

奈米粒子修飾氧化鋅奈米線於大氣環境中氮氧化物氣體感測應用

Application of Nanoparticle Modified Zinc Oxide Nanowires for Nitrogen Oxides Gas Sensing under Ambient Environment

呂文忠、陳煜杰、柯賢文、林鶴南

Wen-Chung Lu, Yu-Chieh Chen, Hsien-Wen Ke, Heh-Nan Lin

我們製作奈米粒子修飾之氧化鋅奈米線電阻式感測晶片，並應用於大氣環境中氮氧化物氣體感測。感測晶片上有電極及奈米材料，當氮氧化物氣體分子吸附到奈米材料表面，使得晶片電阻增加，因此可由電阻變化率得知氣體濃度。以紫外光活化感測模式，測出對 0.5 ppm 一氧化氮及二氧化氮，響應值約為 110% 及 590%，具有高靈敏度。我們也組裝一台可由手機進行操控的可攜式氣體感測器，以應用軟體程式記錄感測晶片電阻變化，便可得知周圍環境氮氧化物氣體濃度。

We report on the fabrication of nanoparticle modified zinc oxide nanowire resistive sensing chips for nitrogen oxides gas sensing under ambient environment. A sensing chip is made of two electrodes with grown nanomaterial. The chip resistance increases when NO_x gas molecules adsorb on the nanomaterial surface. The gas concentration can thus be deduced from the resistance change. Using the UV-activation mode, responses of around 110% and 590% at 0.5 ppm NO and NO_2 , respectively, have been obtained under ambient environment. A cell phone operated portable gas sensor has also been constructed. The resistance change of the sensing chip due to NO_x gas is recorded in an App program and the gas concentration in the surrounding environment can be obtained.

一、簡介

隨著工業的發展，環境汙染問題越來越嚴重，因此應用於環境檢測的氣體感測器也逐漸受到重視，由於有害氣體只要濃度在數十到數百 ppb，便會影響人體健康，因此對低濃度氣體能有靈敏反應的感測器便越發重要。金屬氧化物奈米材料，如二

氧化錫、二氧化鈦、氧化鋅等等，有很高的表面體積比，並且由於結構缺陷，具有半導體特性，當氣體分子吸附在材料表面時，導電性會產生很大變化，而材料本身也具有良好化學穩定性，因此金屬氧化物奈米材料應用於氣體感測，近十多年成為重要研究領域⁽¹⁾。

在人為產生的污染性氣體中，氮氧化物 (NO_x)

氣體是危害人體健康與造成環境破壞的主要氣體之一⁽²⁾，其產生原因是在高溫燃燒過程中，空氣中的氮氣與氧氣反應形成一氧化氮，一氧化氮排放後與氧形成二氧化氮。二氧化氮會造成酸雨，或是形成硝酸鹽粒子，也就是 PM2.5 微粒污染物，對人體產生危害。此外，一氧化氮和人體的肌肉細胞及血液流動有所關聯⁽³⁾，對於慢性阻塞性肺病及氣喘等呼吸道發炎的相關疾病，病患呼出氣體中的一氧化氮含量與病情發展相關，因此可用於臨床診斷以及即時監測^(4,5)。

本文報導製作氧化亞銅奈米粒子修飾之氧化鋅奈米線電阻式感測晶片，並應用於氮氧化物氣體感測。感測晶片上有電極及奈米材料，當氣體分子吸附到奈米材料表面時，會使晶片電阻增加，因此可由電阻變化率得知氣體濃度。此外，我們也製作了一台手機操控可攜式氮氧化物氣體感測器，以應用軟體程式記錄感測晶片電阻變化，便可得知周圍環境氮氧化物氣體濃度。

二、氧化鋅奈米材料應用於氣體感測

1. 氧化鋅一維奈米材料

氧化鋅為常見的材料，結晶時以六方晶系的纖鋅礦 (wurtzite) 結構最為穩定，可形成奈米線、奈米柱、奈米帶、奈米螺旋等一維奈米材料，成長方法大致可分為液相法與氣相法，液相法在低溫合成，不需複雜的設備，並可在軟性基板上大面積製造，因此具有極佳實用性。不過成長出的氧化鋅奈米材料常有缺陷，氧空缺 (oxygen vacancy) 及鋅間隙 (zinc interstitial) 為主要的離子缺陷，由於這兩種缺陷皆會產生自由電子，因此氧化鋅奈米材料在無摻雜的情況下為 N 型半導體。

2. 氣體感測反應機制

氧化鋅一維奈米材料容易合成，也具有很高的表面體積比，因此常被應用於氣體感測⁽⁶⁾。對氧化性氣體，氣體分子會在材料表面的氧空缺處吸附，並捕捉材料內部自由電子，形成帶負電的離子，也使得奈米材料產生空乏層 (depletion layer)。因此對氧化鋅等 N 型的金屬氧化物，氧化性氣體分子

吸附後，自由電子減少，導電度會下降 (亦即電阻上升)。對還原性氣體，其結果剛好相反，氣體分子吸附後，會釋放電子到材料內部，造成導電度上升 (電阻下降)。由於 NO_x 屬於氧化性氣體，因此吸附後會造成感測晶片電阻上升。除了吸附外，氣體分子也會脫附，在不同的氣體濃度，當吸附及脫附達成平衡時，在奈米材料表面的吸附比率也不一樣，也就是電阻值會不一樣，因此可由電阻變化率得知氣體濃度。

不過常溫時氣體分子脫附速率較慢，因此在氣體感測時，必須增加脫附速率，這樣才能快速達成平衡，提高感測速率及靈敏度。常用的方法有兩種，一種是提高工作溫度，一般約是攝氏數百度，這樣氣體分子脫附速率大幅提升，不過缺點是元件較容易老化。另一種為照光，照光目的是在奈米材料內產生電子與電洞，對氧化性氣體，原本是以負離子形態吸附在材料表面，電洞可將其中性化並脫附，此種感測方式也稱為光活化模式 (photo-activation mode)。由於氧化鋅的能隙為 3.37 eV，故必須照射紫外 (UV) 光，來幫助氧化鋅表面的氣體分子脫附，也稱為紫外光活化模式 (UV-activation mode)⁽⁷⁾。

由於光激發所產生的電子與電洞，很容易在奈米材料中再結合，為了降低再結合發生率，常用的方法是在一維奈米材料表面成長另一種奈米粒子，由於異質界面，電子與電洞會往不同材料移動，因此可降低再結合率。文獻上有很多添加不同的奈米粒子去修飾奈米線⁽⁸⁻¹¹⁾，形成複合材料，氣體感測靈敏度也大幅提升。

三、實驗步驟

1. 奈米材料成長

在矽基板上，先以黃光微影製程製作電極，然後成長奈米材料。製作氧化亞銅 (Cu₂O) 修飾氧化鋅奈米線步驟如下⁽¹²⁾，先調配氫氧化鈉 (3 mM) 加上醋酸鋅 (10 mM) 的乙醇溶液，放入烘箱在 72 °C 下反應 3 小時，形成氧化鋅晶種液。將晶種液均勻滴在矽基板上，再將基板放進六亞甲基四胺 (25 mM) 加上硝酸鋅 (25 mM) 的水溶液中，之後放進

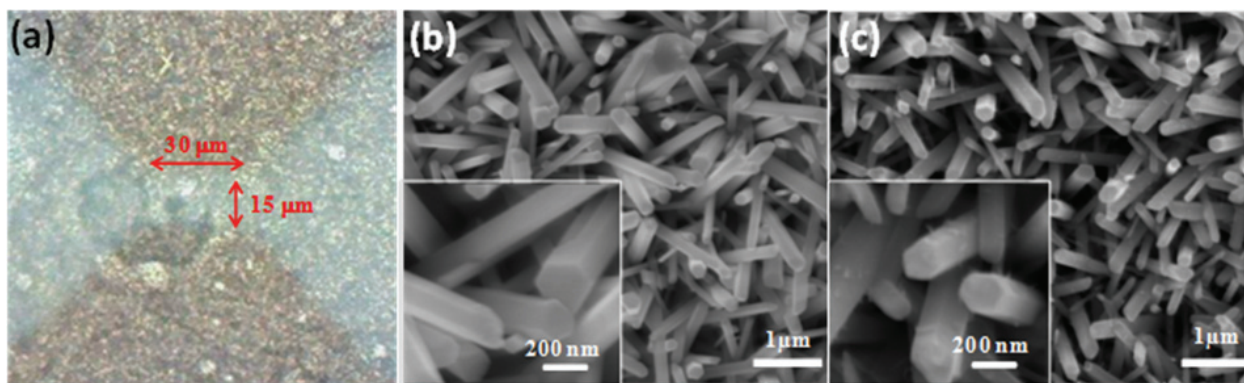


圖 1. (a) 感測晶片之光學顯微鏡影像，(b) ZnO 及 (c) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 兩種奈米線的掃描電子顯微鏡影像。

烘箱以 90°C 反應 7 小時即可得到氧化鋅奈米線。將氧化鋅奈米線置入硫酸銅溶液，並照射紫外光，便可將氧化亞銅奈米粒子成長在氧化鋅奈米線表面。為了測試氧化亞銅奈米粒子的效果，我們製作了無奈米粒子的 ZnO 及有奈米粒子的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 兩種奈米線感測晶片做比較。

2. 氣體感測

感測晶片製作後，便可進行氣體感測，所有實驗乃以大氣為背景氣體。氣體感測利用紫外光活化模式，將晶片固定於印刷電路板上，放入氣體感測腔體，晶片上方有紫外光二極體 (UV LED)，電路板連接到腔體外的電壓電流源 (Keithley 2400)，然後施加 5 V 電壓，測量並記錄晶片在感測期間電流

值。以質量流速控制器控制氣體流速 (8 sccm)，將 NO_x 與 N_2 的混合氣體通入腔體，並以通入時間來控制腔體內氣體濃度。氣體通入後，電流對時間的變化被記錄下來，等電流值穩定後，開啟閥門抽氣並讓大氣進入，等電流值回復到通氣前初始值，關閉閥門停止抽氣，然後重複以上步驟進行下一次感測。

四、結果與討論

圖 1(a) 為感測晶片之光學顯微鏡影像，電極前端寬度為 30 微米，間距為 15 微米，圖 1(b) 為 ZnO 奈米線的掃描電子顯微鏡影像，可看出奈米線形狀為六角柱形結構，直徑約在 50–200 奈米。

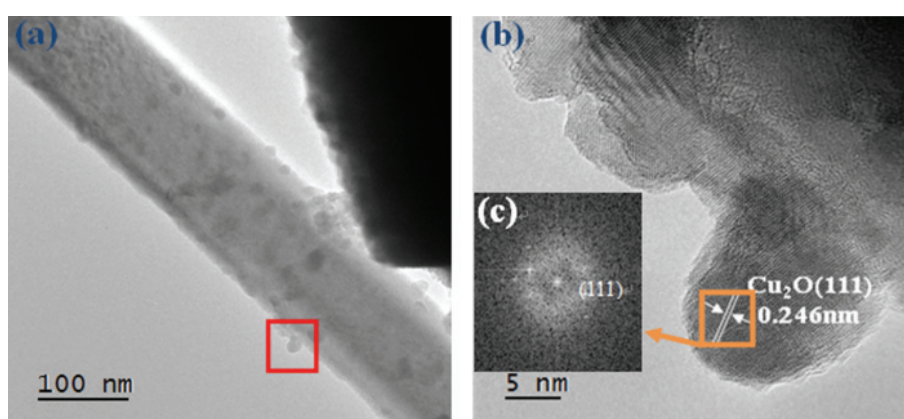


圖 2. (a) 單根 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 奈米線的穿透電子顯微鏡影像圖，(b) 氧化亞銅奈米粒子的高解析影像，(c) 奈米粒子的傅立葉轉換圖。

圖 1(c) 為 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 奈米線的掃描電子顯微鏡影像，可看出在奈米線表面有一些微小粒子。

圖 2(a) 為單根 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 奈米線的穿透電子顯微鏡影像圖，可以觀察到奈米線上有不少的奈米粒子附著，其大小約在幾到十幾奈米，圖 2(b) 為奈米粒子的高解析穿透電子顯微鏡影像，其中晶格間距得出為 0.246 奈米，並為 (111) 面間距，圖 2(c) 為傅立葉轉換圖，經由晶格間距與角度的對照，確定奈米粒子為氧化亞銅 (JCPDS card, 05-0667)，這也驗證簡單的光還原法，可有效地將氧化亞銅奈米粒子成長在氧化鋅奈米線表面。

對 ZnO 及 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 兩種奈米線感測晶片，我們進行了 1、0.5、0.25、0.12 及 0.06 ppm 等不同濃度的 NO 氣體感測，結果如圖 3(a) 及 3(b) 所

示。由圖可看出元件的電流在感測不同濃度範圍的 NO 氣體後皆會快速下降，當 NO 濃度越低時，電流下降的速度變慢，亦即反應時間隨 NO 濃度減少而增加。若定義響應值為電阻增加值除以原始電阻值 ($\Delta R/R_0$)，對 ZnO 晶片，響應值分別為 25%、21%、16%、11% 及 8%，對 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 晶片，響應值分別為 353%、112%、54%、19% 及 8%，此兩組響應值對濃度作圖於圖 3(c)。圖 3(d) 為 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 晶片進行 0.5 及 0.1 ppm NO_2 氣體感測結果，其響應為 592% 及 251%，可看出奈米線對 NO_2 的反應遠大於 NO，預期應可測得濃度 5 ppb 以下的 NO_2 氣體。

在前面已討論過氧化性氣體的感測機制，由於實驗是以紫外光活化模式，在大氣環境中進行，而

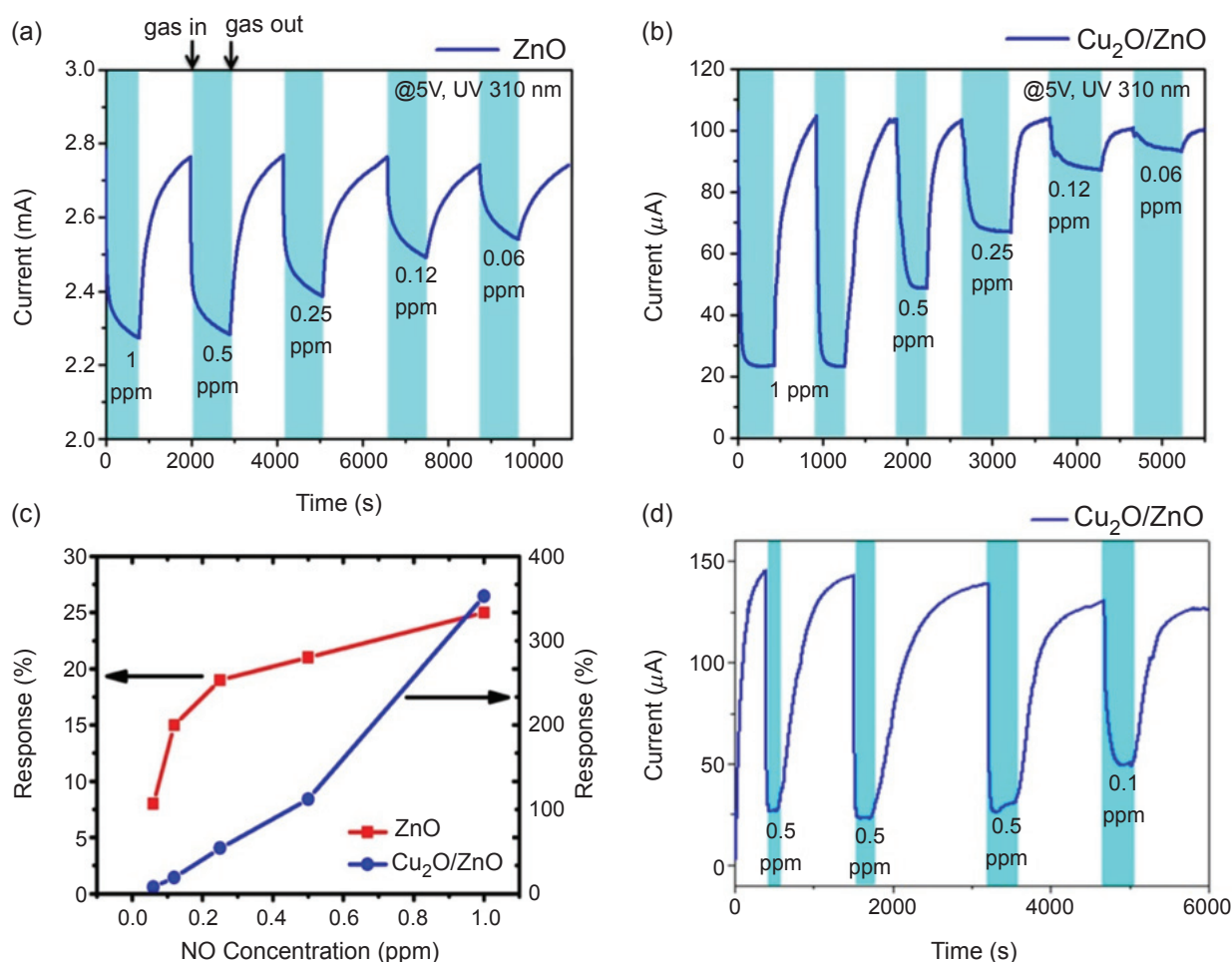


圖 3. (a) ZnO 及 (b) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 奈米線晶片在不同 NO 濃度下的電流對時間圖，(c) 兩種感測晶片的響應對 NO 濃度圖，(d) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 奈米線晶片在不同 NO_2 濃度下的電流對時間圖。

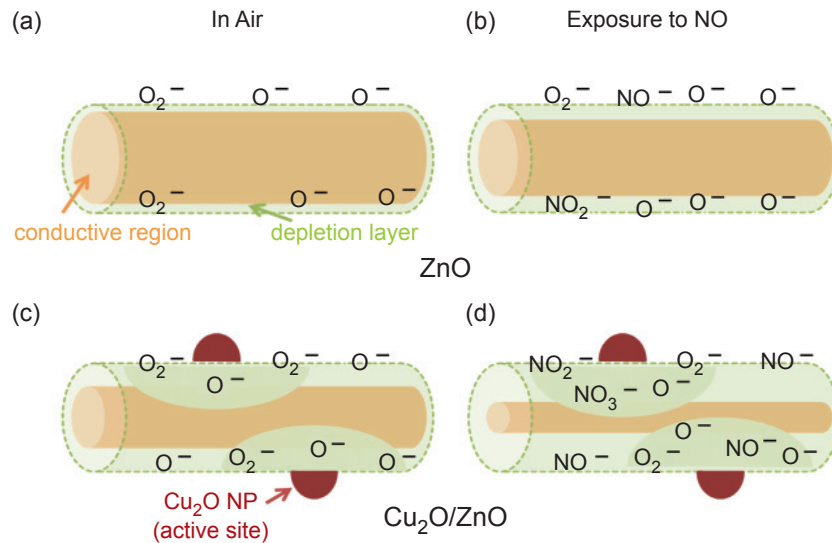


圖 4. ZnO 及 Cu₂O/ZnO 奈米線的 NO 氣體感測機制示意圖，(a) ZnO 奈米線在大氣環境中的起始狀態，(b) NO 氣體感測後的吸附狀態，(c) Cu₂O/ZnO 奈米線在大氣環境的起始狀態，(d) NO 氣體感測後的吸附狀態⁽¹²⁾。

O₂ 本身也是氧化性氣體，因此在氣體感測時，有 O₂ 及 NO (或 NO₂) 兩種氧化性氣體並存，吸附脫附也同時進行，我們以圖 4 說明感測機制。圖 4(a) 為 ZnO 奈米線在大氣環境中的起始狀態，由於 O₂ 吸附 (同時有脫附)，因此在奈米線形成空乏層，其電阻大於在真空或惰性氣體中的電阻值。圖 4(b) 為奈米線在 NO 氣體感測的狀態，此時多了 NO 吸附，因此空乏層變大，電阻大於在大氣中的電阻值，就如圖 3(a) 實驗結果顯示。

圖 4(c) 為 Cu₂O/ZnO 奈米線在大氣環境中的起始狀態，由於電子會往 Cu₂O 奈米粒子移動，與圖 4(a) 的 ZnO 奈米線比較，其空乏層變大，電阻也較高，若比較圖 3(a) 與 3(b) 的起始電流，前者約為後者的 25 倍，也就是 Cu₂O/ZnO 晶片電阻約是 ZnO 晶片電阻的 25 倍。圖 4(d) 為 Cu₂O/ZnO 奈米線在 NO 氣體感測的狀態，此時多了 NO 吸附，因此空乏層變大，電阻大於在大氣中的電阻值，就如圖 3(b) 實驗結果顯示。此外，也有文獻提到 Cu⁺ 對 NO 氣體具有催化效果，能夠促進 NO 氣體的吸附脫附，這也可能是多了 Cu₂O 奈米粒子後，響應值大幅增加的原因^(13, 14)。

五、可攜式氣體感測器製作

除了以實驗室大型腔體測試外，我們也依照以上架構，組裝了一台手機操控的可攜式低濃度氣體感測器。圖 5 為其照片，其長寬高各約為 24、8 及 6 cm，上方為感測模組，內有感測晶片及 UV LED，下方為控制電路、藍芽通訊模組及電池。經由藍芽連接手機，並利用 App 軟體程式控制感測器，可記錄感測晶片電阻值變化，比對內建於程式之響應對氣體濃度關係曲線，便可得知周圍環境的氣體濃度，感測數據除了顯示在程式介面，並可上傳雲端資料庫，可由手機或電腦瀏覽數據。

我們將可攜式氣體感測器放入感測腔體，進行 100–5 ppb NO₂ 感測，測量通氣前後感測晶片電阻值變化，得到實驗結果如圖 6(a) 所示，在最高的 100 ppb，響應值約為 95%，此值小於圖 3(d) 在同濃度下的響應值 251%，主要是因為可攜式感測器紫外光功率較高，而感測晶片也有差異性。在最低的 5 ppb 濃度時，響應值約為 5%。將響應對濃度作圖，得到如圖 6(b) 所示，黑色點為響應值，紅色線為線性近似線，可看出在 100 ppb 濃度範圍



圖 5. 手機操控可攜式氣體感測器，上方為感測模組，內有感測晶片及 UV LED，下方為控制電路、藍芽通訊模組及電池。

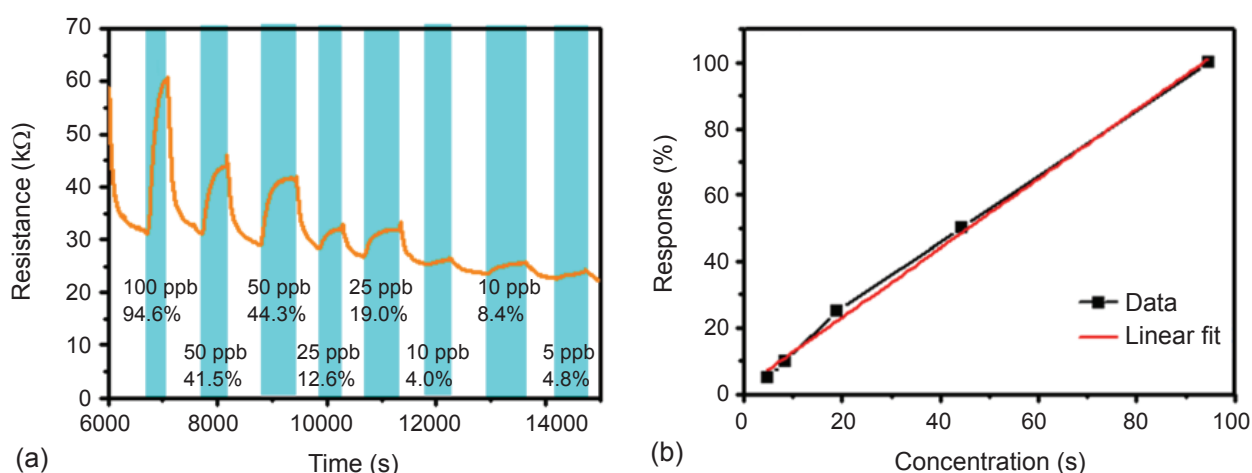


圖 6. 可攜式氣體感測器對 NO_2 氣體感測結果，(a) 在 100 – 5 ppb NO_2 的電阻對時間圖變化圖，(b) 響應對 NO_2 濃度關係圖。

內，響應對濃度有極佳線性關係。將響應值除以濃度，可得到靈敏度 (sensitivity)，從圖 6(b) 紅色線斜率，計算出靈敏度約為 9.5 ppm^{-1} 。將靈敏度輸入手機 APP，在未知濃度 NO_2 氣體環境中，以可攜式氣體感測器測量電阻變化率後，便能換算出 NO_2 濃度值。

在以上的氣體感測測量，都是在定溫定濕的大

氣環境中，由於感測晶片的起始電阻值 R_0 以及靈敏度都會隨著溫濕度改變，因此我們正在測量 R_0 以及靈敏度對溫濕度的變化關係，這些數據未來將預先輸入於 App 程式，作為溫濕度校正參數。而可攜式氣體感測器目前也裝有溫濕度感測器，可測量外在環境溫濕度，並將溫濕度數據回傳至手機 App 程式，加上溫濕度校正參數，便可在不同溫濕

度環境進行 NO₂ 氣體感測。

不過對於戶外空氣品質監測，困難的是複雜的氣體環境，在幾種常見氣體如 CO、CO₂、SO₂、O₃、NO、NO₂ 等等，我們目前所製作的感測晶片對 NO₂ 具有最大響應，但在戶外環境中，還有很多的揮發性有機氣體，這些對感測晶片的電阻值都有影響，甚至會改變感測材料的成分及特性。因此要在戶外環境測出 NO₂ 濃度，必須在感測器加裝過濾裝置，排除一些影響性較大氣體，並以軟體分析方式，分析溫溼度及環境氣體效應，同時還要跟環保署的標準檢測儀器做對比，這樣才能得到比較準確的 NO₂ 濃度，這也是我們目前進行中的工作。

六、結語

我們以黃光微影及低溫化學製程，製作具有高靈敏度之奈米複合材料氮氧化物氣體感測晶片。首先在矽晶片利用黃光微影及電子束蒸鍍技術製作電極，然後以低溫化學製程，成長氧化鋅奈米線，再以光還原法，在奈米線表面成長氧化亞銅奈米顆粒。利用紫外光活化感測模式，當氮氧化物氣體分子吸附到奈米材料表面，會使感測晶片電阻值增加，目前測出對 0.5 ppm 一氧化氮及二氧化氮，響應值約為 110% 及 590%，具有極高靈敏度。將此感測晶片結合 UV LED 可形成感測模組，搭配控制電路及藍芽通訊模組，形成一台可攜式氣體感測器。經由無線通訊模組連接手機，並利用應用軟體程式記錄感測材料電阻值變化，便可得知周圍環境的氮氧化物氣體濃度，可應用於空汙偵測、製程監控、人體呼氣偵測等等。

誌謝

作者感謝科技部及國家實驗研究院經費補助(計畫編號 MOST 106-2221-E-007-040 及 NARL-IOT-106-011)，以及儀器科技研究中心廖泰杉博士及洪敏偉先生在儀器製作上的協助。

參考文獻

1. Y. F. Sun, S. B. Liu, F. L. Meng, J. Y. Liu, Z. Jin, L. T. Kong, J. H. Liu, *Sensors*, **12**, 2610 (2012).
2. B. Brunekreef, S. T. Holgate, *Lancet*, **360**, 1233 (2002).
3. U. Frandsen, M. Lopez-Figueroa, Y. Hellsten, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **227**, 88 (1996).
4. S. A. Kharitonov, D. Yates, R. A. Robbins, P. J. Barnes, R. Logan-Sinclair, E. A. Shinebourne, *Lancet*, **343**, 133 (1994).
5. W. Maziak, S. Loukides, S. Culpitt, P. Sullivan, S. A. Kharitonov, P. J. Barnes, *Am. J. Resp. Crit. Care*, **157**, 998 (1998).
6. R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, A. Umar, *Nano-Micro Lett.*, **7**, 97 (2015).
7. C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, J. Park, D. Wang, *Nano Lett.*, **7**, 1003 (2007).
8. V. P. Verma, S. Das, S. Hwang, H. Choi, M. Jeon, W. Choi, *Mater. Sci. Eng.*, **B 171**, 45 (2010).
9. N. M. Shaalan, T. Yamazaki, T. Kikuta, *Sens. Actuators*, **B 166**, 671 (2012).
10. S. Somacescu, A. Dinescu, A. Stanoiu, C. E. Simion, J. M. C. Moreno, *Mater. Lett.*, **89**, 219 (2012).
11. B. Y. Chang, C. Y. Wang, H. F. Lai, R. J. Wu, M. Chavali, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **45**, 1056 (2014).
12. L. Y. Hong, H. W. Ke, C. E. Tsai, H. N. Lin, *Mater. Lett.*, **185**, 243 (2016).
13. F. J. Williams, A. Palermo, M. S. Tikhov, R. M. J. Lambert, *J. Phys. Chem.*, **B 103**, 9960 (1999).
14. G. Zhang, M. Liu, *Sens. Actuators*, **B 69**, 144 (2000).



呂文忠先生為國立清華大學材料科學與工程學系碩士。

Wen-Chung Lu received his M.S. from the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.



陳煜杰先生為國立清華大學材料科學與工程學系碩士班學生。

Yu-Chieh Chen is currently a M.S. student in the Department of Materials Science and Engineering at National

Tsing Hua University.



柯賢文先生為國立清華大學材料科學與工程學系碩士，現為聯華電子先進薄膜製程工程師。

Hsien-Wen Ke received his M.S. from the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University. He is currently an advanced thin film fabrication engineer in the United Microelectronics Corporation.



林鶴南先生為美國布朗大學物理學系博士，現為國立清華大學材料科學與工程學系教授。

Heh-Nan Lin received his Ph.D. in physics from Brown University, USA. He is currently a professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.