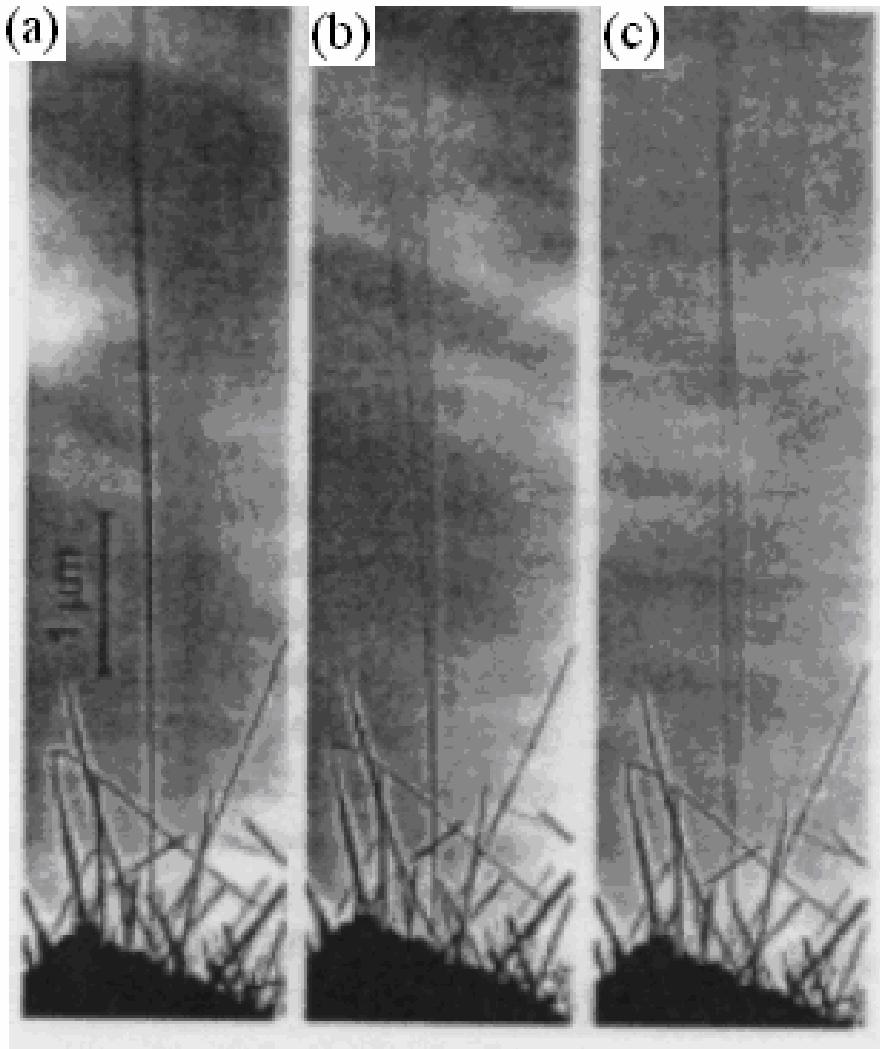


圖 2-15 奈米碳管在外加電位下發生共振之 TEM 影像(a)未加電位時，碳管因熱效應而輕微振動(b)頻率為 530KHZ 時之共振情形(c)頻率為 3.01MHZ 時之共振情形：可計算出此碳管的彈性模數為 0.21TPa [27]

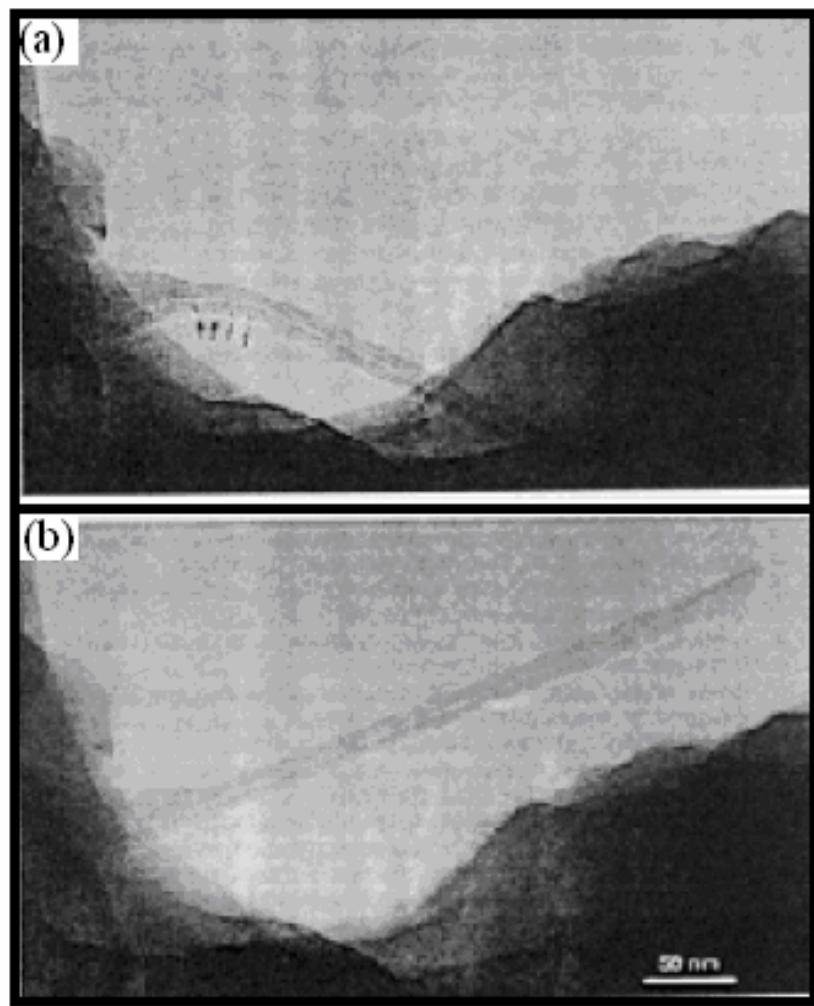


圖 2-16 奈米碳管(a)受電場作用下彎曲;(b)移除電場後的 TEM 圖[27]

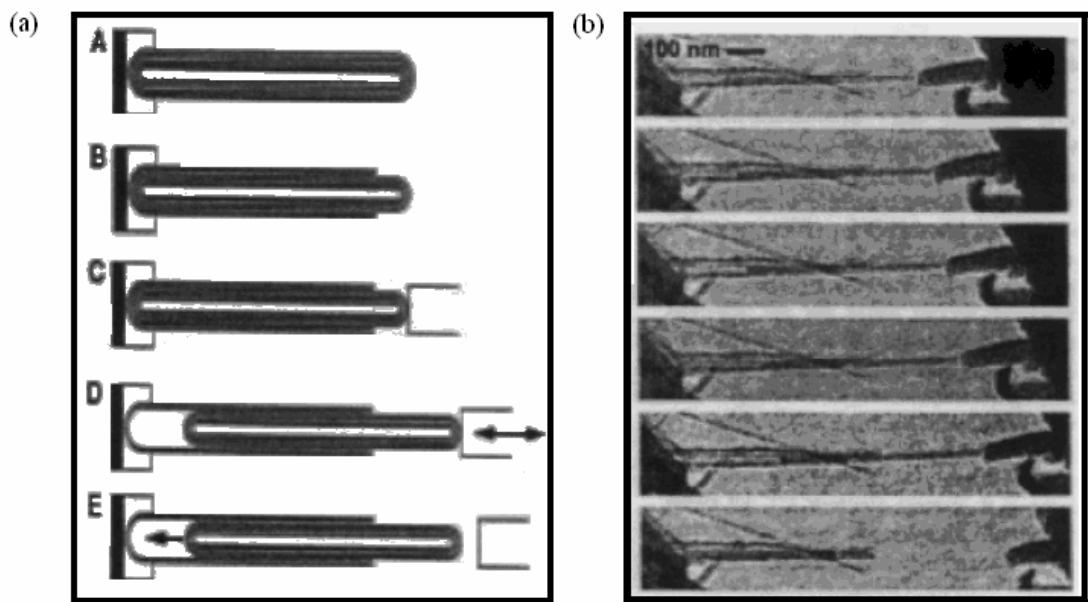


圖 2-17 (a)多層碳管摩擦力量測之實驗步驟示意圖(b)測量多層碳管摩擦力之即時影像，碳管的內層被向右抽出後，受到凡得瓦爾力之吸引自動回覆原位[28]



2.3.3 奈米碳管的製造方法

1. 電弧放電法(Arc-discharge)

T. W. Ebbesen 及 P. M. Ajayan [29]提及電弧實質上是一種氣體放電(Gas discharge)現象，在一定條件下兩電極間的氣體空間導電，為電能轉化為熱能的和光能過程。在一個充滿氮氣的反應室使兩支碳電極放電蒸發，陰極上會形成碳管沉積。在 1991 年飯島澄男博士用電弧放電法製造 C_{60} 的過程中，首先在陰極的沉積物中觀察到直徑

4~30nm、長度達 $1\mu\text{m}$ ，由石墨構成的微管結構。該沉積物只在電極的一定區域聚集，且有大量雜質，製造出的最細微管只有兩層石墨片層，片層間距為 0.34nm，其內徑和外徑分別為 4.8nm 和 5.5nm。

2. 热解法(Pyrolysis)

將苯(Benzene)及氫氣(H_2)通入管型爐中，爐中心有石墨棒，在 1000°C 下維持 1hr。冷卻後，通入氮氣。從石墨棒取下沉積物，在 $2500\sim3000^\circ\text{C}$ 下加熱十分鐘，使石墨化，產物為多壁奈米碳管，產量與電弧法相似。



3. 電化學法(Electrochemistry)

W. K. Hsu [30]等人的研究，在石墨坩堝(Crucible)加入氯化鋰(LiCl)，中間插入石墨棒為陰極(Cathode)，坩堝為陽極(Anode)，通入 30A 電流約一分鐘，加水溶去氯化鋰，加入甲苯(Toluene)並攪拌，殘留物集中在甲苯中為碳管及奈米碳顆粒。

2.4 碳黑

碳黑是一種天然的半導體材料，其電阻率約 $0.1\sim 10\Omega \cdot \text{cm}$ 。它不僅原料豐富，導電性能持久穩定，而且可以大幅度調整複合材料的電阻率($1\sim 10^8\Omega \cdot \text{cm}$)。因此，由碳黑填充製成的聚合物基導電複合材料是目前用途最廣、用量最大的一種導電材料。

2.4.1 碳黑的結構與基本特性

碳黑的導電性能與其比表面積、結構性、表面化學性質密切相關，通常以一定量碳黑所吸收鄰苯二甲酸二丁脂(DBP)的體積($\text{cm}^3/100\text{g}$)來表徵碳黑聚集體的支化程度(即結構性)，吸收值越高，碳黑的結構性越好，如表 2-1。表面化學性質可通過吸附在碳黑表面的活性官能團的數量來表徵，在碳黑的生產過程中，碳黑表面常形成一些活性含氧官能基團，這些官能基團影響電子的遷移，使碳黑的導電性下降，表面官能基團少的碳黑通常呈弱鹼性或中性，具有較好的導電性。此外，碳黑粒子尺寸越小，比表面積越大，結構性越高：表面活性基團越少、極性越強，單位體積內的顆粒數越多，越容易彼此接觸形成網狀導電通路，所製備的導電複合材料導電性就越好。粒度為 $30\mu\text{m}$ 的乙炔碳黑填充玻璃纖維增強 191 樹脂時，僅需 4%的體積含量，導電複合材料的體積電率就能下降到 $10^3\sim 10^4\Omega \cdot \text{cm}$ 。而導電

碳黑較乙炔碳黑粒徑更小，比表面積更大，結構性更高，表面化學性質更穩定，將其填充到聚合物基體時，碳黑粒子相互接觸的機率大，分散性好，從而再添加量較少時就可形成導電通路，複合材料的電阻率較小[31]。

表 2-1 不同種類碳黑的比較[31]

種類	平均粒徑 $/ \mu m$	比表面積 $/(m^2/g)$	吸油值 $/(mg/g)$	特性
導電碳黑	17.5~27.5	175~420	1.15~1.65	粒徑細，分散困難
導電爐黑	21~29	125~250	1.3	粒徑細，表面孔度高，結構高
超導爐黑	16~25	175~225	1.3~1.6	防靜電，導電效果好
特導爐黑	<16	225~285	2.6	表面孔度高，結構好，導電好
乙炔碳黑	35~45	55~70	2.5~3.5	粒徑中等，結構高，導電持久

2.4.2 碳黑的製造方法

碳黑的製造方法，大致可分為不完全燃燒法及熱分解法。工業上的製程分為碳黑的發生、分離、捕集、造粒及乾燥。碳黑的性質、品質主要取決於其發生過程(熱分解、碳化)，而造粒、乾燥工程的目的在改善碳黑輸送、使用時的作業法[32]。

表 2-2 碳黑的製造法與主要原料[32]

反應過程	製造法	主要原料
不完全燃燒法	油爐法	creosote 油 ethylene bottom 油
	瓦斯爐法	天然氣類
	channel 法	天然氣類
	燈黑法	煤炭，石油系色油
熱分解法	thermal 法	天然氣類
	乙炔法	乙炔

碳黑是氣體狀或霧滴狀碳氫化合物熱分解製成，其生成過程為氣相碳化，平時以球型和數百 nm~15nm 太小之熔融集合體存在著，其結構規則性隨著製造方法而變。碳黑的特色在其細微的球形粒子與其聚集成鏈狀的構造，圖 2-18 為不同等級碳黑的電子顯微圖，粒子粒徑小的較易聚集，構成多種外型，如鏈珠狀、葡萄串狀、分枝狀等。

圖 2-19 (a)指出碳黑的微結構主要是由碳六角環狀構成基面所組成，(b)說明基面群以洋蔥狀堆疊成碳黑粒子，而(c)為粒子相連的示意外型。

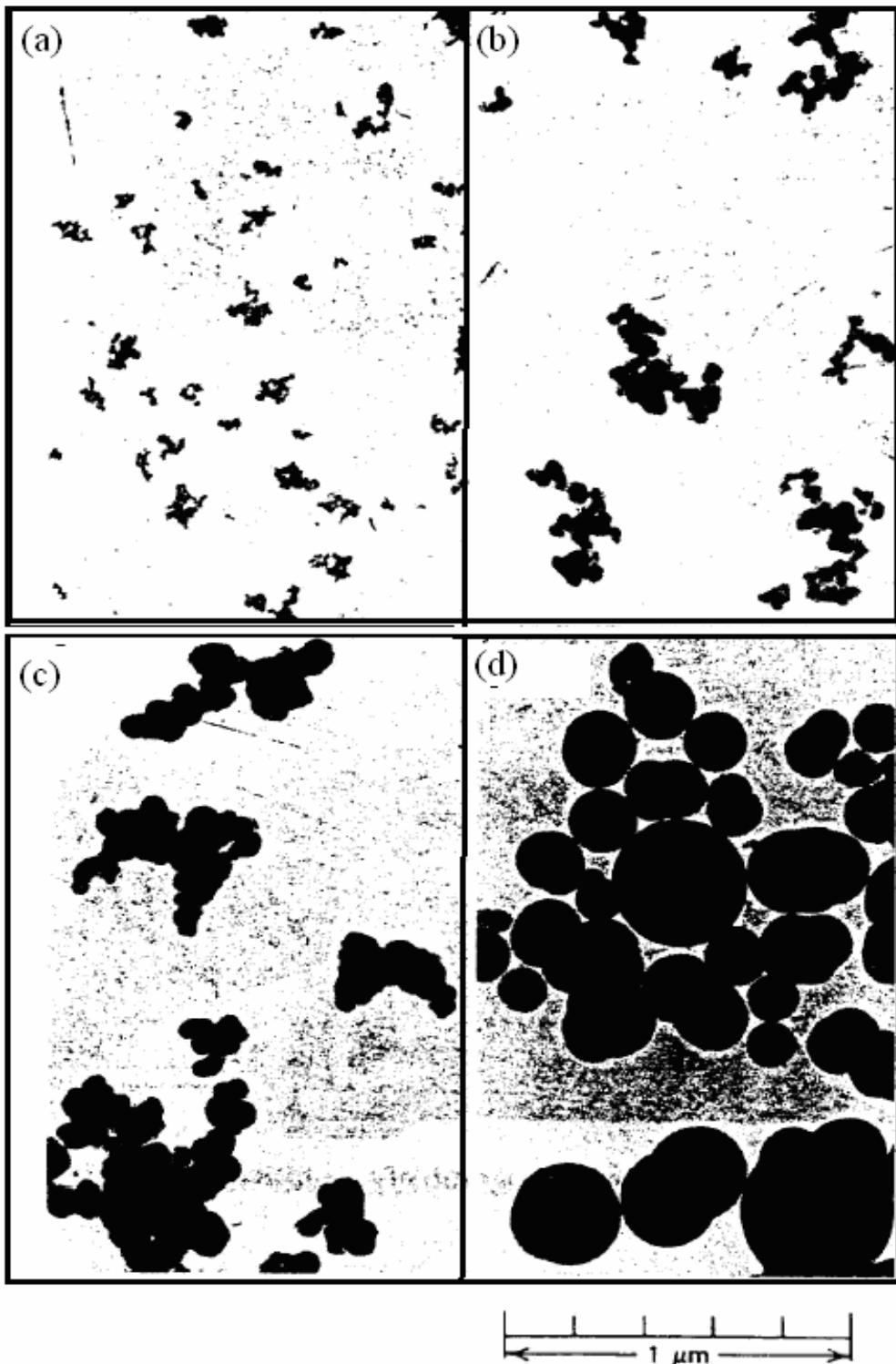


圖 2-18 不同等級碳黑電子顯微鏡圖(a)染料等級 $240\text{m}^2/\text{g}$;(b)橡膠強化等級 $90\text{m}^2/\text{g}$;(c)一般橡膠等級 $36\text{m}^2/\text{g}$;(d)medium thermal 等級 $7\text{m}^2/\text{g}$ [32]

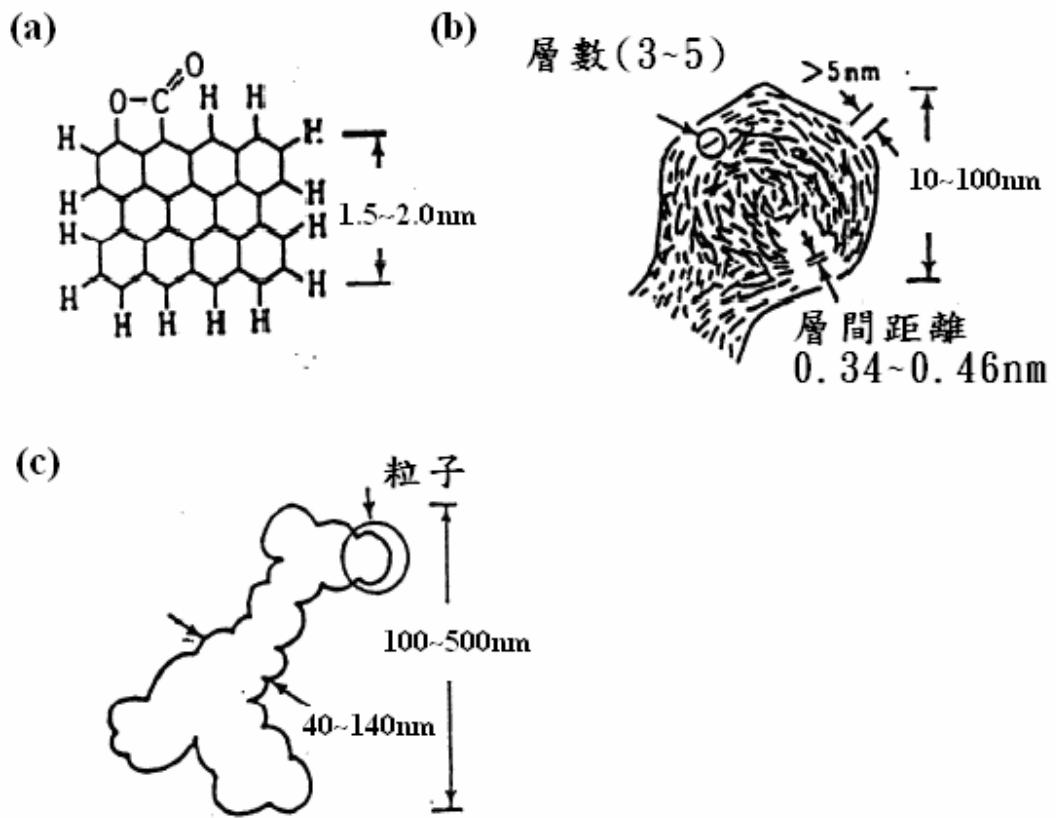


圖 2-19 碳黑結構示意圖(a)碳黑單位平面結構(40~100 環)；(b)碳黑粒子結構；(c)碳黑粒子相連外型(100~1000 粒子)[32]

2.5 Poly-dimethylsiloxane(聚二甲基矽氧烷, PDMS)

PDMS 為一疏水性高分子材料，廣泛用於微鑄模及微流體通道材質。其可塗佈在工件表面，降低塗佈面的摩擦係數，防止表面沾黏，並且具生物兼容性及可彎曲性[33]。混摻導電體可作為電子元件內連線材料，有研究指出 PDMS 可應用於壓力/溫度感應器的製作[34]。PDMS 的分子式如圖 2-20 [35]。

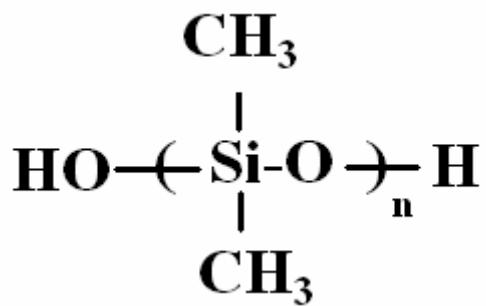


圖 2-20 PDMS 的分子式[35]

PDMS 具有優越抗紫外線、臭氧及水份等特性，縱使在戶外長時間使用時也幾乎不會變質，而良好的抗化學性使 PMDS 在強酸與強鹼作用下，化學特性不受影響，本實驗使用不同比例的 CNT 以及 CB，利用機械式高剪切力攪拌方式，製作複合型導電複合材料，結合 PDMS 以及導電性物質的優點，以求複合型導電高分子多方面的用途。

三、實驗

3.1 實驗材料

【1】多層奈米碳管

- 層數:3-15
- 外徑:13-16nm
- 內徑:4nm
- 長度:1-10um
- 導電性: $>10^4$ S/cm



【2】導電型碳黑

- 半徑:40-200nm
- 導電性: $>10^{-1}$ S/cm

【3】聚二甲基矽氧烷

- 型號:CGM-486 樹脂型 PDMS
- 比重(g/cm):0.72-0.75

【4】高分子分散劑

- 型號:BYK-9076
- 密度:1.05 g/ml
- 腺值:44 mg KOH/g
- 酸值:38 mg KOH/g

3.2 實驗器材與分析儀器

【1】四點探針



片電阻(Sheet Resistance)是傳導性材料之重要特性之一，尤其是導電薄膜。片電阻值會受到薄膜厚度、晶粒尺寸、合金比例與雜質濃度等因素影響，因此在製程過程中，需仔細的監控片電阻值。一條導線之電阻可以表示成：

$$R = \rho(L/A)$$

其中R 代表電阻， ρ 為導體之電阻係數，L 為導線之長度，而A 為該導線之截面積；若導線為一長方形之導線，寬度為W，厚度為t，長度為L，則電線的電阻可寫成：

$$R = (\rho L)/(Wt)$$

若為長寬相等的正方形薄片導線，即 $L=W$ ，則上列之等式可改寫成：

$$R = \rho / t$$

四點探針是最常用來量測薄片電阻的工具，只要在其中兩個探針間加上固定之電流，並同時量測另外兩個探針間之電壓差值，就可以計算出薄片電阻，如圖3-1。一般而言，探針之間隔 $S_1=S_2=S_3=1\text{mm}$ ，假設在薄膜面積無限大之狀況下，若電流 I 加在 P_1 與 P_4 之間，則薄片電阻為 $R_s = 4.53V/I$ ，此處的 V 為 P_2 與 P_3 之間的電壓；若電流加在 P_1 與 P_3 之間，則薄片電阻 $R_s = 5.75 V/I$ ， V 為 P_2 與 P_4 之間的電壓。通常先進的儀器都會進行四次量測，以程式依序進行上述兩種量測組態，並改變每一種組態的電流方向來減少邊緣效應以得到更準確之數值。

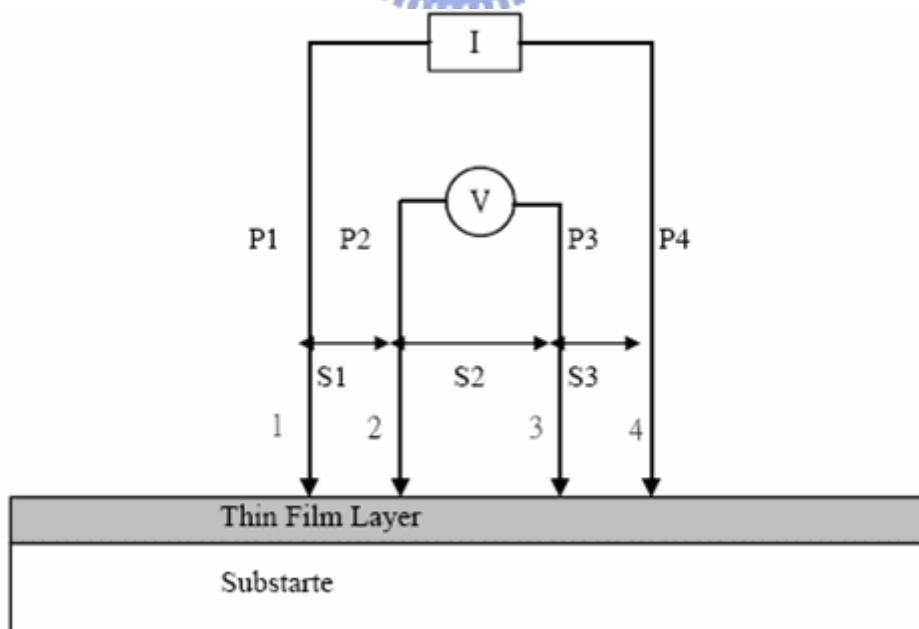


圖 3-1 四點探針量測示意圖

【2】熱場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

SEM 主要用來觀察奈米粒子與 PDMS 複合物之表面型態。

FE-SEM 是利用燈絲所射出的電子束經電磁透鏡聚焦成 5~10nm 的細小電子射束，聚集於樣品表面，當電子束與物質之間產生相互作用，就可產生電子訊號，訊號經由接收後，由放大器放大，然後送到顯像管成像後，由影像觀察樣品表面型態，圖 3-2 為 FE-SEM 外觀圖形。



圖 3-2 FE-SEM JSM-6500F 外觀示意圖

3.3 實驗步驟

3.3.1 CNT 與 CB 的一次分散

奈米顆粒間具有凡得瓦爾力，所以容易聚集在一起。團聚作用會增加後續均勻分散在高分子中的難度，直接將奈米粒子加入高分子中，更會造成後續攪拌分散的困難度，因此先對奈米粒子做第一次的分散，並且導入溶劑使得後續與高分子的相容性增加。

實驗方法：

【1】利用電子天秤取奈米碳管 5g，置於 20C.C. 酒精的燒杯中，使用超音波震盪 1 hr，接著靜置 1 hr。

【2】利用滴管將殘餘酒精吸出，接著用去離子水反覆清洗 3 次後，吸取多餘水分，將碳管與碳黑置於烘箱中，60°C 烘乾 12 hr。

【3】在乾燥後的碳管中加入 20C.C. 甲苯，使用超音波震盪器，以 50 °C 震盪 3 hr 後，倒入玻璃瓶中備用。

【4】碳黑的作法與碳管相同。

【5】實驗流程如圖 3-3：

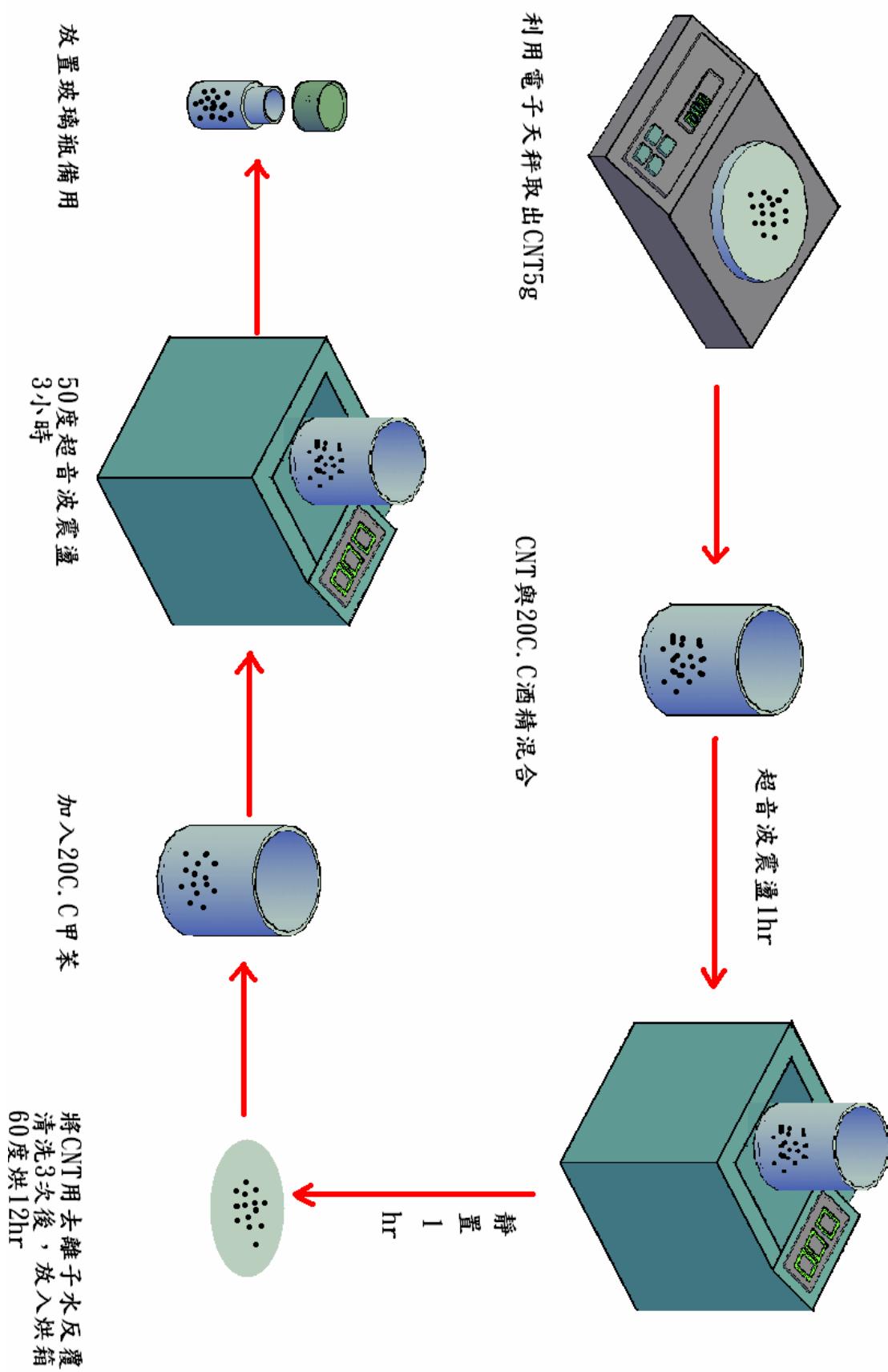


圖 3-3 CNT 前處理示意圖

3.3.2 CNT 與 PDMS 混合

本實驗共設計 7 種不同 CNT-PDMS 複合比例，分別是碳管含 0.25wt%、0.5wt%、1wt%、2wt%、3wt%、4wt% 以及 5wt%。

實驗方法：

【1】將先前準備好的碳管(5g)-甲苯溶液倒入裝有 62.5g 的 PDMS 中，製造出 10wt%的 CNT-PDMS 分散液(由於 PDMS 本身具有 20% 溶劑，因此在此預先扣除其重量)。

【2】接著分別稀釋成 0.25wt%、0.5wt%、1wt%、2wt%、3wt%、4wt% 以及 5wt%等 7 種不同的成分。

【3】將此 7 種不同成分的溶液裝入抗揮發的 20ml 特製玻璃瓶中。重覆上步驟，配置出 3 組溶液。

【4】利用高剪切力攪拌裝置，對此 7 種成分進行 1 hr、2 hr、3 hr 攪拌後，將準備好的樣品放入真空裝置進行保存。

【5】實驗流程如圖 3-4:

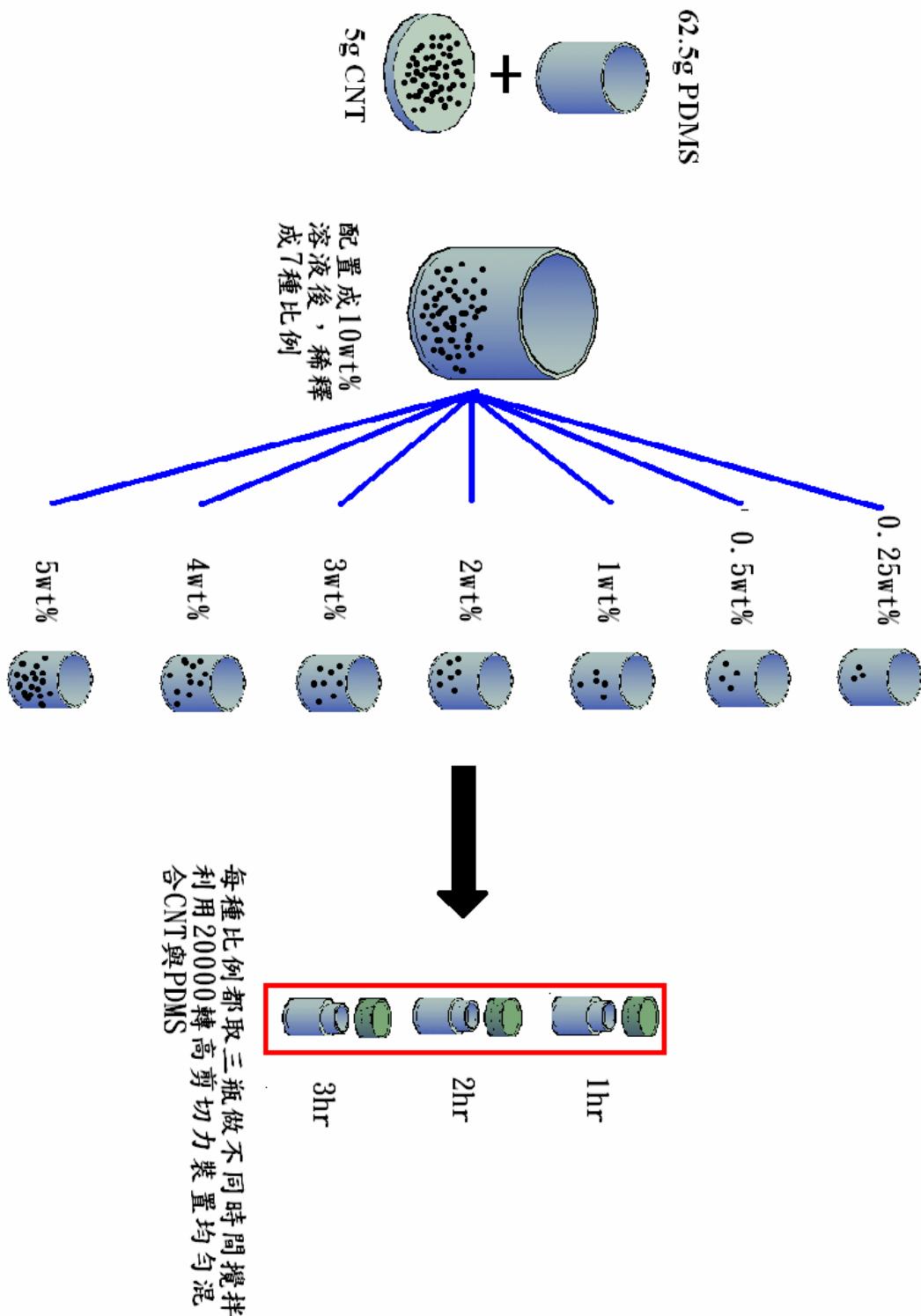


圖 3-4 CNT 與 PDMS 混合流程圖

3.3.3 CB 與 PDMS 混合

本實驗共設計 7 種不同 CB-PDMS 複合比例，分別是碳黑含 5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、25 wt%、30 wt%、40 wt%。

實驗方法：

【1】將先前準備好的碳黑(5g)-甲苯溶液倒入裝有 12.5g 的 PDMS 中，製造出 50wt%的 CB 碳黑-PDMS 分散液(由於 PDMS 本身具有 20%溶劑，因此在此預先扣除其重量)

【2】接著分別稀釋成 5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、25 wt%、30 wt%、40 wt%等 7 種不同的成分。

【3】將此 7 種不同成分的溶液裝入抗揮發的 20ml 特製玻璃瓶中。重覆上步驟，配置出 3 組溶液。

【4】利用高剪切力攪拌裝置，對此 7 種成分進行 1 hr、2 hr、3 hr 攪拌後，將準備好的樣品放入真空裝置進行保存。

【5】實驗流程如圖 3-5

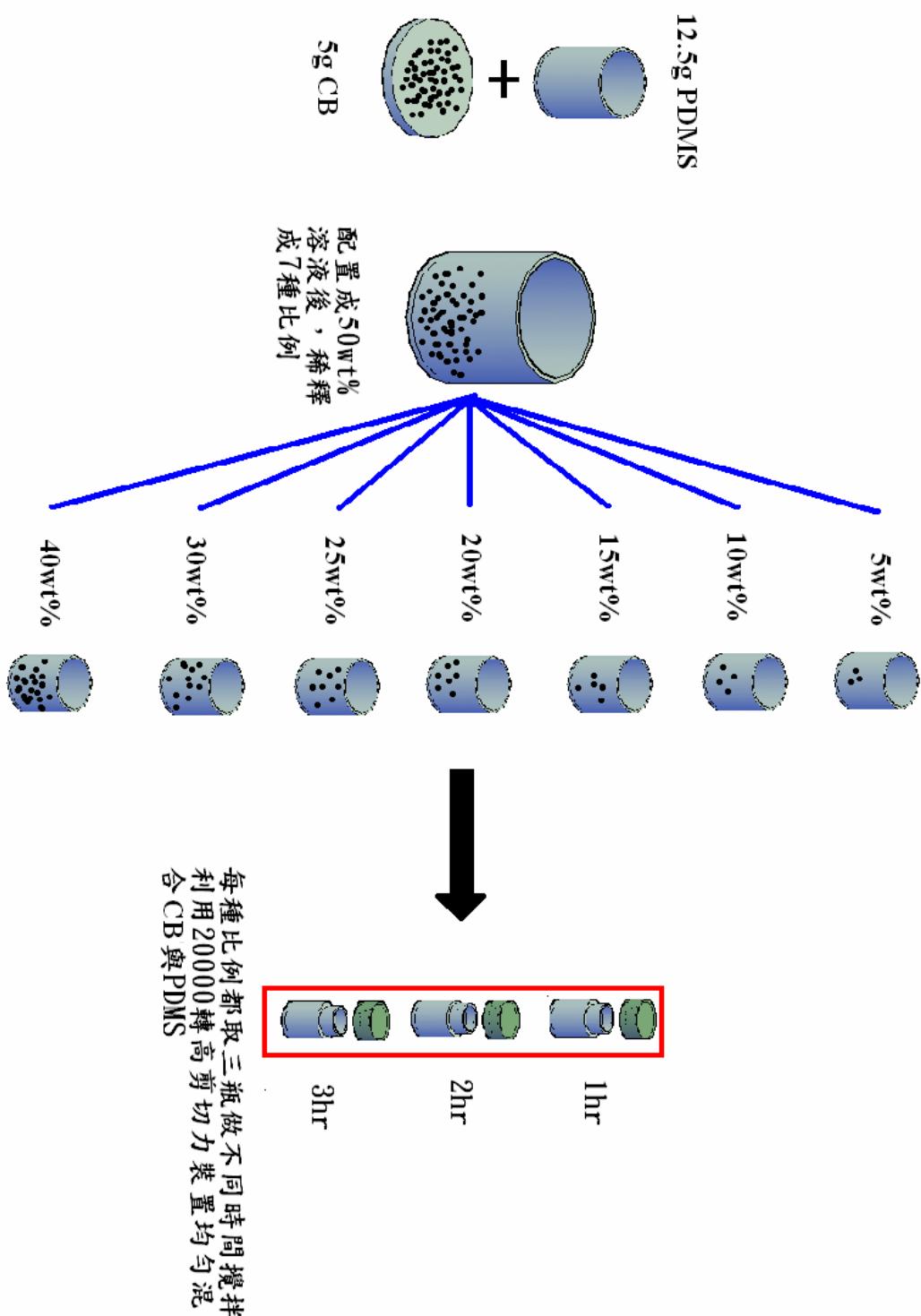


圖 3-5 CB 與 PDMS 混合流程圖

3.3.4 高分子分散劑與 CNT-PDMS 混合

本實驗採用 BYK-9076 高分子分散劑，其規格如表 3-1。BYK-9076 為空間型的高分子分散劑，在與 CNT-PDMS 混合的過程中必須分段添加，以攪拌 3hr 為例，高分子分散劑必須分成五等份，在攪拌過程中，每半小時加入一份，最後半小時則為全部混合的攪拌時間，務必使分散劑經過高剪切力攪拌，分散於 PDMS 中。

表 3-1 BYK-9076 詳細規格

BYK-9076				
胺值 mg KOH/g	酸值 mg KOH/g	密度 20°C g/ml	不揮發 %	閃點 °C
44	38	1.05	96	>100

3.3.5 製備試片

因應後續的儀器分析，將不同比例的複合材料製作成規格統一的試片。

實驗方法：

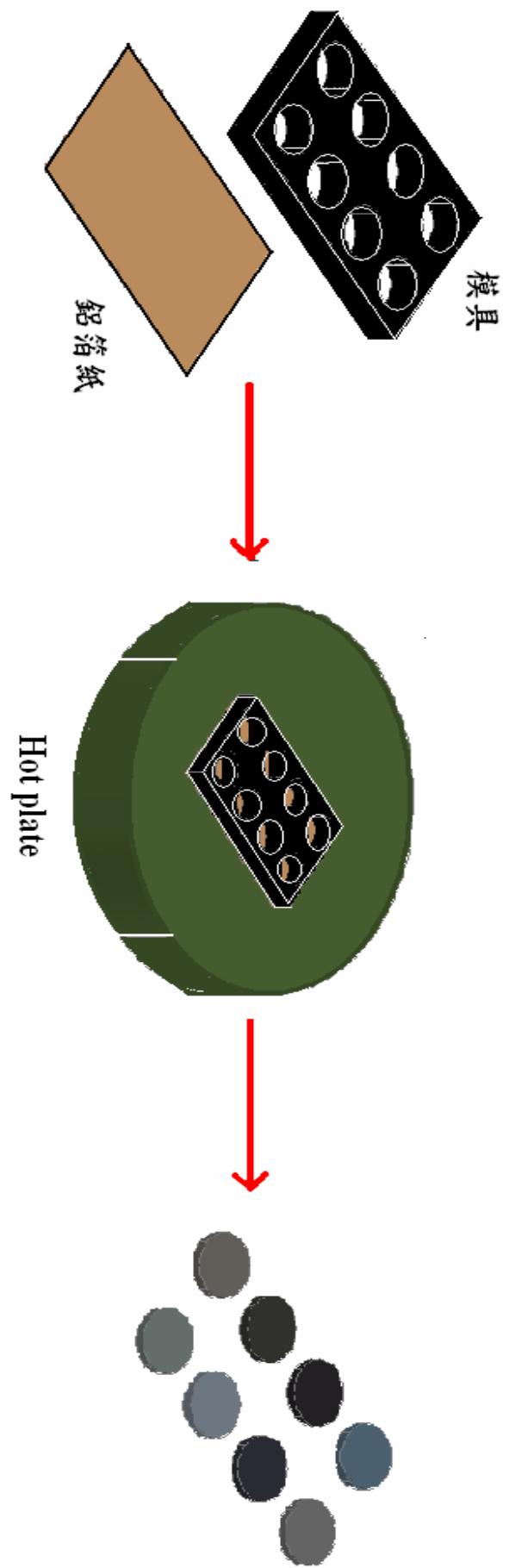
【1】在模具底部鋪上一張鋁箔紙，接著在模具空隙及模壁塗上凡士林，以便後續脫模。取適量 CNT-PDMS、CB-PDMS 溶液倒入模具中。

【2】將此模具靜置於通風櫥中 3 hr，接著放在 Hot-Plate 上，以 120°C 烤 3 hr，接著於室溫中冷卻。

【3】將鋁箔紙從模具上撕下即可脫模，接著利用丙酮輕拭試片表面，將試片存放於藥膏盒中，避免空氣中雜質污染。

【4】實驗流程如圖 3-6:





將CNT-PDMS溶液倒入模具中

將模具靜置3小時後，放在Hot plate
，以120度烤3小時，接著室溫冷卻

脫膜後不同成分的試片，經
表面處理後，即可進行分析

圖 3-6 製作 CNT -PDMS 試片流程圖

四、結果與討論

4.1 CNT-PDMS

4.1.1 CNT 前處理

CNT 具有極大的比表面積和表面能，因此有藉由互相團聚來降低表面能的趨勢，圖 4-1 為不同比例下 CNT 聚集的圖形。又在製造 CNT 的過程中，經常會夾雜大量的雜質，因此在摻入高分子前必須先做前處理使 CNT 純化。利用超音波震盪方式，能短暫的將團聚碳管中的雜質與 CNT 分開，又因為 CNT 與雜質的比重不同，進而將碳管與雜質分離。但由於表面沒有作改質的動作，因此短暫分離的 CNT 仍會受強大的表面能影響，當靜置一段時間後恢復其團聚的現象，圖 4-2 為 CNT 經過超音波振盪後靜置 24 hr 後的 SEM 圖形。

在經過前處理後，過濾掉部份的雜質，會使得攪拌混合時，碳管與高分子的密合性更佳，並且使雜質影響導電程度降到最低。

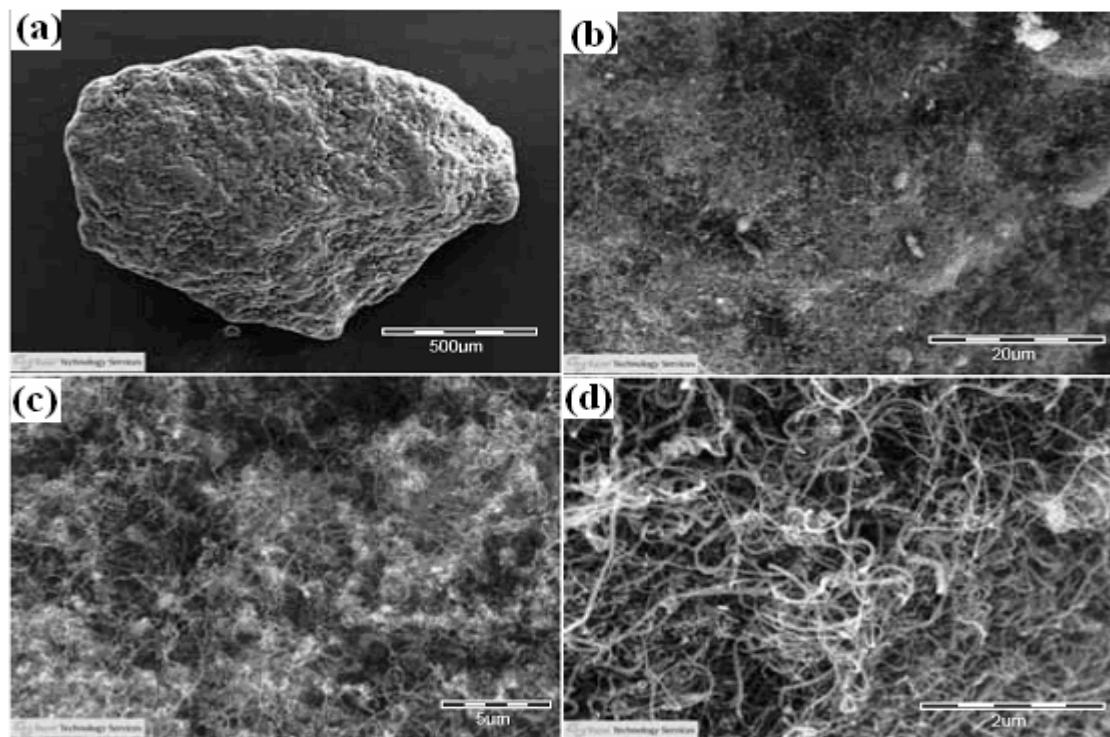


圖 4-1 不同比例下，團聚 CNT 的 SEM 影像

(a)500um;(b)20um;(c)5um;(d)2um

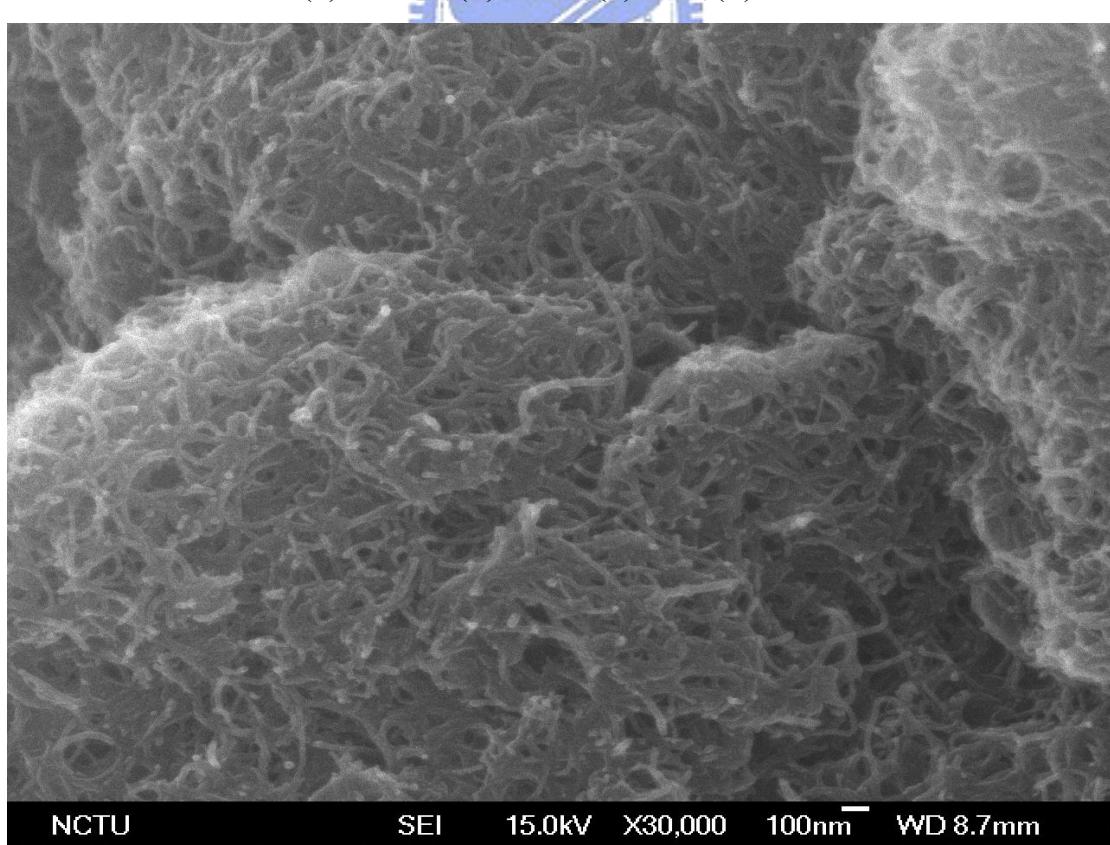


圖 4-2 超音波震盪後靜置 24hr 的 CNT

4.1.2 攪拌時間與導電性關係

本實驗採用機械共混法，利用高剪切力作用將 CNT 均勻的分散於高分子中，隨著攪拌時間的不同，碳管分散程度也會有差異。實驗中採用 0.25wt%、0.5wt%、1wt%、2wt%、3wt%、4wt% 以及 5wt% 共七種不同的碳管比例，透過不同的攪拌時間，比較其導電性，如圖 4-3。

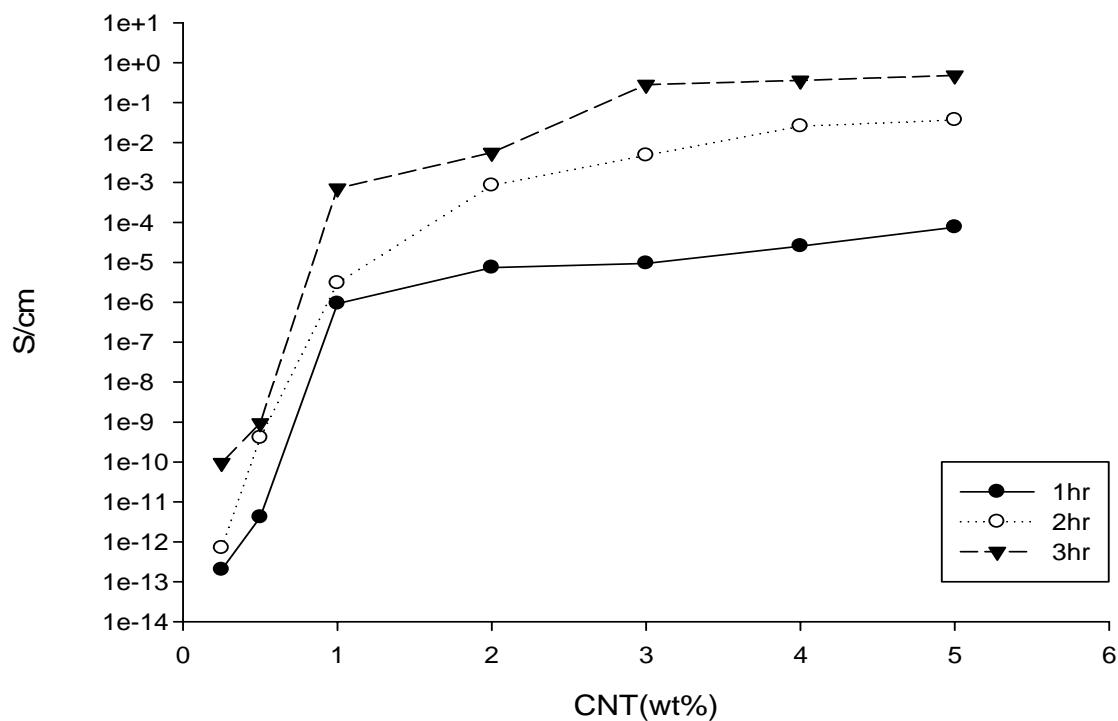


圖 4-3 攪拌 1hr、2hr 及 3hr 導電性比較

由圖 4-3 可得知，當攪拌時間拉長時，CNT-PDMS 複合物的導電性會逐漸提升，高速轉動下的能量使得 CNT 分散於 PDMS 中，攪拌的時間越長，CNT 在 PDMS 中越容易搭接形成導電網絡。但攪拌超

過 3hr 以後，由於溶劑的揮發，使得 PDMS 變的越來越濃稠，黏滯性增加使攪拌困難，不利於後續加工，並且在 4hr 的實驗中發現，其導電性與 3hr 實驗相差不多。在考慮到導電性與後續的加工性，本實驗將攪拌 3hr 定作主要時間參數。

4.1.3 不同比例 CNT 與導電性關係

添加不同比例的 CNT，經過充分的攪拌後，能得到多種導電程度的高分子複合物，也因其導電能力的差異，而有不同的用途，材料電性質分類如第二章，圖 2-1 所示。

本實驗所採用的 CNT 導電性 $>10^4 \text{ S/cm}$ ，透過不同比例的添加，使得其對應的導電性能用於不同的範疇及領域。圖 4-4 為不同比例 CNT-PDMS 攪拌後塗佈在載玻片的外觀。

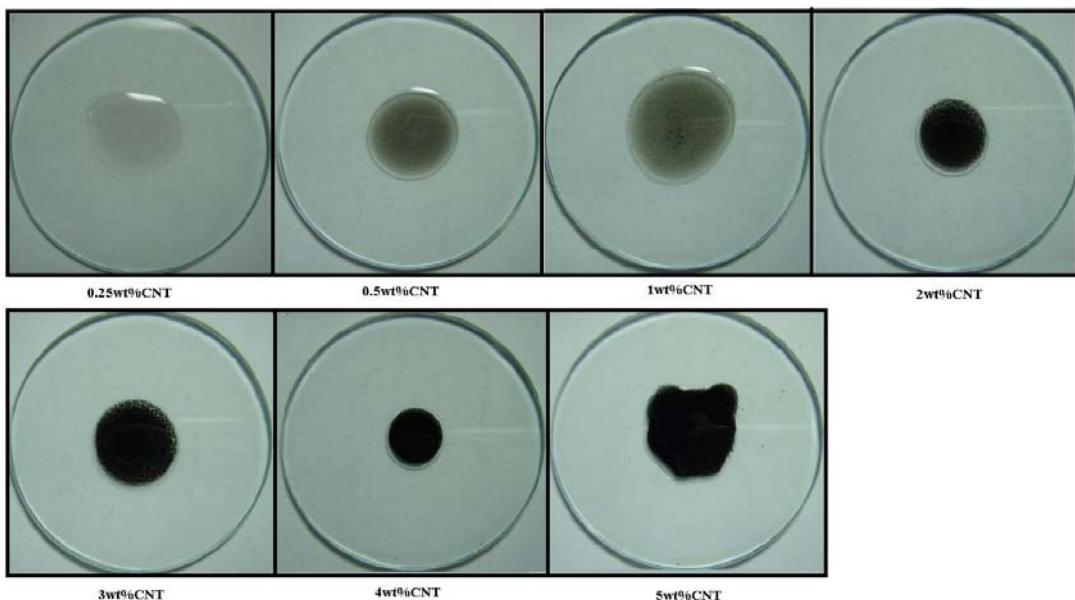


圖 4-4 不同比例碳管經 3hr 混合後塗佈於載玻片上

在經由 3hr 的充分攪拌後，圖 4-5 顯示不同比例 CNT-PDMS 的導電性。圖 4-6 為 0.25wt%CNT 分散於 PDMS 中的 SEM 影像，圖中顯示原本團聚的碳管在經過 3hr、20000 轉高剪切力的作用下，碳管的長度從 10um 被切斷成僅剩 0.5~3um，雖然長度縮減了，但是卻形成更多的碳管分支，使得導電體增加，提供了更多搭接的機會，當碳管互相接觸或者很接近時，電子就能透過穿隧效應躍過能量障礙傳遞出去，因此使原本不導電的絕緣體，開始具有導電特性，但有限的導電體無法將大量的電子傳遞，0.25wt%的 CNT 導電特性仍接近於絕緣體，沒有應用的價值。



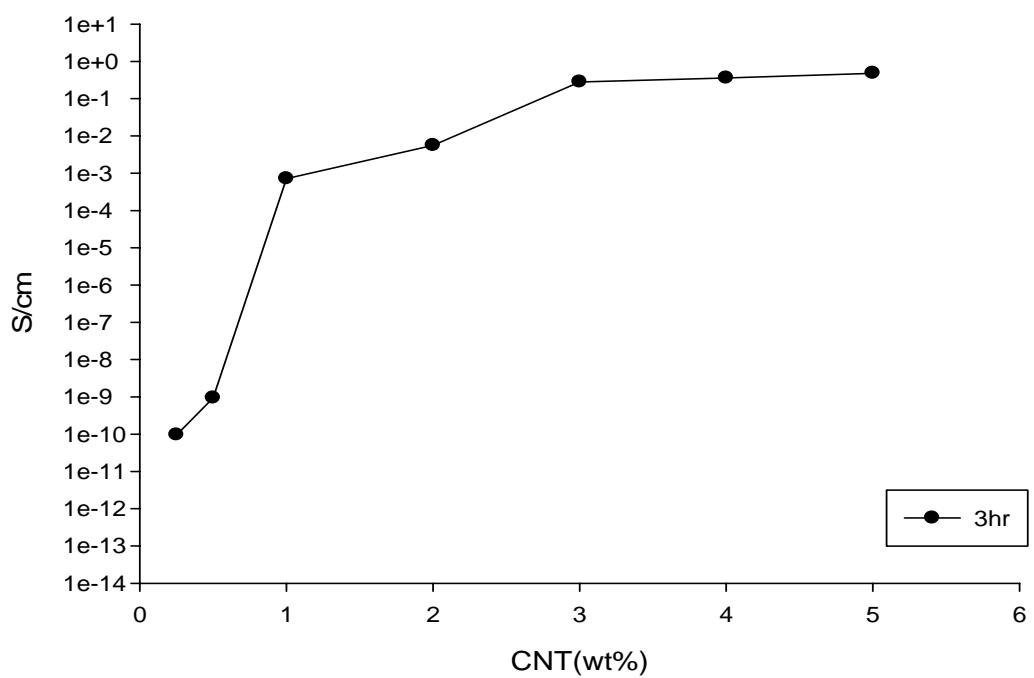


圖 4-5 不同比例 CNT 的導電性

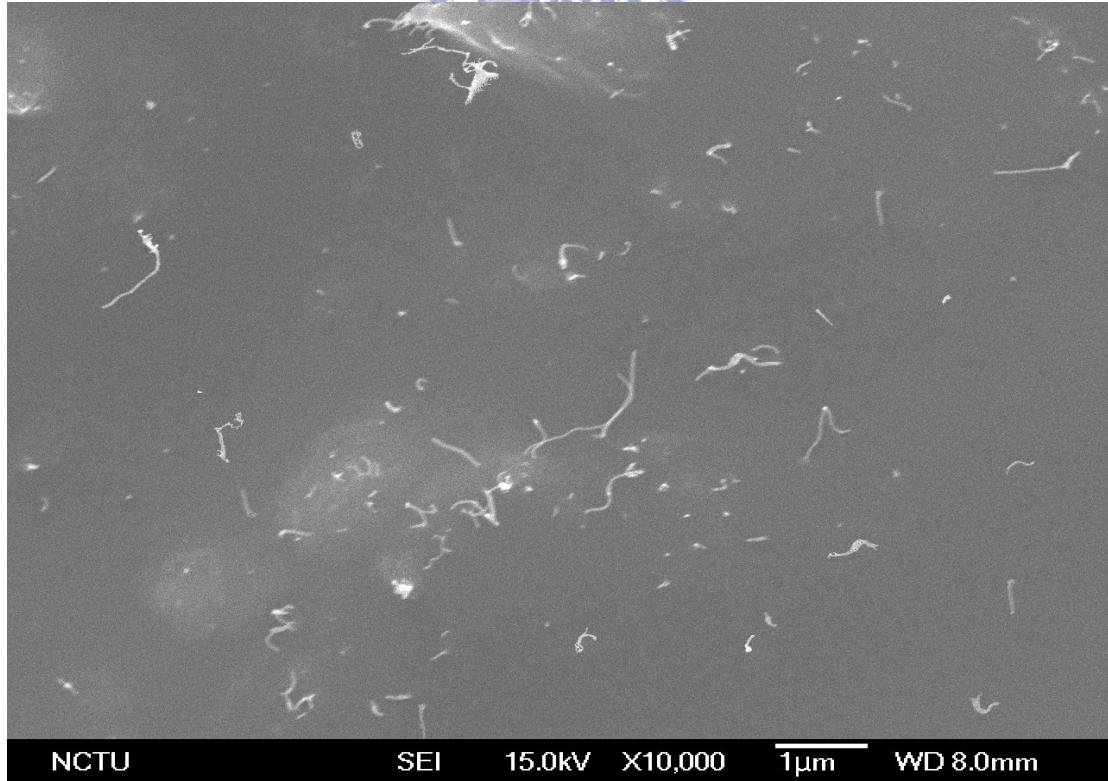


圖 4-6 0.25wt% CNT in PDMS

相較於第二章(圖 2-2)，探討導電高分子於工業上應用，本實驗在添加 0.5wt%CNT 時，導電率達到 $9.4 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$ ，已達到靜電消散的範圍。圖 4-7 為 0.5wt%CNT 的 SEM 圖，可以清楚的發現，CNT 的量比 0.25wt%CNT 要來的多，並且其分散性良好。

當 CNT 添加到 1wt% 時，導電性獲得了大幅度的提升，與 0.5wt% 做比較，整整提升了 6 個 order，其相對應的 SEM 圖可參照圖 4-8、4-9。與文獻的曲線相比較，在 0.5wt% 與 1wt% 交界處有著很大的轉折，可看作下滲濾閥值，當 CNT 含量超過下滲濾閥值時，高分子中導電體大量的搭接，導致導電性突然躍升了數個 order，CNT-PDMS 複合材料的導電性由原本的接近絕緣體提升至半導體的範圍，在此範圍內的導高分子可用來做 EMI 遮蔽。



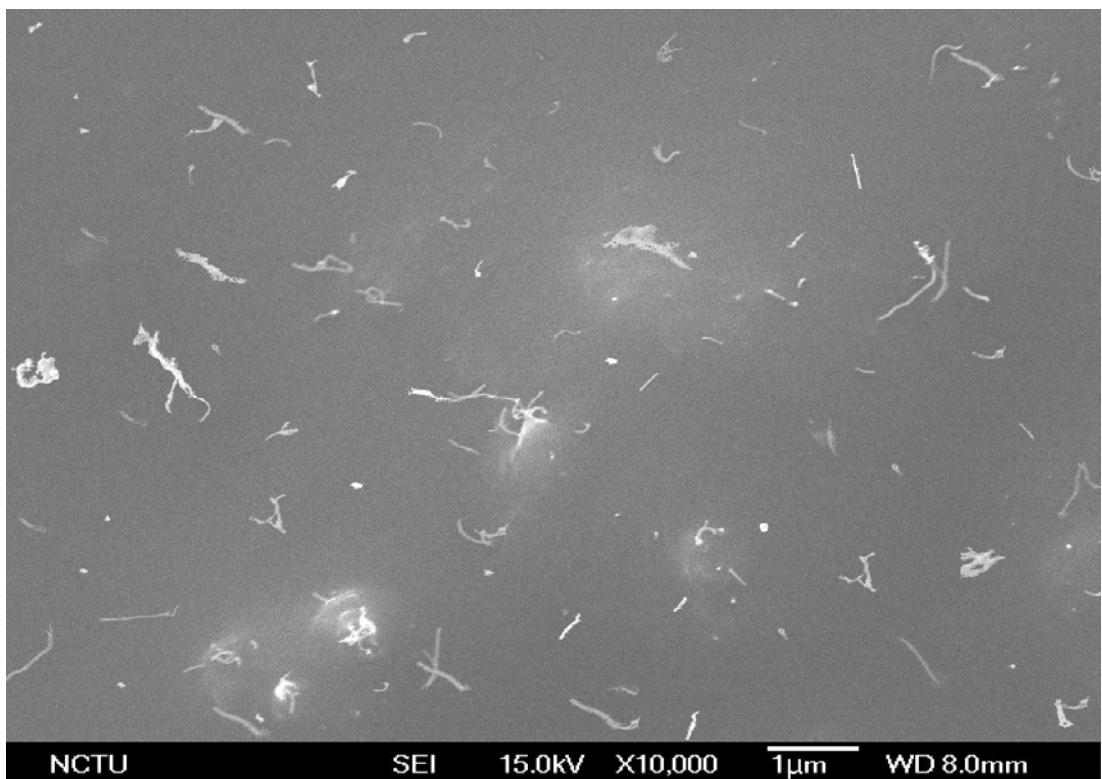


圖 4-7 0.5wt%CNT in PDMS

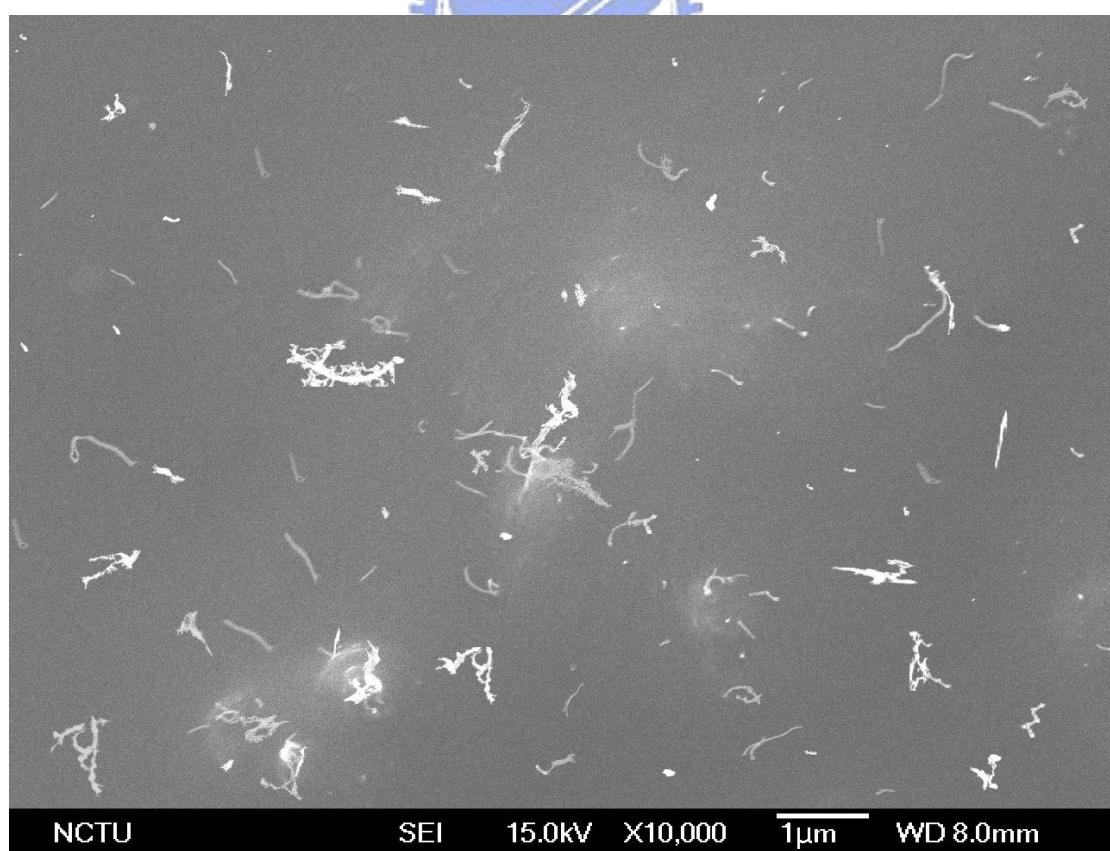


圖 4-8 1wt%CNT in PDMS

當 CNT 含量達到 3wt%時，導電性曲線漸漸的趨於平緩，比較 3wt%與 5wt%的導電性，其導電性僅僅差距 $0.198\text{S}/\text{cm}$ ，相對於 0.5wt% 與 1wt%差距 6 個 order，明顯是可以忽略的，然而 5wt%CNT 的添加量卻是 3wt%的 1.67 倍，在成本方面提升了不少，3wt%雖然不是實驗中導電性最佳的含量，但是卻是最符合經濟效益的。而導電性趨緩的情形，參照第二章的文獻，導電體形成貫穿的連續鏈，導電複合材料的電阻率取決於導電材料本身的電阻率、導電材料界面之間的電阻率和導電鏈的數量，而當導電體的數量達到一定的值時，額外的導電體則會重疊於原有的網絡上，對整體的導電性質提昇不大。



比較圖 4-9、4-10、4-11 及 4-12，在 SEM 的觀察下，當 CNT 含量 3wt%時，表面型態是均勻的分布，然而在 4wt%時開始出現了 CNT 聚集成束的外觀，多餘的 CNT 沒有形成新的網絡，而是與鄰近的網絡搭接成束，5wt%的圖形更可觀察出聚集成整片的碳管，在圖的右上角呈現。在達到上滲濾閥值後，導電性的提升不再是劇烈的變化，而是呈現緩慢的成長，由實驗得知，3wt%CNT 處於導電曲線的上滲濾閥值，是導電性轉折點，因此 3wt%CNT 為實驗的最佳參數。

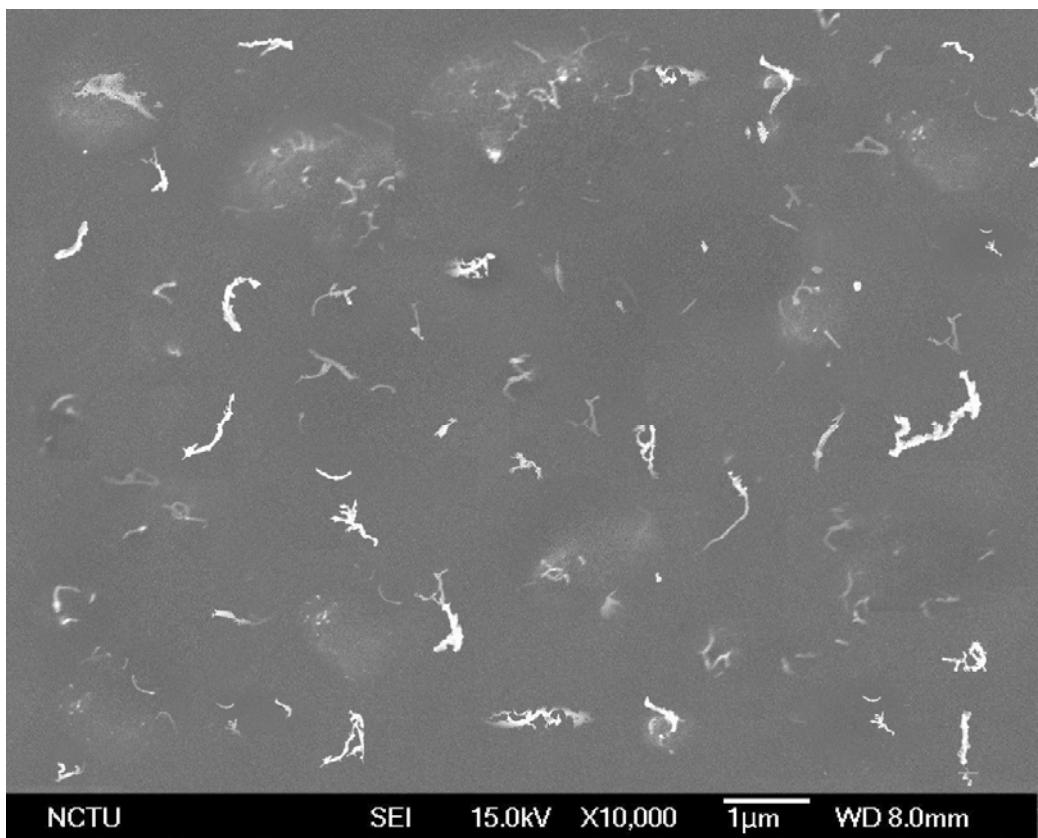


圖 4-9 2wt%CNT in PDMS

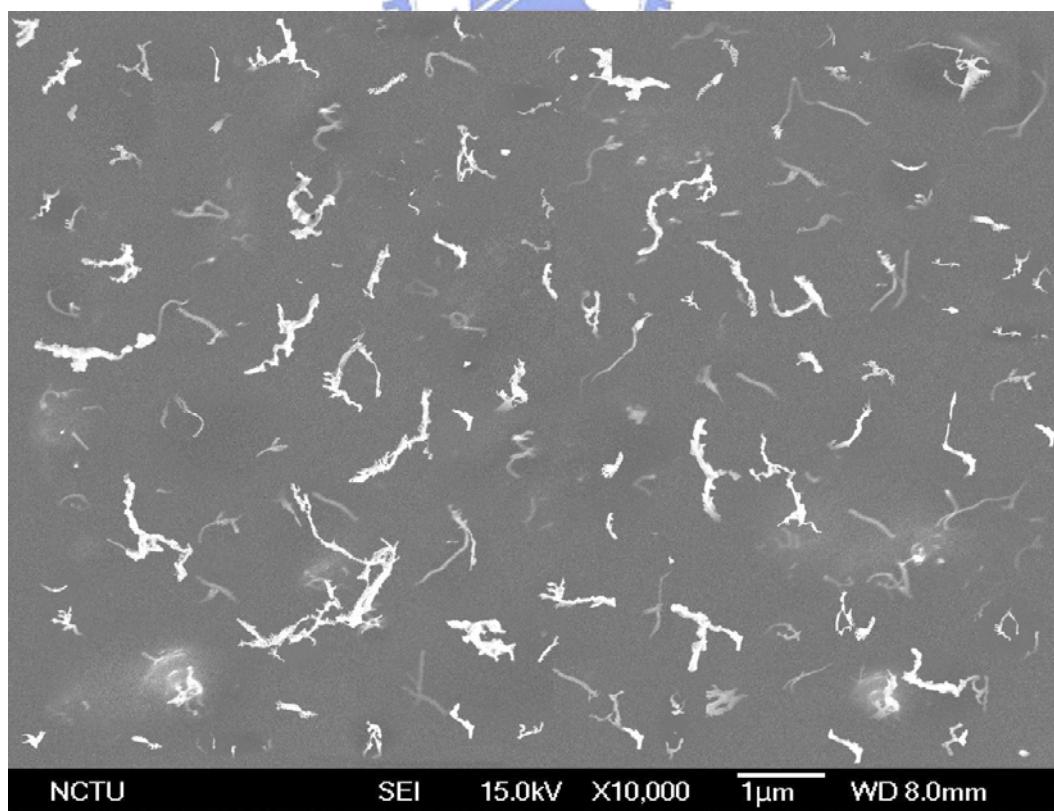


圖 4-10 3wt%CNT in PDMS

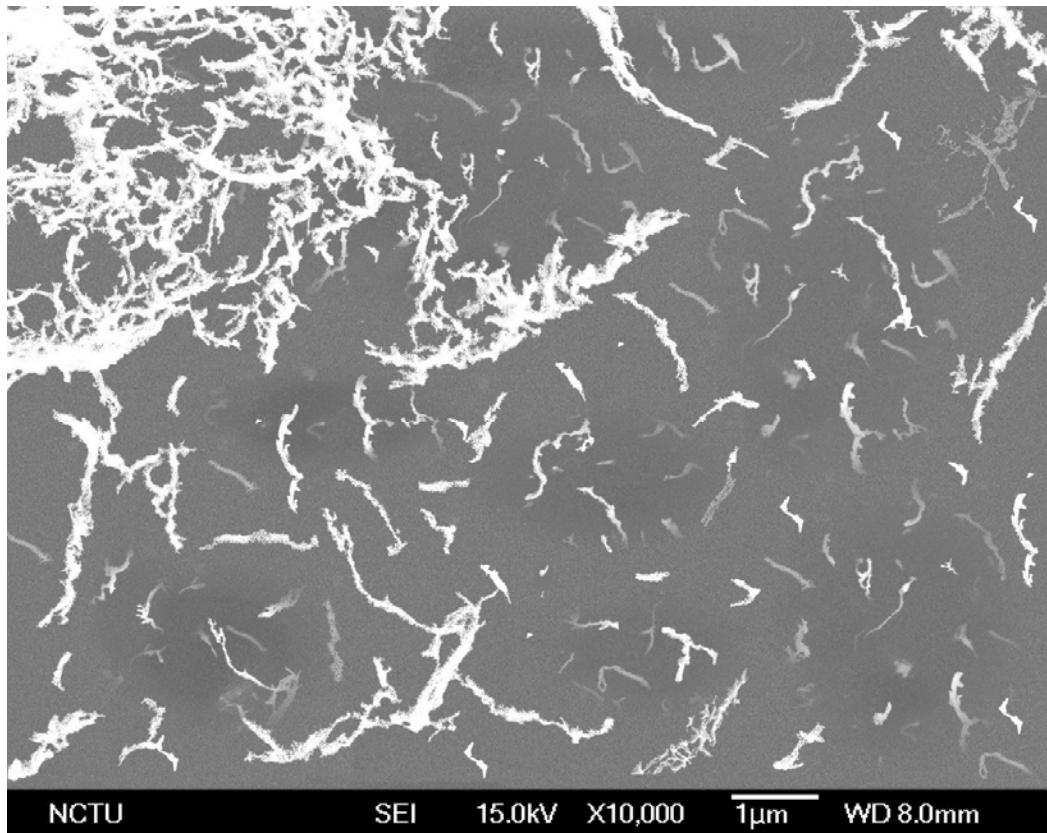


圖 4-11 4wt%CNT in PDMS

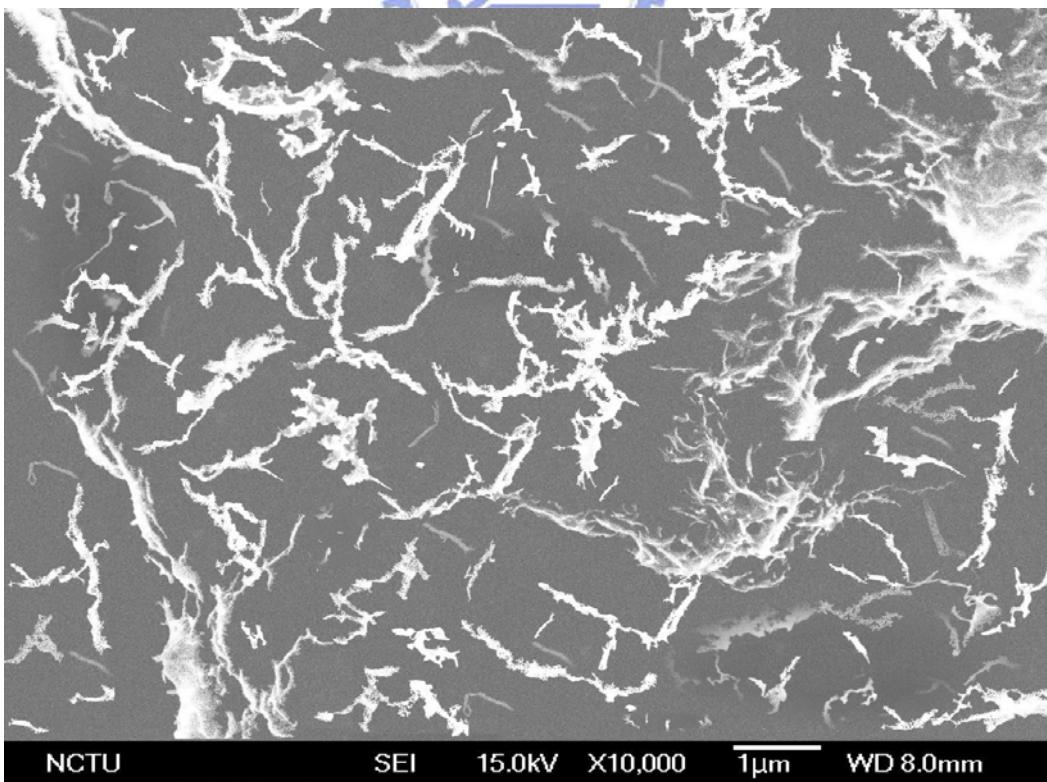


圖 4-12 5wt%CNT in PDMS

4.2 分散劑與 CNT-PDMS 的作用

複合型的導電高分子的優點是在固化後，電性將不會再改變，因為導電物質已牢牢的與高分子做結合，這一點與本質型導電高分子恰恰相反，雖然複合型導電高分子無法像本質型導電高分子一樣，擁有近似金屬的導電性，但其導電穩定性，卻也使它在工業界上佔有一席之地。

接下來討論導電穩定性，複合型導電高分子的穩定性與分散後再團聚現象有關，均勻分散在高分子中的導電體，因其奈米特性，會傾向再團聚。本實驗中攪拌過後的 PDMS，分別在靜置 1、3、5、7 天後再做成試片量測電性，比較導電穩定性，結果顯示導電性在第 3 天就發生明顯 decay 的現象，而第 7 天的 sample 導電性更是比第 1 天降了 6 個 order，如圖 4-13 所示，載玻片上的高分子用肉眼就能看出有團聚的現象，證明高分子的穩定性不佳，使得攪拌後 1 天與 1 週後的導電性有著明顯的差距，如圖 4-14 所示。因此在此導入高分子分散劑，目的在使得 CNT 在經由攪拌後，使得分散劑均勻的分布在管壁，形成空間障礙，避免碳管的再團聚。

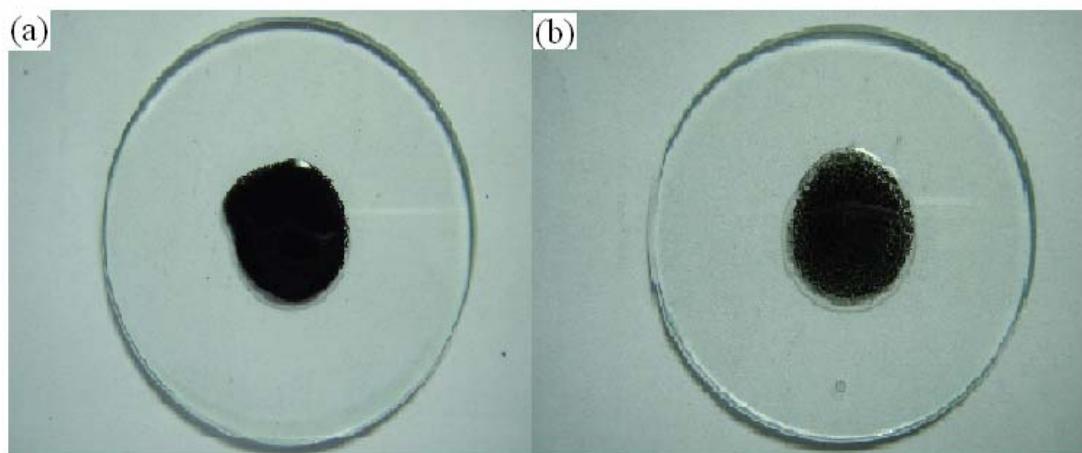


圖 4-13 (a)3wt% CNT 置放 1day , (b)3wt% CNT 置放 7days

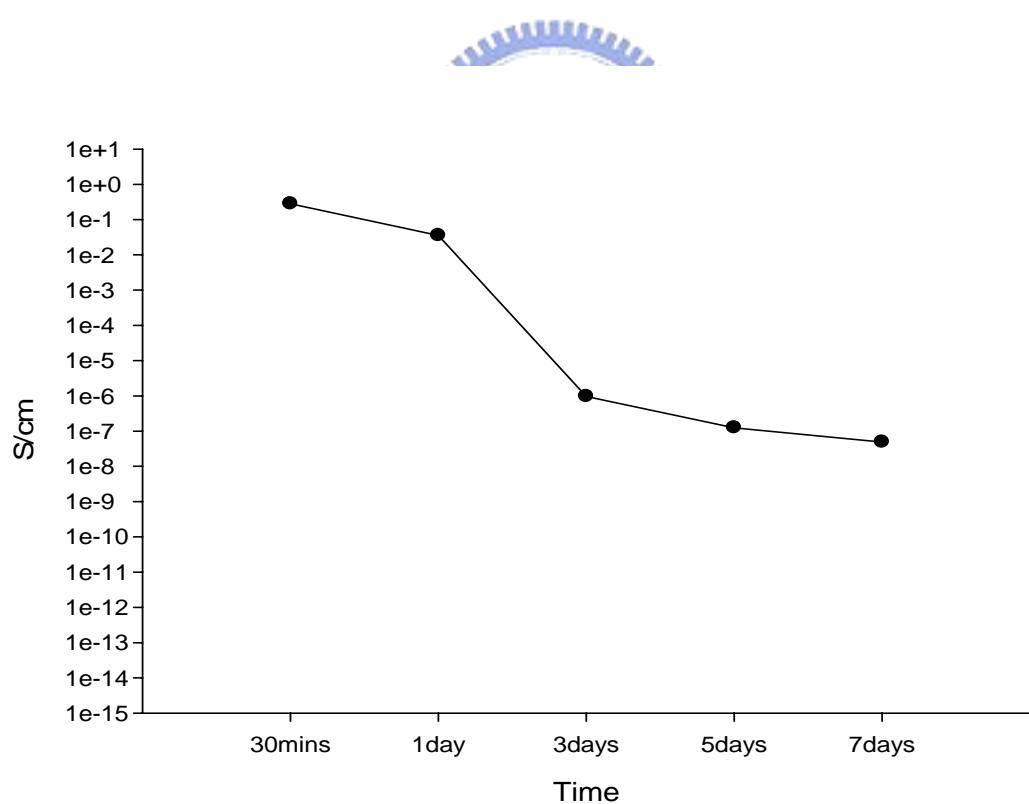


圖 4-14 靜置 CNT 不同時間參數下，導電性比較

本實驗使用了五個參數的分散劑，分別是 CNT 重量的 10wt%、20wt%、30wt%、40wt% 及 50wt%，後續量測其電性並探討穩定性。如圖 4-15 所示，在電性方面，當分散劑量逐漸增加時，導電高分子的導電性呈現緩慢的上昇，表示分散劑能增加 CNT 在 PDMS 中的分散，當劑量在 30wt% 時有導電峰值，但當添加至 40wt% 時，發現導電性呈現急驟的下降，甚至到 50wt% 時導電性更是比 30wt% 下降了 5 個 order，此特性可能是當分散劑量過大時，過多的自由高分子鏈發生橋聯，橋聯的碳管使導電性下降。

為了探討其穩定性，選用 30wt% 的分散劑量，攪拌過後靜置不同的時間，取 sample 作量測。圖 4-16 所示，高分子導電性在靜置不同的時間下，導電性沒有很大的差別，比較置放 1 天與 2 個月的 sample，導電性只些微降低 1.33 S/cm，在此可斷定，高分子分散劑在碳管的分散過程中，扮演了很重要的角色，不僅僅些微提升分散程度，分散劑的包覆更使得原本傾向團聚的碳管，保持分散。穩定的導電性，使複合型導電高分子在工業上的用途更加廣泛。

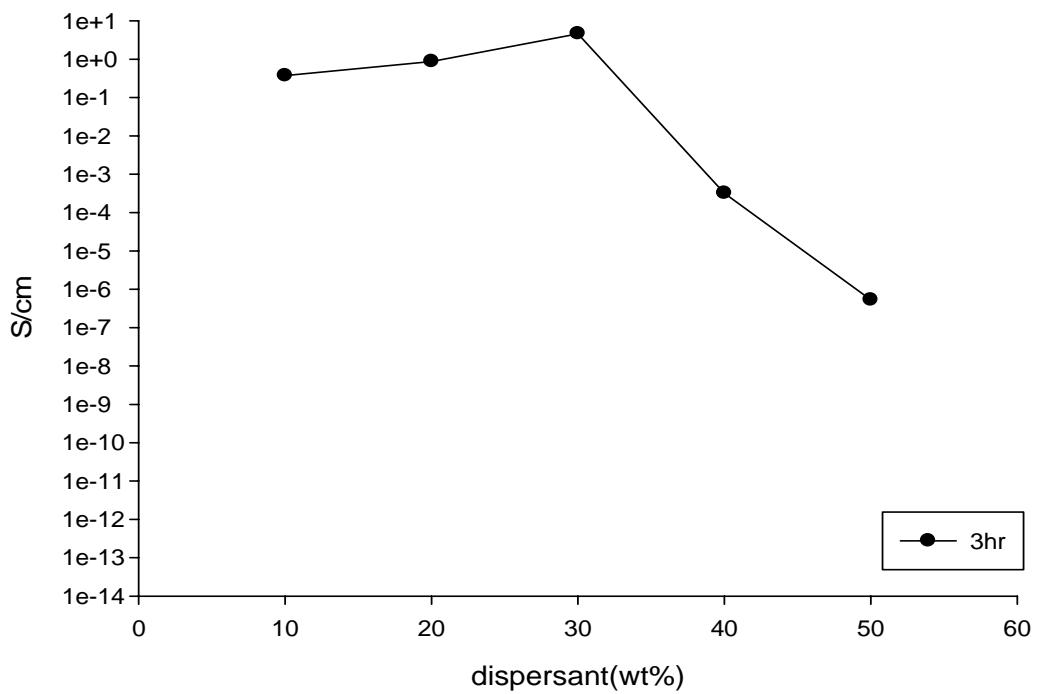


圖 4-15 不同比例分散劑對導電性的影響

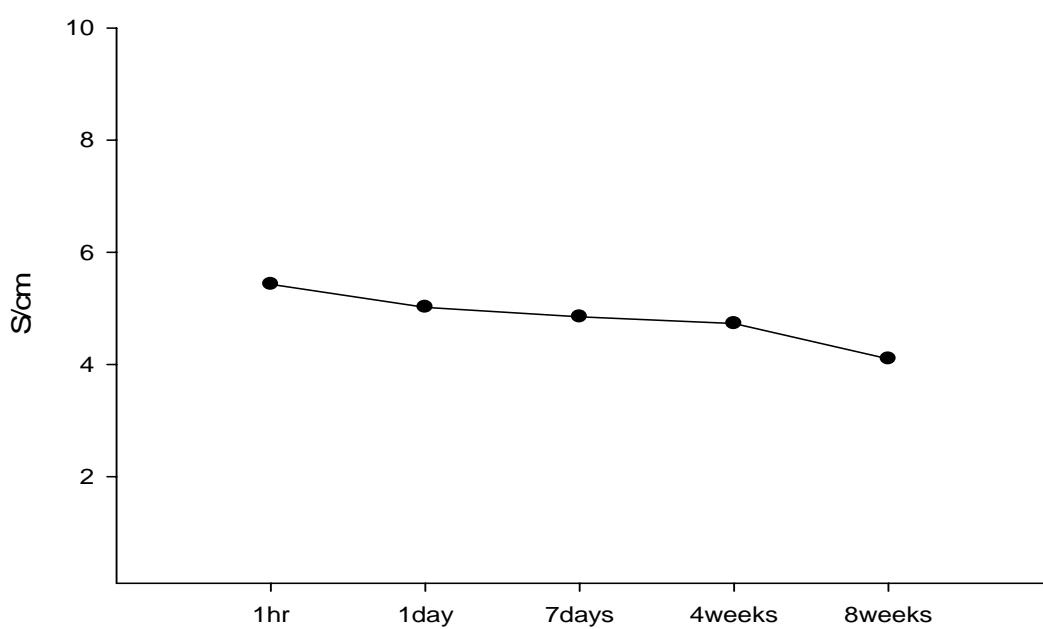


圖 4-16 添加 30wt% 分散劑後的導電穩定性

4.3 CB-PDMS

4.3.1攪拌時間與導電性關係

本實驗設計七個不同 CB 的比例，分別為 5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、25wt%、30wt% 及 40wt% 碳黑用量。如同 4-1 節，一樣對碳黑做 1hr、2hr 以及 3hr 的攪拌，比較 CB 與 CNT 對於攪拌時間的相關性。由圖 4-17 可得不同攪拌時間與導電性的比較，實驗發現，與 CNT 一樣，攪拌的時間越長，導電性越好。

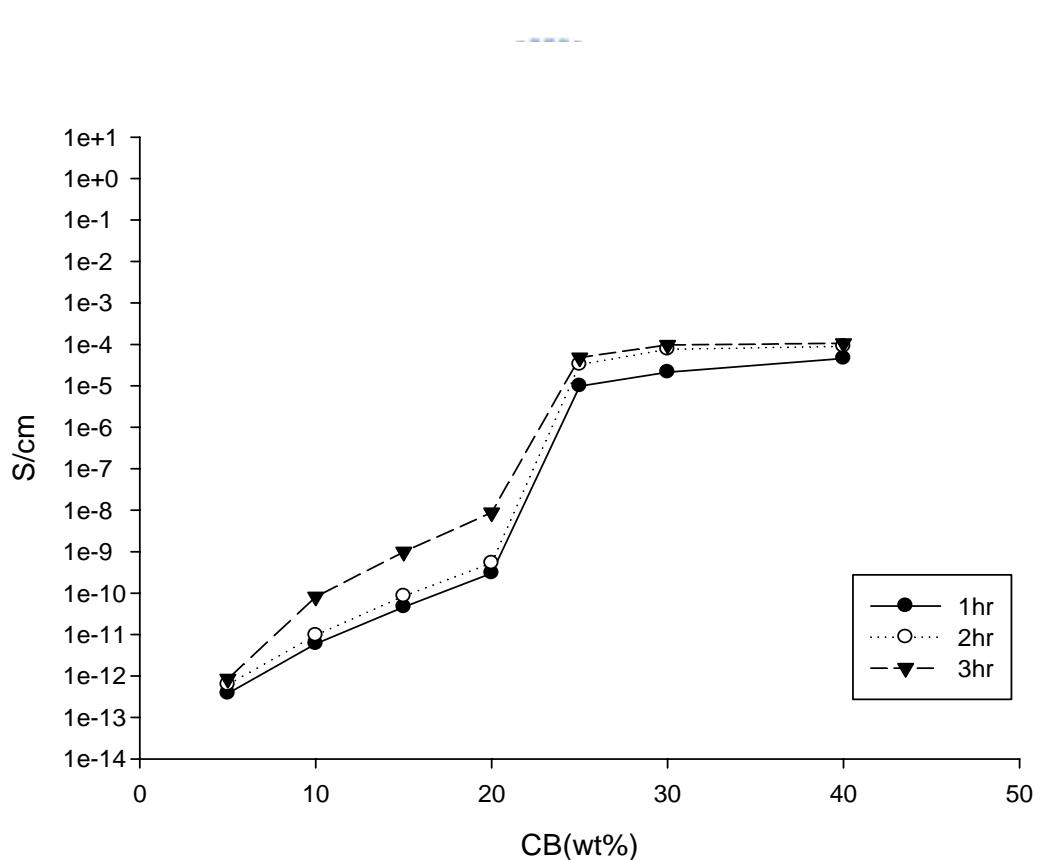
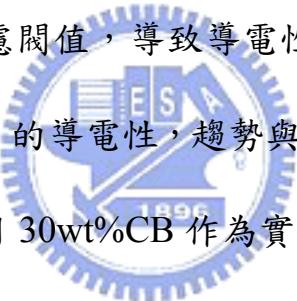


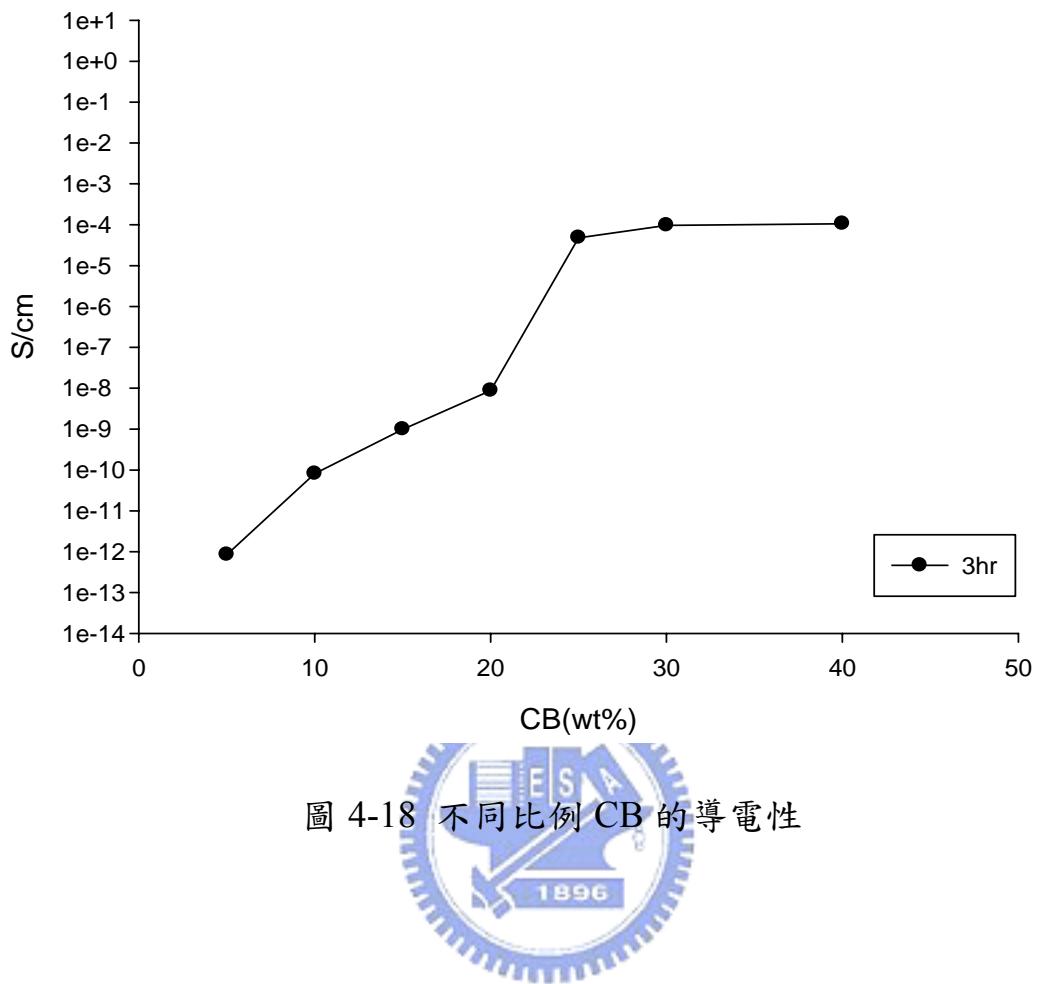
圖 4-17 CB 在不同攪拌時間下對導電性的影響

攪拌超過 3hr 後 CB-PDMS 複合物會呈現高黏滯狀態，繼續攪拌 30 分鐘後，發現複合物難以繼續攪拌，對 3hr 與 3.5hr 的 sample 做電性比較，發現 3.5hr 的 sample 並無法明顯提升，因此選用攪拌 3hr 做為實驗參數。

4.3.2 不同比例 CB 與導電性關係

針對不同比例的 CB，導電性如圖 4-18。在 20wt%與 25wt%中間瞬間導電性提升了 4 個 order，如同 CNT-PDMS 導電複合材料，驗證了複合型導電高分子的導電機理；當高分子中的導電體累積到一定值時，導電體將會突破滲濾閥值，導致導電性大幅的提升。由圖 4-18 比較 30wt%與 40wt% CB 的導電性，趨勢與碳管的相同，均是呈現非常緩慢的成長，在此選用 30wt%CB 作為實驗的參數。





4.4 分散劑與 CB-PDMS 的作用

實驗再以 10wt%、20wt%、30wt%、40wt% 與 50wt% 的分散劑用量，對 CB-PDMS 作一系列比較，結果於圖 4-19 顯示，當分散劑用量慢慢提升時，導電性也會相對的提升，這點與 CNT 相同，供應至 30wt% 的分散劑時導電性有峰值，然而超過 30wt% 時，導電性便急驟下降，此趨勢與 CNT 部分幾乎完全吻合。

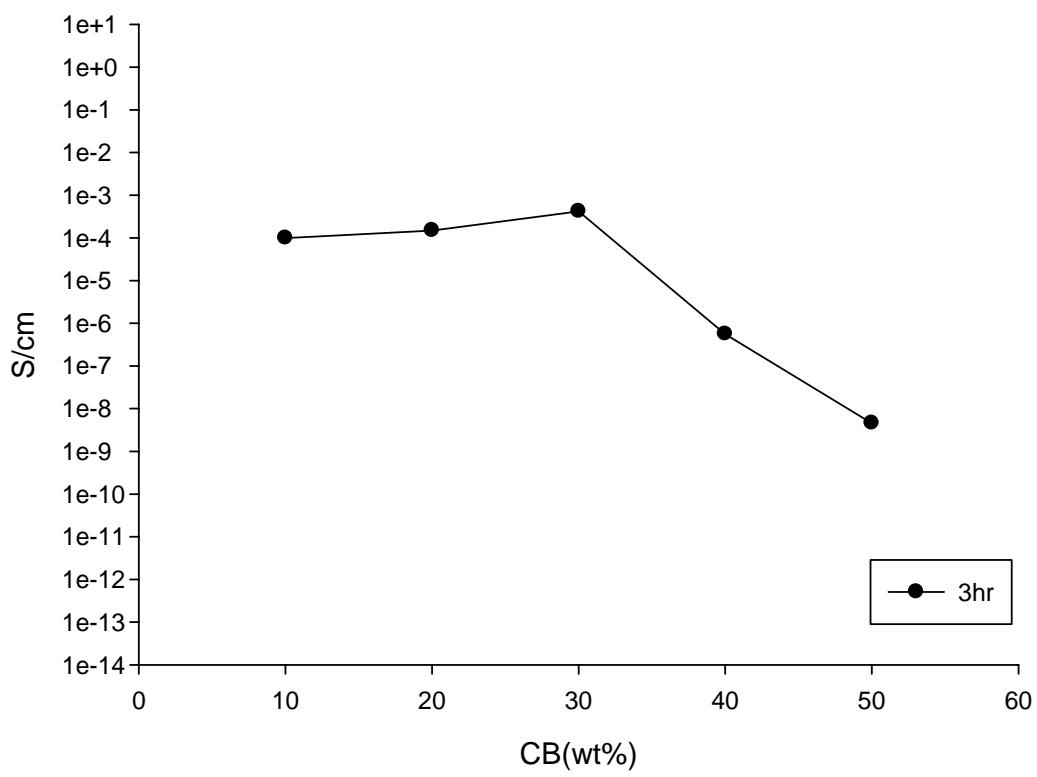


圖 4-19 不同比例分散劑對 CB-PDMS 導電性的影響

加入 30wt% 分散劑與沒摻分散劑的樣品做比較，發現整體導電性也獲得提升。綜合 CNT 與 CB 的結果，不管導電體的型態為何，分散劑均能有效的包覆於奈米粒子上，除了增加分散性而提升導電性外，更能使奈米粒子穩定的分散，而達到實驗導電的再現性。

4.5 超音波震盪與高剪切力攪拌的比較

本論文採用高剪切力機械共混法來將 CNT 與 CB 均勻分散於 PDMS 中，其用意在透過強烈的攪拌機制中，透過 20000 轉葉片分散團聚的 CNT 與 CB，並藉由高分子分散劑使其穩定於高分子。論文後段針對超音波震盪與高剪切力攪拌兩種物理混合法做了簡單的比較。如圖 4-20 所示；(a)~(d)圖均為含量 1wt% 的 CNT，經由超音波震盪過的 CNT 在靜置 3 天後，如圖 4-20 (a)，發現團聚的現象，而在經過 2 個月後，如圖 4-20 (b)，在瓶底出現大片的團聚 CNT。結果表示經過超音波震盪並無法確實的將 CNT 基團給打散，導致高分子分散劑沒有確實的包覆 CNT，使其均勻的分散於 PDMS 中。圖 4-20 (c)、4-20 (d)則為經由高剪切力攪拌後，放置 3 天與 2 個月的對照圖，可以明顯發現，碳管均勻的分布在 PDMS 中，經過 2 個月仍沒有明顯團聚的現象。

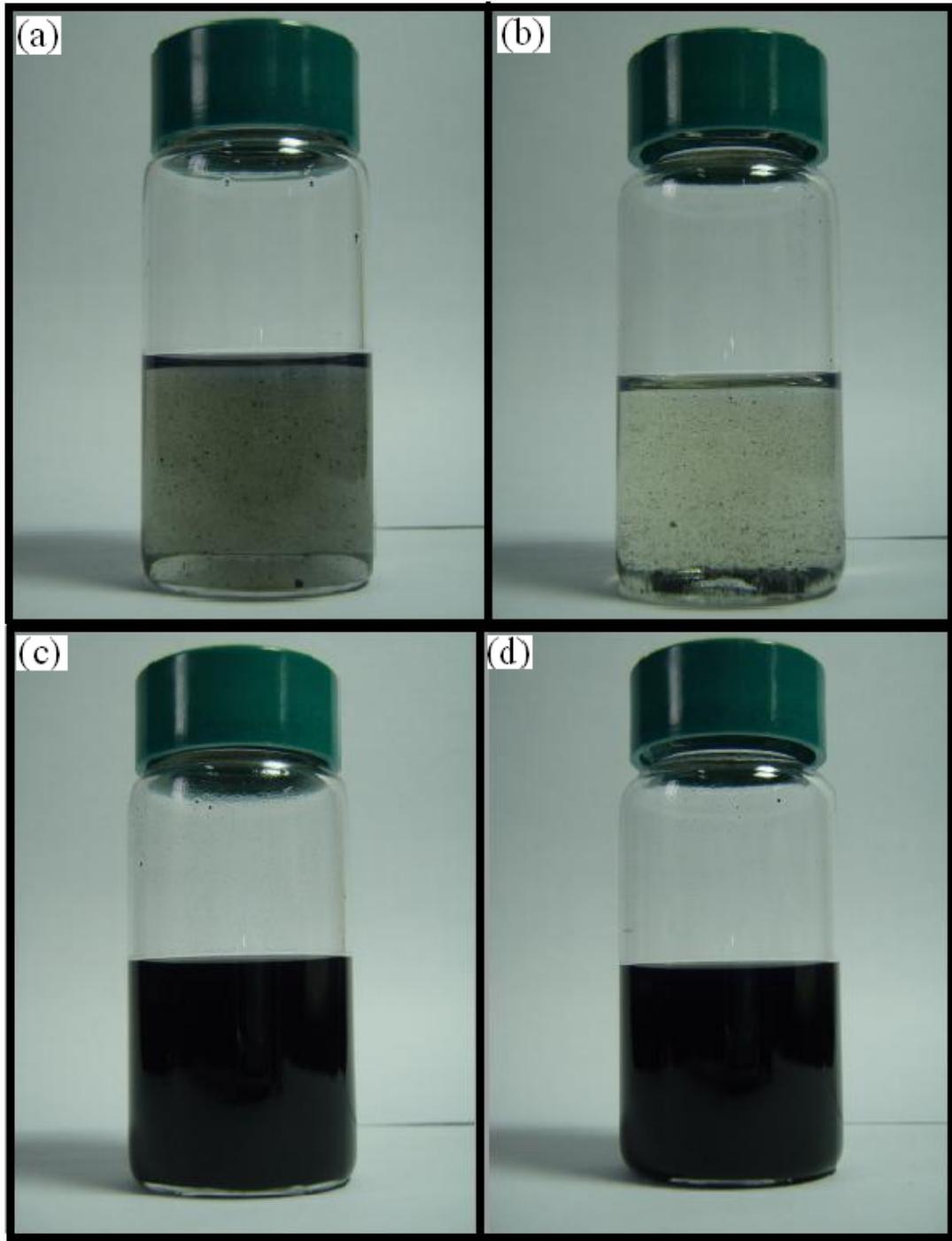


圖 4-20 (a)超音波震盪 3hr 後靜置 3 天;(b) 超音波震盪 3hr 後靜置 2 個月;(c)高剪切力攪拌後靜置 3 天;(d) 高剪切力攪拌後靜置 2 個月

五、結論

1.利用 20000 轉高剪切力葉片將 CNT 與 CB 均勻的分散在 PDMS 中，經過 3hr 的攪拌能獲得最佳導電性的複合型導電高分子。CNT 的最佳添加比例為 3wt%其導電性可以提升到 10^{-1} S/cm；CB 的最佳添加比例為 30wt%其導電性可提升到 10^{-4} S/cm。

2.未摻雜高分子分散劑的 sample，導電性會隨著團聚現象而遞減，靜置 7 天的 sample 與 1 天的導電性由 10^{-1} S/cm 降至 10^{-7} S/cm，其原因為導電體無法穩定的分散於高分子中，團聚現象使導電性下降。



3.對 CNT 與 CB 而言，高分子分散劑最佳化的比例均為 30wt%，在攪拌過程加入高分子分散劑，不僅可使導電性提升，更可使 PDMS 的導電性維持 2 個月不下降。

4.利用超音波震盪的方式，無法確實的將奈米團聚粒子分散，使其均勻的與高分子分散劑作用；本實驗使用的高剪切力機械共混法能將奈米粒子打散並且經由 3hr 的攪拌，使奈米粒子均勻分散於高分子中，達到提升導電性的效果。

六、參考文獻

- [1] 黃仁豪， “抗靜電/靜電消散之導電塑膠材料及應用簡介” ，
工業材料，102期，84，6。
- [2] Alan J. Heeger, “Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials”, Synthetic Metals, 125, 1(2001).
- [3] 林景正、賴宏仁， “奈米材料技術與發展趨勢” ，工業材料，
153，95，1999。
- [4] 莊東漢、林清彬， “防電磁波干擾之金屬化塑膠粒暨其射出成
形產品” ，科學發展月刊，28，6期，2000。
- [5] D. Kumar and R. C. Sharma, “Advances in conductive polymers”,
European Polymer Journal, 34, 8(1998).
- [6] 張佐光， “功能複合材料” ，新材料與應用技術叢書，2006。
- [7] 曾戎、曾漢民， “導電高分子複合材料導電通路的形成” ，材
料工程，10期，9-13頁，1997。
- [8] Bruggeman D A G, “Calculations of various physical constants of
heterogeneous substance. The dielectric constants and conductivity
of isotropic substance” , Ann Phys, 24, 636-699(1935).
- [9] 劉東、王鈞， “玻璃鋼/複合材料” ，6期，18-20頁，2001。
- [10] 湯浩、陳欣方， “高分子材料科學與工程” ，12卷，2期，1996。
- [11] 大澤映二， “化學(日)” ，25，854，1970。

- [12] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O. Brien, et al, “The Formation of Long Carbon Chain Molecules during Laser Vaporization of Graphite”, Nature, 109, 359-363(1986).
- [13] J. A. E. Gibosn, “Early nanotube”, Nature, 359, 369(1992).
- [14] P. G. Wiles, J. Abrahamsion, “Carbon fiber layers on arc electrode, Their properties and cooldown behavior”, Carbon, 16, 341(1978).
- [15] P. G. Wiles, J. Abrahamsion, B. I. Rhoades, “Abstract in proceedings of 14th Biennial Conf”, Carbon(1979).
- [16] S. Iijima, “Helical microtubes of graphitic carbon”, Nature, 354, 56(1991).
- [17] S. Iijima, T. Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”, Nature, 363, 603(1993).
- [18] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. Devries, “Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes”, Nature, 363, 605(1993).
- [19] M. S. Dresselhaus G. Dresselhaus, and R. Saito, “Physics of carbon nanotubes”, Carbon, 33 ,883(1995).
- [20] L. S. K. Pang A. M. Vassallo, and M. A. Wilson, “Fullerenes from coal”, Nature, 352, 480(1991)
- [21] C. Dekker, “Carbon nanotubes as molecular quantum wires”, Physics Today, page22-28(1999).
- [22] M. S. Dresselhaus, “Carbon nanotubes”, Carbon, 33, 7, 871-872(1995).
- [23] T. W. Ebbesen, et al, “Electrical conductivity of individual carbon nanotubes”, Nature, 382, 54-56(1996).

- [24] B. I. Yakobson, “Mechanical relaxation and intramolecular plasticity in carbon nanotubes”, Appl. Phys. Lett., 72, 918(1998).
- [25] P. Poncharal, Z. L. Wang, and W. A. de Heer, “Carbon Nanotube Quantum Resistors”, Science, 280, 1744-1746(1998).
- [26] J. Cumings and A. Zettl, “Low-Friction Nanoscale Linear Bearing Realized from Multiwall Carbon Nanotubes”, Sciecne, 289, 602(2000).
- [27] P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte, and W. A. de Heer, “Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotube”, Science, 283, 1513-1516(1999).
- [28] A. M. Fennimore T. D. Yuzvinsky et al, “Rotational actuators based on carbon nanotubes”, Nature, 424, 408-410(2003).
- [29] T. W. Ebbesen, and P. M. Ajayan, “Large-scale synthesis of carbon nanotube”, Nature, 358, 220-222(1992).
- [30] Hsu, W. K., M. Terrones, J. P. Hare, H. Terrones, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton, “Electrolytic formation of carbon nanostructures”, Chemical Physics Letters, 262, 161-166(1996).
- [31] 張柏生， “共混高聚物-碳黑複合材料的導電規律” ，現代塑料加工應用，8卷，3期，59-62頁，1996。
- [32] 郭衛紅、汪濟奎， “現代功能材料及應用，新材料與應用技術叢書” ，2006。
- [33] B. H. Jo et al, “Three-dimensional micro-channel fabrication in polydimethylsiloxane(PDMS) elastomer”, IEEE, 9, 1(76-81).
- [34] X. Niu et al, “Characterizing and Patterning of PDMS-Based

- Conducting Composites”, Advanced Materials, 19, 2682-2686(2007).
- [35] K. G. Klemic et al, “Micromolded PDMS planar electrode allows patch clamp electrical recordings from cells”, Biosensors and Bioelectronics, 17, 6-7, 597-604(2002).

