

金屬氧化物半導體氣體感測器用材料回顧

Semiconducting Metal Oxide Gas Sensor Materials: A Review

蕭文澤、薛丁仁、黃國政

Wen-Tse Hsiao, Ting-Jen Hsueh, Kuo-Cheng Huang

隨著科技產業的進步帶動了全世界工業與都市發展。然而，這些發展所產生的氣體造成的環境影響與對人們的危害日趨明顯。尤其是以燃油移動式交通工具、工廠排放等所造成的因素佔大宗。長時間下來將使得人們遭受疾病與災害的威脅，其影響層面涵蓋人們的呼吸、腦神經、心血管等系統。發展感測器技術將有助於偵測與預測污染來源。根據國際知名市場調機構 Yole Development 預估，氣體感測器使用量將提升 300 倍，產值將超過 20 億美元 (至 2021 年)。金屬氧化物半導體式氣體感測器具有成本低、壽命長、可微小化、可大量生產、易整合於矽基製程等特色與優點。未來有機會整合於各類行動式裝置 (如手機、平板電腦等產品) 因此，採用半導體式的氣體感測器相關技術將備受矚目。本文將針對金屬氧化物半導體氣體感測器製程、原理及感測材料進行介紹，作為給讀者未來發展氣體感測器相關產品參考。

With the advancement of the science and technology industry, it has driven the development of industry and cities around the world. However, the environmental impact and harm to people caused by the gases produced by these developments are becoming more and more obvious. In particular, the factors caused by fuel mobile vehicles and factory emissions account for a large proportion. For a long time, people will be threatened by diseases and disasters, and its impact level covers people's breathing, cerebral nerves, cardiovascular and other systems. The development of sensor technology will help to detect and predict the source of pollution. According to Yole Development, a well-known international market research agency, the use of gas sensors will increase 300 times, and the output value will exceed 2 billion US dollars. (until 2021). Semiconductor metal oxide (SMO) gas sensors have the characteristics and advantages of low cost, long life, miniaturization, mass production, and easy integration into silicon-based processes. There will have the opportunity to be integrated into various mobile devices (such as mobile phones and tablet computers) in the future. Therefore, technologies related to the use of semiconductor-type gas sensors will attract much attention. This article will introduce the manufacturing process, principles and sensing materials of SMO gas sensors, as a reference for readers to develop gas sensor related products in the future.

一、前言

台灣感測器上、中、下游產業結構 (圖 1) 可分為：(a) 上游感測器元件設計產業、(b) 中游製造產業與 (c) 下游封裝測試產業與應用。台灣擁有電子、光電與半導體產業的完整供應鏈。然而，在下游系統 (品牌) 部分，仍為國際大廠的市場 (見科儀新知，218 期「國內外空氣品質感測器現況介紹」pp.4-11, 2019)⁽¹⁾，採用國內零件進口替代效果仍不明顯。



圖 1. 台灣感測器上、中、下游產業結構^(2,3) (資料來源：工研院 IEK (2018/05))。

隨著智慧型手機普及搭配物聯網 (Internet of Things, IoT) 產業的驅使下，感測器的需求將逐年攀升 (圖 2)。其全球感測元件／模組產值平均年成長率達 11% (2016－2020 年)。

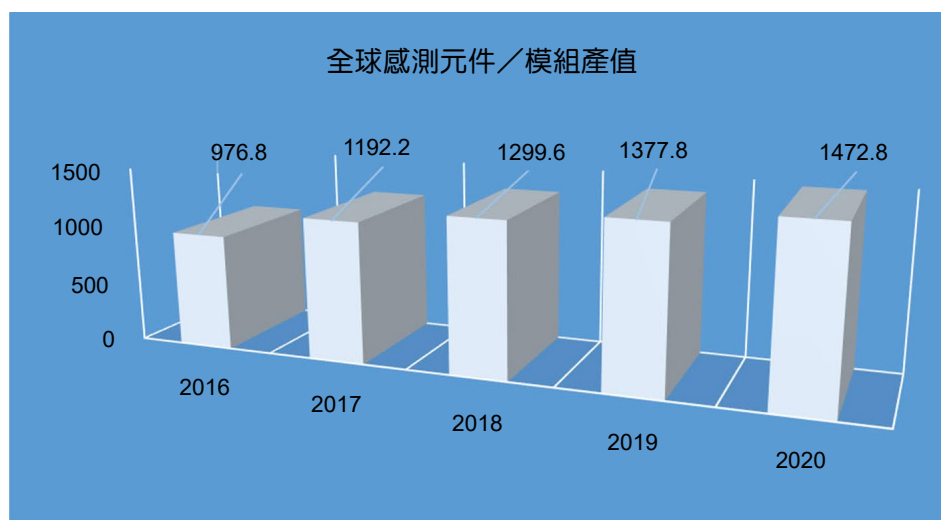


圖 2. 全球感測元件／模組產值^(2,3) (資料來源：工研院 IEK (2018/05))。

經由感測器的發展，帶動產業應用如：智慧製造、智慧節能、智慧醫療、智慧車載與智慧環境等，加速各類商業化行為模式。藉此，感測器材料發展就扮演著非常重要的角色，可促使感測器材料所用的基礎科學研究，從光、電、熱、力、磁，跨域整合導入至 IoT 創新感知方案。藉以建構更完善的產業生態與產業應用鏈，順勢提升產業技術擴增應用市場。以下將以氣體感測器為案例，進行相關原理、材料、製程介紹。

二、半導體式氣體感測器原理

1. 金屬氧化物半導體 (Metal Oxide Semiconductor, MOS) 原理

金屬氧化物如氧化鋅 (ZnO)、氧化錫 (SnO₂) 等，由於結構上的缺陷，具有半導體特性，當氣體分子吸附於金屬氧化物表面時，其導電性將產生變化，可藉由量測電阻變化值進而換算得知氣體濃度。一般而言，半導體式氣體感測器原理與結構，如圖 3(a) 所示^(4, 5)。此外，為了與現行的行動裝置整合，且在感測器原理不變原則之下，利用微機電系統 (Microelectromechanical Systems, MEMS) 整合技術將感測器晶片化，如圖 3(b) 所示，各層結構由下至上依序為：基板、介電層、加熱電極與感測薄膜。

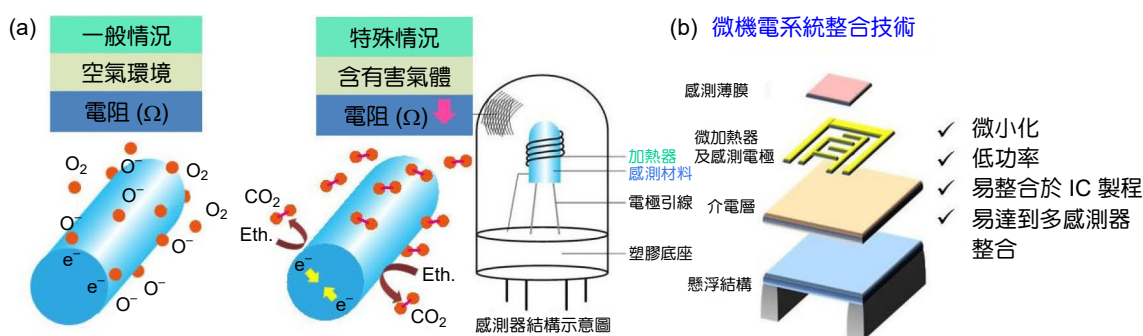
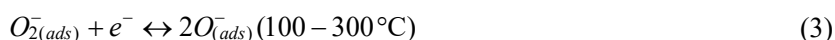


圖 3. (a) 金屬氧化物半導體 (MOS) 氣體感測器工作原理與 (b) 半導體式晶片型氣體感測器結構示意圖^(4, 5)。

當感測器材料經由加熱器產生一定的工作溫度 (操作溫度可從室溫至 400 °C) 使得感測器薄膜因半導體氧化物表面因為氣體吸附而發生變化 (氧化或還原) 進而使得導電率改變。此吸附稱之為離子吸附 (ionosorption) 模式，通常以 250 °C 作為臨界值，在 250 °C 以下時為 O₂ 和 O⁻，在 250 °C 以上時為 O₂⁻ 吸附在氧化物半導體表面。在不同溫度之下的離子吸附模式，可經由方程式 (1-4) 表示^(6, 7)：



以 n 型 (n-type) 半導體，如 SnO₂ 與 ZnO 薄膜為例，由於氧化物表面的傳導電子會轉嫁到氧分子上。因此，氧分子會以陰離子 (O⁻) 的化學吸附形態存在氧化物表面上，導致氧化物表面區域形成載子空乏層 (depletion layer)，造成 n 型氧化物半導體的導電性能下降，電阻

值升高。當環境氣氛中產生有害氣體時，如一氧化碳 (CO)，其 CO 會與 O^- 產生還原反應，形成 CO_2 及電子 (e^-)，而電子回到材料中。此時，材料電阻下降，如為 p 型 (p-type) 半導體，感測行為將反之，如圖 4 所示⁽⁸⁾。

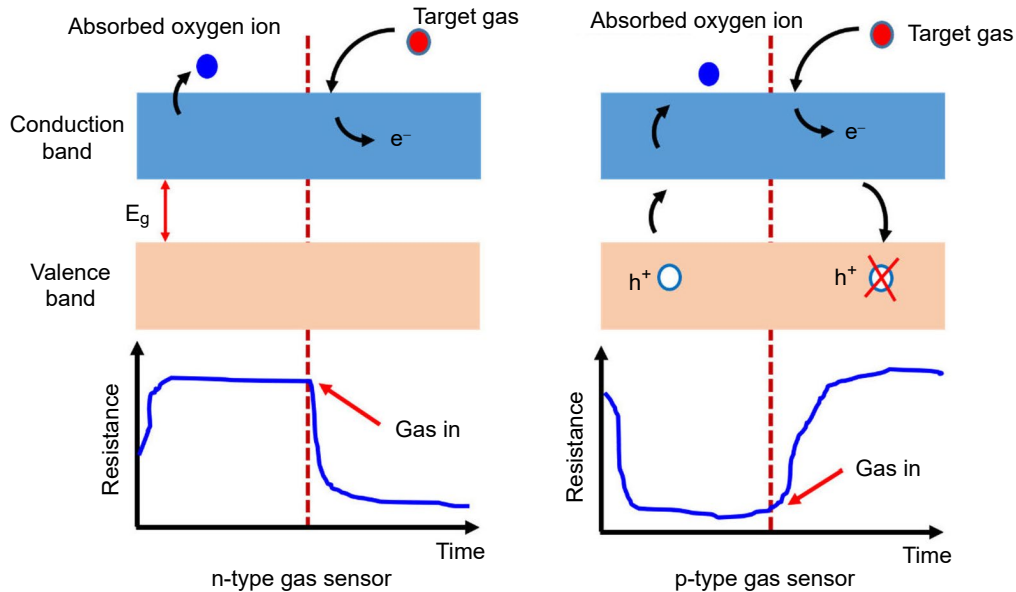


圖 4. 不同型態 (n 型、p 型) 半導體氣體感測器在目標氣體與還原氣體反應下其電阻變化示意圖⁽⁸⁾。

2. 氣體感測器特性評估指標

氣體感測器各項指標如：響應 (response)、靈敏度 (sensitivity)、選擇性 (selectivity)、穩定度 (stability)、偵測極限 (detection limit)、解析度 (resolution)、響應與恢復時間 (response and recovery time) 與使用壽命 (cycle life) 將影響感測器的效能^(9, 10)。以下針對幾項感測器特性評估方式進行介紹：

- (a) 感測器響應 (sensor response)：感測器響應指標 (R_{es}) 係為感測器所偵測到的電訊號差異值，以電阻式感測器為例，觀察電阻變化。將感測器響應定義為具有與不具有分析目標氣體分子的條件下，感測器的電阻變化相對於初始電阻的比率，感測器響應 (S_{res}) 可經由方程式 (5) 來進行估算：

$$S_{res} = \frac{R_{gin} - R_{air}}{R_{air}} \quad (5)$$

其中， R_{air} 為未接觸偵測氣體分子下的電阻率， R_{gin} 為在通入目標氣體下感測器電阻率。

- (b) 靈敏度 (sensitivity)：為每單位測量訊號的變化，可經由測量斜率獲得該氣體濃度項下響應曲線進行分析，如圖 5 所示⁽¹¹⁾。
- (c) 選擇性 (selectivity)：透過檢測特定氣體下的反應度量。
- (d) 穩定度 (stability)：感測器在一定的使用時間下，產生可複製的能力 (亦即感測器數據量測結果)。

- (e) 偵測極限 (detection limit)：感測器最大 (max.) 與最小 (min.) 偵測氣體分子濃度。
- (f) 解析度 (resolution)：感測器可以偵測到最低濃度差值。
- (g) 響應時間與回復時間 (response and recovery time)：在通入氣體或關掉氣體時間下，達響應的 90% 所需要的時間 (R_{esT90} 、 R_{ecT90})，如圖 5 所示⁽¹¹⁾。

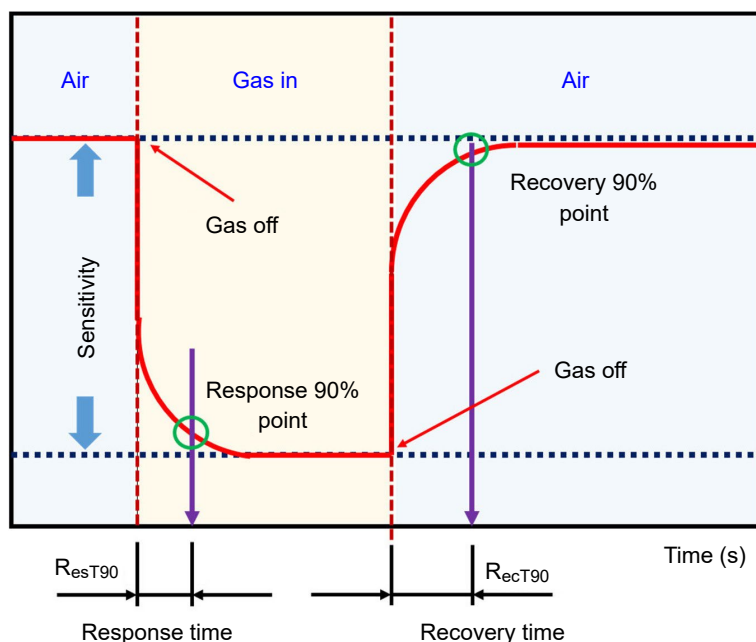


圖 5. 響應時間與回復時間示意圖⁽¹¹⁾。

三、金屬氧化物半導體感測材料

1962 年，Seiyama 與 Kato⁽¹²⁾ 使用 ZnO 薄膜作為感測層材料，並使用了簡單的設備完成氣體感測，在工作溫度為 485 °C 條件下針對丙烷進行偵測，其響應值優於傳統儀器達 100 倍之多。Shaver⁽¹³⁾ 提出經由添加貴金屬 (Pt, Pd, Ir, Rh) 等進行氧化物半導體感測器修飾，藉以提高靈敏度與選擇性。Taguchi⁽¹⁴⁾ 以二氧化錫 (SnO_2) 作為感測層材料，並提出相關設備的專利。隨著半導體產業的發展，有諸多感測薄膜材料的衍生。以下就針對 n 型金屬氧化物半導體感測材料相關結構、製程方法、偵測氣體、偵測濃度、響應時間、響應時間與回復時間比值、偵測範圍等進行統整說明。

1. 氧化鋅 (ZnO) 薄膜

Wang 等人⁽¹⁵⁾ 利用水熱法 (hydrothermal) 進行氧化鋅奈米柱研製，針對硫化氫 (H_2S) 進行偵測，其偵測濃度可達 1 ppm，響應時間 ~20 min，偵測極限達 0.05 ppm。Faisal⁽¹⁶⁾ 以化學氣相沉積法製備具有梳狀 (combs) 結構之氧化鋅薄膜，針對 H_2S 進行偵測，其偵測濃度達 4 ppm、響應時間與回復時間比值為 22/540 秒、偵測極限達 100 ppb。Zhang 等人⁽¹⁷⁾ 使用氣相傳輸法 (vapor-phase transport) 製備樹枝狀 (dendritic) 結構針對 H_2S 進行偵測，其偵測濃度可達 500 ppm、響應時間與回復時間比值為 20/50 秒，偵測極限達 100 ppm。Yu 等人⁽¹⁸⁾ 透過不同退火溫度 (350 °C–750 °C) 針對 ZnO 薄膜進行改質，並經由掃描式電子顯微鏡 (SEM)

與光致發光光譜儀 (photoluminescence spectroscopy) 觀測發現，氧化鋅奈米牆 (nanowall) 具有明顯的孔隙率 (significant porosity) 與氧空缺 (oxygen vacancies)。同時在 450 °C 下的退火條件下擁有對於二氧化氮 (NO_2) 氣體的快速響應與回復時間，分別為 23 秒與 11 秒。Pan 等人⁽¹⁹⁾ 提出於矽晶片上直接成長氧化鋅奈米線 (ZnO nanowire) 結構，與傳統奈米結構相比，提升 28 倍之多。在奈米線氣體感測器響應時間與恢復時間部分，分別為 72 秒 (響應時間) 與 69 秒 (回復時間)。Xia 等人⁽²⁰⁾ 採用 NaOH 溶液針對氧化鋅奈米柱 (nanorods) 進行修飾。經實驗結果顯示，當奈米柱直徑介於 10–15 nm 下對於 NO_2 氣體於室溫下量測具有較佳的量測變異。Ponhan 等人⁽²¹⁾ 以 ZnO 奈米結構作為場效電晶體感測器材料，並在室溫下進行乙醇 (ethanol) 進行感測。經實驗結果發現，在 100 ppm 濃度下，靈敏度為 3.0。Kondo 等人⁽²²⁾ 以脈衝雷射在水下製備氧化鋅奈米球與奈米線作為在室溫下乙醇感測器使用。透過奈秒 (nanosecond) 與毫秒 (millisecond) 雷射製備六方纖鋅礦晶體結構。經實驗結果顯示使用奈米球對於 250 ppm 乙醇濃度其響應值 > 19、使用奈米棒其響應值 > 14 的靈敏度略高於奈米棒，該研究可輕易測得 50 ppm 的乙醇濃度。Shankar 等人⁽²³⁾ 以靜電紡絲技術控制 ZnO 生長，透過將奈米纖維結構轉變為六角形藉以量測 100 ppm 乙醇濃度。具備優異的響應時間 (9 秒) 與回復時間 (12 秒)。以下係針對硫化氫氣體感測器所用的感測薄膜結構與偵測靈敏度，響應與恢復時間等進行介紹。圖 6 所示，為利用氣相傳輸法針對氧化鋅 (ZnO) 進行樹枝狀結構製作與硫化氫 (H_2S) 響應與靈敏度測試。圖 6(a) 為單晶樹枝狀氧化鋅結構電子顯微鏡圖像，經放大圖像得知樹枝狀結構具有定向性，約略呈現 60 度夾角，其樹枝結構直徑從 60–800 nm，如圖 6(b) 所示。由於交織的三維結構類似多孔性薄膜提供大範圍的表面積，可提升氣體分子在偵測過程中的吸附效果，藉以提高靈敏度與響應時間。將樹枝狀氧化鋅感測材料堆疊於矽基板上，並由導電銀漿作為電極，進行氣體感測，其結構如圖 6(c) 所示。在硫化氫氣體偵測部分，係固定溫度與相對濕度下進行靈敏度量測與分析。其中， R_a 為大氣環境下的電阻值、 R_g 為不同硫化氫濃度下的電阻值。圖 6(d) 顯示感測器暴露於 10 ppm (紅色曲線)，50 ppm (綠色曲線)，100 ppm (黑色曲線)，500 ppm (紫色曲線) 濃度下的靈敏度曲線。同時，根據前述的響應時間與回復時間的定義公式下進行計算得知，該氣體感測器具有響應時間為 15–20 秒與回復時間 30–50 秒的優異性能。由實驗結果可知，在不同濃度，其氣體感測器靈敏度分別為 3.3 (@10 ppm H_2S)、11.5 (@50 ppm H_2S)、17.3 (@100 ppm H_2S)、與 26.4 (@500 ppm H_2S)，如圖 6(e) 所示⁽¹⁷⁾。將氧化鋅薄膜材料結構、製程方法、偵測氣體、響應時間與回復時間比值、偵測範圍等彙整如表 1 所示。

2. 氧化錫 (SnO_2) 薄膜

Kadhim 與 Hassan⁽²⁴⁾ 提出氧化錫 (SnO_2) 奈米結構在室溫 (25 °C) 下針對氫氣 (H_2) 進行感測。透過退火製程產生微晶尺寸，經實驗測試在室溫下 1000 ppm 濃度之氫氣擁有 2570% 的靈敏度。該研究透過增加孔隙率製程使得氣體分子容易吸附與脫附，進而提高靈敏度。Jiang 等人⁽²⁵⁾ 以靜電紡絲製程方法製作管狀 SnO_2 結構於大氣中進行熱處理，該薄膜可測量氮氧化物 (NO_x) 濃度達 10 ppb。Wei 等人⁽²⁶⁾ 透過 550 °C 真空下針對 SnO_2 薄膜進行前驅粉體退火。而後將奈米晶體作為二氧化氮 (NO_2) 氣體感測使用。經由退火形成氧空缺，藉以增加氣體分子吸附能力。Kodu 等人⁽²⁷⁾ 以非晶 (amorphous) 氧化錫薄膜為感測材料，在室溫下針對 NO_2 進行量測。並於感測器材料上製作白金 (Pt) 電極，可偵測 NO_2 氣體濃度達 4 ppm。Belqziz 等人⁽²⁸⁾ 以氧化錫薄膜作為感測材料應用於臭氧 (O_3) 檢測，透過溶凝膠 (sol-gel) 製

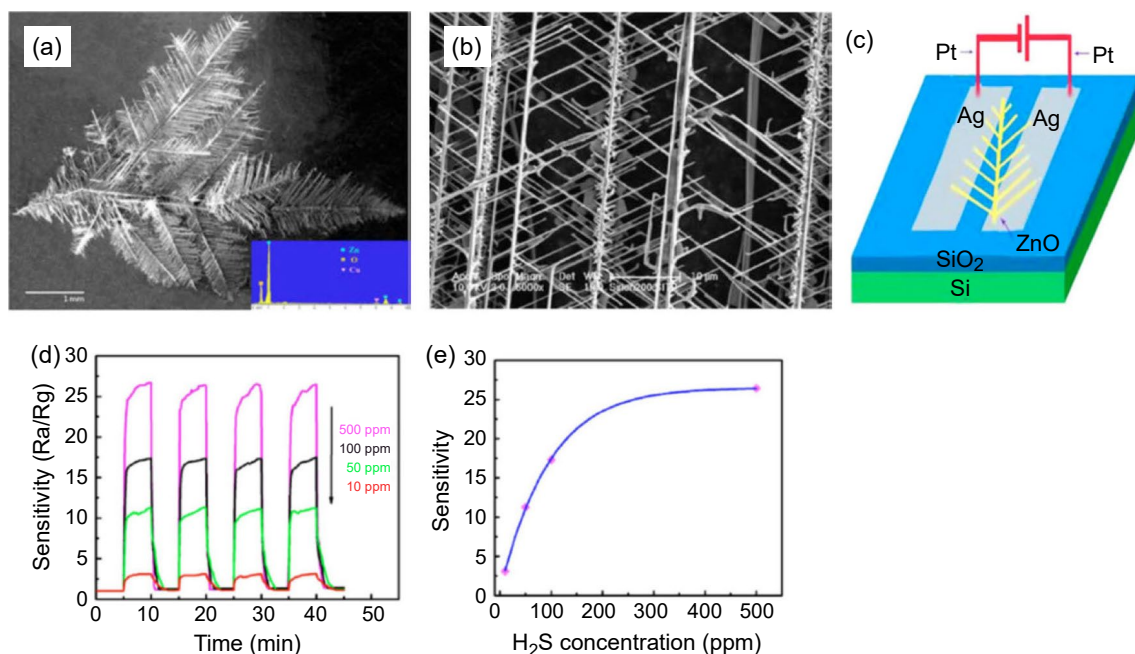


圖 6. 氣相傳輸法製備樹枝狀氧化鋅奈米結構 (a) 單晶樹枝狀氧化鋅電子顯微鏡圖像、(b) 具等向性樹枝狀氧化鋅結構放大圖 (c) 製備於矽基板上硫化氫氣體感測元件結構示意圖、(d) 不同硫化氫氣體濃度下電阻值變化曲線、(e) 不同硫化氫氣體濃度下靈敏度曲線⁽¹⁷⁾。

表 1. 氧化鋅 (ZnO) 感測材料針對不同氣體偵測表現⁽¹⁵⁻²³⁾。

感測層材料	結構樣式	製程方法	偵測氣體	R_{esT90}/R_{ecT90}	偵測範圍	文獻
氧化鋅 (ZnO)	奈米柱 (Nanorods)	水熱法 (Hydrothermal)	硫化氫 (H ₂ S)	~20/— min	0.05 ppm	(15)
	梳狀 (Combs)	化學氣相沉積法 (CVD)		22/540 sec	0.1—4 ppm	(16)
	樹枝狀 (Dendritic)	氣相傳輸法 (Vapor-phase transport)		~20/ ~50 sec	10—500 ppm	(17)
	奈米牆 (Nanowalls)	溶液 (Solution)	二氧化氮 (NO ₂)	23/11 sec	5—50 ppm	(18)
	奈米線 (Nanowire)	液滴塗佈 (Drop-cast)		72/69 sec	2.5—20 ppm	(19)
	奈米柱 (Nanorods)	濕式化學法 (Wet chemical route)		~ 5/ ~ 20 min	1—10 ppm	(20)
	薄膜 (Thin films)	熱蒸鍍 (Thermal evaporation)	乙醇 (Ethanol)	—	100 ppm	(21)
	奈米柱 (Nanorods)	雷射剝蝕 (Laser ablation)		—	50—250 ppm	(22)
	奈米線 (Nanowire)	靜電紡絲 (Electrospinning)		9/12 sec	1—1000 ppm	(23)

Note: R_{esT90}/R_{ecT90} ：響應時間與回復時間比值

程搭配表面活性劑提升表面靈敏度達 3.5 倍之多，並可於室溫下進行 500 ppb 的臭氧濃度檢測。Shao 等人⁽²⁹⁾ 以水熱法製備摻雜鈀 (Pd) 元素於氧化錫 (SnO_2) 薄膜材料中，並透過 XRD、SEM、TEM、HRTEM、拉曼光譜儀、XPS 等分析儀器進行感測器材料分析得知摻雜 Pd 的 SnO_2 薄膜具備高度序列性。經實驗得知，在 4 wt% 的 Pd 摻雜下的 SnO_2 薄膜針對丙酮濃度 100 ppm 下，其響應時間為 30 秒。此摻雜元素可應用於氣體感測、光催化與太陽能電池應用。Khunkhun 等人⁽³⁰⁾ 以溶凝膠法合成具多孔氧化錫奈米粉末，並沉積於玻璃基板上製作氣體感測器，應用於室溫下量測氨氣、丙酮、乙醇進行偵測。經實驗結果得知，氧化錫感測器對於氨氣具較高響應。如圖 7(a) 為使用溶凝膠法製備的氧化錫氣體感測器薄膜表面形貌，經由退火加熱 300 °C 持續 1 小時的結構圖像。透過顯微圖像觀測得知，原具備定向的奈米棒尺寸減小，相較於未退火前，其氧化錫材料孔隙率組織增加，藉以提升氣體分子的吸附效果，如圖 7(b)。將氧化錫薄膜放置於室溫下通入 500 ppb 濃度的臭氧 (ozone) 氣體進行單次循環，觀察兩種薄膜的響應情況，如圖 7(c) 所示。在退火前與退火後的薄膜，感測器電阻在暴露於 500 ppb 濃度的臭氧氣體下電阻率都隨之增加，並且在通入乾燥空氣後迅速恢復到原始值。這個原因係為臭氧直接與金屬氧化物表面相互作用，但不與化學吸附的氧氣相互作用^(40, 41)。在響應時間與回復時間的部分，退火前響應時間與回復時間分別為 17 秒與 5 分鐘，退火前響應時間與回復時間分別為 15 秒與 12 分鐘。在室溫條件下，連續進行三次響應測試，在未退火與退火後的薄膜響應與回復時間皆可快速重現且為完全可逆的狀態。然而，在未退火時的薄膜，其基線隨著連續檢測後將有飄移的現象產生 (圖 7(d) 虛線)。透過退火後的修飾，對於臭氧的感測具有其化學穩定性，如圖 7(d)⁽²⁸⁾。

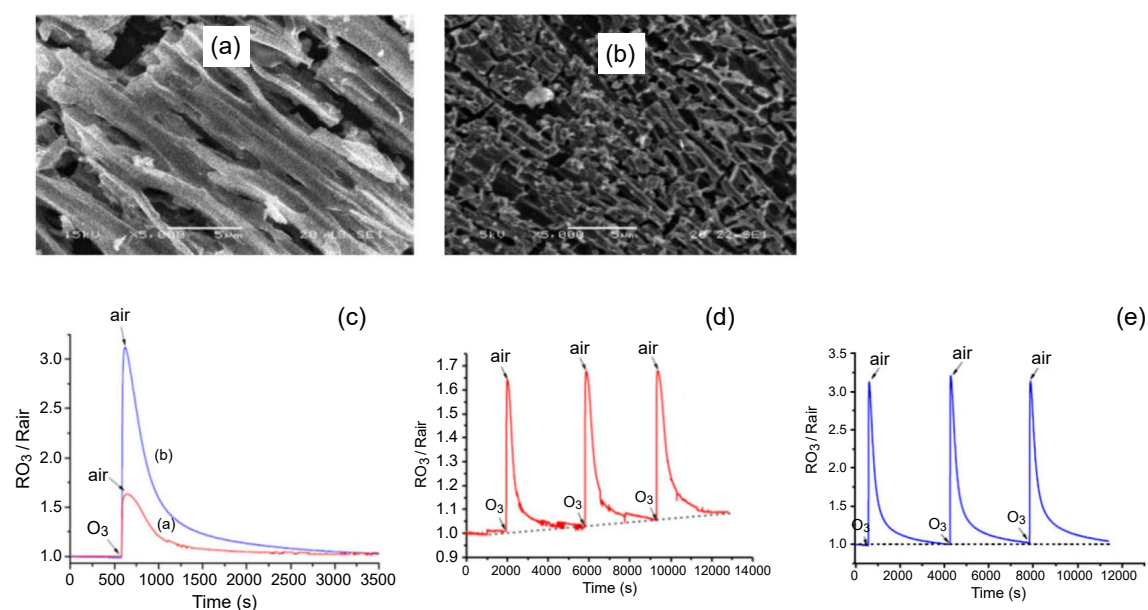


圖 7. 溶凝膠法製備氧化錫 (SnO_2) 氣體感測器薄膜針對臭氧 (ozone) 進行響應測試 (a) 未退火前形貌、(b) 退火後形貌、(c) 未退火與退火後單次循環響應與回復測試、(d) 未退火前三次響應測試、(e) 退火後三次響應測試⁽²⁸⁾。

表 2 彙整氧化錫 (SnO_2) 感測材料針對不同氣體偵測表現⁽²⁴⁻³⁰⁾，由表 2 中得知，利用氧化錫材料當作感測層材料，具備多樣的氣體偵測特性，可針對氫氣、氮氧化物、二氧化氮、臭氧、氨氣等進行偵測，偵測範圍可從 ppb 等級至 ppm 等級。其響應時間與回復時間，除了臭氧需達數 10 分鐘外，其餘氣體響應時間與回復時間約略落在 250 秒內。

表 2. 氧化錫 (SnO_2) 感測材料針對不同氣體偵測表現⁽²⁴⁻³⁰⁾。

感測層材料	結構樣式	製程方法	偵測氣體	$R_{\text{esT90}}/R_{\text{ecT90}}$	偵測範圍	文獻
氧化錫 (SnO_2)	奈米薄膜 (Nano films)	溶凝膠 (Sol-gel)	氫氣 (H_2)	192/95 sec	150 – 1000 ppm	(24)
	奈米管 (Nanotubes)	靜電紡絲 (Electrospinning)	氮氧化物 (NO_x)	6/218 sec	9.7 ppb – 9.7 ppm	(25)
	奈米晶體 (Nanocrystals)	化學沉澱法 (Chemical precipitation)	二氧化氮 (NO_2)	100/250 sec	3 – 11 ppm	(26)
	薄膜 (Thin films)	脈衝雷射沉積 (PLD)		3/176 sec	~ 4 ppm	(27)
	薄膜 (Thin films)	溶凝膠 (Sol-gel)	臭氧 (Ozone)	15 sec/12 min	500 ppb	(28)
	奈米孔 (Nanoporous)	水熱法 (Hydrothermal)	丙酮 (Acetone)	30/20 sec	10 – 100 ppm	(29)
	奈米晶體 (Nanocrystals)	溶凝膠 (Sol-gel)	氨氣 (NH_3)	175/210 sec	—	(30)

Note: $R_{\text{esT90}}/R_{\text{ecT90}}$ ：響應時間與回復時間比值

3. 氧化銦 (In_2O_3) 薄膜

Zhang 等人⁽³¹⁾以化學氣相沉積法 (CVD) 製備氧化銦 (In_2O_3) 奈米線，可在室溫 20 °C 下偵測 1 ppm 的硫化氫濃度與 1000 ppm 的一氧化碳 (CO) 濃度。Duan 等人⁽³²⁾以靜電紡絲方法製備氧化銦奈米管結構作為硫化氫氣體感測器。經實驗得知，具有薄壁殼狀奈米管的比表面積優於奈米纖維材料，故具備優異的響應。Bal 與 Bedi⁽³³⁾透過真空氧化沉積方式在室溫下製備氧化銦薄膜材料，並經由 400 °C 與 500 °C 表面改質。並於室溫下量測 1000 ppm 濃度的氨氣，其響應率達 92%。Mu 等人⁽³⁴⁾以溶凝膠製程技術製備具有八面體的氧化銦薄膜材料，該製程具備低溫、無催化劑與可量產特性，此材料可廣泛應用於氣體感測器與能源轉換等應用。Gao 等人⁽³⁵⁾發展具多孔性氧化銦奈米晶體材料，其平均孔徑為 7.27 nm。可偵測 NO_x 氣體濃度範圍從 970 ppb 至 97 ppm。Seetha 等人⁽³⁶⁾以水熱法合成氧化銦奈米晶體，經觀測尺寸約為 40 nm。在氣體感測部分，使用 418 nm 藍光激發與 380 nm 的氬氣燈進行氧空穴的產生。並針對 100 ppm 乙醇蒸氣進行量測，其感測器響應約為 1.4。圖 8(a)、(b) 所示為具備八面型體的氧化銦奈米粒狀結構，經電子顯微鏡放大後其邊長約為 80-170 nm。其影像呈現光滑亮面，係因溶凝膠製程所導致。在八面型體的氧化銦感測薄膜量測二氧化氮氣體 (NO_2) 部分，通入 NO_2 氣體分別為 0.1、0.5、1、5、10、50、100 與 200 ppm 濃度下進行響應與回復時間測試，其靈敏度隨著氣體濃度的提升而逐漸增加，如圖 8(c) 所示。如圖 8(c) 插圖顯示，在 NO_2 氣體濃度為 0.1 與 0.5 ppm 條件下，具八面型體的氧化銦感測薄膜具有顯著的響應。另將氧化銦薄膜材料製備成平板方式進行二氧化氮氣體偵測，在二氧化氮氣體濃

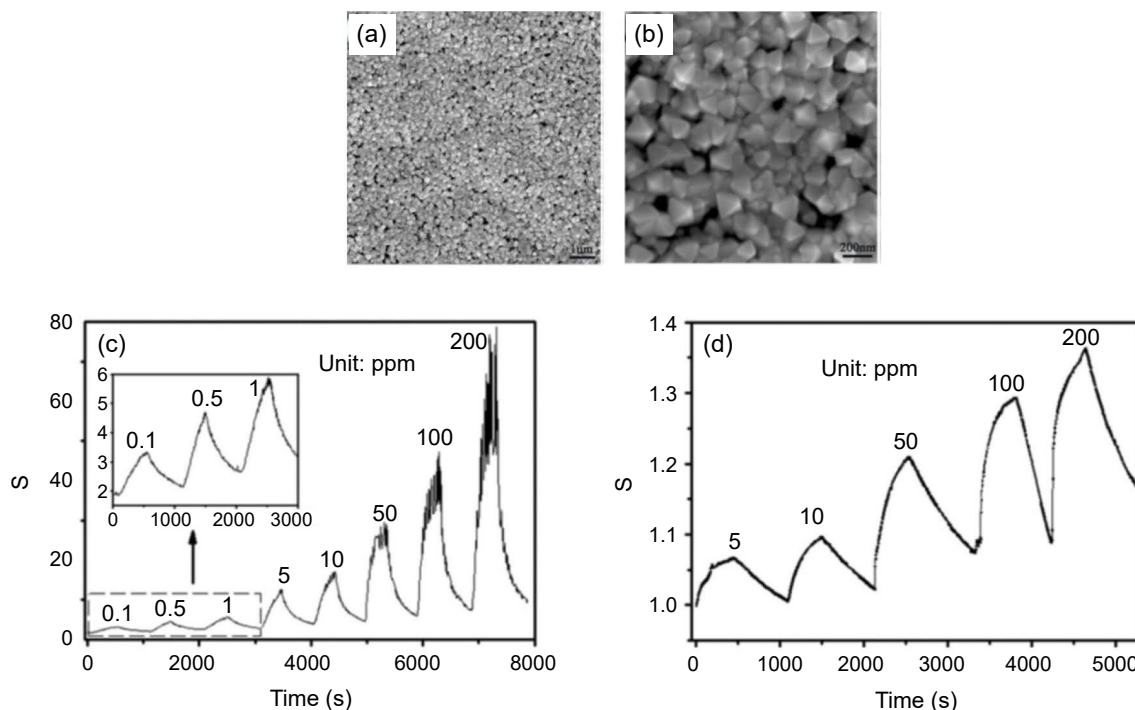


圖 8. 溶凝膠法製備氧化銦 (In_2O_3) 氣體感測器薄膜針對二氧化氮 (NO_2) 進行響應測試 (a) 氧化銦薄膜表面形貌 (低倍率)、(b) 氧化銦薄膜表面形貌 (高倍率)、(c) 退火後具八面型體氧化銦薄膜在不同二氧化氮濃度下的響應曲線、(d) 退火後平板式氧化銦薄膜在不同二氧化氮濃度下的響應曲線⁽³⁴⁾。

度 5、10、50、100 和 200 ppm 濃度下其靈敏度約為 1.36 (圖 8(d))，相較於八面型體的氧化銦薄膜材的靈敏度 65。經由實測結果顯示，八面體的感測薄膜具有較高的比表面積，故具備較高的靈敏度。

表 3 彙整氧化銦 (In_2O_3) 感測材料針對硫化氫 (H_2S)、氨氣 (NH_3)、二氧化氮 (NO_2)、氮氧化合物 (NO_x) 與乙醇等不同氣體偵測表現⁽³¹⁻³⁶⁾。經由表 3 中可得知，氧化銦薄膜材料可用製程方法種類眾多，可製造出具備奈米結構的表面樣式，其偵測極限從 250 ppm 至 970 ppb。其中，以水熱法製作立方晶體結構針對乙醇進行偵測，其感測器響應時間與回復時間分別為 5 秒與 3 秒。

本研究團隊藉由 MEMS 半導體製程技術在半導體式晶片型氣體感測器上，研製高靈敏度、高穩定度、高選擇性及低成本之氣體感測晶片，目前已有階段性成果並與業界整合出一條類產線，如圖 9 所示。首先，以國研院台灣半導體研究中心的 MEMS 技術平台，在 6 吋晶圓有效區域 $8\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ 裡製造 1 萬多顆氣體感測晶片。單一氣體感測晶片尺寸為 $0.65\text{ mm} \times 0.65\text{ mm}$ ，比一顆芝麻還小。此感測晶片，整合微加熱器及氣體感測薄膜。在微加熱器方面，使用白金鍍層 (Pt) 厚度為 450 nm，其操作功率可維持在 10 mW 以下具備低耗能效果。經由熱影像儀量測微加熱器加熱速度與溫度，測量後顯示加熱器溫升可達 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上，且加熱速率為毫秒 (ms) 等級。於氣體感測晶片封裝、晶片老化及感測層材質方面是由國立高雄科技大學建置。晶片封裝方面，高雄科技大學將引進自動化黏晶機 ($\pm 0.3\text{ }\mu\text{m}$) 及自動打線機。晶片老化方面，本實驗室建置單一感測器量測系統、溫溼度環境測試系統、40 個晶片同時監測系統、感測器晶片模組化量測系統。於感測器晶片模組化方面，藉由國研院

表 3. 氧化銦 (In_2O_3) 感測材料針對不同氣體偵測表現⁽³¹⁻³⁶⁾。

感測層材料	結構樣式	製程方法	偵測氣體	$R_{\text{esT90}}/R_{\text{ccT90}}$	偵測範圍	文獻
氧化銦 (In_2O_3)	奈米線 (Nanowire)	化學氣相沉積法 (CVD)	硫化氫 (H_2S)	48/56 sec	1 – 160 ppm	(31)
	奈米管 (Nanotubes)	靜電紡絲 (Electrospinning)		45/127 sec	200 ppb – 50 ppm	(32)
	微晶 (Microcrystallites)	熱氧化 (Thermal oxidation)	氨氣 (NH_3)	100/60 sec	250 ppm – 2000 ppm	(33)
	八面體 (Octahedra)	溶凝膠 (Sol-gel)	二氧化氮 (NO_2)	500/500 sec	0.1 -200 ppm	(34)
	多孔隙奈米晶 (Mesoporous nanocrystals)	水熱法 (Hydrothermal)	氮氧化物 (NO_x)	96/~ sec	970 ppb – 97 ppm	(35)
	立方晶體 (Cubic crystals)		乙醇 (Ethanol)	5/3 sec	10 – 100 ppm	(36)

Note: $R_{\text{esT90}}/R_{\text{ccT90}}$ ：響應時間與回復時間比值

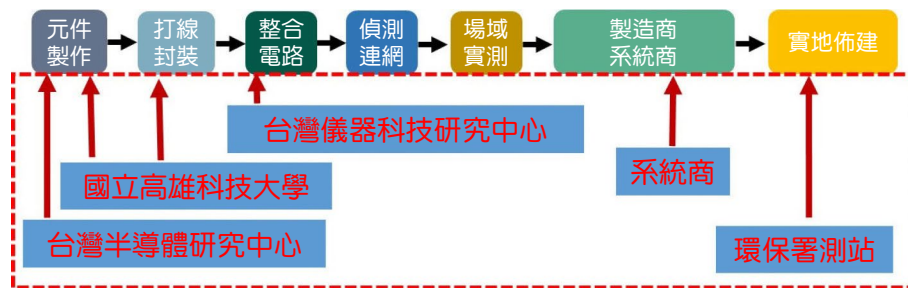


圖 9. 氣體感測晶片類產線規劃。

台灣儀器科技研究中心的模組化電路設計平台進行類公板開發，整合封裝後的氣體感測晶片，使氣體感測晶片更具備靈活性，能與系統廠商直接整合 (捷思、銘祥)。目前，比較國際市售之 SO_2 及 NO_2 氣體感測器模組，本實驗室所開發之高靈敏度氣體感測晶片可達 ppb 等級偵測。

此外，也進行創新 MEMS 晶片氣體感測器結合奈米技術之研究，如 (a) 藉由透明 ITO 當作微加熱器和指插狀 (interdigital electrode, IDE) 電極，並整合藍光 LED，製作出類似 3D 結構的透明 ZnO nanowires MEMS 氣體感測器。經實驗結果發現，在藍光 LED 輔助之下，通入 50 ppb 濃度的一氧化氮 (NO) 氣體，其響應可從 48.13% 增加到 86.17%⁽³⁷⁾。(b) 雙面偵測氣體感測器元件技術成果，雙面偵測氣體感測器元件特色，除了可增加氣體響應外，也可節省原先在封裝製程上的繁瑣步驟，故在封裝上簡易許多，不再侷限於傳統印刷電路板設計，在酒精氣體感測方面，卻增加了氣體響應⁽³⁸⁾。(c) 以高選擇性之固態電解質 (solid electrolyte, SE) 感測材料，如：鈦安定氧化鋯 (yttria-stabilized zirconia, YSZ) 當作偵測二氧化硫 (SO_2) 氣體之感測層，並整合 MEMS 晶片型氣體感測器技術，使感測器感測到 SO_2 氣體時，達快速響應、高靈敏度及高穩定性感測。目前測得該感測器測量 SO_2 氣體具有 252 ppb 的靈敏度且有 22% 的響應⁽³⁹⁾。如圖 10 所示。

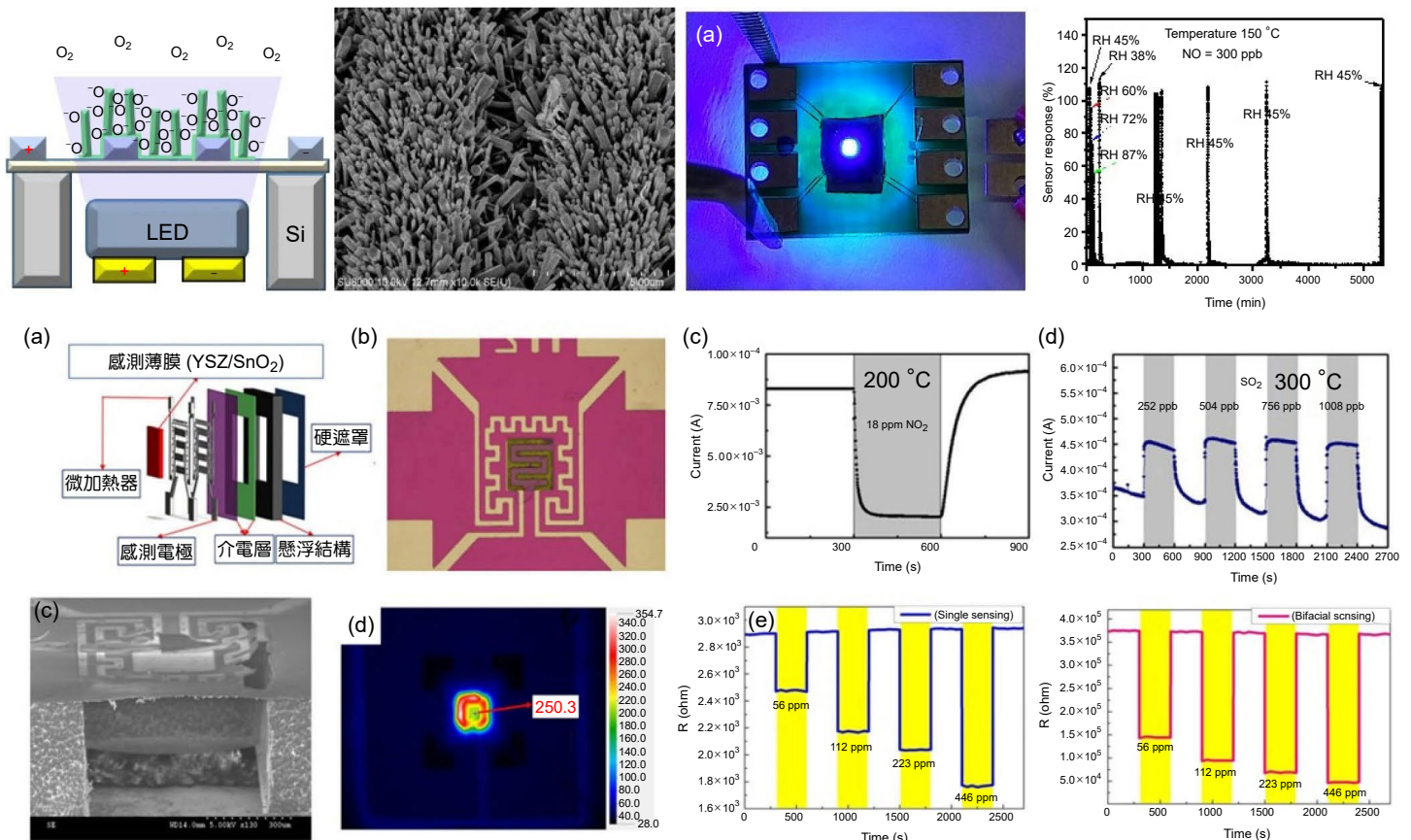


圖 10. 創新 MEMS 晶片氣體感測器結合奈米技術研究成果⁽³⁷⁻³⁹⁾。

四、結論

金屬氧化物半導體感測器具備微小化、成本低、可大量生產、壽命長、易整合於矽基製程等特色優勢，廣泛被使用在穿戴式裝置與消費性電子產品中，除了本文所介紹的金屬氧化物半導體外，其他的感測薄膜材料如：二氧化鈦 (TiO_2)、氧化鎢 (WO_3)、氧化鐵 (Fe_2O_3)、氧化銅 (CuO)、氧化鎳 (NiO) 等材料皆可作為特殊氣體偵測非常好的選擇，同時可使用表面修飾技術增加比表面積方式來提高偵測範圍廣與偵測解析度。藉由搭上物聯網的列車，得以讓感測薄膜應用於人們生活與工作當中。如偵測人體健康的丙酮感測器、偵測周遭環境的空氣品質感測器、偵測食物新鮮度的電子鼻等都是未來可見到的明星商品。

誌謝

本論文為科技部計畫編號 MOST-108-2218-E-492-010 之計畫，以及台灣儀器科技研究中心與台灣半導體研究中心提供本團隊充分的技術建言特此致謝。

參考文獻

1. 黃國政, 陳奕璇, 楊青青, 蕭文澤, 科儀新知, 218, 4 (2019).
2. 謝孟玟, 2018我國感測器產業發展概況, IEK 產業經濟與趨勢研究中心, (2018).

3. 謝孟玟, 全球感測器市場趨勢與國際大廠/產業政策動態掃描, IEK 產業經濟與趨勢研究中心, (2018).
4. 薛丁仁, 蕭文澤, 科儀新知, 218, 40 (2019).
5. please refer to the web site:
<https://technews.tw/2016/07/19/narlabs-gas-sensing-chip/>
6. Z. Li, Y. Huang, S. Zhang, W. Chen, Z. Kuang, D. Ao, W. Liu, Y. Fu, *Journal of Hazardous Materials*, **300**, 167(2015).
7. Z. Li, Z. Lin, N. Wang, Y. Huang, J. Wang, W. Liu, Y. Fu, Z. Wang, *Materials & Design*, **110**, 532(2016).
8. S. Choopun, N. Hongsith, E. Wongrat, Metal-Oxide Nanowires for Gas Sensors. In Nanowires-Recent Advances, InTech, (2012).
9. X. Zhu, Y. Guo, H. Ren, C. Gao, Y. Zhou, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **248**, 560 (2017).
10. P. Gründler, *Chemical Sensors: An Introduction for Scientists and Engineers*, Berlin : Springer Science & Business Media, (2007).
11. Yeonhoo Kim, Chemoresistive gas sensing properties of two-dimensional materials, Ph.D. dissertation of Seoul National University, (2018).
12. T. Seiyama, A. Kato, *Analytical Chemistry*, **34**, 1502 (1962).
13. P.J. Shaver, *Applied Physics Letters*, **11**, 255 (1967).
14. N. Taguchi, Gas Detecting Devices. U.S. Patent 3,631,436, 28 December 1971.
15. C. Wang, X. Chu, M. Wu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **113**, 320 (2006).
16. A.D. Faisal, *Bulletin of Materials Science*, **40**, 1061 (2017).
17. N. Zhang, K. Yu, Q. Li, Z.Q. Zhu, Q. Wan, *Journal of Applied Physics*, **103**, 104305(2008).
18. L. Yu, F. Guo, S. Liu, B. Yang, Y. Jiang, L. Qi, X. Fan, *Journal of Alloys and Compounds*, **682**, 352 (2016).
19. X. Pan, X. Zhao, J. Chen, A. Bermak, Z. Fan, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **206**, 764 (2015).
20. Y. Xia, J. Wang, X. Li, X. Dan, D. Zhou, L. Xiang, S. Komarneni, *Ceramics International*, **42**, 15876 (2016).
21. W. Ponhan, S. Phadungdhithada, S. Choopun, *Materials Today*, **4**, 6342 (2017).
22. T. Kondo, Y. Sato, M. Kinoshita, P. Shankar, N. N. Mintcheva, M. Honda, S. Iwamori, S.A. Kulinich, *Japanese Journal of Applied Physics*, **56**, 080304 (2017).
23. P. Shankar, J.B.B. Rayappan, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 38135 (2017).
24. I.H. Kadhim, H. Abu Hassan, *Journal of Electronic Materials*, **46**, 1419 (2017).
25. C. Jiang, G. Zhang, Y. Wu, L. Li, K. Shi, *CrystEngComm*, **14**, 2739 (2012).
26. Y. Wei, C. Chen, G. Yuan, S. Gao, *Journal of Alloys and Compounds*, **681**, 43 (2016).
27. M. Kodu, T. Avarmaa, A. Floren, R. Jaaniso, *Journal of the European Ceramic Society*, **33**, 2335 (2013).
28. M. Belaiz, M.b. Amjoud, A. Gaddari, B. Rhouta, D. Mezzane, *Superlattice Microstruct*, **71**, 185 (2014).
29. S. Shao, H. Wu, S. Wang, Q. Hong, R. Koehn, T. Wu, W.F. Rao, *Journal of Materials Chemistry C*, **3**, 10819 (2015).
30. K. Khun Khun, A. Mahajan, R.K. Bedi, *Journal of Applied Physics*, **106**, 124509 (2009).
31. Z. Zeng, K. Wang, Z. Zhang, J. Chen, W. Zhou, *Nanotechnology*, **20**, 045503 (2009).
32. H. Duan, L. Yan, Y. He, H. Li, L. Liu, Y. Cheng, L. Du, *Materials Research Express*, **4**, 095022 (2017).
33. A. Kaur Bal, A. Singh, R. K. Bedi, *Physica B*, **405**, 3124 (2010).
34. X. Mu, C. Chen, L. Han, B. Shao, Y. Wei, Q. Liu, P. Zhu, *Journal of Alloys and Compounds*, **637**, 55 (2015).
35. J. Gao, H. Wu, J. Zhou, L. Yao, G. Zhang, S. Xu, Y. Xie, L. Li, K. Shi, *New Journal of Chemistry*, **40**, 1306 (2016).
36. M. Seetha, P. Meena, D. Mangalaraj, Y. Masuda, K. Senthil, *Materials Chemistry and Physics*, **133**, 47 (2012).
37. T.J. Hsueh, C.H. Peng, W.S. Chen, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **304**, 127319 (2020).
38. C. L. Lu, S. J. Chang, T. C. Weng, T. J. Hsueh, *IEEE Electron Device Letters*, **39**, 1223 (2018).
39. T. J. Hsueh, C. L. Lu, *RSC Advances*, **9**, 27800 (2019).
40. Th. Becker, L. Tomasi, Chr. Bosch-v. Braunmuhl, G. Muller, G. Sberveglieri, G. Faglia, E. Comini, *Sens. Actuators, A*, **74**, 229 (1999).
41. G. Korotcenkov, B.K. Cho, *Sens. Actuators, B Chem.* **161**, 28 (2012).

作者簡介

蕭文澤先生為國立彰化師範大學機電工程所博士，現為國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心研究員。

Wen-Tse Hsiao received his Ph.D. in Mechatronics Engineering from National Changhua University of Education. He is currently a research fellow at Taiwan Instrument Research Institute, NARLabs.

薛丁仁教授為國立成功大學微電子工程博士，現為高雄科技大學電子工程副教授。

Ting-Jen Hsueh receive his Ph.D. in Microelectronics from National Cheng Kung University. He is currently an associate professor in Department of Electronic Engineering at National Kaohsiung University of Science and Technology.

黃國政先生為國立台灣大學機械所博士，現為國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心研究員。

Kuo-Cheng Huang received his Ph.D. in Mechanical Engineering from National Taiwan University. He is currently a research fellow at Taiwan Instrument Research Institute, NARLabs.