

# 半導體式晶片型氣體感測器研發

## Development of Semiconductor Chip-Type Gas Sensor

薛丁仁、蕭文澤

Ting-Jen Hsueh, Wen-Tse Hsiao

全球科技產業帶動了工業及都市的發展，車輛及工廠等因素增加，空氣品質明顯的受到衝擊效應，並造成疾病與災害，如 2014 年高雄發生丙烯氣爆意外案。此時，若能開發將氣體感測器整合於常用之行動裝置上，達到以「人」為中心的環境監測，也許就可以阻止遺憾發生。這個概念全世界嗅到了，2016 年國際 Yole Development 預估，2021 年氣體感測器的使用量會從 2014 年的 120 萬個，增加到 3 億 5000 萬個，成長約 300 倍，產值將超過 20 億美元，且絕大部分使用於智慧型手機 (smart phone)。然而，要整合於智慧型手機上，氣體感測器必須達到微小化及低耗能的需求。目前惟有以微機電系統 (MEMS) 技術所開發半導體式晶片型氣體感測器方能達到最微小化、最低耗能及低成本，所以相關產品備受矚目。本研究係以微機電系統整合技術平台為基礎，發展金屬氧化物半導體式氣體感測器，透過不同感測薄膜如二氧化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) 氣體感測薄膜、奈米氣體感測薄膜，分別針對  $\text{NO}_2$  氣體濃度、 $\text{SO}_2$  氣體濃度與酒精 (alcohol) 氣體濃度進行量測。

Global technology industry has been driven the development of industry and cities. With the increasing factors of vehicles and factories, the air quality was significantly affected. These air pollutants cause diseases and disasters. For example, in the evening of July 31, 2014, Kaohsiung's gas explosion accident. At that time, if we can develop the integration of each gas sensor into a common mobile device, achieve the purpose of environmental monitoring and action the detection with "people" as the center of it. The concept has got the whole world's attention. Such as this year (2016), International Yole Development estimated the usage of gas sensor will increase from 1.2 million in 2014 to 350 million in 2021. The number increasing is about 300 times and the output value will be more than \$ 2 billion. The most usage will smart phones. However, to be integrated in mobile devices, gas sensors must be miniaturized and low power consumption. At present, there are micro-electro-mechanical systems (MEMS) technology developed by the semiconductor chip-type gas sensor to achieve the smallest, lowest energy and low cost, which caught people's attention. In this study, based on the MEMS integrated technology platform we develop metal oxide semiconductor gas sensors by using the different sensing films such as  $\text{SnO}_2$  and nano gas sensing film. Therefore,  $\text{NO}_2$  gas concentration,  $\text{SO}_2$  gas concentration and alcohol gas concentration were measured.

## 一、前言

全球科技產業帶動了工業及都市的發展，隨著台灣的居住環境的高度密集人群、車輛及工廠等因素增加，空氣品質明顯的受到衝擊效應，依據行政院環保署於 105 年對於台灣地區空氣污染與產生的危害物質做分析 (圖 1)，其主要之來源於交通工具的使用 (37%)，其次是金屬製品與化學材料塑膠與紡織品與食品製造等工業 (16.7%) 等。而空氣污染包含 (1) 粒狀污染物 ( $PM_{2.5}$ ,  $PM_{10}$ )，(2) 硫氧化物 ( $SO_x$ )，(3) 氮氧化物 ( $NO_x$ ) 和 (4) 揮發性有機物 (total volatile organic compounds, TVOC)，其中  $SO_x$  和  $NO_x$  也是  $PM_{2.5}$  原生成物之一，依據  $PM_{2.5}$  的組成形式分為一次組分與二次組分，一次組分為直接顆粒型態排放，二次組分為氣態污染物，其與環境空氣中其他的組分發生化學反應後而形成的細

懸浮微粒<sup>(1)</sup>。而在環保署的相關法令中，針對「揮發性有機物空氣污染管制及排放標準」中已將其定義：係指有機化合物之空氣污染物的總稱，但不包含甲烷、一氧化碳、二氧化碳、碳酸、碳酸鹽、碳酸銨、氰化物或硫氰化物等物質。絕大對部份於室外的 TVOC 產物容易與氧反應，進而氧化所形成相對應的游離基 (radicals)，此游離基在與其他化學成分在光化反應下而形成，如一氧化氮、二氧化氮、酸性氣霧、高濃度之臭氧、二氧化硫及其他過氧化物等氣體<sup>(2-5)</sup>，台灣全國之空氣污染的來源、生成物與衍生之物質，如圖 1 所示。這些產生的污染不僅造成空氣品質的混濁，並且造成疾病與災害，疾病例如 (1) 氮氧化物的過量存在易導致呼吸道疾病的增加，(2) 高濃度的硫氧化物帶來酸雨破壞樹木及農作物等作用。而氣爆災害台灣近年又以 2014 年 7 月 31 日晚間，高雄發生丙烷氣爆意外，

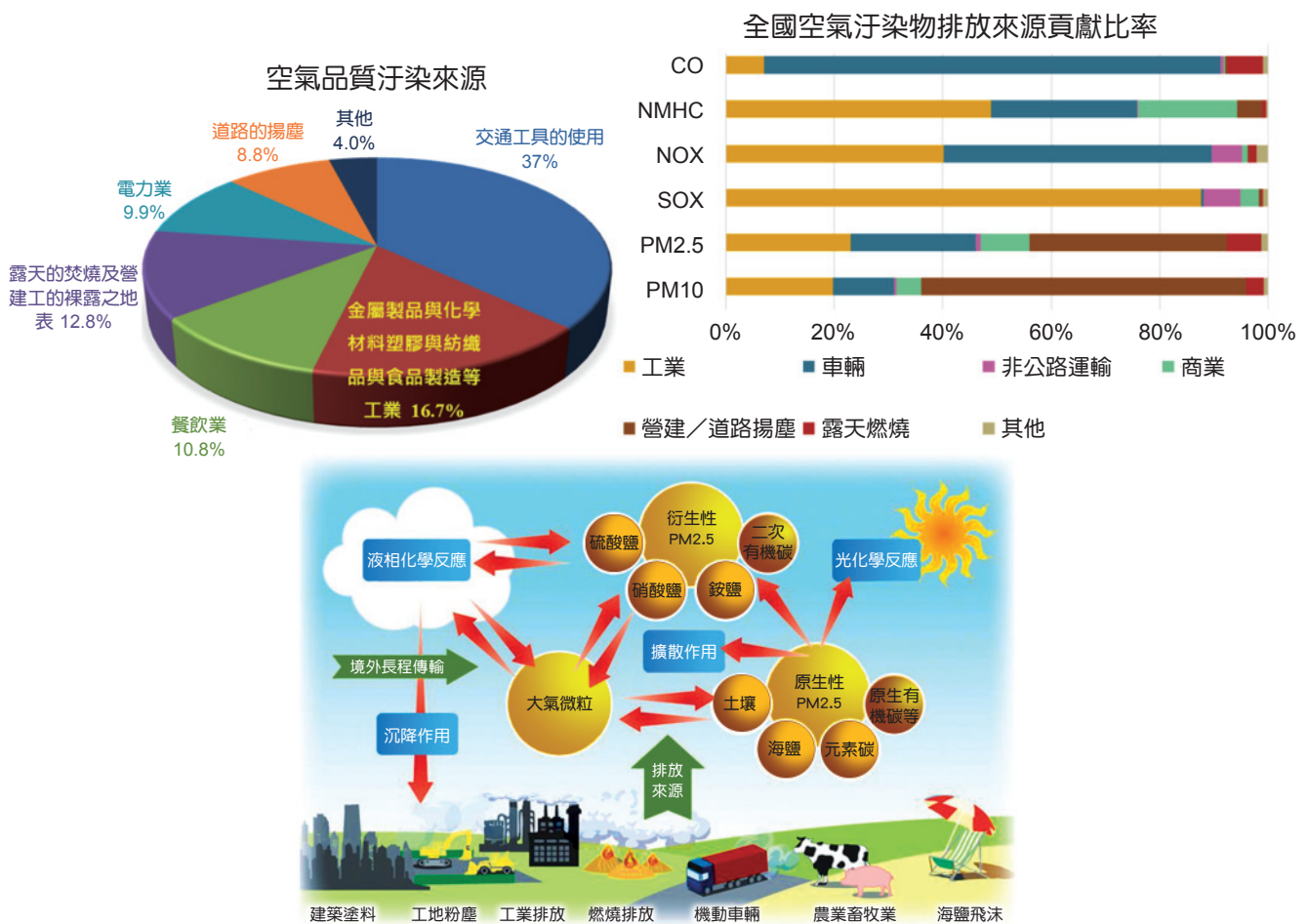


圖 1. 台灣地區空氣污染與產生的危害物質分析<sup>(1-5)</sup>。

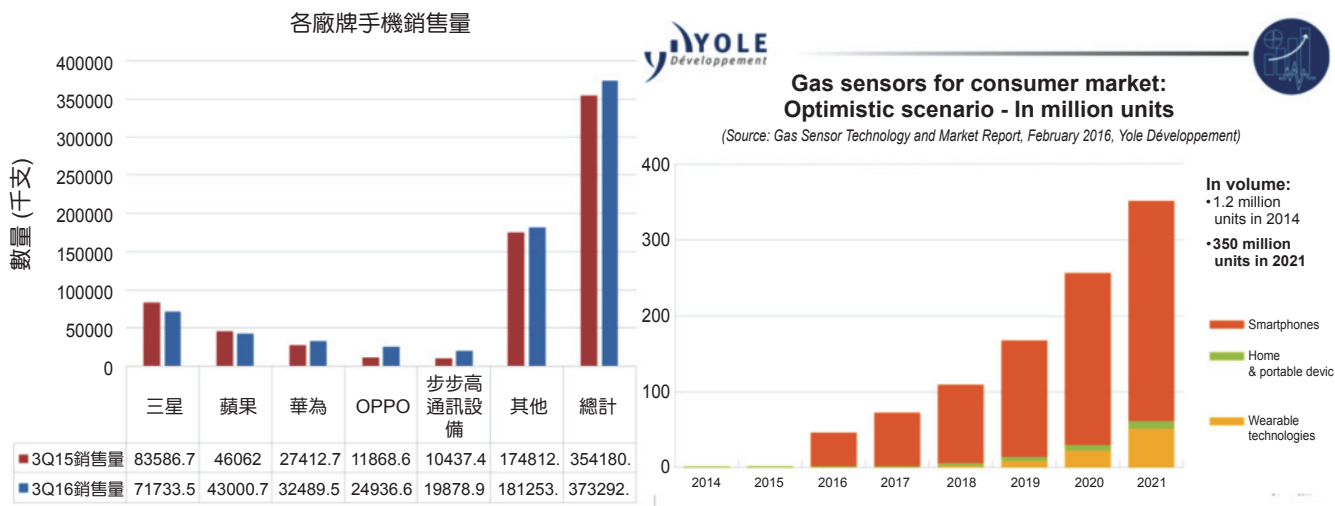


圖 2. 手機成長率及國際 Yole Development 預估氣體感測器市場<sup>(12-13)</sup>。

造成 32 人死亡、321 人受傷，多條重要道路嚴重損壞最為嚴重，其次是 2014 年 8 月 15 日中午新店氣爆事故。此外，都市的空氣污染易隨著人群的活動夾帶至室內，致使室內累積污染濃度不下於室外環境。而室內環境中的污染物質包含：懸浮微粒 (PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub>)、揮發性及半揮發性有機物質、二氧化碳、一氧化碳、臭氧及氫氣等氣體<sup>(2)</sup>。一般在於室內環境污染對於人體健康危害多屬於長期性的潛伏，較容易被忽略。而為避免空氣污染的物質對於人體的健康有所危害，又或是氣爆的事件再次發生，針對環境污染、工業環境安全之考量及居家環境照護的引領下，使得氣體感測器 (gas sensor) 應用之領域備受重視。

法國市調機構 Yole Development 預估，2021 年氣體感測器的使用量將從 2014 年的 120 萬個，增加到 3 億 5 千萬個，成長約 300 倍，產值將超過 20 億美元 (台幣 620 億)，且絕大部分使用於行動裝置，其中又以智慧型手機表現最為亮眼 (圖 2 右) 所示。以便利性、相容性、品質、成本及實用性而言，使得智慧手機已然成為生活中不可或缺的要件，根據 Gartner 研究總監 Anshul Gupta 表示，在 2016 年第三季全球各大廠牌銷售到終端使用者的智慧型手機總數量為 3.73 億支，相較於 2015 年 3.54 億支而言，第三季總銷售的數量相較於去年增加了百分之五點四的成長率<sup>(12)</sup> (圖 2 左)。且現今科

技發達的時代，先進的行動通訊技術將無所不在，根據愛立信 (Ericsson) 公司所調查行動趨勢分析數據指出，截至 2020 年為止，全球將有 70% 的人口選擇智慧型手機，甚至推估在 2016 年智慧型手機的使用戶將超越基本型手機的用戶量，其中新增的智慧型手機用戶的來源，有 80% 的成長率來自於亞太地區、中東及非洲等新興的市場國家<sup>(13)</sup>。然而，要將氣體感測器整合於行動裝置上，則必須符合微小化及低耗能的兩項要素。

目前市面上的氣體感測器，體積大、能耗大、單一感測器模組只偵測單一氣體、且只能安裝在固定位置或採手持偵測 (圖 3)，然而手持偵測需同時攜帶多隻氣體感測器，實為困難。因此，若能將各氣體感測器微小化整合於一個常用行動裝置上，就能達到走到哪偵測到哪目的 (圖 4)，以即時探知生活周遭的環境。

目前市面上的氣體感測器種類繁多，依其偵測的機制跟原理可大致區分為以下幾種：(1) 電化學式氣體感測、(2) 觸媒燃燒式氣體感測器、(3) 光學式氣體感測器、(4) 半導體氣體感測器<sup>(24-26)</sup> 及 (5) 半導體式晶片型氣體感測器。其中，以微機電系統整合 (MEMS) 技術所開發半導體式晶片型氣體感測器能達到最微小化 (封裝後尺寸 3 × 2.35 × 1 mm<sup>3</sup>) (圖 5)、最低耗能及低成本為全世界各相關研究單位開發。其中 Dey<sup>(27)</sup> 介紹金屬氧化物半導體



圖 3. 目前市售之手持式氣體感測器商品(圖／取自網路)<sup>(6-9)</sup>。

(semiconductor metal oxide, SMO) 氣體感測器，透過不同的感測薄膜如  $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  等在靈敏度、選擇性與穩定性的相關特性研究比較，作為選擇之參考。

## 二、半導體式氣體感測器工作原理

金屬氧化物半導體式氣體感測器需在一定的工作溫度 ( $200\text{ }^\circ\text{C} - 400\text{ }^\circ\text{C}$ ) 下使用，其感測原理則因半導體氧化物表面的導電率會因為氣體吸附而發生變化 (氧化或還原)，這種吸附一般為離子吸附 (ionosorption) 的模式下，當氧分子 ( $250\text{ }^\circ\text{C} \downarrow$  為  $\text{O}_2$  和  $\text{O}^-$  及  $250\text{ }^\circ\text{C} \uparrow$  為  $\text{O}_2^-$ ) 吸附在氧化物半導

體表面時；以 n 型半導體 ( $\text{SnO}_2$  or  $\text{ZnO}$ ) 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 ( $\text{O}^-$ ) 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，若當環境中產生有害氣體時，如一氧化碳 (CO) 時，CO 會與  $\text{O}^-$  產生還原反應形成  $\text{CO}_2$  及電子 ( $e^-$ )，而電子回到材料中，此時，材料電阻下降。

圖 6(a) 為金屬氧化物半導體式的氣體感測器之工作原理。而這氧化與還原反應使得對環境中產生有害氣體有區分。因此，半導體式的氣體感測器主要之結構都需要有加熱器及感測材料。半導體式

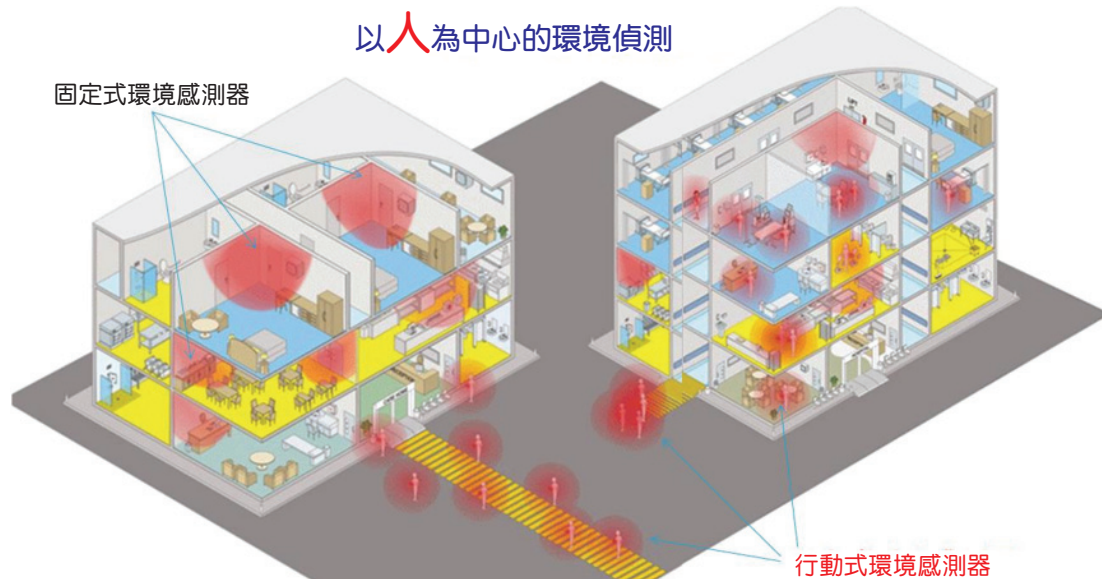


圖 4. 以「人」為中心的環境監測之示意圖 (圖／取自網路)<sup>(10-11)</sup>。



20 mm



(1) 電化學式氣體感測器  
(尺寸：Φ20.2 × 16.5 mm)



(2) 觸媒燃燒式氣體感測器  
(尺寸：Φ19 × 24 mm)



(3) 光氣體感測器  
(尺寸：Φ9 × 4.2 mm)

(4) 半導體式氣體感測器  
(尺寸：Φ17~9.2 × 12.4~8.5 mm)

(5) 半導體式晶片型氣體感測器  
(尺寸：Φ3.0 × 2.35 × 1 mm)



圖 5. 目前市面上的氣體感測器種類 (圖／取自網路)<sup>(14-17)</sup>。

晶片型氣體感測器依照此工作原理，且藉由半導體製造技術之微機電系統 (MEMS) 整合技術之微小化、低功耗、易整合於 IC 製程及易達到多感測器整合等優勢，開發微型化的加熱器 (micro-heater) 及懸浮結構 (suspension microstructure) 將熱源侷限於感測面積，再配合結構層上方的感測材料，達到微型低功耗的氣體感測元件之應用，圖 6(b) 為半導體式晶片型氣體感測器之結構示意圖，藉由改變不同型式的感測薄膜與加熱溫度，作為感測不同氣體與其響應時間。

### 三、半導體式晶片型氣體感測器：二氧化錫 (SnO<sub>2</sub>) 氣體感測薄膜成果

針對一氧化碳 (CO)、二氧化硫 (SO<sub>2</sub>) 與二氧化氮 (NO<sub>2</sub>) 氣體偵測中，使用半導體式晶片型氣體感測器進行量測，在實驗室階段已有初步的研究成果。藉由 MEMS 技術整合微加熱器與氧化錫 (SnO<sub>2</sub>) 氣體感測薄膜，研製微型化氣體感測器，如圖 7(a) 所示，其結構包含感測薄膜、微加熱器、感測電極與本體結構。

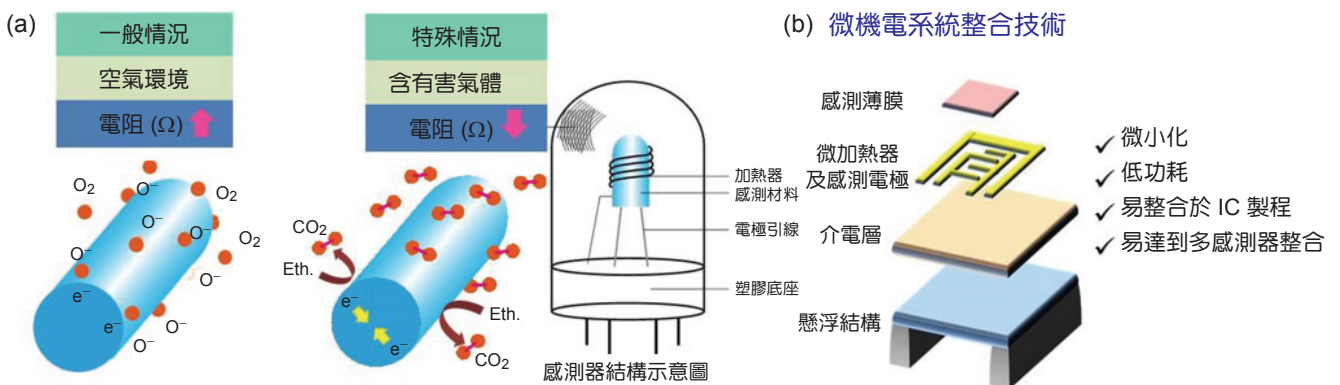


圖 6. (a) 金屬氧化物半導體式的氣體感測器之工作原理，(b) 半導體式晶片型氣體感測器之結構示意圖<sup>(18)</sup>。

在微加熱器方面如圖 7(b)，製備白金 (Pt) 厚度 450 nm 且功率維持在 18 mW 以下，透過熱影像儀量測其溫升效果。經實驗測試後顯示可達 300 °C 以上且加熱速率為毫秒 (ms) 等級。SnO<sub>2</sub> 氣體感測薄膜方面，製備厚度為 400 nm 且配合接近 400 °C 的快速退火 (rapid thermal annealing, RTA) 處理後，針對一氧化碳 (CO) 氣體，其偵測濃度從 0 ppm 至 200 ppm 進行動態感測 (註：國內室內空氣品質法規建議值為 100 ppm 連續偵測一小時)。經實驗結果顯示，SnO<sub>2</sub> 薄膜對於一氧化碳有很好的靈敏度。此外，結合高選擇性之固態電解質感測材料 (如：鈮安定氧化鋯 yttria-stabilized zirconia, YSZ) 當作偵測 SO<sub>2</sub> 氣體及 NO<sub>2</sub> 氣體之感測層，其研究成果如圖 7(c) 與 7(d) 所示。經由圖 7(c) 觀察得知，當 NO<sub>2</sub> 感測晶片在注入濃度為 18 ppb 的 NO<sub>2</sub>

氣體時，其 NO<sub>2</sub> 氣體感測元件將產生約 75% 響應程度，另一方面以熱影像分析儀分析加熱情形，可發現在 163 mW 的工作條件之下，其微型加熱器能形成感應溫度在 300 °C 左右；在 SO<sub>2</sub> 氣體量測部分，透過將微型加熱器施以 4.2 V、0.039 A 的操作電壓與電流，形成約 163 mW 的工作條件下，目前已可以測得 SO<sub>2</sub> 氣體達 ppb 等級，約為 252 ppb 的靈敏度，且響應達 22% (如圖 7(d))。

#### 四、半導體式晶片型氣體感測器－奈米氣體感測薄膜材料成果

在金屬氧化物半導體感測材料中，除上述提及的二氧化錫 (SnO<sub>2</sub>) 感測器薄膜外，其餘的感測器薄膜材料主要可作為特殊氣體選擇，其奈米氣

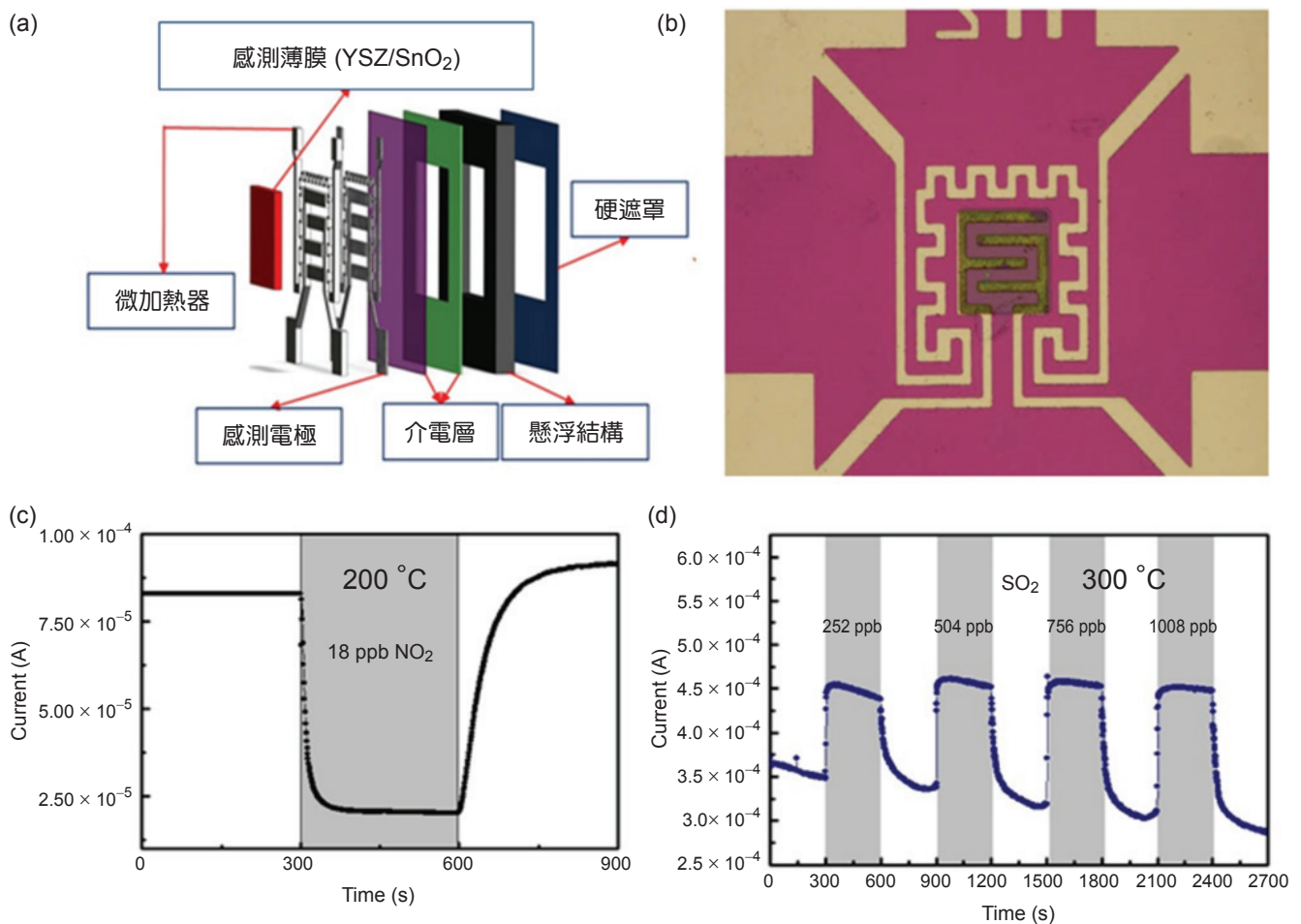


圖 7. 本實驗室半導體式晶片型氣體感測器初步研發成果，(a) 感測器結構設計、(b) 微型加熱器與感測層光學顯微影像、(c) NO<sub>2</sub> 氣體濃度與響應曲線 (@200 °C)、(d) SO<sub>2</sub> 氣體濃度與響應曲線 (@300 °C)。

體感測薄膜材料包括：氧化鋅 (ZnO)、二氧化鈦 (TiO<sub>2</sub>)、氧化鎳 (NiO)、氧化鐵 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氧化錳 (WO<sub>3</sub>)、氧化銅 (CuO) 等材料。然而，對半導體式晶片型氣體感測器而言，由於要達到微小化及低耗能特性，感測面積一般小於 500 μm × 500 μm。如此一來就會侷限了感測濃度範圍，且對較低濃度之響應程度與靈敏度較低。因此，為了改善感測範圍及響應靈敏度，透過奈米技術的引進，在未來將扮演重要角色。由於奈米材料具有優異的比表面積比 (specific surface area ratio)，因奈米材料對特定之氣體會有催化作用及在單位面積裡能增加幾百倍甚至千倍之感測面積。其中，奈米粒子之摻雜及一維 (one-dimension) 奈米材料最被廣泛研究與應用。在一維奈米元件技術，在本實驗室已有初步研究成果，透過氣相傳輸沉積法成長垂直與橫向氧化鋅奈米線，並利用他們製作感測層，藉以量測不同的氣體濃度。經初步實驗結果發現，奈米線比一般薄膜材料具備更高的響應如有毒 (害) 氣體等。同時可藉由橫向成長技術製作單一根奈米線酒精氣體感測器。在文獻<sup>(19)</sup> 將詳細說明奈米線氣體感測原理。此外，奈米粒子也為提升氣體感測響應的方

法，藉由光化學還原法將貴金屬 Pd 及 Au 奈米粒子附著於氧化鋅奈米線表面，增強氣體感測響應，如圖 8 所示<sup>(20, 21)</sup>。

## 五、創新型氣體感測器－雙面偵測氣體感測器元件技術成果

創新型氣體感測器研發係由 AQI 氣體感測器服務平台－(台灣半導體研究中心 (TSRI)) 所提供之微機電系統整合技術，開發可雙面偵測酒精之氣體感測器<sup>(23)</sup>。如圖 9 所示，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。其主要結構上與單面型 MEMS 感測晶片的不同，在於光罩設計上先製作底層感測膜 (SnO<sub>2</sub>) (如圖 9(b))，之後的製程與單面型 MEMS 感測晶片相同，待背向蝕刻 (產生懸浮結構) 後，雙面偵測氣體感測器元件即可完成。經由實驗結果顯示，使用熱影像儀針對雙面偵測氣體感測器元件加熱至 250 °C 時，所需之功耗與單面型感測晶片相同 (如圖 9(d))；但在酒精氣體

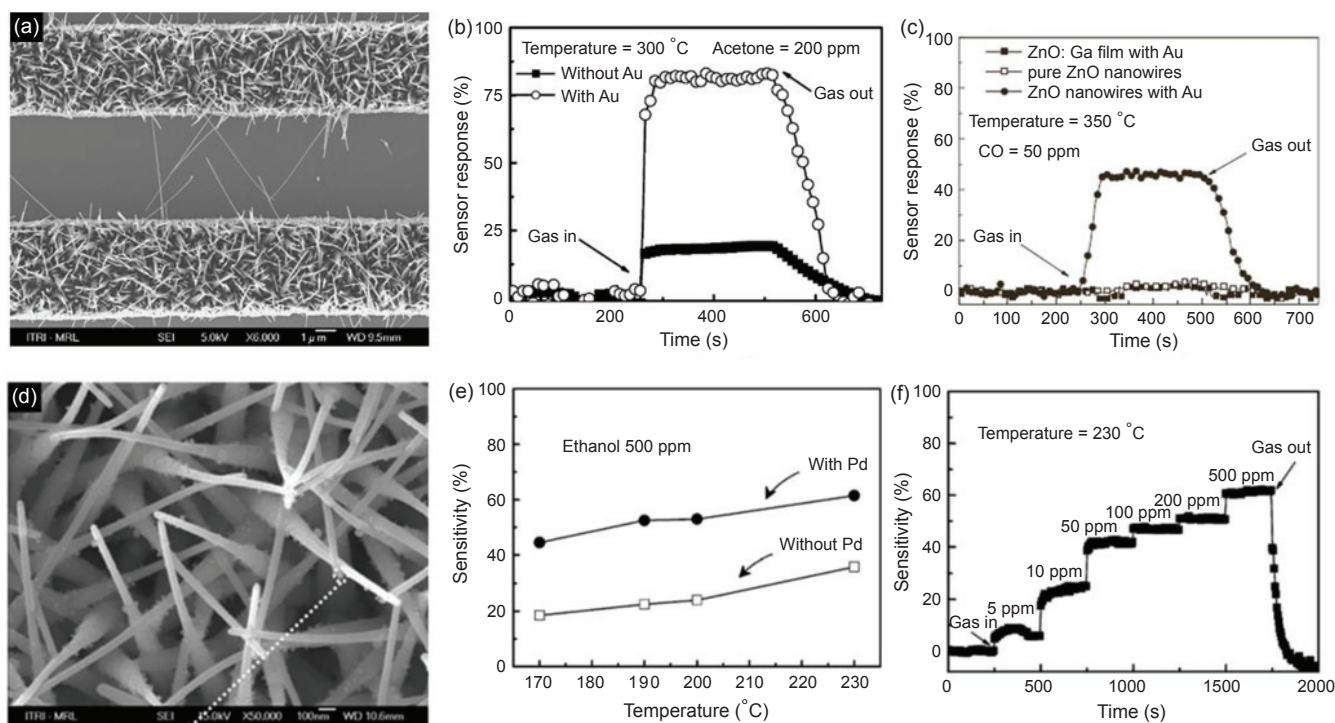


圖 8. 本實驗室半導體式晶片型氣體感測器－奈米氣體感測薄膜材料研發成果。

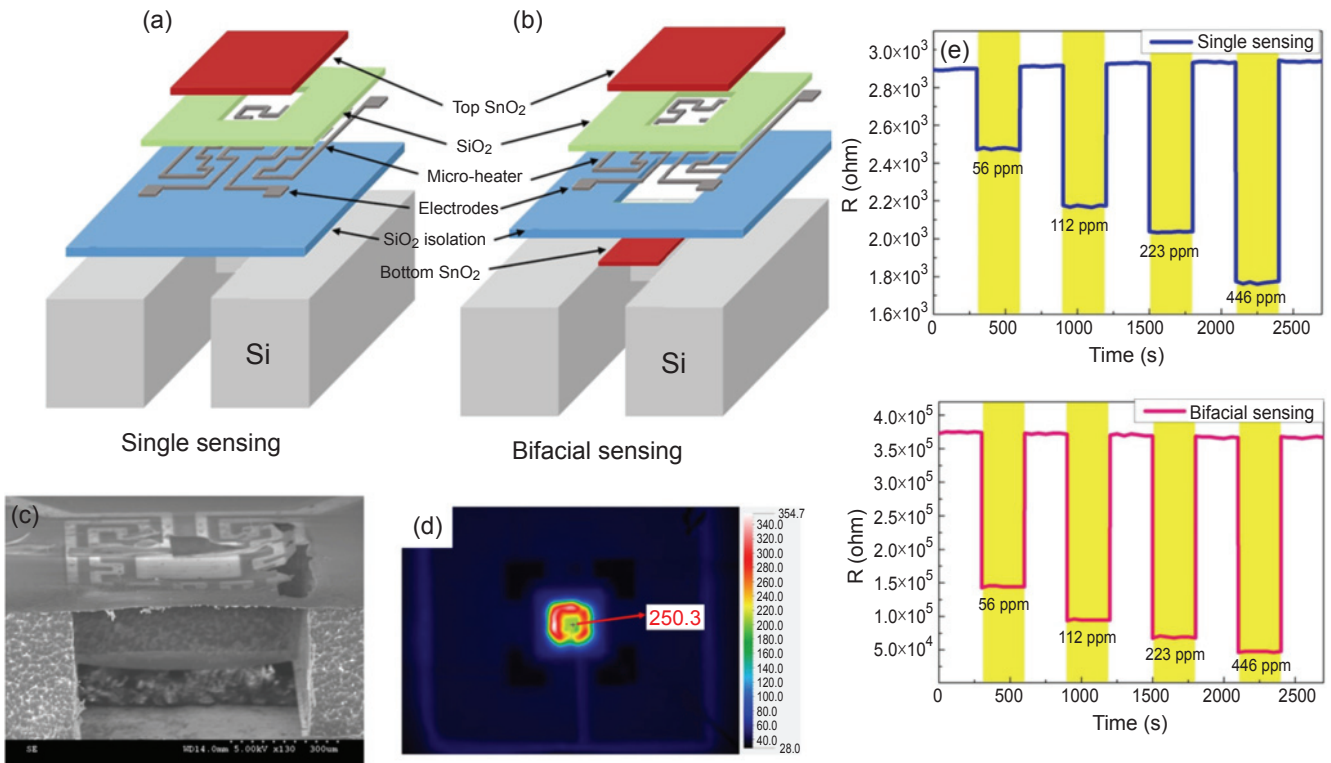


圖 9. 本實驗室之創新氣體感測器—雙面偵測氣體感測器元件技術成果。

感測方面，卻增加了氣體響應 (如圖 9(e))。此雙面偵測氣體感測器元件，在未來的發展裡，預期可用不同感測膜而達到單一晶片偵測兩種氣體。

## 六、結論

以「人」為中心的概念全世界嗅到了。近年來，微機電系統整合技術是一種結合光學、機械、電子，材料、化學、控制、生醫…等整合技術，使感測器微小化的應用於物聯網之穿戴式及攜帶式產品已經被廣泛應用，如加速度計、陀螺儀、麥克風、壓力感應、能源擷取器，以及各式感測器等，已被逐漸應用於消費性電子、智慧住宅、保全監控、健康照護交通運輸、百貨零售以及警急救難等領域。然而，IHS 公司總監兼 MEMS 與感測器資深總分析師 Jeremie Bouchaud 預測，用於呼吸分析與空氣汙染用的氣體感測器將最有可能被應用。台灣在半導體技術方面之研究隸屬於世界級的開研元老。因此，半導體式晶片型氣體感測器研製方面都具世界領先，且培育高階技術人才，勢必能為物聯網及半導體產業開啟新的產業技術發展之走向。

## 誌謝

本研究由國家實驗研究院提供研究經費上的支持 (NARL-AQI-107-005)，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. Please refer to the web site:  
<http://tpcjournal.taipower.com.tw/article/index/id/417> (台電月刊-淺談 PM2.5)
2. Please refer to the web site:  
行政院環境保護署 (<http://news.secr.ncku.edu.tw/files/13-1054-150506-1.php?Lang=zh-tw>)
3. Please refer to the web site:  
<http://udn.com/news/story/7238/1574939>
4. Please refer to the web site:  
<https://scitechvista.nat.gov.tw/zh-tw/feature/c/0/13/10/1/2206.htm>
5. 103 年環保署空氣汙染防制總檢討.
6. Please refer to the web site:  
<https://pgw.udn.com.tw/gw/photo.php?u=https://uc.udn.com.tw/photo/2015/04/28/99/758225.jpg&x=0&y=0&sw=0&sh=0&sl=W&fw=1050>



7. Please refer to the web site:  
<https://tw.ttnet.net/products/j23zn3m1ka5zpq5h.html>
8. Please refer to the web site:  
<http://www.qdlbhb.com/pro/qtjcfx/lbyq/CO2/1391.htm>
9. Please refer to the web site:  
<https://goods.ruten.com.tw/item/show?21544959840135>
10. Please refer to the web site:  
<https://gumroad.com/l/rvkm>
11. Please refer to the web site:  
<https://stock.adobe.com/images/hospital-isometric/36324362>
12. Please refer to the web site:  
Gartner (2016 年 11 月) <http://technews.tw/2016/11/18/gartner-chinese-smartphone-sales-q3/>
13. Please refer to the web site:  
<https://www.ericsson.com/>
14. Please refer to the web site:  
<https://big5.made-in-china.com/tupian/isweek-TMJEzoVOhSWL.html>
15. Please refer to the web site:  
[http://www.buyic.com.tw/product\\_info.php?products\\_id=1060](http://www.buyic.com.tw/product_info.php?products_id=1060)
16. Please refer to the web site:  
[https://www.orisystech.com/product\\_detail-lang-tw-cid-19-sid-21-id-33.html](https://www.orisystech.com/product_detail-lang-tw-cid-19-sid-21-id-33.html)
17. Please refer to the web site:  
<http://www.figarosensor.com/>
18. Please refer to the web site:  
<https://technews.tw/2016/07/19/narlabs-gas-sensing-chip/>
19. Ting-Jen Hsueh, Cheng-Liang Hsu, Shou-Jinn Chang, I-Cherng Chen, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **126**, 473 (2007).
20. Ting-Jen Hsueh, et al., *Applied Physics Letters*, **91**, 053111 (2007).
21. Ting-Jen Hsueh, Cheng-Liang Hsu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **131**, 572 (2008).
22. C.H. Lin, S.J. Chang, T.J. Hsueh, *IEEE Electron Device Letters*, **38**, 266 (2017).
23. C. L. Lu, S. J. Chang, T.C. Weng, T.J. Hsueh, *IEEE Electron Device Letters*, **39** (8), 1223 (2018).
24. Tharun Konduru, Glen C. Rains, Changying Li, *Sensors*, **15**, 1252 (2015).
25. Sofian M. Kanan, Oussama M. El-Kadri, Imad A. Abu-Yousef, Marsha C. Kanan, *Sensors*, **9**, 8158 (2009).
26. George F. Fine, Leon M. Cavanagh, Ayo Afonja and Russell Binions, *Sensors*, **10**, 5469 (2010).
27. Ananya Dey, *Materials Science & Engineering B*, **229**, 206 (2018).



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 received his Ph.D. in Microelectronics from National Cheng Kung University. He is currently an associate professor in the Department of Electronic Engineering.



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.