



國立中山大學 機械與機電工程研究所

碩士論文(初稿)

Department of Mechanical and Electro-mechanical Engineering

National Sun Yat-sen University

創新碳黑混合多孔性聚醯亞胺感測層於

揮發性有機氣體之偵測

Novel Porous Polyimide Film Doped with Carbon Black for

Volatile Organic Compounds Detection

研究生：古翊航撰

Yi-Hang Ku

指導教授：林哲信博士

Dr. Che-Hsin Lin

中華民國一〇〇年六月

Jun 2011

致謝

在兩年來的碩士班歷程中，最感謝的為指導教授林哲信老師，感謝老師在學生的課業及生活上皆提出正確的方向，並給予學生許多學習機會，使得學生能在這兩年內獲益良多。並感謝機電系系辦每位英俊漂亮的大哥大姐們，陳大哥、韓姐、洪姐、陳姐，感謝你們給予龐大的工讀機會使得翊航可以在無經濟壓力的情況下順利完成碩士學位。

感謝口試委員陳英忠教授、郭紹偉副教授、傅龍明教授、李佳言副教授在論文上的指正，使得本論文更佳完整，也特別感謝郭紹偉教授協助分析儀器方面的研究。感謝生醫實驗室每一位與我相處過的人：書銘學長、和政學長、雅婷、伯堯、歆宇、翊旂、信德、浚屹、政鴻，謝謝你們為我帶來的許多歡笑、鼓勵及新鮮事物。最重要的是要感謝我的母親與家人的支持和協助，使我可以無憂無慮的取得碩士學位。

中文摘要

本研究開發了一種價格便宜且簡單的微型感測器，用來檢測揮發性有機氣體 (VOCs)，這種感測器的感測材料方面，主要是運用混合奈米多孔性聚醯亞胺(PI) 摻雜碳黑 (CB) 作為感測材料，利用 PI/CB 薄膜吸收空氣中的揮發性有機氣體物質改變了晶片的導電特性來作量測。在一般情況下，固態揮發性有機氣體的感測器運用金屬氧化物作為感測材料，此種感測器的工作溫度大約在 300 – 350°C，而本研究開發的揮發性有機氣體 VOCs 感測器能於室溫環境做量測，如此可使得感測器能量消耗低。本研究也運用電漿蝕刻來開孔的方式增加了其感測器的敏感度，透過 SEM 圖片可證實微孔洞結構相互連接並且開啟與外界空氣接觸的面積，而比較在有經開孔的開孔性結構響應值快無開孔的孔洞結構 3 倍左右。摻雜的碳黑濃度比例經過比較後，此感測晶片在碳黑濃度為 1wt.% 時有較佳的敏感度和分散性。另外，此研究也反覆量測五次 100 ppm 的乙醇來展現感測晶片良好的再現性，量測 10 ppm、100 ppm、1000 ppm 的苯和乙醇氣體長達 24 小時的長時間穩定性，量測揮發性有機氣體 10^1 ppm ~ 10^5 ppm 大範圍濃度的偵測能力，而且對於特定種類的揮發性有機氣體，如：醇類及醛類，則可透過化學鍵結的反應來分析感測材料對於特定氣體的選擇性。再加上本研究對於 25°C ~ 60°C 的敏感度做比較，其值在 25°C 為 155%，隨著溫度的升高，到 60°C 下降至 80% 左右，降低了約一倍。另外，本研究也可將水氣的影響給偵測出來，其水氣的電容改變量為揮發性有機氣體的 16 多倍，可利用電容改變量將水氣的影響因素給消除。此研究的製程提供一項簡單且直接的製程方法來製作低成本的 VOC 感測器。

關鍵字：多孔性、碳黑、聚醯亞胺、電漿蝕刻、揮發性有機氣體

Abstract

This study developed an inexpensive and simple microsensor for detecting volatile organic compounds (VOCs). This developed VOC sensor is composed of a nano-porous polyimide (PI) film doped with carbon black (CB) as the sensing material. The conductivity of the PI/CB film changed after absorbing VOC contents in the air. In general, solid state based VOC sensors which use metal oxide as the sensing materials have to work at a temperature of about 300 – 350°C. Alternatively, this research developed a VOC sensor capable of sensing VOCs at room temperature, resulting in a sensor system of low energy consumption. A post pore opening procedure by plasma etching is used to enhance the response of the sensor film. SEM images confirm that the micro-pores interconnect with their neighboring pores and also open to the outside air. The film prepared with pore opening procedure exhibit a response of 3 times faster than the film prepared without pore opening. Results indicate that the developed VOC sensor has a good repeatability for detecting VOCs. PI film with 1% (weight percent) of CB has the best sensitivity due to the well dispersion of CB. This research detected 100 ppm ethanol fifth times to show good reproducibility, and detected 10 ppm, 100 ppm, 1000 ppm benzene and ethanol for 24 hours to show long-term stability, and detected 10^1 ppm~ 10^5 ppm widely VOCs concentration. Besides, this sensor has selectivity on specific gas like alcohol and aldehyde, the sensor material has special chemical bond that can connect with specific gas. Moreover, the sensitivity is about 155% at 25 °C and 80% at 60 °C, it is almost 2 times at 25 °C. The moisture can also be detected to avoid the impact on the sensor performance for detecting VOCs, the moisture capacitance changes is 16 times higher than VOCs. The sensor developed in this study provides a simple and straight forward method to fabricate low-cost VOC sensors.

Keywords : polyimide, carbon-black, porosity, plasma, VOCs

目錄

致謝	i
中文摘要	ii
Abstract.....	iii
目錄	iv
表目錄	vii
圖目錄	viii
符號表	x
簡寫表	xi
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 揮發性有機氣體	1
1.3 氣體感測器介紹	5
1.3.1 電化學式感測器	5
1.3.2 壓電式感測器	6
1.4.3 光學式感測器	7
1.3.4 電阻式感測器	8
1.4 文獻回顧	11
1.5 研究動機與目標	17
1.6 論文架構	19
第二章 材料及特性介紹	21
2.1 碳黑材料介紹	21
2.1.1 碳黑的結構與基本特性	21

2.1.2 碳黑吸附能力分析	21
2.2 聚醯亞胺(Polyimide)	23
2.3 吸附等溫線分析以及孔洞分佈分析	23
第三章 晶片製作與實驗方法	27
3.1 材料簡介	27
3.2 研究方法	27
3.2.1 濺鍍金屬	28
3.2.2 光罩製作	28
3.2.3 晶片製作	29
3.2.4 製作指叉電極晶片	30
3.2.5 感測層製程	31
3.2.6 氧電漿蝕刻法	33
3.2.7 量測方法	34
第四章 結果與討論	36
4.1 表面電漿蝕刻的效果	36
4.2 吸脫附 BET 量測	37
4.3 碳黑濃度的影響	43
4.4 感測晶片之再現性量測	43
4.5 感測晶片之長時間穩定性量測	45
4.6 水氣與揮發性有機氣體的電容變化	46
4.7 溫度影響性	47
4.8 不同濃度及不同揮發性有機氣體的偵測極限	48

第五章 結論及未來展望	51
5.1 結論	51
5.2 未來展望	53
參考文獻	54
自述	61

表目錄

表 1-1 各國對於 VOCs 的定義[1].....	2
表 1-2 揮發性有機氣體分子量、化學式及安全濃度[2].....	3
表 1-3 電阻式氣體感測器的感測原理和感測極限比較表.....	16
表 4-1 比表面積與孔洞分佈分析表.....	42

圖目錄

圖 1-1 電化學式氣體感測器示意圖。.....	5
圖 1-2 壓電式感測器示意圖。.....	6
圖 1-3 表面聲波感測器示意圖。.....	7
圖 1-4 表面電漿共振感測器示意圖。.....	8
圖 1-5 電阻式感測器。.....	9
圖 1-6 導電高分子聚合物感測器示意圖。.....	10
圖 1-7 電子式指叉電極晶片[36]。.....	11
圖 1-8 SEM 圖 (A)液滴塗佈法(B)旋轉塗佈法 (比例尺=100 μm)[47]。.....	13
圖 1-9 碳黑嫁接示意圖。.....	13
圖 1-10 Polyurethane/carbon black 感測材料在極性氣體以及非極性氣體對於響應值的影響。.....	14
圖 1-11 聚苯胺與甲醇透過氫鍵結合結構式圖[59]。.....	15
圖 1-12 由 Chen 及 Lin 所發展出來的溼度感測晶片。.....	17
圖 2-1 (A)碳黑為多層形態所組成的顆粒狀產物。(B)碳黑含有大量的羧基(-COOH)官能基。.....	22
圖 2-2 吸附等溫線的五種型態。.....	24
圖 3-1 聚醯亞胺為醯亞胺(Imide)聚合而成，上圖為醯亞胺結構圖。.....	27
圖 3-2 實際單片光罩。(指叉電極與間距皆為 50 μm).....	29
圖 3-3 Autocad 圖形。(光罩長 75 mm 寬 25 mm；數字為設計尺寸).....	29
圖 3-4 晶片製程圖。.....	29
圖 3-5 0.5 wt.%、1 wt.%、5 wt.%的立體顯微鏡圖。.....	32
圖 3-6 晶片實體圖。.....	32
圖 3-7 多孔性結構之橫斷面 SEM 圖。.....	33
圖 3-8 有經過氧電漿蝕刻及未經過氧電漿蝕刻的感測材料表面 SEM 圖。.....	34

圖 3-9 量測儀器設置圖。.....	35
圖 4-1 有經氧電漿蝕刻、未經氧電漿蝕刻開孔和緻密結構感測晶片之正規化響應時間圖。.....	37
圖 4-2 吸附劑 Carbon black、Polyimide、1 wt.% CB/PI(未蝕刻)、1 wt.% CB/PI(有蝕刻)、0.5 wt.% CB/PI 與、3 wt.% CB/PI 之氮氣吸附等溫線。.....	38
圖 4-3 Carbon black、Polyimide、1 wt.% CB/PI(未蝕刻)、1 wt.% CB/PI(有蝕刻)、0.5 wt.% CB/PI 與、3 wt.% CB/PI 孔洞結構孔徑分佈。.....	40
圖 4-4 不同碳黑濃度材料在經過氧電漿蝕刻前後所產生的比表面積變化。.....	41
圖 4-5 碳黑濃度對於晶片敏感度的影響。.....	43
圖 4-6 感測晶片之再現性圖。.....	44
圖 4-7 長時間穩定性的量測圖。.....	45
圖 4-8 80%RH、乙醇以及甲醛對於電容值的影響。.....	46
圖 4-9 在溫度 25 °C~60 °C 的感測晶片敏感度。.....	47
圖 4-10 不同濃度的酒精下量測出的最大對數響應值(R_{max})。.....	48
圖 4-11 各種類的揮發性有機氣體在不同濃度下的響應圖。.....	49

符號表

C: 特定溫度下，氣體吸附熱及凝結熱有關之常數

M: 吸附氣體的分子量

N_m: 吸附氣體的分子數

N₀: 亞佛加厥常數 (6.02×10²³ 分子/莫耳)

P: 吸附溫度下，平衡壓力

P₀: 吸附溫度下，吸附氣體之飽和蒸氣壓

q₀: 氣體之凝結熱

q₁: 第一層吸附熱

R: 阻抗值

R₀: 初始阻抗值

ΔR: 阻抗變化量

S_{BET}: 樣品單位質量之總表面積(m²/g)

T: 凱氏溫度

V: 標準狀態下，吸附劑吸附氮氣之體積

V_m: 標準狀態下，單層飽和吸附體積

α: 吸附分子的有效截面積 (氮=16.2 (Å))

簡寫表

BET : Brunauer Emmett Teller

CB : Carbon black, 碳黑

FTIR : Fourier transform infrared, 傅立葉轉換紅外線光譜儀

LOC : Lab-on-a-Chip, 實驗室晶片

MEMS : Micro Electro Mechanical System, 微機電系統

Micro-TAS : Micro Total Analysis System, 微全分析系統

NVC : Negative vapor coefficient, 負蒸汽係數

PI : Polyimide, 聚醯亞胺

PID : Photo Ionization Detectors, 光離子化偵測器

PMMA : Polymethylmethacrylate, 聚甲基丙烯酸甲酯

PPY : Polypyrrole, 聚吡咯

QCM : Quartz Crystal Microbalance, 石英晶體微天平

SAW : Surface Acoustic Wave, 表面聲波

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

SPR : Surface Plasmon Resonance, 表面電漿共振

STEL : Short Term Exposure Limit, 短時間時量平均容許濃度

TWA : Time Weighted Average, 8 小時日時量平均容許濃度

VOCs : Volatile Organic Compounds, 揮發性有機氣體

WHO : World Health Organization, 世界衛生組織

第一章 緒論

1.1 前言

近年來，在紡織工業、木材行業、環境監控以及醫療安全等領域對氣體感測器的性能有越來越大的需求量。隨著社會的發展、民生水準的提升、尖端科技的進步，帶動高科技產品價格普及化，消費者也對於生活品質與生活舒適度要求更高。微機電技術應用在機械、化工、生醫和光電等研究發展已被高度重視，而感測晶片在這發展中也占了頗重要的角色，目前半導體氣體感測元件大都朝向材料改良或新材料開發的方向發展，開發新式的氣體感測材料，例如：製作奈米結構的感測薄膜，已成為目前勢不可擋的潮流。感測晶片系統的共同目標不外乎將系統做的更輕、薄、短、小並同時兼具多樣化的測定與高精準度等優點，而此優點則在所謂的微機電系統中展露無疑，這也歸功於Micro Electro Mechanical System (MEMS) 領域的技術突破，使得微晶片感測器大量的取代了體積大、價格貴、可靠度差之舊型感測器。所謂感測器是指將物理原理變化，例如：質量、濕度、溫度、導電度等資訊，再利用訊號轉換器判讀數據後輸出，此過程稱之，因此有關氣體感測器的開發需要有電子以及材料兩方面的基礎技術相互配合。目前氣體感測器的種類頗多種，因此分類的區分法也就非常多種，依照材料方面的不同，可以將氣體感測器分為金屬氧化物、高分子聚合物、固態、液態電解質等；依照感測原理方式又可分為電阻式、電化學式、壓電式、光學式等多種方法。如何使氣體感測器在有毒環境中提高靈敏度以維護人身安全，除了是目前各研究所努力的目標也是將來的微型晶片趨勢。

1.2 揮發性有機氣體

揮發性有機化合物 (Volatile Organic Compounds, VOCs)，它的主要來源是各種工業於生產的過程中，其所使用的有機溶劑進入大氣揮發所造成的。常見的例子如家電、汽車、機械、自行車的烤漆工藝，煉油廠、加油站的揮發油品、塗

料、溶劑製造等。這些四溢的有機溶劑揮發氣體會對人體健康造成極大的危害，且濃度過高時易產生爆炸、燃燒的危險，必須加以管制，不允許直接排放到大氣中。此外，有機溶劑如油漆、黏合劑、化妝品；建材如膠合板、泡沫隔熱材料；室內裝飾材料如壁紙；纖維材料如地毯，窗簾等；化學工廠排放廢氣或毒氣洩漏、汽車廢氣、汽油和煙草燃燒不完全、人體排泄物、動植物腐爛等，都將會釋放大量的揮發性有機化合物，因為這些氣體在日常生活中常以低濃度的方式出現，所以很容易被忽略，如果造成人體健康上的影響將是我們所不願見的。

而常見的揮發性有機污染物質可分為烷烴（Alkane）、芳烴類（Aromatic Hydrocarbons）、烯類（Alkene）、鹵烴類（Halohydrocarbon）、酯類（Ester）、醛類（Aldehyde）、酮類（Ketone）和其他類等 8 類。揮發性有機化合物最常見的有-甲醛（Formaldehyde）、苯（Benzene）、甲苯（Toluene）、乙苯（Ethylbenzene）、苯乙烯（Styrene）、四氯乙烯（Tetrachloroethene）、甲醇（Methanol）、丙酮（Acetone）等。

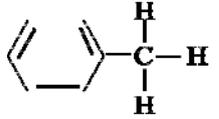
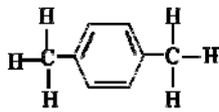
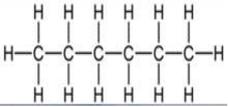
表 1-1 為各國對於揮發性有機氣體的定義，而世界衛生組織(WHO)也集中了各國的定義，統整出只要是沸點在 50°C~260°C 之間，飽和蒸汽壓高於 133.322 Pa 的揮發性化合物即為揮發性有機化合物。

表 1-1 各國對於 VOCs 的定義[1]

地區	對於 VOCs 的定義
美國	除了碳酸、一氧化碳、二氧化碳、金屬碳化物(metallic carbides)和碳酸銨(ammonium carbonate)外，任何會參與大氣光化學反應的含碳化合物都是揮發性有機化合物。
歐盟	任何在一大氣壓力下沸點低於或等於 250°C 的有機化合物。
加拿大	沸點約在 50°C~250°C 間且會影響空氣品質的有機化合物。

表 1-2 為常見的揮發性有機氣體，也是本實驗所深入量測的氣體。表中分別有揮發性有機氣體的分子量以及化學式，另外，還有人體在一天的八小時內平均可以接受的平均許可濃度，在短時間內人體所能接受的平均許可濃度兩種濃度限制。最後的結構式將有助於本實驗分析化學鍵結的鍵結方式。

表 1-2 揮發性有機氣體分子量、化學式及安全濃度[2]

物品名稱	分子量	化學式	八小時日時量 平均容許濃度 TWA	短時間時量 平均容許濃度 STEL	結構式
甲醇 (Methanol)	32.04	CH ₃ OH	200 ppm	250 ppm	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
乙醇 (Ethanol)	46.07	C ₂ H ₅ OH	1000 ppm	1000 ppm	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
丙酮 (Acetone)	58.07	C ₃ H ₆ O	750 ppm	937.5 ppm	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
苯 (Benzene)	78.11	C ₆ H ₆	5 ppm	10 ppm	
甲苯(Toluene)	92.14	C ₇ H ₈	100 ppm	125 ppm	
二甲苯(Xylene)	106.16	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	100 ppm	125 ppm	
甲醛 (Formaldehyde)	30.03	HCHO	1 ppm	2 ppm	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}=\text{O} \end{array}$
正己烷 (n-Hexane)	86.17	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	50 ppm	75 ppm	

甲醇是一種有機化合物，無色液體，有特殊臭味，具毒性。可以做為燃料、溶劑、染料和甲醛等。從呼吸道或經皮膚攝入甲醇，都會發生中毒的反應。急性反應包括頭痛、感到噁心、永久失明、呼吸困難、死亡。甲醇[3]在進入人體約經 18~24 小時的潛伏期後，急性中毒症狀才會出現。急性甲醇中毒的症狀主要有三大特色：(1)中樞神經的抑制，(2)代謝性酸中毒，(3)視神經衰變。甲醇除了急性的中毒症狀外，也可能產生永久的神經性後遺症，其中包括 1.巴金森氏症：因甲醇中毒導致的兩側基底核梗塞所致。 2.肢體多發性神經組織病變，與腦部損傷有關。

甲醛[4]是一種常見的室內無色氣體抑是重要的基本化工原料，廣泛應用於工業和日常生活。製造塑膠、塗料、醫藥、殺蟲劑、工業用化學品等，另外，甲醛更是最常用的防腐劑。然而，在亞洲有超過一億人在工作環境中需要接觸到甲醛，最新的研究報告指出，甲醛使人容易罹患鼻咽癌和口腔癌。甲醛濃度在 1~3 ppm 即會產生鼻子過敏及眼睛酸澀等不舒服的感覺，超過 10 ppm 即會產生非常強烈暈眩感。

苯是造成白血病的致癌物，苯乙烯亦是致癌物質，除了致癌性以外，這些物質[5]也可能引起免疫系統缺陷、腎臟和中樞神經系統毒性。長期處於加油站此類工作環境中的員工，具研究結果指出這些員工得腦癌及食道癌的機率比一般人高。揮發性有機物在室溫下是以蒸發形式存在於空氣中，其毒性，刺激性和氣味會影響皮膚和黏膜，甚至致癌性，造成嚴重傷害人體。

揮發性有機化合物可能會導致免疫系統疾病，影響中樞神經系統功能，出現頭暈，頭痛，嗜睡，乏力，胸悶等症狀，還可能影響消化系統，食慾不振，噁心等不適，嚴重的話甚至會造成肝、腎和發生造血系統的癌症，有的甚至在濃度很低的情況下，也可以誘發強烈的過敏性氣喘。具調查指出[6]，51%的室內空氣污染造成的空調系統，18%造成的室內污染物，10%的室外污染所造成的，6%原因是生物污染物，4%建材造成的，另外 11%是未知的污染，所以偵測環境周遭的揮發性有機氣體如今已成為人類注重生活品質以及健康安全的重要課題之一。

1.3 氣體感測器介紹

在此章節將會針對每一種感測器感測原理及優缺點做個介紹，也以文獻方式探討其不同種類的感測器或是不同的感測材料，將其所導致不同的偵測極限及效能的優劣做比較。一般氣體感測器大致可以依照感測的物理現象分為電化學式、壓電式、光學式、電阻式等，皆有其優缺點，於本章節會有詳細的介紹。

1.3.1 電化學式感測器

電化學感測器依照其感測原理可分為電壓式 (Voltametric) 感測器[7, 8]和電流式 (Amperometric) 感測器[9-11]。電壓式感測器大多已可傳導電流的固態電解質材料為材料，運用陰陽兩極平衡氣體濃度差產生電位差，如果已知一電極上的氣體濃度，方能運用能斯特方程式(Nernst Equation)即可得另一極氣體濃度。

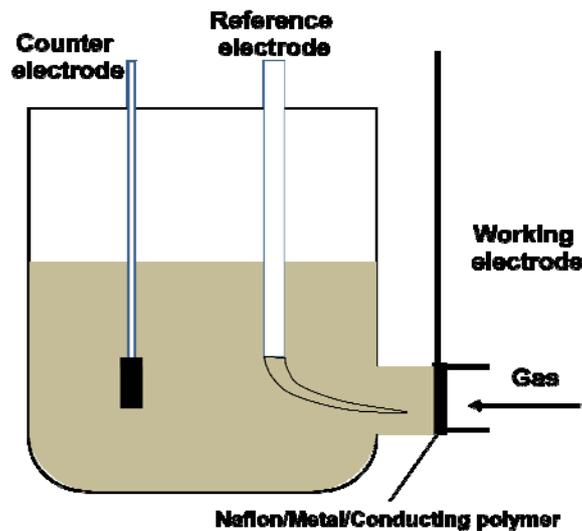


圖 1-1 電化學式氣體感測器示意圖。以兩種不同金屬的電極量測氣體通過時所造成氧化還原反應以致電解質產生電位差訊號。

電流感測器是利用待測氣體在電極表面上的電化學氧化/還原反應產生電流，以分析其氣體的濃度，過去的電化學感測器版本是基於兩個電極的配置，然而，為達到優越的電化學穩定度以及為了提高檢測範圍和輸出線性度，目前大多採用三

個電極的系統。該三個電極是互相以平行的方式堆疊，會於電極與氣體接觸之前，用一擴散限制層來控制氣體的擴散量，導致這種反應在質傳控制下進行，當電壓繼續增加時，趨向一固定電流值稱為極限電流。此種感測器也有一項缺點，在電極與氣體直接接觸的條件下，電化學氣體感測器無法對混合氣體中的特定氣體產生特定的響應，亦即電化學氣體感測器沒有選擇性的功能；另外，電極容易受到樣本影響而改變了電極表面特性，也容易受到樣本中的雜質而影響到訊號。

1.3.2 壓電式感測器

壓電型 (Piezoelectric) 感測器大致上可分為石英晶體微天平(Quartz Crystal Microbalance, QCM)感測器[12, 13]和表面聲波(Surface Acoustic Wave, SAW)感測器[14-16]。石英晶體感測器感測原理是將一辨識材料塗佈在石英基材上，當氣體吸附在辨識材料上時，會造成石英基材上的質量變化，導致石英晶體發生共振頻率的變化，則再依據其變化量來分析氣體濃度。而此種方法的缺點就是缺乏選擇性的分析，每種氣體皆可造成其發生質量傳遞上的微小變化而改變其共振頻率；但本種感測器則有良好的偵測極限，在低濃度的環境中可輕鬆測得其環境中的氣體所造成的共振頻率變化而得到其訊號來分析氣體濃度。

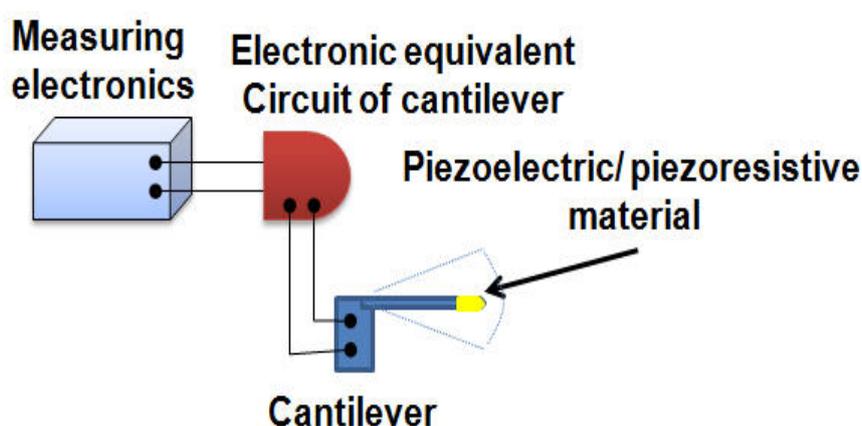


圖 1-2 壓電式感測器示意圖。於懸臂樑的尖端塗上一層感測物質，藉由量測氣體分子吸附在懸臂樑尖端時所造成的微小質量變化導致震動頻率改變，進而輸出其電訊號值。

表面聲波感測器[17]的應用範圍則十分廣泛，從工業檢測、空氣監測、室內環境評估，都可發現以表面聲波感測器為偵測感測器的應用。表面聲波感測器的靈敏度好，體積也較小，其感測原理是在壓電材料上鍍上不同種類的化學感測薄膜，以吸附氣體或液體中的微量待測分子。由於Mass Loading Effect的影響，當感測薄膜的吸附行為造成薄膜上微小的質量變化，通過吸附特定氣體的有機感測層之聲波能會改變其原本的波傳特性，使聲波速度和衰減量發生一定程度的漂移量，偵測這些共振頻率的漂移訊號即可分析其吸附在壓電材料表面的待測分子濃度。此類的壓電感測器具有高度的偵測極限，但是在選擇性和響應時間的方面仍有進步的空間。

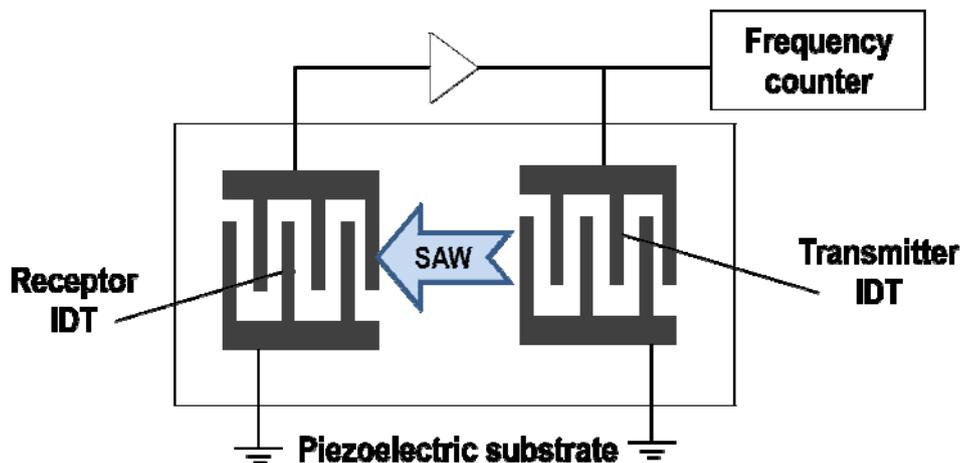


圖 1-3 表面聲波感測器示意圖。在表面塗佈上一層感測材料，藉由量測氣體通過時在感測材料表面產生吸附以致聲波速度和衰減量發生一定程度的漂移量，藉由偵測共振頻率產生些漂移量的訊號進行分析。

1.4.3 光學式感測器

光學式的感測器多數用於生物醫學檢測方面使用，而在氣體偵測方面以PID(Photo Ionization Detectors)光離子氣體偵測器為比較常見的感測器，其感測原理是利用以紫外線光源將空氣中之有機物質離子化，並進行有機化合物之偵測。但是因為需要配合光學的系统儀器做分析，在微型化的整合上有一定之困難度，因此微小化的晶片較不常見。另外，另一種表面電漿共振 (Surface Plasmon

Resonance, SPR) 感測器[17-19]主要原理為當入射光束在傳導路徑上碰到金屬薄層界面，由於光束之電子振盪與金屬薄層內之金屬原子產生共振作用，反射光之強度在某一個入射角會明顯降低而產生一條暗帶，此入射角即稱為共振角。所產生之共振角會隨著金屬薄層非照射面鄰近介質（低折射率介質）之折射係數 (Refractive index)不同而變化。當環境介質因組成、濃度等改變而導致折射係數之變化，會藉由漸逝波之光動能反映到共振角之變化上，亦即隨著感測表面之質量變化而產生共振角之移動，進而去分析其訊號變化。但此種感測器攜帶方面較不方便，且光譜分析儀器設備價位也高出其它種類的感測器，感測敏感度不高也是這種氣體感測器較主要的問題之一。

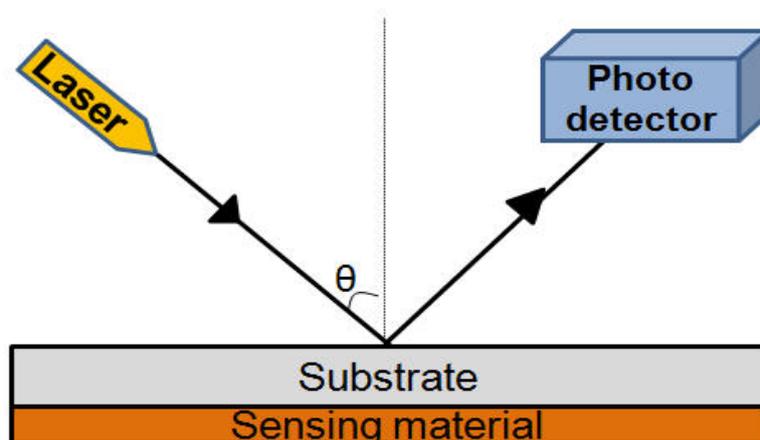


圖 1-4 表面電漿共振感測器示意圖。藉由一入射雷射光打在基材表面使內部金屬產生共振作用，並藉由分析共振角變化分析訊號改變量。

1.3.4 電阻式感測器

電阻式感測器根據其感測材料一般可分為金屬氧化物(Metal-Oxide)感測器[20-23]及導電高分子聚合物(Conducting polymer)感測器。其中金屬氧化物感測器之操作溫度約介於 300°C~500°C 間，此種感測材料需另外製作微加熱器，因金屬氧化物須高溫來造成感測材料的氧化還原反應，而微加熱器難免多了功率上的消耗，且製做過程也多了微加熱器這個步驟。當感測器暴露於感測環境中，表面的金屬氧化物感測材料會吸附空氣中的氧氣而產生 O^{2-} ，由於氧氣吸附量的不同

造成電阻值改變。當感測器暴露於氧化性氣體，例如： NO_2 時，會造成金屬氧化物電阻值上升；當感測器暴露於還原性氣體，例如： H_2 或 CO 時，則會造成吸附於材料表面的氧產生脫附而使電阻值下降，因此，藉由電阻值的變化量來得知所測的氣體濃度，在 2009 年 Helwig 研究團隊[20]有詳細介紹金屬氧化物的感測原理。目前所用的金屬氧化物感測材料為氧化鎳(NiO)、二氧化錫(SnO_2)等。

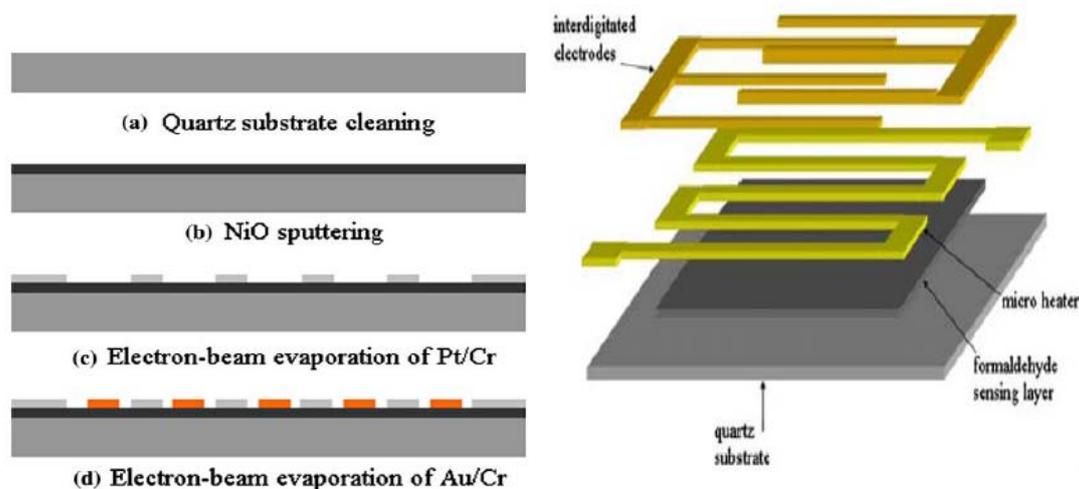


圖 1-5 電阻式感測器。以 Metal-Oxide 做為感測層，另外設置了微加熱氣以便加溫使溫度升高以增加感測晶片氧化還原反應[24]。

導電高分子聚合物感測器[17]則適用於常溫下(25°C)的感測條件，比起金屬氧化物感測器的高溫條件而言，可減少功率的消耗以及延長電極的使用壽命，且製程也相對的較為簡單。依感測原理可分為物理性及化學性的感測方式，物理性感測原理為當感測材料暴露於待測氣體中會產生吸附及脫附的現象，造成導電訊號改變進而改變電阻值；而化學性感測原理為感測材料因氧化或還原性氣體吸附後，在聚合物材料的表層或是內層產生鍵結結構的改變進而影響其電阻值。而導電高分子聚合物一般分為本身即可導電之高分子聚合物或是一般高分子聚合物透過摻雜[25-27]、嫁接等方式而使高分子聚合物產生導電特性，例如：聚吡咯(Polypyrrole)[28, 29]、聚苯胺(Polyaniline)[30, 31]、聚醯亞胺(Polyimide)[32]等高分子聚合物。另外，高分子聚合物感測材料很大的優勢是可在室溫環境即可做量

測，且有非常好的響應值、敏感度以及良好的再現性，但在長時間穩定性以及選擇性則仍有努力空間。本實驗也就是採取這種架構去製做揮發性有機氣體感測器，主要是因為此種感測晶片可以用很簡單的製程以及低廉的價格，即可做出效果良好的氣體感測器。

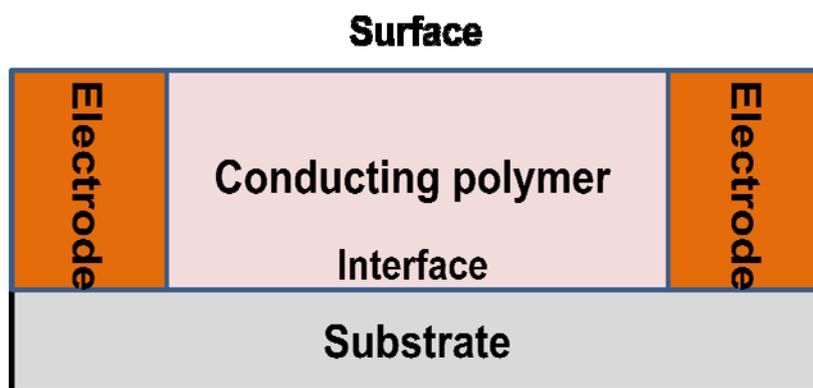


圖 1-6 導電高分子聚合物感測器示意圖。將導電高分子聚合物做為感測材料塗佈於基板上的電極，而電極設計多數為指叉電極的設計，再藉由兩旁的電極來量測電訊號值。

利用這些感測器，不但可將大型分析儀器縮小且可整合至一微小的晶片中，以減少人為操作誤差、節省能源及成本、縮短反應時間及提高檢測精確度等。甚至將整套檢測流程包括樣品進樣、傳輸、反應、偵測及收集等功能整合於晶片之中，成為一片所謂的實驗室晶片 (Lab-on-a-Chip, LOC)，也被稱之為微全分析系統 (Micro Total Analysis System, Micro-TAS)。

本實驗使用的是電子式氣體感測法中的電阻式氣體感測器，量測原理主要是導電高分子電阻式感測器藉由待測氣體分子經由擴散進入導電高分子膜內，與導電高分子內之活基座進行吸脫附反應，改變其導電特性，造成電阻產生變化進而對改變的電阻訊號來進行分析其高分子材料的感測效力。諸多製程技術的開發，於科技進展快速的環境中儼然已是勢在必行，因此微機電製程技術與感測晶片的實用性也愈來愈廣泛，使此技術成為最具有潛力之新星。

1.4 文獻回顧

隨著元件微小化時代的來臨，製作出使用方便、可以節省人力及時間之元件設計愈趨蓬勃，初步的參考 2003 年由 Ampuero 與 Bosset 團隊[33]對於電子鼻的應用探討來開起自己對於氣體感測器的認知，另外，2004 年 Ryan 團隊[34]也研究出利用 Polymer-carbon black 做為電子鼻感測材料來偵測揮發性有機氣體，而以下是各國學者在感測晶片上所付出的貢獻，且這些貢獻也有助於本研究在感測晶片不論是材料上或是量測上更加精進。

在2006年Lee研究團隊[23, 24, 35]所使用的感測材料是採用金屬氧化層 (Metal-Oxide Film)，金屬氧化物氣體感測器是在石英玻璃片上，濺鍍上一層金屬氧化物薄膜，並使在高溫下吸附氣體分子。當蒸汽吸附在薄膜表面時，會產生電阻的變化。此類感測器由於牽涉氧化還原反應，需要較長的反應以及恢復時間，而且通常需在 $200^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 左右的高溫下運作，因此有較高的功率消耗，也較容易因高溫而損壞電極。

另外，藉由摻雜、去摻雜、嫁接等效應可改變原有的電子結構與導電性質，2005年Jiang研究團隊[36]已經證實聚吡咯(Polypyrrole)混合聚合物層可以有效吸收甲醇氣體，且還深入探討了薄膜厚度、量測穩定性、敏感度，利用簡單的指叉電極作為便宜又簡單的晶片做測量。

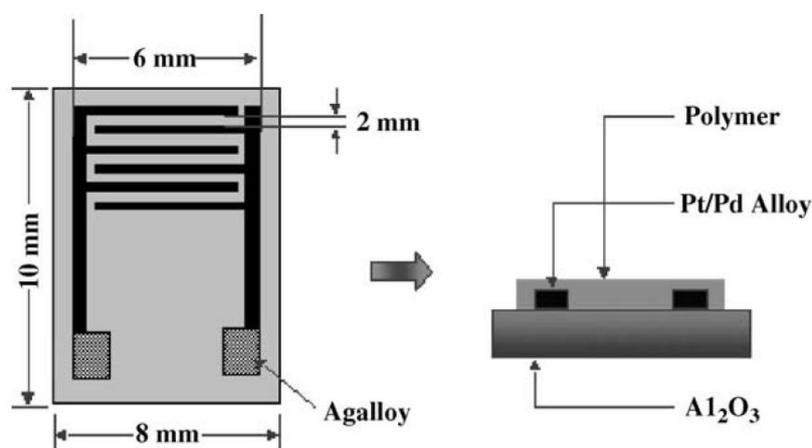


圖1-7 電子式指叉電極晶片[36]。

韓國在2005年由Kim研究團隊[37]所實驗出各種碳黑-聚合物混合層的感測器中，由13種不同的聚合物混合碳黑，其中經研究發現用乙基纖維素(Ethyl-cellulose)當作聚合物混合碳黑效果最佳。此團隊特別針對酒類做偵測，以白蘭帝(Brandy)及威士忌(Whiskey)兩種酒類做為測試，其對酒精的偵測極限約是15~5000 ppm，響應時間約為20 s左右；關於碳黑聚合物混合感測器還有Xie研究團隊於2005年[38]提出三種poly(4-vinyl phenol)、poly(ethylene oxide)、polycaprolactone 聚合物混合碳黑做為感測器，清楚分析不同揮發性有機氣體的濃度，偵測極限為200~2000 ppm，並且透過圖案辨認分析法(Pattern recognition analysis)清楚的展現此感測晶片對揮發氣體的選擇性，不只如此，此研究也有量測混合的有機氣體，透過圖案辨認分析法也可清晰辨識。再者，Dong研究團隊[39]於2004年也用Poly(butyl methacrylate)/carbon black做為感測材料，其偵測極限為1.6~10 ppt，響應時間為300 s左右。2004年Feller和Grohens[40]整理歸納出多種不同的聚合物混合碳黑作為感測材料，對於不同種類的氣體的選擇性感測。目前有些研究團隊[41-45]利用高分子聚合物混合碳黑做為感測相關材料，並且做了相關的研究探討，但在敏感度及響應值方面仍有很多的進步空間。另外，Dong研究團隊[46]於2008年提到利用CB/poly(methyl methacrylate)、CB/poly(butyl methacrylate)、CB/poly(2-ethylhexyl methacrylate) 作為感測材料，探討聚合物黏滯係數(Viscosity)與響應時間的關係，而受布朗運動(Brownian movement)的影響下發現黏滯係數低的聚合物其響應時間以及脫附時間也相對較快，但碳黑卻比較容易產生結塊。

而在關於本研究如何將碳黑塗佈於感測晶片上這點參考了 Kim 於 2010 年[47]所做的研究，此研究使用兩種塗佈法來做比較，一種為”液滴塗佈法”另一種為”旋轉塗佈法”，結果如下圖 1-8。另外，和 1998 年 Torsi 研究團隊[48]也利用液滴塗佈法將金屬離子塗佈到高分子聚合物材料上做為感測材料，可發現液滴塗佈法比旋轉塗佈法所塗佈的感測材料較為不平整。使用液滴塗佈法容易造成碳黑團聚現象且分布也較不均勻，而碳黑具有團聚性也是這個實驗所發生的阻礙之一，

而量測出來的結果也是比較不穩定的；相較於液滴塗佈法，使用旋轉塗佈法可將感測物質塗佈到每個角落，量測出來的結果也相對穩定得多。

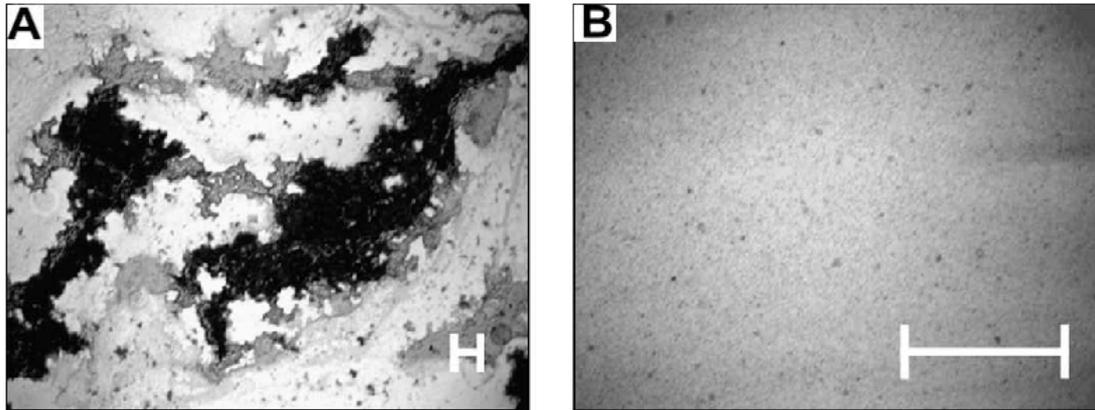


圖1-8 SEM圖 (A)液滴塗佈法(B)旋轉塗佈法 (比例尺=100 μm)[47]。

另外，在嫁接法方面，Tsubokawa研究團隊從1999年起[49-52]陸續研究出許多關於聚合物和碳黑透過嫁接法的研究成果，1999年此研究團隊利用poly(ϵ -caprolactone)、poly(ethylene adipate)、polyethylene嫁接碳黑，其主要是透過碳黑上有COOH鍵的羧基，加上凝聚劑N,N'-dicyclohexylcarbodiimide與聚合物產生接合作用，不同的聚合物對於不同的揮發性有機化合物有特定的響應值，但因為嫁接法需要等待溶劑慢速揮發好讓聚合物與碳黑完整嫁接，所以製做時間相對比較久也比較複雜。

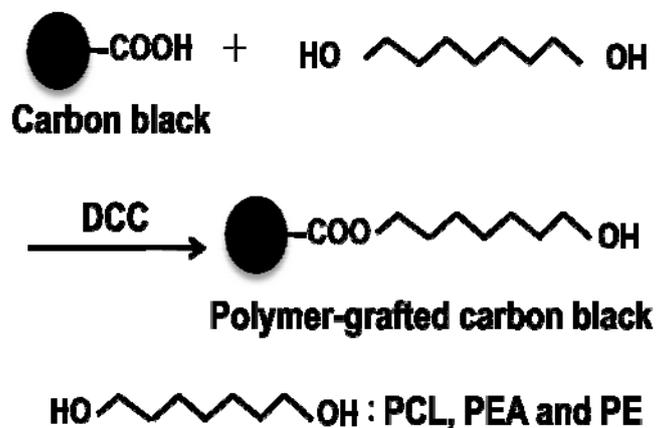


圖1-9 碳黑嫁接示意圖。碳黑表面羧基(-COOH)經由DCC凝聚劑與高分子聚合物進行嫁接[50]。

Chen研究團隊於2005年[53-56]用Polyurethane/carbon black做為感測材料感測不同的揮發性有機化合物，本研究團隊利用交叉接合法(Cross-link)將碳黑以及waterborne polyurethane相互接合，使得感測材料結構更完整，提升其敏感度並且降低NVC(Negative vapor coefficient)的影響；當中有討論到極性(Polar)與非極性(Non-polar)現象對於感測材料的響應值的影響，發現到越是極性的揮發性有機化合物，其響應值大部分小於非極性的揮發性有機化合物，另外溫度也是這研究的另一項參考數值，此研究團隊分別在25°C~40°C下作量測，發現到越高的溫度其響應值皆不如常溫25°C下所量測到的大。

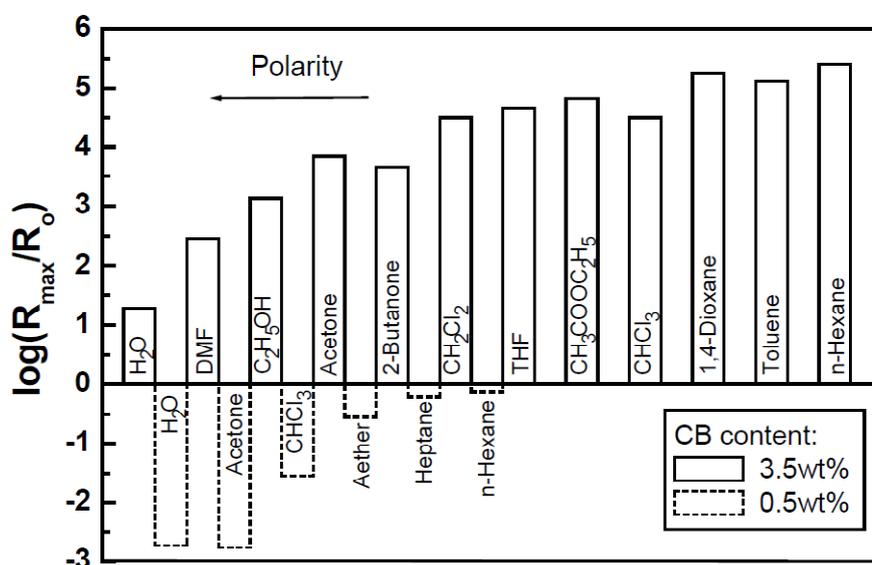


圖1-10 Polyurethane/carbon black感測材料在極性氣體以及非極性氣體對於響應值的影響。結果顯示出非極性揮發性有機氣體有較大的響應值，而極性揮發性有機氣體則響應值較小[55]。

1995年Selampinar研究團隊[57, 58]也研究利用Pure polypyrrole(PPy)以及混合物polypyrrole-polyamide (PPy-PA)藉由量測NH₃和CO₂來探討其敏感度、再現性、濃度偵測等重要數據探討，也藉由FTIR以及質譜去分析探討有關化學鍵結對於感測材料以及待測氣體之間的關係，雖然此研究團隊所研究的敏感度及再現性與現今的研究比起來仍然還有精進的空間，但Selampinar研究團隊於1995年就已經有如此完整的高分子聚合物感測器這方面的研究，且探討資料也相對完整，這對

於本研究的量測方面有很大的啟發。2000年Tan和Blackwood研究[59]發現聚苯胺(Polyaniline)與甲醇氣體可透過氫鍵(Hydrogen bonding)結合，這現象如果發生在氣體感測器方面，將可以用來解釋聚苯胺對於含有氫鍵的有機氣體有高吸附力。2005年Athawale研究團隊[60]用Pd-polyaniline當感測methanol的材料及2010年Lekha研究團隊[61]也對於聚苯胺結構在四種揮發性有機氣體，分別為acetone, methanol, chloroform and carbon tetrachloride透過氫鍵產生結合而導致電阻訊號的改變進而使用在氣體感測器的應用。

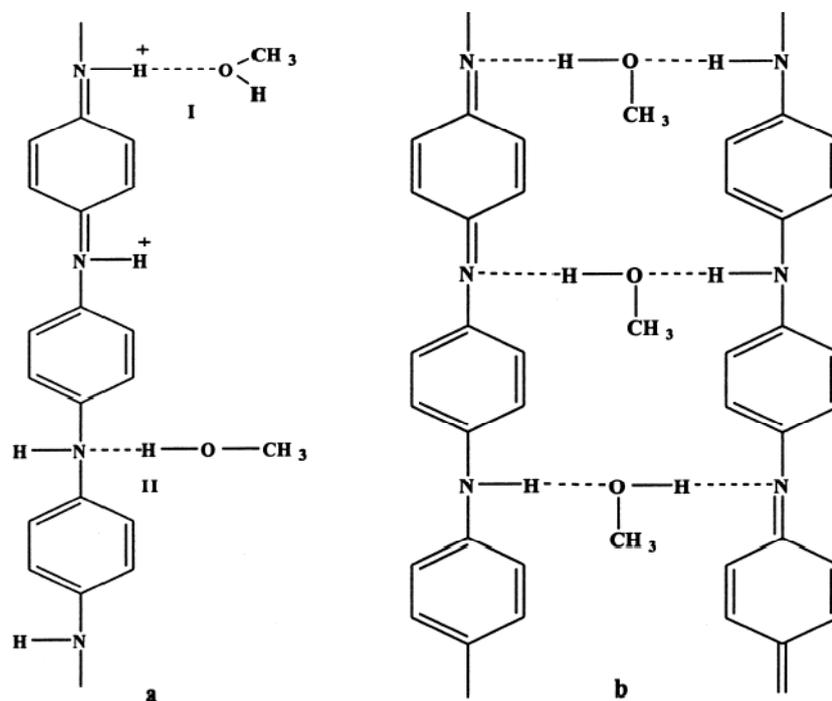


圖1-11 聚苯胺與甲醇透過氫鍵結合結構式圖[59]。甲醇氣體可透過氫鍵(Hydrogen bonding)與聚苯胺結構結合。

2004年Hamilton研究團隊[62]也利用 polypyrrole 的鍵結對於含有 OH 鍵的醇類及含 C=O 鍵的酮類產生偶極-偶極力(Dipole-dipole interactions)的反應進行感測。2010年Choi研究團隊[63]利用奈米碳管上的羥基與醇類藉由氫鍵結合，做為氣體感測器的感測材料。另外，此研究團隊也發現溫度的提升有效提高了感測敏感度。這系列的文獻也提供一些感測材料與氣體之間的化學鍵結探討，對於本研究也有相當大的幫助。

表 1-4 是針對與本研究所相關的電阻式感測器，依照其感測材料的不同做統整比較。首先，在金屬氧化物的統整表中，可以發現到金屬氧化物的感測皆須要在高溫的條件下才能夠有效使用，而當中在有多孔性結構的金屬氧化物以及藉由摻雜的金屬氧化物對於低濃度，如:100 ppb、0.03 ppm 的氣體具有良好的感測效能。二氧化錫 (SnO₂)、氧化鎳 (NiO)、三氧化鎢 (WO₃) 皆為常見的金屬氧化物感測材料。而在高分子聚合物方面，又可分為高分子聚合物混合高分子聚合物、高分子聚合物混合碳產物或是高分子聚合物混合金屬物質這三種，這種高分子聚合物的感測器在響應時間方面速度皆比較快一些，約五分鐘以內甚至一分鐘內就可以達到穩定值，且感測濃度範圍也較為廣泛，有些感測材料可以感測高達 1000 ppm 以上的氣體濃度。

表 1-3 電阻式氣體感測器的感測原理和感測極限比較表

Sensing Method	Detection limit/Sensitivity	Reference
Metal Oxide		
Porous SnO ₂	(R _{air} -R _{gas})/R _{air} =10 at 300°C for 100 ppb	[22]
NiO film	Detection limit 1.2 ppm at 280°C	[24]
SnO ₂ -In ₂ O ₃ -CdO	R _{gas} /R _{air} = 559 to 300 ppm at 133°C, in air	[64]
SnO ₂ doped with MWCNTs 5wt%	Lowest detection of 0.03 ppm at 70°C, in air	[65]
CdO-In ₂ O ₃	10 ppm~100 ppm, large response magnitude, high selectivity, quick responses, and good recovery to formaldehyde gas at a low operating temperature (95°C).	[66]
WO ₃ thin films	2.6 ppm, 1~2 min response time	[67]
Polymer – based sensors		
Plasma polymerized polypyrrole/4-ethylbenzenesulfonic acid(PPPY/EBSA)	500~1250 ppm at 20°C, response time is around 300 s. The recovery time is slower than the response time,	[68]

	resistance change under RH=20–100% is about 10%	
Poly(4-vinyl pgenol)-carbon black	200 ppm~2000 ppm. The response time is about 100 s.	[38]
Ethyl cellulose-carbon black	15 ppm~5000 ppm for ethanol, the response time is about 20 s and the decay time is about 45 s	[37]
Poly(butyl methacrylate)/carbon black	1.6 ppt~10 ppt (part per thousand). The response time is about 20 s.	[69]
Polyaniline-poly(4-styrenesulfonat e-co-maleic acid)	5~250 ppm, The response and recovery times are in the range 50~1000 s depending on the ammonia concentration.	[70]
Copper/polyaniline nanocomposite	10~100 ppm on chloroform concentrations. The response time is about 300 s.	[71]

1.5 研究動機與目標

本實驗所使用的PI感測層材料，於2008年由本實驗室Chen及Lin[32]所製作的濕度感測晶片中，發現PI在摻雜特定鹽類後對於濕度具有良好的量測性能，所以本研究試圖探討PI透過摻雜後對於氣體的感測能力，屆時能夠讓PI在摻雜不同的物質時有更多元化的感測能力。

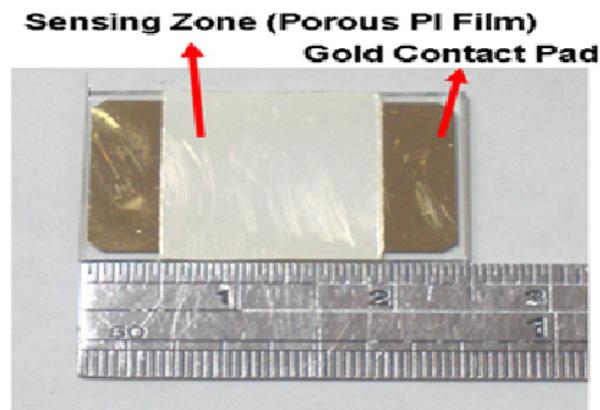


圖1-12 由Chen及Lin所發展出來的溼度感測晶片。本實驗則採用此設計原理進行更為節省的晶片設計[32]。

而本實驗晶片設計理念來自於本實驗室2008年由Chen及Lin所製作的濕度感測晶片，且Chen所使用的porous(孔洞)結構也運用到本實驗當中，使得本實驗更有研發性。1986年Miasik研究團隊[72]利用指叉電極(Microinterdigitated electrode)成功將聚合物散佈於兩電極之間隙內，開啟高分子聚合物在感測器上的應用先驅。

所以本實驗設想在“孔洞結構”，如2000年Chen研究團隊[73]在聚合物內加入增加吸附性以及感測性的物質，以及再參考了2009年由Danesh研究團隊[74]所提出的Carbon Nanoparticle-PMMA(碳奈米顆粒與聚甲基丙烯酸甲酯)，此研究使用碳產物與聚合物相混合，並且討論到利用Dense(緻密)與Porous(孔洞)結構的比較，發現到孔洞結構的量測效果遠遠高出於緻密結構，其中他的製程手法也跟本實驗的製程手法有相似之處，並且在當中也遇到碳黑團聚性的問題，這個問題也是本實驗必須解決的問題之一。而有趣的是此研究團隊的實驗有擴展到應用層面上，也就是將Carbon Nanoparticle-PMMA作成彈性材料且將感測器放置在皮帶或是衣物上做為偵測環境有毒氣體的感測晶片。

為了增進孔洞與感測氣體的接觸面積，本實驗另外運用到氧電漿蝕刻技術，將表面未開孔完全的緻密層部分給蝕刻消除，就像是2007年Luo研究團隊[75]則利用氧電漿蝕刻技術將感測材料表面進行改質，增加其感測晶片的感測敏感度。另外，本實驗為了增加量測能力，進而塗佈碳黑物質來增加其感測晶片的導電性及化學鍵結特性，而碳黑材料雖然有非常好的導電性，不過碳黑也有個麻煩的地方，也就是碳黑的團聚性問題，2003年Dong研究團隊[69]也有研究到碳黑團聚的問題，這個問題會使得碳黑在塗佈過程中因團聚性造成碳黑顆粒比孔洞結構還大，進而不易塗佈成平整的薄膜結構，而失去了增加導電性感測效能的作用，所以適量的碳黑在本研究中能夠有最佳的效果且又不造成團聚現象是本研究的一大挑戰。另一方面，對於感測材料的膜厚本研究也做了一些討論，由於本實驗使用的感測器是屬於電阻式感測器，其感測方式是利用氣體分子擴散至感測材料層內來影響電阻之變化，所以氣體分子在薄膜內之擴散及反應對於感應器的敏感度、響應時間及脫附時間有相當大的影響性，除了內部氣體濃度高低會影響擴散速率

以外，薄膜的厚度及孔隙度大小均會影響感測效能，1993年Nagase研究團隊[76]研究指出，若薄膜愈厚，其感度就愈低，響應時間及回復時間就越長；膜愈薄，則感度相對提高，且響應時間及回復時間就越短。

如今奈米半導體微粒已被證實具有傑出之氣體感測性質及具高度表面積，製作成奈米多孔性薄膜不但保有其對氣體感測反應表面積，也增加結構之穩定性，更提高氣體感測材料對氣體之靈敏度及響應值。希望本研究在這樣的研究環境下能做出更省成本、更快速、感測能力更佳、有良好再現性、長時間穩定及特定氣體選擇性的感測晶片。

1.6 論文架構

第一章 緒論

首先，對於揮發性有機氣體做詳細的介紹，並且說明各種不同的揮發性有機氣體濃度對於人體的影響以及健康的危害。接著對於目前市面上大多數的氣體感測器原理做分析與探討，將其種類以及效能優劣作評估。繼續往下介紹本研究所參考的參考文獻，也與其他研究團隊所做出的實驗結果做一個比較，這不但可以加強本研究所不足的地方，也將其他研究團隊所沒有考慮到的方法運用在本實驗上。最後在研究動機與目標闡述自己研究方向以及如何邁向現在所研究的過程。

第二章 有機氣體感測器介紹

本章節用來對於本研究所添加的碳黑微粒及聚醯亞胺的材料特性做簡單的介紹，另外本實驗也利用比表面積的分析去了解本研究感測材料上微孔洞分佈及等溫吸脫附機制。也利用參考文獻的補充將氮氣等溫吸附機制分為五種型態，對於每種型態的分析做初步的介紹，並找出最適合本感測材料的吸脫附型態進而做進一步的分析比較。

第三章 晶片製作與研究方法

此章節細部地介紹本研究的晶片製程方法，而對於本實驗感測材料的製作方

式也做了更佳詳細的說明。而透過立體顯微鏡圖發現本實驗的感測材料在不同的碳黑濃度摻雜下產生了團聚的現象，也透過 SEM 圖發現感測薄膜的表面產生了緻密薄層，這些問題本研分別透過不同碳黑濃度的摻雜以及氧電漿蝕刻方法來做進一步處理並且詳細的介紹。最後，描述本實驗做法以及儀器設置與量測方法。

第四章 結果與討論

此章節介紹本實驗的研究成果，1.對於有經過氧電漿蝕刻開孔以及未經過氧電漿蝕刻開孔的響應時間做比較。2.透過比表面積的分析對本研究的感測材料做進一步的比較。3.對於不同碳黑濃度去做響應度比較。4.針對感測晶片對於長時間穩定性、再現性、溫度影響性、不同濃度和不同種類的揮發性有機氣體作偵測。利用一段文字以及圖片敘述其研究成果，紀錄本實驗如何做出一個低成本、高敏感度、再現性良好、高偵測濃度、適合室溫量測、長時間穩定性以及具特定選擇性的氣體感測晶片。

第五章 未來展望

此章節對於本實驗所做出的研究成果做統整，用簡單的條列式敘述將本篇論文做個結論，並在最後補上本實驗期望將來能夠克服的缺點，進而能在往後做出更好的氣體感測晶片。

第二章 材料及特性介紹

2.1 碳黑材料介紹

碳黑是一種天然的半導體材料，其電阻率約 $0.1\sim 10\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。碳黑不僅原料豐富，導電性能持久並且穩定，而且可大幅度調整混合材料的電阻率($1\sim 10^8\ \Omega\cdot\text{cm}$)[77]。因此，由碳黑填充製成的聚合物基導電混合材料是目前最廣泛被使用且用量最大的一種導電材料。這樣的例子也在許多研究中可見到，如2005年的Kim研究團隊[37]利用Ethyl cellulose混合碳黑用來偵測乙醇，而乙醇濃度在15 ppm \sim 5000 ppm皆有非常好的敏感度，約20 s內即可檢測出乙醇濃度；2006年Xie研究團隊[38]也利用Poly(4-vinyl phenol)混合碳黑來偵測丙酮、甲醇、甲苯等有機溶劑，其偵測極限為200 ppm \sim 2000 ppm，約100 s內即可測出揮發性有機氣體。

2.1.1 碳黑的結構與基本特性

碳黑的導電性能與其比表面積、結構性、表面化學性質密切相關，表面化學性質可透過吸附在碳黑表面的活性官能團[78]的數量來表示，在碳黑的生產過程中，碳黑表面常形成一些活性含氧官能基團，這些官能基團影響電子的遷移，使碳黑的導電性下降，表面官能基團少的碳黑通常呈弱鹼性或中性，具有較好的導電性。此外，碳黑粒子尺寸越小，比表面積越大，結構性越高，表面活性基團越少、極性越強，單位體積內的顆粒數越多，越容易彼此接觸形成網狀導電通路，所製備的導電複合材料導電性就越好。而導電碳黑粒徑小，比表面積大，結構性高，表面化學性質穩定，將其填充到聚合物基體時，碳黑粒子相互接觸的機率大，分散性好，從而在添加量較少時就可形成導電通路，複合材料的電阻率較小。

2.1.2 碳黑吸附能力分析

透過文獻已知，碳黑不但有增加導電特性的能力，另外，在吸附能力方面也有不小的貢獻。碳黑吸附能力方面主要分為兩個部分，一是物理吸附，二是化學吸附。物理吸附而言，主要是透過凡得瓦爾力(Van der Waals force)[6]所產生的現

象，大部分情況下，靜電引力(Classical electrostatic interaction force)以及分散力(Dispersion force)為凡得瓦爾力的主要來源，另外，碳黑與其吸附物質也有機會產生永久性偶極矩(Permanent dipole moment)，或是多極矩(Higher multipole)作用力，但對於非極性的吸附物質來說，分散力是最主要的吸附作用力。物理吸附因無活化能，所以達到平衡的速度非常快，且吸附過程也多為可逆反應。而本實驗的物理吸附行為是當感測氣體通過感測材料的表面時，碳黑對於感測氣體產生吸附脫附的物理現象而改變其感測訊號值。另外，化學吸附方面，主要是因為CB/PI與其吸附物質間產生化學鍵結，且行為及吸附機制要比物理吸附複雜得多，在發生化學吸附時，碳黑與其吸附物質的化性、電性均會改變。當兩者之間形成共價鍵時，將之稱之為弱化學性吸附；形成離子鍵時，將之稱之為強化學性吸附。而本實驗之化學吸附行為主要是由碳黑表面富含羧基(-COOH)官能基[78]，當感測氣體通過時，碳黑表面的-COOH官能基會與感測氣體產生化學反應鍵結作用，進而改變感測訊號值。圖2-1為碳黑型態示意圖，碳黑是多層結構所組成的顆粒狀產物，而其表面也富含許多官能基，其中又以羧基官能基最為常見。

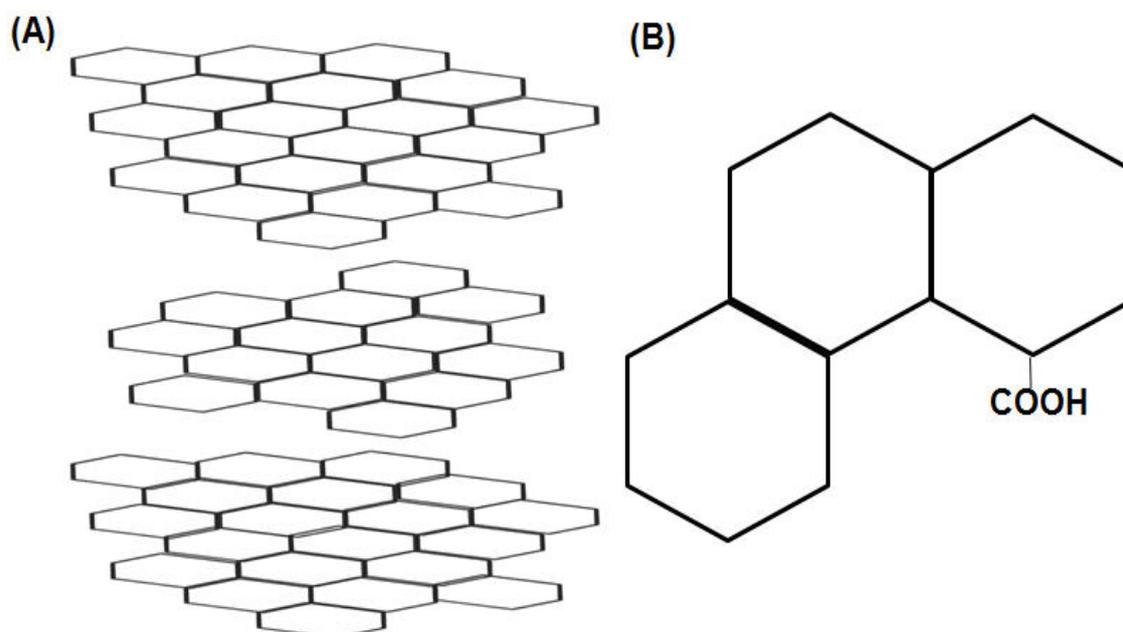


圖2-1 (A)碳黑為多層形態所組成的顆粒狀產物。(B)碳黑含有大量的羧基(-COOH)官能基。

2.2 聚醯亞胺(Polyimide)

聚醯亞胺(PI)[79]通常可利用二胺與二酸酐單體進行聚縮合反應後所得的產物。聚醯亞胺的分子內因有醯亞胺基，而使高分子主鏈具有很高的堅硬度和很強的分子間作用力，故擁有卓越的機械特性、電氣性質、耐燃性、耐化學藥品性。而聚醯亞胺也含有化學官能基(-CO-NH)，使得聚醯亞胺在感測上也扮有些許化學吸附的能力。聚醯亞胺薄膜因具高耐熱性、優良的電氣絕緣性等，是一項附加價值頗高的產物。

聚醯亞胺具有下列各項特性：

1. 具有相當耐高熱溫度的材料特性，一般可在攝氏250~300°C的溫度下長期且穩定使用，其耐熱溫度甚至可高於攝氏400°C。
2. 耐環境特性、耐輻射性。
3. 線膨脹係數小，安定性佳。

2.3 吸附等溫線分析以及孔洞分佈分析

為了了解碳黑及碳黑在本感測材料的等溫吸附特性，本實驗中利用氮氣吸附孔隙儀量測其氮氣吸脫附曲線，以獲得BET(Brunauer Emmett Teller)吸附表面積、孔洞大小及分佈與微孔體積(Micropore volume)等相關基本結構參數，2005年Hou[80]研究團隊以不同劑量的poly(acrylic acid)混合奈米碳管，此研究團隊發現隨著poly(acrylic acid)量的增加，所量測到的比表面積也逐漸減小，氮氣等溫吸脫附量測也會因為poly(acrylic acid)量的增加而吸附量逐漸下降，其吸附等溫線型態根據Brunauer理論為下面所介紹的Type IV，其文獻顯示出Type IV常有"遲滯現象(Hysteresis loops)"發生，其現象也伴隨著孔洞毛細冷凝現象的發生，毛細冷凝現象主要是說氣體有選擇性地冷凝在膜孔中，冷凝的氣體透過擴散作用穿過膜孔，由於此氣體分子在孔內凝聚，阻礙了其他氣體分子的通過的現象。而此文獻對於孔洞大小分部也做了比對以及說明，其所量測到的純奈米碳管孔洞分佈約略在

3 nm的位置，但隨著poly(acrylic acid)量的增加，3 nm的孔洞表面積會隨之下降，此文獻以兩種原因解釋，第一為poly(acrylic acid)將奈米碳管的孔洞給填蓋住以至於孔洞表面積減少，另外，poly(acrylic acid)產生團聚而造成原本的3 nm孔洞表面積減少，而另外形成1.4 nm的孔洞，也就是poly(acrylic acid)與奈米碳管會新形成新的孔洞結構。以下為文獻所整理五種常見吸附等溫線[81]。

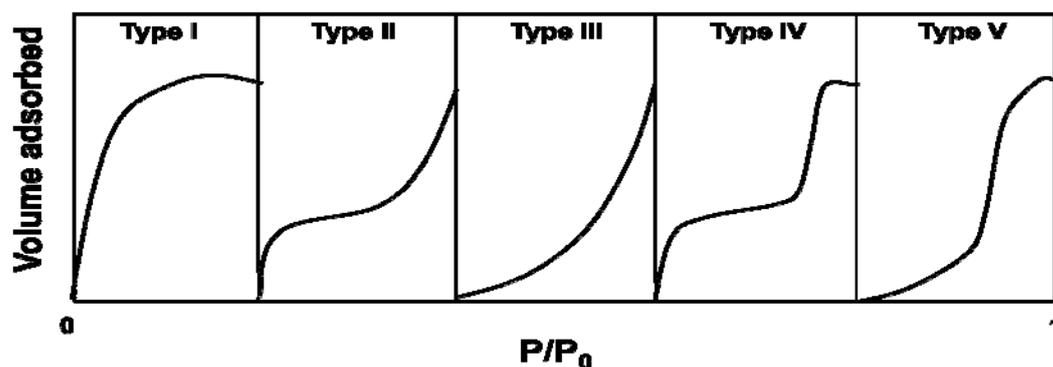


圖2-2 吸附等溫線的五種型態。

1. Type I 之等溫吸附圖:

這種為 Langmuir 等溫吸附曲線，屬於微孔洞 (Pore width less than 20 Å)，會產生此種現象乃是由於相對壓力值遠小於1時，已將所有孔隙填滿，若含非常細小之孔隙的固體進行氣體吸附時，亦多屬此型等溫吸附曲線。本型特徵是平穩地接近吸附極限，就是相當於一完整單層的吸附。一般的化學吸附作用在壓力遠低於飽和蒸氣壓值時，也近似於此種吸附類型。

2. Type II 之等溫吸附圖

稱為S型的等溫線，為無孔洞 (Non-pores) 或巨孔洞 (Microporous, pore width more than 500 Å) 吸附劑之吸附行為，可說是多層吸附之典型例子。亦為常見之等溫吸附狀況，如在無孔性固體表面上進行多層物理吸附，曲線上一開始彎曲部分代表單層吸附形成，曲線之後的部份則代表無孔洞之多層吸附現象。在相對壓力約為0.4以上的部份會發生毛細冷凝作用。氣體在多孔性之固體表面上進行物理吸附時，也可能形成第II型的等溫吸附曲線。

3. Type III 之等溫吸附圖

此類型吸附曲線呈凹型，為劣性吸附，為無孔洞（Non-pores）或巨孔洞（Microporous, pore width more than 500 Å）吸附劑為主體之吸附行為，在吸附初期並無明顯之氣體吸附現象，亦即吸附劑對第一吸附層中之氣體分子呈現微弱的吸附力，此種吸附等溫線很少發生。在相對壓力較高的部份會接近吸附無限厚的膜，可能是因為粒子間產生凝結的緣故。此類曲線發生的特徵為吸附作用之反應熱等於或小於吸附質的液化熱。

4. Type IV 之等溫吸附圖

為中型孔洞（Mesopores）吸附劑之吸附行為，在吸附前期，會受限於吸附劑表面，吸附量逐漸達到單層飽和，但隨著濃度提高，在接近氣體的飽和蒸氣壓處，曲線會從水平處開始上升，說明氣體在多孔性固體中進行毛細管凝滯，但凝滯於孔洞內的吸附上限決定於全部孔隙之總體積，內部的活化能足夠提供分子至飽和壓力產生毛細管凝滯現象（Capillary condensation），使吸附量大增，也因此常常可觀察到伴隨而生的遲滯現象（Hysteresis loops）。

5. Type V 之等溫吸附圖

為中孔洞或微孔洞吸附劑之吸附行為，在吸附初期並無明顯之氣體吸附現象，亦即在第一吸附層中之氣體分子吸附力十分弱小，此類等溫吸附線很少發生。在相對壓力增加的情況，會因為孔隙表面積的限制使曲線轉平緩，被認為是毛細凝滯現象的反應，因為在達到飽和壓力前就平緩下來，並出現遲滯效應。

BET法原理是利用以吸附單一分子層之吸附量作為計算，以吸附之分子數乘上吸附分子斷面積求得BET吸附表面積。假設每一氮氣分子之表面積為16.2 Å，將實驗數據帶入BET方程式計算：

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (2.1)$$

P=吸附溫度下，平衡壓力

P₀=吸附溫度下，吸附氣體之飽和蒸氣壓

V=標準狀態下，吸附劑吸附氮氣之體積

V_m=標準狀態下，單層飽和吸附體積

C為特定溫度下，氣體吸附熱及凝結熱有關之常數，

其關係式為

$$C = \exp \left[\frac{(q_1 - q_0)}{RT} \right] \quad (2.2)$$

其中，q₁ 為第一層吸附熱、q₀ 為氣體之凝結熱。

當氮氣對應之單層吸附其吸附量為已知時，其每單位質量之總表面積

(S_{BET})可藉由計算氮氣分子之有效橫截面求得，

$$S_{BET} = N_m \times \alpha = \frac{V_m N_0 \alpha}{M} \quad (2.3)$$

N_m=吸附氣體的分子數，

N₀=亞佛加厥常數 (6.02×10²³ 分子/莫耳)，

α=吸附分子的有效截面積，

V_m=單層完全吸附時的氣體的體積，

M=吸附氣體的分子量，

S_{BET}=樣品單位質量之總表面積(cm²/g)。

第三章 晶片製作與實驗方法

3.1 材料簡介

本實驗使用的材料包括:聚醯亞胺(Polyimide, PI)、碳黑(Carbon Black)。

聚醯亞胺(Polyimide, PI): 熔點大於 300°C，楊氏模數為 3200 MPa，型號為 KJR-655E, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Japan。

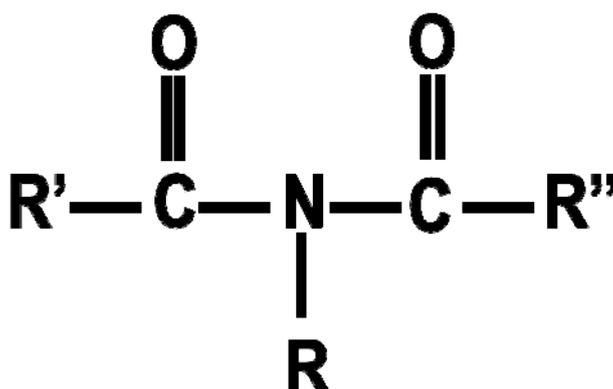


圖3-1 聚醯亞胺為醯亞胺(Imide)聚合而成，上圖為醯亞胺結構圖。

碳黑(Carbon Black): 型號:CNB-030。直徑約 < 30 nm，碳黑純度 > 90%。

3.2 研究方法

本研究方式首先需要利用真空濺鍍系統(Sputter)在玻璃基材上先鍍上導電性良好的金屬，再製作光罩以便利用半導體製程曝光、顯影、蝕刻製作量測指叉電極，再於完成的電極晶片上塗佈上一層感測層物質。而感測層物質的做法為將適量的碳黑加入 Polyimide，旋轉塗佈於電極晶片上，製作出多孔性(Porosity)結構的感測層後，利用氧電漿蝕刻法增加晶片的感測敏感度，根據以上做法完成後的感測晶片量測甲醇、乙醇、丙酮、甲苯、苯、二甲苯、甲醛、正己烷等溶劑，量測其感測敏感度、感測濃度、再現性、長時間穩定性、選擇性。以下是實驗晶片的製程過程詳細描述：

3.2.1 濺鍍金屬

首先，要用清洗三步驟配合超音波振盪儀來洗淨玻璃片。第一步驟使用的是強氧化還原反應之酸洗法 ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=3:1$) 來清除附著於玻璃表面的有機和無機汙染殘留物；第二步驟再使用丙酮清洗玻璃片；第三步驟使用酒精作最後的清潔，每個步驟中間皆須要用 DI water 將溶劑沖洗掉，避免殘留溶劑混合造成化學反應，另外，值得注意的一個小地方在於水痕的處理，為了避免水痕的發生影響的玻璃片上潔淨度以及量率，經過最後一道 DI water 的沖洗後，須快速將位於玻璃片上的水珠先用氣槍快速吹離玻璃片，以避免水分子與空氣間的氣體產生化學反應而留下水痕。

確保玻璃片的潔淨度是為了讓濺鍍效果能夠完全貼附，也為了避免顯影蝕刻後產生的不穩定因素。將玻璃片用氣槍吹乾後，到加熱板(Hot-plate)用 100°C 烤 3 分鐘以除去殘餘水氣，完成後便可以將玻璃片放置至真空濺鍍系統腔體裡。

將玻璃載玻片放進真空濺鍍系統裡後，將真空濺鍍系統腔體內的氣壓抽至 5×10^{-5} Torr 超真空狀態，首先，在玻璃片上濺鍍上一層鉻(Cr)，厚度約 500 \AA ，增加電極與玻璃片的附著性，再於鉻上層再濺鍍一層導電性良好的金屬金(Au)厚度約 2000 \AA 當電極，完成電極晶片部分。

3.2.2 光罩製作

在晶片製作的部分是採用半導體微影製程技術來進行。於晶片製作前需先於光罩上設計指叉電極圖案。故當指叉電極設計完成後便可用 Autocad 2008 軟體來進行光罩繪製。光罩依材質大致可區分成石英玻璃光罩、玻璃光罩與塑膠光罩三種，本研究選擇低成本的塑膠光罩來完成玻璃晶片的製作。塑膠光罩是利用高解析度之專業雷射印表機將所設計之圖案轉印至高分子膠片上，適用線寬為 $20 \mu\text{m}$ 以上之圖形設計，所費成本僅為石英玻璃光罩的十分之一，極適合應用於本製程。設計如下圖 3-2、3-3。

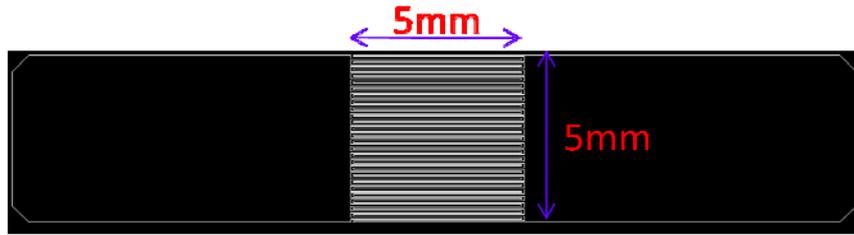


圖3-2 實際單片光罩。(指叉電極與間距皆為50 μm)

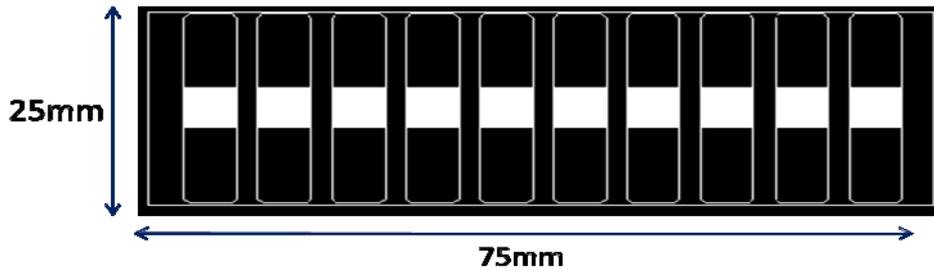


圖3-3 Autocad圖形。(光罩長75 mm 寬25 mm；數字為設計尺寸)

3.2.3 晶片製作

本實驗晶片製作於實驗室之無塵室進行，減少環境中顆粒物質影響到晶片的潔淨度，製作流程如下圖所示並逐一介紹。

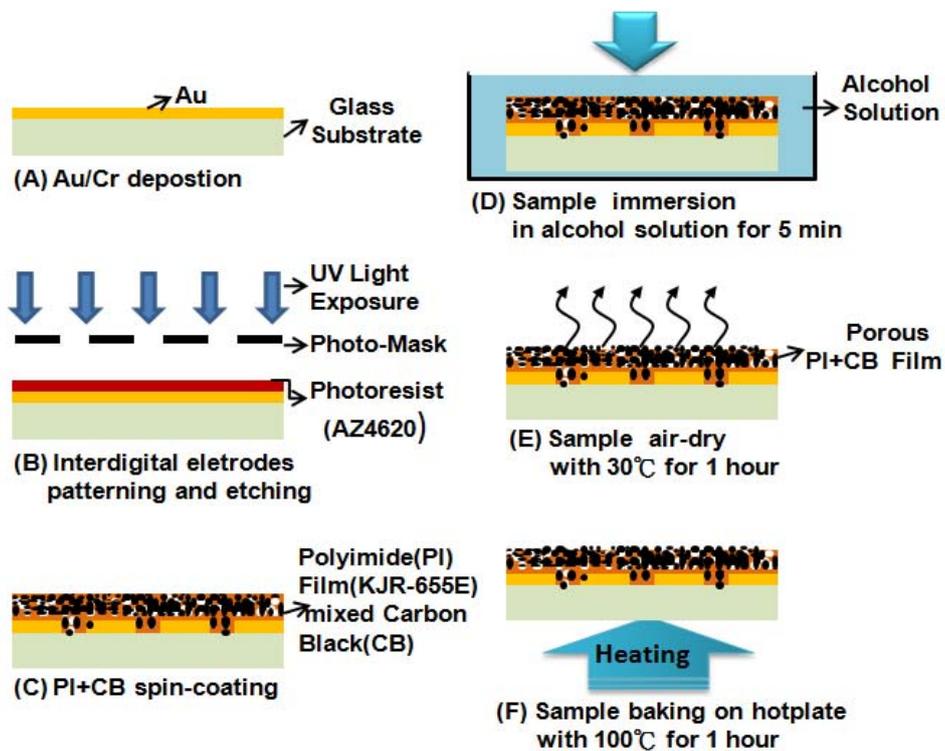


圖3-4 晶片製程圖。

- (A)於玻璃片上濺鍍上一層鉻當附著層，再濺鍍上一層金當金屬電極。
- (B)塗佈上光阻後，利用曝光、顯影、蝕刻技術製作出指叉電極。
- (C)將混合好的碳黑/Polyimide 感測材料塗佈在指叉電極表面。
- (D)將晶片浸入酒精溶劑中，約五分鐘後取出。
- (E)放置在 30°C 的環境下自然蒸發一小時，並且在感測薄膜上形成多孔性結構。
- (F)將晶片放置於加熱器上，以 100°C 加熱一小時，以去除多餘的水氣及溶劑。

3.2.4 製作指叉電極晶片

1. 塗佈光阻:

首先在濺鍍上金屬電極的玻璃片中間塗上正光阻(AZ4620)，其大小約為五元硬幣的圓，再用旋轉塗佈機(Spin-coater)以旋轉離心的方式將光阻均勻塗佈在玻璃表面，旋轉塗佈的參數為以 3000 rpm/s 的轉數轉 10 秒，此步驟是為了將光阻均勻塗佈於晶片的每個位置上；再用 5000 rpm/s 的轉數轉 30 秒，此步驟是為了將光阻均勻且平整的散佈在玻璃片上。

2. 軟烤:

將塗佈上光阻的玻璃片放置到加熱板(Hot-plate)上以 100°C 的溫度軟烤 3 分鐘，這目的是為了固化光阻並去除殘餘水氣，稍待涼卻後即可接著下一步驟。

3. 曝光:

將軟烤後已涼卻完畢的晶片置於曝光機晶片座上固定好，之後將光罩蓋於晶片上，再以一片乾淨的石英玻璃覆蓋在光罩上方，這步驟是為了確保光罩與玻璃晶片是緊密結合的。開啟曝光機暖機一段時間後即可進行曝光，本實驗室所採用的為波長 365 nm 紫外光。過程中被 UV Light 照到的地方經過顯影、蝕刻後即可去除掉，如此會在玻璃晶片上留下想要的圖案，也就是指叉電極結構。

4.顯影:

曝光完之後，需使用顯影液(AZ400K)才能將圖案顯現出來，本實驗所使用的顯影劑濃度大概是 AZ400K：水= 1：3，而顯影液可以幫助曝光過程中未被光罩給遮擋處而被 UV Light 照到的地方進行光化學反應處溶解，如此光阻將可被去除，待完成之後圖案將可清晰顯現至晶片上。

5.蝕刻:

由於我們的晶片上有兩層金屬，所以我們必須逐一蝕刻，首先，先蝕刻去除在上層的金，使用的是金蝕刻液，依照濺鍍上去的金厚度來決定蝕刻的時間，而此步驟應仔細控制蝕刻時間，以避免指叉電極的電極部分與光罩所設計的指叉電極比例不同。被光阻保護的部份則能抵抗蝕刻液的蝕刻效力，所以在光阻下的金屬不易被蝕刻；稍用 DI water 將殘留金蝕刻液沖洗後即可放入鉻蝕刻液當中進行鉻的蝕刻部份，同樣地，也是參照濺鍍上去的鉻厚度來決定蝕刻的時間，完成後用 DI water 稍作沖洗，去除殘留的鉻蝕刻液。此時，可以將晶片吹乾，移至顯微鏡底下觀察所蝕刻出來的指叉電極寬度是否有在正常寬度下，也就是要跟光罩設計的寬度要相差不遠，之後就可以進行去光阻步驟。

6.去光阻:

將玻璃載玻片放進稀釋後的氫氧化鉀(KOH)中進行去光阻的步驟，數分鐘後就可將玻璃載玻片夾起，用 DI water 洗淨後，用氣槍吹乾。在使用氣槍時切記，吹的方向要一致，並且把水快速吹乾避免留下水痕，再將玻璃晶片放至加熱板上以 100°C 烤 3~5 分鐘，將殘留的水氣烤乾即完成指叉電極晶片。

3.2.5 感測層製程

1.感測層材料製作:

將碳黑粉末以適當的量加入 Polyimide 中，本實驗依照不同碳黑比例分別做

出不同重量百分濃度的碳黑/Polyimide。首先將混合在一起的感測材料置於超音波振盪儀中振盪 1 小時將團聚的碳黑稍微因振盪而分離，再加入攪拌子置於旋轉器上攪拌 24 小時，以上的步驟是增加碳黑在 Polyimide 溶劑中分散的能力，避免碳黑因團聚現象而破壞了感測能力。本實驗用五種不同的碳黑濃度，分別是 0.1 wt.%、0.5 wt.%、1 wt.%、3 wt.%和 5 wt.%，另外也發現當碳黑濃度高至 3 wt.%和 5 wt.%濃度時，即容易造成碳黑團聚的現象。圖 3-5 的立體顯微鏡圖可發現 5 wt.%碳黑於感測薄膜表面形成顆粒狀的碳黑團聚現象。

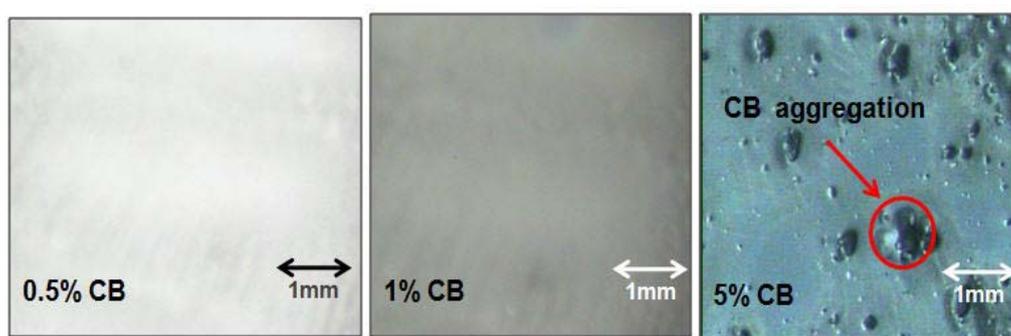


圖 3-5 0.5 wt.%、1 wt.%、5 wt.%的立體顯微鏡圖。圖中的 5 wt.%感測晶片上出現明顯的碳黑團聚現象。

2. 塗佈感測層：

使用旋轉塗佈機(Spin-coater)將碳黑/Polyimide 以 1000 rpm 轉數旋轉 10 秒後，再以 2000 rpm 轉數旋轉 20 秒，即可製作出厚度約 5 μm 的薄膜。下圖是本實驗的實體晶片，長約 2.5 cm，寬約 0.5 cm，其中間為指叉電極的部分，於指叉電極上方塗佈上一層本實驗的感測材料碳黑/Polyimide，面積約為 0.5 cm \times 0.5 cm。

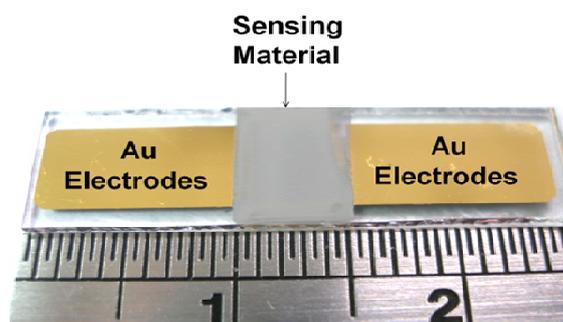


圖 3-6 晶片實體圖。

3.製作多孔性結構

將旋轉塗佈後的碳黑/Polyimide 浸泡到 95%濃度的酒精約 5 分鐘，取出後放置到 30°C 環境下讓酒精自然蒸發約 1 小時方能形成多孔性結構，此步驟根據 2001 年 Srinivasarao 研究團隊[82]的說法，主要是利用高揮發性的酒精在揮發過程中造成冷面，而此時在環境中的水氣就會附著到冷面的表面上，其水氣會擴散進到材料薄膜中，再經過揮發的步驟就會造成孔洞結構。揮發一小時待孔洞形成之後，將晶片放置到加熱板上以 100°C 的溫度烤 1 小時將殘留溶液及水氣給去除。完成以上步驟後，感測晶片的製作也就完成了。圖 3-7 為多孔性結構的橫斷面 SEM 圖，其孔洞分佈約在 200 nm~500 nm，而膜厚度約為 5 μm 。

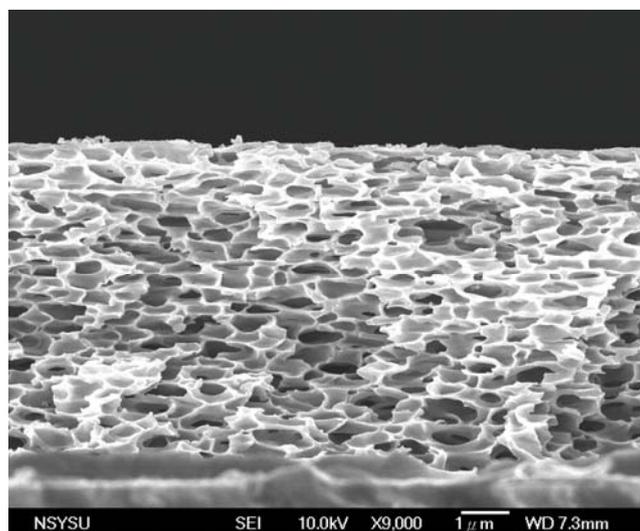


圖 3-7 多孔性結構之橫斷面 SEM 圖。膜厚度約為 5 μm ，孔洞大小約為 200 nm ~500 nm。

3.2.6 氧電漿蝕刻法

本實驗感測材料製作完畢後，經過 SEM 圖發現其表面的多孔性結構似乎被一層緻密薄膜給遮擋住，由於緻密層阻擋了孔洞以及外界的接觸面積，這也可能導致感測材料對於 VOCs 的偵測能力受影響而降低效能，為了改善以上所敘述的缺點，本實驗於是利用自製的氧電漿蝕刻技術系統，先將腔體抽真空約三分鐘後再通入氧氣，反覆此步驟三次，原因是為了確保腔體內的環境是潔淨無雜氣的，

最後在真空的環境下以 30 Watt 的功率蝕刻 20 分鐘後，利用 SEM 側視圖顯示約是蝕刻去掉表層 1 μm 的深度，另外，再以 SEM 圖觀察材料表面的孔洞結構與外界的接觸面積，經證實確實獲得相當多的孔洞外露結構。再透過量測其未經過氧電漿蝕刻技術所蝕刻以及有透過氧電漿蝕刻的感測晶片，對於揮發性有機氣體的感測來比較兩者對於感測敏感度的反應速率有何不同，以證明透過氧電漿蝕刻開孔的感測晶片是較有感測效果的。圖 3-7 可發現在感測層表面有一層緻密層阻擋孔洞與外界環境的接觸，其表面就像圖 3-8(A)相似，其開孔數目微乎其微；但經由氧電漿蝕刻後，表面的緻密層被蝕刻移除後，可發現開孔率大幅增加(如圖 3-8(B))，也大幅提升感測氣體分子可以進入到感測層內，影響其感測薄膜吸脫附反應，改變其導電特性，造成阻抗訊號產生變化。

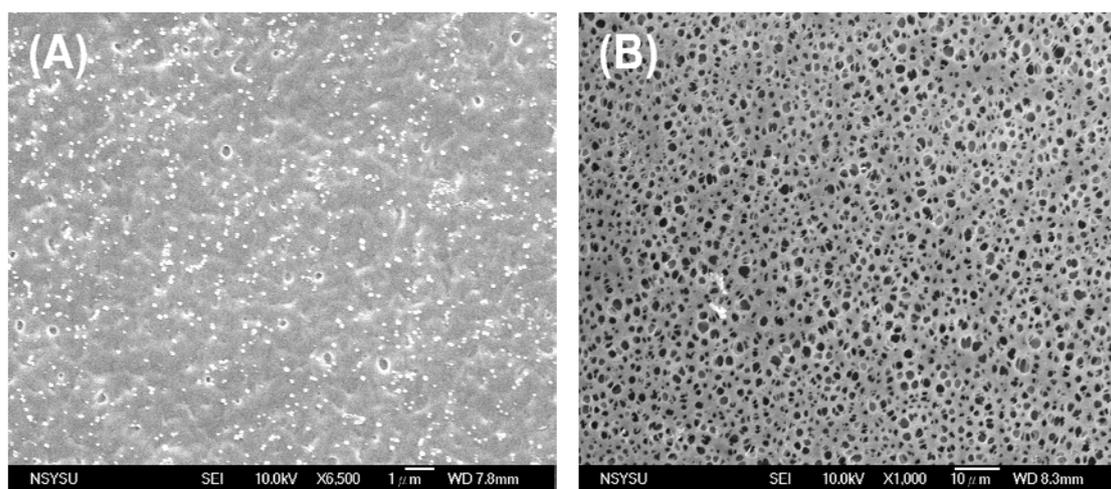


圖 3-8 有經過氧電漿蝕刻及未經過氧電漿蝕刻的感測材料表面 SEM 圖。(A)未經過氧電漿蝕刻開孔的感測薄膜，表面孔洞結構數量非常稀少。(B)有經過氧電漿蝕刻開孔的感測薄膜，表面孔洞結構與外界接觸面積增大。

3.2.7 量測方法

當感測晶片製作完成之後，便可開始進行量測實驗。將晶片放入本實驗自製的量測腔體內，將兩側電極處與量測夾具做連接，蓋上上蓋板後使感測晶片維持在密閉的腔體環境中，之後使用抽氣幫浦將腔體內的大部分雜氣抽離，抽約 5

分鐘壓力值達 5 torr 左右將氣閥關閉，隨後開啟 LCR Meter (WAYNE KERR LCR Meter 4235)量測儀器，第一步先進行校正步驟，也就是圖 3-9 所標示的 Adjustment first 的用意所在，第二步設定量測參數，頻率為 10 kHz，電壓為 1 V，此時即可開始進行量測。首先開啟紀錄器後，等待至約十秒時再將放置於通入口的待測溶劑運用電磁閥開關將之打入感測腔體，此時待測溶劑會因壓力差使其待測溶劑置入腔體內時即會氣化成為氣態分子，而後再使腔體內氣壓回到一大氣壓的壓力值，並且使用電腦軟體監控並且記錄資料。

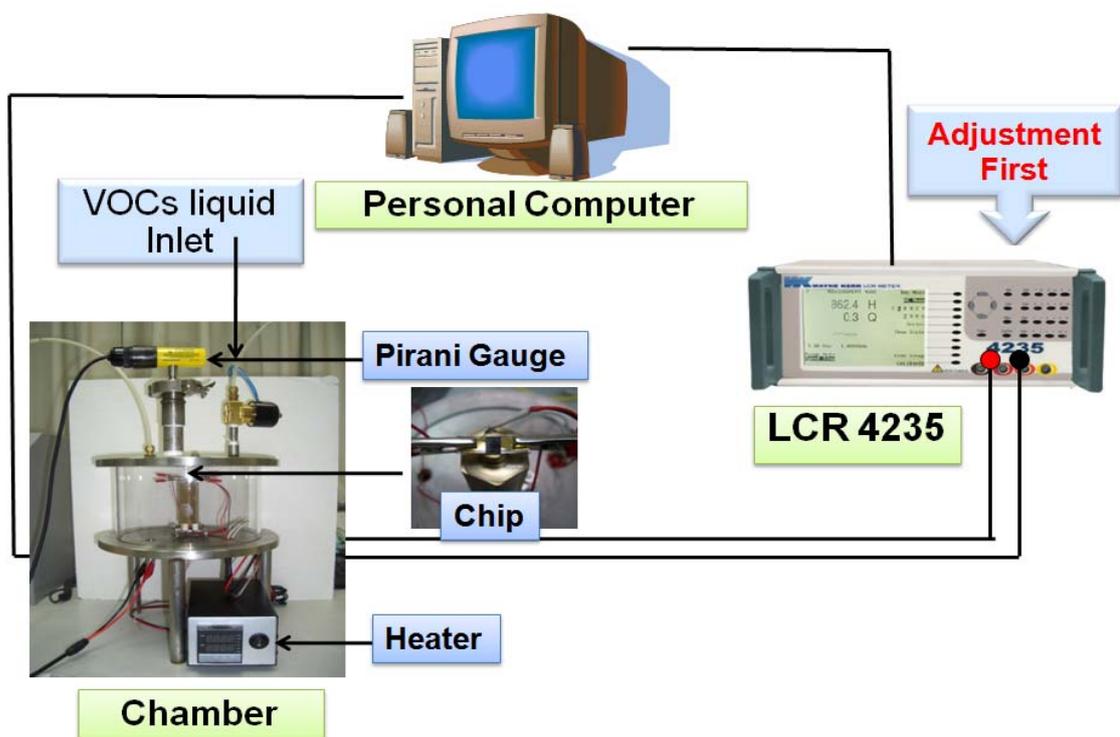


圖3-9 量測儀器設置圖。

第四章 結果與討論

本研究透過 LCR Meter 量測晶片的阻抗值與時間值來作圖。首先，本實驗用 ΔR 也就是阻抗變化量來代表響應值，越快達到飽和程度表示本實驗所使用的感測層敏感度極佳，而響應值則可看出本感測晶片的感測效能。

$$\Delta R = (R - R_0) \quad (4.1)$$

$$\text{Sensitivity (\%)} = \frac{\Delta R}{R_0} \times 100\% \quad (4.2)$$

R_0 為初始阻抗值， R 為每秒鐘量測到的阻抗值，越快達到飽和程度表示本實驗所使用的感測層敏感度越佳，而響應值也可看出感測效能。在實際應用上，高分子氣體感測器應滿足以下要求：

(1) 具有良好的選擇性，即對被測氣體以外的共存氣體不敏感；(2) 具有較高的敏感度和較寬的響應值範圍，在待測氣體濃度低時，能有足夠大的響應信號，同時在被測氣體濃度高時，有較好的線性響應值；(3) 性能穩定；(4) 響應速度快；(5) 重複性好；(5) 價格便宜等條件。以下為本實驗朝向這些目標努力的實驗結果。

4.1 表面電漿蝕刻的效果

在上一章節有提及於本實驗的感測晶片材料製程中，會於完成的感測材料表面發現到有一層薄薄的緻密層，本實驗透過 SEM 圖發現到這層緻密層會影響感測材料表面孔洞以及外界的接觸面積，這層緻密層不但造成感測材料無法有效吸附揮發性有機氣體，更使得晶片敏感度降低，所以本實驗透過氧電漿蝕刻技術以 30 Watt 的功率蝕刻 20 分鐘後，大約會蝕刻掉 1 μm 的厚度，這將會使表面的開孔率大大提升，也增加了晶片量測的靈敏度。事後，本實驗針對有經過氧電漿蝕刻、未經過氧電漿蝕刻以及緻密結構，這三種不同的結構去做量測。本實驗於 5 s 處注入待量測的揮發性有機溶劑使之因壓力差原理造成氣化進入腔體中，有經過氧電

漿蝕刻的感測晶片大約在以Time constant來計算於10 s~15 s左右反應即達到飽和值，扣除掉從5 s處打入待測溶劑的時間，其約於5~10 s即可達到飽和值；而未經過氧電漿蝕刻的感測晶片約於35 s左右才達到飽和值，扣除掉從5 s處打入待測溶劑的時間，約於30 s左右即可達到飽和值。因此透過此實驗即可證明未經過氧電漿蝕刻的感測晶片由於開孔數量遠不及有開孔的晶片，所以在量測的過程也可以發現未開孔的感測晶片由於氣體難以從孔洞擴散至感測層中，讓感測材料以及電極產生反應改變訊號，所以響應值上升得也較緩慢，而有經氧電漿蝕刻的感測晶片響應時間是未經氧電漿蝕刻感測晶片的三倍快；另外，緻密結構的感測晶片感測敏感度則相對非常的緩慢，量測時間到達100 s時也不見訊號有大幅的上升空間，可能由於膜表面及膜內部幾乎沒有任何孔洞，造成氣體無法快速擴散至膜內產生反應，只有表面層進行吸脫附現象，所以響應值上升的非常緩慢且微小。

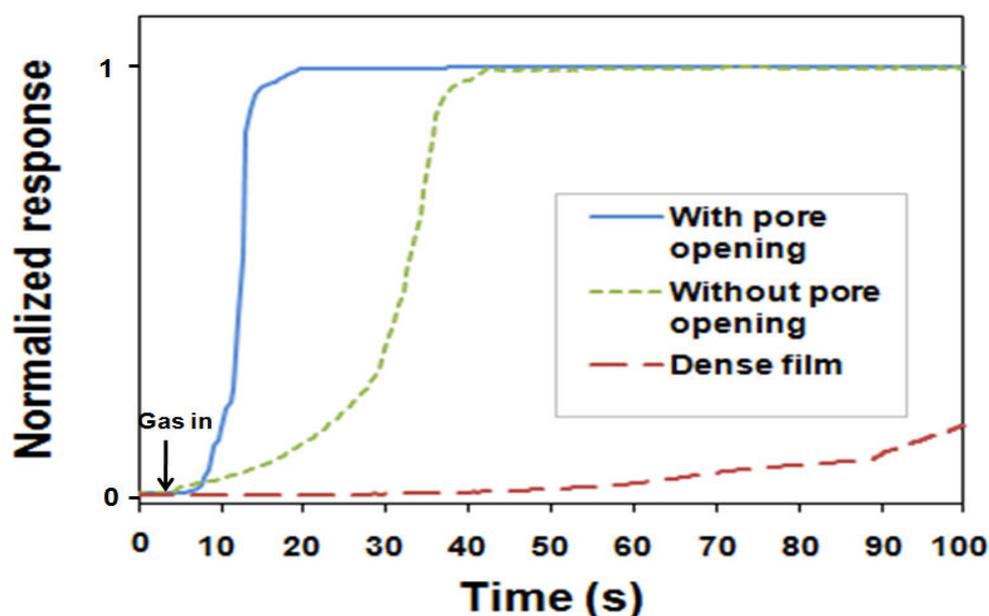


圖 4-1 有經氧電漿蝕刻、未經氧電漿蝕刻開孔和緻密結構感測晶片之正規化響應時間圖。有經過氧電漿蝕刻開孔敏感度是未經過氧電漿蝕刻感測晶片的三倍快。

4.2 吸脫附 BET 量測

本實驗透過比表面積儀的量測，分別分析出每一種不同條件的材料其在相對壓力下的吸脫附反應以及孔洞大小分佈。

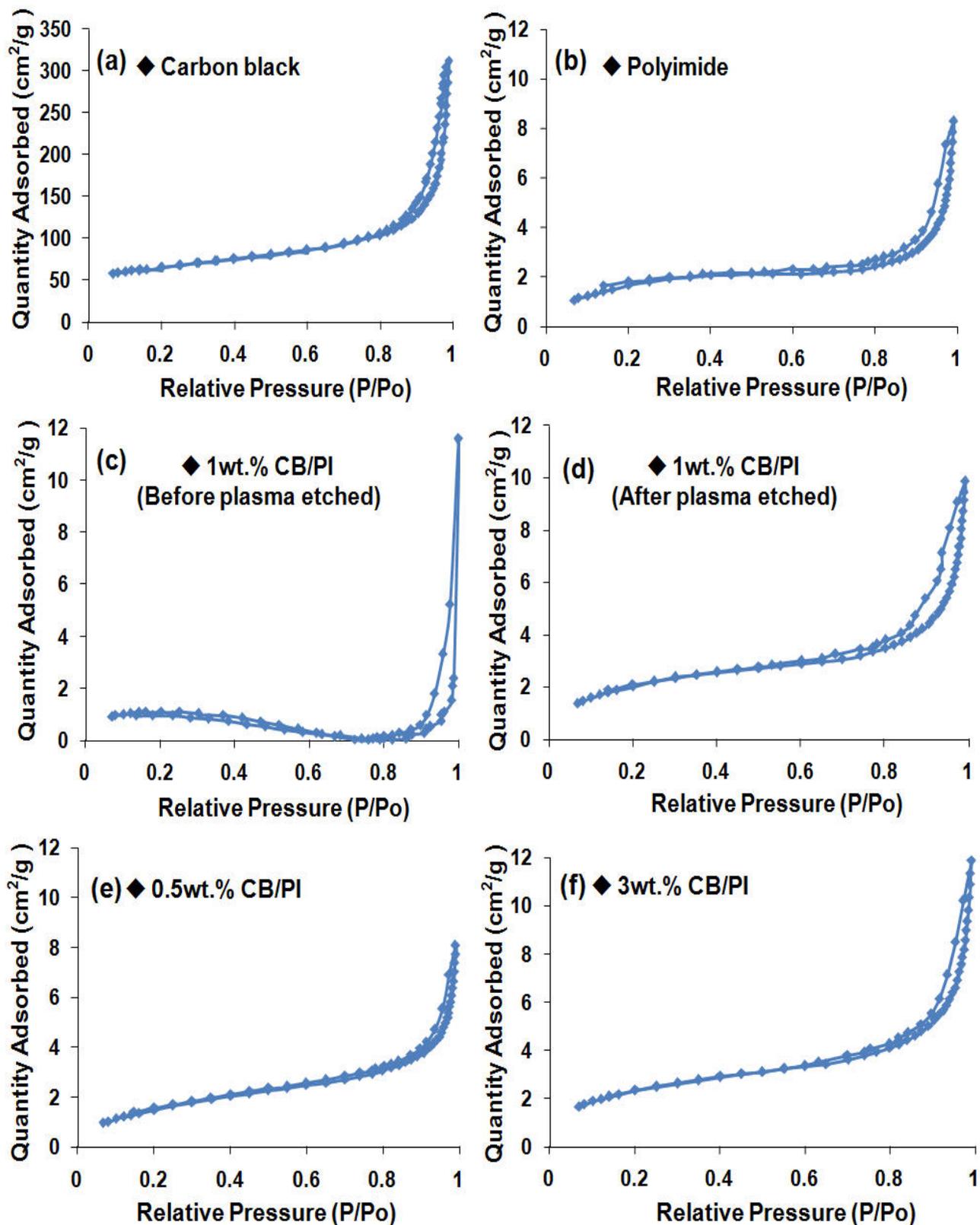


圖4-2 吸附劑Carbon black、Polyimide、1 wt.% CB/PI(未蝕刻)、1 wt.% CB/PI(有蝕刻)、0.5 wt.% CB/PI 與、3 wt.% CB/PI之氮氣吸附等溫線。

吸附是一種繁雜的化學現象，吸附量大小與吸附質親和力及吸附質表面特性有很大的關係。碳黑對吸附質達到吸附平衡並不是瞬間完成，而是會受到吸附與脫附兩種機制所控制，其過程可大致分為下列幾種步驟：

1. 吸附質擴散到CB/PI的外表層，此步驟為膜擴散作用。
2. 吸附質擴散到CB/PI的孔隙內，但仍會有少量的吸附質在CB/PI的外表層，此步驟稱為孔隙擴散作用。
3. 吸附質被固定於CB/PI的孔隙內發生吸附作用。相反的步驟，依照3→2→1的依序推回則為脫附作用。

由圖4-2(a)可以發現碳黑原料的吸附量非常大，根據Hou研究團隊[80]的文獻互相呼應，本實驗所使用的碳黑原料依照五種型態的等溫吸附分析為Type IV，所以在相對壓力 <0.2 時，呈現單層吸附，而相對壓力 >0.2 大多為多層吸附現象。約於相對壓力 >0.6 時，曲線會從水平處開始上升，說明氣體在多孔性孔洞中進行毛細冷凝現象，但冷凝於孔洞內的吸附上限決定於全部孔隙之總體積，而隨著毛細冷凝現象的發生也會造成”遲滯效應”現象。而分析圖4-2(c)和4-2(d)兩者分別是未經過氧電漿蝕刻以及有經過氧電漿蝕刻的感測材料在氮氣吸附等溫線的比較，可以發現到有經過氧電漿蝕刻的感測材料吸附量以及脫附量曲線，都要比起未經過氧電漿蝕刻的材料還要高，而圖4-2(c)在相對壓力 <0.8 時吸脫附的量非常小，造成此現象很大的原因來自於吸附質的表面未經電漿蝕刻開孔所以氣體不易進去孔洞內，而圖4-2(d)有經電漿蝕刻感測材料則相對得到較明顯的吸附量，所以孔洞結構有經氧電漿蝕刻開孔對感測薄膜吸脫附現象有很大的幫助，也伴隨較明顯的遲滯現象。另外也可以透過下表4-1的比表面積的比較上得知有經過氧電漿蝕刻的1 wt.% CB/PI有較大的比表面積，比表面積大也代表著吸附量也會大。而圖4-2(e)及圖4-2(f)分別為有經過氧電漿蝕刻的0.5 wt.% CB/PI及3 wt.% CB/PI，3 wt.% CB/PI的吸附量比其它濃度的高，原因是碳含量越多，吸附量也會相對較大的關係，0.5 wt.% CB/PI的吸附量也較其它混合濃度較少。而吸脫附等溫線圖也與圖4-3的孔洞分析有相當密切的關係，以下接續著探討。

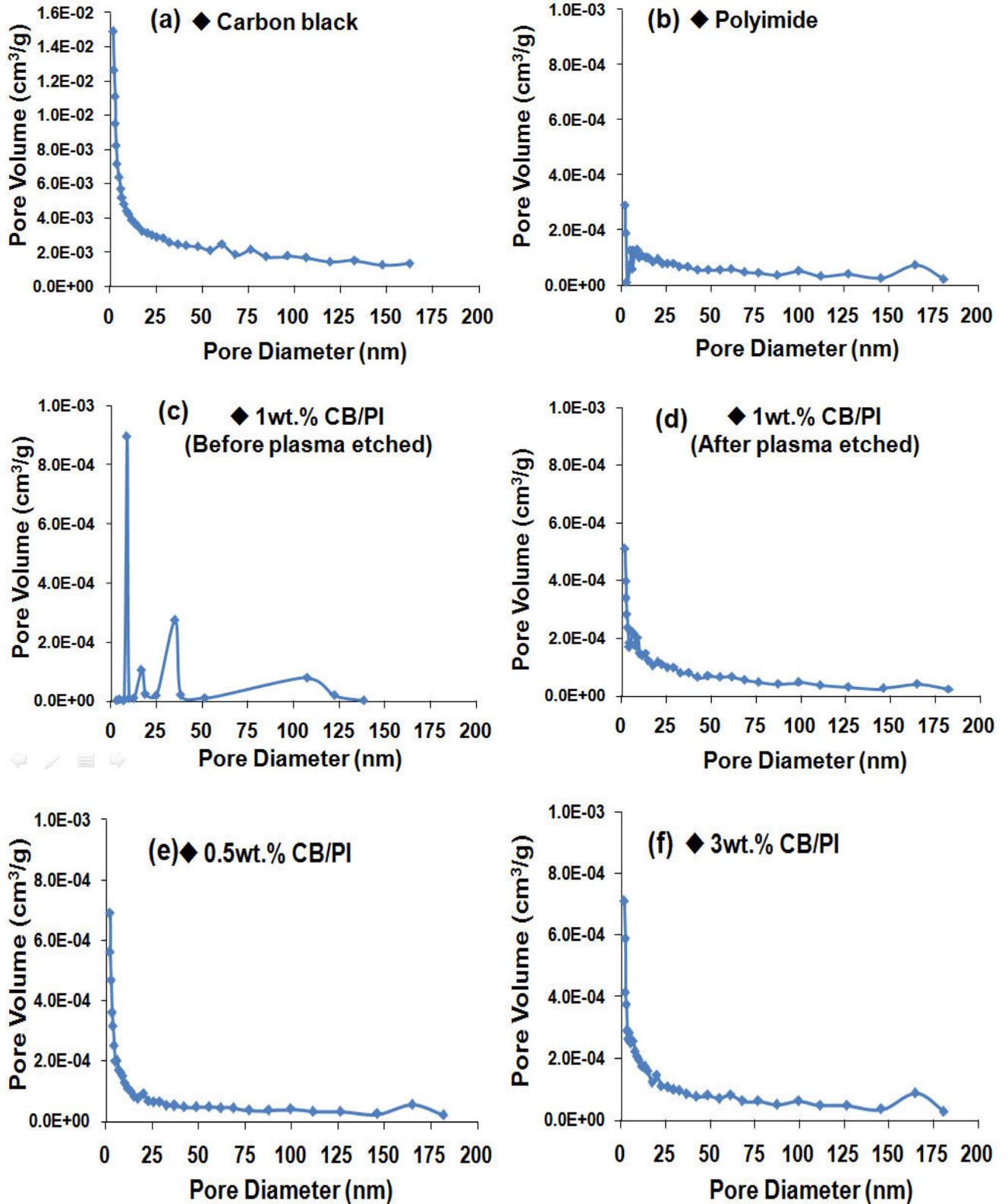


圖4-3 Carbon black、Polyimide、1 wt.% CB/PI(未蝕刻)、1 wt.% CB/PI(有蝕刻)、0.5 wt.% CB/PI 與、3 wt.% CB/PI孔洞結構孔徑分佈。

大部分分佈於感測材料上的孔洞從 SEM 圖來看可發現到其孔洞大小約為 200 nm~500 nm，微小孔洞方面可配合圖 4-3 可得知本實驗碳黑孔洞分佈為中型孔洞，孔洞的分佈情況透過分析可觀察到圖 4-3(a)碳黑的孔洞分佈大多集中於 <5 nm 的地方，而圖 4-3(b) Polyimide 的微小孔洞分佈多數分佈在 5~10 nm 的地方，另外觀察圖 4-3(c)未經氧電漿蝕刻以及圖 4-3(d)有經過氧電漿蝕刻的孔洞分佈圖來看，發現未經過氧電漿蝕刻的感測材料有一些集中於 10 nm 和 35 nm 的孔洞，根據分析大可判斷其孔洞為碳黑表面的微小孔洞以及 Polyimide 的孔洞分佈群，根據 Hou 研究團隊的說法，其孔洞也可能是碳黑與 Polyimide 混合後的新生孔洞分佈；而有經過氧電漿蝕刻的感測材料上孔洞分佈看來，大多數的新生孔洞被氧電漿蝕刻把微小孔洞給蝕刻移除，只留下原先的巨孔洞(>150 nm)和原先碳黑材料上 <5 nm 的孔洞於感測材料上。而在上述的說明中有提到本感測薄膜從 SEM 圖裡得知其孔洞分佈約在 200 nm~500 nm，而圖 4-3 中有經過氧電漿蝕刻的 0.5 wt.% CB/PI、1 wt.% CB/PI 及 3 wt.% CB/PI 孔洞分佈圖中，在 160 nm 處有部分的孔洞分佈，其孔洞經判斷應為少數巨孔洞分佈於 200 nm 範圍內。

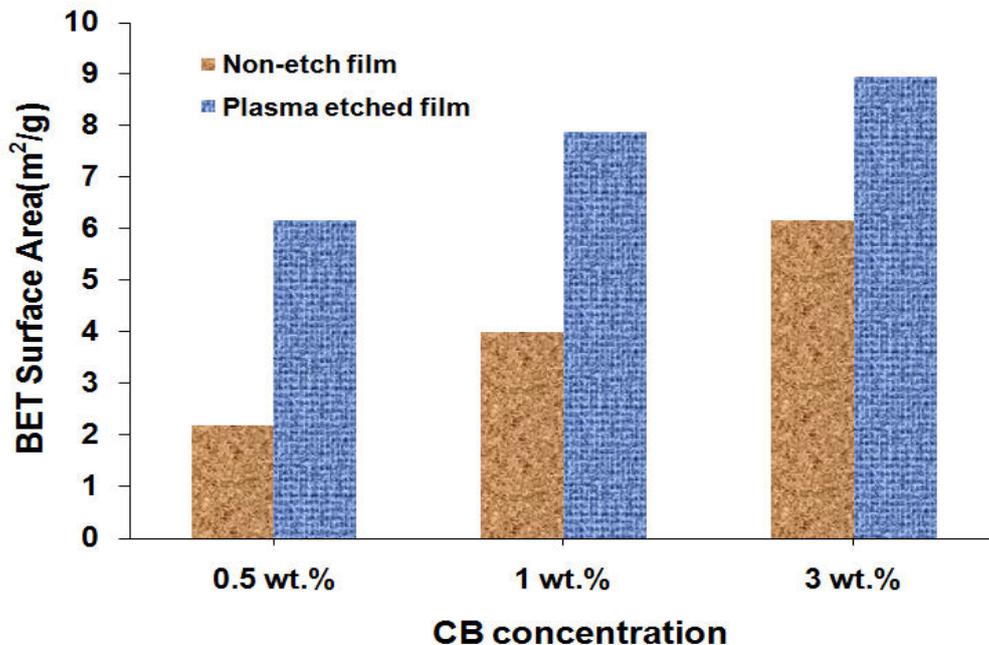


圖 4-4 不同碳黑濃度材料在經過氧電漿蝕刻前後所產生的比表面積變化。從圖可發現有經過氧電漿蝕刻的材料比表面積也相對提升 1~3 倍左右。

由圖 4-4 可以發現不同的碳黑濃度材料在經過氧電漿蝕刻的處理後，其比表面積會比未經過氧電漿蝕刻的材料大上約 1~3 倍左右。而從圖 4-4 也可以發現到碳黑濃度越大的材料其比表面積也會相對的增大，從表 4-1 也不難發現碳黑原料的比表面積大於混合後的材料好幾倍，雖然比表面積也是材料對氣體吸脫附的重要因素之一，但在本實驗由於 3 wt.%的碳黑容易造成團聚現象，除了造成薄膜表面不平整外，也會使得晶片感測敏感度下降，這部分會在下一節進一步探討。

下表 4-1 為量測比表面積的分析表格，其比表面積的算法是取其等溫吸附曲線的前五個點也是在單層吸附的時候來做分析；而從全部等溫吸附曲線的點來分析其孔洞體積與孔洞分佈。

表 4-1 比表面積與孔洞分佈分析表

Surface Area	CB	Pure-PI	1wt.%CB/ PI(未蝕刻)	1wt.%CB/ PI(有蝕刻)	0.5wt.% CB/PI	3wt.%CB/ PI
BET Surface Area(m ² /g):	228.0771	6.7618	4.0001	7.8782	6.1680	8.9516
Langmuir Surface Area(m ² /g):	207.9109	10.1278	5.4757	11.4980	9.4715	12.8743
t-Plot External Surface Area(m ² /g):	121.1290	9.4244	2.7220	10.0989	8.7755	10.7521
BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 1.7000 nm and 200.0000 nm diameter(m ² /g):	82.2470	1.4580	0.7100	2.7120	2.8260	3.4570
BJH Desorption cumulative surface area of pores between 1.7000 nm and 200.0000 nm diameter(m ² /g):	99.5727	2.2224	1.6472	2.7492	3.6912	4.2952
Pore Volume						
BJH Adsorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 200.0000 nm diameter(cm ³ /g):	0.2684	0.0097	0.0162	0.0114	0.0094	0.0140
BJH Desorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 200.0000 nm diameter(cm ³ /g):	0.2694	0.0096	0.0177	0.0114	0.0095	0.0141

4.3 碳黑濃度的影響

透過許多研究團隊對於碳黑與高分子聚合物混合材料的分析，發現到碳黑是具有高團聚性的導電微粒，然而碳黑的團聚現象對氣體感測晶片來說並非優點，團聚的碳黑會造成感測材料的敏感度大幅下降，並且也會減少感測層的使用壽命。所以適當的碳黑濃度對於本實驗也是研究的一項重點。從下圖 4-5 可以看出本實驗用五種不同的碳黑濃度，分別是 0.1 wt.%、0.5 wt.%、1 wt.%、3 wt.%和 5 wt.% 來偵測 100 ppm 乙醇氣體。而從實驗結果可以發現到 1 wt.%的碳黑濃度有較高的敏感度，其敏感度高達約 231.63；另外也發現當碳黑濃度高至 3 wt.%和 5 wt.% 濃度時，即容易造成碳黑團聚的現象，且高濃度造成的團聚現象使感測效能大幅下降，甚至比碳黑濃度低於 1 wt.%的感測敏感度還低，其值已下降至 113.93。

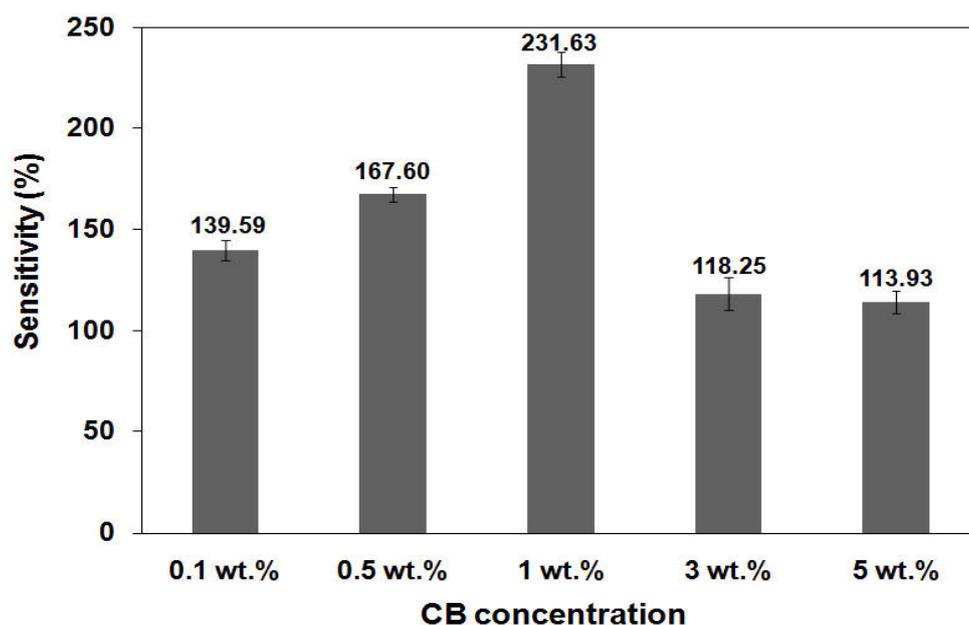


圖4-5 碳黑濃度對於晶片敏感度的影響。本實驗運用五種不同的碳黑濃度，分別是0.1 wt.%、0.5 wt.%、1 wt.%、3 wt.%和5 wt.%來測此感測晶片對於不同濃度碳黑的敏感度。

4.4 感測晶片之再現性量測

再現性的量測是用來表示此感測晶片的重覆使用性以及穩定性的一項依據，

藉由多次量測相同條件下的揮發性有機氣體，觀察每次的訊號值的變化是否都可與前一次的訊號值相似，且是否能在沒揮發性有機氣體的條件下還可恢復至原始初值。本實驗透過量測相同為 100 ppm 的酒精濃度且反覆五次來觀察其再現性的訊號值，首先使用真空幫浦將腔體內壓力抽至 5 torr 後，計算好每個間隔所需的時間就可以打入量測溶劑，第一次於抽氣 60 s 後將氣體打入，量測 60 s 後再抽真空，本實驗連續反覆量測五次的訊號，其實驗結果證實吸附及脫附現象都呈現出相當快速的反應。如果用單一訊號變化來觀察飽和穩定時間的話，吸附時間約於 15 s 達到飽和，而脫附則需要 35 s 的時間才可回到原始值。吸附現象代表著此感測晶片的敏感度，越快達到飽和值表示此感測晶片敏感度高，而脫附現象代表著此感測晶片是否能在短時間內即可進行下一次的量測，以及此感測晶片能否在短時間內恢復到原始初值，如果兩個條件都能符合的話，這代表著此感測晶片非常適合用來當作氣體感測器的運用。

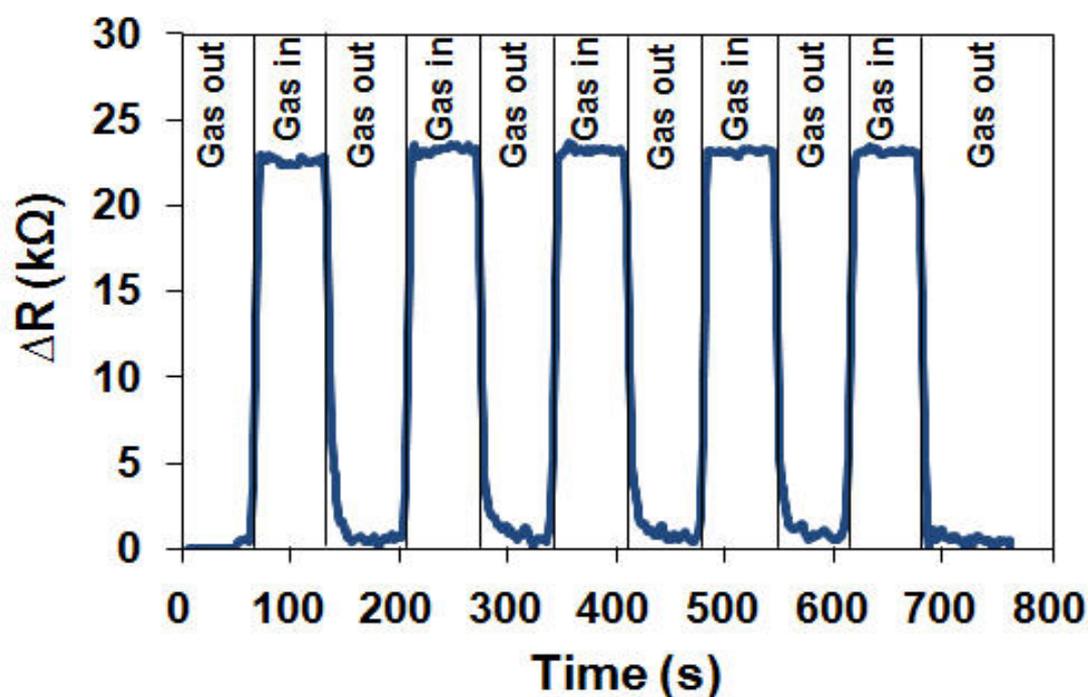


圖 4-6 感測晶片之再現性圖。反覆測量五次乙醇濃度為 100 ppm 的氣體，觀察其吸脫附的訊號是否能夠達到敏感度高以及恢復速度快兩項標準。

4.5 感測晶片之長時間穩定性量測

長時間穩定性量測主要是顯示出此感測晶片是否能在經過長時間的量測後，仍然保持著平穩的訊號值而不至於壞死。本實驗透過量測三種不同的苯和乙醇濃度，由低濃度到高濃度依序分別是 10 ppm、100 ppm 和 1000 ppm 來觀察其長時間的穩定性，每種濃度皆量測 24 小時，其測量穩定性的重點，包括感測材料是否因為長時間處於有機氣體的環境下而損毀以致於無法繼續使用，另外就是測量感測電極是否在長時間的反應下產生不良的訊號影響，由其是在高濃度的環境下做偵測是否也能夠長時間穩定。以上三大點就是量測長時間穩定性所量測的重點。本實驗也量測出在 10 ppm 的濃度下，苯氣體的阻抗改變量平均為 3.38 k Ω ，乙醇氣體為 8.04 k Ω ；在 100 ppm 的濃度下，苯氣體的阻抗改變量平均為 9.76 k Ω ，乙醇氣體為 16.73 k Ω ；在 1000 ppm 的濃度下，苯氣體的阻抗改變量平均為 16.81 k Ω ，乙醇氣體為 68.52 k Ω 。可發現到在每種濃度量測出來的值皆有一定的阻抗值，其阻抗變化量可呈現穩定的趨勢。

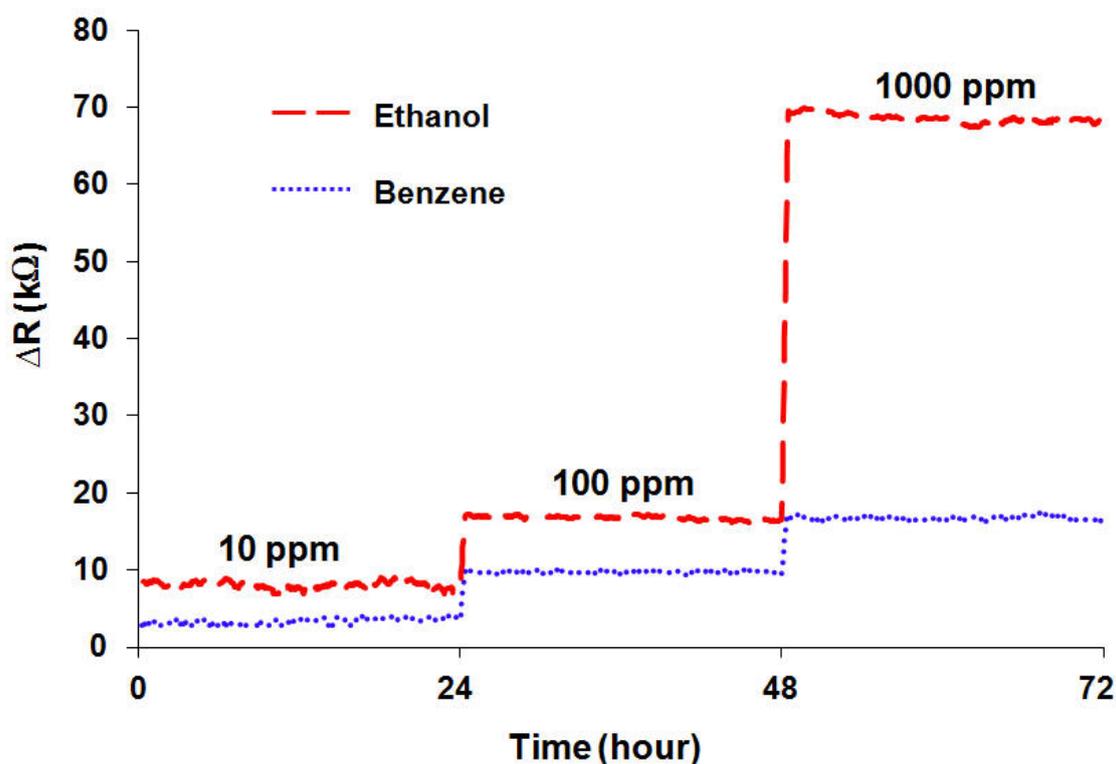


圖 4-7 長時間穩定性的量測圖。本實驗量測三種不同的苯和乙醇濃度，分別為 10 ppm、100 ppm 和 1000 ppm。

4.6 水氣與揮發性有機氣體的電容變化

由於先前 Chen 研究團隊[32]已經證實 Polyimide 是具有量測濕度的感測效能，所以本研究也針對水氣對於本感測晶片的影響做分析，發現特定揮發性有機氣體與水氣皆會在阻抗值上發現有相當大的變化，而當中也發現到一個有趣的現象，也就是在電容值的量測上發現，80%RH 的水氣對於感測材料有 320 pF 的電容改變量，而 10000 ppm 的揮發性有機氣體，如：乙醇、甲醛，電容值的改變約為 20 pF 左右，其電容改變量上相較於水氣則低非常多，其 80%RH 的水氣的電容改變量約為 10000 ppm 的揮發性有機氣體的 16 倍大。由此變化可得知在量測揮發性有機氣體的影響時，如何將水氣的影響因素給過濾掉。大多數的揮發性有機氣體或多或少皆含有對人體健康造成不良影響的毒性，所以如果能分辨出水氣與揮發性有機氣體的不同，相信對感測晶片的效能又有更進一步的發展。

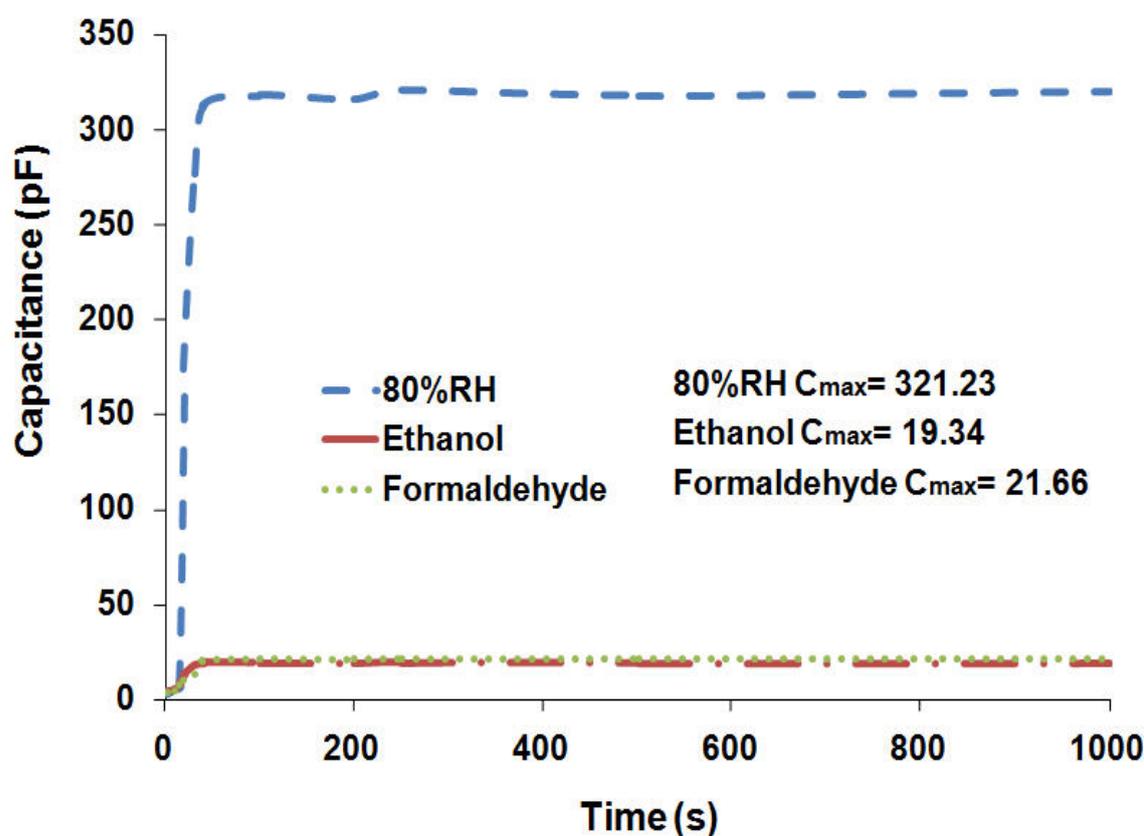


圖 4-8 80%RH、乙醇以及甲醛對於電容值的影響。結果發現水氣的電容值變化是揮發性有機氣體的 20 倍多。

4.7 溫度影響性

本研究另外也進行溫度對於感測晶片量測敏感度做比較，以 100 ppm 的酒精在量測溫度為 25°C~60°C 的環境中作量測，從實驗結果可以看出，在 25°C 的室溫下作量測其敏感度可高達 155 左右，而隨著每升高 5°C 進行再一次的量測發現，感測晶片的敏感度隨著溫度的提升其值卻逐漸的降低，其原因可視為溫度的提升使得感測材料中的電子相互撞擊而導致敏感度降低。敏感度到了 60°C 的環境下，其值已經降至 80 左右，比起室溫下的量測敏感度降低了約一倍左右。另外，根據下圖 4-9 可發現其下降的趨勢是呈現線性的現象，其 R-square 值為 0.9808。這結果也證實本實驗在室溫的環境下能有比較好的量測效果。

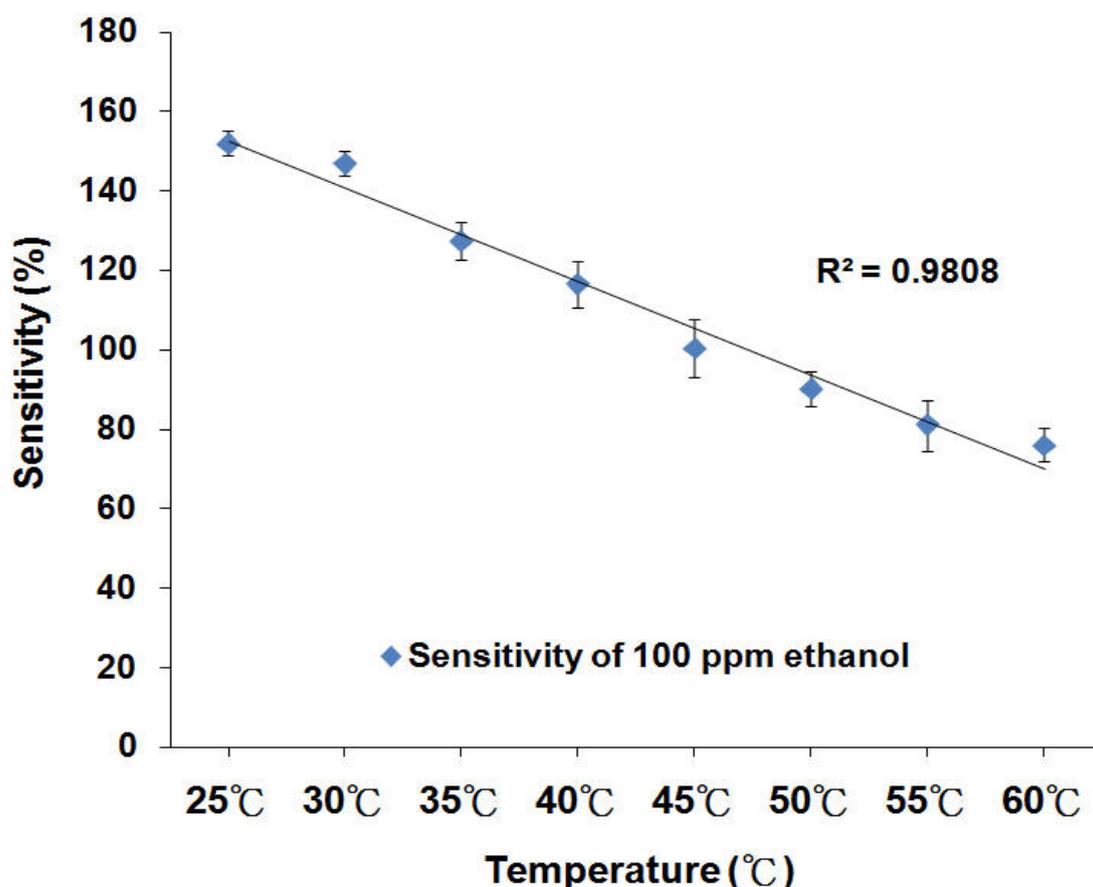


圖 4-9 在溫度 25°C~60°C 的感測晶片敏感度。本研究以量測 100 ppm 的酒精來探討溫度對於敏感度的影響性，發現隨著溫度的提升其敏感度值從 25°C 的 155 下降至 60°C 的 80 左右，其值下降了約一倍。

4.8 不同濃度及不同揮發性有機氣體的偵測極限

不同濃度的偵測極限顯示出感測晶片位於不同濃度的環境中，是否對於低濃度敏感，對於高濃度可以反覆偵測而不壞死。本實驗量測六種不同的酒精濃度，分別從 10^1 ppm $\sim 10^6$ ppm，值得注意的是從濃度 10^1 ppm $\sim 10^4$ ppm 的最大對數響應值(R_{max})呈現出良好的線性關係，這也顯示本感測晶片具有相當良好的量測濃度極限，特別是在高濃度量測上可以輕易量測到訊號值且晶片仍可以保持穩定不被高濃度的揮發性有機氣體損毀，而此特性也可特別針對在酒廠這種高乙醇濃度的工作環境維持良好的警戒通報。大於 2000 ppm 的乙醇濃度即會對人體產生傷害，所以本實驗的感測晶片恰可運用其中而達到最佳的偵測效能。另外，由於此氣體的飽和濃度在 1 atm， 25°C 約為 93000 ppm 左右，而此量測約於 28°C 的環境下做實驗，所以飽和濃度會略大於 10^5 ppm 一些，而 10^6 ppm 此點僅供過飽和濃度參考。由於濃度的降低容易造成測量上的困難，氣體壓力及環境因素容易使低濃度的測量產生不穩定訊號，本實驗將盡力克服這點並且向低濃度量測邁進。

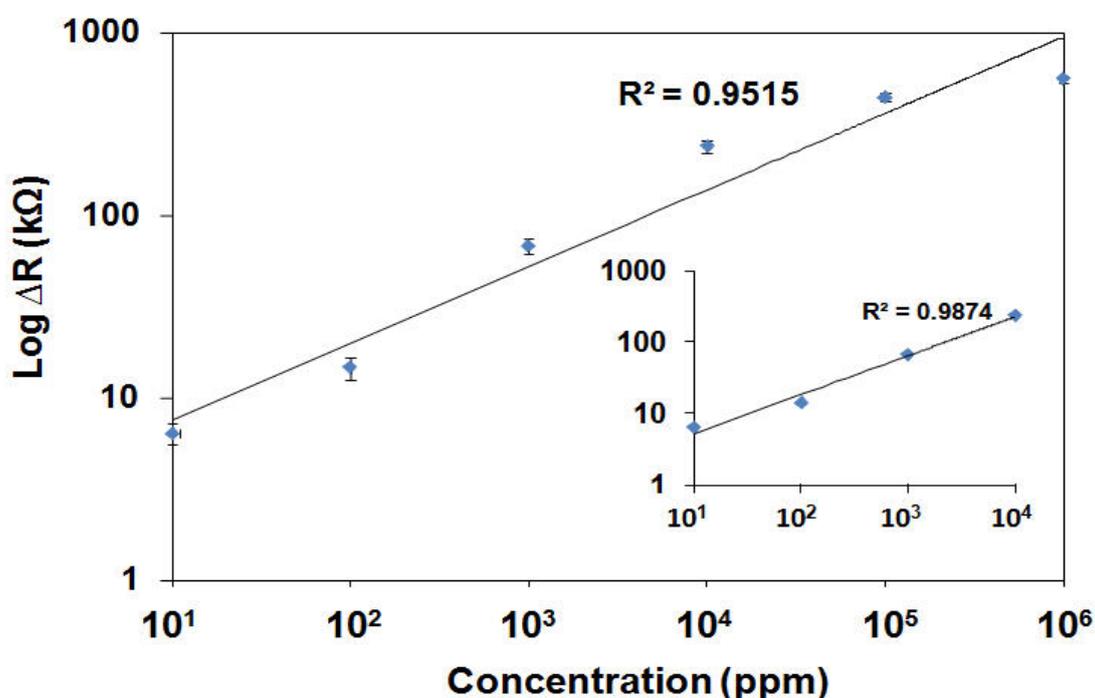


圖4-10 不同濃度的酒精下量測出的最大對數響應值(R_{max})。測五種不同的酒精濃度，分別從 10^1 ppm $\sim 10^6$ ppm，量測出其感測晶片測得的最大響應值。

本實驗透過量測八種不同的揮發性有機氣體，如：丙酮 (Acetone)、甲醛 (Formaldehyde)、正己烷(n-Hexane)、苯 (Benzene)、甲苯 (Toluene)、二甲苯 (Xylene)、甲醇 (Methanol)、乙醇 (Ethanol) 作為本實驗的待測物。

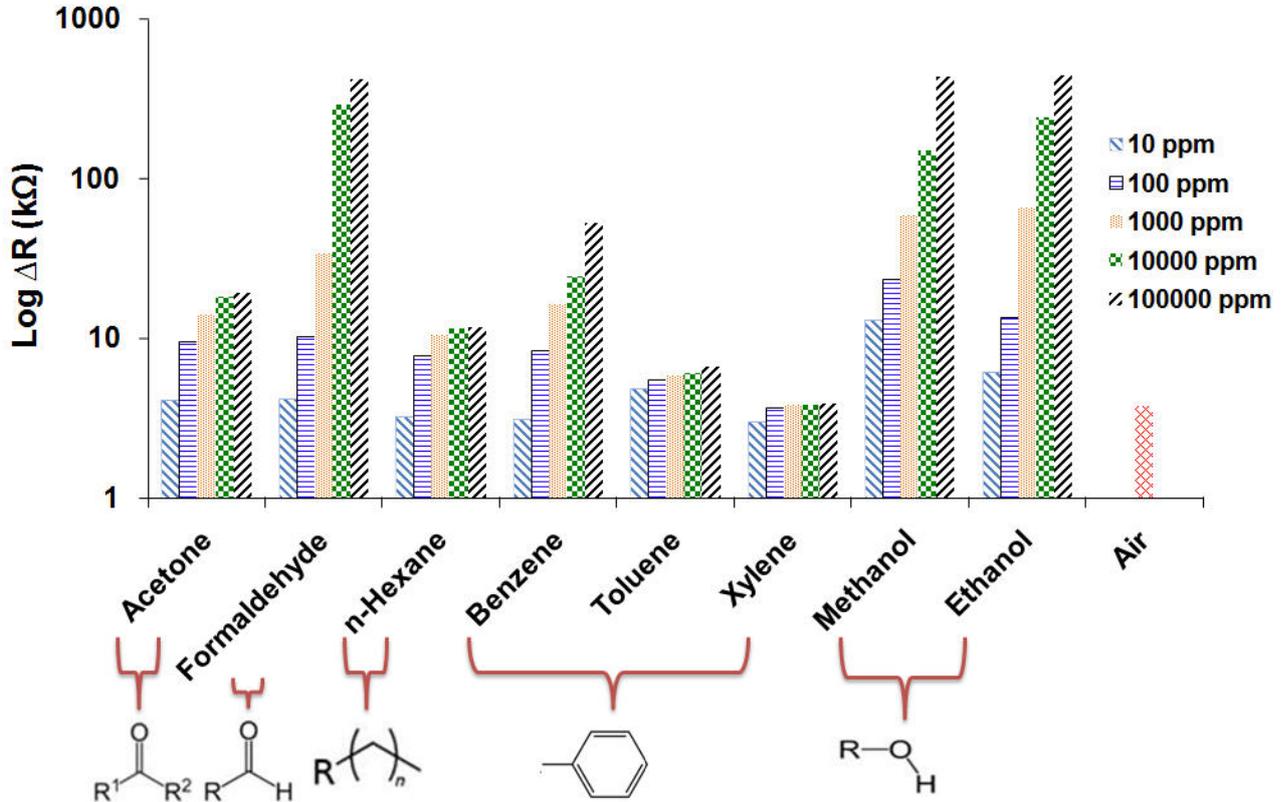


圖 4-11 各種類的揮發性有機氣體在不同濃度下的響應圖。圖中有八種揮發性有機氣體，有丙酮、甲醛、正己烷、苯、甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、空氣。

圖 4-11 分別表示不同的揮發性有機氣體，而柱狀圖分別為 10^1 ppm ~ 10^5 ppm 五種濃度。實驗結果發現本實驗的感測材料對於苯類較無偵測作用，而醇類以及醛類則有相當大的響應值。而二甲苯訊號基本上多為將液態揮發性有機溶劑打入腔體時，將壓力破真空恢復回到一大氣壓時所進入的空氣成分影響，而圖 4-11 中最後有個空氣(Air)的長條圖，其值代表打入溶劑後在將壓力恢復到一大氣壓時所進入腔體的空氣影響值，各種有機氣體量測值扣除掉空氣的影響值即為有機氣體本身的響應值。參考 Tan 與 Blackwood[59]的文獻後發現當中的化學鍵結是讓感測材料對於揮發性有機氣體有選擇性的關鍵，Tan 與 Blackwood 發現到聚苯胺中

的 NH 鍵會與甲醇有特定的鍵結反應，N 鍵會與甲醇中的氫鍵產生鍵結，而 NH 中的氫鍵會與甲醇中的 OH 鍵的 O 鍵產生鍵結。而本實驗所用的感測材料中的 Polyimide 含有 N 鍵，而對於醇類中的 OH 鍵的 H 鍵易形成氫鍵鍵結，也是本研究感測材料對於醇類有較敏感的選擇性原因；而根據許多文獻的研究顯示出以混合碳黑材料感測器來說有著顯著的物理吸附及化學吸附的反應。在物理性吸附方面，主要是透過凡得瓦力的作用而產生物理性吸附；而化學性吸附方面，主要是透過碳黑易與空氣形成一些含氧官能基，而這些含氧官能基能與其他揮發性有機氣體產生鍵結反應。而本實驗所加入的碳黑上有非常多的羧基(-COOH)，羧基中的 H 鍵也會與醇類 OH 中的 O 鍵產生鍵結而使得量測醇類在本系統中特別敏感，而對於 C=O 鍵中的 O 鍵也會產生氫鍵鍵結的反應。從揮發性有機氣的結構式圖來看可發現到，醇類的 OH 基為其與本實驗感測材料敏感的化學鍵結所在，而苯類以及己烷 C-H 鍵結在本實驗中相對的也較不敏感，另外，酮類以及醛類的 C=O 鍵也是其與本實驗感測材料敏感的化學鍵結重要關鍵。

第五章 結論及未來展望

5.1 結論

本研究利用一種聚合物聚醯亞胺摻雜碳黑為感測材料，為了增加感測材料的導電性以及增加其感測敏感度。另外，利用 95% 的酒精浸泡使得高揮發性的酒精能夠擴散進入感測材料中，再取出放置 30°C 的環境溫度下，使酒精慢速揮發使感測材料形成多孔性結構[82]。本實驗量測八種不同的揮發性有機氣體，如：甲醇、乙醇、丙酮、苯、甲苯、二甲苯、正己烷、甲醛，觀察其八種揮發性有機氣體的偵測極限以及響應值。另外，本實驗也針對多孔性結構的有無對於其感測敏感度的影響、氧電漿蝕刻技術對於本感測晶片的影響、碳黑濃度的多寡對於偵測能力的影響、再現性、長時間的穩定性以及水氣對於本實驗的影響力做一些討論以及研究，希望能做出感測效能佳且價格便宜的揮發性有機氣體感測器。

- (1) 本實驗針對多孔性以及緻密性兩種結構敏感度進行探討，發現到多孔性的敏感度高出緻密性結構的敏感度好幾百倍。透過 SEM 圖發現，摻雜碳黑的 Polyimide 薄膜在表面上容易產生一層緻密性的結構，這層結構經過本實驗證實，確實會影響感測敏感度。所以本實驗利用氧電漿蝕刻技術將表面的緻密層給蝕刻移除，讓多孔性結構能大幅與外界接觸，這不但提升待測氣體擴散進入孔洞結構的速率也提高其敏感度。經本實驗研究證實，有經過氧電漿蝕刻技術開孔的感測晶片其敏感度是未開孔的感測晶片的 3 倍。
- (2) 碳黑濃度在本實驗中也占了很重要的角色，其濃度是對於感測晶片敏感度重要影響因素之一，本實驗量測五種不同碳黑濃度，分別為 0.1 wt.%、0.5 wt.%、1 wt.%、3 wt.%、5 wt.%，經過實驗證實 1 wt.% 的碳黑濃度最適合用於感測晶片量測，在量測 100 ppm 乙醇條件下，敏感度達到 231.63%，其值比其它濃度還高；而在本研究也發現，碳黑這種材料也相當大的團聚現象，濃度大於 3 wt.% 就容易發現用肉眼即可觀察到的團聚結塊現象，此現象也會大幅降低感測晶片敏感度，5 wt.% 的濃度其敏感度降低至 118.25%。

- (3) 本實驗另外還有量測本感測晶片的再現性、長時間穩定性、溫度影響性以及水氣對感測晶片的影響力這四部分去做實驗以及證實。再現性部分，本實驗重覆量測五次 100 ppm 的酒精，連續五次的值與前一次的值都是幾乎達到相同的訊號，此再現性的量測也展現出本感測晶片具有快速吸附和脫附的特性，使得感測晶片能夠在最短的時間內感測到待測氣體，也能在最短的時間內恢復到原始值以便快速進入下一次的量測，其吸附至飽和時間約為 15 s，而脫附至初始值約 35 s；在長時間穩定性的量測方面，本實驗利用量測三種不同濃度的苯及乙醇氣體，其濃度分別為 10 ppm、100 ppm、1000 ppm，量測結果顯示出其晶片穩定性可以達到 24 小時的穩定訊號，且在高濃度的有毒氣體中也能穩定量測而不損毀；溫度影響性方面，本研究以 100 ppm 的乙醇量測在 25°C ~60°C 環境下的敏感度，發現隨著溫度的增加其敏感度會呈現線性的趨勢降低，其敏感度值在 60°C(80%)比起 25°C(155%)時少了將近一倍；在水氣的影響方面，本實驗特別挑出兩種在本感測晶片較為敏感的揮發性有機氣體，乙醇、甲醛和 80%RH 的水氣做電阻電容值的量測，實驗中發現三種待測物對於阻抗值皆有明顯的改變量，而發現水氣對電容值的影響遠高於揮發性有機氣體的影響約 20 倍，因此，之後的應用可以將水氣的訊號利用電容值改變量給偵測出來，而不會混淆揮發性有機氣體和水氣的影響效能。
- (4) 本實驗也對於八種種類的氣體進行量測，量測其不同濃度的偵測極限以及敏感度，實驗中發現本實驗的感測晶片對於醇類以及醛類兩種種類的氣體有著顯著的偵測反應，透過其他學者的文獻可以發現到感測材料上的特殊化學鍵結將有助於感測材料對某些特定揮發性有機氣體產生較大的鍵結能力。例如本實驗所使的 Polyimide 因具有醯亞胺結構中的 N 鍵，所以容易與揮發性有機氣體中的 OH 鍵產生氫鍵鍵結；另外，本實驗所摻雜的碳黑本身也具有些含氧官能基，而當中又以羧基(-COOH)的官能基最多，其羧基也易與揮發性有機氣體中的 OH 鍵以及 C=O 鍵產生化學鍵結。所以碳黑/Polyimide 作為本實驗的感測材料確實提升了以高分子聚合物為感測材料的感測效能。

5.2 未來展望

由於本研究為初步的氣體感測器研究，當中有些許的缺點可以精進及改善，以下為本研究缺點部分的歸納，希望在之後的研究能夠改善其缺點使此類感測器能夠更加的完整，其缺點及其改進方式為：

- (1) 目前市面上的氣體感測器種類有相當多種，各有優缺點，像機械式的感測器針對極低濃度的氣體感測具有相當好的偵測效能，而本實驗使用的電阻式氣體感測器運用的高分子聚合物感測材料是一種製程相對簡單，偵測範圍廣的氣體感測器，但在針對極低濃度的感測能力上仍有很大的進步空間，希望往後能透過更進步的製程，如：將孔洞做得更密、感測層做得更薄以及添加導電性更好的物質，來增加其敏感度，由其是對於低濃度的偵測方面。
- (2) 而本實驗在選擇性方面，雖然可以對特定幾種種類的揮發性有機氣體產生反應，但仍然還是有些揮發性有機氣體在上述中提到的特定氣體當中，響應值不如其他同種類的揮發性有機氣體來得好，這也是本實驗希望在精確度上可以持續往上提升。
- (3) 由於金價價格持續攀高，而本研究原本因為金的導電性質佳因此選定金為實驗的金屬電極，然而，為了能夠更節省成本，本實驗的金屬電極之後可以改用鋁電極來達到更省成本的製程。
- (4) 目前的感測晶片只能對單一的氣體作量測，在混合氣體的量測方面，可能需要額外的儀器來輔助分析，這將也會提高量測的複雜性以及成本，希望在往後可以研發更方便量測混合氣體的方法。
- (5) 本感測器在量測完一次訊號後，需要配合真空系統或是氮氣流通讓晶片可以回到初始量測值，以便進行下一次的量測，但如果往後在實際的應用方面，因無法隨時攜帶真空系統，所以如何在微型化的製程上又能有效的使晶片量測值回復到量測初始值，也是本實驗需要進行修正的工作之一。

參考文獻

- [1] U.S. EPA. (2009). *Definition of Volatile Organic Compounds (VOC)*. Available: http://epa.gov/ttn/naaqs/ozone/ozonetech/def_voc.htm
- [2] GHS. 危害物資訊 Available: <http://ghs.cla.gov.tw/CHT/intro/search.aspx?cssid=3>
- [3] 林杰樑. 假酒中的甲醇中毒. Available: <http://www.greencross.org.tw/toxin/methanol.htm>
- [4] 楊振昌. 甲醛與癌症的關係. Available: <http://cisc.twbbs.org/lifetype/index.php?op=Default&blogId=1&&page=4>
- [5] 林意凡. 沉默的骨髓殺手-苯. Available: <http://omih.mc.ntu.edu.tw/creod/iosh/articles/benzene.htm>
- [6] 吳季融, "空氣中有機污染物自動分析技術之開發研究壹;碳沸石多重床與中孔徑矽沸石之氣體吸附特性研究貳;有機污染物垂直探空光化研究," in *化學研究所*. vol. 碩士 桃園縣: 國立中央大學, 2003, p. 140.
- [7] D. Clarencon, P. Lestaevel, J. D. Laval, E. Multon, P. Gourmelon, A. Buguet, and R. Cesputio, "Voltametric measurement of blood nitric oxide in irradiated rats," *International Journal of Radiation Biology*, vol. 75, pp. 201-208, 1999.
- [8] X. H. Zhang and S. F. Wang, "Voltametric behavior of noradrenaline at 2-mercaptoethanol self-assembled monolayer modified gold electrode and its analytical application," *Sensors*, vol. 3, pp. 61-68, 2003.
- [9] N. Diab and W. Schuhmann, "Electropolymerized manganese porphyrin/polypyrrole films as catalytic surfaces for the oxidation of nitric oxide," *Electrochimica Acta*, vol. 47, pp. 265-273, 2001.
- [10] J. S. Do and W. B. Chang, "Amperometric nitrogen dioxide gas sensor: preparation of PAn/Au/SPE and sensing behaviour," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 72, pp. 101-107, 2001.
- [11] Y. C. Liu, B. J. Hwang, and W. C. Hsu, "Characteristics of Pd/Nafion oxygen sensor modified with polypyrrole by chemical vapor deposition," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 6, pp. 351-356, 2002.
- [12] J. Flueckiger, F. K. Ko, and K. C. Cheung, "Microfabricated Formaldehyde Gas Sensors," *Sensors*, vol. 9, pp. 9196-9215, 2009.
- [13] C. Y. Huang, M. Song, Z. Y. Gu, H. F. Wang, and X. P. Yan, "Probing the Adsorption Characteristic of Metal-Organic Framework MIL-101 for Volatile Organic Compounds by Quartz Crystal Microbalance," *Environmental Science & Technology*, vol. 45, pp. 4490-4496, 2011.
- [14] S. M. Chang, H. Muramatsu, C. Nakamura, and J. Miyake, "The principle and applications of piezoelectric crystal sensors," *Materials Science &*

- Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, vol. 12, pp. 111-123, 2000.
- [15] E. Milella and M. Penza, "SAW gas detection using Langmuir-Blodgett polypyrrole films," *Thin Solid Films*, vol. 329, pp. 694-697, 1998.
- [16] M. Penza, E. Milella, and V. I. Anisimkin, "Gas sensing properties of Langmuir-Blodgett polypyrrole film investigated by surface acoustic waves," *Ieee Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*, vol. 45, pp. 1125-1132, 1998.
- [17] H. Bai and G. Q. Shi, "Gas sensors based on conducting polymers," *Sensors*, vol. 7, pp. 267-307, 2007.
- [18] N. E. Agbor, J. P. Cresswell, M. C. Petty, and A. P. Monkman, "An optical gas sensor based on polyaniline Langmuir-Blodgett films," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 41, pp. 137-141, 1997.
- [19] M. Palumbo, J. Nagel, and M. C. Petty, "Surface plasmon resonance detection of metal ions: Layer-by-layer assembly of polyelectrolyte sensing layers, on a multichannel chip," *IEEE Sensors Journal*, vol. 5, pp. 1159-1164, 2005.
- [20] G. M. u. A. Helwig, G. Sberveglieri, and M. Eickhoff, "On the Low-Temperature Response of Semiconductor Gas Sensors," *Hindawi Publishing Corporation Journal of Sensors*, vol. 2009, 2009.
- [21] G. A. Sotzing, J. N. Phend, R. H. Grubbs, and N. S. Lewis, "Highly sensitive detection and discrimination of biogenic amines utilizing arrays of polyaniline/carbon black composite vapor detectors," *Chemistry of Materials*, vol. 12, 2000.
- [22] Y. H. Liqin Shil , T. Katsubel, M. Nakano, K. Nakamura, "Highly sensitive SnO₂-based gas sensor for indoor air quality monitoring," *The 13th international Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems*, vol. 2, pp. 1203-1206, 2005.
- [23] C. Y. Lee, C. M. Chiang, Y. H. Wang, and R. H. Ma, "A self-heating gas sensor with integrated NiO thin-film for formaldehyde detection," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 122, pp. 503-510, 2007.
- [24] C. Y. Lee, P. R. Hsieh, C. H. Lin, P. C. Chou, L. M. Fu, and C. M. Chiang, "MEMS-based formaldehyde gas sensor integrated with a micro-hotplate," *Microsystem Technologies-Micro-and Nanosystems-Information Storage and Processing Systems*, vol. 12, pp. 893-898, 2006.
- [25] L. Ruangchuay, A. Sirivat, and J. Schwank, "Selective conductivity response of polypyrrole-based sensor on flammable chemicals," *Reactive & Functional Polymers*, vol. 61, pp. 11-22, 2004.
- [26] H. G. O. Sandberg, T. G. Backlund, R. Osterbacka, S. Jussila, T. Makela, and

- H. Stubb, "Applications of an all-polymer solution-processed high-performance, transistor," *Synthetic Metals*, vol. 155, pp. 662-665, 2005.
- [27] M. S F and B. A Deore, "Self-Doped Conducting Polymers," *John Wiley & Sons Ltd*, 2007.
- [28] N. Guernion, R. J. Ewen, K. Pihlainen, N. M. Ratcliffe, and G. C. Teare, "The fabrication and characterisation of a highly sensitive polypyrrole sensor and its electrical responses to amines of differing basicity at high humidities," *Synthetic Metals*, vol. 126, pp. 301-310, 2002.
- [29] L. N. Geng, Y. Q. Zhao, X. L. Huang, S. R. Wang, S. M. Zhang, W. P. Huang, and S. H. Wu, "The preparation and gas sensitivity study of polypyrrole/zinc oxide," *Synthetic Metals*, vol. 156, pp. 1078-1082, 2006.
- [30] X. F. Ma, G. Li, M. Wang, Y. N. Cheng, R. Bai, and H. Z. Chen, "Preparation of a nanowire-structured polyaniline composite and gas sensitivity studies," *Chemistry-a European Journal*, vol. 12, pp. 3254-3260, 2006.
- [31] X. F. Ma, M. Wang, G. Li, H. Z. Chen, and R. Bai, "Preparation of polyaniline-TiO₂ composite film with in situ polymerization approach and its gas-sensitivity at room temperature," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 98, pp. 241-247, 2006.
- [32] C. H. Chen and C. H. Lin, "A novel method to fabricate ion-doped microporous polyimide structures for ultra-high sensitive humidity sensing," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 135, pp. 276-282, 2008.
- [33] S. Ampuero and J. O. Bosset, "The electronic nose applied to dairy products: a review," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 94, pp. 1-12, 2003.
- [34] M. A. Ryan, A. V. Shevade, H. Zhou, and M. L. Homer, "Polymer-carbon black composite sensors in an electronic nose for air-quality monitoring," *Mrs Bulletin*, vol. 29, pp. 714-719, 2004.
- [35] Y. H. Wang, C. Y. Lee, C. H. Lin, and L. M. Fu, "Enhanced sensing characteristics in MEMS-based formaldehyde gas sensors," *Microsystem Technologies-Micro-and Nanosystems-Information Storage and Processing Systems*, vol. 14, pp. 995-1000, 2008.
- [36] L. S. Jiang, H. K. Jun, Y. S. Hoh, J. O. Lim, D. D. Lee, and J. S. Huh, "Sensing characteristics of polypyrrole-poly(vinyl alcohol) methanol sensors prepared by in situ vapor state polymerization," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 105, pp. 132-137, 2005.
- [37] Y. S. Kim, S. C. Ha, Y. Yang, Y. J. Kim, S. M. Cho, H. Yang, and Y. T. Kim, "Portable electronic nose system based on the carbon black-polymer composite sensor array," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 108, pp. 285-291, 2005.

- [38] H. F. Xie, Q. D. Yang, X. X. Sun, J. J. Yang, and Y. P. Huang, "Gas sensor arrays based on polymer-carbon black to detect organic vapors at low concentration," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 113, pp. 887-891, 2006.
- [39] X. M. Dong, R. W. Fu, M. Q. Zhang, B. Zhang, and M. Z. Rong, "Electrical resistance response of carbon black filled amorphous polymer composite sensors to organic vapors at low vapor concentrations," *Carbon*, vol. 42, pp. 2551-2559, 2004.
- [40] J. F. Feller and Y. Grohens, "Evolution of electrical properties of some conductive polymer composite textiles with organic solvent vapours diffusion," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 97, pp. 231-242, 2004.
- [41] M. C. Lonergan, E. J. Severin, B. J. Doleman, S. A. Beaber, R. H. Grubb, and N. S. Lewis, "Array-based vapor sensing using chemically sensitive, carbon black-polymer resistors," *Chemistry of Materials*, vol. 8, pp. 2298-2312, 1996.
- [42] B. J. Doleman, M. C. Lonergan, E. J. Severin, T. P. Vaid, and N. S. Lewis, "Quantitative study of the resolving power of arrays of carbon black-polymer composites in various vapor-sensing tasks," *Analytical Chemistry*, vol. 70, pp. 4177-4190, 1998.
- [43] M. E. Koscho, R. H. Grubbs, and N. S. Lewis, "Properties of vapor detector arrays formed through plasticization of carbon black-organic polymer composites," *Analytical Chemistry*, vol. 74, pp. 1307-1315, 2002.
- [44] J. R. Li, J. R. Xu, M. Q. Zhang, and M. Z. Rong, "Carbon black/polystyrene composites as candidates for gas sensing materials," *Carbon*, vol. 41, pp. 2353-2360, 2003.
- [45] N. S. Lewis, "Comparisons between mammalian and artificial olfaction based on arrays of carbon black-polymer composite vapor detectors," *Accounts of Chemical Research*, vol. 37, pp. 663-672, 2004.
- [46] X. M. Dong, Y. Luo, L. N. Xie, R. W. Fu, and M. Q. Zhang, "Conductive carbon black-filled polymethacrylate composites as gas sensing materials: Effect of glass transition temperature," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 7886-7890, 2008.
- [47] Y. S. Kim, "Influence of carbon black content and film thickness on vapor detection properties of polyvinylpyrrolidone composite sensors," *Current Applied Physics*, vol. 10, pp. 10-15, 2010.
- [48] L. Torsi, M. Pezzuto, P. Siciliano, R. Rella, L. Sabbatini, L. Valli, and P. G. Zambonin, "Conducting polymers doped with metallic inclusions: New materials for gas sensors," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 48, pp. 362-367, 1998.

- [49] N. Tsubokawa, "Preparation and properties of polymer-grafted carbon nanotubes and nanofibers," *Polymer Journal*, vol. 37, pp. 637-655, 2005.
- [50] N. Tsubokawa, T. Ogasawara, J. Inaba, and K. Fujiki, "Carbon black/alumina gel composite: Preparation by sol-gel process in the presence of polymer-grafted carbon black and its electric properties," *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, vol. 37, pp. 3591-3597, 1999.
- [51] N. Tsubokawa, Y. Shirai, M. Okazaki, and K. Maruyama, "A novel gas sensor from crystalline polymer-grafted carbon black: responsibility of electric resistance of composite from crystalline polymer-grafted carbon black against solvent vapor," *Polymer Bulletin*, vol. 42, pp. 425-431, 1999.
- [52] N. Tsubokawa, M. Tsuchida, J. Chen, and Y. Nakazawa, "A novel contamination sensor in solution: the response of the electric resistance of a composite based on crystalline polymer-grafted carbon black," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 79, pp. 92-97, 2001.
- [53] S. G. Chen, X. L. Hu, J. Hu, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, and Q. Zheng, "Relationships between organic vapor adsorption behaviors and gas sensitivity of carbon black filled waterborne polyurethane composites," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 119, pp. 110-117, 2006.
- [54] S. G. Chen, J. W. Hu, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, and Q. Zheng, "Improvement of gas sensing performance of carbon black/waterborne polyurethane composites: Effect of crosslinking treatment," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 113, pp. 361-369, 2006.
- [55] S. G. Chen, J. W. Hu, M. Q. Zhang, and M. Z. Rong, "Effects of temperature and vapor pressure on the gas sensing behavior of carbon black filled polyurethane composites," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 105, pp. 187-193, 2005.
- [56] S. G. Chen, J. W. Hu, M. Q. Zhang, M. W. Li, and M. Z. Rong, "Gas sensitivity of carbon black/waterborne polyurethane composites," *Carbon*, vol. 42, pp. 645-651, 2004.
- [57] F. Selampinar, U. Akbulut, T. Yalcin, S. Suzer, and L. Toppare, "A Conducting Composite of Polypyrrole .1. Synthesis and Characterization," *Synthetic Metals*, vol. 62, pp. 201-206, 1994.
- [58] F. Selampinar, L. Toppare, U. Akbulut, T. Yalcin, and S. Suzer, "A Conducting Composite of Polypyrrole .2. As a Gas Sensor," *Synthetic Metals*, vol. 68, pp. 109-116, 1995.
- [59] C. K. Tan and D. J. Blackwood, "Interactions between polyaniline and methanol vapour," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 71, pp. 184-191, 2000.

- [60] A. A. Athawale, S. V. Bhagwat, and P. P. Katre, "Nanocomposite of Pd-polyaniline as a selective methanol sensor," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 114, pp. 263-267, 2006.
- [61] P. C. Lekha, M. Balaji, S. Subramanian, and D. P. Padiyan, "Sensing properties of polyoxomolybdate doped polyaniline nanomaterials for oxidising and reducing volatile organic compounds," *Current Applied Physics*, vol. 10, pp. 457-467, 2010.
- [62] S. Hamilton, M. Hephher, and J. Sommerville, "Polypyrrole materials for detection and discrimination of volatile organic compounds," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 107, pp. 424-432, 2005.
- [63] J. Choi, E. J. Park, D. W. Park, and S. E. Shim, "MWCNT-OH adsorbed electrospun nylon 6,6 nanofibers chemiresistor and their application in low molecular weight alcohol vapours sensing," *Synthetic Metals*, vol. 160, pp. 2664-2669, 2010.
- [64] T. Chen, Q. J. Liu, Z. L. Zhou, and Y. D. Wang, "A high sensitivity gas sensor for formaldehyde based on CdO and In₂O₃ doped nanocrystalline SnO₂," *Nanotechnology*, vol. 19, 2008.
- [65] J. Wang, L. Liu, S. Y. Cong, J. Q. Qi, and B. K. Xu, "An enrichment method to detect low concentration formaldehyde," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 134, pp. 1010-1015, 2008.
- [66] T. Chen, Q. J. Liu, Z. L. Zhou, and Y. D. Wang, "The fabrication and gas-sensing characteristics of the formaldehyde gas sensors with high sensitivity," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 131, pp. 301-305, 2008.
- [67] M. K. Ram, O. Yavuz, and M. Aldissi, "NO₂ gas sensing based on ordered ultrathin films of conducting polymer and its nanocomposite," *Synthetic Metals*, vol. 151, pp. 77-84, 2005.
- [68] K. Hosono, I. Matsubara, N. Murayama, W. Shin, and N. Izu, "The sensitivity of 4-ethylbenzenesulfonic acid-doped plasma polymerized polypyrrole films to volatile organic compounds," *Thin Solid Films*, vol. 484, pp. 396-399, 2005.
- [69] X. M. Dong, R. W. Fu, M. Q. Zhang, B. Zhang, J. R. Li, and M. Z. Rong, "A novel sensor for organic solvent vapors based on conductive amorphous polymer composites: carbon black/poly(butyl methacrylate)," *Polymer Bulletin*, vol. 50, pp. 99-106, 2003.
- [70] G. K. Prasad, T. P. Radhakrishnan, D. S. Kumar, and M. G. Krishna, "Ammonia sensing characteristics of thin film based on polyelectrolyte templated polyaniline," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 106, pp. 626-631, 2005.
- [71] S. Sharma, C. Nirkhe, S. Pethkar, and A. A. Athawale, "Chloroform vapour

- sensor based on copper/polyaniline nanocomposite," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 85, pp. 131-136, 2002.
- [72] J. J. Miasik, A. Hooper, and B. C. Tofield, "Conducting Polymer Gas Sensors," *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, vol. 82, 1986.
- [73] X. D. Chen, Y. D. Jiang, Z. M. Wu, D. Li, and J. D. Yang, "Morphology and gas-sensitive properties of polymer based composite films," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 66, pp. 37-39, 2000.
- [74] E. Danesh, S. R. Ghaffarian, and P. Molla-Abbasi, "A Novel Non-fragile Carbon Nanoparticle-PMMA Conductive Composite Vapor Sensor with High Sensitivity and Rapid Response," *IEEE Sensors 2009 Conference*, pp. 291-294, 2009.
- [75] Y. L. Luo, Y. X. Liu, and Q. L. Yu, "Influence of low discharge plasma treatment on vapor-induced response of poly(vinylidene fluoride)-carbon black composite thin films," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 4016-4023, 2007.
- [76] H. Nagase, K. Wakabayashi, and T. Imanaka, "Effect of Doping Anions in Polypyrrole Gas Sensors," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 14, pp. 596-597, 1993.
- [77] 蔡佩容, "不同結構碳素導電填料對於以玻璃為基材之電熱膜電熱性質之影響," in *紡織工程所*. vol. 碩士 台中市: 逢甲大學, 2006, p. 80.
- [78] 林 and 佑, "資源再利用粉狀活性碳吸附氣相氯化汞之研究," in *環境工程研究所*. vol. 博士 高雄市: 國立中山大學, p. 226.
- [79] 陳皓楨, "微型感測器與致動器之設計與應用," in *機械工程研究所碩士班*. vol. 碩士 彰化縣: 大葉大學, 2007, p. 110.
- [80] H. Qing-Feng, L. Xian-Cai, L. Xian-Dong, H. Bai-Xing, C. Ju-Qing, and S. Jian, "The surface fractal investigation on carbon nanotubes modified by the adsorption of poly(acrylic acid)," *Surface & Coatings Technology*, vol. 190, pp. 394-399, 2005.
- [81] 劉盈裕, "活性碳於空氣污染防治之應用," in *化學工程所*. vol. 碩士 嘉義縣: 國立中正大學, 2006, p. 118.
- [82] M. Srinivasarao, D. Collings, A. Philips, and S. Patel, "Three-dimensionally ordered array of air bubbles in a polymer film," *Science*, vol. 292, pp. 79-83, 2001.

自述

姓名:古翊航(Yi-Hang Ku)

出生日期:1987/07/09

性別:男

出生地:高雄市

電子信箱: m983020045@student.nsysu.edu.tw

學歷:

國立中山大學 機械與機電工程研究所 碩士 2009/9~2011/6

國立嘉義大學 生物機電工程學系 學士 2006/9~2009/6

發表著作:

<International Conference>

1. **Yi-Hang Ku**, Che-Hsin Lin, “Novel Porous Polyimide Film Doped with Carbon Black for Volatile Organic Compounds Detection”, The 6th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, 2011 February 20-23, Kaohsiung, Taiwan.

<國內研討會>

1. **古翊航**, 林哲信, “創新次微米多孔性之碳黑-PI感測晶片於揮發性有機氣體之偵測”, 第十四屆奈米工程暨微系統技術研討會, 台灣、高雄, 02-03, 九月, 2010.

