

國立交通大學

物理研究所

碩士論文



具空氣穩定性之固態氣體感測器

Air-stable solid-state gas sensor

研究生：陳彥合 (Yen-Ho Chen)

指導教授：孟心飛 教授 (Prof. Hsin-Fei Meng)

冉曉雯 教授 (Prof. Hsiao-Wen Zan)

中華民國一百零二年七月

具空氣穩定性之固態氣體感測器

Air-stable solid-state gas sensor

學生：陳彥合

Student : Ching-Ho Chung

指導教授：孟心飛 教授

Advisor : Prof. Hsin-Fei Meng

冉曉雯 教授

Prof. Hsiao-Wen Zan

國立交通大學物理研究所碩士班

物理研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Physics

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Philosophy

in

Physics

July 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零二年七月

具空氣穩定性之固態氣體感測器

學生： 陳彥合

指導教授： 孟心飛 教授

冉曉雯 教授

國立交通大學物理研究所碩士班

摘要

有機電子元件在近年來吸引許多學者專家的研究興趣，尤其是感測器，有機材料的低成本與高機動性越來越吸引人，但是在使用電子元件必定是在大氣環境下使用，無論是電晶體是感測器，我們一定想讓他穩定，因此我們選擇穩定性佳的PQT-12，我們簡易的溶液製程使的未來要發展的確有可能性。我們利用具有空氣穩定性的高分子材料PQT-12製作固態氣體感測器。結果其反應和我們之前研究的P3HT感測器非常相似，差別在於電流都比P3HT來的低，若能確實控制其成膜穩定，未來可以嘗試這運用在生物實驗的部份，而生物實驗部分慢性肝病目前還在進行，盼不久的將來能夠運用在生活當中，減低過慢發現肝病的可能性，並可以提早就醫

Air-stable solid-state gas sensor

Student : Ching-Ho Chung

Advisor : Prof. Hsin-Fei Men

Prof. Hsiao-Wen Zan

Institute of Physics
National Chiao Tung University

Abstract

The organic electronic devices have attracted intense research interest in recent years. Especially sensor (also called detector), Indeed Low-cost organic electronic devices are attracted everyone, Unfortunately, organic electronic devices must be used in the air, we know that organic electronic devices are unstable in the air, we want devicer to stabilize, we choose air-stable poly(3,3'-didodecyl quarter thiophene) (PQT-12).

low-cost fabrications using simple solution techniques enable we to product numerous sensor, we research PQT12 sensor, we found P3HT sensor and PQT12 sensor was alike both response and Chemical structure, The two kind of sensor differ from each

other in each current if we can control sensor' s structure we must take it to the Biological experiments , Hope that we can have chance to reduce the possibility of liver disease or liver cancer in the near future .

誌謝

首先感謝我的家人,他們一直提供我所需要的資源,雖然說在家靠父母,出外靠朋友,但父母親不但是我的家人也是我的朋友,在我傷心難過的時候陪伴在我左右,在我需要物質資源的時候,伸出援手,非常感謝你們願意為這個不才的我付出的一切,再來想感謝我的老師,再老師教導我很多東西,我是一位時常犯錯的小孩,老師對我非常的忍耐,教導我處理事情的邏輯性,督促我往更積極的態度,也非常感謝孟老師時常的給予我們建議和督促我們進度,再來我需要感謝戴銘志學長,他對機台熟悉度我就不必多說了,基本上我會的東西都是從他身上學來的冰山一角,十分感謝他很有耐心的教導我們這些學弟,也感謝張英傑同學,很多我沒注意到的地方他都會時常提醒我,感謝洪正學長,過不久生物實驗就要在她身上一手扛下,非常的辛苦,也感謝他十分照顧我們,感謝所有物理所的朋友時常分享快樂給我,感謝助理默默的為我們付出的一切,感謝天主,這兩年有喜有淚,認識很多人,分享很多喜怒愛樂,感謝您無所不在的愛。

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要	ii
致謝	iii
目錄	iv
圖目錄	vii

第一章 緒論

1-1 介紹.....	1
1-2 動機.....	2
1-3 論文架構.....	2

第二章 理論背景

2-1 固態氣體感測器.....	3
2-2 P3HT SENSOR 與 PQT12 SENSOR 模擬.....	4
2-3 高分子載子傳輸理論.....	6
2-3-1 金屬-半導體界面.....	6
2-3-2 Space charge limited current (SCLC)	8

2-3-3	Injection charge limited current (ICLC)	9
-------	---	---

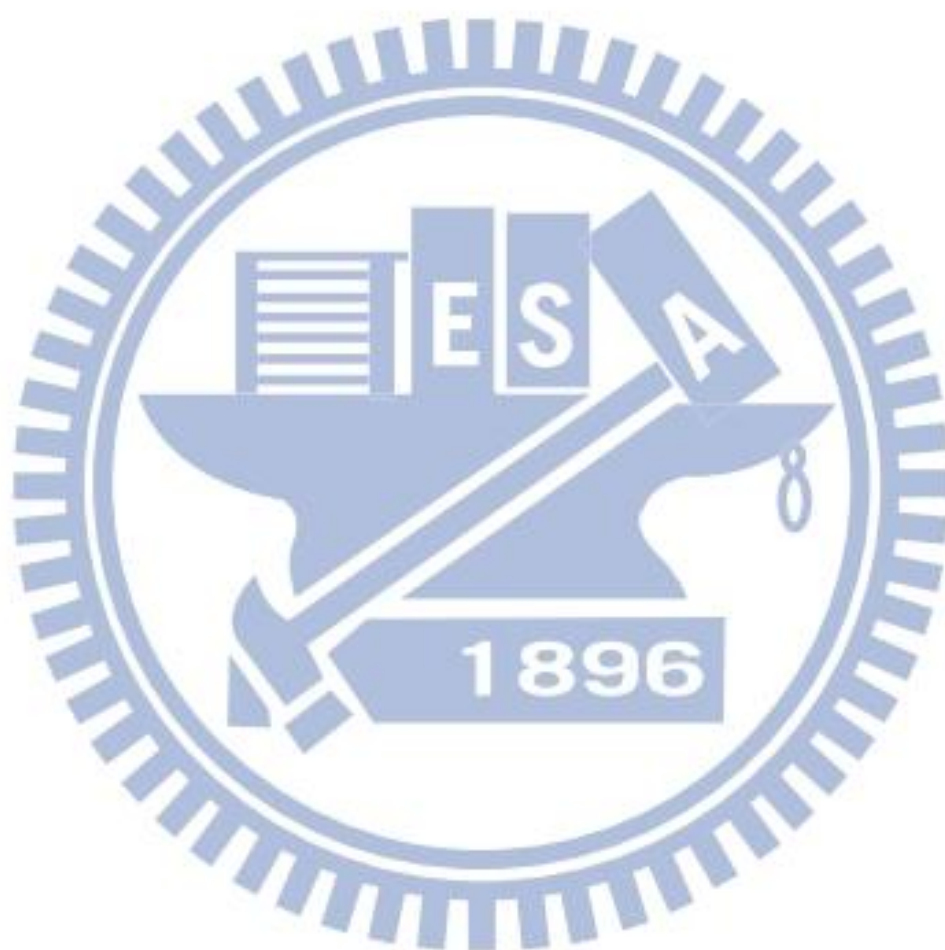
第三章 實驗製程

3-1	材料製備.	11
3-2	二極體製程步驟.	13
	(1) PQT12 二極體感測器.	13
	(2) P3HT 二極體感測器.	17
	(3) PQT12+CNT 二極體感測器.	19
3-3	量測方法.	21
	(1) 氮氣環境量測.	21
	(2) 大氣環境量測.	22
	(3) 實驗器材.	23

第四章 結果與討論

4-1	PQT12 二極體之電性與氣體量測.	25
	4-1-1 PQT12 二極體之電性.	25
	4-1-2 PQT12 二極體感測器於氮氣環境下氮氣反應.	28
	4-1-3 PQT12 二極體感測器反應與厚度關係.	30
4-2	PQT12 二極體感測器在大氣中的穩定性.	32
4-3	PQT12 +CNT 二極體電性圖與氣體量測.	36

4-4 生物感測實驗.....	38
第五章 結論與未來展望.....	40
參考文獻.....	41



圖目錄

2-1	固態感測器側面圖，圖1-2a、圖1-2b.....	3
	P3HT 固態感測器電流與時間關係圖 I-T，圖1-2c....	4
2-2	PQT12 與 P3HT 化學結構.....	5
	PQT12 與 P3HT 材料的能隙圖.....	5
2-3	歐姆接觸與蕭基接觸之電壓(V)-電流(I)關係圖.....	6
	蕭基接面能帶示意圖.....	7
	蕭基接面能帶順逆偏.....	7
	歐姆接面能帶示意圖.....	7
	ICLC 電子具有足夠能量跨越能障.....	9
	ICLC 電子具有不夠能量跨越能障.....	10
3-1	ITO 蝕刻後俯瞰圖.....	11
	PQT12與CNT 材料化學結構式.....	12
	PQT12 感測器製程過程.....	14
	SEM掃 PQT12 感測器.....	15
	P3HT 感測器製程過程.....	18
	PQT12+CNT 感測器製程過程.....	20
3-3	氮氣背景路線圖.....	22

	空氣背景路線圖.....	23
	機台Keithely 2400 SourceMeter.....	24
	機台Brooks Model 5850E Mass Flow Controller.....	24
4-1	PQT12 感測器半對數之 I-V圖.....	26
	PQT12 感測器全對數之 I-V圖.....	26
	PQT12 感測器對500ppb氨氣反應與電壓關係圖....	27
	P3HT 感測器全對數之 I-V圖.....	27
	PQT12 感測器對500ppb氨氣反應的I-T圖4-1-2a....	28
	PQT12 感測器對不同濃度與反應的關係圖.....	29
	PQT12 不同厚度感測器反應與時間關係圖.....	30
4-2	PQT12 感測器放空氣中三天對氨氣反應與時間圖..	32
	PQT12 感測器放於空氣中三天 I-V圖.....	33
	PQT12 感測器放於空氣中三天 I-T圖.....	33
	PQT12 感測器放於於氨氣測氨氣 I-T圖.....	33
	PQT12 感測器放於空氣連續測氨氣5小時 I-V圖...	34
4-3	PQT12+CNT 感測器I-V圖.....	35
	PQT12+CNT 感測器與 PQT12 感測器I-V圖.....	36
	PQT12+CNT 感測器 I-T圖.....	36
4-4	16周誘導老鼠呼氣反應圖.....	38

第一章 緒論

1-1 介紹

有機半導體是具有半導體性質的有機材料，於 1977 年，Alan J. Heeger、Alan G. MacDiarmid 及白川英樹博士發現聚乙炔(polyacetylene) 摻雜溴或碘蒸氣能將導電度提升至 10^6 以上，這開啟了有機半導體的序章，並於 2000 年獲得諾貝爾化學獎，於 1986 年時 A. Tsumura 和他所帶領的團隊使用電化學的方法，成功地製造出第一顆有機電晶體，有機半導體材料目前已經廣泛的應用在光電、生物感測器、電子等高科技的產業，關於有機聚合物的研究蓬勃發展原因擁有很多優點，例如製造簡單，機動性靈活，花費低等。

典型的有機固體都是絕緣體，但是當其組成分子為 π 共軛系統時，通過 π 電子雲重疊，電子則可以移動，亦可通過躍遷與穿隧效應來產生移動，但其載子流動性低。在有機半導體材料稱其載子為載流子，除了 π 共軛系統，未配對電子亦可最為載流子。

所謂氣體感測器，就是將氣體(一般指氮氣或空氣)中含有特定氣體(待測氣體)，以特定的訊號(電壓、電流、電阻、吸收光光譜等)轉化成用以監測或計算分析的數據，俗稱電子鼻。固態氣體感測器近年來已經引起相當的關注，他們運用相當廣泛，尤其在環境污染之毒性、爆炸性氣體檢測，與食品狀況跟蹤等等，而有機半導體材料(OSC) 近期是極力發展也是相當看好的，因為其低製程成本，且在溫室下可以進行工作，但低濃度極限與大氣中穩定性一直都是固態氣體感測器一大挑戰。

1-2 動機

由於近年來有機半導體非常活躍，但也因為有機半導體的一大缺點，元件本身極度怕水氧，因此製作元件我們必須積極的控管水氧環境，一般來說，正常的水氧必須控制在1PPM以下，但是在控管的同時也必須耗費相當的資金，不但是製程過程花費資金，暴露在大氣中使用起來必定會影響其品質，尤其是感測器這一塊，我們要求的穩定性必定會受到極大挑戰，然而目前我們實驗室使用 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 材料做為主要的固態氣體感測器，但P3HT並非具有空氣穩定性的材料，也就是說存在大氣環境下的電性會越來越差，於是我們選擇PQT-12作為具有空氣穩定性材料來製造成元件，進一步發展低成本及高可靠度之生物感測器，開發肝病變在醫療和病程監控上所需要的即時偵測感測系統，目前P3HT材料製成的固態氣體感測器也已經進行生物實驗。

肝是個沉默的器官，通常到了損傷較嚴重的時候人體才有明顯感覺，因此，如果能發展低成本可拋棄式且非侵入式的監測器，讓慢性肝病患者或是肝病病毒帶原者等高危險群時常自我居家監控(point-of-care application)，可望能在肝損傷變嚴重之前提出預警，讓患者及早就醫，避免演變為肝硬化等嚴重病症。

1-3 論文架構

第一章說明有機電子元件的發展以及論文的研究動機。第二章分別討論感測器原理傳輸原理以及操作原理。第三章為論文中所提及之元件製作的實驗過程。第四章討論實驗結果為主要內容。第五章是未來展望。

第二章 理論背景

2-1 固態氣體感測器

目前氣體感測器很多樣化，主要分4項，半導體氣體感測器(Metal Oxide Semiconductor)、電化學氣體感測器(Liquid Electrolyte Gas Sensor)、固態氣體感測器(Solid State Electrolyte gas sensor)、觸媒燃燒式氣體感測器(Catalytic Combustion Gas Sensor)。

半導體氣體感測器(Metal Oxide Semiconductor)，是利用半導體材料使氣體產生氣體離子的吸附，因此使半導體中的載子濃度產生變化，因而影響其電流或電阻(分析數據)，當吸附背景氣體(recover)，將原來待測氣體脫離，載子濃度也將恢復成原本未通待測氣體的情況。

就以 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 有機半導體材料之固態氣體感測器來說，圖(2-1b)，我們先通入氮氣當作我們的背景，圖(2-1c)，我們開始通入氨氣 250 秒，形成氨氣吸附圖(2-1a)，使 P3HT 載子濃度下降，而使電阻值上升，因而電流也跟著下降，其後通入背景氣體氮氣，漸漸的氨氣脫離 P3HT 表面，載子濃度也將恢復成原本未通待測氣體的情況。

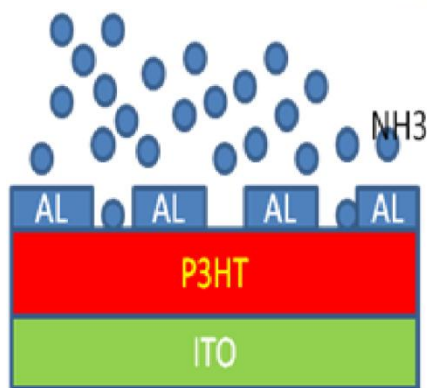
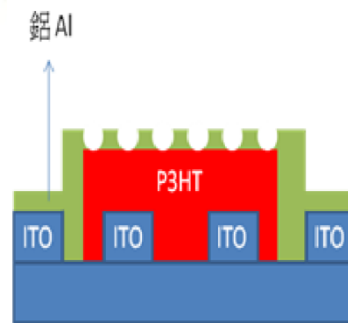


圖 2-1a



側面圖

圖 2-1b

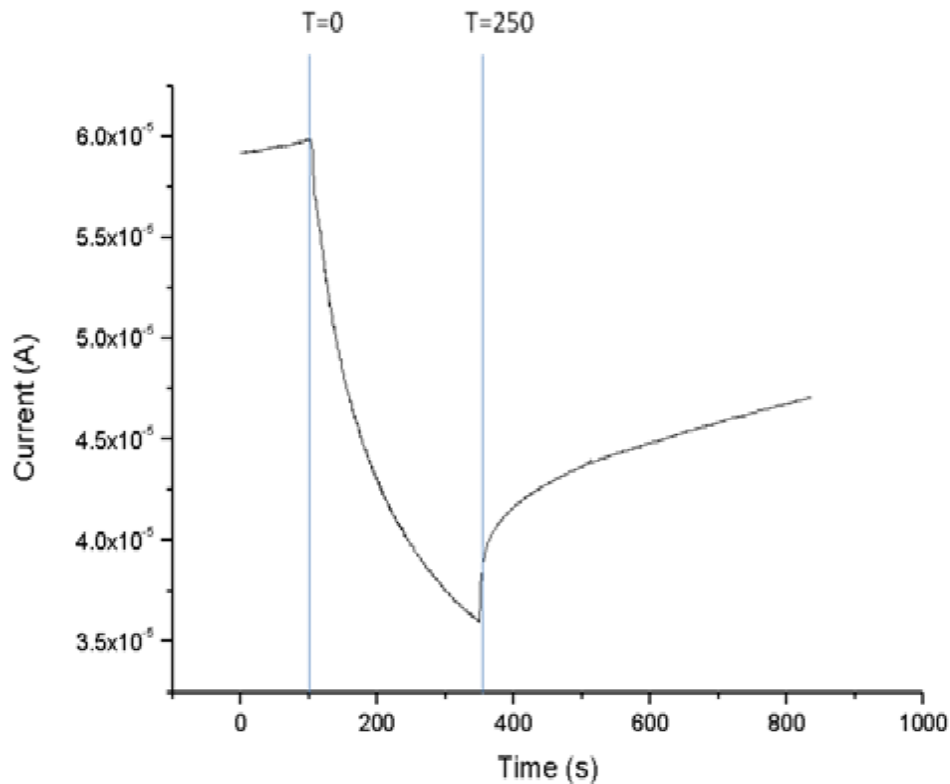


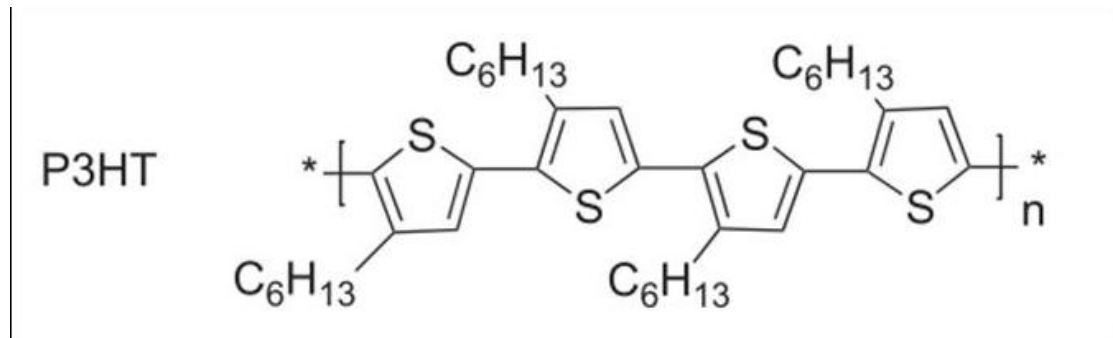
圖 2-1c

第一段我們提及數據分析，我們是用的訊號是電流，也就是給予有機半導體固定電壓脈衝，脈衝寬度為 80ms，脈衝週期為 1s，我們給予穩定電流後，讀出電流的值，在通待測氣體(NH₃)前，我們讀取 I_0 (初始電流)，量測第兩百秒，我們再量測一次電流數據 $I_t(t=200)$ ， $\text{Response}(\%) = (I_t - I_0) / I_0$ ，依據 response 大小我們可以其感測靈敏度。

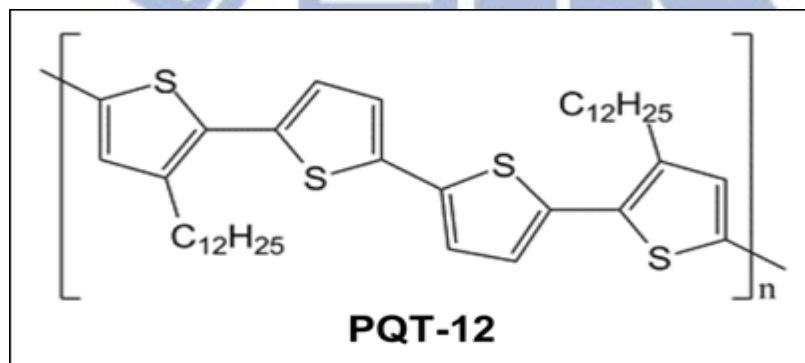
2-2 P3HT SENSOR 與 PQT12 SENSOR 模擬

我們在製作有機半導體元件時，大都會選擇高電洞遷移率的材料為主動材料，然而 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)便是滿足以上考量的一種P-type材，我們實驗室使用此種材料有一定的程度，無論是做感測器或電晶體，都是很好的選擇，我們實驗室使用的P3HT是向Sigma Aldrich Chemical Co. 購買平均分子量87000，LUMO=3.0，

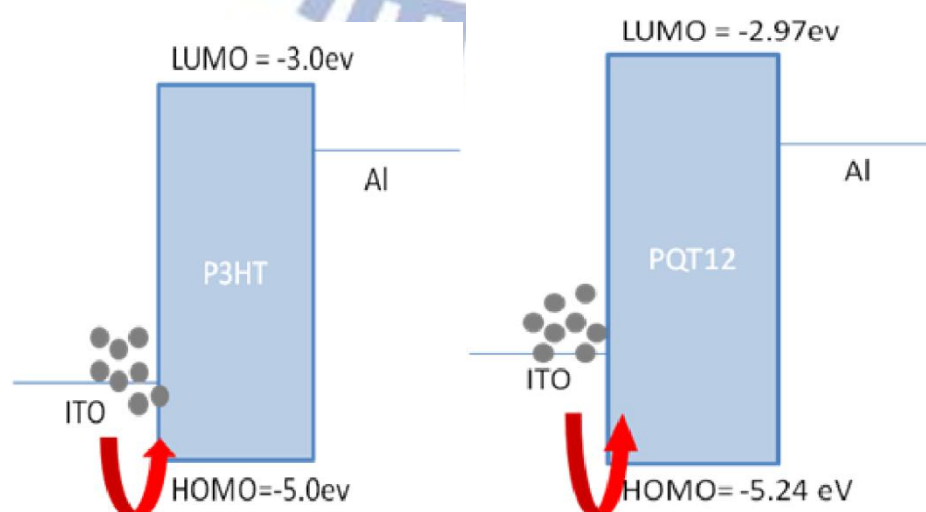
HOMO = 5.0，下圖為P3HT化學結構式。



poly(3,3'-dialkyl-quaterthiophene), PQT-12材料，也是以高電洞遷移率為主的主動材料，因為他的穩定性，也是本論文探討的材料，就構造上來說與P3HT很相似，平均分子量15000~30000，LUMO/HOMO = 2.97/5.24。



對相同注入電極ITO和鋁而言，PQT12與P3HT兩種材料做成二極體，相較之下，當給予正偏電壓時，由於正載子在PQT12能隙比較大，因此PQT12電性往往比P3HT電性來的差，電流也比較小。下圖為兩種材料的能隙圖。



2-3 高分子載子傳輸理論

2-3-1 金屬-半導體界面

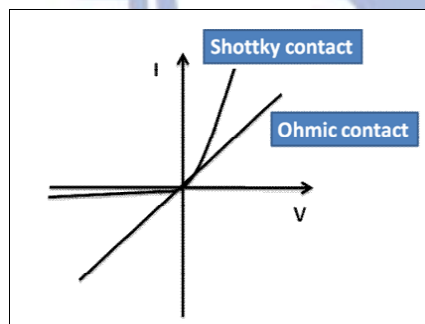
有機半導體，一種非結晶態材料，其分部是沒有秩序是隨機的，有機半導體的 HOMO 與 LUMO 就類似無機半導體理論價帶與傳導帶，因此電極金屬的功函數與有機半導體的 HOMO 與 LUMO 的能差 (energy barrier) 將影響載子的電流密度。

我們先用兩種無機 n 型半導體情形討論。(1) $\phi_m < \phi_s$ ，稱為歐姆接觸 (Ohmic contact)，(2) $\phi_m > \phi_s$ ，稱為蕭基接觸 (Schottky contact)。

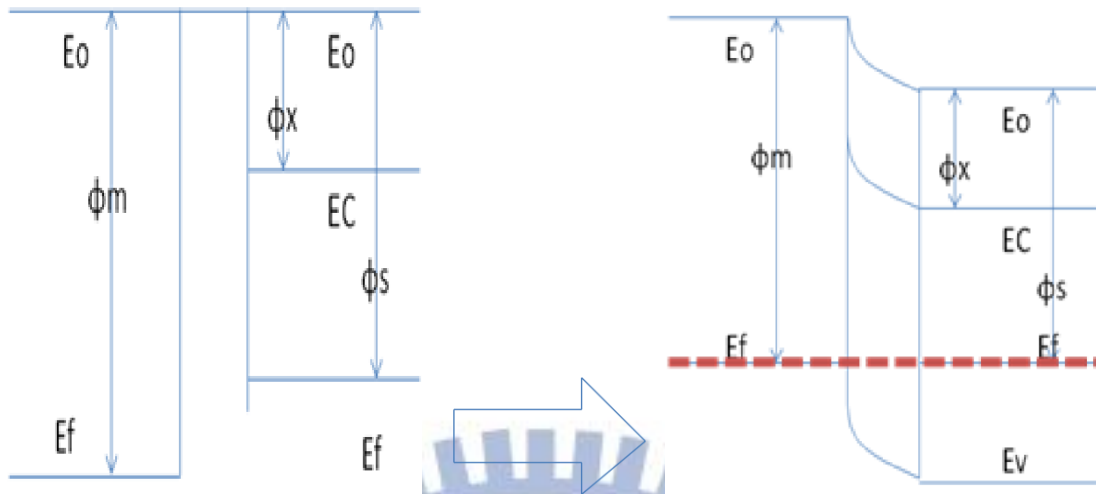
ϕ_m ：金屬的功函數。

ϕ_s ：半導體的功函數。

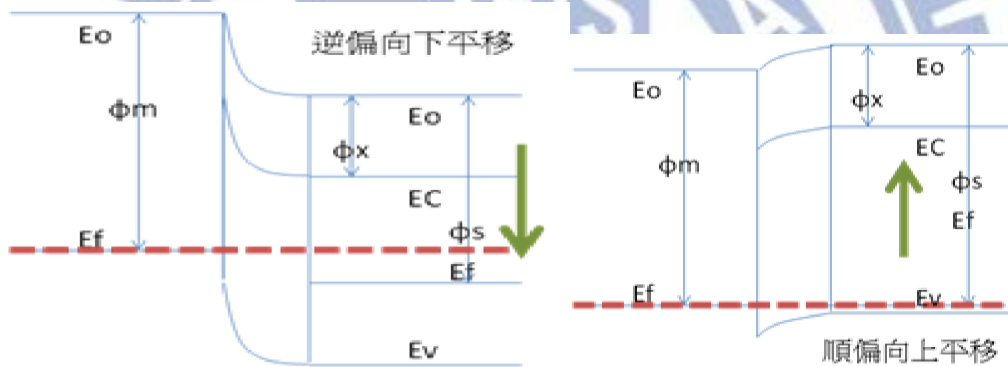
χ ：半導體的電子親和力



(1) 以無機半導體 n 型半導體為例，假設 $\phi_m > \phi_s$ ，接觸之後，又 $F = -du/dx$ ，電子由半導體流向金屬，半導體區留下正的施體離子，類似半導體 P-N 界面，也產生空乏區，這是金屬-半導體界面具有整流效果的原因，這種界面為蕭基接觸 (Schottky contact)，



順偏壓下，由金屬至半導體之位障不變，但是由半導體至金屬之位障減少；反之，逆向偏壓下，由金屬至半導體之位障不變，但是由半導體至金屬之位障增加。

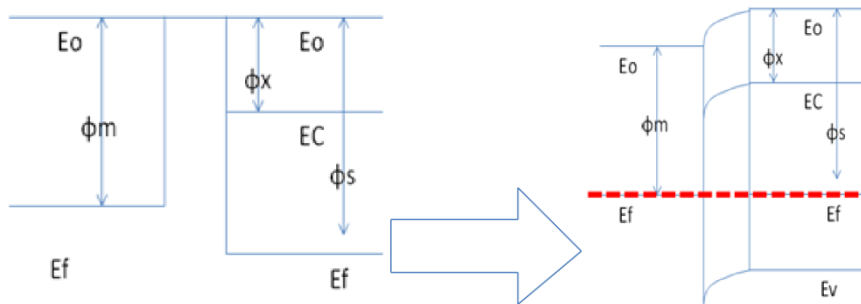


(2) 當無機半導體 n 型半導體與金屬與半導體在接觸之前，假設 $\phi_m < \phi_s$ ，電子會從金屬流入半導體直到兩者的費米能階相同，如下圖。

金屬接正：電子像溜滑梯由半導體流向金屬。

半導體接正：電子由金屬越過一小小的位障，流向半導體。

稱之為歐姆接觸(Ohmic contact)。



但有機材料金屬與介面的關係，由於不像無機半導體有pn型的摻雜，因此很可惜的是，沒有一個很完整的圖像，但是至少我們知道有機半導體材料會在和金屬的界面間，產生導致能帶的彎曲極性分子，隨著材料的不同能帶彎曲情形也會有所不同，以之前提及有機半導體與無機半導體機制有著很大的差異，目前有機半導體理論大致使用無機半導體理論，就例如無機半導體的價帶(valence band)與導帶(conducting band)，而在有機半導體能帶理論則分別以LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)以及HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)來表示。

2-3-2 Space charge limited current (SCLC)

空間電荷侷限電流(SCLC)，是因為無機半導體材料，PN 介面載子中和後堆積在元件中，形成空間限制電荷，影響元件的輸出電流，稱之為 SCLC。

不過本質材料有機半導體並無 PN 接面，其空間電荷來自於注入載子因為飄移率太低而無法快速傳輸結合或傳導致另一電極，後堆積在元件中接面處使載子濃度過高回流到電極。

SCLC 最早是在絕緣體中被 Rose 和 Lampert 發現，同時也在實驗中證明 Power-La，元件的電流密度與厚度的關係將遵循修正過的 Mott-Gurney square equation，其四點假設。

1. 考慮單一載子→電洞，這對大部分有機半導體是合理的，因為電動的載子遷移率遠大於電子的載子遷移率。
2. 電動注入接面是理想歐姆介面。
3. 空間電荷區的寬度大多是遠小於有機材料層的傳輸長度，所以濃度差異所造成的擴散電流是可以被忽略的。
4. 忽略因熱產生的載子。

- 5. 載子遷移率是常數，忽略高電廠效應。
- 6. 穩態下一維電流。

依據 Poisson ' s Equation :

$$n(x) = \frac{\epsilon dE(x)}{q dx}$$

電流密度為 $J=q\mu(E)n(x)E(x)$

$$\frac{J}{\epsilon\mu} = \frac{EdE}{dx}$$

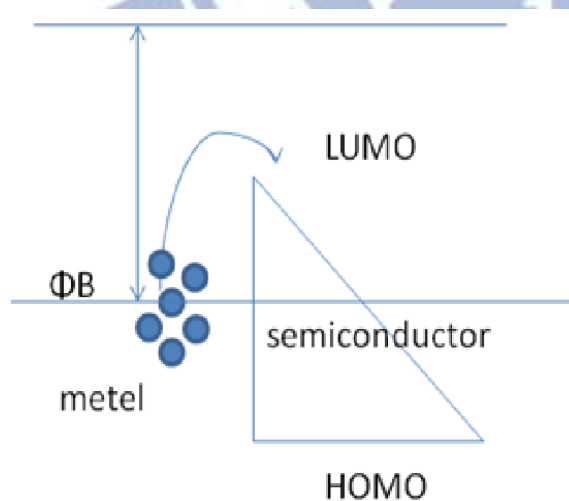
$$E = X^{1/2} \sqrt{\frac{2J}{\epsilon\mu}}$$

$E(x=0)=0$ 整理後得:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon\mu \frac{V^2}{d^3}$$

2-3-3 Injection charge limited current (ICLC)

(1) 當半導體中電子具有足夠能量跨越能障



$$J_x = \int qn(E)V_x(E)dE$$

q : 電子能量

$n(E)$: 電荷密度

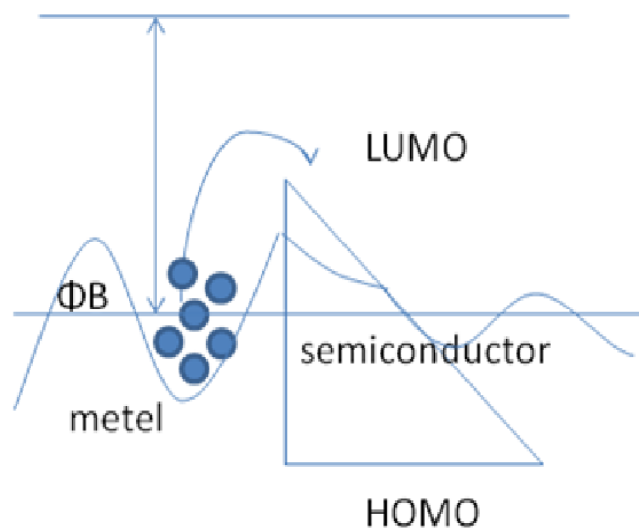
V_x :電荷速度

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{Vq^3}{k_B T} \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r d}\right)$$

由上式我們可以知道 J (電流)與 T (溫度)有關

(2)當半導體中電子具有不夠能量跨越能障 (由於不夠能量,只能仰賴穿隧效應) 這種狀況只能仰賴量子力學,由於電子的能量在古典情形,當不夠能量跨越能障時將反回金屬,永遠不可能進入半導體,但是量子力學的認知當中將有一定機率可以進入半導體, Schrodinger eq。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_E(x) + V(x)\psi_E(x) = E\psi_E(x)$$



由量子力學穿隧效應我們可以知道,透射機率與能障高低有關,同樣的也與能障寬度有關。由量子力學推倒

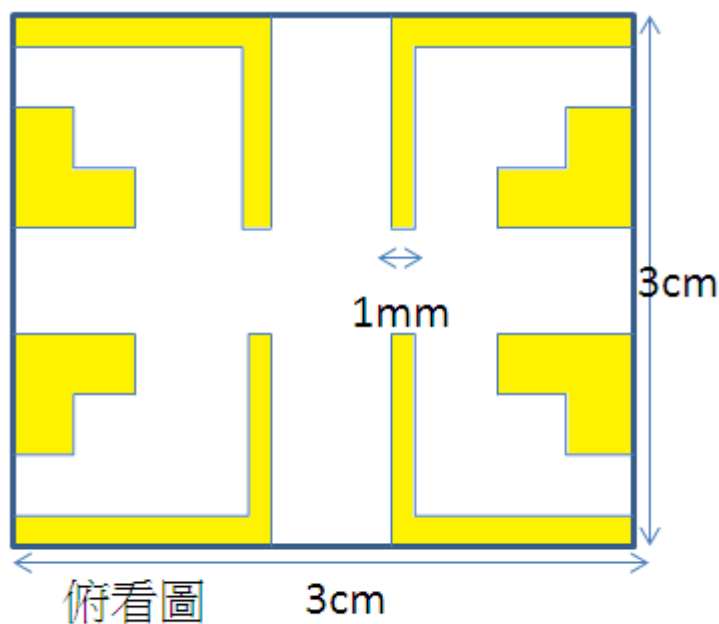
J (電流) 與 屏障高低和 長度(L)有關

第三章 實驗製程

3-1 材料製備

(1) ITO 玻璃

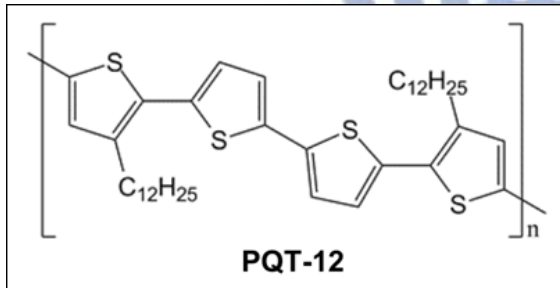
銻錫氧化物(ITO)玻璃基板，我們跟安可光電公司購買取得，透過蝕刻將二極體的兩極定義出來，我們二極體主動區為 1mm^2 大小的正方形，首先我們將購買的ITO玻璃使用鑽石筆切出 $3\times 3\text{ cm}^2$ 的大小，再來將ITO加熱 170°C 以便於我們將光阻貼到ITO表面上，貼上光阻的ITO玻璃使用實驗室設計過的光罩(Mask)於紫外光進行32秒的曝光，接著開始顯影的動作，以比例(50mg K_2CO_3 : 1000ml water)配製碳酸鉀顯影液，基板浸沒其中50至80秒，顯影結束後以去離子水(DI Water)沖洗，使表面殘餘的光阻和顯影液脫落，再使用加熱到 50°C 至 60°C 鹽酸(HCl)進行約50秒的蝕刻，再使用去離子水(DI Water)將表面上鹽酸(HCl)去除，最後，配製5 wt% 的氫氧化鈉(NaOH)水溶液，將基板上剩餘的光阻去除，即可完成ITO玻璃基板的圖案定義。



圖中黃色區是 ITO

(2) 電洞傳輸材料 PQT-12

poly(3,3'-dialkyl-quaterthiophene) PQT12，我們在實驗中所使用的 PQT-12 購買來源是 American Dye Source, Inc，可溶於以下材料，二氯苯(dichlorobenzene)、氯苯(chlorobenzene)、三氯甲烷(chloroform)，我們溶劑選用三氯甲烷(chloroform)，因為使用三氯甲烷(chloroform)溶劑比較好使 PQT12 粉末溶解，長膜也比其他溶劑來的均勻，使用前必須得加溫至 60°C，其平均分子量 15000~30000，LUMO/HOMO = 2.97/5.24。

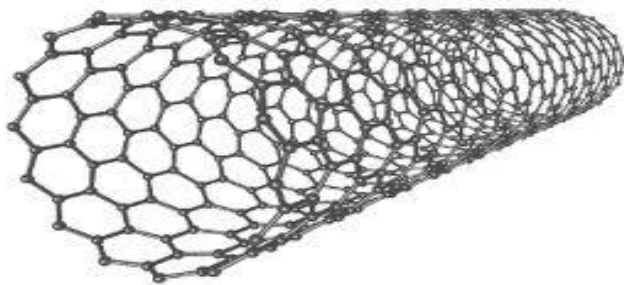


(3) 奈米尺度 P S-Ball (-2000A)

聚苯乙烯微米球(polystyrene, PS)產品本身溶於酒精其濃度為 2 wt%，單一 PS Ball 大小為 200 nm，是戴著負電的奈米等級球，我們將溶液為 2 wt% 用酒精稀釋成 0.24 wt% 的濃度，我們用 PS Ball 將元件打洞以便進行感測。

(3) 單層奈米碳管 (CNT)

Single Walled Carbon Nanotubes (SWCNT)，我們取得來源是 Carbolex, Inc，對於單層奈米碳管，高:4~6 nm，長:1.5 μm。可溶於 *N-methylpyrrolidone*、三氯甲烷(chloroform)，使用前必須在超音波震盪器振上一天。



上圖中一顆圓球表示一顆碳原子。

3-2 二極體製程步驟

(1) PQT12 二極體感測器

1. 蝕刻後的 ITO 玻璃基板先以丙酮、異丙醇於超音波震盪器內各震盪約十分鐘，再以前去離子水沖洗乾淨，清洗步驟很重要，因為蝕刻完後的 ITO 玻璃基板上，存在許多的灰塵，這些灰塵很有可能使元件毀壞。
2. ITO 玻璃放入氧氣電漿(RIE)打 15 分鐘，使 ITO 表面平坦化。完成圖(3-2-1a)
3. 將 poly(3,3'-dialkyl-quaterthiophene) PQT12 溶於 chloroform 其濃度為 0.8wt%。
4. 旋轉塗佈:1200 rpm 40 秒。(完成圖 3-2-1b)
5. 擦邊，將我們多餘區塊去除，這是因為我們的圖案定義，必須將電極分開。(完成圖 3-2-1c)。
6. annealed 140 度 30 分鐘，過程我們不用 p-xylene spin-rinsed，因為 PQT12 在成膜時表面非常粗糙，我們 rinsed 會使表面更加粗糙，使電子元件給予更穩定的訊號。
7. annealed 完畢後，我們將元件靜泡在存有 2000A 大小帶有負電 PS 球酒精溶液中，其濃度為 0.24wt%，浸泡 30 秒後將元件放入沸騰的異丙醇 IPA 溶液中，最後迅速以氮氣槍吹乾表面，氮氣槍壓力調控於 34psi。
8. 在非 PQT12 區用膠帶除去 PS 球。(完成圖 3-2-1d)
9. 使用蒸鍍機鍍上厚度為 400A 的鋁。(完成圖 3-2-1e)
10. 使用品牌為 3M 的膠帶將上方的 PS 球撕去。(完成圖 3-2-1f)
11. annealed 140 度 10 分鐘。

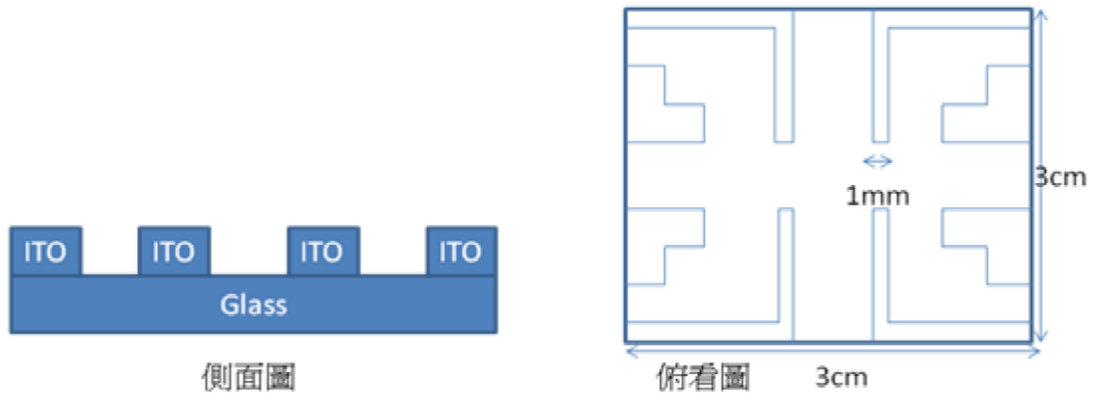


圖 3-2-1a

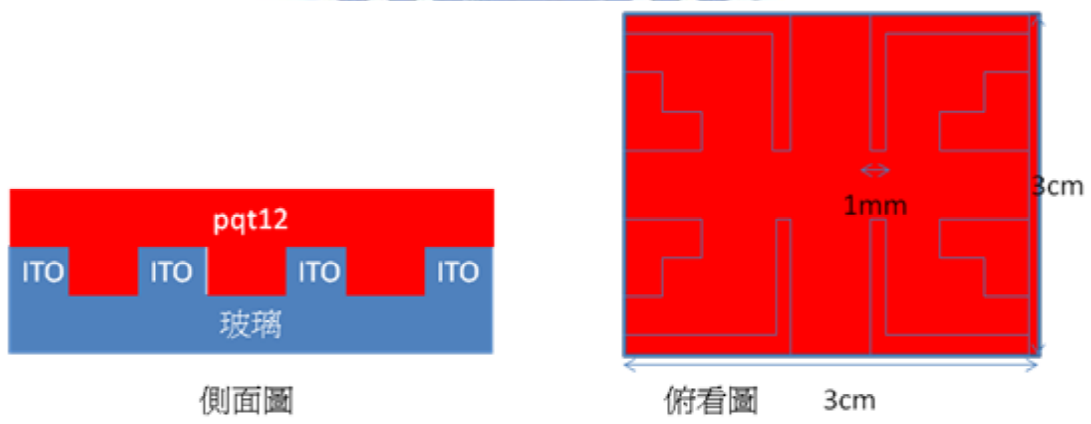


圖 3-2-1b

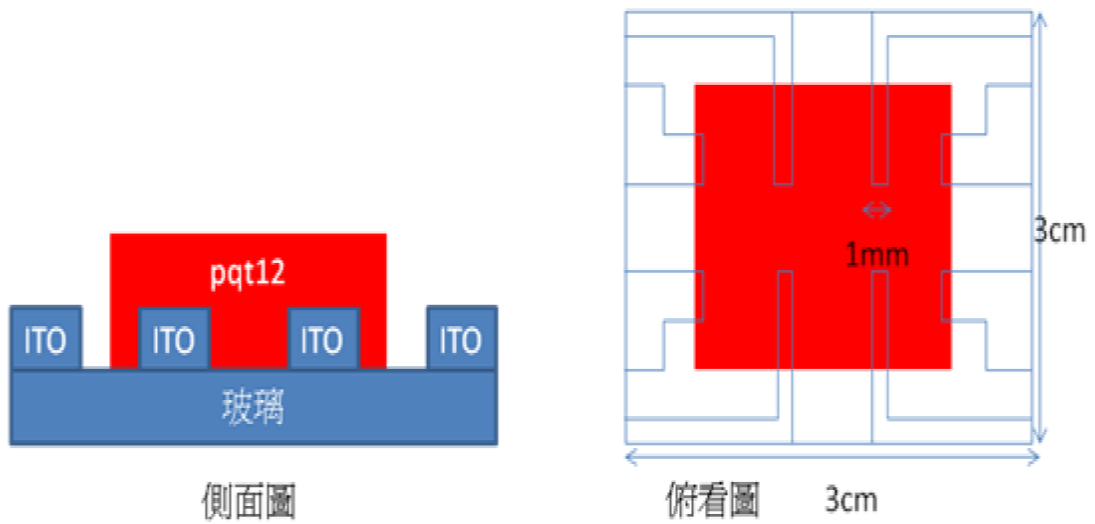


圖 3-2-1c

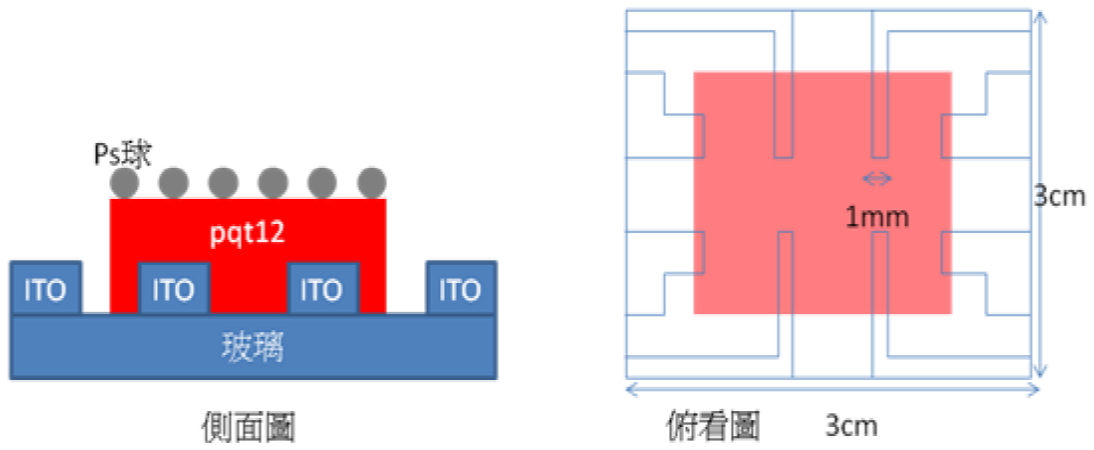


圖 3-2-1d

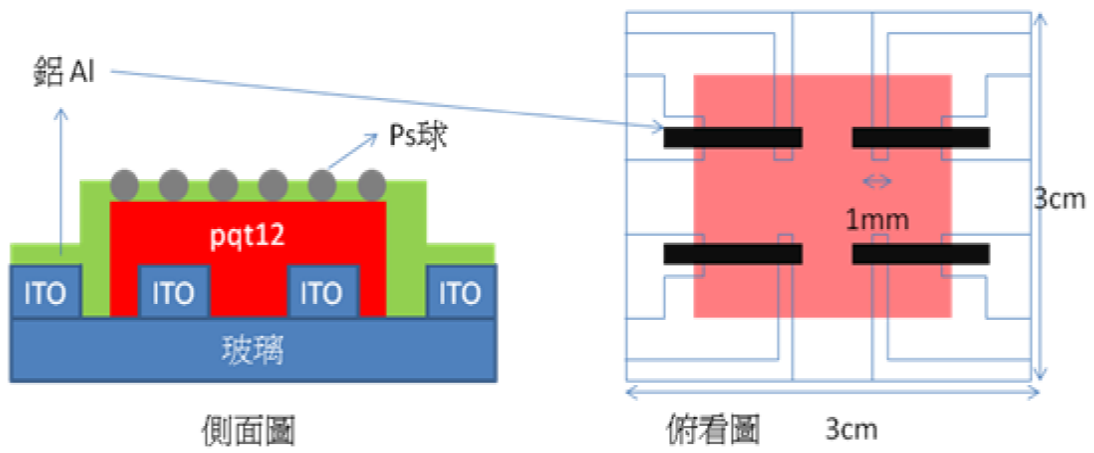


圖 3-2-1e

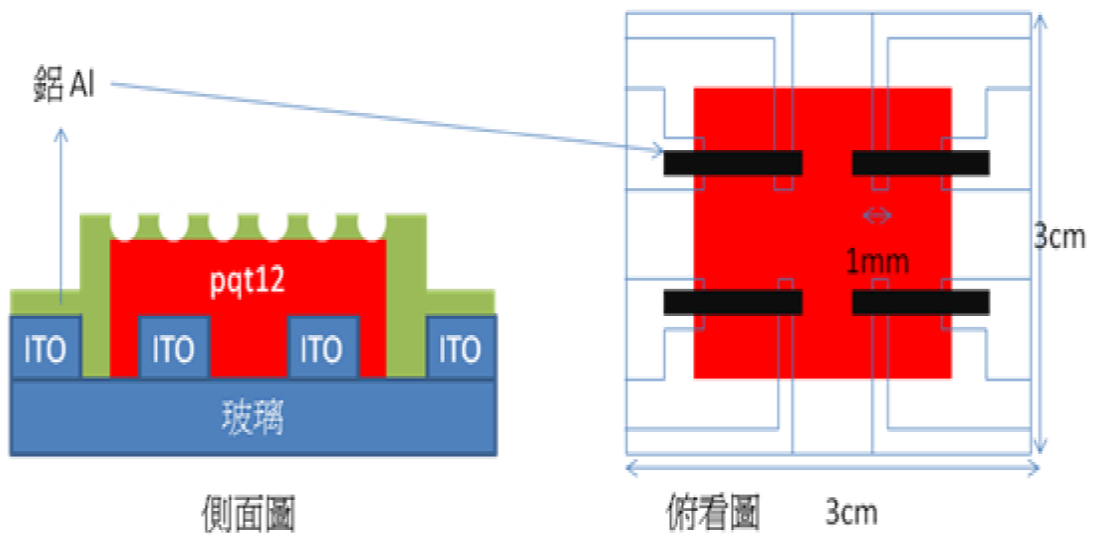


圖 3-2-1f

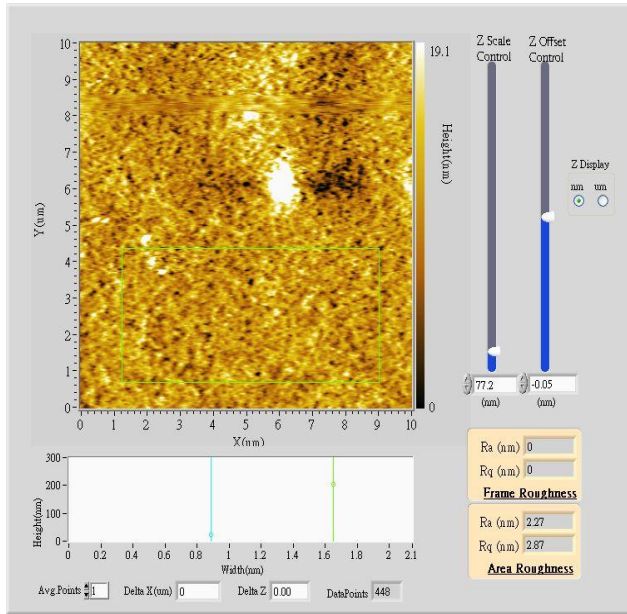


圖 3-2-1g 為使用 AFM 掃元件步驟 6

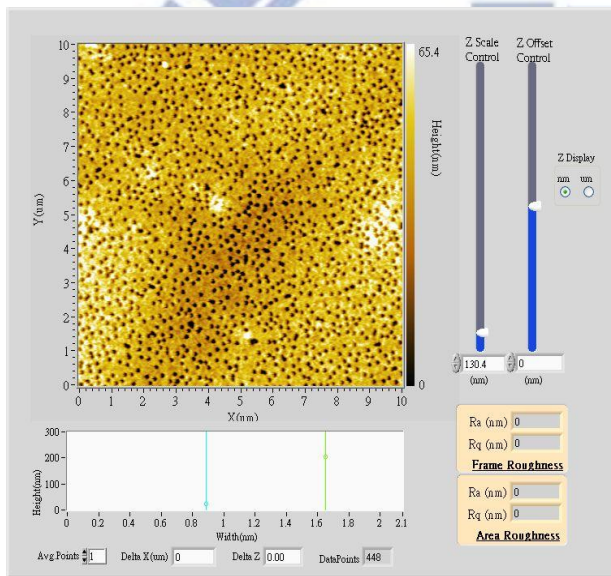


圖 3-2-1h 為使用 AFM 掃元件步驟 11

為了抓取最好的反應，我們有試著抓取不同的泡球條件(步驟 6、7)，分別對 p-xylene spin-rinsed 的元件和沒有 p-xylene spin-rinsed 以及泡球時間等變因分別對 500ppb 與 50ppb 作反應其數據如下，也因為不用 p-xylene spin-rinsed 條件反應比較好且穩定所以當作以後的固定條件。

表格 3-2-1i 表示，在氮氣環境下，測量不同條件的元件對 500ppb 與 50ppb 氨氣的反應。

Response

PQT12 without rinse 泡球30秒		PQT12 Rinse 泡球80秒	
500 ppb	-33.5 %	500 ppb	-27.82 %
500 ppb	-35.6 %	500 ppb	-27.14 %
500 ppb	-31.5 %	500 ppb	-26.28 %
50 ppb	-5.14 %	50 ppb	-5.15 %
PQT12 without rinse 泡球80 秒		PQT12 Rinse 泡球30秒	
500 ppb	-29.52 %	500 ppb	-35.27 %
500 ppb	-24.26 %	500 ppb	-26.35 %
500 ppb	-24.20 %	500 ppb	-23.23 %
50 ppb	-4.5 %	50 ppb	-4.72 %

(2) P3HT 二極體感測器

1. 刻後的 ITO 玻璃基板先以丙酮、異丙醇於超音波震盪器內各震盪約十分鐘，再的去離子水沖洗乾淨，清洗步驟很重要，因為蝕刻完後的 ITO 玻璃基板上，存在許多的灰塵，這些灰塵很有可能使元件毀壞。
2. ITO 玻璃放入氧氣電漿(RIE)打 15 分鐘，使 ITO 表面平坦化。
3. 將 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)溶於氯苯(chlorobenzene, CB)，其濃度為 2.5wt%。
4. 旋轉塗佈:7000 rpm 40s。
5. 擦邊，將我們多餘區塊去除。(完成圖 3-2-2a)
6. annealed 200 度 10 分鐘，將其烤乾成我們要的膜。
7. 我們用 p-xylene 來進行 rinsed，首先轉速調到 7000rpm，開始轉動，等到確

定 7000rpm 後我們滴入 7 滴 p-xylene 進行 rinsed。

8. rinsed 完畢後，我們將元件靜泡在存有 2000A 大小帶有負電 PS 球酒精溶液中，其濃度為 0.24wt%，浸泡 30 秒後將元件放入沸騰的異丙醇 IPA 溶液中，最後迅速以氮氣槍吹乾表面，氮氣槍壓力調控於 34psi。
9. 在非 P3HT 用膠帶去除 PS 球。(完成圖 3-2-2b)
10. 使用蒸鍍機鍍上厚度為 400A 的鋁。(完成圖 3-2-2c)
11. 使用品牌為 3M 的膠帶將上方的 PS 球撕去。(完成圖 3-2-2d)
12. annealed 200 度 10 分鐘

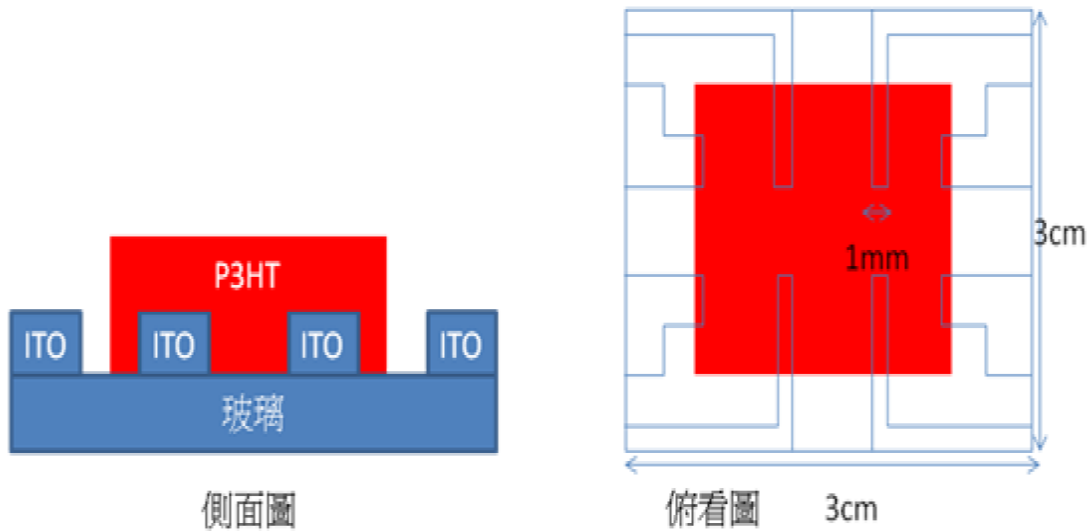


圖 3-2-2a

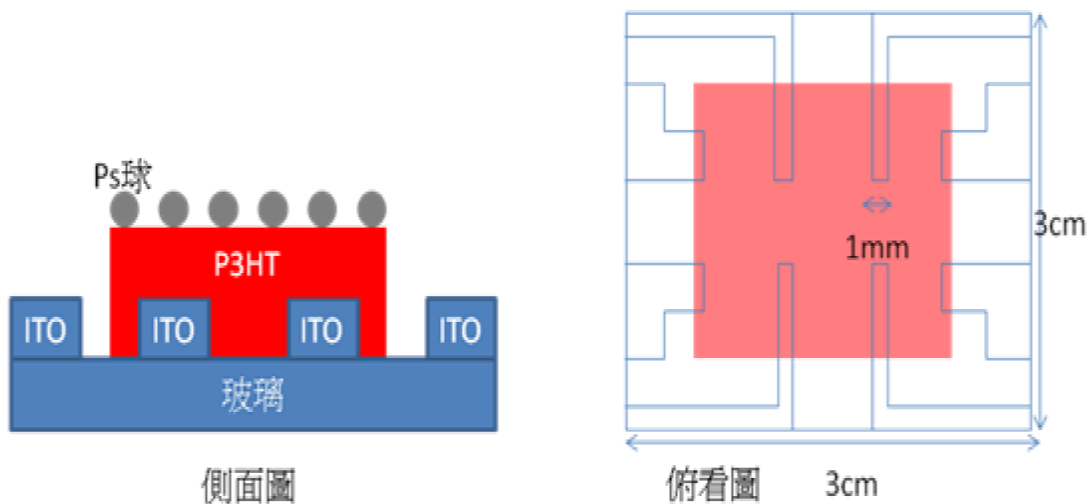


圖 3-2-2b

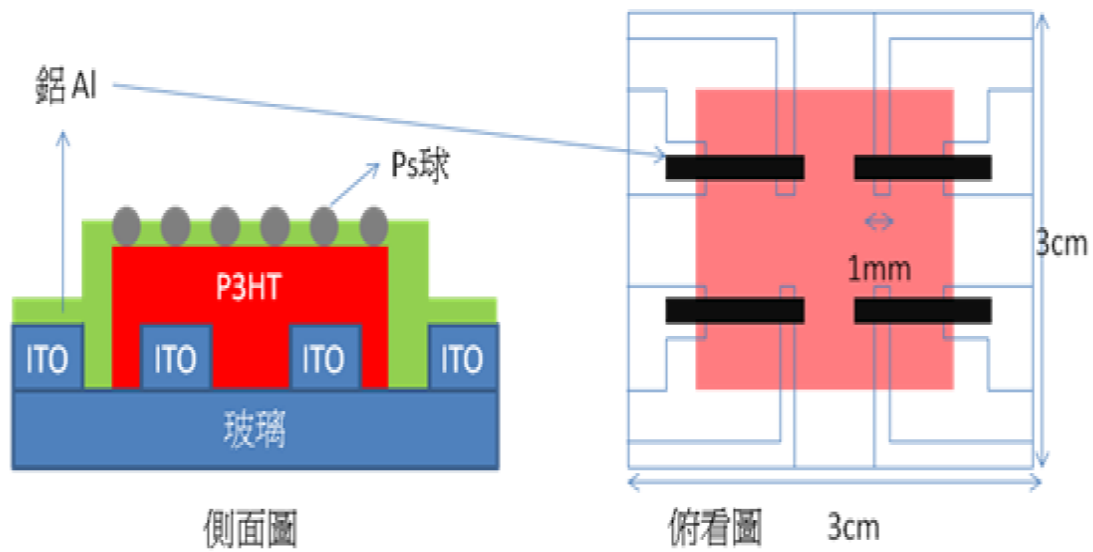


圖 3-2-2c

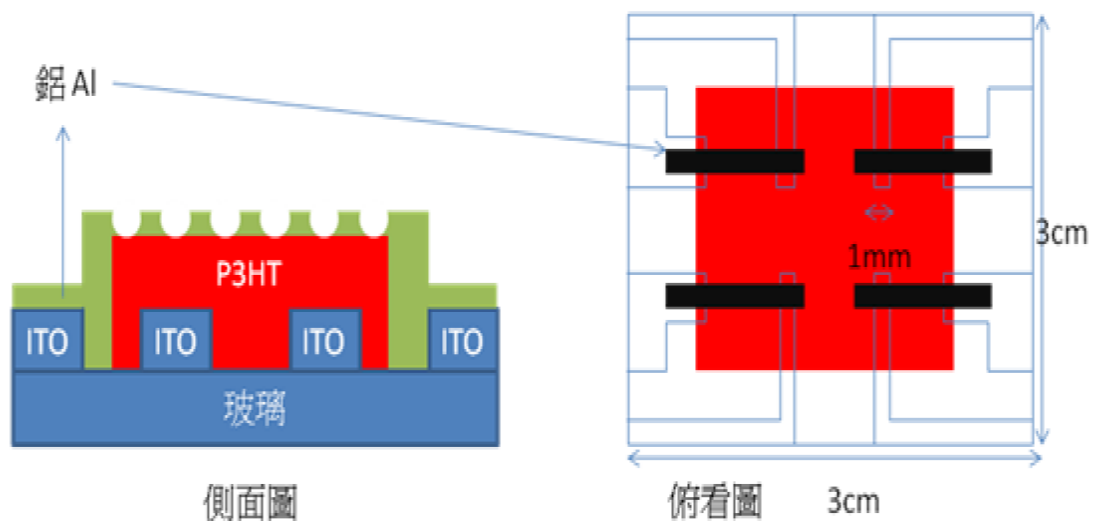


圖 3-2-2d

(3) PQT12+CNT 二極體感測器

1. 刻後的 ITO 玻璃基板先以丙酮、異丙醇於超音波震盪器內各震盪約十分鐘，再以去離子水沖洗乾淨，清洗步驟很重要，因為蝕刻完後的 ITO 玻璃基板上，存在許多的灰塵，這些灰塵很有可能使元件毀壞。
2. ITO 玻璃放入氧氣電漿(RIE)打 1 5 分鐘，使 ITO 表面平坦化。
3. 將單層奈米碳管溶於 chloroform 並超音波震盪 震 1 天。

4. 將 cnt 和 pqt12 溶液混合成 0.8 wt % pqt12 與 0.08 wt % CNT 其兩者溶劑都是 chloroform。
5. 旋轉塗:1200 rpm 40 秒。
6. 擦邊，將我們多餘區塊去除。圖 3-2-3a
7. annealed 140 度 30 分鐘。
8. annealed 完畢後，我們將元件靜泡在存有 2000A 大小帶有負電 PS 球酒精溶液中，其濃度為 0.24wt%，浸泡 30 秒後將元件放入沸騰的異丙醇 IPA 溶液中，最後迅速以氮氣槍吹乾表面，氮氣槍壓力調控於 34psi。
9. 在非 PQT12+CNT 區用膠帶除去 PS 球。圖 3-2-3b
10. 使用蒸鍍機鍍上厚度為 400A 的鋁。圖 3-2-3c
11. 使用品牌為 3M 的膠帶將上方的 PS 球撕去。圖 3-2-3d
12. annealed 140 度 10 分鐘。

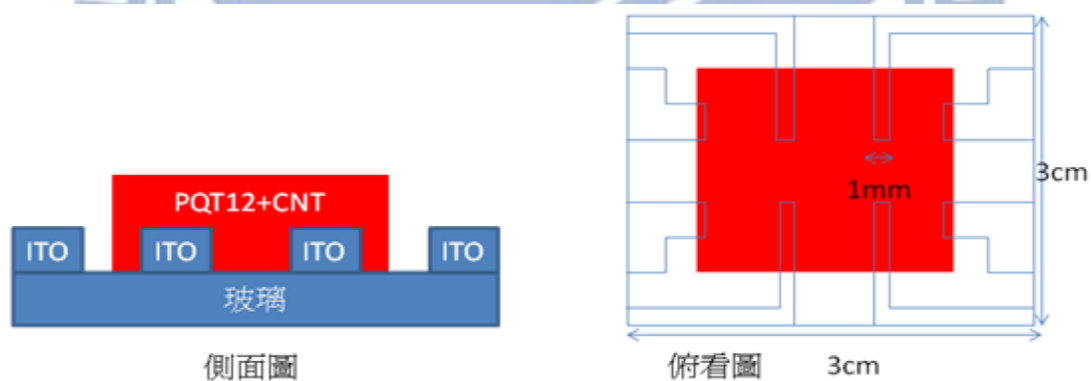


圖 3-2-3a

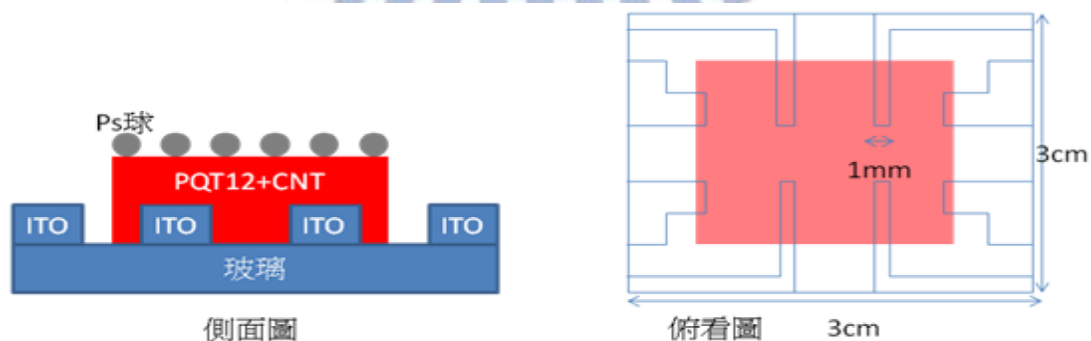


圖 3-2-3b

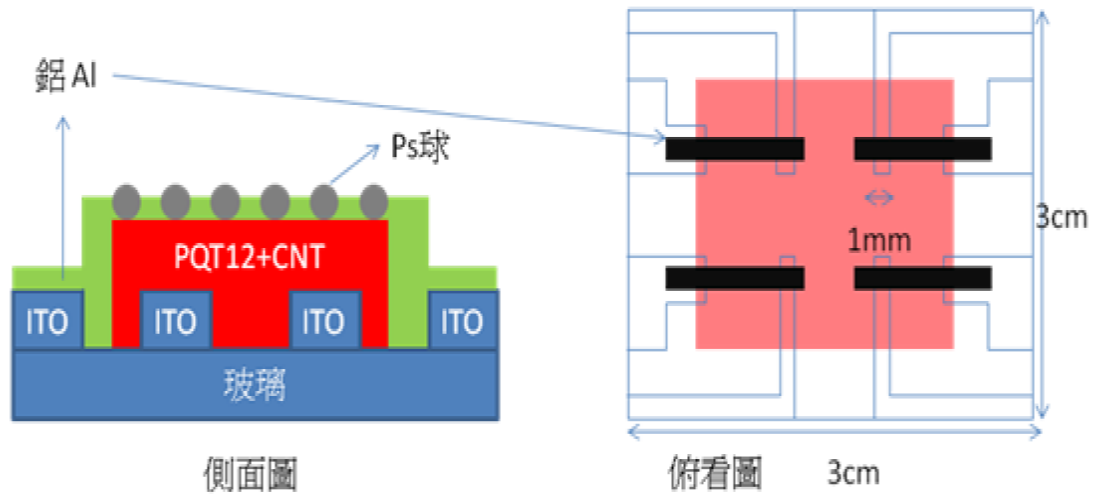


圖 3-2-3c

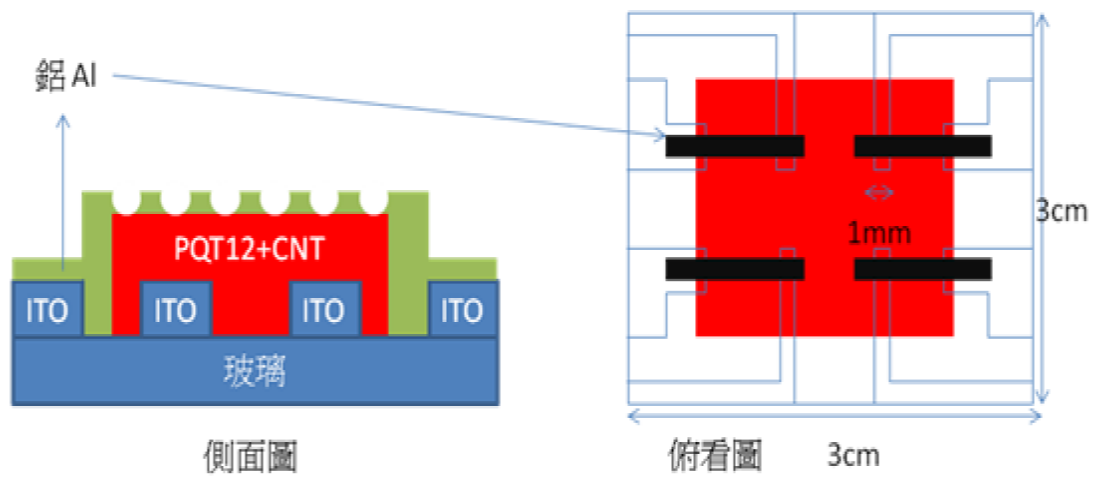


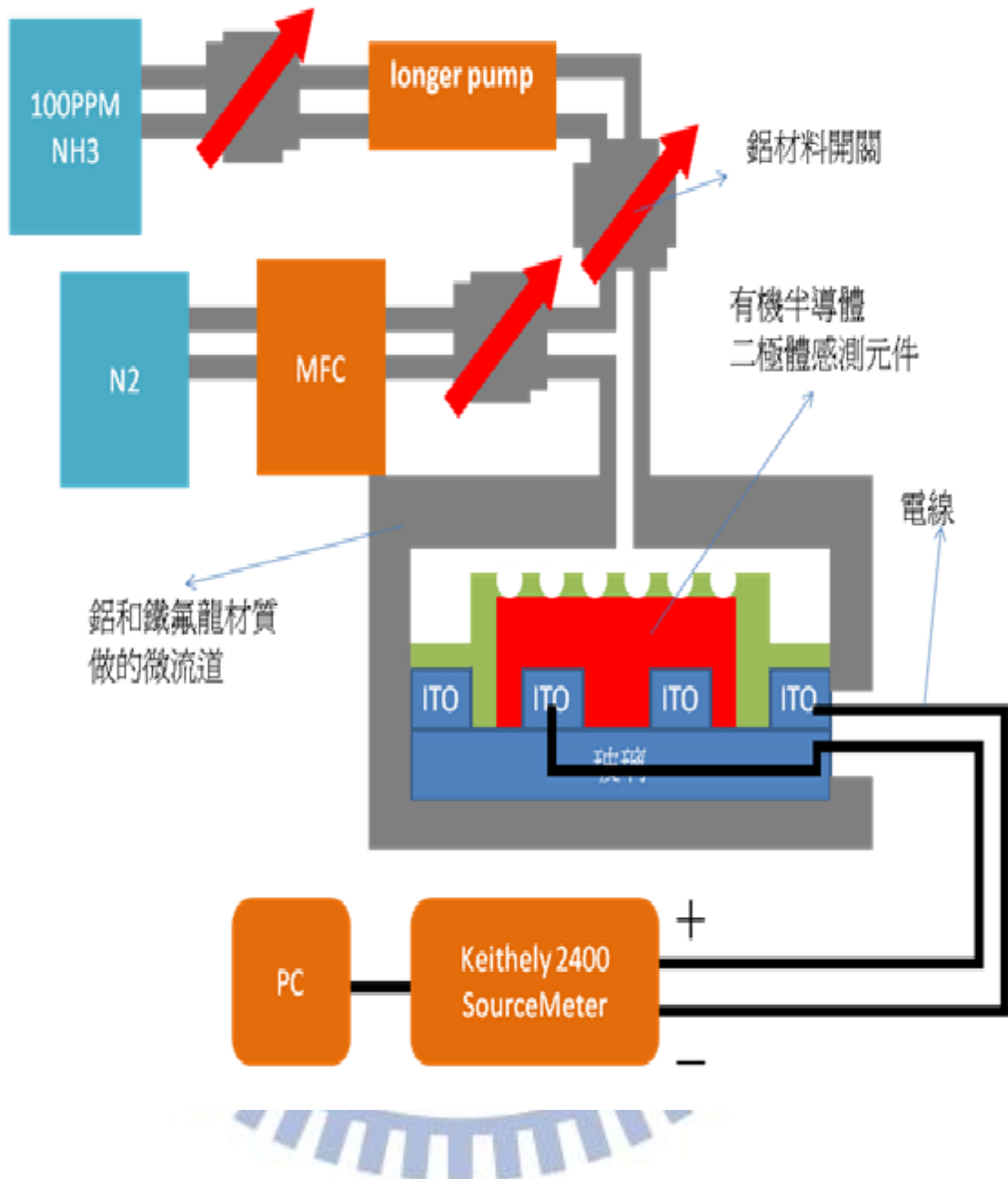
圖 3-2-3d

3-3 量測方法

(1) 氮氣環境量測

1. 用 MFC(Mass Flow Controller)控制氮氣氣流。
2. 用 Keithly 2400 SourceMeter 量測，給予電壓為 2 v，實驗室之前脈衝寬度設為 80ms，但在我的實驗中後來全改成脈衝寬度為 160ms，因為實驗發現拉長脈衝寬將有效的讓雜訊抑制。
3. 我們向新大氣體公司購買濃度為 100ppm 的氮氣其背景為氮氣。

4. 將線路微流道組裝

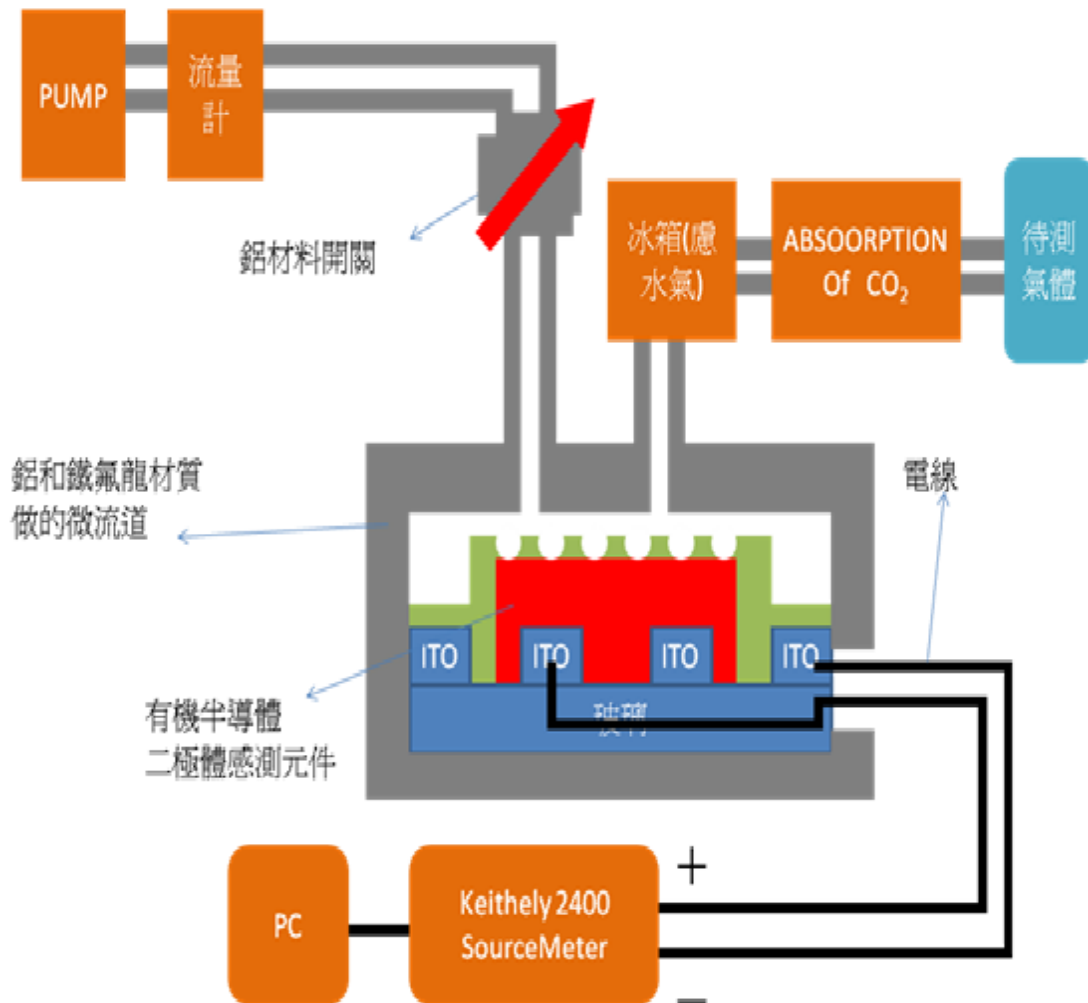


(2) 大氣環境量測

1. 由於有機半導體元件怕水的特性，而大氣環境又存有大量的水氣，因此我們使用-20度的冰箱慮去水氣的影響。
2. 在生物實驗中當然是使用大氣環境中測量，但我們都知道生物體呼出的氣體一定有二氧化碳分子，經由過往實驗發現其二氧化碳會影響反應，所以我們也必須將二氧化碳濾過，我們向 ALPHA RESOURCES, INC. 公司

購買 CO₂ absorbor 。

3. 將線路微流道組裝。



(3) 實驗器材

1. Keithely 2400 SourceMeter

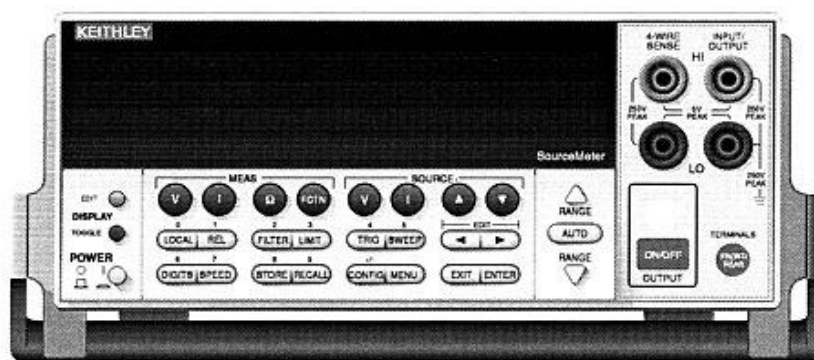


圖 2-2 2400 正面圖

Power：電源開關

MEAS 選擇鍵：選擇所欲量測的訊號

- (1) **V** 量測電壓
- (2) **I** 量測電流
- (3) **Ω** 量測電阻
- (4) **FCTN** 量測功率，補償電阻，電壓係數，變電阻 ALPHA 值，百分率 (初始設定為功率)

2. *Brooks Model 5850E* Mass Flow Controller



Mass Flow Controller 是準確測量和控制氣體流量器。其產生的訊號是電輸出信號，並且記錄和控制的目的。持續監控和調整氣體氣流。

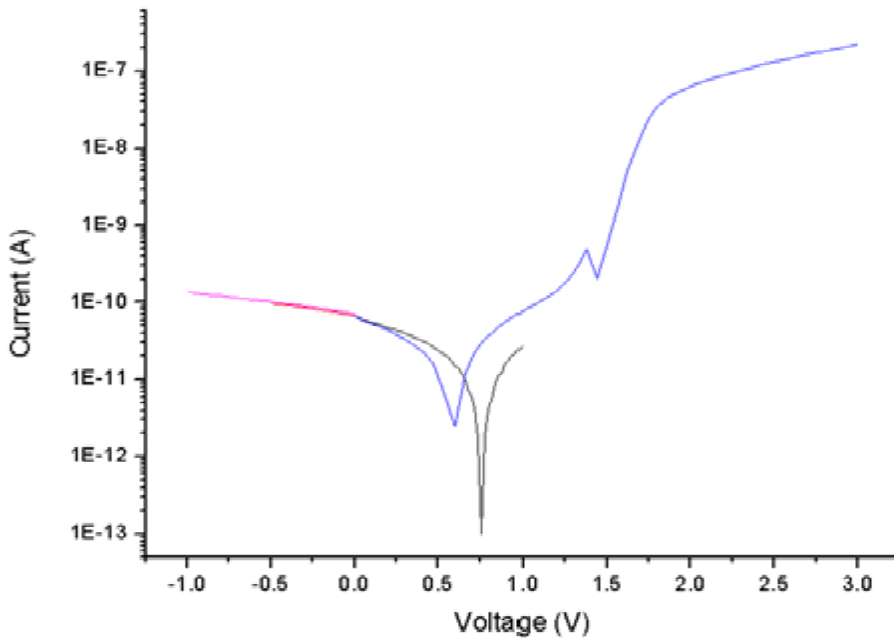
第四章 結果與討論

4-1 PQT12 二極體之電性與氣體量測

4-1-1 PQT12 二極體之電性

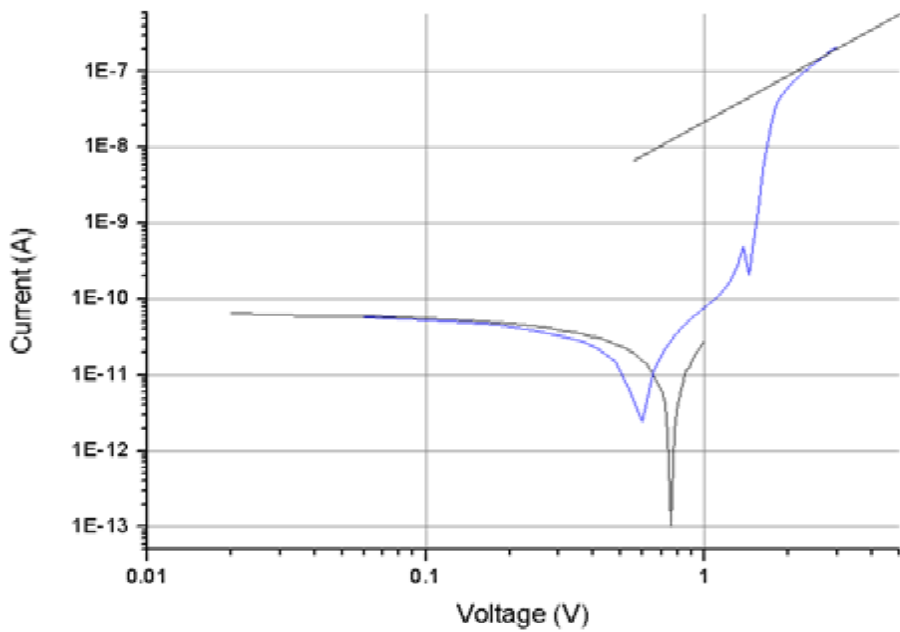
為了開發具空氣穩定性的感測器，我們使用具有穩定性有機材料 PQT12，使用鋁來作為上電極，用 ITO 底電極，上電極的鋁我們利用奈米小球做出孔洞結構，完成製程等等動作後首先我們必須確認 PQT-12 二極體感測器氮氣環境下電性，首先是為了確定在元件方面是否符合其正常的情況，我們在第二章已經比較過 P3HT 與 PQT12 的電性，若是正常的電性，電性將由注入注入限制電流的一次曲線區變成由於空間電荷侷限電流(SCLC)產生的二次曲線區，圖(4-1-1a)可以看出電性，由全對數圖，圖(4-1-1b)我們可以看出其次方關係，當我們確定其電性都正常後，再來我們要確定其工作電壓，也就是在尚未通入氮氣先掃一次電流與電壓關係圖(I-V Curve)，通氮氣200秒後再掃一次電流與電壓關係圖(I-V Curve)，利用定義 $\text{Response} (\%) = (I_t - I_0) / I_0$ ，我們畫出反應與電壓關係圖(Response-V Curve)，圖(4-1-1c)，並找出工作電壓，我們對工作電壓的要求是 $d(\text{response}) / dv$ 需要最小，其原因是因為假如感測器的反應不穩定因素是來自於給予不穩定的電壓，也就是說我們給予的電壓一定不可能是唯一的一個值，一定有是一個範圍值，當給予的電壓式範圍那必定有 ΔV ，這個電壓差必定會影響反應大小，因此我們會選擇 $d(\text{response}) / dv$ 需要最小值當作我們的工作電壓，而掃反應與電壓關係圖(Response-V Curve)的目的就在於此，最後明顯的我們選擇 2V 當作工作電壓。

I-V Curve



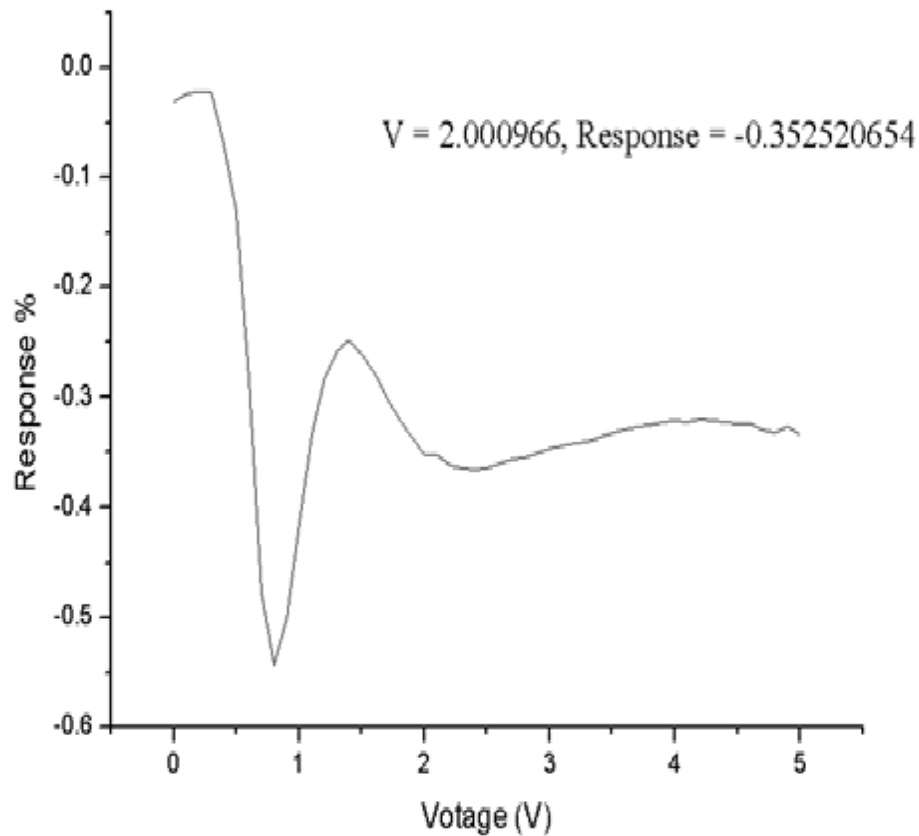
圖(4-1-1a)

I-V Curve



圖(4-1-1b)

Response-V Curve



圖(4-1-1c)

目前實驗室主要使用P3HT二極體感測器，PQT12二極體比較P3HT二極體的電性，我們同樣使用銻錫氧化物(ITO)作為下電極而用鋁做為上電極，在我們用感測器之前，也會先確認其電性，同樣我們會掃半對數 $\log I-V$ 圖形，圖 4-1-1d，以及散全對數 $\log I-\log V$ 圖，圖 4-1-1f，目前來說 P3HT 材料做成的電子原件也是我們生物實驗所使用的，也同樣是我們實驗室發展出來的元件。

P3HT @ N₂
I-V Curve

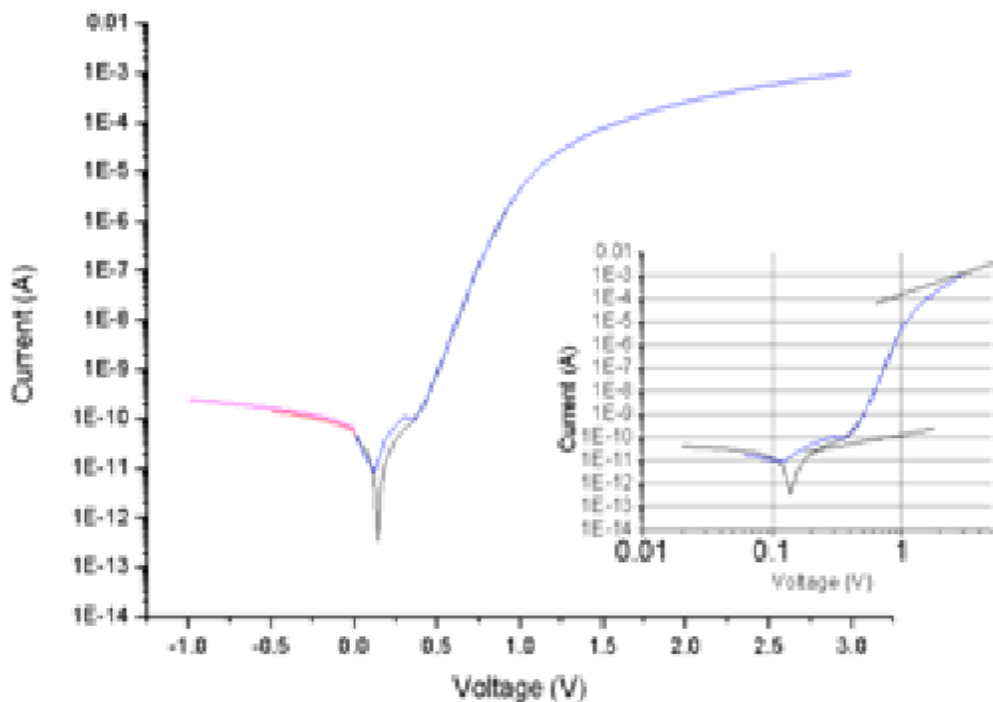


圖 4-1-1f

4-1-2 PQT12 二極體感測器於氮氣環境下氨氣反應

確定給予電壓的條件後(2V 電壓、160m 脈衝寬度)，我們開始於氮氣環境下量測濃度為 500 ppb 的氨氣的電流，圖 4-1-2a 是先通入 250 秒的氨氣然後關掉氨氣剩下氮氣的恢復(recover)，若是固定製程條件，一般來說 PQT12 二極體感測器於第 200 秒反應大小大約是 20%~40%，我們拿 P3HT 二極體感測器比較，其對 500PPB 濃度反應兩者都是介在 20%~40%，圖 4-1-2b，再來我們分別比較 P3HT 二極體感測器與 PQT12 二極體感測器在不同濃度的氨氣下反應，圖 4-2-2c，我們發現他們的反應能力其實很像，在濃度部分我們取 log 發現其為一條斜直線，猜測因為濃度太高其能氨氣附著能力也慢慢飽和。

PQT12
Current-time Curve

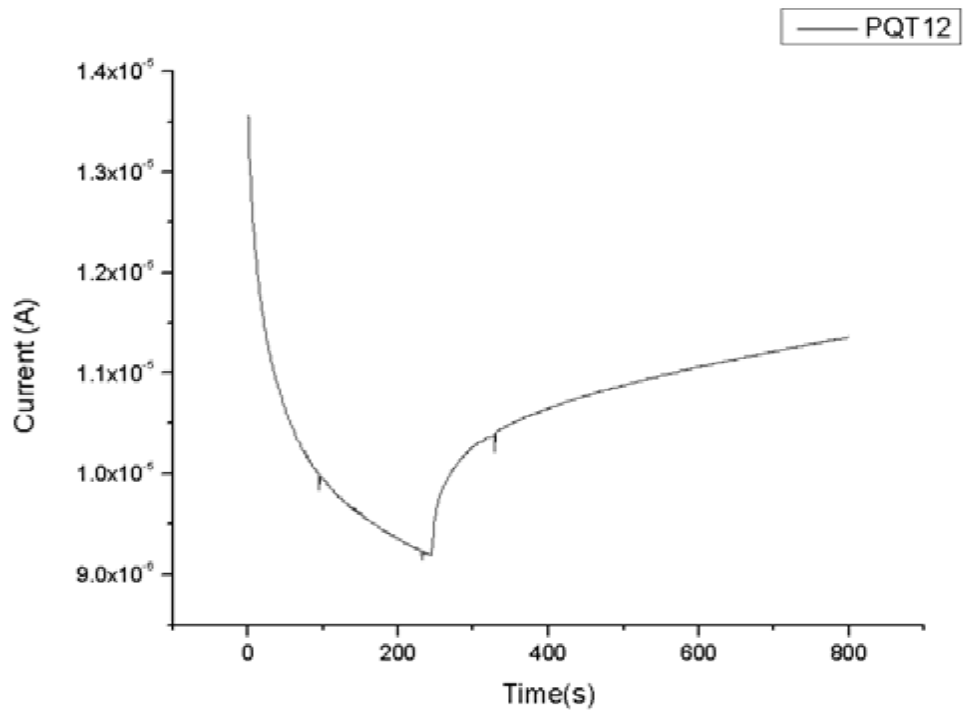


圖 4-1-2a

Response-time Curve

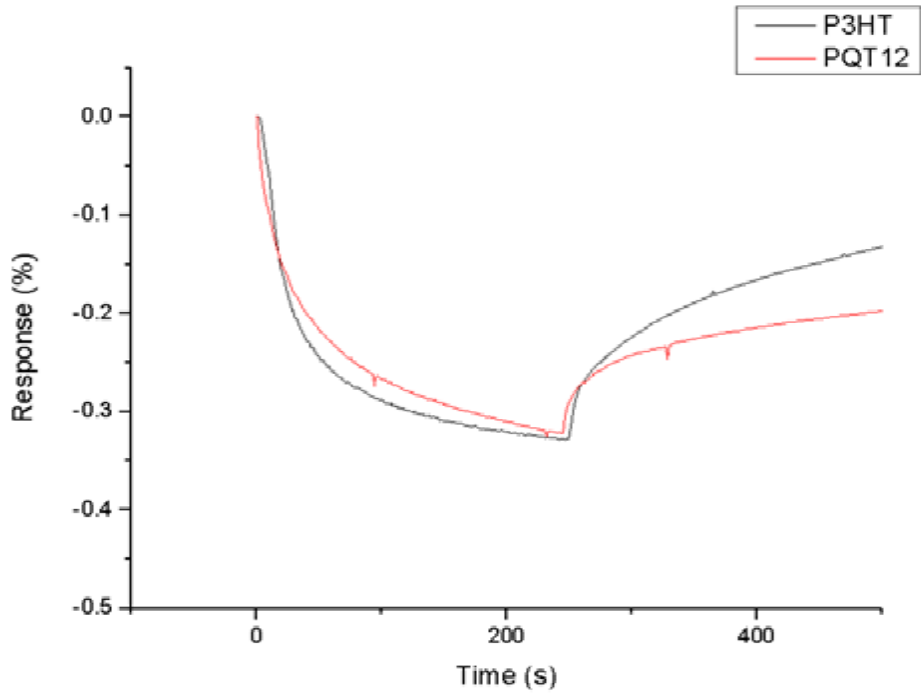


圖 4-1-2b

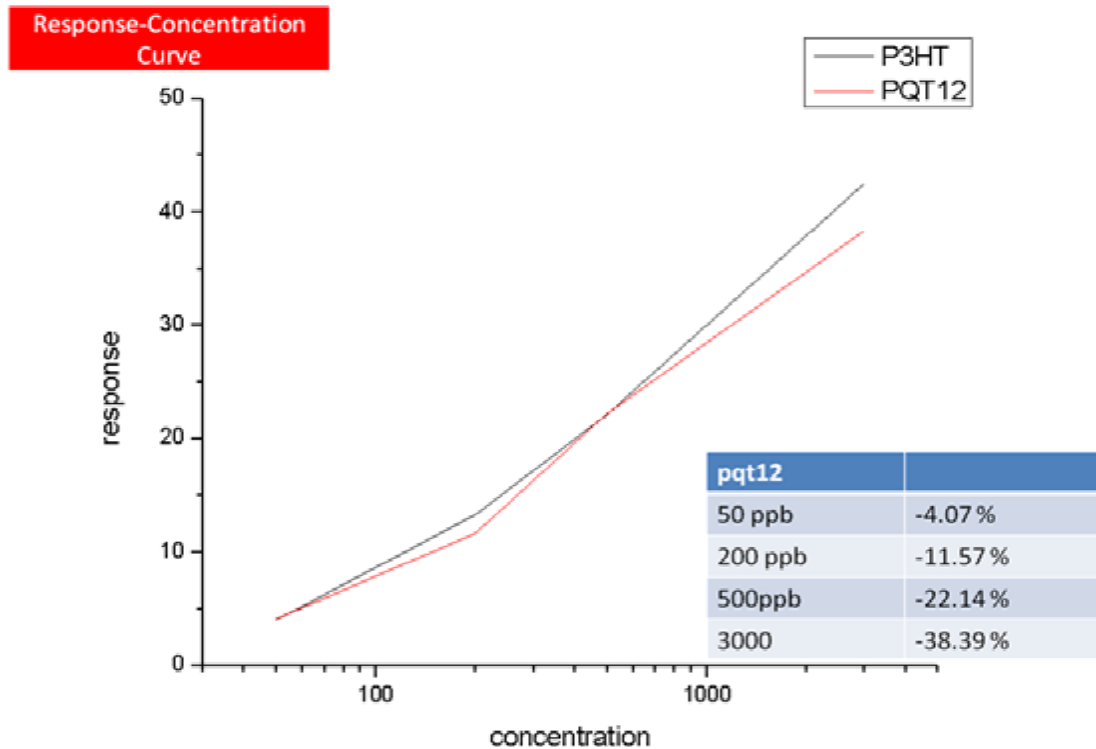


圖 4-1-2c

4-1-3 PQT12 二極體感測器反應與厚度關係

我們用相同 PQT12 濃度於不同轉速製造不同的濃度，再用 ET4000 測量膜厚，做出 1690A、1270A、1010A、880A 等膜厚的感測器分別對 500PPB 作 250 秒的氨氣作感測，並做出第 200 秒反應與時間的關係圖，圖 4-1-3a，結論是元件厚度越薄其反應越大，目前在 1690A 時發現其電性非常差，通氨氣時也幾乎不反應，猜測是因為膜厚在 1690A 時太過於粗糙，造成元件電性不正常，圖 4-1-3b。

另外補充:由於生物實驗的原因我們對於低濃度 50PPB 非常重視，因為感測器必須能夠辨別出健康鼠與病變鼠的呼氣差異，所以基本上我測量器氣體首先會測 500PPB(用來校正不同元件對於氨氣的反應能力之差異)，其二就是測量低濃度 50PPB 的反應能力，目前元件本身的關係，其電流都有一些擾動，我們猜測這跟他的膜有相當個關係，太過於粗糙的表面還會嚴重影響電流，是未來需要克服的地方。

Response-time Curve

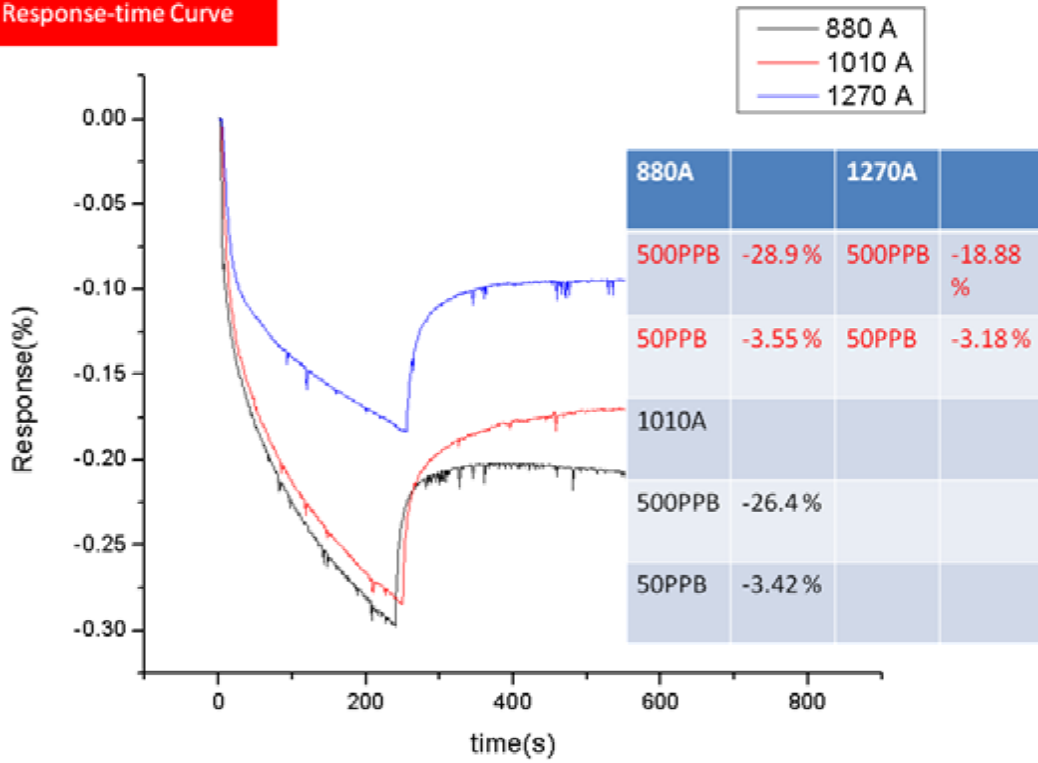


圖 4-1-3a

Current-time Curve

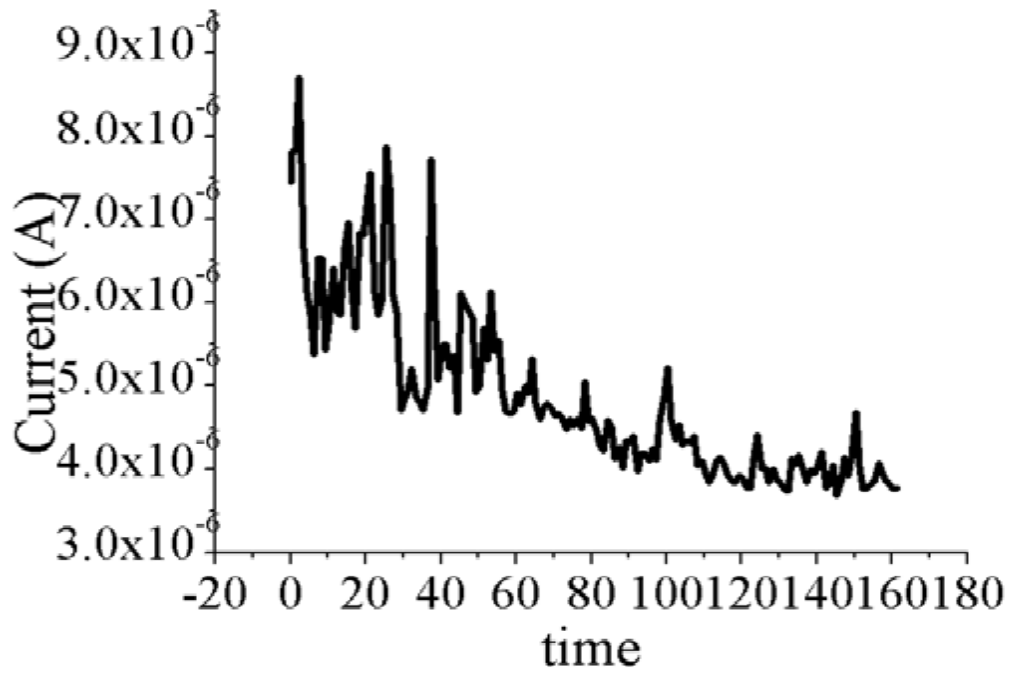


圖 4-1-3-b

4-2 PQT12 二極體感測器在大氣中的穩定性

使用穩定性較佳的 PQT12 材料，我們就是為了希望大氣中的穩定性能夠更加出色，在大氣中的確 PQT12 比 P3HT 來的穩定，數據中表示 PQT12 可以存放大氣環境 3 天後在氮氣環境中測量，圖 4-2a 我們同樣通入 500PPB 氮氣並讀取 200 的反應，另外戴銘志學長也做出存放大氣 25 天後在氮氣環境中測量，且反應沒有下滑，這也代表其穩定性的確比較優秀，另外我們也在空氣環境下長時間量測，在量測前我們會先在氮氣環境下先量測 500PPB 氮氣並讀取其 200 秒反應，同樣劃出 I-T 曲線圖與 I-V 曲線圖，圖 4-2c、圖 4-2b，確認其電性是可用的二極體，完成後再測量空氣環境下 500ppb 的穩定性，圖 4-2d，我們一樣先掃在空氣中 I-V 曲線再來我們通 250 秒氮氣，於第 200 秒讀取數據，再來拿開氮氣剩下大氣來恢復其電性，恢復時間 900s，重覆這樣動作 13 次，表格 4-2e，最後比較空氣長時間量測前後其 I-V 曲線於 2V 的地方是否穩定，就只看 2 V 其實驗前後有些許改變，但小電壓部分由於實驗中猜測可能有碰觸探針或微流道導致有一些改變，圖 4-2f 綠色線是通入氮氣前，黑色是氮氣實驗後掃 I-V 曲線，目前就只看反應來說 N 算穩定，但可惜的是其擾動不穩非常強烈，我們猜測跟膜表面均勻度有關，未來可以朝著這方面進行，並且我們還可以確認其低濃度的穩定性是否比較出色，在 P3HT 做成元件的部分張英傑同學也確定其穩定性。

PQT12
Response-time Curve

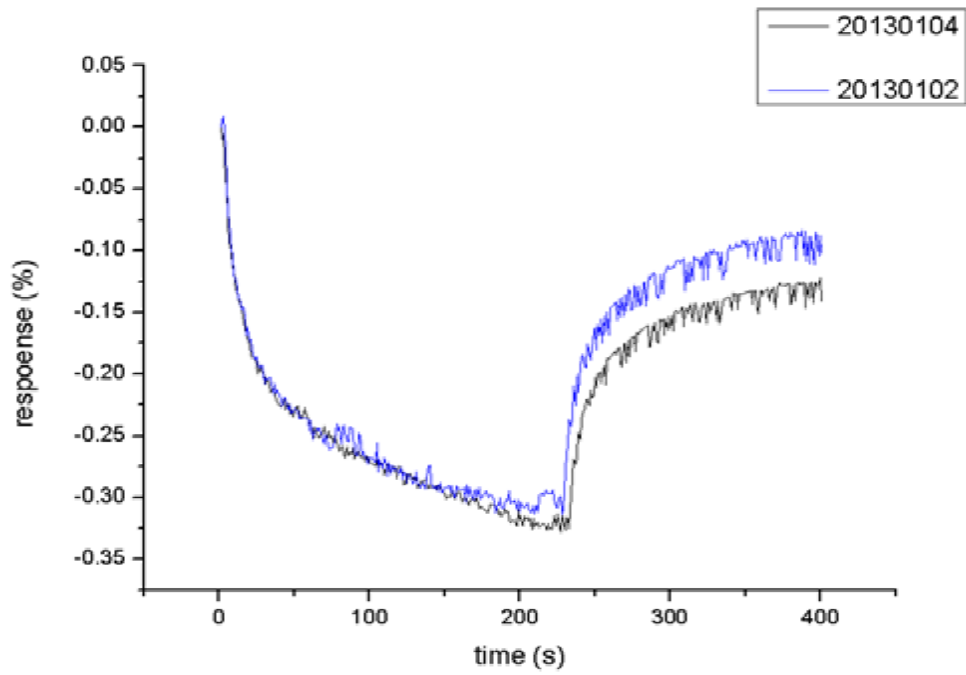


圖 4-2a

PQT12
I-V Curve

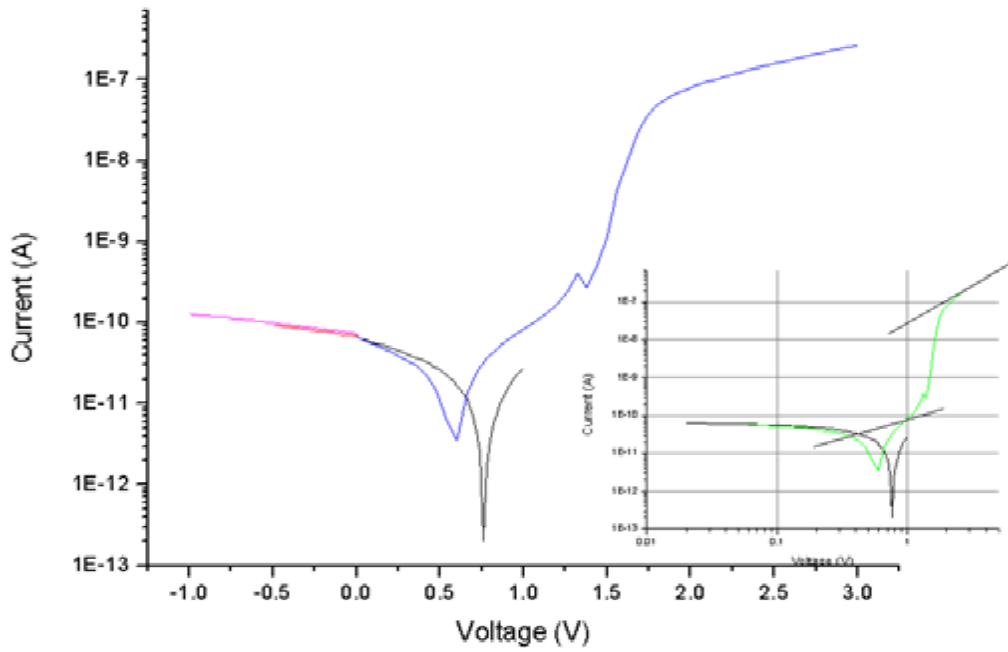


圖 4-2b

PQT12 @ N₂
Current-time Curve

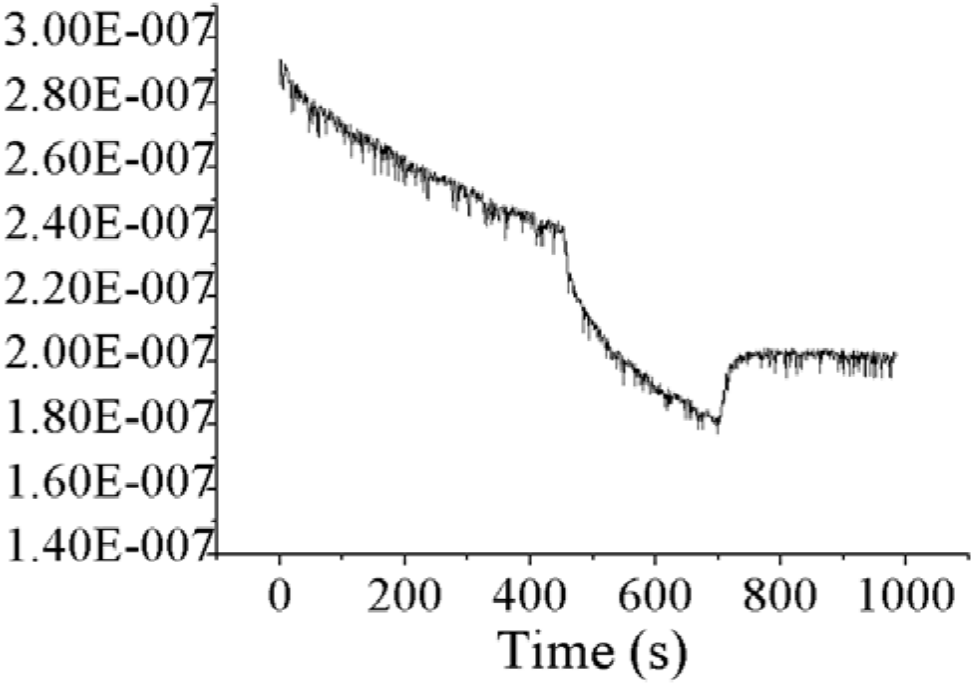


圖 4-2c

PQT12
Current-time Curve

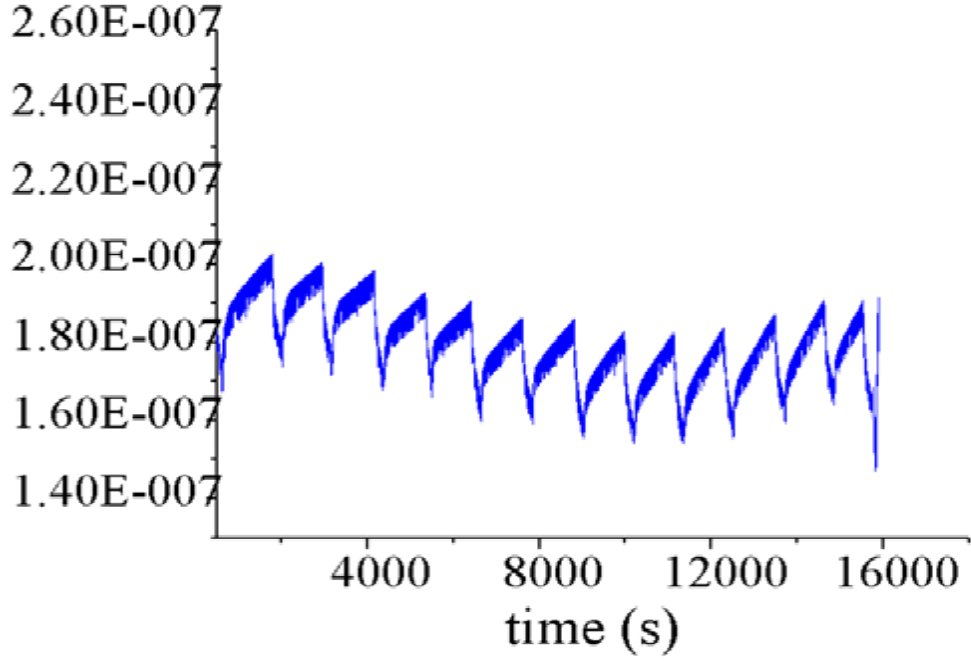


圖 4-2d

PQT12 Response	response
500 ppb (n2)	-23.05 %
500 ppb (air)	-10.37 %
500 ppb (air)	-9.1 %
500 ppb (air)	-10.75 %
500 ppb (air)	-9.75 %
500 ppb (air)	-11.56 %
500 ppb (air)	-11.41 %
500 ppb (air)	-12.26 %
500 ppb (air)	-11.48 %
500 ppb (air)	-11.48 %
500 ppb (air)	-11.67 %
500 ppb (air)	-11.03 %
500 ppb (air)	-11.01 %
500 ppb (air)	-12.00 %

圖 4-2e

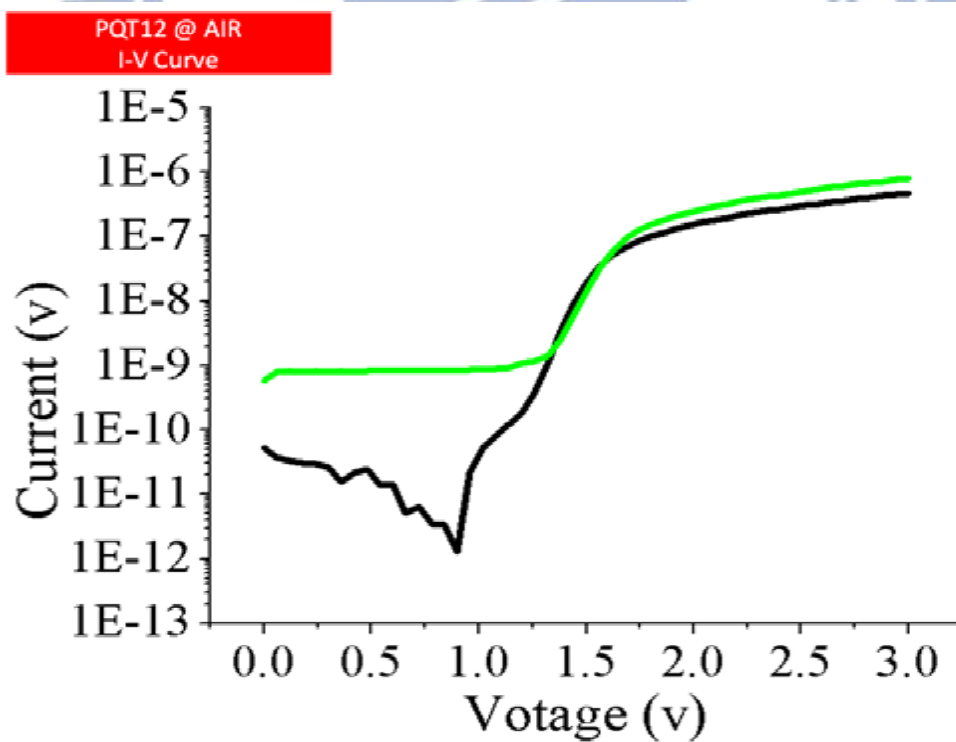


圖 4-2f

4-3 PQT12 +CNT 二極體電性圖與氣體量測

依據文獻 PQT12 若是加上單層奈米碳管(CNT)可以有效的增加半導體對氮氣的反應能力。我們研究其文獻的內容，由於構造的不同，我們電極是使用垂直式，而文獻採用水平式電極，因此我們改變製程方式是採用垂直式的電極，也就是上下電極，我們將 PQT12 與 CNT 溶液混在三氯甲烷(chloroform)溶液中滴在 ITO 上甩乾，可惜的是目前做出來只能是電阻型感測器，原因猜測可能是由於層奈米碳管粉墨來源有些許的炭渣，導致膜表面不均勻程度到肉眼即可看出有顆粒，我們電壓到 20V 都只有一次電阻區，圖 4-3a，比較只有 PQT12 的電性，的確電流大上許多，圖 4-3b，使用電阻型來測量氮氣，可惜結果沒有反應，圖 4-3c。

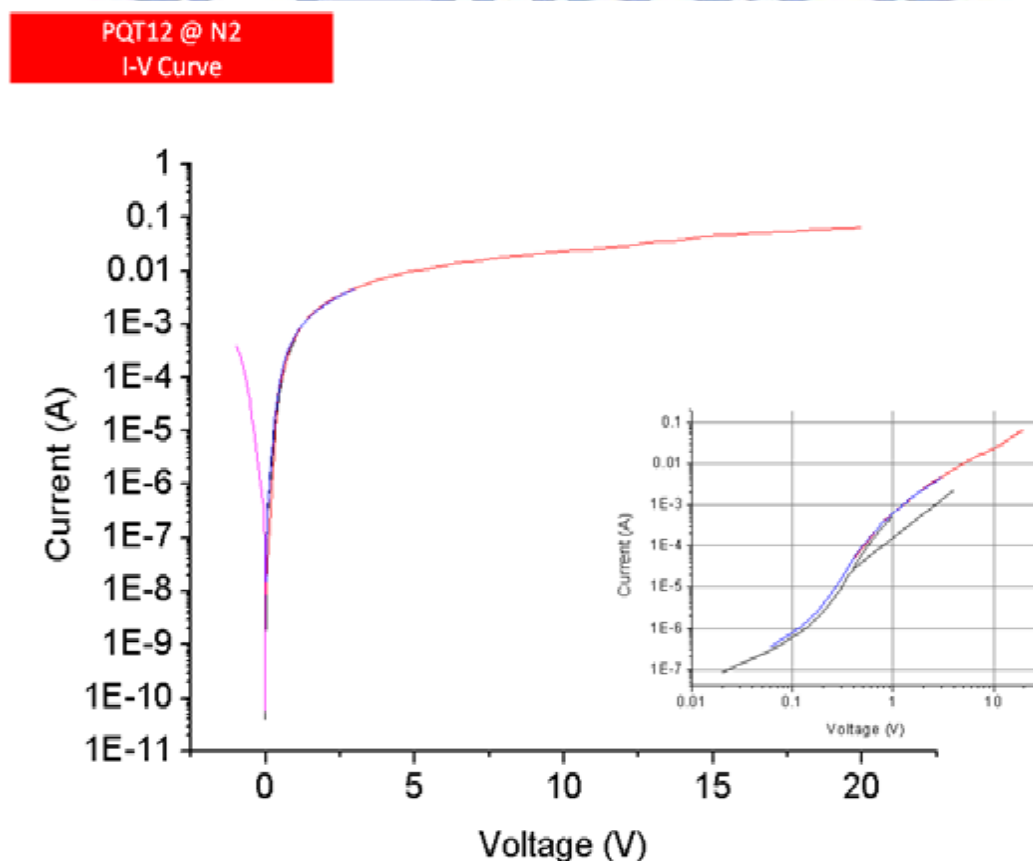


圖 4-3a

PQT12+CNT @ N2
I-V Curve

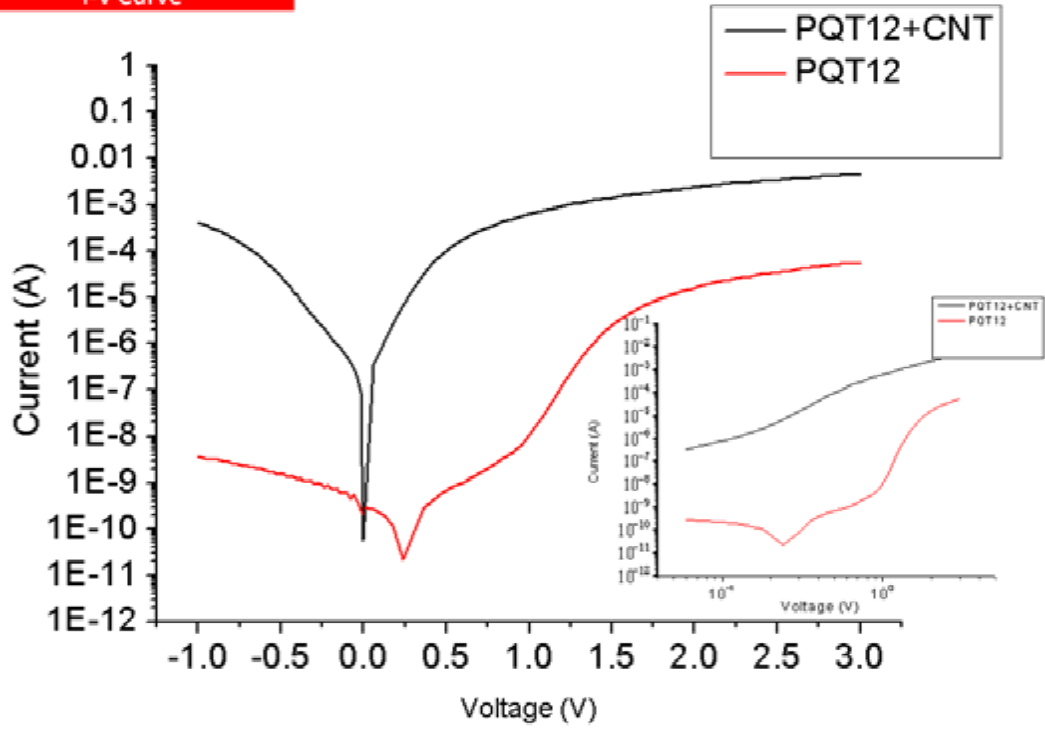


圖 4-3b

PQT12+CNT @ N2
I-t Curve

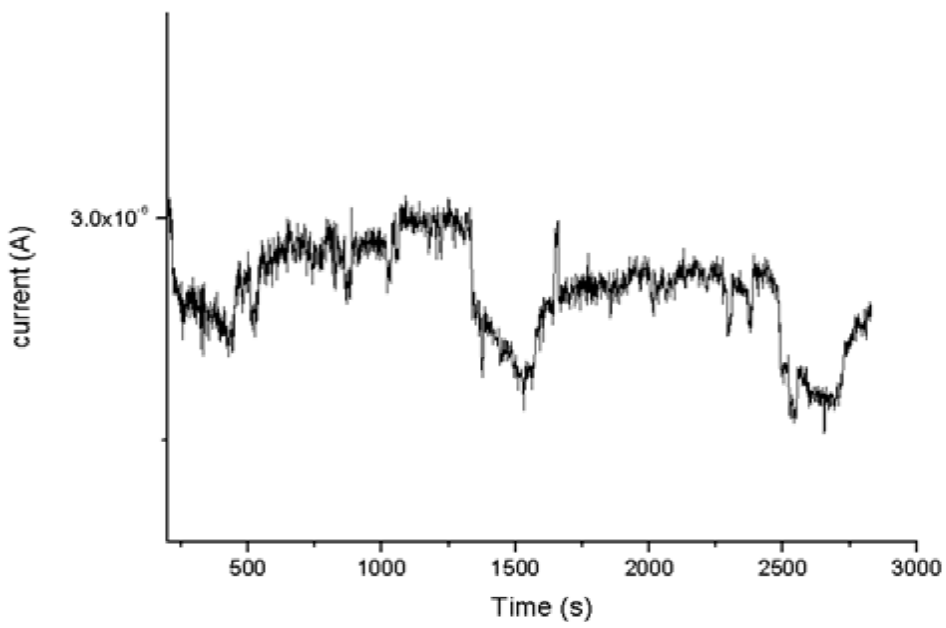


圖 4-3 c

4-4 生物感測實驗

我們運用有機材料固態感測元件於生物感測，主要是為了真正能運用元件的氨氣反應，希望未來能夠造福人類，減低肝炎等疾病的發生，我們與台北榮總神經修復科 / 陽明大學 藥理所合作，於行政院國軍退除役官兵輔導委員會 臺北榮民總醫院地下 2 樓進行實驗，目前是做老鼠肝病誘導實驗，之前實驗室銘志學長做過急性肝病誘導，的確我們測出急性肝病誘導的確導致老鼠代謝下滑，使的老鼠呼出去的氨氣濃度上升，目前我們實驗室做的部分是慢性誘導，所謂的誘導就是給予老鼠引發肝病的毒藥，使老鼠誘導出肝病，誘導方式有很多種，有用打針的方式，與給予老鼠喝毒藥水的方式，但因為喝水的方式很難用以控制變因，因此目前我們是使用固定時間打誘導針，我們每周去測老鼠呼氣，測量 16 周，目前我們為了消除元間之間的差異用 500ppb 氨氣反應來做規一，也就是老鼠呼氣反應除以 500ppb 氨氣反應，細節在張英傑同學也做這方面的研究，結論雖然目前慢性誘導沒有明確的結論或趨勢，圖 4-4a，我們猜測可能與肝功能很耐操有關，有就是說我們猜可能是肝回復能力很強，但可能他已經受傷很嚴重了但是表現沒有很明確，我們實驗的確確認老鼠已經病很嚴重，圖 4-4b，而肝功能抗耐性在這部分也正在實驗確認當中。

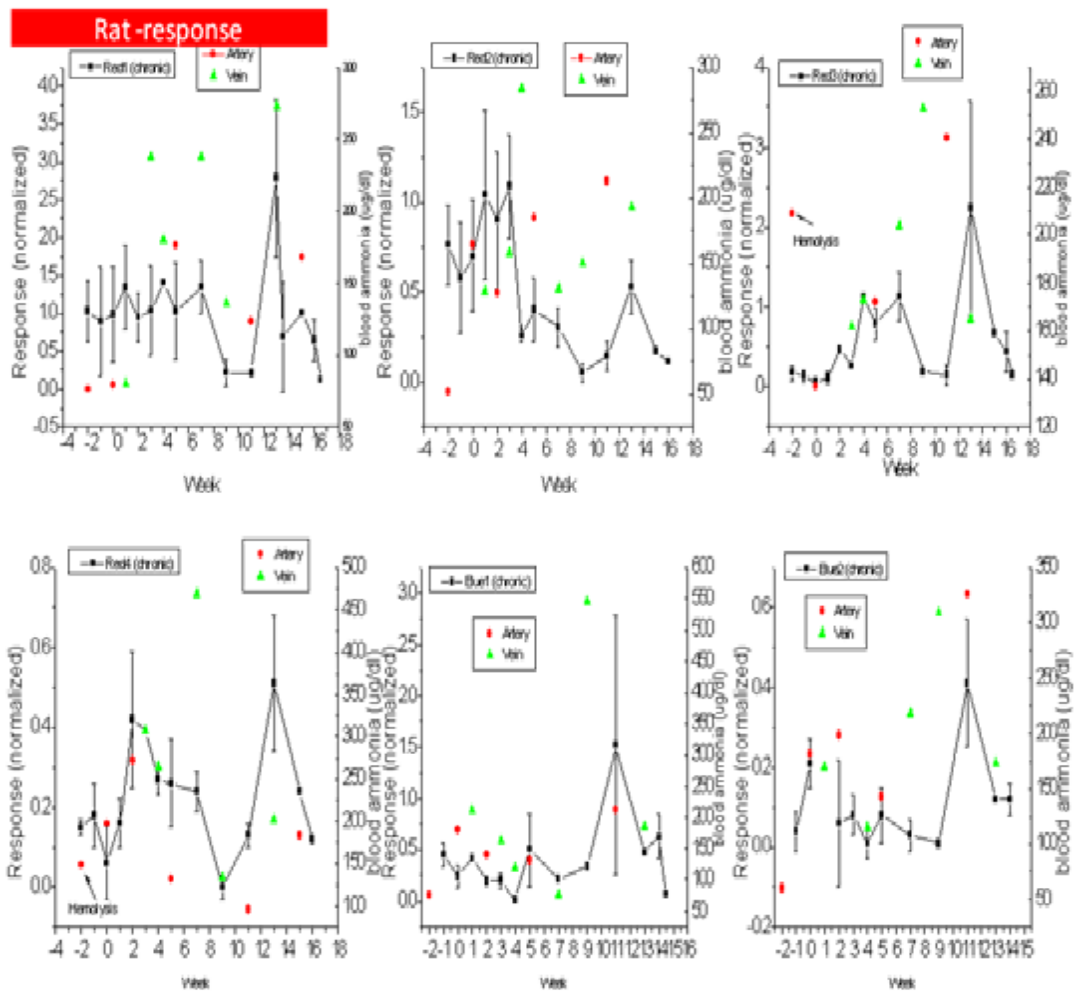


圖 4-4a

Rat Liver



圖 4-4b 病變鼠的肝

第五章 結論與未來展望

本論文是主要提供有機半導體材料二極體做成感測器，文章提到製程方法以及實驗內容，利用半導體材料的傳輸特性，我們成功做出有機半導體感測器，感測器第一要求的就是，穩定性，當然感測能力也是很重要，最主要的是因為要能辨別健康鼠和病態鼠數據上的不同，在PQT12感測器部分雖然他是不怕水氧高穩定性材料，但是因為膜的表面過於粗糙，造成其不穩定因素，在穩定性部份，未來可以在製程部分下功夫，另外低濃度的部份也可以嘗試的進行長時間穩定測試，若要提升感測能力，也可以從單層奈米碳管下著手，未來如果能成功的做出SCLC區，很有可能使PQT12能力更加提升，另外目前我使用的ITO當作射極(emitter)，也可以換成更適合的MoO₃/Al作為射極，因為MoO₃/Al的功函數與HOMOPQT-12較為接近，也就是說ITO當作下電極，MoO₃/Al作為上電極，若未來有效的提升這些穩定能力與感測能力還可以嘗試用PQT12元件拿去進行生物實驗，更進一步做人體實驗等等，也許在不久的將來我們可以讓“國病”肝病”有效的控管，並且讓患者及早就醫，避免演變為肝硬化等嚴重病症。

參考文獻

- [1] B. Timmer, W. Olthuis, and A. V. D. Berg, *Sens. Actuator B-Chem.* 107, 666 (2005).
- [2] S. J. Toal and W. C. Trogler, *J. Mater. Chem.* 16, 2871 (2006).
- [3] J. Y. Jung, and C. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* 17, 237 (2011).
- [4] P. Lin and F. Yan, *Adv. Mater.* 24, 34 (2012).
- [5] T. Hibbard and A. J. Killard, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 41, 21 (2011).
- [6] A. D. Aguilar, E. S. Forzani, L. A. Nagahara, I. Amlani, R. Tsui, and N. J. Tao, *IEEE Sens. J.* 8, 269 (2008).
- [7] H. Liu, J. Kameoka, D. A. Czaplewski, and H. G. Craighead, *Nano Lett.* 4, 671 (2004).
- [8] H. W. Zan, C. H. Li, C. K. Yu, and H. F. Meng, *Appl. Phys. Lett.* 101, 023303 (2012).
- [9] J. W. Jeong, Y. D. Lee, Y. M. Kim, Y. W. Park, J. H. Choi, T. H. Park, C. D. Soo, S.
- [10] F. Mohammad, *J. Phys. D-Appl. Phys.* 31, 951 (1998).
- [11] C. C. Liu, C. M. Yang, W. H. Liu, H. H. Liao, S. F. Horng, H. F. Meng, *Synth. Met.* 159, 1131 (2009).
- [1] Y. C. Chao, C. Y. Chen, H. W. Zan, and H. F. Meng, *J. Phys. D-Appl. Phys.* 43, 205101 (2010).
- [12] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and J. Heeger *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 16, 578 .

[13] *V. D. Mihailetschi, J. Wildeman, and P. W. M. Blom* PRL 94, 126602 (2005).

[14] M. Lenes¹, L. J. A. Koster¹, V. D. Mihailetschi², and P. W. M. Blom APL 88, 243502 (2006).

[15] Sara M. C. Vieira, a Paul Beecher, Ibraheem Haneef, Florin Udrea, and William I. Milne, APPLIED PHYSICS LETTERS 91, 203111 (2007)

[17] Hsiao-Wen Zan, Ming-Zhi Dai, Ting-Yu Hsu, Hung-Cheng Lin, Hsin-Fei Meng, and Yuh-Shyong Yang IEEE Electron Device Letters, 32 1143-1145 (2011)

[18] Hsiao-Wen Zan, Chang-Hung Li, Chun-Cheng Yeh, Ming-Zhi Dai, Hsin-Fei Meng, and Chuang-Chuang Tsai Applied Physics Letters, 98, 253503 (2011)

