

國立交通大學
電子物理研究所
碩士論文

氧化銱/五氧化二鉭電位式
二氧化碳感測器抗干擾
之研究



The anti-interference characteristics in
 $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ -based Potentiometric Microsensors
Sensitive to Carbon Dioxide

研究生：鍾秉霖

指導教授：趙書琦 博士

中華民國九十四年六月

氧化鉭/五氧化二鉭電位式二氧化碳感測器抗干擾之
研究

The anti-interference characteristics in IrO₂/Ta₂O₅-based
Potentiometric Microsensors Sensitive to
Carbon Dioxide

研究生：鍾秉霖

Student: Bin-Lin Chung

指導教授：趙書琦 博士

Advisor: Dr.Shuchi 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
June 2005
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年六月

氧化鋇/五氧化二鉍電位式 二氧化碳感測器抗干擾 之研究

研究生：鍾秉霖

指導教授：趙書琦 博士

國立交通大學電子物理研究所



本實驗所製作出來的電位式二氧化碳感測元件是以濺鍍氧化鋇薄膜來當做動作電極且為了抵抗氧氣干擾感測元件的電訊號，所以在氧化鋇薄膜上再濺鍍上一層五氧化二鉍薄膜，並且利用 $\text{PVA} \cdot \text{KHCO}_3$ 來做成固態型電解質薄膜。再者，一般固態電解質裡面的氫離子導電度會比液態電解質來的低，是因為氫離子在固態電解質的移動較困難以及活性較低有關。而整個感測機制是類似濃度電池一樣。此實驗是以氧化鋇薄膜微電極的電位會隨著固態電解質中酸鹼性的變化而改變的觀念來製作感測器。過渡金屬氧化物氧化鋇的電位對 pH 變化大約為 58mV/pH 。並且藉由動作薄膜電極與標準電極之間的電位差會跟氣體濃度的對數值成正比關係式，因此可以求的混合氣體中二氧化碳濃度。本二氧化碳感測器在 1 atm ， 298K 下工作，對二氧化碳濃度在 $1 \sim 50\%$ 之間，可以有良好的線性與可逆性反應。並在快速小流量注射實驗中對感測元件注射 0.1 ml 的二氧化碳氣體時有快速的反應能力，其反應時間為 0.4 秒。為了改善氧化鋇感測元件會受到氧氣干擾缺點，所以本研究發現若多濺鍍一層五氧化二鉍薄膜的方式來當作氣體抵抗層。不但對感測能力沒有影響，而且有效的改良先前會受到氧氣干擾訊號的問題。

The anti-interference characteristics in IrO₂/Ta₂O₅-based Potentiometric Microsensors Sensitive to Carbon Dioxide

Student: Bin-Lin Chung

Advisor: Dr.Shuchi Chao

Institute of Electrophysics

National Chiao-Tung University



Potentiometric microsensors sensitive to carbon dioxide made in the experimentation is used by sputtering iridium oxide thin film as moving plate. In order to resist against O₂ to bother signals of sensitive device, we sputter a layer of tantalum oxide lamella upon the lamella of iridium oxide again and take advantage of PVA•KHCO₃ to make a layer of solid-electrolyte pellicle. Moreover, the intrinsic conductivity of hydrogen ion inside common solid electrolyte is lower than one of hydrogen ion inside liquid electrolyte. This is because hydrogen ion move to each other more difficult inside solid electrolyte and their activity is also lower. And the mechanism of whole sensor is just similar to concentration cell.

We apply the concept; electric potential of iridium oxide thin film micro-electrode will change with the diversification of acidity or alkaline inside solid electrolyte, to create the sensor. The electric potential of

transition metal oxide- iridium oxide for the change of pH value is about 58mV/pH. According to the relation formula, potential difference between motion lamella electrode and standard electrode will be direct proportion to logarithm of gaseous concentration, so we can see the concentration of CO₂ in adulterant gas.

The sensor of CO₂, worked in the level of 1 atm, 298K for concentration of CO₂ between 1-50%, can show favorable linear and reversible reaction. And in rapid hypo-flow injection experiment, when injecting 0.1ml CO₂ into sensitive device, we can find it sometimes shows instant reaction and its period is 0.4 seconds. To improve the disadvantageous factor from iridium oxide sensitive device disturbed by CO₂, the research concludes that if sputtering a layer of tantalum oxide lamella to against gas layer, it is not only no influence to detect, but also benefit to improve the problem O₂ bothering signals.



誌謝

在這兩年的研究所生活裡學到不少東西，對於能夠順利將實驗得以完成首先要感激趙書琦老師辛苦的指導，不僅在學業上有大大進展而且在做人處事的觀點上教導我們很多東西。再者，感謝洪天河先生對我在實驗儀器與做實驗技巧上提供諸多幫助，能突破我在做實驗的瓶頸。

最後要感謝我的父母、家人、學弟、學妹、實驗室同學以及摯友在各方面給予我很大的幫忙，由於你們的支持與鼓勵讓我可以研究生涯很順利走下去。我要致上我最高的敬意與感恩的心，謝謝你們。



目錄		頁次
中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	III
目錄	IV
圖目錄	VI
附錄目錄	VIII
第一章	緒論	1
第二章	原理	3
	2.1 感測元件工作原理	3
	2.2 氣體感測機制	3
	2.3 氧化鋇薄膜特性與感測機制	5
	2.4 濺鍍五氧化二鉍薄膜對感測元件的影響性	7
第三章	實驗步驟	8
	3.1 實驗材料	8
	3.1.1 矽基板的選擇	8
	3.1.2 靶材	8
	3.1.3 氧化鋇濺鍍光罩的製作方式	8
	3.1.4 微電極晶片的製作	9
	3.1.5 固態電解質的製備步驟	9
	3.1.6 其他材料	10
	3.2 感測元件的製作	10
	3.2.1 微電極晶片的清洗步驟	10
	3.2.2 剝落製程	10
	3.3 二氧化碳感測實驗	14
	3.3.1 小流量二氧化碳感測實驗 (含有氧化鋇薄膜電極)	14
	3.3.2 檢測五氧化二鉍是否可以有效擋住氧氣的干擾 (含有氧化鋇薄膜電極與五氧化二鉍薄膜電極)	15
	3.4 濺鍍系統簡介	15
第四章	結果與討論	17
	4.1 低流量二氧化碳注射實驗	17
	4.1.1 實驗結果與注意事項	17

4.2 小流量二氧化碳濃度感測實驗數據分析	18
4.3 小流量二氧化碳快速注射實驗	19
4.4 氧氣對元件干擾實驗	20
4.5 無通水氣時對元件感測性質的影響實驗	21
第五章 結論	22
參考文獻	24
圖表	27
附錄	48



圖表目錄		頁次
Figure 2.1	二氧化碳氣體反應結構圖	5
Figure 2.2	氣體感測機制說明圖	27
Figure 3.1a	白金微電極陣列晶片俯視圖	28
Figure 3.1b	不銹鋼圓孔光罩	28
Figure 3.2	濺鍍系統裝置圖	29
Figure 3.3	真空換氣系統裝置圖	30
Figure 3.4	剝落製程流程圖	31
Figure 3.5	元件製作流程側視結構圖與俯視圖	33
Figure 3.6	感測小流量二氧化碳氣體實驗裝置圖	34
Figure 3.7	微量二氧化碳快速注射實驗裝置圖	35
Figure 4.1	多濃度表現階梯電位圖	36
Figure 4.2	大面積多濃度表現階梯電位圖	37
Figure 4.3	電位差 vs 二氧化碳注射濃度對數圖	38
Figure 4.4	大面積的氧化銦電位差 vs 二氧化碳注射濃度對數圖	39
Figure 4.5	快速注射小量二氧化碳即時反應實驗圖	40
Figure 4.6	多濃度低流量快速注射實驗圖	41
Figure 4.7	積分面積 vs 快速注射二氧化碳氣體濃度對數圖 ...	42

Figure 4.8	氧化鋇感測元件對氧氣干擾實驗圖	43
Figure 4.9	氧化鋇-五氧化二鉬感測元件對氧氣干擾實驗圖	44
Figure 4.10	檢測氧氣對元件干擾的混合氣體實驗圖	45
Figure 4.11	檢測氧氣對元件干擾的混合氣體與無通水氣條件下的 實驗圖	46



附錄目錄

頁次

附錄 I. 氧化鋇特性列表	47
附錄 II. 元素週期表	48



第一章 緒論

近年來由於人類經濟活動，一些所使用的化學品以及廢氣不斷往大氣中排放造成大氣結構改變、臭氧層出現破洞，造成嚴重的空氣污染。其中以燃燒石化燃料所產生的二氧化碳，大量的排入大氣中，吸收來自地表的輻射熱再反射回地表。如此週而復始不斷地增加地表溫度，也對人類生活環境造成嚴重影響。所以在環境保護的強烈需求，高效能的感測器也就愈顯著其重要性。根據聯合國界定，人為造成的溫室氣體有四種：二氧化碳、氟氯碳化物、甲烷及氧化亞氮。其中對溫室效應影響分別為 55%、24%、15%、6%，以二氧化碳的影響最大。再者，為了抑制人為的溫室氣體排放，防止氣候變遷，落實溫室氣體排放管制工作。1997 年 12 月於日本京都舉行聯合國氣候變化綱要公約第三次締約國大會，通過具有約束效力的京都議定書(Kyoto Protocol)，以規範工業國家未來的溫室氣體減量責任。並以 1990 年時二氧化碳排放量為標準，來監控全球二氧化碳的排放管制。

以目前生活環境領域中二氧化碳的應用不僅在環境監控上用，更延伸到工商業、生化科技、公共安全、農業、園藝等領域。且拜科技進步之福，二氧化碳的感測元件更可邁向微型化、輕巧、攜帶方便。並且讓原本製作二氧化碳感測元件的方法有了大大的革新，不在限於傳統的製作方式。目前檢測二氧化碳濃度的製作方法以紅外線來感測為主的商業販售居多，其原理是運用二氧化碳氣體的吸收共振光譜來分析其波長對應二氧化碳氣體濃度。但是此感測器需要結合光學感測器材能夠用，這樣的組合不但使紅外線感測器的價格居高不下而且光學感測器結構又是相當複雜。再者，考慮到省電問題又是紅外線感測的一大弊端。除此之外，還有一種比較常見的二氧化碳感測方法就是 ph. Arquiant, A. van den Berg, B. H. van der Schoot and N. F. de Rooij 等人所做的積體式水溶二氧化碳感測器，主要是利用當二氧化碳溶於含水的液態電解質，會讓電解質中的碳酸根離子濃度改變進而產生 pH 值的變化。其中他們是使用聚丙烯 (polyacrylamide) 和硅基聚合物(polysiloxane)來當作電解質以及氣體滲透膜。

而由本實驗室所研究的二氧化碳感測器是藉助半導體製程技術以及類似滲透膜的感測方式來製成的。不同的是，我們以固態電解質來取代液態電解質，也因此解決液態電解質需要時常更換滲透膜和緩衝液的不便之處。另一方面，也利用到在 PVA 裡面加入碳酸根離子，使得二氧

化碳氣體進入 $\text{PVA} \cdot \text{KHCO}_3$ 的固態電解質薄膜時可以改變裡面碳酸根離子的濃度；再者，因為我們是以過渡金屬氧化銦來當做感測電極，所以當感測反應在進行時，溶於水的二氧化碳氣體不斷增加，進而使得電解質的 pH 值改變，由微觀來看可以發現到在氧化銦薄膜電極與固態電解質介面間開始發生一系列的電化學變化，藉由量測兩個氧化銦薄膜電極的開路電位差，可以發現到隨著溶入二氧化碳的濃度增加，兩氧化銦薄膜電極間的開路電位差也會隨之發生變化。所以此種二氧化碳感測器能將外在環境的二氧化碳氣體濃度變化轉換成電訊號，故屬於電位式的感測器。

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

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

第二章 原理

2.1 感測元件工作原理

對於本實驗所做的 CO₂ 固態微型微感測元件的主要原理是外界 CO₂ 與殘留在固態電解質 (PVA·KHCO₃) 的水，起化學反應而產生碳酸 (H₂CO₃) 對 PVA 產生酸化作用進一步影響了固態電解質 (PVA·KHCO₃) 裡面的氫離子平衡濃度，當氫離子濃度開始增加，會在濺鍍氧化銻薄膜 (SIROF) 表面與固態電解質 (PVA·KHCO₃) 的介面之間發生電化學反應同時電荷重新分佈，因此電場產生變化，進而影響過渡金屬氧化物氧化銻的表面費米能階在能帶上的位置，所以造成氧化銻電位的改變。理論上要是我們可以把未受到氫離子 (H⁺) 影響的氧化銻薄膜電極拿來當作參考電極與另一邊受到氫離子 (H⁺) 影響的氧化銻薄膜電極當作感測電極來互相比較其電位，將可以得到一個相對於氫離子 (H⁺) 開路電位 (Potential Difference) 的輸出。這種輸出可認定為二氧化碳產生的 H⁺ 濃度梯度與兩個氧化銻薄膜電極接觸所引起的。

2.2 氣體感測機制

我們可由以下的化學反應式來看看 CO₂ 氣體與固態電解質跟氧化銻薄膜電極三者間層層的關係。



因為我們在 PVA 裡面加入碳酸鹽 KHCO₃，有緩衝液般的作用。可以使得 PVA 裡面的氫離子濃度能達到穩定的狀態，所以整個反應式還有 KHCO₃ 的參與。反應方程式如下：



綜合以上的平衡關係式我們可以得到一些資訊：

- (1) 碳酸鹽 (KHCO₃) 濃度會影響著 CO₂ 對 PVA 層的酸化程度。
- (2) CO₂ 透過 PVA 層到達感應層會造成反應電位的反應時間。

若以電化學觀點來看此種感測器會與一般的濃度電池相類似。我們

是利用濃度電位差來輸出電訊號，所以在一個含二氧化碳與碳酸根的緩衝液平衡系統裡，氫離子濃度會與溶於水的碳酸濃度有正比關係。因此我們就可以定義元件敏感度 [25]

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

根據理論來說，氧化銨薄膜電極的電位在室溫下對 pH 的移動量為近似 58mV/pH [28]。元件若使用液態電解質，對於其在室溫下的移動量也亦為近似 58mV/log PCO₂，這與著名的能斯特電極反應方程式相符。但是對於實驗中所使用的並非液態電解質而是固態電解質。所以在機制上有些微差異，因為在固態電解質的氫離子導電度較水溶液為低，因此在氧化銨電極電位對 pH 移動量會小於 58mV/pH。仔細思考其反應機制，所有電極反應皆可逆並且量測方式也為電位式。在量測 PCO₂ 電位上並不會有液體與氣體不一樣的地方。再者，我們可以根據能斯特方程式想法來推導此感測反應機制，藉此可以更加了解感測機制的工作原理。依據氧化銨的氧化還原反應與其電極電位對氫離子的關係可以寫下下列式子。

$$E = E' + [RT/F] \ln [H^+]$$

再將氫離子濃度以 $[H^+] = K_1 [H_2CO_3] / [K^+]$ 來考慮，代回上式可得：

$$E = E' + [RT/F] \ln \{K_1 / [K^+]\} + [RT/F] \ln [H_2CO_3]$$

其中，E' 代表氧化銨微電極在沒有外界的氧化還原物質干擾下的固定氧化狀態電位。

[K⁺] 代表所添加 KHCO₃ 的固定濃度。

根據上式我們的可以得知溶於水的碳酸濃度 [H₂CO₃] 會與二氧化碳分壓成正比關係。也會對氧化銨的感應電位有對數關係式。經過整理後可以得到下式

$$E = \text{constant} + [2.3RT/F] \log \text{PCO}_2$$

因此此類型感應機制若以電化學觀點來看就是利用濃度差的電位勢來

運作的。我們將兩個氧化銦電極一起併入電解質中，將其中一個加以覆蓋不讓二氧化碳進入，用來當做標準電極所以電位不會改變；另一個則是讓它暴露在二氧化碳之下，用來當做感測電極。所以根據此觀點我們就可以得到元件開路電位差，其關係式如下。

$V_S - V_R$ 正比 $\log PCO_2$ 。

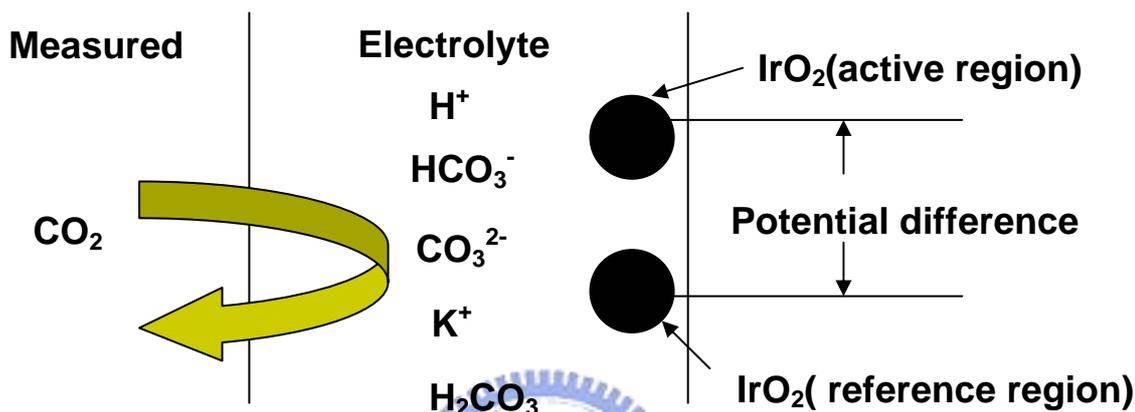


Figure 2.1 二氧化碳氣體反應結構圖

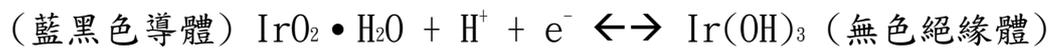
2.3 氧化銦薄膜特性與感測機制

① 氧化銦薄膜特性

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

② 氧化銦感測機制

由於有論文指出氧化銱薄膜在不同酸鹼溶液下會有不同的挾入離子方式，而本實驗所採用的固態電解質為弱酸性(2mM KHCO_3 + 0.06mM PVA)。所以此挾出離子是以 H^+ 的機制為主較為恰當。其反應方程式如下
→在酸性環境下：



在這裡我們主要是利用其中一個氧化銱來當作參考電極；另一個氧化銱來當作感測電極，所以在量測兩微電極間的電位差($\Delta \Pi$)來對二氧化碳對數值做圖，會發現兩者有正比的關係式存在。我們可由此關係式來求得二氧化碳氣體濃度。再者，我們可從本實驗室已畢業的學長盧兆晴的氧化銱電位式二氧化碳感測元件的論文中所推導的理論式中摘錄其中來做解釋。

根據所推論的結果我們可以得到以下關係式

$$d\Delta \Pi / d\text{pH} = d\Delta \Pi / d\log[\text{H}^+] = d\Delta \Pi / d\ln[k[\text{H}^+]] = RT/F$$

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

$T = 298 \text{ K}$

$F = 96493 \text{ Coulomb}$

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

而由 Serveringhaus 所定義出來的感測度

$$S(\text{sensitivity}) = \Delta \text{pH} / \Delta \log \text{pCO}_2$$

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

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

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

所以可以推得

$$d\Delta\Pi/dpH = d\Delta\Pi/d\log p\text{CO}_2 = \beta d\Delta\Pi/d\log[\%]$$

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

2.4 濺鍍五氧化二鉭薄膜對感測元件的影響性

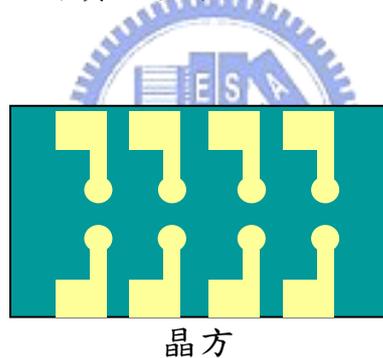
氧化鉍是一種可以讓離子與電子同時通過的薄膜氧化物，即是所謂的等價氧化物。本實驗正是利用這種雙載子注入特性來完成感測二氧化碳的實驗。已經知道 H^+ 會影響氧化鉍的電位變化，所以當二氧化碳進入感測元件時會先通過固態電解質薄膜，並經過一系列酸化反應後，氫離子成功的被挾入到氧化鉍薄膜層與固態電解質間的介面處。然後藉由氫離子濃度變化進而影響過渡金屬氧化物氧化鉍表面費米能階在能帶中的位置，因此我們可以量測到氧化鉍電位的變化。但是氧化鉍這種具有可以讓離子與電子同時通過的特性卻會對氧氣產生反應。當氧氣接觸到氧化鉍薄膜時會發生電子得失現象，即是所謂的氧化還原反應。這樣的反應機制對於我們所希望能準確的偵測二氧化碳氣體的想法相悖。因此我們考慮使用一種單向性的薄膜——五氧化二鉭。五氧化二鉭是一種絕緣體，只有離子可以通過。所以在氧化鉍薄膜上面再濺鍍一層五氧化二鉭，當氧氣進入感測元件時會通過固態電解質層而到達五氧化二鉭薄膜層，此時氧氣並不會與五氧化二鉭有電子得失現象。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。我們可由圖 Figure 2.2 圖解說明來看，更可以了解其反應機制。

第三章 實驗步驟

3.1 實驗材料

3.1.1 矽基板的選擇(Substrate Of Choice)

此基板乃(1, 0, 0) \pm 0.5deg 晶向，是由昇美達公司所提供代理的 4 吋 n-type/摻雜磷做成的矽晶片，Resistivity 是 1~20 Ohm. cm，厚度是 525 \pm 25microns，光罩設計是由林志強學長利用 L-edit 軟體設計，單一微電極長 1400um、寬 600um、前端圓頭部份直徑 400um，兩相鄰電極間距 400um，以上下兩個相對應的單一微電極為一對，共有四對微電極，組成一個切割晶片的最小單位—晶方，如圖，大小約為 4.5 mm * 3 mm，此光罩橫向有 15 個晶方，縱向有 22 個晶方，共有 330 個晶方，以此光罩設計交由國家奈米元件實驗室(National Nano Device Laboratories)製作成一玻璃光罩。



晶方

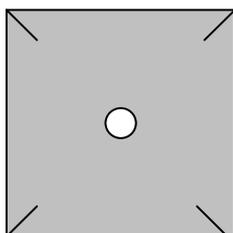
3.1.2 靶材

本實驗鍍膜所使用的的靶材是由 PURE TECH 公司所生產。铱(Ir)純度為 99.95%，直徑 1 英吋，厚度 2 英吋，密度 21.8 g/cc，與相同大小的銅背板壓製而成。五氧化二鉭 (Ta_2O_5)，純度 99.99%，直徑 2 inch，厚度 1/8 inches，密度 6.91g/cc。

3.1.3 氧化鉱與五氧化二鉭濺鍍光罩的製作方式

- 1) 將一厚不銹鋼片(約 1 mm 厚)先以丙酮、DI Water 清洗乾淨。

- 2) 再將不銹鋼片裁剪成 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的方形(如圖 Figure 3.1b)，並以針尖在中央刺一個孔洞(氧化銦光罩孔徑 0.4mm)以及(五氧化二鉍孔徑 0.5mm)，且將孔洞周圍不齊的不銹鋼鏟平，以此製作出所需要的圓形孔洞，即完成氧化銦與五氧化二鉍的濺鍍模罩。



氧化銦濺鍍光罩(mask)

3.1.4 微電極晶片的製作

整個晶片的製程是由本實驗室設計，交由交通大學半導體中心代工製成。晶片首先放在溫度 $75\sim 85^\circ\text{C}$ 的 H_2SO_4 和 H_2O_2 (3:1) 混合液中煮 20 分鐘，然後以 DI Water 沖洗 5 分鐘，接著放入氧化/擴散系統(高溫爐)中，以濕氧方式長氧化矽(SiO_2) 2000Å ，再放入低壓化學氣相沉積系統(LPCVD)中，長氮化矽(Si_3N_4) 4000Å ，藉此使基材矽晶片跟鍍在其上的白金微電極達到絕緣效果，以防止元件漏電流發生。接下來做剝落製程(Lift-Off)，在晶片上面塗佈光阻，由罩幕對準系統(Aligner)做光罩對準，曝光顯影出我們所需要的微電極陣列圖形，以雙電子槍(Dual E-GUN)鍍 Cr 50Å 及白金(Pt) 1200Å ，因為白金薄膜跟氮化矽無法緊密結合，因此在中間先鍍一層鉻來增強附著力，最後洗去光阻，即完成陣列型白金微電極，如圖 Figure 3.1a，整個電極結構由下而上是，矽/氧化矽/氮化矽/鉻/白金。

3.1.5 固態電解質的製備步驟

用電子天平秤 1.6 克的聚乙烯醇(Poly vinyl alcohol)，PVA，平均分子量 133.0 (g/mole) 粉末放入 200ml 的 DI Water 中，加熱 80°C ，並攪拌製完全溶解，使其成為無色透明液體，並靜置於室溫中，讓溶液維持常溫。PVA 溶液凝固後為無色的纖維質，且纖維質會殘留水分。再秤 0.0020 克的碳酸氫鉀(KHCO_3)溶於 10ml 的聚乙烯醇溶液中攪拌至完全溶解。如此可得，濃度為 0.06mM 的聚乙烯醇， 2mM 的碳酸氫鉀溶液，即

完成固態電解質的製備。

3.1.6 其他材料

- (a) 8-pin 的 IC 腳座，為一般矩形腳座，選擇 8-pin 腳做是可以與微電極晶片可有足夠的腳對應。
- (b) 所使用的封裝膠為南寶樹脂 906 epoxy AB 膠 與 CONAP 的 K-22 epoxy AB 膠

3.2 感測元件製作

3.2.1 微電極晶片的清洗步驟

- 1) 先以鑽石刀切割晶圓成 $4.5\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的晶方，如圖 Figure 3.1a。
- 2) 將切割好的微電極晶片靜置於培養皿中，並以 DI Water 滴入培養皿，直到整個液面覆蓋住晶片表面，然後將其放入超音波震盪清潔器(Ultra-Sonic cleaner)，震盪約 20 分鐘左右，再從清潔器中取出培養皿，並以氮氣槍吹去晶片表面上的水分，這樣就完成第一步驟清洗過程。
- 3) 將上述以 DI Water 清洗完成的晶片置入培養皿中，並以 (30% H_2O_2): (95% H_2SO_4) = 1 : 4 的比例滴在晶片表面上面。仍然置入超音波震盪清潔器中，震盪約 10 分鐘後取出，以 DI Water 清洗晶片表面，使用氮氣槍吹去晶片表面上的水分，並靜置於培養皿中，即完成清洗感測晶片的步驟，接著放入 80° 烤箱中，烤乾水分備用。

3.2.2 剝落製程(Lift-off)

<1> 曝光顯影

- 1) 將清潔好的微電極晶片放置到黃光室準備開始塗佈正光阻，我們以細針均勻塗佈正光阻在晶面上，並置於 90°C 的烤箱中軟烤 15 分鐘。

- 2) 將軟烤過後的微電極放在顯微鏡下準備曝光階段，以所製的不銹鋼圓孔光罩對準要濺鍍的氧化銱的一個微電極，可以在四對微電極中任選兩個相鄰的微電極進行接觸式曝光，將對準好的微電極放置於 100 瓦功率波長的紫外燈下曝光五分鐘。
- 3) 將經過曝光過程的晶方放入顯影液中，將所要的圖樣顯影出來。顯影數秒後，將晶方取出並以 DI Water 沖洗晶面，接著以氮氣槍來吹乾晶片含有的水份，然後放進烤箱開始硬烤 20 分鐘。

<2> 氧化銱濺鍍 (SIROF, Sputtered Iridium Oxide Film)

- 1) 將硬烤完成的晶方自烤箱中取出，先把氧化銱濺鍍腔破真空，接著放入氧化銱濺鍍腔內，在腔內中靶材距離基板是 4 公分。此時讓真空幫浦抽氣，再來將基板加熱至 85°C，目的是為了在濺鍍時能讓氧化銱薄膜可以更緊密的覆著在白金微電極上。接著開始純化過程，直到幫浦抽氣至 2~3 mTorr，關閉幫浦的閥門停止抽氣，並放入氬氣進入濺鍍腔內，直到壓力大於 10 Torr 為止，此時關閉氬氣，並打開幫浦閥門繼續抽氣，反覆抽放氣動作三次以降低濺鍍腔內的水氣，並純化氬氣。
- 2) 調整微氣體流量計，控制氬氣與氧氣的流量，使兩氣體的流量比維持在 30 mTorr : 30 mTorr。
- 3) 打開冷卻水(水溫設定在 18°C)，將 RF 產生器的濺鍍功率調至 49W，RF 的反射功率都由自動匹配系統保持於 0 瓦，開始濺鍍，濺鍍時間為 1 小時 30 分。
- 4) 將濺鍍完成的晶方放進裝有丙酮的燒杯中，以超音波清潔器震盪 3 分鐘，再將丙酮換新後在震盪個 3 分鐘，接著以 DI Water 來清洗晶方，之後用氮氣槍吹乾晶方所含的水份，放入 80°C 烤箱烤乾。即完成氧化銱濺鍍程序。薄膜厚度約為 100 nm。
- 5) 整個剝落製程流程圖可見圖 Figure 3.4

<3> 濺鍍五氧化二鉬

- 1) 在濺鍍好的氧化銦晶方上塗佈正光阻，經 80°C 軟烤 15 分鐘後以直徑 0.5mm 的不銹鋼圓孔光罩曝光，選擇曝光的微電極是跟濺鍍氧化銦同一對的微電極，再經由顯影過程得到所要的圓形圖樣，放進烤箱 120°C 硬烤 20 分鐘，即可放入五氧化二鉍的濺鍍腔中。開啟加熱器至 30°C，真空幫浦抽氣至 2~3 mTorr，關閉幫浦的閥門停止抽氣，並放入氫氣進入濺鍍腔內，直到壓力大於 10 Torr 為止，此時關閉氫氣，並打開幫浦閥門繼續抽氣，反覆抽放氣動作三次以降低濺鍍腔內的水氣，並純化氫氣。調整氣體流量計，控制氫氣跟氧氣的流量，使兩個氣體的流量比維持在 40 mTorr : 30 mTorr。
- 2) 打開冷卻水(水溫設定為 18°C)，將 RF 產生器的濺鍍功率調至 110W 開始濺鍍，濺鍍時間為一小時。將濺鍍完成的晶方放進裝有丙酮的燒杯中，以超音波清潔器震盪 3 分鐘，再將丙酮換新後在震盪個 3 分鐘，接著以 DI Water 來清洗晶方，之後用氮氣槍吹乾晶方所含的水分，放入 80°C 烤箱烤乾。即完成五氧化二鉍的濺鍍程序，薄膜厚度約為 20 nm。

<4> 晶方固定



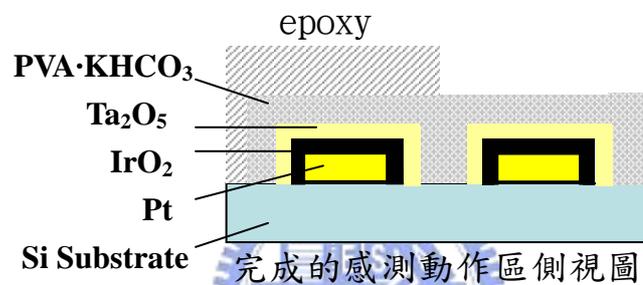
將先製作好含有氧化銦跟五氧化二鉍雙層重疊薄膜的晶方以 epoxy 平穩固定放置在八腳基座上，並於立體顯微鏡下以針尖校正晶方的水平。接著將晶方四周覆蓋在 epoxy 下，避免晶方周圍的斷面上的雜質會造成可導電通道。由於被 epoxy 完全覆蓋下，才不至於會被後來跨過晶方與 epoxy 之間、連結微電極埠與八腳基座的銀線間造成漏電路徑。

<5> 銀膠接線

將 Ag - epoxy (藤倉化成, FA-705A)，自 5°C 冰箱中取出並放置在室溫中靜待 20 分鐘後，在立體顯微鏡下以針尖將 Ag - epoxy 連結白金微電極連接埠與八腳基座的腳頭，連結好後，置於 120°C 烤箱中，兩小時，使銀膠連結。

<6> 固態電解質塗佈

將製備好的固態聚合物電解質(PVA, KHCO_3)的水溶液中包含 0.06 mM 的 poly(vinyl alcohol) 與 2 mM 的 KHCO_3 ，在立體顯微鏡下，以精密探針在鍍有氧化銦跟五氧化二鉭的微電極上塗佈固態電解質水溶液，使得”感測”電極上以及”參考”電極上都覆蓋一層薄薄的固態電解質薄膜，接下來將兩邊電解質互相連線，從”參考”電極的電解質上沾少量電解質劃一條直線到感測電極的電解質上，形成相連的電解質通道，此時將具有黏性的電解質水溶液薄膜微電極靜置在室溫中，24 小時自然蔭乾。最後再以精密探針沾 epoxy 點在參考微電極 $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{PVA}\cdot\text{KHCO}_3$ 重疊結構上。也是靜置於室溫中 24 小時蔭乾，待 epoxy 凝固。



<7> 元件封裝

取一 O-ring 放置在晶方上方並以 epoxy 緊密接著，封住所有可能的漏洞。並且圍出微感測器的動作區，讓一對 $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{PVA}\cdot\text{KHCO}_3$ 的重疊結構微電極能夠位在 O-ring 的中央處，並在室溫中靜置 24 小時蔭乾。接下來，以鑽石刀切割一正方形的玻璃片，並以針尖在未完成元件的 O-ring 表面上沾一層 epoxy 再以方正的玻璃片蓋在 O-ring 上，使得玻璃片與 O-ring 緊密接合。靜置在室溫下 24 小時蔭乾，待 epoxy 凝固。即完成元件封裝過程。整個封裝元件流程可見圖 Figure 3.5。



3.3 二氧化碳感測實驗

3.3.1 小流量的二氧化碳感測實驗（含有氧化鋇薄膜電極）

- (a) 本實驗氧化鋇微感測元件的二氧化碳調變電位差特性是使用一台 KEITHLEY 617，以電壓計的工作方式用簡單的二端子結構來量測兩微電極間的電位差。另外，隨時間改變的電位差信號輸出是由一台 KIPP & ZONEN 的 Chat Recorder 來即時追蹤及紀錄。由圖形紀錄器繪製出電位差對時間的紀錄圖。
- (b) 至於氣體的輸送是經由注射針頭穿刺微感測元件的 O-ring 而進出微感測元件，並由控制進出二氧化碳的濃度來改變其電位差。二氧化碳百分比濃度是由一組氮氣與二氧化碳流經流量控制器 (Rotameter) 依照比例來分配。其中氮氣是經過含有 H₂O 的氣泡產生器 (Bubbler)，而成為含有 H₂O 的氮氣，兩者以混合氣體導管 (Mixing tube) 連結匯流，共同自注射針頭噴向感測器的動作區域，而進行感測。
- (c) 為了要讓集氣瓶可以得到純的二氧化碳氣體，因此所有管線裡面必須只含有二氧化碳氣體。故先將二氧化碳鋼瓶閥門打開讓二氧化碳氣體可以充滿整個系統，並經由含有矽油的氣泡產生器將氣體導出，整個過程經 15 分鐘後關閉閥門。接著打開抽氣幫浦開始對集氣瓶抽真空，再經過 15 分鐘後關閉抽氣幫浦，並微調二氧化碳鋼瓶的閥門讓純二氧化碳氣體可以徐徐噴入集氣瓶中，此時集氣瓶與鋼瓶的壓力一致，此充氣程序維持 15 分鐘後，即完成收集二氧化碳氣體。接著使用氣體專用注射針筒吸取在集氣瓶裡面的二氧化碳後備用。
- (d) 在實驗過程中二氧化碳濃度必須要獲得穩定的控制；氮氣的流量也要以流量計校正過。注射二氧化碳的速率可藉由 Syringe pump 改變裡面步進馬達的轉速，這樣就可以穩定控制二氧化碳在氮氣裡面的濃度。並讓大流量含水氣的氮氣當做小流量二氧化碳的運輸氣體 (Carrier gas)。

(e) 整個實驗裝置圖可見圖 Figure 3.6

3.3.2 檢測五氧化二鉍是否可以有效的擋住氧氣的感測實驗（含有氧化銦薄膜電極跟五氧化二鉍薄膜電極）

- (i) 注射含有 0.5ml CO₂ 氣體
- (ii) 注射含有 0.5ml CO₂ 氣體 + 0.5ml O₂ 氧氣
- (iii) 注射含有 0.5ml CO₂ 氣體 + 0.5ml H₂ 氫氣

(a) 本實驗氧化銦微感測元件的二氧化碳調變電位差特性是使用一台 KEITHLEY 617，以電壓計的工作方式用簡單的二端子結構來量測兩微電極間的電位差。另外，隨時間改變的電位差信號輸出是由一台 KIPP & ZONEN 的 Chat Recorder 來即時追蹤及紀錄。由圖形紀錄器繪製出電位差對時間的紀錄圖。

(b) 至於氣體的注射方式，此次實驗的注射方式是以手動方式將針筒快速注射進去感測元件的動作區域，其中 CO₂ / N₂ in excess = 1%，所以此注射方式並不會造成對實驗數據有影響。

(c) 對水氣的反應實驗

實驗裝置與上述(a)相同結構，所不一樣的地方是我們將流經含水的氣泡產生器關掉，讓二氧化碳感測元件處於無水狀態，重複做(i)(ii)(iii)注射步驟，藉此觀察在無水狀態下時二氧化感測器會有什麼動作反應。

(d) 注射實驗裝置圖如圖 Figure 3.7

3.4 濺鍍系統簡介

(a) 濺鍍系統

本系統為交流式濺鍍系統，濺鍍過程通入氧氣與氫氣。為了避免氧氣還沒反應時就直接被真空幫浦抽出，所以本系統利用一個圓環型的玻璃管將氧氣引入濺鍍腔的上方，使得游離的氧分子存在於

真空濺鍍腔內的機率增大。濺鍍系統如圖 Figure 3.2，其中真空腔體為一玻璃中空圓柱環，而整個濺鍍腔體是石英玻璃中空圓柱與不銹鋼罩所構成。加熱基板則位於真空腔體的中央位置。濺鍍槍為 Reactive Magnetron RF System，作用在藉由所產生出來的電磁場而能將游離態的氧氣與氬氣侷限在基板和靶材的中間，此時在適當的電磁場作用下，在靶材附近就會有電漿形成。本系統是由 RF Generator 所產生，最大輸出功率為 550 瓦、工作頻率 13.56Mhz，靶材距離基板 5 公分，並且藉由匹配系統使得 RF 的反射功率維持 0 瓦。濺鍍靶材：銥 (Ir) 金屬，純度 99.95%，直徑 1 inch，厚度 1/8 inches；五氧化二鉭 (Ta_2O_5)，純度 99.99%，直徑 2 inch，厚度 1/8 inches，密度 6.91g/cc。



第四章 結果與討論

4.1 小流量二氧化碳注射實驗

4.1.1 實驗結果與注意事項

由圖中 Figure 3.6 可以得知，本實驗是以步進馬達來推動針筒前進，讓小流量的二氧化碳可以依照所想要的速度來控制，進去感測元件的二氧化碳氣體濃度可得以操縱。在做二氧化碳注射實驗時，想要知道本元件能否對二氧化碳有感測能力，因此在一段時間內我們改變注射二氧化碳的濃度來看看可以發現到什麼。果不期然，我們由二氧化碳濃度對時間做步階圖可以發現到本二氧化碳感測器的確可以對二氧化碳有反應，並且能即時反應到二氧化碳的改變。其中對於穩態電位轉換到新穩態電位的時間只需幾秒鐘。再者，由於本元件感測面積小因此周圍環境的改變都會容易影響到感測元件的信號；由此可以證明本元件具有高靈敏度且迅速。

為了得到較佳的信號在做此實驗時我們會把電壓計、記錄器以及微感測器的量測線路加以固定，並且讓感測元件良好的實驗環境下進行量測。在開始做此實驗時有幾點是要先注意到。首先是 carrier gas 氮氣必須要先以 Humonics 數位流量計來校正過，並將氮氣的固定流速記錄下來。其次是，因為在製作二氧化碳微感測器封裝過程的時候會有少量的空氣存在於感測元件小腔室裡，所以需要“啟動”程序，所謂啟動程序是指在實驗開始前要先通固定流速的含水的氮氣進入微感測器中，另一方面將小腔室裡面的空氣排出元件外。如此過程，經過一段時間儲存讓小腔室裡面都充滿含水的氮氣，此時固態電解質也因水氣的進入而達到一個平衡的狀態。還有一項值得注意的地方，那就是起始基準電位飄移現象(baseline drift)，由於本感測元件可以有良好的可逆性，因此在量測階梯電位對時間圖時可以發現到在平衡態時電位不會保持在水平位置而是有向上偏移的現象。通常都發生在量測的初期階段，所以在開始量測前只對感測的動作區持續通以含水的氮氣，此時兩微電極間的電位差會以指數型態開始下降，當達到一個新的平衡基準點時再開始對元件進行二氧化碳感測，即可避免此問題發生。此基準電位飄移的原因與內外環境有關，可能的原因有兩點：第一是固態電解質裡面一開始時含有的二氧化碳氣體被含水的氮氣所排出，使得固態電解質

中的 pH 值升高。第二是溶在固態電解質的氧氣被排出元件外，這樣的情況也會造成固態電解質內的 pH 值改變而有升高的現象。這兩點都會影響到微感測元件的量測，使得圖形有起始基準電位飄移現象產生。

4.2 小流量二氧化碳濃度感測實驗數據分析

圖中 Figure 4.1 所示是對不同濃度的小流量二氧化碳對感測元件持續注射所做的實驗數據圖，二氧化碳濃度是以針筒幫浦來推動注射針筒，由 200p. p. m 到 11700p. p. m(濃度是從 1% ~ 56%)依序增加，在每次增加一濃度的二氧化碳後都必須等待二氧化碳濃度趨於平衡不久後才可以再次調整二氧化碳濃度流量。等到濃度持續注射到 56%時，我們再將二氧化碳濃度依序降低，如此步驟便可得到濃度對電位差的響應圖形。再者，我們由圖形結果可以看出訊號仍有些小雜訊，這是由於在注射二氧化碳氣體時針筒幫浦所造成的，因而形成週期性的小峰值訊號。當我們對我們所到的圖形做來做分析，將不同的二氧化碳濃度取 log 對電位差作圖。可以得到圖 Figure 4.3，可將之近似為直線，並且符合原理中所推論的公式。我們把圖形斜率求出當二氧化碳上升時，上升斜率為 33.46 mv/dec，由理論公式中可以算出 $d\Delta\Pi / dpH = \beta d\Delta\Pi / d\log [\%]$ ，因此 $\beta_{inc} = 1.76$ ，並由理論推得知，當 β 值越接近於 1 時，表示感測器暴露在二氧化碳中，PVA 的酸鹼度改變量越大。換句話說，感測器的靈敏度也越高。但是由本實驗所做出的感測器之所以會有 β 的偏離項主要有以下幾點。第一點，就是氧化銦在濺鍍時候不完全，因此在氧化銦薄膜表面不一定會對酸鹼值產生完全作用。第二點， $KHCO_3$ 並非均勻分布在 PVA 中，所以可能會造成電解質薄膜部分 $KHCO_3$ 濃度過高，因此在感測時氫離子不容易對溶入電解質薄膜的二氧化碳感應。第三點，當二氧化碳氣體進入感測器的小腔室內時，溶入固態電解質的二氧化碳濃度小於小腔室內的二氧化碳氣體濃度。綜合以上幾點都會造成感測器對理論值上的誤差，但是對於鑑別感測器的靈敏度則是一個重大的指標。其中有一點我們可以發現到此實驗數據比液態 Severinghaus 的二氧化碳感測器所預期的靈敏度來的少。這是因為與離子所處的環境有關。在固態電解質中的 H^+ 活性數目-密度函數可以確定被減小，所以二氧化碳可以引發的電解質 pH 改變量有限。

其次，若是我們將氧化銦薄膜面積擴大後，仍然對此大面積的氧化銦二氧化碳感測元件做電性量測，作出階梯電位差圖形，如圖 Figure 4.2。從圖中我們可以發現到訊號變的比較清楚且雜訊量變小。對於這

現象相當合理，因為氧化鋇的表面積與體積的比值較大，可在小範圍內與 $\text{PVA} \cdot \text{KHCO}_3$ 擁有較大的接觸面積，造成氧化鋇表面較大面積的電位變化，因此可增加訊號強度。又氧化鋇顆粒呈不規則形狀也會使離子移出、注入薄膜的擴散速率增快，進而使元件反應速度變快。再者，由圖 Figure 4.4 中可以發現到整個圖形也可以近似唯一條直線。我們把圖形斜率求出當二氧化碳上升時，上升斜率為 28.15 mV/dec ， $\beta_{\text{inc}} = 2.1$ 。由此可見，當氧化鋇面積擴大時雖然可以得到較佳的訊號，但是卻會失去了元件的靈敏度。因此我們可以歸納一下感測元件設計準則，濺鍍較大面積的氧化鋇薄膜可以得到強訊號、反應速度較快的元件，而選擇濺鍍小面積的氧化鋇薄膜，雖然訊號沒那麼強但是卻可以做出靈敏度佳的感測元件。

4.3 小流量二氧化碳快速注射實驗

在之前本實驗室所做出的氧化鋇感測元件實驗中，在 100% 的含水氮氣氣流下做快速二氧化碳的注射，對小流量二氧化碳 0.1ml 的注射會有強烈的感測反應，而此元件的特性就是在短時間內可以立即感應二氧化碳的存在所需的時間只要 0.8sec，並且以指數衰減的方式回復到平衡狀態，因此在元件的特性上面就有類似電子元件的 0 與 1 的電性開關，並可以運用在消防警報器以及氣體閥門感測控制。所以本實驗中所不同的是在氧化鋇薄膜上面再濺鍍上一層五氧化二鉍薄膜期待能對氧氣的干擾有所抵抗能力。由圖 Figure 4.5 中所示，在濺鍍一層五氧化二鉍薄膜後對於氧化鋇的二氧化碳感測能力方面並沒有影響，上升時間與消滅時間仍然相差約百倍。

圖 Figure 4.5 是對小流量快速注射二氧化碳的快速反應實驗圖，我們可以清楚看見元件有即時訊號的良好特性。若是適當控制注入的二氧化碳濃度，訊號的反應以及回覆速率都可以增快。

再者，我們可以將不同體積注射的二氧化碳響應圖，如圖 Figure 4.6，求得曲線與下標準電位基線的面積來做二氧化碳濃度對面積響應圖形。如圖 Figure 4.7，

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Phi_i(t) dt = \Delta \Pi_i / a = (\chi RT / aQ) * \ln[k[H^+]]$$

- 其中 $\Delta \Pi_i$: 表示在二氧化碳下的穩定電位差。
 $\Phi_i(t)$: 表示曲線下與標準電位基線間的面積值。
 Q : 表示電量。
 a : 表示莫耳係數。

可以發現圖形近似一條直線，與理論公式相符合，斜率為 2788 mV*sec/dec。所以我們也能知道曲線下與標準電位基線間的所圍面積正比氫離子濃度對數也正比待測氣體中二氧化碳濃度的對數值。

4.4 氧氣對元件干擾實驗

- (a) 圖 Figure 4.8 是氧化銦感測元件對氧氣的反應圖，我們可以發現到在注射純氧氣進去元件時也會有電位差的變化。雖然相對於二氧化碳的感測沒那麼大的響應，但是已經影響到對二氧化碳的感測。可能影響的原因來自於當氧氣溶於 PVA 時，此時氧氣在 PVA 中的移動能力大於碳酸跟離子的移動能力，所以改變了感測區的微電極內 PVA 的酸鹼度，進而改變了氧化銦的電位，之後又會影響到標準電極的電位。所以會對感測器發生電性上的變化。其化學反應式如下所示



由此可知，單單只濺鍍一層氧化銦薄膜對於氣體的選擇性方面不佳，雖然對氧氣的感測只是些微的影響但是卻是此感測器一大缺憾。所以本實驗為了解決這個問題就在氧化銦薄膜上再濺鍍一層五氧化二鉭薄膜，由圖 Figure 4.9 中可以看到當我們在 100% 的含水氣氣流下，快速注射 0.1ml 的氧氣所產生的反應幾乎沒有。因此我們可以確定五氧化二鉭薄膜的確有助於防止氧氣的干擾。

- (b) 為了更加確定氧氣對此結構是否能更有效對抗氧氣干擾，我們將對不同氣體來對感測器做以下注射實驗。
- (i) 注射含有 0.05ml CO_2 氣體
 - (ii) 注射含有 0.05ml CO_2 氣體 + 0.05ml O_2 氧氣

(iii) 注射含有 0.05ml CO₂ 氣體 + 0.05ml H₂ 氫氣

我們可以由圖 Figure 4.10 中看出被(i)(ii)(iii)三種不同組合的氣體注射後，所得到峰值電位差都相同，因此我們可以推論在氧化銦薄膜上面再多濺鍍一層五氧化二鉍薄膜的確對抵抗氧氣的干擾有顯著效果。所以在此感測器裡面注射氧氣或氫氣都不會對感測器的峰值電壓差有所改變。

4.5 無通水氣時對元件感測性質的影響實驗

圖 Figure 4.11 是無水狀態下的對感測器對氣體感測響應圖，從圖中我們可以看到在無水狀態下的感測器不僅對二氧化碳反應的即時性差，而且大大拉長反應平衡的時間。但是對於氧氣與氫氣仍無反應，這也顯示多鍍上一層五氧化二鉍來當作阻擋層，即使在無水狀態下也不會造成它對二氧化碳發生感測上的影響。我們可由反應式來發現此無水狀態對固態電解質是不利的。無水反應式如下所示



所以對於此固態型二氧化碳感測器最重要的機制就是要水來參與反應。若是無水加入反應，此感測器根本是不可能動作的。但是為了得到無水狀態時感測器會發生怎樣變化，所以我們是採用先通含水氫氣進去感測元件的動作區讓固態電解質薄膜能殘留部分水份，之後再關掉含水的氣泡產生器，以此來完成此實驗步驟。

第五章 結論

在本實驗中我們成功的利用半導體技術來完成微型結構的二氧化碳感測元件，並且巧妙運用到電化學的原理。而在元件的微型上所使用矽晶片因為尺寸微小，有助於提升電訊號以及反應速率。再者，對於我們在選擇微電極上也是經過謹慎考量，選擇氧化銱來當做我們的微電極。主要原因是氧化銱在電位上具有穩定性跟重複性。在本實驗室所製作的二氧化碳感測器尚未問世前，在製作方法上不外乎是物理式感測器與化學式感測器兩種，但是在製作化學式感測器上就會遭遇到如何將電解質封在小體積的微電極上的困擾。因此發展出固態微電極材料就是本實驗室所要致力於的目標。由許多論文中可以發現到氧化銱這種材料，是屬於貴金屬氧化物，不但具有抗腐蝕性的能力並且氧化銱在電位上會與氫離子濃度有相當程度的關聯性。我們可由 Nernst 方程式得到氧化銱電位與 pH 值是成一直線的線性關係。在另一方面，也可以根據此方程式得知只要在適當條件下氫離子濃度不變時氧化銱就會具有穩定的電位。在薄膜的附著能力上，氧化銱薄膜更具有極佳性質，不但對白金電極的附著能力強而且還能顯現它良好的氧化還原特質。

在本實驗室中也製作過類似的二氧化碳感測元件，其中所選用的微電極材料是氧化鎢(WO_3)，其感測機制也是利用當二氧化碳進入固態電解質時，固態電解質會與二氧化碳作用而變為弱酸性，這使得固態電解質中的氫離子濃度大增，藉此產生電化學反應而產生 H_xWO_3 ，藉由量測 H_xWO_3 與 WO_3 之間的導電度我們就可以測知環境中二氧化碳含量。但是這種所製作的二氧化碳感測器卻有個缺點就是低的響應特性；相反的，若是以氧化銱來當薄膜電極時就能大大的改善此缺點，並且能在 PH2 - PH12 範圍之間快速反應。這種高 H^+ 交互作用的可逆氧化還原反應速率就是氧化銱薄膜電極的特色。

雖然以氧化銱薄膜電極來製作的二氧化碳感測器具有諸多優點但是卻對氧氣會產生反應，因此本論文實驗正是針對這點加以改進。改良的方法就是在氧化銱薄膜電極上面再濺鍍一層非晶態的五氧化銱薄膜。這樣構成的感測元件就變成雙層薄膜重疊結構。由實驗數據可得知，在氧化銱薄膜電極上面多濺鍍一層非晶態的五氧化銱薄膜的確會有氣體選擇性。只讓二氧化碳氣體通過，而不讓氧氣通過這樣的現象發生。換句話說，在改進此電位式二氧化碳感測器上我們已經很

成功的把會受氧氣干擾的因素解決，這對此二氧化碳感測器有很大的助益。由於本感測器目前還處於實驗室使用階段上，因為此電位式二氧化碳感測器在感測氣體時需要有水氣通過才能發揮感測能力。對於此研究方面仍有很大發展性，像是我們可以在固態電解質裡面添加適當保濕的材料進去，讓水氣分子可以保留在固態電解質薄膜內，而不會影響到對二氧化碳感測，這樣就可以解決需要通水氣的問題。

本感測元件經過改良不僅不影響本身感測能力而且對於氧氣又能有抵抗干擾的能力。再加上本感測器又是電位式訊號，如此搭配上數位電子電路的設計便可將感測訊號即時顯現在顯示面板上，將之製成輕、薄、短、小、價格低廉的數位型電位式二氧化碳感測器。日後若運用在商業販售上，便會取代目前以紅外線為主的二氧化碳感測器，而成為新主流的二氧化碳感測器。



參 考 文 獻

- [1]. Fabrication and Characterization of IrO₂-Based Microsensors for Fast Detection of Carbon Dioxide, Jaw-Chyng LUE and Shuchi CHAO, Jpn.J.Appl.Phys. Vol.36(1997) pp.2292-2297
- [2]. A simple laboratory procedure for packaging and testing part –fabricated gas microsensors, Schao, Meas.Sci.Technol.7(1996) 731-741
- [3].Electrical Characteristics of WO₃-Based CO₂-Sensitive Solid-State Microsensor, Shuchi Chao, Jpn.J.Appl.Phys. Vol.32(1993) pp.L1346-L1348
- [4].Formation Process and Electrical Property IrO₂ Thin Films Prepared by Reactive Sputtering, Takeshi Ishikawa, Yoshio ABE*, Midori Kawamura and Katsutaka Sasaki, Jpn.J.Appl.Phys. Vol.42(2003) pp.213-216
- [5].Anodically Electrodeposited Iridium Oxide Films (AEIROF) from Alkaline Solutions for Electrochromic Display Devices, Kazusuke Yamanaka, Japanese Journal Of Applied Physics Vol.28, No.4, April, 1989, pp.632-637
- [6].The Electrochemical Behavior of Anodically Electrodeposited Iridium Oxide Films and the Reliability of Transmittance Variable Cells, Kazusuke Yamanaka, Japanese Journal Of Applied Physics, Vol.30, No.6, June, 1991, pp.1285-1289
- [7].Electrical Characteristics of CO₂-Sensitive Diode Based on WO₃ and IrO₂ for Microsensor Applications, Shuchi Schao, Jpn.J.Appl.Phys. Vol.37(1998) pp.L245-L247
- [8].The Suitability of Ta₂O₅ as Solid State Ion-Sensitive Membrane, Utis Teravaninthorn, Yuji MiYahara and Toyosaka Moriizumi, Japanese Journal Of Applied Physics Vol.26, No.12 December, 1987, pp.2116-2120
- [9].Oriented growth of Ta₂O₅ film induced by substrate bias, A.P.Huang, Sh.L.Xu.M.K.Zhu*, G.H.Li, T.Liu, B.Wang, H.Yan, Journal of Crystal Growth 255 (2003) 145-149
- [10].Micropotentiometric Sensors, Hakhyunnam, Geun Sig Cha, TimthY D. Strong, Student Member, IEEE, Jeonghan Ha, Jun Ho Sim, Robet W. Hower, Member, IEEE, Steven M. Martin, Student Member, IEEE, And Richard B. Brown, Senior Member, IEEE, Prceeding of The IEEE, Vol.91, No.6, June 2003

- [11].Studies on the electrochemical approach to ion solvation , Kosuke Izutsu , Pure & Appl.Chem , Vol.70 , No.10 pp.1873-1880 , 1998
- [12].Effect of coating thickness on the properties of IrO₂-Ta₂O₅ anodes , J. Krya Sa, J. Maixner, R. MRAÂ Z, I. ROUSÏ AR , Journal Of Applied Electrochemistry 28 (1998) 369-372
- [13].Development of Gas Sensor for Environmental Protection , Noboru Yamazoe and Norio Miura , IEEE Transactions On Components, Packaging, And Manufacturing Technology-Part A. Vol. 18, No. 2, June 1995
- [14].Gas Sensing Interface Of Solid Eletroyte Based Carbon Dioxide Sensors Attached With Metal Carbonate , Noboru Yamazoe and Norio Miura , The 8th International Conference on Solid-state Sensors and Actuators, and Eurosensors IX. Stockholm, Sweden, June 25-29, 1995
- [15].Configuration for micro pH sensor , Y.J. Kim, Y.C. Lee, B.K. Sohn, C.S. Kim and J.H. Lee , Electronics Letters 16th October 2003 Vol. 39 No. 21
- [16]. Potentiometric pCO₂ sensor using polyaniline-coated pH-sensitive electrodes , Gang Cui^a, Jin Seo Lee^a, Sang Jin Kim^a, Hakhyun Nam^a, Geun Sig Cha^{*a} and Hai Dong Kim^b , *Analyst*, 1998, 123, 1855–1859
- [17].以濺鍍氧化鈮薄膜製作微電極參考電極之研究，藍國能，指導教授:趙書琦博士，電子物理研究所，國立交通大學，中華民國87年7月
- [18].氧化鈮比較電位式固態二氧化碳感測器製作與改進研究，羅彬豪，指導教授:趙書琦博士，電子物理研究所，國立交通大學，中華民國85年6月
- [19].氧化鈮電位式固態微型二氧化碳感測元件，盧兆晴，指導教授:趙書琦博士，電子物理研究所，國立交通大學，中華民國84年6月
- [20].Chemical Sensing with Solid State Device , M .J.Madou and S.R.Morrison , (1989)510
- [21].Kazasuke Yamanaka , Jpn.J.Appl.Phys.30 , No.6(1991)1285
- [22]. Kazasuke Yamanaka , Jpn.J.Appl.Phys.28 , No.4(1989)632
- [23].Introduction to Solid State Physics , Charles Kittel , 6th ed , John Wiley & Sons(SEA) Pte.Ltd (1991)
- [24].Ph.Arquiant , A.van den Berg , B.H.van der Schoot , N,F.de Rooij , etc. Sens & Actuators B , 13-14 (1993) 340

[25].Reference Electrodes-Theory and Practice , David J.G Ives and George J.Jansz ,
Academic Press , INC (1961)

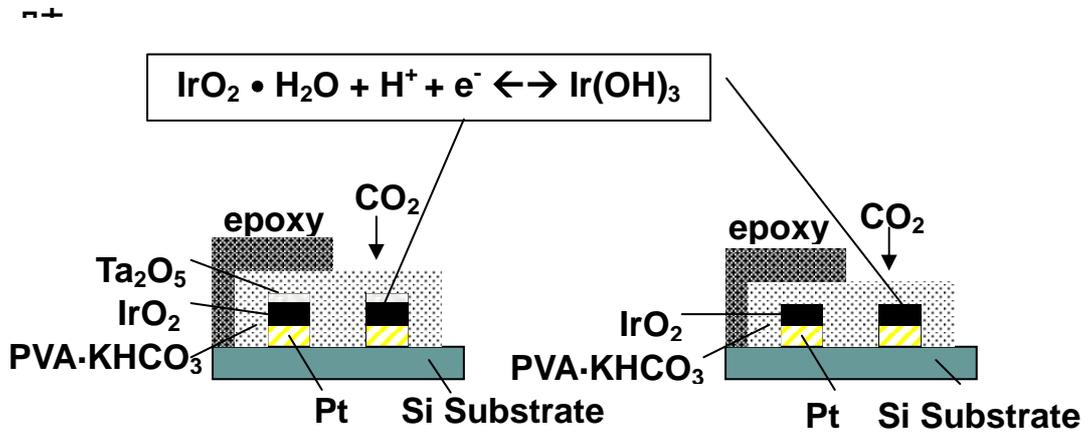
[26].VLSI 製造技術，莊達人編著，高立圖書有限公司，中華民國90年9月20日第四
版

[27].G.K.Wertheim and H.J.Guggenheim , Phys.Rev.B , 22 , No.10(1980)4680

[28].W.Olthuis , M .A .M Robben , P .Bergveld , M .Bos and W.E.Van der Linden , Sens.&
Actu .B , 2(1990) 247



* 二氧化碳注入感測元件



* 氧氣注入感測元件

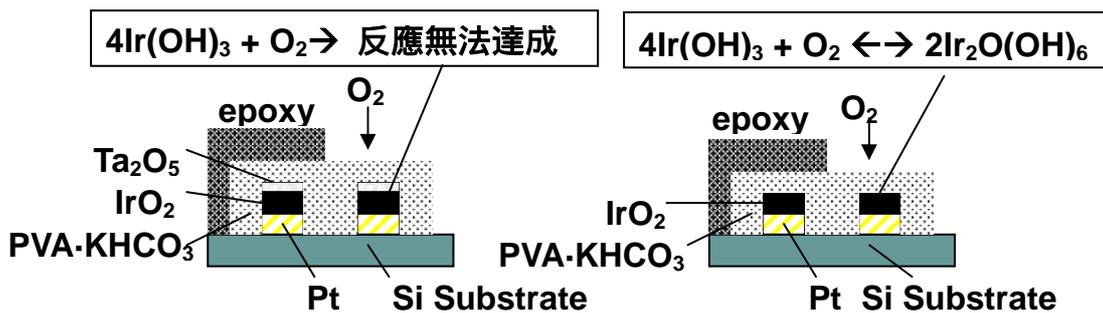
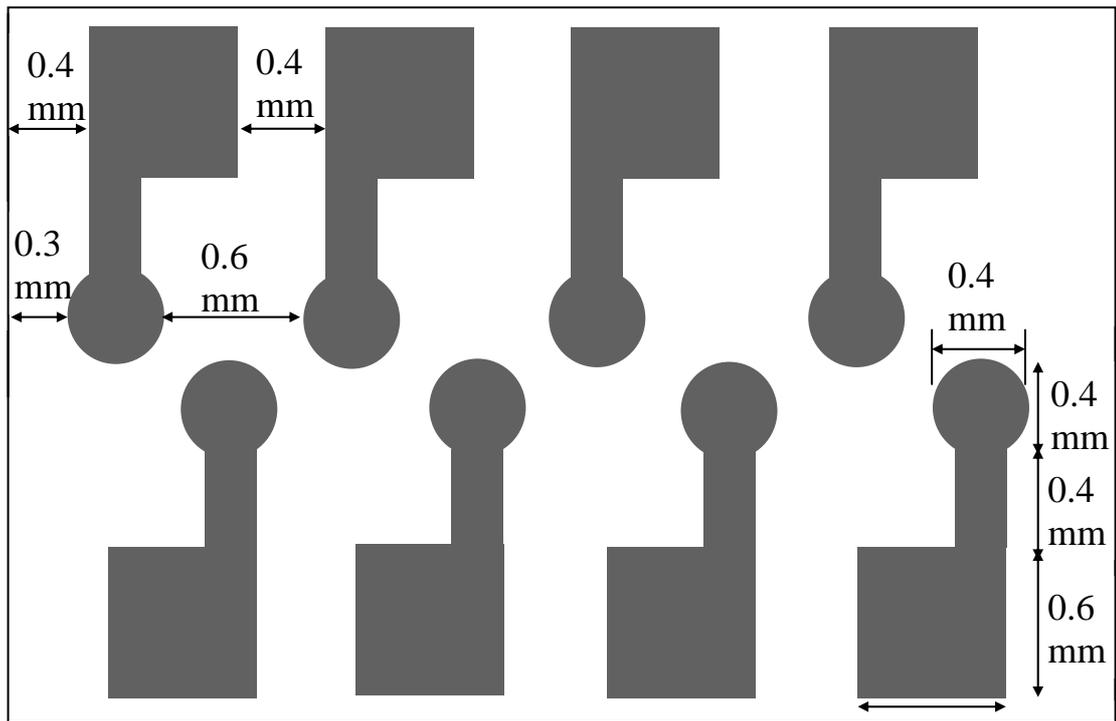
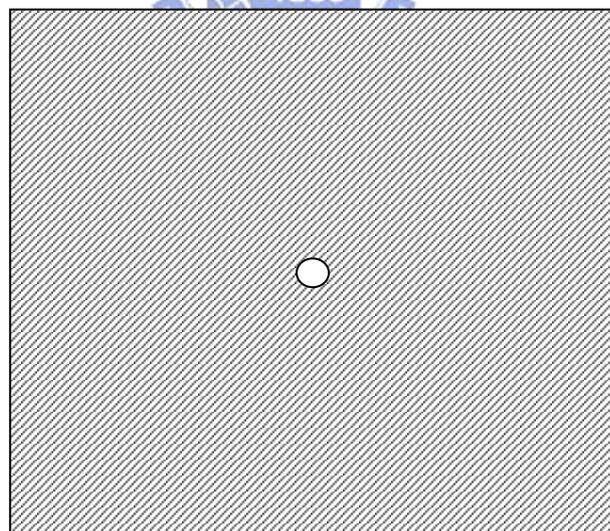


Figure 2.2 氣體感測機制說明圖



(a)



(b)

Figure 3.1 (a) microelectrode array pattern . (b) stainless mask .

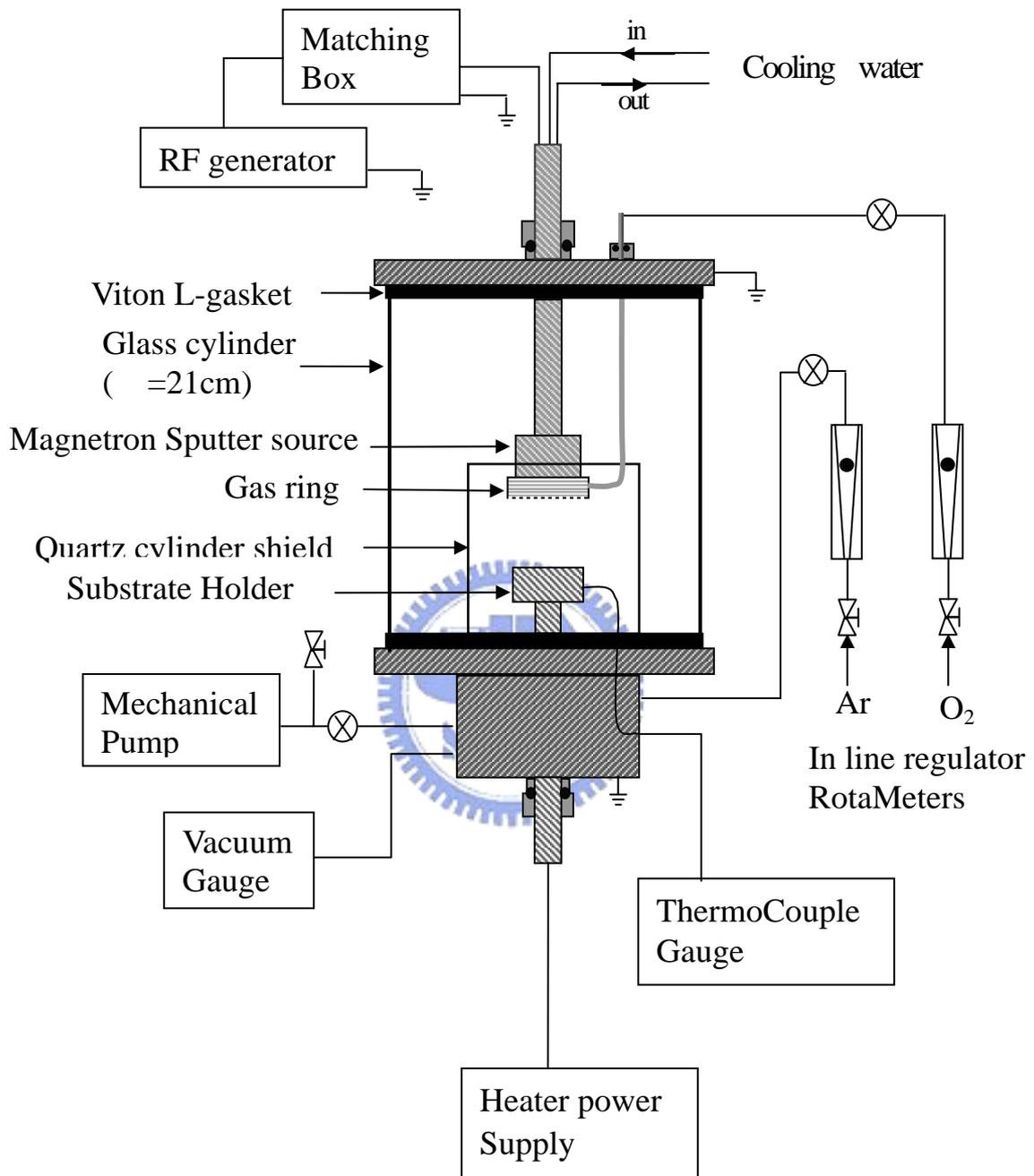


Figure 3.2 The sputtering equipment setup.

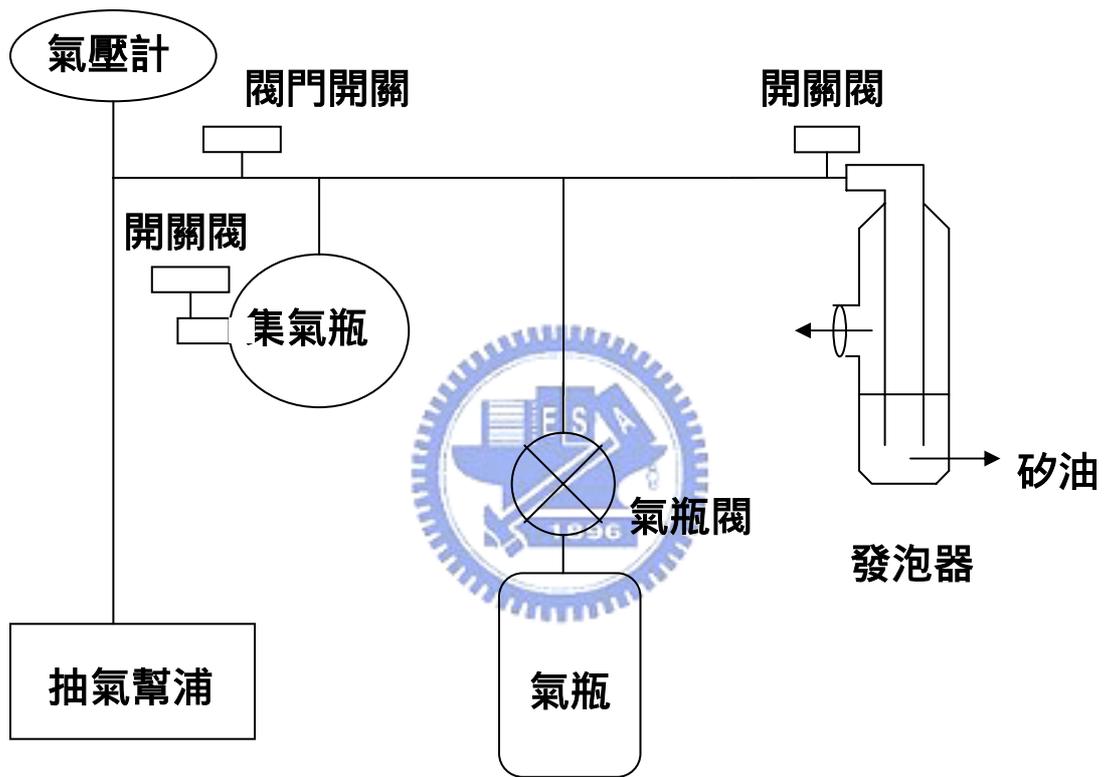


Figure 3.3 真空換氣系統裝置圖

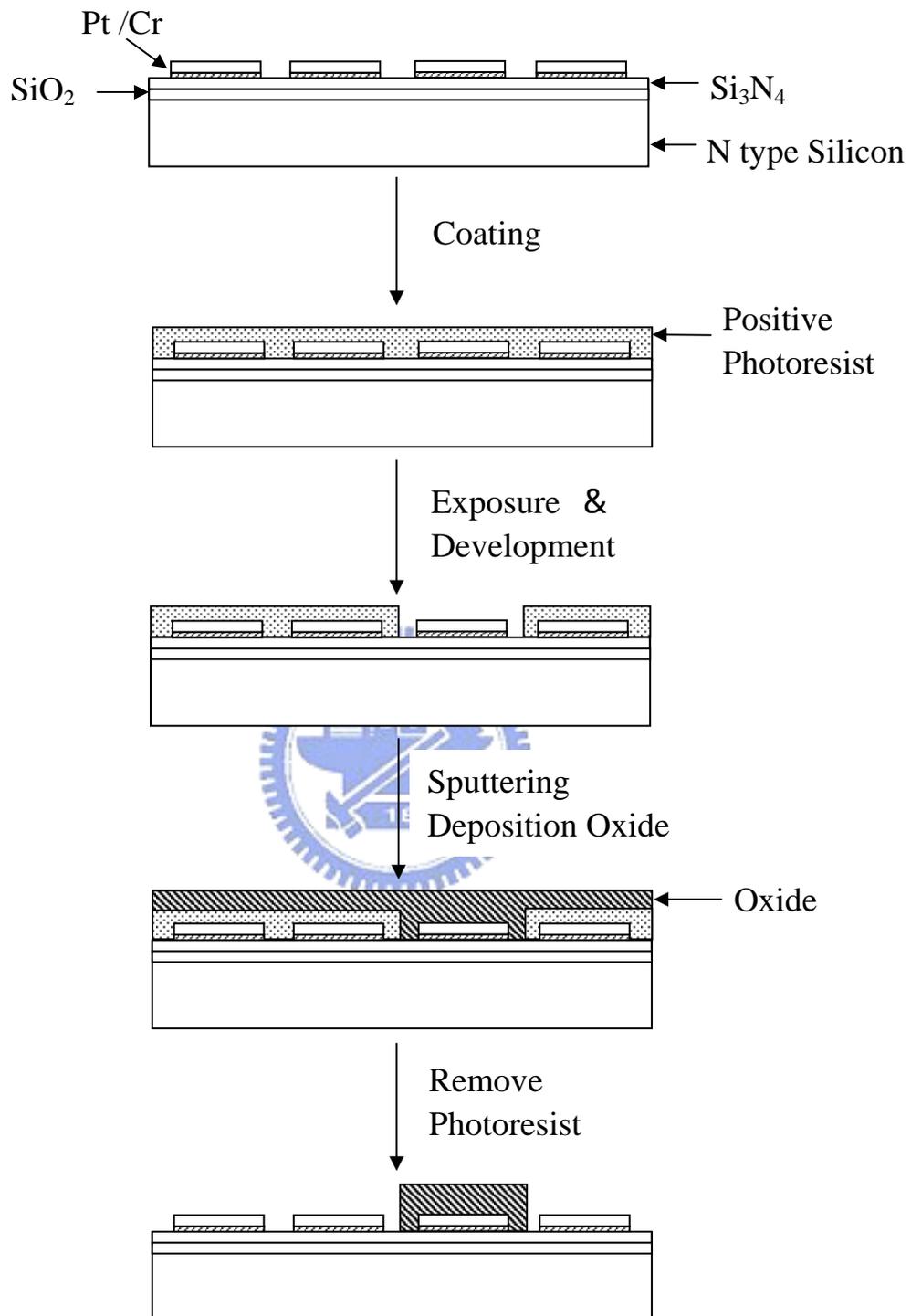
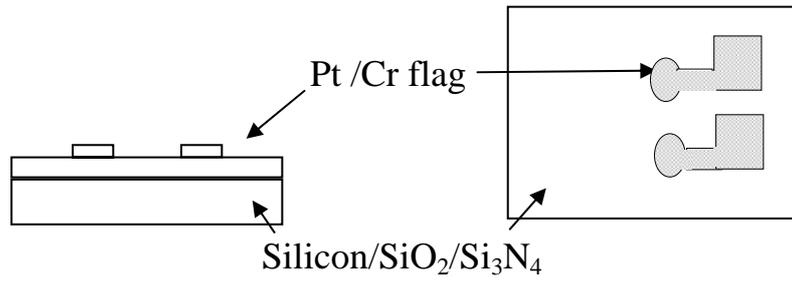
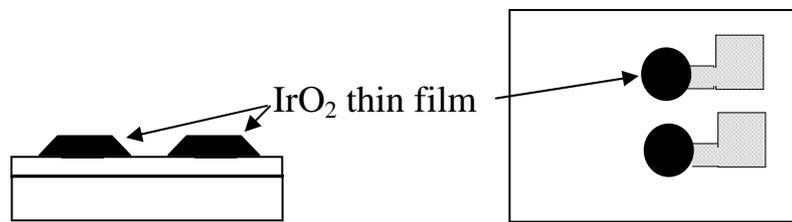


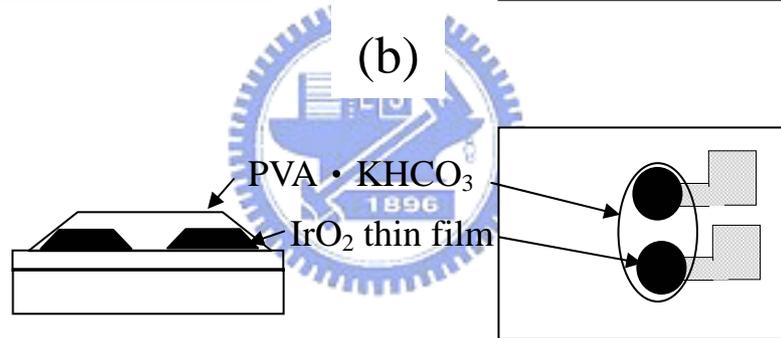
Figure 3.4 Schematic side view of the summarized process flow for the lift-off processes.



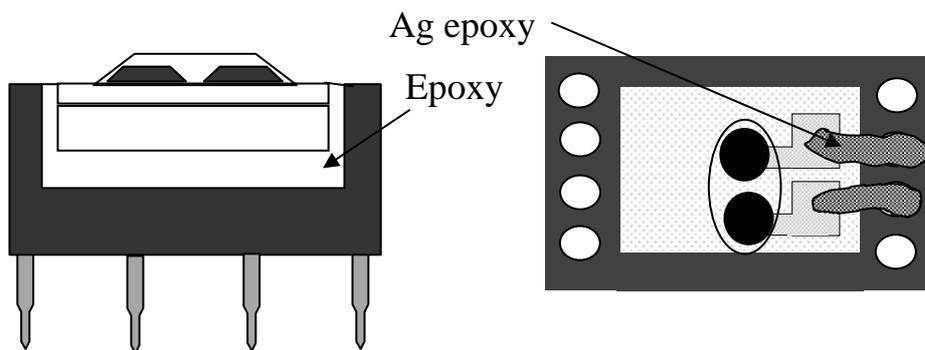
(a)



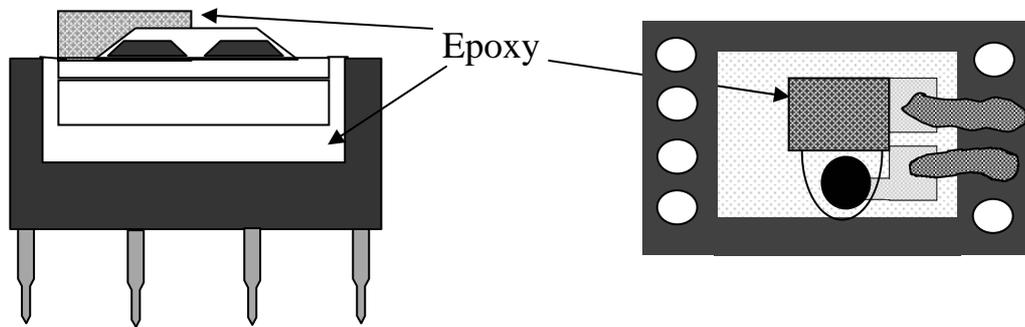
(b)



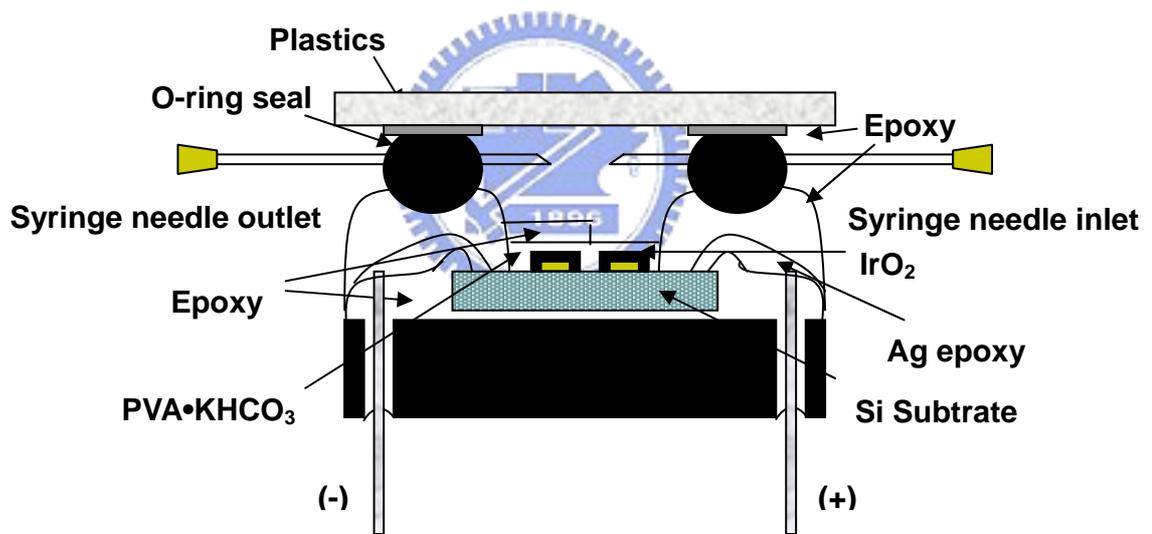
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 3.5 Schematic side view and top view of the summarized process flow for the fabrication of a sensor.

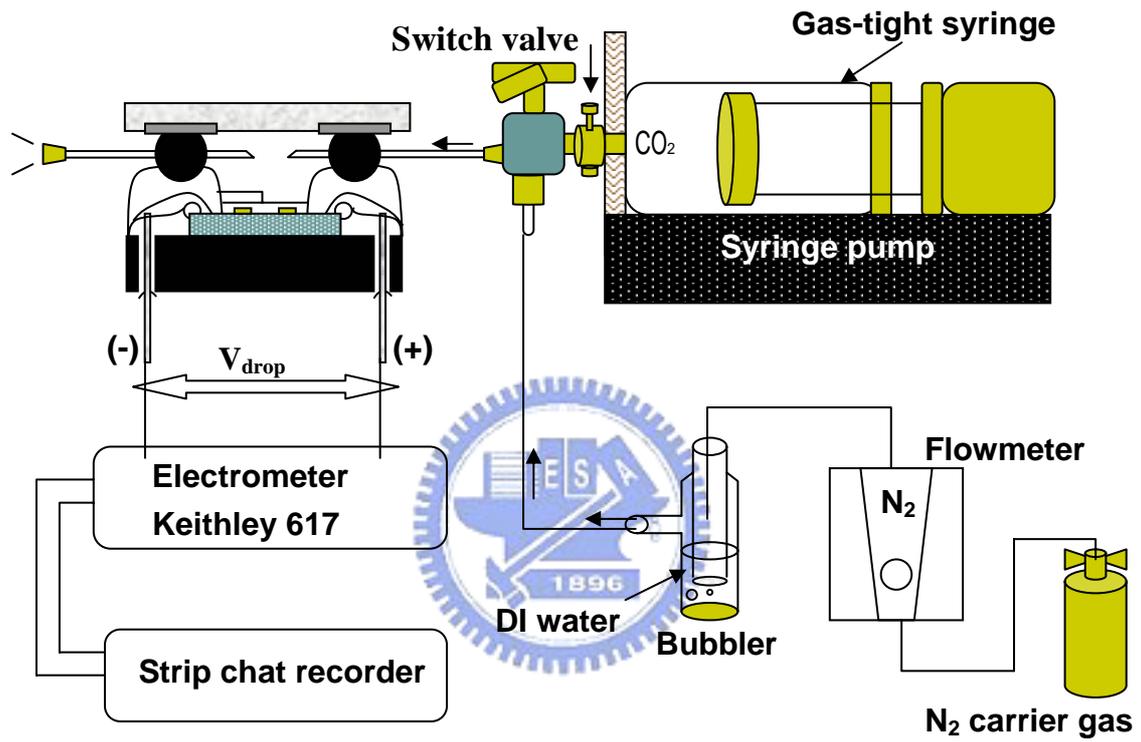


Figure 3.6 感測小流量二氧化碳實驗裝置圖

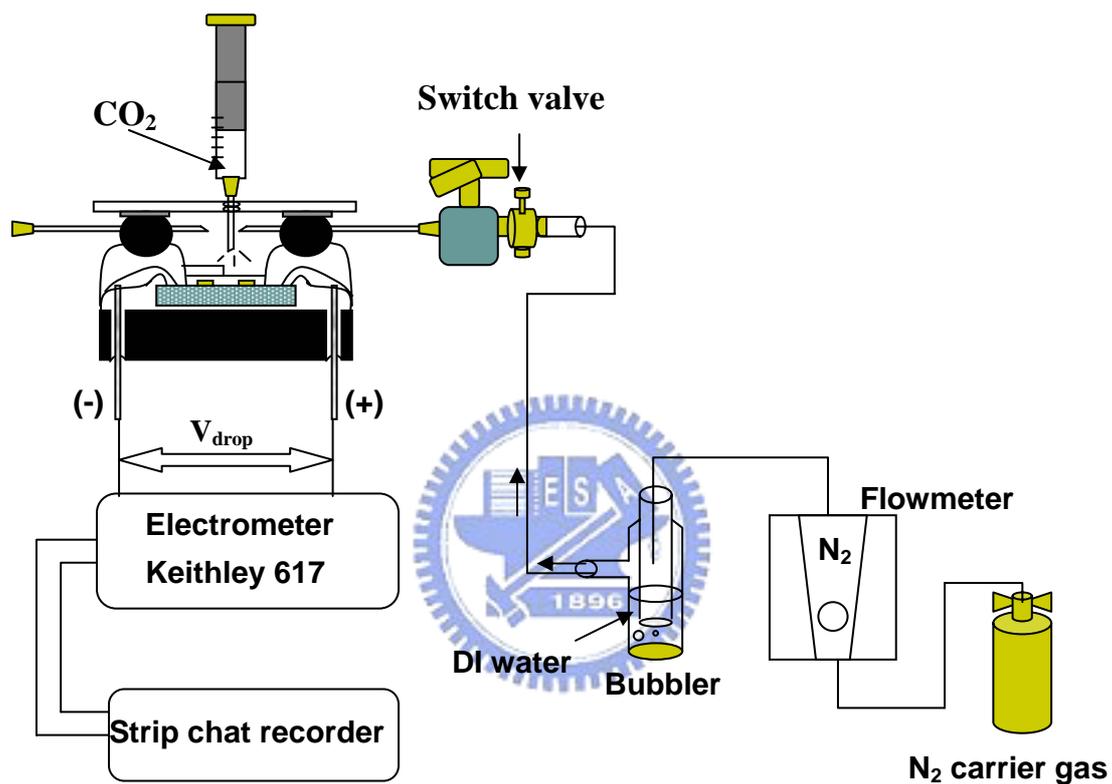
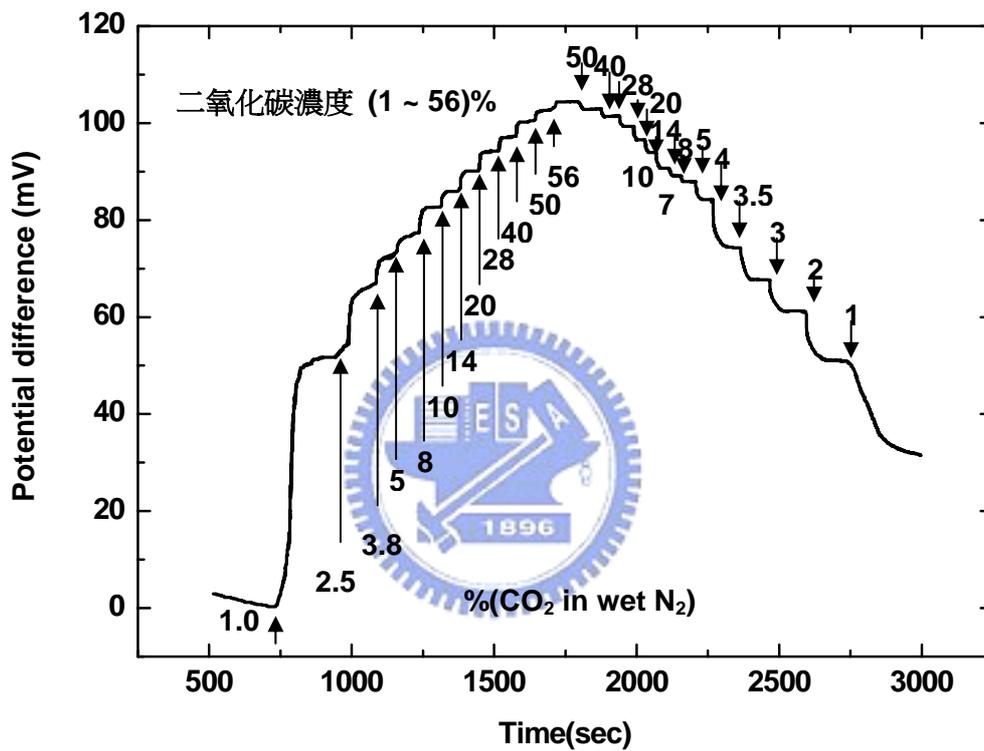


Figure 3.7 微量二氧化碳快速注射裝置圖

Two terminal method Potential steps

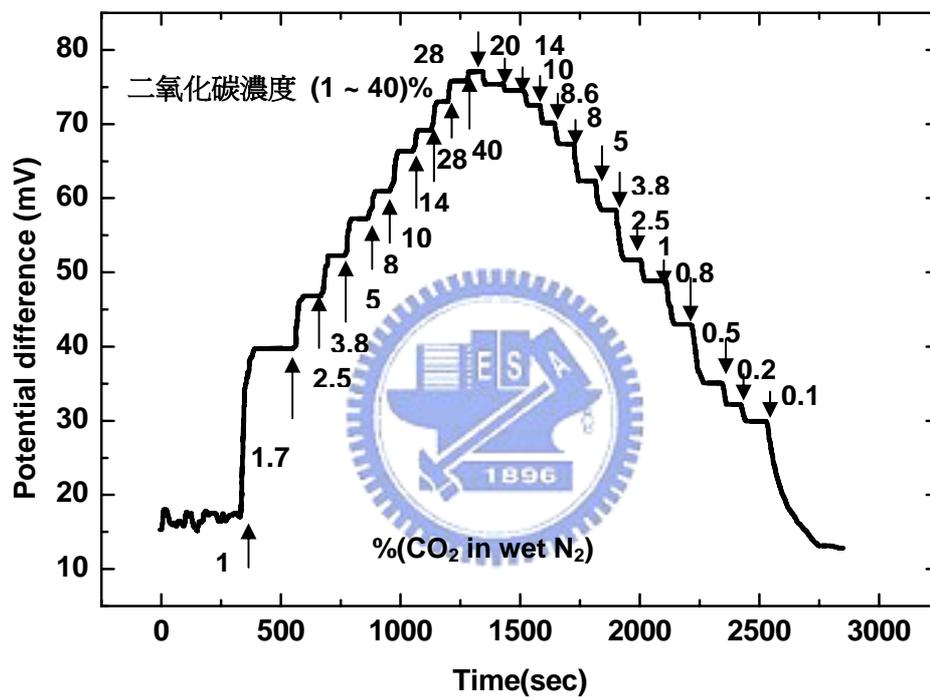


Potential uphill and downhill by gradually increasing and decreasing the percentage of CO₂ in N₂ gas at 1 atm ,298K and H₂O saturation. The total flow rate is kept at 14 ml/min.

Figure 4.1 多濃度表現階梯電位圖

Two terminal method

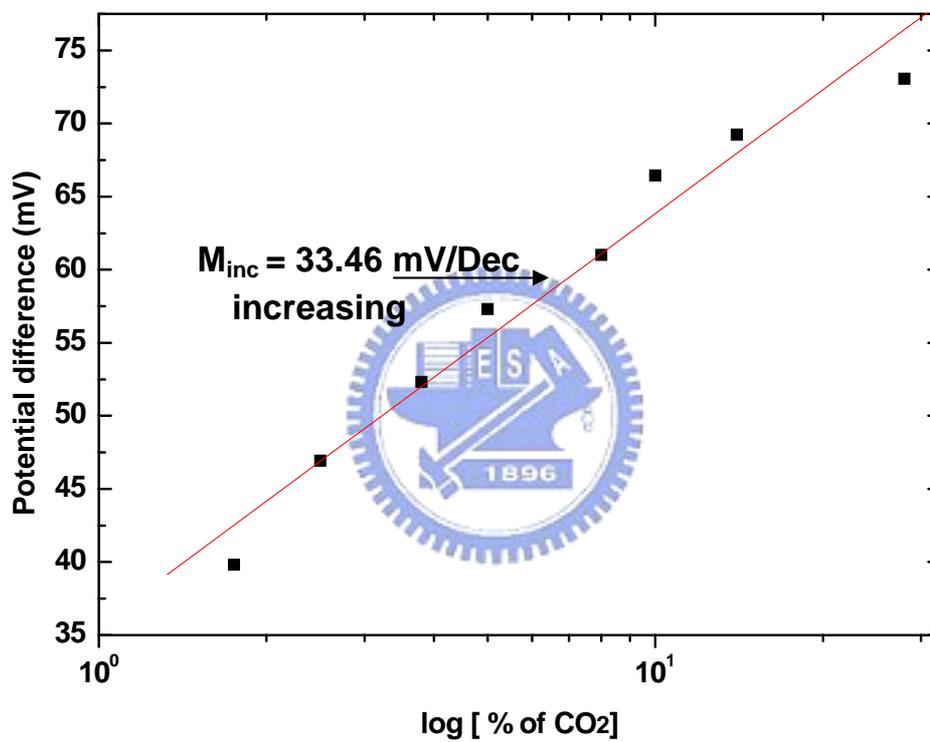
Potential steps



Potential uphill and downhill by gradually increasing and decreasing the percentage of CO₂ in N₂ gas at 1 atm, 298K and H₂O saturation. The total flow rate is kept at 14 ml/min.

Figure 4.2 大面積多濃度表現階梯電位圖

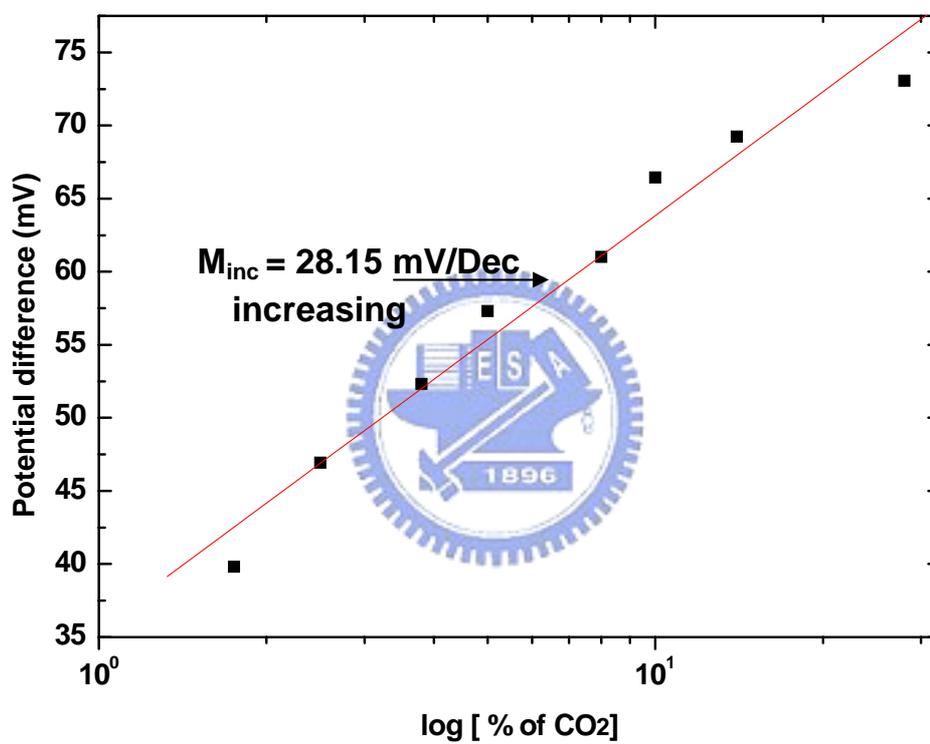
Two terminal method Characteristic



Potential vs. logarithmic concentration of CO₂. The average slope 14 mV/dec.

Figure 4.3 電位差 vs. 二氧化碳注射濃度對數圖

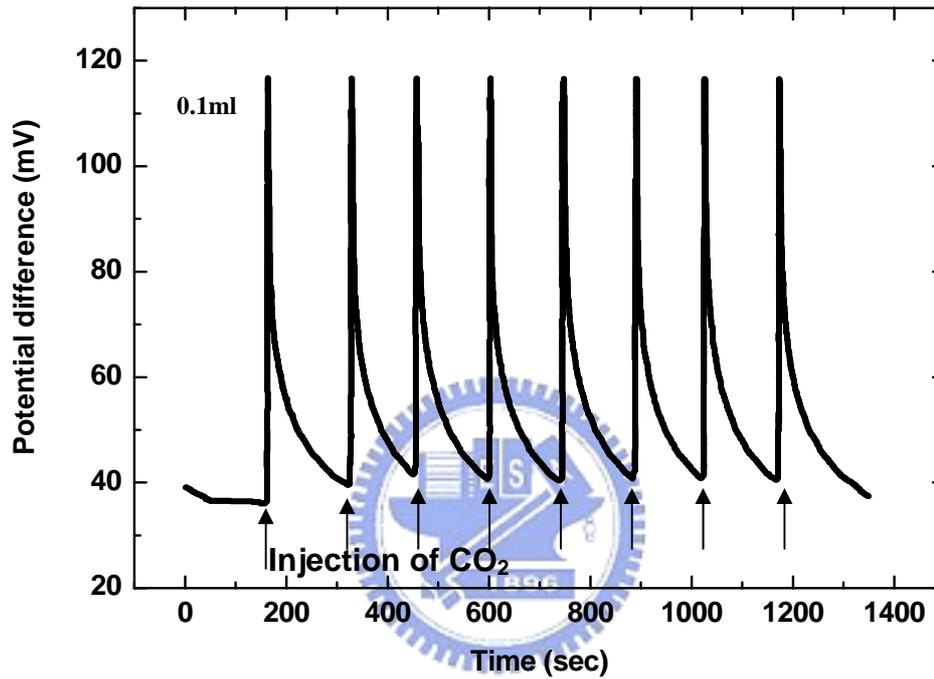
Two terminal method Characteristic



Potential vs. logarithmic concentration of CO₂. The average slope 14 mV/dec.

Figure 4.4 大面積氧化鋯的電位差 vs. 二氧化碳注射濃度對數圖

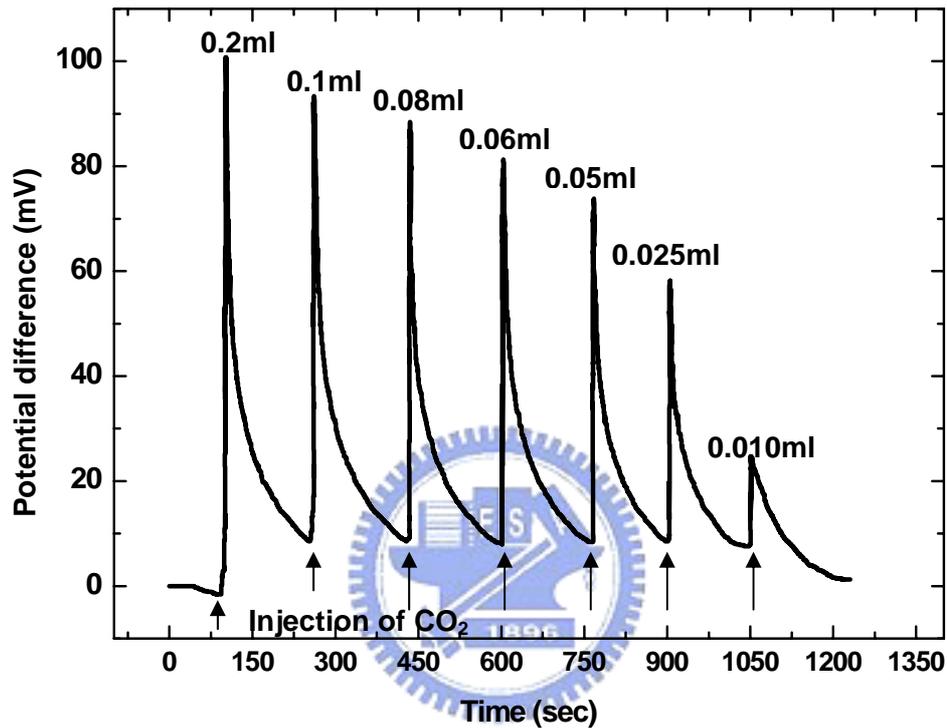
Two terminal method



Potential variation with respect to reference electrode vs. time under repeated injections of 0.1ml CO₂ under a constant flow of N₂ and saturated with H₂O. The Plot shows the device is rapidly response.

Figure 4.5 快速注射少量二氧化碳即時反應實驗圖 (IrO₂-Ta₂O₅)

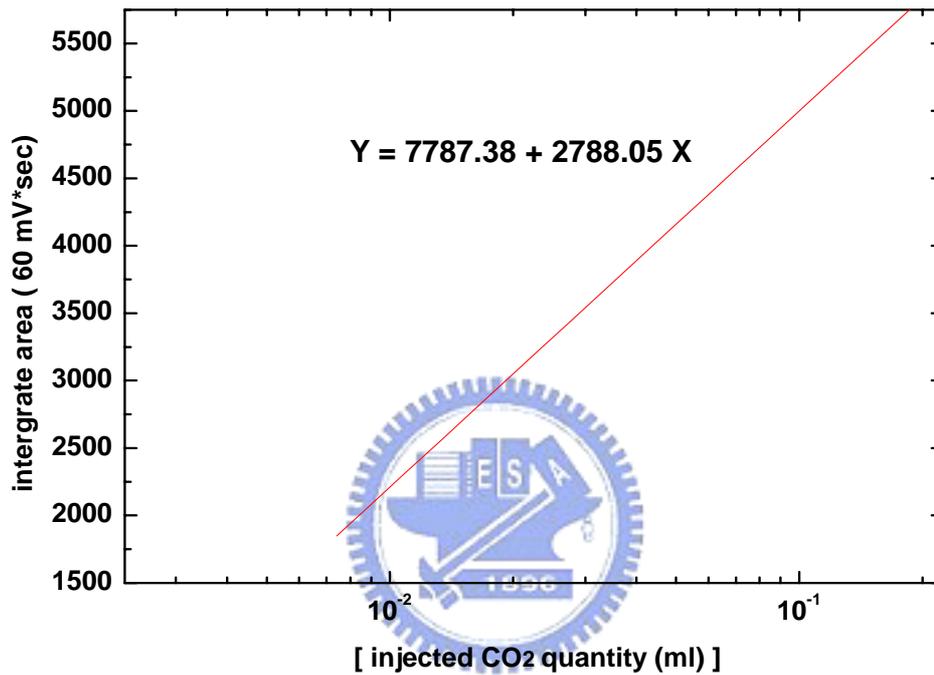
Two terminal method



Potential variation of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ sensing electrode with respect to the reference electrode vs. time under a series of fast, small quantities CO_2 injections under a constant flow of N_2 stream. The concentration of $\text{PVA} \cdot \text{KHCO}_3$ used on sensing electrode section and reference electrode section were 2mM. The line in the inset figure has a slope of 2788.05 [$\text{mV} \cdot \text{sec} / \log (\% \text{CO}_2 \text{ in } \text{N}_2)$]. The N_2 flow rate is kept at 28ml/min, 1 atm, 298K, and H_2O saturation.

Figure 4.6 多濃度低流量快速注射實驗 ($\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$)

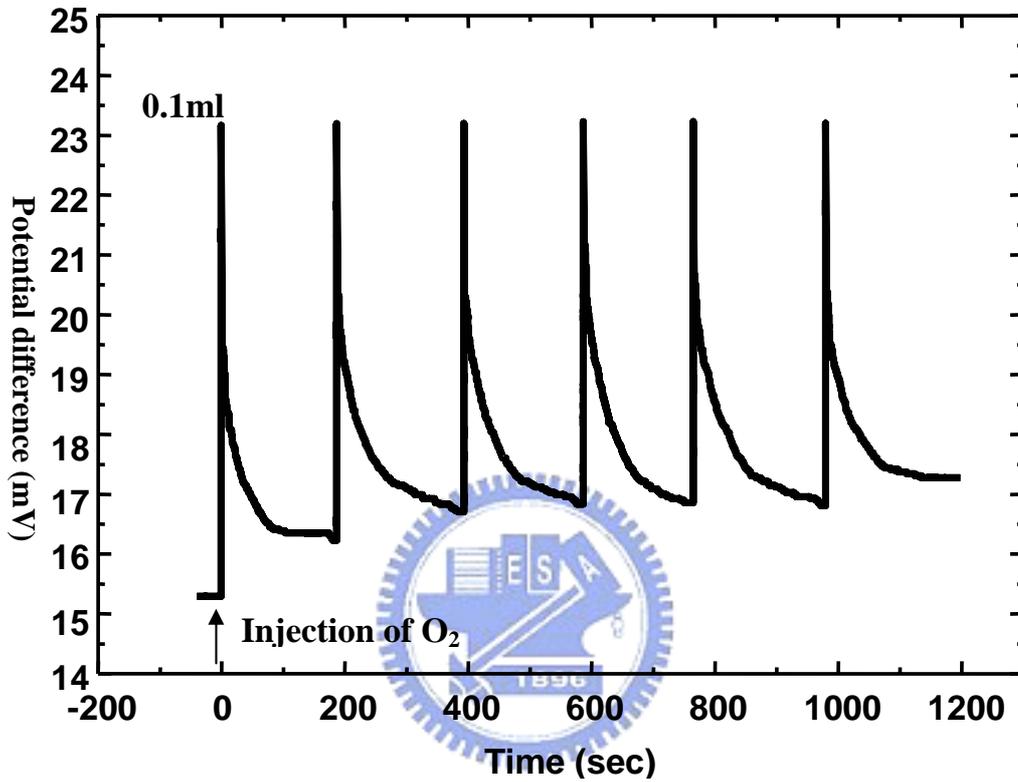
Two terminal method



Potential curve shade area vs. logarithmic injected CO₂ quantity under constant 14 ml/min N₂ flow with H₂O saturated at 1 atm, 298K. The slope is 2788.05 mV*sec/Dec.

Figure 4.7 積分面積 vs 快速注射二氧化碳氣體濃度對數圖

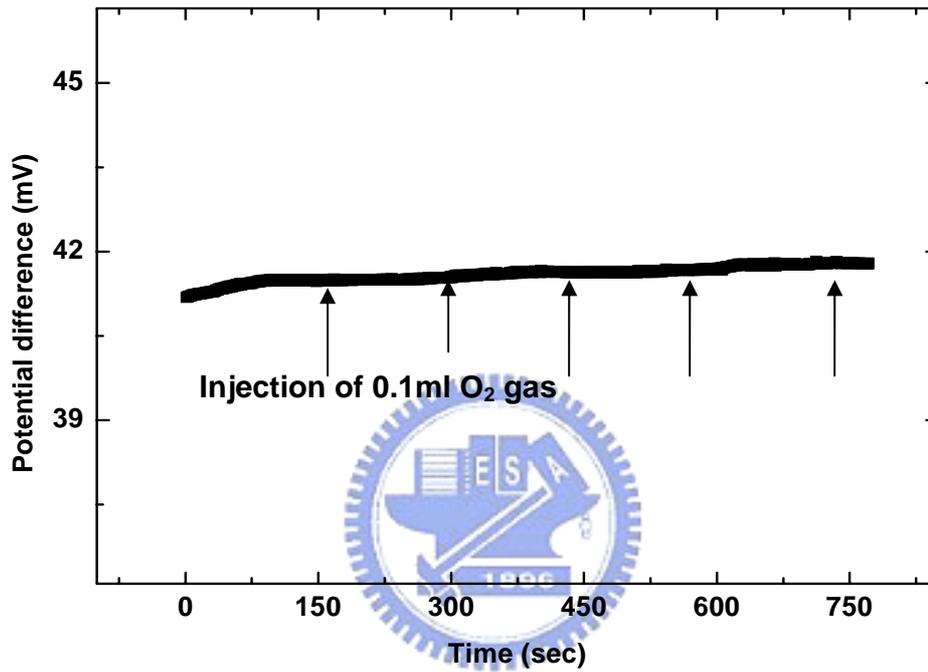
Two terminal method



Potential variation with respect to the reference electrode vs. time under 0.1ml O₂ injection with N₂ flow at 1atm,298K,and H₂O saturation. The N₂ flow rate is kept at 14 ml/min.

Figure 4.8 氧化鋯感測元件對氧氣干擾實驗圖

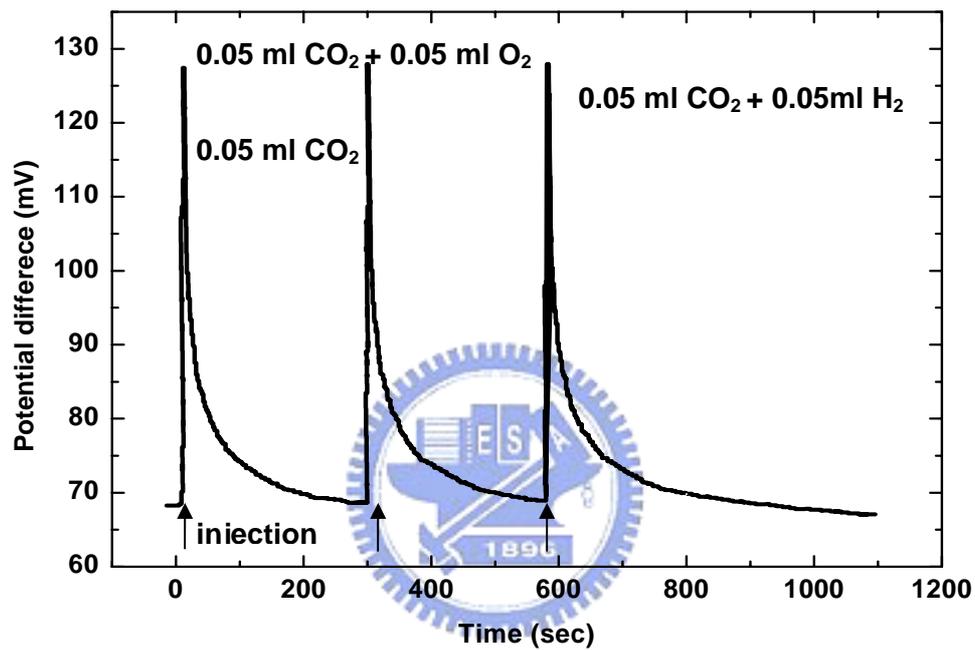
Two terminal method



Potential variation with respect to the reference electrode vs. time under 0.1 ml O₂ injection with N₂ flow at 1 atm, 298 K, and H₂O saturation. The N₂ flow rate is kept at 14 ml/min.

Figure 4.9 氧化鋯-五氧化二鉭感測元件對氧氣干擾實驗圖

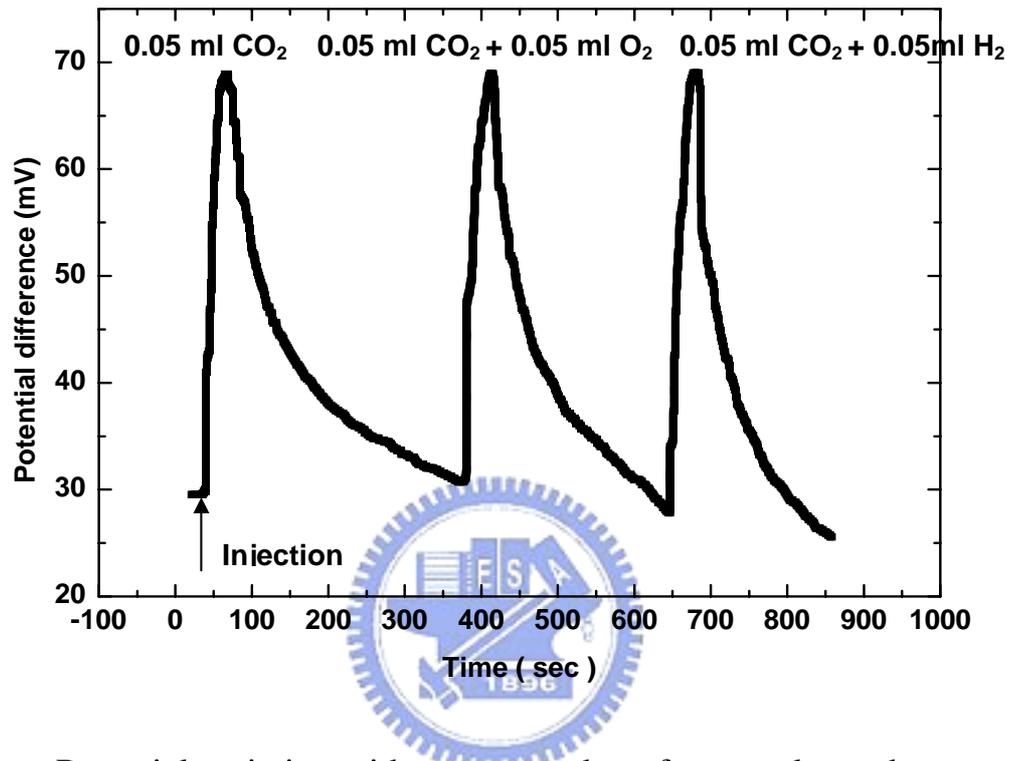
Two terminal method



Potential variation with respect to the reference electrode vs. time under 0.05 ml CO_2 , 0.05 ml $\text{CO}_2 + 0.05$ ml O_2 , and 0.05 ml $\text{CO}_2 + 0.05$ ml H_2 injection with N_2 flow at 1 atm, 298K, and H_2O saturation. The N_2 flow rate is kept at 14 ml/min.

Figure 4.10 檢測氧氣對元件干擾的混合氣體實驗圖

The terminal method

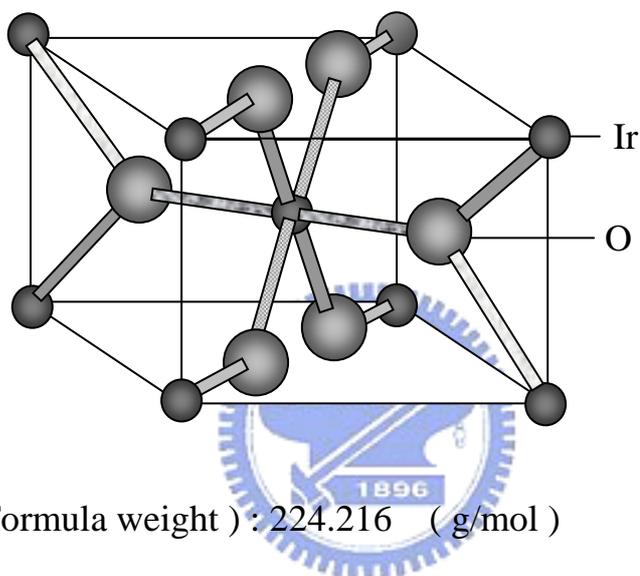


Potential variation with respect to the reference electrode vs. time under 0.05 ml CO_2 , 0.05 ml CO_2 + 0.05 ml O_2 , and 0.05 ml CO_2 + 0.05 ml H_2 injection with N_2 flow at 1 atm, 298K, and without H_2O saturation. The N_2 flow rate is kept at 14 ml/min.

Figure 4.11 檢測氧氣干擾混合氣體與無水氣條件下實驗

I . IrO₂ (iridium oxide) properties :

1.結構 : rutile structure



2.分子量(Formula weight) : 224.216 (g/mol)

3.物理特性(Physical properties) :

- 顏色(Colour) : black or brown
- 外觀(Appearance) : crystalline solid
- 熔點(Melting point) : 1070 (°C) (decomposes)
- 密度(Density) : 11700 (kg /m³)
- 電阻(resistivity) : 3 ~ 6×10⁻⁵ (Ω cm) (室溫)

4.組成分析與氧化數(Element analysis and oxidation numbers) :

成 分	百分比	氧化態	電子組態
Ir	85.73	4	[Xe].4f ¹⁴ .5d ⁵
O	14.27	-2	[He].2s ² .2p ⁶

II. 元素週期表:

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt										
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	