

國立臺灣大學工學院化學工程學系



碩士論文

Department of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

以微電漿產生裝置結合放射光譜偵測空氣中揮發性有機物之
研究

Detection of Volatile Organic Compounds in Air by Microplasma
Generation Device Using Optical Emission Spectroscopy

顏偉丞

Wei-Cheng Yen

指導教授：徐振哲 博士

Advisor: Cheng-Che Hsu, Ph.D.

中華民國 110 年 7 月

July, 2021

致謝



在台大的碩班生活時光飛快，一轉眼就到了畢業的時刻，印象中不久前才來到台大尋找指導教授，現在居然已經完成口試與論文，即將畢業踏上新的旅程。

首先非常感謝徐振哲教授的指導，當我們對於研究內容不了解或是有疑惑，老師即使再忙，也願意抽空與我們對談與解惑，在 meeting 或是報告時，有機會就會與我們分享自己的經驗與知識，從各方面為我們付出的心力，很明顯可以感受到老師是位極具熱忱及責任感的教育家。一開始對於實驗，我並沒有足夠明確的方向，但老師仍然在我搜尋、閱讀、整理文獻的過程，給予我指導。到後期有了一些實驗成果後，參加系上的畢業論文展以及最後的碩士口試，老師依然用心地給予我各方面的建議，讓我獲益良多。在我看來，對老師而言，學生的碩士生涯並非只有完成實驗、發表期刊，而是將遇到的所有挑戰都看成是一種訓練，不論是搜尋文獻、報告方式、實驗設計、數據分析、投影片製作等等，如何克服每個挑戰並從中學到些甚麼才是最重要的。很感謝老師，在這兩年間讓我看到非常多的可能性，也從中學到許多重要的觀念。

感謝陳嘉晉教授、盧彥文教授與李明蒼教授撥空參加我的口試，老師們的提問及建議都對我很有幫助，讓我從夠宏觀的角度來看待整個系統，甚至在應用面，老師們也提出是否能感測 COVID-19 病毒的有趣問題。

感謝康敦彥教授關於簡報技巧的演講，那場演講讓我對於投影片的製作完全改觀，原來投影片呈現出來的明顯差別，是由教授所提到的這些細節組合而成。

感謝實驗室的學長姐們，在我剛進來時，思妘、大靖宇即使即將畢業，仍然非常細心和耐心的教導我們實驗，讓我們馬上熟悉實驗室的一些核心技術，也很謝謝大靖宇給予我的建議以及經驗分享，祝你在美國攻博順利!改天回來台灣一定要再一起打場網球!謝謝承勳和勁宇學長在實驗上的講解，還有在實驗室與婷婷一起組成的歡樂組合，總是讓實驗室充滿歡笑以及美妙的歌聲，謝謝婷婷總是幫大家扛下許多事務，尤其在實驗室的搬遷方面，讓大家井然有序地轉移陣地，不僅如此，大家碰到各種疑難雜症，只要妳一知道就會竭盡全力的幫忙解決，謝謝妳的熱心。



感謝我的好夥伴，淙舜，一開始認識你覺得你冷酷，後來覺得你很幼稚，再後來覺得你是在成熟中保有童心，你是我認識的同儕中，俱備的能力最為全面的人，不論是學業、報告、思考事情的方式等等，都有許多值得讓人學習的地方，最讓人印象深刻的是你的專注以及自我要求，我想，這正是讓你能夠那麼強的原因吧。每次與你聊天都很有趣，不論話題是感情、學業、科技、美食，都能和你暢談，也因為這樣幫助我療育了一些低潮，預祝你在台積能夠叱吒風雲，到台積之後，記得還是要找時間出來單挑一下網球。

感謝網球大師，輔恩，每次和你聊天，總是可以聽到一些新奇的「想法」，還有你和淙舜一起逗弄育宏，讓實驗室無時無刻充滿歡笑。謝謝你突如其來的一問以及對談，點起了一盞明燈。碩二上我們一同在網球場鍛鍊的日子令人難忘，我想，畢業以後一定會很懷念與你、淙舜、大靖宇，在球場揮汗的日子。

感謝實驗室夥伴敏旭、哲瑋、育宏、軒綸、浩安、弘淵、丞勛、靖元、冠廷，敏旭總是熱心的顧及實驗室的細節，哲瑋熱心的幫忙大小事務之外，也積極參與討論分享看法，育宏時常能替大家解答電路的疑難雜症等等，也謝謝大家參與我的預口試並給出建議。我相信實驗室有各位夥伴的參與，一定能夠再創高峰，預祝大家都能順利畢業、找到適合自己的旅途。

感謝我的好朋友們，宏州、懋睨、耀一、佳宜、裕洋，總是在我需要幫忙時，二話不說伸出援手。

最後也是最重要的，感謝我的父母與家人對我的栽培與支持，讓我能夠無憂無慮的在台大完成碩士學業，有你們作為堅強的後盾，我才能有幸一睹最高學府的風采。

中文摘要



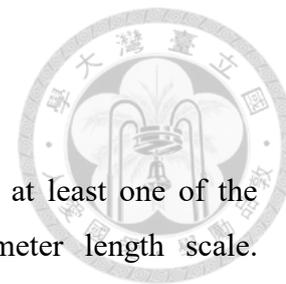
微電漿是任一維度在毫米尺度以下的電漿系統，常壓下的微電漿具不需真空設備、體積小、低耗能、高反應性、常溫下運作等優點，微電漿種類眾多，本文所使用的自製微電漿裝置屬於介電質微電漿系統，介電質微電漿於分析化學的應用廣泛，在質譜儀、樣品分解、放光光譜等領域都有它的蹤跡，然而，在其中的放光光譜領域，鮮少有團隊發展在空氣環境中檢測揮發性有機物的技術，其挑戰有二，一是空氣電漿中氧氣會和有機物反應生成水氣、二氧化碳等較為安定的物種，減少產生有機物特徵放光的來源；二是大氣電漿的放光光譜被氮氣所主宰，與揮發性有機物相關的訊號可能因此被屏蔽於氮氣的放光底下而無法被觀測到。本研究透過適當調控電漿行為成功在大氣環境下測得揮發性有機物的訊號並將偵測極限自 10^4 ppm 等級推進到 10^2 ppm 等級，從微電漿裝置消耗功率的量測結果提出 CN 特徵放光訊號與消耗功率之間的關聯和趨勢，接著探討本研究自製的微電漿裝置在連續多個週期的放電行為與浮動電極的設計。

為了暫時排除複雜有機物含有多種官能基與元素的影響，於實際應用層面的測試，本研究使用乙醇做為被感測的揮發性有機物，藉由實驗設計說明本感測系統在空氣環境中的檢測能力與穩定性，此外，從回歸的結果得知本系統在 200~3000 ppm 具有良好的線性響應。氣體感測器的最終目標是能達到即時即地的監測目標環境，本研究使用自行組裝的升壓模組取代體積龐大的放大器，能夠於空氣環境下穩定的感測到 3000 ppm 的乙醇蒸氣。

未來本系統除了可以往更低濃度的偵測極限努力外，尚可以往探討空氣中水氣含量對於放光光譜的影響以及在檢測的揮發性有機物中添加干擾物，讓實驗室中模擬的感測環境更合乎現實的需求。

關鍵字：微電漿、分子放光光譜、揮發性有機物、空氣氣氛

ABSTRACT



Microplasma is one of the plasma systems and is defined as at least one of the dimensions of microplasma geometry is reduced to sub-millimeter length scale. Microplasmas have attracted a tremendous of interest because of their low energy consumption, high reactivity, small physical size, operation under room temperature, and working without vacuum equipment. The portable microplasma generation device (MGD) in this work is dielectric-barrier-discharge type microplasma, which is widely used in analytical chemistry, such as mass spectrometry, sample digestion, emission spectroscopy. However, owing to the challenges that molecular emission spectrums in air plasma are dominated by the emission of nitrogen, and the high reactivity of oxygen in air plasma would react with volatile organic vapors (VOCs), there is a lack of research team proposing techniques for VOCs detection using air plasma by optical emission spectrum.

In this work, by controlling the behavior of plasma properly, the signal of VOCs has been detected when air is used as the carrier gas, and the limit of detection (LOD) has been pushed down to 100 ppm level from 10000 ppm-level. Moreover, we propose the tendency and relationship between characteristic emission of CN and power, and then investigate the behavior of MGD under continuous multicycle discharge and the influence caused by varying floating electrode patterns.

We use ethanol as VOCs analyte to test the applicability for practical application. By the stepwise changes of concentrations, the sensing system in this work shows its reversibility and stability. Besides, the calibration graph which ranges from 200 to 3000 ppm with a regression coefficient equal to 0.999 is achieved. The final target of the gas sensor is to monitor unknown VOCs moment-to-moment, therefore, we use the homemade module to replace the power amplifier, which shrinks the volume significantly, and the ethanol vapor of 3000 ppm in air plasma could be detected.

In the future, apart from the focus on lowering the LOD of VOCs, the influence from the content of water vapor in the air and the addition of interfering species in the sensing environment are worth trying pathways to match the needs in real applications.

Key words: microplasma, molecular emission spectrum, volatile organic compound, air environment.

目錄



致謝	i
中文摘要	iii
ABSTRACT	iv
目錄	v
圖目錄	viii
表目錄	xiii
第 1 章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 研究動機與目標	2
1.3 論文總覽	2
第 2 章 文獻回顧	3
2.1 電漿簡介	3
2.1.1 電漿產生機制與反應	3
2.1.2 崩潰電壓與帕刑定律	5
2.1.3 低壓與常壓電漿系統	6
2.2 微電漿系統	8
2.2.1 微電漿系統簡介	8
2.2.2 微電漿系統種類	10
2.2.3 微電漿系統應用	14
2.2.4 電漿放光光譜	16
2.3 常見氣體檢測技術	18



2.3.1	常見氣體檢測裝置及原理.....	18
2.3.2	常壓電漿有機物放射光譜.....	23
2.4	介電質微電漿裝置及其應用.....	28
2.4.1	介電質微電漿裝置.....	28
2.4.2	介電質微電漿應用.....	30
第 3 章	實驗設備與架構.....	33
3.1	大氣微電漿揮發性有機物感測系統.....	33
3.1.1	可撓式微電漿裝置製備.....	33
3.1.2	微電漿裝置：浮動電極設計.....	35
3.1.3	微電漿裝置驅動電源.....	38
3.1.4	揮發性有機物感測系統.....	40
3.2	電漿檢測方法.....	42
3.2.1	電性檢測.....	42
3.2.2	光學檢測.....	45
3.2.3	電漿模擬軟體.....	46
第 4 章	實驗結果與討論.....	47
4.1	空氣環境揮發性有機物光譜特性分析.....	47
4.1.1	基本參數.....	47
4.1.2	浮動電極設計.....	50
4.1.3	電漿放射光譜.....	54
4.1.4	揮發性有機物光譜.....	56
4.1.5	電漿電性檢測.....	61

4.2	自製微電漿裝置揮發性有機物感測表現	64
4.2.1	升壓模組感測表現	64
4.2.2	放大器感測表現	69
第 5 章	結論與未來展望	75
第 6 章	參考文獻	77
第 7 章	附錄	83
7.1	自製微電漿產生裝置穩定性研究	83
7.2	交流電脈衝	86



圖目錄



圖 2.1	兩平行板系統不同氣體之帕刑曲線 ⁷ 。.....	5
圖 2.2	電漿中電子溫度(Te)與氣體溫度(Tg)與氣體壓力關係圖 ¹³ 。.....	7
圖 2.3	微電漿操作條件與平衡狀態關係圖 ¹⁵ 。.....	9
圖 2.4	電漿尺度與電子密度關係圖 ¹³ 。.....	9
圖 2.5	針尖對平板直流電漿系統示意圖 ¹⁶ 。.....	12
圖 2.6	水溶液電漿系統示意圖 ¹⁷ 。.....	12
圖 2.7	微型電感耦合電漿示意圖 ¹⁹ 。.....	12
圖 2.8	電容耦合微電漿示意圖 ²⁰ 。.....	13
圖 2.9	中空陰極放電微電漿裝置示意圖 ²⁵ 。.....	13
圖 2.10	微電漿噴流示意圖 ²⁶ 。.....	13
圖 2.11	放光光譜圖(a)氫氣原子光譜，(b)有機物分子光譜 ⁴² 。.....	17
圖 2.12	電子基態、激發態與振動、轉動能階 ⁴³ 。.....	17
圖 2.13	光離子化感測器原理 ⁴⁹ 。.....	21
圖 2.14	電化學感測器原理示意圖 ⁵³ 。.....	21
圖 2.15	金屬氧化物感測器 ⁵⁷ 。.....	21
圖 2.16	觸媒燃燒法感測器示意圖 ⁶¹ 。.....	22
圖 2.17	氫氣環境有機物放光光譜(a)Acetone，(b)Ethanol，(c)Heptane， (d)Nitrobenzene，(e)Toluene ⁶⁸ 。.....	26
圖 2.18	各式氣體感測器依照攜帶性與分析混合物能力做區分，虛線區域為電漿 放射光譜法可能達到的技術範圍。.....	27

圖 2.19	常見介電質放電微電漿裝置結構，橘色為電極、灰色為介電質 ² 。29	
圖 2.20	(a)加入浮動電極設計示意圖，(b)浮動電極加入前(黑線)後(紅線)的放光強度 ²² 。29	
圖 2.21	接於 GC 後端感測碳氫鹵化物的分析裝置(a)FID 偵測器，(b)DBD-MES 偵測器 ³⁸ 。31	
圖 2.22	DBD-MES 丙酮偵測裝置(a)偵測器裝置圖，(b)丙酮在氦氣環境光譜圖 ⁸² 。31	
圖 3.1	微電漿產生裝置製作流程圖。34	
圖 3.2	自製介電質微電漿產生裝置(a)未加入浮動電極，(b)加入浮動電極設計。36	
圖 3.3	微電漿產生裝置 (a)正面俯視圖，高壓端箭頭與浮動電極間距 0.5 mm，浮動電極 1.4 mm*10 mm，(b)背面俯視圖。36	
圖 3.4	浮動電極設計與編號：MGDA 浮動電極 1.4 mm*10 mm、MGDB 浮動電極 7 mm*10 mm(中間部分突出 0.08 mm、寬 0.14 mm)、MGDC 浮動電極面積與 A 相同但設計成尖端、MGD D 浮動電極 1.4 mm*2 mm。37	
圖 3.5	自製升壓模組電路圖，電路元件包含變壓器(28K089)、電阻(2.2 kΩ、400 Ω)、電容(1 μF、220 nF)、電晶體(MJE 3055T)。39	
圖 3.6	自製微電漿產生裝置揮發性有機物感測系統。41	
圖 3.7	Lissajous figure 量測示意圖，量測由電壓探棒(GWINSTEK, GTP-150A-4)、高壓探棒(Pintek, HVP-08)、電容(10nF)、示波器(GWINSTEK, GDS-2104E)組成。44	

圖 3.8	(a)介電質放電電壓電流情形 ⁹¹ ，(b)理想 Lissajous figure ⁹³ ，(c)介電質電漿系統 ⁹¹ 。.....	44
圖 3.9	Specair 3.0 操作介面。.....	46
圖 4.1	升壓模組輸出 3.8 kVpp、36 kHz 的 sin 波。.....	48
圖 4.2	放大器輸出 4.4 kVpp、2 kHz 的 sin 波。.....	48
圖 4.3	波型產生器設定 1 Vpp 所得的增益、頻率關係圖。.....	49
圖 4.4	四種浮動電極設計在放大器 4.4 kVpp、2 kHz 條件對應放光光譜，MGD A、MGD C、MGD D 積分時間 2.5 秒，MGD B 積分時間 1.5 秒。	52
圖 4.5	MGD B 在 4.4 kVpp、2 kHz 條件下點起空氣電漿的穩定性(積分時間 1.5 秒)，圖中為四個氮氣放光位置隨時間變化情形。.....	52
圖 4.6	MGD B 在 4.4 kVpp、2 kHz 條件下點起空氣電漿 (積分時間 1.5 秒)，圖為 500.2 nm 放光出現，以及與氮氣 356.9 nm 的相對高度改變，如下方兩張小圖所示。.....	53
圖 4.7	浮動電極設計在 4.48 kVpp、2 kHz 條件下，MGD 串聯一 10 nF 電容測得的消耗功率。.....	53
圖 4.8	以升壓模組輸出 3.8 kVpp、36 kHz 的 200 ppm 乙醇光譜(氬氣環境)與氬氣光譜。.....	55
圖 4.9	以放大器輸出 3.9 kVpp、30 kHz 的 3000 ppm 乙醇光譜(空氣環境)與空氣光譜。.....	55
圖 4.10	放大器驅動，輸出電壓固定 3.9 kVpp，上圖為 30 kHz、下圖為 5 kHz 的 3000 ppm 乙醇光譜與空氣光譜。.....	58
圖 4.11	放大器驅動，輸出電壓固定 4.4 kVpp，頻率 20 kHz、10 kHz、2 kHz 的	

	空氣光譜與 3000 ppm 乙醇光譜在波長 380~396 nm 的變化情形。.....58
圖 4.12	以放大器輸出 3.3 kVpp、10 kHz 的乙醇光譜(空氣環境)，CN 特徵峰隨 濃度變化情形。.....59
圖 4.13	Specair 模擬有機物於空氣電漿光譜模擬中加入不同莫耳百分比的 CN， 本模擬進行定性的描述而非實際對應實驗電漿中的 CN 含量。.....59
圖 4.14	定義 CN 特徵峰波長位置 387.8nm 在乙醇加入後的改變為訊號。.....60
圖 4.15	放大器輸出不同電壓頻率組合感測 3000 ppm 乙醇的訊號趨勢圖。60
圖 4.16	四種電壓、頻率條件在在不同串聯電容下量測電漿功率，串聯的電容大 小分別為 5、10、20 nF。.....62
圖 4.17	量測 3000 ppm 乙醇的 CN 訊號隨電漿功率變化走勢圖，往低功率調控 增加 CN 放光訊號。.....62
圖 4.18	200 個周期 Power 分布情形。.....63
圖 4.19	Power 極端值對應的放電周期。.....63
圖 4.20	升壓模組輸出 4 kVpp、36 kHz 與放大器輸出 4.4 kVpp、2 kHz 空氣光譜 差異。.....66
圖 4.21	3000 ppm 乙醇為升壓模組系統偵測極限。.....66
圖 4.22	升壓模組系統 3000 ppm 乙醇的訊號穩定性及重複檢測能力。.....67
圖 4.23	升壓模組系統 3000 ppm 乙醇環境光譜氮氣訊號。.....67
圖 4.24	升壓模組 36 kHz 訊號經 FFT 分析之頻譜圖。.....68
圖 4.25	放大器驅動感測系統(a)空氣光譜，(b)氮氣放光位置隨時間、流量變化的 穩定性。.....72
圖 4.26	放大器驅動感測系統，CN 特徵峰隨乙醇濃度與時間響應情形。.....72

圖 4.27	放大器驅動感測系統，偵測 1000 ppm 乙醇的訊號穩定性及重複檢測能力，進入感測腔體的氣體流量約為 1 slm。	73
圖 4.28	空氣中乙醇於放大器驅動感測系統之偵測極限。	73
圖 4.29	放大器驅動感測系統於空氣環境偵測乙醇之檢量線。	74
圖 7.1	以升壓模組輸出 4 kVpp、36 kHz 點起氬氣電漿的兩種不穩放光模式：不穩定放光模式(a)、不穩定放光模式(b)。	84
圖 7.2	以升壓模組輸出 4 kVpp、36 kHz 點起氬氣電漿的穩定放光模式。	85
圖 7.3	以超過平均強度 10%的光譜數量為界，區分以升壓模組輸出 4 kVpp、36 kHz 點起的氬氣電漿是否穩定。	85
圖 7.4	交流電脈衝實現兩種可能方案的控制方式。	88
圖 7.5	輸出電壓 3.5 kVpp、5 kHz，方案一固定放大器工作時間。	88
圖 7.6	輸出電壓 3.5 kVpp、5 kHz，方案二固定脈衝周期 10 ms、改變關閉放大器時間佔比。	89

表目錄



表 2.1	常用微型氣體感測器重要指標彙整 ^{44, 64}	20
表 2.2	常壓電漿有機物放射光譜檢測之文獻回顧	24

第 1 章 緒論



1.1 前言

隨著工業化發展、健康意識的抬頭，戶外環境污染以及室內的空氣品質都備受重視，在 2019 年 WHO 將空氣汙染列為 10 大全球健康危害之首，因此在戶外能即時地檢測空氣品質的能力至關重要。傳統的分析儀器如 FTIR、GC 昂貴且體積太過龐大，不便於隨身攜帶檢測，近年發展的氣體感測器雖偶有具備可攜式潛力且高靈敏度的優點，卻有工作溫度太高、選擇性、穩定性不佳的不足，最重要的是無法同時達成辨別未知氣體與定量，因此本研究欲透過微電漿產生裝置與分子放射光譜的特性來解決此問題。

電漿是具高能量、高反應性的離子化氣體，高能量來自於被施予高電場以游離反應氣體，游離後產生的離子、電子、自由基因帶具有高反應性，常被應用於材料合成、表面改質、蝕刻等領域。早期電漿的產生有低成本、高耗能問題，因此電漿應用的領域較少，而隨著微電漿的出現¹，因相較傳統低壓電漿具有低溫、體積小、低耗能、大氣環境中穩定等特性，讓電漿的應用拓展到更多領域²。

傳統上，運用分子放射光譜的檢測儀器大多需要高溫加熱源與複雜的光學系統，這些設備讓整個檢測儀器昂貴、不便攜帶；近年發展的電漿放射光譜系統多以氬氣、氦氣作為載流氣體³不便運用於即時即地檢測。本研究透過自製的微電漿裝置可在常溫下作為能量來源的特性取代高溫加熱源，結合適當調控電漿行為，克服空氣電漿中有機物被反應成安定物種，以及空氣放射光譜被氬氣所主宰的問題，搭配可攜式光譜儀以偵測空氣中揮發性有機物。



1.2 研究動機與目標

各國工業化發展與資源開採伴隨著有害氣體的生成、釋放到大氣中，因此氣體感測器的需求持續增長。直到近年，運用微電漿技術，在常壓下結合分子光譜偵測揮發性有機物的團隊，多使用氫氣或氦氣作為載流氣體，然而，使用惰性氣體是往可攜式偵測裝置邁進的一大阻力。文獻中少有人在空氣環境下研究分子放射光譜，其原因是氧氣在電漿高反應性環境，容易與有機物反應成安定物種，且空氣下的分子光譜被氮氣的特徵放光所主宰。故本論文研究目標為透過適當調控電漿的行為讓有機物的特徵放光得以在空氣光譜中被觀測到，克服電漿感測器往可攜式檢測裝置邁進的阻礙。

1.3 論文總覽

本論文共分七個章節：第一章為緒論，對可攜式氣體感測器的需求、大氣電漿結合放射光譜的優勢稍作簡介，並闡述研究動機與目標；第二章為研究相關的文獻回顧，對電漿與微電漿的定義、原理及其應用領域作介紹，針對與本感測系統相關的分子放光光譜、氣體感測、介電質微電漿詳細說明；第三章為本研究感測系統的完整架構，還有在其中扮演關鍵角色的自製微電漿產生裝置、高壓電源，還有後續分析所需的模擬系統、電性檢測、光學檢測；第四章實驗內容解釋本研究如何能在大氣電漿的放射光譜測得揮發性有機物、展示本感測系統於實際應用的量測表現；第五章彙整研究得到的結論以及提出未來可能的發展方向；第六章為文獻回顧；第七章附錄說明自製微電漿產生裝置穩定性、偵測極限推進所作的嘗試。

第 2 章 文獻回顧



2.1 電漿簡介

電漿是物質的第四態⁴，是包含電子、離子、自由基的離子化氣體，電子在足夠的電場下被加速獲得高能量，接著與環境中的粒子碰撞引發游離、解離、能階躍遷等反應，生成離子、自由基以及更多的電子。電漿內的粒子因具有高能量及高反應性而被應用於蝕刻、沉積、表面改質、材料合成、環境檢測等方面。

2.1.1 電漿產生機制與反應

當兩金屬電極被施加一高電壓，電極間的電子被強電場加速獲得能量且撞擊氣氛中的中性粒子，當施加電壓到達氣氛中氣體的崩潰電壓，電漿就會生成並因為電子不斷的被電場加速後碰撞、游離而維持，電漿中碰撞引起的反應除了游離，尚有解離、激發與去激發⁵，以下將針對這些反應進行介紹。

1. 游離(ionization)



系統中的高能電子頻繁撞擊中性粒子，中性粒子的外層電子有機會因獲得能量脫離原子核束縛成為自由電子，不論新舊自由電子在系統中皆會不斷的被加速、與粒子碰撞，進而不間斷的產生電子與離子，是電漿維持高密度電子的必備反應。



2. 解離(dissociation)



此反應為電漿中高反應性自由基的主要來源，當自由電子具備足夠能量打斷分子鍵時生成，自由基的存在使電漿內部發生的反應較一般化學反應複雜。

3. 激發與去激發(excitation and de-excitation)



當高能電子與中性粒子碰撞轉移的能量大於等於中性粒子能階躍遷所需的能量，中性粒子會在奈秒的時間尺度躍遷至激發態，此即為激發反應；激發態粒子掉回基態的過程稱為去激發，去激發可以以光能、熱能、碰撞的方式完成，若釋放出光能，因分子具有的能階各異，故稱為分子特徵放光，是電漿放光中的重要反應之一⁶。

4. 潘寧游離(Penning ionization)



處於介穩態之氣體粒子(B*)與游離能較低之中性粒子碰撞所產生的游離或解離反應，此反應生成的電子也是電漿維持的原因之一。



2.1.2 崩潰電壓與帕刑定律

崩潰電壓(breakdown voltage, V_b)為兩電極間能維持產生電漿的最小電壓，此電壓與氣體種類(A、B)、電極間距(d)、操作壓力(p)有關，以 1889 年由帕刑(Paschen)所提出的帕刑定律(Paschen's law)描述之，以兩平板電極為例⁷：

$$V_b = \frac{B(p*d)}{\ln[A(p*d)] - \ln[\ln(1 + \frac{1}{\gamma_{se}})]} \quad \text{式 2-6}$$

其中， γ_{se} 為二次游離係數。

帕刑曲線如圖 2.1 所示，橫軸為系統氣體壓力與電極間距乘積(pd)，縱軸為氣體崩潰電壓，不同氣體皆呈現凹口向上的曲線。曲線可分為左右兩半段描述，左半描述 pd 乘積下降時，因粒子平均自由徑上升使粒子碰撞頻率過低，影響崩潰電壓隨之上升；曲線右半則描述 pd 乘積上升時，粒子因為碰撞頻率過高造成能量不易累積，故需較高的崩潰電壓產生及維持電漿。

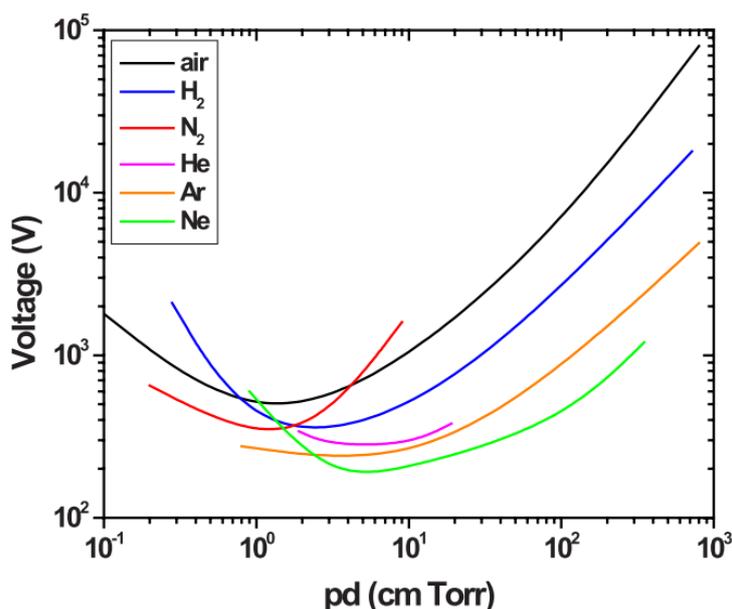


圖 2.1 兩平行板系統不同氣體之帕刑曲線⁷。



2.1.3 低壓與常壓電漿系統

電漿系統依不同操作壓力可區分為低壓電漿與常壓電漿，低壓電漿操作壓力為 10^{-2} 托耳，此時電子平均自由徑大，不易與粒子碰撞而保有較高能量，故系統電子溫度(T_e)會高於氣體溫度(T_g)又稱非熱平衡電漿，如圖 2.2 左半區域。低壓電漿特性為崩潰電壓較低、放電面積大且均勻，因此被廣泛應用在各領域，如生醫領域利用電漿殺菌⁸、表面改質⁹等；半導體製程進行沉積¹⁰、蝕刻¹¹與清潔¹²，然而低壓電漿系統所需的真空設備系統成本昂貴、體積大且應用受限，因此有越來越多常壓電漿系統的出現。

常壓電漿不需真空系統即可在常壓下產生電漿，使電漿裝置的設計有更多彈性，但常壓電漿因電子與粒子碰撞頻繁而達熱平衡，如圖 2.2 右半區域，此時的電漿有氣體溫度高且相較低壓電漿不穩定的問題，因而有讓常壓電漿可操作在非熱平衡狀態下的方法被提出，自從 Siemens⁷ 在兩電極間加入石英作為介電質，電極通入交流電產生介電質放電(dielectric barrier discharge, DBD)，使常壓電漿由熱平衡轉為非熱平衡電漿解決溫度過高的問題，開啟非熱平衡電漿系統的應用。

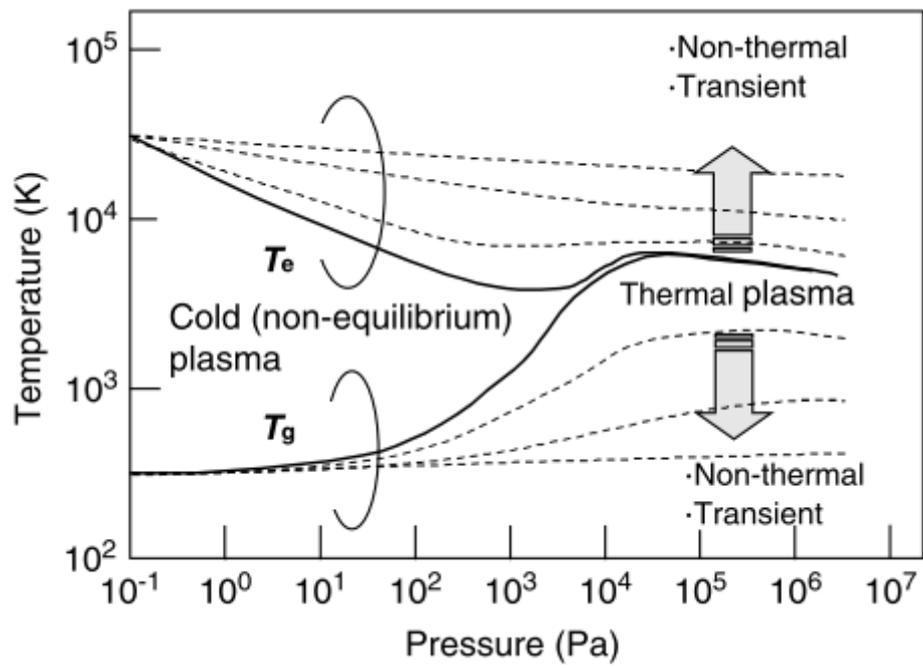


圖 2.2 電漿中電子溫度(T_e)與氣體溫度(T_g)與氣體壓力關係圖¹³。

2.2 微電漿系統



2.2.1 微電漿系統簡介

常壓微電漿(microplasma)定義為電漿生成的任一維度小於等於 1mm，且一大氣壓下能維持穩定的輝光放電(glow discharge)¹⁴。微電漿系統具有不需真空設備、氣體溫度低減少基材限制、均勻且穩定的放電、具可攜式潛力等特色。

根據章節 2.1.2 提到的帕刑定律，為了維持盡可能小的崩潰電壓，當氣體壓力由真空往常壓移動，電極間距必須縮小至數微米甚至更低方可穩定點起電漿，微電漿系統能夠透過調控氣體滯留時間與脈衝式的放電行為，讓放電持續時間小於電子能量鬆弛時間，將系統控制在常壓下圖 2.2 右方的非平衡電漿暫態區域¹³，即透過降低電子加熱氣體的速度、增加氣體置換的速度，讓氣體獲得能量的速率小於散失能量的速率，以達非熱平衡狀態，其壓力、尺度、平衡狀態如圖 2.3 所示。此外，如圖 2.4，在較小的電極間距下微電漿反而具有更高的電子密度。

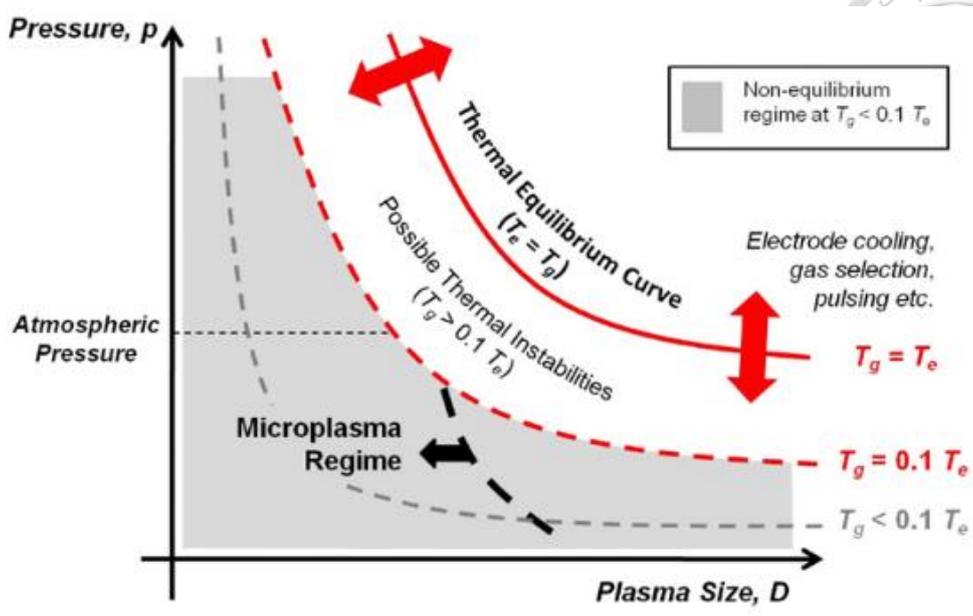
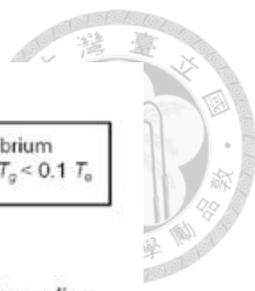


圖 2.3 微電漿操作條件與平衡狀態關係圖¹⁵。

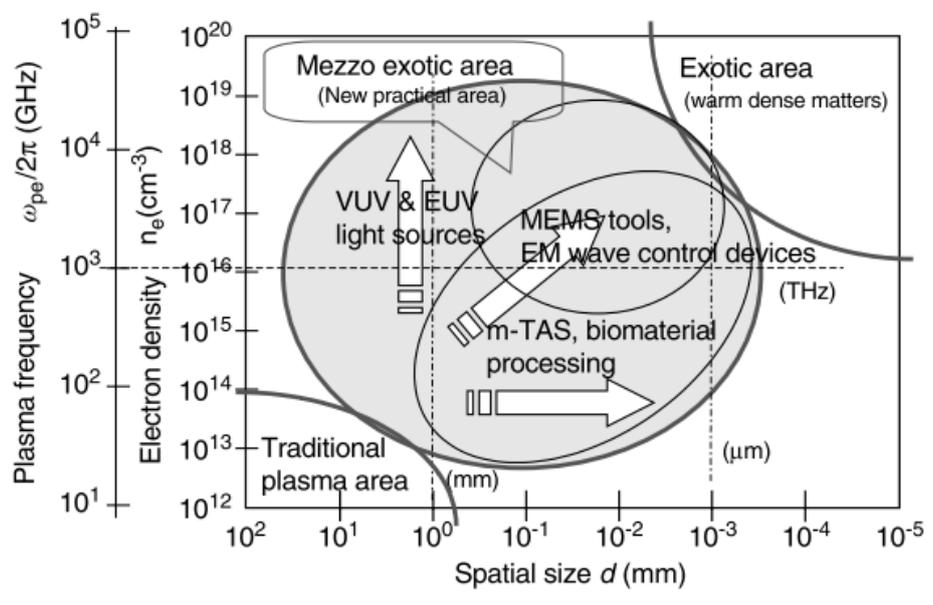


圖 2.4 電漿尺度與電子密度關係圖¹³。



2.2.2 微電漿系統種類

微電漿系統分類方式不只一種，若依驅動電源分類可分為：直流、交流電系統，交流電系統又可依頻率或電極結構細分出不同微電漿系統，以下將對幾種常見微電漿系統進行簡介。

1. 針尖對平板系統(pin-to-surface plasma system)

以高曲率金屬針尖與金屬平板電極組成的直流電電漿系統，因針尖有較大的電子密度與電場，電漿容易生成，但因為在常壓下易發生輝光放電至高電流電弧放電的轉變，導致電漿不穩定，故通常此直流系統會加入一鎮流電阻(ballast)，以抑制過大的電流產生¹⁶，如圖 2.5 所示。

2. 水溶液電漿(solution plasma)

水溶液電漿系統如圖 2.6 所示，兩電極皆置入水溶液內，因金屬電極與水溶液接觸面積不同造成兩電極不同的電流密度。此系統中，正極電流密度較高，水溶液被加熱並於電極表面生成氣泡，氣泡讓電極與水溶液間產生間距，電漿隨間距的出現而點起¹⁷。水溶液電漿在簡單的電極設計與低崩潰電壓即可點起，且相較一般直流常壓電漿易維持在輝光放電區域¹⁸。常用於溶液有機物降解、材料合成以及分析化學。

3. 微型電感耦合電漿(miniature inductively coupled plasma, ICP)

電感耦合電漿透過腔體外加強電磁場讓電子獲得足夠能量產生電漿，傳統電感耦合電漿系統體積大、對氣體(12-20 Lmin⁻¹)、輸入功率(kW)的需求大，Hopwood 等人¹⁹開發出 (<50 cm³)且較小功率需求(0.5-20 W)的微型電感耦合電漿，如圖 2.7 為未來 ICP 往可攜式發展奠下基礎。

4. 電容耦合微電漿(capacitively coupled microplasma, CCMP)

電容耦合電漿一端電極接上射頻(13.56 MHz)電源供應器，另一端接地，因其配置與電路中的電容相似而得此名，透過產生在兩電極板間的交流電場點起電漿，常應用於半導體的薄膜沉積製程以及反應離子蝕刻(RIE)。Yoshiki 等人²⁰發展出體積約 600 cm³、低功率需求(1-5 W)的電容耦合微電漿，如圖 2.8，可被應用在毛細管電泳領域。

5. 介電質放電微電漿(dielectric barrier discharge)^{2, 21-24}

常壓微電漿系統中，介電質放電系統是最常見的模式之一，電極介電層電極的組成方式是其獨特的地方，此外，介電質電漿裝置根據實際應用有多種排列方式。介電質微電漿是本研究採用的電漿產生方式，會在章節 2.4.1 獨立介紹。

6. 中空陰極放電微電漿(microhollow cathode discharge)

中空陰極放電系統為電極-介電層(絕緣層)-電極之三明治結構，並在中間挖一直徑數十到數百微米的孔洞，在通入直流高壓後，電漿產生於孔洞內的電極間²⁵，如圖 2.9 所示。

7. 微電漿噴流(microplasma jet)

高流率的氣體通入管內，電漿產生於管內與管外，如同從管中噴出電漿，依照電極與介電質(石英)的相對位置、氣體流速、氣體種類，可調控不同需求的微電漿噴流^{26,27}，如圖 2.10 所示。

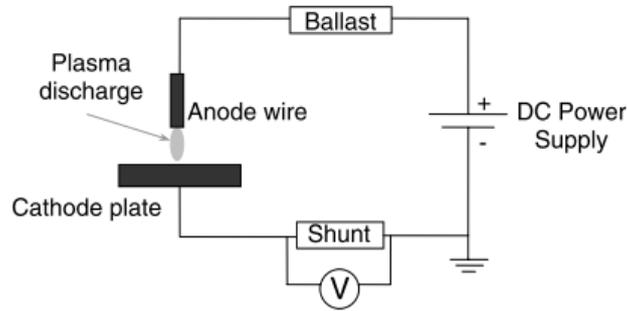


圖 2.5 針尖對平板直流電漿系統示意圖¹⁶。

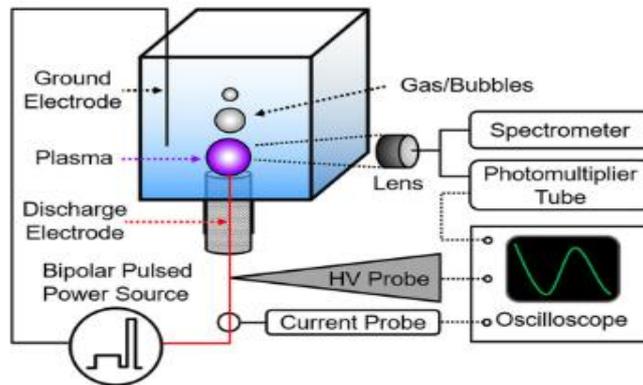


圖 2.6 水溶液電漿系統示意圖¹⁷。

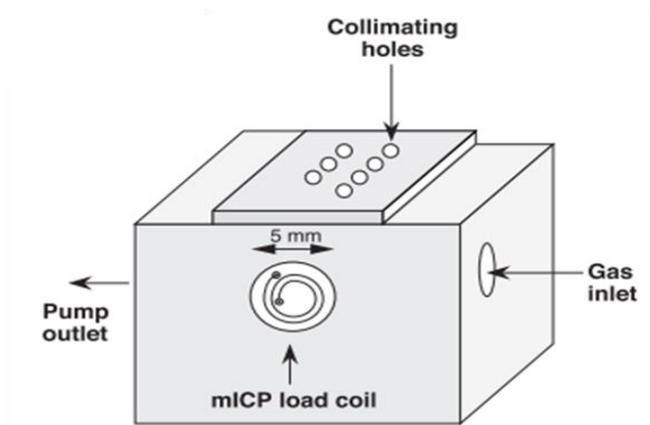


圖 2.7 微型電感耦合電漿示意圖¹⁹。

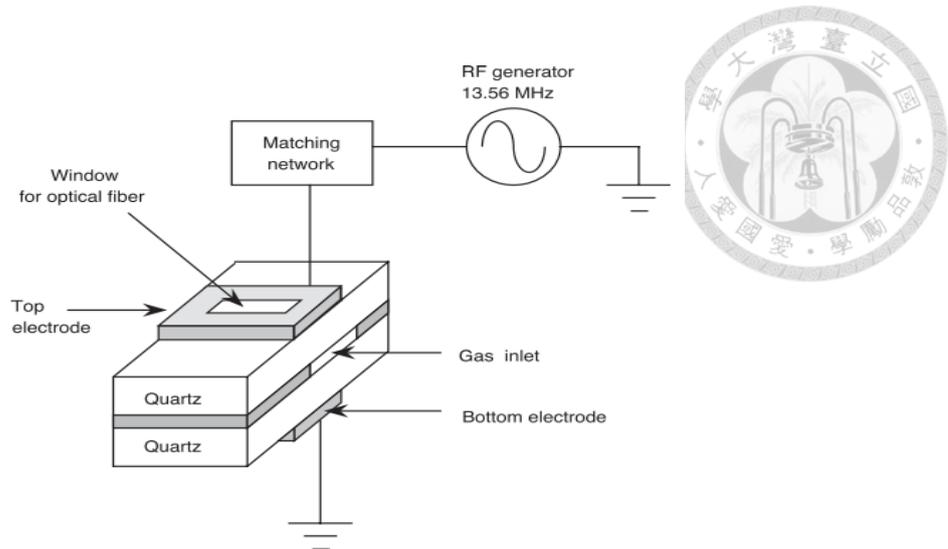


圖 2.8 電容耦合微電漿示意圖²⁰。

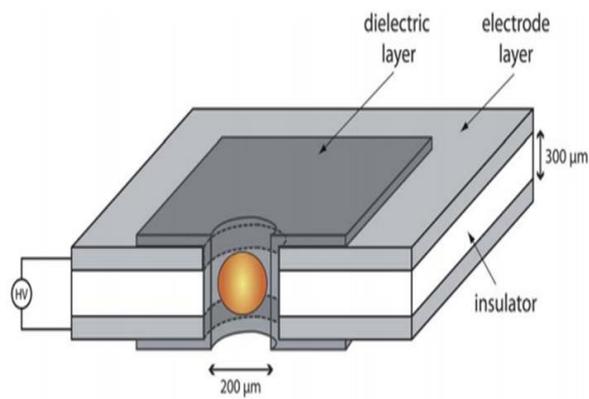


圖 2.9 中空陰極放電微電漿裝置示意圖²⁵。

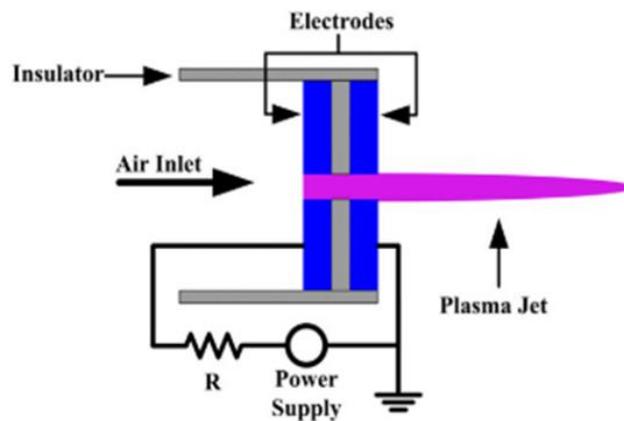


圖 2.10 微電漿噴流示意圖²⁶。



2.2.3 微電漿系統應用

微電漿因具有體積小、常壓下穩定、非熱平衡、高電子密度以及電子能量不遵守馬克士威分佈等特性^{14,15}，這些特性讓微電漿被應用在各領域上，以下將列舉數個應用範疇。

1. 材料合成

微電漿在材料合成領域有三個關鍵的優勢：(1)成核反應與氣相粒子的碰撞有關，常壓下碰撞頻率大幅提升，系統傾向進行成核反應而非粒子的成長反應，利於奈米粒子的合成；(2)連續的氣流讓系統操作在穩態，穩態下可透過滯留時間控制奈米粒子的大小；(3)奈米粒子在常壓的微電漿環境因粒子間的庫倫作用力、凡德瓦力表現出規則的有序排列，可被用在製造大規模有序的奈米結構²⁸⁻³¹。

2. 生醫領域

電漿產生的環境具有豐富的帶電粒子、自由基、介穩態粒子、高能光子、強電場等特性，任一特性對於微生物或細胞都有劇烈的影響，加上微電漿能讓工作溫度維持在常溫，讓微電漿在生醫領域有廣泛的應用³²，如癌症治療³³、傷口處理³⁴、細胞性質改變³⁵等。

3. 環境應用

電暈放電、介電質放電等在表面放電的電漿形式廣泛被應用於環境整治方面，如 NO_x 和 SO_x 的處理、揮發性有機物的降解以發展超過 30 年，Koutsospyros 的團隊與 Yin 的團隊¹⁴使用毛細管電極電漿反應器處理有機物，此反應器讓電漿與處理氣體有較多的接觸面積以增效率。

4. 表面改質

利用微電漿所含高能量、高反應性粒子與待處理樣品表面進行反應³⁶，反應過程包含化學鍵的破壞與生成，即蝕刻、沉積、表面官能基置換，例如本研究室³⁷以浸潤前驅物之紙基微電漿陣列進行無遮罩之聚氧化乙烯沉積。



5. 分析化學

微電漿在分析化學領域的應用眾多，以放射光譜領域為例：商用檢測儀器如感應耦合電漿利用前章節 2.1.1 所介紹的去激發反應，當原子以光能的形式釋放能量，透過偵測原子的特徵放光和強度，可定量並識別原子；Li 等人³⁸利用氣向層析分離混合揮發性有機物，藉由介電質放電電漿讓有機物產生特徵放光，達成檢測目的；Mitra 等人³⁹做出硬幣大小的雙電極、三電極系統用以偵測空氣中的揮發性有機物。另外，也有團隊⁴⁰使用微電漿系統作為質譜儀之離子源。而在 1999 年，Eijkel 的團隊⁴¹首先發展微電漿裝置結合分子放光光譜，應用於連接 GC 的有機物偵測器。

2.2.4 電漿放光光譜

電漿因具有高能量電子與粒子，因此氣氛中的分子或原子容易因非彈性碰撞獲得能量，促使分子的電子組態自基態躍遷至激發態，當處在激發態的電子以光能的形式釋放能量回到基態時，藉由光纖與光譜儀可以收取到的放光資訊稱為電漿放光光譜，因不同原子、分子具有獨特的能階，分別對應原子放光光譜(atomic emission spectrum, AES)以及分子放光光譜(molecular emission spectrum, MES)，如圖 2.11 所示，由於光譜檢測是非侵入式的量測方式，藉由分析放光光譜可辨識氣氛內的原子與分子，因此在實驗室與工業界市常見的電漿檢測方式之一。

放光光譜依光譜形式可區分為線狀光譜(line spectrum)與帶狀光譜(band spectrum)，單原子例如：惰性氣體、汞、金屬原子，具對稱性而不存在振動、轉動能階，只有能量差距明顯的基態與激發態，故單原子的放光光譜上呈現的是離散且尖銳的譜線，也就是線狀光譜；分子光譜則明顯不同，分子具有振動、轉動能階，能階大小依序為：電子 > 振動 > 轉動，每個電子能階都會有數個振動能階分布其中，每個振動能階也都會有數個轉動能階分布其中，如圖 2.12，故電子能階之間尚存在許多可能的能量分布，呈現在光譜上即為帶狀光譜。另外，通常會以(ν ”, J ”)表示電子基態的振動、轉動能階；以(ν ’, J ’)表示電子激發態的振動、轉動能階，在文獻上常使用這種標示方式進行定性上的描述。

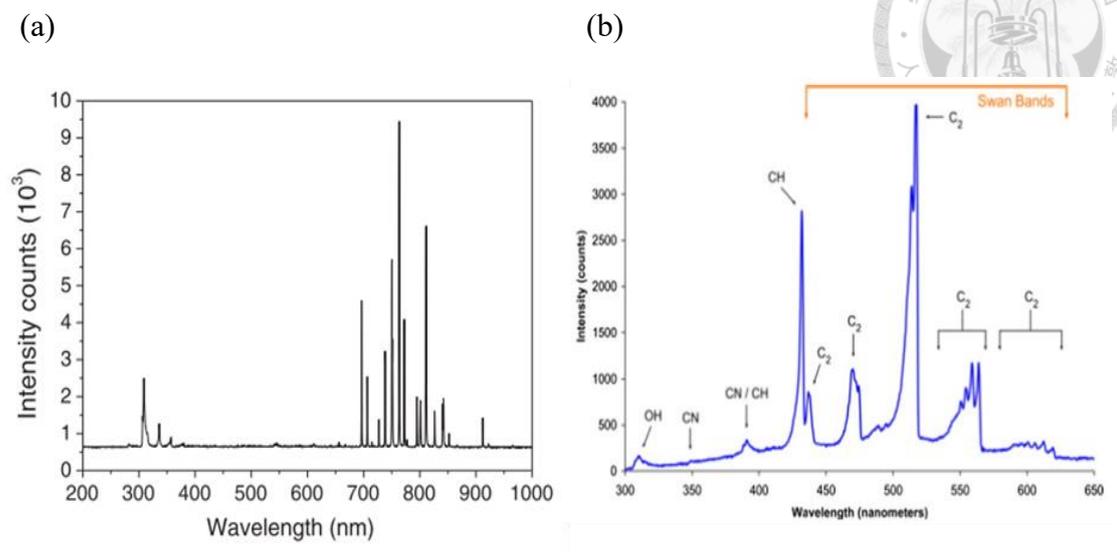
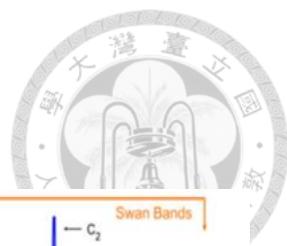


圖 2.11 放光光譜圖(a)氫氣原子光譜，(b)有機物分子光譜⁴²。

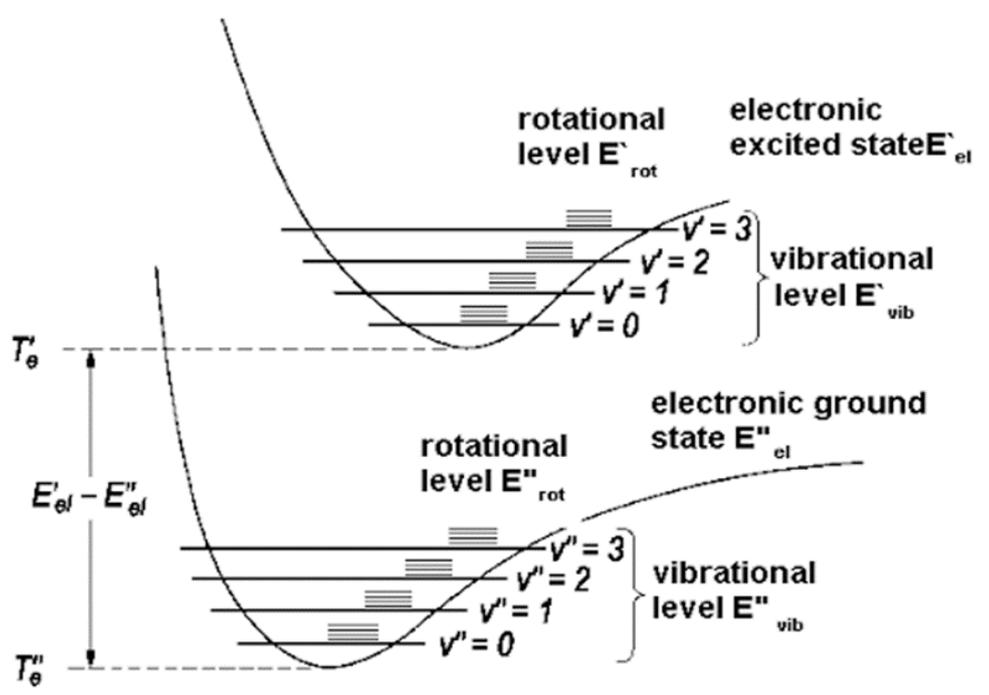


圖 2.12 電子基態、激發態與振動、轉動能階⁴³。



2.3 常見氣體檢測技術

2.3.1 常見氣體檢測裝置及原理

隨著工業快速進展與智慧系統的應用，氣體感測在工業界及學術界獲得越來越多的重視，其應用領域包含：工廠生產、資源開採、醫藥領域、室內戶外空氣品質偵測等⁴⁴，廣為人知的應用如：工廠有毒氣體的即時監測，氣相層析(gas chromatography, GC)、傅立葉轉換紅外線光譜(Fourier-transform infrared spectrometer, FTIR)等，傳統的氣體感測器體積龐大且昂貴，面對多元的應用環境與日益成長的偵測需求，具備即時即地偵測能力的氣體檢測裝置受到重視⁴⁵。

過去數十年來，氣體感測技術在研究原理、改善製造等方向做的許多努力，而實際應用層面，描述其感測能力的重要指標有：偵測極限(limit of detection, LOD)、響應速率、選擇性、穩定度以及價格，本節將針對常見的微型氣體感測器及其原理進行簡介並整理感測器在各重要指標的表現於表 2.1。

1. 光離子化感測器(photo-ionization detectors, PIDs)⁴⁶⁻⁵⁰

光離子化偵測器原理如圖 2.13，藉由高能量光子(通常為紫外光波段)游離待測分子，使用光子的能量通常在 10 eV 以下，足以游離大多待測的有機物氣體且不受環境中的氧氣(游離能 13.6 eV)、氮氣(游離能 15.6 eV)所影響，接著偵測游離後生成的離子產生的電流定量分析，具有響應快速、偵測極限低等優勢，但選擇性差。

2. 電化學式感測器⁵¹⁻⁵⁴

圖 2.14 為電化學感測器原理簡介，其核心構造類似電池，由電極與電解液組成且為了讓工作電極不受干擾，通常使用三極式系統，三電極分別為：感測電極、對電極、參考電極。待測氣體擴散至感測電極表面發生氧化還原反應，對電極與感測電極氧化還原電位相搭配讓感測器形成迴路保持電流通暢，參考電極則用來量測反應過程的電位。電化學感測器大多具備低成本、低耗能、體積小等競爭優勢，

但其偵測環境的溫濕度需要適當調控，感測器的設計方面則需針對目標氣體做優化，在實用性上有所受限。



3. 金屬氧化物感測器⁵⁵⁻⁵⁹

如圖 2.15 由金屬氧化物製成的元件作為電路負載，待測氣體分子擴散到金屬氧化物表面發生反應，反應生成的電子或電洞會改變迴路的導電率，透過量測導電率的變化來分析待測氣體，常用的金屬氧化物有： SnO_2 、 WO_3 、 ZnO ，透過摻雜或是濾材的添加可增加選擇性，該感測器具有體積小、重量輕、線性範圍廣等優點，但有工作溫度高需加熱、選擇性不佳、氣體脫附時間長、穩定性差等不足。

4. 觸媒燃燒法(pellistor)^{60,61}

觸媒燃燒法主要有兩種測量方式，一種是透過觸媒催化待測氣體發生氧化反應並量測燃燒熱；另一種是讓待測氣體作為熱傳媒界，量測氣體的熱阻，如圖 2.16，兩種方式都需預先知道待測氣體組成。優點為成本較低，但有工作溫度通常在高溫、選擇性低(燃燒熱接近)、觸媒毒化等問題。

5. 光學感測器^{62,63}

一般光學感測的基本原理是偵測分子的吸收或放射光譜，吸收光譜如 NDIR、FTIR 是分子官能基的振動能量剛好符合紅外線頻譜的特定波段；放射光譜來自分子受能量躍遷至激發態，電子落回基態時以光能釋放能量，不同分子具有其獨特的放光位置，故可做到同時定性及定量分析待測氣體是放射光譜的優勢。FTIR 俱備高靈敏度與分辨混合物的能力，但價格昂貴且不便攜帶；NDIR 體積小方便攜帶，但一次只能偵測一種已知氣體。而放射光譜具有檢測快速、能辨別混合物的優點，結合微電漿技術作為激發分子的能源，有機會同時俱備攜帶性及分析混合物能力。

表 2.1 常用微型氣體感測器重要指標彙整^{44,64}

感測器	偵測極限	響應時間	優點	缺點
光離子化	ppb	< 1 min	靈敏 反應快	選擇性差 需控溫濕度
電化學	ppm	~ 2 min	低成本 低耗能 小(mm)	需控溫溼度 針對單一氣體
金屬氧化物	ppm	sec ~ min	線性範圍廣 小(mm) 輕(g)	需加熱 選擇性差 穩定性差
氣相層析管 柱質譜儀	ppb	sec ~ min	選擇性佳 靈敏	昂貴
觸媒燃燒	ppth	several mins	低成本	需加熱 選擇性差 觸媒毒化
一般光學	ppb	sec	靈敏	昂貴不便攜帶 針對單一氣體

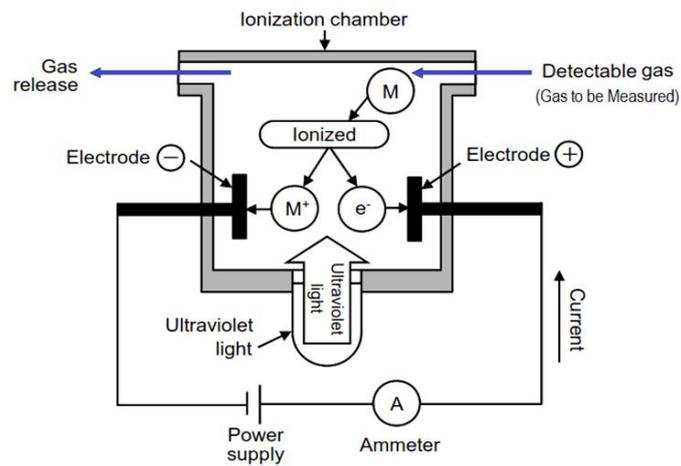


圖 2.13 光離子化感測器原理⁴⁹。

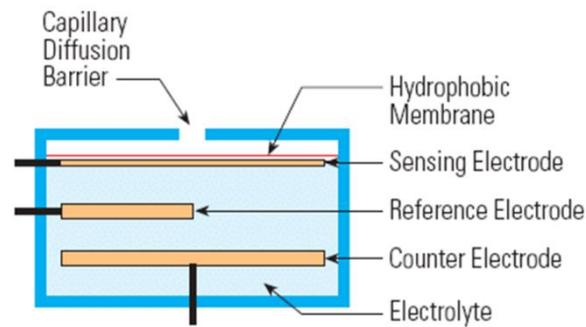


圖 2.14 電化學感測器原理示意圖⁵³。

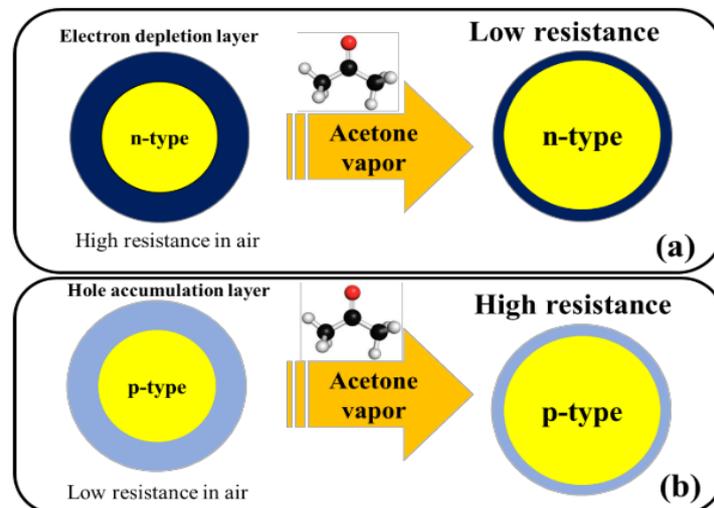


圖 2.15 金屬氧化物感測器⁵⁷。

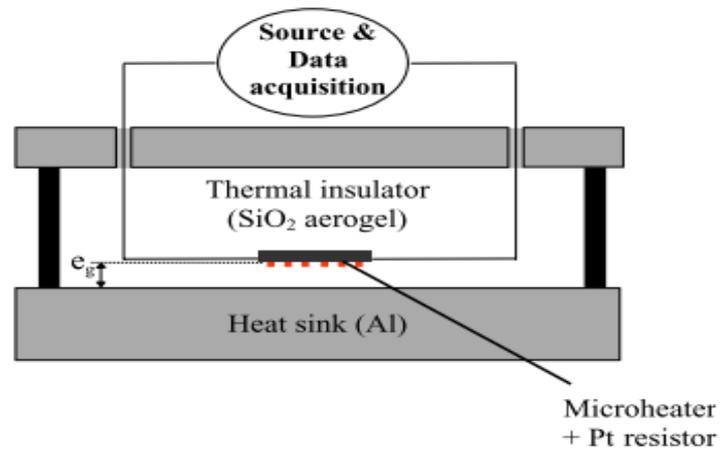


圖 2.16 觸媒燃燒法感測器示意圖⁶¹。



2.3.2 常壓電漿有機物放射光譜

常壓電漿的應用如章節 2.2.3 舉例，涵蓋範圍相當廣泛，在分析化學領域的有機物檢測方面，自 1965 年 McCormack 的研究團隊⁶⁵ 首先將放射光譜作為氣相層析儀的檢測方法以來，已有許多團隊在常壓下使用空氣、氫氣或氦氣，作為載流氣體(carrier gas)結合不同電漿形式，透過放射光譜感測有機物，本篇論文依照氫氣、電漿形式、年份的順序將之整理於表 2.2。透過此文獻回顧可了解到，在空氣環境下感測有機物的團隊只有兩組且均非介電質電漿系統^{39, 66, 67}，可見在空氣氣氛的量測具有其挑戰性。

電漿放光光譜研究的載流氣體通常使用氫氣、氦氣等惰性氣體，以避免載流氣體在電漿環境與有機物反應生成新物種。近年的研究氦氣較少被採用，因氦氣價格較昂貴且因游離能大(24.59 eV)，其介穩態具有高於氫氣介穩態的能量，更容易激發氦氣分子影響光譜判讀。

有機分子被電漿內的高能粒子撞成分子、原子碎片後重組，並在激發-去激發過程放光，有機分子的放光光譜主要由帶狀光譜與小部分線狀光譜組成，常見的帶狀放光位置如：OH(309.2 nm)、CH(314.8、386.7、431.9 nm)、CN(387.8 nm)、C₂(469.3、516、563 nm)；線狀放光位置如：C(193.3、247.9 nm)、Ar(696、706、811 nm)，這些放光位置在文獻中常被挑出來做說明，而因為光譜儀有需要校正的問題，文獻之間標示的放光位置會有些微的差異。

透過放射光譜辨別有機物的競爭優勢在於，可用來辨識環境中的未知有機物，藉由光譜上特徵放光出現位置，以及放光強度之間的比值可辨別出未知有機物^{68, 69}，如圖 2.17，因為實際應用場景通常不會預先知道有哪些揮發性有機物的存在，此方法可彌補絕大多數感測器需針對待測氣體選用感測器的不足。

圖 2.18 將市售的氣體感測技術，依照攜帶性與分析混合物的能力區分，並加入電漿放射光譜法可能達到的對應技術範圍。氣體感測器如：EC、MOS、PID、NDIR，俱備體積小的特點，但通常只能一次偵測一種有機物；FTIR、GC-MS 則俱備良好的分析混合物能力，然而，這兩種功能強大的感測器，體積通常較為龐大。綜合章節 2.3.1、2.3.2 可知，目前尚未有一種感測技術兼具攜帶性與分析混合物的能力，而放射光譜結合電漿的優勢有機會能夠達成此目標。

表 2.2 常壓電漿有機物放射光譜檢測之文獻回顧

年份 作者	氣氛	電漿形式	偵測種類	偵測極限 (該篇最低)	附註
2008 Mitra et al. ³⁹	Air	Pulse DC	Acetone、IPA	50-100 ppm	N
2008 Mitra et al. ⁶⁶	Air	DC	Acetone	17 ppm	N
2003 Duan et al. ⁶⁷	Air Ar He	DC	Methanol Toluene Dichloromethane	2.6 ppb	使用 GC 分離
2015 Meng et al. ⁷⁰	N ₂	DC	Acetone Hexane Methanol Ether、Benzene Triethylamine	12.3 ppb	N
2016 Jiang et al. ⁷¹	Ar	DBD	Dichloromethane Chloroform Bromoform 等	0.1 ppb	使用 CL、 LDA PCA 等方法 辨別有機物
2015 Jiang et al. ⁷²	Ar	DBD	Benzene Toluene、Xylene	200 ppb	N
2015 Li et al. ⁷³	Ar	DBD	Trimethylamine n-butylamine cyclohexylamine 等	1.8 μg	使用 GC 分離
2014 Han et al. ⁷⁴	Ar	DBD	Methanol Ethanol Formaldehyde Butanol 等	0.12-0.28 ng	使用 GC 分離，操作在 300°C
2011 Li et al. ⁷⁵	Ar	DBD	CCl ₄ 、CHCl ₃ CH ₂ Cl ₂ CH ₃ I、CH ₃ CH ₂ I (CH ₃) ₂ CHI	0.02-0.3 ppm	使用 GC 分離
2011 Wal et al. ⁶⁹	Ar	DBD	Methanol Acetone Chloroform 等	0.9 ppm	N

註：附註欄位的 N 代表沒有使用輔助方法。

表 2.2 續 常壓電漿有機物放射光譜檢測之文獻回顧

年份 作者	氣氛	電漿形式	偵測種類	偵測極限 (該篇最低)	附註
2003 Guchardi et al. ⁷⁶	Ar He	CCP	CO ₂ 、CH ₄ Ethanol	30 ppb	N
1965 McCormack et al. ⁶⁵	Ar He	RF plasma	14 種有機物	10 ⁻¹⁶ g*s ⁻¹	使用 GC 分 離
2017 Luo et al. ⁴²	Ar	DC	DMF n-Decanol Formaldehyde 等	50 ppm	N
2014 Vander Wal et al. ⁶⁸	Ar	DC	Acetone Ethanol Heptane Nitrobenzene Toluene	14 ppb	N
2014 Luo et al. ⁷⁷	Ar	DC	Ethanol、 Methanol	0.3 %	N
2014 Meng et al. ⁷⁸	Ar	DC	Acetone Methanol Hexane Pentane、Ether Benzene	2.6 ppb	N
2014 Wang et al. ⁷⁹	Ar	DC	Triethyl phosphate	41 ppm	N
2012 Fujiyama- Novak et al. ⁸⁰	Ar	DC	Triacetone triperoxide Dinitrotoluene	5 ppb	濃縮待測有 機物
1968 Braman et al. ⁸¹	Ar He	DC	Ethanol Benzene Toluene n-octane 等	0.01~1 pg*s ⁻¹	使用 GC 分 離
2016 Yang et al. ⁸²	He	DBD	Acetone	44 ng	N
2001 Jin et al. ⁸³	He	DBD	DMSO Acetone Ethanol Aniline Dichloromethane	200 ppb	N

註：附註欄位的 N 代表沒有使用輔助方法。

表 2.2 續 常壓電漿有機物放射光譜檢測之文獻回顧

年份 作者	氣氛	電漿形式	偵測種類	偵測極限 (該篇最低)	附註
2004 Guchardi et al. ⁸⁴	He	CCP	Benzene 1-Heptene Toluene o-Xylene 等	126 ppm	使用 GC 分離
2011 Hoskinson et al. ⁸⁵	He	RF plasma	N-butane Methane、CO ₂ H ₂ S	1 ppm	N
2000 Eijkel et al. ⁸⁶	He	DC	Hexane Methanol Ethanol 等	800 ppb	使用 GC 分離

註：附註欄位的 N 代表沒有使用輔助方法。

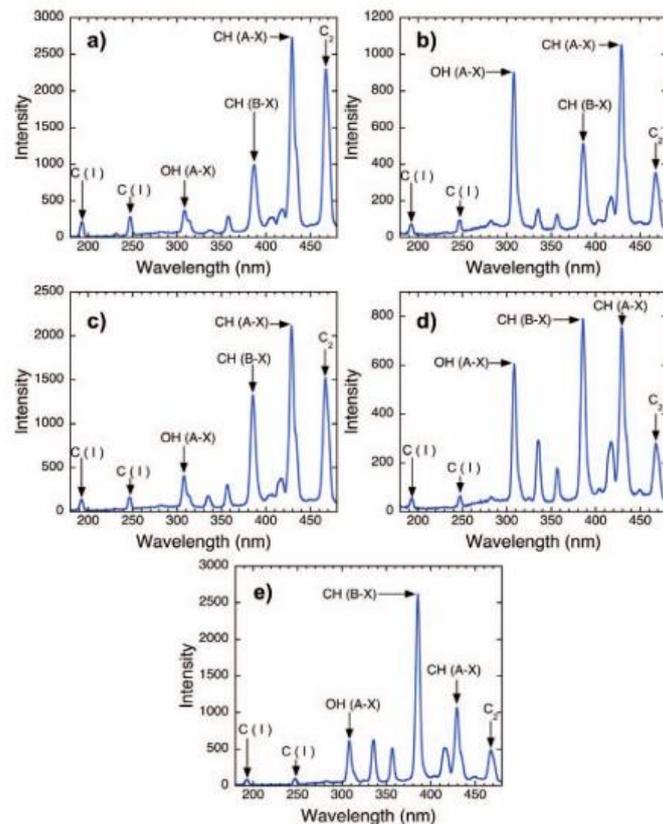


圖 2.17 氦氣環境有機物放光光譜(a)Acetone，(b)Ethanol，(c)Heptane，
(d)Nitrobenzene，(e)Toluene⁶⁸。

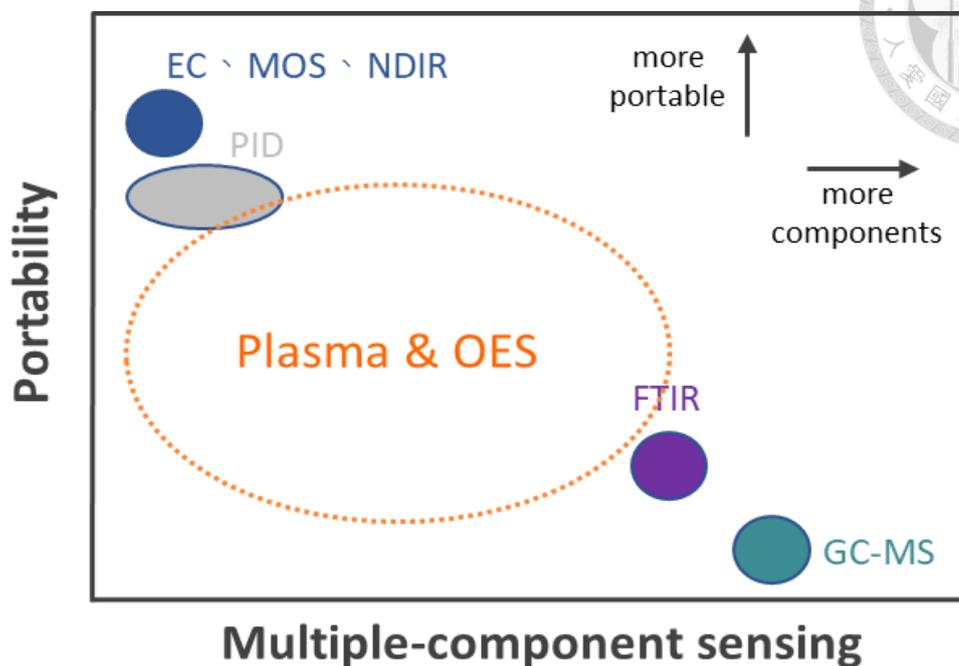


圖 2.18 各式氣體感測器依照攜帶性與分析混合物能力做區分，虛線區域為電漿放射光譜法可能達到的技術範圍。



2.4 介電質微電漿裝置及其應用

2.4.1 介電質微電漿裝置

介電質微電漿裝置在兩金屬電極間存在一介電質(可為玻璃、石英、陶瓷等絕緣材料)，故兩電極無法直接向對方放電，裝置設計上會依據不同需求，安排電極與介電質的相對位置，如圖 2.19 所示。交流電源供應器連接兩電極驅動裝置，電荷會先在電容表面累積形成電位差，電位差到達氣體崩潰電壓才會開始放電、產生電漿，介電質的存在限制了放電電流，避免系統走向不穩定的電弧放電。若使用直流電源驅動，電荷會被瞬間的放電所中和導致電漿無法維持，因此需以脈衝直流或交流電源作為驅動電源。

本研究採用介電質微電漿裝置，因其具有均勻穩定的放光行為，相較於直流電漿系統的單次隨機放電，介電質微電漿裝置在光譜儀的積分時間內可收取到強度、穩定性更高的訊號，並達成連續檢測的要求。

然而在實際的放光過程，此放光強度仍不足夠，為解決此問題，可在原設計上加一浮動電極(floating electrode)，浮動電極不屬於高壓端亦不屬於低壓端，在每個放電週期浮動電極²¹⁻²⁴都會因為持續的放電，而在放電結束前累積與高壓端相同電性的電荷，於下一週期電壓反轉時的放電，貢獻附加電場與原本高壓電極建立的電場相疊加，讓系統具有更高的電子密度及游離效率，產生更強的放光亮度。關於浮動電極對亮度的影響以 Lee 等人²²的研究為例，浮動電極加入前後的電極外觀如圖 2.20(a)所示，在加入浮動電極後，放光亮度增強約 30%左右，如圖 2.20(b)，可見浮動電極的存在對於放光強度有顯著的影響。

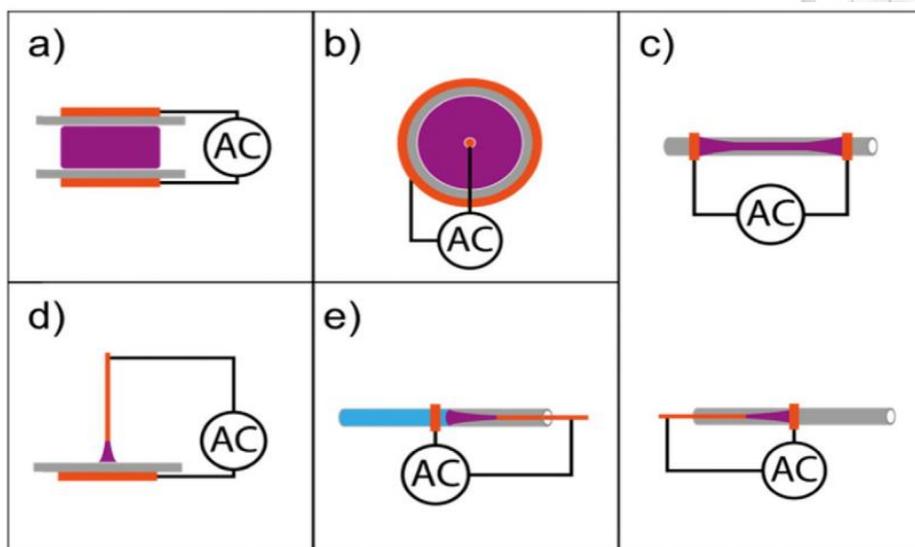


圖 2.19 常見介電質放電微電漿裝置結構，橘色為電極、灰色為介電質²。

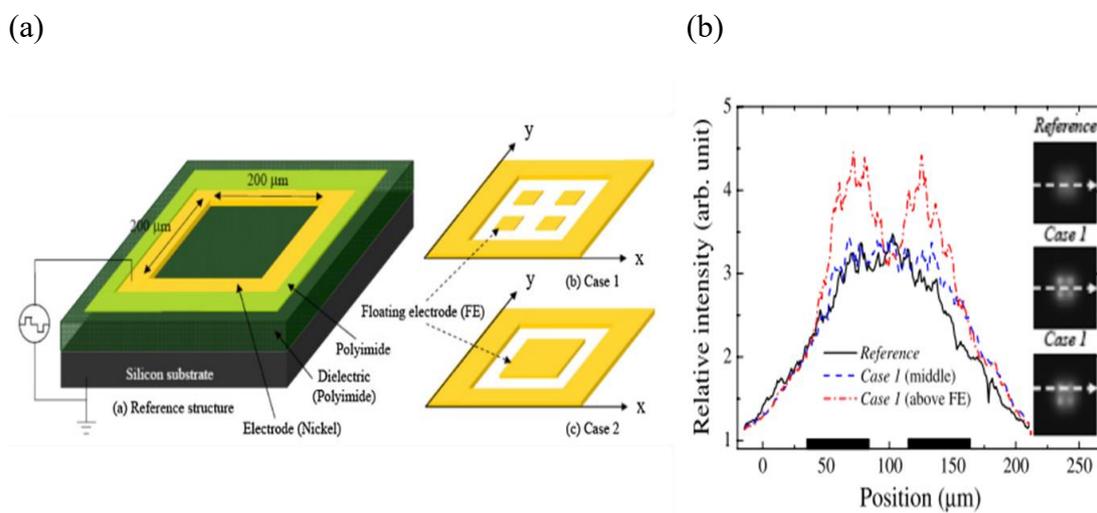


圖 2.20 (a)加入浮動電極設計示意圖，(b)浮動電極加入前(黑線)後(紅線)的放光強度²²。



2.4.2 介電質微電漿應用

介電質微電漿裝置在兩電極之間有介電質的存在，電漿尺度至少有一維在 1 mm 以內，具有的特點是小體積、設計簡易、可攜式特性、相較於傳統電漿系統低耗能，因此被廣泛用於分析化學中的各領域，如：蒸氣生成⁸⁷、樣品分解⁸⁸、化學發光⁸⁹、放光光譜^{38,82}、質譜儀⁹⁰等。介電質電漿系統因耗能少(數瓦特)且電子密度高，讓電漿環境有較高的解離率²，在學術界已被用來發展檢測有機物、非有機物，電漿在這些應用扮演能量來源的角色，負責打斷分子鍵結、游離分子、激發分子，以供質譜儀、光譜儀等分析方式解析待測物，以下將針對本研究使用的介電質微電漿結合光譜分析進行簡介。

結合介電質電漿系統與放射光譜檢測有機物是從 2011 年開始發展的研究領域，Li 等人³⁸運用此檢測方式作為 GC 後端的分析工具，在氬氣環境下偵測經層析管柱分離後的碳氫鹵化物，一般 GC 後端的偵測器為單通道的檢測方式，即單種訊號隨時間的變化情形，若前端 GC 管柱無法有效分離混合物讓分析物出管柱的時間不同，後端測得的訊號就會擠壓在一起無法辨識，透過光譜偵測特徵波長可實現多通道的檢測方式提高訊號辨識率，如圖 2.21 所示；Yang 的團隊⁸²運用此感測技術在氬氣環境偵測呼出氣體的丙酮含量，用以辨別糖尿病及糖尿病酮酸血症患者呼氣之丙酮含量不同於健康之人，如圖 2.22，未來有機會發展成即時監控病患身體狀況的檢測裝置。

直到目前，投入在介電質微電漿有機物放射光譜領域的團隊不多，部分且多數團隊都需要在氬氣、氖氣等惰性氣體的環境下才能完成量測，然而，為了能夠即時即地進行環境檢測，發展能夠在空氣環境下檢測有機物的技術是必須的發展方向。

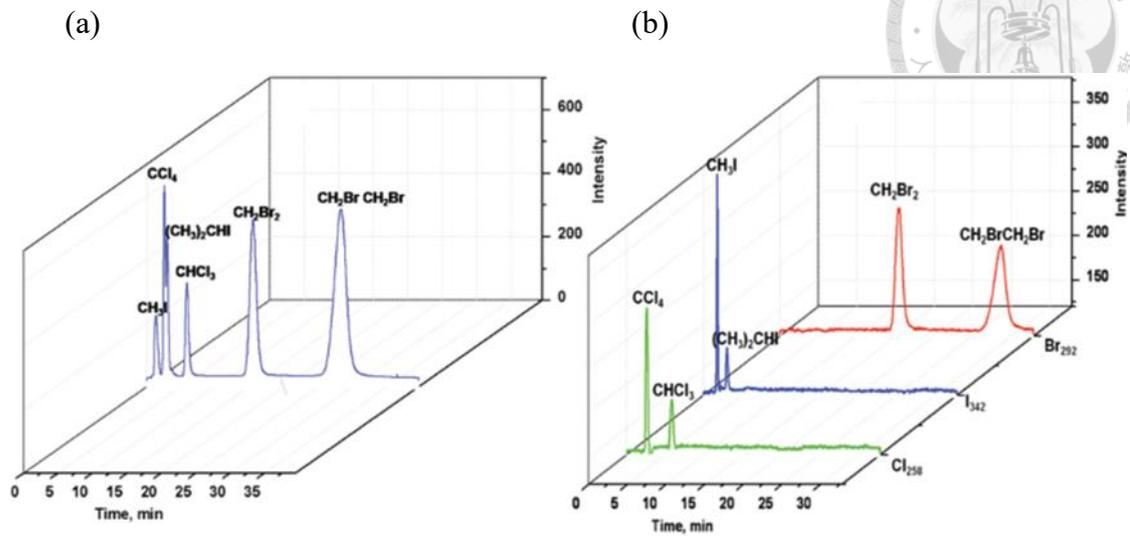


圖 2.21 接於 GC 後端感測碳氫鹵化物的分析裝置(a)FID 偵測器，(b)DBD-MES 偵測器³⁸。

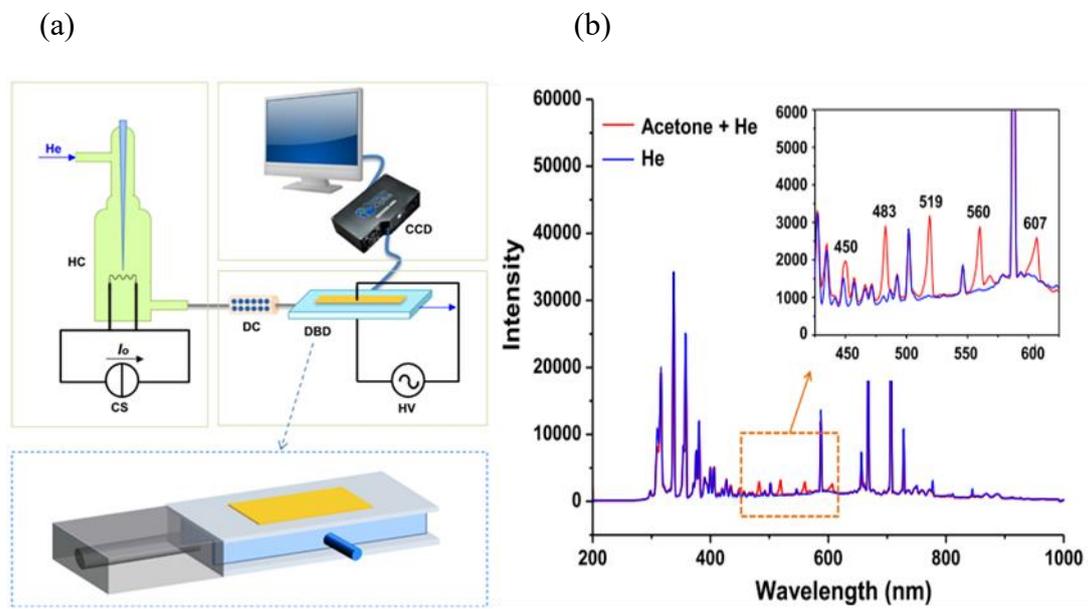


圖 2.22 DBD-MES 丙酮偵測裝置(a)偵測器裝置圖，(b)丙酮在氦氣環境光譜圖

82。



第 3 章 實驗設備與架構



3.1 大氣微電漿揮發性有機物感測系統

3.1.1 可撓式微電漿裝置製備

本研究使用市售可撓式雙面銅箔基板(double-sided copper clad laminte, EM-285)，藉由碳粉轉印與濕式蝕刻技術製備實驗所需的微電漿產生裝置(microplasma generation device, MGD)，雙面銅箔基板的構造是銅箔—玻璃纖維—銅箔的三明治結構，中間玻璃纖維的厚度約為 50 μm ，上下銅箔厚度各 17.5 μm 。本自製微電漿產生裝置具有低成本(NT\$18)、製程簡易、體積小且輕便、可自定義電極設計等優勢。本實驗系統的收光位置，位在高壓電極與浮動電極之間，此二電極的距離以電極間距代稱，電極間距是影響電漿能否被點起的因素之一，本研究的製程只需透過電腦繪圖軟體，即可在碳粉轉印紙(toner transfer paper, pulsar pro fx)上定義出小至 400 μm 的電極間距。

微電漿產生裝置製作流程可分為四步驟：轉印、保護、蝕刻、清洗去除。轉印步驟首先將定義的電極圖形透過碳粉印表機列印至碳粉轉印紙上，若使用新式印表機將列印紙材質選為標籤紙或籤條，碳粉會有較好的附著效果，接著貼合碳粉轉印紙與銅箔基板經護貝機熱壓十次投入水中，因碳粉轉印紙表面具有糊精層，經護貝機熱壓後形成糊精層—碳粉—銅箔基板的狀態，當此狀態遇到水，糊精層會被水溶解留下碳粉附著於銅箔基板上，糊精完全溶解後碳粉轉印紙會自動脫落，經此，原先定義的圖形便會轉印於銅箔基板上。銅箔基板背面背電極部分以耐熱膠帶保護，正面碳粉所在處即為銅電極的所在位置，但碳粉是多孔性結構，蝕刻液可能會穿過碳粉與銅發生反應，為了保護該處銅電極需用一碳粉反應膜(GreenTRF Foil, pulsar pro fx)進行保護步驟，將碳粉反應膜與碳貼合並經過護貝機熱壓十次，碳粉反應膜會附著於碳粉上協助碳粉抵抗蝕刻，如同半導體製程的光阻保護下方定義圖形。在蝕刻步驟採用氯化鐵作為濕式蝕刻的蝕刻液，氯化鐵首先置於加熱板上，

刻度轉至 110 °C 加熱 10 分鐘，銅箔基板每 5 片一批放入蝕刻且避免在蝕刻液中重疊，每批次需時約 7 分鐘，待定義圖形以外的位置只剩下玻璃纖維時即可拿起，並馬上浸入清水停止反應，最後利用丙銅去除及清洗碳粉保護層和碳粉，留下一開始設計的電極圖形，完整製程示意於圖 3.1。

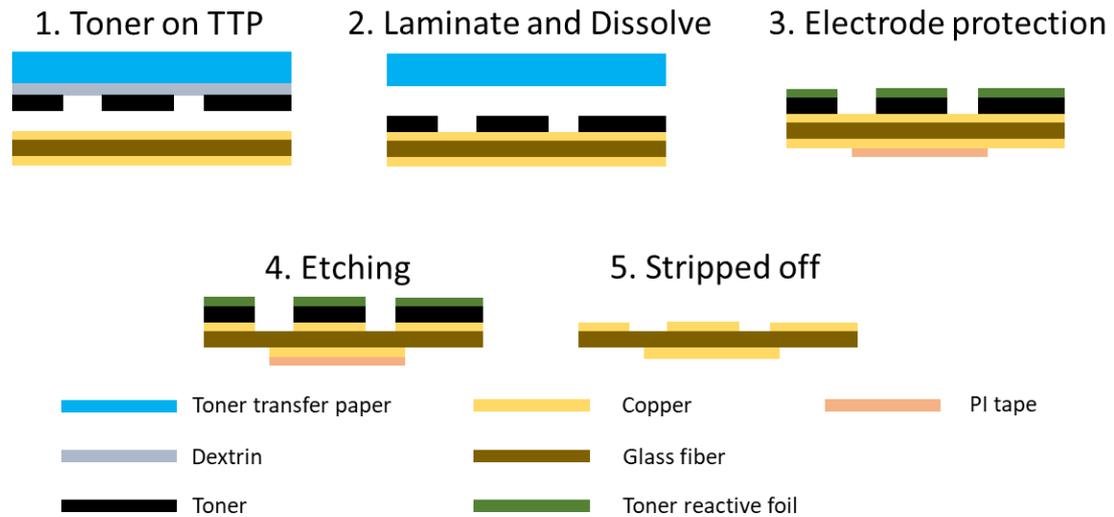


圖 3.1 微電漿產生裝置製作流程圖。

3.1.2 微電漿裝置：浮動電極設計

本實驗透過濕式蝕刻可撓式銅箔基板製成微電漿產生裝置，屬於介電質微電漿系統，但不同於一般的介電質電漿的是，本微電漿產生裝置的高壓電極、介電質、接地電極三者貼合在一起，若沒有浮動電極，電漿會產生於高壓電極周圍，也就是高壓電極對著空氣放電。而本微電漿產生裝置在高壓電極側，加入一浮動電極設計，助於集中放電位置、增強放光亮度，其原理已在章節 2.4.1 說明，加入浮動電極前後的差異如圖 3.2 所示。實驗進行時，收取放光的位置即為圖 3.3 (a)箭頭所指的紫色電漿區域，而圖 3.3，為本實驗使用的微電漿裝置尺寸以及電極設計。

為了調控電漿行為，本論文除了改變操作電壓、頻率外，尚有探討改變浮動電極設計造成的影響。除了想了解浮動電極與放光強度的關聯，還有另一個目的是，若能透過浮動電極的設計改變光譜裡各特徵峰的相對高度，就有機會讓 CN 特徵放光訊號更為顯著。設計浮動電極時的測試結果得知，浮動電極面積與收光強度具有正相關，隨著浮動電極面積加大，光強度也會隨著變亮，推測是因為當浮動電極面積加大，可以累積於浮動電極的電荷隨著增多，因此本章節設計另外三種浮動電極與原先的設計比較，各 MGD 浮動電極設計的命名如圖 3.4，其中 MGD A 為原始設計，MGDB 面積為 MGDA 的 5 倍，MGDA 面積亦為 MGDD 的 5 倍，MGDC 與 MGDA 面積相同，但 MGDC 的浮動電極設計為尖端，其他設計如電極間距、高壓電極、背電極尺度皆不變。

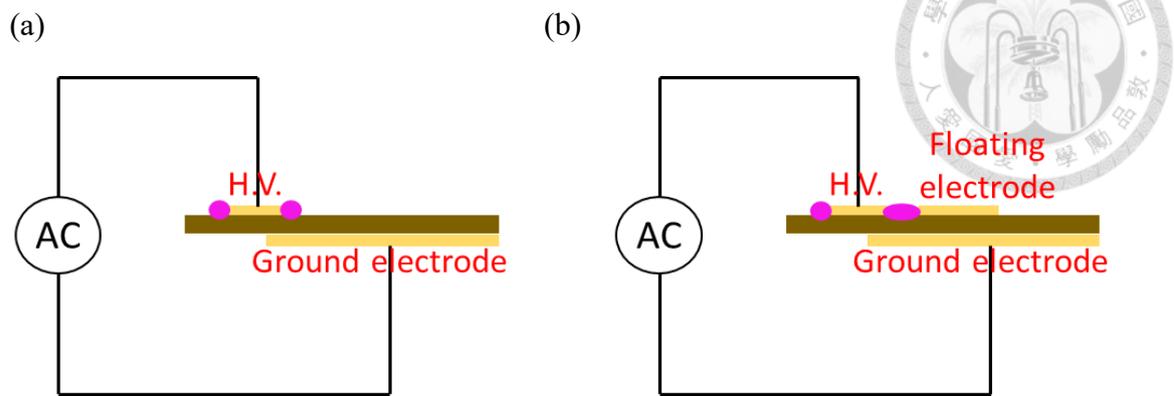


圖 3.2 自製介電質微電漿產生裝置(a)未加入浮動電極，(b)加入浮動電極設計。

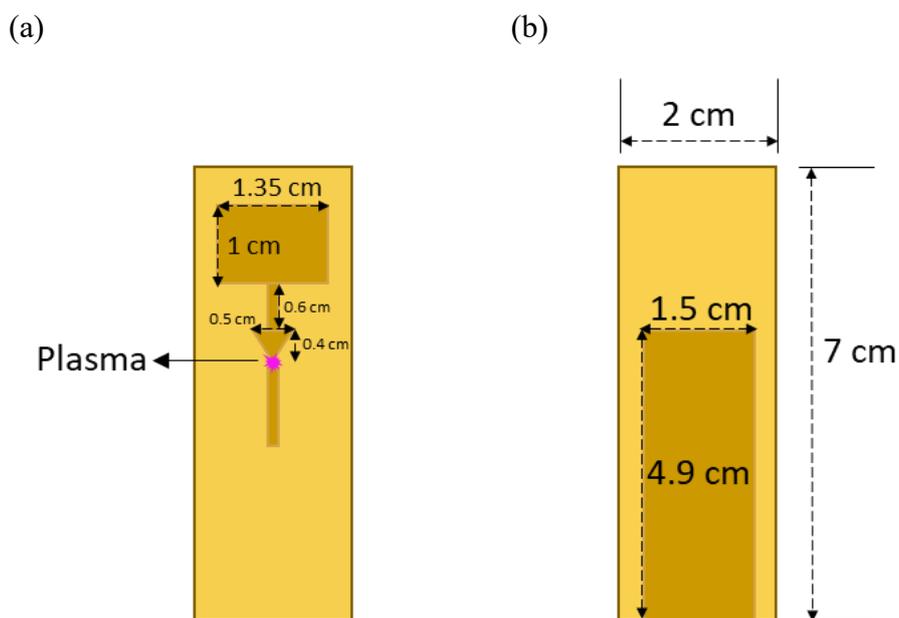


圖 3.3 微電漿產生裝置 (a)正面俯視圖，高壓端箭頭與浮動電極間距 0.5 mm，浮動電極 1.4 mm*10 mm，(b)背面俯視圖。

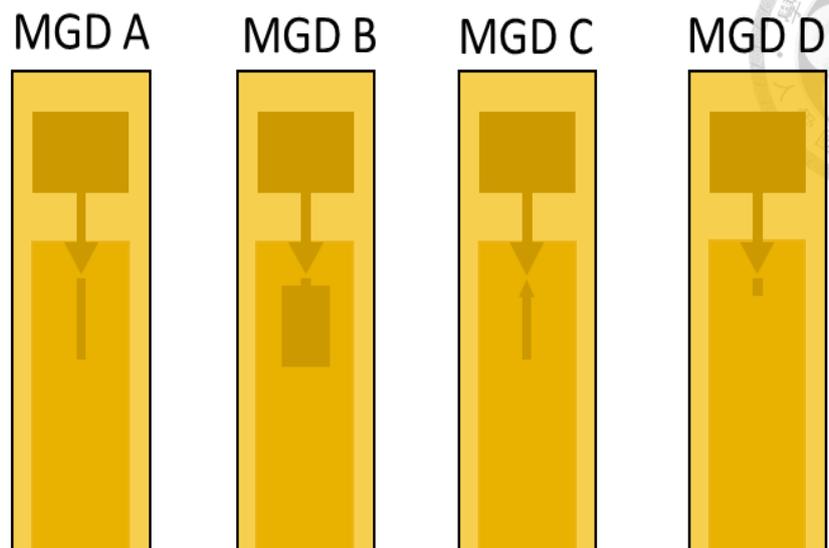


圖 3.4 浮動電極設計與編號：MGD A 浮動電極 1.4 mm*10 mm、MGD B 浮動電極 7 mm*10 mm(中間部分突出 0.08 mm、寬 0.14 mm)、MGD C 浮動電極面積與 A 相同但設計成尖端、MGD D 浮動電極 1.4 mm*2 mm。



3.1.3 微電漿裝置驅動電源

本研究使用兩種高壓交流電供應方式，驅動自製微電漿產生裝置產生電漿。一是市售放大器，尺寸為 27.9 cm*48.2 cm*65.4 cm；另一個自製的升壓模組則是由電路元件組成，尺寸為 6.2 cm*4.3 cm*2.9 cm。

1. 波型產生器與放大器

波型產生器(GWINSTEK MFG-2120MA)連接放大器(Trek Model 5/80)，放大器最高電壓電流為 5 kV、80 mA，操作頻率範圍可以從直流到 60kHz、增益倍數為 1000 倍，實驗時藉由波型產生器調控放大器最終輸出的波型、頻率、脈衝(burst)、電壓，脈衝模式下可以調整交流電的持續輸出時間與關閉時間。

波型產生器結合放大器的連接與直覺相悖，當市售放大器理論增益倍率是 1000 倍，理論上在波型產生器上設定的電壓(峰對峰值)會被放大 1000 倍，但實際量測後，放大器輸出的開路電壓是設定值的 2000 倍，原因是波型產生器的輸出阻抗為 50 Ω ，連接波型產生器的負載與之以串連的形式形成迴路，當負載阻抗也是 50 Ω ，則負載會拿到符合設定值的電壓；然而放大器的輸入阻抗是 10 k Ω ，遠大於波型產生器的輸出阻抗，因此在做為負載與波型產生器相接會輸出設定值兩倍的電壓，再經放大器放大就會是量測所得放大 2000 倍的結果。

2. 自製升壓交流電源模組

本模組使用直流電源供應器(GWINSTEK GPS-3030DD)，將 110 V、60 Hz 的插座電源轉為 5 V 直流電進入自製升壓模組，經升壓輸出 4 kV、36 kHz 的交流電，此交流電用來驅動本研究自製微電漿產生裝置穩定點起電漿。自製升壓模組電路圖如圖 3.5 所示。其中 A 區由 RC 震盪電路構成，用來控制電晶體開關，對於一開始輸入的電流而言 B 區是開路，因此流向 A 區，A 區電容充飽電後壓降轉為落在電晶體 BE 極，電晶體打開後電流流往 B 區的 LC 震盪電路，B 區震盪造成的感應磁場又會經電磁感應回饋影響 A 區影響電晶體開關狀態，如此反覆循環產生週期性的電壓變化，生成所需的電壓與頻率。

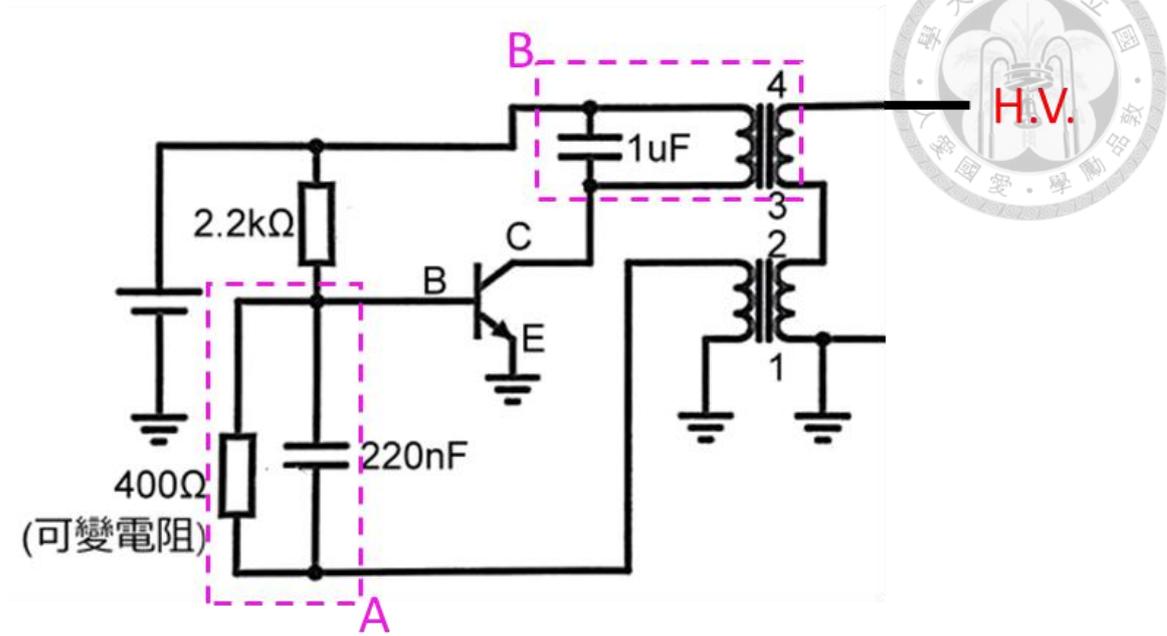


圖 3.5 自製升壓模組電路圖，電路元件包含變壓器(28K089)、電阻(2.2 k Ω 、400 Ω)、電容(1 μ F、220 nF)、電晶體(MJE 3055T)。



3.1.4 揮發性有機物感測系統

圖 3.6 為本實驗系統架設圖，本論文的揮發性有機物感測系統由氣體輸送、驅動電源、光譜感測三部分組成，其中驅動電源的部分，本論文使用兩種電源驅動方式產生微電漿，以下將介紹感測系統的各個組成單元。

氣體輸送部分有：空氣源(空氣幫浦或鋼瓶)、浮子流量計(A, AS ONE FLOW METER KZ7002：流量範圍 0~5 slm；B, Dwyer：流量範圍 0~200 sccm)、起泡器、冰浴，起泡器盛裝待測的揮發性有機物，置於冰浴以維持有機物於 0 °C飽和蒸汽壓，固定的飽和蒸汽壓意謂 B 流量計流出的空氣中有機物所佔體積分率固定，藉由改變 A、B 兩流量計的體積流率比值，可調控進入偵測容器內的揮發性有機物濃度。

驅動電源有兩種供應方式：直流電源供應器+升壓模組與訊號產生器+放大器，驅動電源輸出 kV、kHz 等級的交流電，透過高壓電線與鱷魚夾連接 MGD，正面電極接上高壓、背電極接地。直流電源供應器與升壓模組的組合在電壓頻率的調控上有所侷限，說明於章節 4.2.1；訊號產生器與放大器的組合可藉由訊號產生器調控電漿，其操作頻率從 1 kHz 到 36 kHz、輸出電壓從 3.5 kV_{pp} 到 6 kV_{pp}、輸出波型 sin 波、三角波、方波；輸出訊號為連續或 burst，相較前者，此種電源供應方式有較廣泛的調控彈性。

光譜感測部分有：感測腔體(Polylactic Acid, PLA)、微電漿產生裝置(MGD)、光纖(Ocean Optics QP400-1-UV-VIS)、光譜儀(Ocean USB4000-UV-VIS-ES)、筆記型電腦，特定濃度的待測氣體充滿偵測容器後，開啟高壓電源，MGD 點起電漿，電漿產生的放光經光纖收集到光譜儀，傳輸至筆記型電腦儲存成分子放射光譜用於後續分析。

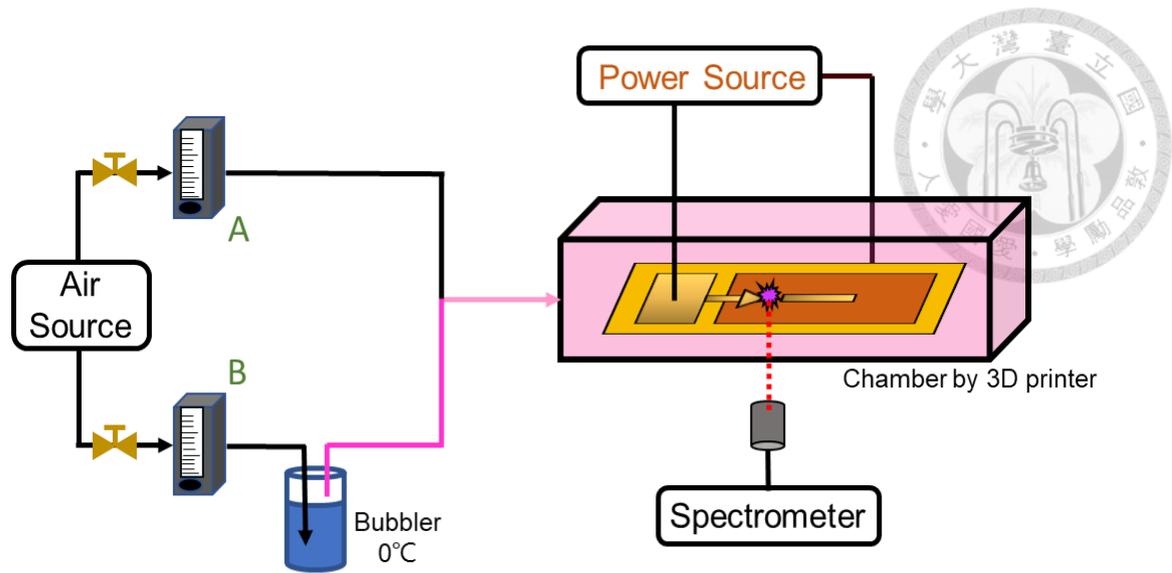


圖 3.6 自製微電漿產生裝置揮發性有機物感測系統。



3.2 電漿檢測方法

3.2.1 電性檢測

傳統測量電漿裝置使用多少能量的方法，是直接將系統被施加的電壓乘上流經系統電流即可獲得，然而，介電質放電系統，因每個放電週期都是由數個奈秒尺度的放電所組成⁹¹，如圖 3.8(a)，時間解析度會受限於示波器與探棒，另外，若電壓與電流的量測有相位偏移，會造成能量的量測結果不準確。因此 Manley 與其他作者⁹²發展 Lissajous figure 方法量測介電質電漿的能量，如圖 3.7 所示，實驗透過串聯一阻抗極小的電容於介電質電漿系統來進行。

1. Lissajous figure 量測方法

電漿平均消耗功率(P)的定義是將每個週期(T)電漿獲得跨壓(V_p)與電流(I)的乘積隨時間積分一週期再除以一個週期時間，公式如下：

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T V_p(t) * I(t) dt \quad \text{式 3-1}$$

V_p 由高壓探棒測得的 V_a 減去電壓探棒測得的 V_c 得來，公式裡的 $I(t)dt$ 等於 $dQ(t)$ ，又串聯電路流過 MGD 與電容的電流相等，所以 $dQ(t)$ 可視為電容的電荷隨時間變化量且等於 $C_d V_c(t)$ ，公式改寫成：

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T V_p(t) * dQ(t) \quad \text{式 3-2}$$

電壓探棒測得的電容跨壓 $V_c(t)$ 乘上電容值 C_d 即為 $Q(t)$ ，將 $V_p(t)$ 對 $Q(t)$ 做圖，此圖即為 Lissajous figure，公式 3-2 的積分所描述的即為 V_p 對 Q 的積分，對應一放電週期的結果就是 Lissajous figure 上形成的封閉圖形面積，將此面積除以一週期時間即為電漿平均消耗功率 P 。

在實驗量測時，僅用一個週期的 Lissajous figure 無法合理描述電漿消耗的能量，因此實際量測會收取一段時間的電壓隨時間變化數據來平均，需注意此時的積分值涵蓋數個放電循環，也就是公式 3-2 使用時 T 需代此段積分長度的時間。

2. Lissajous figure 與介電質放電

介電質放電與理想 Lissajous figure 圖形之間有直接的關聯，這裡將說明一次完整的放電週期內，系統狀態與 Lissajous figure 之間的關係。圖 3.8(b)可以得知完整的 Lissajous figure 可分為四個階段(1.放電→2.非放電→3.放電→4.非放電)，分別對應圖 3.8(a)一個週期電壓變化的四個時期(1.升→2.降→3.升→4.降)，介電質結構以圖 3.8(c)為例，當系統處在非放電階段，兩電極間的電容值(C_{cell})由空氣(C_g)與介電質(C_d)組成，即兩電容串聯；當系統處在放電階段，因空氣部分已經導通，兩電極間只有介電質作為電容存在，總電容 C_{die} 即為介電質電容 C_d ，其中 $C_{cell} < C_{die}$ ，因此 Lissajous figure 由此兩種斜率所圍成。當系統處在放電階段，對應電壓的上升時期，對電極不斷的透過放電在介電質上累積電荷，連接介電質的電極因施加電壓不斷上升，故不會被累積電荷屏蔽而中止放電；當電壓來到下降時期，累積於介電質表面的電荷屏蔽電極所施加的電壓導致放電終止，對應系統的非放電階段；當電性反轉時，再次來到電壓的上升時期(放電)、下降時期(非放電)，前述的情形同理再次發生，完成系統一週期的放電—非放電循環。

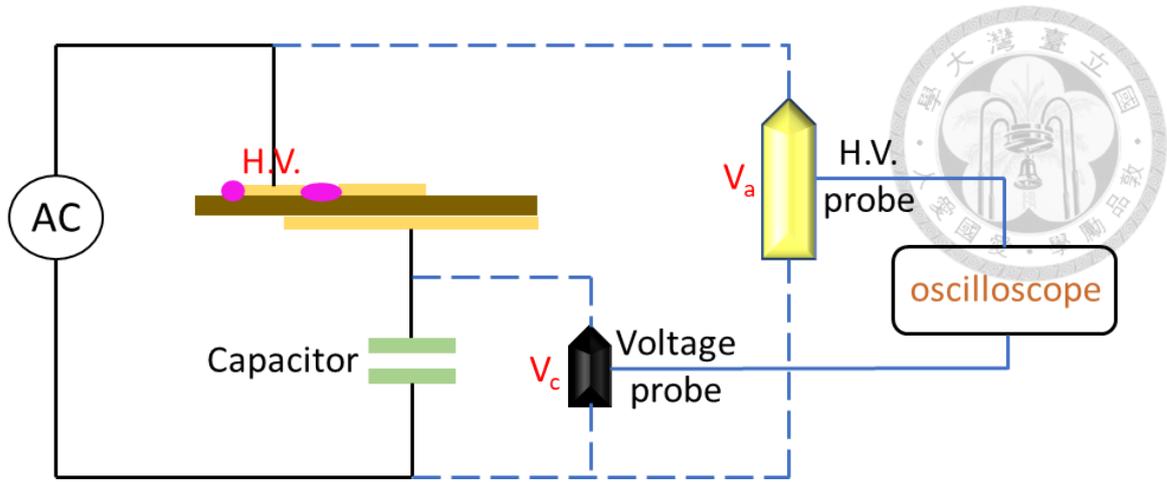


圖 3.7 Lissajous figure 量測示意圖，量測由電壓探棒(GWINSTEK, GTP-150A-4)、高壓探棒(Pintek, HVP-08)、電容(10nF)、示波器(GWINSTEK, GDS-2104E)組成。

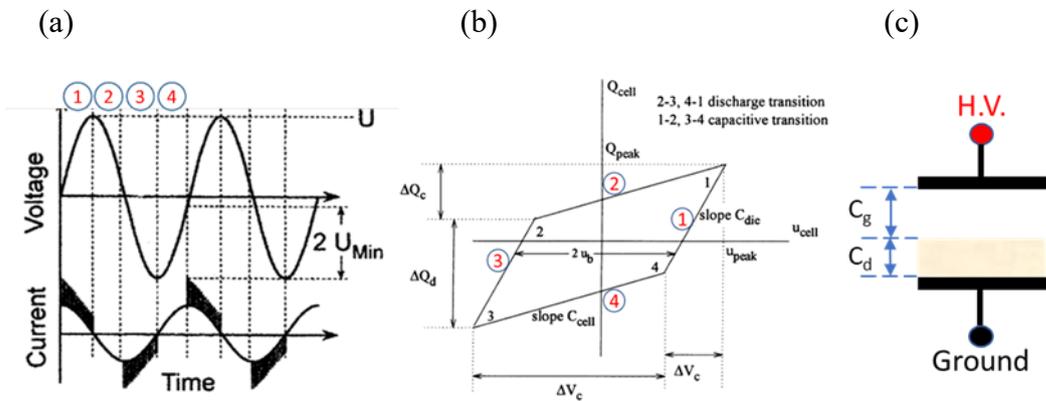


圖 3.8 (a)介電質放電電壓電流情形⁹¹，(b)理想 Lissajous figure⁹³，(c)介電質電漿系統⁹¹。

3.2.2 光學檢測

本研究的電漿光學檢測經由光譜儀(Ocean Optics USB4000-UV-VIS-ES)完成，內部元件通常包含狹縫、光柵及感光元件，被廣泛應用在光學分析領域，透過光譜儀能解析複雜光線獲取其中隱含的波長、強度資訊。最早的光譜儀構想來自牛頓用三稜鏡分光太陽光，隨著設計不斷改進與微機電技術的發展，光譜儀的體積已被大幅縮小至手掌大小，促使光譜儀被應用於工業的在線分析以及實驗室外檢測環境，如：環境科學、地質學、石油化工、醫藥衛生等領域。

光譜儀設定的積分時間取決於實驗條件，較高的輸出電壓或較高的頻率會增強電漿的放光亮度，此外，在設定積分時間前需考慮，光譜儀的積分時間短，若放光強度太弱，會讓訊噪比過低；積分時間長，會容易被環境的光源所影響，因此需在滿足足夠訊噪比、環境光影響、不超過感光元件上限的前提下決定使用的積分時間。綜合考量下，升壓模組操作的電壓、頻率條件產生亮度極高的電漿放光，因此本研究所有升壓模組的光譜數據，積分時間皆為 100 ms；本研究使用放大器作為驅動電源的實驗條件大多操作在 4.4 kVpp、2 kHz，在此條件對應使用的積分時間為 2.5 s，因積分時間較長，裝置架設時會在光纖周圍加上遮蔽物以阻擋周圍環境的雜散光進入光纖到達光譜儀，影響光譜資訊判讀。

3.2.3 電漿模擬軟體

本篇研究使用 Specair⁹⁴ 軟體模擬空氣中的分子放射光譜，其操作介面如圖 3.9 所示，Specair 可以計算大氣電漿中的放射或吸收光譜，藉由調整溫度(電子、振動、轉動、移動溫度)、壓力、電漿內分子的組成及分子躍遷對光譜的貢獻等參數來計算對應的分子放射光譜，還可以匯入實驗數據與模擬光譜在同一視窗下對照比較，或是藉由資料庫裡已有的資訊擬合溫度。本篇研究使用 Specair 確認 CN、N₂ 在常壓空氣光譜中，峰值的相對位置，以及光譜在 CN 加入後產生的變化並與實驗數據相對照。

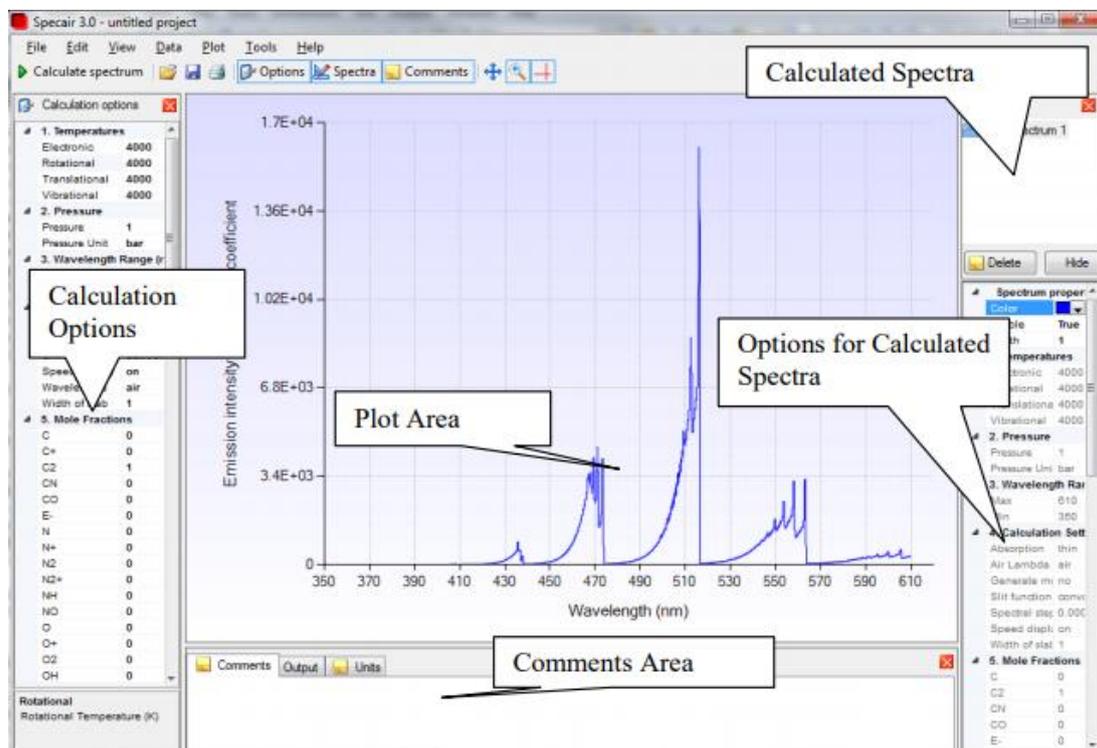


圖 3.9 Specair 3.0 操作介面。

第 4 章 實驗結果與討論



4.1 空氣環境揮發性有機物光譜特性分析

4.1.1 基本參數

圖 4.1、圖 4.2 為升壓模組以及放大器輸出高壓交流電的波型及峰值，升壓模組在輸入 5 V 直流電後輸出約 3.8 kVpp、36 kHz 的交流電，圖中可以看出波峰與波谷的峰值不同且波型不是完美的 sin 波，因為自製升壓電路具備體積小、製作簡易的特點而損失輸出波型的精細度與峰值的準確度；與升壓模組對照的放大器輸出電壓則具有波型完整的 sin 波與峰值的準確度。另外，圖 4.3 是本實驗使用的放大器在不同頻率的增益倍數，在 10 kHz 以前，增益倍數不隨頻率改變，但 10 kHz 以上會因頻率增加而往上遞增。

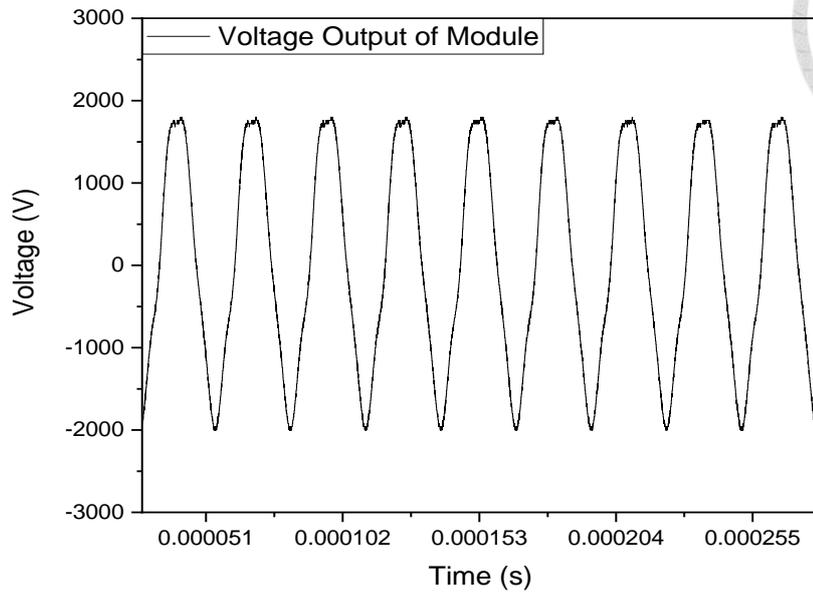
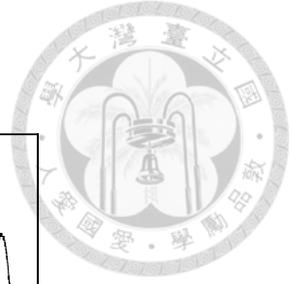


圖 4.1 升壓模組輸出 3.8 kVpp、36 kHz 的 sin 波。

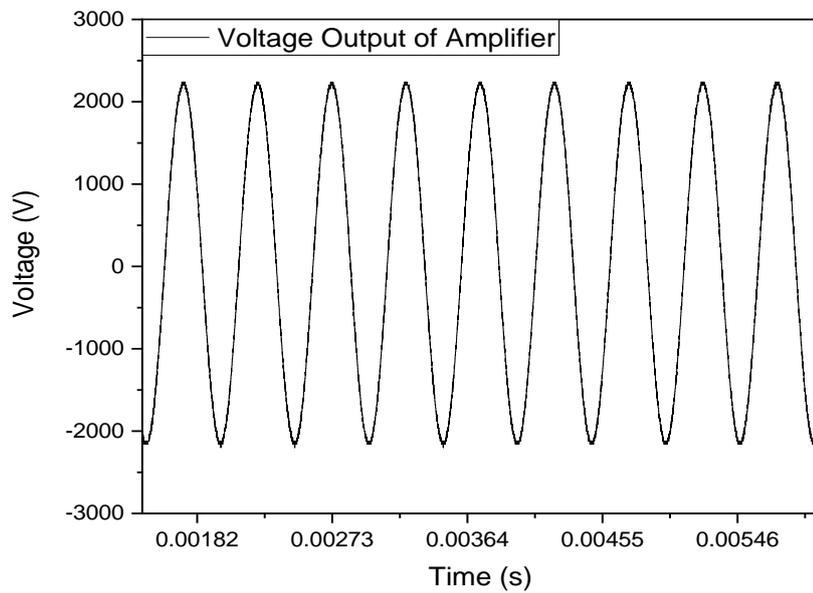


圖 4.2 放大器輸出 4.4 kVpp、2 kHz 的 sin 波。

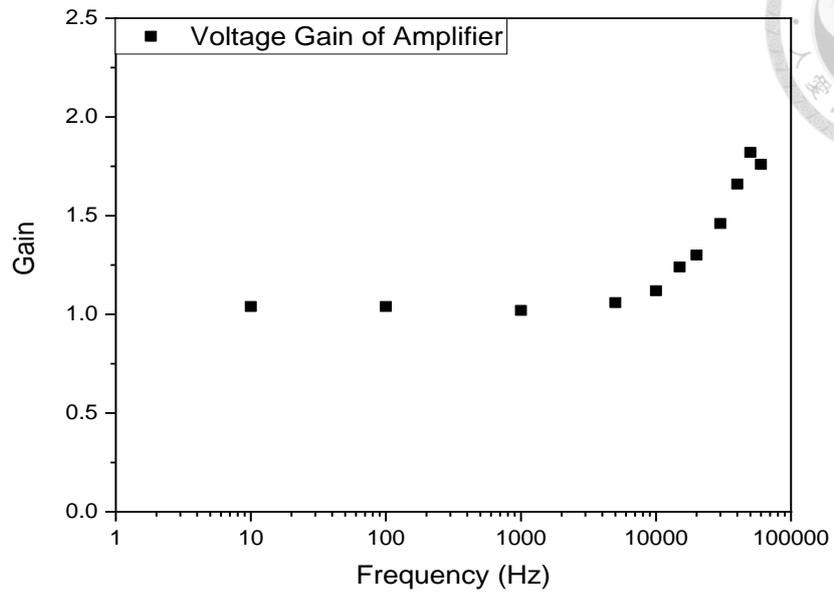


圖 4.3 波型產生器設定 1 V_{pp} 所得的增益、頻率關係圖。



4.1.2 浮動電極設計

在章節 3.1.2 介紹本研究的介電質微電漿系統，於高壓端加上浮動電極，目的是為了增強放光亮度，以及固定放光位置利於收取放光資訊。傳統結合光譜分析的介電質微電漿系統，收光位置大多在介電質與介電質或介電質與電極之間，本研究的收光位置則是位於高壓電極與浮動電極之間。

本小節使用的四種 MGD 皆以 4.48 kVpp、2 kHz 條件點電漿，收取在純空氣環境、1000 ppm 乙醇的分子光譜資訊，圖 4.4 為輸出的光譜，MGDA 為原始設計，MGDA 與 MGD C 的光譜光強度、特徵峰相對高度並無明顯差異，因為 A 與 C 浮動電極的面積相同。原先預期除了固定放光位置，將平面改為尖端的設計，預期因為尖端的電荷密度較高，在電壓反轉時貢獻更多的附加電場增強放光亮度，讓收光過程的積分時間可以縮短，但實驗結果只有放光位置較原先固定，放光強度並無顯著差異，另外，透過 Lissajous figure 量測得知兩種 MGD 消耗的能量幾乎相同。

MGD D 的浮動電極面積比 A 小五倍，光譜強度比 A 減低約 41%，除非光強度減弱相伴著氮氣特徵峰下降較多的情況發生，否則並不利於本系統的檢測，因為低濃度的 CN 放光訊號較弱，在強度較低的情況下容易因雜訊佔比較高而被屏蔽，值得注意的是，388.8 nm 位置的氮氣特徵峰在 MGD D 的光譜有被抑制的趨勢。

相較於另外三種 MGD，MGDB 僅需積分時間 1.5 秒，即可收取到約等於原始設計的光譜強度，此浮動電極設計使放光強度明顯上升，此種全譜亮度增強的狀況，曾經在 MGD 到達使用壽命時的燃燒現象出現過，推測此時 MGD 高壓電極與浮動電極間的放光區域往燃燒方向發生。若是訊號穩定，此浮動電極設計可以幫助本研究，縮短偵測時間並增加訊號的識別度，然而 MGDB 在點起電漿的實驗過程，光譜強度變化劇烈如圖 4.5 所示，雖然在圖 4.4 中可以明顯看出，以 MGD B 感測 1000 ppm 乙醇的光譜在 383~388 nm 的放光情形，明顯不同於同條件下的純空氣光譜，因前述的強度漲落狀況，目前尚未確定造成的原因及解決方法，而沒有將其相關檢測納入偵測極限。此外，MGDB 的光譜在 500.2 nm，出現一明顯的未知放光峰，且光譜中個放光峰的相對高度會隨時間變化，如圖 4.5、圖 4.6 所示。

各 MGD 的消耗功率量測結果如圖 4.7，MGD B 在功率的量測結果顯示不僅消耗的功率較其他三種浮動電極設計大，消耗功率的變異也是較大，結合前面章節對於 MGD A 的研究，以及本章節功率與光譜的結果，歸納出當自製微電漿產生裝置消耗功率增加，對於同一片 MGD、相同環境下，其放光行為會出現不穩定的情形，但不穩定行為的劇烈程度與消耗功率之間並無直接關聯。

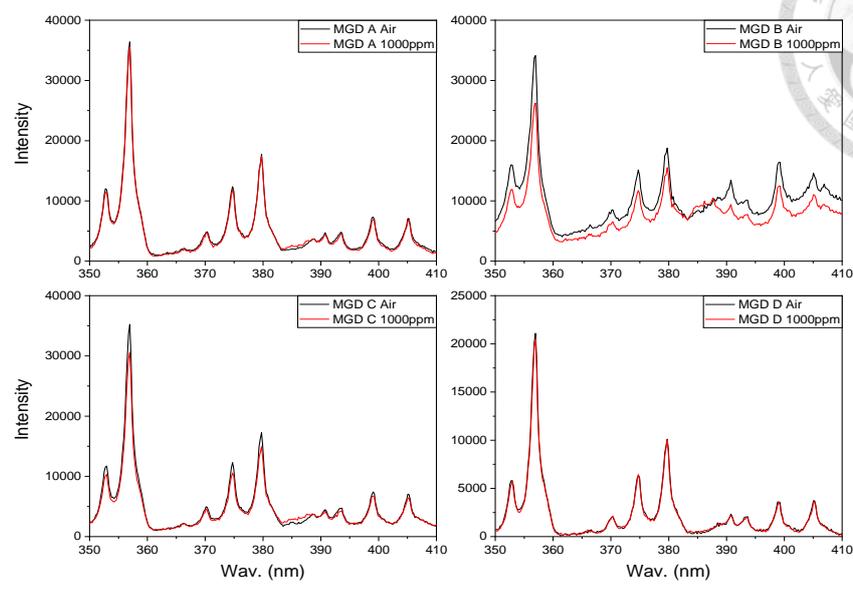


圖 4.4 四種浮動電極設計在放大器 4.4 kVpp、2 kHz 條件對應放光光譜，MGD A、MGD C、MGD D 積分時間 2.5 秒，MGD B 積分時間 1.5 秒。

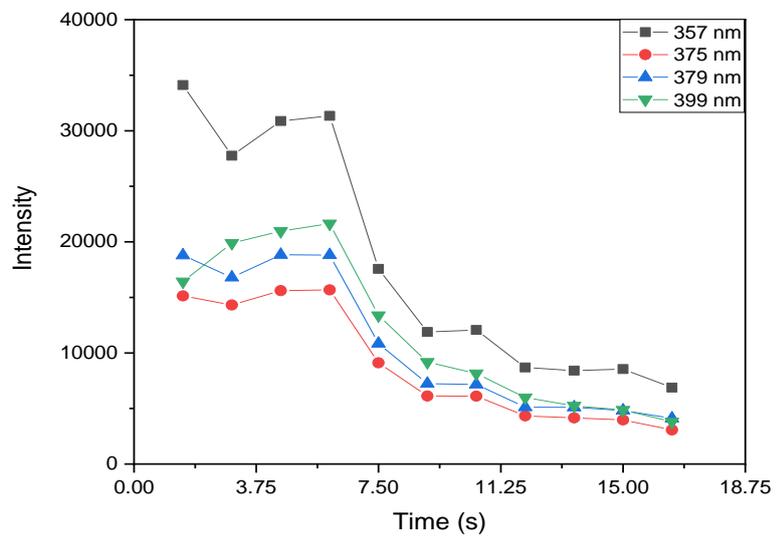


圖 4.5 MGD B 在 4.4 kVpp、2 kHz 條件下點起空氣電漿的穩定性(積分時間 1.5 秒)，圖中為四個氮氣放光位置隨時間變化情形。

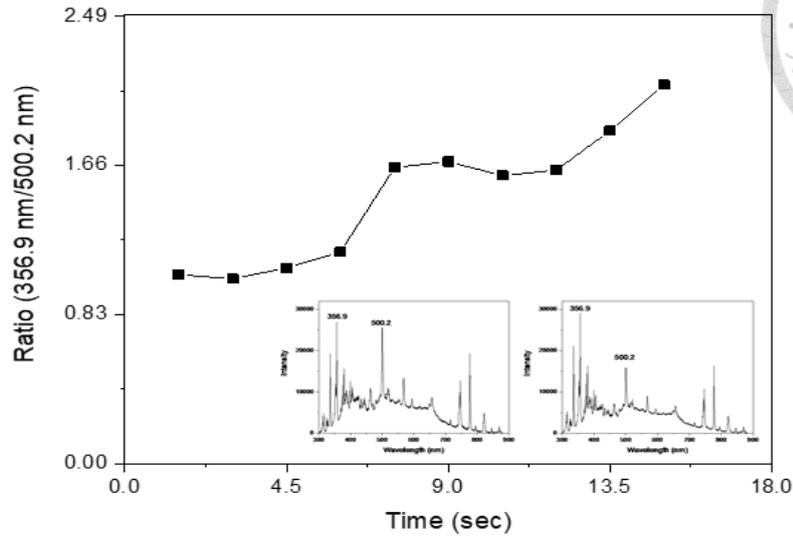


圖 4.6 MGD B 在 4.4 kVpp、2 kHz 條件下點起空氣電漿 (積分時間 1.5 秒)，圖為 500.2 nm 放光出現，以及與氮氣 356.9 nm 的相對高度改變，如下方兩張小圖所示。

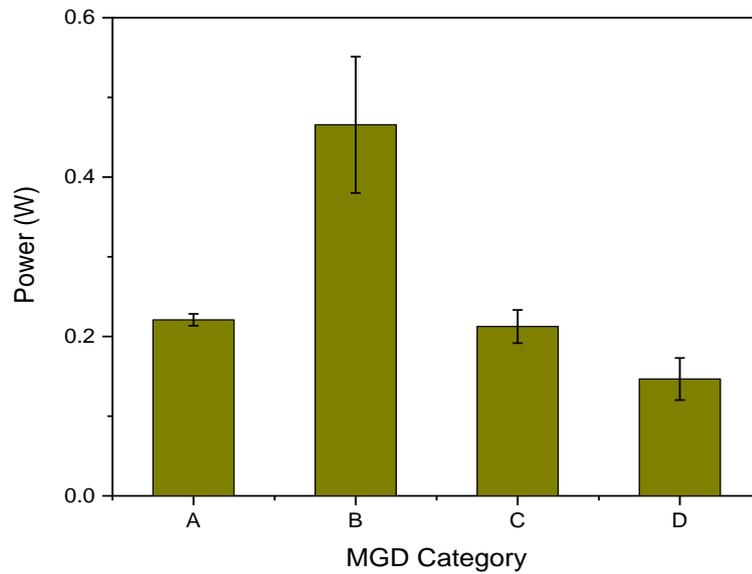


圖 4.7 浮動電極設計在 4.48 kVpp、2 kHz 條件下，MGD 串聯一 10 nF 電容測得的消耗功率。

4.1.3 電漿放射光譜

本研究從結構單純的揮發性有機物乙醇切入，目的在找到本實驗裝置合適的條件以及性能表現，利於後續研究往結構複雜且未知的揮發性有機物感測邁進。

圖 4.8 與圖 4.9 的光譜差異描述電漿放射光譜在大氣環境下感測、定量揮發性有機物的挑戰，兩張光譜圖皆操作於相同的感測系統，唯圖 4.8 使用氫氣、圖 4.9 使用空氣作為載流氣體。

當使用氫氣作為載流氣體感測 200 ppm 乙醇蒸氣，與純氫氣光譜比對即可明顯辨別出乙醇的存在，此外，以氫氣作為載流氣體的有機物光譜上，有 CH(431 nm)、C₂(469、516、563 nm)等與有機物的存在有直接關聯的特徵放光位置，可作為辨識或定量有機物濃度的依據。

圖 4.9 則是使用空氣作為載流氣體感測 3000 ppm 乙醇蒸氣，光譜儀收取到的放射光譜幾乎都是氮氣的特徵放光，在一般的操作條件下產生的放射光譜如此圖所示，即使有機物濃度為 3000 ppm，仍然無法在光譜上清楚判讀出有機物的特徵放光位置(CH、C₂、CO、CN)，或是辨別與空氣光譜的差異。然而，本研究發現，隨著驅動電源改變輸出電壓、頻率，會讓特徵放光位置 CN 顯現，且明顯程度隨著施加於電漿的能量有所關聯，這些發現將在之後的章節逐一說明。

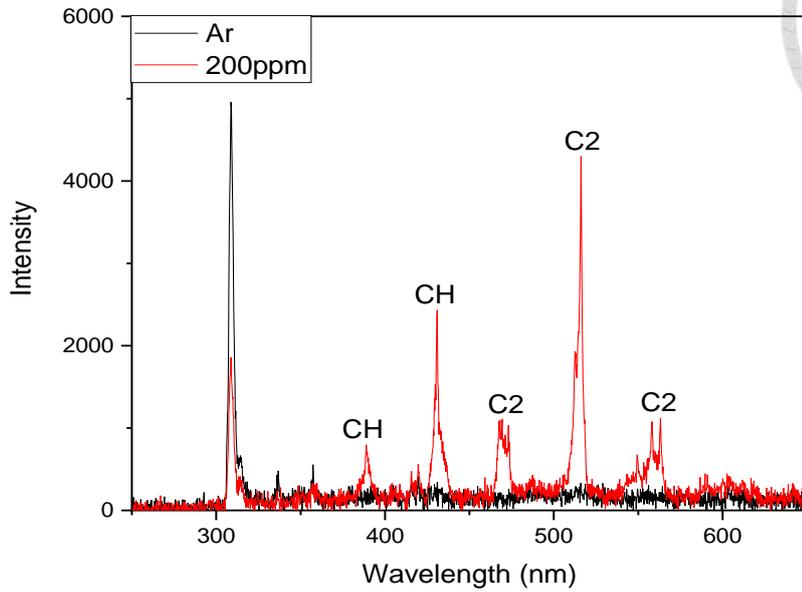


圖 4.8 以升壓模組輸出 3.8 kVpp、36 kHz 的 200 ppm 乙醇光譜(氬氣環境)與氬氣光譜。

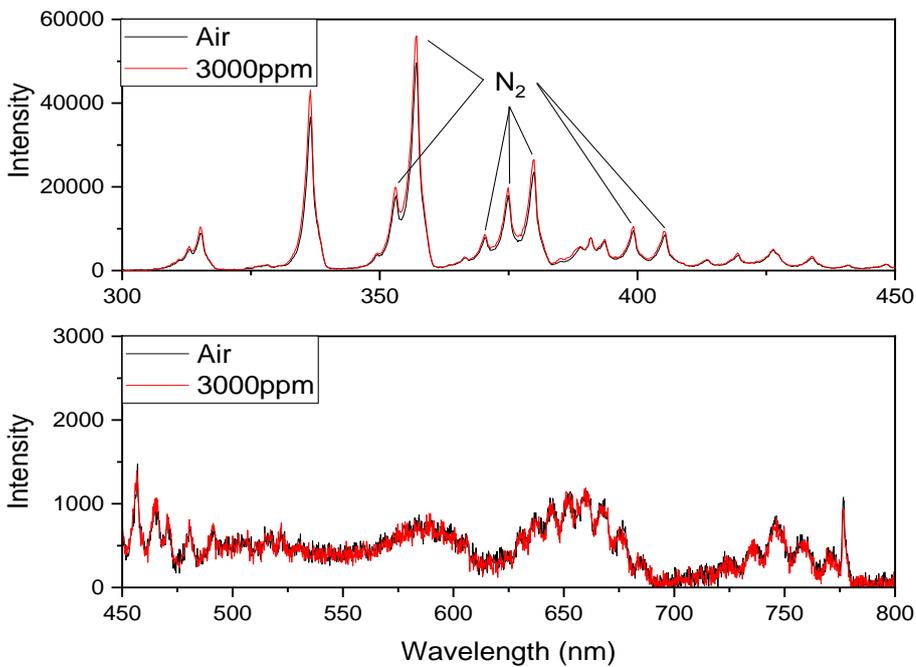


圖 4.9 以放大器輸出 3.9 kVpp、30 kHz 的 3000 ppm 乙醇光譜(空氣環境)與空氣光譜。



4.1.4 揮發性有機物光譜

揮發性有機物放光速率正比於反應常數、電子密度、有機物濃度，其中的反應常數與電子密度皆與電漿功率強相關，因此本研究推測改變電漿功率會影響光譜表現，而在本實驗系統，電漿的功率由輸出電壓、頻率所控制，故本節透過改變放大器輸出電壓及頻率進行嘗試。在定電壓 3.9 kVpp 下，當頻率從 30 kHz 降至 5 kHz，可以明顯在圖 4.10 看到 3000 ppm 的乙醇光譜於波長 383~390 nm 有明顯的帶狀放光出現，不再與空氣光譜重疊。確認有機物光譜的表現會因頻率改變後，進一步在固定輸出電壓下，從高頻 20 kHz 降至 10 kHz、2 kHz，觀察在圖 4.10 出現的帶狀放光區的變化，結果如圖 4.11，隨著頻率的降低，此帶狀放光區隨之抬升，因此在定電壓下往低頻率控制，會讓有機物的特徵放光越趨明顯。

有機物的特徵放光透過頻率的控制，已經能在光譜中被辨別出來，而為了確認有機物的添加與光譜變化的關聯性，圖 4.12 本研究測試在固定輸出電壓、頻率下，從低濃度 700 ppm 往上測試到 12000 ppm，帶狀放光區的明顯程度與濃度的增加有相同的趨勢，確定 383~390 nm 的帶狀放光與有機物的添加有直接關聯，在本章節後段會利用濃度與放光的正相關性嘗試進行定量。

為了確認是電漿中何種分子貢獻此區域的特徵放光，本研究透過 Specair 模擬空氣環境的電漿放射光譜，先調整合適的電子溫度、分子振動、轉動、移動溫度，讓模擬的空氣電漿光譜圖與實驗一致，分別為 8000、3000、1000、1000 K，比較模擬光譜在加入 CN 分子前後，以及更高的 CN 濃度在光譜上的變化，其結果在圖 4.13，隨著 CN 分子在電漿中的濃度從 0 遞增到 0.003%，383 nm ~ 390 nm 的帶狀峰逐漸上升且形狀與實驗光譜幾乎相同，因此確定該波長範圍應是由 CN 分子所貢獻。推測是含碳的有機物與氮氣，被電漿中高能粒子撞擊成碎片再重組而成，在獲得能量後經激發與去激發過程放出分子放光資訊，此外，在此帶狀放光區中，387.8 nm 為其中的相對高峰。

目前本研究已經透過頻率的控制，在空氣電漿光譜看到有機物的特徵放光，並透過光譜模擬得知貢獻放光的物種為 CN 分子，不過本感測系統除了頻率以外，尚可以透過輸出電壓來改變電漿功率，因此本研究接著嘗試不同的電壓、頻率組合。為了消除不同實驗條件、MGD 等會造成全譜強度漲落的引響，本研究選取在實驗

條件範圍內，都不會超過光譜儀 CCD 偵測上限，也不會因為有機物添加有明顯變化的氮氣特徵放光位置 405 nm，作為光譜標準化的依據。為了比較不同實驗條件下的 CN 辨識度，本研究定義標準化後的光譜，在相同實驗條件下波長 387.8 nm 位置，含乙醇光譜的比值減去純空氣光譜相同位置的比值，作為訊號強度，如圖 4.14 所示。

彙整各條件下的光譜資訊後，將輸出電壓、頻率、訊號強度做成圖 4.15 的三維趨勢圖，趨勢圖呈現出，當電漿操作在不同的輸出電壓頻率組合，訊號的強度會有所不同，最明顯的訊號表現差異大到 16.5 倍，由此可知，若一開始在簡單測試空氣環境能否測到有機物特徵放光時，操作在錯誤的電壓頻率組合，會誤以為使用空氣作為載流氣體偵測揮發性有機物不可行。此外，圖 4.15 提供了在操作條件下該如何增強訊號的指引，在固定輸出電壓下當頻率往低頻的方向調整，訊號都會有明顯的增強。

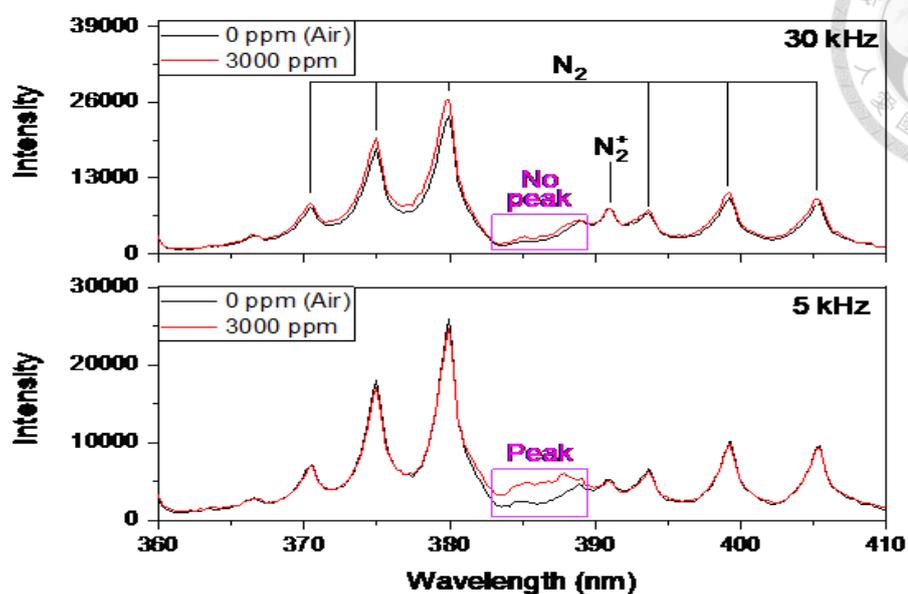


圖 4.10 放大器驅動，輸出電壓固定 3.9 kVpp，上圖為 30 kHz、下圖為 5 kHz 的 3000 ppm 乙醇光譜與空氣光譜。

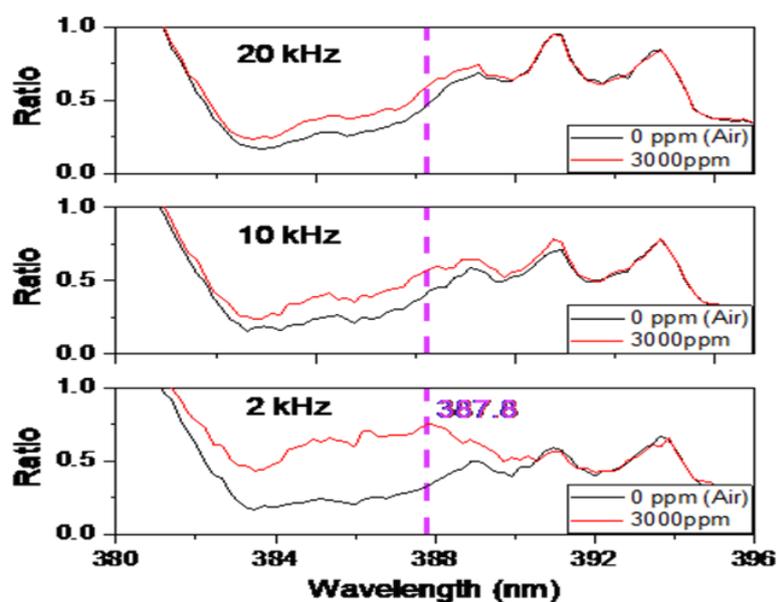


圖 4.11 放大器驅動，輸出電壓固定 4.4 kVpp，頻率 20 kHz、10 kHz、2 kHz 的空氣光譜與 3000 ppm 乙醇光譜在波長 380~396 nm 的變化情形。

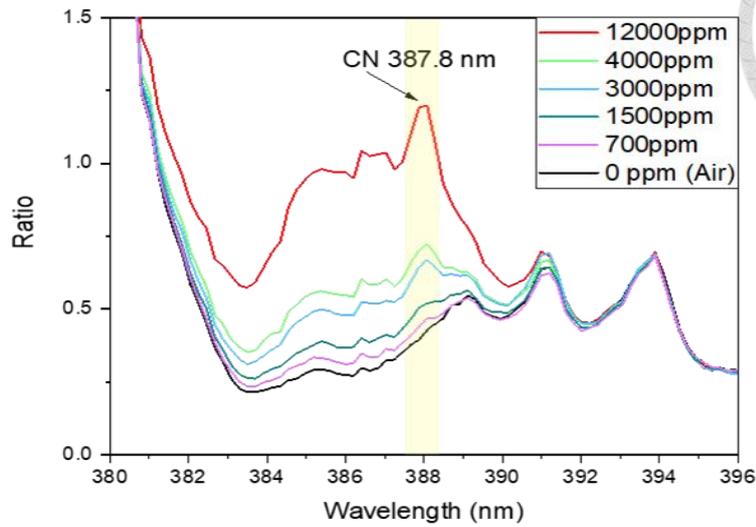


圖 4.12 以放大器輸出 3.3 kVpp、10 kHz 的乙醇光譜(空氣環境)，CN 特徵峰隨濃度變化情形。

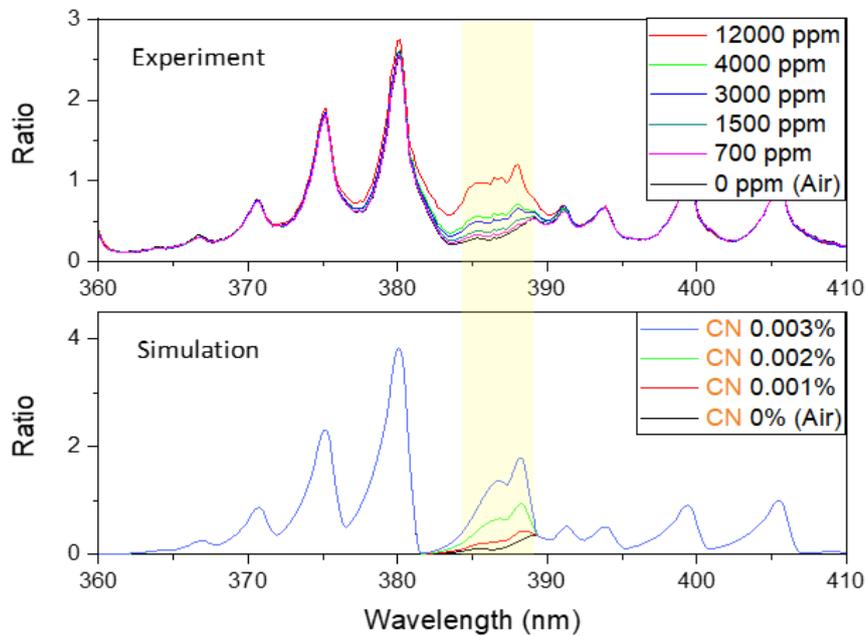


圖 4.13 Specair 模擬有機物於空氣電漿光譜模擬中加入不同莫耳百分比的 CN，本模擬進行定性的描述而非實際對應實驗電漿中的 CN 含量。

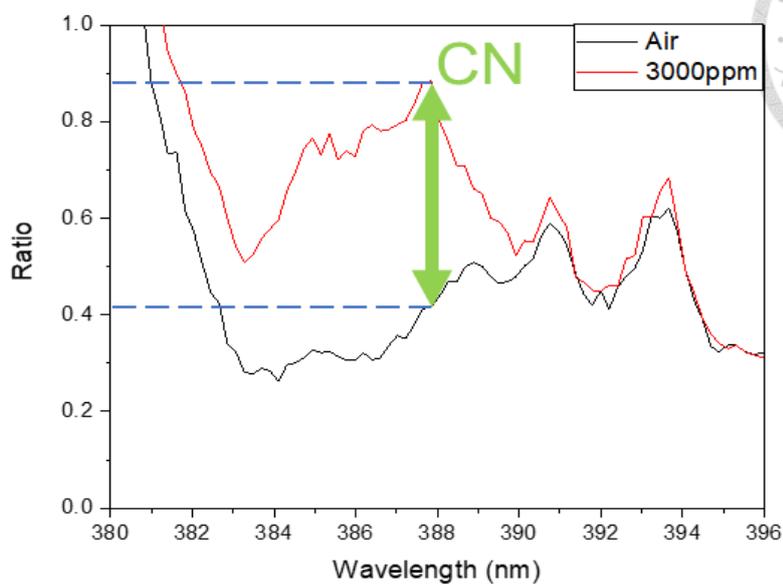


圖 4.14 定義 CN 特徵峰波長位置 387.8nm 在乙醇加入後的改變為訊號。

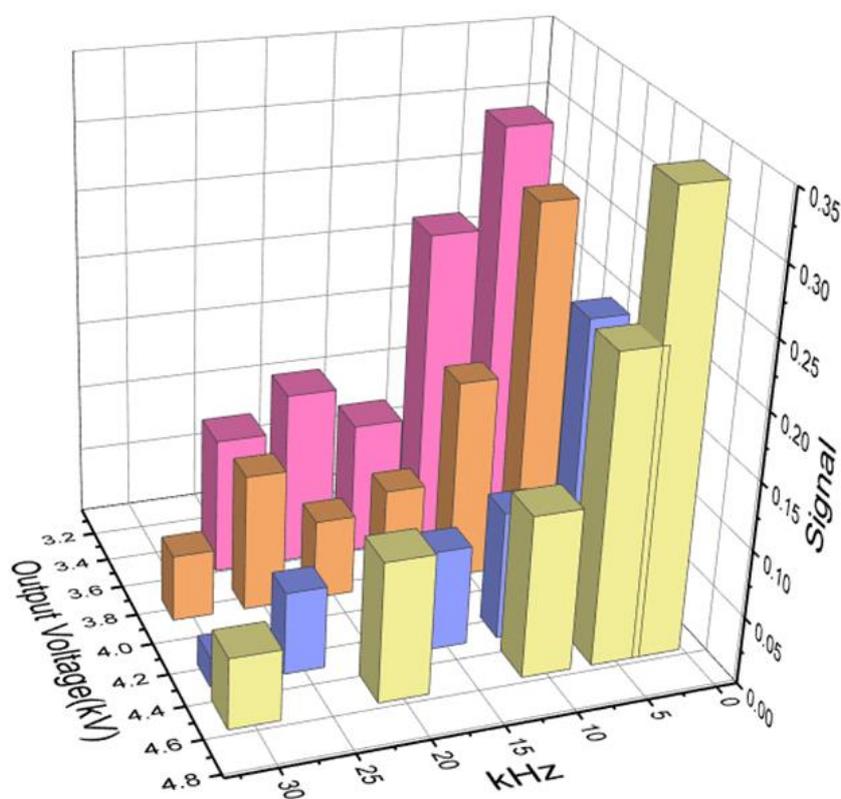


圖 4.15 放大器輸出不同電壓頻率組合感測 3000 ppm 乙醇的訊號趨勢圖。



4.1.5 電漿電性檢測

電性檢測使用在章節 3.2.1 介紹的 Lissajous figure，實驗上使用 10 nF 電容，為了驗證量測結果以及串聯的電容阻抗足夠小，在原先的電路上多串聯或並聯一顆 10 nF 的電容，意即改變圖 3.7 Capacitor 處的電容值，讓電漿系統串聯的等效電容值為 5 nF、10 nF、20 nF，確認選用電容合理以及量測結果的正確性，從圖 4.16 四種輸出電壓、頻率組合的測試結果在三種串聯電容值下消耗瓦數差異不大，可證明量測結果是可信的。

前一章節 4.1.4 實驗控制的是輸出電壓與頻率，這兩者都會影響電漿裝置的功率，故測量 Lissajous figure 的一大目的是，想得知裝置功率與有機物光譜訊號表現之間的關聯，本研究量測前一章節圖 4.15 上的實驗條件，並將和其對應的訊號強度做圖，呈現於圖 4.17，電漿裝置拿到的能量與訊號強度為負相關，在 1 W 到 2 W 之間變化尚不大，但在 1 W 以下訊號強度隨能量降低迅速增加，甚至差異到三倍以上。在功率量測上的結果，驗證了在章節 4.1.4 做出的假設，也就是改變功率確實會改變有機物特徵放光的明顯程度，不僅如此，本研究也透過圖 4.17 得到往低功率調控電漿，有助於偵測到有機物特徵放光的結論。

文獻上使用 Lissajous figure 計算介電質電漿系統消耗多少能量，大多以平均功耗表示，卻沒有人分析多個周期的能量分布情況。針對本研究的自製微電漿裝置與實驗條件，能量分佈的分析結果如圖 4.18，原先預期分布情況會是高斯分布，結果卻是傾向非常態分佈，消耗能量隨時間的變化也是隨機的變動。在能量分佈的統計中得知最大與最小的 power 差異會到兩倍以上，此兩種情況的電壓量測結果如圖 4.19 所示，紅線是串聯 MGD 的量測電容被分配到的電壓，圖內虛線圈起來的電壓垂直變化部分，對應電漿的放電過程，上下比較發現，最大 power 相較於最小 power，在一周期內有較多的放電行為，推測是因放電行為數量的差異，造成 power 在每個周期的變動。

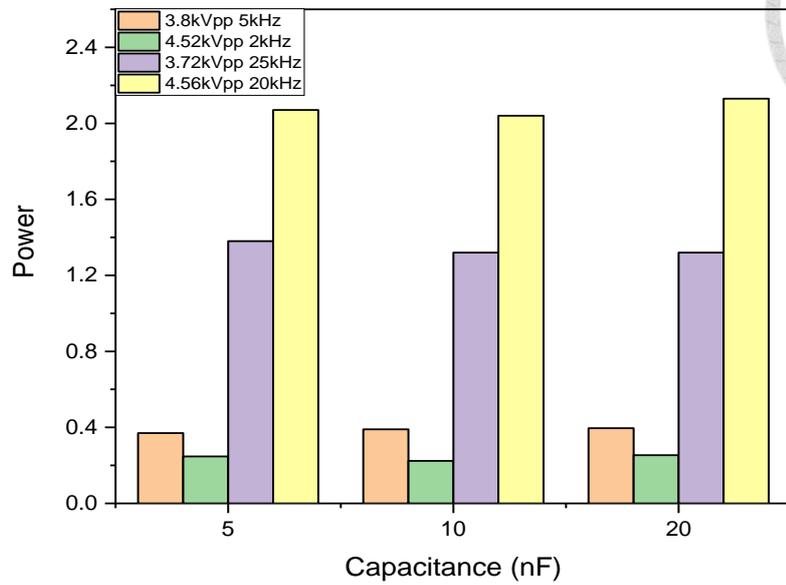


圖 4.16 四種電壓、頻率條件在在不同串聯電容下量測電漿功率，串聯的電容大小分別為 5、10、20 nF。

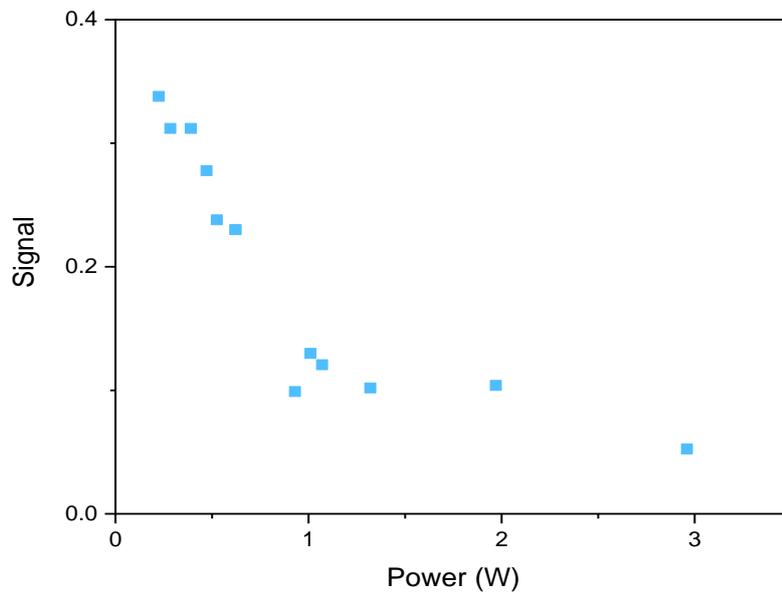


圖 4.17 量測 3000 ppm 乙醇的 CN 訊號隨電漿功率變化走勢圖，往低功率調控增加 CN 放光訊號。

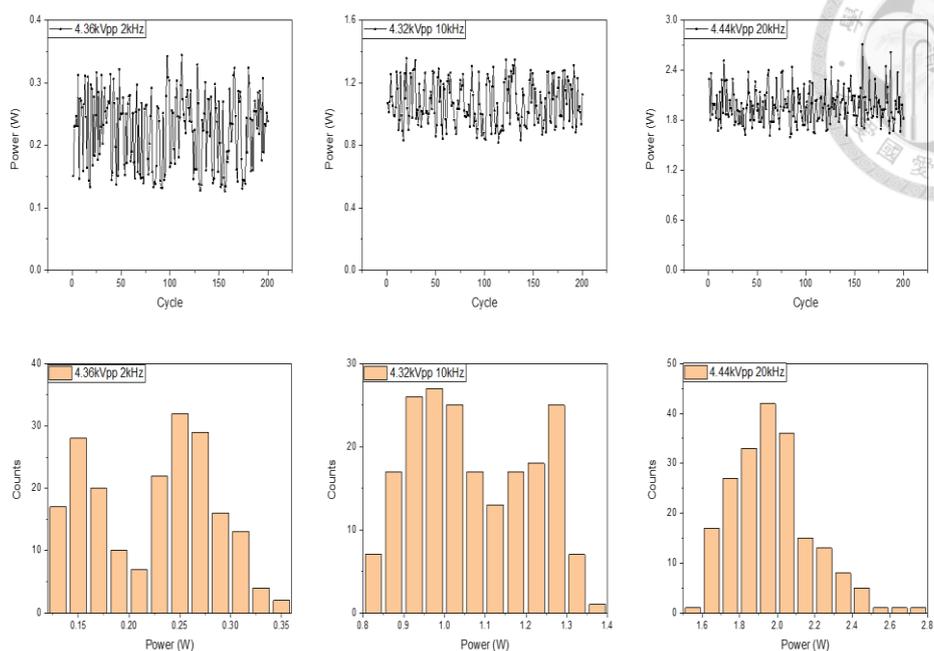
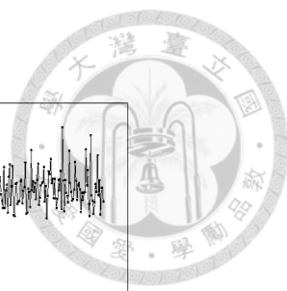


圖 4.18 200 個周期 Power 分布情形。

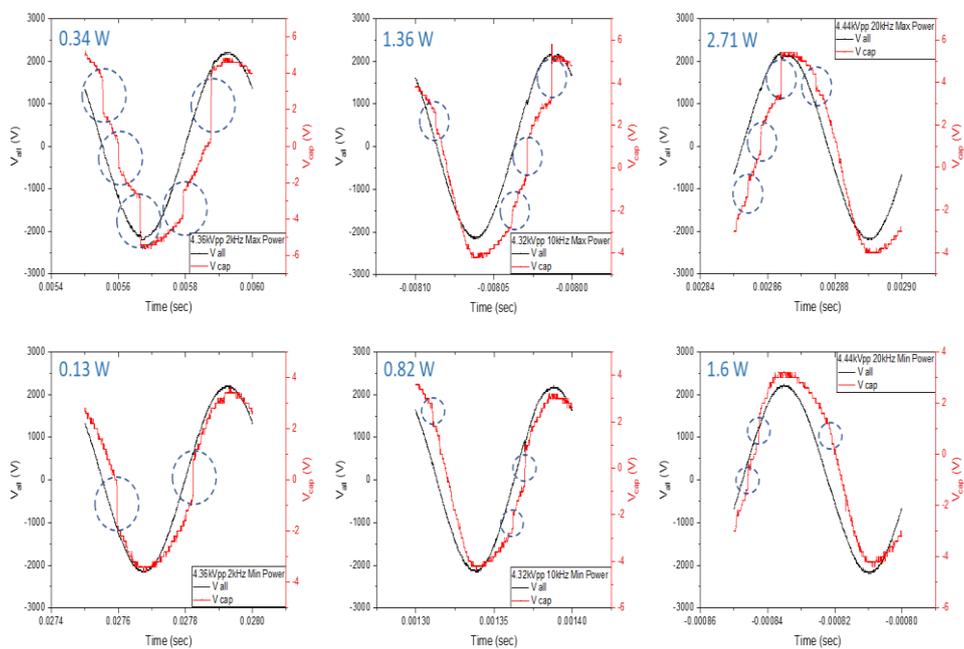


圖 4.19 Power 極端值對應的放電周期。



4.2 自製微電漿裝置揮發性有機物感測表現

4.2.1 升壓模組感測表現

自製升壓模組系統如章節 3.1.4 所介紹，由直流電源供應器供應 5V 直流電給升壓模組，升壓模組將 5V 直流電升壓成 3.8 kVpp、36 kHz 高壓交流電，再接上自製微電漿產生裝置點起電漿，完整的有機物偵測系統如圖 3.6 所示。以下將針對使用自製升壓模組，驅動微電漿產生裝置的光譜及其偵測表現進行說明。

在空氣環境下，自製升壓模組驅動 MGD 產生的光譜與放大器的比較如圖 4.20，光譜儀從兩種驅動方式獲得的空氣光譜並無明顯差異，光譜的資訊大多為氮氣的特徵放光，不同之處在於 3.8 kVpp、36 kHz 的交流電供給電漿較大的功率，因此在相近的光譜強度之下，自製升壓模組只需要 200 ms 的積分時間，即可以收到放大器系統積分時間 2.5 秒的強度水準。

使用自製升壓模組雖然無法如章節 4.1.3，透過波型產生器控制輸出電壓與頻率，找到最佳控制條件，但在該模組固有的輸出條件下仍可以測得 3000 ppm 左右的乙醇光譜，如圖 4.21 所示，此時在光譜上 CN 特徵放光位置，已快被涵蓋進氮氣的帶狀特徵峰。圖 4.22 與圖 4.23 描述自製升壓模組的感測性能，感測過程分別經歷兩次關閥與開閥，在開關閥的過程除了 CN 放光訊號的變動，氮氣特徵峰 405、375、399 nm 也隨著小幅度的變化，為了確認感測裝置確實有偵測到乙醇蒸氣，透過開關閥讓濃度在 3000 ppm、0 ppm 之間的往復變化，來驗證強度變化是來自感測腔體乙醇濃度的改變。為了消除濃度變化以外的影響，圖 4.22 與圖 4.23 除了原始數據以外還加上了標準化後隨時間的變化，標準化處理後氮氣特徵峰隨時間、開關閥沒有變動的情況，但 CN 特徵峰的訊號比值仍然隨著開關閥的時間點起伏，證明自製升壓模組感測系統確實可以量測到 3000 ppm 的乙醇蒸氣。

原先升壓模組使用於可攜式金屬離子檢測裝置，因具有體積小、製作過程不複雜的優點，本研究將其應用於驅動 MGD，產生放射光譜以偵測空氣環境中的揮發性有機物。然而其偵測極限位在 3000 ppm 附近，本研究欲藉由改變升壓模組的輸出電壓、頻率調控電漿行為，提升其感測表現。經過簡單測試發現，若移除圖 3.5

中 B 處 LC 高頻震盪的 $1\mu\text{F}$ 電容，會使得輸出電壓、頻率升高，說明輸出電壓與頻率在此升壓模組的關聯，若想將頻率向下調降，例如調降到圖 4.10 所示，訊號最為明顯的低頻條件 2 kHz，勢必會讓輸出電壓大幅下降，此結果會讓 MGD 無法被升壓模組驅動點起電漿。

進一步透過 FFT 分析升壓模組輸出的交流訊號，會得到如圖 4.24 的頻譜，得知升壓模組的輸出是由多個頻率的交流訊號疊加而成，這些含有複數個頻率的訊號來自於升壓電路中的變壓器、BJT 開關等等元件，而存在於升壓電路的 RC 低頻與 LC 高頻震盪電路，會對這群交流訊號作選頻以決定最後的輸出結果。綜合以上分析可知，升壓模組的輸出電壓、頻率、電路元件三者之間存在複雜的關聯，目前尚未找到改良升壓模組輸出至圖 4.15 最佳條件，來驅動本研究自製微電漿產生裝置的方式。

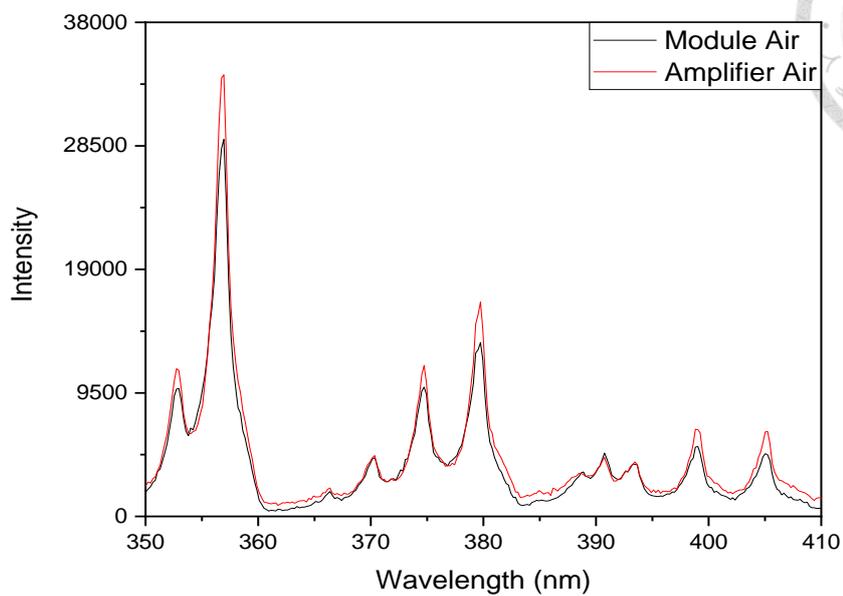


圖 4.20 升壓模組輸出 4 kVpp、36 kHz 與放大器輸出 4.4 kVpp、2 kHz 空氣光譜差異。

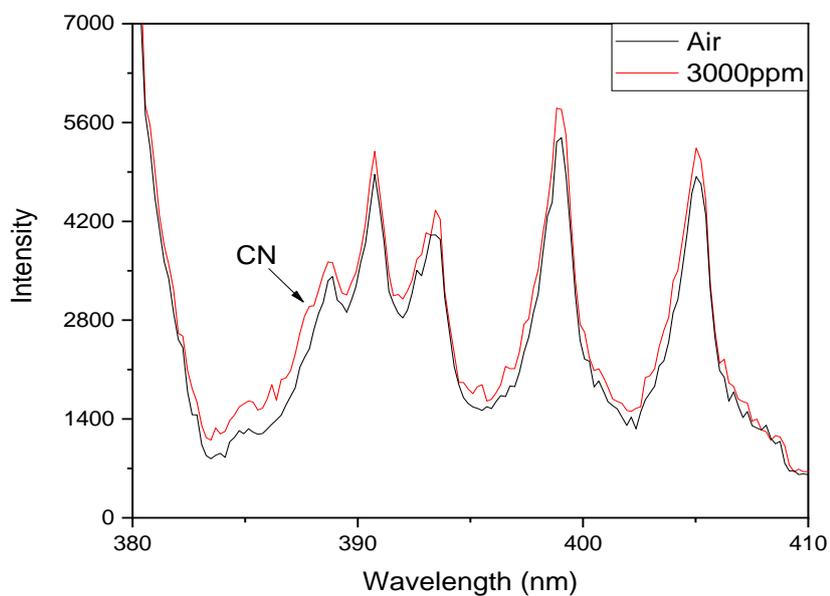


圖 4.21 3000 ppm 乙醇為升壓模組系統偵測極限。

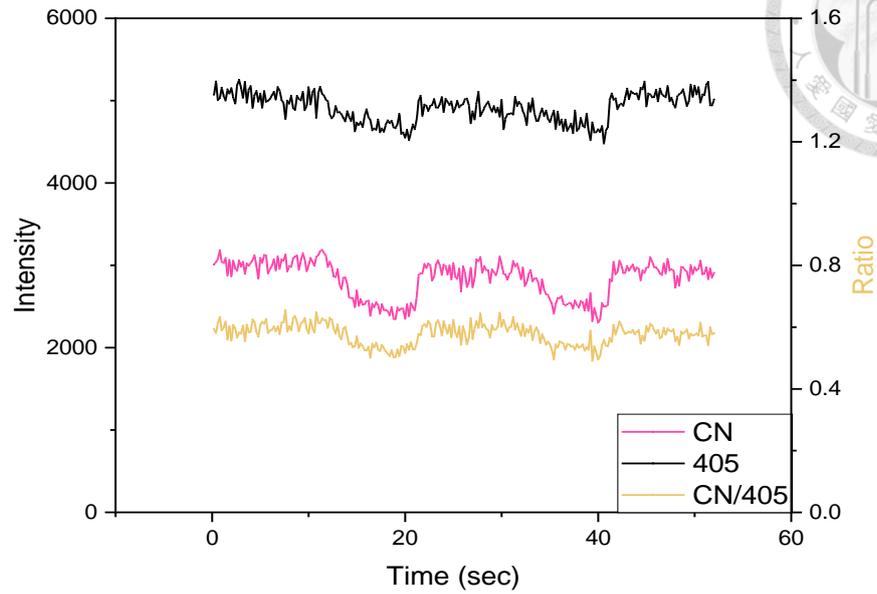
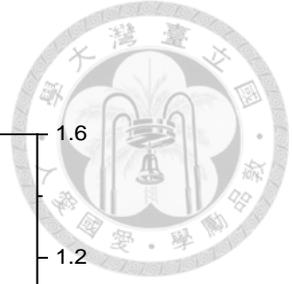


圖 4.22 升壓模組系統 3000 ppm 乙醇的訊號穩定性及重複檢測能力。

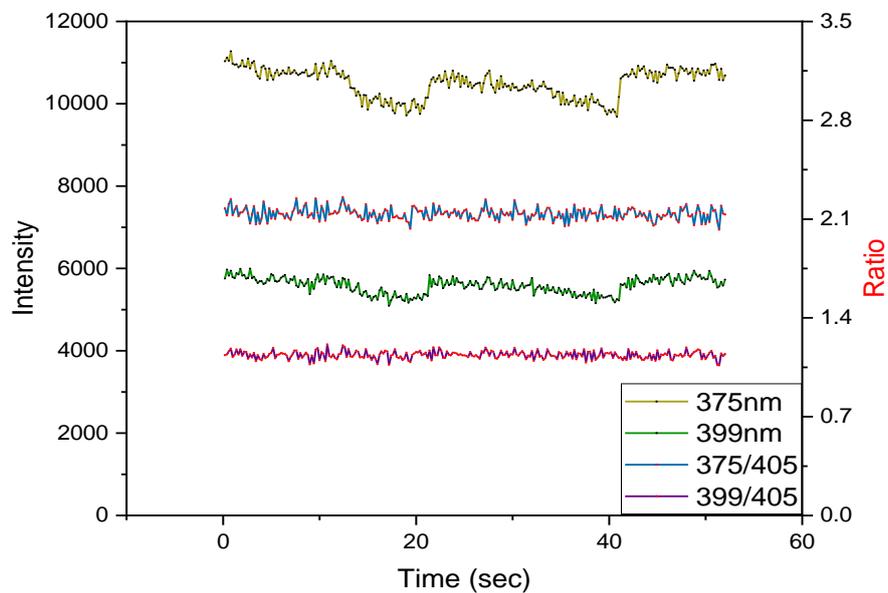


圖 4.23 升壓模組系統 3000 ppm 乙醇環境光譜氮氣訊號。

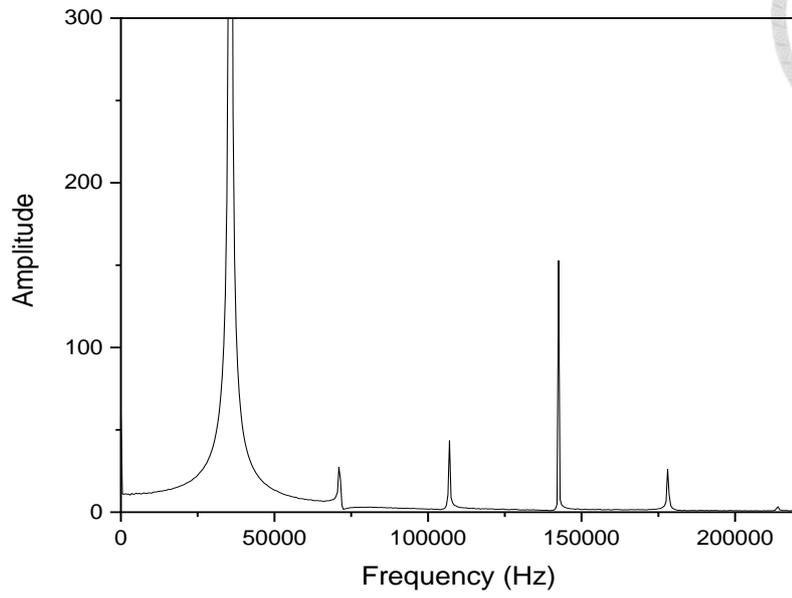


圖 4.24 升壓模組 36 kHz 訊號經 FFT 分析之頻譜圖。



4.2.2 放大器感測表現

因升壓模組目前的極限是 3000 ppm，尚不符合能夠應用的濃度，故未探討響應速度、靈敏度、穩定性這三種被用來評斷氣體感測器性能的重要指標，而本研究在波型產生器與放大器的調控下，已將感測系統的偵測極限推進至 700 ppm，以下將針對此三面向對放大器驅動方式的感測系統做分析，說明本系統於空氣環境下的感測表現。本章節的感測器性能表現數據，皆使用圖 4.15 中訊號最強 4.48 kVpp、2 kHz 作為輸出電壓及頻率，此條件使用 2.5 秒的積分時間，以收取足夠強度的光譜進行分析。

1. 穩定性

對於自製微電漿裝置的訊號穩定性，本研究進行了如圖 4.25 與圖 4.26 的實驗，圖 4.25(a)挑選氮氣特徵放光較為明顯的四個特徵峰：353、357、375、399 nm，追蹤它們在圖 4.25，電漿持續點起過程中強度隨時間的變化情形，在長達 75 秒的偵測過程四個特徵峰強度的漲落皆在 10% 以內，此外，圖 4.25(b) Fixed 部分代表圖 3.6 流量計 A 的流量固定，Random 部分代表圖 3.6 流量計 A 隨機轉動，讓流量在 900 sccm ~ 4000 sccm 之間隨機變化，測試本裝置的檢測能力是否會被環境風速、流量變動所影響，結果顯示在 Random 範圍的 25 秒內，強度本身並無明顯變動，與進入 Random 前、進入 Random 後的強度差異也在 10% 以內，足以說明在此流量範圍內並不會影響裝置放光訊號的穩定性。

除了透過監測氮氣訊號隨時間、流量的變化來說明本裝置的穩定性，圖 4.26 為 CN 放光訊號在 0、700、2000、3000 ppm 的訊號響應情形，實驗過程同樣為連續偵測，各濃度於 25 秒內的訊號震盪皆在 10% 以內，皆屬穩定，而且在感測器量測過相對高濃度 3000 ppm 的乙醇後，接著量測最低濃度 700 ppm 的乙醇蒸氣仍能回到原先 700 ppm 的強度、持續輸出穩定的 CN 放光訊號，表示本感測系統不會有飽和的狀況發生。



2. 響應速度

氣體感測的響應時間可分為反應時間與回復時間，反應時間代表通入待測氣體經過多長時間，會有穩定的訊號出現；回復時間代表停止通入待測氣體後經過多久訊號，會回到原始的訊號值。在量測電阻變化的氣體感測器文獻中，反應、回復時間大多定義為電阻改變幅度達平衡值之 90% 所需時間。

本研究透過氣體閥開關來控制有無通入特定濃度的乙醇蒸氣，若閥開代表進入感測腔體內的空氣，是指定濃度的乙醇蒸氣、閥關則代表流入純空氣。為確保感測腔體內的乙醇濃度均勻、訊號強度如實反映該濃度，本實驗在開始前先將濃度調到待測的 1000 ppm，持續 purge 兩分鐘，接著同時點電漿、收取光譜。圖 4.27 呈現整個實驗 82.5 秒的實驗過程，一開始的 CN 放光訊號強度維持在 3800 左右，關上氣體閥後在 2.5 秒內下降，並在 10 秒內到達訊號改變幅度的 90%，連續收光過程三次關閉氣體閥都在相近的回復時間，回到同樣沒有通入有機物的訊號水平；當氣體閥再次開啟，反應時間約為 7.5 秒，且兩次再次通入乙醇的反應時間相同，CN 放光訊號也都能回到點電漿前，經過兩分鐘平衡濃度的相應訊號強度，代表本研究自製的微電漿產生裝置在空氣中感測乙醇，具有可重複檢測以及對氣氛中乙醇濃度快速響應的優勢。本感測器的響應時間即為反應器改變濃度的滯留時間，受感測腔體的體積以及進入腔體的流量所控制，但若是不斷加大流量來降低滯留時間，會有倒灌的問題產生，影響另一流量計以及混合濃度的均勻性。

3. 靈敏度(sensitivity or response, SR)

當前最佳條件下，能直接從光譜上明顯看出差異的最低濃度為 700 ppm，其對應的光譜結果如圖 4.28 實驗光譜的紅色線，在此濃度，尚能從放光光譜中看出當感測環境存在乙醇蒸氣時，光譜明顯不同於純空氣光譜，且此放光位置隨著濃度降低的趨勢，與圖 4.28 透過 Specair 模擬光譜的趨勢一致。

以電阻式的氣體感測器為例，文獻上對於靈敏度的定義大多採用，通入感測氣體後的電阻值與純空氣的電阻值之間的差值，除以純空氣的電阻值，本研究採用與電阻式氣體感測器相似的定義方式，將通入乙醇蒸氣時的 CN 放光強度定義為 I_a 、純空氣在 CN 放光位置的強度定義為 I_0 ，並將兩者差值除以 I_0 得到 SR 值。本研究

在濃度 0~3000 ppm 的範圍取 7 個點，分別為：0、280、700、850、1300、2000、3000 ppm，在相同輸出電壓、頻率、積分時間以及 MGD 的條件下收取光譜資訊，並依照上述的 SR 定義方式，計算每個濃度所對應的 SR 值做為 y 軸，x 軸為濃度，將 SR 值與濃度進行回歸分析，其結果如圖 4.29，回歸所得的 R^2 值為 0.998，表示本研究的揮發性有機物感測系統，在此濃度範圍內感測乙醇蒸氣有良好的線性響應。在電漿高反應性的環境，放光的產生並非從有機物經逐次反應(consecutive reactions)生成，同一時間尚有許多反應進行，故放光強度與有機物濃度之間通常不會是線性關係。因此，此結果不僅利於定量在此範圍內的乙醇蒸氣，也提供了此系統後續能感測其他種有機物並進行定量的可能性。

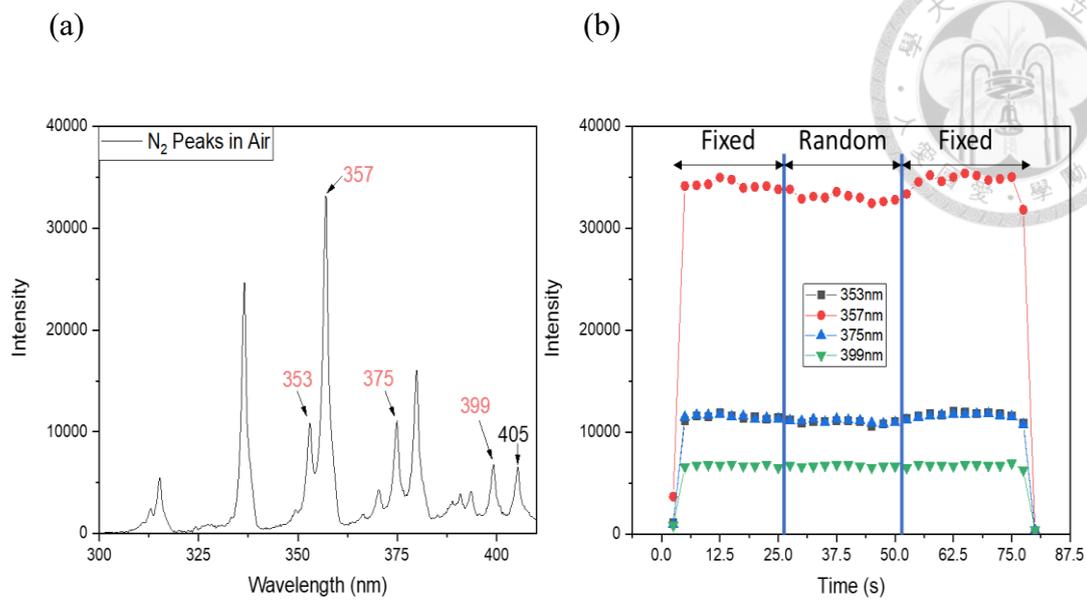


圖 4.25 放大器驅動感測系統(a)空氣光譜，(b)氮氣放光位置隨時間、流量變化的穩定性。

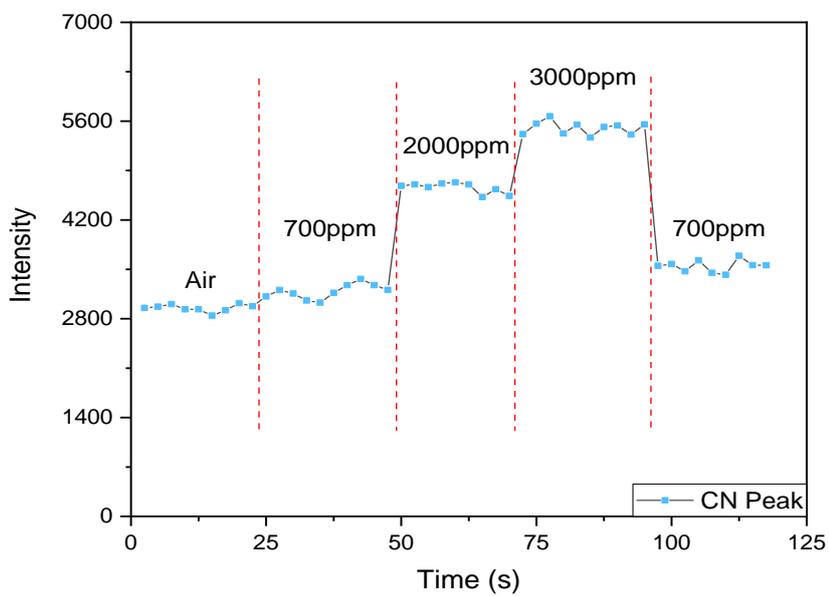


圖 4.26 放大器驅動感測系統，CN 特徵峰隨乙醇濃度與時間響應情形。

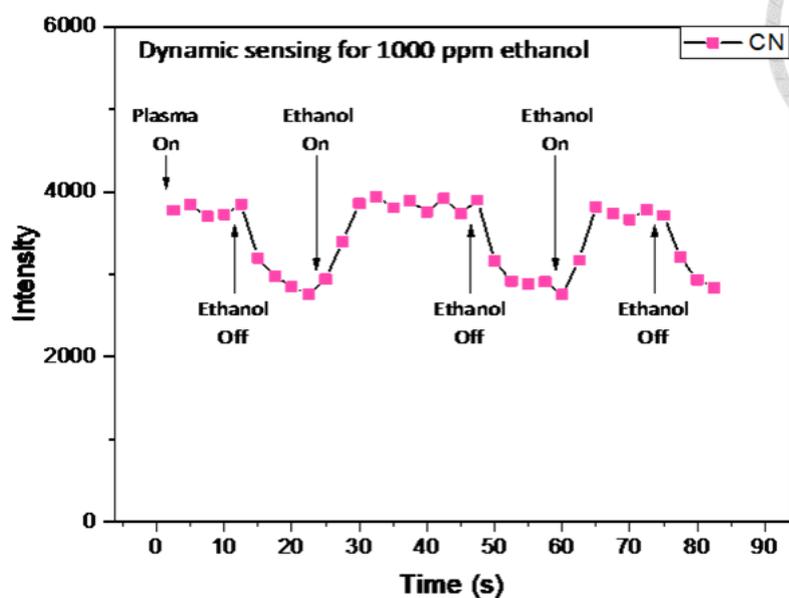


圖 4.27 放大器驅動感測系統，偵測 1000 ppm 乙醇的訊號穩定性及重複檢測能力，進入感測腔體的氣體流量約為 1 slm。

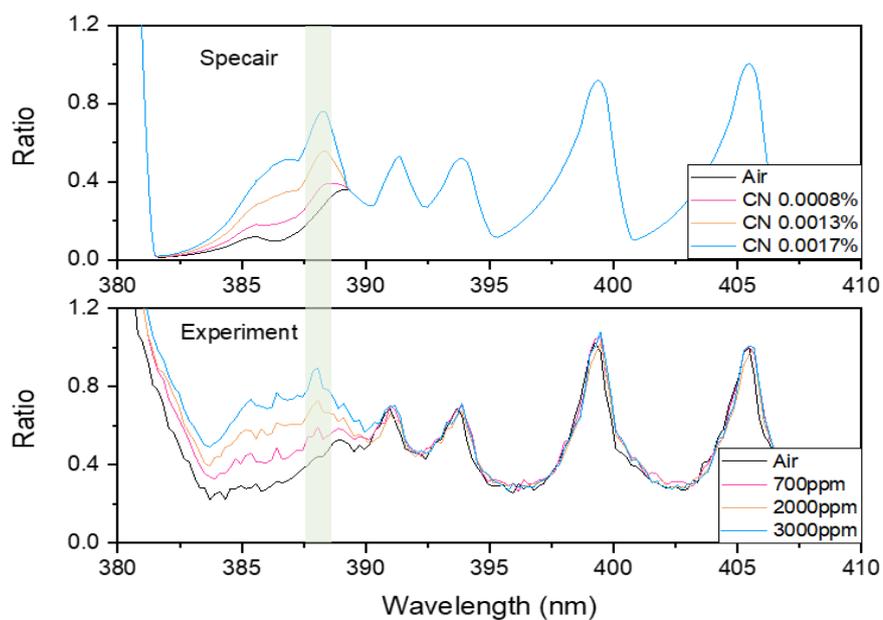


圖 4.28 空氣中乙醇於放大器驅動感測系統之偵測極限。

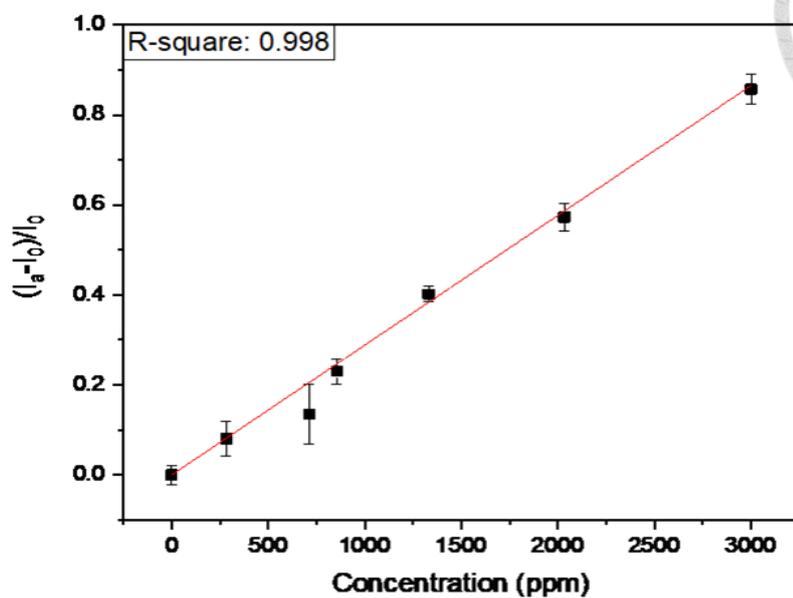


圖 4.29 放大器驅動感測系統於空氣環境偵測乙醇之檢量線。

第 5 章 結論與未來展望



回顧已經發表的文獻，目前在結合微電漿與分子光譜法，於空氣環境感測揮發性有機物的研究團隊較少，已發表的文獻也未提出實際用於感測的實驗數據。空氣環境的高反應性以及氮氣容易被激發，是使用大氣電漿放光光譜偵測揮發性有機物的一大挑戰。然而，本研究使用自製的微電漿產生裝置，藉由適當的調控電漿行為，成功的在空氣環境下測得揮發性有機物的訊號，並將偵測極限自 10^4 ppm 等級推進到 10^2 ppm 等級，接著藉由 Lissajous figure 計算各控制條件下的電漿功率，提出以較低的功率點起電漿偵測空氣中有機物是可能的推進方向。此外，本研究改變自製微電漿產生裝置浮動電極的設計，也得到當放大浮動電極面積，會讓放射光譜強度大幅上升，節省偵測時間和提高訊號的辨識度的結果，但改變浮動電極所造成的改變尚未清楚其原理，強度的不穩定也尚需解決。

在實際應用方面，本實驗室研發的微電漿產生裝置，在放大器的高壓電源驅動下能呈現良好的訊號穩定性、常溫常壓下運作、快速響應以及可重複的檢測能力、在 200 ~ 3000 ppm 具有良好的線性響應。不僅如此，作為本檢測系統唯一的消耗品，微電漿產生裝置俱備一片 NT\$ 18 的低成本優點，可在空氣環境電漿下連續使用數分鐘。為了向能夠即時即地檢測的目標邁進，本研究將自製微電漿產生裝置結合過去實驗室使用的升壓模組作為驅動電源，能感測到 3000 ppm 的乙醇蒸氣且體積縮小到手掌大小，未來在升壓模組的電路設計上若能有所突破，將條件控制在已知的最佳參數，偵測極限就能再繼續向下推進。

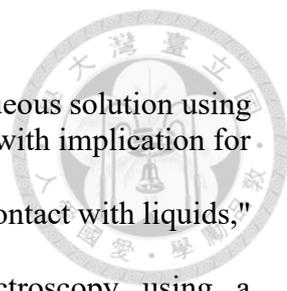
未來此系統除了能夠往偵測空氣中更低濃度的有機物發展外，尚有兩個方向可以深入研究：一個是考慮空氣中水氣對大氣電漿的影響，因為在氮氣環境中已知水氣含量對電漿的影響甚多；另一個則是在 bubbler 中添加干擾物與乙醇混合，不論是有機或無機的干擾物都是可以嘗試的方向，因真實的感測環境除了空氣中的氮氣、氧氣以外，通常還含有其他有機、無機氣體，因此能否辨別有機混合物，或是將目標有機物從含有干擾物的環境中辨別出來是重要的課題。



第 6 章 參考文獻

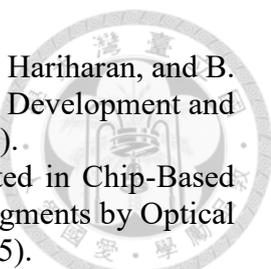


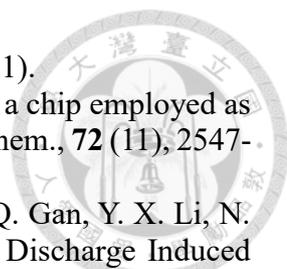
1. V. Karanassios, "Microplasmas for chemical analysis: analytical tools or research toys?," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **59** (7), 909-928 (2004).
2. S. Brandt, A. Schutz, F. D. Klute, J. Kratzer, and J. Franzke, "Dielectric barrier discharges applied for optical spectrometry," *Spectroc. Acta Pt. B-Atom. Spectr.*, **123**, 6-32 (2016).
3. Y. L. Yu, Y. T. Zhuang, and J. H. Wang, "Advances in dielectric barrier discharge-optical emission spectrometry for the analysis of trace species," *Anal. Methods*, **7** (5), 1660-1666 (2015).
4. I. Adamovich, S. D. Baalrud, A. Bogaerts, P. J. Bruggeman, M. Cappelli, V. Colombo, U. Czarnetzki, U. Ebert, J. G. Eden, P. Favia, D. B. Graves, S. Hamaguchi, G. Hieftje, M. Hori, I. D. Kaganovich, U. Kortshagen, M. J. Kushner, N. J. Mason, S. Mazouffre, S. M. Thagard, H. R. Metelmann, A. Mizuno, E. Moreau, A. B. Murphy, B. A. Niemira, G. S. Oehrlein, Z. L. Petrovic, L. C. Pitchford, Y. K. Pu, S. Rauf, O. Sakai, S. Samukawa, S. Starikovskaia, J. Tennyson, K. Terashima, M. M. Turner, M. C. M. van de Sanden, and A. Vardelle, "The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology," *J. Phys. D-Appl. Phys.*, **50** (32), 46 (2017).
5. N. S. J. Braithwaite, "Introduction to gas discharges," *Plasma Sources Sci. Technol.*, **9** (4), 517-527 (2000).
6. P. J. Bruggeman, F. Iza, and R. Brandenburg, "Foundations of atmospheric pressure non-equilibrium plasmas," *Plasma Sources Sci. Technol.*, **26** (12), 17 (2017).
7. D. Pappas, "Status and potential of atmospheric plasma processing of materials," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **29** (2), 17 (2011).
8. M. Laroussi, "Low temperature plasma-based sterilization: Overview and state-of-the-art," *Plasma Process. Polym.*, **2** (5), 391-400 (2005).
9. S. Yonson, S. Coulombe, V. Leveille, and R. L. Leask, "Cell treatment and surface functionalization using a miniature atmospheric pressure glow discharge plasma torch," *J. Phys. D-Appl. Phys.*, **39** (16), 3508-3513 (2006).
10. Z. Bo, Y. Yang, J. H. Chen, K. H. Yu, J. H. Yan, and K. F. Cen, "Plasma-enhanced chemical vapor deposition synthesis of vertically oriented graphene nanosheets," *Nanoscale*, **5** (12), 5180-5204 (2013).
11. J. W. Coburn and H. F. Winters, "ION-ASSISTED AND ELECTRON-ASSISTED GAS-SURFACE CHEMISTRY - IMPORTANT EFFECT IN PLASMA-ETCHING," *J. Appl. Phys.*, **50** (5), 3189-3196 (1979).
12. B. O. Aronsson, J. Lausmaa, and B. Kasemo, "Glow discharge plasma treatment for surface cleaning and modification of metallic biomaterials," *J. Biomed. Mater. Res.*, **35** (1), 49-73 (1997).
13. K. Tachibana, "Current status of microplasma research," *IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng.*, **1** (2), 145-155 (2006).
14. K. H. Becker, K. H. Schoenbach, and J. G. Eden, "Microplasmas and applications," *J. Phys. D-Appl. Phys.*, **39** (3), R55-R70 (2006).
15. D. Mariotti and R. M. Sankaran, "Microplasmas for nanomaterials synthesis," *J. Phys. D-Appl. Phys.*, **43** (32), 21 (2010).
16. D. Staack, B. Farouk, A. Gutsol, and A. Fridman, "Characterization of a dc atmospheric pressure normal glow discharge," *Plasma Sources Sci. Technol.*, **14**

- 
- (4), 700-711 (2005).
17. C. Y. Wang and C. C. Hsu, "Characterization of plasma in aqueous solution using bipolar pulsed power: Tailoring plasma and optical emission with implication for detecting lead," *Plasma Process. Polym.*, **17** (2), 10 (2020).
 18. P. Bruggeman and C. Leys, "Non-thermal plasmas in and in contact with liquids," *J. Phys. D-Appl. Phys.*, **42** (5), 28 (2009).
 19. O. B. Minayeva and J. A. Hopwood, "Emission spectroscopy using a microfabricated inductively coupled plasma-on-a-chip - Invited Lecture," *J. Anal. At. Spectrom.*, **17** (9), 1103-1107 (2002).
 20. H. Yoshiki and Y. Horiike, "Capacitively coupled microplasma source on a chip at atmospheric pressure," *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett.*, **40** (4A), L360-L362 (2001).
 21. J. T. Hu, J. G. Wang, X. Y. Liu, D. W. Liu, X. P. Lu, J. J. Shi, and K. Ostrikov, "Effect of a floating electrode on a plasma jet," *Phys. Plasmas*, **20** (8), 5 (2013).
 22. D. S. Lee, K. Tachibana, H. J. Yoon, and H. J. Lee, "Enhancement of Optical Emission by Floating Electrodes in a Planar Microdischarge Cell," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48** (5), 8 (2009).
 23. Q. Y. Nie, C. S. Ren, D. Z. Wang, and J. L. Zhang, "Simple cold Ar plasma jet generated with a floating electrode at atmospheric pressure," *Appl. Phys. Lett.*, **93** (1), 3 (2008).
 24. G. Xu, J. Liu, C. Yao, S. Chen, F. Lin, P. Li, X. Shi, and G. J. Zhang, "Effects of atmospheric pressure plasma jet with floating electrode on murine melanoma and fibroblast cells," *Phys. Plasmas*, **24** (8), 10 (2017).
 25. C. Meyer, D. Demecz, E. L. Gurevich, U. Marggraf, G. Jestel, and J. Franzke, "Development of a novel dielectric barrier microhollow cathode discharge for gaseous atomic emission spectroscopy," *J. Anal. At. Spectrom.*, **27** (4), 677-681 (2012).
 26. X. Lu, M. Laroussi, and V. Puech, "On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets," *Plasma Sources Sci. Technol.*, **21** (3), 17 (2012).
 27. N. Jiang, A. L. Ji, and Z. X. Cao, "Atmospheric pressure plasma jet: Effect of electrode configuration, discharge behavior, and its formation mechanism," *J. Appl. Phys.*, **106** (1), 7 (2009).
 28. P. R. Cabarrocas, P. Gay, and A. Hadjadj, "Experimental evidence for nanoparticle deposition in continuous argon-silane plasmas: Effects of silicon nanoparticles on film properties," *J. Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. Films*, **14** (2), 655-659 (1996).
 29. R. M. Sankaran, D. Holunga, R. C. Flagan, and K. P. Giapis, "Synthesis of blue luminescent Si nanoparticles using atmospheric-pressure microdischarges," *Nano Letters*, **5** (3), 537-541 (2005).
 30. D. Mariotti, V. Svrcek, and D. G. Kim, "Self-organized nanostructures on atmospheric microplasma exposed surfaces," *Appl. Phys. Lett.*, **91** (18), 3 (2007).
 31. G. Arnoult, T. Belmonte, and G. Henrion, "Self-organization of SiO₂ nanodots deposited by chemical vapor deposition using an atmospheric pressure remote microplasma," *Appl. Phys. Lett.*, **96** (10), 3 (2010).
 32. F. Iza, G. J. Kim, S. M. Lee, J. K. Lee, J. L. Walsh, Y. T. Zhang, and M. G. Kong, "Microplasmas: Sources, particle kinetics, and biomedical applications," *Plasma Process. Polym.*, **5** (4), 322-344 (2008).
 33. M. Keidar, "Plasma for cancer treatment," *Plasma Sources Sci. Technol.*, **24** (3), 20 (2015).
 34. G. Isbary, J. Heinlin, T. Shimizu, J. L. Zimmermann, G. Morfill, H. U. Schmidt,

- R. Monetti, B. Steffes, W. Bunk, Y. Li, T. Klaempfl, S. Karrer, M. Landthaler, and W. Stolz, "Successful and safe use of 2 min cold atmospheric argon plasma in chronic wounds: results of a randomized controlled trial," *Br. J. Dermatol.*, **167** (2), 404-410 (2012).
35. H. J. Lee, C. H. Shon, Y. S. Kim, S. Kim, G. C. Kim, and M. G. Kong, "Degradation of adhesion molecules of G361 melanoma cells by a non-thermal atmospheric pressure microplasma," *New J. Phys.*, **11**, 13 (2009).
36. K. S. Siow, L. Britcher, S. Kumar, and H. J. Griesser, "Plasma methods for the generation of chemically reactive surfaces for biomolecule immobilization and cell colonization - A review," *Plasma Process. Polym.*, **3** (6-7), 392-418 (2006).
37. Y. J. Yang, M. Y. Tsai, W. C. Liang, H. Y. Chen, and C. C. Hsu, "Ultra-Low-Cost and Flexible Paper-Based Microplasma Generation Devices for Maskless Patterning of Poly(ethylene oxide)-like Films," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6** (15), 12550-12555 (2014).
38. W. Li, C. B. Zheng, G. Y. Fan, L. Tang, K. L. Xu, Y. Lv, and X. D. Hou, "Dielectric Barrier Discharge Molecular Emission Spectrometer as Multichannel GC Detector for Halohydrocarbons," *Anal. Chem.*, **83** (13), 5050-5055 (2011).
39. B. Mitra and Y. B. Gianchandani, "The detection of chemical vapors in air using optical emission spectroscopy of pulsed microdischarges from two- and three-electrode microstructures," *IEEE Sens. J.*, **8** (7-8), 1445-1454 (2008).
40. J. M. Symonds, A. S. Galhena, F. M. Fernandez, and T. M. Orlando, "Microplasma Discharge Ionization Source for Ambient Mass Spectrometry," *Anal. Chem.*, **82** (2), 621-627 (2010).
41. J. C. T. Eijkel, H. Stoeri, and A. Manz, "A molecular emission detector on a chip employing a direct current microplasma," *Anal. Chem.*, **71** (14), 2600-2606 (1999).
42. D. B. Luo, D. C. Ma, Y. He, X. S. Li, S. Wang, and Y. X. Duan, "Needle electrode-based microplasma formed in a cavity chamber for optical emission spectrometric detection of volatile organic compounds through a filter paper sampling," *Microchem J.*, **130**, 33-39 (2017).
43. P. D. I. Hertel, (2001/02).
44. L. Spinelle, M. Gerboles, G. Kok, S. Persijn, and T. Sauerwald, "Review of Portable and Low-Cost Sensors for the Ambient Air Monitoring of Benzene and Other Volatile Organic Compounds," *Sensors*, **17** (7), 30 (2017).
45. B. Szulczynski and J. Gebicki, "Currently Commercially Available Chemical Sensors Employed for Detection of Volatile Organic Compounds in Outdoor and Indoor Air," *Environments*, **4** (1), 15 (2017).
46. "HNU Portable Analyzer Technology & Specifications. Available online: http://www.hnu.com/pdf/PortableAnalyzerTechnology_Specs514.pdf,"
47. "CUB® Instrument User Manual V1.9. Available online: http://www.geotechenv.com/pdf/air_quality/ion_science_cub.pdf,"
48. F. M. Peng, P. H. Xie, Y. G. Shi, J. D. Wang, W. Q. Liu, and H. Y. Liu, "Photoionization detector for portable rapid GC," *Chromatographia*, **65** (5-6), 331-336 (2007).
49. "What is Photoionization Detector? Available online: <https://instrumentationtools.com/photoionization-detector/>,"
50. G. C. Rezende, S. Le Calve, J. J. Brandner, and D. Newport, "Micro photoionization detectors," *Sens. Actuator B-Chem.*, **287**, 86-94 (2019).
51. M. Mori and Y. Sadaoka, "Potentiometric VOC detection at sub-ppm levels based

- on YSZ electrolyte and platinum electrode covered with gold," *Sens. Actuator B-Chem.*, **146** (1), 46-52 (2010).
52. "ETO-A1 Ethylene Oxide Sensor. Available online: <http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2016/06/ETO-A1.pdf> ",
 53. "Detecting and Identifying Clandestine Drug Laboratories: Sensing Technology Assessment - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-a-typical-electrochemical-gas-sensor-17_fig7_255660220,"
 54. G. Korotcenkov, S. Do Han, and J. R. Stetter, "Review of Electrochemical Hydrogen Sensors," *Chem. Rev.*, **109** (3), 1402-1433 (2009).
 55. R. J. Katulski, J. Namiesnik, J. Stefanski, J. Sadowski, W. Wardencki, and K. Szymanska, "MOBILE MONITORING SYSTEM FOR GASEOUS AIR POLLUTION," *Metrol. Meas. Syst.*, **16** (4), 677-682 (2009).
 56. "FIS Inc. FIS GAS SENSOR SP3-AQ2 for AIR QUALITY CONTROLS (VOCs). Available online: http://www.fisinc.co.jp/en/common/pdf/SP3SAQ201E_P.pdf,"
 57. V. Amiri, H. Roshan, A. Mirzaei, G. Neri, and A. I. Ayeshe, "Nanostructured Metal Oxide-Based Acetone Gas Sensors: A Review," *Sensors*, **20** (11), 25 (2020).
 58. E. Pargoletti and G. Cappelletti, "Breakthroughs in the Design of Novel Carbon-Based Metal Oxides Nanocomposites for VOCs Gas Sensing," *Nanomaterials*, **10** (8), 31 (2020).
 59. D. Z. Zhang, Z. M. Yang, S. J. Yu, Q. Mi, and Q. N. Pan, "Diversiform metal oxide-based hybrid nanostructures for gas sensing with versatile prospects," *Coord. Chem. Rev.*, **413**, 26 (2020).
 60. S. Kulinyi, D. Brandszajsz, H. Amine, M. Adam, P. Furjes, I. Barsony, and C. Ducso, "Olfactory detection of methane, propane, butane and hexane using conventional transmitter norms," *Sens. Actuator B-Chem.*, **111**, 286-292 (2005).
 61. P. Tardy, J. R. Coulon, C. Lucat, and F. Menil, "Dynamic thermal conductivity sensor for gas detection," *Sens. Actuator B-Chem.*, **98** (1), 63-68 (2004).
 62. A. Allouch, S. Le Calve, and C. A. Serra, "Portable, miniature, fast and high sensitive real-time analyzers: BTEX detection," *Sens. Actuator B-Chem.*, **182**, 446-452 (2013).
 63. L. F. Capitan-Vallvey and A. J. Palma, "Recent developments in handheld and portable optosensing-A review," *Anal. Chim. Acta*, **696** (1-2), 27-46 (2011).
 64. X. Liu, S. T. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Q. Zhang, and H. S. Ning, "A Survey on Gas Sensing Technology," *Sensors*, **12** (7), 9635-9665 (2012).
 65. A. J. McCormack, S. C. Tong, and W. D. Cooke, "SENSITIVE SELECTIVE GAS CHROMATOGRAPHY DETECTOR BASED ON EMISSION SPECTROMETRY OF ORGANIC COMPOUNDS," *Anal. Chem.*, **37** (12), 1470-+ (1965).
 66. B. Mitra, B. Levey, and Y. B. Gianchandani, "Hybrid arc/glow microdischarges at atmospheric pressure and their use in portable systems for liquid and gas sensing," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **36** (4), 1913-1924 (2008).
 67. Y. Duan, Y. Su, and Z. Jin, "Capillary-discharge-based portable detector for chemical vapor monitoring," *Rev. Sci. Instrum.*, **74** (5), 2811-2816 (2003).
 68. R. L. Vander Wal, C. K. Gaddam, and M. J. Kulis, "An Investigation of Micro-Hollow Cathode Glow Discharge Generated Optical Emission Spectroscopy for Hydrocarbon Detection and Differentiation," *Appl. Spectrosc.*, **68** (6), 649-656 (2014).

- 
69. R. L. V. Wal, J. H. Fujiyama-Novak, C. K. Gaddam, D. Das, A. Hariharan, and B. Ward, "Atmospheric Microplasma Jet: Spectroscopic Database Development and Analytical Results," *Appl. Spectrosc.*, **65** (9), 1073-1082 (2011).
70. F. Y. Meng and Y. X. Duan, "Nitrogen Microplasma Generated in Chip-Based Ingroove Glow Discharge Device for Detection of Organic Fragments by Optical Emission Spectrometry," *Anal. Chem.*, **87** (3), 1882-1888 (2015).
71. X. Jiang, Z. Hu, H. He, J. Luo, Y. Tian, and X. Hou, "A two-dimensional sensor based on dielectric barrier discharge molecular optical emission and chemiluminescence for discrimination analysis of volatile halohydrocarbons," *Microchem J.*, **129**, 16-22 (2016).
72. X. Jiang, C. H. Li, Z. Long, and X. D. Hou, "Selectively enhanced molecular emission spectra of benzene, toluene and xylene with nano-MnO₂ in atmospheric ambient temperature dielectric barrier discharge," *Anal. Methods*, **7** (2), 400-404 (2015).
73. C. H. Li, X. Jiang, and X. D. Hou, "Dielectric barrier discharge molecular emission spectrometer as gas chromatographic detector for amines," *Microchem J.*, **119**, 108-113 (2015).
74. B. Han, X. Jiang, X. Hou, and C. Zheng, "Dielectric barrier discharge carbon atomic emission spectrometer: universal GC detector for volatile carbon-containing compounds," *Anal Chem*, **86** (1), 936-942 (2014).
75. W. Li, C. Zheng, G. Fan, L. Tang, K. Xu, Y. Lv, and X. Hou, "Dielectric barrier discharge molecular emission spectrometer as multichannel GC detector for halohydrocarbons," *Anal Chem*, **83** (13), 5050-5055 (2011).
76. R. Guchardi and P. C. Hauser, "A capacitively coupled microplasma in a fused silica capillary," *J. Anal. At. Spectrom.*, **18** (9), 1056-1059 (2003).
77. D. B. Luo, Y. X. Duan, Y. He, and B. Gao, "A Novel DC Microplasma Sensor Constructed in a Cavity PDMS Chamber with Needle Electrodes for Fast Detection of Methanol-containing Spirit," *Sci Rep*, **4**, 9 (2014).
78. F. Meng, X. Li, and Y. Duan, "Chip-based ingroove microplasma with orthogonal signal collection: new approach for carbon-containing species detection through open air reaction for performance enhancement," *Sci Rep*, **4**, 4803 (2014).
79. B. Wang, W. Cao, and Y. Duan, "Selective detection of organophosphate nerve agents using microplasma device," *Anal. Methods*, **6** (6), 1848-1854 (2014).
80. J. H. Fujiyama-Novak, C. K. Gaddam, D. Das, R. L. Vander Wal, and B. Ward, "Detection of explosives by plasma optical emission spectroscopy," *Sens. Actuator B-Chem.*, **176**, 985-993 (2013).
81. R. S. Braman and A. Dynako, "DIRECT CURRENT DISCHARGE SPECTRAL EMISSION-TYPE DETECTOR," *Anal. Chem.*, **40** (1), 95-& (1968).
82. T. Yang, D. X. Gao, Y. L. Yu, M. L. Chen, and J. H. Wang, "Dielectric barrier discharge micro-plasma emission spectrometry for the detection of acetone in exhaled breath," *Talanta*, **146**, 603-608 (2016).
83. Z. Jin, Y. X. Su, and Y. X. Duan, "A low power, atmospheric pressure, pulsed plasma source for molecular emission spectrometry," *Anal. Chem.*, **73** (2), 360-365 (2001).
84. R. Guchardi and P. C. Hauser, "Determination of organic compounds by gas chromatography using a new capacitively coupled microplasma detector," *Analyst*, **129** (4), 347-351 (2004).
85. A. R. Hoskinson, J. Hopwood, N. W. Bostrom, J. A. Crank, and C. Harrison, "Low-power microwave-generated helium microplasma for molecular and atomic

- 
- spectrometry," *J. Anal. At. Spectrom.*, **26** (6), 1258-1264 (2011).
86. J. C. T. Eijkel, H. Stoeri, and A. Manz, "A dc microplasma on a chip employed as an optical emission detector for gas chromatography," *Anal. Chem.*, **72** (11), 2547-2552 (2000).
 87. X. Liu, Z. L. Zhu, H. L. Li, D. He, Y. T. Li, H. T. Zheng, Y. Q. Gan, Y. X. Li, N. S. Belshaw, and S. H. Hu, "Liquid Spray Dielectric Barrier Discharge Induced Plasma-Chemical Vapor Generation for the Determination of Lead by ICPMS," *Anal. Chem.*, **89** (12), 6827-6833 (2017).
 88. Y. J. Luo, Y. Yang, Y. Lin, Y. F. Tian, L. Wu, L. Yang, X. D. Hou, and C. B. Zheng, "Low-Temperature and Atmospheric Pressure Sample Digestion Using Dielectric Barrier Discharge," *Anal. Chem.*, **90** (3), 1547-1553 (2018).
 89. Y. H. He, Y. Lv, Y. M. Li, H. R. Tang, L. Tang, X. Wu, and X. D. Hou, "Dielectric barrier discharge-induced chemiluminescence: Potential application as GC detector," *Anal. Chem.*, **79** (12), 4674-4680 (2007).
 90. S. Hagenhoff, J. Franzke, and H. Hayen, "Determination of Peroxide Explosive TATP and Related Compounds by Dielectric Barrier Discharge Ionization-Mass Spectrometry (DBDI-MS)," *Anal. Chem.*, **89** (7), 4210-4215 (2017).
 91. U. Kogelschatz, "Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **23** (1), 1-46 (2003).
 92. T. C. Manley, "The Electric Characteristics of the Ozonator Discharge," *Transactions of The Electrochemical Society*, **84**, 83 (1943).
 93. Z. Falkenstein and J. J. Coogan, "Microdischarge behaviour in the silent discharge of nitrogen-oxygen and water-air mixtures," *J. Phys. D-Appl. Phys.*, **30** (5), 817-825 (1997).
 94. Laux C O 2002 Radiation and nonequilibrium collisional-radiative models Physico-Chemical Modeling of High Enthalpy and Plasma Flows (von Karman Institute Lecture Series 2002-07) ed D Fletcher et al (Rhode-Saint-Gen`ese, Belgium) www.specair-radiation.net

第 7 章 附錄

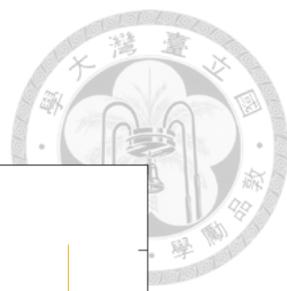


7.1 自製微電漿產生裝置穩定性研究

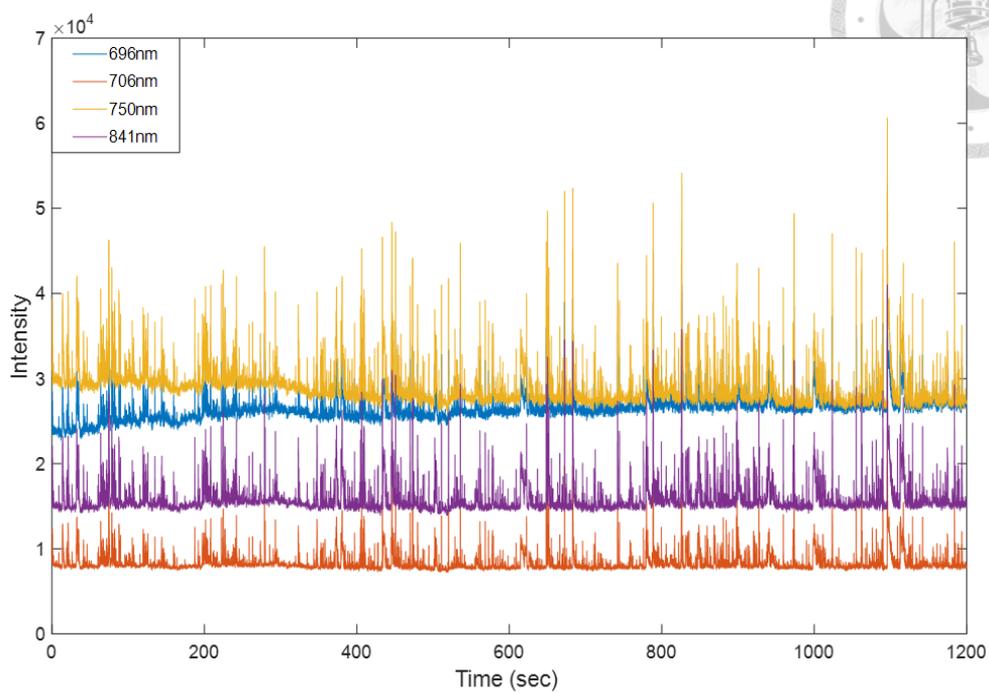
自製微電漿裝置在 Ar 環境下的壽命較長，可以連續使用小時以上，而且文獻中的電漿環境多為氬氣，故本研究用些微篇幅探討於 Ar 環境下的裝置穩定性。

氬氣環境下的電漿放光行為原先預期會是較為穩定可控的，因為氬氣做為惰性的載流氣體，基本上不會與其他環境中的分子結合生成新的分子，而且在電漿裡氬氣通常扮演透過碰撞給與能量的角色。然而，本研究發現氬氣環境下的放光並非預期的穩定，若以放光強度的震盪區分，可以將放光行為分成穩定與不穩定，如圖 7.1 與圖 7.2，其中不穩定模式的放光又可分為兩種，如圖的(a)與(b)。模式(a)隨時間的不穩定放光是以一條基線為準向上跳動的形式；模式(b)隨時間的不穩定放光則是隨機的上下震盪，不論不穩定放光是何種模式，兩者皆因強度的跳動幅度過於劇烈且隨機，不利於放光訊號判斷是否感測到低濃度揮發性有機物，而被判定為不穩定。

為了客觀判斷放光情形屬於穩定或不穩定，本研究嘗試定義兩種判斷指標：1. 實驗一開始與結束時的光譜強度差距是否在 10%以上 2.強度大於或小於該次實驗平均放光強度 10%以上的光譜數量，只要滿足其中一種指標，就會將此組實驗數據判定為不穩定。此外，因為收取光譜過程有長有短，因此不同次實驗在比較時，會將光譜數量標準化到 1200 個，讓條件之間能公平比較。第一種指標可以將光譜強度沒有劇烈跳動，但隨著時間穩定上升或下降的數據判定為不穩定；第二種指標則是透過分辨數據的穩定性，如圖 7.3，此辨別方式已經可以在穩定與不穩定的光譜之間劃出分界線，屬於穩定的黑色圖例位於橘色界線下方、不穩定的粉色圖例則在上方，這種分類方式類似資料分類中的支撐向量機(Support Vector Machine, SVM)的概念，在兩種不同類別的資料群體之間劃出一條道路將兩種類別區分在道路的兩邊。未來可以結合機器學習，透過穩定與不穩定的光譜資料進行模型的訓練，再將完成的模型套用在新的光譜資訊，判定其穩定性，以解決部分光譜資訊因人為判斷而處在模糊地帶的問題。



(a)



(b)

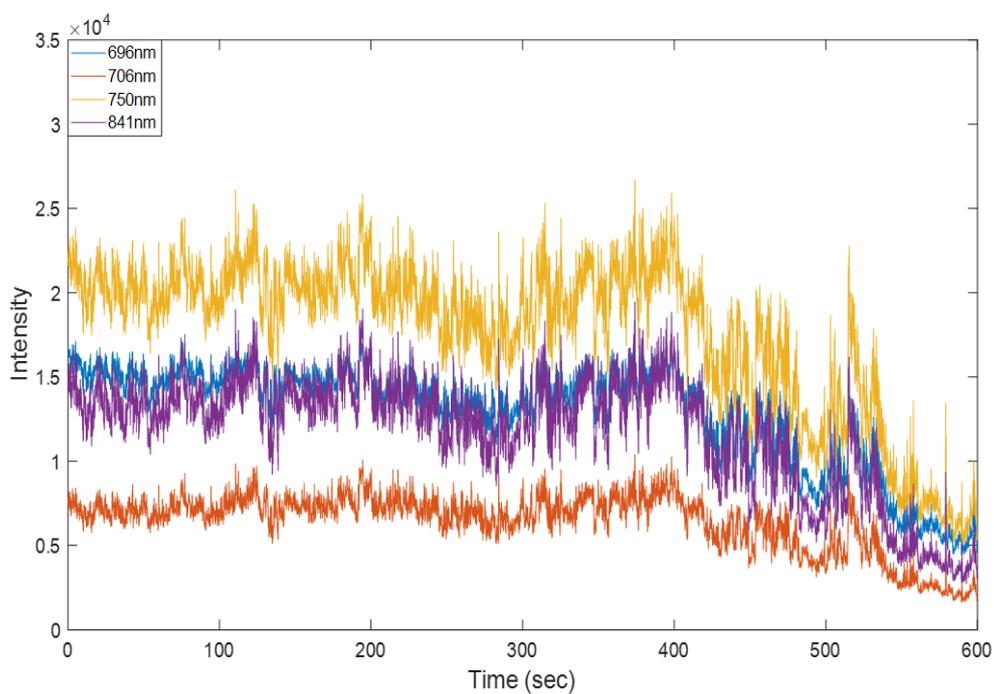


圖 7.1 以升壓模組輸出 4 kVpp、36 kHz 點起氬氣電漿的兩種不穩放光模式：
不穩定放光模式(a)、不穩定放光模式(b)。

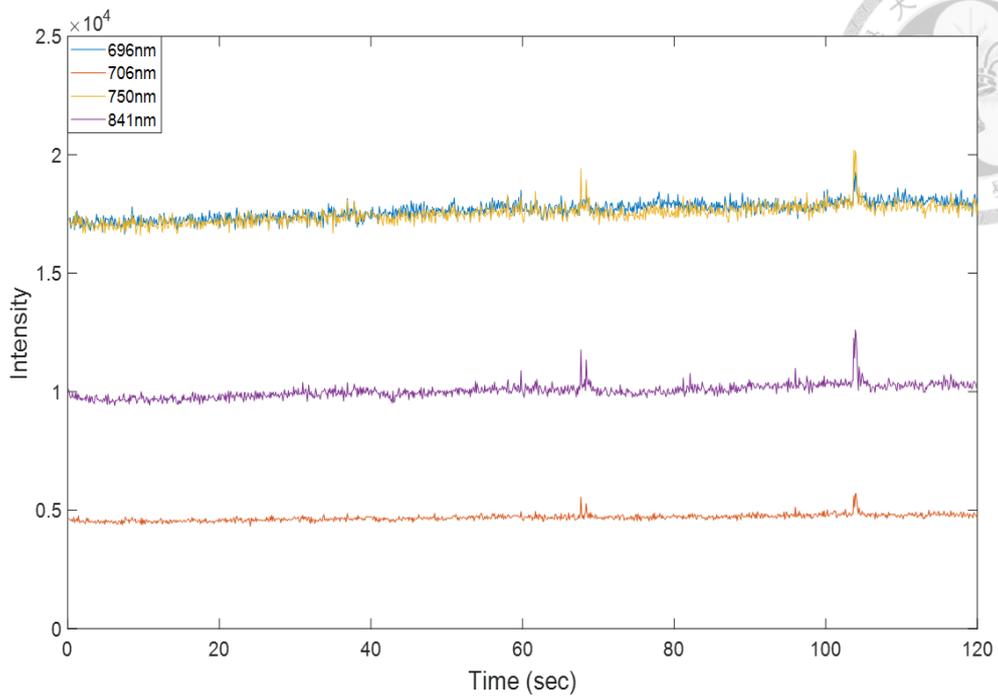


圖 7.2 以升壓模組輸出 4 kVpp、36 kHz 點起氬氣電漿的穩定放光模式。

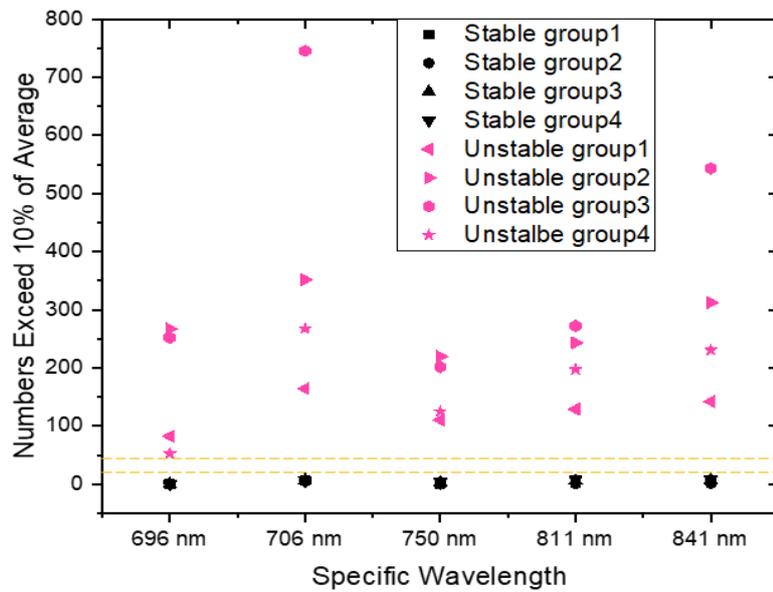


圖 7.3 以超過平均強度 10% 的光譜數量為界，區分以升壓模組輸出 4 kVpp、36 kHz 點起的氬氣電漿是否穩定。



7.2 交流電脈衝

前述章節提及在空氣環境使用電漿結合分子光譜法偵測揮發性有機物的挑戰，放光行為其實是化學反應的過程，而化學反應速率與溫度之間的自然指數關係是廣為人知的，因此調控電漿溫度，是改變副反應與有機物放光反應所佔比例，讓空氣中的揮發性有機物能被感測到的可能方案之一。另外，文獻回顧時曾有研究團隊提出同樣是放光反應，在能量來源消失後，氮氣的放光相較於揮發性有機物遞減的快，電漿能量的供給來自放大器，此概念可透過波型產生器開關放大器實現，提供另一種讓空氣中揮發性有機物被量測到的可能。

上述兩種可能方案，都可以透過交流電脈衝的調控方式達成，而實驗使用的波型產生器，可控制放大器輸出具有不同開關時間的交流電脈衝。對於第一種方案，只要固定放大器持續開啟的時間、改變不同的關閉長度即可得到溫度對光譜的影響；若嘗試第二種方案，即為固定放大器一個脈衝的周期、改變開關的時間比例，如圖 7.4 所示，即可達成兩種方案的需求。

本章節實驗在電漿放光強度與訊號強度之間權衡，最後挑選圖 4.15 中訊號強度第二大的參數 3.5 kVpp、5 kHz 做為實驗條件，並在固定脈衝週期的實驗以 D50、D80 表示 Duty 為 50%、80%，也就是放大器工作時間在整個脈衝週期的佔比。第一種調控方式，在開啟固定的時間長度後關閉以確認溫度對光譜的影響，圖 7.5 中 CN 放光位置右方的 N_2^+ (391 nm)、 N_2 (393、399 nm) 特徵峰強度並未有明顯改變，而 CN 的訊號增強了約 20%，不過進一步嘗試延長四倍放大器關閉時間，並無法進一步讓 CN 放光訊號增強；第二種方式，透過固定脈衝週期來觀測是否出現氮氣與 CN 特徵峰放光，呈現消退速率不同的情況，圖 7.6 中嘗試不同的 Duty 與原始 2000 ppm 的光譜圖比較並無顯著差異，可能是因為即使兩種放光消退有快慢的區別，但放光消退的時間尺度太過短暫，因此在整個放光的佔比仍以開啟放大器時產生的放光為重。

不過，需要注意的是不論哪一種方案能夠增強 CN 特徵放光的訊號，都不代表能夠下定論就是溫度的影響，或放光消退時間尺度不同的影響，因為第一種方案改變不同關閉長度，也會讓收光過程有越多的開關循環，進而捕捉到越多 CN 訊號佔比較大的放光資訊；第二種方案改變一個脈衝周期內的開關時間比例，亦會影響到降溫的時間。因此，溫度、時間尺度影響的猜測在本研究目前所執行的實驗尚被扣在一起，未來需後續的實驗設計來驗證或提出新的增強空氣中揮發性有機物 CN 放光訊號的可能。

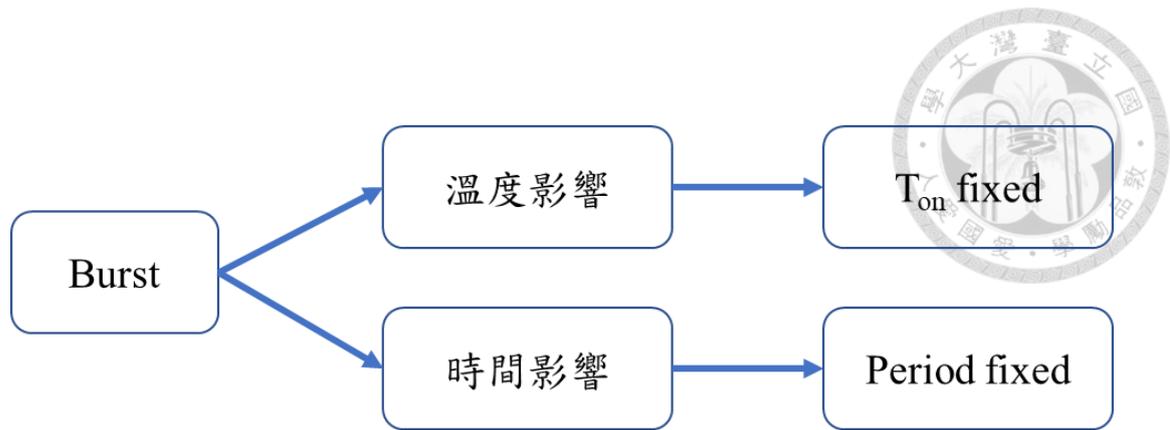


圖 7.4 交流電脈衝實現兩種可能方案的控制方式。

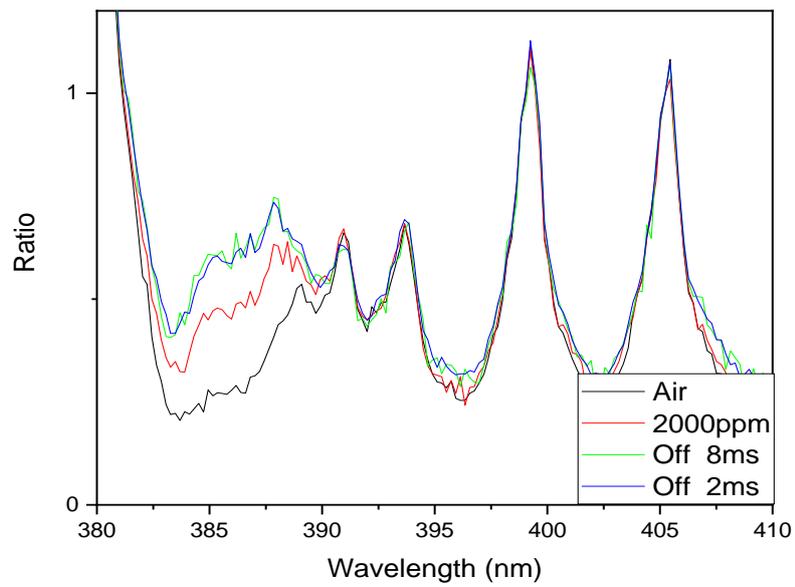


圖 7.5 輸出電壓 3.5 kVpp、5 kHz，方案一固定放大器工作時間。

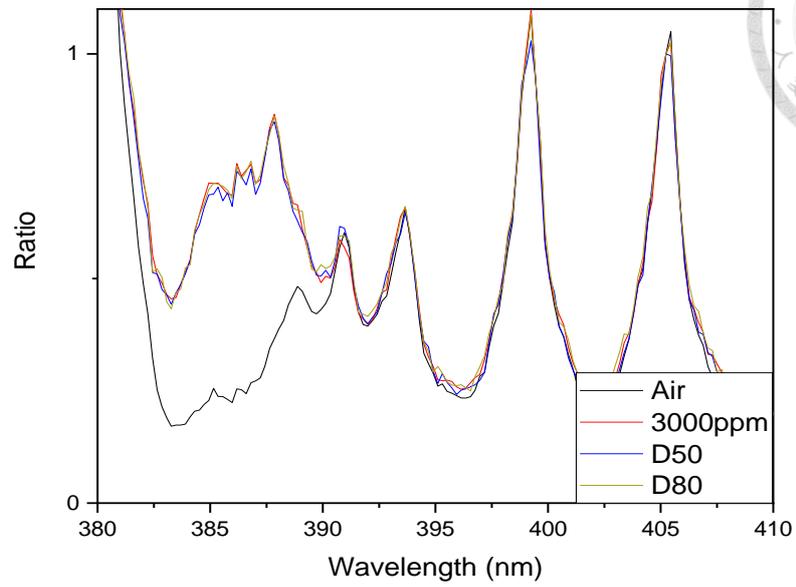


圖 7.6 輸出電壓 3.5 kVpp、5 kHz，方案二固定脈衝周期 10 ms、改變關閉放大器時間佔比。