

# 丙酮及異丙醇蒸氣對聚苯胺薄膜激發表面電漿共振特性影響 之研究

林瑤冷 陳子江 蘇文寬 王建鈞

國防大學中正理工學院電機工程學系

## 摘 要

本文是研究實驗室常用的有機溶劑—丙酮及異丙醇蒸氣對 Kretschmann 組態表面電漿共振結構之金膜上的聚苯胺(Polyaniline)薄膜所激發表面電漿共振特性的影響。當沉積在金膜上的聚苯胺薄膜接觸到丙酮及異丙醇蒸氣分子後，此兩種蒸氣分子會吸附在聚苯胺薄膜上，造成聚苯胺薄膜介電常數的變化。隨著丙酮及異丙醇蒸氣濃度的增加，表面電漿共振角度會向角度大的方向偏移。固定入射光入射角度進行反射率的量測，可即時見到反射率隨著濃度的增加而變大的現象。利用此結果，可用來偵測空氣中丙酮及異丙醇蒸氣的濃度，更可將此偵測技術推廣至其他工業上常用有機溶劑及有害氣體的偵測。

**關鍵字：**“Kretschmann”組態、聚苯胺薄膜、表面電漿共振、有機溶劑蒸氣

## The Effects of Acetone and Isopropyl Alcohol Vapor on the Surface Plasmon Resonance Characteristics of Polyaniline

Yao-Leng Lin, Tzu-Chiang Chen, Wen-Kuan Su, and Chien-Chun Wang

*Department of Electrical Engineering, Chung Cheng Institute of Technology  
National Defense University*

## ABSTRACT

The detections of acetone and iso-propanol alcohol vapor based on the surface plasmon resonance characteristics of a prism/gold/polyaniline (PANi) configuration are reported. When the PANi layer coated on the Au film contacts the acetone and iso-propanol alcohol vapor molecules, a part of the vapor molecules are absorbed by the PANi layer and make the dielectric constant of PANi changed. This result affects the SPR characteristics of a prism/gold/PANi configuration. The SPR angle is red-shifted with the solvent vapor concentration increased. We also measured the reflectivity at the fixed incident angle and could see the reflectivity immediately along with the increment of the solvent vapor concentration. This result shows the PANi film can be used on the acetone and iso-propanol alcohol vapors detection, and will be applied to other organic solvent vapors and toxic gases detection in the future.

**Key Words:** Kretschmann configuration, polyaniline, surface plasmon resonance, organic solvent vapor

文稿收件日期 93.6.24; 文稿修正後接受日期 93.10.18.  
Manuscript received June 24, 2004; revised Oct. 18, 2004.

## 一、前言

隨著經濟的演進，在過去數十年來化學工業發展快速，帶動各項民生用品的發展，大大增加我們生活的便利性，但同時伴隨著化學工業所產生的各種有毒氣體也大量增加，不僅造成空氣及環境的污染，更嚴重威脅到人體健康，因此世界各地的環保運動也正如火如荼地展開。但不可諱言的，化學工業已成我們日常生活所無法完全避免的東西，諸如每天所穿的衣服，汽車，文具等等，都是化學工業所衍生出來的產品，因此在無法去除化學工業的現實條件下，有效控制工廠的排放標準是一條可行的方法，因此環境各種有害氣體及污染源的監測便變得十分重要。

目前市面上的氣體感測器是以半導體式感測器為主，這主要是拜半導體工業發達所賜，惟有透過半導體製程的大量生產方能使其售價普及，而此類感測器的檢測原理，主要是利用有害氣體在半導體感測器表面產生解離或吸附反應後造成的導電度 (conductivity) 變化來量測。這些感測器主要是使用一些無機材料如氧化錫( $\text{SnO}_2$ )等氧化物做為感測材料，而由於金屬氧化物十分穩定，因此為了確保感測器的敏感度 (sensitivity) 與選擇性 (selectivity)，通常必須在高溫下工作 [1]；此類感測器高溫操作的特點限制了其在許多易燃環境的應用，因此許多研究者便著手利用有機材料來製做為室溫工作的氣體感測器。其中聚吡咯 (Polypyrrole) 是最早被研究應用在氣體感測器上的高分子材料，但是由於其敏感度低 (low sensitivity)、響應時間長 (high response time)，及氣體分子無法完全解離造成感測器再生困難等問題，而使其發展受到限制，因此目前大部份的研究已轉向進

行聚苯胺的應用研究 [2-4]。Agbor [5] 及 Sharma [6] 等人便利用在聚苯胺膜上下二面加上電極藉以量測其導電性的變化做為氣體感測器，而為使導電性量測法有足夠的變化量，因此所用的聚苯胺膜層厚度較厚，響應速度也較慢。

而近年來表面電漿共振引起相當廣泛的研究及應用，主要由於其可利用 TM 模態的入射光在金屬與介電層間輕易激發表面電漿波的特性，同時由於表面電漿波作用在介面上，因此利用表面電漿共振所設計的感測器對金屬與電介質介面上性質的變化十分敏感，目前已被廣泛應用在各種生化感測器上 [7~9]。1982 年 Nylander 和他的研究群首先將 Kretschmann 組態的表面電漿共振感測器應用在氣體感測上 [10]，其做法係在金屬膜上塗佈一層矽油以做為氣體吸收層，再檢測其表面電漿共振角度變化。隨後 Gent 和他的研究群也使用 Kretschmann 組態配合 BCP (Brome Cresol Purple) 做為氣體吸收層而得以偵測氨氣 (ammonia) 氣體 [11]。在本文中則利用在 Kretschmann 組態的金膜上沉積聚苯胺薄膜，利用聚苯胺高分子材料做為氣體的吸收層，並針對實驗室常用的化學溶劑異丙醇與丙酮進行探討，研究聚苯胺膜在吸收丙酮及異丙醇有機溶劑蒸氣後，所造成的表面電漿共振的變化，藉以做為有機溶劑蒸氣濃度檢測的依據。

## 二、理論

### 2.1 表面電漿共振原理

表面電漿波為沿著二介質介面傳播的一種非輻射橫向電磁波，此二介質中須有一具負介電常數的貴金屬材料，如金、銀等，其電場強度會隨著進入介質的距離成指數

衰減。當入射光以入射角 $\theta$ 由介質 1 (介電常數 $\varepsilon_1$ ) 入射時, 則入射光在水平方向的波向量 $k_x = [(w_0/c) \varepsilon^{1/2} \sin \theta]$ , 當 $k_x$  與金屬表面自由電子振盪波常數 $k_{sp}$ 相等時, 其中 $k_{sp} = (w_0/c) [(\varepsilon_1 \varepsilon_2)/(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]^{1/2}$ , 則入射光波與金屬表面自由電子產生表面電漿共振耦合, 而使反射光強度因共振吸收而大幅減低。但當光波由空氣中直接照射在金屬膜上, 因入射光在水平方向的波向量 $k_x$ 恒小於金屬表面自由電子振盪的波常數 $k_{sp}$ , 而無法產生表面電漿共振; 因此為了滿足上述表面電漿波激發的條件, 必須藉助各種耦合器諸如: 稜鏡、光纖、光柵、波導等等耦合方式, 以提高入射光水平方向的波向量。在上述各種耦合方式中, 其中稜鏡耦合方式由於結構簡單便利, 自1968年Otto及Kretschmann 分別使用稜鏡衰減全反射的結構激發表面電漿波以來 [12,13], 即廣被使用在各種表面電漿共振感測器的研究中 [7,11], 本文也是使用Kretschmann 組態的表面電漿波激發方法進行研究。當金屬膜與介質介面間產生表面電漿共振時, 經由Fresnel 反射原理, 兩層介質系統之反射係數 $r_{ij}$ 為

$$r_{ij}(\theta) = \frac{\varepsilon_j k_{z_i}(\theta) - \varepsilon_i k_{z_j}(\theta)}{\varepsilon_j k_{z_i}(\theta) + \varepsilon_i k_{z_j}(\theta)} \quad (1)$$

$$k_{z_i}(\theta) = \sqrt{\varepsilon_i \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_x^2(\theta)} \quad (2)$$

$$k_{z_j}(\theta) = \sqrt{\varepsilon_j \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_x^2(\theta)} \quad (3)$$

$$k_x(\theta) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_i} \times \sin \theta \quad (4)$$

其中 $k_{z_i}$ 及 $k_{z_j}$ 為入射光於第 i 和 j 層介質, 沿著 z 方向傳播的波向量,  $k_x$  為光波在交界面之波向量的水平向量,  $r_{ij}$  是入射角 $\theta$ 的函數。所以三層介質系統, 其總反射率 $\Gamma_{123}(\theta)$ 就等於總反射係數 $r_{123}$ 的絕對值平方,

$$\Gamma_{123}(\theta) = |r_{123}(\theta)|^2 = \left| \frac{r_{12}(\theta) + r_{23}(\theta)e^{i2k_{z_2}(\theta)d_2}}{1 + r_{12}(\theta)r_{23}(\theta)e^{i2k_{z_2}(\theta)d_2}} \right|^2 \quad (5)$$

其中 $r_{12}$ 及 $r_{23}$ 分別為1-2及2-3層的反射係數。依此類推可得到四或五層系統的總反射率 ( $\Gamma_{1234}(\theta)$ 、 $\Gamma_{12345}(\theta)$ ) [7]。

$$\Gamma_{1234}(\theta) = |r_{1234}(\theta)|^2 = \left| \frac{r_{12}(\theta) + r_{234}(\theta)e^{i2k_{z_2}(\theta)d_2}}{1 + r_{12}(\theta)r_{234}(\theta)e^{i2k_{z_2}(\theta)d_2}} \right|^2 \quad (6)$$

$$\Gamma_{12345}(\theta) = |r_{12345}(\theta)|^2 = \left| \frac{r_{12}(\theta) + r_{2345}(\theta)e^{i2k_{z_2}(\theta)d_2}}{1 + r_{12}(\theta)r_{2345}(\theta)e^{i2k_{z_2}(\theta)d_2}} \right|^2 \quad (7)$$

由式(7)可得知總反射率不僅是入射角度的函數, 同時也受稜鏡介電常數、各膜層(金屬膜、介電層)厚度及介電常數所影響, 因此當稜鏡及金屬膜固定後, 則待測物介電常數改變時, 將使多層系統的反射率產生變化, 再利用光功率計量測, 以得到樣品介電常數的變化情形。

## 2.2 聚苯胺薄膜吸吸氣體的機制

儘管由理論中顯示可直接利用表面電漿共振來檢測不同氣體介電常數的變化關係，但若直接以簡單的Kretschmann組態(稜鏡/金屬膜/待測氣體)的檢測方式，由於氣體間的介電常數差異很小，造成量測的困難而無法實用，因此必須透過在表面電漿共振結構的金屬表面沉積一層可吸收樣品氣體分子的感測層(sensing layer)以增強介電常數變化的效應，提高敏感性，而使氣體間介電常數的變化成為可量測。在本文即使用聚苯胺作為感測層，以吸收丙酮及異丙醇的蒸氣，再透過表面電漿共振的檢測，並討論其所造成的變化。

聚苯胺是一種導電高分子材料，Heeger等人更因首先開發此導電高分子材料而獲頒諾貝爾獎。此類導電聚合物主要為雜環或芳香族雜環化合物，具有單、雙鏈交錯共軛鍵，其化學結構如圖1所示；由於其具有特殊的電子組態，在經過氧化或還原反應後，電子可沿著分子鏈或跨越分子鏈做跳躍運動，而具導電性，而其導電及各種物理特性更會因不同的摻雜及吸附氣體分子而改變，因此可被用在氣體濃度的檢測應用。

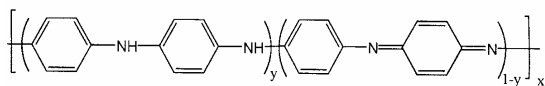


圖1. 聚苯胺高分子材料的化學通式。

在討論固體介面對氣體分子的吸收率時，首先須考慮的是當固體介面曝露在氣體分子的環境下時，氣體分子與固體介面的碰撞速率可由 Herz- Knudsen 公式表示成[14]

$$Z = \frac{PN_0}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (8)$$

其中 P 為氣體壓力，T 為氣體環境溫度，R 為氣體常數，而 M 則為氣體分子的莫耳分子量。

若假設固體表面是均勻，而每個分子的吸附空位(adsorptive sites)的特性均一樣，且吸附分子間彼此沒有交互作用時，則氣體分子在固體表面的吸附現象可利用 Langmuir 模型做簡單的說明。當考慮在溫度為 T(K)且壓力為 P(Pa) 的氣體分子吸附系統(adsorbate-adsorbent system)，吸附物表面單位面積的吸附位總數為  $N_s \text{ cm}^{-2}$ ，其中有 N 個空位吸附了氣體分子，則吸附速率可表示為 [14,15]

$$\frac{dn_a}{dt} = \frac{PN_0}{\sqrt{2\pi MRT}} k_a (1-\theta) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

其中  $(N_s-N)$  為單位面積未吸附氣體分子的空位，而  $k_a$  為單位壓力下的吸附常數，且  $k_a$  等於氣體分子的碰撞速率 Z 除以吸附位總數  $N_s$ ， $\theta$  為氣體分子的覆蓋比(fraction of coverage)，而  $E_a$  為分子的凝結能(condensing energy)。

而另一方面，吸附在吸附物表面的氣體分子也會因環境的作用不停地再度解離，其解離速率可表示為

$$\frac{dn_d}{dt} = k_d \theta \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (10)$$

其中  $k_d$  為解離常數，而  $E_d$  為分子的揮發能(evaporating energy)。因此在吸附過程的淨吸收率(net adsorption rate)可表示為吸收速率與解離速率的差，亦即

$$\frac{dn}{dt} = \frac{PN_0}{\sqrt{2\pi MRT}} k_a (1-\theta) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$-k_a \theta \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (11)$$

而當吸附速率與解離速率相等時即達到動態平衡，亦即在吸附物上所吸附的氣體分子即為一穩定的數量，也因此可藉以偵測氣體分子的濃度關係。

### 三、實驗

#### 3.1 金膜/聚苯胺膜之製備

首先將做為鍍膜基片的載玻片以三氯乙稀、丙酮、甲醇等溶劑各沸煮十分鐘加以清潔，並利用真空蒸鍍系統 BA510 (Balzers) 在真空壓力約為  $3-6 \times 10^{-6}$  mbar，蒸鍍速率為 1.0 Å/s 的條件下，在載玻片上蒸鍍厚度約 50nm 的金膜。而為了使感測器能提高對有機溶劑蒸氣的敏感度，同時在金膜表面鍍上一層聚苯胺的高分子材料，作為丙酮等氣體分子的吸收層；聚苯胺的合成係在室溫下分別以濃度 1M 的硫酸溶液配製 0.1M 的苯胺(aniline,  $C_6H_5NH_2$ ) (Nihon Shiyaku Co.) 溶液及 0.1M 的過硫酸氨(ammonia persulfate,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ) (Nihon Shiyaku Co.) 溶液，並將過硫酸氨溶液緩緩加入苯胺溶液中(1:1)並攪拌二小時，使其聚合成聚苯胺(polyaniline)溶液[10]。最後將鍍有金膜的載玻片浸入聚苯胺溶液中約 3.5 分鐘，金膜表面逐漸附著一層厚度約為 12.2nm 的聚苯胺(Polyaniline)高分子材料後，再前去離子水沖洗後以氮氣吹乾。

#### 3.2 表面電漿共振光譜檢測

表面電漿共振檢測實驗架構如圖2。其中包括光源、旋轉平台、KR組態感測單元、功率計及資料擷取系統。光源採用氬氫雷射光源(Uniphase, 1105p)，波長為632.8nm，功率

為5mW；鍍有金膜及聚苯胺的載玻片藉由折射率油(index oil)與一直徑50mm的半圓柱鏡緊密接觸形成光學接觸(Optical contact)，構成“Kretschmann”組態感測單元。整個“Kretschmann”組態感測單元則裝置在電腦控制的旋轉平台(Unice, 06CTS2)上做為氣體感測系統。

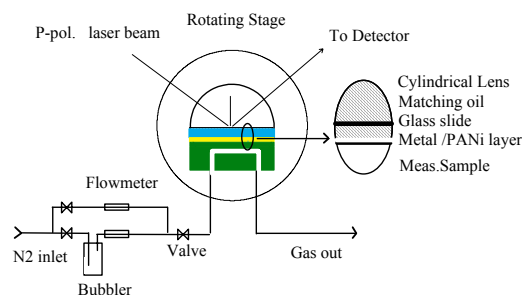


圖2. 表面電漿共振氣體感測系統示意圖。

實驗所用的丙酮及異丙醇蒸氣係以氮氣做為載氣(carrier gas)分別導入裝有丙酮及異丙醇的起泡器(bubbler)中所產生，再導入“Kretschmann”組態感測結構中，丙酮及異丙醇蒸氣在感測結構中將直接接觸聚苯胺分子而為其所吸收。同時樣品濃度則利用控制旁路(bypass)的氮氣流量進行稀釋，同時控制使總流量維持為50ml/min。同時丙酮及異丙醇蒸氣濃度 $C_a$ 可經由起泡器與旁路的氮氣流量經由公式(12)換算而得知[16]。

$$C_a = \frac{Ax}{A(1+x) + B} \quad (12)$$

其中 A, B 分別為在起泡器與旁路的二流量計流速，x 則為室溫下溶劑的蒸氣壓比。

### 四、結果與討論

當不同濃度下丙酮與異丙醇蒸氣導入表面電漿共振感測結構中，所量得的表面電漿共振圖譜分別如圖3及圖4；其中橫座標為入

射角，縱座標為反射率。由圖中可發現隨著溶劑蒸氣濃度的增加會使得表面電漿共振角逐漸往大角度方向偏移；同時在共振角位置的反射率亦隨著濃度的增加而逐漸略為上升，其原因係因金膜表面的聚苯胺膜曝露在不同濃度的丙酮及異丙醇蒸氣下，如圖 5 所示，會同時有二種相反的行為進行著，一方面丙酮及異丙醇有機溶劑分子不斷的吸附在聚苯胺分子上，但另一方面吸附在聚苯胺上的溶劑分子也不斷受到擾動再度解離出來，最後二者達到一動態穩定的平衡狀態；而當聚苯胺分子吸收溶劑蒸氣後，其分子量變大，同時介電常數也隨之而增；而由於聚苯胺分子在濃度高時吸附了較多的有機溶劑分子，因此介電常數的變化量便大於低濃度下的變化量，因此造成的表面電漿共振光譜的變化。

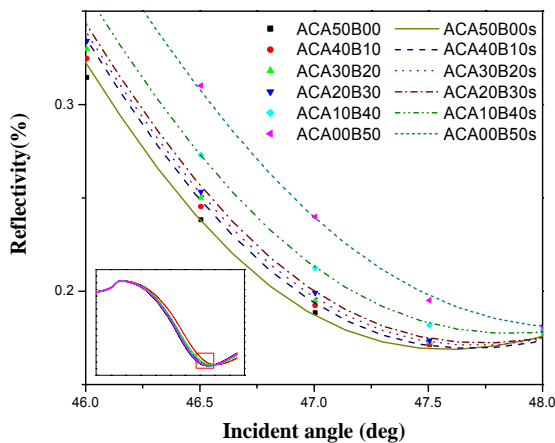


圖3.不同丙酮蒸氣濃度的表面電漿共振光譜圖。其中樣品濃度編號 ACA50B00、ACA40B10、ACA30B20、ACA20B30、ACA10B40、ACA00B50 分別表示通過丙酮起泡器及旁路的氮氣流量比值為 50:0、40:10、30:20、20:30、10:40、0:50。

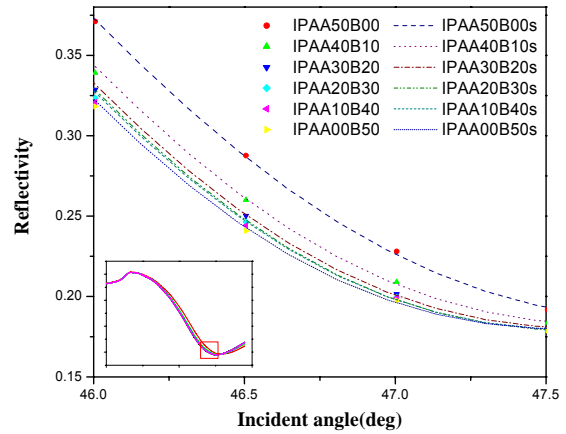


圖4.不同異丙醇蒸氣濃度的表面電漿共振光譜圖。其中樣品濃度編號 IPAA50B00、IPAA40B10、IPAA30B20、IPAA20B30、IPAA10B40、IPAA00B50 分別表示通過異丙醇起泡器及旁路的氮氣流量比值為 50:0、40:10、30:20、20:30、10:40、0:50。

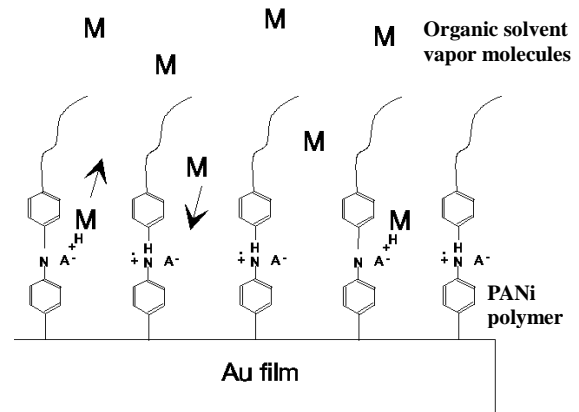


圖5.聚苯胺膜曝露在有機溶劑蒸氣下，蒸氣分子吸收及再解離示意圖。其中 M 表示為有機溶劑蒸氣分子，而箭頭所指方向分別表示有機分子與聚苯胺分子間吸附與解離作用。

同時圖 3 及圖 4 的表面電漿共振圖譜可藉由表面電漿共振原理及表 1 所列膜層參數利用計算機加以擬合，可得到丙酮及異丙醇在不同蒸氣濃度下聚苯胺膜介電常數的變化關係，分別如表 2 及表 3，並將其結果繪成圖 6 及圖 7。在圖 6 及圖 7 中，橫座標為溶劑蒸氣

濃度，而左縱座標為介電常數實部，右縱座標為介電常數虛部。由圖中即可見到介電常數的實部及虛部均會隨著溶劑蒸氣濃度的增加而上升，此可由(8-11)式氣體分子的吸收速率來說明，當有機溶劑蒸氣濃度增加，亦即表示溶劑蒸氣分壓的增加，造成氣體分子與聚苯胺膜間的碰撞率的提升，聚苯胺膜對有機溶劑分子的吸收速率也隨之增加，因此其所造成的電阻及其它介電常數特性的變化亦增加，Bartlett 及 Jin 等人便曾分別討論聚苯胺等導電薄膜吸附有機溶劑蒸氣造成電阻故變化，而有類似的結果[17-18]。

表1. 有機溶劑蒸氣檢測實驗中 Kretschmann 組態相關模擬參數。

	介電常數	厚度(nm)
稜鏡	2.295	-
Cr	-6.258+31i	0.7
Au	-10.28+1.034i	45
PANI	-	12.2
Air	1	-

表2. 丙酮蒸氣濃度對 PANi 膜介電常數之影響。

樣品編號 (丙酮)	流量計 讀值		溶劑蒸 氣濃度 (%)	SPR 共振角	PANi 膜介電 常數		
	A	B			$\epsilon_r$	$\epsilon_i$	
a	AC-A50B00	50	0	0	47.550	2.79	2.14
b	AC-A40B10	40	10	0.0570	47.572	2.90	2.20
c	AC-A30B20	30	20	0.1078	47.599	2.92	2.23
d	AC-A20B30	2	30	0.1534	47.669	2.95	2.26
e	AC-A10B40	10	40	0.1946	47.801	3.07	2.38

表3. 異丙醇蒸氣濃度對 PANi 膜介電常數之影響。

樣品編號 (異丙醇)	流量計 讀值		溶劑蒸 氣濃度 (%)	SPR 共振角	PANi 膜介電 常數		
	A	B			$\epsilon_r$	$\epsilon_i$	
a	IPA-A50B00	50	0	0	47.520	2.7	2.24
b	IPA-A40B10	40	10	0.0111	47.531	2.75	2.26
c	IPA-A30B20	30	20	0.022	47.541	2.77	2.27
d	IPA-A20B30	20	30	0.0326	47.596	2.79	2.29
e	IPA-A10B40	10	40	0.0431	47.666	2.88	2.36

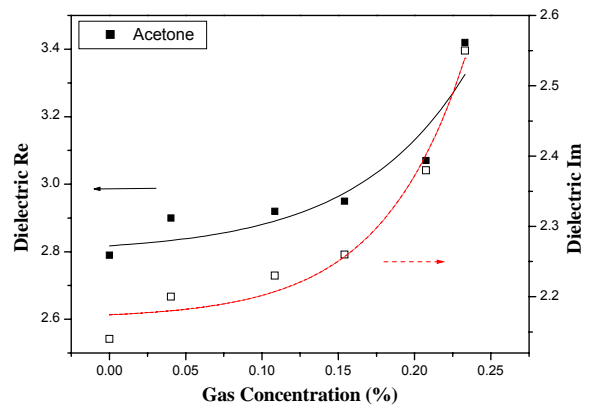


圖6. 聚苯胺膜在不同丙酮蒸氣濃度下的介電常數變化關係。其中橫座標為丙酮蒸氣濃度，而左縱座標為介電常數實部，右縱座標為介電常數虛部；符號“■”及“□”分別表示介電常數實部及虛部值，而實線及虛線則為分別為其擬合曲線。



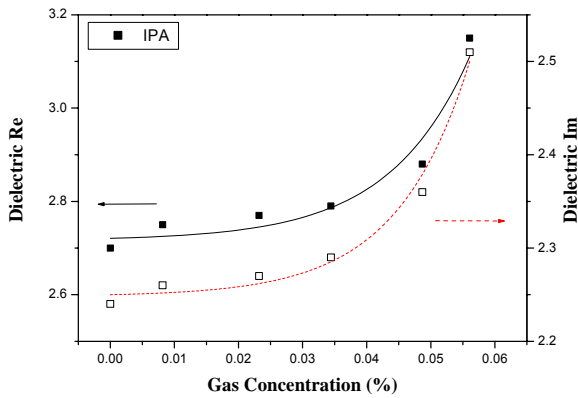


圖7. 聚苯胺膜在不同異丙醇蒸氣濃度下的介電常數變化關係。其中橫座標為異丙醇蒸氣濃度，而左縱座標為介電常數實部，右縱座標為介電常數虛部；符號“■”及“□”分別表示介電常數實部及虛部值，而實線及虛線則為分別為其擬合曲線。

若進一步將表面電漿共振感測結構入射光的入射角加以固定時，則當有機溶劑蒸氣濃度隨著時間以每隔 100 秒的時間改變感測的丙酮及異丙醇蒸氣濃度，可發現反射率隨著丙酮及異丙醇蒸氣濃度步階增加而遞增，則反射率對時間的關係圖會形成一階梯狀如圖 8 及圖 9 所示。由圖 8 及圖 9 中可發現在導入丙酮及異丙醇溶劑蒸氣時，反射率的上升會成一指數型上升的型態，一開始響應變化很大，而後逐漸趨於穩定，這也可說明聚苯胺膜吸收有機溶劑的蒸氣分子時，一開始聚苯胺膜吸收有溶劑分子的吸收率遠大溶劑分子再解離脫離聚苯胺膜的速率，而逐漸的吸收率與再解離率趨於一致，最後達到一動態穩定平衡；反之當溶劑濃度減小時，一開始溶劑分子的解離率大於聚苯胺膜吸收有溶劑分子的吸收率，而後解離率逐漸趨近於吸收率，最後達到平衡。

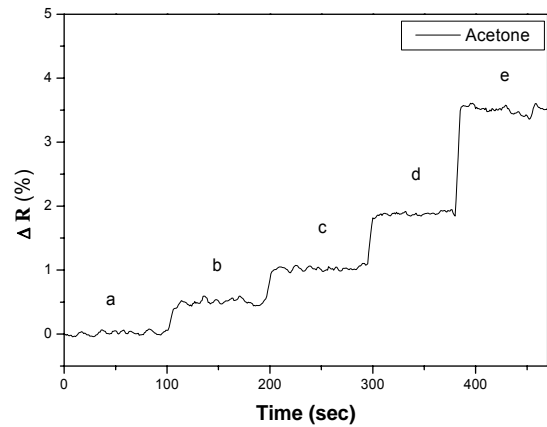


圖8. 固定角度下(47°)所量測反射率隨著丙酮蒸氣濃度的步階變化響應關係圖。其中步階濃度 a、b、c、d、e 分別表示樣品 ACA50B00、ACA40B10、ACA30B20、ACA20B30、ACA10B40 的蒸氣濃度。

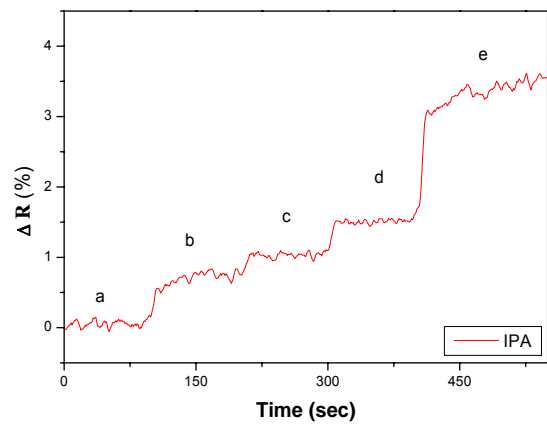


圖9. 固定角度下(47°)所量測反射率隨著異丙醇蒸氣濃度的步階變化響應關係圖。其中步階濃度 a、b、c、d、e 分別表示樣品 IPAA50B00、IPAA40B10、IPAA30B20、IPAA20B30、IPAA10B40 的蒸氣濃度。



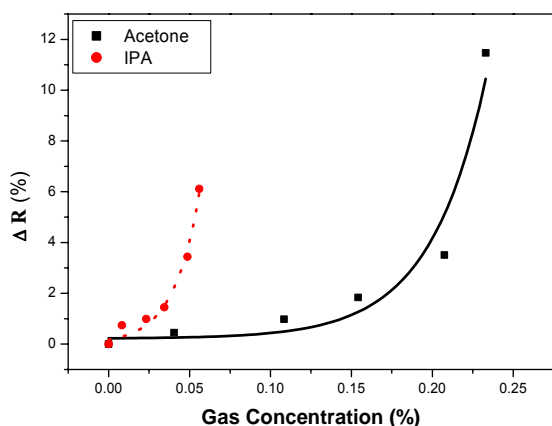


圖10. 丙酮與異丙醇蒸氣步階濃度對反射率關係及擬合曲線。其中符號■及●分別為丙酮與異丙醇量測值，實線及虛線則分別為其擬合曲線。

同時進一步將圖8及圖9的丙酮與異丙醇蒸氣每一濃步階度與反射率的響應關係以公式(12)換算為濃度與反射率的關係，如圖10所示。由圖10丙酮與異丙醇蒸氣二者的響應比較中可發現異丙醇的敏感度較丙酮高，這主要因聚苯胺薄膜具有P型半導體特性[18]，因此當與具還原性的異丙醇蒸氣接觸時較易被聚苯胺分子所吸附。而由圖8及圖9的步階響應圖中更可見到，使用聚苯胺膜做為氣體吸收層的表面電漿共振感測器對於丙酮及異丙醇溶劑蒸氣濃度的反覆變化均能迅速感測到，不僅顯示聚苯胺對於吸收丙酮及異丙醇蒸氣後的再生性良好，同時也表示使用聚苯胺膜做為氣體吸收層的表面電漿共振感測器十分適合作為一反覆量測的氣體感測器。

## 五、結論

由以上的實驗結果，發現聚苯胺膜在吸收丙酮及異丙醇蒸氣分子時會產生介電常數的變化，介電常數的實部及虛部均會略為增

加，同時吸收丙酮及異丙醇蒸氣分子愈多則所產生介電常數的變化量愈大；此一介電常數的變化很容易透過表面電漿共振感測器來檢測其變化。隨著丙酮及異丙醇蒸氣濃度逐漸增加時，表面電漿共振的吸收角會逐步的向大角度偏移，而共振角位置的反射強度則會呈現些微上升；而由固定入射光入射角度進行反射率的量測，更可即時見到反射率著濃度的增加而增的關係。因此我們可以利用此結果，來偵測空氣中丙酮及異丙醇蒸氣的濃度，而未來將進一步探討環境溫度、溼度及空氣中二氧化碳吸附對此感測器敏感性的影響，以提昇感測器的敏感度，更可以將此一偵測技術推廣至偵測其他工業上常用的有機溶劑等有害氣體，以維護現場作業人員的健康。

## 誌謝

對於中科院五所光電組在金膜鍍製的支援協助，本文作者謹致上深忱的謝意。

## 參考文獻

- [1] 工業技術研究院工業安全衛生技術發展中心，氣體監測器選用指引技術手冊，第二版，2000。
- [2] Nicolas-Debarnot, D. and Poncin-Epaillard, F., "Review: Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors," *Analytica Chimica Acta*, Vol. 475, No. 1-2, pp. 1-15, 2003.
- [3] Nicho, M. E., Trejo, M., Garcia-Valenzuela, A., Saniger, J. M., Palacios, J., and Hu, H., "Polyaniline composite coatings interrogated by a nulling optical-transmittance bridge for sensing low concentrations of ammonia

- gas,” *Sensors and Actuators B*, Vol. 76, No. 1, pp. 18-24, 2001.
- [4] Jin, Z., Su, Y., and Duan, Y. “Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor,” *Sensors and Actuators B*, Vol. 72, No. 1, pp. 75-79, 2001.
- [5] Agbor, N. E., Petty, M. C., and Monkman, A. P., “Polyaniline thin films for gas sensing,” *Sensors and Actuators B*, Vol. 28, No. 3, pp. 173-179, 1995.
- [6] Sharma, S., Nirkhe, C., Pethkar, S., and Athawale, A. A., “Chloroform vapour sensor based on copper/polyaniline nanocomposite,” *Sensors and Actuators B*, Vol. 85, No. 1-2, pp. 131-136, 2002.
- [7] Cheng, Y. C., Su, W. K., and Liou, J. H., “Application of a liquid sensor based on surface plasma wave excitation to distinguish methyl alcohol from ethyl alcohol,” *Opt. Eng.* Vol. 39, No. 1, pp. 311-314, 2000.
- [8] Cheng, Y. C., Su, W. K., and Liou, J. H., “Design and measurement of dielectric sensor based on surface plasmon excitation,” *Applied surface science*, Vol. 136, No. 3, pp. 260-267, 1998.
- [9] Kabashin A.V. and Nikitin, P.I., “Surface plasmon resonance interferometer for bio- and chemical-sensors,” *Optics Communications*, Vol. 150, No. 1, pp. 5-8, 1998.
- [10] Nylander, C., Liedberg, B., and Lind, T., “Gas Detection by Means of Surface Plasmon Resonance,” *Sensors and Actuators*, Vol. 3, No. 1, pp. 79-89, 1982.
- [11] Gent, C. V., Lambeck, P. V., Kreuwel, H. J. M., Gerritsma, G. J., Sudholter, E. J. R., Feinhoudt, D. N., and Popma, T. J. A., “Optimization of a chemo-optical surface plasmon resonance based sensor,” *Applied Optics*, Vol. 29, No. 19, pp. 2843-2849, 1990.
- [12] Otto, A., “Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection,” *Zeitschrift für Physik*, Vol. 216, No. 4, pp. 398-410, 1968.
- [13] Kreschmann, E. and Raether, H., “Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light,” *Z.Naturforsch*, Vol. 23, No. 12, pp. 2135-2136, 1968.
- [14] Tompkins, F. C., Chemisorption of gases on metals, Academic Press Inc., chap. 6, pp. 93-107, 1978.
- [15] Hu, H., Trejo, M., Nicho, M. E., Saniger, J. M., and Garcia-Valenzuela, A., “Adsorption kinetics of optochemical NH<sub>3</sub> gas sensing with semiconductor polyaniline films,” *Sensors and Actuators B*, Vol. 82, No. 1, pp. 14-23, 2002.
- [16] Abdelghani, A., Chovelon, J. M., Jaffrezic-Renault, N., Veilla, C., and Ganaire, H., “Chemical vapour sensing by surface plasmon resonance optical fiber sensor coated with fluoropolymer,” *Analytica Chimica Acta*, Vol. 337, No. 3, pp. 225-232, 1997.
- [17] Bartlett, P. N. and Ling-Chung, S. K., “Conducting polymer gas sensors part III: results for four different polymers and five different vapours,” *Sensors and Actuators*,

- Vol. 20, No. 3, pp. 287-292, 1989.
- [18] Jin, Z., Su, Y., and Duan, Y.,  
“Development of a polyaniline-based  
optical ammonia sensor,” *Sensors and  
Actuators B*, Vol. 72, No. 1, pp. 75-79,  
2001.