



國立中山大學機械與機電工程研究所

碩士論文

Department of Mechanical and Electro-mechanical Engineering

National Sun Yat-sen University

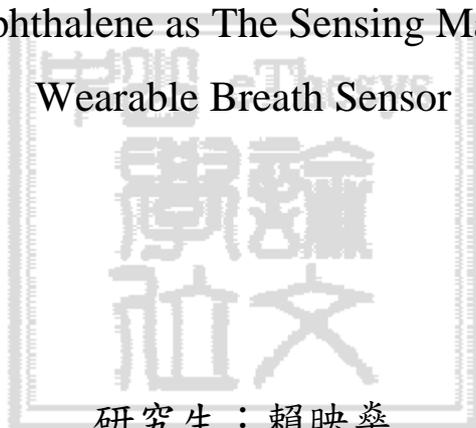
Master Thesis

電容耦合電漿合成氧化聚萘應用於穿戴式呼吸感測器

Capacitive-coupled Plasma Synthesized Oxidized

Poly-Naphthalene as The Sensing Material for

Wearable Breath Sensor



研究生：賴映禎

Ying-Shen Lai

指導教授：林哲信 教授

Dr. Che-Hsin Lin

中華民國 108 年 7 月

July 2019

論文審定書

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校機械與機電工程學系碩士班

研究生賴映燊（學號：M063020080）所提論文

電容耦合電漿合成氧化聚萘應用於穿戴式呼吸感測器
Capacitive-coupled plasma synthesized oxidized poly-naphthalene as the
sensing material for wearable breath sensor

於中華民國 108 年 7 月 23 日經本委員會審查並舉行口試，符合
碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

召集人 朱訓鵬 朱訓鵬 委員 林哲信 林哲信

委員 林韋至 林韋至 委員 陳崇鈺 陳崇鈺

委員 簡騰瑞 簡騰瑞 委員 _____

指導教授(林哲信) 林哲信 (簽名)

論文授權書

國立中山大學博碩士論文公開授權書



etid-0712119-220204

2019-08-27 16:38:02

本授權書所授權之論文為授權人賴映森在國立中山大學機械與機電工程學系研究所107學年度第2學期取得碩士學位之論文。
論文題目： 電容耦合電漿合成氧化聚苯應用於穿戴式呼吸感測器
指導教授： 林哲信

注意事項：

1. 依本校102年1月9日101學年度第1學期第10次行政會議通過，研究所畢業生可於上傳電子論文時自行選擇紙本及電子檔開放年限。
2. 因專利申請涉及論文公開時間，為避免**因喪失新穎性而無法申請專利**，請各位老師及同學上網參考「**專利各項申請案件處理時限表**」（網址路徑：經濟部智慧財產局→專利→專利情報通→專利處理時限）後再選定論文公開時間。
另有**關著作權相關資訊**，請參考「**經濟部著作權專區**」（網址路徑：經濟部智慧財產局→著作權）。
若尚有任何**專利申請與著作權等相關問題**，歡迎洽詢本校產學營運中心**智財技轉組**，分機**2626**。
3. **授權書一式兩份**，經本人及指導教授共同簽名後，將論文公開授權書裝訂於審定書之後，**辦理畢業離校時**，除繳交一本論文至圖書館外，另一本繳交至教務處註冊組。

• **電子檔**：此項授權同意以非專屬、無償方式授權予本校圖書館，不限地域、時間與次數，以微縮、光碟或數位化方式將論文全文(含摘要)進行重製，及公開傳輸。亦提供讀者非營利使用線上檢索、閱覽、下載或列印。

立即公開傳輸數位檔案。

因特殊原因，**校內請於5年後**公開、**校外(含國家圖書館)請於5年後**將論文公開或上載網路公開閱覽。

※ 論文電子檔公開日期：校內民國113年08月12日，校外(含國家圖書館)民國113年08月12日。

• **紙本論文**：此項授權同意以非專屬、無償方式授權予本校圖書館，不限地域、時間與次數，以紙本方式將論文全文(含摘要)進行收錄、重製與利用；於著作權法合理使用範圍內，讀者得進行閱覽或列印。

同意立即公開。

因特殊原因，欲延後公開，**請於5年後**公開閱覽

※ 紙本論文公開日期：民國113年08月12日。

授權人：賴映森

學 號：M063020080

授權人： 賴映森 (簽章)

賴映森

指導教授： 林哲信 (簽章)

林哲信

中華民國 108 年 8 月 27 日

* 此授權書嚴禁塗改

- 若欲修改權限，請登入系統修改後重新列印此授權書。
- 若論文已審核通過，請聯繫etid@mail.nsysu.edu.tw或校內分機2452，修改後重新列印並簽章。
- 授權書將自動列印兩份。請於圖書館和教務處辦理離校手續時，裝訂於繳交的紙本論文內。

致謝

時光匆匆，研究所兩年的時光已經到了尾聲。首要感謝的人就是指導教授林哲信老師，願意讓我加入 BEMS 這個大家庭，並在我研究徬徨迷失時提供指導與協助。更感謝在這短暫卻充實的研究生涯中，教授總是不厭其煩地對我們諄諄教誨，除了在學術方面傳授我們寶貴知識，同時也在研究過程中為我指引方向。即使中途遭遇挫折仍不斷給予支持與建議，無私地提供資源讓我能夠獲得豐碩的實驗成果，讓論文內容更加完備。在彼此討論的過程中，不會過度干涉，讓我們能夠自由發揮，保有獨立思考的空間，並完成自我實現。其中，也感謝老師提供機會，讓我們參與國際研討會，除了訓練我們英語簡報的能力外，同時拓展自己的視野，體驗無國界的學術交流，進而體認到自己的不足之處並自我省思。此外，特別感謝口試委員朱訓鵬教授、林韋至教授、陳崇鈺教授及簡贖瑞教授，於百忙之中抽空前來指導論文，使得本研究得以更臻於完善。

其中，也特別感謝朱訓鵬老師實驗室的楊博宇學長，在學長研究中的一個契機讓我因緣際會踏入電漿與材料的研究領域，進而成為論文的雛型。感謝 BEMS 實驗室的助理黃鈺珊、學長白祥廷、嚴瑋星、李岱恩、鄭名栩、呂維銘、陳子捷、翁國禎與學姊高尉馨，平時在實驗與研究中提供的協助，指導我關於實驗儀器的操作，以及分享許多關於研究的經驗與想法，讓我的研究更加順利。感謝同屆的戰友許秩華、劉柏輝、劉鎧豪與高嘉駿，在實驗室一起為了目標努力奮鬥，同甘共苦，為研究所的生活增添許多難忘的回憶。感謝下一屆的溫竣賢、高群智、李奕頡與洪榆雯，在生活不同的層面中都提供了許多協助，也懷念與大家在地下室共同度過的日子。感謝中華民國科技部，提供本研究資助及補助出國參與會議的費用。感謝家人在低潮時對我的支持與鼓勵，讓我可以無後顧之憂的完成學業。另外也感謝一路陪伴的高中、大學朋友，在忙碌之餘能夠一起聊天吃飯，放鬆紓壓。最後，感謝張庭瑀，從大學時期到研究所這段期間的陪伴與支持，也祝福她在研究所的一切順利。感謝幫助過我的所有人，衷心祝福大家身體安康！

中文摘要

本研究利用低污染的電漿製程製作感測薄膜，結合帶有指叉狀電極的印刷電路板成為穿戴式的呼吸感測器。感測器所使用之薄膜是利用電漿輔助化學氣沉積技術，將萘進行縮化聚合反應包覆多壁奈米碳管，形成具有親水特性以及良好導電性能之複合感測薄膜。相較於傳統的芳香烴聚合方法，本研究使用電漿來提供萘聚合反應所需的質子，取代傳統的化學催化劑。因聚合反應是透過電漿中產生的質子來質子化萘分子並開始聚合反應，相較於傳統合成方法，不會有催化劑殘留的疑慮。另一方面，因為是透過化學氣相沉積的方式合成薄膜，此薄膜的尺度達到奈米等級，能夠透過控制電漿參數來決定目標厚度。此外，本研究探討了不同電漿功率以及製程時間對於薄膜的官能基組成以及化學結構的影響，找出最佳製程參數來進行後續呼吸感測應用。在複合薄膜的部分，本研究利用噴塗技術將分散於溶液中的多壁奈米碳管噴塗於指叉電極做為訊號傳導層以及薄膜的支撐結構，並同時探討了奈米碳管噴塗層數以及距離對電阻的影響。再進行氧化聚萘薄膜的沉積，使氧化聚萘能夠包覆碳管，完成複合薄膜的製作。接下來，使用選擇性測試以及循環測試來驗證感測感測器的可靠度，結果顯示，晶片不會被常見的有機揮發性氣體所影響，能夠對於水氣具有選擇性不會輕易受到其他有機氣體影響，並在重複性測試中，展現出良好的再現性。為了能更便利的應用感測晶片，本研究結合 3D 列印技術製作感測器卡匣，成功將晶片整合於呼吸面罩之中成為穿戴式呼吸感測器。最後，在訊號偵測方面，本研究使用交流電錶來量測感測器的電阻變化，透過電阻變化來得知使用者不同的呼吸行為。結果顯示，當使用者進行深淺的呼吸時，感測晶片對於連續且不同的呼吸行為量測到具識別性的呼吸波形，靈敏度約為 4%，響應時間僅約為 0.5~1.0 s。證實了本研究所開發的感測薄膜於呼吸行為的偵測具有相當大的潛力。

關鍵字：電漿輔助化學氣相沉積、多壁奈米碳管、氧化聚萘薄膜、呼吸感測

Abstract

We present a wearable respiratory sensor based on the composite film synthesized by PECVD. The composite is composed by oxidized poly-naphthalene coating the multi-walled carbon nanotubes and deposited on the PCB interdigital electrode area. The composite sensing film not only has hydrophilic properties but also good electrical conductivity. The polymerization reaction is to protonate the naphthalene molecule through the proton generated in the plasma and start the polymerization reaction. There is no doubt that the catalyst remains in comparison with the conventional synthesis method. The OPN film have a nanometer dimension and excellent adhesion. To improve the sensor conductivity, the multi-walled Carbon Nanotubes dispersed in the solution were sprayed on the interdigital electrode in advance. The CNTs act as the film support structure and conducting signal layer. The effects of the number of layers sprayed and the distance on the impedance are also discussed. The sensor chip would be completed after the CNTs coated by oxidized poly-naphthalene during the plasma process. The selectivity test and the cycle test were used to verify the sensor reliability. The results showed that the sensor selective for moisture and had good sensitivity and repeatability. The sensor chip successfully integrated into the breathing mask by sensor cassettes manufacturing by 3D printing technology for people easy to use. An AC meter is used to measure the resistance change of the sensor, and the change in resistance is used to know the different breathing behavior of the user. The results show that when the user performs deep and shallow breathing, it has the same trend as the resistance change exhibited by the sensor.

Keywords: PECVD, multi-wall carbon nanotubes, oxidized poly-naphthalene, breath detection

目錄

論文審定書	i
論文授權書	ii
致謝	iii
中文摘要	iv
Abstract.....	v
目錄	vi
圖目錄	ix
表目錄	xii
中英文符號對照表	xiii
簡寫表	xiv
第一章 緒論	1
1.1 研究背景.....	1
1.1.1 呼吸作用簡介.....	2
1.1.2 呼吸行為的檢測.....	3
1.2 呼吸感測器架構以及材料.....	4
1.2.1 血氧濃度感測器.....	4
1.2.2 胸腔變化感測.....	5
1.2.3 呼吸氣流感測.....	7
1.3 奈米碳管特性.....	15
1.3.1 奈米碳管的合成.....	16
1.3.2 奈米碳管的應用與危害.....	17
1.4 芳香烴材料.....	18
1.4.1 多環芳香烴的合成與應用.....	19
1.5 研究動機與目的.....	23

1.6	論文架構.....	24
第二章 工作原理		25
2.1	電漿反應原理.....	25
2.1.1	電漿種類與特性.....	27
2.1.2	電漿輔助化學氣相沉積.....	33
2.1.3	以茶為來源之電漿合成反應.....	35
2.2	電漿合成感測薄膜.....	38
2.3	感測薄膜偵測呼吸.....	40
第三章 設計製作		43
3.1	實驗架構.....	43
3.2	感測器製程.....	45
3.2.1	感測晶片製作.....	45
3.2.2	感測器卡匣的設計製造.....	49
3.3	電漿光譜量測與接觸角量測架構.....	50
3.4	感測器性能檢測.....	51
第四章 實驗結果與討論		53
4.1	電漿特性分析.....	53
4.2	氧化聚茶特性分析.....	55
4.2.1	電漿功率與時間對膜厚的影響.....	56
4.2.2	電漿功率與時間對官能基組成影響.....	57
4.2.3	接觸角量測.....	61
4.2.4	X-射線繞射分析(X-ray diffraction, XRD).....	62
4.2.5	熱重分析(Thermogravimetric analysis, TGA).....	63
4.2.6	質譜儀分析(Mass spectrometry, MS).....	64
4.2.7	X-射線光電子光譜分析(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)	66

4.3	CNTs 噴塗參數對感測器影響	67
4.4	感測器效能分析.....	69
4.4.1	附著性測試.....	69
4.4.2	感測晶片效能測試.....	71
4.4.3	呼吸檢測.....	74
第五章	結論與未來展望	77
5.1	結論.....	77
5.2	未來展望.....	79
參考文獻	80
自述	89

圖目錄

圖 1-1 人體呼吸示意圖	2
圖 1-2 市售睡眠呼吸中止症感測儀與傳統的血氧飽和濃度儀	4
圖 1-3 電容式呼吸感測器原理與量測結果示意圖	6
圖 1-4 電阻式呼吸感測器原理與量測結果示意圖	6
圖 1-5 電容式壓力感測器示意圖	8
圖 1-6 壓電式感測器結構與放大電路示意圖	9
圖 1-7 石英微量天秤結構示意圖	11
圖 1-8 常見的電極圖案設計示意圖	11
圖 1-9 電容式呼吸感測器示意圖	12
圖 1-10 指叉狀電極感測器式意圖	13
圖 1-11 以 CNTs 為材料的感測架構	15
圖 1-12 CNTs 結構示意圖	16
圖 1-13 CNTs 的官能基化反應示意圖	17
圖 1-14 常見的萘聚合反應示意圖	20
圖 1-15 推導萘經過催化劑的縮化聚合反應過程圖	22
圖 1-16 論文架構圖	24
圖 2-1 不同氣體之崩潰電壓與氣體壓力、電極距離乘積之關係曲線圖	28
圖 2-2 連續直流放電電壓以及電流關係曲線	29
圖 2-3 當固定電流條件，汞電漿在不同壓力下具有不同的電子溫度	31
圖 2-4 電容耦合電漿架構示意圖	32

圖 2-5 常見的電容耦合電漿架構圖	35
圖 2-6 氧化聚萘的接觸角與吸收光譜量測	36
圖 2-7 模擬乙基萘分子於高能量的電子碰撞下產生開環之反應路徑	37
圖 2-8 推測萘分子在常壓電漿中，可能產生化學結構變化之反應路徑	38
圖 2-9 電漿催化聚合萘分子機制	39
圖 2-10 CNTs 與不同性質材料形成鍵結的示意圖	40
圖 2-11 PI 與碳管於水氣偵測的示意圖	41
圖 2-12 感測薄膜透視圖與偵測呼吸原理示意圖	42
圖 3-1 本研究所使用的電容耦合電漿系統進行 PECVD 的架構圖	44
圖 3-2 含有指叉狀電極的電路板示意圖	45
圖 3-3 比較無添加界面活性劑前後 CNTs 溶液混合狀況	47
圖 3-4 本研究所開發的呼吸感測晶片製造流程圖。	48
圖 3-5 感測器晶片製作完成後的比較圖	49
圖 3-6 晶片與卡夾整合於呼吸面罩的示意圖	49
圖 3-7 本研究所使用的龍門式雙噴頭 3D 列印機	50
圖 3-8 電漿光譜量測與接觸角量測系統架構	51
圖 3-9 感測晶片選擇性測試架構圖	52
圖 3-10 使用感測器進行呼吸量測實際情形	52
圖 4-1 通入氫氣與氫氣腔體之放射光譜	53
圖 4-2 比較通入萘氣氛前後氫/氫電漿光譜的差異	55
圖 4-3 在固定時間條件，不同電漿功率所合成的薄膜厚度	56

圖 4-4 在固定的電漿功率條件，不同反應時間下所合成的薄膜厚度	57
圖 4-5 在不同的電漿參數下，薄膜厚度的變化	57
圖 4-6 不同電漿功率所合成之 OPN 紅外線吸收光譜	59
圖 4-7 不同反應時間條件所合成 OPN 之紅外線吸收光譜	61
圖 4-8 不同功率的 OPN 與複合薄膜與 DI 水的接觸角量測	62
圖 4-9 材料之 XRD 圖	63
圖 4-10 不同在材料的熱重分析結果	64
圖 4-11 茶以及 OPN 的質譜圖	65
圖 4-12 薄膜 XPS 縱深分析之氧碳原子比例圖	66
圖 4-13 在不同噴圖條件下，量測感測晶片的電阻變化	68
圖 4-14 在不同噴塗距離條件下電極表面的碳管分布	68
圖 4-15 CNTs 以及複合薄膜經過氣流吹拂前後的變化	70
圖 4-16 在不同電漿功率製程中，OPN 包覆 CNTs 的情形	71
圖 4-17 不同感測晶片對溼度環境之響應測試	72
圖 4-18 感測晶片選擇性與重複性的量測圖	73
圖 4-19 感測晶片的響應與恢復時間量測圖	74
圖 4-20 使用感測晶片分別偵測使用者的高頻呼吸與深呼吸結果	76
圖 4-21 呼吸感測器連續偵測使用者不同呼吸行為之數據	76

表目錄

表 1-1 水氣感測器的類型與量測原理	10
表 2-1 氫氣在電漿中的解離過程	38
表 4-1 氫氣與氫氣 OES 對照表.....	54
表 4-2 FTIR 常見官能基與吸收波段對照表.....	59

中英文符號對照表

A	安培	C	庫倫
cm	公分	cm ²	平方公分
cm ⁻¹	波數	cm ³	立方公分
eV	電子伏特	g	公克
J	焦耳	K	凱式溫度
k _B	波茲曼常數	kcal	千大卡
Kg	公斤	kV	千伏特
kΩ	千歐姆	m	公尺
m ²	立方公尺	m _e	電子質量
Min	分鐘	mm	毫米
mL	毫升	mol	莫耳
MPa	百萬帕	mTorr	豪托
nm	奈米	ns	奈秒
pF	皮法	q _e	電子電荷量
s	秒	Spo ₂	血氧飽和濃度
Te	電子溫度	Torr	托
Tg	氣體溫度	V	伏特
W	瓦特	μm	微米
μL	微升	ε	介電常數
°C	攝氏溫度		

簡寫表

CNTs	奈米碳管, Carbon nano tubes
CCP	電容耦合電漿, Capacitively coupled plasma
ECR-CVD	電子迴旋共振化學氣相沉積法, Electron cyclotron resonance chemical vapor deposition
FTIR	傅里葉轉換紅外光譜, Fourier-Transform infrared spectroscopy
GO	氧化石墨烯, Graphene oxide
IC	積體電路, Integrated circuit
MEMS	微機電系統, Microelectromechanical systems
MWCNTs	多壁奈米碳管, Multi-wall carbon nano tubes
MPCVD	微波電漿化學氣相沉積, Microwave plasma chemical vapor deposition
OES	光放射光譜, Optical Emission Spectroscopy
OPN	氧化聚萘, Oxidized poly-naphthalene
PAHs	多環芳香烴, Polycyclic aromatic hydrocarbons
PDMS	聚二甲基矽氧烷, Polydimethylsiloxane
PECVD	電漿輔助化學氣相沉積, Plasma-enhanced chemical vapor deposition
PI	聚醯亞胺, Polyimide
PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯, Polymethylmethacrylate
PU	聚氨酯, Polyurethane
PPy	聚吡咯, Polypyrrole
QCM	石英微量天秤, Quartz crystal microbalance
SAW	表面聲, Surface acoustic wave
SEM	掃描式電子顯微鏡, Scanning electron microscope
SVOCs	半揮發性有機物, Semi-Volatile organic compounds
XRD	X-射線繞射分析, X-Ray diffraction

第一章 緒論

1.1 研究背景

在二十一世紀的今日，奈米科技蓬勃發展，如積體電路(IC)、微機電技術(MEMS)以及無線通訊(Wireless Communication)等技術，被大量應用到生活中的不同領域。在感測器的部分，因為製程技術的成熟，感測單元的發展開始走向微型化，體積與重量的縮小讓感測元件以及電路晶片能夠整合為系統模組。具有不同功能的感測模組能夠與手機、智慧手環結合，使攜帶式的電子產品能夠具備更多元的感測功能如虹膜辨識、心率偵測等功能。除了常見的消費性電子產品外，感測器在醫療產業中的應用也是不容忽視的。在醫院中，護理師需要透過不同的量測儀器來量測病人的呼吸、溫度、心跳、脈搏、血壓等生理資訊提供給醫師做為診斷的參考。在過去，我們常看見護理師時常需要推著龐大體積的設備來回為病人進行量測。而當感測元件微型化並與無線通訊技術結合之後，許多量測設備的體積以及重量都夠大幅減少，除了減輕護理師的負擔，也能夠減少資訊整合的複雜度。

隨著醫療科技的進步，使醫療照護涵蓋的範疇從醫院延伸到養護機構，更拓展到一般社區的居家照護中，透過配戴具備無線傳輸的穿戴式感測器，可以隨時隨地監控病患生理訊號。讓有呼吸中止症、心臟病、高血壓以及中風的患者或者是出生不久的嬰幼兒等能夠在意外發生之前提供警示的訊號，降低延後就醫的風險，起到預防性的作用。其中，呼吸的監控是近年來常被討論的議題之一，由於呼吸能夠透過非接觸式的量測方式來獲得資料。根據醫學統計，當人停止呼吸4至6 min，腦細胞會因為缺氧開始死亡，若是超過10 min，將會造成腦部永久損傷甚至腦死。此外，從嬰兒到青壯年甚至是老人都有罹患呼吸相關疾病的風險。因此，本研究將針對呼吸感測器進行探討，從感測器的架構、感測原理以及材料的製程著手，開發可穿戴式的呼吸感測器。

1.1.1 呼吸作用簡介

呼吸作用是人類維持生命的必要的生理機制，呼吸器官主要的功能在於向身體組織提供氧氣以進行細胞呼吸，排除二氧化碳等廢物，並有助於維持酸鹼平衡。動物透過有氧呼吸來製造能量並提供細胞夠新陳代謝所需的能量，有氧呼吸是透過壓力差在肺泡進行氣體交換，並從中獲取所需的能量。而人類是透過肌肉以及橫膈膜來調整呼吸的快慢，如圖一(a)。呼吸生理學將呼吸區分為吸氣與吐氣，兩者組成為單次呼吸週期，如圖一(b)。成年男性的總肺容量(Total Lung Capacity, TLC)可高達 6.0 L，女性約為 4.2 L，而每人平均的肺活量(Vital Capacity, VC)，也就是一次呼吸進出肺部的氣體體積約為 4.0 L 到 5.0 L。

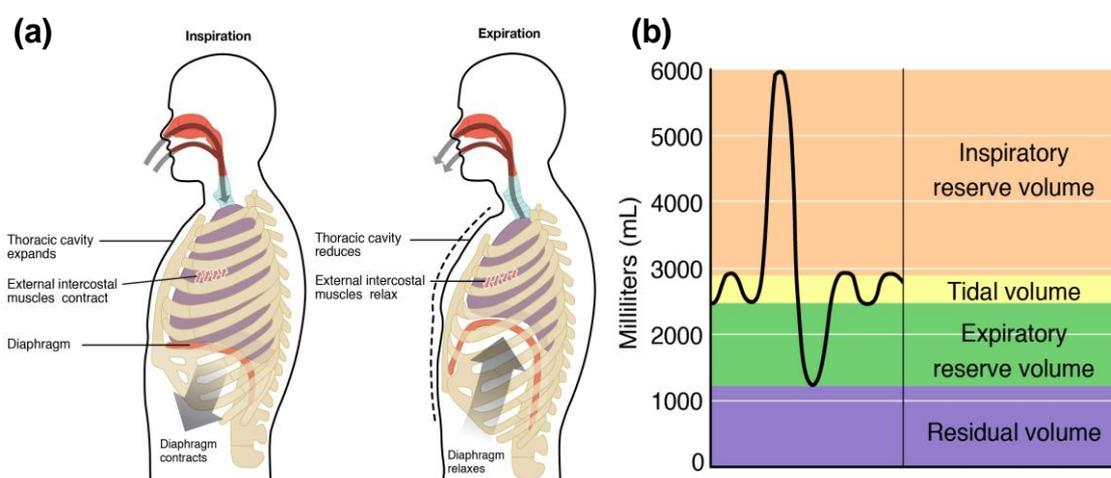


圖 1-1 人體呼吸示意圖，其中包含(a) 吸氣以及吐氣時，骨骼以及橫膈膜的變化，與(b)呼吸以及吐氣的體積[1]。

在呼出的氣體中含有 74.4%的氮氣、13.6-16.0%的氧氣、5.0-6.3%的水蒸氣、4.0-5.3%的二氧化碳、1%的氫氣以及揮發性有機化合物如氨、丙酮、甲醇等等。而當人們感染疾病、服用特定藥物或者肌肉老化會造成人類呼吸困難或者呼出氣體成分的改變，其中氣體的成分與罹患的疾病具有相當的關連性。因此，在下一節我們將說明呼吸偵測的重要性。

1.1.2 呼吸行為的檢測

有研究指出，過去在就醫期間病人呼吸的紀錄並不被護理人員所重視。隨著相關研究指出呼吸行為與生理狀態具有直接關係，呼吸紀錄的診斷也開始被重視[2]。其中關於呼吸偵測所應用的領域大致可以分為兩類，一類是呼吸中止症患者[3, 4]以及嬰兒的呼吸監控[5, 6]，另外一類為分析呼吸的氣體成分來檢測疾病，如肺癌、糖尿病等等[7, 8]，提供紀錄為醫師的診斷做為參考輔助。而本研究的重點將著重於前者，也就是呼吸行為的監控。

根據調查，呼吸中止症候群的病患在全球人口中，佔比為 0.35%到 5.1%，並且與年齡、性別以及是否罹患支氣管相關疾病有相關性[9]。呼吸中止症候群定義為睡眠中有異常停止呼吸現象，且發生頻率為每小時發生 5 次每次 10 秒以上。呼吸中止會造成血液中的含氧量下降，造成腦部以及心臟缺氧，進而中斷患者睡眠，甚至導致窒息和腦部缺氧等狀況。而長時間忽視，容易引發潛在病症如心血管疾病、代謝異常以及憂鬱症等等。睡眠呼吸中止可以簡單區分為三種情形，分別為中樞型睡眠呼吸中止(Central Sleep Apnea)、阻塞型睡眠呼吸中止(Obstructive Sleep Apnea)和混合型。中樞型發生的原因是大腦中樞神經的呼吸驅動力異常，造成胸壁沒有辦法順利的動作，引發呼吸中止的症狀。阻塞型則是當有異物堵塞或者是肌肉鬆弛而阻擋呼吸道，停止供應氧氣到肺部，使得病患從睡眠中清醒。而混合型為同時具有中樞以及阻塞型兩者的症狀[10]。近年來有文獻指出，呼吸監測裝置能夠有效偵測異常的呼吸症狀，並提供紀錄讓測試者判斷是否罹患呼吸中止，以提早就醫治療。

此外，嬰兒猝死症(Sudden Infant Death Syndrome)的發生主要是由於窒息或身體機能異常所導致，平均每一千個新生兒當中就有 2 至 3 名出現此症狀。透過呼吸監測能夠在嬰兒呼吸行為出現異常時，向父母或醫院方發出警訊，有效降低嬰兒猝死的情形發生。此外老人由於身體機能退化如呼吸肌肉群萎縮、氣管僵硬等原因，導致呼吸不順而缺氧。此時就需要呼吸感測器協助，進行監測，除了可以減少醫療人員的負擔，也能夠更即時掌握大部分長者的安全。因此，呼吸狀態的偵測是嬰幼

兒、患有呼吸中止症以及老人重要的生理狀態指標。市面上已經可以購買到呼吸監測的相關商品，如：嬰兒呼吸監控床墊、睡眠呼吸中止症指環形偵測儀等等。代表呼吸偵測系統開始普及至家庭中，成為居家生活的一部分。因此呼吸的感測方法值得被深入探討。

1.2 呼吸感測器架構以及材料

常見的呼吸偵測系統可以通過接觸以及非接觸式的方式，對受試者進行呼吸的量測，而量測的生理因子也有所不同，大致可以分為量測血氧濃度、呼吸氣流以及胸腔的運動起伏變化三種類型。感測器的架構與材料針對不同的生理因子，可以區分為下列三種類型的感測器。

1.2.1 血氧濃度感測器

呼吸是將血液中的氧氣與二氧化碳，透過微血管與肺泡來進行交換。量測血液中二氧化碳或氧氣的濃度，也就是血氧飽和濃度(Oxyhemoglobin Saturation By Pulse Oximetry, SpO₂)，能夠顯示偵測對象的呼吸行為。商品化的產品供如圖 1-2，睡眠呼吸中止症指環形偵測儀(GO2SLEEP, Sleepon, China)。體積與重量相較於傳統的血氧偵測儀(WatchPAT, Itamar Medical Ltd., USA) 更為輕巧。

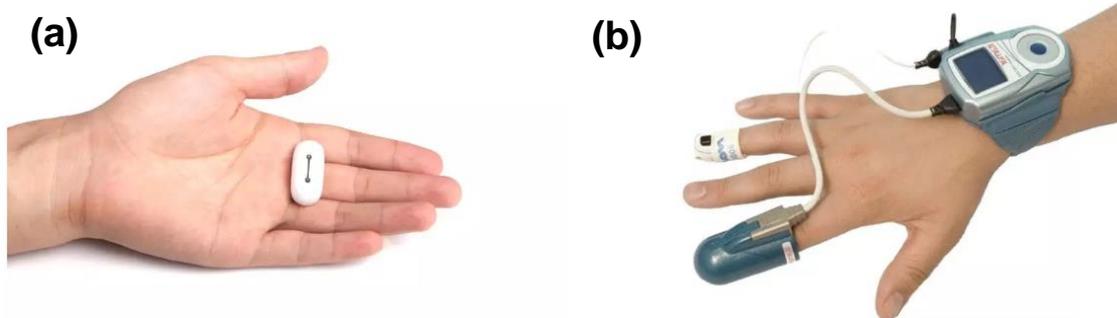


圖 1-2 市售睡眠呼吸中止症感測儀與傳統的血氧飽和濃度儀，圖(a)為研究團隊於 2017 年所開發的指環式睡眠監測儀，與傳統的血氧偵測儀(b)相比重量僅有 6 g，以及體積大幅縮小，卻仍具備相同的功能。

血氧濃度的量測原理是因為血液中含氧血紅素與非含氧血紅素分別具有 650

nm 至 660 nm 與 930 nm 至 940 nm 吸收波長，光源發射出固定波長的光，經過皮膚組織後，光波被不同的血紅素所吸收，產生不同倍率的衰減。透過接收器來感測光強度的差異性後轉換成數位訊號讀值輸出，再經由運算電路進行訊號處理，最終可以獲得呼吸的響應情形。此方法需要將數個感測器整合在晶片上，並配合後端的訊號放大電路進行運算再蒐集，因此整體架構較為複雜。

1.2.2 胸腔變化感測

當人們進行呼吸作用時，是使用肌肉與橫膈膜來改變胸腔的體積與壓力，讓肺部產生壓力差來與體外進行氣體的交換。當胸腔擴張與橫膈膜下降時，體內壓力會小於體外的壓力，氣體進入肺部。此時除肋骨與胸腹會產生起伏外，胸腔的體積也會改變，造成皮膚的形變。此類型所感測的訊號可以分為量測電容與電阻值兩種。

(一)電容訊號量測：

有學者提出將導電織物作為電極貼在受測者的衣服上，胸前與背後的位置皆須貼上，並使用電容計進行量測。其原理是因為氣體與人體電解液有不同介電常數，而介電常數與電容值有正比的關係，當肺部吸氣與吐氣時，電極所量測到的肺部電容值會因為氣體流入與流出而產生差異量[11, 12]。如圖 1-3 (a)，再將差異量與肺量計(Spirometer)所量測到的實際呼吸流量變化進行比對來驗證準確性，如圖 1-3 (b) 所示。上表為肺流量計之偵測數據，下表為感測器所偵測之訊號，與流量計數據之變化量相當一致。

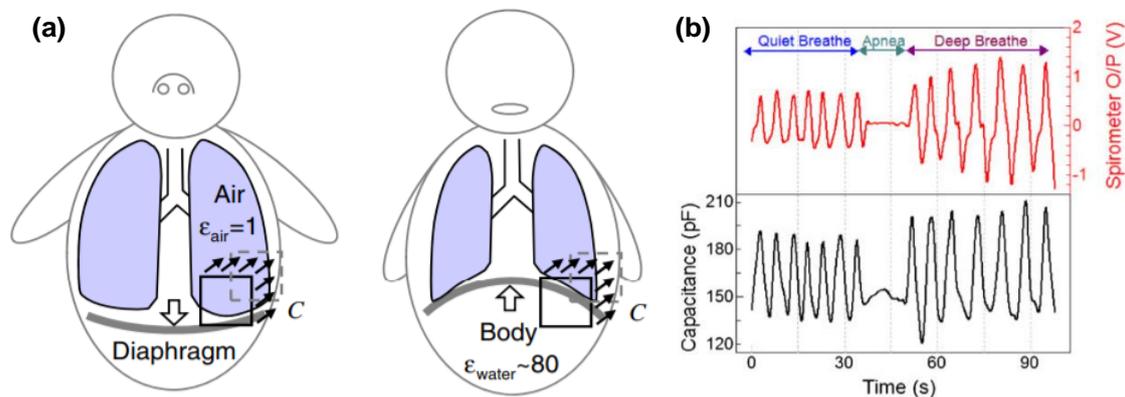


圖 1-3 電容式呼吸感測器原理與量測結果示意圖，圖(a)為人體吸氣與吐氣時，感測電極會偵測到肺部隨著氣體進出而產生的電容變異量。圖(b)呈現的圖表具有不同的呼吸行為響應以及順利量測到呼吸中止的現象[11]。

(二)電阻訊號量測：

當進行呼吸作用時，皮膚會受擠壓而產生形變，形變量能透過壓力感測器來量測。在2011年與2014年分別有學者提出使用聚二甲基矽氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)封裝 CNTs 或石墨烯織物，做成片狀的電阻式的壓力感測器，並用來對人體的胸前、喉嚨等部位進行呼吸的量測[13, 14]。當呼吸所造成形變讓感測器中的石墨烯產生裂縫，使得電表所量測的電阻值上升。此感測器因為具有可撓性，因此當形變消失，石墨烯之間裂縫也隨之消失，讓電阻值恢復到基準值。另外，除了使用石墨烯作為導電的傳導層，導電纖維如 ZnO 奈米線等材料與 PDMS 的摻雜也常被應用在壓力感測器中，並用此來量測呼吸的響應。此外，也有研究將導電纖維聚吡咯/聚氨酯(Polypyrrole/Polyurethane, PPy/PU)嵌入彈性腰帶的兩端，如圖 1-4 (a)所示，當呼吸時胸腔與腹部往外擴張會造成彈性導電纖維的拉伸，產生裂紋使得導電纖維的接觸面積下降，造成量測到電阻上升[15]。圖(b)所呈現的圖表表明了感測腰帶在對人體呼吸的量測中，具有良好的再現性。

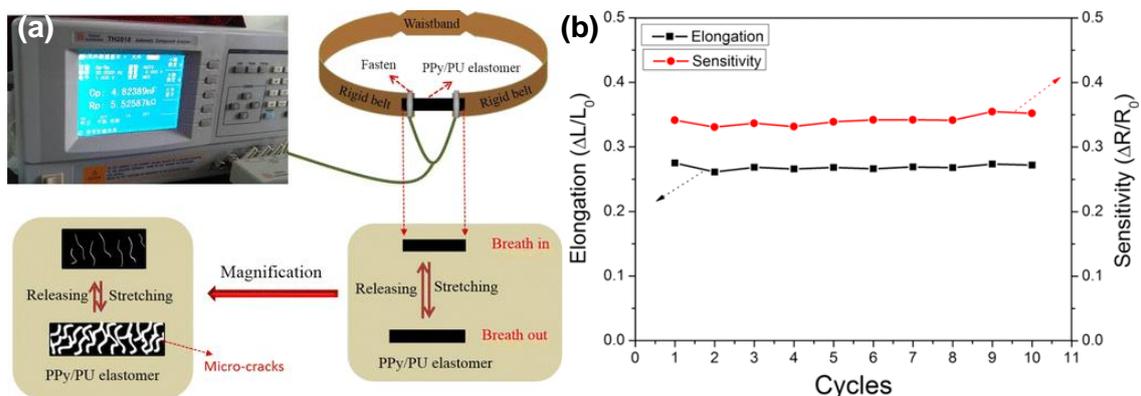


圖 1-4 電阻式呼吸感測器原理與量測結果示意圖，圖(a)為人體呼吸時，導電纖維會因拉伸而造成電阻變化，再透過電錶量測並記錄即可獲得呼吸的響應。圖(b)為壓力感測器量測呼吸時，電阻變化與腰帶伸縮量的對比結果[15]。

透過胸腔的變化來監測呼吸是一種非侵入式的量測方法，優點是能夠長期使用，且易於使用，但胸腔變化容易受到其他因素的干擾，如衣物過厚產生位移誤差、心跳與脈搏的影響，又或者當患者的胸腔有進行正常的呼吸動作，然而氣流卻未進到肺部進行交換而造成誤判，所以此方法主要的缺點是外在因素影響風險較大。

1.2.3 呼吸氣流感測

呼吸氣流的感測，是目前呼吸監測系統發展的重點之一，該技術是對於呼吸氣流所具有的性質進行偵測，分別是容積(Volume)、流速(Flow Speed)、壓力(Pressure)以及氣體含量(Gas Content)。

對於氣體容積的量測，概念是當容器體積固定的條件下，當氣體進入的體積越多，容器內的壓力越大，再經由壓力差的量測來得知氣體容積變化。常見的容積式檢測儀包含呼吸容量計與肺活量計。兩者的原理是蒐集人體呼吸所吐出的氣體體積，經由設計的容器管道進行壓力感測，將讀值輸出至設備顯示。比較氣體體積變化與時間的相對應關係，再將兩者進行比對後計算流量。此量測方法需要外接特定容器來進行氣體的儲存，因此體積較大，適合在固定地點使用不利於攜帶。

除了容積以外的三種性質偵測感測器具有較好的攜帶性如壓力以及流速的量測方法可以藉由微機電結構感測器，像是薄膜結構或者微懸臂樑來感測形變量。當薄膜兩端受到不同的壓力時，會呈現不同的形變量，而微懸臂量是當有氣流經過時，因兩端受力不同而產生彎曲。這兩種結構通常需要使用微機電製程技術，如體型微加工(Bulk Micro Machining)、面型微加工(Surface Micro Machining)及 LIGA 製程(Lithographic Galvanofornung Abformung)等。其中常見的製程技術有五個部分，分別為光刻(Photolithographic)、蝕刻(Etching)、沉積(Deposition)、摻雜(Doping)、接合(Bonding)。而感測形變的架構可以分為三類，分別為電容式、壓阻式與壓電式。以下將進行簡介：

電容式感測器的結構是由兩片平板狀的電極夾住介電材料或空氣所組成，一般分成單靜子與雙靜子。兩者差別在於單靜子的一端為可移動式，另一端為固定端。而雙靜子則是兩端皆為固定端。而當電極受到氣流的壓力擠壓而改變電極間的距離時，由於間距與電容值成反比，所以當距離減少，電容值則增加[16]。以單靜子為例，其感測器的電容計算公式如下：

$$C = \epsilon \frac{A}{d} \dots\dots\dots(1-1)$$

C 為電容值(Capacitance)， ϵ 為材料的介電常數(Permittivity)，A 為兩電極之距離，d 為電極板的面積，常見的電容式壓力感測器結構如圖 1-5 所示。

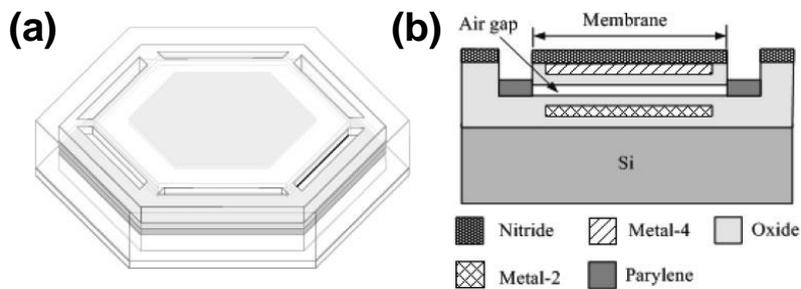


圖 1-5 電容式壓力感測器示意圖，圖(a)為感測器整體形貌。圖(b)為感測器的結構剖面圖，其中的在兩金屬電極間會留下空氣組成的間隙，當壓力使電極位移，會改變間隙的距離並藉此量測到不同的電容[16]。

其中的介電材料若改為壓阻材料，就成為壓阻式的呼吸感測器。其原理是當壓阻材料受到外力產生形變導致材料的分子排列改變而造成電阻的變化，常用的材料通常為具有良好導電率的金屬薄膜或者半導體材料如矽、鍺等，以金屬的材料為例，其電阻的計算公式如下：

$$R_M = \rho \times \frac{L}{A_M} \dots\dots\dots(1-2)$$

R_M 為材料變形前之電阻值(Resistance)、 ρ 為材料電阻率(Resistivity)、L 表示為材料長度、 A_M 則為材料之截面積。假設材料體積受力後沒有改變，而體積 $V = L \times A_M$ ，當長度變長，則截面積會減少，反之亦然。因此變形後的電阻公式如下：

$$R_M \rho \frac{(L+\Delta L)}{(A_M-\Delta A_M)} \dots\dots\dots(1-3)$$

壓電式的結構與前兩者類似，如圖 1-6 所示，當材料受到外部施加應力時，會產生極化現象，此時材料的兩端產生電位差，再透過將電訊號進行放大輸出後量測，也就是利用機械能轉換為電能的應用，即可得知所受的吸氣以及吐氣時的氣流變化[17]。此設計也常應用在震動與壓力的感測元件上。

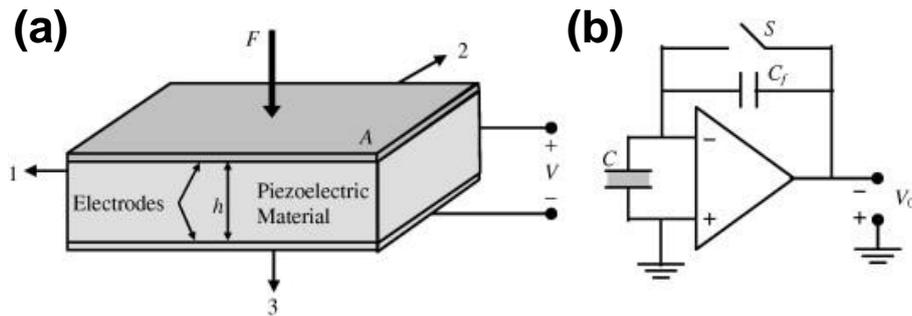


圖 1-6 壓電式感測器結構與放大電路示意圖，圖(a)顯示當材料受到外部應力擠壓變形後，會產生極化現象使材料兩端形成正極與負極，並產生電壓差。圖(b)則是將感測器與電壓放大電路進行整合，提高輸出的響應[17]。

而常見的氣體成分感測器種類可以比較人體吸氣以及吐氣的氣體不同，透過量測差異最大的氣體成分來測呼吸的響應，而再吸氣時，氣體的主要成分為氮氣佔了 78%、氧氣 21%、氫氣 0.96%、二氧化碳為 0.03%以及其餘氣體如氫氣、水蒸氣約 0.01%；而吐氣時，氮氣佔了 78%、氧氣佔了 13%至 16%、二氧化碳 4%至 5.3%，水蒸氣為 5%，而氫氣及其他氣體佔 1%。因此，能夠透過感測水氣的差異來獲得呼吸行為的響應，而針對水氣的感測器，依照量測原理可以區分為重量量測 (Gravimetric)、介電值量測 (Dielectric Measurement)、電導率量測 (Electric Conductivity)、光學量測 (Optical) 與核磁共振光譜 (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)。表 1-1 依照不同偵測方式所整理之感測器類型。

表 1-1 水氣感測器的類型與量測原理

類型	量測原理
重量量測	材料吸附水氣後改變振動頻率
介電量測	藉由水的高介電常數來偵測材料吸附水之後的電容變化
電導率量測	透過材料吸附水氣之後產生的電阻變化
光學量測	光被水氣吸收、反射與折射後光譜變化
核磁共振量測	量測水分子中氫原子高頻電場的化學位移

目前所常見的感測器為電容式、電阻式以及重量式。光學式與核磁共振的量測由於需要較為昂貴的實驗設備，且需要較大的體積空間因此暫不列入討論。重量式的呼吸感測器架構可以分為表面聲波(Surface Acoustic Wave, SAW)以及石英微量天秤(Quartz Crystal Microbalance, QCM)，表面聲波通常使用吸濕性的半導體材料如多晶氮化鋁或分子聚合物如聚乙烯醇。當材料表面吸附水氣後造成質量改變，其表面聲波相速度也因此改變，並透過此速度差異量測來反映水氣吸附的程度。而石英微量天秤則是在壓電懸臂樑上塗佈或者沉積吸濕的感測薄膜常見的材料有 CNTs、氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)、卟啉(Porphyrin)等。當水分子與 CNTs 或者氧化石墨烯產生氫鍵而吸附在懸臂樑的表面，此時懸臂量重量產生變化，再透過諧振頻率對懸臂量進行量測，會偵測到振動頻率產生偏移，經由比對頻率的漂移可得知水氣是否產生吸附。而此方法具有優異的偵測極限，可以分辨 10^{-10} 克以上的質量變化。但是當感測薄膜吸附到不同氣體時，同時也會產生頻率飄移，因此選擇性較差。並且在製程方面的步驟也較為複雜[18, 19]。

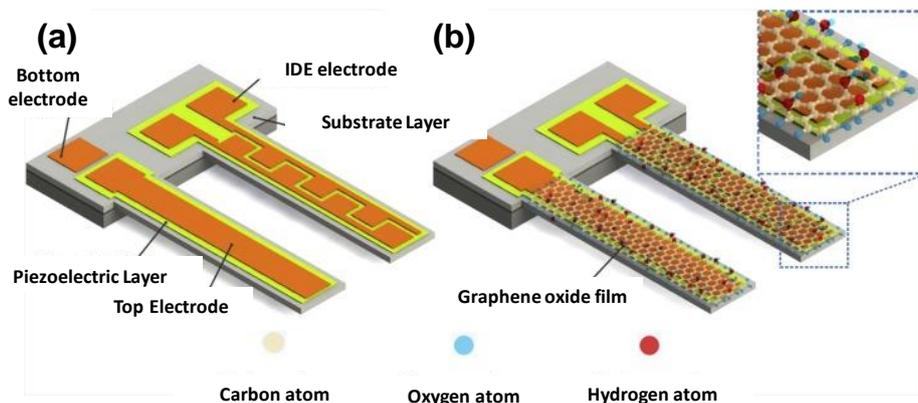


圖 1-7 石英微量天秤結構示意圖，圖(a)分別是一般規格與具有指叉狀電極結構的微懸臂樑。圖(b)是將氧化石墨沉積於懸臂樑表面的示意圖[18]。

而電容式的水氣感測器主要需要注意的影響因素有兩個，分別是感測材料的感測電極的幾何形狀與吸濕性(Hygroscopic)。感測電極的面積以及間隙會影響感測器的電容數值，常見的電極材料為金、銅等導電優異的材料。而文獻中也提及當電極所鍍的金厚度達 10 至 80 nm 時，會有較均勻的電場分布，常見的電極圖案如圖 1-8 所示[20]。

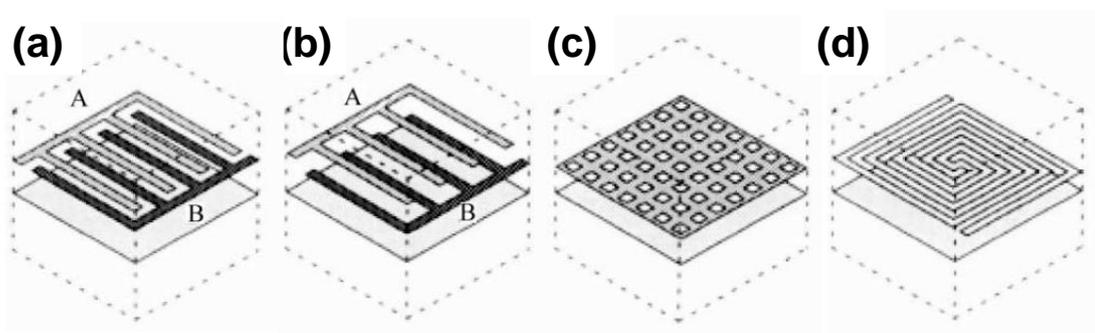


圖 1-8 常見的電極圖案設計示意圖，圖(a)為指叉式，圖(b)高低落差指叉式，圖(c)方格式，圖(d)螺旋式，在相同電場的分布下，不同的電極間距與面積設計會影響量測到的電容值，而使用的電極材料也是需要被注意的[20]。

材料部份可以分為陶瓷材料(Ceramics)、高分子聚合物(Polymer)與多孔性矽石(Mesoporous Silica)。高分子如聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethylmethacrylate, PMMA)與吸附水分子後，會進行交聯作用(Cross Link)形成高強度的薄膜，不會產生膨脹問題[21]。本實驗室曾利用聚醯亞胺(Polyimide, PI)作為感測材料，利用旋轉塗佈(Spin-Coating)技術，將 PI 旋塗在玻璃基板上，此薄膜具有良好熱穩定與高介電性，與潮解性鹽類如氯化鎂(MgCl₂)進行摻雜後可以形成高效能的水氣感測器[22]。在 2017 年有學者成功利用鉛筆的石墨芯在紙張上繪製指叉狀電極，如圖 1-9 所示。纖維素紙具有極性官能基，如羥基(Hydroxyl)會透過凡德瓦力與水分子產生鍵結。

與空氣和纖維素相比，水具有高的介電常數。因此透過量測纖維素吸附水氣前後的差異能夠得知呼吸的行為[23]。

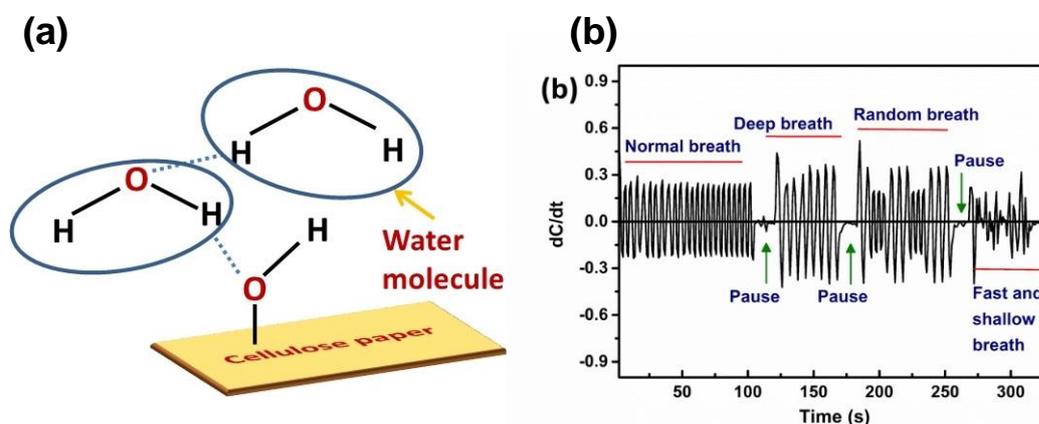


圖 1-9 電容式呼吸感測器示意圖，圖(a)為呼吸時，氣流中的水氣與纖維素表面的產生氫鍵鍵結而造成量測的電容值產生變化。圖(b)是感測器對不同呼吸行為的量測結果，可以看到明顯的識別區域[23]。

電阻式的呼吸感測器偵測原理是利用具有導電性以及親水性的材料吸附呼吸中的水氣之後，與材料之間產生化學或者物理變化，此時使用直流、交流電錶對材料進行電阻的量測，會量測到感測材料在吸氣以及吐氣時的電阻差異，並以此獲得呼吸的行為。常見的材料有半導體材料、陶瓷材料、高分子聚合物、CNTs 等。其感測器的電極設計與電容式類似，如圖 1-8 所示。其中指叉狀電極為此感測器中最常見的結構設計。一般感測器的設計如圖 1-10 所示，分為指叉狀感測電極區與訊號輸出電極區。感測器製作方式是塗布感測材料，或沉積感測薄膜於基板上指叉狀電極區域，再由訊號輸出電極連接電錶來進行量測與數值紀錄，透過物理量的量測來偵測環境的變化[24]。本研究所採用的設計就是指叉狀電極電阻式感測器。

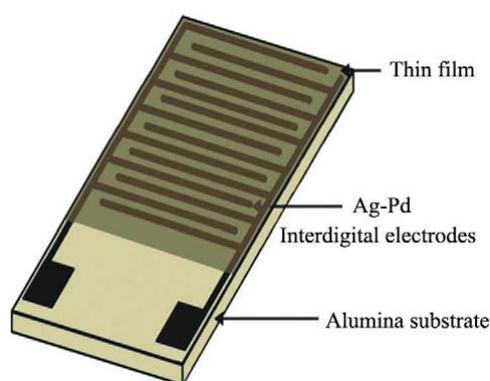


圖 1-10 指叉狀電極感測器式意圖，可簡單分為指叉電極感測區、感測薄膜以及訊號輸出電極區[24]。

半導體材料如 ZnO 與 SnO₂ 等等與金屬進行參雜後，能夠提升對於水氣的靈敏度。Anbia 等學者使用 ZnO 與鈰進行參雜後，利用凝膠法的方式將薄膜網印在指叉狀電極區域並對水氣進行偵測[24]。其原理是因為在水氣較多的環境下，會與薄膜形成物理吸附如氫鍵等，進而形成連續的水分子薄膜。而水分子會解離出氫氧根離子，而氫氧根離子中的質子跳躍(Proton Hop)會讓讓電阻降低。而當環境的水氣減少，薄膜上的水分子無法形成連續的薄膜，因此減少了質子跳躍的情形，使薄膜電阻增加。

在陶瓷材料的部分，常見的材料有鈦酸鋇(BaTiO₃)、氧化銅(CuO)與鐵酸鎂(MgFe₂O₄)等。Zhang 等學者利用電紡織技術，將鈦酸鋇纖維製備成奈米線作為感測器對水氣進行偵測[25]。當水氣充足的情況下，水氣會先形成化學性吸附在奈米線，先解離成為羥基(OH⁻)和質子(H⁺)，並吸附在陶瓷表面，隨著水氣增加，質子跳動讓電子開始下降。另外有學者利用氧化銅的半導體特性，設計在玻璃基板上先塗布種子層，再生長奈米氧化銅線形成感測器。而氧化銅為 p 型半導體材料。當水分子解離後的質子(H⁺)會與氧化銅表面的 O²⁻反應形成羥基(OH⁻)，其中產生的自由電子增加讓電阻下降。

而高分子材料主要分為電解質聚合物(Polyelectrolyte)與共軛結構聚合物(Conjugated Polymer)。電解質材料如磺酸鈉鹽(Sulfonate Salts)與季銨鹽(Quaternary

Ammonium Salts)等材料在與水氣接觸後，會解離形成析出導電離子讓電阻產生變化，但也因此會形成不可逆反應，因此不適合在潮濕的環境使用，或者需要與樹脂類進行混合。而此類型感測層的通常為多孔性或者交聯狀的結構能夠增加與水氣的接觸面積。而共軛結構的聚合物因為不溶於水，因此應用範圍較廣。其化學結構通常由單鍵以及雙鍵所構成，因此能夠帶有導電特性，並能夠與半導體聚合物有良好的鍵結。如有學者利用有機鎳催化聚合對二乙炔基苯(Poly(P-Diethynylbenzene), PDEB)作為感測層，透過共軛的結構能夠讓解離後的電子進行傳導。此外，學者等人利用 PPy 作為感測薄膜，對水氣進行偵測，而由於電荷空穴載流子被水分子填補，造成感測薄膜的電阻增加[26]。

在 CNTs 的部分，由於其具有優異的力學以及電學性質，被應用在許多不同的感測器當中，除了呼吸感測器、壓力以及氣體的感測等。在呼吸感測器的架構中，不論是電容式或者是電阻式的感測器應用都可以加入 CNTs 來進行製作，Tang 等學者將多壁碳納米管分散在聚酰亞胺之中，塗布在玻璃基板上，作為電極的基板，如圖 1-11(a)所示，透過電極來量測複合物對水氣的靈敏度。由於大多數的 MWCNTs 為 p 型半導體，因此當水氣增加，水分子中的電子會減少碳管中載流子的數量，造成電阻上升[27]。而呼吸方面的應用，如 Chen 等學者利用電泳技術將 MWCNTs 塗於鉻、銅、鎳指叉電極上形成感測區域如圖 1-9(b)所示，並對人體的呼吸進行偵測[28]。當吐氣時由於呼出氣體中包含的水蒸氣等帶電液珠，而水氣會產生極化電流，透過將電流與電壓的轉換，能夠將信號輸出並與呼吸行為進行比對。本研究所開發的感測器正是基於 MWCNTs 為基材所合成的感測薄膜，因此在下一節我們會對 CNTs 進行基本特性的介紹。

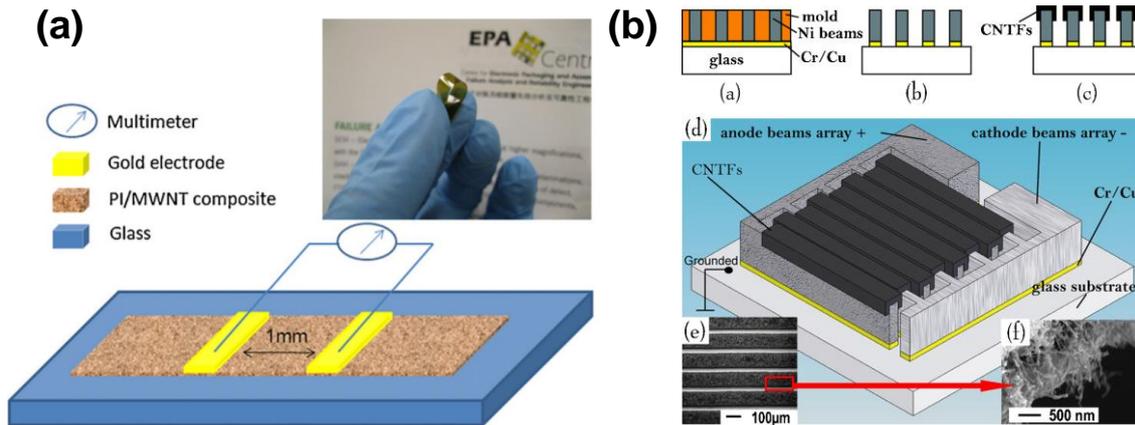


圖 1-11 以 CNTs 為材料的感測架構，圖(a)是以聚酰亞胺混合 CNTs 作為基板在上層濺鍍電極的感測器架構圖，再透過電錶可以量測材料的電阻變化。圖(b)是在指叉狀電極上塗布 CNTs 的呼吸感測器的結構圖[27, 28]。

1.3 奈米碳管特性

CNTs 在 1991 年被日本學者 Iijima 所發現，主要是由碳原子所組成六角形的二維結構，其中的碳原子以 sp_2 混成軌域組成[29]。鄰近的碳原子以 σ 鍵所組成，整體形狀近似於空心的圓柱。其中為參與混成的 p 電子會在管壁內層以及外層形成共軛 π 鍵電子雲。整體直徑為 0.7 nm 到 100 nm 不等。依照碳原子組成的層數不同可以分為單壁以及多壁的 CNTs[29, 30]。如圖 1-12(a)所示。由於其碳原子由 sp_2 混成軌域組成，與 sp_3 混成軌域所組成的鑽石相比，s 軌域佔了多數，其化學結構又具有 C-C 單鍵，呈現對成的六角蜂窩結構，因此擁有優異拉強度與彈性模數。在電學性質方面因為混成軌域中的 p 電子，在碳管的表面形成 π 鍵電子雲，提供電子很好的傳輸路徑。其導電性能同時也取決於石墨層片，捲曲形成管狀的直徑(d)與螺旋的角度(θ)。其螺旋向量(n,m)的不同，如圖 1-10(b)所示，會讓 CNTs 的能隙產生變化，讓導電性能夠介導體於半導體之間[31]。

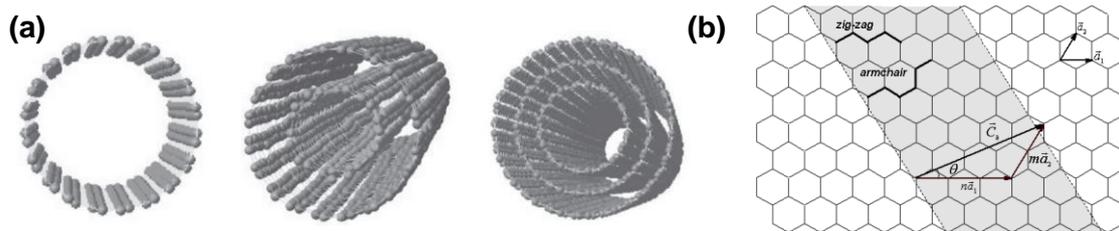


圖 1-12 CNTs 結構示意圖，圖(a)CNTs 依照石墨層數的不同可以區分為單壁、雙壁以及多壁的 CNTs，其中單壁 CNTs 的製程條件需要被較嚴格的控制。圖(b)為 CNTs 表面的石墨網格以碳結構組成方向所代表的幾何意義[32]。

1.3.1 奈米碳管的合成

CNTs 的合成在近年來常常被討論的話題之一，由於不同的合成方式會影響 CNTs 的導電程度以及結晶性，CNTs 的純度以及缺陷也是判斷製程優劣的依據。依照碳源供應的方式以及製程溫度來區分，可以分為低溫碳氫氣體以及高溫固態碳源兩類。低溫氣體合成法可分為熱催化法如：火焰合成法(Flame Synthesis)、熱化學氣相沉積(Thermal CVD)，及電漿輔助催化法如：MPCVD、ECR-CVD、PECVD。高溫固態碳源合成法包括：電弧電漿噴射法、電弧放電法、雷射蒸發法等，皆屬於高溫熱電漿合成法[32]。本研究所採用的碳管為 MWCNTs，購買自高達光有限公司(Golden Innovation Business, Taiwan)，型號為 C tube-010，內徑分布為 5 nm 至 8 nm，外徑約為 20 nm，長度分布從 1 μm 到 20 μm 不等。合成方法為上述所提到的化學氣相沉積，所採用的氣體組成為甲烷、烯類以及惰性氣體等，催化劑為鐵、鈷等過渡金屬元素。因此本節將描述化學氣沉積合成 CNTs 的原理以及其特性。

化學氣相沉積(Chemical Vapor Deposition, CVD) 因為其設備容易架設，最適合加入目前常見的半導體製程與工業化的產線當中。因此，CNTs 的合成屬於目前化學氣相沉積技術中常見的應用範疇。其製程方式是將碳氫類有機化合物氣體作為碳源，如：甲烷(CH_4)，乙炔(C_2H_2)，乙烯(C_2H_4)，苯(C_6H_6)等，與稀釋氣體如：氬氣(Ar)，氮氣(N_2)，氫氣(H_2)，氨氣(NH_3)等氣體混合，通入反應爐中。反應爐內溫度約為 600°C 到 1000°C ，將氣體分解後與催化劑等金屬觸媒進行反應。如：硝酸

鐵/氧化鋁($\text{Fe}(\text{NO}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$)[33]、醯基鐵 ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) [34]等。觸媒通常由稀釋氣體或者噴霧方式送入反應爐中參與反應，也有利用旋轉塗布(Spin Coating)、溶膠凝膠法(Sol-Gel)等方式塗覆在反應爐內的基板上來實現。觸媒在高溫作用下會極不穩定，具有極大的表面能。為了降低表面能，觸媒會吸附碳源在經過高溫裂解後，分解出的碳氫分子。碳氫分子在觸媒分子析出碳分子並形成管型核點，六邊形晶體結構的管型核點持續成長，形成 CNTs 的結構。

1.3.2 奈米碳管的應用與危害

CNTs 因為其優異的機械性質、熱傳導性質以及導電度而被廣泛應用。其奈米級的幾何性質與微機電製程領域所追求目標相符。因此在感測器中常常可以看見 CNTs 的使用，如前面章節所提及的在壓力感測器中，加入 CNTs 除了維持拉伸的強度之外，在導電性能上有顯著提升[14]。在氣體感測器中，經過官能基化反應後的 CNTs，因為具有特殊官能基而能對不同的氣體進行偵測[35-37]，如圖 1-13 所示。此外，CNTs 也是水氣感測的材料之一，其中會先利用強酸對 CNTs 進行修飾，增加親水的官能基來提升對水氣的靈敏度[38]。

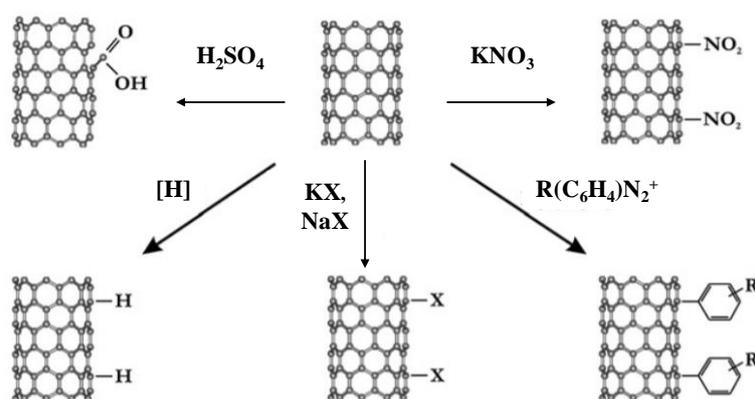


圖 1-13 CNTs 的官能基化反應示意圖，透過不同的化學溶液能夠使碳管的表面接上不同性質的官能基，讓感測器的功能更多元[37]。

但是在以上方法在製程中需要使用腐蝕性的強酸或強鹼溶液來反應，且反需要等待相當長的反應時間[4]。此外，因為 CNTs 沒有被固定在電極表面，而被氣流吹散的機率相當高，若意外被人體吸入，有肺部以及呼吸道纖維化、發炎以及引發過敏性氣喘的風險[39]。在 Ryman 等人研究中發現，當老鼠單次吸入 30 mg 的 MWCNTs 並經過 6 小時之後，碳管會跑到體內的胸下組織造成肺泡受損[40]。Poland 以及 Ryman 等人利用老鼠進行研究對象，發現 CNTs 在老鼠的胸腔內部，會發生纖維化與發炎現象[41, 42]。因此在感測器製程中 CNTs 對人體的危害是需要被注意。而本研究所開發的呼吸感測器，使用的製程為電漿輔助化學氣相沉積來進行感測薄膜的製作，其中可以避免使用化學溶液所引發的危害。使用材料為氧化聚苯胺包覆 CNTs，在電子顯微鏡下被證實能有效將 CNTs 包覆並附著於電極表面不會被氣流吹散或者被人體誤吸。在下一節將對芳香烴材料的特性與合成進行介紹。

1.4 芳香烴材料

芳香烴材料為具有苯環結構或者類似苯環結構的碳烴衍生物，屬於烴類化合物的一種。因為早期常在具有香味、揮發性的化合物中被發現，如苯甲酸是由安息香膠中所提煉，因此被命名為芳香烴。苯環結構具有 σ 鍵以及 π 電子雲。然而芳香族之中，也具有一些類似於苯環結構的化合物，像是環上的一個碳被氮原子所取代的吡啶，或者只有五元環的呋喃(Furan)、吡咯以及噻吩(Thiophene)等。而具有側鏈的芳香烴通常被稱為脂芳烴(Arenes)，如甲苯(Toluene)以及苯乙烯(Styrene)等。苯環的模型則是在 1865 年由德國學者 Kekulé 提出。這位學者提出苯環是由單鍵以及雙鍵的的碳鏈所組成的共軛結構。在之後又提出苯環上的單鍵並非是固定位置，而是藉由共振形成介於雙鍵以及單鍵之間的的鍵結。苯環模型讓後續有關於在推導芳香烴的化學反應結構能夠被更清楚的定義，如芳香烴取代、偶聯、加氫以及環加成反應等。

如果芳香烴具有兩個或兩個以上的苯環結構則被稱為多環芳香烴(Polycyclic

aromatic hydrocarbons, PNHs), 大多數的多環芳香烴屬於半揮發性有機化合物 (Semi-Volatile Organic Compounds, SVOCs)。其結構穩定, 物理性質之沸點以及熔點相當高, 其沸點多高於 200 °C。如被釋放到大氣環境中, 會長時間的滯留難以被處理。而越高分子量之 PAHs 在環境中所存在的時間愈長, 因為質量增加時其疏水性及共振穩定性也跟著增加。本研究所使用的起始物萘就是屬於最簡結構的多環芳香烴。因此在下一小節會針對多環芳香烴的合成與應用進行探討。

1.4.1 多環芳香烴的合成與應用

依照文獻中提到, 形成多環芳香烴的機制可以簡單分為兩類分別為和苯型 (Benzene Type) 以及乙炔型 (Acetylene Type) 的自由基反應。含苯環的有機物在熱裂解過程中會先形成苯炔 (Benzyne, C₆H₄), 再與苯 (Benzene, C₆H₆) 反應形成多環芳香烴[43]。高分子量的有機聚合物, 經高溫熱裂解後, 會斷裂產生低分子化合物, 如: 乙炔 (Acetylene, C₂H₂)。乙炔於高溫缺氧環境中, 會進行聚乙炔反應 (Polyacetylene Reaction)。藉著繞行原子彎曲形成環狀結構, 形成碳煙粒狀物 (Soots) 與多環芳香烴, 即 Diels-Alder 反應[44]。萘之形成機制則為乙炔自由基與苯環自由基結合後所形成, 屬於乙炔型反應。[45, 46]

儘管在大氣環境中的多環芳香烴對於人體是有害的, 但是在石油的提煉過程中, 會產生具有高芳香烴含量的副產物, 萘也是其中之一, 如何將這些副產物回收再利用是一門學問。有學者透過將芳香烴進行縮聚反應後發現聚合物會形成高強度的介相瀝青, 縮聚反應的方程式如下圖 1-14(a), 而介相瀝青再經熔融紡絲後, 能夠作為碳纖維的紡紗。其中芳香烴包含萘, 傳統上萘的催化聚合反應是由 Kovacic 等人提出, 利用 Lewis Acids, 如氯化鐵 (FeCl₃)、氯化鋁 (AlCl₃) 等金屬鹵化物做為催化劑與水反應後, 提供質子來進行聚合[47]。反應的過程如下圖 1-12(b), 儘管使用 Lewis Acids 催化法具有良好的產率, 但產物中有催化劑殘留的疑慮。因此 Mochida 等人使用氟化氫/三氟化硼 (HF / BF₃) 來取代前面所述的催化劑[48],

在製程的時間上需要在 380°C 的反應爐中反應 2 小時，而氟化氫/三氟化硼的優勢在於相較於先前文獻中的催化劑兩者沸點低分別為 19.9°C 和 -101.1°C 可以透過常壓蒸餾回收使用，反應後幾乎沒有殘留。此成由三菱公司所開發，是目前商業中聚合芳香烴的常見配方。然而以上方法使用的催化劑具有劇毒性與腐蝕性，且反應後會有廢水的產生。除了工安上對生命造成威脅，對環境的污染影響也不容小覷。

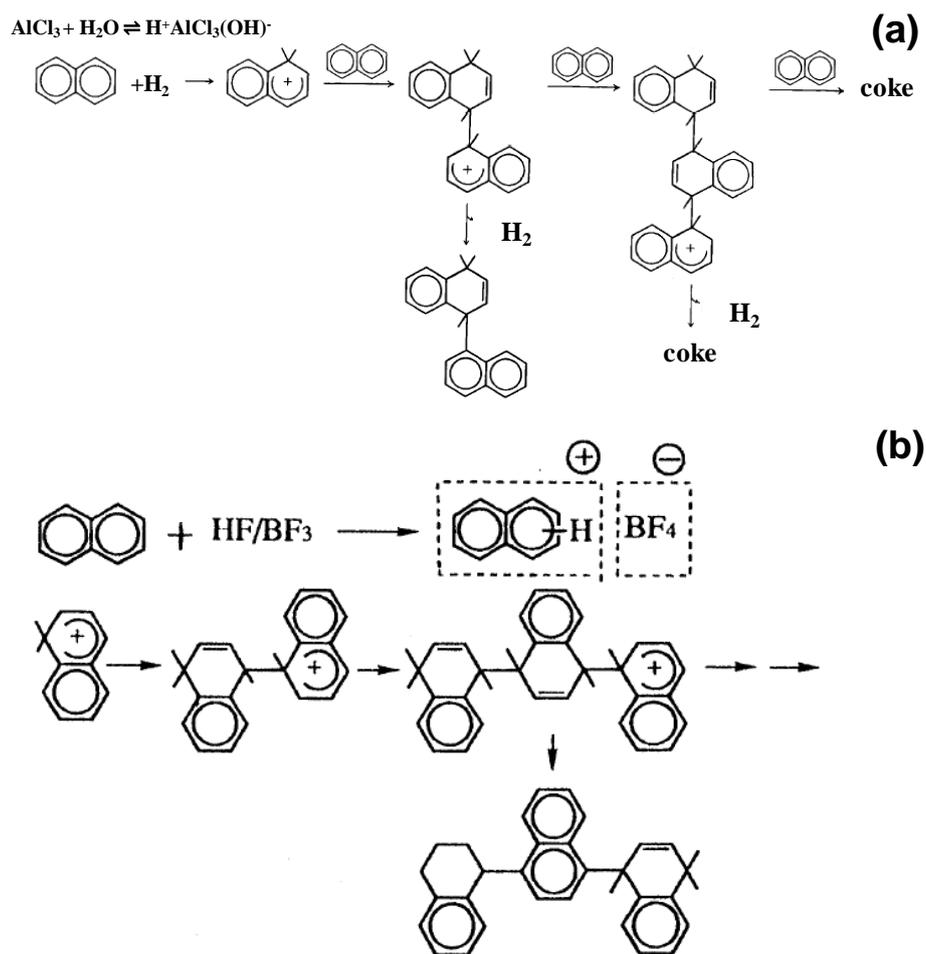


圖 1-14 常見的萘聚合反應示意圖，圖(a)是利用傳統催化劑對萘分子進行置換反應後再加成。圖(b)為目前商業化製程中所使用的催化劑 HF/BF₃[47, 49]。

於是，在 2018 年 Yang 等學者利用密度泛函理論(Density Functional Theory)與動態蒙地卡羅方法(Kinetic Monte Carlo Method)對萘的催化聚合機制進行探討，並希望在瞭解完整的反應後，對於開發新型環保製程能有所貢獻。文獻中提到萘的聚合機制可以分為兩個階段來進行分別是活化反應以及聚合反應，如圖 1-15(a)所示。

當 HF/BF₃ 混合後，BF₃ 的強陰電性會與 F 原子形成鍵結，使 HF 解離為 H⁺。萘分子在氫質子的攻擊下會被質子化，並開始第二階段的親電子加成反應後，成為萘聚合物，並在最後完成去質子化形成催化劑的回收。圖 1-15(b)解釋萘分子在經過質子化、親電子加成反應以及去質子化的過程中，分子相對能量的變化過程。萘所擁有的焓在相對高能量的程度會呈現不問穩定的狀態，因此在聚合反應之後會將氫質子分離以降低能量回到較安定的狀態。當 HF/BF₃ 加入反應爐後，會形成帶有正電的氫質子 H⁺與負電的氟化硼離子 BF₄⁻離子，也就是第一階段的質子化反應(Protonation)。而帶有正電的 H⁺會因為庫侖吸引力而攻擊萘分子結構上電負度較大的碳原子，此位置通常是在 α 與 β 的位置上。因此，萘離子會形成帶有正電的 C₁₀H₉⁺離子，此時帶有正電的 C₁₀H₉⁺會朝向下個萘分子吸附，而開始一連串的親電子加成反應(Electrophilic Addition)，形成鏈狀的萘聚合物。在第二階段的反應中，當帶有正電的萘聚合物成功吸附在第二個萘分子的結構上之後，兩個萘分子之間會形成 C-C 單鍵，此時因為聚合後的 C₁₀H₉ (C₁₀H₈)⁺的能量太高，會將氫斷開，進行脫質子反應(Deprotonation)，成為較穩定的萘聚分子 C₁₀H₉ (C₁₀H₇)，H⁺會接回到 BF₄⁻恢復成 HF/BF₃⁺回收使用。另外在作者的後續模擬中，使用氫氣電漿做為提供反應的質子的來源，並成功推導電漿聚合萘的反應機制。因此，在下一章將會對於電漿的特性以及電漿進行介紹。同時回顧文獻來對照其他學者如何利用電漿聚合萘的反應機制來改善傳統方法所帶來的問題。最後將說明本研究是如何使用電漿方法合成氧化聚萘薄膜，並解釋如何使用氧化聚萘包覆 CNTs 來對呼吸進行偵測[50, 51]。

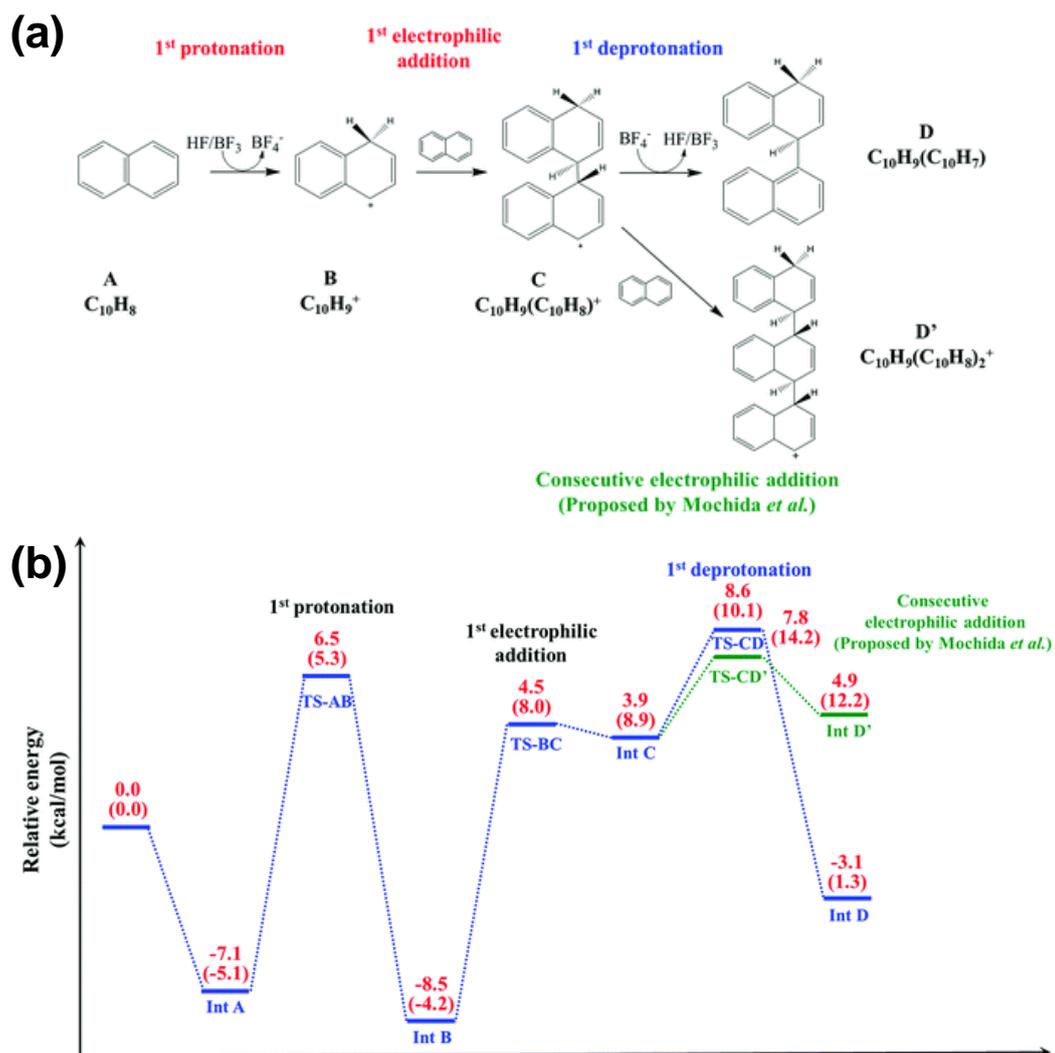


圖 1-15 推導萘經過催化劑的縮化聚合反應過程圖[50]

1.5 研究動機與目的

利用低成本的材料與低污染的製程來開發高性能的感測器是目前為機電製程領域所追求的主要目標。而 CNTs 在近年來是相當熱門的材料，不論是在機械性質、導電性能以及熱能傳導都有相當優異的表現。許多研究已將 CNTs 應用在感測器當中，不論是壓力、氣體、濕度或者是呼吸感測器都能看到碳管的使用。在呼吸感測器的應用中，CNTs 通常需要透過強酸將親水官能基接合到碳管表面，或者是透過與親水材料進行參雜才能有效偵測呼吸。在製程方面，使用強酸的化學溶液的過程中對安全上具有相當大的疑慮。強酸如果沒有妥善的回收，對環境將造成二度污染。製程時間也是需要考量的因素之一，上述文獻中，官能基反應的過程通常需要 2 個小時至 10 個小時不等，生產速率尚有提升的空間。此外，若是呼吸感測器中使用 CNTs 作為感測材料，其被人體誤吸的風險相當高，因此需要考量材料與基板的附著性是否良好。在材料成本方面也需要被重視，有研究使用氧化石墨烯與 CNTs 混合後做為感測薄膜具有優異的性能，但是以支出成本而論還是有改進的空間。

以上種種問題都是在進行感測器開發所需要被重視的，而本研究欲開發使用氧化聚萘包 CNTs 的呼吸感測器。採用的製程為電漿輔助化學氣相沉積，其製程過程中不會使用強酸或者強鹼等腐蝕性溶液。因此在安全疑慮上可以放心。在材料上選用萘為起始物質，於電漿中聚合並包覆納米碳管作為複合感測薄膜使用。萘雖然屬於多環芳香烴，在生活中常用於防蛀片以及樟腦丸中，因此較無健康疑慮。在聚合萘應用中，常見的應用為是使用 Lewis Acids 將萘聚合後製作介相瀝青，也就是碳纖維的前驅物。另外有學者利用萘聚合物作為有機發光材料以及穿透性電子顯微鏡的銅網鍍膜使用。文獻中也提及聚萘薄膜有著良好親水性，因此本研究欲以前人所研究的萘聚合模擬架構作為基礎，以電漿製程對萘進行催化聚合加以應用在呼吸感測當中，希望能夠開發低污染製程的呼吸感測器。

1.6 論文架構

本研究的架構分為五個章節。第一章將介紹研究的背景以及現今的技術發展，第二章是說明本研究的工作原理，第三章則說明實驗架構、感測器的製程與效能檢測的部分，第四章會對於實驗的結果進行分析與討論。最後，第五章會總結前面四章所討論的內容，並說明本研究對未來的期許。

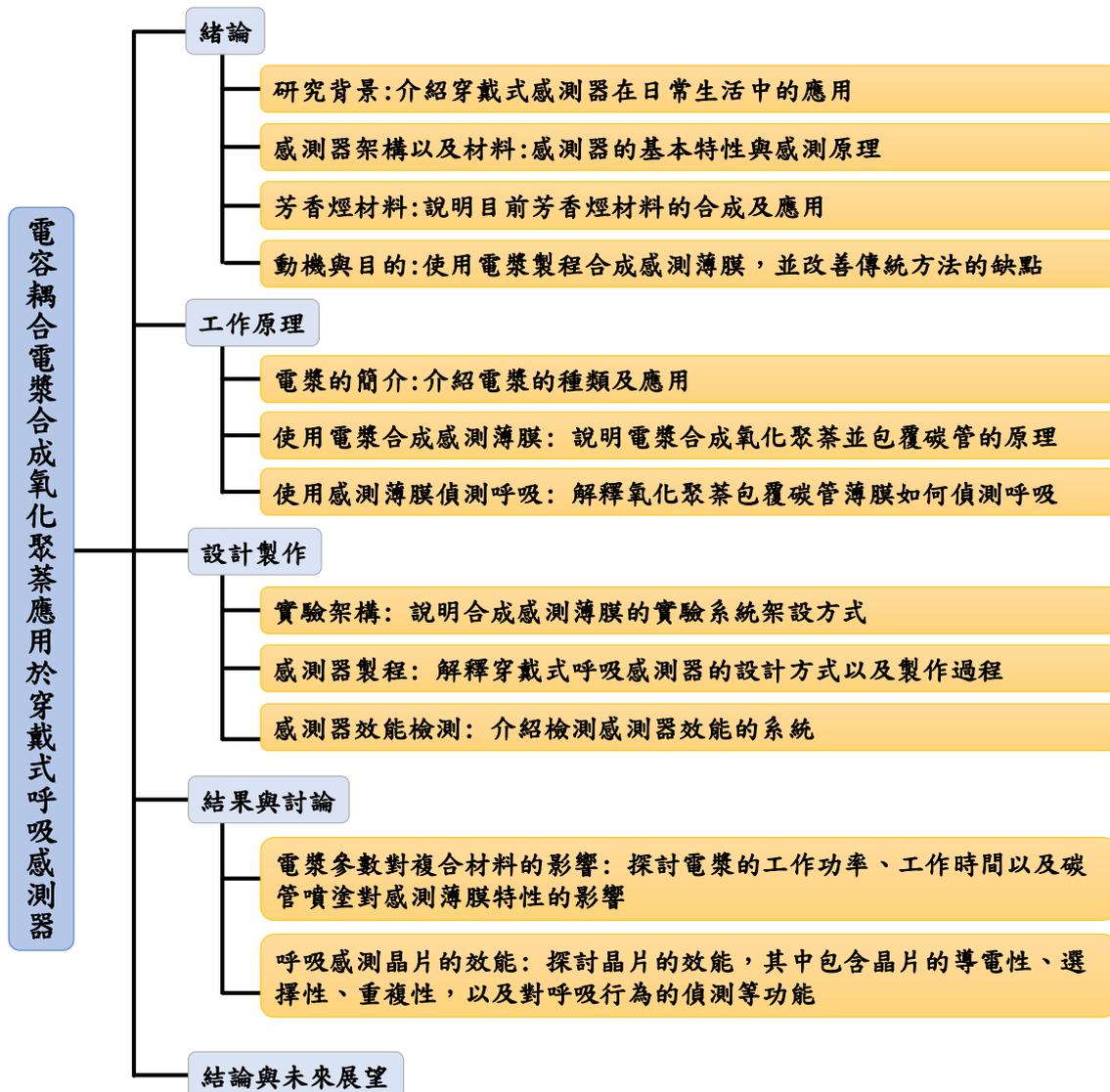


圖 1-16 論文架構圖

第二章 工作原理

本研究所開發的感測薄膜，是透過 PECVD 製程技術來實現。電漿技術在近年來受到高度的關注，因為能夠在不同環境下直接將氣體從穩態游離成為離子態，改變物質的原有的特性。在 CVD 製程中，加入電漿作為輔助能夠讓薄膜更均勻的沉積在基板，CNTs、石墨烯等等奈米材料大多也是透過 PECVD 的製程來生產。本研究利用電漿將氣體游離的特性以及均勻沉積的優點，來為茶聚合反應提供所需要的質子，讓薄膜能在指定的位置成長。在本章節會先介紹電漿所具備的基本特性與分類，再回顧前人如何利用電漿來進行茶的聚合以及應用，最後討論如何利用電漿所合成的氧化聚茶對呼吸進行偵測。

2.1 電漿反應原理

電漿，是物質態中固、液、氣三態以外的第四態存在。電漿在 1928 年由美國的化學物理學家 Langmuir 所正式命名[52]，物理上對電漿的定義為：氣體在高溫或者強電磁場的環境下，組成氣體的中性原子，軌域上的電子會與原子核分離，此時氣體會分為部分帶有正電的陽離子、帶有較多負電的陰離子、原本的中性分子以及電子。在現今，廣泛的電漿定義為部分游離或者完全離子化的氣體。在宇宙中有 99.9% 的物質是以電漿的形態存在，在恆星內部因為高溫能量讓物質電離而形成電漿。在空氣稀薄的星雲或者星際氣體，電漿是因為紫外線輻射的高能量所形成。在人類日常生活中，也存在著許多人為所製造的電漿。如日光燈、霓虹燈以及極光等五彩繽紛的色彩就是電漿體中輝光放電的一種現象。而電漿常見產生的方式是利用在一個空間中，高壓電場或者是高磁場來加速氣體中的電子並形成解離，形成帶電離子以及電子。當空間中的平均自由路徑足夠時，電子會累積足夠的動能，往下一個中性分子撞擊，分子會再繼續游離，而持續的連鎖反應後，在此空間之中會在短時間內充滿電漿。電漿產生過程中，會產生各種不同物質，如中性氣體、陰陽離子、電子、自由基、受激態介穩物種(Metastables)等，以及釋放不同波長的電磁波，

如可見光、紫外光等等。因此人們能夠以肉眼直接看電漿的存在[53]。

電漿的組成經科學家明確的定義後開始被廣泛應用在不同的研究領域，在半導體或積體電路的製造能利用具有方向性的電漿來進行表面清潔以及物理、化學性蝕刻，能夠免去傳統腐蝕性化學藥劑的使用。將原本疏水的材料經過電漿改質後，成為具有親水性的特性，因此在表面改質的製程中被大力推廣，如微流道晶片的親疏水處理、生醫材料的表面塗層等。電漿在鍍膜的應用也十分廣泛，利用高溫電漿炬於飛機或者火箭的機體表面進行 Al_2O_3 的噴塗，能夠提升耐腐蝕以及耐磨程度[54]。傳統電漿通常需要在真空低壓的環境才能產生，因為電漿是透過電磁場加速電子來累積所需的動能。而低壓環境中存在較低濃度的帶電粒子與電子，讓電子能夠保有足夠平均自由路徑累積動能形成解離。電子所需的動能就是電磁場對電子所做的功。根據物理電磁學中，帶電粒子受到電場加速能量計算公式如下：

$$W = q_e \times \varepsilon \times \lambda \dots\dots\dots(2-1)$$

W 為電子受到的能量， q_e 為電子的電荷量為 $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ， ε ：電場強度， λ ：電子的平均自由途徑。電子的平均自由路徑則是取決於氣體的壓力有關，理想的氣體定律如下：

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \dots\dots\dots(2-2)$$

其中 λ 為平均自由徑， k_B 是波茲曼常數，為 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ， T 是氣體溫度， π 為圓周率， d 是分子直徑 p 是壓力。因此當氣體的壓力下降，其電子平均自由路徑增加，使加速電子的動能，待氣體開始到達崩潰電壓，便形成電漿態。目前在半導體製程所使用的電漿大多數為輝光放電(Glow Discharge)，也就是在低氣壓(10 至 10^{-2} Torr)的環境中操作。另外一個能夠影響電子加速的參數為電漿頻率 (Plasma Frequency)，頻率與電子平均自由路徑關係如下：

$$\omega_p = \frac{v_e}{\lambda_d} = \left[\frac{n_e q_e^2}{\varepsilon_e m_e} \right]^{1/2} \dots\dots\dots(2-3)$$

其中 v_e 為電子在振盪方向之平均速度， λ_d 為德拜長度一般約 $1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}$ ， n_e 為電漿密度一般約 $1.0 \times 10^{10} / \text{cm}^3$ ， q_e 為電子電荷量， m_e 為電子質量 $9.10 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 。

2.1.1 電漿種類與特性

(一) 工作壓力的區分：

依照電漿工作的壓力不同，可以區分為常壓電漿(Atmospheric-pressure Plasma)與低壓電漿(Low-pressure Plasma)兩種。常壓電漿是在一個大氣壓力(760 Torr)或者更高壓力的環境下產生電漿。常壓電漿的放電方式有兩種，一是使用高電流對氣體分子加熱，使分子中的電子獲得足夠的能量游離產生電漿；二是連續施加高電場(0.1 kV/cm 至 100 kV/cm)，也就是對放電電極兩端施加高壓電，使電子在進行下一次撞擊之前能夠累積足夠的動能在撞擊後游離氣體。常壓電漿的放電模式通常是由大量的脈衝的電流所形成細絲狀放電，其中放電的過程極短通常小於 10 ns，但具有極高的電流密度約為 0.1 kA/cm² 至 1 kA/cm²。

在生活中使用常壓電漿的方法有電漿炬(Plasma Torch)，用高直流電(10¹ V/cm 至 10⁴ V/cm)或者低壓的交流射頻電源(1.0 × 10² V/cm 至 5.0 × 10² V/cm)對通入電極之間的氣體進行放電後，產生極高溫度的電弧放電產生與氣流旋轉，產生穩定的電漿後利用氣流推出焊槍或者加熱口。電漿炬的中心溫度可以高達數萬 K，因此被廣泛用於鍛造、焊接金屬材料以及冶煉鋼鐵與礦石等行業。然而產生電漿炬需要耗費極高能量，其工作的範圍相當侷限。此外，大量的電弧放電會對電極造成嚴重損壞降低使用壽命，因此如何以高電壓低電流的方式提供穩定的電漿是目前的研究趨勢。產生電漿的壓力與電壓關係是在 1889 年由 Paschen 所提出，在不同電極的間隔條件下產生電漿所需的崩潰電壓公式如下：

$$V_b = \frac{B(p \cdot d)}{\ln[A(p \cdot d)] - \ln[\ln(1 + 1/\gamma_{se})]} \dots\dots\dots(2-3)$$

V_b 為崩潰電壓， B 為氣體激發與電離能之常數， p 為氣體壓力， d 為電極間距， A 為氣體的飽和電離常數， γ_{se} 為二次電子放射係數。氣體中電子的平均自由路徑與氣體壓力成反比，當壓力越高，空間中則存在較多的氣體分子，使電子行進路徑越容易受到阻礙而停止累積動能。所以當電漿電極的距離固定，壓力越大，壓力與距離的乘積越大，產生電漿所需的崩潰電壓就會增加。此公式可繪製崩潰電壓之氣

體壓力、電極間距之乘積的關係曲線，每種氣體的特性也不盡相同，如圖 2-1 所示，稱之為帕邢曲線(Paschen Curves)[55]。

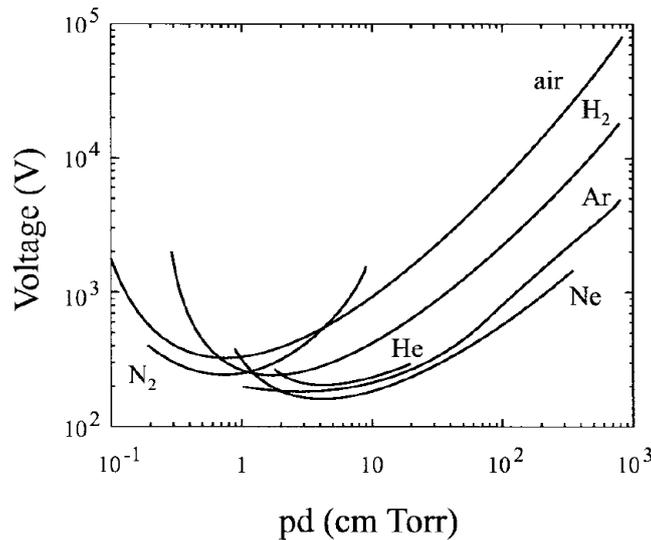


圖 2-1 不同氣體之崩潰電壓與氣體壓力、電極距離乘積之關係曲線圖[55]

圖 2-1 中的縱座標是崩潰電壓，橫坐標是平行板電極間距與氣體壓力乘積。由此圖能看到氣體在相同的電及間距條件下，如果氣體的壓力越大，則需要形成放電的崩潰電壓也隨之增加。所以，在常壓的環境下想要產生電漿，必須先在電極的兩端施加足夠的崩潰電壓才能實現。

低壓電漿是在 10 Torr 至 10^{-2} Torr 的工作壓力下，於一低壓氣態介質的空間中形成。而輝光放電是主要的放電形式。電將產生的過程，我們可以透過低壓直流放電的過程來了解。在文獻中，學者將電壓以及電流的關係分為六個區域，如圖 2-2 所表示[56]。由左至右分別為不同的放電狀態：

- (a) Townsend discharge regime (湯森放電區-CE 段)
- (b) Transition range (過渡區-DF 段)
- (c) Normal glow discharge (正常輝光放電-EG 段)
- (d) Abnormal glow discharge (異常輝光放電-GF 段)
- (e) Transition range (過渡區-HJ 段)
- (f) Arc glow discharge (弧光放電-JK 段)

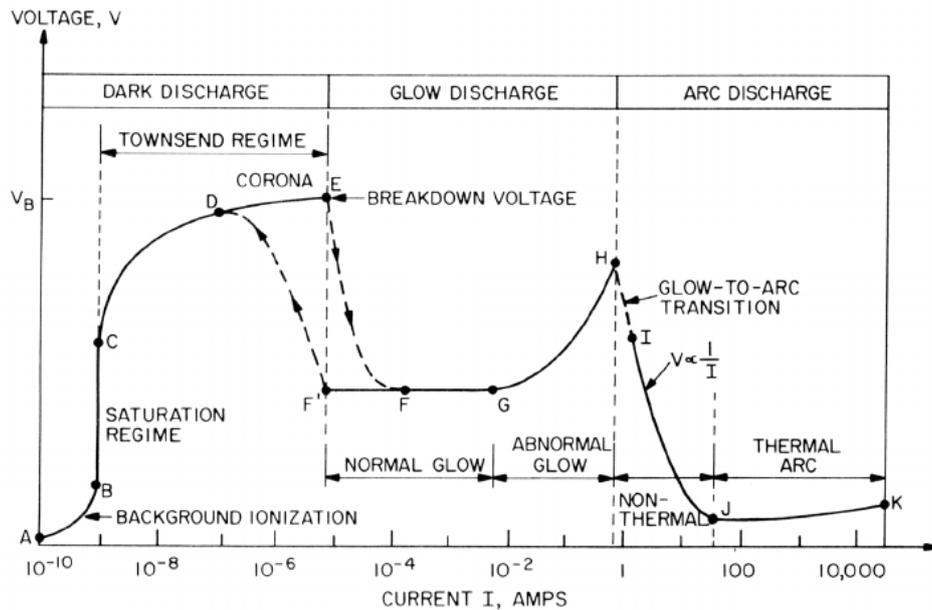


圖 2-2 連續直流放電電壓以及電流關係曲線[56]

圖 2-2 的關係曲線中， V_B 為崩潰電壓， V_F 為正常工作電壓， V_J 是電弧放電的工作電壓。縱座標為工作電壓，橫軸是工作電流。當電壓增加到達 CD 段的時候，氣體已經轉為導體，開始產生微弱放電並伴隨光輻射的產生。此時只有少數的自由電子以及離子產生，因此稱暗放電區 (Dark discharge)。隨著電流密度增加，來到過渡區 DF 段，部分氣體出現放電電暈。隨著電流增加至穩定放電後，部分電壓開始下降，部分電壓持續升高到達崩潰放電電壓，此時帶電粒子增持續增加到達動態平衡並持續放電，氣體開始成為電漿態，進入 FG 段，正常輝光放電區 (Normal Glow Discharge)。在進入正常輝光放電區域後，輝光放電尚未完全覆蓋接地電極，所以電流密度不會隨著電流增加而改變。當電壓維持穩定，隨電流持續增加，輝光放電覆蓋整個陰極後，電流密度開始增加，放電電壓也同時增加至 GH 段。此時氣體進入異常輝光放電區 (Abnormal Glow Discharge)，製程中晶圓的蝕刻 (Etching) 與薄膜濺鍍 (Sputtering) 多在此區域操作。當放電電流持續增加，所產生之高電流密度會加熱氣體離子並使其撞擊陰極，使電極溫度極速升高，並放出熱電子進行電弧放電，此區域稱之為電弧放電區 (Arc Glow Discharge)。生活中會利用此放電區域產生之高溫對材料進行熔融、焊接等加工。以上三種不同形式的輝光放電大多在

低壓環境中產生，而當放電頻率或者電流值到達一定條件後，才能夠在大氣壓下放電。而電弧放電則是因為電流值已足夠提供能量產生放電因此能夠直接於大氣壓下操作[53, 54]。

在微機電製程或者半導體製程中，低壓電漿技術已經十分成熟，如濺渡(Sputter Deposition)、電漿輔助物理氣相沈積(Plasma Enhanced Physical Vapor Deposition, PEPVD)及電漿輔助化學氣相沈積(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) [57]。低壓電漿有以下優點：(a) 在低壓的工作環境可以增加電子的平均自由路徑，以提升電子動能來降低崩潰電壓 (b) 能夠自由將電漿控制在加工的目標區域 (c) 電漿的電子具有相當高的能量來維持電漿產生，而離子溫度不會受到影響而能使電漿維持較低的溫度，對於不耐高溫的材料製程上能夠有所幫助 (d) 在蝕刻、濺鍍以及沉積的製程中能夠透過調整電漿的離子濃度的高低來獲得多樣性；(e) 電漿的均勻性不會受到電漿腔體的體積的改變而產生太大的變化。

(二) 電子溫度的區分：

電漿中，依照電子溫度的不同，可以分為非等熱電漿／冷電漿 (Non-thermal Plasma/Cold Plasma) 與熱電漿 (Thermal Plasma)。電漿包含的粒子可分為電子、電中性的原子與分子、介穩態粒子和自由基等，當提供高強度的電場與低壓環境電子的平均自由路徑時會增加。此時電子因為質量遠小於中性氣體分子，而獲得的動能高於其他粒子，造成電子溫度與其他氣體分子的溫差極大，此類型之電漿稱為非熱平衡電漿 (Non-equilibrium Plasma)，其溫度約 300 至 500 K，一般也稱為低溫電漿或者冷電漿。熱平衡電漿的氣體溫度通常較高約為 10^3 至 10^4 K，此類型的電漿形成原因是因為電子的平均自由路徑相較於熱平衡電漿較短，或者提供的電場強度較弱，造成電子的動能接近其他氣體分子的動能，使能量平均分散在空間中電漿系統。此時電子的溫度與其他離子的溫度相當，因此稱之為熱平衡電漿，其整體能量與電漿實際溫度極高，故也稱為熱電漿。在圖 2-3 中，可以看到汞電漿的電子溫度與氣體溫度在不同壓力的變化。 T_e 為電子溫度， T_g 為整體氣體溫度，在相同

的電流條件，低壓力的狀況下， T_e 遠大於 T_g ，此電漿狀態屬於非熱平衡電漿；當壓力升高，電子的平均自由路徑縮短，造成 T_g 與 T_e 趨於接近，形成熱平衡電漿。由圖 2-3 中，可以看見在生活與工作環境中常見的壓力範圍中約 0.1 至 1.0 Torr 可看出熱平衡電漿之 T_g 高於非熱平衡電漿之 T_g 。在環境中所感受到的實際溫度通常是 T_g ，因此非熱平衡電漿存在之溫度比較接近室溫的環境，此電漿特性除了提升操作的便利性外，也有助於維持材料之安定性。是目前商用半導體製程中常見的電漿[55]。

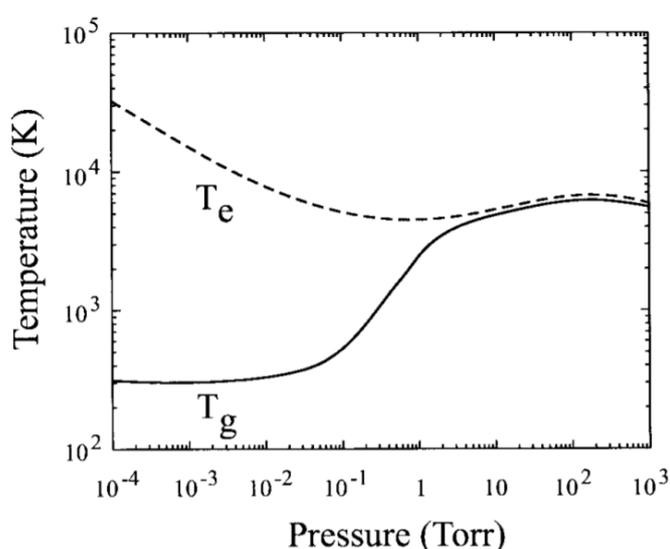


圖 2-3 當固定電流條件，汞電漿在不同壓力下具有不同的電子溫度[55]

(三) 放電形式的區分：

以電漿放電形式區分可分為：

- (a) 直流電暈放電 (DC Glow Discharge)
- (b) 感應耦合電漿 (Inductively Coupled Plasmas, ICP)
- (c) 電容耦合電漿 (Capacitively Coupled Plasma, CCP)
- (d) 微波電漿 (Microwave Induce Plasmas, MIP)
- (e) 介電質放電電漿 (Dielectric-Barrier Discharge, DBD) 等

而本研究所採用的放電方式是在低壓環境中利用 13.56 MHz 的射頻(Radio Frequency, RF)功率電容耦合電漿(Capacitive Couple Plasma, CCP)作為 PECVD 之電

將源來聚合萘分子，下段將說明電容耦合電漿的特性。

電容耦合電漿的架構通常是由兩個平行板的金屬電極所組成，在其中一端或者兩端通上高頻(10 至 100 MHz)的交流電源來產生電漿。因為頻段屬於無線電的範圍，因此又被稱為射頻放電，國際常用的頻段為 13.56 MHz。由於此結構與電子零件中電容的結構類似，因此被稱呼為電容耦合電漿。其產生的壓力條件為 10 至 10^{-2} Torr，而電子溫度約為 1 至 3 eV，屬於非熱平衡電漿。常見的組成如下圖 2-4 所示，在一個真空的腔體中，其中一個電極接往 RF 產生器，一端電極接地，當兩端電極所產生的電壓到達崩潰電壓，電子便會受到高頻的電場加速而與氣體分子互相碰撞產生游離。

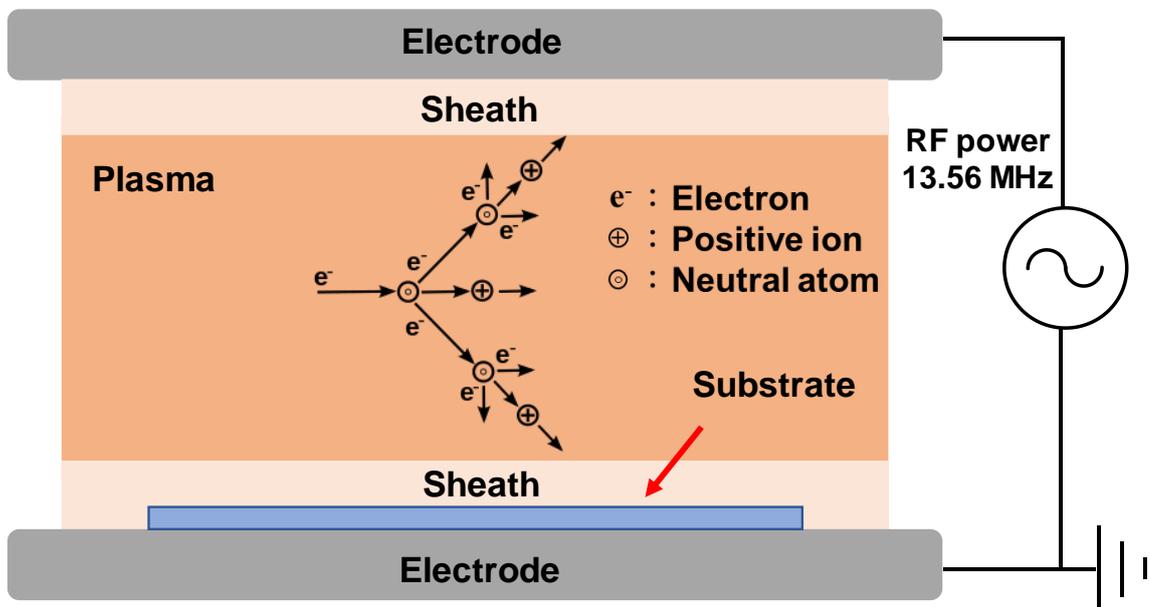


圖 2-4 電容耦合電漿架構示意圖

隨著交流電場在電極上的周期變換，氣體中所游離的離子遷移速率小於電場的極性交換頻率，因此會被保留在電極之間，並讓氣體的阻抗降低，變得較為容易放電。而帶電粒子在交流電場中的振幅會受到頻率的影響而變化，在射頻電場 $E \sin(\omega t + \theta)$ 的作用下，假設帶電粒子的質量為 m_e 、電量為 q_e ，在電極之間往返運動的振幅 A 由以下公式可得知：

$$A = \frac{E}{\omega \sqrt{\left(\frac{1}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{m}{q_e}\right)^2}} \dots \dots \dots (2-4)$$

其中 μ 為帶電粒子遷移率。如果忽略粒子慣性的影響，式 2-4 可以改寫為

$$A = \frac{\mu \cdot E}{\omega} \dots \dots \dots (2-5)$$

當電極間距為 d ，若 $2A > d$ 時，帶電粒子會到達電極；而當 $2A < d$ 時，帶電粒子會在電極之間進行往返運動，稱為捕獲粒子。

2.1.2 電漿輔助化學氣相沉積

常見的化學氣相沉積是透過高電流加熱反應爐，以達到高溫 650°C 以上將材料裂解或揮發，並與氣體反應後沉積在基板上。此技術常被使用在半導體製程中的薄膜沉積，如單晶矽以及多晶矽，此外還有氮氧化合物等介電層的生長。而加入電漿輔助後，可以降低其反應爐的溫度，在相對較低溫度的環境中沉積薄膜，並可以透過電漿參數的調整來控制薄膜的應力分布。此外還能透過電漿來清潔反應爐去除沉積過程所產生的雜質。其反應原理如下圖 2-5 所示。

當反應氣體通入腔體中後，會隨著氣流吹拂過基板，氣體分子會因濃度梯度的不同而開始擴散，由邊界層移動至基板的表面，擴散後的氣體會透過化學或物理吸附在基板表面。此時，基板開始加熱，將能量傳送至分子內部，分子因吸收能量過高而開始化學反應。電漿的輔助能夠在此階段的反應中，透過電場提供能量給氣體分子，如圖 2-4 所示。因而降低基板加熱的溫度讓整體反應溫度降低。分子經化學反應後會形成鍵結並沉積於基板。等待沉積反應結束後，殘留氣體分子因能量降低而被氣流所帶走或者被抽氣幫浦所抽離。

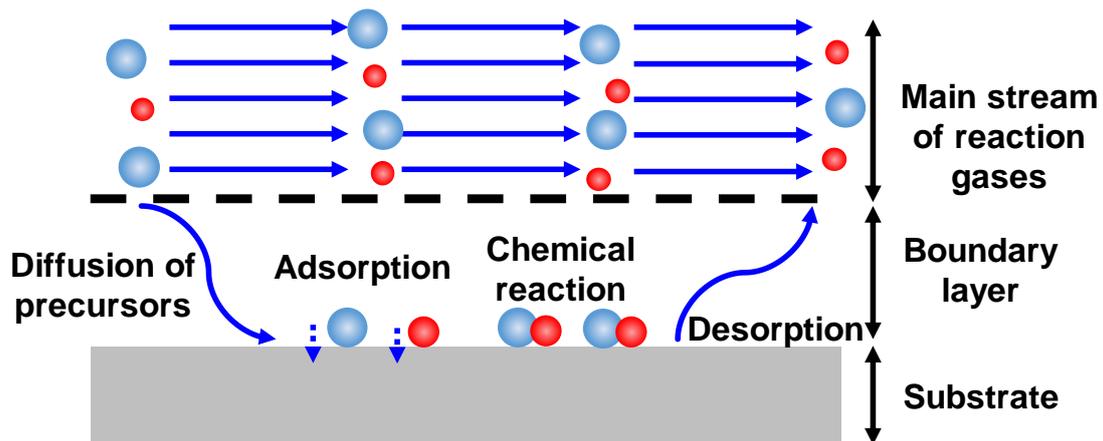


圖 2-5 CVD 反應示意圖

射頻電容耦合電漿在電漿輔助化學氣相沉積的應用相當成熟，其優勢在於當電極產生氧化物後以電容的形式持續放電產生電漿，而直流放電的架構會因氧化物為絕緣體，使電漿系統斷路而停止放電。在 2005 年有學者在 CCP 系統中，通入含碳的有機氣體如乙烷或甲烷等有機氣體與氫氣混合後，進行奈米碳壁的製備。在沒有使用催化劑的條件下，於 500 °C 的二氧化矽以及矽基板上成功生長垂直且均勻分布的奈米薄壁，在圖 2-5(a)中可以看見此研究整合了兩種電漿架構來提高反應的效率，氫氣經由感應耦合電漿游離再通入反應腔體，而有機氣體則是透過電漿游離再與氫氣反應[58]。在 2007 年，學者 Okita 等人在二氧化矽基板事先成長催化劑薄膜 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3=1/1/1\text{ nm}$) 之後，先進行 4 min 的預處理讓催化劑形成奈米顆粒以及減少基板的氧化物，使用甲烷以及氫氣的混合氣體在 RF 輸入功率為 50W，基板溫度為 650 °C 的環境下，順利合成 MWCNTs[59]。其架構如圖 2-5(b) 所示。而高純度的 CNTs 或者類石墨烯的碳奈米薄壁，皆能夠應用在感測器的製程當中，無論是作為導電層或者感測層都具有優異的表現。

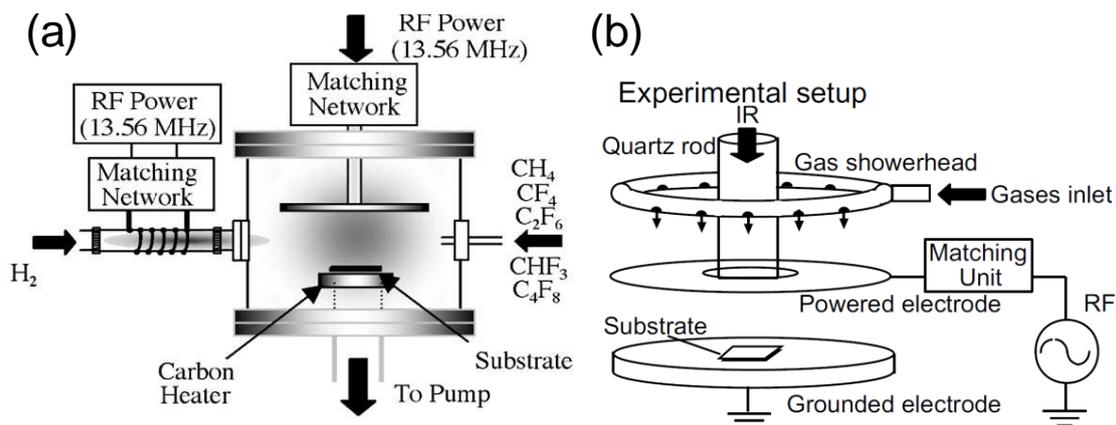


圖 2-5 常見的電容耦合電漿架構圖，其中一側的電極會連接至射頻產生器，另外一端則通常作為基板載台並接地[58, 59]。

此外，有文獻透過電漿來合成具有共軛結構的聚合物如聚乙炔、聚吡咯和聚噻吩等，因為此種聚合物具有優異的導電性能與光學性能。Vassallo 等人利用 CCP 的架構合成極薄的聚噻吩膜並將其應用在感測器、場效應電晶體與太陽能電池中[60]。傳統的電化學方法需要使用具有危險性的溶劑，而電漿合成方法是乾式製程，能夠避免使用化學溶劑。在此研究中所合成的聚噻吩膜具有半導體聚合物的特性，且隨著電漿功率的增加從 30 W 至 120 W 產物的能隙從 2.69 eV 降至 1.86 eV。由以上種種的研究可以得知使用 CCP 技術，來輔助 CVD 系統的技術已十分成熟，且能合成出十分穩定的聚合物。綜合以上技術回顧，本研究欲使用技術成熟且易於上手的 PECVD 的技術來對萘進行合成並應用，所利用的電漿設備為本實驗室自行架設之系統，在操作行能方面相當容易上手。腔體材質以玻璃與部分不鏽鋼所組成，設備成本低於市面所常用的不鏽鋼腔體。在製程反應中，能夠直接觀察其反應並使用光譜量測電漿特性。完整的架構會在下一章進行介紹。

2.1.3 以萘為來源之電漿合成反應

在前人的研究中，已嘗試利用不同的電漿架構來聚合芳香烴，如直流放電、射頻放電等方式。在使用萘聚合的研究中，1992 年日本學者 Yamaguchi 等人使用萘

作為反應物，利用直流放電的方式在電漿中合成聚萘薄膜。此研究所合成的聚萘薄膜具有良好親水性，並且能夠在高能量的電子轟擊後，仍保持完整的結構。因此將其應用在穿透式電子顯微鏡所使用的銅網碳膜。然而在化學性質上並未進行深入探討。不久後，在 1996 年也有學者利用在低壓直流放電的電漿系統中，分別通入苯以及萘氣體，成功合成薄膜並針對不同氣體來源的薄膜，進行拉曼光譜與紅外線吸收光譜量測分析其組成結構為烯烴與部分親水官能基。直到 2016 年，才使用接觸角與 FTIR 量測對其組成結構進行探討，確認聚萘薄膜與水的接觸角約為 40° 至 50° ，如圖 2-6(a)所示，並由 FTIR 吸收光譜證實，其表面具有親水的官能基如羥基與羰基，如下如圖 2-6(b)所示。

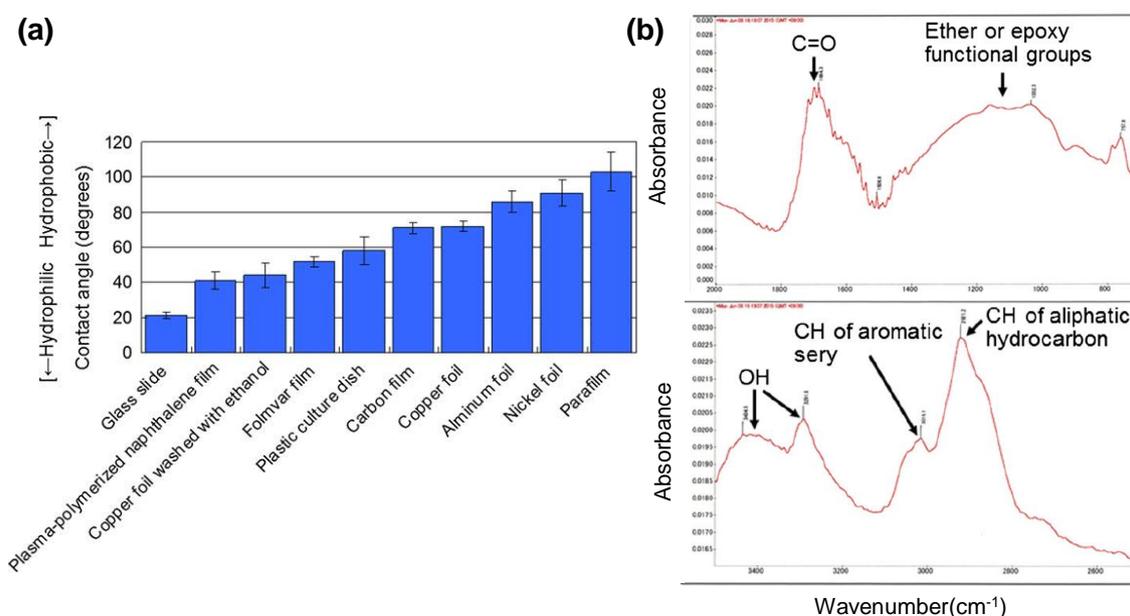


圖 2-6 氧化聚萘的接觸角與吸收光譜量測，圖(a)電漿所合成的聚萘薄膜其接觸角約為 40° 證實其具有天然的親水特性。圖(b)吸收光譜中可以看到其薄膜具有親水官能基底以及烴基的鍵結[61, 62]。

但文獻中未對其聚合反應的機制進行討論，在 2011 年有學者提出將乙基萘單體置於腔體中，在 200 mTorr 壓力環境、313 K 的溫度下氣化後利用氣相的萘作為電漿氣體來源，進而形成有機聚合薄膜。此研究透過模擬分子之間鍵能的大小經過

電漿的電子轟擊後，形成芳香烴開環或者斷鍵的現象[63]。其結果如圖 2-7 所示，當電漿中電子動能到達 5eV 後，會對於萘分子進行碰撞造成斷鍵。依序從鍵能較弱的官能基開始，接著是芳香環上的碳鍵。依此結果表明了萘在電漿環境中具有斷鍵的風險。然而隨著電漿條件的不同，除了開環以外，也可能在三維的結構中產生新的苯環或者乙烯等官能基。而隨官能基的參雜比例不同，如苯環具有 π 鍵共軛，會讓薄膜的能隙產生變化，並影響其光學以及導電性質。

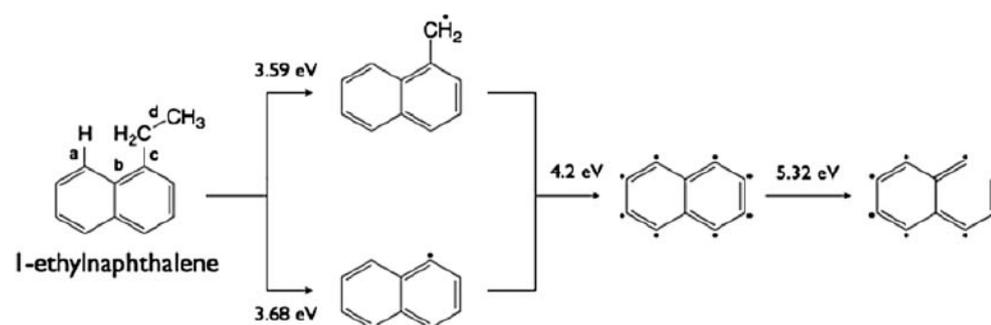


圖 2-7 模擬乙基萘分子於高能量的電子碰撞下產生開環之反應路徑[63]

此外，2016 年有學者將萘氣體通入常壓的介電質放電的環境中研究[64]，想透過電漿放電技術將揮發性的有機氣體分解來減少汙染。其反應機制是通過 O_2 與 N_2 的氣體混合物對萘進行脫氫與氧化反應，反應過程如下圖 2-8。當萘氣體通入電漿反應器中，碳鍵會與 N_2 電漿產生碰撞而斷鍵。其中 O_2 與 O 會在電漿中解離與激發， O 原子因為具有孤對電子而具有強氧化性，會對斷鍵或者開環的萘分子進行氧化形成自由基或者含氧的碳氫化合物。因此，若電漿環境中具有氧氣，將促使聚萘薄膜產生含氧官能基。而這也是形成前面文獻中提到的，聚萘薄膜中具有親水官能基出現的原因。

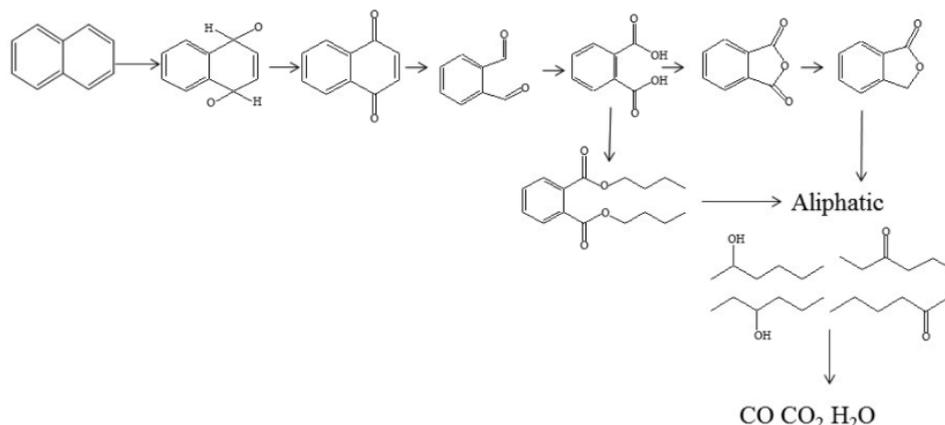


圖 2-8 推測萘分子在常壓電漿中，可能產生化學結構變化之反應路徑[64]

2.2 電漿合成感測薄膜

在 2018 年 Yang 等人的研究中，推導了萘在催化劑的作用下的聚合機制，萘在充滿質子的環境中會開始聚合。若移除參與反應的質子，如在催化劑的反應下回收則萘的聚合反應將會停止。其中於文獻中，提供了萘在電漿中的反應機制。根據文獻表明，氫氣，電漿會具有氫質子、電子、氫離子與三正陽離子等活性粒子，氫氣在電漿中的解離如下表 2-1 所示[65, 66]。當電子與中性氫氣分子碰撞後，電子會先與氫氣中，最外層軌域上的電子碰撞，使其脫離原子的吸引，當氫原子失去電子後，則會形成帶有正電的離子。而此時結離後的電子會持續移動，直到撞擊下一個中性原子，直到高頻電場關閉後才會停止碰撞。

表 2-1 氫氣在電漿中的解離過程[66]

Reaction	Process
$H_2 + e \rightarrow H_2^+ + 2e$	Ionization
$H_2 + e \rightarrow H + H^+ + 2e$	
$H + e \rightarrow H^+ + 2e$	Subsequent ionization
$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$	Dissociative ionization
$H_3^+ + e \rightarrow H^+ + H_2 + e$	

萘在電漿中的聚合機制如圖 2-9 所示，當萘單體進入具有三正陽離子的氫氣電漿環境中， H_3^+ 會丟出一個質子來對萘電負度較大的位置攻擊使其質子化。質子化之後的萘分子因為帶有正電，開始尋找下一個萘並攻擊其帶負電的位置。形成電子加成反應，成為帶有正電的萘雙體。此時的萘雙體因帶有質子相較於其他萘單體帶

有較高能量而無法維持穩定，於是將質子丟出，並形成較穩定的萘雙體。所丟出的質子會在往下一個萘單體進行質子化，並重複此反應，最終形成萘聚合物。其中值得關注的去質子化反應，是因為傳統的聚合反應需要使用 Lewis Acids 作為催化劑，會產生化學藥品殘留的疑慮。在電漿合成方法中，因為電漿的氫能夠還原成氫氣而不會產生殘留，是未來值得深入研究的合成方法。在本研究中希望透過前人對萘聚合的研究基礎，利用電容耦合電漿的架構，合成萘聚合薄膜並使用其天生的親水性與共軛結構應用於呼吸感測器薄膜。

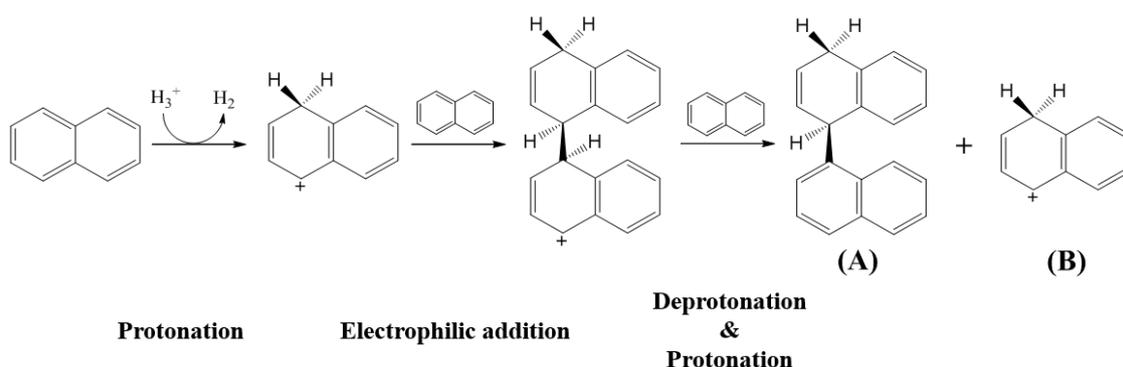


圖 2-9 電漿催化聚合萘分子機制，在氫氣電漿中具有高量的氫質子，而萘聚合反應機制所需要的催化因子正是氫質子，氫質子在參與反應之後又會還原成氫氣，可以解決傳統合成方法中催化劑需要回收以及殘留的問題[51]。

本研究預計使用聚萘薄膜作為感測的薄膜，然而在先前的研究中，聚萘薄膜多是以半導體的形式存在無法確定其導電性之優劣。因此預計使用 CNTs 作為聚萘薄膜的導電層，能夠在薄膜偵測呼吸後，再利用 CNTs 將訊號傳輸至電錶顯示。現今有許多材料是透過與 CNTs 的結合，成為複合材料以應用在更多工程領域。但不同的複合材料與 CNTs 形成鍵結方式有所不同如圖 2-10。

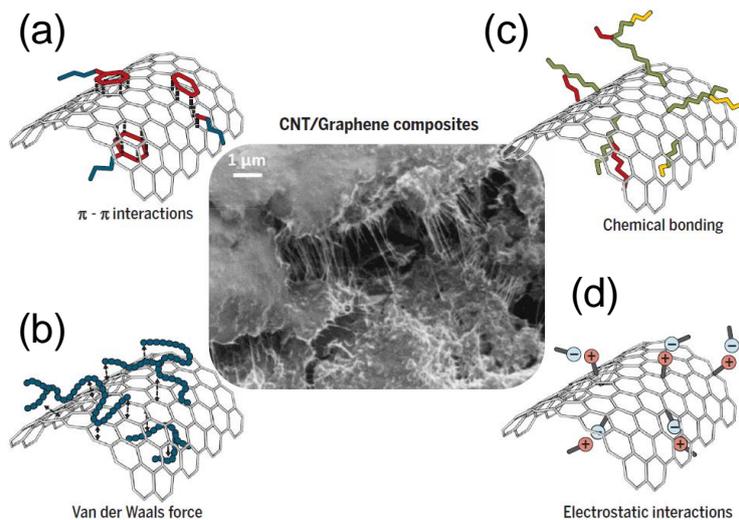


圖 2-10 CNTs 與不同性質材料形成鍵結的示意圖，圖(a)是 π - π 鍵作用力。圖(b)是凡德瓦力。圖(c)是化學鍵結。圖(d)靜電作用力[67]。

本研究所使用的是利用 π 鍵堆疊為主所形成的鍵結如圖 2-10 (a)，由於聚合苯膜的結構聚有許多的苯環，而苯環擁有大量的 π 鍵電子雲能夠與 CNTs 的 π 鍵形成堆疊。在過去的研究，有學者利用芳香烴的與 CNTs 具有 π 鍵電子雲的性質，將 CNTs 進行芳香烴官能基的鍵結後，應用於感測器中[68-70]。也有研究利用 CNTs 作為氣體感測器，利用奈碳管的 π 鍵吸附聚有苯環的氣體[36]。因此使用 CNTs 作為感測器傳導層能夠與聚苯薄膜之間形成良好的相容性。

2.3 感測薄膜偵測呼吸

在先前的研究指出，具有親水性的材料能夠作為呼吸或者濕度感測器的偵測層。其中材料能有親水的特性是因為其表面具有極性的官能基，如羥基、羧基等。而這些極性官能基能夠與水分形成靜電吸引。如 Cao 等人單純使用納米碳管作為感測材料對濕度進行量測，並比較經過強酸處理之後的碳管響應。結果證實經過強酸處理的碳管因為具有較多的親水官能基，能夠提升對水氣的靈敏度[38]。在 Yoo 等人的研究中，使用氧電漿對 MWCNTs 進行處理，增加其親水的官能基。透過與

PI 的混合後，旋塗在氮化矽膜上作為濕度感測器。除了 CNTs 經過氧電漿處理後具有親水的官能基，PI 結構中具有羰基也會與水產生氫鍵[69]，如圖 2-11(a)。並且因為其包覆著碳管，PI 薄膜中的部分水分子通過氫原子與 CNT 表面結合並放出電子，因此可以量測到感測薄膜的電阻[71]，如圖 2-11(b)所表示[72]。

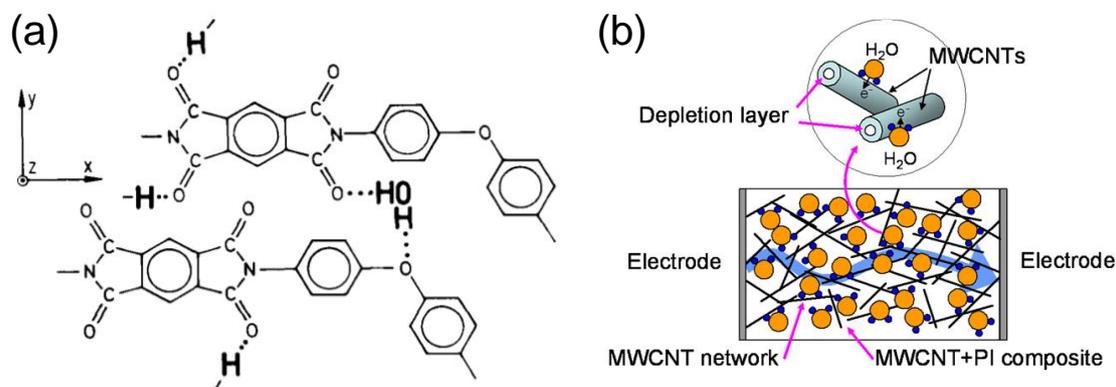


圖 2-11 PI 與碳管於水氣偵測的示意圖，圖(a)顯示當水分子接近材料，會與 PI 的羰基產生氫鍵。圖(b)顯示複合材料感測水氣時電子的傳遞過程[69, 72]。

由以上的研究中可以得知，對 CNTs 進行官能基化修飾與電漿處理能夠增加材料親水的官能基。而在 2-1.2 的研究中，證實了聚萘薄膜具有含氧的親水官能基。此結果確定了本研究所設計的感測薄膜，能夠利用聚萘薄膜包覆 CNTs 偵測呼吸中的水氣。而在呼吸感測的研究中，多位學者都利用了 CNTs 作為感測材料[4, 28, 73-75]。其偵測的結果顯示，當吐氣時，感測器所量測到的電阻會增加，這個結果與前面研究中使用 MWCNT/PI 對溼度進行偵測的結果一致。

在圖 2-12 可以看到感測薄膜的簡化透視圖與其感測呼吸水氣的原理。可以看到感測器結構依序由下而上的組成，分別是基板、指叉狀電極、MWCNTs 與氧化聚萘的複合薄膜。其感測水氣的機制是當吐氣時，氣流中的水分子經過感測器表面時，會與薄膜的官能基產生靜電吸附形成氫鍵，而氫鍵產生能夠讓水分子中的自由電子移動到 CNTs 之中[71]。而此處的 CNTs 為 p 型的導體，是透過空穴載流子來進行電荷移動。當水分子中的自由電子移動至 CNTs 後，會將填充到空穴中，進而消耗空穴載流子。空穴載流子的減少會造成 CNTs 的能隙增加使導電性降低[27, 35,

38, 69]。導電性的減弱讓最終電錶所量測到的接觸電阻增加。因此當吐氣時，電錶會偵測到電阻增加，而吸氣時則偵測到電阻減少。利用量測電阻的變化能夠呼應使用者的呼吸行為模式。最終的量測結果與先前研究所提供的數據有相同的趨勢。在使用 MWCNTs 作為感測器材料的條件下，當量測到使用者進行吐氣時，感測器所量測到的電阻會增加，而吸氣時則恢復原始電阻。

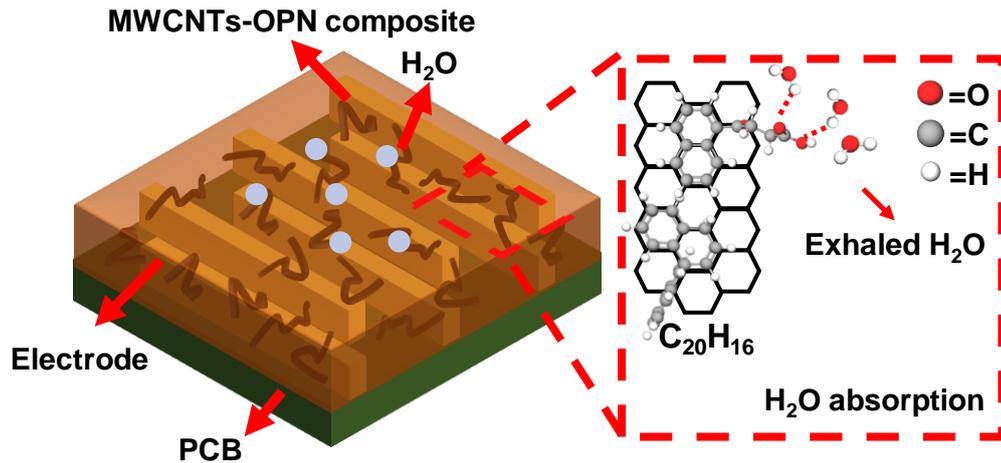


圖 2-12 感測薄膜透視圖與偵測呼吸原理示意圖

第三章 設計製作

本章節首先將於第一小節介紹 PECVD 系統架構與可控參數；第二小節則對於感測器中薄膜的結構與製造流程設計進行介紹，並同時說明感測薄膜偵測水氣的過程；第三小節則對於呼吸感測器的設計製造進行說明；第四小節則是介紹呼吸感測器檢測使用者呼吸的實際架構。第五小節會說明在合成與分析材料過程中所使用的儀器與材料。

在本研究中所開發的呼吸感測器中，希望使用低成本的材料與低污染的製程來實現感測器的製作。並期望以此感測器可以做到對於人類的生理狀況即時的監測。特別是在高齡化的社會，居家照護所需要的醫療成本開始增加，如何透過微機電製程技術將昂貴的醫檢設備簡化並走入家中是未來的趨勢。於是，本研究希冀利用低污染的電漿製程，使用化學氣相沉積將低成本的茶材料包覆高導電性的 CNTs 作為感測薄膜，沉積在帶有指叉狀電極的電路板上成為呼吸感測模組。並透過 3D 列印技術製作卡匣，將模組集成於呼吸面罩上，成為穿戴式的呼吸感測器。

3.1 實驗架構

在開發感測薄膜的製程中，PECVD 系統是最為核心的技術。本研究使用實驗室自製的電容耦合電漿系統作為合成材料的平台，經簡單改裝之後，成為 PECVD 系統。如圖 3-1 所示。首先，將已經噴塗上 MWCNTs 帶有 IDE 之電路板預先置入腔體中電極的位置作為化學氣相沉積的基板。電路板是由本人設計後委託全葳科技有限公司進行生產。將茶氣化的加熱器是由 PID 控制器(MT-48, Fortek, Taiwan) 結合玻纖加熱帶與熱電偶進行控制後由針閥通入腔體。之後將氫/氫的混合氣體通入腔體，將氫/氫混合的氣體是經由浮球流量控制器(RMA-13, Dwyer, USA)調節後再通入玻璃真空腔體，再經由真空幫補(E2M30 Rotary Vane Vacuum Pump, Edwards Vacuum, UK)將腔體內的壓力抽至目標壓力。腔體中的壓力讀值，是由真空計(CVG101 Gauge, InstruTech., USA)偵測後，再由真空計控制器(906A Vacuum Gauge

Controller, Terranova, Italy)顯示讀值。到達目標壓力後，再經由射頻功率產生器與阻抗匹配電路(Aurora Integrated RF Power Supply IPS 300, PFS Co. Ltd., Taiwan)對腔體進行阻抗匹配與功率調整。經過成功的阻抗匹配，可以降低反射功率減少能耗。而當電漿成功出現，同時表示 PECVD 正在進行。最後，當達到目標反應時間，即可關閉射頻產生器來停止電漿反應。

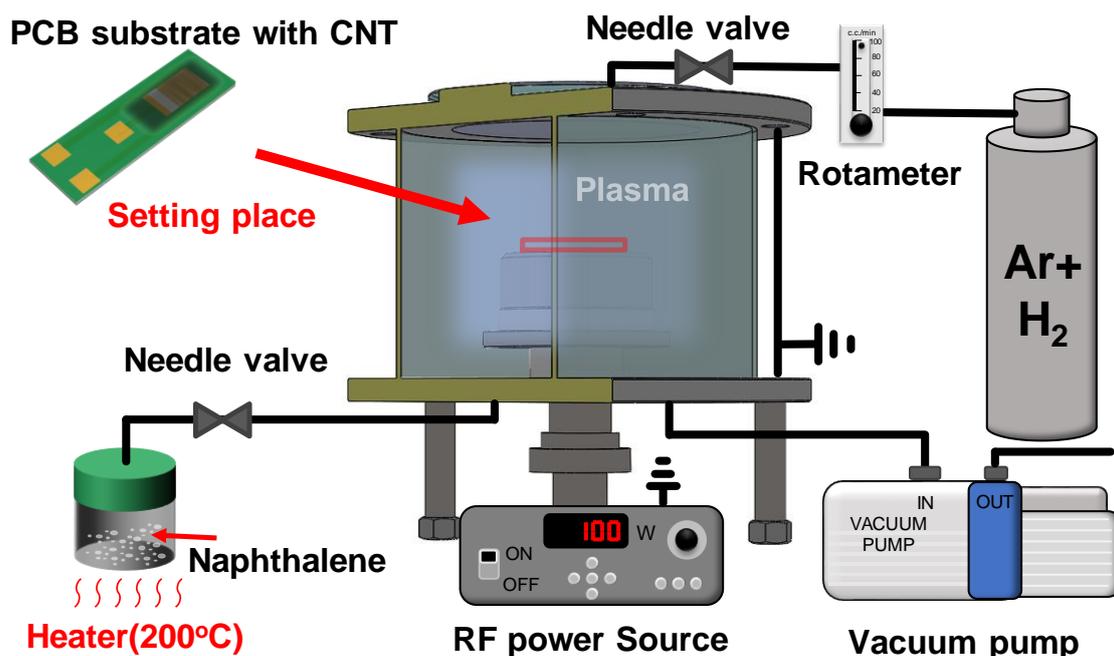


圖 3-1 本研究所使用的電容耦合電漿系統進行 PECVD 的架構圖，其中包含加熱器、反應材料容器、真空腔體、氣瓶、真空幫浦、浮球流量控制器與射頻產生器。

在進行化學氣相沉積之前，需要將真空腔體的上下金屬支架進行接地，除了確保能與射頻產生器具有相同基準電位，也能夠幫助電漿在腔體中的分布更為均勻。由於萘分子在熱源移開後，會因為冷卻而回復結晶粉末態。擔心會對流量控制器造成損害，因此並未對其進行流量控制。但可以透過調整容器中萘的重量作為基準值，本研究之設定為萘之初始重量皆為 3 g。此外，在薄膜沉積的過程中會覆蓋整個電漿電極。而為了保護電路板上訊號輸出的電極不會受到影響，僅希望薄膜能沉積在指叉狀電極的區域。於是利用膠帶作為簡單遮罩，用來確保感測薄膜能沉積在指叉狀電極的區域。電路板的規格如圖 3-2 所示，長為 3.0 cm，寬為 1.0 cm，厚

度為 0.8 mm。其中電極區域依照不同的功能可以分為訊號輸出電極與指叉狀電極區，訊號輸出電極的部分是透過焊接等方式將導線與電極板接合。電錶就能利用導線來接收感測器所發出的訊號，如電阻、電容等物理量。而在指叉狀電極區上進行感測薄膜的沉積，當感測薄膜偵測到環境的改變，再經由指叉狀電極輸出訊號。指叉狀電極區的長、寬分別為 8.0 mm 與 4.0 mm。經數位式光學顯微鏡 (VHX-700F, Keyence Co., Japan) 對指叉狀電極區尺寸的量測後，如圖 3-2(b) 中所標示。電極的線寬約為 25.0 至 30.0 μm ，線距約為 70.0 至 75.0 μm ，其表面的鍍金層厚度為 0.1 μm ，內層的銅厚為 35.0 μm 。

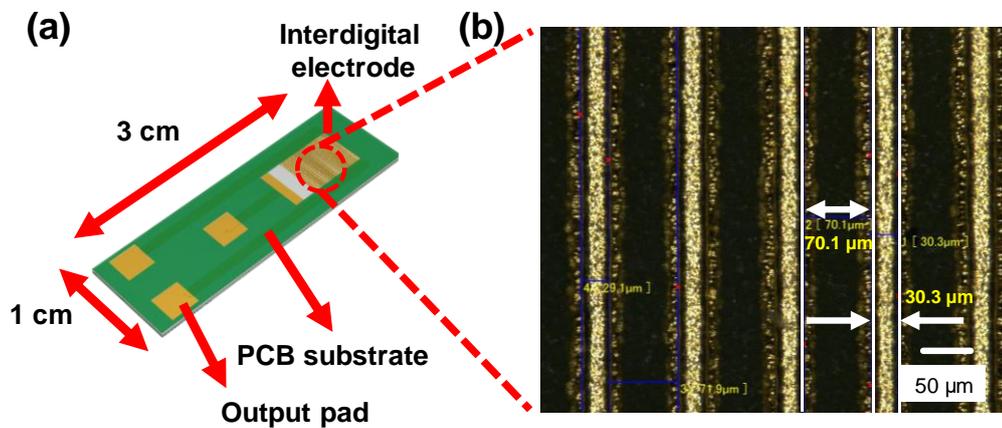


圖 3-2 含有指叉狀電極的電路板示意圖，圖(a)為電路板的示意圖。圖(b)是利用光學顯微鏡將指叉狀電極區域放大至 500 倍後，對線寬線距量測的結果圖。

3.2 感測器製程

3.2.1 感測晶片製作

本節將詳細介紹感測晶片的製作流程，如圖 3-3 以及其感測薄膜的組成結構圖 3-4。首先將對於感測薄膜的製程步驟進行解說，一共可以分為五個步驟：

(A) 電漿清潔電路板：

由於指叉狀電極的結構是感測器中較為常見的設計，除了在操作性較為便利、偵測響應迅速以及低成本之外，其與薄膜式感測器的製程結合性高，能夠直接導入

成為連續製程。本實驗所使用的電路板是委託廠商(全葳科技有限公司)所製做，其製造流程最後的步驟為化學鍍金，是利用鍍與金的活性不同，將含有鍍的電路板浸泡至合金的酸性溶液，透過置換反應將金鍍到電路板上。如果在此過程中，化學反應不完全可能會在指叉電極的位置造成化學殘留或者汙染。因此在進行薄膜沉積之前，會使用大氣電漿對電路板進行清潔。先將電路板置於真空腔體中，金屬電極靶的位置。由於電容式耦合電漿因為是利用交流電作為游離電漿的驅動力，當電極進行相位交換時，靠近電極的帶電粒子會受到靜電吸引而加速撞擊電極表面。因此使用具有方向性的電漿對電極進行初步清潔確保指叉電極的表面是乾淨無雜質，氣體則直接使用大氣作電漿產生來源，如此一來可以節省氣體的使用成本。此製程時間約為 10 min，電漿功率為 50 W，壓力則是 50 mTorr。在完成清潔之後，直接將電路板置於電磁加熱板(C-MAG HS7, IKA, Germany)上進行 CNTs 噴塗。

(B) CNTs 噴塗：

電路板在經過電漿清潔後會被放置到電磁加熱板，此加熱板的溫度約為 60 °C 到 70 °C。在進行碳管噴塗之前，需要先製備 CNTs 溶液。首先，本研究所使用的 CNTs 是向高達光有限公司所購買的 MWCNTs。由於 CNTs 的表面具有極強的 π 鍵而容易團聚，所以過往的應用上大多需要使用界面活性劑(Surfactant)對碳管表面修飾，來降低其作用力，再分散於溶液之中[76]。而本研究所使用的方法則是將 CNTs 加入乙醇後，再對其使用超音波洗淨機(DC200, Delta, Taiwan)透過震動的方式來均勻分散，震洗時間為 30 min，並同時與添加介面活性劑的對照組進行比較。如圖 3-3 所顯示，超音波震洗後靜置時間分別為圖(a)10 min、圖(b)20 min、圖(c)30 min。圖片中左邊試管為添加界面活性劑的對照組，右邊則未添加，兩者的分散效果皆能夠維持 20 min，因此本研究選擇不使用添加介面活性劑的配方。不使用界面活性劑的原因是考量到在後面的製程中，需要以聚合茶膜包覆 CNTs 作為複合感測薄膜。若在此製程對碳管表面修飾官能基，可能會影響後續茶聚合與碳管之包覆，此製程的噴塗條件 CNTs 溶液的濃度設定為 0.1wt%。結果顯示，使用參數為 30.0 cm 的噴塗距離、層數為 5 層、每層 3.0 mL。噴槍的壓力透過減壓閥(Kuoin, KAW3000-

02, Taiwan)來進行調整，噴塗壓力為 0.2 Mpa。在上述條件下，製程能夠在感測器的阻抗與碳管的分散取得較佳平衡。避免 CNTs 過於團聚，造成後續薄膜製程產生分布不均勻的問題。

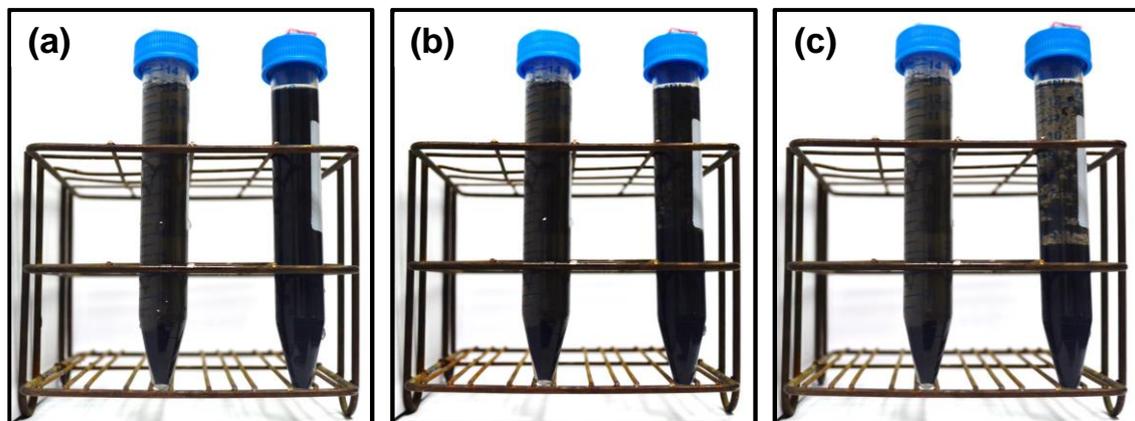


圖 3-3 比較無添加界面活性劑前後 CNTs 溶液混合狀況。圖中右邊試管皆為沒有添加 SDS，左邊則添加 SDS。圖(a)為靜置 10 min，圖(b)為靜置 20 min，圖(c)為靜置 30 min。

(C) 離子化產生電漿：

在此步驟中，先將噴塗完碳管的電路板置入腔體，接著開啟真空幫浦將腔體氣壓抽至 20 mTorr，再把茶氣體與氫/氫混合氣體依序通入真空腔體至 20 Torr。將腔體抽真空至 50 mTorr，避免其它大氣氣體殘留於腔體中。接著將射頻產生器開啟並腔體進行阻抗匹配後，可以獲得最小的反射功率。此時電漿的參數為 100 W，反射功率約為 0 到 1 W。而此處有一個關鍵的阻抗預調整動作，就是於放入電路板進行薄膜沉積前，可以先讓射頻產生器對氫/氫混合氣體進行阻抗匹配。在接下來進行實際的薄膜沉積製程時，能大幅減少阻抗匹配的調整時間，如此一來能夠更精確的定義薄膜沉積的功率條件與反應時間。

(D) 茶分子的聚合與氧化：

當電漿與反應腔體的阻抗匹配後，能夠看到電漿產生輝光放電。此時也代表氣體正受到電場的影響而解離形成電漿態。如圖所示，腔體中具有許多活性的粒子如氫離子、氫質子與氧離子。然而其中原本不應該出現氧離子，但本研究卻在光譜的

觀察中，發現了氧的發射光譜，此部分會在下一個章節進行探討。因此在經過電漿與茶分子的聚合以及氧化反應後，反應腔體中的電漿電極開始出現薄膜沉積，同時也沉積在電極板上的指叉電極區域。而本研究經過不同的參數測試後，所選定合成感測薄膜的參數為，在電漿功率 100 W、腔體壓力為 50 mTorr 與反應時間 3 min 的條件下，能夠合成出表面結構完整且具有親水官能基的氧化聚茶薄膜。

(E) 氧化聚合茶包覆碳管：

聚合薄膜的合成時間結束後，將射頻功率關閉即可停止產生電漿，並同時關閉茶氣氛與氬/氫混合氣體的氣閥。最後將真空腔體破除真空，便完成感測晶片的製作。接下來只需將導線焊接至訊號輸出電極，即可配合 LCR 攜帶式電錶(Keysight-U1733C, Keysight, USA)進行呼吸量測。

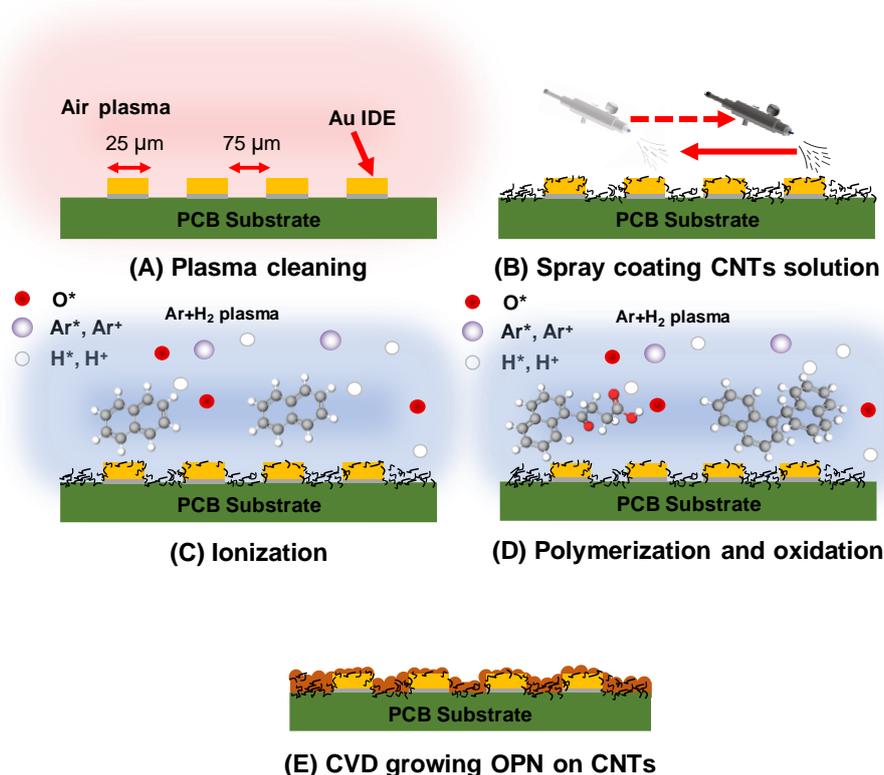


圖 3-4 本研究所開發的呼吸感測晶片製造流程圖

製作完成的感測晶片如下圖 3-5(a)所示，其中可以看到完成薄膜沉積後，電路板的指叉電極區域與原本的電路板顏色有明顯差異。圖中薄膜將指叉狀電極面積

完整覆蓋，而在訊號輸出電極位置的部分，因為在製程前有使用膠帶作為簡易遮罩，並在製程完成後移除。因此電極並無變色，仍維持初始的顏色。

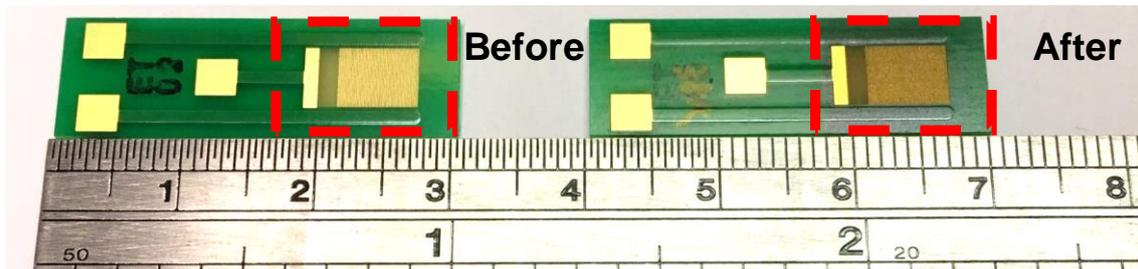


圖 3-5 感測器晶片製作完成後的比較圖

3.2.2 感測器卡匣的設計製造

完成感測晶片的製作之後，已經能夠作為貼片式的感測器來使用。但是，在使用過程中發現，當進行貼片以及取下的動作時，會有誤觸感測薄膜的風險，進而對感測器成損害。此外，貼片式的設計需要考慮重覆黏貼的問題。於是本研究提出將感測晶片與呼吸面罩進行整合，能夠透過穿戴呼吸面罩來偵測使用者的呼吸。並使用 3D 列印技術，製作品片保護卡匣，如圖 3-6(a)所示。卡夾的設計為抽拉式的卡夾，透過簡單的推送就能將卡夾與晶片組裝。整體尺寸長、寬、高分別為 $4.8\text{ cm} \times 1.6\text{ cm} \times 1.2\text{ cm}$ 。在卡夾的四個方向接有開口，方便呼吸水氣的排出。而在最上方的開口則是讓晶片的感測區域能夠直接偵測呼吸中的水氣，除了能防止使用者誤觸感測薄膜，也能使用此卡夾將晶片相容在呼吸面罩裡。完成組裝後，穿戴式的呼吸感測器完整結構如下圖 3-6(b)所示。

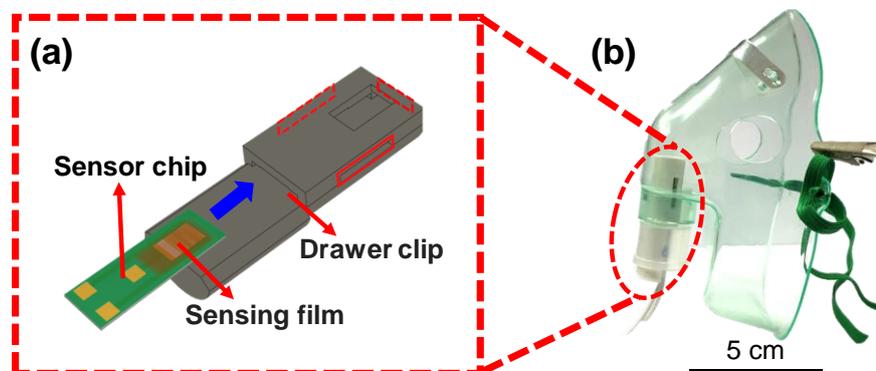


圖 3-6 晶片與卡夾整合於呼吸面罩的示意圖

卡匣設計是使用商用的 3D 製圖軟體(SolidWorks 2017, Dassault Systemes S.A., USA)進行設計，繪製卡匣外型後再匯出.stl 圖檔格式至切片軟體(Cura, Ultimaker, USA)中，將檔案轉換成 3D 列印機使用的.gcode 檔案。最後再將檔案匯入雙噴頭龍門式的 3D 列印機(Ultimaker 3 Extended, Ultimaker, USA)如圖 3-7 所示，進行列印的動作。3D 列印材料使用了 ABS 高分子(ABS Filament 3.0mm, Ultimaker, USA)，選擇高分子樹脂的原因是其具有良好的耐腐蝕性與硬度，在室溫下的環境下有安定性。其餘 3D 列印的參數如下：噴頭溫度為 260 °C，加熱板溫度 80 °C，列印速度為 60 mm/s，層厚設定為 0.1 mm。



圖 3-7 本研究所使用的龍門式雙噴頭 3D 列印機

3.3 電漿光譜量測與接觸角量測架構

在 PECVD 過程中，本研究欲透過對電漿放射光譜的量測來確定其電漿的氣體組成。其光譜的量測架構如下圖 3-10(a)所示，在電漿反應腔體玻璃蓋的上方架設了光纖探頭透過光纖連接到光譜儀(HR4000, Ocean Optics, USA)。當電漿產生輝光放電時，其放射光譜會被光纖探頭所接收，再進到光譜儀中，光譜儀則連接至電腦再搭配 OceanView 軟體進行資料運算轉換成可編輯檔。最後，將波長與資料庫進行比對後，便能分析電漿的組成氣體。

在測試不同電漿參數進行薄膜沉積後，為了確定薄膜的親疏水特性，本研究使用實驗室自行架構的接觸角量測系統進行量測。量測系統的組成如圖 3-10(b)所示，由下

而上分別是光學桌板、Z 軸升降平台、數位相機(Sony, NEX-C3, Japan)、高倍率的變焦微距鏡頭(Baitec Enterprise, Taiwan)以及注射幫浦(KD Scientific, KDS100, USA)。量測方式為將待測基板放置於升降平台，接下來設定注射幫浦的進樣速率與體積，幫浦的進給量為 0.1 mL/min，液珠總體積為 20 μ L。待液體在針尖形成固定體積後。控制平台上升值到基板與液珠接觸，再控制平台緩慢下降。此時，液珠會受到基板的表面能拉扯至基板，並隨著表面能的不同而攤附為不同曲率半徑之液珠。最後再按下快門由相機記錄影像，並由影像軟體(National Institutes of Health, ImageJ, USA)計算不同樣本之接觸角後進行統計。

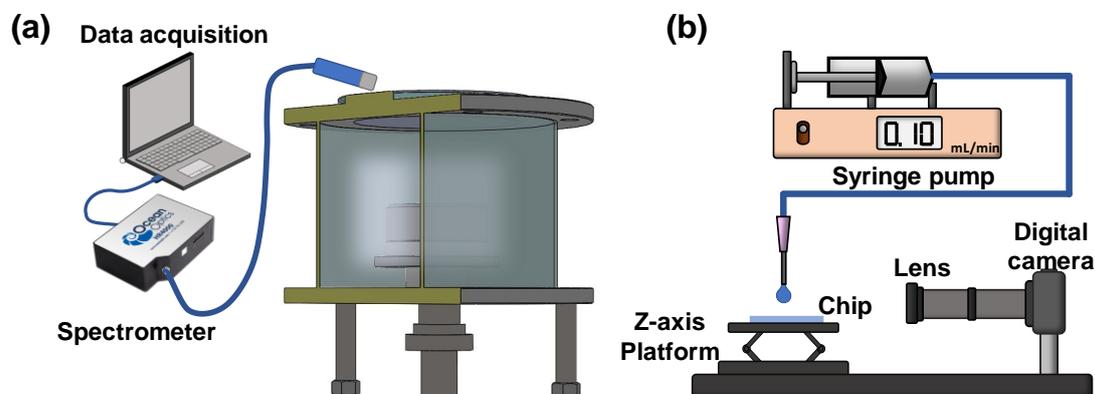


圖 3-8 電漿光譜量測與接觸角量測系統架構

3.4 感測器性能檢測

在感測晶片完成後，為了確定感測晶片是否對於水氣具有選擇性以及評估有機氣體對於感測器影響。本研究先對其進行了選擇性的測試，測試的環境如下圖 3-8 所示。量測晶片的導線由腔體內連接到腔體外部的 LCR 攜帶式電錶(Keysight-U1733C, Keysight, USA)，再由電錶將資料傳輸到筆記型電腦進行記錄。將感測晶片放入測試的腔體後，開啟抽氣幫浦將腔體抽至 5 Torr。接著先準備好不同體積的有機溶液以及純水，有機溶液種類有甲醇、乙醇、丙酮、己烷、甲苯、二甲苯與甲醛。再依序將有機溶液裝入加熱板上的容器內，接著將加熱板調整至 300 $^{\circ}$ C，使溶液能夠快速蒸發，接著關閉幫浦開啟氣閥讓氣體流入腔體中。每次量測結束後，再將幫浦開啟將氣體抽離，重複動作後即可完成量測。

確定晶片對水氣的選擇性後，再將晶片組裝至卡匣與呼吸面罩，對使用者進行呼吸量測，呼吸的量測架構如圖 3-9 所示。先將感測晶片連接至 LCR 電錶 (MICROTEST, LCR Meter 6375, Taiwan)，接著設定電錶的輸出電壓、偵測頻率以及紀錄頻率。設定完成後先對感測器進行空載測試，確定其狀況是否穩定。確定感測器的狀況後，請使用者戴上呼吸面罩後，再開啟電錶即可開始記錄感測器的電阻值。

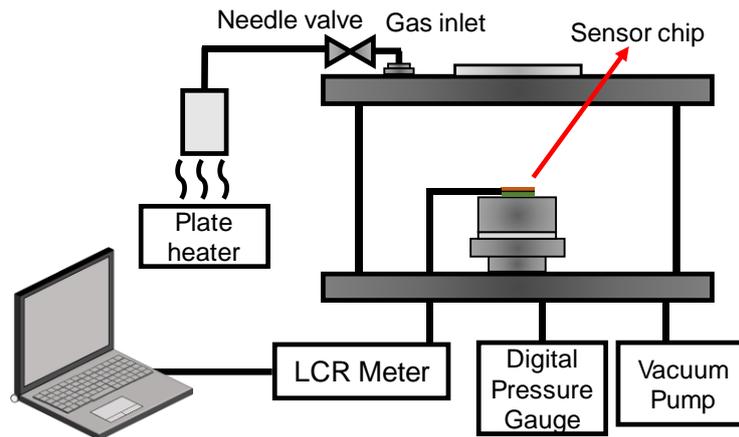


圖 3-9 感測晶片選擇性測試架構圖，其中包含真空幫浦、真空腔體、加熱板、LCR 電錶與筆記型電腦。

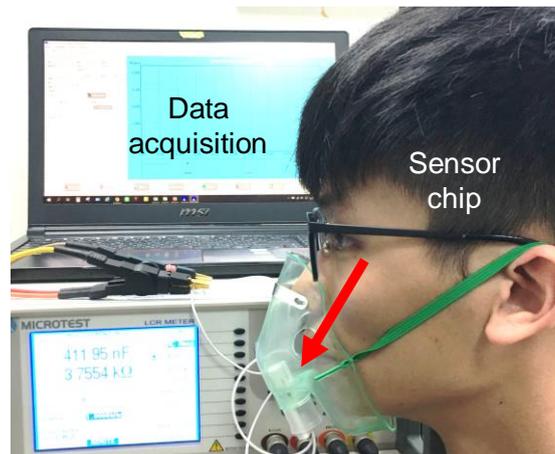


圖 3-10 使用感測器進行呼吸量測實際情形，其中包含穿戴式呼吸感測器、LCR 電錶以及筆記型電腦。

第四章 實驗結果與討論

4.1 電漿特性分析

在進行電漿合成薄膜之前，本節將對於電漿的特性進行分析與探討，希望透過對電漿放射光譜的量測能夠更明確定義其氣體的組成。實驗的設定條件如下所示，工作壓力固定為 50 mTorr，電漿功率分別為 20W、40W、60W、80W 與 100 W，氣體則是選擇氬氣與氫氣的混合氣體(95% Ar + 5% H₂)。其光譜的量測結果如下圖 4-1 所示，可以看見當電漿功率增加，電漿放射光譜的光強度也隨之增強。此結果說明，當電漿功率增加，電子會受到更大的電場影響而快速累積動能並與其他分子或者分子產生碰撞。隨著原子與分子的解離會形成輝光放電。而當越多的氣體分子解離，該電漿輝光放電的亮度就越高。在此也同時發現在 676.83 nm 的波段出現電漿的特徵波峰，然而通入的氣體並沒有包含氧氣。因此判斷氧氣在幫浦抽離後，仍殘留了部分在真空腔體中所造成。而在前面的研究中，聚萘薄膜是具有親水官能基，也就是氧原子也參與聚合反應。因此，此處有微量的氧參與反應可以適當的提供組成親水官能基所需要的氧原子，對萘的聚合反應並無太大影響。

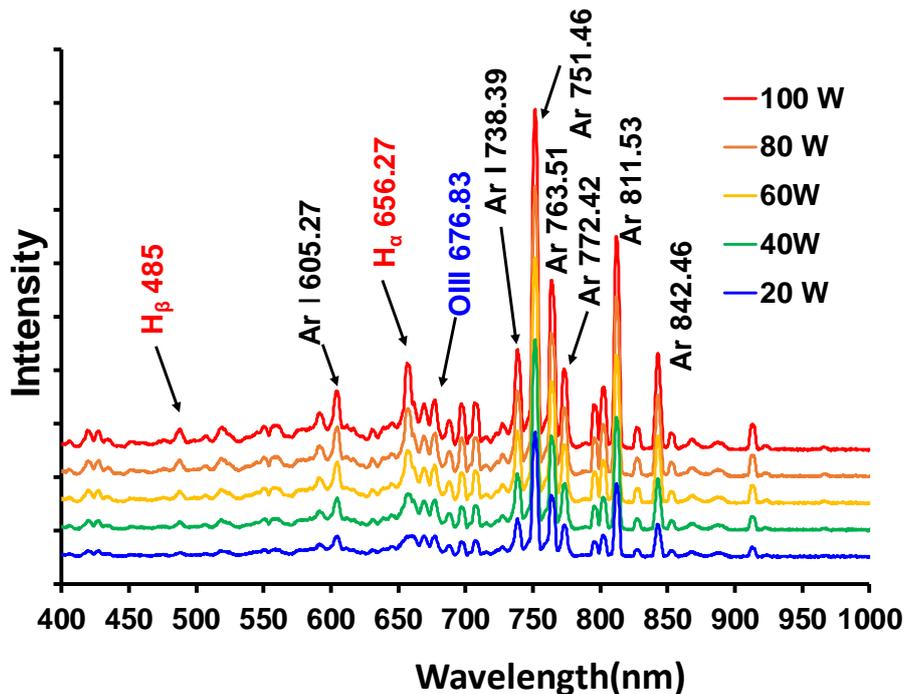


圖 4-1 通入氬氣與氫氣腔體之放射光譜

表 4-1 氫氣與氬氣 OES 對照表[77]

Observed Wavelength (nm)	Ionization Stages	Configurations
486.13	H β	2p ² P ^o ~ 4d ² D
605.27	Ar I	3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{3/2})4p ~ 3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{1/2})4d
656.28	H α	2p ² P ^o ~ 3d ² D
676.83	O III	2s ² 2p(² P ^o)4d ~ 2s2p ² (² D)3s
738.39	Ar I	3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{3/2})4s ~ 3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{1/2})4p
751.46	Ar I	3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{3/2})4s ~ 3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{3/2})4p
763.51	Ar I	3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{3/2})4s ~ 3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{3/2})4p
772.42	Ar I	3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{1/2})4s ~ 3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{1/2})4p
811.53	Ar I	3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{3/2})4s ~ 3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{3/2})4p
842.46	Ar I	3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{3/2})4s ~ 3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{3/2})4p

此外，本研究也比較了腔體在通入萘氣氛前後發射光譜的差異，實驗結果如圖 4-2 所示。在電漿功率為 100 W，氣體為氫氣與氬氣的混合氣體，壓力為 50 mTorr 的條件下。可以看見當通入萘氣氛後，所有光譜的光強度均有降低的現象。此實驗結果顯示，當萘分子進入腔體後，會被原本電漿中的質子以及活性粒子攻擊而開始進行聚合反應。而原本受到電場加速的帶電粒子因為平均自由路徑減少，而導致無法累積足夠的動能游離原本的氣體分子，因此造成輝光放電的亮度減弱。同時可以看到氫原子的放射光譜在萘氣氛通入前後有著相當大的落差，推測是因為氫氣解離後的氫質子參與了萘的聚合反應，因此濃度被消耗所造成光強度的衰減。此外氧氣的光強度也同樣減弱，因此可以確定氧參與了萘的聚合反應。最後，萘經過氫質子的聚合反應以及氧原子的氧化反應後，形成氧化聚萘薄膜。

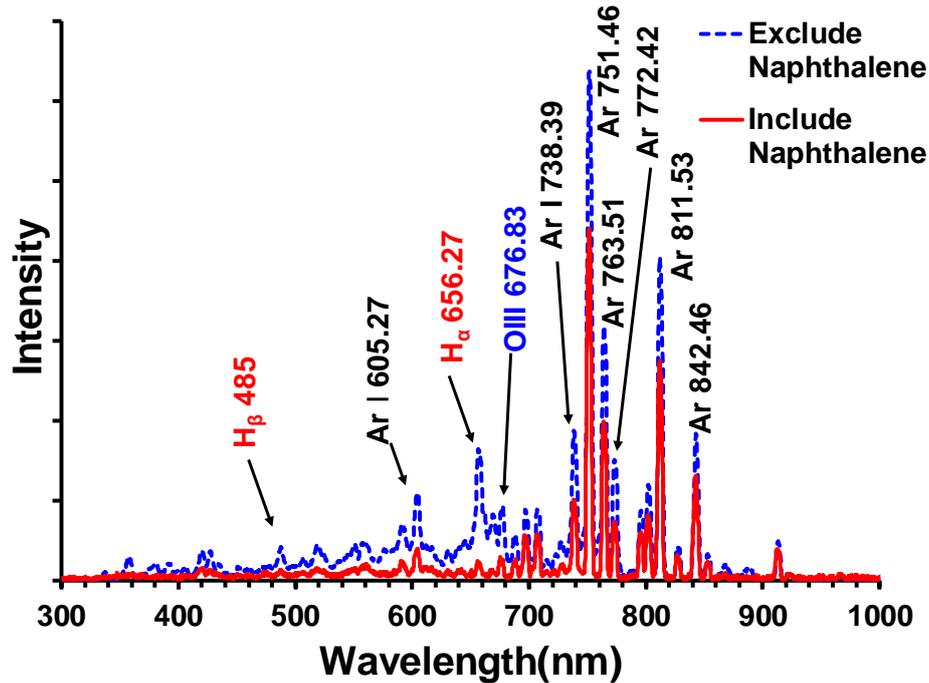


圖 4-2 比較通入萘氣氛前後氬/氬電漿光譜的差異

4.2 氧化聚萘特性分析

確認電漿特性之後，為了瞭解電漿的參數對萘的合成是否會產生影響，以及找出適合做為感測器薄膜的參數條件。本研究設定了不同電漿參數如電漿功率、合成時間等條件，並使用非破壞性分析如電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)來觀察氧化聚萘、CNTs 以及氧化聚萘包附碳管的表面形貌，以了解電漿參數對薄膜厚度的影響。接著使用傅立葉轉換紅外線吸收光譜(Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR)對不同功率下的氧化聚萘進行分析，透過吸收光譜來辨別官能基的種類，並利用 FTIR 的分析結果，來選擇適合作為感測薄膜的參數。在確定參數後，本研究利用了 X-射線繞射分析(X-ray diffraction, XRD)來確認其是否具有結晶性。此外，為了確認所合成出來的氧化聚萘之熱穩定性，以及比較反應物、萘與生成物的差異性，使用了熱重分析(Thermogravimetric analysis, TGA)來呈現。接著使用氣相層析質譜儀(Gas chromatography–mass spectrometry, GC-MS) 來分析材料，確定氧化聚萘之特徵，證實其具有聚合、開環結構之分子量，從而確定材料

的基本化學結構。最後，使用 X-射線光電子光譜(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析其不同電漿功率所合成的氧化聚萘，其氧原子與碳原子的原子百分比。並且對固定參數下的氧化聚萘進行縱深分析，確定其氧化的分布情形。

4.2.1 電漿功率與時間對膜厚的影響

在壓力固定為 50 mtorr，氣體成分為 95%氫氣與 5%氫氣，反應時間為 3min 的條件，分別以 100 W、80W、60 W、40 W 以及 20W 的電漿功率來合成氧化聚萘薄膜。薄膜所沉積的基板為二氧化矽，其觀察結果如圖 4-3 所示。由圖中可以觀察到，薄膜的厚度隨著功率的增加而變厚，呈現正相關的現象。而根據文獻中指出[78, 79]，當電漿功率增加，其電子密度也會增加。當電子數量增加，與氫原子的碰撞機會增加，氫原子碰撞所解離的質子開始與萘進行反應。因此，隨著功率增加，在相同時間的情況下，所聚合的薄膜厚度會增加。

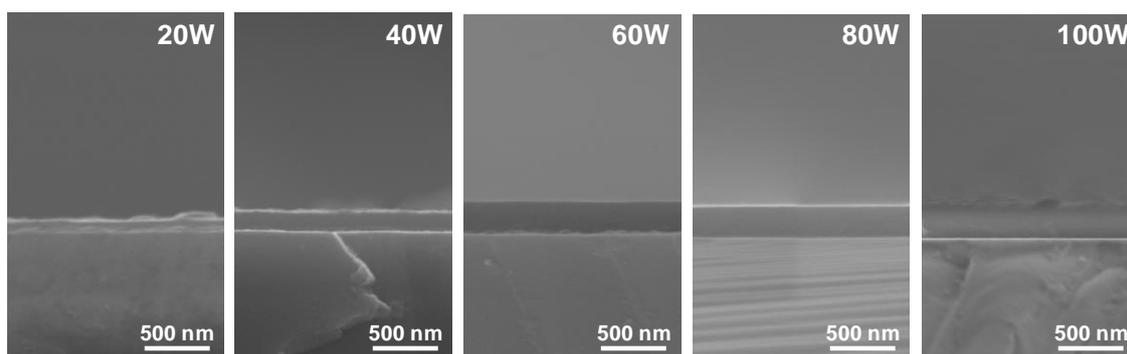


圖 4-3 在固定時間條件，不同電漿功率所合成的薄膜厚度

當電漿功率固定，反應時間為 1 min、2 min、3 min、4 min 與 5 min 的情況，其薄膜厚度的變化如下圖 4-4 所示。隨著反應時間的增加，電漿所合成的薄膜厚度也隨之增加。推測是當功率維持固定情況下，電漿中質子的數量維持穩定。而隨著時間增加，能夠聚合的萘分子數量也增加，因此薄膜厚度也隨著聚合反應時間增加而增厚。而在 5 min 的厚度差異量較大，推測是因為在長時間在電漿中承受轟擊而造成厚度分布不均的現象。在圖 4-5 中，可以看見不同的電漿功率以及時間會影響薄膜的厚度統計。隨著電漿的功率、反應時間增加，薄膜的厚度皆有增厚的趨勢。

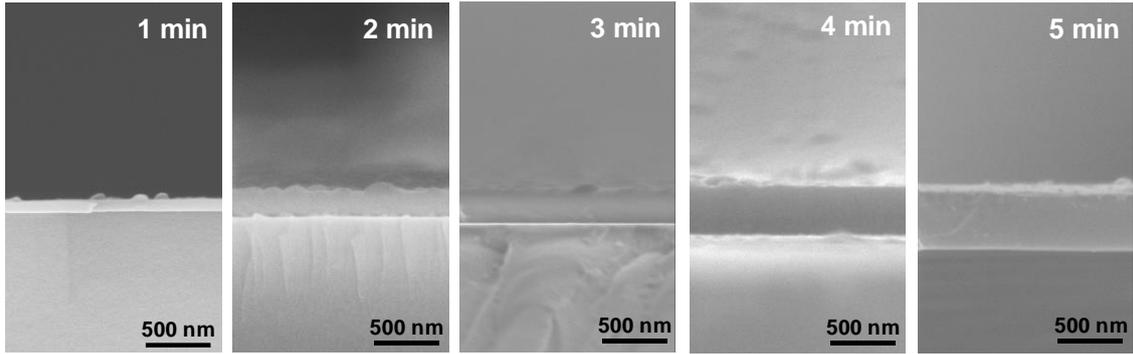


圖 4-4 在固定的電漿功率條件，不同反應時間下所合成的薄膜厚度

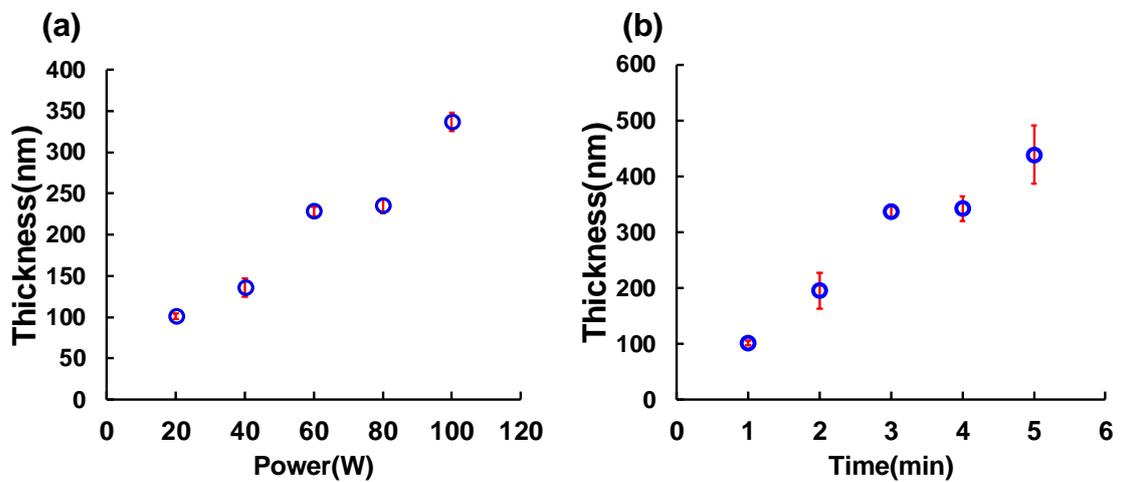


圖 4-5 在不同的電漿參數下，薄膜厚度的變化，圖(a)呈現薄膜厚度隨著電漿功率的增加而增加的趨勢。圖(b)呈現薄膜厚度隨反應時間的增長而隨之增厚。

4.2.2 電漿功率與時間對官能基組成影響

在確定電漿對於厚度的影響後，為了確定其薄膜結構的基本組成，如化學鍵結以及官能基的種類，以此比較反應物以及碳材料的差異，並透過比較親水官能基的比例變化，找出適合作為感測薄膜的合成參數。本研究使用 FTIR 來對不同功率所產生的氧化聚合萘薄膜進行比較。樣本製備是將薄膜沉積於矽基板後進行拍攝，並準備空白的矽基板作為背景訊號來做校正。其分析結果如下圖 4-6。波段與官能基的對照表如表 4-2 所示。電漿功率分別為 20 W、40 W、60 W、80 W 與 100 W，反應時間為 3 min，氣體為氫氣的混合氣體。由圖中可以看出，所有峰值的強度隨著

功率的增加也呈現增強的趨勢。此結果表明，較大的電漿功率所合成的官能基數量越多，所吸收的光也越多。因此說明了萘分子聚合與氧化的速率會隨著電漿功率的增加而提升。而官能基的形成則與反應中的化學鍵結有關。在 600 cm^{-1} 吸收帶表示含有彎曲震動而變形的 $\text{sp}^2\text{-C-H}$ ，在 756 cm^{-1} 為 O-H 在非平面上的彎曲震動吸收峰，在 886 cm^{-1} 則表示含有 $\text{sp}^2\text{-C-H}$ 彎曲振動吸收峰。在 1446 cm^{-1} 則出現了峰值較高的 $\text{sp}^3\text{-C-H}$ 的彎曲振動光譜。顯示薄膜具有網狀交織的立體結構。 1580 cm^{-1} 波段則出現了苯環 C=C 的伸縮震動峰值，因此確定此薄膜仍具有相當大量苯環的結構。 1600 cm^{-1} 波段為烯烴 C=C 的吸收光譜，其峰值強度隨電漿功率增強而增加，然而與苯環的波峰重疊而呈現寬峰的現象，其發生的原因與圖 4-7 相似，將於下一段一起討論。在 1290 cm^{-1} 與 1710 cm^{-1} 則發現了 C=O 的伸縮震動吸收峰，此結果確定了氧原子參與反應，並為氧化聚萘薄膜提供了親水官能基。並由先前的文獻推定，可能是電漿使芳香烴開環後，高活性的氧因此與開環的芳香烴形成鍵結[63, 80]。接下來在 2106 cm^{-1} 發現了 C≡C 的伸縮震動光譜。其結果表示可能因為電漿的能量較大，打開芳香烴的碳環而形成的雜化。在 2926 cm^{-1} 以及 3000 cm^{-1} 分別發現了 sp^3CH_2 與 $\text{sp}^2\text{-CH}_2$ 的伸縮震動吸收光譜，並且可以看到隨著功率的增加， $\text{sp}^3\text{C-H}$ 的峰值強度也隨之增強。顯示 $\text{sp}^3\text{C-H}$ 的官能基在薄膜的比例也逐漸增加。而在 3300 cm^{-1} 到 3540 cm^{-1} 也發現了 O-H 的伸縮震動吸收寬峰，也再次證明薄膜具有大量的親水官能基。

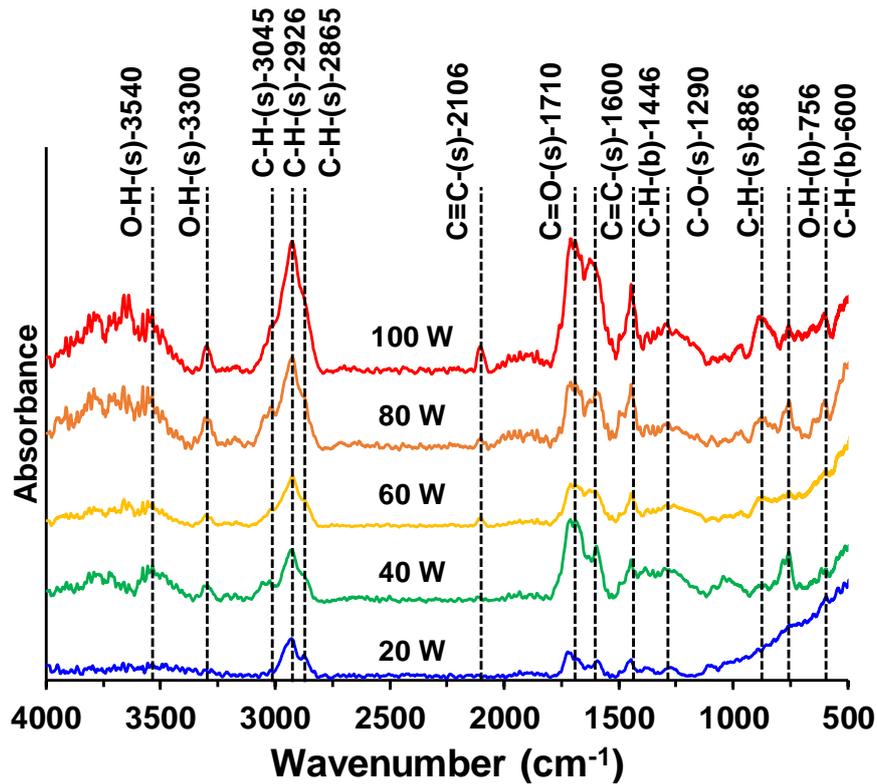


圖 4-6 不同電漿功率所合成之 OPN 紅外線吸收光譜

表 4-2 FTIR 常見官能基與吸收波段對照表[80, 81]

Range (cm ⁻¹)	Functional Group
600-700	sp ² -CH deformation(Bending)
650-770	O-H out-of-plane (Bending)
690-900 880-995	sp ² -CH (Stretching)
1210-1320	C-O (Stretching)
1400-1450	sp ³ -CH ₂ 、CH ₃ (Bending)
1510/1580	sp ² -C=C aromatic (Stretching)
1600/1610	sp ² -C=C Olefinic (Stretching)
1710-1720	C=O (Stretching)
2100-2250	C=C (Stretching)
2850-3000	sp ³ -CH ₃ (Stretching)
	sp ³ -CH ₂ (Stretching)
	sp ² -CH ₂ (Stretching)
3020-3050	sp ² -CH aromatic (Stretching)
3300	sp ¹ -CH (Stretching)
3000~3650	O-H (Stretching)

第二部分，本研究探討不同的合成時間，OPN 所包含之官能基種類及含量變化。從 1 min 開始增加至 4 min，使用電漿功率為 100 W，氣體為氫/氫混合。實驗結果如圖 4-7 所示。氧化聚萘薄膜隨著合成時間的增加，多數光譜的強度也隨之增加。在 600 cm^{-1} 所發現的 C-H 隨著反應時間的增加並無明顯的變化。在 796 cm^{-1} 的波段顯示為 C-H 彎曲振動光譜，但隨著合成時間的增加，呈現減弱的趨勢。此結果說明隨著時間的增加，苯環上的碳氫鍵結有受到電漿中的活性粒子撞擊，而形成非平面的結構。 1510 cm^{-1} 與 1580 cm^{-1} 為苯環上的 C=C 伸縮震動光譜，其隨著反應時間的增加，峰值強度呈現些許差異，但並不明顯。判斷其聚合反應的過程仍在持續，但同時也有芳香烴開環與氧化的現象，因此峰值強度幾乎沒有差異。 1600 cm^{-1} 則是烯烴 C=C 的吸收光譜，其峰值強度隨反應時間而增加，但是與苯環的波峰重疊而呈現寬峰的現象，此處出現的烯烴，依照文獻的推論，可能是萘的開環後形成的類似苯乙烯或者開環後氧化的類似苯甲酸結構所包含的烯烴。而在 $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 的波段，其依序為 $\text{sp}^3\text{-CH}_3$ 、 $\text{sp}^3\text{-CH}_2$ 、 $\text{sp}^2\text{-CH}_2$ 的吸收光譜。隨著時間的增加， sp^3 的 C-H 峰值強度有增加的趨勢，與圖 4-5 的結果類似。此現象說明隨著功率與時間的增加，在碳氫鍵的交聯現象更加劇烈，此現象可能造成薄膜組成結構呈現短鏈交錯的比例增加。在 756 cm^{-1} 與 3000 cm^{-1} 至 3650 cm^{-1} 的 O-H 官能基隨著反應時間的增加，並沒有太過顯著的增加。 1710 cm^{-1} 的波段為 C=O 的伸縮震動光譜，其強度隨著反應時間的增加，在 3 min 的反應條件下擁有最高的吸收光譜。

因此，總結電漿功率與反應時間對薄膜官能基的影響後，在實驗條件為功率 100 W 與時間 3min 的情況下，所合成的薄膜的化學結構較符合本研究的需求。在後續的章節，會以此條件作為標準製程進一步對 OPN 特性來探討。

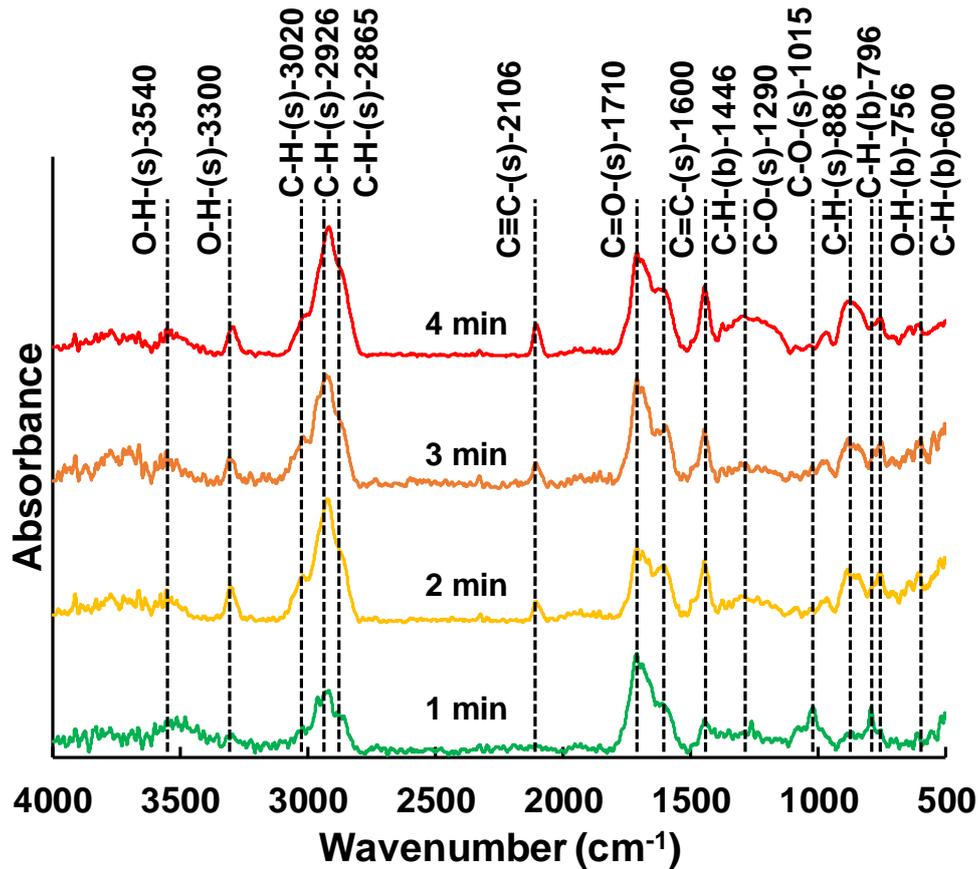


圖 4-7 不同反應時間條件所合成 OPN 之紅外線吸收光譜

4.2.3 接觸角量測

接觸角量測是一般用來分析物質表面親疏水的方法，本研究使用自行架構之接觸角量測設備進行接觸角量測，確認薄膜是否具有親水性官能基。此次接觸角實驗所使用的溶液為 DI 水，若接觸的角度小於 90° 則可以說明此樣本具有親水性，而量測的角度越接近 0° 則代表此樣本有較佳的親水性。樣本製備方式為在不同電漿功率下沉積 OPN 薄膜於 SiO_2 基板上，合成時間為 3 min，功率分別為 20 W 至 100 W，每次增加 20W，對應的編號是 #1 至 #5，並準備一片碳管與 OPN 的複合薄膜來一起對照，編號為 #6。量測結果如下圖 4-8 所示，編號 #1 至 #6 的接觸角分別為 80° 、 68° 、 80° 、 70° 、 67° 與 47° 。在編號 #3 之後的樣本顯示，隨著電漿功率的增加，薄膜的親水性有增加的趨勢，分析結果與 FTIR 趨勢一致，可以說明功率選擇為 100W 較符合親水需求。然而，此結果與文獻所記錄的 40° 有所差異，推測是兩

者在製程的方式不同，文獻中所使用的方式為直流放電，在時間與壓力方面也有所差異，因此與本研究所量測的結果有所落差。但是在結果中 OPN 以及複合薄膜所呈現的角度均小於 90° ，並且在複合薄膜的部分量測到最低的接觸角，而良好的親水性對於薄膜在水氣的偵測上能更具優勢。在下一章節中，本研究將會，以更詳細的實驗驗證薄膜對水氣的靈敏度。

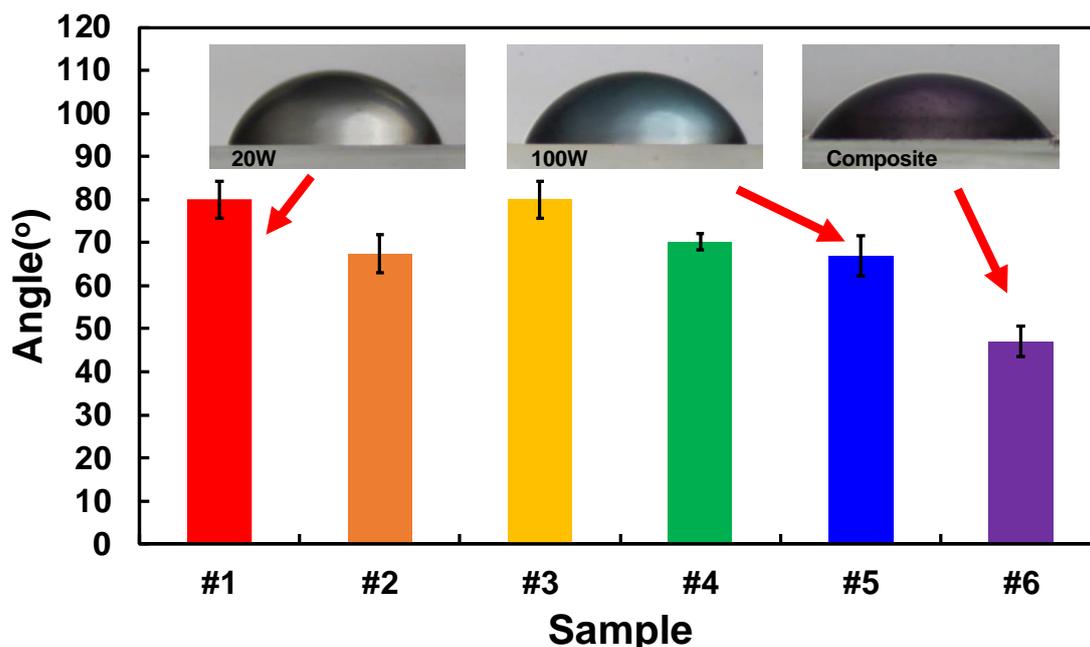


圖 4-8 不同功率的 OPN 與複合薄膜與 DI 水的接觸角量測

4.2.4 X-射線繞射分析(X-ray diffraction, XRD)

X-射線繞射分析常用來分析材料的結晶性以及計算其晶格常數，本研究希望透過此分析來鑑定其是否具有石墨的結晶結構，並依此來推測其導電性優劣。此外，透過 XRD 分析，能夠確定其結構與萘、CNTs 和介相瀝青的特徵差異。在樣本製備上，除了氧化聚萘以外的樣本皆為粉末狀。本次的樣本準備是將薄膜沉積於金屬基板上之後，將其刮取研磨。再將四個樣本分別進行 XRD 的粉末繞射。繞射靶材為銅靶($\text{CuK}\alpha$)，角度範圍 5° 至 90° ，每次掃描 1° ，每 1° 停留時間 30 s。其繞射結果如下圖 4-9，在介相瀝青(AR pitch)的部分可以看到繞射角約為 24.9° ，CNTs 為

(CNT) 25.6° ，萘(Naph)則出現多個繞射峰，從高到低依序為 12.0° 、 19.4° 、 25.0° ，而氧化聚萘(OPN)則完全沒有繞射峰的出現，其結果顯示萘在經過傳統化學聚合反應後，仍保有部分的結晶。但在經過電漿聚合反應後，則完全沒有出現結晶的現象。此結果可能與電漿聚合後的材料為網狀交織，無序排列的結構有關。而介相瀝青的分子排列為鏈狀排列且具方向性，因此能保有部分的結晶性。

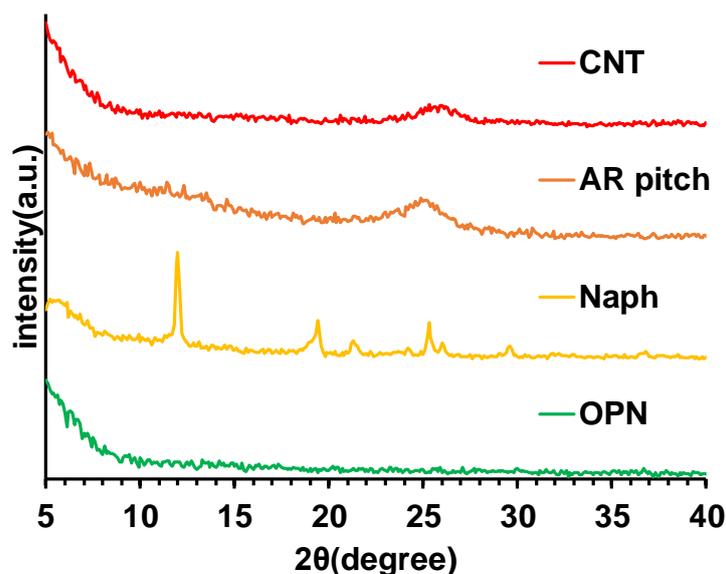


圖 4-9 材料之 XRD 圖，由上而下依序為介相瀝青、CNTs、萘、氧化聚萘。

4.2.5 熱重分析(Thermogravimetric analysis,TGA)

熱重分析是材料分析中用來確定熱穩定性的常見方法之一，本研究使用熱重分析法來確定所合成的 OPN 熱穩定性，並與起始物萘、介相瀝青一起進行比較。其分析結果如下圖 4-10 所示。測試環境氣體為氮氣，升溫條件由 39°C 升溫至 800°C ，升溫速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。圖(a)中可以看到，萘在升溫至 800°C 後，質量只剩下原本的 1%，而 OPN 則剩下約 30%，介相瀝青則最高，剩下約 70%。圖(b)的數據是將圖(a)的資料進行一次微分後所得的資料。經過數據處理後的結果顯示，萘在 152°C 有劇烈的失重，OPN 約為 425°C ，介相瀝青為 495°C 。在這裡可以確定因為萘只有單純分子的堆疊排列，並沒有太複雜的分子交錯鍵結，因此在高溫環境下容易熱裂解。而在 OPN 與介相瀝青具有較複雜的分子鍵結如共價鍵等，因此在高

溫的環境下不易分解。而介相瀝青比 OPN 又多了結晶特性，因此推測此原因是造成其具有優異熱穩定性的原因。

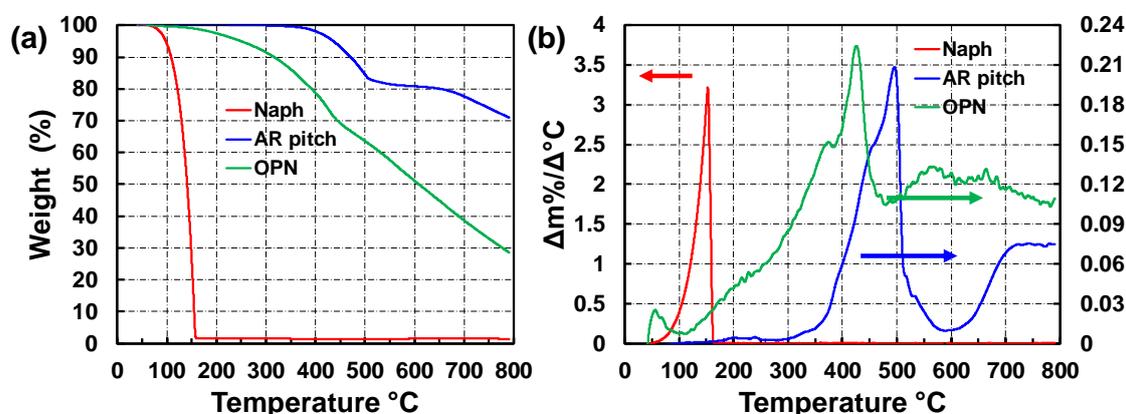


圖 4-10 不同在材料的熱重分析結果，圖(a)是在 30°C 至 800°C 過程中，材料的質量變化曲線。圖(b)是對熱重曲線進行一次微分後的數據，可以判斷材料發生劇烈的質量變化是發生在哪一段溫度區間。

4.2.6 質譜儀分析(Mass spectrometry, MS)

質譜儀是近年來被廣泛運用於檢測物質質荷比的分析儀器，僅需要少量的樣本就能夠獲得精準的樣本分子量。本研究為確認在電漿製程中所合成的 OPN 是否成功聚合，或者僅只是由苯環與芳香烴開環後形成的短鏈烯烴交錯排列結構組成。而本研究所使用的質譜儀系統，為熱裂解氣相層析質譜(Pyrolysis gas chromatograph mass spectrometry, Py-GC-MS)。樣本的進樣會先經過高溫熱脫附與熱裂解後，再進行層析與質譜分析。層析的目的是為了將不同結構的化合物進行分離，再依序進入質譜以提高分辨率。本研究將 OPN 與萘進行質譜分析，除了找尋聚合的證據，同時也與起始物萘進行比對。實驗條件如下：高溫爐溫度由 300°C 加溫到 550°C 維持 30.0 s，氣象層析溫度由 70°C 升溫至 320°C，升溫速率 20°C/min，並於 320°C 維持 2.5 min。而質譜的進樣游離方式為電子離子化(Electron ionization, EI)，其分析結果如下圖 4-11。圖(a)為萘的質譜圖。可以看到萘的訊號峰值 128 [M/Z]。由此峰值可以看出起始物萘相當乾淨。圖(b)與圖(c)為 OPN 的質譜圖。在圖(b)中可以看

到疑似為萘單體斷了兩個氫鍵後的訊號峰值 126 [M/Z]，以及萘的雙體訊號峰值 254 [M/Z]，此證據顯示在電漿製程中，OPN 仍保有部分的萘單體結構，以及萘成功藉由親電子加成反應進行聚合，而形成萘的二聚體。而在圖(c)中可以清楚看到訊號峰值 115 [M/Z]，此分析結果推測為萘因電漿能量太高而導致開環的結果。所以造成 OPN 的紅外線吸收光譜圖中發現了許多 sp^2 以及 sp^3 的 C-H 以及 C=C 鍵結。而因為是在高溫裂解後再進行分析，因此含氧的官能基有相當大的可能已經斷鍵，因此在質譜圖中並無發現親水官能基。

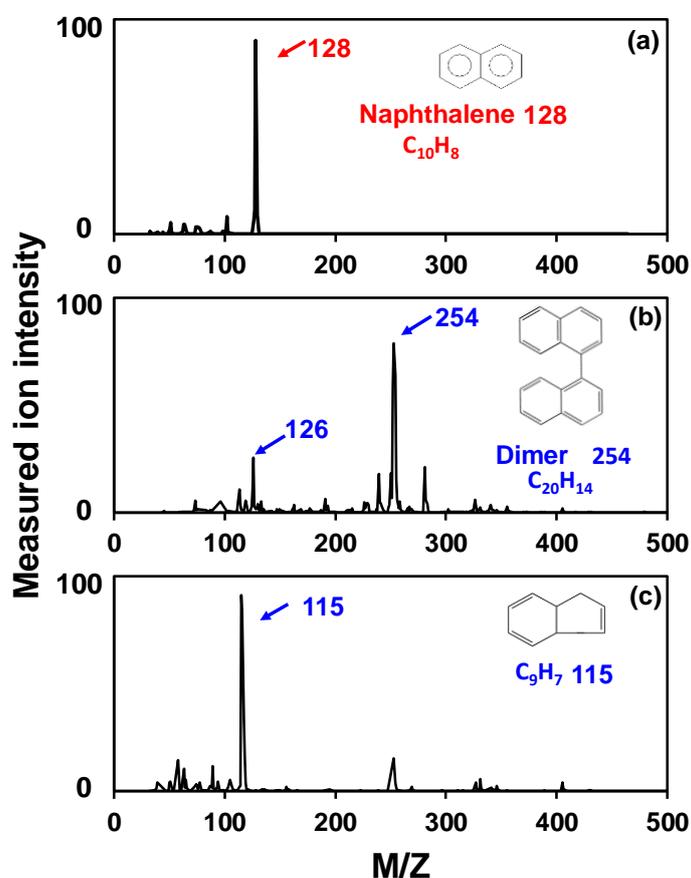


圖 4-11 萘以及 OPN 的質譜圖，圖(a)為純萘的質譜圖。圖(b)與圖(c)為 OPN 的質譜圖。在圖(b)中提供了萘在電漿中聚和的證據。圖(b)則證實萘在電漿中同時出現開環的現象，使 OPN 除了苯環以外也具有烯烴的結構。

4.2.7 X-射線光電子光譜分析(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

X-射線光電子光譜是利用 X 射線激發物質光電子之後，再使用接收器與電子能量分析器進行元素分析。本節將說明 OPN 表面的碳原子與氧原子組成的比例以及檢測在不同深度中氧原子含量，來確定氧原子是在電漿製程開始後直接參與反應或者是在製程結束接觸到大氣氣體後才氧化，產生 X-射線的靶材為鋁靶($Al K\alpha$)。其分析的結果如下圖 4-12 所示。在圖中可以看到在深度為 0 nm 也就是在材料的表面位置，偵測到了大量的氧原子，比例約 18%。然而碳原子的比例為 80%左右。此結果說明在材料的表面吸附了許多水氣，因此造成 XPS 所偵測的氧原子除了材料本身，也包含水氣中的氧原子。當深度為 6.0 nm 時，氧原子的比例大幅減少，而碳原子的比例也幾乎沒有變化。此時才代表薄膜真實的氧原子比例。隨著分析的深度增加，碳氧比以相當緩慢的變化逐漸接近 0.05，此現象說明薄膜內部氧原子與碳原子的比例相當穩定，隨著深度變化，已沒有大幅度的增加或減少。最後，根據 XPS 的結果證實，氧化反應與聚合反應是同時發生的。因此在不同深度的薄膜都能偵測到氧原子的存在。

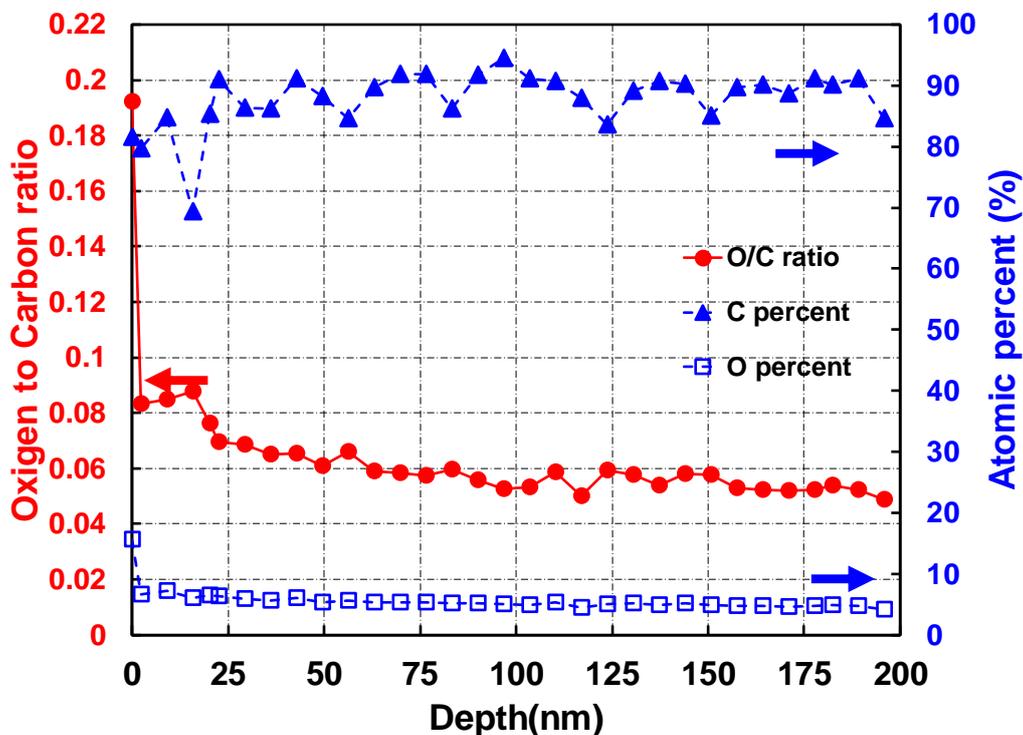


圖 4-12 薄膜 XPS 縱深分析之氧碳原子比例圖

4.3 CNTs 噴塗參數對感測器影響

本節將說明感測器製程中，CNTs 噴塗的參數探討。在進行感測薄膜沉積之前，需要先將指叉電極區域噴塗一層 CNTs 作為訊號傳導層。因為感測器的電阻會隨著噴塗的參數而產生變化。因此本研究根據噴塗的距離以及體積來進行分析比較，同時利用電子顯微鏡來觀察碳管的分布情況。根據電路板與噴塗筆距離分為 15 cm 以及 20 cm。依照噴圖的層數不同，分為 1 至 5 層。而噴塗筆所噴塗的體積，每層分為 3 mL 與 300 μ L。依照不同的排列組合整理在表 4-3 中。噴塗後的晶片電阻的量測結果如下圖 4-13。在噴塗距離不論是在 20 cm 或者 15 cm 的條件下，可以看到隨著噴塗層數的增加，所有晶片的電阻值有下降的趨勢，而且隨著單層噴塗體積的增加可以看到下降的趨勢更為明顯。根據此現象可以說明當碳管噴塗在電極上的體積增加，造成碳管覆蓋的面積增加。碳管與碳管之間形成的通路的管道也因此增加，進而造成電阻值下降。在 X、Y 這組樣本中，兩者電阻差異性比其他條件來的大，推測應該是距離太遠且碳管溶液噴塗體積較少，因此在噴塗到電路板的過程中，受到空氣中氣流擾動所造成的差異。

在確認噴塗參數與電阻的關係後，我們選擇了電阻值要小的兩組進一步使用數位光學顯微鏡來觀察碳管於電極上的分布情形，如圖 4-14 所示。圖(a,b)分別為距離 20 cm 與 15 cm、每層 3 mL、噴塗 5 層碳管溶液的電極表面。由圖(b)中可以看出在距離較近的條件下，碳管會有明顯集中沉積的現象，此原因可能是因為距離過短而在噴塗過程中無法完全分散就接觸電極表面所造成的現象。而不均勻分散的情形在圖(a)發生機率較低。因此本研究最終所採用的噴塗條件為樣本編號 1、2 的噴塗方法，電阻約為 6 k Ω 左右。

表 4-1 不同 CNTs 噴塗條件

噴塗距離	20 cm		15 cm	
層數	1~5層，每層3 mL	1~5層，每層300 μ L	1~5層，每層3 mL	1~5層，每層300 μ L
濃度	0.1wt%乙醇+CNT			
樣本	1、2	J、K	A、B	X、Y

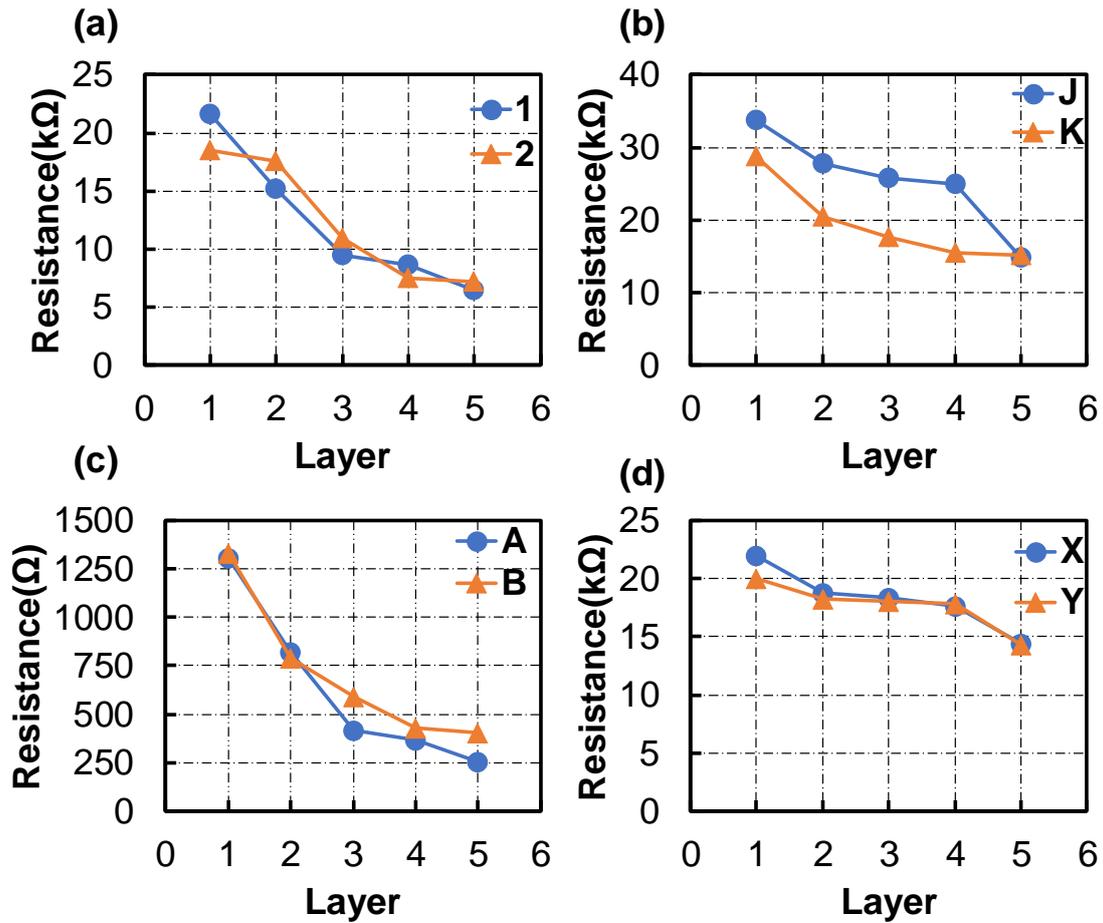


圖 4-13 在不同噴圖條件下，量測感測晶片的電阻變化，圖(a)為距離 20 cm，每層 3 mL。圖(b)為距離 20 cm，每層 300 μL 。圖(c)為距離 15 cm，每層 3 mL。圖(d)為距離 15 cm，每層 300 μL 。

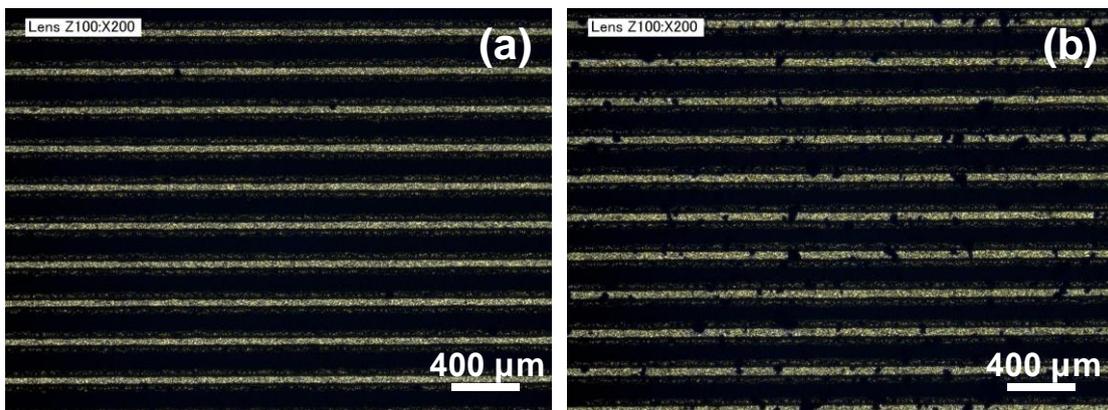


圖 4-14 在不同噴塗距離條件下電極表面的碳管分布，圖(a)為距離 20 cm。圖(b)為 15 cm。在圖(b)中可以發現碳管的分布狀況較差，呈現團聚的現象。

4.4 感測器效能分析

最後，本節將對感測器進行效能探討。感測晶片最終所使用的製程參數為前面章節中所選過後的條件，碳管的噴塗條件為距離 20 cm，噴塗 5 層，每層所噴塗的碳管溶液體積為 3 mL。氧化聚萘的合成參數為，電漿功率 100 W，合成時間 3 min。首先，本研究將對碳管及 OPN 包附碳管薄膜的附著度進行測試，接著將使用不同的有機溶液以及水氣測試感測晶片的選擇性，並且進行重複性測試與吸附與脫附的時間測試。最後，將感測晶片透過卡匣與呼吸面罩整合成為穿戴式的呼吸感測器，對使用者進行呼吸行為的偵測。

4.4.1 附著性測試

本節將模擬呼吸時的吐氣氣流，討論碳管與複合薄膜於基板的附著性，確認在呼吸的量測過程中氣流變化是否會對薄膜造成影響。實驗的條件是使用壓力為 0.1 Mpa，軟管直徑為 4 mm，噴嘴直徑為 0.2 mm 的噴塗筆對基板吹拂 5 min，距離為 3 cm。基板材質為 SiO₂，面積為 2 cm × 2 cm，噴槍壓力(0.1Mpa=1019.7 cm H₂O)約為文獻中統計男性最大嗅鼻吸氣壓力(117 cm H₂O)的 8 倍，文獻中分別統計了 80 位男女，分布範圍從 20 歲至 80 歲，每 15 歲為一個區間，每個區間人數為 20 人，其中男性年齡 20 歲至 35 歲的吸氣壓力最大，為 117 cm H₂O，標準差為 29.5，最小值為女性年齡 66 歲至 80 歲，為 75.5 cm H₂O，標準差為 11[82]。本研究同時準備對照組與實驗組，分別是經過吹氣前後，碳管以及複合薄膜，最後使用電子顯微鏡對基板的表面形貌觀察。拍攝結果如下圖 4-15 所示。圖(a)中可以看出碳管沉積的基板，圖(b)經過氣流的吹拂後，僅剩下極少數的碳管仍存留在基板的表面。而複合薄膜在吹氣的前後則幾乎沒有變化，圖(c, d)，並且保持完整的結構，也沒有產生裂縫等缺陷。此結果顯示複合薄膜具有足夠的附著力，不會在呼吸的過程中被破壞或者被人體誤吸，相較於 CNTs 能夠降低對人體呼吸系統的危害。因此在感測材料的選擇上，複合感測薄膜的附著性優於 CNTs。

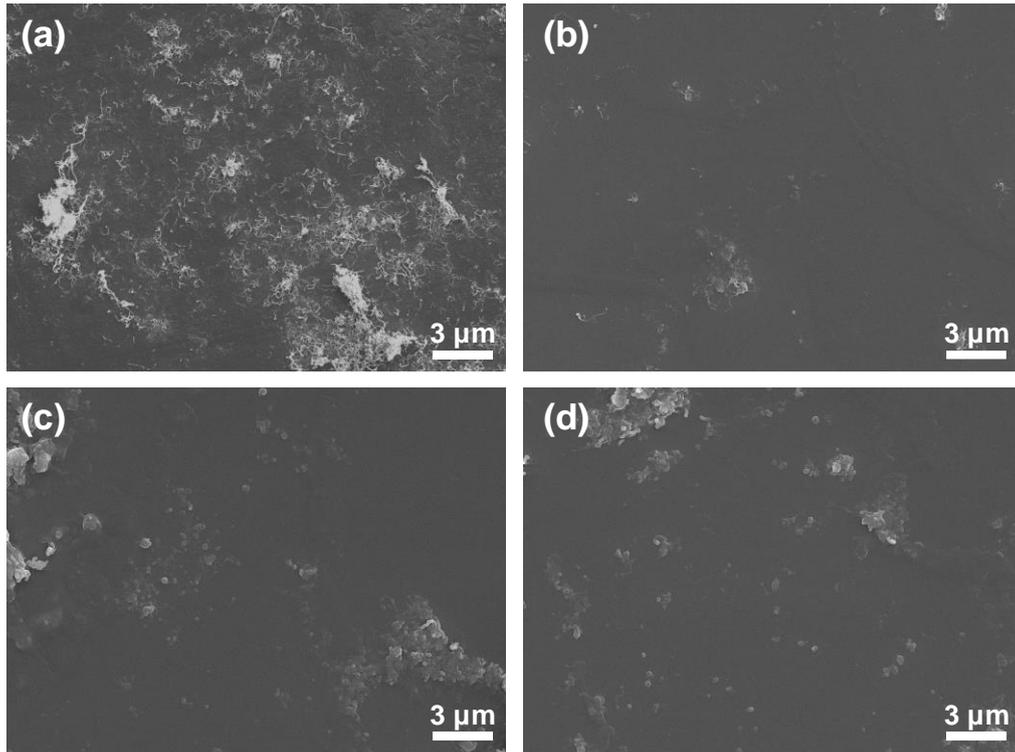


圖 4-15 CNTs 以及複合薄膜經過氣流吹拂前後的變化，圖(a,b)分別為碳管經過氣流吹拂前後的變化，可以看出碳管的覆蓋面積大幅減少。圖(c,d)分別為複合薄膜經過碳管吹拂前後並沒有產生明顯的差異。

最後，為了確定 OPN 是否成功包覆碳管，本研究設定了兩組電漿功率來了解 CNTs 被包覆的變化過程，分別是低功率 20 W 圖(a,b)，以及標準製程的 100 W 圖(c,d)。紀錄的方式是透過電子顯微鏡來拍攝其剖面以及正視圖。結果如圖 4-16 所示。圖(a)是 CNTs 經過 20 W 的電漿製程後的剖面圖。圖中可以看到 CNTs 幾乎沒有被包覆，厚度約 100 nm，而在圖(b)的上視圖中可以看到基板的表面同時包含被 OPN 包覆後的碳管以及尚未被包覆的碳管。此結果顯示低功率的條件下，大部分的碳管在電漿製程中能夠被 OPN 成功的包覆，但有部分的碳管仍有外露的疑慮。在圖(c)以及圖(d)的影像中，可以發現在 100 W 的電漿製程中，碳管已完全被 OPN 所包覆完全沒有外漏的痕跡。薄膜整體的厚度約 250 nm。由此可以證實，本研究所開發的 OPN 包覆 CNTs 的製程能夠成功實現並用來製作可控制厚度的薄膜。

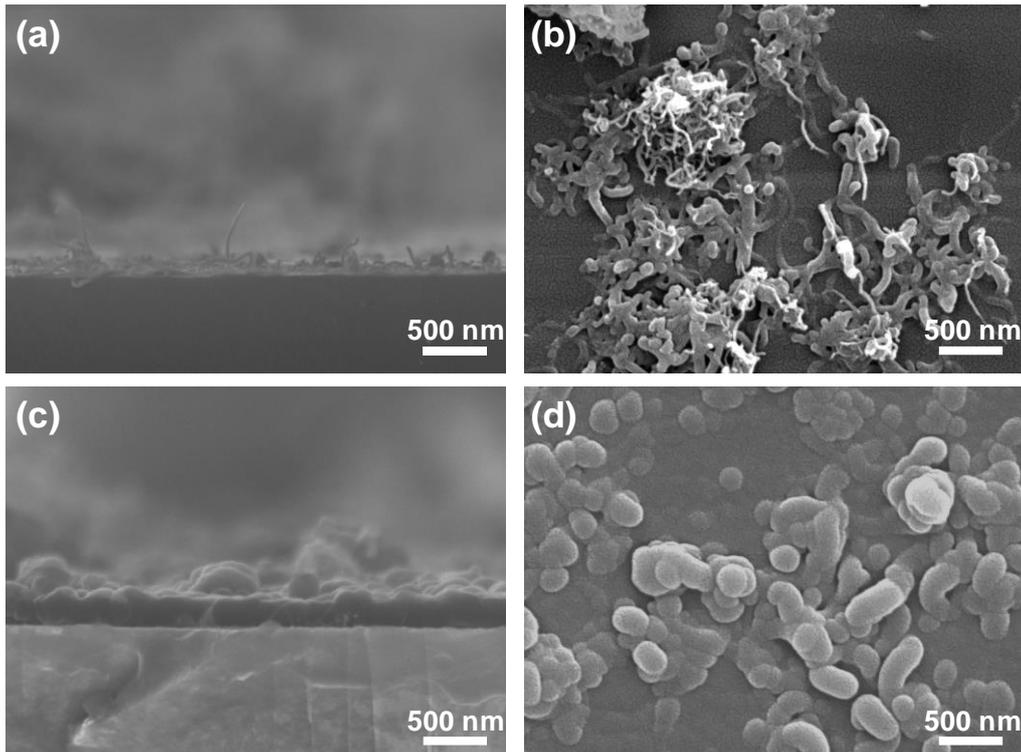


圖 4-16 在不同電漿功率製程中，OPN 包覆 CNTs 的情形，圖(a,b)分別是功率 20 W 的剖面圖與上視圖，圖中可以看見部分的 CNTs 尚未被完全包覆。圖(c,d)是功率 100 W 的剖面圖與上視圖，圖中已完全看不到外露的 CNTs。

4.4.2 感測晶片效能測試

為了證實晶片之效能，本節將分為兩階段進行。第一階段將針對空白電路晶片、噴塗 CNT 電路晶片、沉積複合薄膜電路晶片等三種條件基板進行初步量測。量測方式為將晶片置於 85.1%RH 高濕度環境，氯化鉀(KCl)飽和鹽類瓶中停留 35 s 後移動至 33.3%RH 低濕度環境，氯化鎂(MgCl) 飽和鹽類瓶，觀察度不同晶片對於環境濕度變化的響應，其結果如下圖 4-17 所示。圖(a)為空白電路晶片，(b)基板為噴塗 CNTs 電路晶片與為沉積複合感測薄膜電路晶片。由結果可以看出，空白晶片不論是在低濕度或者高濕度環境下，皆有嚴重的訊號飄移，因此不具有識別性。而帶有奈米碳管的晶片儘管在不同濕度的變化下，具有約 5%的變化量，但仍具有些許的訊號飄移情況。最後，帶有複合薄膜之晶片在高低濕度環境變化過程，約具有 7.5%的變化量，且訊號值在三者之中最為穩定，因此說明複合感測薄膜擁有較佳的

適用性。與只有奈米碳管的晶片相比，複合薄膜晶片擁有更穩定的訊號輸出，造成此量測結果的原因推測是由於感測薄膜能夠固定碳管位置，使訊號傳輸的過程中更加穩定，同時避免移動晶片過程中，造成碳管的位移。

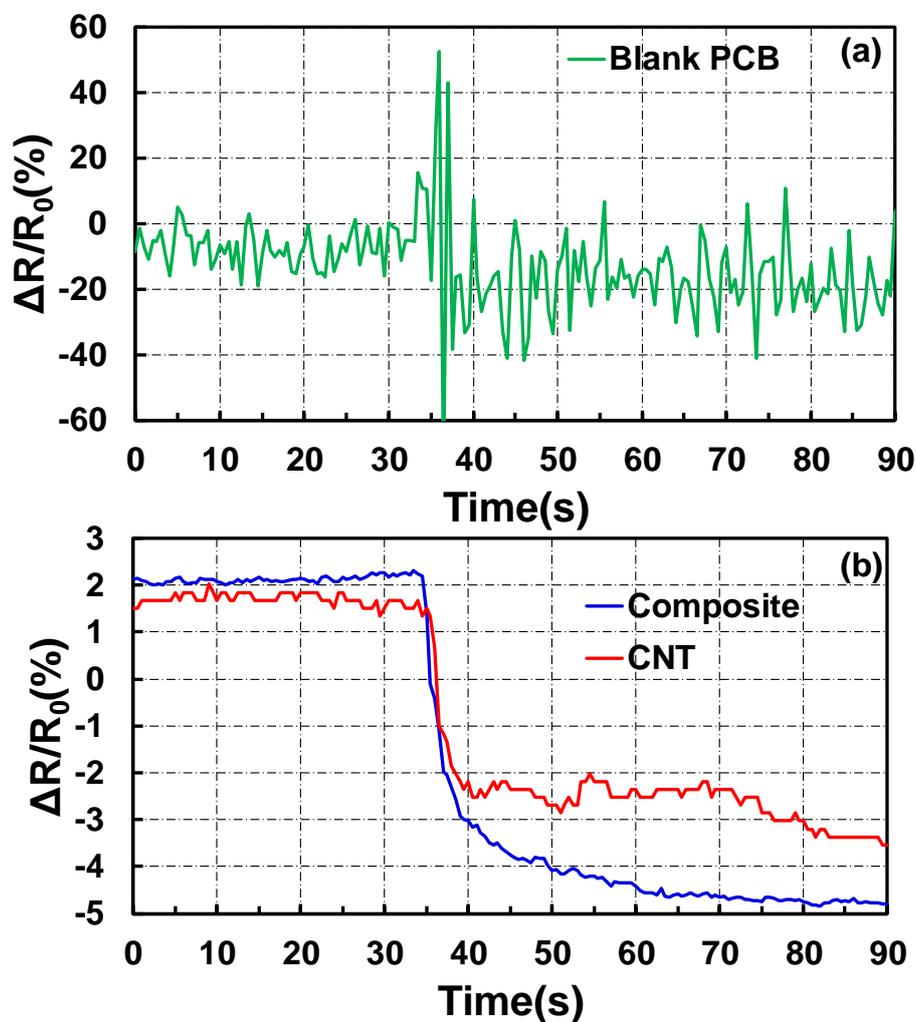


圖 4-17 不同電路晶片對溼度環境之響應測試，圖(a)為空白電路晶片，圖(b)為塗布 CNTs 電路晶片與沉積複合感測薄膜電路晶片。其中可以看到複合薄膜之晶片在三者之間較為穩定，並且擁有最大的靈敏度。

第二階段將使用選擇性與重複性測試來檢測感測晶片的效能，並在完成檢測後測試感測晶片對水氣的反應以及恢復時間。選擇性測試是想要瞭解感測晶片在偵測呼吸的過程中，是否會受到環境中有機氣體的干擾，重複性測試是為了確認感測晶片能夠持續偵測呼吸行為；反應以及恢復時間的測試則能夠更精確掌握晶片

的實際效能。選擇性的測試氣體依序分別為甲醇、乙醇、丙酮、己烷、甲苯、二甲苯與甲醛與水氣。其測試結果如下圖 4-17(a)。在氣體的測試結果中，可以看見晶片對於水氣的響應值相較其他氣體為最高，響應值約為 7%。而對其餘氣體最高的響應值僅約 2%。此結果說明感測器在偵測水氣的過程中，不易受到常見有機氣體的干擾。能夠維持既有的響應值。而重複性的感測結果如圖 4-17(b)所示。在三次通入水氣以及抽氣的過程中，感測晶片展現了良好的再現性，說明此晶片能夠做為呼吸感測器來使用。而在此過程中感測器的響應值約為 5%，與單次通入的水氣響應有所落差，推測是因為水氣是由加熱板將水氣化後在通入腔體，而水蒸氣在經過管道入腔體時容易凝結在管壁上，因此可能會造成實際通入腔體水氣會有所變化。

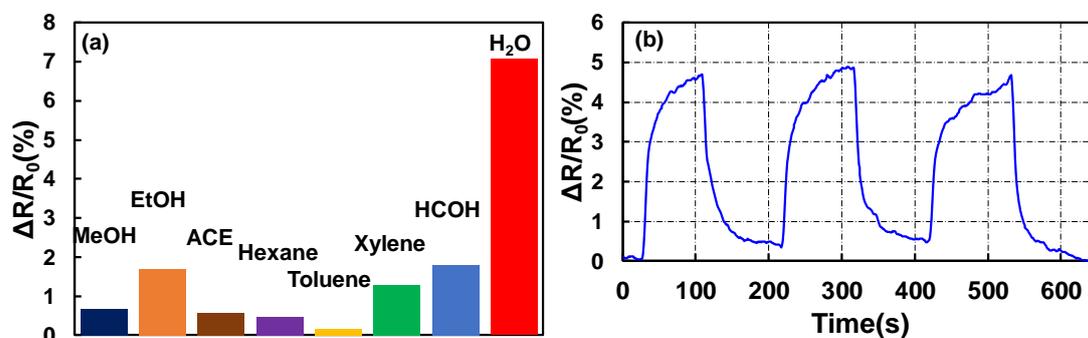


圖 4-18 感測晶片選擇性與重複性的量測圖，圖(a)顯示了感測晶片對七種有機氣體與水氣的響應值，最高值為水氣的響應到達 7%。圖(b)呈現感測晶片對於水氣 3 次的重複響應，說明此感測晶片具有良好可靠度。

在反應以及恢復時間的測試中，將感測晶片置於飽和鹽類法來測試，利用高低溼度的環境變化來測試晶片性能。高溼度的鹽類為氯化鉀(KCl)，低溼度則為氯化鋰(LiCl)，在 25°C 的環境中溼度約為 85.1%以及 11.3%。測試結果如圖 4-18 所示。實線為感測晶片由高溼度停留一段時間後，立刻轉移至低溼度的環境。可以看到在經過約 8.0s 的時間後，電阻值下降至原本的 2%，在恢復時間的表現相當優異。在虛線部分則是先將晶片置於低溼度環境約 10.0 s 後再轉移至高溼度的環境中。可以看到經過約 15.0 s 左右，電阻值已到達最大電阻值的 70%，而其中其曲線在超

過最大值 90%時出現了些許抖動，推測可能是封閉環境中的鹽類尚未完全到達飽和所造成誤差。而在吸附的時間上，晶片需要相對較多的時間來達成平衡，但在呼吸感測的應用中，吸氣以及吐氣的過程，在近距離的環境濕度會超過 100%，因此在後續的呼吸驗證中可以看到晶片展現出極快的響應與恢復情形。

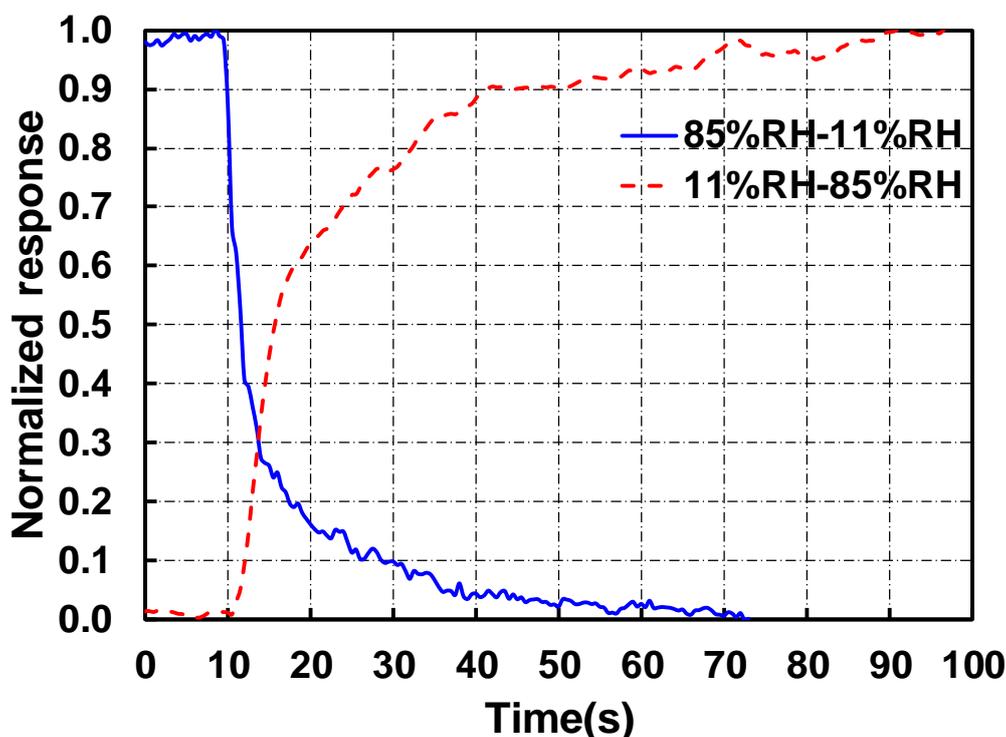


圖 4-19 感測晶片的響應與恢復時間量測圖，藍色實線為脫附時間，紅色虛線為反應時間的量測。

4.4.3 呼吸檢測

在本節將說明使用呼吸感測器量測呼吸後的量測結果。首先，本研究先使用感測晶片直接貼在使用者的鼻下分別進行不同呼吸行為量測。量測結果如圖 4-19 所示，當吐氣時電阻增加，因此為變化量為正。圖 4-20(a)是高頻率呼吸的量測結果，其中可以看到響應值平均約為 3%，而在 30.0 s 的量測過程中，大約量測到 11 次的呼吸響應，平均每次約 3.0 s。而成年人正常的呼吸頻率每分鐘約 12 至 20 次，每次平均約 3.0 到 6.0 s[1]。由於是針對高頻呼吸的量測，因此呼吸頻率會略高於正常的呼吸頻率，實驗結果會略高於文獻資料。圖 4-20(b)是低頻率深呼吸的量測

結果，量測的過程中使用者先吸氣後再吐氣，圖中可以看到在 30.0 s 的量測中，深呼吸的次數為 6 次，而每次約為 5.0 s。不論是在偵測高頻或者低頻呼吸時，當使用者吐氣時，感測數據會開始上升，吐氣時便開始下降。此結果符合第三章所提出的感測機制，再次證明了感測晶片所量測到的結果為真實的呼吸響應，以上兩種呼吸行為的測試結果顯示此感測晶片能及時的偵測使用者不同的呼吸行為模式。

因此，本研究最後將感測晶片模組化與並與呼吸面罩結合後，對使用者進行連續的呼吸行為偵測。使用者首先進行深呼吸，接著開始正常呼吸，以上兩種呼吸行為稱做一次呼吸循環。使用者在配戴呼吸感測器的過程將重複兩次呼吸循環。而偵測結果如圖 4-20 所示。在圖中可以看見使用者在首次的呼吸循環中，深呼吸的頻率每次約為 5.0 s，高頻呼吸每次約為 2.0 s。接下來第二循環的呼吸循環中，深呼吸頻率為每次 5.0 s，高頻呼吸每次為 3.0 s，第三次的高頻率呼吸每次約為 3.0 s，最後的三個峰值為偵測到使用者的咳嗽行為，結果證實此感測器能夠順利的量測到連續的呼吸行為外並成功量測到使用者的咳嗽行為。以上的量測結果均呈現在使用者吐氣時，感測器的電阻變化呈現增加的狀態，而在吸氣時則呈現減少的現象。其原理與前面文獻和第二章所說明的趨勢相符，因為吐氣中的水氣量較多，自由電子會移動並減少 p 型 MWCNTs 的空穴載流子，造成電導度下降，電阻增加。在吐氣時，水氣將由感測表面被吸走，因此會使自由電子減少而恢復原本的電阻值。在偵測特殊呼吸行為方面，依本研究之使用對象為例，使用者正常呼吸平均響應約為 4%。當使用者產生不同頻率的呼吸時，感測器所偵測之數值與普通的呼吸行為波形出現明顯差異，說明本研究所開發的呼吸感測器能夠偵測正常呼吸之波型與咳嗽之波型。在未來若能夠大量蒐集呼吸中止症、氣喘病患之異常呼吸行為，便能夠從而找出最符合病症之特徵呼吸波形，進而訂為異常呼吸之判斷標準。

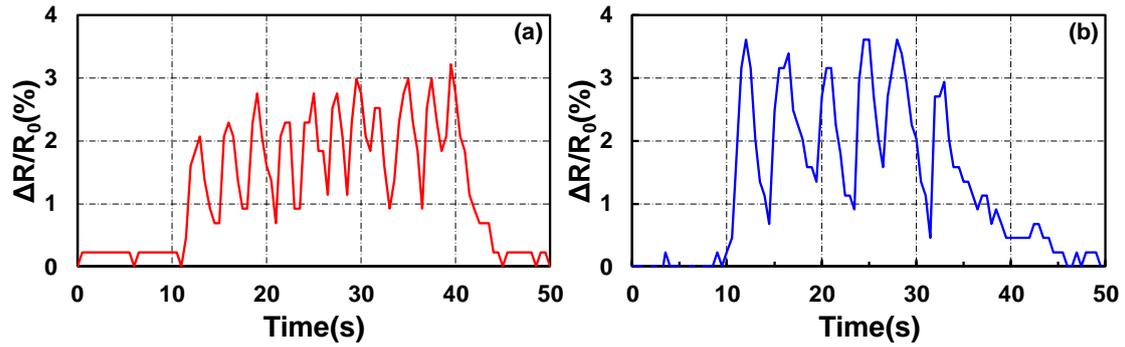


圖 4-20 使用感測晶片分別偵測使用者的高頻呼吸與深呼吸結果，圖(a)是使用晶片對使用者高頻呼吸之量測數據，結果顯示出在 30.0 s 內，使用者的約進行了 11 次的呼吸。圖(b)顯示深呼吸之量測數據，在近 30.0 s 的測試中，使用者約進行了 6 次的深呼吸。

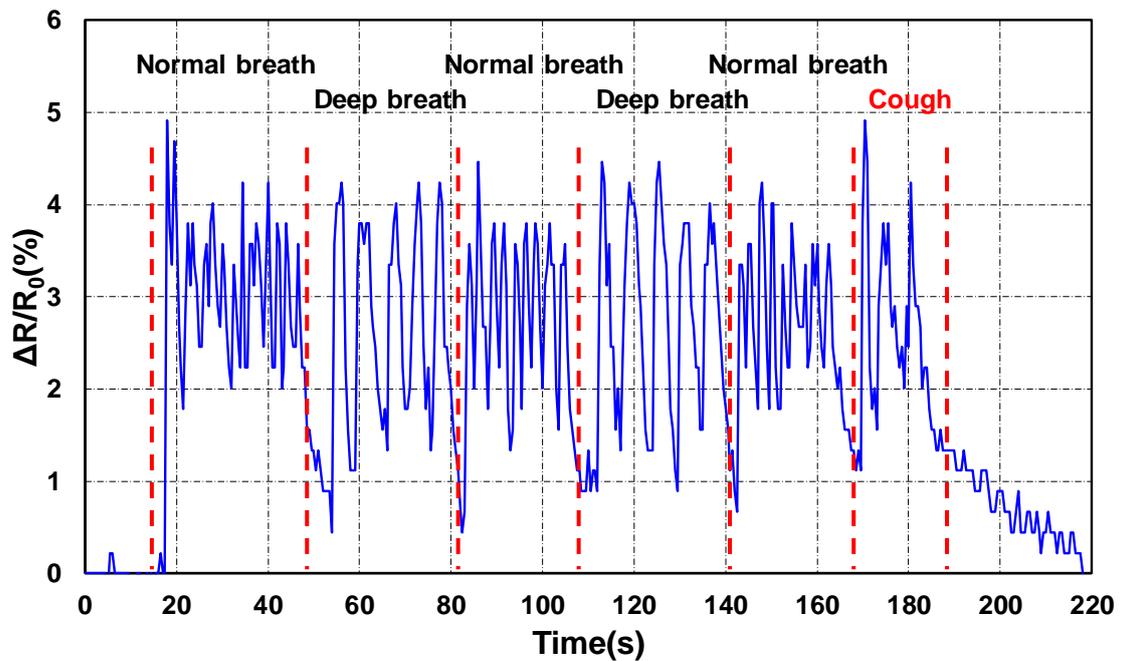


圖 4-21 呼吸感測器連續偵測使用者不同呼吸行為之數據

第五章 結論與未來展望

5.1 結論

本研究成功使用電漿輔助化學氣相沉積製程開發氧化聚萘包覆 CNTs 薄膜並成功將其與具有指叉電極之電路板結合，作為呼吸感測晶片使用。在感測材料的選擇方面，複合薄膜使用的起始物是萘包覆少量 CNTs。萘大多是由石油的副產物回收提煉而來，因此成本相當便宜。其聚合方法與傳統製程相比，電漿製程的優勢在於免去使用腐蝕性的化學溶液，除了降低操作過程中的危險性之外，也避免化學藥品回收的問題，並且沒有藥劑殘留的問題。此外，製程的時間也由數小時縮減至幾十分鐘。在工作效率上有顯著的提升。同時，透過電漿製程的參數控制，能有將薄膜組成結構以及厚度控制在目標範圍中，在操作方面能夠讓使用者更有靈活性來合成薄膜。在薄膜的厚度尺寸更只有奈米等級，能夠與微機電製程合作，讓此技術拓展到更多應用層面。

在本研究中，為了驗證氧化聚萘能夠與 CNTs 結合作為感測材料使用。選擇了不同的電漿參數合成氧化聚萘，並使用 SEM 與 FTIR 確認其特性。了解薄膜的厚度會隨著電漿功率或反應時間的增加而成長至不同厚度。FTIR 的紅外線光譜分析結果確認在時間為 3 min 以及電漿功率為 100 W 的條件下，能夠合成符合需求的感測薄膜，並搭配接觸角的量測證實氧化聚萘無須經過特殊處理，自身即具備的親水特性。並且使用熱重分析確定具聚合後的薄膜在 400 °C 仍保有不錯的穩定性。而在關鍵的質譜分析數據顯示，使用含有氫氫電漿能夠有效將萘進行聚合，符合前人所研究的模擬數據。在 XPS 的分析結果說明了薄膜的製程中同時發生了氧化與聚合反應，因此能解釋薄膜中為何具有親水的官能基。接著，在測試不同的碳管溶液噴塗參數後，選擇分散性與電阻值較佳的條件，做為感測薄膜與電極之間的訊號傳導層。並使用電子顯微鏡觀察複合薄膜的結構在 0.1 Mpa 氣流的吹拂下具有良好的附著性與完整性；同時也確認在設定的製程中，氧化聚萘能夠完整包覆碳管，無碳管外露的情況。確認做為感測晶片的感測薄膜是沒有安全疑慮安全。

在效能驗證的部分，在有機氣體與水氣的選擇性測試，感測晶片的效能對水氣展現了最高的靈敏度到達 7%。並 3 次水氣循環測試中，晶片表現高度重複性，以此確定了晶片具有良好的靈敏度與可靠性。而在使用感測晶片偵測使用者呼吸行為的測試中，在響應的時間僅需 0.5 s，與文獻中的響應速度相當，證實能夠及時的對呼吸進行偵測。晶片所偵測的數據，與醫學統計資料相比，符合正常的呼吸頻率範圍，說明此晶片對於呼吸偵測之數據具參考價值。最後，將晶片結合呼吸面罩，並偵測使用者連續深高頻呼吸。量測結果顯示深呼吸的頻率每次約為 5.0 s，高頻呼吸每次約為 2.0 s 至 3.0 s。符合正常的吸呼吸頻率。與統計資料相符，成年人可控制的呼吸頻率每次平均約 3.0 s 至 6.0 s。以上的呼吸偵測結果說明氧化聚萘包覆 CNTs 應用於呼吸感測器展現了良好的效能，且所偵測之數據皆符合統計資料的範圍。由此可證實本研究所開發的呼吸感測器能夠實際運作且具參考價值。

5.2 未來展望

本研究所開發之電漿製程已達成低污染，低成本的製程目標。在感測薄膜的穩定性與選擇性方面具有良好的表現，並且在感測器的偵測效能上展現了高靈敏度、快速反應與準確的識別。然而，在此製程的過程中，仍有許多能夠再優化的地方。例如：在利用低壓電漿製程的過程中，薄膜的生長容易因為氮氣氛在腔體中無法控制其分布位置而導致薄膜沉積會對腔體或者電極造成污染，導致製程結束需要花費時間清潔。此外，製程的條件需要在真空的狀態下進行，除了需要提高設備成本，同時在等待抽真空與破真空的過程中降低了生產效率。而在感測薄膜的部分，因為在接觸角的量測中，薄膜對於親水性的表現仍有改善的空間，若能夠加強其親水特性，相信在後續的呼吸感測能夠有更優異的表現。此外，在導電特性上，薄膜的初始導電性高達數 $M\Omega$ ，因此需要摻雜 CNTs 來改善，進而讓材料成本增加。

1. 在電漿製程方面，除了能夠使用低壓電漿來合成材料之外，常壓電漿也是近年來在微機電製程領域熱門討論的技術之一。在常壓環境下合成材料，能夠避免前面所提及的缺點。如：腔體污染、較高的設備成本以及較低的生產效率。常見的設計是將起始材料氣化後運用載體氣體通入電漿噴頭，透過氣流將解離的活性粒子與材料沉積到基板上。但是，電漿架構的設計、氣體消耗與如何大面積的生產問題是有待克服的。然而考量腔體污染與時間成本後，常壓電漿製程具有高度可行性。
2. 在材料特性上，若想要增加其親水特性，需除了可以嘗試新的起始材料或者不同的氣體配方外，尋找具有親水特性的官能基材料再進行參雜與聚合，而過去大多是利用電解質鹽類或者透過酸洗將親水官能基導入材料，而目前較常見的處理方式是透過氧氣與氮氣電漿處理將官能基植入材料表面，而以上的方法都有需要克服的問題，如鹽類容易在吸附水氣後潮解，酸洗溶液則會產生回收問題，因此使用電漿製程相較於材料參雜或者酸洗處理較不會衍生後續問題的解決方案。

參考文獻

- [1] J. G. Betts, *Anatomy and Physiology*. OpenStax, 2014.
- [2] T. Young, P. E. Peppard, and D. J. Gottlieb, "Epidemiology of obstructive sleep apnea: a population health perspective," *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, vol. 165, no. 9, pp. 1217-1239, 2002.
- [3] R. B. Berry, G. L. Koch, S. Trautz, and M. H. Wagner, "Comparison of respiratory event detection by a polyvinylidene fluoride film airflow sensor and a pneumotachograph in sleep apnea patients," *Chest*, vol. 128, no. 3, pp. 1331-1338, 2005.
- [4] H. C. Liu, Y. J. Chen, Y. C. Lu, C. L. Wu, W. C. Huang, and J. T. Huang, "Monitoring apnea in the elderly by an electromechanical system with a carbon nanotube-based sensor," *International Journal of Gerontology*, vol. 7, no. 3, pp. 147-151, 2013.
- [5] A. T. Shennan, M. S. Dunn, A. Ohlsson, K. Lennox, and E. M. Hoskins, "Abnormal pulmonary outcomes in premature infants: prediction from oxygen requirement in the neonatal period," *Pediatrics*, vol. 82, no. 4, pp. 527-532, 1988.
- [6] E. Bancalari, *Neonatal Respiratory Therapy*. Elsevier, 2018.
- [7] C. Lourenço and C. Turner, "Breath analysis in disease diagnosis: methodological considerations and applications," *Metabolites*, vol. 4, no. 2, pp. 465-498, 2014.
- [8] R. F. Machado, "Detection of lung cancer by sensor array analyses of exhaled breath," *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, vol. 171, no. 11, pp. 1286-1291, 2005.
- [9] R. Dixit, "Asthma and obstructive sleep apnea: More than an association!," *Lung India: official organ of Indian Chest Society*, vol. 35, no. 3, p. 191, 2018.
- [10] R. B. Berry, "Rules for scoring respiratory events in sleep: update of the 2007 AASM manual for the scoring of sleep and associated events," *Journal of Clinical Sleep*

- Medicine*, vol. 8, no. 05, pp. 597-619, 2012.
- [11] S. K. Kundu, S. Kumagai, and M. Sasaki, "A wearable capacitive sensor for monitoring human respiratory rate," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 52, no. 4S, p. 04CL05, 2013.
- [12] M. Terasawa, S. Kumagai, and M. Sasaki, "Frequency-response-based analysis of respiratory sensor measuring capacitance built across skin," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 55, no. 4S, p. 04EM13, 2016.
- [13] Y. Wang, "Wearable and highly sensitive graphene strain sensors for human motion monitoring," *Advanced Functional Materials*, vol. 24, no. 29, pp. 4666-4670, 2014.
- [14] T. Yamada, "A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection," *Nature Nanotechnology*, vol. 6, no. 5, p. 296, 2011.
- [15] M. Li, H. Li, W. Zhong, Q. Zhao, and D. Wang, "Stretchable conductive polypyrrole/polyurethane (PPy/PU) strain sensor with netlike microcracks for human breath detection," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 2, pp. 1313-1319, 2014.
- [16] C. L. Dai and M. C. Liu, "Complementary metal-oxide-semiconductor microelectromechanical pressure sensor integrated with circuits on chip," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 2R, p. 843, 2007.
- [17] N. W. Hagood and A. von Flotow, "Damping of structural vibrations with piezoelectric materials and passive electrical networks," *Journal of Sound and Vibration*, vol. 146, no. 2, pp. 243-268, 1991.
- [18] X. Le, L. Peng, J. Pang, Z. Xu, C. Gao, and J. Xie, "Humidity sensors based on AlN microcantilevers excited at high-order resonant modes and sensing layers of uniform graphene oxide," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 283, pp. 198-206, 2019.
- [19] Y. Zhang, K. Yu, R. Xu, D. Jiang, L. Luo, and Z. Zhu, "Quartz crystal microbalance coated with carbon nanotube films used as humidity sensor," *Sensors and Actuators*

A: Physical, vol. 120, no. 1, pp. 142-146, 2005.

- [20] Z. Rittersma, "Recent achievements in miniaturised humidity sensors—a review of transduction techniques," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 96, no. 2-3, pp. 196-210, 2002.
- [21] A. R. Ralston, J. A. Tobin, S. S. Bajikar, and D. D. Denton, "Comparative performance of linear, cross-linked, and plasma-deposited PMMA capacitive humidity sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 22, no. 2, pp. 139-147, 1994.
- [22] C. H. Chen and C. H. Lin, "A novel method to fabricate ion-doped microporous polyimide structures for ultra-high sensitive humidity sensing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 135, no. 1, pp. 276-282, 2008.
- [23] S. Kanaparthi, "Pencil-drawn Paper-based Non-invasive and Wearable Capacitive Respiration Sensor," *Electroanalysis*, vol. 29, no. 12, pp. 2680-2684, 2017.
- [24] M. Anbia and S. E. M. Fard, "Humidity sensing properties of Ce-doped nanoporous ZnO thin film prepared by sol-gel method," *Journal of Rare Earths*, vol. 30, no. 1, pp. 38-42, 2012.
- [25] Y. He, "Humidity sensing properties of BaTiO₃ nanofiber prepared via electrospinning," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 146, no. 1, pp. 98-102, 2010.
- [26] M. Yang, Y. Li, X. Zhan, and M. Ling, "A novel resistive-type humidity sensor based on poly (p-diethynylbenzene)," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 74, no. 8, pp. 2010-2015, 1999.
- [27] Q. Y. Tang, Y. Chan, and K. Zhang, "Fast response resistive humidity sensitivity of polyimide/multiwall carbon nanotube composite films," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 152, no. 1, pp. 99-106, 2011.
- [28] Z. Hou, B. Cai, and D. Xu, "Application of carbon nanotubes to human breath

- dynamics characterization," *Applied physics letters*, vol. 89, no. 5, p. 053105, 2006.
- [29] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, no. 6348, p. 56, 1991.
- [30] S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, vol. 363, no. 6430, p. 603, 1993.
- [31] T. Ebbesen, H. Lezec, H. Hiura, J. Bennett, H. Ghaemi, and T. Thio, "Electrical conductivity of individual carbon nanotubes," *Nature*, vol. 382, no. 6586, p. 54, 1996.
- [32] 韋進全, 奈米碳管巨觀體-物理與化學特性. 五南出版社, 2009.
- [33] A. Peigney, P. Coquay, E. Flahaut, R. E. Vandenberghe, E. De Grave, and C. Laurent, "A study of the formation of single- and double-walled carbon nanotubes by a CVD method," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 40, pp. 9699-9710, 2001.
- [34] A. Rinzler, "Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 67, no. 1, pp. 29-37, 1998.
- [35] O. Varghese, P. Kichambre, D. Gong, K. Ong, E. Dickey, and C. Grimes, "Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 81, no. 1, pp. 32-41, 2001.
- [36] E. Llobet, "Gas sensors using carbon nanomaterials: A review," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 179, pp. 32-45, 2013.
- [37] K. Balasubramanian and M. Burghard, "Electrochemically functionalized carbon nanotubes for device applications," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 26, pp. 3071-3083, 2008.
- [38] C. Cao, C. Hu, L. Fang, S. Wang, Y. Tian, and C. Pan, "Humidity sensor based on multi-walled carbon nanotube thin films," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2011, p. 5, 2011.
- [39] K. Donaldson, V. Stone, C. Tran, W. Kreyling, and P. J. Borm, "Nanotoxicology,"

BMJ vol. 61, no. 9, pp. 727-728, 2004.

- [40] J. P. Ryman-Rasmussen, E. W. Tewksbury, O. R. Moss, M. F. Cesta, B. A. Wong, and J. C. Bonner, "Inhaled multiwalled carbon nanotubes potentiate airway fibrosis in murine allergic asthma," *American Journal of Respiratory Cell and Molecular Biology*, vol. 40, no. 3, pp. 349-358, 2009.
- [41] C. A. Poland, "Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, no. 7, p. 423, 2008.
- [42] J. P. Ryman-Rasmussen, "Inhaled carbon nanotubes reach the subpleural tissue in mice," *Nature Nanotechnology*, vol. 4, no. 11, p. 747, 2009.
- [43] J. Bove and J. Arrigo, "Formation of polycyclic aromatic hydrocarbon via gas phase benzyne," *Chemosphere*, vol. 14, no. 1, pp. 99-101, 1985.
- [44] B. S. Haynes and H. G. Wagner, "Soot formation," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 7, no. 4, pp. 229-273, 1981.
- [45] J. Bittner and J. Howard, "Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame," presented at the Symposium (International) on Combustion, 1981.
- [46] M. Frenklach, D. W. Clary, W. C. Gardiner Jr, and S. E. Stein, "*Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene*," presented at the Symposium (International) on Combustion, 1985.
- [47] P. Kovacic and F. W. Koch, "Coupling of naphthalene nuclei by Lewis acid catalyst—oxidant¹," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 30, no. 9, pp. 3176-3181, 1965.
- [48] I. Mochida, K. Shimizu, Y. Korai, Y. Sakai, and S. Fujiyama, "Direct preparation of mesophase pitch from naphthalene by the aid of HF/BF₃," *Chemistry Letters*, vol. 18, no. 11, pp. 1893-1896, 1989.
- [49] I. Mochida, K. Shimizu, Y. Korai, H. Otsuka, Y. Sakai, and S. Fujiyama, "Preparation

- of mesophase pitch from aromatic hydrocarbons by the aid of HFBF₃," *Carbon*, vol. 28, no. 2-3, pp. 311-319, 1990.
- [50] P. Y. Yang, H. Y. Chen, S. P. Ju, C. L. Chang, G. S. Leu, and C. H. Lin, "Catalytic polymerization of naphthalene by HF/BF₃ super acid: an ab initio density functional theory study," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 36, pp. 23311-23319, 2018.
- [51] 楊博宇, 利用密度泛函理論與動態蒙地卡羅探討氫氟酸/三氟化硼催化萘聚合之催化機制與反應動力學研究. 機械與機電工程學系研究所, 中山大學, 2018.
- [52] I. Langmuir, "Oscillations in ionized gases," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 14, no. 8, p. 627, 1928.
- [53] 葉超, 低氣壓低溫等離子體診斷原理. 科學出版社, 2010.
- [54] 葛袁靜, 等離子體: 科學技術及其在工業中的應用. 中國輕工業出版社, 2011.
- [55] A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks, "The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 26, no. 6, pp. 1685-1694, 1998.
- [56] J. R. Roth, *Industrial plasma engineering*, 1 ed. Industrial Plasma Engineering: CRC press, 1995.
- [57] R. K. Marcus and J. A. Broekaert, *Glow discharge plasmas in analytical spectroscopy*. Wiley Online Library, 2003.
- [58] K. Shiji, M. Hiramatsu, A. Enomoto, M. Nakamura, H. Amano, and M. Hori, "Vertical growth of carbon nanowalls using RF plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Diamond and related materials*, vol. 14, no. 3-7, pp. 831-834, 2005.
- [59] A. Okita, "Effects of hydrogen on carbon nanotube formation in CH₄/H₂ plasmas," *Carbon*, vol. 45, no. 7, pp. 1518-1526, 2007.
- [60] E. Vassallo, L. Laguardia, M. Catellani, A. Cremona, F. Delleria, and F. Ghezzi, "Characterization of poly (3-methylthiophene)-like films produced by plasma

- polymerization," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 4, no. S1, pp. S801-S805, 2007.
- [61] M. Yamaguchi, A. Tanaka, and T. Suzuki, "A support film of plasma-polymerized naphthalene for electron microscopy: method of preparation and application," *Microscopy*, vol. 41, no. 1, pp. 7-13, 1992.
- [62] M. Yamaguchi, T. Aoyama, N. Yamada, and H. Chibana, "Quantitative measurement of hydrophilicity/hydrophobicity of the plasma-polymerized naphthalene film (super support film) and other support films and grids in electron microscopy," *Microscopy*, vol. 65, no. 5, pp. 444-450, 2016.
- [63] C. C. Chang, Y. H. Chang, K. C. Hwang, J. H. Jou, and A. C. M. Yang, "One-step fabrication of π -conjugated polymer thin films from naphthalenes via plasma polymerization for efficient optoelectronic devices: white polymer light-emitting diodes," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 8, no. 3, pp. 215-223, 2011.
- [64] Z. Wu, J. Wang, J. Han, S. Yao, S. Xu, and P. Martin, "Naphthalene decomposition by dielectric barrier discharges at atmospheric pressure," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 45, no. 1, pp. 154-161, 2016.
- [65] P. Diomede, M. Capitelli, and S. Longo, "Effect of discharge voltage on capacitively coupled, parallel plate RF hydrogen plasmas," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 14, no. 3, p. 459, 2005.
- [66] V. Skalyga, "High current proton source based on ECR discharge sustained by 37.5 GHz gyrotron radiation," *Journal of Instrumentation*, vol. 7, no. 10, p. P10010, 2012.
- [67] I. A. Kinloch, J. Suhr, J. Lou, R. J. Young, and P. M. Ajayan, "Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook," *Science*, vol. 362, no. 6414, pp. 547-553, 2018.
- [68] A. Yu, "Incorporation of highly dispersed single-walled carbon nanotubes in a polyimide matrix," *Composites Science and Technology*, vol. 66, no. 9, pp. 1190-1197, 2006.

- [69] K. P. Yoo, L. T. Lim, N. K. Min, M. J. Lee, C. J. Lee, and C. W. Park, "Novel resistive-type humidity sensor based on multiwall carbon nanotube/polyimide composite films," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 145, no. 1, pp. 120-125, 2010.
- [70] M. J. Lee, H. P. Hong, K. H. Kwon, C. W. Park, and N. K. Min, "Fast-speed, high-sensitivity polyimide humidity sensors with superhydrophilic carbon nanotube network electrodes," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 185, pp. 97-104, 2013.
- [71] R. Pati, Y. Zhang, S. K. Nayak, and P. M. Ajayan, "Effect of H₂O adsorption on electron transport in a carbon nanotube," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 14, pp. 2638-2640, 2002.
- [72] J. Melcher, Y. Deben, and G. Arlt, "Dielectric effects of moisture in polyimide," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 24, no. 1, pp. 31-38, 1989.
- [73] Y. Noriah, N. H. Saad, M. Nabipoor, and S. Sulaiman, "Ultra-sensitive breath sensor device for sleep disorder monitoring and clinical studying," *Materials Science Forum*, vol. 846, pp. 484-489, 2016.
- [74] H. Liu, X. Chen, D. Xu, Z. Hou, and Y. Zhang, "Microfabricated breath sensor based on carbon nanotubes for respiration monitoring," presented at the 2009 4th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, 2009.
- [75] X. Chen, "A breath sensor using carbon nanotubes operated by field effects of polarization and ionization," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 158, no. 2, pp. 328-334, 2010.
- [76] O. V. Kharissova, B. I. Kharisov, and E. G. de Casas Ortiz, "Dispersion of carbon nanotubes in water and non-aqueous solvents," *Royal Society of Chemistry Advances*, vol. 3, no. 47, pp. 24812-24852, 2013.
- [77] P. Laboratory, "NIST : Atomic Spectra Database," U. National Institute of Standards and Technology, Ed., 5.6 ed, 2018.
- [78] T. Novikova, B. Kalache, P. Bulkin, K. Hassouni, W. Morscheidt, and P. Roca i

- Cabarrocas, "Numerical modeling of capacitively coupled hydrogen plasmas: Effects of frequency and pressure," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 6, pp. 3198-3206, 2003.
- [79] E. Abdel-Fattah and O. F. Farag, "Alpha to gamma mode transition in hydrogen capacitive radio-frequency discharge," *Canadian Journal of Physics*, vol. 91, no. 12, pp. 1062-1067, 2013.
- [80] M. Koos, M. Veres, M. Füle, and I. Pocsik, "Ultraviolet photoluminescence and its relation to atomic bonding properties of hydrogenated amorphous carbon," *Diamond and Related Materials*, vol. 11, no. 1, pp. 53-58, 2002.
- [81] S. Louh, I. C. Leu, and M. H. Hon, "Preparation and characterization of plasma deposited para-xylene aC: H films with low dielectric constant," *Diamond and Related Materials*, vol. 14, no. 3-7, pp. 1005-1009, 2005.
- [82] C. Uldry and J. W. Fitting, "Maximal values of sniff nasal inspiratory pressure in healthy subjects," *Thorax*, vol. 50, no. 4, pp. 371-375, 1995.

論文原創性報告

電容耦合電漿合成氧化聚萘應用於穿戴式呼吸感測器

原創性報告



主要來源

1	etd.lib.nsysu.edu.tw 網際網絡來源	1%
2	Submitted to National Sun Yat-sen University 學生文稿	1%
3	etds.lib.ncku.edu.tw 網際網絡來源	<1%
4	ir.lib.nchu.edu.tw 網際網絡來源	<1%
5	www.researchgate.net 網際網絡來源	<1%
6	ir.nctu.edu.tw 網際網絡來源	<1%
7	Submitted to Xiamen University 學生文稿	<1%
8	Submitted to National Chung Hsing University 學生文稿	<1%
9	Submitted to University of Malaya 學生文稿	<1%

自述

姓名：賴映燊 (Ying-Shen, Lai)

出生日期：1995/08/08

性別：男

出生地：彰化縣

電子信箱：m063020080@student.nsysu.edu.tw



學歷：國立中山大學 機械與機電工程研究所 碩士 2017/09~2019/07

國立高雄應用科技大學 模具工程系 學士 2013/09~2017/06

國際研討會

1. **Ying-Shen Lai**, Po-Yu Yang, Shin-Pon Ju and Che-Hsin Lin, “Wearable Breathing Sensor Utilizing CNT Shelled Oxidized Poly-Naphthalene Composite” *The 14th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS 2019)*, Bangkok, Thailand, April, 2019
2. **Ying-Shen Lai**, Po-Yu Yang, Shin-Pon Ju and Che-Hsin Lin, “Wearable Breathing Sensor Utilizing CNT Shelled Oxidized Poly-Naphthalene Composite film” *2019 International Conference on Smart Sensors (ICSS 2019)*, Hsinchu, Taiwan, June, 2019

國內研討會

1. **賴映燊** 楊博宇 朱訓鵬 林哲信, “氧化聚萘殼化 CNTs 複合材料應用於穿戴式呼吸感測器” 第 17 屆精密機械與製造科技研討會(*The 17th Conference on Precision Machinery and Manufacturing Technology –PMMT*), 屏東, 台灣, 五月, 2019

專利

1. 林哲信 朱訓鵬 楊博宇 **賴映燊**, “聚合碳材的真空氣相製造方法” 證書號: I651405, 專利權時間: 2019/02/21 ~ 2038/04/22, 台灣