

基於透明薄膜之氨氣感測器製作及傳輸方法之研究

林坤緯

朝陽科技大學資訊工程系 副教授

kwlin@cyut.edu.tw

胡舜皓

朝陽科技大學資訊工程系研究生

s10227609@gm.cyut.edu.tw

摘要

本研究已經成功地使用氧化銦錫 (Indium Tin Oxide, 簡稱 ITO) 在透明基板上製作氨氣感測器, 此外我們還開發一種演算法, 利用其感測特性來有效率地減少傳輸中的感測數據。

本研究製作之氨氣感測器感測濃度可達 ppm 等級。藉由分析感測資料可以知道在感測不同氨氣濃度時, 感測介面空缺情況。此外, 經由一階微分演算法運算, 可在不改變氨氣感測特性下減少超過 95% 的冗餘感測資料, 此一結果可應用在感測傳輸上。

關鍵字: 氨氣感測器、ITO、一階微分、冗餘資料、感測傳輸

Abstract

We have fabricated an Indium Tin Oxide

(ITO)-based ammonia sensor successfully.

In addition, we also developed an algorithm combined with the concept of first-order equation. The algorithm can reduce the gas sensing data effectively.

Our studied ammonia sensor can detect the ammonia gas concentration of ppm level.

By analyzing the sensing data, we can find the vacancy variation of sensing interface at different ammonia concentration. By using the first-order differential algorithm, the sensing data can be reduced 95% redundancy data without change the ammonia gas sensing characteristics. The experimental results have potential in the sensing transmission.

Keywords: ammonia sensor、a first-order differential, redundancy data, sensing

transmission.

一、前言

近年來，因為公共安全以及環保意識抬頭，許多感測器被相繼提出[1-3]，其中又以半導體氣體感測器因為體積小、價格便宜以及廣闊的應用等優勢而被大量研究。

氨(NH₃)可以做為清潔用品和藥品的添加物，也可以使用在航空燃料和製冷劑上，更常添加在染料、塑料、肥料的生產。因此被廣泛應用在生產肥料、製冷系統、商業清潔產品以及醫療業。但是氨(NH₃)有高度水溶性、無色鹼性的強烈刺激性氣體，會嚴重刺激人體黏膜組織。當人體暴露在環境時只要 50ppm 就會刺激人體皮膚，眼睛和呼吸系統。於 500ppm 時會強烈刺激鼻子和喉嚨。若在 1000ppm 或更高的濃度的氨氣環境中，將會產生肺水腫現象。當氨氣濃度為 5000ppm 或更高濃度時，人體會在 5-10 分鐘內因喉頭水腫而窒息死亡。因此，建立一個可靠的靈敏的氨氣體傳感器達到可持續監測在環境中的氨氣濃度是必要的。

近幾年來，透明導電氧化物 (TCO) 薄膜在平板和液晶顯示器，太陽能電池，

以及光電探測器等的应用已經引起相當多的關注。而 ITO 是一種混和物，由銦氧化物(In₂O₃)與錫氧化物(SnO₂)混合而成，通常混和比例為 9 比 1，其在塊狀時呈現黃灰色，在薄膜時呈現透明無色。ITO 是具有寬能隙 (3.5-4.06 電子伏特) n-型半導體。相對於其他的 TCO 薄膜，ITO 薄膜還具有光滑的表面形態和優異的導電性和光學透明性。

本研究將以 ITO 為感測層，製作一氨氣感測器，並找出減點傳輸方法，去除冗餘資料以利感測資料傳輸。本研究將提出基於一階微分概念之演算法達到減少傳輸資料量。實作上使用半導體參數量測儀 4155B 接收氨氣濃度的所有數據加以儲存。本研究中量測氨氣濃度為 1ppm, 35ppm, 100ppm, 200ppm, 500ppm 以及 1000 NH₃ /air, 量測溫度為 150°C。演算法以 Matlab 軟體分別對於不同氨氣濃度的數據加以撰寫與評估。

二、實驗方法

(一)氨氣感測器製作

氨氣感測器的製造主要包括四個部分：(I)基底製備，(II)電極沉積，(III) ITO 薄膜沉積，和 (IV) 定義感測區域。

傳統的顯影法，濺射，熱蒸鍍和剝離技術也被應用在製造過程。基於透明薄膜氧化物之氬氣感測器如圖一所示。首先以藍寶石基板為底，使用鉻金屬與白金金屬以黃光微影技術製作指叉電極，金屬沉積厚度約 10^{-7} 公尺(100 Å)，接著再進行一次黃光微影並使用射頻濺鍍法鍍上一層銻錫氧化物透明導電薄膜作為感測薄膜。

(二)感測資料傳輸

在氣體感測中，常常因需感測空間大，使得所需的感測系統數量需求大，同樣這些感測數據將因感測系統數量以及監測時間拉長而產生大量數據[4-6]，如何保有數據的特性且能達到去除冗餘資料和資料傳輸為即時且實際之問題，本研究將利用微分方程式將收集到的數據統整後，簡化多餘數據，且能夠跟原來的數據資料量所呈現的圖形特徵相同。

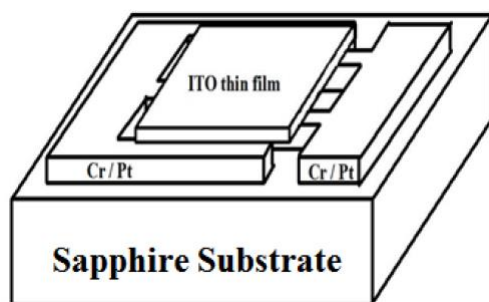


圖 1、氬氣感測器橫截面圖

在一個長時間感測該地區是否有發生異常，往往會把感測到的數據收集與統整，經過長時間的收集數據，會使得資料量過於龐大與某些資料多餘，所以我們本研究數據簡化方法亦歸納如下：

步驟一、將原始數據做一階微分，表示如下式：

$$f(k) = \{x_0, x_1, x_2, x_3, \dots, x_n\} \quad (1)$$

$$y(k) = f'(k)$$

步驟二：將一階微分所得到數值，抓取不為 0 的數值，如下式：

$$y(k) = f'(k), y(k) \neq 0 \quad (2)$$

步驟三：將一階微分所得數值分類為正數值 $P_{(x)}$ 以及負數值 $N_{(x)}$ ，如下式：

$$p(k) = y(k), y(k) > 0$$

$$n(k) = y(k), y(k) < 0 \quad (3)$$

步驟四：分別抓 $P_{(x)}$ 以及 $N_{(x)}$ 中的最大值，如下式：

$$P_{max} = f(p(k)), p(k) > 0$$

$$N_{max} = f(n(k)), n(k) < 0 \quad (4)$$

步驟五、分別以 P_{max} 為氣體濃度上升的主要依據取相對鄰界值， N_{max} 為氣體濃度下降的主要依據取相對臨界值，並分別簡化數據。

步驟六整合步驟五所得資料，可得簡化後之完整數據，該數據簡化流程如圖 2 所示。

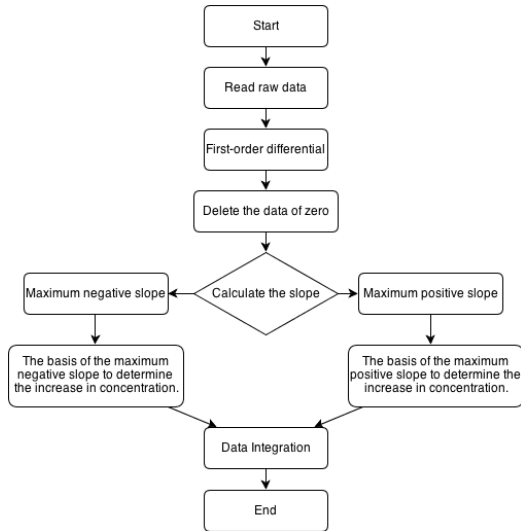
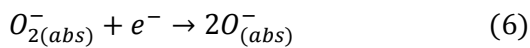
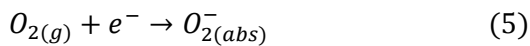


圖 2、數值簡化流程圖

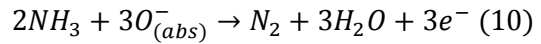
三、結果與討論

在 ITO 透明導電薄膜上氣體感測機制說明如下，在空氣中，氧分子可以吸附在於 n-型半導體金屬氧化物 ITO 表面。然後，被吸附的氧分子從 ITO 帶捕獲電子而且改變為 O^- 或 O_2^- 的氧離子。氧的吸附反應可表示如下：



其中 $O_{2(g)}$ 是空氣中氧分子，並 $O_{2(abs)}^-$ 和 $O_{(abs)}^-$ 是吸附在 ITO 表面上的氧離子， e^- 是電子電荷。所捕獲的電子造成 ITO 的表面空乏層寬度增加，並導致載子濃度降低。因此，ITO 的電阻將增加。當 ITO 被

暴露於氨氣，氨分子和氧離子之間的反應可以如下列方程式表示：



電子從價帶被釋放至導帶，因此 ITO 的載子濃度增大，ITO 的電阻降低。

圖 3(a)、4(a)、5(a)、6(a)、7(a) 以及 8(a) 分別是感測到氨氣濃度為 1ppm, 35ppm, 100ppm, 200ppm, 500ppm, 以及 1000ppm NH_3/air 的暫態響應圖，本研究所製作之氨氣感測器均可以感測到完整之氨氣暫態反應。由這些圖中可以發現當氨氣濃度為 1ppm 以 35ppm NH_3/air 時，感測飽和曲線逐步上升，此時代表具有較多的氧空缺等待填補，當氨氣濃度為 100ppm 以及 200ppm NH_3/air 時，吸附與脫附達到平衡，因此感測飽和曲線呈現平衡狀態。當氨氣濃度為 500ppm 以及 1000ppm NH_3/air 時，氨氣進入 ITO 介面比氧的空缺數多，因此會造成感測飽和曲線過衝的現象。圖 3(b)、4(b)、5(b)、6(b)、7(b) 以及 8(b)，分別是感測氨氣濃度的斜率差，由這些圖中我們可以清楚得知，在 200ppm NH_3/air 以下，斜率最大值皆發生於氨氣導入時。當導入氨氣濃度為 500ppm 以及 1000ppm NH_3/air 高濃度時，斜率的最大值發生在飽和轉折處。最

大斜率的發生處將是本研究減點運算的重要指標。我們將在下一段特別討論。

圖 3(c)、4(c)、5(c)、6(c)、7(c)以及 8(c)分別是圖 3(a)、4(a)、5(a)、6(a)、7(a)以及 8(a)的暫態響應資料經過減點後所得到的新暫態圖，有這些圖中可以得知傳輸資料已經有明顯減少，這將有利資料傳輸以及節省能源。這在商業應用上相當重要。

有關減點的運算敘述如下，首先，將要處理檔案中所有數據分成 10 等份，接著將檔案中數據做一階微分，將一階微分後值與前值相比未變化的數值去除(差值為 0 者)，並將數值區分類成正、負變化率(差值 >0 為正；差值 <0 為負)，下一步計算出正、負斜率最大值，利用正、負斜率最大值來取得氣體濃度上升、下降時臨界值的各點數。接著將點數各數相加判斷數量，若總點數小於 300 則直接排列其點順序。若總點數介於 100 到 300 之間，則判斷正、負臨界值點數，正或負點數大於 100 則將正或負點數除 50 取整數減少整體點數後排列點順序。相同的，總點數大於 300 則除 80 取整數後排列。將排列完的數帶回原值，形成我們所簡化的數據圖。

該數值簡化模擬中除了判斷氬氣

濃度在於變化時進行判斷濃度上升與下降時的變化程度，且在不同氬氣濃度的數值簡化各數點也會以變化程度加以判斷曲線變化。除此之外，也觀察並分析其是否能跟原數值之變化曲線相同之。表 1 為模擬數值簡化與原始數據的個數點比較。由實驗數據得知，減少點數超過 95%，且不影響氬氣感測特性。

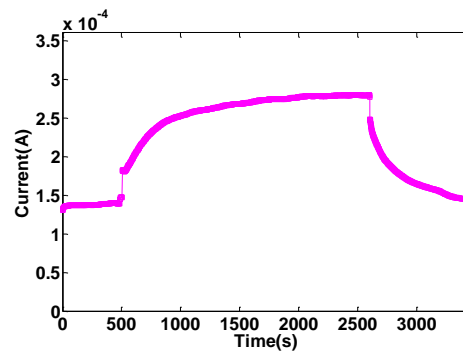


圖 3 (a)氬氣 1ppm 原始圖

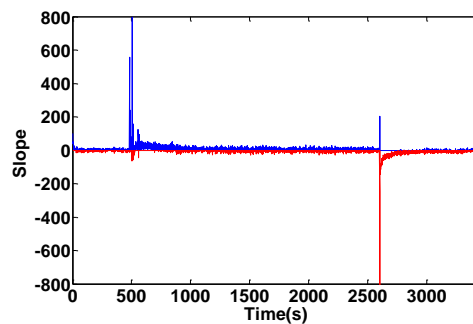


圖 3 (b)氬氣 1ppm 斜率差

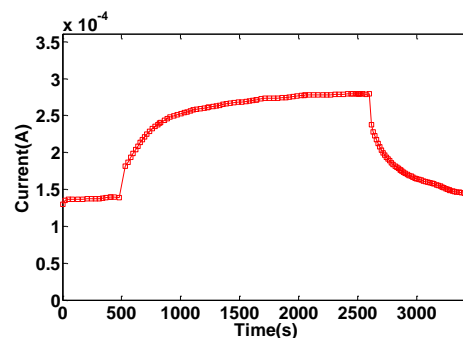


圖 3(c)氬氣 1ppm 簡化圖

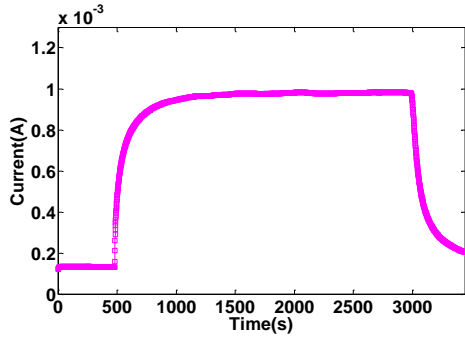


圖 4 (a) 氨氣 35ppm 原始圖

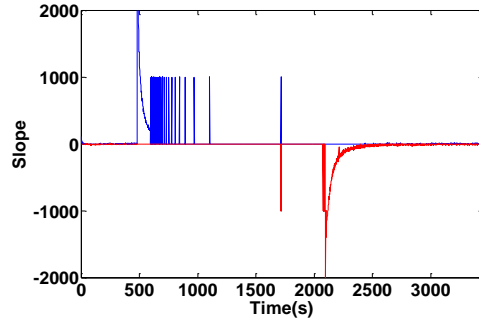


圖 5 (b) 氨氣 100ppm 斜率差

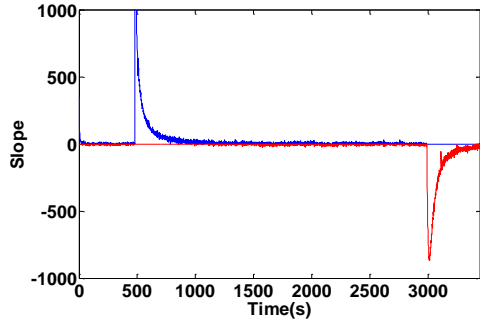


圖 4 (b) 氨氣 35ppm 斜率差

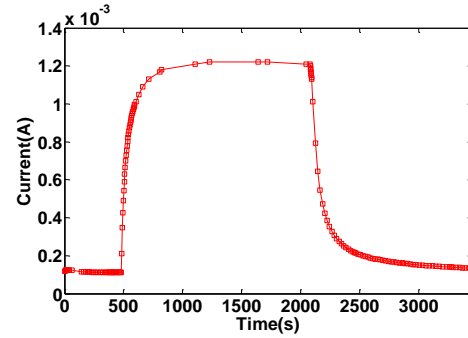


圖 5 (c) 氨氣 100ppm 簡化圖

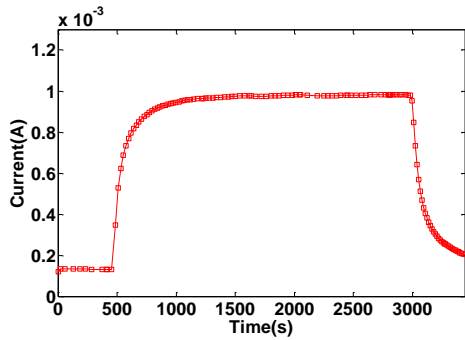


圖 4 (c) 氨氣 35ppm 簡化圖

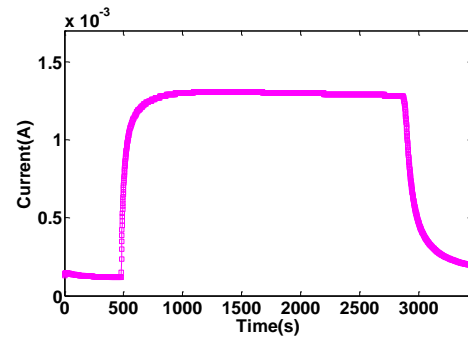


圖 6 (a) 氨氣 200ppm 原始圖

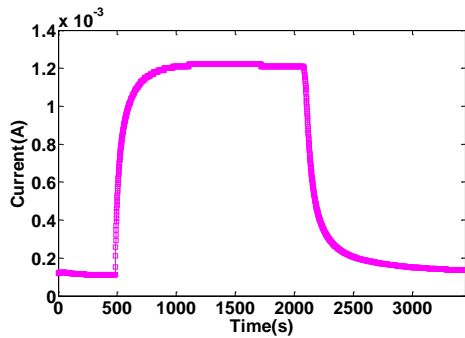


圖 5 (a) 氨氣 100ppm 原始圖

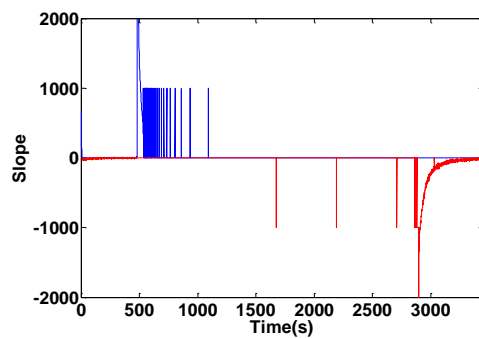


圖 6 (b) 氨氣 200ppm 斜率差

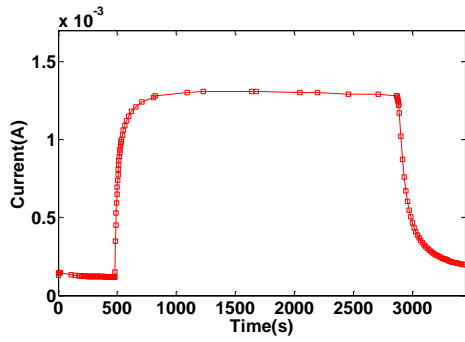


圖 6 (c) 氨氣 200ppm 簡化圖

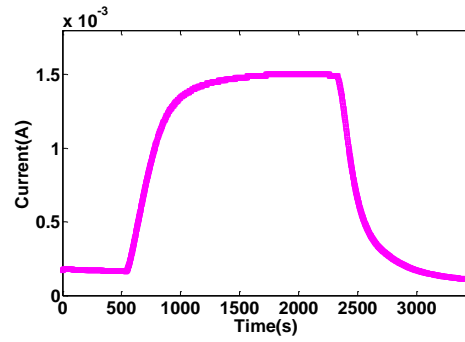


圖 8(a) 氨氣 1000ppm 原始圖

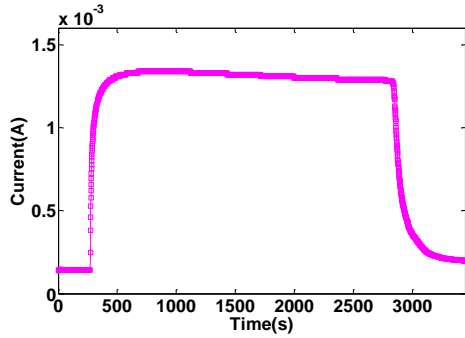


圖 7 (a) 氨氣 500ppm 原始圖

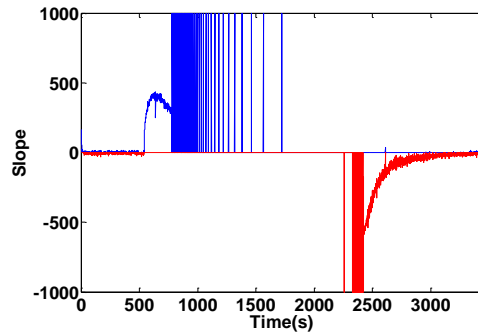


圖 8 (b) 氨氣 1000ppm 斜率差

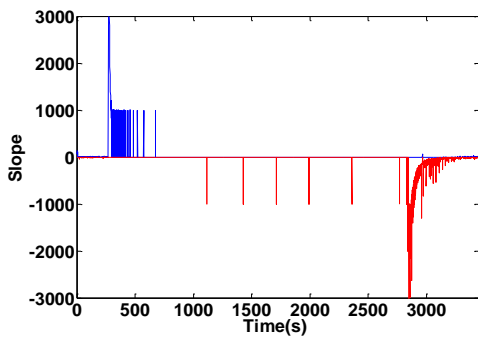


圖 7 (b) 氨氣 500ppm 斜率差

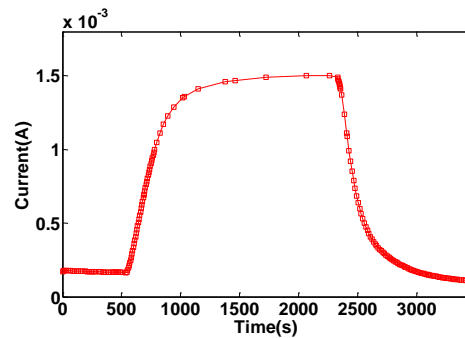


圖 8 (c) 氨氣 1000ppm 簡化圖

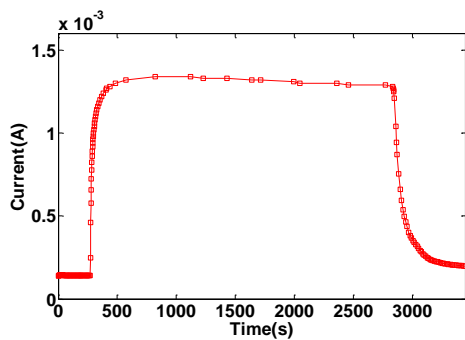


圖 7 (c) 氨氣 500ppm 簡化圖

表 1 原始數值與簡化數值比較表

數值點數 氨氣濃度值	原始數值 點數	簡化後數值 點數
1ppm	4906	184
35ppm	4906	179
100ppm	4906	178
200ppm	4906	172
500ppm	4906	198
1000ppm	3449	182

四、結論

我們已經成功製作了以 ITO 為基礎之氧氣感測器，並提出一個新的傳輸檢點方法，運用以一階微分方程為基礎氧氣傳輸方法，可在不改變傳輸特性下，減少超過 95% 的感測資料。

致謝

本計畫感謝國科會計畫支持。國科會計畫
編號:101-2221-E-324-025-

參考文獻

- [1] W. J. Buttner, G. J. Maclay, and J. R. Stetter, "Microfabricated amperometric gas sensors," *Electron Devices, IEEE Transactions on*, Vol. 35, pp. 793–799, 1988.
- [2] S. R. Morrison, "Semiconductor Gas Sensors," *Sens. Actuators*, Vol. 2, pp. 329-341, 1982.
- [3] Kun-Wei Lin, Huey-Ing Chen, Hung-Ming Chuang, Chun-Yuan Chen, Chun-Tsen Lu, Chin-Chuan Cheng, Wen-Chau Liu, "Characteristics of Pd/InGaP Schottky diodes hydrogen sensors," *IEEE Journal of Sensors*, vol. 4, pp.72-79, 2004.
- [4] C. Christofide and A. Mandelis, "Solid-state sensors for trace hydrogen gas detection" *J. Appl. Phys.*, Vol. 68, No. 6, pp. 1–30, Sep. 1990.
- [5] Yamazoe and N. Miuta, "Development Of gas sensors for environmental protection," *Components, Package, and Manufacturing, IEEE Transactions on*, Vol. 35, pp. 793–799, 1995.
- [6] A. Dittmar and K. Najafi "Special topic section on microtechniques, microsensors, microactuators, and microsystems," *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, Vol. 47, No. 1, pp. 1–2, Jan. 2000.
- [7] Alireza Salehi, and Moharam Gholizadeh "Selectivity Enhancement of MOSFET Hydrogen Sensor With Transparent ITO Gate" *IEEE Journal of Sensors*, vol. 11, No.5 pp.1201-1205, 2011.
- [8] S. J. Chang, T. K. Ko, Y. K. Su, Y. Z. Chiou, C. S. Chang, S. C. Shei, J. K. Sheu, W. C. Lai, Y. C. Lin, W. S. Chen, and C. F. Shen "GaN-Based p-i-n Sensors With ITO Contacts" *IEEE Journal of Sensors*, vol. 6, No.2 pp.406-411, 2006.