



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

以觸控膜為基材之延伸閘極場效應電晶體應用於
水中氫離子濃度感測

Extended-Gate Field Effect Transistor Produced with Touch
Panel Film for Hydrogen Ion Concentration Measurement

研究生：吳尚璟 撰

Shang-Jing Wu

指導教授：林哲信 教授

Dr. Che-Hsin Lin

中華民國 104 年 6 月

June 2015

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

研究生吳尚璟（學號：M023020040）所提論文

以觸控膜為基材之延伸閘極場效應電晶體應用於水中氫離子濃度感測

Extended-Gate Field Effect Transistor Produced with Touch Panel Film for Hydrogen Ion Concentration Measurement

於中華民國104年7月7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 王瑞祿 王瑞祿 委員 莊婉君 莊婉君
委員 莊英宗 莊英宗 委員 _____

指導教授(林哲信) 林哲信 (簽名)

論文授權書

致謝

兩年前，得知自己錄取國立中山大學那天，是多麼的不可置信，那種感覺歷歷在目，原來自己也有能力考上頂尖的學校，那時候的我感謝了很多人，並且對自己說，絕對不能讓大家失望，也許能力天資不如人，但我還是拿到門票了，因此我知道我必須更加倍努力，以免落後於他人，在研究所畢業時重新檢視自己，才不會覺得虛度一回。

感謝我的指導教授林哲信老師，在我兩年的研究所生涯裡，您的帶領方式，給予我們更多無拘束的思考空間，在我們產生困惑時也適時導正，實驗室充分的資源，不管是設備或資金，都能讓我們無後顧之憂的進行研究。感謝口試委員莊英宗博士、王瑞祿老師、潘正堂老師、莊婉君老師，給予碩論與研究上的提點與指正，使我的學位論文能更加完整。感謝王俊傑學長，在剛進實驗室交接時期，不厭其煩的解答我各式的疑惑，研究上的指導，更是使我獲益良多。感謝學長李和政、陳冠維、周辰勳和江庭毅，學姐楊諭安，助理黃鈺珊，在儀器操作和實驗理論上提供協助，使研究的進行更佳順利。感謝同梯的蘇殷寬、高毅、蘇佩宇、王育翔，讓煩悶的研究生活增添了色彩，變得多采多姿，一起奮鬥過才知道的酸甜苦辣，相信大家是不會忘的。感謝學弟陳仲祥、方識傑、林承毅、林哲緯、雷世勤，一起運動、吃飯，在我正值碩二忙碌之際，幫忙打理實驗室，讓我能專心的撰寫碩論。感謝國家晶片系統設計中心(CIC)，提供研究生工讀機會，中心學長蔡瀚輝、廖信豪協助晶片設計。感謝金屬工業發展中心，給予獲選為遴選學界研究生的機會，吳永成副處長實驗材料的供給。感謝科技部提供實驗室計畫與經費。最後感謝我的家人，父母、妹妹、女友和在天上的奶奶和東東，在生命中任何階段，你們總是默默的在背後給予我支持與鼓勵，我才能有現在一點小小的成就。

時光飛逝，兩年後的今天，新的旅程又即將啟航，行囊裝滿了非常豐碩的成果，還賺到一趟從小夢想到大的美國行，面對未知的挑戰，期許自己一樣保有求知若飢虛心若愚的心，努力終究會有開花結果的一天。

中文摘要

本研究提出使用工業量產之低成本塑膠觸控薄膜，結合高互導值場效應電晶體，開發高性能可拋棄式的酸鹼感測器(TPFET pH sensor)。其工業用觸控薄膜為本實驗所採用的感測材料，為分層鍍有雙面氧化銦錫/二氧化矽/五氧化二銱(ITO/SiO₂/Nb₂O₅)之可撓性聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜，厚度為 180.2 μm。氧化銦錫鍍膜因具有可快速大量生產特性，故成本較低，且薄膜輕薄導電性佳，又具備有抗酸鹼特性，對水溶液中的離子具有良好的選擇性，針對水溶液中之氫離子量測有極大的優勢。因此我們在 On-film 系統中對此薄膜進行後製程的動作，在感測薄膜上加入一參考電極，使整個系統符合離子感測場效應電晶體(ISFET)的架構，再將此薄膜連結上自行設計的高互導值轉換電路與 C0003 晶片，與一般市售的電晶體 IC 相比，具有能將輸出訊號放大(4 至 6 倍)的功效，且搭配插拔式插槽裝置，當感測薄膜長時間量測(6 小時以上)受到腐蝕損壞時(電子顯微鏡下觀察)，方便薄膜快速更換，使其成為一種高性能氫離子濃度偵測裝置。我們利用該薄膜結合電晶體，採用 ISFET 原理組合成延伸式閘極離子感測場效應電晶體(EGFET)，開發出 Off-film 與 On-film 系統，用以量測該薄膜表面吸附氫離子所形成的電位。結果顯示，量測經由氫氧化鈉(NaOH)和鹽酸(HCl)所調配出來不同 pH 值的酸鹼溶液，範圍可達 pH3 到 pH13，線性度和靈敏度分別為 0.9915 和 60.90 mV/pH。在不同大小的感測面積量測下，感測薄膜最小可到邊長 8×8 mm²。在長時間穩定度量測部分，將離子感測薄膜長時間浸泡在不同的 pH 值溶液內連續量測，其各點變異量均小於 1%，此方式所開發出來的氫離子感測器所量測出來的酸鹼值具有低誤差、高穩定、再現性高和反應快速等特性。在循環階層的量測中，也再次獲得印證，在高離子濃度干擾的量測環境下也有一定的抵抗能力，極具有商品開發效益。

關鍵字：離子感測場效應電晶體、延伸式離子感測場效應電晶體、酸鹼量測、觸控薄膜、氧化銦錫

Abstract

A high performance ion-sensitive field-effect-transistor (ISFET) based pH sensor utilizing commercial touch panel film (TPF) as the sensing material. The metal oxide layers (ITO/SiO₂/Nb₂O₅) on the TPF is ideal for measuring dissociated hydrogen ions. A high transconductance MOSFET chip composed of 10 parallel FETs provided by CIC is used to convert the effective pH level into the equivalent gate voltage. A high current response of 2.156 mA/V is obtained in On-Film system due to the high transconductance property compared with commercial IC in Off-Film system. The industrial roll-to-roll process for producing the TPF film and the quick plugging slot make the sensing layer suitable for disposable applications. An Ag/AgCl reference electrode will integration on the film after back-end process. The On-film system is also produced to further enhance the sensing performance and reduce the system volume. Results show that the TPF-based pH sensor exhibits good response (60.9 mV/pH) for detecting solutions of the pH values in 3-13. The rapid time response (< 30 s) and good stability (C.V. < 2%) also confirmed the sensing performance of the developed pH sensor under different pH conditions. Observed the difference in surface structure of the sensing film under the scanning electron microscope. The film was not damage of using less than 60 minutes in the sample solution. Moreover, the sensor also shows low response to the interference ions in various solutions of normal saline, city water and DI water. Results showed that the developed pH sensor was not sensitive to the ionic strength of the sample solutions. In the section of conversion circuit design. This study used an operational amplifier, changing the resistance value of its negative feedback to enhance sensitivity of the system (four to six times). The developed pH sensor has presented its capabilities for rapid and low-cost hydrogen ion detections.

Keywords: ISFET, EGFET, pH sensor, touch panel film, ITO

目錄

論文審定書	i
論文授權書	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
簡寫表	xvi
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 酸鹼感測器的應用	2
1.2.1 酸鹼感測器種類與原理	3
1.2.2 酸鹼感測器效能評斷	6
1.3 離子感測場效電晶體感測器	9
1.3.1 ISFET 離子感測場效應電晶體	9
1.3.2 Bio-ISFET 生醫感測之應用	11
1.3.3 EGFET 延伸閘極式感測場效應電晶體	13
1.4 ITO 氧化銦錫薄膜發展與應用	16
1.5 研究動機與目的	19
1.6 論文架構	20
第二章 材料製備及原理	21
2.1 ITO 導電觸控薄膜製備	21

2.2	系統偵測原理.....	24
2.2.1	離子感測場效應電晶體量測原理.....	24
2.2.2	吸附鍵結理論.....	26
2.2.3	電雙層模型原理.....	28
第三章	元件封裝與實驗架設	32
3.1	感測元件設計.....	32
3.1.1	MOSFET 晶片封裝.....	32
3.1.2	薄膜晶片後製程.....	36
3.2	氫離子酸鹼量測系統.....	38
3.2.1	Off-Film 氫離子量測系統	38
3.2.2	On-Film 氫離子量測系統.....	39
3.2.3	Off-Film 與 On-Film 數據擷取系統	41
第四章	實驗結果與討論	44
4.1	MOS IC 特性曲線分析	44
4.2	酸鹼範圍量測分析.....	49
4.3	感測面積對效能影響.....	52
4.4	薄膜與參考電極間距離影響.....	55
4.5	系統響應時間分析.....	57
4.6	酸鹼環境下長時間重複性量測.....	59
4.6.1	固定酸鹼值長時間量測分析.....	59
4.6.2	循環式長時間量測分析.....	60
4.7	混合物中離子干擾測試.....	63
4.8	ESEM 表面觀察與 EDAX 組成分析	66
4.9	後端轉換電路模擬.....	68
第五章	結論與未來展望	71
5.1	結論.....	71

5.2 未來展望.....	74
參考文獻	75
自述	84

圖目錄

圖 1-1 實驗研究經常使用的廣用試紙	4
圖 1-2 酸鹼計的玻璃電極架構	5
圖 1-3 輸出訊號理想曲線與靈敏度計算表示方法	7
圖 1-4 理想曲線與實際測量之數據線示意圖	8
圖 1-5 反應時間示意圖	8
圖 1-6 (a)圖為原始的 N 型場效應電晶體。由閘極、源極、汲極組成	10
圖 1-7 點型之酵素分子修飾之 FET (ENFET)結構圖	12
圖 1-8 延伸式離子感測場效應電晶體剖面圖	13
圖 1-9 非對稱型離子感測元件等效電路圖	14
圖 1-10 Spiegel 等學者所提出的 EGFET 模型示意圖	15
圖 1-11 Yin 等學者所提出的 EGFET 酸鹼感測器	15
圖 1-12 ITO 薄膜氣體感測器	16
圖 2-1 工業生產之捲對捲(Roll to Roll)濺鍍設備架構圖	22
圖 2-2 本研究使用之 TPF 感測膜結構分層示意圖	23
圖 2-3 Yates 學者所提出點鍵結(Site-Binding Model)實驗原理	26
圖 2-4 電雙層原理示意圖	27
圖 2-5 Gouy 和 Chapman 所提出的電雙層修正模型	29
圖 2-6 Stern 所提出的電雙層結構模型	30
圖 2-7 Grahame 所提出修正的電雙層模型	31
圖 3-1 本研究所使用之 MOSFET 晶片上視圖，內部由十組電晶體並聯而成 ..	33

圖 3-2 氫離子量測元件的組裝步驟圖	35
圖 3-3 On-film 氫離子感測薄膜整合參考電極之步驟圖	37
圖 3-4 EGFET 結合感測薄膜所開發 Off-film 氫離子量測系統	39
圖 3-5 On-film 酸鹼感測器架構圖	40
圖 3-6 On-film 系統架構下之氫離子偵測元件架設	41
圖 3-7 偵測儀器系統的 Sampling (Current-Time)模式示意圖	42
圖 3-8 偵測儀器系統的 Terminal Sweep 模式示意圖	43
圖 4-1 Off-film 系統架構下之 MOS IC 特性曲線	46
圖 4-2 On-film 系統架構下之 C0003 晶片特性曲線.....	47
圖 4-3 本研究所採用之電晶體其互導值與市售差異比較	48
圖 4-4 Off-film 與 On-film 兩種氫離子感測系統下，所量測到的電晶體元件等效電壓.....	50
圖 4-5 在不同感測薄膜晶片面積大小下，量測不同酸鹼值之待測溶液，所取得之等效電壓數據值.....	52
圖 4-6 在不同感測面積下，相對於每一毫米平方所提供的等效電壓改變量	54
圖 4-7 Off-film 量測架構下，不同參考電極與工作電極距離之量測電流反應圖	56
圖 4-8 On-film 氫離子量測系統響應時間偵測	58
圖 4-9 在 Off-film 系統下，進行長時間連續量測.....	60
圖 4-10 使用 On-film 薄膜系統，循環式量測不同酸鹼值溶液	62
圖 4-11 在不同干擾離子濃度的環境下，進行酸鹼值量測	64
圖 4-12 環境掃描式電子顯微鏡觀察薄膜表面狀態	66

圖 4-13 使用 EDAX 分析本研究薄膜	67
圖 4-14 在原始的 EGFET 感測架構中，加入透過放大器組成的電流轉電壓電路	68
圖 4-15 測試輸出電流轉換電壓放大電路	69

表目錄

表 1-1 銦錫氧化物 ITO 基本性質表.....	17
表 4-1 本研究系統 Off-film 與 On-film 架構，與現行常用之感測薄膜性能做相比	51
表 5-1 本研究系統與市售酸鹼感測器優勢比較	73

符號表

- a_{H^+} : 氫離子活性
- B: 基極
- C.V.: 變異係數
- C_1 : 水溶液和溶液界面間的電容
- C_b : 感測薄膜的電容
- C_i : 絕緣層電容
- C_0 : 被電解的待測溶液濃度
- C_{ox} : 每單位面積介電層電容值
- D: 汲極
- E: 電動勢
- E_0 : 標準電勢常數
- E_{ref} : 參考電極與溶液間的介電位
- F: 法拉第常數
- G: 閘極
- I_{DS} : 汲極電流
- IU: 藥學劑量
- k: 波茲曼常數
- K_a : 酸解離平衡常數
- K_{AI} : 弱解離平衡常數
- K_b : 鹼解離平衡常數
- L: 電晶體通道長度
- M: 莫耳濃度
- pH: 酸鹼值表示
- pH_{pzc} : 零電荷的 pH 值

Q_d : 空乏區電荷

Q_{ss} : 表面與介面之間電荷

q^M : 感測層的表面電荷密度

R : 理想氣體常數

R_1 : 水溶液和溶液界面間的電阻

R_b : 感測薄膜的電阻

Ref: 參考電極

S.D.: 標準差

S: 源極

SF: 薄膜端

sq.: 片單位面積

T: 絕對溫度

V_{FB} : 平能帶電壓

V_{GS} : 閘極電壓

V_t : 元件臨界電壓

W: 電晶體通道寬度

\bar{X} : 數據總平均值

X^{sol} : 電解質電位

Z: 離子價數

β : 薄膜表面電位與酸鹼值的關係係數

ϵ_w : 電雙層結構中的介電係數

μ_n : 電子移動率

ϕ_0 : 感測薄膜電位

ϕ_B : 半導體中本質費米能階與費米能階之電位差

ϕ^L : 緩衝溶液電位

ϕ^M : 感測層的表面電位

ϕ_0 : 溶液與感測薄膜間電位差

ϕ_{Si} : 矽的功函數

ϕ_s : 薄膜表面電位

Ω : 電阻值

簡寫表

- C.V.: Coefficient of Variance, 變異係數
- CIC: Chip Implementation Center, 國家晶片系統設計中心
- CMOS: Complementary Metal-Oxide-Semiconductor, 互補式金屬氧化物半導體
- CVD: Chemical Vapor Deposition, 化學氣相沉積
- DNA: Deoxyribonucleic Acid, 去氧核糖核酸
- EDAX: Energy-dispersive X-ray spectroscopy, 化學元素成份定性分析
- EGFET: Extended Gate Field Effect Transistor, 延伸式閘極感測場效應電晶體
- EIS: Electrolyte-Insulator-Semiconductor, 電解質-絕緣體-半導體結構
- ENFET: Enzyme Sensitive Field Effect Transistor, 酵素感測場效應電晶體
- ESEM: Environmental Scanning Electron Microscope, 環境掃描式電子顯微鏡
- FFC: Flex Flat Cable, 柔性扁平排線
- GasFET: Gas Sensitive Field Effect Transistor, 氣體感測場效應電晶體
- HTS: High Temperature Storage, 高溫儲存
- IHP: Inner Helmholtz Plane, 漢姆茲內平面層
- ISE: Ion-Selective Electrode, 離子選擇電極
- ISFET: Ion-Sensitive Field-Effect Transistors, 離子感測場效應電晶體
- ITO: Indium Tin Oxide, 銻錫氧化物
- LCD: Liquid Crystal Display, 液晶顯示器
- MIS: Metal-Insulator-Semiconductor, 金屬-絕緣體-半導體結構
- MOSFET: Metal-Oxide-Semiconductor Field Transistor, 金屬氧化物半導體場效應電晶體
- MST: Micro System Technology, 微系統技術
- OHP: Outer Helmholtz Plane, 荷姆霍茲外平面層
- PCB: Printed Circuit Board, 印刷電路板

PEC: Photo Electro Chemical, 光電化學系統

PET: Polyethylene Terephthalate, 聚對苯二甲酸乙二酯

PVD: Physical vapor deposition, 物理氣相沉積

S.D.: Standard Deviation, 標準差

TCO: Transparent Conductive Oxide, 透明導電氧化物

THB: Temperature & Humidity with bias test, 溫濕度偏壓試驗

TST: Thermal Shock Test, 熱衝擊試驗

第一章 緒論

1.1 前言

隨著科技的日新月異，各種高科技商品不斷的被開發出來，生化檢測技術也隨之普及化，近年來半導體代工產業發展突飛猛進，電子元件的微小化與大量生產成為發展主流。傳統的檢測模式需要大型且昂貴的儀器，測定分析時間過於冗長，儀器維護不易且成本昂貴，導致折舊成本過高。然而金屬氧化物半導體場效應電晶體(Metal-Oxide-Semiconductor Field Transistor, MOSFET)因製程表現穩定，此元件常被大量使用在各式系統裡，微系統技術(Micro System Technology, MST)是將傳統的大型儀器整合成微小元件的重要技術，優點為系統體積微小化與採購成本降低，若為拋棄式低成本系統還可省下保養費用，減少元件能源耗損；MOSFET 結合微系統技術開發之各式感測器如氣體感測器[1-3]、氣壓感測器[4]、酸鹼感測器[5-7]等，藉由後端電訊號轉換裝置的不同，如電阻式、電容式或輸出頻率改變等，可與控制或測試電路整合，實現測量的運作系統；發展一價廉可量產的系統，使產品成本低且品質均一，可發展為具經濟效益及高精確度的微系統，是極佳的發展領域。

水溶液中的氫離子量測，也就是俗稱的酸鹼值測定，在水體中生物圈的發展，是不可或缺的關鍵參數，對於養殖業、農業、工業或是醫學而言，低成本快速的酸鹼量測系統，更是業界積極開發的技術，因此如何將穩定微小的 MOSFET 整合低成本的感測薄膜，開發高效能酸鹼感測器將會是未來微機電領域發展的趨勢之一。

1.2 酸鹼感測器的應用

環境水域的分佈以及水質的變化，對於生物圈的發展極具影響力，如果水質受到污染，可能造成疾病蔓延，魚類和其他生物受到影響，農作物因土壤受水質污染導致劣化，進而影響到經濟上的損失。水溶液中的氫離子濃度為造成酸鹼值變化的主因之一，地球上的生物對於水體的酸鹼相當的敏感，例如就降雨說明，當雨水吸收了空氣中的二氧化碳，形成帶有碳酸的雨水，其 pH 值大約為 5.5，呈現弱酸性，若又受到人為工業所排放帶有硫化物、氮化物等空汙的污染，使空氣中的水氣在吸收後，產生雨水酸化作用，即為酸雨 pH 值小於 5，降下後不僅對人類產生危害，多數淡水魚群在 pH 值小於 5 時也會相繼死亡。

關於工業廢水的排放，更是污染水質的主因之一，含酸鹼的廢水來源很廣，酸性廢水主要來自化工廠、染料廠、金屬電鍍廠等，而帶鹼性的廢水則是像造紙廠、皮革廠、煉油廠等排放出來，若未妥善監控，易產生環保漏洞，又因昂貴的檢測器材，因長時間浸泡在廢液內，容易損壞而增加環境維護成本，導致有些廠商不願進行更換，若能使感測材料成本降低，不僅能提升政府單位或業界檢測頻率，更將能大幅提升大眾的環境保護意識。

酸鹼度的多寡除了能從酸解離強度 K_a 的大小來決定外，其主要是利用氫離子的濃度 $[H^+]$ 的高低來鑑別，在 1980 年間離子理論發展逐漸的成熟，氫離子濃度與酸鹼值之間的關係也被證實，酸鹼值 pH 的概念在 1909 年被 Soren 學者所提出[8]，他以測量氫電極電位的方式，測定水中氫離子濃度，並以能斯特方程式(Nernst Equation)進行推論如下：

$$E = E_0 + (RT/F)\log[H^+]\dots\dots\dots(1.1)$$

其中 E 為氫電極電動勢， E_0 是氫電極的標準電動勢為一常數，T 為絕對溫度，R 是理想氣體常數，F 為法拉第常數， $[H^+]$ 即為氫離子濃度，學者 Soren 即以 $-\log[H^+]$ 與電動勢大小成線性關係，以此訂定 pH 值氫離子指數概念 $pH = -\log[H^+]$ 。pH 值的範圍是 pH0 到 pH14 之間，在標準溫度和壓力下，純水為中性 pH7，因為水在此狀

態下自然解離出的氫氧根離子和氫離子乘積為 $1 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$ 且各為 $1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ ，就此說明當水溶液中的氫氧根離子大於氫離子，則 pH 值越大溶液越偏向鹼性，反之氫離子濃度大於氫氧根離子，則 pH 值越小溶液越偏向酸性。

1.2.1 酸鹼感測器種類與原理

酸鹼感測器被應用的層面如上段所說相當之廣，而感測器量測的方式與種類也有許多種，其中主要的量測方式分為(一)酸鹼指示劑(二)酸鹼試紙(三)金屬電極酸鹼計(四)玻璃電極酸鹼計。

(一) 酸鹼指示劑:

在十七世紀初，人們已經懂得利用不同的試劑，藉由加入溶液中觀察顏色的變化，判斷其溶液之酸鹼，在研究中扮演重要的角色，但其原理直到十八世紀才有學者開始深入研究，起初是經由德國的 Ostwald 等學者，對這現象提出探討，後來經過學者 Kolthoff 等人的研究[9]，發表現今廣為眾人所認同的酸鹼指示劑變色理論。決定指示劑變色的因素為弱酸(鹼)性的指示劑分子(HIn)和其解離後的共軛結構(In⁻)為不同的顯色，一般常用的指示劑原始狀態即為達成平衡時，其反應式如下:



K_{AI} 為弱解離的平衡常數，當反應式呈現平衡狀態時，可將常數 K_{AI} 寫成:

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_{\text{AI}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \dots\dots\dots (1.3)$$

當溶液中的 $[\text{HIn}] \geq 10$ 即為 $[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10K_{\text{AI}}$ ，溶液較易呈現[HIn]的顏色；同理，當 $[\text{H}_3\text{O}^+] \leq K_{\text{AI}}/10$ 時，則溶液將會呈現 In⁻的顏色。常見的酸鹼指示劑主要分為四類，硝基酚類(Nitrophenols)為一種對酸性敏感的指示劑；酚酞類(Phenolphthalein)為有機弱酸性的指示劑，種類有酚酞、百里酚酞(Thymolphthalein)等；第三種類為磺代酚酞類(Riodoxol)，主要包含有酚紅(Phenol red)、甲酚紅(o-Cresolsulfonephthalein)、溴酚藍(Bromothymol blue)、

百里酚藍(Thymol blue)等，也都均為有機弱酸性；最後一種為偶氮化合物類(Azo Compound)，有甲基橙(Methyl orange)、中性紅(Neutral red)等，均為兩性指示劑，可用來做酸式或鹼式解離。酸鹼指示劑優點為取得方便，使用簡單，缺點則是量測酸鹼值範圍有限，無法精確量測出數值。

(二) 酸鹼試紙:

酸鹼試紙為較多人用來檢測溶液酸鹼的方法，成本低廉，方便快捷，可惜一樣缺乏精準性，只能用來做大致上的判斷，其中廣用酸鹼試紙和石蕊試紙為大家所常見，反應原理是建構在酸鹼指示劑為基礎，使用石蕊指示液遇酸變成紅色，遇鹼變成藍色的特性，廣用試紙則是使用各式指示劑如甲基紅(Methyl Red)、溴甲酚綠(Bromocresol Green)、百里酚藍等，如圖 1-1，將試紙條分別浸入酸鹼指示劑溶液中，製作出不同酸鹼值的判斷區塊，等其乾燥後即為實驗中所常用的酸鹼試紙。使用方法將製作好的酸鹼試紙浸入待測溶液中，或者吸取待測溶液滴至試紙上，等其顏色產生變化，方可使用比色法判斷待測溶液酸鹼值。



圖 1-1 實驗研究經常使用的廣用試紙。量測範圍可從 pH0 至 pH14，但只能利用比色法對溶液做粗略的酸鹼值判斷。

(三) 金屬電極酸鹼計:

以純金屬電極製作而成的酸鹼計，現在因一些因素限制如電極使用過後難以再生還原、保存不易等，市面上已少見，曾被提出過的市售商品如金屬銻(Sb)電極，為一種氧化還原電極，利用的原理是當電極表面與待測溶液接觸時，產生氧化反應生成三氧化二銻(Sb_2O_3)，透過量測銻與三氧化二銻之間的電位差來判斷待測溶液的酸鹼值，缺點是若需一直量測不同酸鹼值的溶液時，需重新對 Sb 電極表面清洗以還原電極，以利再形成新的 Sb_2O_3 以供量測。

(四) 玻璃電極酸鹼計:

此種酸鹼感測器為實驗室中常見的一種，組成主要包含三部分，玻璃電極、主機分析顯示器、溫度補償探棒。其感測端的玻璃電極概念最早在 1906 年被 Cremer 提出[10]，確定了玻璃膜相對側的表面電位與流體內的氫離子濃度產生正比關係，現行酸鹼計的玻璃電極主要包含一偵測半電池電極 (sensing half-cells electrode) 和參考半電池電極 (reference half-cells electrode)，將兩電極製作成一複合式電極，外部使用帶有摻雜離子選擇性的玻璃球半透膜 (sensing glass membrane) 進行包覆如圖 1-2。

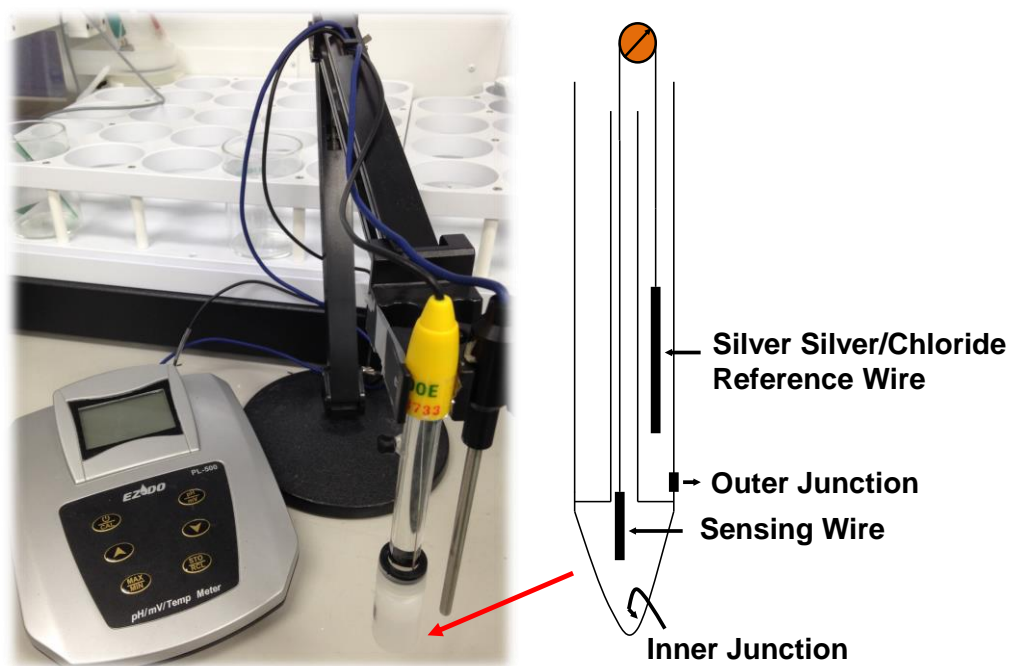


圖 1-2 酸鹼計的玻璃電極架構。由偵測電極、參考電極、玻璃半透膜所組成。

實際量測原理舉例說明，當感測端玻璃電極浸入待測溶液時，參考電極與玻璃膜外電位差約等於偵測電極和玻璃膜內電位差，呈現此狀態及代表溶液酸鹼值為 pH7。然而校正時的緩衝溶液又會因溫度的改變，使酸鹼值偵測受到影響，因此需要有溫度補償探棒，對溫度因子的干擾做修正，操作與校正的步驟又會因廠商不同而有所調整。此種酸鹼測定方式，因量測精確度與其它指示劑或試紙類型的比較起來更為精準，且具有實質化的數據輸出，因此在業界較受眾人所青睞，但玻璃電極本身價格昂貴，易損壞且不易保存，需放置在電極浸泡液中不被油漬汙染，每次使用前需重新校正，檢查內部電極有無裸露耗損，長時間未使用必須使電極加以再生，使用之前和完畢後均需以去離子水(DI water)清洗並用無塵紙擦拭乾淨，末端玻璃球體極微脆弱，需特別小心，切勿觸碰銳物，造成電極刮傷或破裂，以上問題均為本研究欲極力克服之要點。

1.2.2 酸鹼感測器效能評斷

一套高效能的氫離子感測系統，必定要有許多測試參數數據，來進行效能分析，因此本節將介紹對應第四章實驗，其各式原理與目的，包含靈敏度、線性度、反應時間、穩定度等，幫助我們判斷感測系統效能好壞。

(一) 靈敏度:

感測器最基本的效能評斷即為靈敏度，其定義為一個輸入對輸出的特性曲線如圖 1-3，代表可偵測輸出物理參數變化之最小值，對應到所需的輸出訊號，計算公式為 $Sensitivity = \frac{\Delta Y}{\Delta X}$ (mV/pH)，即可用此來判斷系統靈敏度大小。

(二) 線性度:

在氫離子感測器中，線性度的意思代表感測器理想化預測數據，與現實量測所得到的數據，之間的差異比較，圖 1-4 為定義圖，若實際量測數據與現實相比關係度越高，表示本系統感測器可預期程度越高，而現實中往往會遇到許多不

可抗拒的干擾因素，如溫度、震動、光線改變等，而造成線性度降低。

(三) 反應時間:

響應速度的快慢可視為重要的評比參數之一，其定義為當輸入訊號參數發生改變時，感測器並不會馬上改變輸出訊號狀態，必須經過一段時間，才會反應出新的變異。因此我們稱此段時間為反應時間，為輸出值從先前狀態改變至最後的穩定值所需的時間，如圖 1-5 所示，又可分為有效數據的 70%與 100%所需時間，因此本研究也將會以此作為標準，來做時間計算分析。

(四) 穩定度:

本研究所設計的穩定度測試為，在長時間的量測紀錄結果之下，對產生的大量輸出訊號取其變異係數，定義公式為 $C.V. = \frac{S.D.}{\bar{X}} \times 100\%$ ，S.D.和 \bar{X} 分別代表單一固定環境下所量測得到的所有數據，計算出的標準差和平均值，並從此項結果觀察感測系統穩定度與誤差程度。

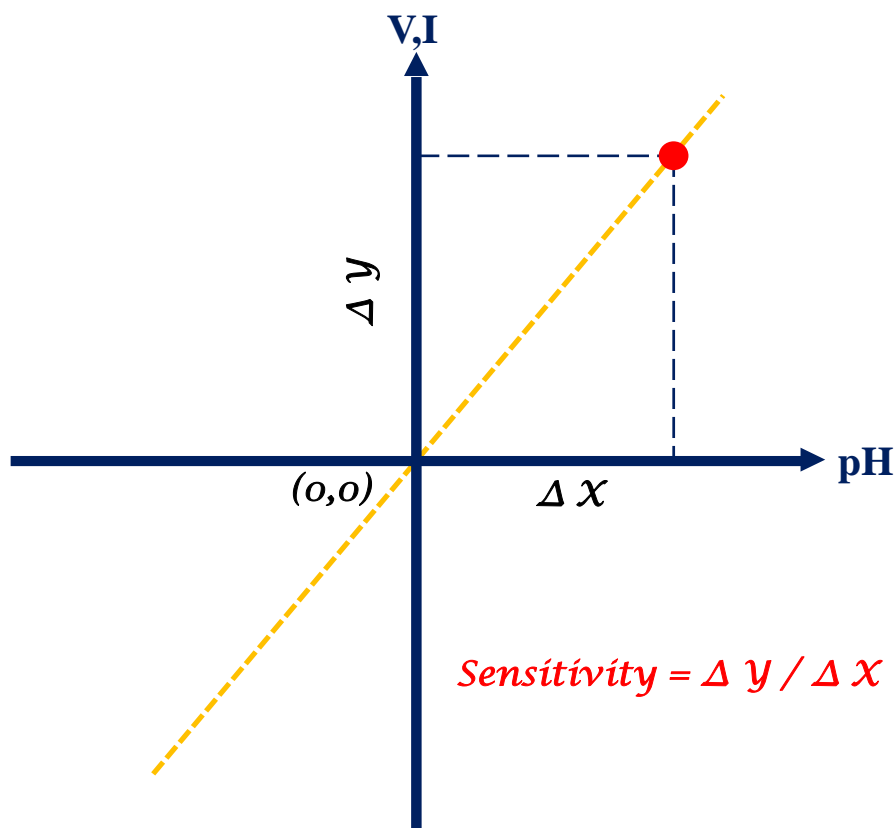


圖 1-3 輸出訊號理想曲線與靈敏度計算表示方法。

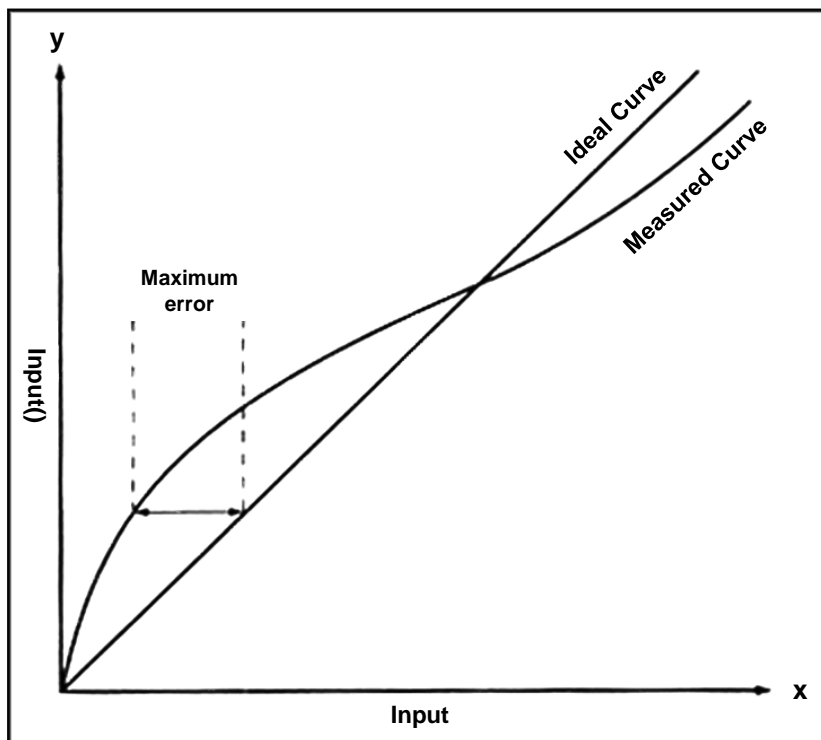


圖 1-4 理想曲線與實際測量之數據線示意圖。本圖為使用較誇大的方式表示出線性誤差[11]。

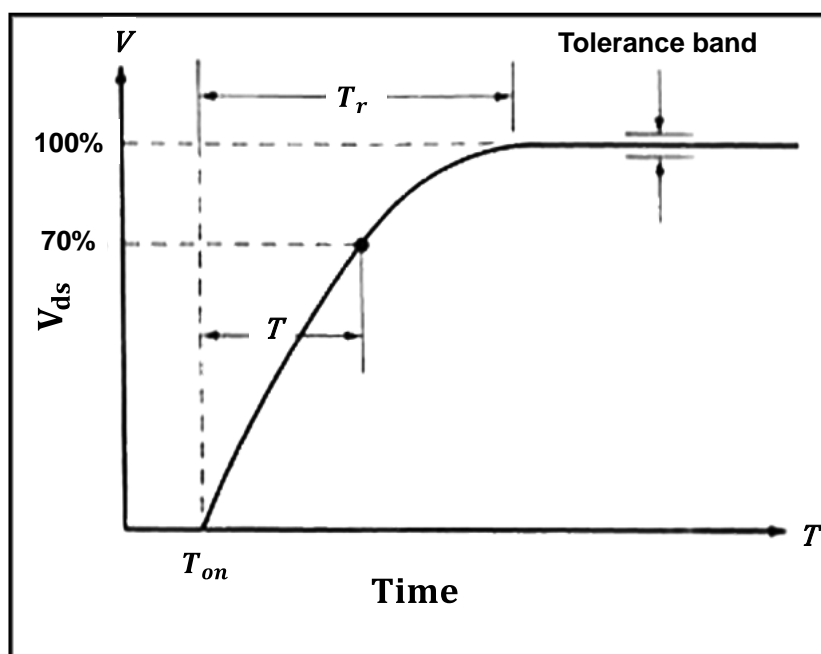


圖 1-5 反應時間示意圖。從系統截止狀態開始，改變輸入參數，至輸出結果顯示改變所需的時間。又可分為到達有效數據之 70% 和 100% 之耗時[11]。

1.3 離子感測場效電晶體感測器

傳統的酸鹼感測器雖然能獲得準確的 pH 值，但檢測設備較為昂貴且不易保存，與酸鹼試紙相比，量測和校正準備時間又相對冗長，近幾十年來，離子感測場效應電晶體的量測架構，因其良好特性如靈敏度高、體積小、成本低、反應快速，進而受到世人所重視。本節將詳細介紹應用在各式感測器中 ISFET 感測器架構，經由文獻回顧，歸類常見的 ISFET 感測器，大致可分為：使用特定的離子選擇薄膜製作而成離子感測器 (Ion-Sensitive Field-Effect Transistors, ISFET)，可量測水溶液中各式對應離子甚至是氣體，酵素感測場效應電晶體(Enzyme Sensitive Field Effect Transistor, ENFET) 用來量測生物因子，採用酵素披覆的方式來製成感測層，以及將感測閘極端延伸出電晶體的延伸式閘極感測場效應電晶體(Extended Gate Field Effect Transistor, EGFET)等，以下分別介紹各種 ISFET 電晶體感測器的原理：

1.3.1 ISFET 離子感測場效應電晶體

本研究所應用的離子感測場效電晶體部分，最早是在西元 1970 年由 Bergveld 等其他學者所提出[12]，離子感測場效電晶體的原始架構是一顆金屬氧化物-半導體場效應電晶體，將其閘極端的金屬電極捨去，由浸泡在待測水溶液中的二氧化矽 (SiO_2)，如同具有保濕性能的玻璃電極，電極介面上會形成電雙層(Double Layer)的結構，如果電晶體內下方的氧化層厚度夠小，這方法將可促使電晶體產生汲極到源極電流通路，促使電晶體導通運作，源極和汲極間的電流(I_{ds})變異量大小，將取決於閘極附近溶液內的離子濃度改變[13]，藉此觀察電流大小的改變，用來偵測離子的多寡，如圖 1-6。

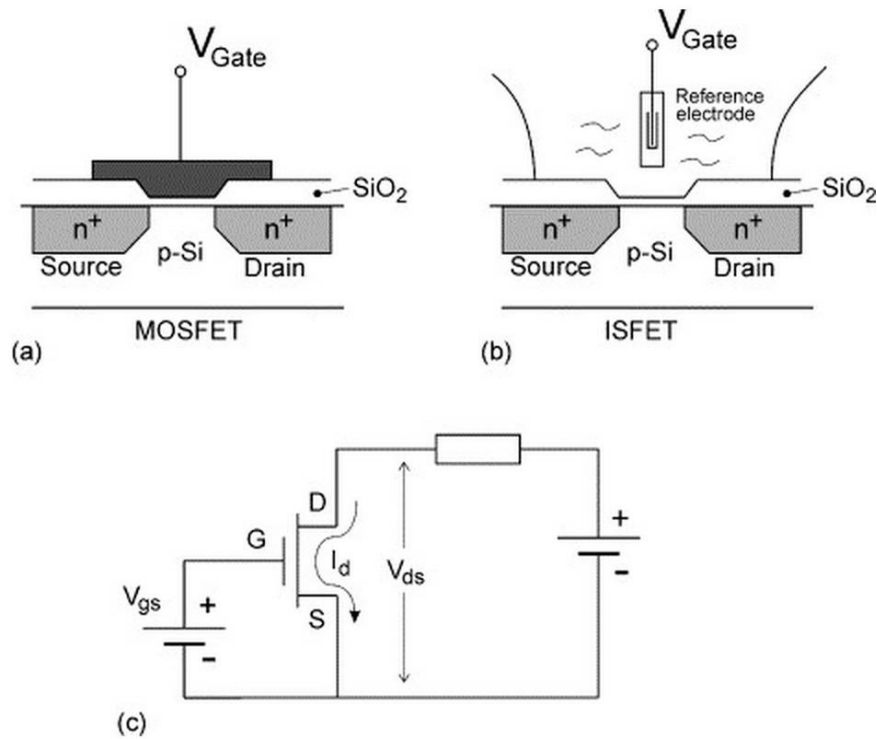


圖 1-6 (a)圖為原始的 N 型場效應電晶體。由閘極、源極、汲極組成，(b)圖為電晶體將金屬閘極端去除，裸露出二氧化矽當作感測層，並加入一穩定電位之參考電極 (c)為離子感測場效應電晶體電路對照圖[13]。

由此可知傳統的 MOSFET 元件是藉由施予金屬閘極端足夠的電壓產生電場，促使源極和汲極間產生電流通路。而 ISFET 架構則是藉由電解溶液和離子感測薄膜介面上產生鍵結，形成表面電位來產生電場。但就單純一層二氧化矽來當作感測層材料效果往往不好，離子選擇性較弱，又易因浸泡在溶液中導致電晶體損壞，故表現效果上較差。因此，近幾年來，各式離子選擇性的感測薄膜蘊育而生，從改善 ISFET 架構下感測的端薄膜進而開發出多樣化的離子感測器，如鈉(Na)[14]、鉀(K)[15]、鈣(Ca)[16]離子等，也因此伴隨而生出許多不同功能與材質的感測薄膜，例如氧化鋁(Al_2O_3)[17, 18]、氮化矽(Si_3N_4)[19, 20]，進而能測量更多不同於水中離子的物體。在 1975 年由 Lundström 等學者提出氣體感測場效應電晶體(Gas Sensitive Field Effect Transistor, Gas FET)[21]的概念，並沿伸出利用各式不同材料的感測薄

膜，偵測各式氣體的功能，如氨氣(NH₄)、一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)、二氧化氮(NO₂)等[1, 22, 23]，甚至是使用在火災感測器上[24]，應用非常廣泛。

而與傳統的離子感測器相比，ISFET擁有的優勢[25-30]:

- (1) 輸入阻抗較高($>10^{12}\Omega$)，以及較低的輸出阻抗($<10^3\Omega$)，因此在輸出訊號上不易受到雜訊影響，具有較高的訊雜比。
- (2) ISFET感測區面積較小，能使用微量的溶液進行量測。
- (3) MOSFET的半導體製程技術已非常成熟，同一批製造出來的成品差異極小一致性高、成本低，擁有商品化優勢。
- (4) ISFET因使用MOSFET架構為主體，因此有反應時間快，能以較快的速度取得所需數據，當水溶液中離子濃度改變時，也能迅速的在訊號上反映出來。
- (5) 只要透過改變薄膜感測特性，即可使用在生醫領域上，偵測生物分子。

ISFET架構下的氫離子感測器雖然有以上這些優點，但與玻璃電極式的相比還是有些不理想的缺點:

- (1) 量測過程中，輸出電流會產生漂移、遲滯等現象[28, 31]，造成每次量測前須從新調整，感測薄膜壽命無法與受玻璃膜保護的電極相比[32-35]。
- (2) 量測時容易受到環境因素造成影響，例如光度、溫度等環境因子[36, 37]，溫度影響電晶體工作特性，而光度則會使ISFET架構產生微小的光電流載子效應。

1.3.2 Bio-ISFET 生醫感測之應用

在ISFET的量測架構下，更進而衍生出生物因子的感測器，與其它類型的生醫感測器相比，因為ISFET的系統更加的微小化，取得有效數據所需要的樣本溶液更少[38, 39]，而且ISFET的裝置因體積尺寸小，重量低，更適合製作成手持攜帶式的監測裝置；而在生醫感測器的靈敏度與專一性方面，因透過奈米等級的製程，去製作我們的電晶體元件，不僅擁有穩定的特性，還可對輸出訊號進行放大降低雜訊等功效，大幅提升靈敏度，開極端的感測薄膜又可透過後製程進行表面改質，達

到去除非對應離子的干擾，提升檢測效能的極限值。

目前常被用來當作檢測樣本和材料的種類，主要包含去氧核糖核酸 (deoxyribonucleic acid, DNA)、蛋白質、酵素酶和細胞等[40, 41]，在眾多的生物感測器中，ISFET 架構下的生醫感測器為重要的發展焦點之一，在 1980 年由學者 Caras 和 Janata 提出利用修飾酶的 ISFET 系統直接對青黴素進行量測[40]，其方法是在原始的 pH-ISFET 沉積上一層共交聯 (co-cross-linked) 青黴素酶-白蛋白 (Penicillinase-Albumin) 當作感測層如圖 1-7，證明了酵素感測場效應電晶體能在小範圍的感測面積 (0.5 mm^2) 下量測可行性，且酵素酶用量僅需 $2.5 \times 10^{-4} \text{ IU}$ 即可有效製作出壽命長達兩個月的電極，降低昂貴的酵素酶成本。

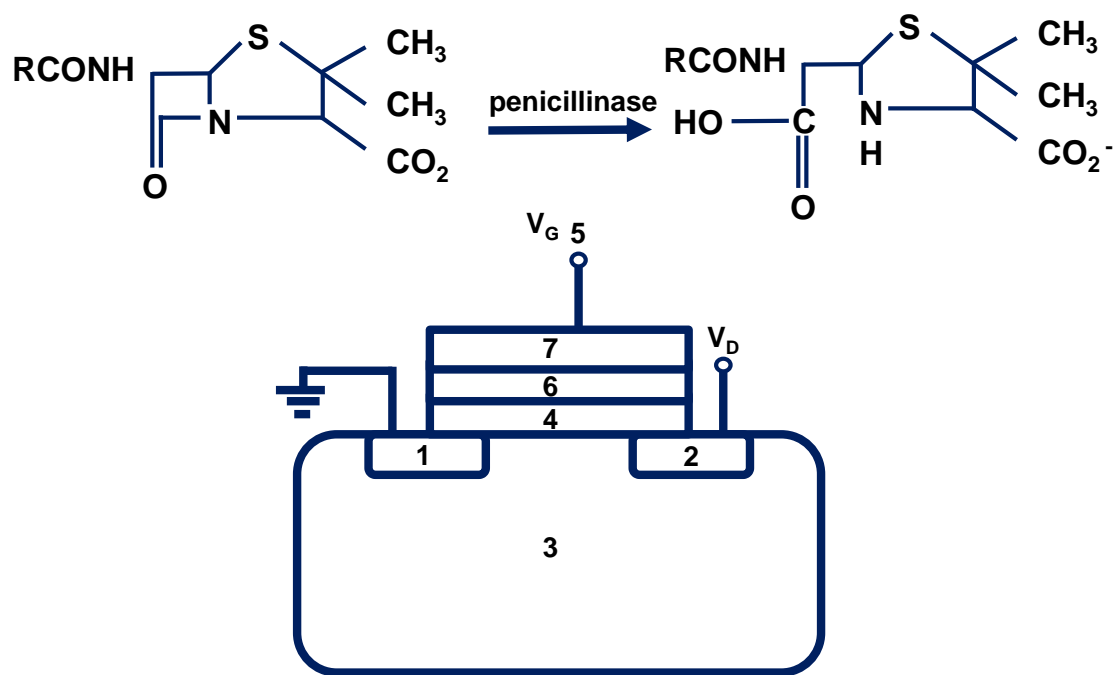


圖 1-7 點型之酵素分子修飾之 FET (ENFET) 結構圖。(1)、(2) 為電晶體的源極端和汲極端，(3)、(4) 分別為電晶體積板和絕緣層 (5) 為參考電極 (6) 為感測層的白蛋白薄膜 (共交聯上青黴素酶如圖上方)；並提供量測系統一參考電位和汲極電壓進行實驗分析[40]。

近年來，更藉由結合不同的酵素酶，如將摻雜葡萄糖氧化酶來分解葡萄糖偵測 [42]，或是將肌酐酶固定在感測薄膜上進行肌酐量測等 [43, 44]，而在生物因子

識別各種方式中，最常使用的方法就是透過抗原-抗體間的專一特性，結合 pH-ISFET 的各式絕緣感測薄膜(如氧化鋁、二氧化矽、五氧化二鉬等)[45]開發而成的免疫感測器(immuno-ISFET)蘊育而生，將具有辨識能力的抗原塗佈在電晶體的閘極端上製作而成的 immuno-ISFET，也成功的應用於臨床診斷上[46]。

1.3.3 EGFET 延伸閘極式感測場效應電晶體

本實驗系統主要應用架構為延伸式閘極離子感測場效應電晶體，其結構是以 ISFET 離子感測系統下去改良[47]，以往原始的 ISFET 架構下量測時，需將整組晶片連同感測薄膜和電晶體本身浸入待測溶液內，雖然發現晶片對感測溶液中氫離子具有偵測特性，但反應效果確不盡理想[48]，主要原因為電晶體本身內建的絕緣層感測薄膜，離子選擇效果較差，若要對氧化層感測區塊進行改質，鍍上感測能力較強的薄膜，又因電晶體本身體積極小不容易施作加工，此外量測時的電晶體因未與溶液隔離開來，易受到的待測酸鹼溶液腐蝕，造成電性受到影響，甚至是元件損壞，為了改善以上問題。1983 年由 Spiegel 等學者首度提出 EGFET 離子感測器的概念[49]，不同於 ISFET 架構去除 MOSFET 的閘極端金屬，EGFET 擇其保留，並將感測區透過金屬閘極端延伸出來，連至另一感測區基板，剖面結構如圖 1-8。

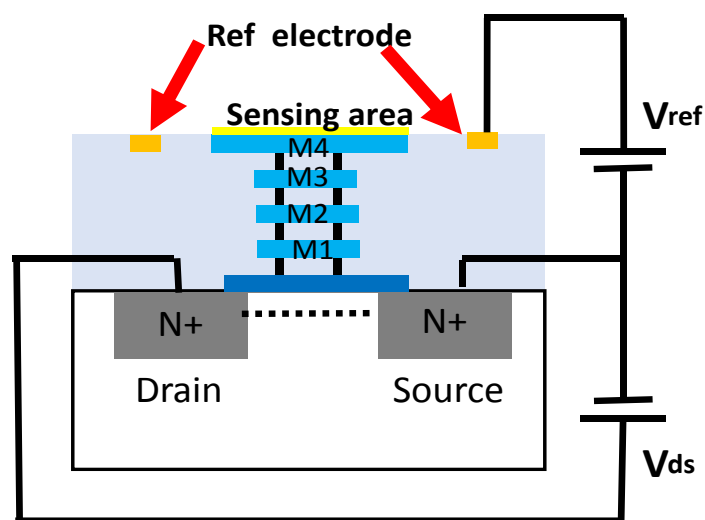


圖 1-8 延伸式離子感測場效應電晶體剖面圖。直接對保留住完整金屬材質的閘極端做延伸，連結上外接式感測薄膜[50]。

電位式化學感測器主要分成兩種，一種是傳統的對稱型(Solution/Membrane/Solution)由水溶液、薄膜、水溶液組成，如離子選擇性電極(Ion-Selective Electrode, ISE)，另一種是非對稱型(Solution/Membrane/Solid)由參考電極、水溶液、溶液介面組成，EGFET 即為此種離子感測薄膜式的偵測器，其等效電路如圖 1-9 在 1983 年由 Janata 等學者提出[51]。

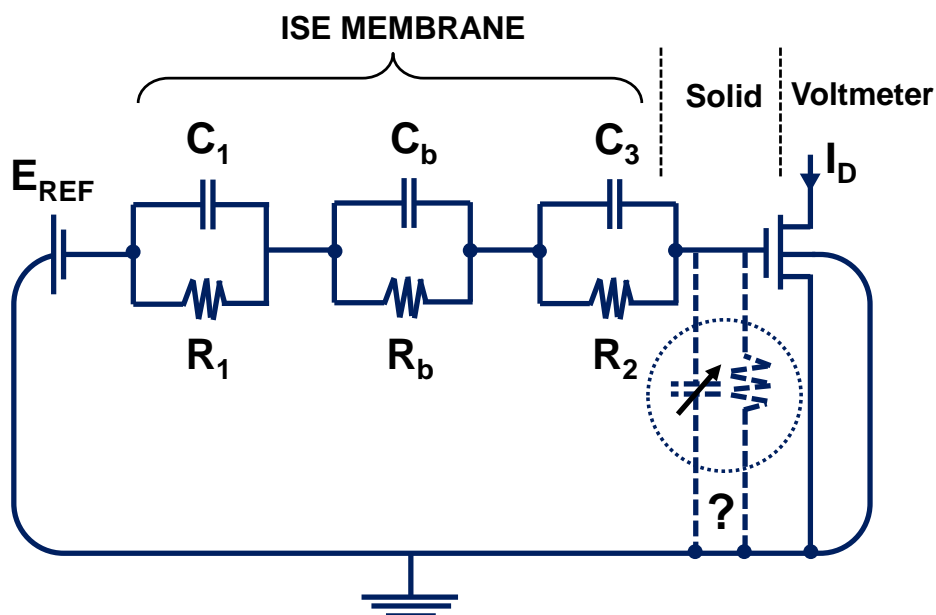


圖 1-9 非對稱型離子感測元件等效電路圖[51]。

E_{REF} 為參考電極提供的固定電位， C_1 、 R_1 分別為水溶液和溶液界面間的電阻電容值，而感測薄膜本身的則用 C_b 、 R_b 做表示，Solid 為固態的導體部分藉由測量電晶體之 I_{ds} 電流值，再轉換成等效閘極電壓值做分析。以延伸式離子感測場效應電晶體而言，薄膜與水的介面可視為一個電容，然而寄生電容的效應非常重要，但因此效應容易受到水溶液中離子的干擾，若感測薄膜阻抗過高，就會造成輸出訊號變得不穩定，所以延伸式的 EGFET 需搭配具有低電阻且高電容特性的感測材料。

Spiegel 等學者所提出的 EGFET 作法如圖 1-10 所示[52]，其 EGFET 架構為一水平式陣列，包含四組不同的感測區塊，分別沉積上氯化銀($AgCl$)、氧化銻(IrO_x)、鏷化氟(LaF_3)和硫化銀(Ag_2S)等不同的感測薄膜，用來偵測氯離子(Cl^-)、氫離子(H^+)、氟離子(F^-)、銀離子(Ag^+)等，達到多工感測器的效果。

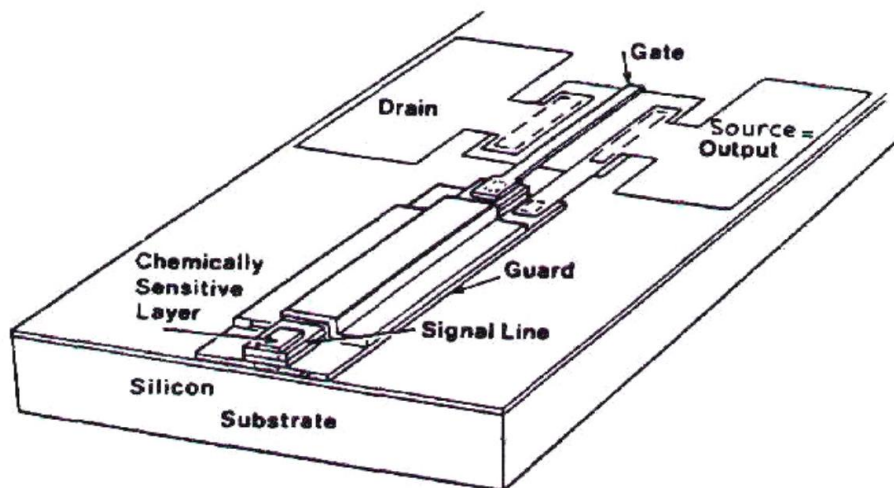


圖 1-10 Spiegel 等學者所提出的 EGFET 模型示意圖[52]。

接續在 1986 年 Katsube 等學者提出利用濺鍍系統，沉積氧化銦(IrO_2)薄膜，並使用此薄膜發展出可偵測血糖和尿素的酵素離子感測場效應電晶體[53]；2000 年時由 L.T.Yin 等學者提出了將 MOSFET 閘極端直接透過導線延伸出來，在外圍基板上進行感測薄膜加工，製作出 EGFET 的氫離子檢測系統[54]；在 2011 年，台灣的成功大學也發展出類似此種延伸式的 EGFET，在外圍的鐵氟龍基板上先沉積上一層白金電極，再利用光電化學(Photo Electro Chemical, PEC)系統，附著上一層氧化鋅(ZnO)種晶層，並使其長成奈米柱型態，增加其感測面積，發展成水溶液中的酸鹼感測器[5]，量測範圍可達到 pH4 至 pH12，架構系統如圖 1-11。

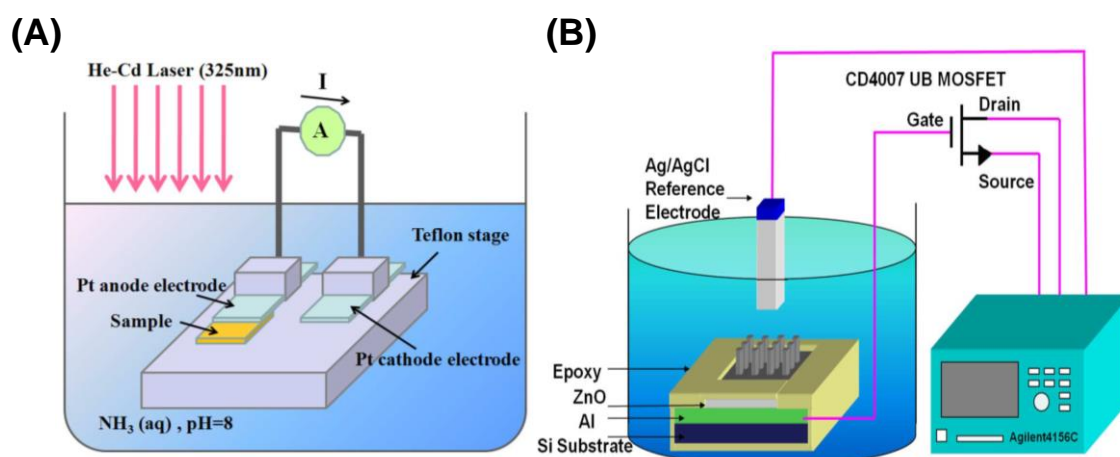


圖 1-11 Yin 等學者所提出的 EGFET 酸鹼感測器。(A)為用來製作感測晶片的 PEC 系統，(B)為 ZnO 感測薄膜應用在 EGFET 系統下之酸鹼值量測[5]。

1.4 ITO 氧化銦錫薄膜發展與應用

銦錫氧化物(Indium Tin Oxide, ITO)為三氧化二銦(In_2O_3)摻有錫(Sn)的半導體材料，此種透明導電氧化物(Transparent Conductive Oxide, TCO)，由於具有良好的導電特性和光學性能，甚至是此研究所開發出的化學感測特性[55]，至今已被廣泛使用在日常生活之中，例如使用在(1)液晶螢幕(Liquid Crystal Display, LCD)內作為導電層，(2)光電元件如發光二極體、光電晶體等，(3)各式觸控型面板上(Touch Panel)如大型機台操控介面、顯示器、提款機、販賣機等，(4)甚至是當作感測薄膜利用在各式感測器上，如臭氧(Ozone)[56]、二氧化氮(NO_2)[57]感測器如圖 1-12。

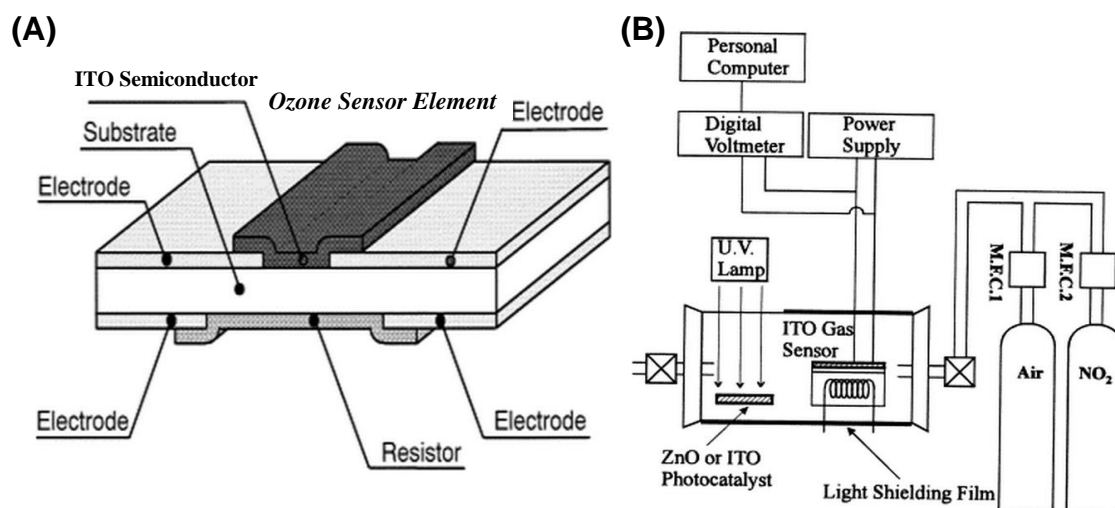


圖 1-12 ITO 薄膜氣體感測器。(A)為 ITO 薄膜製作而成的臭氧感測器元件，(B)為使用 ITO 薄膜架設而成的二氧化氮感測系統[56, 57]。

氧化銦錫導電薄膜的演進，在 1954 年 Rupprecht 等學者發現將金屬元素銦(In) [58]，以真空蒸鍍的方式，沉積在石英材質的基板上，放置於 1000°C 的大氣環境中，使其氧化處理產生薄膜晶體結構上缺陷，並得到具導電性且透明的三氧化二銦(In_2O_3)薄膜；1968 年荷蘭 Philips 公司的 Boort 和 Groth 學者提出[59]，在三氯化銦(InCl_3)的表面噴灑上含 SnCl_4 的液體，利用溶液中的錫(Sn)離子，促使薄膜表面阻抗值大幅降低達到 10 倍，成為最早發現增加薄膜導電性的方法。ITO 不但擁有高能隙($E_g \geq 2.9 \text{ eV}$)能使可見光穿透呈透明狀，更具備高濃度的導電載子(Carrier)和遷移率(Mobility)[60]，表 1-1 為 ITO 的基本特性

表 1-1 銦錫氧化物 ITO 基本性質表。包含晶格常數、理論密度、折射率、能隙、載子濃度、移動率[60]。

銦錫氧化物ITO性質表	
晶格常數(Lattice Constant)	1.0118 nm
理論密度(Theoretical Density)	7.14 g/cm³
移動率(Mobility)	10-50 cm²/V · sec
折射率(Refractive Index)	1.7-2.2
能隙(Band Gap)	2.9-3.8 eV
載子濃度(Carrier Concentration)	10²⁰-10²¹ cm³

因此不同的製備法也會影響 ITO 薄膜的特性，目前較常見的幾種方法[61]:

(一) 真空蒸鍍法(Evaporation)

蒸鍍即是在高真空的環境下，利用高阻抗的載台或電子束加熱銦錫靶材至溶化，使其原子蒸發，欲鍍之基板必須先行加熱至一定溫度，才能使蒸發之原子在基板表面上自由移動，蒸鍍出均勻的氧化銦錫薄膜[62]。

(二) 化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition, CVD)

將反應源以氣體型態注入反應腔體中，經由氧化還原或與基板反應等方式，進行化學反應，使其目標合成物透過擴散方式沉積至基板表面[63]。

(三) 射頻或直流反應是磁控濺鍍法(RF or DC Reactive Magnetron Sputtering)

其方法是利用物理氣相沉積法(Physical vapor deposition, PVD)來濺鍍薄膜，原理是結合高頻 RF 和磁控的方式來激發，產生加速電子，並利用磁控的方式增加碰撞氣體原子的效率，再使用撞擊出來的離子對靶材端進行轟擊，使欲鍍物的粒子沉積在基材表面上[64]。

(四) 噴霧熱分解法(Spray Pyrolysis)

噴霧熱分解法是將金屬鹽溶液以霧狀噴入高溫氣氛中，當金屬鹽熱分解或水解，

溶液蒸發時，因過飽和現象而析出固體，對設備成本要求高，優點是製程得到的粉體金屬分散均勻特性佳[65]。

(五) 溶凝膠法(Sol-Gel Process)

溶膠-凝膠法特色是製程簡單，不需太過昂貴的設備，在非高真空環境下，一般大氣中就能進行被覆，材料成本較低，藉由改變溶液的調配，即可改變薄膜性質[66-68]。

ITO 薄膜對於玻璃基板應用在光電相關產品上，有著不可取代性，但其價格較高、易碎、厚重等缺點，造就了塑膠基板的 ITO 薄膜因應而生，也是本研究所採用的感測素材，可撓性的 ITO 薄膜將會是未來發展的重點。

1.5 研究動機與目的

目前常見的酸鹼感測方式有兩種，一種為酸鹼試紙，優點是能快速量測，且成本較低，但只能利用比對的方式，來粗略判斷酸鹼值，無準確數據。另一種為市面上較常見能準確量測 pH 值，具有離子選擇特性的玻璃電極，優點是量測數值準確，且因有玻璃球狀膜包覆，離子選擇性佳，缺點是量測系統整體較昂貴，玻璃電極成本過高，且保存不易，更常需要在高離子濃度下的工業廢水中運作，導致電極損壞，需時常更換增加成本。因此使用 MOSFET 電晶體當作架構下去開發的離子感測器 ISFET 應運而生。ISFET 應用在酸鹼量測上與離子選擇玻璃電極相比，擁有更快的反應速度，飽和時間較少，能快速取得所需數據，且電晶體製程穩定，能大量生產成本低廉，非常適合量產化，因此前人委託國家晶片系統設計中心(Chip Implementation Center, CIC)，設計出一款將十組電晶體做並聯的 MOS IC [69]，並延伸出閘極端，利用現行的台積電 0.35 μm 製程鍍上一層鋁薄膜使它自然氧化，產生氧化鋁感測薄膜。但因感測區塊本身面積狹小($500 \mu\text{m}^2$)，當自然形成的氧化鋁感測薄膜受到腐蝕，影響就甚為嚴重，量測範圍也僅能達到 pH4 到 pH10 之間，且薄膜本身也未脫離出晶片，長時間浸泡在酸鹼溶液內，更容易造成晶片損壞，導致系統壽命減少。

因此本研究提出一新型態延伸閘極式離子感測場效電晶體，將原始設計之晶片透過打線與印刷電路板佈局，製作出低雜訊且體積微小的氫離子感測器，軟排線插槽(Flex Flat Cable, FFC)搭配上可拋棄式的 ITO 觸控薄膜，量測溶液酸鹼值範圍大幅提升(pH3 到 pH13)。且 MOS 元件因不需浸泡入溶液中所以壽命增加，且能在一定的時間內穩定量測，反應極快，效能降低時，只需更換成本極低的感測薄膜，拆換所需時間更不到兩秒鐘，電晶體本身又可重複使用，開發出高效能的水中氫離子感測器。

1.6 論文架構

本論文於第一章節描述：介紹環境水域酸鹼值對生物體的重要性以及危害，並說明環境水域的監控對於養殖業、農業、工業等學術業界的影響。接續，對常見的酸鹼感測器種類，進行原理介紹及優缺點分析。後段針對本研究所使用系統提出介紹，包含 ISFET、Bio-ISFET、EGFET 訊號轉換架構，分析各式應用、量測方式和感測薄膜材料等，進行文獻回顧，結尾詳述本研究的動機與目的，和論文架構綱要。

第二章節針對本研究採用的導電觸控 ITO 薄膜，進行介紹，包含製程、原料、結構等。接續介紹量測系統的偵測原理，如何使感測溶液中的氫離子，透過電化學理論為基礎進行推導，藉以量測出等效電流轉換電壓值，判斷待測溶液酸鹼濃度，也從薄膜表面產生的吸附鍵結與電雙層理論中推導其反應現象。

第三章節介紹實驗系統架設，包含 MOS 元件的封裝，介紹如何固定未封裝之 IC 在印刷電路載板(Printed Circuit Board, PCB)上與其設計理念，如何使用聚合物膠體自行封裝等；兩種氫離子量測系統介紹，單獨對薄膜進行分析的方法；資料擷取系統的介紹，包含界面操控、參數設定等，完整的陳述實驗進行的步驟與流程。

第四章節詳述本實驗的結果和數據呈現：(1)測量 MOS IC 晶片自身的特性曲線，分析市面上的與自行設計之差異；(2)進行酸鹼範圍的量測分析，計算其靈敏度，酸鹼值的範圍極限，並比較 Off-film 與 On-film 兩種量測模式的差異與優缺點；(3)分析不同的感測薄膜面積大小，對量測靈敏度之影響；(4)系統從截止狀態至穩定，獲取有效數據值所需時間，並分析其穩定度；(5)在長時間下進行重複量測，分析系統的遲滯現象，與相同條件不同時間下所量測到數值之變異量；(6)在高干擾離子濃度的環境下進行量測，分析其差異性；(7)使用掃描式電子顯微鏡，觀察其感測薄膜表面結構，分析使用前後之變異，並進行 EDAX 表面原子組成分析；(8)自行設計後段電路，使獲取之電流值能直接做線性轉換，取得我們所需之電壓值。

第五章節則將第四章節擷取之實驗結果以條列方式統整，呈現本研究提出氫離子感測器之偵測效能和未來發展方向。

第二章 材料製備及原理

2.1 ITO 導電觸控薄膜製備

本研究所使用的導電觸控薄膜，由金屬工業研究發展中心委託廠商，使用現行量產之雙面 ITO 感測薄膜製程進行製作，其卷對卷(Roll-to-Roll)的濺鍍系統流程如圖 2-1，在系統兩側具有兩個獨立腔體，分別為存放欲鍍的基板卷材與卷收製作好的成品。本研究所採用的基板材質為聚對苯二甲酸乙二酯 (Polyethylene Terephthalate, PET) 薄膜，厚度為 188 μm 寬度為 370 mm，具有耐高溫、低成本且可撓等特性，目前業界常使用來當作基材。在進料端的腔體內，預先透過紅外線裝置進行加熱，並通入氫/氧氣電漿進行基板表面清潔，PET 卷料可被向前或向後捲動至中央塗佈區的滾筒上如圖 2-1 之 C，系統中全程配有壓力偵測控制功能，能防止濺鍍過程中，薄膜產生過多的殘留應力，兩側向外分別是五氧化二銱(Nb_2O_5)和二氧化矽(SiO_2)的緩衝絕緣層，厚度分別為 25 nm 和 50 nm，其原因為介電材料、金屬材料與軟性基板間元素晶格組成差異甚大[70]，且軟性基板的熱膨脹係數與玻璃基板相比約放大十倍，使濺鍍過程中容易造成應力殘留[71]。為了防止薄膜表面因應力殘留，降低 ITO 薄膜的黏滯附著能力，而導致薄膜破裂或剝離，故在業界製程中，多會增加此排程。因此廠商採用中頻電源(Hüettinger MF 7025)來進行濺鍍緩衝層 Nb_2O_5 和 SiO_2 ，而最外層的 ITO 則採用直流電源(ADL GSW 250)，ITO 使用之靶材為三氧化二銱(In_2O_3)和二氧化銱(SnO_2)以 9:1 的比例組合而成，密度及純度為 99.5%和 99.9%，靶材距離基板高度大約為 80 mm，當腔體真空度到達 10^{-5} torr 時，通入反應氣體氧氣(O_2)與工作氣體氫氣(Ar)，此時壓力會降到 10^{-3} torr 並控制在此範圍內，而濺鍍時所使用的瓦數，中頻 MF 功率為 8 kW，直流 DC 功率為 15 kW，PET 材料卷的移動速度被控制在每分鐘向前移動 2.1 m，基板加熱元件控制基板溫度全程在 50°C ，濺鍍完成的薄膜 ITO 厚度為 25 nm；觸控感測薄膜成品透過四點量測低電阻分析儀器(Loresta - AX MCP-T370)進行阻抗值分析，量測到平均片電阻值為 270 Ω/sq ，並使用吸收光譜儀(PerkinElmer UV/VIS Absorption

Spectrometer Lambda 35)用於量測在 380 nm 至 780 nm 波長的光線下薄膜的透射率，獲得之數據為 84%，為了提升薄膜的電性和光學性，改善薄膜結晶性，降低電阻值提升透光率，因此加入後製程對薄膜進行退火，在熱空氣循環的 150°C 腔體中 90 分鐘退火後，因薄膜層間間隙癒合[72]，促使薄膜片電阻值有效降低至 110 Ω/sq 。透光率提升至 86%，使用工業生產之薄膜，不僅可以大量生產且成本低廉，平均一片感測薄膜試片只需要美金 4¢，因此在使用過程中，薄膜效能若有所損耗，只需重新更換一片新薄膜即可，達到可拋棄式和拆換便利的效果，透過可靠度測驗 [73-75] 包含高溫儲存(High Temperature Storage, HTS)、溫濕度偏壓試驗(Temperature & Humidity with bias test, THB)和熱衝擊試驗(Thermal Shock Test, TST)，更可確保品質穩定與其性能一致性。

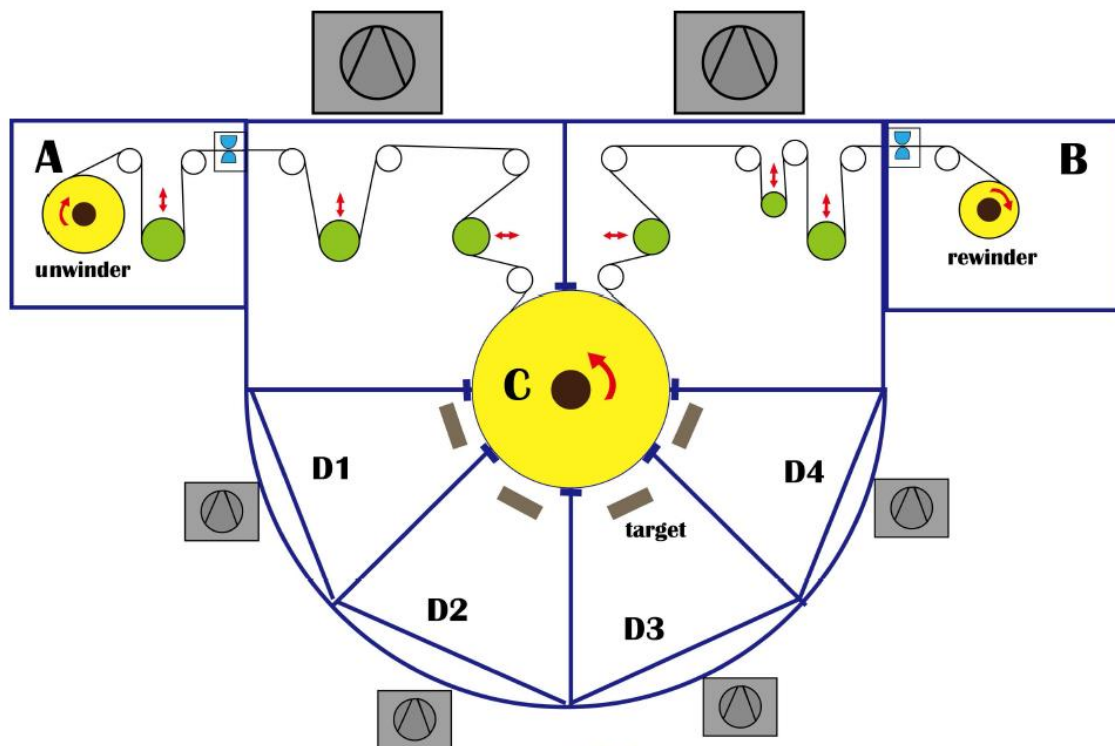


圖 2-1 工業生產之捲對捲(Roll to Roll)濺鍍設備架構圖。圖中 A 與 B 處分別為獨立的材料與成品儲存室，C 為濺鍍區的捲料滾筒，D 為個別獨立的濺鍍腔體，裝有各式欲鍍靶材。

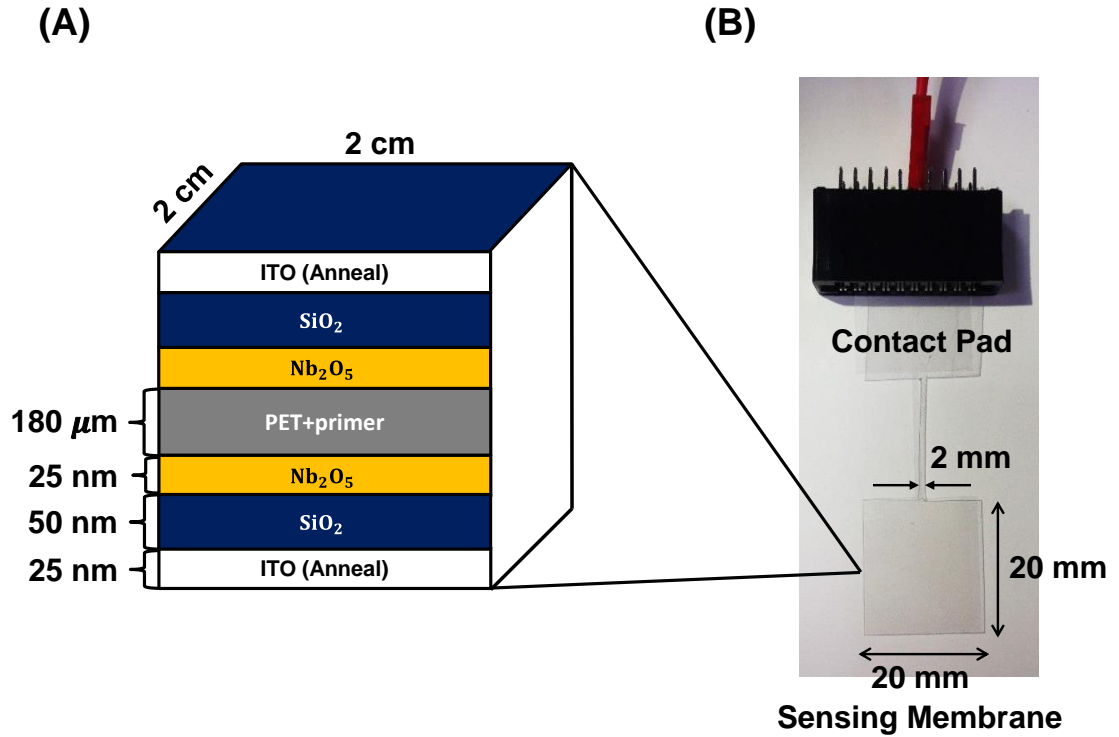


圖 2-2 本研究使用之 TPF 感測膜結構分層示意圖。(A)為感測薄膜多層結構，分別為 PET(120 μm)、Nb₂O₅(25 nm)、SiO₂(50 nm)、ITO(25 nm)；(B)為 Off-film 系統下的感測薄膜晶片整體架構面積大小，包含連結電極端和感測端。

2.2 系統偵測原理

本節將介紹離子感測場效應電晶體的量測原理，從電化學理論中能斯特方程式推論薄膜介面電位，再透過 MOSFET 的電性公式推導出 ISEFT 量測分析，第二部分則是介紹薄膜如何透過的吸附鍵結與電雙層原理，量測到溶液中的氫離子濃度，藉此判斷出溶液酸鹼值，以上均會在此章節中詳細解釋。

2.2.1 離子感測場效應電晶體量測原理

由金氧半場效應電晶體沿伸出的離子感測場效應電晶體感測器，同樣為具有閘極、汲極、源極和基極的四端主動元件，工作原理也極為相似，主要差異在於金屬閘極端的部分，即為 MIS(Metal-Insulator-Semiconductor)[76] 結構更換成 EIS(Electrolyte-Insulator-Semiconductor) 結構，後者閘極端被參考電極(Reference electrode)、待測電解質溶液(Electrolyte)及離子感測薄膜(Sensing membrane)所取代，如圖 1-3 所示。

pH-ISFET 其感測薄膜與酸鹼溶液接觸時，感測區薄膜直接浸泡在溶液中，吸引氫離子靠近，產生表面電位之介電層，進而將化學能轉換成電性量測，透過 ISFET 載子通道產生，產生電流變化，由能斯特(Nernst)響應感測薄膜電位(ϕ_0)與電解液中氫離子活性的關係如下方公式：

$$\phi_0 = E_0 + \frac{2.303RT}{F} \log a_{H^+} \dots\dots\dots(2.1)$$

其中 E_0 為常數； F 是法拉第常數； R 為氣體常數；而 a_{H^+} 在式子中代表氫離子活性，接續將已知的 pH 值定義 $pH = -\log a_{H^+}$ 代入(2.1)式中改寫：

$$\phi_0 = E_0 - \frac{2.303RT}{F} pH \dots\dots\dots(2.2)$$

然而感測薄膜與半導體元件間僅間隔一層很薄的介電層，因此當薄膜表面與溶液間感測到氫離子的濃度差，進而發生介面電位勢的改變，便會影響到電晶體元件的通道載子反轉強度，促使通道電流 I_{DS} 改變。但此感測方式之改變電位量極為

渺小，此種離子鍵結電位又是為浮接式的，非常容易受到環境的外界雜訊干擾，造成電位波動，導致電流漂移，因此需在量測系統中加入一參考電極在溶液中，供給一穩定明確的電位，即可有效降低外界雜訊干擾。而在 ISFET 中加入的參考電極電位與溶液間的介電位為 E_{ref} 、電解質電位為 X^{sol} 帶入原始 MOSFET 的起始電壓(V_t)得到 ISFET 臨界電壓(V_t^*)為:

$$V_t^* = V_{FB} - \frac{Q_d}{C_i} + 2\phi_f = E_{ref} - \phi_0 - X^{sol} - \frac{\phi_{Si}}{q} - \frac{Q_{ox}+Q_{ss}}{C_i} - \frac{Q_d}{C_i} + 2\phi_B \dots \dots \dots (2.3)$$

其中 V_{FB} 則為平能帶電壓； Q_d 為空乏區電荷； Q_{ss} 為表面與介面之間的電荷； C_i 為絕緣層的電容； X^{sol} 是水溶液的電位； ϕ_{Si} 則是矽的功函數； ϕ_B 為半導體中本質費米能階與費米能階之電位差。而原始的 MOSFET 電性公式如下:

線性區之 I_{DS} 之公式：

$$I_{DS} = \mu_n C_{ox} \frac{W}{L} \left((V_{GS} - V_t) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right) \dots \dots \dots (2.4)$$

飽和區之 I_{DS} 之公式：

$$I_{DS} = \mu_n C_{ox} \frac{W}{2L} (V_{GS} - V_t)^2 \dots \dots \dots (2.5)$$

其中 μ_n 是電子移動率； C_{ox} 為每單位面積的介電層電容值； W 和 L 分別為通道寬度和長度， V_t 為元件臨界電壓， V_{GS} 為閘極電壓。本研究使系統電晶體運作在飽和區，故將 ISFET 的臨界電壓值套入(2.5)式，代入後得到 ISFET 之 I_{DS} 如下:

$$V_T' = E_{ref} - E_0 + 2\phi_B + \frac{\phi_{Si}}{q} - \frac{Q_{ox}+Q_{ss}+Q_d}{C_{ox}} \dots \dots \dots (2.6)$$

$$V_t^* = V_T' - \frac{2.303RT}{F} \log a_{H^+} = V_T' + \frac{2.303RT}{F} pH \dots \dots \dots (2.7)$$

$$I_{DS} = \mu_n C_o \frac{W}{2L} (V_{GS} - V_t^*)^2 \dots \dots \dots (2.8)$$

從以上推導可得知，ISFET 的電流(I_{DS})與閘極端電壓(V_{GS})之間的關係與 MOSFET 均相符合，只差在 ISFET 的量測架構是透過參考電極端給予穩定電位，閘極端改良為 EIS 結構，因此其理論皆能通用。

2.2.2 吸附鍵結理論

離子感測場效應電晶體其量測原理，與感測薄膜端表面的吸附鍵結產生電位的特性有很大關聯，最早在 1974 年由 Yates 等學者提出的吸附鍵結理論(Site-Binding Model)[77]，此理論被現在大多數學者所認同，其原理如圖 2-3。

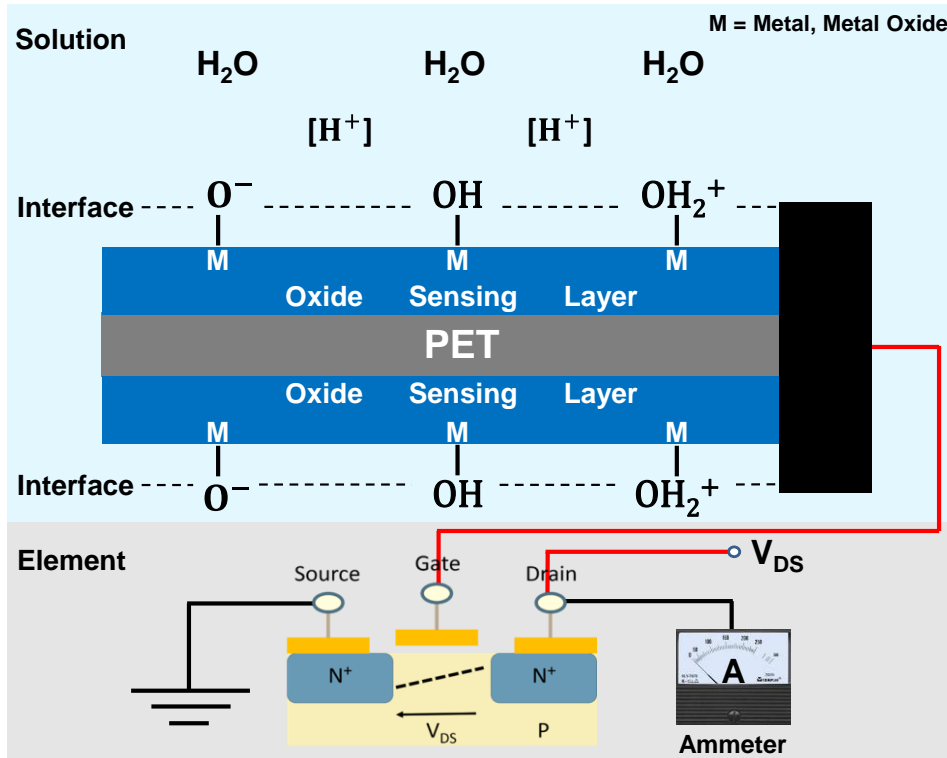
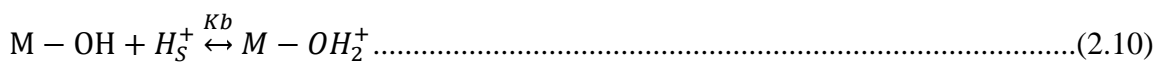
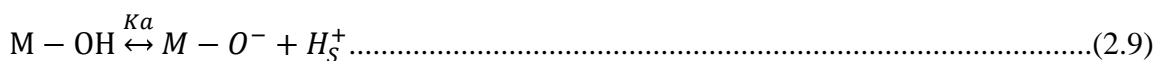


圖 2-3 Yates 學者所提出點鍵結(Site-Binding Model)實驗原理。其薄膜表面的吸附鍵結原理 Site-Binding Model，用來解釋溶液中氫離子與薄膜表面間鍵結的產生，M 可為金屬或金氧化物。

當薄膜表面與溶液接觸時，介面間會產生 MO⁻、MOH、MOH₂⁺ 的吸附鍵結點，與溶液中氫離子形成羥鍵結，在薄膜與溶液間形成一飽和電位，此理論可以用來解釋各式感測氧化層(Ta₂O₅、Al₂O₅、SiO₂ 等)的化學反應機制，其反應式如下:



M 為某種金屬薄膜或氧化物薄膜，K_a 和 K_b 為酸鹼解離的平衡常數，其鍵結可寫成

Ta-OH、Al₂-OH、Si-OH 等，當系統中的感測薄膜端表面與待測溶液接觸時，表面所形成的羥鍵結，促使固液介面間電位的改變，而 K_a 和 K_b 的平衡常數公式如下：

$$K_a = \frac{[M-O^-][H^+]_s}{[M-OH]} \dots\dots\dots(2.11)$$

$$K_b = \frac{[M-OH_2^+]}{[M-OH][H^+]_s} \dots\dots\dots(2.12)$$

在上述酸鹼解離平衡常數中，M-OH、M-O⁻、M-OH₂⁺ 分別代表帶中性電荷及正負價電荷，而[M-O⁻]、[M-OH₂⁺]、[M-OH]則是代表每單位面積上的鍵結數量，[H⁺]_s則是代表薄膜表面的氫離子濃度，因此我們可以利用波茲曼(Boltzmann)方程式代出[H⁺]_s與溶液中氫離子濃度[H⁺]_b間的關係。

$$[H^+]_s = [H^+]_b \exp\left(-\frac{q\phi_0}{kT}\right) \dots\dots\dots(2.13)$$

公式中 k 為波茲曼常數，φ₀為溶液與感測薄膜間的電位差。當待測溶液中大量的氫離子與薄膜表面的 MO⁻基產生大量的鍵結，並會在薄膜表面形成所謂的電雙層(Electric Double Layer)，其概念最早在 1879 年由學者 Helmholtz 所提出[78]，原始結構如圖 2-4。

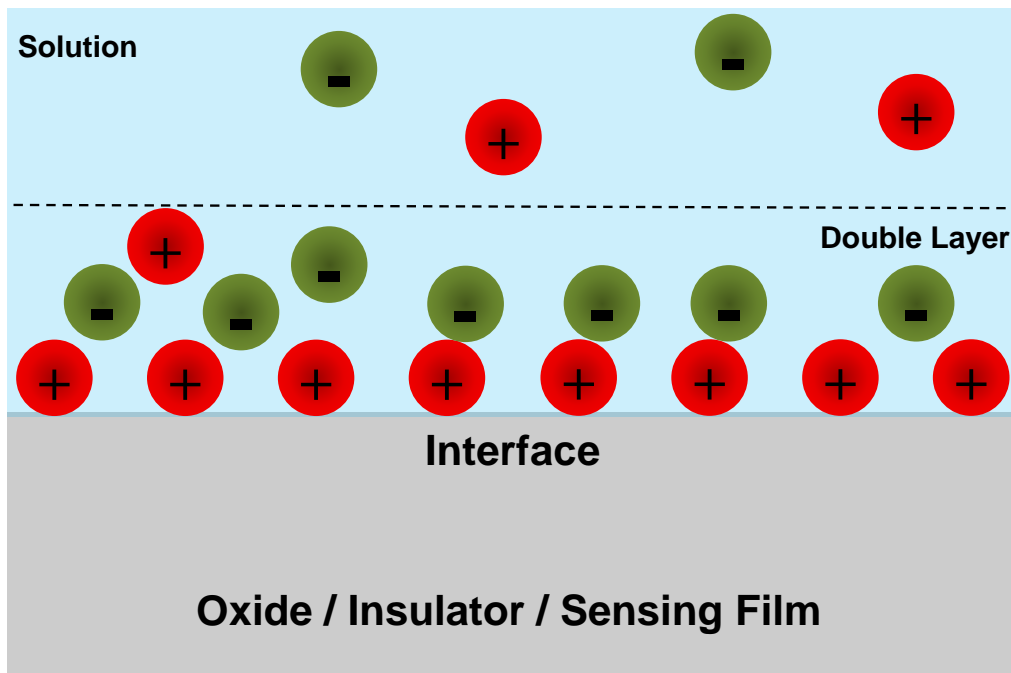


圖 2-4 電雙層原理示意圖。靠近薄膜表面已吸附一層電荷，而在此電荷層中，又因庫倫靜電力，在最外圍又再吸附相反電性之離子團，形成一薄膜表面電位。

2.2.3 電雙層模型原理

電雙層模型原理為，當固態薄膜表面吸附上層正離子或負離子，而使薄膜表面帶正電或負電，進而因庫倫靜電力影響水溶液中離子電荷分佈，吸引與薄膜表面電性相反的離子靠近形成擴散離子團。固電雙層是由兩層電性相反之離子結合而成，如同一種以正負離子一比一比例對應的電容器結構，因此隨著待測溶液中的氫離子濃度增高，薄膜表面與附近吸引了更多的離子團，促使電位提升，反之當同樣的感測薄膜晶片置入氫離子濃度較低的待測溶液，表面電位也將隨之變小，酸鹼值與感測薄膜表面電位關係式如下：

$$2.303(pH_{pzc} - pH) = \frac{q\phi_s}{KT} + \sin^{-1}\left(\frac{q\phi_s}{KT\beta}\right) \dots\dots\dots(2.14)$$

在上述關係式中， pH_{pzc} 是一固定常數，用來定義當薄膜表面電荷等於零時的 pH 值， β 則是定義薄膜表面電位與酸鹼值的關係係數 $\frac{\phi_s}{pH}$ ， β 定義式為下：

$$\beta = \frac{2q^2 N_s \left(\frac{K_b}{K_a}\right)^{\frac{1}{2}}}{KT C_{DL}} \dots\dots\dots(2.15)$$

$$C_{DL} = \frac{dq^M}{d(\phi^M - \phi^L)} = \sqrt{\frac{2Z^2 e^2 \epsilon_w C_0}{KT}} \text{Cosh}\left[\frac{Ze(\phi^M - \phi^L)}{2kT}\right] \dots\dots\dots(2.16)$$

上式中 N_s 為表面鍵結的密度， C_{DL} 是學者 Gouy 和 Chapman 於 1910-1913 年間對最早提出的 Helmholtz 模型進行修正[79]， q^M 和 ϕ^M 分別為感測層的表面電荷密度及電位， ϕ^L 為緩衝溶液的電位， Z 為離子價數， ϵ_w 為電雙層結構中的介電係數， C_0 為能被電解的待測溶液濃度，其想法認為電解液內離子並不會全部集中於距離 d 的範圍中，而是這些溶液中的離子從靠近薄膜的一區均勻的向外擴散，Gouy-Chapman-stern 模型如圖 2-5，故用 C_{DL} 定義此電雙層模型的電容值，由方程式(2.14)中可以推廣得知，表面電位可以分為兩種狀態：

$$\frac{q\phi_s}{KT} \ll \beta, \text{ 則 } \phi_s = 2.303 \frac{KT}{q} \frac{\beta}{\beta+1} (pH_{pzc} - pH) \dots\dots\dots(2.17)$$

$$\frac{q\phi_s}{KT} \gg \beta, \text{ 則 } 2.303(pH_{pzc} - pH) \approx \frac{q\phi_s}{KT} + \ln \frac{2q\phi_s}{KT\beta} \approx \ln \frac{2q\phi_s}{KT\beta} \dots\dots\dots(2.18)$$

故根據公式(2.17, 18)推論，如果 β 值遠小於 $\frac{q\phi_s}{KT}$ 值時，則代表薄膜表面所需反應時間較長，量測的靈敏度較差，反之如果 β 值遠大於 $\frac{q\phi_s}{KT}$ 值時，在量測酸鹼值所需時間較短靈敏度較好，且線性度高。

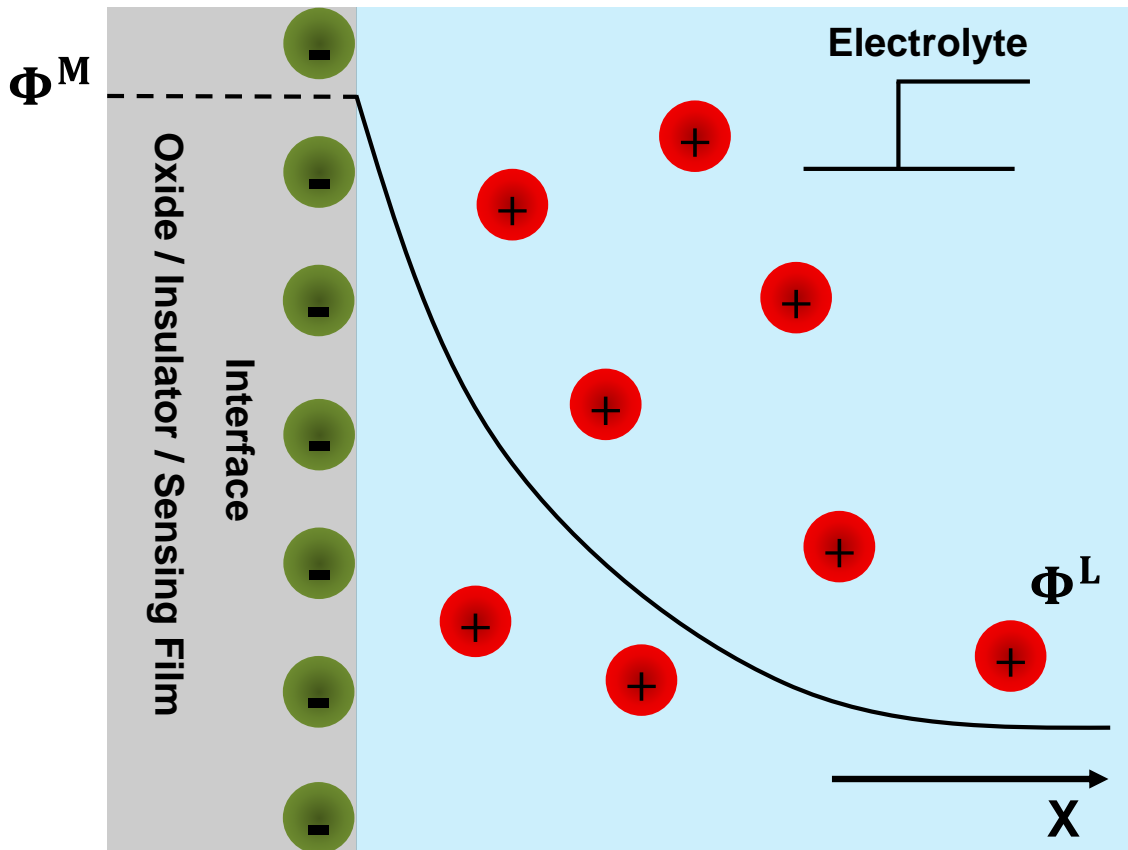


圖 2-5 Gouy 和 Chapman 所提出的電雙層修正模型。認為離子在溶液中並非平行的被束縛在鄰近液相中，而是均勻的由內向外分佈[80]。

在 1924 年學者 Stern 更進一步對 Gouy-Chapman 的電雙層模型提出修正[81]，因原始模型只考慮到溶液中的水合作用，但待測離子與點電荷大小有一定的差距，會造成離子只能被吸引到距離薄膜層外一小段的距離，與實際狀態仍然有差異，因此學者 Stern 將原始模型中的擴散層分為兩層，一層為緊貼薄膜表面的 Stern 層，該層與最早提出的 Helmholtz 模型相似，另一層則是如同 Gouy-Chapman，包含了電泳固液相的滑動面，同時考慮了兩種電雙層模型所組織而成如圖 2-6。

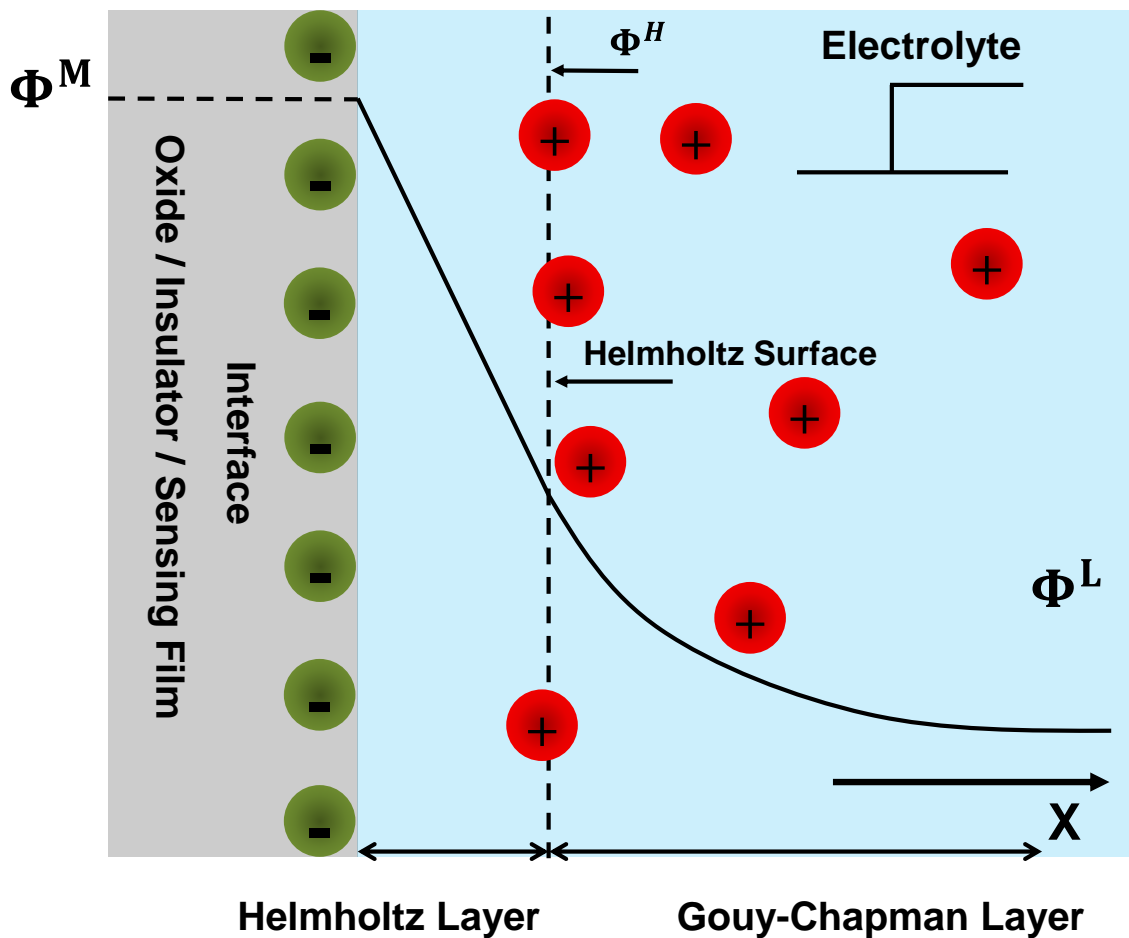


圖 2-6 Stern 所提出的電雙層結構模型。擴散層包含 Helmholtz 層和 Gouy-Chapman 層[80]。

1974 年學者 Grahame 再對 Stern 模型進行修正[82]，指出離子吸附不僅只受靜電力作用，其架構分佈如圖 2-7 中所表示，靠近電極的第一層是特性吸附層，稱為漢姆茲內平面層 (Inner Helmholtz Plane, IHP)，此層溶液受到電場強度影響，因此結構排列整齊且緻密，而外層稱做為漢姆茲外平面層 (Outer Helmholtz Plane, OHP)，以最接近感測薄膜表面之水合離子為中心點，構成其平面，以此層之外才稱作為擴散層，從圖 2-7 中可得知薄膜表面電位與距離並非呈線性分佈。

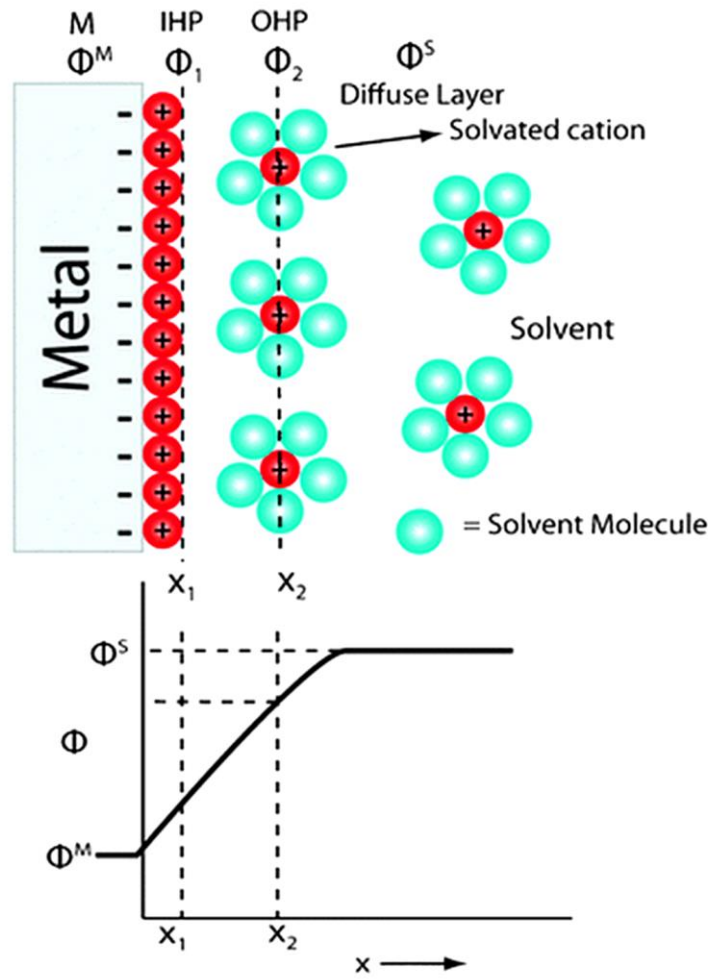


圖 2-7 Grahame 所提出修正的電雙層模型。包含漢姆茲內平面和漢姆茲外平面及其擴散層，以及解釋其電位與距離呈非線性[83]。

第三章 元件封裝與實驗架設

本章節第一小節先介紹量測系統中，各感測元件其設計概念與製作方式，主要包含 MOSFET 晶片封裝流程與感測薄膜晶片製作，如何自行打線封裝、組裝感測元件、再透過後製程方式在感測薄膜上整合參考電極等。第二小節則是介紹主要量測的兩種實驗系統架設，如何將導電觸控薄膜應用在 ISFET 的量測系統裡，詳細介紹兩種量測系統 On-film 與 Off-film 的差異與分析，從系統架設方法，儀器設備與實驗室虛擬儀器工程平台介面(LabVIEW)，如何設定與操作等。

3.1 感測元件設計

本節分為兩部分，為了使本研究能擁有良好的靈敏度、線性度和低雜訊，故在各個元件上的設計顯的非常重要，首先第一部份介紹感測系統中的各個組成元件，包含委託國家晶片系統設計中心的 MOSFET 晶片與市售晶片的差異，以及在 On-film 系統中的 PCB 載板模組設計與想法。第二部分介紹我們如何透過後製程加工進行參考電極與感測膜的整合，並詳述如何自行打線封裝晶片並結合 FFC 插槽裝置連結感測薄膜等，製作出體積微小且感測薄膜為可拋棄式的氫離子測量元件。

3.1.1 MOSFET 晶片封裝

本研究所採用的互補式金屬氧化物半導體(Complementary Metal-Oxide-Semiconductor, CMOS) IC 晶片主要分為兩種。Off-film 的系統架構下所使用的是市面販售的 IC 晶片 CD4007，由三組 CMOS 所組成，優點是不需自行打線封裝，直接將腳位焊至電路板上即可，透過單芯線外接至感測薄膜進行量測，而 On-film 系統下的電晶體，則是透過台積電 0.35 μm (2P4M)的標準製程製作，晶元切割完後，不經過打線封裝，只進行光阻塗佈保護表層，其結構如圖 3-1 為晶片的上視圖，內部由 10 組場效應電晶體並聯而成，使得閘極電壓與通道電流的互導值相較於市售

的電晶體 IC 大幅增加，中間的方形區域為電晶體閘極端所延伸出來的感測端，面積大小為 $250,000 \mu\text{m}^2$ ，材質為金屬鋁(Al)及空氣中自然氧化形成的氧化鋁(Al_2O_3)，其厚度為 10 nm，增加此道製程用途就是為了延伸及放大閘極端，增加感測面積靈敏度及方便後製程加工，前人更進一步直接使用此 Al/ Al_2O_3 層當作感測層[50]。但感測材料本身抗酸鹼能力差，縱使透過氧電漿對薄膜進行改質，增加其緻密度，但效果仍不佳，酸鹼值感測範圍只能從 pH4 到 pH10，且因整顆 IC 晶片完全浸入待測溶液中，也造成通道電流容易漂移穩定度差。因此本研究在增加最小體積的前提下，透過打線與焊接 PCB 載板和 FFC 插槽的方式，加以連結外部感測薄膜，便可使晶片端不直接浸入溶液中，達到保護晶片不受酸鹼腐蝕的效果，即可改善通道電流漂移，雜訊過多等問題，又可保有體積小且重量輕等優點。在延伸閘極端周圍的三圈為參考電極端，原先採用材質為金(Au)電極厚度為 $1 \mu\text{m}$ ，每一圈皆有配置腳位，可預防損壞，但製作在 MOSFET 晶片上的金參考電極效果不佳[50]，因此在此部份，本研究直接將此參考電極點連結到感測薄膜上經由後製程加工整合的銀/氯化銀參考電極。剖面結構如圖 1-4，中間的延伸區由四層鋁結構所組成，每一層鋁的厚度大約為 $0.5 \mu\text{m}$ 到 $1 \mu\text{m}$ 透過鎢(Tungsten)串聯連接。

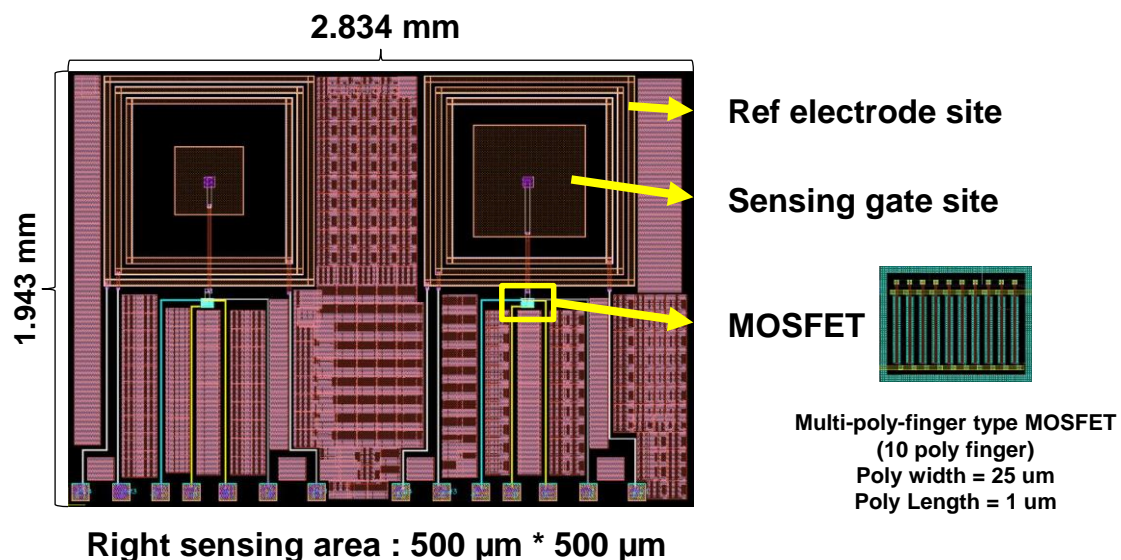


圖 3-1 本研究所使用之 MOSFET 晶片上視圖，內部由十組電晶體並聯而成。

本研究 On-film 系統下最大的不同點就是採用自行封裝的技術，與設計過之 PCB 載板、FFC 插槽結合，製作出氫離子測量元件。因此如何將以上這些元件組裝成量測裝置顯得非常重要，以下將對元件的組裝步驟如圖 3-2 有詳細的解說：

(A) MOSFET 晶片清洗：

首先從防潮箱晶片盒中取出切割好之晶片，正面朝上浸泡至裝有丙酮(C_3H_6O)溶液的燒杯中，放置超音波震盪器中，震盪 5 分鐘，其用意是為了去除晶片上的光阻保護層和油質或有機雜質。震盪過程中，超音波震盪槽中的水溶液介質高度勿高於燒杯內水溶液高度，原因是為了防止震盪過大造成晶片在燒杯中翻攪，導致晶片碰撞而損壞。接續再使用乙醇(C_2H_5OH)和去離子水(DI water)，依序震盪 5 分鐘，最後放置烘箱內，將其殘餘水氣烘乾，即可完成去除光阻與清潔步驟。

(B) 氧化銅去除與載板架構：

印刷電路板之結構為六組腳位向前延伸，中間有進行覆蓋保護，只預留出前後的銅(Cu)材質的接點，上方有兩組穿孔至背板的銅環，透過此銅環可將晶片的閘極端輕易的連結到背板上的 FFC 插槽和感測薄膜。因長時間裸露在空氣中的銅接點位，容易氧化造成打線機不易將鋁線固定在上面。所以在封裝前均需使用砂紙，將銅接點的表面磨除氧化層，最後用氣槍吹拂殘餘粉屑。

(C) 晶片固定：

將已清潔乾淨之晶片背面，沾塗上少許的矽油，將晶片固定在 PCB 載板上銅色方形的晶片載處，黏貼完成後放置在有加裝鐵盤的加熱板上，溫度 $80^{\circ}C$ 加熱烘烤 10 分鐘，將黏著劑烤乾，使得晶片能黏貼牢固。

(D) 打線與封裝：

黏附完成在 PCB 板上的晶片，接續進行打線。本研究採用的是鋁線打線機，型號為 SPB-U668，鋁線線徑為 1 mil/0.0025 mm 到 1.25 mil/0.05 mm，在顯微鏡頭下進行操作，倍率可為 15 X 或 30 X，在顯微鏡頭下進行操作，六組接點分別為參考電極(Reference, Ref)、源極(Source, S)、基極(Base, B)、汲極(Drain,

D)、閘極(Gate, G)、薄膜端(Sensing Film, SF)，其中參考電極端與薄膜端會經由載板正面上方的兩組穿孔電鍍銅接點，連接到背面的插槽，連結上整合參考電極的感測薄膜。

(E) FFC 插槽整合:

此種插槽原本是用在電腦主機板上，軟板排線搭配的插槽，優點是體積小不占空間，夾持能力也足夠，但腳位也因此變小，故本研究使用焊錫透過 PCB 板上兩組小洞導通至前端已打線好的銅接點，達到導通的功效。

(F) 感測薄膜連結:

連接好的 FFC 插槽接腳可分為兩部分，一端是參考電極端，連結到整合薄膜上，絕緣區的銀/氯化銀參考電極，而另一端則是連上整合薄膜的保留感測區，整合薄膜的製作流程將會在下一小節有詳細解說。

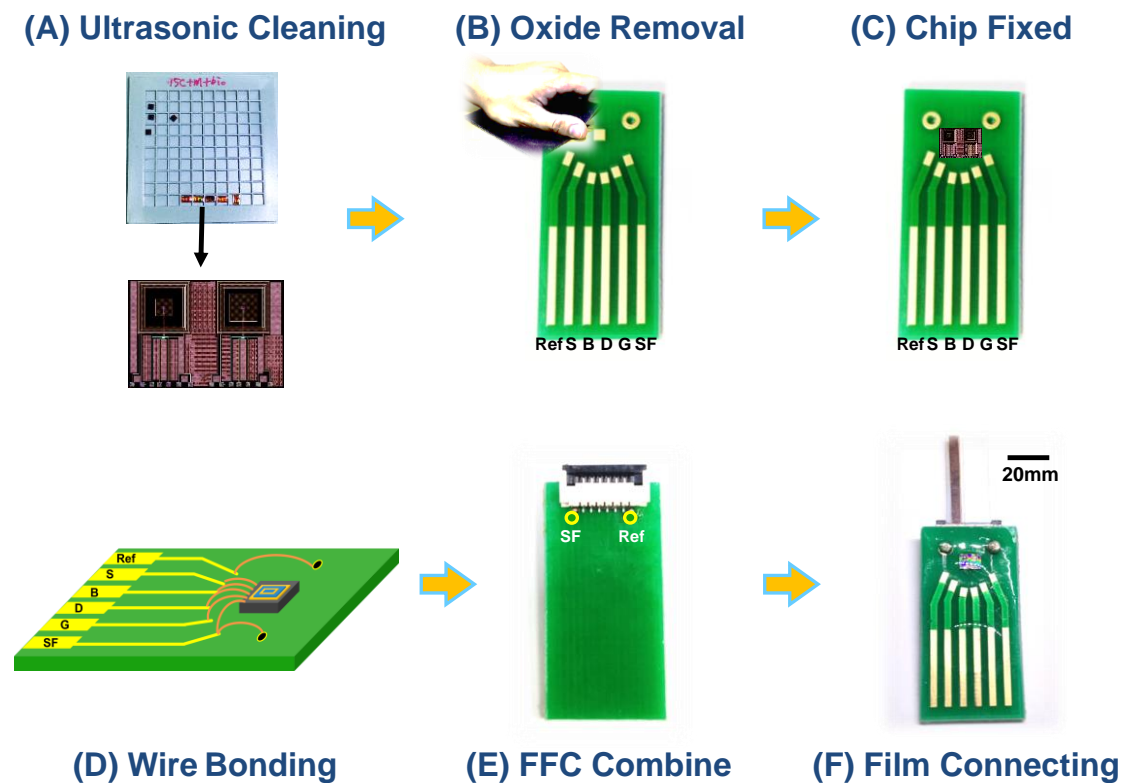


圖 3-2 氫離子量測元件的組裝步驟圖。包含晶片取用、氧化去除、晶片固定、打線封裝、FFC 插槽與薄膜組裝。

3.1.2 薄膜晶片後製程

本實驗採用的兩種系統，其中 Off-film 系統下的感測薄膜使用的參考電極為市售的玻璃銀/氯化銀電極，因此感測端即為單純的雙面 ITO 導電薄膜，未在對其進行後製程加工，此種系統主要用於單純觀察薄膜特性，不希望受到自製參考電極的不確定性參數影像，其感測端如圖 2-2(B)。

為了能在現有的量測系統下，將體積所佔空間大幅降低，成為一個可攜式的氫離子量測裝置。因此 On-film 的整合薄膜量測系統蘊育而生，本研究對工業量產之導電觸控薄膜進行後製程加工，將薄膜一端利用王水(Aqua Regia)蝕刻，並在殘存的 PET 基板上濺鍍上銀電極使其氯化，其流程步驟如圖 3-3

(A)蝕刻遮罩:

工業用量產之導電觸控薄膜，為了防止在濺鍍或捲送時，薄膜表面遭受汙染或破壞，因此在濺鍍另一面之前，均會在已濺鍍完成的那面包覆上一層膠膜，加以保護。故本研究直接對右半部寬度約 5 mm 的地方進行膠膜切除，僅保留住左半部寬度約 20 mm 的膠膜，當作蝕刻遮罩，利用此方法便可保留住感測區又可製作出絕緣區。

(B)王水蝕刻:

晶片切割完成後，於無塵室中進行王水蝕刻，使用之王水以高濃度硝酸與鹽酸 1:3 的比例調製出來，浸泡蝕刻時間約 30 秒，清洗完畢後，使用電表量測薄膜絕緣區的電阻值，當數值顯示為 OL(Over Load)時表示蝕刻完成，若量測之電阻值太低絕緣效果差，則再重複進行王水蝕刻步驟。

(C)銀電極濺鍍:

蝕刻完成的 ITO 感測薄膜，分為保留住 ITO 材質的感測區與僅存 PET 基板絕緣區，因此我們製作了一個長乘寬約 3 mmx25 mm 的電極遮罩，將它覆蓋黏附在感測薄膜上，剛好能在薄膜絕緣區，裸露出欲鍍電極之形狀，完成後為使裸露出的 PET 基板表面維持潔淨，因此本研究在送入腔體濺鍍之前，會先進行表面電漿清

潔，增加其電極黏附力，參數功率為 50 W 時間為 10 分鐘，結束後快速送入濺鍍系統腔體中，進行濺鍍，欲鍍靶材為銀(Ag)，真空度約為 6.4×10^{-6} torr，濺鍍率為 DC100 W，時間為 20 分鐘，完成後即獲得整合銀電極的感測薄膜，接續氯化步驟。

(D)銀電極氯化:

在 EGFET 的感測系統下，需要有一參考電極來提供相對的穩定電位，使溶液與薄膜間產生介電勢的存在，此目的在於降低雜訊的干擾，且特性良好的參考電極需具備以下特性:固定電位須保持穩定，且提供之電位需具有高再現性(Reproducibility)，即電極需可行可逆性反應(Reversibility)等，才能確保其已知電位固定。而銀/氯化銀為最常見被使用來當作參考電極之材料，因此本研究先行透過濺鍍系統，在感測薄膜上整合完成之銀電極，需透過氯化的步驟才有辦法獲得較穩定的銀/氯化銀參考電極。而本研究所使用之氯化方式為透過市售之工業用氯化鐵溶液，自行稀釋為 10%，並將整合完成之薄膜浸入使其氯化，時間為 30 秒，完成後使用去離子水清洗乾淨，將保護膜完全撕除，即可完成帶有銀/氯化銀電極的整合感測薄膜。

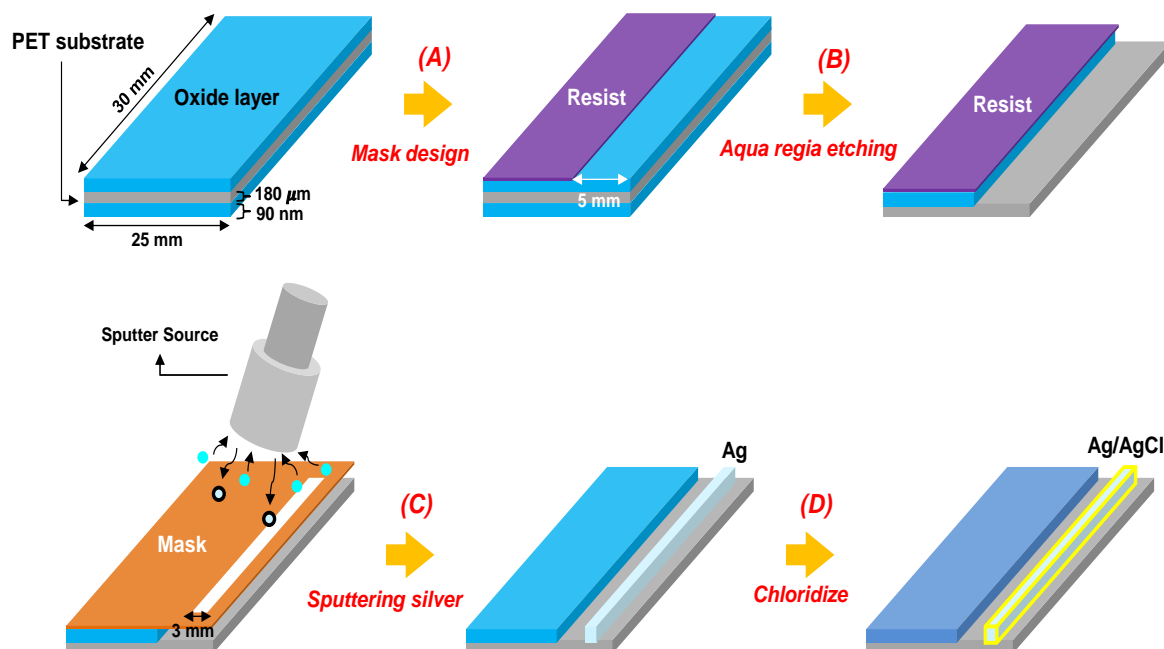


圖 3-3 On-film 氫離子感測薄膜整合參考電極之步驟圖。包含王水蝕刻、磁控濺鍍系統、氯化作用等步驟。

3.2 氫離子酸鹼量測系統

在本研究中，採用延伸式閘極離子感測場效電晶體架構加以改良，開發出 Off-film 和 On-film 的兩種氫離子量測系統，Off-film 架構為較早開發出來，其用途主要為觀察薄膜材質在感測溶液內的特性，不希望受到其它變異參數影響，所設計之系統，感測端單獨只有感測薄膜，參考電極部分則是使用外接式的商用銀氯化銀電極，固定在裝有待測溶液的同一燒杯中。而後期開發的 On-film 架構用意是為了降低整體系統所佔的空間比，與抑制訊號傳遞間的雜訊產生，系統組成方式是在感測端整合感測薄膜與參考電極，透過後製成加工，大幅降低系統所占空間，以及原始外接電路所產生的雜訊，本章節將詳細介紹兩種氫離子量測系統架構。

3.2.1 Off-Film 氫離子量測系統

在 Off-film 量測系統中，採用延伸式閘極離子感測場效電晶體架構下去開發，主要系統組成包含帶有三組 CMOS 的 IC，型號為 CD4007，為具有閘極、源極、汲極的三端元件，感測薄膜晶片、待測量溶液、參考電極。首先將元件 CD4007 內三顆 NMOS 的閘極端、源極端、汲極端均採並聯的方式連結在一起，固定在電路板上，其用意是為了增加 NMOS 閘極電壓(Gate-Source voltage, V_{gs})對汲極電流(Drain-Source current, I_{ds})的互導值提升，使得每個 pH 值的增減在汲極電流上的改變更加容易判斷；並聯出來的源極端使其接地，汲集端則接上半導體電性量測儀器(Agilent 4142B)的一端(CH1)，並給予一汲極電壓使電晶體操作在飽和區(1 V 至 2 V)，而安捷倫 4142B 的另一端(CH2)則提供給固定浸泡在燒杯溶液內的參考電極作為穩定電位並導通電晶體運作，使薄膜與溶液間產生電位勢，讓 Off-film 系統能擁有穩定的訊號輸出，避免雜訊干擾。而閘極端也就是感測端，經由導線外接到感測薄膜晶片上方的方形接觸點，而薄膜晶片的下方即是感測區塊，將其浸入待測溶液內即可開始量測，薄膜晶片中間細長的連結結構其用意是為了幫助固定下方的感測區面積，故將此處面積盡可能之縮小，減少因晶片放置高低而影響感測面積，所

造成人為的量測誤差；溶液內同時也內放置商用酸鹼測定儀(PL-500 pH Meter)，隨時監控待測溶液 pH 值，以顯示出來的數據做為標準對照值，最後安捷倫 4142B 儀器則連結上電腦，接收數據及分析儲存，上述為本實驗研究之 Off-film 氫離子量測架構，如圖 3-4。

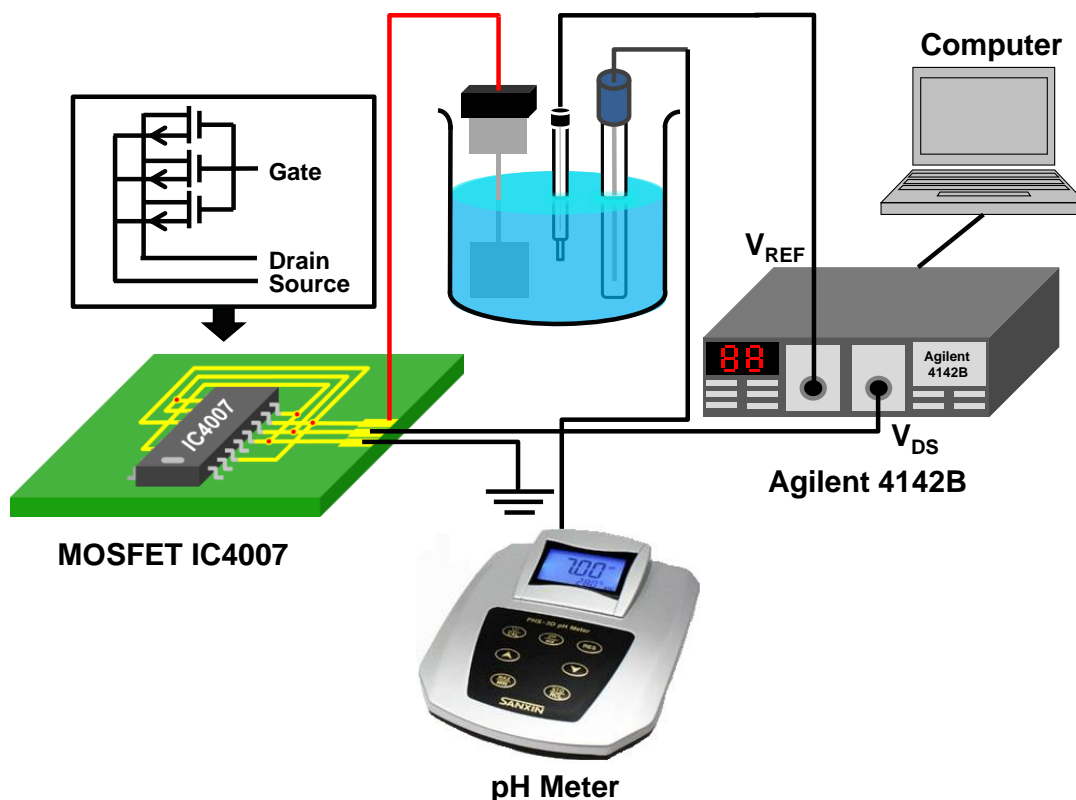


圖 3-4 EGFET 結合感測薄膜所開發 Off-film 氫離子量測系統。

3.2.2 On-Film 氫離子量測系統

在本研究中的第二個偵測架構為 On-film 系統，與 Off-film 系統最大的差異在於，感測薄膜端將參考電極一併整合進去，大幅縮小量測系統所占空間。本系統所使用之晶片，採用委託國家晶片系統設計中心(CIC)設計，台積電 0.35 μm 製程製作出的 C0003 晶片，由 10 組 N 型電晶體並聯組合而成，並將各端點延伸出來，此晶片 IC 電壓轉電流互導值比市售高出三倍，且能自行封裝，縮小 IC 體積，故更改以此作為 On-Film 氫離子量測系統的電晶體元件；此後端晶片具有閘極、源極、汲極、基極的四端元件，將剛從晶元上切割下來的晶片進行清潔動

作，使披覆在表面的光阻保護層去除，再安裝在特製的電路印刷載板上，打線封裝。PCB 設計成一個具有六端腳位的載板，整體架構如圖 3-5。其中四個腳位分別接上後端晶片的閘、源、汲、基極，而並聯出來的源極端使其接地，汲集端則接上安捷倫 4142B 儀器，並給予一電壓使電晶體操作在飽和區，而閘極端經由打線接到 SF 點，再接到反面的 FFC 插槽，連結感測薄膜晶片部分，而 RE 端則直接經由打線，一樣連接到 FFC 插槽，再與整合在感測薄膜上的銀氯化銀參考電極部分接觸，其用途為提供電晶體足夠的相對穩定電壓來導通運作，目的在於避免雜訊干擾，且量測時直接將感測薄膜端浸入溶液中，即可開始量測，無須再外接市售參考電極源，十分方便。溶液內同時也內放置商用的酸鹼測定儀(pH Meter)隨時監測溶液 pH 值，以此顯示出的數值，作為量測標準，安捷倫 4142B 儀器則連結上電腦，接收數據及分析，上述為本實驗研究之 On-film 量測架構如圖 3-6。

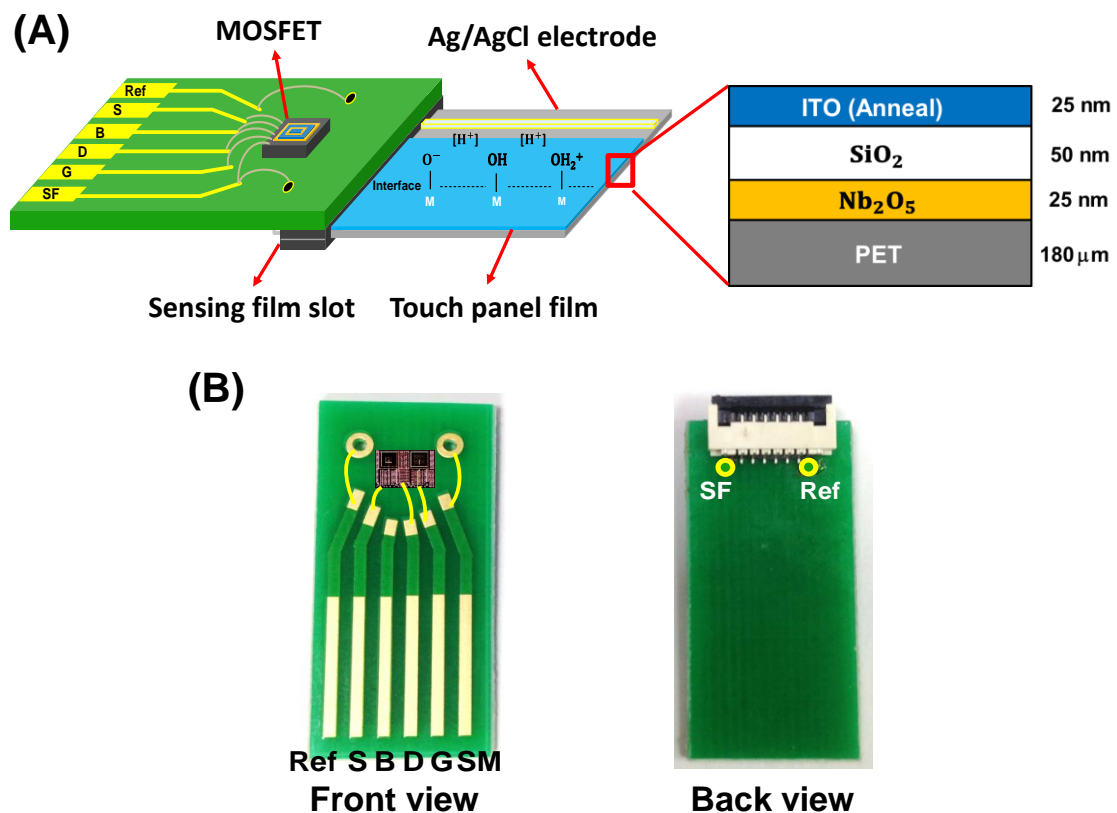


圖 3-5 On-film 酸鹼感測器架構圖。(A)為封裝有 C0003 晶片的 On-film 氫離子偵測架構，整合帶有後製程參考電極的酸鹼感測薄膜，(B)為元件正反面架構圖。

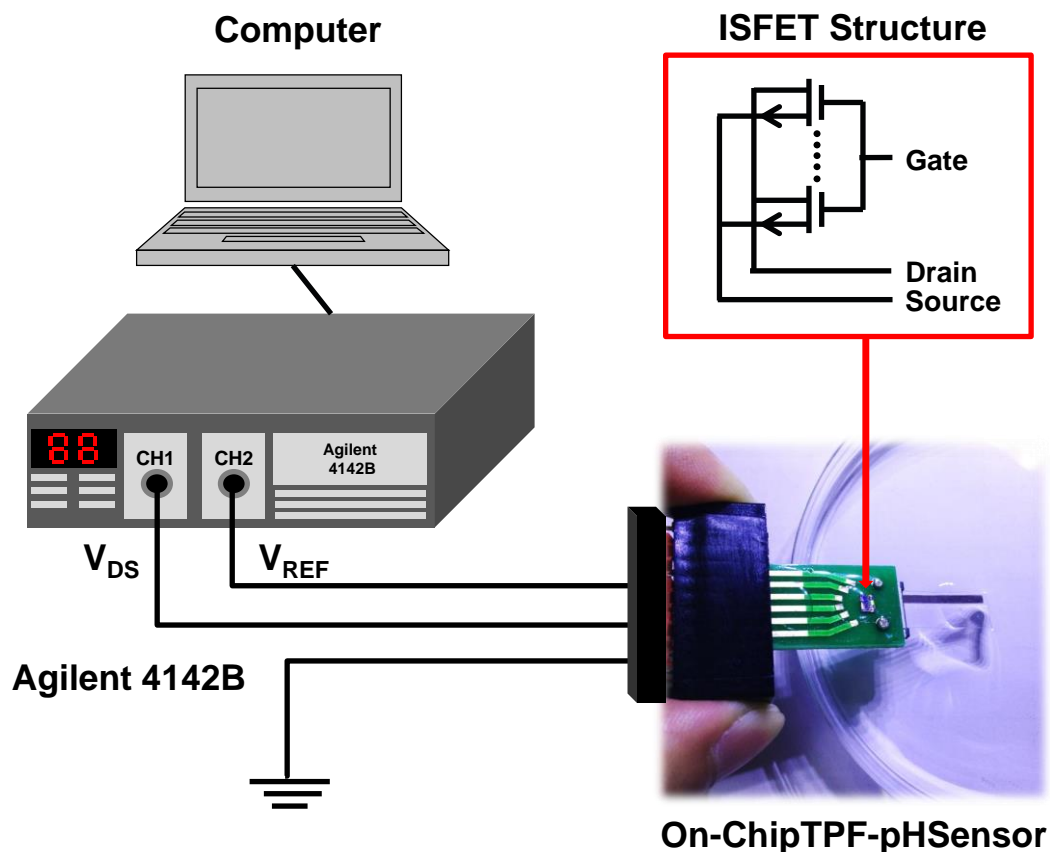


圖 3-6 On-film 系統架構下之氫離子偵測元件架設。包含 Agilent 4142B、電腦與電路配置之整體架設示意圖。

3.2.3 Off-Film 與 On-Film 數據擷取系統

本研究所使用的資料擷取系統，可分為酸鹼值與電信號兩部分，兩組資料擷取系統在 Off-film 與 On-film 量測架構下均會使用到，其中氫離子量測系統也就是用來做對照組的酸鹼測定儀，其款式為亞洲美勝公司的 PL-500 型 pH Meter 如圖 1-2，該儀器量測範圍能達 pH1 至 pH14，每次使用前均在校正點 pH4 與 pH10 進行校正，並在實驗過程中紀錄擷取待測溶液的酸鹼值，以用來作為基準值對照組。

而在電訊號量測擷取部分，我們採用的儀器是 Agilent 4142B，總共包含有三組量測通道分為 Chanel 1-3，可視需求增加模組，每組通道均為個別獨立，可給定不同的電壓最高可提供至 100 V，偵測到極低電流源最小可至 10^{-12} A，測量電流解析度極高，且數據截取相當快速且穩定。此儀器特點還有可透過 NI LabVIEW 介面

設定給定電壓範圍與區間，即可依照參數設定掃描特定區間，測量待測元件之電流值，依照介面顯示模式，本儀器 Agilent 4142B 主要工作模式又可分為四種:Power Supply 模式、Sampling (Current-Time)模式、Terminal Sweep 模式、Terminal Sweep (+1 Bias)模式，其中本研究較常使用的為 Sampling (Current-Time)和 Terminal Sweep (+1 Bias)模式:

Sampling (Current-Time)模式:

在此種模式下，分別給定各通道一固定電流，並可透過此種模式，觀察其待測元件，長時間下之回饋電流，X 軸為時間參數，Y 軸為電流參數，將會儲存成 EXCEL 數據檔。如圖 3-7 中，此種模式下本研究將會使用 CH1 與 CH2，而其 Voltage 設定區即為調整給定固定電壓大小之區域。comp current 區則為偵測電流最大輸出值，其用途是為了防止產生過大的負載電流，導致儀器或待測元件受損，milliseconds to wait 定義區代表設定多少毫秒擷取一次數據，time to save 設定區為定義擷取過多少次數據之後成為一個檔案做儲存。

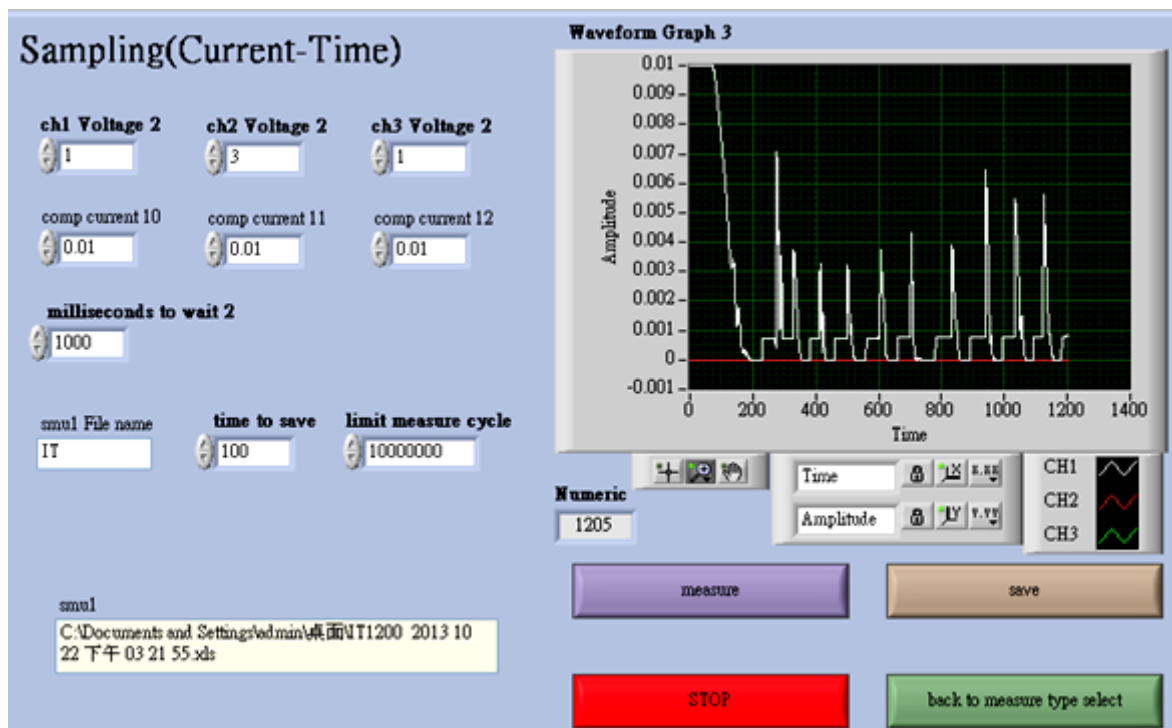


圖 3-7 偵測儀器系統的 Sampling (Current-Time)模式示意圖。可分為 CH1 與 CH2，設定區包含有兩通道電壓值、電流偵測限制值、擷取數據時間差等。

Terminal Sweep (+1 Bias)模式:

此種模式下，不同於 Sampling (Current-Time) 模式的特點，兩通道的電壓值設定均可定義成一範圍值，且區間也能自行設定，兩通道所設定的每個電壓值均會互相對應並將其測量到的電流值記錄下來，繪製成多條區間電壓值數據線的 X 軸電壓對 Y 軸電流圖。如圖 3-8，主要也分為 CH1 與 CH2，差異在需分別設定電壓起始值(Voltage start)與結束值(Voltage stop)，並設定 Voltage step 其區間大小，決定測量的擷取點數量，以繪製出 CH2 每一電壓點對應到的 CH1 電壓點所量測到的 CH1 電流值，所連續呈現出的多條電流圖。

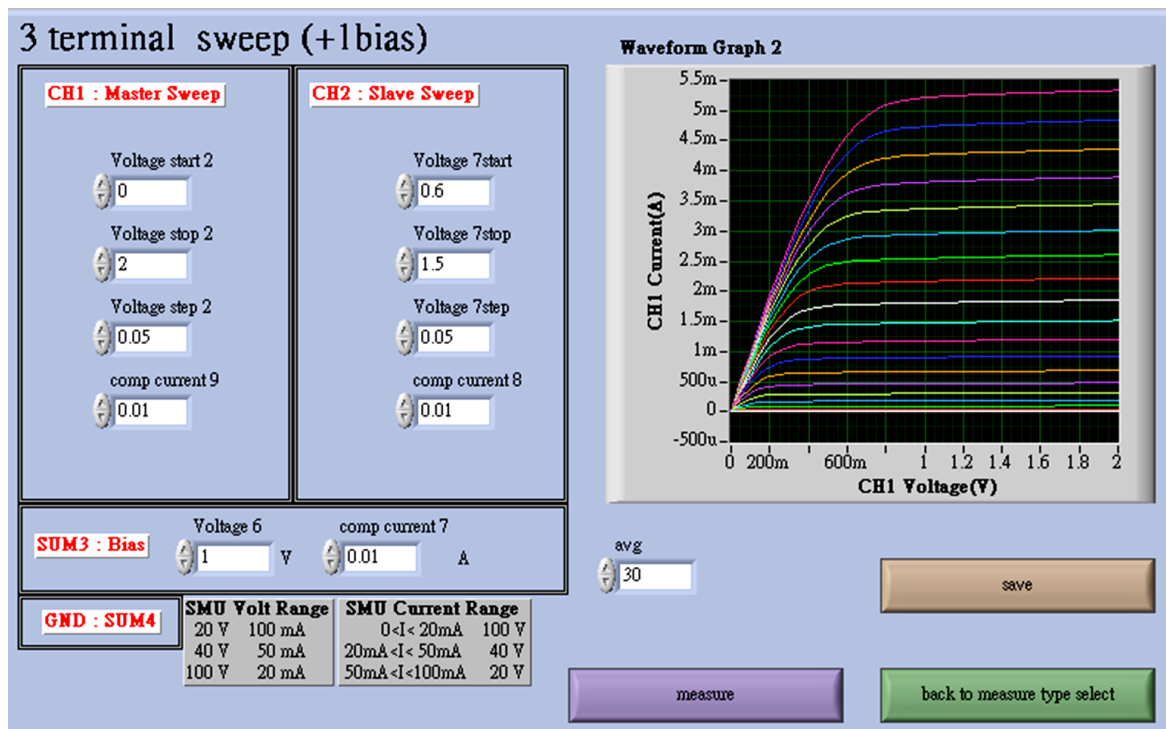


圖 3-8 偵測儀器系統的 Terminal Sweep 模式示意圖。可設定 CH1 與 CH2 之起始截止電壓值與其區間，並繪製成多點對多點之電流圖。

第四章 實驗結果與討論

本研究進行實驗分析之內容，主要包含後端 MOS IC 元件的特性分析，觀察其特性曲線與閘極電壓-通道電流互導值(4.1 節)；兩種系統下的酸鹼量測，確認其範圍值、靈敏度、線性度等(4.2 節)；針對感測面積大小改變(4.3 節)，和薄膜與參考電極間距離增減(4.4 節)，兩變異參數進行量測與影響分析；系統反應時間偵測(4.5 節)，從截止狀態到開始量測取得我們所需數據之消耗時間，用以分析其響應速率；重複性量測(4.6 節)，觀察其晶片長時間使用情況下，數據值是否依舊維持準確值，其滯移現象是否嚴重等；在混和物的溶液中，高濃度干擾離子的環境下，感測元件受到影響程度(4.7 節)；使用電子顯微鏡，觀察感測薄膜表面結構，使用前後之差異，以及長時間使用之後，薄膜晶片受損程度(4.8 節)；最後設計一轉換電路(4.9 節)，將我們的輸出電流值直接轉換成電壓訊號，其用意是為了保留住原始 MOS IC 優異的互導值，達到增加氫離子感測元件靈敏度增加數倍的功效。

4.1 MOS IC 特性曲線分析

本節針對後端 MOS IC 晶片特性進行量測分析，特性良好的 ISFET 感測器不僅需要有離子選擇性佳的感測薄膜，更需要穩定的後端 MOSFET 晶片，才有辦法準確的將化學變因轉換成電訊號呈現。因此我們在兩種系統架構下，分別選用了兩種不同模式的場效應電晶體 IC，進行電性分析與比較，Off-film 系統下我們所選擇的是市售已完成切割封裝，且具有八組腳位的 CD4007，其優勢在於 IC 本身為市售商品，品質量產穩定，故相對於自行下線晶片一致性較高。例如電晶體運作特性曲線、導通電壓、臨界電壓等數值，縱使在不同批製程或不同家廠商製作，仍能維持高均一性，而缺點則是市售商用 IC 均為已切割且封裝完成之商品，因此所佔空間比較大，無法隨心所欲調整其裝載位置與組裝方式，只能透過連結外部導線，實行 EGFET 的架構，造成空間佔比過大，且因外接線路過於冗長，傳遞過程中雜訊因此增加。另一缺點則是閘極電壓與通道電流互導值增益過小，雖然原始量測上取

得之數據電流值，會將其轉換成等效閘極電壓值，再來予以做分析判斷，縱使互導值過小也不影響其氫離子感測靈敏度，無需擔心其影響，但市面上大多數商品化的離子感測器，輸出值皆需轉換成電壓值，方便其數據轉換成表示法(酸鹼值)，故此模組若要朝商品化實現，在最後的電流輸出端需透過一轉換電路，直接將輸出訊號轉換成電壓值。因此場效應電晶體其電流電壓互導值特性即為非常重要，能有效的增加感測器靈敏度，達到效能提升的功效，因此本研究在後期改善，開發出 On-film 的量測系統架構，採用的後端晶片為委託國家晶片系統設計中心所設計之高互導值 IC 晶片 C0003，內部架構由十組 N 型的場效應電晶體並聯而成，大幅改善市售晶片互導值不夠高的缺點，提升離子感測端，通道電流對閘極電壓的靈敏度，使得在不同氫離子濃度的待測溶液中，電流差異能更加明顯。且自行下線之 IC 未經過封裝，直接取得從晶圓上切割下來之 IC，可大幅節省所佔空間，又能採用本研究開發出之封裝技術，自由度極高，對於開發 On-film 量測系統有極大的優勢，結合以上種種原因，本研究使用安捷倫 4142B 來測量兩種系統架構下之晶片特性，量測其場效應電晶體特性曲線，比較其閘極電壓與通道電流互導值。

在 Off-film 系統下的電晶體市售 IC 其量測出來的特性曲線如圖 4-1，在安捷倫 4142B 儀器上，透過電腦 LabVIEW 介面設定，選擇第四組量測模式 Terminal Sweep，設定儀器兩輸出通道的電壓值，包含起始與截止點，通道一我們接上電晶體的汲極端，設定初始值為 0.0 V，區間設定為每增加 0.001 V 測量一次，其用意是為了增加其量測電流點，提升特性曲線圖之精確度，截止值則設為 2.0 V。另一通道二則負責提供給電晶體閘極端做為導通電壓，起始點電壓也設定為 0.0 V，其用意是為了觀察導通瞬間之臨界電壓值，而區間一樣設定為 0.001 V，截止電壓則設定為 3 V，以符合 Off-film 量測架構下之酸鹼值等效電壓範圍，量測結果如圖 4-1。此類電晶體模組之導通電壓臨界值大約為 V_{GS} 等於 1.3 V，且可發現自行並聯 IC 內三組電晶體，可獲得較高的閘極電壓對通道電流互導值，在閘極電壓 0.0 V 到 3.5 V 之間，可得互導值為 0.8133 mA/V，而在本研究常使用的酸鹼值電壓等效區間 2.0 V 到 3.0 V 間更可達到 0.1494 mA/V，擁有相當良好的轉導特性。

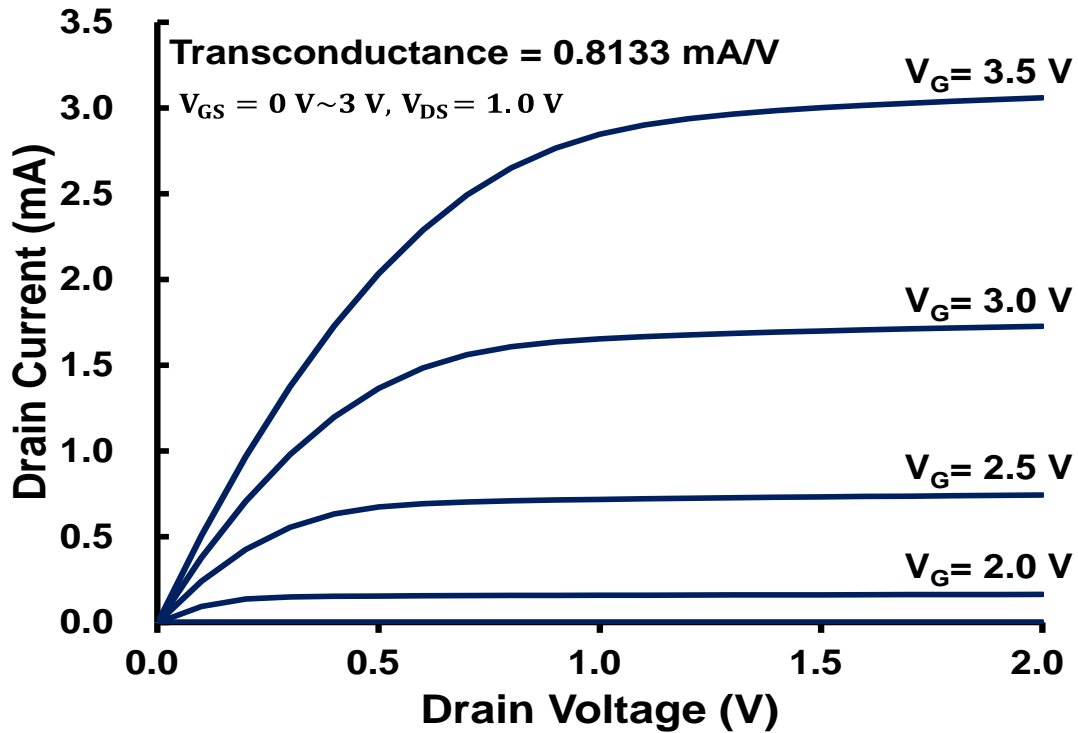


圖 4-1 Off-film 系統架構下之 MOS IC 特性曲線。為市面上所販售之 IC，型號為 CD40007，由內部三組 NMOS 電晶體並聯後，所量測到之數據繪製而成。

而在 On-film 量測系統下之後端晶片 C0003，為十組自行設計之 N 型電晶體並聯而成，透過打線封裝好的 PCB 載板接腳，連結到安捷倫 4142B，與量測 Off-film 系統的晶片一樣是選擇第四組 Terminal Sweep 量測模式。而量測區間，汲極端設定一樣是 0 V 到 2 V，閘極端則有所改變，選擇是 0 V 到 3 V，原因是 CIC 設計之晶片因有較大的閘極電壓對通道電流互導值，故閘極電壓所需之電位即可變小，但電流輸出卻能維持甚至放大，此特點即為 On-film 後端晶片的優點之一，在區間改變量的部分一樣設定為 0.001 V，維持對照等效電壓精確度，結果如圖 4-2。經由十組 N 型電晶體並聯而成的電晶體，又因為透過台積電製程下線，不僅電晶體 IC 體積未增大，且互導值還有大幅提升，由原始市售電晶體 IC 的 0.8133 mA/V 增加到 2.1560 mA/V，互導值大幅增加約三倍，在酸鹼值等效電壓範圍內的互導值更高達 0.6194 mA/V，增加約五倍，由此可見，採用 C0003 晶片不僅能增加組裝感測元件自由度，更能大幅提升互導值，開發出高效能氫離子感測器。

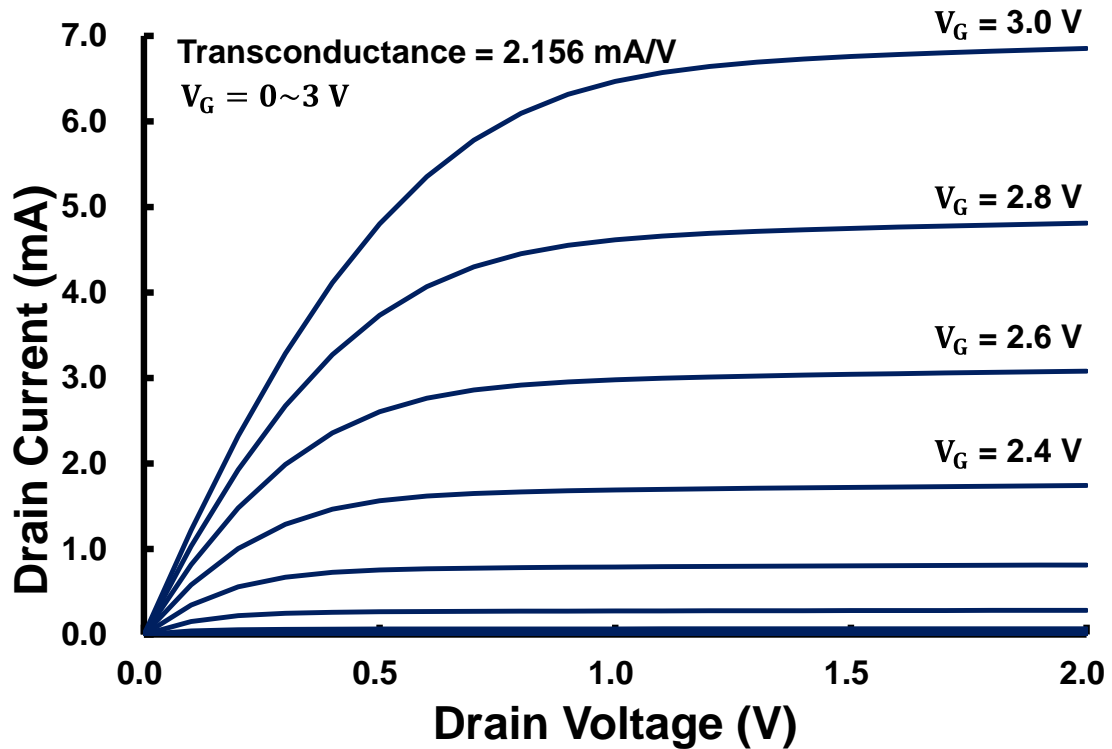


圖 4-2 On-film 系統架構下之 C0003 晶片特性曲線。本研究與 CIC 合作之晶片擁有極高的閘極電壓對通道電流互導值，有利於氫離子感測器開發。

以上兩種晶片經過量測，統整數據分析比較如圖 4-3，分別為市售 IC 單組、雙組與三組並聯場效應電晶體，以及 CIC 設計之 IC 晶片由比較圖可明顯發現，在閘極端的起始點電壓為 2.0 V 時，C0003 晶片測量到的電流與市售三組並聯的 IC 相比，就已高出 0.1119 mA，在 3.0 V 時兩者偵測到的電流值差異更高達 4.8221。由此可見，在 ISFET 的量測架構之下，後端電晶體表現，攸關在不同酸鹼值下輸出電流值之差異，影響本研究分析與結果，與整體感測系統效能息息相關。

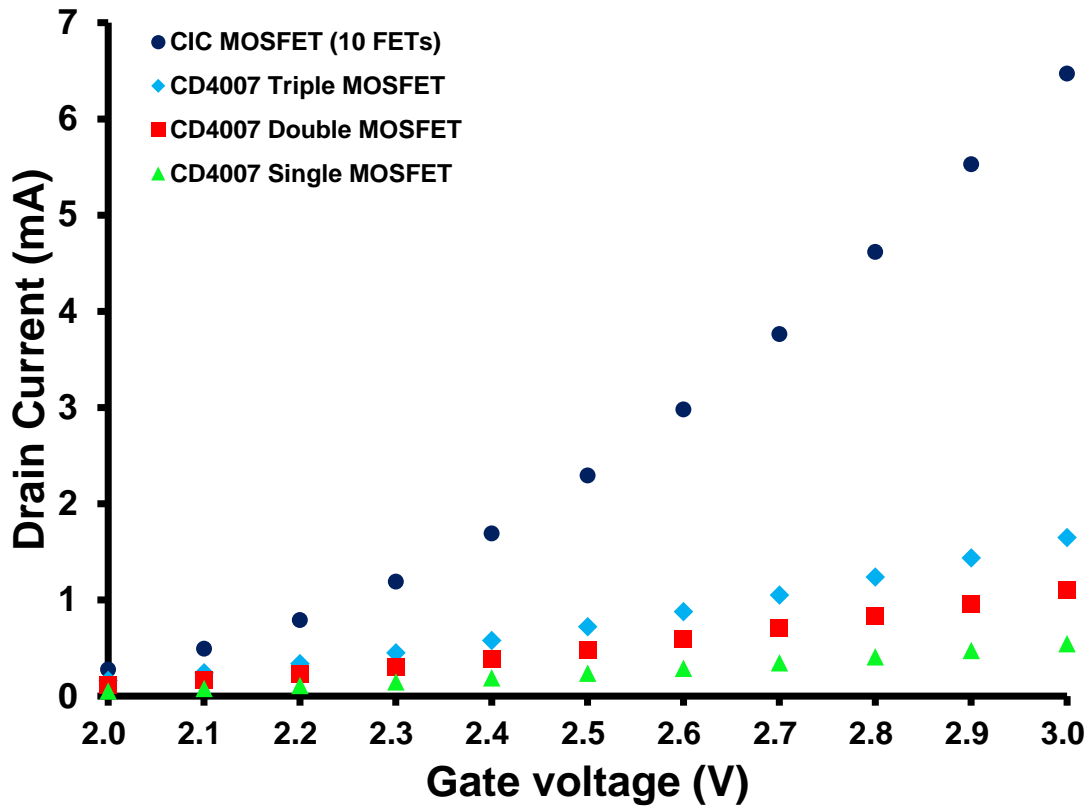


圖 4-3 本研究所採用之電晶體其互導值與市售差異比較。單組、雙組和三組的數據為市售 CD4007 晶片所測得，CIC 電晶體則為合作設計之 C0003 晶片數據。

4.2 酸鹼範圍量測分析

本小節開始將詳述本研究主要量測內容，係以導電觸控薄膜作為感測材料，透過 ISFET 感測架構為基底，開發出高效能的氫離子酸鹼感測器，為了偵測此感測系統與薄膜結合的成效，本研究設計出了多個實驗，能有效的觀察其感測薄膜穩定度、靈敏度、偵測範圍、薄膜壽命、對抗干擾離子強度等。故在本小節中，將從原始的酸鹼溶液調配，到重覆酸鹼值多次偵測，並取其平均值、標準差等，作出趨勢線，計算其靈敏度與線性度，並與現行各式期刊上之感測效能做比較，觀察各式感測薄膜之靈敏度與量測範圍值。

開始進行量測前，必須先準備調製待測溶液，本研究所使用的酸鹼值標準品，為透過去離子水(DI Water)、氫氧化鈉(NaOH)和鹽酸(HCl)所調配出來的固定酸鹼值溶液，此用意是為了確保待測溶液內，除了本研究需要量測的氫離子之外，干擾離子能越少越好，故使用此種溶液調配模式，來作為本研究量測之標準溶液，進行以下各小節(4.1 到 4.6)之量測。

在 Off-film 與 On-film 的兩種量測系統下，經由我們的基本量測分析，結果如圖 4-4。主要透過感測器之靈敏度與線性度來判斷其效能，靈敏度($\text{pH Sensor Sensitivity} = \frac{\Delta \text{ Gate Voltage}}{\Delta \text{ pH Range}}$)定義為能夠產生可偵測之輸出物理參數，所需的最小化學變化量輸入值，線性度(Linearity)則是表示本研究系統下，實際感測曲線與理想曲線的差異程度，當線性數值越接近 1，代表其感測器效能越符合理想狀態所預期。因此本研究所採用的量測方式，可分為從 pH 最小值量測到最大值，或是從最大值量測到最小值，間距為一個 pH 值，每當轉換 pH 值時，則固定在此環境下重覆量測五次，並採取兩向式的量測方法，用意是為了排除單一路徑量測(從酸至鹼或鹼至酸)所產生的氫離子吸附誤差，故採取多次雙向的方式取其平均值與標準差，避免此現象發生。

結果顯示最大的酸鹼值量測範圍極限，可從 pH3 到達 pH13，足以囊括現行工業排放廢水與環境水域檢測之範圍值，且靈敏度數據值在兩系統下分別是 Off-film

為 59.08 mV/pH，微小化系統下的 On-film 為 60.90 mV/pH，而代表可預期趨勢的線性度分別為 0.9938 與 0.9915 均能到達小數點以下二位數為 9，兩者數據表現極佳。而與學術期刊上常見的幾種感測薄膜材料相比如表 4-1，在靈敏度部分領先其它所有種類的感測薄膜，表示本研究所使用之薄膜對氫離子的選擇性極高，且在反應時間(Response Time)與酸鹼值量測範圍(pH Range)也領先大部分的感測系統，反應時間的部分在後續第 4.5 節會透過實驗設計詳細分析說明。

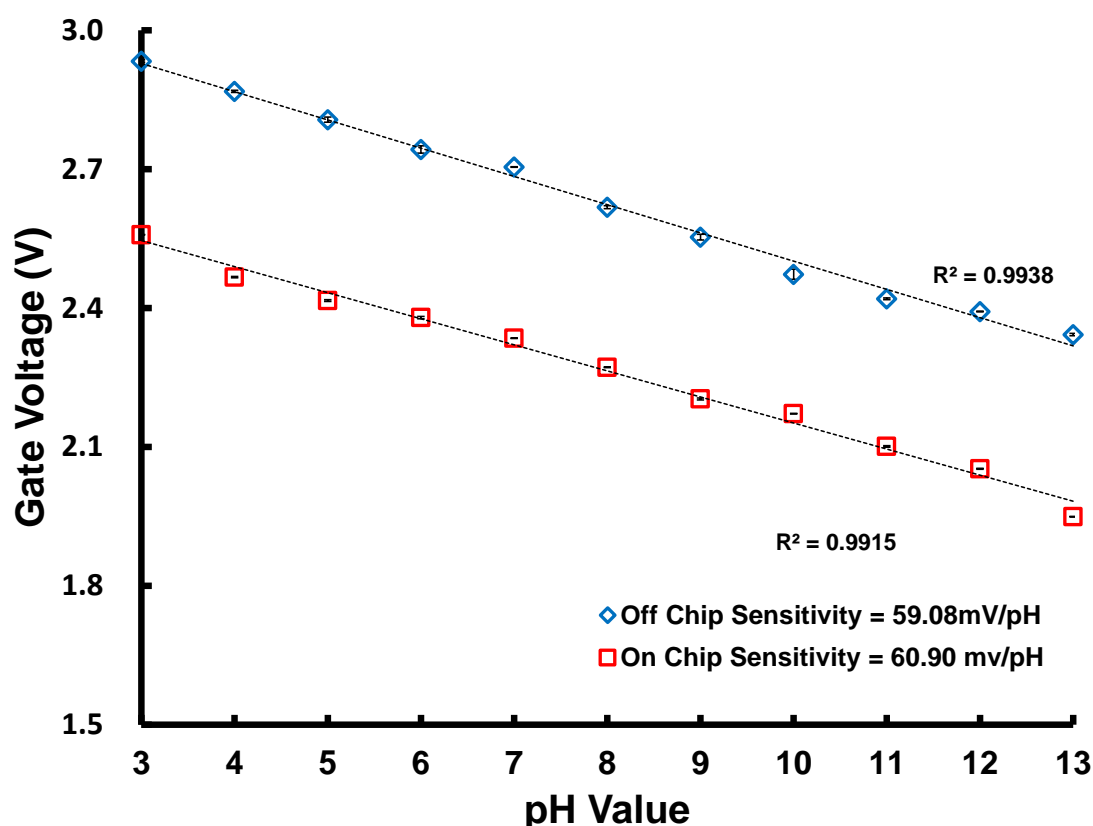


圖 4-4 Off-film 與 On-film 兩種氫離子感測系統下，所量測到的電晶體元件等效電壓。將量測到的通道電流，透過圖 4-1 與 4-2 的特性曲線圖，自行轉換成閘極端等效電壓，繪製而成的酸鹼值對閘極等效電壓圖。

表 4-1 本研究系統 Off-film 與 On-film 架構，與現行常用之感測薄膜性能做相比。

*ITO(TPF)則是我們所選用在兩系統架構的感測材料，與其它系統比較其靈敏度、反應時間、量測酸鹼值範圍。

Sensor Material	Sensitivity (mv/pH) / Sensing Area (mm ²)	Response Time (sec)	pH Range
ZnO [5]	49.35 / 25	N/A	4-12
Ta ₂ O ₅ [47]	24.18 / 400	~10	1-14
Al ₂ O ₃ [50]	18.50 / 0.25	N/A	4-10
IrO _x [52]	51.10 / -	< 2	1.5-12
*ITO(TPF) Off-Film	59.08 / 400	~ 1	3-13
*ITO(TPF) On-Film	60.90 / 600	~ 1	3-13

4.3 感測面積對效能影響

本小節將針對感測薄膜面積大小，對於本研究感測系統靈敏度影響，進行探討。感測面積對於一量測系統來說，為非常重要的一項參數，感測面積放大，雖然能有效提升感測器靈敏度，但容易造成本研究系統體積佔比提升，對於微小化系統是一項劣勢，而感測薄膜面積過小，又容易造成氫離子鍵結吸附過少，薄膜與待測溶液間的電位勢過低，導致轉換成電訊號輸出的過程極不穩定，造成輸出通道電流產生漂移現象，降低感測器數據擷取的精確性。因此本研究設計出此實驗，在 Off-film 系統下，針對不同大小的感測面積，比較量測不同酸鹼值所得之數據，驗證其感測薄膜面積大小相對於本系統靈敏度之關係。

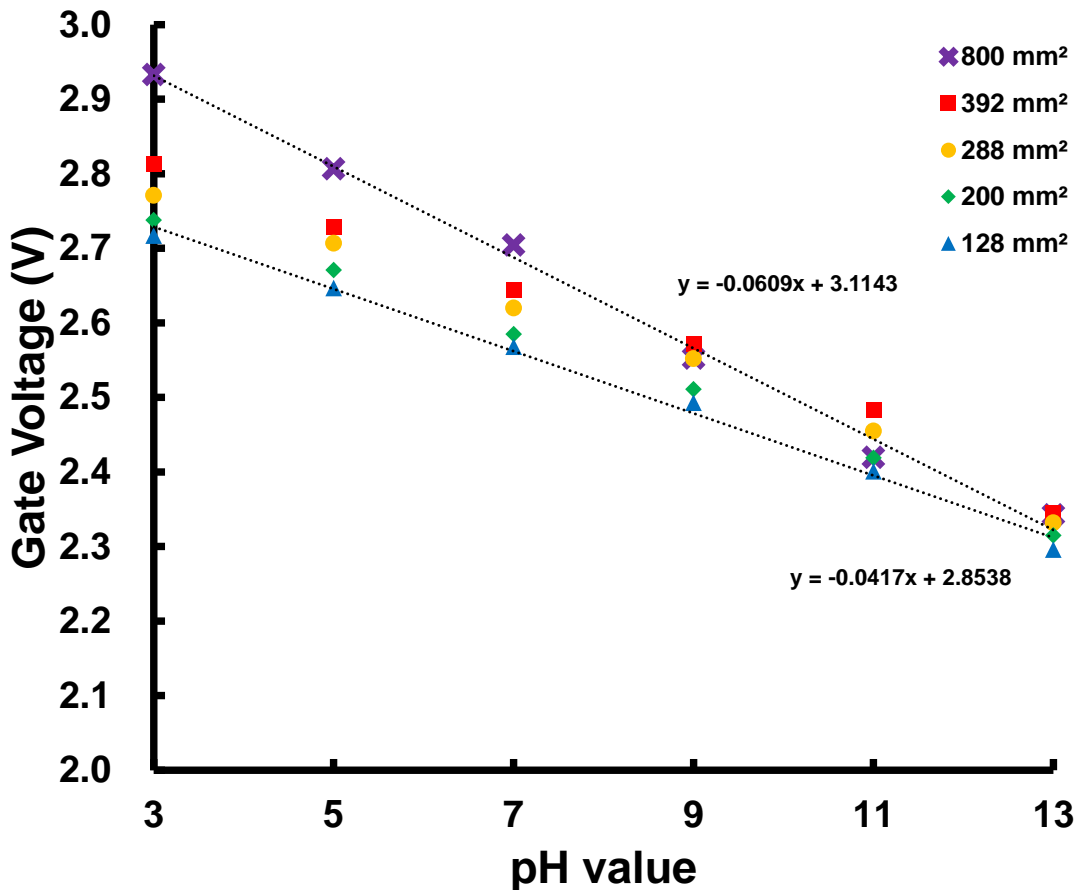


圖 4-5 在不同感測薄膜晶片面積大小下，量測不同酸鹼值之待測溶液，所取得之等效電壓數據值。面積範圍從 128 mm² 到 800 mm²，酸鹼值範圍為 pH3 至 pH13，偵測其等效閘極電壓。

首先將測定系統，取得有效數據所需的最小面積值長乘寬為 8 mm×8 mm 的雙面薄膜，結果如圖 4-5，意思是當感測面積小於 128 mm² 時，因感測薄膜面積過小，容易造成輸出訊號呈現漂移不穩定的狀態。故本節實驗設計即從面積尺寸長乘寬 8 mm×8 mm 開始往上遞增，增加間距為長寬 2 mm，共測試 128 mm²、200 mm²、288 mm²、392 mm² 和 800 mm² 五種不同面積大小的感測薄膜，每種感測面積均量測 pH3 到 pH13 間去為每次提升兩個 pH 值。結果可從圖 4-6 顯示，當感測面積越小，其感測靈敏度，等效閘極電壓值的提升相對於每一個 pH 值為 42.10 mV/pH，靈敏度值明顯的變小，當感測面積來到長寬 12 mm×12 mm，雙面面積為 392 mm² 時，隨著感測面積提升變大，靈敏度即會隨之提升，來到 46.79 mV/pH，而本研究主要所使用的感測薄膜面積大小為長寬 20 mm×20 mm，雙面面積為 800 mm²，靈敏度因此提高到 59.07 mV/pH。由此可見，感測面積的大小對於靈敏度有顯著的影響，根據以上數據，有效的提升感測面積大小，將有助於放大感測器之靈敏度，達到提升感測效能的效果。

然而提升感測面積雖然可以達到提升感測效能的效果，但實際上提升的效能比例卻隨著感測面積增大而降低，分析整理 4-5 的數據，顯示結果如圖 4-6。紅色圓點的數據為整體量測系統裝置的靈敏度，而藍色方點的數據則為等效電壓相對於每單位面積(1 mm²)的改變量。從數據顯示，縱使感測薄膜面積放大，能促使整體感測架構之靈敏度提升，但隨著面積越來越大，靈敏度相對於每單位面積的提升值卻是遞減的，靈敏度的放大效率反而降低，無法無限放大提升，輸出轉換之等效電壓最終會到一個臨界飽和值。其原因推斷在 EGFET 架構下，當感測面積還很微小，開始增大時，因待測溶液中的氫離子，還足夠提供給予逐漸放大的薄膜等效電位，因此薄膜表面的電荷量隨之增加，而由系統參考電極所提供的電位為一定值，因此透過電容與電荷間的關係式計算，等效電容值也因此放大，使得量測到的閘極等效電壓與感測薄膜面積呈正相關提升，結果如圖 4-6。但當感測薄膜面積增加到一定的大小時，因待測溶液中的離子為持固定不變，導致能與持續放大的感測薄膜，產生鍵結的氫離子有限，使得薄膜表面的電荷密度達到飽和，而參考電極的電壓

同樣維持不變，因此等效電容值也逐漸穩定，輸出等效電壓因感測面積放大而產生的變異量也不再繼續提升，使得本研究計算分析的每單位面積所貢獻的等效電壓值持續降低，最後達到飽和。

因此本研究針對感測面積分析實驗，計算出單位面積提供之等效電壓最大值與最小值，取其兩點之切線，求其交點對應到的面積值，即為最佳面積大小為 229 mm²，而本研究所使用之感測面積大小，為了符合後製程方便性與良好的靈敏度特性，因此本研究最終使用面積大小為 20 mm²×20 mm²，靈敏度即可超越目前常見市面上之感測材料，又能保持整體感測架構空間佔比，在感測原件設計上與靈敏度之間獲得最佳效能。

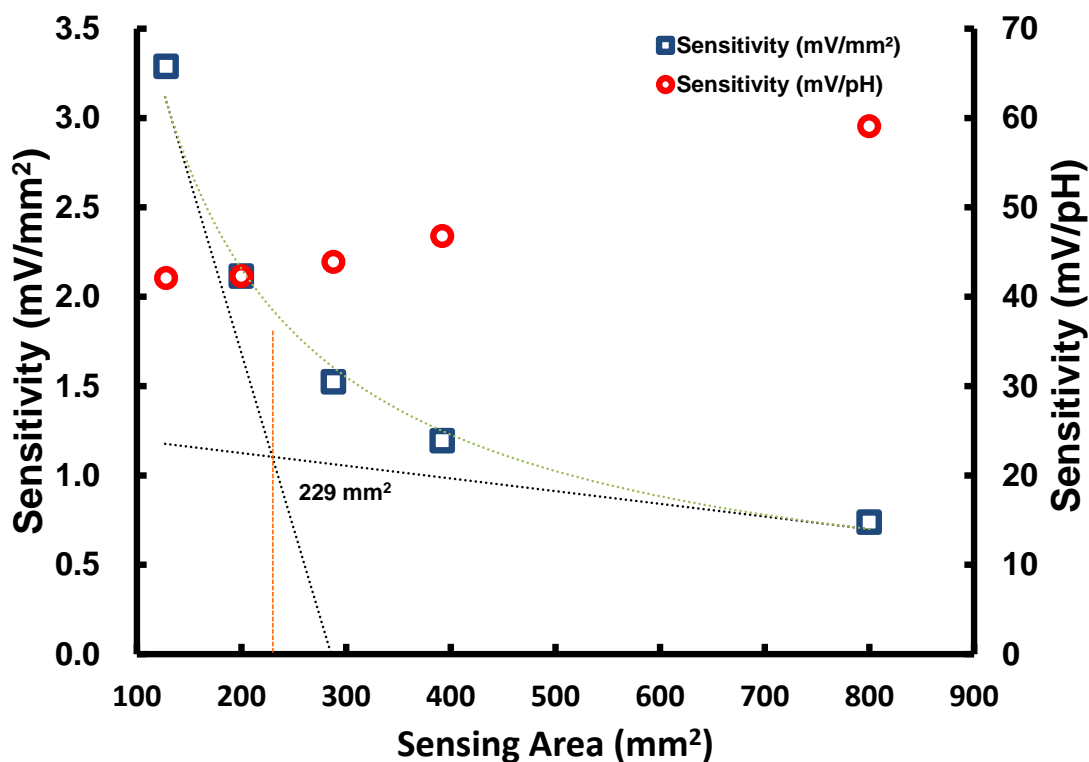


圖 4-6 在不同感測面積下，相對於每一毫米平方所提供的等效電壓改變量。與其感測器靈敏度之比較。

4.4 薄膜與參考電極間距離影響

在本研究兩系統 Off-film 與 On-film 的架構下，參考電極對於整體量測系統的影響極為重要，而參考電極與薄膜之間的距離，也是前人想探討的一大重點之一。在 Off-film 感測系統架構下，參考電極與感測薄膜分別利用燒杯上方的廣用鐵夾，固定在燒杯溶液內，兩者間的距離，在重新架設實驗系統時容易產生誤差，為了測試兩者間其誤差距離是否造成量測數據擷取上之影響，因此設計出此實驗。在 Off-film 系統下進行量測，也有利於後續進行 On-film 系統下薄膜後製程之參數訂定。

本小節之研究設計，共量測三個酸鹼值點，分別為 pH4、pH7、pH10 當作樣本，同樣將感測薄膜與參考電極固定於同一燒杯內，開始量測前先固定兩者間距在距離 50 mm 的位置，為燒杯內所能容納之最大間距。開始量測後，持續時間為 100 秒，此距離階段完成時，直接移動廣用鐵夾，將兩者間距靠近至 30 mm 處，此時儀器均維持記錄，接續在距離 30 mm 的地方繼續量測 100 秒，完成後一樣移動固定有參考電極之廣用鐵夾，至兩者間距 10 mm 處，偵測最後的 100 秒。結束後觀察其電流變動量、恢復速度、是否影響電流，產生飄移現象等。

結果顯示如圖 4-7，從圖中可觀察到，在一開始量測設定間距為 50 mm 時，通道電流輸出非常穩定，無太大的波動，由此可見本研究系統之輸出訊號雜訊比極低，在後續章節也會加以詳述。測量完 50 mm 間距之後，移動參考電極使其靠近感測薄膜至 30 mm 處，此時輸出電流因人為干擾因素，導致通道電流產生偏移，不過大約在 50 秒之內，電流值即會回復到接近原始距離的電流值。而在第二次移動改變時，將距離接近至 10 mm，從圖中一樣可觀察到，產生擾動的電流一樣很迅速的就回復到平穩值。因此透過我們的計算分析，比較參考電極與感測薄膜，間距最終到達之 10 mm 與原始 50 mm 的狀態下，輸出電流是否產生差異量與誤差值。本研究將一開始穩定測得之距離 50 mm 的數據點取其平均值，在三個不同的 pH 值環境下，與最終距離 10 mm 的有效數據點平均值做比較，發現誤差量分別為 0.0310 mA、0.0358 mA、0.0059 mA，而計算出來之誤差值分別為 2.14%、3.08%、0.77%，

由此可得知，感測薄膜與參考電極間距離對於輸出電流訊號影響並不大，縱使經過人為手動操作過後，仍然保有極低的誤差值，電流漂移量極小。推斷原因為感測薄膜其表面鍵結狀態如同 2.2.3 節所詳述的，透過離子與薄膜間的吸附鍵結模型概念，薄膜表面如同電雙層的狀態，然而從文獻中可得知電雙層厚度約為 10 nm 到 20 nm [84]，參考電極與感測薄膜的距離，不管在任何系統中，均遠在電雙層模型之外，因此干擾與影響微小。在之後的 On-film 系統下，薄膜的後製程也不會有參考電極置於電雙層架構內的問題，因此參考電極與感測薄膜距離因素的影響結果，可從本實驗中獲得印證。

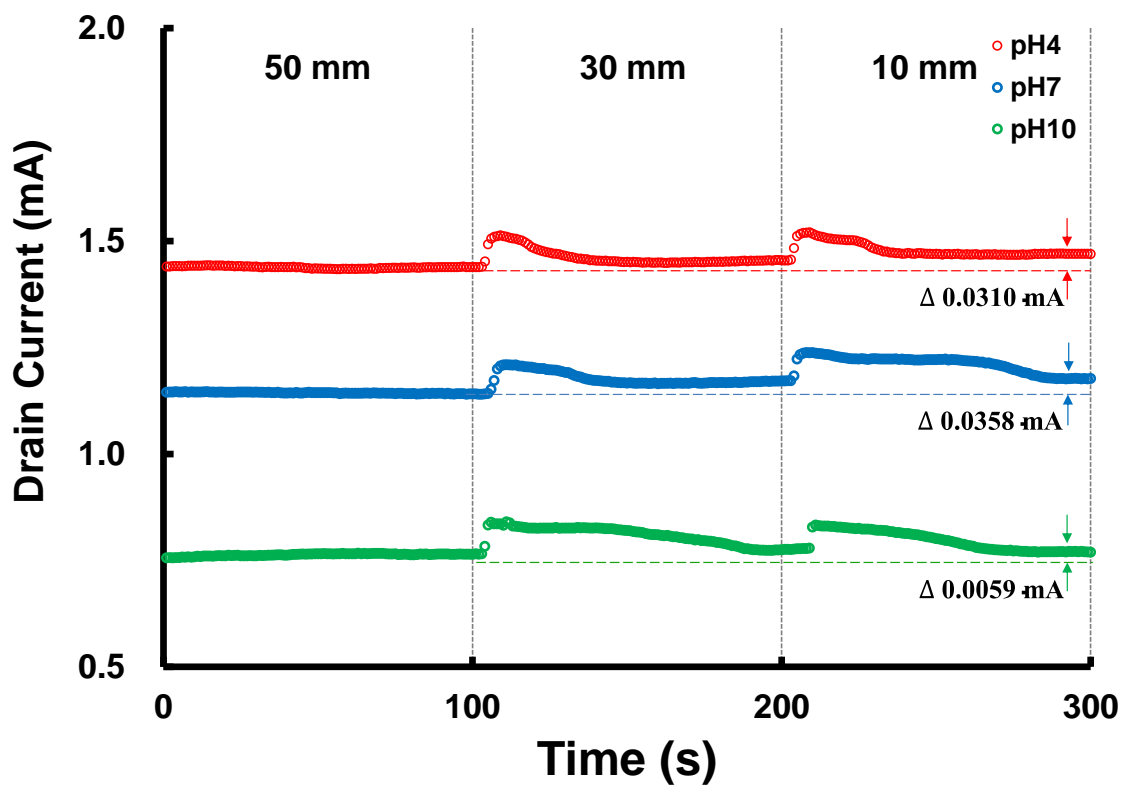


圖 4-7 Off-film 量測架構下，不同參考電極與工作電極距離之量測電流反應圖。同時改變其參考電極與感測薄膜間距離，對輸出電流結果之影響。

4.5 系統響應時間分析

現行市面上常見的酸鹼感測器統可分為兩類，如同 1.2 章節所詳述的，指示劑與試紙類的，反應速度較快，浸入容易內只要幾十秒到一分鐘，即可立即呈色，利用比色法進行酸鹼值判斷，雖然擁有反應快速等優點，但取得之數據因透過肉眼判斷，精確度極低。而常用來準確量測酸鹼值的氫離子測定儀，透過玻璃通透膜的離子選擇電極感測，雖然取得數據精確度高，但所需成本也較高，且電極保存不易，使用前需先行校正，步驟冗長，量測中也需要很長的反應時間，大約 1 至 2 分鐘才有辦法取得有效數據。

因此本研究設計此反應時間測定實驗，在 On-film 整合薄膜的量測架構下，當整體系統為截止狀態時，只先給予固定電位在參考電極與汲極端，即為未浸入溶液時，便開始使用安捷倫 4142B 的 Current-Time 模式紀錄。此時電晶體本身狀態為只給定汲極電壓，用意是確保系統導通時運作在飽和區，此狀態下之通道電流，在任何酸鹼值環境下，應保持為 0 mA，代表電晶體狀態穩定，且無任何漏電流產生。確認後即可將已通有電位在參考電極端的整合薄膜，浸入待測溶液中，測定 On-film 氫離子量測系統從截止狀態到穩定擷取有效數據，所需的反應時間及其響應。

結果顯示如圖 4-8，分別在酸鹼值 pH3、pH5、pH7、pH9、pH11 和 pH13 的環境下進行實驗。本研究所開發出的量測系統元件，從關閉狀態下開始測量，當前端感測薄膜浸入溶液，透過整合在薄膜上的參考電極電壓瞬間導通，迅速在電晶體閘極端下方的 P 型基板產生反轉層，進而開啟源極與汲極間的通道，產生電流輸出，此種反應極快的特性即為 ISFET 架構下之優點，在本文 1.3 節中有詳細解講，搭配上經由自行後製程的感測薄膜，啟動後可迅速使輸出電流達到穩定，取得有效數據值，到達有效數據平均值 70% 之耗時，在各酸鹼值環境下，均不到 1 秒。而從截止狀態到達取得準確數據 100% 所需的時間平均為 27.5 秒，此響應時間遠小於市售的商用酸鹼測定儀，幾乎與快速檢測功能的廣用試紙反應時間相同，但卻能擁有酸鹼測定儀的精密準確度，且到達穩定值過後之每一數據點誤差值均極微小，不同酸鹼

值環境下的平均變異係數(Coefficient of Variance, C.V.)為 1.45%，結果證明本研究設計出之系統擁有非常好的響應速率和穩定性。

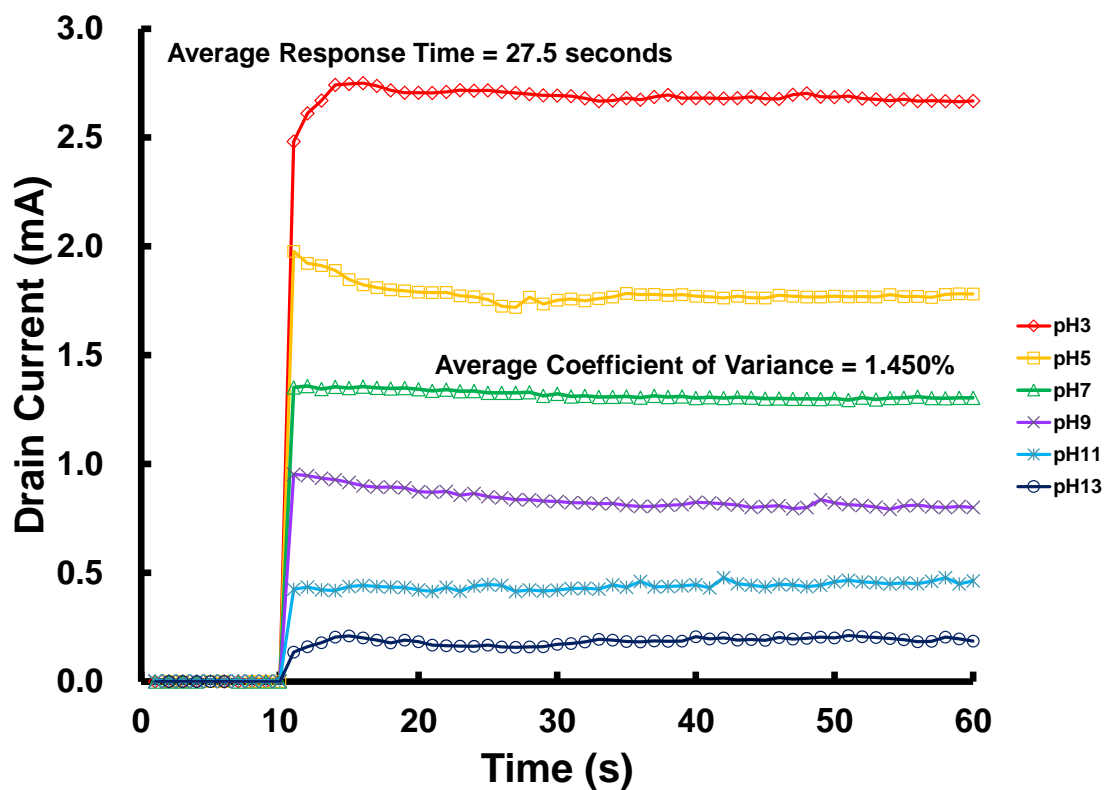


圖 4-8 On-film 氫離子量測系統響應時間偵測。在各式酸鹼環境中，從截止狀態啟動至穩定狀態擷取數據，所需的反應時間表現與達到目標值後的數據穩定度。

4.6 酸鹼環境下長時間重複性量測

市售玻璃電極式的酸鹼感測器，經常需要長時間浸泡在各式強酸強鹼或高離子濃度的溶液中，運作而不受干擾影響，但經年累月地使用下來，高成本的玻璃電極，還是容易因惡劣的工作環境導致耗損。因此一組高效能的氫離子感測系統，不僅要能在一定的時間內穩定量測，不受環境的改變而干擾，損壞時更換成本還能大幅降低，因此本研究所開發出的兩種量測系統下，均使用可拋棄式的低成本導電觸控薄膜，成功降低量測花費。而在本節實驗中更設計出兩組實驗，以印證本研究的量測系統，能在一定時間內穩定運作，以符合成為一個高效能感測器所需的條件。

在 4.6.1 節將會在 Off-film 的系統下，測定其感測薄膜的耐用程度，觀察在單一固定的酸鹼值環境中，其長時間的輸出訊號變異量，判斷系統是否能一直保持穩定。接續的 4.6.2 節中，則在 On-film 系統下，證明本研究所設計之氫離子量測元件，能承受長時間內，不斷地轉換環境溶液酸鹼值，進行循環式的量測，並針對特定酸鹼值點，觀察其輸出訊號偏移量、滯移率多寡。

4.6.1 固定酸鹼值長時間量測分析

為了探討本研究之感測系統，在長時間固定環境下連續量測，是否會造成感測端材料受到腐蝕而損壞。導致量測訊號產生浮動，而無法有效偵測正確酸鹼值，因此在系統感測薄膜損壞前，是否能保有其穩定度，為重要的課題之一。故本研究在此節設計之實驗，主要為用來探討在 Off-film 系統下，搭配 EGFET 架構的導電觸控薄膜，在酸鹼值為 pH4、pH7、pH10 的待測溶液中，固定環境下連續量測一千秒，每秒紀錄一個數據點，計算其 1000 個數據值的變異量，分析誤差值大小。

從圖 4-9 中可得知，分別在利用去離子水、氫氧化鈉和鹽酸所調配出來的酸性 (pH4)、中性 (pH7) 和鹼性 (pH10) 的環境中，長時間連續量測，時間約為 17 分鐘，設定這樣的時間間距，用意是為了囊括一般使用者，一次完整量測所需的時間，並計算其變異係數。結果顯示，在酸性環境中，其變異係數誤差為 0.89%，在中性水溶

液環境中，變異係數則降至0.75%，而在鹼性溶液狀態下量測，變異係數則會提升至0.94%，在酸鹼性的環境中，誤差值會略高於中性的主要原因，推斷為薄膜在非中性溶液中，容易因感測薄膜受到化學作用的侵蝕，而導致薄膜表面產生肉眼所觀察不到的些微缺陷，以至於輸出電流值浮動較明顯。在之後4.7節中會透過電子掃描式顯微鏡，觀察薄膜使用前後之表面結構差異，加以分析比較。總結在三種環境長時間量測統計下來，其Off-film系統誤差值均小於1%，證明搭配EGFET系統導電觸控薄膜應用在水溶液氫離子感測，擁有非常高的穩定性效能。

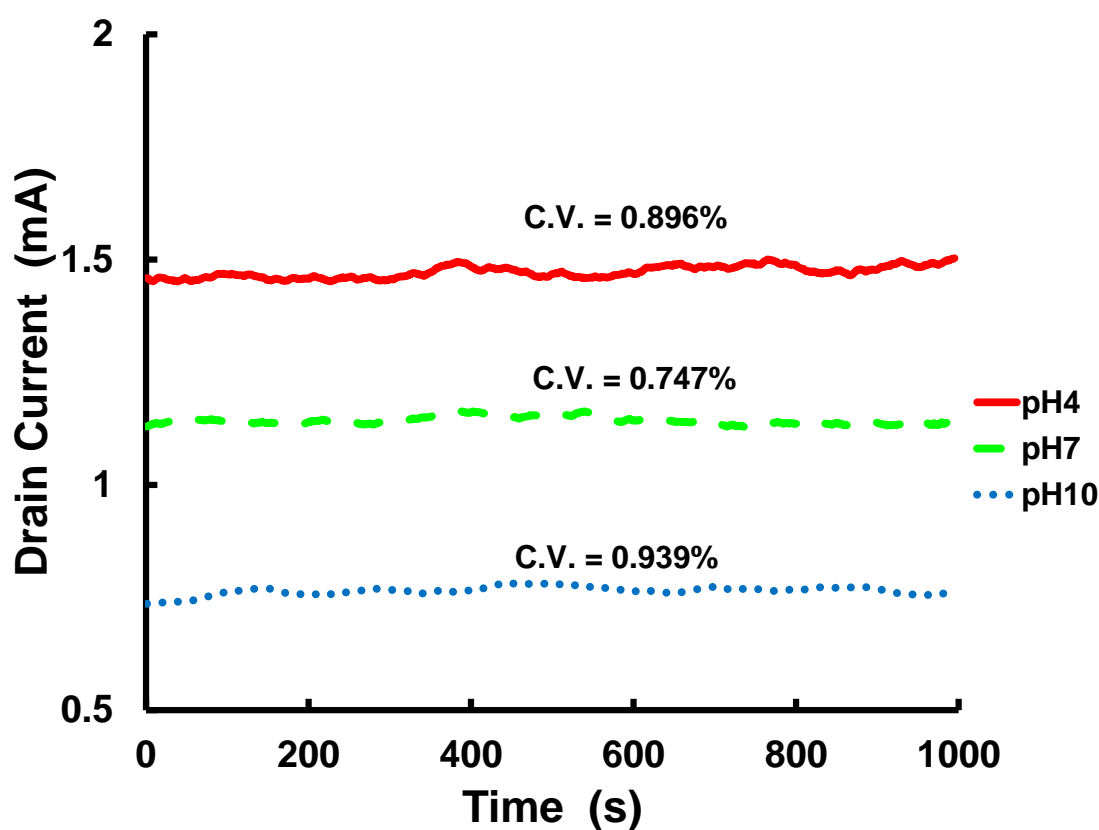


圖 4-9 在 Off-film 系統下，進行長時間連續量測。環境為 pH4、pH7、pH10 的待測溶液中，每一秒紀錄一數據點，探討其系統穩定度，分析變異量與平均誤差值。

4.6.2 循環式長時間量測分析

繼上一個小節，單一酸鹼值長時間連續紀錄後，將探討商用感測器也常會遇到的另一問題，在量測所需的數據前後，系統所身處於的水溶液狀態或酸鹼值環境

往往不盡一致，系統在取得目標有效數據之前，受到干擾的程度也會有所不同，此現象對於氫離子量測系統來說，也是項重要的環境干擾因素之一，造成系統產生所謂的遲滯現象(Hysteresis)，名詞解釋為結果數據不僅與當下的輸入值有關，還會受到前段輸入訊號路徑和過程的不同，而導致現行量測之輸出訊號會有不同的結果。換句話說，因一系統已經過一連串不同的輸入路徑運作後，縱使回到先前的相同的輸入訊號，也不盡然會得到相同的輸出。

因此本章節將利用酸鹼環境的改變，循環式的長時間量測方式，測試本研究系統，在長時間的量測之下，不斷改變偵測環境酸鹼值，測試其輸出訊號穩定度，是否會因時間前後量測路徑不同，造成同樣酸鹼值的條件下，產生電流滯移偏差。

實驗設計的循環方式，首先從中性的 pH7 溶液環境開始量測，儀器設定為每 10 秒取一個數據點，當取滿五個數據點之後，暫停儀器紀錄，迅速將感測薄膜表面，用去離子水潤濕過並使用無塵紙輕拭乾，快速浸泡入下一個酸鹼值 pH5 的溶液中，繼續每 10 秒量測一次，持續五次之後再重複上述步驟，換至下一個酸鹼值溶液，酸性區與鹼性區各重複一次，最終回到中性 pH7 溶液。因此本研究針對酸鹼值在通過 pH7 時，觀察其變異係數大小，結果從圖 4-10 中可得知。當 On-film 系統經過的一個酸性區域循環，路徑為 pH5、pH3、pH5 之後回到 pH7，與原先起始的酸鹼值 pH7 比較起來，變異係數為 0.481%，接著繼續往鹼性區域改變環境酸鹼值，路徑為 pH9、pH11、pH13、pH11、pH9 最後回到 pH7，在經歷過一次酸性區與一次鹼性區之後的量測誤差值，與一開始量測到 pH7 的溶液比較，變異係數來到 0.482%，整體系統在經歷兩次不同量測路徑比較下來，其變異係數在最後一次分析略大於只經歷一次酸性區的誤差值，但整體量測與起始酸鹼值的數據比較下，變異係數非常小，均小於 1%，再次證明本研究開發之系統，縱使在遲滯實驗中仍擁有極高的穩定度與微小的誤差值。

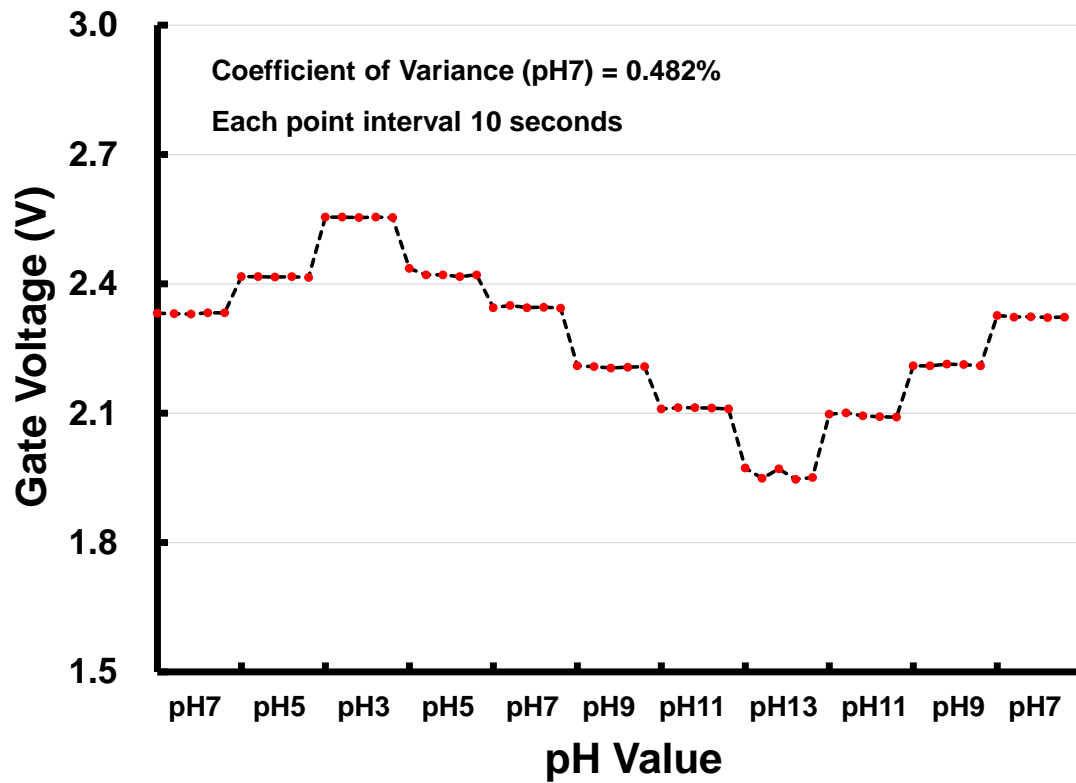


圖 4-10 使用 On-film 薄膜系統，循環式量測不同酸鹼值溶液。藉由改變量測路徑過程，觀察在與先前同樣酸鹼值條件下，系統的遲滯現象與穩定度。

4.7 混合物中離子干擾測試

一個性能良好的酸鹼感測器，不僅需要具備良好的化學感測能力和電信號轉換，整體系統對於量測環境的應變也極為重要。例如 4.6 章節所探討的長時間連續量測，測試其 Off-film 系統架構是否能穩定的連續採樣，在長時間量測下維持極低的誤差值，或是在 On-film 系統之下轉換其量測路徑，分別在經過酸性區與鹼性區之後，重新測定與原始相同酸鹼值之溶液，分析其滯移現象，印證本研究系統在兩組測試中，均能維持高穩定性，具有發展成市售商品的潛力。然而這樣的氫離子感測系統，往往不只需要在純物質的溶液中量測(去離子水、氫氧化鈉、鹽酸)，更常常需要在各式的混合物液體中進行測量，如此一來，來自溶液中各式高濃度離子的干擾便會增強，若整體感測系統沒有良好的離子選擇能力，勢必會造成偵測結果產生誤差。故本研究在此節設計出一離子干擾實驗，幫助我們分析最終的 On-film 量測系統中，是否存在著這樣的問題，而影響大小又為何，藉此幫助我們在量測前進行校正或調整。

本章節實驗設計，首先必須調配出各式帶有干擾離子的溶液，共分為三組，其中對照組即為原始量測所使用之去離子水、氫氧化鈉、鹽酸所調配出來干擾離子最少的溶液，另外兩組為測試組，其中一組則是將原始的去離子水，更換成隨手可取得的自來水，採用原因是因為此種水源在日常生活中經常使用到，也最接近民生與工業，而另一實驗組，則是為了模擬在複雜且高濃度的干擾離子水溶液中量測，如同工業排放廢水中各式的解離離子，方法為在原始調配好之溶液中加入定量的食鹽水溶液，並將整組待測溶液與生理食鹽水的比例調配成 0.1 M，最後進行三種不同溶液的酸鹼值測試比較。

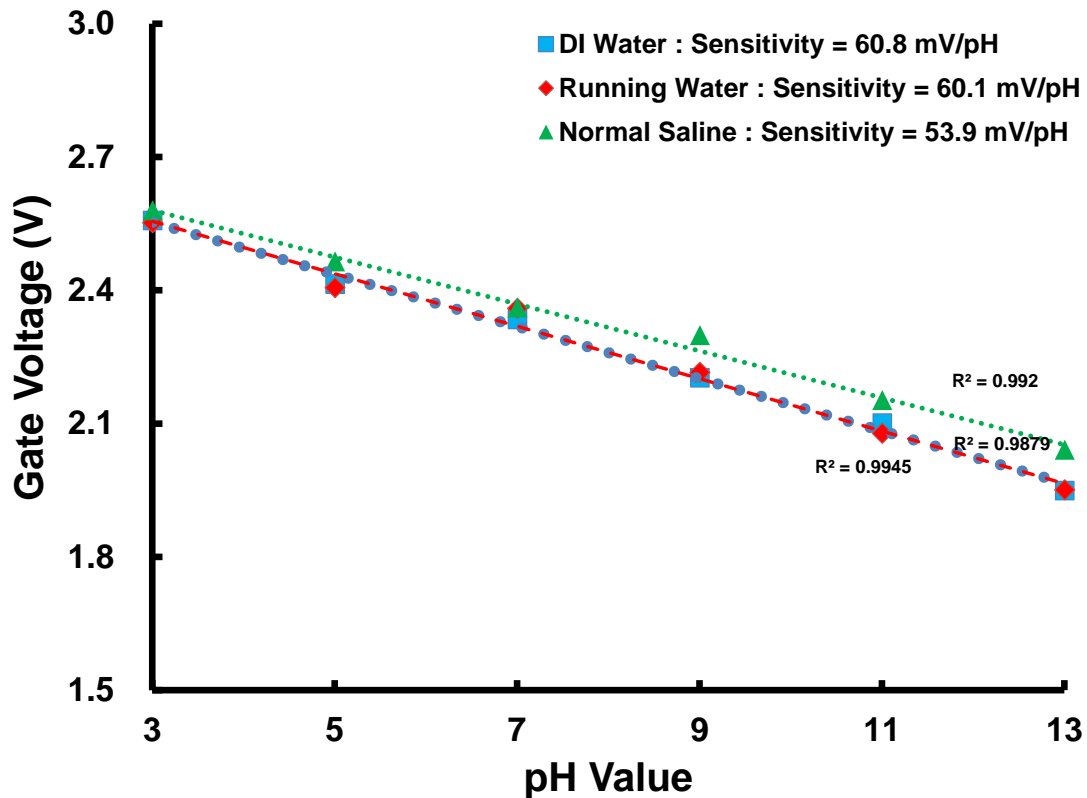


圖 4-11 在不同干擾離子濃度的環境下，進行酸鹼值量測。包含去離子水、自來水、生理食鹽水各別調製而成的樣本，觀察其數據差異。

測試結果如圖 4-11，偵測點為 pH3、pH5、pH7、pH9、pH11 和 pH13。從中可發現，在採用自來水調製而成的測試溶液中，其數據的位移量與去離子水調製的溶液相比，偏差非常微小，斜率只改變了約 0.003 的量，靈敏度只些微的調降了 0.7 mV/pH，代表本研究系統運作於未先經處理過的離子干擾溶液中，效能幾乎不受到影響，依然能維持相同靈敏度。而在另一實驗組，所採用加入了定量的食鹽水干擾溶液，使得在實驗結果上，與去離子水調配而成的待測溶液相比，特別是在鹼性區域，造成些微的影響，酸鹼值 pH9、pH11 和 pH13 三點的等效電壓平均位移 0.080 V，從靈敏度可看出降低至 53.6 mV/pH，整體斜率改變至 -0.528，與對照組數據值相差約 0.06。加入了食鹽水溶液的干擾源，造成量測在鹼性區產生些微偏差的現象，同樣在市售商用的離子選擇玻璃電極上也看的到。在 1957 年由 Eisenman 等學者提出[10]，根據 1937 年 Nicolskii 學者所提出的理論加以推導，當水溶液中存在

除了氫離子以外的鹼金族離子時，離子選擇薄膜的表面電勢會改變成如下公式而非 2.2 章所提到的理想狀態：

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left[(A^+)^{\frac{1}{n}} + K_n^{\frac{1}{n}} (B^+)^{\frac{1}{n}} \right]^n \dots\dots\dots(4.1)$$

A⁺和 B⁺代表溶液中感測區周圍的離子，包含鈉離子(Na⁺)、鉀離子(Ka⁺)等均會造成輸出等效電壓偏移提升，但在本研究系統中，測量結果顯示，電壓飄移量並不大，且靈敏度仍能維持住在 50 mV/pH 以上，且各酸鹼值數據不會互相重疊影響判別，印證本研究系統足以運作在高離子濃度干擾的環境之下。

4.8 ESEM 表面觀察與 EDAX 組成分析

在經過以上各式的實驗測試，已從中得知本研究系統效能，包含量測範圍、靈敏度、線性可預期度、感測面積影響、長時間量測影響和離子干擾測試。但為了能更準確的觀察薄膜在使用前後之表面結構差異，及薄膜使用壽命等，在此節本研究設計將使用前和使用後之感測薄膜，送入環境掃描式電子顯微鏡(Environmental Scanning Electron Microscope, ESEM)，觀察感測薄膜表面結構，分析未使用與使用不同時間後之變異。

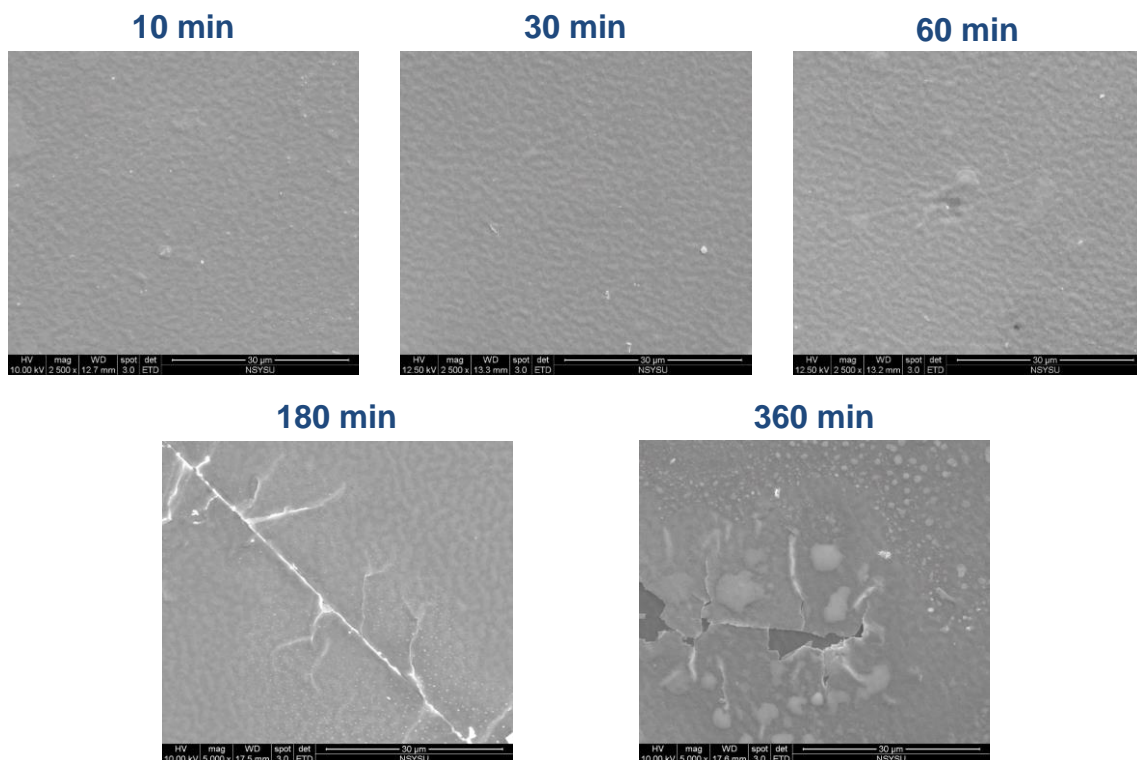


圖 4-12 環境掃描式電子顯微鏡觀察薄膜表面狀態。樣本分別為全新未經使用，和使用 10、30、60、180、360 分鐘後的感測薄膜，其表面結構差異。

比較方法共分為五種樣本，分別為在 Off-film 系統中使用 0 分鐘、10 分鐘、30 分鐘、60 分鐘、180 分鐘和 360 分鐘後，使用去離子水稍微洗淨，50°C烘箱放置 5 分鐘，使其烘乾並切割成為樣本，進入環境掃描式電子顯微鏡觀察，其設備型號為 FEI Quanta 200 Environmental Scanning Electron Microscope，本研究所使用的功能，包含微細組織形態觀察分析和化學元素成份定性分析(Energy-dispersive X-

ray spectroscopy, EDAX), 表面微結構觀察如圖 4-12。在全新未使用的薄膜部分, 可觀察到表面非常平坦, 只有些微的波浪微起伏結構, 是透過濺鍍沉積成形的氧化銻錫薄膜, 而在使用過後 30 和 60 分鐘, 可發現與全新未使用的薄膜相比, 表面結構差異不大, 並無損壞或裂痕, 只有使用過後沾附的一些顆粒雜質, 證明此種拋棄式感測薄膜, 在使用一小時以內, 表面結構不會產生劇烈的變化, 更加印證本研究感測系統的穩定性, 在一定的使用時間內均能維持相同效能, 不會因薄膜損耗產生訊號衰變。接續在測試使用三小時與六小時過後的兩種感測薄膜樣本, 從電子顯微鏡圖中顯示, 使用過 180 分鐘的感測薄膜, 開始在表面產生明顯的裂痕, 在使用過後 360 分鐘後, 薄膜則是開始從較深的裂痕處產生剝離, 由此證明此感測薄膜至少存有一至三小時的穩定壽命, 從 EDAX 的角度去探討, 結果如圖 4-13。透過分析薄膜組成的氧(O)、矽(Si)、銻(Nb)、銻(In)、錫(Sn)等幾個元素佔比, 也可發現在全新的薄膜上與使用過 60 分鐘的薄膜比較, 元素組成百分比幾乎沒造成任何變化。總結以上結果, 對於單次拋棄型的系統來說, 本研究擁有相對持久的高效能時間。

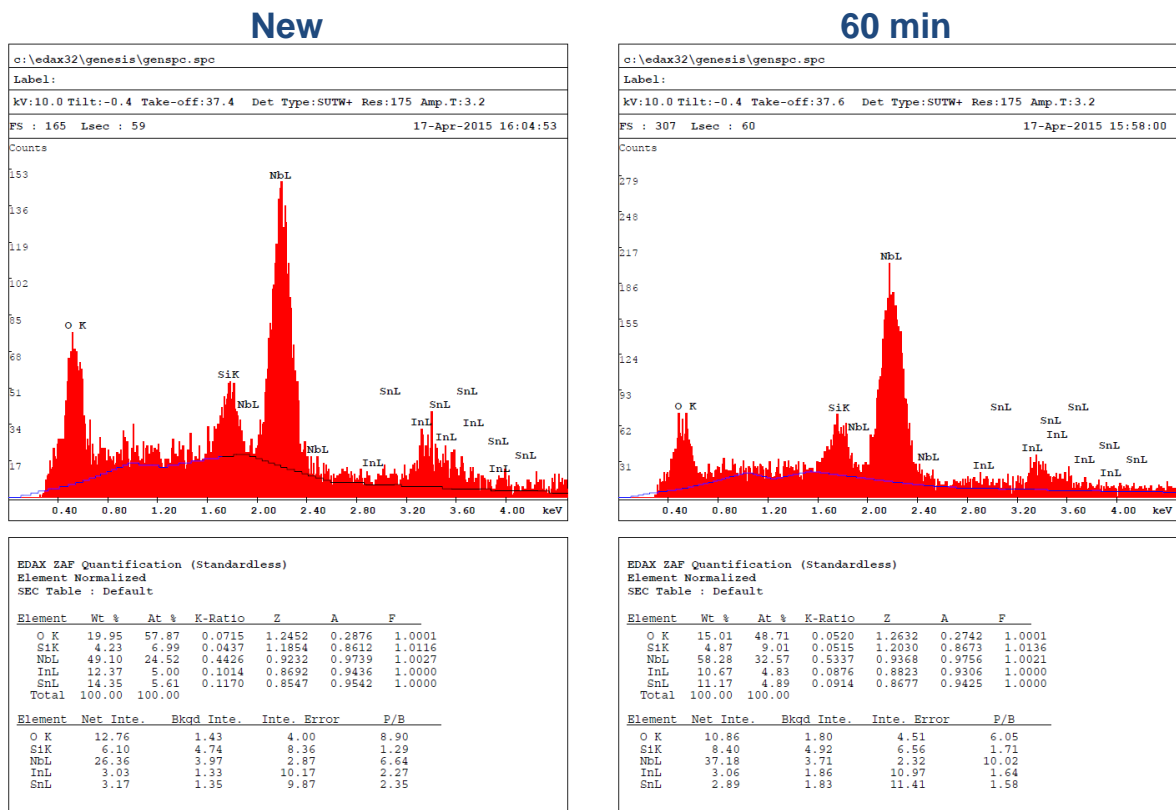


圖 4-13 使用 EDAX 分析本研究薄膜。使用前與使用 60 分鐘後的元素組成差異。

4.9 後端轉換電路模擬

一個完整的感測系統，不僅要擁有良好的化學感測特性，後端的電路轉換也佔非常重要的比重。EGFET 搭配上導電觸控薄膜作為氫離子酸鹼感測器，在經歷以上章節各式實驗驗證，可得知本研究系統為一個高效能且低成本，且對於開發成可攜式量測裝置有極大優勢的感測系統，但類似 ISFET 的感測架構也會有其缺點，例如此系統轉化而成的電訊號輸出因受限於 MOSFET 的架構，只能為電流輸出，需透過對照電晶體特性曲線，自行轉換成等效電壓，但一般市售的感測器多均為電壓輸出，不受感測薄膜對應之電晶體轉換特性所限制，即可大幅的提升靈敏度效能，此為一大優勢。因此在此節，本研究將設計一電路，將原本電晶體偵測到的輸出電流，保留本身 C0003 電晶體高互導質的特性，開極電壓對通道電流的放大轉換，直接將輸出電流穩定轉換成輸出電壓值(V_o)，不僅不用再透過人工對照轉換，還因保留了電晶體的高互導特性而大幅提升了系統靈敏度。

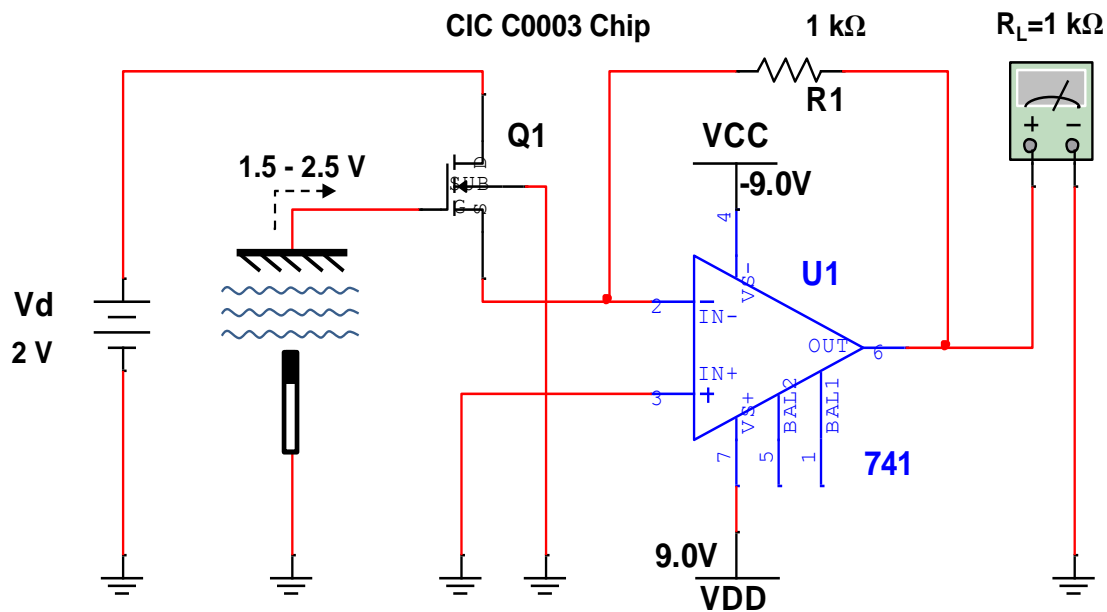


圖 4-14 在原始的 EGFET 感測架構中，加入透過放大器組成的電流轉電壓電路。成功將靈敏度大幅提升，並保留住晶片高互導值特性。

本研究設計之系統電路模型如圖 4-14，前端由左至右同樣為給予汲極端 2 V

的電壓，控制其電晶體運作在飽和區，閘極端則直接給予閘極端電壓 1.5 V 到 2.5 V 的穩定電壓，模擬酸鹼溶液在給予一個電位勢之後，吸附在薄膜上之整體等效電壓，而後端的轉換電路，則是將原本接地的源極端，改接上運算放大器(Operational Amplifier)型號為 $\mu A741$ 的反向輸入端(inverting input)，並從輸出端串接一個負回授電阻到反向輸入端，正向輸入端則對其接地。且為了使整個裝置為可攜式的，因此放大器的正負電源端分別用電池給予+9 V 與-9 V 的電壓使 $\mu A741$ 導通運作，往後參考電極端與汲極端的電壓源也可從此分壓出來，便可完全屏除儀器使本研究系統在體積最小化的狀態下運作，最後在輸出端量測負載電阻(1 k Ω)的電壓值，分析其結果。

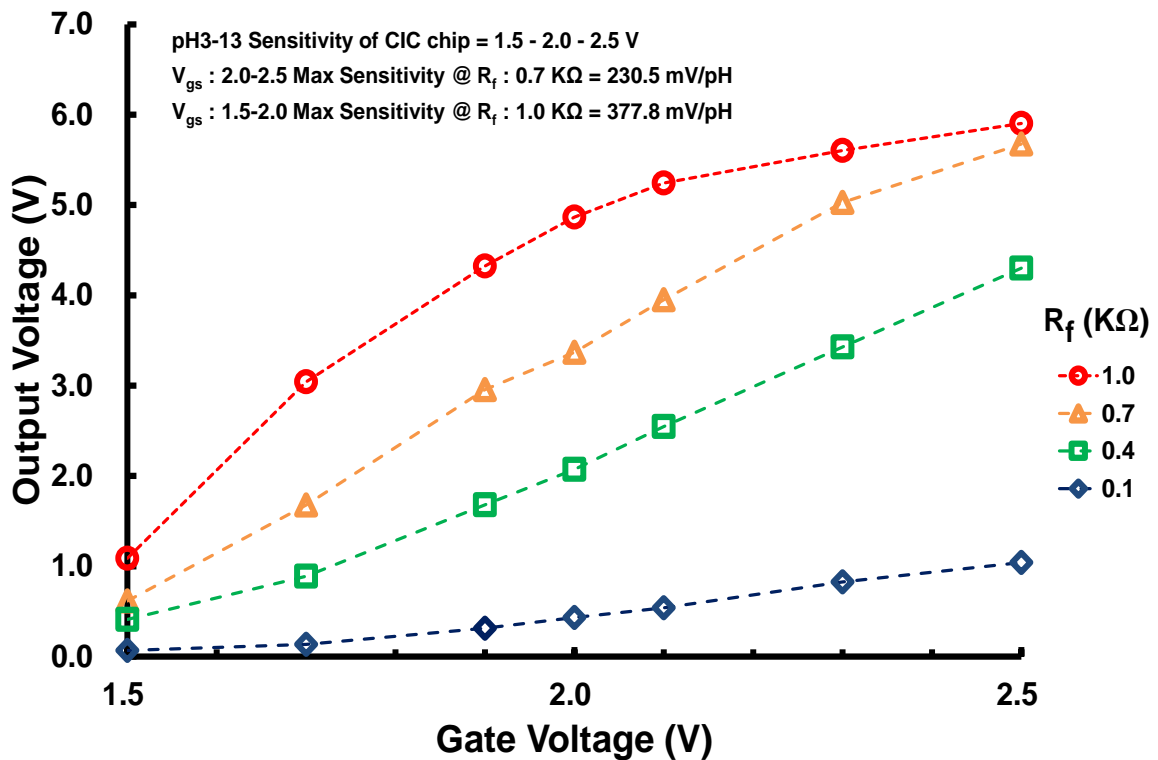


圖 4-15 測試輸出電流轉換電壓放大電路。改變負回授電阻 0.1 k Ω 、0.4 k Ω 、0.7 k Ω 、1.0 k Ω ，在酸鹼值 pH3 到 pH13 的等效電壓區間中，觀察系統輸出增益變化，分析最大靈敏度區間與其對應電阻值。

電路測試結果如圖 4-15，本研究設計改變負回授端的電阻值區間，從 0.1 k Ω 、

0.4 k Ω 、0.7 k Ω 、1.0 k Ω ，在使用電池驅動放大器的有限電壓範圍中，找尋出最佳放大效果。測試結果顯示，在酸鹼值 pH3 到 pH13 的等效電壓 1.5 V 到 2.5 V 區間中，薄膜等效電壓區間為 1.5 V 到 2.0 V 時，最大的靈敏度座落於 R_1 等於 1 k Ω ，靈敏度增加到 377.8 mV/pH，與未經過轉換電路的系統相比，提升超過 6 倍。而在 2.0 V 到 2.5 V 的等效電壓區間時，負回授電阻在 0.7 k Ω 有最大的靈敏度 230.5 mV/pH，也有效提升了約 4 倍，因此透過此方法設計之轉換電路，不僅能將輸出電流值轉換成電壓訊號，更能保留住電晶體本身優秀的高閘極電壓對通道電流互導值，大幅提升了感測系統靈敏度。且改良過的後端電路因為輸出訊號放大，不再需要在透過高解析度的大型儀器偵測，單純使用兩顆 9 V 電池的電壓源與其分壓，訊號輸出端搭配上數位電表顯示，便可使整體系統穩定運作，真正成為一可攜式裝置。

第五章 結論與未來展望

5.1 結論

本研究成功以延伸閘極式場效應電晶體，結合導電觸控薄膜，開發出水中氫離子濃度感測器 Off-film 與 On-film 系統，感測薄膜端材料我們選擇的是可工業量產化之觸控薄膜，成本極低且特性一致。在 Off-film 系統中，測試 EGFET 架構下感測薄膜特性，後端電訊號轉換 IC 採用市售 CD4007 電晶體，電路接法為將 IC 內部三組 N 型電晶體並聯，閘極端連結到導電觸控薄膜，汲極端給予固定電位，控制電晶體運作在飽和區，將感測薄膜與參考電極浸入待測溶液中，即可開始量測，觀察輸出通道電流判斷其酸鹼值。在 On-film 架構下，更將原本使用的商用參考電極，透過後製程的方式，直接整合在薄膜上取代，不僅能降低訊雜比，更能大幅降低體積占比，成為一個可攜式的氫離子感測元件，因此本研究設計多組實驗測試兩系統效能，結果如下：

- (一) 在後端的電訊號轉換部分，在 4.1 節本研究採用了市售 IC 電晶體 CD4007 與委託 CIC 設計之 C0003 晶片，分別量測其特性曲線，從中得知，一般市售 CD4007 電晶體 IC 其閘極電壓對通道電流的互導值為 0.8133 mA/V，而從 Off-film 系統改良至 On-film 系統的 C0003 電晶體晶片，不僅因封裝設置方式不同，大幅降低其體積與雜訊，特性曲線的互導值也因此提升為 2.156 mA/V。但若沒有透過有效的電路設計，將輸出電流值轉換成電壓值，就無法有效保存其晶片的高互導值特性，因此透過 4.9 節之放大轉換電路，不僅將輸出電流成功轉換成輸出電壓值表現，更有效提升本研究感測系統靈敏度到達 377 mV/pH，與透過原始電晶體特性曲線，自行對照轉換相比，約提升了 4 至 6 倍。
- (二) 在感測器基本效能測試部分，本研究測量了由去離子水、氫氧化鈉、鹽酸所調配出的待測溶液，從 4.2 節中量測結果分析。本研究系統感測器最大可量測的酸鹼範圍，可從 pH3 到達 pH13，Off-film 系統下的靈敏度可到達 59.08 mV/pH，線性度則為 0.9938，而在 On-film 系統下靈敏度可到達 60.90 mV/pH，線性

度則可達 0.9915。在本研究開發的兩系統中，均能維持高靈敏度與高線性可預
期度。在 4.3 節針對感測薄膜面積大小的量測，從結果得知最小可運作面積的
尺寸大小為長寬 8 mm，總面積為 128 mm²，隨著面積的增大靈敏度也會隨之
增加，經過分析後得到的最佳感測面積大小為 229 mm²，能在每單位面積下提
供最大的等效電壓值。針對參考電極與薄膜間距離的分析，結果如 4.4 節，在
其它參數都維持固定的狀態下，測試距離 50 mm 到 10 mm，可發現輸出訊號
值並不會有劇烈的改變，變異量均在 0% 到 3.5% 之間，推測較可能為手動改變
距離時所造成的誤差。


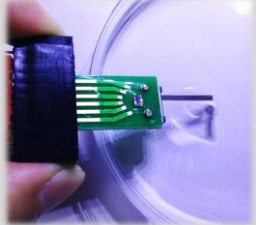
(三) 在系統響應時間與長時間量測的研究部分，結果如 4.5 和 4.6 節。在反應時間
偵測的部分，使系統從截止關閉狀態開始量測，至導通飽和並取得有效數據值
所需時間，在到達目標數據值 70% 時，本研究系統耗時均遠小於 1 秒，達到
取得有效數據值 100% 所需的平均時間則為 27.5 秒，與市售的酸鹼感測器相
比，所需花費時間較短，且到達之後的持續數據值也非常穩定，平均變異係數
約為 1.450%。而在長時間的量測下，分為單一環境長時間連續量測與不同量
測路徑兩種方式，在固定酸鹼值的環境下，每秒一次長時間量測，持續 1000
秒，變異係數在酸、中、鹼性區均小於 1%，而在經歷酸性區與鹼性區不同路
徑的量測之後，再回到 pH7 量測其變異係數也不超過 0.5%。在 4.8 節更將使
用過後的感測薄膜，送入電子顯微鏡下觀察表面結構的改變，從影像中更可得
知，在使用過 60 分鐘之後的感測薄膜，其表面並無明顯的差異。從 EDAX 量
測分析其元素組成變化量，也再次印證並無太大的改變，從以上實驗均可證明，
本研究系統擁有良好的反應速率效能與長時間的高穩定性。

(四) 在 4.7 節中，為了模擬商用酸鹼感測器常會遇到的高離子濃度干擾工作環境，
因此本研究調製了帶有各式不同干擾離子的待測溶液，測試本研究的感測系
統受到影響程度。結果顯示，在自來水調配而成的溶液中與原始溶液環境相比，
並無太大的差異，斜率只改變了約 0.003 的量，靈敏度也只稍微的調降了 0.7
mV/pH，而在食鹽水溶液調製而成的樣本部分，輸出訊號在鹼性區有較大的偏

移，等效電壓平均位移約 0.080 V，靈敏度降低至 53.6 mV/pH，整體斜率改變至 -0.528，但對酸鹼值讀取來說，並不會使數據產生重疊的狀況，進而影響判別，證明本研究系統在高離子干擾的環境下，仍然可正常且穩定的運作。

總結以上所有實驗，可得知本研究所開發之可拋棄式氫離子感測系統，擁有良好的靈敏度、線性度、穩定度，在響應時間分析上所需的反應時間極短，且對於干擾離子的抵抗能力也佳，最後加入了轉換放大電路更可使本研究系統成為一獨立運作裝置，與市售酸鹼感測器比較，分析如表 5-1。結果顯示，不管是在成本、系統體積重量、反應時間、維護成本、樣本需求量等，均優於現行市面上所使用的感測裝置，甚至一台市售儀器所需的成本，足以讓我們更換感測薄膜達一萬次以上，這樣成本的巨大差異更能突顯本研究所開發之系統，商品化可行性之優勢。

表 5-1 本研究系統與市售酸鹼感測器優勢比較。包含成本、體積、反應時間、維護費用、樣本需求量等。

	Commercial pH Sensor	On-Film System Sensor
		
Costs	NT\$ 5,000-20,000	NT\$ 10-30
Dimensions	165 × 200 × 70 mm	50 × 50 mm
Weight	700 g	130 g (include power)
Response time	30-120 s	1-20 s
Maintenance	Yes	No
Sample Amount	Large	Less

5.2 未來展望

本研究從一開始發展出的 Off-film 架構至後期的 On-film 系統，均擁有良好的感測效能與偵測特性，且因整合式薄膜，使整體系統體積縮小，量測架構搭配電訊號轉換晶片以符合可攜式感測元件所需條件。後期透過後端電路改良實測，可有效將感測靈敏度放大並省去人工對照轉換步驟，因此未來發展方向可分為幾個要點：

- (一) 已完成整體量測架構設計包含後端改良電路的氫離子感測器，需要透過電路板佈局輸出，才能有效的實行 Lab on Chip 計畫，整體設計需包含載置兩顆 9 V 電池的空間，分別給予放大器+9 V 與-9 V 的電源，並分壓出兩組 2.5 V 的電壓源，分別給予參考電極端與汲極端(為求電路簡化，汲極電壓只要運作在飽和區即可)，電壓輸出端再搭配上一個兩位數的數位電表，雖然佈局出這樣的一個載置電路板會使整體體積相較於 On-film 系統放大，但可使本研究系統完全拋棄後端量測儀器(Agilent 4142B、電表)，達到商品化的效益。
- (二) ISFET 與 EGFET 是一個特性良好的電訊號轉換裝置，若搭配上本研究感測薄膜，只單純利用於水溶液中的氫離子量測實在有點大材小用，若能在 On-film 的系統架構下，藉由在延伸出來的閘極金屬端上，利用各種固定方式，批覆上一層專一性極高的生物因子(酵素酶、抗原抗體等)，再透過前人所開發的微流道整合封裝技術，先行對待測溶液通透篩選，即可使難以量測的生物因子，透過本研究系統，輕易偵測到，使其成為一多工晶片，提升發展價值。

參考文獻

- [1] D. Briand, B. van der Schoot, N. F. de Rooij, H. Sundgren, and I. Lundstrom, "A low-power micromachined MOSFET gas sensor" *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 9, pp. 303-308, 2000.
- [2] H. Sundgren, I. Lundström, F. Winqvist, I. Lukkari, R. Carlsson, and S. Wold, "Evaluation of a multiple gas mixture with a simple MOSFET gas sensor array and pattern recognition" *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 2, pp. 115-123, 1990.
- [3] K. Arshak, E. Moore, G. Lyons, J. Harris, and S. Clifford, "A review of gas sensors employed in electronic nose applications" *Sensor Review*, vol. 24, pp. 181-198, 2004.
- [4] Z.-H. Zhang, Y.-H. Zhang, L.-T. Liu, and T.-L. Ren, "A novel MEMS pressure sensor with MOSFET on chip" *IEEE Sensors coference*, 2008, pp. 1564-1567.
- [5] Y.-S. Chiu, C.-Y. Tseng, and C.-T. Lee, "Nanostructured EGFET pH sensors with surface-passivated ZnO thin-film and nanorod array" *IEEE Sensors Journal*, vol. 12, pp. 930-934, 2012.
- [6] C.-E. Lue, I.-S. Wang, C.-H. Huang, Y.-T. Shiao, H.-C. Wang, C.-M. Yang, *et al.*, "pH sensing reliability of flexible ITO/PET electrodes on EGFETs prepared by a roll-to-roll process" *Microelectronics Reliability*, vol. 52, pp. 1651-1654, 2012.
- [7] S.-K. Lee, Y.-S. Sohn, and S.-Y. Choi, "Fabrication characteristics of Al₂O₃ pH-Ion sensitive field effect transistor fabricated using atomic layer deposition and sputter" *Sensor Letters*, vol. 9, pp. 3-6, 2011.
- [8] W. B. Jensen, "The symbol for pH" *Journal of Chemical Education*, vol. 81, p. 21, 2004.
- [9] R. G. Bates, "Determination of pH: theory and practice" *Determination of pH: theory and practice.*, 1964.

- [10] G. Eisenman, "Cation selective glass electrodes and their mode of operation" *Biophysical Journal*, vol. 2, pp. 259-323, 1962.
- [11] J. Carr and J. Brown, "Introduction to biomedical equipment technology" Prentice Hall, 1993
- [12] P. Bergveld, "Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements" *IEEE Transactions on Biomedical engineering*, pp. 70-71, 1970.
- [13] P. Bergveld, "Thirty years of ISFETOLOGY: What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years" *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 88, pp. 1-20, 2003.
- [14] Z. Baccar, N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, H. Jaffrezic, G. Marest, and A. Plantier, "K⁺-ISFET type microsensors fabricated by ion implantation" *Materials chemistry and physics*, vol. 48, pp. 56-59, 1997.
- [15] Y. Sanada, T. Akiyama, Y. Ujihira, and E. Niki, "Preparation of Na⁺-selective electrodes by ion-implantation of lithium and silicon into single-crystal alumina wafer and its application to the production of ISFET" *Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie*, vol. 312, pp. 526-529, 1982.
- [16] A. Bratov, N. Abramova, C. Domínguez, and A. Baldi, "Ion-selective field effect transistor (ISFET)-based calcium ion sensor with photocured polyurethane membrane suitable for ionised calcium determination in milk" *Analytica chimica acta*, vol. 408, pp. 57-64, 2000.
- [17] S.-K. Lee and S.-Y. Choi, "Improvement of Drift Characteristic to Continuously Measure Al₂O₃ pH-ISFET with the Protective Structure" *Meeting Abstracts*, 2010, pp. 38-38.
- [18] S.-K. Lee, Y.-S. Sohn, and S.-Y. Choi, "Fabrication characteristics of Al₂O₃ pH-Ion sensitive field effect transistor fabricated using atomic layer deposition and sputter"

Sensor Letters, vol. 9, pp. 3-6, 2011.

- [19] C.-E. Lue, C.-S. Lai, I. Wang, and C.-M. Yang, "Sensitivity of trapping effect on Si₃N₄ sensing membrane for ion sensitive field effect transistor/reference field effect transistor pair application" *Sensor Letters*, vol. 8, pp. 725-729, 2010.
- [20] R. R. Jarmin, L. Y. Khuan, H. Hashim, A. Ahmad, and M. Mazzuan, "A new pspice macro model for electrolyte insulator interface based Si₃N₄ Field Effect transistor responsive to H⁺ ion concentration for biomedical sensor" *Biomedical Engineering and Sciences(IECBES) on 2010 IEEE EMBS Conference*, 2010, pp. 505-508.
- [21] I. Lundström, S. Shivaraman, C. Svensson, and L. Lundkvist, "A hydrogen-sensitive MOS field-effect transistor" *Applied Physics Letters*, vol. 26, pp. 55-57, 1975.
- [22] U. Lampe, E. Simon, R. Pohle, M. Fleischer, H. Meixner, H.-P. Frerichs, *et al.*, "GasFET for the detection of reducing gases" *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 111, pp. 106-110, 2005.
- [23] M. Fleischer, B. Ostrick, R. Pohle, E. Simon, H. Meixner, C. Bilger, *et al.*, "Low-power gas sensors based on work-function measurement in low-cost hybrid flip-chip technology" *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 80, pp. 169-173, 2001.
- [24] R. Pohle, E. Simon, R. Schneider, M. Fleischer, R. Sollacher, H. Gao, *et al.*, "Fire detection with low power fet gas sensors" *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 120, pp. 669-672, 2007.
- [25] T. Matsuo and M. Esashi, "Methods of ISFET fabrication" *Sensors and Actuators*, vol. 1, pp. 77-96, 1981.
- [26] B. Liu, Y. Su, and S. Chen, "Ion-sensitive field-effect transistor with silicon nitride gate for pH sensing" *International Journal of Electronics Theoretical and Experimental*, vol. 67, pp. 59-63, 1989.
- [27] A. Topkar and R. Lal, "Effect of electrolyte exposure on silicon dioxide in

- electrolyte-oxide-semiconductor structures" *Thin Solid Films*, vol. 232, pp. 265-270, 1993.
- [28] L. Bousse, S. Mostarshed, B. van der Schoot, and N. De Rooij, "Comparison of the hysteresis of Ta₂O₅ and Si₃N₄ pH-sensing insulators" *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 17, pp. 157-164, 1994.
- [29] R. Smith and D. Scott, "An integrated sensor for electrochemical measurements" *Biomedical Engineering on IEEE Transactions*, pp. 83-90, 1986.
- [30] R. vanHal, P. Bergveld, and J. Engbersen, "Fabrication and packaging of Mesa ISFETs" *Sensors and Materials*, vol. 8, pp. 455-468, 1996.
- [31] J.-C. Chou and C.-Y. Weng, "Sensitivity and hysteresis effect in Al₂O₃ gate pH-ISFET" *Materials Chemistry and Physics*, vol. 71, pp. 120-124, 2001.
- [32] L. Bousse, D. Hafeman, and N. Tran, "Time-dependence of the chemical response of silicon nitride surfaces" *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 1, pp. 361-367, 1990.
- [33] W. Olthuis, J. Luo, B. Van der Schoot, J. Bomer, and P. Bergveld, "Dynamic behaviour of ISFET-based sensor-actuator systems" *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 1, pp. 416-420, 1990.
- [34] A. Mroz, "Disposable reference electrode" *Analyst*, vol. 123, pp. 1373-1376, 1998.
- [35] S. Collins, "Practical limits for solid-state reference electrodes" *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 10, pp. 169-178, 1993.
- [36] Y. Kato, K. Yoshikawa, and M. Kitora, "Temperature-dependent dynamic response enables the qualification and quantification of gases by a single sensor" *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 40, pp. 33-37, 1997.
- [37] W. Gui-Hua, Y. Dun, and W. Yao-Lin, "ISFET temperature characteristics" *Sensors and Actuators*, vol. 11, pp. 221-237, 1987.
- [38] M. J. Schöning and A. Poghossian, "Bio FEDs (Field-Effect Devices): State-of-

- the-Art and New Directions" *Electroanalysis*, vol. 18, pp. 1893-1900, 2006.
- [39] D. Pijanowska and W. Torbicz, "Biosensors for bioanalytical applications" *Technical Sciences*, vol. 53, 2005.
- [40] S. Caras and J. Janata, "Field effect transistor sensitive to penicillin" *Analytical Chemistry*, vol. 52, pp. 1935-1937, 1980.
- [41] J. Janata, "Chemically sensitive field effect transistor" *United States Patent*, US4411741 A, 1983.
- [42] C. Cané, A. Götz, A. Merlos, I. Gracia, A. Errachid, P. Losantos, *et al.*, "Multilayer ISFET membranes for microsystems applications" *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 35, pp. 136-140, 1996.
- [43] A. P. Soldatkin, J. Montoriol, W. Sant, C. Martelet, and N. Jaffrezic-Renault, "Creatinine sensitive biosensor based on ISFETs and creatinine deiminase immobilised in BSA membrane" *Talanta*, vol. 58, pp. 351-357, 2002.
- [44] B. Premanode and C. Toumazou, "A novel, low power biosensor for real time monitoring of creatinine and urea in peritoneal dialysis" *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 120, pp. 732-735, 2007.
- [45] M. Yuqing, G. Jianguo, and C. Jianrong, "Ion sensitive field effect transducer-based biosensors" *Biotechnology advances*, vol. 21, pp. 527-534, 2003.
- [46] P. B. Lippa, L. J. Sokoll, and D. W. Chan, "Immunosensors—principles and applications to clinical chemistry" *Clinica Chimica Acta*, vol. 314, pp. 1-26, 2001.
- [47] Y.-C. Wu, S.-J. Wu, and C.-H. Lin, "Mass-produced polyethylene-terephthalate film coated with tantalum pentoxide for pH measurement under ISFET detection configuration" *Microsystem Technologies*, pp. 1-6, 2015.
- [48] L. Bousse and P. Bergveld, "The role of buried OH sites in the response mechanism of inorganic-gate pH-sensitive ISFETs" *Sensors and Actuators*, vol. 6, pp. 65-78, 1984.

- [49] J. Stoof and J. Kebabian, "Two dopamine receptors: biochemistry, physiology and pharmacology" *Life Sciences*, vol. 35, pp. 2281-2296, 1984.
- [50] 王俊傑, "離子感測場效應電晶體與微流體晶片平面化封裝技術及其於酸鹼與流速感測之應用" 中山大學機械與機電工程學系研究所學位論文, pp. 1-83, 2014.
- [51] J. Janata, "Electrochemistry of chemically sensitive field effect transistors" *Sensors and Actuators*, vol. 4, pp. 255-265, 1983.
- [52] I. Lauks, P. Chan, and D. Babic, "The extended gate chemically sensitive field effect transistor as multi-species microprobe" *Sensors and Actuators*, vol. 4, pp. 291-298, 1983.
- [53] T. Katsube, T. Araki, M. Hara, T. Yaji, S. Kobayashi, and K. Suzuki, "A multi-species biosensor with extended-gate field effect transistors" *Proceedings of the 6th Sensor Symposium*, 1986, pp. 211-214.
- [54] L.-T. Yin, J.-C. Chou, W.-Y. Chung, T.-P. Sun, and S.-K. Hsiung, "Separate structure extended gate H⁺-ion sensitive field effect transistor on a glass substrate" *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 71, pp. 106-111, 2000.
- [55] 洪文進, 郭書瑋, 許登貴, 萬明安, and 蘇昭瑾, "ITO 透明導電薄膜: 從發展與應用到製備與分析" *Chinese Chemical Society, Taipei*, vol. 63, pp. 409-418, 2005.
- [56] A. Hattori, H. Tachibana, N. Yoshiike, and A. Yoshida, "Ozone sensor made by dip coating method" *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 77, pp. 120-125, 1999.
- [57] H. Yumoto, T. Inoue, S. Li, T. Sako, and K. Nishiyama, "Application of ITO films to photocatalysis" *Thin Solid Films*, vol. 345, pp. 38-41, 1999.
- [58] S. Noguchi and H. Sakata, "Electrical properties of undoped In₂O₃ films prepared by reactive evaporation" *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1959, pp. 196-201.
- [59] H. J. J. Boort, R. Groth, and G. M. J. De Neve, "Method of manufacturing glass

articles having a heat-reflecting film" *United States Patent*, US3666534 A, 1972.

- [60] 黃崇傑, "有機薄膜化能帶邊緣型光子晶體雷射之發光特性研究" 清華大學光電工程研究所學位論文, pp. 1-61, 2008.
- [61] H. L. Hartnagel, A. Dawar, A. Jain, and C. Jagadish, "Semiconducting transparent thin films" *Institute of Physics Publishing*, 1995.
- [62] C. Coutal, A. Azema, and J.-C. Roustan, "Fabrication and characterization of ITO thin films deposited by excimer laser evaporation" *Thin Solid Films*, vol. 288, pp. 248-253, 1996.
- [63] K. Maki, N. Komiya, and A. Suzuki, "Fabrication of thin films of ITO by aerosol CVD" *Thin Solid Films*, vol. 445, pp. 224-228, 2003.
- [64] F. M. Penning, "Die Glimmentladung bei niedrigem Druck zwischen koaxialen Zylindern in einem axialen Magnetfeld" *Physica*, vol. 3, pp. 873-894, 1936.
- [65] M. A. Aouaj, R. Diaz, A. Belayachi, F. Rueda, and M. Abd-Lefdil, "Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis" *Materials Research Bulletin*, vol. 44, pp. 1458-1461, 2009.
- [66] O. Yamamoto, T. Sasamoto, and M. Inagaki, "Indium tin oxide thin films prepared by thermal decomposition of ethylene glycol solution" *Journal of Materials Research*, vol. 7, pp. 2488-2491, 1992.
- [67] K. Nishio, T. Sei, and T. Tsuchiya, "Preparation and electrical properties of ITO thin films by dip-coating process" *Journal of Materials Science*, vol. 31, pp. 1761-1766, 1996.
- [68] J.-L. Huang, Y.-T. Jah, B.-S. Yau, C.-Y. Chen, and H.-H. Lu, "Reactive magnetron sputtering of indium tin oxide films on acrylics—morphology and bonding state" *Thin Solid Films*, vol. 370, pp. 33-37, 2000.
- [69] J.-J. Wang, C.-F. Lin, Y.-Z. Juang, H.-H. Tsai, H.-H. Liao, and C.-H. Lin, "Solid-state ISFET flow meter fabricated with a planar packaging process for integrating

microfluidic channel with CMOS IC chip" *Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) on 2014 IEEE 27th International Conference 2014*, pp. 1139-1142.

- [70] G. Crawford, "Flexible flat panel displays" *John Wiley & Sons*, 2005.
- [71] G. Gore, "On the properties of electro-deposited antimony" *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, pp. 185-197, 1858.
- [72] M. Boehme and C. Charton, "Properties of ITO on PET film in dependence on the coating conditions and thermal processing" *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 932-935, 2005.
- [73] D. R. Cairns, D. C. Paine, and G. P. Crawford, "The mechanical reliability of sputter-coated indium tin oxide polyester substrates for flexible display and touchscreen applications" *MRS Spring Meeting*, p. F3. 24, 2001.
- [74] Y. S. Kim, W. J. Hwang, K. T. Eun, and S.-H. Choa, "Mechanical reliability of transparent conducting IZTO film electrodes for flexible panel displays" *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 8134-8138, 2011.
- [75] J. Lewis, "Material challenge for flexible organic devices" *Materials today*, vol. 9, pp. 38-45, 2006.
- [76] C.-H. Lin and C. W. Liu, "Metal-insulator-semiconductor photodetectors" *Sensors*, vol. 10, pp. 8797-8826, 2010.
- [77] Y. Yeh and H. Cummins, "Localized fluid flow measurements with an He-Ne laser spectrometer" *Applied Physics Letters*, vol. 4, pp. 176-178, 1964.
- [78] H. L. F. von Helmholtz, "Some laws concerning the distribution of electric currents in volume conductors with applications to experiments on animal electricity" *Browse Journals & Magazines*, vol. 92, pp. 868-870, 2004.
- [79] G. Torrie and J. Valteau, "Electrical double layers. 4. Limitations of the Gouy-Chapman theory" *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 86, pp. 3251-3257, 1982.
- [80] 周榮泉, "以 WO_3 為感測膜之離子感測場效電晶體之模擬與研究," *中華醫學*

工程學刊, 1997.

- [81] O. Stern, "The theory of the electrolytic double-layer" *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 30, pp. 508-516, 1924.
- [82] D. C. Grahame, "The electrical double layer and the theory of electrocapillarity" *Chemical Reviews*, vol. 41, pp. 441-501, 1947.
- [83] C. D. Fung, P. W. Cheung, and W. H. Ko, "A generalized theory of an electrolyte-insulator-semiconductor field-effect transistor" *Browse Journals & Magazines*, vol. 33, pp. 8-18, 1986.
- [84] D. E. Yates, S. Levine, and T. W. Healy, "Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface" *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 70, pp. 1807-1818, 1974.

自述

姓名：吳尚璟 (Shang-Jing, Wu)

出生日期：1991/05/18

性別：男

出生地：高雄市

電子信箱：m023020040@student.nsysu.edu.tw

學歷：

國立中山大學 機械與機電工程研究所 碩士 2013/09~2015/06

國立聯合大學 電子工程學系 學士 2009/09~2013/06

高雄市立前鎮高中 普通科 2007/09~2009/06

發表著作：

國際學術期刊

1. Yung-Chen Wu, **Shang-Jing Wu**, Che-Hsin Lin, “High Performance ISFET-based pH Sensor Utilizing Low-cost Industrial-grade Touch Panel Film as the Gate Structure” *IEEE Sensors Journal*, DOI: 10.1109/JSEN.2015.2455057
2. Yung-Chen Wu, **Shang-Jing Wu**, Che-Hsin Lin, “Mass-Produced Polyethylene-Terephthalate Film Coated with Tantalum Pentoxide for pH Measurement Under ISFET Detection Configuration” *Microsystem Technologies*, pp. 1-6, 2015

國際研討會

1. **Shang-Jing Wu**, Yung-Cheng Wu, Hann-Huei Tsai, Hsin-Hao Liao, Ying-Zong Juang, Che-Hsin Lin, “ISFET-Based pH-Sensor Composed of a High Transconductance CMOS Chip and a Disposable Touch Panel Film as the Sensing Layer” *IEEE SENSORS Conference*, Busan, South Korea, November, 2015
2. **Shang-Jing Wu**, Yung-Chen Wu, and Che-Hsin Lin, “High Performance ISFET-based pH Sensor Utilizing Low-cost Industrial-grade Touch Panel Film as The Gate



Structure” *The 18th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (MicroTAS)*, San Antonio, Texas, USA, October, 2014

國內研討會

1. 吳尚璟 吳永成 蔡瀚輝 廖信豪 莊彥澤 林哲信, “On-film 整合觸控薄膜結合離子感測場效電晶體之高效能氫離子感測器開發” 第十三屆奈精密機械與製造科技研討會(*Conference on Precision Machinery and Manufacturing Technology – PMMT*), 墾丁, 台灣, 五月, 2015
2. 吳尚璟 吳永成 林哲信, “觸控面板薄膜整合離子感測場效電晶體之高效能酸鹼感測器開發” 第十八屆奈米工程暨微系統技術研討會(*Micro & Nano System Technology Conference – NMC*), 台南, 台灣, 八月, 2014
3. 吳尚璟 吳永成 林哲信, “雙面氧化銦錫導電觸控薄膜結合離子感測場效電晶體應用在酸鹼量測上之研究” 第十二屆奈精密機械與製造科技研討會(*Conference on Precision Machinery and Manufacturing Technology – PMMT 2014*), 墾丁, 台灣, 五月, 2015