

(21)申請案號：099129471

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 01 日

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

(71)申請人：國立交通大學(中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)
新竹市大學路 1001 號

(72)發明人：余沛慈 YU, PEICHEN (TW)；陳炳茂 CHEN, BING MAU (TW)；張家華 CHANG, CHIA HUA (TW)；徐敏翔 HSU, MIN HSIANG (TW)；黃展宏 HUANG, CHAN HUNG (TW)；郭振豪 KUO, CHEN HAO (TW)

(74)代理人：高玉駿；楊祺雄

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：7 共 18 頁

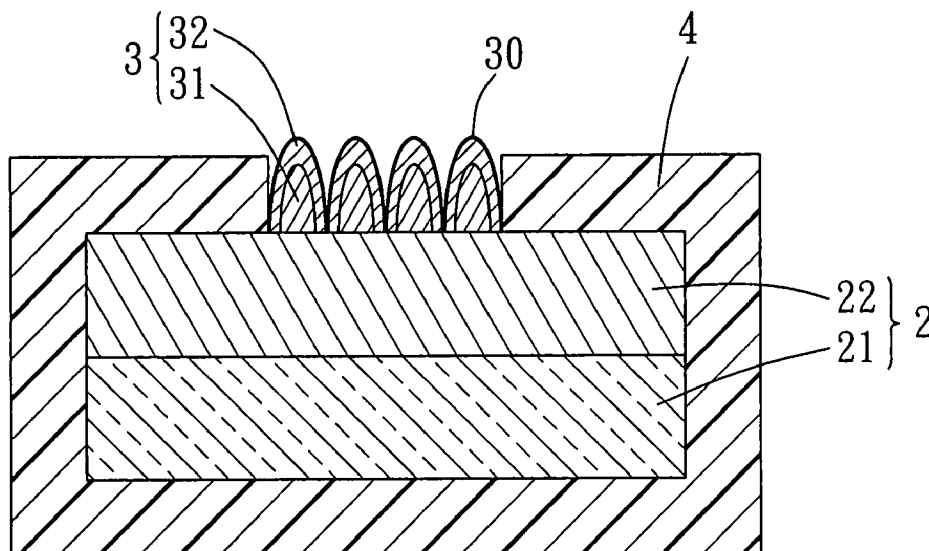
(54)名稱

離子感測元件

ION SENSOR

(57)摘要

本發明主要提供一種離子感測元件，包含有一可導電基底結構；以及複數凸設在該可導電基底結構上且與該可導電基底結構電性連接之離子感測奈米柱。每一離子感測奈米柱具有一離子敏感性外表面。該離子敏感性外表面具離子選擇性而可在待測溶液中選擇性地吸附待測離子以產生一對應於該待測離子濃度的表面電位能。



2：基底結構

3：離子感測奈米柱

4：絕緣包覆材料

21：玻璃基材

22：導電層

30：離子敏感性外表面

31：核芯

32：殼層

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種離子感測元件，特別是指一種具有複數離子感測奈米柱的離子感測元件。

【先前技術】

離子感測元件的原理是應用溶液中離子帶電的特性，在離子被吸附於離子感測元件的感測膜上時，會造成感測膜表面電位的改變。藉由量測感測膜表面電位的改變可分析溶液中待測離子的濃度。

美國專利號 4,180,771 揭露一種化學感測場效電晶體 (Chemical Sensitive Field Effect Transistor)。該化學感測場效電晶體包括一具有源極區與汲極區之半導體基材，一形成在該半導體基材頂面上之柵極絕緣膜，分別形成在該源極區、汲極區與該柵極絕緣膜上之三個電極，一形成在該半導體基材底面上之化學感測膜，以及形成在該化學感測膜上之參考電極。當該化學感測膜接觸一具有待測離子之溶液時，在該半導體基材內的電場因而被改變，使得介於該源極區與汲極區之 n- 或 p-型通道 (n- or p-channel) 的導電度也隨之被改變。透過測量流經該通道的電流的變化可以計算待測離子的濃度。

美國專利號 4,446,474 揭露一種離子感測場效電晶體 (Ion Sensitive Field Effect Transistor, ISFET)。該離子感測場效電晶體包括一具有源極區與汲極區之半導體基材，一形成在該半導體基材上之柵極絕緣膜，一形成在該柵極絕

緣膜上之無機絕緣保護層，以及一形成在該無機絕緣保護層上之感測膜。

美國專利申請早期公開號 2006/0220092 揭露一種延伸柵極場效電晶體 (Extended Gate Field Effect Transistor, EGFET)。該延伸柵極場效電晶體包括一半導體矽基材，一形成在該半導體矽基材上的二氧化鈦感測膜，一包覆該半導體矽基材及該感測膜且形成一窗口曝露部份感測膜的封裝材料，以及一藉由一導線電連接該感測膜的金氧半導體場效電晶體 (MOSFET)。藉此，在使用時，只須要形成有該感測膜之半導體矽基材浸入待測溶液內，而該金氧半導體場效電晶體可以不須浸入待測溶液內，便可測量待測離子的濃度。

美國專利申請早期公開號 2007/0001253 揭露一種延伸柵極場效電晶體 (Extended Gate Field Effect Transistor, EGFET)。該延伸柵極場效電晶體包括一感測元件及一電連接該感測元件的金氧半導體場效電晶體。該感測元件包括一玻璃基材，一形成在該玻璃基材上的氧化銦錫 (ITO) 層，一形成在該氧化銦錫層的二氧化錫感測層，以及一含酵素之化學膜形成在該二氧化錫感測層上。

美國專利號 6,464,940 揭露一種 pH 感測元件。該 pH 感測元件包括一半導體基材 (n-型矽基材)，一形成在該半導體基材頂面上的二氧化矽感測膜，一形成在該感測膜上的溶液儲存部，一形成在該溶液儲存部的第一電極，以及一形成在該半導體基材底面上的第二電極。當該 pH 感測元件接

受一待測溶液在該溶液儲存部內時，該二氧化矽感測膜的表面會產生一對應待測離子濃度的表面電位。藉此，該半導體基材內的 n-通道的電容被改變。因此，透過該 pH 感測元件的電容-電壓的特性關係可測量待測離子的濃度。

上述的美國專利及美國專利早期公開文獻的感測膜都是薄膜結構，其與溶液的接觸表面積有限，因此具有感測度(sensitivity)低及漂移量(drift rate)高的缺點。

上述的美國專利及美國專利早期公開文獻的揭露內容是以參考方式結合到本發明的揭露內容。

【發明內容】

因此，本發明之目的，即在提供一種可提高感測度之離子感測元件，。

於是，本發明一種離子感測元件包括一可導電基底結構；以及複數凸設在該可導電基底結構上且與該可導電基底結構電性連接之離子感測奈米柱。每一離子感測奈米柱具有一離子敏感性外表面。該離子敏感性外表面具離子選擇性而可在待測溶液中選擇性地吸附待測離子以產生一對應於該待測離子濃度的表面電位能。

本發明之功效在於：利用該等離子感測奈米柱的結構增加與待測溶液的接觸面積，藉此增加感測度。

【實施方式】

有關本發明之前述及其他技術內容、特點與功效，在以下配合參考圖式之較佳實施例的詳細說明中，將可清楚的呈現。

在本發明被詳細描述之前，要注意的是，在以下的說明內容中，類似的元件是以相同的編號來表示。

參閱圖 1 及 2，本發明一種離子感測元件的一較佳實施例是包含：一可導電基底結構 2；複數凸設在該可導電基底結構 2 上而與該可導電基底結構 2 電性連接且相互隔開之離子感測奈米柱 3；包覆該基底結構 2 與該等離子感測奈米柱 3 且形成有一窗口曝露該等離子感測奈米柱 3 的頂部的一絕緣包覆材料 4；以及一電連接至該基底結構 2 的導線 5。每一離子感測奈米柱 3 具有一液離子敏感性外表面 (liquid ion-sensitive or liquid ion-selective outer surface)30。該液離子敏感性外表面 30 具離子選擇性而可在待測溶液中選擇性地吸附待測離子以產生一對應於該待測離子濃度的表面電位能。每一離子感測奈米柱包括一可導電柱狀核芯 31 及一包覆該核芯 31 的離子敏感性殼層 32(ion-sensitive shell)。該殼層 32 界定出該液離子敏感性外表面 30。本發明之該等離子感測奈米柱 3 所形成的結構可以應用到上述美國專利及美國專利早期公開文獻所揭露之感測元件之感測膜上以增加與待測溶液的接觸面積，進而增加感測度。

在本實施例中，該可導電基底結構 2 包括一玻璃基材 21 及一形成在該玻璃基材 21 上的導電層 22。該等奈米柱 3 的核芯 31 係柱立在該導電層 22 上。該導線 5 係藉由一銀膠 6 被固定且電連接至該基底結構 2 的該導電層 22。如此，本發明之離子感測元件可以選擇地與一金氧半導體場

效電晶體(未顯示)組合而形成一種延伸柵極場效電晶體式之感測元件。較佳下，該等奈米柱 3 的核芯 31 係傾斜地柱立在該導電層 22 上。

較佳下，該導電層 22 的材料與該核芯 31 的材料相同。較佳下，該核芯 31 的材料係擇自氧化銻錫、氧化錫、或氧化銻。

該殼層 32 的材料是根據待測離子的種類而定。當本發明之離子感測元件是做為 pH 感測元件時，該殼層 32 的材料是擇自二氧化鈦、氧化錫、氧化鋅、氧化釷、或氧化鋁。

較佳下，該等奈米柱 3 的核芯 31 具有一介於 10nm-50nm 之間的直徑，及該等奈米柱 3 的殼層 32 具有一介於 10nm-120nm 之間的厚度。

較佳下，該絕緣包覆材料為環氧樹脂。

該等奈米柱 3 的核芯 31 可以使用斜向電子氣相沉積技術(請參考美國專利申請早期公開號 2010/0040859 所揭露之沉積技術內容，在這裡該內容是以參考的方式結合在本發明說明書中)來製備。當使用斜向電子氣相沉積技術製備該等奈米柱 3 的核芯 31 時，其較佳之操作條件如下：腔體溫度控制在約 100°C-450°C，氮氣通入流量為大於 0 而小於 50sccm，氧氣通入流量為大於 0 而小於 50sccm，腔體壓力控制在約 10^{-3} - 10^{-6} torr，及透明導電玻璃基材的法線方向與鈹材蒸氣的入射方向夾角控制在大於 0 而小於 90 度角。

<實施例 1>

<離子感測元件之製備>

<製備奈米柱核芯>

在一透明導電玻璃基材(ITO glass)上以氮氣調變的斜向電子氣相沉積技術蒸鍍一層銦錫氧化物(ITO)奈米柱核芯結構。在蒸鍍過程中，腔體溫度控制在約 260℃，氮氣通入流量為約 1sccm，氧氣通入流量為約 1sccm，腔體壓力控制在約 $1-3 \times 10^{-4}$ torr，及透明導電玻璃基材的法線方向與鈹材蒸氣的入射方向夾角控制在約 70 度角。本實施例所形成的奈米柱核芯具有一約介於 80-120nm 的長度，及一約介於 10-50nm 的直徑。圖 3 為本實施例所形成之奈米柱核芯結構的 SEM 圖。

<製備奈米柱殼層>

利用真空濺鍍技術在上述所得到之該等奈米柱核芯上形成包覆該等奈米柱核芯的二氧化鈦殼層。在濺鍍過程中，通入腔體的氣體流量 Ar/O₂ 比為 3/1，功率被控制在約 150W，腔體溫度控制在約 35℃，及腔體壓力控制在約 10^{-6} torrs。本實施例所形成的奈米柱殼層具有一約介於 10-90nm 的厚度。圖 4 為本實施例所形成之具有核芯及殼層之奈米柱結構的 SEM 圖。

<封裝>

以一預定面積的真空膠帶貼在上述所獲得的奈米柱結構上，並以銀膠將一導線固定在透明導電玻璃上，再以環氧樹脂進行封裝，及在環氧樹脂固化後將真空膠帶撕離。

<比較例 1>

比較例 1 的離子感測元件的製備與實施例 1 者不同之處在於比較例 1 係直接在透明導電玻璃基材上(ITO glass)形成(真空濺鍍)一具有約 90nm 厚度的二氧化鈦感測膜層。

<性能測試>

實施例 1 與比較例 1 的離子感測元件以如圖 5 的測試系統進行性能測試。該測試系統包括將待測離子感測元件 10 與一參考電極 11 浸入一標準溶液 12 中(具有一預定的 pH 值)，並電連接一差動放大器 13，以測量該測試系統的輸出電壓。對於不同的標準溶液(不同之 pH 值)，重複上述實驗，以測量不同預定 pH 值下的輸出電壓。

圖 6 顯示實施例 1 與比較例 1 的離子感測元件 10 的輸出電壓與 pH 值的關係。根據圖 6 的結果可以進一步計算出實施例 1 與比較例 1 的離子感測元件 10 的敏感度及線性度：實施例 1 具有一 53.4mV/pH 的敏感度及一 0.976 的線性度，而比較例 1 則具有一 47.4mV/pH 的敏感度及一 0.997 的線性度。

圖 7 顯示實施例 1 與比較例 1 的離子感測元件 10 在 pH=10 下的電壓漂移量與時間的關係。其中，實施例 1 在最初的 7 個小時之前具有一 2.26mV/hr 的漂移量及在 7 個小時之後具有一 1.0mV/hr 的漂移量。比較例 1 則在最初的 7 個小時之前具有一 15.2mV/hr 的漂移量及在 7 個小時之後具有一 1.28mV/hr 的漂移量。

綜上所述，相對於傳統的離子感測元件，本發明以離子感測奈米柱所構成的離子感測元件，具有較高的感測度

及較低的漂移量。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，即大凡依本發明申請專利範圍及發明說明內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【圖式簡單說明】

圖 1 是一側視示意圖，說明本發明一較佳實施例的離子感測元件結構；

圖 2 是一俯視示意圖，說明本發明一較佳實施例的離子感測元件結構；

圖 3 是一 SEM 圖，說明本發明一較佳實施例的離子感測元件的奈米柱核芯的結構；

圖 4 是一 SEM 圖，說明本發明一較佳實施例的離子感測元件的離子感測奈米柱的結構；

圖 5 是一示意圖，說明一離子感測元件的輸出電壓量測系統的架構；

圖 6 是一實施例與比較例之輸出電壓與 pH 值之關係圖；以及

圖 7 是一實施例與比較例之輸出電壓與時間之關係圖。

【主要元件符號說明】

10	待測離子感測元件	3	離子感測奈米柱
11	參考電極	30	離子敏感性外表面
12	溶液	31	核芯
13	差動放大器	32	殼層
2	基底結構	4	絕緣包覆材料
21	基材	5	導線
22	導電層	6	銀膠

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：

9129471

※ 申請日：

99.3.01

※IPC 分類：G01N 27/26 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

離子感測元件 / Ion Sensor

二、中文發明摘要：

本發明主要提供一種離子感測元件，包含有一可導電基底結構；以及複數凸設在該可導電基底結構上且與該可導電基底結構電性連接之離子感測奈米柱。每一離子感測奈米柱具有一離子敏感性外表面。該離子敏感性外表面具離子選擇性而可在待測溶液中選擇性地吸附待測離子以產生一對應於該待測離子濃度的表面電位能。

三、英文發明摘要：

This invention provides an ion sensor that includes a conductive base structure and a plurality of ion sensitive nanorods protruding from and connected electrically to the base structure. Each ion sensitive nanorod has an ion-sensitive outer surface that exhibits specific ion selectivity and that can absorb selectively ion of interest thereon so as to generate a surface potential at the surfaces of the ion sensitive nanorods corresponding to the concentration of the ion of interest.

七、申請專利範圍：

1. 一種離子感測元件，包含：

一可導電基底結構；以及

複數離子感測奈米柱，凸設在該可導電基底結構上且與該可導電基底結構電性連接，每一離子感測奈米柱具有一離子敏感性外表面，該離子敏感性外表面具離子選擇性而可在待測溶液中選擇性地吸附待測離子以產生一對應於該待測離子濃度的表面電位能。

2. 依據申請專利範圍第 1 項所述的離子感測元件，其中，每一離子感測奈米柱具有一可導電核芯及一包覆該核芯的殼層，該殼層界定出該離子敏感性外表面。
3. 依據申請專利範圍第 2 項所述的離子感測元件，其中，該等奈米柱的核芯為柱狀且具有一介於 10-50nm 之間的直徑。
4. 依據申請專利範圍第 2 項所述的離子感測元件，其中，該等奈米柱的殼層具有一介於 10-90nm 之間的厚度。
5. 依據申請專利範圍第 2 項所述的離子感測元件，其中，該可導電基底結構包括一玻璃基材及一形成在該玻璃基材上的導電層，該等奈米柱的核芯係柱立在該導電層上。
6. 依據申請專利範圍第 5 項所述的離子感測元件，其中，該等奈米柱的核芯係傾斜地柱立在該導電層上。
7. 依據申請專利範圍第 5 項所述的離子感測元件，其中，該導電層的材料與該核芯的材料相同。

8. 依據申請專利範圍第 2 項所述的離子感測元件，其中，該核芯的材料是擇自氧化銦錫、氧化錫、或氧化銦。
9. 依據申請專利範圍第 2 項所述的離子感測元件，其中，該殼層的材料是擇自二氧化鈦、氧化錫、氧化鋅、氧化鈮、或氧化鉍。
10. 依據申請專利範圍第 2 項所述的離子感測元件，更包含一絕緣包覆材料，包覆該可導電基底結構與該等離子感測奈米柱且形成一窗口以曝露該等離子感測奈米柱的頂部。
11. 依據申請專利範圍第 10 項所述的離子感測元件，其中，該絕緣包覆材料為環氧樹脂。

八、圖式：

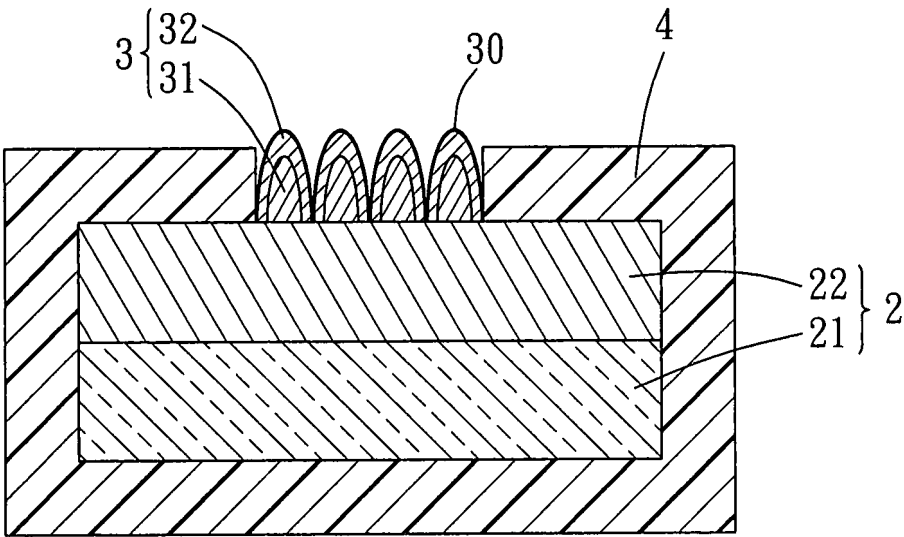


圖 1

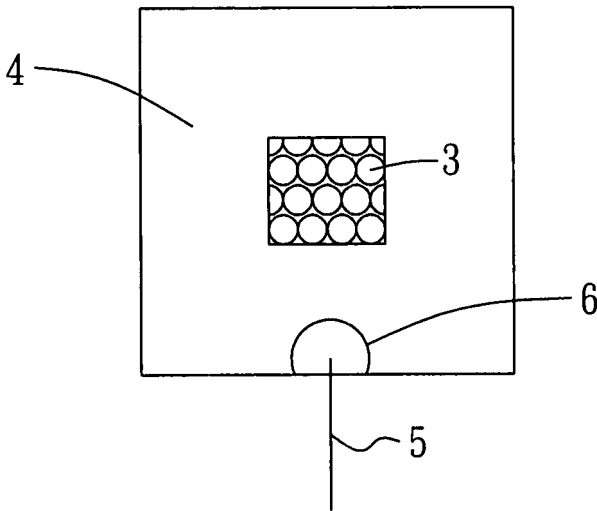


圖 2

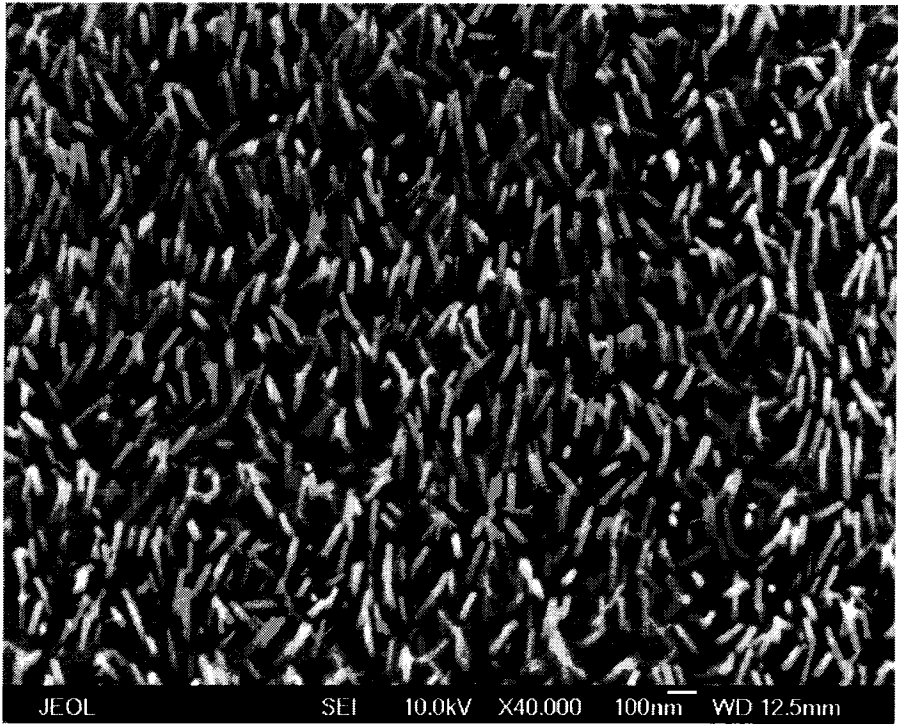


圖 3

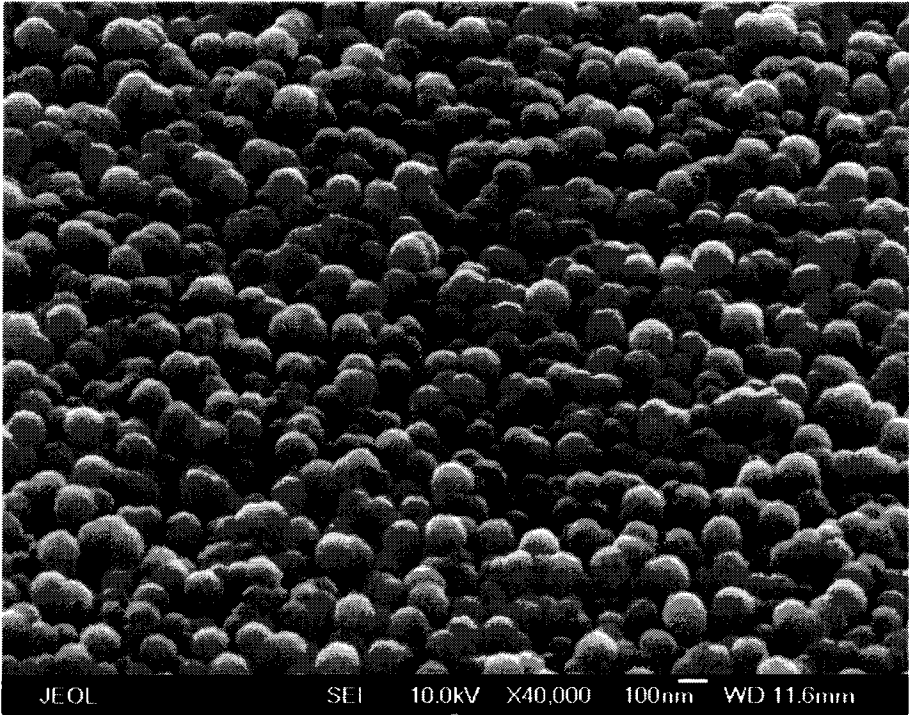


圖 4

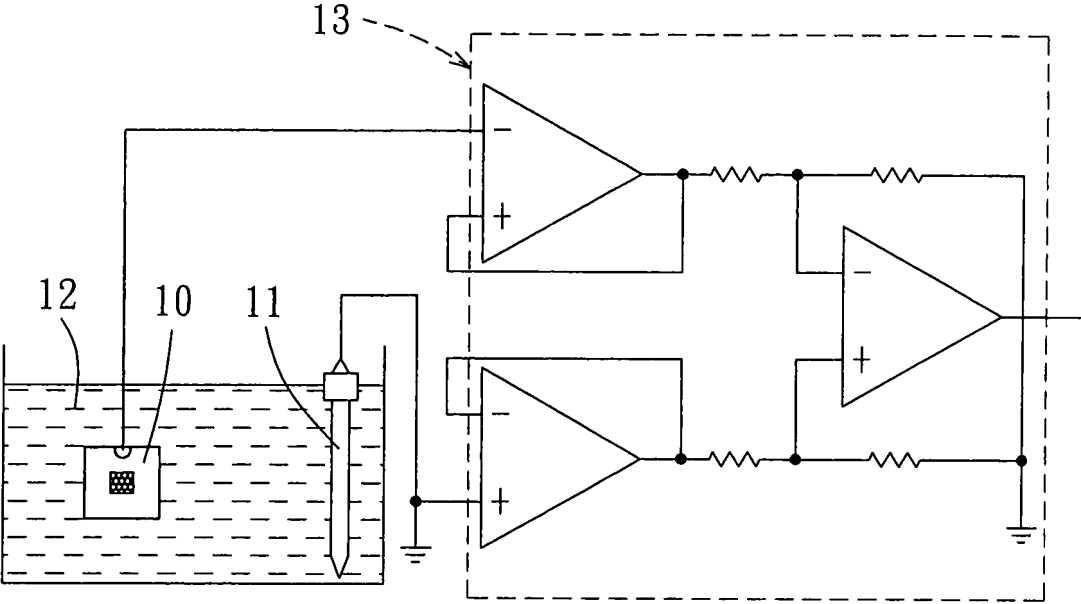


圖 5

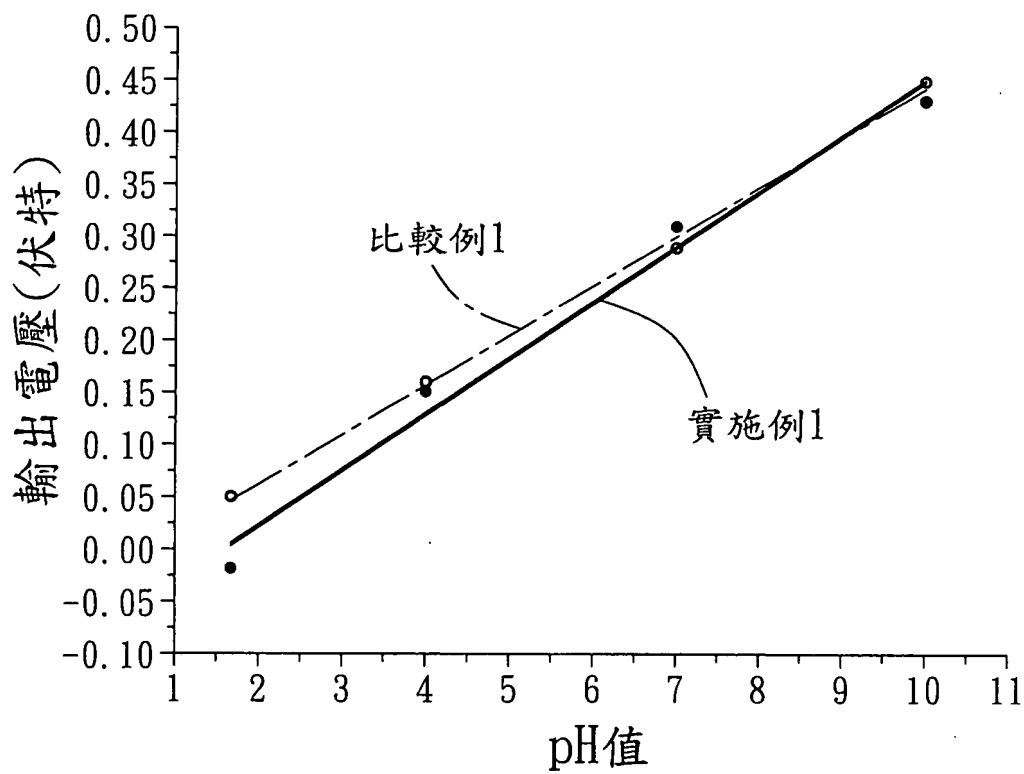


圖 6

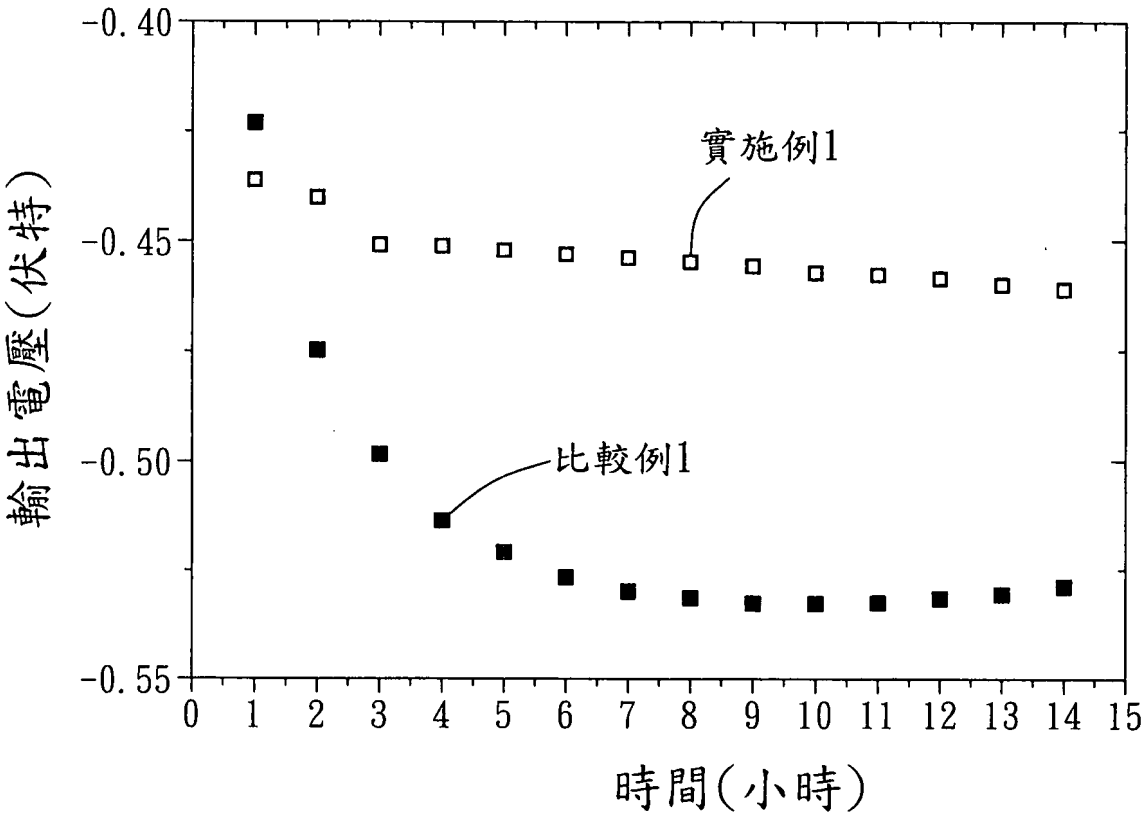


圖 7

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 (1)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

2	基底結構	31	核芯
21	玻璃基材	32	殼層
22	導電層	4	絕緣包覆材料
3	離子感測奈米柱		
30	離子敏感性外表面		

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：