

# 高靈敏度二氧化氮氣體感測晶片

## High Sensitivity Nitrogen Dioxide Gas Sensing Chip

薛丁仁、張宸銘、范書豪

Ting-Jen Hsueh, Chen-Ming Chang, Shu-Hao Fan

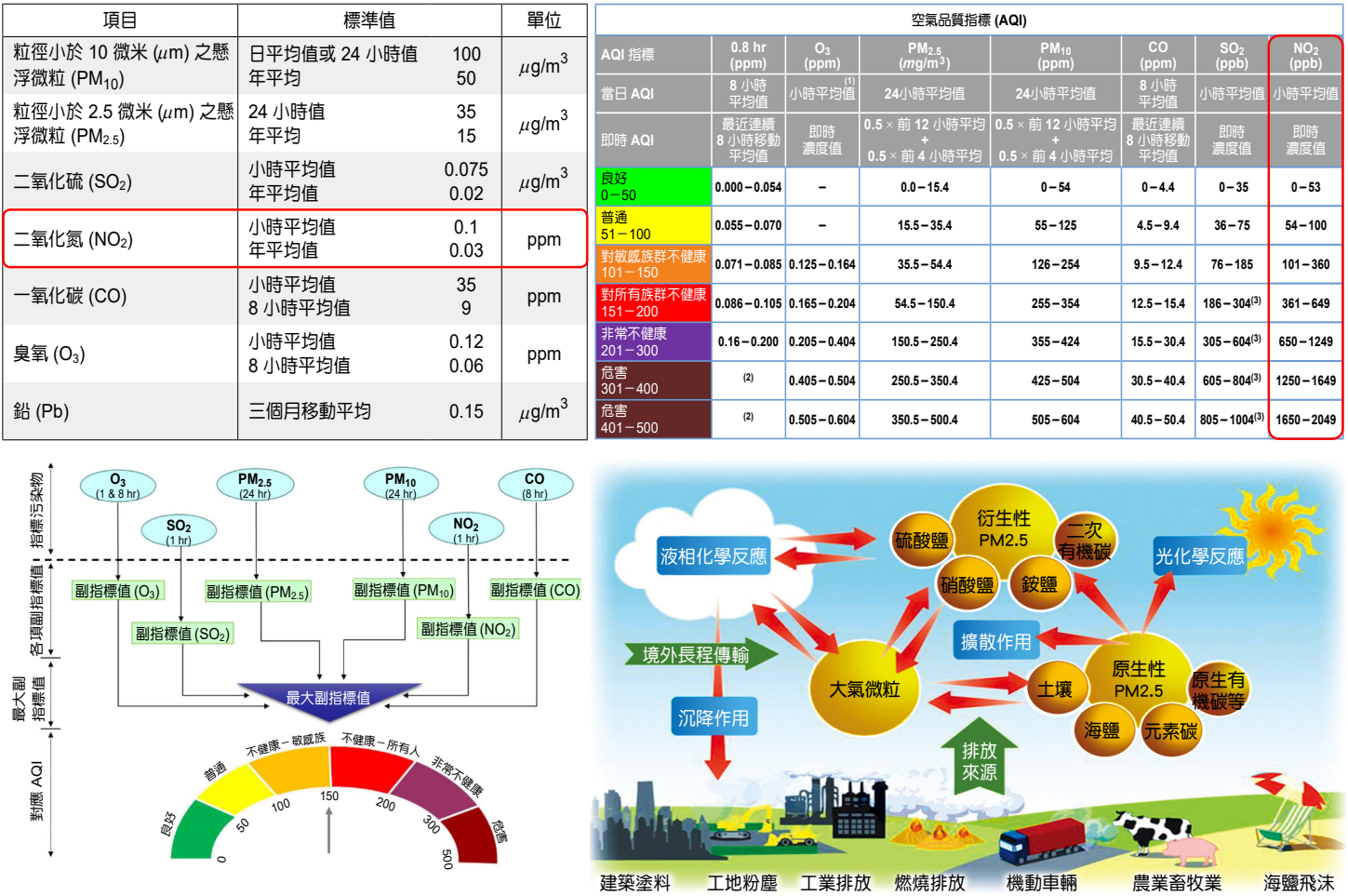
全球電子工業迅速的發展，進而帶動城市快速進步，人們在生活環境越便利的同時也帶來其他影響。由於高發展地區人口密度逐漸上升，隨之帶來汽機車及工業廢氣的排放，導致居住環境空氣品質受到嚴重影響。在這些空氣污染中，二氧化氮 ( $\text{NO}_2$ ) 是一種具有刺激臭味的赤褐色氣體，易溶於水反應成一氧化氮 ( $\text{NO}$ ) 和硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )，成為酸雨的主要物質，也是  $\text{PM}_{2.5}$  生成源之一。此外，吸入  $\text{NO}_2$  會造成呼吸系統損害，長時間生活在此環境下，容易造成不可逆之呼吸器官傷害。氣體感測器的技術開發，有益於預防及發現污染的源頭。本團隊依據戶外環境開放空間的各種條件，開發具選擇性且高靈敏度之  $\text{NO}_2$  氣體感測器來監控空氣污染品質。目前研究結果之  $\text{NO}_2$  感測器模組已可測得濃度  $< 120$  ppb、精準度  $\pm 30\%$  且與環保署測站比對，決定係數 ( $R^2$ ) 最高達 0.569。

The development of global electronics industry drives the progress of industries and cities. It is advanced technology that makes human life more and more convenient, but it also brings other impacts. Due to population density in high development area is rising, the air quality of the living environment is seriously affected by the exhaust gas of vehicle and locomotives and the air pollution of industrial emissions. In these air pollution,  $\text{NO}_2$  is a red-brown gas with a pungent smell. It dissolves in water and reacts to form  $\text{NO}$  and  $\text{HNO}_3$ , which is the main substance causing acid rain and one of the sources of  $\text{PM}_{2.5}$ . In addition, inhaling  $\text{NO}_2$  will cause damage to the respiratory system. Living in this environment for a long time will easily cause irreversible respiratory damage. Research on sensor technology is beneficial to prevent and discover pollution sources. Due to the various conditions of open spaces in outdoor, high-sensitivity gas sensors that selectively target  $\text{NO}_2$  are developed to monitor air pollution quality. The  $\text{NO}_2$  sensor module of the current research results can measure the concentration of  $< 120$  ppb, the accuracy is  $\pm 30\%$ , and compared with the EPA station, the determination coefficient ( $R^2$ ) is up to 0.569.

### 一、前言

伴隨著科技日新月異帶給人們便利生活的同時，也帶來其他負面影響。工業與城市的高開發地區造就許多就業機會，但該地區的人口密度也逐漸攀升，隨之帶來汽機車及工業排

放廢氣的問題就此產生。依據行政院環保署於 109 年對台灣地區空氣污染 (air quality index, AQI) 監測當天空氣中的氣體資料 (如圖 1 所示)，分別測得細懸浮微粒 (PM<sub>2.5</sub>)、懸浮微粒 (PM<sub>10</sub>)、二氧化氮 (NO<sub>2</sub>)、一氧化碳 (CO)、二氧化硫 (SO<sub>2</sub>) 及臭氧 (O<sub>3</sub>) 等氣體濃度<sup>(1)</sup>，針對影響人體健康程度，分別量化出不同污染物的副指標值，再整理監測當天副指標的最大值定義當日之空氣品質指標值 (AQI)。其中 NO<sub>x</sub> 也是 PM<sub>2.5</sub> 原生成物之一，根據 PM<sub>2.5</sub> 的成分結構分為一次組分和二次組分。一次組分排放方式是直接顆粒型態，二次組分則是氣態污染物型態，與環境空氣中其他的組分產生化學反應後進而產出的細懸浮微粒<sup>(2)</sup>。NO<sub>2</sub> 一般是在燃燒過程中產生，燃燒過程高溫情況下，氧氣與氮氣反應形成 NO<sub>2</sub> 大多數污染源是來自火力發電廠、內燃發動機 (汽機車引擎)、各類型高溫燃燒工業廠以及大氣核試驗等，上述污染源都會產生大量的 NO<sub>2</sub>。



NO<sub>2</sub> 本身具有一定毒性，人體吸入少量容易引起呼吸急促、咳嗽、雙目痠痛、噁心嘔吐等症狀，長期暴露可能罹患氣喘、黃斑部病變、糖尿病及胎兒心臟病等慢性病。因此，人們需要氣體感測器來時時地幫人們監控環境 NO<sub>2</sub> 濃度的變化，以確保我們的健康。

## 二、氣體感測器種類比較

### 1. 氣體感測器種類

目前市售氣體感測器種類眾多，依據偵測機制與原理的不同，大致上可分為以下幾種：電化學氣體感測器、觸媒燃燒氣體感測器、光學氣體感測器，金屬氧化物半導體 (metal-oxide-semiconductor, MOS) 氣體感測器及 MOS 晶片型氣體感測器 (半導體氣體感測晶片)<sup>(2)</sup>。這些種類的感測器中，電化學式氣體感測又分為固態電解質 (solid electrolyte, SE) 及液態電解質 (如圖 2)。各種類之氣體感測器各有優缺點。

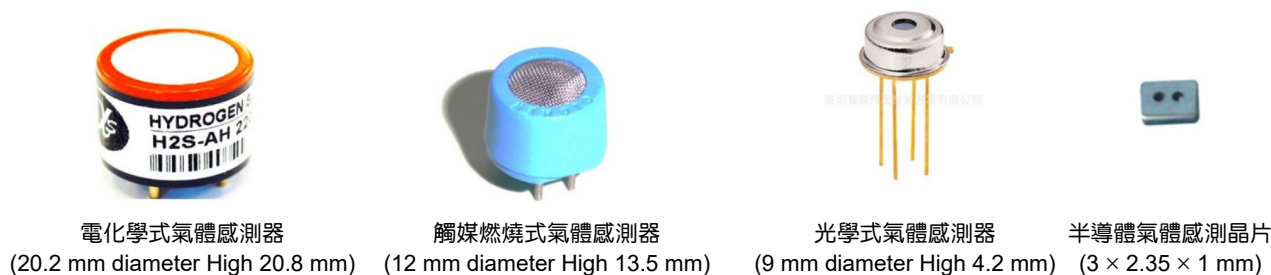


圖 2. 目前市售上大部分的氣體感測器型式<sup>(5-8)</sup>。

### 2. 國際目前市售之 NO<sub>2</sub> 氣體感測器規格

表 1 為國際市售 NO<sub>2</sub> 氣體感測器產品，多數為電化學式氣體感測器。在 NO<sub>2</sub> 氣體感測器方面，大致上感測範圍為 0–20 ppm，解析度為 100 ppb，以 SPEC Sensor 公司所銷售的編號 DGS-NO<sub>2</sub> 968-043 產品解析度 50 ppb 為較佳。然而，這些市售電化學式氣體感測器要達到行政院環保署空氣品質的年平均 30 ppb 之規定 (如圖 1 紅色框框所示)，實為困難。半導體系列的氣體感測器，由於感測材料對環境有毒氣體具有氧化和還原之特性，已被許多研究機構證實，是可以達到 ppb 等級 (NO<sub>2</sub> 50 ppb 以下) 之感測。其感測原理如下。

## 三、半導體系列氣體感測器之原理

金屬氧化物材料，因為結構上有所缺陷，導致元件出現 n 型 (n-type) 或 p 型 (p-type) 半導體特性。在一般情況單純的空氣環境下，氧氣分子 (O<sub>2</sub>) 分布正常不易變動，若量測環境沒有起伏變動時，少許 O<sub>2</sub> 一般會吸附在金屬氧化物材料的表面電子形成 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 離子狀態，而此時 n 型半導體因多數載子是帶電子 (e<sup>-</sup>)，當表面電子與 O<sub>2</sub> 形成 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 離子狀態時，n 型半導體表面造成載子空乏區 (depletion layer)，導致 n 型半導體之元件電阻值升高。相反著，p 型半導體因多數載子為帶電洞 (h<sup>+</sup>)，相同地當表面電子與 O<sub>2</sub> 形成 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 離子狀態時，相對電洞之載子數目是增加的，因此 p 型半導體之元件電阻值是降低的，如圖 3 Gas in 以前的阻抗變化所示。此種感測的模式稱之為氧化反應。此外，對半導體材料施加溫度也會改變吸附氧離子型態。一般而言，在材料溫度約 < 150 °C 以前為 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 型態，當溫度 > 150 °C 而約 < 250 °C 時為 O<sup>-</sup> 型態，而 O<sup>2-</sup> 型態是當溫度約 > 250 °C 時。當加入有毒之特殊氣體，如一氧化碳 (CO) 至感測環境中時，以 n 型半導體之 SnO<sub>2</sub> 材料為例，CO 將和 O<sup>-</sup> 氧氣離子為進行還原反應，而形成 CO<sub>2</sub> 及電子 (e<sup>-</sup>)，而電子則轉移回去元件中，此時元件因增加電子而電阻降

表 1. 國際市售 NO<sub>2</sub> 氣體感測器產品。

|           | NO <sub>2</sub> 氣體感測器         |                 |                       |                       |                |
|-----------|-------------------------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|----------------|
|           | 本團隊                           | 市售國際領導產品 A      | 市售國際領導產品 B            | 市售國際領導產品 C            | 市售國際領導產品 D     |
| 品牌名稱      | NKUST                         | SPEC Sensor     | EURO-GAS              | ALPHASENSE            | IDT            |
| 型號        | NO <sub>2</sub> -1            | DGS-NO2 968-043 | 4-NO <sub>2</sub> -20 | NO <sub>2</sub> -A43F | ZMOD4510       |
| (1) 技術創新性 | MEMS                          | electrochemica  | electrochemica        | electrochemica        | mems           |
| (2) 技術成熟度 | 高                             | 低               | 低                     | 低                     | 低              |
| (3) 成本優勢  | 便宜                            | 昂貴              | 昂貴                    | 昂貴                    | 昂貴             |
| (4) 功能比較  | 多合一整合                         | 單一模組            | 單一模組                  | 單一模組                  | 單一模組           |
| (5) 使用期限  | ≥ 2 years in air <sup>2</sup> | > 5years        | 2 years in air        | > 36 months           | 2 years in air |
| (6) 規格    |                               |                 |                       |                       |                |
| 1. 測量濃度範圍 | 0 – 100 ppb                   | 0 – 5 ppm       | 0 – 20 ppm            | 0 – 20 ppm            | 20 – 500 ppb   |
| 2. 偵測底限濃度 | MAX: 120 ppb<br>MIN: 6 ppb    | N/A             | 250 ppm               | 50 ppm                | 500 ppb        |
| 3. 解析度    | 10 ppb                        | 50 ppb          | 0.1ppm                | 50 ppb                | 10 ppb         |
| 4. 重複性    | N/A                           | N/A             | N/A                   | N/A                   | N/A            |
| 5. 反應時間   | < 30 seconds                  | < 30 seconds    | < 45 seconds          | < 60 seconds          | 60 seconds     |
| 6. 起始穩定時間 | N/A                           | N/A             | N/A                   | N/A                   | N/A            |
| 7. 操作電壓   | 0 – 3V                        | N/A             | N/A                   | N/A                   | N/A            |

低。而 p 型半導體，感測動作將相反，如圖 3 Gas in 後的阻抗變化所示。NO<sub>2</sub> 在半導體感測原理中是屬於氧化性氣體。本團隊為了能符合行政院環保署空氣品質對 NO<sub>2</sub> 的標準，以臺灣領先全球的半導體製程之微機電系統 (microelectromechanical systems, MEMS) 整合技術將感測器微小化，再藉由半導體感測原理。開發適合應用於戶外之高靈敏度 NO<sub>2</sub> 氣體感測晶片，規格如表 1 所示。

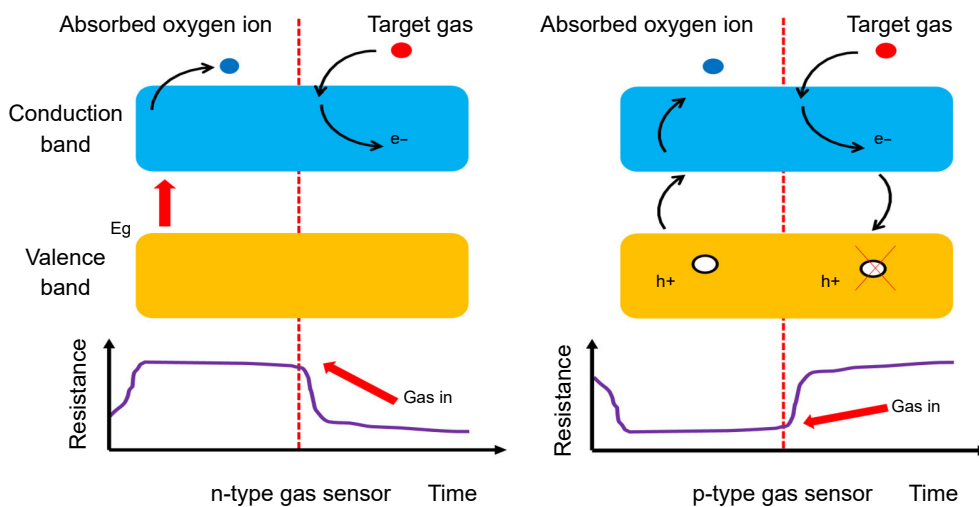


圖 3. 不同型態 (n 型、p 型) 半導體氣體感測器氧化還原反應下其電阻變化。

## 四、高靈敏度 NO<sub>2</sub> 氣體感測晶片與模組設計

### 1. NO<sub>2</sub> 氣體感測晶片

NO<sub>2</sub> 感測晶片的開發，是使用台灣半導體研究中心 (Taiwan Semiconductor Research Institute, TSRI) 台南基地的 6"–8" MEMS 技術服務平台，研製本團隊之高靈敏度 NO<sub>2</sub> 氣體感測晶片。主要是由 5 道光罩配合大約 36 道連續性製成完成的，其中包含薄膜 (thin film)、黃光 (photo) 及蝕刻 (etch) 等製程。之後再經由晶圓切割技術，於 6" 晶圓的 8 cm × 8 cm 面積裡，切割成 1 萬顆以上的氣體感測晶片，每一顆晶片型氣體感測器的尺寸約為 0.65 mm × 0.65 mm × 0.4 mm，是比一顆芝麻還要小很多，如圖 4 所示。

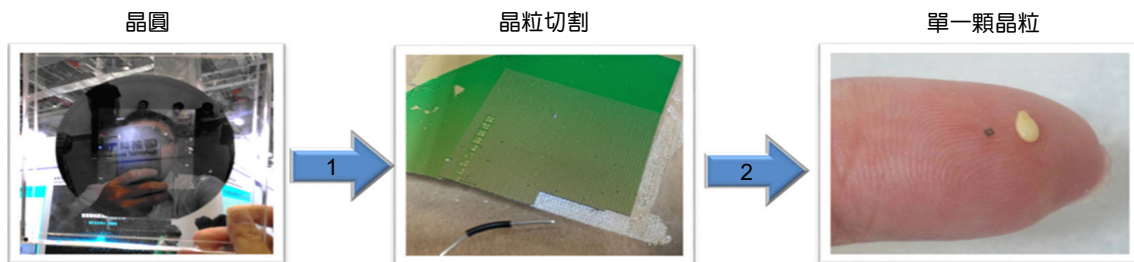


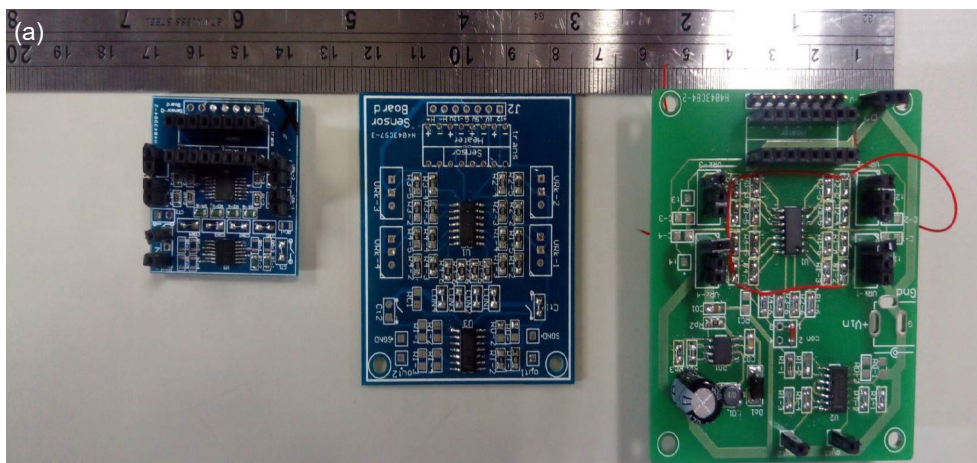
圖 4. 本團隊在半導體氣體感測晶片之製作。

### 2. 感測晶片電路設計

感測晶片電路設計是藉由台灣儀器科技研究中心 (Taiwan Instrument Research Institute, TIRI) 之模組化電路設計平台，設計四顆感測晶片陣列且經由加法器組合，提高輸出之解析度，如圖 5(a)–(b) 所示。首先將感測晶片以差動放大器之原理，配合可變電阻將每一顆差動輸出都匹配至 0 伏特。當感測器感測到目標氣體時，通常會造成阻值線性改變，導致差動放大器之輸出會依據斜率上升或下降，進而達到量測氣體濃度預估目標，再藉由後端設計成一組加法器，能夠將感測器阻值的變動量靈活地去搭配使用。後端的加法器應用除了能夠增加輸出外，也可以將感測器的靈敏度提高。圖 5(a) 為感測電路之從第一代的 6 × 6 cm<sup>2</sup> 修改至第三代的 3 × 3 cm<sup>2</sup>。除此之外，此感測晶片電路板再結合電源供應的設計，形成感測晶片電路模組，如圖 5(b) 所示。

### 3. NO<sub>2</sub> 氣體感測晶片封裝

在氣體感測晶片封裝方面是採用本校 (國立高雄科技大學) 半導體封測類產線基地所設置的氣體感測晶片封裝技術，如圖 6(a) 所示。首先，氣體感測晶片使用 MEMS 半導體製程技術所研製且晶圓切割後，將可用良好之感測晶片作為優先選擇取出備用，封裝機台是採用 ASM AMICRA Nano 之機型進行封裝，原理是先進行晶片 (chip) 辨識，緊接著再辨認封裝盒後，再來進行固晶。首先使用點膠機將銀膠點在封裝盒預備 bonding 的位置上，再將 chip 使用真空 pick 並轉移至封裝盒上方，對準位置後再進行 bonding 的動作。做完封裝步驟後再將封裝盒放置在 hot plate 上，加熱到 150 °C，烘烤 1 小時將銀膠烤乾，最後再放入 wire bond 打線機，透過 PR 校準與程式設定完成最後的打線步驟，如圖 6(b) 所示。



(b) 晶片模組結合電路設計

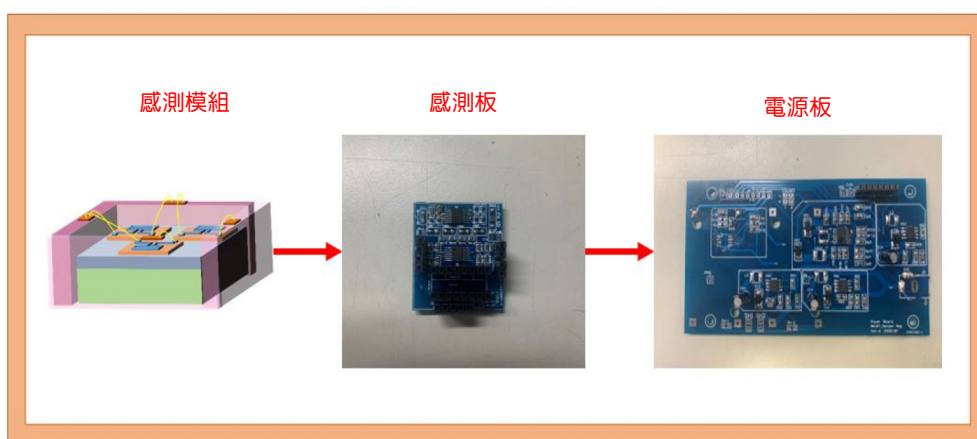


圖 5. (a) 感測器電路設計感測器電路設計。(b)、晶片模組結合電路設計。

## 五、NO<sub>2</sub> 氣體感測晶片量測與場域實測

### 1. 低濃度 NO<sub>2</sub> 氣體量測

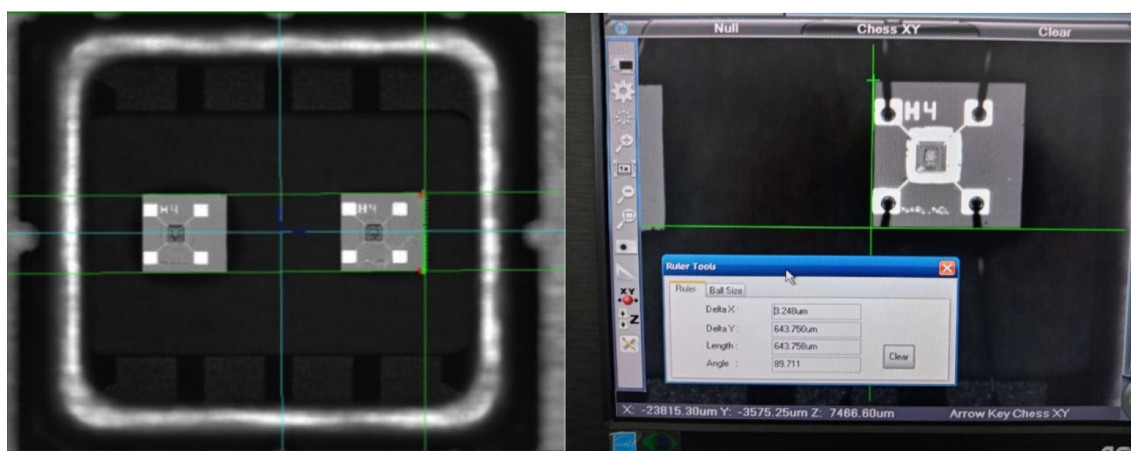
本團隊所製作之 NO<sub>2</sub> 氣體感測晶片為了達到高靈敏度，氣體感測晶片進行 NO<sub>2</sub> 氣體測試，如圖 7 量測結果所示，當量測腔體注入 10 ppb NO<sub>2</sub> 氣體時，感測晶片的電流是從約 8.77 uA，經過約 70 秒後，下降至約 8.42 uA 後 (換言之，電阻是增加)，呈現穩定狀態。在經過 100 秒後，本團隊進行選擇性測試，可以發現當腔體加入 100 ppb 之 SO<sub>2</sub> 氣體後，並無明顯增加。最後當腔體打開蓋子時，本團隊所製作之 NO<sub>2</sub> 氣體感測晶片具有良好的回覆。因此，歸納這些結果，本團隊所製作之 NO<sub>2</sub> 氣體感測晶片具高解析度、高選擇性極高靈敏度。

### 2. NO<sub>2</sub> 氣體感測模組場域實測

本團隊所開發出具有選擇性之開發高靈敏度 NO<sub>2</sub> 氣體感測晶片結合了台灣儀器科技研究中心的電路板模組後，更進一步與產業界合作，整合銘祥科技公司的感測器訊號系統及雲



(a)



(b)

圖 6. (a) 國立高雄科技大學半導體封測類產線基地。(b) 半導體氣體感測晶片封裝過程。

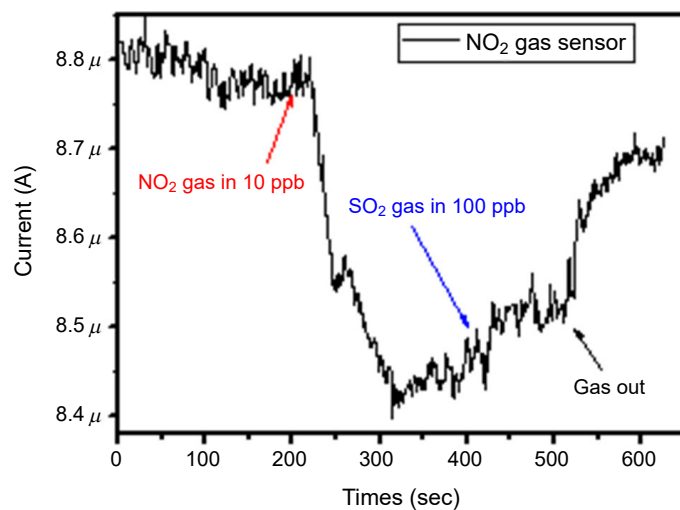


圖 7.  $\text{NO}_2$  氣體感測器選擇性測試。



圖 8. 台南測站布置。

端系統，達到物聯網感測模組化的多點布置。且已於 109 年 6 月 15 日進入台南市中山國中之台南測站與環保署標準儀器進行比對測試 (如圖 8)。經過多次的改進以半密氣室空氣盒子為主。

### 3. NO<sub>2</sub> 氣體感測模組與環保署台南測站比對

圖 9(a)–(d) 為高科大團隊所開發之 NO<sub>2</sub> 氣體感測模組在無任何外加環境因數及方程式下進行和台南測站進比對。從量測結果可以得知，經電路調整及感測器材料更換後，NO<sub>2</sub> 氣體感測感測器，在沒有任何變動之環境下連續性的比對一個月，以每周進行比對，分別為 (1) 在 3/15–3/21,  $R^2 = 0.40733$ 。(2) 3/22–3/28,  $R^2 = 0.44261$ 。(3) 3/29–4/05,  $R^2 = 0.40229$ ，本周天氣有劇烈改變。(4) 4/06–4/11,  $R^2 = 0.56934$ 。在一個月的追蹤下，所開發之感測器與環保署原生資料的比對都還有 0.4 以上，甚至接近 0.57。

## 六、結論

本團隊以台灣領先全球的半導體製程之 MEMS 整合技術將感測器微小化之晶片等級，於 6" 晶圓的 8 cm × 8cm 面積裡，切割成 1 萬顆以上的氣體感測晶片，每一顆晶片型氣體感測器的尺寸約為 0.65 mm × 0.65mm × 0.4mm。所製作之 NO<sub>2</sub> 氣體感測晶片，當量測腔體注入 10 ppb NO<sub>2</sub> 氣體時，感測晶片的電流是從約 8.77 uA，下降至約 8.42 uA，且當腔體加入 100 ppb 之 SO<sub>2</sub> 氣體後，並無明顯增加。因此，本團隊所製作之 NO<sub>2</sub> 氣體感測晶片具高解析度、高選擇性極高靈敏度。於戶外應用，與環保署比對結果發現， $R^2$  值大約 0.4–0.56 之間，這些值是還沒有加入任何演算法技術的，未來將進行溫溼度的補償及基準線的回歸。台灣雖然有很強的半導體製程技術，但在國際市售上並無發現應用在氣體感測晶片上。因此，希望藉由本團隊所開發之高解析度、高選擇性極高靈敏度之 NO<sub>2</sub> 氣體感測晶片，能帶給產業界一個起頭，希望在未來，於氣體感測器之領域，能有台灣品牌出現。

# NO<sub>2</sub> 晶片氣體感測器－場域實測

## NKUST-NO<sub>2</sub>-1

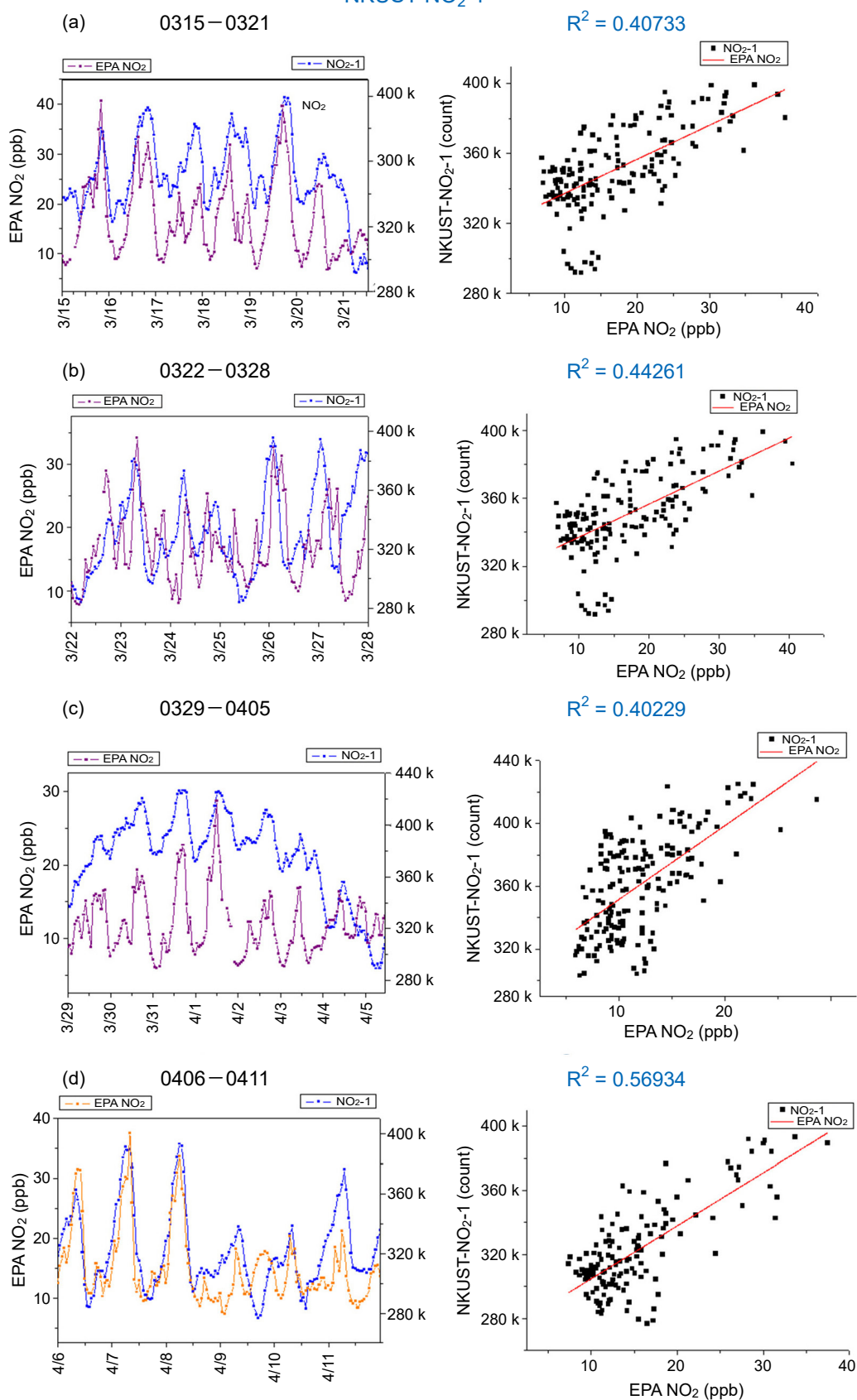


圖 9. (a)－(d) NO<sub>2</sub> 氣體感測模組和台南測站進行各星期比對結果。

## 誌謝

本研究特此致謝財團法人國家實驗研究院提供研究經費 (NARL-AQI-109-005)，及台灣儀器科技研究中心與台灣半導體研究中心提供技術平台與研究上之建議。

## 參考文獻

1. Please refer to the website:  
<https://airtw.epa.gov.tw/cht/Information/Standard/AirQualityIndicator.aspx> (中華民國行政院環保署空氣品質指標)
2. Please refer to the website:  
[https://www.tiri.narl.org.tw/Publication/InstTdy\\_Full/2223?PubId=2](https://www.tiri.narl.org.tw/Publication/InstTdy_Full/2223?PubId=2) (科儀新知第 218 期 智慧氣體感測專題半導體式晶片型氣體感測器研發 Development of Semiconductor Chip-Type Gas Sensor)
3. Please refer to the website:  
<https://tpcjournal.taipower.com.tw/article/1405> (台電月刊 642 期 淺談 PM<sub>2.5</sub>)
4. Please refer to the website:  
<https://www.epa.gov.tw/DisplayFile.aspx?FileID=6BB17C4B4AD72C76> (中華民國行政院環保署空氣品質監測報告 109年)
5. Please refer to the website:  
<https://www.alphasense.com/products/hydrogen-sulfide-safety/> (Alphasense 氣體感測公司之量測 H<sub>2</sub>S 產品說明)
6. Please refer to the website:  
<https://shop.cpu.com.tw/product/52720/info/> (觸媒燃燒式氣體感測器)
7. Please refer to the website:  
<http://m.dyecn.com/products/24475.html> (光學式氣體感測器)

## 作者簡介

薛丁仁先生為國立成功大學微電子所博士，現為國立高雄科技大學電子工程系教授。

Ting-Jen Hsueh received his Ph.D. in the Institute of Microelectronics from National Cheng Kung University. He is currently a Professor in the Department of Electrical Engineering at National Kaohsiung University of Science and Technology.

張宸銘先生現為國立高雄科技大學電子工程系碩士生。

Chen-Ming Chang is currently a M.S. student in the Department of Electrical Engineering at National Kaohsiung University of Science and Technology.

范書豪先生現為國立高雄科技大學電子工程系碩士生。

Shu-Hao Fan is currently a M.S. student in the Department of Electrical Engineering at National Kaohsiung University of Science and Technology.