



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

多巴胺披覆金奈米粒子於高效能濕度感測器之應用

Dopamine Coated Gold Nanoparticles for High Performance

Humidity Sensing Applications

研究生:王浚屹

Chun-Yi Wang

指導教授:林哲信 博士

Dr. Che-Hsin Lin

中華民國 101 年 7 月

July 2012



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

多巴胺披覆金奈米粒子於高效能濕度感測器之應用

Dopamine Coated Gold Nanoparticles for High Performance

Humidity Sensing Applications

研究生:王浚屹

Chun-Yi Wang

指導教授:林哲信 博士

Dr. Che-Hsin Lin

中華民國 101 年 7 月

July 2012

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

研究生王浚屹（學號：M983020084）所提論文

多巴胺披覆金奈米粒子於高效能濕度感測器之應用
Dopamine coated Gold-Nanoparticles for High Performance Humidity
Sensing Applications

於中華民國 101 年 7 月 19 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 朱訓鵬 朱訓鵬 委員 林哲信 林哲信
委員 蔡建雄 蔡建雄 委員 傅龍明 傅龍明
委員 李佳言 李佳言 委員 _____

指導教授(林哲信) 林哲信 (簽名)

致謝

在碩士班的歷程中，首先誠摯感謝的是為指導教授的林哲信老師，在學生求學的過程中不厭其煩的細心指導，感謝老師在學生的課業與待人處世方面皆導向正確的方向，並給予學生許多學習的機會，使得學生能在碩士階段獲益良多。

感謝口試委員朱訓鵬教授、傅龍明教授、蔡建雄教授、李佳言教授在論文上的指證，使得本研究得以更加完善，也特別感謝朱訓鵬教授協助分子動力學方面的模擬。感謝生醫機電實驗室全體成員，尤其是博士班學長得幫忙指導、批評指教與經驗分享，也感謝在高雄的親人給我心靈上與金錢上的支援，在我軟弱困頓時使我更堅強地走下去。最後真的非常感謝我的家人與好友，雖然長時間都不在身邊，許多多好友甚至一年只見一兩次面，但是有了你們的支持與鼓勵才是我真真正繼續往下走的原動力。



中文摘要

隨著微機電系統技術的發展，微型化濕度感測器已被廣泛的研究，常被使用的濕度感測材料為陶瓷、聚合物以及固態金屬氧化物。利用這些材料進行濕度感測時，水分子需擴散進入感測薄膜以改變該薄膜的電器特性，當薄膜較厚或接觸表面積受限時，其反應時間會因此變得較長。因此，發展一反應快速且高效能之濕度感測器，可有效提升濕度感測之效能。

本研究開發一種製程簡單且價格便宜的微型濕度感測器，該濕度感測器以金奈米粒子做為感測材料，並藉由一簡單的噴塗製程，使金奈米粒子均勻分佈於感測晶片表面，藉由金奈米粒子的大比表面積，以製作成一高性能濕度感測器。但金奈米粒子表面為疏水性，並不適用於濕度感測應用，所以需要進行表面改質，以增強其吸濕特性。因此，本研究發展一創新製程，利用生物分子多巴胺包覆金奈米粒子，使金奈米粒子具有極佳之親水表面特性，而裸露在表面的氨基與水分子形成鍵結後，產生電子的轉移，改變材料表面阻抗特性為濕度變化的依據。

為了達到此目的，本研究利用共價鍵結方式將不同濃度之多巴胺分子包覆在粒徑大小 4-6 nm 的金奈米粒子上，以提高感測器之濕度感測能力。量測結果顯示，濃度 1 M 之多巴胺包覆金奈米粒子有最佳的濕度感測效能，其最大單位濕度的感測值為 3283(%RH)，是尚未經過多巴胺包覆金奈米粒子的 1500 倍，並且在濕度 20-90%RH 區間，該濕度感測器具有良好的線性度($R^2 > 0.97$)。此外，由於沒有材料內部之擴散機制，該濕度感測器具有快速的吸濕反應時間(5 s)與恢復時間(10 s)。此外，在為期三天分別量測低、中、高等濕度範圍的長時間穩定性量測中，該濕度感測器展現出良好的穩定性。本研究所提出之製程技術，將提供簡單和低成本的方法來生產高性能濕度感測器。

關鍵字:濕度感測器、金奈米粒子、多巴胺、親水性、表面改質

Abstract

This study presents a simple process for producing resistance-based humidity sensors utilizing dopamine (DA) coated gold nano-particles (AuNPs) as the sensing material. The sensing material for typical humidity sensors are solid state metal oxides, graft-polymers or salt-doped polymers. However, these humidity sensors may suffer from low sensing response or slow time response since water molecules have to diffuse into the sensing materials to induce the electrical property changes. Alternatively, AuNPs have large surface area for water molecule absorption and can be potentially for high performance humidity sensing. Nevertheless, the surface property of AuNPs is hydrophobic and needs to be modified. In this regards, this work uses a highly hydrophilic molecule of dopamine to modify the surface of AuNP into hydrophilic to enhance the humidity sensing performance.

Highly hydrophilic bio-molecule of dopamine is physically bonded onto 4-6 nm AuNPs to enhance the humidity sensing performance. Results show that the DA coated AuNPs have nice humidity sensing responses in the measuring range of 20-90%RH. The measured resistance response shows >1500 times greater than the sensor using the same AuNPs without DA coating. The developed humidity sensor shows rapid time responses for water absorption (13 s) and desorption (30 s), respectively. Moreover, a 3-day long-term measurement at low, medium and high humidity ranges also shows the good stability of the developed sensor. The method developed in this study provides a simple and low-cost method to produce high-performance humidity sensors with DA-coated AuNPs.

Keywords: Humidity sensor, gold nanoparticle, dopamine, hydrophilic, surface modification

目錄

致謝	i
中文摘要	ii
Abstract	iii
目錄	iv
圖目錄	vii
表目錄	ix
符號表	x
簡寫表	xi
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 濕度	2
1.2.1 絕對濕度	3
1.2.2 相對濕度	4
1.2.3 露點	4
1.3 濕度感測器種類與原理	5
1.3.1 電容式濕度感測器	6
1.3.2 電阻式濕度感測器	7
1.3.3 光學式濕度感測器	9
1.3.4 重量式濕度感測器	10
1.3.5 混合式(Hybrid)濕度感測器	12
1.4 論文架構	13
第二章 文獻回顧與動機目的	15
2.1 文獻回顧	15
2.2 研究動機及目的	21

第三章 材料與方法.....	23
3.1 金奈米粒子的合成	23
3.2 感測器的製作	25
3.2.1 濺鍍金屬薄膜	25
3.2.2 光罩製作	25
3.2.3 晶片製作	26
3.2.4 製作指叉電極晶片	26
3.2.5 感測層製程	28
3.3 濕度量測方法	28
3.4 紫外光/可見光吸收光譜(UV/Vis)分析	29
3.5 量測原理	30
第四章 實驗結果與討論.....	32
4.1 金奈米粒子之光譜分析	32
4.2 多巴胺包覆金奈米粒子之理論數量	33
4.3 金奈米粒子表面修飾的成果	34
4.4 多巴胺濃度對濕度量測影響	36
4.5 不同噴塗層數對於濕度感測之影響	39
4.6 循環濕度感測之電阻量測	40
4.7 量測溫度與不同濕度量測之影響	42
4.8 濕度感測之反應時間與恢復時間	44
4.9 濕度感測之長時間穩定性量測	45
第五章 結論及未來展望.....	47
5.1 結論	47
5.2 未來展望	49
參考文獻	50



圖目錄

圖 1-1 四種幾何形狀電極之電容式濕度感測器示意圖[8].....	7
圖 1-2 指叉式電極濕度感測器示意圖[16].....	9
圖 1-3 光學式濕度感測器示意圖[28].....	10
圖 1-4 石英晶體微天平感測器示意圖[35].....	11
圖 1-5 表面聲波濕度感測器示意圖[36].....	11
圖 1-6 光學-石英天平濕度感測器示意圖[37].....	12
圖 2-1 梳狀氧化鋅奈米線濕度感測器[48]；(A)晶片示意圖(B)氧化鋅奈米柱 SEM 圖。.....	17
圖 2-2 (A)聚二甲基矽氧烷微管道表面改質後接觸角改變；(B)毛細管電泳分離離子測試[52]。.....	19
圖 2-3 左：未經過表面處理之碳黑水溶液，右：經過表面處理之碳黑水溶液(A)剛混合完成(B)經過靜置 1 小時[53]。.....	19
圖 3-1 金奈米粒子合成的顏色轉換與粒徑大小的變化.....	24
圖 3-2 金奈米粒子的 TEM 圖.....	24
圖 3-3 感測晶片製程示意圖.....	26
圖 3-4 量測晶片實體圖(公分).....	28
圖 3-5 量測系統示意圖.....	29
圖 3-6 金奈米粒子外圍分子鍵示意圖.....	31
圖 4-1 不同濃度多巴胺金奈米粒子之特徵波長光譜圖.....	33
圖 4-2 表面親水性接觸角量測.....	35
圖 4-3 多巴胺濃度與接觸角之關係圖.....	36
圖 4-4 不同濃度之多巴胺金奈米粒子量測濕度圖.....	37
圖 4-5 不同濃度之多巴胺溶液量測濕度圖.....	38
圖 4-6 多巴胺與多巴胺金奈米粒子量測效能比較圖.....	39

圖 4-7 不同噴塗層數量測濕度圖	40
圖 4-8 循環量測濕度圖	42
圖 4-9 感測晶片量測濕度上升及下降之電阻曲線圖	42
圖 4-10 感測晶片量測濕度不同於工作溫度之電阻量測圖	43
圖 4-11 感測晶片量測濕度不同於工作溫度之電阻變化量圖	43
圖 4-12 多巴胺金奈米粒子氣體吸附與脫附量測	45
圖 4-13 長時間量測包覆多巴胺的金奈米粒子	46



表目錄

表 1-1 濕度感測器的應用與操作之溫濕度[7].....	2
表 1-2 濕度感測器的類型與量測原理[9].....	5
表 1-3 電阻式濕度感測器的感測範圍	20



符號表

E : 飽和蒸汽壓(Pa)

e : 蒸汽壓(Pa)

M : 體積莫耳濃度($\frac{\text{mol}}{\text{L}}$)

m_{air} : 空氣中水蒸氣的質量(g)

R : 阻抗值(Ω)

R_0 : 初始阻抗值(Ω)

R_ω : 水的氣體常數= $461.52(\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}})$

ΔR : 阻抗變化量(Ω)

$\Delta\%RH$: 濕度變化量(%RH)

$\%R_0H$: 最低濕度(%RH)

$\%R_MH$: 最高濕度(%RH)

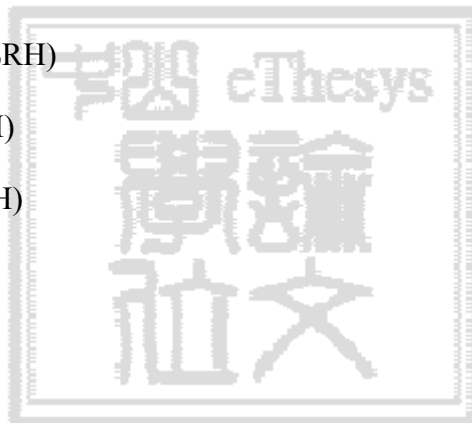
S : 最高比濕($\frac{\text{g}}{\text{kg}}$)

s : 比濕($\frac{\text{g}}{\text{kg}}$)

T : 溫度(K)

V : 空氣的體積(m^3)

ρ_ω : 絕對溼度($\frac{\text{g}}{\text{m}^3}$)



簡寫表

CE:	Capillary electrophoresis, 毛細管電泳
CNTs:	Carbon nanotube, 奈米碳管
DA:	Dopamine, 多巴胺
DMAP:	4-dimethyl-aminopyridine, 4-二甲基-氨基吡啶
DOPA :	3, 4-dihydroxyphenylalanine, 3, 4-二羥基苯丙氨酸
EOF:	Electroosmotic flow, 電滲流
HPC:	Hydroxypropylcellulose , 羥丙基纖維素
LED:	Light emitting diode, 發光二極體
OWG:	Optical waveguide, 光波導
PANI:	Polyaniline, 聚苯胺
PDA:	Polydopamine, 聚多巴胺
PDEB:	Poly(p-diethynylbenzene), 聚對二炔苯
PDMS:	Polydimethylsiloxane, 聚二甲基矽氧烷
PE:	Polyethylene, 聚乙烯
PI:	Polyimide, 聚醯亞胺
PMMA:	Polymethylmethacrylate, 聚甲基丙烯酸甲酯
PPy:	Polypyrrole, 聚吡咯
PTFE:	Polytetrafluoroethylene, 聚四氟乙烯
PVA:	Polyvinyl alcohol, 聚乙烯醇
PVDF:	Poly(vinylidene fluoride), 聚偏二氟乙烯
QCM:	Quartz crystal microbalance, 石英晶體微天平
SAW:	Surface acoustic wave, 表面聲波
SPR:	Surface plasma resonance, 表面電漿共振
TEM:	Transmission electron microscope, 穿透式電子顯微鏡
TOAB:	Tetraoctylammonium bromide, 四辛基溴化銨

第一章 緒論

1.1 前言

隨著微機電系統技術的成熟，將電子元件微小化成為工業發展的趨勢，將量測儀器與數據輸出系統整合並微型化後，則稱之為微系統感測器。微系統感測器依據不同科學原理、物理或化學現象，如濕度、質量、溫度、加速度、導電度等改變量，再以電子訊號轉換為各種數據輸出，如量測濕度變化的微系統感測器，則稱之為濕度感測器。濕度感測器雖歷經長時間的發展，而隨著使用者需求上的差異，各種市售產品也不斷推陳出新，但如何提升濕度感測器之效能與靈敏度，仍是許多學者進一步研究的方向。

根據交通部氣象局統計，台灣年平均濕度為75-80%RH，處在高濕度的環境下，為考量人體健康、農業發展、物品儲存等方面時，濕度的量測及控制變得很重要[1]。據台北市衛生局統計，塵蹣是國人最大的過敏原，而當塵蹣在60%RH以下的環境時，大部分處於休眠狀態，若能有效降低環境的濕度，便可減少人體過敏發生的機率[2]。醫療環境方面也需考量到濕度的影響，手術房內之溫濕度必須控制在20-24°C及50-60%RH之間，當室溫超過28°C且濕度大於70%RH時，易使人有悶熱、疲勞、煩燥等反應，而影響手術者的醫療品質，同時病人也可能出現心率加快、出汗增多等症狀，導致手術難度增加[3]。

若以國家經濟的影響因素為考量時，據經財政部關稅總局統計，2011年台灣外銷之蘭花產值共1億4千萬美元[4]。因此，適當的控制與維持培養環境中的濕度，更成為培育蘭花的重要條件，蘭花葉片氣孔的開閉時間長短會受到濕度影響，維持適當溼度可促使氣孔保持開放，因此葉片可吸收更多光能並產生更多糖分，最適合種植在75%RH的環境[5]。再者，對於盛產水果的台灣而言，水果成熟的快慢及可存放時間的長短，都會受到濕度的影響，以香蕉為例，尚未成熟的香蕉在經過採收後，雖可自然成熟，但所需耗費的時間較長且口感也較差，故一般採收

後需經由人工催熟，催熟過程中將香蕉放置於 90-95%RH 的環境，待表皮轉為黃色即完成催熟，此時口感與甜度最適合食用。

綜觀以上事例，濕度感測器在其中皆扮演十分重要的角色，改善及發展高靈敏度之濕度感測器，對於科學及學術上之重要性不言可喻，而本研究更以此目標為題來開發創新之濕度感測器。

1.2 濕度

空氣中水蒸氣的含量稱為濕度(Humidity)，可分成絕對濕度(Absolute humidity)與相對濕度(Relative humidity)[6]，相對濕度較常使用於工業與日常生活中。濕度感測器之應用範圍與操作溫濕度整理於表 1-1。

表 1-1 濕度感測器的應用與操作之溫濕度[7]

產業	應用範圍	操作溫度(°C)	操作濕度(%RH)
家電產品	空調系統	5-40	40-70
	烘衣機	80	0-40
	微波爐	5-100	0-100
	錄像機	0-60	60-100
汽車	後窗除霧器	-20-80	50-100
	汽車配裝線	17-25	40-55
醫療	呼吸設備	20-30	80 -100
	消毒器具	>100	0-100
	恆溫箱	10-30	50-80
	手術橡膠製品	23-25	25-30
	藥品	20-25	20-40
	生物製品	0-6	60-65
農業	溫室	5-40	0-100
	人工林	-10-60	50-100
	穀物存放	15-20	0-45
	肉雞飼養	20-25	40-70
工業	工廠	5-40	0-50
	乾燥器	50-100	0-50

	烘箱	100-500	0-100
	膜乾燥器	20-60	0-30
	加濕器	30-300	50-100
	造紙	10-30	50-100
	陶瓷粉末	5-100	0-50
	防火磚乾燥	45-55	50-60
	電子零件	5-40	0-50
	乾燥食品	50-100	0-50
	紡織品	10-30	50-100
食品工業	食用膏	20-25	38
	香腸	15	45
	水果	-1-1	75-85
	冷凍食品	-17-15	85
	糖類製品	25	45
	恆溫設備	-5-100	0-100
量測	儀器維修	18	50-55
	濕度計	-5-100	0-100
	土壤濕度	5-30	0-90
其他	書本存放	17-20	38-50
	毛皮存放	-2-5	50-65
	底片	20-25	50-70
	印刷	20-30	40-80

1.2.1 絕對濕度

絕對濕度是指單位體積空氣中水蒸氣的質量[6]，常用單位為 $\frac{g}{m^3}$ ，絕對濕度的最大值是飽和狀態下的最高濕度。溫度與壓力會影響絕對濕度，因為空氣中的水蒸氣質量會隨著溫度改變，且壓力改變會影響空氣體積，因此絕對濕度也會隨位置高度不同而變化。

$$\rho_{\omega} = \frac{e}{R_{\omega} \cdot T} = \frac{m_{air}}{V} \quad (1.1)$$

e : 蒸汽壓(Pa)

m_{air} : 空氣中水蒸氣質量(g)

R_{ω} : 水的氣體常數= $461.52(\frac{J}{kg \times K})$

T : 溫度(K)

V : 體積(m^3)

ρ_{ω} : 絕對溼度($\frac{g}{m^3}$)

1.2.2 相對濕度

絕對濕度與最高濕度之間的比，稱為相對濕度，單位體積空氣中最高水蒸氣的質量，稱為最高濕度，相對濕度顯示水蒸氣的飽和程度[6]，以下是計算相對濕度的公式：

$$\%RH(\text{Relative humidity}) = \frac{e}{E} \times 100\% = \frac{s}{S} \times 100\% \quad (1.2)$$

e : 蒸汽壓(Pa)

E : 飽和蒸汽壓(Pa)

s : 比濕($\frac{g}{kg}$)

S : 最高比濕($\frac{g}{kg}$)

1.2.3 露點

露點(Dew point)的定義是在固定氣壓下，當空氣中水蒸氣含量達到飽和，凝結成液態水所需降至的溫度，此溫度下凝結的水飄浮於空中稱為霧、而沾附在物體

表面上稱為露，因而稱此溫度為露點[8]；將物體表面溫度降低，直到液滴冷凝出現，量測此時之溫度乃是量測露點最常見的方式。若溫度在冰點之下，空氣中的水氣將不會凝結成液態水，而是直接凝固成固態的冰，微細的冰粒沾附在物體表面上會形成霜，此時的露點亦被稱為霜點(Frost point)。

露點下的流體氣相與液相達到平衡，隨著溫度升高，空氣中水蒸氣的容許量也越高。因此，空氣中水蒸氣質量相同的情況下，降低溫度，相對濕度就會升高；提高溫度，相對濕度就會降低。相對濕度越高，露點會越接近氣溫，也就是說，當相對濕度達到 100%RH 時，露點與氣溫相等。在工程應用中，工程師利用露點計算出引擎結冰與車窗起霧的可能性，因此對機械工業來說，露點是項重要的參考數據。

1.3 濕度感測器種類與原理

濕度感測器(Humidity sensor)藉由量測物理或化學性質的變化，來達到感測濕度的目標，常見的量測性質可以分成下列幾種：介電量測(Dielectric measurement)、電導率量測(Electric conductivity)、光學量測(Optical)、重量量測(Gravimetric)、核磁共振光譜(Nuclear magnetic resonance spectroscopy)[8, 9]。表 1-2 依據量測原理整理出各種類型的濕度感測器。

表 1-2 濕度感測器的類型與量測原理[9]

類型	量測原理
介電量測	藉由水的高介電性的優勢來量測電容
電導率量測	量測電阻改變
光學量測	光吸收波長改變、反射光波長改變與光折射率改變
重量量測	振動頻率改變
核磁共振光譜	量測一氫原子在高頻電磁場中的反應

1.3.1 電容式濕度感測器

感測薄膜接觸水分子後，介電性質產生改變，量測介電性質改變稱為電容式濕度感測器，而影響感測效能的主要因素，分別為感測薄膜的吸濕性(Hygroscopic)與電極的幾何形狀。良好感測薄膜須具備低吸濕性與高剛性，吸收水分後不會膨脹或變形。水分子擴散速率受到不同幾何形狀的電極影響，如圖 1-1 顯示四種不同幾何形狀之電極[8]，依序為指叉式、高度相異指叉式、螺旋式與方格式。電容式濕度感測器使用之材料需具有良好介電特性，常見材料為高分子聚合物(Polymer)、陶瓷材料(Ceramics)與多孔性的矽石(Mesoporous silica)。

聚合物材料方面，聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethylmethacrylate, PMMA)與聚肉桂酸乙烯酯(Poly(vinyl cinnamate))感測薄膜接觸水分子後，會產生交聯作用(Cross link)形成高剛性的薄膜，可避免吸收水分而膨脹的問題[10, 11]。本實驗室使用聚醯亞胺(Polyimide, PI)作為感測材料，旋轉塗佈(Spin-coating)成型的聚醯亞胺薄膜具有熱穩定與高介電性質，經過酒精浸泡後靜置於室溫，使酒精自然揮發，形成多孔性(Porous)的結構，有助於氣體的吸附與擴散，再摻雜氯化鎂($MgCl_2$)等易潮解的鹽類，以增加濕度感測的能力，得到穩定且高效能的濕度感測器[12, 13]。

最早被使用於電容式濕度感測器之陶瓷材料為三氧化二鋁(Al_2O_3)，施加陽極偏壓進行電化學的蝕刻，使其具有多孔性，反應機制為單純的物理吸附，因此氣體擴散速率限制著反應時間，在 30%RH 之前，電容改變量並不明顯，但在 30-98%RH 範圍內，電容改變量極為顯著，並且非常線性，較適合之使用範圍 30-98%RH[14]。多孔性矽石因為具有高化學惰性以及熱穩定性，所以能夠在高溫($200^\circ C$)時仍具有極佳的濕度感測效能[15]。

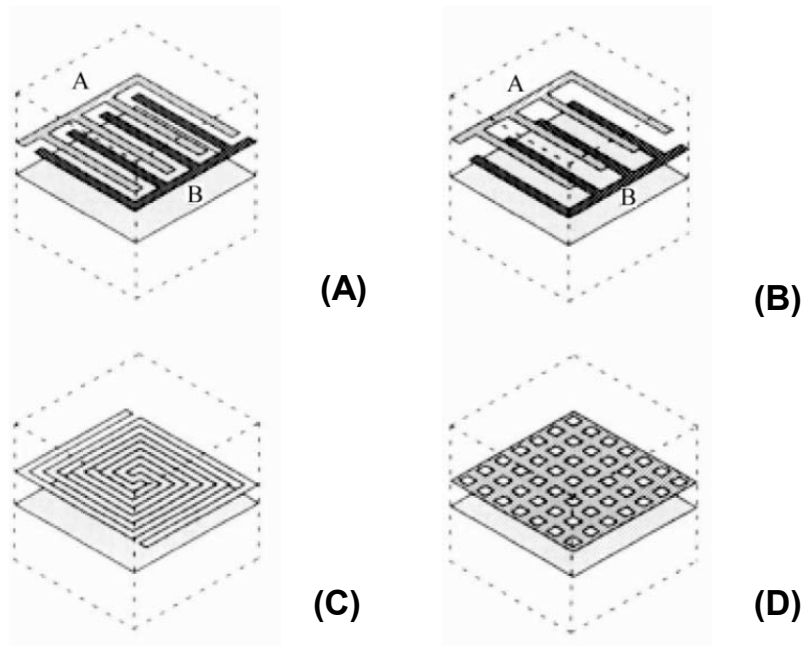


圖 1-1 四種幾何形狀電極之電容式濕度感測器示意圖[8]，(A)指叉式(B)高度相異指叉式(C)螺旋式(D)方格式，同樣處在均勻分佈的電場下，不同的電極間距以及不同型態的電極設計會影響量測的效能，甚至是不同材料製成電極也會有所差異。

1.3.2 電阻式濕度感測器

親水性或導電性佳的材料表面吸附水分子後，改變感測層的導電性，量測直流電阻或交流電阻，稱為電阻式濕度感測器。常用的材料為高分子聚合物、半導體材料與陶瓷材料，常見之構造組成如圖 1-2[16]所示，由指叉狀電極組成感測區，一般將感測物質塗佈於此，由較大的電極連接量測設備收集電訊號，並由電腦做記錄，本研究採取此方式進行濕度感測器研究。

高分子聚合物分成兩種，電解質聚合物(Polyelectrolyte)與共軛聚合物(Conjugated polymer)。電解質聚合物接觸水分子後解離產生離子，因此電阻下降，但此類材料溶於水，所以不適合在高濕度與接近露點的環境下使用，為其主要缺點。在感測層中摻雜季銨鹽(Quaternary ammonium salts)、磺酸鈉鹽(Sulfonate salts)、磷鹽(Phosphonium salts)等鹽類，以提高感測層的離子濃度，將可有效提高對濕度感測能力，感測層型態大多為多孔性感測層、交連狀感測層與嫁接態感測層[6, 17,

18]。共軛聚合物不溶於水，其結構由單鍵或雙鍵沿著主鏈交替出現，是形成導電(Conductive)聚合物與半導體(Semiconductive)聚合物的關鍵。藉由有機鎳催化物合成聚對二炔苯(Poly(p-diethynylbenzene), PDEB)，因其長鏈耦合的結構而具有導電性，能夠量測 10-90%RH 之間的溼度[19]。由聚吡咯(Polypyrrole, PPy)構成之感測薄膜，其電荷空缺因為接觸水分子而減少，因此感測薄膜電阻會隨濕度增加而增加[20]。

半導體材料也常被使用，常見的材料有 ZnO 與 SnO₂，再摻雜不同金屬，使其對水分子有特別高的選擇性，量測溫度為室溫，量測範圍則是 11-95%RH。量測低相對濕度時，水分子藉由化學性吸附在感測薄膜上，產生氫氧根離子(OH⁻)，薄膜上氫氧根離子間的質子跳躍(Proton hop)導致電阻降低；量測高相對濕度時，水分子物理性吸附在薄膜上，形成連續性的水膜，水膜中吸附分子間的質子跳躍，使得電阻值降低[16, 21]。

常用之陶瓷材料為鈦酸鋇(BaTiO₃)、氧化銅(CuO)、鐵酸鎂(MgFe₂O₄)等[22-24]。使用電紡織(Electrospinning)做出線徑 80-200 nm 的鈦酸鋇奈米線，在接觸濕度 11-95%RH 的環境時，電阻值產生 10 倍最小電阻的改變，反應時間與恢復時間僅需 5 秒與 4 秒，物理性吸附在奈米線上的水分子解離形成 H₃O⁺，在高相對濕度的環境下易與表面的羥基形成鍵結，產生 H₂O 與 H⁺，此時 H⁺決定感測膜的電性質，表面電荷累積導致感測薄膜電阻降低。在玻璃基板上塗佈氧化銅的晶種層，接著成長出排列緊密的氧化銅奈米線，使用不同量測頻率量測 20-80%RH 時均有良好效能，由於氧化銅是一種 P 型的半導體材料，當水分子接觸表面時，水解離產生的 H⁺會與氧化銅表面的 O²⁻反應形成 OH⁻，使受拘束的電子自由移動，因此電阻下降。微孔洞結構的鐵酸鎂摻雜氧化鈷，水分子被吸附在表面形成多層水膜，由於微孔洞的結構而形成毛細管冷凝作用，因此孔洞的結構與分佈是量測關鍵因素，在濕度範圍 10-90%RH 有良好的線性度。

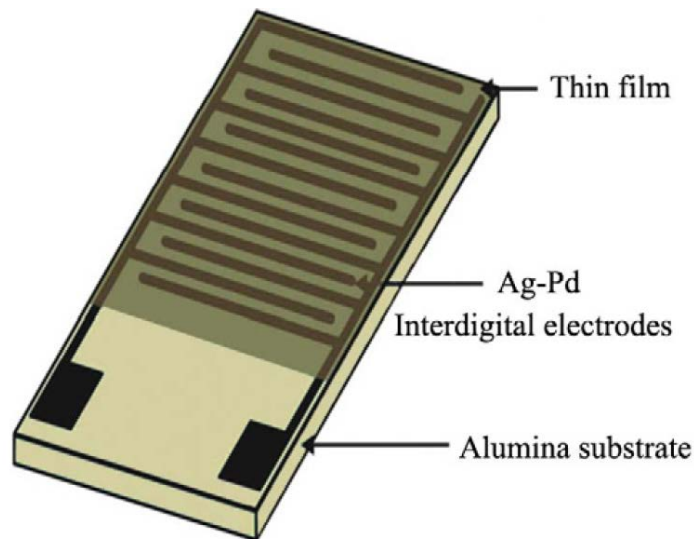


圖 1-2 指叉式電極濕度感測器示意圖[16]，常見的電極設計為指叉狀，在指叉狀電極塗佈感測材料，代測物與感測材料產生物理或化學反應，產生電子的交換，電子由量測儀器所接受，電腦紀錄數據。

1.3.3 光學式濕度感測器

感測物質在接觸水分子後，在入射光的照射下，反射或折射之光強度改變，量測光譜吸收值改變稱為光學式濕度感測器，感測材料種類繁多，例如氧化鈷(Co_3O_4)、聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)與羥丙基纖維素(Hydroxypropylcellulose, HPC)等[25-27]。

氧化鈷濕度感測器在 10-90%RH 間有良好的線性度，並且不受氫氣或一氧化碳等氣體干擾，但光譜吸收值變化量不甚明顯，可能會有誤差[25]。單面拋光的光纖上塗佈一層聚乙烯醇薄膜，使用不同波長雷射當作入射光，聚乙烯醇在吸收水分子後折射率改變，因此可以達到量測濕度的目標，但此方式僅有 40-90%RH 的量測範圍，並且反應時間需要 1 分鐘[26]。使用羥丙基纖維素並摻雜不同螢光染劑，做出螢光式濕度感測器，不同螢光強度對應不同相對濕度，這種感測方式反應時間快速，並且輸出訊號極為線性，主要缺點是需要昂貴的光學設備[27]。

量測露點的濕度感測器如圖 1-3 所示，使用溫度控制器降低反射鏡的表面溫度，使其達到露點時於鏡面產生露珠，露珠使光訊號的反射產生偏振，並改變振幅，為典型露點量測的方式[28]。

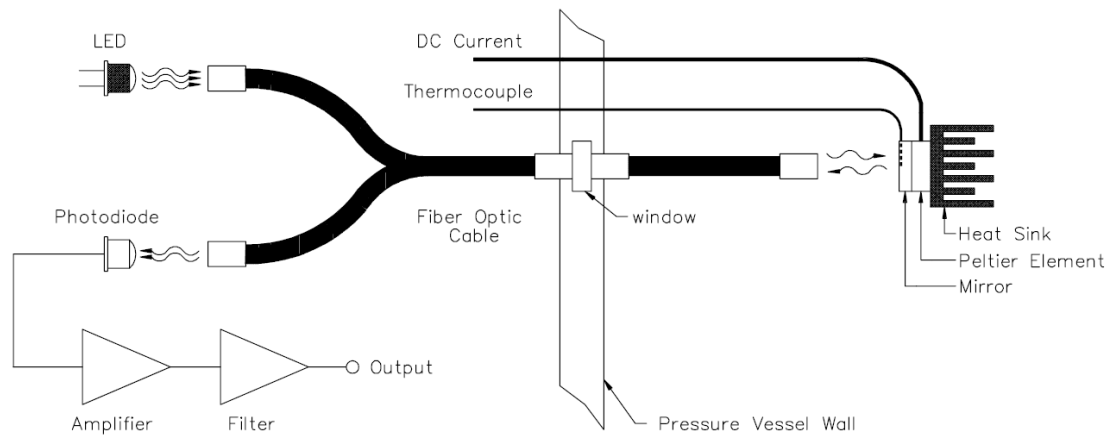


圖 1-3 光學式濕度感測器示意圖[28]，通常由光纖(Optical fiber)或發光二極體(Light emitting diode, LED)做為光源，經過不同的光路設計後，留下特定方向的偏振光，當光線射入代測物並產生反射，量測反射產生的偏振以及振幅的改變。

1.3.4 重量式濕度感測器

重量式濕度感測器可分為石英晶體微天平(Quartz crystal microbalance, QCM)[29, 30]與表面聲波(Surface acoustic wave, SAW)兩大類型[31]。在壓電石英薄片上塗佈一層吸濕性佳的材料，通常是高分子聚合物，並以特定頻率震動，當水分子吸附在薄片上，質量改變使震動的頻率改變，比對改變幅度可得知此時的濕度。此類濕度感測器可分辨 10^{-10} 克以上的質量改變，適用於量測微小濕度改變，具有良好的偵測極限；但感測器吸附其他種氣體，也會振動頻率變化，缺乏選擇性。

表面聲波的相速度由於水分子的吸附而改變，稱為表面聲波的濕度感測器，感測層材料通常使用高分子聚合物與半導體材料。高吸濕性的聚乙烯醇廣泛地被應用於表面聲波式濕度感測器，感測膜震動頻率受到水分子吸附影響，能夠反應出不同濕度的變化，此種感測系統主要缺點為較差的選擇性[32, 33]。成長在多晶氮

化鋁(Polycrystalline aluminum nitride)上並摻雜鎵(Ga)的氧化鋅(ZnO)感測薄膜，在溫度 25°C 時可量測 10-90%RH 的濕度範圍[34]。

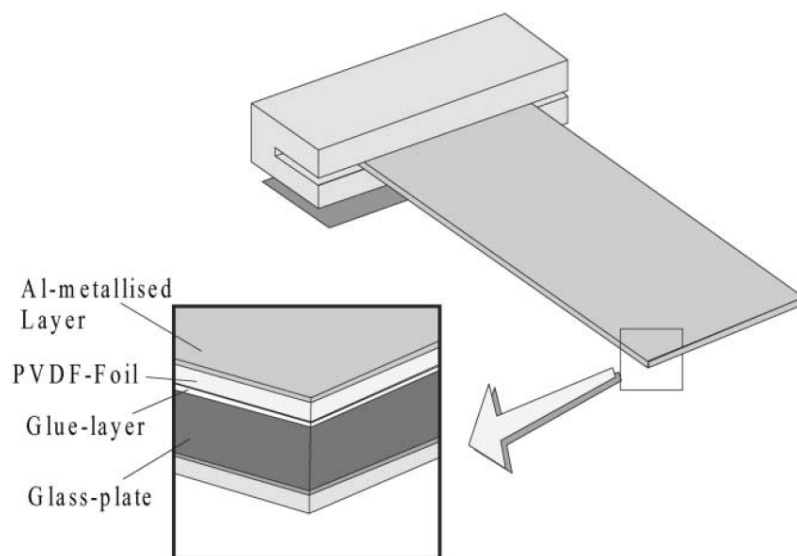


圖 1-4 石英晶體微天平感測器示意圖[35]，此類感測器通常使用懸臂樑結構，懸臂由多種材料層層接合，類似多層夾板的結構，外層夾板使用易與代測物產生反應之材料，內層夾板則為石英等材料。

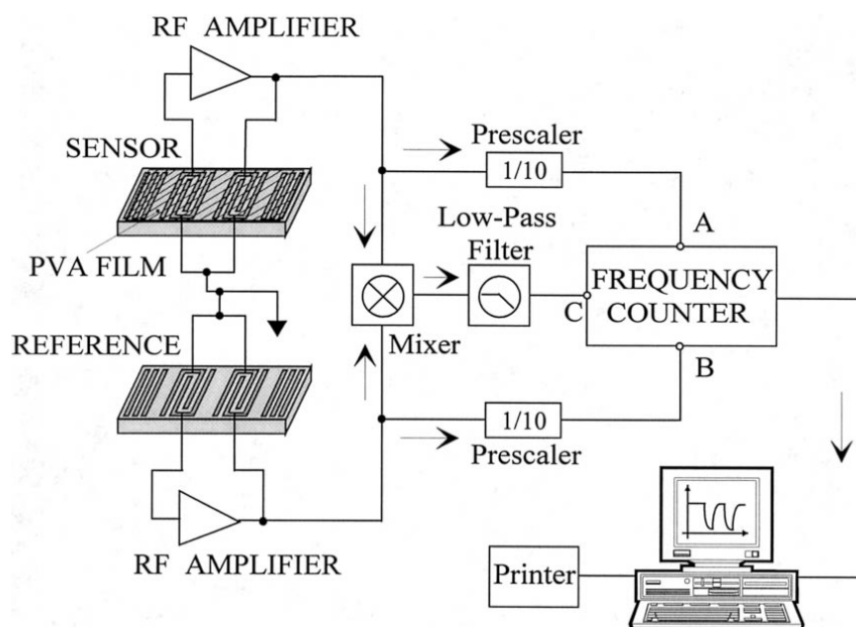


圖 1-5 表面聲波濕度感測器示意圖[36]，頻率訊號由射頻放大器(Radio frequency amplifier)所產生，由參考組與實驗組所組成，施予同樣的頻率，參考組不接觸待

測氣體，實驗組接觸量測氣體並改變頻率，比較兩組間頻率差距即可獲得待測氣體濕度。

1.3.5 混合式(Hybrid)濕度感測器

如圖 1-6 所示，同時使用石英晶體微天平與光波導(Optical waveguide, OWG)量測方式，此方式想改良石英晶體微天平選擇性差的缺點，基底上沉積含氟的聚醯亞胺(Fluorinated polyimide)，再沉積摻雜鈷氯化物(Cobalt chloride)的聚乙烯醇於光波導核心上，通入 632.8 nm 的雷射光，當含有水氣的空氣進入腔體時，摻雜鈷氯化物的聚乙烯醇吸收水分子，並改變其折射係數，進而改變接收光的強度，同時石英晶體微天平也因水分子的吸附而改變頻率；若是不含水氣的空氣進入腔體時，摻雜鈷氯化物的聚乙烯醇不與氣體產生反應，折射係數不變，因此接收光強度不變，即使石英晶體微天平因其他氣體吸附，產生頻率改變，交互比對後就能有效的提高選擇性[37]。

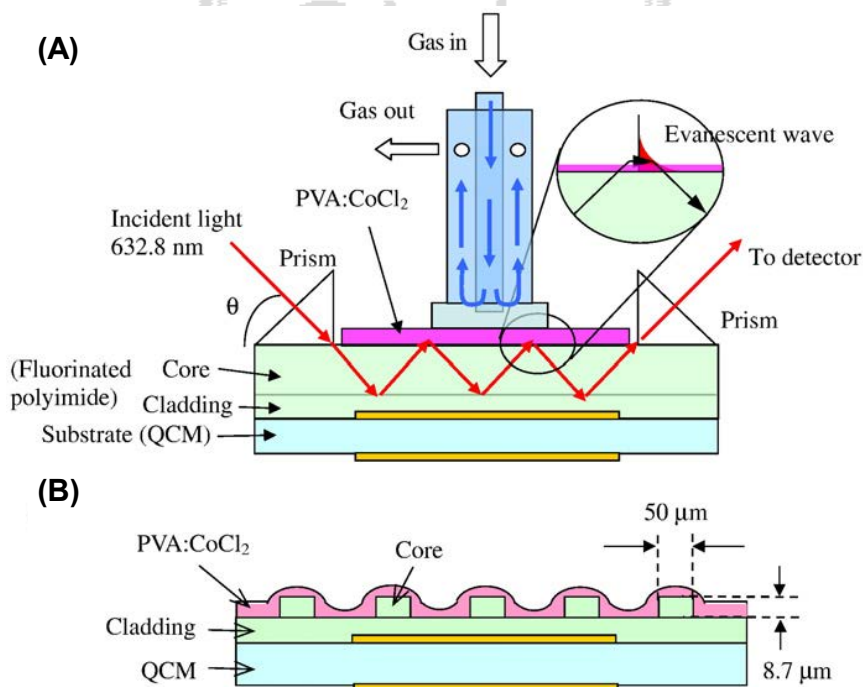


圖 1-6 光學-石英天平濕度感測器示意圖[37];(A)為平面波導的石英天平(B)峰型波導的石英天平。

1.4 論文架構

第一章 緒論

首先，對濕度做詳細的介紹，並說明濕度對於人體、農業、工業領域的影響，及可能造成的危害。接著，對市面上常見的濕度感測器種類，進行原理以及優缺點的分析與探討，將其適用的濕度範圍與環境區域進行統整。

第二章 材料與量測原理

接下來是有關於本研究相關的參考文獻回顧，並與前人所做之研究成果進行比較。最後則是比較前人成果後，發現仍有許多探討的空間，因而產生研究動機與目的，並選擇了研究的方向與目標。

第三章 濕度感測器製作與研究方法

此章節詳細的介紹本研究晶片製程方式，並對於使用儀器設置與量測方式進行介紹。利用文獻中的補充濕度感測時，水分子與感測物質產生之化學變化，質子決定水的導電性等做介紹。

第四章 實驗結果與討論

此章節介紹本實驗的研究成果，(1)對塗佈不同濃度多巴胺金奈米粒子之感測晶片，比較其濕度量測值，如接觸角量測與特徵波長的光譜量測比較。(2)感測晶片之反應時間與恢復時間量測。(3)長時間穩定性的量測。利用文字與圖片的方式敘述研究成果，呈現出低成本、高效能、室溫量測、長時間穩定性與反應時間與恢復時間快速的濕度感測器。

第五章 結論與未來展望

此章節對本實驗的研究成果進行評估，將感測器特性以數據方式，將最佳化與量測極限等實驗成果進行整理，最後本實驗期望將來所能改進的缺點，以便在未來做出更好的濕度感測器。



第二章 文獻回顧與動機目的

2.1 文獻回顧

以下為前人在微濕度感測器之貢獻與研究成果，本研究繼承前人創新發展的精神，盡力完善本濕度感測器之發展。1974 年第一個電容式濕度感測器發明後[38]，直到今日 2012 年已接近 40 年的發展歷史，不同反應機制、不同感測材料、適應不同環境的濕度感測器也不斷推陳出新，對於感測值可辨識度與快速反應時間的要求也越高。

2006 年 Nohira 團隊在玻璃基板上沉積出銀電極後，使用多層(Layer-by-layer)自組裝(Self-assemble)的方式，在其上沉積 26 nm 厚的聚苯胺(Polyaniline, PANI)薄膜，做成電阻式濕度感測器，與用旋轉塗佈做成的聚苯胺薄膜進行濕度量測比較，聚苯胺接觸水分子後產生質子轉移的現象，使得電阻下降，自組裝薄膜有著較高感測值與較快反應時間，但是 50-90%RH 之電阻改變量僅僅只有 700 Ω ，使用時可能會出現無法辨別濕度的情況[39]。不同類型濕度感測器也出現類似的疑慮，2010 年 Yao 團隊使用聚乙烯醇包覆金奈米粒子，形成殼核(Core-shell)結構用於濕度之量測，聚乙烯醇是一種高吸濕性的材料，十分適合用來量測濕度，當吸附了水分子後，水介電常數(80)與高分子(5)之間的差異，介電性質因此改變；當聚乙烯醇包覆金奈米粒子與金奈米粒子同時進行濕度量測時，金奈米粒子感測膜有較大感測值，但會有基準線飄移(Baseline shift)的問題，聚乙烯醇金奈米粒子感測膜量測曲線較為線性，但是 11.3-93%RH 的電容改變量僅有 0.66 nF [40]，所以發展出高感測度的濕度感測器十分重要。

為了提高濕度感測器的感測度，科學家混合不同材料的優點，比起單一材料有更好的感測能力，所以取代以單一材料製成的濕度感測器，混合材料通常由親水性良好或是吸濕性高的材料，搭配易產生物理化學性質改變的材料。2004 年 Wang 等研究團隊使用粒徑 15 nm 的鐵酸鋇(LaFeO_3)，混合丙烯酸樹脂(Acrylic resin)做成薄膜，在相同環境量測濕度，比起僅使用鐵酸鋇有更佳感測值，反應時間從 150

秒減少至 120 秒，但是恢復時間從 80 秒提高至 100 秒[41]。2006 年 Tandon 研究團隊將吡咯的分子塗佈在四氧化三鐵表面，再進行聚合作用，得到聚吡咯包覆四氧化三鐵的薄膜，並具有良好的導電性，研究結果顯示添加聚吡咯有助於濕度感測[42]。2007 年 Singla 研究團隊針對聚苯胺與四氧化三錳(Mn_3O_4)兩種材料進行電特性的分析，發現混合材料比單獨使用任一材料有著更佳之感測度[43]。聚苯胺薄膜其濕度感測能力不佳，為了改善此缺點[44]，除了摻雜不同材料外，2007 年 Singla 研究團隊在聚苯胺與四氧化三錳混合材料架構下，進行高氯酸(Perchloric acid)、硫酸(Sulphuric acid)、正磷酸(Ortho-phosphoric acid)、乙酸(Acetic acid)和丙烯酸(Acrylic acid)等有機與無機酸類的摻雜，並進行濕度的量測，實驗結果顯示，聚苯胺摻雜以上酸類時，電阻值會隨著濕度增加而降低[45]；混合材料摻雜上述酸類時，電阻值卻會隨著濕度增加而增加，可能原因是酸類的摻雜降低了聚苯胺導電聚合物的本質，混合材料的感測值大幅提升，並且較為線性。大致而言，摻雜有機酸類比無機酸類有較高的感測值。

近年來在奈米材料的發展帶領下，奈米材料有較大的比表面積(Specific surface area)，能夠提供更多與氣體分子接觸的面積，較大接觸面積能產生更多鍵結與物理化學反應，使接收到的訊號更強烈，另一優點則是同樣材料在奈米尺度時，可能產生原材料所不具有的高化學活性，所以由奈米線或奈米粒子構成的濕度感測器也不斷被發表[46-49]。2007 年 Kuang 研究團隊使用二氧化錫(SnO_2)奈米線製成濕度感測器，在場效電晶體(Field effect transistor, FET)的奈米裝置上，放置一根直徑 250 nm 的二氧化錫奈米線，在室溫進行濕度的量測，發現接觸水分子後導電性提高，可能原因是預先吸附在二氧化錫奈米線上的氧氣，被水分子取代而造成的現象[46]。2008 年 Lin 和 Chen 在玻璃基板上沉積聚醯亞胺的薄膜，浸泡酒精後靜置使其自然揮發，孔洞的結構隨著揮發過程而形成，再添加氯化鎂($MgCl_2$)這種易潮解的鹽類來增加其感測能力，聚醯亞胺與氯化鎂同時能吸附水分子，所以能有效 的 15-95%RH 間進行濕度感測[12]。2010 年 Chang 研究團隊在鎘、氧化矽與矽

基板沉積高密度的單晶氧化鋅，如圖 2-1，在溫度 80°C 時量測 25%RH、50%RH、70%RH、90%RH 等濕度，發現電阻會隨著濕度增加而降低，由於水分子吸附在氧化鋅表面，氫與氧原子在氧化鋅上作用形成羥基(Hydroxyl group)，並產生自由電子，電阻值隨著自由電子的累積而降低[48]。2011 年 Tang 研究團隊利用聚酰醯亞胺這種熱穩定性與可撓性的材料，混合奈米碳管(Carbon nanotube, CNTs)進行濕度的量測研究，奈米碳管擁有良好的材料與電特性，重量百分比 3%奈米碳管感測膜有最佳感測度與線性度，反應時間更只需 5 秒[50]。

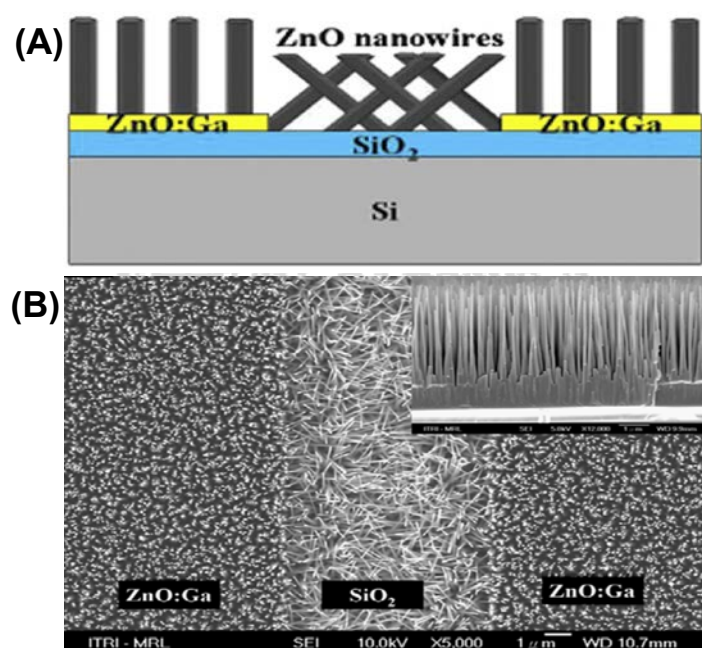


圖 2-1 梳狀氧化鋅奈米線濕度感測器[48]；(A)晶片示意圖(B)氧化鋅奈米柱 SEM 圖。為了做出整齊排列的氧化鋅奈米柱，通常是在基底上先塗佈一層晶種層，浸泡入溶液中使其沿著晶種層的晶格方向生長，而向上生長的奈米柱對於氣體感測有良好能力。

因此參考上述幾篇論文，發現使用奈米材料是不可避免的趨勢，因此選擇金奈米粒子作為感測材料，為了提高感測材料吸附或接觸水分子的能力，本研究所採取提高感測材料表面親水性的方式，選擇了多巴胺(Dopamine, DA)當作包覆金奈米

粒子的材料，多巴胺具有非常優良化學性質，已被使用於表面改質，使原本疏水性的表面變為親水性[51-53]。

2009 年 Xi 研究團隊[51]使用 3,4-二羥基苯丙氨酸(3,4-dihydroxyphenylalanine, DOPA)與聚多巴胺(Polydopamine, PDA)進行聚乙烯(Polyethylene, PE)、聚偏二氟乙烯(Poly(vinylidene fluoride), PVDF)與聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE)等多孔性聚合薄膜的表面改質，這些材料因為其疏水性而限制未來發展，這三種疏水性薄膜浸泡於二羥基苯丙氨酸與多巴胺的聚合溶液中，進行表面改質，水的接觸角分別降低了 68.8°、53.6°、80.6°，這是首度使用多巴胺進行表面親水性的改質。2011 年 Liang 研究團隊進行聚二甲基矽氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)微管道的表面改質，聚二甲基矽氧烷微管道具有良好光學特性與生物相容性，常使用於 DNA 或毛細管電泳(Capillary electrophoresis, CE)實驗中，但進行毛細管電泳實驗時，會因其疏水性表面而出現無法控制的電滲流(Electroosmotic flow, EOF)，以及產生殘留的反應物[52]。為了解決這問題，於微管道表面塗佈聚多巴胺與金奈米粒子的混合物，四氯金酸(HAuCl₄)成為觸發聚合聚多巴胺的氧化劑，而多巴胺則成為還原金奈米粒子所需的還原劑，表面改質的結果如圖 2-2(A)所示。接著進行了精氨酸(Arginine)、脯氨酸(Proline)、組氨酸(Histidine)、纈氨酸(Valine)與蘇氨酸(Threonine)的毛細管電泳測試，如圖 2-2(B)所示，經過表面改質的管道成功將五個不同的酸類逐一分離。

2012 年 Zhu 研究團隊為了解決碳黑(Carbon black)在水溶液中易聚集(Aggregation)的問題，在疏水性表面的碳黑裝飾(Decorate)多巴胺分子，使其成為親水性的表面，並在文章中指出，增加大量的酚羥基(Phenolic hydroxyl)和亞胺基(Imino)使碳黑表面變為親水性[53]。如圖 2-3 所示，在靜置 1 小時後，表面處理後的碳黑仍能與水均勻混合，而未經表面處理後的碳黑與水產生明顯分界層。

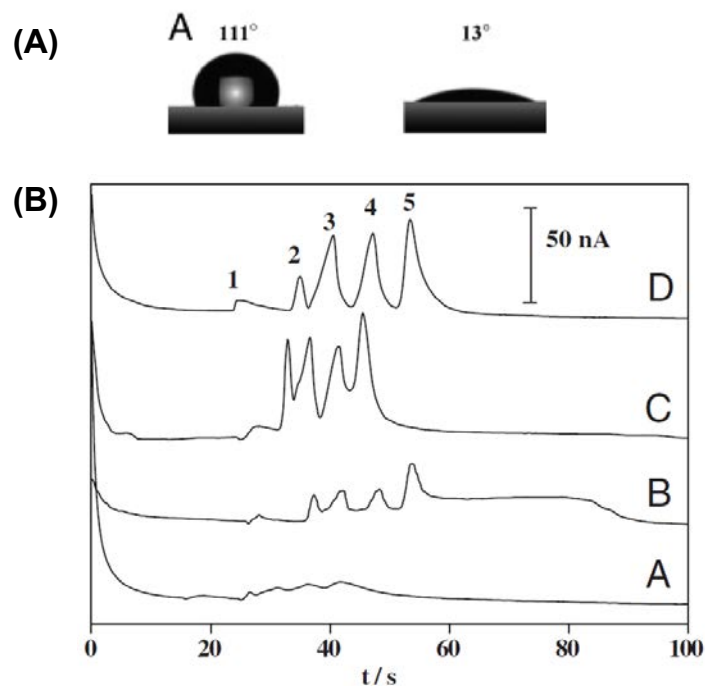


圖 2-2 (A)聚二甲基矽氧烷微管道表面改質後接觸角改變；(B)毛細管電泳分離離子測試[52]。在一般的標準下，接觸角超過 90° 時為疏水性的材料，低於 90° 時為親水性的材料。在進行毛細管電泳的過程時，使用親水性表面的流道可將不同離子逐一分離。

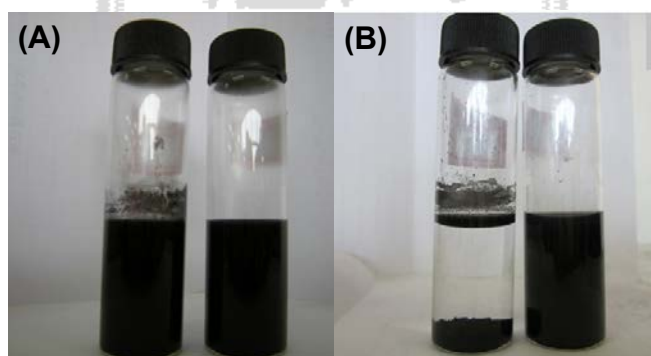


圖 2-3 左：未經過表面處理之碳黑水溶液，右：經過表面處理之碳黑水溶液(A)剛混合完成(B)經過靜置 1 小時[53]。由於碳黑的表面為疏水性，所以在水溶液中容易聚集並沉澱，由肉眼觀察水溶液十分清澈，並在底部有碳黑沉積。經過表面處理後使其變為親水性，則碳黑與水能均勻混合，碳黑懸浮於水溶液中，由肉眼觀察水溶液呈現混濁的現象。

表 1-3 為與本研究相關的電阻式濕度感測器，依其感測材料與感測能力進行分析與整理。首先，在陶瓷材料統整表中可發現，電阻感測變化量較不明顯，並且不同材料的反應時間差異很大，事實上陶瓷材料因其高介電性質，較適合使用於電容式濕度感測器。金屬氧化物方面皆使用奈米的結構，奈米粒子、奈米線、奈米孔洞等，感測範圍涵蓋了 5-95%RH，感測值的改變量大，約 2-4 個數量級，反應時間低於 30 秒，二氧化錫與氧化鋅為最常使用的材料。高分子材料方面，由於其種類繁多，材料間的變化大，較難以進行歸納，通常由吸濕性高的材料搭配導電性良好的材料，希望各取兩種材料的優點，成為兼具濕度感測效能與良好電訊號傳遞的感測材料。某些類型的高分子材料會溶於水，所以較不適合於高濕度的環境下使用[17]，聚乙烯的反應時間需要數分鐘[54]，聚吡咯之感測效果佳且反應時間短[55]。

表 1-3 電阻式濕度感測器的感測範圍

使用材料	感測範圍/電阻改變量/反應時間	參考文獻
陶瓷材料		
BaTiO ₃ nanofiber	11-95%RH ; 3.5×10^7 - $1.5 \times 10^6 \Omega$; 5 s	[22]
CuO nanowire	20-90%RH ; 6.5×10^5 - $7.6 \times 10^5 \Omega$; 75 s	[23]
Porous MgFe ₂ O ₄ -CeO ₂	10-90%RH ; 5×10^7 - $2.5 \times 10^6 \Omega$; 80-160 s	[24]
金屬氧化物材料		
SnO ₂ nanoparticles	5-95%RH ; 1.38×10^4 - $5 \times 10^2 \Omega$; 32 s	[21]
ZnO nanocrystal	10-93%RH ; 1.58×10^9 - $1.65 \times 10^6 \Omega$; 13s	[56]
Ce-doped nanoporous ZnO	11-95%RH ; 3×10^8 - $4.5 \times 10^4 \Omega$; 13 s	[16]
聚合物		
PANI/PVA	3-95%RH ; 2.5×10^3 - $5 \times 10^4 \Omega$; 4 h	[57]
Polyethyleneimine	33-97%RH ; 1.2×10^9 - $2.2 \times 10^5 \Omega$; 4-6 min	[54]
Polycarbonate/Cellulose acetate	39-100%RH ; 2.8×10^{11} - $8 \times 10^9 \Omega$; 1.6×10^{12} - $1 \times 10^{19} \Omega$; 4-8 min	[58]
Fe ²⁺ doped polypyrrole	11-95%RH ; 3×10^7 - $2.5 \times 10^3 \Omega$; 20 s	[55]

Polyaniline nanofiber	11.3-97.3%RH ; 5.9×10^3 - $1.0 \times 10^4 \Omega$; 6 min	[59]
Carbon nanotube/polyimide	10-95%RH ; 6.1×10^2 - $8.5 \times 10^2 \Omega$;	[49]

2.2 研究動機及目的

研究動機方面，從文獻回顧中發現，先前所發展的濕度感測器有幾個主要缺點。

(1) 為了提高水分子擴散至感測材料的速率，常見解決方式為創造出多孔性感測薄膜，反應時間受到薄膜厚度影響，若薄膜厚度過薄，感測材料的數量過低，感測效能可能降低，因此必須找到折衷的方案。(2) 以吸濕性高的材料為例，水分子能夠快速吸附於材料上，反應時間極快，但是進行水分子脫附時，則需要較長的時間，反應時間與恢復時間無法兼顧。所以為了改進以上常見的缺點，本實驗以金奈米粒子作為感測材料，金奈米粒子比表面積大，經過表面改質之後具有極高的親水性，經由簡單噴塗製程製作出均勻的薄膜，期望能達到更優良的結果。以下為本實驗感測晶片的設計方向，以實驗進行驗證。

(1) 增加與水分子接觸的面積；增加的方式有使用多孔性的結構[60]、平面的奈米結構[61]、三維的奈米結構[62]、多孔性的奈米結構[63]等，也就是說材料的粒徑或直徑越小，比表面積越大，代表越多水分子接觸的面積，也就能夠使感測效能提高。(2) 增加與水分子形成鍵結或反應能力；在原始的架構下，摻雜或塗佈易於與水形成鍵結、吸濕性佳[12, 40, 64]或是親水性的材料等，經由材料的混合匯集各種材料優點，使其同時擁有良好導電特性與親水性。

本研究使用金奈米粒子作為感測材料，其平均粒徑約 5 nm，較小的粒徑擁有較高的比表面積，材料與水分子接觸的面積大，但尚未經過表面處理之粒子表面為疏水性，因此需要進行表面改質。本研究使用多巴胺包覆金奈米粒子，藉由多巴胺分子之親水性，提高與水分子形成鍵結的能力，此方式的優點在於多巴胺披覆時，由於分子間作用力影響，使多巴胺分子能均勻分布於金奈米粒子表面，同時粒徑也能控制在 10 nm 以下；在改質過程方面，經過兩者溶液的混合，均勻

攪拌後即完成披覆的程序，製程可謂十分簡單。感測效能方面，相較於單純以金奈米粒子製作的濕度感測器，提高千倍以上的感測值。此外，本實驗利用簡易的噴塗方式，做出均勻分佈之感測薄膜，簡易製程有助於大規模的生產，進而發展出感測效能極佳的濕度感測器。



第三章 材料與方法

3.1 金奈米粒子的合成

本節描述金奈米粒子合成與準備過程，參考 Lee 等人的著作[65]。首先，取出 1 M(20 μ l)的四氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)(99.99%)與 980.0 μ l 的去離子水(Deionized water)混合，經過均勻混合後溶液呈黃色，取出四辛基溴化銨(Tetraoctylammonium bromide, TOAB)並將其溶解於 30.0 ml 的甲苯(Toluene)中，使溶液濃度為 20 mM，溶液顏色轉為透明無色。

將上述兩種溶液混合後，原本溶於水相溶液中的金鹽，藉由溴化銨分子轉換至甲苯溶液中，由於水與甲苯不互溶，此時水相溶液會沉於底部，甲苯溶液因密度較低而位在其上。混和液在燒杯中均勻攪拌 5 分鐘後，金鹽轉移至甲苯溶液中，使甲苯顏色由原本透明變為橘色，再將橘色的甲苯溶液提取至另一燒杯。接著，將 0.4 M 硼氫化鈉(NaBH_4)溶液(5 ml)倒入甲苯溶液中，均勻攪拌 10 分鐘後即還原出金奈米粒子。經過完全反應，還原出粒徑 13 nm 的金奈米粒子，甲苯溶液顏色由橘色轉變為紅寶石紅色，將金奈米粒子甲苯溶液取出進行下一階段的程序。

甲苯溶液的金奈米粒子重新轉移至水相溶液，取出包覆四辛基溴化銨的金奈米粒子(TOAB-AuNPs)溶液(1 ml)，並加入 1 ml (0.3M)的 4-二甲基-氨基吡啶(4-dimethyl-aminopyridine, DMAP)溶液。金奈米粒子表面上非親水性的 TOAB 分子被親水性的 DMAP 分子所取代，使得 DMAP-AuNPs 進入水相溶液。而水相溶液顏色由透明轉變成紅寶石紅色，甲苯溶液由紅寶石紅色轉變成透明無色，如圖 3-1(A)與(B)所示。

最後，將 DMAP-AuNPs 溶液加入不同濃度的多巴胺分子，當加入多巴胺濃度高於 1 mM 時，溶液的顏色發生變化，由紅寶石紅色轉變為綠色，結果顯示於圖 3-1(C)。本研究將以不同濃度 DA-AuNPs 進行 20-90%RH 的濕度測試。

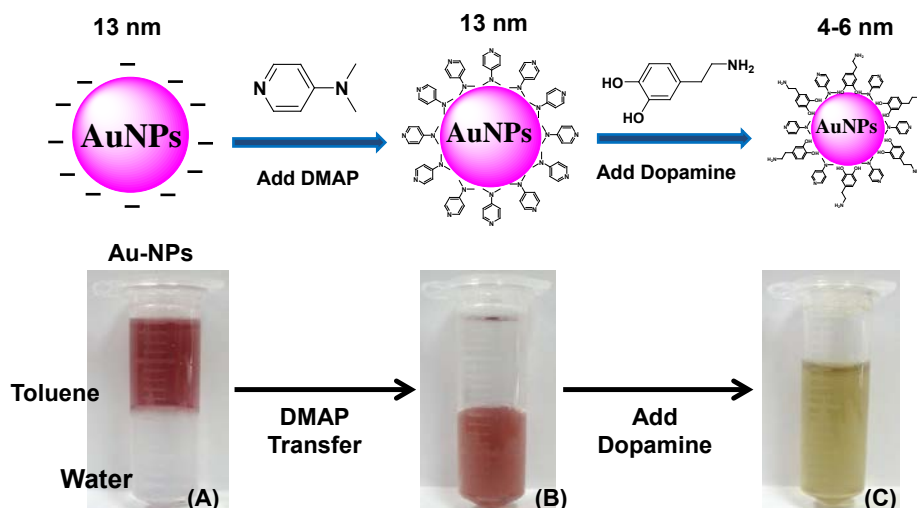


圖 3-1 金奈米粒子合成的顏色轉換與粒徑大小的變化，(A)溶在有機相的金奈米粒子，表面包覆 TOAB(B)溶在水相的金奈米粒子，表面包覆 DMAP(C)溶在水相的金奈米粒子，表面包覆 DA。

接著藉由穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope, TEM) (JEM-3010 JEOL Corp., USA) 進行粒徑大小的分析觀察，從圖 3-2 可以發現粒徑分佈約為 4-6 nm。

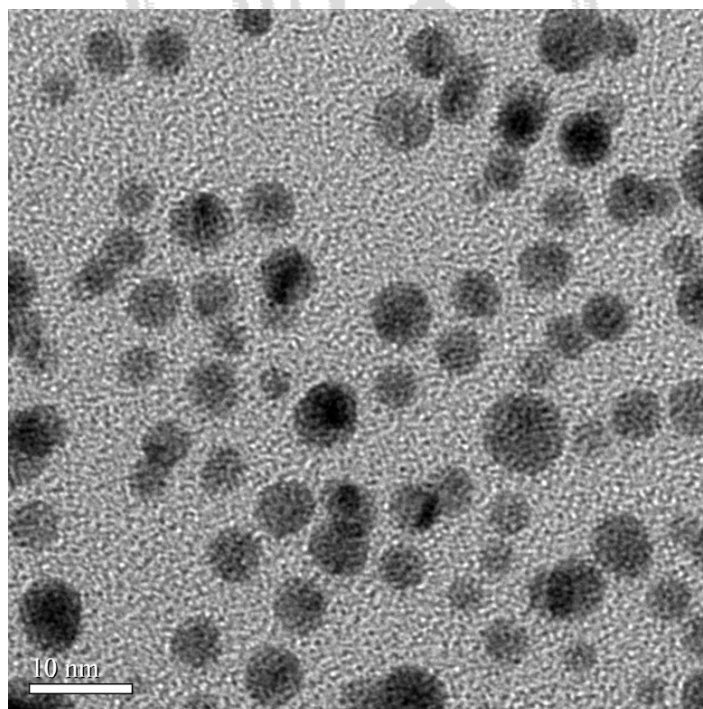


圖 3-2 金奈米粒子的 TEM 圖

3.2 感測器的製作

本研究方式首先利用濺鍍系統(Sputter)，於玻璃載玻片上鍍上導電性良好的金屬，光罩製作完成後，使用半導體製程曝光、顯影、蝕刻製作指叉電極，使用市售的霧化器噴塗金奈米溶液，使金奈米粒子均勻分佈在指叉電極上，完成本實驗晶片，以下是實驗晶片製程過程的詳細說明。

3.2.1 濺鍍金屬薄膜

在濺鍍金屬之前，使用超音波振盪儀來清洗玻璃晶片。首先，以洗碗精清除表面有機和無機汙染物，接下來以丙酮清洗表面，最後用酒精作清洗，在這三個步驟中間都需要經由去離子水沖洗，將殘留在表面的溶液沖洗乾淨，避免殘留溶液的影響。

在確保了玻璃晶片表面的清潔度之後，濺鍍的金屬就能完全貼附在玻璃晶片上。將清洗後的玻璃晶片用氣槍吹乾，置於加熱版(Hot plate)上以 100°C 烘烤 3 分鐘，以去除殘留水份，完成之後將晶片放置於濺鍍的腔體內。

將腔體的壓力控制在 5×10^{-3} torr，通入氬氣開始濺鍍，為了增加鋁與玻璃基底的貼附性，先濺鍍一層鉻(Cr)，厚度約 500 Å，再濺鍍一層便宜導電性良好的鋁(Al)當作電極，厚度約 2000 Å，就完成濺鍍的部分。

3.2.2 光罩製作

晶片製作的部分是採用黃光微影製程技術，在晶片製作前需先設計出指叉電極於光罩上，使用 Autocad 2009 軟體進行光罩繪製。光罩依材質可分成塑膠光罩、玻璃光罩與石英玻璃光罩三種，本研究選擇最低成本的塑膠光罩。塑膠光罩是利用高解析度之雷射印表機，將設計圖案轉印至高分子膠片上，適用於線寬 20 μm 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。

3.2.3 晶片製作

本實驗晶片製作於無塵室中，以減少環境中微粒影響，製作流程如圖 3-3 所示。圖 3-3(A)在玻璃片上濺鍍一層鉻當作黏著層，再濺鍍上一層鋁當作電極；(B)塗佈光阻後，經過軟烤、曝光、顯影之後製作出以光阻為遮罩層的結構；(C)進行兩次金屬的蝕刻，分別為鋁蝕刻以及鉻蝕刻；(D)將遮罩層的光阻移除；(E)使用噴槍以噴塗的方式將金奈米粒子溶液，均勻塗佈在指叉電極表面；(F)在室溫的環境下使溶液自然揮發。

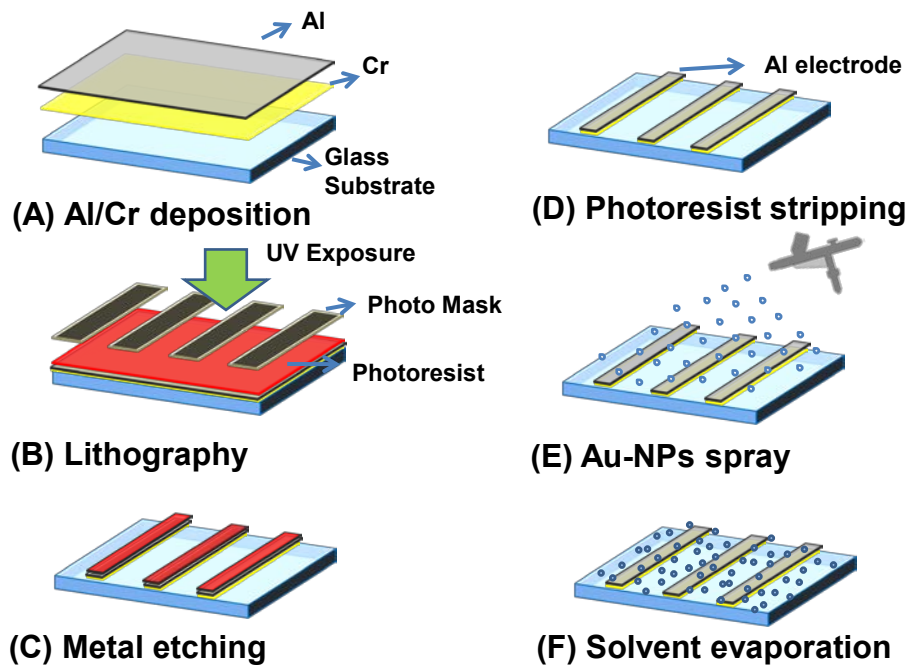


圖 3-3 感測晶片製程示意圖

3.2.4 製作指叉電極晶片

1. 塗佈光阻:

將預先濺鍍金屬的玻璃晶片置於旋轉塗佈機(Spin coater)上，在晶片中間滴上正光阻 AZ4620，以旋轉塗佈的方式塗上光阻，旋轉的參數為 3000 rpm/s 維持 10 秒，再以 5000 rpm/s 維持 30 秒，以達預定的均勻度及厚度。

2. 軟烤:

將已塗上光阻的晶片放置於加熱版上，以 100°C 加熱 3 分鐘達到固化光阻、去除光阻中溶劑的目的，再冷卻至室溫。

3. 曝光:

將軟烤後的晶片放置於曝光機內，將光罩覆蓋其上，開啟曝光機電源使其曝光。被 UV 光照射到的區域於顯影階段會被溶解。

4. 顯影:

曝光後將晶片置於顯影液(AZ400K)中，本實驗所使用的顯影劑濃度為 AZ400K:水=1: 3，在顯影液的幫助下將被光照射區域因化學作用而溶解，去除光阻後將圖案顯現於晶片上。

5. 蝕刻:

本實驗的晶片濺鍍上兩層的金屬，所以必需分別蝕刻。首先蝕刻的是在上層的鋁，使用鋁蝕刻液(磷酸、硝酸與水，比例為 16: 1: 2)，蝕刻的時間取決於濺鍍的厚度，約浸泡 2 分鐘，而被光阻保護的區域具有抗蝕刻的能力，所以較不易被蝕刻。用去離子水沖洗晶片上殘留的鋁蝕刻液後，放入鉻蝕刻液(Cr-7)中進行鉻蝕刻的步驟，蝕刻時間同樣也是取決於濺鍍的厚度，約浸泡 3 分鐘，完成後以去離子水沖洗。將晶片吹乾，放置於顯微鏡下觀察指叉電極是否如近似光罩設計的寬度，即可進行去除光阻的步驟。

6. 去光阻:

將晶片放置於丙酮溶液中進行去光阻的步驟，浸泡 2 分鐘後將晶片取出，以去離子水沖洗，氣槍吹乾，吹乾時要以同一方向將水份吹乾避免留下水痕，再將晶片置於加熱版上以 100°C 加熱 3-5 分鐘，去除殘留的水氣而完成指叉電極。

3.2.5 感測層製程

1. 感測材料製作

取出不同濃度之多巴胺溶液(1 ml)，以等比例的方式加入至金奈米粒子溶液(1 ml)中，放入磁石攪拌 30 分鐘，確保溶液中多巴胺分子完整包覆金奈米粒子，並且均勻分佈於溶液中，即可進行感測層的塗佈。

2. 感測層塗佈

首先將指叉電極外的區域以膠帶覆蓋，形成簡易的遮罩層，接著使用市售的噴槍以 1 ml/s 流量進行噴塗，每次噴塗溶液體積約 100-200 μl ，噴塗完成後將膠帶撕下，由於遮罩層的使用，因此可避免多層噴塗對電極的干擾。圖 3-4 為晶片的實體圖，長 2.4 cm，寬 0.8 cm，中間指叉電極的部分為感測區，指叉電極上方塗佈多巴胺包覆金奈米粒子形成感測層，其面積約為 0.9 cm \times 0.8 cm。



圖 3-4 量測晶片實體圖(公分)

3.3 濕度量測方法

當晶片製作完成後，便可進行實驗。將感測晶片放入環境試驗機(THS-100, KSON Instrument, Taiwan)中，設定的量測溫度為 25°C，量測壓力為 1 atm，本實驗量測 20%RH、30%RH、40%RH、50%RH、60%RH、70%RH、80%RH、90%RH 等濕度，在提高或降低濕度時，每個階段設定改變 10%RH，改變的時間設為 30 分鐘，接著在固定的濕度維持 6 分鐘，感測層電阻的改變由阻抗分析儀(Instek LCR-821, Good-Will, Taiwan)進行量測，量測電壓為 1 V，量測之頻率為 10 KHz，同時由電腦記錄這 6 分鐘的電阻改變，實驗設置顯示於圖 3-5。

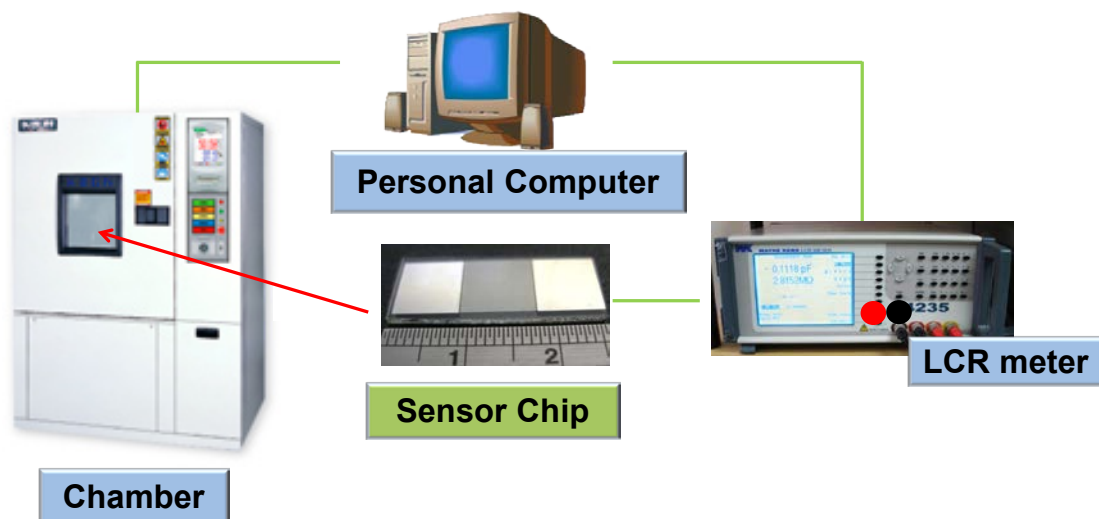


圖 3-5 量測系統示意圖，感測晶片置於環境試驗機內，調整環境試驗機設定之溫度與濕度，量測感測晶片在不同濕度環境下的電阻值，並由電腦所記錄。

3.4 紫外光/可見光吸收光譜(UV/Vis)分析

奈米粒子經過紫外光/可見光吸收光譜(SP-880, Metertech, Taiwan)分析後，光譜圖上會出現特徵吸收波峰，其特徵波長位置，會根據奈米粒子的粒徑大小而有所不同，舉例來說，13 nm 的金奈米粒子其特徵波長位於 520 nm。待金奈米粒子還原反應進行完全後，吸取適量的溶液(1 ml)注入石英液槽中，使用紫外光/可見光吸收光譜儀分析，波長掃描範圍 300-800 nm 之間，觀察特徵吸收波峰的分佈位置，即可初步判定金粒子生成與否。此外，藉由改變實驗操作參數來觀察特徵吸收峰位置與吸收強度之變化，進而瞭解操作變因與實驗結果的關係。有兩個基本的規則，第一，奈米粒子的吸收波峰會隨粒徑增大而變窄，第二，吸收波峰的最大吸收截面積會隨粒徑增大而增加。

3.5 量測原理

如圖 3-6 所示，藉由相轉變合成表面站滿 4-二甲氨基吡啶(DMAP)的金奈米粒子，加入了多巴胺之後，粒徑變小且表面分子被眾多的多巴胺分子所取代，此時最尾端的分子鍵為 NH_2 ，當 NH_2 與 H_2O 分子接觸時，就產生反應，如方程式 3.1 所示。



H_2O 於室溫會分解成 H^+ 與 OH^- ，由於胺基的氮原子陰電性極高，易於吸引 H^+ 離子而形成 NH_3^+ ，而將 H^+ 固定住，剩下的 OH^- 就如同帶一負電的自由電子，所以當濕度越高時，與 NH_2 產生鍵結之 H_2O 分子數量也就越多，就會產生越多的自由電子，因此晶片電阻值會隨濕度增加而降低，而濕度降低時所量測到的電阻值增加，據本實驗結果，從低濕度(20%RH)到高濕度(90%RH)量測電阻值有數千倍的變化，變化顯著的電阻值使得濕度更加容易量測。

依據初步實驗結果做了濕度感測器的設計，當多巴胺包覆金奈米粒子時，以金奈米粒子為核當作良好的電傳導物質，多巴胺為殼做為感測物質，經由噴槍噴塗金奈米溶液於晶片指叉狀電極間，量測接觸不同濕度時電阻的改變，整理歸納後即可獲得不同濕度所對應的電阻值，得到可靠且製作過程簡單的濕度感測器。

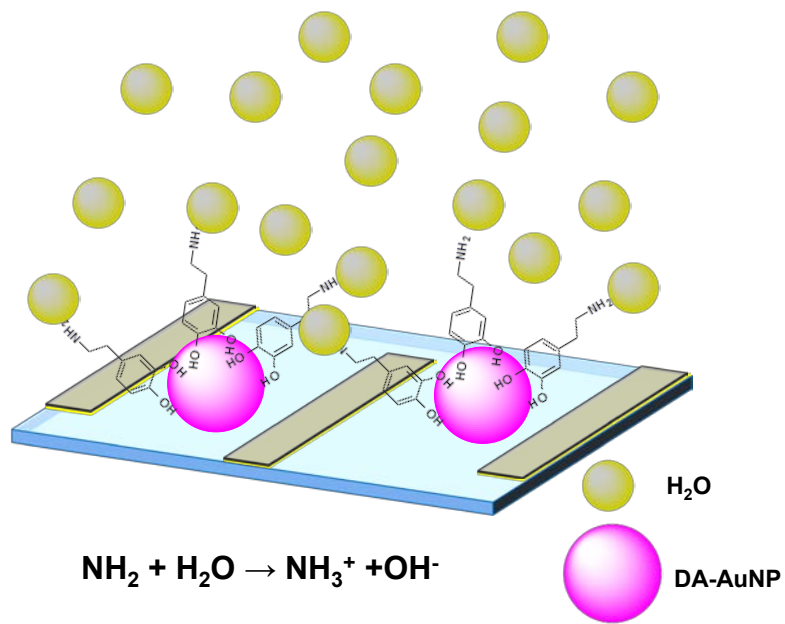


圖 3-6 金奈米粒子外圍分子鍵示意圖，許多多巴胺分子包覆於金奈米粒子上，而多巴胺最尾端之分子鍵為 NH_2^+ ， NH_2^+ 與水分子接觸形成鍵結，一個多巴胺分子可與一水分子形成鍵結。

第四章 實驗結果與討論

本研究透過市售環境濕度控制儀來進行濕度研究，除了穩定的控制濕度以及溫度外，可以做長時間的量測。本實驗之量測晶片分別接觸 20%RH、30%RH、40%RH、50%RH、60%RH、70%RH、80%RH、90%RH，同時記錄電阻值的變化。最高濕度對應之電阻值為 R_0 ，最低濕度對應之電阻值為 R ，電阻改變量 $\Delta R=R-R_0$ ，響應值(Response)的定義為 $\Delta R/R_0$ ；濕度改變量 $\Delta\%RH$ 則是最高與最低濕度之間的差值， $\Delta\%RH=\%R_MH-\%R_0H$ ， $\%R_0H$ 為最低濕度， $\%R_MH$ 為最高濕度；感測值(Sensitivity)的定義於下。

$$\text{Response} = \frac{\Delta R}{R_0} \quad (4.1)$$

$$\text{Sensitivity} = \frac{\text{Response}}{\Delta\%RH} \quad (4.2)$$

現實生活中的濕度感測器必須滿足以下要求:(1)能長時間使用，不會因長時間量測而產生誤差；(2)具有良好的選擇性，意指不受到其他氣體、光線、物理或化學因素而影響量測的準確性；(3)在低濕度與高濕度時擁有極佳的濕度感測度；(4)反應時間快；(5)價格低廉；以下為本實驗為了達成這些目標而努力的研究成果。

4.1 金奈米粒子之光譜分析

特徵光譜波長分析用於判別金奈米粒子的粒徑，添加不同濃度多巴胺並產生核蝕刻(Core etch)現象，使粒徑變小，特徵光譜出現藍位移的現象[65]。在本研究中，隨著粒徑的變化，其表面分子也被多巴胺分子所取代。從圖 4-1 之光譜圖中可得知，多巴胺金奈米粒子溶液濃度分別為 10 μM 與 100 μM 時，其特徵波長皆為 520 nm，這是典型粒徑 13 nm 金奈米粒子的特徵波長；但是當濃度提高至 1 mM，其光譜產生藍位移，但沒有特徵波長的出現；當濃度高於 10 mM 時，其特徵波長位移至 415 nm，對應的金奈米粒子粒徑約為 4-6 nm。當濃度為 100 mM 時，其波長與濃度 10 mM 之波長極為類似，有共同特徵波長為 415 nm。

據上述結果，當多巴胺金奈米粒子溶液濃度低於 100 μM 時，核蝕刻現象尚未從光譜的特徵波長中所顯現，表示此時多巴胺分子尚未成為表面性質的決定性因素，所以粒徑大小為 13 nm；唯有濃度高於 1 mM 以上時，從光譜上看到明顯藍位移的現象，粒徑大小降低至 4-6 nm，此時多巴胺分子有足夠能力改變金奈米粒子表面性質，推測較適宜用於濕度感測，多巴胺金奈米粒子溶液濃度低於 100 μM 則否。

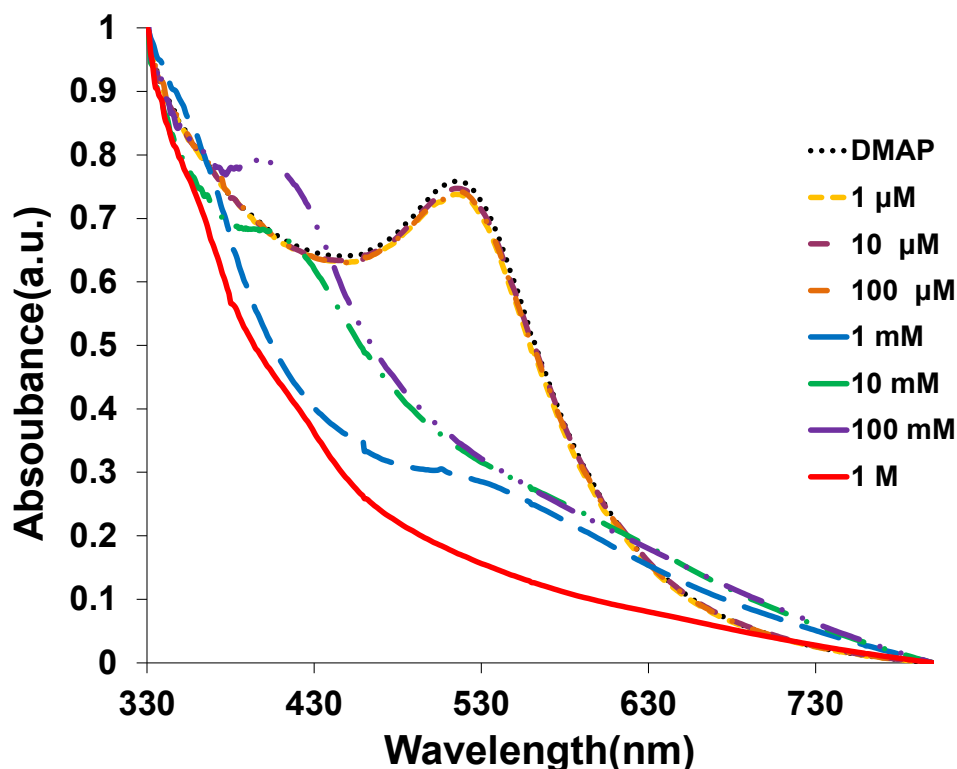


圖 4-1 不同濃度多巴胺金奈米粒子之特徵波長光譜圖，多巴胺金奈米粒子濃度低於 100 μM 時，在 520 nm 有特徵波長，而隨著濃度增加至 1 mM 以上時，特徵波長轉移至 415 nm。

4.2 多巴胺包覆金奈米粒子之理論數量

這章節根據數學公式，推導出多巴胺包覆金奈米粒子上之理論數量，以下化學反應都假設為完全反應，且多巴胺分子均勻分佈在每一顆金奈米粒子上，不考慮特定的相位。首先計算出四氯金酸中含有金的實驗質量，也就是總共有多少的金可以被還原成金原子，接著，依照金奈米粒子的粒徑大小，計算出體積再乘與密

度，可得到單一顆金奈米粒子的理論質量，兩者相除，即可得到金奈米粒子個數；接著根據加入的多巴胺濃度，來換算出有多少個多巴胺分子，均勻分佈至每一顆金奈米粒子，即可算出單一顆金奈米粒子上多巴胺分子數。

以實際例子做代表，取出 1 M(20 μ l)的四氯金酸，其中含有金的質量為為 4.44×10^{-3} g；金奈米粒子粒徑 5 nm，則單一顆金奈米粒子之理論質量為 1.26×10^{-18} g；兩者相除，可計算出金奈米粒子的個數為 3.52×10^{15} 個；金奈米粒子溶於 20 ml 的水，取出等量金奈米溶液與多巴胺溶液(2 mM)混合，進行感測層塗佈時，約噴塗 100 μ l 的多巴胺金奈米混合液(1 mM)於指叉電極上，經過換算，100 μ l 的多巴胺金奈米混合液(1 mM)中含有金奈米粒子 8.8×10^{12} 個，而多巴胺分子有 6.02×10^{14} 個，所以理論上一顆金奈米粒子(5 nm)上有 68 個多巴胺分子。

由上述例子可得知，若是改變了多巴胺的濃度或是金奈米粒子的粒徑，則理論上一顆金奈米粒子上多巴胺分子數也因此改變。根據奈米粒子的觀點，粒徑越小代表其裸露出來的總表面積越大，以這個方向來思考，則粒徑越小的金奈米粒子應該有較佳的感測效能，而實際上之濕度量測在之後的章節中討論。

4.3 金奈米粒子表面修飾的成果

在文獻回顧中所提到，金奈米粒子經過多巴胺分子表面修飾後，親水性有顯著的提升，但不同多巴胺濃度造成不同表面修飾的能力，所以必須經過統計數據系統化的整理。表面親疏水性常使用水滴接觸角量測來判別，將不同濃度多巴胺金奈米粒子溶液塗佈於玻璃表面，待水分揮發感測膜成形後進行接觸角量測，從量測實驗結果(圖 4-2)中可發現，接觸角隨著多巴胺濃度增加而降低，統計表顯示於圖 4-3。量測未經多巴胺修飾之金奈米粒子溶液，其接觸角為 30° ，塗佈 10 μ M 與 100 μ M 的多巴胺金奈米粒子溶液，其接觸角下降至 22° ；當多巴胺金奈米粒子溶液濃度高於 1 mM 時，發現其接觸角下降至 2° ，幾乎與水平面貼平。從接觸角的

量測結果可推測，進行金奈米粒子表面改質時，溶液濃度需高於 1 mM，才可能具有較佳的濕度感測能力。

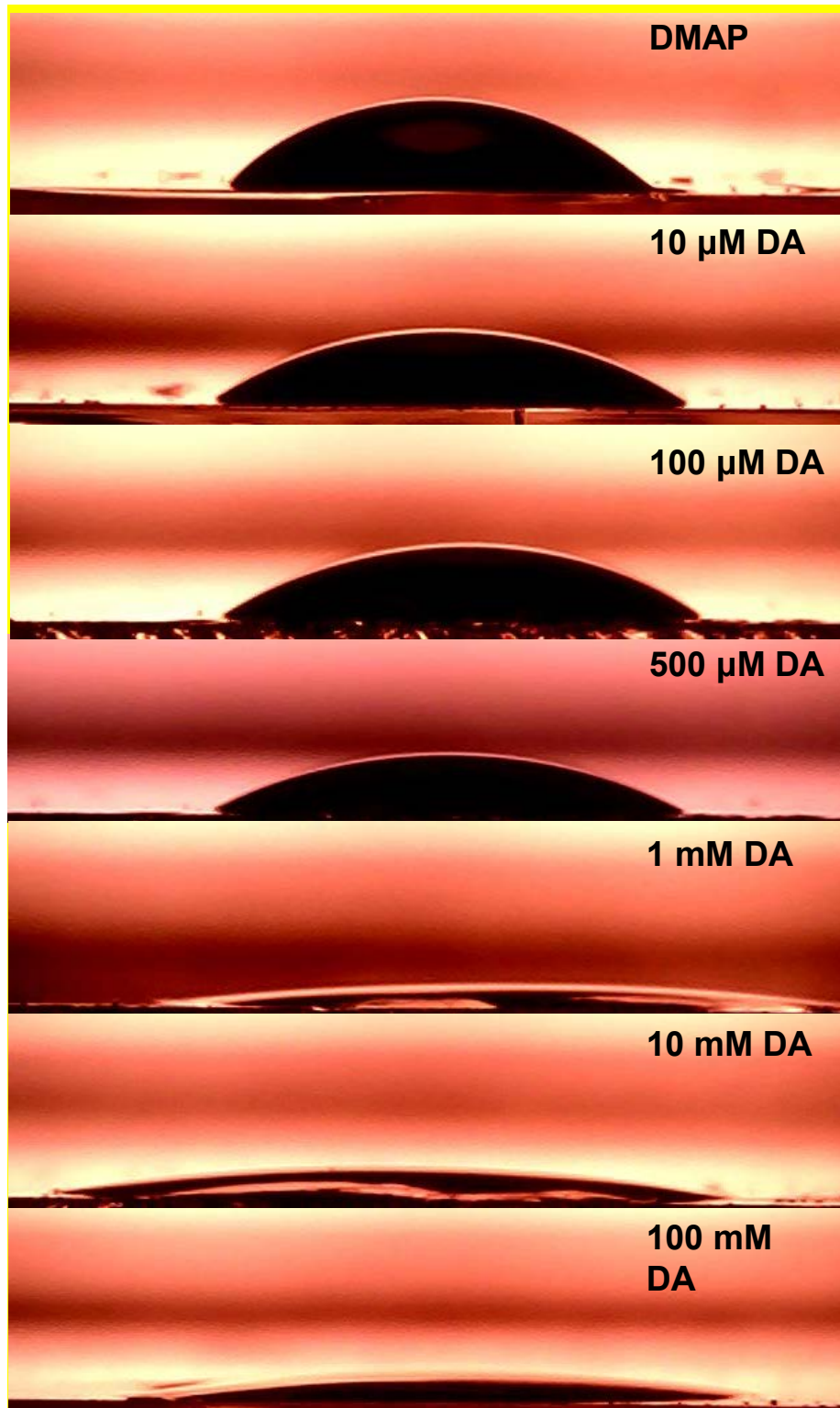


圖 4-2 表面親水性接觸角量測，玻璃表面分別塗佈 0、1 μM 、10 μM 、100 μM 、500 μM 、1 mM、10 mM、100 mM 與 1 M 濃度多巴胺金奈米粒子。

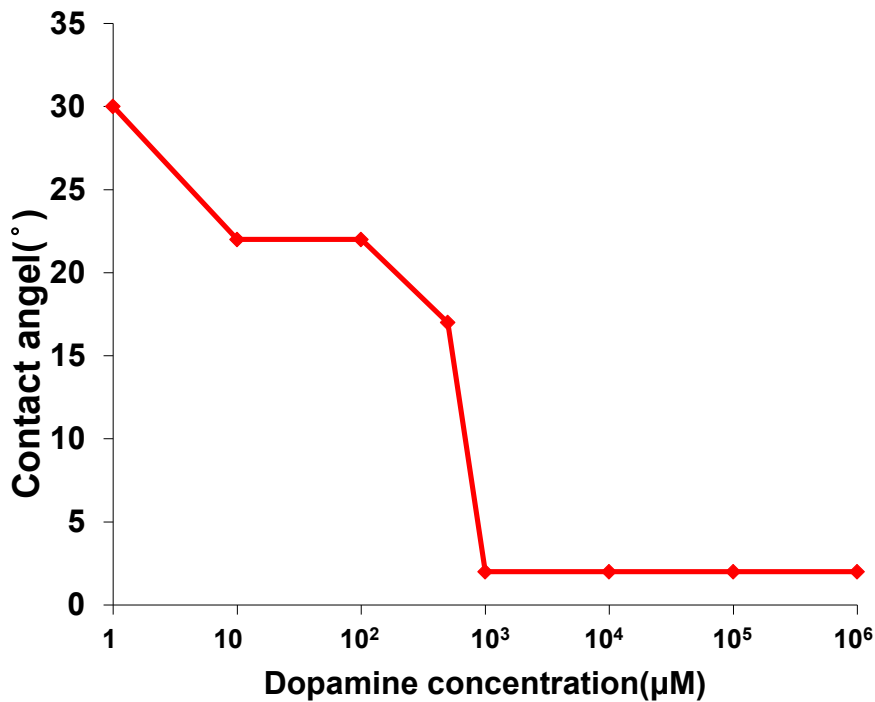


圖 4-3 多巴胺濃度與接觸角之關係圖

4.4 多巴胺濃度對濕度量測影響

進行濕度量測前，必須釐清多巴胺在濕度的量測中所扮演角色，這個問題由兩個實驗可以解答，首先，使用多巴胺包覆金奈米粒子為感測材料，量測不同濕度之電阻值；接著，單純使用多巴胺做為感測材料，量測不同濕度之電阻值，如此一來便可得知多巴胺與金奈米粒子對於濕度量測之影響。

接觸角量測與光譜分析推測所需多巴胺濃度，不過尚需實際電阻量測加以佐證。因此量測多巴胺金奈米粒子在 0、1 μM 、10 μM 、100 μM 、1 mM、10 mM、100 mM 與 1 M 等不同濃度時，接觸不同濕度之電阻值，結果顯示於圖 4-4。

根據濕度與電阻之對應關係可分成兩大類，第一類包括濃度 0、1 μM 、10 μM 與 100 μM ，其電阻值隨著濕度增加而增加，量測曲線線性，最高濕度與最低濕度之間之電阻改變量不大；更細部的來探討多巴胺對量測濕度之影響，比較濃度 0 與 1 μM ，同樣量測 30%RH，濃度 1 μM 之量測電阻下降了 48 倍，導電度大幅的提升；濃度 1 μM 、10 μM 與 100 μM 其量測趨勢並沒有明顯差異，量測曲線也極

為類似，表示此時之濃度尚有不足，與接觸角和光譜等量測結果互相應證。第二類包括 1 mM、10 mM、100 mM 與 1 M，其電阻值隨著濕度的增加而大幅降低，濃度 1 M 之量測曲線電阻改變量最大，濃度 1 mM 之量測曲線最線性。電阻量測的結果與接觸角和光譜等量測結果皆符合，因此可合理推論，1 mM 以上之多巴胺即可獲得效果良好之濕度感測器，但濃度 1 M 時有最大的感測度，所以本實驗所使用的濃度為 1 M。

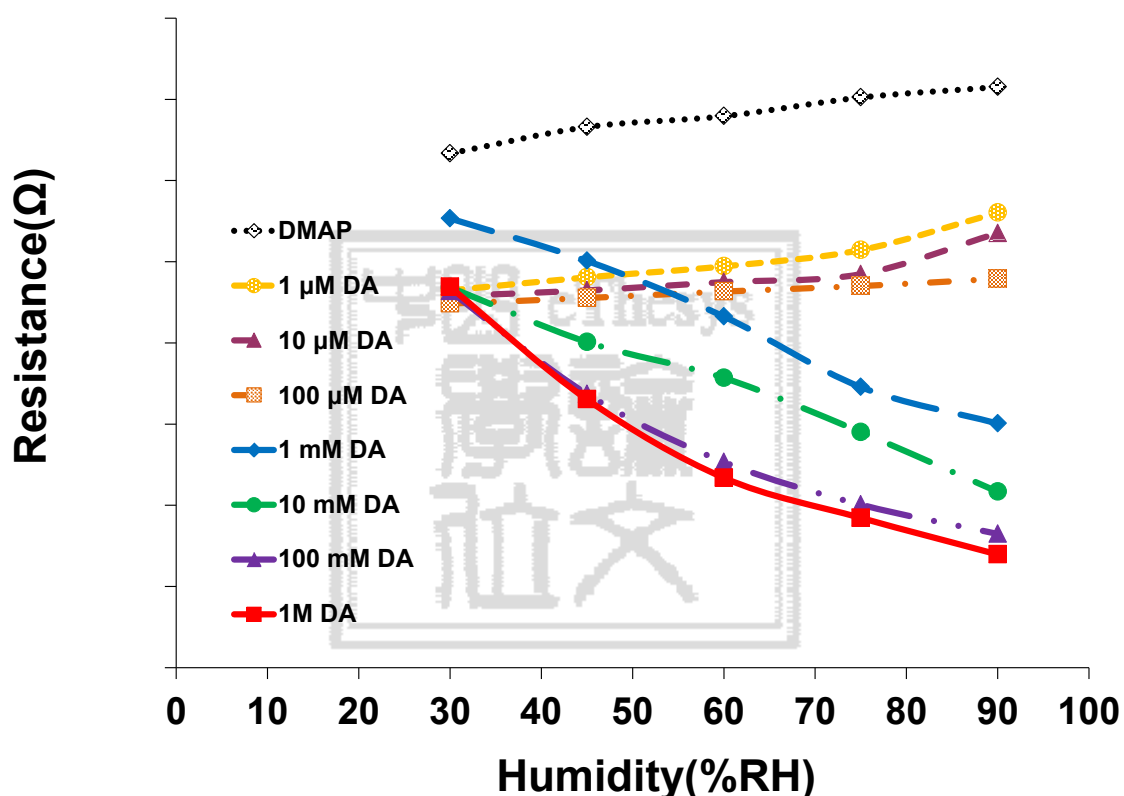


圖 4-4 不同濃度之多巴胺金奈米粒子量測濕度圖

經由上述實驗得知，能有效量測濕度之多巴胺金奈米粒子溶液濃度範圍介於 1 mM 與 1 M 之間，因此使用多巴胺為感測材料量測濕度時，僅量測濃度 1-1000 mM，量測結果顯示於圖 4-5。多巴胺本身由於其親水的特性，塗佈於指叉電極表面有助於水分子的吸附，因此會產生電阻值的改變，由量測結果可得知，使用濃度最高(1 M)多巴胺分子在量測濕度時，有最佳的感測效能，而使用濃度最低(1 mM)多巴胺

分子在量測濕度時，有較差的感測效能；與使用多巴胺包覆金奈米粒子相比，其感測效能仍然遠遠不及，由此證明，金奈米粒子的存在有其必要性。造成效能差異原因可能有幾點，第一，金奈米粒子有較高的表面積能與水分子做接觸，第二，金奈米粒子導電性較為良好，第三，金奈米粒子能夠較均勻分佈在感測晶片上。

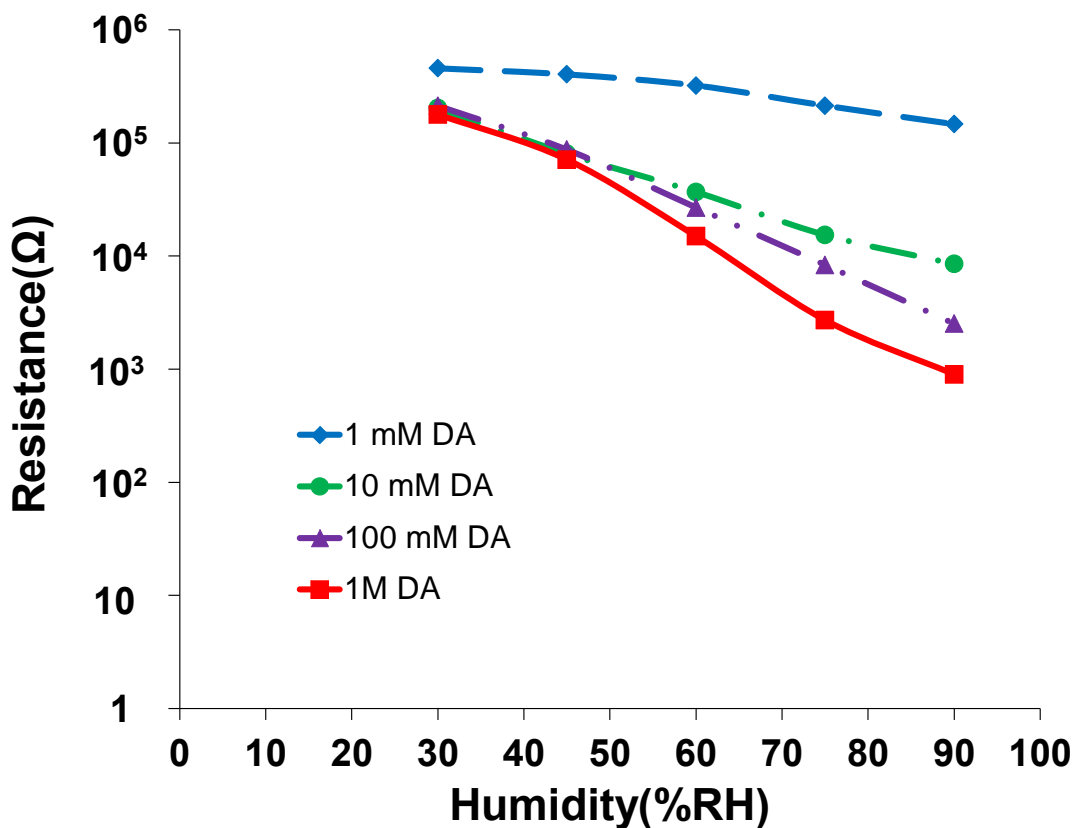


圖 4-5 不同濃度之多巴胺溶液量測濕度圖，將多巴胺溶液塗佈在指叉電極上，並量測接觸不同濕度時，電阻值的變化，發現同樣對濕度有感測效能，但是相較於多巴胺金奈米粒子效能仍遠遠不及。

以感測值衡量兩者濕度感測效能，30%RH 與 90%RH 分別為最低與最高量測濕度，不同多巴胺濃度之濕度感測值分別為4(%/%RH)、38(%/%RH)、139(%/%RH)、329(%/%RH)，感測值隨著濃度上升而增加，表示增加多巴胺分子能提高濕度感測的效能；多巴胺金奈米粒子感測表現則優異許多，分別為 557(%/%RH)、618(%/%RH)、1321(%/%RH)、3283(%/%RH)，感測值隨濃度上升而增加；由兩者

表現來進行分析，使用 1 M 多巴胺做為濕度感測材料的感測值，小於使用 1 mM 多巴胺金奈米粒子之感測值，若是相同濃度比較，多巴胺金奈米粒子感測值是多巴胺感測值的 10 倍，由於金奈米粒子提供了更大的接觸面積，使得濕度感測的效能有所提升。

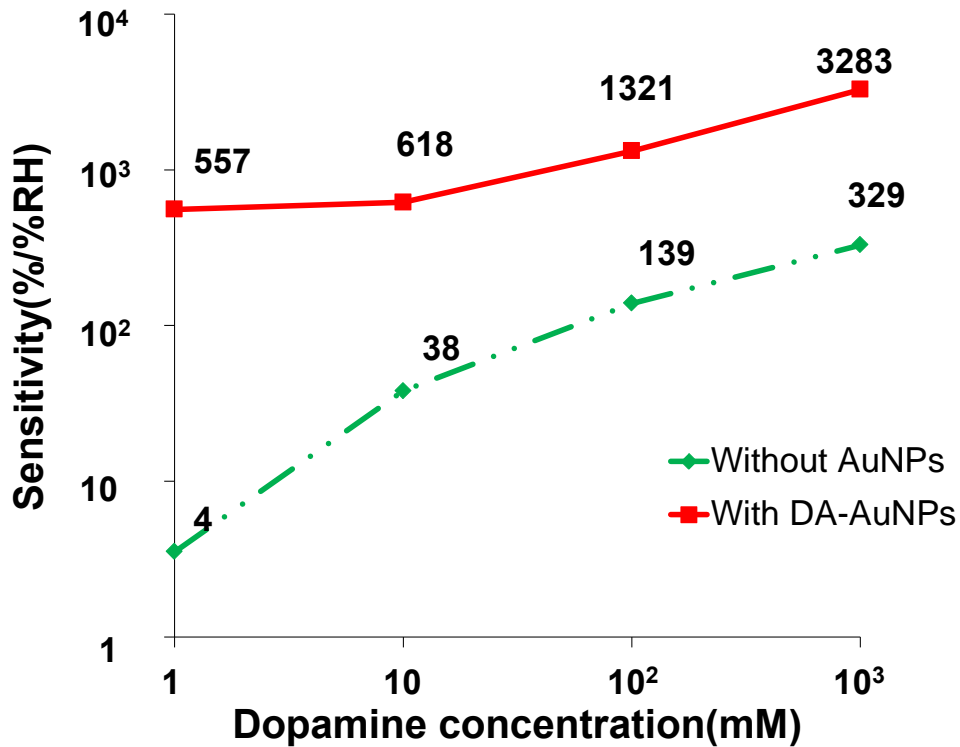


圖 4-6 多巴胺與多巴胺金奈米粒子量測效能比較圖，單純使用多巴胺做為感測材料時，最高的感測值為 329(%/%RH)，相較於多巴胺金奈米粒子的最高感測值 3283(%/%RH)，有將近 10 倍的差距。

4.5 不同噴塗層數對於濕度感測之影響

由於本實驗感測層製作方式為噴塗，因此必須討論噴塗層數對於濕度感測之影響，經過多次噴塗後，金奈米粒子分佈情形是最主要討論的重點，使用濃度 1 mM 之多巴胺金奈米粒子，噴塗層數為 1-4 次，實驗結果顯示於圖 4-7 中；噴塗層數越多，在量測相同濕度時，電阻值會隨層數增加而降低，意指噴塗在指叉電極上之金奈米粒子數量越多，使導電性增加造成電阻值降低；從另一角度來看，4 種不同

噴塗層數的感測曲線，其斜率幾乎相同，代表對於濕度的感測效能並無太大差異，推測金奈米粒子表面的多巴胺分子，才是濕度量測的決定因素；然而，增加多巴胺數量卻不影響濕度感測效能，原因可能是濕度的感測大部份發生於感測層表面，與水分子接觸的區域，而層數增加，其表面接觸面積並無明顯的增加，導致濕度感測效能沒有明顯的差異，根據這個現象，以下實驗將以噴塗一層多巴胺金奈米粒子，做為量測濕度以及比較的標準。

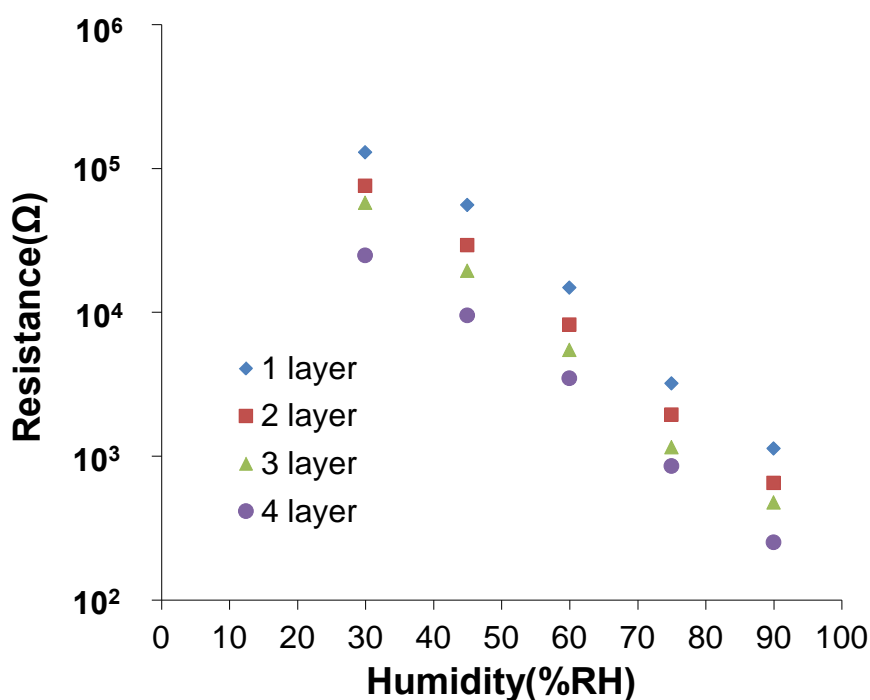


圖 4-7 不同噴塗層數量測濕度圖，隨著噴塗的層數增加，相同濕度之電阻值降低，但不同層數量測曲線其斜率是幾乎相同的。

4.6 循環濕度感測之電阻量測

循環濕度量測代表的意義，感測晶片重複使用與面對不同濕度狀態的一項數據，藉由反覆量測相同條件下的相對濕度，觀察濕度上升以及下降時，訊號值是否能與前一次的訊號值相似。本實驗量測低相對濕度(20%)到高相對濕度(90%)，再由高相對濕度(90%)到低相對濕度(20%)這循環的量測來觀察訊號值，並以階梯方式呈現，將濕度上升以及下降的過程省略，如圖 4-8，經過塗佈多巴胺(1 M)包覆金奈

米粒子之感測晶片，最高與最低相對濕度之感測值有 9000 倍的差距，而未經多巴胺包覆金奈米粒子之感測晶片，最高與最低相對濕度之感測值則只有 6 倍，意指經過塗佈多巴胺包覆後的金奈米粒子，晶片感測效能提高 1500 倍。

接著更進一步的分析顯示於圖 4-9，以多巴胺金奈米粒子為材料的感測晶片，量測循環濕度之訊號值時，不管量測環境相對濕度上升或下降，訊號值都極為相似，這代表感測晶片效能極為穩定。金奈米粒子為材料的感測晶片，量測循環濕度之訊號值時，量測環境相對濕度上升與下降，訊號值皆呈現不盡相同的結果，這顯示這種感測材料穩定性不佳，不適合做為濕度量測的感測材料。最後則是量測空白晶片當作對照組，結果顯示，最大與最小相對濕度之訊號值差距僅 2.5 倍，雖然量測曲線極為線性，但是感測效能不佳。藉由圖 4-8 與 4-9 說明了金奈米粒子經過多巴胺包覆後，明顯改善金奈米粒子對於濕度的感測能力，提高 1500 倍的感測效能，並且提高了各個階段濕度量測的穩定性，表面改質成功後成為新型的濕度感測器。

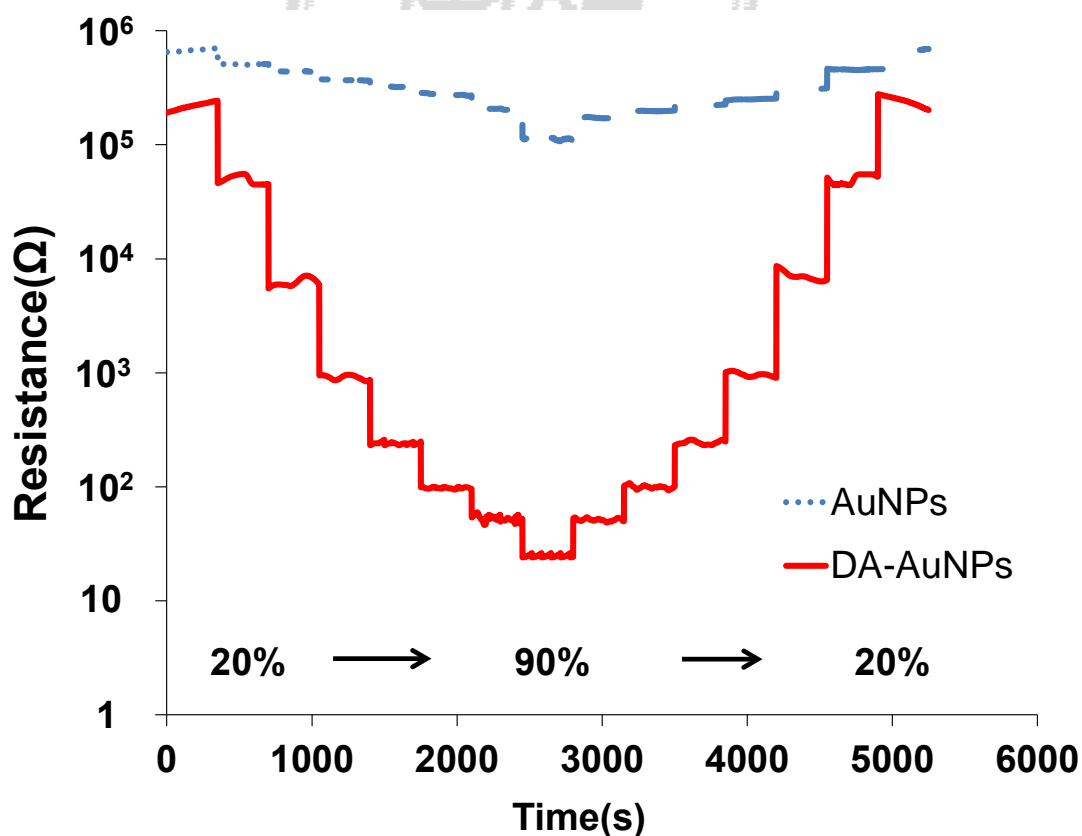


圖 4-8 循環量測濕度圖，紅色曲線為塗佈多巴胺包覆金奈米粒子，藍色曲線為未包覆多巴胺之金奈米粒子。

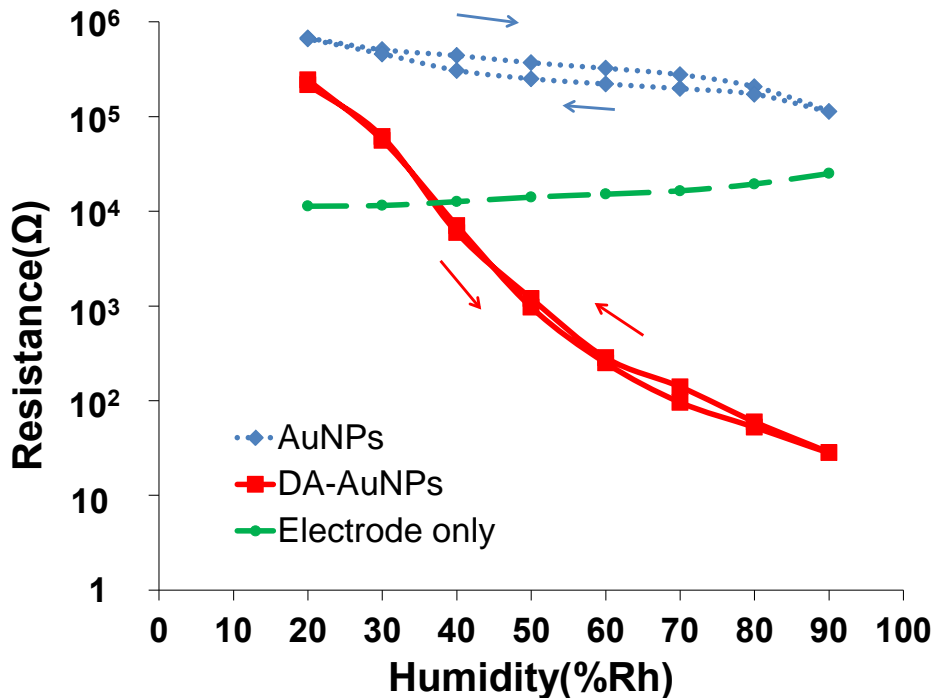


圖 4-9 感測晶片量測濕度上升及下降之電阻曲線圖，綠色曲線為空白晶片，藍色曲線為未包覆多巴胺之金奈米粒子，紅色曲線為包覆多巴胺之金奈米粒子。多巴胺金奈米粒子的濕度感測效能明顯優於其他兩者，不僅曲線之斜率較大，循環測試同樣濕度之電阻值變異量小，十分適合用於濕度感測；空白晶片由於玻璃基底屬於親水性的表面，因此也具有量測濕度的能力，但是效能方面明顯不如多巴胺金奈米粒子。

4.7 量測溫度與不同濕度量測之影響

感測器處在不同工作環境時，往往會受到不同的干擾，導致感測結果發生誤差，因此必須對不同工作溫度對於濕度量測的影響進行探討，以驗證是否能在不同的溫度環境下使用。本實驗分別在 25°C、30°C、35°C、40°C 以及 45°C 的工作溫度下進行 20-90%RH 的濕度量測，實驗結果顯示與圖 4-10，隨著工作溫度的上升，相

同濕度之電阻值隨之下降。再更進一步的進行分析，其結果顯示與圖 4-11，代表著溫度上升對於各個量測濕度的變化量，較低的溫度改變有著較小的變化量，而較高溫度之變化量則較為接近。

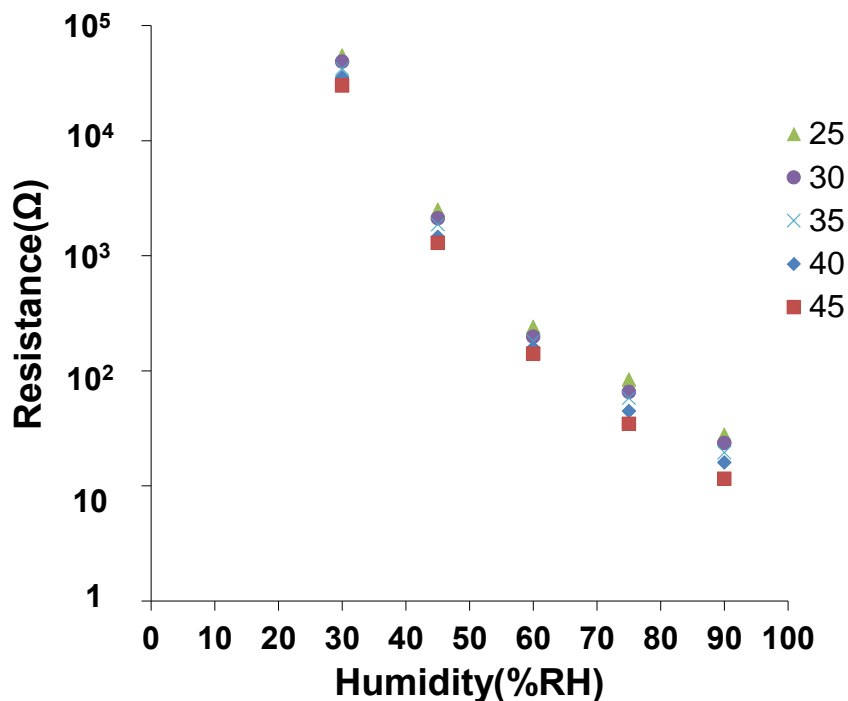


圖 4-10 感測晶片量測濕度不同於工作溫度之電阻量測圖

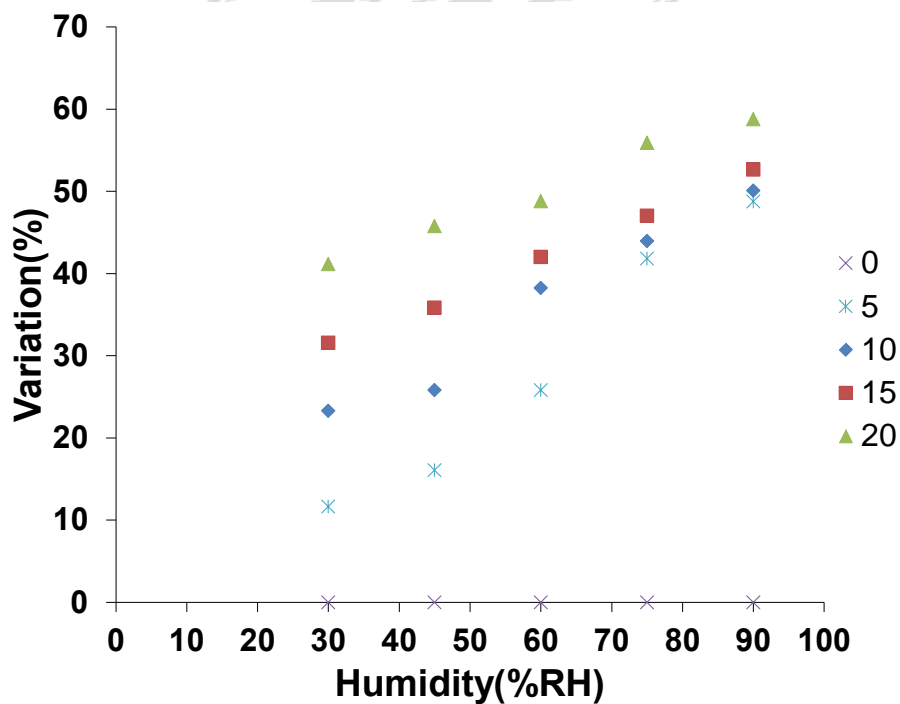


圖 4-11 感測晶片量測濕度不同於工作溫度之電阻變化量圖

4.8 濕度感測之反應時間與恢復時間

氣體感測器的反應時間與恢復時間是重要指標，它代表感測器接觸或脫離目標氣體，需多久時間即可有穩定且可靠的訊號，市售濕度感測器反應時間約為 30 秒至 1 分鐘。由圖 4-12 所示，先看到氣體吸附曲線(紅色曲線)，記錄時間 0-30 秒，感測器位於 30%RH 之控制環境中，此時感測曲線的改變極為微小，推測可能是量測系統所造成的誤差，在第 30 秒，將控制環境瞬間提高至 80%RH，此時量測曲線以極快的速度上升，若以 Time constant 來計算，於第 35 秒時電阻值已達到最大量測電阻值的 63%，意指反應時間只需 5 秒，若以電阻值需達到 90%最大量測電阻值來計算，反應時間也僅需 12 秒，相較於市售濕度感測器之反應時間，節省許多時間。

氣體從感測器中脫附能力的好壞，代表感測器是否會受到先前量測結果影響，導致後續的量測有所誤差，與先前吸附實驗類似，控制環境於 0-30 秒時處於 80%RH 的環境下，在第 30 秒時將環境瞬間降低至 30%RH，以上述方式來模擬氣體脫附時的表現。由圖 4-12 可見(綠色曲線)，若以 Time constant 來計算，於第 40 秒時即可下降 63%之電阻值，意指恢復時間只需 10 秒，若以電阻值需下降 90%來計算，恢復時間需要 30 秒。由於本實驗感測層結構並非常見的孔洞狀薄膜，因此在氣體吸附以及脫附時，不會受到孔洞分佈與感測層厚度影響，而干擾氣體擴散的速度，因此能夠有非常快速的反應時間以及脫附時間。

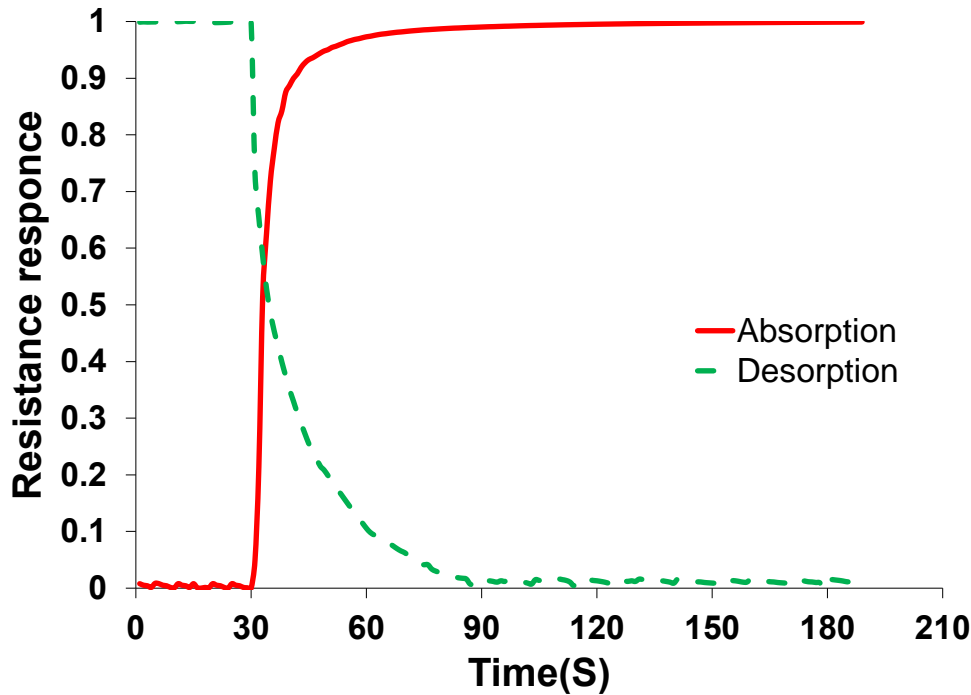


圖 4-12 多巴胺金奈米粒子氣體吸附與脫附量測，紅色曲線為反應時間，綠色曲線為恢復時間量測，反應時間以電阻值達到最大量測電阻值的 63%為標準，反應時間為 5 秒；恢復時間以下降 63%之電阻值為標準，恢復時間為 10 秒。

4.9 濕度感測之長時間穩定性量測

長時間穩定性量測，主要顯示出此感測晶片是否能承受長時間使用，是否能保持著平穩的訊號，並且不喪失量測功能，為感測器重要且基本的指標。本實驗透過量測三種不同相對濕度，分別為 30%RH、60%RH 與 90%RH，來觀察長時間穩定性，每一階段濕度量測時間皆為 24 小時；測量穩定性的重點，包括感測薄膜經過長時間處於潮濕的情況下，是否會產生剝落、破裂或毀損以致無法繼續使用，以及感測晶片電極在長時間的通電與量測下，是否會產生不良訊號影響，尤其在高濕度時，因為電阻極低，導致產生的電流變大，是否能夠長時間使用。實驗結果顯示於圖 4-13，量測 30%RH 時，平均量測電阻為 62.1 k Ω ；量測 60%RH 時，平均量測電阻為 223.6 Ω ；量測 90%RH 時，量測平均電阻為 28.7 Ω 。由圖 4-13 可

見，每階段相對濕度量測電阻值都很穩定，變化量皆十分微小，分別為 1.05%、3.24% 與 2.51%，而週期性出現的差異值，推測可能是量測腔體運轉或量測系統所造成的誤差。

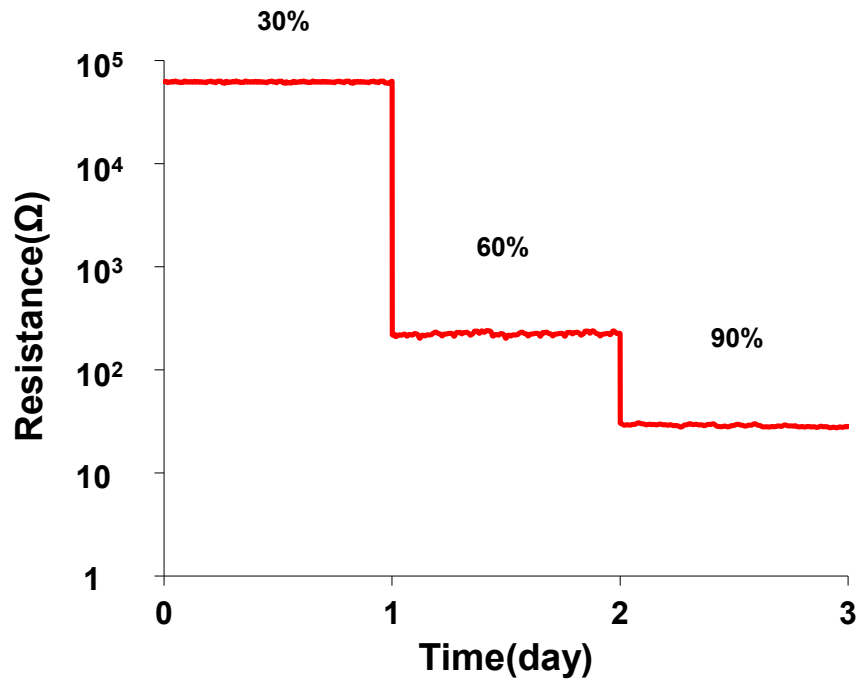


圖 4-13 長時間量測包覆多巴胺的金奈米粒子，每階段維持時間為 24 小時。

第五章 結論及未來展望

5.1 結論

本研究成功發展出新型濕度感測器，利用自行合成的金奈米粒子做為濕度感測材料，為了增加感測能力，使用多巴胺分子並包覆於其上，使其具有良好的導電性與感測能力。本實驗量測多巴胺金奈米粒子之特徵波長、多巴胺金奈米粒子之表面接觸角量測、多巴胺金奈米粒子於不同濕度時的電阻值、比較增加與降低環境濕度之影響、反應時間與恢復時間、長時間的穩定性以及量測機制的討論與結果，經過上述的實驗結果，對各項數據做進一步的研究，以期待能做出感測效能更佳，製作成本更加便宜的濕度感測器。

1. 本研究針對多巴胺的濃度進行比較，發現濃度影響表面親水性、粒徑大小與濕度的敏感度。透過接觸角量測的實驗結果，於玻璃表面塗佈濃度高於 1 mM 的多巴胺金奈米粒子，其接觸角為 2° ，玻璃表面塗佈尚未包覆多巴胺之金奈米粒子，其接觸角為 25° 。透過光譜特徵波長的量測結果，濃度高於 1 mM 的多巴胺金奈米粒子，其特徵波長產生藍位移的現象，粒徑由原本的 13 nm 降至 5 nm，因此比表面積大幅提高，有利於與氣體分子的接觸與吸附。實際進行濕度的量測，分別量測 10 μ M、100 μ M、1 mM、10 mM、100 mM 以及 1 M 等濃度的多巴胺金奈米粒子，經過實驗證實 1 M 的多巴胺濃度最適合用於濕度感測，在 20%-90%RH 間有 9000 倍的電阻變化量。
2. 本研究針對多巴胺與多巴胺金奈米粒子，進行了濕度量測的比較，以及噴塗不同層數的多巴胺金奈米粒子，其濕度感測效能的討論。實驗結果顯示，單純使用多巴胺做為濕度感測材料，雖然能提高空白晶片濕度感測的能力，但是感測效能與多巴胺金奈米粒子有 10 倍的差距。由噴塗不同層數的濕度量測結果來看，相同濕度之量測電阻值隨著層數的增加而降低，表示金奈米粒子數量增加有助於電阻的降低，但感測曲線的斜率幾乎相同，代表著感測效能並無明顯差異，推測是感測層與水分子接觸的表面積，並無明顯的增加所導致。

3. 本研究對於本感測晶片的循環濕度、長時間穩定性、反應時間與恢復時間進行實驗量測。循環濕度量測部分，本實驗量測低相對濕度(20%)至高相對濕度(90%)，再由高相對濕度(90%)降低至低相對濕度(20%)，做循環量測，使用多巴胺金奈米粒子所製成的感測晶片，其量測結果濕度在上升與下降時都很一致，同一相對濕度測得的電阻值也大略相同；而未包覆多巴胺之金奈米粒子所製成的感測晶片，其量測電阻值會有偏移的現象，同一相對濕度所得到的電阻值差異十分明顯，證明多巴胺分子是濕度感測的決定因素。在長時間穩定性的方面，本實驗量測三個不同相對濕度，分別為 30%RH、60%RH 以及 90%RH，量測結果顯示，晶片的穩定性可達 24 小時，並且在高濕度的環境也能穩定的量測，不至於損壞。反應時間以及恢復時間的部分，實驗結果顯示，吸附氣體時，只需要 5 秒即可達到最大量測電阻之 63%，脫附氣體時，只需 10 秒即可下降 63% 之電阻值。

在此做一總結，本研究成功發展出高性能濕度感測器，相較於其他濕度感測器優點如下，製程簡單，除了指叉電極製作需在無塵室中進行，其餘製程不需在特殊環境中進行；金奈米粒子的使用具備大比表面積，因此獲得快速的反應時間；包覆多巴胺表面改質後提高了表面親水性，獲得高感測性能，能同時俱備兩者優點之感測器及為少見；並經過穩定性測試，證實能夠長時間使用。

5.2 未來展望

由於本研究為碩士生涯的研究成果，其中仍有缺點可以進行改善與精進，以下整理了本研究有所不足的部份，期待在未來的研究中，得以改善缺點並使此感測器能夠更加完善，其缺點以及改進方式如下所示，(1)本研究開發之新型濕度感測器，其製程相對簡單、反應速度快、感測效果良好，但低相對濕度之量測效能不夠優異，仍有許多進步的空間，希望以後能透過更先進的製程，如改善指叉狀電極間距，金奈米粒子塗佈更均勻等。(2)本實驗所使用金奈米粒子作為感測材料，需經過表面改質後才具有親水性，若能使用表面親水性佳之奈米材料，將能夠減少製程的時間，期望擁有相同甚至更加優良濕度感測的性能，是未來可以探討的方向。(3)在本實驗中，尚未討論感測晶片在不同溫度的環境下，對於濕度的感測效能有何種的變化，能夠適應大範圍溫度變化的濕度感測器，才能夠應用於生活以及工業環境中。(4)在本實驗中，尚未討論感測晶片在接觸混合氣體時，濕度的感測效能是否會受到干擾，因此混合氣體選擇性的測試，在未來需要進行探討，在原本架構下，摻雜易與水分子產生化學物理反應之材料，相信能提高選擇性。(5)感測器之電阻在高相對濕度時電阻值改變量小，感測值於低相對濕度時大幅升高，若能利用此特點，設計出相容的控制系統，使其於低相對濕度時觸發致動器開關，應用於濕度自動平衡控制器，或是其他應用。

參考文獻

- [1] 交通部中央氣象局, "每月氣象資料," Available:
<http://www.cwb.gov.tw/V7/climate/monthlyData/mD.htm>.
- [2] 台北市衛生局, "氣喘病的避免," Available:
<http://www.health.gov.tw/>.
- [3] 行政院衛生署, "手術環境介紹," Available:
http://www.ptph.doh.gov.tw/main_sec.php?index=public_se&bsid=discipline&sid=03&page_name=detail&pid=61&iid=95.
- [4] 財政部關稅總局, "海關進出口貿易統計," Available:
<http://www.customs.gov.tw/StatisticWeb/IESearch.aspx>.
- [5] Floricultura, "Relative humidity: an important factor in the growth of *Miltonia* and *Cymbidium*," Newsletter, vol. 29, 2011.
- [6] Z. Chen and C. Lu, "Humidity sensors: A review of materials and mechanisms," *Sensor Letters*, vol. 3, pp. 274-295, 2005.
- [7] E. Traversa, "Ceramic sensors for humidity detection - the state-of-the-art and future-developments," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 23, pp. 135-156, 1995.
- [8] Z. M. Rittersma, "Recent achievements in miniaturised humidity sensors - a review of transduction techniques," *Sensors and Actuators A-Physical*, vol. 96, pp. 196-210, 002.
- [9] K. Rubner, D. Balkose, and E. Robens, "Methods of humidity determination Part I: Hygrometry," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 94, pp. 669-673, 2008.
- [10] M. Matsuguchi, Y. Sadaoka, Y. Nuwa, M. Shinmoto, Y. Sakai, and T. Kuroiwa, "Capacitive-type humidity sensors using polymerized vinyl carboxylate," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 141, pp. 614-618, 1994.
- [11] A. R. K. Ralston, J. A. Tobin, S. S. Bajikar, and D. D. Denton, "Comparative performance of linear, cross-linked, and plasma-deposited pmma capacitive humidity sensors," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 22, pp. 139-147, 1994.
- [12] C. H. Lin and C. H. Chen, "Sensitivity enhancement of capacitive-type photoresistor-based humidity sensors using deliquescent salt diffusion method," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 129, pp. 531-537, 2008.
- [13] 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.

- [14] R. K. Nahar and V. K. Khanna, "A study of capacitance and resistance characteristics of an Al₂O₃ humidity Sensor," *International Journal of Electronics*, vol. 52, pp. 557-567, 1982.
- [15] T. Wagner, S. Krotzky, A. Weiss, T. Sauerwald, C. D. Kohl, J. Roggenbuck, and M. Tiemann, "A high temperature capacitive humidity sensor based on mesoporous silica," *Sensors*, vol. 11, pp. 3135-3144, 2011.
- [16] M. Anbia and S. E. M. Fard, "Humidity sensing properties of Ce-doped nanoporous ZnO thin film prepared by sol-gel method," *Journal of Rare Earths*, vol. 30, pp. 38-42, 2012.
- [17] K. Ogura, H. Shiigi, M. Nakayama, and K. Kuratani, "Characterization of the composite film prepared from chemically synthesized poly(o-phenylenediamine) and poly(vinyl alcohol) and the application to a humidity sensor," *Denki Kagaku*, vol. 64, pp. 1327-1333, 1996.
- [18] K. Ogura, R. C. Patil, H. Shiigi, T. Tonosaki, and M. Nakayama, "Response of protonic acid-doped poly(o-anisidine)/poly(vinyl alcohol) composites to relative humidity and role of dopant anions," *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, vol. 38, pp. 4343-4352, 2000.
- [19] M. J. Yang, Y. Li, X. W. Zhan, and M. F. Ling, "A novel resistive-type humidity sensor based on poly(p-diethynylbenzene)," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 74, pp. 2010-2015, 1999.
- [20] J. H. Cho, J. B. Yu, J. S. Kim, S. O. Sohn, D. D. Lee, and J. S. Huh, "Sensing behaviors of polypyrrole sensor under humidity condition," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 108, pp. 389-392, 2005.
- [21] M. Parthibavarman, V. Hariharan, and C. Sekar, "High-sensitivity humidity sensor based on SnO₂ nanoparticles synthesized by microwave irradiation method," *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, vol. 31, pp. 840-844, 2011.
- [22] Y. He, T. Zhang, W. Zheng, R. Wang, X. W. Liu, Y. Xia, and J. W. Zhao, "Humidity sensing properties of BaTiO₃ nanofiber prepared via electrospinning," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 146, pp. 98-102, 2010.
- [23] H. T. Hsueh, T. J. Hsueh, S. J. Chang, F. Y. Hung, T. Y. Tsai, W. Y. Weng, C. L. Hsu, and B. T. Dai, "CuO nanowire-based humidity sensors prepared on glass substrate," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 156, pp. 906-911, 2011.
- [24] J. Shah, R. K. Kotnala, B. Singh, and H. Kishan, "Microstructure-dependent humidity sensitivity of porous MgFe₂O₄-CeO₂ ceramic," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 128, pp. 306-311, 2007.
- [25] M. Ando, T. Kobayashi, and M. Haruta, "Humidity-sensitive optical absorption of Co₃O₄ film," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 32, pp. 157-160, 1996.

- [26] A. Gaston, F. Perez, and J. Sevilla, "Optical fiber relative-humidity sensor with polyvinyl alcohol film," *Applied Optics*, vol. 43, pp. 4127-4132, 2004.
- [27] M. Bedoya, G. Orellana, and M. C. Moreno-Bondi, "Fluorescent optosensor for humidity measurements in air," *Helvetica Chimica Acta*, vol. 84, pp. 2628-2639, 2001.
- [28] S. Lomperski and J. Dreier, "Dew-point measurements at high water vapour pressure," *Measurement Science & Technology*, vol. 7, pp. 742-745, 1996.
- [29] F. Pascal-Delannoy, B. Sorli, and A. Boyer, "Quartz Crystal Microbalance (QCM) used as humidity sensor," *Sensors and Actuators a-Physical*, vol. 84, pp. 285-291, 2000.
- [30] Y. S. Zhang, K. Yu, R. L. Xu, D. S. Jiang, L. Q. Luo, and Z. Q. Zhu, "Quartz crystal microbalance coated with carbon nanotube films used as humidity sensor," *Sensors and Actuators A-Physical*, vol. 120, pp. 142-146, 2005.
- [31] N. M. Tashtoush, J. D. N. Cheeke, and N. Eddy, "Surface acoustic wave humidity sensor based on a thin PolyXIO film," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 49, pp. 218-225, 1998.
- [32] M. Penza and V. I. Anisimkin, "Surface acoustic wave humidity sensor using polyvinyl-alcohol film," *Sensors and Actuators A-Physical*, vol. 76, pp. 162-166, 1999.
- [33] B. Adhikari and S. Majumdar, "Polymers in sensor applications," *Progress in Polymer Science*, vol. 29, pp. 699-766, Jul 2004.
- [34] H. S. Hong and G. S. Chung, "Humidity sensing characteristics of Ga-doped zinc oxide film grown on a polycrystalline AlN thin film based on a surface acoustic wave," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 150, pp. 681-685, 2010.
- [35] A. Gluck, W. Halder, G. Lindner, H. Muller, and P. Weindler, "Pvdf-excited resonance sensors for gas-flow and humidity measurements," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 19, pp. 554-557, 1994.
- [36] M. Penza and G. Cassano, "Relative humidity sensing by P VA-coated dual resonator SAW oscillator," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 68, pp. 300-306, 2000.
- [37] K. Shinbo, S. Otuki, Y. Kanbayashi, Y. Ohdaira, A. Baba, K. Kato, F. Kaneko, and N. Miyadera, "A hybrid humidity sensor using optical waveguides on a quartz crystal microbalance," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 629-633, 2009.
- [38] N. Mizutani, A. Kitazawa, and M. Kato, "Development of humidity sensor for gas analyzer," *Nippon Kagaku Kaishi*, pp. 1925-1928, 1974.
- [39] R. Nohria, R. K. Khillan, Y. Su, R. Dikshit, Y. Lvov, and K. Varahramyan, "Humidity sensor based on ultrathin polyaniline film deposited using

- layer-by-layer nano-assembly," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 114, pp. 218-222, 2006.
- [40] W. Yao, X. J. Chen, and J. Zhang, "A capacitive humidity sensor based on gold-PVA core-shell nanocomposites," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 145, pp. 327-333, 2010.
- [41] J. Wang, F. Q. Wu, K. H. Shi, X. H. Wang, and P. P. Sun, "Humidity sensitivity of composite material of lanthanum ferrite/polymer quaternary acrylic resin," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 99, pp. 586-591, 2004.
- [42] R. P. Tandon, M. R. Tripathy, A. K. Arora, and S. Hotchandani, "Gas and humidity response of iron oxide - Polypyrrole nanocomposites," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 114, pp. 768-773, 2006.
- [43] K. Majid, S. Awasthi, and M. L. Singla, "Low temperature sensing capability of polyaniline and Mn_3O_4 composite as NTC material," *Sensors and Actuators A-Physical*, vol. 135, pp. 113-118, 2007.
- [44] S. Jain, S. Chakane, A. B. Samui, V. N. Krishnamurthy, and S. V. Bhoraskar, "Humidity sensing with weak acid-doped polyaniline and its composites," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 96, pp. 124-129, 2003.
- [45] M. L. Singla, S. Awasthi, and A. Srivastava, "Humidity sensing; using polyaniline/ Mn_3O_4 composite doped with organic/inorganic acids," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 127, pp. 580-585, 2007.
- [46] Q. Kuang, C. S. Lao, Z. L. Wang, Z. X. Xie, and L. S. Zheng, "High-sensitivity humidity sensor based on a single SnO_2 nanowire," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, pp. 6070-, 2007.
- [47] Z. J. Zhuang, X. D. Su, B. Z. Zheng, H. Y. Yuan, Q. Sun, and D. Xiao, "Fabrication of $Cu(OH)_2$ one dimensional nanostructures: Application to humidity sensing," *Sensor Letters*, vol. 5, pp. 559-564, 2007.
- [48] S. P. Chang, S. J. Chang, C. Y. Lu, M. J. Li, C. L. Hsu, Y. Z. Chiou, T. J. Hsueh, and I. C. Chen, "A ZnO nanowire-based humidity sensor," *Superlattices and Microstructures*, vol. 47, pp. 772-778, 2010.
- [49] K. P. Yoo, L. T. Lim, N. K. Min, M. J. Lee, C. J. Lee, and C. W. Park, "Novel resistive-type humidity sensor based on multiwall carbon nanotube/polyimide composite films," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 145, pp. 1 20-125, 2010.
- [50] Q. Y. Tang, Y. C. Chan, and K. L. Zhang, "Fast response resistive humidity sensitivity of polyimide/multiwall carbon nanotube composite films," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 152, pp. 99-106, 2011.
- [51] Z. Y. Xi, Y. Y. Xu, L. P. Zhu, Y. Wang, and B. K. Zhu, "A facile method of surface modification for hydrophobic polymer membranes based on the adhesive

- behavior of poly(DOPA) and poly(dopamine)," *Journal of Membrane Science*, vol. 327, pp. 244-253, 2009.
- [52] R. P. Liang, X. Y. Meng, C. M. Liu, and J. D. Qiu, "PDMS microchip coated with polydopamine/gold nanoparticles hybrid for efficient electrophoresis separation of amino acids," *Electrophoresis*, vol. 32, pp. 3331-3340, 2011.
- [53] L. J. Zhu, Y. L. Lu, Y. Q. Wang, L. Q. Zhang, and W. C. Wang, "Preparation and characterization of dopamine-decorated hydrophilic carbon black," *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 5387-5393, 2012.
- [54] B. Chachulski, J. Gebicki, G. Jasinski, P. Jasinski, and A. Nowakowski, "Properties of a polyethyleneimine-based sensor for measuring medium and high relative humidity," *Measurement Science & Technology*, vol. 17, pp. 12-16, 2006.
- [55] J. C. Tu, N. Li, Q. Yuan, R. Wang, W. C. Geng, Y. J. Li, T. Zhang, and X. T. Li, "Humidity-sensitive property of Fe²⁺ doped polypyrrole," *Synthetic Metals*, vol. 159, pp. 2469-2473, 2009.
- [56] S. F. Si, S. Li, Z. Q. Ming, and L. P. Jin, "Humidity sensors based on ZnO Colloidal nanocrystal clusters," *Chemical Physics Letters*, vol. 493, pp. 288-291, 2010.
- [57] S. T. McGovern, G. M. Spinks, and G. G. Wallace, "Micro-humidity sensors based on a processable polyaniline blend," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 107, pp. 657-665, 2005.
- [58] B. Z. Yang, B. Aksak, Q. Lin, and M. Sitti, "Compliant and low-cost humidity nanosensors using nanoporous polymer membranes," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 114, pp. 254-262, 2006.
- [59] F. W. Zeng, X. X. Liu, D. Diamond, and K. T. Lau, "Humidity sensors based on polyaniline nanofibres," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 143, pp. 530-534, 2010.
- [60] N. Rezlescu, C. Doroftei, and P. D. Popa, "Humidity-sensitive electrical resistivity of MgFe₂O₄ and Mg_{0.9}Sn_{0.1}Fe₂O₄ porous ceramics," *Romanian Journal of Physics*, vol. 52, pp. 353-360, 2007.
- [61] C. L. Dai, M. C. Liu, F. S. Chen, C. C. Wu, and M. W. Chang, "A nanowire WO₃ humidity sensor integrated with micro-heater and inverting amplifier circuit on chip manufactured using CMOS-MEMS technique," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 123, pp. 896-901, 2007.
- [62] W. P. Tai and J. H. Oh, "Fabrication and humidity sensing properties of nanostructured TiO₂-SnO₂ thin films," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 85, pp. 154-157, 2002.

- [63] T. Miki, K. Nishizawa, K. Suzuki, and K. Kato, "Electrochemical properties of nanoporous TiO₂ films," *Electroceramics in Japan VIII*, vol. 301, pp. 83-86, 2006.
- [64] T. Venugopalan, T. L. Yeo, T. Sun, and K. T. V. Grattan, "LPG-based PVA coated sensor for relative humidity measurement," *IEEE Sensors Journal*, vol. 8, pp. 1093-1098, 2008.
- [65] H.C. Lee, T. H. Cheu, W. L. Tseng, and C. H. Lin "Novel Colorimetric Detection of Dopamine Biosample by Core Etching of Synthesized Gold Nanoparticles," *IEEE SENSORS*, 2012.



自述

姓名:王浚屹(Chun-Yi Wang)

出生日期:1986/3/17

性別:男

出生地:高雄市

電子信箱:m983020084@student.nsysu.edu.tw

學歷:

國立中山大學 機械與機電工程研究所 碩士 2009/9-2012/6

國立中山大學 機械與機電工程學系 學士 2005/9-2009/6

發表著作:

<International Conference>

1. Chun-Yi Wang, Ho-Cheng Lee, Chen-Shiun Chou and Che-Hsin Lin, "A low-cost spray process for producing high performance co sensors utilizing toluene-based gold nanoparticles," in *Micro Electro Mechanical Systems, (IEEE MEMS)*, 2012.
2. Chun-Yi Wang, Ho-Cheng Lee and Che-Hsin Lin, "High Performance Humidity Sensors Based on Dopamine Biomolecules Coated Gold-Nanoparticles," in *Sensors, (IEEE SENSORS)*, 2012.

<國內研討會>

1. 王浚屹, 李和政, 周承勳, 林哲信, "低成本噴塗金奈米粒子之高效能一氧化碳感測器",精密機械與製造科技研討會, 2012

