以氧化銦奈米磚為基礎之手機操 控可攜式半導體式臭氧感測器

Indium Oxide Nanobrick Based and Smart Phone Operated Portable Semiconductor Type Ozone Gas Sensor

徐子軒、洪承彬、王大輔、蘇暐中、孫揚喆、劉承恩、林鶴南 Tzu-Hsuan Hsu, Cheng-Bin Hung, Da-Fu Wang, Wei-Chung Su, Yang-Che Sun, Cheng-En Liu, Heh-Nan Lin

本研究敘述對臭氧感測具高靈敏度之氧化銦奈米磚合成,及手機操控可攜式半導體式氣 體感測器建構。氧化銦奈米磚以低成本化學製程製作,在紫外光活化模式,對 O₃ 感測電阻 變化靈敏度達 22.7 ppm⁻¹,最低偵測極限為 1 ppb,對 NO₂ 感測靈敏度約為 8 ppm⁻¹,兩者比 值約 1:0.35,對其他氣體則極低。將氣體感測器架於空品監測站進行機器學習,以感測晶 片電阻及環境溫濕度作為輸入值,以測站真實濃度作為目標值,並建構人工神經網路運算來 預測濃度,在 1 O₃ + 0.54 NO₂ 作為目標濃度值,決定係數 R² 可達 0.48。

This work describes the synthesis of highly O_3 sensitive indium oxide nanobricks and the construction of a smart phone operated portable semiconductor type gas sensor. The indium oxide nanobricks are synthesized by a low-cost chemical process. Under UV-activated sensing, a resistance change sensitivity of 22.7 ppm⁻¹ and a lowest detection limit of 1 ppb for O_3 sensing are obtained. The sensitivity is around 8 ppm⁻¹ for NO₂ and the sensitivity ratio is around 1:0.35. The sensitivities are significantly lower for other gases. The gas sensor is deployed in an air quality monitoring station for machine learning. The chip resistance, the temperature, and the relative humidity are taken as the input values, and the station concentrations the target values. An artificial neural network algorithm has been developed to predict the concentration. A coefficient of determination R^2 of 0.48 has been obtained when using 1 $O_3 + 0.54$ NO₂ as the target concentration.

一、簡介

隨著科技日益發展,許多環境相關問題也逐漸浮現,其中空氣品質是人類關注的重要議題之一。世界衛生組織於2021年提出的報告中指出⁽¹⁾,幾乎全球所有人口呼吸的空氣,都 超過世界衛生組織的空氣品質準則值,並導致每年有數百萬人死於室內及室外的空氣汙染。 在污染性氣體中,臭氧是較易產生且危害性的主要氣體之一。不過高空平流層中的臭氧 具有保護作用,而地表對流層中臭氧則會危害人體健康。環境中的臭氧並非是人為直接排 放,而是二次汙染物,其產生過程如圖1所示⁽²⁾,主要是由工廠或車輛所排放的氦氧化物或 有機揮發物,再經由光化學作用而產生。長期接觸臭氧或氦氧化物,皆會導致肺部和呼吸系 統的損傷,包括氣喘、肺功能下降、支氣管炎和肺纖維化等^(3,4),更有研究指出,接觸過量 臭氧或二氧化氦等汙染物也會增加冠狀病毒感染的風險,對全球公衛造成嚴重影響⁽⁵⁾。



圖 1. 人為排放污染物經光化學作用產生臭氧之示意圖 (取自環境部網站⁽²⁾)。

臭氧對人體的危害取決於暴露時間、濃度及個體敏感程度。一般室內環境的臭氧濃度為 10-30 ppb,而環境部訂定的室內標準為 60 ppb。當暴露在濃度為 120-500 ppb 臭氧時,會 使肺部受損、咳嗽,並讓呼吸道對過敏原更加敏感;當暴露在臭氧濃度 500 ppb 以上,會開 始出現眼睛、呼吸道、頭部、胸部等器官疼痛且不適;暴露在 10 ppm 的臭氧便會引發肺水 腫與急性支氣管炎⁽⁶⁾。

目前環境部於各個縣市及重點區域皆設有空氣品質監測站,然而所使用氣體監測儀器皆 由國外進口,雖能準確監測各種複雜的污染性氣體,但其體積龐大且價格不斐,且需有空調 設施,因此只能少量佈建,無法滿足民眾對於空氣品質資訊的需求,也無法守護民眾健康。 而較低價的小型氣體感測器,或因靈敏度不足,或因無法在台灣的高濕度 (80% 以上)環境 正常運作,目前並無應用於戶外空氣品質監測。因此若是能由國內生產可於戶外運作的小型 低成本氣體感測器,便能實現環境空氣品質監測物聯網,達成守護國人健康的目的。

常見的氣體感測器中,半導體式(或稱作化學電阻式)是戶外氣體偵測的最佳選擇^(7,8), 常見的感測器材料為金屬氧化物奈米材料,如氧化鋅、氧化銦、氧化鎢、氧化錫等⁽⁹⁾,這些 奈米材料如奈米粒子、奈米柱、奈米線、奈米管等等,由於具高表面積對體積比,因此對目 標氣體具高靈敏度。

本研究成長氧化銦奈米磚 (nanobrick) 於大面積基板上,並應用於臭氧氣體感測。此外 結合紫外光發光二極體感測模組,搭配控制電路及無線通訊模組,形成一台可攜式半導體式 氣體感測器。經由無線通訊模組連接手機,並利用應用程式記錄感測晶片電阻變化,便可得 知周圍環境的臭氧濃度。

二、奈米材料應用於氣體感測

1. 氧化銦奈米材料

氧化銦是一種 n 型的半導體材料,具有無毒、高電子遷移率及高穩定性等特點。近年 來,許多研究致力於氧化銦奈米材料的應用與發展,不同尺寸及奈米結構相繼被發表,如奈 米柱、奈米管、奈米磚及奈米纖維等等^(10,11),使得氧化銦奈米材料有潛力成為商用氣體感 測材料。

2. 氣體吸附機制

當材料暴露於活性氣體時,氣體分子會吸附於材料表面,並可分為物理及化學吸附。物 理吸附是由分子間的凡德瓦力 (van der Waals)所導致,不會破壞化學鍵,吸附能較小,因此 只要提升些許溫度,氣體分子便能脫附。而化學吸附則是氣體與材料表面產生電荷轉移,會 有化學鍵的變化,故吸附能較大,氣體分子較難脫附。半導體式氣體感測器即是測量活性氣 體產生化學吸附後,感測材料的電阻變化,進而得知氣體濃度。

氣體可分為氧化性及還原性氣體,當氧化性氣體(如氧氣、二氧化氮、臭氧等)吸附於 n型半導體表面時,氣體分子會奪走半導體材料的電子,導致電子空乏區 (electron depletion layer)擴大⁽¹²⁾,提高材料電阻。相反地,當還原性氣體(如一氧化碳、氨氣、乙醇等)吸附於 n型半導體表面時,氣體分子會釋放電子至半導體材料,使電子空乏區變小,進而降低材料 的電阻。此外,因為氧化性氣體具有吸收電子而形成化學吸附的特性,因此使用主要載子為 電子的 n型半導體來感測氧化性氣體,會比使用主要載子為電洞的 p型半導體具有較高靈敏 度⁽¹³⁾。

3. 氣體脫附機制

當感測材料暴露於活性氣體產生化學吸附後,由於吸附能通常為 1-10 eV⁽¹⁴⁾,故需提 供額外能量,才能使氣體分子脫附,使感測材料回復至起始電阻值,如此才能具備重複感測 能力。而常用的方式有兩種,第一種是加熱,通常於感測器下方設置微型加熱板,並加熱 至 100 °C 以上,藉由提供氣體分子能量,增加化學鍵斷鍵機率使氣體脫附⁽¹⁵⁾,此方法較為 耗能且容易影響感測晶片的壽命。另一種方式則是照光,對感測材料照射能量大於其能隙的 光,使其內部產生電子電洞,電洞會移動至材料表面與氧化性氣體分子結合,使氣體脫附。 以方鐵錳礦氧化銦晶體為例,文獻記載其能隙為 2.9 eV (但光學實驗得出較高能隙)⁽¹⁶⁾,因此 對應光激發波長應短於 425 nm。

三、實驗步驟

1. 氧化銦感測晶片製程

首先以黃光微影製程在矽晶圓上定義電極圖樣,然後使用電子束蒸鍍機分別鍍上一層鈦 與金薄膜,最後將光阻除去,即可得到具金/鈦電極之晶圓。氧化銦奈米磚感測晶片製備流 程如圖 2 所示,首先於瓶中加入 80 毫升去離子水及磁石,待水溫達 97 °C,緩緩加入硝酸 銦溶液,再緩緩滴入六亞甲基四胺溶液,並使用磁石均匀攪拌 2 小時。然後以 8000 rpm 的 轉速離心 10 分鐘。將離心後粉末放入烘箱於 60 °C下持溫 10 小時,得到氫氧化銦奈米材料 粉末。再將 0.13 克氫氧化銦粉末加入 150 毫升乙醇,混合均匀後噴塗在晶圓上,然後在 400 °C 高溫爐中持溫 2 小時,冷卻後得到氧化銦奈米磚。將四吋晶圓破片得到將感測晶片,將 晶片固定於印刷電路板上,使用超音波焊線將晶片上電極與印刷電路以鋁線連接,即完成感 測晶片之製備。



圖 2. 氧化銦奈米磚感測晶片製備示意圖。

2. 氣體感測

由於臭氧易隨時間分解,無法以鋼瓶儲存,所以本研究以流動式感測系統進行臭氧氣體 感測,感測腔體兩側連接閥門保持常開,形成一個開放系統,進氣的同時也在抽氣。我們使 用臭氧產生機 (Thermo Scientific Model 49i-PS) 作為氣源,產生一固定流速且濃度可控制在 5-1250 ppb 之臭氧氣流,將產生的臭氧氣體通入感測腔體,將感測晶片放入感測模組並置 腔體,背景氣體為大氣。對其他氣體感測,則是以高濃度氣體鋼瓶作為氣源,以質量流速控 制器固定進氣速度,藉由控制進氣時間達到腔體內所需氣體濃度。在氣體感測時,對晶片持 續照射 365 nm 紫外光,並施加 5 V 電壓於晶片兩端電極,同時測量通氣前後電阻對時間變 化。氣體感測響應值定義為通氣前後電阻變化率⁽¹⁷⁾,如方程式 (1)所述, *R_a*為感測晶片在大 氣環境下電阻,*R_g*為通入目標氣體後電阻,響應 (response) 為

Response (%) =
$$\frac{R_g - R_a}{R_a}$$
 (1)

四、結果與討論

1. 奈米材料影像及分析

圖 3 為氧化銦奈米磚於電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 下的形貌,圖 3(a) 及 (b) 分別為 50 k、5 k 的放大倍率,可看出磚形氧化銦的形狀結構一致,其面與面之間的夾角為 90 度直角,且表面非常光滑且均匀,邊長約為 100 奈米,並且可於圖 3(c) 500 倍放大倍率中看出,在較大面積的範圍下依然具有高度均匀性。圖 3(d) 為氧化銦薄膜橫截面影像,可看出厚度約為 500 奈米。經由其他分析,確認氧化銦奈米磚為方鐵錳礦結構,其能隙由吸收光譜測量得出為 3.3 eV。



圖 3. 氧化銦奈米磚之 SEM 影像。(a) 50 k 放大倍率;(b) 5 k 放大倍率;(c) 500 倍 放大倍率;(d) 氧化銦薄膜橫截面影像。

2. 氣體感測

圖 4 為氧化銦奈米磚感測晶片對不同氣體的感測數據,圖 4(a) 中顯示在 250 ppb O₃ 時 響應約為 600%,圖 4(b) 中顯示在 250 ppb NO₂ 時響應約為 200%,兩者靈敏度粗估約為 24 及 8 ppm⁻¹,O₃ 有著較高的選擇性,在同濃度下 O₃ 響應約為 NO₂ 的 3 倍。而氧化銦奈米磚 對環境中其他氣體的響應非常低,趨近於零,感測結果整理於圖 4(c) 中,因此應用於臭氧 偵測時,除了二氧化氦外,其他氣體干擾可忽略。

進一步對感測晶片進行不同濃度 O₃ 感測,其電阻對時間變化圖如圖 5(a)所示,在75、125、250、500、750、1000 及 1250 ppb 的濃度下,分別得到 70%、210%、590%、1100%、1700%、2200% 及 2900% 的響應。將響應對濃度做圖,如圖 5(b)所示,當濃度逐漸增高時,響應也逐漸增加,並且在低於 1250 ppb 的濃度範圍內,響應和濃度呈現線性關係,其靈敏度約為 22.7 ppm⁻¹,或等同 2.27% ppb⁻¹。由於空氣中電阻值雜訊約為 0.8%,而最低 偵測極限為響應等於 3 倍雜訊 (約 2.4%)時濃度,因此氧化銦奈米磚的最低偵測極限約為 1 ppb,優於環境部對 O₃ 最低感測濃度 5 ppb 的要求,顯示其作為臭氧感測晶片的優異性。

五、手機操控可攜式氣體感測器製作

我們仿照實驗室感測架構,組裝了一台手機操控可攜式氣體感測器,以用於戶外場域 測試。其架構如圖 6 所示,分為 UV 活化感測模組、信號處理和藍芽通訊電路模組、及手機 操控介面三部分。UV-LED 驅動電流由微控制器控制,信號處理由橋式電路實現,內部電路 以微控制器作為類比數位轉換,進行信號讀取,演算和數據傳輸。晶片電壓由微控制器的 ADC1 與 ADC2 提供並得出電流,進而計算出電阻,再經由藍芽通訊電路與手機傳輸數據。



圖 4. 氧化銦奈米磚氣體感測。(a) 通入 250 ppb O₃ 時的電阻對時間圖;(b) 通入 250 ppb NO₂ 時的電阻對時間圖;(c) 不同氣體靈敏度雷達圖。



圖 5. 氧化銦於不同濃度之 O₃ 氣體感測。(a) 75-1250 ppb O₃ 的電流對時間變化圖;(b)75-1250 ppb O₃ 的響應對濃度圖,及濃度線性擬合。

感測器由手機操控,由 Java 寫成的 Android App,透過藍芽與感測器電路連線,接收量測的
晶片電阻和環境溫度溼度,也能設定 LED 電流,並以內建參數值或智慧運算程式計算器體
濃度,並可上傳到雲端資料庫儲存。感測器實體如圖 7 所示,長寬高各為 11、8 及 3 cm,
上方為感測模組,內有感測晶片及 UV LED,下方為信號處理和藍芽通訊電路模組。



圖 6. 手機操控可攜式氣體感測器架構。



圖 7. 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 制電路及手機操控藍芽通訊模組,數據可透過手機 App 上傳雲端。

六、場域實測

將之手機及氣體感測器放入防水空氣盒子,內部擺放如圖 8(a) 所示,底部的空氣盒子 底蓋有三個開孔,一孔連接風扇將環境空氣吹入空氣盒子內,一孔做為排氣孔,最後一孔則 做為外接電源的電線通道,提供手機及氣體感測器電力。將空氣盒子架設於環境部新北市永 和測站進行場域實測,位置與環境如圖 8(b)所示,感測數據可和測站數據進行比對。

置於戶外的感測晶片電阻值除了受氣體濃度影響外還受溫度、溼度、風速等多種因素 影響,因此為了更好的將量測到的電阻值轉換成預測氣體濃度,因此使用人工神經網路



圖 8. (a) 空氣盒子內部設置圖, (b) 永和環境部測站照片。

(artificial neural network, ANN) 模型做為計算工具。人工神經網路是一種機器學習的方式, 利用函數來近似想要的目標值。對本研究,由實驗數據得知感測晶片對 O₃ 及 NO₂ 兩者皆有 一定比例的響應,因此我們以不同比例的 $x O_3 + (1 - x) NO_2$ 氣體濃度作為預測目標,又試片 電阻 (*R*) 也同時受到溫度 (*T*)、濕度 (*H*) 影響,透過測量電阻、溫度、濕度,可以計算出目 標氣體的濃度。因此氣體濃度可視為函數 F(R, H, T)。當有實際氣體濃度可作為參考值的情 況下,可以利用機器學習的方式,來近似此函數 F。而在機器學習模型的學習過程中,我們 需要定義一個損失函數來決定機器學習的優化方向,再用數學最佳化方法來最小化此損失函 數。將損失函數定義為平均絕對誤差 (mean absolute error, MAE), MAE= $\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} |y_{\text{predicted}}^{i} - y_{\text{true}}^{i}|$,再利用梯度下降 (gradient descent) 的迭代求解,使損失函數下降至區域最小值,並透過此 方式找到函數 F 的局部最佳解。

由於感測反應時間影響,晶片電阻無法立即反應當下環境的參數,此刻電阻會受前一刻時間的環境影響。因此將函數進一步修正為 *F*(*R*, *R*₋₁, *R*⁻¹, *H*, *T*),其中 *t* 為時間。最終我們可透過感測器測量每分鐘室外溫度、濕度及感測晶片之電阻值,並配合一段時間的同地點的 真實氣體濃度數據做 ANN 模型的訓練以完成預測模型的建置。利用測站氣體濃度數據,以 一個禮拜的時間做為 ANN 模型的訓練,再以該模型透過輸入溫度、濕度及電阻三個數值來 預測未來的氣體濃度。

圖 9(a) 為對 1 O₃ + 0.54 NO₂ 的總濃度 (亦即 O₃ 濃度加上 NO₂ 干擾)。在一個月時間,每 分鐘預測濃度與真實濃度比較,可看出感測器成功預測氣體變化的趨勢,並對預測值也有相 當的準確度。圖 9(b) 顯示決定係數 (coefficient of determination) *R*² 約 0.48, MAE 值為 5.24 ppb,此 *R*² 相當接近商用氣體感測器水準。圖 9(c) 為對 O₃ 濃度,在同時間內每分鐘預測濃 度與真實濃度比較,圖 9(d) 顯示決定係數 *R*² 僅有 0.19,而 MAE 值為 13.8 ppb。以上結果 顯示,氧化銦奈米磚感測晶片可於台灣高濕戶外環境正常工作,對 O₃ 雖然有高選擇性,但 NO₂ 仍有極大干擾,因此選擇性仍須提升,以達到更準確環境臭氧偵測。



圖 9. 神經網路模型測試之結果。(a) 感測晶片以 1 O₃ + 0.54 NO₂ 為目標,一個月內分鐘預測 濃度與真實濃度比較,及(b)所得 R²及MAE。(c) 感測晶片以 1 O₃ 為目標,一個月內分鐘預 測濃度與真實濃度比較,及(d)所得 R²及 MAE。

八、結論

本研究以低溫化學製程製作氧化銦奈米磚,對臭氧感測具有高靈敏度,可大量生產且成本低廉,並自製可用於環境氣體監測的手機操控可攜式半導體式氣體感測器。在紫外光活化模式,氧化銦奈米磚對 O₃ 感測電阻變化線性範圍為 1-1250 ppb,靈敏度達 22.7 ppm⁻¹,最低偵測極限為 1 ppb,對 NO₂ 靈敏度約為 8 ppm⁻¹,兩者比值約 1:0.35,對其他氣體則極低。偵測極限符合環境部對環境臭氧偵測規格要求,並可透過手機 App 即時顯示與上傳資料至雲端儲存。

將氧化銦感測晶片搭配可攜式氣體感測器,架設於空品監測站進行場域實測及機器學習,以晶片電阻及環境溫濕度作為輸入值,以測站真實濃度作為目標值,並建構人工神經網路運算來預測濃度,在一個月的測試時間,以1O₃+0.54NO₂為預測濃度,決定係數 R²可達 0.48,顯示氧化銦奈米磚感測晶片可在高濕環境下正常工作。

關於實際應用,雖然二氧化氮會對臭氧感測造成干擾,但若應用場域中二氧化氮濃度不 高或變化不大,本研究所開發之氧化銦奈米磚感測晶片仍有不錯實用性,可應用於戶外環境 或製造工廠臭氧偵測,未來也可與對臭氧及二氧化氮有不同選擇性之感測晶片合併使用,以 智慧運算方式,得出兩種氣體個別濃度。

誌謝

作者感謝國家科學暨技術委員會經費補助 (計畫編號 112-2218-E-007-016-MBK),以及 國研院台灣儀器科技研究中心在氣體感測器製作的協助。

參考文獻

- 1. WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide, World Health Organization (2021).
- 2. 行政院環境部空氣品質監測網, please refer to the website : https://reurl.cc/Ny9ydQ.
- 3. R. T. Burnett, J. R. Brook, W. T. Yung, R. E. Dales, and D. Krewski, Environmental Research, 72, 24 (1997).
- 4. Y. O. Khaniabadi, P. K. Hopke, G. Goudarzi, S. M. Daryanoosh, M. Jourvand, and H. Basiri, *Environmental Research*, **152**, 336 (2017).
- 5. M. A. Zoran, R. S. Savastru, D. M. Savastru, and M. N. Tautan, Science of The Total Environment, 740, 140005 (2020).
- 6. M. F. Boeniger, American Industrial Hygiene Association Journal, 56, 590 (1995).
- 7. X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, and H. Ning, Sensors, 12, 9635 (2012).
- P. Srinivasan, M. Ezhilan, A. J. Kulandaisamy, K. J. Babu, and J. B. B. Rayappan, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 15825 (2019).
- 9. L. Francioso, M. Russo, A. Taurino, and P. Siciliano, Sensors and Actuators B: Chemical, 119, 159 (2006).
- 10. Y. Ding, Y. Ren, D. Zhang, G. Liu, and F. Shan, Applied Physics Letters, 121, 033301 (2022)
- Z. A. Husain, A. A. Majeed, R. T. Rasheed, H. S. Mansoor, and N. N. Hussein, *Materials Today: Proceedings*, 42, 1816 (2021).
- 12. N. Kaur, M. Singh, and E. Comini, Advanced Materials Interfaces, 9, 2101629 (2022).
- 13. L. Liu, Y. Wang, Y. Liu, S. Wang, T. Li, S. Feng, S. Qin, and T. Zhang, Microsystems & Nanoengineering, 8, 85 (2022).
- 14. S. W. Fan, A. K. Srivastava, and V. P. David, Applied Physics Letters, 95, 142106 (2009)
- 15. N. D. Chinh, N. D. Quang, H. Lee, T. T. Hien, N. M. Hieu, D. Kim, C. Kim, and D. Kim, Scientific Reports, 6, 35066 (2016).
- P. King, T. D. Veal, F. Fuchs, C. Y. Wang, D. Payne, A. Bourlange, H. Zhang, G. R. Bell, V. Cimalla, and O. Ambacher, *Physical Review B*, 79, 205211 (2009).
- 17. T. Murugesan, R. R. Kumar, A. k. Anbalagan, C.-H. Lee, and H.-N. Lin, ACS Applied Nano Materials, 5, 4921 (2022).

作者簡介

徐子軒先生現為國立清華大學材料科學工程學系碩士班學生。

Tzu-Hsuan Hsu is currently a M.S. student in the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.

洪承彬先生為國立清華大學材料科學工程學系碩士。

Cheng-Bin Hung received his M.S. in the Department of Materials Science and Engineering from National Tsing Hua University.

王大輔先生為國立清華大學材料科學工程學系碩士,現為台積電製程整合工程師。

Da-Fu Wang received his M.S. in the Department of Materials Science and Engineering form National Tsing Hua University. He is currently a Process Integration Engineer in the Taiwan Semiconductor Manufacturing Company.

蘇暐中先生現為國立清華大學理學院學士班學生。

Wei-Chung Su is currently a B.S. student in the Interdisciplinary Program of Science at National Tsing Hua University.

孫揚喆先生現為國立陽明交通大學醫學系學生。

Yang-Che Sun is currently a B.S. student in the School of Medicine at National Yang Ming Chiao Tung University.

劉承恩先生現為國立清華大學材料科學工程學系碩士班學生。

Cheng-En Liu is currently a M.S. student in the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.

林鶴南先生為美國布朗大學物理博士,現為國立清華大學材料科學工程學系教授。

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.