

高脈衝 UV 雷射直寫網印石墨烯薄膜於電極成型之探討

Investigation of Electrode Forming of Screen-printed Graphene Films by Using High Pulsed Ultraviolet Laser Direct Writing

曾釋鋒、蕭文澤、張天立

Shih-Feng Tseng, Wen-Tse Hsiao, Tien-Li Chang

本研究以高脈衝奈秒紫外光 (ultraviolet, UV) 雷射直寫搭配影像拼接技術 (stitching technologies)，應用於石墨烯 (graphene) 薄膜沈積在玻璃基板之電極成型與雷射加工參數交互作用探討。石墨烯薄膜剝蝕機制採雷射加工參數調控，包括雷射脈衝能量密度、雷射脈衝重複頻率和振鏡掃描速度。此外，雷射脈衝重複頻率和振鏡掃描速度可用於計算光斑重疊率和討論電極成型之品質。實驗最後使用三維共焦顯微鏡和掃描式電子顯微鏡量測雷射電極成型後之絕緣線表面形貌、邊緣品質、三維形貌之絕緣線輪廓和電極結構；半導體參數分析儀量測電極雷射成型前後之薄膜 $I-V$ 曲線特性，並討論不同雷射能量密度對電特性的影響。實驗結果顯示：UV 雷射能量密度從 0.62 J/cm^2 至 2.43 J/cm^2 時，絕緣線寬度從 $27.3 \mu\text{m}$ 增加至 $34.2 \mu\text{m}$ ，絕緣線深度也從 $1.53 \mu\text{m}$ 微幅增至 $2.14 \mu\text{m}$ 。此外，當 XY 振鏡掃描速度為 2200 mm/s 降至 200 mm/s 時，絕緣線寬度從 $6.2 \mu\text{m}$ 增加至 $9.9 \mu\text{m}$ ，絕緣線深度也從 $2.2 \mu\text{m}$ 微幅增至 $3.5 \mu\text{m}$ 。當 UV 雷射能量密度設定為 3.027 J/cm^2 情況下直寫網印石墨烯薄膜，其石墨烯薄膜之 $I-V$ 曲線圖在任何電壓下，其輸出之電流均為零，應證此能量密度足以將剝蝕通道之兩側電極絕緣。

This study aims to develop the laser direct writing (LDW) and image stitching technologies by using an ultraviolet (UV) laser processing system for the electrode forming and to investigate the interaction between laser beams and graphene thin films coated on glass substrates. The laser processing parameters including the laser pulse fluence, the pulse repetition frequency, and the scanning speed of galvanometers were adjusted to ablate out the graphene thin films. The laser pulse repetition frequency and the scanning speed of galvanometers could apply to calculate the overlapping rate of laser spot and to discuss the surface quality of electrode forming. The surface morphology, edge quality, three-dimensional topography, and profile of isolated lines and electrode structures after laser forming were measured by a confocal laser scanning microscope and a scanning electron microscope (SEM). Moreover, a semiconductor parameter analyzer was used to measure the $I-V$ curve before and after laser forming on film surfaces and also to discuss the electrical property at different laser fluences. The experimental results revealed that the UV laser fluences increased from 0.62 J/cm^2 to 2.43 J/cm^2 with increasing the ablated line widths and depths from $27.3 \mu\text{m}$ to $34.2 \mu\text{m}$ and from $1.53 \mu\text{m}$ to $2.14 \mu\text{m}$, respectively. In addition, the ablated line widths and depths increased from $6.2 \mu\text{m}$ to $9.9 \mu\text{m}$ and from $2.2 \mu\text{m}$ to $3.5 \mu\text{m}$ when decreasing the scanning speeds of galvanometers from

2000 mm/s to 200 mm/s, respectively. When the UV laser fluence set 3.027 J/cm^2 for the direct writing the multi-graphene films, the ablated trench was electric isolation after measuring the $I-V$ curve. The output current values were zero at different input voltages that could prove the electric isolation on both sides of ablated trenches.

一、前言

從工業革命的過程中，加熱器一直扮演重要的角色，而在應用商品設計越來越小的情況下，加熱器尺寸也逐漸縮小，且加熱器所扮演的角色也逐漸朝向多樣化邁進。加熱器功能為產生高溫的裝置，通常用途包括加熱、水分蒸發和溫度控制，從家用的熱水器加熱裝置，大至工業用的鍋爐都屬於加熱器的應用範疇。加熱器原理係由能量轉換過程將輸入的能量轉換成化學能、電能、高溫蒸氣等形式，透過轉換微熱能向外輸出達到具有一定溫度之熱能型態。市面上常見微加熱器為一種精密控制的小型高功率加熱器，通常可提供 1000°C 之熱源，甚至可高達 1900°C 溫度。微加熱器用途則主要是提供精確度較高的溫度控制，目前已被廣泛應用在氣體傳感器、流量傳感器、微型閥、壓力傳感器、微泵

和聚合酶鍊式反應 (polymerase chain reaction, PCR) 等裝置⁽¹⁻⁴⁾。圖 1 為利用微機電製程生產微加熱器應用於氣體傳感器範例。

以微加熱器於氣體感測器的應用為例，由於元件製作技術日新月異，使得氣體傳感器的設計也隨之縮小。使用微加熱器作為氣體感測器元件目的是提供較高的溫度，使待測氣體能夠準確被檢測，並確保溫度均勻分布，此技術已廣泛應用於量測 O_2 、 H_2 、 NO_2 、 CO 、 NH_3 等或具有揮發性有機化學品，其量測特點為感測器體積小、操作簡便、易於製造和能夠測得出低濃度的氣體。舉例而言，氧化銦奈米粉末 (In_2O_3 nano-powders) 搭配微加熱器製成之氣體感測器，可應用於低功耗和高靈敏度的酒精檢測器⁽⁵⁾ 或低溫氧氣濃度偵測器⁽⁶⁾。圖 2 為 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 感測器電極結構 (左) 和氣體感測器晶圓 (右)。

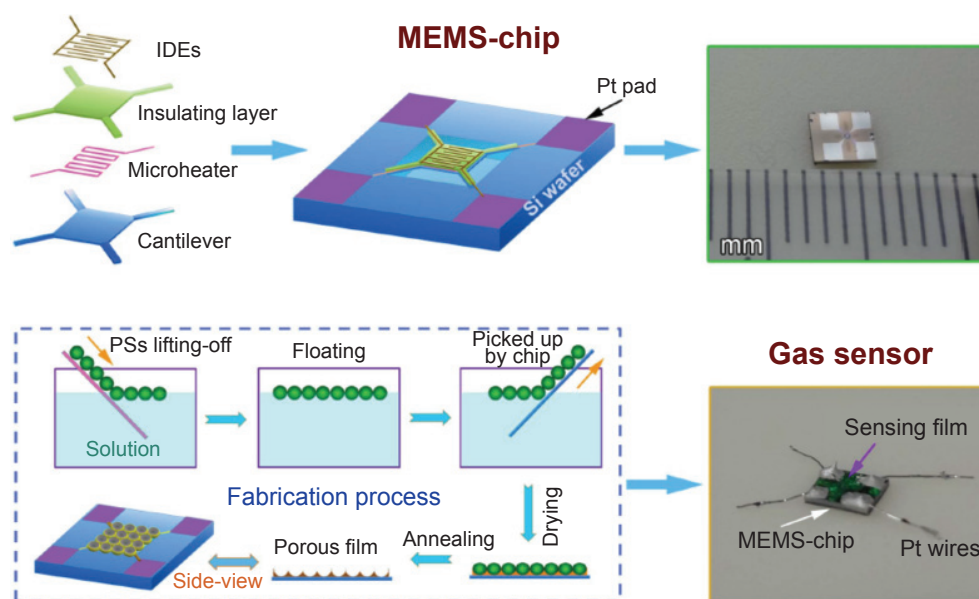


圖 1. 微機電製程生產微加熱器應用於氣體傳感器⁽⁴⁾。

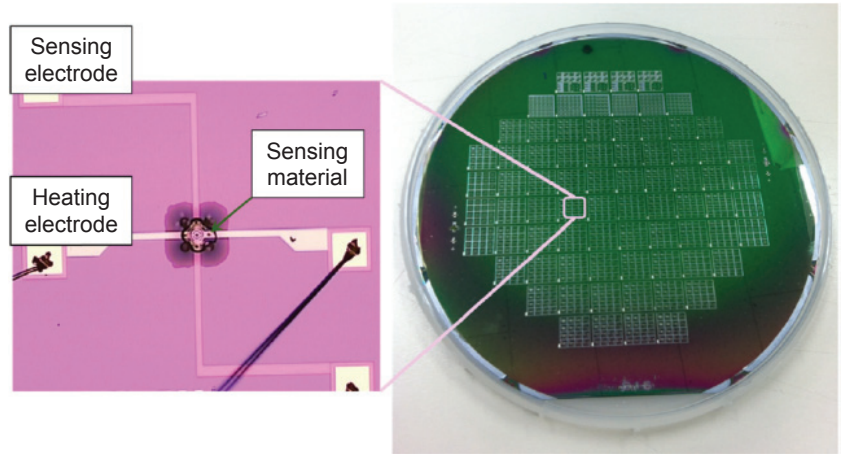


圖 2. C₂H₅OH 感測器電極結構 (左) 和氣體感測器晶圓 (右)⁽⁵⁾。

此外，透明薄膜式電熱元件常用於醫療保健、美容、美髮、保溫、食品保溫箱、除霧除水氣加熱片、電加熱式保暖馬桶座墊、寒帶地區瓦斯桶保溫、壓縮機啟動前暖機、任何玻璃面除霧、紡織印染設備、發熱保暖坐墊、烤麵包機、醫療用或超導熱電毯、流理台除濕、馬達啟動前暖機、魚箱保溫、孵卵器、蒸氣熨斗加熱片、記錄裝置和低溫烘乾等產品上，此電熱裝置具有省電、安全、耐用和最經濟便宜的電熱片。常見實際應用商品包括：汽車後視鏡、車用玻璃、光學鏡頭、液晶螢幕、浴室鏡除霧、安全帽鏡片、擋風玻璃、儀錶板、工業用螢幕、戶外計算機、戶外電腦和攝影機等除霧裝置⁽⁷⁾。圖 3 為透明薄膜式電熱元件應用於雪地車用玻璃除霧裝置。

電極圖案化製程技術大多採用光微影製程 (photolithography)，其製程需要經過多道加工步驟 (塗佈光阻、軟烤、曝光、硬烤、蝕刻和光阻移除)、設計不同規格光罩、使用有機蝕刻溶液和使用昂貴半導體製程設備。但隨著顯示器尺寸越做越大，其製程設備與光罩尺寸也需相對的提升；且政府提倡高科技產業低污染政策下，使得有機蝕刻溶液的使用勢必將逐漸減少。圖 4 為雷射乾蝕刻與半導體濕式蝕刻製程比較。雷射乾蝕刻製程僅需將設計完之電極結構，載入雷射加工系統直接進行直寫透明導電薄膜電極層即可。所以雷射乾蝕刻優點包括：無需使用光罩 (每年節約大量維護費用)、無需清洗 (無廢液排放問題，高度環保)、操作人員減少

(1 名操作人員可負責兩台設備)、圖樣變更簡單容易 (使用 AutoCAD 之 dxf 圖檔)、細微加工 (加工線寬為 20 μm – 300 μm，可加工精細圖樣)、設備佔地面積小 (無需使用更多設備，因此增產時可追加設備)。故本計畫將採用 UV 雷射直寫成型技術可免除有機蝕刻溶液的使用、節省開發不同規格尺寸光罩成本和降低製程所需採購昂貴半導體設備成本；搭配高速振鏡掃描和影像拼接技術，可改善傳統濕式蝕刻製程缺點，實現高速、高品質和複雜電極結構加工，將此技術應用於直寫成型石墨烯薄膜沈積在玻璃基板之電極結構，藉此開發微加熱器陣列應用於可攜式保溫裝置。



圖 3. 透明薄膜式電熱元件應用於雪地車用玻璃除霧裝置⁽⁷⁾。

乾濕式製程比較

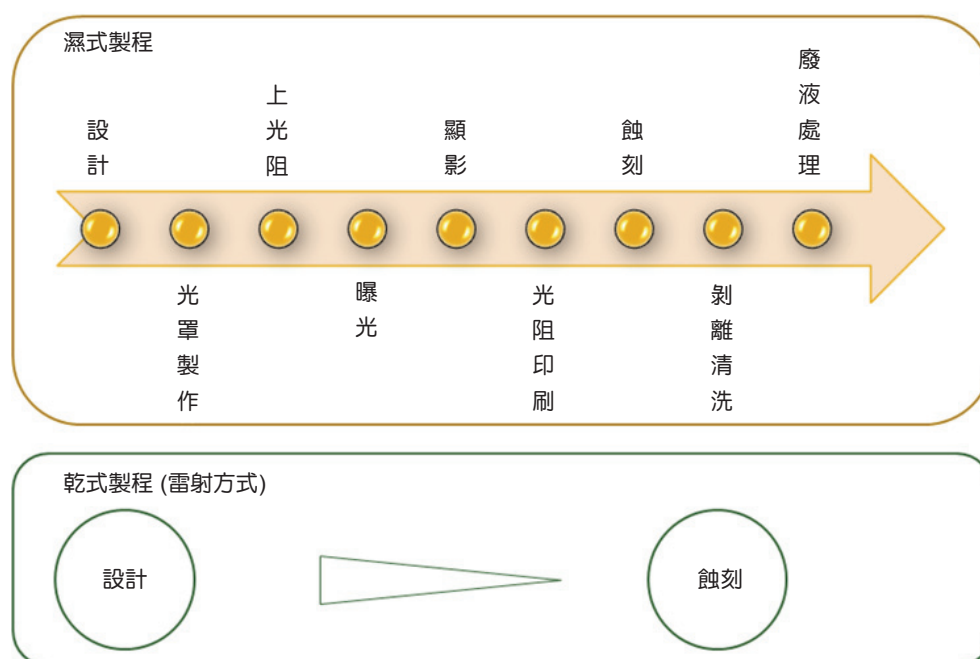


圖 4. 雷射乾蝕刻與半導體濕式蝕刻製程比較。

由於石墨烯材料具有高機械強度、光學穿透性、良好電／熱導率，至今已有許多研究應用於顯示器 (display)、感測元件 (sensing device)、太陽能面板 (solar panels)、燃料電池 (fuel cells)、超級電容 (supercapacitors)、半導體元件 (semiconductors) 以及發光二極管 (light-emitting diodes, LEDs)⁽⁸⁻¹¹⁾。因此，如何加工石墨烯薄膜材料及其使用方法已在相當多文獻中被探討，如電化學反應 (electrochemical reaction)、聚焦離子束加工 (focused ion beam writing)、光微影製程 (photolithography) 與雷射直寫 (laser direct writing)。其中，雷射直寫技術是一種在非接觸的加工中，具有高速、低成本、不需光罩及可編寫程式的製造技術，雷射直寫也是一項成熟且許多研究用來製作石墨烯薄膜材料圖案化電極的技術。更重要的是，雷射直寫可以實現石墨烯以單一製程完成並應用於石墨烯成長 (graphene growth) 和圖案化 (patterning)，在提高效率上更加顯著。其中是以雷射直寫誘發局部加熱以進行還原氧化石墨烯製程 (reduction of graphene oxide, rGO)，以及在鎳箔 (Ni foil) 表面透過雷射直寫局部加熱輔助來進行化學氣

相沉積 (chemical vapor deposition, CVD) 圖案化石墨烯層。在兩種方法中，皆驗證了以單一製程，同時完成生長石墨烯薄膜及圖案化定義之作業。

有鑑於此，本研究以新穎石墨烯當作電極材料，搭配雷射直寫製成技術可免除有機蝕刻溶液的使用、節省開發不同規格尺寸光罩成本和降低製程所需採購昂貴半導體設備成本。藉由 UV 雷射直寫拼接技術可製作出深度一致且大面積之電極結構，此技術具較高靈活性，可獲得較高材料大面積剝蝕移除效率。且可應用於石墨烯薄膜沈積在玻璃基板之電極圖案化與雷射加工參數交互作用探討，最終開發微加熱器應用於可攜式保溫創意產品。

二、UV 雷射直寫實驗

1. UV 雷射直寫加工系統建置

UV 雷射直寫加工系統主要由 Nd:YVO₄ 雷射源、X-Y 軸掃描振鏡系統、光路系統和 XY 雙軸伺服控制平台所組成，圖 5 為 TracePro 光機軟體模擬 UV 雷射掃描加工系統示意圖。雷射源為美國 Coherent 公司生產 AVIA 355-14 型之固態半導體雷

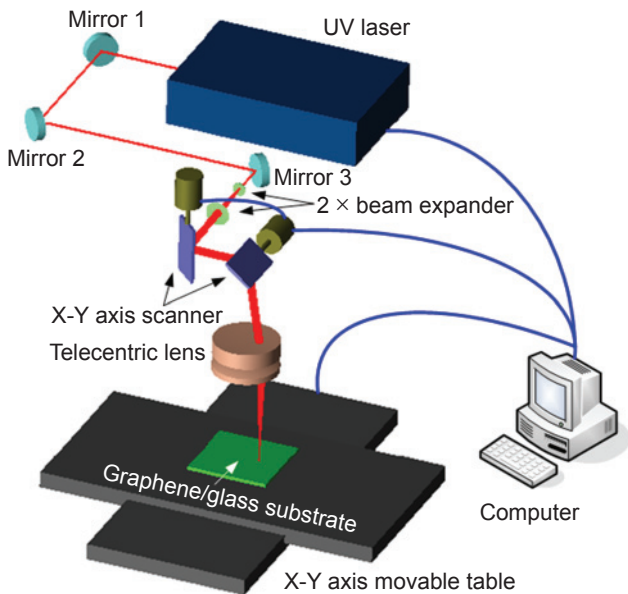


圖 5. UV 雷射掃描加工系統示意圖。

射，其規格包括：雷射波長為 355 nm、最高輸出功率為 14 W、空間模態為 TEM_{00} ($M^2 < 1.3$)、脈衝重複頻率為 1–300 kHz 和脈衝寬度為 28 ns (當脈衝重複頻率為 100 kHz 時)。表 1 為 UV 雷射源詳細規格。掃描振鏡系統為德國 Raylase 公司生產 SS-15 型之 XY 雙軸振鏡系統，此系統前端架設可控制之光束擴束器，其最大放大倍率為 2 倍，可控制雷射聚焦點位置 ± 15 mm 位移量。振鏡系統出口端則架設遠心鏡頭 (telecentric lens)，其焦距和掃描範圍分別為 110 mm 和 50 mm \times 50 mm。掃描加工系統主要由 UV 雷射光束經三片反射鏡後，將光束導引

表 1. UV 雷射詳細規格。

| | |
|----------------------------|----------------------------|
| 雷射波長 (nm) | 355 |
| 平均輸出功率 (W) @ 100 kHz | 14 |
| 脈衝重複頻率 (kHz) | 1–300 |
| 雷射出口端光斑直徑 (mm), $\pm 10\%$ | 3.5 |
| 脈衝寬度 (ns) @ 100 kHz | 28 |
| 高斯雷射光束真圓度 (%) | 98.19 |
| 空間模態 | TEM_{00} ($M^2 < 1.3$) |

至光束擴束器和振鏡系統，最後此光束經由遠心鏡頭垂直入射且聚焦至基板表面，聚焦光斑直徑約為 15 μ m，透過伺服控制 XY 軸平台，可進行大面積石墨烯/玻璃基板直寫加工。本研究實驗參數包括雷射平均輸出功率、脈衝重複頻率和振鏡掃描速度/XY 軸平台進給速度，實驗調整參數與運動進給平台移動皆由工業電腦之人機介面控制，透過 Borland C++Builder 軟體自行開發出一套適用與本系統所用的控制界面，以此進行全機的控制動作。

2. UV 雷射直寫加工參數

UV 雷射直寫石墨烯電極成形製程中，雷射光斑重疊率是一重要參數，其將影響其材料加工後表面品質。影響光斑重疊率的因素包括：(1) 雷射脈衝重複頻率、(2) 雷射掃描速率、(3) 雷射光斑直徑和 (4) 光斑咬合距離 (B_s)。圖 6 為光斑重疊率示意圖⁽¹²⁾。光斑重疊率 (overlapping rate, O_R) 可藉由下列方程式 (1) 計算得知：

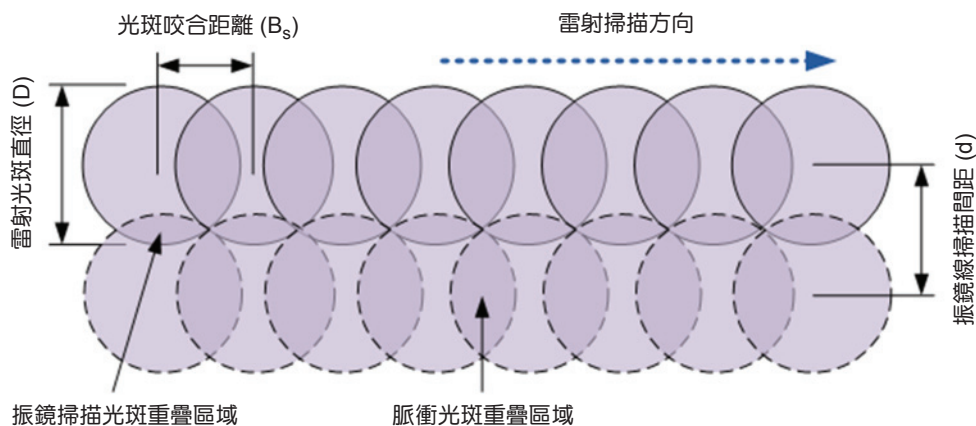


圖 6. 光斑重疊率示意圖⁽¹²⁾。

$$O_R = \left[1 - \frac{v}{f \cdot D} \right] \times 100 \quad (1)$$

其中， v 為振鏡掃描速度 (mm/s)， f 為雷射脈衝重複頻率 (kHz)， D 為雷射光斑尺寸 (μm)。從方程式 (1) 可知，因聚焦雷射光斑直徑不變，當雷射脈衝重複頻率越高時，其光斑重疊率越高，且隨著進給速度增加其光斑疊加率隨之降低。

為確保雷射光束能量足以將電極層材料完全移除，又不會損壞下層基板，因此於電極成形前會對材料進行雷射剝蝕閾值 (ablation threshold) 測試。雷射剝蝕閾值意即材料開始剝蝕前所需最小能量密度，藉由不同能量密度之單發脈衝雷射作用於材料表面，觀察表面移除尺寸後計算其值。從圖 7 雷射誘發損壞 (damage) 試片表面 (上圖) 和沿 x 軸方向對應之空間高斯能量密度輪廓 (下圖)，得知一維空間高斯能量密度分佈函數 F_x ：

$$F(x) = F_0 \exp\left(-\frac{2x^2}{\omega_0^2}\right) \quad (2)$$

其中， ω_0 為高斯光束聚焦光斑半徑， F_0 為入射雷射能量密度 (單位為 J/cm^2)。當 $F(x = D/2) = F_{th}$

時，雷射剝蝕閾值 F_{th} 計算公式如下：

$$D^2 = 2\omega_0^2 \ln\left(\frac{F}{F_{th}}\right) \quad (3)$$

其中， D 為單發脈衝雷射剝蝕材料尺寸。高斯能量分佈之雷射光束在加工時，因光斑中心區域能量高可輕易超越剝蝕閾值而達到加工的目地，但在剝蝕閾值以外多餘的能量卻容易形成熱效應，破壞加工區的邊緣精度與表面品質。

三、石墨烯/玻璃基板製備

本研究使用石墨烯油墨搭配網板印刷技術 (如圖 8 所示)，將石墨烯油墨 (graphene ink) 塗料均勻地塗佈於玻璃基板表面。石墨烯油墨主要由 graphene < 15%、hexanol > 60%、amide < 20%、polymer/Solids < 3% 和 4,4-dihydroxybiphenyl < 2% 所組成，圖 9 為石墨烯油墨實體圖。圖 10 和圖 11 分別為利用原子力顯微鏡 (AFM) 觀察石墨烯薄膜表面粗糙度和利用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察石墨烯薄膜沈積於玻璃基板斷面輪廓。在 AFM 掃描範圍 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 時，其表面粗糙度 RMS 值和 Ra

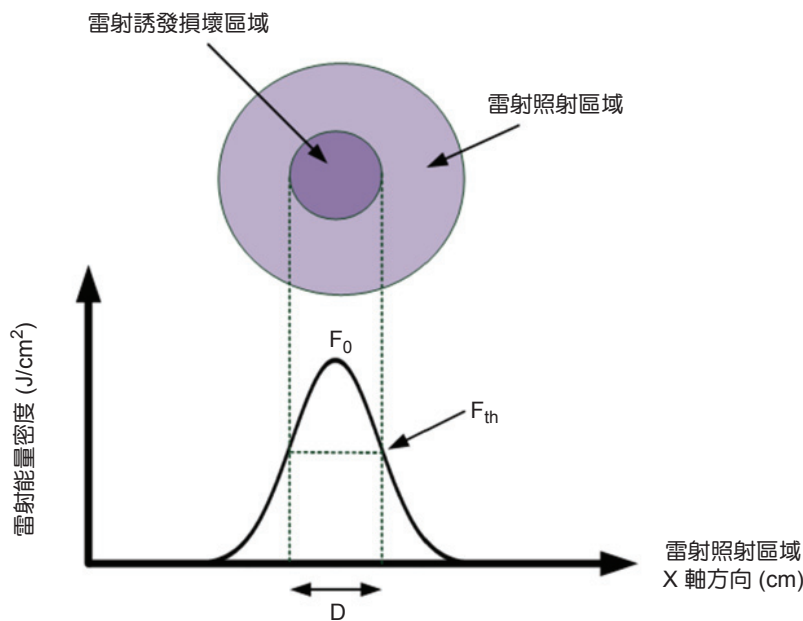


圖 7. 雷射誘發損壞 (Damage) 試片表面 (上圖) 和沿 x 軸方向對應之空間高斯能量密度輪廓 (下圖)。

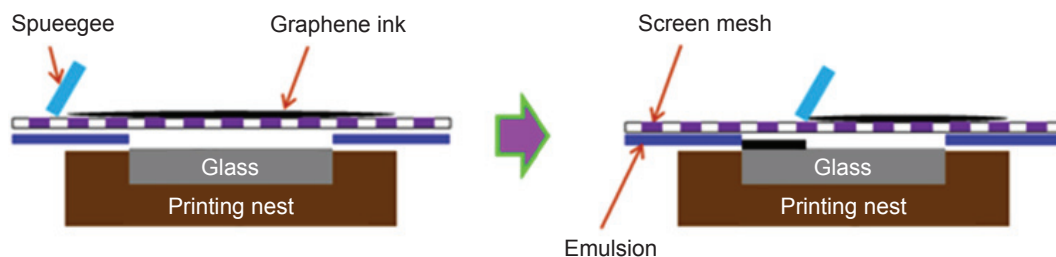


圖 8. 網板印刷技術示意圖。



圖 9. 石墨烯油墨實體圖。

值分別約為 5.7 nm 和 3.9 nm。高解析 Dual Beam (focused ion beam & electron beam) FEI 450S 量測設備結合 FIB 和 SEM 功能，用於觀察試片斷面輪廓和表面形貌。圖 11(a) 為利用倍率 25,000 倍下觀察多層石墨烯斷面輪廓，因 SEM 量測關係會先在石墨烯表面上鍍製約 1.5 μm 厚的 Pt 層，因此斷面輪

廓呈現 Pt 膜、Graphene 膜和玻璃基板三層結構。圖 11(b) 為利用倍率 50,000 倍下觀察多層石墨烯斷面輪廓，其中多層石墨烯膜厚約為 2.68 μm 。圖 11(c) 為利用倍率 5,000 倍下量測載台傾斜 52° 情況下觀察多層石墨烯表面形貌，由於石墨烯油墨利用網板印刷均勻地塗佈至玻璃基板表面，石墨烯表面呈現片狀堆疊形成層狀物，其形貌有如魚鱗狀紋路呈現高低起伏。

圖 12 為使用分光光譜儀 (Jasco 公司型號 V670 的 UV-Vis-NIR 光譜儀) 量測多層石墨烯薄膜沈積於 soda-lime 玻璃基板 (厚度 1.1 mm) 之反射率值，量測範圍從波長 300 nm 至 1200 nm。於 UV 雷射源波段 (波長 @355 nm)，多層石墨烯薄膜反射率值 15.1%，因此可計算出此材料對 UV 雷射吸收率約為 84.9%，此吸收率值高於其他透明導電薄膜 (如 ITO、FTO、AZO 等薄膜)，因此非常適合使用雷射乾蝕刻製程之電極結構製作，亦不需太高雷射

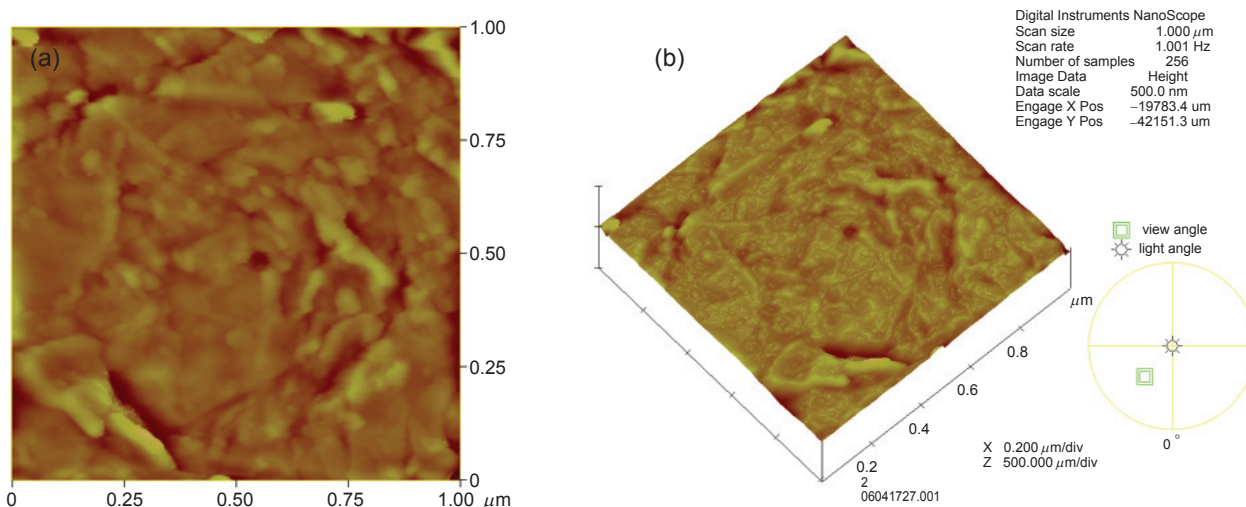


圖 10. 多層石墨烯／玻璃基板 AFM 量測之表面粗糙度 (a) 二維影像和 (b) 三維影像。

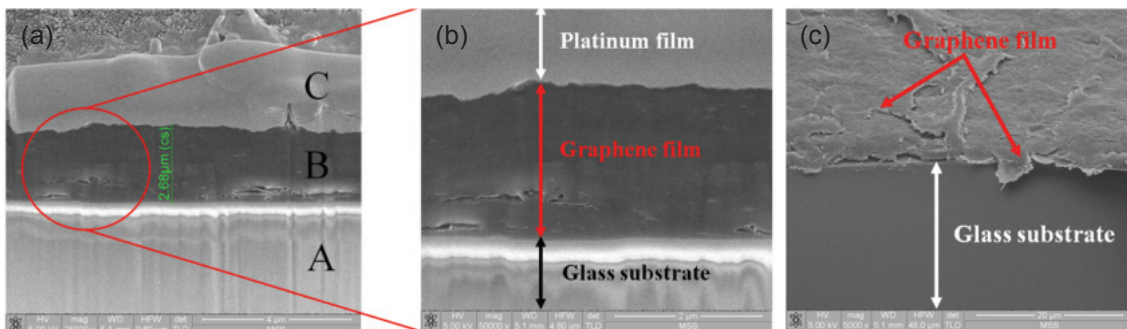


圖 11. 多層石墨烯／玻璃基板 Dual Beam 量測之表面及斷面形貌。

能量即可加工此薄膜。此外，多層石墨烯薄膜也利用日本 Horiba Jobin Yvon 生產共軛聚焦顯微拉曼光譜儀 (Raman spectroscopy, 型號 LABRAM HR 800 UV) 分析其石墨化程度、缺陷和層數。圖 13 為使用 514 nm Ar⁺ 雷射量測多層石墨烯薄膜之拉曼光譜圖，其中 G 峰 (1581 cm⁻¹) 為其石墨化程度，D 峰 (1355 cm⁻¹) 為石墨烯之缺陷程度，2D 峰 (2726 cm⁻¹) 相對強度用以決定石墨烯層數。從本研究拉曼量測結果圖 13 中得知，2D 峰和 G 峰強度比值 (I_{2D}/I_G) 約為 0.36，此比值決定石墨烯層數。根據研究文獻顯示^(13, 14)， I_{2D}/I_G 強度比值為 2-3、1-2 和小於 1 時，分別代表石墨烯層數為單層、雙層和多層結構。由此可見，本研究獲得之石墨烯為多層結構。此外，由於拉曼量測結果中有 D 峰值出現，因此可推估此結構具有些許缺陷。

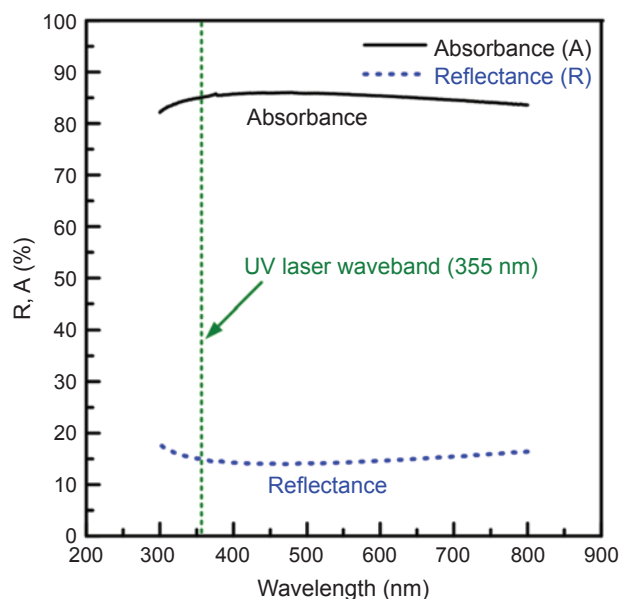


圖 12. 網印多層石墨烯／玻璃基板之光譜圖。

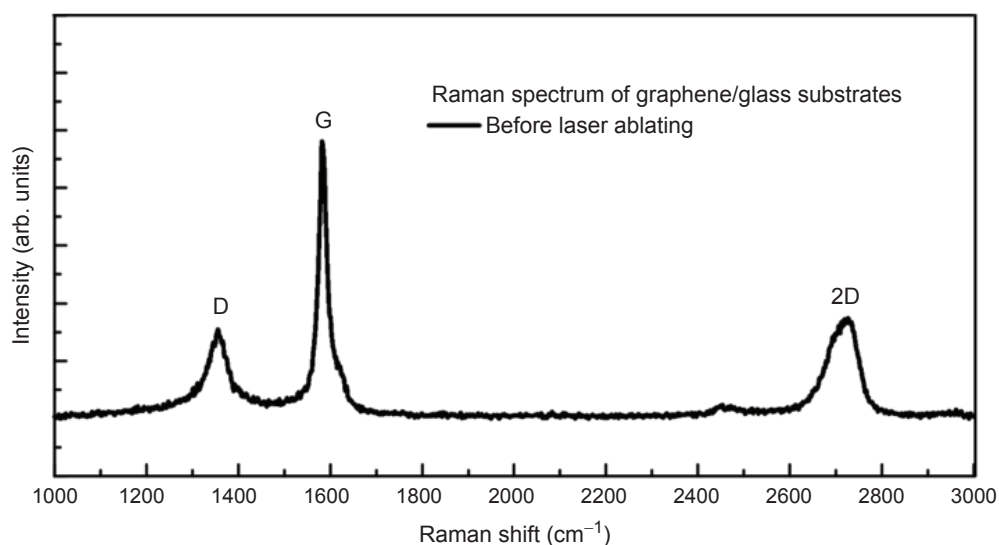


圖 13. 網印多層石墨烯薄膜之拉曼頻譜圖。

四、結果與討論

1. UV 雷射剝蝕多層石墨烯薄膜之表面形貌

雷射能量密度是雷射直寫參數中很重要因素之一，因為此參數直接地影響到剝蝕多層石墨烯薄膜之表面形貌和絕緣線寬度和深度。為確保雷射光束能量足以將薄膜電極層完全移除，又不會損壞底層基板，因此於雷射直寫電極圖案化製程前，會對此材料做雷射剝蝕閥值測試。雷射剝蝕閥值意即材料開始剝蝕前所需最小能量密度，藉由不同能量密度之單發脈衝雷射作用於材料表面，觀察其表面移除尺寸後，計算其剝蝕閥值(公式如式(3))。當高斯能量分佈之 UV 雷射作用於 $2.68\ \mu\text{m}$ 厚的多層石墨烯薄膜，實驗後計算出石墨烯剝蝕閥值為 $0.45\ \text{J}/\text{cm}^2$ 。圖 14(a) 至 (c) 為利用三維共焦顯微鏡量測試片加工後表面形貌，當 UV 雷射能量分別為 $0.12\ \text{J}/\text{cm}^2$ 、 $0.18\ \text{J}/\text{cm}^2$ 和 $0.23\ \text{J}/\text{cm}^2$ 照射下(固定進給速度為 $100\ \text{mm}/\text{s}$ 和雷射脈衝重複頻率為 $100\ \text{kHz}$)，造成多層石墨烯薄膜表面隆起，從圖 14 斷面輪廓圖中觀察隆起高度分別約為 $2.6\ \mu\text{m}$ 、 $3.4\ \mu\text{m}$ 和 $4.8\ \mu\text{m}$ 。因上述雷射能量密度皆小於石墨烯剝蝕閥值 $0.45\ \text{J}/\text{cm}^2$ ，故無法有效移除石墨烯材料。

圖 15 皆固定進給速度為 $100\ \text{mm}/\text{s}$ 和雷射脈衝重複頻率為 $100\ \text{kHz}$ ，使用 UV 雷射能量密度從 $0.81\ \text{J}/\text{cm}^2$ 至 $2.43\ \text{J}/\text{cm}^2$ 直寫多層石墨烯薄膜表面，探討其薄膜移除形貌和幾何尺寸。圖

15(a) 為當 UV 雷射能量在 $0.81\ \text{J}/\text{cm}^2$ 時直寫多層石墨烯薄膜表面，利用 3D 雷射共軛焦顯微鏡量測其表面剝蝕形貌，可觀察到此雷射能量已經達到剝蝕石墨烯薄膜，但剝蝕邊緣還是受到熱效應且沿剝蝕路徑邊緣隆起，其剝蝕深度為 $1.93\ \mu\text{m}$ 。圖 15(b) 至(f) 的能量分別為 $1.1\ \text{J}/\text{cm}^2$ 、 $1.41\ \text{J}/\text{cm}^2$ 、 $1.75\ \text{J}/\text{cm}^2$ 、 $2.07\ \text{J}/\text{cm}^2$ 和 $2.43\ \text{J}/\text{cm}^2$ ，最大剝蝕深度可以達到 $2.26\ \mu\text{m}$ ，幾乎可以將網印石墨烯薄膜移除，在雷射能量增加的過程中也可以觀察到剝蝕寬度會隨之變大，但剝蝕路徑邊緣還是會受到熱效應而隆起。此外，使用較高之雷射能量密度直寫多層石墨烯薄膜時，容易產生加工邊緣呈現平整且筆直之表面形貌。

圖 16(a) 至 (f) 為利用 3D 雷射共軛焦顯微鏡量測不同掃描速度下石墨烯薄膜表面剝蝕形貌，其中固定 UV 雷射能量密度為 $1.1\ \text{J}/\text{cm}^2$ ，改變 XY 振鏡掃描速度分別為 $200\ \text{mm}/\text{s}$ 、 $400\ \text{mm}/\text{s}$ 、 $600\ \text{mm}/\text{s}$ 、 $800\ \text{mm}/\text{s}$ 、 $1000\ \text{mm}/\text{s}$ 和 $1200\ \text{mm}/\text{s}$ 。從表面形貌量測之斷面輪廓圖中可以發現當加工速度逐漸增加時，該雷射剝蝕深度會從 $3.51\ \mu\text{m}$ 降至 $2.08\ \mu\text{m}$ ，而剝蝕寬度也會從 $9.88\ \mu\text{m}$ 降至 $7.53\ \mu\text{m}$ 。由於雷射脈衝重複頻率固定為 $100\ \text{kHz}$ ，雷射直寫過程中仍可獲得筆直之剝蝕路徑，剝蝕後石墨烯薄膜表面無殘存碎片或雜質於劃線通道上。且從斷面輪廓圖中可觀察劃線通道邊緣兩側呈現微尺度凸起，其形狀有如劃線刀刮過硬質合金所產生細微紋路。此外，剝蝕絕緣線呈現只有些微熱影響區 (HAZ) 出現於剝蝕區邊緣，使 UV 雷射直寫成型技術成功地應用於多層石墨烯薄膜電極成型製程中。

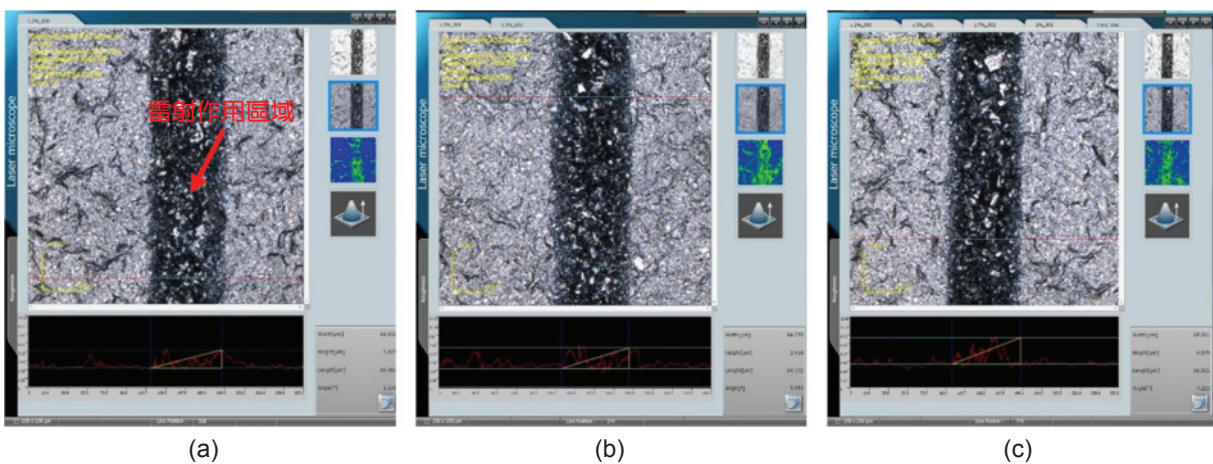


圖 14. UV 雷射能量分別為 $0.12\ \text{J}/\text{cm}^2$ (a)、 $0.18\ \text{J}/\text{cm}^2$ (b) 和 $0.23\ \text{J}/\text{cm}^2$ (c) 照射於多層石墨烯薄膜之表面形貌。

2. UV 雷射剝蝕多層石墨烯薄膜之絕緣線寬度和深度

圖 17 和圖 18 分別為探討多層石墨烯薄膜於不同 UV 雷射能量密度和 XY 振鏡掃描速度對線剝蝕之絕緣線寬度和深度。藉由日本 Olympus 公司所生產之非接觸式三維共焦顯微鏡 (型號 LEXT OLS4000)，量測直寫後之石墨烯薄膜剝蝕絕緣線之表面形貌。圖 17 為多層石墨烯薄膜於不同 UV 雷射能量密度對線剝蝕之絕緣線寬度和深度關係圖，實驗中設定雷射脈衝重複頻率為 100 kHz 和 XY 振鏡掃描速度為 100 mm/s，調整雷射能量密度為 0.62 J/cm²、0.81 J/cm²、1.1 J/cm²、1.41 J/cm²、1.75 J/cm²、2.07 J/cm² 和 2.43 J/cm²，這些雷射能量密度皆高於多層石墨烯薄膜之雷射剝蝕閾值 0.45 J/cm²。實驗結果顯示：隨著雷射能量密度增加，薄膜表面剝蝕線寬度和深度也隨之增加。當雷射能

量密度調整從 0.62 J/cm² 至 2.43 J/cm² 時，絕緣線寬度約從 27.3 μm 增加至 34.2 μm。實驗過程明顯觀察到增加雷射能量密度會導致增加較大熱擴散，也會增加剝蝕光斑尺寸^(15, 16)。雷射能量密度調整從 0.62 J/cm² 增加至 2.43 J/cm² 時，絕緣線深度約從 1.53 μm 微幅增至 2.14 μm。因為多層石墨烯薄膜厚度為 2.68 μm，振鏡掃描速度搭配這些雷射能量密度不足以完全移除薄膜。圖 18 為多層石墨烯薄膜於不同 XY 振鏡掃描速度下對雷射線剝蝕之絕緣線寬度和深度關係圖，實驗中設定雷射脈衝重複頻率為 100 kHz 和 UV 雷射能量密度為 1.1 J/cm²，調整 XY 振鏡掃描速度為 200 mm/s 至 2200 mm/s 間隔 200 mm/s。當 XY 振鏡掃描速度調整從 2000 mm/s 降至 200 mm/s 時，絕緣線寬度約從 6.2 μm 增加至 9.9 μm。實驗過程明顯觀察到降低雷射掃描速度也會導致增加較大熱擴散，也會增加剝蝕光

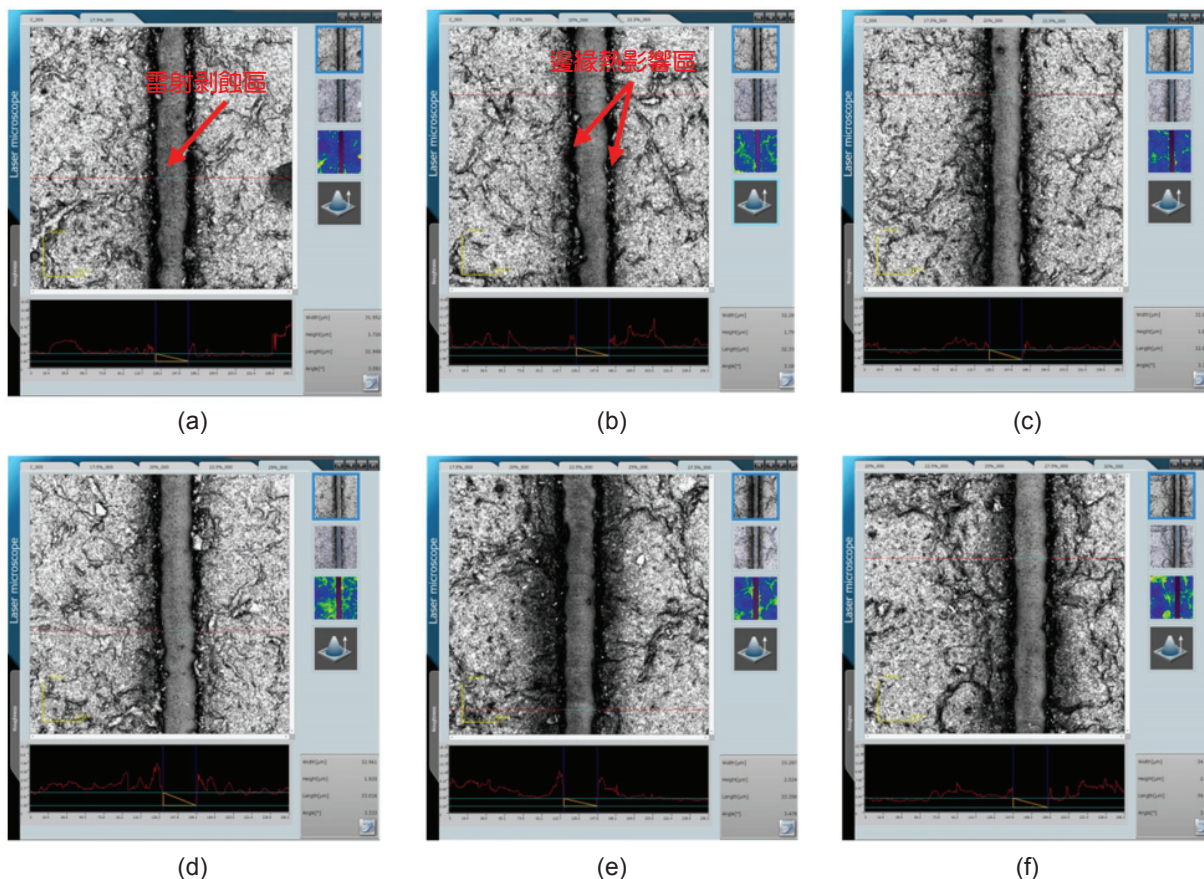


圖 15. UV 雷射能量分別為 0.81 J/cm² (a)、1.1 J/cm² (b)、1.41 J/cm² (c)、1.75 J/cm² (d)、2.07 J/cm² (e) 和 2.43 J/cm² (f) 照射多層石墨烯薄膜之表面形貌。

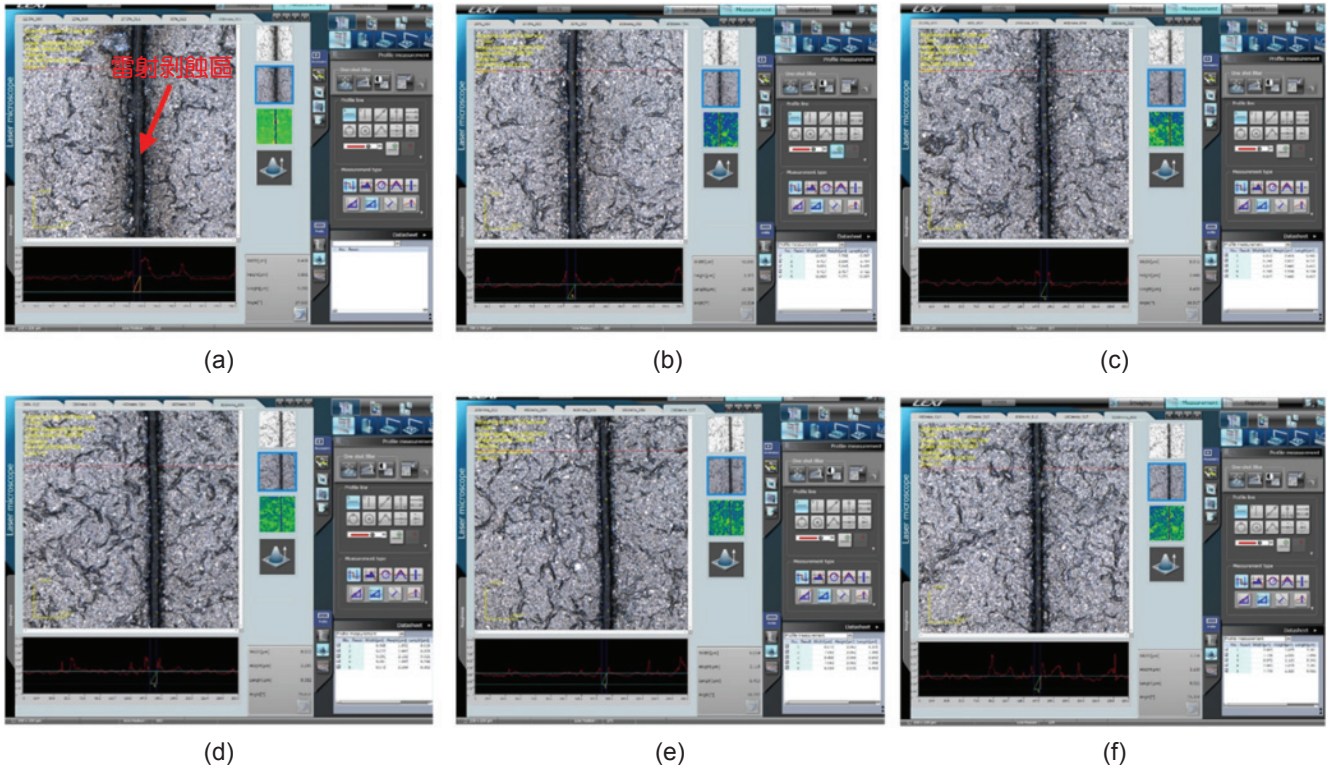


圖 16. XY 振鏡掃描速度分別為 200 mm/s (a)、400 mm/s (b)、600 mm/s (c)、800 mm/s (d)、1000 mm/s (e) 和 1200 mm/s (f) 搭配 UV 雷射能量密度為 1.1 J/cm^2 剝蝕多層石墨烯薄膜之表面形貌。

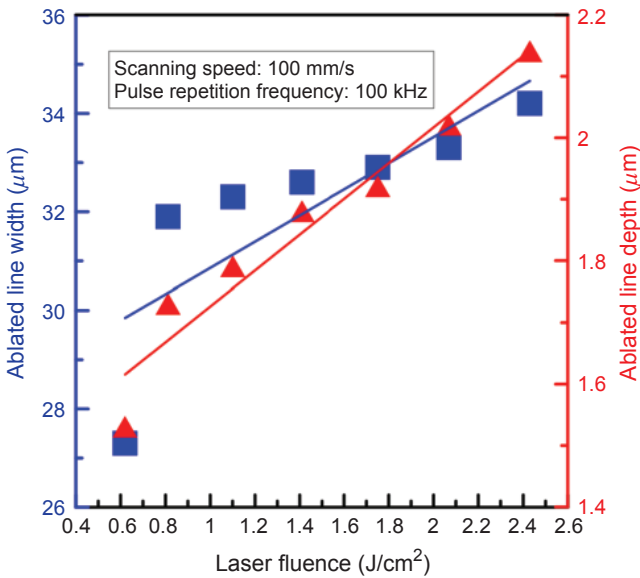


圖 17. 多層石墨烯薄膜於不同 UV 雷射能量密度對線剝蝕之絕緣線寬度和深度關係圖。

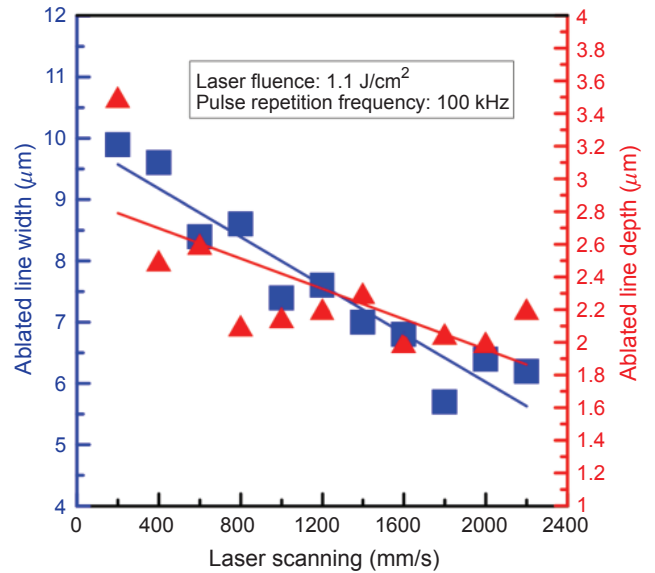


圖 18. 多層石墨烯薄膜於不同 XY 振鏡掃描速度對雷射線剝蝕之絕緣線寬度和深度關係圖。

斑尺寸。當 XY 振鏡掃描速度調整從 2000 mm/s 降至 200 mm/s 時，絕緣線深度約從 2.2 μm 微幅增至 3.5 μm 。當 XY 振鏡掃描速度為 200 mm/s，絕緣線深度超過薄膜厚度，導致些微損傷玻璃基板。

3. UV 雷射剝蝕多層石墨烯薄膜之電性量測

雷射剝蝕技術廣泛應用於加工關鍵元件內之薄膜電極層或絕緣結構。本研究使用 UV 能量密度為 1.1 J/cm^2 、脈衝重複頻率為 100 kHz 和低於 1000 mm/s 之振鏡掃描速度，即可完全移除 2.68 μm 厚之多層石墨烯薄膜沈積於玻璃基板上。根據電阻公式 $R = V/I$ ，可藉由 HP 4156A 半導體參數分析儀量測出雷射剝蝕後導電薄膜電阻特性。其中， R 為

薄膜電阻值、 V 為薄膜電壓值和 I 為薄膜電流值。圖 19 為 SEM 量測(放大倍率為 350 倍 (a) 和 1000 倍 (b)) 之 UV 雷射能量密度 3.027 J/cm^2 直寫多層石墨烯薄膜之表面形貌圖，其振鏡掃描速度為 100 mm/s 和脈衝重複頻率為 100 kHz。UV 雷射剝蝕通道明顯將石墨烯薄膜完全移除，已可清楚看見玻璃基板表面，且於雷射剝蝕邊緣呈現鋸齒形微片狀薄膜，但無明顯石墨烯熔渣堆疊而形成凸起肩部 (shoulder)。為驗證剝蝕通道能達到絕緣效果，本研究採用 HP 4156A 半導體參數分析儀量測出雷射剝蝕後導電薄膜電阻特性，圖 20 為 HP 4156A 半導體參數分析儀量測 UV 雷射剝蝕石墨烯薄膜 I - V 曲線之實體照片，圖中 (a) 為顯微鏡觀測載台和

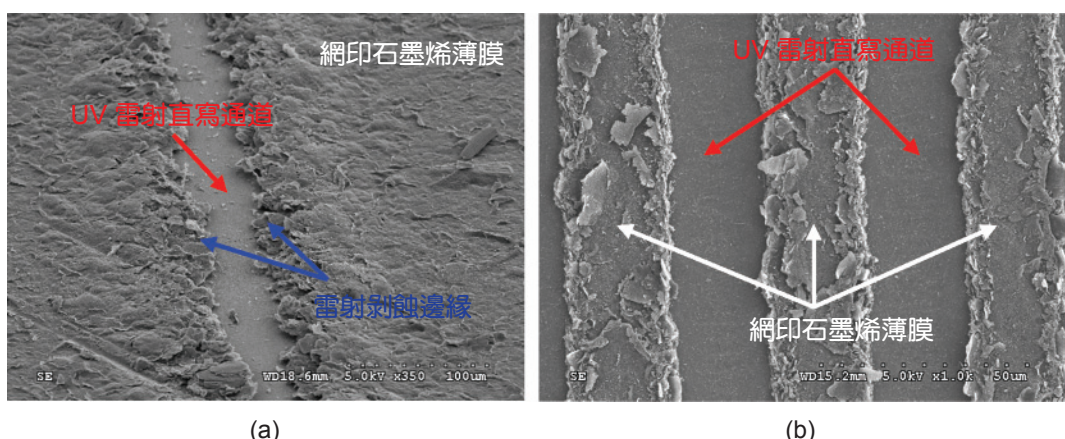


圖 19. UV 雷射能量密度 3.027 J/cm^2 直寫網印石墨烯薄膜之 SEM 表面形貌圖 (放大倍率為 350 倍 (a) 和 1000 倍 (b))。

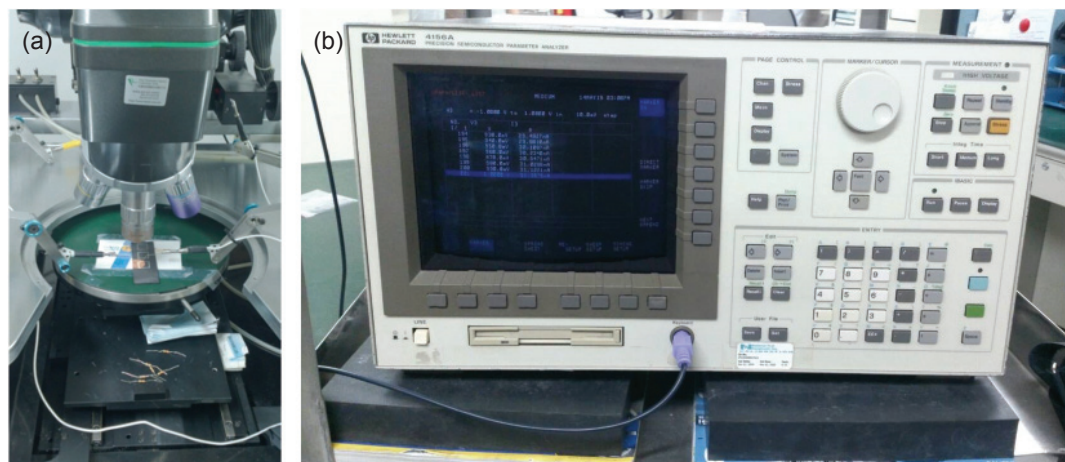


圖 20. HP 4156A 半導體參數分析儀量測 UV 雷射剝蝕石墨烯薄膜 I - V 曲線 (a) 顯微鏡觀測載台和 (b) 分析儀器之實體照片。

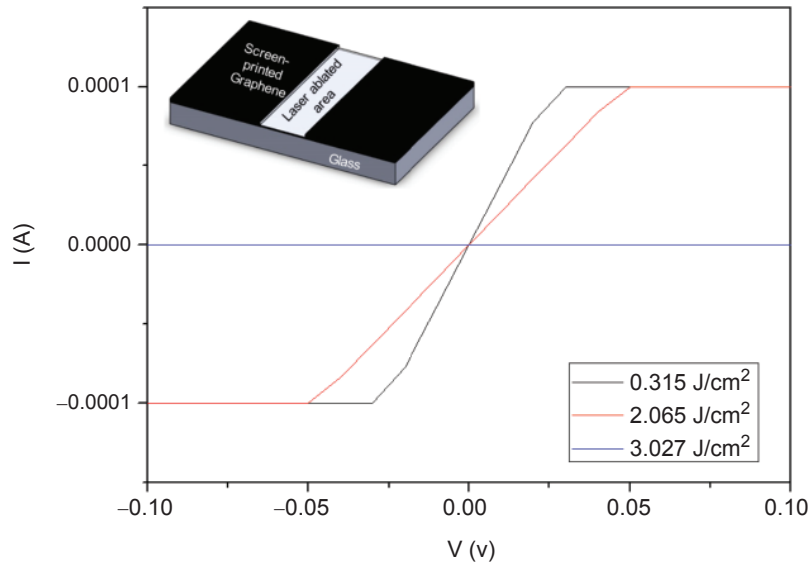


圖 21. 不同 UV 雷射能量密度直寫網印石墨烯薄膜之 $I-V$ 曲線圖 (限流為 $100\ \mu\text{A}$)。

(b) 為分析儀器之實體照片。圖 21 為不同 UV 雷射能量密度直寫網印石墨烯薄膜之 $I-V$ 曲線圖，此實驗採用較具代表性之 $0.315\ \text{J}/\text{cm}^2$ 、 $2.065\ \text{J}/\text{cm}^2$ 和 $3.027\ \text{J}/\text{cm}^2$ 三種不同能量密度直寫多層石墨烯薄膜表面，其振鏡掃描速度和脈衝重複頻率分別固定為 $100\ \text{mm}/\text{s}$ 和 $100\ \text{kHz}$ 。半導體參數分析儀量測參數包括限流值 (clamp current) 為 $100\ \mu\text{A}$ 、電壓設定範圍為 $-0.1\ \text{V}$ 到 $0.1\ \text{V}$ 間距 $10\ \text{mV}$ ，圖 21 中量測結果顯示：當雷射能量密度增加時，UV 雷射直寫通道兩側之薄膜電流值逐漸降低；當雷射能量密度為 $3.027\ \text{J}/\text{cm}^2$ 情況下直寫網印石墨烯薄膜，圖中藍色線在任何電壓下，其輸出之電流均為零，應證了圖 19 之能量密度足以將兩端絕緣，亦即此能量密度下可達到電極層絕緣效果。

圖 22 為雷射能量密度 $3.027\ \text{J}/\text{cm}^2$ 和脈衝重複頻率 $100\ \text{kHz}$ 時，直寫網印石墨烯薄膜之不同電極結構。其中圖 22(a) 為方形絕緣線結構，其剝蝕線寬為 $2.5\ \text{mm}$ ，採用 XY 雙向掃描路徑，掃描間距為 $2\ \mu\text{m}$ 。UV 雷射直寫石墨烯薄膜後之方形絕緣線區域，呈現透明白色區域即為 soda-lime 玻璃基板 (長 $75\ \text{mm}$ × 寬 $25\ \text{mm}$)，由於採用最佳化之雷射加工參數，因此導電薄膜移除後除可達到絕緣效果外，亦不損壞玻璃基板表面而達到快速且精準電極圖案化優點。有別於圖 22(a) 方形絕緣線結構，圖

22(b) 藉由 UV 雷射加工系統大面積拼接掃描完成方形導電線路結構，其中保留方形導電線路之線寬為 $500\ \mu\text{m}$ ，掃描路徑亦採用 XY 雙向間距 $2\ \mu\text{m}$ ，其導線間隔之空白區寬度為 $5\ \text{mm}$ 。由於雷射加工穩定度和精準度，讓導線前後兩端之電極呈現電路導通，電極結構不會有斷線疑慮。圖 21(c) 為 UV 雷射直寫網印石墨烯之方形微導電線路結構，其導電線路之線寬為 $50\ \mu\text{m}$ ，掃描路徑亦採用 XY 雙向間距 $2\ \mu\text{m}$ ，其導線間隔之空白區寬度為 $200\ \mu\text{m}$ 。從無光罩式雷射拼接技術完成新穎石墨烯薄膜電極圖案化，此電極結構可廣泛應用於生物晶片、觸控電極層、太陽能電池背電極層 (back contact)、場致發光器件的電極、超級電容之電極和微加熱器之電極等。

五、結論

本研究利用高脈衝奈秒 UV 雷射直寫技術，成功地應用於網印石墨烯薄膜電極成型。因為波長 $355\ \text{nm}$ 脈衝 UV 雷射光束與石墨烯薄膜交互作用下，當雷射能量密度低於剝蝕閾值時，無法移除網印石墨烯材料，反而受到雷射加工的熱效應影響而造成薄膜表面膨脹隆起。當雷射能量密度增加或降低 XY 振鏡掃描速度時，石墨烯材料剝蝕後

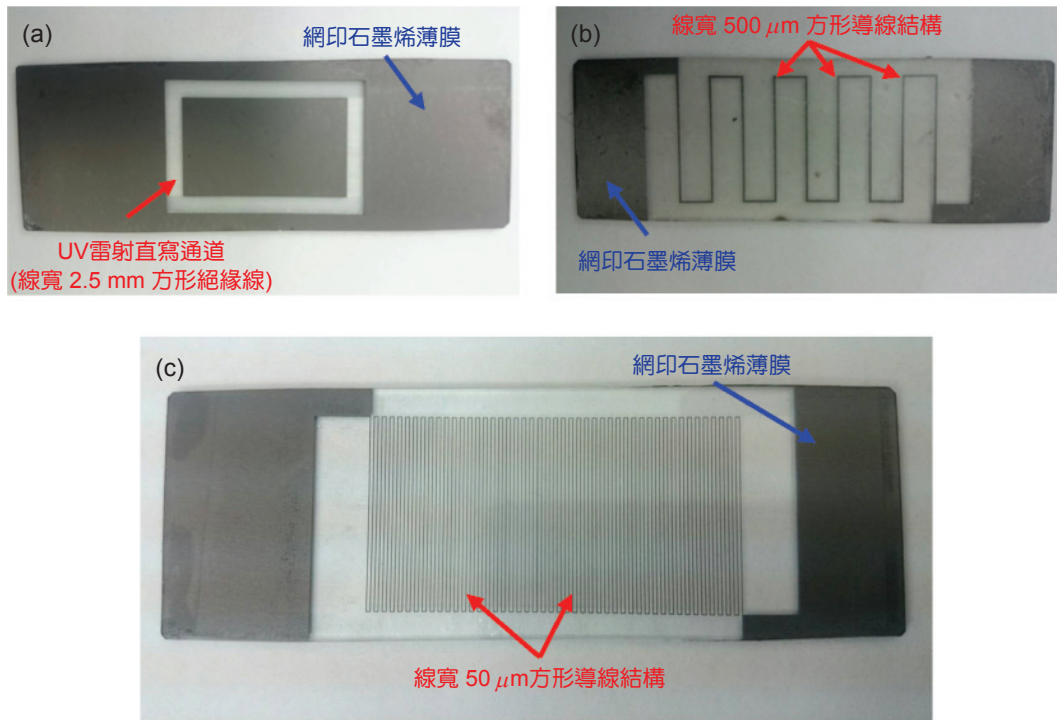


圖 22. UV 雷射直寫石墨烯薄膜之方形絕緣線 (a)、線寬 500 μm 方形導線 (b) 和線寬 50 μm 方形導線 (c) 電極結構。

絕緣線寬度和深度也隨之增加。UV 雷射能量密度從 0.62 J/cm^2 至 2.43 J/cm^2 時，絕緣線寬度從 $27.3 \mu\text{m}$ 增加至 $34.2 \mu\text{m}$ ，絕緣線深度也從 $1.53 \mu\text{m}$ 微幅增至 $2.14 \mu\text{m}$ 。同時，較高之 UV 雷射能量密度作用於剝蝕路徑產生較乾淨、平滑、狹窄、平整和筆直之絕緣線，且不會有網印石墨烯薄膜殘渣或碎片散佈於玻璃基板上。此外，當 XY 振鏡掃描速度為 2200 mm/s 降至 200 mm/s 時，絕緣線寬度從 $6.2 \mu\text{m}$ 增加至 $9.9 \mu\text{m}$ ，絕緣線深度也從 $2.2 \mu\text{m}$ 微幅增至 $3.5 \mu\text{m}$ 。當 UV 雷射能量密度設定為 3.027 J/cm^2 情況下直寫網印石墨烯薄膜，其石墨烯薄膜之 $I-V$ 曲線圖在任何電壓下，其輸出之電流均為零，應證此能量密度足以將剝蝕通道之兩側電極絕緣。高脈衝奈秒 UV 雷射直寫技術除了應用於新穎石墨烯薄膜電極圖案化之外，外來亦可將此技術延伸推廣應用至 3D IC 中介層之玻璃鑽孔 (through glass via, TGV)、LED 中藍寶石 (sapphire) 基板劃線、生物微流體晶片之流道加工、薄膜太陽能電池電極成型、晶圓電路與光罩修補和晶圓檢測用探針卡微鑽孔等。

誌謝

本研究承蒙科技部經費補助 (計畫編號 MOST 106-2221-E-027 -147 和 MOST 106-2622-E-027 -026 -CC3)，使本研究得以順利進行，特此致上感謝之意。

參考文獻

1. U. Khan and C. Falconi, *Sensors*, **14**, 7374 (2014).
2. D. Klaitabtim, T. Lomas, A. Wisitsora-at, A. Tuantranont, "Simulation and experiment of microheater for a microfluidic polymerase chain reaction device", *IEEE Conf. Proc.* **2**, 450 (2004).
3. C.F. Chau and T. Melvin, *J. Micromech. Microeng.*, **22**, 085028 (2012).
4. Z. Dai, L. Xu, G. Duan, T. Li, H. Zhang, Y. Li, Y. Wang, Y. Wang, W. Cai, *Scientific Reports* **3**, **1669**, 1 (2013).
5. S.E. Moon, H.-K. Lee, N.-J. Choi, H.T. Kang, J. Lee, S.D. Ahn, S.Y. Kang, *Sens. actuators. B Chem.*, **217**, 146 (2015).
6. G. Neri, A. Bonavita, G. Micali, G. Rizzo, N. Pinna, M. Niederberger, *Sens. actuators. B Chem.*, **127**, 455 (2007).
7. 意得客超導熱電器科技有限公司 (<http://www.heatact.com.tw/>)

8. J. Wu, H.A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, P. Peumans, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 263302 (2008).
9. E.C. Cho, J.H. Huang, C.P. Li, C.W. Chang-Jian, K.C. Lee, Y.S. Hsiao, J.H. Huang, *Carbon*, **102**, 66 (2016).
10. K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.H. Ahn, P. Kim, J.Y. Choi, B.H. Hong, *Nature*, **457**, 706 (2009).
11. C. Berger, Z.M. Song, T.B. Li, X.B. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dau, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer, *J. Phys. Chem.*, **B108**, 19912 (2004).
12. S.F. Tseng, W.T. Hsiao, K.C. Huang, D. Chiang, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 8813 (2011)
13. V.T. Nguyen, H.D. Le, V.C. Nguyen, T.T.T. Ngo, D.Q. Le, X.N. Nguyen, N.M. Phan, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, **4**, 035012 (2013).
14. A. Reina, X.T. Jia, J. Ho, D. Nezich, H.B. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, J. Kong, *Nano Lett.*, **9**, 30 (2009).
15. M. Park, B.H. Chon, H.S. Kim, S.C. Jeoung, D. Kim, J.I. Lee, H.Y. Chu, H.R. Kim, *Optics and Lasers in Engineering*, **44**, 138 (2006).
16. J. Hermann, M. Benfarah, S. Bruneau, E. Axente, G. Coustillier, T. Itina, J. F. Guillemoles, P. Alloncle, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **39**, 453 (2006).



曾釋鋒先生為國立交通大學機械工程博士，現任國立臺北科技大學機械工程系助理教授。

Shih-Feng Tseng received his Ph.D. in mechanical engineering from National Chiao Tung University. He is currently an assistant professor in the Department of Mechanical Engineering at National Taipei University of Technology.



蕭文澤先生為國立彰化師範大學機電工程學系博士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心研究員。

Wen-Tse Hsiao received his Ph.D. in mechatronics engineering from National Changhua University of Education. He is currently a researcher in Biomedical and Lithography System Division at the Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.



張天立先生為國立臺灣大學機械工程博士，現任國立臺灣師範大學機電學系教授。

Tien-Li Chang received his Ph.D. in mechanical engineering from National Taiwan University. He is currently a professor in the Department of Mechatronic Engineering at National Taiwan Normal University.