

國立交通大學
電子物理研究所
碩士論文

改良型五氧化二鉭與氧化鉭薄膜
氫離子感測電極之研究

Improvement on pH-Sensing Device Constructed of
IrO₂ and Ta₂O₅ Films

研究生：陳昭廷

指導教授：趙書琦 博士

中華民國九十七年七月

改良型五氧化二鉭與氧化鈮薄膜

氫離子感測電極之研究

Improvement on pH-Sensing Device Constructed of

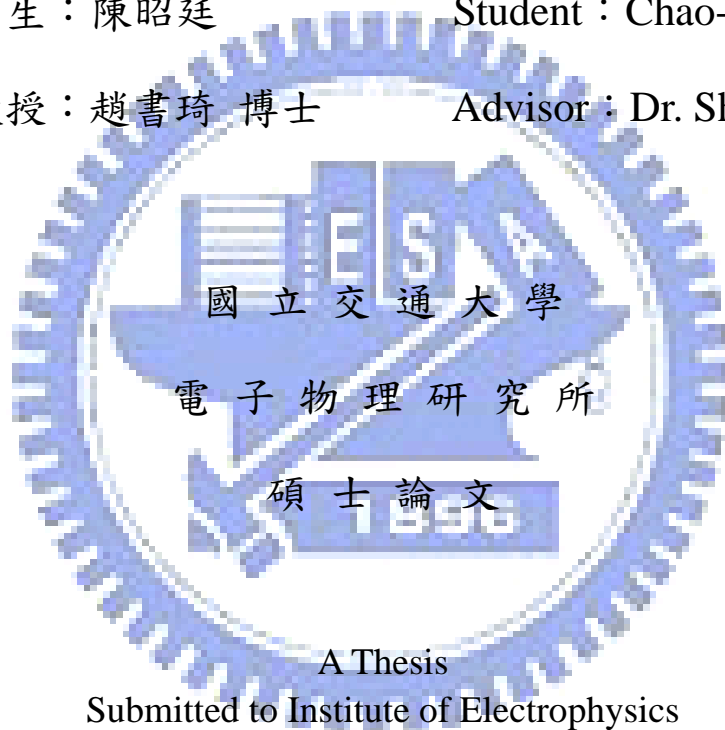
IrO_2 and Ta_2O_5 Films

研究生：陳昭廷

Student : Chao-Ting Chen

指導教授：趙書琦 博士

Advisor : Dr. Shu-Chi Chao



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

July 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

改良式五氧化二鉍與氧化銱薄膜 氫離子感測電極之研究

研究生：陳昭廷

指導教授：趙書琦 博士

國立交通大學電子物理研究所

中文摘要

離子選擇性場效電晶體 (ISFET, Ion Sensitive Field Effect Transistor) 最早由 Piet Bergveld 於 1970 年提出，為擁有離子選擇與場效電晶體元件特性的微型化學感測器，且符合 MOSFET 之製程技術而可以大量生產。

以射頻磁控濺鍍法將氧化銱薄膜鍍於白金電極上做為氫離子感測膜，並接著濺鍍一層五氧化二鉍薄膜做為離子選擇膜包覆氧化銱，所製成之氫離子感測電極對氫離子具有單一選擇性，在 pH2-12 間為線性工作區其靈敏度為 56.03mV/pH，具有良好的電位穩定性和再現性等優點，對溶液 pH 變化的平均反應時間為 20 秒，可耐酸鹼腐蝕且壽命可長達 4 個月以上。

Improvement on pH-Sensing Device Constructed of IrO₂ and Ta₂O₅ Films

Student: Chao-Ting Chen

Advisor: Dr. Shu-Chi Chao

Institute of Electrophysics
National Chiao-Tung University

Abstract

ISFET, Ion Sensitive Field Effect Transistor, was first proposed by Piet Bergveld in 1970 to have ion sensitivity and field-effect transistor components of micro-chemical sensors. The ISFET is in accordance with the process technology, MOSFET, and can be mass-produced.

Using the RF magnetron sputtering method, iridium oxide is electroplated onto the platinum electrode as a hydrogen ion sensors film. Then a thin layer of tantalum oxide film is sputtered on the electrode as an ion-selective membrane that coats the iridium oxide. This will produce a hydrogen ion sensing electrode that is selective toward hydrogen ions with linear work areas that are in between pH2 and pH12, and a sensitivity of 56.03 mV / pH. The hydrogen ion sensing electrode has advantages of good stability and reproducibility, and an average response time of 20 seconds to changes in the pH of the solution. It is resistant to acid corrosion, and has a lifetime that is at least four months.

誌謝

在我讀研究所的這兩年中，課堂以及實驗室的學習和實驗訓練過程，讓我受益良多而有所成長，首先誠摯的感謝指導教授趙書琦博士，老師在我實驗上遇到困難時，適時的指引我改進方向和提供建議，使我能更順利的完成論文，而老師對於實驗完整性的要求和嚴謹研究的態度，也使我了解學習研究與做人處事的方式。本論文的完成，也特別感謝洪天河師傅對實驗室的協助並提供我們玻璃製品上的需求，也由於洪師傅的幫忙而讓實驗室的儀器設備能有更完善的效率和保養，使實驗能順利完成。

感謝元件實驗室我的同學夢嘉、頤中和志遠，由互相討論實驗的環結和交換心得，而讓我在實驗上能有新的突破和靈感，也感謝學弟遠皇、勤裕、卿銘與仕超在各方面給予我的幫忙，有你們的支持和鼓勵，讓我可以順利完成此學位，致上我最高的敬意與感恩。

最後，我要深深感謝我的父母親和弟弟，在我遇上挫折時給予的關心與支持，因為有你們而能讓我無憂無慮的完成碩士學位，使我能期許自己能再成長。謹以此文獻給我摯愛的雙親、師長與朋友們。

目錄

頁次

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VII
第一章 緒論.....	1
第二章 原理.....	4
2.1 氧化鋇電極的反應機制.....	4
2.1-1 Nernst 方程式.....	4
2.1-2 介面電荷交換行為.....	6
2.2 五氧化二鉬-氧化鋇對氫離子感測電極的工作原理.....	9
第三章 實驗步驟.....	13
3.1 晶片製作.....	13
3.1-1 矽基板.....	13

3.1-2 白金微電極製程.....	13
3.2 濺鍍系統.....	14
3.3 以反應式濺鍍法成長五氧化二鉬薄膜.....	15
3.3-1 背景氣體壓力與成分.....	17
3.3-2 溫度對濺鍍薄膜的影響.....	18
3.3-3 濺鍍功率與靶材.....	18
3.4 元件製作.....	19
3.4-1 晶片清潔.....	19
3.4-2 濺鍍遮罩的製作.....	20
3.4-3 使用遮罩成長氧化鋁薄膜.....	21
3.4-4 使用遮罩成長五氧化二鉬薄膜.....	22
3.4-5 氫離子感測器的製作.....	23
3.5 實驗裝置的架構.....	24
3.5-1 氫離子感測元件電化學系統.....	24
3.5-2 液態中氫離子感測電極穩定性的實驗.....	25
3.5-3 感測元件電位的再現性.....	26
3.5-4 感測元件電位的線性工作區.....	26
3.5-5 感測元件電位的結構對量測時間之影響.....	27

3.5-6 氫離子感測元件的儲存壽命.....	27
3.5-7 氫離子感測元件所需的平衡時間.....	28
3.5-7 氫離子感測元件對 pH 變化的反應時間.....	29
第四章 結果與討論.....	31
4.1 五氧化二鉬薄膜對元件電位的影響.....	31
4.2 氫離子感測元件的電位再現性.....	32
4.3 氫離子感測元件的線性工作區.....	34
4.4 氫離子感測元件的結構對量測時間之影響.....	36
4.5 氫離子感測元件的儲存壽命.....	37
4.6 氫離子感測元件所需的平衡時間.....	38
4.7 氫離子感測元件對 pH 變化的反應時間.....	40
第五章 總結.....	42
第六章 未來展望.....	44
參考文獻.....	46
圖表.....	49

圖目錄

頁次

Fig. 2-1 介面間離子交換示意圖.....	49
Fig. 2-2 氫離子感測電極工作原理.....	49
Fig. 2-3 氫離子感測電極剖面圖.....	50
Fig. 3-1 晶片佈局.....	50
Fig. 3-2 濺鍍系統裝置圖.....	51
Fig. 3-3 氧化銦濺鍍系統.....	52
Fig. 3-4 五氧化二鉭濺鍍系統.....	52
Fig. 3-5 使用不鏽鋼光罩濺鍍氧化銦薄膜(a)清洗過的晶片.....	53
Fig. 3-5 使用不鏽鋼光罩濺鍍氧化銦薄膜(b)將 0.5mm 圓形孔徑 光罩對準方形大面積電極.....	53
Fig. 3-5 使用不鏽鋼光罩濺鍍氧化銦薄膜(c)放入氧化銦濺鍍系統.....	53
Fig. 3-5 使用不鏽鋼光罩濺鍍氧化銦薄膜(d)氧化銦薄膜.....	53
Fig. 3-6 使用不鏽鋼光罩濺鍍五氧化二鉭薄膜(a)附有氧化銦薄 膜的晶片.....	54
Fig. 3-6 使用不鏽鋼光罩濺鍍五氧化二鉭薄膜(b)將光罩遮住電 極接點端的圓形電極.....	54
Fig. 3-6 濺鍍五氧化二鉭薄膜(c)放入五氧化二鉭濺鍍系統.....	54

Fig. 3-6 濺鍍五氧化二鉬薄膜(d)五氧化二鉬薄膜.....	54
Fig. 3-7 氫離子感測電極製作流程(a)用砂紙將銅線表面氧化銅磨除..	55
Fig. 3-7 氫離子感測電極製作流程(b)在背面塗上一層 Epoxy.....	55
Fig. 3-7 氫離子感測電極製作流程(c)將 Ta ₂ O ₅ /IrO ₂ /Pt 晶片黏附 在銅線基板上.....	56
Fig. 3-7 氫離子感測電極製作流程(d)搭上銀線，使銅線基板 與晶片電極導通.....	56
Fig. 3-7 氫離子感測電極製作流程(e)套上玻璃管，使用 Epoxy 將整個元件封裝，只外露感測電極.....	57
Fig. 3-8 測量氫離子感測器電位實驗裝置.....	57
Fig. 3-9 氫離子感測器電位和 pH 值關係實驗裝置.....	58
Fig. 3-10 氫離子感測器電位對 pH 值反應關係實驗裝置.....	58
Fig. 4-1 無覆蓋五氧化二鉬的氧化銦氫離子感測電極.....	59
Fig. 4-2 有覆蓋五氧化二鉬的氧化銦氫離子感測電極.....	59
Fig. 4-2(1-a) 電位再現性實驗結果，第一天酸性溶液.....	60
Fig. 4-2(1-b) 電位再現性實驗結果，第一天中性溶液.....	60
Fig. 4-2(2-a) 電位再現性實驗結果，第二天酸性溶液.....	61
Fig. 4-2(2-b) 電位再現性實驗結果，第二天中性溶液.....	61

Fig. 4-2(3-a) 電位再現性實驗結果，第三天酸性溶液.....	62
Fig. 4-2(3-b) 電位再現性實驗結果，第三天中性溶液.....	62
Fig. 4-2(4-a) 電位再現性實驗結果，第四天酸性溶液.....	63
Fig. 4-2(4-b) 電位再現性實驗結果，第四天中性溶液.....	63
Fig. 4-2(5) 星期一至星期四，元件電位.....	64
Fig. 4-3(a) 元件在 pH=2 至 12 的溶液中電位.....	64
Fig. 4-3(b) 電位對 pH 值關係為斜率-56.30mV/pH.....	65
Fig. 4-4(1) 具有邊界固定的新結構.....	65
Fig. 4-4(2) 舊結構元件薄膜損壞剝落.....	66
Fig. 4-4(3) 薄膜陡峭面的成因.....	66
Fig. 4-4(a) 無邊界固定的元件其薄膜易剝落.....	67
Fig. 4-4(b) 使用邊界固定的元件其薄膜不會剝落.....	67
Fig. 4-5(1) pH 感測電極以真空存放六十天的電位.....	68
Fig. 4-5(2) pH 感測電極以空氣存放六十天的電位.....	68
Fig. 4-6 丘狀 Ta ₂ O ₅ 與均勻 Ta ₂ O ₅ 各達平衡態的時間.....	69
Fig. 4-7(a) 背景溶液 pH=7 下注入酸性溶液(pH=4)	69
Fig. 4-7(b) 背景溶液 pH=7 下注入鹼性溶液(pH=10)	70
Fig. 4-7(c) 元件的 90% 峰值反應時間.....	70

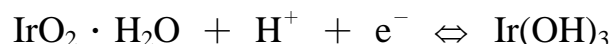
第一章 緒論

離子感測場效電晶體(Ion-Sensitive FieldEffect Transistor, ISFET)是一種電化學與微機電相結合之元件，具有與傳統電極所沒有之優點，例如：可微小化以進行微量量測、可以與 MOSFET 製成相容，達到大量生產等，但是以 ISFET 製作的氫離子感測電極在微型化有很多問題待解決，主要問題在於生命期短，穩定性差，易受溫度和光照的干擾[1-2]。因此為改進 ISFET 的缺點，本論文的重點並著重於討論現有的氫離子感測電極的結構與製程再加以改良。

氫離子感測電極所需具備的功能為在任何一待測溶液中都能測出該溶液的 pH 值，並在該溶液中能保持穩定的電位。氫離子感測電極有許多不同種類，一種市售常見的是以一支玻璃管其底部裝上一層對於 pH 敏感的玻璃球膜，管內填充有一定濃度的緩衝溶液，再加上銀/氯化銀參考電極製成的 pH 玻璃電極，其缺點是需在液態下保存，玻璃球膜脆弱容易損毀，長時間量測電位容易飄移，並且每次使用感測電極前需校正。因此，相較於液態電極的缺點，為了能解決內部電解液所造成的問題，以及能維持一固定的介面電位差，發展一種新的固態氫離子感測電極[3-8]。

本論文中我們選用氧化鋇作為固態氫離子感測電極的材料，氧

化銱 (IrO_2) 屬於貴重金屬氧化物，具有抵抗待測溶液侵蝕的能力，由 Nernst 方程式和氧化銱的氧化還原平衡態，則我們可知氧化銱薄膜電位與溶液中氫離子濃度的關係，氧化銱在酸性溶液中的感應化學方程式為：



在溫度不變的條件下，我們藉由 KEITHLEY 617 測量出五氧化二鉭-氧化銱氫離子感測電極相對於 SCE 參考電極的開路電位（高阻抗迴路）的差電位，其電位值具有可靠的穩定性，獨特性。對接觸溶液的 pH 值的反應大約在 $-59\text{mV}/\text{pH}$ 之間[9]，此氧化銱對氫離子的化學反應即可作為我們的酸鹼度感測器。以此原理而製做的酸鹼感測器有許多成果[9-13]。根據本實驗室學長的研究結果，氧化銱在不同的 pH 環境中，所呈現出的開路電位相對於 SCE 與 pH 值的關係結果在 pH 值 2.01 到 13.01 之間，當氫離子濃度改變時，氧化銱的開路電位對溶液的 pH 值存在著穩定的線性關係。

然而，根據實驗室學長的研究結果[14]，氧化銱氫離子感測電極仍然有一個缺點，即感測電極裡不完全氧化的氧化銱 (IrO_{2-x}) 在溶液或空氣中且含有氧氣的環境下， IrO_{2-x} 將會與氧氣發生氧化反應，將會破壞原本氧化銱的氧化還原平衡狀態，改變電極的本質使其相對於 SCE 的電位差產生額外變化，則以氧化銱製作成微電極的穩

定性將受到影響。為了改進此缺點，我們找出一層能隔絕氧化銦和氧氣的接觸，並依然保持氧化銦能與溶液中的氫離子反應的非晶態薄膜，將其覆蓋在氧化銦薄膜上，這層薄膜就是五氧化二鉭 (Ta_2O_5)。

五氧化二鉭 (Ta_2O_5) 屬於一種介電常數非常高的絕緣陶瓷材料，能抵抗酸鹼的侵蝕，具有離子選擇的特性，可讓氫離子通過又隔絕溶液或空氣中氧離子的干擾，所以有五氧化二鉭覆蓋的氧化銦薄膜，可以自由的與溶液中穿過五氧化二鉭薄膜的氫離子進行交換，同時又不會與氧氣產生氧化還原反應。如此我們就能在含有氧氣的溶液中依然量測出穩定且正確的 pH 值。

覆蓋上五氧化二鉭的氫離子感測電極可以在常溫、常壓下維持穩定的電位，能抗侵蝕（耐酸與耐鹼），經實驗室學長的研究結果 [15]，可知道要如何保持元件穩定的薄膜結構，而本論文的研究方向就是繼續改良元件，使氫離子感測電極的反應速度與元件壽命能再獲得提升。

本論文共分五章。在第二章中，我們將討論薄膜的濺鍍與性質，詳述氫離子感測電極的工作原理。在第三章中，將介紹實驗裝置與實驗方法與步驟。在第四章中，將分析實驗結果並討論。第五章為總結。第六章為未來展望。

第二章 原理

2.1 氧化銨電極的反應機制

2.1-1 Nernst 方程式

對於電極的化學反應而言，可用動力學模型中一個熱力學方程式來探討其平衡狀態的行為及限制。其平衡狀態由 Nernst 方程式所描述。Nernst 方程式描述電極電位和反應物濃度之間的關係，對於一般的氧化還原反應式[16]：



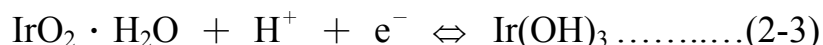
O 表示物質的氧化態，R 表示物質的還原態。

其 Nernst 方程式為：

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R}{C_O} \dots\dots\dots (2-2)$$

C_O 和 C_R 分別為物質氧化態和還原態的濃度， E_0 為電位常數。

對於濺鍍氧化銨在酸性溶液中的氧化還原反應式[17-19]



其 Nernst 方程式為：

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ir}(\text{OH})_3]}{[\text{H}^+][\text{IrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]} \dots\dots\dots (2-4)$$

其中， $\text{IrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{Ir}(\text{OH})_3$ 皆為固態物質，若不與其它的氧化還原物質接觸，其濃度不會改變，並且我們在其上加入一層保護層(五氧化二鉭)，則會使氧化鉭表面鈍化而不會有活性，所以 $\text{IrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{Ir}(\text{OH})_3$ 比例將不再改變，因此將(2-4)式改成：

$$E = E' + \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] \dots\dots\dots(2-5)$$

$$\text{其中 } E' = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ir}(\text{OH})_3]}{[\text{IrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = \text{constant}$$

$$R = 8.3147\text{J/Kmole}; T = 298\text{K}; F = 96485.3399\text{coul/mol}$$

將 R、T 與 F 等常數帶入(2-5)，可得：

$$\begin{aligned} \Delta E = E - E' &= \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] = \frac{2.32RT}{F} \log[\text{H}^+] \\ &= -\frac{2.32RT}{F} \text{pH} = -0.05905\text{pH} \dots\dots\dots(2-6) \end{aligned}$$

將 E 對 pH 微分：

$$\frac{dE}{dpH} = -59.05(\text{mV}) \dots\dots\dots(2-7)$$

(2-6)式描述在平衡態時，氧化鉭電位與氫離子之間的關係；而(2-7)式顯示了氧化鉭電位與 pH 值線性關係，其斜率為-59.05mV，即 pH 值每增加 1，氧化鉭電位下降 59.05mV。

(2-7)式考慮溫度是固定的情況，氫離子感測電極會受外界環境溫度的變化，影響其 pH 對電位的檢測，若在變溫的環境下，其 Nernst 方程式為：

$$\frac{dE}{dT \cdot dpH} = -0.198(\text{mV/K}) \dots\dots(2-8)$$

(2-8)式顯示了氧化銻電位與 pH 值和溫度三者的線性關係。即氧化銻電位與 pH 的關係為 -59.05 mV/pH ，而溫度每下降 5°C 時氧化銻電位會再下降 1 mV/pH 。

2.1-2 介面電荷交換行為

根據動力學理論，電流 (i) 和介面電位差 (ΔV) 關係如下：

$$i = a' e^{\Delta V/b'} \dots\dots(2-9)$$

現在我們考慮(2-1)式的反應，對於順向反應過程，其反應速率 (v_f) 正比於介面上物質氧化態的濃度，假設在時間 t ，距離介面 x 處濃度為 $C_0(x,t)$ ，故在介面上的濃度為 $C_0(0,t)$ 。由於 v_f 和 $C_0(0,t)$ 的比例常數為 k_f (速率常數)

$$v_f = k_f C_0(0,t) = \frac{i_c}{nFA} \dots\dots(2-10)$$

其中 i_c 是陰極電流， A 是 Frequency Factor。

對於逆反應而言：

$$v_b = k_b C_R(0,t) = \frac{i_a}{nFA} \dots\dots(2-11)$$

其中 i_a 是陽極電流。

因此反應淨速率

$$v_{\text{net}} = v_f - v_b = k_f C_0(0,t) - k_b C_R(0,t) = \frac{i}{nFA} \dots\dots(2-12)$$

對於一個電極的反應， k_f 和 k_b 與介面電位差 ΔV 的關係如下[20]：

$$k_f = k^0 e^{-nF\alpha\Delta V/RT} \dots\dots(2-13)$$

$$k_b = k^0 e^{nF(1-\alpha)\Delta V/RT} \dots\dots(2-14)$$

其中 k^0 為標準速率常數， α 為遷移係數（介於 0 與 1 之間）。

將(2-13)式和(2-14)式帶入(2-12)式，

$$i = nFA \{ k^0 e^{-nF\alpha\Delta V/RT} C_0(0,t) - k^0 e^{nF(1-\alpha)\Delta V/RT} C_R(0,t) \} \dots\dots(2-15)$$

(2-15)式為電動力學上 Butler-Volmer 方程式。

Butler-Volmer 方程式決定介面電荷遷移的動力論[16-20]，最初是用來描述電子通過一真空狀態的交互行為。現可應用在電極上薄膜與液體介面的探討[21]，離子在介面交互行為，如 Fig. 2-1 所示，

Butler-Volmer 一般式為：

$$i_j = n_j F k_j^{\rightarrow} [X_j] \exp\left(\frac{n_j F \beta \Delta V}{RT}\right) - n_j F k_j^{\leftarrow} [X_j] \exp\left(\frac{-n_j F (1-\beta) \Delta V}{RT}\right) \dots\dots(2-16)$$

其中 i_j = 介面靜電流

k_j^{\rightarrow} = 順向離子通量速率常數

k_j^{\leftarrow} = 逆向離子通量速率常數

n_j = 第 j 個離子所帶的電荷

β = 對稱係數 ($0 \leq \beta \leq 1$)

$\Delta V =$ 介面電位差

$F =$ 法拉第常數

$[X_j] =$ 薄膜介面中離子的濃度

$[X_j] =$ 液態介面中離子的濃度

若在系統中有 m 個離子，則通過介面總電流為：

$$I_{\text{total}} = \sum_{j=1}^m i_j \dots\dots (2-17)$$

本論文，順向和逆向電流完全起因於氫離子，而開路電位差（Open Circuit Potential）的定義為，在 $I_{\text{total}} = 0$ 的電位差，因為系統只有一個離子，所以開路電位差即為平衡的電位，且逆向電流和順向電流相等。故氫離子便決定了介面電位差，忽略其他電流的影響，Nernst 方程式可由(2-16)和(2-17) 式推得 ΔV 。

$$\Delta V = V_0 + \frac{RT}{n_j F} \ln \frac{[X_j]}{[X_j]} \dots\dots (2-18)$$

其中

$$V_0 = \frac{RT}{n_j F} \ln \frac{k_j^{\leftarrow}}{k_j^{\rightarrow}} \dots\dots (2-19)$$

(2-18) 式描述氫離子在平衡態時，所造成的介面電位差與氫離子在兩平衡態中的關係，當氫離子在兩介面的濃度比例相等時，我們可以得到固定的電位差。

2.2 五氧化二鉭-氧化銱對氫離子感測電極的工作原理

我們在白金電極上鍍氧化銱薄膜，再鍍上一層五氧化二鉭薄膜。

此感測電極的工作原理如 Fig. 2-2 所示，構造圖如 Fig. 2-3 所示。

1. 氧化銱薄膜：

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又有低阻抗跟較快的氧化還原能力，因此可以用在 pH 電極的感應層上。本實驗是以非晶態氧化銱薄膜為主，若是以低功率（約 30 W ~ 100 W 之間）、低基板溫度（略高於室溫）的條件下濺鍍時，所濺鍍出來的氧化銱屬於非晶態（amorphous）的薄膜；若是濺鍍時基板溫度加熱超過 100°C 以上，薄膜就會開始出現結晶態。氧化銱具有微通道跟夾層水分子等結構的氧化物，在離子移出跟注入薄膜上面的有較快的擴散速率。即擁有離子與電子導体的雙注入特性，遵守 (2-3) 式的氧化還原反應式，改變自身費米能階（Fermi Level）造成電位改變，因此可以測得待測溶液中氫離子濃度，反推得 pH 值。

氧化銱薄膜在液體、空氣中或未完全氧化的情況下，容易跟氧氣發生氧化反應，使得感測元件的電位不固定，因此我們選擇五氧化二鉭當作保護層（Encapsulation）覆蓋在氧化銱薄膜上，五氧化二鉭薄膜不僅可以隔絕氧氣對氧化銱的反應而且不影響氧化銱對氫離子

濃度的感測。

2. 五氧化二鉭薄膜：

五氧化二鉭薄膜，為一種絕緣的陶瓷材料，具有良好的介電性質以及抗酸鹼腐蝕性。因其介電性質的穩定性，且沒有鐵電材料的揮發污染問題，而一直是受到高度重視的材料之一。在常溫下所濺鍍出來的五氧化二鉭薄膜是非晶態，在基板溫度高於 500°C 時則轉變為多晶態，在較高溫度下濺鍍出來的薄膜，其含氧量也會降低。當 Ar/O_2 的比例越高時，五氧化二鉭的濺鍍沈積速率就越快，薄膜的反射率就會增加，金屬性變強，但如此薄膜的酸鹼感測特性就會變差。

五氧化二鉭為離子導體，對氫離子具有單一選擇性，即溶液中只有氫離子可以通過 Ta_2O_5 薄膜，當氧氣接觸元件時會先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。因此就如同被抵擋在五氧化二鉭層外，便不能與氧化鉍薄膜發生反應而改變其電位。所以五氧化二鉭可以隔絕空氣中或是溶液中的氧氣，只讓氫離子與氧化鉍反應。

3.白金電極：

白金是貴重金屬導體，不易受外界環境物質影響，發生化學反應，所以非常適合當電子的傳導電極，故白金電極是對 $\text{IrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 提供電子的傳輸。

對於一個理想的氫離子感測器，應具備三點特質：

1.感測器與參考電極的電位差具有穩定性：

由於氧化銱薄膜在液體中平衡態的行為，其電位對反應濃度的關係是由 Nernst 方程式所描述，根據(2-6) 式，可清楚知道氧化銱對待測溶液 pH 值變化成一穩定的線性關係，在室溫 298K 下，其斜率為 -59.05mV/pH ，因此可知道當 pH 值固定時，氧化銱具有一固定的電位。

2.電位需具有再現性：

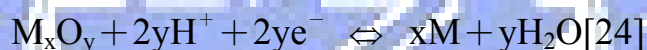
氧化銱在濺鍍後，其組成成分並非完全為氧化態 (Ir^{4+})，價數位於三價與四價間，即 $\text{IrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ir}(\text{OH})_3$ ，此組成比例決定費米能階的位置，即氧化銱的電位值。

將五氧化二銱完全覆蓋於氧化銱薄膜上，氧化銱便不會和空氣接

觸，並會被五氧化二鉍薄膜所鈍化（passivation）而使表面的氧化鉍失去活性，此效果能隔離氧氣也能使氧化鉍的氧化態/還原態固定在濺鍍完成的初始狀態，費米能階的位置便不受影響。對氫離子作用而改變氫離子感測電極電位的情況下，感測器對相同 pH 值待測溶液，因元件上氧化鉍費米能階和環境溫度皆固定，電位應該具有再現性且不隨時間變化。

3.材料不受化學溶液的侵蝕：

一般金屬氧化物，皆可進行如下的反應



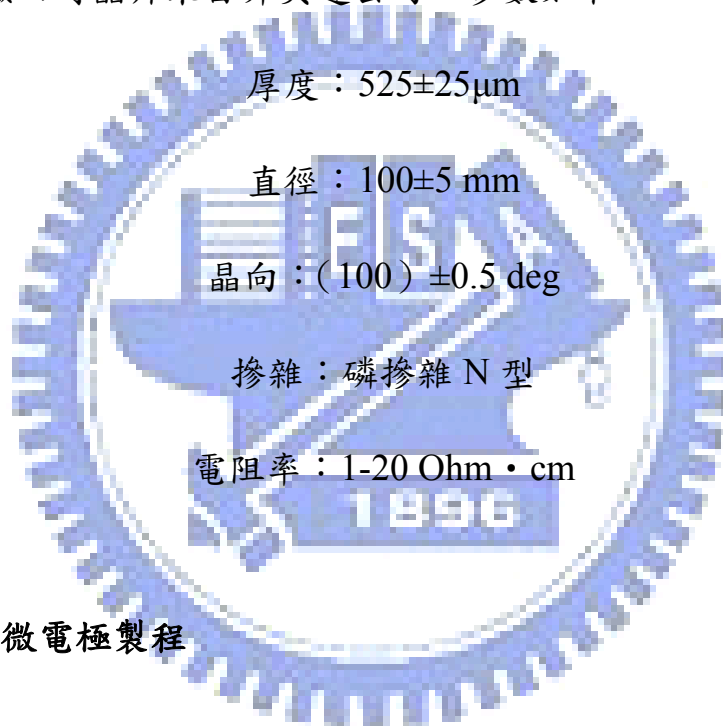
pH 感測器的材料必須能抵抗酸性物質的侵蝕，而本實驗選用的五氧化二鉍與氧化鉍材料都具有抵抗待測溶液侵蝕的能力，因此選為感測器的保護層與篩選氫離子，其不受化學溶液的侵蝕，使元件能在酸性與鹼性中正常工作，亦能使感測元件的壽命變長。

第三章 實驗步驟

3.1 晶片製作

3.1-1 矽基板

本實驗四吋晶片來自昇美達公司，參數如下：



3.1-2 白金微電極製程

製作白金微電極圖形所用的玻璃光罩是用 L-edit 軟體設計，交由國家奈米中心 (NDL) 製作。首先，將晶片放在溫度 75~85°C 的 H_2SO_4 和 H_2O_2 (3:1) 混合液中煮 20 分，再以去離子水沖洗五分鐘，並將水氣烤乾，然後在四吋 N 型 (100) 晶面的矽晶片表面上，以濕式氧化成長氧化矽 (SiO_2) 2000Å，以隔絕白金電極與矽基板之間的漏電

流，再以低壓化學氣相沉積(LPCVD)的方式，長上一層氮化矽(Si_3N_4 , 4000Å)，使矽晶片與白金電極達到絕緣效果。

接下來的白金電極製作是利用電子槍(E-GUN)，依序鍍上一層鉻(Cr, 50Å)及白金(Pt, 1200Å)，鍍鉻的目的是為了使白金與氮化矽之間增加附著力進而能緊密結合。以剝落法(Lift Off)方式，蝕刻出微電極，最後再去除光阻以得到電極陣列圖樣，整個垂直面結構由下至上依次為矽/氧化矽/氮化矽/鉻/白金。單一電極長度 1400 μm 、寬度 600 μm 、前端圓形電極半徑 200 μm ，兩電極之間相距 400 μm 。單一晶方為上下相對各四個電極所組成，如 Fig. 3-1 所示，設計完成的光罩橫向、縱向分別有 15 及 22 個晶方，總共有 330 個晶方。

3.2 濺鍍系統

氧化銦與五氧化二鉍薄膜，都是由 Reactive Magnetron RF 濺鍍系統製作，RF Magnetron Sputtering 為物理氣相沉積法(Physical Vapor Deposition，簡稱 PVD)的一種，不拘束材料，金屬材料、非金屬材料均可，因此廣泛被應用。此系統包括 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。如 Fig. 3-2 所示。此系統會有寄生電感和電容，要注意基座的接地要確實，以免功率損失，效率降低。RF 產生器的操作頻率為 13.56MHz，經由匹配器自動控制將反射功率維持在 0W，並將 RF 產生器產生的電磁場輸送至濺鍍腔中。

氧化銦濺鍍系統靶材直徑為 1 英吋、厚度 1/8 英吋的銦金屬，純度為 99.95%；RF 產生器最大輸出功率為 200W；靶材與基板距離為 5cm，如 Fig. 3-3 所示。

五氧化二鉭濺鍍系統靶材直徑為 2 英吋、厚度 1/8 英吋的 Ta₂O₅ 絕緣陶瓷，純度為 99.95%；RF 產生器最大輸出功率為 300W；靶材與基板距離為 8.5cm，如 Fig. 3-4 所示。

3.3 以反應式濺鍍法成長五氧化二鉭薄膜

濺鍍基本原理是利用 Glow Discharge 在真空腔中，將氬氣游離產生電漿 (Plasma)，聚集至磁控濺鍍槍，撞擊靶材。濺鍍技術分為直流濺鍍 (DC Sputtering) 與射頻濺鍍 (RF Sputtering) 兩種。因有大量正電荷累積，無法使電漿離子撞擊靶材，故直流濺鍍不能用在絕緣或半導體材料上。在兩個相對應的金屬電極板 (Electrodes) 上施以電壓，假如電極板間的氣體分子濃度在某一特定的區間，電極板表面因離子轟擊 (Ion Bombardment) 所產生的二次電子 (Secondary

Electrons)，在電極板提供的電場下，將獲得足夠的能量與電極板間的氣體分子進行“解離 (Dissociation)”、“離子化 (Ionization)”、及“激發 (Excitation)”等反應，為了增加離子對把材的撞擊頻率，在磁場作用下，使電子在電磁場下增長運動軌跡，提高濺射氣體離子化，便提高濺鍍效率。當離子與陰電極產生轟擊之後，基於動量轉換 (Momentum Transfer) 的原理，離子轟擊除了會產生二次電子以外，還會把電極板表面的原子給“打擊”出來，這個動作，我們稱之為“濺擊 (Sputtering)”。

以實驗室射頻濺鍍系統為例，電漿中 Ar^+ 受外加電壓加速撞擊在陰極的靶材，靶材表面原子受到高能量入射粒子撞擊，電子將動量傳給靶材原子上，使原子脫離靶材表面束縛，沉積在陽極基板上。而系統產生出來的電磁場，能將游離化的氧氣與氬氣，侷限在基板與靶材中間，增加濺鍍效率。在濺鍍過程中，由於惰性氣體 Ar 質量大，帶有大的動量撞擊靶材，濺射出來的金屬粒子和氧氣結合，形成氧化銻或五氧化二銻附著於基板上。

薄膜沉積的機制可分為以下的階段：長晶 (Nucleation)、晶粒成長 (Grain Growth)、晶粒聚結 (Coalescence)、縫道填補 (Film Growth)、沉積膜成長 (Filling of Channels)，影響薄膜沉積厚度，有背景壓力、氣體成分、功率大小與基板溫度等因素。使用氣體流量

計控制濺鍍過程中所需氧氣與氬氣的比例與流量，機械式真空幫浦將真空室內氣體抽至 4mtorr 以下，並使用氬氣來做純化，加熱系統則將濺鍍腔內的底座加熱至所需的溫度與退火的溫度，真空室由一個中空的玻璃柱（內部直徑 200mm，壁厚 5mm，高 300mm）及上下各一片不鏽鋼板所構成，另在濺鍍槍與玻璃圓柱之間另外置入石英罩，如此以方便真空室內的清洗。

3.3-1 背景氣體壓力與成分

五氧化二鉭濺鍍系統背景氣體為氬氣和氧氣，分壓設定為 30 mtorr 氬氣和 30 mtorr 氧氣。當 Ar/O₂ 的比例越高時，五氧化二鉭的濺鍍沈積速率就越快，薄膜的反射率就會增加，金屬性變強，但如此薄膜的酸鹼感測特性就會變差[23]，相反的，當氧氣所佔的比例提高，將使薄膜氧化完全，可接近符合要求的化學劑量，但薄膜的沉積速率將減慢，主要是因為在濺鍍過程，氧氣不斷在靶材的表面形成濺射率較低的氧化層，而降低反應速率。

濺鍍時背景氣體壓力越小，所形成五氧化二鉭薄膜的密度和介電常數就越高[24]，觀察薄膜的結構，薄膜的晶粒呈柱狀結構，背景壓力越大，薄膜層所含該氣體成分就越高，薄膜結構愈粗糙且鬆散[25]。

3.3-2 溫度對濺鍍薄膜的影響

溫度對薄膜成長結構與化學劑量組成有很大的影響，若在實驗上有需要我們會在基板上加熱，另外，熱輻射和高能粒子的碰撞也會提升基板溫度。實驗經驗而言，在 25°C 常溫下濺鍍的五氧化二鉬，以 120W 的濺鍍功率且氣體背景壓力 45 mtorr 之下，濺鍍一小時後溫度會上升至 53°C。

五氧化二鉬薄膜在基板溫度 53°C 時，所濺鍍出來的薄膜為非晶態 (Amorphous)；當溫度 500°C 時，薄膜就轉為多晶態 (Polycrystalline) [26-27]。而在較高的溫度下，濺鍍出來的五氧化二鉬薄膜含氧量也會降低。

3.3-3 濺鍍功率與靶材

濺鍍功率的大小對濺射率 (Sputtering Yield) 有顯著的影響，濺射率是指一個氬離子能打出幾個靶金屬原子，而濺鍍功率的大小決定入射離子的能量，當入射離子的能量小於臨界能量 (Threshold Energy) 時，便無法激發離子引起濺鍍反應，通常原子序較大的原子濺射率較高。

但是當入射離子能量過高，通常能量達到 10keV 以上時，入射

離子將會深入靶材形成離子佈植 (Ion Implantation)，濺射率反而下降。一旦離子能量超過臨界能量且位於臨界能量附近時，濺射率和功率的平方成正比，離子能量超過數百個 eV 時，濺射率與功率的一次方成正比。

金屬鈹的臨界能量為 26eV，所以 RF 濺鍍系統大多以 100W 至 200W 的濺鍍功率，其偏壓約為 200V~350V，使得此時激發出來氬離子能量約為 280kV，來濺鍍五氧化二鈹薄膜[28-29]。

3.4 元件製作

3.4-1 晶片清潔

1. 以鎢鋼筆將晶片切割成 0.5cm×0.4cm 晶方。
2. 將切割好之晶方放入燒杯中，加入去離子水 (De-Ionized Water) 中以超音波震盪 20 分鐘，以除去晶片上的顆粒較大之灰塵。
3. 將晶方取出並放入裝有三氯乙烷溶液 (Trichloroethane) 的燒杯中，再次震盪 10 分鐘，除去晶方上的有機物。
4. 將晶方取出並用去離子水沖洗，然後放入裝有丙酮溶液的燒杯中震盪 10 分鐘，以除去晶方上殘留的三氯乙烷。
5. 再以去離子水將晶方震盪 20 分鐘，除去晶方表面上的丙酮，再

- 用氮氣將晶片吹乾。
6. 重複丙酮溶液震盪 10 分鐘，與去離子水將晶方震盪 20 分鐘。接著將晶方放入硫酸與雙氧水（化學式 H_2SO_4 ， H_2O_2 ）體積比 3:1 的混合溶液中蝕刻（Etching）10 分鐘，硫酸可造成有機物脫水而碳化，雙氧水可將碳化產物氧化成一氧化碳或二氧化碳氣體，因而除去白金表面上的氧化層，以增加白金微電極的導電性。
 7. 將晶方用去離子水清洗 10 分鐘，然後用氮氣將晶方吹乾後放入烤箱，以 $120^\circ C$ 以上的高溫烘烤 2 小時，使得表面水氣完全蒸乾。

3.4-2 濺鍍遮罩的製作

晶片濺鍍遮罩是由不鏽鋼片所製成，目的是提供濺鍍薄膜所想要的形狀，因濺鍍材料分別是氧化銦與五氧化二鉭，故會有兩種不同大小的遮罩。

濺鍍氧化銦薄膜的遮罩，圓形孔洞直徑為 0.8mm，；五氧化二鉭薄膜的遮罩，為一不鏽鋼片彎成髮夾狀而成。使用和清洗晶方相同的步驟，依序使用三氯乙烷溶液、去離子水，丙酮、去離子水，清洗濺鍍遮罩，最後再以 $120^\circ C$ 以上的高溫烘烤 2 小時，完全除去不鏽鋼遮罩所含的水。

3.4-3 使用遮罩成長氧化銦薄膜

使用不鏽鋼圓孔遮罩，所濺鍍出來的薄膜是不均勻的丘狀結構，因為光罩的圓形孔徑位於濺鍍源與基板之間，會產生繞射現象，於圓型孔徑圓心部分，強度最強，屬於零階繞射。

使用光罩成長氧化銦薄膜的流程如下：

1. 在顯微鏡觀測下，將直徑 0.8 mm 不鏽鋼圓孔遮罩，對準於微電極陣列中一個電極，直接覆蓋上去。
2. 將晶方放入氧化銦濺鍍腔中加熱到 100°C 左右，目的是加強氧化銦的附著力，靶材到基板間距離 5 公分，越短的距離同時間下濺鍍的薄膜越厚。接著打開真空幫浦，抽氣至約 2~3 mtorr，關閉幫浦的閥門停止抽氣，並充入氬氣到濺鍍腔內，接著關閉氬氣，並打開幫浦閥門繼續抽氣，反覆抽放氣動作三次以上，降低濺鍍腔內的水氣，此過程稱純化。
3. 利用微氣體流量計調整氣體流量，控制氬氣和氧氣的流量，使真空腔內兩氣體之流量比維持在 45 mtorr : 45 mtorr。
4. 打開冷卻水（溫設定為 19°C），調整 RF 產生器和匹配器，使得濺鍍功率為 60W、反射功率約為 0 W 開始濺鍍，濺鍍時間為 3 小時，如 Fig. 3-5 所示。

3.4-4 使用遮罩成長五氧化二鉍薄膜

使用遮罩成長五氧化二鉍薄膜的流程如下：

1. 在顯微鏡觀測下，將不銹鋼遮罩對準於微電極陣列中一個圓形電極直接覆蓋上去，此圓形電極是元件在封裝時當做接點的部份，遮蓋之目的是使元件的接點不會被五氧化二鉍薄膜這層陶瓷材料所隔絕。
2. 靶材到基板距離約為 8 公分。將晶方放入五氧化二鉍濺鍍腔中，打開真空幫浦，抽氣約至 2~3 mtorr，關閉幫浦的閥門停止抽氣，並充入氬氣到濺鍍腔內，接著關閉氬氣，並打開幫浦閥門繼續抽氣，反覆抽放氣動作三次以上，降低濺鍍腔內的水氣，此動作即稱純化。
3. 利用微氣體流量計調整氣體流量，控制氬氣和氧氣的流量，使真空腔內兩氣體之流量比維持在 30 mtorr : 30 mtorr。
4. 打開冷卻水（溫設定為 19°C），調整 RF 產生器和匹配器，使得濺鍍功率為 120W、反射功率約為 0 W 開始濺鍍，濺鍍時間為 1 小時如 Fig. 3-6 所示。實驗經驗發現可以選擇濺鍍功率 60W 濺鍍時間 2 小時，差別在於較高功率的濺鍍五氧化二鉍，其濺射之原子可能會破壞原本底層氧化鉍的薄膜，導致元件良率降低。

3.4-5 氫離子感測器的製作

當五氧化二鉬與氧化鉍薄膜濺鍍在白金電極上後，就可以製作感測電極，其流程如下：

1. 剪一段長約 20 公分的銅線，將兩端以砂紙磨掉 5 公分，去除表面的氧化銅，再將一端捲成一同心圓，此部份作為固定晶片的基座；另一端作為連接儀器的端點，並將銅線套入玻璃管中。
2. 將濺鍍好的五氧化二鉬-氧化鉍薄膜的晶片，用少許 Epoxy 固定在裸露的銅線基座上，放入烤箱中以 80°C 烤 2 小時，使 Epoxy 固化。
3. 接著用銀膠挑成線狀，導通晶片上的白金電極和基座上的銅，再放入烤箱中以 150°C 烤 2 小時，使銀膠固化。烘烤完後檢驗銀膠和銅線是否都導通，其電阻不可超過 1 歐姆。
4. 封裝元件，除了五氧化二鉬-氧化鉍薄膜外，用 Epoxy 將玻璃管、電極、電極基座、銀膠、晶片完全密封起來，只留下感測部分（五氧化二鉬-氧化鉍薄膜），此時需注意，感測膜氧化鉍分別覆蓋在白金電極與矽基板上，需將白金電極與矽基板的交界處以 Epoxy 封住，在此稱固定邊界，這部份的影響將於第四章中探討。
5. 放入烤箱中以 80°C 烤 2 小時，使 Epoxy 固化即完成此電極，流程順序如 Fig. 3-7 所示。另 Epoxy 放置室溫裡 24 小時亦可使之固

化，但實驗發現以室溫固化之元件，當浸泡在溶液中使用後，Epoxy 內部未全乾而容易變質，因此實際上需要更長的時間才可使 Epoxy 固化。

3.5 實驗裝置的架構

3.5-1 氫離子感測元件電化學系統

使用的測量儀器為 Keithley 617，因為本實驗設計的元件為電位式元件，利用 Keithley 6011 Cable 線連接元件，對元件與甘汞參考電極(SCE)之間電位差的量測。透過電腦的 Gpib 介面卡與 Keithley 617 連線，再使用 Lab View 軟體所寫操作界面的程式，便可利用電腦讀取紀錄數位資料。

測量氫離子感測電極的流程如下：

1. 打開水循環系統，水溫設定在 19°C，冰水在冰水機與雙層玻璃之間循環，提供電極在恆溫的液態環境。
2. 使用甘汞電極 (SCE) 當標準電極，以 pH Meter Mettler Delta 350 測量待測溶液中的 pH 值，pH 量測儀在酸性環境中使用，須對 pH=4.01 的標準溶液校正液作校正，在量測鹼性的環境，須對 pH=7.00 的標準液作校正，校正完後以 pH 量測儀當參考並改變待

測溶液的 pH 值至所需要的實驗條件。電位測量使用 Keithley Model 617 Programmable Electrometer，連接 Gpib 卡由電腦中 Lab View 軟體讀取紀錄數據。

3. 將氫離子感測元件接在電位計的正端，SCE 接在電位計的負端。
將氫離子感測元件、SCE 電極放入待測溶液中。並注意不要將 pH 量測儀也放入溶液中，因為量測儀可能會和感測元件互相干擾而使量測的數據產生誤差。
4. 總結實驗量測所需的溶液有：pH=4.01 標準液、pH=7.00 標準液。
另外，在作酸鹼變化實驗時需要 B-R 緩衝溶液 (Britton Robinson Buffer Solution)，成分有 0.04M CH_3COOH 、0.04M H_3BO_3 與 0.04M H_3PO_4 ，調配完成後溶液的 pH 應為 1.83 左右，若不為 1.83 則成份比例可能有誤，另外我們使用鹼性溶液 0.2M KOH，以此兩種酸和鹼來改變待測溶液的 pH 值。

3.5-2 液態中氫離子感測電極穩定性的實驗

氫離子感測器對於固定 pH 值的待測溶液，在長時間測量下須具備電位穩定性，否則此電極不適用。將完成的五氧化二鉍-氧化鉍氫離子感測器，放入 pH=4.00 溶液中，並打開循環水系統，使水溫維持在 19°C，開始紀錄於長時間下，氫離子感測電極對電位的穩定性，

實驗裝置，如 Fig. 3-8 所示。

3.5-3 感測元件電位的再現性

此一實驗可以驗證電極電位具有獨特性與再現性，我們準備 pH=4.00 與 pH=7.00 兩種溶液，一樣也是利用雙層玻璃與循環水系統，來維持溫度的恆定。

首先，將五氧化二鉍-氧化銦電極放在 pH=4.00 待測溶液中，在第一天先做酸性測量，接著再把電極放入中性 pH=7.00 溶液中。第二天再將五氧化二鉍-氧化銦電極放在 pH=4.00 待測溶液中，接著再把電極放入 pH=7.00 溶液中。重複此動作到第四天，觀測每一天所測到的電位，是否為固定的值，實驗裝置如 Fig. 3-8 所示。

3.5-4 感測元件電位的線性工作區

氫離子感測器電位對於 pH 的反應，需有一固定的關係而不需校正且關係盡量越簡單越好，此感測元件在理論上對於 pH 之響應為簡單的線性關係，此實驗將驗證這點，並觀察此線性區的範圍是否寬廣而具有實用性，實驗流程如下：

1. 先準備 11 個燒杯，分別裝有 pH=2.00、pH=3.00、pH=4.00 一直

測量到 $\text{pH}=12.00$ 的 Britton Robinson Buffer Solution。

2. 將五氧化二鉍-氧化鉍電極放在 $\text{pH}=2.00$ 的 Britton Robinson Buffer Solution，待電極電位穩定後，記錄電極電位和 pH 值的關係。重覆此步驟，直到 $\text{pH}=12.00$ 。其實驗裝置，如 Fig. 3-9 所示。

3.5-5 感測元件電位的結構對量測時間之影響

理想的氫離子感測器對於固定 pH 值的待測溶液，須在長時間測量下具備電位穩定性，否則此電極不良，因此我們將檢驗元件可於溶液中連續量測的時間。分別使用邊界固定（邊緣以 Epoxy 固定）和無邊界固定的白金電極來製成元件，將完成的五氧化二鉍-氧化鉍氫離子感測器，放入 $\text{pH}=4.00$ 標準溶液中，並打開循環水系統，使水溫維持在 19°C ，開始紀錄於長時間下，氫離子感測電極對電位的穩定性。

3.5-6 氫離子感測元件的儲存壽命

當氫離子感測器可以長時間測量後，我們亦想知道元件的壽命即可於多少時間後還能量測得相同的電位值，所以本實驗將探討元件在特定的保存環境中，能有多少的儲存壽命。

將製作完成後的元件保存於真空中，並每隔十天取出量測計錄電位值，重覆此步驟至實驗天數達兩個月。完成後，改以空氣保存的條件儲放元件，每隔十天取出量測計錄電位值，重覆此步驟至實驗天數達兩個月。

3.5-7 氫離子感測元件所需的平衡時間

此實驗將測試氫離子感測電極由空氣中放入溶液後，電位達到穩定所需要的時間，此即元件達平衡的時間為元件性能的重要參數，時間越短則越快提供我們正確的 pH 值，則元件性能越好。實驗準備了兩種結構的氫離子感測電極，分別為第一種改良前無邊界固定且氧化銦薄膜三倍厚的元件，以及第二種改良後邊界固定（邊緣以 Epoxy 固定）的元件。

並且我們在覆蓋氧化銦的五氧化二鉭薄膜結構，分別使用以下兩種方式：第一種是以光罩遮蓋氧化銦薄膜以外的晶片部份再濺鍍五氧化二鉭，以此製程做出來的五氧化二鉭為覆蓋在氧化銦上的丘狀薄膜，第二種方式是以光罩只遮蓋氫離子電極的接點（為封裝時要以銀膠連接的部份白金基板），此製程濺鍍的五氧化二鉭薄膜呈均勻狀分佈。將這兩種製程的元件由空氣浸入溶液並量測記錄電極電位和 pH 的關係。

3.5-8 氫離子感測元件對 pH 變化的反應時間

對於氫離子感測器所想要的另外一種用途是監測溶液中的 pH 值是否維持固定，一旦 pH 值改變後我們要求在短時間內得知 pH 值改變量以及溶液的新 pH 值，因此接下來的實驗將測量元件分別在酸性和鹼性中對 pH 變化所需的反應時間，實驗的架設如 Fig. 3-10。

讓蠕動幫浦帶動不同 pH 值的溶液滴在感測區，這感測區是由元件感測膜與 SCE 隔離膜的交界處所組成，藉由液體的表面張力會自動在感測區形成一個裝有溶液的液腔，當需要變更不同 pH 值的溶液時，讓蠕動幫浦吸入一段空氣以用來隔開新舊兩段液體，而每次蠕動幫浦所帶動的液滴都會沖洗掉原有的液腔溶液，使氫離子濃度每次都被改變一半，以計算得知假設 pH 要由 7 改變至 4 反應峰值的 90% 需要 6 秒的時間，所以此實驗架設可以做到快速更換溶液 pH 值的效果，又不需要搬動元件而造成雜訊。

此裝置之缺點是無法準確控制溫度，另外，蠕動幫浦的溶液輸送方式是藉由橡皮管和馬達齒輪的擠壓而夾帶溶液，所以幫浦帶動之間的磨擦可能會產生靜電而影響量測訊號。

在背景溶液 pH=7 下等到元件電位平衡後，注入酸性溶液(pH=4)經過五分鐘後再換回 pH=7 的背景溶液至電位平衡，並重覆這個步

驟三次，記錄電極電位和 pH 值的關係。接著也是使用背景溶液 pH = 7 下注入鹼性溶液(pH=10)經過五分鐘後再換回背景溶液，並重覆這個步驟三次。



第四章 結果與探討

4.1 五氧化二鉭薄膜對元件電位的影響

在白金上直接濺鍍氧化鉭，而無覆蓋五氧化二鉭所做出來的氫離子感測電極，在 pH 7.00 溶液中相對於 SCE 的電位差如 Fig. 4-1 所示，可看到元件的原始電位從 200mV 隨著時間一直下降至 -100mV 左右，這是因為在沒有五氧化二鉭薄膜覆蓋的情況下， $\text{IrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和溶液中的氧氣濃度發生氧化還原反應移向平衡態，而被還原成 $\text{Ir}(\text{OH})_3$ ，則氧化鉭的氧化態比例減少而還原態比例增加。

由 Nernst 方程式：

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R}{C_O}$$

C_O 和 C_R 分別為物質氧化態和還原態的濃度， E^0 為電位常數

由式中我們可以看出，在還原態比例增加後總電位 E 將會下降，即相對於 SCE 的電位往下移，這就可以解釋為何 Fig. 4-1 所見的沒有五氧化二鉭覆蓋之氧化鉭，電位的圖形。

當氧化鉭電位降至 -100mV 左右後，就不再繼續下降，可見此時元件上被還原成的 $\text{Ir}(\text{OH})_3$ 已達至平衡狀態，然而電位仍然呈現不穩定的情況，這是因為溶液並無與外界隔絕，則溶液中的溶氧可自由進

出，元件上的 $\text{IrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{Ir}(\text{OH})_3$ 比例會再次隨著溶液溶氧量改變，由 Nernst 方程式可知氧化態和還原態比例改變則總電位就會不同，換句話說，沒有五氧化二鉭覆蓋之氧化鉭不只電位下降，且因為對溶液中的溶氧量敏感而無法維持穩定的電位。

因此覆蓋五氧化二鉭可以解決電位飄移和電位的不穩定性，由圖 Fig. 4-2 可以看出元件在 pH 7.00 溶液中相對於 SCE 的電位，增加了五氧化二鉭薄膜的感測電極其電位可維持在平均 298mV 左右不會下降，且電位的標準差為 1.7mV，誤差為 0.57%，由此可知此電極可維持穩定的電位而不受到溶液溶氧變動的影響。

4.2 氫離子感測元件的電位再現性

此一實驗可以驗證電極電位具有再現性，我們準備 pH=4.00 與 pH=7.00 兩種溶液，同樣也是利用雙層玻璃與循環水系統，來維持待測溶液溫度的恆定。我們將分別使元件在 pH=4.00 與 pH=7.00 兩種溶液中做量測，實驗時間從第一天量測到第四天。

第一天，Fig. 4-2(1-a)為元件在 pH=4.00 酸性溶液中電極電位圖，其電位大約維持在 479mV。Fig. 4-2(1-b)為第一天中性溶液實驗，在 pH=7.00 溶液中電位圖，電位約在 302mV。

第二天，Fig. 4-2(2-a) 為元件在 pH=4.00 酸性溶液中電極電位

圖，其電位大約維持在 476mV。Fig. 4-2(2-b)為第二天中性溶液實驗，在 pH=7.00 溶液中電位圖，電位約在 298mV。

第三天，Fig. 4-2(3-a) 為元件在 pH=4.00 酸性溶液中電極電位圖，其電位大約維持在 473mV。Fig. 4-2(3-b)為第三天中性溶液實驗，在 pH=7.00 溶液中電位圖，電位約在 292mV。

第四天，Fig. 4-2(3-a) 為元件在 pH=4.00 酸性溶液中電極電位圖，其電位大約維持在 459mV。Fig. 4-2(3-b)為第四天中性溶液實驗，在 pH=7.00 溶液中電位圖，電位約在 284mV。

把上述電極的電位對時間作圖，可以看出每一個 pH 值都對應一個特定的電位值，如 Fig. 4-2(5)所示，除了星期四以外，前三天的電位分別在 pH 4.00 和 pH 7.00 溶液中只相差幾 mV，由實驗 4.1 可知元件電位的標準差也是幾 mV，因此實驗中元件再現性的電位在可接受的範圍內，而星期四電位會稍微往下降，這個現象可由稍後的實驗 4.4 中解釋，是因為元件製作完成後，浸在溶液中量測使用五天左右後，比較能持續維持相同的電位，剛製作成的元件立刻使用效果反而較差。

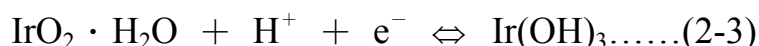
4.3 氫離子感測元件的線性工作區

理想的氫離子感測元件必須能在惡劣的環境中使用，包括酸性和鹼性的溶液中要求可量出穩定的電位並仍然與 pH 值呈簡單的線性關係。底下的實驗將檢驗元件在 pH=2 至 12 溶液中的工作情形。

實驗準備了 11 個燒杯，分別裝有 pH=2.00、pH=3.00、pH=4.00 一直到 pH=12.00 的 Britton Robinson Buffer Solution。首先，將氫離子感測電極放在 pH=2.00 的 Britton Robinson Buffer Solution，待電極電位穩定並經過兩小時後，記錄電極電位，再從 pH=3.00 量測到 pH=12.00。此檢驗結果如 Fig. 4-3(a)所示，可以看出元件在 pH=2 至 12 的每種溶液中都能維持穩定的電位達兩個小時，並且元件在酸性 (pH=2) 和鹼性 (pH=12) 的溶液中，電位標準差分別是 0.87mV 與 0.67mV (中性溶液 pH=7 時電位標準差為 1.16mV)，完全沒有一般氫離子感測元件容易出現電位不穩的現象，可見五氧化二鉬薄膜的確在酸鹼溶液中不會有溶膜現象。

接著我們將分析電位對 pH 值的關係，取 Fig. 4-3(a) 即 pH=2.00 到 pH=12.00 各個電位數值取平均值之後，將電位平均值對 pH 值作圖，可以得到 Fig. 4-3(b)，此斜直線斜率為 -56.30mV/pH ，並且在 pH 值由 2 至 12 都是元件的線性工作區。於第二章我們由 Nernst 方程式

計算，對於濺鍍氧化銱在酸性溶液中的氧化還原反應式：



代入 Nernst 方程式中：

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ir}(\text{OH})_3]}{[\text{H}^+][\text{IrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]} \dots \dots (2-4)$$

其中 $\text{IrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{Ir}(\text{OH})_3$ 皆為固態物質且比例不改變，把此比例與 E^0 合並為一個常數 E' ，則總電位 E 可改寫成：

$$E = E' + \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] \dots \dots (2-5)$$

其中 $R = 8.3147 \text{ J/Kmole}$ ； $T = 298 \text{ K}$ ； $F = 96485.3399 \text{ coul/mol}$

將 R 、 T 與 F 等常數帶入可得：

$$\Delta E = E - E' = \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] = -\frac{2.32RT}{F} \text{pH} = -0.05905 \text{pH} \dots \dots (2-6)$$

將 E 對 pH 微分：

$$\frac{dE}{d\text{pH}} = -59.05 \text{ (mV)} \dots \dots (2-7)$$

(2-7)式顯示了氧化銱電位與 pH 值線性關係，其斜率為 -59.05 mV ，即 pH 值每增加 1，氧化銱電位下降 59.05 mV 。將此理論值與我們的實驗值 (-56.30 mV/pH) 比對，可發現實驗值接近於理論值而稍微低一點，猜測可能是因為理論值只考慮了氧化銱的化學電位勢，然而我們所加上的五氧化二銱薄膜可能會些微阻擋氫離子與氧化銱接觸，致使最後得到的電位變化率低於理論值。

4.4 氫離子感測元件的結構對量測時間之影響

在第三章我們採用改良後邊界固定的製程，以下將比較此結構對元件的可工作時間將有什麼影響，Fig. 4-4(1)為詳細的圖示。Fig. 4-4(a)顯示了一個把氧化銻濺鍍在無固定邊界的元件其量測結果，由圖中可以看出在 $\text{pH}=4$ 的溶液中元件電位經過四小時之後開始下降且電位跳動，將此結果與 Fig. 4-1 比較，這吻合氧化銻裸露在溶液中的電位曲線，由此我們可以知道無固定邊界製程的元件，造成矽基板與白金基板中間有高度落差生成的“階梯狀”，濺鍍上的氧化銻也跟著會有階梯狀而使五氧化二鉭薄膜可能無法完全覆蓋住氧化銻。

根據實驗室學長[15]使用 9 個小時的時間濺鍍氧化銻，猜測就是為了要消除這層階梯狀，然而白金與矽基板之間的落差形成的階梯狀仍可能造成另一個問題，即以光罩垂直濺鍍製成的元件，在階梯狀水平的部份氧化銻不易牢固附著，經過長時間量測後液體容易侵入階梯部份而把氧化銻薄膜整個掀開，Fig. 4-4(2)為不同的元件損壞情形，經由觀察我們可以發現氧化銻是沿著白金與矽基板之間剝落，這直接顯示了階梯狀造成的陡峭面，是導致氧化銻薄膜不易附著而掉落使元件損毀的主因，接著我們進一步探討階梯狀的成因，由 Fig. 4-4(3)，右圖是引用自呂健嘉學長對薄膜所做的 α -step 分析結果，由

第三章所說晶方上剝落製程的白金電極其高度為 90nm，而由 Fig. 4-4(3)圖中可看得出來陡峭面的高度也是約 90nm，因此，此證據說明白金電極的高度是導致階梯狀的成因，而階梯狀的陡峭面使氧化銨薄膜不易附著，現在我們明白 Fig. 4-4(a)這是氧化銨薄膜剝落，裸露在溶液中使電位圖形類似於 Fig. 4-1，這剛好符合我們的猜測。

因此我們的改良方式是採用固定邊界的製程來消除階梯狀結構，Fig. 4-4(b)為氧化銨階梯狀被固定的元件其電位結果，元件經過長達 18 個小時左右的量測後，電位仍然穩定的維持在 452mV 且標準差是 1.83mV，可見使用邊界固定的元件結構，不會出現階梯狀接面使元件電位不穩。

4.5 氫離子感測元件的儲存壽命

接下來我們想知道改良的元件結構能有多久的工作壽命，而這裡所定義的工作壽命包括電位是否穩定以及電位值是否固定，實驗由元件製作完成後開始，在 pH=4.00 的溶液中每隔十天量測一次且每次量測一小時以上，Fig. 4-5(1)為元件以真空存放六十天的電位，剛製作完成的元件量測得到的電位偏高(470mV)，約經過四到五天以後元件電位降低至 455mV，並一直維持在此電位直至六十天後元件電位仍有 448mV，其電位飄移幅度為 -0.04 mV/day ，即趨勢為每天下降

0.04 毫伏，Fig. 4-5(2)為元件以空氣存放六十天的電位，可看得出來元件的電位飄移變得較明顯，其電位飄移幅度為 -0.21 mV/day ，但此飄移程度仍低於元件電位標準差的 1 毫伏，由此我們可獲得兩個結論，即剛製成的元件需要經過五天左右才會維持在一固定的電位，可能是因為濺鍍後的氧化銱與五氧化二鉍此兩氧化物之間的氧，需經過一段時間來達到平衡態而使元件電位移動，即元件需要四到五天的熟化，因此在 Fig. 4-2(5)電位再現性實驗中才會出現星期四電位下降的情況，第二個結論是改良後的元件電位維持在一固定值達 100 天以上，所以我們成功的把元件壽命由一個禮拜提升至四個月，但電位的飄移會使元件電位下降變得較不堪使用且所需平衡時間越來越長，這代表元件已漸漸損毀。

4.6 氫離子感測元件所需的平衡時間

感測元件是否有實用價值，其中一重要的參數是元件的反應速度，以下的實驗將討論元件由空氣進入溶液中需要多少時間才能達到平衡電位，以及溶液中 pH 值受到改變後元件電位的反應快慢。

實驗準備了兩種結構的氫離子感測電極，分別為第一種無邊界固定且氧化銱薄膜三倍厚的元件(改良前)以及第二種邊界固定的元件(改良後)，且覆蓋氧化銱的五氧化二鉍薄膜分別使用以下兩種方

式：第一種是以光罩遮蓋氧化鈮薄膜以外的晶片部份再濺鍍五氧化二鉬，以此製程做出來的五氧化二鉬為覆蓋在氧化鈮上的丘狀薄膜，會知道是山丘狀的結構可由實驗室學長[15]以 Dektak 3030 對光罩鍍膜做的厚度量測，另外也可以在顯微鏡下直接觀察到五氧化二鉬薄膜有牛頓環的現象，這是因為我們所鍍的五氧化二鉬很薄，部份光線可以穿透薄膜又因不同膜厚產生干涉的圓環條紋，此條紋即稱牛頓環。

第二種方式是以光罩只遮蓋氫離子電極的接點(為封裝時要以銀膠連接的部份白金基板)，此製程濺鍍的五氧化二鉬薄膜呈均勻狀分佈，在顯微鏡下也沒觀察到牛頓環。

現在將這兩種製程的元件由空氣浸入溶液並量測，Fig. 4-6 的元件電位為 pH=7.00 溶液下丘狀 Ta_2O_5 與均勻 Ta_2O_5 各別達平衡態的電位，其中丘狀 Ta_2O_5 薄膜的元件由空氣放入溶液後需要約七十分鐘的時間來達到平衡電位，而均勻的 Ta_2O_5 薄膜只需三分鐘就可至平衡態的電位，我們對此差別的解釋為，元件從空氣進入溶液時，溶液中的氫離子開始擴散移入 Ta_2O_5 薄膜，若 Ta_2O_5 夠均勻則各部份的氫離子在穿過薄膜後可同時接觸到 IrO_2 薄膜，即所有 IrO_2 感測面積都同時達到平衡態，並將結果反應在電位曲線上不在繼續增加。相對的，丘狀 Ta_2O_5 結構由於氫離子會穿過不同膜厚的 Ta_2O_5 ，則抵達 IrO_2 的時間也不相同，導致所有 IrO_2 感測面積無法同時達到平衡態。

經由這個實驗我們可以獲得兩個結果，Fig. 4-6 的兩種鍍膜結構皆可達到平衡且穩定的電位，差別在於均勻 Ta_2O_5 結構有更快的平衡時間，另一項結果是，假若元件已浸泡在溶液中達平衡態，現在突然改變溶液的 pH 值，則均勻或丘狀的 Ta_2O_5 結構再次達平衡態的時間差距就不會這麼大，原因是現在的 Ta_2O_5 薄膜內已存在氫離子，則氫離子移動至新平衡態的時間會比穿過整個 Ta_2O_5 薄膜來的短，同理我們也可以知道殘留氫離子於 Ta_2O_5 薄膜內的元件，可能會有較快的平衡時間。

另外一個厚度的參數也會影響平衡時間，改良前的元件氧化銱厚度是三倍，其目的可能是為了要消除白金電極所造成的階梯狀，因此當我們使用邊界固定的製程就已經消除階梯狀了，固氧化銱的厚度可減少而使總反應的平衡時間縮短。

4.7 氫離子感測元件對 pH 變化的反應時間

元件的反應速度另一點則是，當溶液中 pH 值受到改變後元件電位的反應快慢。這實驗的架設我們於第三章的實驗步驟已做過介紹，讓蠕動幫浦帶動不同 pH 值的溶液滴在感測區，這感測區是由元件感測膜與 SCE 隔離膜的交界處所組成，藉由液體的表面張力會自動在感測區形成一個裝有溶液的液腔，而每次蠕動幫浦所帶動的溶滴

都會沖洗掉原有的液腔溶液，所以此實驗架設可以做到快速更換溶液 pH 值的效果，又不需要搬動元件而造成雜訊。

Fig. 4-7(a)顯示了在背景溶液 pH=7 下注入酸性溶液(pH=4)經過五分鐘後再換回背景溶液，並重覆這個步驟三次，我們可以看出在溶液 pH 值被改變後，元件幾乎是立刻跟著反應，隨著 pH 值越來越接近新溶液後元件也跟著達到平衡態，直到我們再次改變溶液後元件電位才跟著變化。Fig. 4-7(b)顯示了也是在背景溶液 pH=7 的情況下注入鹼性溶液(pH=10)，明顯看得出來元件對鹼性溶液的 pH 變化，會有較遲緩的反應，此實驗數據整理在 Fig. 4-7(c)，由此表格可知道元件反應平均為 20 幾秒，但在溶液由鹼性變為中性時反應需要 86 秒。可能原因是鹼性溶液中大部份的氫離子已離開 Ta₂O₅ 薄膜，所以重新穿入薄膜需要較長的時間，另一個可能是在 Ta₂O₅ 原有的 OH 需要離開薄膜，氧化銦傾向於和 OH 鍵結而使反應變慢。

第五章 總結

經由實驗結果，可以發現在濺鍍五氧化二鉬與氧化鋇薄膜後使用固定邊界製作出的氫離子感測電極，電位測量上具有高度的穩定性、電位再現性與電位獨特性。實驗也成功利用五氧化二鉬薄膜來隔絕氧氣對氧化鋇薄膜造成的反應，由於五氧化二鉬薄膜對氫離子的篩選，使得感測元件更具實用性。

本實驗室製作出的氫離子感測電極，應用了半導體技術製作白金電極、RF 高頻濺鍍氧化鋇薄膜與五氧化二鉬薄膜。

我們比較了覆蓋五氧化二鉬薄膜與否的結果，可以看出五氧化二鉬對於保持氧化鋇薄膜的氧化還原態，與隔絕氧氣的干擾，有很好的效果。五氧化二鉬這種絕緣的陶瓷材料，在能夠具有導通氫離子的特殊條件下，能夠適應酸性與鹼性環境中。實驗室所製作出來的五氧化二鉬-氧化鋇氫離子感測電極，比 ISFET 更穩定的特性，因為五氧化二鉬薄膜，能使氧化鋇薄膜單獨對氫離子感應，成功利用氫離子濃度會改變氧化鋇本身的 Fermi Level，使得氫離子感測元件具有良好的電位穩定性，對相同氫離子濃度有極佳的電位再現性與獨特性。

實驗結果顯示，此氫離子感測電極電位是具有再現性，特定的 pH 值對應固定的電位差，當量測待測溶液的電位值可以推得其酸鹼值。並且在電位獨特性的實驗中，驗證了此感應電極的電位漂移效應

非常微小，並且在 pH 值由 2 至 12 都是元件的線性工作區，且五氧化二鉬薄膜的確在酸鹼溶液中不會有溶膜現象。然而，我們所加上的五氧化二鉬薄膜可能會些微阻擋氫離子與氧化鉍接觸，致使最後得到的電位低於理論值。

我們採用固定邊界的製程改良元件結構，消除矽基板與白金基板中間有高度落差生成的“階梯狀”，此問題會使濺鍍的氧化鉍也跟著會有階梯狀而使五氧化二鉬薄膜可能無法完全覆蓋住氧化鉍。如此可以使改良後的元件電位維持在一固定值達四個月，所以我們成功的把元件壽命由一個禮拜提升至四個月。

接著我們討論了元件的反應速度，均勻 Ta_2O_5 結構比丘狀 Ta_2O_5 結構有更快的平衡時間。另外，元件對酸性溶液的 pH 變化，會有快速的反應時間平均為 20 秒，而對鹼性溶液的 pH 變化有較遲緩的反應，判斷是因為在鹼性溶液中大部份的氫離子已離開 Ta_2O_5 薄膜，所以重新穿入薄膜需要較長的時間。

第六章 未來展望

在奈米尺度下科學家觀測到新的物理現象，並進而實際應用在新的半導體元件中。然而，這些奈米科技將會需要用到基本物理學，量子力學，半導體元件。最近奈米科技發展的材料，電子元件，或光電元件將會大幅改善我們未來的生活，尤其在奈米電子元件中，半導體界面的氧化層決定了物質的特性與元件好壞，因此氧化層是很重要的議題。五氧化二鉭為高介電常數（High k）的材料，當使用一般金屬當做導線連接，此金屬電極會被氧化，但是對於我們的元件卻不會有這個困擾，因為連接五氧化二鉭薄膜的材料，已經是一層金屬氧化物，即氧化銦薄膜。

我們經由實驗中的經驗觀察到元件生命期，我們製作的氫離子感測電極將有兩類常見的損毀方式，包括五氧化二鉭 / 氧化銦薄膜的剝落造成永久性損害以及元件電位的永久性下降，經由本實驗的研究，已經完全解決薄膜剝落的問題而使元件壽命由一星期提升至兩個月，現在元件只會因為電位下降而永久失效，扣除良率的問題，即使是製程上成功的元件也會隨著時間出現電位慢慢降低的情形，如果我們能找出使元件電位下移的原因(目前猜測是氧化銦已被還原)，或許就能再解決第二個問題，使這個固態氫離子感測電極的壽命再大幅提升。

另外希望提升薄膜的品質，例如嘗試不同的濺鍍條件，使電位能更穩定且阻隔氧氣的能力再提升，如此將使元件的良率增加而成功的元件電性也會更好，關於元件反應方面，希望能找到氫離子通過五氧化二鈮的機制，以考慮理論上的參數來改進元件的反應速度，並了解在鹼性中反應較慢的關鍵。

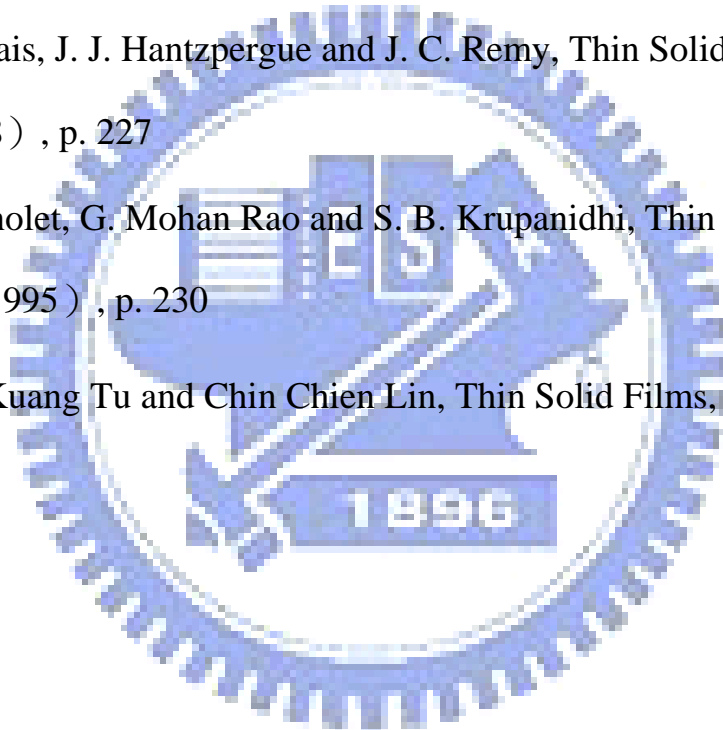


Reference

- [1] P. Gimmel, K. D. Schierbaum, W. Gopel, H. H. Van Den Vlekkert, N.F. DeRooij, 1990, "Microstructured Solid-State Ion-Sensitive Membranes by Thermal Oxidation of Ta", *Sensors and Actuators B*, vol. 1, pp. 345-349
- [2] P. Gimmel, K. D. Schierbaum, W. Gopel, H. H. Van Den Vlekkert, N. F. Derouu, 1991, "Reduced Light Sensibility in Optimized Ta₂O₅-ISFET Structures", *Sensors and Actuators B*, vol. 4, pp. 135-140
- [3] T. Matsuo and H. Nakailma, *Sensors and Actuators*, 5 (1984) 293
- [4] K. Kusuda, *Journal of Chemical Education*, 66 (1989) 531
- [5] H. Nakajima, M. Esashi and T. Matsuo, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 141
- [6] F. O. Pekar, *Sensors and Actuators B*, 21 (1994) 131
- [7] P. Bergveld, A. Van Den Berg, P. D. Van Der Wal, M. Skowronska-Ptasinska, E. J. R. Sudholter and D. N. Reinhoudt, *Sensors and Actuators*, 18 (1989) 309
- [8] P. J. Pearce and A. J. Bard, *J. Electronical Chem.*, 108 (1980) 121
- [9] W. Olthuis, M. A. M. Robben, P. Bergveld, M. Bos and W. E. Van Der Linden, *Sensors and Actuators B*, 2 (1990) 247
- [10] Paulus VanHoudt, Zbigniew Lewandowski and Brenda Little, *Biotech. & Bioengineer.*, 40 (1992) 601
- [11] M. J. Tarlov, S. Semancik and K. G. Kreider, *Sensors and Actuators*

- B, 1 (1990) 293
- [12] Michael L. Hitchman and Subramaniam Ramannathan, *Analyst*, Jan., 113 (1998) 35
- [13] Michael L. Hitchman and Subramaniam Ramannathan, *Ana. Chim. Act.*, 263 (1992) 53
- [14] 藍國能，『以濺鍍氧化銦薄膜製作為參考電極之研究』，國立交通大學，碩士論文，民國 82 年
- [15] 呂健嘉，氫離子感測電極的電化學機制及五氧化二鉍與氧化銦薄膜之研究，國立交通大學，碩士論文，民國 95 年
- [16] A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamentals and Application", Wiley, New York, (1980) 91
- [17] S. Hackwood, A. H. Dayem and G. Beni, *Physical Review B*, 26 (1982) 471
- [18] J. D. E. Mcinyyre, S. Basu, W. F. Peck, W. L. Brown and W. M. Augstyniak, *Physical Review B*, 25 (1982) 7242
- [19] K. S. Kang and J. L. Shay, *J. Electrochem. Soc.*, Electrochemical Society and Technology, 130 (1983) 766
- [20] A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamentals and Application", Wiley, New York, (1980) 92
- [21] R. P. Buck, *Anal. Chem.*, 40 (1986) 1432
- [22] K. Yamanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30 (1991) 1285
- [23] K. Chen, M. Nielsen, G. R. Yang, E. J. Rymasewski and T. M. Lu,

- 1997, “Study of Amorphous Ta₂O₅ Thin Films by DC Magnetron Reactive Sputtering“, *Journal of Electronic Materials*, vol. 26, No. 4, pp. 397-401
- [24]W.D. Westwood, R. J. Boynton and S. J. Ingrey, *J. Vac. Sci. Tech.*, 11 (1974) , p. 381
- [25]J. A. Thornton, *J. Vac. Tech.*, 11, (1974) , p. 666
- [26]W. R. Hardy and D. Mills, *J. Vac. Sci. Tech.*, 10 (1973) , p. 303
- [27]P. Gallais, J. J. Hantzpergue and J. C. Remy, *Thin Solid Films*, 165 (1988) , p. 227
- [28]A. Pignolet, G. Mohan Rao and S. B. Krupanidhi, *Thin Solid Films*, 258 (1995) , p. 230
- [29]Yuan Kuang Tu and Chin Chien Lin, *Thin Solid Films*, 162, (1988), p. 325



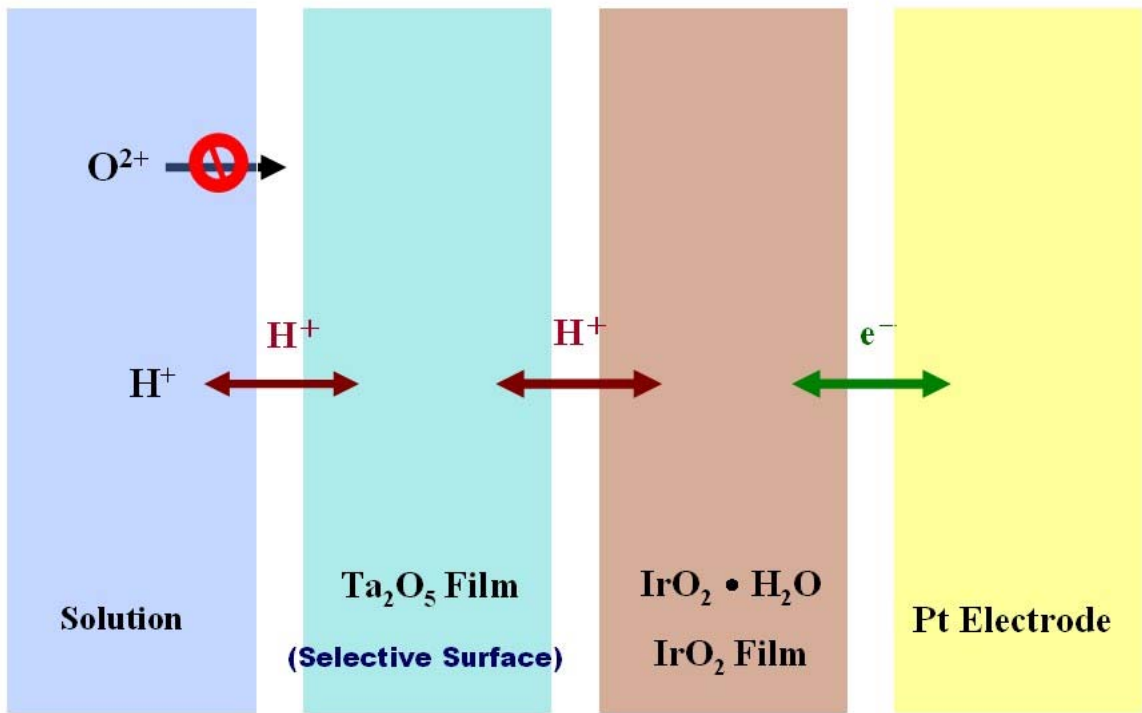
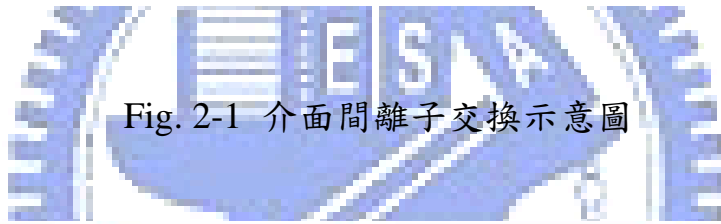
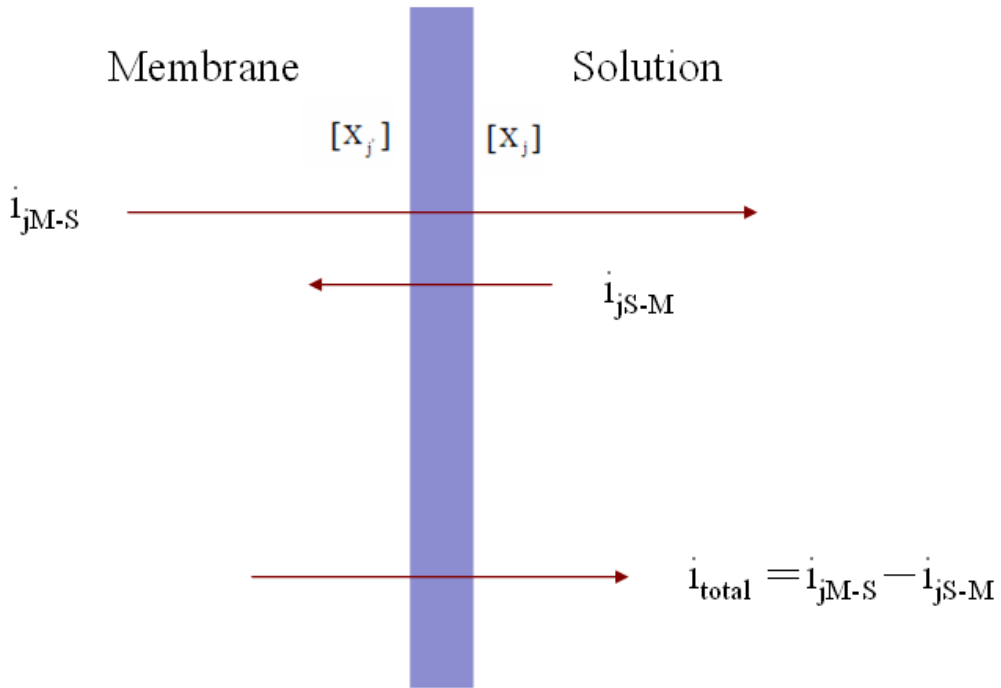


Fig. 2-2 氫離子感測電極工作原理

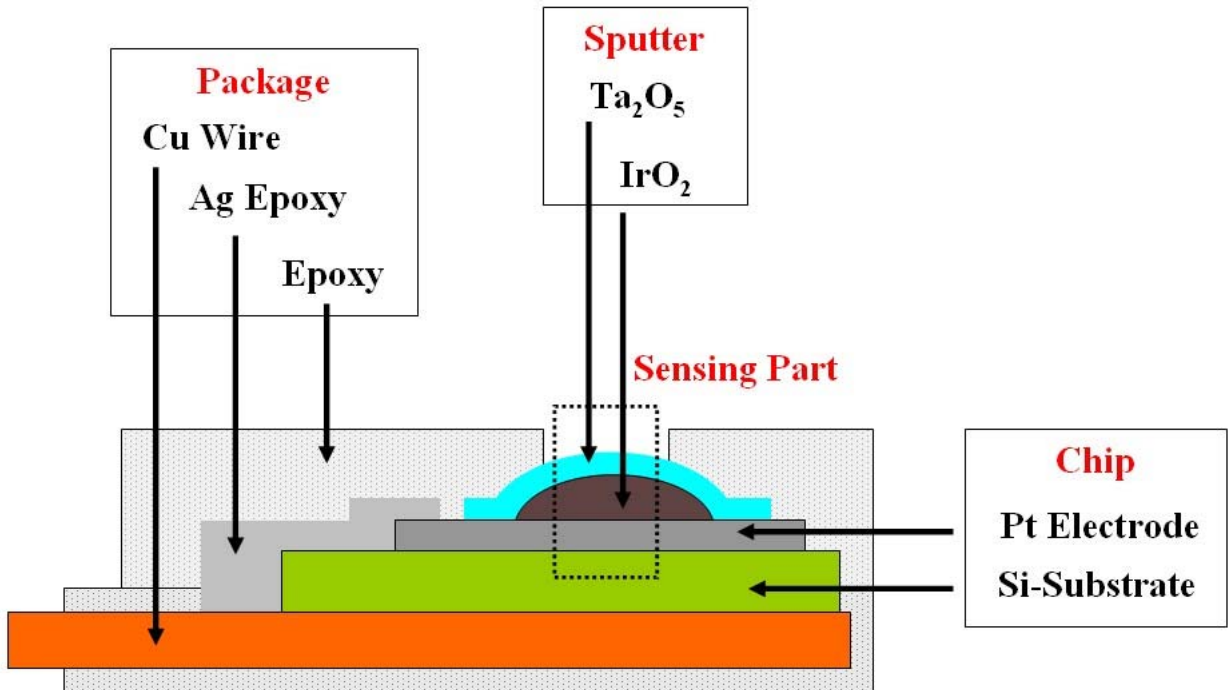


Fig. 2-3 氫離子感測電極剖面圖

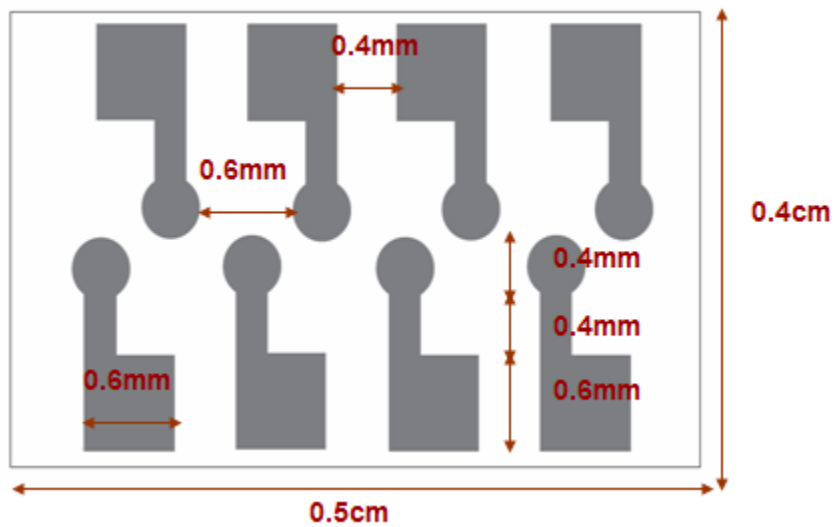


Fig. 3-1 晶片佈局

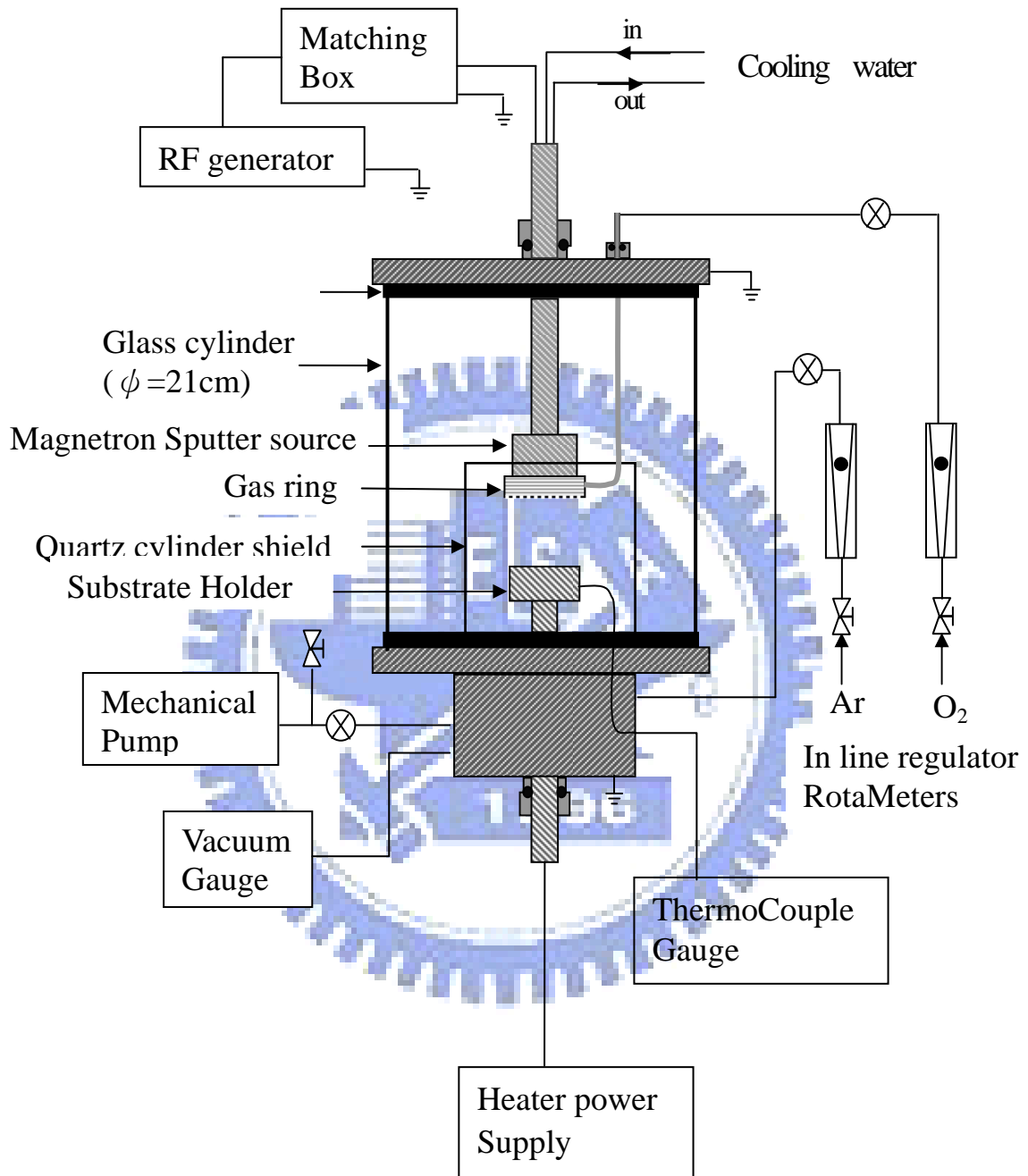


Fig. 3-2 濺鍍系統裝置圖

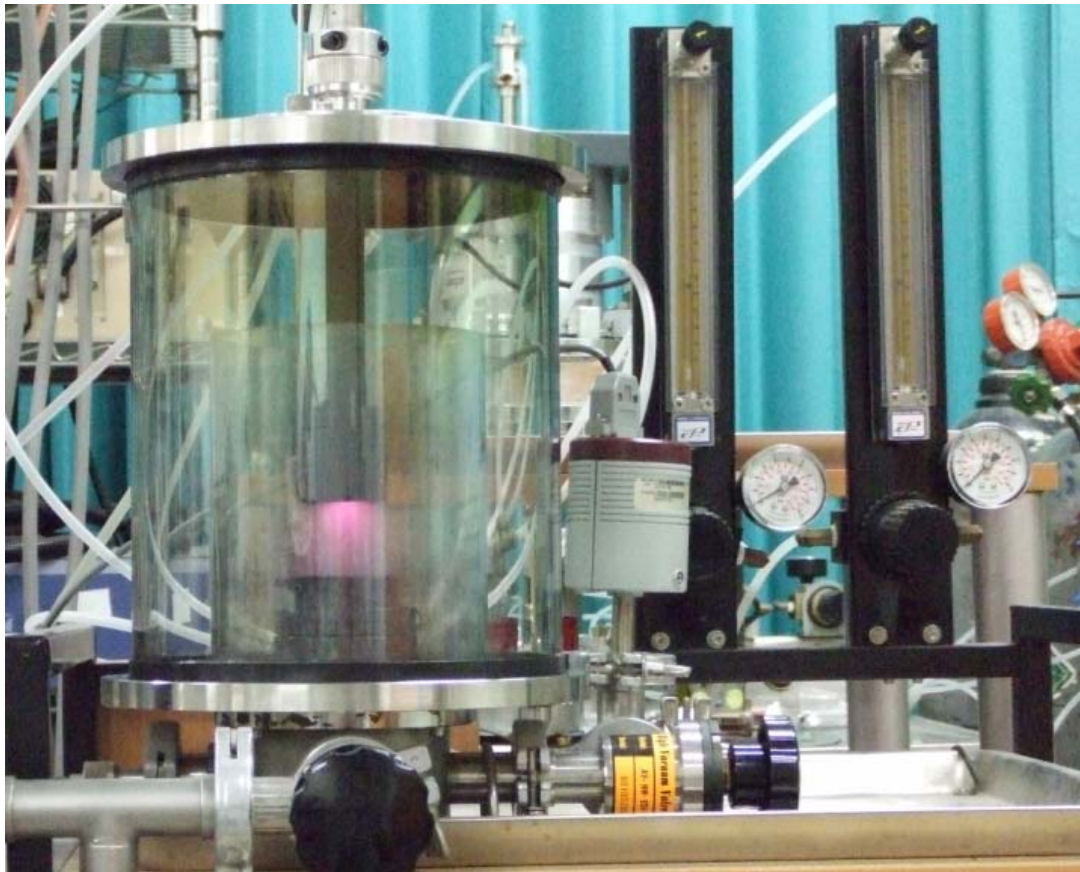


Fig. 3-3 氧化鈮濺鍍系統

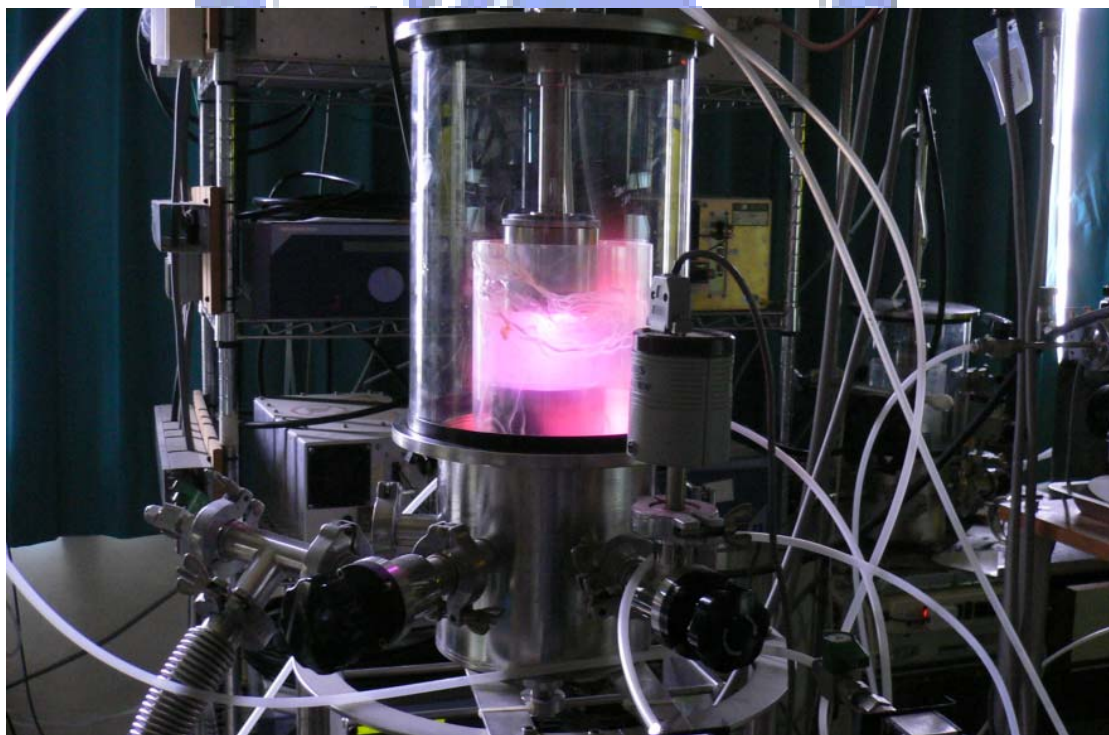
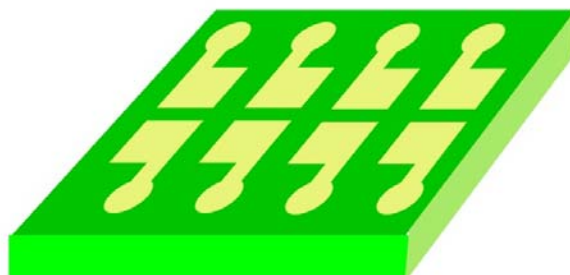
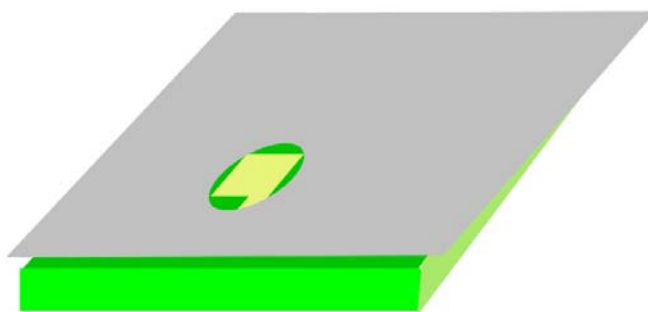


Fig. 3-4 五氧化二釩濺鍍系統



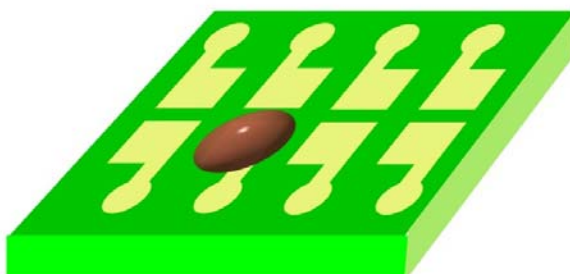
(a) 清洗過的晶片



(b) 將 0.5mm 圓形孔徑光罩對準方形大面積電極

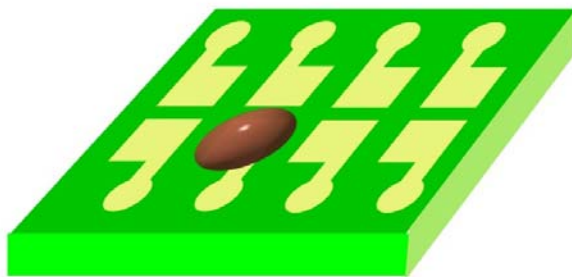


(c) 放入氧化銦濺鍍系統

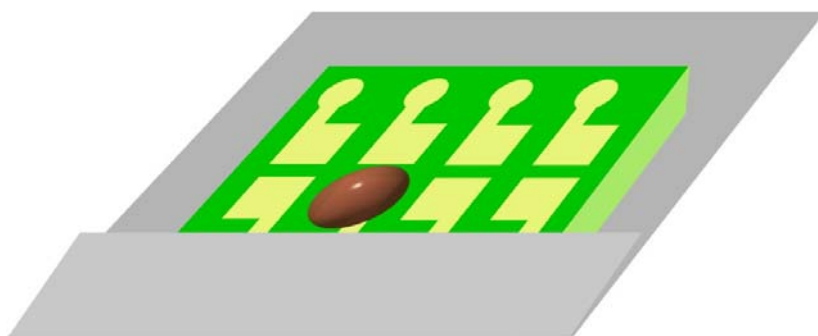


(d) 氧化銦薄膜

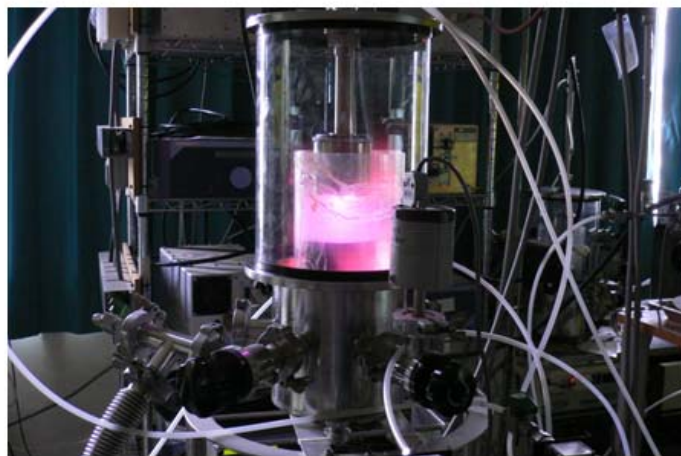
Fig. 3-5 使用不鏽鋼遮罩濺鍍氧化銦薄膜



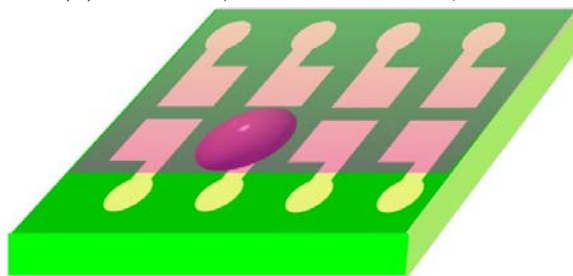
(a)附有氧化鈮薄膜的晶片



(b)將光罩遮住電極接點端的圓形電極



(c)放入五氧化二鉭濺鍍系統



(d)五氧化二鉭薄膜

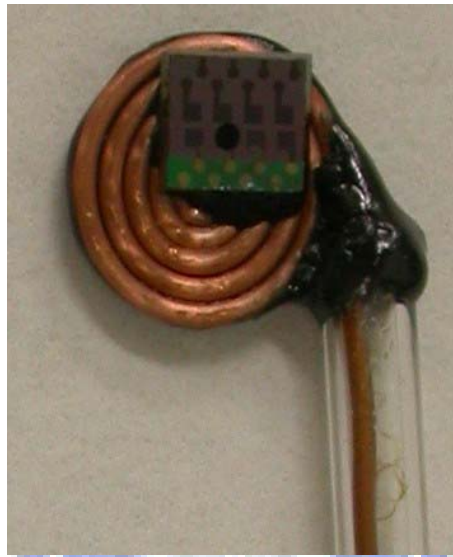
Fig. 3-6 使用不鏽鋼遮罩濺鍍五氧化二鉭薄膜



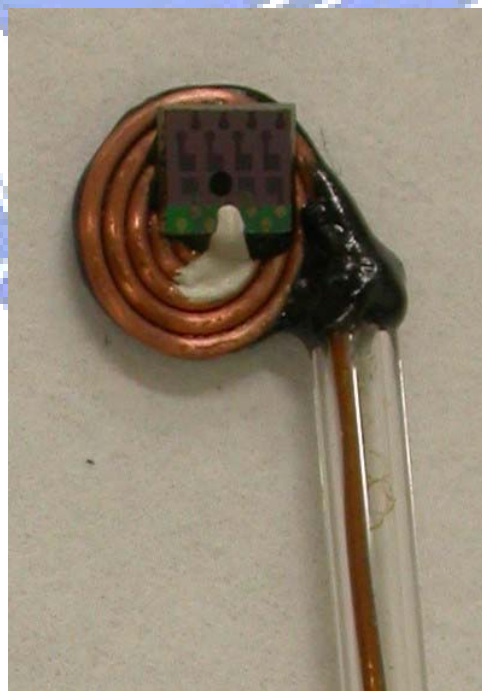
(a) 使用砂紙將銅線表面的氧化銅磨除



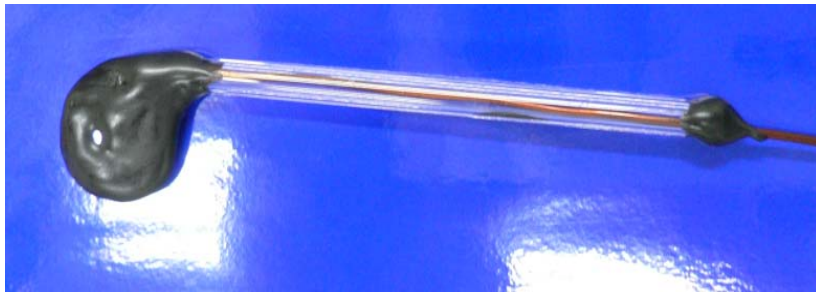
(b) 在背面塗上一層 Epoxy



(c) 將 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{IrO}_2/\text{Pt}$ 晶片黏附在銅線基板上



(d) 搭上銀線，使銅線基板與晶片電極導通



(e) 套上玻璃管，使用 Epoxy 將整個元件封裝，只外露感測電極

Fig. 3-7 氫離子感測電極製作流程

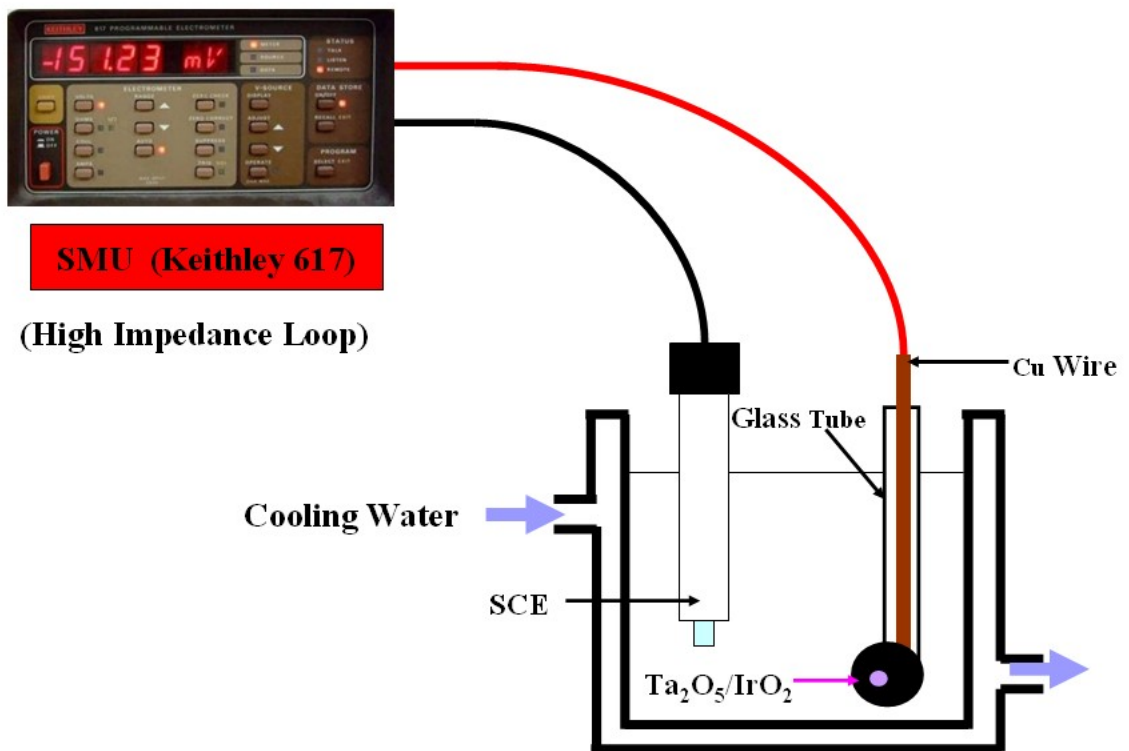


Fig. 3-8 測量氫離子感測器電位實驗裝置

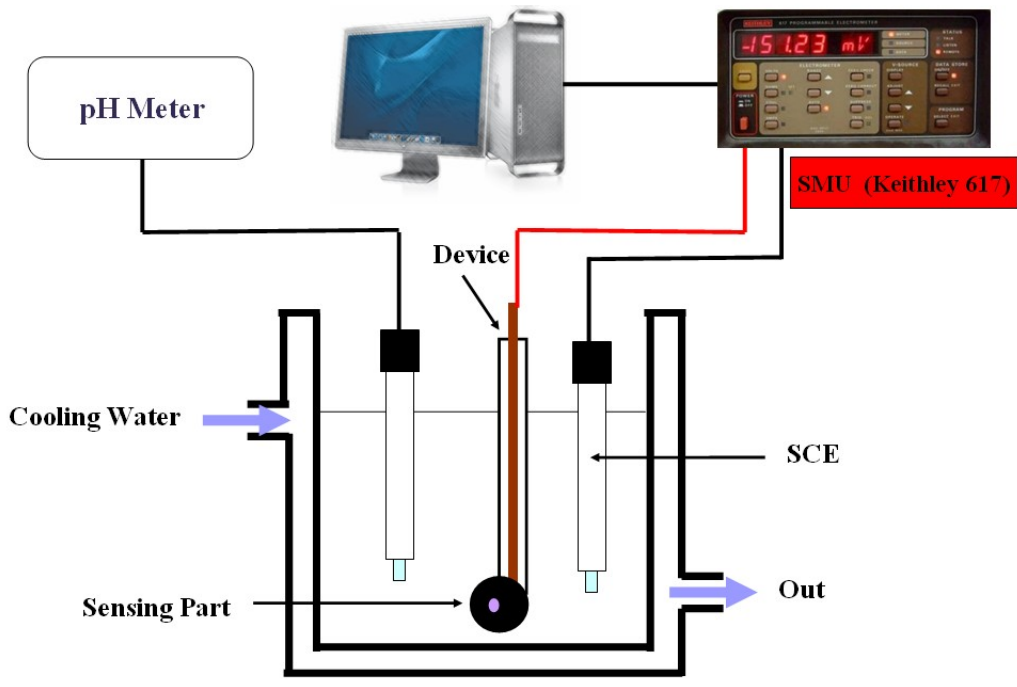


Fig. 3-9 氫離子感測器電位和 pH 值關係實驗裝置

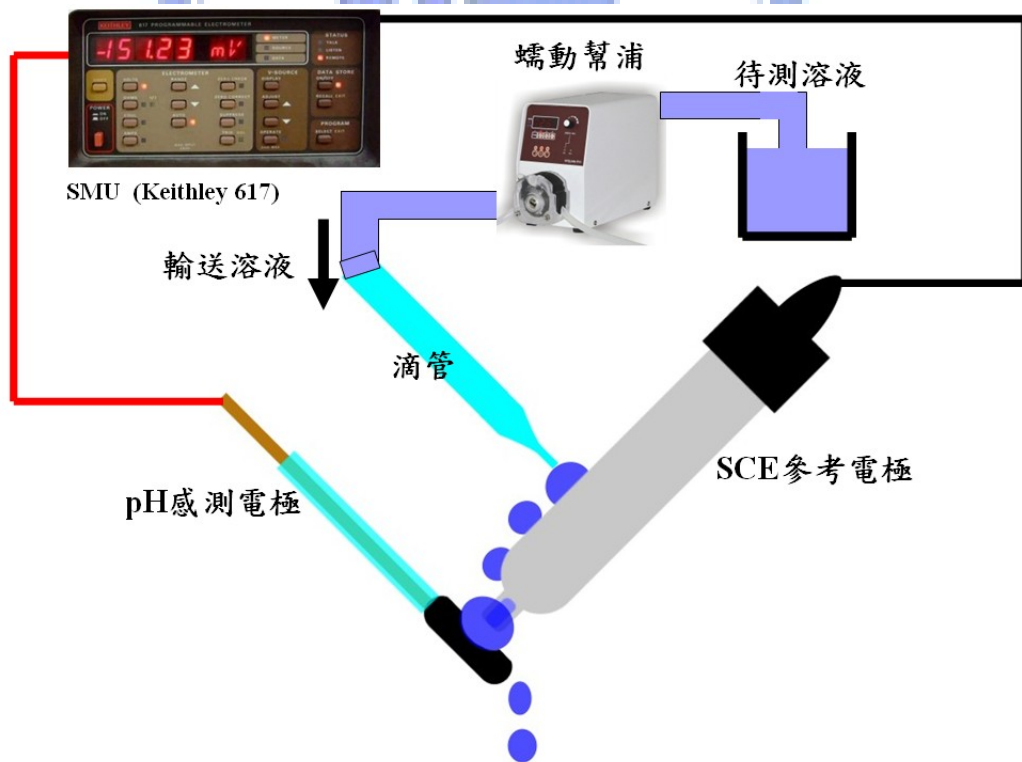


Fig. 3-10 氫離子感測器電位對 pH 值反應關係實驗裝置

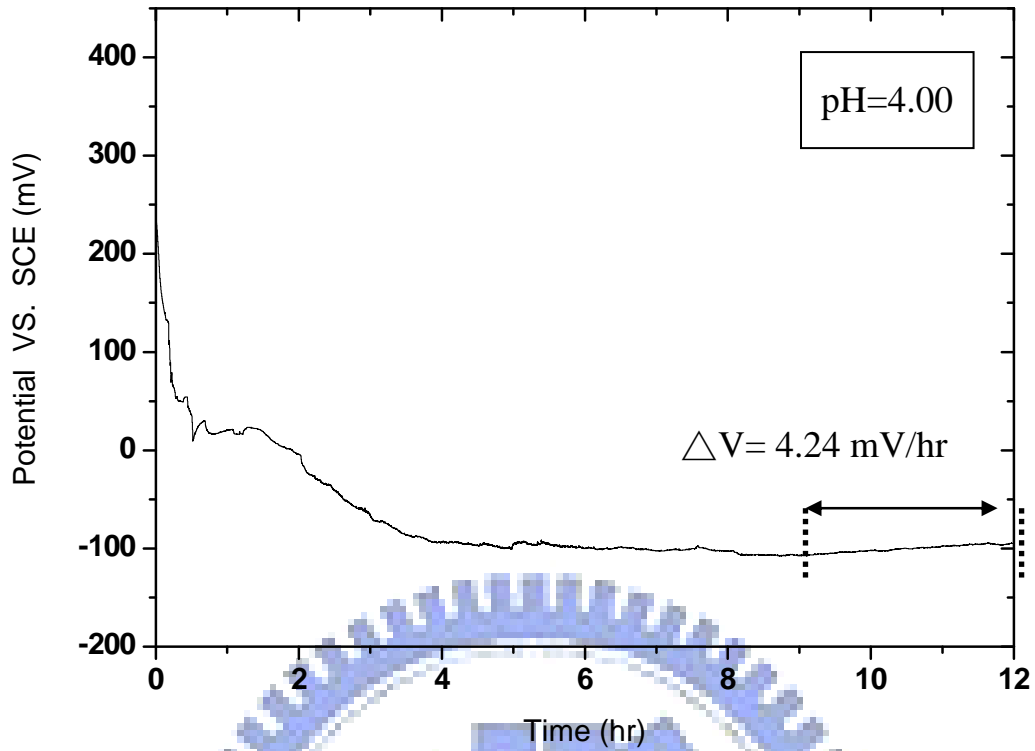


Fig. 4-1 無覆蓋五氧化二鉬的氧化鈮氫離子感測電極

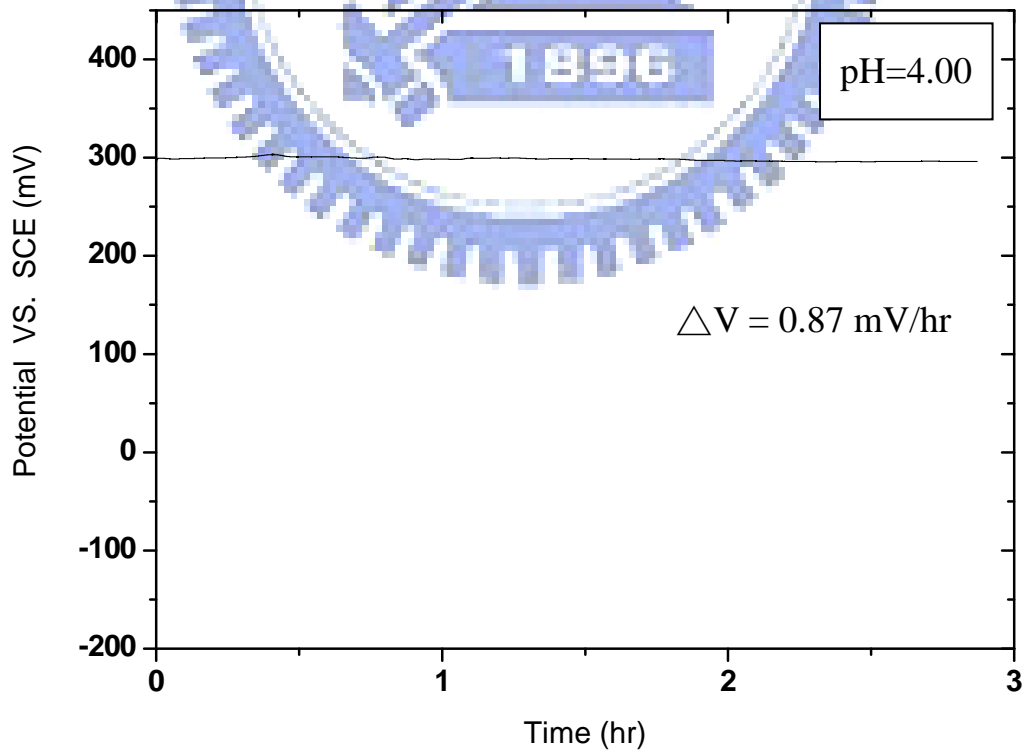


Fig. 4-2 有覆蓋五氧化二鉬的氧化鈮氫離子感測電極

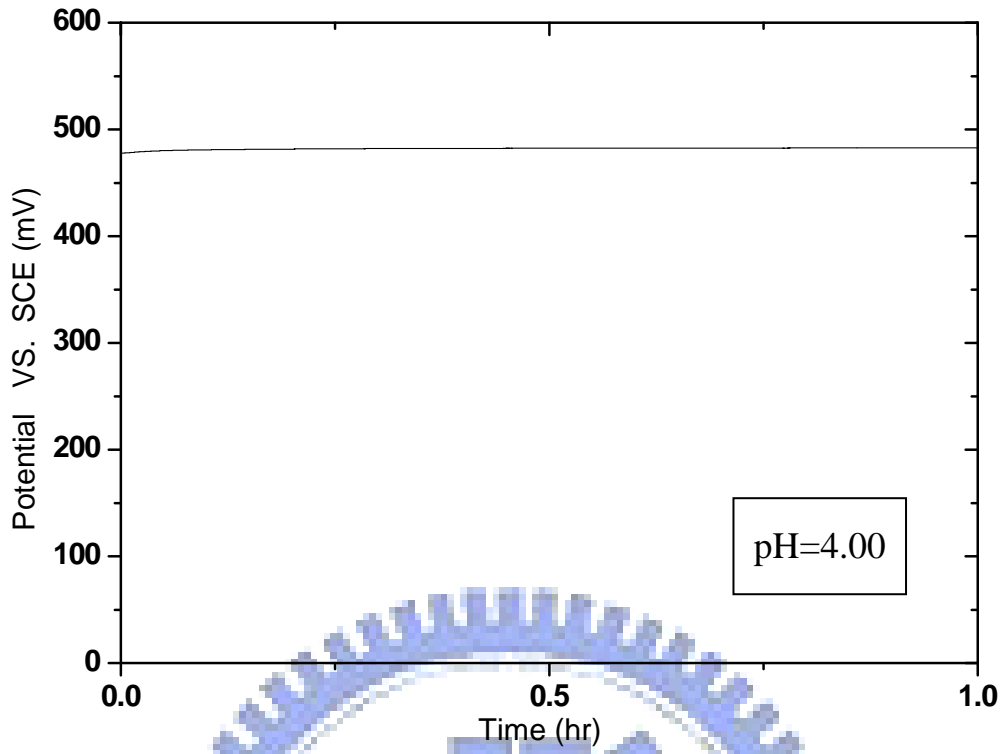


Fig. 4-2(1-a) 第一天酸性溶液

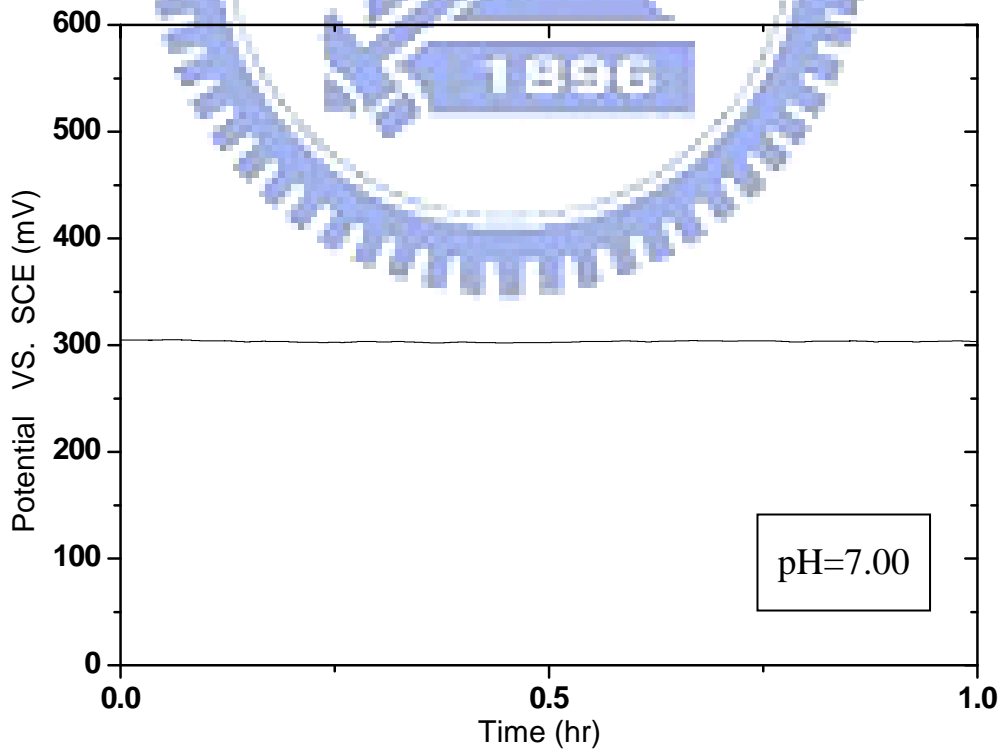


Fig. 4-2(1-b) 第一天中性溶液

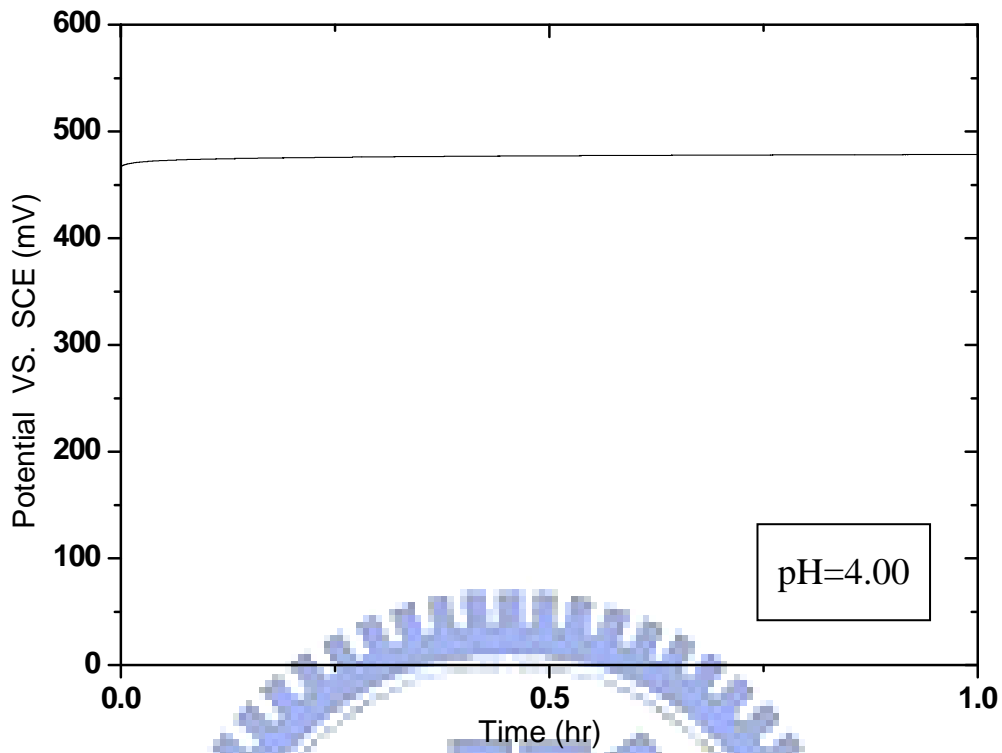


Fig. 4-2(2-a) 第二天酸性溶液

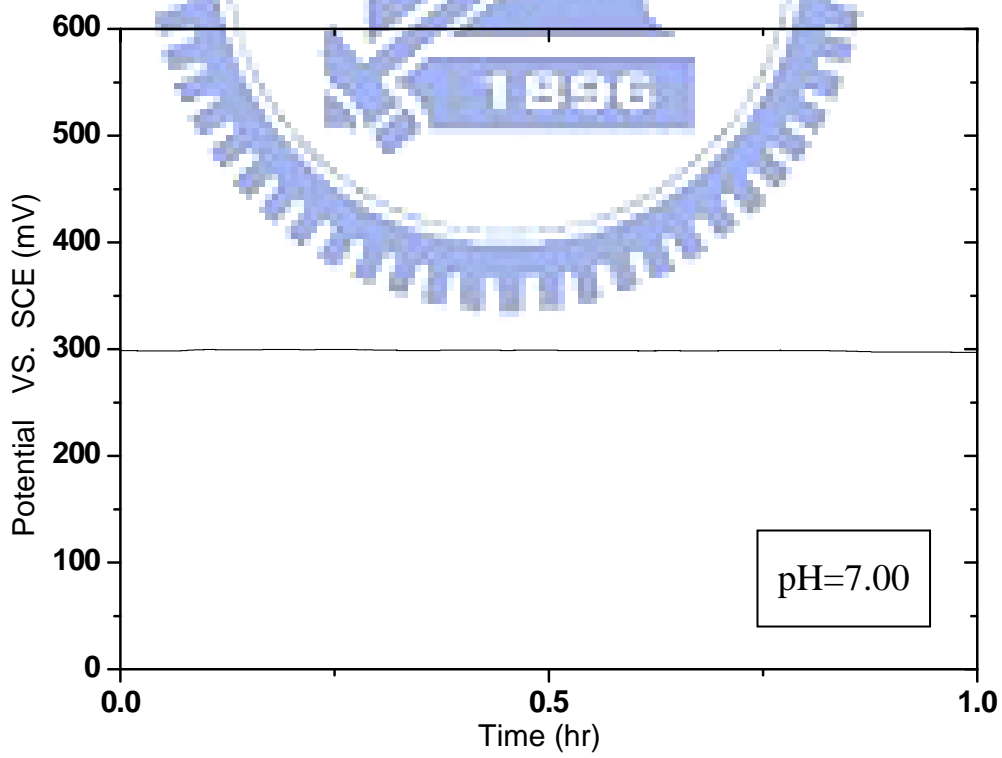


Fig. 4-2(2-b) 第二天中性溶液

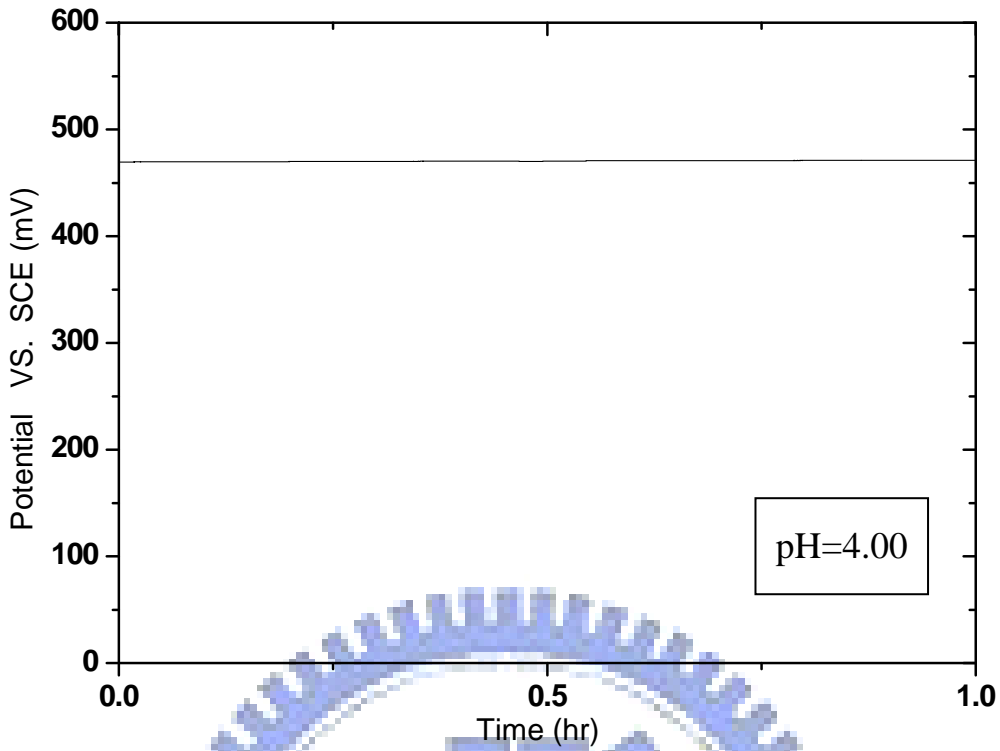


Fig. 4-2(3-a) 第三天酸性溶液

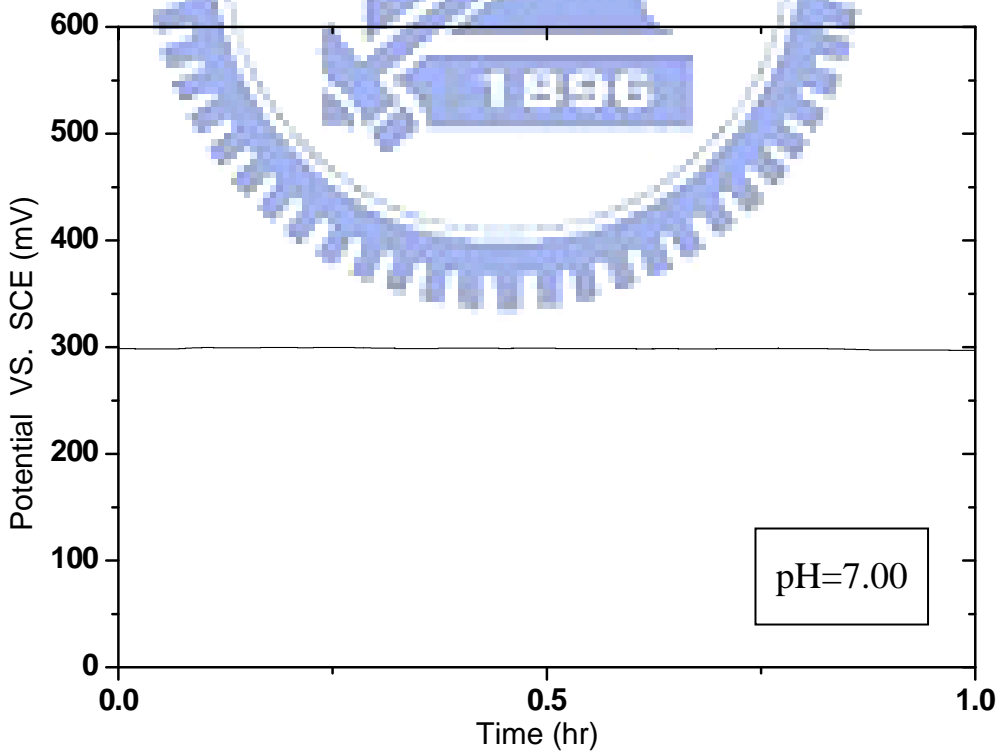


Fig. 4-2(3-b) 第三天中性溶液

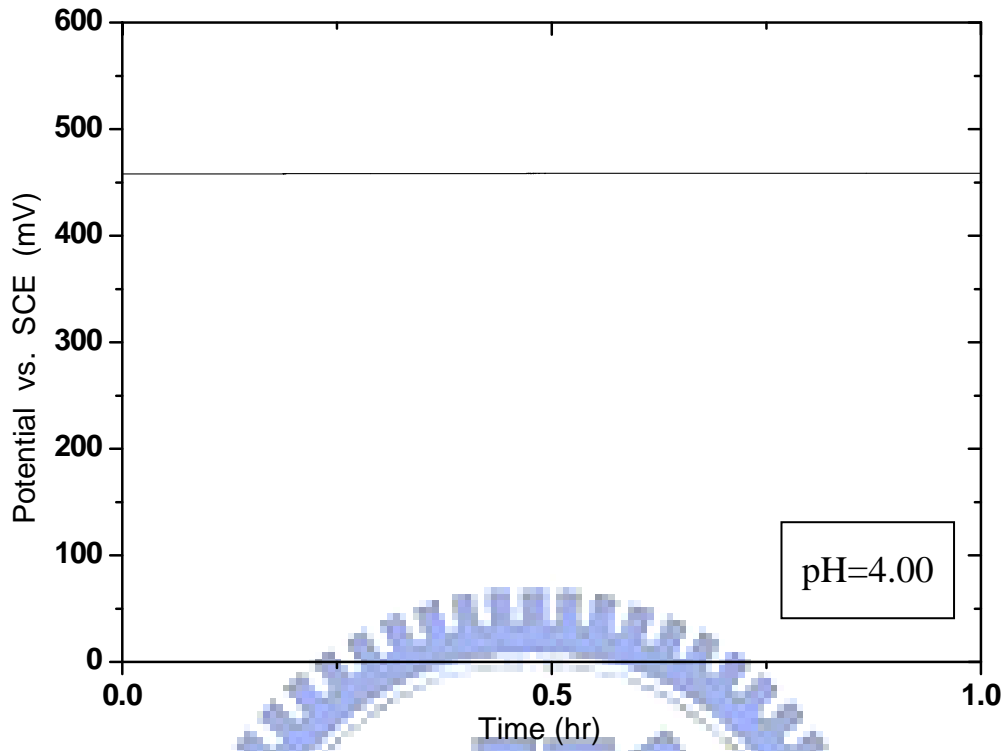


Fig. 4-2(4-a) 第四天酸性溶液

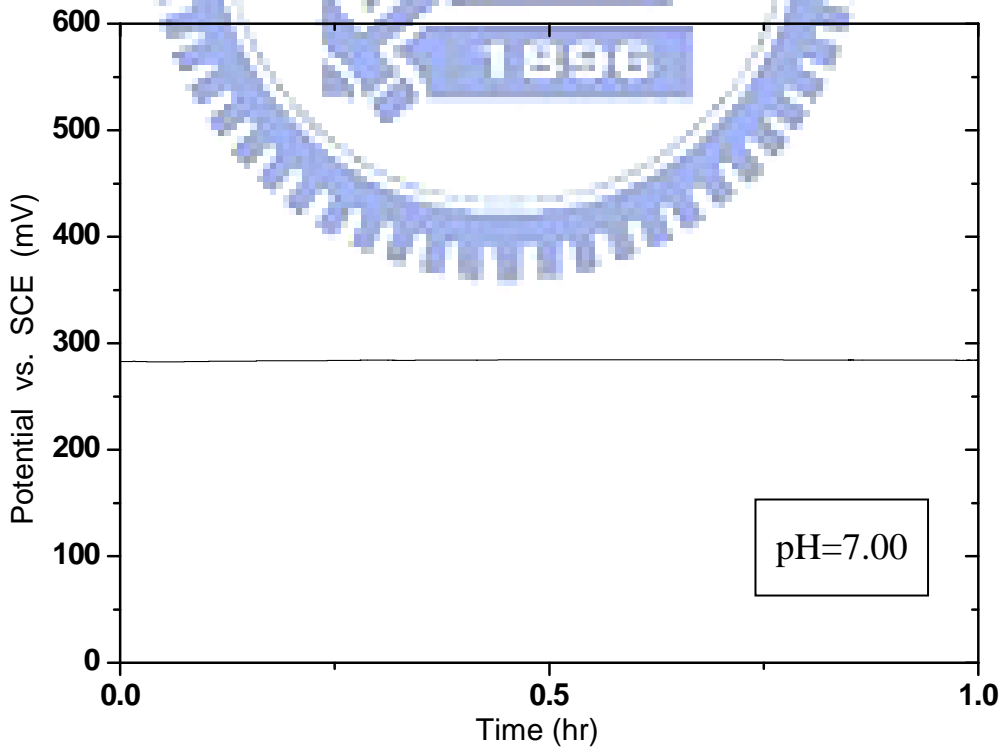


Fig. 4-2(4-b) 第四天中性溶液

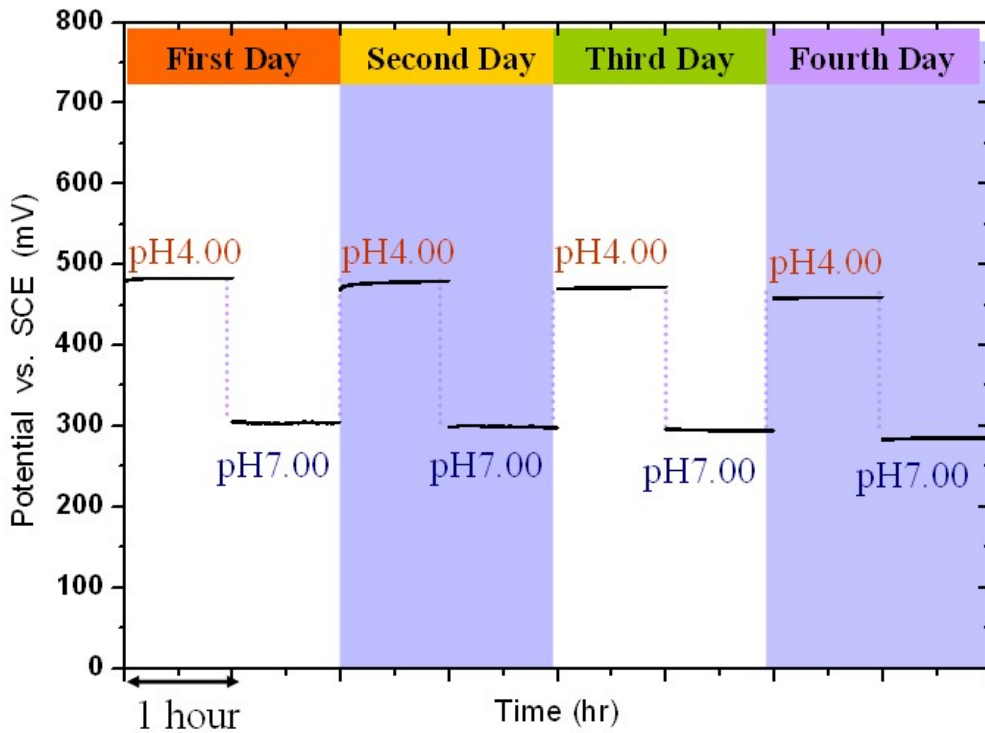


Fig. 4-2(5) 第一天至第四天 元件電位

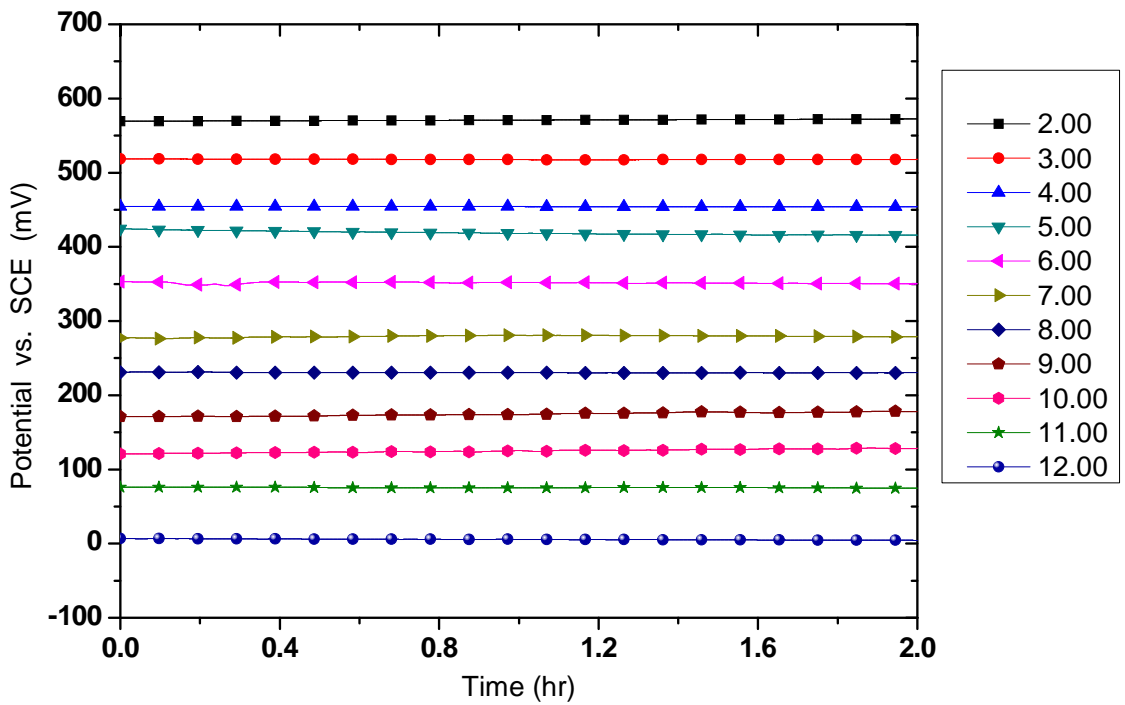


Fig. 4-3(a) 元件在 pH=2 至 12 的溶液中電位

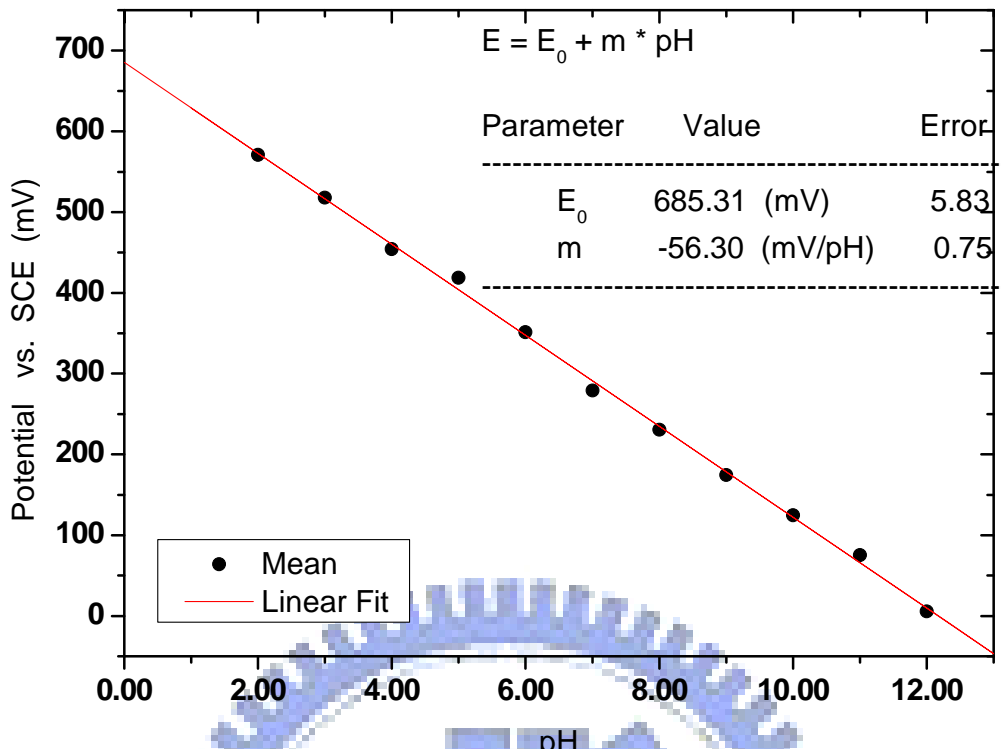


Fig. 4-3(b) 電位對 pH 值關係為斜率-56.30mV/pH

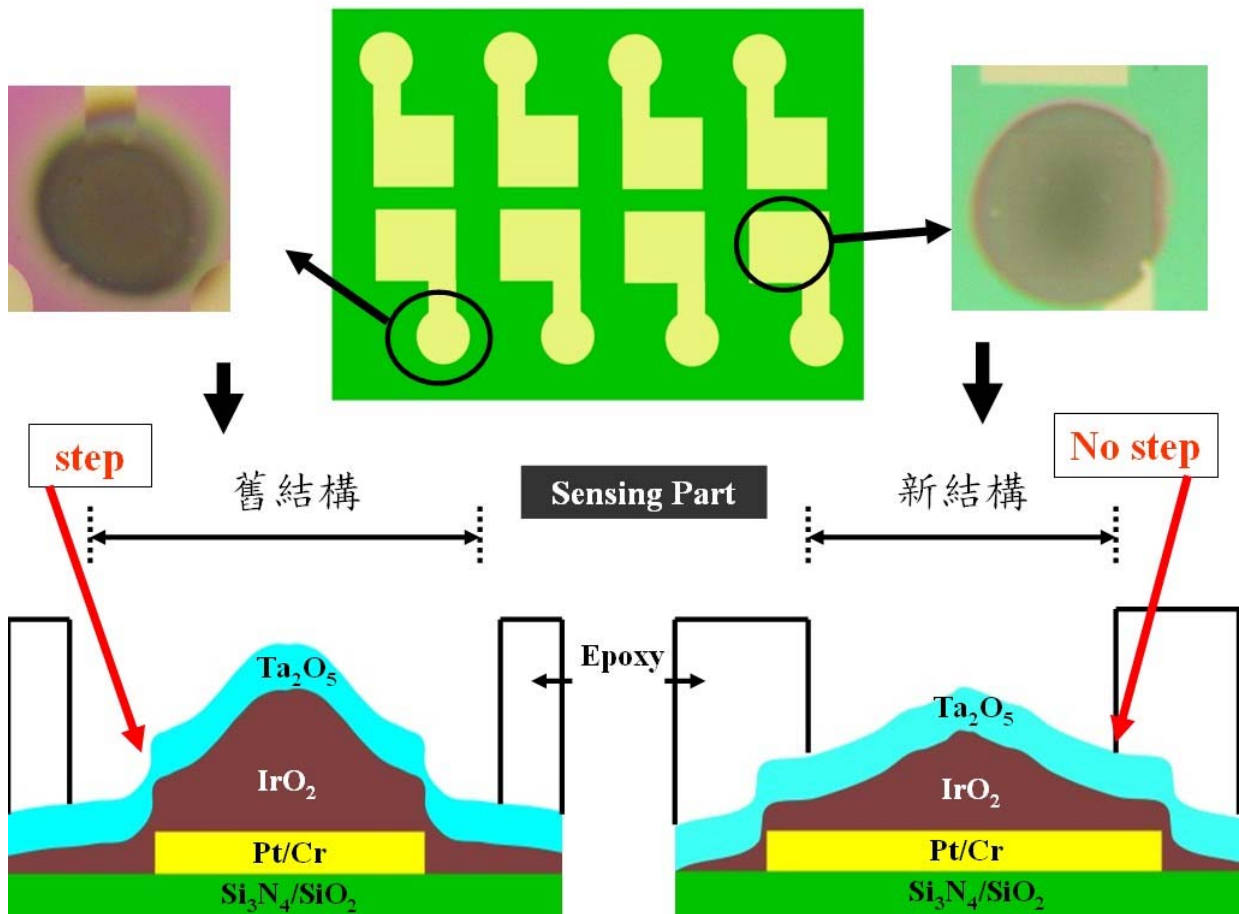


Fig. 4-4(1) 具有邊界固定的新結構

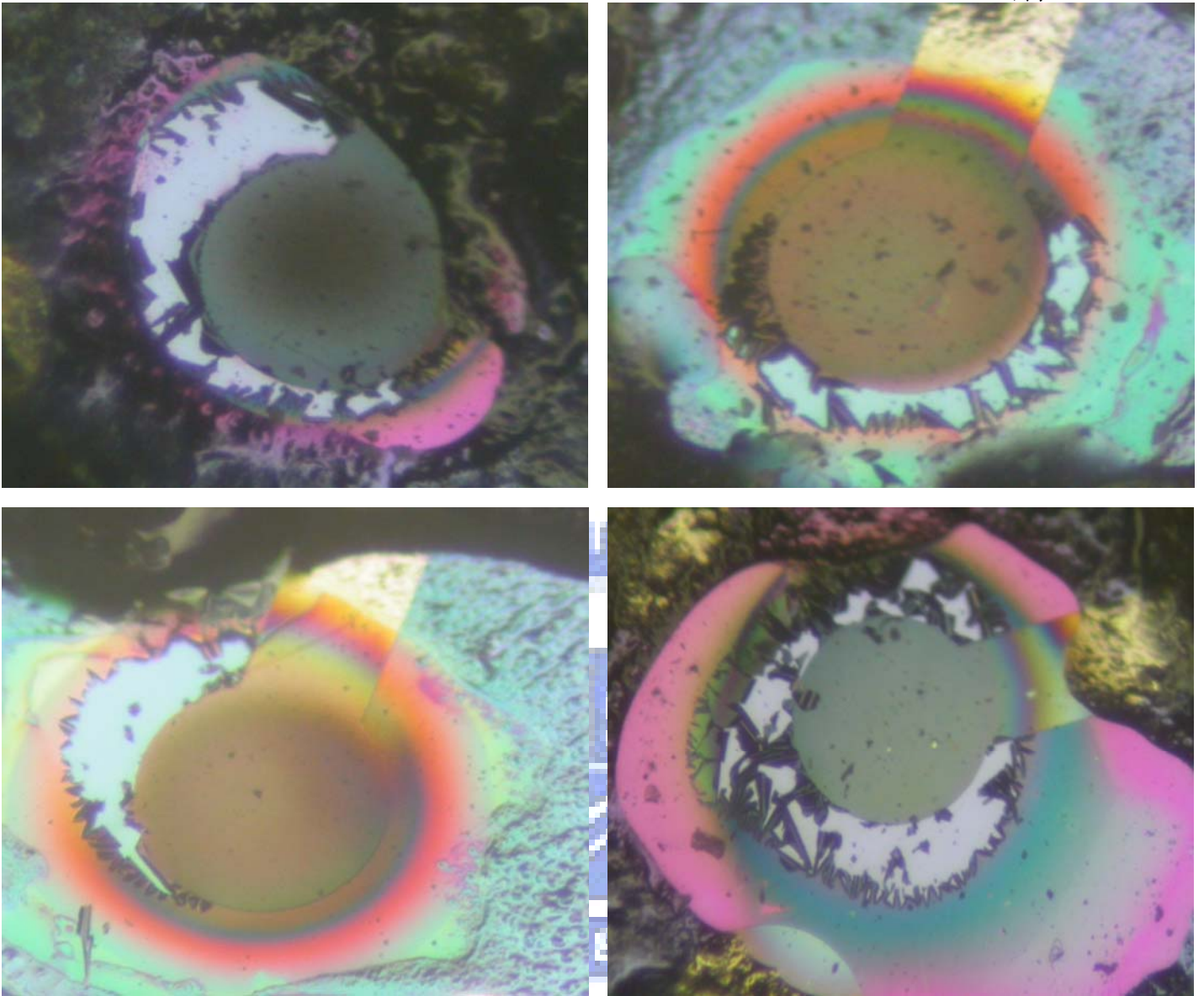


Fig. 4-4(2) 舊結構元件薄膜損壞剝落

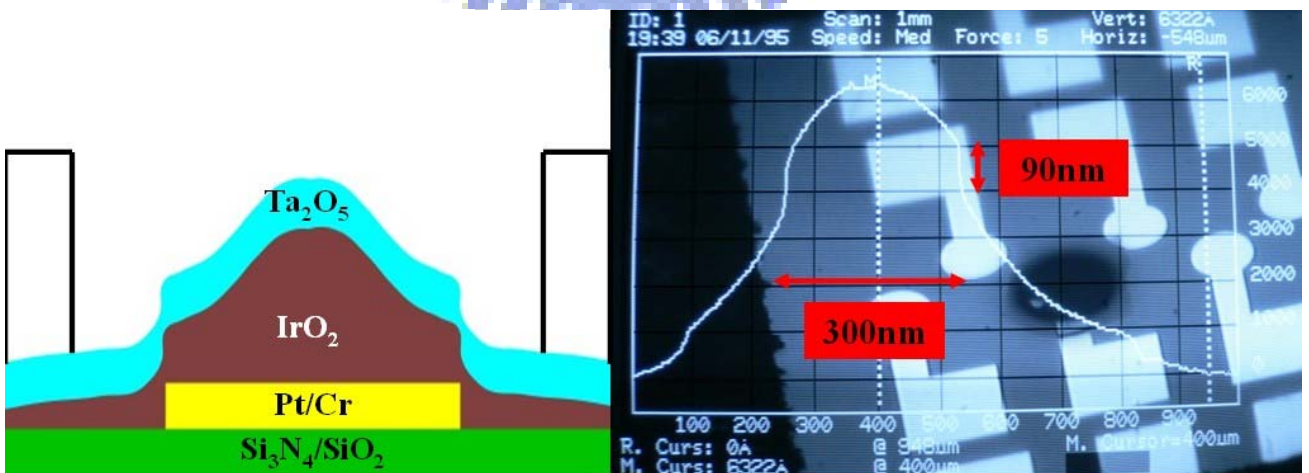


Fig. 4-4(3) 薄膜陡峭面的成因

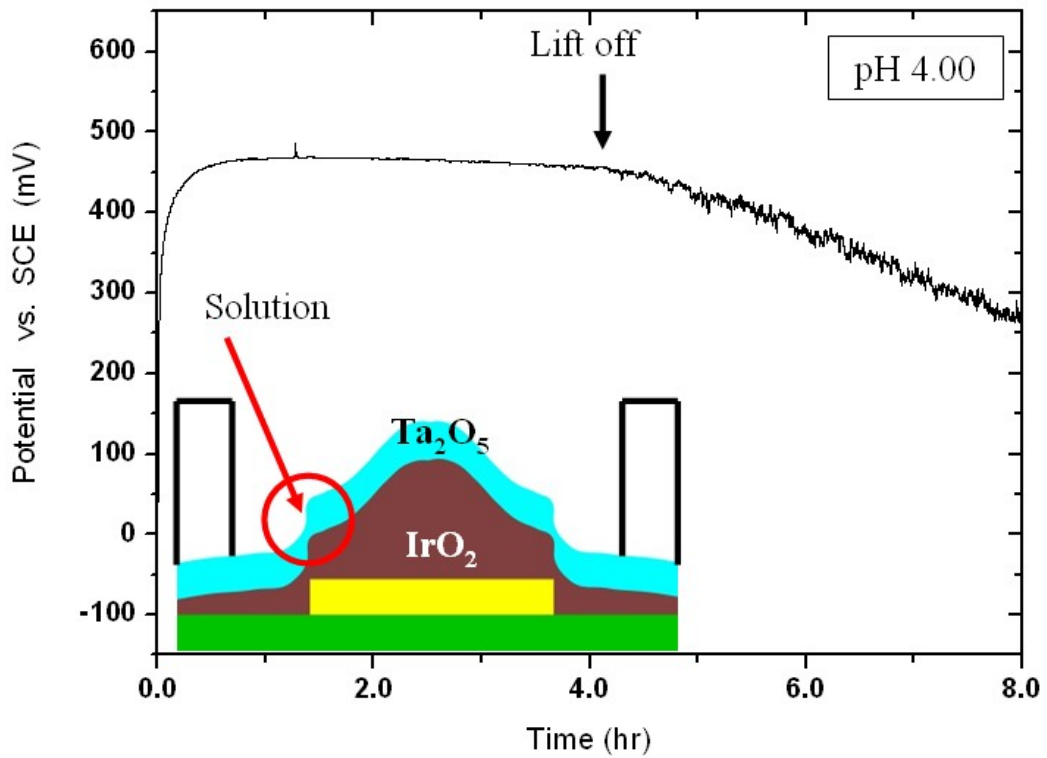


Fig. 4-4(a) 無邊界固定的元件其薄膜易剝落

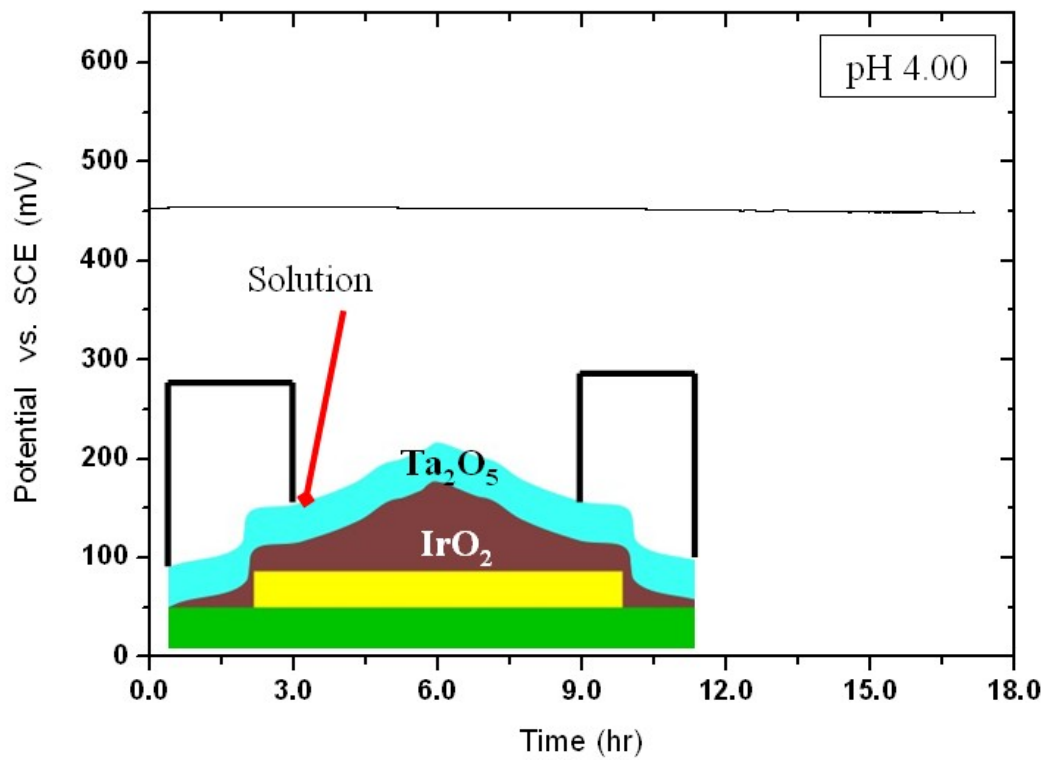


Fig. 4-4(b) 使用邊界固定的元件其薄膜不會剝落

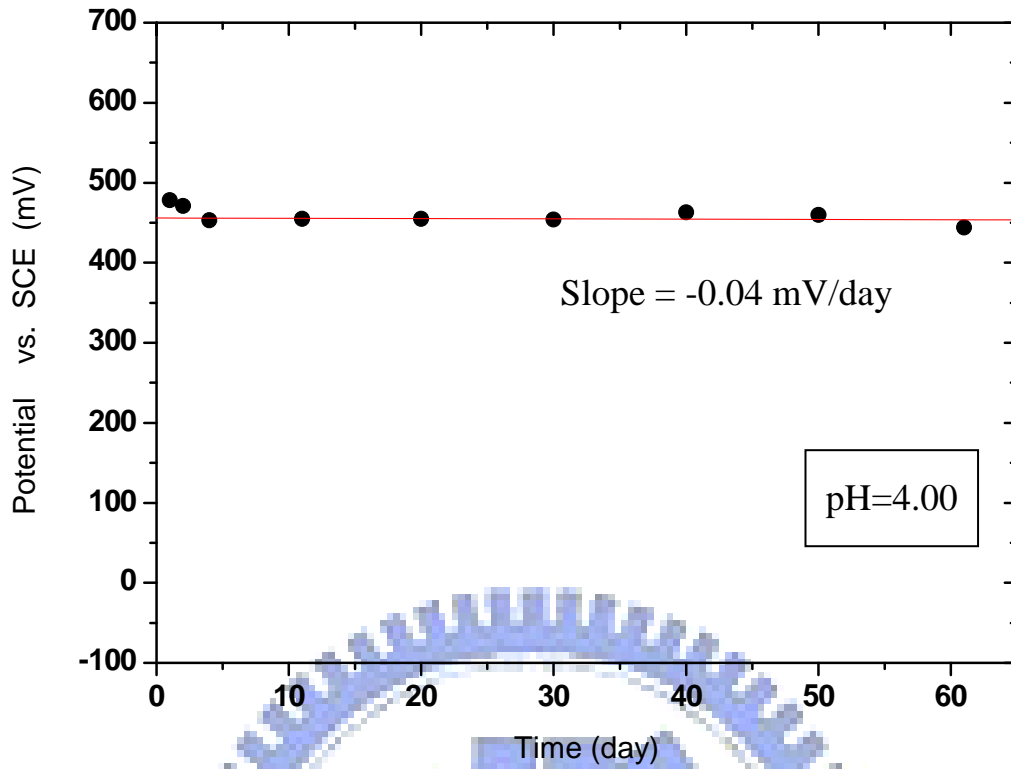


Fig. 4-5(1) pH 感測電極以真空存放六十天的電位

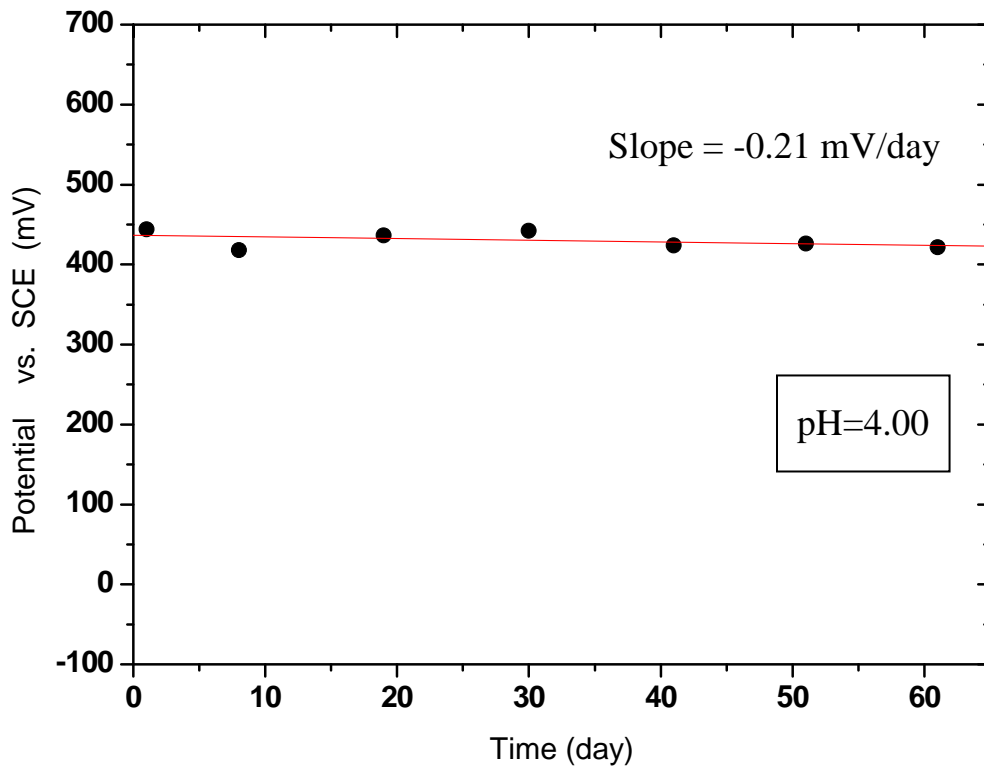


Fig. 4-5(2) pH 感測電極以空氣存放六十天的電位

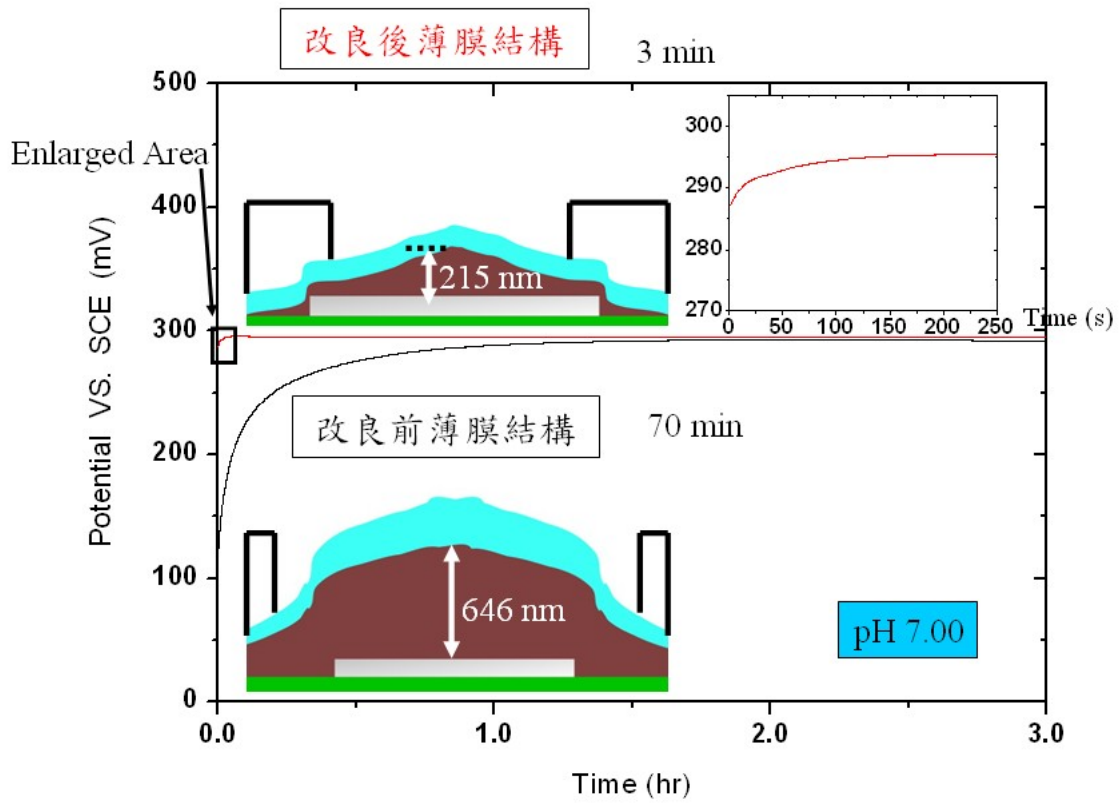


Fig. 4-6 丘狀 Ta₂O₅ 與均勻 Ta₂O₅ 各達平衡態的時間

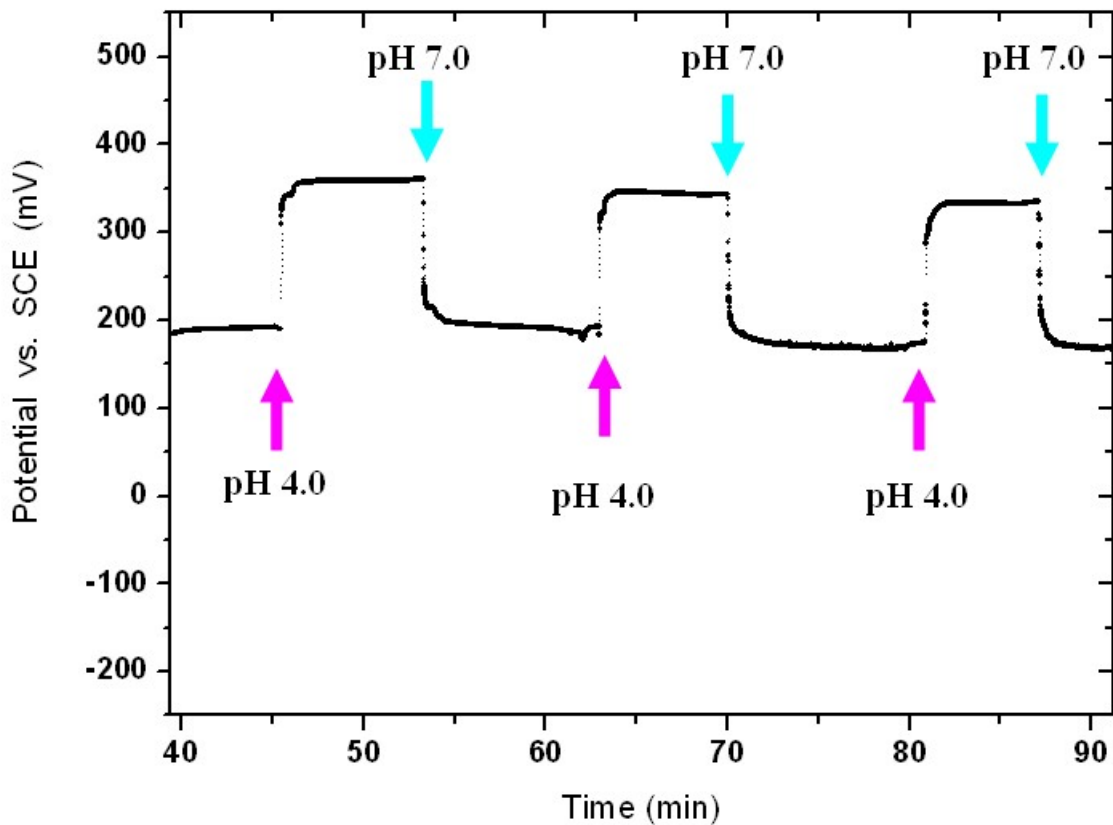


Fig. 4-7(a) 背景溶液 pH=7 下注入酸性溶液(pH=4)

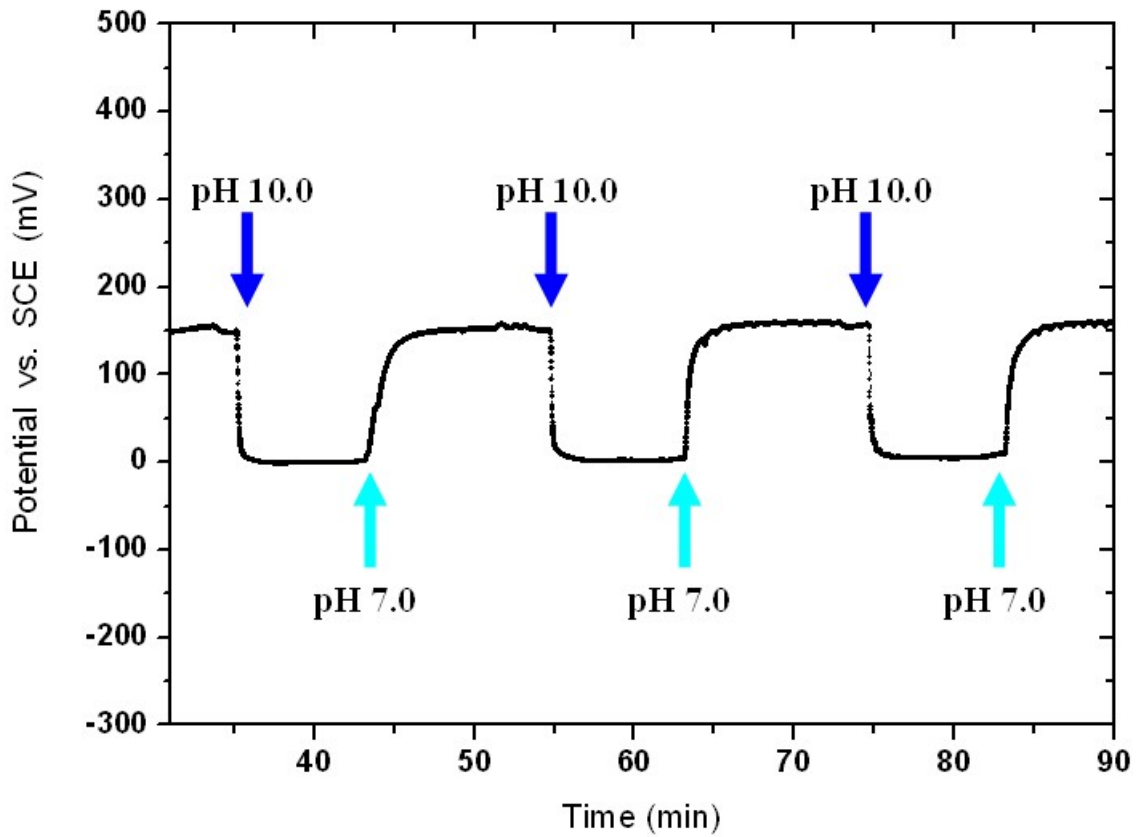


Fig. 4-7(b) 背景溶液 pH=7 下注入鹼性溶液(pH=10)



	Acidic Solution		Alkaline Solution	
	18.2 (s)		24.2 (s)	
pH 4.0	$\xrightarrow{-H^+}$ $\xleftarrow{+H^+}$	pH 7.0	$\xrightarrow{+OH^-}$ $\xleftarrow{-OH^-}$	pH 10.0
	26.0 (s)		87.6 (s)	

Fig. 4-7(c) 元件的 90% 峰值反應時間