

# 第一章序論

## 1-1 低濕偵測重要性

在環境領域中濕度測量是非常重要的環，譬如醫療、對人們舒適度的家庭應用設備、工業用途、農業、汽車、紡織品...等[1]，而濕度感測器之元件在現代生活領域的運用也日漸頻繁與重要，尤其隨著高科技產業快速成長與發展，電子、半導體、光電工用高純度及超高純度的需求量持續增加，微量水份的標準及低濕的量測成為兩項業中應重要的關鍵技術。新的低濕偵測方法及高感度的材料也一直持續得被探索著，目前以改進現時的感測器，使其能更精準地偵測到最低的溼度偵測極限值。

## 1-2 低濕感測技術

### 1-2-1 低濕感測器的介紹

隨著科技高度發展，則半導體、電子及氣體工業，或是醫藥等產業對於微量水份的量測需求日益殷切，其範圍以低至 $-90^{\circ}\text{C}$ （霜點）以下，換算成百萬分比約為 $0.23\text{ ppm}$ ，目前的低濕量測儀器是以露點計為主，露點計建立在可靠的理論基礎上，具有高準確度，測量範圍寬等特點，其準確度僅次於重量法濕度計，因此，它不僅是一種工業儀器，而且也是長期以來普遍採用的標準儀器。露點計廣泛用於工業過程和實驗室的濕度測量與控制，以及氣象學中的測量，在現代濕度測量技術中佔有相當重要的位置。

### 1-2-2 露點濕度計偵測原理

若將一個光潔的金屬表面放到相對濕度低於 $100\%$ 的空氣中並使之冷卻，當溫度降至空氣的露點溫度時，靠近該表面的相對濕度達到 $100\%$ ，這時將有微小的露珠在表面上凝結。因為在這個溫度下空氣中的水汽達到了飽和，冷表面附著的水膜和空氣中的水份處於動態平衡，也就是說，在單位時間內離開和返回到表面上的水分子數相同，這就是Regnault原理。該原理也可以敘述為：當一定體積的濕空氣在恆定的總壓力下被均勻降溫，直到空氣中的水汽達到飽和狀態，該狀態叫做露點；在冷卻的過程中，氣體和水汽兩者的分壓力保持不變。如果

空氣的溫度是 $T_a$ ，露生成的溫度為 $T_d$ ，則濕空氣的相對濕度可藉由以下式子算出：

$$U = \left[ \frac{\text{(在露點溫度 } T_d \text{ 時的飽和水氣壓)}}{\text{(在原來溫度 } T_a \text{ 時的飽和水氣壓)}} \right] * 100\% \quad (1)$$



### 1-2-2-1 冷鏡式露點計

被測濕氣進入露點測量室時掠過冷鏡面，當鏡面溫度高於濕氣的露點溫度時，鏡面呈乾燥狀態，此時光電檢露裝置中光源發出的光照在鏡面上，幾乎完全反射，由光電傳感器感應到並輸出光電信號，經控制回路比較、放大、驅動熱電泵，對鏡面致冷。當鏡面溫度降至濕氣露點溫度時，鏡面上開始結露（霜），光照在鏡面上出現漫反射，光電傳感器感應到的反射信號隨之減弱，此變化經控制回路比較、放大後調節熱電泵激勵，使其製冷功率適當減小，最後，鏡面溫度保持在樣氣露點溫度上。鏡面溫度由一緊貼在冷鏡面下方的鉑電阻溫度傳感器感應，並顯示在顯示窗上。

在測量過程中，隨著溫度的降低，被測氣體中的水汽接近飽和狀態，由於引力作用，水分子吸附在鏡面上形成一層薄薄的水膜。這是形成露的第一階段。當鏡面溫度繼續下降時，水膜的厚度逐漸增加，這是形成露的第二階段。在這一階段內，自由表面對水分子的引力與水膜的表面張力之間的力量對比開始發生變化。此時冷卻表面上的任何不穩定的因素，例如鏡面上的微小傷痕等，都會使水膜縮聚成液滴。隨著鏡面溫度的進一步下降，露滴開始出現，通過顯微鏡可以看到孤立生長而且分佈不規則的露滴，然後露層以很快的速度在表面上擴散，此時可以認為液-汽平衡開始，即達到露點。

### 1-2-2-2 光學冷凝式露點計

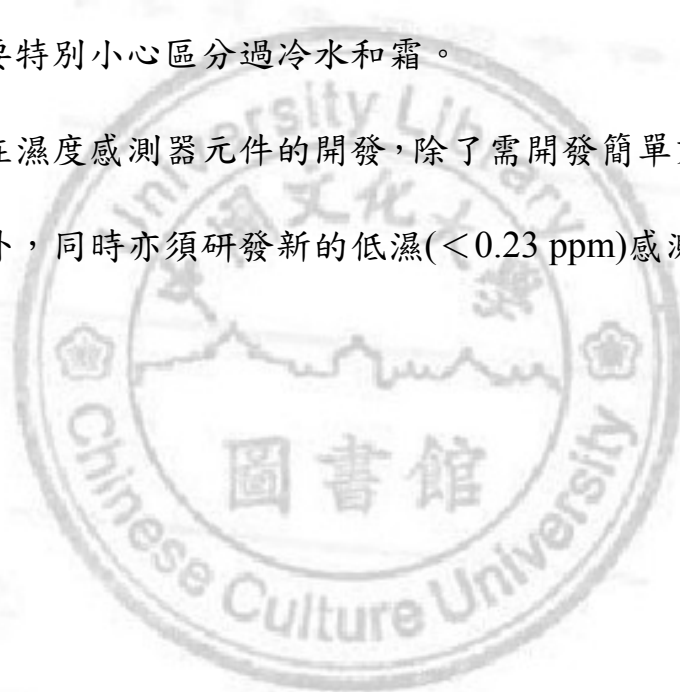
近年來發展出一種使用光學系統監測露點的生成和消失，稱為光學冷凝式露點計，其內有兩組LED(發光二極體)光源，其中一組LED光源直接由發射器到接收器為參考光源，另一組由發射器發出，射向一光滑的金屬(白金或銻)鏡面後，再反射到接收器，將空氣導入感測器第二組LED發射器及金屬鏡面之間，開始在鏡面完全裸露且無露滴時，兩組接收器所收到的LED光線強度應該相等，此時驅動包圍金屬鏡面的熱電式熱泵浦，將鏡面溫度慢慢下降，當溫度達到露點時，鏡面上就開始有露滴凝結，由於露滴對光線的散射作用，由鏡面反射到接收器的光線強度會減弱，兩組LED之強度就有差異，再驅動熱泵浦將鏡面加溫，如此反覆的降溫與加溫，直到溫度達於平衡，此平衡溫度以白金電阻溫度計量測所得即為露點[2]。

## 露點計優缺點

優點：屬基本測量，測量準確，並且儀器比較穩定無漂移，目前準確度最高的儀器可達 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。且測量範圍廣，可以滿足絕大多數的測量需求。

缺點：其機台大、攜帶不方便且造價昂貴，對操作人員的要求較高，並需進行維護。對污染物敏感，在 $-20^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ 範圍內有時會有過冷水存在，因此要特別小心區分過冷水和霜。

所以目前在濕度感測器元件的開發，除了需開發簡單製成製備高感度吸濕材料外，同時亦須研發新的低濕( $< 0.23\text{ ppm}$ )感測元件技術。



## 1-3 高感度感測元件：QCM簡介

### 1-3-1 QCM偵測原理

當電壓施加在晶體的兩面時電場會誘導這些非對稱晶體的偶極重新排列(正極朝向電場負極，負極朝向電場的正極)造成切力形變(shear deformation)，在石英中這種形變是有彈性的，若是在石英晶體的兩面施以交流電壓(AC)不斷改變電場方向，就可使得石英晶片產生應變，並如同彈簧般的往覆運動的行為，產生具有特定頻率的震盪，如圖1所示，此一振盪電場迫使晶體內部結晶格子產生類似立波(standing wave)的機械振盪行為。假使石英板的厚度一定，此種機械性振盪可以一定額的頻率表現出來，而共振頻(resonant oscillation)很容易藉振盪電路量測出。壓電晶體共振頻率之影響因子。在正常狀況下亦保持為固定值，此種因質量改導致的頻率變化，即為石英晶體微量天平(quartz crystal microbalance, QCM)之基本原理[3]

## 質量承載關係式

Sauerbrey於1959年推導出石英晶體微天平表面金屬薄膜的重量與頻率改變之關係式，此式針對AT-cut的石英晶片在厚度應變模式(Thickness Shear Mode, TSM)的狀態下量測。石英晶體厚度應變模式振盪時須符合下列式子[4]：

$$dq = \lambda q / 2 \quad (2)$$

$$Vq = \lambda q F \quad (3)$$

$dq$ ：石英晶體厚度

$\lambda q$ ：剪力波於厚度方向之波長

$Vq$ ：剪力波波速

$F$ ：石英晶體原始振盪頻率(Hz)

結合 (2) 及 (3) 則

$$Fdq = Vq / 2 \quad (4)$$

假設石英晶體厚度產生極小量的變化 $\Delta dq$ ，而引起共振頻率的轉移

$$\Delta F / F = -\Delta dq / dq \quad (5)$$

其中負號表示石英晶體厚度增加使得共振頻率減少。石英晶體的厚度

( $dq$ )與質量( $Mq$ )及質量變化( $\Delta Mq$ )之間具有線性關係：

$$\Delta d / d = \Delta Mq / Mq \quad (6)$$

$$\Delta F / F = -\Delta Mq / Mq \quad (7)$$



根據Sauerbrey基本假設，對於外來質量增加所造成的微小質量變化可視為相當於石英晶體本身的質量變化，則：

$$\Delta F/F = -\Delta M/Mq \quad (8)$$

$\Delta M$ 是由於石英晶體表面吸附外來分子所造成之微小質量變化，即

$$Mq = A \times \rho \times dq \quad (9)$$

A : 石英晶體面積( $\text{cm}^2$ )

$\rho$  : 石英密度( $2.648 \text{ g/cm}^3$ )

式 (8) 代入 (9) 可得

$$\Delta F/F = -\Delta M/A\rho dq \quad (10)$$

$dq = N/F$ 代入式 (10) 可得

$$\Delta F/F = -\Delta MF/A\rho N \quad (11)$$

其中AT-cut的石英晶體的頻率常數 $N = 0.1679 \text{ MHz} \cdot \text{cm}$ 。將常數代入

$$\Delta F = -2.3 \times 10^{-6} F^2 \Delta M/A \quad (12)$$

式 (12) 即為Sauerbrey Equation。

由Sauerbrey equation可知，石英晶體原始振盪頻率愈高則靈敏度愈

大，原始頻率取決於石英晶體的厚度，常見的約在2-20 MHz。

## 1-4 高感度奈米材料

最早利用奈米材料來命名材料開始於20世紀的80年代，此時也將奈米材料的顆粒尺寸定義為1~100 nm，然而奈米材料的發展則更早於此時。1962年，日本久保等人對金屬超微粒子進行研究，提出相當著名的久保理論，即是超微顆粒的量子限域理論，開啟探索奈米尺度超微顆粒的大門。奈米材料又稱為超微顆粒材料，由奈米粒子組成。奈米粒子也叫超微顆粒，一般是指尺寸在1~100 nm間的粒子，是處在原子簇和宏觀物體交界的過渡區域，從通常的關於微觀和宏觀的觀點看，這樣的系統既非典型的微觀系統亦非典型的宏觀系統，是一種典型的介觀系統，它具有表面效應、小尺寸效應和宏觀量子隧道效應。同時顯示出許多奇異的特性，即它的光學、熱學、電學、磁學、力學以及化學方面的性質和大塊固體時相比將會有顯著的不同。

## 1-4-1 奈米材料的特性

### (1) 特殊的光學性質

當黃金被細分到小於光波波長的尺寸時，即失去了原有的富貴光澤而呈黑色。事實上，所有的金屬在奈米微顆粒狀態都呈現為黑色。尺寸越小，顏色越黑，銀白色的鉑變成鉑黑，金屬鉻變成鉻黑。由此可見，金屬奈米微顆粒對光的反射率很低，通常可低於1%，大約幾微米的厚度就能完全消光。利用這個特性可以作為高效率的光熱、光電等轉換材料，可以高效率地將太陽能轉變為熱能、電能。微粒尺寸縮小時，光吸收度或微波吸收度都顯著增加，並且產生吸收峰等離子的共振頻移，產生新的光學特性，如對紅外線有吸收和發射作用，但對紫外線有遮蔽作用等，不同粒徑材料的遮蔽力將隨光波長大小而有所不同。

### (2) 特殊的熱學性質

固態物質在其形態為大尺寸時，其熔點是固定的，超細微化後卻發現其熔點將顯著降低，當顆粒小於10奈米量級時尤為顯著。例如，金的常規熔點為1064 °C，當顆粒尺寸減小到10奈米尺寸時，則降低27 °C，2奈米尺寸時的熔點僅為327 °C左右；銀的常規熔點為670 °C，而超微銀顆粒的熔點可低於100 °C。因此，超細銀粉製成的導電漿料可以進行低溫燒結，此時元件的基片不必採用耐高溫的陶瓷材料，甚至可

用塑膠。奈米材料表面原子的振幅約為內部原子的1倍，著粒徑逐漸減小，表面原子的比例也逐漸日增，奈米材料的熔點將會降低。奈米微粒在低溫時，其熱阻很小，熱導性極佳，可做為低溫導熱材料。

### (3)特殊的磁學性質

人們發現鴿子、海豚、蝴蝶、蜜蜂以及生活在水中的趨磁細菌等生物中存在奈米微的磁性顆粒，這生物在地磁場導航下能辨別方法，使這類生物在地磁場導航下能辨別方向，具有回歸的本領。磁性奈米微顆粒實質上是一個生物磁羅盤，生活在水中的趨磁細菌依靠它遊向營養豐富的水底。通過電子顯微鏡的研究表明，在趨磁細菌體內通常含有直徑約為 20 奈米的磁性氧化物顆粒。由於奈米材料的小尺寸效應，使得磁有序態轉變成磁無序態，超導相轉變為正常相，因而產生新的磁學特性。當顆粒粒徑減小時，其磁化率隨溫度降低而逐漸減少。像是鐵—鈷—鎳合金這樣的強磁性材料的奈米微粒，其信號雜訊比極高，可供做為記錄器使用。

#### (4)特殊的力學性質

陶瓷材料在通常情況下呈脆性，然而由奈米微顆粒壓製成的奈米陶瓷材料卻具有良好的韌性。因為奈米材料具有大的介面，介面的原子排列是相當混亂的，原子在外力變形的條件下很容易遷移，因此表現出甚佳的韌性與一定的延展性，使陶瓷材料具有新奇的力學性質。由於奈米材料表面原子的配位不足，再加上極強的凡得瓦力的作用下，使得奈米複合材料的強度、耐磨性、韌性、耐壓性、抗老化性、緻密性與防水性等特性大為增加和改善。

#### (5)特殊的化學特性

當材料奈米化後，由於電子的量子尺寸效應，加上顯微結構變化、表面鍵結及表面張力的差異，使其吸附行為與塊材大相逕庭，進而影響其化學反應活性。當粒子粒徑變小，因表面張力及表面位能變大，為平衡與周圍環境的界面位能差，奈米粉體的吸附能力遠大於大顆粒粉體，奈米粉體表面的低配位數，使表面原子活性增大，易於參與化學反應。

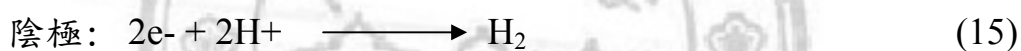
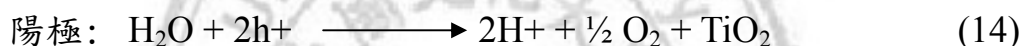
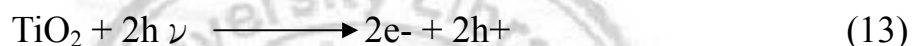
#### 1-4-2 奈米陶瓷材料與光觸媒反應

材料領域可概分為有機與無機材料。無機材料中又分為金屬與非金屬材料。陶瓷材料的廣泛定義就是「無機的非金屬材料」。自遠古時代人類的黑陶、彩陶文化開始陶瓷就已是人類生活中的重要器具，經過現代科技的精練、調製與加熱處理過，產生與傳統陶瓷截然不同的精密陶瓷(fine ceramics)，或稱先進陶瓷(advanced ceramics)，其特殊電子、光學、機械、生醫特性，衍生電子陶瓷、光學陶瓷、結構陶瓷、生醫陶瓷等領域，對現代特性有重大貢獻。

因長久以來陶瓷材料大都以粉體形式使用，當全世界奈米科技蔚為風潮時，陶瓷粉體的奈米化因產量成功。且奈米化的陶瓷具有獨特光、電、磁、化、機械特性，故引起學術界的廣泛研究及產業界的熱烈投入[5]。

在學界的研究中，也已有不少無機材料半導體的氧化物像氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化錫( $\text{SnO}_2$ )、氧化鐵( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、氧化鋅( $\text{ZnO}$ )和二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )都已有被作為濕度感測器的材料[6-9]，其中以  $\text{TiO}_2$  奈米結構陶瓷材料具有多孔性的毛細現象與特殊的表面結構，可增加材料表面水分子的吸附，很適合利用其特性應用於濕度感測方面。

所謂光觸媒(photocatalysis)，是指材料經特定波長的光照射後，會具有觸媒分解的特性，例如：TiO<sub>2</sub>、CdS、SrTiO<sub>3</sub>、GaP、WO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO等。經過光的照射，自身雖不起變化，卻可以促進化學反應的物質。在目前的研究中，以奈米二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)作為光觸媒效果最佳，可利用光所提供的能量來進行催化作用，進一步使觸媒周圍的氧氣或水分子轉換成極具活性的氫氧自由基(OH free radicals)，再藉由這些自由基分解對人體或環境有害的有機物質。以下為光觸媒氧化還原式：



TiO<sub>2</sub> 特殊的光觸媒性能是由日本東京大學的藤島昭 (Akira Fujishima) 博士所發現1972年，藤島 (Fujishima) 和本田 (Honda) 發現在二氧化鈦電極上，水會被光催化而分解，這個發現可說是非均相光催化領域中新時代的開始。雖然二氧化鈦只能吸收大約5 %的太陽光，但仍是在化學轉換及太陽能儲存上最實用的半導體，半導體是否有因為光照而使電子轉移到被吸附粒子上的能力，是由半導體的能帶位置及被吸附物質的氧化還原電位所決定。熱力學指出，受體物質相關的電位階必須在半導體的傳導帶以下，而為了能施予電子到電洞中，施體的電位階必須在半導體的價帶位置以上。

二氧化鈦是帶距能3.2電子伏特的半導體，如果它被大於3.2電子伏特，相當於波長小於388奈米的光子照射，電子就會從共價帶躍遷到傳導帶。因此，光照射最基本的程序就是產生電子—電洞對。再依據固態理論要激發TiO<sub>2</sub>產生光催化的作用，必須要有紫外光( $\lambda < 380$  nm)範圍的光照射；一般來說，一般可見光中紫外光的部分大約是佔了3~4%左右，故TiO<sub>2</sub>在一般可見光照射時所能產生的光觸媒效力將是相當有限而低效率。



### 1-4-3 奈米複合材料

現今人類所使用的材料大致可分為四類，金屬材料、陶瓷材料、高分子材料、電子材料。由於單一種材料的特性，已無法達到眾多高科技產品所要求多方面的性能，故出現複合材料的相關研究及應用。複合材料泛指使用兩種或多種材料組成的材料，可表現出組合成的特性，而達到截長補短的效果，一般高分子複合材料製備的方式多為基材摻雜補足材料而合成，具有易於加工以及設計自由度大的特點 [10]。

奈米複合材料(nanocomposites)一詞首見於1982~1983 年間，由Roy和Kaomarneni及同僚所提出[11]，此定義是當無機材料分散於有機基材，而將無機分散相以奈米級的分散程度分散在聚合物基體所構成的複合材料，則為材料界開了一扇全新的門窗。

奈米複合材料為分散相粒徑介於1 nm~100 nm之間的複合材料，可充分發揮分子層級之結構特性，如粒徑小、層狀補強結構、以及層間含作用力鍵結等性質，且僅少量添加奈米級無機材料，可提升高分子材料的性質，如高強度、高剛度、高耐熱性、低透氣率以及生物敏感性等等。若再加入一些特殊功能的添加劑，則可進一步成為具有特殊功能之材料，如高、低介電質之材料、生技材料等等，因此，複合材料可滿足於各種領域的需求[10]。由於有機/無機混成奈米複合材料的

優越特性，故如何將奈米複合材料TiO<sub>2</sub> NPs/PPy作為低濕感測材料為本研究目標之一。

### 1-5 QCM應用於溼度、氣體測試

石英晶體微天平(QCM)是一種非常穩定的元件，具備在奈米克(nanogram)等級下就能夠偵測到極微小的質量改變[12]，因此，使用QCM與高感度感測材料的結合可成為一種新式的低濕偵測方法。QCM製造上具有價格低廉、偵測靈敏度高(可偵測至10<sup>-12</sup> g)等優點，因此結合高感度再加上輔以訊號轉換介面的加入即可組合成一感測裝置；因此，被廣泛的應用於各種氣體的偵測。如表1所示。

Su等人[13] 製備一種新的陶瓷材料二氧化鈦和poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate)(TiO<sub>2</sub> NWs/PAMPS)複合材料塗佈於石英晶體微天平(QCM)上製成低濕的溼度感測元件，研究過程中添加量TiO<sub>2</sub> NWs/PAMPS複合材料表現出極好的敏感性。且也探討了表面結構和奈米結構的型態學對於濕度感測的吸附機制。藉著動力吸附理論，求出結合常數(association constant)，知TiO<sub>2</sub> NWs/PAMPS複合材料低濕感度隨著TiO<sub>2</sub> NWs添加量增加而增加。

Su 等人[14] 製備多層碳奈米管/Nafion(MWCNTs/Nafion)複合材料薄膜塗佈於石英晶體微量天平(QCM)上製成低濕感測元件。MWCNTs/Nafion複合材料薄膜的微結構，顯示出MWCNTs和Nafion之間有著強的相互作用力。多層碳奈米管/Nafion複合材料薄膜也顯示高感度和短的反應時間(23 秒)。也藉著吸附動力理論，解釋SWCNTs和MWCNTs摻雜到Nafion薄膜裡感度增加的主因。

Zhang 等人[15] 以 carbon nanotube(CNT)做為主要的水分子吸附材料搭配 QCM 作為濕度感測器的應用。

Zhang 等人[16] 利用石英晶體微天平塗佈ZnO奈米結構薄膜以作為濕度的探討，實驗結果顯示出ZnO奈米棒和奈米線薄膜隨著相對濕度的增加頻率轉移線性也增加在5-97 % RH的範圍內。結果證實ZnO奈米結構可製成感測元件，作為濕氣感測器的材料。

Wu 等人[17] 利用石英晶體微天平量測乙醇蒸氣來測試其作為氣體感測器的可行性。在實驗中電極表面塗佈硬脂酸(stearic acid)後，在相同氣體濃度下，QCM 的共振頻率變化量將提昇 6 倍，增加量測的靈敏度。

Chao 等人[18] 利用金屬有機化學氣相技術沉積結晶法(MOCVD)成長IrO<sub>2</sub>奈米結構並且塗佈於石英晶體微天平(QCM)以作為研究氣體的感測特性。觀察在室溫下IrO<sub>2</sub>表面吸附丙酸情形nanoblade(葉片狀。

刀鋒狀)之 $\text{IrO}_2$ 晶體顯示出較高的敏感性。

## 1-6 研究目的

本實驗為首先將奈米顆粒二氧化鈦( $\text{TiO}_2$  NPs)/(polypyrrole)聚吡咯( $\text{TiO}_2$  NPs/PPy)奈米複合材料(nanocomposite)薄膜旋轉塗佈(Spin Coating)於石英晶體微天平QCM(Quartz Crystal Microbalance)元件上，且加入硝酸銀( $\text{AgNO}_3$ )作為傳導離子鹽類(conductive ion salt)及奈米 $\text{TiO}_2$ 為光引發劑(photo-initiator)後利用直接光聚合(In-situ photopolymerization)的方法以製成低濕感測元件。研究中主要是利用二氧化鈦添加量的多寡來探討其對低濕度的敏感特性，以及用脈衝實驗來觀察奈米複合材料吸溼的反應性和恢復性，也發現溫度的不同對材料有相當大的差異性。及利用Langmuir isotherm adsorption equation 探討此材料之低濕感測機制。希望能研發出低成本且高敏感度的低濕感測元件，能應用於低溼感測。