

國立交通大學

機械工程學系
碩士論文

複合高分子氣體感測元件的電紡製作與性



**Fabrication of compound polymer gas sensor using
electrospinning technology and improvement of the sensor
performance**

研究生：楊志鴻

指導教授：陳仁浩 教授

中華民國一百年七月

複合高分子氣體感測元件的電紡製作與性能改進

Fabrication of compound polymer gas sensor using electrospinning
technology and improvement of the sensor performance

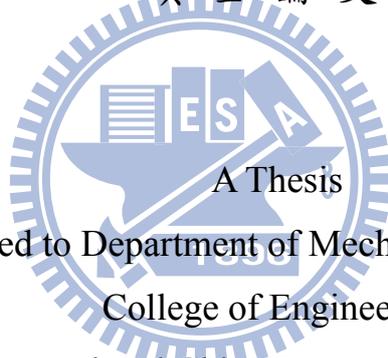
研究生：楊志鴻
指導教授：陳仁浩

Student : Chih-Hung Yang
Advisor : Ren-Haw Chen

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文



Submitted to Department of Mechanical Engineering
College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Mechanical Engineering

July 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一〇一年七月

複合高分子氣體感測元件的電紡製作與性能改進

研究生：楊志鴻

指導教授：陳仁浩

國立交通大學機械工程學系碩士班

中文摘要

近年來電紡技術日益進步，其製程設備簡單且易於製作奈米直徑纖維的特性，使得創製高比表面積纖維不再困難，也為氣體感測器的發展帶來進一步的希望。本研究的目的是要利用電紡技術來發展具有高度敏感性與再現性，可供一般溫度環境下使用的氣體感測器。

研究中使用 PVP 做為紡製奈米纖維的主體材料，其內予以混入 PEDOT/PSS 複合高分子，以賦予纖維導電性，供做為感測主體，另外再添加不同比例有機溶劑(DMSO)來提高感測靈敏度與再現性。實驗利用電紡法製作不同絲徑、DMSO 比例的氣體感測元件，並進行其感測特性之實驗測試。研究結果顯示：絲徑小的氣體感測器對低濃度酒精氣體有較好的靈敏度；絲徑大的氣體感測器則有較優的耐久度。添加適當比例的有機溶劑 DMSO 不僅可幫助氣體感測器偵測酒精氣體時有更好的靈敏度與快速響應回復時間，尚能增加感測器對待測 氣體的耐久度。故有機溶劑 DMSO 對氣體感測器性能提升是有幫助的。

Fabrication of compound polymer gas sensor using electrospinning technology and improvement of the sensor performance

Student : Chih-Hung Yang

Advisor : Ren-Haw Chen

Department of Mechanical Engineering
Nation Chiao Tung University

Abstract

In recent years, with advancements in electrospinning technology, simple and easy manufacturing equipment has become a crucial characteristic of nanofiber fabrication. The improved ease of creating fibers with high specific surface area increased the likelihood of developing superior gas sensors. This study uses electrospinning technology to develop a gas sensor with high sensitivity and reproducibility under average temperature conditions.

In this study, PVP was used as the principal material for nanofiber fabrication. The PVP containing mixed polymer composite PEDOT / PSS that provide fibers with electrical conductivity enables their use as sensors. In addition, various proportions of organic solvents (DMSO) were added to increase the sensitivity and reproducibility of sensors. Experiments using the electrospinning method were conducted to produce gas-sensing elements with various wire diameters and DMSO ratios. The sensing characteristics were also tested. The results generated were: gas sensors with a small wire diameter had higher sensitivity toward low concentrations of ethanol gas, while gas sensors with a large wire diameter had superior durability. The addition of an appropriate proportion of DMSO not only increased the sensitivity and

response/recovery time of gas sensors during ethanol gas detection, but also increased the durability of sensors for gas to test. Therefore, DMSO contributed to improving the performance of gas sensors.



誌謝

進研究所兩年學到了許多事情，感謝我的指導老師 陳仁浩教授，在我研究之路一直提醒我方向，讓我不迷失在實驗之中。在我遇到困難時老師也給我很多寶貴意見，同時也讓我擁有獨立思考的空間，在此對老師獻上最深的敬意。

感謝材料所老師 黃華宗教授指點我回歸到最簡單的理論上。並感謝我的口試委員徐瑞坤教授與鍾添淦教授等師長在口試時提供許多建議。感謝曾國銓學長熱心幫助我找出研究室的財產，感謝陳亮瑜學長在我研究中給我建議，也感謝畢業的富民學長、嘉展學長及彥緯學長照顧當時在碩一的我。在研究路上，感謝同學林學政、高孟暉、胡致偉陪我走過兩年的碩班歲月，有吃有研究有分享，希望大家各奔前程後能夠繼續聯絡。感謝學弟琥哥、尚偉、家豐、思齊幫忙處理研究室的大小事，使我能專心於研究。

感謝材料所泐濡學長解決我問題，感謝機械所瑞度同學幫助我考得掃描電子顯微鏡證照，感謝友合的勁天仁兄幫我解決材料抉擇的困難。

最後感謝我的父母讓我擁有一個完整的家，使我擁有好的教育且無後顧之憂才有機會考進交通大學而後順利畢業。也感謝關心我的親朋好友，謝謝你們的支持讓我這兩年人生進步。

目錄

中文摘要	I
Abstract	II
誌謝	IV
目錄	V
表目錄	VII
圖目錄	VIII
第一章 序論	1
1-1 研究背景	1
1-2 文獻回顧	3
1-3 研究動機與目的	6
1-4 研究方法	6
第二章 電紡技術與氣體感測原理簡介	8
2-1 電紡技術	8
2-1-1 電紡理論	8
2-1-2 電紡設備	9
2-1-3 電紡成形參數	10
2-2 高分子導電機制	12
2-2-1 導電原理與機制	12
2-2-2 PEDOT/PSS 基本性質	13
2-2-3 PEDOT/PSS 的摻雜改質	16
2-3 氣體感測基本原理	18
第三章 奈米絲氣體感測器製備及特性測試	22
3-1 實驗材料與流程	22
3-2 溶液製備	23
3-3 靜電紡絲添加導電高分子製作奈米纖維之參數規劃	30
3-4 氣體感測極板設計	32
3-4-1 晶片清洗	32

3-4-2 氧化.....	33
3-4-3 微影成像.....	33
3-4-4 金屬剝離.....	34
3-5 感測器特性與形貌量測.....	35
3-6 氣體感測試驗步驟.....	37
第四章 氣體感測器製造結果及其特性評估.....	38
4-1 靜電紡絲製程參數對纖維外徑等特性的影響.....	38
4-1-1 PVP 濃度的影響.....	38
4-1-2 電壓的影響.....	41
4-1-3 溶液流速的影響.....	43
4-2 感測電極板微影製程結果.....	45
4-3 感測器對酒精氣體的感測特性.....	47
4-3-1 電紡絲徑及氣體濃度對感度的影響.....	48
4-3-2 電紡絲徑變化對氣體感測器的再現性影響.....	52
4-3-3 有機添加劑對絲徑 1530nm 感測器的氣體感度之影響.....	54
4-3-4 有機添加劑對絲徑 660nm 氣體感測器的再現性影響.....	57
第五章 結論與建議.....	59
5-1 結論.....	59
5-2 建議.....	60
參考文獻.....	61

表目錄

表 2-1 PEDOT/PSS 物性表.....	15
表 2-2 PEDOT/PSS 膜添加各種有機化合物後之導電性[21].....	17
表 2-3 用電紡技術的不同類型氣體感測器[1].....	19
表 3-1 溶液特性影響之實驗參數規劃.....	30
表 3-2 電壓影響之實驗參數設定.....	31
表 3-3 流速影響之參數設定.....	31
表 3-4 添加 DMSO 重量百分濃度的影響.....	32



圖目錄

圖 2-1 電紡設備示意圖	9
圖 2-2 導電高分子結構圖[2].....	12
圖 2-3 聚乙炔結構式	13
圖 2-4 不同款 PEDOT/PSS 水溶液.....	14
圖 2-5 PEDOT/PSS 結構圖[21]	14
圖 2-6 聚乙炔的兩種型態	15
圖 2-7 PEDOT 兩種結構[21].....	16
圖 2-8 (a)(c)是 Benzoid structure ，(b)是 Quinoid structure[21]	16
圖 2-9 聚苯胺(PANi)與一氧化碳(CO)之間的感測機制[2].....	19
圖 2-10 聚苯胺(PANi)與氨氣(NH ₃)的感測機制[2]	20
圖 2-11 聚苯胺三種氧化型態[35].....	20
圖 2-12 甲醇感測圖[9].....	20
圖 2-13 乙醇感測圖[9].....	21
圖 2-14 丙酮感測圖[9].....	21
圖 2-15 四氫呋喃(Tetrahydrofuran)感測圖[9].....	21
圖 3-1 實驗流程圖	22
圖 3-2 PEDOT/PSS 外觀.....	24
圖 3-3 PVP 外觀	25
圖 3-4 乙醇.....	25
圖 3-5 去離子水	26
圖 3-6 DMSO	26
圖 3-7 高壓電源供應器	27
圖 3-8 注射幫浦推進器	27
圖 3-9 不鏽鋼針頭	28
圖 3-10 玻璃針筒	28
圖 3-11 整體實驗裝置外觀.....	29

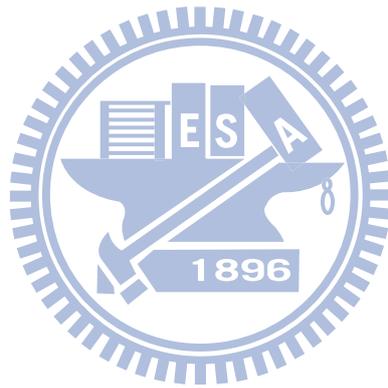
圖 3-12 電極圖案側視圖	34
圖 3-13 多功能數位電表	36
圖 3-14 光學顯微鏡	36
圖 3-15 掃描式電子顯微鏡	36
圖 3-16 氣體感測系統裝置圖	37
圖 4-1 濃度(7%、9%、11%)對絲徑造成的影響.....	39
圖 4-2 高分子不連續相	40
圖 4-3 三種不同的紡絲電壓所得的高分子細絲之照片，(a)12kV， (b)16kV，(c)20kV。所用複合高分子溶液濃度為 11wt%	41
圖 4-4 紡絲電壓對所得絲徑的影響	42
圖 4-5 溶劑與高分子共存紡絲纖維	43
圖 4-6 用 SEM 觀察纖維形貌	44
圖 4-7 不同流量的纖維直徑分布圖	44
圖 4-8 氣體感測電極板設計圖	45
圖 4-9 感測極板整體外觀	46
圖 4-10 白金感測電極的顯微照片。黃色為鉑，紅色為二氧化矽	46
圖 4-11 靈敏度示意圖.....	47
圖 4-12 絲徑 660nm 的感測器對不同濃度酒精氣體的(a)感測電阻 與(b)靈敏度變化圖	49
圖 4-13 絲徑 950nm 的感測器對不同濃度酒精氣體的(a)感測電阻 與(b)靈敏度變化圖	50
圖 4-14 絲徑 1530nm 的感測器對不同濃度酒精氣體的(a)感測電阻 與(b)靈敏度變化圖	51
圖 4-15 絲徑 660nm 感測器的反覆感測特性	52
圖 4-16 絲徑 950nm 感測器的反覆感測特性	53
圖 4-17 絲徑 1530nm 感測器的反覆感測特性	53
圖 4-18 絲徑 1530nm 感測器對低濃度(1%)的電阻值變化.....	55

圖 4-19 絲徑 1530nm 感測器對低濃度(1%)的靈敏度變化..... 55

圖 4-20 添加(PEDOT/PSS: DMSO)比例 2:1、絲徑 1530nm 氣體感測不同濃度酒精氣體時的(a)電阻變化與(b)靈敏度圖 56

圖 4-21 添加(PEDOT/PSS:DMSO)比例 2:1 後的 660nm 電紡絲偵測 28%酒精氣體的耐久度試驗結果 57

圖 4-22 以比例 2:1 混合(PEDOT/PSS 和 DMSO)後，絲徑 1530nm 的電紡絲偵測 28%酒精氣體的耐久度試驗結果 58



第一章 序論

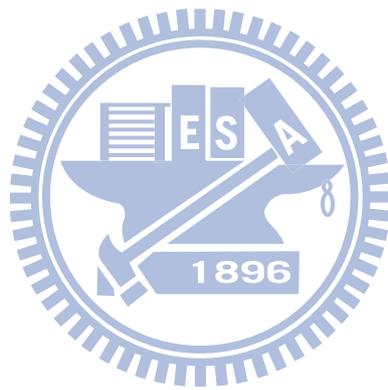
1-1 研究背景

近年來，科技發展迅速，煙囪聳立，產品日新月異而生態環境卻日漸惡化。工廠使用機械取代人力，但也排放出許多廢氣與有毒氣體及不溶於水的有機溶劑，造成空氣及水污染。從地球反撲聖嬰現象可發現，地球持續暖化，也造成氣候怪異變遷，因此近年有許多影片提倡保護大自然，像正負 2 度 C 和明天過後等。而世界各國也於 1997 年 12 月在日本京都簽訂了京都議定書，目標是將大氣中的溫室氣體含量穩定在一個適當的水準，進而防止劇烈的氣候改變對人類造成傷害。

溫室氣體有六種：二氧化碳(CO_2)，甲烷(CH_4)，氧化亞氮(N_2O)，氫氟碳化合物(HFCs)、全氟化碳(PFCs)和六氟化硫(SF_6)。除了這些溫室氣體對於大氣的為害外，尚有各種有機溶劑氣體會破壞大自然，尤其對於人體健康更有不容忽視的影響。為了防止人們在不自覺中暴露於這些有毒氣體或吸入至體內，除了必須加強管制有機溶劑的使用與氣體排放外，亦有必要在適當時間、地點進行有毒氣體監測，以保護人體健康並以防萬一，因此氣體感測器的需求便因運而生。

氣體感測器依其工作原理又分為聲波、化學電阻、光電、光學等氣體感測方式[1]。其中電阻式感測器主要利用電阻變化來達到偵測目的。利用電阻變化的感測材料有無機前驅物與複合高分子，而以複合高分子當作感測材又優於無機前驅物，並有以下優點：工作溫度常溫、高敏感、快速回應、低花費[2]。可以被用來做為電阻式氣體感測器的導電高分子有 Polyamide(PA), Polypyrrole(PPy), Polypyrrole(PANi), Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT)等，而其中 PEDOT 摻雜 Poly(styrene sulfonate)(PSS)溶於水溶液中。再加入某些有機極性物質後，其導電度可提升一百倍以上[3][4][5]，可直接塗佈在各基質上成膜。且憑著優良導電性、電化學特性及光學性質更使其廣泛應用在化學感測器、抗靜電塗佈、有機太陽能電池[6][7]、電洞注入層、超電容器、電致變色顯示器及軟性電

極 [8][9]。



1-2 文獻回顧

文獻常見偵測氣體係將感測材料用塗佈技術塗敷於電極板上。近年始有電紡技術運用在感測器上。

電紡在上世紀即有學者發表關於電紡製成的研究，1934-1940 年 Formhals 發表三篇關於電紡製程的專利[12]。1995 年 Reneker 命名此過程為 Electrospinning。電紡噴出的絲擁有大表面體積比，所需容量不多，具經濟效益，在感測方面，其大表面體積比可增加系統感測靈敏度，於感測元件中是不二人選[13]。

文獻提及以電紡技術製作感測元件其材料分兩種，是為複合高分子材料及無機前驅物材料。複合高分子係利用導電高分子與高分子相混合；無機前驅物材料如半導體材料等。

半導體藉由摻雜分為 p-type 及 n-type。前者使待測物丟出電子，而後者則使待測物接受電子[14]。1979 年 Windischmann 等人提出 n-type 感測器的工作原理[[15]。隨之，各式 n-type 感測器被相繼研究，每年皆有文獻探討無機物感測器。無機感測元件係由高分子和鹽類與溶劑形成溶膠，由電紡技術將奈米纖維收集於收集板上，再將收集板做高溫退火處理達到無機奈米纖維[16]。

2003 年 Ding 等人用二氧化鈦及二氧化矽混合電紡絲探討退火溫度對於表面體積比的影響，作者改變金屬前驅物比例和退火溫度，利用 SEM 觀察其表面形貌，發現退火溫度越高會使結晶後絲直徑越小，而長度則與金屬前驅物濃度成正比[17]。

2007 年 Yang 等人用二氧化錫添加多壁奈米碳管製作感測器，藉多壁奈米碳管良好的導電性與奈米碳管表面和一氧化碳分子的鍵結能力來做為偵測一氧化碳的材料。作者說明奈米碳管吸附一氧化碳、氧和水，氧在高溫下形成氧離子與一氧化碳結合成二氧化碳脫附，且水解離後與一氧化碳反應也使一氧化碳變成二氧化碳與氫離子。[18]。

無機感測器工作溫度須在 100°C 以上始有較好之敏感度，且需高溫退火分解掉高分子，有浪費之嫌。而高分子則可在常溫下進行偵測，且相對

達到節能省碳效果。高分子應用在氣體感測早在 1995 年 Freund and Lewis 利用電化學技術及化學聚合法將導電高分子沉積在交叉電極上[19]。

隨著電紡絲技術出現，操作容易、設備簡單、製程少且製作纖維輕易達到微奈米等級。此種纖維具有高表面體積比之優點，被許多學者加以研究，利用靜用電紡絲技術製成奈米纖維的感測元件檢測各種氣體分子。

2002 年 Yoshiaki 等人用導電高分子 Polythiophene(PTh)與 poly(3-n-dodecylthiophene)(pDpTh)塗佈在 PTh 上比較兩者偵測甲醇、氯仿和氯氣的敏感度。此種高分子薄膜係用電化學法沉積高分子，作者發現電阻改變與此感應層有極大的關係，也觀察到兩種感應層對不同氣體有不一樣的靈敏度，PTh 對於氯氣有強烈的敏感度而 pDpTh 對於擁有疏水結構氣體靈敏，例氯仿、甲烷、酒精等[20]。

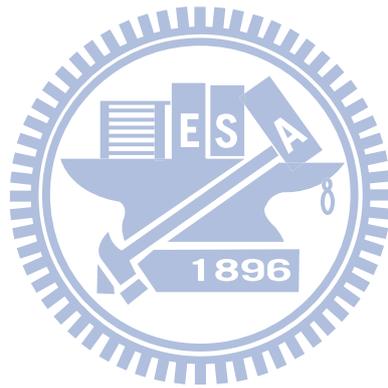
2004 年 Jianyong 等人研究發現添加某些有機溶劑於 PEDOT/PSS 薄膜會使導電度提升，像是乙二醇(ethylene glycol)、2-硝基乙醇(2-nitroethanol)、甲基亞風(methyl sulfoxide)等。作者觀察到原本薄膜溶於水，但添加 EG 後即不溶於水，這表示 PEDOT 分子間交互作用力增強。作者使用拉曼光譜儀發現添加 ethylene glycol(EG)會將 PEDOT/PSS 共振結構從環狀鏈變成開環鏈，使導電度增加[21]。此一變化也經由溫度—導電率圖表和電子自旋共振(Electron Spin Resonance)得到驗證。

2008 年 Panapoy 等人探討有機溶劑 ethylene glycol (EG)與 isopropanol 加入 PEDOT/PSS 的導電度影響及塗佈在導電高分子聚丙烯腈(Polyacrylonitrile)奈米纖維薄膜後對溼度的敏感度。作者使用四點探針法量測導電度發現添加 EG 提高導電度比 isopropanol 優；但對於濕度敏感度則是添加 isopropanol 比 EG 好。感測器需要重複使用，作者以吸附氣體及解吸附交互循環下量測後發現薄膜以 PEDOT/PSS 塗佈在 PAN 奈米薄膜更勝於 PEDOT/PSS 薄膜[8]。

2008 年 Pinto 等人用樟腦磺酸(HCSA)摻雜聚苯胺(PAni)當作感測材料在常溫下偵測醇類氣體。發現利用電紡絲製作高比表面積的單一奈米纖維比奈米薄膜擁有更快速的響應時間且擁有較大的靈敏度尤其對於大的醇類

氣體分子。另外，研究添加聚環氧乙烷 poly(ethylene oxide)至薄膜比沒有添加的對甲醇擁有更好的靈敏性。整體而言，聚環氧乙烷並不會和甲醇起反應。結果表示由待測氣體(醇類)結構大小和摻雜的陰離子決定醇類分子穿透 PANi 奈米纖維薄膜導致 PANi 成開環結構[22]。

2009年Hua等人利用各種導電高分子/疏水絕緣物(CP/HIP)製作複合奈米纖維感測器檢測氣體。複合奈米纖維利用電紡絲製程，真空蒸鍍聚合(VDP)過氧化苯甲酰(Benzoyl peroxide)。BPO可溶於二甲基甲酰胺(DMF)，並能與疏水性高分子形成均勻的溶液，如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)，聚苯乙烯(PS)。利用上述兩種製程可製造出高敏感度的氣體感測器，且其複合奈米纖維比PPy薄膜大大提升感應表現[23]。



1-3 研究動機與目的

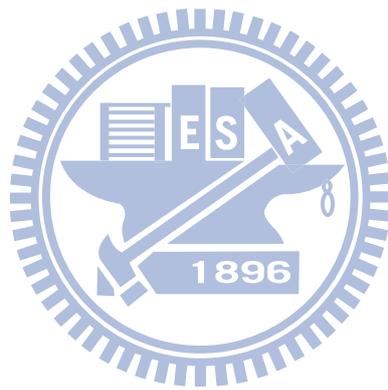
根據文獻指出氣體感測材料有無機前驅物及複合高分子兩類，主要差別於工作溫度造成靈敏性差別；工作環境高溫係用無機前驅物感測器，室溫下則使用複合高分子做為感測元件。由於二十世紀電紡技術的出現，設備簡單，製作纖維輕易達到微米以下至奈米等級，且奈米纖維具有高表面體積比之優點，被許多領域之學者加以研究，像是軍事防護衣、美容、組織工程、創傷敷料、藥物釋放及感測器等[24]。此種纖維特性造成氣體感測器有更進一步的發展可能性。

本研究的目的是要發展具有高度敏感性與再現性，可供一般溫度環境(室溫)下使用的氣體感測器；而基於複合高分子的感度—溫度特性較符合本研究目的之需求，且利用電紡技術以獲得超細纖維之高比表面積特性，進而提升感測效能。另外再添加有機溶劑(DMSO)希望增加氣體感測器敏感度，因此本研究選用有機溶劑(DMSO)加入複合高分子之 PEDOT/PSS 來進行感測器開發之研究。



1-4 研究方法

本研究以 PVP 做為纖維主體材料，其內予以混入 PEDOT/PSS 複合高分子，以賦予纖維導電性，供做為感測主體，另外再添加不同比例有機溶劑(DMSO)來提高感測靈敏度與再現性。將上述混合成溶液利用電紡法製作不同絲徑、DMSO 比例的氣體感測元件，並進行其感測特性之實驗測試。感測元件之製作係利用微影製程製作一感測電極板，再用電紡法使奈米纖維覆蓋電極板上得到氣體感測元件。對於電紡法製程所製得的感測元件纖維，本研究使用掃描式電子顯微鏡及光學顯微鏡進行外觀形貌特徵之觀察。另外，將製得之氣體感測元件連接於電路中以進行敏感度測試。測試時所用之氣體，皆將使用一密閉容器維持所要濃度，並以萬用電表連結電腦進行監控。



第二章 電紡技術與氣體感測原理簡介

2-1 電紡技術

2-1-1 電紡理論

1934 年 Formhals 在美國申請電紡專利後，引起學術界關注，開始投入靜電紡絲領域[25]，此技術可將傳統紡織毫米級纖維縮小到奈米等級。一維奈米纖維直徑約為頭髮直徑一千分之一，從外觀可知具有高表面體積比的特點，具有相當高的應用潛力，加上大量生產後，是具有經濟效益的。

電紡首先添加複合高分子於溶劑，使用幫浦控制流速，在針頭形成液珠，經外加高電壓作用，在針頭的液珠因彼此相斥電荷過多，逐漸克服液珠表面張力，由液滴狀隨著高電壓增強逐漸成為泰勒圓錐狀，當達到一零界值 V_C ，液滴成泰勒圓錐狀，其角度為臨界角，約 49.3 度[24]。接著受電場作用下，高分子溶液在針頭與收集板間由外在因素或本身不均勻進行甩動，揮發溶劑，最後固化抵達收集板成為奈米纖維。

假設在空氣下且液滴流體稍有導電性的簡單分子。臨界電壓值 V_C 由此公式確定

$$V_C^2 = \frac{4H^2}{L^2} \left(\ln \frac{2L}{R} - \frac{3}{2} \right) (0.117\pi\gamma R) \quad (2-1)$$

H 為針頭與接地極距離； L 為針頭長度； R 為針頭半徑； γ 為液體表面張力。

2-1-2 電紡設備

圖 2-1 所示為電紡設備的概略。高壓電供應源的一端接至針頭，另一端接至收集板。高分子溶液添加入針筒裡，針筒下方使用導電材質的收集板，或者放一鋁箔紙在收集板上當做負極。正電接至針頭誘導電荷至流體，使針頭流出的液體從液滴狀變成泰勒圓錐形，在尖端開始噴射成一柱狀錯誤！找不到參照來源。因柱狀不均勻性又受電場作用下造成拉伸與變形，在針頭與收集板間開始甩動，產生更細的纖維，隨著溶劑蒸發，纖維固化後隨意沉積在收集板上成奈米纖維不織布。

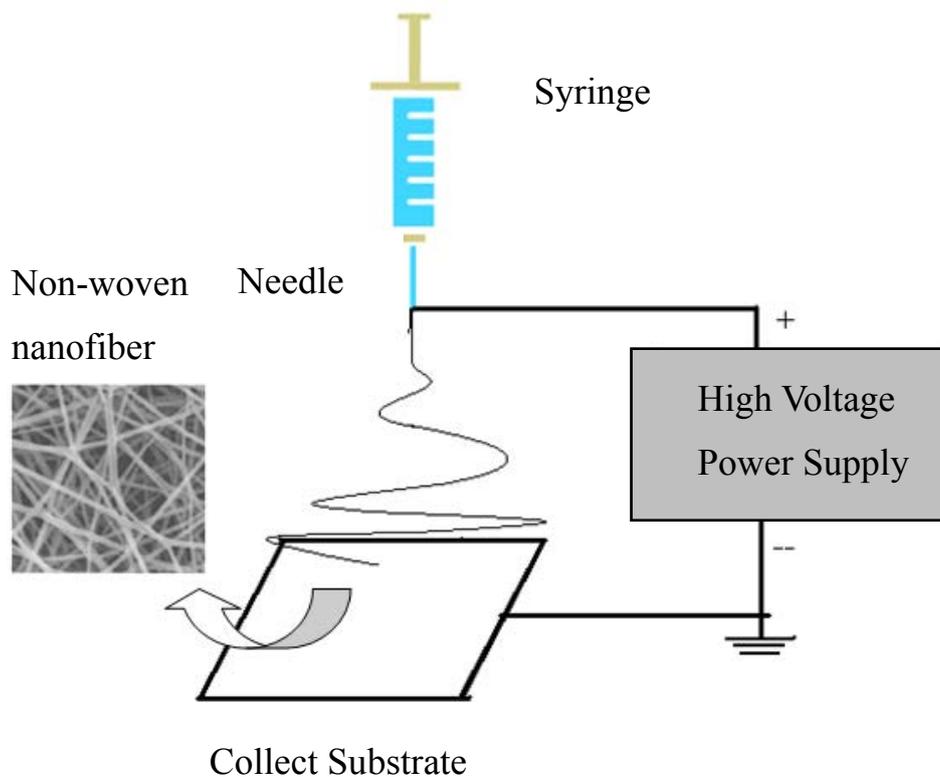


圖 2-1 電紡設備示意圖

2-1-3 電紡成形參數

在電紡絲過程中，高分子從液滴狀形成泰勒圓錐狀噴出細絲、降落過程中溶劑蒸發而高分子凝固降至收集板上，整個過程有許多參數可加以討論。從結果來看，所收集的絲徑要達到奈米級均勻纖維。文獻搜尋發現有珠狀物沿纖維產生的困擾，認為是表面張力影響，用黏度與導電度提升可解決[27]。參考相關文獻皆會寫出所用高分子分子量，再來就是製程時的參數包括電壓、進給速率、針頭直徑和溫濕度等。本節加以介紹這些參數對奈米纖維形成之影響。

(1) 高分子分子量

分子量定義為一莫耳所佔重量。公式為分子量 = 重量 (g) /mole。高分子是指分子量有幾萬以上的分子，並無明確界定。對高分子來說，與溶劑形成溶液會因分子量不同而有不同飽和濃度。且分子量與濃度是造成溶液黏度的主因，也是電紡絲成功的重要因素。電紡絲會因黏度過大而阻塞於針頭使液滴無法形成，也會因黏度過小成液珠般落下無法成絲。高分子溶液離開針頭形成絲狀至收集板時，靠著分子鏈彼此纏繞，使得紡絲不因溶劑揮發而分裂，也正因此單體分子無法用於電紡絲製程[28]。

(2) 電壓

電紡過程導入高電壓，主要使針頭的液珠擁有足夠電荷彼此排斥成泰勒圓錐狀，進而成絲。文獻指出，電壓主要影響珠狀物產生[29]。但隨著電壓增強，代表降落速度加快，溶劑無法完全揮發，導致纖維固化不完整。故調整收集距離與電壓之間的參數有助於纖維收集更加完整。

(3) 進給速率

電紡過程中，溶液進給速率須考慮黏度與外加高電壓，使溶液在針頭持續維持泰勒圓錐狀。進給速率太慢會導致液珠無法形成或是無法連續電紡絲。太快則會造成泰勒錐無法成形，液珠直接落下。太快可使用加高電

壓或降低進給速率來使泰勒錐出現，電紡順利。

(4) 針頭直徑

針頭直徑正比於液珠在針頭形成大小，而要使液珠形成泰勒錐必須有足夠電壓。直徑縮小導致液珠表面張力變大，要使液珠內電荷相斥大於表面張力，故要使用更大的電壓。針頭直徑也和溶液黏度有關，直徑太小會使溶液無法在針頭形成液珠。在纖維方面，用越小的針頭可減少珠狀纖維產生。

(5) 溫濕度

對於一般高分子，溫度上升可使溶劑快速蒸發，也可使溶液黏度下降，而下降則相反。濕度對於溶劑蒸發佔很重要比例。超過某一相對濕度會使得高分子水溶液因水不能完全蒸發導致無法成絲。



2-2 高分子導電機制

2-2-1 導電原理與機制

高分子想達到導電效用有二。一為添加會導電的材料成複合導電高分子，例如將金屬纖維、石墨、碳黑等加入絕緣的高分子裡。二為本身為導電高分子如聚乙炔(PA)、聚吡咯(PPy)和聚苯胺(PAni)等。圖 2-2 導電高分子結構供參考。

由這些導電高分子結構發現，分子主鏈上具有單鍵、雙鍵(或參鍵)交替之共軛結構。由圖 2-3 所示，聚乙炔以 sp^2 鍵結而成，在垂直碳鏈有一未配對電子，相臨未配對電子互相連結，在主鏈上形成單、雙鍵交替的結構。由其鍵結的特性，使得主鏈上 π 電子可以沿著分子鏈或跨分子鏈運動，但萬物皆求穩定，無附加條件使 π 電子動作仍有障礙存在，並非金屬裡的自由電子，電阻相對較高。

主鏈上 π 電子越多，電子移動性越高，但鍵結間仍具有能隙(Band gap energy)，介於最高填滿分子軌域(Highest occupied molecular orbital: HOMO)和最低未填滿分子軌域(Lowest unoccupied molecular orbital: LUMO)，也就是電子從價帶跳至導帶所需的能量，這造成電子無法在單、雙鍵上自由移動。降低其中能隙就必須經由「摻雜」的動作，目的是在空軌域加入電子或是滿軌域中移出電子，使得軌域成半充滿能帶，電子便能在分子上自由移動，形成導電高分子[30]。

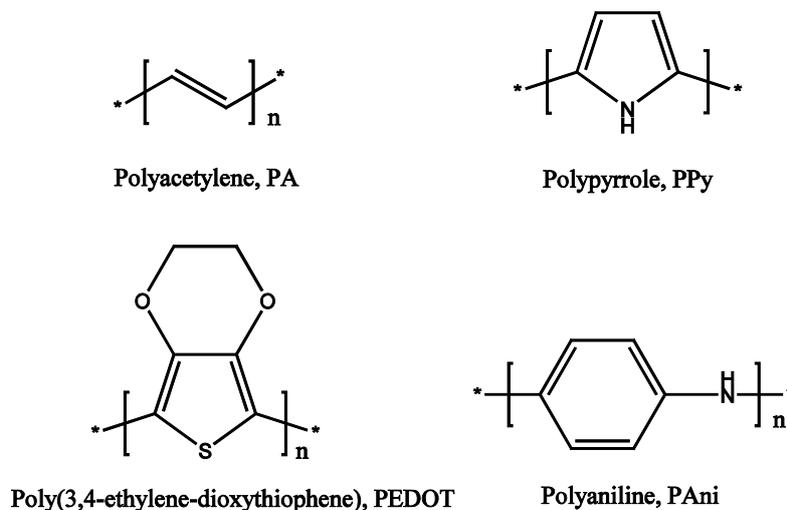


圖 2-2 導電高分子結構圖[2]

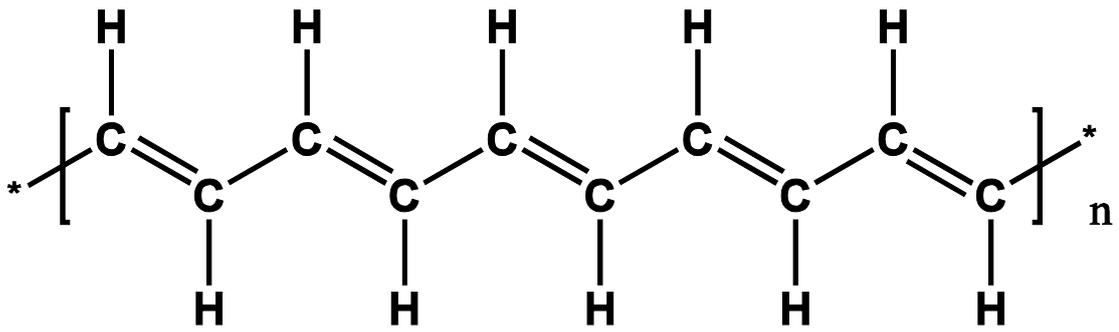


圖 2-3 聚乙炔結構式

2-2-2 PEDOT/PSS 基本性質

聚(3,4-乙炔基二氧噻吩) (PEDOT) 本身擁有高導電度與透明度，可應用於各種領域，因其不易溶解加工，故以共溶方式與聚(苯乙烯磺酸)(PSS)溶於水中。但 PSS 導電度差且要比例混合，到最後溶液導電度約 10S/cm[31]。溶液因混合比例或摻雜有機溶劑等，使導電度不同，可用於各種用途。圖 2-4 為 H.C. Starck 公司公開不同款的 PEDOT/PSS 水溶液。圖 2-5 為 PEDOT/PSS 水溶液化學結構式。表 2-1 為 H.C. Starck 公司公開的 PEDOT/PSS 物性表以供參考。

共軛高分子單雙鍵交替會造成兩種分子鏈型態，如圖 2-6 聚乙炔有兩種型態，trans-form 導電度是 4.4×10^{-5} S/cm; cis-form 導電度則是 1.7×10^{-9} S/cm，表示型態不同導電度不一致。PEDOT/PSS 是以共軛主鏈為架構，在 2000 年由 M. Lapkowi et al. 提出兩種結構。一是類苯環(Benzoid)結構，一是苯二酚(Quinoid)結構[32]。前者代表 PEDOT/PSS 為線圈結構(Coil)，後者則是線性(Linear)或是展開線圈(Expanded Coil)結構。Ouyang 將極性溶劑 Ethylene Glycol(EG)加入 PEDOT/PSS 水溶液，溶液導電度上升，經由拉曼光譜儀分析波峰改變，發現因主鏈的類苯環間雙鍵位置改變形成苯二酚結構，導致形狀改變。可參考圖 2-7 及圖 2-8[21]。

PEDOT/PSS

形態	液體
氣味	無味
顏色	深藍色
表面電阻	Max 1M Ω m
導電性	Max 10 S/cm
固體含量	1.2 to 1.4%
鈉含量	Max 500 ppm
硫酸根含量	Max 80 ppm
pH 值	1.5 to 2.5 at 20°C
密度	1 g/cm ³ at 20°C
PEDOT:PSS 比例	1 : 2.5(重量比)
PEDOT 功函數	約 5.2eV
沸點	約 100°C

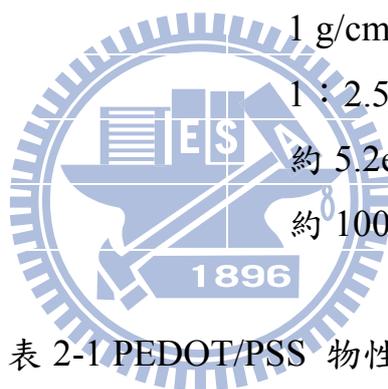


表 2-1 PEDOT/PSS 物性表

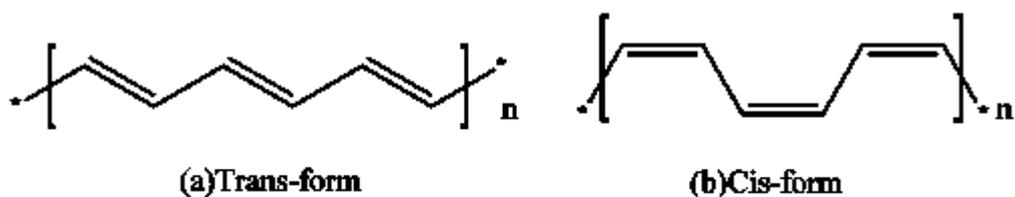


圖 2-6 聚乙炔的兩種型態

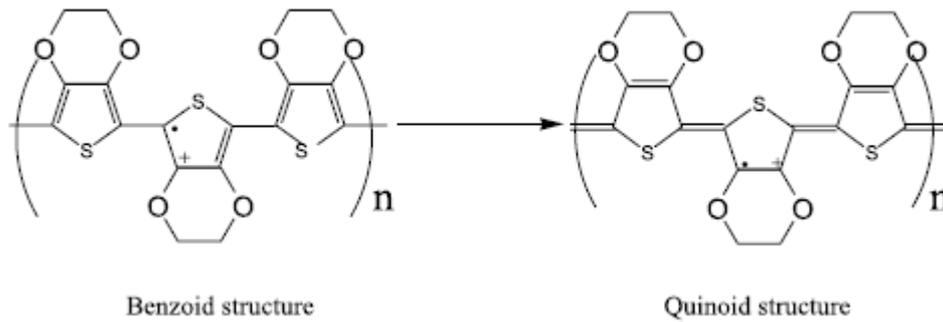


圖 2-7 PEDOT 兩種結構[21]

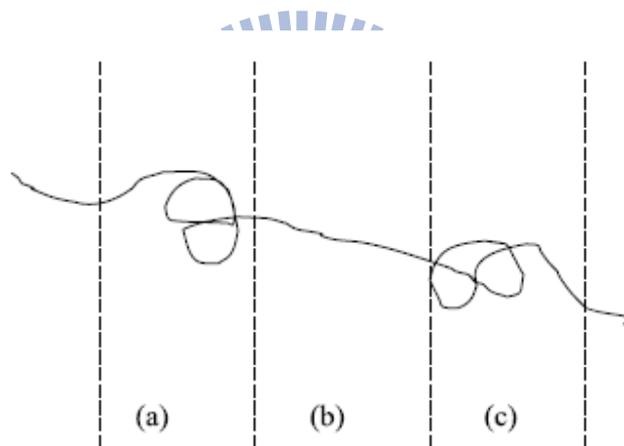
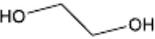
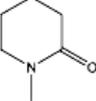
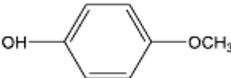
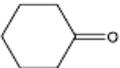


圖 2-8 (a)(c)是 Benzoid structure ，(b)是 Quinoid structure[21]

2-2-3 PEDOT/PSS 的摻雜改質

在七零年代初，日本化學家白川英樹找到一個合成聚乙炔的新方法。發現在聚乙炔薄膜中摻雜 1% 的碘物質，可使聚乙炔薄膜的導電度提升許多倍，這個科學上偶然的發現，開啟了導電高分子的時代，也使塑膠有了新的應用。

導電高分子的導電度屬於半導體狀態，增加導電高分子導電度有兩個方法，一為加入鹼金屬或鹵素，二為添加有機溶劑，添加鹼金屬類似金屬半導體摻雜第 13 族(III)成為 p-type；反之，摻雜 15 族(V)則為 n-type。本篇針對摻雜有機溶劑做相關研究。依據參考文獻[32]發現藉由摻雜有機溶劑可使 PEDOT/PSS 從類苯環(Benzoid)結構變成苯二酚(Quinoid)結構，並且阻擋 PEDOT 與 PSS 相互連結，造成電子電洞對增加，導電度提升。表 2-2 列出幾種有機溶劑可增加 PEDOT/PSS 水溶液導電度，發現儘管有較高介電數，但只有一個極性團的乙腈(acetonitrile)、甲醇(methyl alcohol)等無法有效增加導電度，而 DMSO 介電數 49 最高且電偶極距也最大，在 PEDOT 與 PSS 之間形成一屏蔽，此屏蔽效應減少 PEDOT 與 PSS 相異電荷作用，進一步提升導電度。

Name	Chemical structure	ϵ	μ (D)	σ (S cm ⁻¹)
Ethylene glycol		37	2.36	200
DMSO		49	3.96	143
NMP				46
<i>N,N</i> -dimethylacetamide			3.7	37
4-Methoxyphenol ^a		11		20
Acetonitrile	CH ₃ CN	38	2.88	0.4
Cyclohexone		18	3.25	0.4
Nitromethane	CH ₃ NO ₂	38		0.4
Methyl alcohol	CH ₃ OH	38	1.7	0.4
Pyridine		13	2.2	0.4

ϵ 代表介電常數； μ 代表分子偶極距； σ 代表導電度。

表 2-2 PEDOT/PSS 膜添加各種有機化合物後之導電性[21]

2-3 氣體感測基本原理

一般氣體感測器係用待測氣體的物理或化學性質變化，產生訊號效果達到偵測目的。如表 2-3 所示，氣體感測器偵測方式又分為聲波、化學電阻、光電、光學等[1]。電阻式感測器供給一穩定電壓，利用氣體與感測材表面接觸產生電荷轉移，造成電阻變化來達到偵測目的。

原子的世界裡，原子與原子組成分子，分子與分子組成結構。原子間鍵結因元素不同而分為離子鍵、共價鍵和金屬鍵，分子間因相互作用力影響產生極性鍵與非極性鍵結。

極性鍵包含偶極力與氫鍵，偶極力是一極性分子的陽電荷(δ^+)與另一極性分子的陰電荷(δ^-)互相吸引，造成弱共價鍵結。氫鍵是當氫原子與一電負度大並有孤對電子的原子(N、O、F)鍵結時，由於極化作用使氫原子成陽電荷(δ^+)，就會與另一分子的陰電荷(δ^-)吸引。非極性鍵結係用凡得瓦爾力，此力大小隨分子大小及形狀而定，分子越大凡得瓦爾力越大[33]。

在氣體與感測材(固體)作用時，首先會產生物理性吸附，依極性或非極性氣體與感測材產生分子間作用力。接著根據特定氣體與複合高分子產生電子傳遞，使電阻下降或上升。文獻提及聚苯胺(PAni)吸附一氧化碳(CO)及氨(NH₃)是以不同形式來達到電子傳遞目的[2]。

極性分子一氧化碳(CO)在室溫下屬於穩定氣體。Densakulprasert et al. 比較 UV-vis 光譜和 X 射線繞射圖譜(XRD)，PAni 薄膜暴露在 CO 前後的變化，沒發現特別的差異。作者推測感測機制如圖 2-9。極性分子一氧化碳(CO)與 PAni 進行物理性吸附，接著從主鏈上 N 取走孤對電子，正電荷轉移至 N⁺，主鏈載子濃度提升，導電度升高[34]。

如圖 2-10 所示，當 PAni 暴露於氨氣時，N 本身就很容易釋放一顆電子，PAni 主鏈上與 N 鍵結的質子(H⁺)會與氨氣分子(NH₃)發生氧化還原反應，形成離子(NH₄⁺)，而聚苯胺形成導電形式(圖 2-11)，過程是可逆的。[2][35][36]。

聚(3,4-乙炔基二氧噻吩)/聚(苯乙烯磺酸)水溶液(PEDOT/PSS)是較新穎材料，對於氣體感測機制，仍尚未清楚，但 Jaewon Choi et al. 發表 PEDOT/PSS 與聚乙炔吡咯烷酮(PVP)，溶劑為二甲基甲醯胺(DMF)，測量氣體為易揮發

有機溶劑。有甲醇、乙醇、四氫呋喃(THF)和丙酮。電阻值測定結果發現當複合奈米纖維暴露在甲醇與乙醇氣氛下，電阻值下降(圖 2-12,2-13)，當暴露在四氫呋喃和丙酮時，電阻值上升(圖 2-14,2-15)。

Types	Materials	Array of fibers	Fiber diameter	Gases tested	Operating temperature (°C)	Detection limit	Ref.
Acoustic wave	PAA-PVA	Nonwoven	100-400 nm	NH ₃	RT	50 ppm	[47]
	PAA	Nonwoven	1-7 μm	NH ₃	RT	130 ppb	[48]
	PEI-PVA	Nonwoven	100-600 nm	H ₂ S	RT	500 ppb	[50]
Resistive	HCSA-PANI/PEO	Single	100-500 nm	NH ₃	RT	500 ppb	[52]
	PDPA-PMMA	Nonwoven	~400 nm	NH ₃	RT	1 ppm	[53]
	PANI	Nonwoven	0.3-1.5 μm	Amines	RT	100 ppm	[54]
	PMMA-PANI	Nonwoven	250-600 nm	(C ₂ H ₅) ₂ N	RT	20 ppm	[55]
	HCSA-PANI	Single	20-150 nm	Alcohols	RT	No data	[56]
	HCSA-POT/PS	Nonwoven	0.2-1.9 μm	H ₂ O	RT	No data	[57]
	MWCNT/nylon	Nonwoven	110-140 nm	VOCs	RT	No data	[58]
	CB-PECH, PEO, PIB, PVP	Oriented	~3 μm	CH ₃ OH	RT	1000 ppm	[59]
				C ₅ H ₁₀ Cl ₂		5 ppm	
				C ₆ H ₅ CH ₃		250 ppm	
				C ₂ HCl ₃		500 ppm	
	TiO ₂	Nonwoven	200-500 nm	NO ₂	150-400 °C	500 ppb	[62]
	TiO ₂	Nonwoven	120-850 nm	CO, NO ₂	300-400 °C	50 ppb	[63]
	LiCl-TiO ₂	Nonwoven	150-260 nm	H ₂ O	RT	11%	[64]
	SnO ₂	Single	700 nm	H ₂ O	RT	No data	[65]
SnO ₂	Nonwoven	~100 nm	C ₂ H ₅ OH	330 °C	10 ppb	[66]	
MWCNT/SnO ₂	Nonwoven	300-800 nm	CO	RT	47 ppb	[67]	
WO ₃	Nonwoven	20-140 nm	NH ₃	350 °C	50 ppm	[68]	
SrTi _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	Nonwoven	~100 nm	CH ₃ OH	400 °C	5 ppm	[69]	
Photoelectric	Co-ZnO	Nonwoven	50-400 nm	O ₂	RT	0.32 Torr	[70]
Optical	Oxides-PAN	Nonwoven	50-200 nm	CO ₂	RT	700 ppm	[71]

表 2-3 用電紡技術的不同類型氣體感測器[1]

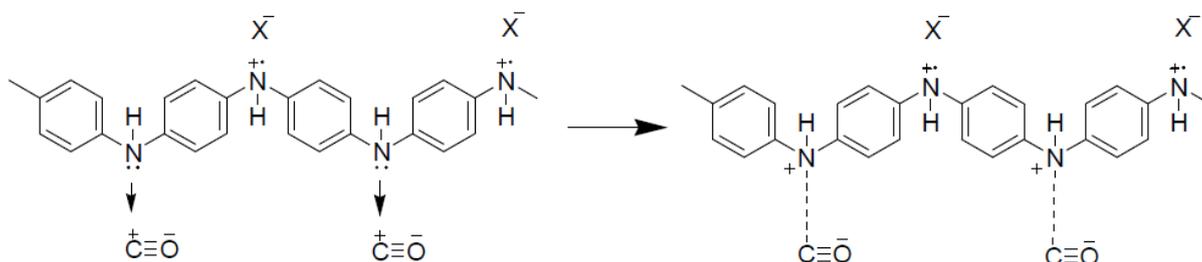


圖 2-9 聚苯胺(PANi)與一氧化碳(CO)之間的感測機制[2]

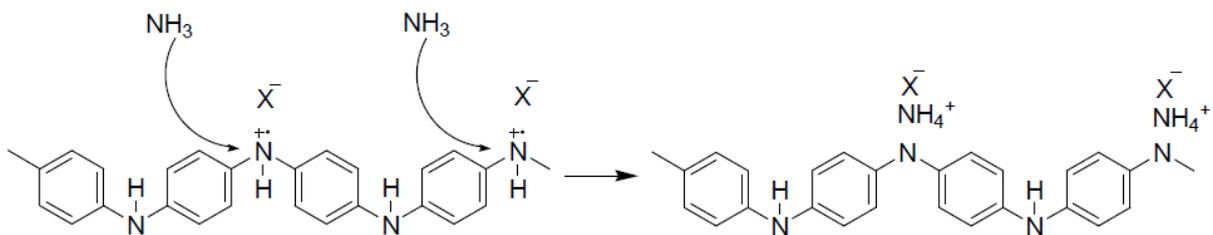


圖 2-10 聚苯胺(PANi)與氨氣(NH₃)的感測機制[2]

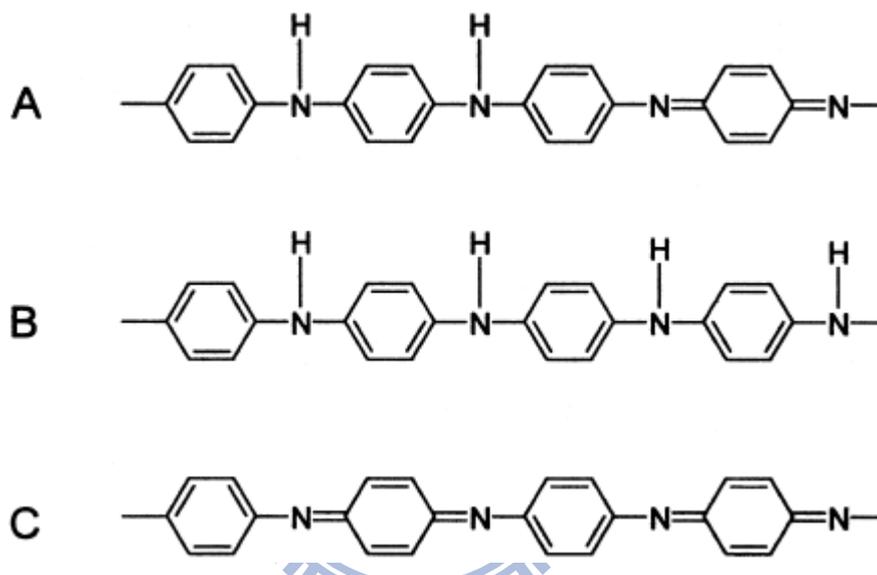


圖 2-11 聚苯胺三種氧化型態[35]

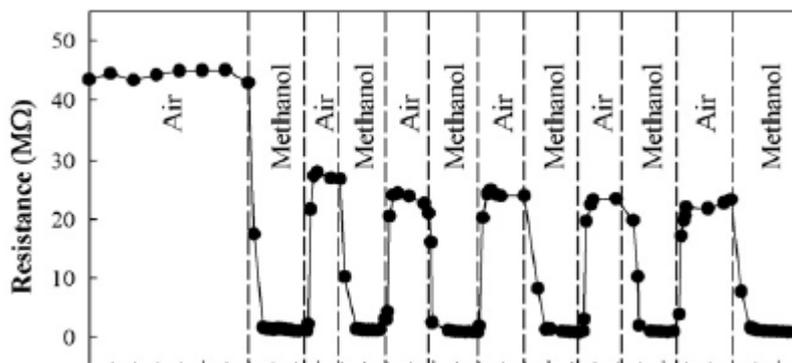


圖 2-12 甲醇感測圖[9]

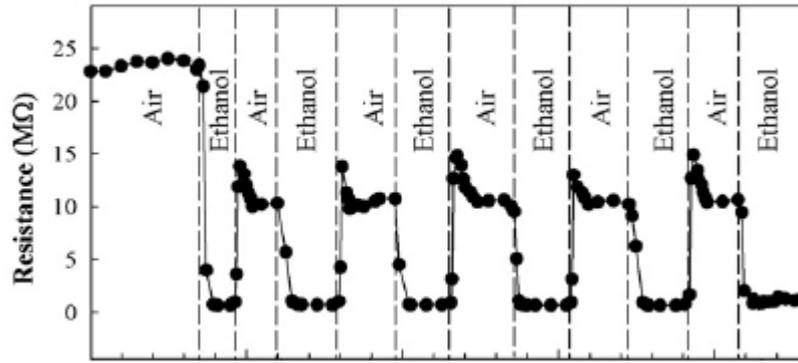


圖 2-13 乙醇感測圖[9]

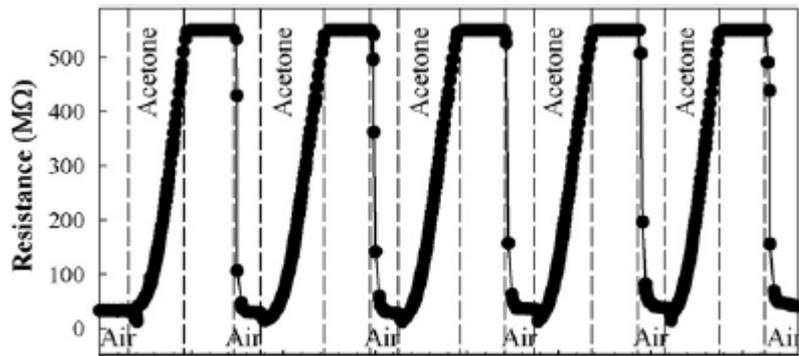


圖 2-14 丙酮感測圖[9]

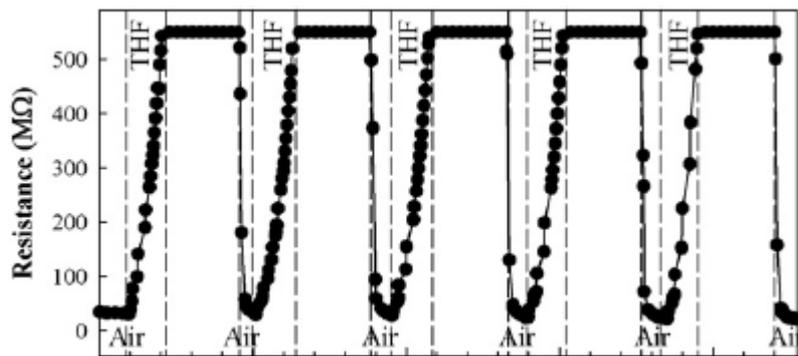


圖 2-15 四氫呋喃(Tetrahydrofuran)感測圖[9]

第三章 奈米絲氣體感測器製備及特性測試

3-1 實驗材料與流程

研究中使用 PVP 做為紡製奈米纖維的主體材料，其內予以混入 PEDOT/PSS 複合高分子，以賦予纖維導電性，供做為感測主體，另外再添加不同比例有機溶劑(DMSO)來提高感測靈敏度與再現性。

實驗流程如圖 3-1 所示，首先將 PVP 粉末倒入溶液(酒精與水)，再將導電高分子 PEDOT/PSS 水溶液倒入溶液中，混合成複合高分子溶液，再以比例添加有機溶劑 DMSO。其次利用電紡技術噴射成奈米纖維沉積於交叉電極板上，再利用 SEM 及 OM 觀察表面形貌及絲徑大小，最後將沉積後的電極板進行氣體測試。

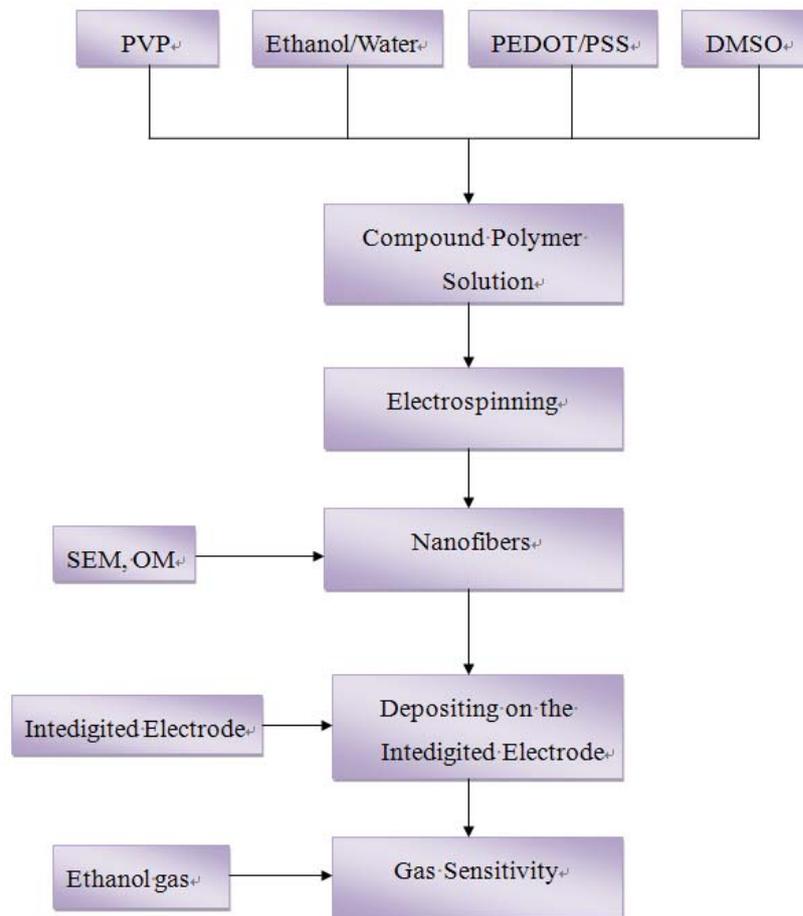


圖 3-1 實驗流程圖

3-2 溶液製備

A 溶質與溶液

1. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT/PSS) ; Sigma

型號: CLEVIOS™ P VP AI 4083

外觀如圖 3-2 所示

2. Polyvinylpyrrolidon(PVP) ; Aldrich

Average M. W. =360,000

外觀如圖 3-3 所示

3. 乙醇 ; 景明化工

外觀如圖 3-4 所示

4. 去離子水 ; 景明化工

外觀如圖 3-5 所示

5. Dimethyl sulfoxide (DMSO) ; Sigma

外觀如圖 3-6 所示



PVP 倒入溶劑成高分子溶液，利用重量百分濃度調配濃度。水與乙醇以不同重量比例混合，分別有 1:3、2:2、3:1，而其命名為 W1E3、W2E2、W3E1。溶液命名為 PVP 濃度_溶劑重量比例，例如 P12_W1E3 表示 PVP 濃度為 12%，溶劑去水:乙醇=1:3，以此類推。添加導電高分子 PEDOT/PSS 水溶液 5g 與有機溶劑 DMSO 以比例 2:1、3:1、4:1 混合，進行接下來的電紡絲實驗。

B 設備與製造商

1. 高壓電源供應器 ; Matsusada Precision, Inc.

型號 : AU-50*1.2

外觀如圖 3-7 所示

2. 注射幫浦推進器 ; KD Scientific

型號 : KDS100

外觀如圖 3-8 所示

3. 不鏽鋼針頭；東方玻璃

型號：23 號

外觀如圖 3-9 所示

4. 玻璃針筒；東方玻璃

型號：10ml

外觀如圖 3-10 所示

整體實驗裝置外觀如圖 3-11



圖 3-2 PEDOT/PSS 外觀



圖 3-3 PVP 外觀

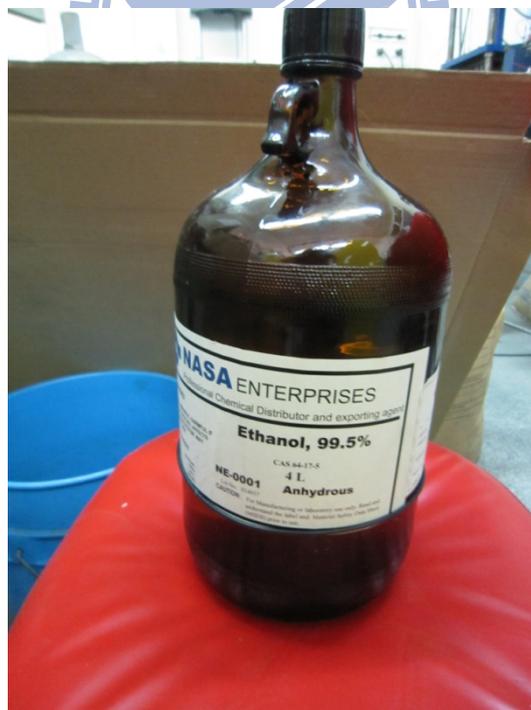


圖 3-4 乙醇



圖 3-5 去離子水



圖 3-6 DMSO



圖 3-7 高壓電源供應器



圖 3-8 注射幫浦推進器



圖 3-9 不鏽鋼針頭



圖 3-10 玻璃針筒

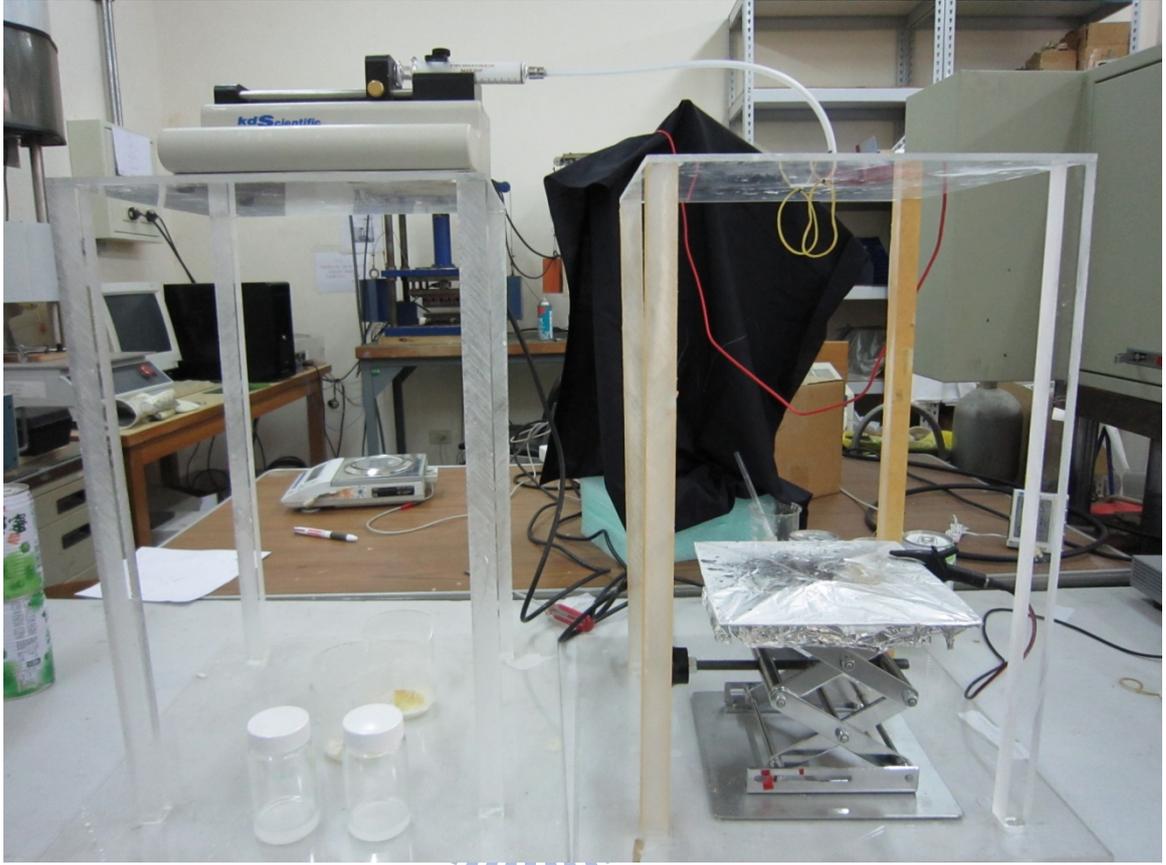


圖 3-11 整體實驗裝置外觀

3-3 靜電紡絲添加導電高分子製作奈米纖維之參數規劃

接著，製成溶液後，倒入針筒中，針頭金屬做為正極，收集板為負極，鋁板上放置交叉電極板，在高電壓與幫浦推動下使溶液形成電紡絲收集於電極板上，探討不同參數對於複合高分子奈米纖維之影響。

表 3-1 溶液特性影響之實驗參數規劃

溶液		電紡絲參數					
		針頭 (號)	流速 (ml/h)	電壓 (kV)	溫度 (°C)	溼度 (%RH)	收集距離 (cm)
P7	W1E3	23 號	1.0ml/h	16kV	約 25°C	55%RH	15cm
	W2E2						
	W3E1						
P9	W1E3						
	W2E2						
	W3E1						
P11	W1E3						
	W2E2						
	W3E1						

表 3-2 電壓影響之實驗參數設定

電壓	溶液		電紡絲參數				
			針頭 (號)	流速 (ml/h)	溫度 (°C)	溼度 (%RH)	收集距離 (cm)
12kV	P8	W1E3	23 號	1.0ml/h	約 25°C	55%RH	15cm
		W2E2					
		W3E1					
16kV	P10	W1E3					
		W2E2					
		W3E1					
20kV	P12	W1E3					
		W2E2					
		W3E1					

表 3-3 流速影響之參數設定

流速	Solution		電紡絲參數				
			針頭 (號)	電壓 (kV)	溫度 (°C)	溼度 (%RH)	收集距離 (cm)
1.0ml/h	P8	W1E3	23 號	16kV	約 25°C	55%RH	15cm
		W2E2					
		W3E1					
5.0ml/h	P10	W1E3					
		W2E2					
		W3E1					
9.0ml/h	P12	W1E3					
		W2E2					
		W3E1					

表 3-4 添加 DMSO 重量百分濃度的影響

PEDOT/ PSS :有機溶 劑	Solution	電紡絲參數					
		針頭 (號)	流速 (ml/h)	電壓 (kV)	溫度 (°C)	溼度 (%RH)	收集 距離 (cm)
9:1	P8 W1E3	23 號	1.0ml/h	16kV	約 25°C	55%RH	15cm
	W2E2						
	W3E1						
6:1	P10 W1E3						
	W2E2						
	W3E1						
3:1	P12 W1E3						
	W2E2						
	W3E1						

3-4 氣體感測極板設計

氣體感測器係用複合高分子以電紡技術將奈米纖維收集於電極板上。而其中電極板係利用矽晶片為基板，並在基板上加工。以微影製程、金屬濺鍍、剝離法等技術。將感測電路製作於矽基板上，本節加以介紹。

3-4-1 晶片清洗

- (1) 用去離子水沖洗 5 分鐘。
- (2) 倒入硫酸及雙氧水($H_2SO_4:H_2O_2 = 3:1$)將晶片放入清洗 10 - 20 分鐘。
目的是去除 Water 上之重金屬離子及有機物。
- (3) 用去離子水沖洗 5 分鐘。
- (4) 將調配好之氫氟酸($HF : H_2O = 1: 100$)將晶片用沉浸方式直到晶片不沾水為止。目的是除去晶片表面之二氧化矽。

- (5) 用去離子水沖洗 5 分鐘。
- (6) 用 $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ 以 0.25 : 1 : 5 比例混合於氨水中，將晶片放入清洗。目的於去除陰離子。
- (7) 用去離子水沖洗 5 分鐘。
- (8) 將鹽酸、過氧化氫與水比例混合(1:1:6)，將晶片放入清洗 10~20 分鐘，加熱至 70°C 。此目的在去除陽離子 Na^+ 、 K^+ 沉澱。
- (9) 用去離子水沖洗 5 分鐘。
- (10) Spin dry。

3-4-2 氧化

氧化分兩階段，初期把矽晶片曝露在氧氣或水的含氧環境時，晶片表面的矽原子便會進行氧化反應，氧化物厚度與時間成正比，然後在晶片的表面長出一層二氧化矽層(SiO_2)。後期藉著氧分子在二氧化矽層(SiO_2)內的擴散，才能抵達矽的表面，而後進行 SiO_2 的成長反應。

3-4-3 微影成像

感測元件設計完後，可利用 OPUS 軟體或 Auto CAD 繪圖。將光罩上的圖案轉移到所塗附的光阻上，再以光蝕刻的方式選擇性地保存所需的圖案，以進行之後的金屬剝離製程或蝕刻。製程步驟為將製作好的光罩，經由上光阻 → 軟烤 → 曝光 → 顯影 → 定影 → 看 OM → 硬烤。將光罩圖案轉移至晶片上。詳細步驟如下。

- (1) 上光阻：常用為旋塗法，將晶片放在轉盤上，開真空吸著。上光阻在試片中心，量約 $1/2 \sim 2/3$ ，開馬達轉晶片，調到正常轉速。
- (2) 軟烤：放置於熱墊板在低溫 80°C 烘烤 30 秒到 60 秒。目的於增加光阻附著力，固定光阻形狀。
- (3) 曝光：目的是使晶片上的光阻吸收到適當的能量，以進行光化學反應，使光罩上的圖案完整的轉移到試片上。

- (4) 顯影：利用光阻上曝光與未曝光部分對顯影液的溶解度不同，而區分出圖案來。
- (5) 定影：確認顯影完後的圖案，一般為水。
- (6) 看 OM：確認微影製程是否有誤，光罩圖案是否完整轉移至試片。
- (7) 硬烤：去除剩餘溶劑及增加附著性，一般溫度約 120°C、三分鐘。

3-4-4 金屬剝離

1. 將正光阻旋塗在矽基板
2. 曝光顯影
3. 蒸鍍鈦(Ti)與白金(Pt)
4. 利用丙酮洗去光阻與附著在光阻上的金屬
5. 得到所設計的白金電極圖案

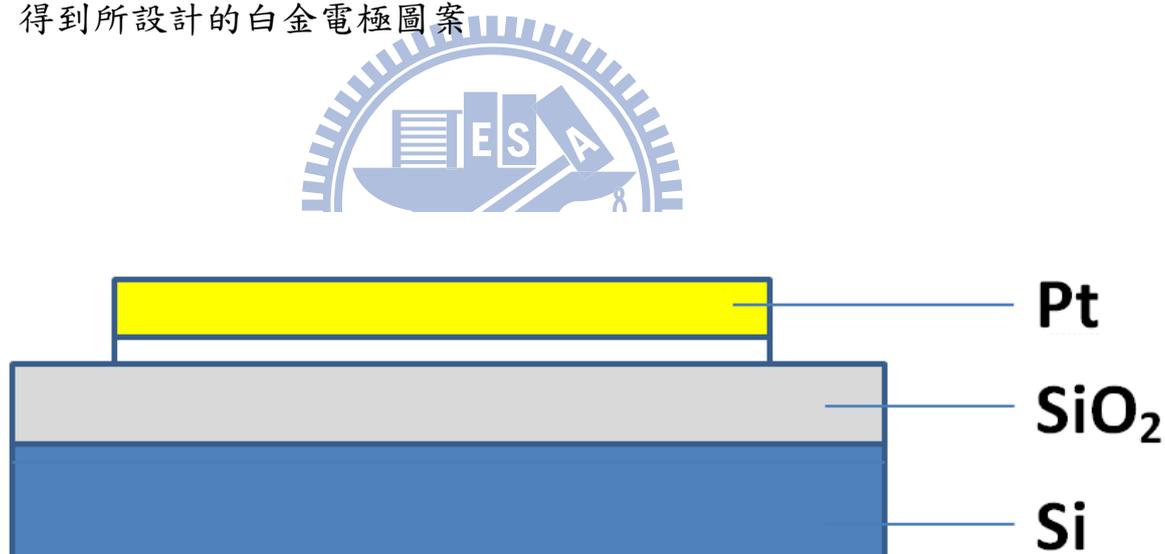


圖 3-12 電極圖案側視圖

3-5 感測器特性與形貌量測

加工完後的電極板與奈米纖維利用以下設備量測其基本特性與形貌

1. 多功能數位電表；泰儀電子股份有限公司

電阻量測範圍：0.00Ω~40.000MΩ，解析度：0.01Ω，準確度：約±0.25%
多功能數位電表連結電腦，使數據彙整於電腦裡，使之成圖。

2. 光學顯微鏡(Optical Microscope,OM)

光學顯微鏡(OM)利用光源經過光學玻璃，聚焦後使物體成像以觀察。此機台目鏡倍率為 10X，物鏡有 5X、10X、20X、50X、100X，故最大可放大至一千倍。

3. 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope,SEM)

掃描電子顯微鏡 (SEM) 係以電子束在試片表面作掃描動作，收集二次電子及背向散射電子產生信號而成像，解析度可達奈米等級。適用於研究物體表面結構，例如金屬或非金屬材料的磨損面或塗層結構。



圖 3-13 多功能數位電表



圖 3-14 光學顯微鏡



圖 3-15 掃描式電子顯微鏡

3-6 氣體感測試驗步驟

1. 利用導電性銅膠將萬用電表連接至電極板
2. 記錄感測器在空氣中的穩定電阻值
3. 將感測器放入已知濃度待測氣體與空氣混合的容器，記錄其電阻變化
4. 重複紀錄感測器電阻值
5. 觀察響應與回復情形

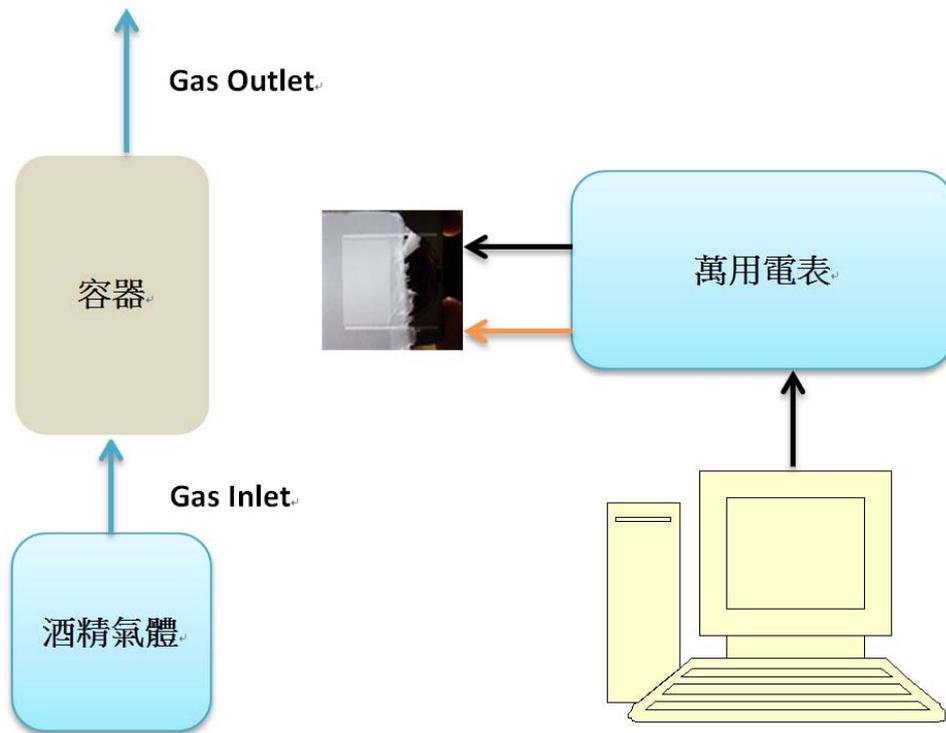


圖 3-16 氣體感測系統裝置圖

第四章 氣體感測器製造結果及其特性評估

4-1 靜電紡絲製程參數對纖維外徑等特性的影響

本節藉由改變電紡參數，製成奈米纖維，由 OM 及 SEM 顯微鏡觀察絲徑大小。基本參數如下：

針頭：23 號

流速：1.0 ml/h

電壓：16 kV

溫度：約 25 °C

濕度：50 %RH

收集距離：15 cm

4-1-1 PVP 濃度的影響

製作許多工件成分比例調配最為重要，相關電紡文獻皆會提到改變溶質與溶劑比例，甚至添加兩種以上的溶劑，為的是使電紡更加順利達到奈米纖維。本實驗使用高分子 PVP($M_w=360,000$)，調配濃度為重量百分濃度 7%、9%、11%。溶劑 W 為水，E 為乙醇，重量比例為 1:3，基本參數如 4-1 節所示。圖 4-1 上為重量百分比濃度 7%、中 9%、下 11% 的高分子溶液，使用光學顯微鏡(Optical Microscope)觀察發現所得絲徑因 PVP 濃度變高而絲徑明顯變寬。但當濃度低時，如圖 4-2，在光學顯微鏡下會發現顏色不一致，推測是濃度不夠或高分子不連續產生一部分為酒精與水的結構。故本研究選用濃度 11%(P11)添加 PEDOT/PSS 複合高分子 5g 進行其他參數討論。



圖 4-1 濃度(7%、9%、11%)對絲徑造成的影響

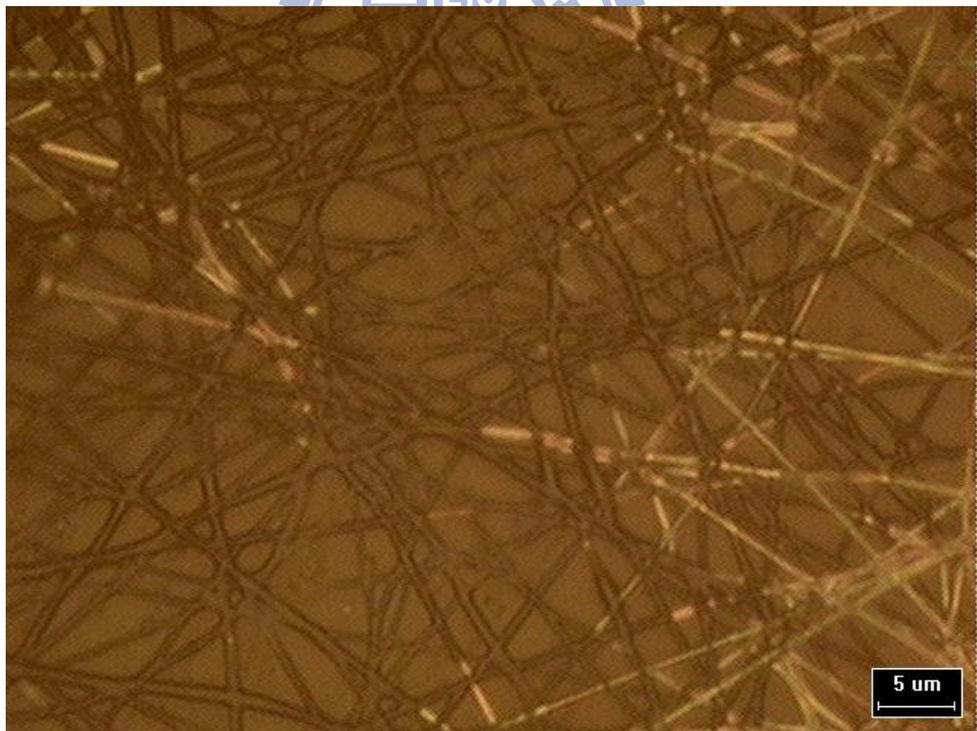
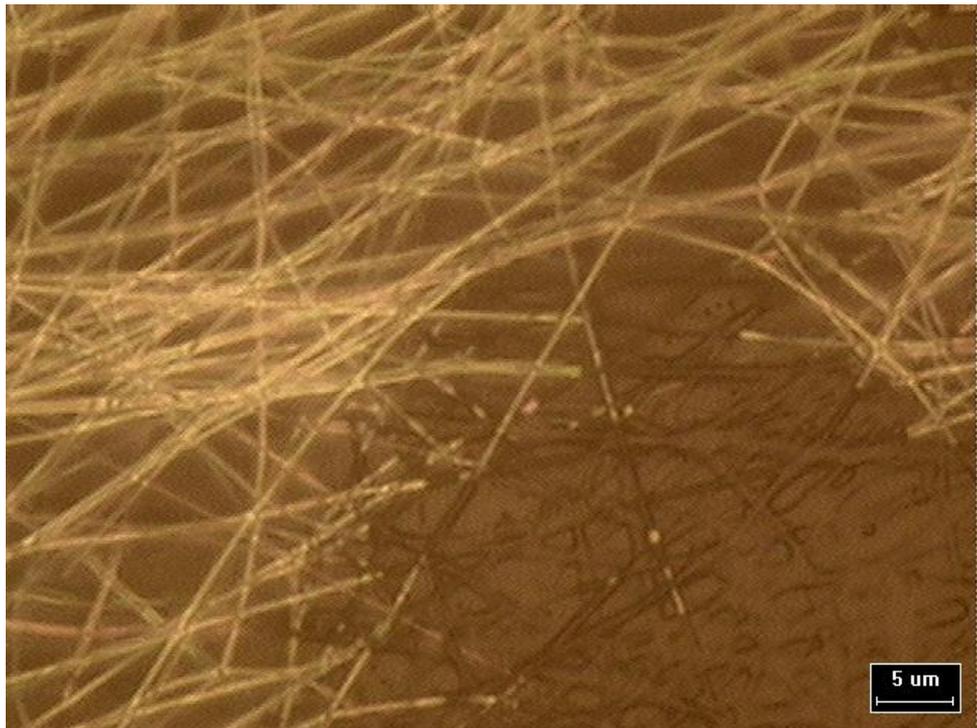


圖 4-2 高分子不連續相

4-1-2 電壓的影響

理論而言，固定紡絲距離下，電壓加至臨界電壓值，持續增加有助於拉伸纖維使絲徑縮小，且流速若調至一定速度使溶劑快速揮發，紡絲收集更為完整。利用光學顯微鏡觀察無溶劑殘留，纖維可加以利用。圖 4-3 為三種不同的紡絲電壓下所得的複合高分子纖維照片。圖 4-4 為利用掃描式電子顯微鏡(SEM)擷取三種電壓值下的結果各 10 張圖，量測不同電壓值所得絲徑寬，求平均值所得絲徑分布圖。由圖可見電壓從 12kV 調至 16kV，絲徑略減，而 16kV 至 20kV 時絲徑明顯下降且分布範圍變大，可能和高分子分子量有關，因高電壓使得紡絲分裂不均勻造成纖維寬度不穩定。

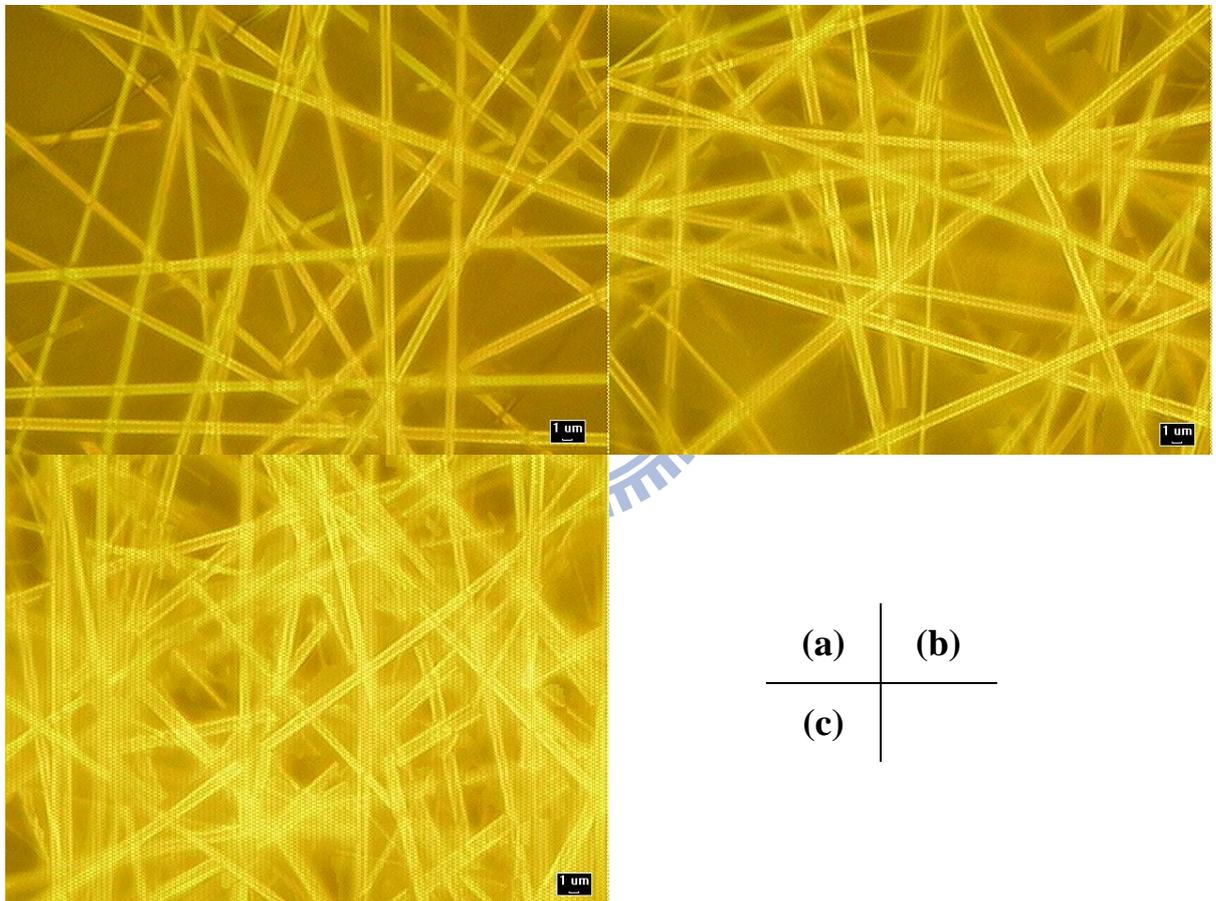


圖 4-3 三種不同的紡絲電壓所得的高分子細絲之照片，(a)12kV，(b)16kV，(c)20kV。所用複合高分子溶液濃度為 11wt%

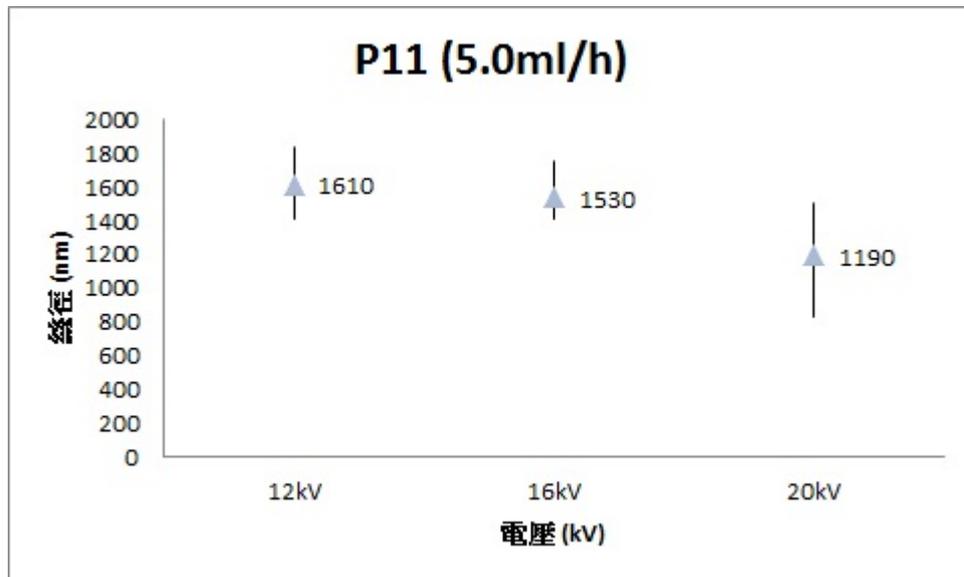


圖 4-4 紡絲電壓對所得絲徑的影響



4-1-3 溶液流速的影響

加入 PEDOT/PSS 於高分子溶液後固定其他條件，進給流速增加會使電紡絲纖維直徑變大，但隨之帶來更多溶劑，若無法順利揮發溶劑而使得溶劑混合高分子紡絲於收集板，則將試片放置於光學顯微鏡下觀察會發現有纖維顏色不同且有融化的感覺，使用肉眼觀察呈霧狀附著於收集板，將鼻子貼近試片會聞到溶劑的味道，如圖 4-5。將纖維收集於銅網上，使用掃描電子顯微鏡觀測得到許多組數據，如圖 4-6，加以統計得到圖 4-7。溶液流速為 0.2ml/h 時絲徑約為 660nm，1.0ml/h 時絲徑約為 950nm，5.0ml/h 時絲徑約為 1530nm。統計實驗數據發現，在使溶劑順利揮發下，可得流速與電紡絲直徑成正相關的結論。

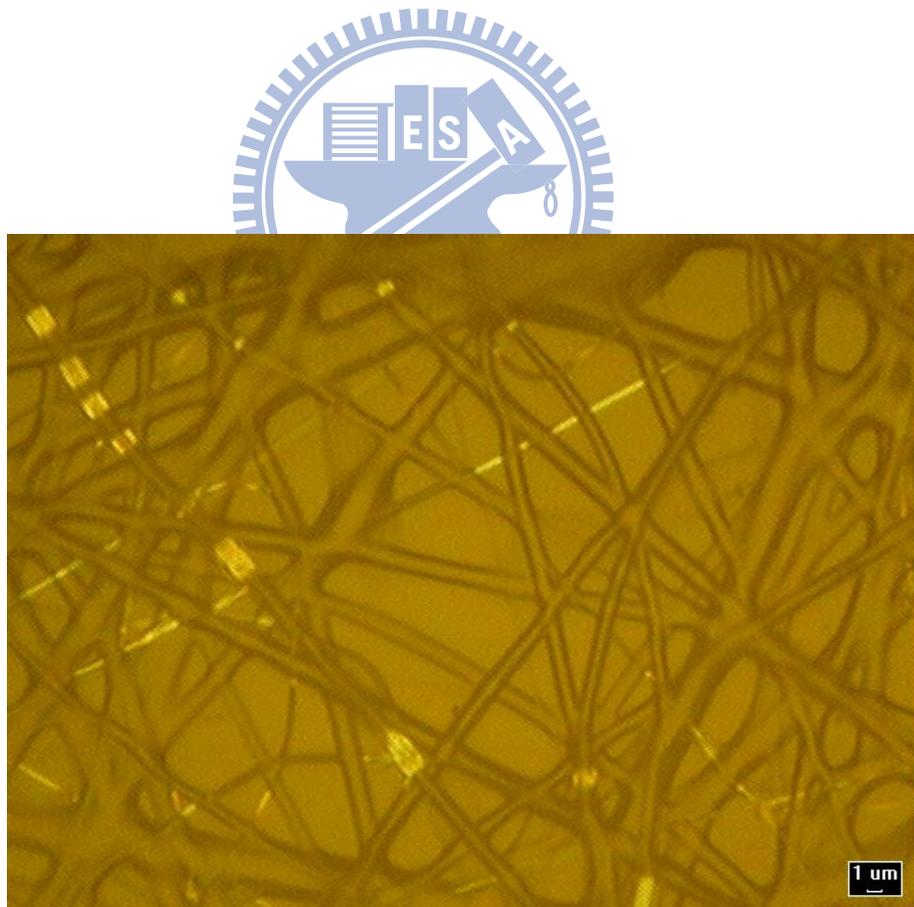


圖 4-5 溶劑與高分子共存紡絲纖維

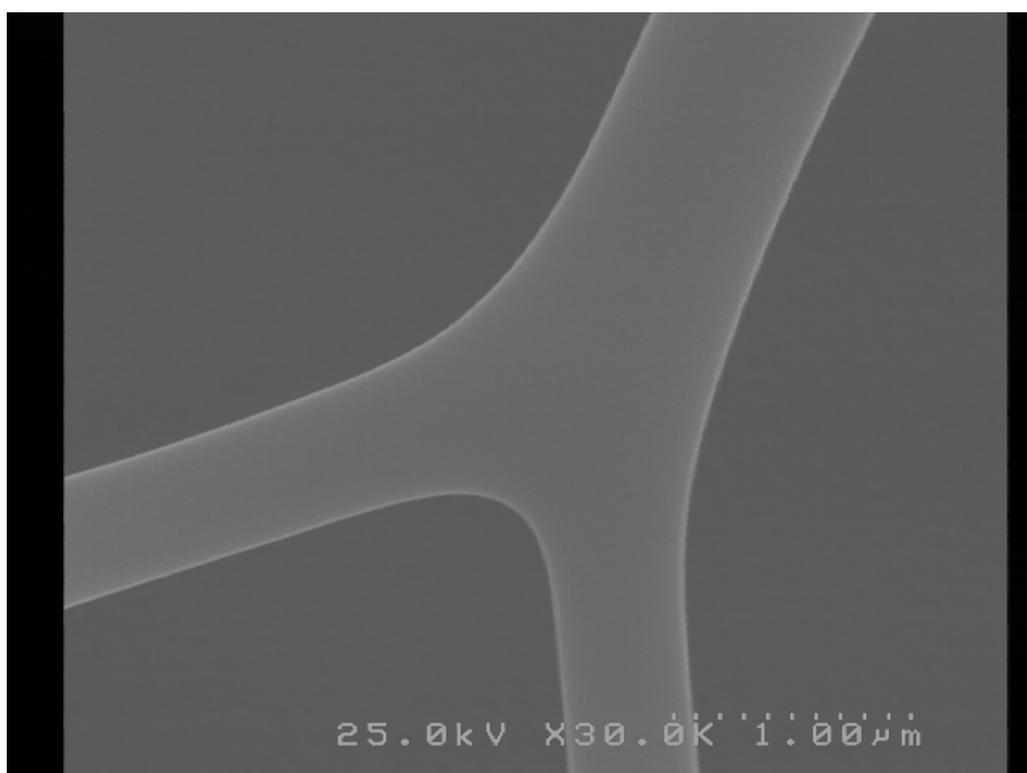


圖 4-6 用 SEM 觀察纖維形貌

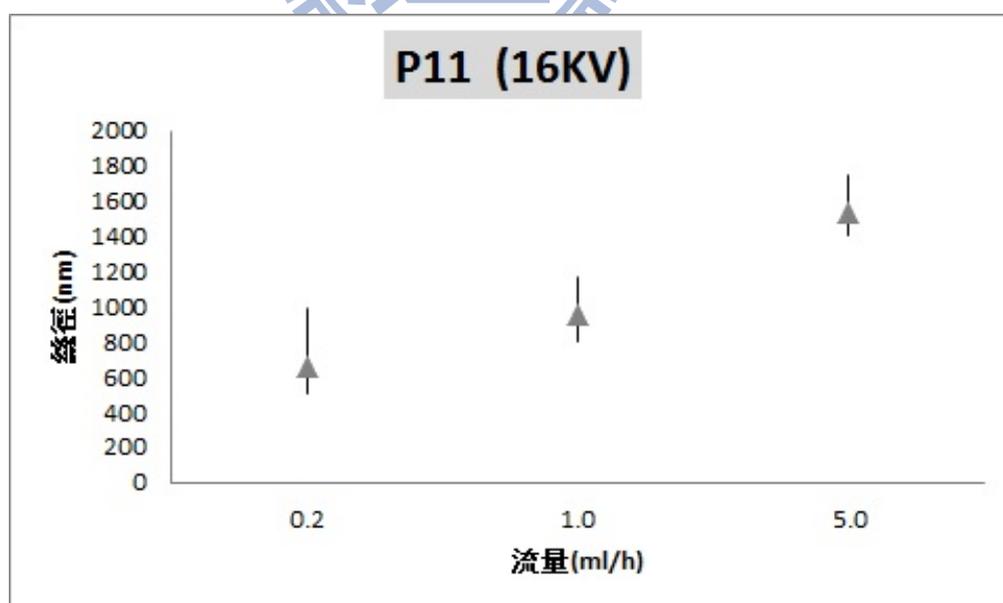


圖 4-7 不同流量的纖維直徑分布圖

4-2 感測電極板微影製程結果

本實驗使用矽晶圓(110)作為基板。光罩由本人參考相關文獻設計如圖 4-8，使用 Autocad 繪圖交由國家奈米中心製作，單一微電極寬 150 μm ，連接電線的電路長為 2cm、寬為 600 μm 。我們利用微影製程將設計的圖案轉印至矽晶片上。首先將矽晶片放入爐管，利用高溫濕式氧化法使矽晶圓長出一層約 400nm 的 SiO_2 薄膜阻擋電流縱向傳遞。接著做金屬剝離製程 (Lift-off)，上光阻，使用光罩對準曝光機曝出所定義圖案，以雙電子槍蒸鍍一層鈦(Ti)約 10nm 防止金屬脫落，再蒸鍍一層鉑(Pt)約 30nm，最後洗去光阻得白金電極圖案。製得之感測電極板如圖 4-9，將電極板放在 OM(圖 4-10) 下觀測可清楚看見黃色為鉑，紅色為二氧化矽。經由切片後將感測極板放置電紡絲系統負極收集紡絲，使紡絲沉積於極板上，進行酒精氣體感測實驗。

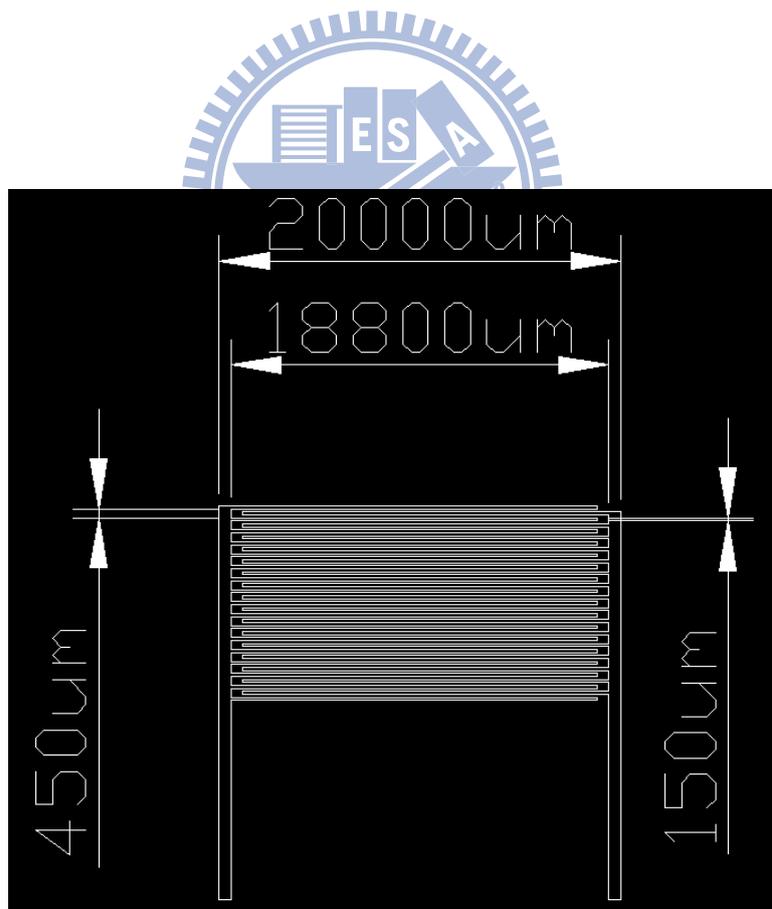


圖 4-8 氣體感測電極板設計圖

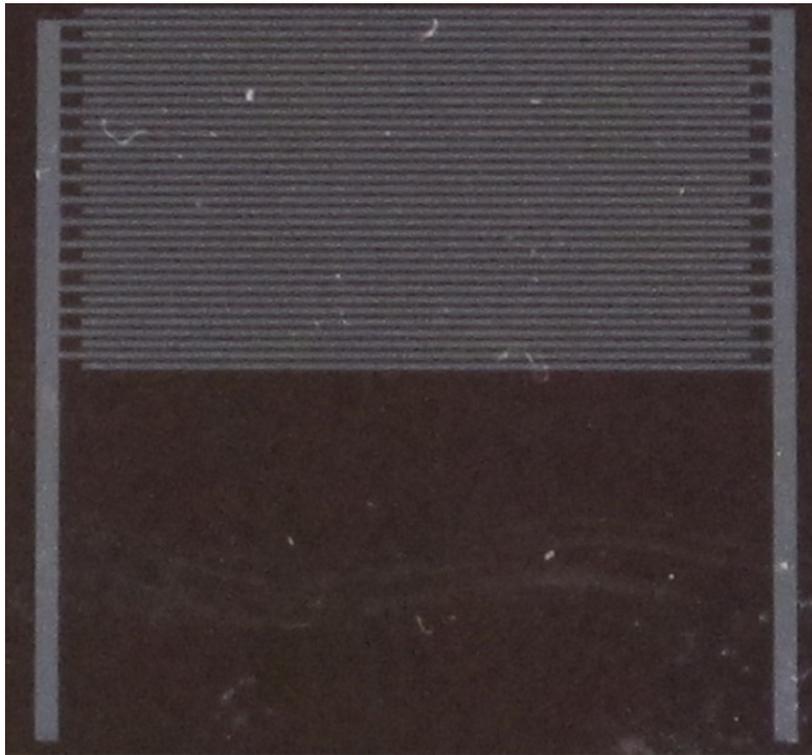


圖 4-9 感測極板整體外觀

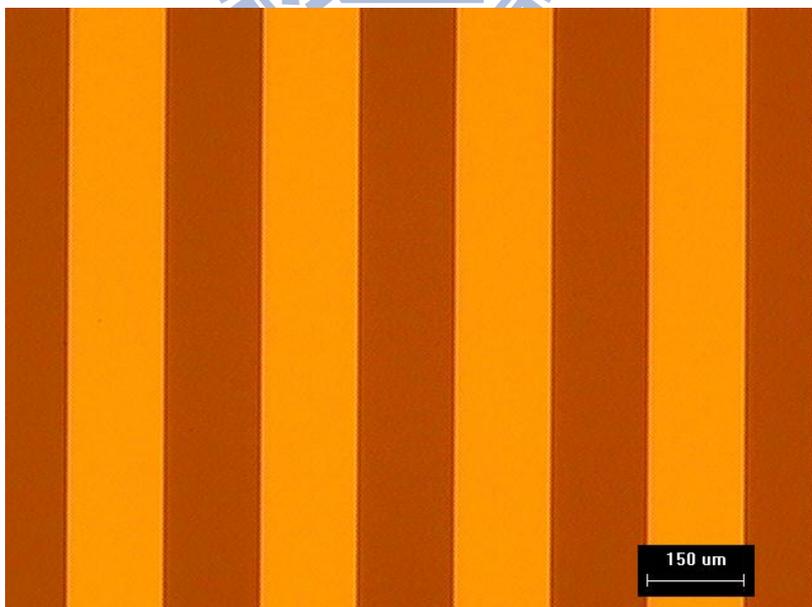


圖 4-10 白金感測電極的顯微照片。黃色為鉑，紅色為二氧化矽

4-3 感測器對酒精氣體的感測特性

氣體感測器，在感測範圍內應有快速的響應時間(Response time)與回復時間(Recover time)，其感測靈敏度(Sensitivity)定義為

$$S = \left(\frac{R_{air} - R_{gas}}{R_{air}} \right) \times 100\% \quad (4-1)$$

其中 R_{air} 為感測器在空氣中的電阻值； R_{gas} 為感測器在待測氣體中的電阻值。

當感測器放置於待測氣體環境中，電阻值變化達穩定前 90% 的時間差是為響應時間(Response time)，而當感測器放置於空氣環境中，電阻值回復至穩定前 90% 的時間差為回復時間(Recover time)。

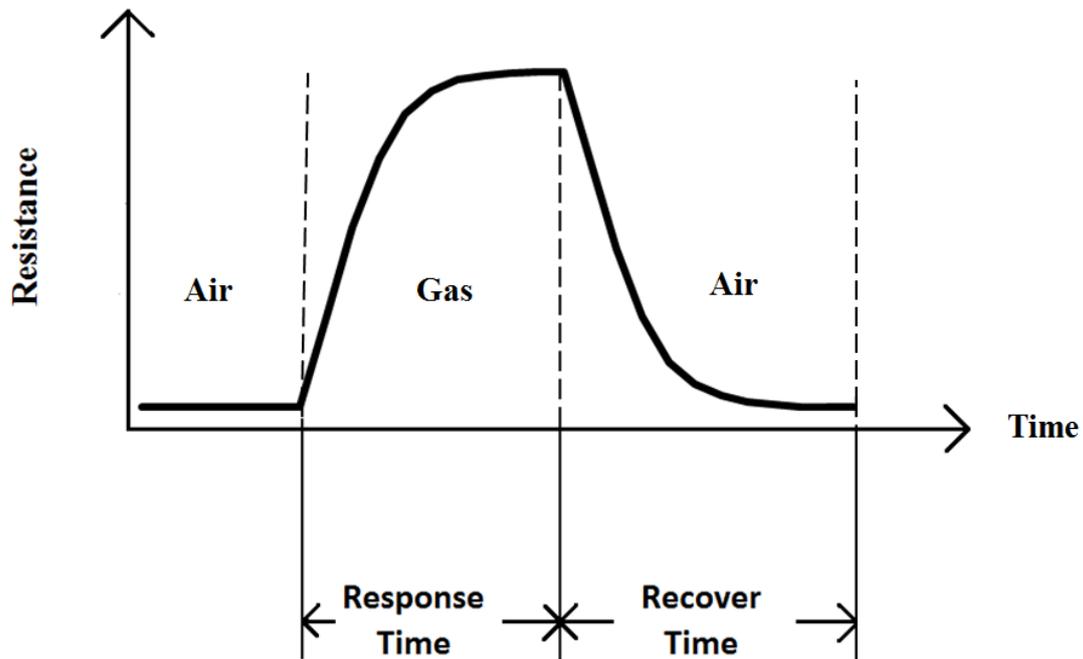


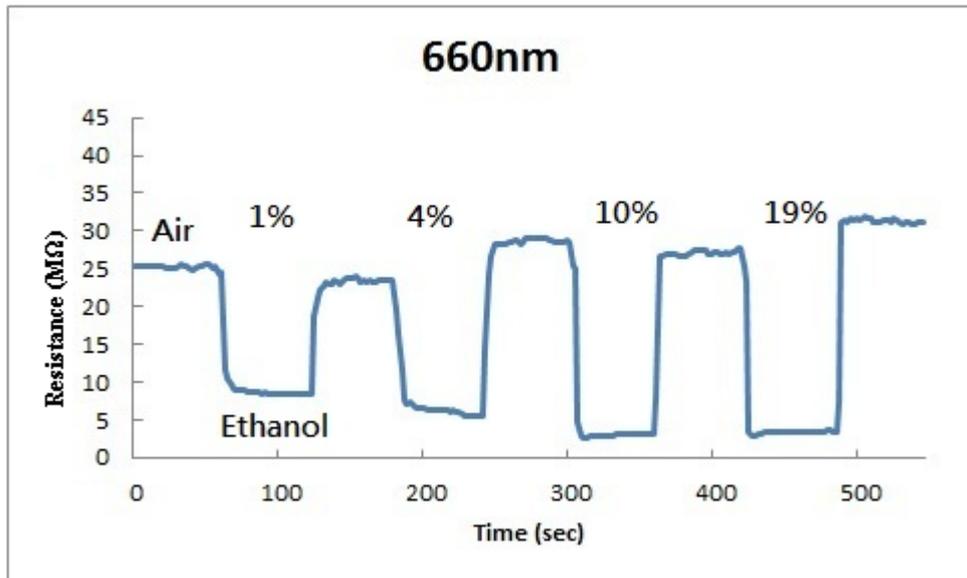
圖 4-11 靈敏度示意圖

4-3-1 電紡絲徑及氣體濃度對感度的影響

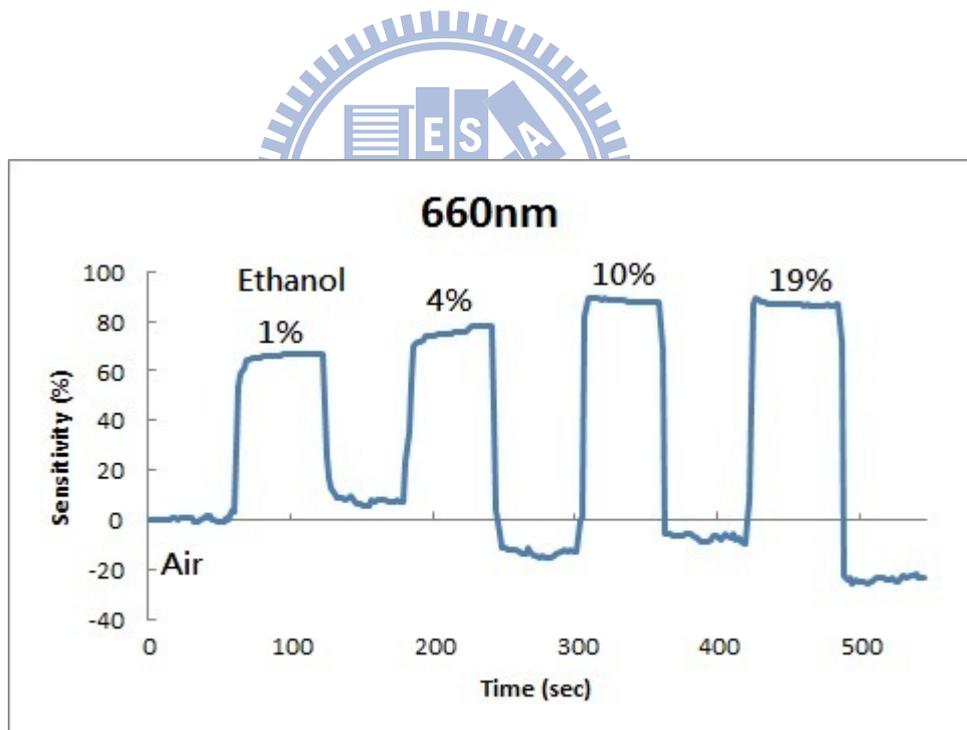
由文獻得知氣體感測係利用分子間的物理性吸附使氣體附著於電紡纖維上，接著複合高分子與特定氣體發生化學反應使電子轉移，由萬用電表量測發現電阻明顯下降或是上升。由微米進入到幾百奈米尺寸時，會發現體積縮小比表面積快許多。對於氣體感測器而言，高表面積可吸附更多的氣體，故在此探討不同絲徑下，對應氣體感測靈敏度。

本實驗維持 4-1 節所提到的參數。在 4-1-3 有提到流量與絲徑成正相關，故在此分別以 660nm、950nm、1530nm 三種絲徑製成氣體感測器，酒精氣體濃度分別是 1%、4%、10%、19%，首先將感測器放置空氣一分鐘後再放置含酒精濃度的密閉容器中。實驗得知此一氣體感測器置於酒精氣體中會降低電阻，故圖 4-12、4-13、4-14 中高電阻皆為在空氣(Air)中，而低電阻皆為在酒精氣體(Ethanol)中。

圖 4-12、4-13、4-14 為不同濃度酒精氣體感測電阻圖及靈敏度圖，比較發現到在低酒精氣體濃度中(1%)可明顯看到絲徑 660nm 的感測器靈敏度可達 65%較其他兩者高，其比表面積大相對可吸附較多氣體。且在低濃度可觀察到絲徑越小可得到越短的響應與回復時間。

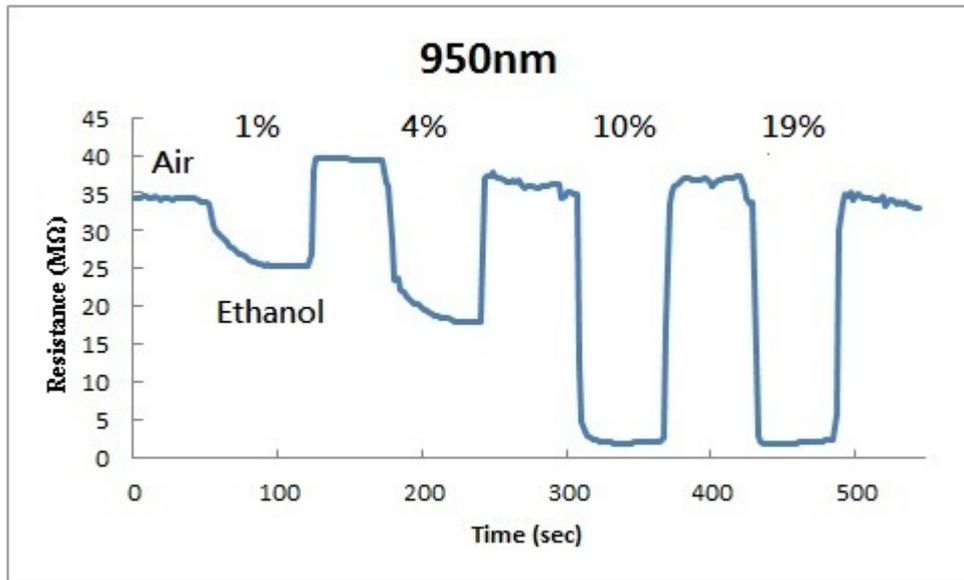


(a)

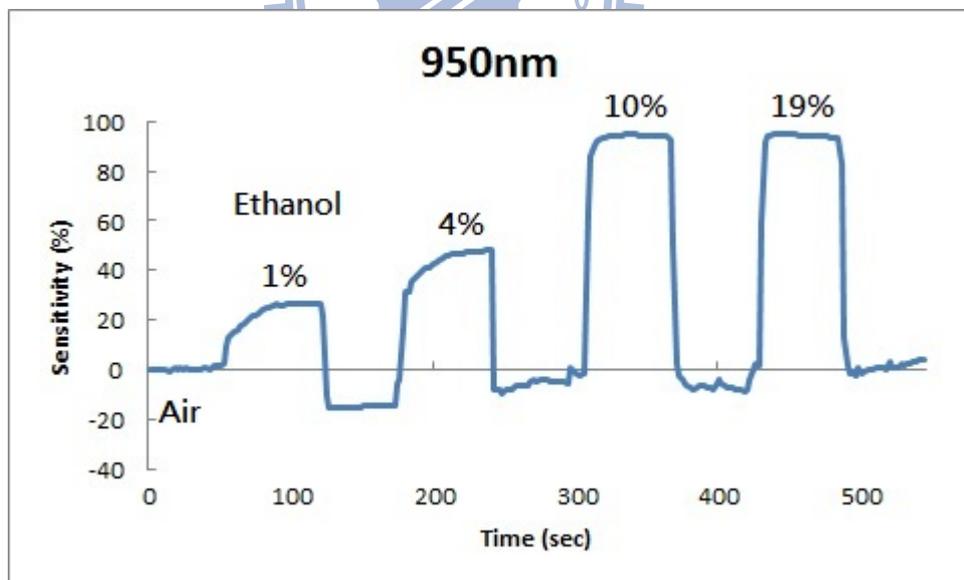


(b)

圖 4-12 絲徑 660nm 的感測器對不同濃度酒精氣體的(a)感測電阻與(b)靈敏度變化圖

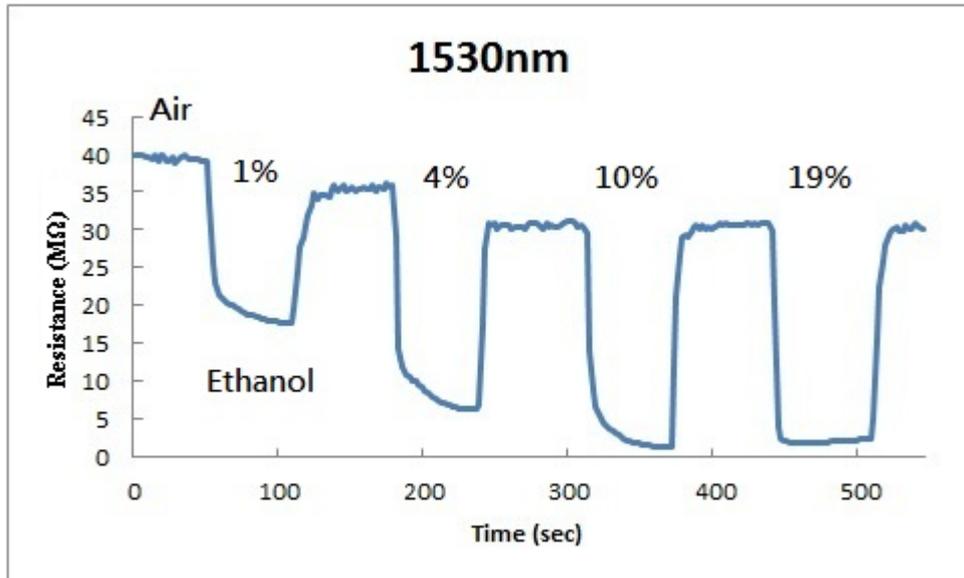


(a)

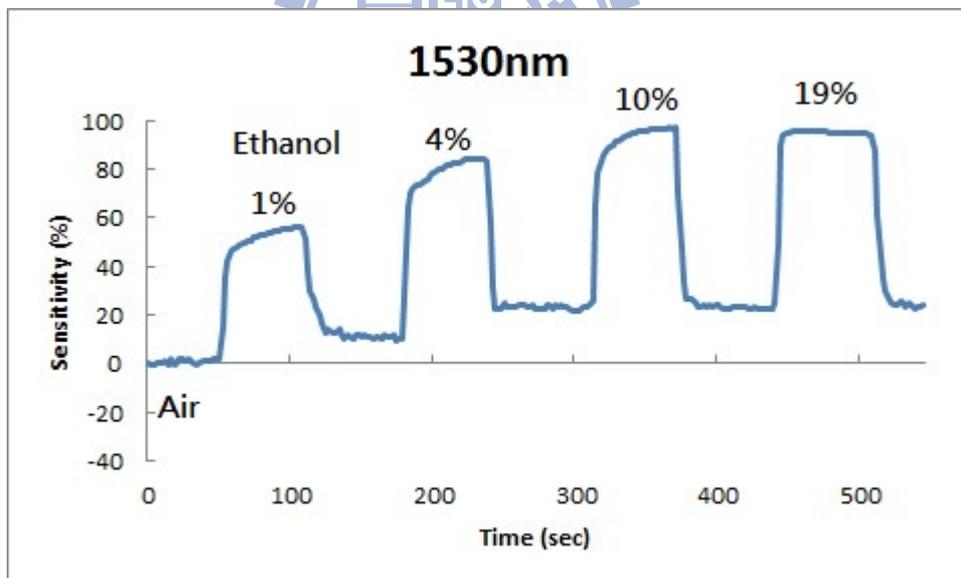


(b)

圖 4-13 絲徑 950nm 的感測器對不同濃度酒精氣體的(a)感測電阻與(b)靈敏度變化圖



(a)



(b)

圖 4-14 絲徑 1530nm 的感測器對不同濃度酒精氣體的(a)感測電阻與(b)靈敏度變化圖

4-3-2 電紡絲徑變化對氣體感測器的再現性影響

氣體感測器在感測特定氣體時，必須有重複感測的特性，故感測再現性也是一重點。本實驗製作三種絲徑，先將感測器放置於空氣之中維持一分鐘，再放入濃度 28% 酒精氣體的密閉容器中，重複量測四次觀察電阻值變化。

圖 4-15 發現感測器重複放置於空氣中、含酒精濃度氣體中，回復時的電阻值無法升至最初值，這將使靈敏度降低，無法重複使用。且幅度較其他兩者大，證實比表面積大能吸附較多氣體，但也會帶來無法回復的現象產生。圖 4-16、4-17 說明絲徑為 950nm 及 1530nm 在含有酒精氣體濃度 28% 以下，可重複量測四次以上，並擁有快速響應回復的特點。

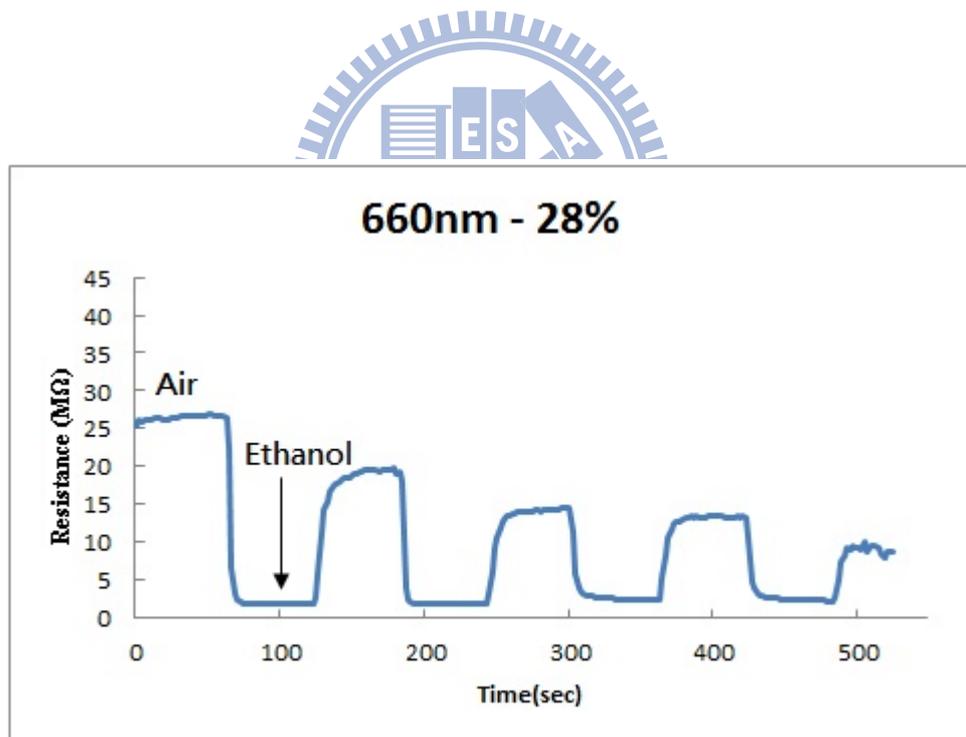


圖 4-15 絲徑 660nm 感測器的反覆感測特性

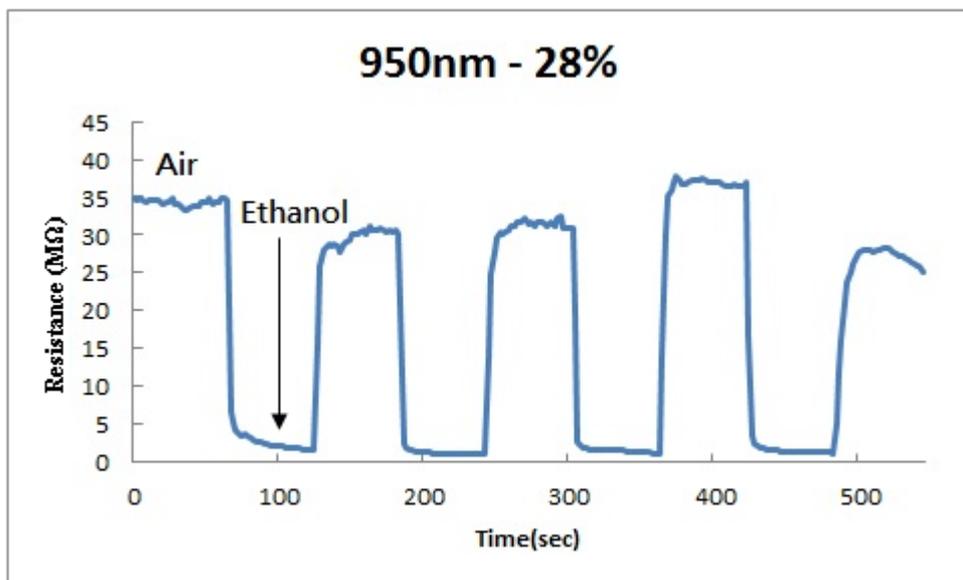


圖 4-16 絲徑 950nm 感測器的反覆感測特性

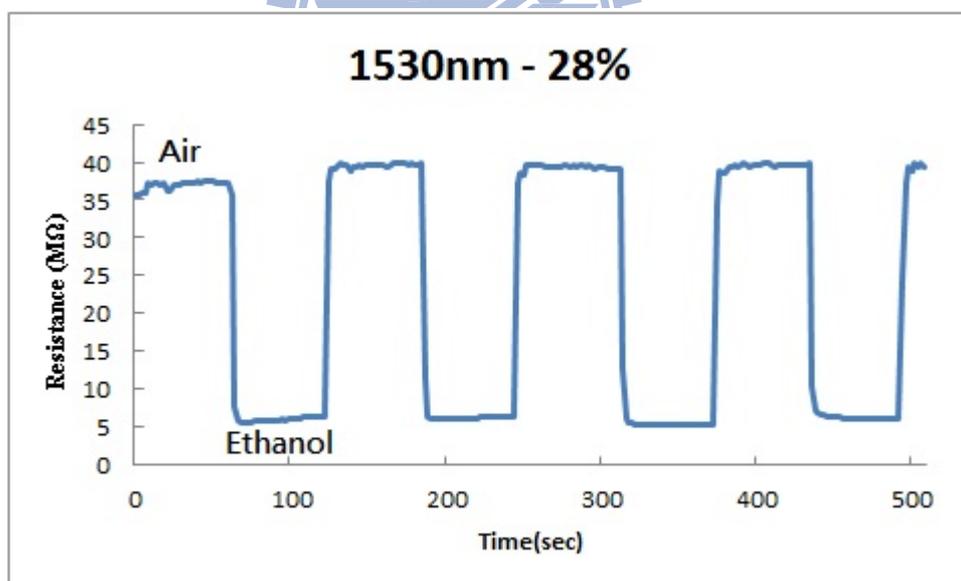


圖 4-17 絲徑 1530nm 感測器的反覆感測特性

4-3-3 有機添加劑對絲徑 1530nm 感測器的氣體感度之影響

在 4-3-1 實驗結果發現絲徑大的氣體感測器偵測低酒精氣體濃度時，靈敏度有變低的趨勢，本實驗想利用添加有機溶劑 DMSO 增加大絲徑氣體感測器在低濃度的靈敏度表現。

文獻[3]調配體積比為三比一(PEDOT/PSS : DMSO)，其導電度可達到 80 ± 30 S/cm。本研究用以摻雜複合高分子改善感測靈敏度，此實驗目的想改善絲徑 1530nm 的氣體感測器對於低濃度的響應時間，利用三種不同體積比 (PEDOT/PSS:DMSO) 分別是 2:1、3:1、4:1 比較以得到最佳靈敏度。

由圖 4-18 可以看到添加 DMSO 的氣體感測器對於濃度 1% 的酒精氣體響應時間與回復時間縮短，代表可以更快速的感測到目標氣體濃度。混合比例 3:1 的氣體感測電阻值明顯最低，可驗證文獻調配體積比 3:1 導電度的確最佳。

圖 4-19 說明添加 DMSO 的氣體感測器靈敏度最大值並沒有明顯提升。然而感測氣體重點在於電阻值瞬間反應，由圖觀察到未添加有機溶劑 DMSO 反應時間長且尚未達到穩定值，無法真正應用在生活中。雖然以導電度觀點發現比例 3:1 較 2:1 導電度高，但觀察圖 4-19 發現響應與回復時間是比例 2:1 最佳，也說明導電度提升不和響應回復時間縮短成正相關。

圖 4-20 代表著添加比例為 2:1，電紡絲徑 1530nm 的氣體感測器偵測不同酒精氣體濃度，與圖 4-14 未添加 DMSO 比較可以發現靈敏度提升，且響應與回復時間縮短。

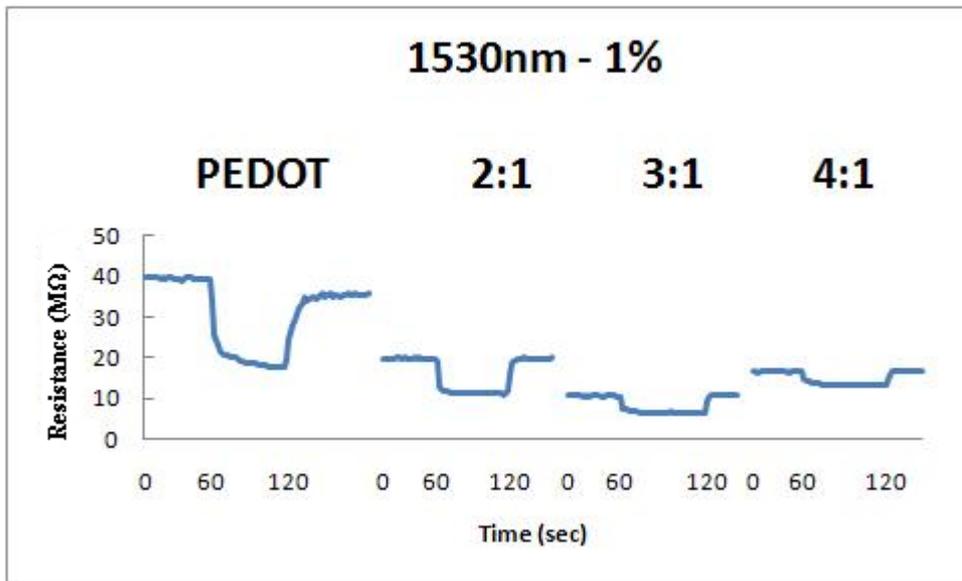


圖 4-18 絲徑 1530nm 感測器對低濃度(1%)的電阻值變化

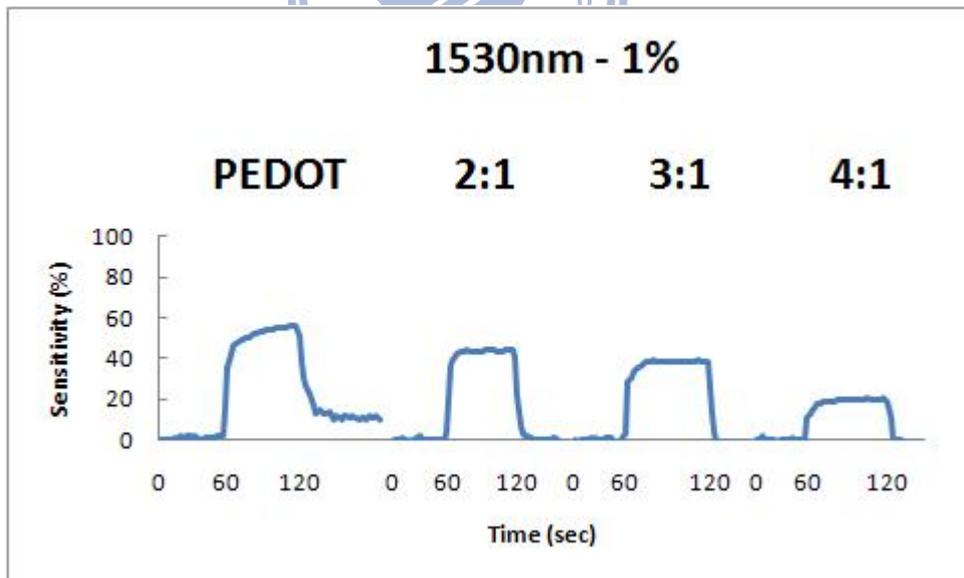
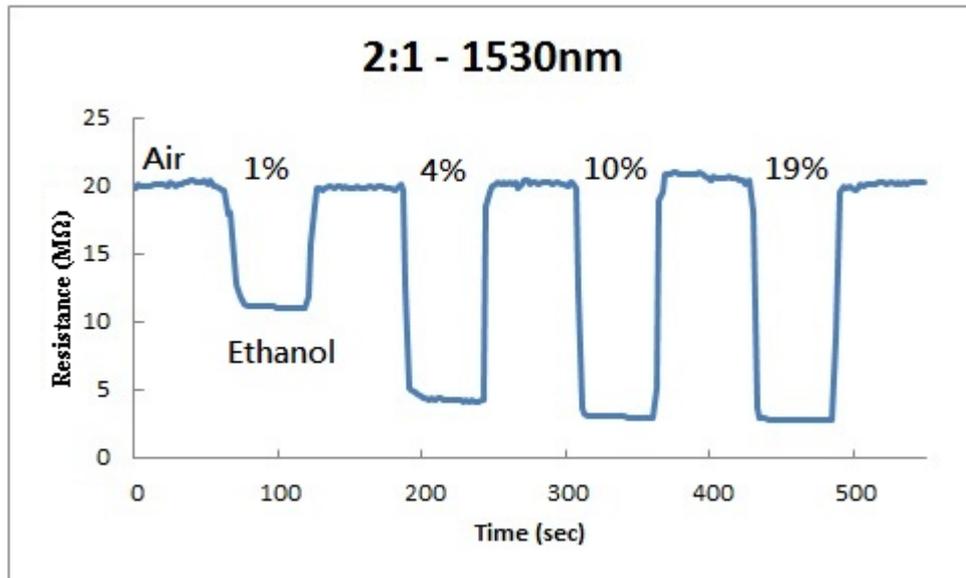
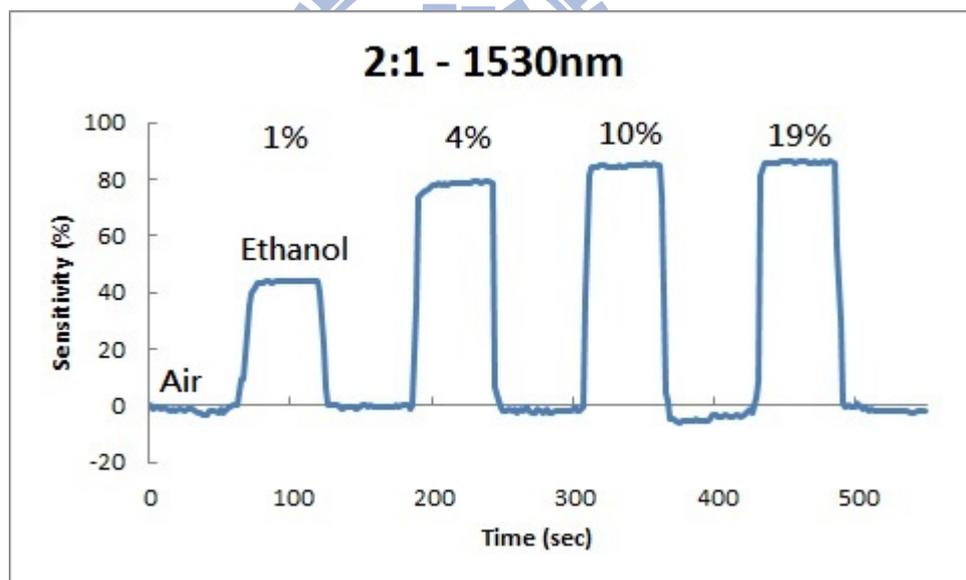


圖 4-19 絲徑 1530nm 感測器對低濃度(1%)的靈敏度變化



(a)



(b)

圖 4-20 添加(PEDOT/PSS: DMSO)比例 2:1、絲徑 1530nm 氣體感測不同濃度酒精氣體時的(a)電阻變化與(b)靈敏度圖

4-3-4 有機添加劑對絲徑 660nm 氣體感測器的再現性影響

在 4-3-2 的實驗結果發現絲徑小的氣體感測器在偵測酒精氣體時會有無法回復的現象產生，此缺點可藉由添加 DMSO 給予改善，尤以添加有機溶劑比為 2:1 者最有效。由圖 4-21 可以觀察到絲徑小的感測器在偵測 28% 的酒精氣體濃度回復至穩定電阻值，代表添加有機溶劑可以增加耐久度。圖 4-22 為混和比例 2:1 電紡絲徑 1530nm 的氣體感測器的耐久度試驗結果，此圖也說明添加此有機溶劑不會使靈敏性降低、響應回復時間變長。故添加此一有機添加劑在氣體感測器是對酒精氣體感測有用的。

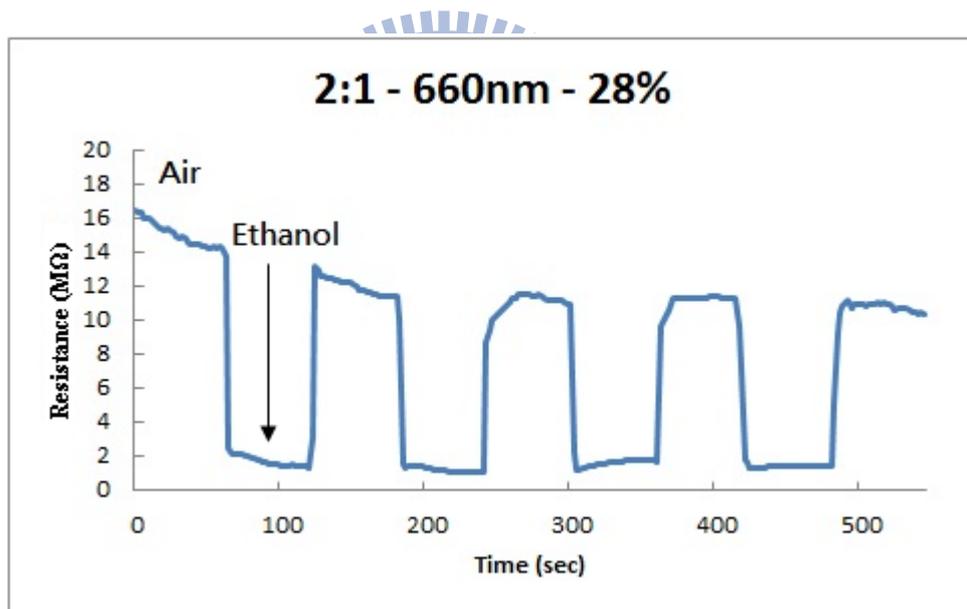


圖 4-21 添加(PEDOT/PSS:DMSO)比例 2:1 後的 660nm 電紡絲偵測 28% 酒精氣體的耐久度試驗結果

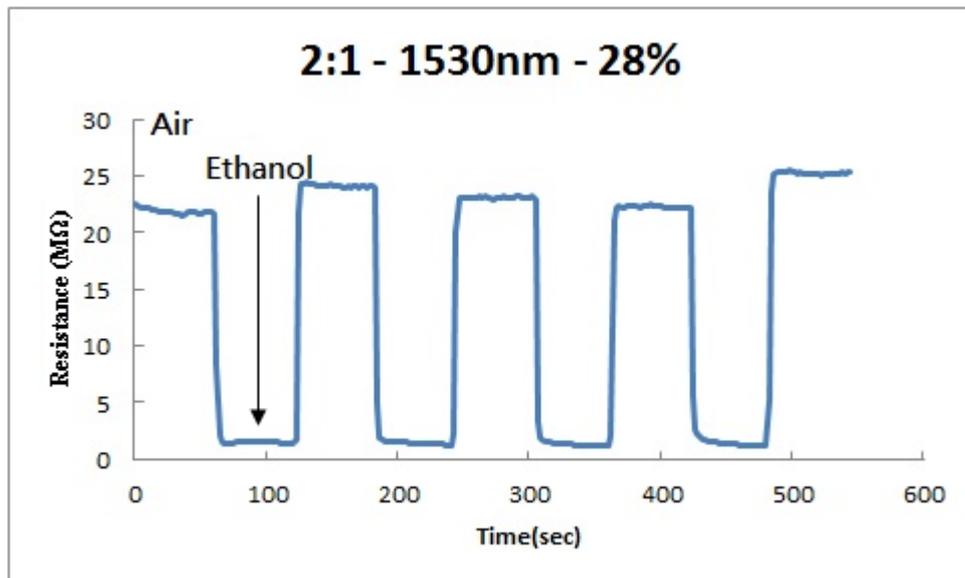


圖 4-22 以比例 2:1 混合(PEDOT/PSS 和 DMSO)後，絲徑 1530nm 的電紡絲偵測 28%酒精氣體的耐久度試驗結果

第五章 結論與建議

5-1 結論

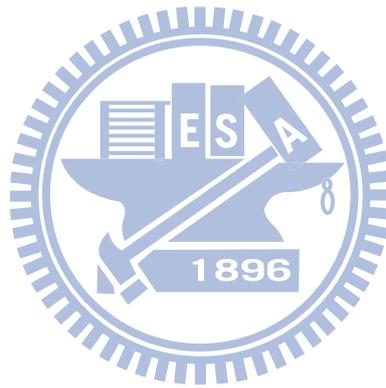
本研究嘗試利用添加有機溶劑 DMSO 於 PEDOT/PSS 複合高分子氣體感測器中，以增加感測靈敏度與耐久性，且減少響應回復時間。研究中以控制流速得到成比例的纖維絲徑及添加有機溶劑比例為主要參數。並以掃描電子顯微鏡觀測度量其所得纖維之絲徑，最後製作不同濃度之酒精氣體以測試不同有機溶劑比例對靈敏度與耐久度的影響。整合各個實驗結果得到下列結論：

1. 將 PVP 混合酒精與水後加入 PEDOT/PSS 複合高分子水溶液中，再利用電紡絲技術可將其製成可偵測酒精氣體的感測器。本研究將有機溶劑 DMSO 加入複合高分子溶液中可使感測敏感度及再現性有效提升。
2. 電紡溶液中的高分子濃度下降會使纖維變細，且因溶劑無法順利揮發，會有高分子不連續的現象出現。
3. 對於縮小絲徑的方法，若改變參數電壓值存在著過高電壓造成紡絲分裂不均的問題，這使得纖維不穩定。本研究歸納出 12kV 至 16kV 絲徑略為減小，16kV 至 20kV 絲徑則明顯縮小。
4. 在使溶劑能順利揮發下，電紡溶液的進給流速與電紡絲直徑成正比。
5. 絲徑小的氣體感測器對低濃度酒精氣體有較好的靈敏度。
6. 絲徑為 950nm、1530nm 的感測器在含酒精氣體濃度為 28% 以下，可重複量測四次，並擁有快速響應、回復時間特點。
7. PEDOT/PSS 與有機添加物 DMSO 的體積比 3:1 混合時其導電性最佳，但對於氣體感測的響應速度與回復則是以比例 2:1 者較優。
8. 有機添加溶劑 DMSO 對絲徑 660nm 的氣體感測器耐久度有大的作用。
9. 添加有機溶劑 DMSO(比例 2:1)可幫助絲徑 1530nm 的氣體感測器在偵測低濃度酒精氣體時有更好的靈敏度及快速響應回復時間。

5-2 建議

本實驗過程中仍有參數可進一步探討與改進，整理如下：

1. 因為電紡絲過程中低濃度會導致高分子不連續，建議可使用更高分子量的 PVP(MW 1,300,000)製作奈米纖維，觀察纖維直徑是否更為細小、完整。
2. 交叉電極與電極間寬度減少，可能會使感測更加穩定快速。故可觀察改變不同電極間寬度是否有效增加靈敏度及再現性。
3. 進給速率提升會導致溶液無法有效揮發，可添加不同溶劑利用光學顯微鏡觀察是否為連續的奈米纖維。
4. 本實驗使用 PEDOT/PSS 製成的氣體感測器用以偵測酒精氣體，可將之感測甲醇、乙醇、氯仿等揮發性有機溶劑，觀察感測器對何種氣體擁有更高靈敏性。



参考文献

- [1]. B. Ding, M. Wang, J. Yu and G. Sun, “Gas Sensors Based on Electrospun Nanofibers”, *Sensor*. Vol.9, pp.1609-1624, 2009.
- [2]. H. Bai and G. Shi, “Gas Sensors Based on Conducting Polymers”, *Sensors*. Vol.7, pp. 267-307, 2007.
- [3]. J.Y.Kim, J.H.Jung, D.E. Lee, J.Joo, “Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents”, *Synthetic Metals*. Vol. 126, pp. 311-316, 2002.
- [4]. X. Crispin, S. Marciniak, W. Osikowicz, G. Zotti, Denier van der Gon A.W., F. Louwet, M.Fahlman, L. Groenendaal, F. De Schryver, W.R. Salaneck, J. “Conductivity, Morphology, Interfacial Chemistry, and Stability of Poly(3,4-ethylene dioxythiophene)-Poly(styrene sulfonate): A Photoelectron Spectroscopy Study”, *Polymer Science PartB: Polymer Physics*. Vol.41, pp. 2561-2583, 2003.
- [5]. F.Zhang, M. Johansson, M. R. Andersson, J. C. Hummelen, O. Inganas, “Polymer Photovoltaic Cells With Conducting Polymer Anodes”, *Advanced Materials*. Vol.14, pp. 662, 2002.
- [6]. A. Hadipour, Bert de Boer, Jurjen Wildeman, Floris B. Kooistra, Jan C. Hummelen, Mathieu G. R. Turbiez, Martijn M. Wienk, Rene A. J. Janssen, Paul W. M. Blom, “Solution-Processed Organic Tandem Solar Cells.”, *Advanced Materials*. Vol.16, pp.1897-1903, 2006.
- [7]. S. Acharya, A. Baran Panda, N. Belman, S. Efrima, Y. Golan, “A Semiconductor-Nanowire Assembly of Ultrahigh Junction Density by the Langmuir-Blodgett Technique.”, *Advanced Materials*. Vol. 18, pp. 210-213, 2006.
- [8]. M. Panapoy, N. Saengsil and B. Ksapabutr, “Electrical Conductivity of

- Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)- Poly(styrenesulfonate) Coatings on Polyacrylonitrile Nanofibers for Sensor Applications”, *Advanced Materials*, Vols. 55-57, pp. 257-260. 2008
- [9]. J. Choi, J. Lee, J. Choi, D. Jung, S. Eun Shim, “Electrospun PEDOT:PSS/PVP nanofibers as the chemiresistor in chemical vapour sensing”, *Synthetic Metals*. Vol.160, pp. 1415-1421, 2010.
- [10]. A. Formhals US patent 1,975,504, 1934.
- [11]. A. Formhals US patent 2,160,962, 1936.
- [12]. A. Formhals US patent 2,187,306, 1940.
- [13]. X. Wang, C. Drew, Soo-Hyoung Lee, Kris J. Senecal, Jayant Kumar, and Lynne A. Samuelson, “Electrospun Nanofibrous Membranes for Highly Sensitive Optical Sensors.”, *Nano Letters*. Vol.2, pp. 1273 – 1275, 2002.
- [14]. K. Arshak, E. Moore, G.M. Lyons, J. Harris and S. Clifford, “A review of gas sensors employed in electronic nose applications.”, *Sensor Review*. Vol.24, pp.181-198, 2004.
- [15]. H. Windischmann and P. Mark, “A Model for the Operation of a Thin-Film SnO_x Conductance-Modulation Carbon Monoxide Sensor.”, *Electrochemical Society*. Vol.126 No.4, pp.627-633, 1979.
- [16]. 黃伯融，「以靜電紡絲製備氧化鋅奈米線於氣體感測研究」，成功大學，碩士論文，民國 97 年 7 月。
- [17]. B. Ding, H. Kim, C. Kim, M. Khil and S. Park, “Morphology and crystalline phase study of electrospun TiO₂-SiO₂ nanofibres.”, *NANOTECHNOLOGY*. Vol.14, pp. 532-537, 2003.
- [18]. A. Yang, X. Tao, R. Wang, S. Lee, C. Surya, “Room temperature gas sensing properties of SnO₂/ multiwall- carbon-nanotube composite nanofibers.”, *APPLIED PHYSICS LETTERS*. Vol. 91, 133110, 2007.
- [19]. M. S. Freund, N. S. Lewis, “A chemically diverse conducting

- polymer-based "electronic nose".", Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. Vol. 92, pp. 2652-2656, 1995.
- [20]. Y. Sakurai, H.S. Jung, T. shimaouchi, T. Inoguchi, S. Morita, R. Kuboi, K. Natsukawa, "Novel array-type gas sensors using conducting polymers and their performance for gas identufucation. ", Sensors and Actuators B. Vol.83, pp.270-275, 2002.
- [21]. J. Ouyang, Q. Xu, C.W. Chu, Y. Yang, G. Li, J. Shinar, "On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment", Polymer. Vol.45, pp. 8443-8450, 2004.
- [22]. N. J. Pinto, I. Ramos, R. Rojas, P. C. Wang, A. T. Johnson Jr, "Electric response of isolated electrospun polyaniline nanofibers to vapors of aliphatic alcohols.", Sensors and Actuators B. Vol.129, pp. 621-627, 2008.
- [23]. H. Bai, Z. Lu, C. Lu, C. Li, G. Shi, "Composite nanofibers of conducting polymers and hydrophobic insulating polymers: Preparation and sensing applications", Polymer. Vol.50, pp. 3292 - 3301, 2009.
- [24]. 丁家展,「電紡加工條件對紡絲之形貌與絲徑之影響」,交通大學,碩士論文,民國99年7月。
- [25]. A. Greiner, J.H. Wendorff, "Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers", Angewandte Chemie International Edition 46 , pp. 5670-5703, 2007.
- [26]. H. Darrell , Reneker, I. Chun, "Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning", Nanotechnology. Vol.7, pp.216-223.1996.
- [27]. H. Fong, I. Chun, D.H. Reneker, "Beaded nanofibers formed during electrospinning.", Polymer. Vol.40, pp.4585-4592, 1999.
- [28]. 周千筑,「以電紡製備高分子奈米機械元件之研究」,交通大學,碩士論文,民國97年6月。
- [29]. J.M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N.C. Beck Tan, "The effect of

- processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles”, *Polymer*. Vol. 42, pp. 261-272, 2001.
- [30]. 王仕漢，「多壁奈米碳管/導電型碳黑應用於複合型導電高分子之電性研究」，交通大學，碩士論文，民國 98 年 7 月。
- [31]. L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, “Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future”, *Advanced Materials*. Vol. 12, pp. 481, 2000.
- [32]. M. Łapkowski, A. Pron, “Electrochemical oxidation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) – “in situ” conductivity and spectroscopic investigations”, *Synthetic Metals*. Vol.110, pp.79-83, 2000.
- [33]. 梁碧峰，化學，初版，滄海書局，民國 95 年。
- [34]. S Watcharaphalakorn, L Ruangchuay, D Chotpattananont, A Sirivat, J Schwank, “Polyaniline/polyimide blends as gas sensors and electrical conductivity response to CO–N₂ mixtures”, *Polymer International*. Vol.54, pp.1126-1133, 2005.
- [35]. Z. Jin, Y. Su, Y. Duan, “Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor” *Sensors and Actuators B*. Vol.72 , pp. 75-79, 2001.
- [36]. M.E. Nicho, M. Trejo, A. Garcia-Valenzuela, J.M. Saniger, J. Palacios, H. Hu, “Polyaniline composite coatings interrogated by a nulling optical-transmittance bridge for sensing low concentrations of ammonia gas”, *Sensors and Actuators B*. Vol.76, pp.18-24, 2001.