



國立中山大學機械與機電工程學系研究所

博士論文

Department of Mechanical and Electro-Mechanical Engineering

National Sun Yat-sen University

Doctoral Dissertation

觸控薄膜適用於延伸閘極酸鹼值感測器之研究

Research on Extended-Gate FET pH Sensors Utilizing Touch Panel

Film as the Sensing Layer

研究生：吳永成 撰

Yung-Chen Wu

指導教授：林哲信 博士

Prof. Che-Hsin Lin

中華民國 104 年 10 月

October 2015

論文審定書

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校機械與機電工程學系博士班

研究生吳永成（學號：D983020012）所提論文

觸控薄膜適用於延伸閘極酸鹼感測器之研究

Research on Extended-Gate FET pH Sensors Utilizing Touch Panel Film as the Sensing Layer

於中華民國 104 年 10 月 2 日經本委員會審查並舉行口試，符合
博士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

召集人 伏和中 伏和中 委員 林哲信 林哲信

委員 潘正堂 潘正堂 委員 朱訓鵬 朱訓鵬

委員 周煥銘 周煥銘 委員 傅龍明 傅龍明

委員 李佳言 李佳言 委員 許桂樹 許桂樹

委員 _____ 委員 _____

指導教授(林哲信) 林哲信 (簽名)

誌謝

從學校畢業總是讓人雀躍不已，特別是得來不易的博士學位，有掙脫束縛破繭而出的激動，有登山頂清風吹拂全身通暢的快意清涼，更有超越自我達到目標的成就感。凡走過必留下痕跡，努力耕耘終有收穫，回首中山重拾書本的歲月，面對浩瀚的知識寶藏，個人實屬渺小，在師長的引領下進入微奈米領域，開啟另一扇窗，擴展專業視野，過程中所學的知識與經歷過的挑戰，已轉化為解決問題的武器，各種酸甜苦辣滋味也都化為滿滿的回憶。在中山的日子，是個人生命旅程中值得懷念的時光。

感謝這條路上相知、相伴的貴人，沒有這些助緣，無法摘得博士學位的果實。最感謝我的指導教授 林哲信老師，在研究上給予最大的支持，兼顧產業應用與學術成果，從擬訂研究主軸到完成論文，引導著我走完全程，感謝口試委員在論文上的指正，使內容更佳完整，感謝實驗室學弟、妹提供的課業資訊與在校支援，特別是得力於尚璟的大力幫忙。能夠順利完成博士學位也要感謝金屬中心長官及好友的支持，感謝烈全當初鼓勵進修博士學位，感謝英誠兄及俊貴兄在觸控薄膜製作上的協助，還有伏執行長口試指導，更有許多的同仁、好友給予鼓勵與關心，心中充滿感謝與感恩。

今年7月，佳霖與佳芯畢業了，分別進入德商工作與台科大就讀，加上我，父女三人都在今年完成階段目標，邁向人生的下一階段，期望我努力不懈的精神能作為她們的榜樣，勇於設定目標，勇於接受挑戰，擊劃自己的美麗人生。感謝我的牽手惠真，在背後默默的支持與關愛，也將這份榮耀歸於我的父母，讓他們分享這份遲來的喜悅。

中文摘要

本研究提出高 C/P 值(成本/效能)的酸鹼值感測器開發與特性研究，以延伸閘極場效電晶體(Extended-Gate Field Effect Transistor)作為感測架構，以觸控薄膜(Touch Panel Film)作為氫離子的感測元件，展現出高效能的感測特性。採用工業用捲對捲濺鍍(Roll to Roll Sputtering)製程進行觸控薄膜研製，在品質上不僅具備高均勻性及可靠度，更具備低製造成本優勢，非常適合用於現場快速及生化領域拋棄式檢測應用。觸控薄膜使用聚對苯二甲酸乙酯(PET)為基材，於基材表面上沉積多層的薄膜(銻錫氧化物/二氧化矽/五氧化二銻)，多層膜設計主要考量光學匹配性及提升層膜間附著力，研製的觸控薄膜厚度約 0.2 μm ，導入快速插拔設計，將感測器與 MOS-FET 元件快速的連接換。觸控薄膜上層的銻錫氧化物作為感測層，與氫離子具備很強的鍵結能力，以 Nernst 方程式評估感測性能，在 pH 值範圍 3~13，靈敏度為 59.2 mV/pH，具備良好線性度 $R^2 = 0.9938$ ，與理想 Nernst 靈敏度相當一致，也具備快速響應能力 (~1 秒)，高重現性(變異係數 ~2%)與長時間穩定性(變異係數 ~1%)。推導出感測器的緩衝能力達 $7.5 \times 10^{18} \sim 10^{19}$ (groups/ m^2)與理論值一致，單位面積附著淨電荷數與表面鍵結點數的比值(0.8% / ΔpH)優於高靈敏度的 IS-FET Ta_2O_5 感測器(0.7% / ΔpH)。TPF 感測器在溶液約 pH 9、10 之間輸出 0 電位，此時溶液中的氫離子數已遠低於氫氧離子，顯示 TPF 感測器對氫離子有很強的鍵結能力。溶液中除了氫離子，也含有許多其他正、負離子，針對常見的鉀、鈉離子(K^+ , Na^+)的影響進行探討，干擾離子在鹼性溶液中的影響比酸性溶液中明顯，感測器的靈敏度降低至 45.3 mV/pH，仍具有高線性度($R^2 = 0.9962$)。感測面積在 128~800 mm^2 ，都具有高線性度，靈敏度為 42.1~59.2 mV/pH，由於感測器省略封裝處理的設計，使得面積大小對靈敏度有一定的影響。後續的研究，將利用觸控薄膜具備可撓性與成本優勢，朝多感測功能方向發展，應用在穿戴式與拋棄式的感測場域。

關鍵字: 氫離子、觸控薄膜、延伸閘極場效電晶體、捲對捲濺鍍製程、銻錫氧化物、緩衝能力、離子干擾

Abstract

This study presents the research and development of properties with high C/P value of pH sensors which were developed under the EG-FET utilizing industrial-grade touch panel film (TPF) as the gate sensing element. The mass production touch panel films have high quality and reliability such that the developed sensors are ideal for on-site and biochemical disposable applications. Based on PET substrate, multilayer films (ITO / SiO₂ / Nb₂O₅) were sequential sputtered by utilizing roll-to-roll sputtering process and the thickness of the developed touch panel film was about 0.2 μm. The TPF sensor is simply connected to a MOS-FET via a plug-in slot such that the developed pH sensor is easy to be replaced in seconds. Theoretical Nernst equation is adopted to evaluate the sensing performance of the developed sensor which shows high sensitivity of 59.2 mV/pH in pH 3 to 13 with good linearity of $R^2 = 0.9948$. The developed sensor also shows excellent performance including ultra-fast response (~1 sec), good repeatability (C.V. ~ 2%) and stability (C.V. ~1%). The buffer capacity $7.5 \times 10^{18} \sim 10^{19}$ (groups/m²) shows consistent with the theoretical results and the ratio of net charge ions over site-binding groups per unit sensing area (0.8% / ΔpH) is superior than the IS-FET Ta₂O₅ sensor (0.7% / ΔpH). The potassium, sodium cations (K⁺, Na⁺) used for evaluation of the performance interference showed the potential output changes were more obvious in base than in acid solutions resulting lower sensitivity of 45.3 mV/pH ($R^2 = 0.9962$). The performance of the sensing area range 128 ~800 mm² were evaluated that the responses showed good linearity and the sensitivity range 42.1~59.2 mV/pH. Based on TPF, multi-function sensor is expected to develop for wearable and disposable applications.

Keyword: Hydrogen Ions, Touch Panel Film, Extended-Gate FET, Roll-to-Roll Sputtering, ITO, Buffer Capacity, Ions Interference

目錄

論文審定書.....	i
誌謝.....	ii
中文摘要.....	iii
Abstract.....	iv
表目錄.....	vii
圖目錄.....	viii
符號表.....	xi
簡寫表.....	xiii
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 薄膜感測器(Thin Film Sensor).....	3
1.3 電化學氫離子感測器(Electro-Chemical pH Sensor).....	7
1.4 固態電子氫離子感測器(Solid-State IS-FET pH Sensor).....	10
1.5 延伸閘極場效電晶體感測器(EG-FET sensor).....	15
1.6 酵素型場效電晶體感測器(Enzyme Based EN-FET sensor).....	17
1.7 觸控薄膜應用.....	19
1.8 動機與目的.....	22
1.9 論文架構.....	23
第二章 pH EG-FET 分析模型與原理.....	25
2-1 電雙層分析模型(Electrical Double Layer).....	25
2.2 表面鍵結模型(Site-Binding Model).....	29
2.3 Nernst 方程式.....	33
2.4 MOS-FET 量測模式.....	34

第三章 觸控薄膜製備與實驗方法.....	36
3.1 觸控薄膜結構與材料.....	36
3.2 觸控薄膜捲對捲濺鍍設備.....	37
3.3 觸控薄膜製程.....	40
3.4 Ta ₂ O ₅ 感測薄膜特性與製程.....	44
3.5 pH 特性量測實驗設計.....	46
第四章 結果與討論.....	49
4.1 TPF 的電性分析.....	49
4.2 靈敏度特性分析.....	52
4.3 暫態反應特性分析.....	60
4.4 長時間穩定性量測.....	63
4.5 重複性感測能力.....	67
4.6 抗外部離子干擾感測能力.....	71
4.7 感測面積對感測能力的影響.....	77
第五章 結論及未來展望.....	81
5.1 結論.....	81
5.2 未來研究方向.....	84
參考文獻.....	85
自述.....	91

表目錄

表 3-1 觸控薄膜光電規格與量測結果	41
表 3-2 觸控薄膜物理性規格與量測結果	42
表 3-3 觸控薄膜外觀檢查規格與量測結果	42
表 3-4 觸控薄膜可靠度測試規格及結果	43
表 4-1 TPF 電性、晶體結構與製造成本	49
表 4-2 感測器酸鹼緩衝能力的比較(pH 7).....	54
表 4-3 感測器靈敏度及反應能力比較	62
表 4-4 氫離子感測器之穩定性能比較	66
表 4-5 氫離子感測器之重複性能比較	70
表 4-6 TPF 感測器之鈉離子靈敏度	73
表 4-7 感測器對外部離子干擾影響比較	76
表 4-8 EG-FET 感測器面積效能比較	79
表 4-9 TPF 與市售 pH 感測電極比較	80

圖目錄

圖 1-1 離子選擇式電極量測示意圖[26].....	7
圖 1-2 玻璃電極及內、外溶液表面形成氫離子平衡的水解薄膜	8
圖 1-3 IS-FET 離子感測器示意圖[30].....	11
圖 1-4 (A) MOS-FET 示意圖 (B)MOS-FET 與 IS-FET 具有相同等效電路	11
圖 1-5 (a)整合式土壤離子感測電極 (b)長時間鉀離子與鈣離子靈敏度監控[41]	12
圖 1-6 IS-FET/SOS 結構[42]	13
圖 1-7 IS-FET/SIS 結構，(A)外層為感測層 (B)內層為閘極層;其中 1:為參考電極，2:為 離子感測層[43].....	14
圖 1-8 EG-FET 氫離子感測器	16
圖 1-9 EG-FET 為架構的 Urea 感測器[47]	16
圖 1-10 青黴素 EN-FET 感測器，反應酵素(Penicillinase)固著在 Ta ₂ O ₅ 感測層表面[56]	18
圖 1-11 以 1 對 IS-FET 構成差動電路的生化感測器 [57].....	18
圖 1-12 電阻式觸控薄膜示意圖[58].....	20
圖 1-13 軟性基材電容式觸控薄膜結構雙層 G/F/F 及三層 G/F/F/F 結構[59]	21
圖 2-1 電雙層的示意圖，附著在固體表面上為電性相反的第一層正電荷，第二層為附著 在第一層上方的負電荷[76]。	25
圖 2-2 Helmholtz 電雙層的示意圖[76].....	26
圖 2-3 電極與溶液界面電雙層模型比較:(A)Helmholtz Model (B)Gouy-Chapman Model (C) Gouy-Chapman-Stern Model[77]	27

圖 2-4 固體表面與溶液離子 Site-Binding Model	29
圖 2-5 n-MOS-FET 架構圖[81]	34
圖 3-1 觸控薄膜雙面對稱結構示意圖[82].....	36
圖 3-2 捲對捲(Roll-to-Roll)濺鍍設備[82]	37
圖 3-3 PET 上製作 Ta ₂ O ₅ 感測薄膜製程示意圖[95]	45
圖 3-4 pH 特性量測實驗架構[82].....	46
圖 3-5 量測 IC 4007 特性曲線，並設定 VDS 1.0 V 及參考電壓 VG 2.5 V 為量測起始值， 位於特性曲線的飽和區[82].....	47
圖 4-1 TPF 鍍膜後與熱處理後片電阻的改變，TPF 220 為多晶結構經熱處理片電阻降低 52%，TPF 350 為非晶結構經熱處理片電阻改變不明顯 10%	50
圖 4-2 TPF-120 屬於多晶結構，經熱處理後片電阻明顯的降低 70%.....	51
圖 4-3 TPF 與 Ta ₂ O ₅ /PET 感測器閘極輸出電壓[82, 95].....	52
圖 4-4 TPF 與 Ta ₂ O ₅ /PET 感測器閘極等效電壓與淨電荷數關係.....	55
圖 4-5 感測器表面淨電荷數佔比	56
圖 4-6 TPF 感測器的暫態反應[82].....	60
圖 4-7 TPF 感測器穩定性量測(1,000 sec)[82].....	63
圖 4-8 Ta ₂ O ₅ /PET 感測器穩定性量測(1,000 sec).....	64
圖 4-9 TPF 感測器循環測試結果[82].....	67
圖 4-10 TPF 感測器使用前及循環測試 60、180 及 360 分鐘的 SEM 影像	68

圖 4-11 Ta ₂ O ₅ 感測器循環性能測試.....	69
圖 4-12 TPF 感測器離子干擾測試[82].....	71
圖 4-13 Ta ₂ O ₅ /PET 感測器離子干擾測試.....	74
圖 4-14 TPF 感測面積改變對效能的影響[82].....	77

符號表

$a[H_{sol}^+]$: 溶液氫離子的活性

a_{ox} : 氧化型物質的活性

a_{red} : 還原型物質的活性

C_{DL} : 電雙層差分電容(F/m^2)

C_S : 電雙層的定電容(F/m^2)

$c_{i\infty}$: 表面的離子濃度(M)

e : 電子電荷量(μC)

E : 量測電位(V)

E_0 : 參考電位(V)

F : 法拉第常數(96,485.3 C/mol)

H : 電雙層的厚度(μm)

H_{sol}^+ : 溶液中的氫離子濃度(M)

I_{DS} : 汲極-源極電流(mA)

k_B : Boltzmann 常數(1.38×10^{-23} J/K)

K_a 、 K_b : 解離常數

N_A : Avogadro 常數(6.022×10^{23} /mol)

N_s : 表面結合密度(groups / m^2)

R : 摩爾氣體常數(8.3144 J/mol·K)

R_0 : 觸控薄膜可靠度測試前的片電阻值(Ω/sq)

ΔR : 觸控薄膜可靠度測試後的片電阻變化量(Ω/sq)

T : 絕對溫度(K)

V_{DS} : 汲極-源極電壓(V)

V_{GS} : 閘極與源極的電壓(V)

V_{th} : 元件的臨界電壓(V)

Z_i : 價離子濃度(M)

α : 靈敏度指數

β_{int} : 電極表面的酸鹼緩衝能力(groups/m²)

ϵ_r : 電解質溶液相對介電常數

ϵ_0 : 真空介電常數(8.85×10^{-12} F/m)

μ_n : 載子遷移率

σ_0 : 表面電荷量密度(C/m²)

Ψ : 擴散層的電位(V)

簡寫表

Ag/AgCl: Silver /Silver Chloride Electrode 銀－氯化銀電極

Al₂O₃: Aluminium Oxide 三氧化二鋁

C.V. : Coefficient of Variation 變異係數(標準差/平均值)

DC : Direct Current Sputtering 直流濺鍍

EDL: Electrical Double Layer 電雙層

EG-FET :Extended Gate Field Effect Transistor 延伸閘極場效電晶體

EIS: Electrolyte-Insulator-Semiconductor 電解液-絕緣體-半導體結構

Emf: Electromotive Force 電化學反應電動勢

EN-FET: Enzyme Based Field Effect Transistor 酵素型場效電晶體感測器

FID: Fire Ionization Detectors 火焰離子化檢測器

HEMT: High-Electron-Mobility Transistor 高電子移動率電晶體

HTS: High-Temperature Storage 高溫保存測試

IrOx: Iridium Oxide 氧化銱

ISE : Ions Selective Electrode 離子選擇性電極

IS-FET: Ion Sensitive Field Effect Transistor 離子選擇性場效電晶體

ITO: Indium Tin Oxide 銦錫氧化物

MEMS : Micro Electro Mechanical System 微機電系統

MF: Medium Frequency 20~70 kHz 中頻濺鍍

MOS-FET: Metal Oxide Semiconductor FET 金屬氧化物場效電晶體

Nb₂O₅: Niobium Pentoxide 五氧化二鈮

OCA: Optically Clear Adhesive 貼合光學膠

PET: Polyethylene Terephthalate 聚對苯二甲酸乙酯

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

PtO₂: Platinum Dioxide 二氧化鉑
R2R: Roll to Roll Process 捲對捲製程
RF: Radio Frequency Sputtering 射頻濺鍍
SIS: Si-SiO₂-Si 矽-二氧化矽-矽半導體製程
SiO₂: Silicon Dioxide 二氧化矽
Si₃N₄: Silicon Nitride 氮化矽
SnO₂: Tin Oxide 氧化錫
SOS: Silicon-on-SappHire 矽-藍寶石半導體製程
Ta₂O₅: Tantalum Pentoxide 五氧化二鉭
THB: Temperature Humidity Bias s 高溫高濕測試
TiO₂: Titanium Dioxide 二氧化鈦
TPF: Touch Panel Film 觸控薄膜
TST: Thermal Shock Test 冷熱衝擊測試
ZrO₂: Zirconium Dioxide 二氧化鋯

第一章 緒論

1.1 前言

隨著微機電(MEMS)技術領域的快速發展，微機電系統在生化醫學領域的應用已被廣泛地利用，並不斷地進步。生化醫學的感測器是使用生物感測元素（例如：酶，抗體等），與感測對象物發生化學變化（例如：血糖濃度，鉀離子濃度，氫離子濃度和膽固醇等），轉換成光電等信號，經由信號處理而得出測量值。不同類型的生化感測器，依檢測技術，可分為如電化學，光學，壓電晶體型半導體離子型等。在生化領域中，許多的化學反應都與水合氫離子 H_3O^+ 有關，因此 pH 值量測為實驗室和現場最常進行的測量項目，pH 值是一個基本的生物化學指標，由溶液中的氫離子的濃度決定，用以判別溶液的酸鹼性質，當氫離子濃度增加，pH 值越低，溶液的酸性更強。人體正常的血液範圍約 pH (7.35-7.45)，超出此範圍，身體將出現症狀，大多數水生生物對環境的 pH 值變化也非常敏感，當水質酸化，pH 值小於 5 時，許多魚類或水生動植物將無法存活。pH 值常用來作為品質的監測指標，廣泛應用於我們的生活和產業中，包含水溶液檢測（飲用水、湖泊、海水、養殖水及汙水排放）[1, 2]，環境檢測（農藥殘留、土壤酸化）、工業製程監控（食品業、石化工業）[3]，及醫學檢查（血液、唾液）[4, 5]。

常用的 pH 量測設備是使用離子選擇性玻璃電極（Ions Selective Electrode, ISE）為感測器，玻璃電極對一種或一類的離子具有相對高的選擇性，電極前端為中空半球狀薄壁的玻璃管，內部添加鹼金屬元素（如： Li^+ ），對氫離子具有高選擇性的感測薄膜。其量測架構是屬於電化學反應的量測系統，玻璃電極浸於待測溶液中時，電極內、外管壁形成水解薄膜，因電極內、外溶液氫離子濃度差異，溶液中的氫離子附著於管壁上，量測玻璃電極內、外的電位差，藉由高阻抗放大電路信號處理，由已知內溶液的濃度，得到待測溶液的 pH 值。這種玻璃電極的量測裝置，廣泛地被使用，然而有許多的挑戰必須克服，例如電極由於長時間在強酸強鹼溶液中使用，使薄膜表面發生侵蝕，或溶液中貴

金屬 (Ag, Cu) 離子容易沉積在玻璃電極表面，造成量測功能衰減等。玻璃電極需要保存在適當水解的環境，維護成本高，操作上需要較長的前置作業及長反應時間，又玻璃電極屬於脆性材料容易因撞擊斷裂，或表層薄膜脆裂或剝落可能造成溶液的汙染，製作成本高，因而限制了其應用領域，例如不適合用於食品和藥品的生產線上。

隨著半導體產業的發展，固態電子所發展的二極體和電晶體的技術，成為電子產業重要元件，加速了固態電子的發展，並應用至感測器產業，1970 年代，應用金屬氧化物半導體場效電晶體 (Metal Oxide Semiconductor FET, MOS-FET) 的結構，以元件的氧化物層作為感測薄膜，發展出的氫離子選擇性場效電晶體 (Ion Selective FET, IS-FET) 感測器，為固態電子感測器開創出新領域。至今仍有許多研究投入開發各種 IS-FET 感測器及應用產品，並衍生出延伸閘極場效電晶體 (Extended-Gate FET, EG-FET) 及酵素型場效電晶體 (Enzyme Based FET, EN-FET) 等感測架構。在市場上對於拋棄式感測器有很高的需求與期待，包含生化領域應用，為防止檢體 (如: 血液) 交叉感染，工業上電鍍廢水排放檢測，或農地或水源上遭受汙染等即時檢測應用，因此開發低成本、高效能感測器，有市場需求及研發的挑戰，高效能的感測能力需具備高靈敏度、快速反應、高選擇性及穩定性等特性。本研究採用觸控薄膜作為延伸閘極感測元件，以開發高 C/P 值、拋棄式的酸鹼值感測器為目標，以適用於上述應用領域。

1.2 薄膜感測器(Thin Film Sensor)

不論是電化學式玻璃電極氫離子感測器，或固態電子式的感測器(如 IS-FET 感測器)，大都以薄膜作為感測元件，有些薄膜材料本身就具有離子選擇性，有些薄膜上層附著觸媒材料，與特定離子或分子起化學反應產生電子流，再由薄膜電極傳導，量測電壓或電流的改變，計算出檢測物的濃度等量化值。在固態電子蓬勃發展推波助瀾下，薄膜感測器已是感測器的主流，薄膜感測器是以微奈米薄膜作為感測元件，包含物理量量測(力量、壓力、溫度等)與化學量量測(氣體、離子、生化領域等)，感測器所量測的信號與目標物信號間存在特定轉換關係，例如:壓力感測器為感測器表面承受外部壓力的變化，造成流經感測器上電流的改變，依據電流變化量得到壓力值；氣體感測器是偵測環境中特定氣體濃度改變，氣體分子與感測器產生化學反應，產生傳導電流，造成流經感測器上電流的改變，依據電性的變化量得到環境特定氣體的濃度值。半導體製程為製作微奈米等級薄膜的成熟量產技術，市場上的感測器大都藉由微機電製程製作出感測元件，與後端信號處理、顯示、通信等功能模組整合，構成完整的量測系統。其中在化學量測領域應用面廣，涵蓋氣體、環境(水、土)量測到生化醫學檢測，吸引眾多研究持續投入，本研究的氫離子感測器即是屬於化學領域的感測器，以下針對此領域相關的感測器及應用作說明。

1.2.1 氣體感測器

A. 高溫環境氣體感測器

代表性的產品為使用在汽車噴油系統上的氧氣感測器[6, 7]，結合觸媒轉化器，回饋控制空氣與燃油比例，提升燃燒效率，感測器工作環境溫度範圍在 300~1,000°C，感測材料以金屬/陶瓷氧化物等耐高溫薄膜為主，例如: TiO_2 , Ga_2O_3 , SrTiO_3 和 ZrO_2 。其工作原理是當氧化物薄膜與環境氧氣分壓達到平衡時，由於環境氧濃度的變化將改變感測薄膜導電率。在引擎排氣出口處即時氧氣感測[8]，偵測氧氣、CO、 NO_x 等，再進行觸媒

轉換，是減少汽車廢氣排放的重要元件。另外在產業上，例如發電廠或工業廢氣燃燒的排放物質感測也是在高溫環境中進行。

B. 可燃性氣體感測器

可燃性氣體與空氣或氧氣適當濃度混合後，容易發生燃燒或爆炸的現象。常見的可燃性氣體，常見於工業上作為原物料及家庭中的燃氣，例如：氫氣(H_2)，丙烯(C_3H_6)，氨氣(NH_3)，液化石油氣(LPG)和甲烷(CH_4)。這些氣體通常以管線輸送或以耐高壓容器在陸上運輸，特別是地下管線，由於長年在土壤中的電化學反應，常造成管線或管閥腐蝕產生的洩漏，使得氣體散溢在特定區域中，當與空氣混合後，達到一定濃度與溫度時，容易造成燃燒或爆炸的危險。偵測碳氫化合物類型的可燃式氣體，以觸媒氣體感測器和紅外線氣體感測器為主，其中觸媒感測器的檢測原理是當可燃性氣體氧化燃燒產生熱，量測產生的溫度，經由惠斯頓電橋(Wheatstone Bridge)偵測電流改變，對應出氣體濃度，感測器包含特定氣體的觸媒，並以加熱元件($400^{\circ}C$)使產生化學反應，燃燒發生在觸媒表面 [9, 10]。以氫氣感測器為例，在鋁基材上製作氧化鎳薄膜作為電熱層，其上以白金(Platinum)薄膜(60~150 nm)用來作為觸媒層，使氫氣經觸媒反應燃燒[11]。另外針對特定氣體，使用 MEMS 製程製作微陣列感測器，可同時偵測多種有害氣體[12]。

C. 揮發性有機氣體感測器：

世界衛生組織定義的揮發性有機物，係指在氣壓 101.32 Pa 下，沸點在 $50\sim 250^{\circ}C$ 的化合物，依據我國的環保法規，所定義的揮發性有機物，係指在一大氣壓下，測量所得初始沸點在 $250^{\circ}C$ 以下有機化合物之空氣污染物總稱。有機化合物為石化產業鏈的產物，為工業上的原料，有機溶劑常用於清洗、溶解、或稀釋等製程。在戶外，空氣中的揮發性有機氣體主要來自於生產線，原料或半成品中的有機物質揮發至大氣中，另外也包含交通運輸工具所排放的廢氣，戶內的揮發性有機氣體主要來自建築和裝潢過程中，大量使用油漆、塗料和膠粘劑，這些原物料含有有機溶劑，在室溫中即揮發至空氣中，吸入過量的揮發性有機氣體會對人體健康造成極大的危害。工業上有很多的揮發性有機化

物，常見的原料有：甲醛（ CH_2O ）、甲醇（ CH_3OH ）、丙酮（ CH_3COCH_3 ）、甲苯（ C_7H_8 ）、苯乙烯（ C_8H_8 ）、乙苯（ C_8H_{10} ）等。檢測有機化合物的原理為應用光（紫外光），或熱（氫氣火焰燃燒）等方式，使高分子化合物產生離子化，再偵測這些離子的電流，換算出氣體濃度，感測儀器有光離子化檢測儀（Photo Ionization Detectors, PID）和火焰離子化檢測器（Fire Ionization Detectors, FID）。固態電子薄膜感測器則是使用導電的金屬氧化物或導電高分子作為感測材料[13-15]，藉由與 VOCs 反應造成電流傳導，而偵測出有機物的種類與含量，具有高反應速度，操作方便及低成本優點。使用金屬氧化物為感測材料通常需要高工作溫度（ $300\sim 500^\circ\text{C}$ ）下反應，因此需製作加熱層，使有機物質產生離子化，再與感測層產生氧化還原結合反應，偵測其電流改變。使用高分子材料作為感測材料，具備在室溫環境中與有機物質產生化學反應的特性，利用材料具備與有機氣體電性結合的特性，也具備高靈敏度及快速感測特性，惟在感測氣體的選擇性上仍有努力的空間。

D. 其他有害氣體感測器

對人體有害的氣體，主要以石化燃料燃燒不完全所排出的廢氣，在戶外來自汽機車排放的廢氣，在戶內以瓦斯燃燒不完全，這些廢棄以一氧化碳（CO）和氮化物（ NO_x ）等為主，特別是家庭中，因為燃燒器具位置通風不良，這些廢氣造成人體血液缺氧，常造成呼吸中毒事件。一氧化碳是無色無味氣體，一氧化碳感測器，使用金屬氧化物薄膜，如： SnO_x 、 ZnO 、 TiO_2 [16-18]和 NO_x ，使用金屬氧化物薄膜，如 WO_3 、 In_2O_3 [19, 20]。

1.2.2 環境(土、水)感測器

工業廢水的偷排，常造成河川水域生態的汙染，為避免環境常遭受人為破壞與汙染，使得生態體系失衡，利用水質、土壤感測器為生態環境把關，為環保領域重要的一環。在水質監控方面，如河流、湖泊自然水域，或水產養殖魚塭，或飲用水處理等水質評估。在土壤監控方面，以農業土地為主，評估項目為遭受工業廢水汙染的土地，土壤中重金屬殘留感測。土地長期以慣行農藥施作，造成土壤酸化評估，未來依土質狀況，選擇適合摘種的蔬果，施以所缺的養分，依土壤濕度決定灌溉水量，為精緻農業重要的一環。

各國對各水體監測項目分析作業都制定標準，以國內為例，行政院環境保護署公告「環境檢驗品質管制指引通則」(NIEA-PA101)、「水質檢測方法總則」(NIEA W102.51C)為基本規範，涵蓋各項水質之檢驗方法。常見的現場檢測項目包括溶氧、水溫、氧化還原電位、導電度及 pH 值等，其他在實驗室檢驗項目，包括鹼度(碳酸氫根與碳酸根)、鈣、鎂、鉀、鈉、氯鹽及硫化物等。其中，pH 值使用玻璃電極為最常用的測量方法，架構在 MOS-FET 基礎上發展出 IS-FET 固態電子式感測器，也已大量應用在工業及生化領域。除酸鹼值感測外，固態電子感測器運用在溶氧量感測，以濺鍍製作的氟化鏷薄膜(LaF₃)感測水中溶氧[21]，催化水中溶氧效果的鈷化合物薄膜來偵測水中氧濃度[22]，或運用 IS-FET 架構，經由氫離子工作電極使溶氧量電解，由偵測 pH 值改變而得到溶氧量[23]。其他經由光檢測方法，以 sol-gel 製程製作敏感的氧鈣化物薄膜[24]，或以鉑金化合物作為染劑，包覆在可滲透氧的含氟聚合物基材，藉由偵測與氧結合後的磷光得到水中溶氧量[25]。水導電度是測量水中總離子濃度，濃度與溶液中溶質鹽的濃度有關，其它會分解為電解質的化學雜質，是檢測監控水中含鹽量、養分、及雜質成分等，與溫度有關，是水質檢測重要的檢測項目。

1.3 電化學氫離子感測器(Electro-Chemical pH Sensor)

電化學主要描述在金屬、半導體或電解質溶液等導體介面上，所發生的帶電及電子的轉移現象，主要包含氧化和還原反應。電化學感測系統，由工作電極、參考電極和溶液構成電化學迴路，其中工作電極表面為化學反應感測層，與溶液中特定離子產生氧化或還原的反應，而產生電子迴路，產生氧化反應的工作電極視為陽極，產生還原反應視為陰極，參考電極的功能在於提供工作電極穩定之參考電位，驅動電化學反應程序，使得離子交換產生的微量電流或電壓變化能夠被穩定的量測出。量測溶液氫離子濃度所使用的酸鹼度計，就是電化學量測系統的原理，圖 1-1 為酸鹼度計組成主要有參考電極、離子選擇性電極及後端信號處理等三個部份。

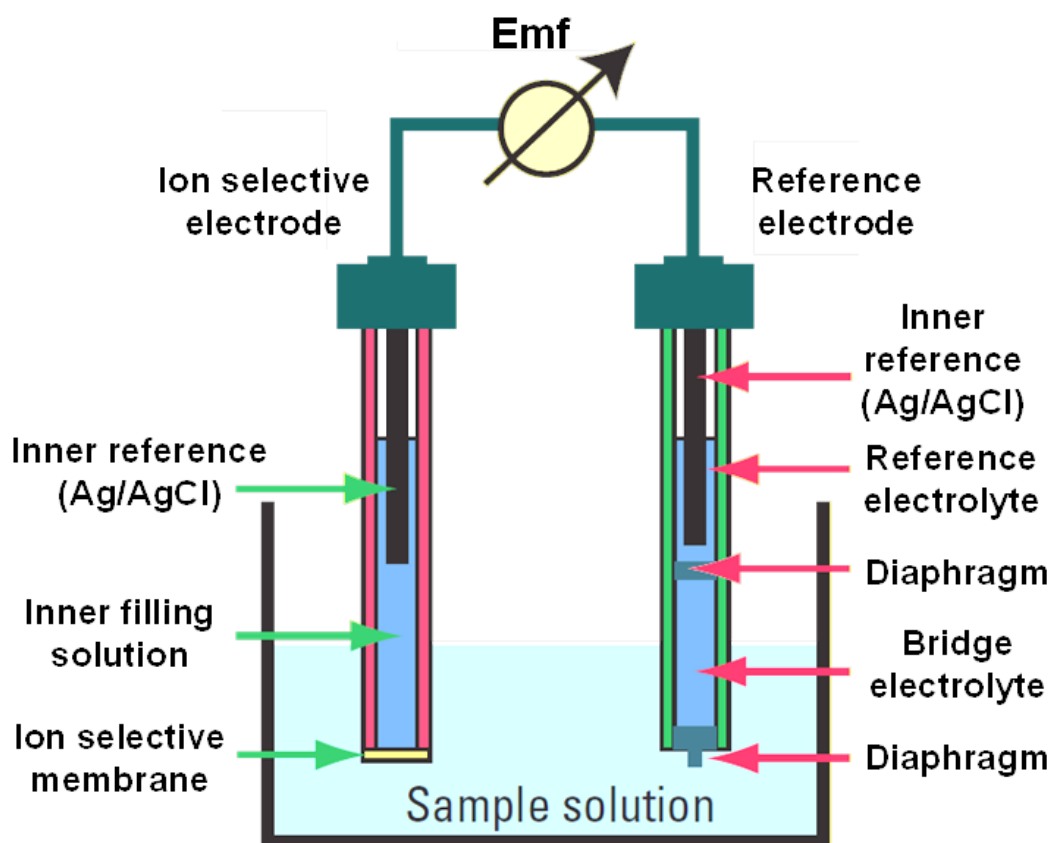


圖1-1 離子選擇式電極量測示意圖[26]

離子選擇性電極是對單一離子具有相對高度的選擇性，與其他的離子反應不敏感，玻璃電極為最常用的離子選擇性電極，電極為形狀為中空玻璃管厚度約 0.1 mm 在底部吹製成球狀，玻璃材料為多晶二氧化矽添加鹼金屬氧化物，對氫離子具有選擇性，中空玻璃管內裝 HCl 電解液，固定濃度值(如: pH 7, 0.1 mol/L)，內溶液中有(Ag/AgCl)導電電極量測溶液電位的變化，中空玻璃管最外層包覆著保護層。電極浸入於溶液中，在玻璃電極內、外表面上，各建立水解層(Hydrated Layer)，理論上只有氫離子透過水解層附著於電極表面上，當玻璃電極內、外表面達到氫離子平衡，造成電位改變，玻璃電極的內外表面反應與感測原理，如圖 1-2。

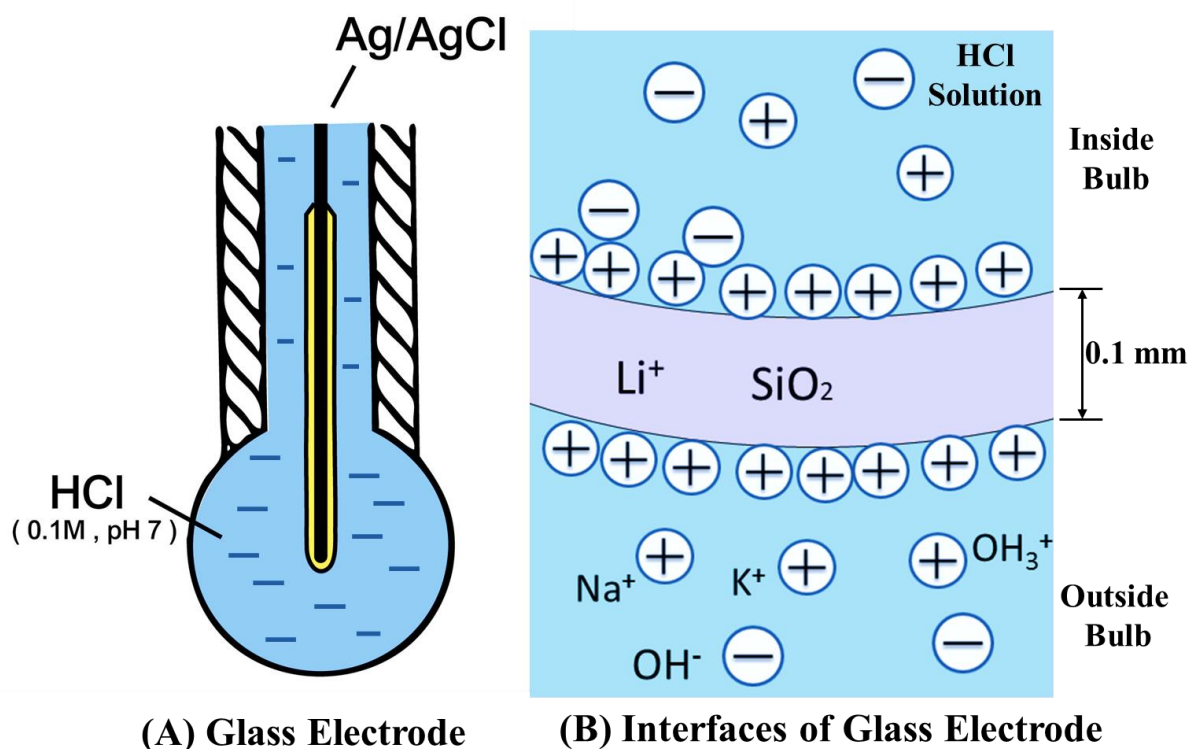


圖1-2 玻璃電極及內、外溶液表面形成氫離子平衡的水解薄膜

常用的參考電極為甘汞電極或銀—氯化銀(Ag/AgCl)電極，施以固定電位，將離子選擇性電極與參考電極一同浸入溶液中，構成電化學反應電路(內電極(Ag/AgCl)—內溶液(HCl)—玻璃電極—外部溶液—參考電極)。當離子平衡時，在玻璃電極的內、外表面上有極性相反的電位，包覆在玻璃電極的內溶液 pH 為定值，所量測的電位改變由外部溶液氫離子的影響，可以能斯特方程式(Nerst Equation)表示其介面電位改變。溫度會影響水之解離程度，造成靈敏度改變，必須經由溫度量測進行補償校正，以減少量測誤差。長期使用或經常使用於強酸鹼環境中，將使得選擇性薄膜被氧化還原反應造成腐蝕，在含重金屬離子的溶液中，容易在表面上附著，使得玻璃電極的靈敏度逐漸降低，通常在使用前都需要進行校正，包含在中性緩衝溶液(pH 7)零點校正，及酸鹼度緩衝液(pH 4 或 pH 10)來校正其靈敏度，回饋補償玻璃電極衰減誤差。玻璃電極在保養維護上也費時耗工，例如：使用前以去離子水清潔電極表面的過程，或不使用時應浸於溶液中保持水解，另外因為意外碰擊容易造成玻璃電極脆裂損壞，更換玻璃電極的成本高，將增加成本，同時玻璃電極微小化也會提高量測不穩定性。在實驗室中玻璃電極感測器仍然是主要的量測方式，然而因應現場量測或即時監控的場合，或避免交叉感染的生化項目檢測上，所衍生拋棄式感測器的需求，就必須發展更方便、更低成本的量測方法。

1.4 固態電子氫離子感測器(Solid-State IS-FET pH Sensor)

固態電子 (Solid-State Electronics) 是指在固體電子材料，製作出具備電子電路傳導功能的元件，通常使用結晶的半導體材料製作，利用半導體製程，製作出控制電流的開關、放大等電子元件。1930 年代，固態電子元件首先被開發作為無線電訊號的探測元件，利用細導線接觸半導體材料(鍺)表面，經由聯繫結效應(Contact Junction Effect)，作為訊號整流器。1953 年貝爾實驗室 Walter H. Brattain 與 J. Bardeen 發表鍺半導體表面特性研究[27]，發現其表面電位會依環境氣態濃度而變化，在材料表面上發生電子轉移反應及電子吸附機制，引領半導體材料表面特性的研究[28]，也開啟了固態電子應用在感測領域的研究。1960 年代，固態電子所發展的二極體和電晶體的技術，取代了真空管等電子元件，加速固態電子的發展與應用，近年來的積體電路(Integrated Circuit, IC)、發光二極體 (Light-Emitting Diode, LED)、數位記憶體、液晶顯示器 (Liquid-Crystal Display, LCD) 及智慧型手機等，固態電子已成為消費性電子產品的主流，也成為生活的一部分。1970 年代，Bergveld 將固態電子元件金屬氧化物半導體場效電晶體(MOS-FET) 應用在離子感測器領域，來取代玻璃電極氫離子的感測[29]，開創出離子選擇式電晶體感測器的新領域，至今仍吸引許多的研究投入成果豐碩。MOS-FET 原本是作為信號放大或電子信號切換的元件，當施加於閘極電壓大於臨界電壓時，將產生電場使得源極 (Source) 與汲極(Drain)間半導體通道導通，導通電流與閘極電壓相關。IS-FET 是使用沒有金屬閘極的 MOS-FET 元件，以氧化層(如 SiO_2)或絕緣體(Si_3N_4)做為氫離子感測層，當感測層浸在溶液中，溶液與 IS-FET 元件構成電子迴路，電解質中的離子，經由電解質-感測層-半導體-電極建立傳導電路，溶液氫離子濃度造成電壓改變，作為閘極電壓輸入端，當電壓大於元件臨界電壓時，使得源極與汲極產生電流通路，為元件的輸出端，IS-FET 離子感測示意圖，如圖 1-3 所示[30]。其中參考電極提供固定電壓，作為驅動電壓，由溶液中離子造成的電壓改變得到離子濃度，因為 IS-FET 架構在 MOS-FET 元件

上開發感測功能，在量測系統上兩者的工作原理一致，以 MOS-FET 元件的金屬閘極，連結感測器作為輸入電壓，兩者有相同的等效電路，如圖 1-4。

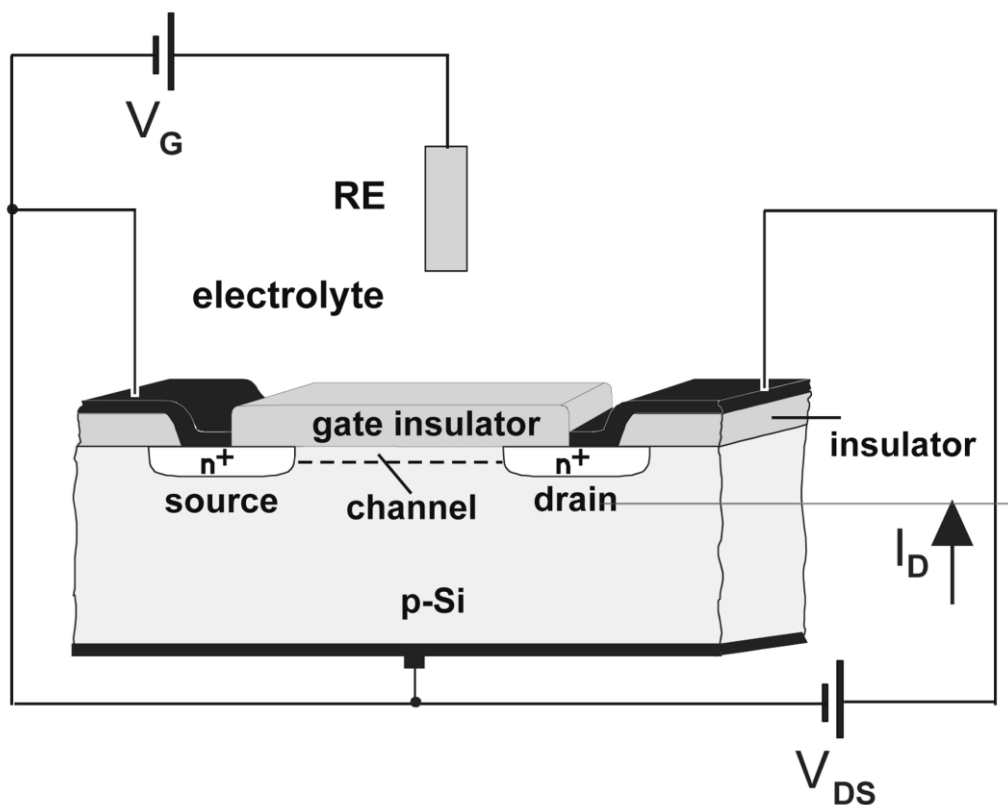


圖 1-3 IS-FET 離子感測器示意圖[30]

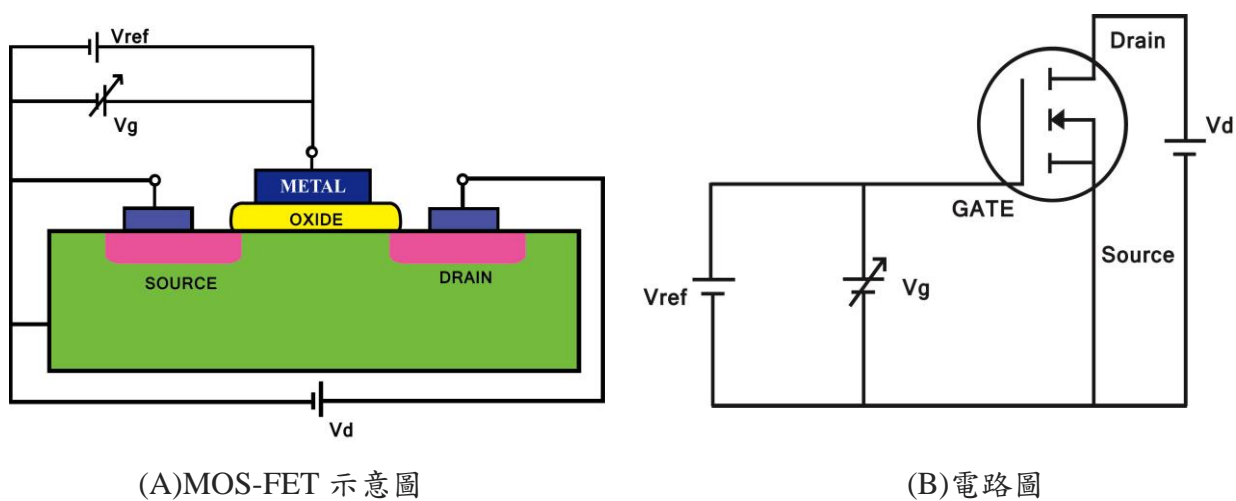


圖 1-4 (A) MOS-FET 示意圖 (B) MOS-FET 與 IS-FET 具有相同等效電路

早期以矽半導體 n-channel 電晶體為架構，使用 SiO_2 作為閘極感測層，後續研究採用其他材料，以提高感測性能，例如：在矽材上改質，以氮化矽為感測材(Si_3N_4)[31, 32]，或使用不同金屬氧化物為感測材料有 Al_2O_3 [33]、 SnO_2 [34]、 (IrO_2) [35]、 Ta_2O_5 [36]等，或使用非金屬化合物為感測材料，例如氮化鎵(GaN)作為感測層，架構在場效電晶體與鋁氮化鎵(AlGaIn/GaN)等高電子移動率電晶體(High-Electron-Mobility Transistor, HEMT)[37]。除了氫離子濃度檢測外，在 IS-FET 架構下以離子植入方式製作其他離子的選擇膜，例如： Na^+ IS-FET[38]， K^+ IS-FET[39]，和 Ca^+ IS-FET[40]等感測器。圖 1-5 為土壤離子感測器，包含鉀離子、鈣離子和氫離子監控[41]，進行長時間量測監控，紀錄其鉀離子及鈣離子的靈敏度變化，回饋土壤的改質以適合摘種的蔬果等植物。

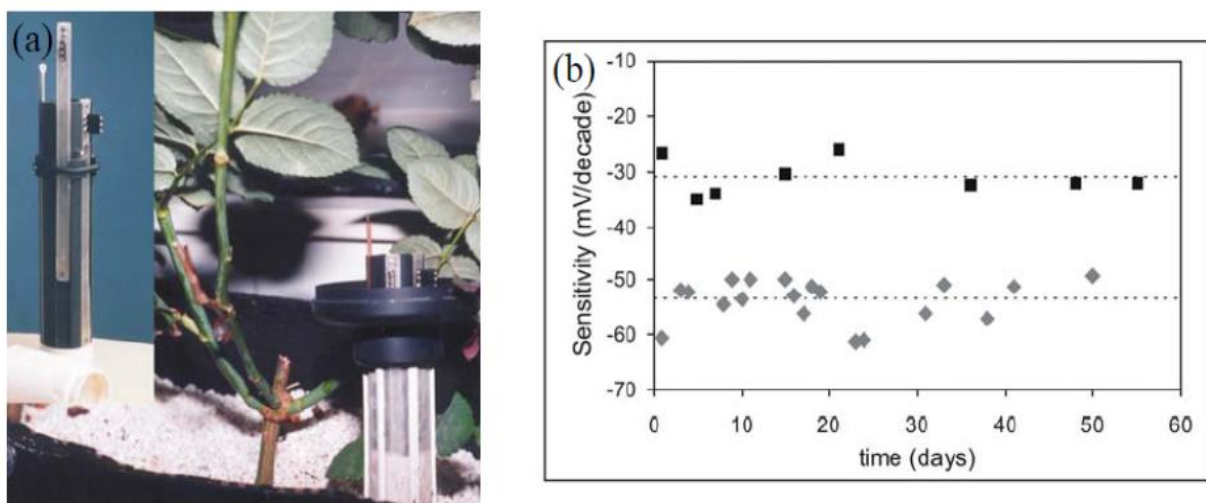


圖1-5 (a)整合式土壤離子感測電極 (b)長時間鉀離子與鈣離子靈敏度監控[41]

IS-FET 可以 CMOS 製程來製造，具備量產與低成本優勢及一致性的品質，IS-FET 具有小型化的特性，感測的區域非常小，不需要大量的樣品溶液就可以進行測量，又具有 MOS-FET 相同的優點，包含高輸入阻抗和低輸出阻抗特性，有高信號雜訊比及快速響應的特性，因此 IS-FET 的感測架構，其量測時間短，減少長時間測量所產生的誤差。然而 IS-FET 感測器的發展仍然面臨著挑戰，其中之一是封裝技術及材料的問題，因為

感測薄膜層與溶液接觸，元件的完全封裝上具有很高的挑戰性，另外固態電子式製作高穩定參考電極的問題尚未完全解決。IS-FET 要能更廣泛地取代玻璃電極的測量方式，必須克服以上的問題，才能具備競爭優勢。在製程上使 IS-FET 元件具備絕緣的 IC 製程技術有兩種，一種是 SOS (Silicon-on-Sapphire)，另一種是 SIS (Si-SiO₂-Si)。SOS 製程是發展於 1960 年代的 IC 製程，早期 IS-FET 的製作大都採用 SOS 製程，SOS 是一種在絕緣體上製作矽薄膜的 IC 製程，使用藍寶石(Al₂O₃)為基材，製作出矽薄膜及 FET 元件，具有絕佳的電絕緣性[42]。SOS 製程中存在雜質滲透(Al 及摻雜劑)，及藍寶石和矽基材料晶格差排(Dislocation)的問題，使得元件的特性不穩定，而有低電流靈敏度及高成本的藍寶石基材等缺點，因此在生化感測器應用上仍面臨挑戰，以 SOS 製作 IS-FET 感測器，如圖 1-6 所示。

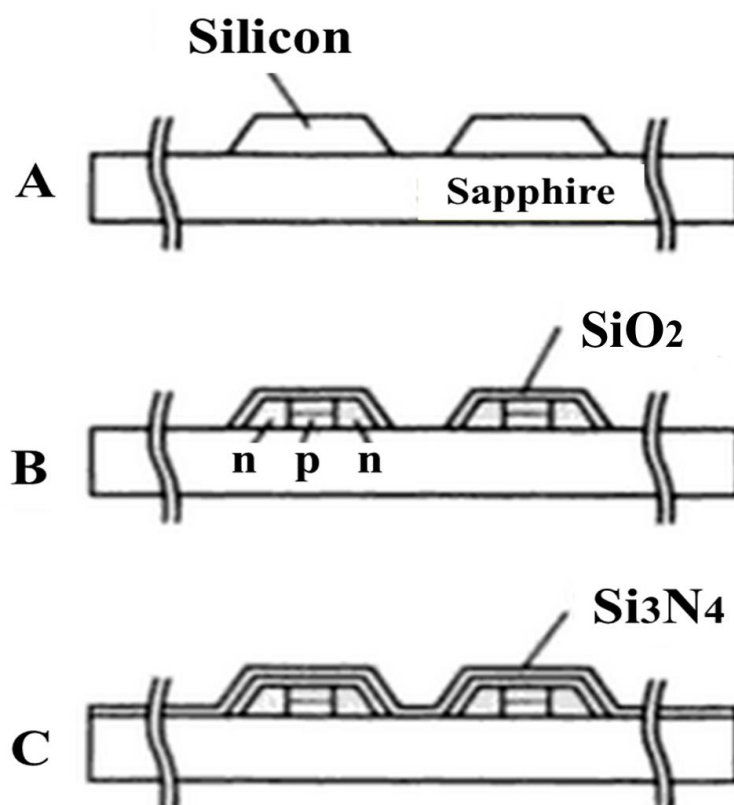


圖 1-6 IS-FET/SOS 結構[42]

SIS 的製程上層是離子或化學選擇性感測薄膜，內層為金屬閘極的結構，並製作出參考電極，與 SOS 結構相同，不同處為以 Si 為基材，在原來 Si-ISFET 架構上加以改良 [43]，其優點為在同一晶片上的 ISFETs 有更好的電性隔離，與 SOS-ISFET 做比較，其優點為製作技術簡單，高穩定性、高敏感度及極電流，具有成本優勢，更適合於發展生物晶片，如圖 1-7 所示。

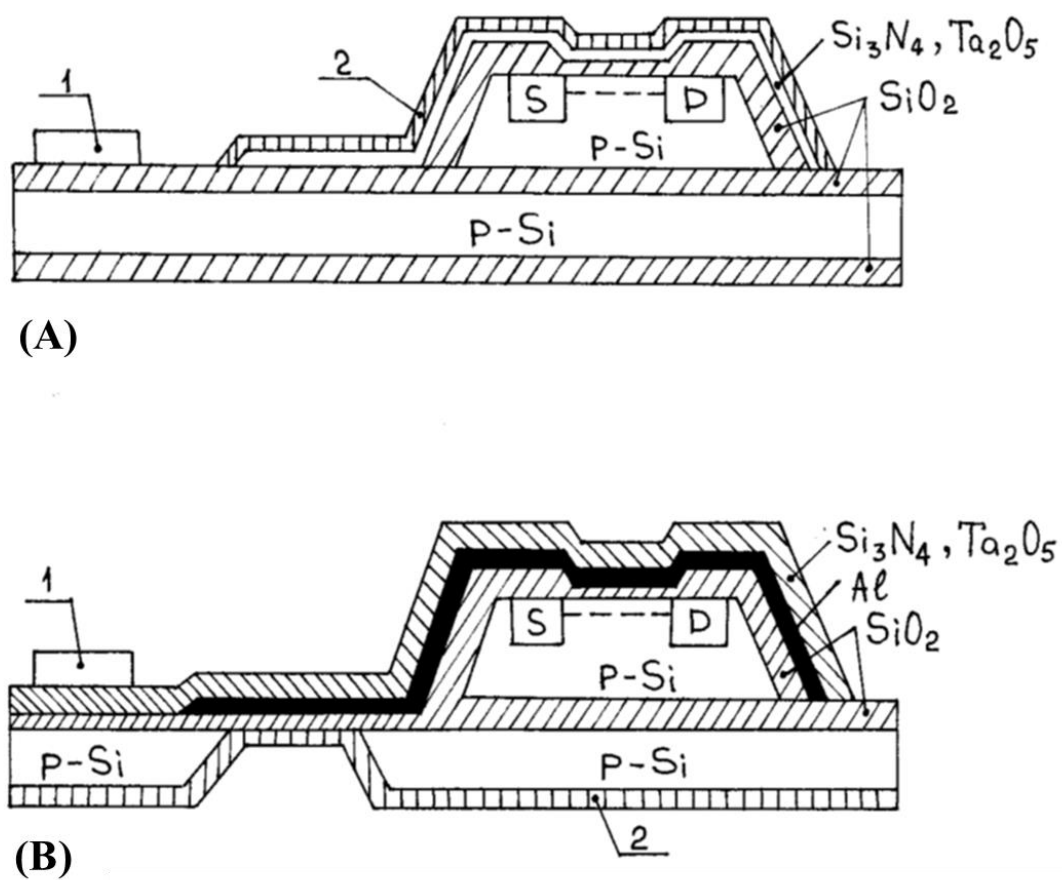


圖1-7 IS-FET/SIS結構，(A)外層為感測層 (B)內層為閘極層；其中1:為參考電極，2:為離子感測層[43]

1.5 延伸閘極場效電晶體感測器(EG-FET Sensor)

IS-FET 結構不包含金屬閘極，雖有感測層覆蓋在氧化層上，因為這些薄膜層為脆性材料，很容易在溶液中發生破損，場效電晶體元件體積小，將感測薄膜固定在閘極端子上有困難，實務上將 IS-FET 浸入於溶液中進行感測，勢必面臨封裝上的挑戰，因應此問題，雖已發展出 SOS 及 SIS 等封裝技術克服，但增加製程複雜性，並提高成本。感測與電子信號製作在同一元件上，使得其應用上缺乏彈性。為解決此問題，延伸閘極場效電晶體(Extended Gate Field Effect Transistor, EG-FET)被開發應用在感測器上，其原理是保留金屬閘極，將其感測層自 MOS-FET 元件延伸出來。電子放大信號 MOS-FET 元件與待測溶液隔離，優點為感測器獨立出來，避免與溶液直接接觸，特別是對具有腐蝕性等溶液，將降低元件的使用壽命。採用此感測架構，可依據檢測離子更換感測器，量測具彈性及多工特性，也簡化了封裝製程，感測器分離後，能夠減少信號的干擾，提高感測品質，並適合於一次性使用的應用。

EG-FET 首先被運用在多探針的電位測量上，使用同軸電纜線為延伸閘極，以連結多種不同的感測器[44]，這種分離式的感測架構具備高彈性，已運用在各種生物感測器上，例如: pH 感測器[45]，無標記的 DNA 的檢測[46]，和拋棄式的尿素感測器[47]。圖 1-8 為使用 EG-FET 感測溶液 pH 值的架構，包含氫離子感測器、MOS-FET 元件，參考電極及信號分析儀。氫離子感測器使用玻璃基板或軟板 (PET、PI) 等為基材，鍍上感測薄膜層(如:ITO、SnO₂)及電極層(Al 或 Au)，電極端與 MOS-FET 元件連接，感測層與氫離子反應產生電流，藉由 MOS-FET 在不同氫離子濃度的反應曲線，由汲極與源極電流變化量，對應出閘極輸出電壓，而測得待測溶液的 pH 值。感測薄膜層與電極層，會依據採用的材料、鍍膜方法、製程及後處理等條件，而表現出不同的感測性能。另外，同樣的架構可用來量測不同的離子，只要更換其他離子的感測器即可，圖 1-9 為使用 EG-FET 感測尿素的感測架構。

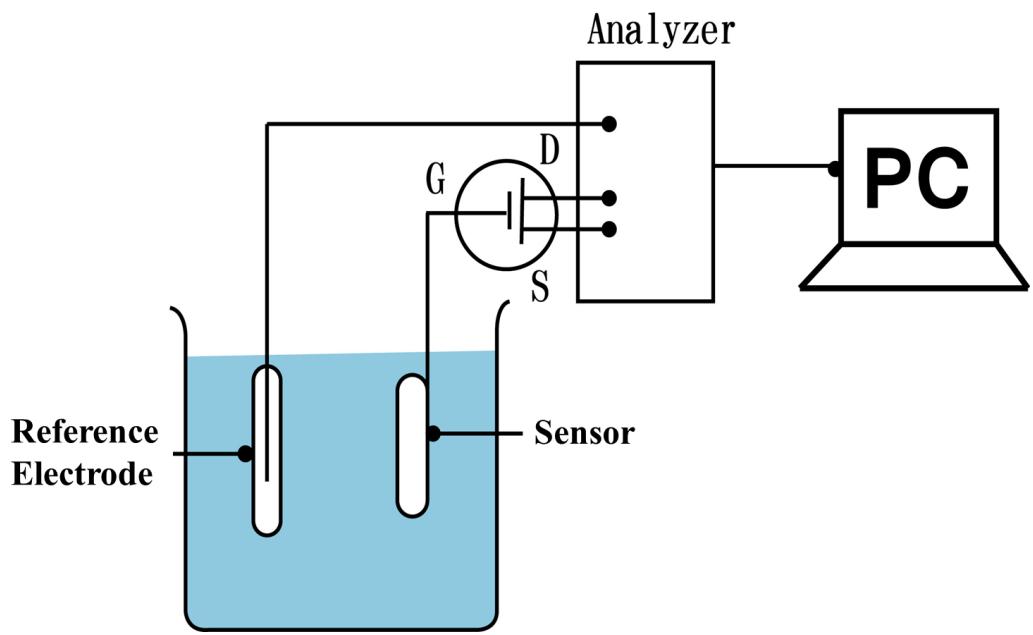


圖1-8 EG-FET 氫離子感測器

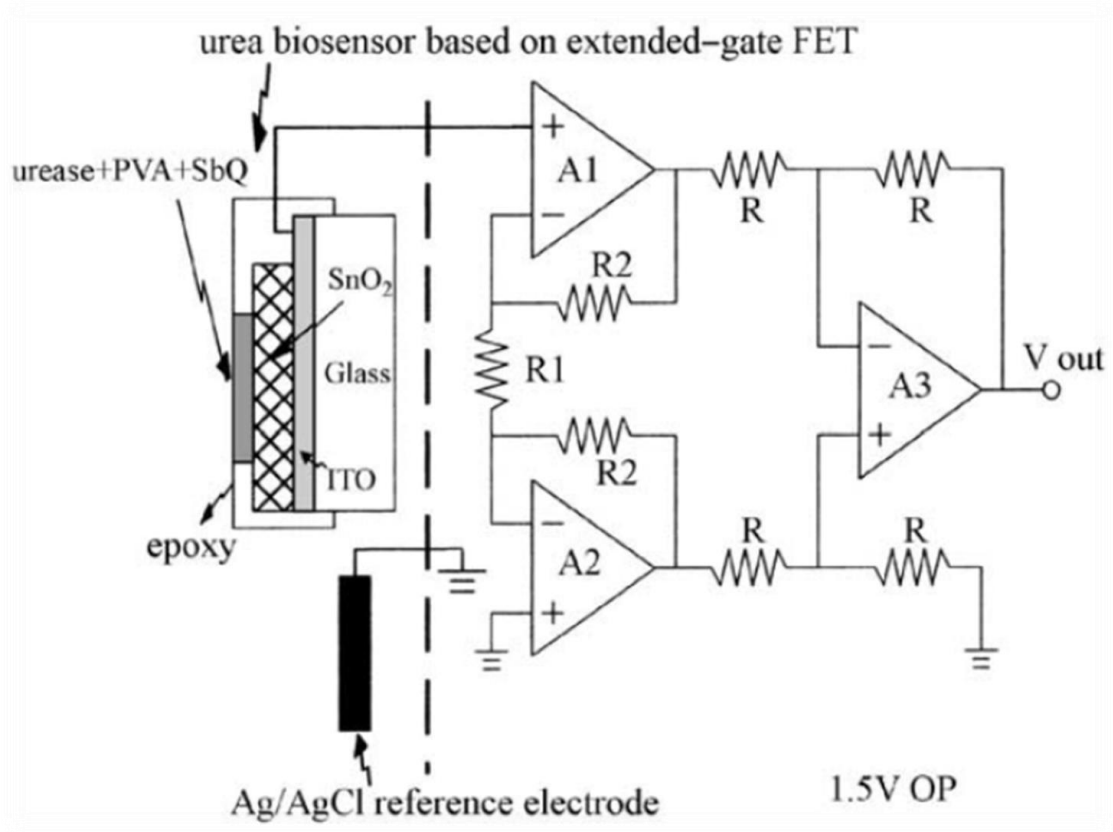


圖1-9 EG-FET為架構的Urea感測器[47]

1.6 酵素型場效電晶體感測器(Enzyme Based EN-FET Sensor)

因為 IS-FET 具有許多優點，如反應速度快，小型化，成本低，因此適合於生物感測器的開發。以 IS-FET 為基礎的生物化學式感測器，係利用 IS-FET pH 的感測方法，在 IS-FET 氫離子感測層上，附著與檢測標的(例如:尿素)能夠產生反應的酵素層(脲酶)，當與檢測標的接觸後起動化學反應，並與感測層產生反應物或者消耗反應物，將造成氫離子濃度的改變，藉由底層的 IS-FET 量測其 pH 值，而求得檢測標的濃度，如圖 1-10。

固定酵素的方法有許多種，最常用的方法以 sol-gel 製作[47, 48]，利用旋轉法(Spin Coating)或滴入法(Dip Coating)將酵素層固著於 IS-FET 的感測層，酵素的選擇係針對待檢測的目標物質，經由檢測氫離子濃度，這類型生化感測器通常具有高度的選擇性。這種酵素型場效電晶體量測青黴素(Penicillin)，由 Caras 和 Janata 於 1980 年架構在 IS-FET 量測系統所提出[49]，方法是將反應酶固定於電極上成為感測薄膜，藉由反應酶與生物物質反應後訊號的改變量，得到量測結果，採用 1 對 IS-FET (Differential Pair EN-FET)，其中 1 個 IS-FET 固著反應酶及白蛋白(Albumin)，另 1 個 IS-FET 僅固著白蛋白，固著反應酶的 IS-FET 在溶液中將青黴素水解(Hydrolyzed)成青黴酸，使溶液的 pH 值改變，由這 1 對 IS-FET 量測其 pH 值變化量，而求得青黴素濃度，這種量測架構如圖 1-11 所示。在人體中存在著多種的反應酶，可以作為身體健康狀況的量測，例如尿液中的尿素(Urea)可以判別腎臟功能，人體肝細胞內的 GOT，GPT 兩種轉氨酶，會因細胞壞死後釋放到血液中，肝炎、心肌梗塞、肌肉發炎或溶血時，都會造成這兩項指數上升，抽血檢驗這些酶的上升程度，可以推測細胞破壞的程度，判別出肝功能的現況。應用 EN-FET 已經開發許多生化感測器，包括肌酐(Creatinine)[50]，尿素(Urea)[51]，葡萄糖(Glucose)[52]，農藥(乙酰膽鹼 Acetylcholine，丁酰膽鹼 Butyrylcholine)[53]，膽固醇(Cholesterol)[54]和乳酸(Lactic) [55]等。這種利用 IS-FET 量測氫離子濃度改變的方法，由於影響 pH 值的因素很多，包含溶液的酸鹼值，或者酵素反應能力也與 pH 值相關，

另外酵素生成物的 pH 值也牽動著氫離子的量測，因此其反應是非線性的關係，與待測液相關，需要藉由校正來降低誤差。

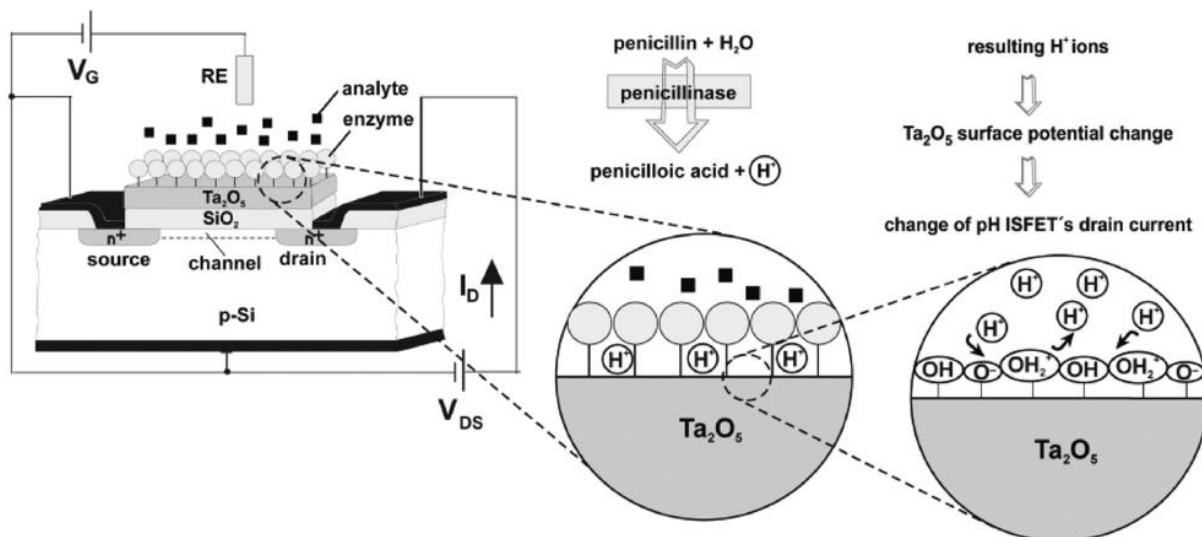


圖1-10青黴素EN-FET感測器，反應酵素(Penicillinase)固著在Ta₂O₅感測層表面[56]

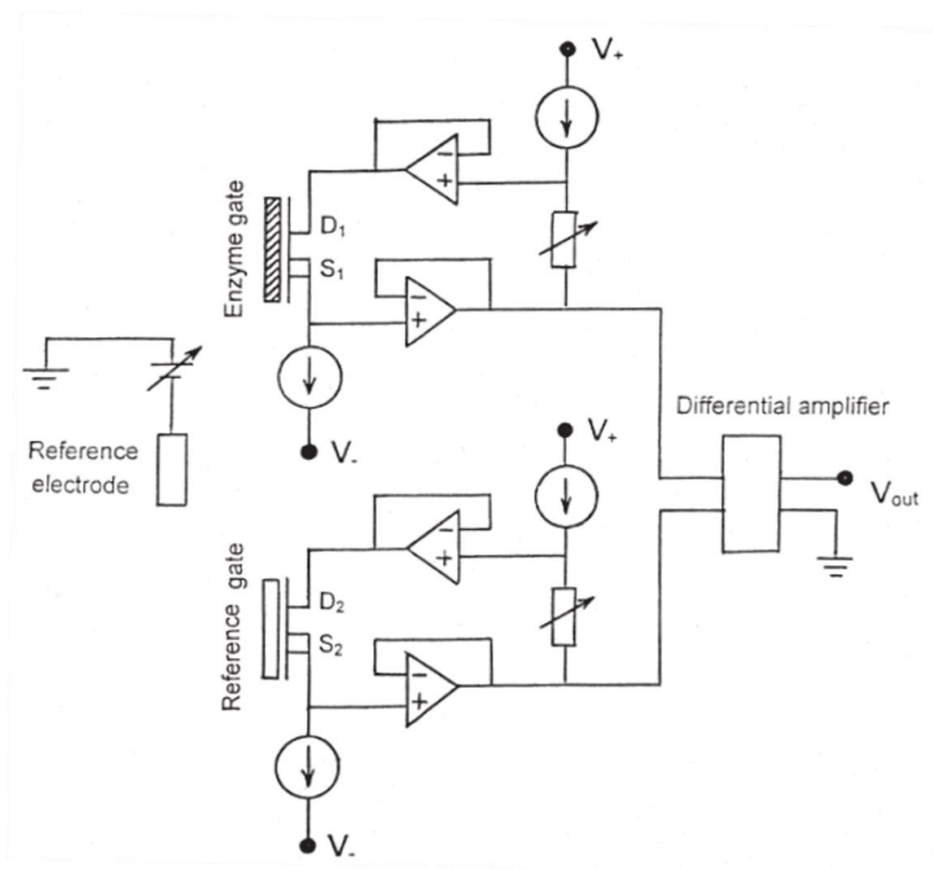


圖1-11 以1對IS-FET構成差動電路的生化感測器 [57]

1.7 觸控薄膜應用

觸控面板為人機介面裝置，整合輸出、輸入與操作等功能於螢幕上，當使用者以手指或輸入筆接觸面板特定位置或按鈕，將產生導通信號，可以提供位置感知，或觸發特定事件，回饋至系統執行特定的程式，並將結果在顯示於螢幕上，達成觸覺控制的功能。觸控螢幕的用途非常廣泛，早期主要用於提款機、工業用電腦，由於觸控面板具使用親合力，提供方便的人機介面，因此愈來愈多 3C 產品採用觸控面板，使產品更精緻與多樣化，例如：智慧型手機、Notepad 已全面採用，也使用在筆記型電腦上。觸控面板主要包含顯示面板及觸控功能模組等兩部分，即是在顯示面板上加上觸控觸控模組，顯示面板的主要功能是影、音、圖、文等內容靜態與動態的顯示，從早期利用陰極映像管 (Cathodic Ray Tube, CRT) 類比信號顯示的方式，由於體積大、耗電等因素，加上傳播內容朝向數位化，近年來已經被數位化顯示，及輕薄、省電的液晶顯示器所取代。觸控功能膜組，依其感測原理可分為電阻式 (Resistive)、電容式 (Capacitive)、表面聲波式 (Surface Acoustic Wave) 及紅外線 (Infrared) 等等。

電阻式與電容式為最常使用的觸控模組，在這兩種模組中，觸控薄膜都扮演關鍵的角色，以下藉由概要說明電阻式、電容式的觸控原理。電阻式觸控主要由上、下兩片鍍有銦錫氧化物(ITO)透明導電膜的基材所組成，上板與下板間則以間隔物 (Spacer Dot) 來分開，當上板受到按壓產生變形，上、下兩透明電極層接觸而導通，透過電壓變化推算出按壓位置，電阻觸控結構組成如圖 1-12[58]。上、下兩片透明導電電極及細部如果我們分別在上、下電極層的兩端鍍上一組平行的電極，這二組的電極方向互相垂直，例如以上層電極的平行電極作為偵測 X 軸的電壓變化，以下層電極上的平行電極作為偵測 Y 軸的電壓變化，偵測時施加固定的電壓在平行電極上，可以測得該方向的電壓，由距離-電位關係線，得出在該方向的位置，經由控制快速切換上、下電極施加電壓(例如：20 ms)，快速掃描出新的按壓位置，因此對於透明導電薄膜的均勻性要求高，才能偵測精準的位置座標，此為類比式的觸控方式。數位式的觸控方式，則需在透明導電膜

上，以蝕刻方式製作平行柵狀電極，上下兩層透明導電層的柵狀電極互相垂直，構成位置感測陣列，以非接觸為常態 OFF，當按壓在格點上時，該位置上產生 ON 信號，得出按壓的位置座標。電容式觸控結構更簡化，在基材的上、下兩面為透明導電薄膜，上層透明導電薄膜為觸控面，下層透明導電薄膜屏蔽顯示器的雜訊干擾，觸控面上四周製作電極圖案，形成電阻網路，施以微小電壓在感測層上產生均勻的電場，當手指接觸上電極層時，產生電容耦合成為感測層的一部分，藉由充放電掃描，量測觸摸前、後四個角落偵測改變的充電量，而觸控位置離四周電極越近，偵測到越多電荷量，計算位置座標。

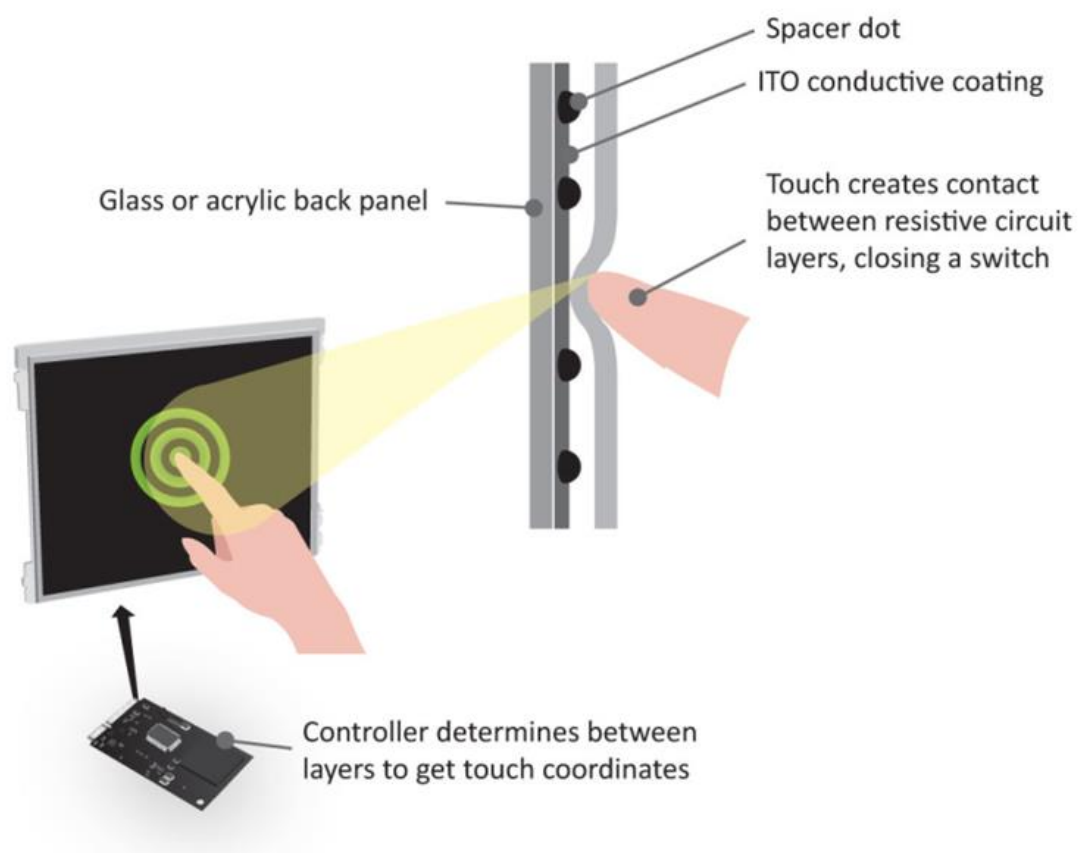


圖1-12 電阻式觸控薄膜示意圖[58]

不論是電阻式或電容式，觸控薄膜都是主要的元件，組成為上電極與下電極，電極的結構基本上為基材及透明導電薄膜(ITO)，另外可能加上光學匹配膜或保護膜(Hard Coat)層，電極的基材是塑膠薄膜(Film)以 F 表示，電極的基材是玻璃(Glass)則以 G 表示。

電阻式觸控面板結構有多種類型，包含兩層式的 F/G 型、G/G 型及 F/F 型，及三層式的 F/F/G，其中最下層 G 為支撐。電容式的結構例如三層式 G/F/F 及 G/F/F/F 結構，如圖 1-13[59]，其中 G 是最上面的保護層。上、下電極之間，則使用貼合光學膠 OCA(Optically Clear Adhesive)進行貼合，貼合需先進行上、下電極或上層、下層的對位，對位的精密程度影響貼合良率，又考量光學膠的特性，如：界面表面能、膠體內能及流動性，及脫泡、撕離型膜、加熱、滾壓等程序，都影響貼合良率，因此越多的貼合道次，將增加工序與成本。一般都是製作單電極薄膜層，再以貼合方式組成觸控薄膜，已有商品朝向基材上雙面電極層，減少貼合工序，惟在製作上良率的提升是技術上的挑戰。本研究所開發的觸控薄膜即是在 PET 基材的兩面濺鍍上電極層與下電極層，應用於溶液中氫離子檢測。

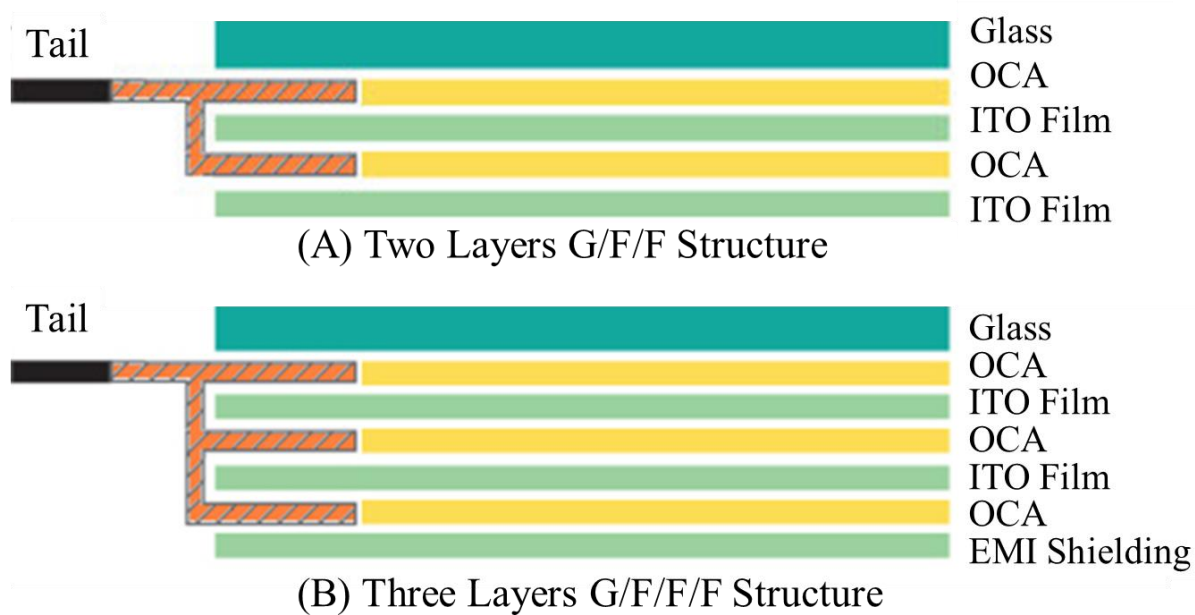


圖1-13 軟性基材電容式觸控薄膜結構雙層G/F/F及三層G/F/F/F結構[59]

1.8 動機與目的

固態電子 pH 值感測器發展快速，許多的研究競相投入，也有相當好的成果，惟市場上對於高 C/P 值的氫離子感測器仍然有很高的期待與發展空間，例如在生化領域需要避免交叉感染，以及工業上對電鍍廢水等高污染溶液的排放監測，期望能夠在現場進行快速量測，又具備低成本、高效能及拋棄式的感測器需求。本研究即是針對上述產業需求，以 EG-FET 為架構，提出以具有工業品級的觸控薄膜為閘極感測器的研究，並導入感測器快速的插拔設計，以適用於現場拋棄式感測應用。

金屬氧化物因為具有良好的離子反應能力及導電性，加上工業製備技術成熟，適合於量產製造，研究上作為氫離子感測的金屬氧化物，包含氧化鋁(Al_2O_3)，氧化鋅 ZnO [60, 61]，二氧化錫 SnO_2 [62]，氧化鈮 Nb_2O_5 [63]，氧化銱 IrO_x [64]，二氧化鈦 TiO_2 [65]，五氧化二鉭 Ta_2O_5 [66]，氧化鉑 PtO_2 [67, 68]，以及銦錫氧化物 ITO[69, 70]等，都具有優良的感測能力。工業用觸控薄膜 TPF 為在聚對苯二甲酸乙酯捲式材料上進行多層 ($\text{ITO}/\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$) 的薄膜製程，製程上使用工業用捲對捲的連續式濺鍍製程，並經過熱處理後形成多晶矽組織，具有高可靠度，適合作為氫離子感測器。最外層為 ITO 膜作為氫離子感測層及電極層，ITO 材料是一種 N 型半導體具有寬的帶隙(2.9~3.8 eV)，其結構類似於氧化銦，是一種立方晶體結構，因為有氧化錫 (SnO) 微量摻雜 (10%)，使得其晶格常數比氧化銦稍大，折射率 1.7~2.2，載子濃度 $10^{20}\sim 10^{21}/\text{cm}^3$ ，具良好的導電性和光學透明性。在 ITO 膜的導電帶有大量的自由電子，因此具有優異的導電性，光學上在可見光區域具有高穿透性和低的反射率。ITO 膜因具有良好導電性和高透明度等特性，已經被開發用於各種電子和光學應用中，為 3C 產業、太陽能、光學等產品上之重要關鍵材料。在感測器應用上，ITO 不僅作為氫離子感測材料，同時也作為甲醇 (Methanol)，氨 (Ammonia) 和尿素 (Urea) 的感測材料[71, 72]，ITO 也經常作為導電電極，在其上附著離子選擇性材料或生物反應酶，作為生化感測器，例如葡萄糖 (Glucose)[73]，一氧化碳 (CO)[74] 和雙氧水 (H_2O_2)[75]。

1.9 論文架構

第一章 緒論

氫離子感測器在生化領域為重要的檢測項目，典型的檢測方法為電化學系統，大都以玻璃電極作為離子選擇性電極，此方法面臨許多挑戰與應用限制。以固態電子為基礎的IS-FET架構，為近年來廣泛使用的感測方法，並發展出EN-FET及EG-FET方法，使其應用從離子的量測擴展至生化領域的感測。雖然氫離子感測器已有許多研究成果，惟對於高C/P值的感測器，仍然有發展空間，特別對於生化領域，避免交叉感染衍生的拋棄式感測器需求，及未來結合可攜式與穿戴式裝置，可進行生理訊號偵測的功能。因此本研究的目標設定在發展可撓性、低成本、高感測性能氫離子感測器。

第二章 pH IS-FET分析模型與原理

IS-FET的量測包含電化學反應及固態電子的傳導過程，在感測薄膜的表面反應行為可以電雙層模型(Electrical Double Layer)及表面鍵結模型 (Site-Binding Model)做說明，在固態電子的傳導上，可以由MOS-FET的汲極電流與閘極電壓之關係式說明，當感測元件產生電流後，傳導至MOS-FET閘極，造成汲極電流改變，經由量測電位的變化量與溶液氫離子濃度之間的關係，得到溶液的pH 值，並用能斯特方程式(Nernst Equation)說明感測器的靈敏度。本研究以觸控薄膜作為氫離子感測器，將採用上述模型及方程式作為理論基礎，並依此架構實驗系統，進行測量感測器電位變化量，求得溶液的pH值，並探討微觀上感測器表面的鍵結點密度與淨電荷離子附著等特性。

第三章 觸控薄膜製備與實驗方法

觸控薄膜為觸控螢幕重要的關鍵組件，研究所開發的觸控薄膜為雙面電容式觸控薄膜，採用捲對捲製程設備，本章節將對製程設備的架構與功能、觸控薄膜規格、製程技術、後處理技術，及可靠度等項目作說明。觸控薄膜的可靠度測試係依據工業標準進行測試，包含高溫保存測試、高溫高濕測試及熱衝擊測試等環境下，經過長時間的測試，

其品質仍維持在標準範圍，以其品質的穩定性，佐證其適合於商用感測器的應用。除了觸控薄膜感測器外，在PET基材上也製作Ta₂O₅感測器進行氫離子感測效能比較。

第四章 結果與討論

本章節主要說明觸控薄膜對氫離子感測能力的實驗結果，並對此結果進行討論，感測能力包含量測靈敏度、暫態反應特性、重複感測特性、長時間穩定性、抗外部離子干擾感測能力，及感測面積對感測性能影響。以能斯特方程式驗證其感測能力，推導感測器的緩衝能力，及單位面積附著淨電荷數與表面鍵結點數的比值，與理論值一致，可作為感測器效能的評比指標，將研究結果與其他研究感測器進行比較，探討其間差異及性能的優劣。

第五章 結論及未來展望

經由上一章節的實驗結果與討論，與所設定的目標作比較做總結與歸納，並根據本次研究的成果，提出TPF感測器的精進項目與未來發展方向。

第二章 pH EG-FET 分析模型與原理

2-1 電雙層分析模型(Electrical Double Layer)

當 IS-FET 感測器置於溶液中時，其表面的反應行為可以由電雙層模型來進行分析，電雙層的特性將影響電化學反應及量測結果。電雙層是當物體(包含固態物質、氣泡或是水滴等)於流體接觸時，在界面上呈現出雙層平行帶有不同電荷的結構，表面的第一層與物體表面為靜電力 (Electrostatic) 作用，產生帶有正電荷或負電荷的離子，第二層則是帶有相反電荷的離子層，因為庫倫力或第一層電場的吸引而附著在第一層的上方，又稱為擴散層，第二層電荷來自於流體中的自由電子，與物體為間接吸引，容易受到電場及流體動能的影響，動態附著或脫離，如圖 2-1[76]。

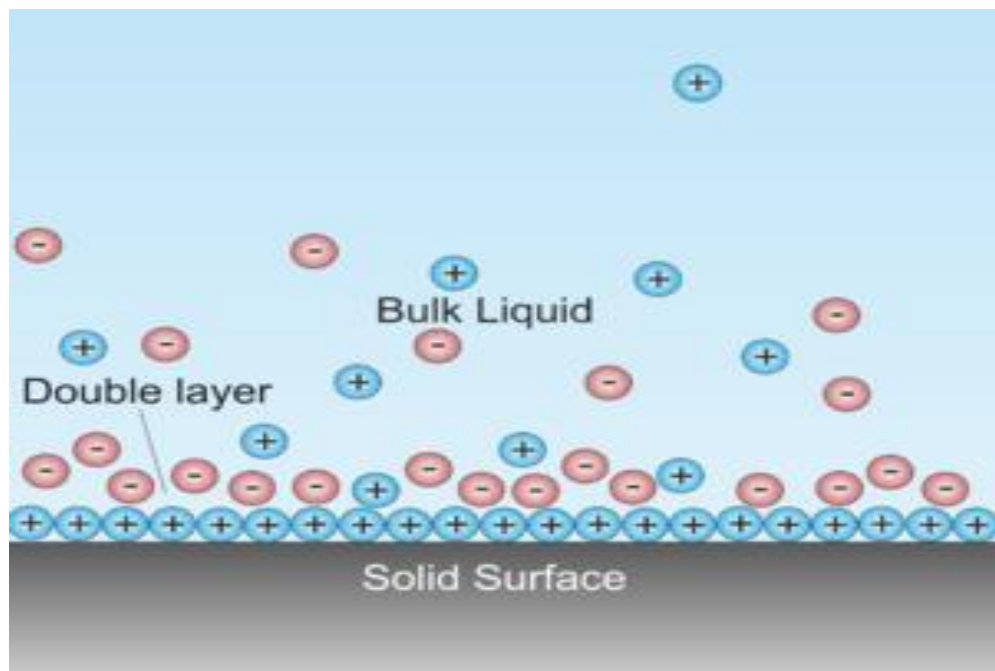


圖2-1 電雙層的示意圖，附著在固體表面上為電性相反的第一層正電荷，第二層為附著在第一層上方的負電荷[76]。

1853 年 Helmholtz 提出導電體(例如:金屬電極)與電解質界面的電荷分佈關係，表面電荷由帶負電的界面維持電中性，當金屬電極帶有正電位，會吸引負電位的離子形成第

一層界面，帶有正電位離子成為第二層。電雙層可視為分子介電層，如同電容儲存著靜電電荷，當施加電壓小於電解質解離電壓時，在 Outer Helmholtz Plane 距離內的電荷與施加電壓呈線性關係，當施加電壓逐漸升高，將使得第二層離子逐漸遠離，甚至只形成高密度的第一層。此為簡化的電雙層模型，不考量表面化學反應、溶液中其他離子影響或電解質與電極作用的影響，電雙層表面電位與距離為線性關係，如圖 2-2[76]。

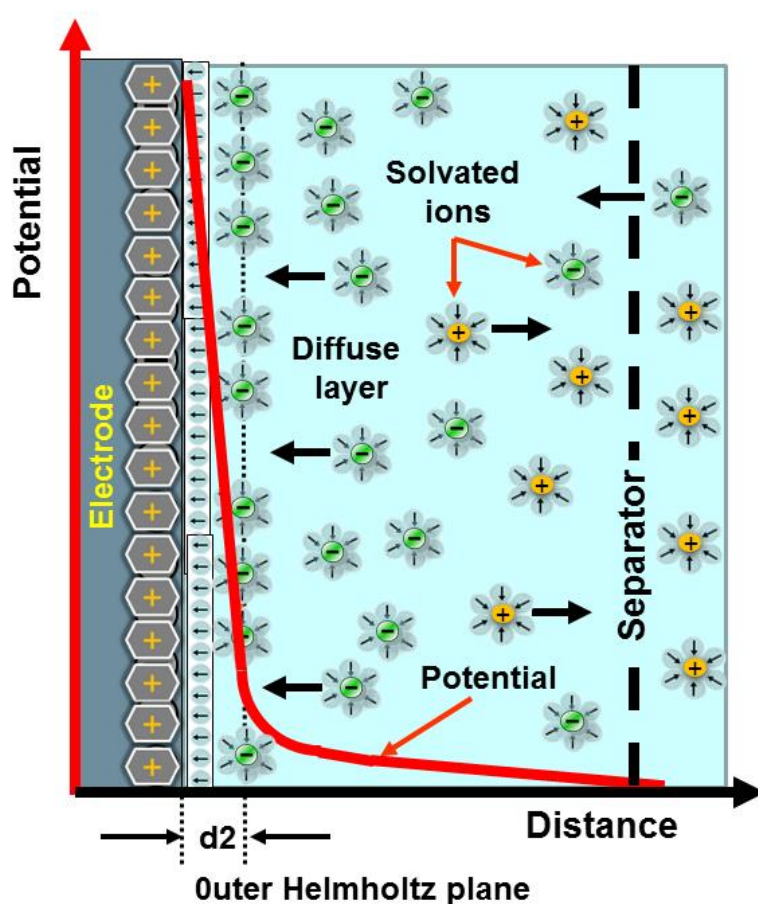


圖2-2 Helmholtz電雙層的示意圖[76]

1910年 Gouy-Chapman 提出電雙層的擴散模型，考量溶液中化學反應的影響，離子具有擴散及靜電力作用下，電雙層的電容分佈為非線性關係，電位與表面距離越遠呈現指數下降的關係，與電壓和離子濃度有直接關係。並以熱動力學 Maxwell-Boltzmann Statistics 描述離子的分布，依此模型，在高電位下，表面僅附著單層帶電荷離子，其餘帶相反電荷的離子已遠離表面層，無法描述第二層的行為。1924年 Otto Stern 提出綜

合 Helmholtz 和 Gouy-Chapman 的電雙層模型，考量離子大小的影響，特別是小尺寸的氫離子，容易穿越 OHP 層，在表面上起化學反應，因此在電極附著的第一層以 Helmholtz 模型描述，離子將依大小順序排列，以外區域為第二層以 Gouy-Chapman 擴散層模型描述，並以庫倫力為作用力，這三種電雙層模型，被運用為數值模擬的依據，其分析結果可作為電化學電極及用於儲存能源電容的設計參考，比較如圖 2-3[77]。

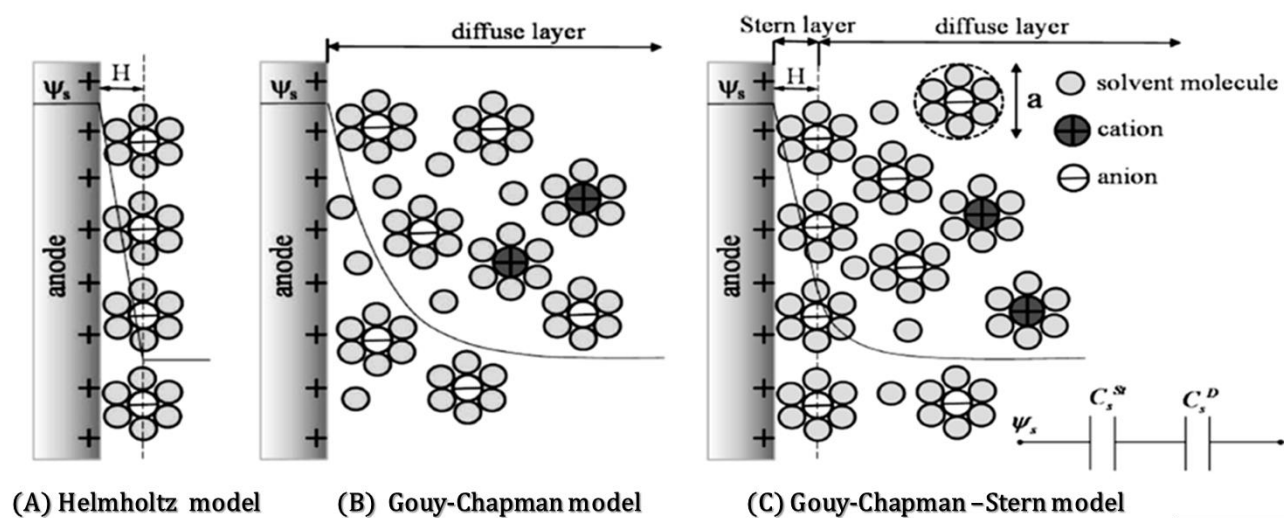


圖2-3電極與溶液界面電雙層模型比較:(A)Helmholtz Model (B)Gouy-Chapman Model (C) Gouy-Chapman-Stern Model[77]

一般感測電極為平面電極(Planar Electrode)，置於溶液中測量氫離子濃度時，電極表面與溶液界面形成電雙層，構成介電電容，藉由電雙層模型，推估電位與表面距離的關係， H^+ 離子在電解質的濃度，和表面電位有直接相關，整個結構中假設為電中性，表面電荷會由帶相反電荷的離子補償，這些電荷分佈在 Inner Helmholtz Plain，及 Outer Helmholtz Plain 電解質的區域。依 Helmholtz 模型，電雙層之電壓與距離為線性關係，其電容為定值，表示如式(2-1):

$$C_s = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{H} \quad (2-1)$$

其中， C_S 為電雙層的定電容(F/m^2)， ϵ_0 真空介電常數($8.85 \times 10^{-12} F/m$)， ϵ_r 為電解質溶液相對介電常數， H 為電雙層的厚度，可以依附著離子的半徑作推估。Gouy-Chapman 電雙層為擴散模型，電容分佈為非線性關係，電位與表面距離越遠呈現指數下降的關係，與電壓和離子濃度有直接關係。離子受到擴散及靜電力交互作用影響，離子被視為點電荷， i 離子的平衡濃度 c_i (mol/L) 可以用 Boltzmann 方程式推算，式(2-2):

$$c_i = c_{i\infty} \exp\left(\frac{-z_i e \Psi}{kT}\right) \quad (2-2)$$

其中， $c_{i\infty}$ 表示該離子在表面的離子濃度， z_i 是價離子濃度 (Valency Molar Concentration)，是 Boltzmann 常數， T 是絕對溫度， e 是電子電荷量。 Ψ 是擴散層的電位，可以由 Poisson-Boltzmann 方程式決定，在對稱的平面電極，假設其電解質的介電常數為定值，將式(2-2)代入，P-B 方程式可以表示為式(2-3) [77]:

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \epsilon_r \nabla \Psi) = 2zeN_A c_{\infty} \sinh\left(\frac{ze\Psi}{kT}\right) \quad (2-3)$$

其中， N_A 是 Avogadro 常數 ($6.022 \times 10^{23} /mol$)。式(2-3)適用於 Gouy-Chapman-Stern 模型，用於 Helmholtz 模型描述第一層或 Stern Layer 時，差分電容為定值，用於 Gouy-Chapman 模型描述第二層或稱 Diffusion Layer 時，其差分電容為非線性關係。

2.2 表面鍵結模型(Site-Binding Model)

電雙層模型描述電極表面電荷與表面電壓之關係，不考慮溶液離子與電極的化學反應，此模型無法說明實際感測器在溶液中的界面行為。表面鍵結模型即是考慮溶液中電解質與電極產生化學結合之影響，此模型於 1974 年由 Yates 等提出[78]，描述氧化物與水溶液電解質之電雙層的特性，氧化物表面附著相反電荷的離子對，其電雙層將形成表面基團(Surface Groups)。固體表面的電荷是由表面基團與電解質中的氫離子發生酸鹼平衡反應離子化的結果，描述氧化物表面及 Outer Helmholtz Plain 氫離子及氫氧離子電荷分布。IS-FET 感測器一開始使用二氧化矽(SiO_2)作為氫離子選擇層，為提高靈敏度也使用 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 等氧化物[79]作為感測材料，感測材料表面羥基的解離常數不同，改變其電雙層特性。

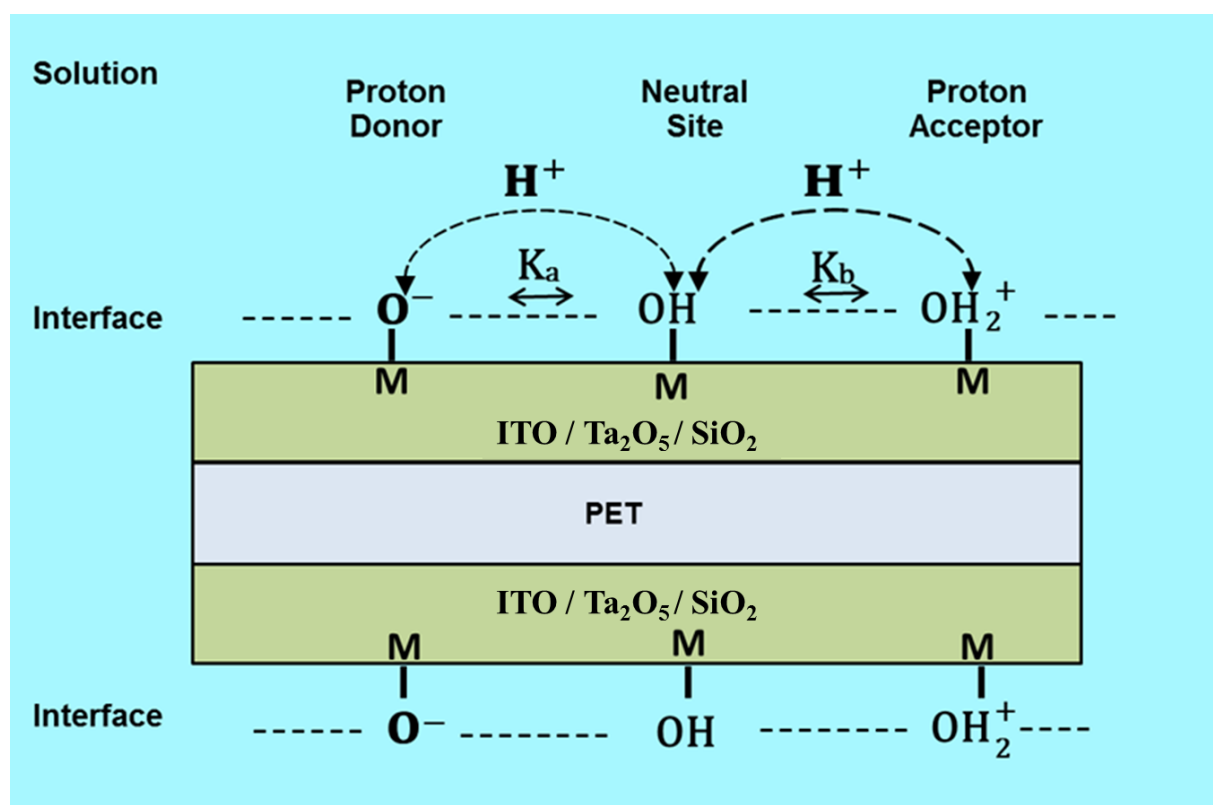


圖2-4 固體表面與溶液離子Site-Binding Model

圖 2-4 為固體表面與電解質表面鍵結模型，M 表示氧化物的元素，ITO 組成為 In_2O_3 及 SnO_2 ，M 表示 In 及 Sn 鍵結點， Ta_2O_5 氧化物的 M 表示 Ta 鍵結點。以 Sn 為例，表面鍵結點有正(OH_2^+)、負電(O^-)或電中性(OH)離子，其表面電荷密度與表面電壓、材料特性及溶液氫離子濃度相關。氫離子或氫氧根離子因為尺寸小，能夠不被水分子包覆，而在電極表面上產生鍵結反應，感測器材料表面與溶液也發生化學反應，產生新的鍵結或改變鍵結點，其過程為動態熱平衡關係。1986 年 Fung 等[80]用來描述溶液電解質在氧化物閘極-FET 電壓與電流的特性關係，對於氫離子感測器的靈敏度及選擇性特性，重要的影響參數是煙基的表面結合密度 N_s (Surface Binding Site Density)，及順向/逆向的解離常數(Forward and Backward Reaction Constants) K_a 、 K_b 。氧化物 SnO_2 的表面鍵結反應，是溶液中質子與表面氫氧基間交互作用平衡的結果，反應過程以表面節點 SnOH 及水中氫離子交換作用為主，原來在表面電中性的矽-氫氧 SnOH 節點(Hydroxyl Site)，與水中的氫離子反應結合，成為帶正電的節點 SnOH_2^+ ，並且釋放出 1 個離子 H^+ 至溶液中，在氧化物表面產生新的帶負電的節點 SnO^- ，此反應如式(2-4):



其中， H_{sol}^+ 表示釋放至溶液中的氫離子，在酸性溶液中解離反應 K_a 使得表面帶負電荷，在鹼性溶液中解離反應 K_b 使得表面帶正電荷，最後反應達成平衡時，在氧化物的表面上電荷的密度，即是電極表面氫離子節點的密度。此反應過程解離常數， K_a (Acid)、 K_b (Base) 單位為離子濃度(mol/L)，如式(2-5)所示:

$$K_a = \frac{[\text{SnO}^-][\text{H}_{sol}^+]}{[\text{SnOH}]} \quad (2-5a)$$

$$K_b = \frac{[\text{SnOH}][\text{H}_{sol}^+]}{[\text{SnOH}_2^+]} \quad (2-5b)$$

其中， $[H_{sol}^+]$ 是溶液氫離子濃度，更適合以溶液氫離子的活性 $a[H_{sol}^+]$ 表達，在電極表面單位面積的節點數密度 N_s ，為表面各類結點數的總和，可以式(2-6)表示。其表面的電荷量密度(C/m^2)，為節點上正、負電荷兩者的差值，可以式(2-7)表示：

$$N_s = N_{SnOH} + N_{SnO^-} + N_{SnOH_2^+} \quad (2-6)$$

$$\sigma_0 = q(N_{SnOH_2^+} - N_{SnO^-}) \quad (2-7)$$

由式(2-5)、(2-7)，得到電極表面電荷密度與溶液中氫離子濃度之關係，如式(2-8)：

$$\sigma_0 = qN_s \left\{ \frac{a^2[H_{sol}^+] - K_a K_b}{K_a K_b + K_b a[H_{sol}^+] + a^2[H_{sol}^+]} \right\} \quad (2-8)$$

在電極表面上的電荷密度產生電位，總反應為電中性，電雙層的另一端產生另一相反電位，使得電雙層本身就是電容，電雙層兩端為相反電荷層分布，套用 Gouy-Chapman-Stern 模型，電雙層第一層為 Helmholtz layer 或 Stern layer，第二層為 Diffusion layer，差分電容是描述電雙層電容的重要參數，定義為電荷相對於電位改變，其關係式如式(2-9)

$$C_{DL} = \frac{\partial \sigma_0}{\partial \psi_0} \quad (2-9)$$

以 C_{DL} 表示電雙層差分電容，為電極表面電荷 σ_0 、電位 ψ_0 微小改變的比值。在 IS-FET 對於靈敏度的定義為單位 pH 值的產生的電位差，如式(2-10)，另外將氫離子活性以 Boltzmann 方程式表示，如式(2-11)：

$$\frac{\partial \psi_0}{\partial pH_{surf}} = \frac{\partial \psi_0}{\partial \sigma_0} \frac{\partial \sigma_0}{\partial pH_{surf}} \quad (2-10)$$

$$a[H_{surf}^+] = a[H_{sol}^+] \exp\left(\frac{-q\psi_0}{kT}\right) \quad (2-11)$$

將式(2-8)、(2-9)及(2-11)代入(2-10)，得到氫離子靈敏度[30]，如式(2-12)：

$$\frac{\partial \Psi_0}{\partial p H_{sol}} = -2.3 \frac{kT}{q} \alpha \quad (2-12)$$

$$\alpha = \frac{1}{\frac{2.3kT C_{DL}}{q^2 \beta_{int}} + 1} \quad (2-13)$$

$$\beta_{int} = 2.3 N_S \frac{a[H_{sol}^+]^2 K_b + 4a[H_{sol}^+] K_a K_b + K_a K_b^2}{(K_a K_b + K_b a[H_{sol}^+] + a^2 [H_{sol}^+]^2)} a[H_{sol}^+] \quad (2-14)$$

式(2-13) α 為靈敏度指數，範圍 0~1，主要影響的參數有：電雙層的差分電容 C_{DL} 及電極表面的酸鹼緩衝能力(Buffer Capacity) β_{int} ，緩衝能力為單位 pH 值改變產生的鍵結基團數，緩衝能力是承受快速的 pH 波動的能力，感測材料表層具有越大的緩衝能力，可以對應溶液 pH 值改變的能力就越大，主要針對電極表面因應酸鹼變化的能力。為使 α 接近 1，差分電容 C_{DL} 越小越好，電雙層電容特性接近一致，不隨著距離變化，緩衝能力 β_{int} 越大越好，電極表面可快速隨著溶液氫離子濃度產生鍵結基團。

2.3 Nernst 方程式

Nernst 方程式由德國化學家 Walther Hermann Nernst (1864 - 1941)所提出，描述電化學反應中電動勢(Electromotive Force, EMF)與反應物濃度的關係式，用來決定電化學中的平衡還原電位，相對於所施加的參考電位，可計算出電極上的反應電位。電化學是將化學能轉變為電能的一種反應，包含氧化還原的反應，其關係式為式(2-15)

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} \quad (2-15)$$

其中， E 為量測電位， E_0 為參考電位， R 是摩爾氣體常數(8.3144 J/mol·K)， T 是絕對溫度(K)， F 為法拉第常數，代表每摩爾電子所攜帶的電荷(96,485.3 C/mol)， n 是氧化或還原反應的電子轉移數，單位為摩爾(mol)， a_{red} 、 a_{ox} 分別是還原型和氧化型物質的活度（濃度×活度係數），溶液大都是非理想溶液，解離常數隨溫度而變化，以溶液的活度表示濃度更適當。溶液氫離子(H^+)濃度造成的電位改變，依能斯特方程式表示如下：

$$E = E_0 - 2.303 \frac{RT}{F} \log a[H_3O^+] \quad (2-16)$$

電壓改變量與溶液中的氫離子濃度為正比關係，可得到感測器的靈敏度，若 α 值為 1 時，在溫度 25°C，得到的值為能斯特理想的靈敏度 59.2 mV/pH。溶液溫度直接影響靈敏度，當溫度升高為 30°C 時，靈敏度提高為 60 mV/pH。

2.4 MOS-FET 量測模式

本研究以觸控薄膜為感測器，連結 MOS-FET 元件的閘極，感測器直接置於待測溶液中，感測器表面微觀行為可以由前述電雙層模型及表面鍵結模型描述，溶液氫離子將在感測器上造成電位差，作為 MOS-FET 元件的閘極電壓，此電位使得元件汲極源極電路導通，由測量導通的電流與閘極電壓，對應出溶液氫離子濃度。圖 2-5 為 n-type MOS-FET 元件[81]，主體為多晶矽層—氧化物(SiO₂)層—半導體構成一個電容器，中間的氧化物層(SiO₂)為介電質，電容的兩個端點為上端多晶矽層為閘極，下層的 p-type 半導體基材作為基極，兩側有供應電子載子 (Carrier) 的源極以及接受這些載子的汲極。

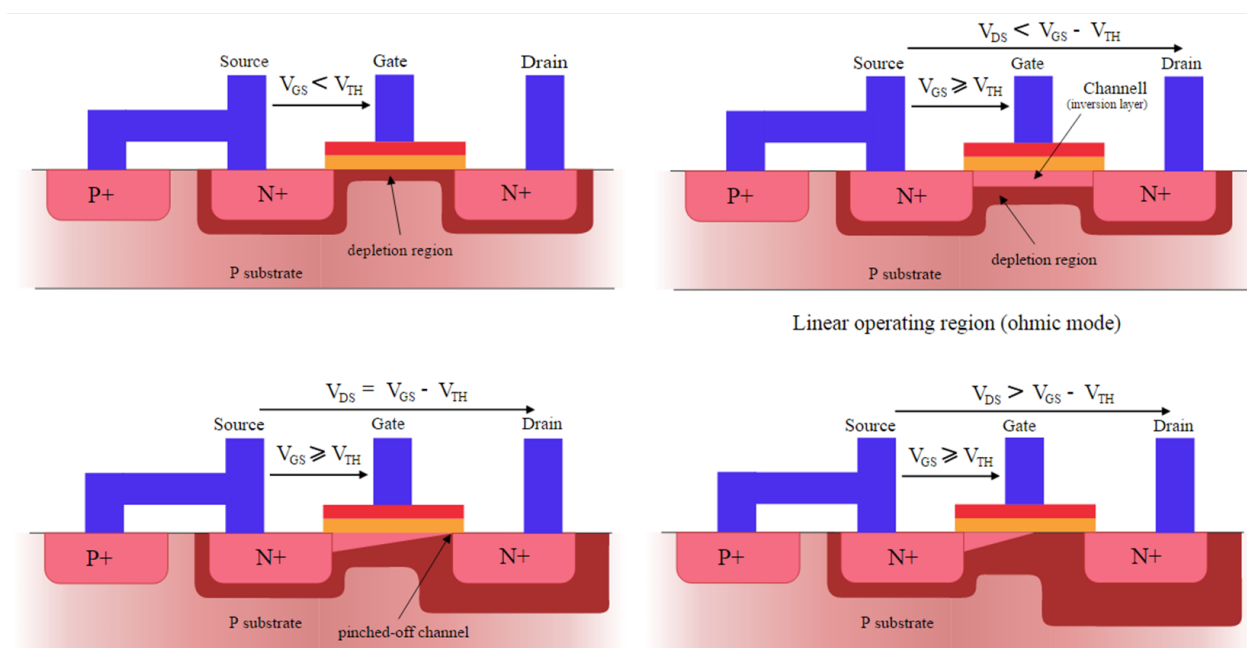


圖2-5 n-MOS-FET架構圖[81]

V_{GS} 為閘極與源極的電壓， V_{th} 為元件的臨界電壓(Threshold)，當 $V_{GS} < V_{th}$ 元件為不導通狀態，源極與汲極間沒有建立傳導通路，無電流流過。當 $V_{GS} > V_{th}$ 且 $(V_{GS} - V_{th}) > V_{DS}$ 時，元件處於導通狀態，此處 V_{DS} 為源極與汲極的電壓，源極與汲極間建立傳導通路，由汲極向源極流出的電流 I_{DS} ，並隨著 V_{GS} 的增加而提高，如式(2-17)：

$$I_{DS} = \mu_n C_{ox} \frac{W}{L} \left[(V_{GS} - V_{th}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] \quad (2-17)$$

其中， μ_n 為載子遷移率 (Carrier Mobility)， C_{ox} 是閘極氧化層的單位電容， W 及 L 分別為閘極的寬度與長度，此時導通電流電 I_{DS} 與電壓 V_{GS} 現非線性的關係。汲極為接受載子的區域，當持續的傳導使得該處電壓增加，超過閘極電壓時，即 $V_{GS} > V_{th}$ 且 $(V_{GS} - V_{th}) < V_{DS}$ 時，接近汲極區的通道消失，源極無法持續供應載子，限制住了通道的電流大小， I_{DS} 電流輸出接近飽和，此時 I_{DS} 電流輸出與汲極-源極電壓 V_{DS} 無關，與閘極電壓 V_{GS} 有關，提高閘極電壓增加電流輸出，關係式如式(2-18)：

$$I_{DS} = \frac{\mu_n C_{ox} W}{2 L} (V_{GS} - V_{th})^2 \quad (2-18)$$

MOS-FET 為半導體電路上控制電流輸出的元件，其特性以電壓 V_{DS} 對應輸出電流 I_{DS} 的特性曲線表示，此曲線隨著閘極電壓 V_{GS} 的大小而改變。進行氫離子濃度實驗前，先量測 MOS-FET 元件的特性曲線，得到對應電壓與電流關係，實驗時設定固定的電壓 V_{DS} ，對應其輸出區域落在飽和區，再由實驗量測 pH 值與閘極電壓 V_{GS} 的對應關係。

第三章 觸控薄膜製備與實驗方法

3.1 觸控薄膜結構與材料

本研究的觸控薄膜(TPF)的組成，如圖 3-1(A)所示[82]，在 PET 基材上依序濺鍍 Nb_2O_5 (25 nm)、 SiO_2 (50 nm)和 ITO(25 nm)雙面對稱的 3 層薄膜，使用 PET 基材為厚度 188 μm (日東)，寬度 370 mm 的料捲，設定所開發的觸控薄膜的表面片電阻目標為 100~150 \pm 30 (Ω/sq)，全光線光穿透率為 88.0 \pm 2.0 (%)。此多層結構設計及薄膜厚度，主要考量多層薄膜的光學匹配特性，及薄膜的附著力，以達到最佳的光穿透率及表面電阻值。圖 3-1(B)，感測區面積為 20 mm \times 20 mm，另一端為電極端，中間以 2 mm 寬的長型通道連接，利用快速的插槽設計，電極端能夠快速插拔(Plug-and-Play)，方便感測器更換，有利於現場量測及拋棄式應用。

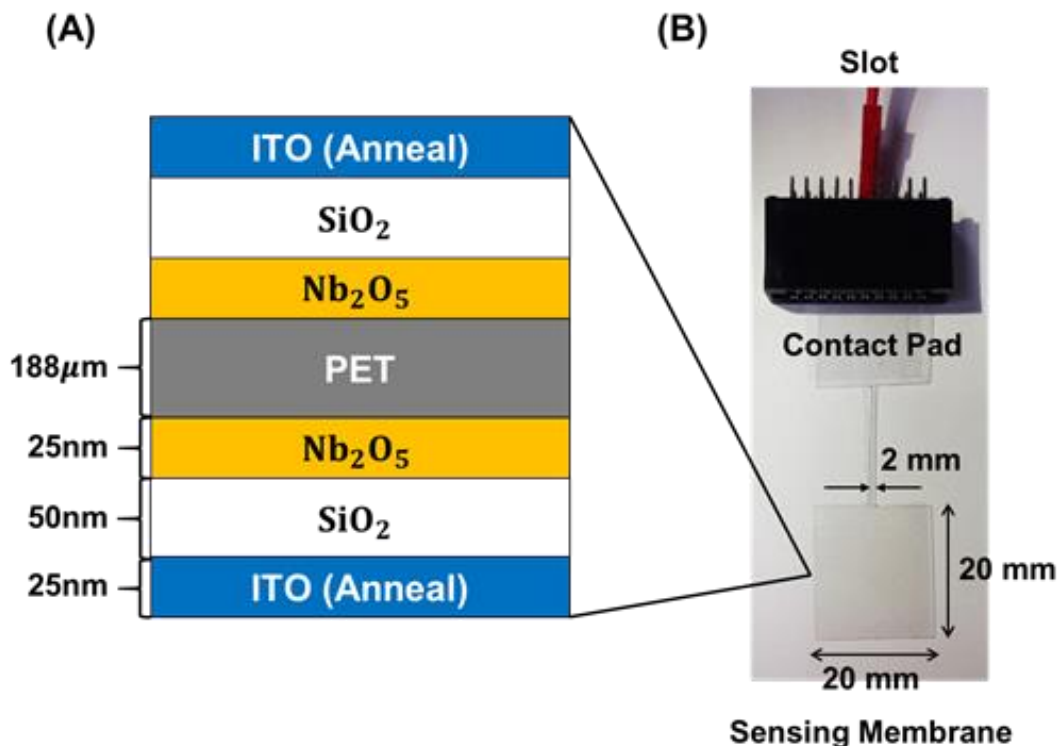


圖3-1 觸控薄膜雙面對稱結構示意圖[82]

3-2 觸控薄膜捲對捲濺鍍設備

本研究採用之捲對捲(Roll-to-Roll)鍍膜設備架構，如圖 3-2，為金屬工業研究發展中心所開發的設備。設備的中央為真空鍍膜腔體，其兩側為料捲的放/收料腔體(Chamber A, B)，藉由捲輪等傳輸裝置進行 PET 基材的傳輸，貼合在中央冷卻鍍輪(Coating Drum)上，及經過獨立的真空鍍膜區，進行多層薄膜的連續式濺鍍製程，並於收料腔體完成收料。此設備有效鍍膜寬度為 300 mm，傳輸線速度 1~10 m/min，有 4 個獨立鍍膜腔體(Chambers D1~D4)，可連續進行多層薄膜濺鍍，設備主要組成包含鍍膜腔體模組、捲對捲傳輸模組、真空模組、製程氣體供應模組及電源與靶源模組。

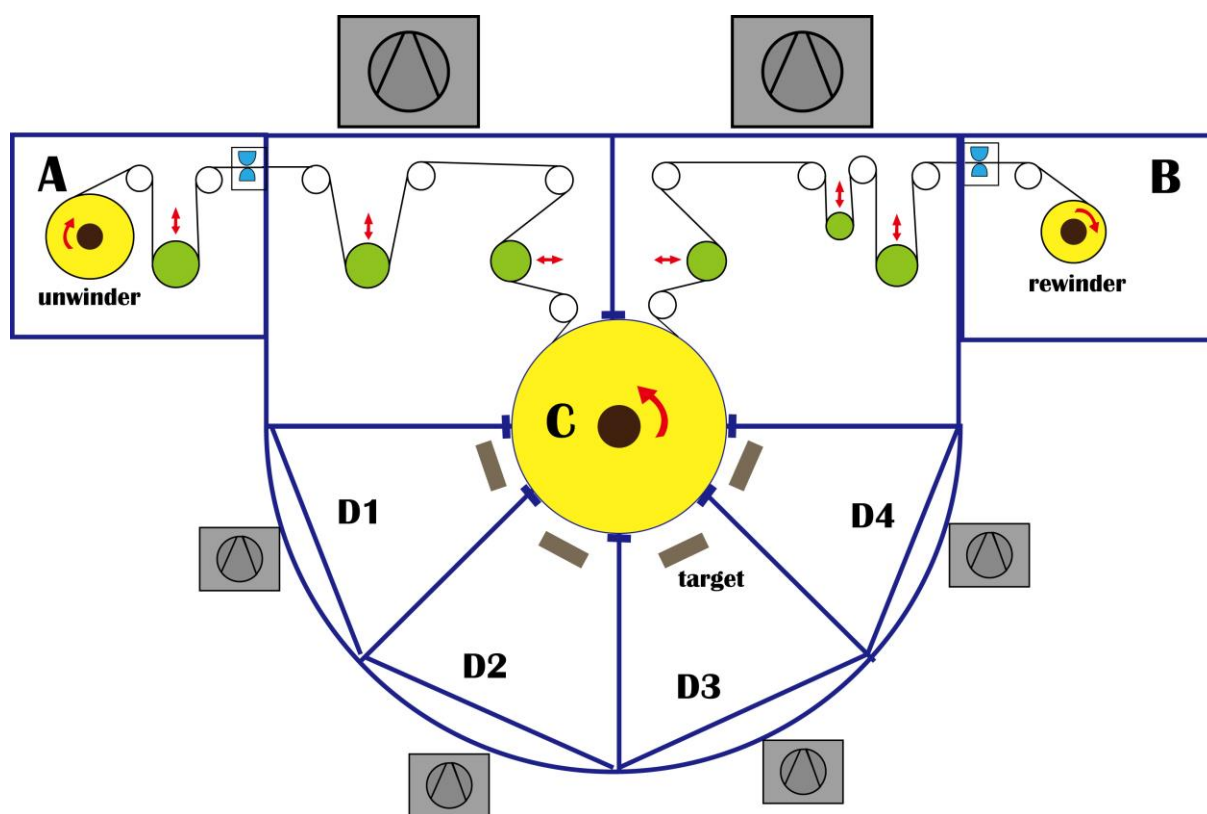


圖3-2 捲對捲(Roll-to-Roll)濺鍍設備[82]

3.2.1 鍍膜腔體模組

設備中央為鍍膜腔體，腔體中央為一組大型的冷卻輪，環繞在大型冷卻輪的下方，配置數個獨立壓力控制的鍍膜腔室，以進行不同的鍍膜製程，當 PET 基材傳輸時，貼住於冷卻輪表面，冷卻輪內嵌熱交換冷卻模組，當 PET 一面進行濺鍍製程時，PET 另一面由冷卻輪降低表面溫度，避免 PET 材料受到鍍膜高溫產生變形或性質改變，而影響鍍膜品質。觸控薄膜的濺鍍製程包含光學層(Nb_2O_5 , SiO_2)與透明導電層(ITO)，配置不同的鍍膜靶材，所用的鍍膜氣體不同，透明導電膜會使用氧氣與氫氣，而光學層會使用到氧氣、氫氣或氮氣，為避免不同的製程氣氛相互污染的狀況，因此鍍膜腔室均為獨立空間，具備反應氣體及真空壓力控制功能。

3.2.2 捲對捲傳輸模組

鍍膜腔體的兩側為收、放料機構腔體，料捲利用氣漲軸固定，由馬達驅動。料捲由放料端經過真空鍍膜腔體及繞過中央冷卻輪，最後於收料端收料。料捲在收放料端皆由馬達驅動，料捲皆處於張力狀態，為使料帶傳送過程中，維持穩定的張力控制，因此過程中以多組張力控制，使 PET 鍍膜的表面受力一致，確保鍍膜品質能維持均勻性。收放料兩腔體為側開設計，方便料捲上下料，配置獨立的真空抽氣裝置，另外在料帶傳輸進入真空腔體前，設有氬/氧電漿(Argon/Oxygen Plasma)裝置及紅外線預熱裝置，對 PET 料帶進行鍍膜前清洗及預熱，電漿處理為提高薄膜層與 PET 之附著力，PET 表面紅外線預熱能使表面材料活化，提升鍍膜品質。

3.2.3 真空模組

真空係利用 Dry Pump 作為粗真空裝置(Edwards IH600)，在高真空則使用分子渦輪幫浦(Edwards STP 3203C and 803C)，獨立的鍍膜製程區及中央真空腔體抽氣量分別為 800 ~ 3200 L/sec，以粗真空系統抽至 5×10^{-2} torr 後，切換至高真空系統抽至 10^{-5} torr。經由真空計即時量測腔體的真空值，經由壓力計監控分子渦輪幫浦壓力。在鍍膜製程中，

精準調整與控制氣體流量為重要關鍵，可提高真空渦輪幫浦效率，當達到製程設定壓力值，確保製程中反應氣體都能夠充分形成電漿狀態，避免未形成的電漿被抽出，造成電漿品質不穩定。

3.2.4 製程氣體供應模組

觸控薄膜製程中使用氫氣及氧氣(純度 5N)，氫氣主要是作為電漿氣氛，氧氣主要用於氧化矽反應氣體，及作為 Nb_2O_5 與 ITO 濺鍍過程中的補充氣體。氣體流道安裝於靶源周圍，讓製程氣體均勻分佈於鍍膜腔室，維持鍍膜均勻性及品質。反應氣體的濃度將影響鍍膜的特性，以 ITO 鍍膜為例，保持其他製程參數不變，製程中改變氧流量，所得到的 ITO 膜其氧含量跟著改變，影響其光電特性。ITO 濺鍍可達到低表面電阻 20~50 Ω/sq ，及光穿透率達 89%，採用捲對捲製程，屬於大氣鍍膜，鍍膜後再經過適當熱處理，能夠達到更低的表面電阻，例如在 200°C 真空中退火 6 分鐘，可以達到 216 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 的低電阻率[83]，因此控制鍍膜中氣體的流量為重要的製程參數，影響鍍膜品質。

3.2.5 電源與靶源模組

鍍膜製程上使用 MF(medium frequency 20~70 kHz)電源供應器 (Huettinger MF 7025) 用於 Nb_2O_5 和 SiO_2 濺鍍製程，使用 DC 電源供應器(ADL GSW 250)用於 ITO 濺鍍製程。ITO 靶材 ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, 90/10 wt%)密度 99.5%，純度 99.9%， Nb_2O_5 和 SiO_2 靶材純度為 99.99%。ITO 具有較低電阻值，可利用 DC 或 MF 進行鍍膜，DC 濺鍍速率較快速，但容易產生電弧放電現象，造成薄膜損傷。高電漿密度參與成膜反應，才能提高 ITO 鍍膜結晶性，因此提高 ITO 鍍膜過程之電漿密度，以降低非晶型態 ITO 結構產生，惟提高電漿密度將造成溫度過高，PET 基材耐溫性一般需控制在 70°C 以下，因此必須在濺鍍靶源配置設計上，及提高電漿密度間取得平衡，透過靶源磁場模擬分析，達到均勻磁場分佈可以得到較佳的濺鍍品質，並提高靶材使用率。

3.3 觸控薄膜製程

3.3.1 觸控薄膜製程

在放料區(Unwinder)，將 PET 料捲安裝及固定於傳輸軸上，並依序繞於傳動輪及張力輪上，經過冷卻輪，最後傳送至收料區(Rewinder)。首先試運行傳送，調整各張力控制區，使料帶平均張力一致。放料區配置氬/氧電漿(Argon/Oxygen Plasma)進行基材表面清洗，並以紅外線進行預熱(Infrared Heating Device)至 60°C。中央料捲鍍輪內嵌有冷卻裝置，PET 在高於 120°C 時，其表面將出現塑化現象，產生表面不均勻，材料性質改變，造成產品品質不佳，因此當 PET 一面進行濺鍍製程，另一面貼住冷卻輪表面，與內嵌的冷卻元件進行熱交換，使料捲表面溫度控制在 50°C。

鍍膜腔體抽真空作業，分成二階段，先以粗真空幫浦達到 10^{-2} torr 時，由高真空幫浦達到 10^{-5} torr 時，啟動鍍膜製程，將氬氣(5N, 230 sccm)作為工作氣體(Atmosphere Gas)送入 3 個鍍膜腔體中，另外，氧氣(5N, 20 sccm)主要作為 SiO₂ 鍍膜製程反應氣體(Reaction Gas)，並用於 ITO 製程及 Nb₂O₅ 鍍膜製程，此二種靶材是氧化物成分，僅需輸送少許的量作為補充氣體。此時，因氣體的供應，鍍膜腔體的真空度約為 10^{-3} torr，料捲傳輸速度為 2.1 m/min，DC 電源供應器操作功率設定在 8 kW，MF 電源供應器操作功率設定在 15 kW，靶材與 PET 基材表面距離為 80 mm。當料捲依序經過 3 種鍍膜製程後，完成 PET 單面鍍膜，並於收料腔體(B)中收料，在收料前為保護鍍膜面，以 PE 薄膜作為保護膜，貼附於表面附著於鍍膜上，以避免在 PET 另一面濺鍍時，已鍍膜面與傳輸裝置直接接觸造成刮傷表面。重複前述製程，進行 PET 料捲另一面鍍膜製程，完成後的觸控薄膜進行光、電特性量測作業。

3.3.2 觸控薄膜熱處理與特性量測

觸控薄膜主要特性為光學性及導電性，因此鍍膜特性量測主要針對此二種性質，採用 4 點探頭 The Four Point Probe (Loresta - AX MCP-T370)測量面電阻(Sheet Resistance)，

採用光譜計(PerkinElmer UV/VIS Absorption Spectrometer Lambda 35)測量薄膜在波長範圍 380 ~ 780 nm 的透光率。經過鍍膜製程的 TPF 鍍膜所量測的面電阻平均是 $350 \pm 50 \Omega / \text{sq}$ ，透光率平均值是 84%。捲對捲的鍍膜，因為考量 PET 材料的耐熱度，因此 PET 上鍍膜溫度必須冷卻，控制在 50°C ，在此低溫的鍍膜過程，薄膜無法結晶，此時觸控薄膜需經過熱處理，調整表層鍍膜結構，以降低其面電阻值及提升透光率。一般玻璃基板 ITO 鍍膜經過 $250\text{-}350^\circ\text{C}$ 熱處理，將非晶型態 ITO 結構調整成高結晶型態結構，而獲得非常高的光電特性[84]，ITO/PET 後處理溫度在 $100\text{-}150^\circ\text{C}$ 改善其導電性與透光度[85]。

將成捲的觸控薄膜裁切成片狀尺寸為 $300 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$ ，置於循環式熱風爐中，以 150°C 溫度經 90 分鐘退火處理。處理後測量其面電阻平均為 $110 \Omega / \text{sq}$ ，透光率為 86%。經過熱處理後，其面電阻與透光率的提升，主要原因為熱處理使得晶格間的缺陷重新排列，及薄膜表面的裂縫、層膜間的組織改善，使得晶粒更細化的結果[85, 86]。表 3-1 為工業觸控薄膜光電特性規格與量測結果，主要項目為光學特性及表面電性。觸控薄膜在物理特性規格，包含薄膜熱收縮量、薄膜密著性及外型翹曲測試，量測結果如表 3-2，在外觀要求上，包含刮傷、異物、氣泡、點狀缺陷及壓痕等項目，量測結果如表 3-3，都符合工業的允收標準。

表 3-1 觸控薄膜光電規格與量測結果

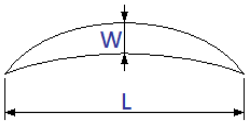
測試項目		單位	規格值	量測結果	測試方法
光學 性質	全光線穿透率	%	88.0 ± 2.0	86.0	霧度計 (JIS K7361)
	霧度	%	1.2 ± 0.8	2.0	霧度計 (JIS K7136)
ITO 性質	表面阻抗值	Ω / sq	$R_1 = 120 \pm 30$	110	以 4 點探針測定，最外圍量測點離邊 30 mm
	阻抗均勻性	%	3.5	3.2	量測值分佈

註:試片經過熱處理(150°C ，90 min 退火處理)，表面阻抗值為 25 點量測平均值。

表 3-2 觸控薄膜物理性規格與量測結果

測試項目		單位	規格值	量測值	測試方法
熱收縮	MD 方向	%	< 1.0	0.8	JIS K7133(150 °C × 45 min) , MD 與 TD 量測距離 100 mm
	TD 方向	%	< 1.0	0.9	
密著性	ITO 層	—	100/100	100/100	ASTM D3363 Class 5B 百格測試
翹曲測試		mm	≤ 10 mm	8 mm	烘烤 150°C × 45 min , 靜置 15 min

表 3-3 觸控薄膜外觀檢查規格與量測結果

項目	規格	判定
刮傷 	$W \leq 0.05 \text{ mm}$	OK
	$0.05 < W \leq 0.15 \text{ mm}$	OK
	$L \leq 10 \text{ mm}$	
異物、氣泡、點狀缺陷	平均直徑 $D \leq 0.3 \text{ mm}$	OK
	平均直徑 $0.3 < D \leq 0.6 \text{ mm}$	OK
壓痕	平均直徑 $D \leq 0.3 \text{ mm}$	OK

註:以平面光源置於試片後方約 300~400 mm 之距離，目視檢查。

3.3.3 觸控薄膜可靠度測試

可靠度是工業產品重要的品質項目，以確保所提供的產品具有品質一致性 (Consistence)及耐用性(Durability) [87-89]。觸控薄膜以 3 種可靠度試驗進行測試，分別是高溫保存測試 HTS (High-Temperature Storage 80°C×240 hrs)，高溫高濕測試 THB (Temperature Humidity Bias 60°C/90% RH×240 hrs) 和熱衝擊環境 TST(Thermal Shock Test -30°C~85°C×50 cycles)。以片電阻的改變比值($\Delta R/R_1$)為指標，其中 R_1 是可靠度測試前的片電阻， ΔR 是可靠度測試後的片電阻改變量。測試比值分別是 HTS (22%)、THB (25%)及 TST (28%)，符合工業允收標準(< 30%)，如表 3-4 所示。

表 3-4 觸控薄膜可靠度測試規格及結果

測試項目	允收標準	量測值	測試方法
高溫保存測試 (HTS)	$\Delta R/R_1 < 0.3$	0.22	80°C×240 hrs
高溫高濕測試 (THB)	$\Delta R/R_1 < 0.3$	0.25	60°C/90% RH×240 hrs
冷熱衝擊測試 (TST)	$\Delta R/R_1 < 0.3$	0.28	-30°C~85°C×50 cycles

※片電阻量測值為 25 點的電阻平均值。

3.4 Ta₂O₅ 感測薄膜特性與製程

3.4.1 Ta₂O₅ 薄膜特性

除了製作觸控薄膜作為氫離子感測器外，為了與其他感測材料進行比較，研究中也 在軟性基基材 PET 上製作 Ta₂O₅ 感測薄膜，進行氫離子感測能力比較。五氧化二鉭 (Ta₂O₅) 是工業應用中常被使用的一種陶瓷材料，具高折射率和低吸收率，此無機化 合物為白色，薄膜具有透明的特性，已經被廣泛研究與應用，例如做為顯示器的透明電 極和光伏元件(Photovoltaic)[60]。Ta₂O₅ 有相對高的帶 3.8-5.3 eV 和介電常數，由於其優 異的材料性質，被認為是下一代 CMOS 元件上替代 SiO₂ 介電質的適當材料，此特性非 常適合用於製造電容器作為記憶存儲器，作為催化劑用於光觸媒應用[90, 91]。又 Ta₂O₅ 有高光學折射率(約 2.2)，可見光的高折射率，這種材料是用於太陽能電池和光波導元 件重要特性[92]，Ta₂O₅ 被使用在 pH 值感測器上，在 EIS (電解液-絕緣體-半導體) 結 構上作為絕緣層，比 SiO₂ 絕緣層的感測性能更優越，不僅具有寬的 pH 範圍，顯示出良 好的 pH 選擇性，低漂移和高耐腐蝕的特性[93, 94]，因此，Ta₂O₅ 可做為 pH 的感測材 料，特別應用在酸性環境中。依表面鍵結模型可知，當 Ta₂O₅ 感測器置入於溶液中，其 表面水解成 Ta-OH 結點群，表面中性的氫氧離子結點可以提供溶液或從溶液中接受質 子(Proton)，其反應主要由溶液 pH 值決定，順向與逆向反應過程如下列反應式：



3.4.2 Ta₂O₅ 薄膜製程

Ta₂O₅ 感測器的結構與製程示意圖，如圖 3-3。以 PET 為基材，在其上方製作鉻 (Chromium) 薄膜作為黏合層，接著再製作金薄膜作為導電電極，最上層為 Ta₂O₅ 感測層， 與氫離子鍵結後，氫離子附著在感測薄膜表面將產生的電位，經由金薄膜電極傳導電流

至 MOS-FET 元件。製程上，首先將 PET 基材裁切成感測器的尺寸(25 mm × 30 mm)，在進行薄膜濺鍍製程之前，以氧氣電漿(Oxygen Plasma)活化 PET 表面與薄膜結合的能力，接著以脈衝 DC 濺鍍(Pulse DC Sputtering Gun)製作厚度 25 nm 的鉻薄膜(Chromium)及厚度 500 nm 的金薄膜(圖 3-3A)。完成金屬層製作後，以靜電膜作為遮罩層，製作感測電極的圖案，貼附於表面上(圖 3-3B)，以射頻濺鍍槍(RF Sputtering Gun)在其上製作 Ta₂O₅ 感測層，製程條件設定為 200 W，時間 60 分鐘(圖 3-3C)。完成後，撕開靜電膜，露出金電極層(圖 3-3D)，直接與插槽連結，並以扁平柔性電線(Flat Flexible Cable, FFC)與 MOS-FET 元件連結。

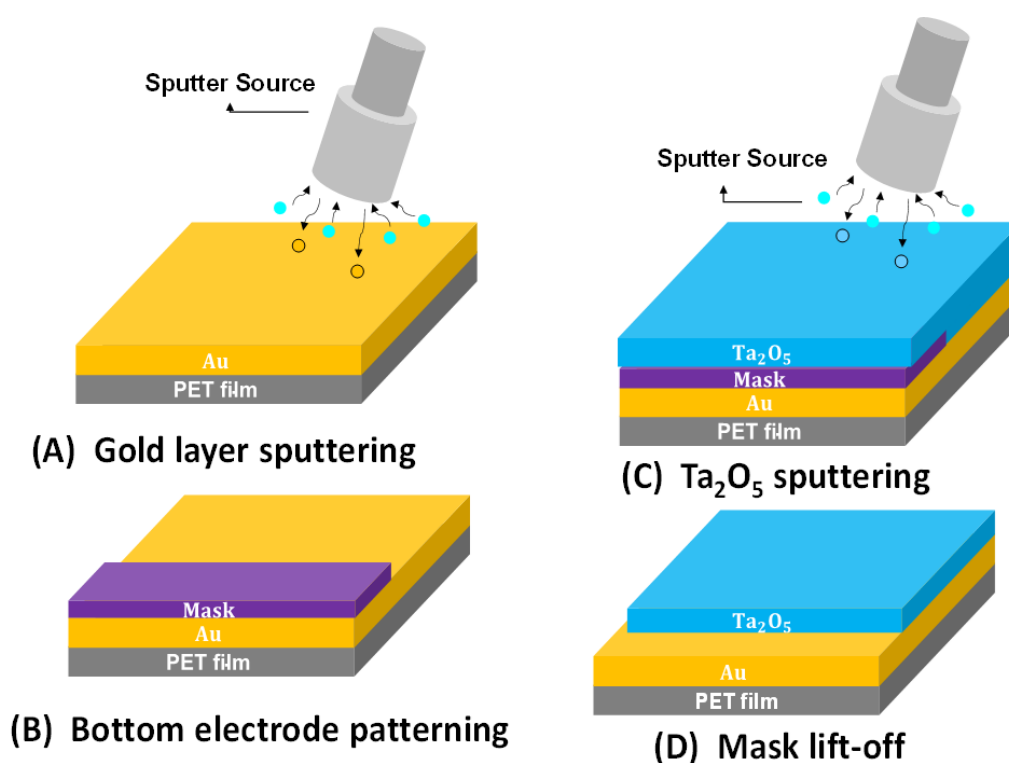


圖3-3 PET上製作Ta₂O₅感測薄膜製程示意圖[95]

3.5 pH 特性量測實驗設計

3.5.1 量測系統架構

pH 感測器性能測試系統，如圖 3-4。感測器電極端(Electrode)以信號線連接至商用 IC 4007 MOS-FET 元件的閘極，MOS-FET 上有 3 組 FET，本實驗以並聯方式以提高電流增益(Current Gain)，將 3 組 FET 的源極(Source Terminal)並聯後連接汲極(Drain Terminal)與接地，另一端連接至 Agilent 4142B 信號分析儀，亦即接腳 3、6 與 10 並連並與感測器連接，接腳 5、8 與 12 並聯且連接汲極，接腳 4、7 與 9 並聯後連接源極。採用 Ag/AgCl 參考電極，參考電極連接信號分析儀，實驗環境溫度設定在 25°C。待測溶液 pH 值的調配是依所需的酸鹼值，將不同比例的鹽酸(HCl)和氫氧化鈉(NaOH)加入於 50ml 去離子水中(DI Water)，並以玻璃電極 pH 量測儀(EZ PL-500，亞洲美勝公司，台灣)確認其酸鹼值。

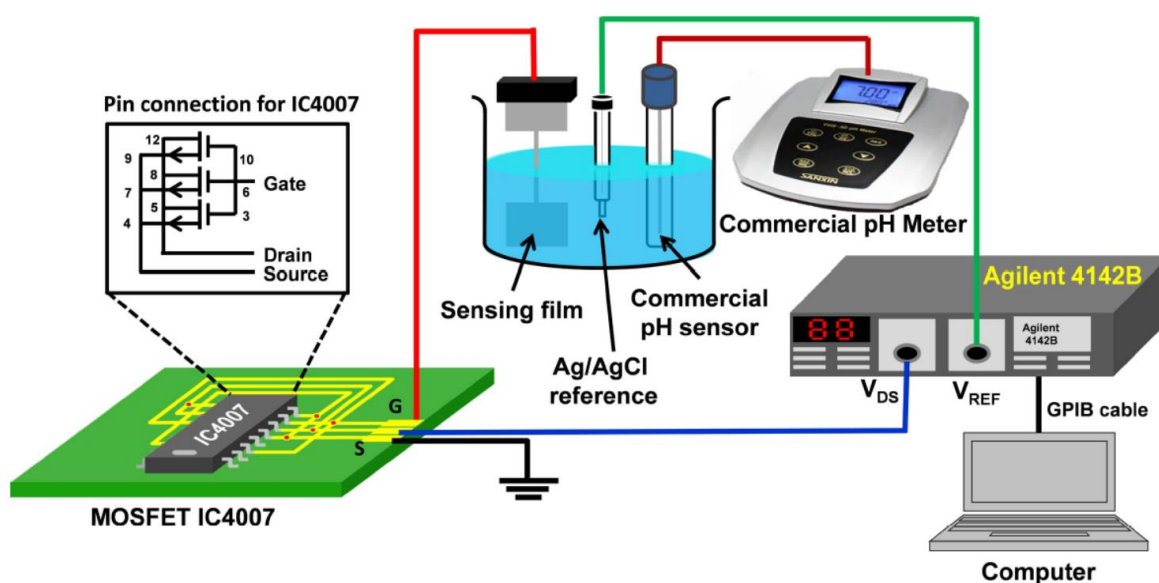


圖3-4 pH特性量測實驗架構[82]

3.5.2 MOS-FET 特性曲線量測與設定

在進行觸控薄膜 pH 性能測試前，尚未將感測器連接至閘極，先求得 IC 4007 元件的 $I_{DS} - V_{GS}$ 特性關係曲線，閘極電壓 V_{GS} 掃描範圍 0~3.5 V，汲極與源極電壓 V_{DS} 掃描範圍 0~2.0 V，可得到汲極電流 I_{DS} 與特性曲線，如圖 3-5 所示， $V_{DS} = 1.0$ V 時，MOS-FET 元件處於飽和狀態區，計算出 IC4007 元件的電流增益為 0.8133 mA/V。在以下氫離子感測性能的量測實驗，設定 V_{DS} 為 1.0 V，參考電極的電壓值為 2.5 V。在不同 pH 溶液中進行酸鹼值量測，觸控薄膜感測器與參考電極(Ag/AgCl)被浸入於待測溶液中，依溶液氫離子濃度將產生相對量的導電電荷，依此特性曲線，得到等效閘極電壓，及汲極電流輸出，可計算出溶液的 pH 值，測量結果即時輸出至電腦紀錄與分析。

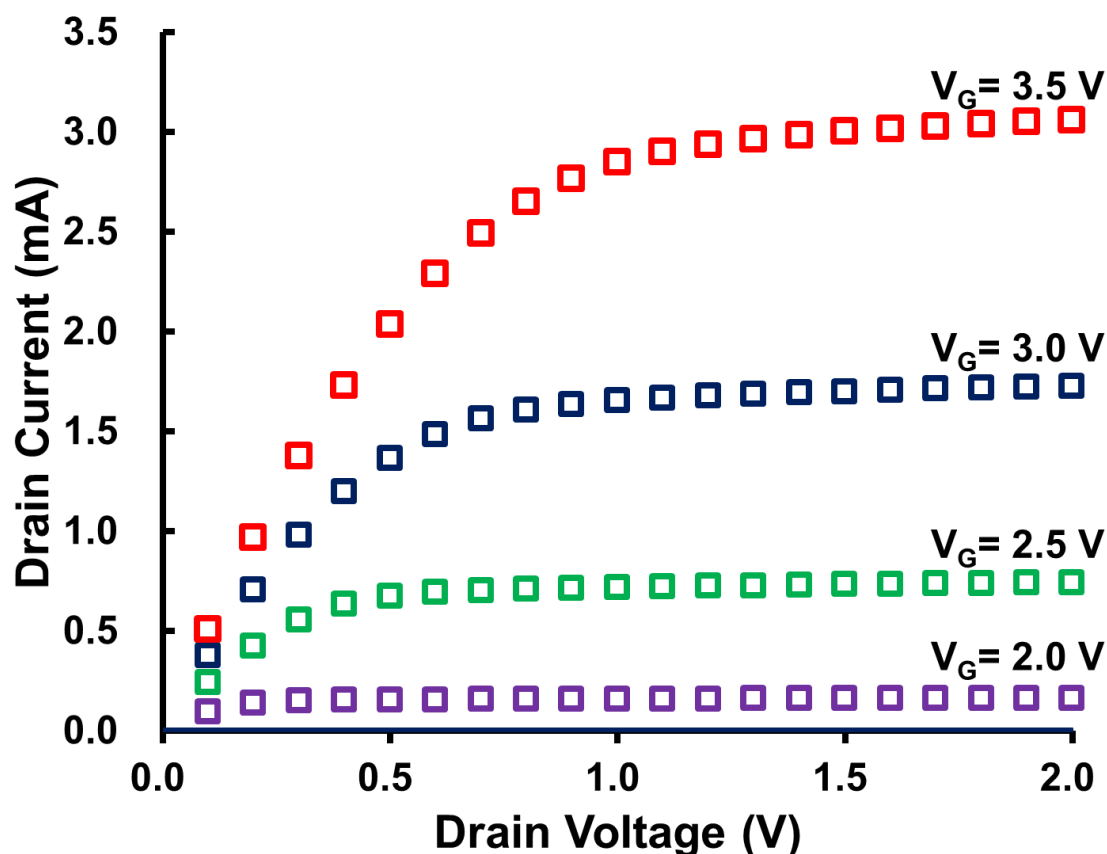


圖3-5 量測IC 4007特性曲線，並設定 V_{DS} 1.0 V及參考電壓 V_G 2.5 V為量測起始值，位於特性曲線的飽和區[82]

3.5.3 感測效能測試項目

高效能感測器須具備高靈敏度、快速反應、高選擇性及穩定性，對開發的 TPF 及 Ta₂O₅/PET 氫離子感測器的測試結果與參考文獻氫離子感測器效能進行比較與分析：

- (1) TPF 的電性分析
- (2) 靈敏度特性分析
- (3) 暫態反應特性分析
- (4) 重複性感測能力
- (5) 長時間穩定性感測能力
- (6) 抗外部離子干擾感測能力
- (7) 感測面積對感測性能影響

第四章 結果與討論

4.1 TPF 的電性分析

4.1.1 TPF 電性與晶體結構關係

TPF 為透明導電膜，主要氫離子感測層為 ITO 薄膜，感測特性與表面片電阻及材料晶體結構有關。ITO 成分為 In_2O_3 和 SnO_2 氧化物，氧化物結構中含有氧原子之缺陷，使自由電子可在這些缺陷中運動，具有導電性，由於自由電子密度不高，具有透光性。TPF 主要規格為導電性和透光率，這兩種特性與鍍層厚度、晶體結構及表面均勻性相關，在相同製程條件下，ITO 鍍膜越厚，表面電阻越小，透光率越低。

表 4-1 為 TPF 考量製造成本的比較表，應用在感測器，產品的 C/P 值為重要考量因素，影響製造成本的因素有材料成本(如:ITO 靶材、氣體等)、設備使用成本(如:濺鍍時間、功率等)及品質成本(如:良率、品級)。相同製程條件下(濺鍍功率、氣體分壓等)，生產速度越快，片電阻值越高，晶體結構無法結晶，形成非晶(Amorphous)結構，隨著生產速率降低，有充裕的時間形成多晶結構在 R2R 製程上，片電阻值也隨著鍍膜厚度增加而降低。做為感測用途，多晶結構比非晶結構晶體品質均勻性及穩定性，比較適合作為感測器。

表 4-1 TPF 電性、晶體結構與製造成本

Sheet Resistance (Ω/sq)	Crystal Structure	Manufactureing Cost Ratio
50-80	Poly-Crystal	1.5~1.8
100-150	Poly-Crystal	1.0
200-250	Poly-Crystal Amorphous	0.8~0.9
> 400	Amorphous	0.7~0.8

圖 4-1 為非晶結構及多晶結構的差異比較，以 TPF 350 及 TPF 220 兩種規格進行比較，觀察 TPF 熱處理前、後片電阻的改變。X 軸為寬度上片電阻值量測點， TPF 350 的鍍膜速度約 5.2 m/min，鍍膜後片電阻值為 $382 \pm 30 \text{ } \Omega/\text{sq}$ ，熱處理後的片電阻平均值 $345 \pm 30 \text{ } \Omega/\text{sq}$ ，因為鍍膜速度快，大都為非晶結構，熱處理後的片電阻值改變有限，僅降低 10%。TPF 220 的鍍膜速度為 3.2 m/min，鍍膜後片電阻值為 $482 \pm 50 \text{ } \Omega/\text{sq}$ ，經過熱處理後的片電阻值為 $230 \pm 20 \text{ } \Omega/\text{sq}$ ，改變量達 52%，由於鍍膜速度降低，晶體結構以多晶為主，經熱處理可以使晶界重新排列，改善其結構缺陷。由製造成本及鍍膜結構比較，100~150 Ω/sq 作為感測器的 C/P 值最高，作為 TPF 感測器的開發標的。

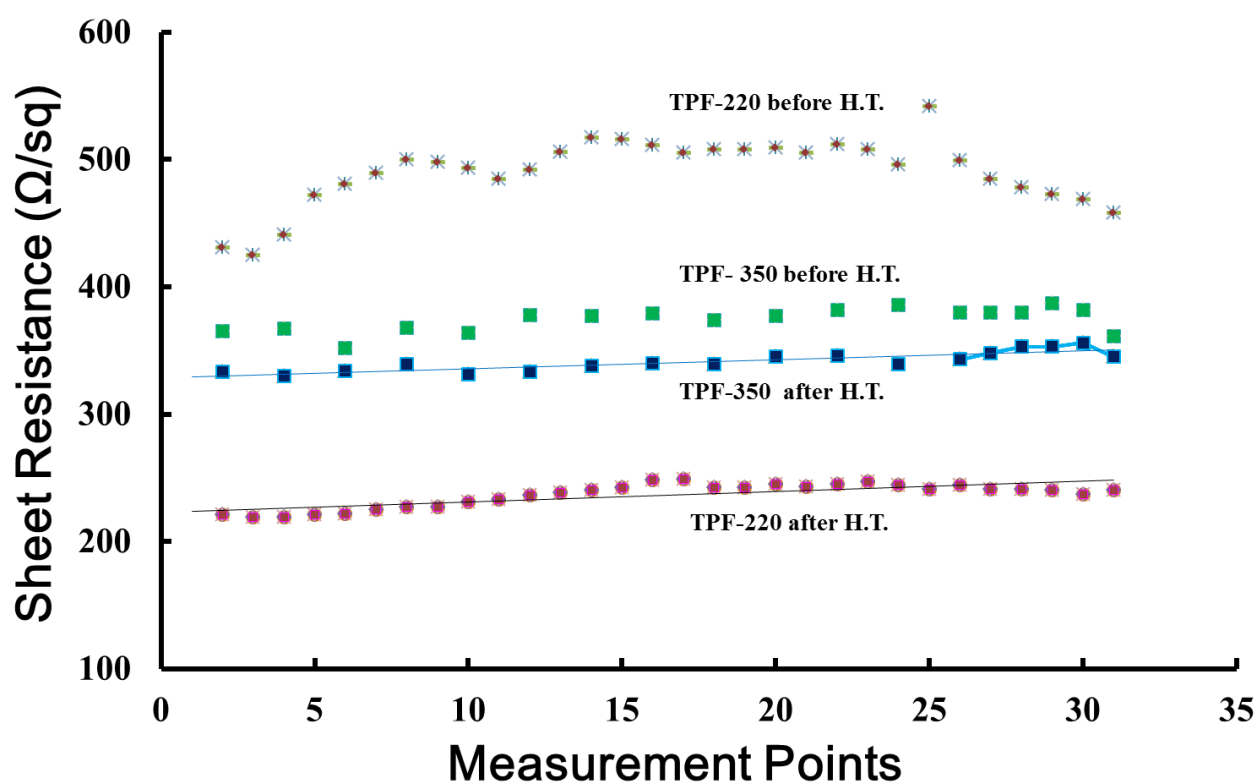


圖4-1 TPF鍍膜後與熱處理後片電阻的改變，TPF 220為多晶結構經熱處理片電阻降低 52%，TPF 350為非晶結構經熱處理片電阻改變不明顯10%

4.1.2 TPF 感測器的電性均勻性

TPF 感測器的電性設定目標為片電阻值 $120 \pm 30 \text{ } \Omega/\text{sq}$ ，圖 4-2 為 TPF 鍍膜後及熱處理後的片電阻分佈。寬度上分為 30 等分進行量測，鍍膜後的片電阻分布在 $350 \pm 50 \text{ } \Omega/\text{sq}$ ，熱處理後片電阻分布在 $110 \pm 30 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 。經過熱處理的片電阻降低 70%。在捲對捲製程中，兩邊界區域的片電阻值變化比較大，在中間區域呈現平均的分佈，熱處理後片電阻值的變化量在 $\pm 30 \text{ } \Omega/\text{sq}$ ，符合工業用標準。

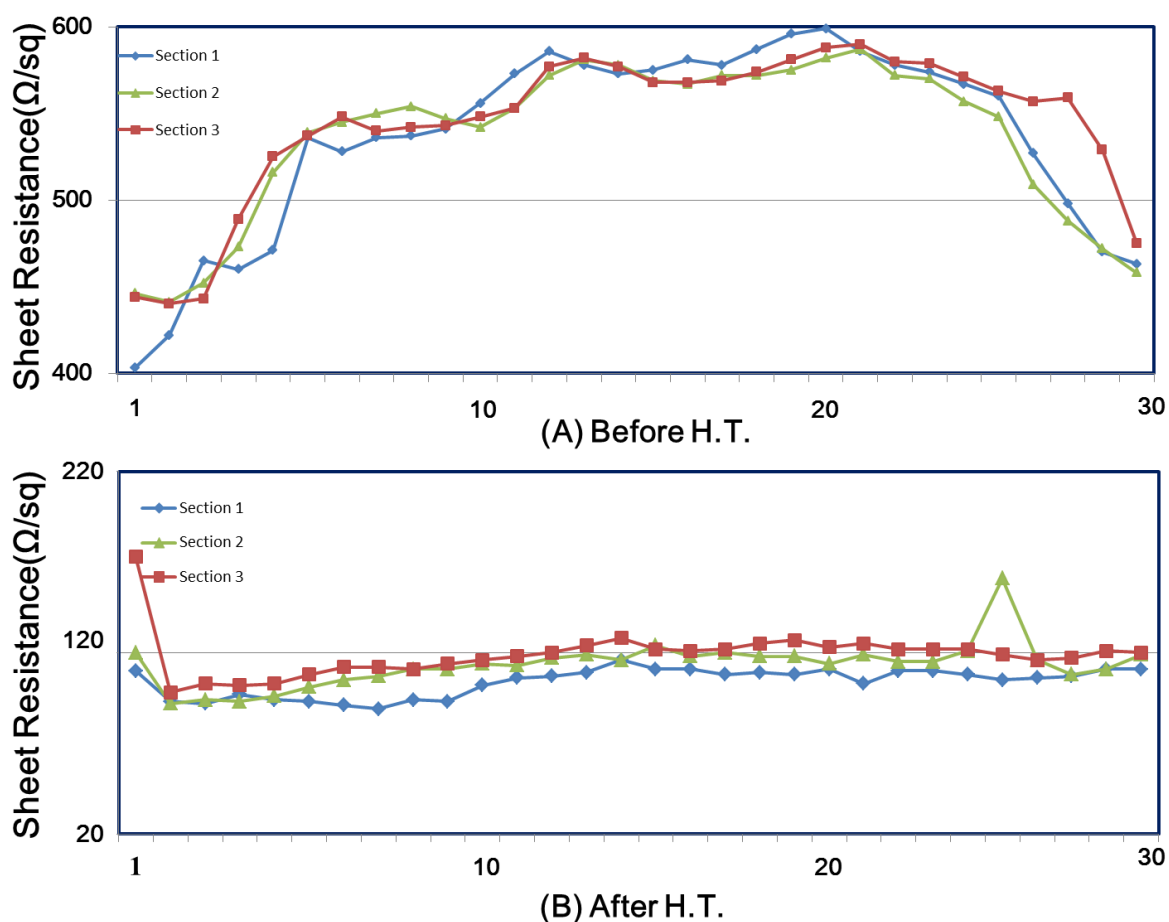


圖4-2 TPF-120 屬於多晶結構，經熱處理後片電阻明顯的降低70%

4.2 靈敏度特性分析

4.2.1 靈敏度指數分析

TPF(8 cm^2)與 Ta_2O_5 (7.5 cm^2)兩種感測器閘極電壓量測結果，如圖 4-3。TPF 感測器於 pH 3-13 溶液中進行測試， Ta_2O_5 感測器於 pH 1-13 溶液中進行測試。靈敏度為溶液中單位 pH 值變化時，對應於閘極電壓的改變量，計算出 TPF 感測器的靈敏度為 59.2 mV/pH ，具備高線性度($R^2 = 0.9938$)，與能斯特方程式的理論值比較幾乎一致。 Ta_2O_5 感測器靈敏度為 24.2 mV/pH ，具備高線性度($R^2 = 0.9782$)。TPF 感測器在溶液酸鹼值小於 pH 3 時，閘極輸出電壓不再增加，感測器呈現飽和狀態，為計算其線性度，圖上顯示 TPF 感測器量測範圍為 pH 3-13， Ta_2O_5 感測器為陶瓷材料，適用更寬的酸鹼量測範圍 pH 1-13。

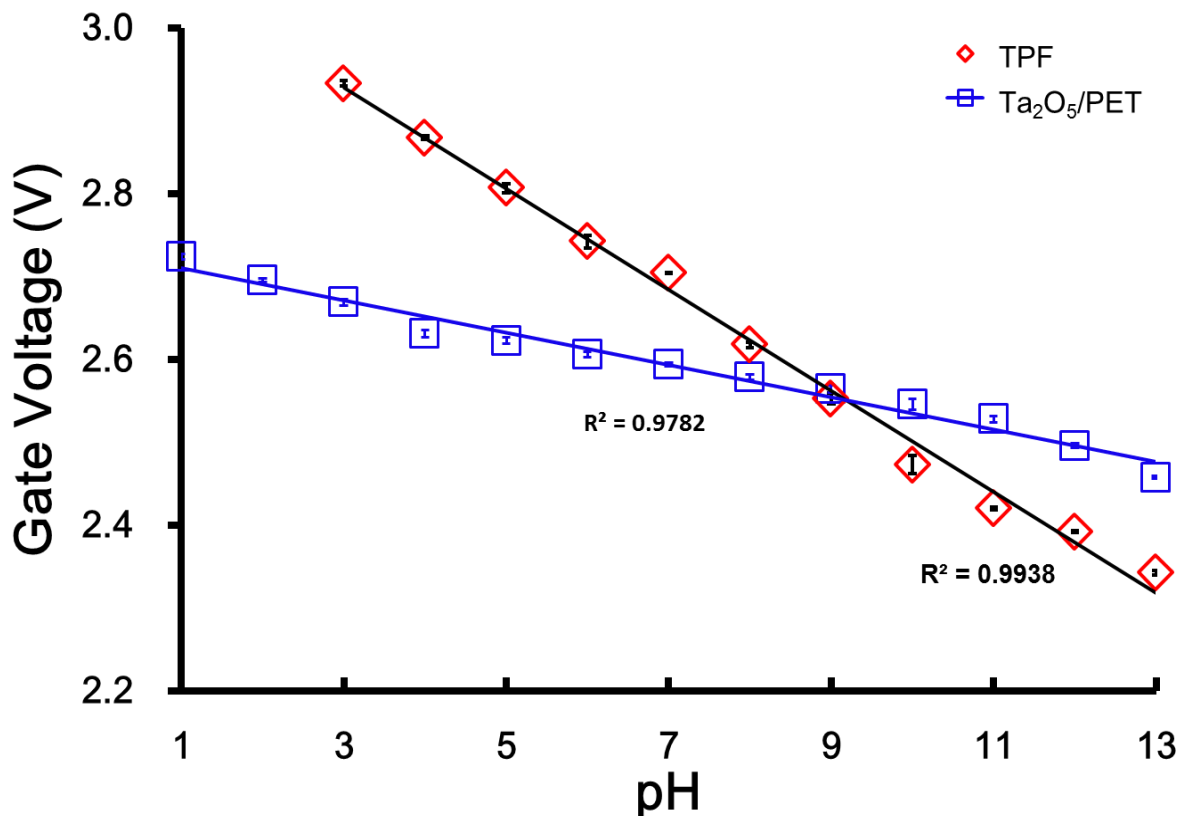


圖4-3 TPF與 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{PET}$ 感測器閘極輸出電壓[82, 95]

Nernst 方程式(式 2-12)表示電壓改變量與溶液中的氫離子濃度為正比關係，可得到感測器的靈敏度(式 2-13)，靈敏度指數 α (0~1)，當其值為 1 時，所得到的值為能斯特理想的靈敏度，在水溶液溫度 25°C (T = 298K)環境中，波茲曼常數為 $k_B=1.38\times 10^{-23}$ ，電子電荷 $q = 1.60\times 10^{-19}$ C，得到靈敏度值約 59.2 mV/pH。影響靈敏度指數主要參數有：電雙層的差分電容 C_{DL} 及電極表面酸鹼緩衝能力 β_{int} ，為非線性的函數，隨著溶液的 pH 值變化。其中電雙層模型的差分電容分佈包含 Stern Layer 與 Diffusion Layer，電極表面對酸鹼的緩衝能力為感測電極表面因應溶液酸鹼變化的反應能力(2-14)，與感測材料有關，將靈敏度指數以式(4-1)表示：

$$\alpha = \frac{1}{\alpha^+ + 1}, \quad \text{其中 } \alpha^+ = \frac{2.3k_B T C_{DL}}{q^2 \beta_{int}} \quad (4-1)$$

若 α^+ 趨近於 0，靈敏度指數 α 趨近於 1，表示感測器靈敏度越高，此時感測器表面電雙層差分電容 C_{DL} 越小越好，而緩衝能力 β_{int} 越大越好。緩衝能力代表感測器承受溶液 pH 快速波動的能力，在不同溶液 pH 值感測器單位面積表面結點數，其值越大表示當溶液酸鹼值改變時，感測器表面產生的結點數目的改變越大。依據 Gouy-Chapman-Stern 模型，其中 Stern Layer 為溶液與感測表面的主要介面層，影響最大，電壓值與電極表面距離為線性關係，其差分電容為定值(式 2-1)。Stern Layer 厚度 H 約 5×10^{-10} m，在電場作用下溶液的相對介電常數 ϵ_r 約 6~11， ϵ_0 為真空介電常數 (8.85×10^{-12} F/m)，Stern Layer 的差分電容約 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [30, 96]。將已知的波茲曼常數 k_B ，電子電荷 q 、溫度(298K)及差分電容代入，得到緩衝能力與靈敏度關係：

$$\alpha^+ = \frac{7.5 \times 10^{16}}{\beta_{int}} \quad (4-2)$$

α^+ 趨近於 0，靈敏度越高，此時 β_{int} 值越高越好。若 α^+ 等於 1， β_{int} 為 7.5×10^{16} (鍵結基團數/ m^2)，靈敏度約為理想能斯特的 50% (29.6 mV/pH)。當 $\beta_{int} \geq 7.5\times 10^{18}$ ， $\alpha^+ \leq 0.01$ ，

感測器的靈敏度指數趨近於 1，接近能斯特理想靈敏度(59.2 mV/pH)。所開發的 TPF 感測器靈敏度與能斯特的理論值一致，顯示 TPF 感測器與氫離子的結合能力非常強，其緩衝能力 β_{int} 約為 $7.5 \times 10^{18} \sim 10^{19}$ (鍵結基團數/m²)。Ta₂O₅/PET 感測器靈敏度為 24.18 mV/pH，其緩衝能力 β_{int} 約為 5.2×10^{16} (鍵結基團數/m²)。IS-FET pH[79]感測器使用 Al₂O₃ 和 Ta₂O₅ 作為氫離子感測層材料，經由理論模型分析，靈敏度分別為 52 mV/pH 及 58 mV/pH，在 pH 7 其 β_{int} 值分別為 6×10^{17} 及 5×10^{18} ，將 TPF 與 Ta₂O₅/PET 感測器的量測結果與理論值進行比較，得到一致的結果，TPF 具有高靈敏度其 β_{int} 值與 IS-FET Ta₂O₅ 相當，如表 4-2。

表 4-2 感測器酸鹼緩衝能力的比較(pH 7)

pH Sensor	Sensitivity	Buffer Capacity (groups/m ²) @pH 7
Al ₂ O ₃ [79]	52 mV/pH	6×10^{17}
Ta ₂ O ₅ [79]	58 mV/pH	5×10^{18}
TPF	59.2 mV/pH	$7.5 \times 10^{18} \sim 10^{19}$
Ta ₂ O ₅ /PET	24.2 mV/pH	5×10^{16}

本研究 Ta₂O₅/PET 感測器靈敏度及 β_{int} 值相對低許多，與 IS-FET Ta₂O₅ 比較，兩者之間的靈敏度相差 1.4 倍， β_{int} 值相差百倍，其原因是兩者製程條件不同，Ta₂O₅ 是高介電(High-k)氧化物，具高耐酸性，使用在 IS-FET 作為閘極氧化層，都採用 CMOS 製程，以 MOCVD 設備沉積薄膜厚度約 150 nm，工作溫度 400~500°C，再加上高於 700°C 的氧氣環境退火處理 5~30 min，晶粒結構由多晶成為斜方晶系結構(Orthorhombic Structure)，才具有高氫離子靈敏度及低偏移量的特性[97]。本研究 Ta₂O₅/PET 感測器採簡單的濺鍍槍(Sputtering Gun)進行薄膜沉積，為低溫製程，晶粒結構屬於非晶系結構，也沒有經過熱處理消除晶界缺陷，因此表面鍵結點密度低，感測的靈敏度也偏低。

4.2.2 緩衝能力與表面淨電荷數

閘極電壓的變化由溶液氫離子在感測器上電雙層表面集結的結果，以 $C = Q / V$ 表示電容與電壓關係， C 為電雙層電容， Q 為電量， V 為電位，Stern Layer 電容為 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。TPF 感測器在 pH 7 的溶液中，其閘極輸出電壓變化量為 0.205 V ，得到電雙層表面電量 Q 為 $4.1 \times 10^{-6} \text{ C}/\text{cm}^2$ ，除以單一電子的電量，其淨電荷數(正電荷-負電荷)約 2.56×10^{13} 個/ cm^2 。TPF 感測器的靈敏度平均為 59.2 (mV/pH) ，1 個 pH 值氫離子濃度改變，表面電量改變為 $1.2 \times 10^{-6} \text{ C}/\text{cm}^2$ ，淨電荷數改變為 7.4×10^{12} 個/ cm^2 。依此方法， $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{PET}$ 感測器在 pH 7 輸出電壓增量 0.094 V ，電雙層表面電量 Q 為 $1.9 \times 10^{-6} \text{ C}/\text{cm}^2$ ，表面淨電荷數 1.2×10^{13} 個/ cm^2 ，圖 4-4 為 TPF 及 Ta_2O_5 感測器閘極等效電壓對應表面淨電荷數的關係。

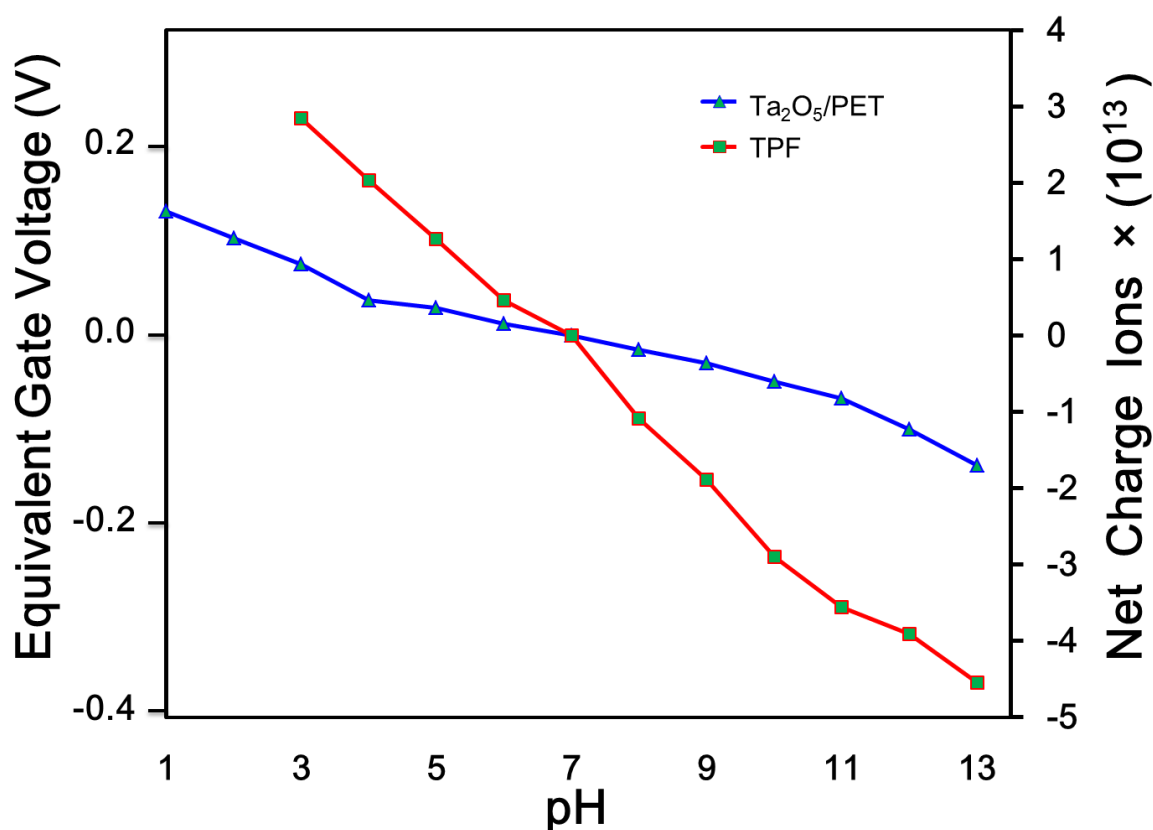


圖4-4 TPF與 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{PET}$ 感測器閘極等效電壓與淨電荷數關係

溶液 pH 7 氫離子與氫氧離子濃度相同，理論上淨電荷數趨近於 0，因為輸入參考電壓(2.5 V)啟動 FET 的影響，造成 pH 7 溶液中有閘極輸出電壓，圖 4-4 為補償此影響，以 pH 7 為零電壓輸出的等效閘極電壓與淨電荷數的關係，得到感測器與溶液正負電荷結合造成的閘極電壓改變。感測器單位面積的結點數(Ns)與感測材料相關，以 TPF 感測器為例，ITO 晶格常數 10.124 \AA (10^{-10} m)[98]，單位面積約有 $5 \times 10^{18} \sim 10^{19}$ 個/ m^2 ，表面淨電荷數與 Ns 比值，可以判別感測器的鍵結能力，圖 4-5 為這兩種感測器在不同溶液的比值，並與參考文獻比較。

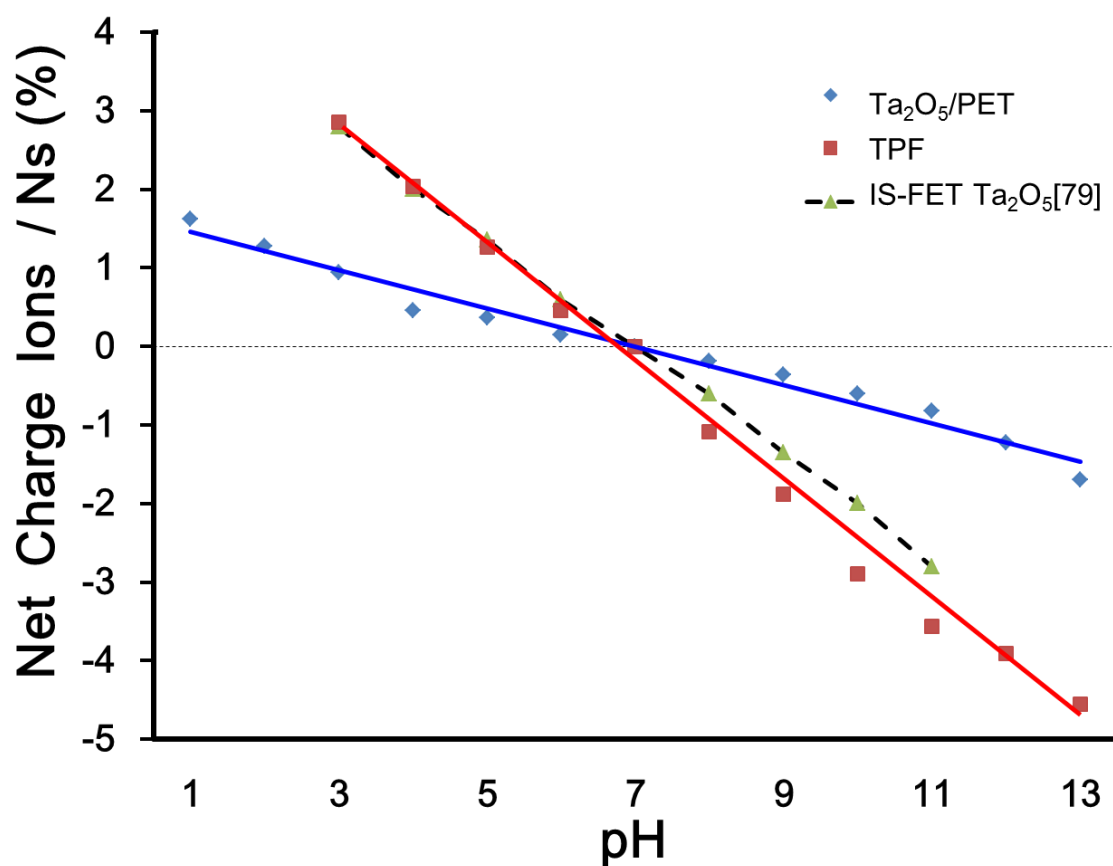


圖4-5 感測器表面淨電荷數佔比

IS-FET Ta₂O₅ 感測器[79]為理論分析模型，在 pH 7 溶液中淨電荷數為 0，依氫離子濃度改變，在溶液中的氫離子與氫氧離子附著量為對稱關係，在酸性溶液中附著氫離子數高於氫氧離子數，隨著 pH 濃度降低，其差值越大，在鹼性溶液中，則是氫氧離子附

著量高於氫離子，pH 7 與 pH 3 或 pH 11 的差值為 2.8% (0.7% / Δ pH)。將 TPF 與 Ta₂O₅ 兩種感測器依上述方法進行補償，使 pH 7 淨電荷數為 0，以方便與文獻進行比較，TPF 感測器在 pH 3 與 pH 11 相差 6.41% (0.8% / Δ pH)，比 IS-FET Ta₂O₅ (0.7% / Δ pH) 高。Ta₂O₅/PET 在 pH 3 與 pH 11 相差 1.762% (0.22% / Δ pH)，此比值與感測器靈敏度表現一致，可作為感測能力評比指標。

4.2.3 感測器性能比較

TPF 感測器效能明顯優於 Ta₂O₅/PET 感測器，其緩衝能力值高出許多。由表面鍵結模型分析，Ta₂O₅ 屬於陶瓷材料，感測薄膜與氫離子鍵結能力弱，其原因包含薄膜材料的導電性、與氫離子氧化還原反應的能力，感測薄膜在溶液中產生表面鍵結點的密度，及表面品質等因素。TPF 感測器為多層膜結構 (ITO/ SiO₂/ Nb₂O₅)，其中 SiO₂ 與 Nb₂O₅ 薄膜在觸控薄膜的主要目的為增加光學匹配性並增加層膜間的黏著力。在製程上若直接將 ITO 濺鍍在 PET 基材上，由於黏著力的因素，造成 ITO 薄膜品質不穩定、不均勻，也會大幅降低其光學穿透率。由於 Nb₂O₅ 薄膜位於 SiO₂ 薄膜的下方，SiO₂ 為高介電材料，使得 Nb₂O₅ 不直接與待測溶液接觸，因此 Nb₂O₅ 對於感測器的影響只局限於導電性，並不直接影響感測性能，ITO 層為多層膜結構主要的導電層。ITO 為透明導電層，本身即具備優異的導電性，氧化物中含氧原子缺陷，使自由電子可藉由此傳導，濺鍍過程中，腔體含氧量因抽真空等因素不足，需提供適當氧氣維持鍍膜品質，而製程中的氧氣分壓，與鍍膜的面電阻相關，過高的氧氣分壓將使氧化物中的氧原子缺陷減少，影響電子傳導，此時面電阻將隨氧氣分壓增加而提高。另外，增加鍍膜厚度，提高電子傳導空間，將使得面電阻隨著降低。影響 ITO 面電阻有許多因素，上述氧氣分壓及鍍膜厚度為其中的重要參數[99]，觸控薄膜面電阻越低，電子傳導能力越快，元件功率的消耗越低，為未來 ITO 薄膜的發展方向，惟若是以增加薄膜厚度來降低面電阻，將增加製造成本。在陽極化處理的氧化鋁 (AlO) 及 SnO₂ 濺鍍薄膜作為感測器的研究中，比較低的面

電阻值薄膜，具有比較高靈敏度及穩定的氫離子檢測能力[100]。ITO/PET 感測器[69]採用捲對捲濺鍍製程製作，其面電阻與靈敏度之關係，在面電阻 100~400 Ω/sq ，氫離子靈敏度為 50~45 mV/pH。其中面電阻 100 Ω/sq 時，其平均靈敏度在 pH 2~12 ($S = 50.1$ mV/pH, $L = 99.0\%$)，但靈敏度明顯區分為兩段，在 pH 2-8 ($S = 60.2$ mV/pH, $L = 99.9\%$)，在 pH 8-12 ($S = 34.4$ mV/pH, $L = 99.4\%$)，兩個區段雖具有高線性度，但靈敏度相差大，該感測器在酸、鹼溶液中有不同的斜率，此特性不利於應用面。對比 TPF 感測器的面電阻為 110 Ω/sq ，從靈敏度量測結果比較，此面電阻值適合做為氫離子的感測，性能亦優於該感測器。製程上雖然採用相同的感測材料，但採用不同的製程方式就會影響 pH 感測電極的感測能力，在捲對捲製程中，影響薄膜品質的因素很多，而薄膜品質與感測效能息息相關，例如：濺鍍的功率、傳輸速度、薄膜層積速度、冷卻溫度、反應氣體供應、靶材磁場分佈、熱處理...等[85, 86, 99]。

表面鍵結模型描述金屬氧化物表面的鍵結模型，當感測器也可以其組成材料的成分，分為兩種鍵結模型，例如：作為 IS-FET 氫離子感測電極的氮化矽(Si_3N_4)，在 EIS (Electrolyte-Insulator-Semiconductor) 架構下，其表面鍵結可以分為 Si-OH 及 Si-NH₂ 兩種[31, 101]，此感測器的靈敏度等特性，與這兩種鍵結點總數 N_s 及其比值相關，可以經由理論分析得到這兩種節點數比值與氫離子感測靈敏度之關係，進而回饋於製程上。參考上述分析模型，ITO 成分為 90 wt% In_2O_3 (約 74% In, 16 % O_2 及 10 % SnO_2)，因此表面鍵結有兩種模型，即 In-OH 及 Sn-OH 兩種，從重量佔比，In-OH 的鍵結數多於 Sn-OH 的鍵結數，正電價的銦離子是強還原劑，與氫離子容易產生氫化物， SnO_2 也不易氧化，在酸性溶液中容易取代氫離子。有許多的研究以 SnO_2 為氫離子感測材料，都有相當高的感測能力，幾近於能斯特理想靈敏度[62]。由材料元素的特性分析，TPF 以 ITO 為感測器，具有高表面鍵結能力，當 TPF 感測器置於溶液中，表面能夠快速產生鍵結點，這些節點都能與氫離子快速結合，藉由內部自由電子傳導通路，快速將電流傳至閘極。

Ta₂O₅ 很早就被研究作為 pH IS-FET 的感測材料，其感測薄膜具有不易氧化及抗酸鹼的特性，在靈敏度及快速反應性能上，比其他氧化物(SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, Si₃N₄ 等)表現更好，也具有長時間低偏移(long time low drift)的優點。例如 Ta₂O₅ 用在 EIOS (Electrolyte-Ion Sensitive Membrane-Oxide-Semiconductor)架構上，製作現場的 pH 感測器，用在酸性環境中(pH 1~10)，以電化學阻抗頻譜(Electrochemical Impedance Spectroscopy)及電容-電壓法(Capacitance-Voltage Method)，以能斯特方程式驗證靈敏度達 56.19 mV/pH[102]。Ta₂O₅ 的表面結點為 Ta 及 O，因此增加節點數或表面活性，可以增加氫離子附著，提升單位面積的電荷密度，並且加速感測反應速度。Ta₂O₅ 感測薄膜 [36]，在供應氧氣量的環境下進行熱處理(400°C for 1 hr)，一方面改善 IS-FET 多層薄膜的結晶密度及晶界的缺陷，降低元件的漏失電流(Leakage Current)，減低元件長時間感測的偏移值，一方面增加表面 O 節點數，提高 O/Ta 節點比值。處理後其感測能力在 pH (2-12)，具有高靈敏度 58-59 mV/pH、快速反應能力(約 0.3 sec)及長時間低偏移量(0.03-0.05 pH/day)。本研究的 Ta₂O₅/PET 感測器量測範圍為 pH (1-13)，其適合於耐酸環境中，具有高線性度，文獻沒有以軟性基材(如 PET)製作 Ta₂O₅ 感測器，在製程上必須考量軟性基材特性，採用低溫濺鍍製程，因此材料結晶的不完美，加上陶瓷材料特性，表面鍵結能力弱，不具高載子傳導能力，使得其感測能力無法媲美 TPF 感測器，但是 Ta₂O₅ 感測器具有酸鹼量測範圍廣的特點，適合於電鍍廢水等高酸性溶液檢測。

4.3 暫態反應特性分析

4.3.1 暫態量測結果分析

圖 4-6 為 TPF 感測器的暫態反應曲線，可觀察感測器與氫離子氧化還原反應速度。實驗中以 pH (5, 7, 9) 等 3 種溶液為測試對象，取樣頻率為 100 Hz。暫態反應的測試程序是將感測器連結至閘極，分別提供參考電極及汲極-源極固定的電壓，此時尚未開始量測，待系統穩定，亦即當汲極-源極電流歸零時，將感測器置入待測溶液中，並記錄時間反應曲線，可看出在這 3 種溶液中，TPF 感測器都在 1 秒內快速達到穩定狀態。Ta₂O₅/PET 感測器的反應並沒有如 TPF 感測器快速，在 pH (1, 4, 7, 10, 13) 等溶液中測試，約在 8 秒達到穩定狀態。

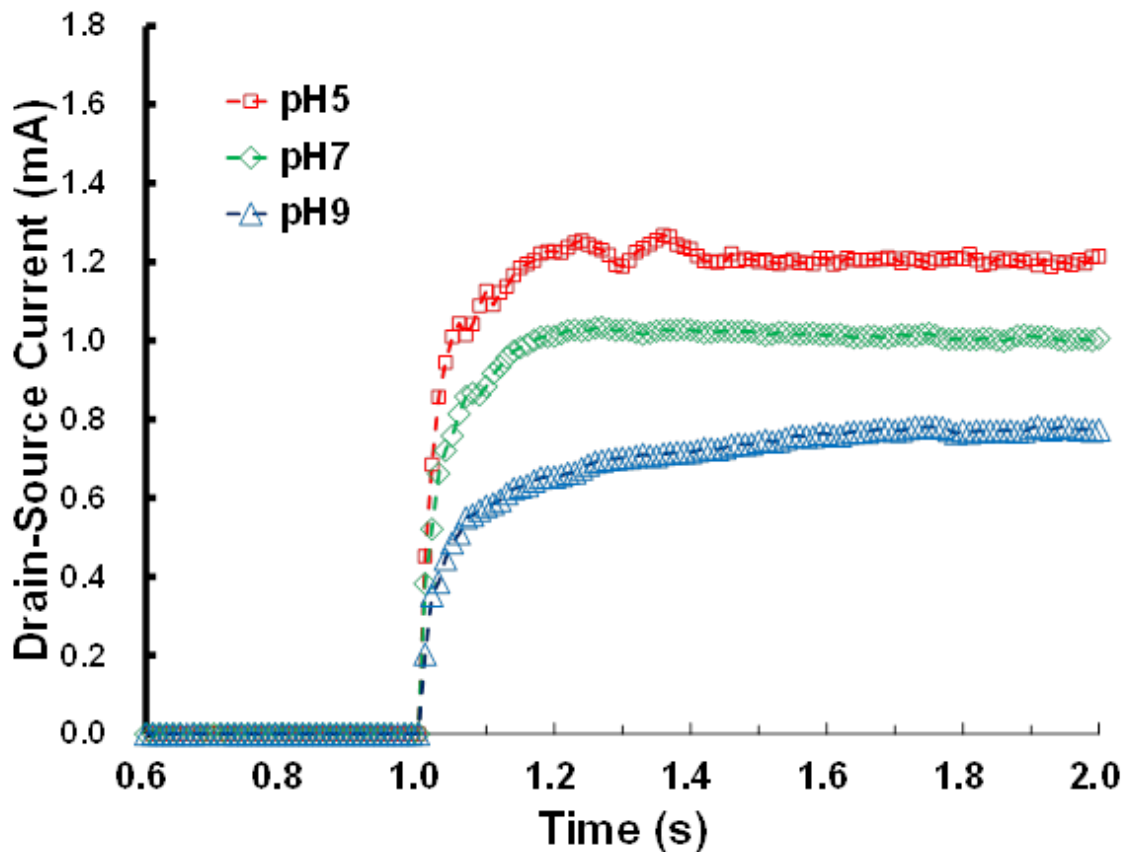


圖4-6 TPF感測器的暫態反應[82]

TPF 感測器的反應從乾的狀態到溶液中在 1 秒內達到穩定值，其反應上升速度非常快，其中在 pH 7 溶液中，輸出反應於 0.2 秒即達到穩態，在 pH 5 溶液中反應呈現小幅震盪，但在 0.4 秒即達到穩態，在 pH 9 溶液中，穩定趨近目標值，約 0.8 秒即達到穩定狀態，量測結果顯示 TPF 感測器與氫離子快速反應，表面鍵結能力強。由圖 4-3 得知 TPF 感測器的 0 電位改變介於 pH 9、10 之間，亦即此時只有參考電壓 2.5 V 施加於閘極，由圖 3-11 IC 4007 特性曲線可以得到，當 $V_G = 2.5$ V 時，其 I_{DS} 輸出電流為 0.75 mA，與圖 4-6 中 pH 9 溶液中的 I_{DS} 電流輸出值相近。由上述圖中的輸出值互相比對，可以確認系統量測的可靠度。

從電雙層模型，電流強度(安培)為單位時間 t(秒)的表面電量(庫倫)， $I = Q/t$ ，TPF 感測器在 pH 7 的溶液中，所量測的閘極輸出電壓變化量為 0.205 (V)，感測器單位面積的電量 Q 為 3.65×10^{-6} C/cm²，反應時間約為 0.2 秒，其電流值為 7.3×10^{-5} (A)，在 pH 7 溶液中 TPF 感測器量測之汲極-源極電流值約為 3×10^{-4} (A)。感測材料的導電率有助於感測器快速反應的能力，導電率與載子遷移率有關，高載子遷移率提升電流傳導速度。TPF 感測器的 ITO 感測薄膜組成為 In₂O₃ 氧化物，參雜 SnO₂，兩者以 90:10 % 比率組成具有最低電阻比及高光穿透率，In₂O₃ 晶格中，一個氧空缺可以產生二個導電電子，加入 SnO₂ 可以多產生一個導電電子，具有高載子濃度約 $10^{18} \sim 10^{19}$ /cm³，優於其他金屬氧化物，低於金屬載子濃度約 $10^{22} \sim 10^{23}$ /cm³。TPF 的表面電阻值越低，其傳導效果更佳，本研究的表面片電阻值為 110 Ω/sq，若要再降低片電阻，其方法包含增加 ITO 薄膜厚度，相對增加製造成本，從量測結果可知所採用的 TPF 規格已經具有高氫離子感測效能。

4.3.2 感測器性能比較

Ta₂O₅ 感測器[36]在氧氣(O₂)熱處理後具備快速反應，以三種溶液(pH 4, 7, 9)進行測試，感測器從乾的狀態置入於溶液中，達到 90 % 的反應時間，在 pH 4、7 約 0.3 秒，在 pH 9 約 2 秒，在這 3 種溶液中的反應曲線相當一致。此 Ta₂O₅ 感測器為陶瓷材料，反應速度快的原因是在 O₂ 氣氛下熱處理後，表面增加充分的 O 節點，能夠與氫離子進

行鍵結。另外在低氫離子濃度(pH 9)，以指數曲線趨近至目標值，因為溶液中氫離子的數量減少，反應時間也高濃度溶液中反應時間長。IrOx 感測器[64]也具有快速反應的能力，感測器從乾的狀態到置入於溶液 pH 4 中，在測量值達 90%時，其反應時間為 0.8 秒，該反應曲線呈現尖峰後指數下滑，趨於穩定則需約 25 秒。

暫態反應曲線可以 PID 控制曲線作描述（比例-積分-微分控制器），PID 為工業上常見的回饋控制模型，控制器把收集到的數據和一個參考值進行比較，持續新的輸入值讓系統的數據達到參考值。感測器與溶液構成量測系統，在不同氫離子濃度溶液中，有不同的反應特性，感測器表面鍵結點與氫離子或干擾離子不斷的進行著氧化還原反應，最後趨近於穩定狀態，因此其反應曲線與 PID 控制曲線一致，可以區分為比例、積分與微分三種反應曲線，其振盪反應特性與感測器及溶液質相關，由參考文獻中，都可以發現這三種反應曲線。將所開發的 TPF 感測器與其他研究的感測器進行性能比較，如表 4-3 所列，TPF 感測器不僅在具有較高的靈敏度，也具有快速反應的能力。

表 4-3 感測器靈敏度及反應能力比較

pH Sensor	pH	Sensitivity	Response Time
Ta ₂ O ₅ [36]	1-13	58-59	0.3~2 s (90%) @ pH 4, 7, 9
ZnO[60]	2-12	38.0	N/A
SnO ₂ [62]	2-12	59.2	N/A
PtO ₂ [68]	2-12	55.0	30 s (95%) @ pH 2.2 to 7.0
TiO ₂ [65]	1-11	58.7	N/A
IrOx[64]	1-11	51.1	0.8 sec (90%) @ pH 4
ITO [103]	2-12	53.0	N/A
TPF	3-13	59.2	0.2~0.8 s (100%) @ pH 4, 7, 9
Ta ₂ O ₅ /PET	1-13	24.2	8 s (100%) @ pH 1, 4, 7, 10, 13

4.4 長時間穩定性量測

4.4.1 長時間量測結果分析

圖 4-7 是 TPF 感測器長期穩定性測量的結果，測試方法為將感測器長時間置入於溶液中進行量測，以量測輸出電壓的偏移量，來評估感測器的穩定性。將感測器分別置於酸性(pH 4)、中性(pH 7)及鹼性(pH 9) 等 3 種溶液中，量測時間 15 分鐘。計算其輸出值的變異係數(Coefficient of Variation, C.V. = 標準差/平均值)，分別是酸性溶液(pH 4) 為 0.896%，中性溶液(pH 7)為 0.747%，及鹼性溶液(pH 9)溶液 0.939%，輸出值沒有明顯的差異變化，並沒有因長時間的量測而降低其感測能力，TPF 感測器具有很好的長時間量測的穩定性。

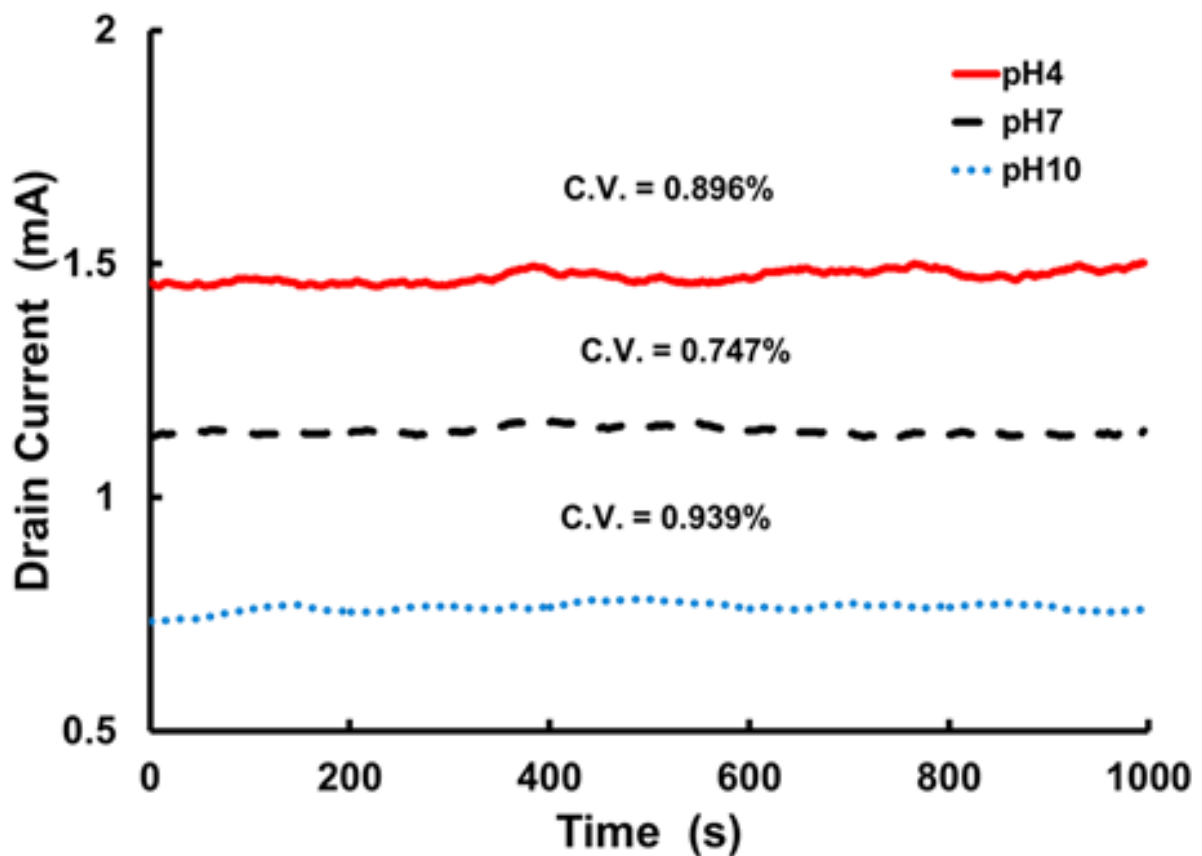


圖4-7 TPF感測器穩定性量測(1,000 sec)[82]

TPF 感測器是使用工業級觸控薄膜的生產製程，感測器設定目標為拋棄式應用，由先前量測結果可知 TPF 傳感元件的響應時間非常快速 (< 1 秒)，本實驗進行的穩定性量測為 15 分鐘，為響應時間的 900 倍。由量測結果，可知 TPF 感測器在酸性、中性或鹼性溶液中，長時間量測呈現穩定輸出值，當將 TPF 感測器置入在 pH 2 的溶液中進行測試，經過長時間量測後，得到的電壓輸出結果並不理想，從元件表面上可以看出已有微量表層不完整的現象，研判並非是 ITO 或 Nb_2O_5 或 SiO_2 等薄膜層受到酸性溶液腐蝕，而是基材上之膠合層(Adhesion Layer)受到侵蝕，為共聚酯(Co-Polyester)高分子層，膠合層的功能為濺鍍製程中，為使 Nb_2O_5 容易附著於 PET 基材上，受到侵蝕後，造成多層膜結構受到破壞，因此測試時，造成輸出電壓偏移現象。

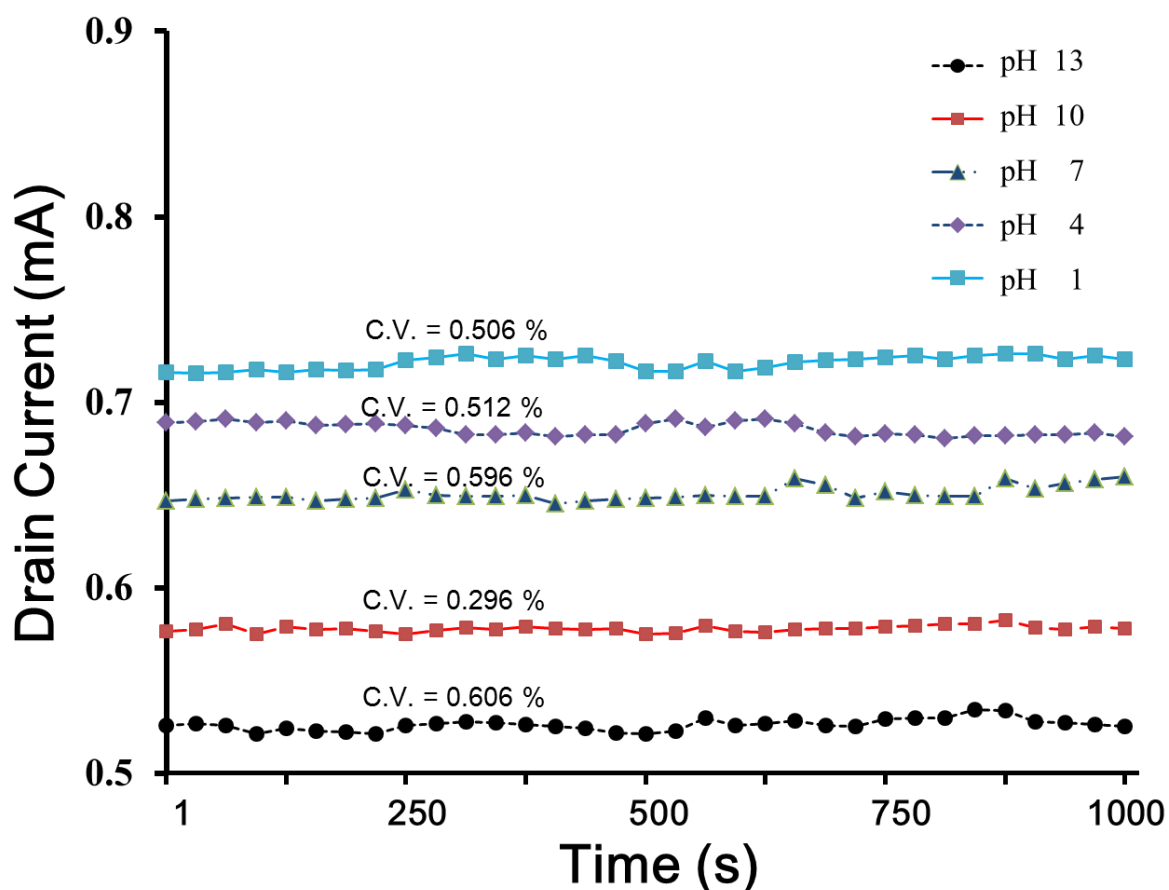


圖4-8 Ta_2O_5/PET 感測器穩定性量測(1,000 sec)

圖 4-8 是 Ta₂O₅ 感測器長期穩定性測量的結果，分別是酸性溶液(pH 1, 4)，中性溶液(pH 7)，及鹼性溶液(pH 10, 13)，每次測試時間為 15 分鐘量測過程中沒有明顯變動，計算其汲極電流輸出值的變異係數(C.V.)皆小於 1%，Ta₂O₅ 感測器也同樣具有很好的長時間量測的穩定性。量測後觀察其表面，沒有明顯的品質異常，由陶瓷材料特性，可知 Ta₂O₅ 原本就具有非常好的防腐蝕性能。製作時，在 PET 上先製作厚度 25 nm 的鉻薄膜，在其上為厚度 500 nm 的金薄膜，因為這兩種材質，都有防腐蝕特性，因此在高酸性的溶液中，結構沒有受到破壞。

4.4.2 感測器性能比較

常用的玻璃電極氫離子感測器的檢測方式，待測溶液的氫離子透過離子選擇膜，使得薄膜內外兩邊產生電壓差，通常需要較長的時間達到穩定(> 10 sec)。尤其在高酸、鹼溶液中，感測薄膜可能在液體中產生化學反應，例如腐蝕現象，使得感測薄膜變薄，或部分區域的薄膜剝落，將造成量測的輸出電流出現浮動不穩定現象，以至於無法得到正確的酸鹼值。EG-FET 感測器長期使用上，由於其感測層表面受到溶液中其他離子附著，或酸、鹼溶液化學侵蝕，造成表面節點數減少，將使得感測性能衰減。若因為感測器容易受到酸鹼溶液的影響，將降低感測器有效使用期，而提高更換感測器的頻率，以致增加使用成本。ITO/PET[69]感測器進行長時間測試，測試方式為每天重複性量測，每次量測後烘乾，存放於室溫中環境，量測 55 天的靈敏度曲線，靈敏度持續變化而維持在 45 mV/pH，線性度 98.5%，另外，置於 pH 4, 7, 10 溶液中各 12 小時，其變異量為 0.22 mV/min(0.4%)。感測器經過 12 小時長時間量測，其輸出變異量小，穩定性高，由靈敏度變化可知，感測器的靈敏度會隨著時間而遞減，靈敏度由 50.1 mV/pH，L = 99.0%，降低為 45 mV/pH，L = 98.5%。Ta₂O₅[36]感測器長時間測量(60 天)的量測曲線，在 pH 7 溶液中，經過 O₂-400°C 熱處理後具有最佳感測效能，長時間的衰減量為 0.03~0.05

pH/day。IrOx/PI[64]感測器量測時間為 250 秒，輸出電壓值變化量為 ± 0.3 mV 和 ± 1 mV 之間，相當於 0.2%。表 4-4 為本研究兩種感測器與其他氫離子感測器之穩定性能比較。

表 4-4 氫離子感測器之穩定性能比較

pH Sensor	pH	Gate Voltage Variation (%)	Test Condition
Ta ₂ O ₅ [36]	1-13	0.1%	pH 7 (1 day)
SnO ₂ [62]	2-12	0.7~2.4 %	pH 2.07~11.58
TiO ₂ [65]	1-11	3 %	pH 7 (12 hours)
IrOx[64]	1-11	0.2%	pH 1.5 ~ 12.1 (250 sec)
ITO [69]	2-12	0.4%	pH 4,7, 10 (12 hours)
TPF	3-13	1 %	pH 4,7,10 (1,000 sec)
Ta ₂ O ₅ /PET	1-13	1 %	pH 1,4,7,10,13 (1,000 sec)

4.5 重複性感測能力

4.5.1 循環量測結果

感測器的重複特性測試，係以感測器經過週期性循環測試，經過多種不同濃度溶液的系列測試後，在同樣濃度的溶液中，測量其輸出電流或電壓的變化量。圖 4-9 為 TPF 感測器循環測試的結果，測試流程為 pH 3→ pH 5→ pH 7→ pH 9→ pH 11→ pH 13→ pH 11→ pH 9→ pH 7，在每溶液中的測試時間為 300 秒，完成目前溶液測試後，直接將感測器取出，立即浸入下一個檢測溶液中，感測器表面沒有經過任何清洗程序，因此感測器表面殘留些許的溶液進入下一個不同濃度溶液中，整體溶液的變化量小於 2%，在溶液 pH 7，循環中經過 2 次的量測，這 2 次的反應表現相當一致，其測量值的變化量為 1.83%。

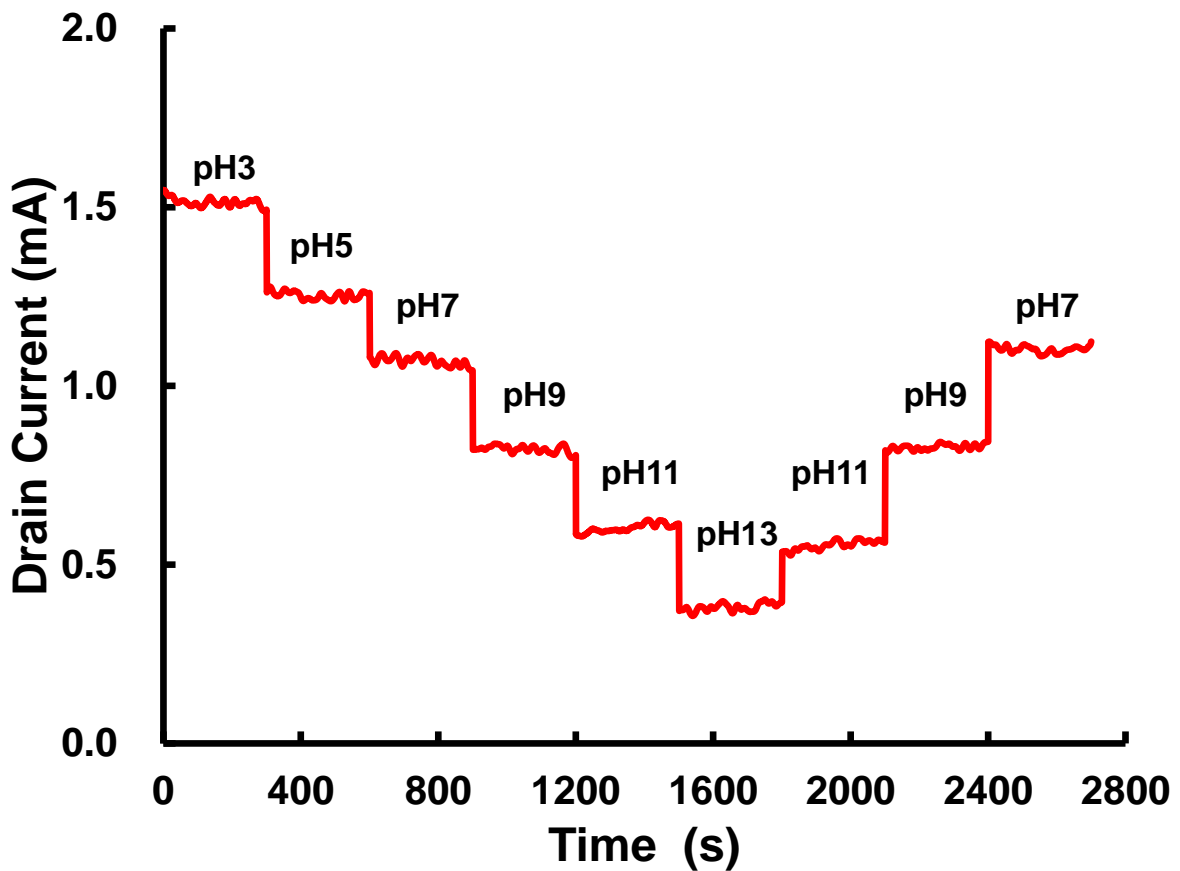
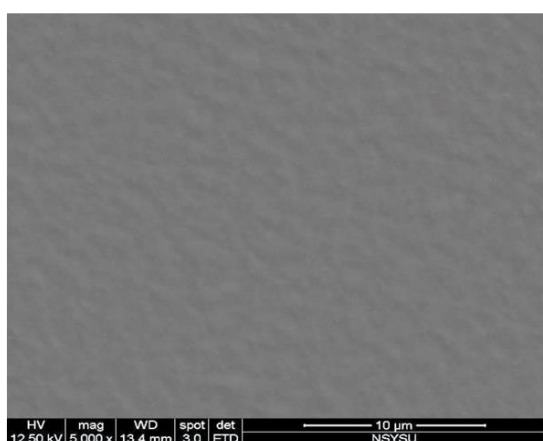
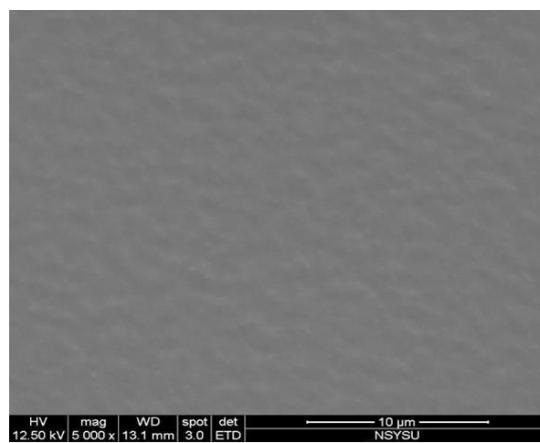


圖4-9 TPF感測器循環測試結果[82]

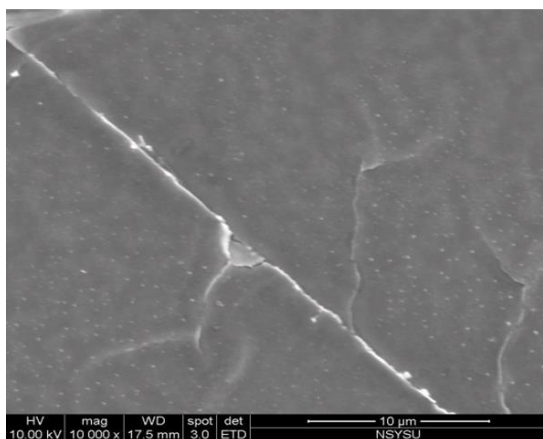
將 TPF 感測器持續進行上述循環測試，圖 4-10 (A)、(B)為 TPF 感測器在使用前及在經過 60 分鐘循環測試後的 SEM 影像(5,000 X)，60 分鐘後其表面結構沒有明顯變化，也沒有氧化膜出現裂縫的痕跡，在高倍率顯微觀察下，與測試前影像幾乎一樣。圖 4-10(C)為使用 180 分鐘後的表面，已出現裂痕。圖 4-10(D)為 360 分鐘後影像，已有片狀薄膜脫落。在此長時間循環測試後，主要破壞表面的金屬氧化層。金屬氧化膜的破壞是與酸性溶液產生化學反應的結果，推論是在多層膜濺鍍過程中，薄膜間的溫度差或不均勻，使得感測器表面產生微裂痕(如:Crack)，酸性溶液由此裂痕為起點與氧化層反應，並沿著晶界擴大，最後使得片狀氧化膜剝落。



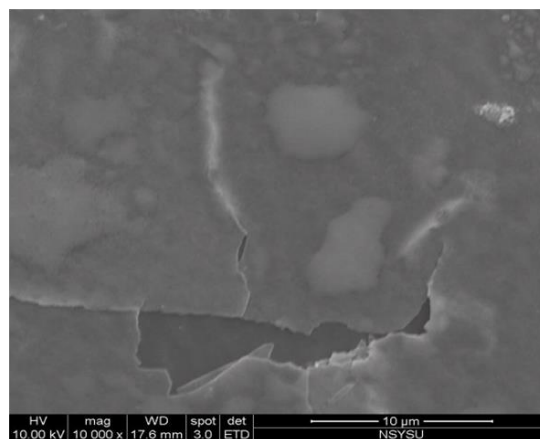
(A) Before Test SEM(5000X)



(B) 60 min SEM(5000X)



(C) 180 min SEM(5000X)



(D) 360 min SEM(5000X)

圖4-10 TPF感測器使用前及循環測試60、180及360分鐘的SEM影像

圖 4-11 為 Ta₂O₅ 感測器循環測試的量測結果，測試流程為 pH 7→ pH 5→ pH 3→ pH 1→ pH 3→ pH 5→ pH 7→ pH 9→ pH 11→ pH 13→ pH 11→ pH 9→ pH 7→ pH 5→ pH 3→ pH 1→ pH 3→ pH 5→ pH 7，每一次的測試時間為 300 秒，顯示每一次的平均值，共進行 3 次循環測試。在不同 pH 值溶液中，其輸出的變化量均小於 2%，其中在 pH 7 溶液中每次循環測試有 3 次量測，平均變化量為 0.37%，在 pH 1 溶液中變化量 0.2%，在 pH 11 變化量為 0.27%。

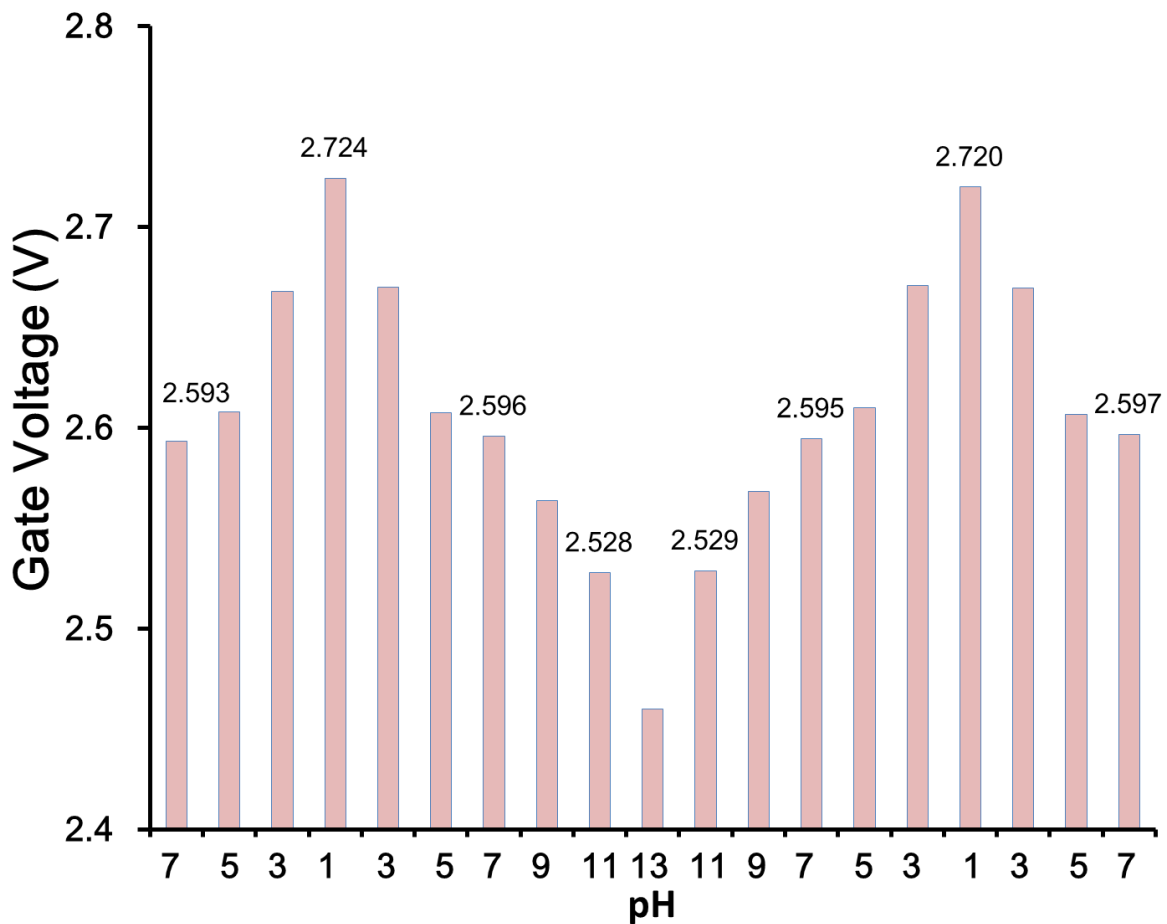


圖4-11 Ta₂O₅ 感測器循環性能測試

4.5.2 感測器性能比較

TPF 感測器測試過程中，在目前 pH 值的溶液中測試時，感測器的表面已附著該 pH 值定量的氫離子，隨即進入下一 pH 值的溶液中，溶液中氫離子濃度改變，使得感測器

表面氫離子的結合也跟著改變，從等量電壓輸出值，其反應的速度很快。Ta₂O₅ 感測器在暫態反應不如 TPF 感測器，整體環循測試的結果都很穩定。造成感測器重複性變化或遲滯現象的因素很多，由表面鍵結模型，包含感測薄膜氧化的狀態及溶液中離子與水分子間水解狀態，從目前濃度進入不同濃度的溶液中，產生新的氧化或還原過程中，構成新的離子平衡狀態，而影響輸出的穩定性。另外，從材料微觀上分析，表面微結構或表面熱處理，使得表面形貌改變，都影響感測器的遲滯現象[104, 105]，這些現象與 4.2 節感測材料對酸鹼溶液的緩衝能力有直接關係。IrOx/PI[64]感測器循環測試，測試由酸性往鹼性方向，再回到酸性(pH 1.5→ pH 13.1→ pH 1.5)，輸出值變化量為±1.9 mV ~ ±15.3 mV，其中在 pH 1.5 其變化量約 5.1%。Ta₂O₅[102]感測器循環測試為 pH 7→ pH 4→ pH 1→ pH 4→ pH 7→ pH 10→ pH 7，在 pH 7 溶液中其變化量為小於 1% (5 mV)，該感測器在酸性環境中(pH 1)量測很穩定，輸出值變化量小，與本研究 Ta₂O₅ 感測器的測試結果一致，與其他氫離子感測器重複性能比較，如表 4-5。

表 4-5 氫離子感測器之重複性能比較

pH Sensor	pH	Variation (%)	Cycle Test
ITO[106]	2-12	4.9 % (pH 7)	pH (7-4-7-10-7) ,120 s/step
IrOx[64]	1-11	5.1 % (pH 1.5)	Cycle pH (1.5-13.1-1.5) 250 s/step
Ta ₂ O ₅ [102]	1-10	1 % (pH 7)	pH (7-4-1-4-7-10-7)
TPF	3-13	1.83 % (pH 7)	pH (3-5-7-9-11-13-11-9-7) 300 s/step, no cleaning during test
Ta ₂ O ₅ /PET	1-13	0.37 % (pH 7)	pH(7-5-3-1-3-5-7-9-11-13-11-9-7) 300 s/step, no cleaning during test

4.6 抗外部離子干擾感測能力

4.6.1 鉀、鈉離子干擾分析

pH 感測器常用以量測多樣性、未知的溶液，在溶液中常夾雜其他化學離子，這些離子若與感測薄膜發生離子交換反應，將會干擾氫離子濃度的量測精度。理想的 pH 感測器應該僅對於氫離子或氫氧基離子(Hydrogen or Hydroxyl Ions)起反應，市售的 pH 感測器，大都採用玻璃電極，其表面為一層選擇性氫離子薄膜，理論上僅能使氫離子通過薄膜，構成電化學反應電路，然而實務上此玻璃電極受到其他離子干擾，干擾離子與離子的尺寸有關，越小的離子造成干擾越明顯，例如鹼金屬離子(Li^+ , Na^+ , K^+)容易與玻璃薄膜產生離子交換，造成量測誤差。圖 4-12 為 TPF 感測器在外加鈉離子的溶液中進行干擾測試結果，在測試溶液中加入生理食鹽水(Normal Saline Water 0.90% w/v of NaCl)，使得溶液中的鈉離子濃度達到 0.1M。

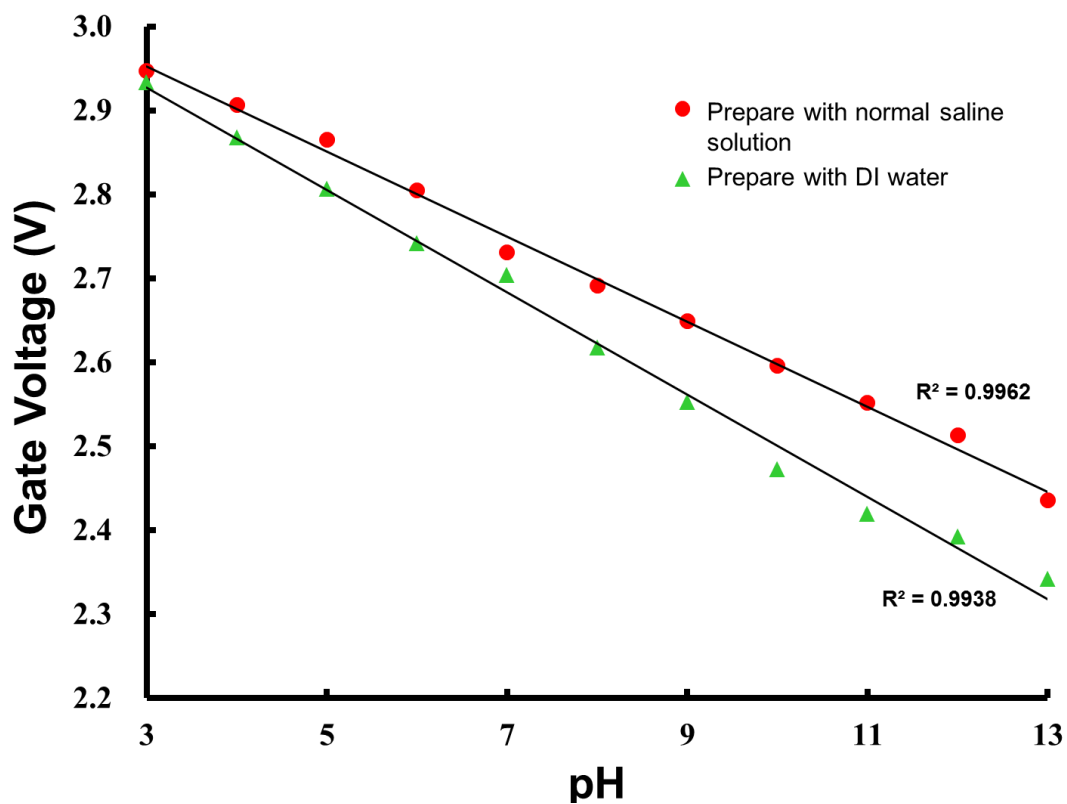


圖4-12 TPF 感測器離子干擾測試[82]

TPF 感測器在高鈉離子濃度作用下，閘極輸出電壓隨著溶液 pH 值提高而增加，在 pH 3 其增加量為 13.6mV (0.45%)，在 pH 9~13 其輸出電壓增加量很都明顯，達 93~132 mV (2.7~5.1 %)。在高氫離子濃度溶液中(pH 值小)，鈉離子的影響小，在低氫離子濃度溶液中(pH 值大)，鈉離子的影響逐漸明顯，靈敏度由 59.2 mv/pH 些降低至 45.3 mV/pH，仍維持高線性關係($R^2=0.9962$)。理論而言添加鈉離子對輸出電壓應該明顯增加，尤其溶液中鈉離子濃度達到 0.1M，實驗結果也顯示鈉離子干擾在鹼性溶液比酸性溶液明顯，這是由於鹼性溶液中氫離子的濃度比較低，使得鈉離子的附著量增加，對電壓輸出貢獻更顯著。此現象與表面淨電荷數關係相呼應，TPF 感測器在 pH 9 以後，其表面淨電荷數大幅下降，此現象與溶液中氫離子濃度降低有關，因此鈉離子在鹼性溶液中，很快代替氫離子的角色，在表面產生鍵結，尤其所添加的鈉離子濃度高，使得輸出電壓比 DI 溶液中明顯增加。從溶液中鈉離子與水分子的鍵結情況分析，測試用的溶液是以 NaOH 或 HCl 添加在生理食鹽水(0.90% w/v of NaCl)調配出溶液的 pH 值，解離的鈉離子及氯離子包圍在水分子周圍，在傳統化學上稱為水解(hydration)，水分子與鈉離子及氯離子以離子偶極性(ion-dipole)鍵結，因此圍繞在水分子外的鈉離子與感測器的親和力大為降低，尤其當氫離子濃度高時，對於閘極輸出電壓的貢獻就不明顯。

這種因為外加金屬離子降低其靈敏度，是因為在鹼性溶液中，干擾離子的影響造成電壓輸出值比較明顯增加，而在酸性溶液中的影響很少，使得靈敏度降低，其原因可能是薄膜厚度、接觸面腐蝕造成的問題及水解現象[107, 108]。另外，TPF 感測器的靈敏度已接近能斯特理想值，外加干擾離子雖然提高其輸出電壓，但降低其靈敏度。表 4-6 為 TPF 感測器在 pH 3、5 溶液中，鈉離子濃度 0.01~1 M 的測試結果。感測器的輸出並沒有因濃度改變而有明顯的變化，在 pH 3、5 溶液中的鈉離子靈敏度分別為 38.5 μ A/pNa 及 74.5 μ A/pNa，鈉離子靈敏度在酸性溶液中的值更低。

表 4-6 TPF 感測器之鈉離子靈敏度

Na ⁺ (mol/L)	Drain Current(mA) (pH 3)	Drain Current(mA) (pH 5)
0.01	1.513	1.051
0.1	1.524	1.124
1	1.589	1.199

圖 4-13 是 Ta₂O₅/PET 感測器外加干擾離子測試結果，是比較同樣濃度(0.5 M/L)的鈉離子與鉀離子的干擾程度，可以發現在酸性溶液中，鉀、鈉離子都對輸出電壓增加明顯，在溶液 pH 1 的電壓增加量達 56 mV，在 pH 4 的電壓增加量達 81 mV，在中性溶液中鉀離子增加輸出電壓 26 mV，而鈉離子反而使輸出電壓稍降下 24 mV，在 pH 10 溶液中，鉀離子增加電壓值 24 mV，而鈉離子則減少電壓值 36 mV。在 pH 13 溶液中，鉀、鈉離子分別降低輸出電壓 48 及 78 mV。比較兩者的影響，鉀離子對輸出電壓值的影響比鈉離子稍多，在 pH 1、4 溶液兩者差異最小為 0.01 V (0.4%)，在 pH 7 差異值為 0.03 V (1.9%)，在 pH 10 溶液差異值最大為 0.06 V (2.3%)，在 pH 13 溶液為 0.03 V (1.2%)。鉀、鈉離子來自於氯化鉀(KCl)及氯化鈉(NaCl)溶液，增加鉀、鈉離子對增加電壓輸出是預期的結果，然而鈉離子在中、鹼性溶液中反而降低電壓輸出，鉀離子在高鹼性溶液中也降低電壓輸出。除了解離的鉀、鈉及氯離子包圍在水分子周圍的水解現象，使得鉀、鈉離子與感測器的親和力大為降低之外，推論 Ta₂O₅ 與 KCl 及 NaCl 之間除了離子交換外，與溶液之間的化學反應也使得 Ta₂O₅ 表面的鍵結數目增加或減少。離子干擾程度，理論上與離子大小有關，鉀原子序數 19，與鈉原子(序數 11)同為 1A 族鹼金屬元素，鈉離子與鉀離子的尺寸相當，而鈉離子稍微小，兩者化學性質相似，但鉀離子更活潑些，因此鉀離子的影響也比較明顯。鉀、鈉離子的加入，使得感測器的靈敏度明顯增加，由 24.12 mV/pH 分別提高為 34.42 及 32.72 mV/pH，表示 KCl 及 NaCl 增加感測器的緩衝

能力。大部分的鈉離子與水分子鍵結外，溶液中個別的鈉離子，因其尺寸小則容易透過表面電雙層，而與感測器的表面結點鍵結。整體而言，外加高濃度的鈉離子對 TPF 及 Ta₂O₅ 感測器效能的影響並不明顯，因此所開發的 TPF 及 Ta₂O₅ 感測器，都適用於在高濃度干擾離子的環境中進行氫離子量測。

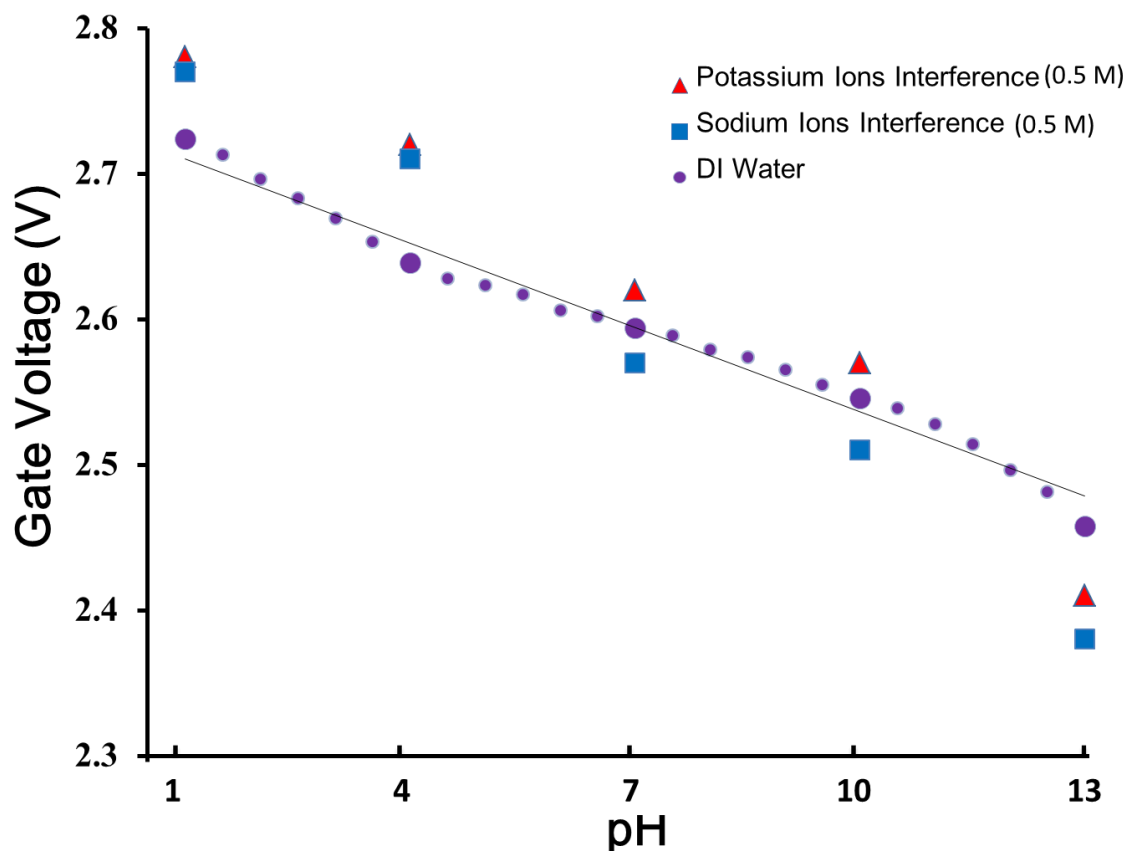


圖4-13 Ta₂O₅ /PET感測器離子干擾測試

4.6.2 感測器效能比較

IrOx/PI[64]感測器 pH 值溶液是由 HCl 或 KOH 調配出溶液的酸鹼性，加入干擾源為鉀(K⁺)、鈉(Na⁺)、鎂(Mg²⁺)等離子，濃度分別為 0.1 M 的 NaCl, 0.1 M 的 KCl 和 0.1 M 的 MgCl₂ 溶液，造成其靈敏度改變，原先為 -51.5 mV/pH，外加鈉離子改變為 -50.4 mV/pH，外加鉀離子改變為 -55.4 mV/pH，外加鎂離子改變為 -50.1 mV/pH。靈敏度的改變是由

於外加干擾離子在酸鹼溶液中，對輸出電壓的影響有高有低的結果，外加鉀離子與鈉離子在(pH 4-10)溶液中有比較明顯的輸出電壓增加，在高酸性(pH 2) 溶液鈉、鉀離子對輸出電壓中增加的量很少，在高鹼性溶液中(pH 12)，鈉離子僅造成些微增加，鉀離子及鎂離子反而造成輸出電壓微小降低，此感測器在中性溶液中影響比較大，而在高酸性及高鹼性溶液中影響比較小。鉀、鈉兩種離子在尺寸與化性等性質相近，其反應應有一致性，其他因素，如感測器的材料特性、鍵結點、表面微結構或溶液等因素將影響其輸出電壓，而這些現象應該都與感測材料對酸鹼的緩衝能力有關。PVC 薄膜 RE-FET 感測器[109]是採用參考長效電晶體(RE-FET)在差分模型(Differential Model)進行 pH 值量測，感測器具有很低的 pH 敏感度(1.8 mV/pH)，對於 Na^+ 與 K^+ 離子干擾影響也很小，結合固態電子 pH IS-FET (45 mV/pH)，能維持靈敏度在 43.7 mV/pH。高分子材料 PVC 對氫離子不敏感，由於材料特性，對溶液中鉀、鈉離子等干擾非常低($< 2.5 \text{ mV/pK, pNa}$)，也因為高分子的特性，其檢測範圍有限 pH (2 ~ 9)。高分子感測器並不適用於 Site-Binding 模型，是由溶液中的離子與表面結點鍵結的機制，而是透過分子滲透或過濾的方式，因此反應速度上通常都需要長時間，無法與金屬氧化物具備快速反應特性。

EIOS-Ta₂O₅ [102]感測器設計用於黃銅礦礦石線上檢測，為高度酸性的環境(pH 1-4)，這種環境下礦石含有許多的干擾離子，其中以 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 與 Fe^{3+} 等離子佔多數，其離子濃度範圍為(0 ~ 0.05 M)，在測試液 pH 2.2 下進行各種不同 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 離子濃度的測試，範圍 10^{-5} ~ 0.05 M。其結果當干擾離子濃度小於 0.1 mM 時， Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 造成 0.1 pH 值增加影響很小，但對於 Fe^{3+} 離子，影響比較明顯為 0.23 pH 值降低，就其改變量感測器受到 Cu^{2+} 離子的干擾性低於 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 離子。當離子濃度達到最高 50 mM 時，其輸出電壓明顯增加 0.29 pH、0.64 pH 和 0.68 pH。Ta₂O₅ 為陶瓷材料，感測器適用於高酸性的環境中，溶液具有腐蝕性，感測器本身必須具備在酸性環境中穩定的檢測能力，與本研究所開發的 Ta₂O₅/PET 感測器特性相符，表 4-7 為本研究感測器與其他感測器對離子干擾的比較。

當環境中的干擾離子濃度達到一定量對 pH 值有明顯影響時，不僅是鹼族金屬造成的影響，其他金屬離子的影響隨著濃度的升高而明顯，必須將影響納入補償機制中，以電鍍產業為例，常用的有鎳、銅及鉻三種電鍍製程，電鍍液本身的 pH 值會影響電鍍品質，經過一段時間的處理後，電鍍槽中有其他外來的離子，這些離子來自於電鍍產品的材料成分或與電鍍後產生的化學離子，當達到一定濃度後所排放的廢水的 pH 值非常高，例如銅電解槽離子濃度高達 20,000 ppm，包含硫酸銅離子，其廢水為 pH 2 以上的高酸性溶液，因此應用在電鍍產業上的 pH 感測器必須具備耐高酸的穩定量測特性，又必須考量溶液中外來離子對酸鹼值的影響，以補償量測的結果。

表 4-7 感測器對外部離子干擾影響比較

pH sensor	Sensitivity	Output Variation	Test Condition
PVC[109]	43.7 mV/pH (pH 2-9)	2.3 (mV/pK) 1.4 (mV/pNa)	K ⁺ , Na ⁺ : 0.001-1 M pH 7
IrOx[64]	51.5 mV/pH (pH 1-11)	1.1 (mV/pH) 3.9 (mV/pH)	K ⁺ (0.1 M), Na ⁺ (0.1 M) @ pH (2-12)
Ta ₂ O ₅ [102]	56.2 mV/pH (pH 1-10)	6 (mV/pCu ²⁺) 6 (mV/pFe ²⁺) 13 (mV/pCu ²⁺)	Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ : 10 ⁻⁵ ~0.05 M pH 2.2
TPF	59.2 mV/pH (pH 3-13)	7.9 (mV/pH) 38.5 μA/pNa	Na ⁺ (0.1 M), pH (3-13) Na ⁺ (0.01~1 M), pH 3
Ta ₂ O ₅ /PET	24.2 mV/pH (pH 1-13)	10.3 (mV/pH) 8.6 (mV/pH)	K ⁺ (0.5 M), pH (3-13) Na ⁺ (0.5 M), pH (3-13)

4.7 感測面積對感測能力的影響

4.7.1 感測面積的影響分析

圖 4-14 為 TPF 感測器感測面積與閘極輸出電壓關係，TPF 感測器為雙面薄膜結構感測面積為(單面 $20 \times 20 \text{ mm}^2$ ，雙面 800 mm^2)，裁減更小尺寸的感測器進行比較，探討其感測面積改變對靈敏度、線性度的影響，測試面積大小分別是 128 mm^2 (2×8^2)、 200 mm^2 (2×10^2)、 288 mm^2 (2×12^2)及 392 mm^2 (2×14^2)，測試溶液的範圍為 pH 3–13。

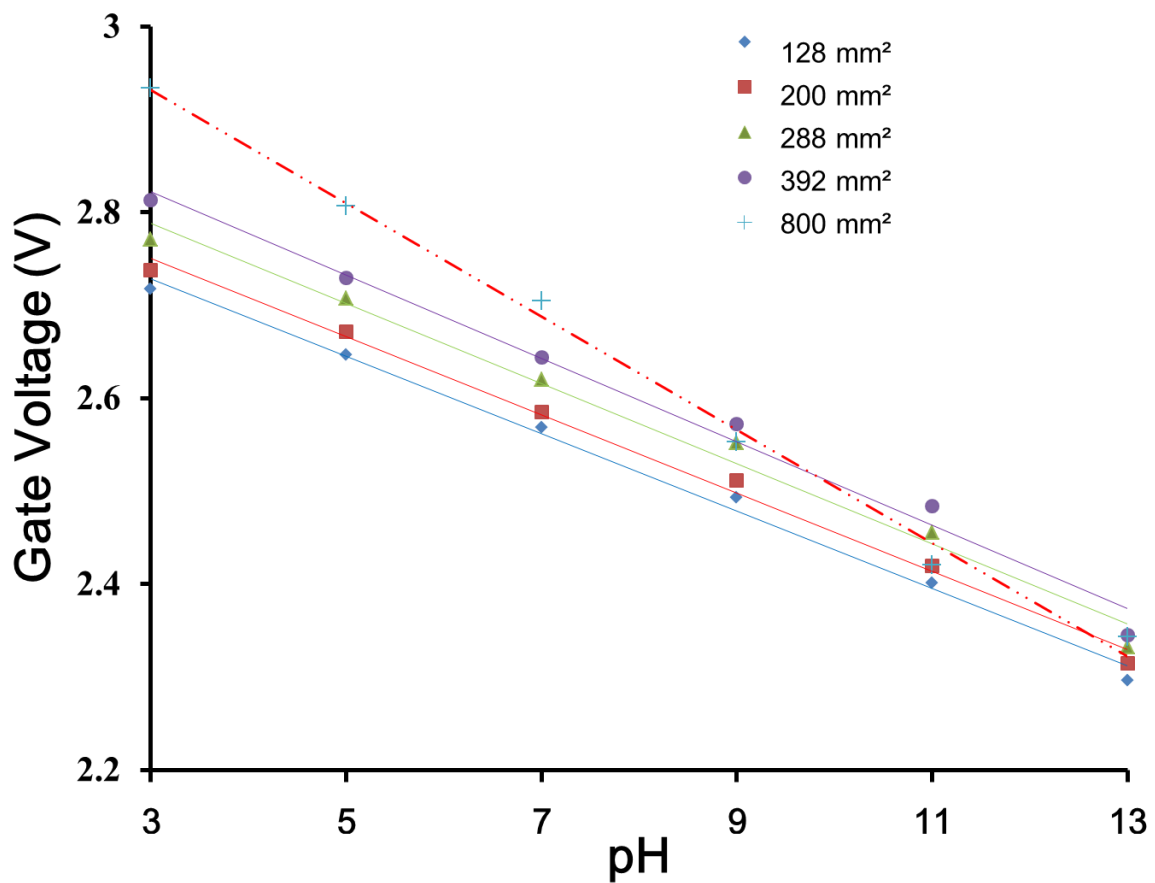


圖4-14 TPF感測面積改變對效能的影響[82]

4 種小感測面積的感測器，在輸出電壓上都隨著面積變小而減少，在各種溶液中表現一致，都維持高線性度，反應能力的表現上與原尺寸的感測器都很快，具有良好的一致性，由於感測器面積減小，依表面鍵結模型，其單位面積鍵結點數目減少，氫離子

的附著量減少，因此產生的輸出電壓值相對減小，面積由小至大的靈敏度分別為 42.1、42.3、43.9、46.8 及 59.2 mV/pH，因此面積大小對靈敏度有一定的影響。單位面積鍵結的淨電荷數相同，因此更大面積有更多電荷數鍵結於感測器上，推測 MOS-FET 閘極-汲極間有一定的漏電流(Leakage)，此漏電流對於大面積感測器影響小，當面積減小時其影響逐漸增加，以致感測器靈敏度降低。

4.7.2 感測器性能比較

小型化的pH感測器除了成本考量外，例如醫學上檢測工具用途，將pH感測器置於侵入人體內導管的前端，檢測體液的酸鹼值。IS-FET的架構採用半導體製程，其感測面積可以做得很小，例如感測面積寬與長分別為1000 μm 及4 μm [110]，而感測效能及信號反應都非常快。以銻(Sb)[111]作為玻璃電極，探討玻璃電極前端離子選擇區長度範圍50-100 μm 的影響，前端直徑1-5 μm 進行探討，其靈敏度分別為51.7 與 51.9 (mV/pH)，達到95%反應的時間為1分鐘及數秒鐘。ITO/PET感測器[69]，感測器結構與TPF相類似，其感測區域為半徑2 mm的圓形面積約12.6 mm^2 ，具有高靈敏度50.1 mV/ pH，量測範圍為pH 2-12。EG-FET使用 $\text{SnO}_2/\text{Glass}$ 為感測電極[45]，當感測面積大於4 mm^2 ，其靈敏度維持在55 mV/pH，當感測面積小於4 mm^2 時，其靈敏度迅速下降，使用 $\text{SnO}_2/\text{ITO}/\text{玻璃}$ 電極，靈敏度為58 mV/pH，當感測面積小至0.8 mm^2 ，其量測靈敏度快速降低。EGFET-ITO[106]感測器，當感測面積大於 6 mm^2 時，其pH 靈敏度為55 mV/pH，當感測面積小於6 mm^2 ，其靈敏度快速下滑。EGFET- SnO_2/ITO 玻璃電極[62]的感測器，當感測面積大於 4 mm^2 時，其pH 靈敏度為 59.17 mV/pH，當感測面積小於 4 mm^2 ，其靈敏度快速下滑。參考文獻的感測器其靈敏度與感測面積比較，如表4-7，其中ITO感測器感測面積在6~12.6 mm^2 都維持高靈敏度。

理論上感測器反應值與面積無直接關係，但是當面積小到一定程度時，由於受限於硬體對微弱訊號的傳導能力或處理能力，使得感測靈敏度產生極大的變化。玻璃電極、

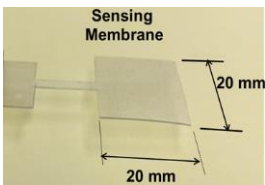


IS-FET及EG-FET氫離子感測器都有其極限，必須依感測器的特性，製作適當的感測面積以維持穩定的pH靈敏度與穩定性。對於EG-FET感測器，以MOS-FET為信號測量元件，由於電壓共享將降低元件的輸出值，當單位面積減小，單位面積與氫離子結合數目降低，受限於MOS-FET電極導通能力及雜訊處理能力，汲極與源極電流值輸出值不穩定，造成靈敏度降低。感測器的導電性也是影響輸出電壓的重要因素，當材料具備高導電性時，感測器的電荷載體(Charge Carriers)的移動，可以比較低的電動勢來驅動，所產生的輸出電流也比較大。TPF感測器主要的感測層及電極層皆是ITO薄膜，載子移動速度快，感測面積大小為 $11^2\sim 20^2$ 的範圍內，其感測效能都有高靈敏度與一致性，參考其他感測器，可以推論TPF感測器尺寸可以做得更小，不會影響感測性能，除了考量材料成本外，需考量適當的尺寸可以讓使用者更方便使用。

表 4-8 EG-FET 感測器面積效能比較

pH sensor	Sensitivity	Sensing Area
SnO ₂ /ITO Glass[45]	58 mV/pH (pH 2-12)	0.8 mm ²
SnO ₂ /Glass[45]	55 mV/pH (pH 2-12)	4 mm ²
ITO/Glass [106]	55 mV/pH (pH 2-12)	6 mm ²
IrO _x /PI[64]	51.5 mV/pH (pH 1-11)	4 mm ²
ITO/PET[69]	50.1 mV/ pH (pH 2-12)	12.6 mm ²
Ta ₂ O ₅ [102]	56.2 mV/pH (pH 1-10)	100 mm ²
TPF	42.1~59.2 mV/pH (pH 3-13)	128~800 mm ²
Ta ₂ O ₅ /PET	24.2 mV/pH (pH 1-13)	750 mm ²

本研究的主要目的為拋棄式的應用，以目前雙面 TPF 110 的價格約 US 30 ~35 / m²，以 2x2 cm² 估算，可製作 2,500 片感測器，量產時以模具沖壓(Stamping)方式進行裁切，製造成本最低，表 4-9 為 TPF 感測器與市售電化學酸鹼計的玻璃電極及 IS-FET pH meter 感測器的比較，TPF 適用於拋棄式檢測領域，具備高 C/P 值。

表 4-9 TPF 與市售 pH 感測電極比較

Sensors Type	EG-FET pH Meter TPF sensor	pH Meter Glass Electrode	IS-FET pH Meter Replacement Sensor
Figure			
Cost	NT 1.0	NT 3,000~6,000	NT 8,000~12,000
Size	20 mm × 20 mm	12 mm × 120 mm	Φ8.3 mm × 140 mm
Range	pH 3-13	pH 0-14	pH 0-14
Life Time	Disposable / 60 min	6 ~12 months	6~12 months
Sensitivity	59 mV/pH	55 mV/pH	58 mV/pH
Response Time	< 1 s (100%)	30~60 s (100%)	10 s (95%)
Maintenance	No	Yes	No

第五章 結論及未來展望

5.1 結論

本研究提出高 C/P 值(成本/效能)的酸鹼值感測器的開發與特性研究，此感測器開發係架構在離子感測場效電晶體的檢測方法上，以工業用觸控薄膜作為氫離子的感測器，展現出高效能的氫離子檢測特性，由於採用工業用捲對捲蒸鍍製程進行觸控薄膜研製，所開發的酸鹼值感測器，在品質上不僅具備高均一性及可靠度，更具低製造成本優勢，非常適合用於現場快速及生化領域拋棄式檢測應用。觸控薄膜為觸控模組之關鍵元件，使用聚對苯二甲酸乙酯為基材，以捲對捲製程於基材表面上沉積多層的光學薄膜 (ITO/SiO₂/Nb₂O₅)，利用 ITO 膜的高導電性，及其與溶液中的氫離子具備很強的鍵結能力，在離子交換過程中能夠快速反應趨於穩態，透過量測輸出電位的改變而得出溶液的酸鹼值。導入快速的插拔設計，通過插槽將感測器與 MOS-FET 元件快速的連接與更換，非常適合於現場檢測。與參考文獻的氫離子感測器進行比較，本研究的 TPF 感測器不僅具備能斯特方程式的理想靈敏度，同時在快速反應能力上更加優異。針對觸控薄膜作為感測器的研究成果，歸納如下：

(1) 工業等級的觸控薄膜具有均勻品質適合作為感測器：

以觸控薄膜作為感測器，電性為重要規格，依據片電阻及晶體結構，考量製造成本，100~150 Ω/sq 作為感測器的 C/P 值最高。採用捲對捲濺鍍製程進行雙面觸控薄膜的研製，建立穩定的製程參數，依據工業標準進行觸控薄膜的可靠度測試，在高溫保存(80°C × 240 hrs)、高溫高濕(60°C/90% RH × 240 hrs)和熱衝擊環境(-30°C~85°C × 50 cycles)等測試，其品質仍維持在標準範圍，具備高均勻性及可靠度，更具製造成本優勢。在 PET 軟性基材上進行濺鍍製程，面臨硬體與製程的挑戰，包含：PET 基材表面容易產生刮痕的問題、雙面製程的表面保護、薄膜層之間的光學匹配性與附著力、濺鍍製程參數調校、均勻張力控制與傳輸、溫度控制與薄膜結晶、觸控薄膜後

處理等。本研究在製程上以保護膜方式以維持薄膜表面品質，參考業界濺鍍製程，結合濺鍍磁場模擬分析，及連續式濺鍍設備技術等方式來克服面對的挑戰。

(2) 觸控薄膜作為氫離子感測器具有高靈敏度的感測效能:

TPF 感測器為多層薄膜結構(ITO/SiO₂/Nb₂O₅)，結構設計主要考量薄膜層之間的光學匹配性與層膜間結合力，所製作的 TPF 具有均勻的品質，表現出高靈敏度及高線性度，包含高靈敏度(59.2 mV/ pH, pH 3~13)、高線性度($R^2 = 0.9938$)、快速反應 (~1 秒)、高重現性(C.V.~2%)、長時間穩定性(C.V.~1%)及高線性的離子干擾(0.1M 鈉離子干擾 13.9 mV/pH)。TPF 感測器在感測效能上比美其他高效能的感測器外，在快速響應的能力上表現更加優異。觸控薄膜感測器上層的 ITO 薄膜是感測效能的主要反應材料，而中間層(SiO₂/Nb₂O₅)薄膜具有高介電常數，提供觸控薄膜更好的光學性及薄膜層之間的結合力，這些特性使得觸控薄膜的品質穩定，中間層並不直接與待測溶液接觸，對於感測器的影響只局限於導電性，對感測效能影響非常有限，但有助於品質的穩定性，也有助於氫離子感測效能。

(3) 感測器的量測結果與理論分析一致性

由感測器的靈敏度指數可推演出感測器的緩衝能力，推導 TPF 感測器的緩衝能力達 $10^{18}\sim 10^{19}$ (groups/m²)，與高靈敏度的 IS-FET Ta₂O₅ 感測器一致。TPF 感測器輸出 0 電位介於 pH 9、10 之間(圖 4-3)，此時間極電壓等於參考電位 2.5 V，由 MOS-FET IC 4007 的特性曲線(圖 3-6)，源極-汲極電流 I_{DS} 約 0.75 mA，對應暫態反應在 pH 9 的量測結果相當(圖 4-6)，驗證系統量測結果的一致性。又比較單位面積附著淨電荷數與表面鍵結點的比值與感測器靈敏度表現一致，可作為感測能力評比指標，TPF 感測器(0.8% / ΔpH)優於 IS-FET Ta₂O₅ (0.7% / ΔpH)。

(4) 感測器導入快速插拔設計提升檢測方便性:

傳統的玻璃電極式氫離子感測器在保養維護上費時耗工，電極需浸於溶液中 保持濕潤，玻璃電極也會因長時間在強酸、鹼環境中量測而產生表面腐蝕現象，而降低

量測精度，或因為意外碰擊容易造成玻璃電極脆裂而損壞，更換玻璃電極的成本高，將增加成本。在實驗室中玻璃電極仍然是依賴的量測方式，然而因應現場量測或即時監控的場合，或在生化檢測上避免交叉感染，而衍生拋棄式元件的需求，就必須發展更方便、更低成本的量測方法。本研究所研製的觸控薄膜，具備高感測效能及低成本優勢，在 EG-FET 的架構下，導入快速插拔設計，通過軟性插槽將感測器與 MOS-FET 快速的連接，提供快速的感測器更換，適合於現場及拋棄式應用。

(5) TPF 及 Ta₂O₅/PET 感測器都具有優異抗離子干擾特性

溶液中除了氫離子之外，也含有許多其他正負價離子，當這些離子與感測層反應後，也會改變電位值影響量測準確度，本研究的感測器包含觸控薄膜(TPF)及 Ta₂O₅/PET 兩種感測器，對於常見的鉀、鈉正離子(K⁺, Na⁺)的影響進行探討，在靈敏度方面有些微的降低，主要是因為干擾離子在鹼性溶液中的影響比在酸性溶液中明顯，在高 pH 值時，其輸出電壓值增量，使得靈敏度些為降低，感測器的靈敏度降低至 45.3 mV/pH，仍具有高線性度(R² = 0.9962)，顯示觸控薄膜受到這些離子的干擾影響呈線性關係，此種影響對於應用在高酸性溶液中要考量其補償機制。

(6) 軟性基材上的感測器具有高感測效能及未來應用性:

本研究製作在 PET 軟性基材上，以濺鍍製程研製觸控薄膜(TPF)及 Ta₂O₅/PET 兩種感測器都具有高感測效能，也優於其他軟性基材的感測器。架構在軟性基材上的感測器，在製程上要面對材料不耐高溫的特性，及後處理技術，改善薄膜結晶的缺陷，提升薄膜均勻性及感測效能，這類捲對捲連續式製程技術，屬於低溫濺鍍大量生產的技術趨於成熟。TPF 適用的範圍為 pH 3~13，Ta₂O₅/PET 適用的範圍為 pH 1~13，面對穿戴式或拋棄式等應用，使用軟性材料為基材，在其上發展各種感測功能，將會有廣大市場機會。

5.2 未來研究方向

工業品級的觸控薄膜作為氫離子感測器研製，過程中有許多的方向可以持續精進，使此類感測器能夠更加的完整，未來也將利用觸控薄膜多層的結構，朝微小化與多功能整合方向發展，以其可撓式的特性與成本優勢，應用在穿戴式與生化領域拋棄式的應用上，以下為後續努力的方向：

(1) 進行多層式觸控薄膜結構最佳化：

目前多層式結構已證明其具有氫離子濃度高感測效能，且有助於品質的穩定性，後續可進一步探討中間層(SiO_2 及 Nb_2O_5)層對整體感測效能的影響，或減少製程，結合捲對捲設備與製程技術，製作最佳化多層結構，提升或維持高感測效能及降低成本。

(2) 進行可撓性對感測效能的影響：

所採用的 PET 軟性基材具有高可撓性，未來在穿戴式的應用上，依附在生物體上，感測器可能貼附於量測曲面上，因此有必要針對感測器的大小，及在一定的彎曲作用下，其感測能力的變化進行研究。

(3) 建立高酸性溶液中的干擾離子補償機制：

在電鍍產業中，電鍍槽 pH 值為電鍍品質重要參數，必須監控溶液酸鹼值的變化，3 種主要電鍍槽(鎳、銅、鉻)中的干擾離子濃度非常高，例如銅離子濃度達 20,000 ppm，也存在著許多未知的干擾離子，造成假濃度的現象，影響電鍍品質。以本研究的 TPF 或 Ta_2O_5 感測器，對於高酸性溶液已有穩定的量測能力，也必須探討電鍍液中各種干擾離子的影響關係(如： Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等)，建立輸出電壓的補償機制。

參考文獻

- [1] M. H. Banna, H. Najjaran, R. Sadiq, S. A. Imran, M. J. Rodriguez, and M. Hoorfar, "Miniaturized water quality monitoring pH and conductivity sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 193, pp. 434-441, 2014.
- [2] V. M. C. Rérolle, C. F. A. Floquet, M. C. Mowlem, D. P. Connelly, E. P. Achterberg, and R. R. G. J. Bellerby, "Seawater-pH measurements for ocean-acidification observations," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 40, pp. 146-157, 2012.
- [3] C. Bohnke, H. Duroy, and J. L. Fourquet, "pH sensors with lithium lanthanum titanate sensitive material: applications in food industry," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 89, pp. 240-247, 2003.
- [4] S. A. Grant and R. S. Glass, "A sol-gel based fiber optic sensor for local blood pH measurements," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 45, pp. 35-42, 1997.
- [5] S. Goldstein, J. Peterson, and R. Fitzgerald, "A miniature fiber optic pH sensor for physiological use," *Journal of Biomechanical Engineering*, vol. 102, pp. 141-146, 1980.
- [6] T. Takeuchi, "Oxygen sensors," *Sensors and Actuators*, vol. 14, pp. 109-124, 1988.
- [7] R. Ramamoorthy, P. Dutta, and S. Akbar, "Oxygen sensors: materials, methods, designs and applications," *Journal of Materials Science*, vol. 38, pp. 4271-4282, 2003.
- [8] J. Riegel, H. Neumann, and H.-M. Wiedenmann, "Exhaust gas sensors for automotive emission control," *Solid State Ionics*, vol. 152, pp. 783-800, 2002.
- [9] P. Krebs and A. Grisel, "A low power integrated catalytic gas sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 13, pp. 155-158, 1993.
- [10] T. Suzuki, K. Kuniyama, M. Kobayashi, S. Tabata, K. Higaki, and H. Ohnishi, "A micromachined gas sensor based on a catalytic thick film/SnO₂ thin film bilayer and thin film heater: Part 1: CH₄ sensing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 109, pp. 185-189, 2005.
- [11] M. Matsumiya, W. Shin, N. Izu, and N. Murayama, "Nano-structured thin-film Pt catalyst for thermoelectric hydrogen gas sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 93, pp. 309-315, 2003.
- [12] K. D. Mitzner, J. Sternhagen, and D. W. Galipeau, "Development of a micromachined hazardous gas sensor array," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 93, pp. 92-99, 2003.
- [13] I. Elmi, S. Zampolli, E. Cozzani, F. Mancarella, and G. Cardinali, "Development of ultra-low-power consumption MOX sensors with ppb-level VOC detection capabilities for emerging applications," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 135, pp. 342-351, 2008.
- [14] H. T. Nagle, R. Gutierrez-Osuna, and S. S. Schiffman, "The how and why of electronic noses," *Spectrum, IEEE*, vol. 35, pp. 22-31, 1998.
- [15] H. Bai and G. Shi, "Gas sensors based on conducting polymers," *Sensors*, vol. 7, pp. 267-307, 2007.
- [16] V. Demarne and A. Grisel, "An integrated low-power thin-film CO gas sensor on silicon," *Sensors and Actuators*, vol. 13, pp. 301-313, 1988.
- [17] J. Chang, H. Kuo, I. Leu, and M. Hon, "The effects of thickness and operation temperature on ZnO: Al thin film CO gas sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 84, pp. 258-264, 2002.
- [18] I. A. Al-Homoudi, J. Thakur, R. Naik, G. Auner, and G. Newaz, "Anatase TiO₂ films based CO gas sensor: film thickness, substrate and temperature effects," *Applied surface science*, vol. 253, pp. 8607-8614, 2007.
- [19] M. Penza, M. Tagliente, L. Mirengi, C. Gerardi, C. Martucci, and G. Cassano, "Tungsten trioxide (WO₃) sputtered thin films for a NO_x gas sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 50, pp. 9-18, 1998.

- [20] M. Ali, C. Y. Wang, C.-C. Röhlig, V. Cimalla, T. Stauden, and O. Ambacher, "NO_x sensing properties of In₂O₃ thin films grown by MOCVD," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 129, pp. 467-472, 2008.
- [21] N. Miura, J. Hisamoto, N. Yamazoe, S. Kuwata, and J. Salardenne, "Solid-state oxygen sensor using sputtered LaF₃ film," *Sensors and Actuators*, vol. 16, pp. 301-310, 1989.
- [22] R. d. C. S. Luz, F. S. Damos, A. A. Tanaka, and L. T. Kubota, "Dissolved oxygen sensor based on cobalt tetrasulphonated phthalocyanine immobilized in poly-l-lysine film onto glassy carbon electrode," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 114, pp. 1019-1027, 2006.
- [23] B.-K. Sohn and C.-S. Kim, "A new pH-ISFET based dissolved oxygen sensor by employing electrolysis of oxygen," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 34, pp. 435-440, 1996.
- [24] C. McDonagh, A. Shields, A. McEvoy, B. MacCraith, and J. Guoin, "Optical sol-gel-based dissolved oxygen sensor: progress towards a commercial instrument," *Journal of Sol-gel Science and Technology*, vol. 13, pp. 207-211, 1998.
- [25] R. Gillanders, M. Tedford, P. Crilly, and R. Bailey, "Thin film dissolved oxygen sensor based on platinum octaethylporphyrin encapsulated in an elastic fluorinated polymer," *Analytica Chimica Acta*, vol. 502, pp. 1-6, 2004.
- [26] E. Bakker and E. Pretsch, "Peer Reviewed: The new wave of ion-selective electrodes," *Analytical Chemistry*, vol. 74, pp. 420 A-426 A, 2002.
- [27] W. H. B. a. J. Bardeen, "Surface Properties of Germanium," *Bell System Technical Journal*, vol. 32: 1-41, 1953.
- [28] J. Bardeen and S. R. Morrison, "Surface barriers and surface conductance," *Physica*, vol. 20, pp. 873-884, 1954.
- [29] P. Bergveld, "Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements," *IEEE Trans Biomed Engineering*, vol. 17, pp. 70-1, Jan 1970.
- [30] P. Bergveld, "ISFET, theory and practice," in *IEEE Sensor Conference, Toronto*, 2003, pp. 1-26.
- [31] M.-N. Niu, X.-F. Ding, and Q. Y. Tong, "Effect of two types of surface sites on the characteristics of Si₃N₄-gate pH-ISFET's," in *Semiconductor Electronics, 1996. ICSE'96. Proceedings., 1996 IEEE International Conference on*, 1996, pp. 189-193.
- [32] D. L. Harame, L. J. Bousse, J. D. Shott, and J. D. Meindl, "Ion-sensing devices with silicon nitride and borosilicate glass insulators," *Electron Devices, IEEE Transactions on*, vol. 34, pp. 1700-1707, 1987.
- [33] S. Jamasb, S. Collins, and R. L. Smith, "A physical model for drift in pH ISFETs," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 49, pp. 146-155, 1998.
- [34] H.-K. Liao, L.-L. Chi, J.-C. Chou, W.-Y. Chung, T.-P. Sun, and S.-K. Hsiung, "Study on pH pzc and surface potential of tin oxide gate ISFET," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 59, pp. 6-11, 1999.
- [35] K. Izutsu and H. Yamamoto, "Response of an iridium oxide pH-sensor in nonaqueous solutions. Comparison with other pH-sensors," *Analytical Sciences*, vol. 12, pp. 905-909, 1996.
- [36] D.-H. Kwon, B.-W. Cho, C.-S. Kim, and B.-K. Sohn, "Effects of heat treatment on Ta₂O₅ sensing membrane for low drift and high sensitivity pH-ISFET," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 34, pp. 441-445, 1996.
- [37] G. Steinhoff, M. Hermann, W. Schaff, L. Eastman, M. Stutzmann, and M. Eickhoff, "pH response of GaN surfaces and its application for pH-sensitive field-effect transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 177-179, 2003.
- [38] Z. Baccar, N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, H. Jaffrezic, G. Marest, and A. Plantier, "Sodium microsensors based on ISFET/REFET prepared through an ion-implantation process fully compatible with a standard silicon technology," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 32, pp. 101-105, 1996.

- [39] S. D. Moss, J. Janata, and C. C. Johnson, "Potassium ion-sensitive field effect transistor," *Analytical Chemistry*, vol. 47, pp. 2238-2243, 1975.
- [40] A. Bratov, N. Abramova, C. Domínguez, and A. Baldi, "Ion-selective field effect transistor (ISFET)-based calcium ion sensor with photocured polyurethane membrane suitable for ionised calcium determination in milk," *Analytica Chimica Acta*, vol. 408, pp. 57-64, 2000.
- [41] C. Jimenez-Jorquera, J. Orozco, and A. Baldi, "ISFET based microsensors for environmental monitoring," *Sensors (Basel)*, vol. 10, pp. 61-83, 2010.
- [42] L. J. Blum and P. R. Coulet, "Biosensor principles and applications," 1991.
- [43] A. Poghossian, "Method of fabrication of ISFET-based biosensors on an Si-SiO₂-Si structure," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 44, pp. 361-364, 1997.
- [44] I. Lauks, P. Chan, and D. Babic, "The extended gate chemically sensitive field effect transistor as multi-species microprobe," *Sensors and Actuators*, vol. 4, pp. 291-298, 1983.
- [45] L.-T. Yin, J.-C. Chou, W.-Y. Chung, T.-P. Sun, and S.-K. Hsiung, "Separate structure extended gate H⁺-ion sensitive field effect transistor on a glass substrate," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 71, pp. 106-111, 2000.
- [46] C.-P. Chen, A. Ganguly, C.-Y. Lu, T.-Y. Chen, C.-C. Kuo, R.-S. Chen, *et al.*, "Ultrasensitive in situ label-free DNA detection using a GaN nanowire-based extended-gate field-effect-transistor sensor," *Analytical Chemistry*, vol. 83, pp. 1938-1943, 2011.
- [47] J.-C. Chen, J.-C. Chou, T.-P. Sun, and S.-K. Hsiung, "Portable urea biosensor based on the extended-gate field effect transistor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 91, pp. 180-186, 2003.
- [48] A. Flounders, A. Singh, J. Volponi, S. Carichner, K. Wally, A. Simonian, *et al.*, "Development of sensors for direct detection of organophosphates.: Part II: Sol-gel modified field effect transistor with immobilized organophosphate hydrolase," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 14, pp. 715-722, 1999.
- [49] S. Caras and J. Janata, "Field effect transistor sensitive to penicillin," *Analytical Chemistry*, vol. 52, pp. 1935-1937, 1980.
- [50] A. P. Soldatkin, J. Montoriol, W. Sant, C. Martelet, and N. Jaffrezic-Renault, "Creatinine sensitive biosensor based on ISFETs and creatinine deiminase immobilised in BSA membrane," *Talanta*, vol. 58, pp. 351-357, 2002.
- [51] D. G. Pijanowska and W. Torbicz, "pH-ISFET based urea biosensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 44, pp. 370-376, 1997.
- [52] S. D. Caras, D. Petelenz, and J. Janata, "pH-based enzyme potentiometric sensors. Part 2. Glucose-sensitive field effect transistor," *Analytical Chemistry*, vol. 57, pp. 1920-1923, 1985.
- [53] A. N. Hendji, N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, P. Clechet, A. Shlu'ga, V. Strikha, *et al.*, "Sensitive detection of pesticides using a differential ISFET-based system with immobilized cholinesterases," *Analytica Chimica Acta*, vol. 281, pp. 3-11, 1993.
- [54] L. Campanella, M. Mascini, G. Palleschi, and M. Tomassetti, "Determination of choline-containing phospholipids in human bile and serum by a new enzyme sensor," *Clinica Chimica Acta*, vol. 151, pp. 71-83, 1985.
- [55] M. Zayats, A. B. Kharitonov, E. Katz, A. F. Bückmann, and I. Willner, "An integrated NAD⁺-dependent enzyme-functionalized field-effect transistor (ENFET) system: development of a lactate biosensor," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 15, pp. 671-680, 2000.
- [56] M. J. Schöning and A. Poghossian, "Recent advances in biologically sensitive field-effect transistors (BioFETs)," *Analyst*, vol. 127, pp. 1137-1151, 2002.
- [57] J. Liu, L. Liang, G. Li, R. Han, and K. Chen, "H⁺ ISFET-based biosensor for determination of penicillin G," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 13, pp. 1023-1028, 1998.
- [58] <http://www.impulse-corp.co.uk/blogs/touch-screen-technology.htm>.

- [59] <http://www.amtouch.com.tw/projected-capacitive/projected-capacitive-touch-screen/construction-tail-surface-finish/>.
- [60] P. D. Batista and M. Mulato, "ZnO extended-gate field-effect transistors as pH sensors," *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 143508, 2005.
- [61] H.-H. Li, C.-E. Yang, C.-C. Kei, C.-Y. Su, W.-S. Dai, J.-K. Tseng, *et al.*, "Coaxial-structured ZnO/silicon nanowires extended-gate field-effect transistor as pH sensor," *Thin Solid Films*, vol. 529, pp. 173-176, 2013.
- [62] C.-W. Pan, J.-C. Chou, T.-P. Sun, and S.-K. Hsiung, "Development of the tin oxide pH electrode by the sputtering method," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 108, pp. 863-869, 2005.
- [63] C.-H. Kao, H. Chen, L.-T. Kuo, J.-C. Wang, Y.-T. Chen, Y.-C. Chu, *et al.*, "Multi-analyte biosensors on a CF₄ plasma treated Nb₂O₅-based membrane with an extended gate field effect transistor structure," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 194, pp. 419-426, 2014.
- [64] W.-D. Huang, H. Cao, S. Deb, M. Chiao, and J. C. Chiao, "A flexible pH sensor based on the iridium oxide sensing film," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 169, pp. 1-11, 2011.
- [65] Y.-H. Liao and J.-C. Chou, "Preparation and characterization of the titanium dioxide thin films used for pH electrode and procaine drug sensor by sol-gel method," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 114, pp. 542-548, 2009.
- [66] D.-H. Kwon, B.-W. Cho, C.-S. Kim, and B.-K. Sohn, "Effects of heat treatment on Ta₂O₅ sensing membrane for low drift and high sensitivity pH-ISFET," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 34, pp. 441-445, 1996.
- [67] A. Fog and R. P. Buck, "Electronic semiconducting oxides as pH sensors," *Sensors and Actuators*, vol. 5, pp. 137-146, 1984.
- [68] S. Park, H. Boo, Y. Kim, J.-H. Han, H. C. Kim, and T. D. Chung, "pH-sensitive solid-state electrode based on electrodeposited nanoporous platinum," *Analytical Chemistry*, vol. 77, pp. 7695-7701, 2005.
- [69] C.-E. Lue, I. S. Wang, C.-H. Huang, Y.-T. Shiao, H.-C. Wang, C.-M. Yang, *et al.*, "pH sensing reliability of flexible ITO/PET electrodes on EGFETs prepared by a roll-to-roll process," *Microelectronics Reliability*, vol. 52, pp. 1651-1654, 2012.
- [70] J.-L. Chiang, S.-S. Jhan, S.-C. Hsieh, and A.-L. Huang, "Hydrogen ion sensors based on indium tin oxide thin film using radio frequency sputtering system," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 4805-4809, 2009.
- [71] C.-M. Yang, I. S. Wang, Y.-T. Lin, C.-H. Huang, T.-F. Lu, C.-E. Lue, *et al.*, "Low cost and flexible electrodes with NH₃ plasma treatments in extended gate field effect transistors for urea detection," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 187, pp. 274-279, 2013.
- [72] C.-W. Lin, H.-I. Chen, T.-Y. Chen, C.-C. Huang, C.-S. Hsu, R.-C. Liu, *et al.*, "On an indium-tin-oxide thin film based ammonia gas sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 160, pp. 1481-1484, 2011.
- [73] K. Mitsubayashi, Y. Wakabayashi, S. Tanimoto, D. Murotomi, and T. Endo, "Optical-transparent and flexible glucose sensor with ITO electrode," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 19, pp. 67-71, 2003.
- [74] Y.-S. Shim, H. G. Moon, D. H. Kim, H. W. Jang, C.-Y. Kang, Y. S. Yoon, *et al.*, "Transparent conducting oxide electrodes for novel metal oxide gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 160, pp. 357-363, 2011.
- [75] J. Lin, W. Qu, and S. Zhang, "Disposable biosensor based on enzyme immobilized on Au-chitosan-modified indium tin oxide electrode with flow injection amperometric analysis," *Analytical Biochemistry*, vol. 360, pp. 288-93, Jan 15 2007.
- [76] [https://en.wikipedia.org/wiki/Double_layer_\(interfacial\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Double_layer_(interfacial)).

- [77] H. Wang and L. Pilon, "Accurate simulations of electric double layer capacitance of ultramicroelectrodes," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 16711-16719, 2011.
- [78] D. E. Yates, S. Levine, and T. W. Healy, "Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 70, pp. 1807-1818, 1974.
- [79] R. Van Hal, J. Eijkel, and P. Bergveld, "A novel description of ISFET sensitivity with the buffer capacity and double-layer capacitance as key parameters," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 24, pp. 201-205, 1995.
- [80] C. D. Fung, P. W. Cheung, and W. H. Ko, "A generalized theory of an electrolyte-insulator-semiconductor field-effect transistor," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 33, pp. 8-18, 1986.
- [81] <https://en.wikipedia.org/wiki/MOSFET>.
- [82] Y.-C. Wu, S.-J. Wu, and C.-H. Lin, "High Performance EGFET-based pH Sensor Utilizing Low-cost Industrial-grade Touch Panel Film as the Gate Structure," *IEEE Sensors*, vol. 15, pp. 6279 – 6286, 2015.
- [83] M. Bender, W. Seelig, C. Daube, H. Frankenberger, B. Ocker, and J. Stollenwerk, "Dependence of oxygen flow on optical and electrical properties of DC-magnetron sputtered ITO films," *Thin Solid Films*, vol. 326, pp. 72-77, 1998.
- [84] H. Morikawa and M. Fujita, "Crystallization and decrease in resistivity on heat treatment of amorphous indium tin oxide thin films prepared by dc magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 339, pp. 309-313, 1999.
- [85] M. Boehme and C. Charton, "Properties of ITO on PET film in dependence on the coating conditions and thermal processing," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 932-935, 2005.
- [86] Y. Hu, X. Diao, C. Wang, W. Hao, and T. Wang, "Effects of heat treatment on properties of ITO films prepared by rf magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 75, pp. 183-188, 2004.
- [87] D. R. Cairns, D. C. Paine, and G. P. Crawford, "The mechanical reliability of sputter-coated indium tin oxide polyester substrates for flexible display and touchscreen applications," in *MRS Proceedings*, 2001, pp. 24-27.
- [88] Y. S. Kim, W. J. Hwang, K. T. Eun, and S.-H. Choa, "Mechanical reliability of transparent conducting IZTO film electrodes for flexible panel displays," *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 8134-8138, 2011.
- [89] J. Lewis, "Material challenge for flexible organic devices," *Materials Today*, vol. 9, pp. 38-45, 2006.
- [90] V. Y. Q. Zhuo, Y. Jiang, M. H. Li, E. K. Chua, Z. Zhang, J. S. Pan, *et al.*, "Band alignment between Ta₂O₅ and metals for resistive random access memory electrodes engineering," *Applied Physics Letters*, vol. 102, p. 062106, Feb 11 2013.
- [91] C. Tao, L. Xu, and J. Guan, "Well-dispersed mesoporous Ta₂O₅ submicrospheres: Enhanced photocatalytic activity by tuning heating rate at calcination," *Chemical Engineering Journal*, vol. 229, pp. 371-377, 2013.
- [92] A. Hosoki, M. Nishiyama, H. Igawa, A. Seki, Y. Choi, and K. Watanabe, "A surface plasmon resonance hydrogen sensor using Au/Ta₂O₅/Pd multi-layers on hetero-core optical fiber structures," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 185, pp. 53-58, 2013.
- [93] J. Rao, S. Varlamov, J. Park, S. Dligatch, and A. Chtanov, "Optimization of Dielectric-Coated Silver Nanoparticle Films for Plasmonic-Enhanced Light Trapping in Thin Film Silicon Solar Cells," *Plasmonics*, vol. 8, pp. 785-791, Jun 2013.
- [94] A. Hosoki, M. Nishiyama, H. Igawa, A. Seki, Y. Choi, and K. Watanabe, "A surface plasmon resonance hydrogen sensor using Au/Ta₂O₅/Pd multi-layers on hetero-core optical fiber structures," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 185, pp. 53-58, Aug 2013.

- [95] Y.-C. Wu, S.-J. Wu, and C.-H. Lin, "Mass-produced polyethylene-terephthalate film coated with tantalum pentoxide for pH measurement under ISFET detection configuration," *Microsystem Technologies*, pp. 1-6, 2015.
- [96] S. Srinivasan, *Fuel cells: from fundamentals to applications*: Springer Science & Business media, 2006.
- [97] P. Van Der Wal, D. Briand, G. Mondin, S. Jenny, S. Jeanneret, C. Millon, *et al.*, "High-k dielectrics for use as ISFET gate oxides," in *Sensors, 2004. Proceedings of IEEE*, 2004, pp. 677-680.
- [98] N. Nadaud, N. Lequeux, M. Nanot, J. Jove, and T. Roisnel, "Structural studies of tin-doped indium oxide (ITO) and $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 135, pp. 140-148, 1998.
- [99] G. Mei-Zhen, R. Job, X. De-Sheng, and W. Fahrner, "Thickness dependence of resistivity and optical reflectance of ITO films," *Chinese Physics Letters*, vol. 25, pp. 1380-1385, 2008.
- [100] J.-L. Lin, Y.-M. Chu, S.-H. Hsaio, Y.-L. Chin, and T.-P. Sun, "Structures of anodized aluminum oxide extended-gate field-effect transistors on pH sensors," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 45, pp. 7999-8004, 2006.
- [101] R. Kühnhold and H. Ryssel, "Modeling the pH response of silicon nitride ISFET devices," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 68, pp. 307-312, 2000.
- [102] M. Chen, Y. Jin, X. Qu, Q. Jin, and J. Zhao, "Electrochemical impedance spectroscopy study of Ta_2O_5 based EIOS pH sensors in acid environment," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 192, pp. 399-405, 2014.
- [103] N. C. S. Vieira, E. G. R. Fernandes, A. A. A. d. Queiroz, F. E. G. Guimarães, and V. Zucolotto, "Indium tin oxide synthesized by a low cost route as SEG-FET pH sensor," *Materials Research*, vol. 16, pp. 1156-1160, 2013.
- [104] B. Aydemir, L. Yagmur, and S. Fank, "Hysteresis errors of commonly used sensor materials," *Measurement*, vol. 43, pp. 792-796, 2010.
- [105] L. Bousse, S. Mostarshed, B. van der Schoot, and N. De Rooij, "Comparison of the hysteresis of Ta_2O_5 and Si_3N_4 pH-sensing insulators," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 17, pp. 157-164, 1994.
- [106] L.-T. Yin, J.-C. Chou, W.-Y. Chung, T.-P. Sun, and S.-K. Hsiung, "Study of indium tin oxide thin film for separative extended gate ISFET," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 70, pp. 12-16, 2001.
- [107] K. G. Kreider, M. J. Tarlov, and J. P. Cline, "Sputtered thin-film pH electrodes of platinum, palladium, ruthenium, and iridium oxides," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 28, pp. 167-172, 1995.
- [108] T. Katsube, I. Lauks, and J. Zemel, "pH-sensitive sputtered iridium oxide films," *Sensors and Actuators*, vol. 2, pp. 399-410, 1982.
- [109] A. Errachid, J. Bausells, and N. Jaffrezic-Renault, "A simple REFET for pH detection in differential mode," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 60, pp. 43-48, 1999.
- [110] P. Hammond, D. Ali, and D. R. Cumming, "Design of a single-chip pH sensor using a conventional 0.6- μm CMOS process," *Sensors Journal, IEEE*, vol. 4, pp. 706-712, 2004.
- [111] 藤本守, 松村裕, and 佐竹典子, "General properties of antimony microelectrode in comparison with glass microelectrode for pH measurement," *The Japanese Journal of Physiology*, vol. 30, pp. 491-508, 1980.

自述

姓名:吳永成(Yung-Chen Wu)

出生日期:1963/03/12

性別:男

出生地:嘉義市

電子信箱: yungchen@mail.mirdc.org.tw

學歷:

國立中山大學 機械與機電工程研究所 博士班 2009/9~現在

國立成功大學 機械工程研究所 碩士 1987/9~1989/6

國立台灣工業技術學院 機械工程學系 學士 1984/9~1986/6

發表著作:

<International Journal>

1. Yung-Chen Wu, Shang-Jing Wu, Che-Hsin Lin, “High Performance EGFET-based pH Sensor Utilizing Low-cost Industrial-grade Touch Panel Film as the Gate Structure“, IEEE Sensors, Vol. 15, pp. 6279 – 6286, 2015.
2. Yung-Chen Wu, Shang-Jing Wu, Che-Hsin Lin, “Mass-produced polyethylene terephthalate film coated with tantalum pentoxide for pH measurement under IS-FET detection configuration “, Microsystem Technologies, published on line, 25 February 2015. (SCI)
3. Chen-Shiun Chou, Yung-Chen Wu, Che-Hsin Lin, “High Performance Oxygen Sensor Utilizing Ultraviolet Irradiation Assisted ZnO Nanorods under Low Operation Temperature”, RSC Adv., 2014, 4, 52903–52910.(SCI)

4. Chun-Yi Wang, Ho-Cheng Lee, Yung-Chen Wu and Che-Hsin Lin, "High performance CO sensors utilizing sprayed distributed toluene-based gold nanoparticles", *Applied Mechanics and Materials*, Vol. 479-480, pp.702-707, 2014.(EI)

<Conference>

1. Shang-Jing Wu, Yung-Chen Wu, Hann-Huei Tsai, Hsin-Hao Liao, Ying-Zong Juang, Che-Hsin Lin, "ISFET-Based pH-Sensor Composed of a High Transconductance CMOS Chip and a Disposable Touch Panel Film as the Sensing Layer" IEEE SENSORS Conference, Busan, South Korea, November, 2015
2. Yung-Chen Wu, Shang-Jing Wu, and Che-Hsin Lin, "Study on Using Commercial Touch Panel Film as The Gate Electrode for IS-FET-based pH Sensor", International Conference on Innovation, Communication and Engineering (ICICE 2014), 2014, Guiyang, China, Oct. 18-22. 2014.
3. Shang-Jing Wu, Yung-Chen Wu, and Che-Hsin Lin, "High Performance IS-FET-based pH Sensor Utilizing Low-cost Industrial-grade Touch Panel Film as The Gate Structure", The 18th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (MicroTAS 2014), San Antonio, Texas, USA, October 26-30, 2014
4. Chen-Shiun Chou, Yung-Chen Wu, Che-Hsin Lin, "High performance oxygen sensor utilizing ultraviolet irradiation assisted ZnO nanorods under low operation temperature", Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS), 2013 8th IEEE International Conference, Suzhou, China, 7-10 April 2013
5. C. Y. Wang, H. C. Lee, Y. C. Wu and C. H. Lin, "High Performance CO Sensors Utilizing Sprayed Distributed Toluene-Based Gold Nanoparticles", International Conference on Innovation, Communication and Engineering (ICICE 2012), 2012, Fuzhou, China, December 15-20, 2012.