

具陣列結構之表面聲波氣體感測元件

Surface Acoustic Wave Gas Sensing Device with Array Structure

柯雅馨、陳政翰、蕭育仁、吳信賢

Ya-Hsin Ke, Cheng-Han Chen, Yu-Jen Hsiao, Sean Wu

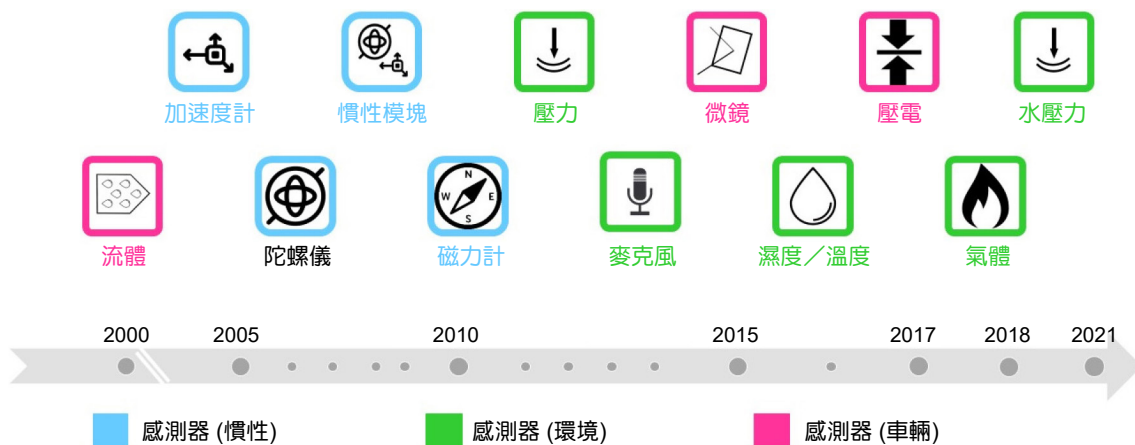
有鑑於對空氣的品質及人體健康，在氣體汙染方面的監測是非常重要的課題。而對於理想的氣體感測器需要符合以下要素：低成本、選擇比、微型化、低消耗功率、反應時間快速、良好再現性、高穩定性。在眾多感測器之中，表面聲波感測器元件由於靈敏度、高可靠度、體積輕巧以及價格低廉等優勢，搭配特定感測薄膜即可檢測不同氣體，因此成為本研究所選之感測器。該感測器使用半導體製程在壓電基板上製備指叉式金屬電極，並覆蓋感測薄膜。薄膜的質量隨著其材料選擇性地從空氣中吸附化學物質而增加，這會導致共振轉移到略低的頻率，從而獲得有關空氣中特定氣體種類的濃度變化。

In view of air quality and human health, monitoring of gas pollution is a very important topic. The ideal gas sensor needs to meet the following elements: low cost, selection ratio, miniaturization, low power consumption, fast response time, good reproducibility, and high stability. Among many sensors, the surface acoustic wave sensor element can detect different gases due to its advantages of sensitivity, high reliability, small size and low price. It can detect different gases when matched with a specific sensing film. The sensor uses a semiconductor manufacturing process to prepare interdigitated metal electrodes on a piezoelectric substrate and cover the sensing film. The mass of the film increases as its material selectively adsorbs chemicals from the air, which causes the resonance to shift to slightly lower frequencies and thus obtain changes in the concentration of specific gas species in the air.

一、前言

空氣汙染是目前全球皆非常關注的環保議題，美國健康效應研究所 (Health Effects Institute) 發布了《2019 全球空氣狀況》報告，指出於 2017 年時，全球來自室外及室內空氣汙染，導致人類平均期壽命縮短了20 個月之多，其危害已提升到與吸菸為同一等級。對於空氣汙染防制有句順口溜「唯有解讀，才能解毒」，日益惡化的空氣品質是無形的健康殺手之一，由於工業快速成長，在日常生活中化學物質充斥於環境中，關係到人體健康及人類生

死存亡。因此有害的化合物都必須仰賴敏銳可靠的感測裝置。目前各國政府紛紛制定相關的環境及工安法規，以限制各種毒性氣體及可燃性氣體的排放濃度標準及人員可暴露濃度。因此，氣體感測器就扮演著非常重要的角色⁽¹⁾。實驗室中常以氣相層析－質譜儀 (GC-Mass) 作為檢驗器材，雖然擁有高靈敏度，但由於價格昂貴、體積龐大所以並不適用於工廠或生活環境中的即時監測。因此，具備微型化、成本低廉、再現性高、反應速率快的化學式氣體感測器成為近年來發展重點。微型氣體感測器 (gas sensor) 因具有體積小、質量輕及價格低廉等優點，並可應用於包括環境、化工、工業安全、農業、水質、軍事等許多領域之檢測，微型氣體感測器已被廣泛應用於醫療與居家生活中。微機電系統 (micro electro mechanical systems, MEMS) 感測器應用於可穿戴設備、物聯網等新領域，根據整合性與功率表現規劃相關產品線，分別為應用於感測器節點的高整合／高功率 MEMS 感測器，應用於穿戴式裝置的高整合／低功率型，搭載於物聯網標籤的單一元件／高功率型，以及智慧開關用單一元件／高功率型等。產品包括 MEMS，包括加速度計、陀螺儀、數字羅盤、慣性模組、壓力感測器、濕度感測器和麥克風、智慧感測器、Sensor Hub、溫度感測器和觸摸感測器等，意法半導體 (STMicroelectronics) 統計屬環境感測器中的揮發性或氣體偵測是近 2—3 年的發展主流⁽²⁾，如圖 1 所示。



壓電晶體化學感測器為一種對質量變化非常靈敏之化學感測器，可偵測環境 (空氣及液體) 中非常微量的質量變化及組成成分，可應用在環境污染、生化醫學、工業、食品、家居安全、化學分析及化學反應研究各方面，屬於質量感應式 (mass-sensitive) 化學感測器⁽³⁾。壓電晶體化學感測器具有小型化、高靈敏度及低成本的發展趨勢，其靈敏度除由化學感測膜之靈敏度決定外，提高壓電共振體的操作頻率也是提升其靈敏度的主要方式，以石英微天平 (quartz microbalance) 為例，若操作頻率在 5 MHz，其質量解析度 (mass resolution) 為 17.7 ng/cm²，若能提升至 GHz 範圍其質量解析度更可降至 1 pg/cm²。目前國內外研究氣體感測器主要發展 MEMS 為基礎的感測晶片，具有快速反應、高靈敏度與低耗能和批量生產的優點，依據未來結合物聯網和穿戴式電子技術，發展微型壓電晶體感測乃應運而生。我國行政院亦將化學感測器和其他感測器列入為我國八大重點發展科技之一，基於石英、鋁酸鋰、鈮酸鋰 ZnO、AlN、PZT 都被認為是未來壓電元件的聲波技術材料如表 1 所示⁽⁴⁾。

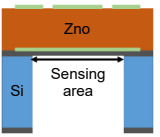
表 1. 各式壓電材料之比較。

材料	石英	鉬酸鋰	鋁酸鋰	氧化鋅	鋁鈦酸鉛	氮化鋁
密度 (10^3 kg/m^3)	2.65	7.45	4.64	5.61–5.72	7.57	3.25–3.3
模量 (GPa)	71.7	205	130–170	110–140	61	300–350
蒲松比	0.17–0.2	0.17–0.2	0.24–0.28	0.36	0.27–0.3	0.22–0.29
折射率	1.46	2.18	2.29	1.9–2.0	2.40	1.96
壓電系數	2.3	12	12	12	117	4.5, 6.4
有效耦合係數 k^2 (%)	0.1–0.2	5–6.6	5–11.3	1.5–1.7	20–35	3.1–8
縱向 (橫向) 的 聲波速 (m/s)	5000–5960 (3159)	4160–4220	3680–3980	6336 (2720)	4500 (3900)	10150– 11050
介電常數	4.3	54 (43)	85 (29)	8.66	380	8.5–10
低頻率溫度係數 (ppm/°C)	0	–30	75	–40––60		–19––25
熱膨脹係數 (CTE $\times 10^{-6}$)	1.5	–16.5	15	4–6.5	1.75–2	5.2

1. 壓電聲波元件

表面聲波為一種沿彈性晶體表面傳播，其振幅隨深入表面深度指數衰減的彈性波。在 1885 年由國物理學家 Lord Rayleigh 於研究中所發現。於其發表的文章中⁽⁵⁾ 指出，在固體的波動裡除了縱波與剪波之外，彈性晶體的表面上尚存在一種形式的波動，稱為表面聲波。並以波動數學理論證明其現象，故此表面聲波亦稱為 Rayleigh wave。聲波模式主要分成兩大類，一種是體聲波 (bulk acoustic wave, BAW)，另一種則是表面聲波 (surface acoustic wave, SAW) 其中體聲波又分成石英晶體微天秤 (quartz crystal microbalance, QCM)、薄膜體聲波諧振器 (film bulk acoustic resonator, FBAR)、微懸臂樑 (cantilevers) 等種類。表面聲波又分成水平聲波 (shear horizontal surface acoustic wave, SH-SAW)、雷里波 (Rayleigh SAW, R-SAW)……等種類。本文章所使用之聲波方法為表面聲波，列出表 2 與本文章有關之聲波種類並互相比較，表面聲波不僅擁有加工容易、低成本、低功耗、高靈敏度、能在液體環境中操作、材料、電路進行整合……等優點，但也擁有在液體環境下波頻率衰退訊號較大、訊號控制與量測困難、取決於晶體取向、過程中會有能量損失等缺點。這些感測器在適當選擇感測層，壓電基板和指叉式感測器時提供出色的選擇性、快速響應、可逆性、線性度和穩定性，以及穩定性的換能器⁽⁶⁾。由於波與表層或附近環境之間的相互作用，所有類型的表面聲波感測器都依賴於表面聲波傳播特性的變化⁽⁷⁾。這些波具有倍數波長的穿透深度，因此大部分能量密度被限制在基板表面區域。這使得波浪移動造成的兩端波速變化，對表面上或表面附近的任何物理或化學變化高度敏感。此外，表面聲波元件的工作頻率可以設置在很寬的範圍內 (MHz–GHz)，這有助於調整靈敏度，並為在無線模式下操作這些設備提供了可能性。對於化學或生物感測應用，表面聲波元件塗有一層合適的材料，例如聚合物、金屬和金屬氧化物⁽⁸⁾。暴露於外來分子後，該層的質量、機械或電特性的任何變化都會擾亂表面波，從而使元件能夠當作感測器使用⁽⁹⁾。預料這些感測器將滿足在各行各業，空氣污染和解決燃燒，以及用於檢測和監測各種無機氣體、揮發性有機化學品 (volatile organic compounds, VOCs) 和軍事化學戰劑 (chemical warfare agents, CWAs) 等的其他項目。

表 2. 各式聲波元件種類比較圖。

	結構	尺寸	功率	穩定度	敏感度
薄膜聲波諧震器 (FBAR)		✓	✓	✓	✓
微懸臂 (u-Cantilever)		✓	✓	×	✓
石英晶體微天秤 (QCM)		×	✓	×	✓
表面聲波元件 (SAW)		✓	✓	✓ (低成本)	✓ (極佳)

二、氣體感測吸附與工作原理

奈米材料的「吸附」是指某種氣體、液體或溶解固體的原子、離子、分子附著於某表面上。其原理是物質表面能量的結果，而這一過程使得表面上產生由吸附物構成的膜。吸附與吸收不同，吸收同時作用於表面和內部，而吸附僅限於固體表面。吸附屬於一種傳質過程，物質內部的分子和周圍分子有互相吸引的引力，但物質表面的分子，其中相對物質外部的作用力沒有充分發揮，所以液體或固體物質的表面可以吸附其他的液體或氣體，尤其是表面面積很大的情況下，這種吸附力能產生很大的作用⁽¹⁰⁾。

吸附主要分為物理吸附 (physisorption) 與化學吸附 (chemisorptions)。物理吸附是一種可逆 (reversible) 的過程，其包括了吸附與相反的脫附 (desorption) 行為，其原理是被吸附物間以微弱的作用力，而聚集在吸附物表面的過程，如氮氣吸附於活性碳上。氣體吸附比表面積測定：實際測定出氣體分子在樣品表面平衡飽和吸附量 (V)，通過不同理論模型計算出單層飽和吸附量 (V_m)，進而得出分子個數，採用表面密排六方模型計算出氮氣分子等效最大橫截面積 (A_m)，即可求出被測樣品的比表面積。

計算公式如下：

$$S_g = \frac{V_m \cdot N \cdot A_m}{22,400 \cdot W} \times 10^{-18} \quad (1)$$

S_g ：被測樣品比表面積 (m^2/g)

N ：阿佛加德羅常數 (6.02×10^{23})

V_m ：標準狀態下氮氣分子單層飽和吸附量 (ml)

W ：被測樣品質量 (g)

A_m ：分子等效最大橫截面積 (密排六方理論值 $A_m = 0.162 \text{ nm}^2$)

當薄膜因凡德瓦爾力吸附造成重量變化導致表面聲波傳遞速度改變，藉此觀察後端頻率變化量判定吸附氣體種類與濃度，表面聲波元件材料的吸附機制示意，如圖 2 所示。

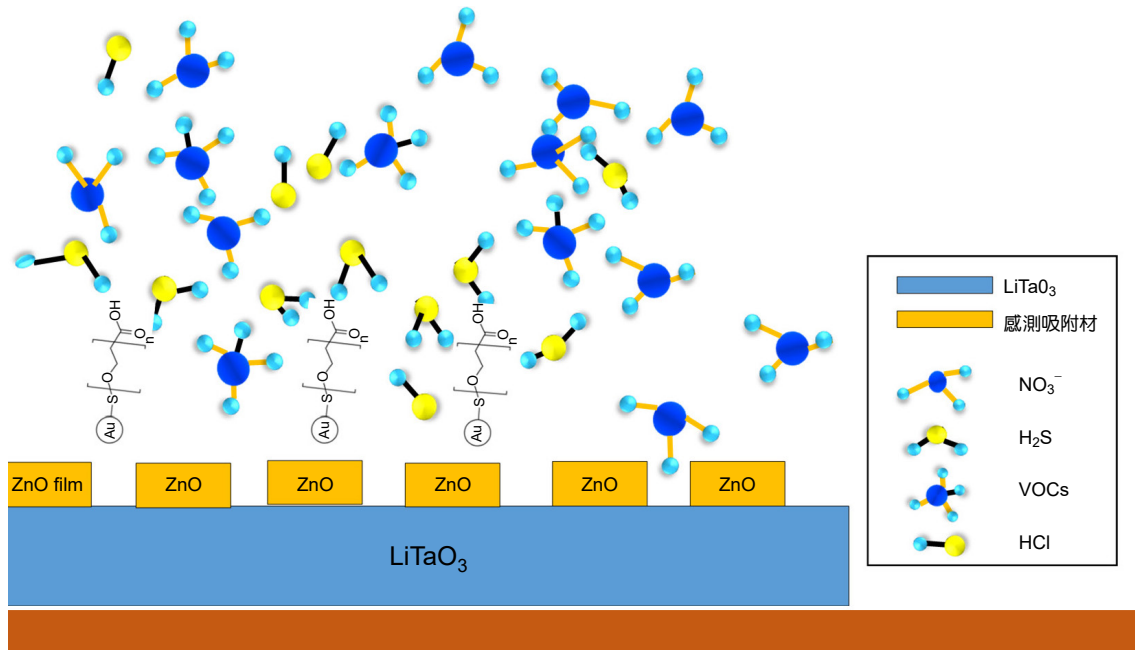


圖 2. 表面聲波元件的氣體吸附機制。

1. 質量負載效應 (SAW Mass Loading)

本研究的表面聲波感測器，其主要的感測原理就是質量負載效應 (mass loading)。在表面聲波感測器中，需在壓電晶體上製作一層化學感測薄膜，以吸附微量的感測氣體分子。質量負載效應就是化學感測薄膜於表面質量變化時，基板的相位速度與衰減量產生某程度的漂移量，最後藉由偵測頻率的漂移訊號，達到氣體偵測的目的。從波的能量密度 (wave energy density) 與功率消耗 (power dissipation)，我們可以瞭解波速度之改變與衰減量的大小。當聲波通過一單位體積之立方體，其計算公式如下列式子：

$$\tau = \frac{1}{v} \quad (2)$$

$$U = P\tau = \frac{P}{v} \quad (3)$$

U ：能量密度 P ：功率密度 v ：聲波速度 τ ：傳輸時間

因此 $P = Uv$ ，。而當聲波於無損失介質中傳遞時，功率 P 則為一常數。因此對上列式子微分可得到：

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{\Delta U}{U_0} \quad (4)$$

由上列式子可知當表面聲波的傳遞受外界影響，波速減少量會與能量密度之增加量相等。

2. 不同電極及電極厚度形狀對表面聲波元件之影響

在表面聲波元件製程中，指叉換能器是由沉積金屬薄膜所構成的。這些構成指叉換能器圖形及提供電訊號接觸的金屬薄膜，為影響元件特性的重大因素，其中又以 (1) 材料的選擇：為了避免過度抑制表面聲波，所以必須選擇低密度的金屬。(2) 厚度的考量：為了提供良好的電訊號接觸及低電阻，所以金屬厚度一定要在適當範圍內。另外，指叉電極的反射亦是影響元件特性的因素，金屬厚度比 h/λ 是一項很重要的設計參數。當 $h/\lambda \ll 1\%$ 時，此效應在金屬電極之指叉換能器的頻率響應通常被忽略，典型的代表是，當操作頻率在 100 MHz 下。但在 GHz 的頻率，金屬厚度比對濾波器之頻率響應會有顯著的影響，特別是在現行 1.8–1.9 GHz 的無線通信與個人通訊系統上。高金屬厚度比對指叉換能器的頻率響應特性，會有兩方面的影響。首先，在指叉換能器下的平均表面聲波波速，會比無金屬下還要低，而且將會導致中心頻率的降低。此外，從指叉換能器或指叉之間反射的聲波，將會引起輻射導納的改變。為了說明其效應，把指叉換能器之輻射 $G_a(f)$ 三種不同的模型，外加在指叉換能器之頻率響應來描述。分別有 $G_{am}(f)$ 和 $G_{anf}(f)$ ，其中，

- (a) $G_a(f)$ 是在無任何阻抗或速度干擾，且表面聲波波速為無金屬速度 V_0 下的輻射導納。
- (b) $G_{am}(f)$ 和在金屬與非金屬的指叉換能器之平均表面聲波波速 V_a 有關，但忽略指叉間的反射。此處的頻率響應，很像是頻率向下飄移的 $G_a(f)$ 。
- (c) $G_{anf}(f)$ 包含了平均速度飄移和指叉間反射的效應，而導致非對稱頻率響應的輻射導納。
- (d) 除此之外，還要考慮金屬的質量負載與金屬加於壓電基板之擾動等因素，此因素會使得表面波波速在金屬下方會比自由表面的波速來得慢，金屬電極下表面聲波波速的偏移量可以表示為：

$$\frac{dv}{v} = \frac{dv}{v} \Big|_p + \frac{dv}{v} \Big|_m + \frac{dv}{v} \Big|_s \quad (5)$$

其中 $\frac{dv}{v} \Big|_m$ 項為金屬質量負載的影響，與金屬之厚度有關； $\frac{dv}{v} \Big|_p$ 為金屬短路 (shorting) 造成之影響，與壓電基板之機電耦合係數 (K^2) 值有關； $\frac{dv}{v} \Big|_s$ 為金屬質量負載造成波傳表面剛性 (stiffness) 係數變化之影響，與壓電基板材料及金屬之厚度有關。下式可進一步表示為金屬厚度與波長比的函數：

$$\left[\frac{dv}{v} \right] = \left[\frac{dv}{v} \right]_p + \left[\frac{dv}{v} \right]_m \cdot \left(\frac{h}{\lambda_0} \right) + \left[\frac{dv}{v} \right]_s \cdot \left(\frac{h}{\lambda_0} \right)^2 \quad (6)$$

定義自耦合係數 k_{11} (self-coupling coefficient)， k_{11} 可表為：

$$k_{11} = k_0 \left[\frac{dv}{v} \right] = |k_{11p} + k_{11m} + k_{11s}| \quad (7)$$

其中 k_0 為中心頻率之波數 (wave number)，又因為 k_{11} 為聲波波速變化量之函數，故 k_{11} 又稱速度偏移係數 (velocity-shift coefficient)。

三、表面聲波元件的設計

表面聲波設計理論如圖 3 所示，產生表面聲波最簡單的方式，就是利用指叉換能器 (interdigital transducer, IDT) 來直接激發表面聲波，指叉換能器分為兩個部份：輸入及輸出，鋁電極是一層厚度約 200 nm 至 350 nm 的鋁薄膜，經過光蝕刻 (photolithography) 技術成型在壓電單晶材料之基板表面。當一個訊號電壓外加到輸入換能器的正負電極上時，在每對指叉 (finger) 之間就會建立電場，壓電基板表面受到電場的作用，便產生同步耦合之上下振動，而激發出表面聲波。吸附與吸收不同，吸收同時作用於表面和內部，而吸附僅限於固體表面。吸附屬於一種傳質過程，物質內部的分子和周圍分子有互相吸引的引力，但物質表面的分子，其中相對物質外部的作用力沒有充分發揮，所以液體或固體物質的表面可以吸附其他的液體或氣體，尤其是表面面積很大的情況下，這種吸附力能產生很大的作用。為了吸附待測氣體中的特定氣體分子，在表面聲波感測器中，需在表面成長一層化學薄膜，而其需具有無壓電性、無導電性、等向性的特性。當高分子薄膜吸附氣體分子後，會造成頻率改變稱為頻率飄移效應 (frequency shift)，其特性公式為下：

$$\Delta f = (k_1 + k_2)f_0^2hp - k_2f_0^2h\left[\frac{4u}{v_0^2}\left(\frac{\lambda + u}{\lambda + 2u}\right)\right] \quad (8)$$

Δf : 表面聲波振盪頻率改變量 k_1 與 k_2 : 為壓電介質之物質常數
 f_0 : 原始表面聲波振盪頻率 h : 高分子薄膜厚度
 ρ : 高分子薄膜密度 u : 高分子薄膜之剪力模數
 λ : Lamé 常數 v_0 : 壓電材料之波速

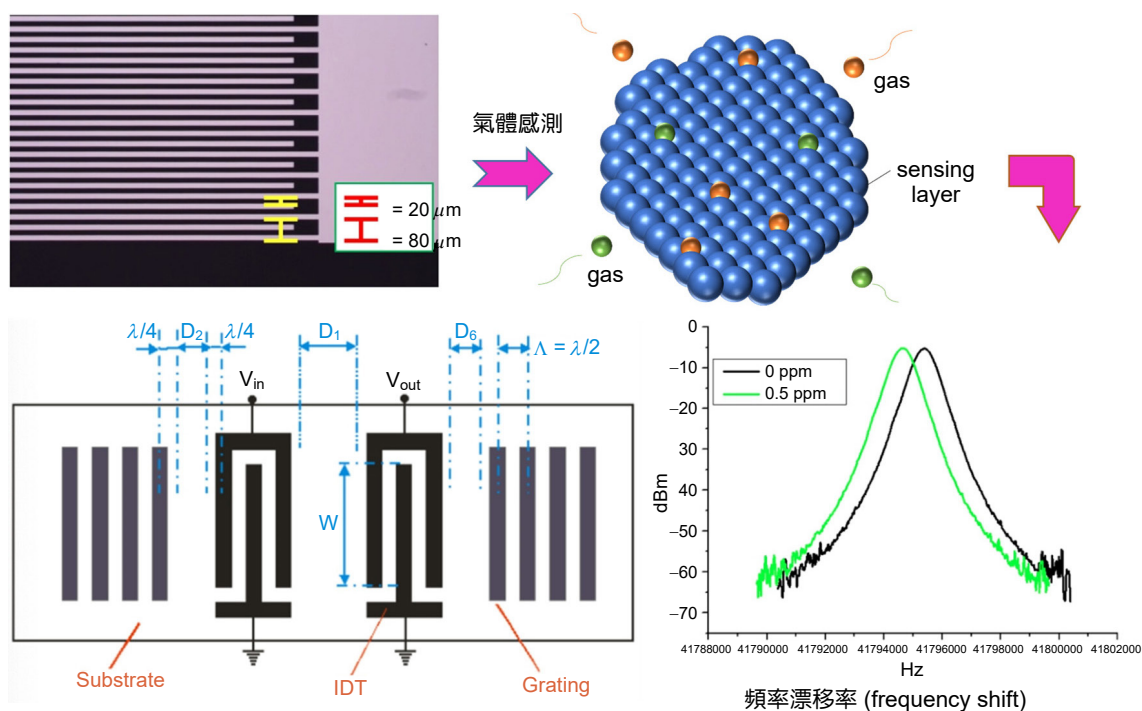


圖 3. 表面聲波頻率飄移設計理論。

在聲波元件相關文獻中，Wen 等⁽¹¹⁾ 製造了一種帶有 WO_3 塗層的雙軌 表面聲波感測器，該感測器對小濃度的 NO_2 氣體表現出良好的響應特性。他們能夠以良好的重現性和穩定性檢測低至 0.5 ppm 的 NO_2 氣體。他們聲稱這種配置可以消除外部擾動與抑制體波傳輸，從而改善感測器響應。然而為了有效地用作化學感測器，需要盡量減少設備對幾個參數的交叉干擾，包括溫度、應變、不需要的化學物質和濕度，因此設計的雙軌表面聲波元件並量測頻譜特性。本實驗室設計採用圖 4(a) 表面聲波氣體感測元件示意圖，實際表面聲波製作圖與表面聲波元件的響應頻譜量測，如圖 4(b)–(c) 所示。

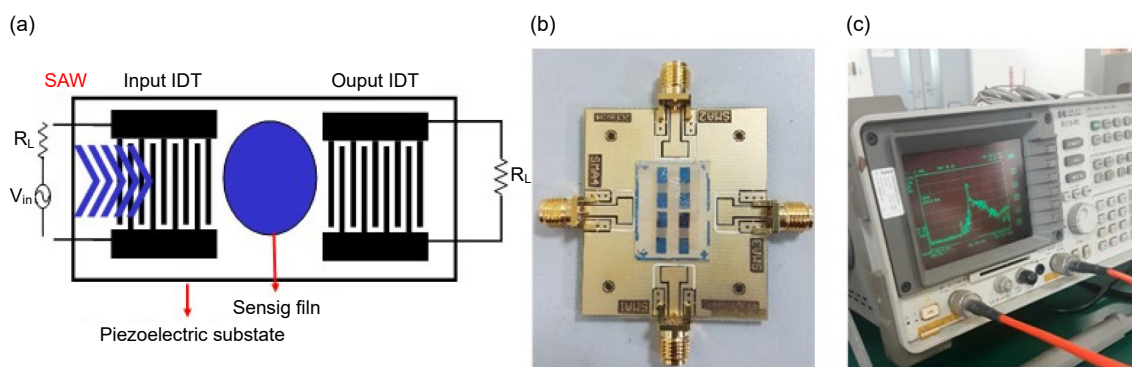


圖 4. (a) SAW 氣體感測元件示意圖和 (b) 實際 SAW 製作圖與 (c) SAW 元件的響應頻譜。

Tang 等人⁽¹²⁾ 採用表面聲波陣列製作氣體感測器，具有體積小、成本低、靈敏度高、響應速度快等優點。非連續工作振盪器透過多通道混合技術作為開關元件進行控制。感測器的薄膜像智能皮膚一樣工作，負責從分子與薄膜之間的相互作用產生化學信號。在 E-Nose 系統中，感測器陣列形成用於識別氣體的模式。研究中感測器陣列由四個表面聲波感測器設備組成，如圖 5(a) 所示。在研究中實現了一個混合信號接合晶片，包括混頻器、低通濾波器和比較器。模擬級的功能是將來自感測器的信號調製、濾波和轉換為方波。讀出感測器信號 (頻率變化)，從參考感測器 f_{ref} 的頻率中減去感測器實驗片的頻率。與 f_{ref} 相比，這導致頻率變化 $f_{ref} - f_{in}$ 減小，陣列式感測架構示意之氣體辨識概念氣體薄膜吸附各種氣體雷達示意圖，如圖 5(b) 所示。

四、表面聲波元件的製作與量測結果

1. SAW 製作流程

先將基板清洗，基板表層濺鍍一層金屬鋁 (200 nm)，旋轉塗佈 HMDS、光阻 (AZ1500) (2 μm)，曝光顯影後，浸泡鋁蝕刻液並浸泡丙酮去除光阻；其中本實驗將用到破片光阻旋轉塗佈機 (spin coater)，放置於黃光區內，主要應用於光阻旋塗。並使用加熱平台 (hot plate)，塗佈光阻後進行軟烤及曝光後硬烤；光罩對準曝光系統 (mask aligner) 一樣位於黃光區內，主要應用於圖案化製程，將設計好的圖案從光罩上轉印至晶圓表面上的光阻，來定義出擴散區域或蝕刻區域；金屬濺鍍系統 (sputter) 在高真空環境中，施加直流電壓產生電漿，電漿中的正離子被陰極板的負電壓吸引加速，具有高能量後，轟擊陰極靶材表面，將離子動量轉移給靶材原子，靶材原子獲得動量後逸出靶材表面，附著於基板上；光阻去除及濕蝕刻化學槽 (PR strip & wet etching chemical hood) 應用於 Al 指叉式電極濕式蝕刻。可排放不含金屬之

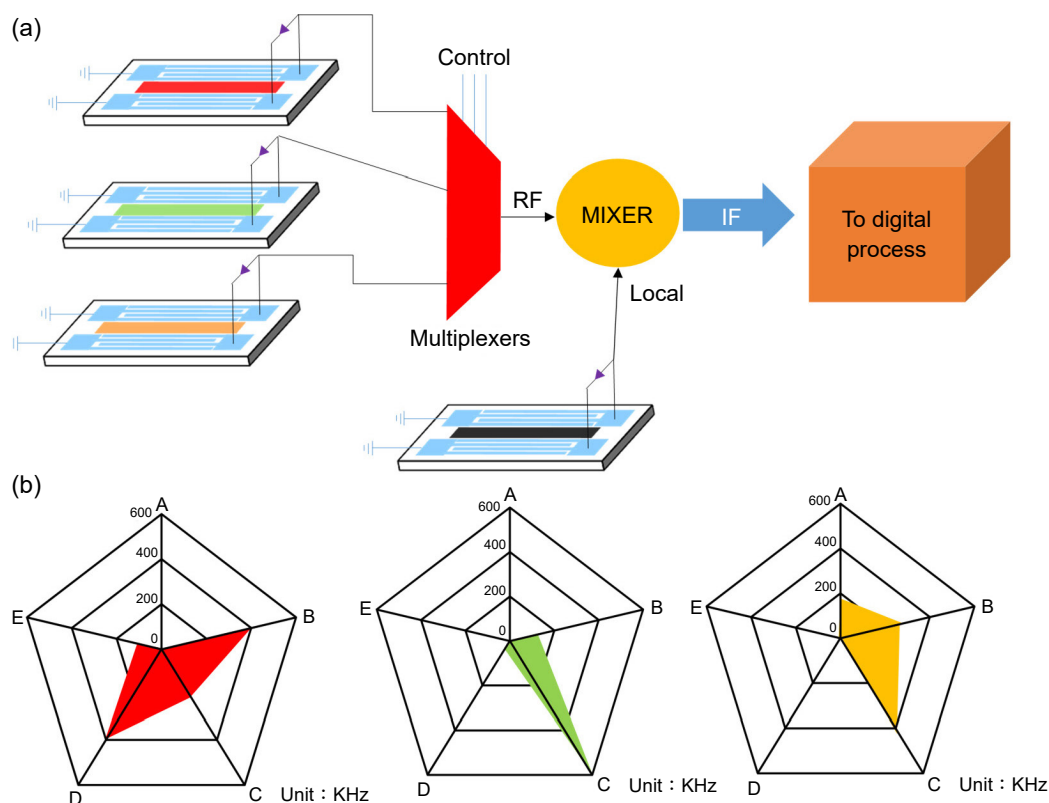


圖 5. 陣列式感測架構示意圖 (a) 表面聲波陣列製作氣體感測器之設計 (b) 氣體薄膜吸附各種氣體雷達示意圖。

廢酸鹼溶液 (Al 除外)；多源濺鍍系統 (RF sputter) 應用於氧化物薄膜製作，有兩種不同濺鍍源，分別為射頻磁控濺鍍與高功率脈衝磁控濺鍍。射頻源所使用之靶材為氧化物靶，有氧化鋅 (ZnO)、二氧化鈦 (TiO_2)、氧化銅 (CuO) 等；高功率脈衝磁控濺鍍源所使用之靶材為金屬靶，如鋅靶等，通氧形成氧化物於欲鍍物上；反應式離子蝕刻系統 (reactive ion etching) 應用氧電漿來去除壓電陶瓷基板上的微顆粒。反應式離子蝕刻系統使用氣態化學蝕刻劑與材料產生反應來蝕刻材料並形成可以從基板上移除的揮發性副產品，電漿產生促進化學反應的自由基，自由基能顯著增加化學反應的速率並加強化學蝕刻，圖 6 為陣列結構製程流程圖。

濺鍍製程中兩種鍍膜技術製備之氧化鋅薄膜 XRD 圖譜中圖 7(a)，根據 X 射線衍射圖可以發現，兩種鍍膜技術製備之氧化鋅薄膜皆由 C 軸 (002) 取向優先生長。另外由於 HiPIMS 技術可以提升濺射之顆粒的表面遷移率增加，因此具有最小表面能的緊密堆積的 (002) 平面增大，(103) 峰因為被吸收而降低，並且通過提高顆粒之間的粘附力來提高優選取向度。圖 7(b) 中原子力顯微鏡掃描 (atomic force microscope, AFM) 之薄膜表面粗糙度，可以明顯地觀察到 HiPIMS 製備之氧化鋅薄膜表面粗糙度遠大於 RF 製備之氧化鋅薄膜，HiPIMS 之氧化鋅薄膜平均粗糙度 (Ra) 大約 11.6 nm，其量測結果與 SEM 表面形貌中觀察到的結果符合。圖 7(c) 分別為高功率脈衝磁控射頻濺鍍中室溫下與基板加熱至 200 °C 下之氧化鋅薄膜表面形貌，從兩組 SEM 圖中亦可發現跟射頻濺鍍製作之氧化鋅薄膜有相同的現象產生，基板加熱至 200 °C 下製作之氧化鋅薄膜的晶粒大小亦明顯較小於室溫下製作之氧化鋅薄膜。圖 7(d) 為射頻濺鍍技術與高功率脈衝磁控濺鍍技術製作之氧化鋅薄膜的表面 EDS 分析。

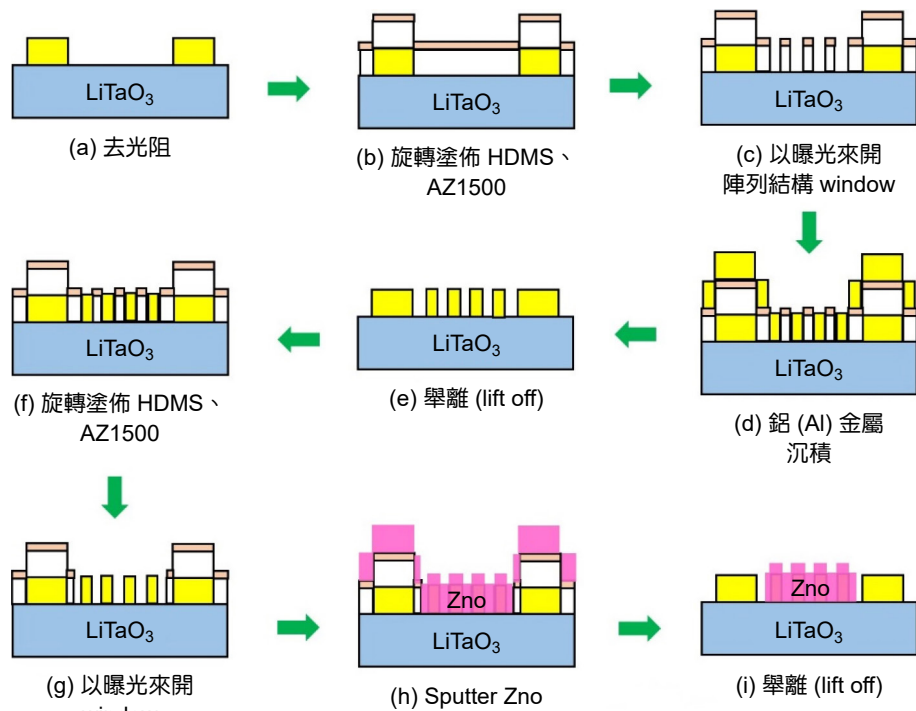


圖 6. 陣列結構製程流程圖。

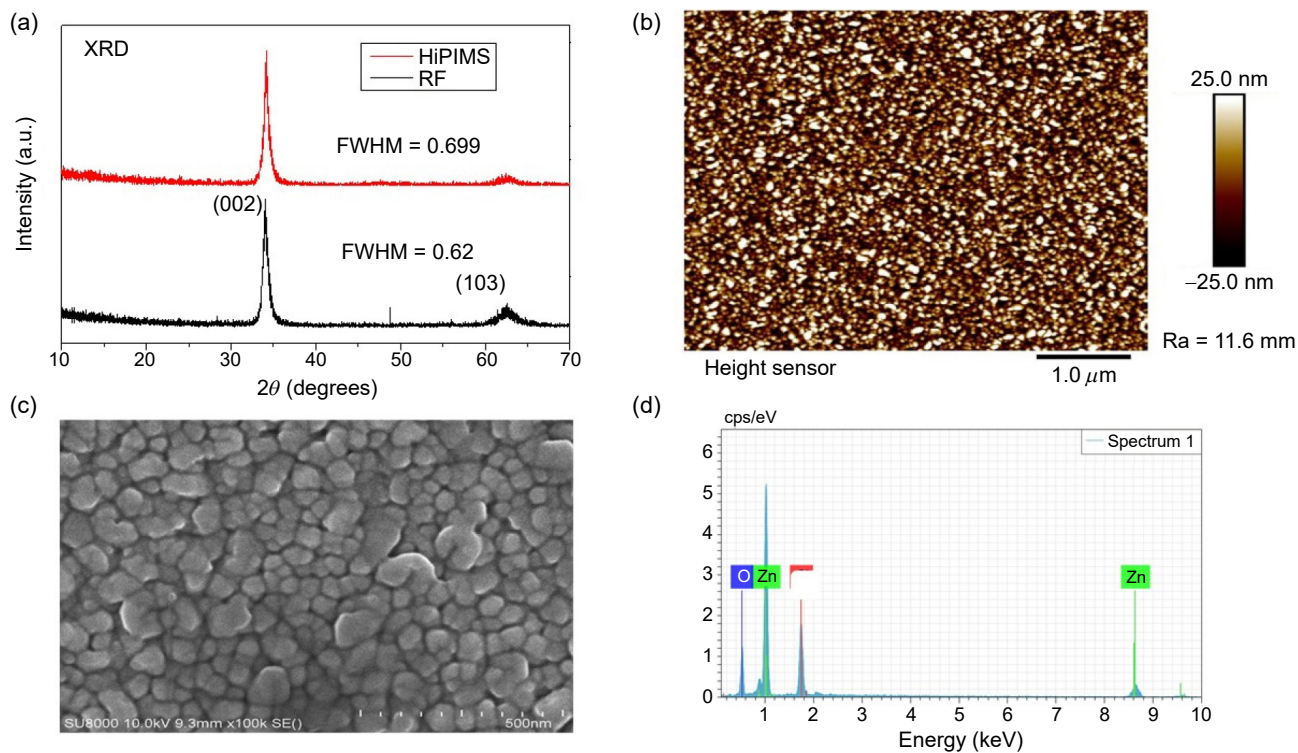


圖 7. (a) 氧化鋅薄膜 XRD 圖譜 (b) 原子力顯微鏡 (c) HiPIMS 製備之不同倍率氧化鋅薄膜表面形貌 (d) 基板加熱 200 °C 下氧化鋅薄膜之表面 EDS 分析。

2. 量測結果

指叉狀電極金屬本身之重量會降低表面聲波的波傳速度，進而導致所設計之中心頻率產生偏移。為了降低其影響，通常會選擇密度小、低電阻之鋁作為指叉狀電極材料。指叉電極結構周圍的電場分佈可以通過理論分析以及數值模擬計算得到，計算結果表明指叉電極感測器的電場強度與電極厚度成近似反比關係，電極越厚，電場強度越小。在表面聲波感測器中，感測薄膜的大小，代表了其吸附氣體時的感測面積，然而感測面積越大電極距離也越遠，製作出來的表面聲波元件的體積也越大。因此，本研究設計之表面聲波感測器在不改變感測薄膜長寬的狀況下，於感測薄膜上製作出微米陣列結構，希望可以增加感測薄膜之面積，以提升氣體感測效果。

本實驗中，設計了兩種不同樣貌的陣列結構，並將其兩種不同鍍膜技術下，檢測其氣體響應及靈敏度。如圖 8(a) 所示，在高功率脈衝磁控濺鍍製備之氧化鋅薄膜與同心圓柱陣列結構的表面聲波感測器之感測效果最好。因此，通過優化指叉電極感測器的相關結構參數可以提高生物化學感測器的性能，當應用於不同的傳感檢測領域時，可能需要使用不同結構參數的指叉電極結構，如圖 8(b)。綜合所顯示的飄移量來判斷，表面聲波感測器在感測薄膜表面多了微米陣列結構後，氣體感測效果有不錯的提升，其中同心圓柱因為較圓柱多了中空部分的感測面積，因此同心圓柱微米陣列結構之氧化鋅薄膜感測效果最好。HiPIMS 之 ZnO 薄膜於不同陣列結構中對硫化氫響應，圖 8(c) 實驗結果得知氣體感測靈敏值，同心圓柱微米陣列 > 圓柱微米陣列 > 無結構。

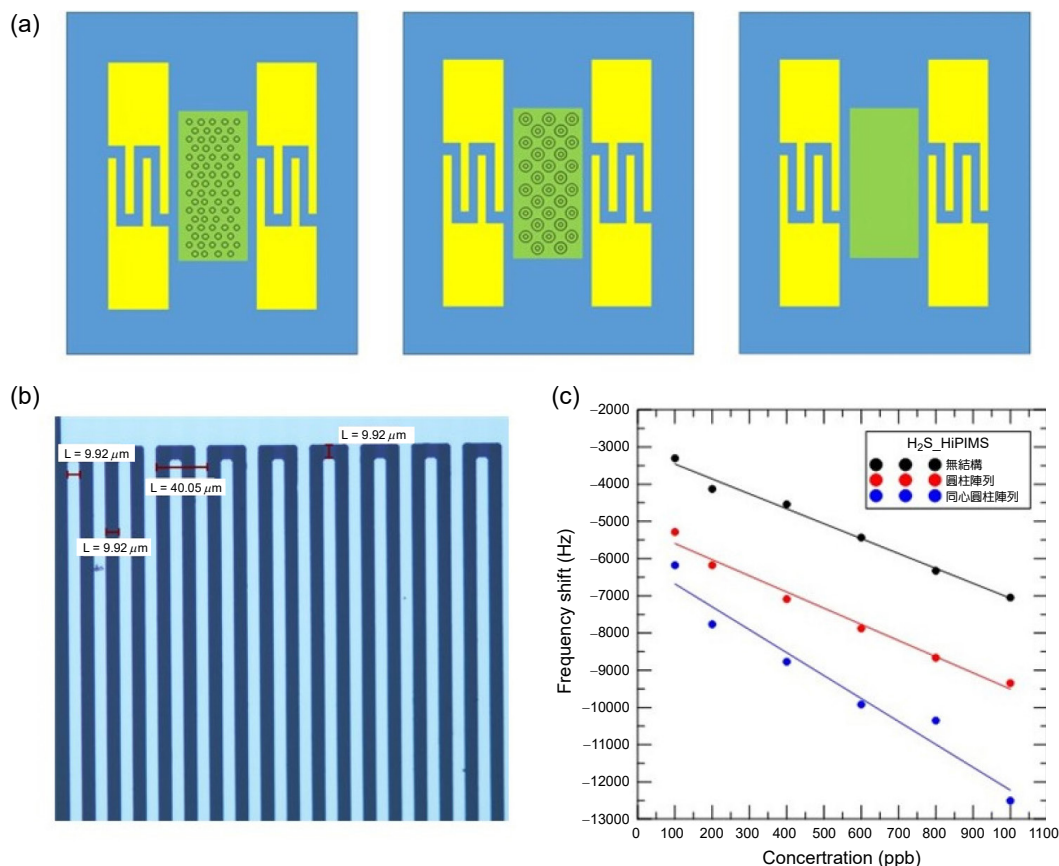


圖 8. (a) 陣列結構示意圖 (b) 設計之指叉狀電極氣體感測器 (c) 針對硫化氫特性量測結果。

微米陣列結構氧化鋅薄膜對氣體感測之結果如圖 9(a)–(b)，此研究設計了圓柱及同心圓柱兩種不同型貌之微米陣列結構，感測薄膜表面積之大小會影響薄膜吸附的氣體量，由實驗結果得知具同心圓柱微米陣列結構於射頻濺鍍及高功率脈衝磁控濺鍍下製備之氧化鋅薄膜，皆比具圓柱微米陣列結構之氧化鋅薄膜有較高的頻率飄移產生，頻率飄移增加了 1 千多 Hz。本實驗主要探討的是，利用表面聲波感測器，針對五種不同類型的非目標性氣體，包括氨 (NH_3)、二氧化氮 (NO_2)、二氧化硫 (SO_2)、一氧化碳 (CO) 和甲烷 (CH_4)，各以 1 ppm 的氣體濃度進行測試，並以此來驗證表面聲波氧化鋅薄膜感測器的選擇性。

在氣體感測器中，感測器的靈敏度和選擇性可以說是研究之重點。研究之表面聲波感測器在 NO_2 氣體中的頻率變化量最小，在 30 分鐘內，注入 1 ppm 的 H_2 其頻率變化量最高只有 170 Hz，而其他的氣體 NH_3 、 SO_2 、甲烷和 CO 在感測時，雖然其頻率在量測時的變化略有增加，但與感測 H_2S 時的變化量相比，表面聲波感測器的頻率變化量相差可達 10 倍之多。因此，由圖 9(C) 可以看出表面聲波感測器雖然在非目標氣體中仍然有吸附反應發生，但與目標氣體 H_2S 相比較為微弱，這顯示本研究之表面聲波感測器對硫化氫有良好的選擇性。本節中所討論的回復曲線，主要代表的是表面聲波氣體感測器的反應時間 (response time) 與回復時間 (recovery time)。表面聲波感測器的中央覆有一層氧化物感測薄膜，感測器便是利用此薄膜與待測氣體之間的物理性吸附作用，來達成感測氣體。吸附作用與脫附作用的轉換，便稱為回復性。當我們提高所注入的氣體濃度時，會增加氧化物薄膜所吸附的氣體量，而吸附的過程時間也會隨著增加。於脫附的過程中，也會隨著氣體濃度增加而導致薄膜脫附氣體的時間增加。表面聲波感測器的反應時間與回復時間與所量測的待測氣體濃度有直接關係。吸附氣體的濃度越高，感測器的反應時間與回復時間也會隨之增加。當反應容器中通入 100 ppb 的硫化氫氣體後，頻率高點之下降速度較為快速，而感測器的吸附作用則隨著反應時間漸緩，而這頻率變化的趨勢，則反應在圖 9(d) 的第一個下降波段中。第二個下降波段為打入 200 ppb 的硫化氫，增加高分子薄膜所吸附的氣體量，其反應時間與回復時間都顯著的增加，這說明了隨著氣體濃度的增加，表面聲波感測器在一定時間所能吸附的氣體分子也會跟著增加。

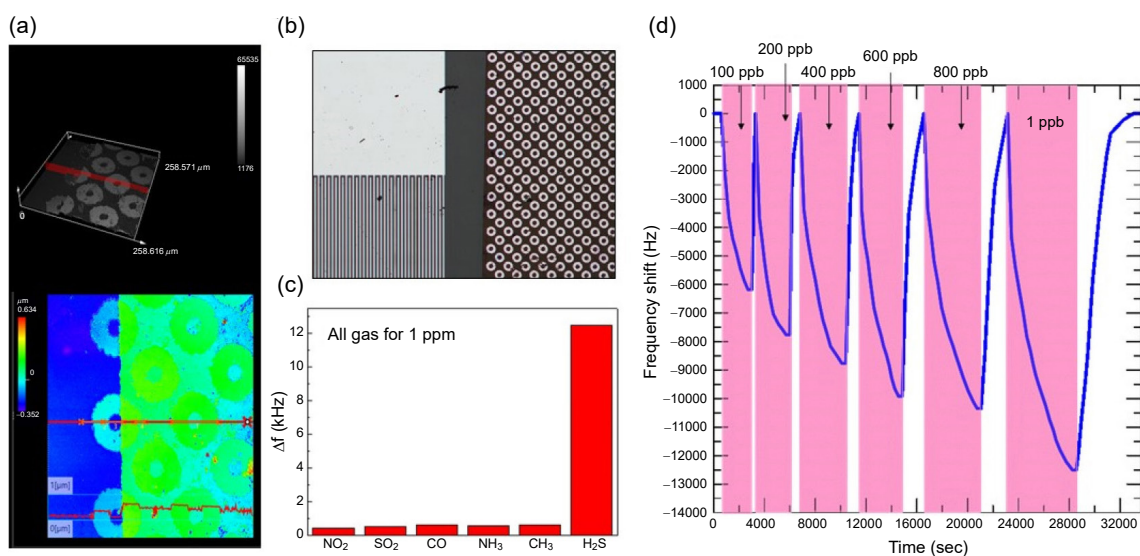


圖 9. (a) 具微米陣列結構之氧化鋅薄膜 (b) 微米結構陣列設計圖 (c) 表面聲波感測器針對不同氣體感測之影響 (d) 表面聲波感測器之回復曲線。

五、結論

本研究所開發具微米陣列結構之壓電表面聲波氣體感測器，其核心基礎為表面聲波原理；以奈米吸附原理，吸附物間以微弱的作用力，聚集在吸附物表面。並運用表面聲波元件的感測特性，配合外部線路系統之設計，以實現一微型金屬氧化物的表面聲波氣體感測系統。利用高機電耦合係數的 $36^\circ\text{YX-LiTaO}_3$ 之壓電材料作為表面聲波感測器之基板，電極部分則是利用微機電黃光微影技術製作出線徑為 $10\ \mu\text{m}$ 的指叉式電極，並在指叉電極中間的感測區域面積 $9.918\ \text{mm}^2$ 中，利用微機電黃光微影技術製作高度為 $200\ \text{nm}$ 的鋁圓柱陣列結構及同心圓柱陣列結構，再以射頻濺鍍及高功率脈衝磁控濺鍍鍍上厚度約為 $300\ \text{nm}$ 的氧化鋅 (ZnO) 薄膜。以此製作出的表面聲波氣體感測器，檢測其對低濃度硫化氫的頻率飄移。表面聲波感測器元件由於靈敏度、高可靠度、體積輕巧以及價格低廉等優勢，搭配特定感測薄膜即可檢測不同氣體，因此成為本研究所選之感測器。

參考資料

1. H. J. Kim and J. H. Lee, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **192**, 607 (2014).
2. Please refer to the website:
<https://www.st.com/en/mems-and-sensors.html#overview>, 意法半導體 (STMicroelectronics) 官方網站.
3. Moussa Hoummady, Andrew Campitelli and Wojtek Wlodarski, *Smart Mater. Struct.*, **6**, 647 (1997).
4. Mariana Amorim Fraga, Humber Furlan, Rodrigo Pessoa and Marcos Massi, *Microsystem Technologies*, **20**, 9 (2013)。
5. Lord Rayleigh, D.C.L., F.R.S., *Proc. London Math. Soc.*, **s1-17** (117), 4 (1885).
6. A. fzal, A. and Dickert, F. L., *Compr. Sens. Technol.*, **3**, 447 (2011).
7. Showko Shiokawa and Jun Kondoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43** (5B), 2799 (2004).
8. Adeel Afzal, Naseer Iqbal, Adnan Mujahid and Romana Schirhagl, *Anal Chim Acta.*, **787**, 36 (2013).
9. J. D. N. Cheeke and Z. Wang, *Sens. Actuators B.*, **59**, 146 (1999).
10. Jiuling Liu, Wen Wang, Shunzhou Li, Minghua Liu and Shitang He, *Sensors*, **11** (12), 11871 (2011).
11. Changbao Wen, Changchun Zhu, Yongfeng Ju, *Sensors and Actuators A: Physical*, **159** (2), 168 (2010).
12. Kea-Tiong Tang, Cheng-Han Li and Shih-Wen Chiu, *Sensors*, **11** (5), 4609 (2011).

作者簡介

柯雅馨小姐現為南臺科技大學機械系碩士生。

Ya-Hsin Ke is currently a M.S. Student in the Department of Mechanical Engineering at Southern Taiwan University of Science and Technology.

陳政翰先生為南臺科技大學機械系碩士生。

Cheng-Han Chen received his M.S. in Mechanical Engineering from Southern Taiwan University of Science and Technology.

蕭育仁先生為國立成功大學材料科學與工程所博士，現為南臺科技大學機械工程系教授。

Yu-Jen Hsiao receive his Ph.D. in Material Engineering from National Cheng Kung University. He is currently a Professor in the Department of Mechanical Engineering at Southern Taiwan University of Science and Technology.

吳信賢先生為國立成功大學電機工程所博士，現為龍華科技大學化工與材料工程系教授。

Sean Wu received his Ph.D. from the Department of Electrical Engineering from National Cheng Kung University. He is currently a Professor in the Department of Chemical and Materials Engineering & Master at Lunghwa University of Science and Technology.