

以表面聲波元件為基礎之可撓二氧化碳感測器

The Design of Mobile & Flexible CO₂ Sensor based on the SAW Device

You-Peng Yuan(袁有朋)
台南大學機電系統所
foolish1209@gmail.com

David T.W. Lin(林大偉)
台南大學機電系統所
david@mail.nutn.edu.tw

摘要

本研究探討利用表面聲波元件為基礎製造出一個行動可撓之薄膜二氧化碳感測器。首先運用溶膠-凝膠法(Sol-Gel Method)調製出氧化鋅(ZnO)溶液並利用旋轉塗佈(Spin Coating)製程進行沉積氧化鋅薄膜並加上三乙醇胺使薄膜更為強健，繼而利用直接噴墨印表技術以奈米銀製作電極，最後再將三乙醇胺以固定的量均勻地塗抹在氧化鋅薄膜最上方作為感測層，而完成此感測器之製作。本研究利用向量網路分析儀(Vector Network Analyzer)量測二氧化碳感測器之頻率響應，結果證明有明顯的感應現象導致訊號偏移。此二氧化碳感測器具有輕薄可攜及可撓之特點，未來將改進製程參數以強化頻率偏移量使增強感測效果。

關鍵詞：二氧化碳感測器、氧化鋅薄膜、溶膠-凝膠法

Abstract

This study designs and fabricates an innovative mobile and flexible CO₂ sensor based on the SAW device. The sol-gel method and spin coating are used on the ZnO thin film. In advance, addition of Triethanolamine promotes the robust of ZnO film. Then, the IDT (Inter digital transducer) is designed and fabricated by direct jet-inking technology. Finally, Triethanolamine film is done as the sensor layer. The center operating frequency of this SAW CO₂ sensor is measured by the vector network analyzer. The results prove that the significant deviation of frequency resulted from the absorption of CO₂ is observed. The characteristics of this CO₂ sensor is thin, portable and flexible. The improvement of

fabricated parameters will enhance the effect of sensing of this saw CO₂ sensor in future.

Keywords: CO₂ sensor、ZnO film、Sol-gel method.

一、前言

近幾年來可撓式表面聲波元件被廣泛的討論，而配合不同環境的需求，可撓式行動表面聲波元件成為了提升方法之一，也是最創新的技術。透過元件與電路直接製作於柔性基板上的方式與大面積的排列並增加方便行動攜帶之便利性。表面聲波元件以工作原理區分可分類成兩種類型，一為傳遞型，利用延遲線之架構進行傳遞，常運用在濾波器、感測器等元件上；而另一為共振型，運用在震盪器中的共振腔[1]。表面聲波所傳遞的是一種彈性能量波，其傳遞的能量大多都集中於表面以下一個波長的深度，而隨著縱深距離呈現指數關係的衰減，而高能量的集中使得表面聲波元件具有高靈敏的特性與低散射之特性[2]。表面聲波氣體感測元件大多運用於環境評估、工業控管及氣體檢測等範疇，其原理在於壓電薄膜上覆蓋不同化學感測膜以用來吸附氣體之代測分子，表面聲波氣體感測器會隨著氣體的濃度、密度、導電度或者感應層的老化使得聲波傳遞改變，而透過吸附特定氣體來使得原本聲波特性的改變、相位速度的改變進而得到能量的衰減，藉由頻率的擷取偏移訊號即可測量代測元件之濃度。常見的薄膜沉積方法有好幾種，如化學氣相沉積、分子束磊晶成長、直流和交流磁控濺鍍、溶膠-凝膠法、脈衝雷射沉積等[3]文所使用的表面聲波元件是採用溶膠-凝膠法進行薄膜的沉積，其原理是採用溶膠和凝膠之步驟，使有機溶液間的懸浮粒子在彼此微小之作用力下相吸相斥維持力平衡，經過攪拌加熱過程使有機溶液

變成凝膠化[4]，成本低並能在大面積薄膜的沉積上還保持良好的均勻性與化學成分，也較容易受到控制。對於成本效益來看，可以發現當製作小型可撓產品時可以通過簡單的製程得到更大的利益。此外可撓基板無法承受高溫的製造得到的響應速度也跟著減慢。本文所提出一個可撓式行動氣體感測器通過溶膠-凝膠法能成功的進行使用。

二、氣體感測器結構

可撓式行動氣體感測元件是由一聚醯亞胺(PI)、感測層、電極層與活化層所組成。如圖 1 所示為聚醯亞胺(PI)與氧化鋅感測層所組成。聚醯亞胺(PI)為一種可撓的材料作為底基板使用為 15mmx15mm 之正方形，感測層為氧化鋅。製作一表面聲波氣體感測元件除了不可或缺的壓電材料外，需搭配鍍在壓電材料上的 IDT 電極來激發與接收聲波，因此 IDT 的設計相對的顯得格外的重要，如圖 2 本文採用噴墨印表技術將奈米銀鍍在結晶好的氧化鋅薄膜上，使用噴墨技術的好處是能夠根據設計者的需求印製不同的形狀，並省下了傳統光罩的昂貴費用，操作也格外的簡單[5]。而為了使氣體感測元件有效的吸附氣體，因此在元件的最頂部塗上一層三乙醇胺作為活化層，三乙醇胺對於二氧化碳具有敏感的特性能增加二氧化碳氣體的附著能力使得測量上有更好的訊號響應。

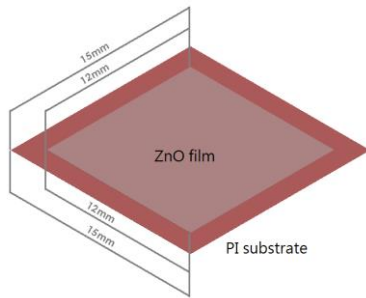


圖 1. ZnO 薄膜與 PI 基板結構

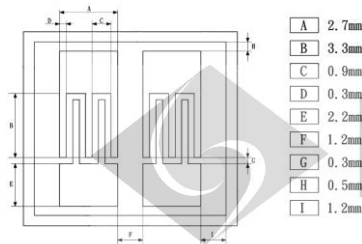


圖 2. 交指叉狀電極形狀之設計尺寸圖

三、溶液調配

氧化鋅是一種無機物為鋅的氧化物可溶解於強酸或強鹼卻難溶於水，在室溫下在可見光區具有高穿透之特性，且在光學能隙寬度約為 3.2eV~3.4eV 1 氧化鋅薄膜性質結構為纖鋅礦結構[5][6]由於氧化鋅薄膜的成長是因為晶格間彼此競爭的結果，造就氧化鋅薄膜於(002)方向具有較低的表面自由能和有良好的成長取向。本文透過溶膠-凝膠法進行氧化鋅溶液之調配，氧化鋅溶液為 120ml，透過旋轉塗佈機進行沉積。首先加入乙醇 70ml、乙二醇 50ml，並加入三乙醇胺 6.5848ml 與醋酸鋅，根據莫爾濃度的算法推算出所需的醋酸鋅粉末為 26.3388g，將其加熱攪拌至 75°C 維持恆溫 30 分鐘，由外觀觀察溶液呈現透明清澈狀態即可，最後等待溶液降至室溫。本實驗所調配出來的氧化鋅溶液濃度為 1 莫爾濃度的透明溶液。

四、製程

本文主要目的是要製作出一個可撓式行動氣體感測器，對於將來可撓表面聲波元件有更進一步的發展。整體的流程示於圖 3，首先利用乙醇將聚醯亞胺(PI)進行表面清洗並利用氮氣使其乾燥。但由於聚醯亞胺(PI)屬於高分子材料對於親水性較差，故利用電漿將高分子材料基板進行表面的改質使得表面接觸角增大讓氧化鋅能穩固的附著在基板上[7]。接下來利用旋轉塗佈機沉積氧化鋅溶液，總沉積數為三層，每層沉積時間為 15 秒，沉積每層間皆須利用磁石加熱機烤乾 20 分鐘而溫度則為 100°C，其目的在於揮發溶液中的有機物質有效的降低薄膜表面燒焦或龜裂的情況，此步驟結束後將薄膜放入高溫爐進行退火處理，退火溫度為 250°C 使得薄膜結晶分子重新排列並消除殘留應力[8]。表面聲波元件除了壓電材料的選擇外，還得考慮鍍在壓電材上的電極收取聲波，因此本文透過噴墨印表技術並利用會導電的

奈米銀作為媒材將交指又電極鍍在已退火後的氧化鋅薄膜上，而交指又電極之線寬為0.01mm至1mm之間，印製完成後利用烤箱將薄膜進行烘乾之動作確保奈米銀能穩固的附著在氧化鋅薄膜上。最後為感測層的塗佈，為了使表面聲波氣體感測元件最佳的靈敏，因此我們將三乙醇胺以固定的量均勻地塗抹在氧化鋅薄膜最上層。

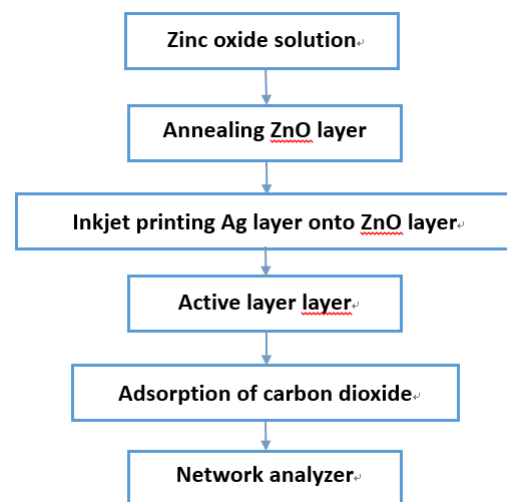


圖 3. 可撓式表面聲波元件製造流程

五、訊號量測

表面聲波的傳遞主要是透過壓電基板所產生的壓電效應，故能將電訊號透過交指又電極的輸入轉為機械能傳至交指差電極的輸出端再轉為電能，達到感測之效果。本文透過向量網路分析儀進行元件的量測，藉由元件的頻率響應及插入損耗可以判斷元件傳遞的特性。本實驗量測架構於可撓式行動表面聲波氣體感測元件的出入端與輸出端連接網路分析儀，由於頻率範圍屬於較低頻且含有較大的插入損耗故量測範圍設定在9KHz~8.5GHz使訊號更為穩健、精確。

六、結果與討論

可撓式行動表面聲波氣體感測器的輸出端連接到向量網路分析儀，圖4示出了其可撓式行動表面聲波氣體感測器原始頻率為83.046MHz而當吸附二氧化碳後得到了頻

率為82.180MHz，由此可證明本研究所製作的氣體感測元件確實有明顯的偏移量，而當二氧化碳排出後感測元件的頻率又會緩慢的回復到初始值。

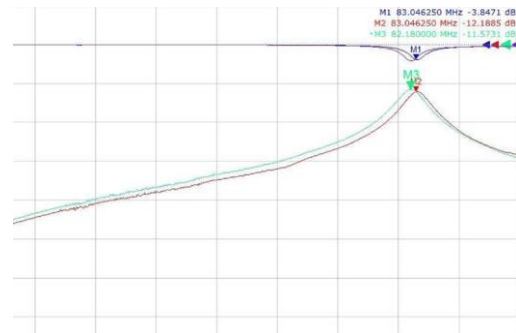


圖 4 訊號響應偏移圖

七、結論

本文對可撓式行動表面聲波氣體感測器進行探討，由於一班表面聲波大多選用硬式基板，其原因在於硬式基板上的傳遞較為理想且能夠耐高溫，在製作上也較不受限，但要在非平面上卻較難被使用，而隨著可撓式基板的特性備受矚目，能提供多元化之應用。本實驗主要研究可撓式行動表面聲波氣體感測器透過溶膠-凝膠法、旋轉塗佈機及向量網路分析儀所製備，大大的降低了製造技術與成本。可撓式行動表面聲波氣體感測器在非平面上的運用就更為廣泛，且由於電路設計於元件上使尺寸更為縮小，因此能更便於攜帶。

致謝

本論文為國科會編號 MOST103-3113-M-024-001 之計畫，由於國科會的支持，使本計畫得以順利進行，特此致上感謝之意。

參考文獻

- [1] 謝宗錡, “氧化鋅薄膜性質在可撓表面聲波元件上之研究”, 2012 中華民國航太學會學術研討會, 四月, 101 年
- [2] 郭晏廷, “全印表噴墨技術應用於製造可撓式表面聲波元件裝置” 碩士論文, 機電系統工程研究所, 台南大學, 台南, 八月, 102 年.
- [3] Hwang, K.-S., Kang, B.-A., Jeong, J.-H.,

- Jeon, Y.-S., and Kim, B.-H., "Spin coating-pyrolysis derived highly c-axis-oriented ZnO layers pre-fired at various temperatures.", *Current Applied Physics*, Vol.7, Issue 4, pp.421-425., 2007.
- [4] Kakati, N., Jee, S.H., Su, H.K., Jun, Y.O and Young, S.Y., "Thickness dependency of sol-gel derived ZnO thin films on gas sensing behaviors." , *Thin Solid Films*, Vol.519, No. 1, pp.494-498., 2010.
- [5] Yang, P.-F., Wen, H.-C., Jian, S.-R., Lai, Y.-S., Wu, Sean and Chen, R.-S., "Characteristics of ZnO thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering.", *Microelectronics Reliability*, Vol.48, No. 3, pp.389-394., 2008.
- [6] Bensmaine, S., Brizoual, L. L., Elmazria, O., Fundenberger, J.J., Belmahi, and M., Benyoucef, B., "SAW devices based on ZnO inclined c-axis on diamond.", *Diamond and Related Materials*, Vol.17, No. 7-10, pp.1420-1423., 2008
- [7] 蔡其宏, "三乙醇胺於氧化鋅薄膜結晶改良之研究" 中國機械工程學會第三十屆全國學術研討會論文集,十二月,102年
- [8] Phan, D.-T., Chung, G.-S., "The effect of post-annealing on surface acoustic wave devices based on ZnO thin films prepared by magnetron sputtering", *Applied Surface Science*, Vol.257, No. 9, pp.4339-4343., 2011.

