

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

電位式二氧化碳感測元件微型化之
研究

The study of miniature potentiometric sensor to Carbon Dioxide

研究生：林夢嘉

指導教授：趙書琦 博士

中華民國九十七年七月

電位式二氧化碳感測元件微型化之 研究

The study of miniature potentiometric sensor to Carbon Dioxide

研究生：林夢嘉

Student: Meng Chia Lin

指導教授：趙書琦 博士

Advisor: Dr. Shu-Chi Chao



碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Electrophysics
College of Science

National Chiao-Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of
Master of Science

in

Electrophysics

September 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

電位式二氧化碳感測元件微型化 之研究

The study of miniature potentiometric sensor to
Carbon Dioxide

學生：林夢嘉

指導教授：趙書琦 博士

國立交通大學電子物理學系

中文摘要

本文的主要內容是探討如何將元件微型化，將銀-氯化銀參考電極結合在氧化鋇-五氧化二鉭電位式二氧化碳感測元件上。利用可以提供一穩定電位的銀-氯化銀參考電極，來改良王維辰學長的元件以期待獲得更好的反應。因為銀-氯化銀參考電極的電位平衡方程式與氫離子無關，所以其電位並不會受到氫離子影響，所以能有效的提供一穩定的參考電位。同時因為固態電解質有易乾的問題，所以我們也使用飽和氯化鈣溶液來當作參考電極的填充液，利用其保濕的特性，讓固態電解質中的水分能保留住，但最後我們發現飽和氯化鈣溶液有些缺點，如二氧化碳溶於氯化鈣溶液導致影響到電位，但元件的微型化的確可以帶給元件反應速度變快的這個好處。

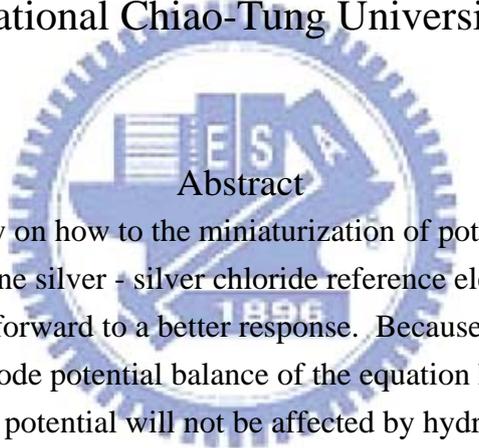
The study of miniature potentiometric sensor to Carbon Dioxide

Student: Lin Meng Chia

Advisor: Dr. Shu-Chi Chao

Institute of Electrophysics

National Chiao-Tung University



Abstract

This article made a study on how to the miniaturization of potentiometric microsensors to carbon dioxide combine silver - silver chloride reference electrode. We improved wang componts to look forward to a better response. Because the silver - silver chloride reference electrode potential balance of the equation has nothing to do with the hydrogen ions, so its potential will not be affected by hydrogen ions. So it can effectively provide a stable reference potential. Beside the filling solution of solid-state electrolyte easy to stem the problem. Therefore, we also use saturated CaCl_2 as filling solution of Ag/AgCl reference electrode filled with liquid. We use the deliquescence properties to save water of filling solution. But in the end we found some shortcomings saturated solution of calcium chloride. Such as carbon dioxide dissolved in calcium chloride solution to the potential impact of lead. However, the miniaturization of components can exactly indeed bring faster response.

誌謝

在這兩年的研究所生活裡學到不少東西，對於此次實驗能夠順利完成，要感謝的是趙書琦老師這兩年不辭辛勞的指導與鼓勵，也感謝洪天河師傅在實驗過程中熱心協助、指教，還有實驗室學長的指導，同窗好友頤中與昭廷在研究與生活上的幫助與討論，以及學弟宅宅、小老師、超哥與勤裕的協助，才能使論文順利完成。

最後感謝我的父母及女友在我遇上挫折時給予的關心與支持，由於你們的支持與鼓勵讓我可以研究生涯很順利走下去，僅以此論文獻給我愛的家人，將此成果與你們共享，謝謝你們。



目錄

頁次

| | | |
|------|-----------------------|----------|
| 中文摘要 | | I |
| 英文摘要 | | II |
| 誌謝 | | III |
| 目錄 | | IV |
| 圖 錄 | | V |
| 第一章 | 序論 | 1 |
| 第二章 | 原理 | 3 |
| | 2.1 感測元件工作原理 | 3 |
| | 2.1.1 氣體感測機制 | 4 |
| | 2.1.2 二氧化碳感測元件工作原理 | 4 |
| | 2.1.3 感測元件與二氧化碳的關係 | 4 |
| | 2.1.4 電雙層結構 | 9 |
| | 2.1.5 五氧化二鉭薄膜對感測元件的影響 | 9 |
| | 2.2 銀-氯化銀參考電極 | 10 |
| | 2.2.1 電解法原理 | 10 |
| | 2.2.2 銀-氯化銀電極電位穩定原理 | 10 |

| | |
|-------------------------------|----|
| 2.2.3 銀-氯化銀參考電極電位與填充液之比較..... | 11 |
| 第三章 實驗步驟 | 13 |
| 3.1 晶片製作 | 13 |
| 3.1.1 矽基板的選擇 | 13 |
| 3.1.2 光罩設計 | 13 |
| 3.1.3 晶片製程 | 13 |
| 3.1.4 氧化銦濺鍍光罩製作 | 14 |
| 3.2 感測元件製作 | 15 |
| 3.2.1 濺鍍系統簡介 | 15 |
| 3.2.2 濺鍍靶材 | 15 |
| 3.2.3 微電極晶片 V 型槽刻之製作 | 16 |
| 3.2.4 微電極晶片之清洗..... | 16 |
| 3.2.5 濺鍍薄膜製程..... | 17 |
| 3.3 元件接線與封裝 | 19 |
| 3.3.1 使用材料 | 19 |
| 3.3.2 接點建立與封裝步驟 | 20 |
| 3.4 二氧化碳感測實驗 | 21 |
| 3.4.1 氣體收集 | 21 |

| | |
|---|----|
| 3.4.2 小流量二氧化碳快速注射實驗 | 21 |
| 3.5 銀-氯化銀參考電極 | 23 |
| 3.5.1 前置作業 | 23 |
| 3.5.2 以電解法鍍氯化銀 | 23 |
| 3.6 銀-氯化銀參考電極 | 24 |
| 3.6.1 平面面化銀-氯化銀參考電極對飽和甘汞電極(SCE)的電 位差量測 | 24 |
| 第四章 結果與討論 | 26 |
| 4.1 銀-氯化銀參考電極電位穩定性量測 | 26 |
| 4.2 小流量二氧化碳快速注射 | 27 |
| 4.3 不同體積二氧化碳快速注射實驗 | 29 |
| 4.4 不同體積二氧化碳注射面積積分 | 31 |
| 第五章 結論 | 33 |
| 參考文獻 | 35 |

圖目錄

頁次

| | |
|-------------------------------|----|
| Fig. 2.1 氧化鋇感測機制圖 | 8 |
| Fig. 2.2 電雙層模型 | 38 |
| Fig. 3.1 (a)光罩圖案 | 39 |
| Fig. 3.1 (b)單一晶方剖面圖 | 38 |
| Fig. 3.2 不鏽鋼光罩 | 13 |
| Fig. 3.3 濺渡系統 | 40 |
| Fig. 3.4 (a)晶方立體圖 | 41 |
| Fig. 3.4 (b)晶方包覆白蠟圖 | 41 |
| Fig. 3.4 (c)晶方蝕刻圖 | 41 |
| Fig. 3.5 濺鍍流程圖 | 42 |
| Fig. 3.6 封裝流程圖 | 44 |
| Fig. 3.7 元件結構圖 | 17 |
| Fig. 3.8 集氣系統裝置圖 | 45 |
| Fig. 3.9 小流量二氧化碳快速注射裝置圖 | 46 |
| Fig. 3.10 電解法鍍氯化銀之實驗裝置圖 | 47 |
| Fig. 3.11 參考電極 (a)標準裝置 | 48 |

| | |
|---|----|
| Fig. 3.11 參考電極 (b)實驗裝置 | 48 |
| Fig. 4.1 KCl(0.1M)填充液對等體積二氧化碳快速注射圖..... | 49 |
| Fig. 4.2 飽和氯化鈣填充液對等體積二氧化碳快速注射圖..... | 50 |
| Fig. 4.3 混和填充液時等體積二氧化碳快速注射圖..... | 51 |
| Fig. 4.4 不同體積二氧化碳快速注射反應圖..... | 52 |
| Fig. 4.5 不同體積二氧化碳快速注射反應圖..... | 53 |
| Fig. 4.6 不同體積二氧化碳快速注射反應圖..... | 54 |
| Fig. 4.7 積分面積 VS 快速注射二氧化碳體積對數圖..... | 55 |
| Fig. 4.8 積分面積 VS 快速注射二氧化碳體積對數圖..... | 56 |
| Fig. 4.9 銀-氯化銀(0.1M KCl)和銀-氯化銀(sat' d CaCl ₂)參考電極 VS 飽和甘汞電極電位差圖..... | 57 |

第一章 緒論

目前所發展的二氧化碳感測元件可以分為物理式和化學式，物理式二氧化碳感測器主要是利用二氧化碳的紅外線吸收光譜，藉由光譜分析來求得二氧化碳的含量；而化學式二氧化碳感測器是利用一感測層將二氧化碳的化學能轉換成易於量測的電能，依據此原理的感測器有電容式、電位式和電阻式二氧化碳感測器，而最早的電位式二氧化碳感測器是由 Severinghaus 在 1958 完成，主要是利用一個對 PH 值變化有電性反應的薄膜，在薄膜襪包著一層碳酸鹽(緩衝液)的液態電解質，電解質與帶測環境由一層滲透膜來區隔，利用二氧化碳溶於液態電解質改變酸鹼度時來產生感測作用[1]。

而本實驗室所研究的二氧化碳感測器是藉助半導體製程技術以及類似滲透膜的感測方式來製成的。不同的是，我們以固態電解質來取代液態電解質，也因此解決液態電解質需要時常更換滲透膜和緩衝液的不便之處。另一方面，也利用到在 PVA 裡面加入碳酸根離子，使得二氧化碳氣體進入 $\text{PVA} \cdot \text{KHCO}_3$ 的固態電解質薄膜時可以改變裡面碳酸根離子的濃度；再者，因為我們是以過渡金屬氧化銻來當做感測電極，所以當感測反應在進行時，溶於水的二氧化碳氣體不斷增加，進而使得電解質的 pH 值改變，由微觀來看可以發現到在氧化銻薄膜電極與固態電解質介面間開始發生一系列的電化學變化，藉由量測電極的開路電位差，可以發現到隨著溶入二氧化碳的濃度增加，兩氧化銻薄膜電極間的開路電位差也會隨之發生變化。所以此種二氧化碳感測器能將外在環境的二氧化碳氣體濃度變化轉換成電訊號，故屬於電位式的感測器。

一般的二氧化碳感測器都有壽命不長而要更換的缺

點存在以及攜帶不方便與空間上使用的困擾。但是本感測器是採先進半導體技術來輔助，所以不僅使用期限長而且又是微型化元件，所以沒有攜帶不便的困擾。特別是當感測元件廢棄時也如同一般半導體元件般可以回收其貴金屬，是最具環保概念的二氧化碳感測元件。

本次實驗的重點在於參考電極的單晶化，參考電極的作用是在電化學量測過程中提供一個穩定的電位，由於參考電極能夠提供一個穩定的電位，因此我們會將參考電極(Ag/Cl electrode)併入二氧化碳感測器，製作出可以感測出二氧化碳的感測元件。由於之前王維辰學長已經完成結合銀-氯化銀參考電極與感測電極[2]，而在本次實驗中利用將非等相性的方式與蝕刻，在晶片時刻出一個V形的刻槽，成功的縮小了元件的尺寸，讓元件回復平衡的速度變快，提高元件價值。

本論文共分為五章，對於感測元件的感測反應機制以及原理在第二章有詳述。第三章裡面敘述本實驗的元件製程步驟與儀器裝置，對於元件的封裝與實驗過程都有包含在內。在第四章裡面對於本感測元件的實驗結果會予以分析與討論。第五章則是對於本實驗做個總結。

第二章 原理

本章共分成二部分來探討，第一部分為二氧化碳感測元件工作原理；第二部分為銀-氯化銀參考電極的原理。

2.1 感測元件工作原理

2.1.1 氣體感測機制

在這裡我們主要是利用來參考電極(Ag/Cl electrode)；氧化銦來當作感測電極，所以在量測兩微電極間的電位差($\Delta \Pi$)來對二氧化碳對數值做圖，會發現兩者有正比的關係式存在。我們可由此關係式來求得二氧化碳氣體濃度。再者，我們可從本實驗室已畢業的學長盧兆晴與莊景壺的氧化銦電位式二氧化碳感測元件的論文中所推導的理論式中摘錄其中來做解釋[3]。

根據所推論的結果我們可以得到以下關係式

$$d\Delta \Pi / dpH = d\Delta \Pi / d\log[H^+] = d\Delta \Pi / d\ln[k[H^+]] = RT/F$$

其中， $R = 8.3147 \text{ J/K}\cdot\text{mole}$

$T = 298 \text{ K}$

$F = 96493 \text{ Coulomb}$

所以在經由換算我們可以得到 $RT/F \cong 59 \text{ mV} / \text{pH}$

我們也可以從之應用在 CO_2 與 KHCO_3 之間的相互作用上，最後可以得到的理論感測度式為

$$S = \Delta \text{pH} / \Delta \log \text{pCO}_2 = 1$$

再者，經由假設 $d\log[\%] = \beta d\log \text{pCO}_2$

所以可以推得

$$d\Delta \Pi / dpH = d\Delta \Pi / d\log pCO_2 = \beta d\Delta \Pi / d\log[\%]$$

所以我們可以由上式知道 $d\Delta \Pi / d\log[\%]$ 確實與 $d\Delta \Pi / dpH$ 有正比的關係。而且我們還可以從比例常數 β 來判斷所做的二氧化碳感測器與理論值的偏離數值。根據理論上來考慮，當 β 值越近似於 1，表示感測器暴露於二氧化碳氣體時，固態電解質的酸鹼度變化越大；換句話說，所做出來的二氧化碳感測器靈敏度越佳。

2.1.2 氧化銱薄膜特性

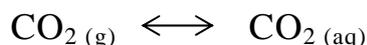
氧化銱是一種過渡的貴金屬氧化物，具有抵抗待測溶液侵蝕的能力因此可以用在 pH 電極上面。再者，氧化銱又有低阻抗跟比其他金屬氧化物具有較快的氧化還原能力所以在本實驗中選擇它來當作感應層。氧化銱的組成成份可分為非晶態 (amorphous)、多晶態 (polycrystalline)、單晶態 (single crystalline) 的三種薄膜型態。三種都具有不同的組成結構跟電性差異。本實驗室所採用的製備氧化銱薄膜方式是反應式濺鍍氧化銱薄膜 (SIROF, sputtered iridium oxide film)，本實驗是以非晶態氧化銱薄膜為主，因為它是具有微通道跟夾層水分子等結構的氧化物。所以在離子移出跟注入薄膜上面的有較快的擴散速率。

2.1.3 感測元件與二氧化碳的關係

(1) 感測電極電位和二氧化碳分壓關係

我們可從本實驗室已畢業的學長盧兆晴與莊景壺的論文中所推導的理論式中摘錄其中來做解釋；經由氫離子濃度與碳酸濃度成正比、以及碳酸濃度又與所溶入固態電解質水中的二氧化碳濃度成正比的層層關係，來達到感測二氧化碳的目的，在此可以

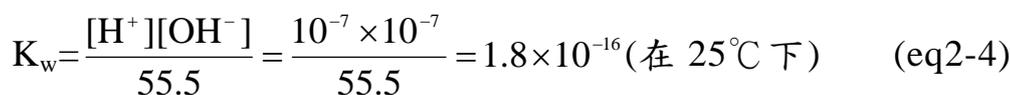
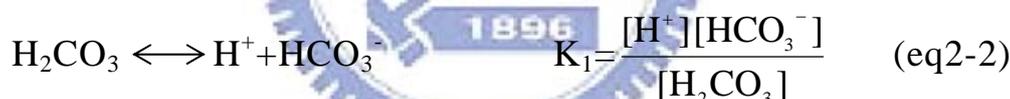
下面列出的幾個化學平衡反應式來看二氧化碳氣體、固態電解質與氧化鋇薄膜三者之間的關係。



我們在固態電解質中加入了碳酸鹽 KHCO_3 ，它的作用如緩衝液一般，使得固態電解質內的氫離子濃度可以達到平衡穩定的狀態，所以整個反應還有 KHCO_3 的參與。



綜合以上平衡關係式可以寫下各反應的平衡方程式：



其中 K_c 為二氧化碳形成碳酸(H_2CO_3)的平衡常數， K_1 、 K_2 分別為碳酸的一次解離常數、二次解離常數，而 K_w 為水的解離常數，水的濃度 $[\text{H}_2\text{O}]$ 在 25°C 下為一常數 55.5M 。然後假設 $[\text{H}^+] = x$ 、 $[\text{K}^+] = y$ 以及未解離的碳酸濃度為 z ，根據電中性的平衡條件：



$$\Rightarrow x + y = \frac{K_1}{x}z + \frac{K_1K_2}{x^2}z + \frac{K_w}{x}$$

$$\Rightarrow x^3 + yx^2 - (K_1z + K_w)x - K_1K_2z = 0$$

由於 $K_1K_2 \sim 10^{-17}$ ， $K_w \ll K_1z$ ， $[H^+] \sim 10^{-5}M$ ，所以上式可化簡為

$$x = \frac{K_1z}{y} \quad (\text{eq2-5})$$

從上式可以知道，在一含二氧化碳與碳酸鹽($KHCO_3$)緩衝液的平衡系統裡，氫離子的濃度正比於二氧化碳溶於水後產生的碳酸濃度以及碳酸的一次解離常數，而與鉀離子濃度成反比，這是因為碳酸會解離出氫離子，但碳酸鹽($KHCO_3$)溶液為類似一種緩衝液，緩衝液的特性就是使溶液的 pH 值不易被改變。根據能斯特方程式，氧化銻電極電位 E 與氫離子濃度 $[H^+]$ 的關係式為

$$E = E' + \frac{RT}{F} \ln[H^+] \quad (\text{eq2-6})$$

將氫離子濃度以 $[H^+] = \frac{K_1z}{y} = \frac{K_1[H_2CO_3]}{[K^+]}$ 帶回上式整理可得

$$E = E' + \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{K_1}{[K^+]} \right\} + \frac{RT}{F} \ln[H_2CO_3] \quad (\text{eq2-7})$$

E' ：氧化銻電極還沒有受到二氧化碳影響的初始電位，可以看成參考電極的電位。

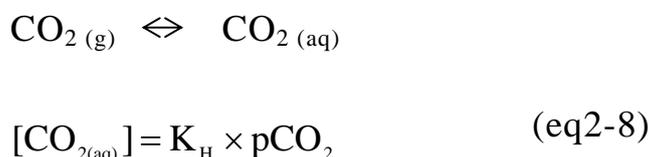
$[K^+]$ ：所加入的 $KHCO_3$ 濃度，在本實驗中所用的 $KHCO_3$ 濃度都是固定的。

R：氣體常數，8.314 joule/K • mole

T：凱氏溫度(K)

F：法拉第常數，96493 Coulomb

由亨利定律(Henry's law)可以知道在定溫低壓下，氣體溶解於水中的濃度與水面上該氣體分壓成正比：



K_H ：亨利定律常數(和氣體種類有關)

由 eq2-1 可以得到 $[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_C \times [\text{CO}_{2(\text{aq})}]$ ，再將 eq2-8 代入整理可得 $[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_C \cdot K_H \cdot p\text{CO}_2$ ，然後再將上式代回 eq2-7 可得

$$E = E' + \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{K_1}{[\text{K}^+]} \right\} + \frac{RT}{F} \ln(K_C \cdot K_H \cdot p\text{CO}_2)$$

$$= E' + \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{K_1}{[\text{K}^+]} \right\} + \frac{RT}{F} \ln(K_C \cdot K_H) + \frac{RT}{F} \ln(p\text{CO}_2) \quad (\text{eq2-9})$$

$$= \text{constant} + \frac{RT}{F} \ln(p\text{CO}_2)$$

$$\Rightarrow E = \text{constant} + 2.3 \frac{RT}{F} \log_{10}(p\text{CO}_2) \quad (\text{eq2-10})$$

因此當我們將兩個氧化銨電極一起併入電解質中，把其中一個加以覆蓋不讓二氧化碳進入，用來當做參考電極，電位不會改變；另一個則是讓它暴露在二氧化碳之下，用來當做感測電極，電位會改變，根據此觀點就可以得到元件開路電位差 $V_S - V_R$ 正比於 $\log_{10}(p\text{CO}_2)$ 。

(2) 元件電位差與二氧化碳體積百分比關係

當元件所感測的氣體為二氧化碳和其它氣體的混合，根據

氣體之狀態方程式 $PV = nRT$ 可以知道二氧化碳分壓：

$$p\text{CO}_2 = P_m \times \text{CO}_2 \text{ 體積百分比}$$

P_m ：混和氣體的壓力

若假設混和氣體的體積都是一定，則 P_m 為常數，將 $p\text{CO}_2 = P_m \times (\text{CO}_2 \text{ 體積百分比})$ 代入 eq2-10，簡化之後可以得到

$$E = \text{constant} + 2.3 \frac{RT}{F} \log_{10}(\% \text{ of CO}_2)$$

$$\Delta E = E - E' = \text{constant} + 2.3 \frac{RT}{F} \log_{10}(\% \text{ of CO}_2) \quad (\text{eq2-11})$$

(3) 元件電位差對 pH 值的變化關係

由 eq2-6 可以知道 $\Delta E = E - E'$ ，其中 E 為感測電極受二氧化碳影響後的電位， E' 為參考電集的電位，所以

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] \quad (\text{eq2-12})$$

若將 ΔE 對 pH 值微分

$$\frac{d(\Delta E)}{d(\text{pH})} = \frac{d\left(\frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+]\right)}{-d(\log_{10}[\text{H}^+])} = -2.3 \frac{RT}{F}$$

將上述的常數數值 R 與 F 代入， T 用室溫 298K 代入，就可以得到 $\frac{d(\Delta E)}{d(\text{pH})} \doteq -59\text{mV/pH}$ [4]，這是理論上電位差對 pH 值變化的關係。

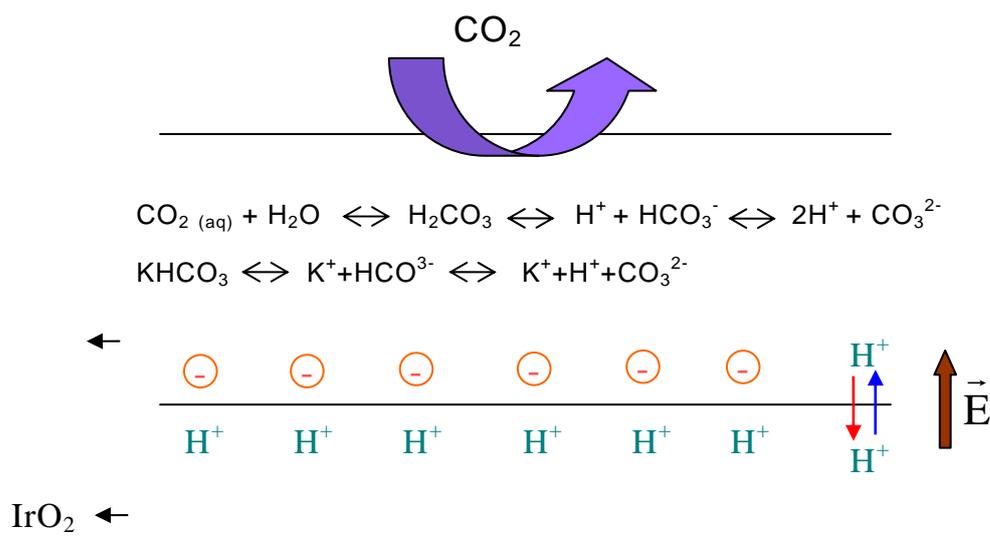


Fig. 2.1 氧化铈感測機制圖[4]

2.1.4 電雙層結構[3]

當金屬與電解液這兩種不同電化學性質的相(phase)接觸在一起時，會在兩者之間的介面產生電荷的重新分布，並進而造成電場的產生，直到介面間的載子電荷達到電化學電位的平衡為止。電雙層模型主要包含兩個部分(如 Fig. 2.2 所示)：

(1) Helmholtz layer

從固態金屬表面算起，到吸附於金屬表面的離子中心為止。

(2) Diffuse layer

因為熱擾動(thermal motion)的效應造成離子經由擴散作用到達電解質的內部。

2.1.5 五氧化二鉬薄膜對感測元件的影響

除了 H^+ 會影響氧化鉬的電位變化之外，我們發現氧氣也會影響到氧化鉬薄膜的電位，因為氧氣會和氧化鉬發生電子得失現

象，即所謂的氧化還原反應：



為了避免此現象，本實驗室的鍾秉霖學長在氧化銦薄膜上面又濺鍍了一層五氧化二鉭薄膜，將氧化銦薄膜蓋住，五氧化二鉭是一種絕緣體，只有離子可以通過，所以當氧氣進入感測元件時會通過固態電解質層而到達五氧化二鉭薄膜層，此時氧氣並不會與五氧化二鉭有電子得失現象，就如同被抵擋在五氧化二鉭層外，不能與氧化銦薄膜發生反應而改變其電位[5]。

2.2 銀-氯化銀參考電極

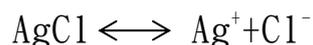
2.2.1 電解法原理

此次實驗製作銀-氯化銀參考電極的方法是使用電解法，利用 0.1M KCl 來當電解液，把銀線接工作電極(Working electrode)，白金線接輔助電極(Auxiliary electrode)，飽和甘汞電極(SCE)接參考電極位置，所以在電解液中銀線又稱為陽極，白金線稱為陰極。銀電極通直流電後，在陽極下有 Cl^- 集聚，且陽極電極的金屬銀不斷失去電子成為 Ag^+ ，然後與集聚的 Cl^- 結合形成 AgCl ，附著於 Ag 電極表面。陽極和陰極的反應式如下：

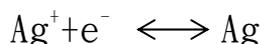


2.2.2 銀-氯化銀參考電極電位穩定原理

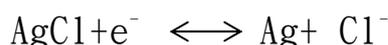
通常剛製作好的銀-氯化銀參考電極，需要泡在飽和氯化鉀(KCl)溶液中一段時間，來使 Ag^+ 、 Cl^- 與 AgCl 之間達成平衡，如此電位才會穩定。因為當銀-氯化銀電極泡在飽和氯化鉀(KCl)溶液中，則少量氯化銀會溶解而達成下列平衡[7]：



同時銀和銀離子達成平衡：



所以總平衡式為



當上面的式子達成平衡後，表示銀-氯化銀參考電極的電位趨於穩定，可以用能士特方程式(Nernst equation)來表示電極的電位：

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag/AgCl}} &= E_{\text{Ag/AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-] \\ &= E_{\text{Ag/AgCl}}^0 - 2.3 \frac{RT}{F} \log[\text{Cl}^-] \end{aligned}$$

$[\text{Cl}^-]$ 表示氯離子在填充液中的濃度， $E_{\text{Ag/AgCl}}^0$ 表示銀-氯化銀參考電極在溫度 T 時的標準還原電位，所以由上式可以知道銀-氯化銀參考電極的電位受溫度和氯離子莫耳濃度的影響。在 25°C 時

$$E_{\text{Ag/AgCl}}^0 = 0.2224\text{V}$$

$$R = 8.314 \text{ joule/K} \cdot \text{mole}$$

$$F = 96493 \text{ Coulomb}$$

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = 0.2224 - 0.059 \log[\text{Cl}^-] \quad (\text{eq2-13})$$

2.2.3 銀-氯化銀參考電極電位與填充液之比較

由之前莊景壹學長利用三種不同填充液的銀-氯化銀參考電極對飽和甘汞電極(SCE)電位差的量測數據可以驗證(eq2-13),並將量測數據整理成下表：

Table 2.2 在 25°C 下不同填充液的銀-氯化銀電極電位之比較。[8]

| Filling solution | Potential VS SCE(V) | Potential VS NHE(V) | Max. potential – min. potential in 25 hrs(V) |
|-------------------------|---------------------|---------------------|--|
| 0.1M KCl | 0.040 | 0.264 | 0.0004 |
| Sat'd KCl | -0.052 | 0.172 | 0.0018 |
| Sat'd CaCl ₂ | -0.050 | 0.174 | 0.0015 |



第三章 實驗步驟

3.1 晶片製作

3.1.1 矽基板選擇

實驗所用矽晶片是由昇美達公司代理的 4 吋晶片，參數如下：

| | |
|--|-------------------------|
| 厚度： $525\pm 25\mu\text{m}$ | 直徑： $100\pm 5\text{mm}$ |
| 晶向： $(100)\pm 0.5\text{deg}$ | 摻雜：磷摻雜 N 型 |
| 電阻率： $1\text{-}20\ \text{Ohm}\cdot\text{cm}$ | |

3.1.2 光罩設計

製作白金微電極圖形所用的玻璃光罩是用 L-edit 軟體所設計並交由國家奈米中心(NDL)製作，單一電極長度 $1400\mu\text{m}$ 、寬度 $600\mu\text{m}$ 、前端圓形電極半徑 $200\mu\text{m}$ ，兩電極之間相距 $400\mu\text{m}$ 。單一晶方為上下相對各四個電極所組成，如 Fig. 3.1(a)所示，設計完成之光罩橫向、縱向分別有 15 及 22 個晶方，總共有 330 個晶方。

3.1.3 晶片製程

晶片的製作流程是由實驗室設計並交由交通大學半導體中心代工製成。

- (1) 將晶片置入由硫酸與雙氧水 3:1 混合液中並加熱至 $75^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 煮 20 分鐘，之後以去離子水沖洗 5 分鐘。
- (2) 再以濕式氧化成長氧化矽 (SiO_2) 2000\AA ，以隔絕白金電極與矽基板之間的漏電流。
- (3) 接著以低壓化學氣相沈積法 (LPCVD) 長氮化矽 (Si_3N_4) 4000

Å, 如此便可達到絕緣的效果, 以利接下來的白金電極製作。

- (4) 白金電極是以剝落(lift-off)製程, 製作過程如 Fig 3.2, 先在晶片上塗佈光阻, 對準玻璃光罩, 如此一來便可曝光並顯影出我們光罩上的微電極陣列圖形。
- (5) 接著以雙電子槍(Dual E-Gun)鍍上鉻(Cr)50 Å 與白金(Pt)1200 Å, 鍍鉻的目的是為了使白金與氮化矽之間增加附著力而能緊密結合。
- (6) 最後再去除光阻以得到電極陣列圖樣, 整個垂直面結構由上而下依次為 Pt/Cr/Si₃N₄/SiO₂/Si, 如 Fig. 3.1(b)所示。

3.1.4 氧化銻濺鍍光罩製作

我們以不鏽鋼薄片(厚 0.05mm)來製作實驗中所使用的光罩, 首先將不鏽鋼薄片切割成約 15mm×15mm 大小, 接著請交通大學玻璃工廠洪天河師傅, 利用超音波加工機打洞, 分別製作出圓孔大小約為 0.5mm 的光罩, 如下圖所示, 接者以去離子水、丙酮、去離子水各震盪 10 分鐘來清洗不鏽鋼片, 然後以氮氣吹乾並放入烤箱烤乾後, 將此不鏽鋼光罩鍍上黑色氧化銻, 來避免曝光時散射及反射的問題。

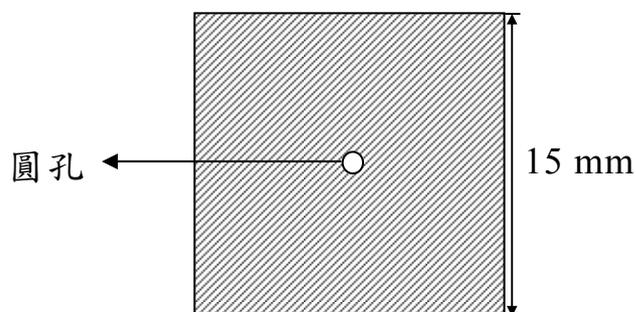


Fig. 3.2 不鏽鋼光罩

3.2 感測元件製作

3.2.1 濺鍍系統簡介

本實驗的兩種薄膜是由反應式磁控濺鍍(Reactive Magnetron Sputtering)系統來製作，裝置如 Fig. 3.3。主要由 RF 產生器(RF generator)、匹配器(Matching box)、磁控濺鍍槍(Magnetron sputtering gun)、氣體流量計(Gas flow meter)、機械式真空幫浦(Mechanical pump)、電容式真空計(Capacitance vacuum gauge)、加熱系統、溫度量測系統及真空室所組成。

RF 產生器操作為頻率 13.56MHz，經由匹配器自動控制將反射功率維持於 0W，並將 RF 產生器產生的電磁場帶至濺鍍槍輸出。氣體流量計控制濺鍍過程中所需氧氣(O₂)與氬氣(Ar)的比例與流量，機械式真空幫浦將真空室內氣體抽至 5 mTorr 以下，加熱系統則將底座加熱至所需的濺鍍溫度及回火溫度。

五氧化二鉬濺鍍系統使用 2 英吋靶材，靶材至基板距離約為 7cm，氧化鈮濺鍍系統則使用 1 英吋靶材，靶材至基板距離約為 5cm。二者真空室皆由 Pyrex 中空石英玻璃圓柱構成，尺寸為內徑 20cm、高 30cm、厚度 0.5cm，在濺鍍槍與玻璃圓柱之間另外置入石英罩，以方便真空室內的清洗。

3.2.2 濺鍍靶材

(1) 氧化鈮

生產公司：PURE TECH INC.

密度：21.80g/cc

純度：99.95%

尺寸：直徑1吋，厚度0.125吋

(2) 五氧化二鉬

生產公司：PURE TECH INC.

密度：6.91g/cc

純度：99.99%

尺寸：直徑2吋, 厚度0.125吋

3.2.3 微電極晶片 V 形槽之製作

(1) 以鎢鋼筆將晶片切成 4.5mm×3mm 之晶方, 如圖 Fig. 3.4(a) 所示。

(2) 將切好的晶方包覆白蠟, 開出一個窗口如 Fig 3.4(b)所示

(3) 先浸泡氫氟酸 24 小時, 將表面上的一層氧化物除去

(4) 接著浸泡氫氧化鉀 72 小時取出

(5) 利用丙酮去除白蠟, 此形晶片 V 形槽製作完成, 如圖 Fig 3.4(c)

3.2.4 微電極晶片的清洗

(1) 將晶方放入培養皿中, 加入 DI water 以超音波震盪 10 分鐘。

(2) 換一乾淨的培養皿內裝 DI water, 將晶方放入再震盪 10 分鐘。以上兩個步驟是為了先清除較大體積的灰塵。

(3) 將晶方夾起用去離子水沖洗, 用氮氣吹乾, 放入裝有丙酮的燒杯中, 以超音波震盪 10 分鐘。

(4) 將晶方夾起用去離子水沖洗, 用氮氣吹乾, 放入乾淨的燒杯中, 並滴入 $H_2SO_4:H_2O_2=3:1$ 比例混和的溶液以超音波震盪 5 分鐘, 以除去白金表面上的氧化物與有機物, 增加電極的導電度。

(6)接著將晶方用去離子水沖洗，用氮氣吹乾後放入 120°C 的烤箱烘烤 20 分鐘，去除晶方上的水分。

3.2.5 濺鍍薄膜製程

(1) 前置作業

- a. 在顯微鏡下的觀測平台上放置一長寬各 7cm 的正方形銅片。
- b. 將晶方放置於銅片上，在顯微鏡觀測下，將直徑 0.5mm 的不銹鋼光罩，對準微電極陣列中的一個電極，直接覆蓋上去。
- c. 以耐高溫的的膠帶黏貼在遮罩四周，以固定光罩在銅片上，再將銅片放入氧化銱濺鍍系統的加熱平台上。

(2) 濺鍍氧化銱薄膜

- a. 氧化銱濺鍍系統內，靶材距離基板 5 公分，打開真空幫浦抽氣至 5mTorr 以下後，打開冷卻循環水，加熱基板溫度，並使溫度保持在 80°C 左右，以增加濺鍍薄膜的附著力。
- b. 接著開始純化濺鍍腔，關閉閥門停止抽氣再通入氬氣至濺鍍腔內，然後關閉氬氣並打開幫浦閥門抽氣，重複三次純化的步驟盡量去除其餘的氣體。
- c. 使用流量控制器調節進入系統裡的混合氣體，使濺鍍腔內的氬氣與氧氣分壓比例維持在 50mTorr : 50mTorr。
- d. 調整 RF 產生器的輸出功率 60W 並開始濺鍍，濺鍍時間為 3 小時。

(3) 濺鍍五氧化二鉭薄膜

- 在鍍好氧化銦的晶方上再次重複的遮罩固定的動作。這次選用的不銹鋼遮罩直接將不需要的地方這蓋住，將其對準已經鍍好氧化銦薄膜，要注意的是必須留點位置塗銀膠。
- 將完成光罩固定動作的晶方放入五氧化二鉭濺鍍系統，加熱基座在 40°C ，經過 3 次濺鍍腔氣體純化後，維持氬氣與氧氣流量比例 $40\text{mTorr} : 30\text{mTorr}$ ，調整 RF 產生器的輸出功率 110W 並開始濺鍍，濺鍍時間為 1 小時。
- 整個元件剖面結構由上而下為

$$\text{T}_2\text{O}_5/\text{IrO}_2/\text{Pt}/\text{Cr}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}(\text{n-type})$$

- 整個濺鍍流程如 Fig. 3.5 所示。
- 結構圖如下頁 Fig. 3.6 所示

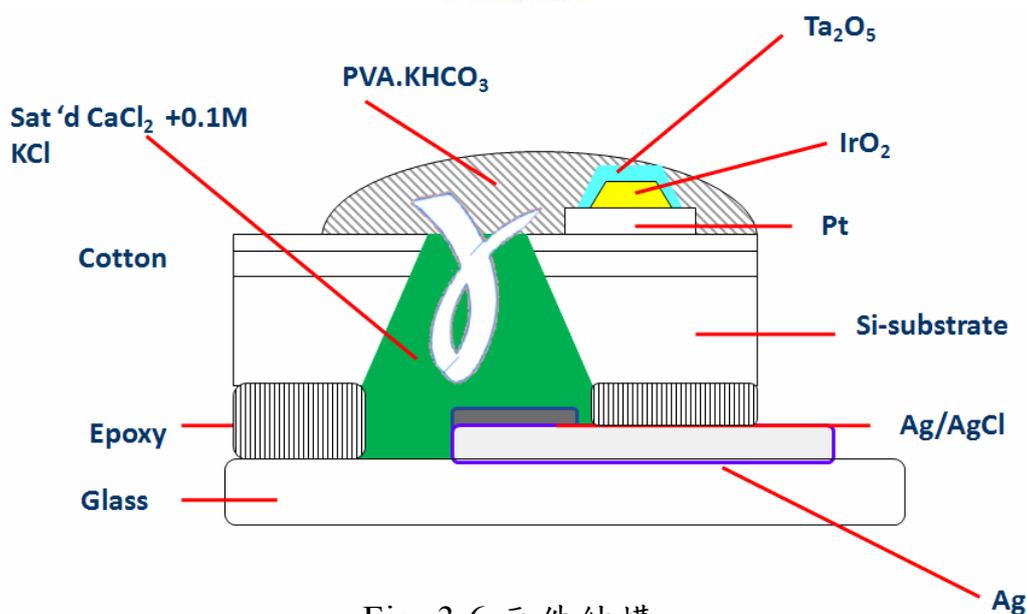


Fig. 3.6 元件結構

3.3 元件接線與封裝

3.3.1 使用材料

(1) AB 膠

所使用的 AB 膠為 CONAP 的 K-22 epoxy AB 膠。使用 AB epoxy 是為了固定晶方、阻隔漏電流以及防止外界雜訊影響到元件。

(2) 銀膠(Ag- epoxy)

日本藤倉化成公司製作，型號為 FA- 705A，需保存在 -10°C 冷凍庫中。使用銀膠是要讓晶方白金和腳座形成接點。

(3) 固態電解質

用電子天平秤 1.6 克的聚乙烯醇(Poly vinyl alcohol, PVA, 平均分子量 133.0 g/mole) 粉末放入 200ml 的 DI Water 中，加熱到 80°C 並攪拌製完全溶解，使其成為無色透明液體，並靜置於室溫中，讓溶液維持常溫。PVA 溶液凝固後為無色的纖維質，且纖維質會殘留水分。然後秤 0.002 克的碳酸氫鉀(KHCO_3)加到 10ml 的聚乙烯醇溶液中攪拌至完全溶解。如此可得到聚乙烯醇濃度為 0.06mM 而碳酸氫鉀濃度為 2mM 的混合溶液，此混合溶液乾掉後就會形成固態電解質。

(5) 氯化鈣溶液

將 100ml 的去離子水加上 74 克的無水氯化鈣粉末，即可調成飽和的氯化鈣溶液，飽和時鈣離子濃度約 6.7 莫耳。

3.3.2 接點建立與封裝步驟

- (1) 將晶方四周用 AB epoxy 覆蓋，避免晶方周圍的斷面造成漏電流。然後在銀-氯化銀電極背面另外用 AB 膠固定住一條鍍銀線。
- (2) 將銀膠從冰箱中取出放置在室溫下 20 分鐘後，在顯微鏡下用針尖沾銀膠連接白金微電極和鍍銀線，置於 120°C 烤箱中烤兩個小時，使銀膠和鍍銀線形成接點。
- (3) 以 AB 膠除了鍍有氧化銦跟五氧化二鉬兩者重疊薄膜的感測微電極以外的地方封起來，放入烤箱烤乾。
- (4) 在銀-氯化銀電極正面黏上一個 O-ring
- (5) 將棉線塞入蝕刻出來的孔內。
- (6) 將填充液以針筒注入到此一密閉小腔室內。
- (7) 用牙籤沾 PVA 溶液塗佈在感測微電極和棉線上，由於棉線有毛細現象，所以它可以在電極正面的填充液和固態電解質之間形成一個電子的通路。將此元件置於室溫中 1-2 天陰乾
- (8) 接下來使用 AB 膠、O-ring、和玻璃板也將電極圍成一個密閉的小腔室。
- (9) 元件詳細結構見 Fig. 3.7。

Fig. 3.7

3.4 二氧化碳感測實驗

3.4.1 氣體收集

氣體收集的目的是要讓二氧化碳能夠以純度很高的狀態集中在一集氣瓶內部，以方便做實驗時隨時可用針筒抽取瓶內高純度的二氧化碳氣體來使用。整個氣體收集系統的裝置圖如 Fig. 3.8 所示，而氣體收集步驟如下：

- (1) 剛開始此系統的管線必定含有空氣，所以首先要將這些空氣趕出系統外面，並讓管線只充滿二氧化碳。先將二氧化碳鋼瓶打開並加壓，將管線空氣經由含有矽油的發泡器導出外面，讓二氧化碳氣體充滿整個系統，此過程持續 10 分鐘後關閉二氧化碳鋼瓶。
- (2) 打開抽氣幫浦開始對集氣瓶抽真空，經過 15 分鐘後關閉抽氣閥門，打開二氧化碳鋼瓶加壓純化集氣瓶，然後再打開抽氣閥門抽真空，總共純化三次讓集氣瓶內的空氣比例可以降的更低，純化完後再繼續抽氣 15 分鐘。
- (3) 關閉抽氣幫浦，並微調二氧化碳鋼瓶的加壓閥門讓二氧化碳氣體可以噴入集氣瓶中，此時集氣瓶與鋼瓶的壓力一致，此充氣程序維持 15 分鐘後，關閉集氣瓶的閥門即完成二氧化碳氣體的收集。

3.4.2 小流量二氧化碳快速注射實驗

(1) 量測儀器架設

量測氧化鉍感測元件對二氧化碳的電位差變化是使用一

台 KEITHLEY 617 的 Electrometer，以電壓計的方式用簡單的兩端子結構來量測兩微電極間的電位差對時間的改變。而量測信號的輸出是由一台 KIPP&ZONEN 的 Chart Recorder 類比紀錄器來即時紀錄下來，然後再利用軟體將紀錄圖形轉換成電子檔。

(2) 二氧化碳注射方式

a. 注入相同體積二氧化碳

將感測元件 O-ring 的一邊用注射針頭刺穿並置留在上面，當作排氣的通道，O-ring 另一邊用裝滿二氧化碳的針筒針頭刺穿，利用手動推針筒的注射方式，將二氧化碳快速送進感測元件的工作區域，每次注射 0.1ml，此實驗裝置圖如 Fig. 3.9 示。

b. 注入不同體積二氧化碳

注射方式和上面 a 所述相同，在此只是將二氧化碳注射體積改為 0.05ml、0.1ml、0.2ml 與 0.3ml，實驗裝置圖也和 Fig. 3.9 相同。

3.5-氯化銀參考電極的製作

3.5.1 前置作業

1. 在載玻片上裁下長寬一定的玻璃基板
2. 將玻璃基板鑽孔
3. 接著把鑽好孔的玻璃基板放入丙酮和去離子水中以超音波震盪器各震盪一次，每次 10 分鐘，以去除基板上的髒污
4. 震盪完後的玻璃基板，以氮氣吹乾後放入烤箱烤乾。
5. 將銀膠在玻璃基板上塗成一銀膠厚膜，然後將此厚膜與鍍銀線再以銀膠 Bonding 後，放入烤箱中以 150°C 烤乾
6. 將元件至烤箱中拿出後，把不想要鍍上氯化銀的部分以 AB 膠封裝，在放入烤箱中烤乾。烤乾後即完成前置作業，詳細結構請參照 Fig. 3.11(a)。

3.5.2 以電解法鍍氯化銀

- (1) 做好的工作電極放入含有多孔性玻璃(glass frit)介質的 H 型玻璃管(H-type cell)中，此介質類似一座鹽橋，它將陰極溶液與陽極溶液分開來，只讓離子可以通過，以避免在電解時陰極溶液上產生的其他雜質跑到陽極污染了氯化銀。
- (2) 使用 0.1M 的 KCl 溶液為電解液，把銀線一小段泡在電解液中，以銀線為工作電極(Working electrode)，白金線為輔助

電極(Auxiliary electrode)，飽和甘汞電極(Saturation calomel electrode)為參考電極(Reference electrode)，使用循環伏安計(Voltammetric analyzer, BAS CV-50W)，利用電解法的方式，進行陽極氧化，其設定的工作參數如下：

循環電壓：0V \leftrightarrow 2V

掃描速率：5mV/sec

循環次數：6 次

靈敏度： 10^{-6} (A/V)

- (3) 氧化後的氯化銀鍍在銀線上面，電極呈淡紫色，將鍍好的銀-氯化銀電極存放於過飽和的 KCl 填充液中，等待 Ag^+ 、 Cl^- 與 AgCl 之間達成平衡，如此便完成銀-氯化銀電極的製作。實驗裝置圖如 Fig. 3.10 所示。

3.6 銀-氯化銀參考電極電位穩定實

3.6.1 平面化後對飽和甘汞電極的電位差量測

為了便於感測元件的製作，我們必須將之前銀-氯化銀參考電極平面化的量測中 H 型玻璃管右邊銀-氯化銀參考電極的部分給模組化，其中 H 型玻璃管中 Glass Frit 的部分，我們以棉線來做取代，整個模組化完成後的圖見 Fig. 3.11(a)我們將模組化的電極，放入裝有 0.1MKCl 的燒杯中與飽和乾汞電極 (SCE) 進行電位差，量測量測銀-氯化銀模組化參考電極對飽和甘汞電極(SCE)的電位差變化是使用一台 KEITHLEY 617 的 Electrometer，以電壓計的方式用簡單的兩端子結構來量測兩電極間的電位差對時間的改變，然後透過 GPIB 卡和電腦連接，使用圖控式程式語言 Labview 6.0 軟體來操作 Electrometer，將實驗數據存入電腦中。為了達到保濕的效果，我們選用飽和 CaCl_2 做為我們的填充液，但是為了比較

實驗室數據我們還是做了 0.1MKCl，來作為比較實驗裝置圖如 Fig3.11(b)。



第四章 結果與討論

4.1 銀-氯化銀參考電極電位穩定性量測

(1) 使用 0.1M KCl 當填充液

Fig. 4.9 是使用 0.1M KCl 來當銀-氯化銀平面化參考電極的填充液，和飽和甘汞電極(SCE)來做電位差的量測，在室溫 25 °C 下連續量測所得到的結果，由圖形可以看出銀-氯化銀參考電極的電位在長時間內都非常穩定，兩者之間的電位差一直保持在大約 39mV 的位置，其中所量到最大和最小的值為 39.9mV 和 39.2mV，兩者之差只有 0.7mV 而已。

飽和甘汞電極(SCE)對標準氫電極(NHE)的電位為 224mV，所以可以推算出使用 0.1M KCl 來當填充液的銀-氯化銀參考電極對標準氫電極的電位為 263mV。若使用 eq2-13 來計算理論值，假設 0.1M KCl 完全解離，[Cl⁻]用 0.1 代入可以求得理論值為 281mV。

(2) 使用飽和 CaCl₂ 溶液當填充液

Fig. 4.9 是使用飽和 CaCl₂ 來當銀-氯化銀平面化參考電極的填充液，和飽和甘汞電極(SCE)來做電位差的量測，在室溫 25°C 下連續量測所得到的結果，由圖中可以看到它的電位差大約保持在 -51mV 左右，最大和最小值為 -50.1mV 和 -51.6mV，兩者差 1.5mV。將飽和甘汞電極(SCE)的電位考慮進去，可以求得使用飽和 CaCl₂ 溶液來當填充液的銀-氯化銀參考電極電位為 173mV。

(3) 不同填充液對電位的影響比較

將不同填充液的銀-氯化銀平面化參考電極對飽和甘汞電極(SCE)電位差的量測數據整理成下表：

Table 4.2 在 25°C 下不同填充液的銀-氯化銀電極電位之比較。

| Filling solution | Potential VS SCE(mV) | Potential VS NHE(mV) | Max. potential – min. potential (mV) |
|-------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------------------|
| 0.1M KCl | 39 | 263 | 0.72 |
| Sat'd CaCl ₂ | -51 | 173 | 1.5 |

(4) 銀-氯化銀參考電極集成化後電位穩定性量測

使用飽和 CaCl₂ 來當填充液，將銀-氯化銀參考電極模組化後，和飽和甘汞電極(SCE)來做電位差的量測，在室溫 25°C 下連續量測所得到的結果，由圖中可以看到它的電位差大約保持在 -55mV 左右，最大和最小值為 -54.16mV 和 -55.58mV，兩者差 1.4mV。故由此可知將銀-氯化銀參考電極集成化後，一樣能發揮電位穩定的效果。

4.2 小流量二氧化碳快速注射實驗

首先我們除了原本預計的 CaCl₂ 溶液之外，另外使用 KCl 溶液來為我們感測元件上的參考電極的填充液來做比較。看看 CaCl₂ 溶液是否能如我們預期般發揮保濕的功效。

(1) 載流氣體無通水氣下以 KCl 溶液作為填充液時快速注射二氧化碳反應

Fig. 4.1 是在沒有任何給水措施的情況下以 KCl 作為本元件參考電極的填充液時快速注射 0.1ml 二氧化碳的反應圖，由圖中可看出，元件從感測到 CO₂ 電位差產生變化後到恢復到原本平衡電位的時間十分快速，平均需要 2 min，但是因為 KCl 不具有保水性故電位會下降。

(2) 載流氣體無通水氣下以飽和氯化鈣溶液作為填充液時快速注射二氧化碳反應

Fig. 4.2 是在沒有任何給水措施的情況下以飽和氯化鈣作為本元件參考電極的填充液時快速注射 0.1ml 二氧化碳的反應圖，由圖中可看出，元件從感測到 CO₂ 電位差產生變化後到恢復到原本平衡電位的時間十分快速，平均需要 2 min，且電位不會飄移，但是電位差變小大約只下八毫伏。

(3) 載流氣體無通水氣下以飽和氯化鈣溶液作為填充液時快速注射二氧化碳反應

Fig. 4.3 是在沒有任何給水措施的情況下以飽和氯化鈣和 KCl 混合作為本元件參考電極的填充液時快速注射 0.1ml 二氧化碳的反應圖，由圖中可看出，元件從感測到 CO₂ 電位差產生變化後到恢復到原本平衡電位的時間十分快速，平均需要 2 min，且電位不會飄移，電位差變約 23 毫伏，介於中間，故我們採用這個來當我們本是實驗的填充液。

(4) 載流氣體無通水氣下以飽和氯化鈣溶液作為填充液時快速注射不同體積二氧化碳反應

Fig. 4.4 是在沒有任何給水措施的情況下以飽和氯化鈣和 KCl 混合作為本元件參考電極的填充液時快速注射 0.1ml、0.2ml、0.1ml、0.2ml 二氧化碳的反應圖，由圖中可看出，元件從感測到 CO₂ 電位差產生變化後到恢復到原本平衡電位的時間十分快

速，對應到不同的電位，且重複注射 0.1ml、0.2ml 對應到同樣的電位，證明了電位具有再現性。

4.3 不同體積二氧化碳快速注射實驗

(1) 載流氣體無通水氣下以飽和氯化鈣和氯化鉀為混和溶液作為填充液時快速注射不同體積二氧化碳反應

Fig. 4.5 為注射不同體積的二氧化碳，從 0.01ml 依序遞增至 0.4ml，注射二氧化碳的最大體積和最小體積差 40 倍，可以發現到元件對不同體積的二氧化碳所產生的反應程度也不同，當注入體積越多，其反應的訊號越強烈。

因為反應曲線近似於指數衰減，所以假設反應電位差 ΔE 為一指數時間函數：

$$\Delta E_i(t) \approx \begin{cases} 0 & t < t_0 \equiv 0 \\ \Delta E_i^0 \exp(-at) & t > t_0 \end{cases} \quad (\text{eq4-1})$$

其中 i 表示不同二氧化碳量之情況， ΔE_i^0 表示在該二氧化碳量下的穩定態電位差，如 eq2-12 所示，計算每一反應訊號的面積值

$$\text{Area}_i = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta E_i(t) dt = \Delta E_i^0 \int_0^{\infty} \exp(-at) dt = \frac{RT}{aF} \ln[H^+]$$

由 eq2-9 可得到

$$\ln[H^+] = \ln\left(\frac{K}{[K^+]} \cdot K_1 \cdot K_2\right) + \ln(pCO_2)$$

所以

$$\text{Area}_i = \text{constant} + 2.3 \frac{RT}{aF} \log_{10}(pCO_2)$$

而二氧化碳的分壓也正比於從針筒所注入的量， $pCO_2 = C \cdot V$ ， C 為比例常數，所以

$$\text{Area}_i = \text{constant} + 2.3 \frac{RT}{aF} \log_{10}(V_{CO_2}) \quad (\text{eq4-2})$$

由上面式子可以知道，理論上每一個注射反應曲線與平衡電位基準線所圍起來的面積與二氧化碳的注射量可呈線性關係。

為了證明上面的假設沒錯，我們將 Fig. 4.5 中每一反應訊號的面積和注射量取 \log_{10} 做圖時得到 Fig. 4.7，可以發現 fit 圖形近似一條直線，與 eq4-2 符合，斜率為 $mV \cdot \text{sec}/\text{dec}$ ，所以由此實驗可知道 eq4-1 的假設可以成立，且面積大小和二氧化碳的濃度(此濃度指的是小腔室中 CO_2 分子的數量除以腔室體積)呈線性關係。

(2)可逆性實驗

Fig. 4.6 在以無通水氣的氮氣作為載流氣體時的情況下以 $CaCl_2$ 作為本元件參考電極的填充液時分別以 0.4ml、0.3ml、0.2ml、0.1ml、0.04ml、0.03ml、0.02ml、0.01ml 快速注射二氧化碳的反應圖。本實驗主要目的是測量此 CO_2 感測元件是否有良好的可逆性。根據 Fig. 4.6 八次快速注射 CO_2 圖中所顯示的峰值分別為 -123.01mV、-128.3mV、-132.02mV、-140.1mV、

-152.11mV、-154.24mV、-155.06mV、-157.43mV。其中-140.1mV、-141.34mV 是快速注射 0.1ml CO₂ 的峰值，而-131.934mV、-131.85mV 是快速注射 0.2ml CO₂ 的峰值，因此可以看出本元件具有良好的可逆性。

4.4 不同體積二氧化碳注射面積積分

為了證明理論上每一個注射反應曲線與平衡電位基準線所圍起來的面積與二氧化碳的注射量可呈線性關係，我們將 Fig. 4.6 中每一反應訊號的面積和注射量取 \log_{10} 做圖時得到 Fig. 4.8，可以發現 fit 圖形近似一條直線，與 eq4-2 符合，斜率為 mV•sec/dec，所以由此實驗可知道 eq4-1 的假設可以成立，且面積大小和二氧化碳的濃度(此濃度指的是小腔室中 CO₂ 分子的數量除以腔室體積)呈線性關係。

由此近似垂直的階梯圖可以看出氧化銦感測元件即使對少量的二氧化碳，仍然有非常快速的反應，而當二氧化碳的濃度穩定時，元件的電位差也會趨於平衡。我們將圖中二氧化碳濃度取對數值來對電位差畫圖，可以得到 Fig. 4.7 和 Fig. 4.8，分別為注射濃度上升和下降的關係圖，兩個圖都近似直線關係，符合原理中所推導的公式 eq2-11，將公式中的理論斜率算出可得 59mV/dec，然後參考本實驗室盧兆晴學長論文[6]所定義的元件靈敏度 β 為(59mV/dec)/(直線圖中的斜率)，將以上所敘述的結果整理成下面表格：

| Number of Fig | CO ₂ Concentration | Slope | β |
|---------------|-------------------------------|-------|---------|
| Fig4.7 | increasing | 17.27 | 3.41 |
| Fig4.8 | decreasing | 15.84 | 3.72 |

將 Table4.1 分成兩部分來討論：

(1)斜率

的結果為上升和下降斜率差 1.42。所以本實驗中我們以穩定的銀-氯化銀電極做為感測元件的參考電極，根據 Table 4.1 的結果，上昇與下降斜率差僅為 1.42，此結果明確的顯示出了以銀-氯化銀電極做為參考電極，的確能有效的提供一個穩定的電位值。

(2)靈敏度

當 β 值越接近 1 時，元件靈敏度越高，但本實驗所做出的感測器靈敏度會有如此偏差，可能有以下幾點原因：

- 氧化銦薄膜在濺鍍的時候不完全，可能含有 Ir、 IrO_2 、 Ir_2O_3 或 $\text{Ir}(\text{OH})_3$ 等不純的成分。
- 氮氣太快把二氧化碳帶走，使二氧化碳停留在固態電解質上的時間太少，使溶入固態電解質的二氧化碳濃度變小。
- 根據理論[3]來說，氧化銦薄膜電極的電位在室溫下對 pH 的移動量為近似 $59\text{mV}/\text{pH}$ ，二氧化碳感測元件若使用液態電解質，對於其在室溫下的移動量也近似 $59\text{mV}/\log \text{PCO}_2$ ，但是對於本實驗中所使用的並非液態電解質而是固態電解質，所以在機制上有些差異，因為在固態電解質的氫離子導電度比在水溶液中低，所以氧化銦電極電位對 pH 移動量會小於 $59\text{mV}/\text{pH}$ 。

第五章 結論

在王維晟學長的努力下，元件可以提供穩定參考電位的銀-氯化銀參考電極，我們可以解決之前被 AB 膠保護，以致於不會跟二氧化碳起反應的氧化銻為參考電極時，氫離子透過固態電解質的離子通道擴散至參考電極端，以致於參考電極電位不穩定的情形。再加上作為填充液的飽和氯化鈣溶液在大氣中的潮解能力，讓固態式二氧化碳感測器不需通水氣就可以在大氣中工作

本實驗的工作是將銀-氯化銀參考電極微小化，以獲得更佳的電性反應，因為我做的屬於比較小型的元件，如果能把元件給微型化的話，預期可以獲得較佳的反應速度，使得反應回復平衡時間縮短，由實驗結果可以知道這種氧化銻電位式二氧化碳感測器在電位上具有重複性和穩定性，且抗腐蝕性的能力也很強，再加上氯化鈣在相對溼度 21% 的乾燥環境下也可以保濕，所以這種潮解型的二氧化碳感測器可以應用的環境範圍很廣泛。

本實驗的另一個重點為保水能力的驗證，保水的工作對許多東西很重要，例如其它氣體感測器和電池。有很多氣體感測器應用的感測原理都是使氣體溶於水中，經過電化學變化從化學能轉換成容易量測的電能訊號，進而感測出待測氣體的濃度，而這些感測器通常都要有水的存在，但若沒有適當的保水措施，很容易讓這些感測器失效；電池是一種透過氧化還原反應將化學能轉化為電能的裝置，這一轉化過程發生在電池的三個重要組成部分：正極、負極和電解液，電解液主要是讓離子可以流動來產生化學反應，但若電解液乾掉，則會影響到電池的效能。所以若可以利用一些保濕材料(飽和 CaCl_2)，且此保水材料不會影響到原本的工作環境，便可以像本實驗一樣將水分保住，元件的工作效能也可以很正常的發揮。

首先由銀氯化銀參考電極的實驗，我們可以得知銀氯化銀的確可以提供一個穩定的電位，所以穩定電位的實驗通常是最先需要被驗證的，再來就是通入小流量二氧化碳看看是有會有反應，本元件對二氧化碳具有及時的反應，表示如果他要應用在感測二

氧化碳的確是相當的具有價值，但是填充液的實驗卻顯現出了飽和的氯化鈣的確是具有保濕的效果但是卻會導致電位變化變小，原因應該有二，第一飽和的氯化鈣溶液具有強力的吸水性，導致氧化鋇那邊的水分管理不足，第二氯化鈣會吸收二氧化碳所以訊號反應會變小，所以這次實驗我們採用了混合液當成是我們的填充液，的確可以穩定電位接近平衡，但是缺點卻會帶來反應訊號的變小，所以未來如果想要有所突破便要克服這個元件的弱點，將電位平衡給做好。

最後本元件具有良好的電位在現性，如果在配合上飽和的氯化鈣填充液便能讓元件應用在更多的方面，希望未來能夠克服這樣的困難。



參考文獻

- [1]. Severinghaus JW and Bradley AF Jr. Electrodes for blood PO₂ and PCO₂ determination. *J Appl Physiol* 13 515–520, 1958
- [2]. 王維辰，「改良型氧化鋇/五氧化二鉍電位式二氧化碳感測器之研究」，國立交通大學，碩士論文，民國 96 年 10 月
- [3]. 鍾秉霖，「氧化鋇/五氧化二鉍電位式二氧化碳感測器抗干擾之研究」，國立交通大學，碩士論文，民國 94 年 6 月。
- [4]. 盧兆晴，「氧化鋇電位式固態微型二氧化碳感測元件」，國立交通大學，碩士論文，中華民國 84 年 6 月。
- [5]. David J.G Ives and George J. Jansz , Reference Electrodes-Theory and Practice, Academic Press, INC.(LONDON) LTD., New York, 1969.
- [6]. W. Olthuis, M. A. M. Robben and P.Bergveld, “pH Sensor Properties of Electrochemically Grown Iridium Oxide”, Sensors and Actuators B, 2, pp.247-256. 1900.
- [7]. 田福助，電化學基本原理與應用，五洲出版社，台北，民國八十三年。
- [8]. 莊景壹，「潮解型感測元件之研究」，國立交通大學，碩士論文，民國 95 年 10 月
- [7]. Jaw-Chyng LUE and Shu-Chi Chao, “Fabrication and Characterization of IrO₂-Based Microsensor for Fast Detection of Carbon Dioxide”, Jpn. J. Appl. Phys., 36, pp.2292-2297, 1997.

- [8]. Shu-Chi Chao, "Electrical Characteristics of CO₂-Sensitive Diode Based on WO₃ and IrO₂ for Microsensor Application", Jpn.J.Appl.Phys., 37, pp.245-247, 1998.
- [9]. Shuchi CHAO, "Electrical Characteristics of WO₃- Based CO₂-Sensitive Solid-State Microsensor", Jpn.J.Appl.Phys., 32, pp.1346-1348, 1993.
- [10]. Noboru Yamazoe and Norio Miura, "Development of Gas Sensor for Environmental Protection", IEEE Transactions On Components, Packaging, And Manufacturing Technology-Part A. ,18, 2, pp.252-256, June 1995.
- [11]. Kashlnath R. Patll, Atrl D. Trlpathl, Gopal Pathak, and Sushllendra S. Katti, "Thermodynamic Properties of aqueous Electrolyte Solution. 2. Vapor Pressure of Aqueous solution of NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, RbCl, CsCl, CsBr, CsI, MgCl₂, CaCl₂, CaBr₂, CaI₂, SrCl₂, SrBr₂, SrI₂, BaCl₂, and BaBr₂", J. Cnem. Eng. Oete, 36, pp.225-230, 1991.
- [12]. J.D.E. McIntyre, S.Basu, W.F.Peck, Jr., W.L.Brown, and W.M.Augustyniak, "Cation insertion reactions of electrochromic tungsten and iridium oxide films", Physical Review B, 25, 12, pp.7242-7253, JUNE 1982.
- [13]. T. Katsube ,I. Lauks, J.N. Zemel "pH-Sensitive Sputtered Iridium Oxide Film", Sensors and Actuators B, 2, pp.399-410, 1982.
- [14]. J.L. Shay, G. Beni, and L.M. Schiavone, "Electrochromism of anodic iridium oxide films on transparent substrates", Appl. Phys. Lett., 33, pp.942-944.
- [15]. Ignatius N. Tan, Harryr. Munkelwitz, "Composition and Temperature Dependence of the Deliquescence Propertues of Hygysopic Aerosols", Atmospheric Environment, 27, 4, PP.467-473, 1993.

- [16]. C E W Hahn, "Techniques for measuring the partial pressures of gases in the blood Part I-in vitro measurements", J. Phys. E: Sci. Instrum., 13, pp.471-482.
- [17]. S. Gottesfeld, "Faradic Process at the Ir/Ir Oxide Electrode", J. Electrochem. Soc., 127, 9, pp. 1922-1925, 1980.
- [18]. L.M. Schiavone, W.C. Dautremont-Smith, G. Beni, J.L. Shay "Electrochromic iridium oxide films prepared by reactive sputtering" Appl. Phys. Lett., 35(10), pp. 823-825, 1979.
- [19]. Gang Cuia, Jin Seo Leea, Sang Jin Kima, Hakhyun Nama, Geun Sig Cha*a and Hai Dong Kimb, Potentiometric pCO₂ sensor using polyaniline-coated pH-sensitive electrodes, Analyst, 123, pp. 1855–1859, 1998.
- [20]. [Liao, W.Y.](#), [Chou, T.C.](#) "Fabrication of a planar-form screen-printed solid electrolyte modified Ag/AgCl reference electrode for application in a potentiometric biosensor", Analytical Chemistry, 78 (12), pp. 4219-4223, 2006.
- [21]. [Macdonald, Digby](#), [Scott, Arthur C.](#), [Wentrcek, Paul](#), "External Reference Electrodes for use in high Temperature Aqueous Systems", J. Electrochem Soc., 126, 6, pp. 908-911, 1979.
- [22]. [Raynauld, J.P.](#), [Laviolette, J.R.](#) "The silver-silver chloride electrode: A possible generator of offset voltages and currents", Journal of Neuroscience Methods, 19 ,3 , pp. 249-255, 1987.
- [23]. [Moussy, F.](#), [Jed Harrison, D.](#) "Prevention of the Rapid Degradation of Subcutaneously Implanted Ag/AgCl Reference Electrodes Using Polymer Coatings", Analytical Chemistry, 66, 5, pp. 674-679, 1994.

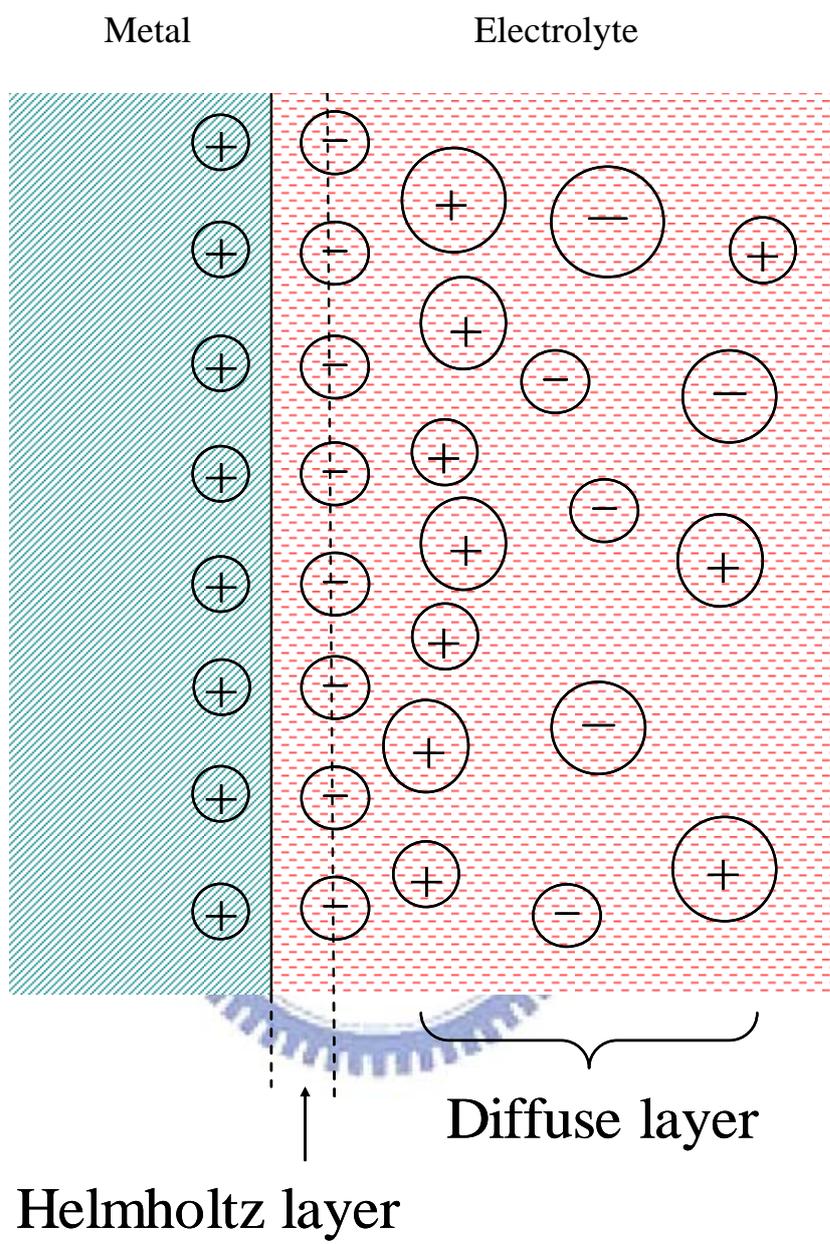
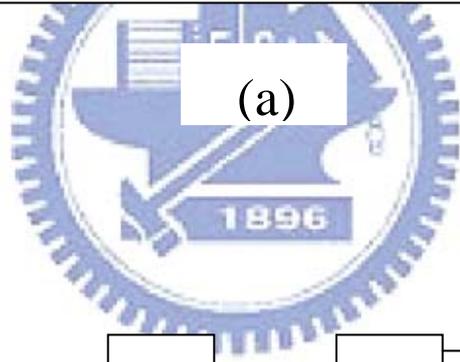
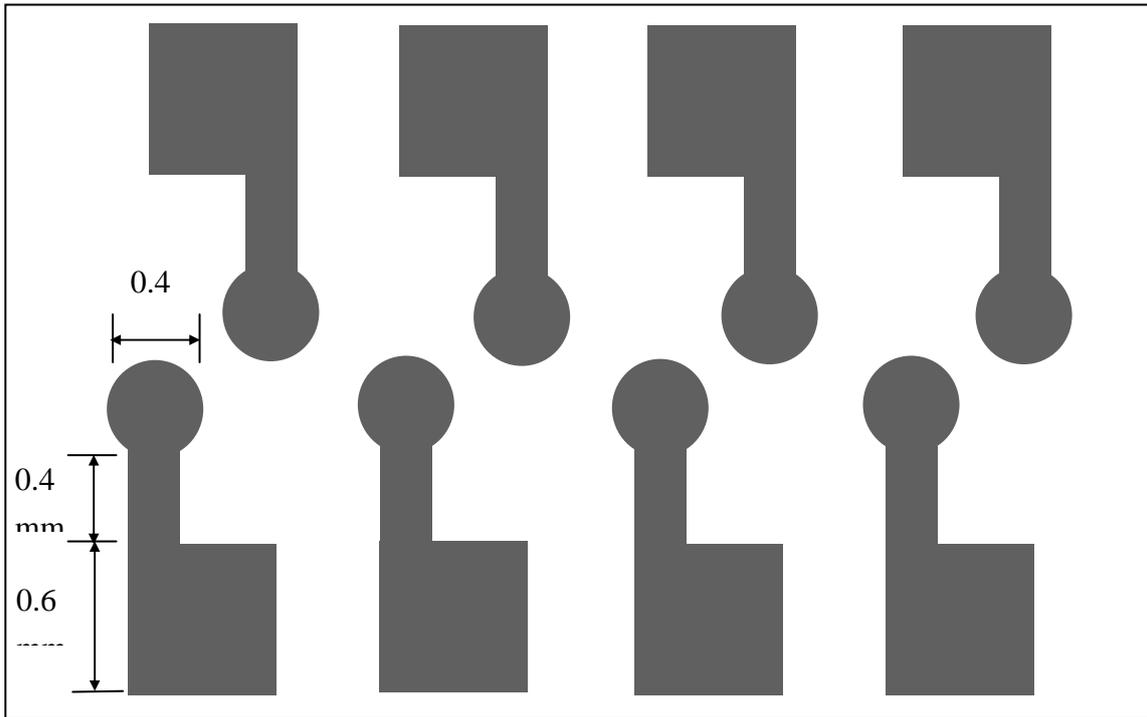
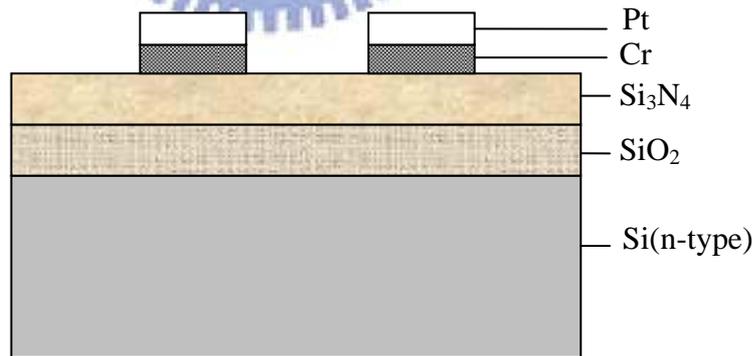


Fig. 2.2 電雙層模型



(a)



(b)

Fig. 3.1 (a) 光罩圖案 (b)單一晶方剖面圖

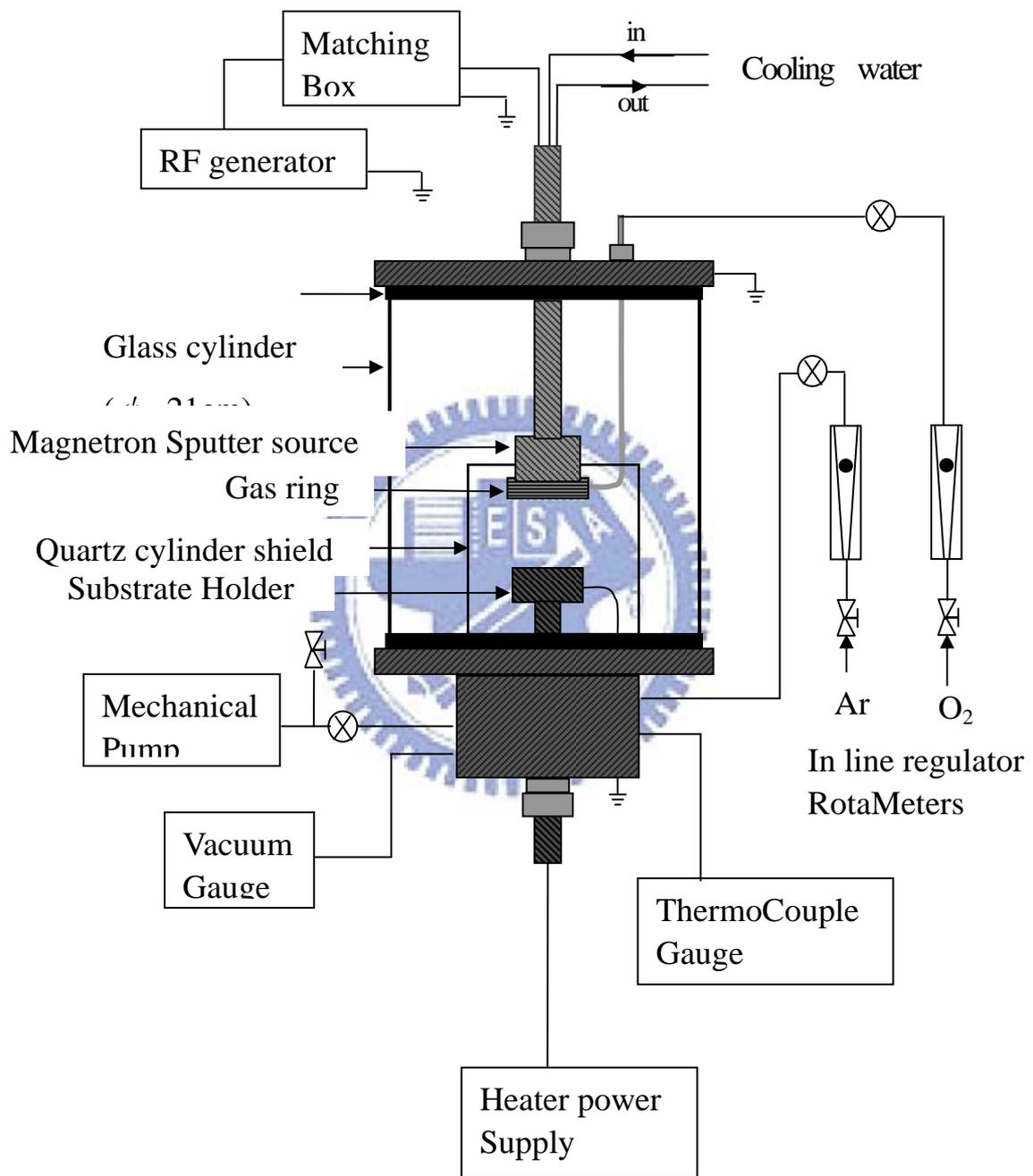
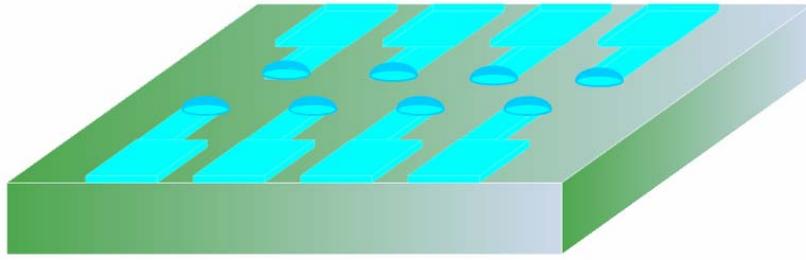
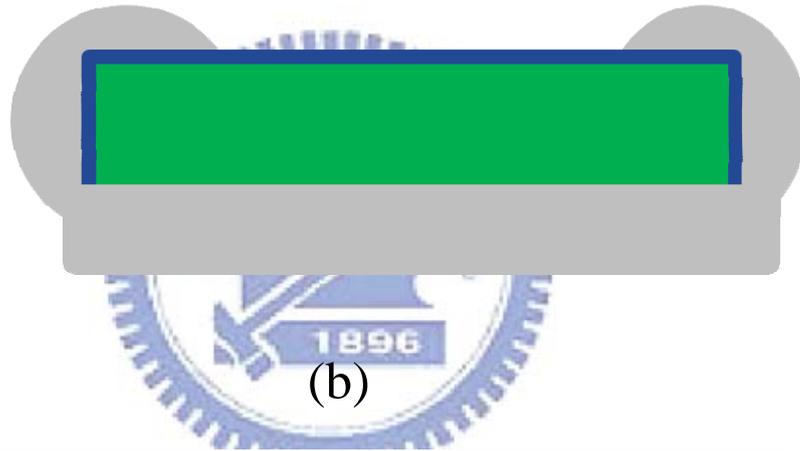


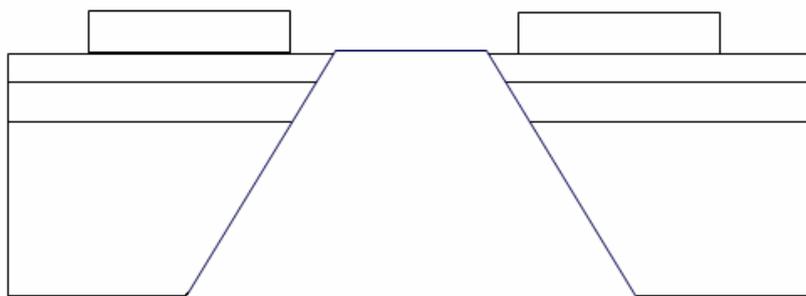
Fig. 3.3 濺渡系統.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3.4 (a) 晶方立體圖 (b)晶方包覆白蠟圖

(c)晶方經蝕刻後

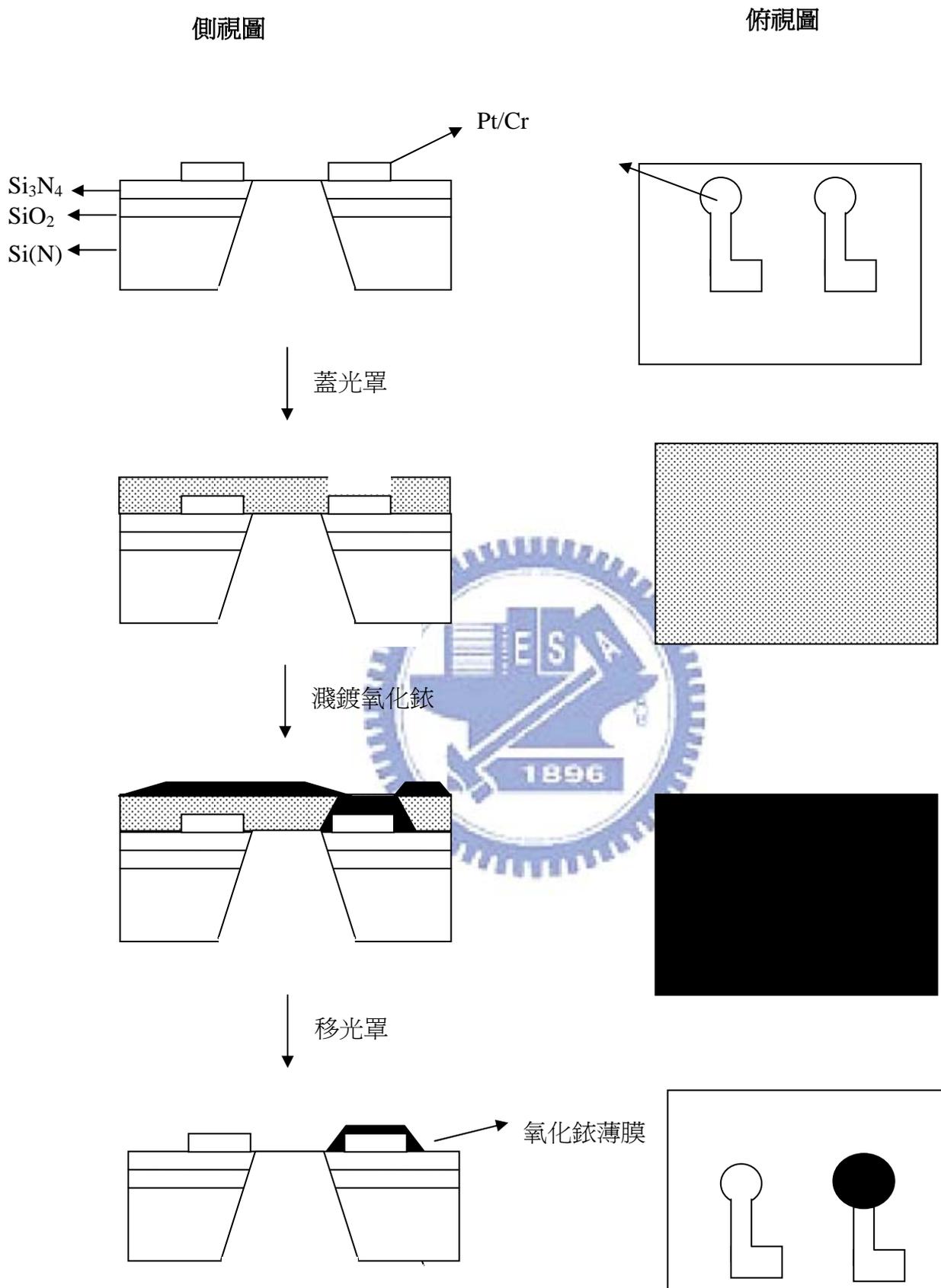
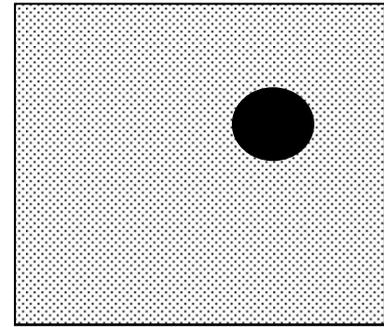
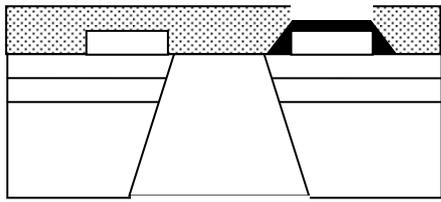
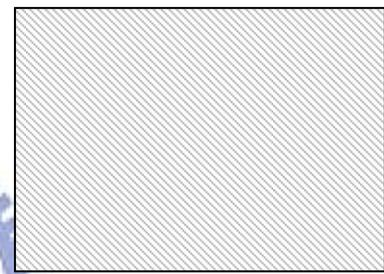
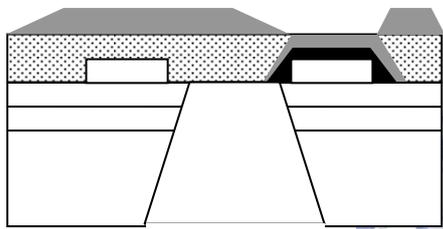


Fig. 3.5 濺鍍流程圖

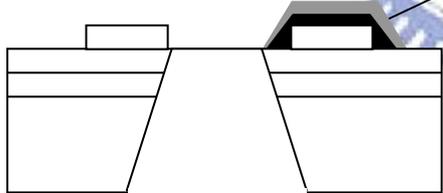
上光罩



濺鍍五氧化二鉬

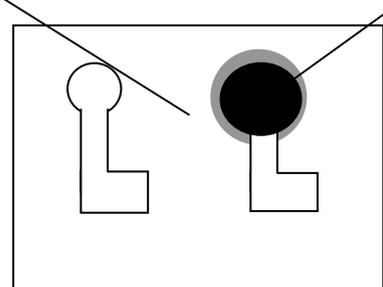


移光罩



五氧化二鉬薄膜

氧化鈦薄膜



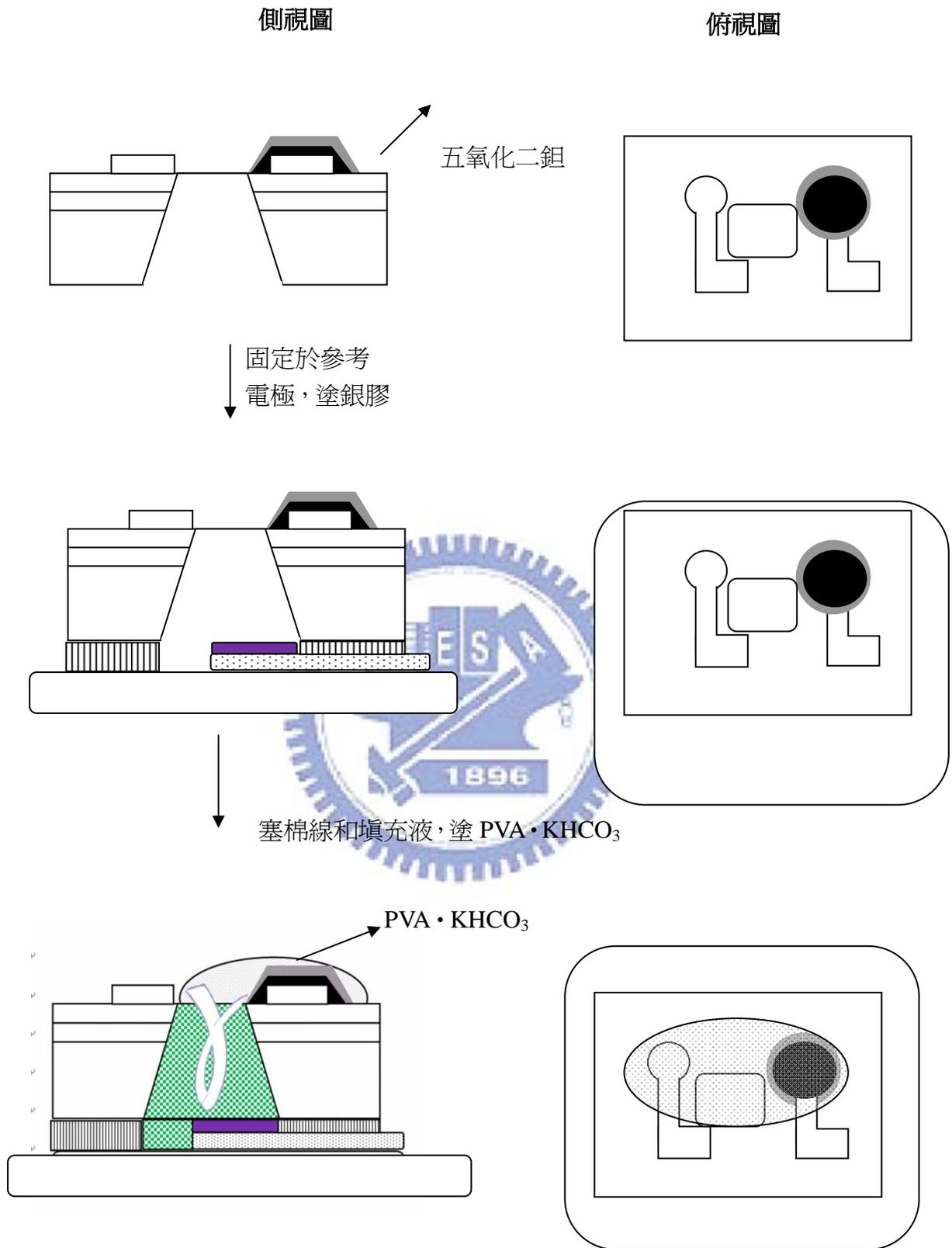


Fig.3.6 封裝流程圖

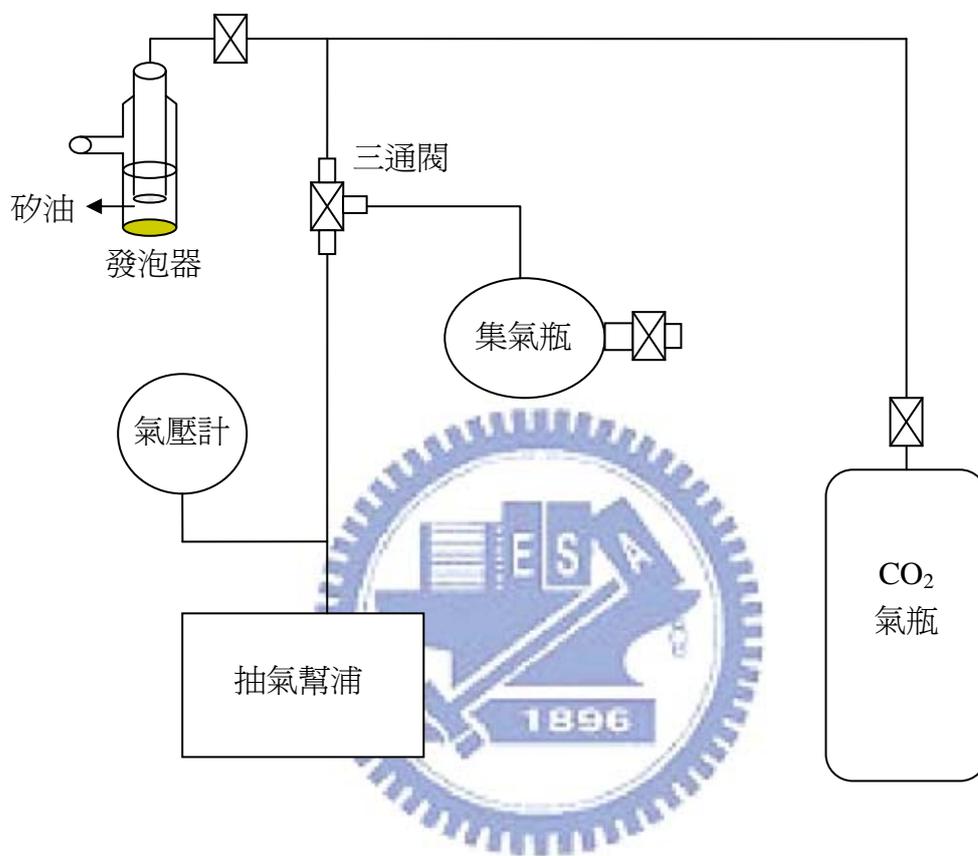


Fig. 3.8 集氣系統裝置圖

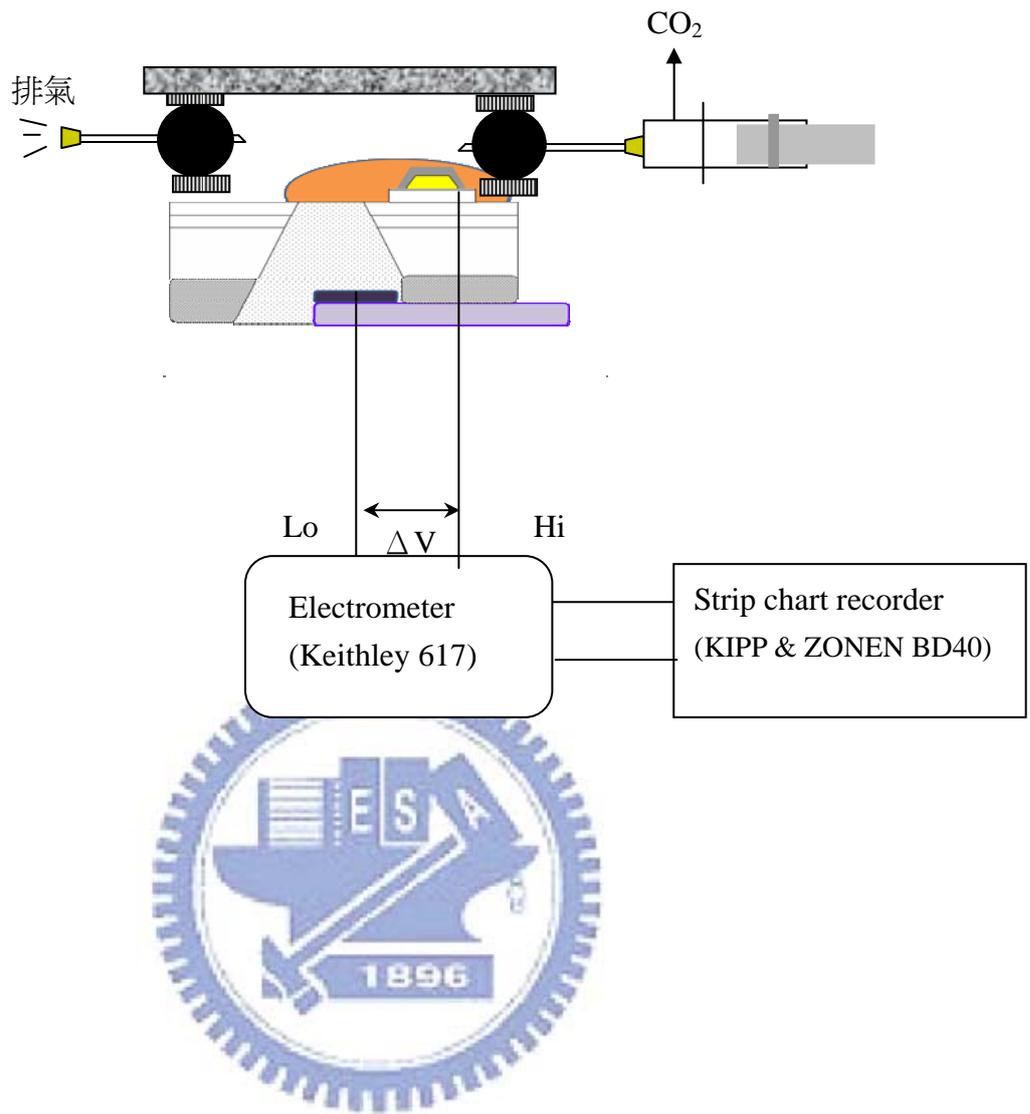


Fig.3.9 小流量二氧化碳快速注射裝置圖

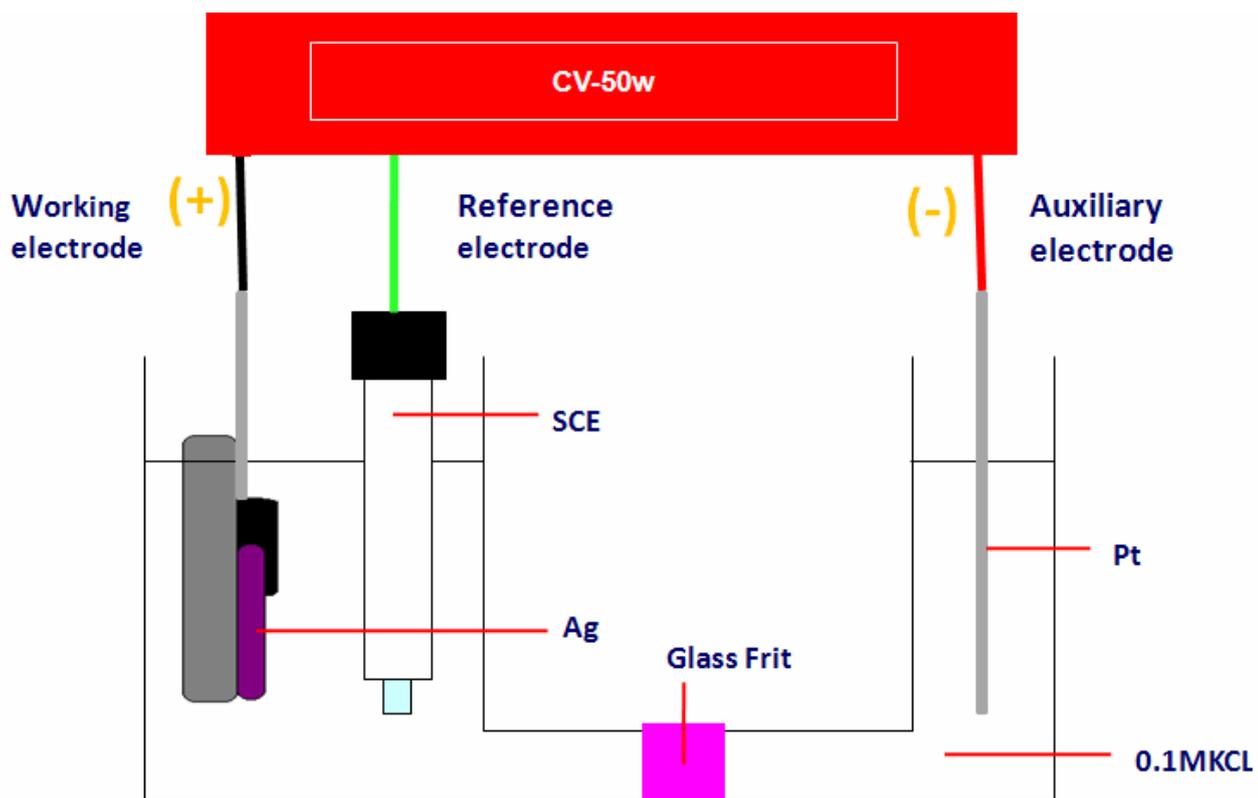
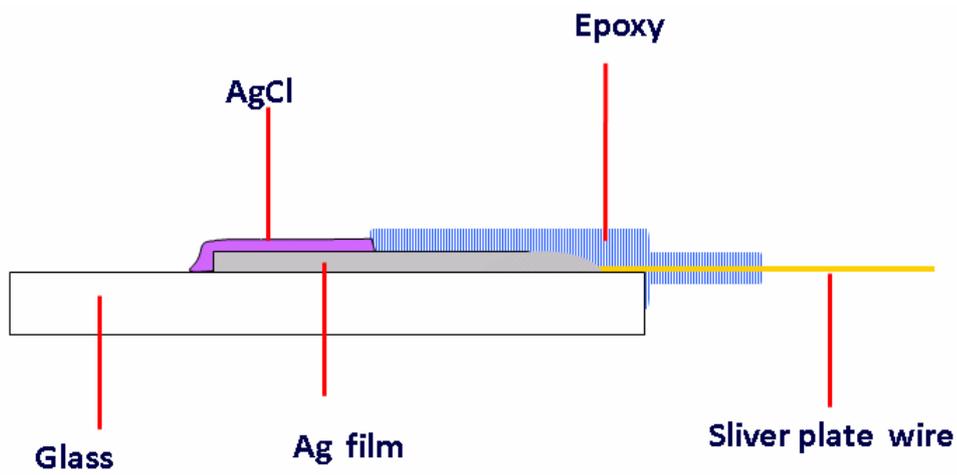
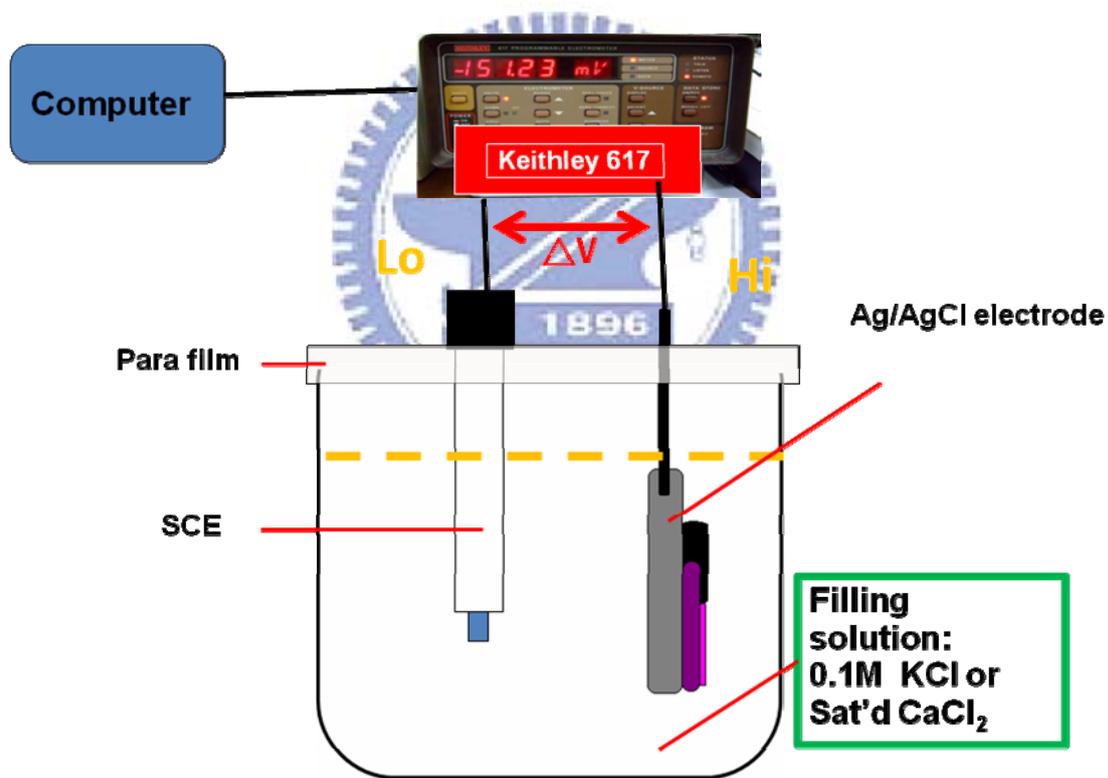


Fig. 3.10 電解法鍍氯化銀之實驗裝置圖

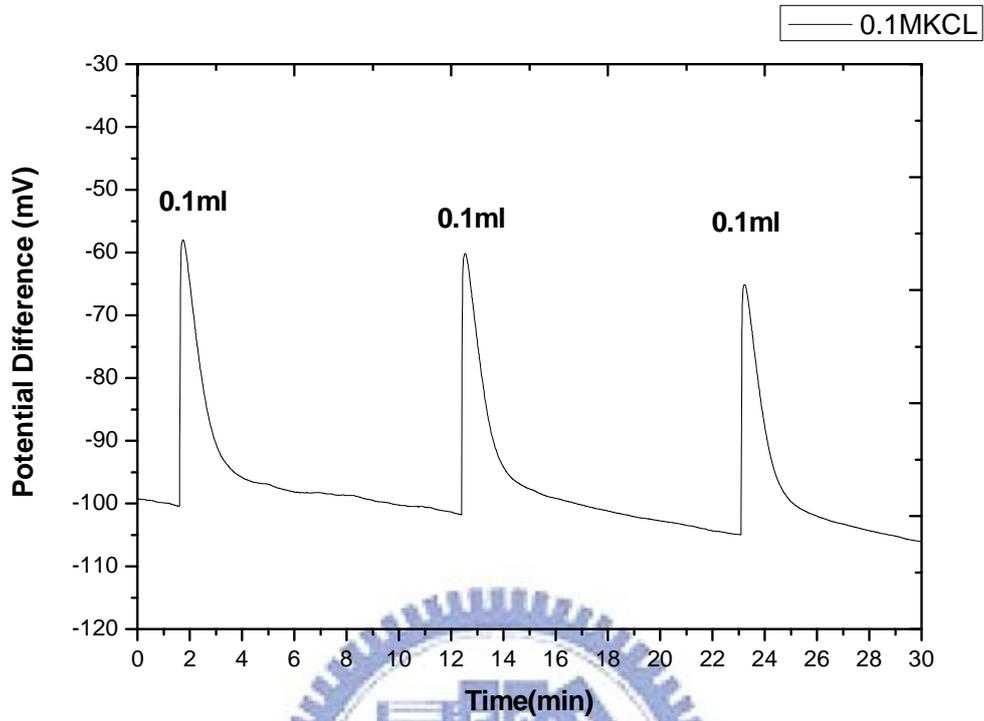


(a)



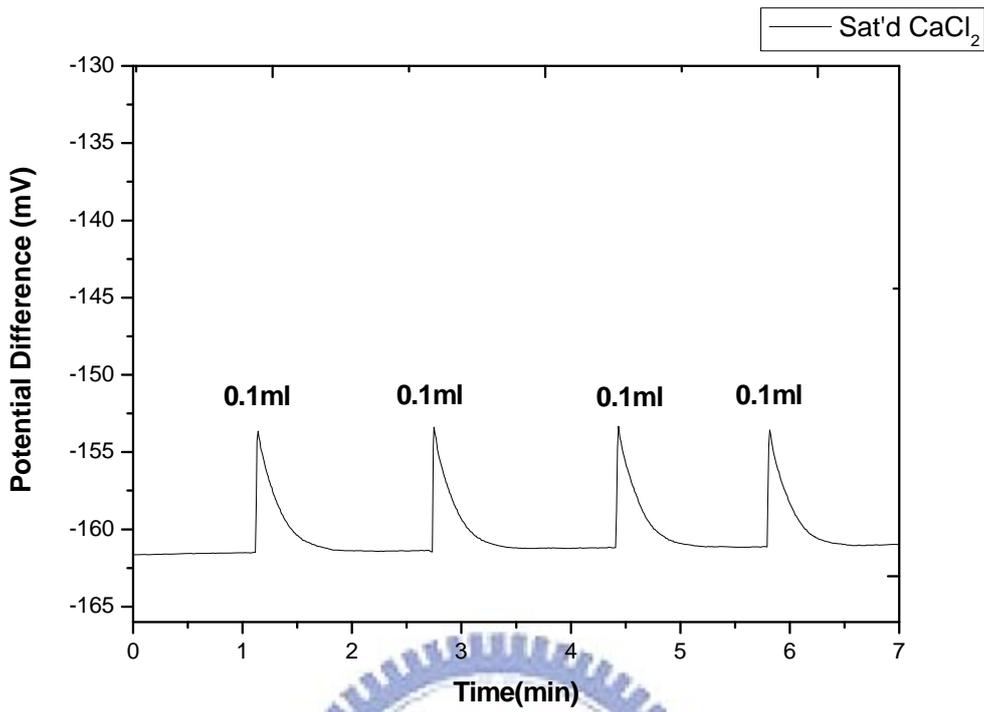
(b)

Fig. 3.11 參考電極 (a)標準裝置 (b)實驗裝置



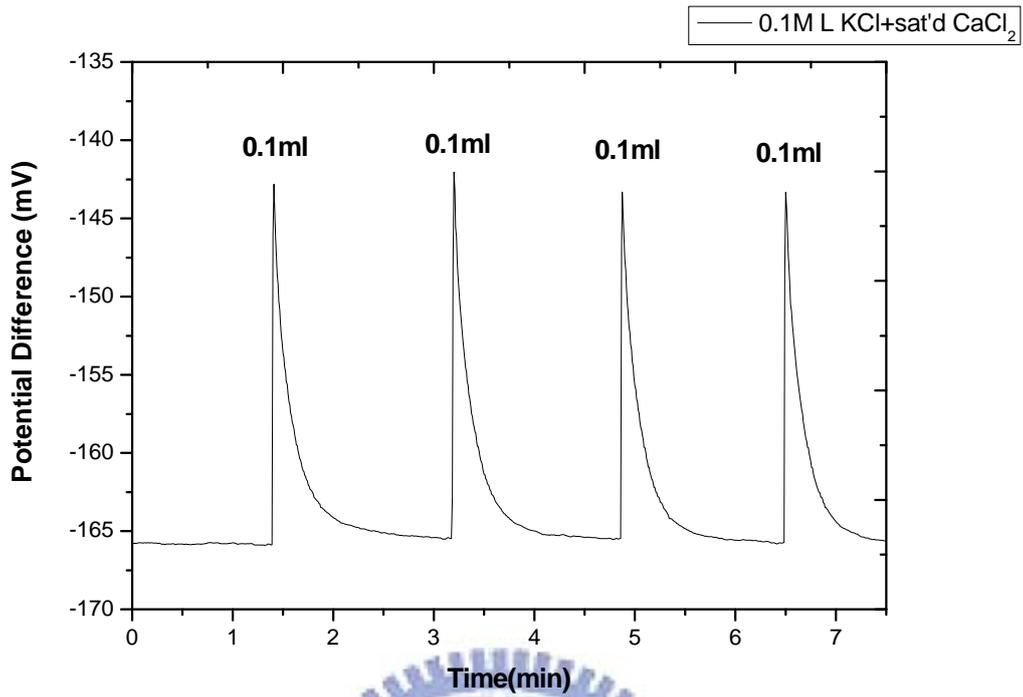
在無通水氣下，以 0.1 M 氯化鉀(KCl)為參考電極的填充液時快速注射 0.1 ml 等體積的二氧化碳的電位差對時間的關係圖。

Fig. 4.1 KCl(0.1M)填充液對等體積二氧化碳快速注射圖



在無通水氣下，以飽和氯化鈣(CaCl₂)為參考電極的填充液時快速注射 0.1 ml 等體積的二氧化碳對電位差對時間的關係圖。

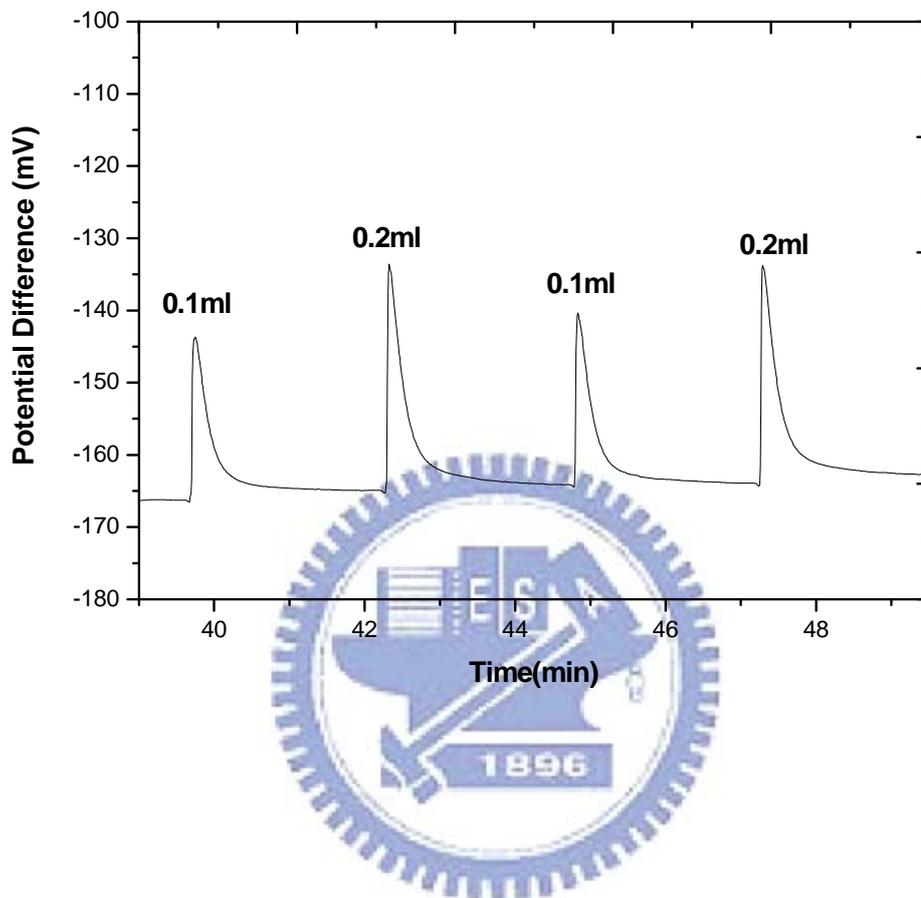
Fig. 4.2 飽和氯化鈣填充液對等體積二氧化碳快速注射圖



在無通水氣下，以 0.05 M 氯化鉀(KCl)和 2 M CaCl₂ 為參考電極的填充液時快速注射 0.1 ml 等體積的二氧化碳對電位差對時間的關係圖。

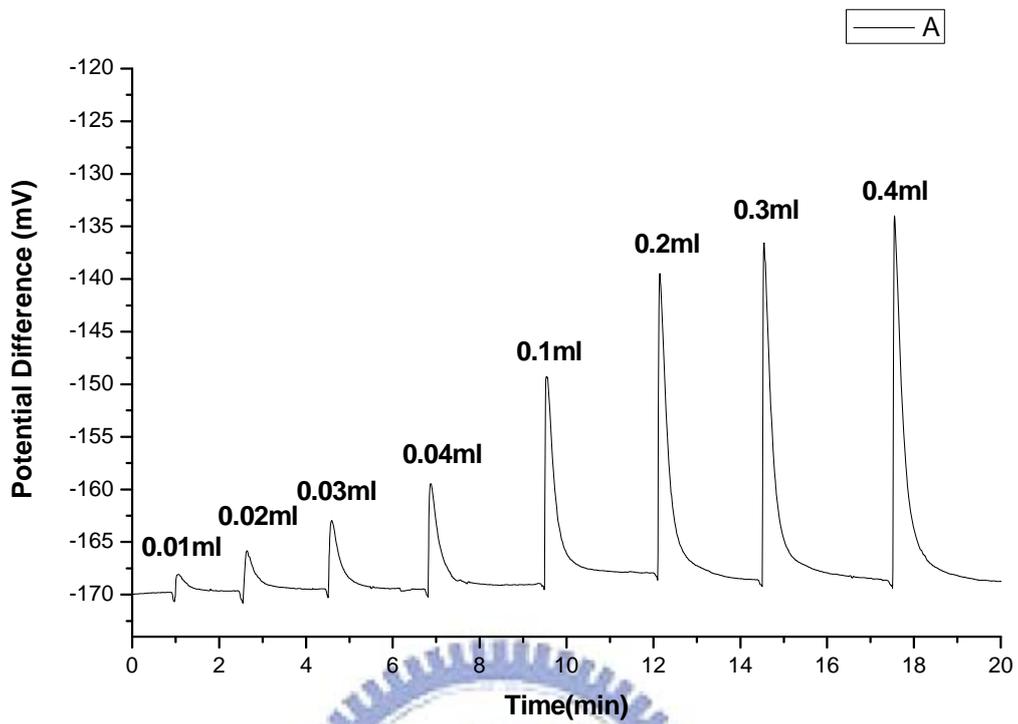


Fig. 4.3 混和填充液時等體積二氧化碳快速注射圖



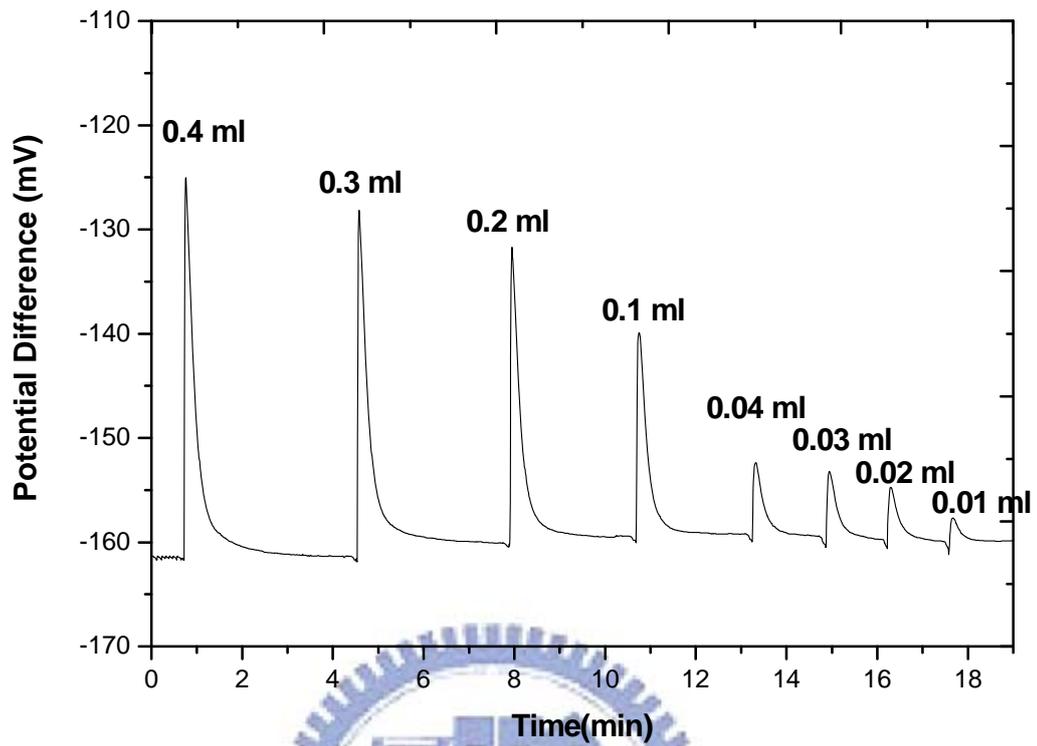
在無通水氣下，以飽和氯化鈣溶液和 0.1M 氯化鉀溶液做為參考電極的填充液時快速注射 0.1 ml、0.2ml、0.1ml、0.2ml 等不同體積的二氧化碳時的電位差對時間的關係圖。

Fig. 4.4 不同體積二氧化碳快速注射反應圖



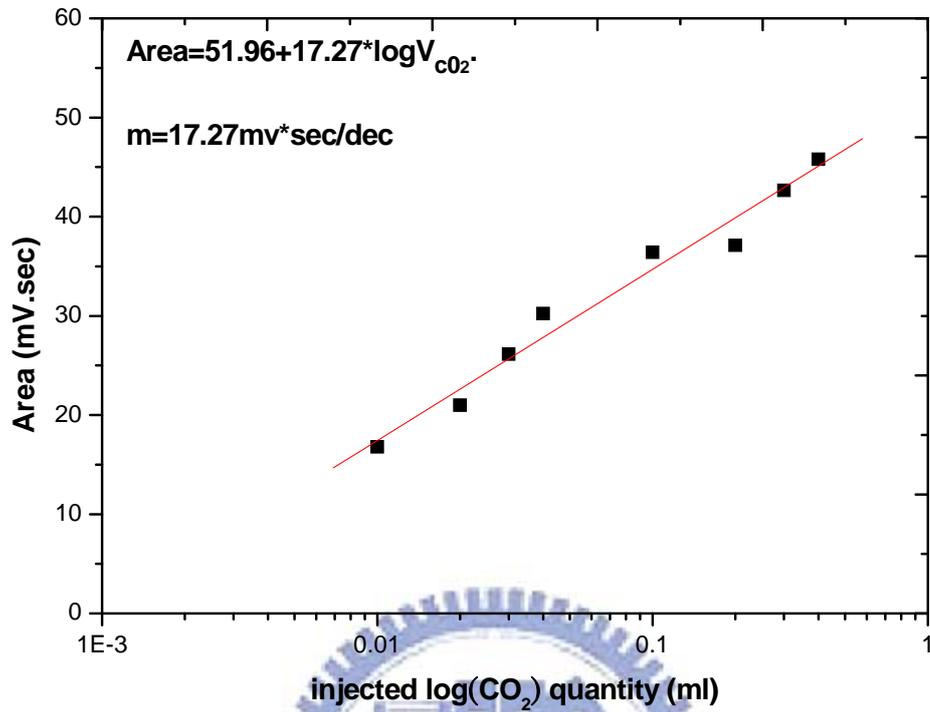
在無通水氣下，以 0.1 氯化鉀(KCl)和飽和的 CaCl₂ 為參考電極的填充液時快速注射不同體積的二氧化碳對電位差對時間的關係圖。

Fig. 4.5 不同體積二氧化碳快速注射反應圖



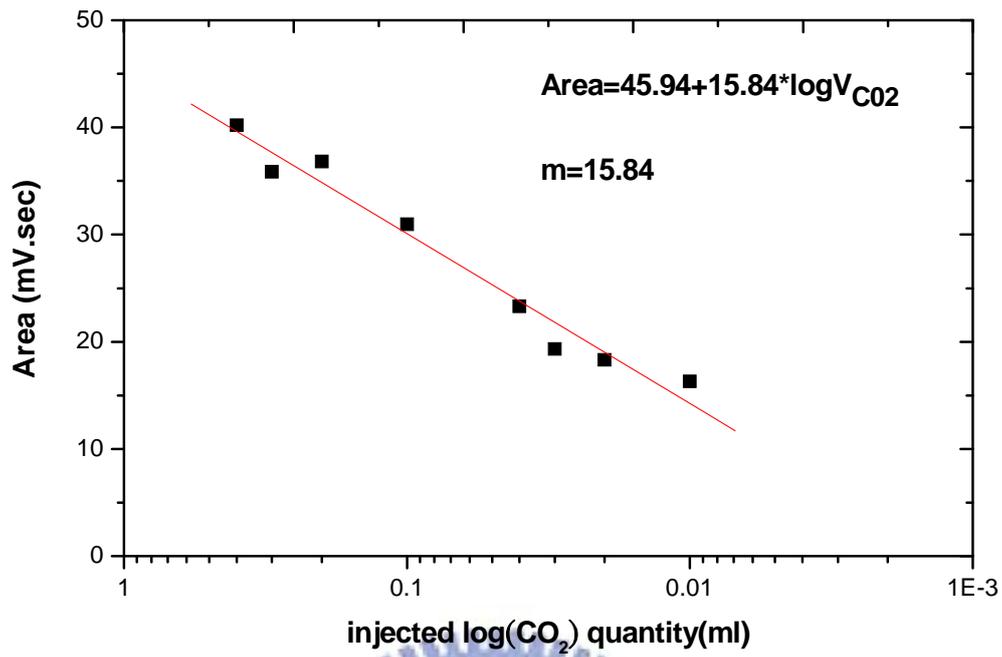
在無通水氣下，以 0.1 氯化鉀(KCl)和飽和的 CaCl₂ 為參考電極的填充液時快速注射不同體積的二氧化碳對電位差對時間的關係圖。

Fig. 4.6 不同體積二氧化碳快速注射反應圖



將 Fig. 4.5 中每一反應訊號的電位差與時間所圍面積和二氧化碳注射量取 \log_{10} 做圖，可得到近似直線的圖，斜率為 17.27mv.sec/dec。

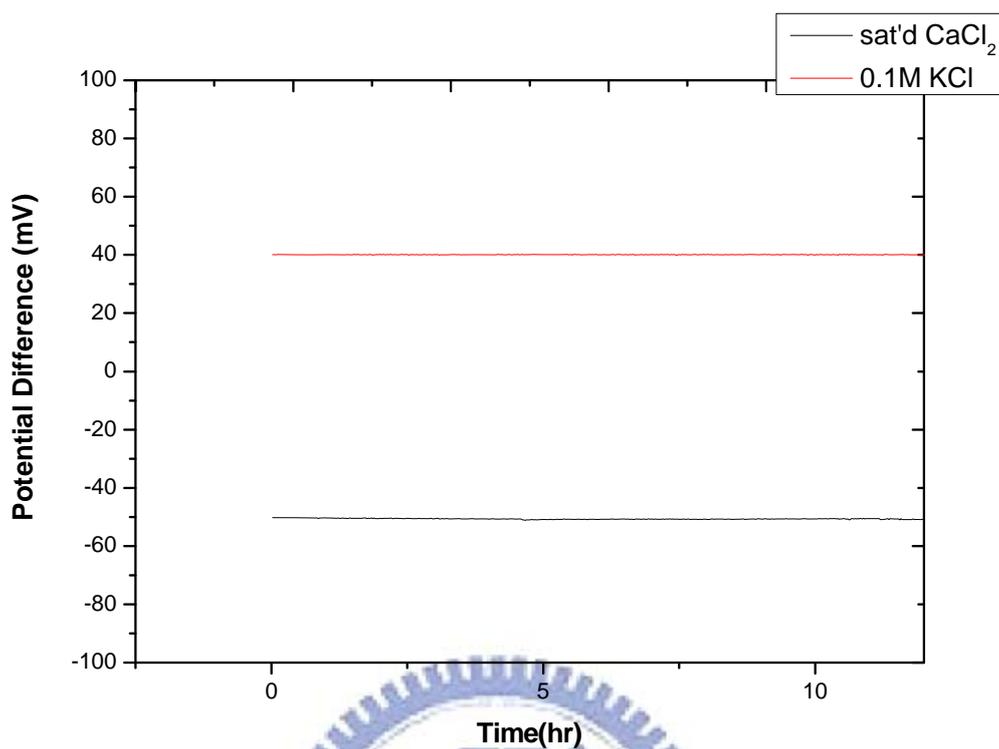
Fig. 4.7 積分面積 VS 快速注射二氧化碳體積對數圖



將 Fig. 4.6 中每一反應訊號的電位差與時間所圍面積和二氧化碳注射量取 \log_{10} 做圖，可得到近似直線的圖，斜率為 15.84mv.sec/dec。



Fig. 4.8 積分面積 VS 快速注射二氧化碳體積對數圖



此圖是以 0.1M KCl 當作銀-氯化銀和飽和 CaCl₂ 溶液當作銀-氯化銀參考電極的保存液，在 25°C 下對飽和甘汞電極的電位差，量測的時間為 12 小時。

Fig. 4.9 銀-氯化銀(0.1M KCl)和銀-氯化銀(sat'd CaCl₂)參考電極
VS 飽和甘汞電極電位差圖