



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I607214 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 01 日

(21) 申請案號：105124540

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 03 日

(51) Int. Cl. : G01N27/26 (2006.01)

G01N21/62 (2006.01)

(71) 申請人：國立交通大學(中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市東區大學路 1001 號

(72) 發明人：孟心飛(TW)；冉曉雯(TW)；陳兆軒(TW)；張宇帆(TW)

(74) 代理人：高玉駿；楊祺雄

(56) 參考文獻：

Ying Liu, Erik Koep, and Meilin Liu "A Highly Sensitive and Fast-Responding SnO₂ Sensor Fabricated by Combustion Chemical Vapor Deposition" Chem. Mater. 2005, 17, 3997-4000.

L.M. ILHARCO, A.M. SANTOS, M.J. SILVA AND J.M.G. MARTINHO "Comparison of the Structural Information on Sol-Gel Systems Provided by Pyrene Labeled Fluorescent Probes" Journal of Sol-Gel Science and Technology 8, 877-882 (1997) .

審查人員：林佑霖

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：14 共 25 頁

(54) 名稱

氣體感測器的製作方法

(57) 摘要

一種氣體感測器的製作方法，包含一準備步驟、一感測單元形成步驟，及一金屬層形成步驟。該準備步驟是準備一導電基板。該感測單元形成步驟是在該導電基板上形成一感測單元。該金屬層形成步驟是以蒸鍍法在該感測單元上形成一層連續且厚度足以自行產生多個感測孔洞的金屬層，而讓該感測單元的表面自該等感測孔洞露出。

指定代表圖：

符號簡單說明：

41 . . . 準備步驟

42 . . . 預處理步驟

43 . . . 感測單元形成
成步驟

44 . . . 金屬層形成
步驟

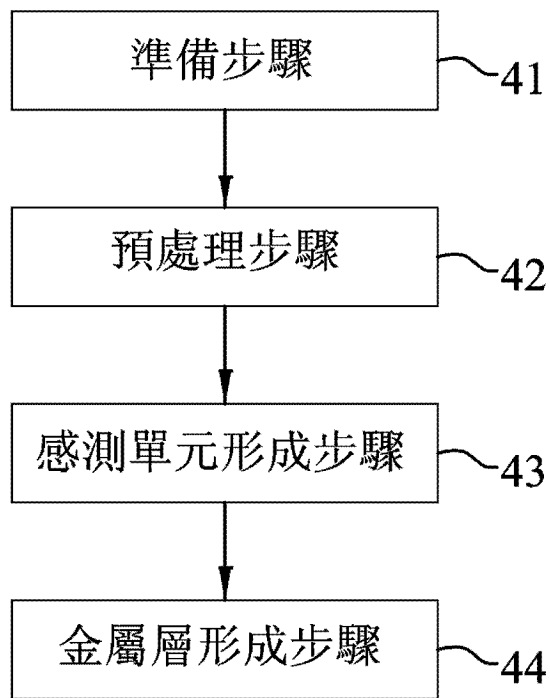


圖4

【發明說明書】

【中文發明名稱】 氣體感測器的製作方法

【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種氣體感測器的製作方法，特別是指一種透過蒸鍍法直接形成氣體感測器的金屬層的製作方法。

【先前技術】

【0002】一般而言，透過氣體感測器來偵測氨(ammonia)的濃度，可做為監測環境汙染、食物的新鮮程度，或監控使用者呼吸而反應使用者身體健康狀況的指標，因此，可偵測氨的氣體感測器被廣泛研究並大量應用於快速興起的穿戴裝置中。

【0003】參閱圖1，現有的氣體感測器的製作方法是先於一導電基板10上依序形成一感測層11後，將具有該感測層11的導電基板10浸泡在一具有多個聚苯乙烯微球(polystyrene ball, PS ball)12的有機溶劑中，使該等聚苯乙烯微球12間隔的形成在該感測層11上。接著，再於該感測層11與該等聚苯乙烯微球12上沉積一層金屬層13，隨後以一膠帶(圖未示)黏貼位於該等聚苯乙烯微球12上的部分該金屬層13，而將部分的該金屬層13與該等聚苯乙烯微球12撕離該感測層11，以產生多個讓該感測層11露出感測孔洞14。

【0004】以現有的方式製作該氣體感測器，不僅製作程序繁複，且將具有該感測層11的導電基板10浸泡於有機溶劑中形成該等聚苯乙烯微球12時，有機溶劑容易破壞該感測層11，導致後續製作完成的氣體感測器良率不佳。

【發明內容】

【0005】因此，本發明的目的，即在提供一種氣體感測器的製作方法。

【0006】於是，本發明氣體感測器的製作方法，包含一準備步驟、一感測單元形成步驟，及一金屬層形成步驟。

【0007】該準備步驟是準備一導電基板。

【0008】該感測單元形成步驟是在該導電基板上形成一感測單元。

【0009】該金屬層形成步驟是以蒸鍍法在感測單元上形成一層連續且厚度足以自行產生多個感測孔洞的金屬層，而讓該感測單元的表面自該等感測孔洞露出。

【0010】本發明的功效在於，藉著直接在該感測單元上蒸鍍該金屬層，使該金屬層能自行產生多個讓該感測單元的表面露出的感測孔洞，無須如現有技術將元件浸泡有機溶劑或進行蝕刻的步驟，能有效簡化整體製程，及免除使用有機溶劑而避免該感測單元被破

壞。

【圖式簡單說明】

【0011】本發明的其他的特徵及功效，將於參照圖式的實施方式中清楚地呈現，其中：

圖 1 是一流程示意圖，說明現有氣體感測器的製作方法；

圖 2 是一側視示意圖，說明本發明一第一實施例的氣體感測器；

圖 3 是一側視示意圖，說明本發明一第二實施例的氣體感測器；

圖 4 是一流程圖，說明本發明氣體感測器的製作方法的流程步驟；

圖 5 是一原子力顯微鏡(atomic force microscope, AFM)圖，說明該第一實施例的氣體感測器的表面型態；

圖 6 是一電流對電壓關係圖，說明該具體例 1 製成的氣體感測器施加特定電壓所對應的電流曲線圖；

圖 7 是一電流對時間關係圖，說明該具體例 1 製成的氣體感測器於感測不同濃度的氨的電流變化；

圖 8 是一電流變化率對濃度關係圖，說明該具體例 1 製成的氣體感測器於感測不同濃度的氨的電流變化率；

圖 9 是一斜率對濃度關係圖，說明該具體例 1 製成的氣體感測器於感測不同濃度的氨的斜率變化；

圖 10 是一原子力顯微鏡圖，說明該具體例 2 製成的氣體感測器的表面型態；

圖 11 是一亮度對時間關係圖，說明該具體例 2 製成的氣體感測器隨時間感測不同濃度的氨的亮度變化；

圖 12 是一光激發螢光頻譜強度 (photoluminescence intensity, PL Intensity) 對光波長的關係圖，說明該具體例 2 製成的氣體感測器的一發光層隨時間感測不同濃度的氨的波長分布；

圖 13 是一光激發螢光頻譜強度對時間的關係圖，輔助說明圖 12 在波長為 544nm 之不同濃度的氨的光激發螢光頻譜強度；及

圖 14 是一電流對時間關係圖，說明該具體例 2 製成的氣體感測器於感測濃度為 10ppm 的氨的電流變化；

【實施方式】

【0012】在本發明被詳細描述的前，應當注意在以下的說明內容中，類似的元件是以相同的編號來表示。

【0013】參閱圖 2，本發明一第一實施例的氣體感測器 2，包含一導電基板 21、一形成於該導電基板 21 上的感測單元 22，及一形成於該感測單元 22 上的金屬層 23，該金屬層 23 的表面具有多個讓該感測單元 22 的表面露出感測孔洞 231。

【0014】具體地說，該第一實施例的氣體感測器 2 的該感測單元

22是由單一層的主動層221所構成。適用該第一實施例的該主動層221的材料是選自導電高分子，該主動層221的材料選用仍可依感測不同氣體而變更。較佳地，該第一實施例的該主動層221是選用能感測氨(ammonia)的導電高分子材料。該金屬層23主要是用以導電之用，因此，該金屬層23的材料選用只要能導電即可。而該金屬層23所具有的該等感測孔洞231則是讓所欲感測的氣體通過，使該主動層221進行感測。

【0015】 詳細地說，該第一實施例的該氣體感測器2之感測氣體的機制是量測該氣體感測器2的電流變化，也就是說，在進行感測氣體之前，會先在該金屬層23與該導電基板21之間給予一電壓後，再使氣體藉由該等感測孔洞231進入至該感測單元22，由於該感測單元22可與待量測氣體結合，而影響該氣體感測器2的電流值且不同濃度的氣體會使該氣體感測器2產生不同的電流值，從而得知氣體濃度與該氣體感測器2的電流關係曲線。

【0016】 要說明的是，該氣體感測器2並不限於該第一實施例的結構態樣，也可改變該感測單元22的結構，而構成如下述之一第二實施例。

【0017】 參閱圖3，本發明該第二實施例的氣體感測器3與該第一實施例的氣體感測器2結構大致相同，不同之處在於該第二實施例的該感測單元22是由三層膜層結構所製成。該感測單元22包括一

層形成於該導電基板21上的電洞注入層222、一層形成於該電洞注入層222上的電洞傳輸層223，及一層形成於該電洞傳輸層223上的發光層224。

【0018】具體地說，該第二實施例的該感測單元22的三層結構的主要目的是令所欲感測的氣體進入該感測單元22時，改變該發光層224發出不同強度的光，其材料可選自一般有機發光二極體(OLED)常使用的電洞注入材料、電洞傳輸材料，及發光層材料。

【0019】詳細地說，該第二實施例的氣體感測器3感測氣體的機制是量測氣體感測器3的光強度，也就是說，在進行感測氣體之前，會先於該金屬層23與該導電基板21之間給予一電壓後，使氣體透過該等感測孔洞231進入至該感測單元22，此時，氣體分子會讓該感測單元22的電洞傳導率降低，影響載子再復合效率，進而降低該發光層224發光強度，從而得知不同濃度的氣體與該氣體感測器3的光強度關係曲線。

【0020】為了可清楚的說明本發明該等實施例的氣體感測器的製作方法，以下以一具體例1與一具體例2分別說明該第一實施例的氣體感測器2與該第二實施的氣體感測器3製作方法。

<具體例1>

【0021】參閱圖4，本發明氣體感測器的製作方法的一具體例1是用以製作該第一實施例所述之氣體感測器2，且是以該主動層221

由聚噻吩共軛高分子($\text{poly}(3\text{-hexythiophene-2,5-diyl})$ ，P3HT) 爲例作說明，然實際製作時，該主動層221的材料可依感測器體的種類而有所變化。

【0022】該氣體感測器的製作方法包含一準備步驟41、一預處理步驟42、一感測單元形成步驟43，及一金屬層形成步驟44。

【0023】首先，該準備步驟41是準備一氧化銦錫(indium tin oxide，ITO)玻璃基板作爲該導電基板21並當成該氣體感測器2的一下電極。

【0024】接著，該預處理步驟42是將該導電基板21在臭氧條件下，以紫外光照射該導電基板21表面，用以增加該導電基板21的親水性及功函數。

【0025】該感測單元形成步驟43是使用氯苯(chlorobenzene)作爲溶劑，而將聚噻吩共軛高分子(P3HT)作爲溶質，調配重量百分比濃度爲4.5wt%的感測溶液，再將此感測溶液以旋轉塗佈法(spin coating)塗佈於該導電基板21的表面，形成一塗佈層。接著，將該塗佈層於200°C的溫度進行烘乾處理，而得到該主動層221。此處要說明的是，塗佈該感測溶液的方式並不限於使用旋轉塗佈法，也可透過例如刮刀塗佈法或噴墨式塗佈法等溶液製程。

【0026】該金屬層形成步驟45是以蒸鍍方式在該主動層221上直接蒸鍍厚度不大於10nm的金屬薄膜，可藉由蒸鍍後金屬的不緻密

特性，而直接形成該等感測孔洞231以作為該金屬層23。要說明的是，為了確保護鋁薄膜呈連續狀態，並能自行產生該等感測孔洞231，其熱蒸鍍(evaporated)形成的鋁薄膜的厚度是介於7nm~10nm。換句話說，該金屬層23可藉由控制蒸鍍鋁薄膜的厚度，以讓鋁薄膜自動形成一層連續且具有該等感測孔洞231的鋁薄膜，並當成該氣體感測器2的一上電極。

【0027】於本具體1，是以熱蒸鍍(evaporated)方式在該主動層221上直接蒸鍍厚度為10nm的鋁薄膜(aluminum film)，而直接形成該等感測孔洞231以作為該金屬層23。要說明的是，以熱蒸鍍形成厚度10nm的鋁薄膜所自動產生的該等感測孔洞231的數量及尺寸，會隨著蒸鍍速率不同而有所改變。

<具體例2>

【0028】本發明氣體感測器的製作方法的一具體例2是用以製作如前述該第二實施例所述之氣體感測器3，該具體例2的實施條件大致是相同於該具體例1，其不同之處在於，該具體例2的感測單元形成步驟43是形成三層結構來構成該感測單元22。

【0029】詳細地說，該具體例2的該感測單元形成步驟42是選用商用的聚二氧乙基噻吩：聚苯乙烯磺酸(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)：poly(styrenesulfonate)，PEDOT:PSS))導電高分子作為該電洞注入層222的材料，而使用

旋轉塗佈法將此導電高分子形成於該導電基板21上，隨即在200℃的溫度進行烘乾處理而構成該電洞注入層222。接著，選用TFB(poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(p-butylphenyl))diphenylamine)])作為溶質，及對二甲苯(p-xylene)做為溶劑，調配重量百分比濃度為2.3wt%的溶液，並以旋轉塗佈方式形成於該電洞注入層222上，隨即於180℃的溫度進行烘乾，而構成該電洞傳輸層223。最後，選用F8BT(poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(1,4-benzo-{2,1',3}-thiadiazole)])作為溶質，及對二甲苯(p-xylene)作為溶劑，調配重量百分比濃度為1.8wt%的溶液，並以旋轉塗佈方式形成於該電洞傳輸層223上，隨即於130℃的溫度進行烘乾處理，而構成該發光層224。此處要說明的是，塗佈前述溶液的方式並不限於使用旋轉塗佈法，也可透過例如刮刀塗佈法或噴墨式塗佈法等溶液製程。

<數據分析>

【0030】 參閱圖5，圖5顯示該具體例1所製成的該氣體感測器2的該金屬層23的AFM圖。由圖5的AFM圖可知，蒸鍍厚度10nm的鋁薄膜的方均根粗糙度為12nm，且可觀察到該等感測孔洞231(箭頭處)的直徑約為0.1~0.5μm。由此可知，以蒸鍍厚度10nm的鋁薄膜確實能自行產生該等感測孔洞231。

【0031】 參閱圖6與圖7，圖6顯示該具體例1所製成的該氣體感測

器2的電流電壓特性曲線，也就是說，將該金屬層23(上電極)接地，而給予該導電基板21(下電極)一偏壓，用以量測該氣體感測器2本身的電流電壓特性曲線。由圖6可知，對該氣體感測器2施加2V的起始電流(I_0)為 $20\mu\text{A}$ 。要說明的是，後續感測氨時，是以對該氣體感測器2施加2V進行。接著，將該氣體感測器2置於以氮氣為背景氣體的腔體中，而於不同時間分別注入濃度為 1ppm 、 5ppm 及 10ppm 的氨(圖7柱狀體即代表注入氨的時間)，讓該氣體感測器2進行感測。由圖7可知，當氨注入時，該氣體感測器2的電流明顯下降，且氨的濃度越大時，其電流下降越明顯。進一步地計算，圖7注入濃度分別為 1ppm 、 5ppm 及 10ppm 的氨時，讓該氣體感測器2產生的電流變化(ΔI)分別為 $0.58\mu\text{A}$ 、 $2.08\mu\text{A}$ ，及 $2.49\mu\text{A}$ 。

【0032】參閱圖8與圖9，將感測不同濃度的氨的電流變化(ΔI)除以起始電流(I_0)即得電流變化率($\Delta I/I_0$)，而將其定義為感測響應(sensing response)，並與各濃度的氨的關係繪製如圖8中插入的小圖，並將各濃度分別取對數而呈現如圖8大圖所示。由此可知，電流變化率($\Delta I/I_0$)對於不同濃度的氨具有相當的線性度，因此，可藉由此線性關係來感測得知未知的氨濃度。接著，為了得知不同感測期間是否仍具有一定的線性度，因此，進一步計算感測10秒與感測60秒的電流變化斜率(current variation slop)，並將各濃度取對數值，而將兩者關係呈現如圖9所示。由圖9可知，兩者關係仍具

有相當的線性度，且就算僅感測10秒，仍可清楚得到電流變化。

【0033】參閱圖10，圖10顯示該具體例2所製成的該氣體感測器3的該金屬層23的AFM圖。由圖10的AFM圖可知，蒸鍍厚度10nm的鋁薄膜確實能自行產生該等感測孔洞231。

【0034】參閱圖11，使用該氣體感測器3進行感測時，對該氣體感測器3的該金屬層23接地，而給予該導電基板21一偏壓後，感測濃度10ppm及100ppm的氨，並由該導電基板21一側量測該氣體感測器3的發光強度。由圖11可知，當氨注入後，該氣體感測器3的亮度明顯的下降，而在反應約30秒~50秒後，其亮度逐漸趨於穩定狀態。詳細地來看，感測濃度為10ppm的氨時，其亮度由 10cd/m^2 下降至 5cd/m^2 ；而感測濃度為100ppm的氨時，其亮度下降至趨近於 0cd/m^2 ，使該氣體感測器3呈現暗狀態。

【0035】參閱圖12，爲了驗證亮度下降的原因，以單一層的該發光層224(F8BT)感測氨而量測其光激發螢光頻譜強度(PL intensity)。圖12顯示以單一層的該發光層224(F8BT)於氮環境下量測10分鐘後，再分別量測該發光層224感測濃度為10ppm與100ppm的氨的光激發螢光頻譜強度。

【0036】參閱圖13，進一步地選取圖12之波長為544nm的各光激發螢光頻譜強度而繪製成圖13之光激發螢光頻譜強度與時間關係圖。由此可知，僅有濃度為100ppm的氨讓該發光層224的光激發

螢光頻譜強度些微下降，因此，可得知圖11讓該氣體感測器3亮度下降的原因並非來自該發光層224的螢光消滅(fluorescence quench)，應是來自載子在該發光層224中復合減少所致。

【0037】參閱圖14，再進一步地驗證此觀察可得知，由圖14明顯可得知，當該氣體感測器3感測濃度為10ppm的氨時，其電流值明顯下降，由此可知，當氨進入該氣體感測器3時，明顯降低電洞的傳導率，使該發光層224中復合的載子變少，導致發光亮度下降。

【0038】綜上所述，本發明氣體感測器的製作方法，藉由該金屬層形成步驟45直接在該感測單元22上蒸鍍金屬層23，使該金屬層23自行產生多個讓該感測單元22的表面露出的感測孔洞231，相較於現有製作方法，不僅簡化整體製程，還能避免該感測單元22浸泡於有機溶劑中而被破壞，故確實能達成本發明的目的。

【0039】惟以上所述者，僅為本發明的實施例而已，當不能以此限定本發明實施的範圍，凡是依本發明申請專利範圍及專利說明書內容所作的簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋的範圍內。

【符號說明】

【0040】

2	氣體感測器	23	金屬層
21	導電基板	231	感測孔洞

22	感測單元	3	氣體感測器
221	主動層	41	準備步驟
222	電洞注入層	42	預處理步驟
223	電洞傳輸層	43	感測單元形成步驟
224	發光層	44	金屬層形成步驟



申請日: 105/08/03

【發明摘要】

IPC分類:

G01N 27/26 (2006.01)**G01N 21/62** (2006.01)

【中文發明名稱】 氣體感測器的製作方法

【中文】

一種氣體感測器的製作方法，包含一準備步驟、一感測單元形成步驟，及一金屬層形成步驟。該準備步驟是準備一導電基板。該感測單元形成步驟是在該導電基板上形成一感測單元。該金屬層形成步驟是以蒸鍍法在該感測單元上形成一層連續且厚度足以自行產生多個感測孔洞的金屬層，而讓該感測單元的表面自該等感測孔洞露出。

【指定代表圖】：圖（4）。

【代表圖之符號簡單說明】

41	準備步驟	43	感測單元形成步驟
42	預處理步驟	44	金屬層形成步驟

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種氣體感測器的製作方法，包含以下步驟：

一準備步驟，準備一導電基板；

一感測單元形成步驟，在該導電基板上形成一感測單元；及

一金屬層形成步驟，以蒸鍍法在該感測單元上形成一層連續且厚度足以自行產生多個感測孔洞的金屬層，而讓該感測單元的表面自該等感測孔洞露出。

【第2項】如請求項1所述的氣體感測器的製作方法，該金屬層形成步驟是以熱蒸鍍方式形成厚度介於7nm~10nm的該金屬層。

【第3項】如請求項1所述的氣體感測器的製作方法，該感測單元形成步驟是在該導電基板上形成一層導電高分子材料所製成的主動層而構成該感測單元，該金屬層形成步驟是在該主動層上形成該金屬層。

【第4項】如請求項1所述的氣體感測器的製作方法，該感測單元形成步驟是在該導電基板上形成一層電洞注入層、在該電洞注入層上形成一層電洞傳輸層，及在該電洞傳輸層上形成一層發光層，而共同構成該感測單元，該金屬層形成步驟是在該發光層上形成該金屬層。

【第5項】如請求項3所述的氣體感測器的製作方法，其中，該感測單元形成步驟是以溶液製程形成該主動層，並對該主動層進行烘乾。

【第6項】如請求項4所述的氣體感測器的製作方法，其中，該感測

單元形成步驟是以溶液製程形成該電洞注入層、該電洞傳輸層，及該發光層。

【第7項】 如請求項5或6所述的氣體感測器的製作方法，其中，該溶液製程包括旋轉塗佈法、刮刀塗佈法，及噴墨式塗佈法。

【第8項】 如請求項1所述的氣體感測器的製作方法，還包含一實施於該準備步驟之後的預處理步驟，在臭氧條件下，以紫外光照射該導電基板。

【第9項】 如請求項3所述的氣體感測器的製作方法，其中，該感測單元形成步驟的該主動層是由聚噻吩共軛高分子所構成。

【發明圖式】

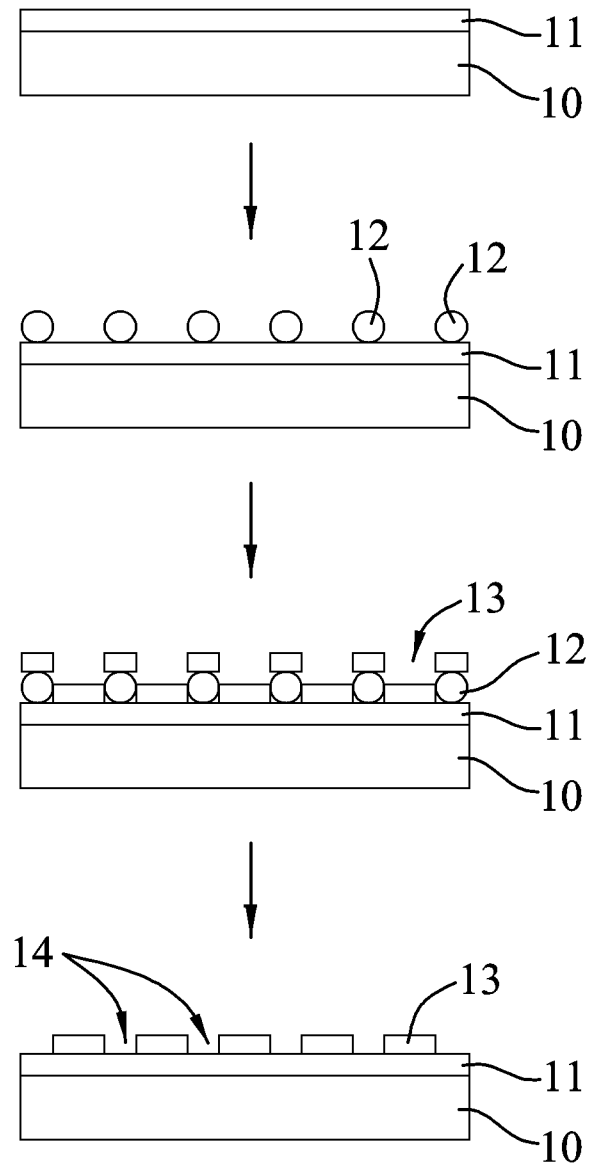


圖 1

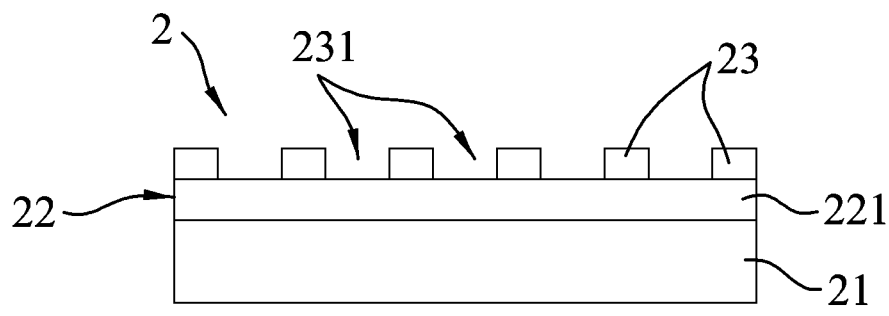


圖2

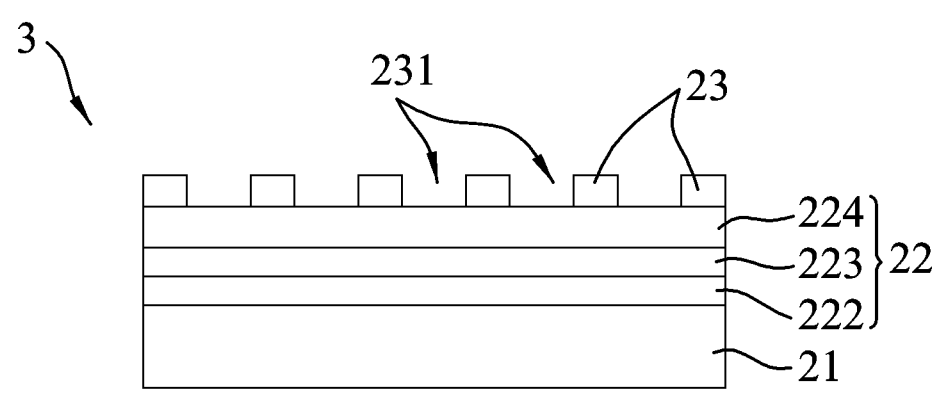


圖3

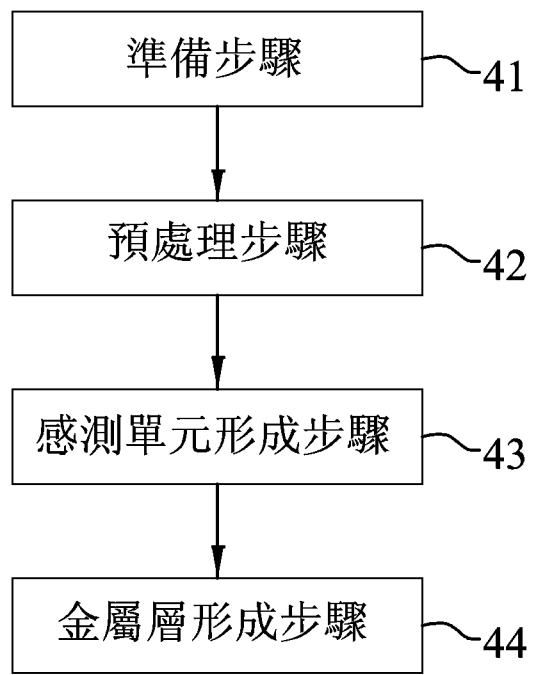


圖4

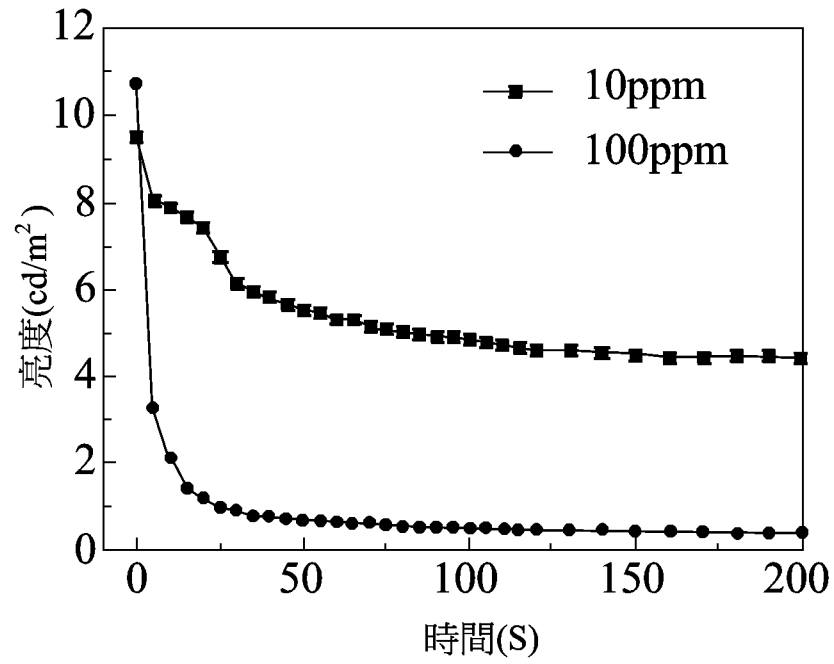


圖 11

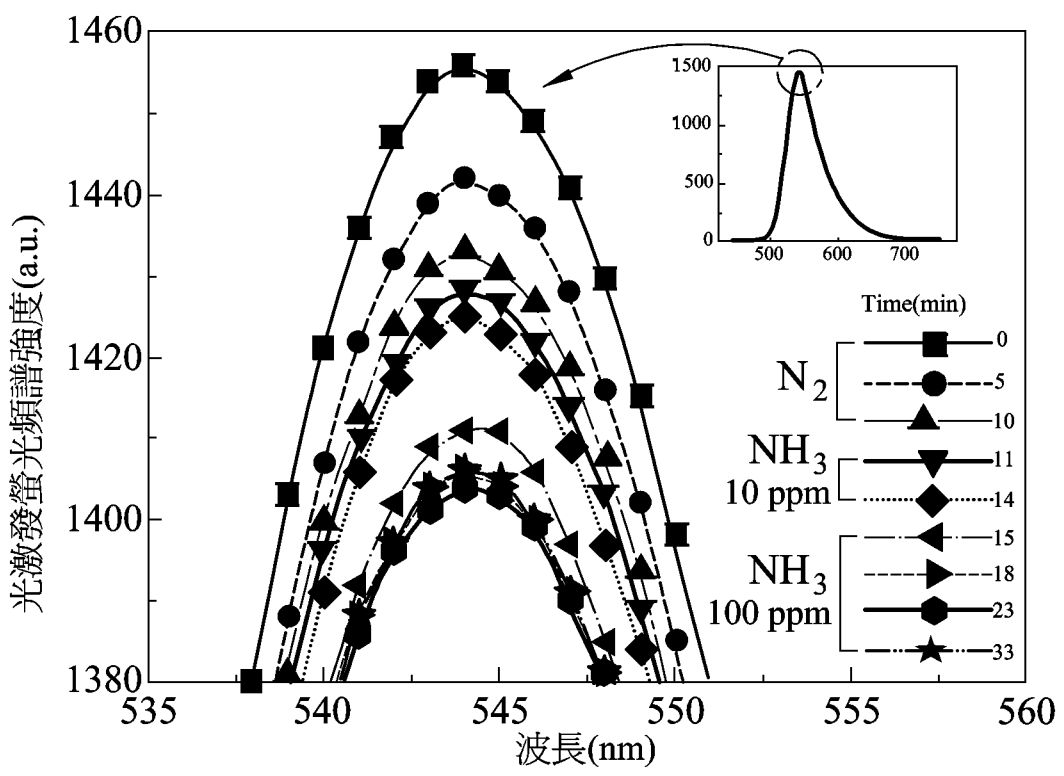


圖 12

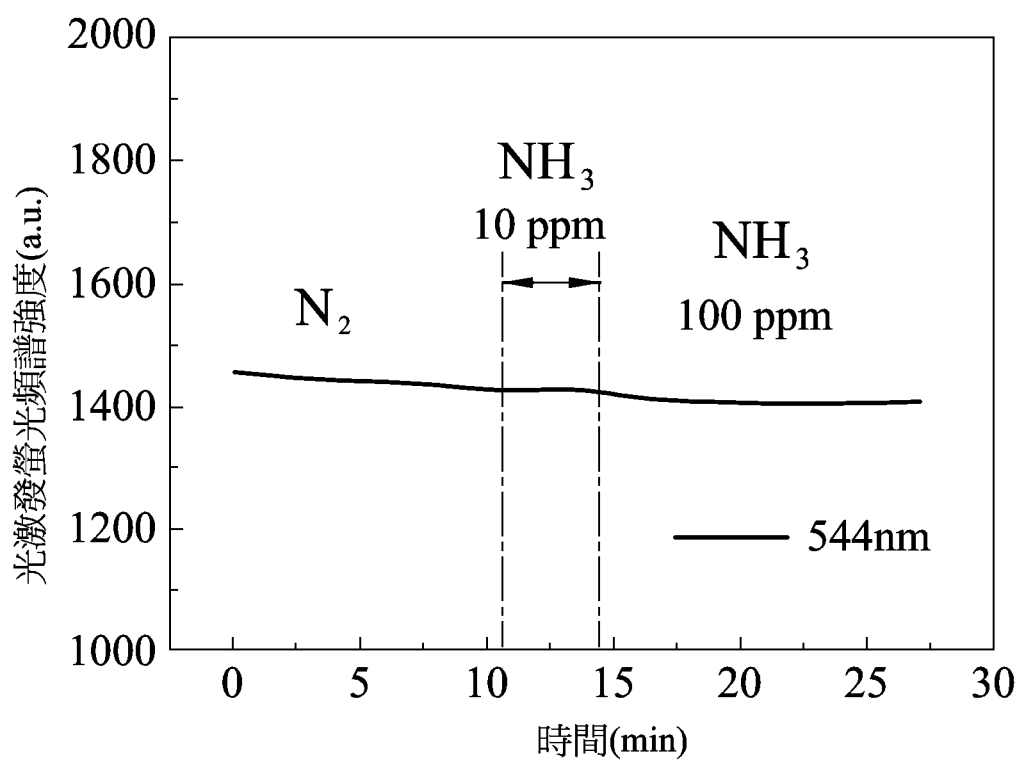


圖 13

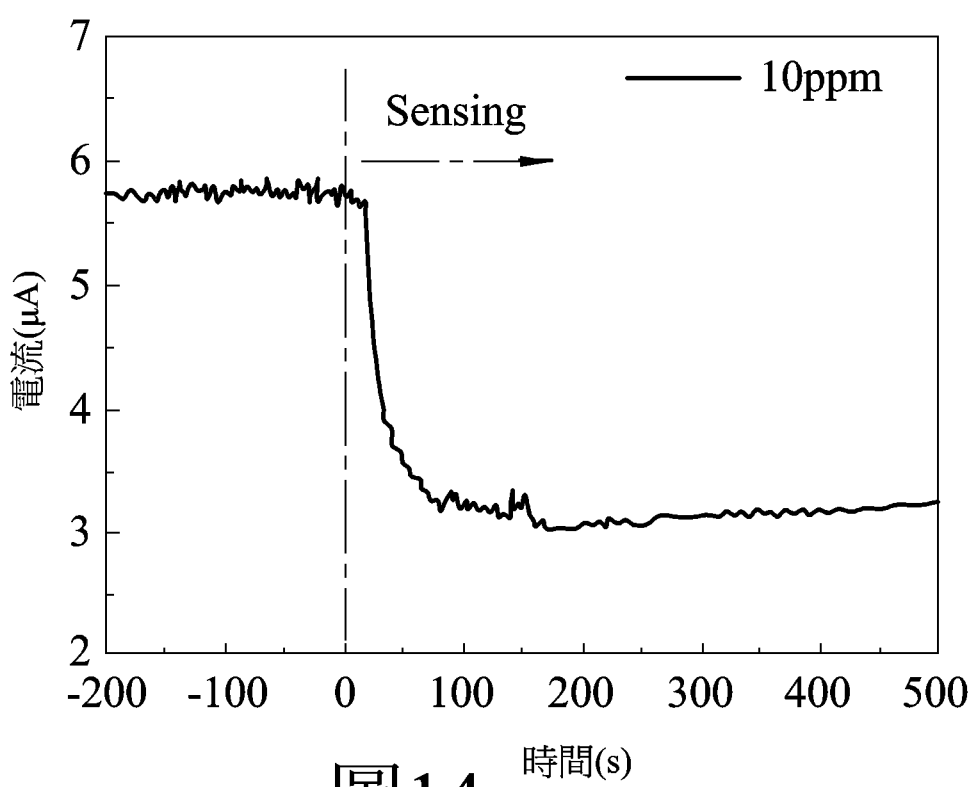


圖 14



申請日: 105/08/03

【發明摘要】

IPC分類:

G01N 27/26 (2006.01)**G01N 21/62** (2006.01)

【中文發明名稱】 氣體感測器的製作方法

【中文】

一種氣體感測器的製作方法，包含一準備步驟、一感測單元形成步驟，及一金屬層形成步驟。該準備步驟是準備一導電基板。該感測單元形成步驟是在該導電基板上形成一感測單元。該金屬層形成步驟是以蒸鍍法在該感測單元上形成一層連續且厚度足以自行產生多個感測孔洞的金屬層，而讓該感測單元的表面自該等感測孔洞露出。

【指定代表圖】：圖（4）。

【代表圖之符號簡單說明】

41	準備步驟	43	感測單元形成步驟
42	預處理步驟	44	金屬層形成步驟