

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫  成果報告  
 期中進度報告

在矽基板上成長水平方向碳奈米管陣列及其在氣體感測元件上  
之應用

計畫類別： 個別型計畫  整合型計畫

計畫編號：96-2221-E-451-012-

執行期間：96年8月1日至97年12月31日

計畫主持人：郭正次 博士

計畫參與人員：曾文綏、莊必愷、林貞君、鄧伊茹、王立群、駱安亞、黃碩傑、曾心譽、張修誠、高珮玲、黃可維

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告  完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年  二年後可公開查詢

執行單位：明道大學材料暨系統工程研究所

中華民國 98 年 3 月 31 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

## 在矽基板上成長水平方向碳奈米管陣列及其在氣體感測元件上之應用

計劃編號：96-2221-E-451-012-

執行期限：96年8月1日至97年12月31日

主持人：郭正次 明道大學材料暨系統工程研究所

### 摘要

氣體感測器在各方面的應用相當廣泛，而特殊化學氣體的監測在戰場防護、工業安全、工業衛生、環境監控、醫療檢驗及生命保護有著相當重要的需求，該項技術現已被公認為是對人類生命健康、日常生活以及促進其他科學技術發展之關鍵技術。本研究利用呈網狀排列的單壁奈米碳管(Single Wall Carbon Nanotube)材料跨接在兩道電極之間，再利用奈米碳管的表面吸附極少量感測氣體之後其導電性便會產生變化的特性，針對微量的特殊化學氣體進行感測。並利用本組現有的紅外線檢測技術輔助，研究相關特殊氣體的各項感測行為。

**關鍵詞：**化生偵測、單壁奈米碳管、紅外線檢測

#### 一、奈米碳管簡介

碳居週期表之正中，屬於IV B 族元素。由於其外層電子軌域的可能有的混成鍵結包括  $sp$ ， $sp^2$ ， $sp^3$ 。如此多樣化的鍵結，造就了多達 500,000 種含碳的化合物被鑑定出來。碳之各種同素異型體，除了熟知的鑽石，石墨，另有近年來所發現的 fullerenes ( $C_{60}$ ) 與奈米碳管 (carbon nanotubes, CNTs)。其中奈米碳管，形貌長且細，乃是由碳所構成的空心圓柱體。自從 1991 年 S. Iijima[1]在電弧放電實驗中意外發現此類產物後，帶動合成的熱潮。奈米碳管在形狀，大小與物理特性上具有獨特的性質。可被思考成將石墨“紙”(六方晶系的碳)捲曲成圓筒狀。若只捲成一個圓筒，則為單管壁奈米碳管 (single-walled carbon nanotubes, SWCNTs)。但如以 Swiss Roll 形式表現，圓筒內又含有一些圓筒，則是多管壁奈米碳管 (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)，如圖 1 所示。這個有

趣的結構在近年來掀起了廣大的研究熱潮，甚多學者致力於探討與瞭解其特性。

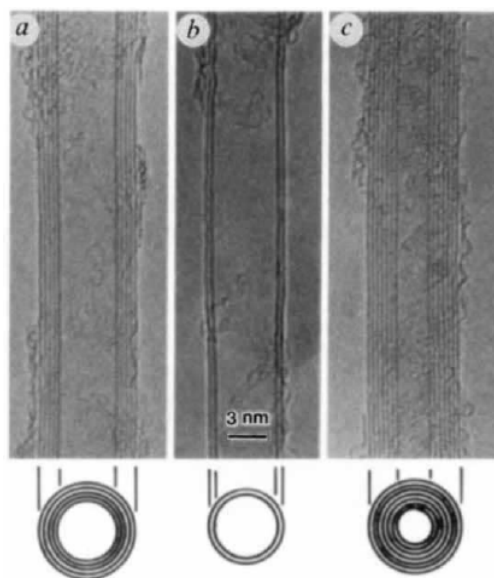


圖 1 Iijima 於 HRTEM 下所拍攝之各式奈米碳管形貌

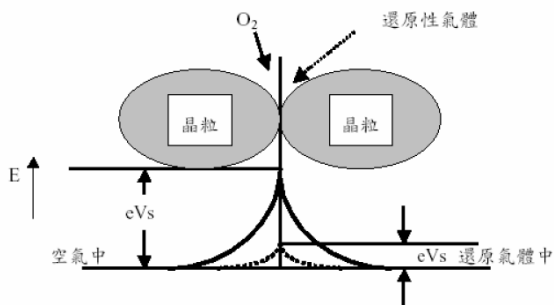
傳統奈米碳管之製備方法係利用碳基材料之合成，所使用之原料主要為含碳元素之固體 (如：石墨)、氣體 (如：甲烷、乙炔) 或

高分子材料，有時並使用 Fe、Co、Ni、Pd、Pt 等合金元素做為觸媒輔助其成長。

## 二、電導型氣體感測器感測原理

電導型氣體感測器區分為面電導型和體電導型兩種。面電導型的氣體感測器與被偵測的氣體接觸後，利用表面導電度改變，進行氣體的感測。目前利用此類感測原理所製成的感測器，其感測材料包括 SnO<sub>2</sub>、ZnO 等金屬氧化物半導體材料，此類感測器主要應用於可燃性氣體的偵測和預警上。而體電導型氣體感測器與被偵測的氣體接觸後，是利用感測材料的結晶結構發生改變使電阻產生變化，如 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 製成的氣體感測器在高溫下轉變成低電阻 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，這類的氣體感測器性能比較穩定。電導型金屬氧化物半導體氣體感測器雖然已經被廣泛的應用，但對於其感測的機制則尚未完全瞭解，目前較為被接受的有晶界能障模式及表面電導模式兩種。

**(a) 晶界能障模式:** 晶界能障模式是假設半導體感測材料是由許多晶粒所組成的，在晶粒相接觸的界面上存在能障，如圖二所示。當晶粒邊界處吸附氧化性氣體時（如空氣中的氧），這些吸附態的氧從晶粒表面擄獲電子，增加表面電子的能障而增大了感測材料的電阻。當環境中有還原性的氣體（如 CO 或 H<sub>2</sub>）時，與吸附態的氧發生反應，同時釋放出電子，降低了晶粒界面的能障高度，而使得感測材料的電阻降低。

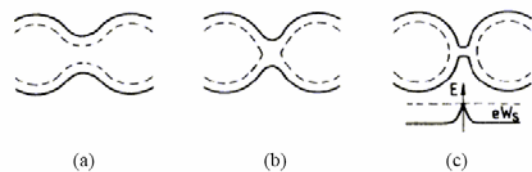


圖二 晶界能障模型。

1987 年 Williams 提出了三種不同晶粒燒結形式的能障模式。圖三(a)為兩晶粒間形成開放縮頸（open neck）部位，虛線部份表示表面空間電荷層，傳導載子可藉由兩晶粒的非耗盡區之間進行傳導。圖三(b)為兩晶粒間的封閉縮頸（close neck）部位，兩晶粒間的表面電子空乏區重疊，這種現象類似尚未完全燒結的形式，其傳導由電子躍遷至傳導帶的能障所決定。圖三(c)為 Schottky barrier 能障形式，兩晶粒形成點狀的接合，傳導藉由能障高度  $eW_s$  決定，如下式

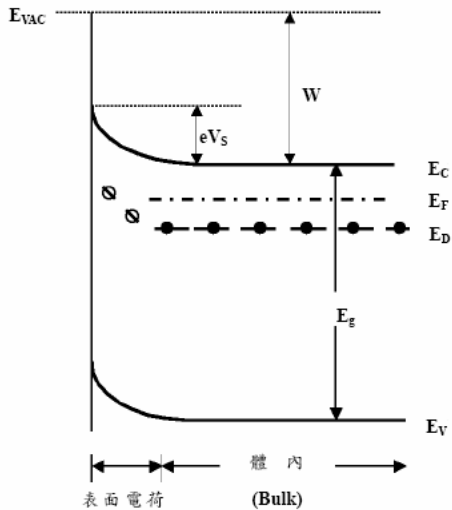
$$G \approx \exp\left(\frac{-eW_s}{kT}\right)$$

該模型能較理想地解釋氣體感測器在還原性氣體中電阻下降的規律性。



圖三 影響傳導的晶粒接合情形(a)開口縮頸 (b)閉口縮頸 (c) Schottky 能障

**(b) 表面電導模式:** ZnO<sub>1-x</sub> 是一種 n 型金屬氧化物半導體，能隙寬度  $E_g$  約為 3.2 eV。由於晶格中的氧缺陷在傳導帶底邊緣存在大量的施體能階，如圖四所示。當半導體表面吸附外來的原子後，由於不同物質接受電子的能級不同，引起電子從外來的原子向半導體或從半導體向外來的原子遷移，由此引起能帶的彎曲，使功函數與導電度發生變化。當半導體表面吸附氧化性氣體時，氣體向半導體表面注入電子，降低了表面能帶的彎曲及表面電子的濃度增大，因而感測材料的電阻降低。該模型能解釋氣體感測器在氧化性氣體和還原性氣體中電阻變化的規律性。



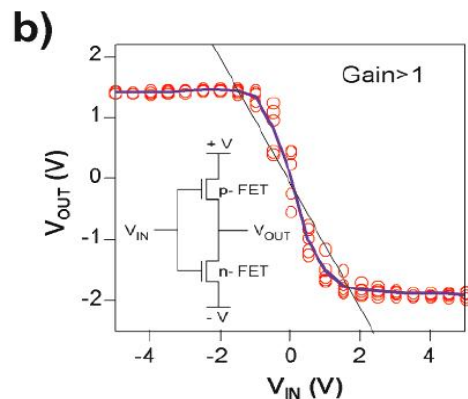
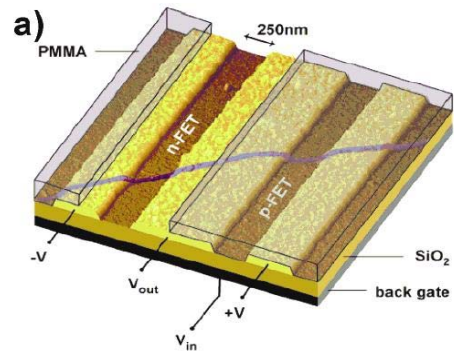
圖四 ZnO 能帶圖。

### 三、奈米碳管氣體感測元件：

對於環境監控、化學反應控制、醫藥、農業等應用而言，有機揮發氣體(VOCs)分子的感測相當重要。現今採用的感測材料包括有半導體金屬氧化物、矽相關材料、導電高分子與碳黑-高分子複合材料等。奈米碳管由於具有獨特的中空結構、奈米級尺寸、超高表面積與高氣體吸附速率等特性故為理想的感測材料。根據最近幾年的文獻報導，奈米碳管已被證實具有高靈敏度可偵測低濃度的氣體分子。主要的感測原理在於電子接收 (electron withdrawing) 分子 (例如： $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_2$ ) 或電子捐獻 (electron donating) 分子 (例如： $\text{NH}_3$ ) 吸附於奈米碳管之表面將引起碳管與氣體分子間的電荷交換。假設碳管本身為半導體性，電荷交換將引起碳管電導值的動態變化，因而可提供於研究氣體分子之感測行為。以下為目前各種奈米碳管氣體感測器研究的簡介：

**(a) 場效電晶體式 (field effect transistors)：**  
2001 年，美國 IBM 的研發部門研究群 [2; 3]，成功的發展出奈米碳管在場效電晶體上應用的技術 (CNT-FET)，他們將這些場效電晶體集合起來，便形成應用於電腦的邏輯元件

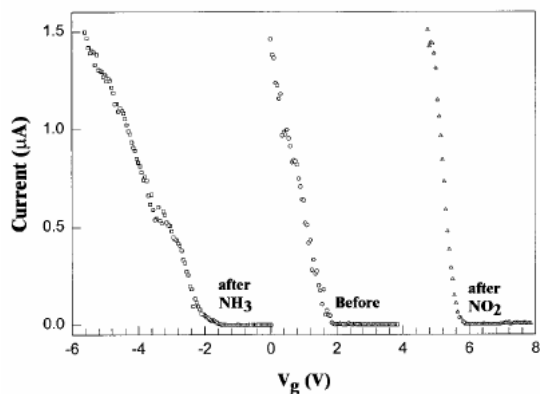
。由於奈米碳管的的一維特性與 ballistic 電性傳輸，因此在電晶體的應用上，可當做通道用 (channel)。即通道內傳輸的載子是電子，則為 N 型的場效電晶體；而傳輸的載子是電洞則為 P 型的場效電晶體。圖五(a)顯示利用 N 型與 P 型 CNT-FET 所製造的 NOT 閘的邏輯電路。由圖五(a)中可發現 PMMA 覆蓋區與未覆蓋區。覆蓋區的部分將保留 CNT-FET 的本質是 P 型，而未覆蓋區則經由鉀佈值改變電性成為 N 型。



圖五 (a) 利用 N 型與 P 型 CNT-FET 所製造的 NOT 閘的邏輯電路 (b) 此電路之增益值

由於奈米碳管對於氣體與生物分子具有高度靈敏性，因此奈米碳管場效電晶體亦可提供作為化學與生物感測器之應用。奈米碳管電晶體之元件特性會隨環境改變而產生明顯的變化，如圖六所示，當 0.1%  $\text{NH}_3$  出現於空氣中時，電晶體之啓始電壓 (threshold voltage) 將會偏移數伏特。感測的效果可能來自於吸附氣體分子與碳管通道之間的電荷轉

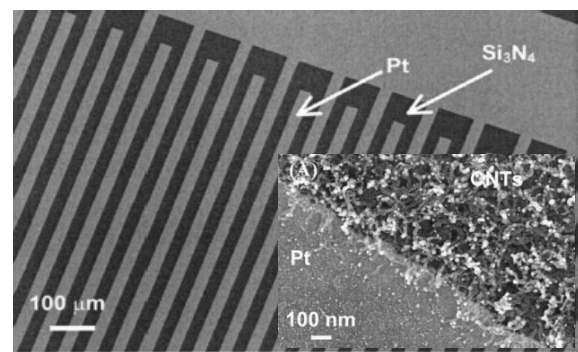
移。此外，氣體分子與金屬電極或電極界面的交互作用亦會影響感測，吸附分子將會改變金屬功函數(work function)與金屬-碳管界面蕭基能障(Schottky barrier)。奈米碳管呈現出 p 型半導體特性，當匣極施以正偏壓，碳管之電導減少高達 3 個數量級。當 NH<sub>3</sub> 氣體出現時，匣極啓始電壓向左偏移 4 伏特；而當 NO<sub>2</sub> 氣體出現時，匣極啓始電壓則向右偏移 4 伏特。當 NH<sub>3</sub> 氣體吸附於碳管表面，將增加碳管之費米能階(Fermi level)與價帶(valence band)之間距，造成電洞空乏與電導降低。相對之下，NO<sub>2</sub> 氣體吸附則減少費米能階與價帶之間距，引起大量電洞載子，因而增加碳管之電導。此研究結果顯示奈米碳管電晶體具有高度潛力可應用於微量化學氣體感測上。



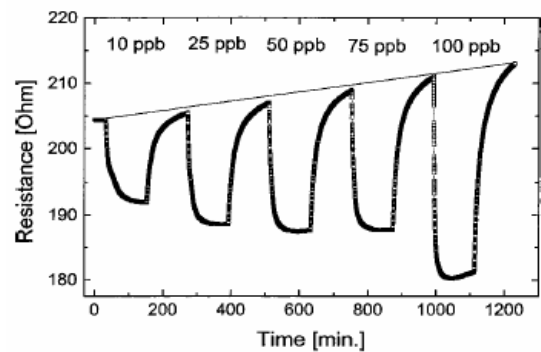
圖六 奈米碳管場效電晶體通道電流與匣極電壓之關係圖[4]。

(b) 電阻 / 電導式 (resistance/conductance modes)：此方式介紹以多管壁奈米碳管應用於偵測微量 NO<sub>2</sub> 氣體的研究[5]。圖七為典型之電阻/電導式奈米碳管氣體感測器的電子顯微鏡照片，電漿輔助 CVD 所成長之多管壁奈米碳管被選擇性沈積於交叉的白金電極陣列之間，藉由量測奈米碳管之電阻即可測得 NO<sub>2</sub> 之濃度。圖八為奈米碳管電阻與 NO<sub>2</sub> 濃度之動態關係圖。結果顯示，奈米碳管吸附 NO<sub>2</sub> 分子後其電阻值顯著降低，而偵測靈敏度可達 10 ppb。結果顯示，不同氣體分子吸

附對碳管電阻的影響程度亦不相同，因此碳管具有優異的感測選擇性。根據理論計算，金屬性與半導體性之碳管混合之後，整體將呈現出 p 型半導體特性。而 NO<sub>2</sub> 具有未配對電子且為強氧化劑，當其物理吸附於 p 型半導體性碳管表面時，由碳管向 NO<sub>2</sub> 之電荷轉移將會發生，因而降低奈米碳管之電阻。而當 NH<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>、H<sub>2</sub>O 或乙醇等還原氣體吸附時，碳管電阻則會增加。當還原氣體吸附於碳管表面時，其將提供電子予碳管之價帶，減少電洞數目，增加費米能階(Fermi level)與價帶之間距，因而增加碳管之電阻。



圖七 電阻/電導式奈米碳管氣體感測器的電子顯微鏡照片



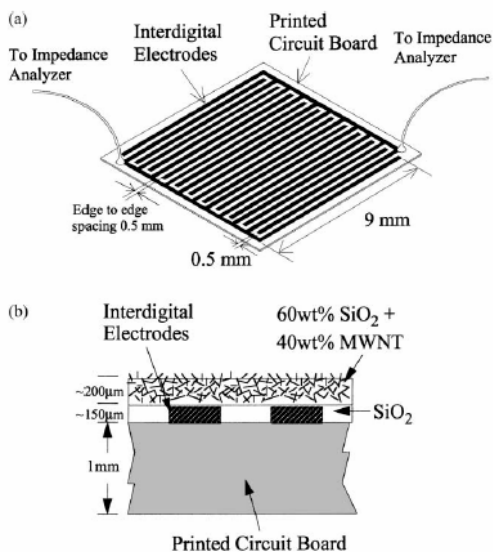
圖八 奈米碳管電阻與 NO<sub>2</sub> 濃度(10 to 100 ppb) 之動態關係圖

除此之外，奈米碳管亦可應用於偵測神經毒劑的模擬劑(DMMP, dimethyl methylphosphonate) [6]。美國海軍研究實驗室(NRL)宣稱他們發展出一種利用單層奈米碳



管製成的毒氣探測器。因為科學家發現奈米碳管半導體遇到某些特定的氣體時電阻會有很大的改變。而特性類似沙林毒氣的 DMMP，因為是一個很強的電子載體，所以會降低碳管上電洞的密度，而增加了碳管之電阻。此種溶劑亦為強還原劑，可減少碳管之電洞數目而增加其電阻。該研究團隊目前使用的元件具有相當高的靈敏度，可偵測到 0.5 ppb 的 DMMP 氣體。現在則另外以改變感測器上高分子的方式，積極研究感測器對不同化學物質的反應，希望能提升感測器對不同氣體的選擇性，所以知道，由奈米碳管製作而成的氣體感測器具有理想的化學偵測性能且吸附特性遠優於任何現有的偵測器。

**(c) 電容式(capacitance structures)：**電容式感測器為常見的氣體感測器之一。圖九為電容式奈米碳管感測器的示意圖[7]。

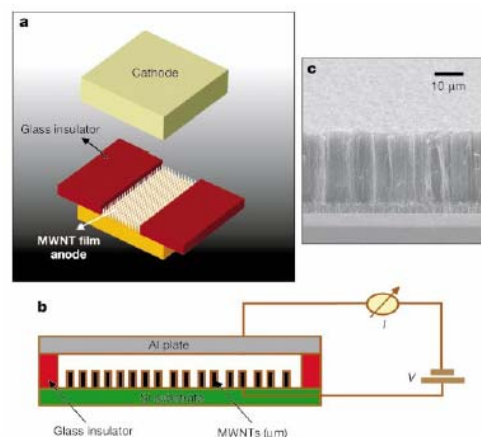


圖九 電容式奈米碳管感測器的示意圖

電容式感測器之製程較為簡單，首先於印刷電路板上製作交叉排列之金屬電極，接著沈積 SiO<sub>2</sub> 作為介電層，再塗佈上多管壁奈米碳管(40 wt%)與 SiO<sub>2</sub> (60 wt%)混合之複合材料層，即形成電容結構。隨著增加 NH<sub>3</sub> 氣體的分壓，電容的阻抗將會顯著的增加。而實驗

結果顯示 NH<sub>3</sub> 濃度與電阻之間幾乎呈現一線性關係。NH<sub>3</sub> 氣體出現會取代原先吸附於碳管表面之氧氣分子，由於氧分子為電子接收者，其出現會增加 p 型半導體性碳管之電洞濃度與導電性，因此，當碳管吸附之氧被 NH<sub>3</sub> 所取代後，碳管的電阻值顯著增加，因而增加電容的阻抗。

**(d) 場發射式氣體偵測器 (Miniaturized gas sensors)：**2003 年美國羅色勒技術學院 (Rensselaer Polytechnic Institute) 的 Ashish Modi[8]等人，利用奈米碳管材料設計出了足以與狗嗅覺相比的微型氣體偵測器。圖五為此類型碳奈米管氣體偵測器的示意圖。這個偵測器的基本架構是一個成長在二氯化矽基板上的奈米碳管陣列，每個奈米碳管尖端的半徑只有 15nm，彼此相距約 50nm。在奈米碳管尖端上方 150μm 處以鋁作為另一個電極。由於奈米碳管非常尖細，因此在其附近的電場強度非常的大，足以在低電壓操作下即可將氣體分子游離而導通電路。經過實驗發現，不同的氣體分子，有不同的 breakdown voltage，而在很大的濃度範圍內，幾乎是常數，所以利用 breakdown voltage 的大小，可以判別出氣體的種類。另外電流大小和氣體的濃度也有很好的指數關係，可隨使用時間而變化，所以藉由電流的大小，測量出氣體的濃度。



圖十 碳奈米管氣體偵測器的示意圖

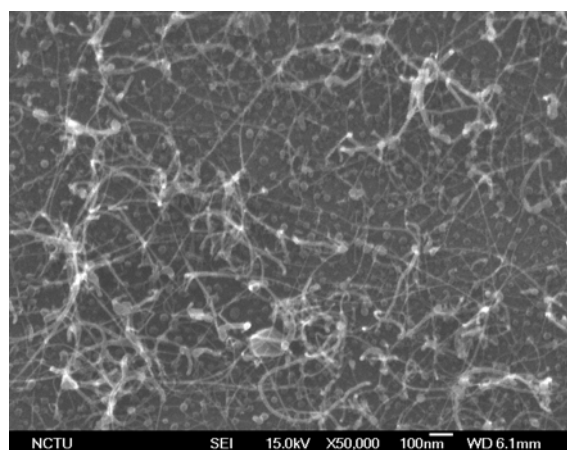
#### 四、超微量氣體感測元件製作技術說明

如同前段所示，單是使用奈米碳管這項材料來製作的氣體感測器便有許多種類，可見此項材料的可應用性極為廣泛。而且以奈米碳管製作而成的氣體感測器具有理想的化學偵測性能而且吸附特性遠優於任何現有的偵測器。本研究參考前人發表的幾項成果進行分析，發現使用直接成長且呈水平排列的奈米碳管進行感測的話，可以使得感測的靈敏度，因其特殊的一維奈米結構造成極大的表面積而獲得提升。只要可以控制在兩電極之間奈米碳管的密度，便可以製作類似美國 IBM 的研究群，以半導體性單管壁奈米碳管所製作之場效電晶體(CNT-FET)氣體感測元件。而且製作方式也不致如上述技術複雜及不可重複性，是一種可有效運用於大量生產的製作方式。

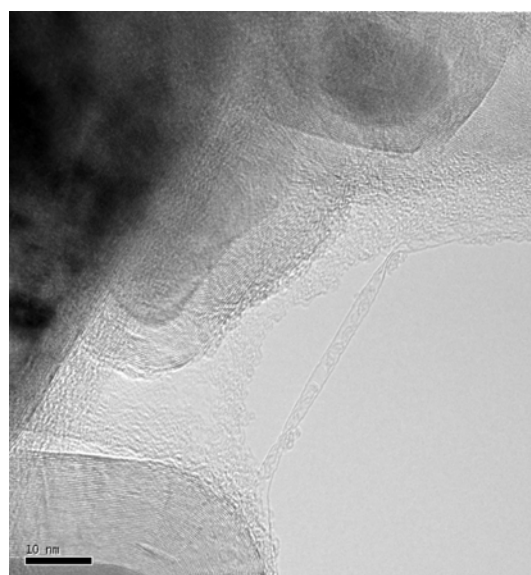
##### (a) 網狀奈米碳管的製作

網狀奈米碳管是在 2003 年之後所興起的熱門材料，因為根據研究結果顯示，不論是導電性或是電子遷移率此類材料都要比單一根奈米碳管所製作成之元件好上很多。目前其主要的用途除了可以作為生物晶片的感測材料外，作為紅外光的感測元件也是相當先進的研究課題。而有如此多特別的研究方式，主要的原因在於網狀奈米碳管成長於基材上，表現出的是所有奈米碳管特性的總和，也因此，其中一部份的金屬性奈米碳管，會使得其整體的導電度比單根半導體性的奈米碳管好。目前最常被使用的製作方法是在矽基材上先成長出二氧化矽層當做緩衝層，再以 Fe 為觸媒層，在  $\text{CH}_4$  及  $\text{H}_2$  的混合氣氛下，於 Thermal CVD 的爐管中成長。而本研究所運用的成長方式，則是選擇使用電漿輔助成長的方式，在矽基板上成長  $\text{Al}_2\text{O}_3$  當作輔助層，以 Fe 為觸媒層，在  $\text{CH}_4$  及  $\text{H}_2$  的混合氣氛下成長奈米碳管。所得到的結果如圖十一的 SEM 觀測結果以及圖十二的 TEM 觀測

結果所示，均為單壁奈米碳管(SWCNT)。

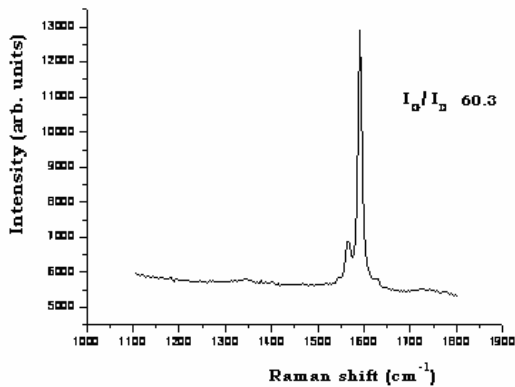


圖十一 本研究所使用之網狀奈米碳管 SEM 照片

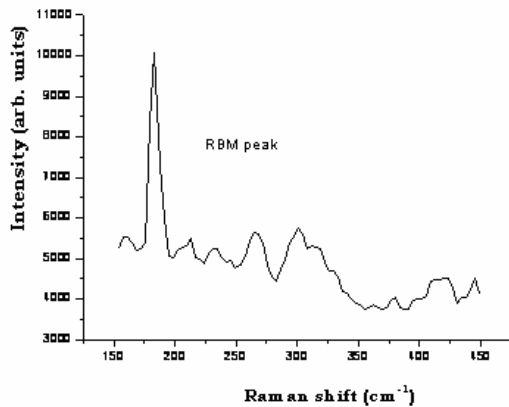


圖十二 本研究所使用之網狀奈米碳管 TEM 照片

另外使用拉曼光譜對所製作的網狀奈米碳管進行檢測分析，也可發現本研究所使用的網狀奈米碳管材料其拉曼光譜中分別屬於石墨層( $1600\text{cm}^{-1}$ )及非晶質碳( $1350\text{cm}^{-1}$ )的特徵峰比例( $I_G / I_D$ )相當的高，大約為 60.3 左右，顯示其純度相當高，如圖十三所示。而屬於單壁奈米碳管特有的特徵峰(RBM peak)，亦即在  $200\text{cm}^{-1}$  處的訊號亦十分清楚。如圖十四所示。因此可以判定本研究所使用的氣體感測材料確實是單壁奈米碳管。



圖十三、本研究所使用的網狀奈米碳管材料其拉曼光譜



圖十四、本研究所使用的網狀奈米碳管其拉曼光譜

### (b) 氣體感測元件的製作

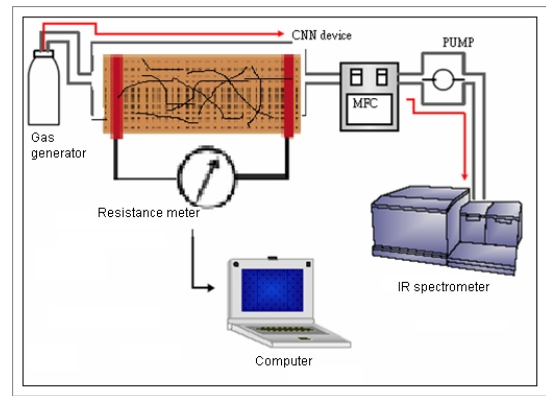
此氣體感測元件的製作方式非常簡單，主要是將製作完成單壁奈米碳管之矽晶片放置於陶瓷電路板上，利用低溫金屬焊接技術，使得銅可以直接用來當作網狀奈米碳管材料兩端的電極材料。此製作方式可適用於大量生產上，且相較於目前現有奈米碳管場效電晶體(CNTFET)元件均需使用半導體製程進行後段電極製作及元件封裝，其製作過程明顯簡便許多。有部分的研究使用半導體製程，製作此類型感測器的電極，這樣的製作方式可以在一定的面積下，得到數量龐大的元件，而且外觀也很整齊，所量測得到的結果也非常不錯。但是並不能保證在進行半導體製程時，所使用的

化學溶劑，是否會對奈米碳管本身的性質造成改變，所以直接製作銅電極的方式可以釐清這樣的疑慮。

## 伍、氣體感測實驗

### (a) 微量氣體感測實驗裝置

自然界中有很多對人類身體有害的毒性氣體，如一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO<sub>x</sub>)、硫化氫(H<sub>2</sub>S)、甲烷(CH<sub>4</sub>)等。這些毒性氣體具有無色和無味的特性，因此，人類的視覺和嗅覺無法辨識它們的存在。圖十三為現行氣體實驗架構圖，主要利用抽氣小馬達將待測氣體由樣本瓶中抽出，並藉由外部的氣體流量控制器控制吸入系統的流量，並通入氣體感測系統中，以進行待測氣體的實驗與分析，同時建立氣體吸附特性感測資料庫。為了進一步驗證此感測系統之準確性及濃度之計算，因此在系統後端接上紅外線光譜儀(IR infrared spectrophotometer)，並配合其內建的氣體資料庫同步進行氣體濃度之分析。



圖十三、氣體實驗架構圖

### (b) 微量氣體感測結果

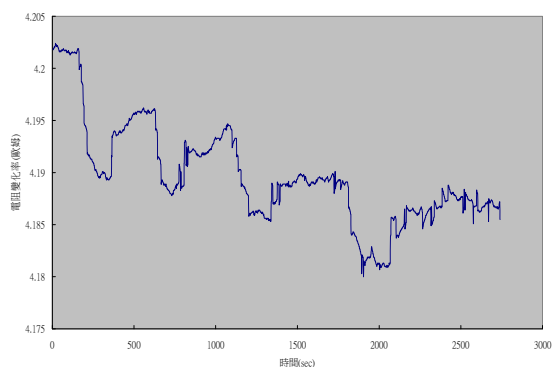
使用奈米碳管製作的感測器具有一般氣體感測器不可替代的優點：一是奈米碳管具有很大的表面積，提供了大量氣體通道，進而提高了氣體的感測靈敏度；二是因為此類元件是在室溫下作用，因此降低了感測器的工作溫度；三是因為運用了此類奈米材料之後，



縮小了感測器的尺寸。本研究爲了探討微量氣體與網狀奈米碳管的微小反應，所採用的感測方式是電阻/電導式奈米碳管氣體感測器，利用不同氣體分子吸附對奈米碳管電阻的影響程度不相同，達成對氣體感測選擇性的要求。

### (1). 對 DMMP 氣體反應結果

DMMP 是一種神經毒劑的模擬劑，針對此項模擬氣體，本實驗所使用的濃度爲 3ppm，在密閉的反應腔體中先通入流量 100sccm 經過乾燥及過濾的空氣，之後再通入同樣流量的反應氣體並量測元件上網狀碳管的電阻值變化情形。此氣體實驗至少重複相同步驟三次以確認獲得之感測數據的正確性，反應結果如圖十四所示。

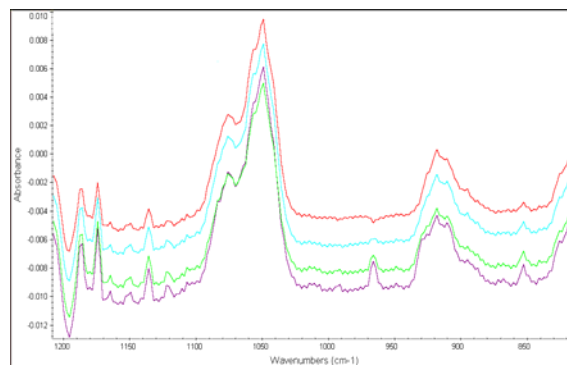


圖十四 網狀奈米碳管元件對 DMMP(3ppm) 氣體反應動態關係圖

並利用紅外線光譜儀於感測元件後端監控反應氣體的濃度及純度，如圖十五所示。

DMMP 因爲其分子量較大，而且爲強還原劑，所以吸附於奈米碳管上之後不易脫附，且容易造成參與氣體反應的感測元件其感測膜表面受損，使得感測電阻值變化後不易回復。這也是爲什麼一般的文獻中均看不到感測元件對此類氣體的連續反應結果。此現象亦可於本實驗所得到的動態氣體感測曲線圖中觀察到，但因爲本研究所用之網狀奈米碳管表面積較大，且彼此之間間距頗大，所以極小量的反應氣體殘留在經過幾次實驗

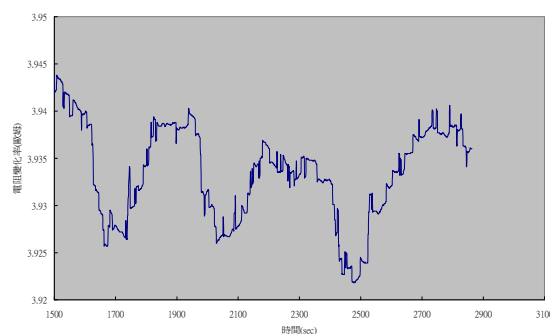
之後便不會再變動而使反應的基準線趨於一致。



圖十五 不同濃度反應氣體 DMMP 的即時紅外線吸收光譜圖(部分)

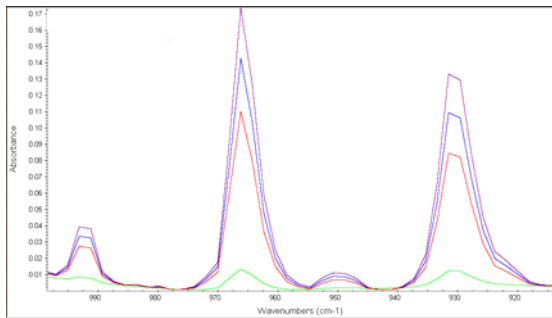
### (2). 對 NH<sub>3</sub> 氣體反應結果

NH<sub>3</sub> 是一種工業有害氣體，此類氣體的危害性極大，是一種具刺激性、可燃性、無色的液化壓縮氣體。皮膚直接接觸將會造成灼傷，氨氣濃度高於 15% 將會造成火災及爆炸。一般的化工廠及冷凍廠經常因爲此類氣體的外洩而釀成工安事件。針對此項氣體所發展的感測器種類很多，惟其感測靈敏度均受限於元件的製作材料及其反應方式而無法降低。本實驗所使用的 NH<sub>3</sub> 濃度爲 2ppm，在密閉的氣體反應腔體先通入流量 100sccm 經過乾燥及過濾的空氣，待電阻值平穩之後再通入同樣流量的反應氣體並量測元件上網狀碳管的電阻值變化情形。此氣體實驗亦是至少重複相同步驟三次以確認獲得之感測數據的正確性，反應結果如圖十六所示。



圖十六 網狀奈米碳管元件對 NH<sub>3</sub>(2ppm) 氣體反應動態關係圖

氣體感測反應之後並利用紅外線光譜儀於感測元件後端監控反應氣體的濃度及純度，如圖十七所示。



圖十七 不同濃度反應氣體 NH<sub>3</sub> 的即時紅外線吸收光譜圖(部分)

氨氣和本研究所使用的網狀奈米碳管元件的反應狀態很好，氣體分子與奈米碳管之間吸附以及脫附的過程均可以非常快速的進行，由反應的動態趨勢圖中亦可觀察到此一重要結果。且此次實驗所使用的氨氣濃度雖然有 2ppm，但是仔細觀察其訊雜比(S/N ratio)可以發現，這類元件即便在氨氣濃度小於 1ppm 的狀態下，只要小心控制反應的過程及環境，依然可以清楚的觀測到其與氨氣氣體的反應，故此類元件將來的可發展性極大。

## 六、結論

奈米碳管感測器是奈米電子元件研究中的一個極其重要的領域，因為其結構緊緻，消耗能量低和操作安全，可以表現出良好的靈敏度和可選擇性，再加上校正的方式簡單，是非常值得發展的新技術之一。此外，這種氣體感測元件的製程容易，未來在工業及軍事上都將有重要之應用。國軍目前所使用的微量氣體感測裝置雖然靈敏度極高，但因其感測裝置需要使用輻射原料，會造成人員使用上的不方便及恐懼。因此，隨著本研究在未來的持續深入，搭配製造更微小的感測電路，發展成更先進的氣體感測晶片系統，亦可提供我國軍更為安全及可靠的人員攜行式化生偵測裝置。

## 七、參考文獻

- [1] Iijima, S., Nature 354 (1991) 56-58, "Helical microtubules of graphitic carbon"
- [2] Collins, P. G., M. S. Arnold and P. Avouris, "Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown", Science 292 (2001) 706-709.
- [3] Derycke, V., P. Martel, J. Appenzeller and Ph. Avouris, "Carbon nanotube inter- and intramolecular logic gates", Nano Lett. 1 (2001) 453-456.
- [4] Kong, J. N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, Science 287 (2000) 622, "Nanotube molecular wires as chemical sensors".
- [5] Valentini, L., C. Cantalini, I. Armentano, J. M. Kenny, L. Lozzi, and S. Santucci, J. Vac. Sci. Technol. B 21 (2003) 1996, "Investigation of the NO<sub>2</sub> sensitivity properties of multiwalled carbon nanotubes prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition".
- [6] Novak, J. P., E. S. Snow, E. J. Houser, D. Park, J. L. Stepnowski, and R. A. McGill, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 4026, "Nerve agent detection using networks of single-walled carbon nanotubes".
- [7] Varghese, O. K., P. D. Kichambre, D. Gong, K. G. Ong, E. C. Dickey, C. A. Grimes, Sensors and Actuators 81 (2001) 32, "Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes".
- [8] Modi, Ashish, Nikhil Koratkar, Eric Lass, Bingqing Wei, and Pulickel M. Ajayan, Nature 424 (2003) 171, "Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes".

# 行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

## A simple manipulation and high performance gas sensor device with single wall carbon nanotubes network

計劃編號：96-2221-E-451-012-

執行期限：96年8月1日至97年12月31日

主持人：郭正次 明道大學材料暨系統工程研究所

### Abstract

The aim of this study is to develop a high performance chemical gas sensing device with random single wall carbon nanotubes network. It is found that if the density of SWNTs network is sufficiently high, the nanotubes will interconnect and form continuous electrical paths. Such random SWNTs network has not previously been seriously investigated for use as sensing material in gas sensor device. In this article, the high density SWNTs network on Si wafers were successfully identified in a MPCVD system with the source gases of  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2$ . The grown temperature in the present conditions to form SWNTs network is  $600^\circ\text{C}$ . And the most effectively promote SWNTs network formation are on the buffer material AlON followed by  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . We also describe how we use the unique interface properties of SWNTs network to produce an electronic material that can be fabricated into devices with high yield and with properties that are superior to current state-of-the art. This simple-to-fabricate SWNT network based chemical sensors that are chemically specific and capable of detecting sub-ppm concentrations of dimethyl methylphosphonate DMMP, a simulant for the nerve agent sarin. Our experiments results also found these sensor devices are as well capable of detecting toxic industrial chemicals. The detail sensing mechanisms between chemical species to be detected and the SWNTs network will be discussed in the text.

**Keyword:** Single wall carbon nanotubes network (SWNTs), Chemical Sensor, dimethyl methylphosphonate (DMMP), and toxic industrial chemicals