

國立臺灣大學電機資訊學院電子工程學研究所



碩士論文

Graduate Institute of Electronics Engineering
College of Electrical Engineering and Computer Science

National Taiwan University

Master Thesis

氮改質多層石墨烯於氣體感測之應用

Nitrogen Modification with Multilayer Graphene for Gas Sensing
Application

蕭瑋誠

Wei-Cheng Hsiao

指導教授：林致廷 博士

Advisor: Chih-Ting Lin, Ph.D.

中華民國 112 年 8 月

August, 2023

口試委員會審定書



國立臺灣大學碩士學位論文 口試委員會審定書 MASTER'S THESIS ACCEPTANCE CERTIFICATE NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

氮改質多層石墨烯於氣體感測之應用

Nitrogen modification with multilayer graphene for gas sensing
application

本論文係蕭瑋誠 (R10943141) 在國立臺灣大學電子工程學研究所完成之碩士學位論文，於民國 112 年 7 月 28 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

The undersigned, appointed by the Institute of Electronic Engineering National Taiwan University on 28 / 7 / 2023 have examined a Master's thesis entitled above presented by Hsiao Wei Cheng (R10943141) candidate and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

林敬廷 張子濤 黃弘賢
(指導教授 Advisor)

系主任/所長 Director: 江介宏

誌謝



兩年的碩士生涯即將畫下一個句點，也將步入人生的下一個階段，在這兩年期間，首先要誠摯地感謝指導教授 林致廷 教授，感謝您在我面臨挫折的時候，給予我許多正確的學術研究觀念以及建議，讓我在研究以及實驗中步入正軌，並了解碩士生涯中需要學習以及處理問題的方法。每次與老師討論問題以及實驗，老師總能指點出正確的方向，並讓我自己能想出解決問題的方案。老師對於學術研究的堅持以及理念，是我碩士求學生涯中，最棒的收穫之一。

另外也要感謝台大工程科學及海洋工程學系 吳文中 教授、張子璿教授以及明志科技大學材料工程學系 黃啟賢 教授，提供儀器設備以及場地的幫助，並於口試中提供良好的建議，讓我在最後的口試階段中，了解自己研究的不足並加以改善，使我能持續成長，並累積經驗。

感謝本實驗室的學長姐 俊延、煜鑫和雨萱，總在我面臨困境、止步不前時提供方向以及建議，讓我能持續前進。也感謝同儕 聖佑、子程和培源，在修課期間的互相幫助以及實驗上的勉勵，使我在繁忙的課業壓力中，能得到一定的支持。

最後，也要感謝一直支持我和協助我的家人們，謝謝爸媽這些年對我的關愛和呵護，讓我在沒有經濟壓力的狀況下完成學業，要感謝的人太多了，就感謝天吧。

台灣大學 碩士生 蕭瑋誠

中文摘要



氣體感測器在我們的生活中扮演非常重要的角色，在無色無味的氣體環境下，人們無法依靠本身的視覺以及嗅覺去了解環境的狀況，透過氣體感測器，人們能了解環境中的危害，並進一步逃離，避免悲劇的產生。根據氣體濃度資料所示，室內二氧化碳濃度在達到 1000 ppm 以上時，會影響人類的呼吸；一氧化碳則是在數百 ppm 時，會使人體昏迷，2000 ppm 以上甚至可能致死；氨氣則是在 20 至 25 ppm 時，就會刺激我們的皮膚、眼睛、呼吸系統等等；而在醫學方面，有些研究指出有肝疾病的患者呼出的氨氣濃度會超過 0.7 ppm，而普通人呼出的氨氣濃度在 0.3 ppm 以下，而在食品保存方面，食物腐壞也會產生二氧化硫、氨氣等氣體；因此若是能研發及改良氣體感測器，並在實際氣體感測應用得到驗證的話，將有助於提升感測器對於氣體的靈敏度與選擇性；其中，以石墨稀優越的物理特性、良好的電子傳輸速度、高質量晶體以及低電阻的特性等，已經被廣泛應用在各個領域上，其中也包含氣體感測器。

本研究主要是以碳材料為主的不同氣體感測器，透過不同時間的氮改質，分析及比較改質前後對於二氧化碳、氨氣以及一氧化碳的反應程度，進一步整理並歸納出感測器元件適用的氣體種類以及濃度，以及進一步改良的展望。

碳材料為主的氣體感測器，分為單層石墨烯、雙層石墨烯以及雷射誘導石墨烯 (LIG)；其中單層石墨烯，是以化學氣相沉積法(CVD)來製備，首先將銅箔拋光並放入高溫爐管內，通入氫氣、氨氣及甲烷，將碳原子沉積在銅箔上來成長出單層石墨烯，之後轉印在基板上；而雙層石墨烯則是轉印至單層石墨烯的銅箔上後，再轉印至基板上；將製備好的感測器元件進行低損傷電漿(LD-plasma)系統進行氮改質，

其中低損傷電漿系統中利用互補式遮板的架設，阻擋了大部份的離子撞擊與紫外光幅射，因此大幅地減少對於石墨烯的表面傷害，且透過調整加熱溫度並配合拉曼光譜儀的分析，選擇最合適的溫度去穩定控制氮改質石墨稀的程度；最後再經由改變氮改質的時間去觀察拉曼波形圖的 G peak 和 D peak 的峰值比例，初步判斷其改質的狀況與成功與否，並找出哪一個改質時間下的氣體感測元件有最好的感測能力。

接下來再以雷射誘導石墨烯(LIG)元件進行電阻對溫度的變化測試，討論在定區間的溫度下，溫度與電阻的線性關係，並使用與單層石墨烯、雙層石墨烯相同的改質條件進行低損傷電漿系統氮改質，判斷在不同的氮改質時間下，所得到的拉曼光譜圖作分析及討論。

最後，將改質後的單層、雙層石墨烯以及 LIG 分別進行不同濃度的二氧化碳、氮氣和一氧化碳的量測，其中二氧化碳的濃度為 1000 ppm 至 5000 ppm 的區間；氮氣以及一氧化碳濃度則是 0 ppm 至 10 ppm 以及 100 ppm 去作電性量測，比較三種感測器對於不同氣體和濃度的反應。

關鍵字：石墨烯、LIG、低損傷電漿、氮改質、氣體感測

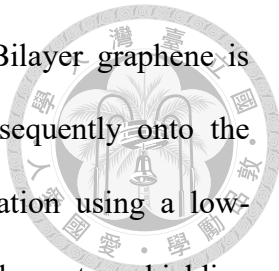
ABSTRACT



Gas sensors play a crucial role in our lives. In environments where gases are colorless and odorless, relying on our own vision and sense of smell is insufficient to understand the conditions. Through gas sensors, people can assess the hazards in the environment and take necessary actions to avoid tragedies. Based on the data on gas concentrations, when indoor carbon dioxide (CO_2) levels exceed 1000 ppm, it affects human respiration. Carbon monoxide (CO), even at a few hundred ppm, can cause unconsciousness, and concentrations above 2000 ppm may even be lethal. Ammonia (NH_3) at 20 to 25 ppm can irritate our skin, eyes, and respiratory system. In the field of medicine, some studies indicate that patients with liver diseases exhale ammonia concentrations exceeding 0.7 ppm, while the exhaled ammonia concentration in healthy individuals is below 0.3 ppm. In terms of food preservation, the spoilage of food can produce gases such as sulfur dioxide (SO_2) and ammonia. Therefore, the development and improvement of gas sensors, validated through practical gas sensing applications, would enhance the sensitivity and selectivity of the sensors towards gases. Graphene, with its superior physical properties, excellent electron transport speed, high-quality crystals, and low resistance, has been widely applied in various fields, including gas sensors.

This study primarily focuses on carbon-based gas sensors, including monolayer graphene, bilayer graphene, and laser-induced graphene (LIG).

Monolayer graphene is prepared through chemical vapor deposition (CVD) by polishing copper foil, placing it in a high-temperature furnace, and introducing argon gas, hydrogen gas, and methane. Carbon atoms are deposited on the copper foil to grow



monolayer graphene, which is then transferred onto a substrate. Bilayer graphene is transferred onto the copper foil of monolayer graphene and subsequently onto the substrate. The prepared sensor devices undergo nitrogen modification using a low-damage plasma (LD-plasma) system. In the LD-plasma system, complementary shielding plates are used to block most of the ion collisions and ultraviolet radiation, significantly reducing surface damage to graphene. By adjusting the heating temperature and analyzing the Raman spectra with a Raman spectrometer, the most suitable temperature for stabilizing and controlling the nitrogen-modified graphene is selected. Subsequently, by varying the nitrogen modification time and observing the peak ratio of the G peak and D peak in the Raman spectra, the modification status and success of the gas sensing elements are preliminarily determined, identifying the gas sensing devices with the best sensing ability at different modification times.

Next, the LIG devices are tested for the resistance-temperature variation to discuss the linear relationship between temperature and resistance within a specific temperature range. The same modification conditions as monolayer graphene and bilayer graphene are applied using the low-damage plasma system to nitrogen-modify the LIG. Raman spectroscopy is used to analyze and discuss the obtained Raman spectra under different nitrogen modification times.

Finally, the modified monolayer graphene, bilayer graphene, and LIG are subjected to measurements of different concentrations of carbon dioxide, ammonia, and carbon monoxide. The carbon dioxide concentration ranges from 1000 ppm to 5000 ppm, while ammonia and carbon monoxide concentrations range from 0 ppm to 10 ppm and 100 ppm, respectively. A comparison is made among the three types of sensors regarding their responses to different gases and concentrations.

KEYWORDS: Graphene, LIG, Low damage plasma, Nitrogen modification, Gas sensing device

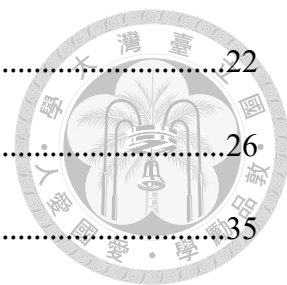


目錄



口試委員會審定書	i
誌謝	ii
中文摘要	iii
ABSTRACT	v
目錄	viii
圖目錄	x
LIST OF TABLES	xiv
Chapter 1 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 研究動機	2
1.3 論文架構	3
Chapter 2 文獻回顧及石墨烯介紹	4
2.1 石墨烯簡介	4
2.2 石墨烯材料特性分析	5
2.3 雙層石墨烯簡介	6
2.4 石墨烯之拉曼分析	8
2.5 雷射誘導石墨烯(LIG)簡介	10
2.6 LIG 材料分析	11
2.7 石墨烯於氣體感測簡介	16
Chapter 3 低損傷電漿改質石墨烯與元件製備	22

3.1	低損傷電漿改質石墨烯簡介	22
3.2	單雙層石墨烯生長與製備	26
3.3	氮改質石墨烯分析與比較	35
3.4	LIG 元件製備	45
3.5	LIG 氮改質前後分析與比較	49
Chapter 4	氣體量測實驗及結果分析	53
4.1	氣體量測流程與分析方法	53
4.2	氮改質單層石墨烯氣體感測	59
4.3	氮改質雙層石墨烯氣體感測	63
4.4	氮改質 LIG 氣體感測與總結	67
Chapter 5	結論與未來展望	75
REFERENCE		78



圖目錄



圖 1-1 從 2013 年到 2021 年全球感測器市場	1
圖 2-1 石墨烯結構	6
圖 2-2 雙層石墨烯的結構	7
圖 2-3 不同層數之石墨烯拉曼光譜	9
圖 2-4 石墨烯、二維石墨烯、三維石墨烯和石墨之間的關係圖	10
圖 2-5 CO ₂ 雷射在 PI 表面得到的 LIG 示意圖	11
圖 2-6 高解析度 XPS C 1s 的 PI 分析圖	12
圖 2-7 LIG 與 PI 薄膜的拉曼圖	13
圖 2-8 LIG 的 TEM 影像圖	13
圖 2-9 雷射功率的影響	14
圖 2-10 LIG 彎曲前後對於氮氣的靈敏度變化	15
圖 2-11 石墨烯於二氧化氮之氣體感測機制	17
圖 2-12 不同層數之石墨烯對於不同氣體的靈敏度比較圖	18
圖 2-13 雙層與多層石墨烯之能帶圖及氣體感測機制	18
圖 2-14 不同氧電漿改質時間之石墨烯拉曼分析圖	19
圖 2-15 不同氧電漿改質時間所對應之電阻	19
圖 2-16 XPS 對於改質前後之分析圖	20
圖 2-17 石墨烯改質前後對於氮氣之響應與時間關係圖	20
圖 2-18 LIG 示意圖	21
圖 2-19 LIG 氮氣感測結果	21

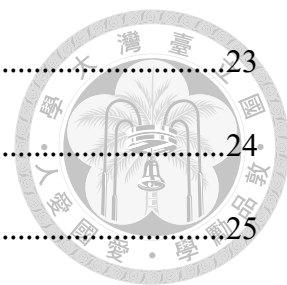


圖 3-1 低損傷電漿系統.....	23
圖 3-2 低損傷電漿改質原理示意圖	24
圖 3-3 氮改質石墨烯於不同溫度的拉曼光譜圖	25
圖 3-4 銅箔拋光步驟示意圖	27
圖 3-5 爐管示意圖	28
圖 3-6 石墨烯成長示意圖	29
圖 3-7 轉印石墨烯相關材料	31
圖 3-8 單層石墨烯轉印步驟	31
圖 3-9 單層石墨烯拉曼光譜圖	33
圖 3-10 SiO ₂ /Si 基板拉曼光譜圖	34
圖 3-11 雙層石墨烯拉曼光譜圖	34
圖 3-12 單層石墨烯氮改質 150W 前後拉曼光譜圖分析	36
圖 3-13 單層石墨烯氮改質 350W 前後拉曼光譜圖分析	37
圖 3-14 單層石墨烯氮改質 400W 前後拉曼光譜圖分析	38
圖 3-15 單層石墨烯氮改質前後拉曼光譜圖分析	40
圖 3-16 單層石墨烯氮改質前後拉曼光譜圖分析	40
圖 3-17 雙層石墨烯氮改質前後拉曼光譜圖分析	42
圖 3-18 雙層石墨烯氮改質前後拉曼光譜圖分析	42
圖 3-19 強度比值之變化量與改質時間關係圖	44
圖 3-20 氮改質石墨烯於 XPS 的光譜圖	45
圖 3-21 LIG 實體圖	46
圖 3-22 LIG 加工裝置系統示意圖	47

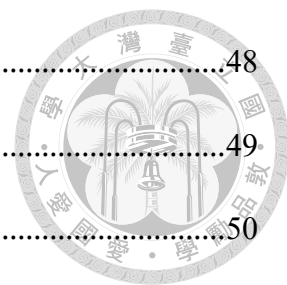


圖 3-23 LIG 下針位置實際位置示意圖	48
圖 3-24 LIG 拉曼光譜圖	49
圖 3-25 LIG 氮改質前後拉曼光譜圖分析	50
圖 3-26 LIG 氮改質前後拉曼光譜圖分析	50
圖 3-27 強度比值和半峰全寬之變化量和與改質時間關係圖(a) I_D/I_G (b) FWHM...	52
圖 4-1 氣體感測系統設計架構圖	54
圖 4-2 腔體實際圖(a)腔體外部構造圖(b)腔體內部載物台與探針座	55
圖 4-3 氣體結合機制示意圖	56
圖 4-4 不同氨氣濃度所得電阻與時間關係圖	57
圖 4-5 氮改質 5 分鐘 6ppm 氨氣量測分析方法	58
圖 4-6 氮改質 15 分鐘單層石墨烯氨氣感測	59
圖 4-7 單層石墨烯不同改質時間氨氣感測結果分析	60
圖 4-8 單層石墨烯不同改質時間二氧化碳感測結果分析	62
圖 4-9 氮改質 5 分鐘雙層石墨烯氨氣感測	64
圖 4-10 雙層石墨烯不同改質時間氨氣感測結果分析	66
圖 4-11 雙層石墨烯不同改質時間二氧化碳感測結果分析	66
圖 4-12 氮改質 5 分鐘 LIG 氨氣感測	68
圖 4-13 LIG 不同改質時間氨氣感測結果分析	68
圖 4-14 LIG 不同改質時間二氧化碳感測結果分析	70
圖 4-15 LIG 不同改質時間一氧化碳感測結果分析	71
圖 4-16 石墨烯對於氨氣感測的標準化電阻變化率與氣體濃度關係圖	72
圖 4-17 石墨烯對於不同氣體的標準化電阻變化率與氣體濃度關係圖	73



LIST OF TABLES



表 1 不同操作功率下氮改質前後的電阻值比較	39
------------------------------	----

Chapter 1 緒論



1.1 前言

感測器(Sensor)是指將環境中所偵測、收集到的資訊，轉換成能處理之訊號的元件或是裝置，就如同人類能透過聽覺、視覺、嗅覺和觸覺獲得資訊並採取行動，而感測器可以將資訊轉換成溫度、濕度、壓力、pH 值等讓人們能了解環境中的變化；隨著科技與經濟的龐勃發展，感測器不只被利用於各個行業中，也愈加貼近於日常生活當中；例如智慧手錶可以為使用者檢測血氧、心率和睡眠品質等；感測器不只用於科學研究和工業發展上，現在甚至是用於人們隨身攜帶的物品中，監測身體健康狀況的法寶之一；因此，如何縮小感測器的尺寸，將會是先進製程半導體所需面對的問題。

而在氣體感測方面，用於檢測工業排放的廢氣是否符合法規，抑或是汽機車排氣管之濃度是否超標，甚至是用於檢測汽機車駕駛是否飲酒的酒測器，都在表示著氣體感測器的重要性；近年來，感測器的市場也是逐年增加，如圖 1-1 所示[1]。

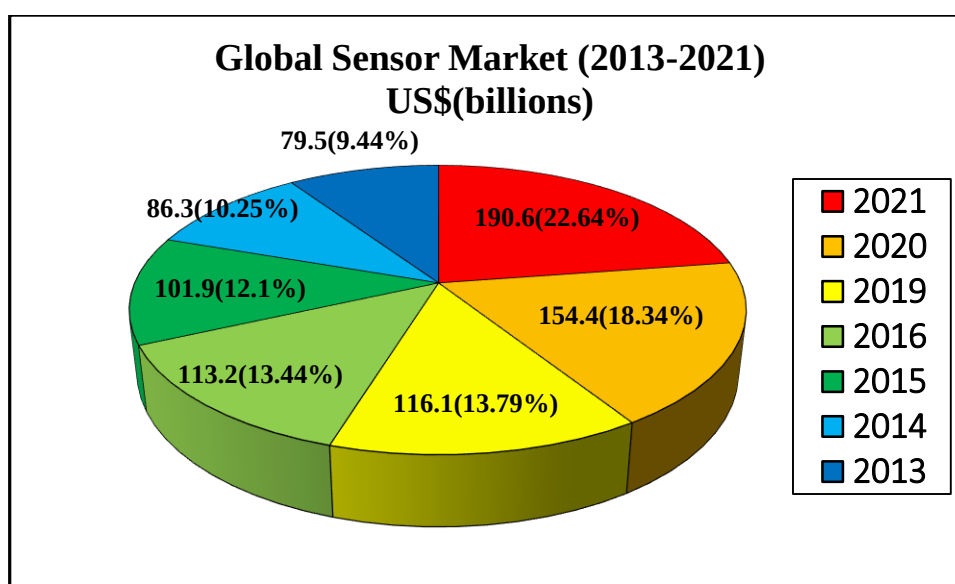


圖 1-1 從 2013 年到 2021 年全球感測器市場[1]

1.2 研究動機



在新聞中，有時能看到工廠工作人員因致命氣體外洩而喪命，或是長期在高濃度的有毒氣體下工作而患上慢性疾病，而最常見的是在家中因瓦斯燃燒不全，而一氧化碳中毒死亡，若能即時監測環境中的氣體濃度，並在超過標準值後發生警報，或許就能避免許多遺憾和意外的產生；而在食品衛生安全方面，若能透過氣體感測，監控食物的腐壞狀況，就能避免人們誤食而導致食物中毒等情形，將危害降至最低；另外在醫學方面，也有研究指出肝病患者呼出氨氣濃度大於 0.7 ppm，而正常人則小於 0.3 ppm[2]，若能製造出高靈敏度的氨氣氣體感測器，就能初步判斷病人的狀況，並儘早安排治療。

而氣體感測器中，高靈敏度以及選擇性是許多研究在改善以及正面臨的難題；理想的氣體感測器需在同個氣體能偵測其濃度變化，代表靈敏度的高低，另外，在特定的氣體下有所反應，而其他氣體無反應，或是能準確地分辨不同的氣體，代表其具備選擇性，若在實際應用時，無法正確地判別氣體濃度以及氣體種類，可能會造成錯誤的應對方式，而導致更嚴重的災害發生。

因此，我們想透過雷射誘導石墨烯(LIG)進行氮改質後進行氣體感測，檢測其是否會因氣體濃度變化而有所反應，並在不同的氣體下做測試，以辨別其是否有選擇性，其中測試了 CO_2 、 CO 和 NH_3 ，這三種氣體在濃度較高的情況下，都會對於人體呼吸器官等造成影響，甚至喪命； CO_2 的濃度大於 1000 ppm 時，就會對使人疲倦，超過 5000 ppm 甚至會危害生命安全； NH_3 則是在 20 至 25 ppm 就會引起呼吸道的刺激與不適，於 500 ppm 則會立即刺激鼻、咽及眼睛； CO 在濃度數百 ppm 時可能會昏迷，而 2000ppm 以上可能會導致死亡。

此外，我們也透過自行生成的單、雙層石墨烯去做氮改質，調整改質時間，並

進行氣體感測，來與 LIG 進行比較，判斷三者對於不同氣體是否有選擇性以及靈敏度。



1.3 論文架構

本論文共有五個章節，分別探討單、雙層石墨烯以及雷射誘導石墨烯(LIG)的材料特性及製備方式，並將三種元件進行氮改質前後對於氣體感測的結果進行比較以及分析，詳細說明如下：

第二章：介紹發現石墨烯的過程、製備方法、碳原子的基態電子組成以及獨特性質；接著介紹雙層石墨烯的特性，並介紹常用於分析碳材料的儀器—拉曼光譜分析儀；接著會介紹雷射誘導石墨烯(LIG)的發現、製備過程以及組成形狀分析與討論，最後介紹石墨烯用於氣體感測的原理以及氣體感測之文獻探討。

第三章：介紹低損傷電漿改質的原理、使用化學氣相沉積法(CVD)生長石墨烯時所需要的氣體以及氣體濃度、後續轉印的過程以及雙層石墨烯的製備流程，並且將製備好的石墨烯進行不同操作功率和時間的氮改質，首先比較不同的操作功率找出達到最佳改質狀況的操作功率作為參數，之後改變改質時間並比較在不同氮改質時間前後的拉曼特性圖變化，從而初步推測碳氮鍵結在表面的組成程度以及石墨烯表面是否有被嚴重破壞，之後介紹 LIG 的來源以及設備架設的基本示意圖，並對 LIG 進行拉曼分析不同氮改質時間的 D peak 以及 G peak 彼此間的峰值關係。

第四章：介紹氣體量測儀器架構以及實驗步驟，以及對於量測結果的數據分析方法，並將改質後單、雙層石墨烯以及 LIG 進行二氧化碳、一氧化碳以及二氧化碳的量測，藉此觀察三種元件對於不同氣體的靈敏度與選擇性。

第五章：研究成果總結與未來展望方向。



2.1 石墨烯簡介

石墨烯與人類的第一次接觸，是在 1918 年由 V.Kohlschütter 和 P.Haenni 描述了一種構造材料—石墨氧化物紙(graphite oxide paper)[3]，而石墨烯則在 1947 年由科學家 P.R Wallace 所編寫的固態物理教科書中被提出，其中描述了石墨烯的電子結構以及其獨特的線性色散性質[4]，並發現石墨烯是一種具有半導體的性質，而其能隙卻為零的特殊材料，並出現石墨烯的理論計算，但因單層原子的二維結構會因熱力學中的熱擾動，而導致此結構不穩定，根據熱力學原理，除非有其它的支撐材料維持其二維結構，任何二維的晶體在有限溫度下是不允許孤立存在的[5]，因此在當時的學界對於此論點提出質疑，並懷疑它無法單獨穩定地存在。

而在一年後，G.Ruess 和 F.Vogt 透過穿透式電子顯微鏡拍攝出 3 層至 10 層的石墨烯圖像[6]，雖然與理想的二維結構仍有不同，但透過此圖像發現其是可以存在於分子維度的層級結構中，不再被三維的碳結構所束縛。而後，科學家開始研究如何製造出石墨烯，例如化學剝離法(chemical exfoliation method)[7]，或是化學氣相沉積法(chemical vapor deposition)[8]，前者因無法分析及控制除去大原子或大分子後的石墨烯而停止研究，後者則是因製造出的石墨烯品質不良而止步不前。

而到 2004 年，石墨烯終於有了突破性的發展，英國曼徹斯特大學的物理學家 A.K. Geim 和 K.S. Novoselov 發現了簡單製備石墨烯的方式—利用膠帶反覆剝離石墨，得到愈來愈薄的石墨薄片，並在少數樣品中成功製備出二維單層石墨烯[9]，證明石墨烯是能從三維結構的石墨中脫離成單層平面原子，並可以單獨穩定地存



在，打破當時學界的質疑並解開長久以來的疑惑。而在 2010 年，A.K. Geim 和 K.S. Novoselov 也因為此項研究得到了諾貝爾物理獎，表揚及認同他們在二維材料石墨烯領域中的貢獻。他們的研究引起了大批學者開始投入進石墨烯領域，成為當時熱門的研究題目之一，直至今日，石墨烯的各種應用和特性研究仍不斷地被探討及研發，其優秀的電子傳輸及物理特性、高質量晶體、低電阻等優勢使其應用非常廣泛，從常見的服飾、電池，到半導體、氣體感測器、高分子複合材料等，甚至可應用於超級電容器、電催化和分子分離[10]。但石墨烯的發展仍面臨著一大難題，透過機械剝離的方法製造使其無法大量生產出無缺陷且品質固定的石墨烯，導致生產成本昂貴而無法商業化，若能克服良率、產量等問題，石墨烯將會成為眾所皆知，且生活中常見的材料之一。

2.2 石墨烯材料特性分析

石墨烯是由碳原子所組成且只有一個碳原子厚度的二維材料，其中碳原子的基態電子組態為 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ ，如圖 2-1(b)所示[11]，外圍的 4 個電子依據不同的鍵結與結構可構成不同的混成軌域 sp 、 sp^2 和 sp^3 ，可以分別組成一維鏈狀、二維平面與三維立體結構；其中單層石墨烯為 sp^2 混成軌域，如圖 2-1(c)所示，當一個碳原子與相鄰三個碳原子形成鍵結，其中三個外圍電子在 xy 平面上形成共價鍵結(即 σ 鍵)，三個鍵角互為 120° ，而第四個外圍電子在 p_z 軌域與 xy 平面成垂直的方向行成 π 鍵，如圖 2-1(e)所示，此種鍵結方式使碳與碳之間的結構非常穩定，呈現六角形蜂巢晶格結構，構造十分穩固，而碳原子之間的鍵結長度為 $1.42 \text{ \AA}$ ，面積為 0.052 nm^2 ，密度為 0.77 mg/m^2 ，如圖 2-1(d)，這種碳與碳之間的鍵結構造使得石墨烯 sp^2 混成軌域的鍵結強度比 sp^3 的鑽石結構更為穩定。

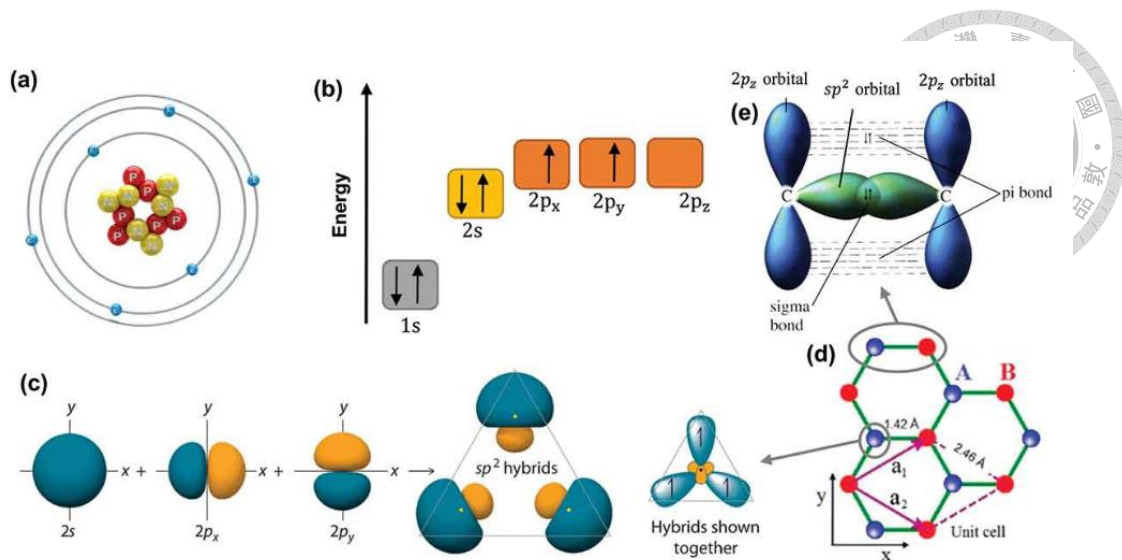


圖 2-1 石墨烯結構；(a)碳原子的原子結構(b)碳原子中外圍電子的能階(c) sp^2 混成軌域的組成(d)石墨烯的晶格，A 和 B 分別來自於不同的子晶格； a_1 與 a_2 分別是單位晶格向量(e) sp^2 混成軌域的 σ 鍵與 π 鍵[11]

石墨烯受到外力影響時，因其內部碳原子之間的連接較為強韌，碳原子平面會因為外力而彎曲變形，碳原子不須打破原有鍵結重新排列，仍可以保持結構穩定。此外，石墨烯也有其特殊的光學性質，懸浮中的石墨烯只會吸收 2.3% 的白光[12]，其透明的性質適合應用於螢幕、太陽能電池等；而其電阻率約為 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ，與其他金屬如銅($1.67 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$)和銀($1.58 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$)更為優秀；它的低電阻率、電子移動速度快等優點使其被期待成為下一代導電速度快且更薄的電晶體。

2.3 雙層石墨烯簡介

雙層石墨烯(bilayer graphene，又稱 BLG)是由兩層石墨烯平行堆疊所組成，不僅擁有大部分單層石墨烯所擁有的優點，還有自己的獨特性質，其中根據不同的堆疊結構，又可分為 AA-stacked、AB-stacked 及 twisted，如圖 2-2 所示[12]，

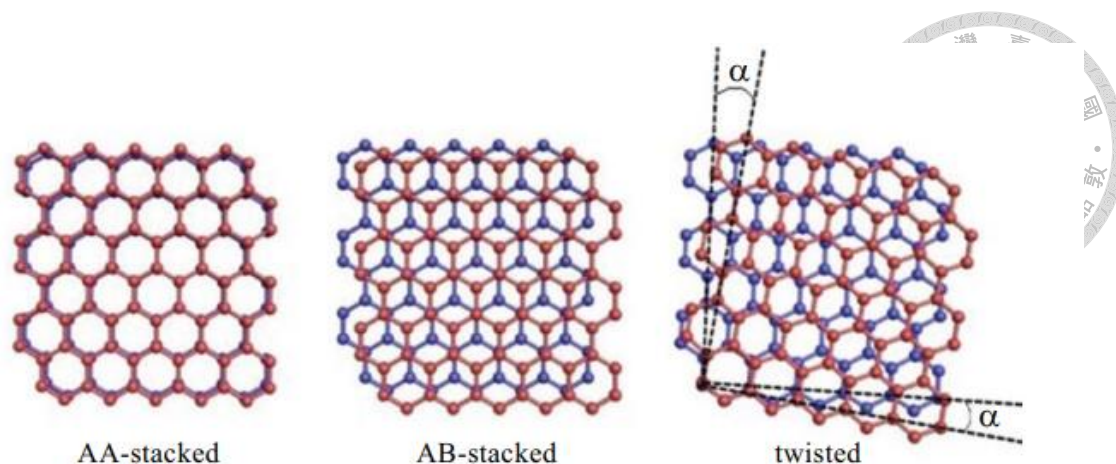


圖 2-2 雙層石墨烯的結構；AA-stacked、AB-stacked 及 twisted(從左至右) [12]

不同的堆疊方式將會使雙層石墨烯的性質以及應用有所不同，AA-stacked 層與層之間的堆疊方式為上層的原子正好位於下層原子的上方，層與層之間的間距為 $3.6\text{\AA}$ ，也是雙層石墨烯普遍的堆疊形式[13]；AB-stacked 則是上層的原子有一半位於下層原子的上方，另一半則位於六角形原子晶格中心的位置上，層與層之間的距離為 $3.4\text{\AA}$ ，與石墨相似($3.35\text{\AA}$)，此種堆疊方式在熱力學穩定性中優於 AA-stacked[14]；而 twisted 則是層與層之間存在角度的關係，不同的角度會使其產生不同的特性，由於其在可操作性以及可調性上有相當大的優勢，使 twisted 這種結構成為熱門研究項目之一，也逐漸發現它優秀的性質。

雙層石墨烯最重要的性質為可調節的能隙，通過摻雜、外加電磁場等方式，可以使雙層石墨烯的能隙被改變。Ohta 等人發現透過鉀摻雜後會使 BLG 產生可調節的能隙，並透過控制載子密度來控制其能隙[22][15]；Zheng YB 等人則是在無摻雜的狀況下，利用 BLG 製作了場效電晶體(FET)，並在紅外微光譜下觀察，展現出其可調節的能隙高度高達 250 mV [16]；使雙層石墨烯具有可調節能隙的原因是由於層與層之間的對稱性被打破，Morozov 等人認為這種特性是一種電場效應，並表明這種現象只會出現於非對稱偏壓的 BLG 中，如 AB-stacked[17]；而另一個特性為

超導性，Cao 等人和 Mele 等人發現在 twisted 結構中會產生的兩種電子態—Mott 絕緣態與超導態，其中 Mott 絕緣態是由於電子之間的斥力而產生絕緣性，而超導態則是因為電子之間的超吸引力，產生零電阻而具備超導性，當旋轉角度小於 1.05° 時，變形的 BLG 中垂直應變原子區域會形成一個窄的電子能帶，使電子間的相互作用效應增強，而產生非導電的 Mott 絕緣態，在此情況下添加少量載子時，可轉變成超導態[18]。由於雙層石墨烯的獨特特性，使其在許多應用領域上擁有相當大的潛力，例如場效電晶體、超導體和超硬碳膜等。

2.4 石墨烯之拉曼分析

拉曼光譜儀是常用於分析碳材料所使用的分析儀器，其原理是使用固定波長之雷射光源照射並激發樣品，入射光的光子與樣品的分子產生碰撞，將能量轉移給樣品分子或是從樣品分子中獲得能量，而使得入射光的頻率產生變化，產生比入射光波長更長或更短的散射光，收集這些散射光而得到其波長及強度而產生拉曼光譜，並透過拉曼光譜來分析樣品的化學鍵、官能基結構等資訊；拉曼光譜儀的優勢在於其分析速度快、高解析度和不會破壞樣品等，只需將樣品放入載台並對焦即可觀察不同波段所對應的強度，且再分析過後對於樣品的損傷極小並不會影響樣品的電性而影響實驗結果。而石墨烯的拉曼光譜可以在特定的波長中看到其強度變化，這些變化與石墨烯的聲子色散有關，如圖 2-3 所示[21]。

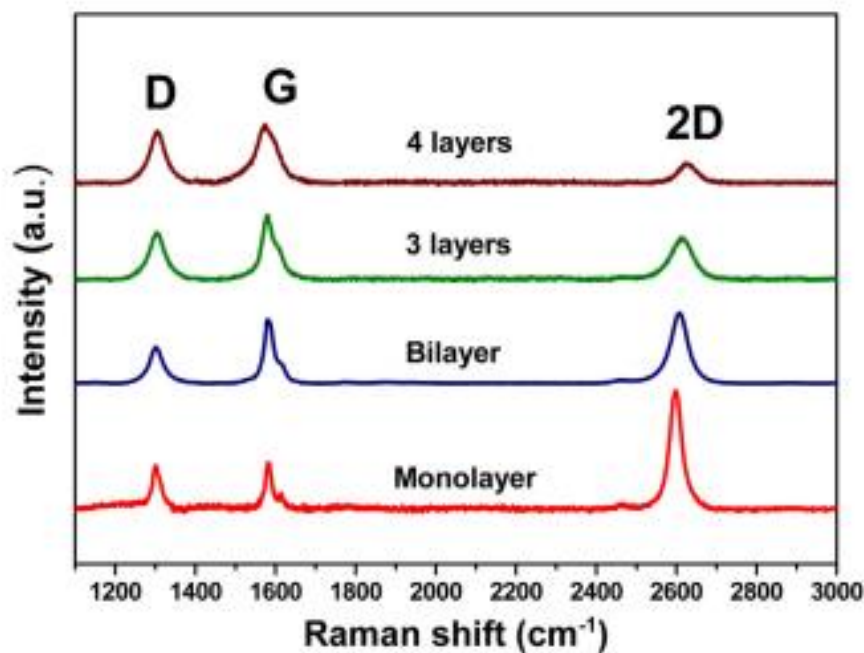


圖 2-3 不同層數之石墨烯拉曼光譜[21]

圖 2-3 是以波長 532nm 的雷射光對於石墨烯進行拉曼分析，透過 D peak、G peak 及 2D peak 的出現作為其為石墨烯的根據，其中透過 peak 之間相對強度的比較，來分析其層數與晶格結構；D peak 座落於 $1300-1400\text{cm}^{-1}$ 左右，主要對應 sp^2 混成軌域原子的呼吸震動，代表石墨烯上的缺陷程度以及雜質摻雜，當其相對峰值愈低，代表此石墨烯的晶格較對稱且缺陷較少；石墨烯的 G peak 約莫在 $1500-1600\text{cm}^{-1}$ 的波段，G peak 是 sp^2 混成軌域原子的面內振動模式，主要源自於碳材料本身以及其厚度來決定峰值高低，另外 2D peak 則落在 $2650-2700\text{cm}^{-1}$ 的波段，2D peak 因雙聲子共振而產生，會受到石墨烯表面的缺陷或是層數而影響其峰值大小，因此，透過分析 G peak 和 2D peak 可以了解石墨烯的層數，由圖 2-3 可以看出多層石墨的 2D peak 訊號強度比單層石墨烯低，由 2D peak 和 G peak 強度的比值來看，當 I_{2D}/I_G 的值大於 2，則代表為單層石墨烯，比值在 1 左右則為雙層石墨烯，大於 1 則為多層石墨烯。而 I_D/I_G 則通常用於比較其缺陷以及摻雜程度[22]。

2.5 雷射誘導石墨烯(LIG)簡介



在石墨烯材料的研究領域中，除了上述的單層、雙層和多層石墨烯等二維石墨烯之外，近年來對於三維石墨烯的研究和探討也與日俱增，其中三維石墨烯(3D graphene)是指在二維石墨烯材料的基礎下所形成具有三維立體結構的材料，如圖 2-4 所示[24]，因其三維立體結構的關係，使其擁有比二維石墨烯更優的性質，如比表面積大、優異的電熱傳導特性和高機械強度等，此外也有多孔性、多功能性等優點；在實際應用中，二維石墨烯通常會因為製備的過程或是製作成電極時產生重新堆疊的情況而失去其獨特的性能，使其性能遠低於理論值[25]，透過將其形成連續性的三維結構可以避免其重新堆疊並保留原有的性能；自 2009 年以來，已有許多三維石墨烯被研究並製造出來，如石墨烯水凝膠(graphene hydrogel)、石墨烯泡沫(graphene foam)、石墨烯海綿(graphene sponge)、和多孔石墨烯結構(porous graphene framework)等，其製備的方法有透過化學氣相沉積法(CVD)[26]、水熱還原[27]、化學還原[28]、雷射[29]或 3D 列印[30]等方式合成出三維結構。

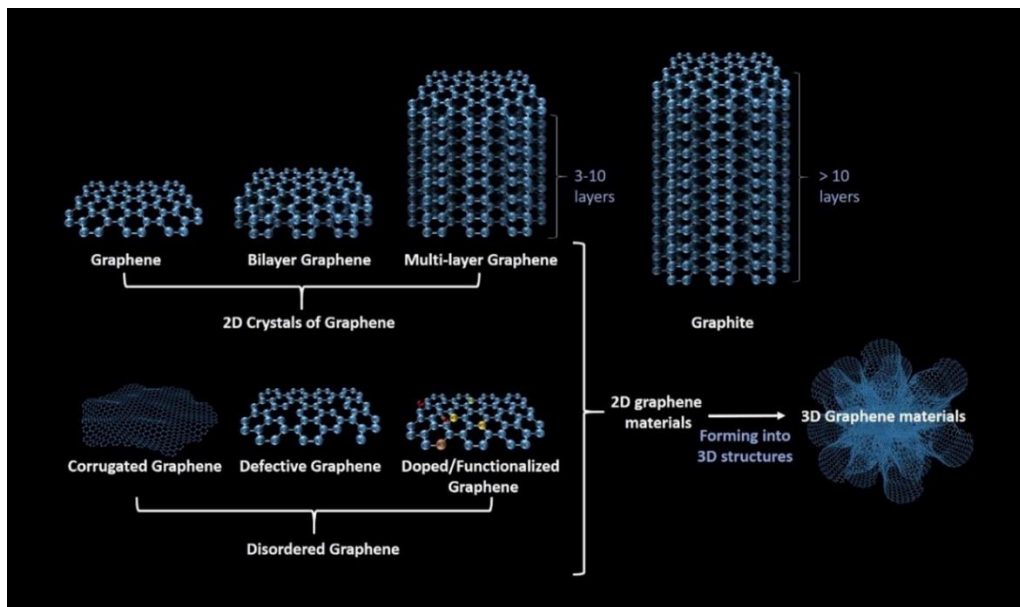


圖 2-4 石墨烯、二維石墨烯、三維石墨烯和石墨之間的關係圖[24]

其中雷射誘導石墨烯(Laser-induced graphene, 簡稱 LIG)由 Ye 等人在大氣環境下使用 CO₂ 雷射直接打在聚醯亞胺(poly-imide, 簡稱 PI)薄膜上, 使薄膜碳化而產生三維的多孔性石墨烯, 因此將其稱為「雷射誘導石墨烯」[31]; 有趣的是, 他們的研究團隊 J.Lin[32]等人在實驗中原本是要將 CO₂ 雷射打在氧化石墨烯(Graphene Oxide)上並分散至 PI, 而在實驗中誤將雷射打在 PI 薄膜上, 使 PI 表面碳化而形成黑色, 透過拉曼光譜儀分析, 發現這黑色的材料為石墨烯, 如圖 2-5(a)所示; 透過這個意外的發現, 讓 LIG 這個材料開始被探討以及研究, 並找出其相關的應用。

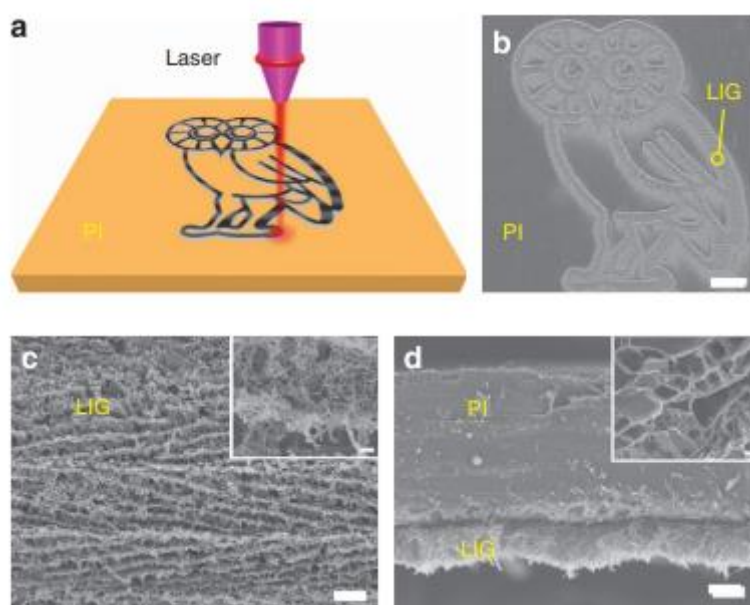


圖 2-5 CO₂ 雷射在 PI 表面得到的 LIG 示意圖 (a)從 PI 得到的 LIG 示意圖(b)在 1mm 的尺寸透過 SEM 所得之形狀 (c)放大至 10μm SEM 的橫切圖 (d) 放大至 20μm SEM 的橫切圖[31]

2.6 LIG 材料分析

LIG 的優點在於製程方式簡單, 不像半導體基本製程需使用濕式化學法、光罩、光阻旋塗和烘烤等複雜流程, 僅需單一步驟即可完成, 具備環保、省時等優點, 此外, LIG 也可以形成各式各樣的圖案, 如圖 2-5(b); 而其表面的孔徑大小也可以藉

由調整 CO₂ 雷射的功率得到，其能量密度須達到至少 5.5 J/cm² 方才可產生 LIG；透過高解析度的 XPS 來比較 PI 產生 LIG 前後的鍵結情形，可以發現在使用 CO₂ 雷射照射在 PI 上後，從原本由 sp³ 混成軌域所組成的碳-碳鍵結，轉換成了由 sp² 混成軌域所組成的碳-碳鍵結，也表示著其轉換為石墨烯的情形[33]，如圖 2-6 所示。

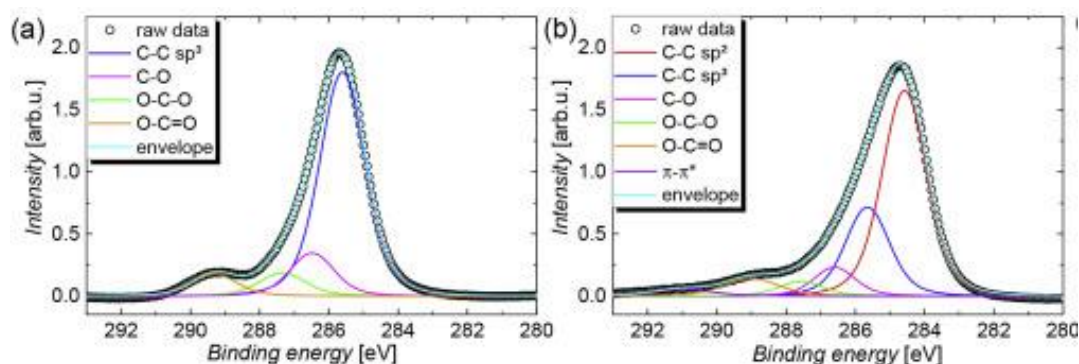


圖 2-6 高解析度 XPS C 1s 的 PI 分析圖 (a) 雷射前 (b) 雷射後[33]

LIG 也如同單層、雙層石墨烯一樣，主要是由碳原子所組成，因此透過拉曼光譜儀分析其結構及缺陷仍是最迅速且不會破壞樣品的方法之一，如圖 2-7 所示，以 Ye 等人所製備的 LIG 做參考[31]，其中 D peak 的值約在 1350 cm⁻¹ 的位置，G peak 則在 1580 cm⁻¹，2D peak 則是在 2700 cm⁻¹，其各個 peak 的位置也與單層石墨烯相似，可以判定其確實為石墨烯；而從 I_{2D}/I_G 的強度比值小於 1 說明了 LIG 為多層結構，此外 I_D/I_G 的強度比值也說明 LIG 的缺陷與組成[34]。LIG 的 D peak 相對強度較大的原因，在於 LIG 與傳統的製備單層石墨烯結構上的差異，因為 LIG 是多孔性的結構，並沒有辦法像使用 CVD 製備的石墨烯一樣做到極度對稱、且缺陷少的結晶，如圖 2-8 所示。

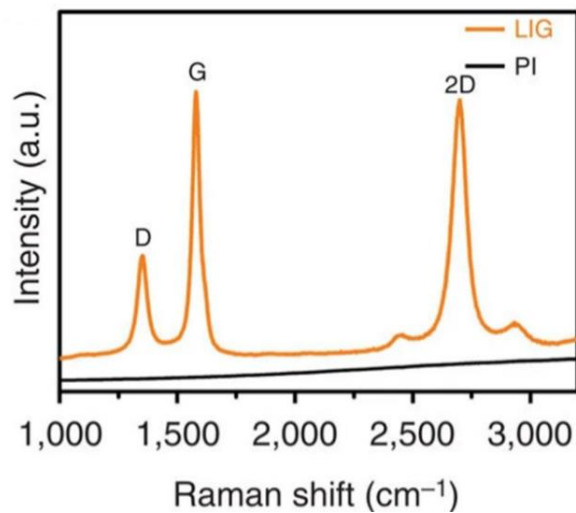


圖 2-7 LIG 與 PI 薄膜的拉曼圖[31]

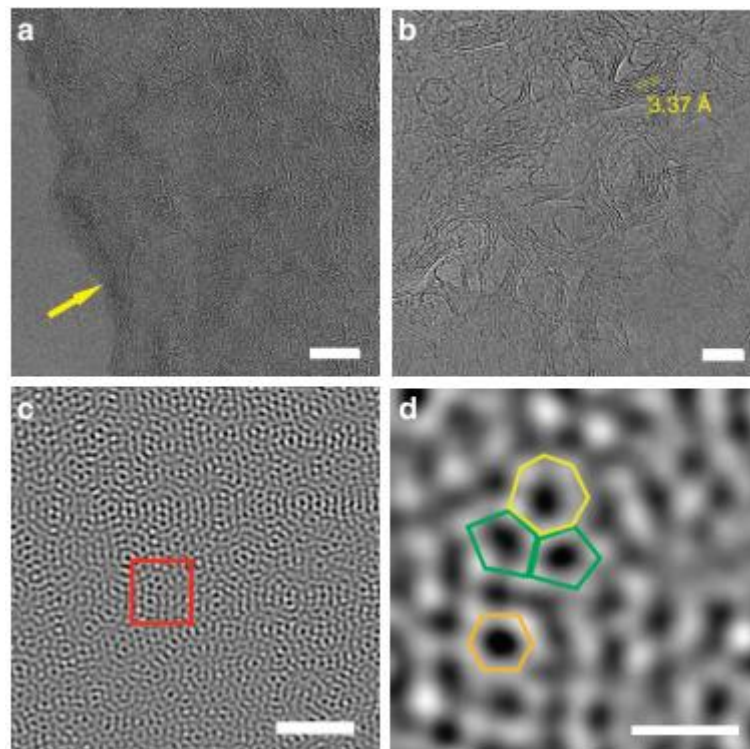


圖 2-8 LIG 的 TEM 影像圖 (a) 以 10 nm 掃描尺寸的 LIG 邊緣 (b) 5 nm 掃描尺寸 (c) 2 nm 掃描尺寸 (d) 一個七邊形與兩個五邊形、一個六邊形，5 Å 掃描尺寸[32]

由圖 2-8(a)(b) 可以發現在 TEM 的掃描下，LIG 的邊緣呈現皺摺、波紋形狀的情形，這些波紋的形成與雷射照射造成的熱輻射有關；此外我們進一步將圖 2-8(c) 的掃描尺寸放大後，可以在圖 2-8(d) 發現許多無規則性的多晶特徵[31]，這些晶格

有的是兩個五邊形與七邊形的配對，有的是單純的六邊形結構，表示 LIG 並非所有都是由六邊形蜂巢晶格結構所組成，而其結構大部分是以五邊形與七邊形組合而成，這也意味著 LIG 天生就存在著部份缺陷，由圖 2-9 的 D peak 相對強度較大可以互相佐證；雖然可以透過控制雷射功率來改善其 D peak 的峰值大小，但與使用 CVD 所製程的單層石墨烯相比，其強度仍是高上許多，然而，這些缺陷能為 LIG 提高電化學容量[35]。

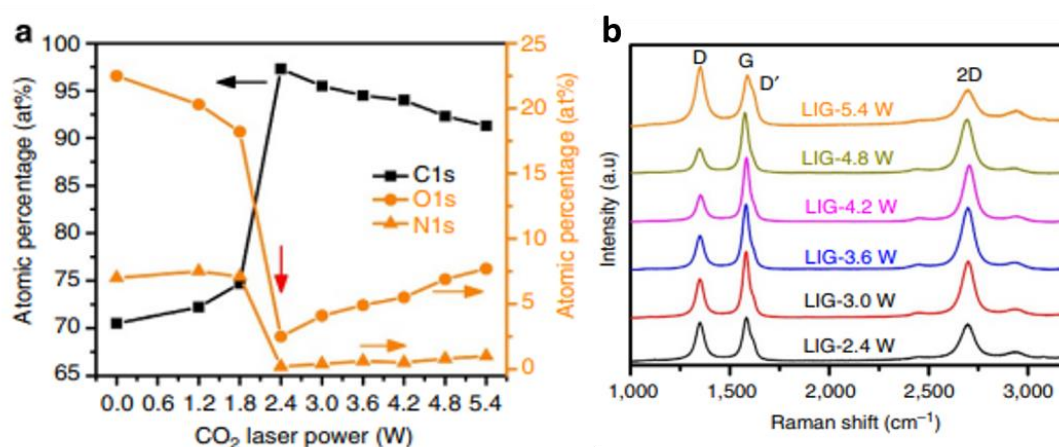


圖 2-9 雷射功率的影響 (a)不同功率的原子組成百分比 (b)不同功率的拉曼圖[31]

CO₂ 雷射功率大小也是影響其原子組成及結構的重要要素之一，溫度的高低能導致碳氮氧的鍵結比例有所不同，因此在適當的雷射功率下，能使氮氧鍵結比例降低，而使碳-碳鍵結比例增加，如圖 2-9(a)所示[32]，以 2.4W 為界線，可以發現碳原子的比例由最初的 71%增至 97%，而氧原子的比例則由原本的 23%降至 5%以下，氮原子的比例也由原本的 7%降至 3%以下，這也說明臨界電壓對於原子組成比例的改變與薄膜的厚度影響很大，主要原因是 CO₂ 雷射使 PI 薄膜上面的芳香烴族化合物重新排列形成石墨結構，因此，使用雷射來使化合物石墨化與化合物的結構密切相關[35]，像 PI 就是由重複出現的結構所組成，才能使雷射成功寫在上面而且出現碳原子鍵結結構。而圖 2-9(b)則是由 2.4W 至 5.4W 的雷射功率打在 PI 薄

膜下所形成之 LIG 的拉曼光譜分析圖，可以發現雷射功率從 2.4W 至 4.8W，愈來愈高時， I_D/I_G 逐漸減小，可能是因為表面溫度的增加，使得孔隙變多而缺陷變少，至於增加到 5.4W 時，比值則相對增加，這是歸因於 LIG 在空氣中的部分氧化而導致缺陷變大，也可以從 G peak 中的 D'peak 的形成進一步得證；此外，可以發現隨著雷射功率的增加，D peak 的位置仍在 1350 cm^{-1} 的位置，不會因為雷射功率的變化而產生明顯的位移。

此外，PI 薄膜為可彎折的元件，因此在 PI 上的 LIG 對於彎折所造成的影響需進一步分析，透過圖 2-10，可以看出在 0 次與經過 1000 次彎曲週期後，其對於氣體感測的電性影響極小，設備靈敏度的變化極小使得其具備高規格量測係數[36]；這也說明 LIG 在經過彎折後以及電性量測時可以重複使用，且可應用於許多穿戴裝置上，如手錶、手環等；此外，也可以在另外一篇論文中透過量測其 LIG 的電容，在多達 5000 次彎曲次數時，電容的特性都幾乎不改變[37]。

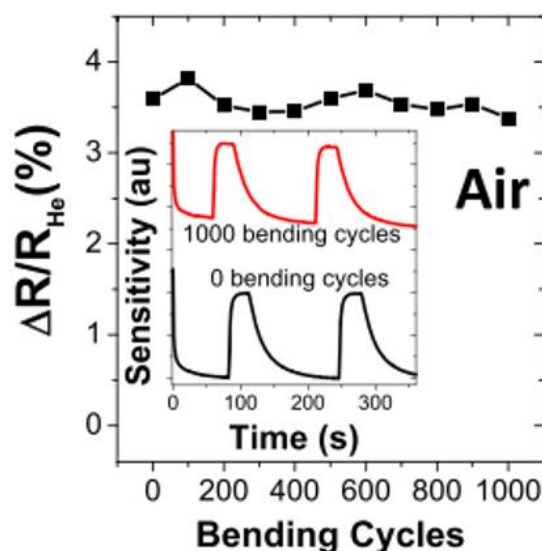


圖 2-10 LIG 彎曲前後對於氦氣的靈敏度變化[36]

2.7 石墨烯於氣體感測簡介



氣體感測這個議題在這幾年來逐漸被重視，從日常生活中的瓦斯燃燒不完全而導致一氧化碳中毒，到 2014 年於台灣高雄發生的氣爆事件，開始讓人們了解空氣中未知的氣體會引發重大的事故甚至導致人們死亡，若能提前發現環境氣體中的變化，將可以避免許多危機發生；石墨烯的氣體感測機制相對簡單，透過表面原子接觸氣體分子，氣體分子與石墨烯表面原子進行氧化還原反應，作為供體(donor)提供石墨烯表面電子，或是做為受體(acceptor)接受表面石墨烯的電子，而使石墨烯的導電率、電阻產生變化，如圖 2-11 二氧化氮為例，在室溫下，石墨烯表面與氧氣進行氧化還原反應，提供電子使表面形成 O_2^- ，石墨烯因提供電子而導致電洞產生形成 P-type，而 NO_2 傾向於作為受體吸附於石墨烯表面，石墨烯表面會提供電子給 NO_2 而使表面形成 NO_2^- ，使得石墨烯表面的電洞變多而使電阻變小[21]，而氨氣、二氧化碳及一氧化碳等則傾向於作為供體吸附於石墨烯表面，使電阻變大[38]；此外，石墨烯作為氣體感測元件也有其他優點，如超大比表面積，使其表面原子可以充分接觸環境中的氣體分子，提供最大感測區域；石墨烯高質量晶體以及低電阻的特性，使石墨烯作為氣體感測元件不須使用其他高阻抗或特殊電路來減少雜訊[41]，因此，石墨烯應用於氣體感測開始被關注。以下將以石墨烯於氣體感測元件作為討論主題進行深入探討。

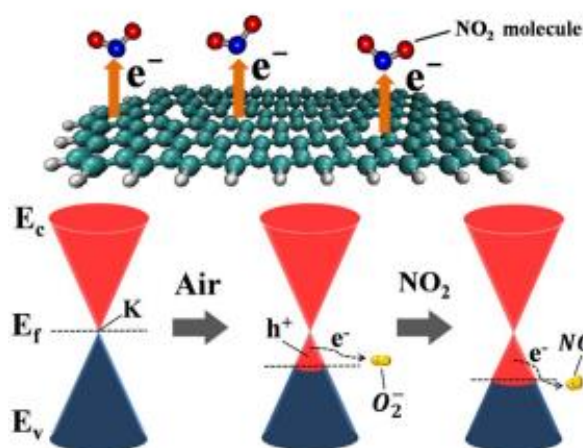


圖 2-11 石墨烯於二氧化氮之氣體感測機制[21]

Seekaew 等人以 CVD 來成長石墨烯在銅箔上，而後將石墨烯轉印至氧化鋁的基板，並以鎳作為電極，最後對不同層數的石墨烯進行不同氣體的感測實驗，如圖 2-12 所示[21]，透過此結果可以發現，單純未進行改質或摻雜的石墨烯對於 NO_2 的靈敏度較高，response 在 NO_2 的濃度 25ppm 時可達 38%，而對其他氣體如 CO 、 CO_2 、 CH_3 等較無反應；比較不同層數的石墨烯對於 NO_2 的靈敏度，可以發現雙層石墨烯的靈敏度最好，他們認為是因為雙層石墨烯的價電帶較寬，可以提供更多電子而有更多的電子態，從而使電阻可以變得更小；而當層數愈來愈多時，因為厚度變厚，而使得下層的石墨烯不易將電子轉移給氣體分子，而導致靈敏度變差，如圖 2-13[21]。而 Hong 等人則透過摻雜二硫化鉬(MoS_2)至石墨烯，並透過升溫的方式加強 NO_2 的吸附，在 NO_2 的濃度為 10ppm、溫度為 200 度時 response 可高達 70%[42]。透過他們的研究可以發現，雙層石墨烯相較於單層石墨烯有較好靈敏度；另外，透過摻雜可以改善其對於特定氣體的靈敏度；而單純的石墨烯對於 NO_2 的以外的氣體並無太大的吸附機制和電阻變化，因此開始有其他的研究開始對石墨烯進行表面改質、摻雜等方式來改善其對於其他氣體的靈敏度。

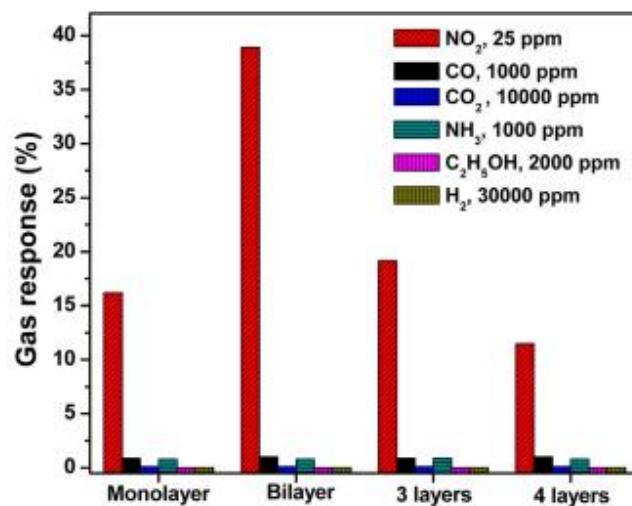


圖 2-12 不同層數之石墨烯對於不同氣體的靈敏度比較圖[21]

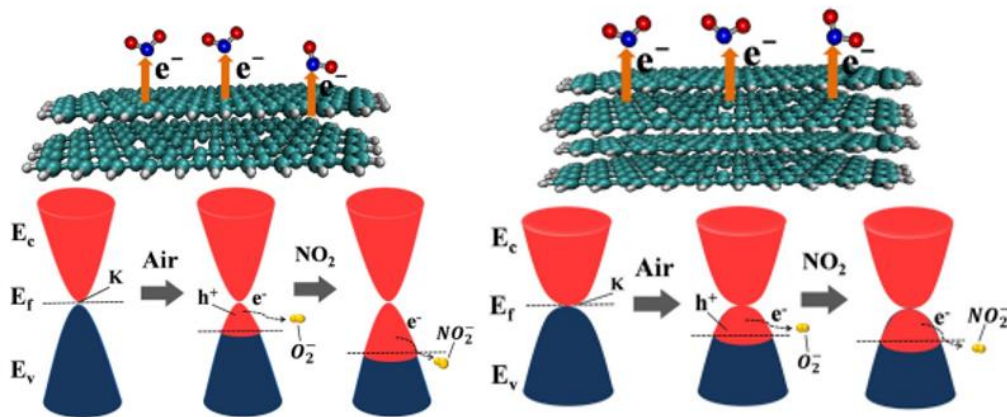


圖 2-13 雙層與多層石墨烯之能帶圖及氣體感測機制[21]

Srivastava 等人透過硼(B)摻雜於多層石墨烯改善其對於氨氣的靈敏度，在氨氣濃度為 256ppm 下，response 從原先的 10%上升至 23%，此外，以氨氣濃度為 32ppm 時，response time 從原先的 3.56 秒下降至 0.85 秒，recovery time 也從 48.24 秒下降至 36.31 秒，大大提升其靈敏度以及響應與還原速度[40]；Wu 等人則透過對石墨烯進行氧電漿改質來做改善，首先，透過其拉曼分析，如圖 2-14 所示，不同顏色表示氧電漿改質的時間，透過此圖可以發現，隨著改質時間增加， I_D/I_G 的比值逐漸變大至約 1.2，表示著改質會破壞石墨烯的晶格結構，並使其缺陷密度增加，電阻

也逐漸變大，如圖 2-15 所示，表示其導電通道被破壞；而後以 XPS 深入分析，如圖 2-16 所示，其中 G 表示單純的石墨烯，OP-G 表示氧電漿改質後的石墨烯，可以發現 OP-G 明顯多出 O 1s 峰，表示其改質成功；而後透過將氧電漿改質 60 秒後的石墨烯堆疊至單純的石墨烯上進行量測，其對於氨氣濃度為 1000ppm 下的 response 從原先的 7.6%，上升至 29.3%，如圖 2-17 所示[43]。

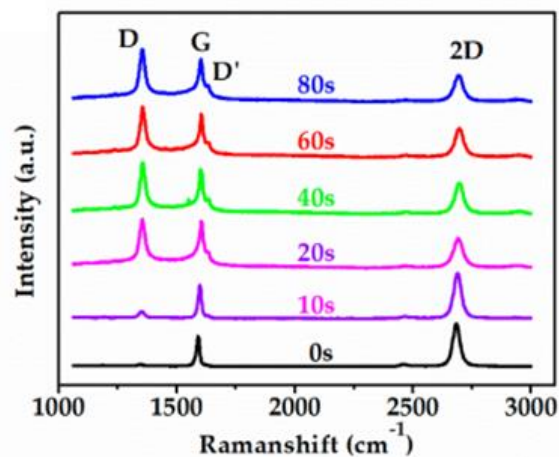


圖 2-14 不同氧電漿改質時間之石墨烯拉曼分析圖[43]

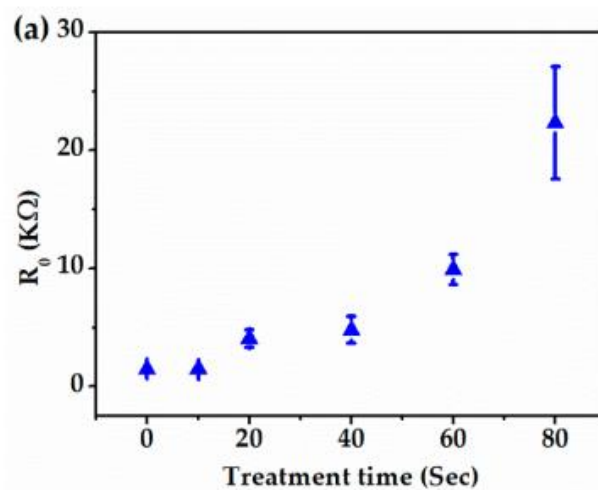


圖 2-15 不同氧電漿改質時間所對應之電阻[43]

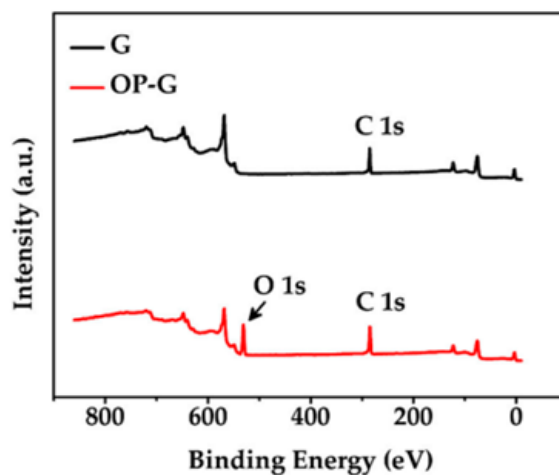


圖 2-16 XPS 對於改質前後之分析圖[43]

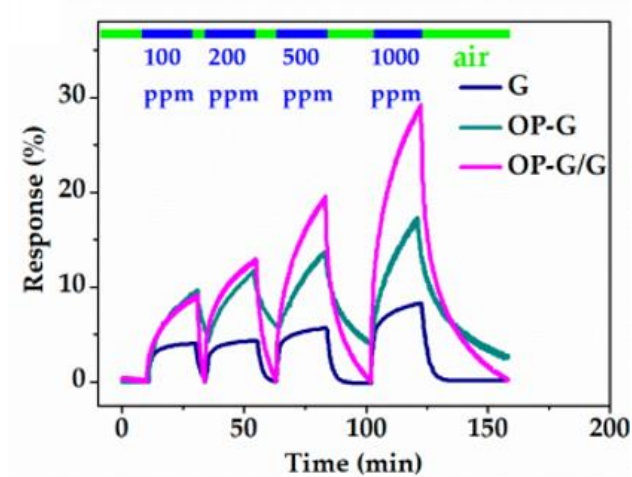


圖 2-17 石墨烯改質前後對於氨氣之響應與時間關係圖[43]

而 Wu 等人使用波長為 $10.6\mu\text{m}$ 的 CO_2 雷射系統聚焦於 PI 薄膜上形成 LIG，並設計三條間距為 2mm 的平行線作為氣體感測元件，其中中間的長度為 5mm ，作為 sensor，而另外兩條線長度為 1cm ，作為 heater，並以導電銀漿塗在兩端，如圖 2-18(a)(b)所示，heater 的加入主要是希望透過升溫可以使氨氣更容易脫離 LIG 表面，使 LIG 的電阻還原至初始電阻；而透過圖 2-18(c)(d)(e)SEM 圖可以看出 LIG 的多孔結構，這些多孔結構主要是因為在高溫與局部高壓下，雷射所寫的區域周圍的氧氣、水分子等會與碳發生反應，而形成二氧化碳或一氧化碳，從而形成此多孔

結構[44];其對於氨氣濃度為 75ppm 的 response 達到 3.55%,而 400ppm 下 response 達到 29.87%,如圖 2-19(a)所示,雖無法感測出低濃度的氨氣,但在高濃度下呈現不錯的線性關係,如圖 2-19(b)。

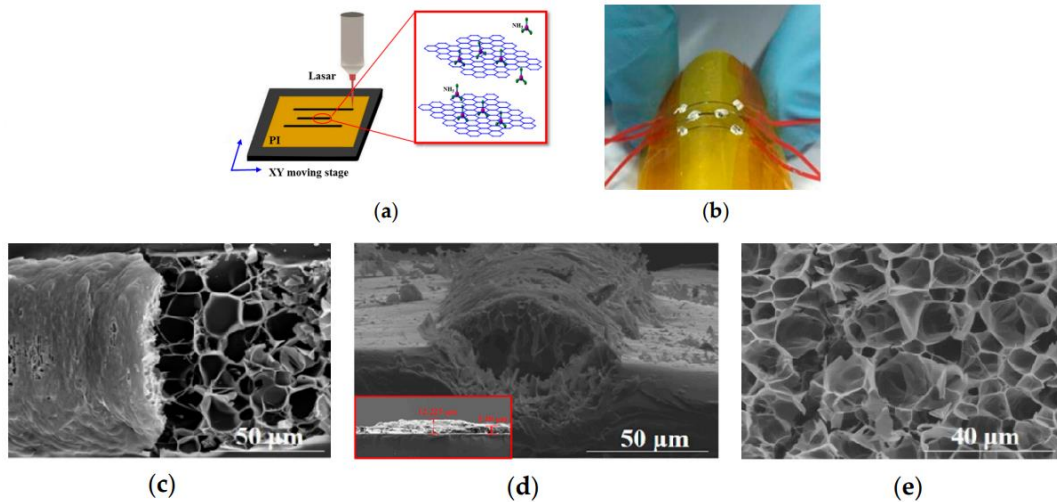


圖 2-18 LIG 示意圖 (a)LIG 製作方式、(b)LIG 樣品影像、(c)SEM 影像圖、(d)橫切面、(e)(a)之放大圖[44]

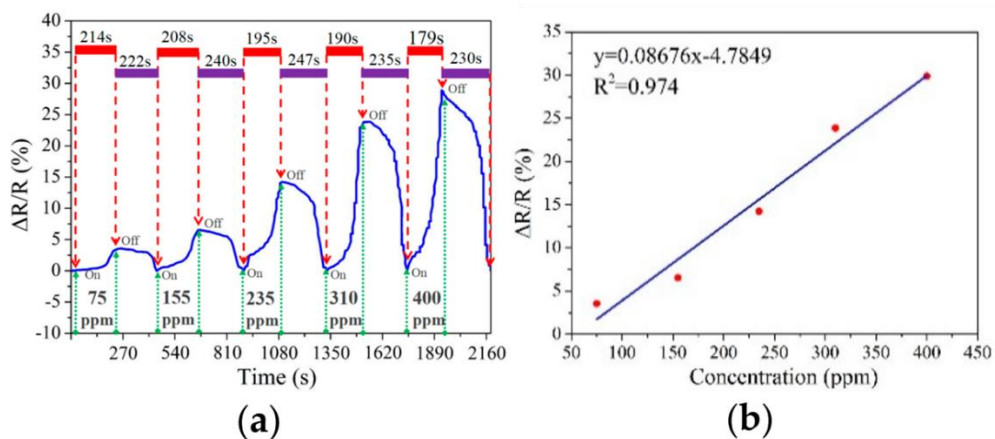


圖 2-19 LIG 氨氣感測結果 (a)響應與時間關係圖、(b)響應與濃度關係圖[44]



3.1 低損傷電漿改質石墨烯簡介

石墨烯根據不同的方法改質不僅能保留其原有特性，更能加強其熱性質、機械強度、電化學等性質，使其應用性更加廣泛，且符合研究者所要求的性能；其中改質方法根據是否接觸溶液，可分為濕式改質與乾式改質[45]，濕式改質又可根據共價鍵的破壞與否，分為共價鍵結的改質與非共價鍵結的改質；其中共價鍵的改質石墨烯是將石墨烯放入改質溶液中，使改質溶液破壞其碳與碳之間的鍵結，並與溶液中的離子進行鍵結[46]；而非共價鍵結則是透過凡德瓦力、分子間氫鍵等進行改質，使改質後的石墨烯擁有更好的固定結構，增加其穩定性。然而不管是共價鍵結或非共價鍵結的改質，都須使石墨烯接觸到溶液，且反應時間較長，改質的面積也較小，如何將殘留餘元件表面的化學溶液去除使元件製作上的變因提高，因此如何增加改質面積、加快反應速度和有效去除表面殘留物質等是濕式改質的一大課題。

而乾式改質以破壞共價鍵的方式居多，主要是通過通入不同種類的氣體與電漿[47]，將離子轟擊至石墨烯表面破壞表面鍵結，並與表面形成自由基，而達到表面改質，透過改變改質的時間、電漿瓦數和改質溫度來控制改質速度和程度，此種方法除了未與溶液接觸而無殘留溶液須去除的優勢外，也可以透過改變改質的時間來控制其改質程度，但其改質時間須嚴格掌控，稍不注意可能就會因離子撞擊使樣品表面和原已產生好的鍵結被破壞而使樣品損壞[48]，且石墨烯只有單層厚度，雖容易對其進行改質，但相反地也很容易造成大面積的損壞，因此無論是濕式改質或乾式改質，都有面臨的挑戰須克服。

透過前面的介紹，我們希望透過改質能提升其對於氣體感測的靈敏度，並精準地控制改質程度，以防石墨烯樣品被破壞，而透過傳統射頻(Radio Frequency, RF)電漿改質後的石墨烯，雖然能將需要的鍵結成功改質上去，然而，RF 電漿存在著最大的問題是其主要透過紫外線輻射或是離子轟擊的方式，而石墨烯又只有單原子的厚度，因此直接撞擊會使石墨烯的表面容易在短時間內就破壞殆盡，導致改質後的石墨烯，在電性上會有極大損害。因此，我們與明志科大黃啟賢教授的實驗室進行合作，透過黃老師所提供的低損傷電漿(Low Damage plasma, LD plasma)進行改質[49]，如圖 3-1 所示；與傳統 RF 電漿的相比，LD plasma 中具有互補式遮板，可以阻擋大部分的高能量紫外線輻射或是離子轟擊石墨烯表面所造成的傷害，如圖 3-2 所示。



圖 3-1 低損傷電漿系統 (明志科大黃啟賢教授實驗室提供) [49]

低損傷電漿系統的原理為藉由感應耦合型電漿(Inductively Coupled Plasma, ICP)來產生高密度電漿，並透過儀器上方通入目標氣體，以本實驗石墨烯改質來說，為通入氮氣與氫氣以對石墨烯進行氮改質，如圖 3-2 所示；而因為先天性氮氣本身並不容易解離，透過加入氫氣，其較容易解離的特性可以協助電漿穩定產生，且其不會與石墨烯產生反應，使改質較容易成功。

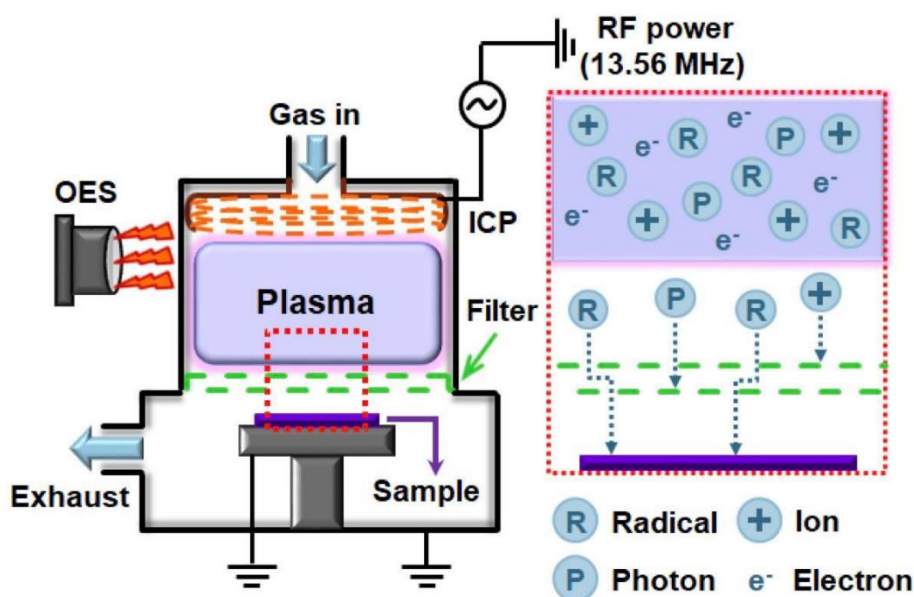


圖 3-2 低損傷電漿(Low Damage plasma，簡稱 LD plasma)改質原理示意圖[49]

此系統的 RF 射頻的頻率為 13.56 MHz，並搭配適當的 LD-plasma 操作功率、腔體內溫度、目標氣體與氣體流量、腔體內部壓力和改質時間等變因進行改質，以本實驗氮改質石墨烯為例，操作變因是改質時間，而其他的為控制變因，希望透過改質時間的變化來控制其改質的程度；此外，也有以功率作為操作變因，以了解功率過大會使石墨烯損壞嚴重；因此在往後的單、雙層石墨烯改質或是 LIG 改質實驗都會將操作功率設在 350W 與 400W，通入之氣體與氣體流量為氮氣 25sccm 與氫氣 15sccm，並待通入流量穩定後，將腔體內部壓力控制在 200 ± 2 mTorr，控制腔體內部壓力的方法為轉動蝴蝶閥去控制氣體流量多寡使其能精確到 200mTorr，因此在每次通入氣體至主腔體後，皆會等待氣體流量穩定與腔體內部壓力穩定，並維持 30 秒後再繼續進行實驗；此外，在每次進行實驗也須注意其真空程度，一般來說在抽真空時會將腔體內部抽至 0.1×10^{-3} Torr 以確保在通入目標氣體前腔體內部是同樣的真空度，以減少變因。而被電漿分解且欲參與改質的自由基，透過互補式遮板減少其直線向下的路徑而直接撞擊樣品，因此這些自由基只能藉由擴散作用

由濃度高經由互補式遮板所產生的路徑慢慢地擴散至濃度低的石墨烯樣品側，先完成吸附作用，之後才會和石墨烯完成鍵結，而完成改質。

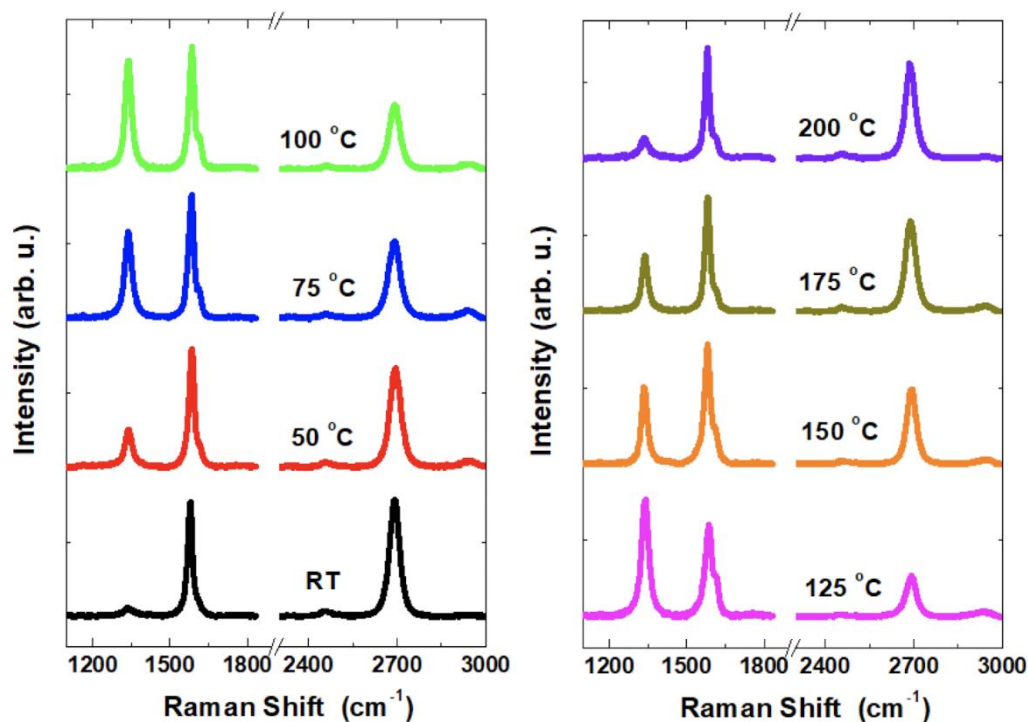


圖 3-3 氮改質石墨烯於不同溫度的拉曼光譜圖[50]

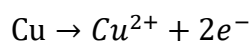
然而，如果只透過擴散作用將目標氣體的離子自由基慢慢地擴散並附著在石墨烯上面，最後完成鍵結需要耗費大量的時間，使改質效率降低；因此，透過本實驗室林駿璿學長發表的博論中所提到於氮改質情況下對樣品基板加熱的不同溫度效應[50]，來找出最適合進行氮改質的溫度，如圖 3-3 所示；從圖 3-3 可以發現在同樣的改質時間為前提，室溫下(RT)D peak 在 1350 cm^{-1} 左右的波段幾乎是沒有起伏變化，這也直接說明在不加熱的情況下，僅僅利用單純擴散作用去進行改質的改質效率較差，甚至未改質成功；而加熱至 50°C 後，相對於 RT 下，其 D peak 確實有些微增加，其 I_D/I_G 的強度比值從原本 RT 下趨近於 0 上升至 0.33；而繼續將基板加熱至 75°C 、 100°C 和 125°C ，可以發現 D peak 穩定地增加，間接造成 I_D/I_G



的強度比值增加，2D peak 則是因為改質成功，受到氮改質所產生的鍵結影響，使石墨烯受到應力的影響減弱，因此造成峰值降低，而且訊號也有逐漸變寬的趨勢；而在 150°C 至 200°C 時，可以發現 D peak 不增反降，I_D/I_G 的強度比值也逐漸變大推測其原因為基板溫度過高時，造成原本吸附在碳原子表面的氮離子自由基產生脫離現象而離開表面，導致改質效果反而下降；而如其他文獻所示，D peak 和 I_D/I_G 的強度比值上升表示石墨烯的缺陷變多，表面形成碳氮鍵結而使其晶格產生變化，也表示著改質成功，因此，在本次 LD plasma 氮改質的實驗中會將溫度統一控制在 125°C，以利氮改質能成功與石墨烯表面做鍵結。

3.2 單雙層石墨烯生長與製備

本實驗室的石墨烯的製備方法為化學氣相沉積法(CVD)，在成長石墨烯之前，首先需要先將催化石墨烯成長所需的基板處理好，本實驗所選擇的基板為銅箔，以下為銅箔的規格，面積大小為 6.4cm*5.7cm，厚度為 25 μm，純度為 99.8%，晶面為 Cu(111)，而用於拋光之銅箔面積為 0.7cm*0.7cm，如圖 3-4(a)；銅箔除了價格較低外，對於碳的低溶解度有利於生長均勻單層的石墨烯，因此選擇銅箔作為石墨烯的催化性基板，然而銅箔在未處理前可能會有些皺褶、凹陷和不平整等問題使石墨烯的成長品質下降，因此須對銅箔先進行電解拋光，以使銅箔更加平整，電解拋光的步驟是使用鐵夾將銅箔夾在拋光所用的盒子兩側，其中欲拋光的銅箔置於陽極，而用於形成迴路之銅箔置於陰極，如圖 3-4(b)；接著將夾有銅箔之盒子置於倒有電解溶液之電解槽中，並於陰陽極接上電源供應器，供應 5V 的直流電壓並拋光 5 分鐘，如圖 3-4(c)；其中選用磷酸(H₃PO₄)作為電解溶液，陽極的銅箔的反應式如下：



解離成離子狀態後會與磷酸形成磷酸鹽膜，而這種膜會吸附在欲拋光之銅箔上，

在凸起的表面較薄，反之在凹陷處則較厚，而不同厚度的磷酸鹽膜會使銅箔上的電流密度不均，凸起處的電流密度較高而溶解快，此外，電子也較容易累積在表面叫凸起處而產生尖端效應使其解離較快，進而使得銅箔的表面逐漸平整；結束後，先將拋光後之銅箔所殘留的電解溶液瀝乾，並使用純水(DI water)清洗三次以確保表面殘留的磷酸溶液去除完全，清洗時也須注意力道以防銅箔皺褶的產生，之後利用氮氣槍將純水去除，並使用旋轉切刀(Rotary Cutter)或剪刀將鐵夾所夾的位置切除，因為此處未接觸至電解溶液，並無進行拋光而不利於石墨烯的生長；最後將銅箔對折約 120 度以便放入石英舟，如圖 3-4(d)。

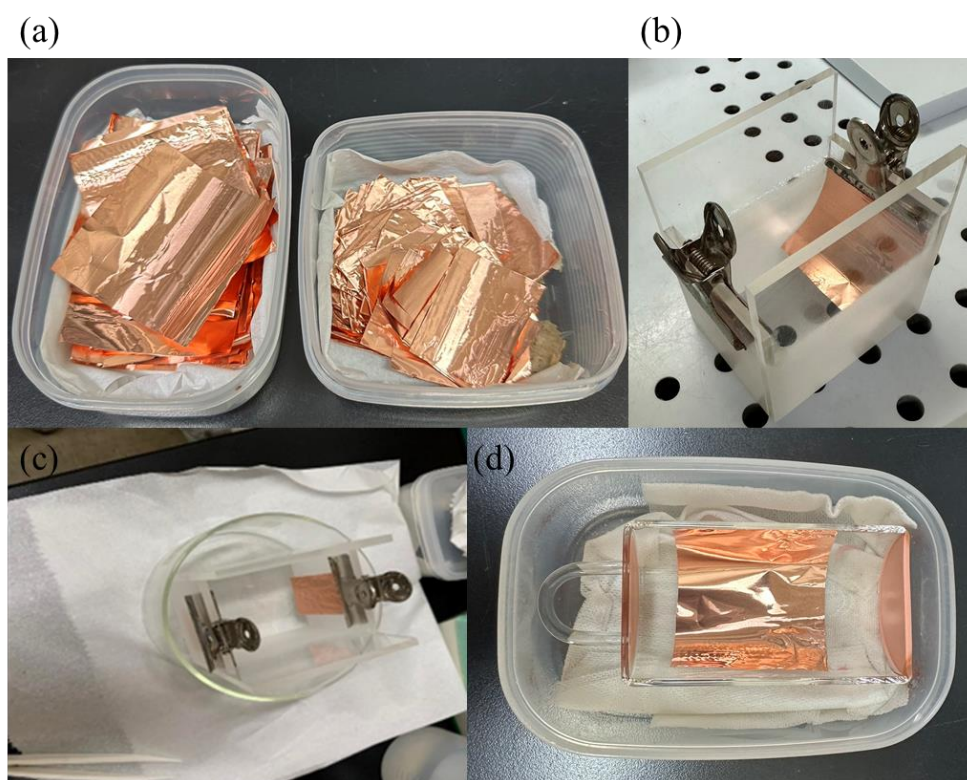


圖 3-4 銅箔拋光步驟示意圖 (a)銅箔實際圖 (b)、(c)拋光步驟(d)將拋光後之銅箔放入石英舟

接著將載有拋光完畢的銅箔的石英舟放入爐管，爐管如圖 3-5 所示，其中左方為冷水機，用以冷卻爐管，上方為加熱箱和石英管，下方為調控氣體之氣閥、控制

氣體流量之系統、控制加熱時間、溫度、階段等面板、真空計和電源開關，其中使用的氣體為破真空時所用的氮氣、氬氣(Argon)、氫氣(Hydrogen)以及甲烷(Methane)。



圖 3-5 爐管示意圖

首先，使用氮氣將爐管破真空後，將載有拋光完畢之銅箔的石英舟放入高溫爐管中央後，將爐管閥門關閉並將螺絲鎖緊，並使用真空幫浦將爐管內抽真空，並抽至 4×10^{-3} Torr 以下，以確保爐管內無水氣與空氣，接著就正式開始成長石墨烯的製程，總共分為五個階段：清除(Purge)、加溫(Heating)、退火(Anneal)、成長(Growth)以及冷卻(Cooling)，如圖 3-6 所示；首先第一階段—清除(Purge)為通入氬氣 180sccm 以確保爐管內的氣體被清除乾淨，且氬氣為惰性氣體，並不會在製程中參與反應；待 20 分鐘且氣壓穩定後(約為 5.2×10^{-1} Torr)，將爐管之加熱箱蓋上，並開始第二階段—加溫(Heating)，將爐管的加熱箱蓋上後開始進行加熱，使爐管在 80 分鐘內升溫至 1000°C ，並通入氫氣 170sccm，氬氣也持續通入，此時爐管內氣壓約為 1.6×10^{-0} Torr，接著進入第三階段—退火(Anneal)，於 1000°C 下維持 40 分鐘，退火的目的是在於將銅箔上可能被氧化的氧化銅還原回銅，其中氬

氣扮演著還原劑，以確保下一階段石墨烯較容易沉積於銅箔表面；第四階段—成長(Growth)則是通入 15sccm 的甲烷 30 分鐘，其餘的氣體也持續通入，其中氫氣會幫助將甲烷中的氫原子去除，並產生催化作用使碳原子沉積於銅箔表面；第五階段為冷卻(Cooling)，將加熱系統關閉後，透過冷水機將爐管內部快速冷卻至 400°C 後，關閉所有氣體並開啟加熱箱，而後利用電風扇幫助降溫至室溫，快速的冷卻可以使石墨烯成長的品質愈好。

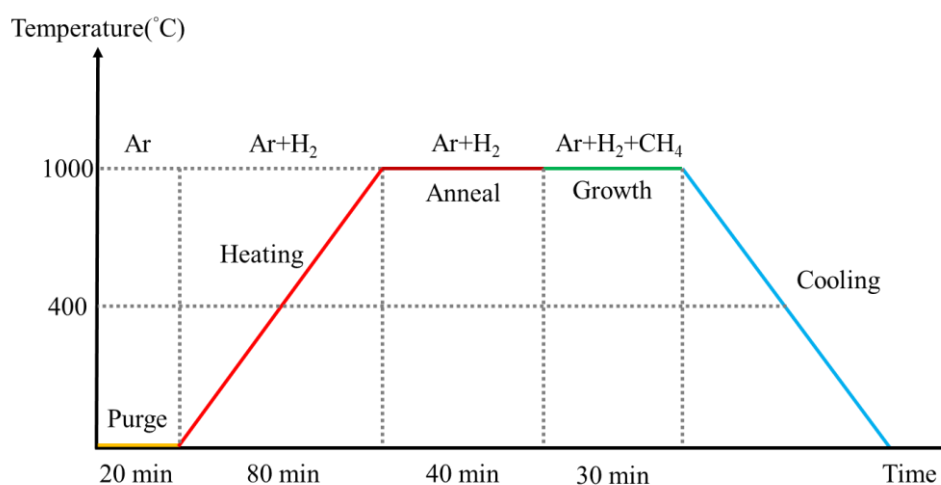
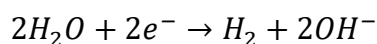


圖 3-6 石墨烯成長示意圖

成長完石墨烯後，接著需要將石墨烯轉印至基板上，而本實驗所使用的轉印方法為濕式轉印，將已生長石墨烯的銅箔用旋轉切刀裁切到合適的尺寸，約為 1cm*1cm，並將其放在聚二甲基矽氧烷(PDMS)上並用載波片壓緊，壓緊時也須注意力度以防石墨烯毀損，如圖 3-7(a)(b)所示，使用 PDMS 的主要原因是 PDMS 是惰性、無毒且不易燃的材料，因此能承受和適應製程過程中的加熱與化學反應；將 PMMA 光阻塗於放置在 PDMS 上已裁切好的銅箔後，利用旋轉塗佈機(spin coater)將 PMMA 塗抹均勻；使用參數為第一階段為 700 轉 10 秒，第二階段為 1500 轉 20 秒，其中第一階段的目的是在於將光阻均勻地分布在銅箔上，而第二階段則是將多餘

的光阻甩出使光阻的厚度減少，之後再將其放在事先預熱好 90°C 烤盤(hot plate)上，加熱時間為 15 分鐘；之後將塗有 PMMA 的銅箔進行二次裁切，將銅箔邊緣切除以確保後續實驗能順利進行，之後利用電化學分離法將帶有 PMMA/石墨烯與銅箔進行分離並轉印至基板上，主要原理為使用 1M 的氫氧化鈉(NaOH)水溶液，並以石墨片作為陽極，塗有 PMMA 的石墨烯銅箔作為陰極，如圖 3-7(c)，施加電壓為 2.3V，此時氫氧化鈉水溶液會進行氧化還原反應，產生氫氣氣泡將銅箔與石墨烯分離，其反應式為



其中電壓的控制相當重要，若電壓太小可能導致氣泡產生速率過慢，而無法將石墨烯分離，電壓太大則會導致產生氣泡速率過快，而成石墨烯因氣泡過猛被撐破而造成損壞，此外，前面將銅箔邊緣切除的原因即確保 PMMA/石墨烯較容易分離；將 PMMA/石墨烯與銅箔分離後，放入純水(DI water)中並利用載玻片將 PMMA/石墨烯上的氣泡和殘留水溶液去除，以確保石墨烯平整，之後轉印至基板上，其中基板為 300nm 的 SiO₂/Si，大小約為 2cm*2cm 左右；在轉印過程中也須注意基板與石墨烯間的空隙和平整度，如果不平整將會使氣體殘留其中，待加熱時會使氣體和水氣從基板與薄膜間蒸發而造成薄膜破裂；接著將轉印好的基板放在事先預熱好 100°C 的烤盤 60 分鐘以確保水分被去除且石墨烯與基板已經緊密結合；最後，將烤乾的元件冷卻 10 分鐘後，放入準備好的丙酮(Acetone)中，浸泡一天將表面附著的 PMMA 清除，再泡入異丙醇(IPA)中約 30 分鐘以去除殘留丙酮，而後泡純水約 5 分鐘，並利用氮氣槍將殘餘水分去除完畢，即可得到單層石墨烯樣品。

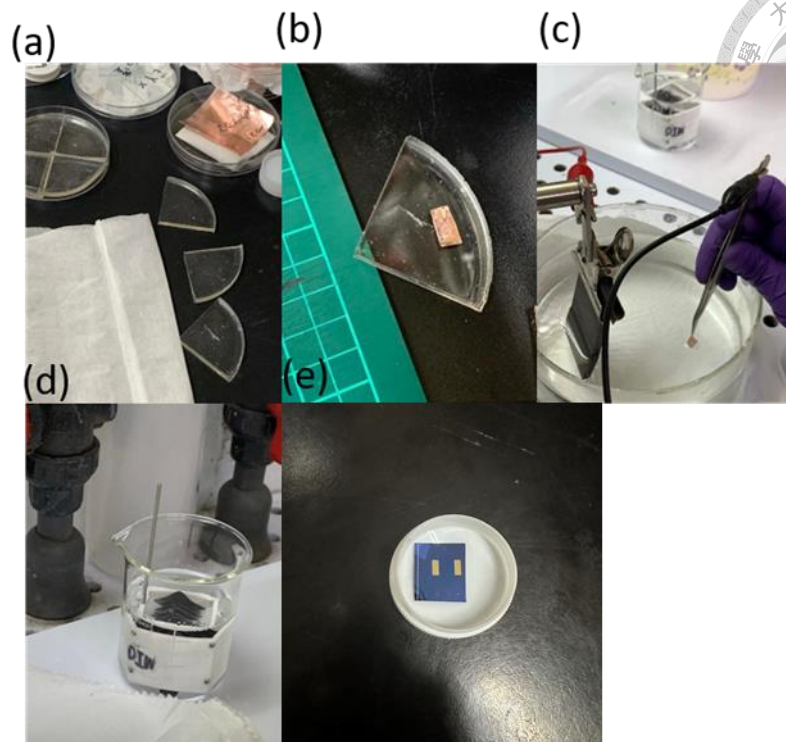


圖 3-7 轉印石墨烯相關材料 (a)(b)PDMS 與將銅箔置於上方(c)電化學分離銅箔與石墨烯(d)清洗轉印所需基板(e)鍍金完的石墨烯樣品

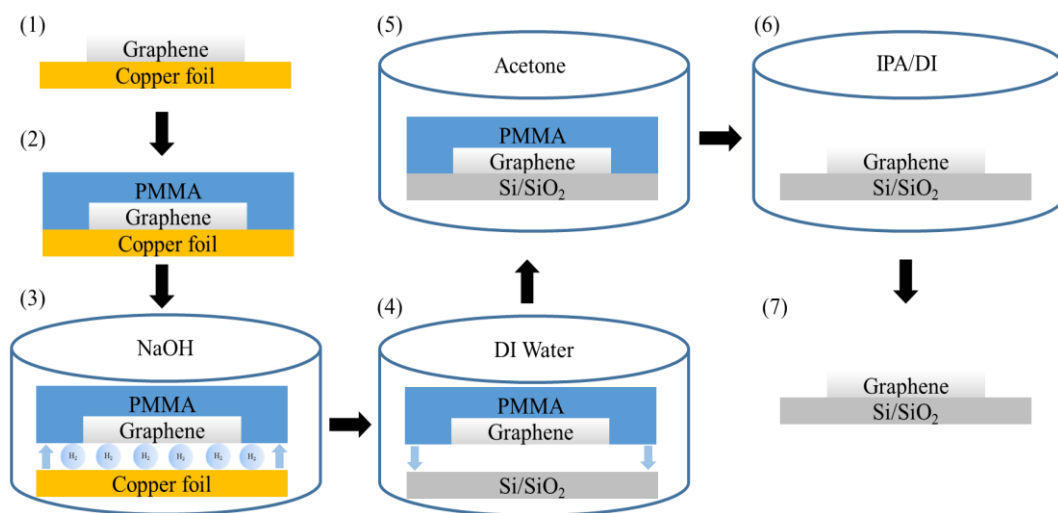


圖 3-8 單層石墨烯轉印步驟

而雙層石墨烯(stacking double layer graphene)的製備則是將我們所生長的單層石墨烯，透過上述轉印的步驟轉印至另一片長有單層石墨烯的銅箔上，轉印時也須注意是否有皺褶，盡量使轉印上去的 PMMA/石墨烯保持平整，之後使用旋轉塗佈

機(spin coater)進行甩水，將 PMMA/石墨烯和石墨烯/銅箔間的水分和溶液等作用除，以確保兩者之間沒有縫隙、皺褶和液體，甩水的參數為第一階段 1000 轉 10 秒，第二階段為 2000 轉並緩慢提升至 3000 轉 60 秒，並放置在預熱好 90°C 的烤盤 5 分鐘將多餘的水分蒸發，之後同樣以上述單層石墨烯的轉印流程，將雙層石墨烯轉印至基板上，得到雙層石墨烯的樣品。

而為了測試石墨烯對於氣體的電阻變化，以了解其對氣體的敏感度，需要在基板上鍍上電極以供量測電阻，此外，為了避免石墨烯因電極的製程程序而產生毀損，因此先將電極製作好後，才進行上述的轉印；而電極的製程如下：首先在基板上蓋上製作好的光罩(Shadow mask)，透過 Shadow mask 的使用，可以省略旋塗、曝光、顯影等步驟，簡化鍍上電極的過程，蓋上光罩後使用銅膠帶固定住，並放入電子槍蒸鍍設備(E-gun Evaporation)中進行蒸鍍，首先，鍍上厚度為 10nm 的鉻(Cr)，以確保金(Au)更容易鍍在上面，再鍍上厚度為 50nm 的金(Au)；一開始的鍍率會先設定為 0.1 Å/sec，並調整其旋轉速度，目的在於確保金屬蒸鍍上基板是平整的，因此將鍍率調整至最低，待鍍了 10nm 後再逐漸提高鍍率，以加快製程速度，最終成品如圖 3-7(d)所示。

之後，我們將製備好的單層、雙層石墨烯樣品做拉曼光譜圖的分析，其中單層石墨烯的拉曼光譜圖如圖 3-9 所示，其中只取用波長 1200-3000 cm^{-1} 來做分析，主要原因是 D peak、G peak 和 2D peak 都在此區間，此外，因為我們使用的基板為 SiO_2/Si 基板，在 Raman shift 520 cm^{-1} 時會有一個極大的 peak 出現，如圖 3-10 所示，其峰值相對於 D peak、G peak 和 2D peak 來說較大，將會影響後續分析三者 peak 的峰值，故將區間設為 1200-3000 cm^{-1} ；接著分析圖 3-9，D peak 位於 1339 cm^{-1} ，G peak 位於 1583 cm^{-1} ，2D peak 位於 2677 cm^{-1} ，與 2-4 節中所分析的

石墨烯各個 peak 位置相同，因此可以證明此樣品確實為石墨烯，接著進行相對強度的比較，其中 I_{2D}/I_G 的比值約為 2.25 左右，說明在 1000°C 高溫下，通入 180sccm 氬氣 20min 與 150sccm 氬氣 120min 還有 15sccm 的甲烷 30min 的參數下所製備出來的石墨烯確實為單層石墨烯，而 I_D/I_G 的比值只有 0.32，可以說明其雜質含量極少，代表此參數下製造的單層石墨烯晶格缺陷較少，品質優越。

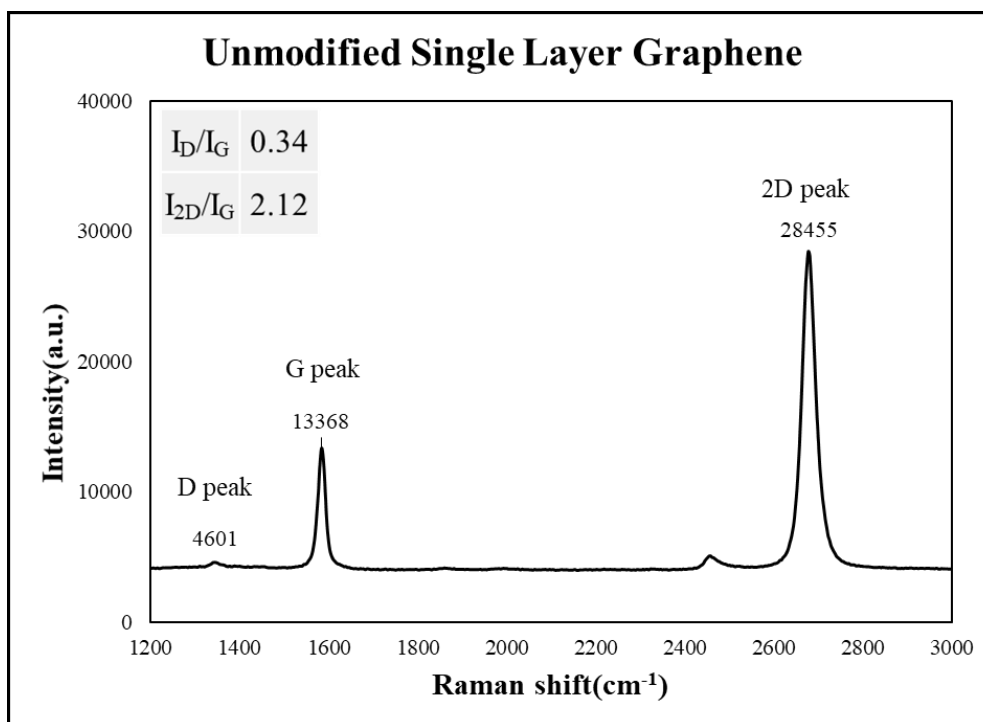


圖 3-9 單層石墨烯拉曼光譜圖

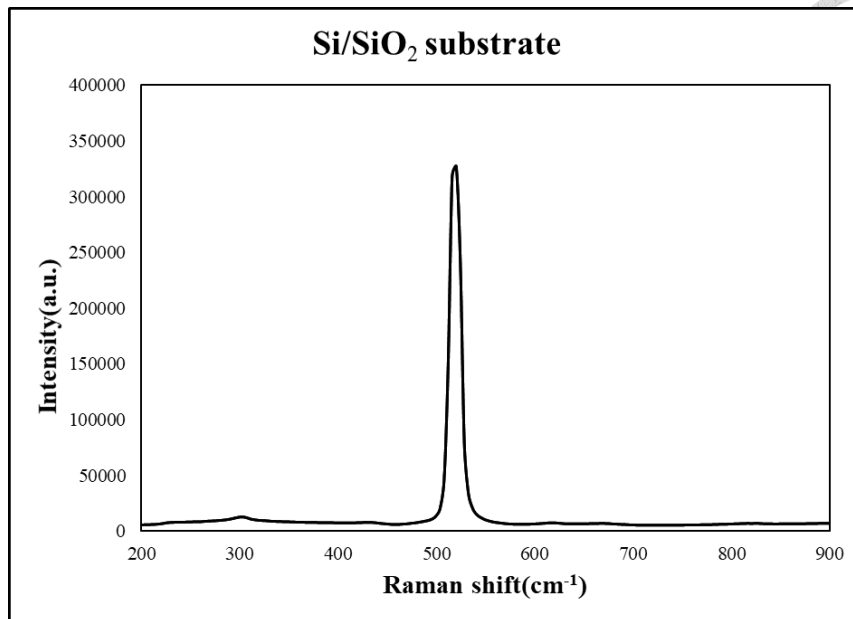


圖 3-10 SiO₂/Si 基板拉曼光譜圖

接著分析雙層石墨烯的拉曼光譜圖，如圖 3-11 所示，D peak 位於 1343 cm⁻¹，G peak 位於 1580 cm⁻¹，2D peak 位於 2687 cm⁻¹，位置皆於正常區間內；而相對強度的比值中， I_{2D}/I_G 的比值約為 1.09，說明其確實為雙層石墨烯，而 I_D/I_G 的比值只有 0.12，也說明著其雜質、晶格缺陷較少，表示透過將單層石墨烯轉印堆疊而成的雙層石墨烯並無太大缺陷，未有因堆疊而造成層數增加、缺陷極大的問題。

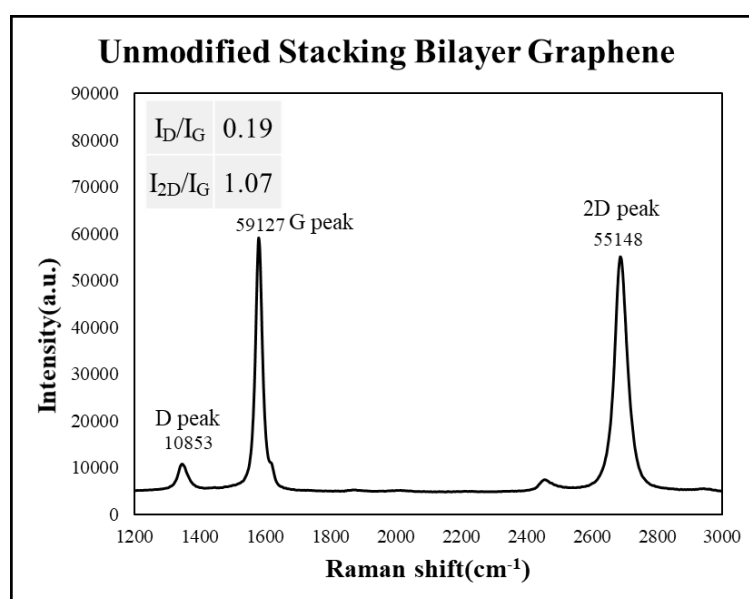


圖 3-11 雙層石墨烯拉曼光譜圖

3.3 氮改質石墨烯分析與比較



我們將 CVD 成長與製備好的單層和雙層石墨烯放入由明志科大黃啟賢教授實驗室提供的低損傷電漿系統進行氮改質，所使用的參數為腔體內部壓力會控制在 200 mTorr，通入氮氣 25sccm 與氫氣 15sccm，並且設定溫度於 125°C，而為什麼使用氮氣來做改質，主要原因是因為空氣中含量最多的氣體就是氮氣，佔空氣總體積的五分之四，因此若能將氮氣與石墨烯產生鍵結，且能增加石墨烯對於氣體的靈敏度，將會是一大進展；從圖 2-14 我們可以發現石墨烯改質後， I_D/I_G 的比值會上升， I_{2D}/I_G 會下降，因此我們將會透過觀察其比值變化來判斷改質的成功與否；首先我們先以單層石墨烯為例，操作功率為操作變因，以選出最佳的操作功率來做後續改質的參數，分別比較 150W、350W 和 400W 下的改質狀況，固定改質時間為 15 分鐘。

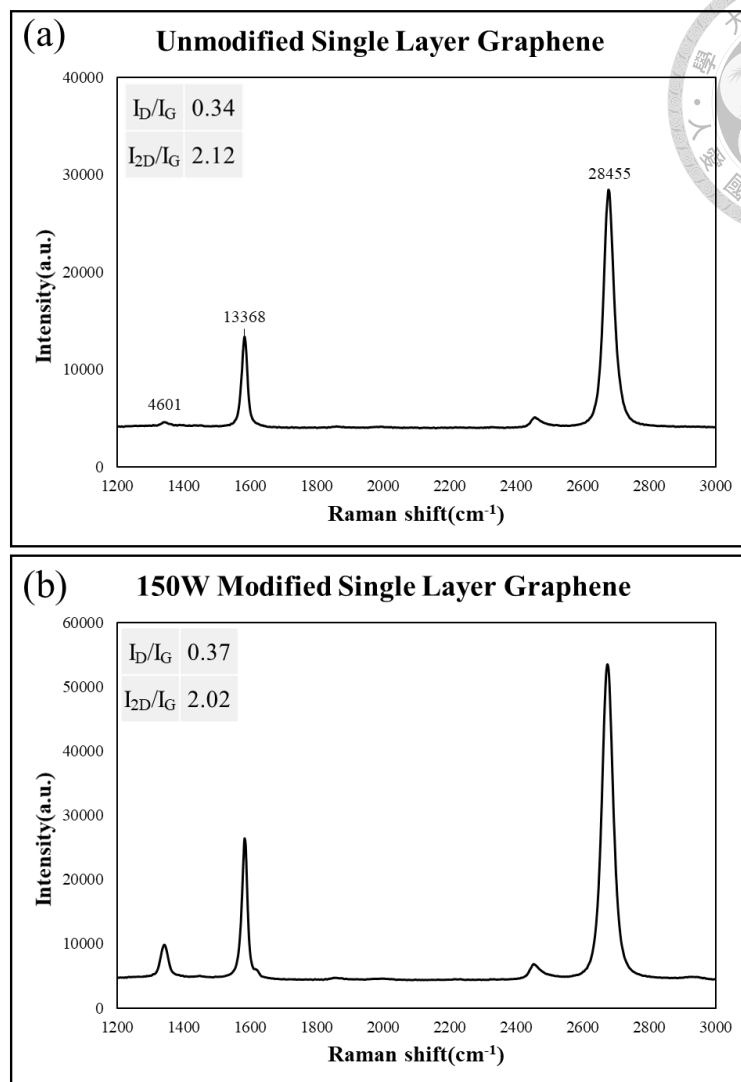


圖 3-12 單層石墨烯氮改質 150W 前後拉曼光譜圖分析(a)改質前(b)改質後

首先，我們先分析在操作功率為 150W 下的改質前後拉曼光譜圖，其中強度的比值將以同一樣品，四個不同位置下的拉曼光譜圖作平均來表示，並選取其中一張較接近平均值的拉曼光譜圖作展示，以確保拉曼光譜圖的分析具合理性；如圖 3-12 所示，可以發現 I_D/I_G 的比值從 0.34 上升至 0.37，而 I_{2D}/I_G 則從 2.12 下降至 2.02， I_D/I_G 的比值的上升幅度僅上升 0.03，觀察拉曼光譜圖也可以發現 D peak 的上升並不明顯，因此可以推測在 150W 下的改質狀況較差，可能原因是操作功率太低，將氮氣電漿化的比例較少，而導致氮離子較少，無法與石墨烯表面做鍵結。

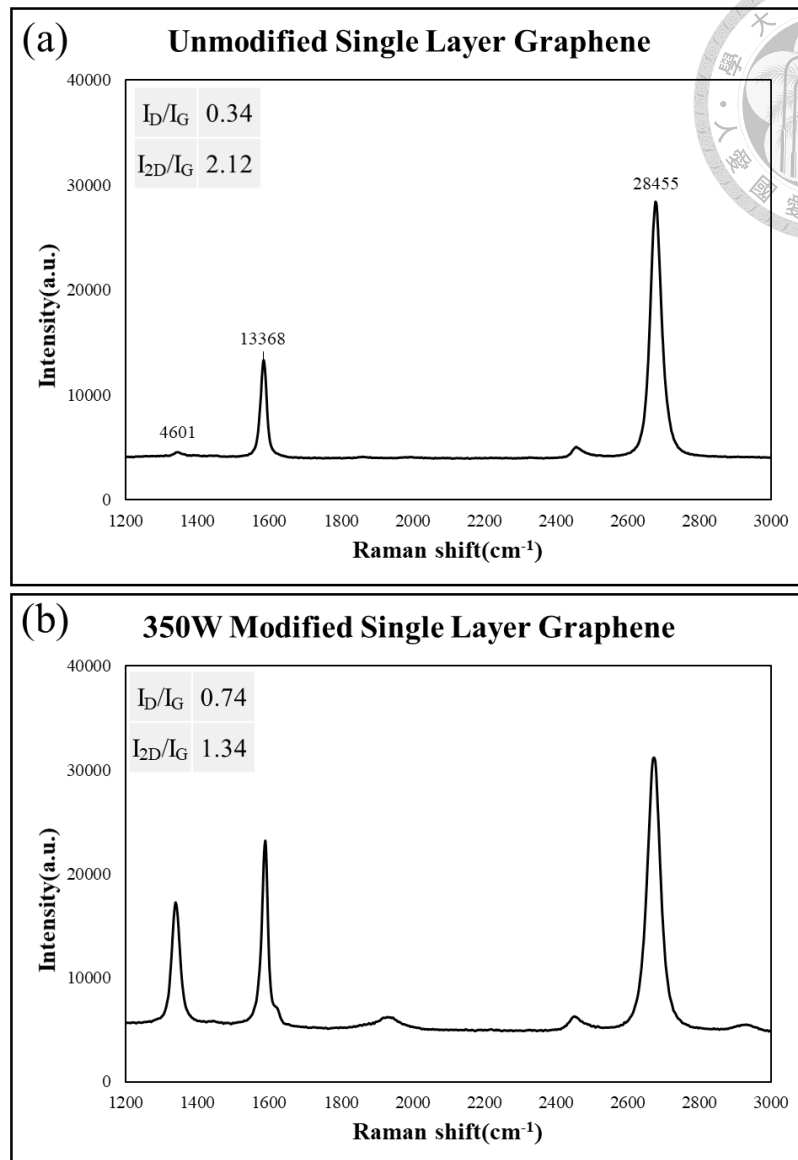


圖 3-13 單層石墨烯氮改質 350W 前後拉曼光譜圖分析(a)改質前(b)改質後

接著分析操作功率為 350W 下的情形，可以發現 I_D/I_G 的比值從 0.32 上升至 0.74，而 I_{2D}/I_G 則從 2.25 下降至 1.34， I_D/I_G 的比值大幅地上升了 0.42，且 D peak 從圖可以看出上升比例極大， I_{2D}/I_G 的下降情形也如其他文獻一致，可以推斷改質狀況 350W 較 150W 優秀，推測是因為瓦數的升高，使氮氣較容易電漿化，氮離子較多而與石墨烯表面做鍵結，此外，瓦數的上升可能導致離子撞擊的強度較高，而使得表面原有的鍵結較容易被破壞，而使石墨烯更易與氮離子做鍵結。

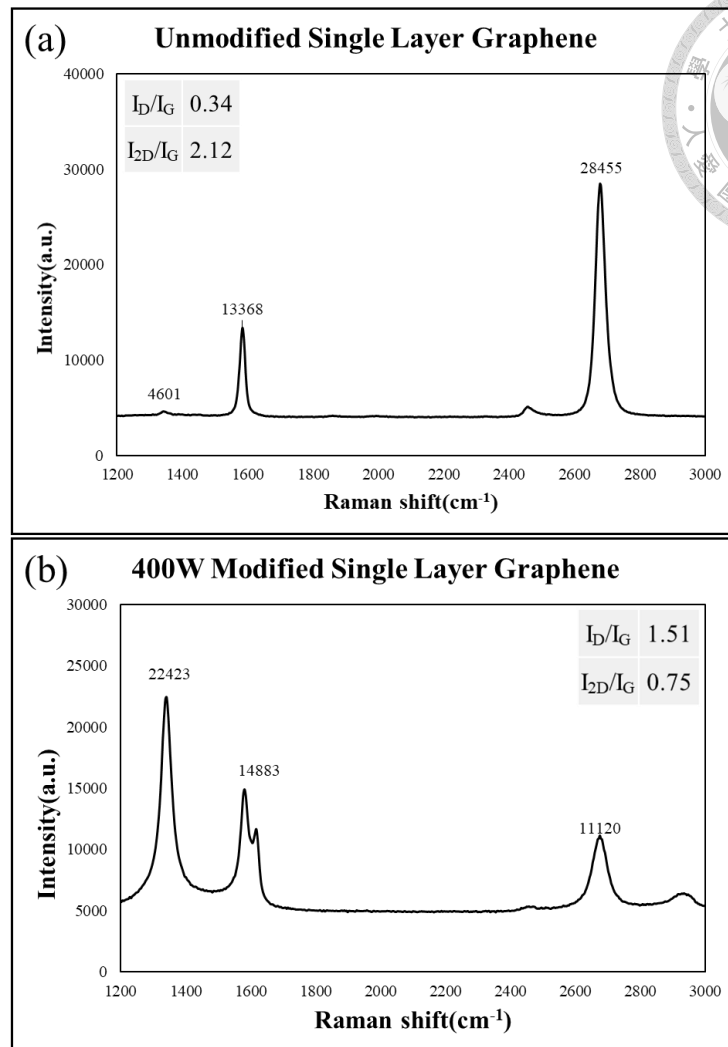


圖 3-14 單層石墨烯氮改質 400W 前後拉曼光譜圖分析(a)改質前(b)改質後

而操作功率為 400W 的狀況下，可以發現 I_D/I_G 的比值從 0.34 上升至 1.51，而 I_{2D}/I_G 則從 2.28 下降至 0.75； I_D 的強度以遠遠大於 I_G ，表示著石墨烯的晶格缺陷變更嚴重，雖可能表示著氮改質的情況較好，但過高反而可能代表著石墨烯表面被破壞嚴重，此外，D' peak 的出現(即 G peak 右側的峰)也表示著其缺陷較大，為了驗證其是因氮改質而導致 D peak 的上升，抑或是因石墨烯表面被破壞，我們將改質前後的電阻做了一下比較，如表 1 所示，可以發現在 150W 氮改質下，電阻從 1.02k Ω 上升至 1.48k Ω ；而 350W 下，電阻從 2.96k Ω 上升至 4.12k Ω ；400W 則是從 2.94k Ω 上升至數百 M Ω ，因此我們可以推斷 400W 下的石墨烯表面因為瓦數太高而被離子

撞擊過猛，而導致表面以被破壞殆盡；而 150W 下電阻的上升並不明顯，也表示著改質狀況較差；350W 下除了 I_D/I_G 的比值上升較明顯外，電阻的上升且未如 400W 上升過高，表示其改質的程度較好；此外，電阻的高低將會影響後續對於氣體感測的靈敏度產生影響，若電阻值太高可能會導致氣體的吸附造成的電阻變化較小而導致結果不理想，因此後續的實驗將以 350W 的操作功率作為參數進行。

Operating power(W)	Unmodified Resistance(Ω)	Modified Resistance(Ω)	$\Delta R(\Omega)$
150W	1.02k	1.48k	457
350W	2.96k	4.12k	1165
400W	2.94k	445.7M	445709394

表 1 不同操作功率下氮改質前後的電阻值比較

接著我們將操作功率固定為 350W，以改質時間作為操作變因，對單層石墨烯與雙層石墨烯分別進行 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘和 20 分鐘的氮改質並進行比較，之後將在第四章透過氣體量測的分析，來了解改質程度的多寡是否會對於氣體量測的結果產生影響，並改善其靈敏度，最後透過比較結果找出最佳的改質時間。

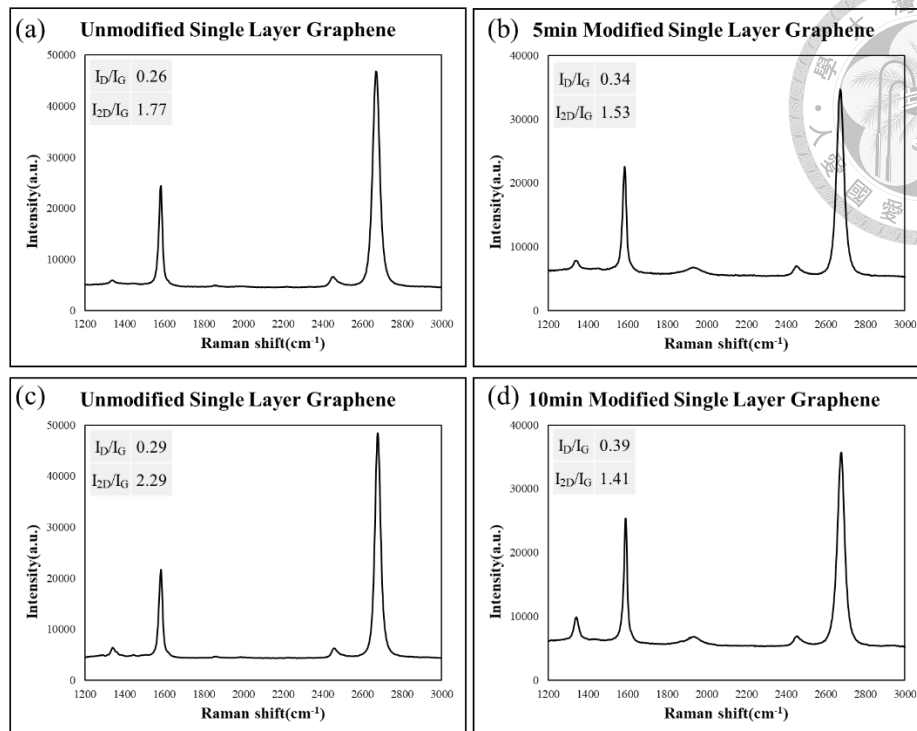


圖 3-15 單層石墨烯氮改質前後拉曼光譜圖分析(a) 5 分鐘改質前(b)改質 5 分鐘(c) 10 分鐘改質前(d)改質 10 分鐘

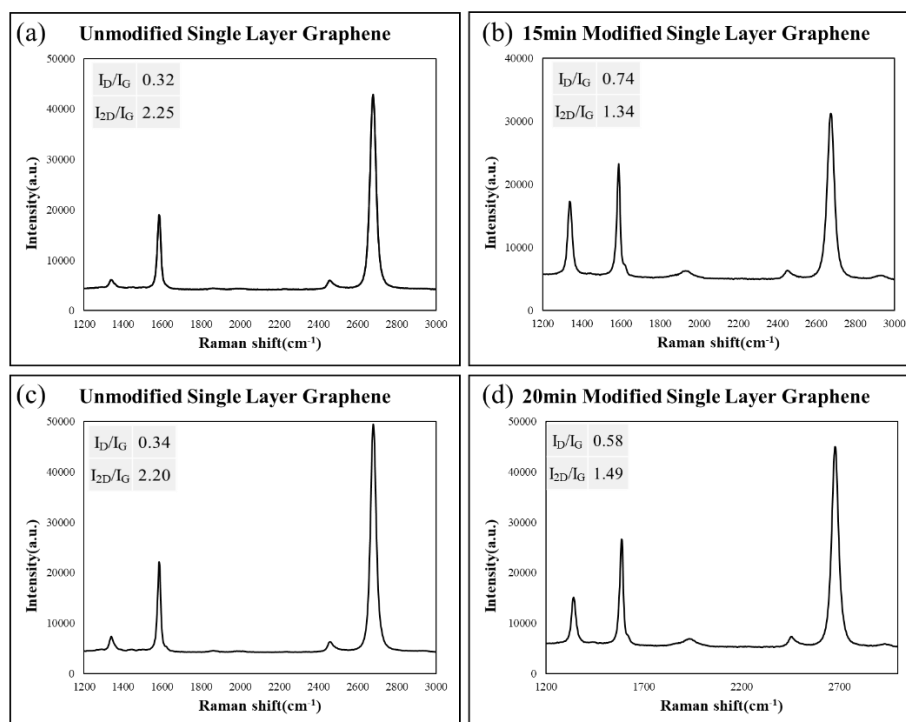


圖 3-16 單層石墨烯氮改質前後拉曼光譜圖分析(a) 15 分鐘改質前(b)改質 15 分鐘 (c) 20 分鐘改質前(d)改質 20 分鐘

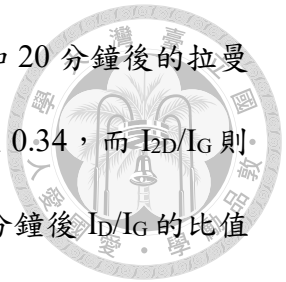


圖 3-15 和圖 3-16 為單層石墨烯改質 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘和 20 分鐘後的拉曼光譜圖比較，可以發現改質 5 分鐘後 I_D/I_G 的比值從 0.26 上升至 0.34，而 I_{2D}/I_G 則從 1.77 下降至 1.53， I_D/I_G 的比值上升幅度僅有 0.08；改質 10 分鐘後 I_D/I_G 的比值則是從 0.29 上升至 0.39，而 I_{2D}/I_G 則從 2.29 下降至 1.41， I_D/I_G 的比值上升幅度為 0.1；而改質 15 分鐘後 I_D/I_G 的比值從 0.32 上升至 0.74，而 I_{2D}/I_G 則從 2.25 下降至 1.34， I_D/I_G 的比值上升幅度達到 0.42，因此我們可以推測出改質時間與改質程度有正相關，當改質時間拉長時，石墨烯表面可以透過 LD plasma 中的離子擴散作用以及離子撞擊達到更佳的改質，使得表面的碳與氮產生鍵結，而造成晶格上的缺陷增加，而使 D peak 上升，此外，2D peak 的下降也如圖 2-14 一般隨改質時間上升而下降，表示著表面氮離子的鍵結造成其表面厚度及層數有所影響；然而，在改質 20 分鐘後， I_D/I_G 的比值從 0.34 上升至 0.58，而 I_{2D}/I_G 則從 2.20 下降至 1.49， I_D/I_G 的比值上升幅度為 0.24，與改質 15 分鐘相比不增反降，Hui 等人在進行氟電漿改質時也遇到此情形[48]，他們認為是因為當改質時間再拉長後，原本表面與離子產生的鍵結在達到飽和後，繼續使表面遭受離子撞擊可能會導致原本的鍵結被破壞，從而使得表面的改質程度降低，而使 I_D/I_G 的比值下降，此外，他們使用 XPS 光譜分析後，也發現氟原子在樣品上的濃度確實下降，也佐證了拉曼光譜分析的合理性，因此，我們也推斷以改質 15 分鐘為界線，若繼續改質可能會使原已產生好的鍵結遭離子撞擊而被破壞，使 I_D/I_G 的比值下降。

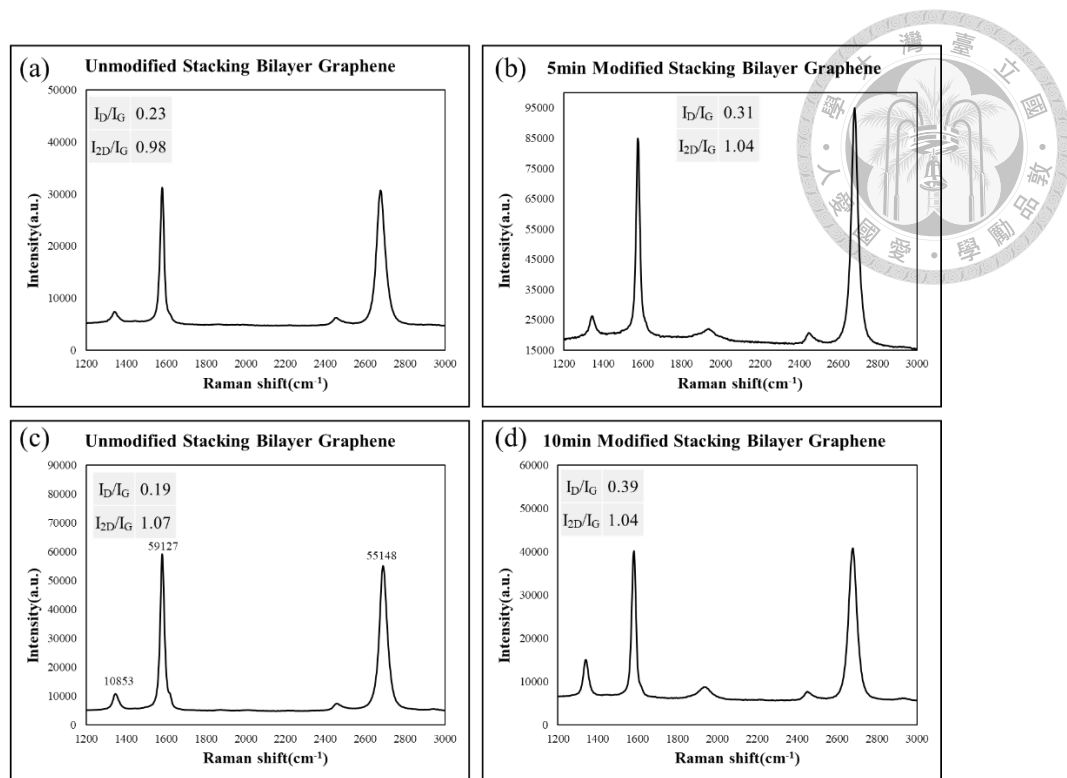


圖 3-17 雙層石墨烯氮改質前後拉曼光譜圖分析(a) 5 分鐘改質前(b)改質 5 分鐘(c) 10 分鐘改質前(d)改質 10 分鐘

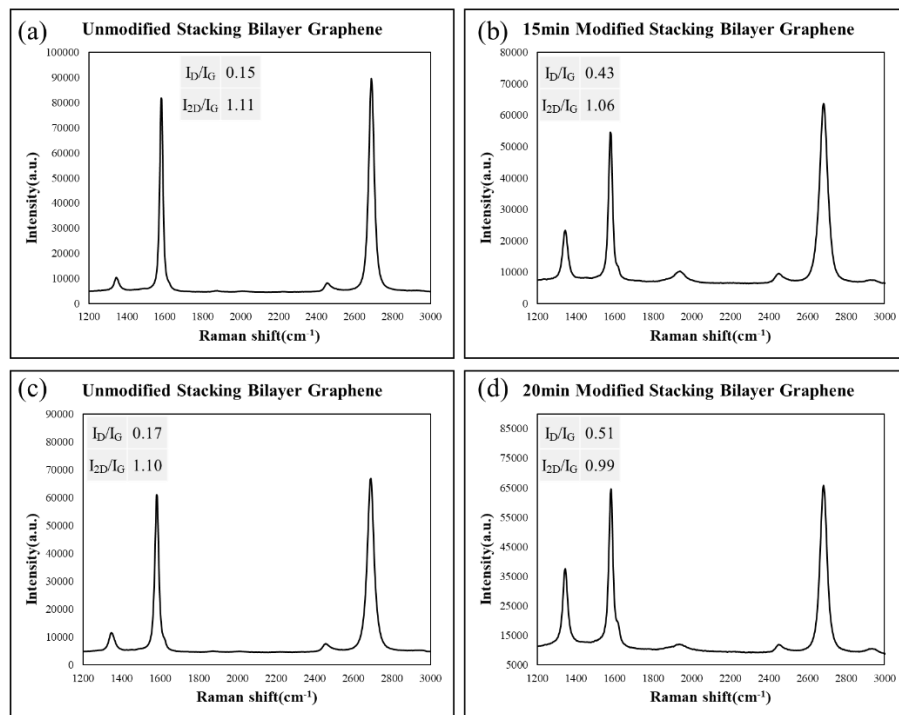


圖 3-18 雙層石墨烯氮改質前後拉曼光譜圖分析(a) 15 分鐘改質前(b)改質 15 分鐘 (c) 20 分鐘改質前(d)改質 20 分鐘



圖 3-17 和圖 3-18 為雙層石墨烯改質 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘和 20 分鐘後的拉曼光譜圖比較，可以發現改質 5 分鐘後 I_D/I_G 的比值從 0.23 上升至 0.31，而 I_{2D}/I_G 則從 0.98 上升至 1.04， I_D/I_G 的比值上升幅度僅有 0.08，而 I_{2D}/I_G 的比值不減反升，可能原因是在改質後因離子的撞擊，使表面本為雙層的結構因撞擊而造成表面的某些位置雙層結構被破壞，而傾向單層的狀況，而又因改質時間較短，氮離子的擴散作用與表面鍵結較少，因此 I_D/I_G 的比值上升較緩；改質 10 分鐘後 I_D/I_G 的比值則是從 0.19 上升至 0.39，而 I_{2D}/I_G 則從 1.07 下降至 1.04， I_D/I_G 的比值上升幅度為 0.2；而改質 15 分鐘後的 I_D/I_G 的比值從 0.15 上升至 0.43，而 I_{2D}/I_G 則從 1.11 下降至 1.06， I_D/I_G 的比值上升幅度達到 0.28， I_D/I_G 的比值上升幅度隨改質時間增加而上升，與單層石墨烯的改質狀況一致，此外，在改質 20 分鐘後， I_D/I_G 的比值從 0.17 上升至 0.51，而 I_{2D}/I_G 則從 1.10 下降至 0.99，與單層石墨烯相反，推測主要原因是因為單層石墨烯僅有一個原子的厚度，改質效率較好，可以在較短的時間內達到表面碳氮鍵結的飽和，使得在 20 分鐘的改質時間後，離子的撞擊反而使其表面的碳氮鍵結被破壞的速度大於鍵結的速度；而雙層石墨烯則是因為其雙層結構，表面的碳氮鍵結狀況不如單層石墨烯，需較長的時間才能達到同樣的改質程度，此外，因為雙層石墨烯的雙原子厚度，會使其上層雖有碳氮鍵結，但下層的石墨烯仍維持碳鍵結的晶格結構，因此 I_D/I_G 的比值在未改質前就較小，且透過圖 3-19 的比較，可以發現 I_D/I_G 上升幅度的變化以及 I_{2D}/I_G 下降幅度的變化隨改質時間的增加不如單層石墨烯來得快，因此我們可以推斷雙層石墨烯需較長的改質時間，才能達到與單層石墨烯的改質程度一致。

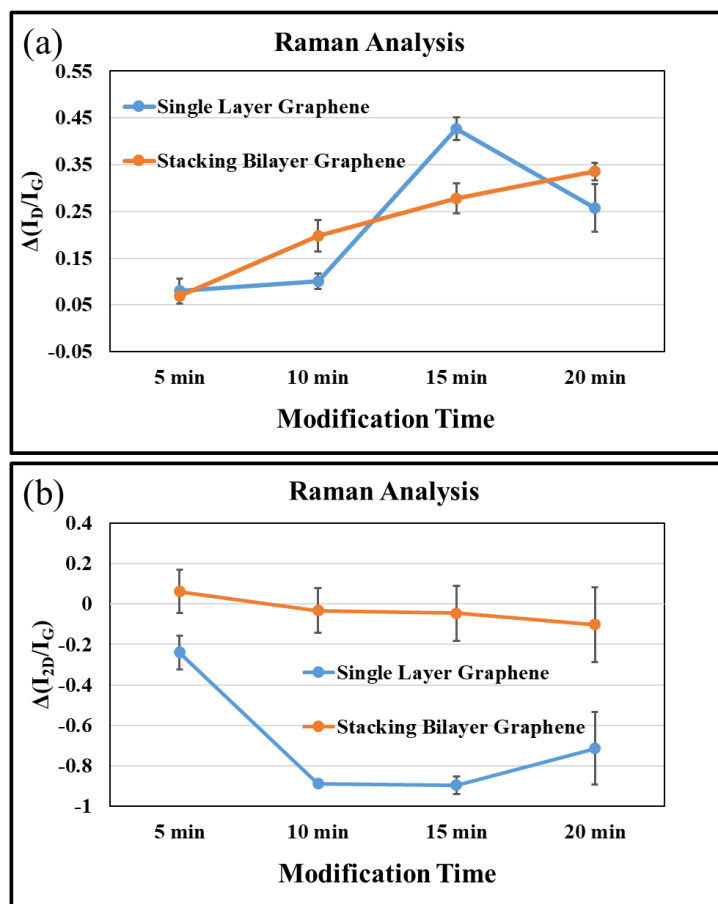
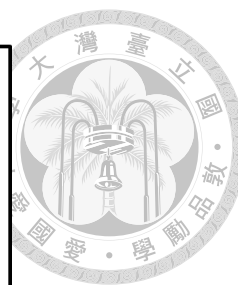


圖 3-19 強度比值之變化量與改質時間關係圖(a) I_D/I_G (b) I_{2D}/I_G

此外，透過本實驗室學長林駿璿將石墨烯進行 LD plasma 氮改質後的 XPS 光譜圖分析，如圖 3-20[50]，可以發現在改質後石墨烯表面會與氮鍵結形成 C-N 單鍵或是 C=N 雙鍵，且此時的碳氮鍵結主要為 pyridinic-N 與 pyrrolic-N 的鍵結，pyridinic-N 鍵主要為氮原子與兩個碳原子形成鍵結，其中 N 貢獻的五個電子中，兩個提供給與兩個碳原子產生的 σ 鍵，兩個作為孤電子對，最後一個電子占據氮原子的 π 態，會缺少一個 π 電子與碳形成 π 鍵而造成一個電洞的產生[51]，故此種鍵結反而使氮改質過後的石墨烯呈現 P-type 而非 N-type，pyrrolic-N 也是如此；整體碳氮鍵的比例佔整體原子組成比例約 30%；此外，因為改質時間太長可能會造成 pyridinic-N 鍵以外的鍵結比例較多，如 quaternary nitrogen 等鍵結，而使得負責傳遞電流的 π 電子比例減少，可能會導致石墨烯的電性量測結果不如預期，而本實驗又是透過電阻的

變化量來判斷其對於氣體感測的靈敏度，找出最佳的改質時間將是一大重點，因此我們透過改質前後的拉曼分析，可以先對石墨烯改質的程度先做一個初步的判斷。

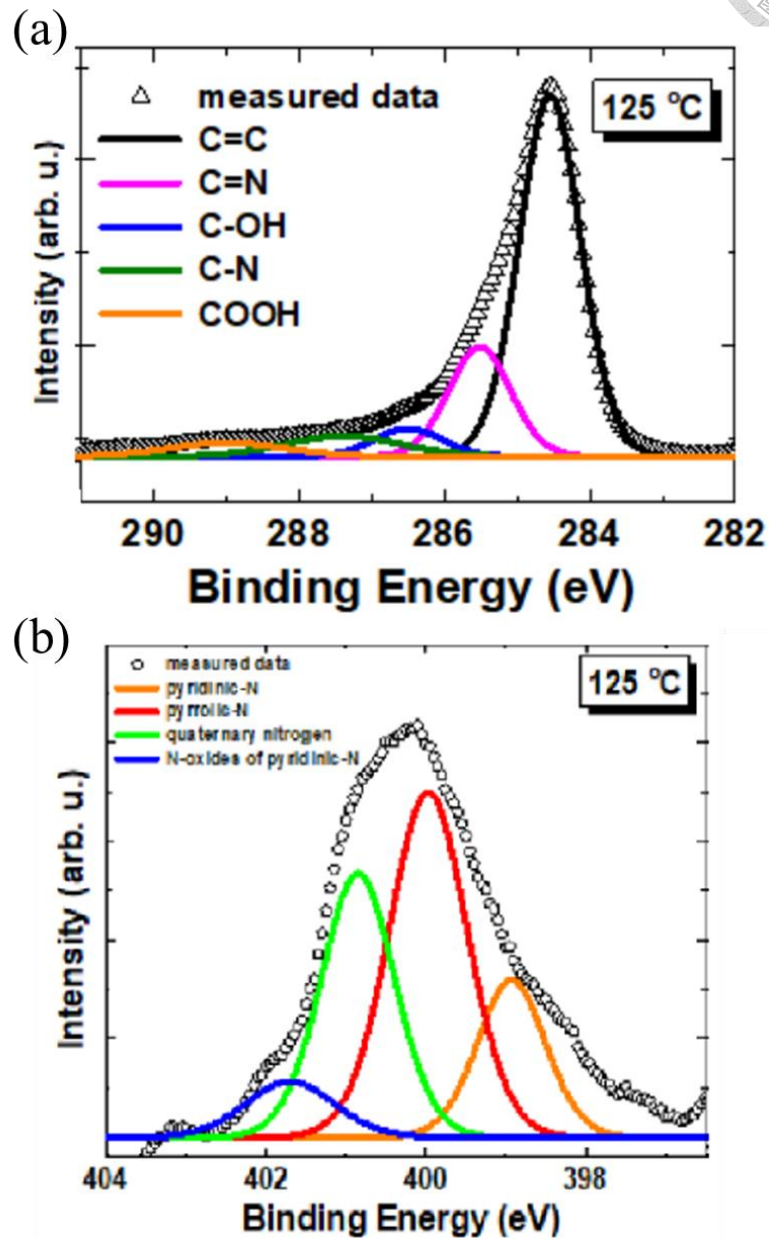


圖 3-20 氮改質石墨烯於 XPS 的光譜圖(a)C1s (b)N1s[50]

3.4 LIG 元件製備

雷射誘導石墨烯(Laser-induced graphene, LIG)是近年來廣泛被討論的碳材料之一，其優勢在於能簡單且快速地合成三維多孔性石墨烯，其中多孔性的結構在氣體

感測上有許多優勢，而具有柔性的基板能形成各種不同形狀的氣體感測器，使其應用範疇更加廣泛[52]，我們所使用的 LIG 為德國卡爾斯魯爾工業大學(Karlsruhe Institute of Technology, KIT)的研究學者 Dr. Islam 進行合作，由 Dr. Islam 實驗室所製作並提供雷射誘導石墨烯(Laser Induced Graphene, LIG)試片，利用 CO₂ 雷射於大氣環境下照射在 PI 薄膜表面所形成的三維多孔性石墨烯並透過不同的角度與設計圖形，分別形成 3 種不同 LIG 圖案，如圖 3-21 所示。

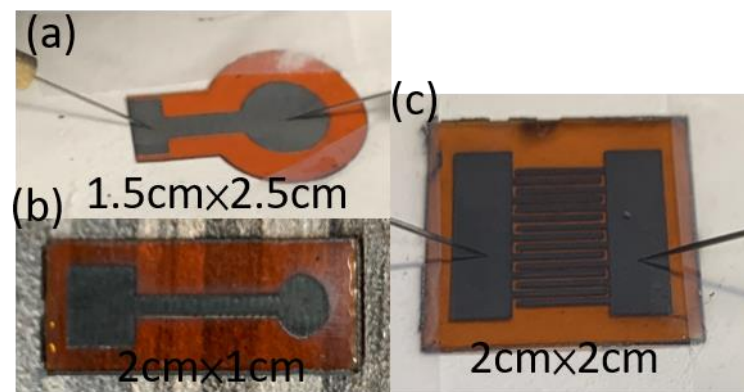


圖 3-21 LIG 實體圖(a)、(b)、(c)為三種不同形狀的實體圖

此外，透過移動 X、Y 軸的高速掃描振鏡使得雷射能更精確地打在目標位置上，再利用透鏡將光線彙整起來，並且用電腦控制雷射波的強度、脈衝、輸出功率[53]還有雷射掃描速度與調整載物台的移動位置，最終使得雷射能打在 PI 薄膜上，將其由 sp^3 的碳原子鍵結藉由雷射輻射轉換成 sp^2 的碳原子鍵結形式，如圖 3-22 所示。

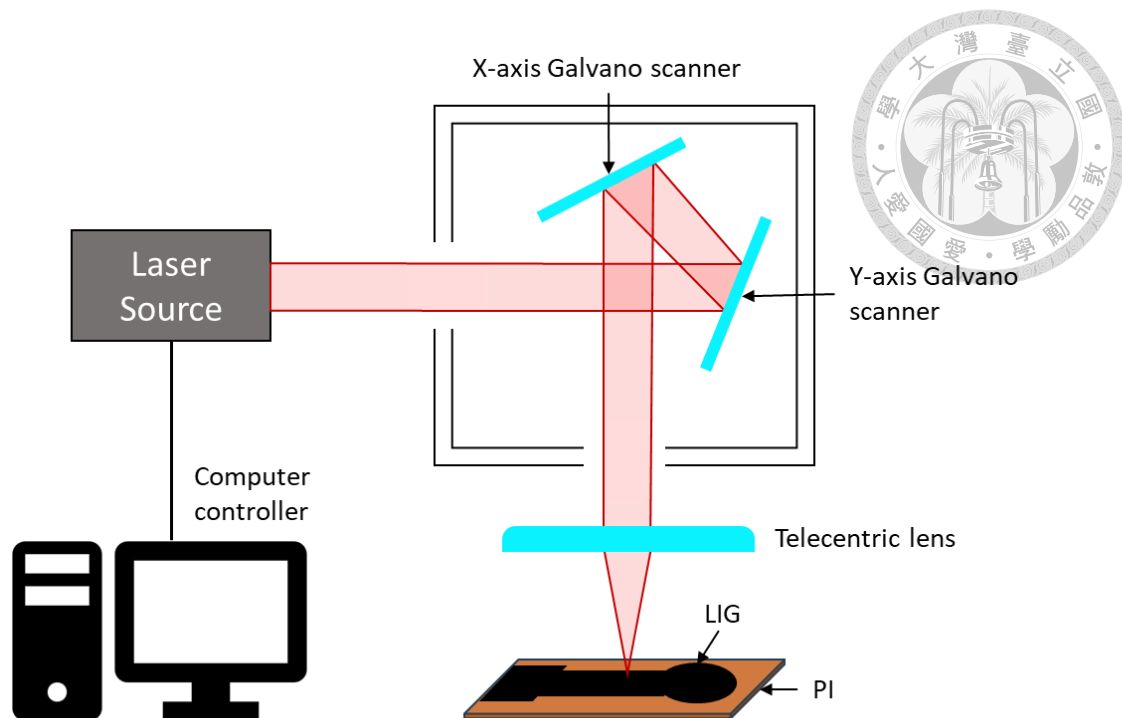


圖 3-22 LIG 加工裝置系統示意圖

而在上述的三種 LIG 樣品中，我們主要使用的 LIG 樣品為圖 4-1(b)的骨頭型 LIG 樣品，並進行溫度對電阻的變化進行測試，其中測試儀器為桌上型三用電表，並分別在室溫、40°C、50°C 還有 60°C 下做測試，以了解溫度造成電阻變化的關係，利用熱盤(hot plate)作為加熱儀器，並使用溫度計作為輔助使溫度上的誤差降低，量測示意圖如圖 3-23 所示，下針的其中一端會在距離樣品左端邊緣 0.3cm、距離上端邊緣 0.25cm 左側圓形的中心處，另一端會下在距離左端 1.5cm 的、距離上端 0.25cm 右側方形中心處，因為兩個探針下針的位置和距離會使電流迴路有所不同，當探針距離較小時，電阻會較小，反之則電阻較大，因此每一次量測時都會盡量下在同一個點上，並測量三次再取平均值紀錄於表格上，我們使用不同的三個骨頭型 LIG 樣品做測量並且在最後將其取平均可得到如表 2 所示。

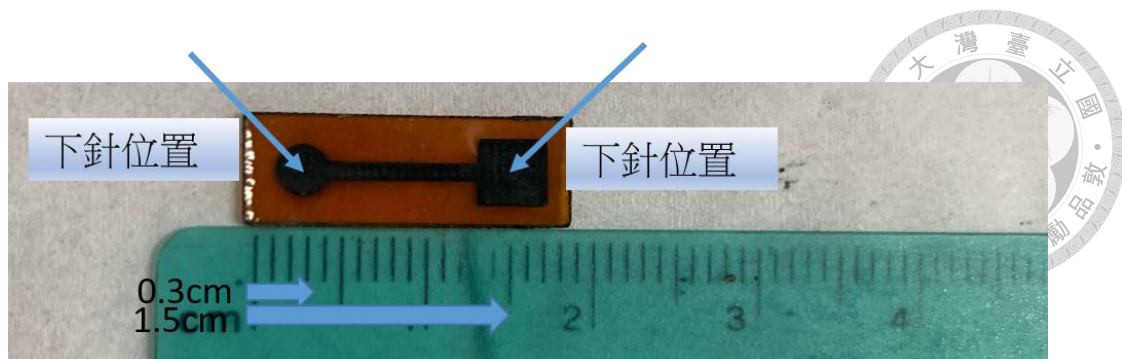


圖 3-23 LIG 下針位置實際位置示意圖

接著分析其拉曼光譜圖，如圖 3-24 所示，其中 D peak 的位置 D peak 位於 1346 cm^{-1} ，G peak 位於 1576 cm^{-1} ，2D peak 位於 2693 cm^{-1} ，三個 peak 的位置皆與石墨烯相同，因此可以證明此樣品確實為 LIG，接著進行相對強度的比較，其中 I_{2D}/I_G 的比值約為 0.61 左右，而 I_D/I_G 的比值則是 0.48， I_{2D}/I_G 的比值較小的原因是因為 LIG 的厚度較厚達到微米級，而單雙層石墨烯僅有一個和兩個碳原子的厚度，僅有奈米級的厚度，且其層數較厚，因此比值較小；而 I_D/I_G 的比值則大於單層和雙層石墨烯，主要原因為 LIG 的生長方法是將 PI 基板碳化而成，其晶格缺陷較大而使得 I_D/I_G 的比值較大，此外，因為碳化形成的關係，每個位置的形成形狀、厚度等較不雷同，因此樣品中不同位置的 I_D/I_G 和 I_{2D}/I_G 的比值有所差別，因此在做分析時，會取八個不同位置來作分析，並取平均值來作為其最後的分析結果。

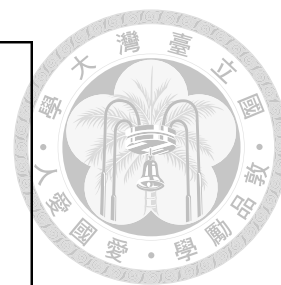
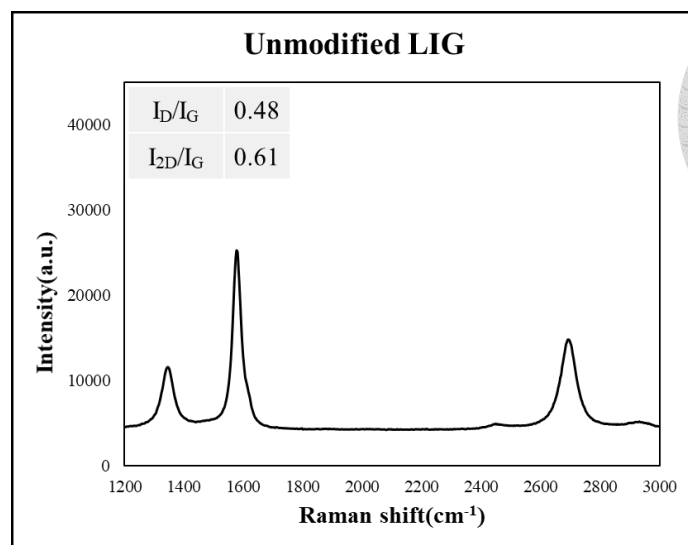


圖 3-24 LIG 拉曼光譜圖

3.5 LIG 氮改質前後分析與比較

從單、雙層石墨烯的氮改質，我們可以發現改質前後石墨烯的 I_D/I_G 有明顯地增加，因此本節將使用 LIG 樣品也做同樣的低損傷電漿氮改質，並分析其對於不同改質時間所產生的拉曼光譜變化，在改質前先用真空烘箱將 LIG 表面的水氣烤乾，烘烤溫度為 90°C ，時間為 10 分鐘，後續的 LD plasma 實驗參數與條件皆與 3.3 節中單層和雙層石墨烯一致，透過此改質實驗，來觀察是否 LIG 能透過 LD plasma 使氮離子能在其表面產生鍵結，並透過氮改質後使 LIG 對氣體感測的靈敏度有所提升；以下將分析改質前後的拉曼光譜圖，改質時間分別為 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘和 20 分鐘，如圖 3-26 和圖 3-27 所示，其中除了比較 I_D/I_G 和 I_{2D}/I_G 的比值外，也將比較 D peak 的半峰全寬(FWHM)，即峰值一半的點之間的距離，FWHM 的比較，主要是因前小節所提到，同樣的樣品下 I_D/I_G 的比值在不同位置有所不同，因此希望透過 FWHM 的變化，與 I_D/I_G 的上升幅度變化相互驗證，證實其表面確實有碳氮的鍵結，且改質狀況與 I_D/I_G 的上升幅度和 FWHM 正相關。

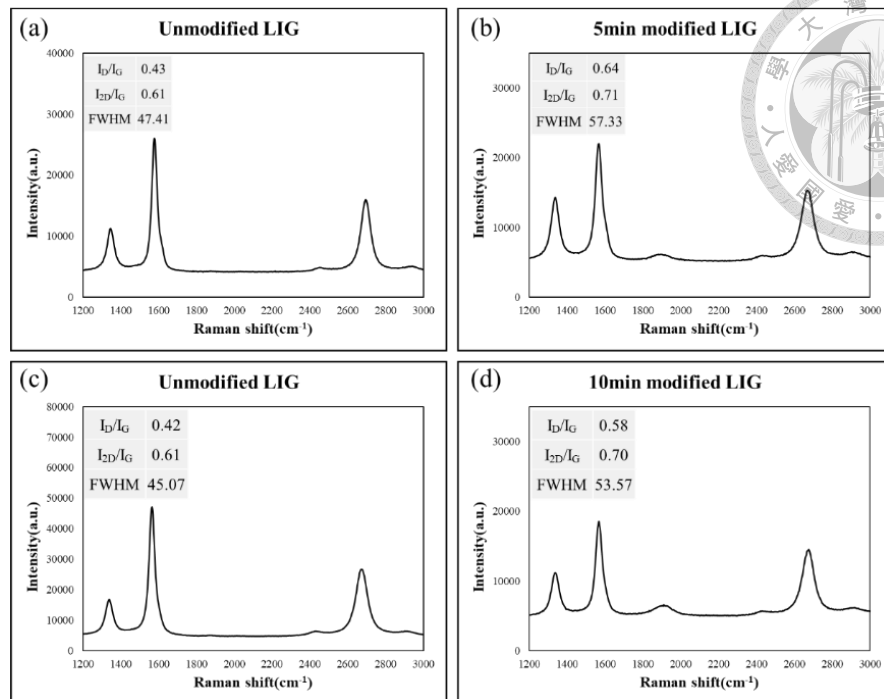


圖 3-25 LIG 氮改質前後拉曼光譜圖分析(a) 5 分鐘改質前(b)改質 5 分鐘(c) 10 分鐘改質前(d)改質 10 分鐘

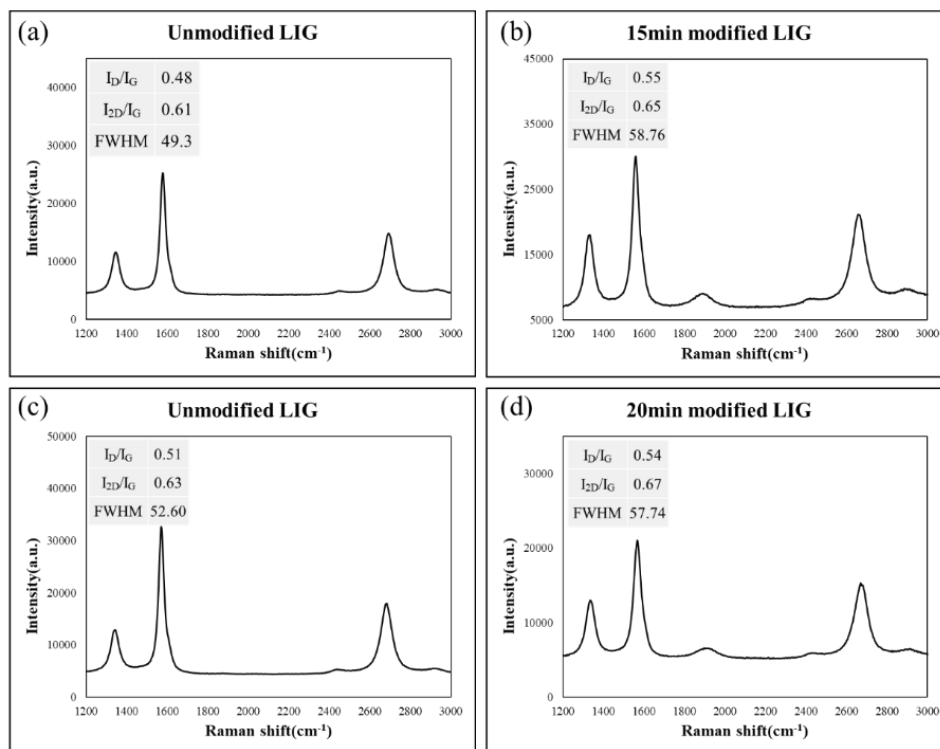


圖 3-26 LIG 氮改質前後拉曼光譜圖分析(a) 15 分鐘改質前(b)改質 15 分鐘(c) 20 分鐘改質前(d)改質 20 分鐘



透過圖 3-25，可以發現改質改質 5 分鐘後 I_D/I_G 的比值從 0.43 上升至 0.64，而 I_{2D}/I_G 的比值則是從 0.61 上升至 0.71， I_D/I_G 的比值上升幅度達到 0.21，且 FWHM 從原先的 49.3，上升至 58.76； I_{2D}/I_G 比值不如單層和雙層石墨烯一般，隨著改質而下降，推測原因是因為 LIG 的厚度達到微米級，表面的氮改質對於 I_{2D}/I_G 的影響不如單層和雙層石墨烯大，且上升幅度也二者相比，也只有 0.1，而後續隨著改質時間的增加， I_{2D}/I_G 的上升幅度也很小，可以推斷以上判斷具合理性，因此在分析 LIG 時，將不進行 I_{2D}/I_G 比值的比較；而 I_D/I_G 的比值和 FWHM 的上升，可以推斷在五分鐘下，就能對 LIG 達到不錯的改質程度；而隨著改質時間的增加， I_D/I_G 的比值以及 FWHM 的上升幅度反而漸漸減小，如圖 3-27 所示，推測原因是因為 LIG 表面的形成方法，表面的晶格結構並不如單層石墨烯般呈現穩定的六角形蜂巢結構，使其碳原子間的鍵結不如單層和雙層石墨烯強韌，而使其在較短的改質時間，如五分鐘，就能達到一定程度的表面氮改質，而在增加改質時間後，反而使原已產生好的碳氮鍵結被離子撞擊而破壞，因此 I_D/I_G 的比值以及 FWHM 的上升幅度反而漸漸減小。

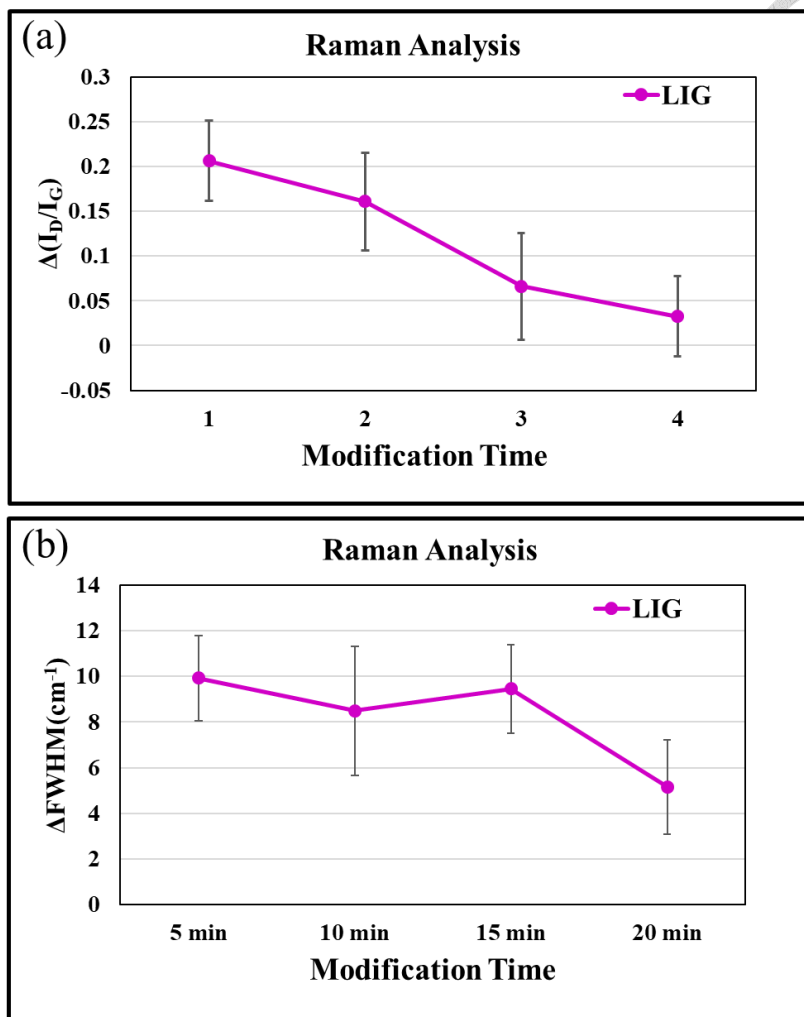


圖 3-27 強度比值和半峰全寬之變化量和與改質時間關係圖(a) I_D/I_G (b) FWHM

Chapter 4 氣體量測實驗及結果分析



4.1 氣體量測流程與分析方法

在第三章中，我們將單層石墨烯透過 CVD 的方法生長出來，並透過濕式轉印將其轉印至基板上，並分別製作出單層和雙層石墨烯的樣品，而後透過 LD plasma 對石墨烯樣品和 LIG 進行氮改質，並透過拉曼分析初步判斷氮離子與石墨烯表面有碳氮鍵結的產生；在本章節將會對改質前後的石墨烯樣品進行二氧化碳以及氮氣的氣體量測，而對於 LIG 將進行二氧化碳、氮氣以及一氧化碳的氣體量測，主要是因為 LIG 對於氣體的靈敏度較好，希望透過更多的氣體種類，來了解 LIG 是否對於氣體有選擇性；我們所使用的氣體感測系統如圖 4-1 所示，整體的實驗步驟如下：步驟一：將樣品放入腔體內，並使用探針座固定探針，並以兩點探針的方式將探針下在樣品左右兩側，其中單層和雙層石墨烯是分別下在左右的電極上，而 LIG 則是下在如 3.4 節中所說的位置，而後將腔體關上，並使用真空幫浦先將氣體抽出並達到 10^{-2} torr 的量值以建立實驗環境；步驟二：透過電腦軟體 LabView 控制 Agilent E4980A 給固定電壓為 3 伏特的直流偏壓並記錄電壓、電流與電阻值；步驟三：開啟欲量測的目標氣體與乾燥空氣，並透過質量流量控制器 (Mass Flow Controller，簡稱 MFC) 來控管氣體流量，其中 MFC 的控制是使用電腦軟體中 Flow DEE 的程式進行配對與調整通過 MFC 之氣體流量，而後將乾燥空氣與目標氣體透過 BNC 接頭連接至閥門端混合並通入腔體內部；此外，我們氣體鋼瓶的規格如下：氮氣鋼瓶：100ppm；一氧化碳鋼瓶：100ppm；二氧化碳鋼瓶：50000ppm；步驟四：將混合氣體通入腔體內部，並設定時間為 2 分鐘，透過腔體內的壓力計觀察氣壓達到接近一大氣壓時，將通入氣體之閥門關閉並觀察其電阻變化，通常在通入氣體

的 1 分鐘後會接近一大氣壓；步驟六：抽真空並設定時間為 2 分鐘，將前一次通入的混合氣體抽離，還原實驗環境，並使石墨烯樣品能夠還原；步驟一至二為實驗環境的設定，而步驟二至五為實驗的一次循環，重複步驟二至五並改變目標氣體的濃度來觀察其對於不同目標氣體濃度所產生的電阻變化進行分析；此外，在步驟二過後會先通入一次純乾燥空氣並抽至真空以確保實驗環境的建立並開始實驗；我們所使用的腔體實際如圖 4-2 所示，腔體的內直徑大小約為 31.5cm，深度約為 21cm，並且在內部放置檔板阻擋剛通入氣體或是抽真空時流量過大，造成探針或樣品偏移所產生的量測誤差，此外，氣壓的急遽變化也會對量測產生誤差，因此在步驟四當中，我們是在通入氣體接近一大氣壓時先行關閉氣體閥門，主要原因是若使用洩壓閥來洩氣，會使腔體內部壓力須先達到一定壓力，洩壓閥才會開啟，此時將會造成極遽的氣壓變化而導致量測產生誤差。

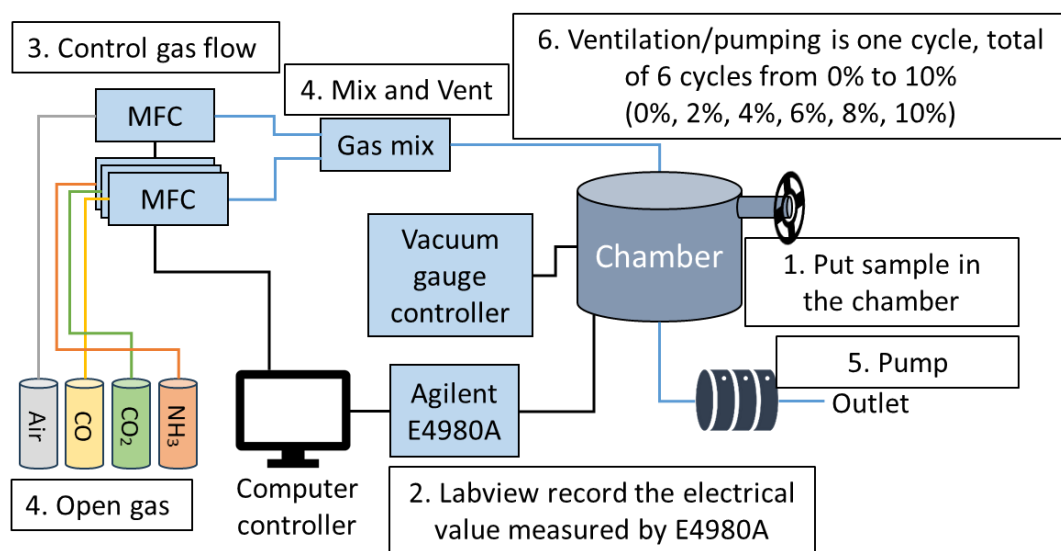


圖 4-1 氣體感測系統設計架構圖

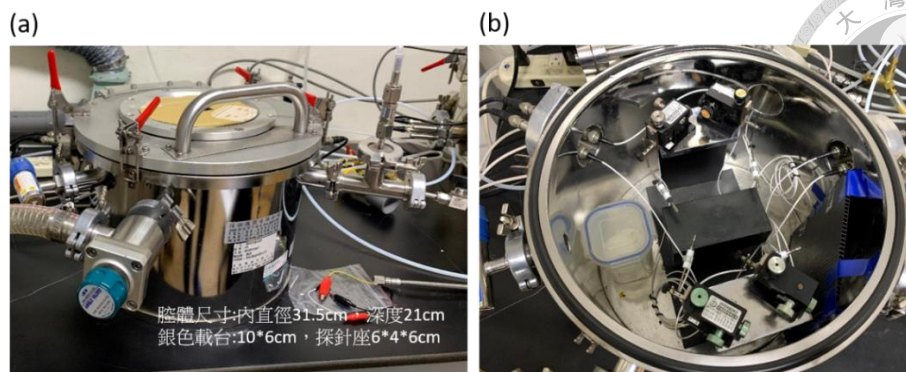


圖 4-2 腔體實際圖(a)腔體外部構造圖(b)腔體內部載物台與探針座

接著，我們以氣體的物理吸附機制來分析探討，如圖 5-3 所示，以氮氣對於改質過後的石墨烯為例，當氮氣靠近樣品表面時，因氮氣為還原氣體，將傾向提供電子於石墨烯，而如 3.3 節的分析，透過 LD plasma 的氮改質將會使石墨烯傾向 P-type，因此得到電子會使表面的電洞載子濃度下降，而使其電阻上升，此外，一氧化碳及二氧化碳也是如此；而氣體感測的機制主要為物理吸附而非化學吸附的主要原因為透過重複感測的結果，以 LIG 為例，透過抽真空可以使電阻值還原至初始電阻值，誤差在 3% 以內，而若是透過化學吸附導致氣體分子與樣品表面產生鍵結將造成不可回逆性，無法僅僅透過抽真空將電阻還原至初始電阻值。

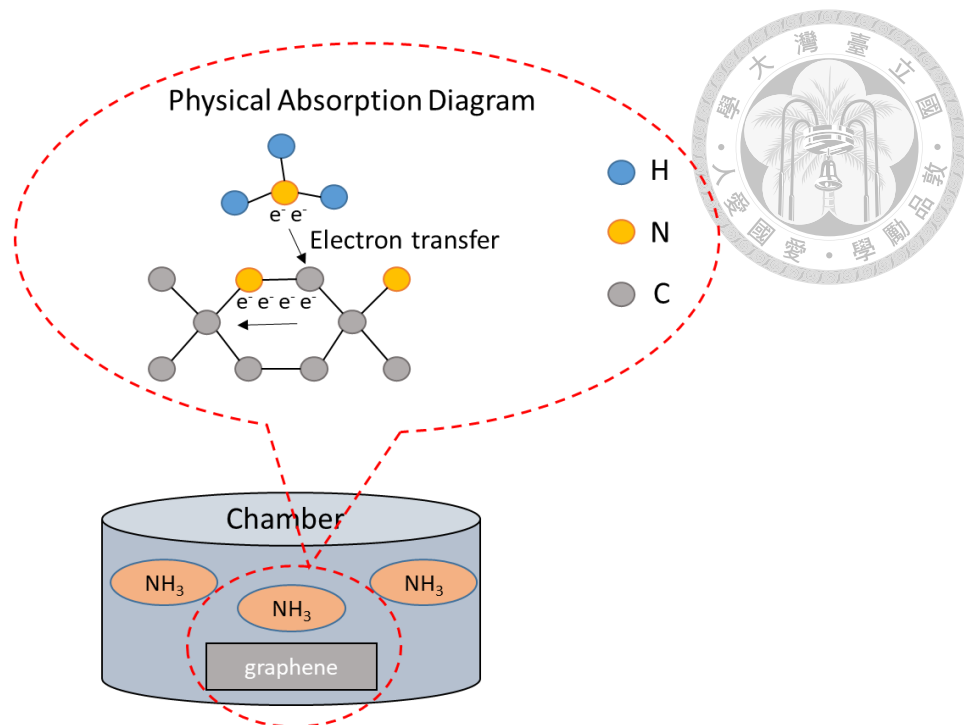


圖 4-3 氣體結合機制示意圖

而透過上述實驗步驟，以氮改質 5 分鐘的 LIG 樣品為例，進行氨氣量測實驗可以得到不同氨氣濃度下電阻與時間的關係圖，如圖 4-4 所示，其中在 30 秒時會通入氣體，並於 180 秒時關閉氣體閥門並開始將氣體抽離；而在通入氣體時，可以看到電阻值呈現急遽上升的趨勢，主要是因為氣體分子的通入而吸附於 LIG 表面上而使電阻上升；此外，氣壓的急遽提升可能也是電阻急遽上升的原因，而於通入氣體的後半段開始呈現平穩的趨勢，此時氣壓以呈現平穩狀態，且氣體與表面的吸附以達穩定。

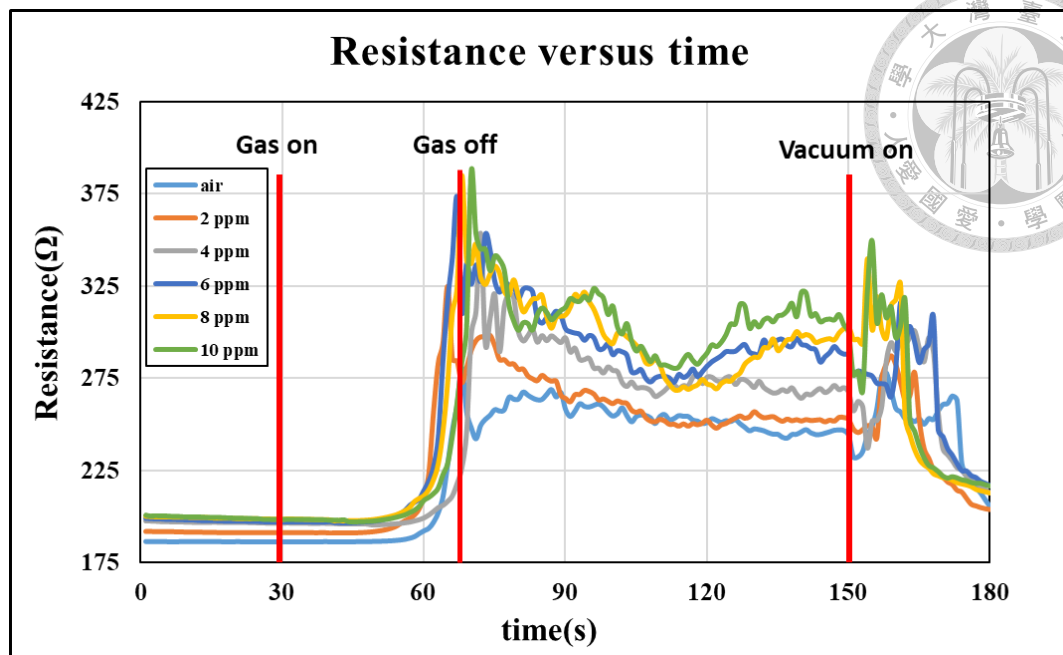


圖 4-4 不同氨氣濃度所得電阻與時間關係圖

在獲得不同目標氣體濃度下電阻與時間關係圖後，接著將對於此量測結果進行逐步分析以及比較，以圖 4-4 氮改質 5 分鐘的 LIG 樣品量測氨氣濃度為 6 ppm 的資料為例，如圖 4-5 所示，首先將此資料分為三大部分，分別為通入氣體前(真空狀態)、通入氣體後及抽出氣體，通入氣體為 6%(6 ppm)的氮混合 94%的乾燥空氣，取通入氣體前的 30 個點的電阻值取平均定義為 R_{vacuum} ，即真空下之電阻值；取關閉氣體後、抽出氣體前 30 個點的電阻值定義為 R_{gas} ，即目標濃度下之電阻值，而通入 100%的乾燥空氣的情況下，即圖 4-4 中 air 的量測資料，則定義為 R_{air} ；取抽出氣體前 30 個點作為依據是因為氣體在剛通入腔體內部時氣壓並未達到穩定，且氣體分子仍持續地吸附於 LIG 表面上，電阻並未達到穩定而無法作為參考；而在維持此實驗環境一段時間後，腔體內部的氣壓達到穩定且氣體相對均勻分布於腔體內，此時的電阻值相對穩定，較具有參考性；

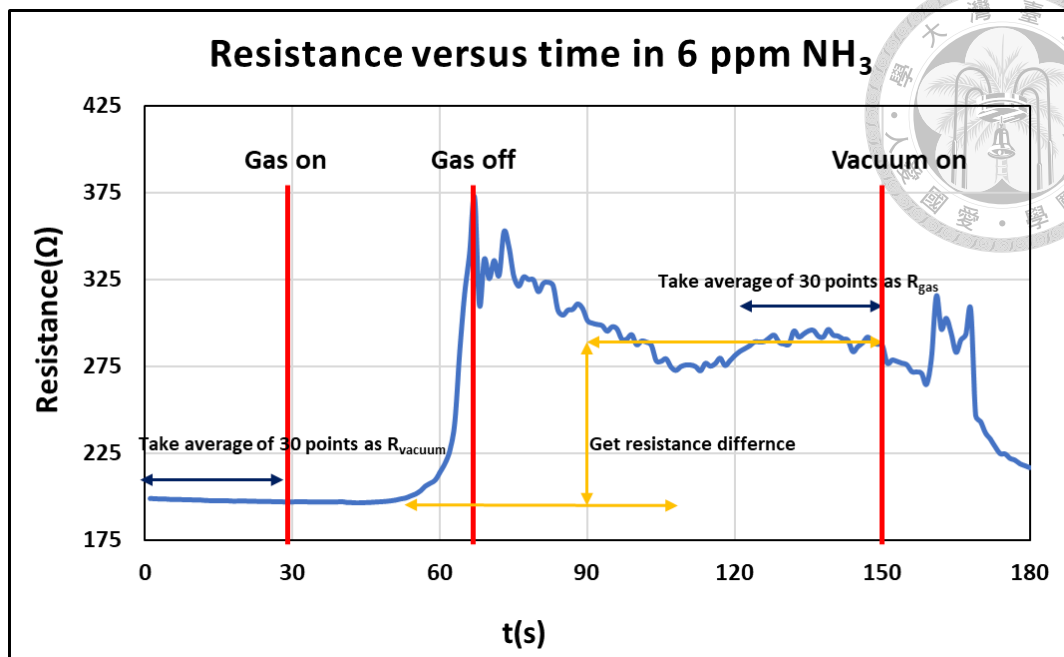


圖 4-5 氮改質 5 分鐘 6ppm 氨氣量測分析方法

而後，透過上方所定義的 R_{gas} 、 R_{vacuum} 及 R_{air} 可得到目標濃度下的電阻變化率，

其定義如下：

$$Response\ normalized(\%) = \frac{(R_{gas} - R_{vacuum})}{R_{vacuum}} - \frac{(R_{air} - R_{vacuum})}{R_{vacuum}}$$

藉由將每次目標氣體濃度下的電阻值減去每次通入氣體前的電阻值得到電阻變化量，來比較通入不同目標氣體濃度下所造成的變化；然而，在通入純乾燥空氣時，乾燥空氣內的氣體分子也會吸附於石墨烯表面而造成電阻變化，因此最後減去通入空氣的電阻變化率來達到正規化，並透過上述定義的分析及比較，來探討氣體感測的靈敏度；此外，大部分的文獻也會對電阻變化率有以下定義：

$$R_{ga}(\%) = \frac{(R_{gas} - R_{air})}{R_{air}}$$

而為了與我們所定義的電阻變化率有所區別，我們稱此定義為 R_{ga} (Response of gas to air)，即目標氣體濃度下的電阻值與純乾燥空氣下的電阻值之電阻變化率，而此定義在大部分的文獻也是用於判斷靈敏度的好壞與否，然而對於本實驗來說，在每

次通入氣體時都有進行抽真空，因此使用 R_{ga} 此定義時，可能會有飄移(Drifting)的問題而使結果過於理想，透過我們的定義 Response normalized 可能較具有參考性；後續我們也會將以上兩個定義作為結果的分析以及探討。

4.2 氮改質單層石墨烯氣體感測

在上一小節中解釋了氣體量測的實驗以及分析方法，因此本節將透過實驗及分析方法來對製備好的氮改質單層石墨烯進行氣體量測，並測試其對於不同的氣體濃度是否有不同的變化，且對於不同的氣體種類是否有所差異；首先我們將以氨氣作為目標氣體來作測試，並以 3.3 節透過拉曼分析 I_D/I_G 比值最高者判斷為改質程度較好的 15 分鐘改質時間樣品來作分析，透過 MFC 質量流量控制器分別通入 0% (0 ppm)、2% (2 ppm)、4% (4 ppm)、6% (6ppm)、8% (8 ppm)、10%(10 ppm)的氨氣並混合乾燥空氣至 100%的百分比；電阻與氨氣濃度關係圖如圖 4-6 所示。

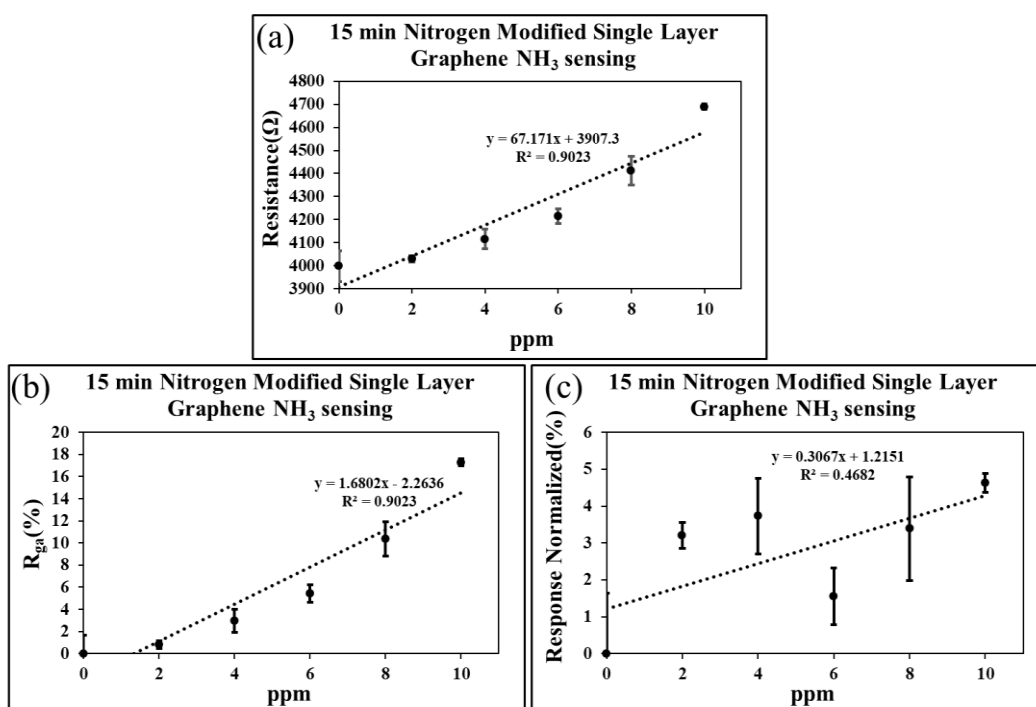


圖 4-6 氮改質 15 分鐘單層石墨烯氨氣感測 (a)電阻與濃度關係圖 (b) 標準化後

電阻變化率與濃度關係圖(c) R_{ga} 與濃度關係圖

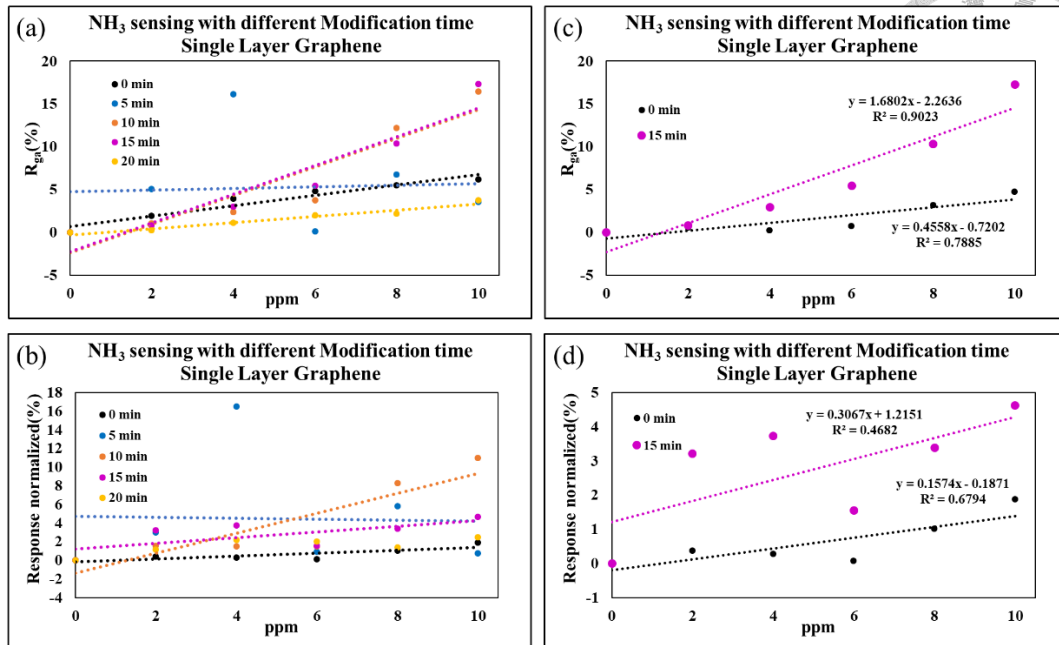


圖 4-7 單層石墨烯不同改質時間氨氣感測結果分析 (a) R_{ga} 與濃度關係圖 (b) 標準化後電阻變化率與濃度關係圖(c)未改質與改質 15 分鐘 R_{ga} 比較(d)未改質與改質 15 分鐘標準化後電阻變化率比較

從圖 4-6(a)可以發現自行製備生長的單層石墨烯在改質 15 分鐘後在乾燥空氣下的初始電阻約為 3997 Ω ，而在未改質前電阻約為 2965 Ω ，電阻變化量為 35%，電阻增加的原因可能是離子的撞擊使表面石墨烯原有的導電通道被破壞，此外，D peak 的上升表示著其缺陷的增加，而石墨烯表面的缺陷可能會使散射效應增加，而導致電子傳輸產生影響使電阻增加，因此電阻的上升可以作為改質程度的參考；而隨著氨氣濃度的增加，電阻有漸漸上升的趨勢，在 2 ppm 下電阻值約為 4029 Ω ，僅僅上升 32 Ω ，而在 10 ppm 下電阻值約為 4688 Ω ，上升了 691 Ω ，隨著氨氣濃度的增加，電阻上升的幅度也增加，主要是因為隨著濃度的增加造成更多的氨氣分子吸附在石墨烯表面使表面導電性下降而導致電阻上升，因此透過圖 4-7(b)加以分析，可以發現 R_{ga} 隨著氨氣濃度上升而上升，約為 1.68%/ppm，在 10 ppm 下甚至達到了 17%；然而，在本實驗中每次通入氣體前後都會進行抽真空，因此僅比較通入純



乾燥空氣與通入特定氨氣濃度下的電阻變化率可能會忽略了飄移(drifting)或是還原不完全等問題所造成的誤差，但仍可透過此結果來推斷電阻的上升確實與氨氣濃度的上升有正相關；而透過圖 4-7(c)可以得到更嚴謹的結果分析，就如 4.1 節所下的定義，電阻的變化率是與每次通入氣體前的電阻值來計算得出，並比較電阻變化率的增加來判斷其靈敏度，此定義因本實驗的實驗方法而較具參考性；透過圖 4-7(c)可以發現在 4 ppm 的氨氣濃度時，電阻變化率達到 3.7%，然而在 6 ppm 和 8 ppm 時，電阻變化率不增反降，分別為 1.55%和 3.38%，會造成這樣的原因可能是因為單層石墨烯在抽真空時還原的效果並不如預期而導致電阻變化率下降，還原效果下降的原因可能是因為吸附在表面的氣體分子數量增加，導致抽真空時難以完全去除表面附著的氣體分子，而在 10 ppm 時，電阻變化率達到 4.62%，可能原因是濃度的增加而使吸附在表面的氨氣分子增加導致電阻上升，其靈敏度約為 0.306% / ppm，透過此結果可初步判斷，電阻變化率隨濃度增加而有上升的趨勢；因此透過圖 4-6(a)(b)我們可以得到隨著氨氣濃度的增加，會有更多的氨氣分子會吸附於石墨烯表面而使電阻增加，然而因飄移與還原不完全等問題，無法判斷是否在特定的濃度下會有不同的電阻變化率而可分辨此時的目標氣體濃度，而透過圖 4-6(c)的分析，我們可以得到電阻變化率確實隨著濃度增加而有上升的趨勢，然而還原不完全仍會造成結果有所誤差；接著我們比較不同改質時間下的氨氣感測結果，如圖 4-7 所示，透過圖 4-7(a)，我們可以發現除了改質 5 分鐘的樣品以外， R_{ga} 皆隨著氨氣濃度上升而增加，可以判斷氨氣確實會吸附於石墨烯表面而使電阻增加，而在改質時間為 10 分鐘和 15 分鐘時，氨氣吸附在石墨烯表面的狀況更劇烈，可能的原因是氮改質使表面的官能基和缺陷增加，使氨氣分子有更多的吸附點能吸附於石墨烯表面，而使電阻上升；而透過 4-7(b)，可以發現在未改質下的單層石墨

烯，於 10 ppm 時的電阻變化率為 1.86%，與其他文獻進行比較，在 10 ppm 未改質的單層石墨烯的電阻變化率約為 0.72%[48]，可以判斷我們的實驗結果具合理性，而在改質 10 分鐘的樣品下，雖在 10 ppm 的電阻變化率可達 8.27%，然而其標準差過大，因此最終取 15 分鐘為最佳的改質時間並進行後續比較並有最好的靈敏度；而圖 4-7(c)(d)比較未改質以及改質 15 分鐘後的氨氣感測結果，可以發現 R_{ga} 從 0.455%/ppm 上升至 1.68%/ppm，靈敏度則從 0.157%/ppm 上升至 0.307%/ppm，透過這兩者的比較，可以發現氮改質 15 分鐘後確實改善其對於氨氣感測的吸附能力以及靈敏度。

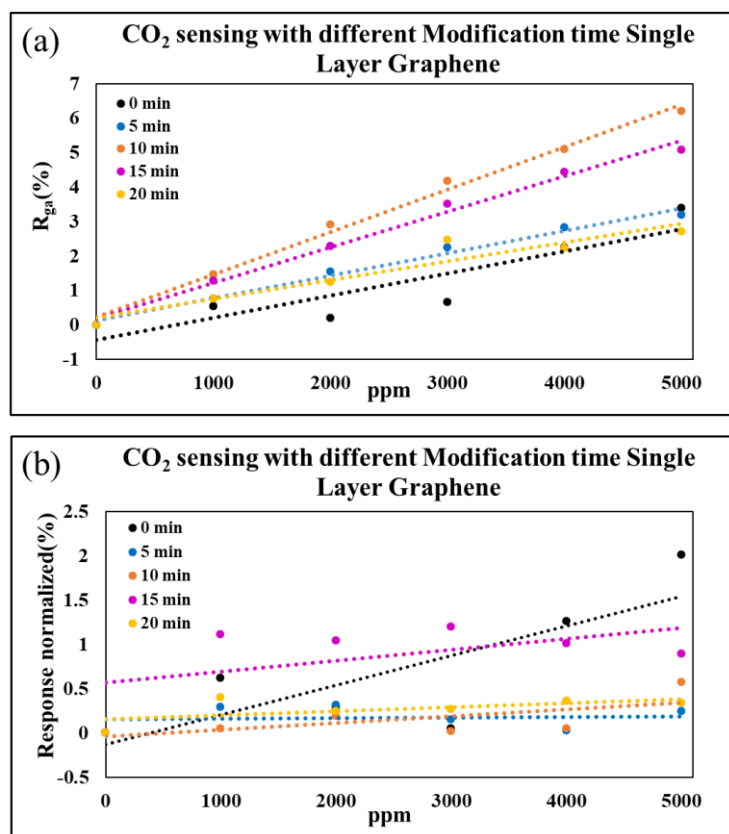
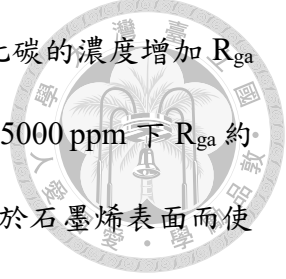


圖 4-8 單層石墨烯不同改質時間二氧化碳感測結果分析 (a) R_{ga} 與濃度關係圖 (b)

標準化後電阻變化率與濃度關係圖

接著為了了解感測元件對於不同的氣體是否有選擇性，我們也對於二氧化碳進行



了感測，如圖 4-8 所示，透過圖 4-8(a)，我們可以發現隨著二氧化碳的濃度增加 R_{ga} 和電阻也會上升，在改質 10 分鐘的狀況下，在二氧化碳濃度為 5000 ppm 下 R_{ga} 約為 6.21%，可以初步判斷濃度的增加使更多的二氧化碳分子吸附於石墨烯表面而使電阻增加，然而，與氨氣相比， R_{ga} 的上升幅度並不明顯，推測可能原因為氨氣本身屬於極性分子且為還原氣體，與非極性分子相比，具有更強的吸引力如偶極-誘發偶極力，此外氨氣本身是以氮原子為中心外接 3 個氫原子，當氮原子與電負度較大的 F、O、N 原子結合時，會使得鍵結電子被吸引而偏向電負度較大的 F、O、N 原子，因此氨氣分子中的氮原子會帶部分負電荷而氫原子則是會帶部分正電荷，當其接觸到同為電負度較大的原子時會產生較強的氫鍵吸引力，因此與進行氮改質後的石墨烯表面的吸引力更好，可以推測氨氣與氮改質石墨烯的吸附程度比二氧化碳分子還要更好；而透過圖 4-8(b)我們可以發現，石墨烯在改質前後對於感測二氧化碳的靈敏度較差，在未改質的狀況下，5000 ppm 的濃度下也僅僅達到 2%，此結果也與上方分析相符；此外，在進行改質後， R_{ga} 與未改質相比上升許多，從 3.39% 上升至 6.21%，而與正規化後的電阻變化率相比，反而並未改善其靈敏度，可能是因為在進行氮改質過後的表面因有官能基，且二氧化碳的分子量與氨氣相比重了 2.58 倍，使二氧化碳吸附於表面時無法透過抽真空達到較好的還原程度，而使二氧化碳脫離石墨烯的狀況不佳，導致改質後的靈敏度反而比未改質還低，這種結果也是我們樂見的，因為我們希望石墨烯對於氣體有選擇性。

4.3 氮改質雙層石墨烯氣體感測

在上小節中我們對改質前後單層石墨烯的元件進行氣體量測，本小節將接著比較雙層石墨烯的氣體量測結果，首先以目標氣體為氨氣，氮改質五分鐘的雙層石墨烯作進行結果分析，如圖 4-9 所示。

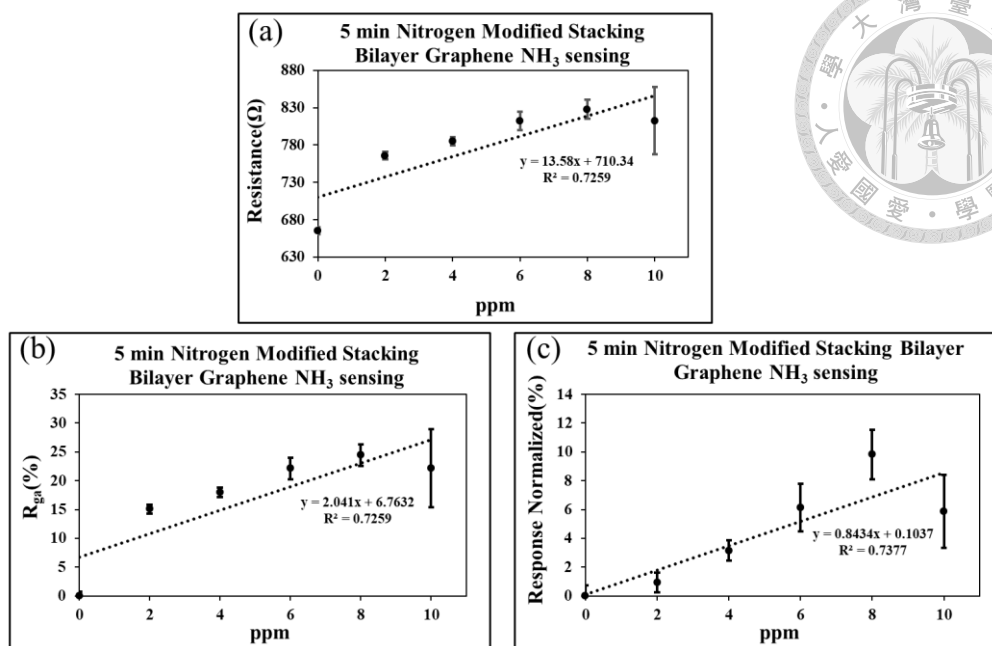


圖 4-9 氮改質 5 分鐘雙層石墨烯氨氣感測 (a)電阻與濃度關係圖 (b) 標準化後電阻變化率與濃度關係圖(c) R_{ga} 與濃度關係圖

從圖 4-9(a)可以發現雙層石墨烯在改質 5 分鐘後在乾燥空氣下的初始電阻約為 665Ω，而在未改質前電阻約為 493Ω，電阻變化量為 34.8%，而在 2 ppm 下電阻值約為 765Ω，上升 100Ω，而在 10 ppm 下電阻值約為 884Ω，上升了 284Ω，隨著氨氣濃度的增加，電阻上升的幅度也增加，隨著濃度的增加造成更多的氨氣分子吸附在石墨烯表面使表面導電性下降而導致電阻上升；接著透過圖 4-9(b)，可以發現 R_{ga} 隨著氨氣濃度上升而上升，在 10 ppm 下甚至達到了 22%，約為 2.04% / ppm；可透過此結果來推斷電阻的上升確實與氨氣濃度的上升有正相關；而透過圖 4-7(c)可以發現在 8 ppm 的氨氣濃度時，電阻變化率達到 9.88%，然而在 10 ppm 時，電阻變化率反而下降至 5.88%，會造成這樣的原因可能是因為雙層石墨烯如單層石墨烯一般，在抽真空時還原的效果不佳而導致電阻變化率下降，透過此結果可初步判斷，電阻變化率隨濃度增加而有上升的趨勢，靈敏度約為 0.843% / ppm；因此透過圖 4-9 我們可以得到隨著氨氣濃度的增加，會有更多的氨氣分子會吸附於石墨烯表



面而使電阻增加，且電阻變化率確實隨著濃度增加而有逐漸變大；接著我們比較不同改質時間下的氨氣感測結果，如圖 4-10 所示，透過圖 4-10(a)，我們可以發現 R_{ga} 皆隨著氨氣濃度上升而增加，可以判斷氨氣確實會吸附於石墨烯表面而使電阻增加，而在改質時間為 5 分鐘時，氨氣吸附在石墨烯表面的狀況更劇烈，可能的原因是氮改質使表面的官能基和缺陷增加，使氨氣分子有更多的吸附點能吸附於石墨烯表面，而使電阻上升；而隨著改質時間增加反而使電阻變化率下降的原因可能是隨著改質時間的增加，表面受到離子轟擊的時間較長，而使得表面被破壞得較嚴重而造成 R_{ga} 的下降；而透過圖 4-10(b)，可以發現在未改質下的雙層石墨烯，於 10 ppm 時的電阻變化率為 1.24%，而在改質 5 分鐘的樣品下，10 ppm 的電阻變化率可達 5.87%；然而改質 20 分鐘後的電阻變化率反而比未改質還差，推測原因是因為改質 20 分鐘雙層石墨烯的表面破壞較嚴重，而使得氣體分子有可能依附於層與層之間的縫隙，而導致抽真空時的還原狀況與其他改質時間相比更差，而使其靈敏度比未改質的狀況下更差；透過圖 4-10 的分析，我們可以得到改質 5 分鐘能使雙層石墨烯對於氨氣的感測靈敏度上升，然而隨著改質時間的增加，改善效果較差甚至靈敏度低於未改質的雙層石墨烯；而從圖 4-10(c)(d)比較未改質以及改質 5 分鐘後的氨氣感測結果，可以發現 R_{ga} 從 0.604% / ppm 上升至 2.04% / ppm，靈敏度則從 0.087% / ppm 上升至 0.843% / ppm，透過這兩者的比較，可以發現氮改質 5 分鐘後的雙層石墨烯與未改質的雙層石墨烯相比，確實改善其對於氨氣感測的吸附能力以及靈敏度。

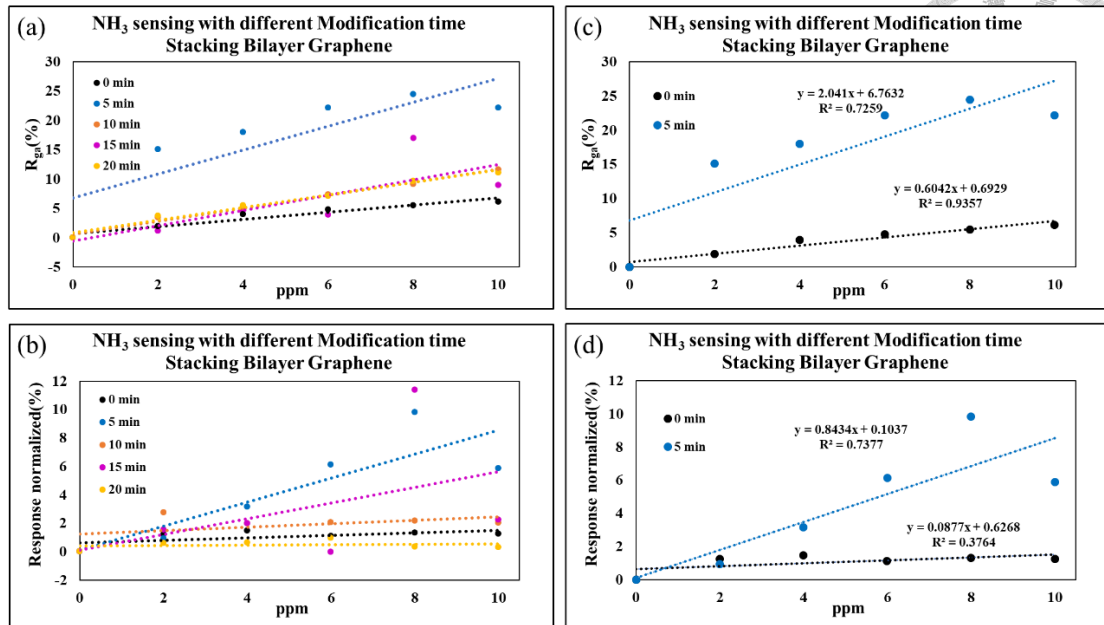


圖 4-10 雙層石墨烯不同改質時間氨氣感測結果分析 (a) R_{ga} 與濃度關係圖 (b)標準化後電阻變化率與濃度關係圖 (c) 未改質與改質 5 分鐘 R_{ga} 比較 (d) 未改質與改質 5 分鐘標準化後電阻變化率比較

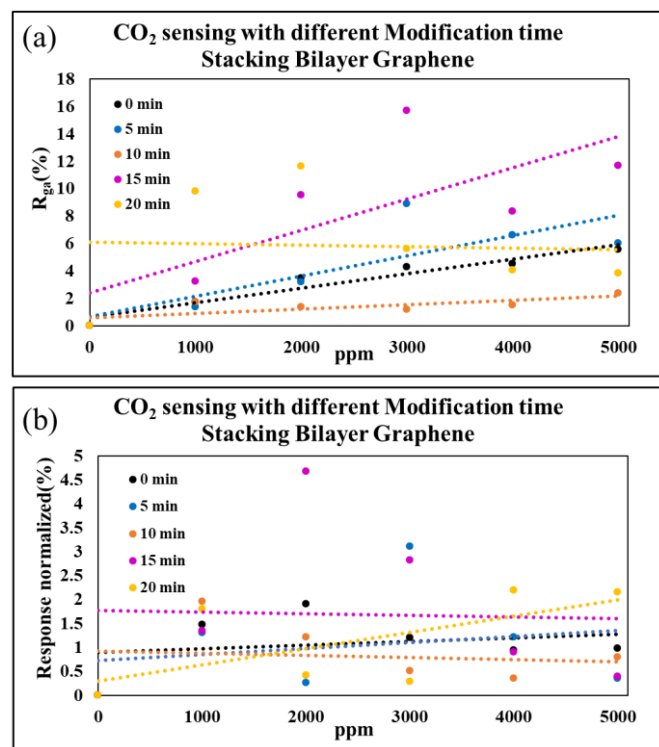


圖 4-11 雙層石墨烯不同改質時間二氧化碳感測結果分析 (a) R_{ga} 與濃度關係圖 (b)標準化後電阻變化率與濃度關係圖



接著對雙層石墨烯樣品作二氧化碳的感測，以了解其是否有選擇性如圖 4-11 所示，透過圖 4-11(a)，我們可以發現隨著二氧化碳的濃度增加 R_{ga} 和電阻也會上升，在改質 15 分鐘的狀況下，在二氧化碳濃度為 5000 ppm 下 R_{ga} 約為 11.66%，可以初步判斷濃度的增加使更多的二氧化碳分子吸附於石墨烯表面而使電阻增加，然而，與單層石墨烯的分析結果一致，與氨氣比較 R_{ga} 上升的幅度較不明顯；而透過圖 4-11(b)與氨氣的感測結果比較，可以發現隨著二氧化碳濃度的上升，電阻變化率較起伏不定，我們推測原因可能是因為雙層石墨烯透過抽真空來達到還原的狀況較不穩定，而使通入氣體前後的電阻變化率忽大忽小，此外，在通入氣體時可能因為急遽的氣壓變化、氣流的不穩定等而使探針與樣品間有輕微的晃動而使實驗產生誤差，以改質 15 分鐘的雙層石墨烯樣品為例，在 2000 ppm 時造成的電阻變化率可能就是因為誤差所導致；然而在 5000 ppm 下，改質 20 分鐘的電阻變化率為 2.15%，因此仍可推斷雙層石墨烯對於二氧化碳的靈敏度仍低於氨氣。

4.4 氮改質 LIG 氣體感測與總結

在前兩節中分析了單層和雙層石墨烯的氣體量測結果，在此節將分析 LIG 改質前後的氣體感測結果，其中 LIG 的製程方式與前兩者完全不同，製程方式較簡單、元件較小且基板為 polyimide 耐彎折的透明薄膜上，將能涵蓋於更廣的應用範圍；首先以目標氣體為氨氣，氮改質五分鐘的 LIG 元件進行分析，如圖 4-12 所示。

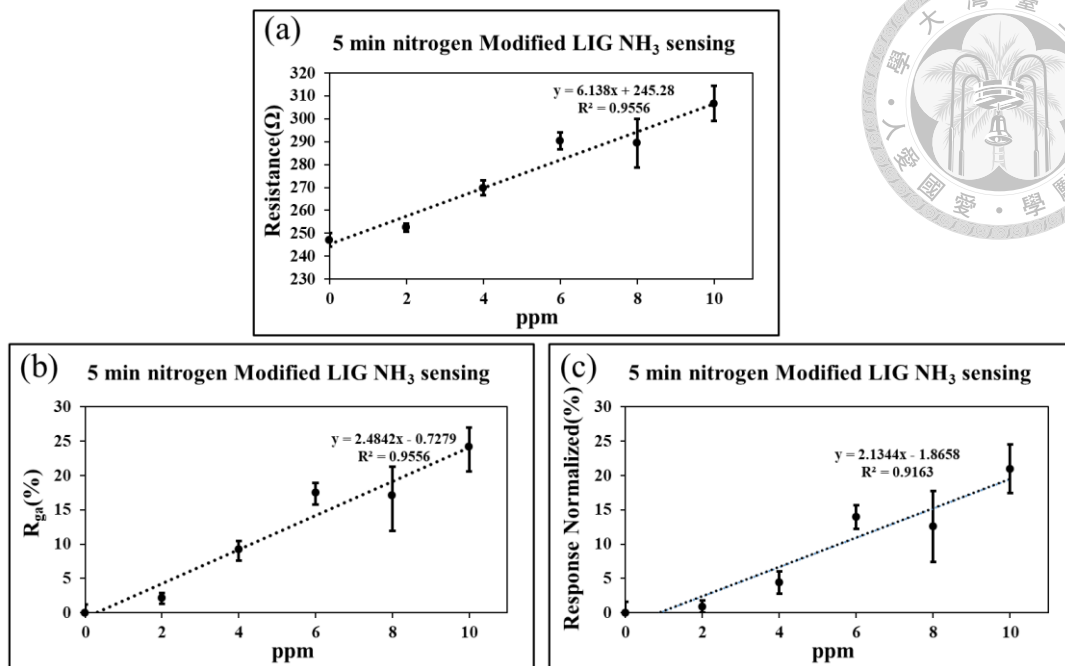


圖 4-12 氮改質 5 分鐘 LIG 氨氣感測 (a)電阻與濃度關係圖 (b) 標準化後電阻變化率與濃度關係圖(c) R_{ga} 與濃度關係圖

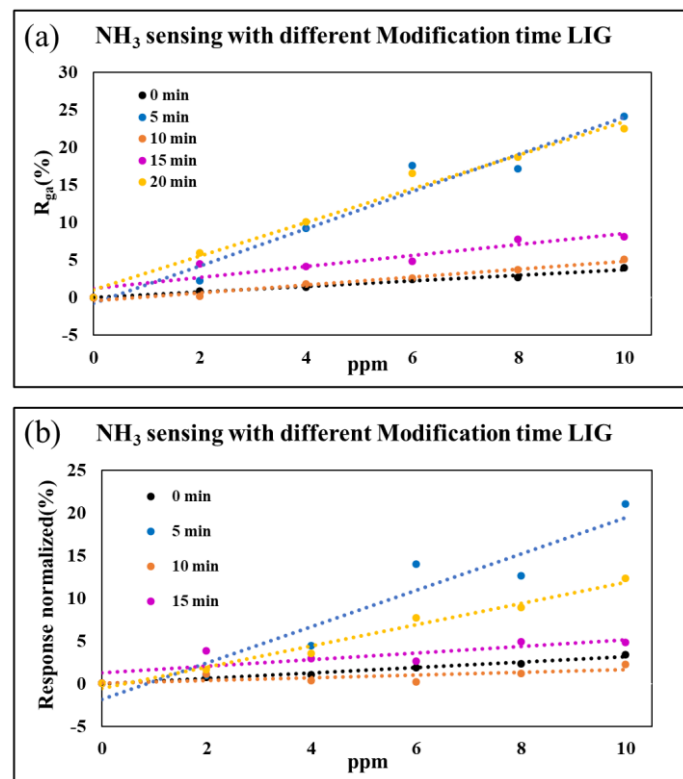


圖 4-13 LIG 不同改質時間氨氣感測結果分析 (a) R_{ga} 與濃度關係圖 (b)標準化後電阻變化率與濃度關係圖



從圖 4-12(a)可以發現 LIG 在改質 5 分鐘後在乾燥空氣下的初始電阻約為 247Ω ，而隨著氨氣濃度的增加，電阻有漸漸上升的趨勢，在 2 ppm 下電阻值約為 252Ω ，而在 10 ppm 下電阻值約為 306Ω ，上升了 49Ω ，隨著氨氣濃度的增加，電阻上升的幅度也增加，與我們自行製備的石墨烯一致，隨著氨氣濃度的上升而電阻上升；而透過圖 4-12(b)加以分析，可以發現 R_{ga} 隨著氨氣濃度上升而上升，在 10 ppm 下甚至達到了 25%，約為 $2.48\% / \text{ppm}$ 因此濃度與電阻呈現正相關；而透過圖 4-12(c)得到更嚴謹的結果分析，在 10 ppm 時，電阻變化率達到 21%，且其電阻變化率隨著濃度上升呈現較優的線性關係，且電阻變化率約為 $2.13\% / \text{ppm}$ ，表示氮改質 5 分鐘後的 LIG 樣品對於氨氣的感測有優秀的靈敏度，這其中的原因包括三維多孔結構使其能充分暴露於氣體分子，且透過抽真空就能達到 93% 的還原度，因此在分析電阻變化率時誤差與單層和雙層石墨烯相比較小，還原較完全的原因可能是因為 LIG 的晶格結構與前兩者相比較不穩定，因此氣體吸附於 LIG 也較容易透過抽真空而達到脫附；接著我們比較不同改質時間下的氨氣感測結果，如圖 4-12 所示，透過圖 4-13(a)，隨著氨氣濃度與 R_{ga} 皆呈現不錯的線性關係，而在改質 5 分鐘與 20 分鐘分別達到 $2.48\% / \text{ppm}$ 和 $2.24\% / \text{ppm}$ ，而在未改質僅有 $0.37\% / \text{ppm}$ ，表示在進行氮改質過後，會使氨氣分子有更多的吸附點能吸附於石墨烯表面，而使電阻上升；而透過 4-13(b)，可以發現在未改質下的 LIG，於 10 ppm 時的電阻變化率為 3.35%，且線性關係約為 $0.32\% / \text{ppm}$ ，與其他文獻進行比較，在 75 ppm 未改質的 LIG 電阻變化率約為 4.75%[44]，可以判斷我們的實驗結果具合理性；而在改質 5 分鐘有最好的靈敏度，10 ppm 的電阻變化率可達 21%，電阻變化率約為 $2.1344\% / \text{ppm}$ ，且具較好的線性關係，而改質 10 分鐘、15 分鐘和 20 分鐘的電阻變化率分別為 $0.161\% / \text{ppm}$ 、 $0.385\% / \text{ppm}$ 和 $1.247\% / \text{ppm}$ ，透過此結果的比較，

找出 LIG 氮改質 5 分鐘有最好的結果，且大大的改善 LIG 對於氨氣的感測能力與靈敏度。

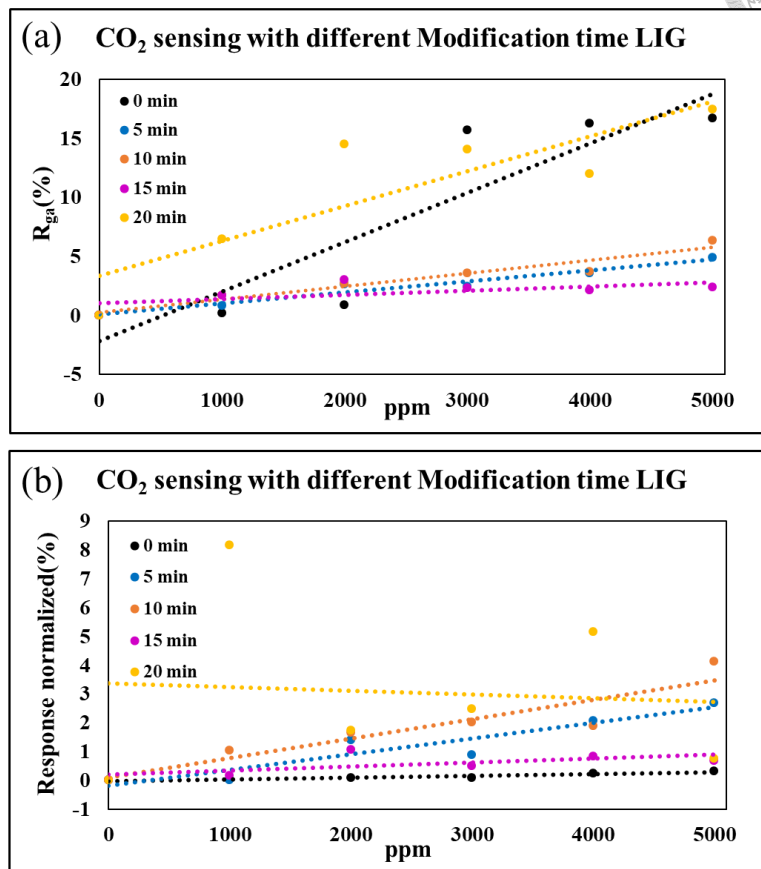


圖 4-14 LIG 不同改質時間二氧化碳感測結果分析 (a) R_{ga} 與濃度關係圖 (b)標準

化後電阻變化率與濃度關係圖

而因為 LIG 與單層和雙層石墨烯相比，對於氨氣的靈敏度較好，因此在對於氣體選擇性的分析，除了二氧化碳的感測，也對一氧化碳進行了分析，來進一步了解 LIG 對於氣體的選擇性；首先分析二氧化碳的氣體感測結果，如圖 4-14 所示，透過圖 4-14(a)，我們可以發現隨著二氧化碳的濃度增加 R_{ga} 和電阻也會上升，初步判斷濃度的增加使更多的二氧化碳分子吸附於石墨烯表面而使電阻增加，而於改質 5 分鐘、10 分鐘即 15 分鐘的狀況下，對於二氧化碳的電阻變化不如氨氣明顯；在未改質和改質 20 分鐘的狀況下， R_{ga} 雖上升較高，於 10 ppm 分別達到 16.8% 和 17.4%，

但其並未呈現較好的線性關係，而透過圖 4-14(b)標準化後的電阻變化率可發現，未改質於 5000 ppm 的電阻變化率僅有 0.27%，而 20 分鐘則起伏不定，因此較不適合應用於氣體感測方面；而改質 5 分鐘的 LIG 對於二氧化碳的感測靈敏度也較小， R_{ga} 約為 0.9%/1000 ppm，電阻變化率約為 0.5%/1000 ppm，與氨氣的感測結果相比對於二氧化碳的靈敏度較低，氮改質後雖對於二氧化碳的感測能力雖有上升，但上升狀況不如氨氣明顯，此結果如 4.2 小節所描述，氨氣是極性分子而與改質於表面的氮原子有較好的吸附狀況所導致，透過此結果分析，改質 5 分鐘後的 LIG 與二氧化碳相比，對於氨氣有較好的選擇性。

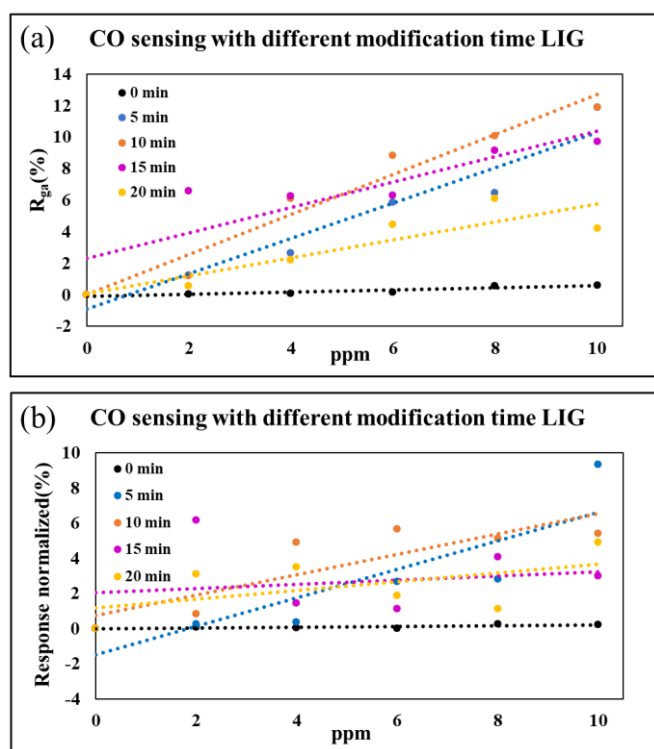


圖 4-15 LIG 不同改質時間一氧化碳感測結果分析 (a) R_{ga} 與濃度關係圖 (b)標準

化後電阻變化率與濃度關係圖

因 LIG 對於氨氣感測的靈敏度較好，為了驗證其選擇性的可靠度，因此多進行了一氧化碳的量測，而 LIG 一氧化碳感測的結果如圖 4-15 所示，透過圖 4-15(a)

的結果分析，可以發現一氧化碳的吸附會造成電阻的上升，且隨著一氧化碳的濃度上升，吸附於表面的氣體分子愈多而造成電阻上升愈大，且與未改質的 LIG 相比，進行氮改質過後對於一氧化碳的吸附有所增加，而以改質 5 分鐘後為例，10 ppm 下 R_{ga} 達到 9.35% 且約為 1.18% / ppm，而圖 4-14(b)標準化後的電阻變化率，5 分鐘雖於 10 ppm 下達到 9.35% 的 response，然而其與濃度的線性關係不如氨氣，約為 0.8 % / ppm，而其他改質時間的電阻變化率隨一氧化碳濃度上升並未呈現較好的線性關係，也表示與氨氣相比，一氧化碳吸附於表面的狀況較差，也表示 LIG 氮改質後對於氨氣的選擇性較好。

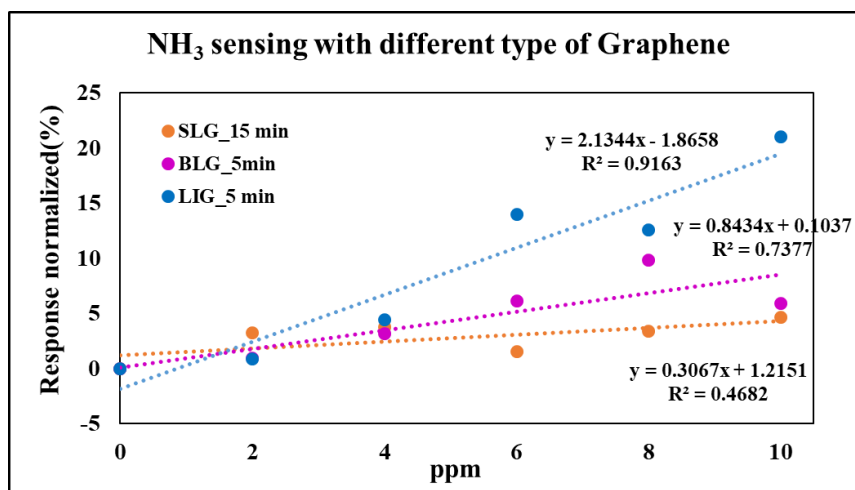


圖 4-16 石墨烯對於氨氣感測的標準化電阻變化率與氣體濃度關係圖

接著統整了單層石墨烯、雙層石墨烯和 LIG 對於氨氣感測的靈敏度進行結果分析，其中選擇靈敏度最好的改質時間進行比較和分析，分別為單層石墨烯氮改質 15 分鐘、雙層石墨烯氮改質 5 分鐘和 LIG 氮改質 5 分鐘；可以發現單層石墨烯、雙層石墨烯和 LIG 對於氨氣的靈敏度以 LIG 有最好的結果，靈敏度為 2.13% / ppm，推測原因為單層和雙層石墨烯層數較少，僅能透過表面與氣體分子接觸而達到吸附，而 LIG 為三維多孔結構與氣體分子接觸的面積較大，提供較多的吸附點以供氨氣所吸附，而造成其靈敏度較高。

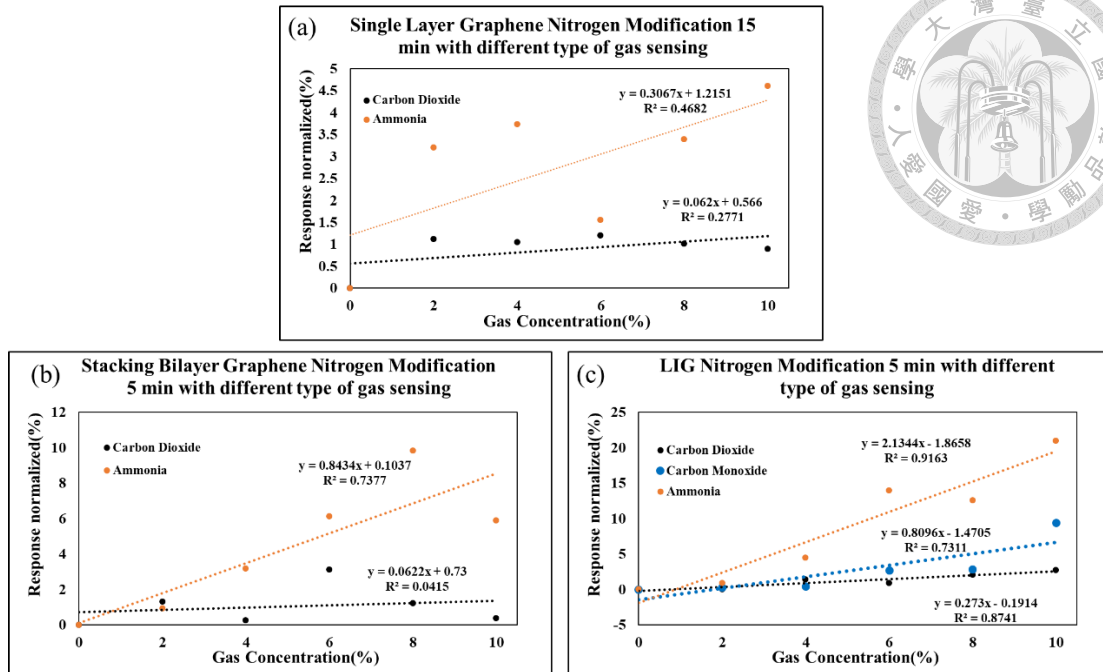


圖 4-17 石墨烯對於不同氣體的標準化電阻變化率與氣體濃度關係圖(a) 單層石墨烯氮改質 15 分鐘(b)雙層石墨烯氮改質 5 分鐘(c)LIG 氮改質 5 分鐘

透過圖 4-16 的結果分析，我們進一步對不同氣體量測的結果進行比較，來了解其對於氣體的選擇性，如圖 4-17 所示，氮改質五分鐘後對於氨氣的靈敏度為 0.307% / ppm，而二氧化碳為 0.062% / ppm；雙層石墨烯氮改質 15 分鐘後對於氨氣的靈敏度為 0.843% / ppm，而二氧化碳為 0.0622% / ppm；而 LIG 對於氨氣的靈敏度為 2.13% / ppm，二氧化碳為 0.273% / ppm，一氧化碳為 0.0809% / ppm；透過三者對於不同氣體的量測結果可以發現，三者氮改質後對於氨氣的選擇性較優，就如 4.2 小節中分析，因為氨氣屬於極性分子，本身是以氮原子為中心外接 3 個氫原子，當氫原子與電負度較大的 F、O、N 原子結合時，會使得鍵結電子被吸引而偏向電負度較大的 F、O、N 原子，因此氨氣分子中的氮原子會帶部分負電荷，而氫原子則是會帶部分正電荷，當其接觸到同為電負度較大的原子時會產生較強的氫鍵吸引力，而因石墨烯在進行氮改質後表面有了氮原子，因此與其表面的吸引力更

好而改善了其對於氨氣感測的靈敏度，而一氧化碳及二氧化碳因為並不是極性分子，在對石墨烯進行氮改質後的靈敏度並未獲得較好的改善，因此氮改質後的石墨烯對於氨氣有較好的選擇性；總結來說，基於氮改質石墨烯的氣體感測元件，相較於二氧化碳及一氧化碳，對於氨氣的感測能力較好，而其中又以氮改質 5 分鐘後的 LIG 對於氨氣的選擇性及靈敏度有最佳的感測能力。

Chapter 5 結論與未來展望



在半導體元件製程的蓬勃發展下，人們對於感測器的需求也日日增長，其中對於氣體感測器方面的研究也是近年來許多研究人員投入並想要突破的課題，而石墨烯作為目前世界上最薄且最強韌的奈米材料，還有其低電阻率、高比表面積和良好的電子移動速度，使其於氣體感測具有相當大的優勢，此外，透過摻雜以及改質，不僅能提升石墨烯對於氣體的靈敏度，也能提升他的選擇性。

在本篇的研究討論中，首先我們進行單層石墨烯的生長與製備，在生長過程中，了解爐管內的環境維護對於石墨烯的生長品質相當重要，也發現在成長石墨烯時所使用的氣體扮演著重要的角色，氫氣負責將腔體內部做殘餘氣體的清除並維持實驗環境，氫氣扮演還原劑的角色，對銅箔中的氧化銅進行還原成銅，使得後續石墨烯更易於沉積於銅箔表面，甲烷則是提供碳原子會沉積於銅箔表面形成石墨烯，氣體的流量與時間都會對於石墨烯的生長有所影響，且實驗的步驟順序以及時間都需要嚴格遵行才能達到最好的品質。接著將生長好的石墨烯進行濕式轉印至基板製造出單層和雙層石墨烯的氣體感測元件，並進行低損傷電漿氮改質，其中單層以石墨烯氮改質 15 分鐘、雙層石墨烯氮改質 20 分鐘和拉曼光譜分析圖的 I_D/I_G 以及 I_{2D}/I_G 的比值變化最明顯，但仍需透過後續的氣體感測實驗找出應用於氣體感測中最佳的改質時間；至於在 LIG 的分析中，將 LIG 作拉曼分析可以得知，因為其本身製程方法與三維多孔性的材料特性，使其 I_D/I_G 的比值較高且不穩定，也使其在氮改質過後的拉曼特性圖中 I_D/I_G 的增加幅度不如石墨烯來明顯，因此透過 D peak 中 FWHM 的比較來進一步了解氮改質的狀況；透過比較結果發現，於氮改質五分鐘 I_D/I_G 以及 I_{2D}/I_G 的比值變化即有最大的狀況，並發現改質時間的增加可能

破壞原有的碳氮鍵結而使其變化較小。

接著將改質過後單層、雙層石墨烯與 LIG 進行氨氣以及二氧化碳的氣體感測，可以發現在尚未改質時，三者元件對於氣體的感測能力都是最弱的，原因為石墨烯或 LIG 在尚未改質前，其表面的碳氮鍵結官能基比起氮改質後少許多，而使氣體分子的吸附點較少；而三者對於氨氣的靈敏度及選擇性都比二氧化碳來得好，前者分子量小且具有極性，比起二氧化碳更容易吸附於元件表面，並且在抽氣時因為其分子量小，也更容易被抽離表面，使其在量測的電阻變化率表現較好，因此氨氣在測量時有著較好的氣體選擇比；此外，單層石墨烯氮改質 10 分鐘、雙層石墨烯改質 5 分鐘和 LIG 改質 5 分鐘有最好的氨氣感測靈敏度，透過量測的結果得知過度的氮改質可能使石墨烯樣品表面遭到破壞，或是過多的碳氮鍵結反而使石墨烯失去原有的特性，而使氣體感測的靈敏度較差。

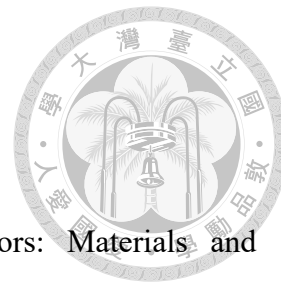
最後，比較三者對於氣體的感測結果並進行分析，可以發現 LIG 因為其三維多孔結構以及凹凸不平的表面使得其接觸面積較大，吸附點較多而使空氣分子更容易吸附，相較於另外兩者，其對於氨氣有較好的靈敏度；而透過氮改質後的石墨烯，三者元件對於氨氣的感測靈敏度有所上升，而對於二氧化碳和一氧化碳靈敏度雖有上升但較不明顯，因此三者元件對於氨氣都有較好的選擇性。

因此，不論是 LIG、單層或雙層石墨烯，根據所想要元件應用的層面與範圍去選擇適合的感測元件，而其中又以 LIG 應用於氣體感測元件具有較佳的優勢，並可以進一步透過摻雜、電漿改質等方式來提升對於特定種類的氣體感測能力，而透過擁有互補式遮板的低損傷電漿進行改質，利用擴散的機制來達到改質的效果，大大減少了離子直接撞擊表面而使元件造成損壞，而使改質成效較佳，並透過特定的改質時間，可以大幅地提升石墨烯改質後的材料特性與氣體感測的能力。

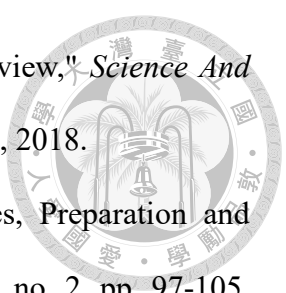


而未來展望，我們希望透過霍爾量測進一步了解進行氮改質後的石墨烯是否確實因鍵結比例的關係而呈現 p-type doping，且因改質時間以及石墨烯層數的增加，僅僅利用拉曼分析其改質情形可能因石墨烯的鍵結形狀不固定而導致分析結果有所誤差，後續透過 XPS 的分析來了解其真實鍵結情形與原子比例，來驗證後續的實驗結果合理性，並持續改進感測器對於氨氣的靈敏度與選擇性，以達到更小濃度的偵測以利後續應用於醫療方面提供肝疾病患者一個初步的測量方法；此外也可以嘗試通入不同的氣體作為改質來提升其對於其他氣體的靈敏度及選擇性；除此之外，在氣體量測實驗時，還原狀況的不穩定也是需要被改善的問題之一，透過加熱、紅外線照射等等方面來使石墨烯達到較好的還原，而使電阻變化率更為明顯，且需再設計與正常環境下狀況一致的實驗來驗證靈敏度的變化，才能進一步應用於我們的生活當中；而於應用方面，氮改質 LIG 未來可作為氨氣感測器，對於食物品質的監測、食物腐壞的程度和環境安全的偵測等應用，來為人們的生活品質與人身安全達到貢獻。

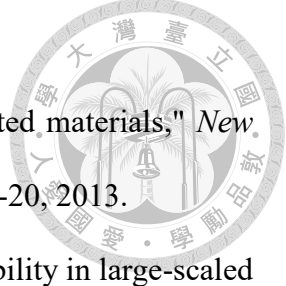
REFERENCE

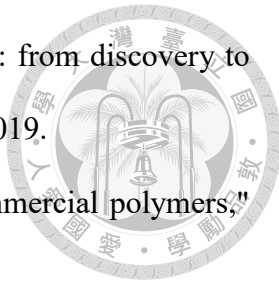


- [1] S. Dhall *et al.*, "A review on environmental gas sensors: Materials and technologies," *Sensors International*, vol. 2, p. 100116, 2021.
- [2] Shimamoto C, *et al.*, "Breath and blood ammonia in liver cirrhosis.", *Hepatogastroenterology*. ,Mar-Apr;47(32):443-5, PMID: 10791209, 2000
- [3] V. Kohlschütter and P. Haenni. Zur Kenntnis des Graphitischen Kohlenstoffs und der Graphitsäure. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1918, 105 (1): 121–144.
- [4] P. R. Wallace, "The band theory of graphite," *Physical Review*, vol. 71, no. 9, p. 622, 1947.
- [5] F. A. Lindemann, *Physikalische Zeitschrift* 11, 609 (1910).
- [6] G. Ruess and F. Vogt, "Höchstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxhydroxyd," *Monatshefte Für Chemie And Verwandte Teile Anderer Wissenschaften*, vol. 78, no. 3, pp. 222-242, 1948.
- [7] C. Lee *et al.*, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *Science*, vol. 321, no. 5887, pp. 385-388, 2008.
- [8] Y. Zhang *et al.*, "Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications," *Accounts Of Chemical Research*, vol. 46, no. 10, pp. 2329-2339, 2013.
- [9] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666-669, 2004.
- [10] H. Huang *et al.*, "The chemistry and promising applications of graphene and porous graphene materials," *Advanced Functional Materials*, vol. 30, no. 41, p. 1909035, 2020.

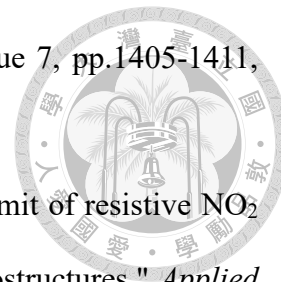
- 
- [11] G. Yang *et al.*, "Structure of graphene and its disorders: a review," *Science And Technology Of Advanced Materials*, vol. 19, no. 1, pp. 613-648, 2018.
- [12] Yuli Huang *et al.*, "Bi-layer Graphene: Structure, Properties, Preparation and Prospects," *Current Graphene Science (Discontinued)* , vol 2, no. 2, pp. 97-105, 2018.
- [13] Liu Z, Suenaga K, Harris PJF, Iijima S. Open and closed edges of graphene layers. *Phys Rev Lett* 2009; 102(1): 015501.
- [14] Liu Q, Gong Y, Wilt JS, Sakidja R, Wu J. Synchronous growth of AB-stacked bilayer graphene on cu by simply controlling hydrogen pressure in CVD process. *Carbon* 2015; 93: 199-206.
- [15] Ohta T, Bostwick A, Seyller T, Horn K, Rotenberg E. Controlling the electronic structure of bilayer graphene. *Science* 2006; 313(5789): 951-4.
- [16] Zhang YB, Tang TT, Girit C et al. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature* 2009; 459(7248): 820- 3.
- [17] Castro EV, Novoselov KS, Morozov SV, et al. Biased bilayer graphene: Semiconductor with a gap tunable by the electric field effect. *Phys Rev Lett* 2007; 99(21): 216802.
- [18] Cao Y, Fatemi V, Demir A et al. Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices. *Nature* 2018; 556(7699): 80-4.
- [19] Cao Y, Fatemi V, Fang S et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature* 2018; 556(7699): 43- 50.
- [20] Mele EJ. Condensed-matter physics novel electronic states seen in graphene. *Nature* 2018; 556(7699): 37-8.
- [21] Y. Seekaew *et al.*, " Highly sensitive and selective room-temperature NO₂ gas sensor based on bilayer transferred chemical vapor deposited graphene," *Applied*

Surface Science, vol. 404, pp. 357-363, 2017.

- 
- [22] I. Childres *et al.*, "Raman spectroscopy of graphene and related materials," *New Developments In Photon And Materials Research*, vol. 1, pp. 1-20, 2013.
- [23] J.-Y. Hwang *et al.*, "Correlating defect density with carrier mobility in large-scaled graphene films: Raman spectral signatures for the estimation of defect density," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 46, p. 465705, 2010.
- [24] Zhuxing Sun, Siyuan Fang, and Yun Hang Hu, "3D Graphene Materials: From Understanding to Design and Synthesis Control," *Chemical Reviews*, 2020 120 (18), 10336-10453.
- [25] Liu, C.; Yu, Z.; Neff, D.; Zhamu, A.; Jang, B. Z, "Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density. " *Nano Lett.* 2010, 10, 4863–4868.
- [26] Chen, Z.; Ren, W.; Gao, L.; Liu, B.; Pei, S.; Cheng, H. M., "Three-Dimensional Flexible and Conductive Interconnected Graphene Networks Grown by Chemical Vapour Deposition. ", *Nat. Mater.* 2011, 10, 424–428.
- [27] Li, C.; Shi, G., "Three-Dimensional Graphene Architectures.", *Nanoscale* 2012, 4, 5549–5563.
- [28] Zeng, W.; Tao, X.-M.; Lin, S.; Lee, C.; Shi, D.; Lam, K.-h.; Huang, B.; Wang, Q.; Zhao, Y., "Defect-Engineered Reduced Graphene Oxide Sheets with High Electric Conductivity and Controlled Thermal Conductivity for Soft and Flexible Wearable Thermoelectric Generators. ", *Nano Energy* 2018, 54, 163–174.
- [29] Sokolov, D. A.; Shepperd, K. R.; Orlando, T. M., "Formation of Graphene Features from Direct Laser-Induced Reduction of Graphite Oxide.", *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, 1, 2633–2636.
- [30] Fu, K. *et al.*, "Graphene Oxide-Based Electrode Inks for 3D-Printed Lithium-Ion Batteries. ", *Adv. Mater.* 2016, 28, 2587– 2594.

- 
- [31] R. Ye, D. K. James, and J. M. Tour, "Laser-induced graphene: from discovery to translation," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 1, p. 1803621, 2019.
- [32] J. Lin *et al.*, "Laser-induced porous graphene films from commercial polymers," *Nature Communications*, vol. 5, no. 1, pp. 1-8, 2014.
- [33] M. R. Bobinger *et al.*, "Flexible and robust laser-induced graphene heaters photothermally scribed on bare polyimide substrates," *Carbon*, vol. 144, pp. 116-126, 2019.
- [34] A. C. Ferrari *et al.*, "Raman spectrum of graphene and graphene layers," *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 18, p. 187401, 2006.
- [35] S. Küper *et al.*, "Threshold behavior in polyimide photoablation: Single-Shot rate measurements and surface-temperature modeling," *Applied Physics A*, vol. 56, no. 1, pp. 43-50, 1993.
- [36] M. G. Stanford *et al.*, "Laser-induced graphene for flexible and embeddable gas sensors," *ACS Nano*, vol. 13, no. 3, pp. 3474-3482, 2019.
- [37] R. Ye, D. K. James, and J. M. Tour, "Laser-induced graphene," *Accounts Of Chemical Research*, vol. 51, no. 7, pp. 1609-1620, 2018.
- [38] S. S. Varghese *et al.*, "Recent advances in graphene based gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 218, pp. 160-183, 2015.
- [39] Dipankar Panda *et al.*, " Selective detection of carbon monoxide (CO) gas by reduced graphene oxide (rGO) at room temperature," *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 47337-47348, 2016.
- [40] Shubhda Srivastava *et al.*, " Boron-doped few-layer graphene nanosheet gas sensor for enhanced ammonia sensing at room temperature," *RSC Adv.*, vol. 10, pp. 1007-1014, 2020.
- [41] Gautam M, Jayatissa AH., "Gas sensing properties of graphene synthesized by

chemical vapor deposition. ", *Mater Sci Eng: C.*, vol.31, issue 7, pp.1405-1411, 2011.



- [42] Hoang Si Hong *et al.*, " Highly sensitive and low detection limit of resistive NO₂ gas sensor based on a MoS₂/graphene two-dimensional heterostructures," *Applied Surface Science.*, vol. 492, pp. 449-454, 2019.
- [43] Haiyinag Wu *et al.*, " A Gas Sensing Channel Compositied with Pristine and Oxygen Plasma-Treated Graphene," *Sensors*, 19(3), 625, 2019.
- [44] Dezhi Wu *et al.*, " A Simple Graphene NH₃ Gas Sensor via Laser Direct Writing," *Sensors*, 18(12), 4405, 2018.
- [45] H. Xu, L. Ma, and Z. Jin, "Nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterizations and energy applications," *Journal Of Energy Chemistry*, vol. 27, no. 1, pp. 146-160, 2018.
- [46] A. Sinitskii *et al.*, "Kinetics of diazonium functionalization of chemically converted graphene nanoribbons," *ACS Nano*, vol. 4, no. 4, pp. 1949-1954, 2010.
- [47] A. Felten *et al.*, " Controlled modification of mono-and bilayer graphene in O₂, H₂ and CF₄ plasmas," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 35, p. 355705, 2013.
- [48] Hui Zhang *et al.*, " Spectroscopic Investigation of Plasma-Fluorinated Monolayer Graphene and Application for Gas Sensing," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol.8, no. 13, pp. 8652–8661, 2016.
- [49] C.-H. Huang *et al.*, "Ultra-low-damage radical treatment for the highly controllable oxidation of large-scale graphene sheets," *Carbon*, vol. 73, pp. 244-251, 2014.
- [50] 林駿璿, "低損傷電漿改質的功能化石墨烯之特性及應用," 2019,台大電子所博論.
- [51] Mirzaei, A. *et al.*, "N-Doped Graphene and Its Derivatives as Resistive Gas Sensors:

An Overview." *Chemosensors*, 11, no.6, 334, 2023.

- [52] Y. Shao *et al.*, "Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications," *Journal Of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 35, pp. 7491-7496, 2010.
- [53] F. M. Vivaldi *et al.*, "Three-dimensional (3D) laser-induced graphene: structure, properties, and application to chemical sensing," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 13, no. 26, pp. 30245-30260, 2021.

