

111 年度高級中等學校綠色化學創意競賽  
成果報告書

組別（編號）：普通型高級中等學校組（H055）

作品名稱：電磁波的透明防護網：銀－石墨烯奈米網格材料的研  
製

關鍵詞：石墨烯、電磁波、透明

# 目錄

摘要 .....	1
壹、研究動機.....	錯誤! 尚未定義書籤。
貳、研究目的.....	錯誤! 尚未定義書籤。
參、研究設備及器材 .....	3
肆、研究過程或方法 .....	4
伍、研究結果.....	6
陸、討論 .....	13
柒、結論 .....	14
捌、參考資料及其他.....	15

## 圖目錄

圖一、顯微光學量測平台	3
圖二、電子顯微鏡	3
圖三、透明度測量	4
圖四、EMI 屏蔽效能測量	4
圖五、流程圖	4
圖六、材料製作示意圖	5
圖七、材料樣品圖	7
圖八、銀鍍至石墨烯/銅表面	7
圖九、Graphene/Ag-doped 異質結構與 Graphene 之拉曼光譜圖比較	9
圖十、Graphene/Ag-doped 異質結構於高倍率電子顯微鏡下之影像	9
圖十一、Graphene/Ag-doped 異質結構於高倍率電子顯微鏡下之元素分析	10
圖十二、顯微鏡下之 Graphene/Ag-doped 異質結構材料	10
圖十三、圖十二之 Graphene/Ag-doped 異質結構材料厚度量測	10
圖十四、單層、雙層石墨烯與 Graphene/Ag-doped 異質結構材料之 EMI 屏蔽效能測量	11
圖十五、Graphene/Ag-doped 異質結構材料之透明度實際測量樣品	12
圖十六、單層石墨烯與 Graphene/Ag-doped 異質結構材料之透明度測量結果	12
圖十七、加熱折線圖	13

## 表目錄

表一、不同加熱條件下之材料表面的拉曼光譜圖與蝕刻銅後轉印至矽基板上的 Graphene/Ag-doped 異質結構材料	8
表二、不同之加熱條件	12

## 摘要

從家用微波爐到 3C 產品，皆有微波電磁干擾 (Microwave Electromagnetic Interference, MWEMI) 的防蔽設計需求。文獻 2020 綠色化學創意競賽得獎作品，以簡易的薄層微量雙金屬催化技術製得 Graphene/Ag-doped 異質結構，而未深入研究其防蔽 EMI 能力。本研究參考並優化此技術，成功將銀奈米結構沉積在石墨烯的缺陷及晶界邊緣，相關技術與實驗參數（化學氣相沉積法的加熱溫度、時長和通氣量）已發表於 2023 年 1 月 26 日入圍 2023 台灣國際科展作品，也進一步製造高透明度卻又能屏蔽 MWEMI 的薄層 Graphene/Ag-doped 異質結構，單層膜可屏蔽 60% 之 MWEMI，其效能優於文獻上記載 2~3 層石墨烯。近日也正嘗試將鋁金屬替換銀，此透明、堅固且極薄的石墨烯—金屬複合材料應用於各種家庭電器與隨身 3C 產品的 MWEMI 防護薄膜，製程符合綠色化學低毒、簡潔、降輔、可解原則。

## 壹、研究動機

節能的設計常用到透明材料，而透明又能防護電磁波的材料在未來有廣大的需求，例如應用在微波爐的正面操作板以及手機防電磁波膜。隨著對精密電子設備的高需求和射頻輻射源的快速增長，電子設備中射頻輻射(Radio Frequency Radiation, RFR)的電磁干擾(Electromagnetic Interference, MWEMI)已成為現代社會的一個嚴重問題，而 MWEMI 屏蔽是指材料對電磁輻射的反射和吸收，從而起到屏蔽作用，防止輻射能量穿透屏蔽層。

目前市售微波爐仍使用金屬網來隔絕微波，降低電磁波外洩的危險，但這卻遮蔽了觀察，使得微波爐又安裝燈泡，浪費能源；而目前手機的防電磁波貼片是利用其表面的金屬層，試圖將電磁波反射回去，使其不靠近人體，然而卻可能造成負面影響。總結以上，我們希望製造出一種透明以及高效防護電磁波的材料

我們從文獻找到 2020 綠色化學創意競賽得獎作品中，利用簡易操作的薄層微量雙金屬催化技術可製得 Graphene/Ag-doped 異質結構。本研究優化此製程，將銀奈米結構沉積在石墨烯的缺陷及晶界邊緣，透過鍍銀技術與實驗參數（化學氣相沉積法的加熱溫度、時長和通氣量），製造出一種具有奈米金屬結構的 Graphene/Ag-doped 異質結構材料，將此透明、堅固且具奈米金屬網的材料應用於防護電磁波的薄膜。

## 貳、研究目的

- 一、探討薄層微量銅/銀雙金屬催化合成 Graphene/Ag-doped 異質結構之最佳製程條件。
- 二、量測 Graphene/Ag-doped 材料特性，確認異質結構。
- 三、量測 Graphene/Ag-doped 異質結構材料阻隔微波電磁波及材料透明度的效用。

## 參、研究設備及器材

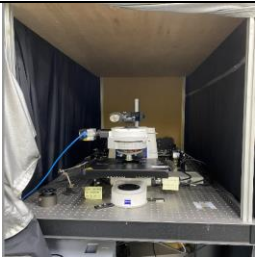

### 一、實驗藥品

銅箔、銀錠、甲烷、石墨、過硫酸銨 (APS, Ammonium persulfate)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、去離子水(DI water)、丙酮、乙醇。

### 二、實驗器材：

燒杯、隔熱膠帶、石英板、矽基板、電源供應器、小型真空蒸鍍機、化學氣相沉積儀 (CVD)、光學顯微鏡、電子顯微鏡、氧電漿清洗機、加熱板、掃描凱爾文探針系統、光電化學同步量測儀器、網路分析儀

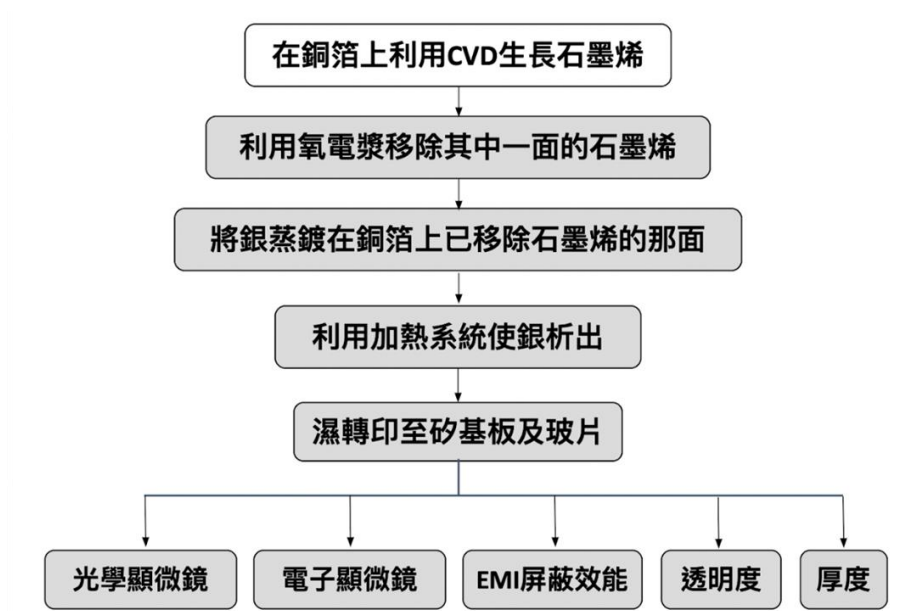
### 三、實驗分析儀器介紹：

儀器圖片與名稱	儀器用途
 圖一、顯微光學量測平台 (顯微鏡：ImagerA2m)	圖一為拉曼光學顯微系統。我們使用顯微鏡系統觀測 Graphene/Ag-doped 異質結構的形貌，及使用拉曼光譜系統量測拉曼特徵峰。
 圖二、電子顯微鏡(本研究使用超高解析冷槍場放射型掃描式電子顯微鏡 UHR CFE-SEM Hitachi SU8220)	圖二為掃描式電子顯微鏡，我們使用掃描式電子顯微鏡進行樣品表面掃描，用以觀察析出的銀粒子，並分析樣品的元素成分。

 <p>圖三、透明度測量(本研究使用光電化學同步量測儀器 SEMSO3000)</p>	<p>圖三為光電化學同步量測儀器，為實現材料透明，我們藉由量測透明度進行比較並證明其高透明度的性質。</p>
 <p>圖四、EMI 屏蔽效能測量(本研究使用網路分析儀 E5061B ENA series)</p>	<p>圖四為網路分析儀，我們利用此分析儀量測 MWEMI 屏蔽效能，用以分析並比較材料間屏蔽效果的差異。</p>

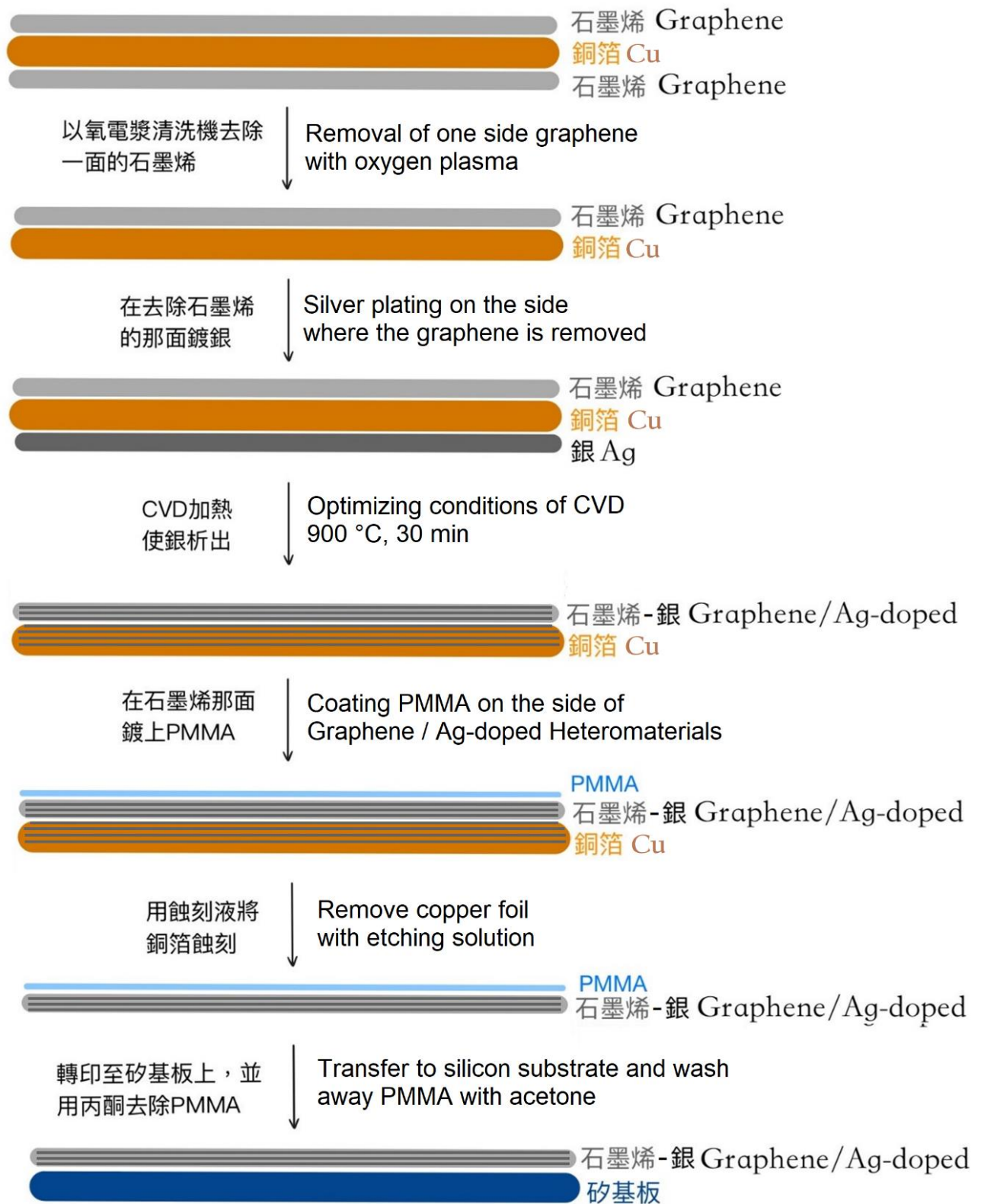
## 肆、研究過程或方法

### 一、研究流程圖



圖五、流程圖

## Graphene/Ag-doped 異質結構材料製程 Manufacturing Process of Graphene / Ag-doped Heterostructure Material



圖六、材料製作示意圖



## 二、研究步驟

(一) 我們以化學氣相沉積法生長石墨烯。將銅箔放入高溫爐，通入氫氣以及甲烷 ( $\text{H}_2$  20 sccm,  $\text{CH}_4$  15 sccm)，並透過調節氫氣的流速來控制石墨烯的形成速率，最後在通入 210 sccm 的氫氣下降溫，以防止材料氧化。

(二) 放入氧電漿清洗機，去除其中一面石墨烯。

(三) 利用熱蒸鍍機將銀鍍到除去石墨烯的那一面。

(四) 利用化學氣相沉積系統 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 中的高溫爐及真空幫浦，控制氫氣和氬氣的通氣量 ( $\text{H}_2$  10 sccm, Ar 500 sccm)、加熱時長 (15、30、45 mins) 和溫度 (攝氏 900 度)，將鍍的銀加熱生長至石墨烯中並冷卻。

(五) 利用過硫酸銨 (APS, Ammonium persulfate) 蝕刻材料上的銅箔，保留其餘材料並以濕轉印的方式至矽基板和玻璃基板。

(六) 測量 Graphene/Ag-doped 異質結構 MWEMI 屏蔽效能、厚度和透明度 (矽基板用以測量 MWEMI 屏蔽效能和厚度、玻璃基板測量透明度)。

(七) 比較不同生長參數中的差異，並調整參數使其性能達到最佳狀態。

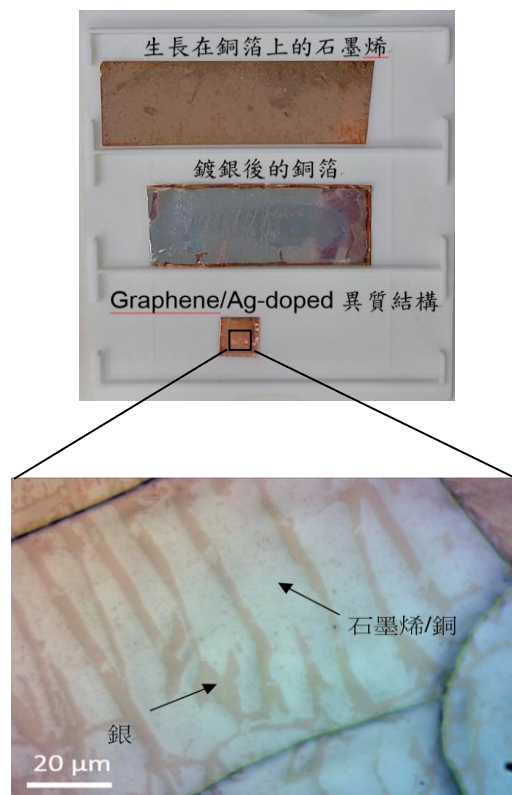
## 伍、研究結果

### 一、前置研究結果

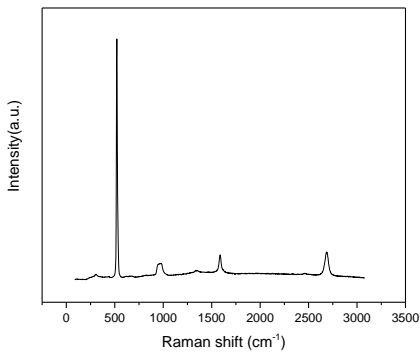
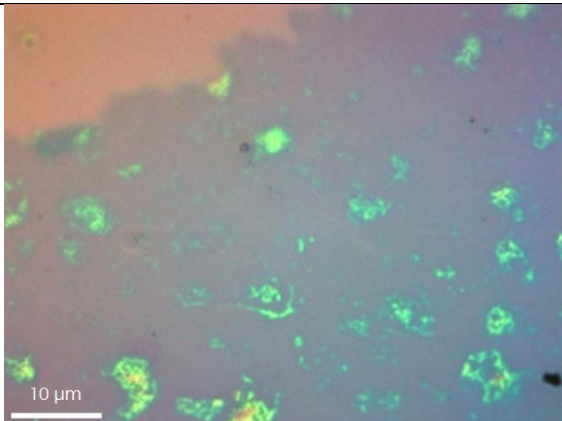
● 前置研究：將銀奈米結構沉積在石墨烯的缺陷及晶界邊緣。

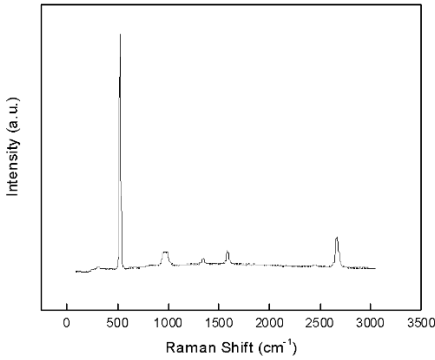
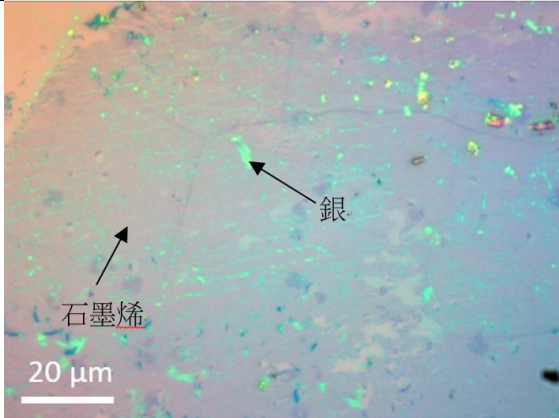
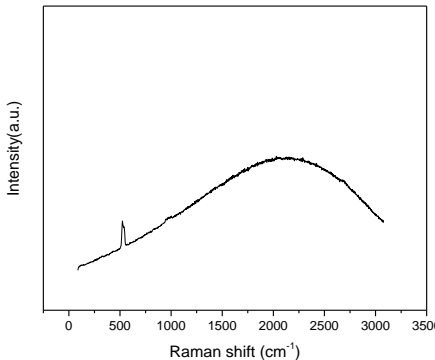
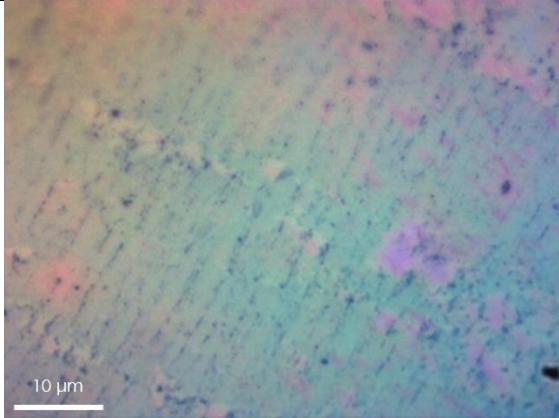
(此進度已發表於 2023 年 1 月 26 日入圍 2023 台灣國際科展作品書)

#### (一)、材料表面觀察



圖七、材料樣品圖 / 圖八、銀鍍至石墨烯/銅表面(光學顯微鏡拍攝)

	拉曼光譜圖	光學顯微鏡拍攝
加熱 15 分鐘		

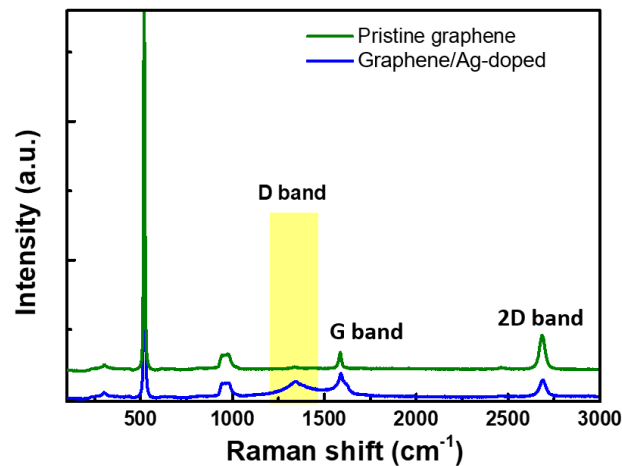
加 熱 30 分 鐘		
加 熱 45 分 鐘		

表一、不同加熱條件下之材料表面的拉曼光譜圖與蝕刻銅後轉印至矽基板上的 Graphene/Ag-doped 異質結構材料(光學顯微鏡拍攝)。

由表一我們觀察到：

1. 在持溫 15 分鐘的條件下，拉曼光譜圖中存在石墨烯的訊號，顯微鏡下銀(螢光處)的部分較少。
2. 在持溫 30 分鐘的條件下，拉曼光譜圖中存在石墨烯的訊號，而顯微鏡下可觀察到銀析出後，在材料表面呈平行分布，如圖箭頭所指螢光綠色部分。
3. 在持溫 45 分鐘的條件下，拉曼光譜圖中的銀訊號過強，幾乎不見石墨烯的訊號，顯微鏡下的材料也較其他條件難判斷。

## (二)、材料表面分析

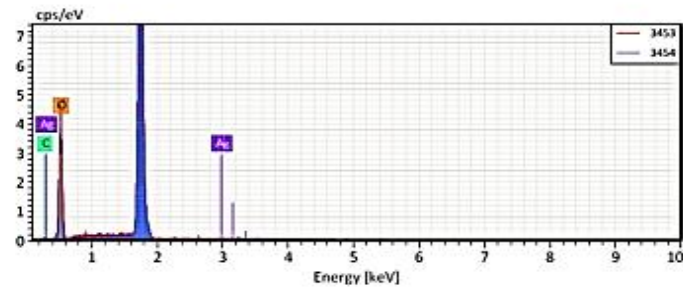


圖九、Graphene/Ag-doped 異質結構與 Graphene 之拉曼光譜圖比較  
(其中 D band 為 Graphene/Ag-doped 異質結構的特徵峰)

利用拉曼系統量測樣品上的材料，顯示出基板上的訊號(約 520cm<sup>-1</sup>)以及石墨烯的 G band(約 1500cm<sup>-1</sup>)和 2D band(約 2500 cm<sup>-1</sup>)，我們發現 Graphene/Ag-doped 異質結構多了一個特徵峰(約在 1300 cm<sup>-1</sup>)，鋒值愈高代表石墨烯的缺陷愈多，而缺陷表示加熱過程中，銀上升至石墨烯產生的破洞。



圖十、Graphene/Ag-doped 異質結構於高倍率電子顯微鏡下之影像  
(紅圈表示析出之銀線)

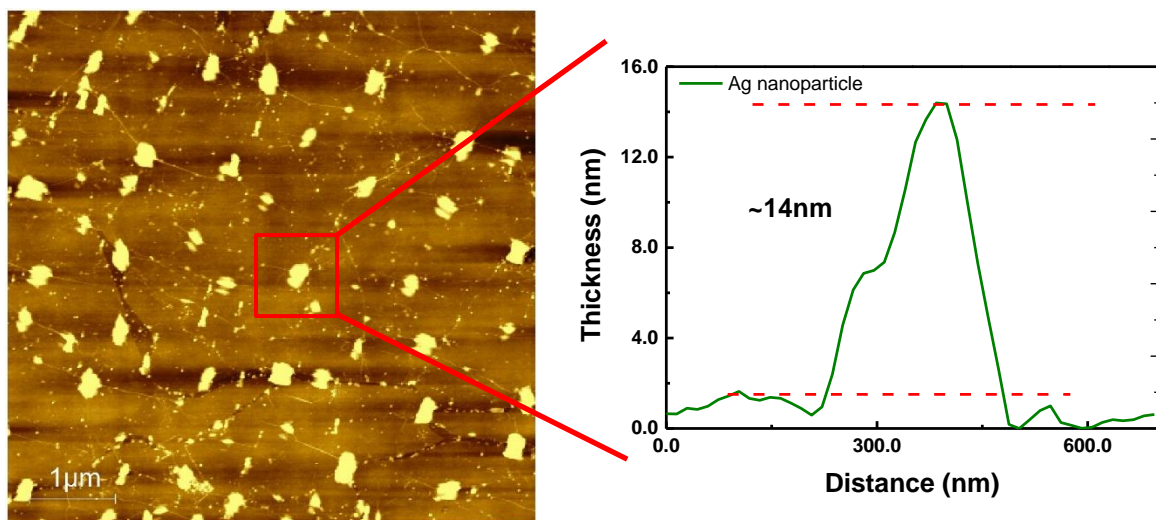


圖十一、Graphene/Ag-doped 異質結構於高倍率電子顯微鏡下之元素分析  
(紫色峰線為銀訊號，表示成功於石墨烯中析出銀)

高倍率電子顯微鏡幫助我們更加了解樣品的表面形貌，也可透過成分分析來知道是否析出銀。成分分析顯示出很明顯的銀訊號（圖十一紫色部分），表示我們成功於石墨烯中析出銀。

## 二、進階研究成果

### (一)、材料表面分析

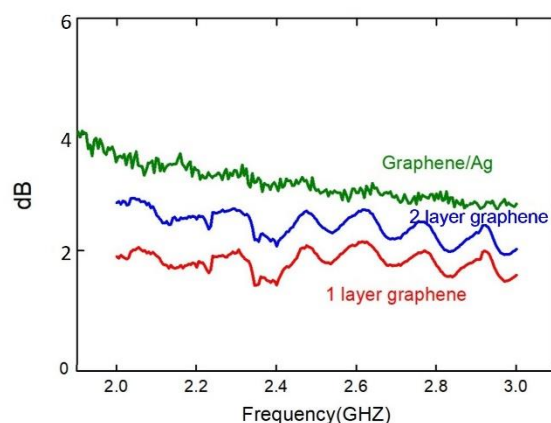


圖十二(左)、顯微鏡下之 Graphene/Ag-doped 異質結構材料

圖十三(右)、圖十二之 Graphene/Ag-doped 異質結構材料厚度量測  
(析出銀奈米粒子的厚度約為 14nm)

## (二)、材料性能分析

### 1. MWEMI 屏蔽效能測量



圖十四、單層石墨烯、雙層石墨烯與 Graphene/Ag-doped 異質結構材料之 MWEMI 屏蔽效能測量

(圖中顯示 Graphene/Ag-doped 異質結構屏蔽效果較佳)

電磁干擾屏蔽（electromagnetic interference shielding）是指材料對電磁輻射的吸收和反射（主要機制為吸收），從而起到屏蔽作用，防止輻射能量穿透屏蔽層。

**電磁屏蔽效能**（shielding effectiveness, SE）： $SE = -10 \log_{10} |T|$  (dB)

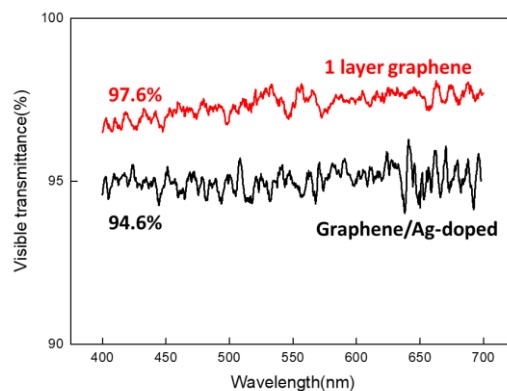
T : transmittance；SE 增加則代表電磁屏蔽效能增強。

參考文獻中，增加石墨烯層數可增加其抵擋電磁波的效能，而本研究發現在單層石墨烯析出銀也可優化抵擋電磁波之效能，如圖十四中可觀察到 Graphene/Ag-doped 異質結構較單層石墨烯具有近兩倍的阻擋電磁波效能，且也比雙層石墨烯更能阻擋電磁波。因此可得知，除了增加石墨烯層數外，在單層石墨烯析出銀也能發揮阻擋電磁波之功效。

## 2. 透明度測量



圖十五、Graphene/Ag-doped 異質結構材料之透明度實際測量樣品  
(紅框內之半透明正方形為轉印至玻片上的材料)



圖十六、單層石墨烯與 Graphene/Ag-doped 異質結構材料之透明度測量結果  
(圖中顯示兩者皆具高透明性)

我們測量材料的透明性，結果顯示單層石墨烯的透明度為 97.6%，而 Graphene/Ag-doped 異質結構為 94.6%，摻雜銀後只略為下降，表示雖摻雜了金屬，透明度依然很高。

綜合 MWEMI 屏蔽效能測量及透明度測量，指出 Graphene/Ag-doped 異質結構在維持透明度的前提下亦具備阻隔電磁波的效用。



## 陸、討論

### 一、前置研究討論

● 研究目標：將銀奈米結構沉積在石墨烯的缺陷及晶界邊緣。

(此進度已發表於 2023 年 1 月 26 日入圍 2023 台灣國際科展作品書)

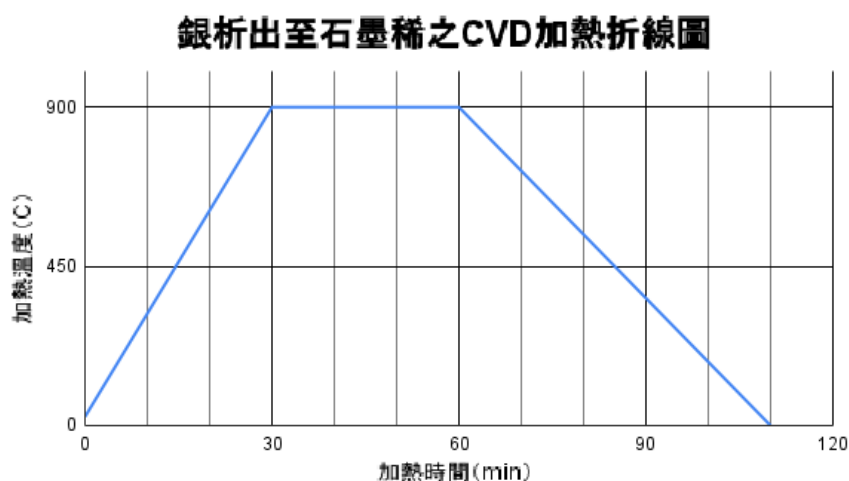
(一)、 探討薄層微量銅/銀雙金屬催化合成 Graphene/Ag-doped 異質結構之條件。

我們以下列條件進行加熱，使銀析出：

持溫溫度(°C)	持溫時間(min)		
900	15	30	45

表二、不同之加熱條件

每一組加熱條件皆會先進行升溫 30 分鐘，改變持溫時長，最後降溫 1~2 小時待材料降為室溫(加熱折線示意圖如圖 26)。



圖十七、加熱折線圖(升溫時間皆為 30 分鐘，改變持溫時間)

在所有加熱條件下，我們觀察到：

1. 以 CVD 加熱 900°C、持溫 30 分鐘下的 Graphene/Ag-doped 異質結構，銀析出的情形最好。
2. 加熱時間過長，會造成銀析出過多，以致於拉曼光譜圖中的銀訊號過強，以及造成石墨烯破損嚴重(如在 900°C 下加熱 45 分鐘會造成石墨烯在轉印至矽基板上時破損)。
3. 加熱時間過短，會造成銀析出過少，難觀察到銀析出於石墨烯表面的平行分布，且在拉曼光譜圖中難以觀察到銀訊號。



## 二、進階研究討論

### (一)、探討 Graphene/Ag-doped 異質結構材料對電磁波的阻隔特性

從討論一可知，以 CVD 加熱 900°C、持溫 30 分鐘下的 Graphene/Ag-doped 異質結構，銀析出的情形最好，因此我們以此製程條件作為以下電磁波屏蔽效能量測、透明度及厚度量測之材料樣本。

對於材料之電磁波屏蔽效能，我們以網路分析儀分別測量單層石墨烯、雙層石墨烯以及 Graphene/Ag-doped 異質結構的 MWEMI 屏蔽效能，由圖十四顯示出以下結果：

1. 雙層石墨烯之電磁屏蔽效能較單層石墨烯來的好，顯示增加石墨烯層數可增加其抵擋電磁波的效能。
2. 除了增加石墨烯層數外，於單層石墨烯中析出銀也能發揮阻擋電磁波之功效。
3. Graphene/Ag-doped 異質結構較單層石墨烯具有近兩倍的阻擋電磁波效能，且也比雙層石墨烯更能阻擋電磁波。

### (二)、探討 Graphene/Ag-doped 異質結構材料之厚度及透明度

本研究利用創新製程將微量的銀金屬析出至石墨烯中，量測厚度僅約 14 奈米，而微量的銀摻雜使得 Graphene/Ag-doped 異質結構的透明度高達 94.6%，僅略低於單層石墨烯，維持高透明度，證明此材料具薄層且透明等性質。

## 柒、結論

● 前置研究：將銀奈米結構沉積在石墨烯的缺陷及晶界邊緣。

(此進度已發表於 2023 年 1 月 26 日入圍 2023 台灣國際科展作品書)

本研究的前置研究優化了薄層微量雙金屬並結合 CVD 製程技術，將銀奈米結構沉積在石墨烯的缺陷及晶界邊緣，製造出嶄新的 Graphene/Ag-doped 異質結構材料，結果得知，合成 Graphene/Ag-doped 異質結構之 CVD 加熱最佳條件為 900°C、30 分鐘。

● 進階研究：製造出高透明度和高 MWEMI 屏蔽效能的薄層 Graphene/Ag-doped 異質結構。

進階研究使材料在維持透明度的前提下亦具備阻隔電磁波的效用。本研究重要進階結論與應用性說明如下：

一、製作嶄新的銀摻雜石墨烯 Graphene/Ag-doped 異質結構，測量證明其 MWEMI 屏蔽效能比單層石墨烯與雙層石墨烯更好，尤其相較單層石墨烯具有近兩倍的阻擋電磁波效能。

二、在材料透明性方面，Graphene/Ag-doped 異質結構具有高達 94.6%的透明度，僅略低於單層石墨烯之透明度，顯示單層石墨烯摻雜銀後，仍具備高透明度。

三、綜合 Graphene/Ag-doped 異質結構之 MWEMI 屏蔽效能與透明度測量結果，可得知 Graphene/Ag-doped 異質結構在維持透明度的前提下，更具備比單、雙層石墨烯能有效阻隔電磁波的效用。本研究成功發展出製造高電磁波屏蔽效能、高透明度的薄層電磁波屏蔽材料製程，於發展電磁波防護工程上具有很高的應用價值。本研究目前正嘗試置換鋁金屬替代銀，已從電子顯微鏡中觀察到石墨烯內的鋁金屬結構有不同的表現，異質結構材料呈現出了不同型態，包括樹枝狀結構、平行線狀結構等，未來也希望將這些異質材料應用於相關領域，例如微波防護及手機電磁波防護等功能。

## 捌、參考資料及其他

- 一、2023 年臺灣國際科學展覽會入圍作品：銀摻雜石墨烯異質結構應用於高效析氫反應
- 二、2020 綠色化學競賽佳作：薄層微量雙金屬催化還原反應之研究與應用
- 三、Seul Ki Hong, Ki Yeong Kim, Taek Yong Kim, Jong Hoon Kim, Seong Wook Park, Joung Ho Kim and Byung Jin Cho(2012). Electromagnetic interference shielding effectiveness of monolayer graphene. Nano, 23, 455704.
- 四、Jinlin Chang, Heng Zhai, Zhirun Hu and Jiashen Li(2022). Ultra-thin metal composites for electromagnetic interference shielding. Composites Part B, Volume 246, 110269
- 五、Christos Pavlou, Maria Giovanna Pastore Carbone, Anastasios C. Manikas, George Trakakis, Can Koral, Gianpaolo Papari, Antonello Andreone & Costas Galiotis(2021). Effective EMI shielding behaviour of thin graphene/PMMA nanolaminates in the THz range. Nature Communications, Volume 12, 4655.
- 六、Jeffrey R. Potts, Daniel R. Dreyer, Christopher W. Bielawski & Rodney S. Ruoff (2011). Graphene-based polymer nanocomposites. Polymer, Volume 52, Issue 1, Pages 5-25.
- 七、網路分析儀說明：[www.pinsyun.com.tw/product-559.html](http://www.pinsyun.com.tw/product-559.html)