國立臺灣師範大學化學研究所碩士論文

指導教授：呂家榮 博士 (Chia-Jung Lu)

奈米金氣體感測材料之線性溶合能量關係模型與類場效電晶體測試之研究

Linear Solvation Energy Relationship Model and Quasi-Field Effect Transistor for Gas Sensors Coated with Surface Modified Gold Nanoparticles

研究生：駱雅凡 (Ya-Fan Lo)

中華民國一百零三年七月

中文摘要

本研究將奈米金氣體感測材料結合微小化化學感測器(阻抗式化學感測器 chemiresistor，CR，以及質量式感測器—石英微量天平 quartz crystal microbalance，QCM)所組成的氣體感測系統，量測其阻抗及頻率的變化。所使用的氣體感測材料為四種不同的「單層有機分子膜包覆的奈米金簇 (monolayer protected gold nano-cluster，MPC)」，藉由包覆於奈米金表面分子之官能基不同，探討四種具有不同官能基的氣體感測材料對於十六種有機氣體的吸附靈敏度以及反應機構。實驗結果發現，含長碳鏈的奈米金材料對於氣體的吸附較佳，且對於極性氣體之感測靈敏度，有苯環的感測材料優於含酯基的感測材料。接著，我們利用 QCM 裝置感測有機氣體的量測結果，將其所求得的氣體吸附平衡常數 K (partition coefficient) 與待測氣體之溶劑參數進行多元線性迴歸，分別計算出四種材料的線性溶合能量關係模型 (linear solvation energy relationship model，LSER model)，並藉由此模型探討各材料中，氣體吸附平衡常數與各化學作用力之間相關連的程度，實驗結果發現作用力中的極性與氫鍵酸之作用，對於 Au-ESTER 在吸附氣體時的影響較大，凡德瓦力則是和碳數多的 Au-C8 與 Au-10C 較相關；此外，我們將氣體的溶劑參數分別代入四種氣體感測材料的 LSER model 之中，得到的 K/ρ_s 值與實驗結果有相同的趨勢，因此此模型可以用來作初步簡易的吸附選擇性預測；最後，嘗試將微小指叉電極改製成類似場效電晶體的構造，塗佈上兩種氣體感測材料 Au-TBT 和 Au-C8，進行電性量測，結果在電壓增加到某個大小後，電流值會陡升，並觀察當輸入閘極電壓進行氣體感測時靈敏度之變化，結果靈敏度是沒有提升的現象。

關鍵字：奈米金、感測器、線性溶合能量關係模型、電晶體

Abstract

In this study, we measured the resistance and frequency changes of CR (chemiresistor) and QCM (quartz crystal microbalance). We synthesized a series of monolayer protected gold nano-cluster (MPC) as the sensing materials that were modified by various moleculars with functional groups, and investigated the sensitivity and the mechanisms of vapor sensing on CR and QCM by detecting 16 volatile organic compounds (VOCs). We found that MPC with long carbon chains have good absorbability to vapors, and those MPC with benzene ring have the better absorbability to polar vapors than those with ester group. The second part of study using multiple linear regression is to obtain linear solvation energy relationship model (LSER model) of four vapor sensing materials by investigating the relationship among the solvent parameters toward the partition coefficient *K*. The coefficients of LSER models are regarded as the interaction between the vapor sensing materials and the vapors. We discussed the correlations between five solvent parameters and partition coefficient *K* by LSER models. As a result, polarity and acidic hydrogen bonding have significant influence on Au-ESTER. On the other hand, materials such as Au-C8 and Au-10C with long carbon chains are associated with van der Waals' force. In addition, the K/ρ_s value from LSER models and the experimental results showed the similar trend, therefore, the models can be used to predict the selectivity for adsorption of vapors onto materials at. Finally, we measured the conductivity and sensitivity of quasi-FET (field effect transistor) coated with Au-TBT and Au-C8 when applied specific gate voltages on them. The sensitivities showed no improvement but increasing in current when the applied voltage is large enough.

Keywords：nanogold, sensors, linear solvation energy relationship model, transistors

謝誌

首先，感謝呂家榮老師提供自由的研究環境，不吝地給予我耐心的指導與鼓勵，讓我在研究過程和處事待人方面獲益良多。

此外，很榮幸能與洪偉修老師合作，我的夥伴俞鈞提供我辛苦所合成的材料，使我的實驗內容更加多元豐富，那段時間的互相打氣陪伴讓我覺得溫暖又印象深刻。兩年來，實驗室就像一個大家庭，每天和大家開心地度過，感謝日昇學長、峻廷學長、伊瑄、澤諭、瑋懿和學長姐的幫忙，尤其是同屆的泓延和界志，總是散播歡樂且無私地給我意見與協助，很開心我們三人一起畢業了。

謝謝吳俊樺常常給我很多實際的建議與督促，在我不順心時分擔我的低落，在我開心時分享我的喜悅，是我人生中一起玩樂和成長不能少又不可多得的伴，也謝謝吳俊樺的爸爸媽媽平日對我的照顧和關心，還有吳俊樺的朋友以及我的朋友們，總是給我熱情的支持，因為有你們所以不孤單。

最後，謝謝一路上幫助過我的人和我所有親愛的家人們，爸爸、媽媽和妹妹對我的諸多疼愛與包容，尤其媽媽對我的付出以及妹妹的支持，讓我在親情上不虞匱乏，在生活的大小事上也無後顧之憂，點滴在心頭，非常謝謝你們，感謝！

目錄

圖目錄

表目錄

第一章 緒論

1-1 前言

受文藝復興的影響，現代科學誕生，而現代化的動力乃是來自科學的創新與進步，在人類歷史上，已經歷了三次重要的產業革命。第一次是在十八世紀下半葉時，發明了蒸汽機，開始了工業現代化；第二次新興工業產生，並帶動了電氣化；第三次產業革命，電子計算機的發明大幅地改變了人們的生活，以訊息技術為主的現代化蓬勃發展；而奈米科技則引領人類進入第四次的產業革命。

奈米科技的發展可追溯於 20 世紀中，諾貝爾物理獎得主，同時也是一位相當有名的科普作家—理查．費曼（Richard Feynman）[1]先生，提出未來有一天，人類可能隨心所欲地利用小尺寸（奈米）材料，並發展出嶄新的應用，揭開了奈米科技的遠景。1960 年代，日本物理學家久保良武發現金屬超微粒具有量子力學上的特性，也就是能量不連續的物理性質，爾後，奈米科技相關的研究持續增加，於 1990 年正式有了奈米材料學、奈米生物學、奈米電子學以及奈米機械學，美國更在 2000 年宣布了「國家奈米技術計畫（national nanotechnology initiative，NNI）」，奈米技術於民生與產業領域的應用發展就此開展。

隨著物質尺寸的減小，與宏觀系統相比，許多不同於以往且特殊的物理現象一一顯現出來，這其中包括統計力學效應和量子力學效應。由於奈米科技在學科和學科間的交叉特性，在眾多研究領域如物理化學、材料科學和生物醫學工程…等的學科都被視為奈米技術不可缺少的部分，且在藥物運送、感測器等領域深具應用的潛力與發展。

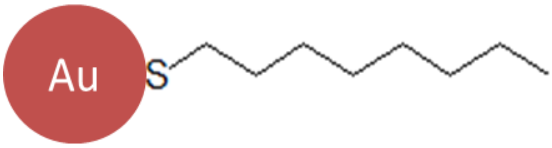
現代人生活中各種活動或多或少都會產生揮發性有機氣體 (volatile organic compounds，VOCs)，由於有機氣體的產生對我們的環境有很大的影響如溫室效應，因此為了

能及時、方便偵測有機氣體，感測器搭配微機電系統 (micro-electro-mechanical system，MEMS) [2]技術為研究之發展趨勢。微機電系統是在 1980 年後開始的研究領域，為利用「半導體製程」製作出來各種微型機電整合系統，應用的範圍包含了控制電路、微感測器與微驅動器等，優點有縮小產品尺寸、提高精密度、整合電子電路，以及大量製造並維持相同品質，降低成本。

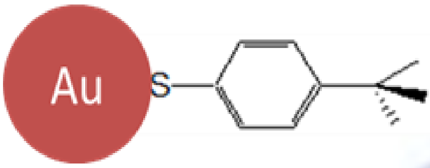
本研究主要以石英微量天平 (quartz crystal microbalance，QCM) 與微小指叉狀電極 (interdigital electrode) 結合微機電系統來感測氣體，探討以奈米金粒子 (AuNPs) 為主的感測材料與有機氣體間的交互作用，並運用統計的方法探討感測機構。

1-2 研究動機與目的

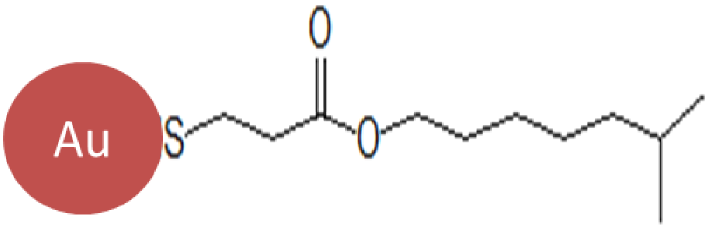
由於奈米金粒子特殊的光學性質、電子性質與不錯的生物相容性，使其成為了廣泛被研究的金屬奈米材料，在各領域都有很好的應用，如電子學、材料學、奈米科技[3]與生化感測…等。本研究合成之表面修飾有機分子的奈米金，稱為「單層分子膜包覆奈米金屬簇」(monolayer protected nano-cluster, MPC)[4]-[8]，作為氣體感測材料，藉由外圍包覆分子所含官能基之不同，如圖 1- 1 所示，來探討四種氣體感測材料塗佈於兩種感測器上，對 16 種有機氣體 (表 3- 1 所示) 進行感測並探討其吸附表現之特性。此外，以 QCM 量測結果來計算氣體吸附平衡常數 (partition coefficient) *K*[9]-[11]，接著利用多元線性迴歸方法對各溶劑參數[12]進行迴歸，迴歸後可得每一種 MPC 感測材料之分子間作用力係數與線性溶合能量關係模型 (linear solvation energy relationship model，LSER model) [12]，進而期望可以利用此模型所顯示的感測材料吸附特性，對氣體吸附性質進行初步簡易的預測。最後，由於場效電晶體可利用不同的電壓來控制電路開關，因此我們將微小指叉電極略作改製，將兩種氣體感測材料塗佈於指叉電極上，觀察當類場效電晶體的裝置中通入閘極電壓時，對薄膜之電性以及氣體感測之靈敏度的影響。



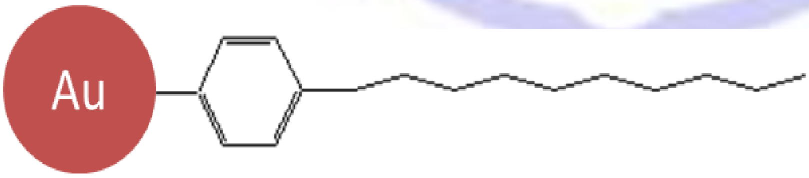
1-octanethiol (C8)



4-*tert*-butylbenzenthiol (TBT)



*iso*octyl 3-mercaptopropionate (ESTER)



4-decylaniline (10C)

圖 1- 1 四種 MPC 材料結構圖

1-3 奈米材料的介紹

1-3-1 奈米材料的起源與定義

理查．費曼於一九五九年一場演說中提到，物理學在原子的尺度下還存有很大的潛力，底部還有很多空間，在未來有可能將大英百科全書的內容全部記錄在像大頭針這麼小的體積裡，鼓勵科學家積極發展在極小尺度下的物質[13]，到了 20 世紀末，科學家認為發展奈米科技可能會有巨大且影響深遠的技術突破。

奈米的英文是 nanometer，nano 在希臘文是侏儒的意思。1 奈米等於 10^{-9} (十億分之一) 公尺，大約是 2 至 3 個金屬原子或是 10 個氫原子排列在一起的長度，若將台灣縮小為十億分之一，大小約和一粒鹽差不多，原子直徑平均約 0.2 奈米，生物細胞約 10^{3} 奈米，在奈米的世界裡，奈米材料所指的是尺寸小於 100 奈米的物質。

奈米材料依維度可分為零維、一維和二維。零維奈米材料是指長、寬、高三維尺度都在奈米尺寸內，形狀為點狀，如奈米粒子、量子點等；一維奈米材料是指長、寬、高中的寬與高為奈米尺度，形狀為長條狀，例如奈米棒、奈米管等；二維奈米材料則是指長、寬、高三維中只有高度為奈米尺度，形狀為平面，例如奈米薄膜等。

1-3-2 奈米材料的特性[14][15]

1. 量子效應（quantum effect）:

在微觀的世界，粒子降到奈米尺寸以下時必須考慮量子效應，此時能階由連續變為不連續。另外量子穿隧效應 (quantum tunneling effect) 在古典力學是沒有的，古典力學中電子無法跳躍位能壁障比本身能量高的牆，但在原子微觀的環境中，電子可以越過比

本身高的位能障礙而有穿隧效應。例如：穿隧式電子顯微鏡利用非常細的金屬探針接近但未接觸導體表面，當施加電壓時，電子會由探針尖端穿越空氣產生電流，此電流稱為穿隧電流。

2. 小尺寸效應；

聲音性質：

在量子效應下因粒徑變小，孔隙也縮小，使得能量傳遞迅速較不受干擾，因此信號與雜訊比會提高，我們的耳朵接收到的響度、音調、音色與速度也會改變。

光學性質：

當尺寸變小後，光吸收與微波吸收增加，並產生吸收峰共振平移，產生新的光學特性。像是對紅外線的吸收以及發射作用，或是對紫外線有遮蔽作用。光的不透明度因不同粒徑材料而有所不同，遮蔽效果也隨光的波長而異。

電學特性：

由於奈米粒子表面原子的特殊結構，使得表面電子的自旋結構及電子能階改變，產生新的電學特性。如導電金屬在奈米化後變為絕緣體。

磁學特性：

由於小尺寸效應的緣故，當晶體小到每個晶體粒子中只有一個磁區時，則一個晶粒內所有原子的磁矩會受到熱擾動的影響，使磁矩無法指向同一個方向，排列會從有序變為無序的順磁性排列。例如當磁鐵礦變成奈米磁鐵礦[16]後，它的磁性由原本的亞鐵磁性轉變成超順磁性，或是物質原本在高溫時才會有消磁的現象，但奈米化後在低溫的環境下即可成磁絕緣體。

熱學性質：

由於小尺寸效應使晶體周期排列特性被破壞，材料的物理和化學性質會發生變化。例如金的熔點約攝氏 1000 度，奈米金的熔點卻是攝氏 300 度，此外在低溫時的導熱性也會提高。

3. 表面效應：

化學性質：

材料奈米化後，因粒徑變小所以固體表面的原子數和總原子數的比值會隨之大幅增加，如表 1- 1 所示，所引起的性質變化稱為表面效應。表面原子數比例的增加會導致原子配位數不足且表面能量提高，此時表面原子處於不穩定狀態，易和外界環境反應，使奈米物質具有極佳的吸附性，並加強化學反應的能力以及催化活性。金屬奈米粒子在空氣中易燃燒，無機奈米粒子容易吸附氣體進行反應。如奈米銅粒徑從 100 奈米縮小至 1 奈米時，比表面積由 6.6 m^2/g 變成 660 m^2/g，表面能則從 590 J/mol 變成 59,000 J/mol；又如二氧化鈦奈米光觸媒，粒徑越小，則光催化的活性越強[18]。

力學特性：

由於高比例的原子配位不足與凡德瓦力的增加，使奈米粒子具有高表面位能，其為燒結 (sintering) 過程中促使原子移動的驅動力。例如奈米粒子比一般粒子易在低溫中燒結，此極強的力學特性可使奈米材料更為強韌。

表 1- 1 奈米晶粒的尺寸大小與表面原子數目[17]

Particle size(nm)	Number of atoms	Atoms on the surface (%)
10	30000	20
5	4000	40
2	250	80
1	30	99

1-3-3 自組分子薄膜 (self assembled monolayer，SAM）

製作單層分子膜於材料表面上有兩種方法，分別為 Langmuir-Blodgett 薄膜 (L-B film) 與自組分子薄膜 (self assembled monolayer，SAM)。Langmuir-Blodgett 薄膜為物理性吸附，通常是靠凡德瓦力形成分子薄膜；自組分子薄膜則是經由物理或化學性吸附的方

式使單層分子修飾在材料表面上，如圖 1- 2 所示，自組分子薄膜的組成可分為三個部分[19]，第一個部分為與基材作化學吸附之接觸分子 (head group)，例如硫醇分子和金的鍵結，其鍵結的強度約為 165~190 kJ/mol；第二部分為烷基碳鏈 (alkyl or derivatized alkyl group)，為連接接觸分子與外圍官能基分子的部分，烷基碳鏈間的作用力為凡德瓦力，其強度小於 42 kJ/mol；第三部分為官能基分子 (terminal functional group or interface group)，利用化學鍵結將其接於烷基碳鏈的末端，可依照需求來選擇不同官能基的分子作為修飾，此為三個部分中最有變化與特異性的。

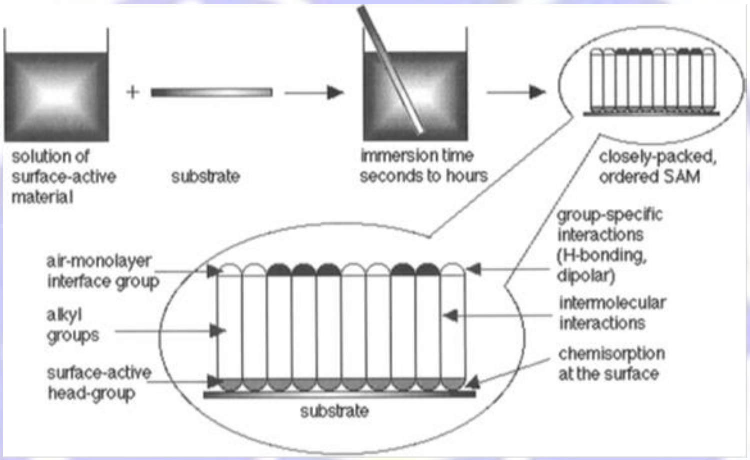


圖 1- 2 自組分子薄膜示意圖

Langmuir[20]於 1920 年利用有機兩性分子在水和空氣的界面上製備出有機單層分子膜，接著 Blodgett 研究將脂肪酸分子膜從水相移到固體基材上，1946 年 Zisman[21] 研究發現長鏈胺類可以吸附在金屬鉑上，並自組裝形成單層分子薄膜；1980 年 Sagiv[22] 將長鏈矽烷分子吸附在含羥基 (-OH group) 的 SiO_2/Si 的表面上；不久，1983 年 Nuzzo 與 Allara[23]發現含硫醇基 (-SH group) 的分子可與金產生 S-Au 鍵；1996 年 Abraham[19] 研究將脂肪酸分子自組裝於 AgO 和 Al_2O_3 上，如圖 1- 3 所示，爾後也陸續發現有其他有機化合物可吸附在金、銅或者是鉑金上。

L-B film 的製備是將脂肪酸溶於水中，由於脂肪酸分子之長碳鏈為疏水端所以在液

面上方，羧酸基為親水端所以在液面下方，推動液面上方之疏水端，使分子聚集形成緻密的分子層，再將親水端吸附於材料表面，製作出排列緊密的分子膜。

自組分子薄膜的方法是將材料表面浸泡在欲修飾的分子溶液中，由於分子間的作用力而可使材料表面形成單層分子膜，其過程在熱力學上屬自發性反應，所以稱為「自組」分子薄膜。此方法可利用分子種類之不同 (如分子結構或官能基)，將材料表面改質，過程簡單，其相關應用在各領域備受重視，較常見的是硫醇類的分子修飾於金 (111) 的表面，原因是 S-Au 鍵結強，且與矽烷分子薄膜相比，不會有因多餘的水分而使矽烷分子在溶液中產生交聯反應、生成高分子聚合物的情形。

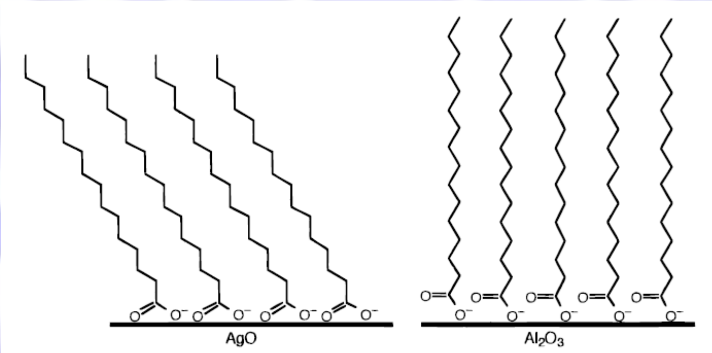


圖 1- 3 脂肪酸單層分子膜於氧化物表面示意圖

1-3-4 奈米金之兩相合成法

奈米粒子的製備方法可分為化學法和物理法。物理法，又稱由上往下法 (top-down)，是利用各種技術將塊狀固體金屬分散為奈米粒子，包括真空沉積法、電分散法等，物理法優點是容易控制奈米金粒子的形狀，並能獲得圖案化的奈米金粒子陣列，因此也需要特殊的設備和技術，且製備過程較複雜。

化學法，又稱由下往上法 (bottom-up)，是以金的化合物為原料，利用還原反應生成金奈米粒子。化學合成法包括氧化還原法、電化學法、晶種法、模板法、微乳液法、

微波合成法和光化學法等。

由 Whitesides 發展的軟微影技術 (soft lithography) 或稱微觸轉印 (microcontact printing，μ-CP)[24]，結合物理和化學方法，用一種軟性高分子聚二甲基矽氧烷 (Poly(dimethylsiloxane)，PDMS) 做成的模具，在模具上沾附具有可自組分子薄膜之十六烷基硫醇分子 (hexadecanethiol，HDT) 後，在鍍金的基板上微微輕壓，由於硫醇與金易產生鍵結，因此硫醇分子可由下往上長在金表面形成自組分子薄膜，此法如同印章一般把模具上面之分子像油墨一樣轉印在金的表面上，如圖 1- 4 步驟一所示，再對基板由上往下蝕刻得到所要的奈米圖案，如圖 1- 4 之步驟二所示。

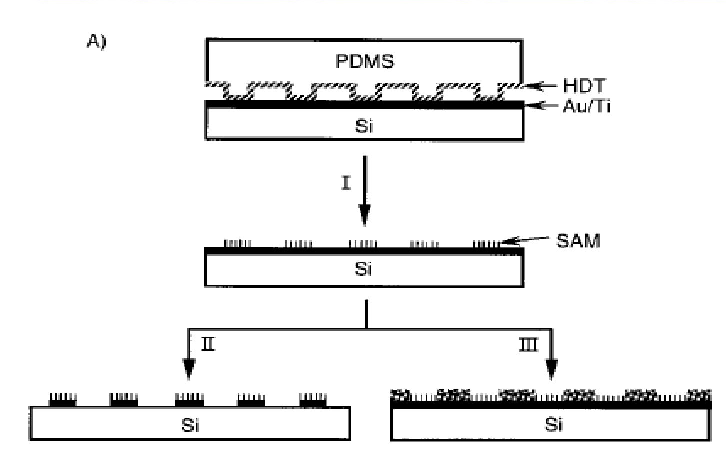


圖 1- 4 微觸轉印技術示意圖

化學法中較廣泛應用的有 Turkevich-Frens 法[25][26]，Brust-Schiffrin 法[4][27]與聚合物保護法[28][29]。在此介紹 Brust-Schiffrin 法：

$$AuCl_4^-{}_{(aq)} + N(C_8H_{17})_4Br_{(Toluene)} \rightarrow N(C_8H_{17})_4{}^+AuCl_4^-{}_{(Toluene)} \quad (式\ 1\text{-}1)$$

$$mAuCl_4^-{}_{(Toluene)} + nC_{12}H_{25}SH_{(Toluene)} + 3me^- \rightarrow$$

$$4mCl^-{}_{(aq)} + (Au_m)(C_{12}H_{25}SH)_{n(Toluene)} \quad (式\ 1\text{-}2)$$

此法屬於兩相合成法，反應化學式如式 1-1 與式 1-2。在液體和液體體系中，以四正辛基溴化銨 $N(C_8H_{17})_4Br$ (tetraoctylammonium bromide，TOAB) 為相轉移劑，以烷基硫醇為穩定劑，硼氰化鈉 $NaBH_4$ 為還原劑。相轉移劑可將三價金的化合物轉移到有機相中，$AuCl_4^-$ 會與帶正電的四級銨鹽 TOA^+ 相吸，以微胞形式將 $AuCl_4^-$ 從水相帶入有機相裡，此時介面活性劑靠著微弱的靜電吸引力吸附在顆粒表面，並不穩定，而溴離子直接吸附於奈米金顆粒表面，帶正電的四級銨離子圍繞在顆粒周圍維持電中性，接著以中性的硫醇分子取代 TOA^+，因為硫醇分子會以配位方式鍵結在奈米金表面，形成穩定性極高的表面修飾。由於奈米金表面受到有機分子膜之保護，使得奈米粒子間具有作用力但不會聚集，且能重複溶解於有機溶劑中，得以製備出粒徑小於 10 奈米的奈米金粒子。

1-3-5 奈米的量測工具

觀察奈米的方法主要是使用高解析的穿透式或者是掃描式電子顯微鏡，一般顯微鏡是以光的穿透與反射來觀察影像，電子顯微鏡則是以電子的穿透與反射來觀察影像。奈米級電子顯微鏡有以下幾種：

穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope，TEM)：

是以電子穿透樣品的方式直接觀察影像，可觀察到奈米材料的晶體結構以及缺陷。

掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope，SEM)：

是以電子反射的方式來觀察奈米尺寸的影像，試片製作較 TEM 容易，所以使用率較高，可以看到材料的表面形貌，粒徑大小分布與分散狀態等。

掃描式探針顯微鏡 (scanning probe microscope，SPM)：

稱為第三代顯微鏡，可利用探針探觸材料表面一顆顆的原子，又可分為三種。第一種為掃描式穿隧顯微鏡 (scanning tunneling microscope，STM)，依據量子理論，利用穿隧電流對距離變化的敏感，在極細的金屬探針 (通常為鎢針) 接近導電材料時，因材料表面高低不平，所以針尖與樣品間的距離產生變化，穿隧電流也跟著改變，如此藉由量

測穿遂電流改變之大小得以測得材料表面的形貌；第二種為原子力顯微鏡 (atomic force microscope，AFM)，利用懸吊臂間接感受並放大原子間的作用力，檢測方式分為敲觸式、接觸式與非接觸式三種；第三種為掃描式近場光學顯微鏡 (near-field optical microscope，SNOM)，利用近場光學可以克服繞射造成影像不清楚之限制，用來分析近場的光，解析度可提高到數十奈米，主要用於半導體的元件分析。

1-4 化學感測器之介紹

根據國際化學及應用化學聯盟 (International Union of Pure and Applies Chemistry，IUPAC) 之定義：化學感測器 (chemical sensor) 是一種微小化的訊號轉換器，能將物理量、化學量及生物量(如濃度)等輸入量，轉換成便於量測之電子訊號 (電壓、電流、頻率…等)，可以依照所量測出的訊號，來感測物種，進行定性或定量的分析。

化學感測器通常體積小，對某些特定有機物或生醫物質具有高靈敏度和選擇性，主要由化學感應材料辨識元件 (recognition elements) 以及化學/電能轉換元 (transducers) 所組成，依化學感測元件之不同，感測的對象也有所不同，可分為：

1. 電化學感測器 (electrochemical sensors)：利用電化學進行氧化還原所引起的感應元件阻抗之改變。
2. 光化學感測器 (optical sensors)：利用待測物吸收特定波長之光或是發出螢光。
3. 生物化學感測器 (bio-sensors)：利用生化物質，如抗體，或其他化學感應材料，感測生醫物質，如葡萄糖。
4. 表面聲波 (surface acoustic wave，SAW) 感測器：利用聲波 (100－300 MHz) 通過含待測物之壓電薄膜表面，產生頻率或波速的改變。
5. 壓電晶體化學感測器 (piezoelectric crystal chemical sensors)：利用壓電晶體之表面吸附待測物量之改變，造成共振頻率的改變。
6.微晶片 (micro-chips)、微化學感測器 (micro-sensors)：將感測器全部放入一微小晶片。

1-4-1 石英微量天平 (quartz crystal microbalance，QCM)

1880 年 Curie 兄弟發現，如果對於石英、酒石酸鉀鈉 (Rochelle salt) 等結晶物質施加一機械作用力時，會使材料的晶格重新排列而產生一極化電場，即為壓電效應[30]，

(piezoelectric effect)。之後，Curies 發現若在鍍有電極之壓電材料兩端施加一電場，會使得晶體產生一機械應變 (mechanical strain)，此即為反壓電效應 (converse piezoelectric effect)。根據此兩種可逆效應的原理，當一交流電場被施加於電極兩端就會使晶體產生一固定頻率之振盪。

QCM 為一種敏感度高的傳感器，通常是以 AT-cut (沿 Z 軸順時針方向與 X 軸相差 35^{o} 15'的方向作切割) 的石英晶體作接受器和能量轉換器，振盪的頻率範圍為 0.5—250 MHz，具有在一般環境中受溫度之干擾最小的優點，適合用於微量物質之感測上，其測量精度可以達到奈克級 (10^{-9}g)，根據需要，可在電極表面塗佈具有不同化學特性的薄膜，用來進行感測氣體與液體，廣泛應用於化學、物理和生醫…等的領域中。

1959 年 Sauerbrey 推倒出了石英晶體電極表面的質量與振盪頻率變化之間的關係式 [31]：

$$\Delta f\,(Hz) = -\left(f^2 / N\rho\right) \times \left(\Delta M / A\right) \qquad \text{(式 1-3)}$$

當為 AT-cut 時：

$$\Delta f\,(Hz) = -2.36 \times 10^{-6} \times f^2 \times \left(\Delta M / A\right) \qquad \text{(式 1-4)}$$

N：石英晶體的頻率常数，與石英晶體的切型有關

AT-cut：N＝1.67×10^{5} (Hz·cm)； BT-cut：N＝2.50×10^{5} (Hz·cm)

ρ：石英的密度 (2.65 g/cm^3)

A：石英電極之表面積 (cm^2)

f：原始頻率 (MHz)

Δf：石英振盪頻率的變化 (Hz)

ΔM：石英晶片上的質量變化 (g)

振盪模式及頻率切割方向不同而相異，通常石英晶體的厚度可決定其機械振盪頻率，越厚振盪頻率越低。

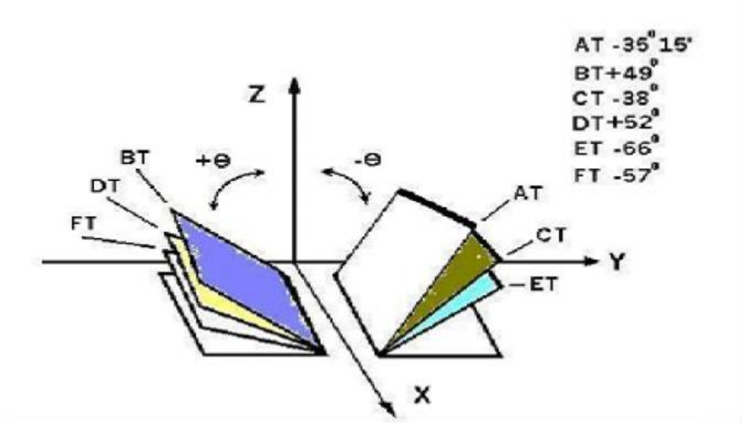


圖 1- 5 石英晶體之各種切割方向及角度

1-4-2 阻抗式化學感測器 (chemiresistor，CR)

1962 年 Neugebauer 和 Webb[32]提出 MPC 作為導電材料時，電子傳遞主要來自兩項貢獻，第一項是來自電子在奈米金核間的穿隧效應，第二項則是活化能，其為兩個奈米金核分別從中性變為一正一負的帶電粒子所需的能量，因此導電度可以式 1-5 表示。我們 Evans[33]等人在 2000 年發表的論文內容提到兩核間距離 δ 愈大，則導電度 σ 愈小，也就是當核間距離增加時，MPC 的導電度下降，使得阻抗值上升。

$$\sigma \propto e^{-2\delta\beta} e^{-E_c/RT} \qquad \text{(式 1-5)}$$

$$E_c = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

σ ：導電度

δ ：兩核之間距

β ：電子偶合常數

T：絕對溫度 (K)

R：氣體常數 (8.314 J/mole・K)

E_c：兩核質點電荷所產生的活化能

E：兩質點電荷數

ε_0：空間中的介電常數

r：奈米粒子核之半徑

1998 年 Wohltjen 與 Snow[34]以 1-octanethiol 作為包覆奈米金粒子的分子，並以單層分子膜包覆的奈米金作為氣體感測材料，將材料塗佈於微小指叉電極上組成一阻抗式感測系統來感測有機氣體以及奈米金薄膜之導電性，研究指出當有機氣體吸附於 MPC 薄膜時，其電阻會有明顯的變化；2000 年 Murray[35]使用硫醇分子包覆之奈米金形成之薄膜並研究固態薄膜的導電性，指出薄膜的導電性乃是來自電子自我交換反應 (electron self-exchange reaction)，而速率常數 k_{ex} 則受兩個因素影響，方程式如式 1-6，一為電荷通過長碳鏈在奈米金核間的穿隧效應，二為奈米金核的價數，薄膜導電示意圖如圖 1- 6；同年 Evans 等人[33]利用尾端官能基不同的芳香基有機硫醇研究官能基在粒子間作用力中所扮演的角色，並探討不同薄膜對氣體吸附的性質；2001 年 Zhong[35]，如圖 1- 7 所示，利用分子兩端為硫的 dithiol，或是硫醇尾端是可形成氫鍵的羧酸基，形成網狀奈米

$$MPC^{0}+MPC^{1+}\xrightarrow{k_{ex}}MPC^{1+}+MPC^{0} \qquad \text{(式 1-6)}$$

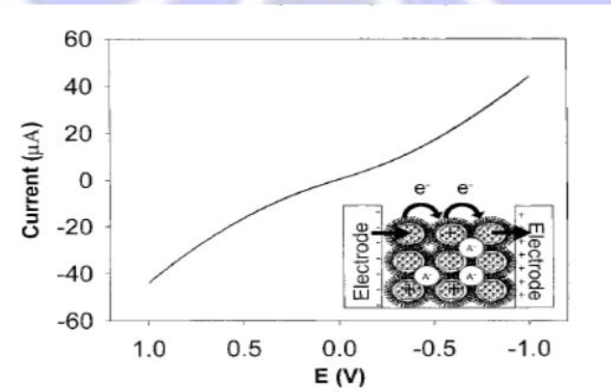


圖 1- 6 MPC 之薄膜導電性變化與電子傳遞示意圖

金薄膜作靈敏度與專一性的調整研究，提出了核尺寸效應 (core size effects) 可能對於

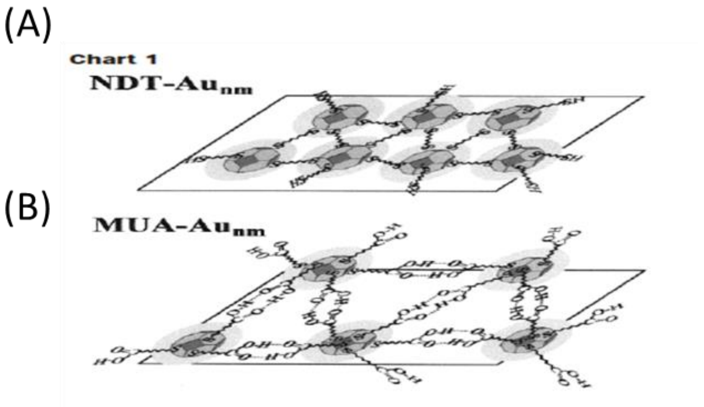


圖 1- 7 奈米粒子外圍包覆分子示意圖 (A)硫醇分子 (B) 與羧酸分子

QCM 感測氣體的影響性；2002 年 Murray[37]合成出以金屬銅離子配位形成的奈米金網狀薄膜，圖 1- 8 (A) 所示為奈米金上碳鏈長度不同的硫醇分子 (non-linker) 以及含羧酸之硫醇分子 (linker) 與銅離子配位示意圖，圖 1- 8 (B) 為 MPC 薄膜導電示意圖，發現 non-linker 在薄膜不同程度的膨潤或乾燥下有很好的重疊或折疊性，由於電子於金核間的穿隧效應，其導電性受 non-linker 鏈長的影響，且薄膜膨潤造成電子躍遷速率下降。

(A) (B)

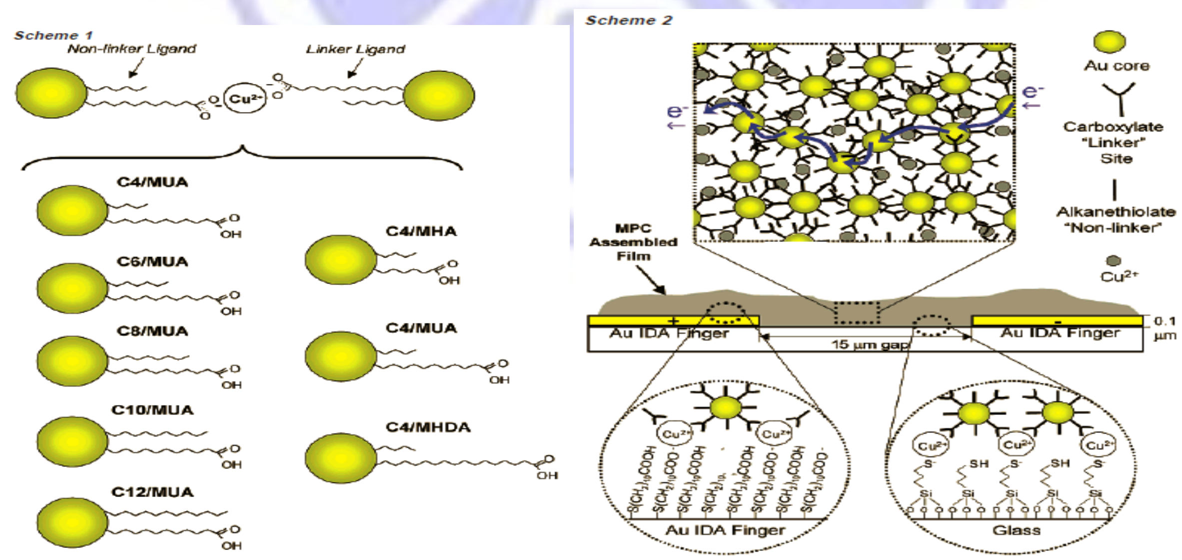


圖 1- 8 奈米金行為示意圖 (A) 奈米金碳鏈長度不同的分子與銅離子之配位 (B) MPC 薄膜之導電

不久，在2003年Vossmeyer[38]則利用聚合物分散於奈米金粒子間做氣體吸附感測實驗，如圖 1- 9 所示；Zhong 於 2005 與 2006 年[39][40]，在研究中發表了阻抗式化學感測陣列器，將多種感測材料塗佈陣列式晶片上，感測多種氣體，將氣體的反應訊號利用統計學方法作圖樣辨識來將氣體依相似性分群，也就是將有利於氣體分類的特徵分割出來 (feature extraction)，然後利用這些特徵來描述其他氣體進行判別，將來可應用於未知氣體辨識。

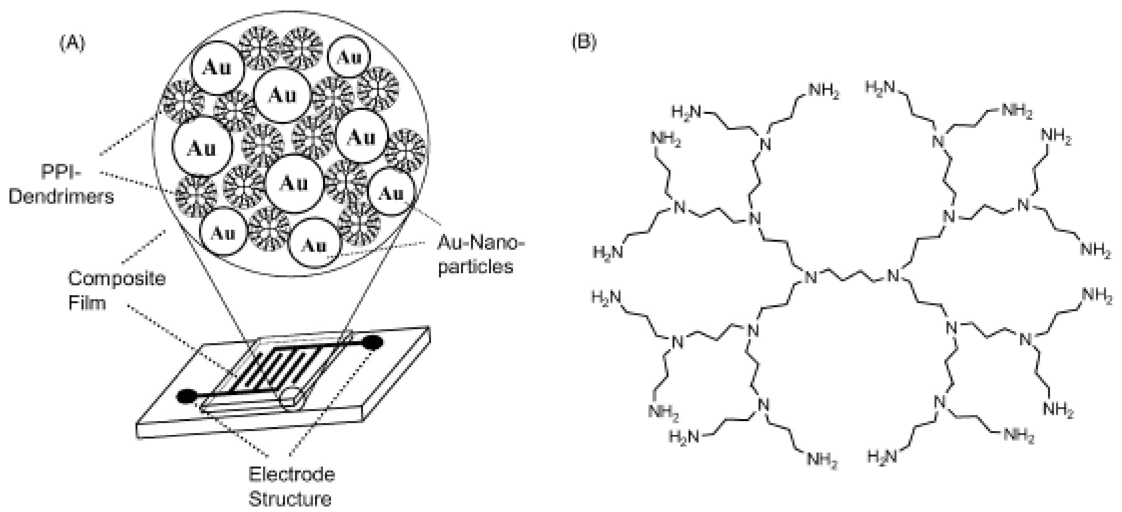


圖 1- 9 感測材料結構示意圖 (A) 奈米金粒子/樹枝狀聚合物之薄膜 (B) 樹枝狀聚合物 poly(propyleneimine)之結構

1-5 電晶體 （transistor）

1-5-1 電晶體的由來

第二次世界大戰末期，貝爾實驗室開始一項以研發出一種體積更小、功能更強、速度更快的裝置來取代真空管為目標的計畫，在 1947 年，終於由 Walter H. Brattain，John Bardeen 和 William Shockley 發明問世。電晶體為一種固體半導體器件，因為輸出信號的功率可以大於輸入信號的功率，所以可以作為電子放大器，亦可藉由輸入的電壓控制流出的電流，做為電流的開關外，另外也有穩壓、訊號調變等功能。由於是利用電訊號來控制，開關速度可以比機械開關快很多，超大型積體電路 (very-large-scale integration，VLSI) 中至少有一萬個電晶體。電晶體依原理分為兩大類：雙極性電晶體 (bipolar junction transistor，BJT) 和場效應電晶體 (field effect transistor，FET)[41]。

1-5-2 雙極性電晶體

此種電晶體同時利用電子 (electrons) 和電洞 (holes) 兩種載子 (carriers) 導電故稱為雙極性電晶體，構造有三個極，分別由 n 型跟 p 型組成射極 (emitter)、基極 (base) 和集極 (collector)。由二個不同接面的二極體組成，結構可分為二層 n 型半導體中間夾一層 p 型半導體的 npn 電晶體，以及二層 p 型半導體中間夾一層 n 型半導體的 pnp 電晶體，pnp 半導體示意圖如圖 1- 10 所示，因此會有二個 pn 接面，分別是由基極-射極接面及基極-集極接面形成，基極即為中間隔著一層的半導體。利用半導體中的多數載子及少數載子而導通，並可以藉由兩個很接近的 pn 接面，分別施以順向偏壓 (forward bias) 與逆向偏壓 (reverse bias)，因此可以藉由電訊號控制其中一個接面的注入載體，另一個接面

收集載體，載子流向如下圖所示。

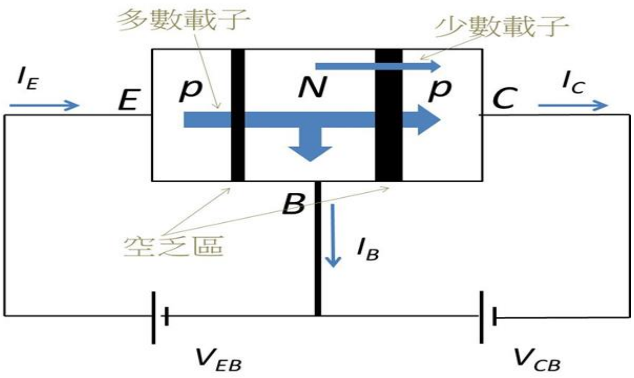


圖 1- 10 PNP 電晶體的電流示意圖

1-5-3 場效電晶體

場效電晶體可以分為兩種：分別是控制閘為接面型的接面場效電晶體 (junction FET，JFET) 及絕緣型的金屬氧化物半導體場效電晶體 (metal-oxide-semiconductor field effect transistor，MOSFET)，顧名思義是以金屬 (閘極)、氧化物 (絕緣層) 及半導體所組成，而場效電晶體的三個極分別是源極 (source)、閘極 (gate) 和汲極 (drain)。

場效電晶體是一種單載子元件，其傳導是靠電子或者是電洞，依通道類型而定，分為 n 型通道 (n-channel)、p 型通道 (p-channel) 與互補式 (complementary)。MOSFET 是目前使用最多的電晶體種類，這種電晶體開關幫助我們處理、運算及記憶大量的數據。MOSFET 的原理是利用閘極的偏壓在 MOS 電容的半導體和氧化層介面處吸引導電載體形成通道，若閘極偏壓改變則通道之載體也會改變。

以 n-type[42]金氧半場效電晶體 (NMOS) 為例，如圖 1- 11 所示，金氧半場效電晶體左右兩側分別為源極與汲極，中央是 MOS 電容。源極與汲極的半導體特性須相同，皆為 n-type 時為 NMOS，皆為 p-type 時為 PMOS，NMOS 的源極與汲極之間被一個極性相反的 p 型底材隔開，稱為基極，PMOS 基極則是 n 型底材。當一個正電壓施加在閘

極上，帶負電的電子就會被吸引至半導體層接近氧化層 SiO_2 的表面，形成通道，讓 n-type 半導體的多數載子，也就是電子可以從源極流向汲極。若沒有施加此電壓，或是施加負電壓於閘極，那麼通道就無法形成，在源極與汲極之間載子也無法大量流動，所以可以藉由調整閘極的電壓來控制通道，即電晶體的開關是決定於閘極電壓，圖 1- 12[43]為 p-type 之電壓-電流特性曲線。

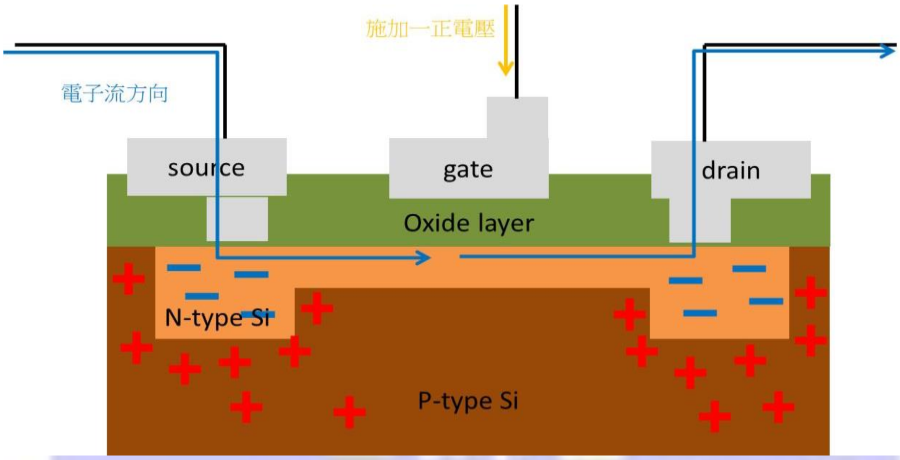


圖 1- 11 n-type MOSFET 的電流示意圖

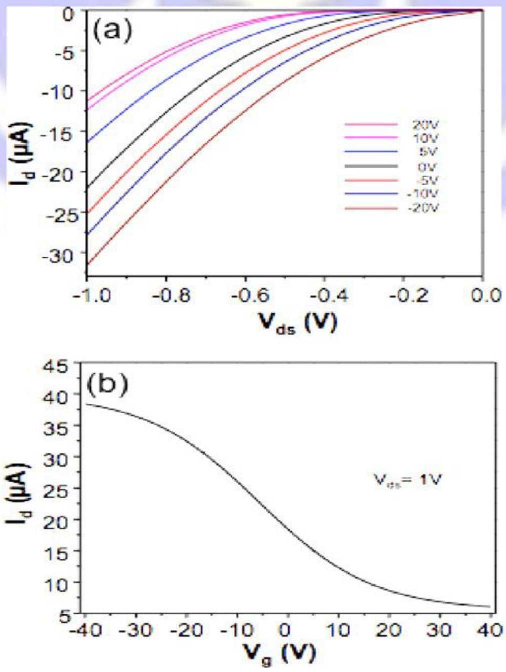


圖 1- 12 p-type 之石墨烯薄膜的電壓－電流特性曲線圖

1-6 迴歸分析 (regression analysis)[44][45]

迴歸分析是科學研究法常見的技巧，其目的是用來檢測應變數 (dependent variable) 與自變數 (independent variable) 之間的關係，也就是從取得的樣本 (數據) 迴歸出方程式後，再透過迴歸的方程式得知每個自變數對於應變數的貢獻或是相關程度，以進行統計上的解釋，且由於線性迴歸方程式為線性關係的緣故，因此可以藉由迴歸的方程式估算自變數的變動將會帶給應變數多少的改變，預測未來的變動或趨勢。迴歸分析可以分為簡單線性迴歸 (simple linear regression) 和多元線性迴歸 (multiple linear regression)，又稱複線性迴歸。

簡單線性迴歸是當兩個變項具有線性關係時，可將此兩變項以一個直線型迴歸函表示，用來探討 1 個應變數 Y 和 1 個自變數 X 的關係，表示如式 1-6：

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \varepsilon \qquad \text{(式 1-6)}$$

β_0 為截距；β_1 為迴歸係數；ε 為誤差

若應變數 Y 同時受兩個以上自變數 X_1，X_2，…的影響，則可用多元線性迴歸分析來探討 1 個應變數和多個自變數的關係，表示如式 1-7：

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \ldots + \beta_n X_n + \varepsilon \qquad \text{(式 1-7)}$$

β_0 為截距；β_1、β_2…β_n 為迴歸係數；ε 為誤差

迴歸分析的基本統計假設有以下幾項：

1. 固定自變項假設 (fixed variable)：

   某一自變數 X 的特定數值應可被重複獲得，然後得到之此一特定的 X_n 代入方程式得到預測值。

2. 線性關係 (linear relationship)：

應變數和自變數間線性關係是成立的，若非線性關係時，可以透過轉換 (transform) 成線性關係，再進行迴歸分析。

3. 常態性 (normality)：

應變數 Y 為常態分配 (normal distribution)，也就是 Y 來自於呈現常態分配的母群體。因此特定 X_n 所預測得到的 Y_n 與實際 Y_n 之間的差距，即迴歸方程式所分離的誤差項 ε，也應呈常態分配，ε 之平均數為 0。

4. 誤差項之獨立性假設 (independence)：

不同的自變數 X 所產生的誤差，彼此間應相互獨立、無自我相關 (nonautocorrelation)，否則會降低迴歸參數的檢定力，可以藉由殘差 (residuals) 的圖形分析來檢查。

5. 誤差之等分散性假設 (homoscedasticity)：

特定 X 的誤差項，除了應呈的常態性分配之外，其變異數 σ^2 也應相等，否則會導致自變數無法有效的估計應變數，當變異數的不相等時，可以透過轉換成相等的變異數後，再進行迴歸分析。

最小平方法 (least squares method) ：

線性迴歸之建立為蒐集樣本資料 (x_i,y_i) 後，利用最小平方法找出式中最適配的斜率及截距。最小平方法的原理為應變數觀測值 y_i 與預測值 $\hat{y}_i$ 之差的平方和必須維持在最小值，如式 1-8 所示：

$$\min SSE = \sum_{i=1}^{n} (y_i - \hat{y}_i)^2 \qquad \text{(式 1-8)}$$

y_i = 應變數第 i 個觀測值的實際觀測值

$\hat{y}_i$ = 應變數第 i 個觀測值的估計值

R 稱為多元相關係數 (multiple correlation coefficient)，R^2 (coefficient of determination)為決定係數。R^2 是用來判斷迴歸模式是否有效與解釋能力的大小，可以說明當把預測變數放入模式後應變數 Y 變異量降低的比例，評估多元迴歸方程式的適合度，如式 1-9 所

示：

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} = \frac{SSR}{SST} \qquad (\text{式 } 1\text{-}9)$$

SSR 為 y 軸數值迴歸項平方和 (sum of squares due to regression，SSR)

SSE 為 y 軸數值誤差誤差項平方和 (sum of squares due to error，SSE)

SST 為 y 軸數值之總平方和或總變異 (sum of squares total，SST)

三者之間的關係式如式 1-10：

$$SST = SSR + SSE$$

$$\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^{n}(\hat{y}_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^{n}(y_i - \hat{y}_i)^2 \qquad (\text{式 } 1\text{-}10)$$

$\bar{y}_i$ =應變數所有樣本的平均值

決定係數 R^2 即迴歸造成的平方和 (SSR) 佔總平方和 (SST) 的比例，R^2 值為 0 到 1 之間，當 R^2= 0 時，迴歸出的直線為一條水平線，斜率值為 0，表示 X 與 Y 之間無線性關係；當 R^2 越趨近 1，表示 X 軸與 Y 軸變項間的線性關係越強。

利用 R^2 評估多元線性迴歸方程式的合適度時，R^2 會受到樣本數量較少或自變數較多的影響，使自由度 (degree of freedom，*df*) 降低，導致有高估的情形發生，若在多元線性迴歸模式中加入一些與模式無關的自變數，則 R^2 亦會增加，所以無法客觀的表現多元線性迴歸模式的解釋能力，因此大多數人使用調整後的決定係數 (adjusted R^2)，將誤差變異量和應變數(Y)的總變異量都除以自由度，如式 1-11 所示。

$$\text{Adjusted } R^2 = 1 - \frac{SSE / df_E}{SST / df_T} \qquad (\text{式 } 1\text{-}11)$$

df_E：誤差項的自由度

df_T：總變異量的自由度

統計檢定在研究中被應用的非常普遍，其中 p-value 經常被拿來做為研究是否有價

值的參考依據，p-value 是和顯著水準 (significance level) 來相比，用來衡量虛無假說 (null hypothesis) 的顯著性，普遍以顯著水準= 0.05 作為參考值，p-value 小於 0.05 表顯著，大於 0.05 表不顯著；當 p-value 太小，表示此前提下看到這種結果的可能性不高，因此有重新考慮前提的必要，也就是「推翻虛無假說」，提出「此前提不是真確的，所以研究結果在統計上是顯著的」，但若是前提是真確的，那麼就是錯誤判斷，根據研究的 p-value 來推翻前提，犯錯的機會其實就是 p-value，因此當選擇顯著水準= 0.05 時，表示大家接受 5%犯錯的可能性，若是願意接受較高的犯錯可能，顯著水準可以提高至 0.1；若要降低犯錯的可能，則可以採取比較嚴格的標準如 0.01。

線性回歸的結果在很多領域都有重要的運用，例如流行病理學，探討吸煙對死亡率的影響；金融學，描繪資本資產定價模型，投資回報和風險性評估；經濟學，預測消費支出、勞動力需求、GDP、股票或石油價格之走勢…等。

本實驗中所研究的線性溶合能量關係模型 (linear solvation energy relationship model，LSER model)，如式 1-12 所示，乃是利用多元線性迴歸的方法得到各個感測材料的迴歸式，探討氣體吸附平衡常數 (partition coefficient) K 與溶劑參數之間的關係。

$$Log\, K/\rho_s = c' + rR_2 + s\pi_2^H + a\Sigma\alpha_2^H + b\Sigma\beta_2^H + l\log L^{16} \qquad (\text{式 } 1\text{-}12)$$

在此介紹參數表中五項參數所代表的意義，參數 R_2 為有機溶劑的可極化程度；π_2^H 為有機溶劑穩定周圍偶極矩的能力；$\Sigma\alpha_2^H$ 和 $\Sigma\beta_2^H$ 分別為有機溶劑之氫鍵酸與氫鍵鹼的量測；$\log L^{16}$ 為該有機溶劑在 hexadecane 的氣液相分配係數，代表該分子的非極性作用力或說是凡德瓦力。

氣體吸附平衡常數 K 可由式 1-13 和式 1-14 計算求得，其中Δf_v 為感測器的薄膜吸附有機氣體時的頻率值變化；Δf_s 為感測材料塗佈於感測器前後的頻率值變化；C_v 為通入之有機氣體濃度；ρ_s 則為感測材料密度。感測材料密度ρ_s 值在本研究中無法確切得知，為一個常數，另外係數 c 為一迴歸常數 (regression constant)，主要是由殘差的成分所組成，不具化學意義，由於迴歸後ρ_s 會自動併入一常數項 c' (即 $c - log\rho_s$) 中，所以對於其

他參數迴歸分析的結果而言不影響。

$$\Delta f_v = \Delta f_s \times C_v \times K/\rho_s \quad \text{(式 1-13)}$$

$$K/\rho_s = \Delta f_v/(\Delta f_s \times C_v) \quad \text{(式 1-14)}$$

Δf_{v}：感測器吸附氣體重量時頻率值的變化

Δf_{s} ：當感測材料塗佈於感測器時，頻率值的變化

ρ_s ：感測材料的密度

C_v：氣體濃度

r、s、a、b 與 l 是對以上溶劑參數以及 K/ρ_s 迴歸後所得到的迴歸係數，c'為常數。

第二章 實驗器材與方法

2-1 實驗藥品和實驗儀器設備

2-1-1 實驗藥品

1.	去離子水 (Deionized Water，18.3 MΩ)	MilliPore Bedford 純水設備
2.	Dichloromethane (DCM)	Alfa Aesar，友和貿易代理
3.	chlorobenzene	Acros，友和貿易代理
4.	anisole	Alfa Aesar，友和貿易代理
5.	1,4-dioxane	Alps. Chem. CO.，友和貿易代理
6.	1,2-dichloroethane (1,2-DCE)	Alfa Aesar，友和貿易代理
7.	*n*-octane	Fluka，友和貿易代理
8.	*m*-xylene	Fluka，友和貿易代理
9.	*n*-butanol	J. T. Baker，友和貿易代理
10.	toluene	J. T. Baker，友和貿易代理
11.	ethyl acetate	J. T. Baker，友和貿易代理
12.	butyl acetate	J. T. Baker，友和貿易代理
13.	cyclohexane	J. T. Baker，友和貿易代理
14.	cyclohexanone	J. T. Baker，友和貿易代理
15.	2-butanone	Tedia，景明化工代理
16.	chloroform	Showa，景明化工代理
17.	benzene	J. T. Baker，友和貿易代理

18. *iso*-butanol J. T. Baker，友和貿易代理

19. gold(III) chloride trihydrate Alfa Aesar，友和貿易代理

20. tetraoctylammonium bromide (TOAB) Acros，友和貿易代理

21. sodium borohydride Arcos，友和貿易代理

22. 1-octanethiol (C8) TCI，景明化工代理

23. 4-*tert*-butylbenzenethiol (TBT) Sigma-Aldrich，友和貿易代理

24. *iso*octyl 3-mercaptopropionate (ESTER) Sigma-Aldrich，友和貿易代理

25. 4-decylaniline (10C) Alfa Aesar，友和貿易代理

26. sulfuric acid J. T. Baker，友和貿易代理

27. ethanol J. T. Baker，友和貿易代理

28. nitric acid J. T. Baker，友和貿易代理

29. hexamethyldisilazane (HMDS) Sigma-Aldrich，友和貿易代理

2-1-2 實驗儀器設備

1. **氧氣電漿機**：Harrick Plasma-PDC 32G。用於微小指叉電極表面前處理，利用氧離子轟擊晶片表面以去除有機分子。
2. **迴旋濃縮機**：EYELA-N1000。利用減壓時，液體的沸點降低，使瓶內的液體沸點降到室溫以下溶液沸騰，達到去除溶劑的目的。
3. **離心機**：DSC-200A-2，6000 rpm。利用高速迴旋的方式產生離心力，使懸浮液中固體在離心管下方緊密沉積而得以分離固體與溶液。購自 Digisystem Laboratory Instruments Inc.。
4. **精密噴槍**：Swallow-HP 1030。用於噴鍍合成好的感測材料於指叉電極和石英微量天平之感測區。
5. **計頻器**：HP-53131A。讀取石英微量天平之頻率值。

6. **高阻抗計**：Keithley-6487。讀取微小指叉電極之阻抗值。

7. **資料擷取卡**：DAQ-PAD 6015，National Instruments，美商慧碁代理。具備 16 個類比輸入、8 個數位訊號輸出/輸入通道 (數位 I/O 通道)、2 個類比輸出、2 組計數器/計時器，可將類比訊號與數位訊號互相轉換並計與產生數位脈衝。

8. **質量流量控制器**：MFC，Brooks-5850、MFC readout power supply (PC540)。控制氣體的流速，將不同流道的氣體混和調配成所需之有機氣體濃度。購自宸昶企業有限公司。

9. **微小指狀電極**：由本實驗室設計，委託清大自強社代工。以 Si 為基板，有 40 對的黃金電極，間距 10 μm、線寬 15 μm、線長 1450 μm，感測面積為 1.5 mm × 2.0 mm，每片有兩對電極組成陣列式感測器。如圖 2- 1 (左上圖) 所示。

10. **石英晶體微量天平**：10 MHz，AT-cut，購於台灣泰藝電子股份有限公司。如圖 2- 1 (左下圖) 所示。

11. **類場效電晶體**：將微小指叉電極底板磨薄後接出一條錫線作閘極，塗上感測材料，測量其電性同時當作感測器。如圖 2- 1 (下圖) 所示。

12. **有機氣體生成系統**：可提供濃度 20—20000 ppm 的有機氣體，為氣體感測操作與訊號讀取之系統，如圖 2- 2 所示。

13. **可變電阻**：BODANS 3296。將其接於兩組電池，用於調變輸出的電壓值。

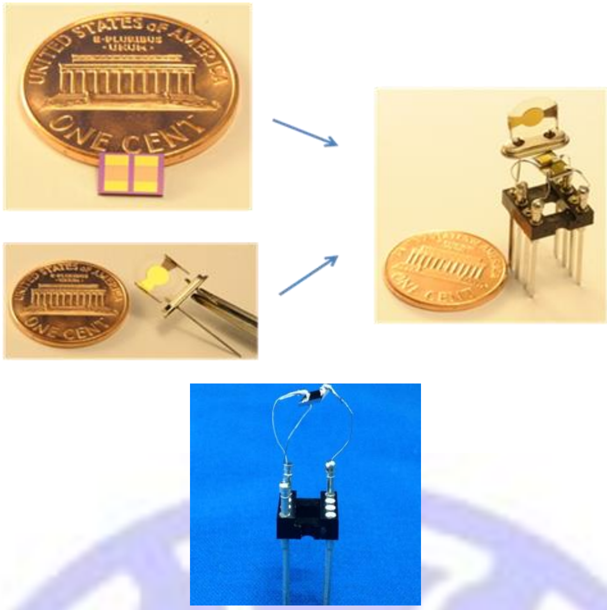


圖 2- 1 感測器實體照片

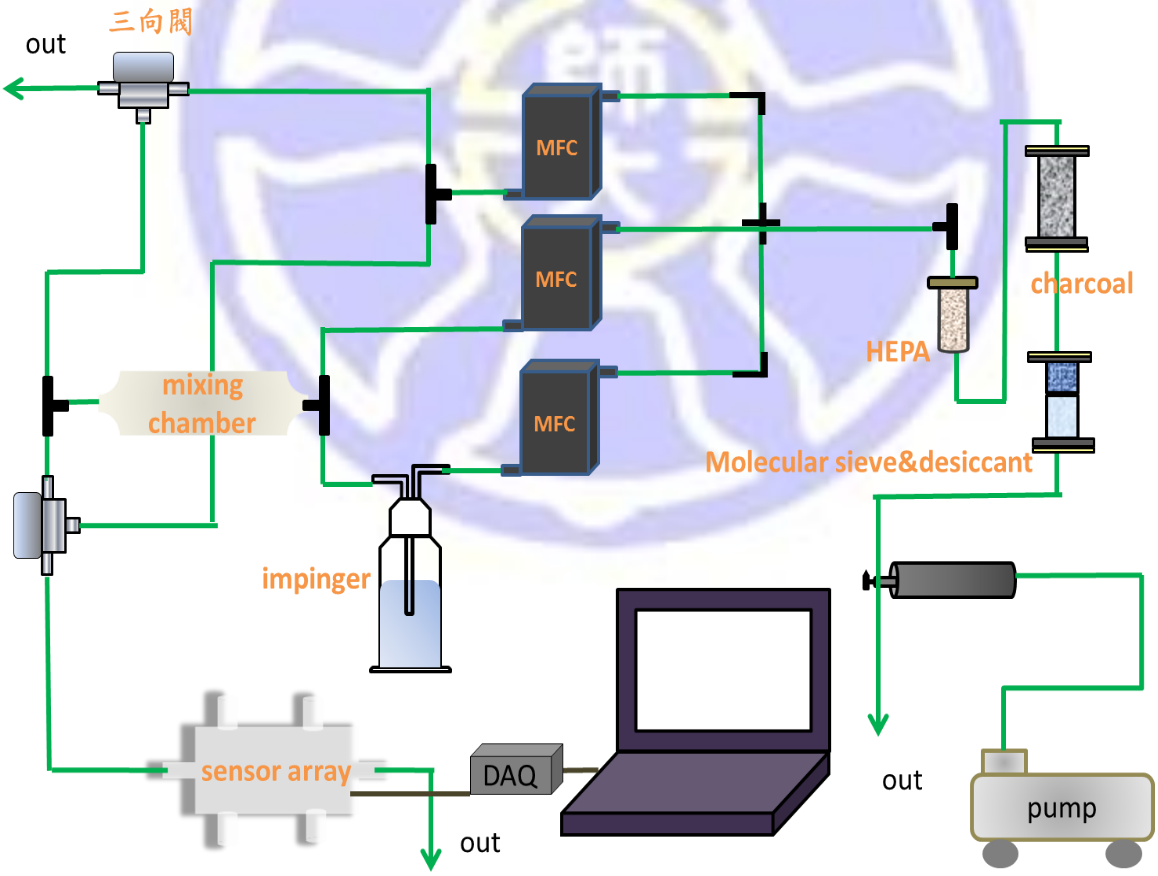
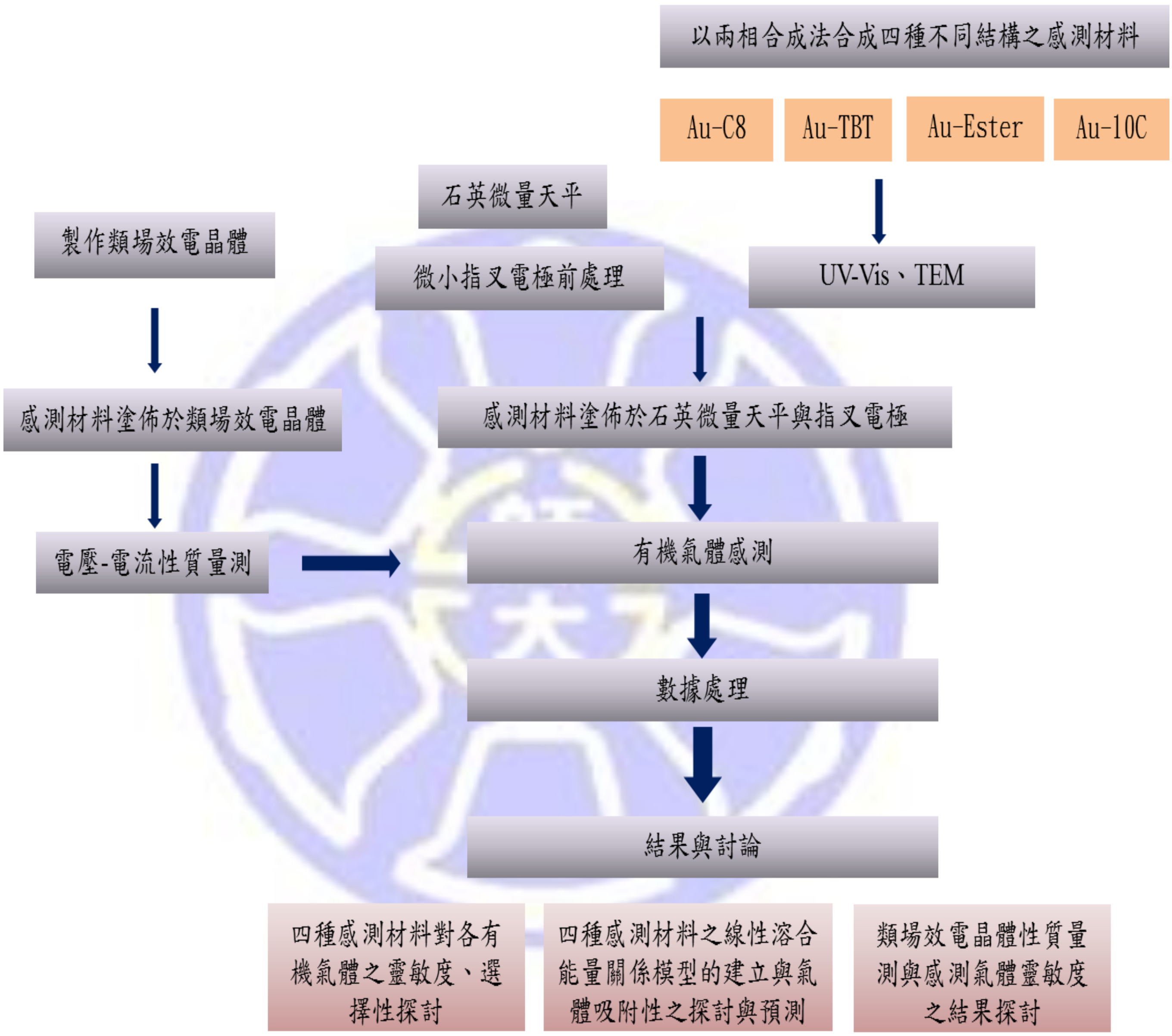


圖 2- 2 有機氣體生成系統示意圖

2-2 實驗流程


以兩相合成法合成四種不同結構之感測材料
Au-C8
Au-TBT
Au-Ester
Au-10C
石英微量天平
製作類場效電晶體
微小指叉電極前處理
UV-Vis、TEM
感測材料塗佈於類場效電晶體
感測材料塗佈於石英微量天平與指叉電極
電壓-電流性質量測
有機氣體感測
數據處理
結果與討論
四種感測材料對各有機氣體之靈敏度、選擇性探討
四種感測材料之線性溶合能量關係模型的建立與氣體吸附性之探討與預測
類場效電晶體性質量測與感測氣體靈敏度之結果探討

2-3 奈米金粒子合成方法

本研究主要合成 Au-C8、Au-TBT、Au-ESTER、Au-MBT、Au-10C 四種不同奈米金感測材料[46][47][48]。其中 Au-10C 為邱俞鈞所合成提供 (師大洪偉修老師實驗室)。合成步驟如下，示意圖如圖 2- 3。

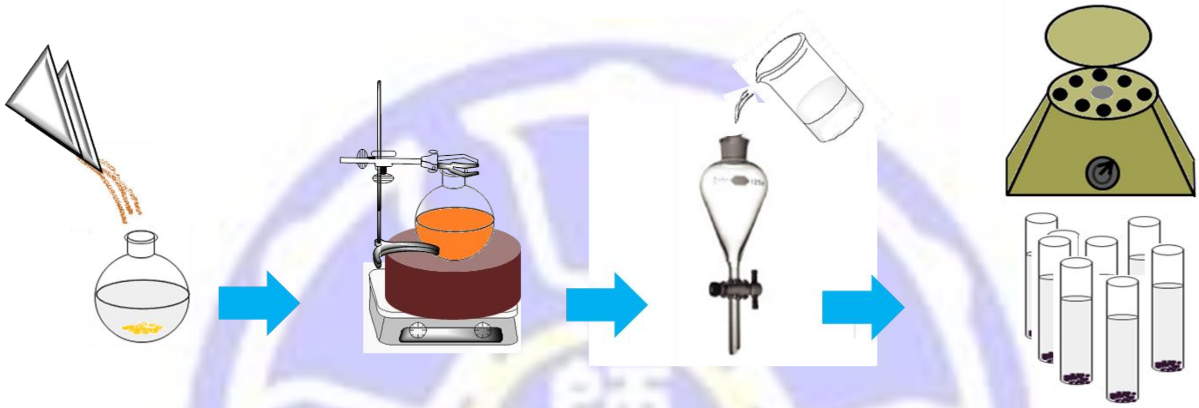


圖 2- 3 感測材料之合成步驟示意圖

先進行以下溶液的配製並分別置於三個樣品瓶中：

1. 36.8 mM $HAuCl_4$：秤取 0.05 g $HAuCl_4$ 溶於 4 mL H_2O。
2. 7.3 mM TOAB：秤取 0.08 g TOAB 溶於 20 mL toluene。
3. 0.37 M $NaBH_4$：秤取 0.056 g $NaBH_4$ 溶於 4 mL H_2O。

合成 Au-C8 之步驟：

1. 將 0.05 g $HAuCl_4$/4 mL H_2O 與 0.08 g TOAB/ 20 mL toluene 混合於 50 mL 圓底瓶中，以攪拌子攪拌溶液 15 分鐘。
2. 依照金與 C8 的莫耳數比 3:1 (Au:C8 = 3:1)，加入 1-octanethiol 8.5 μL 後，溶液由黃色轉變為橘黃色，持續攪拌 15 分鐘。
3. 將溶液冰浴，使溫度在 0 ℃，保持冰塊與水同時存在，然後慢慢加入還原劑 0.056 g $NaBH_4$/4 mL H_2O，很快溶液由橘黃色轉變為紫黑色，持續攪拌 30 分鐘。

4. 將圓底瓶的初產物移至分液漏斗,以大量去離子水反覆萃取三次後,漏掉在下的水層,留下有機層進行純化。

5. 將萃取後的產物平均分配至八支離心管內，加入大量酒精使八分滿，並讓產物與酒精均勻混合後，放入離心機離心，取出後將透明溶液去除留下沉積物，加入少量的 toluene 溶解之，加入酒精，重複剛才的步驟三次，最後用 toluene 溶解純化完畢的固體產物並將溶液移至樣品瓶，藉由迴旋濃縮機去除 toluene 後，保存於冰箱待用。

合成 Au-TBT 之步驟：

1. 將 0.05 g $HAuCl_4$/4 mL H_2O 與 0.08 g TOAB/ 20 mL toluene 混合於 50 mL 圓底瓶中，以攪拌子攪拌溶液 15 分鐘。
2. 依照金與 TBT 的莫耳數比 3:1 (Au:TBT = 3:1)，加入 4-*tert*-butylbenzenethiol 12.6 μL 後，溶液由黃色轉變為橘黃色，持續攪拌 15 分鐘。
3. 將溶液冰浴，使溫度在 0 ℃，保持冰塊與水同時存在，然後慢慢加入還原劑 0.056 g $NaBH_4$/4 mL H_2O，很快溶液由橘黃色轉變為紫黑色，持續攪拌 30 分鐘。
4. 將圓底瓶的初產物移至分液漏斗,以大量去離子水反覆萃取三次後,漏掉在下的水層,留下有機層進行純化。
5. 將萃取後的產物平均分配至八支離心管內，加入大量酒精使八分滿，並讓產物與酒精均勻混合後，放入離心機離心，取出後將透明溶液去除留下沉積物，加入少量的 toluene 溶解之，加入酒精，重複剛才的步驟三次，最後用 toluene 溶解純化完畢的固體產物並將溶液移至樣品瓶，藉由迴旋濃縮機去除 toluene 後，保存於冰箱待用。

合成 Au-ESTER 之步驟：

1. 將 0.05 g $HAuCl_4$/4 mL H_2O 與 0.08 g TOAB/ 20 mL toluene 混合於 50 mL 圓底瓶中，以攪拌子攪拌溶液 15 分鐘。

2. 依照金與 ESTER 的莫耳數比 3:1 (Au:ESTER = 3:1)，加入 *iso*octyl 3-mercaptopropionate 11.2 μL 後，溶液由黃色轉變為橘黃色，持續攪拌 15 分鐘。
3. 將溶液冰浴，使溫度在 0 ℃，保持冰塊與水同時存在，然後慢慢加入還原劑 0.056 g $NaBH_4$/4 mL H_2O，很快溶液由橘黃色轉變為紫黑色，持續攪拌 30 分鐘。
4. 將圓底瓶的初產物移至分液漏斗，以大量去離子水反覆萃取三次後，漏掉在下的水層，留下有機層進行純化。
5. 將萃取後的產物平均分配至八支離心管內，加入大量酒精使八分滿，並讓產物與酒精均勻混合後，放入離心機離心，取出後將透明溶液去除留下沉積物，加入少量的 toluene 溶解之，加入酒精，重複剛才的步驟三次，最後用 toluene 溶解純化完畢的固體產物並將溶液移至樣品瓶，藉由迴旋濃縮機去除 toluene 後，保存於冰箱待用。

合成 Au-10C[48]：

合成方式介紹：

先將分子 4-癸基苯胺 (4-decylaniline) 重氮化後，形成芳香基重氮鹽 $C_{10}H_{21}\text{-}C_6H_4N_2^+BF_4^-$，再用兩相合成法將此重氮鹽類作為 ligand 修飾於奈米金粒子的表面，得到由 Au-C 鍵結之紫紅色產物，如圖 2- 4 所示。

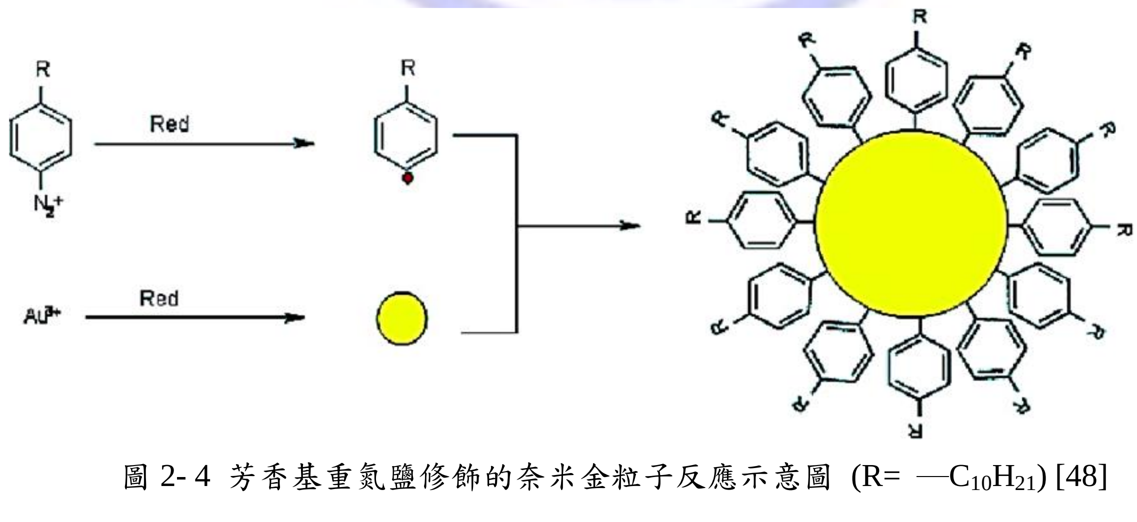


圖 2- 4 芳香基重氮鹽修飾的奈米金粒子反應示意圖 (R= —$C_{10}H_{21}$) [48]

合成步驟：

1. 將 2 mL acetic acid 與 2 mL propanoic acid 混合，接著加入 1 mmol 的 4-decylaniline，攪拌數分鐘至均勻混合。
2. 加入 9.2 mmol 的 HBF_4，攪拌數分鐘至均勻混合後，將反應瓶冰浴，降溫至 3°C，接著將 1.5 mmol 的 $NaNO_2$ 分成五份緩慢地加入，每五分鐘加入一份，持續攪拌兩小時同時維持溫度在 10°C 以下。
3. 在溫度 0°C 下緩慢地加入 1 N NaOH 水溶液直到溶液之 pH = 7 為止。
4. 接著將初產物移至萃取瓶，以 CH_2Cl_2 萃取數次，產物溶於有機層，以 $MgSO_4$ 除水後，將留下的有機層進行迴旋濃縮去除溶劑，得到產物 10C-ligand，接著以兩相合成法將 ligand 修飾上奈米金粒子的表面。
5. 於 9 mL toluene 及 1 mL dichloromethane 中將 0.125 mmol 的 10C-ligand 加入，攪拌至均勻混合。
6. 室溫下取 0.0625 mmol $HAuCl_4$/2.5 mL H_2O 加至步驟 5 的溶液中，在氮氣保護下密封反應瓶控制反應環境，攪拌 1.5 小時至均勻混合；接著加入 0.09 mmol TOAB，持續攪拌 1 小時至兩相均勻混合。
7. 冰浴下 (0°C) 利用自動注射幫浦控制將還原劑加反應瓶中的速率，以每分鐘 0.167 mL 的速率加入 7.5 mL fresh 0.13 M $NaBH_4$ 水溶液，在 0°C 下持續攪拌 24 小時，可看到反應物轉變為酒紅色。
8. 依序以 0.5 M H_2SO_4、0.5 M Na_2CO_3 及 H_2O 萃取數次後，將有機層移至圓底瓶進行迴旋濃縮得到褐色固體。
9. 在褐色固體中加入大量 ethanol 約 200 mL，利用超音波振盪機振盪 30 分鐘，然後靜置一天使產物沉澱下來。
10. 以 ethanol 為沖洗液，利用 PTFE 濾膜過濾，接著將產物溶解於 dichloromethane 中呈現酒紅色，即為最終產物，存放於 4°C 下待用。

2-4 前處理及類場效電晶體之製作與實驗量測

前處理：

1. 將微小指叉電極的晶片表面以氧氣電漿清洗。
2. 晶片泡在六甲基二矽氮烷 (hexamethyldisilazane，HMDS) 的蒸氣中約 12 小時，以提升感測材料跟晶片的黏附度。
3. 取出晶片以 ethanol 沖洗再用氮氣吹乾，即可進入下一步驟。

類場效電晶體之製作：

將已前處理之電極背面三分之一處的面積，以刻磨機磨到中間半導體層微微外露後，把接上金屬針腳的兩條錫線各自焊接於晶片表面的一組黃金電極上，分別作為源極、汲極的電壓通入處與訊號量測接頭處，另外，在晶片背面半導體層外露的地方，以沒接金屬針腳的一端接觸之，塗上銀膠完整的覆蓋外露處與接觸的錫線後，以攝氏 150 度烘一小時，銀膠會從膠狀變乾凝固，使錫線固定在背面，作為閘極電壓通入處，之後塗佈感測材料於指叉電極區。

類場效電晶體之性質量測與氣體感測：

製作好的類場效電晶體之性質量測實驗裝置如圖 2- 5，閘極與可變電阻的電壓輸出端相連，高阻抗計的負極接到源極，正極接到汲極，藉由可變電阻改變輸入之閘極電壓 V_g，高阻抗計提供源極與汲極一電壓 V_{sd}，同時量測電流變化。

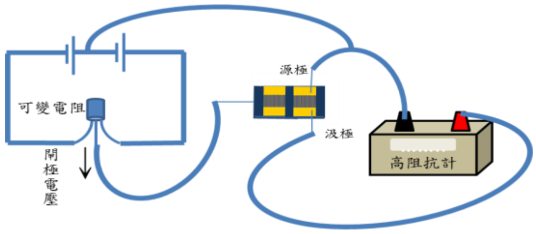


圖 2- 5 類場效電晶體之性質量測實驗裝置示意圖

2-5 材料塗佈

將合成好以固體方式存放於冰箱的奈米金感測材料拿出退冰後，加入溶劑 DCM 使溶解並均勻分散後裝於精密噴槍，接著將高阻抗計連接到微小指叉電極測其電阻值，而計頻器連接到自組裝驅動電路 (圖 2- 6) 後與石英微量天平相接，測其頻率值，然後以氮氣將材料噴灑在前處理過的微小指叉電極以及頻率為10 MHz 之市售石英微量天平，如圖 2- 7。

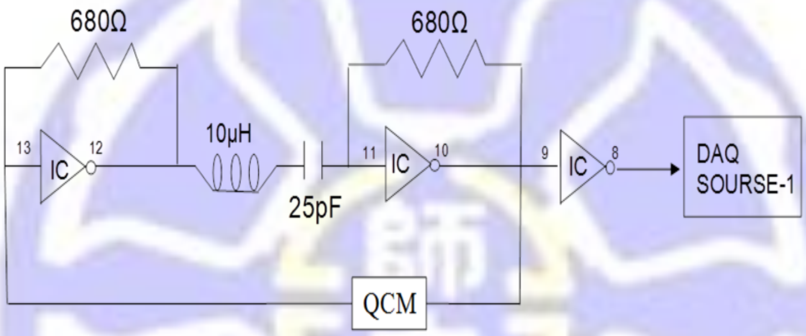


圖 2- 6 質量式感測器之自組裝電路圖

噴灑材料時精密噴槍需來回穩定移動，使材料較均勻的塗佈於電極上，同時須待 DCM 揮發以及電阻或頻率變化趨於穩定後再進行噴灑，最後將塗佈完成之微小指叉電極和石英微量天平裝置於八腳腳座，如圖 2- 1 之右上圖所示。

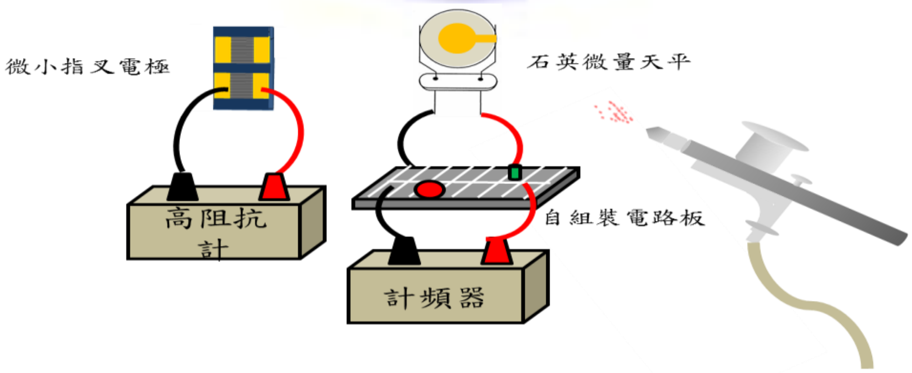


圖 2- 7 材料塗佈示意圖

2-6 有機氣體感測

本研究使用之動態氣體生成系統為一結合氣體生成、開關控制、氣體感測以及訊號讀取的設備，如圖 2- 2 所示。

利用無油式空氣縮壓機打出空氣後，經由活性碳吸附雜質、分子篩與硫酸鎂去除水氣，以及高效濾網 (High efficiency particulate air，HEPA) 吸附粉塵 (去除粒徑在 0.3 μm 以上之微粒，過濾效率可高達 99.97%以上)；之後乾淨空氣分為三個流道，分別藉三個不同質量流量計控制流速。

第一道乾淨空氣流經感測器陣列後的訊號作為 baseline 值；第二道乾淨空氣用於和第三道乾淨空氣打出的有機氣體混合，藉由調控這兩道的氣體流量配置出實驗所需的有機氣體濃度，濃度範圍為 20 ppm—20000 ppm；第三道乾淨空氣打入裝有揮發性有機溶劑之衝擊瓶，生成待測之有機氣體。

過程中電腦輸出數位訊號至資料擷取卡，藉由數位類比轉換器 (digital to analog converter，DAC) 轉換成類比訊號 (如電壓、電流、溫度、壓力與頻率…等) 搭配自組裝電路控制三向電磁閥的氣體流道開關以及電子零件，而感測器感測的類比訊號搭配自組裝電路輸入至資料擷取卡，類比數位轉換器 (analog to digital converter，ADC) 將其轉換成數位訊號，配合 LabVIEW 程式可達到自動控制的效果，以及將擷取的資料分析並呈現。QCM 與 CR 之 LabVIEW 程式控制面板圖分別為圖 2- 8 與圖 2- 9。

圖 2- 8 質量式感測器之 LabVIEW 程式操作面板圖

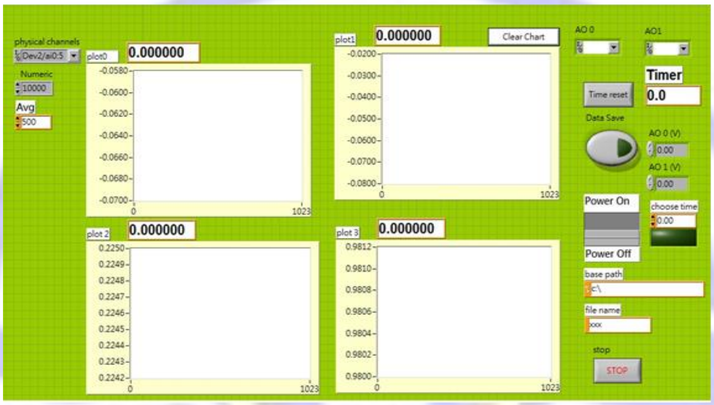


圖 2- 9 阻抗式感測器之 LabVIEW 程式操作面板圖

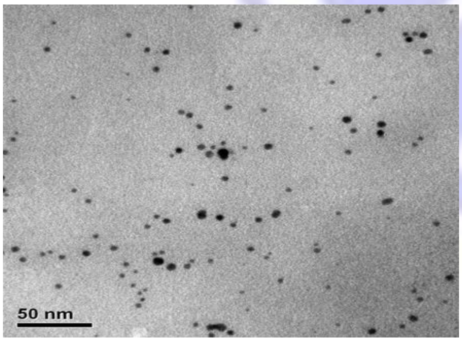
第三章 結果與討論

3-1 奈米金粒子之 UV-Vis 光譜鑑定與 TEM 量測之結果

本實驗使用兩相合成法合成奈米金粒子，所得的產物經由萃取及純化後，利用紫外光/可見光 （UV-Vis） 光譜儀及穿透式電子顯微鏡 （transmission electron microscope，TEM）進行定性鑑定。

根據奈米金粒子其表面電漿共振特性，約在波長 520 nm 處有一特徵吸收鋒，同時藉由穿透式電子顯微鏡，鑑定奈米金粒子表面形態、粒徑大小，由圖 3- 1 (A) 可以看到奈米金粒子間的分布情形，其分布狀態良好，並未產生聚集現象，粒子間因為外圍包覆分子膜而保持某種程度的距離，粒徑分布的範圍在 2~6 nm 之間，如圖 3- 1 (B)。

(A) (B)



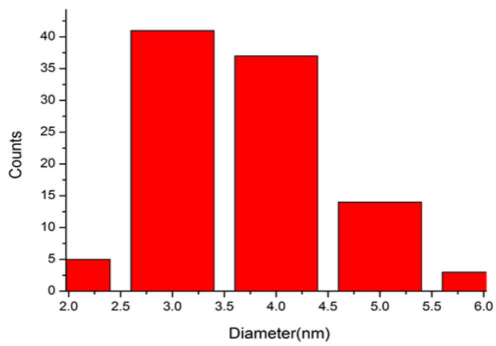


圖 3- 1 Au-10C 之 TEM 鑑定 (A) 實際照片 (B) 粒徑分布圖

3-2 石英微量天平與阻抗式化學感測器之有機氣體感測

以下將介紹有機氣體感測的反應訊號圖與訊號處理，探討四種 MPC 薄膜對 16 種有機氣體感測之校正曲線、靈敏度與選擇性，並比較 QCM 和 CR 兩種感測器之實驗結果。

3-2-1 QCM 與 CR 之氣體感測反應訊號圖

本研究將四組質量式感測器 QCM 與四組阻抗式感測器 CR 分別塗佈上材料 Au-C8、Au-TBT、Au-ESTER 以及 Au-10C，利用氣體生成系統對 16 種有機氣體作感測，得到的反應訊號圖以甲苯為例，感測甲苯氣體濃度由小至大依序約為 2000、4000、6000、8000 以及 10000 ppm。

QCM 感測訊號如圖 3- 2 所示，一開始通入乾淨空氣一段時間後，可量測到一穩定之振盪頻率值，設定此頻率值為 baseline 頻率值，接著通入有機氣體，由於有機氣體進入 MPC 薄膜並吸附其上，造成薄膜上的質量增加，因此 QCM 的振盪頻率下降，當平衡時頻率值會趨於穩定，接著切換回乾淨空氣通入，使 MPC 薄膜上的有機氣體脫附，頻率又回到 baseline 頻率值，同一個濃度重複此步驟三次，以確保再現性。

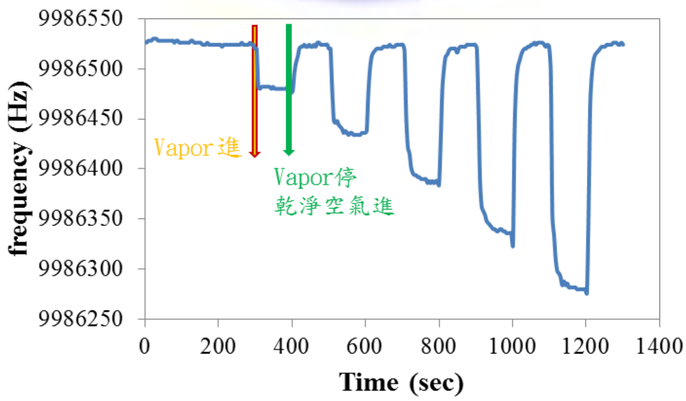


圖 3- 2 QCM 感測氣體通入示意與訊號圖

圖 3- 3 可看到阻抗式感測器 CR 一開始通入乾淨空氣一段時間後，可量測到一穩定電壓值，設定此電壓值為 baseline 電壓值，當通入有機氣體後，由於有機氣體進入 MPC

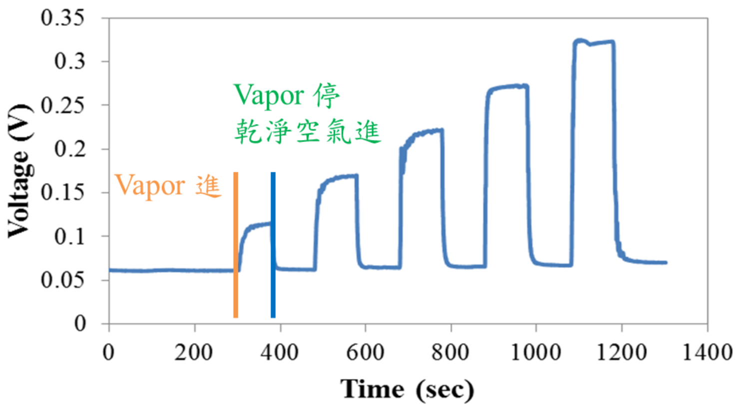


圖 3- 3 CR 感測氣體通入示意與訊號圖

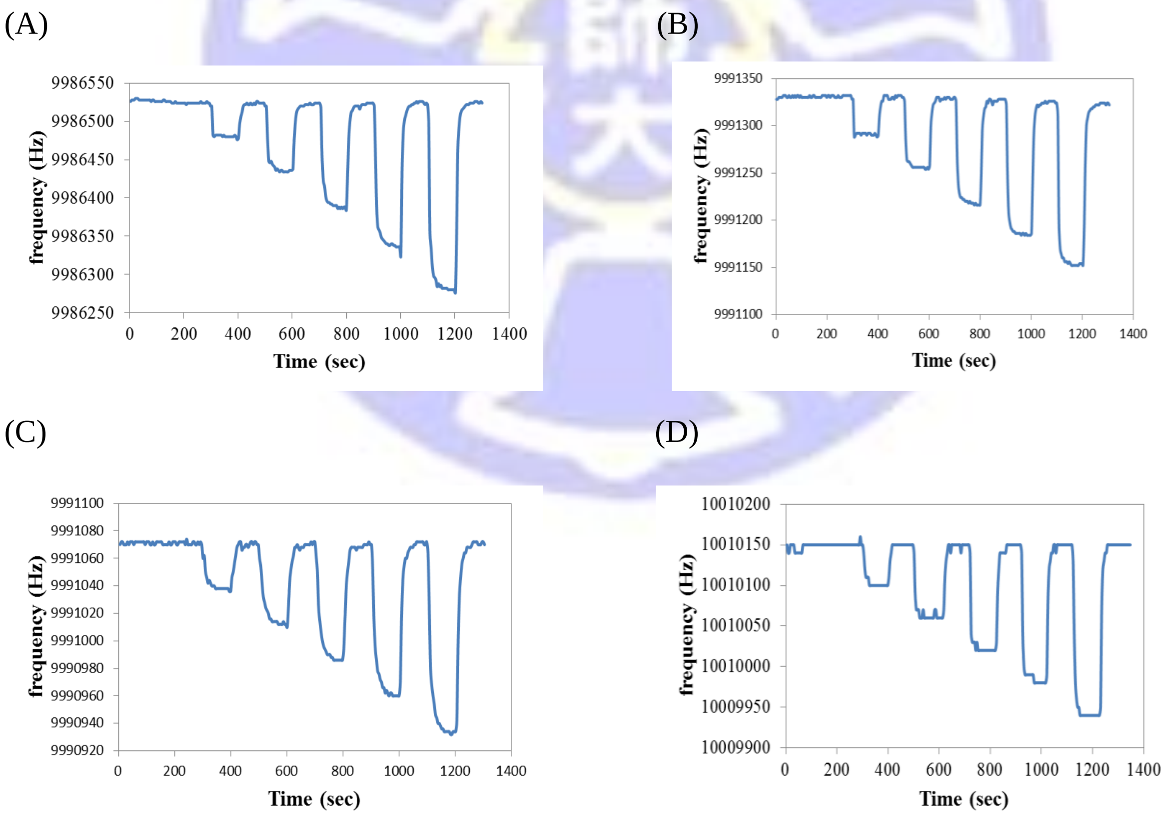


圖 3- 4 四種 MPC 材料塗佈於 QCM 上對氣體甲苯之反應訊號圖

(A) Au-C8 (B) Au-TBT (C) Au-ESTER (D) Au-10C

薄膜並吸附其上，造成奈米金粒子間距離變大，使得薄膜之電阻值、電壓值上升，當平衡時電壓值會趨於穩定，接著切換回乾淨空氣通入，使 MPC 薄膜上的有機氣體脫附，電壓又回到 baseline 電壓值，同一個濃度重複此步驟三次，以確保再現性。

由反應訊號圖 3- 4 與圖 3- 5 中可觀察到，MPC 材料在兩種感測器上均可對有機氣體產生快速並且可逆的反應，而在不同的氣體感測裝置上，所呈現之反應訊號亦有所差別，主要原因是當有機氣體吸附於 MPC 薄膜時，QCM 所產生的訊號是來自頻率值的改變，CR 則是來自電阻值的變化，因此我們可藉由量測感測器上薄膜頻率及電阻值的變化來進行有機氣體之定量分析、氣體感測之靈敏度與選擇性的探討。

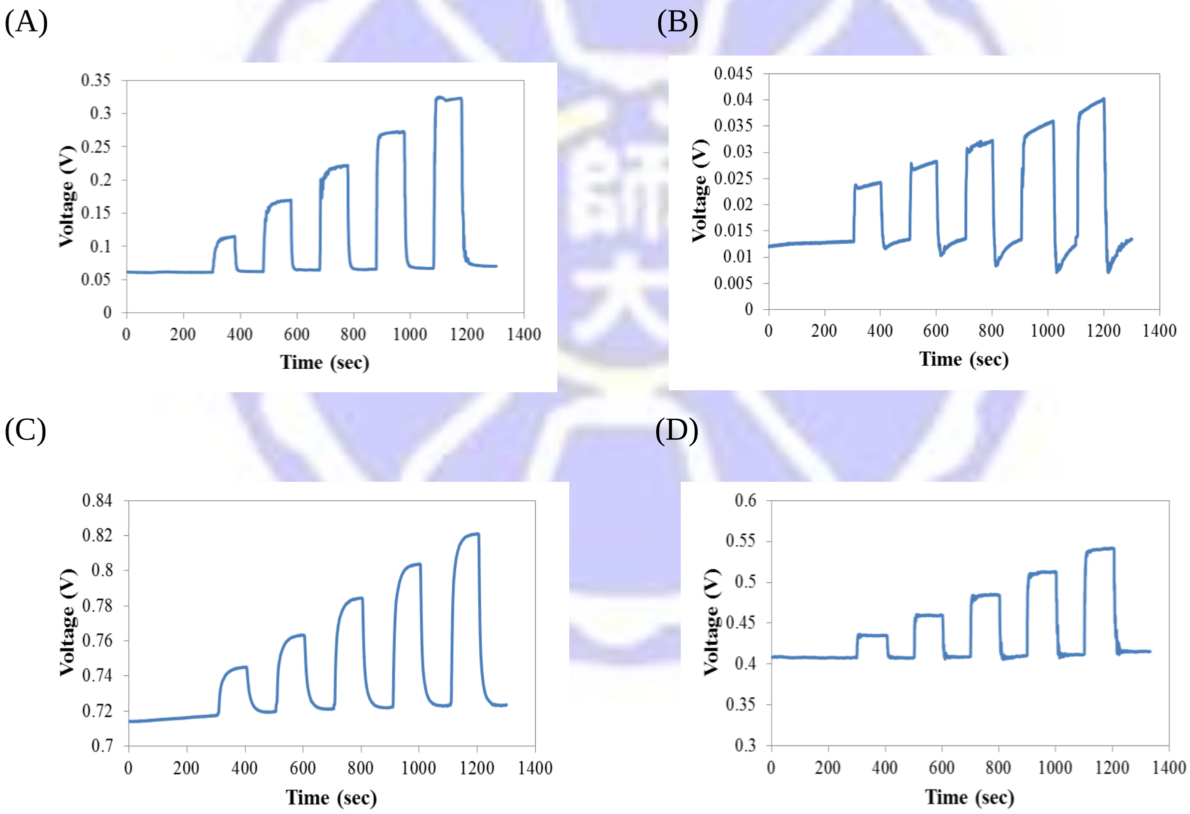


圖 3- 5 四種 MPC 材料塗佈於 CR 上對有機氣體甲苯之反應訊號圖

(A) Au-C8 (B) Au-TBT (C) Au-ESTER (D) Au-10C

3-2-2 QCM 對 16 種氣體感測之靈敏度

本研究將四種 MPC 材料—Au-C8、Au-TBT、Au-ESTER 與 Au-10C 塗佈於石英微量天平進行十六種有機氣體的感測，如表 3- 1 與表 3- 2 所示，每種氣體量測五個不同的濃度，依據不同濃度與對應的反應訊號來建立校正曲線圖，而在氣體感測研究中，靈敏度是我們探討的一項重點，通常校正曲線的斜率值即代表 MPC 材料對有機氣體之反應靈敏度。四種 MPC 材料對於十六種有機氣體感測結果的校正曲線圖和靈敏度數值分別列於圖 3- 6、圖 3- 7 與圖 3- 8、圖 3- 9。

表 3- 1 有機化合物結構與物性表 (part 1)

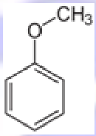
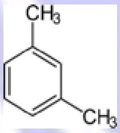
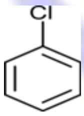
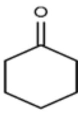
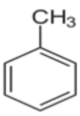
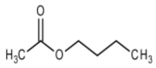
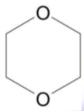
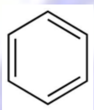
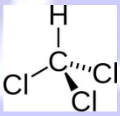
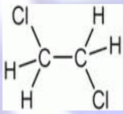
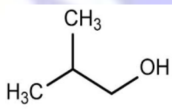
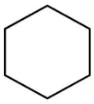
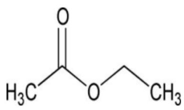
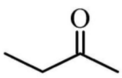
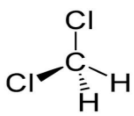
Compound	Structure	M.W.	Density (g/cm^3)	B.P.(℃)	ε_r
anisole		108.14	0.995	153.8	4.3
m-xylene		106.17	0.860	139.1	2.4
chlorobenzene		112.56	0.111	131.0	5.6
cyclohexanone		98.15	0.948	155.6	18.3
n-octane		114.23	0.703	126.0	2.0
toluene		92.14	0.867	110.6	2.4

表 3- 2 有機化合物結構與物性表 (part 2)

Compound	Structure	M.W.	Density (g/cm^3)	B.P. (℃)	ε_r
butyl acetate		116.16	0.880	126.0	5.1
n-butanol		74.12	0.810	117.4	17.8
1,4-dioxane		88.11	1.033	101.0	2.2
benzene		78.11	0.877	80.1	2.3
chloroform		119.38	1.480	61.2	4.8
1,2-DCE		98.96	1.253	83.5	10.3
iso-butanol		74.12	0.802	108.0	18.7
cyclohexane		84.16	0.779	80.7	2.0
ethyl acetate		88.11	0.897	77.1	6.0
2-butanone		72.11	0.805	79.6	18.5
DCM		84.93	1.330	39.6	9.1

從圖 3- 8 和圖 3- 9 的靈敏度值可看到在質量式感測器中，Au-C8 對於非極性氣體 (如：octane、toluene、benzene 與 cyclohexane) 的靈敏度優於 Au-ESTER；Au-ESTER 對於含氧或氯原子之非芳香烴極性氣體 (如：cyclohexanone、1,4-dioxane、chloroform、1,2-DCE、ethyl acetate、酮類以及醇類)，靈敏度優於 Au-C8；而吸附性最差的材料則為 Au-TBT，推測可能是此材料只有含短碳鏈以致於對氣體的吸附性不夠；至於含有苯環以及長碳鏈的 Au -10C，除了長碳鏈利於吸附氣體外，苯環也有利於含苯環或是極性官能基之氣體的吸附。

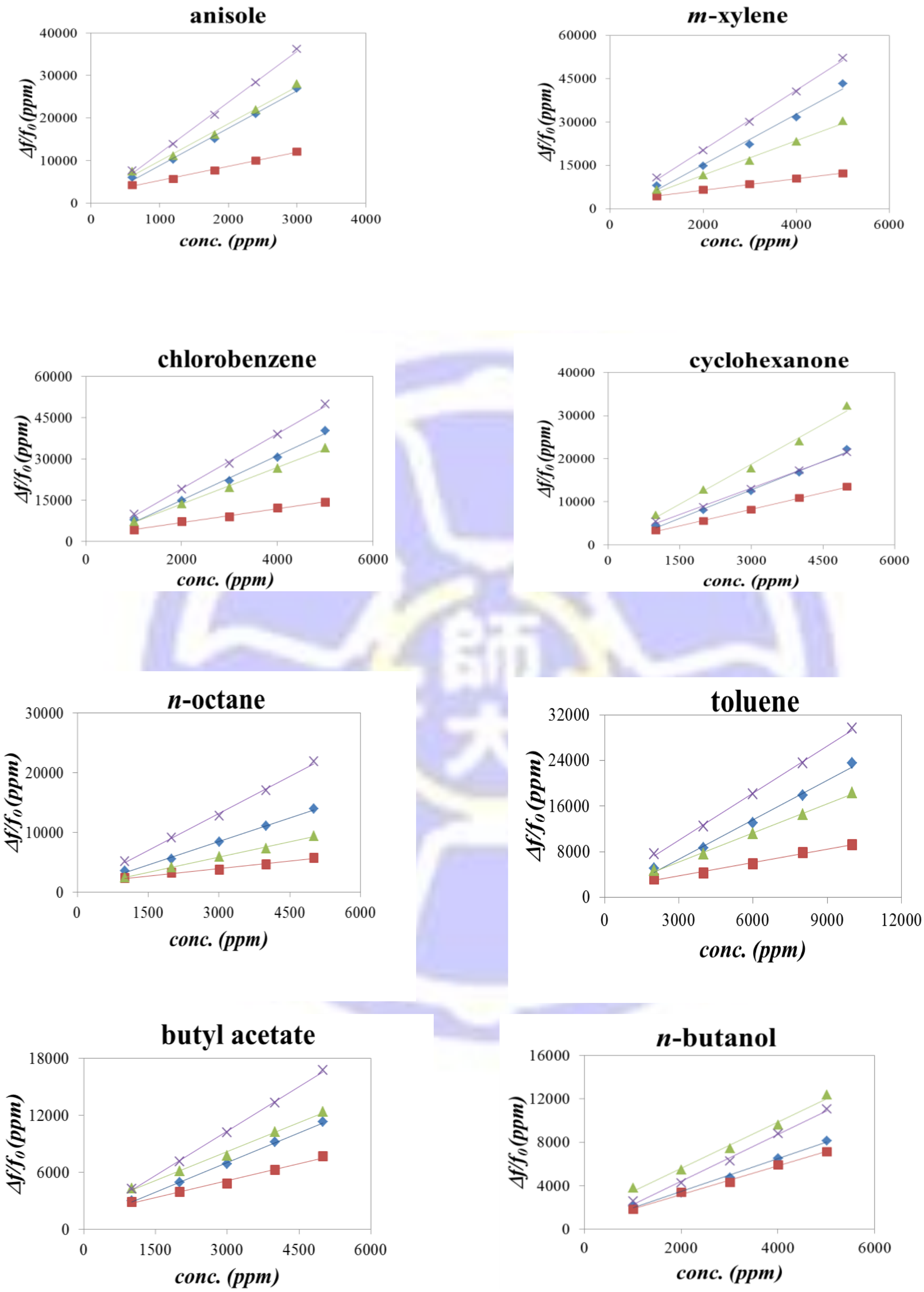


圖 3- 6 質量式感測器 QCM 之校正曲線圖 (part 1)

(Au-C8 Au-TBT Au-ESTER Au-10C)

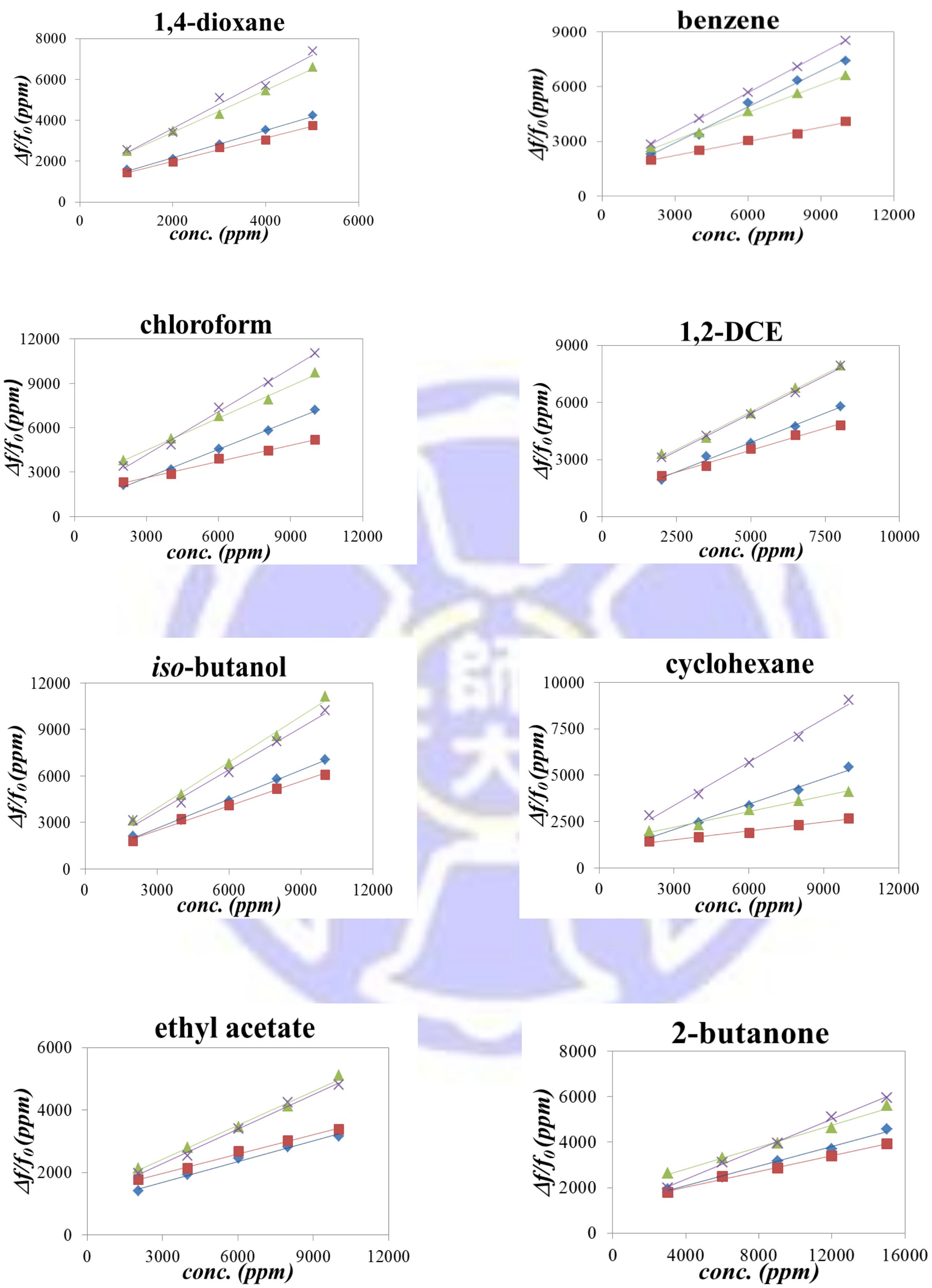


圖 3- 7 質量式感測器 QCM 之校正曲線圖 (part 2)

(◆ Au-C8 ■ Au-TBT ▲Au-ESTER ✖Au-10C)

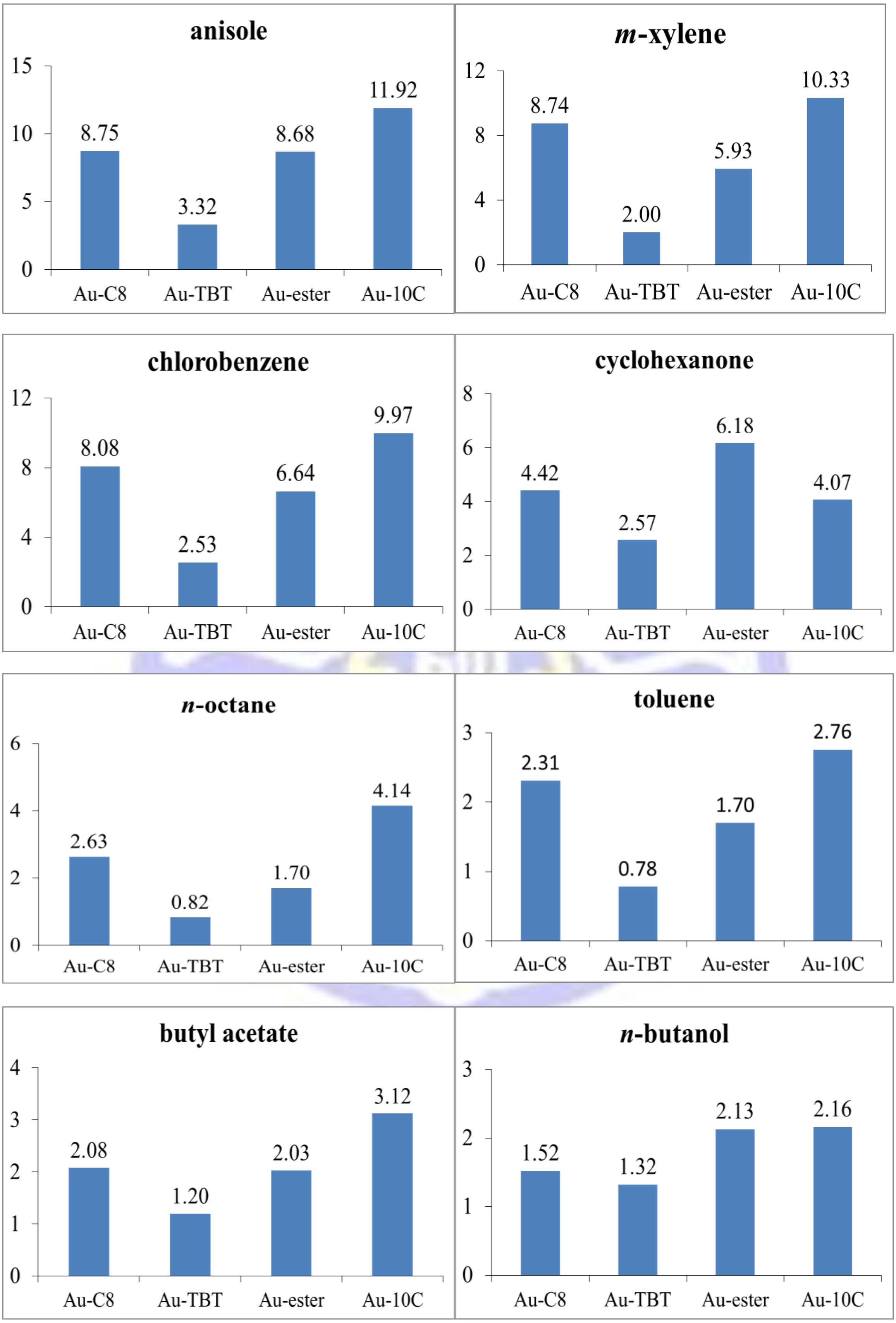


圖 3- 8 質量式感測器 QCM 之靈敏度長條圖 (part 1)

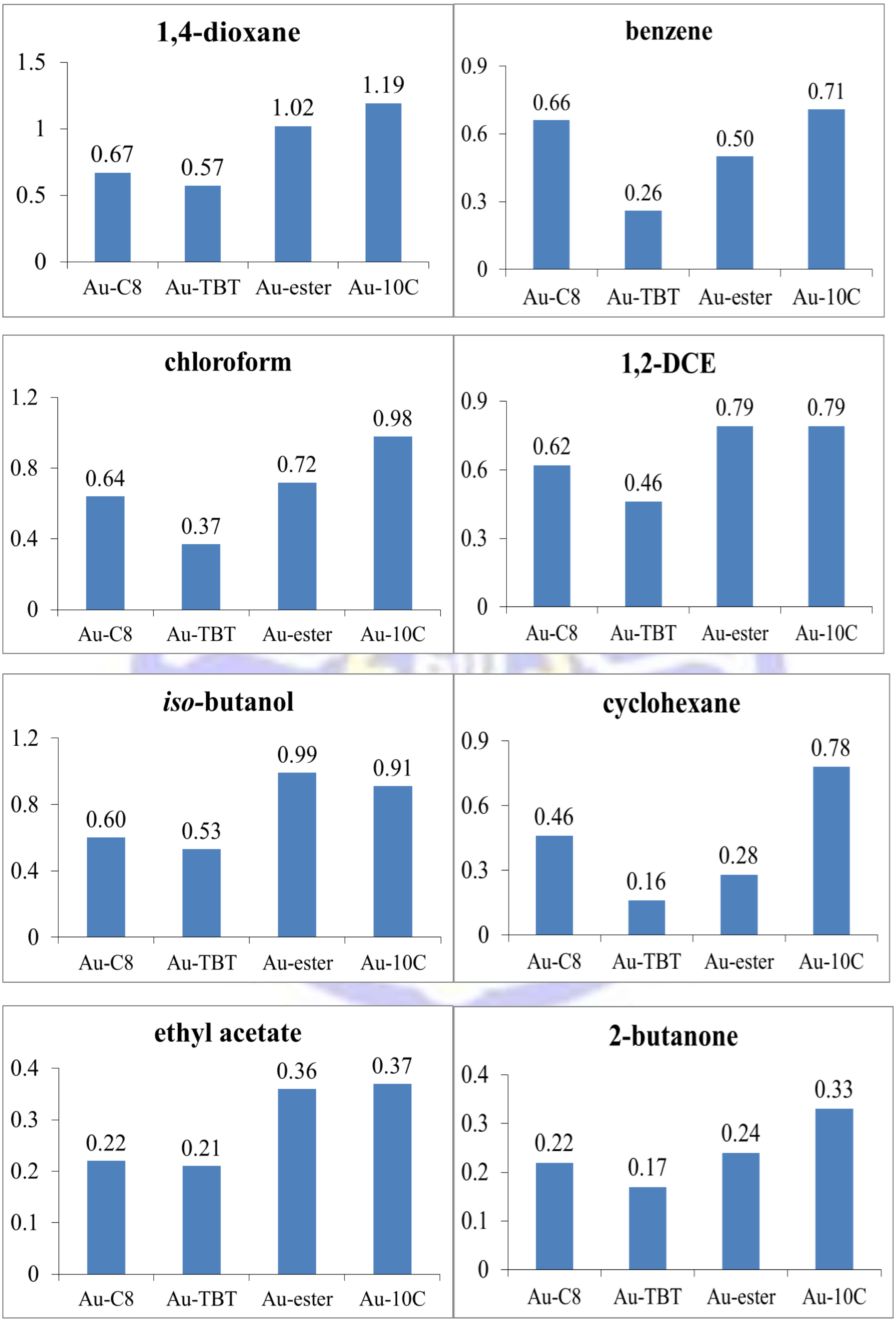


圖 3- 9 質量式感測器 QCM 之靈敏度長條圖 (part 2)

3-2-3 CR 對 16 種氣體感測之靈敏度

四種 MPC 材料對於十六種有機氣體感測結果的校正曲線圖和靈敏度數值分別列於圖 3- 11、圖 3- 12 與圖 3- 13、圖 3- 14。在阻抗式化學感測器中，Au-C8 此種非極性材料，對於非極性氣體 (如：octane、toluene、benzene 與 cyclohexane) 的靈敏度是四種材料中最好的，再來則是 Au-ESTER、Au-10C、Au-TBT，由實驗結果推測可能是由於 Au-10C 的苯環相對於 Au-ESTER 的酯基，對於極性氣體有較好的吸附性，因此和 Au-10C 相比，Au-ESTER 對於非極性的氣體感測有更好的靈敏度，且 Au-10C 對於大多數氣體感測有最佳的靈敏度，可能是因為 Au-10C 外圍是長碳鏈，當有機氣體分子進入時易影響長碳鏈之收縮、膨潤，造成奈米粒子間距變大而影響了電子的傳遞，如圖 3- 10 所示。此外，由實驗結果發現，Au-TBT 對於十六種有機氣體的感測靈敏度皆最差，可能是因為 Au-TBT 外圍是由苯環接 *t*-butyl 的硫醇所包覆，而 *t*-butyl 的剛性結構使得有機氣體進入後，不易使碳鏈膨潤或是長度改變，因此奈米間距變化較小而造成薄膜電阻值與其他材料相比，變化不大。

圖 3- 10 MPC 薄膜感測有機氣體示意圖 (Au-C8)

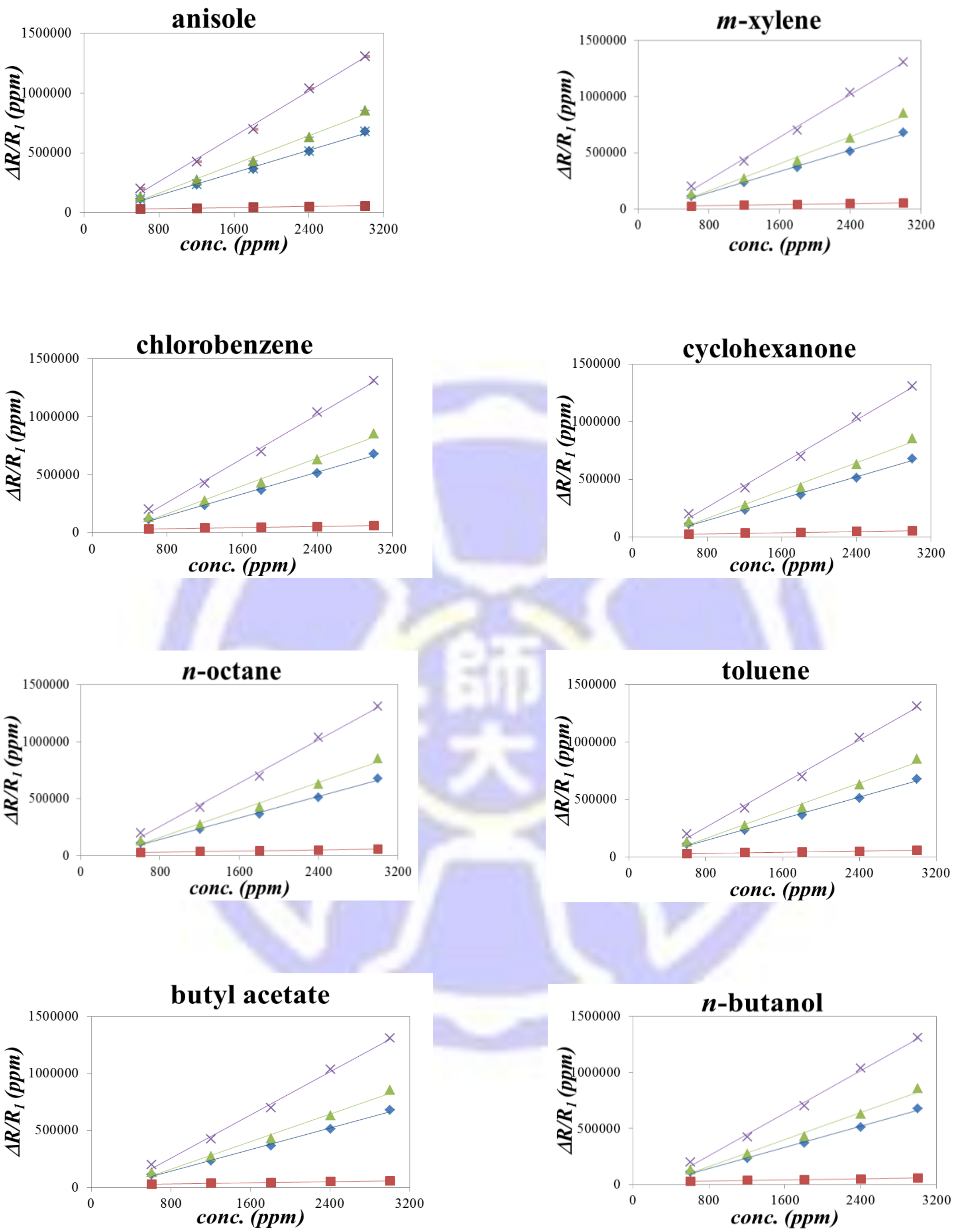


圖 3- 11 阻抗式化學感測器 CR 之校正曲線圖 (part 1)

(◆ Au-C8 ■ Au-TBT ▲Au-ESTER ✖Au-10C)

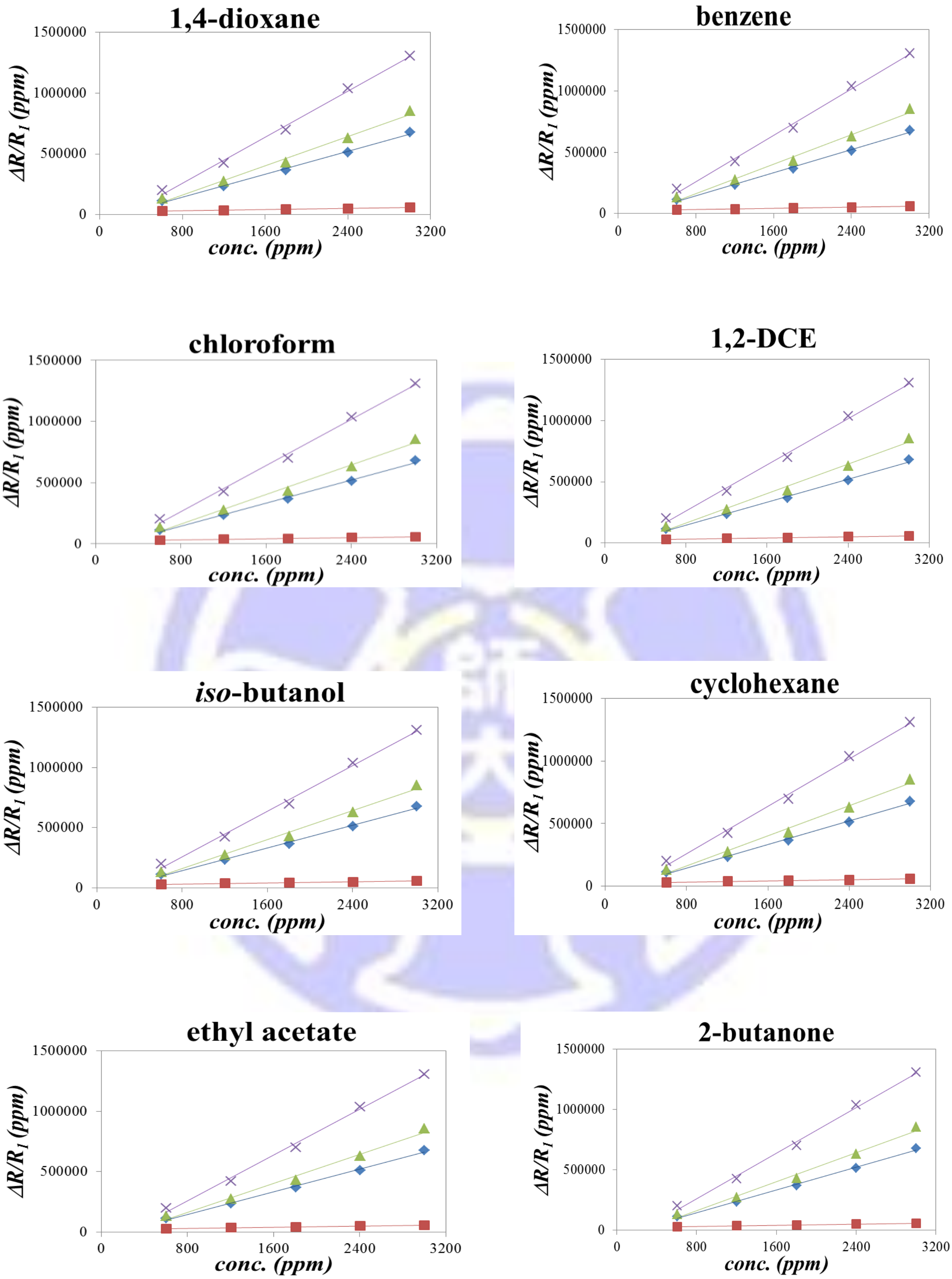


圖 3- 12 阻抗式化學感測器 CR 之校正曲線圖 (part 2)

(◆ Au-C8 ■ Au-TBT ▲Au-ESTER ✖Au-10C)

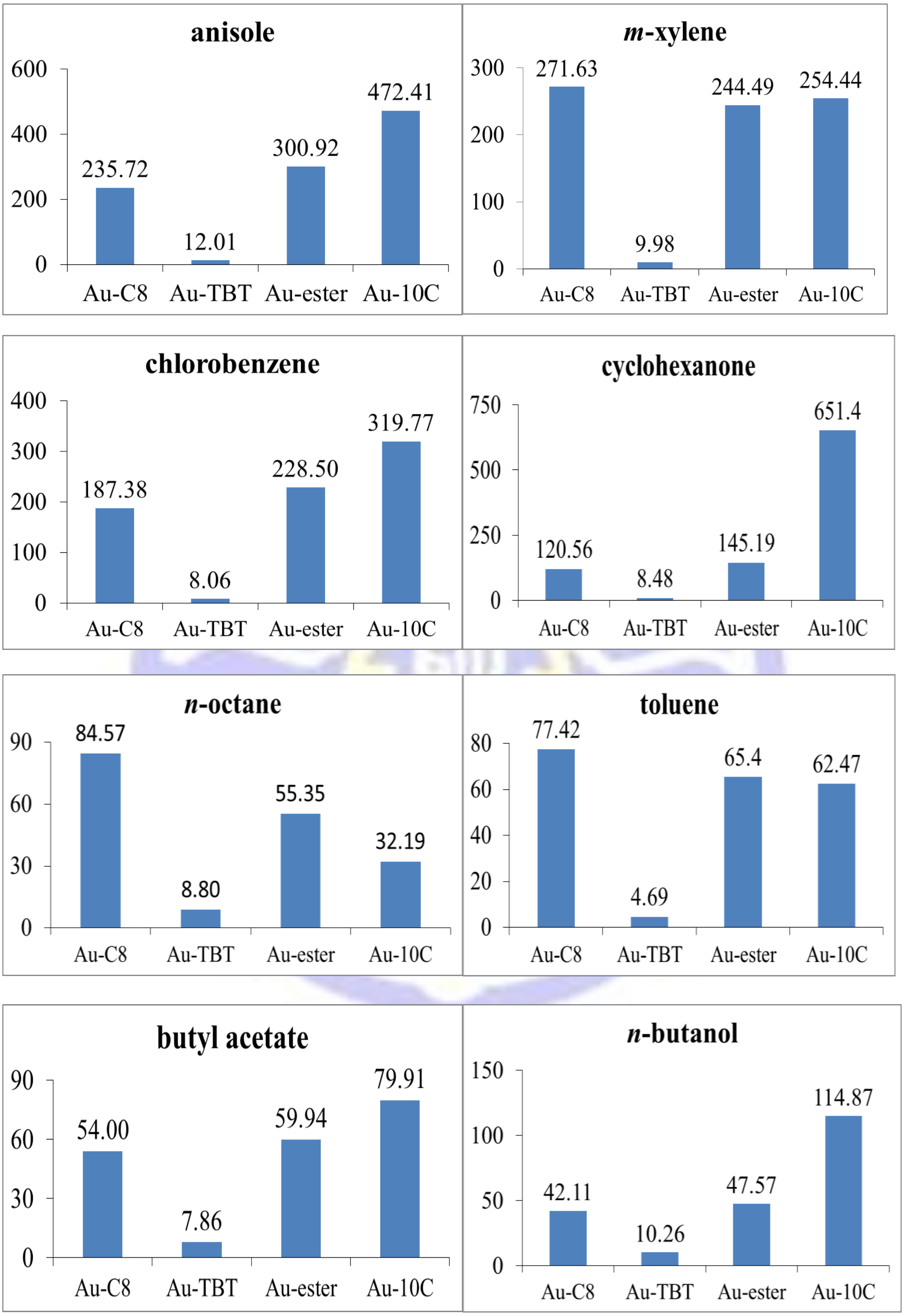


圖 3- 13 阻抗式化學感測器 CR 之靈敏度長條圖 (part 1)

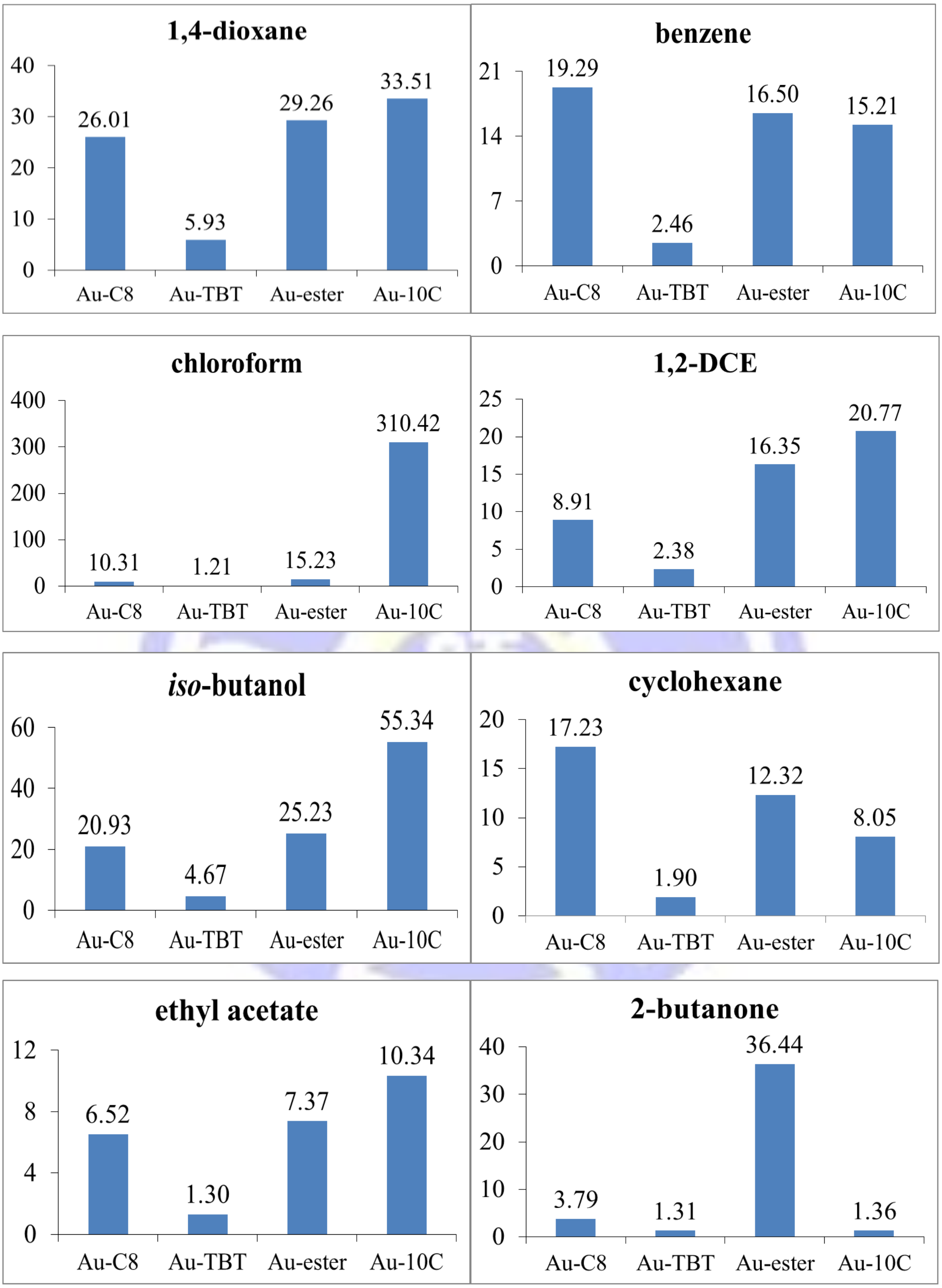


圖 3- 14 阻抗式化學感測器 CR 之靈敏度長條圖 (part 2)

3-2-4 四種 MPC 材料之 QCM 與 CR 量測結果的比較

QCM 與 CR 之四種材料對 16 種氣體感測的靈敏度值列於表 3- 3 與表 3- 4。由表可看出四種 MPC 材料在 QCM 或 CR 的氣體感測結果上，對於具有不同官能基的氣體分子(烷類、醇類、酯類、酮類、醚類、苯環類以及鹵素類…等) 的反應是有所不同的。

石英微量天平是屬於質量感測模式，主要是看材料吸附氣體的重量，藉由石英晶片上重量的改變而得到振盪頻率的變化，因此感測結果可視為 MPC 材料吸附有機氣體的能力。阻抗式化學感測器則是利用阻抗變化得到反應訊號，當 CR 感測氣體時，阻抗值除了受奈米粒子間距的影響外，也會受到奈米金粒子環境之介電常數的影響，因此需考慮的因素較 QCM 複雜，像是 2-butanone，其在 QCM 量測之靈敏度中屬 Au-10C 最佳，但在 CR 的量測中則是 Au-ESTER 最佳。

從 Au-C8 的 CR/QCM 之比值來看 (見表 3- 3 與表 3- 4)，發現塗佈感測材料薄膜之 CR 傳導效果較 QCM 好，另外一方面，toluene (介電常數 $\varepsilon_r = 2.4$) 和 *n*- butanol ($\varepsilon_r = 17.8$) 的 CR/QCM 之比值分別為 33.52 和 27.70，Au-TBT 的值則分別為 6.01 與 7.77，推測兩種氣體感測材料在 CR 的感測反應機構應該有所差異，可能是由於 Au-C8 外圍包覆的分子是較具伸縮性的長碳鏈，當氣體進入時長碳鏈較易膨潤，造成粒子間距離改變而產生 CR 訊號；Au-TBT 外圍包覆的分子由苯環接 *t*-butyl 所組成，是較為剛性的結構，當氣體進入時會填入空隙，奈米金周遭環境的介電常數大幅改變，隨著氣體介電常數值的增加，CR 的反應訊號也會增加，同樣的情形在 toluene 和 2-butanone 之間也是。

表 3- 3 QCM、CR 校正曲線之斜率值比較表 (part 1)

	anisole			***m*-xylene**		
	QCM	CR	CR/QCM	QCM	CR	CR/QCM
Au-C8	8.75	235.72	26.94	8.74	271.63	31.08
Au-TBT	3.32	12.01	3.62	2.00	9.98	4.99
Au-ESTER	8.68	300.92	34.67	5.93	244.29	41.20
Au-10C	11.92	472.41	39.63	10.33	254.44	24.63
	chlorobenzene			**cyclohexanone**		
	QCM	CR	CR/QCM	QCM	CR	CR/QCM
Au-C8	8.08	87.38	10.81	4.42	120.56	27.78
Au-TBT	2.53	8.06	3.19	2.57	8.48	3.30
Au-ESTER	6.64	228.50	34.41	6.18	145.19	23.49
Au-10C	9.97	319.77	32.07	4.07	651.4	160.05
	***n*-octane**			**toluene**		
	QCM	CR	CR/QCM	QCM	CR	CR/QCM
Au-C8	2.63	84.57	32.16	2.31	77.42	33.52
Au-TBT	0.82	8.80	10.73	0.78	4.69	6.01
Au-ESTER	1.70	55.35	51.73	1.70	65.40	38.47
Au-10C	4.14	32.19	7.78	2.76	62.47	22.63
	butyl acetate			***n*-butanol**		
	QCM	CR	CR/QCM	QCM	CR	CR/QCM
Au-C8	2.08	54.00	25.96	1.52	42.11	27.70
Au-TBT	1.20	7.86	6.55	1.32	10.26	7.77
Au-ESTER	2.03	59.94	29.53	2.13	47.57	22.33
Au-10C	3.12	79.91	25.61	2.16	114.87	53.18

表 3- 4 QCM、CR 校正曲線之斜率值比較表 (part 2)

	1,4-dioxane			benzene		
	QCM	CR	CR/QCM	QCM	CR	CR/QCM
Au-C8	0.67	26.01	38.82	0.66	19.29	29.23
Au-TBT	0.57	5.93	10.40	0.26	2.46	9.46
Au-ESTER	1.02	29.26	28.69	0.50	16.50	33.00
Au-10C	1.19	33.51	28.16	0.71	15.21	21.42
	chloroform			**1,2-DCE**		
	QCM	CR	CR/QCM	QCM	CR	CR/QCM
Au-C8	0.64	10.31	16.11	0.62	8.91	14.37
Au-TBT	0.37	1.21	3.27	0.46	2.38	5.17
Au-ESTER	0.72	15.23	21.15	0.79	16.35	20.70
Au-10C	0.98	310.42	316.76	0.79	20.77	26.29
	***iso*-butanol**			**cyclohexane**		
	QCM	CR	CR/QCM	QCM	CR	CR/QCM
Au-C8	0.6	20.93	34.88	0.46	17.23	37.45
Au-TBT	0.53	4.67	8.81	0.16	1.90	11.88
Au-ESTER	0.99	25.23	25.48	0.28	12.32	44.00
Au-10C	0.91	55.34	60.81	0.78	8.05	10.32
	ethyl acetate			**2-butanone**		
	QCM	CR	CR/QCM	QCM	CR	CR/QCM
Au-C8	0.22	6.52	29.64	0.22	3.79	17.23
Au-TBT	0.21	1.30	6.19	0.17	1.31	7.71
Au-ESTER	0.36	7.37	20.47	0.24	36.44	2.08
Au-10C	0.37	10.34	27.95	0.33	1.36	4.12

3-3 線性溶合能量關係模型 (linear solvation energy relationship model，LSER model)

在前一章有提到，石英微量天平 QCM 是屬於質量感測模式，因此感測結果可視為 MPC 材料吸附有機氣體的能力，由校正曲線圖知道 QCM 在一定濃度範圍內進行有機氣體感測，其反應均有良好的線性表現 ($R^2 > 0.99$)。

我們可藉由 QCM 量測的數據來計算氣體之 K/ρ_s 值，並利用線性溶合能量關係式，如式 3-1，來得知感測材料與有機氣體分子之間的作用力情形，並對氣體的 K/ρ_s 值加以預測比較。

3-3-1 十五種氣體之 LSER model

3-3-1.1 LSER model 之建立

LSER model (式 3-1) 之建立使用到一個常見的科學研究方法—迴歸分析法，其目的是觀察實驗中應變項 (dependent variable) 與自變項 (independent variable) 的關係。

依據文獻已知的各溶劑參數，如表 3- 5，各溶劑參數作為自變項，QCM 量測結果代入式 1-3 所求得之 K/ρ_s 值作為應變項，兩者來進行多元線性迴歸，迴歸所得到的每一項係數即表示每一種感測材料與氣體間各種作用力的大小，進而可以建立各感測材料的線性溶合能量關係模型。

$$Log\,{}^{K}\!/_{\rho_s} = c' + rR_2 + s\pi_2^H + a\Sigma\alpha_2^H + b\Sigma\beta_2^H + l\log L^{16} \qquad (\text{式 } 3\text{-}1)$$

將 QCM 量測值帶入式 1-3 後得到四種材料感測 15 種有機氣體之 ${}^{K}\!/_{\rho_s}$ 值，${}^{K}\!/_{\rho_s}$ 值列於表 3- 6。

表 3- 5 溶劑參數表[12]

溶劑種類	R_2	π_2^H	$\Sigma\alpha_2^H$	$\Sigma\beta_2^H$	$\log L^{16}$
anisole	0.71	0.75	0.00	0.29	3.89
m-xylene	0.62	0.52	0.00	0.16	3.84
chlorobenzene	0.72	0.65	0.00	0.07	3.66
cyclohexanone	0.40	0.86	0.00	0.56	3.79
n-octane	0.00	0.00	0.00	0.00	3.68
toluene	0.60	0.52	0.00	0.14	3.33
butyl acetate	0.07	0.60	0.00	0.45	3.35
n-butanol	0.22	0.42	0.37	0.48	2.60
1,4-dioxane	0.33	0.75	0.00	0.64	2.89
benzene	0.61	0.52	0.00	0.14	2.79
chloroform	0.43	0.49	0.15	0.02	2.48
1,2-DCE	0.42	0.64	0.10	0.11	2.57
iso-butanol	0.22	0.42	0.37	0.48	2.41
cyclohexane	0.31	0.10	0.00	0.00	2.96
ethyl acetate	0.11	0.62	0.00	0.45	2.31
2-butanone	0.17	0.70	0.00	0.51	2.29
DCM	0.39	0.57	0.10	0.05	2.02

表 3- 6 QCM 量測後所求得之 K/ρ_s 值

有機氣體	Au-C8	Au-TBT	Au-ESTER	Au-10C
toluene	4.01	1.78	3.33	5.41
n-octane	4.92	2.32	3.47	7.81
butyl acetate	3.97	2.85	4.56	5.81
n-butanol	2.92	2.70	4.52	3.87
chlorobenzene	13.63	5.57	12.00	17.32
anisole	15.54	7.74	16.43	21.07
m-xylene	14.10	5.05	10.41	18.22
cyclohexanone	7.56	4.91	11.06	7.80
chloroform	1.34	1.09	1.97	2.09
benzene	1.45	0.88	1.35	1.68
1,2-DCE	1.41	1.23	1.93	1.92
cyclohexane	1.01	0.61	0.88	1.67
ethyl acetate	0.70	0.76	1.04	0.10
iso-butanol	1.33	1.23	2.03	1.87
2-butanone	0.62	0.57	0.79	0.80

將 QCM 四種感測材料感測 15 種氣體所得到之 K/ρ_s 與 15 種氣體的溶劑參數進行多元線性迴歸，分別得到四組係數 c'、r、s、a、b 與 l，列於表 3- 7，迴歸常數 c，通常由殘差的成份所組成，不具化學意義，括號內的數值表示不具顯著性 (當 P ＞ 0.05 時)。

表 3- 7 四種 MPC 材料之 LSER model 係數 (15 種氣體)

MPC 種類	*c*	*r*	*s*	*a*	*b*	*l*	R^2	*S.D.*	*F*
Au-C8	-7.38	(0.0056)	(0.59)	1.37	(-0.35)	0.83	0.96	0.11	46.53
Au-TBT	-7.15	(-0.31)	0.88	1.58	(-0.39)	0.68	0.95	0.10	36.36
Au-ESTER	-7.33	(-0.25)	1.05	1.88	(-0.47)	0.78	0.97	0.10	55.92
Au-10C	-7.13	(-0.12)	(0.56)	1.41	(-0.51)	0.82	0.95	0.13	35.31

註：括號內數值表示不具顯著性 (當 P ＞ 0.05 時)

由表 3- 7 發現，分子偶極力 *s* 對於感測材料 Au-ESTER 和 Au-TBT 有較顯著的影響，主要原因是這兩種材料的結構分別含有氧原子與苯環，而另外兩種材料 Au-C8 和 Au–10C，外圍結構分別有 8 個與 10 碳的長碳鏈包覆，相對而言極性弱很多，Au-ESTER 與 Au-TBT 之氫鍵酸值 *a* 較 Au-10C 與 Au-C8 大，凡德瓦力這項則是 Au-10C 與 Au-C8 較 Au-ESTER 與 Au-TBT 大，推測包覆在奈米金外有極性官能基與苯環者，對於分子偶極力 (極性) 的作用愈強，氫鍵酸的作用也愈強；而碳鏈愈長，對於氫鍵酸的作用愈弱，凡德瓦力的作用愈強。

根據以上的推論，我們將分子本身為極性且具有酸性氫的兩氣體，DCM 和 1,4-dioxane，進行四種材料的 QCM 量測，預測含有極性官能基與長碳鏈的 Au-ESTER 以及含有苯環與長碳鏈的 Au-10C，對於這兩種氣體應會有較好的吸附性。

3-3-1.2 LSER model 之氣體吸附性預測

四種材料對於氣體 DCM 與 1,4-dioxane 的 QCM 量測之校正曲線結果如圖 3- 15，靈敏度長條圖結果如圖 3- 16。

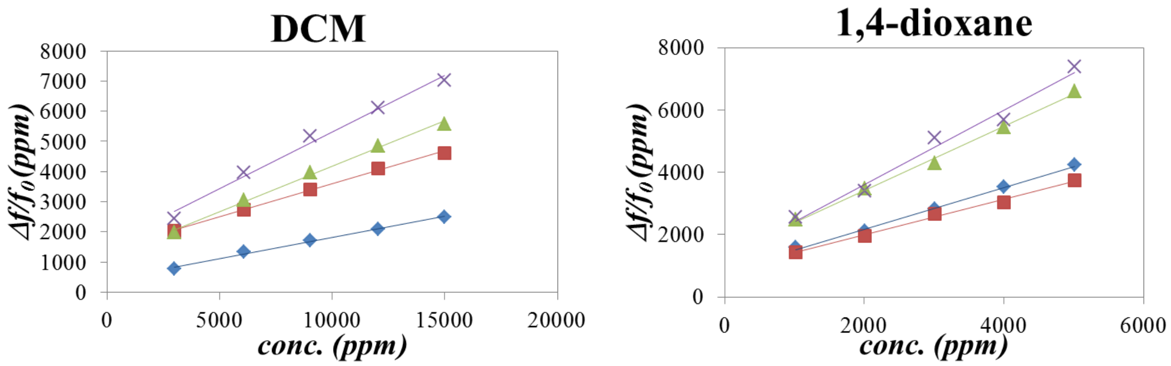


圖 3- 15 QCM 感測 DCM 與 1,4-dioxane 之校正曲線圖

(◆Au-C8 ■ Au-TBT ▲Au-ESTER ✖Au-10C)

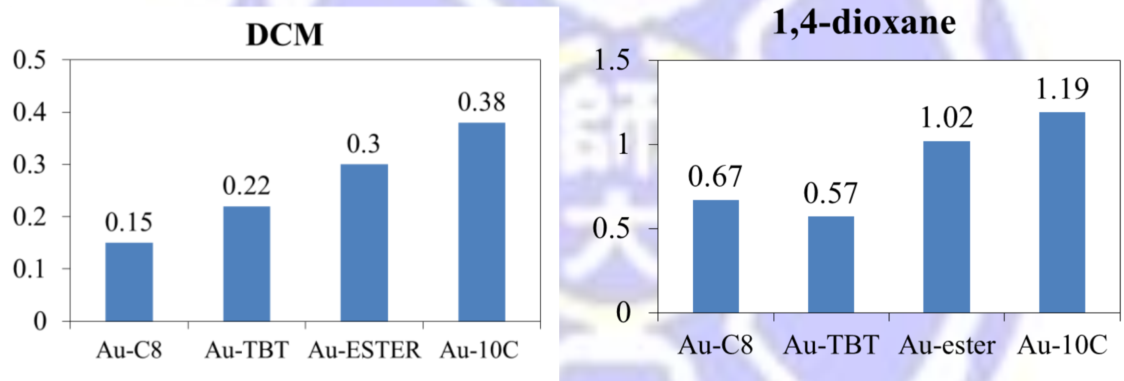


圖 3- 16 QCM 感測 DCM 與 1,4-dioxane 之靈敏度長條圖

由長條圖可發現，Au-ESTER 與 Au-10C 這兩種氣體感測材料在 QCM 中，對於兩種氣體的靈敏度優於 Au-C8 與 Au-TBT，推測可能是因為 Au-ESTER 含有極性官能基與長碳鏈，而 Au-10C 含有苯環與長碳鏈，因此對於極性又有酸性氫的氣體有較好的吸附性，而 Au-C8 含長碳鏈但沒有極性官能基或苯環，Au-TBT 則是含苯環但沒有長碳鏈，因此對於此類氣體吸附性較差。DCM 極性較 1,4-dioxane 大，偶極矩 (dipole moment) 分別為 1.6 D (Debye) 和 0.45 D，所以 Au-TBT 感測 DCM 之靈敏度優於 Au-C8，而感測 1,4-dioxane 之靈敏度則是 Au-C8 優於 Au-TBT。

3-3-1.3 QCM 量測與 LSER model 所求得之 K/ρ_s 值的比較

為了比較之前我們利用多元線性迴歸所建立的 LSER model 與 QCM 量測值代入公式所得的 K/ρ_s 值是否有一致性，我們比較了氣體 DCM 與 1,4-dioxane，將上述兩種方式所得到的 K/ρ_s 值繪成長方圖，如圖 3- 17 所示。LSER model 所求得之 K/ρ_s 視為預測值，

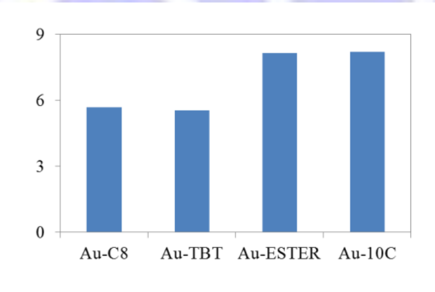
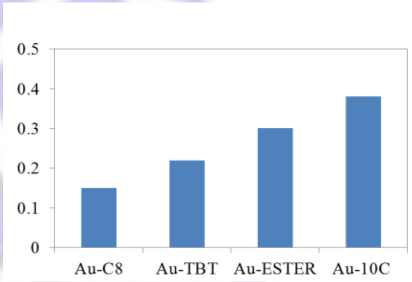
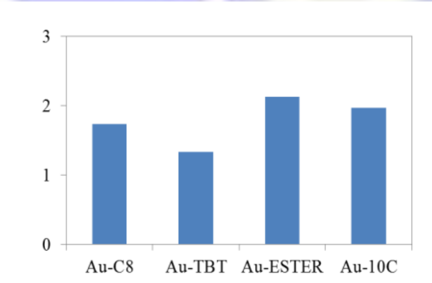
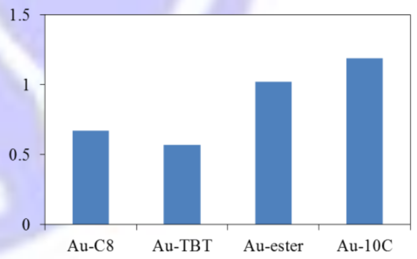
<table>
<tr><th></th><th>代入 LSER model 之 K/ρ_s</th><th>代入公式 $K/\rho_s = \Delta f_v/(\Delta f_s \times C_v)$ 之 K/ρ_s</th></tr>
<tr><td>DCM</td><td>
</td><td>
</td></tr>
<tr><td>1,4-dioxane</td><td>
</td><td>
</td></tr>
</table>

圖 3- 17 QCM 量測與 LSER model (15) 所求得之 K/ρ_s 長條圖

QCM 量測所得之 K/ρ_s 視為實驗值，從圖 3- 17 的實驗結果長條圖可以看到不論是預測值或實驗值的趨勢，皆呈現 Au-ESTER 與 Au-10C 大於 Au-C8 與 Au-TBT 的情形，顯示此模型可粗略地對氣體吸附性進行預測。

3-3-2 八種氣體之 LSER model

由 15 種氣體迴歸出四種材料的 LSER model 後，將 DCM 與 1,2-DCE 兩種氣體的溶劑參數代入其中所得到的 K/ρ_s 與實驗量測所得到的 K/ρ_s，可由 Au-C8、Au-TBT 這一組與另一組 Au-ESTER、Au-10C 這兩組之間做比較，發現會有一致的趨勢，但為了模型對材料與氣體之間的吸附性質能更精確表現以及預測，因此，本研究從表 3- 5 中依據氣體在同一作用力之溶劑參數盡量有差異性、氣體的溶劑參數為各作用力中的最大或最小值之原則，挑選了八種可能具有代表性的氣體，將其 QCM 量測結果來進行迴歸。

3-3-2.1 LSER model 之建立

經由迴歸法建立 LSER model 的方法與 3-3-1.1 節相同，在此是將八種可能具代表性氣體之 QCM 量測結果所求得之 K/ρ_s，與氣體溶劑參數進行多元線性迴歸後，得到四種材料之 LSER model 係數值，列於表 3- 8。

表 3- 8 四種 MPC 材料之 LSER model 係數 (8 種氣體)

MPC 種類	*c*	*r*	*s*	*a*	*b*	*l*	R^2	*S.D.*	*F*
Au-C8	-7.00	(0.84)	(-0.47)	(1.27)	(0.32)	0.76	0.98	0.10	36.77
Au-TBT	-6.33	(0.70)	(-0.23)	(1.00)	(0.26)	0.50	0.99	0.05	54.93
Au-ESTER	-6.63	0.68	(-0.01)	1.43	(0.27)	0.62	0.99	0.02	491.44
Au-10C	-5.93	1.27	-1.01	(0.37)	0.55	0.53	0.99	0.03	227.68

註：括號內數值表示不具顯著性 (當 P ＞ 0.05 時)

3-3-2.2 QCM 量測與 LSER model 所求得之 K/ρ_s 值的比較

接著我們將表 3- 5 中剩下的 9 種氣體的溶劑參數，分別代入四種材料的 LSER model 中求得 K/ρ_s (視為預估值)，並與 QCM 量測結果所得到的 K/ρ_s (視為實驗值) 之趨勢性做比較，結果如圖 3- 18 所示，發現 *m*-xylene、cyclohexane 與 *iso*-butanol 在預估值與實驗值的趨勢性相當一致，當不考慮材料 Au-ESTER 時，除了 ethyl acetate 和 2-butanone，

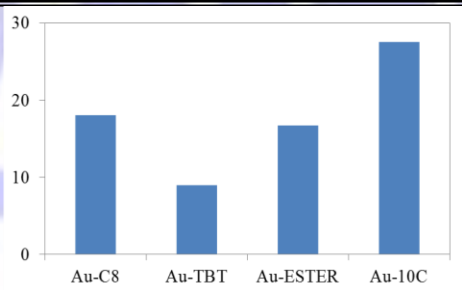
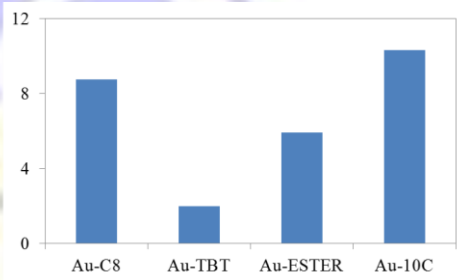
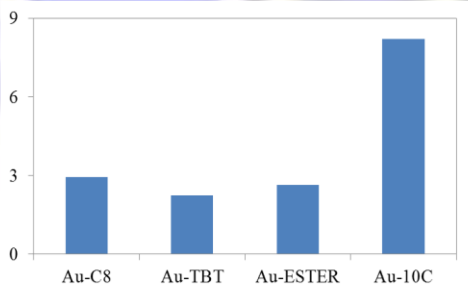
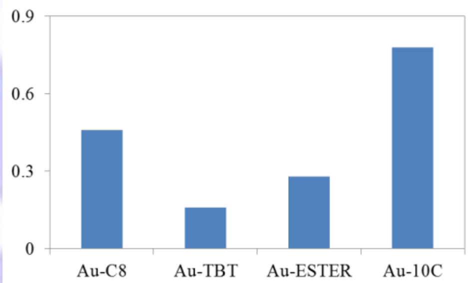
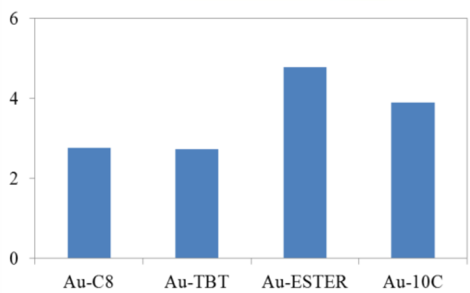
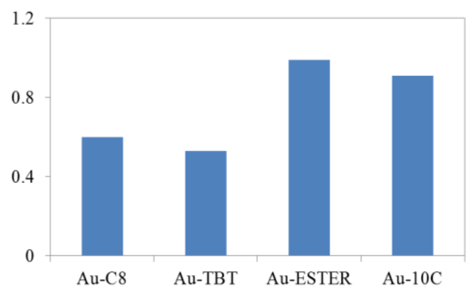
	代入 LSER model 之 K/ρ_s	代入公式 $K/\rho_s = \Delta f_v / (\Delta f_s \times C_v)$ 之 K/ρ_s
m-xylene		
cyclohexane		
iso-butanol		

圖 3- 18 QCM 量測與 LSER model (8) 所求得之 K/ρ_s 長條圖 (part 1) toluene、butyl acetate、chlorobenzene 和 benzene 在預估值和實驗值的趨勢性也是一致的，K/ρ_s 值由大至小的順序為 Au-10C、Au-C8 以及 Au-TBT，如圖 3- 19 及圖 3- 20 所示。

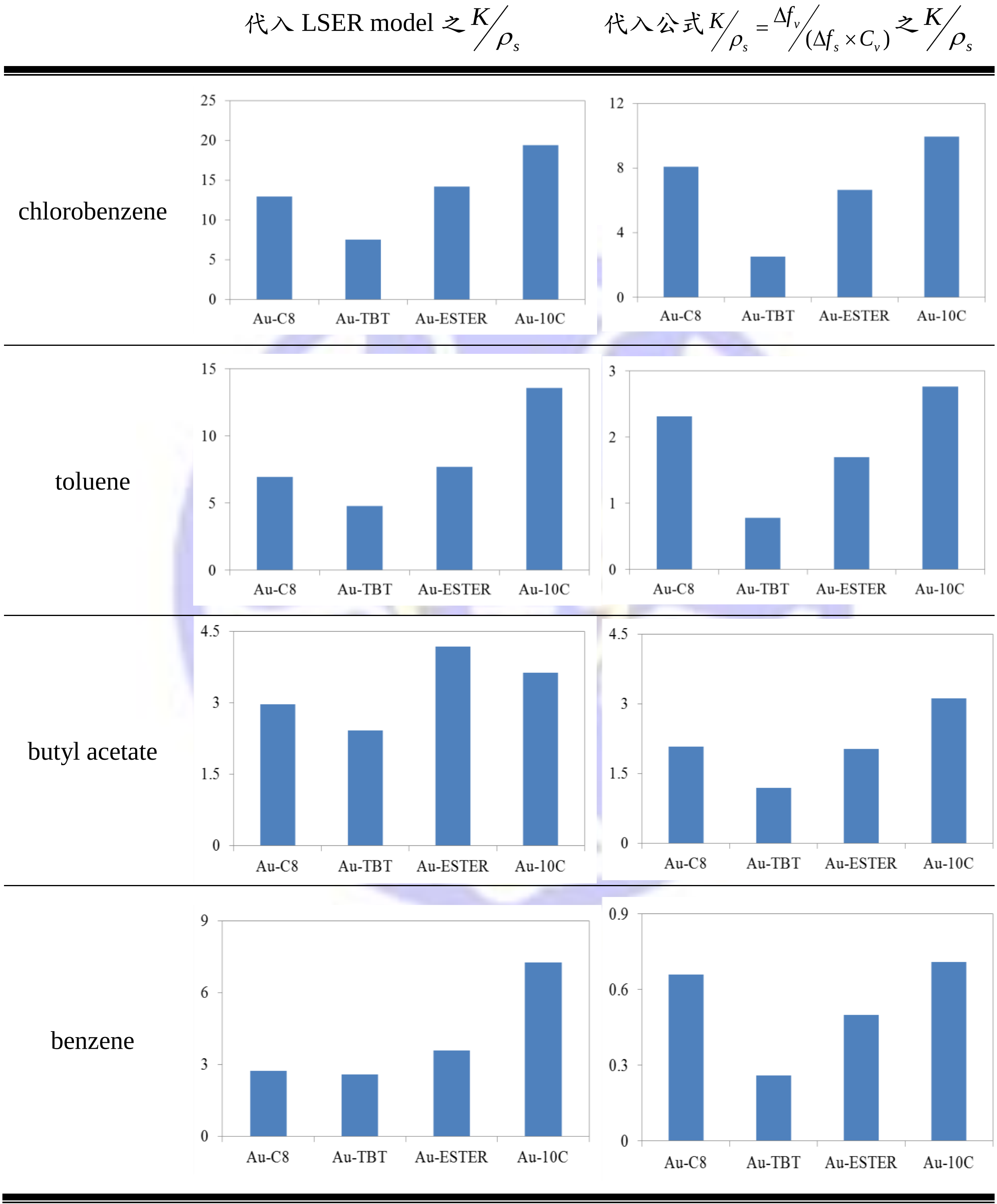
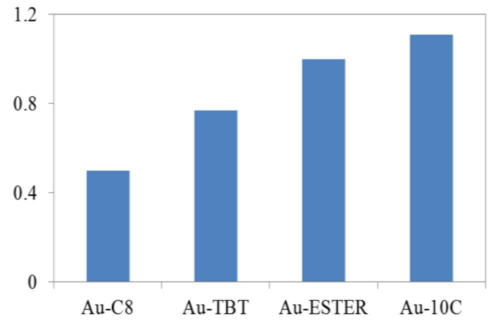
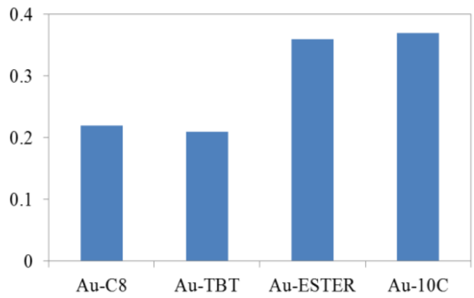
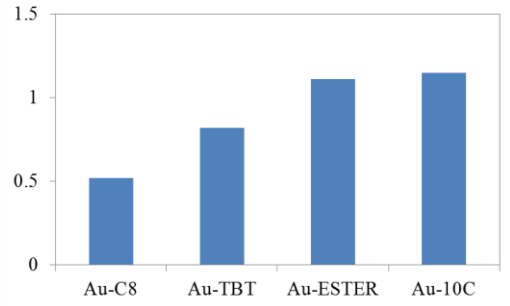


圖 3- 19 QCM 量測與 LSER model (8) 所求得之 K/ρ_s 長條圖 (part 2) ethyl acetate





2-butanone



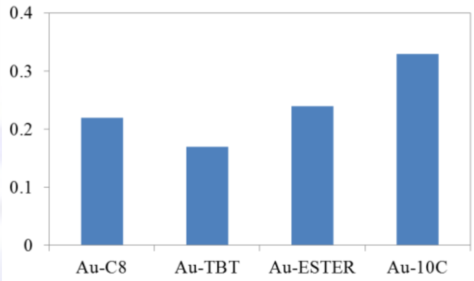


圖 3- 20 QCM 量測與 LSER model (8) 所求得之 K/ρ_s 長條圖 (part 3)

3-3-2.3 十五種與八種氣體之 LSER model 的比較

經由多元線性法迴歸十五種氣體與八種氣體所得的四種材料之 LSER model，分別以 LSER model (15) 與 LSER model (8) 稱之。從結果發現，LSER model (8) 比起 LSER model (15) 對於氣體之吸附性趨勢預測有更好的表現，同時也發現這兩種不同氣體組合所建立的模型，改變了化學作用力的顯著性，對於氣體之吸附性預測的相符度也不同，因此選擇測試的氣體種類雖然要多，但也要有代表性 (不同氣體在同一種作用力之參數大小，要盡量分散、差別大)，校正曲線合理與否也需要考慮。

3-4 MPC 結合類場效電晶體之測試

我們將微小指叉電極做小部分改製，使之類似於場效電晶體的結構，然後將兩種感測材料 Au-TBT 與 Au-C8 分別塗佈於指叉區，藉由儀器測量電壓－電流值，進行電晶體性質量測、有機氣體感測與靈敏度變化之探討。

3-4-1 兩種 MPC 材料之類場效電晶體性質量測

本研究將閘極 (gate) 通入一電壓，稱為閘極電壓 (V_g)，並在源極 (source) 與汲極 (drain) 間提供一個範圍的電壓，稱為 V_{sd}，觀察源極與汲極間電流 I_{sd} 的變化情形。依次將不同電壓通入閘極，V_g 分別為 0 V、 ± 0.5 V、 ± 1 V 以及 ± 1.5 V，而 V_{sd} 值的範圍從 0.1 V 至 4 V，得到電壓 V_{sd} 與電流 I_{sd} 之關係曲線圖，如圖 3- 21 與圖 3- 22。從圖 3- 21 和圖 3- 22 中可以看到 FET-TBT 與 FET-C8 這兩類場效電晶體，當 V_{sd} 在接近 ± 4 V 左右時，電流有一陡升的情況，顯示此類場效電晶體的導電情形在 V_{sd} 大到某一程度後會有很大的變化。

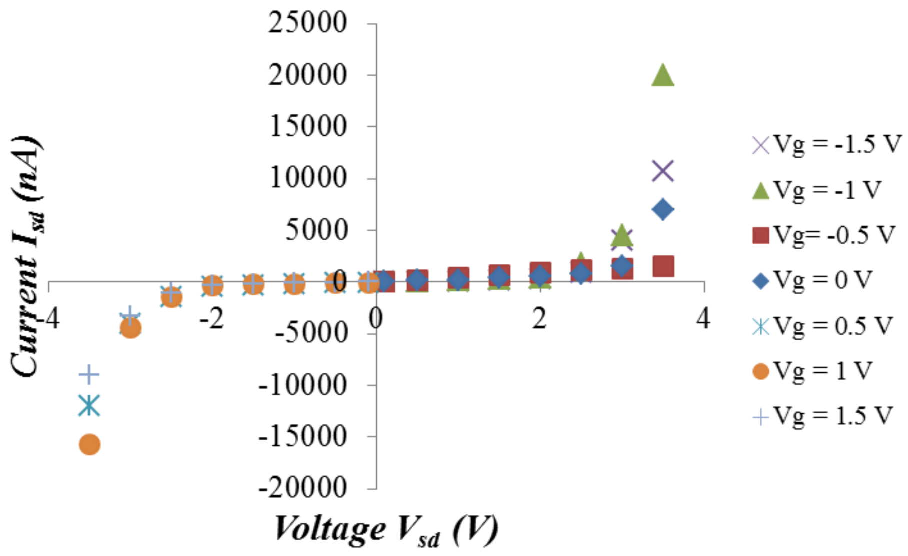


圖 3- 21 FET-TBT 在不同閘極電壓 V_g 下之 V_{sd} 對 I_{sd} 圖

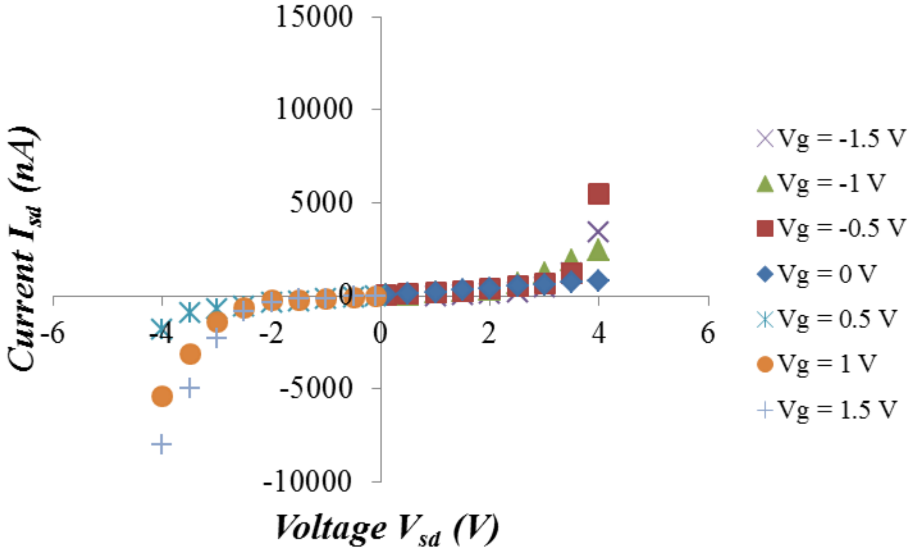


圖 3- 22 FET-C8 在不同閘極電壓 V_g 下之 V_{sd} 對 I_{sd} 圖

3-4-2 兩種 MPC 材料之類場效電晶體對有機氣體 (*m*-xylene) 感測訊號圖

接著我們想探討在有通入閘極電壓的情況下，是否會影響材料對於氣體的感測，於是在 V_g 分別為 0 V、 ± 0.5 V、 ± 1 V、 ± 1.5 V 以及 ± 2 V 下，對氣體間-二甲苯 (*m*-xylene)，濃度 4000 ppm 下進行感測。

FET-TBT 感測訊號結果如圖 3- 23 所示，橫軸是實驗時間 (sec)，縱軸是量測到的電壓值 (V)，在 V_g 為負電壓時得到的訊號圖並不理想，而 V_g 為正電壓時得到的訊號疊圖中，發現不同 V_g 下之 baseline 電壓值明顯不同，但感測氣體的訊號大小是相差不多的。

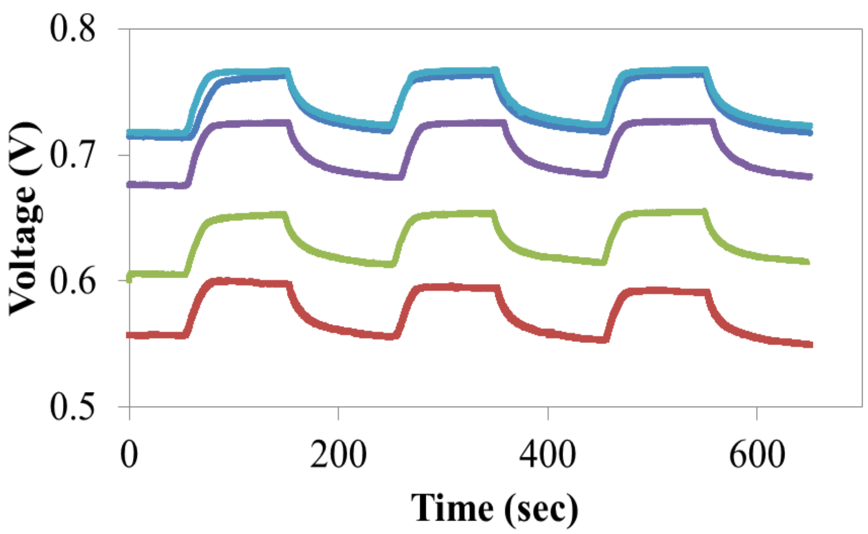


圖 3- 23 FET-TBT 在不同 V_g 下感測 *m*-xylene (4000 ppm) 之訊號比較圖

(—V_g = 0.0 V —V_g = 0.5 V —V_g = 1.0 V —V_g = 1.5 V —V_g = 2.0 V)

FET-C8 感測訊號結果如圖 3- 24 與圖 3- 25，圖 3- 24 為 V_g 是正電壓時的訊號疊圖，可以看到五個 V_g 的 baseline 電壓值非常接近，而除了在 V_g 為 0 V 時訊號值較大，其餘訊號大小是差不多的。圖 3- 25 為 V_g 是負電壓時的訊號疊圖，五個 V_g 的 baseline 電壓值不同，且訊號大小有較明顯的差異。

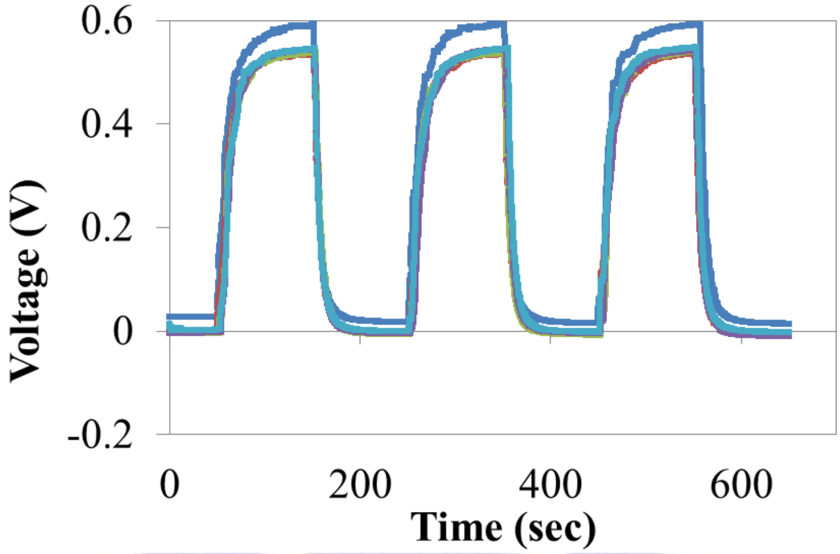


圖 3- 24 FET-C8 在不同 V_g 下感測 *m*-xylene (4000 ppm) 之訊號比較圖

(—V_g = 0.0 V —V_g = 0.5 V —V_g = 1.0 V —V_g = 1.5 V —V_g = 2.0 V)

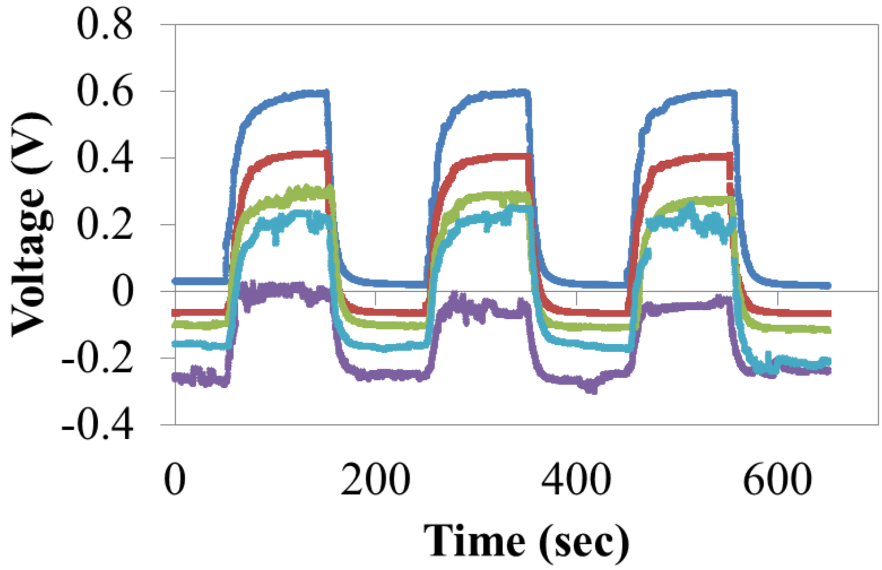


圖 3- 25 FET-C8 在不同 $V_g (\leq 0)$ 下感測 *m*-xylene (4000 ppm) 之訊號比較圖

(—V_g = 0.0 V —V_g = -0.5 V —V_g = -1.0 V —V_g = -1.5 V —V_g = -2.0 V)

3-4-3 兩種 MPC 材料之類場效電晶體對有機氣體 (*m*-xylene) 感測靈敏度

接著我們由兩種材料量測到的訊號結果，計算出對有機氣體感測之靈敏度，再將各 V_g 與其對應的靈敏度作圖，得到圖 3- 26 到圖 3- 27。由圖中發現通入的 V_g 從 0 V 至 2 V 或是 0 V 至 -2 V 時，隨著 V_g 的絕對值增加，靈敏度先降後升，但還是低於未加閘極電壓時的靈敏度，顯示了在此範圍的 V_g 和 V_{sd} (1 V) 下，此類場效電晶體對於氣體感測的靈敏度並沒有明顯的提升，推測可能原因是因為通了閘極電壓，使薄膜導電性變好，阻抗值下降，但反應訊號之 ΔR 變化不大的情況下，表示靈敏度是變小的，因此通入閘極電壓後，在阻抗值的變化/baseline 電阻的結果上不如未通入閘極電壓時來得大。

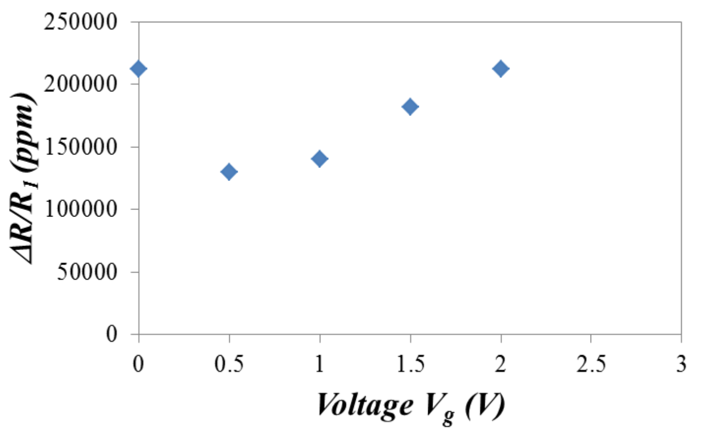


圖 3- 26 FET-TBT 在不同 V_g 下感測 *m*-xylene (4000 ppm) 之靈敏度圖

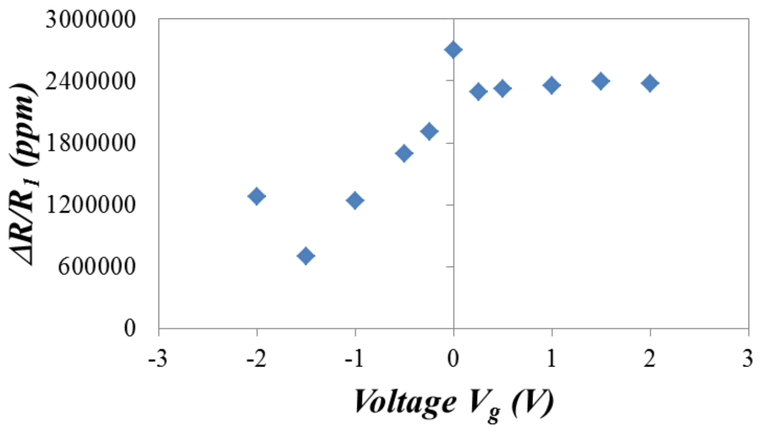


圖 3- 27 FET-C8 在不同 V_g 下感測 *m*-xylene (4000 ppm) 之靈敏度圖

第四章 結論

本研究合成出四種不同的奈米金感測材料 Au-C8、Au-TBT、Au-ESTER 及 Au-10C，將其塗佈於微小指叉電極及石英微量天平上對 16 種氣體進行感測，首先，Au-TBT 在 QCM 和 CR 感測靈敏度中皆最差，推測原因為 Au-TBT 碳鏈部分是 *t*-butyl，碳鏈短，所以吸附效果差，也使得奈米金粒子間距離較難改變，所以在 CR 感測靈敏度上最差；QCM 中 Au-10C 對於大部分氣體感測之靈敏度皆是四種材料中最好的，推測是因為含有苯環以及長碳鏈的 Au-10C，除了長碳鏈利於吸附氣體外，苯環也有利於含苯環或是極性官能基之氣體的吸附；Au-C8 對於非極性氣體 (如：octane、toluene、benzene 與 cyclohexane) 的靈敏度優於 Au-ESTER，Au-ESTER 對於含氧或氯原子之非芳香烴極性氣體的靈敏度則優於 Au-C8，可能是由於酯類長碳鏈較短，尾端的 *iso*octyl 接觸面積小於 *n*-octyl，且酯基是含氧的極性官能基造成的。至於在 CR 中，Au-C8 此種非極性材料，對於非極性氣體 (如：octane、toluene、benzene 與 cyclohexane) 的靈敏度是四種材料中最好的，因為 Au-8C 外圍是 8 個碳的長碳鏈，當有機氣體分子進入時易影響長碳鏈之收縮，薄膜膨潤造成奈米粒子間距改變而影響了電子的傳遞。另一方面，奈米金外圍包覆分子膜的種類對於 CR 反應特性也有所影響，對於外圍結構為長碳鏈之奈米金薄膜，薄膜的膨潤可能是造成阻抗值變化的主要貢獻，而對於外圍分子是剛性結構的奈米金薄膜，除了薄膜的膨潤因素，感測氣體之介電常數也相當程度地影響了阻抗值的變化。

將 DCM 與 1,4-dioxane 兩種氣體的溶劑參數分別代入四種材料、15 種氣體迴歸得到的 LSER model，求得的 K/ρ_s (視為預估值) 與 QCM 量測結果 (視為實驗值) 雖有類似，但為了使模型解釋力更佳，我們挑選了 8 種可能具代表性的氣體進行迴歸，發現求得的預估值與實驗值靈敏度 (或說是氣體吸附平衡常數) 之趨勢一致性有所提升，因此此模型可以用來作初步簡單的吸附行為預測，同時我們也了解到進行迴歸的氣體不僅要多，種類也會影響模型的解釋效果，挑選時氣體代表性需要考慮進去；最後，兩種 MPC 材料 Au-TBT 和 Au-C8 塗佈於類似場效電晶體的結構上進行氣體感測，當受到一閘極電壓

時，奈米金薄膜 baseline 電壓值變小，但反應訊號並未大幅增加，可能是由於導電性愈好靈敏度愈差的關係，因此氣體感測的靈敏度沒有變佳的現象；而在電壓增加到某個大小後，觀察到電流陡升，顯示此種類場效電晶體受到一夠大外來電壓時，的確會影響其薄膜導電性。

第五章 參考文獻

[1] 勞倫斯・克勞斯。**量子先生：費曼的科學人生。**嚴麗娟譯。台灣：博雅書屋。**2012**。

[2] 國科會精密儀器中心。**微機電系統技術與應用**。台灣：全華圖書。**2005**。

[3] 龔建華、羅煥耿。**你不可不知的奈米科技**。台灣：世茂出版有限公司。**2006。**

[4] Rao, C. N. R., Kulkarni, G. U., Thomas, P. J., Edwards, P. P. *Chem. Soc. Rev*. **2000**, *29*, 27-35.

[5] Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D., Whyman, R. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **1994**, 801-802.

[6] Zhang, P., Sham, T. K. *Appl. Phys. Lett*. **2002**, *81*, 736-738.

[7] Zamborini, F. K. Hicks, J. F., Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc*. **2000**, *122*, 4514-4515.

[8] Saunders, A. E., Sigman, M. B. Korgel, B. A. *J. Phys. Chem. B*. **2004**, *108*, 193-199.

[9] Grate, J. W., Kaganove, S. N., Bhethanabotla, V. R. *Faraday Discuss*. **1997**, *107*, 259-283.

[10] Grate J. W., Nelso D. A., Skaggs R. *Anal. Chem*. **2003**, *75*, 1868-1879.

[11] Hierlemann, A., Zellers, E. T., Ricco, A. *J. Anal. Chem*. **2001**, *73*, 3458-3466.

[12] Abraham, M. H. *Chem.Soc. Rev*. **1993**, *22*, 73-78.

[13] 柯麗霞、陳正達、王崇人，奈米科技的早期發展歷史，*The Chinese Chem. Soc., TAIPEI* 2004, *62*, 4, 569-578.

[14] 馬遠榮。**奈米科技**。台灣：商周出版。**2002**.

[15] 尹邦耀。**奈米時代**。台北；五南圖書出版股份有限公司。**2002**。

[16] 陳燕華，神奇的奈米磁鐵礦，科學發展，*482* 期，18-23，**2013**。

[17] Pollack, H. W. Materials science and metallurgy, 4th Edition, Englewood Cliffs N. J. Prentice-Hall, 1988.

[18] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y. *Science*. **2001**, *293*, 269-271.

[19] Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554.

[20] Langmuir, I. *Trans. Faraday Soc*., **1920**, *15*, 62-74.

[21] Bigelow, W. C., Pickett, D. L., Zisman W. A., *J. Colloid Interface Sci*., **1946**, *13*, 513-538.

[22] Sagiv, J., *J. Am. Chem. Soc*., **1980**, *102*, 92-98.

[23] Nuzzo, R. G., Allara D. L. *J. Am. Chem. Soc*., **1983**, *105*, 4481-4483.

[24] Xia, Y., Whitesides, G. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 550-575.

[25] Turkevich, J., Stevenson, P. C., Hillier, J. *Faraday Soc*., **1951**, *11*, 55-74.

[26] Frens, G. *Nature*, **1973**, *241*, 20-22.

[27] Brust, M., Fink, J., Bethell, D., Schiffrin, D. J., Kiely, C. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*., **1995**, 1655-1656.

[28] Wang, Z. X., Tan, B., Hussain, I., Schaeffer, N., Wyatt, M. F., Brust, M., Cooper, A. I. *Langmuir*, **2007**, *23*, 885-895.

[29] Schaeffer, N., Tan, B., Dickinson, C., Rosseinsky, M. J., Laromaine, A., McComb, D. W., Stevens, M. M., Wang, Y., Petit, L., Barentin, C., Spiller, D. G., Cooper, A. I., Levy, R. *Chem.Commun*., 2008, *34*, 3986-3988.

[30] Curie, P., Curie, J. *C. R. Acad. Sci.* **1880**, *91*, 294-295.

[31] Sauerbrey, G. Z. *Phys*. **1959**, *155*, 206-212.

[32] Neugebauer, C. A., Webb, M. B. *J. App. Phys*. **1962**, *33*, 74-82.

[33] Evans, S. D., Johnson, S. R., Cheng, Y. L., Shen, T. *J. Mater. Chem*. **2000**, *10*, 183-188.

[34] Wohltjen, H., Snow, A. W. *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 2856-2859.

[35] Wuelfing, W., Green, S., Pietron, J., Cliffel, D., Murray, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11465-11472.

[36] Han, L., Daniel, D. R., Maye, M. M., Zhong, C. J. *Anal. Chem*. **2001**, *73*, 4441-4449.

[37] Zamborini, F. P., Leopold, M. C., Hicks, J. F., Kulesza, P. J., Malik, M. A., Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8958-8964.

[38] Krasteva, N., Guse, B., Besnard, I., Yasuda, A., Vossmeyer, T. *Sens. Actuators B.* **2003**,

92, 137-143.

[39] Han, L., Shi, X., Wu, W., Kirk, F. L., Luo, J., Wang, L., Mott, D., Cousineau, L., Lim, S. I-Im., Lu, S., Zhong, C. J. *Sens. Actuators B*, **2005**, *106*, 431-441.

[40] Shi, X., Wang, L., Kariuki, N., Luo, J., Zhong, C. J., Lu, S. *Sens. Actuators B*, **2006**, *117*, 65-73.

[41] 莊達人。**VLSI 製造技術**。六版三刷。台灣：高立圖書有限公司。**2008。**

[42] Prati, E., Michielis, M. D., Belli, M., Cocco, S., Fanciulli, M., Kotekar-Patil, D., Ruoff, M., Kern, D. P., Wharam, D. A., Verduijn, J., Tettamanz, G. C., Rogge, S., Roche, B., Wacquez, R., Jehl, X., Vinet, M., Sanquer, M. Nanotechnology. 2012, *23*, 215204.

[43] Paul, R. K., Badhulika, S., Saucedo, N. M., Mulchandani, A. *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 8171-8178.

[44] 林惠玲、陳正倉。**基礎統計學:觀念與應用**。第二版。台灣：雙葉書廊有限公司。**2008**。

[45] 余桂霖。**多元迴歸分析**。台北：五南圖書出版股份有限公司。**2012**。

[46] 李季霖。民國 95 年 7 月。奈米金氣體感測材料之線性溶合能量關係模式與圖形辨識之研究。輔仁大學化學研究所碩士論文。

[47] 簡日昇。民國 96 年 7 月。奈米金ㄧ阻抗式氣體感測器應用於微機電氣相層析偵測器之研製。輔仁大學化學研究所碩士論文。

[48] 蔡佳蓉。民國 99 年 7 月。奈米金殼層結構與氣體感應機構之研究。臺灣師範大學化學研究所碩士論文。

[49] 邱俞鈞，民國 102 年 7 月。芳香基表面修飾之奈米金粒子與其在氣體感測器之應用。臺灣師範大學化學研究所碩士論文。