

華岡工程學報第二十三期

目 錄

1. 邀請回顧論文-奈米碳管之合成、鑑定與應用 施漢章	01
2. CrFeCoNiCuAl _x 合金之腐蝕行為研究 曹春暉、李成哲、林明憲	27
3. Sc 對 Al-Ti-Zr 合金速凝薄帶析出相及硬度之影響 曹春暉、李成哲	35
4. 以 SEM 及 AFM 進行多孔矽材料在拋光蝕刻及電解蝕刻之表面微觀研究 林嘉淦、陳奕鴻	41
5. 非貴重金屬觸媒於直接甲醇燃料電池之研究 許新城、張孫堂、林麗瓊、陳貴賢、施漢章	49
6. 高強力聚乙烯複合織物吸濕能力之探討 李貴琪、張偉瑤、楊博任	55
7. 嗜甲基酵母菌蛋白質表現系統之探討 吳誌明	61
8. 輸送帶聚酯基布經電漿處理通入氧氣和氬氣後與橡膠黏結效果之研究 張峰瑋、邢文灝、徐嘉鈞	69
9. 直接成長奈米碳管在直接甲醇燃料電池上的應用 王丞浩、蔡弘毅、蔡育泰、杜鶴芸、許新城、林麗瓊、陳貴賢、施漢章	79
10. 幾丁聚醣含浸織物對染料吸附性之研究 張任傑、王健瑋、張志鵬	85
11. 半導體材料奈米結構的磁區研究 周宛儀、劉鏞、施漢章	93

中華民國臺北市士林區陽明山華岡路 55 號

中國文化大學工學院印行

中華民國 98 年 1 月 出版
華岡工程學報第二十三期

目 錄

12. VoIP DDoS 攻擊之模擬分析 劉仲鑫、駱俊霖	99
13. 造型塑件之曲面重建與模流分析研究 張家源、張達元	105
14. 兩輪式智慧型機器人之設計與實現 蘇國和、江東穎	113
15. 蝕刻時間對多孔矽結構及反射率之影響分析及應用 林嘉淦、陳芝伊、陳義揚	119
16. 使用統計直方圖與類神經網路在彩色影像中偵測皮膚的比較 逢霖生、李家崴、張明朗、翁志祁	127
17. 發展一個使用 ZigBee 技術具有直接負載控制能力之電力監測系統 鄭瑞裕、洪敏雄、張仁偉、蔡昌隆	135
18. 考慮控制迴路中感測器之不確定性對控制系統之影響 傅鶴齡、張偉強、黃欽淵	149
19. 光譜辨視整合機電控制之可行性研究 傅鶴齡、林津生	155
20. 機器人的平滑切換式適應性類神經網路參考模式控制 黃正自、鄭遠達	161
21. FPGA 之 LCM 與 CCD IP 設計 曹昌聖、周立平	169
22. 遠距離備援機房設置與綠化之研究 張耀鴻、陳俊榮	177
23. 氮化鋁奈米線的製備與光學性質 梁兆宇、吳慧敏	185

中華民國 98 年 1 月 出版

CHINESE CULTURE UNIVERSITY

Hwa Kang Journal of Engineering

Volume 23

Jan 2009

CONTENTS

1. Invited Review Paper-Synthesis, Characterization and Application of Carbon Nanotubes H. C. Shih.....	01
2. The Corrosion Behaviors of CrFeCoNiCuAl _x Alloys C. H. Tsau, C. C. Lee, M. S. Lin	27
3. The Effects on the Precipitates and Hardness of Adding Sc into Al-Ti-Zr Rapidly Solidified Ribbons C. H. Tsau, C. C. Lee	35
4. The Analysis of Polishing and Anodization Etching on the Porous Silicon Thin Films by Scanning Electron Microscope and Atomic Force Microscope J. C. Lin, Y. H. Chen	41
5. Studies on CoTMPP/C as Non-Noble Cathode Catalyst for DMFC S. C. Hsu, S. T. Chang, L. C. Chen, K. H. Chen, H. C. Shih	49
6. Discussion of High Force Polyethylene Compound Fabric Moisture Absorption Ability K. C. Lee, W. Y. Chang, P. J. Young	55
7. Studies on Recombinant Protein Expression in Methylophilic Yeast <i>Pichia pastoris</i> J. M. Wu.....	61
8. The Study of Adhesion Strength between Polyester Fabrics and the Micro Structure by Oxygen Argon Plasma Treatment F. W. Chang, W. H. Hsing, J. J. Shiu	69
9. Direct Growth of CNTs Applied in Direct Methanol Fuel Cell C. H. Wang, H. Y. Tsai, Y. T. Tsai, H. Y. Du, H. C. Hsu, L. C. Chen, K. H. Chen, H. C. Shih.....	79
10. Dye Adsorption Characteristics of Woven Fabric Dipped with Chitosan R. J. Chang, C. W. Wang, C. P. Chang	85
11. The Study of the Magnetic Domain Structure of Nanostructured Semiconductor Materials W. Y. Chou, Y. Liou, H. C. Shih.....	93

PUBLISHED BY
COLLEGE OF ENGINEERING, CHINESE CULTURE UNIVERSITY
HWA KANG, YANG MING SHAN,

TAIPEI, TAIWAN, REPUBLIC OF CHINA
CHINESE CULTURE UNIVERSITY
Hwa Kang Journal of Engineering

Volume 23

Jan 2009

CONTENTS

12. The Simulation of the DDoS Attack for VoIP C. H. Liu, C. L. Lo	99
13. Surface Reconstruction and Mold Flow Analysis for a Shaped Plastic Part J. Y. Chang, D. Y. Chang	105
14. Design and Implementation of Two-Wheeled Intelligent Robot K. H. Su, T. Y. Chiang	113
15. The Microstructure and Reflectance of Porous Silicon under Different Anodization Time J. C. Lin, J. Y. Chen, Y. Y. Chen	119
16. The Comparisons of Using the Histogram Method and Neural Network to Detect Human Skin with Various Color Ratios L. S. Pon, C. W. Lee, M. L. Chang, C. C. Weng	127
17. Development of a Power Monitoring System with Direct Load Control Capabilities using ZigBee Technology J. Y. Cheng, M. H. Hung, J. W. Chang, C. L. Tsai	135
18. Consider Control Loop Sensor Uncertainty Effect in Loop Design Control System H. L. Fu, W. C. Chang, C. Y. Huang	149
19. Spectrum with Mechatronic Infrastructure Feasibility Analysis H. L. Fu, C. S. Lin	155
20. Smooth Switching Adaptive Model Reference Control of Robots Using Neural Networks J. T. Huang, Y. D. Jeng	161
21. The Design of LCM and CCD IP for FPGA C. S. Tso, L. P. Chou	169
22. The Investigation on the Location and Greening of Long-Range Backup Data Center A. Y. Chang, C. J. Chen	177
23. Growth and Optical Property of AlN Nanowires J. Y. Liang, H. M. Wu	185

**PUBLISHED BY
COLLEGE OF ENGINEERING, CHINESE CULTURE UNIVERSITY**

奈米碳管之合成、鑑定與應用

施漢章

中國文化大學材料科學與奈米科技研究所

摘要

奈米碳管的誕生是繼 C₆₀ 之後又一重大發現，它是由碳原子所組成之一維圓筒狀結構的新物質；1991 年發現的是多層奈米碳管，1993 年則觀測到直徑只有 1 nm 的單層奈米碳管。奈米碳管具有碳原子螺旋狀排列特徵，是一般物質所沒有的。因此展現出優異的電性、抗張強度和導熱性質，適合應用在複合材料、奈米碳針、平面顯示器、電池、儲氫材料、氣體感測材料等高科技產品。奈米碳管可用電弧放電、化學蒸鍍、雷射蒸鍍、電漿化學蒸鍍等法合成。合成奈米碳管時，常需使用到觸媒金屬，特別是單層奈米碳管。從基礎科學到工業應用，奈米碳管所涵蓋的科技領域，都持續地受到國內外學者的重視，因此近些年來在奈米碳管的研究與應用都有突飛猛進的發展。

關鍵詞：奈米碳管、模板、電子場發射、複合材料、觸媒

Synthesis, Characterization and Application of Carbon Nanotubes

Han C. Shih

Institute of Materials Science and Nanotechnology, Chinese Culture University

Abstract

The birth of carbon nanotubes is an important result after the discovery of C₆₀ which is a new structure of carbon atoms arranged in a rolled carbon sheet with various chiralities which is so different from other nanostructured materials. Multi-wall carbon nanotubes were discovered in 1991 and later single wall carbon nanotubes with a diameter of ~1 nm in 1993. Carbon nanotubes exhibit therefore so unique properties of electricity, mechanical strength, and thermal conductivity that make them so useful in composite materials, scanning probes, flat panel displays, electrodic materials, catalyst supports, hydrogen storage, gas sensors, and other high tech materials. Carbon nanotubes have been successfully fabricated by arc discharge, chemical vapor deposition, laser evaporation, plasma enhanced chemical vapor deposition, etc. For a wide variety of carbon nanotubes, metal catalysts are often required which is particularly true for the single wall carbon nanotubes. From the basic sciences to the industrial applications carbon nanotubes are consistently the most important issue in nanotechnology which has been constantly emphasized throughout the scientific world, thus leading to significant progresses and major breakthroughs in research and development in recent years.

Key words: carbon nanotubes, template, electron field emission, composite, catalyst

一、前言

碳是週期表第 IV 族中最輕的元素，而且相較於同族其他元素有獨特的性質，例如多達七百萬種以上含碳的化合物，這比所有其它元素組成的化合物總數還多，而且在有機材料這個學門中就是以碳為主的科學。在固態時的碳，其結構也有很獨特的地方，像是石墨為 sp^2 鍵結成六重對稱的層狀結構，具有高的非等向性，可視為二維空間的金屬導體。此外，另一為人熟知的同素異構體為鑽石，為利用共價鍵 sp^3 所構成具有接近等向性的三維空間材料。而近十幾年來所發現的富勒烯 (fullerenes) 一種零維空間形式的碳和奈米碳管 (CNT)，也深受重視，激起一陣研究熱潮[1]。其中富勒烯是 "Buckminsterfullerenes" 的簡稱，主要是要紀念名建築師 Buckminster Fuller，他設計發明的 geodesic dome 和 C_{60} 相似[2]。圖 1 即為這四種形式碳的結構圖[3]。

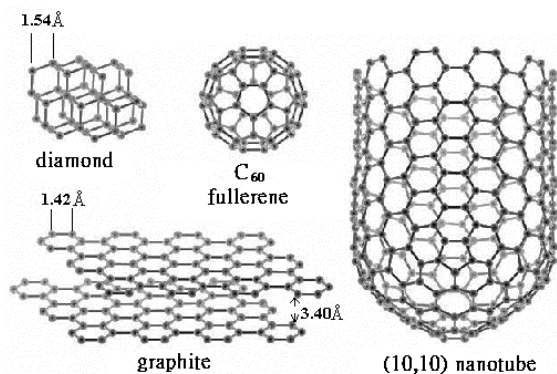


圖 1 碳的各種同素異形物：石墨、鑽石、富勒烯和奈米碳管

近年來在富勒烯領域中有三個重大的突破而影響這方面未來的發展。首先是 Kroto 等人鑑定出 C_{60} 的立體結構[4]，接著就是發現可以大量合成 1 公克以上 C_{60} 的方法[5]，這使得可以更廣泛地研究各方面的性質，同時也開啓一扇門，讓各領域的研究人員能夠跨入這方面的研究。第三個重要突破為發現鹼金屬(M)所摻雜的 M_3C_{60} 化合物為在溫度 33K 以下為超導體，激起一股研究摻雜的富勒烯性質研究[6]。由於富勒烯的發現因而導致奈米碳管在 1991 年被 Iijima 發現[7]。然而在此之

前，大於 7 nm 以上的奈米碳管早已被研究過[8]，只是未受到重視。直到在實驗上或理論上奈米碳管與富勒烯有相關連時才受到矚目。

除了奈米碳管外，奈米尺度的其它形式的碳也因此深受重視，比如多層壁所堆起來的洋蔥狀碳球，或者是內部包含有金屬、金屬碳化物和 MoS_2 等奈米碳粒。不管是奈米碳管、富勒烯或是洋蔥狀碳球，最傳統的製備方式是利用電弧放電法製得。然而從電漿原理可知，電弧狀態之電子溫度與氣體溫度約略相等，因此製程溫度高，故無法應用於 IC 產業的半導體製程上。相反地，同樣是電漿製程，冷電漿製程卻廣泛地應用在半導體製程上。

另一方面，在 1996 年 Li 等人在 Science 發表利用化學氣相沈積法成功合成具有方向性成長的奈米碳管[9]，他們利用溶凝膠法，製得具有 30 nm 孔洞的多孔性二氧化矽基材，而這基材的孔洞中早已摻雜鐵離子，在還原氣氛下形成奈米碳管的觸媒—奈米尺度的鐵顆粒。圖 2 是他們所提出的成長模型，奈米碳管遂沿著孔洞而成長出來，因而造成奈米碳管往基材垂直方向成長[9]。

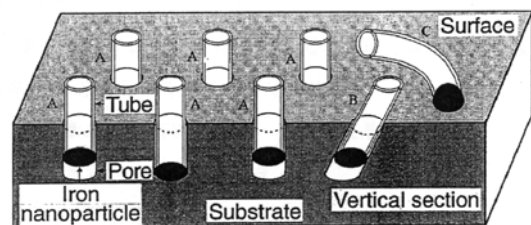


圖 2 以奈米鐵顆粒做觸媒並鑲埋於多孔氧化矽孔洞中成長奈米碳管的可能機制

然而上述成長具方向性的奈米碳管，由於基材本身是絕緣性，並不適合電性方面，如電子場發射應用。故知製程設計將影響奈米碳材的結構與用途，本文將就各類製程特色作深入的分析討論。

二、碳基奈米材料

(一) 奈米碳管的結構分析

1、奈米碳管的發現

在 1991 年 Iijima 報導中指出[7]，利用製作富勒烯的碳電弧中發現一種直徑小於 10 nm 而長度可達 1 μ m 全新的碳結構稱之為奈米碳管。利用穿透式電子顯微鏡可看出這種物質是成群地聚在一起，像空心管一樣。而其管壁是一層層的碳層所組成，間距為 0.34 nm 與平面狀的石墨層很相似。接著 Ebbesen 和 Ajayan 等人[10]發現一種方法可以增加電弧效率，使得約 75%消耗的碳源可以轉變為奈米碳管。

不久之後 Iijima[11]再度發表，若有一些過渡性的金屬如鐵、鈷和鎳夾雜在碳電弧中，會有單層管壁的奈米碳管產生。這激起一股熱潮來研究不同觸媒之合成，如 Zhou 等人[12]報導在 YC_2 顆粒上發現有放射狀的單層奈米碳管產生。Journet 等人[13]使用 1 at.% Y 和 4.2 at.%Ni 可以得到大量成束的單層奈米碳管，直徑~1.4 nm。

由於奈米碳管是利用與製造 C_{60} 相同的方法產生的，再加上如果把單層奈米碳管的末端兩個半圓球頂合在一起，則是不折不扣的富勒烯，圖 3 為 C_{60} 、 C_{70} 和(5,5)奈米碳管，將奈米碳管兩頭合併就是一顆 C_{60} ，因此奈米碳管亦可歸類為富勒烯的一種形式。故這就是造成近十多年來奈米碳管被大量地研究的原因，然而更早以前一種稱為氣相成長碳纖(VGCF)，在某些條件製程下也發現過空心管狀的碳管，只不過沒有和富勒烯聯想在一起，另一方面就是在傳統上這種製出來的碳纖直徑多數在 100 nm 到數百微米，也比用電弧放電製程所得的奈米碳管來的大很多，圖 4 為相關的碳材大小的關係圖[3]。然而隨著奈米碳管的發現，一般相信要做到直徑小於 100 nm 以下的奈米碳纖是有可能的，故近年來利用氣相方法來成長實心或空心的奈米碳纖已被陸續地報導出來[14-16]，尤其是 100 nm 以下空心管的碳纖也被廣泛地稱之為奈米碳管。

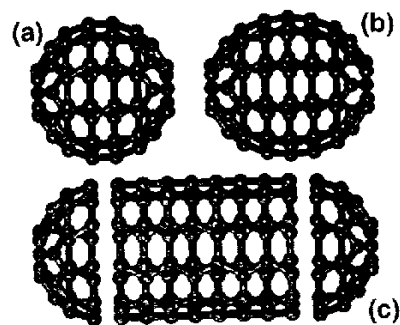


圖 3 (a) C_{60} ，(b) C_{70} ，(c)(5,5)奈米碳管結構圖

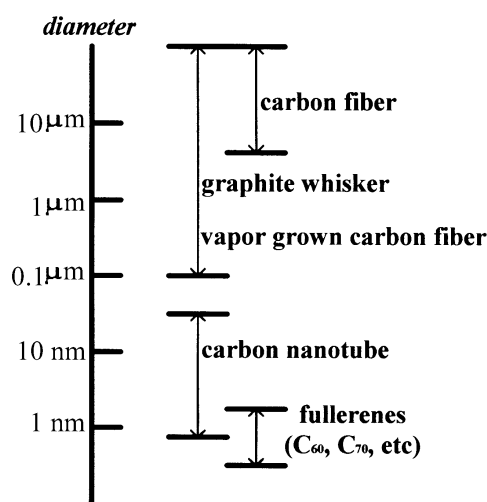


圖 4 碳纖、石墨鬚晶、氣相成長的碳纖、奈米碳管以及富勒烯結構的斷面直徑比較

2、奈米碳管的結構

在奈米碳管的結構方面，Saito 等人[17]與 Dresselhaus 等人[18]的研究中根據幾何理論建立單層奈米碳管管壁的結構模型，單層奈米碳管的結構可視為碳 60 結構的延伸，根據碳管中碳環延軸向的不同取向而區分為 3 種形式，第一種為扶手型(armchair)；第二種為鋸齒狀(zigzag)；而第三種為螺旋型(chiral)。在數學上可以用(n, m)來表示石墨層的捲曲方式，其中 n 和 m 被限制為大於零的整數，且 $n > m$ ，三種不同捲曲方式的單層奈米碳管如圖 5 所示[18]。以某一向量 $C_n = (n, m)$ 之六碳環捲成圓筒狀並與(0, 0)六碳環重合時即可得一單層奈米碳管，當螺旋角(chiral angle) $\theta = 0$ ，即 $m = 0$ 時為鋸齒型；當 $\theta = 30^\circ$ ，即 $n = m$ 為扶手型；而當 $0 < \theta < 30^\circ$ 時則為螺旋型。

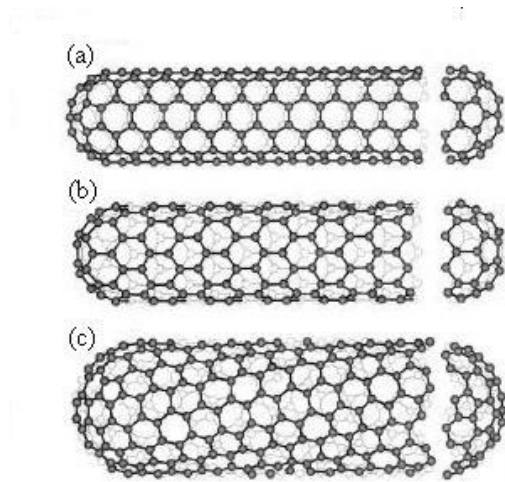


圖 5 不同類型排列之奈米碳管。(a)為扶手型奈米碳管，(b)為鋸齒型奈米碳管，(c)為螺旋型奈米碳管

除此之外，在相同的石墨結構下，不同的螺旋角可以影響單層奈米碳管為金屬性或是半導體性，這是單層奈米碳管在電性上極為特別的現象。經由能帶理論推導[19,20]符合 $n - m = 3q$ (q 為零或正整數)條件的單層奈米碳管具金屬性(價帶與導帶重疊)，其餘則具有半導體性(價帶與導帶有能隙)，如圖 6 所示[20]，三種不同捲曲方式的單層奈米碳管電性列表於下。而這些預測在 1998 年被 Wildoer 等人[21]成功地利用實驗來驗證理論預期是對的。

(1)鋸齒型($n, 0$) or ($0, n$) :

(A)當 $n/3$ 為整數，碳管為金屬性。

(B)當 $n/3$ 不為整數，碳管為半導體性。

(2)螺旋型(n, m) :

(A)當 $(2n + m)/3$ 為整數，碳管為金屬性。

(B)當 $(2n + m)/3$ 不為整數，碳管為半導體性。

(3)扶手型(n, n) :

所有扶手型之單層奈米碳管均為金屬性，而鋸齒型與螺旋型之單層奈米碳管則有 $1/3$ 可能為金屬性， $2/3$ 可能為半導體性。

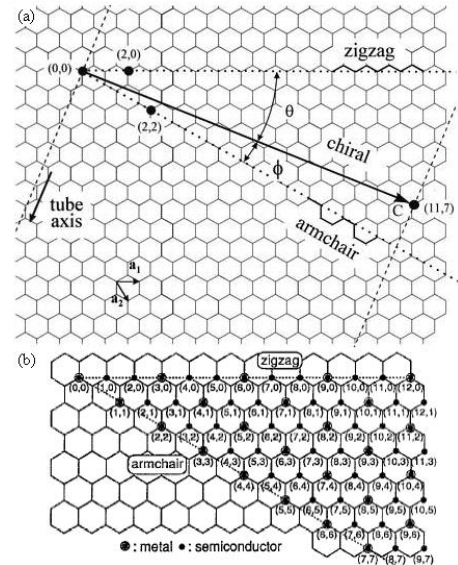


圖 6 石墨的二維空間蜂巢狀晶格結構，利用原始晶格向量 a_1 與 a_2 即可表達其原始單位晶胞

3、奈米碳管在拉曼光譜的表徵

拉曼光譜對於碳材料來說，由於碳的種類態繁多，與石墨層有相似的結構，在拉曼光譜上可顯示出相似的圖譜，但因為結構以及尺寸上的差異，使得拉曼光譜也不盡相同，由於拉曼光譜對碳質材料結構中的偏移對稱性反應十分敏感，更在檢測上具有非破壞性檢測的優點，所以對於分辨碳材的結構是一種相當有力的儀器。

奈米碳管發現後，其在拉曼光譜上的研究立刻就受到重視。Hiura[22]等人測量了多層奈米碳管、高順向石墨與玻璃碳的拉曼光譜，多層奈米碳管的強峰在 1580 cm^{-1} 處，這是由於兩個 E_{2g} 的活性震動模式產生的且由於多層碳管的石墨晶格結構不完整，因此在 1350 cm^{-1} 也有震動模式。此部分的拉曼光譜與石墨相似而與玻璃碳相差較遠，也說明多層碳管與石墨具有類似的層狀結構。而 Rao[23]等人採用 514.5 到 1320 cm^{-1} 的雷射光得到了這些單層奈米碳管的拉曼光譜，並發現這些單層奈米碳管具有特徵的震動模式及為呼吸模式(radial breathing mode, RBM)。

文獻[23-25]提到由於單層碳管的特殊結構以及僅僅只有數奈米的直徑大小，使得量子效應特別明顯，所以多了有別於一般多層碳管的呼吸模

式，單層碳管在拉曼光譜的表現上，主要有兩段頻率的範圍：在低頻為呼吸模式此為單層碳管所特有的表現，另外在高頻有正切類石墨模式 (tangential graphite-like mode, TM, G-band)。Jorio 等人[24]提到呼吸模式是由於單層碳管中碳原子之震動模式為向外震動的模式類似呼吸震動一樣，故稱之為呼吸模式如圖 7 所示[24]，而其所在的頻率範圍約為 $100 - 300 \text{ cm}^{-1}$ ，也因為單層碳管的呼吸模式與碳管的直徑有關，所以可以依此建立出關係式($\nu (\text{cm}^{-1}) = 6.5 + 223.75 / d$) [26]來估算碳管直徑的分布。而在 G-band，約在 1580 cm^{-1} ($1450 - 1700 \text{ cm}^{-1}$) 和石墨的 G-mode 相似，而其為碳原子間的相對運動，碳管類似為奈米線有兩個軸向，在長軸方向上的碳原子運動在單層碳管與多層碳管類似，故不會有什麼分別，但是在短軸亦即碳管的圓周上，由於單層碳管的直徑只有數個奈米而多層碳管約十至數十奈米，單層碳管圓周小曲率大，使得布理淵區(brillouin zone)發生摺疊更由於量子效應的關係使得正切類石墨模式分列為兩個峰分別為較高頻的 G^+ 以及較低頻 G^- ，一個代表碳原子在長軸上的相對運動，一個代表碳原子短軸上的相動運動。由於碳管的電性取決於碳管的直徑以及螺旋性，因此可由此特徵峰的型態來判斷碳管的電子結構[24,25]，如果此區的特徵峰為狹窄的強峰，則此碳管的性質則偏向於半導體性的奈米碳管，若是較寬廣且不對稱的特徵峰則此奈米碳管的性質較偏向於金屬性的奈米碳管，如圖 8 所示[24]，但這些性質僅會在利用電弧法以及雷射蒸發法等單層碳管缺陷較少的合成法上出現，利用化學氣相沈積法往往因結構上的缺陷，常常只會出現一個尖點而不會出現明顯的兩個特徵峰。圖 9 為多層、雙層與單層奈米碳管的 TEM 圖[27,28]。

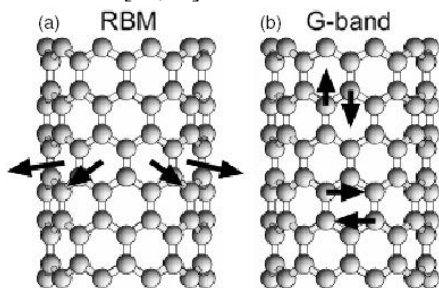


圖 7 描述單層奈米碳管上碳原子的震動模式。(a) 徑向呼吸模式(RBM)，(b)G-band

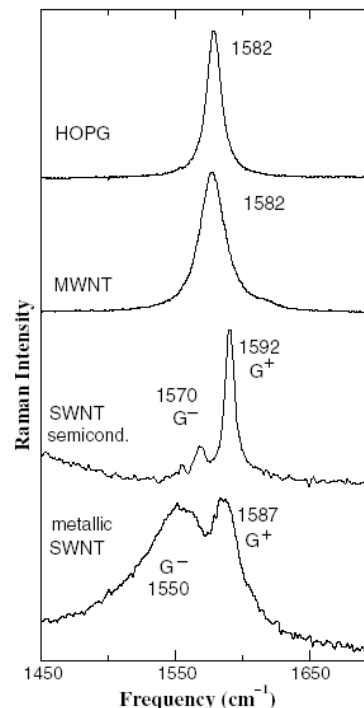


圖 8 不同碳材在 G-band 之位置的拉曼光譜

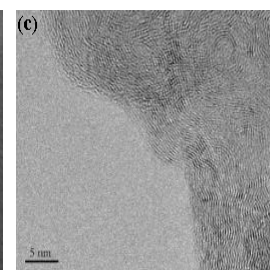
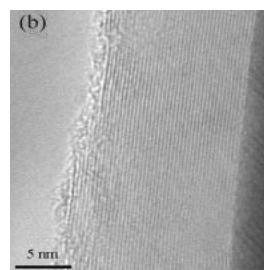
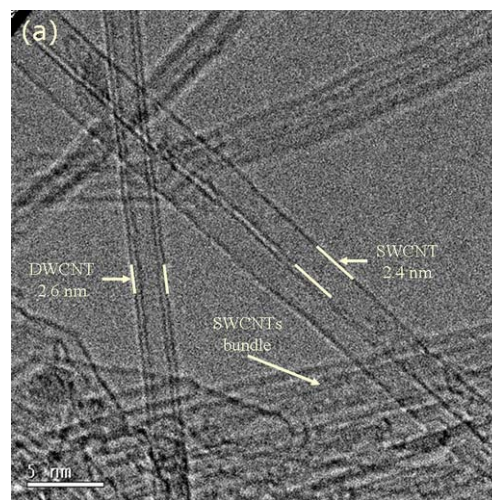


圖 9 奈米碳管的 TEM 圖。(a)單層與雙層奈米碳管，(b)高純度之多層奈米碳管 (~ 30 層)，(c)植入氮原子後，碳原子層發生扭曲之多層奈米碳管

(二) 奈米碳管的成長方法

目前奈米碳管成長的方法有很多種，不過大致上可歸類為三大類型：一為利用純石墨或混有過渡金屬的電弧放電法，其二為利用雷射蒸發法，蒸發金屬和石墨混合的靶材，另一為稱為觸媒式化學氣相沈積(CCVD)，利用一些含碳的氣源在觸媒金屬表面熱裂解而成。此外，也有在熔融的鹽內，譬如 LiCl 中放入兩個石墨電極通電而產生奈米碳管[29,30]。也有報導利用球磨法，將 BN 粉末磨成非晶質，而後在 1300°C 下退火形成 BN 奈米管[31,32]，或利用其它固態方式成長[33]。

1、電弧放電法

電弧放電法是在一個不鏽鋼的反應腔內操作，內部通入氬氣其壓力維持在 10 到 500 Torr，一個直流供應電源接於兩個石墨電極，其電壓為 ~30 V，當兩個電極靠的夠近就會開始放電，因而形成電漿，其裝置如圖 10 所示，其電流為 40 到 100A。此時會有含碳物質在負極的地方沈積，另外也會在反應腔壁沈積，這些碳質物含奈米碳管、碳粒、富勒烯和大量的非晶質相。電弧放電法的優點是可以產生大量的奈米碳管，缺點是混有大量的雜相，故需要純化過程去除雜質。

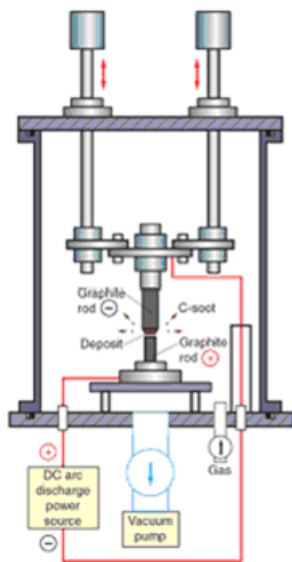


圖 10 利用兩石墨電極間的電弧放電，在碳電漿中合成奈米碳管。設備操作時需預抽真空再通入氬氣做為工作氣體，反應腔必須通冰水循環冷卻

2、雷射蒸發法

雷射蒸發法是 Smalley 研究群[34,35]首先提出的一種製造單層奈米碳管的方法，它是利用高功率的雷射光打到混有金屬的碳靶，使碳蒸發。這個方法的好處是可以得到較電弧放電法更高的奈米碳管產率(70 - 90%)。他們所生產的單層奈米碳管其管徑約在 1 nm，並且聚集排列成一束，稱之為繩索。他們並且發現用此方法所長的奈米碳管表面沒有非晶質的碳產生。

其儀器裝置如圖 11 所示[36]，這種裝置也能產生富勒烯和多層的奈米管。一個雷射源在靶材上聚焦至一個大小 ~ 6 - 7 mm 的光點，且可以利用電腦控制均勻地在靶面掃描，使得靶面碳材可以均勻地揮發。靶材放置在一英吋的石英管中，抽氣至 10 m Torr，然後放進 50 sccm 的氬氣，壓力維持 500 Torr。石英管放置在可加熱至 1200°C 的管形爐，被雷射蒸發出來的碳被氬氣帶出高溫區，最後沈積在利用水冷卻的銅管上。

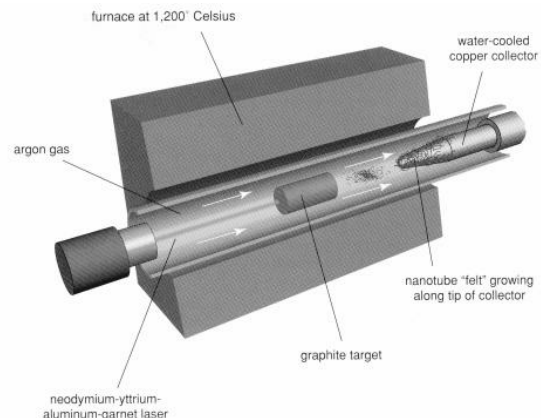


圖 11 雷射蒸發爐管設備圖

3、化學氣相沈積法

化學氣相沈積法利用一些碳氫氣體[37] (大部份為 CH_4 ， C_2H_2 ， C_2H_4 和 C_6H_6 ，通常也混合氬氣) 或一氧化碳在一些過渡性金屬上熱裂解[38]，其產物可能為奈米碳管、非晶質碳和實心的碳纖等。這些產物和溫度、成長時間、氣源、流量和觸媒金屬的種類、顆粒大小有關。除上述的傳統方法，亦有報導把氣體換作有機金屬，例如富勒烯[39,40] 而長出多層奈米碳管或單層的奈米碳管，亦有利用離子佈植[41]的方法將鈷植入矽晶片中當作成長

奈米碳管的觸媒方法。自 1997 年開始利用電漿輔助化學方法來成長奈米碳纖和碳管[42-44]。微波電漿製程(MPECVD)是 80 年代以後沉積鑽石膜的重要設備，如圖 12 所示[45]。Shih 等人將其腔內加裝偏壓與調控原料氣體流量比，獲得具有方向性的多層奈米碳管，並成功植入少量的氮、氟、硼等元素，因而促進了奈米碳管在高科技產業的諸多應用潛力與空間，電子場發射即為一例[46-48]。

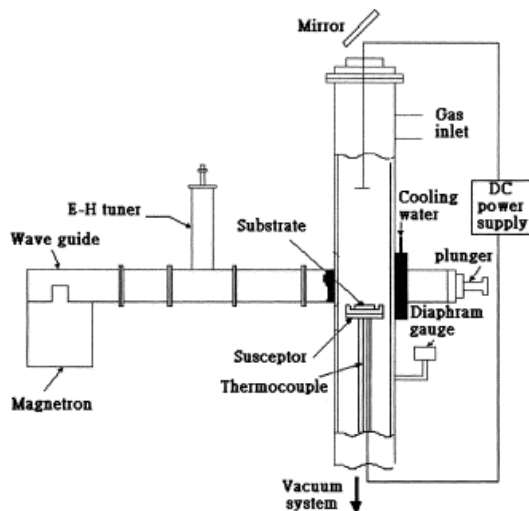


圖 12 電漿輔助化學法合成奈米碳管裝置示意圖

（三）奈米碳管的應用

1、電子冷場發射源的應用

相較於薄膜電晶體液晶顯示器(TFT-LCD)，場發射平面顯示器(FED)具有亮度高、厚度薄、重量輕、視角廣、工作溫度範圍較具有彈性、省能源等優點。由於場發射平面顯示器的亮度高，即使在高亮度的場合仍能清晰判讀，而且場發射平面顯示器暫態反應十分迅速，不會產生影像殘影現象。因此目前場發射平面顯示器技術主要應用於軍事用途及醫療儀器上，諸如飛機上之導航、雷達等顯示儀器。

場發射技術與傳統熱電子槍的差異在於場發射使用電場自陰極材料的尖端拉引出電子，而非使用熱能，使得場發射電子束的能量分佈範圍較傳統熱電子束窄，且使顯示幕呈現較高的亮度。因此，場發射技術不僅能應用於平面顯示器，做為電子來源以取代傳統陰極射線管(CRT)中的熱

電子槍，也在電子顯微鏡、影像感應器上扮演相當重要的角色。其實，場發射技術並不是一項新技術，但是習知以矽、鎢或者鉬材料製造點狀的陰極發射陣列，在高電壓下的使用壽命太短，使得研發新的陰極發射陣列材料，在適當的工作電壓下，能夠提供足夠的電流一直是國內外場發射技術研究者的重要研發方向。

然而作為場發射平面顯示器陰極陣列材料須具備下列條件[49]：

- (A)能夠在低電壓下操作(電流密度要達到 1 mA/cm^2)。
- (B)在較差的真空度也具有長時間穩定的放射電流。
- (C)放射電流分佈均勻度要佳 ($> 10^6 \text{ sites/cm}^2$)，才能具有均勻度高的光源。
- (D)製程能夠大面積化。
- (E)製程的成本要低。

如表 1 所列，不同的冷陰極材料具有不同的起始電場強度 E_0 ；其中，以奈米尺寸的鑽石及奈米碳管作場發射源時，遠低於以鉬或矽作為場發射源的起始電場($\sim 50 - 100 \text{ V}/\mu\text{m}$)。而一般定義起始電場為：能夠產生 10 mA/cm^2 的外加電場，所以奈米尺寸的鑽石及奈米碳管應該是較佳的陰極場發射陣列材料。

電子場發射特性亦是近期奈米碳管頗受重視的研究題材[50-54]。Motorola[55]公司曾發表單層奈米碳管在 10^{-7} torr ，有水氣的環境下可以穩定連續操作 300 小時，其電流並沒有衰退的跡象，相反地，像金屬所做的場發射源在相同環境下，其電流值早已衰減。三星電子也展示出一個 4.5 英吋的單層奈米碳管所做的場發射平面顯示器，如圖 13 所示[56]。他們報導電場強度為 $3.7 \text{ V}/\mu\text{m}$ (電壓為 740 V)時，其顯示器亮度可達 1800 cd/m^2 ，相對於 98 年 Motorola 公司發表的 spindt-type FED[57](其操作電壓為 6 kV，亮度為 300 cd/m^2)來的高出很多。從上述幾點可知，奈米碳管在場發射源材料的應用具有很大的潛力。

表1 奈米碳管與相關材料的場發射特性比較

Emitter	$E_{to}(V/\mu m ; 0.01mA/cm^2)$	$1mA/cm^2$ ($V/\mu m$)	$10 mA/cm^2$ ($V/\mu m$)
Mo tips [58]			50-100
Si tips [58]			50-100
Diamond [59]	24		40
Diamond B doped [59]	16		30
Diamond Cs coated [59]	10		28
Diamond N doped [59]	1.5		>>8
Graphite powder(<1 μm) [58]			17
Amorphous carbon [59]	4		~50
Nanostructured diamond [60]	1-2	~3	5
Carbon nanotubes :			
de Heer, arc, aligned [61,62]	4		6.5
Wang, arc, O ₂ plasma [63]	0.8	3	
Bonard, arc [59]	2.6		4.6
Chen, HFCVD, aligned nanofiber, 50-100 nm [64]	2.7	>>6.5	
Bonard, arc, single-walled [65]	2.8		5.2
Dai, CVD, aligned, 16 nm [59]	0.8-1.2	2.7-3.3	4.8-5.3
Xu, CVD, 20 nm [66]	4.7	5.8	6.5
MER Corp., arc, 7-12 nm [67]	2.4		
ta-C coated [67]	1.5		
Xu, CVD, aligned, 10-30 nm [68]	3.2	4.6	
Zhu, laser, single-walled [69]			4-7
Nanofiber, MPECVD, 40-60 nm [70]	1.7	3	
Aligned nanotube, MPECVD, ~90 nm [71]	1.9	2.95	~ 4.4
Shih, CVD, single-walled, ~1.5 nm [27]	~ 0.01		~ 0.1

於它具有高的長寬比，同時它的尖端曲率半徑很小，故只要施加一小電壓即可造成在尖端處形成很強的電場因而放射出電子。相反地，鑽石膜因為本身功函數非常低或為負值，故無須做成針尖狀的電極就可以放射出電子，但鑽石膜作為場發射電極有一個缺點，就是無法持續在 30 mA/cm² 以上的高電流密度操作[49]，而奈米碳管卻可以在更高的電流密度下穩定操作。Zhu 等人[69]利用沒有方向性的單層奈米碳管作為電極，發現可以在高達 4 A/cm² 穩定操作，但他們也發現到一個缺點，就是電子發射點的密度太少[49]，只有 10³ sites/cm²。此結果遠小於上述場發射平面顯示器陰極陣列材料須具備放射電流分佈均勻度要佳(> 10⁶ sites/cm²)的要求，要解決這種問題可以將奈米碳管成長為具方向性排列，如此每一根奈米碳管均可作為電子發射源，可以預估其場發電流均勻度會更高。

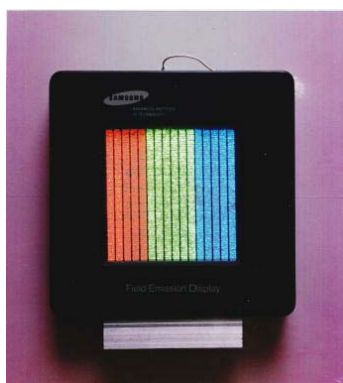


圖 13 南韓三星公司開發的單層奈米碳管之場發射商品呈現出明艷的紅綠藍磷光柱

圖 14 為奈米碳管、碳纖和鑽石膜場發射原理示意圖[49]，奈米碳管之所以有好的場發射性質在

除了作為顯示器方面應用外，像是在通訊方面的微波功率放大器[72]也深具潛力，因為利用固態電子元件(如 GaAs FET)大部分應用在較小功率(最大為 10 W)，以及較低的頻率(最高到 10 GHz)的範圍，而目前大功率的範圍都是利用真空電子元件，而傳統的真空管是利用高溫使鎢絲發射電子，再施加電場控制電子能量與方向。相反地，奈米碳管具有大電流的冷場發射效應，故損耗能量較小，有機會取代目前常用的熱鎢絲真空管。

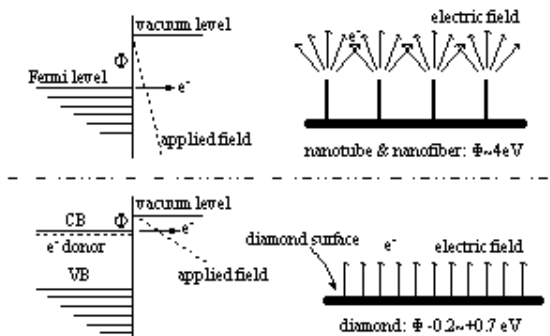


圖 14 奈米碳管與鑽石的場發射機制比較

2、複合材料中強化材料的應用

由表 2 可知奈米碳管有下列的機械性質[73]：

- (A)非常高的楊氏係數[74]。
- (B)可以達到 15%的伸長量[75,76]。
- (C)高韌性。
- (D)非常輕。

因此奈米碳管非常適合作為金屬[77]、陶瓷和高分子[78,79]中的強化材料，作為一些需要强度高、重量輕方面的應用，比方航太方面、運動器材、大跨距的吊橋等應用。此外奈米碳管、碳纖維與碳包也可以與塑膠形成複合材料，可作為吸收電磁輻射的材料，可應用於隱形飛機上[56]。

表 2 奈米碳管與其他結構材料機械性質之比較

材料種類	Young's modulus (GPa)	Tensile strength (GPa)	Density (g/cm ³)
Single-wall CNT	1054	~150	
Multi-wall CNT	1200	~150	2.6
(10, 10) Nanorope	563	~75	1.3
Type 1 Carbon fiber	350	2.5	2.6
Steel	208	0.4	7.8
Epoxy	3.5	0.05	1.25
Wood	16	0.08	0.6

* Young's modulus: Diamond ~1 Tpa

* Graphite, in plane ~1 TPa, C-axis ~0.036 TPa

3、電池電極與能量儲存方面的應用

(1) 鋰電池的陰極材料

傳統上石墨最多每六顆碳原子可容納一個鋰原子，其鋰原子主要是夾藏在石墨層中，而 Gao 等人[80]發現將單層奈米碳管純化後，可逆的飽含量為 $\text{Li}_{1.6}\text{C}_6$ ，如果更進一步將單層奈米碳管球磨，其可逆飽含量可高達 $\text{Li}_{2.7}\text{C}_6$ 。

(2) 儲氫材料

美國一份氫能報告(1992, DOE/CH10093-147)指出[81]，如果要應用於燃料電池，儲氫的容量必須達到 $63 \text{ kg H}_2/\text{m}^3$ ，或者說必須要有 6.5 wt%的氫溶於碳，而奈米碳管具有獨特的結構和形貌，故可能可以超過這個目標。Dollin 等人[82]首先發現單層奈米碳管在溫度 133 K，壓力 300 torr，可以吸收 5 到 10 wt%的氫。最近 Chen 等人[77]報導利用鋰或鉀摻雜的奈米碳管，其吸氫量可高達 20 wt%，不過近期相關研究者並未再重複做出如此高的儲氫比例，顯然相關領域研究人員仍有許多值得努力的空間。表 3 為該研究群所發表的儲氫能力相關資料[83]。

表 3 各種儲氫系統的儲氫能力比較

		W _i : H ₂ -uptake capacity (wt% H ₂); V _i : H ₂ density (g/liter).					
系	統	T _{absorb} (K)	P _{absorb} (atm)	H ₂ 密度		能量密度	
				W _i	V _i	kWh/Kg	kWh/liter
	CNT	298-773	1	0.4	3.2	0.133	0.106
	Li-doped						
	CNT	473~673	1	20.0	180	6.66	6.0
	Graphite	473~673	1	14.0	280	4.66	9.32
	K-doped						
	CNT	<313	1	14	12.6	4.66	4.2
	Graphite	<313	1	5	60	1.66	2.0
	FeTi-H	>263	25	<2	96	0.58	3.18
	NiMg-H	>523	25	<4	81	1.05	2.69
	Cryoadsorption	~77	20	~5	~20	1.66	0.67
	Isooctane/gasoline	>233	1	17.3	117	12.7	8.76

W_i: H₂-uptake capacity (wt% H₂); V_i: H₂ density (g/liter).

(3)燃料電池

直接成長奈米碳管於碳布上做為觸媒載體來當作直接甲醇燃料電池的電極為一有效提升燃料電池效率的新穎方法[84-90]。方法為將鐵鍍在碳布表面做為成長奈米碳管的催化劑，並且使用微波輔助化學氣相沉積法在碳布上直接成長奈米碳管[91-93]，直徑約 10 ~ 20 nm，接著使用物理氣相沉積法將鉑和鈦鍍在奈米碳管上，作為直接甲醇燃料電池的陽極[94-97]，金屬顆粒大小約 3.54 nm 如圖 15 所示[98]。所得到的極化曲線顯示，電池在 60 °C 時，最大功率接近 1.52 W/Pt-mg，證明此方法使用少量的觸媒金屬在直接成長奈米碳管上，可以得到相當好的效率[98-100]。

(4)超級電容器

電化學電容器，又被稱為超級電容器，它們具有高功率、可耐超過 10,000 次以上的循環。目前文獻上報導利用奈米碳管，其能量密度可高達 8000 W/kg[101-103]。

(5)模管材料(template)

奈米碳管的中空部分(~ 10 nm)適合用來填充其他物質，例如製作金屬奈米線，然後使用氧氣電漿，即可清除作為模具的奈米碳管[104]。

4、原子力顯微鏡(AFM)的應用

原子力顯微鏡是一種廣泛應用於鑑定表面微結構的技術，它的解析度大部分決定於探針尖端的大小與形狀。目前市面上使用的探針是角錐狀的 Si 或 Si₃N₄，理論上它尖點的曲率半徑可以做到小至 10 nm，不過大部分商業化的產品都比這個曲率半徑大。而奈米碳管尤其是單層的奈米碳管其直徑僅 1 nm，同時又有好的機械強度，再加上高的長寬比，是一種非常適合當作探針的材料，圖 16 為首篇利用奈米碳管當探針的報導[105]；該圖係先將氧化鋁膜蝕刻為線寬 400 nm 且深度為 800 nm 的溝槽，再鍍著一層 TiN 為測量樣本。A 圖為利用拍擊模式(tapping mode)所得之斷面形貌，其斷面呈現倒三角形形貌，顯示底部的結構並未被探針清晰地解析出來。B 圖則是在探針端加上 CNT 後，直接以 CNT 量取溝槽結構，因而大幅縮

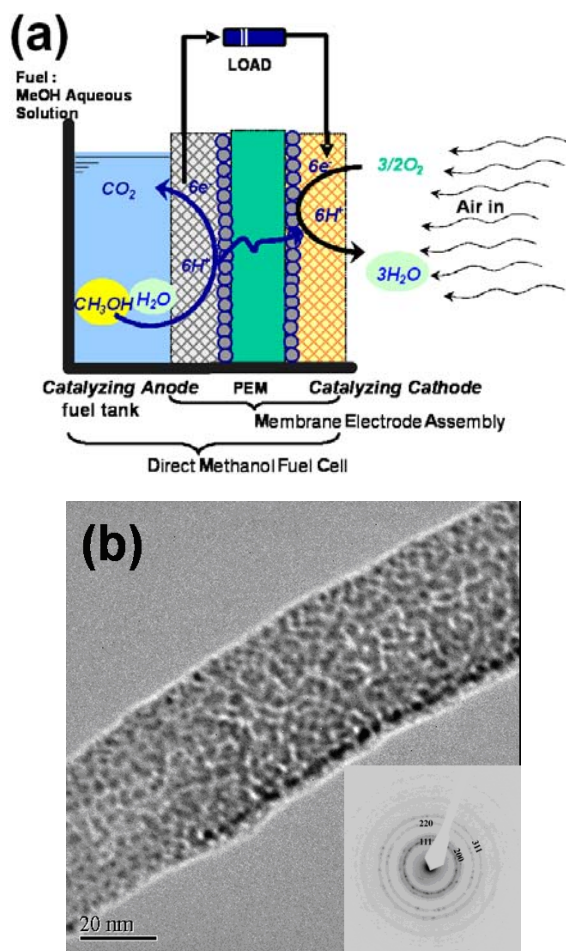


圖 15 (a)直接甲醇燃料電池原理與結構圖，(b) 濺鍍了鉑和鈦的多層奈米碳管之 TEM 圖和選區繞射(SAD)圖

小探針頭的尺寸，因而溝槽形貌得以更加清晰地被測量出來。除此之外，該探針亦可將 TiN 表面的結構形貌解析出來如 C 圖影像。D 圖係將樣品鍍著一層 5nm 厚的金膜作為導電層後，對附加 CNT 的探針施予 -5 V 的脈衝偏壓，而將溝槽上方一直徑 40 nm，且高度 30 nm 的碳顆粒給解析出來。相關的研究已有多篇論文報導可以參閱 [106-110]。此外，也有報導將奈米碳管頂端加上官能基，則可以應用於生化方面[111-113]。也有應用於掃描電化學顯微鏡[114]，更有應用於奈米級微影製程[115]。

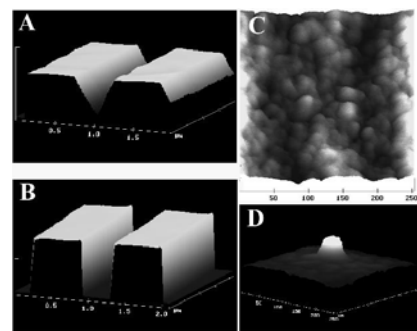


圖 16 SPF 量取線寬 400 nm 且深度 800nm 之溝槽斷面影像。(A) 直接以 SPF 探針量取影像，(B) SPF 探針頂端再外接 CNT 所量取之影像，(C) 溝槽上方的 TiN 的結構形貌，以及(D)溝槽上方一直徑 40 nm 且高度 30 nm 之碳顆粒影像

5、具方向性奈米碳管的成長與應用

奈米碳管發現後不久，理論學家就預測奈米碳管有許多的特殊性質，比如其電性可能是導體或半導體，故可能可以作為下一世代的積體電路元件。故如何控制奈米碳管的方向到目前為止，仍是一個熱門的研究題目。在 1994 年，Ajayan[116]等人首先將奈米碳管分佈在一種樹脂中，然後利用刀片削成薄片，發現奈米碳管延著切的方向排列。之後 de Heer 等人[117]在 1995 年報導將含有奈米碳管的溶液通過具有 0.2 μm 大小直通型孔洞的 Anopore(Whatman 公司所生產的一種生化常用的過濾膜)，而形成垂直排列的奈米碳管。然而要把奈米碳管應用於半導體製程中，最好是使用半導體常用的化學氣相沉積法。故在 1996 年 Li 等人 [9]首先利用此種方法來長出具有垂直於基材表面排列的奈米碳管。他們利用溶凝膠法製作具有 30 nm 中孔洞(mesopore)的二氧化矽基板，因在溶凝膠法過程中加入硝酸鐵，故在氫氣還原下，在孔洞中的硝酸鐵形成奈米大小的鐵顆粒，此時通入乙炔氣體在 700 $^{\circ}\text{C}$ 下形成排隊的奈米碳管，他們認為奈米碳管是沿著孔洞長出來，因此具有方向性。雖然這個生長模型很合理，但在 1999 年他們用沒有孔洞的二氧化矽基板也能夠成功地長出具有方向性的奈米碳管[118]。以下是近一、二年來其它方式長出排隊的奈米碳管的方法：

(A) 利用雷射蝕刻

利用雷射蝕刻鍍有一層 Co 的石英基板，形成線狀的軌跡，然後如圖 17 所示，放入兩階段加熱爐，發現奈米碳管會沿著軌跡，平行於基板方向成長[119]。

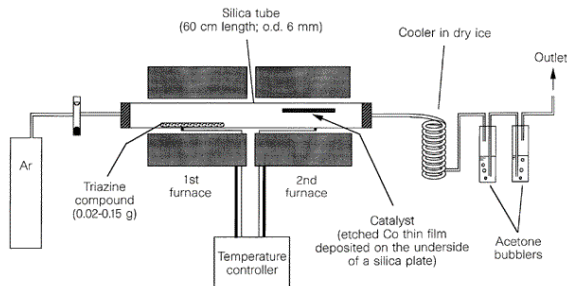


圖 17 兩階段式的高溫熱解系統製備奈米碳管

(B) 利用熱燈絲化學氣相沈積

在 1997 年，Chen 等人[42]利用熱燈絲化學氣相沈積法成功地在具(100)方向的 Ni 單晶上，加上 315 V 的負偏壓，在甲烷與氮氣氣氛下，長出與基板垂直方向成長的奈米碳纖，之後他們換了氣氛，利用乙炔和氮氣也成功地在不同的基板如具多晶結構的鋁箔、康寧玻璃和矽晶片上成功成長出具有方向性的奈米碳管[120-122]。

(C) 利用 SiC 單晶

此法是將單晶的碳化矽利用雷射加熱至 1700°C，因而分解成有方向性成長的奈米碳管[123,124]。

(D) 利用有機金屬反應

這種方式是利用兩個管形爐接在一起，將固態的富勒烯放入前段加熱，使蒸氣藉由氫氣或再加入乙炔帶入後段溫度為 1370 K 的爐體中，熱裂解而沈積於石英管壁上，發現沈積的奈米碳管具有方向性排列[125-127]。

(E) 利用鋁陽極處理膜

早在二次世界大戰之前，就有嘗試將鋁合金置於酸液中，施以陽極處理，以產生氧化皮膜作為防蝕之用。在 1953 年，Keller 等人[128]首先開始藉由穿透式電子顯微鏡的分析技術，研究此氧化層之多孔性行為。此種氧化膜具有垂直於基板表面的孔洞，其直徑大小從 4 nm 到 500 nm，大小

決定於陽極處理的電壓、酸液的種類、處理的溫度。近年來，由於奈米材料受到重視，故此材料經常被拿來當作"模板"(template)[129-136]，製造出不少的奈米絲，奈米管或複製成多孔性的膜。相關製程方法可參考 Martin 等人[137,138]的回顧文章，應用方面可以參考 Routkevitch 等人[139]的回顧文章。在 1996 年，利用多孔性的氧化矽基板上成長方向性奈米碳管亦受到相當重視，尤其鋁陽極處理膜有像蜂巢狀的奈米孔道，故這幾年來有四、五個研究群已經把奈米碳管和碳纖成功成長在鋁陽極處理膜上[140-144]，更有報導作出方向性排列的奈米碳管。

圖 18 所示為多倫多大學的研究群所作出來的結果[141]，他們首先將鋁陽極處理，生成一層多孔性的氧化鋁，然後電鍍鈷當作觸媒，通入乙炔和氮氣，在 650°C 下成長出排列的奈米碳管。

近年來在某些特定的酸、特定溫度和特定的陽極處理電壓下會有趨近於完美的蜂巢狀孔洞，此研究主要集中在兩個研究群體，一為日本的 Masuda[145-147]，另一個為德國的 Gösele[148,149]。圖 19 為不同孔徑近乎完美的蜂巢狀孔洞[149]。

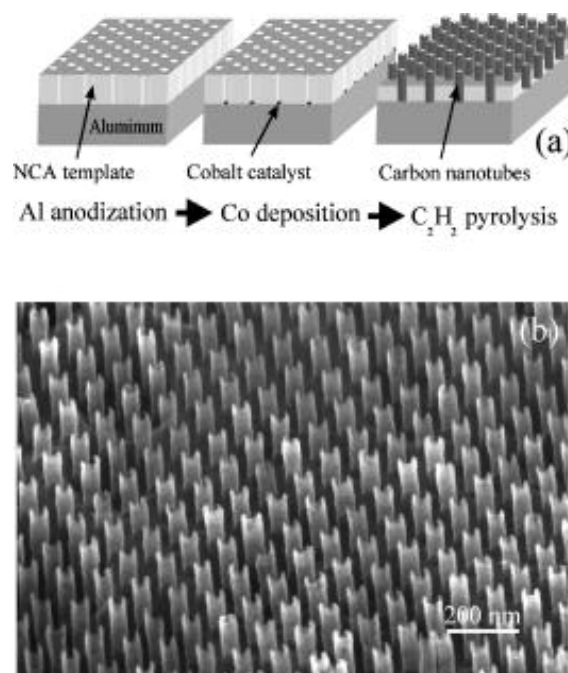


圖 18 (a)以鋁陽極處理膜做模板製備規則排列的奈米碳管程序(b)規則排列的奈米碳管 SEM 影像

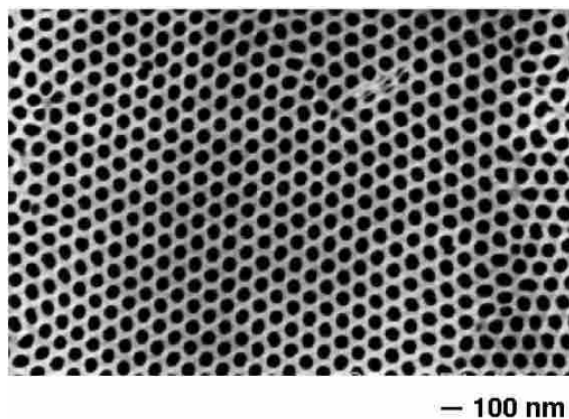


圖 19 多孔性的鋁陽極處理膜具有陣列式的規則孔隙排列

(F)利用多孔矽

矽在 HF 溶液做陽極處理，當電流密度小於一臨界值後，表面會形成一層像海綿狀褐色的物質，此物仍保持原來的矽結構，且此管壁厚度僅約有 1 到 3 nm 左右，故稱為多孔矽。

多孔矽有幾個特性，如熱絕緣性、光致發光性 (photoluminescence)[150,151] 或電致發光性 (electroluminescence)[152,153]。所以，對於應用方面，可以朝向光電元件上發展。而絕緣層方面應用，在 1986 年時，Benjamin 等人[154]利用控制陽極電流方向，選擇性地形成多孔矽，之後再氧化做成 silicon on insulator。矽陽極處理除了會形成微孔洞的矽外，在某些條件下亦會如鋁陽極處理一樣，長出直通型的孔洞[155,156]。

圖 20 為史丹福大學 Dai 研究群成長具方向性排列的奈米碳管的方法[157]，首先將 Si 在 HF 溶液中陽極處理形成一層多孔矽，之後利用光罩覆蓋於 Si 上，藉此用於蒸鍍上有圖案的鐵奈米晶於多孔矽上，最後放入管形爐中通入乙烯和氬氣，在 700°C 形成奈米碳管[158]。

(四) 奈米碳包的成長與應用

在電弧放電製程中不僅有 C₆₀、奈米碳管產生，還有一種奈米碳顆粒也被發現。從高解析的穿透式電子顯微鏡影像可以看到這些碳顆粒外圍是一層層石墨層所組成，而內部則留下空心。這些奈米碳粒常是多邊形的，所以又稱為奈米多面體。Saito 等人曾提出其生長機制如圖 21 所示

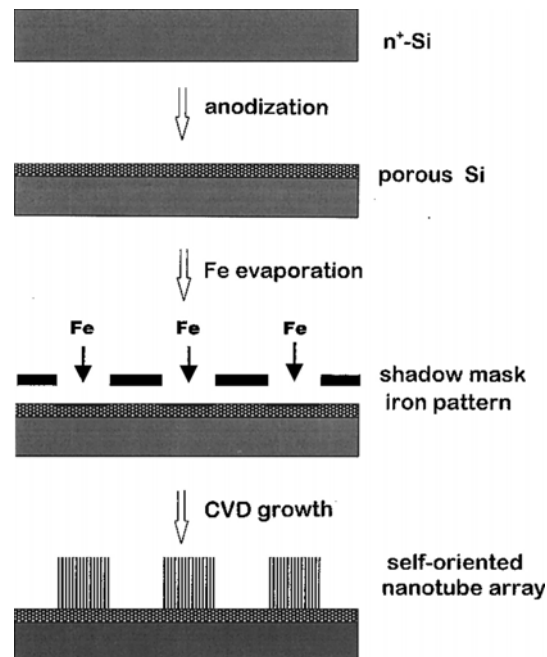


圖 20 將鐵擇區沉積至多孔矽表面做觸媒，再以 CVD 成長具有規則排列的奈米碳管陣列

[159]，首先是一些中性或離子狀態的碳沉積在電弧放電的陰極上，在這個狀態的顆粒可能具有高流動性的結構（像液體狀），因為此時在很高的溫度（~ 3500 K）和離子的轟擊；離子轟擊也對成長奈米碳管也非常重要。由於電壓降主要集中在離電極表面 10⁻³ 到 10⁻⁴cm，大約為 10 V 左右。故約有平均動能為 10 eV 的 C⁺離子轟擊碳顆粒，因此增加了顆粒的流動性。氣態碳源和碳離子不斷地沈積和轟擊顆粒直至其它的奈米碳管或顆粒將之遮蔽，而後熱源不斷從內部向表面散失，故其表面先會結晶形成石墨層，然後往內部延伸而最終形成空心的奈米碳包。

在 1992 年 Ruoff 和 Tomita 等人[160,161]分別各自發現若電極改為稀土過渡金屬和碳的混合物時，在電子顯微鏡下會發現稀土過渡金屬的碳化物包在碳顆粒中。他們也發現原本稀土過渡金屬的碳化物極易吸水而水解，但在其外圍有碳包圍的碳化物即使暴露在空氣中一年也沒有結構上的變化。之後不只是稀土過渡金屬可以，而一般的過渡金屬也能被相似的方法製備出來。2001 年工研院黃贛麟等人利用上述方法加以改良，成功地製造出高純度的奈米碳包，並添加了多種不同的過渡金屬於其中，如圖 22 所示。

奈米碳包具有特殊光、電、磁特性以及多樣的應用優點，有相當機會成為尖端產業的骨幹材料，應用範圍含括複合材料（如：抗靜電材料和防火建材）、光學領域（如：非線性光學元件和光能吸收劑）、電以元件（如：OLED 和場發射元件）磁性紀錄、LED 散熱、塗料、潤滑劑、放射性廢料的處理、生醫材料（如：藥物合成載體和自由基感測定量）…等領域，美、日、韓、大陸無不積極投入相關產業應用開發。

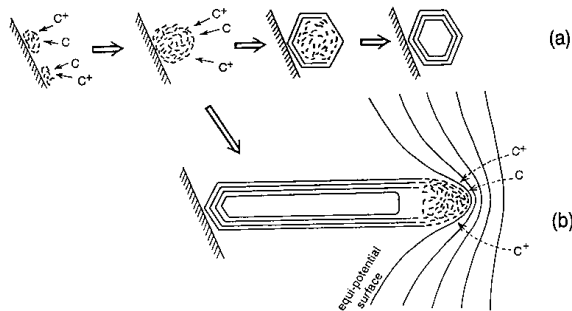


圖 21 (a)中空奈米碳粒，(b)奈米碳管成長模式。碳管尖端的曲線代表其成長等位面

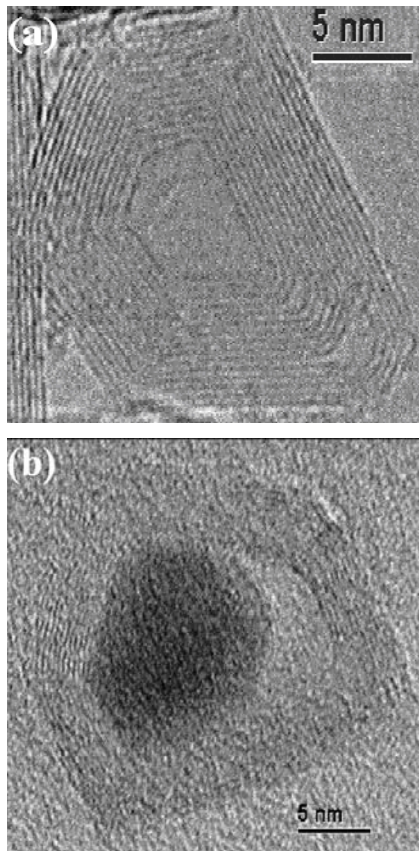


圖 22 奈米碳粒的 TEM 圖。(a)中空，(b)填結
**此圖係由工研院材化所黃贛麟博士提供

三、結論與未來展望

藉由電漿製程來成長碳基奈米材料是一種新的製成方法，故有許多的成長的現象與機制有待繼續深入研究。

(一) 研究觸媒特性，比方鐵、鈷等在微波電漿對奈米成長的特性，如我們在成長奈米碳纖相同的製程條件下，將鈮換為鈷，可發現其觸媒所長出來的為奈米碳管，同時發現有許多奈米碳管像彈簧般，呈捲曲貌，如圖 24 所示，如能控制其成長方向與擇區成長，將來可以應用在微機電上。

(二) 研究不同濃度比的過鍍金屬和非過鍍金屬所形成合金，來調整觸媒的活性，藉以控制奈米碳管的成長速度。如可以利用沒有中間相產生的 Ni-Cu 系統來研究，因為其結晶結構都是 FCC 且又互溶，非常適合作為定量研究觸媒的效果。Shih 等人[45]發現：當 Ni > 40%，奈米碳管有完整的晶體繞射特性；但當 Ni < 40%，奈米碳管傾向非晶質體。

(三) 作為 SPM 掃描探針。如圖 25 為 Hafner 等人[162]在 1999 年 Nature 雜誌所發表，有關利用 CVD 方法在矽晶尖頂成長奈米碳管，以做為 SPM 的探針；顯然這類具有方向性的奈米碳管，在 SPM 上應用具有相當的潛力。

(四) 在電子場發射元件方面應用，目前利用半導體製程方法，尚未有任何文獻報導將奈米碳管作成三極式場發射元件，最主要的原因是因為利用觸媒所成長的奈米碳管，其成長速度過快，故不易精確控制長度，而造成元件製作困難，故也許可藉由偏壓的調變與觸媒的改質來控制奈米碳管成長的速度。利用具方向性削尖之奈米碳柱作為場發射電極之用，如圖 26 所示。

(五) 由於 C₃N₄ 的奈米管，從理論計算結果是存在的，故不少研究團體包括諾貝爾化學獎得主 Kroto [163]，都有投入在這一方面的研究。但目前為止 C₃N₄ 的奈米管還未合成出，由於要形成 C₃N₄ 其所要的鍵結是 C-N，但一旦在氣相中形成 C≡N 或 N=N 就很難再將其鍵結打開而轉變為 C-N，而在 ECR 電漿中其製程壓力較低，故反應物在達到基板前其碰撞機會較少，故有利於此物種的生



圖 24 鈷當觸媒再以 CVD 成長的 CNT 具有彈簧般的捲曲結構

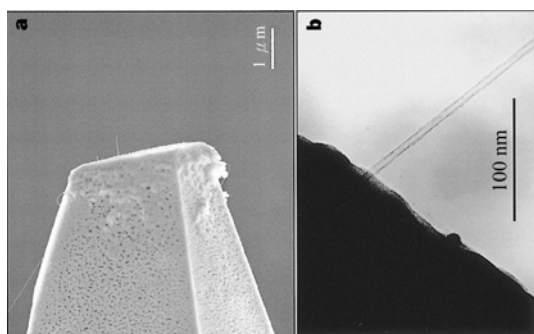


圖 25 以 CVD 法在 SPM 探針尖端成長奈米碳管的 SEM 及 TEM 影像

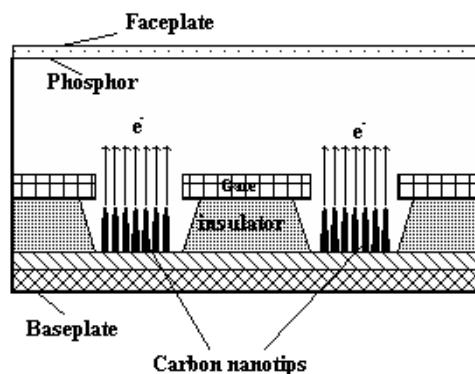


圖 26 場發射顯示器的斷面構造

成。尤其在鋁陽極處理膜這樣小的孔洞中，一旦物種吸附上去就很難又脫離。故猜想加高溫度與添加觸媒，很有機會長出結晶狀的 C_3N_4 奈米管。

(六) 合成摻雜 B、C、P、Li、K 等元素之奈米硫管，並研究其性質。

(七) 具方向性奈米碳管-奈米矽線複合物，如 Lieber 研究群[164]所作的一端為奈米碳管，另一端則為奈米矽線。他們發現其電性具有整流性，將來在奈米元件上可能具有潛力，利用此概念來

製作具方向性奈米碳管-奈米矽線係一值得投入的研究方向。

(八) 能否與記憶合金相結合，比方將記憶合金填入奈米碳管中，而使奈米碳管可以自動伸縮形變呢？若能成功，則可用於奈米尺度的機械方面應用。

(九) 大量、且便宜製造單層奈米碳管，最有可能的方法是用固態的方式，Tang 等人[165]利用具有 0.73 nm 直通型孔洞的 $AlPO_4-5$ 沸石中成功合成單層的奈米碳管，具有 2-30 nm 中孔洞的分子篩，比方 MCM-41，或 MCM-48 等，因為本身製程過程中，內部即有有機物在孔洞中，如能在製造過程中加入觸媒，則很有可能成長出單層奈米碳管，且其管徑尺寸可以控制。

(十) 可嘗試將金屬奈米碳包，金屬表面的石墨層取代為不導電的 BN，可能可以用於單電子元件。

(十一) 利用奈米碳管和碳纖的冷場發射性質，可取代應用於離子真空計、殘留氣體分析儀和 X 光管中的熱鎢絲。

(十二) 由初步實驗數據顯示：單層奈米碳管有極佳的電子場發射特性[27]，在平面顯示器的應用深具潛力。奈米碳管束是奈米碳管合成後常觀察到的一項結果，管壁間的凝聚力可由外加電場來操控使之抽動或重組[166]。外加電場亦可使奈米碳管的電子結構因過剩電荷的聚集而改變，其電阻變化率可達千萬倍之譜。藉由改變電場的大小，吾人可以調控奈米碳管的電化學勢能為金屬性或半導體性[167]。

謝誌

本文得以完成，首先要感謝本院陳義揚院長的鼓勵與提供的機會，也要感謝研究生蔡尙華、劉峻嶠、李松霖協助蒐集資料與整理稿件，以及研究助理陳純鈴的打字與校稿，最後感謝國科會計畫 92-2120-E-007-001 以及多年來的經費資助。

參考文獻

- [1] Endo, M., Iijima, S., Dresselhaus, M.S., "Carbon Nanotubes," Pergamon, New York, (1996).
- [2] Pierson, H.O., "Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes", Noyes Publications, New Jersey, (1993).
- [3] Ebbesen, T.W., Carbon Nanotubes -Preparation and Properties, CRC Press, New York, (1997).
- [4] Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F. and Smalley, R.E., " C_{60} : Buckminsterfullerene," Nature, Vol. 318, pp. 162-163 (1985).
- [5] Krätschmer, W., Lamb, L.D., Fostiropoulos, K. and Huffman, D.R., "Solid C_{60} : A New Form of Carbon," Nature, Vol. 347, pp. 354-358 (1990).
- [6] Haddon, R.C., Hebard, A.F., Rosseinsky, M.J., Murthy, D.W., Duclos, S.J., Lyons, K.B., Miller, B., Rosamilia, J.M., Fleming, R.M., Kortan, A.R., Glarum, S.H., Makhija, A.V., Muller, A.J., Eick, R.H., Zahurak, S.M., Tycko, R., Dabbagh, G. and Thiel, F.A., "Conducting Films of C_{60} and C_{70} by Alkali-Metal Doping," Nature, Vol. 350, pp. 320-325 (1991).
- [7] Iijima, S., "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," Nature, Vol. 354, pp. 56-59 (1991).
- [8] Oberlin, A., Endo, M. and Koyama, T., "Carbon Nanotubes," Carbon, Vol. 14, pp. 133-137 (1976).
- [9] Li, W.Z., Xie, S.S., Qian, L.X., Chang, B.H., Zou, B.S., Zhou, W.Y., Zhao, R.A. and Wang, G., "Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes," Science, Vol. 274, pp. 1701-1703 (1996).
- [10] Ebbesen, T.W. and Ajayan, P.M. "Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes," Nature, Vol. 358, pp. 220-222 (1992).
- [11] Iijima, S. and Ichihashi, T., "Single-Shell Carbon Nanotubes of 1 nm Diameter," Nature, Vol. 363, pp. 603-605 (1993).
- [12] Zhou, D., Seraphin, S. and Wang, S., "Single-Walled Carbon Nanotubes Growing Radially from YC_2 Particles," Applied Physics Letters, Vol. 65, pp. 1593-1595 (1994).
- [13] Journet, C., Maser, W.K., Bernier, P., Loiseau, A., Lamy de la Chapelle, M., Lefrant, S., Deniard, P., Lee, R. and Fischer, J.E., "Large-Scale Production of Single-walled Carbon Nanotubes by the Electric-Arc Technique," Nature, Vol. 388, pp. 756-758 (1997).
- [14] Tibbetts, G.G. and Gorkiewicz, D.W., "Single-walled Carbon Nanotubes," Carbon, Vol. 31, pp. 809-891 (1993).
- [15] Rodriguez, N.M., "A Review of Catalytically Grown Carbon Nanofibers," Journal of Materials Research, Vol. 8, pp. 3233 (1993).
- [16] Speck, J.S., "Thermodynamic calculations of the graphitization of carbon blacks," Journal Applied Physics, Vol. 67, pp. 495-500 (1990).
- [17] Saito, R., Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M.S., "Physical Properties of Carbon Nanotubes," Imperial College Press, London (1998).
- [18] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Eklund P.C., "Science of Fullerenes & Carbon Nanotubes," San Diego, Academic Press, (1996).
- [19] Hamada, N., Sawada, S. and Oshiyama, A., "New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules," Physics Review Letters, Vol. 68, pp. 1579-1581 (1992).
- [20] Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M.S., "Electronic Structure of Chiral Graphene Tubules," Applied Physics Letters, Vol. 60, pp. 2204-2206 (1992).
- [21] Wildoer, J.W.G., Venema, L.C., Rinzler, A.G., Smalley, R.E. and Dekker, C., "Electronic Structure of Atomically Resolved Carbon Nanotubes," Nature, Vol. 391, pp. 59-62 (1998).
- [22] Hiura, H., Ebbesen, T.W., Tanigaki, K.,

- Takahashi, H., "Raman studies of carbon nanotubes," *Chemical Physics Letters*, Vol. 202, pp. 509-512 (1993).
- [23] Rao, A.M., Rither, E., Bandow, S., Chase, B., Eklund, P.C., Williams, K.A., Fang, S., Subbaswamy, K.R., Menon, M., Thess, A., Smalley, R.E., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., "Diameter-selective raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes," *Science*, Vol. 275, pp. 187-191 (1997).
- [24] Jorio, A., Pimenta, M.A., Souza, A.G., Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., "Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering," *Journal of Physics*, Vol. 5, pp. 139 (2003).
- [25] Colomer, J.F., Benoit, J.M., Stephan, C., Lefrant, S., Tendeloo, G.V., Nagy, J.B., "Characterization of single-wall carbon nanotubes produced by CCVD method," *Chemical Physics Letters*, Vol. 345, pp. 11-17 (2001).
- [26] Bandow, S., Asaka, S., Saito, R., Rao, A.M., Grigorian, L., Richter, E., Eklund, P.C., "Effect of the Growth Temperature on the Diameter Distribution and Chirality of Single-Wall Carbon Nanotubes," *Physical Review Letters*, Vol. 80, pp. 3779-3782 (1998).
- [27] Yang, Y.H., Wang, C.Y., Chen, U.S., Hsieh, W.J., Chang, Y.S., Shih, H.C., "Large-Area Single Wall Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Electron Field Emission," *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, 1601-1604 (2007).
- [28] Chan, L. H., Hong, K. H., Xiao, D. Q., Hsieh, W. J., Lai, S. H., Shih, H. C., Lin, T. C., Shieu, F. S., Chen, K. J., Cheng, H. C., "Role of extrinsic atoms on the morphology and field emission properties of carbon nanotubes," *Applied Physics Letters*, Vol. 82, pp. 4334-4336 (2003).
- [29] Hsu, W.K., Terrones, M., Hare, J.P., Terrones, H., Kroto, H.W. and Walton, D.R.M., "Electrolytic Formation of Carbon Nanostructures," *Chemical Physics Letters*, Vol. 262, pp. 161-166 (1996).
- [30] Chen, G.Z., Fan, X., Luget, A., Shaffer, M.S.P., Fray, D.J. and Windle, A.H., "Electrolytic conversion of graphite to carbon nanotubes in fused salts," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 446, pp. 1-6 (1998).
- [31] Chen, Y., Fitz Gerald, J., Williams, J.S. and Bulcock, S., "Synthesis of Boron Nitride Nanotubes at Low Temperatures Using Reactive Ball Milling," *Chemical Physics Letters*, Vol. 299, pp. 260-264 (1999).
- [32] Chen, Y., Chadderton, L.T., Fitz Gerald, J. and Williams, J.S., "A Solid-State Process for Formation of Boron Nitride Nanotubes," *Applied Physics Letters*, Vol. 74, pp. 2960-2962 (1999).
- [33] Hsu, W.K., Zhu, Y.Q., Trasobares, S., Terrones, H., Terrones, M., Grobert, N., Takikawa, H., Hare, J.P., Kroto, H.W. and Walton, D.R.M., "Solid-Phase Production of Carbon Nanotubes," *Applied Physics A*, Vol. 68, pp. 493-495 (1999).
- [34] Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D.T. and Smalley, R.E., "Catalytic Growth of Single-Walled Nanotubes by Laser Vaporization," *Chemical Physics Letters*, Vol. 243, pp. 49-54 (1995).
- [35] Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y.H., Kim, S.G., Rinzler, A.G., Cilbert, D.T., Scuseria, G.E., Tománek, D., Fischer, J.E. and Smalley, R.E., "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes," *Science*, Vol. 273, pp. 483-487 (1996).
- [36] Yakobson, B.I. and Smalley, R.E., "Fullerene Nanotubes: C₁₀₀₀₀₀₀ and Beyond," *American Scientist*, Vol. 85, pp. 324-326 (1997).
- [37] Laurent, C., Flahaut, E., Peigney, A. and Rousset, A., "Metal Nanoparticles for the Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes,"

- New Journal of Chemistry, pp. 1229-1237 (1998).
- [38] Dai, H., Rinzler, A.G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D.T. and Smalley, R.E., "Single-wall Nanotubes Produced by Metal-Catalyzed Disproportionation of Carbon Monoxide," Chemical Physics Letters, Vol. 260, pp. 471-475 (1996).
- [39] Sen, R., Govindaraj, A. and Rao, C.N.R., "Carbon Nanotubes by the Metallocene Route," Chemical Physics Letters, Vol. 267, pp. 276-280 (1997).
- [40] Cheng, H.M., Li, F., Su, G., Pan, H.Y., He, L.L., Sun, X. and Dresselhaus, M.S., "Large-Scale and Low-Cost Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes by the Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbons," Applied Physics Letters, Vol. 72, pp. 3282-3284 (1998).
- [41] Mao, J.M., Sun, L.F., Qian, L.X., Pan, Z.W., Chang, B.H., Zhou, W.Y., Wang, G. and Xie, S.S., "Growth of Carbon Nanotubes on Cobalt Disilicide Precipitates by Chemical Vapor Deposition," Applied Physics Letters, Vol. 72, pp. 3297-3299 (1998).
- [42] Chen, Y., Wang, Z.L., Yin, J.S., Johnson, D.J. and Prince, R.H., "Well-aligned Graphitic Nanofibers Synthesized by Plasma-assisted Chemical Vapor Deposition," Chemical Physics Letters, Vol. 272, pp. 178-182 (1997).
- [43] Qin, L.C., Zhou, D., Krauss, A.R. and Gruen, D.M., "Growing Carbon Nanotubes by Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition," Applied Physics Letters, Vol. 72, pp. 3437-3439 (1998).
- [44] Küttel, O.M., Groening, O., Emmenegger, C. and Schlapbach, L., "Electron Field Emission from Phase Pure Nanotube Films Grown in a Methane/Hydrogen Plasma," Applied Physics Letters, Vol. 73, pp. 2113-2115 (1998).
- [45] Jong, W. J., Lai, S. H., Hong, K. H., Lin, H. N., Shih, H. C., "The effect of catalysis on the formation of one-dimensional carbon structured materials," Diamond and Related Materials, Vol. 11, pp. 1019-1025 (2002).
- [46] Lai, S. H., Huang, K. P., Pan, Y. M., Chen, Y. L., Chan, L. H., Lin, P., Shih, H. C., "Electron field emission from fluorinated amorphous carbon nanoparticles on porous alumina," Chemical Physics Letters, Vol. 382, pp.567-572 (2003).
- [47] Chan, L. H., Hong, K. H., Xiao, D. Q., Lin, T. C., Lai, S. H., Hsieh, W. J., Shih, H. C., "Resolution of the binding configuration in nitrogen-doped carbon nanotubes," Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, Vol. 70, pp. 125408/1-125408/7 (2004).
- [48] Sung, S. L., Tsai, S. H., Liu, X. W., Shih, H. C., "A novel form of carbon nitrides: well-aligned carbon nitride nanotubes and their characterization," Journal of Materials Research, Vol. 15, pp. 502-510 (2000).
- [49] Zhu, W., Carbon Nanotubes: An Industrial Perspective, in Defense Science & Technology Seminar on Emerging Technologies, Arlington, VA, March 19, 1999.
- [50] Nakayama, Y., Akita, S., "Highly Order Nanochannel Arrays Architecture in Anodic Alumina," Synthetic Metals, Vol. 117, pp. 207-213 (2001).
- [51] Chen, Y., Shaw, D.T. and Guo, L., "Field Emission of Different Oriented Carbon Nanotubes," Applied Physics Letters, Vol. 76, pp. 2469-2471 (2000).
- [52] Rao, A.M., Jacques, D., Hadden, R.C., Zhu, W., Bower, C. and Jin, S., "In Situ-Grown Carbon Nanotube Array with Excellent Field Emission Characteristic," Applied Physics Letters, Vol. 76, pp. 3813-3815 (2000).
- [53] Nillson, L., Groening, O., Emmenegger, C., Kuettel, O., Schaller, E., Schlapbach, L., Kind, H., Bonard, J-M. and Kern, K., "Scanning Field Emission from Patterned Carbon Nanotube Films," Applied Physics Letters, Vol.

- 76, pp. 2071-2073 (2000).
- [54] Dean, K.A. and Chalamala, B.R., "Current Saturation Mechanism in Carbon Nanotube Emitters," *Applied Physics Letters*, Vol. 76, pp. 375-377 (2000).
- [55] Dean, K.A. and Chalamala, B.R., "The Environmental Stability of Field Emission from Single-Walled Carbon Nanotubes," *Applied Physics Letters*, Vol. 75, pp. 3017-3019 (1999).
- [56] Choi, W.B., Chung, D.S., Kang, J.H., Kim, H.Y., Jin, Y.W., Han, I.T., Lee, Y.H., Jung, J.E., Lee, N.S., Park, G.S. and Kim, J.M., "Fully Sealed, High-Brightness Carbon-Nanotube Field-Emission Display," *Applied Physics Letters*, Vol. 75, pp. 3129- 3131 (1999).
- [57] Chalamala, B.R., Wei, Y. and Gnade, B., "FED up with fat tubes," *IEEE Spectrum*, pp. 42-43 (1998).
- [58] Dai, H., "Regular Arrays of Self-Aligned Nanotubes on Silicon," in *The International Conference on Novel Formation Mechanisms and Physical Properties of Nanostructures*, Hsinchu, Taiwan, Dec. pp. 12-20, 1998.
- [59] Bonard, J.-M., Maier, F., Stöckli, T., Châtelain, A., de Heer, W.A., Salvetat, J.-P. and Forró, L., "Field Emission Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes," *Ultramicroscopy*, Vol. 73, pp. 7-15 (1998).
- [60] Zhu, W., Kochanski, G.P. and Jin, S., "Low-Field Electron Emission from Undoped Nanostructured Diamond," *Science*, Vol. 282, pp. 1471-1473 (1998).
- [61] de Heer, W.A., Châtelain, A. and Ugarte, D., "A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source," *Science*, Vol. 270, pp. 1179-1180 (1995).
- [62] de Heer, W.A., Bonard, J.-M., Fauth, K., Châtelain, A., Forró, L. and Ugarte, D., "Field Emission from Single-Wall Carbon Nanotube Films," *Advanced Materials*, Vol. 9, pp. 87-93 (1997).
- [63] Wang, Q.H., Corrigan, T.D., Dai, J.Y., Chang, R.P.H. and Krauss, A.R., "Field Emission from Nanotube Bundle Emitters at Low Fields," *Applied Physics Letters*, Vol. 70, pp. 3308-3310 (1997).
- [64] Chen, Y., Patel, S., Ye, Y., Shaw, D. and Gao, L., "Field Emission from Aligned High-Density Graphitic Nanofibers," *Applied Physics Letters*, Vol. 73, pp. 2119-2121 (1998).
- [65] Bonard, J.-M., Salvetat, J.-P., Stöckli, T., de Heer, W.A., Forró, L. and Châtelain, A., "Field Emission from Single-Wall Carbon Nanotube Films," *Applied Physics Letters*, Vol. 73, pp. 918-920 (1998).
- [66] Xu, X. and Brandes, G.R., "A Method for Fabricating Large-Area, Patterned, Carbon Nanotube Field Emitters," *Applied Physics Letters*, Vol. 74, pp. 2549-2551 (1999).
- [67] Dimitrijevic, S., Withers, J.C., Mammanna, V.P., Monteiro, O.R., Ager III, J.W. and Brown, I.G., "Electron Emission from Films of Carbon Nanotubes and Ta-C Coated Nanotubes," *Applied Physics Letters*, Vol. 75, pp. 2680-2682 (1999).
- [68] Xu, D., Guo, G., Gui, L., Tang, Y., Shi, Z., Jin, Z., Gu, Z., Liu, W., Li, X. and Zhang, G., "Controlling Growth and Field Emission Property of Aligned Carbon Nanotubes on Porous Silicon Substrates," *Applied Physics Letters*, Vol. 75, pp. 481-483 (1999).
- [69] Zhu, W., Bower, C., Zhou, O., Kochanski, G. and Jin, S., "Large Current Density from Carbon Nanotube Field Emitters," *Applied Physics Letters*, Vol. 75, pp. 873-875 (1999).
- [70] Tsai, S. H., Chao, C. W., Lee, C. L., Liu, X. W., Lin, I. N., Shih, H. C., "Formation and field-emission of carbon nanofiber films on metallic nanowire arrays," *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 2, pp. 247-250 (1999).
- [71] Hong, W.K., Shih, H.C., Tsai, S.H.; Shu, C.T., Tarntair, F.G., Cheng, H.C., "Field-emission

- properties of aligned carbon nanotubes,” Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters, Vol.39, pp. L925-L928 (2000).
- [72] Temple, D., “Recent progress in field emitter array development for high performance applications” Materials Science and Engineering R, Vol. 24, pp. 185-190 (1999).
- [73] Lu, J., “Carbon Nanotubes -- The Material for the new Millennium,” in The International Conference on Novel Formation Mechanisms and Physical Properties of Nanostructures, Hsinchu, Taiwan, Dec. 12-20, 1998.
- [74] Treacy, M.M.J., Ebbesen, T.W. and Gibson, J.M., “Exceptionally High Young’s Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes,” Nature, Vol. 381, pp. 678-680 (1996).
- [75] Falvo, M.R., Clary, G.J., Taylor II, R.M., Chi, V., Brooks Jr, F.P., Washburn, S. and Superfine, R., “Bending and Buckling of Carbon Nanotubes under Large Strain,” Nature, Vol. 389, pp. 582-584 (1997).
- [76] Walters, D.A., Ericson, L.M., Casavant, M.J., Liu, J., Colbert, D.T., Smith, K.A. and Smalley, R.E., “Elastic Strain of Freely Suspended Single-Wall Carbon Nanotube ropes,” Applied Physics Letters, Vol. 74, pp. 3803-3805 (1999).
- [77] Kuzumaki, T., Miyazawa, K., Ichinose, H. and Ito, K., “Processing of Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Composite,” Journal Material Research, Vol. 13, pp. 2445-2449 (1998).
- [78] Schadler, L.S., Giannaris, S.C. and Ajayan, P.M., “Load Transfer in Carbon Nanotube Epoxy Composites,” Applied Physics Letters, Vol. 73, pp. 3842-3844 (1998).
- [79] Andrews, R., Jacques, D., M. Rao, A., Rantell, T., Derbyshire, F., Chen, Y., Chen, J. and Haddon, R.C., “Nanotube Composite Carbon Fibers” Applied Physics Letters, Vol. 75, pp. 1329-1331(1999).
- [80] Gao, B., Kleinhammes, A., Tang, X.P., Bower, C., Fleming, L., Wu, Y. and Zhou, O., “Electrochemical Intercalation of Single-Walled Carbon Nanotubes with Lithium,” Chemical Physics Letters, Vol. 307, pp. 153-157 (1999).
- [81] Cox, D. and Picraux, S.T., “Applications: Energy and Chemicals Industries,” in Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report Vision for Nanotechnology Research and Development in the Next Decade, WTEC, Loyola College, Maryland, Sep. (1999).
- [82] Dillon, A.C., Jones, K.M., Bekkedahl, T.A., Kiang, C.H., Bethuune, D.S. and Heben, M.J., “Storage of Hydrogen in Single-Walled Carbon Nanotubes,” Nature, Vol. 386, pp. 377-379 (1997).
- [83] Chen, P., Wu, X., Lin, J. and Tan, K.L., “High H₂ Uptake by Alkali-Doped Carbon nanotubes under Ambient Pressure and Moderate Temperature,” Science, Vol. 285, pp. 91-93 (1999).
- [84] Antolini, E., Cardellini, F., Giorgi, L., Passalacqua, E., “Effect of Me (Pt+Ru) Content in Me/C catalysts on PtRu Alloy Formation: An XRD Analysis,” J. Mater. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 2099-2103 (2000).
- [85] Bessel, C. A., Laubernds, K., Rodriguez, N. M., Baker, R. T. K., “Graphite Nanofibers as an Electrode for Fuel Cell Applications,” J. Phys. Chem. B, Vol. 105, pp. 1115-1118 (2001).
- [86] Che, G., Lakshmi, B.B., Fisher, E.R., Martin, C.R., “Carbon Nanotubule Membrances for Electrochemical Energy Storage and Production,” Nature, Vol. 393, pp. 346-349 (1998).
- [87] Chen, L.C., Wen, C.Y., Liang, C.H., Hong, W.K., Chen, K.J., Cheng, H.C., Shen, C.S., Wu, C.T., Chen, K.H., “Controlling Steps During Early Stages of the Aligned Growth of Carbon Nanotubes Using Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition,” Adv. Funct. Mater., Vol. 12, pp. 687-692 (2002).

- [88] Girishkumar, G., Vinodgopal, K., Kamat, P. V., Carbon Nanostructures in Portable Fuel Cells: Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes for Methanol Oxidation and Oxygen Reduction,"J Phys. Chem. B, Vol. 108, pp. 19960-19966 (2004).
- [89] Guo, D.J., Li, H.L., "High Dispersion And Electrocatalytic Properties of Pt Nanoparticles on SWNT Bundles,"J. Electroanal. Chem., Vol. 573, pp. 197-202, (2004).
- [90] Hampson, N. A., Wilars, M. J., "The Methanol-air fuel cell: A Selective Review of Methanol Oxidation Mechanisms at Platinum Electrodes in Acid Electrolytes,"J. Power Sources, Vol. 4, pp. 191-201 (1979).
- [91] He, Z., Chen, J., Liu, D., Tang, H., Deng, W., Kuang, Y., "Deposition and Electrocatalytic Properties of Platinum Nanoparticles on Carbon Nanotubes for Methanol Electrooxidation," Mater. Chem. Phys., Vol. 85, pp. 396-401 (2004).
- [92] Hyeon, T., Han, S., Sung, Y.-E., Park, K.-W., Kim, Y.-W., "High-Performance Direct Methanol Fuel Cell Electrodes using Solid-Phase-Synthesized Carbon Nanocoils," Angewandte Chemie, Vol. 42, pp. 4352-4356 (2003).
- [93] King, W. D., Corn, J. D., Murphy, O. J., Boxall, D. L., Kenik, E. A., Kwiatkowski, K. C., Stock, S. R., Lukehart, C. M., "Pt-Ru and Pt-Ru-P/Carbon Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Unexpected Performance as Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Anode Catalysts,"J. Phys. Chem. B, Vol. 107, pp. 5467-5474 (2003).
- [94] Lee, S.-A., Park, K.-W., Choi J.-H., Kwon B.-K., Sung Y.-E., "Nanoparticle Synthesis and Electrocatalytic Activity of Pt Alloys for Direct Methanol Fuel Cells,"J. Electrochem. Soc., Vol. 149, pp. A1299-A1304 (2002).
- [95] Park, K.-W., Choi, J.-H., Ahn, K.-S., Sung, Y.-E., "PtRu Alloy and PtRu-WO₃ Nanocomposite Electrodes for Methanol Electrooxidation Fabricated by a Sputtering Deposition Method,"J. Phys. Chem. B, Vol. 108, pp. 5989-5994(2004).
- [96] Steigerwalt, E. S., Deluga, G. A., Cliffl, D. E., Lukehart, C. M., "A Pt-Ru/Graphitic Carbon Nanofiber Nanocomposite Exhibiting High Relative Performance as a Direct-Methanol Fuel Cell Anode Catalyst,"J. Phys. Chem. B, Vol. 105, pp. 8097-8101 (2001).
- [97] Sun, C.-L., Chen, L.-C., Su, M.-C., Hong, L.-S., Chyan, O., Hsu, C.-Y., Chen, K.-H., Chang, T.-F., Chang, L., "Ultrafine Platinum Nanoparticles Uniformly Dispersed on Arrayed CN_x Nanotubes with High Electrochemical Activity," Chem. Mater., Vol. 17, pp. 3749-3753 (2005).
- [98] Wang, C.-H., Shih, H.-C., Tsai, Y.-T., Du, H.-Y., Chen, L.-C., Chen, K.-H., "High Methanol Oxidation Activity of Electrocatalysts Supported by Directly Grown Nitrogen Containing Carbon Nanotubes on Carbon Cloth,"Electrochim. Acta, Vol. 52, pp. 1612-1617 (2006).
- [99] Wang, G.-X., Ahn, J.-H., Yao, J., Lindsay, M., Liu, H.-K., Dou, S.-X., "Preparation and Characterization of Carbon Nanotubes for Energy Storage,"J. Power Sources, Vol. 119-121, pp. 16-23 (2003).
- [100] Xing, Y., "Synthesis and Electrochemical Characterization of Uniformly-Dispersed High Loading Pt Nanoparticles on Sonochemically-Treated Carbon Nanotubes," J. Phys. Chem. B, Vol. 108, pp. 19255-19259 (2004).
- [101] An, K. H., Kim, W. S., Park, Y. S., Moon, J.-M., Bae, D.J., Lim, S. C., Lee, Y. S., Lee, Y. H., Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes,"Adv. Funct. Mater., Vol. 11, pp. 387-392 (2001).
- [102] Dillon, A.C., Jones, K.M., Bekkedahl, T.A.,

- Kiang, C.H., Bethuune, D.S., Heben, M.J., "Storage of Hydrogen in Single-Walled Carbon Nanotubes," *Nature*, Vol. 386, pp. 377-379 (1997).
- [103] Chen, P., Wu, X., Lin, J., Tan, K.L., "High H₂ Uptake by Alkali-Doped Carbon nanotubes under Ambient Pressure and Moderate Temperature," *Science*, Vol. 285, pp. 91-93 (1999).
- [104] Chan, L. H., Hong, K. H., Lai, S. H., Liu, X. W., Shih, H. C., "The formation and characterization of palladium nanowires in growing carbon nanotubes using microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, Vol. 423, pp. 27-32 (2003).
- [105] Dai, H., Hafner, J.H., Rinzler, A.G., Colbert, D.T. and Smalley, R.E., "Nanotubes as Nanoprobes in Scanning Probe Microscopy," *Nature*, Vol. 384, pp. 147-150 (1996).
- [106] Arnason, S.B., Rinzler, A.G., Hudspeth, Q. and Hebard, A.F., "Carbon Nanotubes Modified Cantilever for Improved Spatial Resolution in Electrostatic Force Microscopy," *Applied Physics Letters*, Vol.75, pp. 2842-2844 (1999).
- [107] Lefebvre, J., Lynch, J.F., Llaguno, M., Radosavljevic, M. and Johnson, A.T., "Single-Wall Carbon Nanotube Circuits Assembled with an Atomic Force Microscope," *Applied Physics Letters*, Vol. 75, pp. 3014-3016 (1999).
- [108] Wong, S.S., Woolley, A.T., Odom, T.W., Huang, J.L., Kim, P., Vezhenov, D.V. and Lieber, C.M., "Single Walled Carbon Nanotube Probes for High Resolution Nanostructure Images," *Applied Physics Letters*, Vol. 73, pp. 3465-3467 (1998).
- [109] Nishijima, H., Kamo, S., Akita, S., Nakayama, Y., Hohmura, K.I., Yoshimura, S.H. and Takeyasu, K., "Carbon-Nanotube Tips for Scanning Probe Microscopy: Preparation by a Controlled Process and Observation of Deoxyribonucleic Acid," *Applied Physics Letters*, Vol. 74, pp. 4061-4063 (1999).
- [110] Nagy, G., Levy, M., Scarmozzino, R., Osgood Jr., R.M., Dai, H., Smalley, R.E., Michaels, C.A., Flynn, G.W. and McLane, G.F., "Carbon Nanotube Tipped Atomic Force Microscopy for Measurement of < 100nm Etch Morphology on Semiconductors," *Applied Physics Letters*, Vol.73, pp. 529-531(1998).
- [111] Wong, S.S., Harper, J.D., Lansbury Jr., P.T. and Lieber, C.M., "Carbon Nanotube Tips: High-Resolution Probes for Imaging Biological Systems," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 120, pp. 603-611 (1998).
- [112] Wong, S.S., Woolley, A.T., Joselevich, E., Cheung, C.L. and Lieber, C.M., "Covalently-Functionalized Single-Walled Carbon Nanotube Probe Tips for Chemical Force Microscopy," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 120, pp. 8557-8558 (1998).
- [113] Wong, S.S., Joselevich, E., Woolley, A.T., Cheung, C.L. and Lieber, C.M., "Covalently Functionalized Nanotubes as Nanometresized Probes in Chemistry and Biology," *Nature*, Vol. 394, pp. 52-55 (1998).
- [114] Campbell, J.K., Sun, L. and Crooks, R.M., "Electrochemistry Using Single Carbon Nanotubes," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 121, pp. 3779-3780 (1999).
- [115] Dai, H., Franklin, N. and Han, J., "Exploiting the Properties of Carbon Nanotube for Nanolithography," *Applied Physics Letters*, Vol.73, pp. 1508-1510 (1998).
- [116] Ajayan, P.M., Stephan, O., Colliex, C. and Trauth, D., "Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin-Nanotube Composite," *Science*, Vol. 265, pp. 1212-1214 (1994).
- [117] de Heer, W.A., Bacsá, W.S., Châtelain, A., Gerfin, T., Humphrey-Baker, R., Forro, L. and Ugarte, D., "Aligned Carbon Nanotube Films:

- Production and Optical and Electronic Properties,” *Science*, Vol. 268, pp. 845-847 (1995).
- [118] Pan, Z.W., Xie, S.S., Chang, B.H., Sun, L.F., Zhou, W.Y. and Wang, G., “Direct Growth of Aligned Open Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition,” *Chemical Physics Letters*, Vol. 299, pp. 97-102 (1999).
- [119] Terrones, M., Grobert, N., Olivares, J., Zhang, J.P., Terrones, H., Kordatos, K., Hsu, W.K., Hare, J.P., Townsend, P.D., Prassides, K., Cheetham, A.K., Kroto, H.W. and Walton, D.R.M., “Controlled Production of Aligned-Nanotube Bundles,” *Nature*, Vol. 388, pp. 52-55 (1997).
- [120] Ren, Z.F., Huang, Z.P., Xu, J.W., Wang, J.H., Bush, P., Siegal, M.P. and Provencio, P.N., “Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass,” *Science*, Vol. 282, pp. 1105-1107 (1998).
- [121] Huang, Z.P., Xu, J.W., Ren, Z.F., Wang, J.H., Siegal, M.P. and Provencio, P.N., “Growth of Highly Oriented Carbon Nanotubes by Plasma-Enhanced Hot Filament Chemical Vapor Deposition,” *Applied Physics Letters*, Vol. 73, pp. 3845-3847 (1998).
- [122] Ren, Z.F., Huang, Z.P., Wang, D.Z., Wen, J.G., Xu, J.W., Wang, J.H., Calvet, L.E., Chen, J., Klemic, J.F. and Reed, M.A., “Growth of a Single Freestanding Multiwall Carbon Nanotube on Each Nanonickel Dot,” *Applied Physics Letters*, Vol. 75, pp. 1086-1089 (1999).
- [123] Kusunoki, M., Rokkaku, M. and Suzuki, T., “Epitaxial carbon nanotube film self-organized by sublimation decomposition of silicon carbide,” *Applied Physics Letters*, Vol. 71, pp. 2620-2622 (1997).
- [124] Kusunoki, M., Shibata, J., Rokkaku, M. and Hirayama, T., “Aligned Carbon Nanotube Film Self-Organized on a SiC Wafer,” *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 37, L605-607 (1998).
- [125] Rao, C.N.R., Sen, R., Satishkumar, B.C. and Govindaraj, A., “Large Aligned-nanotube Bundles from Ferrocene Pyrolysis,” *Chemistry Communications*, pp. 1525 (1998).
- [126] Andrews, R., Jacques, D., Rao, A.M., Derbyshire, F., Qian, D., Fan, X., Dickey, E.C. and Chen, J., “Continuous Production of Aligned Carbon Nanotubes: a Step Closer to Commercial Realization,” *Chemical Physics Letters*, Vol. 303, pp. 467-474 (1999).
- [127] Huang, S., Dai, L. and Mau, A.W.H., “Patterned Growth and Contact Transfer of Well-Aligned Carbon Nanotube Films,” *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 103, pp. 4223 (1999).
- [128] Keller, F., Hunter, M.S. and Robinson, D.L., “Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum,” *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 100, pp. 411 (1953).
- [129] Sandrock, M.L., Pibel, C.D., Geiger, F.M. and Foss Jr., C.A., “Synthesis and Second-Harmonic Generation Studies of Noncentrosymmetric Gold Nanostructures” *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 103, pp. 2668 (1999).
- [130] Shingubara, S., Okino, O., Sayama, Y., Sakaue, H. and Takahagi, T., “Ordered Two-Dimensional Nanowire Array Formation Using Self-Organized Nanoholes of Anodically Oxidized Aluminum,” *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 36, pp. 7791 (1997).
- [131] Dubois, S., Michel, A., Eymery, J.P., Duvail, J.L. and Piraux, L., “Fabrication and Properties of Arrays of Superconducting Nanowires,” *Journal of Material Research*, Vol. 14, pp. 665-671 (1999).
- [132] Schmid, G. and Chi, L.F., “Metal Clusters and Colloids,” *Advanced Materials*, Vol. 10, pp. 515-526 (1998).
- [133] Govyadinov, A.N. and Zakhvitcevic, S.A., “Field Emitter Array Based on Nature Self-Organized Porous Anodic Alumina,”

- Journal of Vacuum Science and Technology B, Vol. 16, pp. 1222 (1998).
- [134] Davydov, D.N., Haruyama, J., Routkevitch, D., Statt, B.W., Ellis, D., Moskovits, M. and Xu, J.M., "Nonlithographic Nanowire-Array Tunnel Device: Fabrication, Zero-Bias Anomalies and Coulomb Blockade," Physical Review B, Vol. 57, pp. 13550-13553 (1998).
- [135] Zhang, Z., Ying, J.Y. and Dresselhaus, M.S., "Bismuth Quantum-Wire Arrays Fabricated by a Vacuum Melting and Pressure Injection Process," Journal of Materials Research, Vol. 13, pp. 1745-1748 (1998).
- [136] Huber, C.A., Huber, T.E., Sadoqi, M., Lubin, J.A., Manalis, S. and Prater, C.B., "Nanowire Array Composites," Science, Vol. 263, pp. 800-802 (1994).
- [137] Cepak, V.M., Hulteen, J.C., Che, G., Jirage, K.B., Lakshmi, B.B., Fisher, E.R. and Martin, C.R., "Fabrication and Characterization of Concentric-Tubular Composite Micro- and Nanostructures Using the Template-Synthesis Method," Journal of Materials Research, Vol. 13, pp. 3070-3080 (1998).
- [138] Hulteen, J.C. and Martin, C.R., "Metal Clusters and Colloids," Journal of Material Chemistry, Vol. 7, pp. 1075-1081 (1997).
- [139] Routkevitch, D., Tager, A.A., Haruyama, J., Almawlawi, D., Moskovits, M. and Xu, J.M., "Nonlithographic nano-wire arrays: fabrication, physics, and device applications," IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 43, pp. 1646 (1996).
- [140] Li, J., Moskovits, M. and Haslett, T.L., "Nanoscale Electroless Metal Deposition in Aligned Carbon Nanotubes," Chemistry of Materials, Vol. 10, pp. 1963-1969 (1998).
- [141] Li, J., Papadopoulos, C., Xu, J.M. and Moskovits, M., "Highly-Order Carbon Nanotube Arrays for Electronics Applications," Applied Physics Letters, Vol. 75, pp. 367-369 (1999).
- [142] Suh, J.S. and Lee, J.S., "Highly Ordered Two-Dimensional Carbon Nanotube Arrays," Applied Physics Letters, Vol. 75, pp. 2047-2049 (1999).
- [143] Iwasaki, T., Motoi, T. and Den, T., "Multiwalled Carbon Nanotubes Growth in Anodic Alumina Nanoholes" Applied Physics Letters, Vol. 75, pp. 2044-2046 (1999).
- [144] Sung, S.L., Tsai, S.H., Tseng, C.H., Chiang, F.K., Liu, X.W. and Shih, H.C., "Well-Aligned Carbon Nitride Nanotubes Synthesized in Anodic Alumina Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapor Deposition," Applied Physics Letters, Vol. 74, pp. 197-199 (1999).
- [145] Masuda, H. and Fukuda, K., "Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina," Science, Vol. 268, PP. 1466-1468 (1995).
- [146] Masuda, H., Yamada, H., Satoh, M., Asoh, H., Nakao, M. and Tamamura, T., "Highly Order Nanochannel Arrays Architecture in Anodic Alumina," Applied Physics Letters Vol. 71, pp. 2770-2772 (1997).
- [147] Masuda, H., Yada, K. and Osaka, A., "Self-Ordering of Cell Configuration of Anodic Porous Alumina with Large-Size Pores in Phosphoric Acid Solution," Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 37, L1340-1342 (1998).
- [148] Jessensky, O., Müller, F. and Gösele, U., "Self-Organized Formation of Hexagonal Pore Structures in Anodic Alumina," Journal of Electrochemical Society, Vol. 145, pp. 3735 (1998).
- [149] Li, A.P., Müller, F., Birner, A., Nielsch, K. and Gösele, U., "Hexagonal Pore Arrays with 50-420 nm Interpore Distance Formed by Self-Organization in Anodic Alumina," Journal Applied Physics, Vol. 84, pp. 6023-6026 (1998).

- [150] Canham, L.T., "Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers," *Applied Physics Letters*, Vol. 57, pp. 1046-1048 (1990).
- [151] Lehmann, V. and Gösele, U., "Porous Silicon: Quantum Sponge Structures Grown via a Self-Adjusting Etching Process," *Advanced Materials*, Vol. 4, pp. 114-116 (1992).
- [152] Meulenkamp, E.A., Cleij, T.J. and Kelly, J.J., "Electroluminescence and Chemiluminescence of Porous Silicon in Nonaqueous Solution," *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 141, pp. 1157 (1994).
- [153] Zhang, L., Coffey, J.L., Rho, Y.G. and Pinizzotto, R., "Fabrication of a Porous Silicon Diode Possessing Distinct Red and Orange Electroluminescent Region," *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 143, L42 (1996).
- [154] Benjamin, J.D., Chew, N.G., Cullis, A.G., Innes, B. and Keen, J.M., "Large Area, Uniform Silicon-on-Insulator Using a Buried Layer of Oxidized Porous Silicon" *Applied Physics Letters*, Vol. 49, pp. 716-718 (1986).
- [155] Lehmann, V., "The Physics of Macropore Formation in Low Doped N-Type Silicon," *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 140, pp. 2836 (1993).
- [156] Lehmann, V. and Föll, H., "Fabrication and Properties of Arrays of Superconducting Nanowires," *Journal Electrochemical Society*, Vol. 137, pp. 653-659 (1990).
- [157] Fan, S., Chapline, M.G., Franklin, N.R., Tomblor, T.W., Cassell, A.M. and Dai, H., "Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties," *Science*, Vol. 283, pp. 512-514 (1999).
- [158] Ma, X., Wang, E., Zhou, W., Jefferson, D.A., Chen, J., Deng, S., Xu, N. and Yuan, J., "Polymerized Carbon Nanobells and Their Field-Emission Properties," *Applied Physics Letters*, Vol.75, pp. 3105-3107(1999).
- [159] Saito, Y., Yoshikawa, T., Inagaki, M., Tomita, M. and Hayashi, T., "Growth and Structure of Graphitic Tubules and Polyhedral Particles in Arc-Discharge," *Chemical Physics Letters*, Vol. 204, pp. 277-285 (1993).
- [160] Ruoff, R.S., Lorents, D.C., Chan, B., Malhotra, R. and Subramoney, S., "Single Crystal Metals Encapsulated in Carbon Nanoparticles," *Science*, Vol. 259, pp. 346-348 (1993).
- [161] Tomita, M., Saito, Y. and Hayashi, T., "Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 32, pp. L280-282 (1993).
- [162] Hafner, J.H., Cheung, C.L. and Lieber, C.M., "Growth of Nanotubes for Probe Microscopy Tips," *Nature*, Vol. 398, pp. 761-762 (1999).
- [163] Terrones, M., Redlich, P., Grobert, N., Trasobares, S., Hsu, W.K., Terrones, H., Zhu, Y.Q., Hare, J.P., Reeves, C.L., Cheetham, A.K., Ruhle, M., Kroto, H.W. and Walton, D.R.M., "Carbon Nitride Nanocomposites: Formation of Aligned CxNy Nanofibers," *Advanced Materials*, Vol. 11, pp. 655-658 (1999).
- [164] Hu, J., Ouyang, M., Yang, P. and Lieber, C.M., "Controlled Growth and Electrical Properties of Heterojunctions of Carbon Nanotubes and Silicon Nanowires," *Nature*, Vol. 399, pp. 48-51 (1999).
- [165] Tang, Z.K., Sun, H.D., Wang, J., Chen, J. and Li, G., "Mono-Sized Single Wall Carbon Nanotubes Formed in Channel of AlPO4-5 Single Crystal," *Applied Physics Letters*, Vol. 73, pp. 2287-2289 (1998).
- [166] Syue, S. H., Lu, S. Y., Hsu, W. K., Shih, H. C., "Internanotube friction," *Applied Physics Letters*, Vol. 89, pp. 163115/1-163115/3 (2006).
- [167] Syue, S. H., Kuo, H. F., Hsu, C. T., Chen, H. J., Chen, U. S., Hsu, W. K., Shih, H. C., "Temporary transition in suspended carbon nanotubes," *Applied Physics Letters*, Vol. 92, pp. 232107/1-232107/3 (2008).

CrFeCoNiCuAl_x 合金之腐蝕行為研究

曹春暉*、李成哲、林明憲

中國文化大學材料科學與奈米科技研究所

摘要

本論文熔配 CrFeCoNiCuAl_x 合金，X 為 0.5、1.0、2.0，進行腐蝕實驗，結果顯示在 HCl 50%及 H₂SO₄ 50%的濃酸中，此三種六元合金的抗蝕性優於市售 304 不銹鋼，而在 HNO₃ 50%溶液中的抗蝕性不如市售 304 不銹鋼。這三種合金中，又以 CrFeCoNiCuAl_{0.5} 對三種濃酸的抗蝕性最佳，這是因為由於六元高熵合金 CrFeCoNiCuAl_{0.5} 僅為單一相 (FCC) 結構及其偏析較小的結果。

關鍵詞：CrFeCoNiCuAl_x 合金、腐蝕速率、微結構

The Corrosion Behaviors of CrFeCoNiCuAl_x Alloys

C. H. Tsau*, C. C. Lee, and M. S. Lin

Institute of Materials Science and Nanotechnology, Chinese Culture University

Abstract

The CrFeCoNiCuAl_x multi-component alloys (x = 0.5, 1 and 2) were prepared by arc-melting method, followed by corrosion test. The results indicated that the corrosion resistances of these three CrFeCoNiCuAl_x alloys were better than that of commercial 304 stainless steel after immersing in HCl 50% or H₂SO₄ 50%; but the corrosion resistances of these three CrFeCoNiCuAl_x alloys were worse than that of commercial 304 stainless steel after immersing in HNO₃ 50%. Moreover, CrFeCoNiCuAl_{0.5} alloy had best corrosion resistance among these three CrFeCoNiCuAl_x alloys, because it had only one FCC phase and thus small segregation.

Key words: CrFeCoNiCuAl_x alloys, Corrosion rate, Microstructures

一、前言

傳統合金系統之開發，絕大多數都是以一個元素為基地相，其他元素則用以添加產生固溶或第二相以改良合金之特性。例如鋼鐵材料、鋁合金、鈦合金、鎂合金、銅合金、超合金等皆為此類合金。另外，也有以兩個元素為基地相者，主要為介金屬化合物，如 Ni-Al、Ti-Al、Fe-Al 等系統的介金屬[1-5]。這種以單一元素或某一化合物為主的理念，可能限制了合金組成成份之自由度以及合金特殊微結構和合金性能的發展，於是清華大學材料系葉均蔚教授提出多個主要元素的新

合金觀念“高熵合金”來設計新合金系統。所謂高熵合金，就是以多個主要合金元素的合金（此觀念不限於金屬），所配製的合金在熔配、結晶構造、耐溫、耐蝕等性質上皆異於傳統合金[6-10]。

本實驗依據清華大學材料系葉均蔚教授提出等莫耳多元合金為概念，自行熔製 Al、Cr、Cu、Fe、Co、Ni 六元高熵合金系統。因每種元素除了 Al 元素以外的原子百分比皆為一樣，所以最終之結晶型態將不會由任何一個元素來主導。同時參考童重緒之論文[6]，熔製了不同 Al 含量之高熵合金靶材，並使用自行調配之腐蝕溶液 HCl 50%、

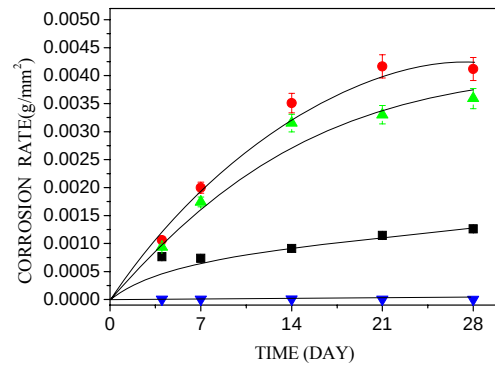
HNO₃ 50%、H₂SO₄ 50%進行腐蝕行為研究，以探討此六元高熵合金系統，在不同腐蝕溶液下，合金之腐蝕表面、側面腐蝕深度及腐蝕速率與時間之關係。

二、實驗步驟

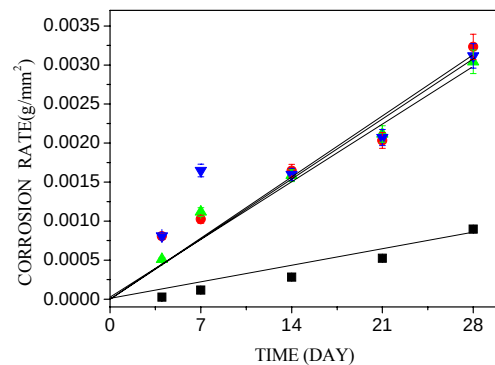
本實驗所選取的元素為鉻、鐵、鈷、鎳、銅、鋁等六種金屬元素。此六種元素均是使用純度 99%以上的粒狀原料來熔煉。本論文所配置之合金成份為 CrFeCoNiCuAl_{0.5}、CrFeCoNiCuAl、CrFeCoNiCuAl₂ 等三種不同之 Al 含量的六元高熵合金。本實驗使用真空電弧熔煉爐來熔煉合金。熔煉時先將配好的材料，依其熔點高低由上而下置於水冷銅模中，使用機械幫浦進行真空抽氣直至熔煉腔體達到 0.01 torr 約 6~8 分鐘之久後始充入純氬氣至 400 torr，再來回重複抽氣操作及充氣操作四次，最後使腔體內充以 400 torr 壓力的純氬氣才開始進行熔煉的工作。熔解均勻後且待其冷卻後將合金塊翻面再行熔煉，如此反覆四至五次完成合金熔鍊，以確保所有合金元素皆已均勻混煉。將經 HCl 50%、HNO₃ 50%與 H₂SO₄ 50%腐蝕過後的六元高熵合金，使用場發射槍掃描式電子顯微鏡觀察表面的腐蝕速率與側面腐蝕路徑之關係。使用的 FESEM 型號為 JEOL JSM-6335F，操作電流 12μA、操作電壓 15kV。

三、結果與討論

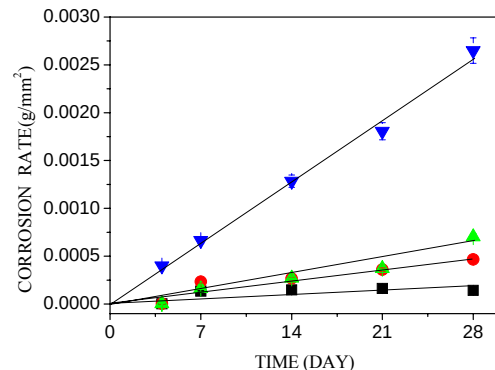
腐蝕實驗結果顯示六元高熵合金 CrFeCoNiCuAl_x 在三種濃酸溶液的腐蝕行為，不同腐蝕條件下，皆有著相當良好之耐蝕性。然而在不同三種腐蝕溶液中，其耐腐蝕性可由圖 1(a)~(c) 可以得知，以 CrFeCoNiCuAl_{0.5} 最佳、其次為 CrFeCoNiCuAl、CrFeCoNiCuAl₂，依據清大童重縉的論文[6]，此現象是由於當 Al 含量 0.5 份時，整個合金僅有單一之 FCC 相，而樹枝間相主要為成分偏析的結果；然而當 Al 含量 1 份時，樹枝相呈節點分解板牆狀交錯結構，屬於彈性方向的節點分解，而樹枝間相則主要為富 Cu 偏析共晶相，為 FCC 相及 BCC 相共晶結構；當 Al 含量 2 份時，樹枝間相的量已很少，而其樹枝晶粒仍保持節點分解板牆結構，其成份波動不大，樹枝間相則是



(a)



(b)

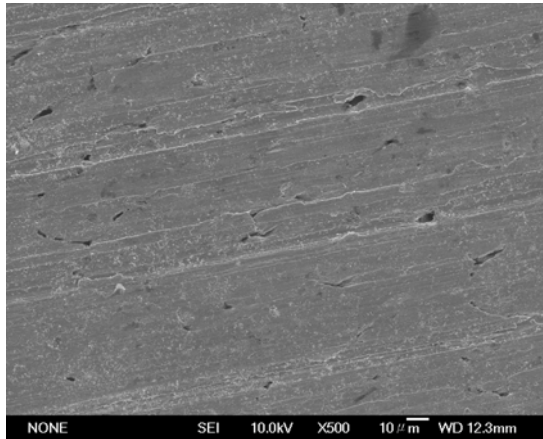


(c)

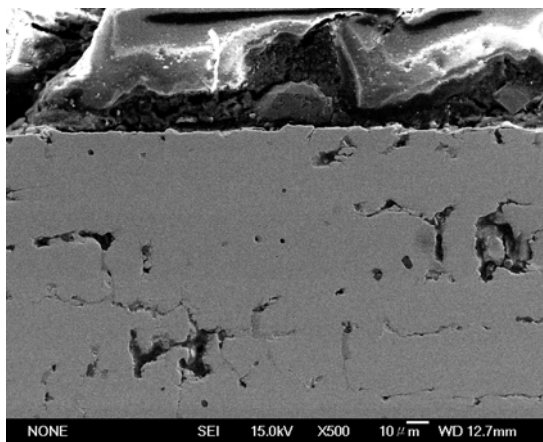
圖 1 六元 CrFeCoNiCuAl_x 高熵合金與不銹鋼在 (a)HNO₃ 50%；(b)HCl 50%；及(c)H₂SO₄ 50%中，腐蝕速率與時間之關係

FCC 相及 BCC 相的共晶結構。

在六元高熵合金腐蝕行為中，由於不同 Al 含量的樹枝間相與樹枝相結構與成份有所差異，在相同腐蝕溶液中卻有不同之腐蝕行為；在此系列合金系統中，樹枝相與樹枝間相的相界為腐蝕的優先位置，然而因腐蝕溶液對樹枝相腐蝕不易，易生成高熵合金表面產生深淺不一之腐蝕紋



(a)

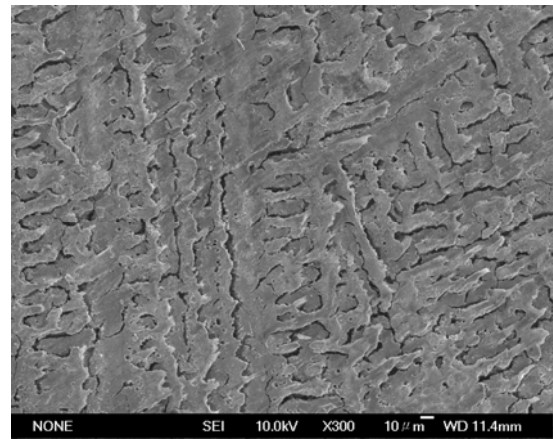


(b)

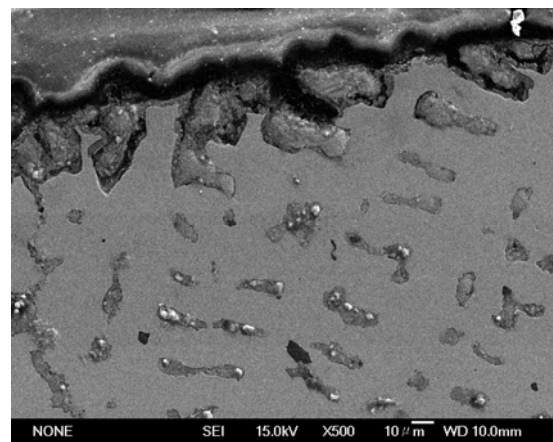
圖 2 為六元高熵合金 $\text{CrFeCoNiCuAl}_{0.5}$ 浸泡於 HNO_3 50% 腐蝕溶液腐蝕 14 天之 (a) 正面金相；及 (b) 側面金相

路。研究顯示六元高熵合金 $\text{CrFeCoNiCuAl}_{0.5}$ 之腐蝕行為在四種腐蝕溶液中，皆主要腐蝕樹枝間相結構，其次為不易腐蝕的樹枝相結構，研究中發現由於 CrFeCoNiCuAl 及 CrFeCoNiCuAl_2 結構大致相同，所造成其腐蝕行為也相類似。

實驗顯示 $\text{CrFeCoNiCuAl}_{0.5}$ 、 CrFeCoNiCuAl 以及 CrFeCoNiCuAl_2 在 HNO_3 50% 腐蝕行為為腐蝕樹枝間相，其次腐蝕樹枝相結構；在 HCl 50% 則相反之，主要腐蝕樹枝相，其次為腐蝕樹枝間相；而在 H_2SO_4 50% 溶液中，腐蝕機制因不同結構與成分差異，而導致其腐蝕行為有顯著的不同；且在 H_2SO_4 50% 中 CrFeCoNiCuAl 、 CrFeCoNiCuAl_2 腐蝕行為大多以腐蝕樹枝相為主，與 $\text{CrFeCoNiCuAl}_{0.5}$ 完全相反。這也是造成 HCl 50%、 H_2SO_4 50% 腐蝕溶液中，其中高熵合金



(a)

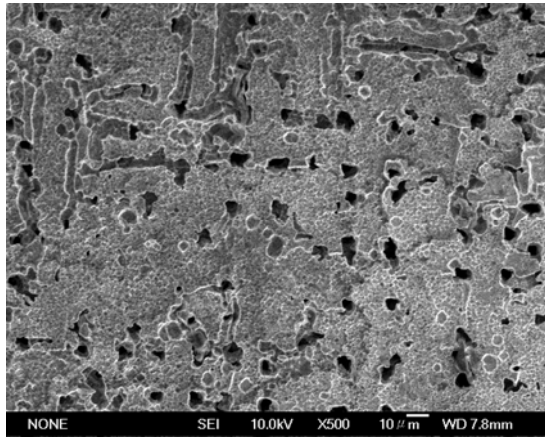


(b)

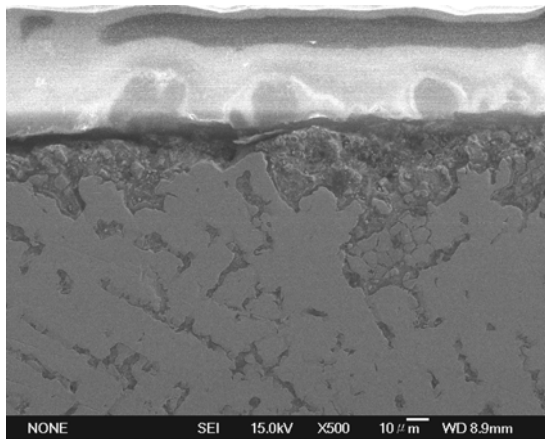
圖 3 為六元高熵合金 $\text{CrFeCoNiCuAl}_{0.5}$ 浸泡於 H_2SO_4 50% 腐蝕溶液腐蝕 14 天之 (a) 正面金相；及 (b) 側面金相

$\text{CrFeCoNiCuAl}_{0.5}$ 腐蝕趨勢線在 HCl 50% 與 H_2SO_4 50% 腐蝕溶液中明顯較低之原因。而此系列合金在 HNO_3 50% 之腐蝕速率趨勢線為非線性曲線，如圖 1(a) 所示，其腐蝕行為隨時間增加而漸趨於緩和，這種造成腐蝕速率趨於緩和之原因是：由於當在不同 Al 含量之高熵合金 CrFeCoNiCuAl_x 在 HNO_3 50% 中，腐蝕行為皆以易腐蝕樹枝間相為主，而對樹枝相之腐蝕行為較不激烈，導致腐蝕行為較快之腐蝕溶液，能在很短的時間中將較易腐蝕之樹枝晶相先腐蝕完畢，而留下較不易腐蝕的樹枝相，造成腐蝕趨勢線非線性趨於緩和之結果。

反之，此系列合金在 HCl 50%、 H_2SO_4 50% 腐蝕趨勢線與時間呈線性增加趨勢，由於 H_2SO_4 50% 中 $\text{CrFeCoNiCuAl}_{0.5}$ 腐蝕機制與另兩種合金不同，所以導致 $\text{CrFeCoNiCuAl}_{0.5}$ 腐蝕速率到達最小



(a)



(b)

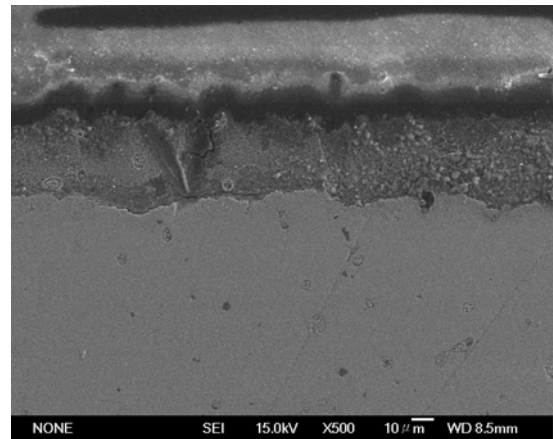
圖 4 為六元高熵合金 CrFeCoNiCuAl_{0.5} 浸泡於 HCl 50% 腐蝕溶液腐蝕 7 天之 (a) 正面金相；及 (b) 側面金相

值；而在 HCl 50% 中對樹枝相腐蝕行為較緩慢，可以看出當圖 1(b) 為不同 Al 含量之高熵合金在 HCl 50% 中，而造成在腐蝕 28 天時，未能將易造成腐蝕之樹枝相腐蝕完，導致腐蝕速率仍與時間呈線性關係，腐蝕趨勢線隨時間增加而趨勢增加；然而造成 CrFeCoNiCuAl_{0.5} 腐蝕速率較緩慢的原因，因主要腐蝕機制之差異，而造成腐蝕速率受到影響所導致。

本論文中之三種六元高熵合金與市售 304 不銹鋼在 HCl 50%、HNO₃ 50%、H₂SO₄ 50% 等三種腐蝕溶液中的腐蝕速率比較結果顯示在 CrFeCoNiCuAl_x 在不同 Al 含量下，皆有著優於不銹鋼之極佳耐蝕性，尤其六元高熵合金對 H₂SO₄ 50% 耐腐蝕性更是優越，而在 HNO₃ 50% 則不如 304 不銹鋼。再比較其腐蝕速率，顯示此三種高熵



(a)

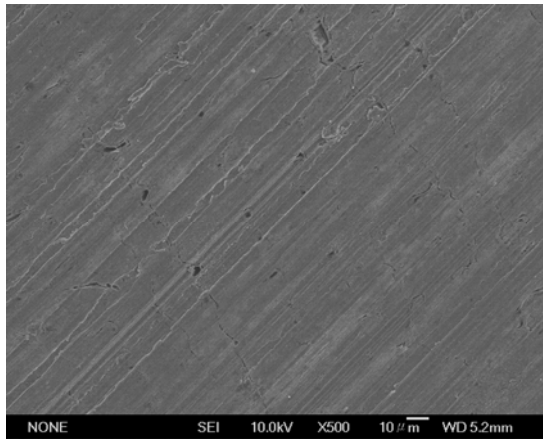


(b)

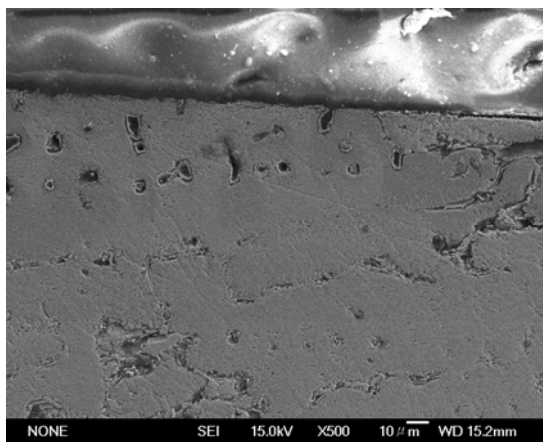
圖 5 為六元高熵合金 CrFeCoNiCuAl 浸泡於 HCl 50% 腐蝕溶液腐蝕 14 天之 (a) 正面金相；及 (b) 側面金相

合金，對 H₂SO₄ 50% 耐蝕性最優越，其次為 HCl 50%，最差為 HNO₃ 50%。實驗中發現六元高熵合金 CrFeCoNiCuAl 不同 Al 含量時，對 HCl 50%、HNO₃ 50% 以及 H₂SO₄ 50% 三種腐蝕溶液，其每週腐蝕速率約在 0.0001~0.003 g/mm² 左右，研究顯示不同 Al 含量下之六元高熵合金 CrFeCoNiCuAl_x，皆有著極佳之耐腐蝕性。

圖 2 為 CrFeCoNiCuAl_{0.5} 浸泡在 HNO₃ 50% 腐蝕溶液中，所觀察到腐蝕表面型態與橫斷面腐蝕路徑成長模式之照片，然而浸泡在 HNO₃ 50% 中，其六元高熵合金 CrFeCoNiCuAl_{0.5} 之腐蝕行為皆與浸泡 4 天時相似，實驗顯示腐蝕行為隨著時間增加而更加嚴重，其表面型態少數為穿孔腐蝕，腐蝕路徑多數為輕微腐蝕樹枝間相所致之腐蝕紋路。



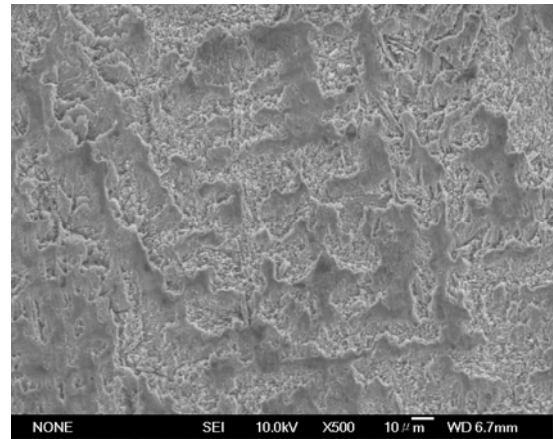
(a)



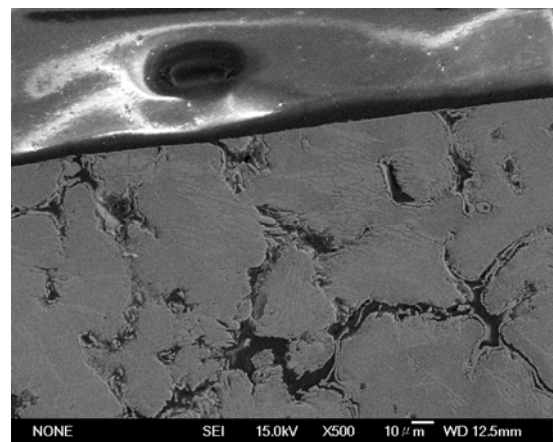
(b)

圖 6 為六元高熵合金 CrFeCoNiCuAl 浸泡於 HNO₃ 50%腐蝕溶液腐蝕 28 天之 (a) 正面金相；及 (b) 側面金相

圖 3 為六元高熵合金 CrFeCoNiCuAl_{0.5} 浸泡在 H₂SO₄ 50%中，實驗中顯示在經 H₂SO₄ 50%腐蝕後之高熵合金，皆無明顯之表面腐蝕行為，觀察中發現表面只有輕微腐蝕樹枝間相與樹枝相之相界所造成輕微紋路之行為，CrFeCoNiCuAl_{0.5} 合金表面之型態大致完整，表面腐蝕行為較 HNO₃ 50%更不明顯，此觀察亦說明高熵合金對 H₂SO₄ 50%腐蝕溶液，耐腐蝕性為四種腐蝕溶液中最佳，而在橫斷面腐蝕路徑之觀察中，發現腐蝕路徑深度較深且隨時間增加，合金塊材表面開始發生更明顯的表面腐蝕現象，顯示腐蝕行為隨時間增加亦對樹枝間相腐蝕更加嚴重的趨勢，研究顯示 H₂SO₄ 50%對 CrFeCoNiCuAl_{0.5} 樹枝相腐蝕不易，造成比較明顯的腐蝕紋路之現象，此腐蝕行為是由樹枝間相與樹枝相之界面優先反應。



(a)

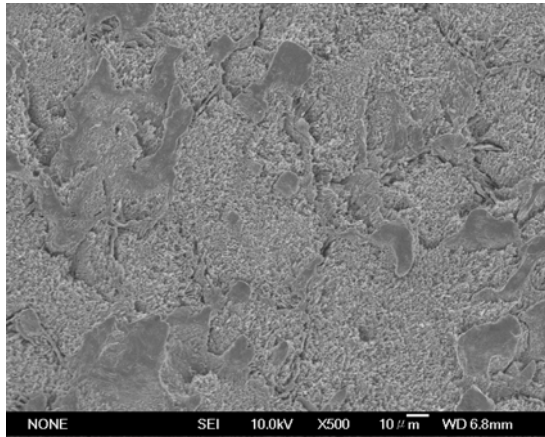


(b)

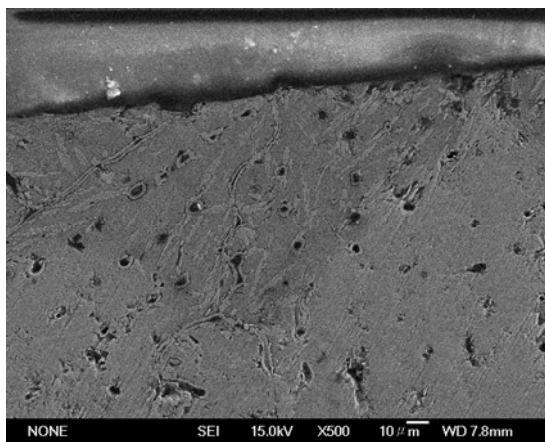
圖 7 為六元高熵合金 CrFeCoNiCuAl 浸泡於 H₂SO₄ 50%腐蝕溶液腐蝕 14 天之 (a) 正面金相；及 (b) 側面金相

由圖 4 所示六元高熵合金 CrFeCoNiCuAl_{0.5} 浸泡在 HCl 50%中出現較大之孔洞結構，大約數十 μm 大小，仍有平坦之合金表面，研判是較不易腐蝕的樹枝間相結構，其表面研判是耐腐蝕較佳之樹枝間相結構，因為 Al 含量之不同造成結構及成份差異，使其樹枝相腐蝕行為嚴重，六元高熵合金 CrFeCoNiCuAl_{0.5} 對 HCl 50%腐蝕趨勢線，其腐蝕行為隨著時間增加而趨勢增加。圖中所示橫斷面腐蝕路徑之觀察中，可清楚看出明顯為表面腐蝕現象，腐蝕路徑不深，但腐蝕行為較 H₂SO₄ 50%更嚴重。

由圖 5 觀察表面腐蝕行為與橫斷面腐蝕路徑中，在 HCl 50%中 CrFeCoNiCuAl 合金表面其腐蝕行為之型態大致相類似，表面腐蝕行為明顯較 CrFeCoNiCuAl_{0.5} 更加激烈且明顯易對樹枝相產生



(a)



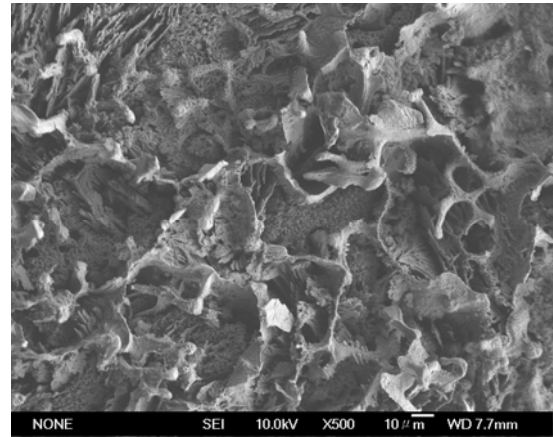
(b)

圖 8 為六元高熵合金 CrFeCoNiCuAl₂ 浸泡於 H₂SO₄ 50% 腐蝕溶液腐蝕 14 天之 (a) 正面金相；及 (b) 側面金相

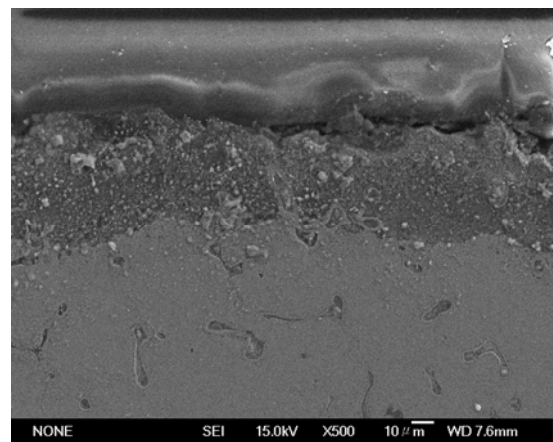
激烈腐蝕行為，而留下樹枝間相之特殊腐蝕現象。實驗中發現隨著腐蝕時間增加而造成網狀中空結構之腐蝕行為，在橫斷面腐蝕路徑觀察中發現主要腐蝕合金之表層，所造成兩層之腐蝕現象，顯示 HCl 50% 腐蝕行為並非深入合金內部。

圖 6 為 CrFeCoNiCuAl 浸泡在 HNO₃ 50% 腐蝕溶液之中，其腐蝕行為與 CrFeCoNiCuAl_{0.5} 相似，但 CrFeCoNiCuAl 其合金表面明顯出現較激烈之腐蝕型態，在橫斷面腐蝕路徑觀察中發現其腐蝕路徑是由表面向內腐蝕之腐蝕紋路，所造成之腐蝕紋路會隨著時間增加而趨勢深入，且隨腐蝕時間增加並呈現粗化之現象。

圖 7 為六元高熵合金 CrFeCoNiCuAl 浸泡在 H₂SO₄ 50% 中 CrFeCoNiCuAl 之表面腐蝕行為，腐蝕行為明顯較不均勻屬於局部腐蝕，但仍有完整



(a)

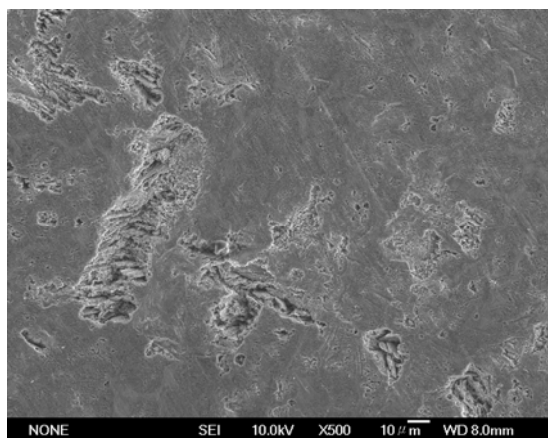


(b)

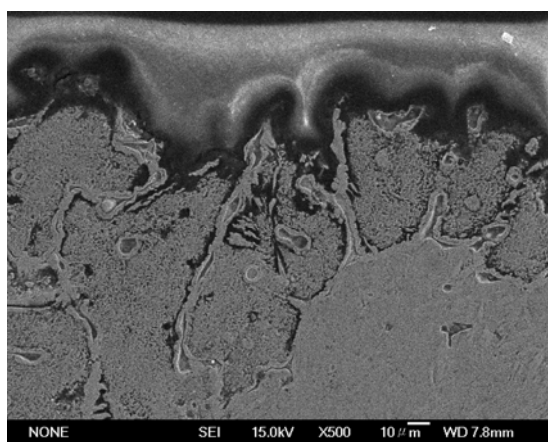
圖 9 為六元高熵合金 CrFeCoNiCuAl 浸泡於 HCl 50% 腐蝕溶液腐蝕 14 天之 (a) 正面金相；及 (b) 側面金相

表面，其腐蝕之型態明顯與 CrFeCoNiCuAl_{0.5} 不同，孔洞明顯增加，在橫斷面之腐蝕路徑觀察中，實驗中發現在 H₂SO₄ 50% 腐蝕溶液中 CrFeCoNiCuAl 之紋路明顯較 CrFeCoNiCuAl_{0.5} 多且更深入合金內部，而 CrFeCoNiCuAl 主要腐蝕為樹枝相結構與 CrFeCoNiCuAl_{0.5} 完全不同，其孔洞腐蝕現象隨時間增加而有增加之趨勢。

圖 8 至圖 10 所示 CrFeCoNiCuAl₂ 合金浸泡在 H₂SO₄ 50%、HCl 50% 及 HNO₃ 50% 中，其腐蝕型態與 CrFeCoNiCuAl 相類似，其中在 HCl 50% 中，然而 CrFeCoNiCuAl₂ 與 CrFeCoNiCuAl_{0.5} 類似，但腐蝕紋路較 CrFeCoNiCuAl 密緻。此腐蝕型態卻明顯不同於高熵合金 CrFeCoNiCuAl_{0.5} 在 H₂SO₄ 50% 溶液中，這是因為 CrFeCoNiCuAl_{0.5} 樹枝相與樹枝間相其成份結構之不同，而造成相同腐蝕條



(a)



(b)

圖 10 為六元高熵合金 CrFeCoNiCuAl 浸泡於 HNO_3 50% 腐蝕溶液腐蝕 14 天之 (a) 正面金相；及 (b) 側面金相

件下，其腐蝕行為異於 CrFeCoNiCuAl 及中，六元高熵合金在不同 Al 含量下，其 $\text{CrFeCoNiCuAl}_{0.5}$ 、 CrFeCoNiCuAl 及 CrFeCoNiCuAl_2 皆有著相同之腐蝕行為。

此三種合金在四種腐蝕溶液中的主要腐蝕相如下所示，在 HNO_3 50% 中此三種合金中的樹枝間相都是優先被腐蝕；而在 H_2SO_4 50% 及 HCl 50% 中當 Al 含量增到 1 份或 2 份時則主要的腐蝕行為發生在樹枝相。另外，實驗顯示在表面觀察其腐蝕行為中，其表面保持完整性以 H_2SO_4 50% 最佳、次之為 HNO_3 50%、最差為 HCl 50% 溶液，與其腐蝕速率趨勢略有差異，這是因為不同 Al 含量之六元高熵合金所造成腐蝕機制之差異所致，且在 HNO_3 50% 中發現其橫斷面之腐蝕路徑現象大多為深入腐蝕之現象。

歸納上述之結果六元高熵合金 CrFeCoNiCuAl 在不同 Al 含量下其腐蝕行為之機制如下：當六元高熵合金由於不同 Al 含量時，所造成樹枝間相及樹枝相成分差異與結構之不同，進而影響對樹枝間相與樹枝相腐蝕之速率，而在相同腐蝕溶液中產生不同或相同之腐蝕行為；然而其腐蝕紋路明顯隨時間增加而有粗化或孔洞增加之現象，實驗中發現隨腐蝕時間增加，其腐蝕型態也有著更明顯之改變；在橫斷面腐蝕路徑觀察中六元高熵合金的腐蝕速率與腐蝕表面型態、腐蝕路徑皆有一定之關係，經腐蝕後有著較完整之高熵合金表面，其腐蝕速率不一定就相對緩慢；六元高熵合金 $\text{CrFeCoNiCuAl}_{0.5}$ 在四種腐蝕溶液中有著極佳之耐蝕性，並且在 HCl 50% 及 H_2SO_4 50% 腐蝕溶液中，其耐腐蝕性更優於市售 304 不銹鋼，研究顯示六元高熵合金有著極佳之耐腐蝕性。

四、結論

本論文依據清華大學材料系葉均蔚的等莫耳多元合金（或稱高亂度合金）觀念自行熔配 CrFeCoNiCuAl_x 合金 (x 為 0.5、1.0、2.0)，進行腐蝕行為分析實驗，獲得如下之結論：

1. 六元高熵合金當不同 Al 含量時，會造成樹枝間相與樹枝相成分與結構之差異，進而影響對樹枝間相與樹枝相腐蝕之速率及腐蝕行為；又以對 H_2SO_4 50% 耐蝕性最優越、其次為 HCl 50%、最差為 HNO_3 50%，而其腐蝕速率皆約在 $0.0001 \sim 0.003 \text{ g/mm}^2\text{-week}$ 左右。
2. 三種合金中，以 $\text{CrFeCoNiCuAl}_{0.5}$ 對三種濃酸的抗蝕性最佳，這是因為六元高熵合金 $\text{CrFeCoNiCuAl}_{0.5}$ 僅為單一相 (FCC) 結構及其偏析較小的結果，由於 CrFeCoNiCuAl 以 CrFeCoNiCuAl_2 結構大致相近，所造成其腐蝕行為也相似。
3. 在 HCl 50% 及 H_2SO_4 50% 的濃酸中，此三種六元合金的抗蝕性優於市售 304 不銹鋼，而在 HNO_3 50% 中的抗蝕性則較不如市售 304 不銹鋼。

謝誌

作者感謝國科會計畫支持本論文之研究，計畫代號為 NSC91-2216-E-034-008-。

參考文獻

- [1] C. T. Sims, and W. C. Hagel, "The Superalloys," John Wiley & Sons, New York(1972).
- [2] C. T. Sims, ASTM Tech. Pub. 70-GT-24 (May 1970).
- [3] N. F. Mott and F. R. N. Nabarro, Physical Society, pp. 1-19(1948).
- [4] R. M. N. Pelloux and N. J. Grant, Trans. Met. Soc. AIME, 218, pp. 232-237(1960).
- [5] R. L. Fleischer, Acta Met., 11, pp. 203-209, (1963).
- [6] 童重縉，“Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe 高熵合金變形結構與高溫特性之研究”，國立清華大學材料科學與工程研究所碩士論文(2002)。
- [7] 黃國雄，“等莫耳比多元合金系統之研究”，國立清華大學材料科學與工程研究所碩士論文(1995)。
- [8] 賴高廷，“高亂度合金微結構及性質探討”，國立清華大學材料科學與工程研究所碩士論文(1997)。
- [9] 許雲翔，“以 FCC 及 BCC 元素為劃分配製等莫耳多元合金系統之研究”，國立清華大學材料科學與工程研究所碩士論文(1999)。
- [10] 洪育德，“Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si-Ti 高亂度合金之探討”，國立清華大學材料科學與工程研究所碩士論文(2000)。

Sc 對 Al-Ti-Zr 合金速凝薄帶析出相及硬度之影響

曹春暉*、李成哲

中國文化大學材料科學與奈米科技研究所

摘要

本研究旨在研究添加部份的 Sc 來形成穩定的 $\text{Al}_3(\text{Ti, Zr, Sc})$ 析出相，以提高鋁合金的高溫應用潛力。本論文中將以快速凝固方法製備不同成分之鋁鈦鋯銦合金，再將試片真空密封於 425°C 下進行長時間之時效處理以避免氧化。時效處理後的試片，再以穿透式電子顯微鏡觀察合金內 L_{12} 結構之 $\text{Al}_3(\text{Ti, Zr, Sc})$ 析出相在高溫下之成長及相變化情形。另外，以硬度試驗機測試其機械性質，以瞭解合金的應用潛力。

關鍵詞：鋁鈦鋯銦合金、硬度、契合析出相、粗化現象、晶粒尺寸

The Effects on the Precipitates and Hardness of Adding Sc into Al-Ti-Zr Rapidly Solidified Ribbons

C. H. Tsau*, and C. C. Lee

Institute of Materials Science and Nanotechnology, Chinese Culture University

Abstract

Finding the stable $\text{Al}_3(\text{Ti, Zr, Sc})$ precipitates to enhance high-temperature applications of Al alloys is the goal of this study. The rapidly solidified technology is used in this study to get the Al-Ti-Zr-Sc ribbons with different compositions. Some of the specimens are vacuum sealed in quartz tubes and annealed at 425°C for a long period of time. The coarsening phenomenon and phase transformation of L_{12} -structured $\text{Al}_3(\text{Ti, Zr, Sc})$ precipitates are investigated by TEM observation. Moreover, the hardness of these alloys are examined. All of these would help us to further understand the potential of high-temperature application of these Al-Ti-Zr-Sc alloys.

Keywords: Al-Ti-Zr-Sc alloy, Rapid-solidification, Hardness, Precipitate, Coarsening, Grain Size

一、前言

鋁合金具有耐腐蝕性、低密度及常溫下高比強度之優點，因此廣泛應用於航空零件上。但是，由於它的高溫機械性質不佳，無法長時間於高溫下使用，以至於鋁合金的應用受限。鋁合金之高溫性質不佳，是因為鋁合金主要是靠第二相之散佈強化，而目前商用鋁合金內部之析出強化相與鋁基地並非完全契合(Coherent)，因此造成析出相/基地的界面能太高，使得其析出相的成長速率太快，所以在高溫下很容易喪失其原有的析出強化

效應，並進而使得其強度銳減。如何提昇鋁合金的高溫性質，已是當前研究發展的重點。

若能在鋁合金中尋求一種在高溫下穩定的析出相，如同 L_{12} 結構之析出相在鎳基超合金中的貢獻一般，使其高溫之機械性質維持在一定的水準以上；則就有可能使得鋁合金能在高溫使用下，依舊能維持析出強化效應，進而提昇鋁合金的使用溫度到 425°C (即 $0.75 T_m$ ， T_m 為純鋁的絕對熔點，此溫度是參考 Ni 基超合金而訂定)，如此即可大幅擴展鋁合金的應用層次及範圍。在鋁合金中

之析出物的成長現象是屬於一種擴散控制的 Ostwald ripening 現象[1]，即

$$r_2^3 - r_1^3 = k(t_2 - t_1) \quad (1)$$

其中 r 是析出物的半徑， t 是熱處理時間，及 k 是比例常數。方程式(1)中之比例常數 k 為析出物與基地之間界面能 σ 的函數，即

$$k = \frac{8\sigma DC_0 V_m^2}{9\nu RT} \quad (2)$$

其中 σ 是界面能， D 是擴散係數， C_0 是溶質在基地內之固溶度， V_m 是析出相的莫耳體積， ν 是化學量係數， R 是氣體常數，及 T 是絕對溫度。所以擴散係數、溶質在基地內之固溶度、及第二相與基地之界面能愈低，即 σDC_0 的值越小，則析出物的成長速率越慢。例如，在 Al-Ti-Zr 及 Al-Zr-V 合金中的析出相，主要為 $Al_3(Ti, Zr)$ 及 $Al_3(Zr, V)$ ，這兩種析出相又以兩種不同結構存在鋁合金中，分別為介穩定的 $L1_2$ 相(Ordered FCC)及穩定的 DO_{23} 相(Tetragonal)，其中以介穩定的 $L1_2$ 相與鋁合金基地晶格常數的差異較小而具有較小的界面能，同時也具有較慢的成長速率。另外，根據 Gibbs-Tomson 方程式[1]，溶質在基地內的固溶度亦與析出物的半徑有關，如下

$$C_r = C_\infty \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{RT} \cdot \frac{1}{r}\right) \approx C_\infty \left(1 + \frac{2\sigma V_m}{RT} \cdot \frac{1}{r}\right) \quad (3)$$

式中的 C_r 及 C_∞ 是當析出相的平均半徑為 r 及無限大(即是平面)時，基地內的固溶度。亦就是說明，如果析出相的尺寸越小則基地內的固溶量就越大。

傳統強化鋁合金高溫性質的方法，大多是採取鋁矽合金或是添加第二相之複合強化材料。在鋁矽合金中，由於矽顆粒與鋁基地的晶格常數差異太大，使得矽顆粒在鋁基地中呈現混亂分佈狀態，且矽顆粒與鋁基地的介面為非契合(Incoherent)介面，因此，如同方程式所示，界面能增大將使得比例常數 k 增大，結果使得析出相之成長速率增快。析出物之成長速率增快則會使其尺寸增大且數量減少，這樣的結果不僅不能產生析出強化效應，當材料受到外力時，過大的第二相顆粒也容易成為裂隙起源，使材料更容易破壞。矽顆粒在鋁合金中的成長現象已經由作者觀察研究並發表過論文[2]。而於鋁合金中添加第二相之複合強

化材料，如添加氧化鋁或碳化矽的顆粒或纖維，雖然就不會如同鋁矽合金中矽顆粒的成長，但是如何能將此複合強化相均勻分佈於鋁合金中，以及如何增進此複合強化相與鋁基地介面的接合性，以避免讓介面成為裂隙起源，則是這個課題的研發改良的重點之一 [3-6]。

綜合上述方法，在鋁合金中開發尋求一種穩定且契合性良好的析出相，必為開發高溫鋁合金的關鍵。在 Al-Ti-Zr 合金中之 $L1_2$ 結構的 $Al_3(Ti, Zr)$ 析出相是屬於介穩定態，雖然不會輕易的產生相變化成為穩定態 DO_{23} 結構析出相，但是長時間暴露於高溫下，當析出相成長到相當尺寸時，仍會變化成穩定的 DO_{23} 結構析出相而具有相當高的高溫成長速率，此時合金的強度將會明顯的降低。由於在鋁合金中能形成穩定的 $L1_2$ 結構的析出相只有 Al_3Sc ，而 Sc 的價格太過昂貴，所以本論文終將研究添加 Sc 來增加 $Al_3(Ti, Zr)$ 析出相的穩定性，同時研究此種 $Al_3(Ti, Zr, Sc)$ 析出相的各項性質，在兼顧成本及性能的情形下，增進此種鋁合金之應用性。

二、實驗步驟

因為傳統製程的冷卻速率無法抑制 DO_{23} 結構之析出相出現，所以本論文欲利用急速凝固製程將 Al-Ti-Zr-Sc 合金噴製成過飽和的速凝薄帶，以利研究後續的析出相成長現象。將合金以傳統熔煉方式，再澆鑄於銅模中以得到不同尺寸之試片，觀察合金內析出相的分佈與冷卻速率之關係，及後續的高溫時效處理之成長情形，並測試其機械性質。主要工作在研究 Al-Ti-Zr-Sc 析出相的成長速率及相變化情形，以作為以後相關研究進行之依據。根據作者先前的研究及其他相關文獻，本論文將以含有 $Al_3(Ti_{0.75}Zr_{0.25})$ 析出相的合金為主，亦即是，在 Al-5vol.% $Al_3(Ti_{0.75}Zr_{0.25})$ 合金中分別添加 0.1wt.%、0.2 wt.% 及 0.3 wt.% 的 Sc，添加量是參考前述文獻而訂定。且為了觀察 Sc 的影響，所以 Ti-Zr 的重量及比例不變。然後觀察 Sc 對此析出相的影響，包括成長速率及析出相的穩定性等。首先將純元素，Al、Ti、Zr 及 Sc，依照計算好的重量比例，再分別添加 0.1wt.%、0.2 wt.% 及 0.3 wt.% 的 Sc，Sc 所增加的量以減少 Al 的量來

達成平衡。然後將全部元素放進氣氛保護電弧爐中反覆熔煉三至四次，使其成為成分均勻的鋁合金後，再以氣氛保護急冷旋鑄機將此合金噴製成寬約 10mm 及厚度約 50~80 μm 的速凝薄帶。接著，取出部分噴製成薄帶的試片，真空密封於石英管中進行不同時間及不同溫度之熱處理，接著以穿透式電子顯微鏡觀察析出相的成長及變化情形。噴製成薄帶的試片，以微硬度試驗機量測其硬度，並記錄硬度與熱處理時間的關係。

三、結果與討論

經過 TEM 觀察，在噴製狀態(As-spun)的 Al-5vol.%Al₃(Ti_xZr_{1-x})合金薄帶仍有少量的條狀(Cellular)之析出物，同時在晶界上亦可觀察到少量的穩定態之 DO₂₃ 結構析出相，但整體而言，此合金薄帶是呈現過飽和的狀態，如圖 1 所示。經過 500°C 下之先期時效(Preaging)一小時後之微結構則如圖 2 所示。已經有相當多的 L₁₂ 結構的球狀析出物出現於鋁基地上。經過時效處理 Al-5 vol.%之 Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25})合金薄帶內 L₁₂ 結構析出相在 425°C 下時效處理的成長粗化情形如圖 3 所示。如前所述，由於析出相的成長現象是屬於 Ostwald ripening [1]，其驅動力就是在於降低析出相與基地之界面積，以降低總界面能。而此種契合性析出相的成長情形是屬於擴散控制的成長機構，亦即是成長速率會依照方程式(1) $r_2^3 - r_1^3 = k(t_2 - t_1)$ 的行為模式進行。表 1 列出一些 L₁₂ 結構析出相的成長速率。表中可看出 Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25})析出相的成長速率較 Al₃(Ti_{0.25}Zr_{0.75})低。所以此種析出相具有相當高的高溫應用潛力，值得開發成為高溫應用之鋁合金基地內之析出強化相。

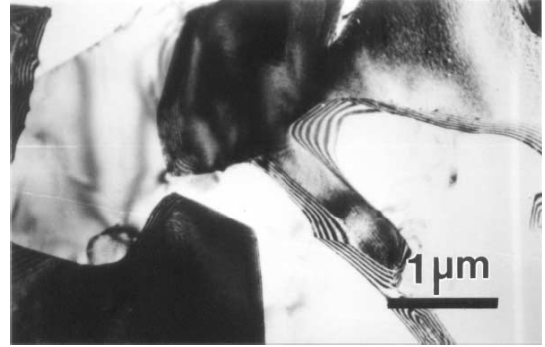


圖 1. 噴製狀態的 Al-5vol.%Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25})合金薄帶之明視野影像。

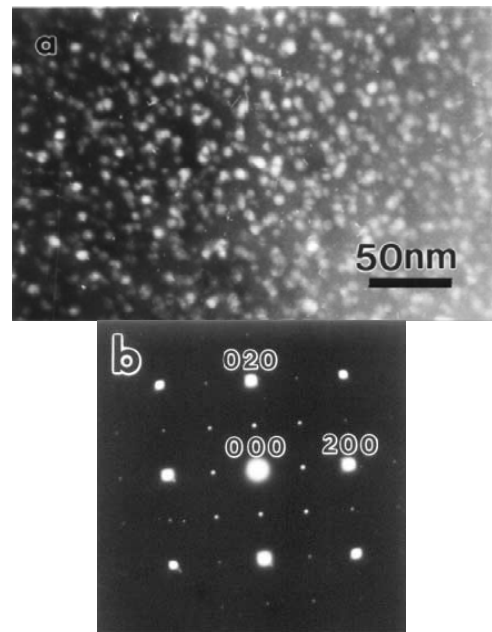


圖 2 (a) Al-5vol.%Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25})合金經過 500°C 下之先期時效(Preaging)一小時後之暗視野影像，可觀察到許多 L₁₂ 結構之析出物影像；(b) 所對應之選區繞射圖形

表 1 L₁₂ 結構析出相於 425 °C 時效處理之成長速率[7,8]

L ₁₂ phase	k coarsening coefficients (m ³ /hr)
Al ₃ (Ti _{0.25} Zr _{0.75})	3.94×10^{-28}
Al ₃ (Ti _{0.75} Zr _{0.25})	1.61×10^{-28}
Al ₃ Zr	2.49×10^{-26}
Al ₃ (V _{0.875} Zr _{0.125})	1.63×10^{-26}
Al ₃ (V _{0.725} Zr _{0.275})	2.26×10^{-26}

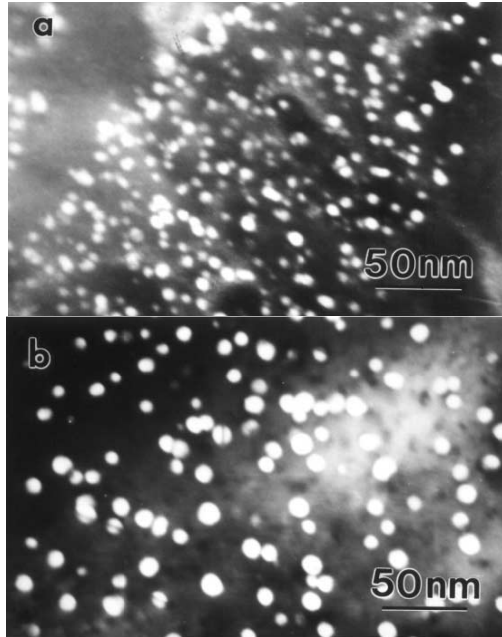


圖 3 Al-5vol.%之 $\text{Al}_3(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$ 合金於在 425°C 下進行不同時間之時效處理後之暗視野影像：(a) 50 小時，及(b) 400 小時之時效處理。

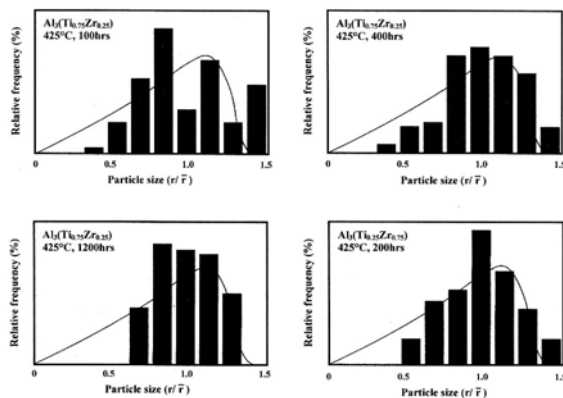


圖 4 $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr})$ 析出相在時效處理後的尺寸分佈曲線

圖 4 為 $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr})$ 析出相在時效處理後的尺寸分佈曲線，圖中的曲線為擴散控制下析出相成長的理論分佈曲線，黑色條狀即為析出相的實際分佈圖。

因為 Al-5vol.%之 $\text{Al}_3(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$ 合金中的析出相比較穩定，所以選擇以此合金為基礎，將 Sc 添加到 Al-5vol.%之 $\text{Al}_3(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$ 合金，同時也依照相同的方式製作 Al-Ti-Zr-Sc 合金薄帶，再進行高溫時效處理及特性分析。圖 5 為 Al-Ti-Zr-Sc 合金薄帶在噴製狀態及 500°C 下先期熱處理 1 小時後之硬度與 Sc 含量關係。圖中可看出添加 Sc 可明顯提升噴製狀態下的 Al-Ti-Zr-Sc

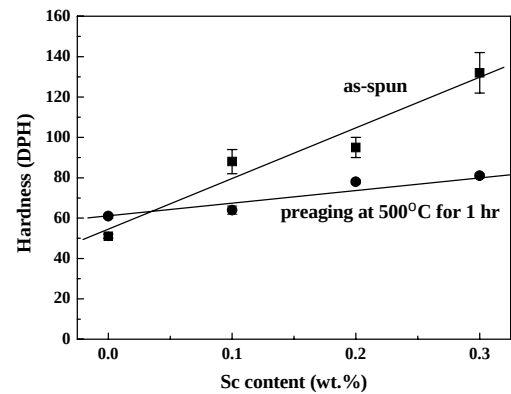


圖 5 Al-Ti-Zr-Sc 合金薄帶在不同狀態下之硬度與 Sc 含量之關係

合金薄帶的硬度。將這些試片施以 500°C 、1 小時之先期熱處理後，未添加 Sc 的 Al-5vol.%之 $\text{Al}_3(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$ 合金薄帶之硬度明顯提升，析出效應已經出現。反觀，添加 Sc 的 Al-5vol.%之 $\text{Al}_3(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$ 合金薄帶，其硬度則明顯下降。

為了瞭解 Sc 的效應，本研究另以 Al-5vol.%Al3Sc 合金薄帶進行相同的處理，同樣發現 Al-5vol.%Al3Sc 合金薄帶在施以 500°C 、1 小時之先期熱處理後，硬度明顯下降。所以，Al-Ti-Zr-Sc 合金薄帶在噴製狀態及 500°C 下先期熱處理 1 小時後之硬度變化情形，明顯受到 Sc 含量的影響。圖 6 及圖 7 為四種添加 Sc 元素之合金薄帶在噴製狀態及在 500°C 下先期熱處理 1 小時後的析出物的 TEM 影像。圖 6 中之 TEM 明視野影像已經顯示此四種合金在噴製狀態下即已經有析出物，所以其硬度值高於未添加 Sc 之 Al-Ti-Zr 合金。此四種合金薄帶經過 500°C 下先期熱處理 1 小時後，條狀析出物及顆粒狀析出物分別產生於 Al-Ti-Zr-Sc 合金中，而 Al-5vol.% Al3Sc 合金薄帶在 500°C 下先期熱處理 1 小時後僅有顆粒狀析出物。

圖 8 為五個 Al-Ti-Zr-Sc 合金薄帶在 425°C 下之時效曲線，所有合金薄帶均在 500°C 下施以先期熱處理 1 小時。Al-5vol.% $\text{Al}_3(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$ 合金薄帶在 425°C 下時效處理 100 小時達到最高值 HV78，接著就是過時效，硬度即向下降低。Al-5vol.% Al3Sc 合金薄帶在 425°C 下熱處理之表現則是由 HV61 一直向下降到 HV50，亦即是在此條件下熱處理，對此 Al-5vol.% Al3Sc 合金無任

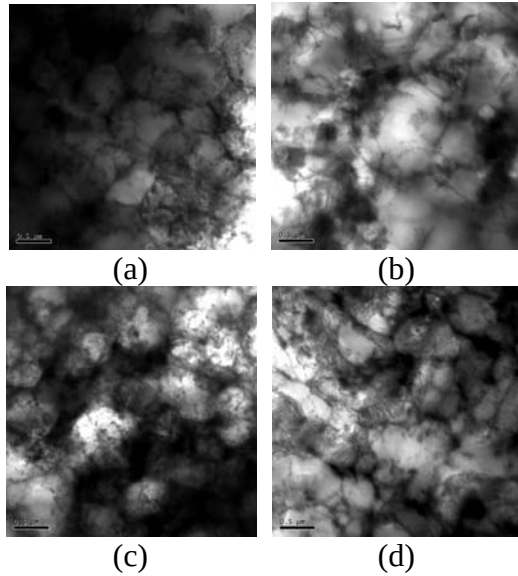


圖 6 Al-Ti-Zr-Sc 合金薄帶在噴製狀態下之 TEM 明視野影像：(a) Al-Ti-Zr+0.1%Sc; (b) Al-Ti-Zr+0.2%Sc; (c) Al-Ti-Zr+0.3%Sc; 及 (d) Al-5vol.% Al_3Sc

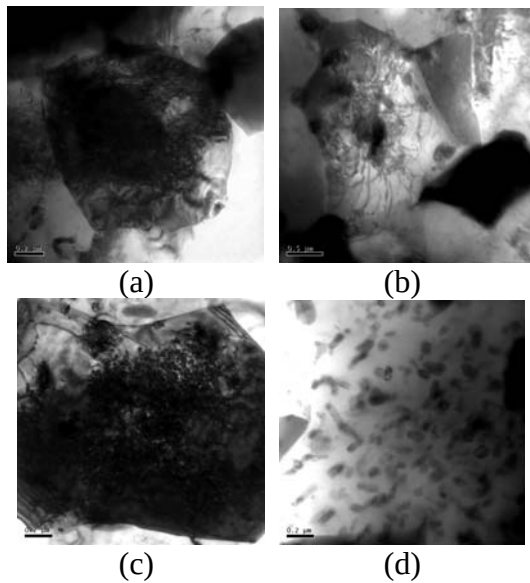


圖 7 Al-Ti-Zr-Sc 合金薄帶在 500 °C 下先期熱處理 1 小時後之 TEM 明視野影像：(a) Al-Ti-Zr+0.1%Sc; (b) Al-Ti-Zr+0.2%Sc; (c) Al-Ti-Zr+0.3%Sc; 及 (d) Al-5vol.% Al_3Sc

何時效的效應。然而，對於 Al-5vol.% $Al_3(Ti_{0.75}Zr_{0.25})+0.1wt.\%Sc$ 、Al-5vol.% $Al_3(Ti_{0.75}Zr_{0.25})+0.2wt.\%Sc$ 及 Al-5vol.% $Al_3(Ti_{0.75}Zr_{0.25})+0.3wt.\%Sc$ 等三個合金薄帶而言，以添加 0.1wt% 之 Al-5vol.% $Al_3(Ti_{0.75}Zr_{0.25})+0.1wt.\%Sc$ 合金薄帶在 425 °C 下之時效表現較佳，在時效 50 小時即達到尖峰時效 HV88，高於無添加 Sc 之 Al-5vol.%

$Al_3(Ti_{0.75}Zr_{0.25})$ 合金薄帶之尖峰時效 HV78；但是此 Al-5vol.% $Al_3(Ti_{0.75}Zr_{0.25})+0.1wt.\%Sc$ 合金薄帶過了尖峰時效後，硬度隨著時效時間之增加快速下降，降幅高於無添加 Sc 之 Al-5vol.% $Al_3(Ti_{0.75}Zr_{0.25})$ 合金薄帶。

Al-5vol.% $Al_3(Ti_{0.75}Zr_{0.25})+0.2wt.\%Sc$ 及 Al-5vol.% $Al_3(Ti_{0.75}Zr_{0.25})+0.3wt.\%Sc$ 等兩個合金薄帶在 425 °C 下之尖峰時效時間亦是 50 小時，與 Al-5vol.% $Al_3(Ti_{0.75}Zr_{0.25})+0.1wt.\%Sc$ 合金薄帶相同，但是其尖峰時效硬度不如 Al-5vol.% $Al_3(Ti_{0.75}Zr_{0.25})+0.1wt.\%Sc$ 合金薄帶，同時其過時效後硬度之降幅亦較小。Al-5vol.% $Al_3(Ti_{0.75}Zr_{0.25})+0.3wt.\%Sc$ 合金薄帶在 425 °C 下 200~1200 小時後之硬度仍維持在 HV67 左右，在本研究所有合金中，其過時效(Overaging)硬度是屬於最佳的。綜合以上之結果，可以得知，添加 Sc 對 Al-5vol.% $Al_3(Ti_{0.75}Zr_{0.25})$ 合金薄帶的效應之加速析出相的出現及成長。

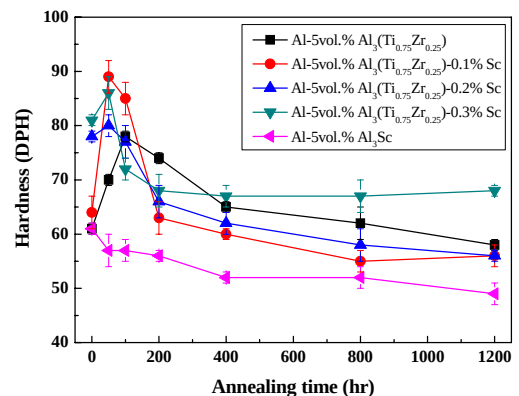


圖 8. Al-Ti-Zr-Sc 合金薄帶在 425 °C 下之時效曲線

四、結論

本論文之實驗目的在研究開發高溫應用之鋁合金，在鋁合金中尋求一種高溫穩定的析出相，使其在高溫下依然能有析出強化效應，使得鋁合金之應用溫度可以提升，以大幅擴展鋁合金之應用範圍。本論文以含有 $Al_3(Ti_{0.75}Zr_{0.25})$ 析出相的合金為主，亦即是，在 Al-5vol.% $Al_3(Ti_{0.75}Zr_{0.25})$ 合金中分別添加 0.1wt.%、0.2 wt.% 及 0.3 wt.% 的 Sc，然後觀察 Sc 對此析出相及硬度的影響。主要觀察結果：添加 Sc 可明顯提升噴製狀態下的 Al-Ti-Zr-Sc 合金薄帶的硬度；但是在 500 °C、1

小時之先期熱處理後，未添加 Sc 的 Al-5vol.%之 $\text{Al}_3(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$ 合金薄帶之硬度明顯提升，析出效應已經出現。反觀添加 Sc 的 Al-5vol.%之 $\text{Al}_3(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$ 合金薄帶，其硬度則明顯下降。所以，Al-Ti-Zr-Sc 合金薄帶在噴製狀態及 500 °C 下先期熱處理 1 小時後之硬度變化情形，明顯受到 Sc 含量的影響。另外，添加 0.1wt.% 之 Al-5vol.% $\text{Al}_3(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$ +0.1wt.%Sc 合金薄帶在 425 °C 下之時效表現較佳，在時效 50 小時即達到尖峰時效 HV88，高於無添加 Sc 之 Al-5vol.% $\text{Al}_3(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$ 合金薄帶之尖峰時效 HV78；但是此 Al-5vol.% $\text{Al}_3(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$ +0.1wt.%Sc 合金薄帶過了尖峰時效後，硬度隨著時效時間之增加快速下降，降幅高於無添加 Sc 之 Al-5vol.% $\text{Al}_3(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$ 合金薄帶。綜合以上之結果，可以得知添加 Sc 對 Al-5vol.% $\text{Al}_3(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$ 合金薄帶的效應之加速析出相的出現及成長。

謝誌

作者感謝國科會計畫支持本論文之研究，計畫代號為 NSC96-2221-E-034-005-。

參考文獻

- [1] R. D. Vengrenovitch, Acta Metall., Vol.30 1079(1982).
- [2] C. H. Tsau and J. W. Yeh, Mater. Chem. Phys., Vol.38, pp.258 (1994).
- [3] Anil V. Nadkarni, James E. Synk, Paul S. Gilman, and John S. Benjamin in Metals Handbook, Vol. 7, Ninth Edition, ASM, pp.710(1984).
- [4] A. K. Garg and L.C. De Jonghe, J. Meter. Sci., Vol.28, pp. 3427(1993).
- [5] C. D. DesForges, Powder Metallurgy, Vol.3, pp.138 (1979).
- [6] J. E. Hack, R.A. Page, and G.R. Leverant, Metall. Trans. A, 15A, pp.1389(1984)
- [7] M. S. Zedalis and M. E. Fine, Metall. Trans. A, 17A, pp.2187 (1986).
- [8] C. H. Tsau and Y. C. Chen, Mater. Chem. Phys., Vol.73, pp.111 (2002).

以 SEM 及 AFM 進行多孔矽材料在拋光蝕刻及電解 蝕刻之表面微觀研究

林嘉淦¹、陳奕鴻²

¹ 聖約翰科技大學電子工程研究所

² 中國文化大學材料科學與奈米科技研究所

摘要

本研究使用鐵氟龍陽極電化學蝕刻槽，配合氫氟酸與乙醇混合溶液進行陽極電化學反應，在矽晶片表面形成多孔矽的結構。本研究以電子顯微鏡(SEM)觀察多孔矽表面及側面結構並以原子力顯微鏡(AFM)觀察多孔表面結構和粗糙程度。結果發現，在不同參數下電子顯微鏡可以觀察到多孔矽結構及表面結構的多孔矽有拋光蝕刻及電解蝕刻，原子力顯微鏡則可檢驗多孔矽表面層在製程中，受氫氣泡影響的結果。

關鍵字：陽極電化學蝕刻、多孔矽、電子顯微鏡(SEM)、原子力顯微鏡(AFM)

The Analysis of Polishing and Anodization Etching on the Porous Silicon Thin Films by Scanning Electron Microscope and Atomic Force Microscope

J. C. Lin¹, and Y. H. Chen²

¹Department of Electronic Engineering, St. John's University

² Institute of Materials Science and Nanotechnology, Chinese Culture University

Abstract

The anodization electrochemistry etching is studied on the silicon based substrates by SEM and AFM. Porous silicon structure is fabricated in Teflon container with HF and alcohol mixture solutions. By SEM and AFM, the top view and cross section view can be observed and compared. It is found that the higher HF concentration would cause a deeper porous silicon film. In addition, the higher anodization current density would result in a rough surface. Besides, the hydrogen bubble influences the formations of porous thin film and its film quality. Its related properties are discussed in the paper.

Keyword: Anodization electrochemistry etching、porous silicon、SEM、AFM

三、結果與討論

一、前言

多孔矽材料在室溫下經由 UV 光照射發光[1] 已經被廣泛的研究, 從紫外光到紅外光範圍中有不同的形態的發光顏色[2,3]。此外, 多孔矽形成主要的關鍵在矽基板上, 類似碲化鉛(PdTe)形成狹窄的缺陷及裂縫的半導體[4]。以往的文獻也有提到多孔矽會有光激發光 PL(Photoluminescence)的效應, 關於多孔矽發光的效應有人提出量子侷限模型的解釋[5-7], 把電子和電洞限制在奈米尺寸的結構中[8-13], 讓矽由間接能隙形成直接能隙; 也有人提出 PL 所激發出綠色跟橙紅色的光是由矽的氧化物及矽的氫氧化物生長在多孔矽界面的缺陷[14]。原子力顯微鏡 (Atomic force microscopy)[15-16]可以觀材料細微的組成形態。更有研究者利用多孔結構發表了在直接甲醇式燃料電池中使用多孔矽材料實現電極的技術方法。由於矽電極具有多孔性, 因此其表面積較大, 單位面積促進反應的觸媒數得以增加, 因此就能提高功率密度[17]。

二、實驗過程

本實驗使用垂直式的鐵氟龍蝕刻槽如圖 1。P-type, (100), 電阻係數: $<0.01\sim0.05\Omega\cdot\text{cm}>$ 的矽晶片, 電解質溶液為 HF(55%):ethanol = 1:3、1:4、1:5, 電流密度為 10 mA/cm^2 、 15 mA/cm^2 、 20 mA/cm^2 , 蝕刻時間為 10min、15min、20min。

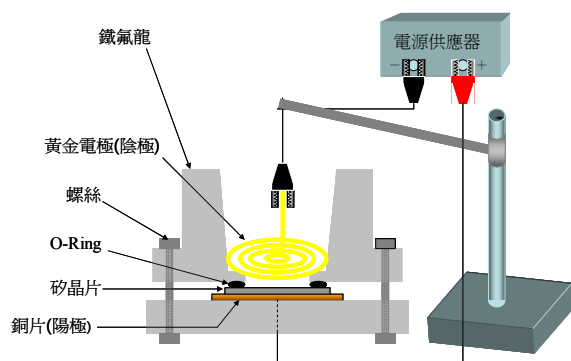


圖 1. 鐵氟龍槽示意圖

不同的參數下, 多孔矽有不同的結構。本實驗以 HF(55%):ethanol = 1:4、時間 20min、電流密度 20 mA/cm^2 為基本參數來做不同濃度、時間、電流密度的比較。

在 SEM 觀察不同濃度下如圖 2, 在高濃度下, HF 的活性較大, 可以把深度蝕刻的比較深, 低濃度活性較低, 只能刻出矽表面上的坑洞如圖 2(e)。圖 2(b)為高濃度的側視圖, 深度為 $10.36\text{ }\mu\text{m}$; 圖 2(d)為標準參數側視圖, 深度為 $8.49\text{ }\mu\text{m}$; 圖 2(f)為低濃度的側視圖, 深度為 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

在不同的電流密度之下如圖 3, 不同的電流密度會拋光多孔矽的表面, 對於深度沒有太大的影響。圖 3(a)(c)(e)很明顯的可以看出來, 多孔矽表面隨著電流密度由小到大, 看出來對表面的拋光性。圖 3(a)會比較平整、3(c)會形成較多的孔洞、3(e)會形成島塊與孔洞。圖 3(b)、(d)深度為 $3\text{ }\mu\text{m}$

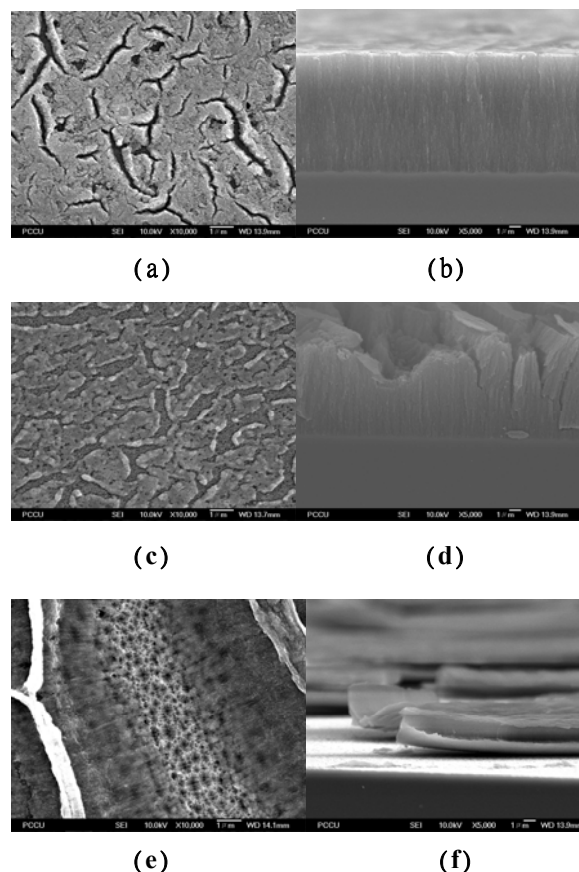
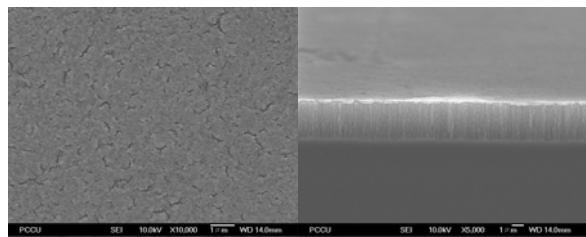
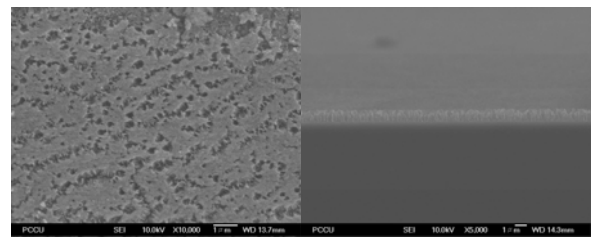


圖 2. (a)(c)(e) HF(55%): ethanol = 1:3、1:4、1:5 俯視圖, (b)(d)(f) HF(55%): ethanol = 1:3、1:4、1:5 側視圖



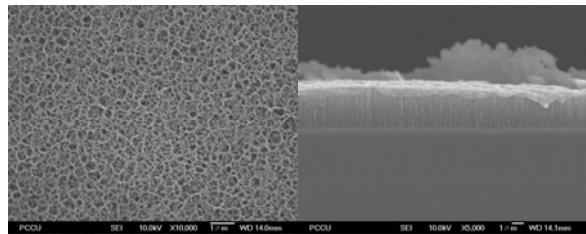
(a)

(b)



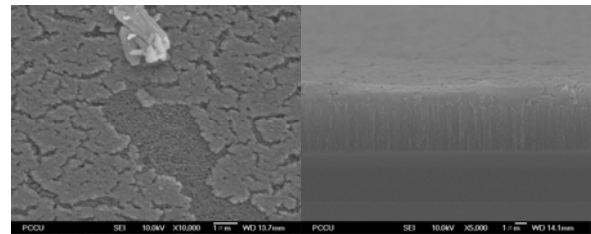
(a)

(c)



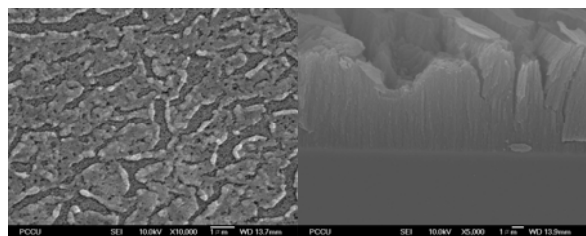
(c)

(d)



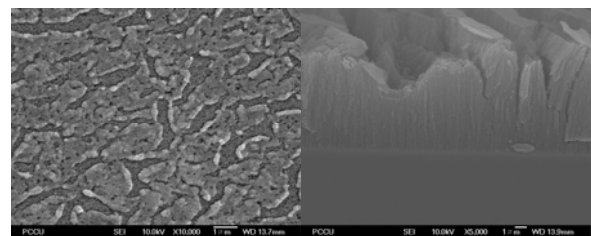
(c)

(d)



(e)

(f)



(e)

(f)

圖 3. (a)(c)(e)電流密度為 10、15、20 mA/cm² 俯視圖, (b)(d)(f)電流密度為 10、15、20 mA/cm² 側視圖

圖 4. (a)(c)(e)蝕刻時間 10、15、20 min 俯視圖, (b)(d)(f)蝕刻時間 10、15、20 min 側視圖

左右, 3(a)會比較平整、3(c)會形成較多的孔洞、3(e)會形成島塊與孔洞。可見低電流密對於深度的影響不大, 但是在圖 3(f)上方會被拋掉, 深度為 $8.49 \mu\text{m}$, 所以電流密度增大會讓多孔矽表面剝離。

以 20 mA/cm^2 做不同時間下的蝕刻如圖 5, 隨著時間由 10min 到 20min 之間, 表面的島塊由一整塊如圖 4(a)蝕刻成許多大塊狀的島塊如圖 4(c)接著再蝕刻成許多小塊狀的島塊如圖 4(e)。在側視圖中如圖 4(b)(d)(f)隨著時間拉長, 會蝕刻的比較深, 但是上方的島塊會被電流拋光, 所以無法辨視準確的深度。

另一方面電解蝕刻的過程中的方程式如下:

1. $\text{Si} + 2\text{HF} + (2-n)\text{h}^+ \rightarrow \text{SiF}_2 + 2\text{H}^+ + n\text{e}^-$
2. $2\text{SiF}_2 \rightarrow \text{Si}^* + \text{SiF}_4$
3. $\text{SiF}_4 + 2\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6$

由於反應過程會產生氫氣, 而此氫氣的氣泡會影響蝕刻表面的粗糙度。因此, 本研究繼續以 AFM 觀察氫氣產生與蝕刻表面的微細關係。

在 AFM 觀察下, 氫氣的產生跟蝕刻是同時產生, 並且互相競爭。氫氣的產生會阻止蝕刻的進行而破壞多孔矽的表面。如圖 5(a)和(b)高濃度下產生的氫氣使多孔矽形成顆粒較大的山丘, 圖 5(c)和(d)基本參數下形成不均勻的山丘, 圖 5(e)和(f)低濃度下形成起伏不大的山丘。

不同的電流密度之下, 如圖 6(a)、(b)、(c)和(d)電流密低於 20 mA/cm^2 時氫氣比較不會影響蝕刻的進行, 整個山丘的形狀比較平均。圖 6(e)跟(f)由於大電流密度會讓反應劇烈, 產生的氫氣會比較多且破壞多孔矽的表面, 導致山丘不均勻分佈。

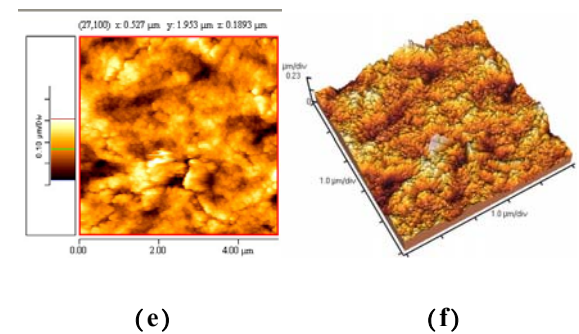
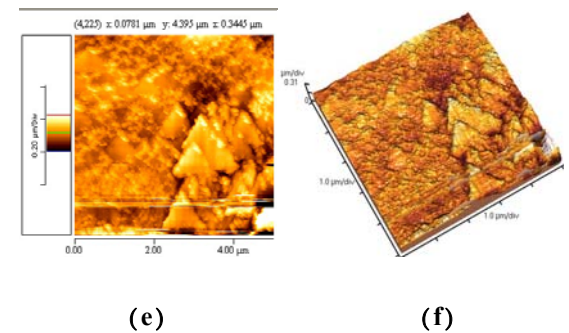
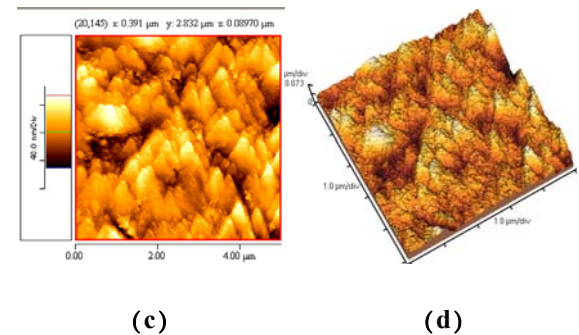
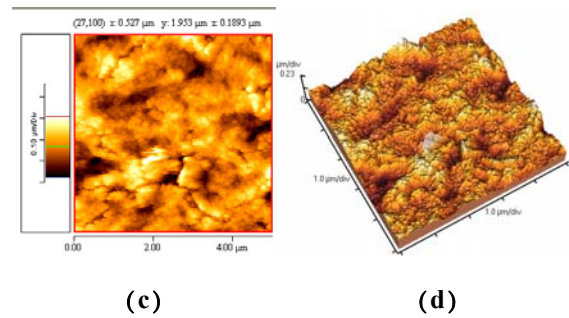
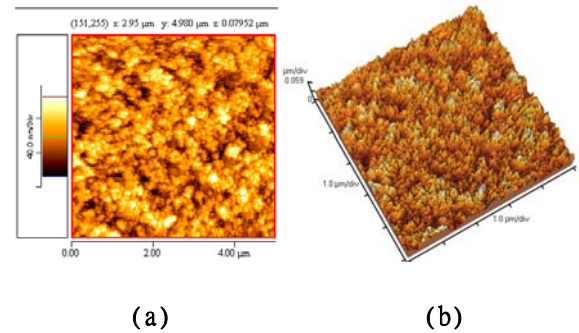
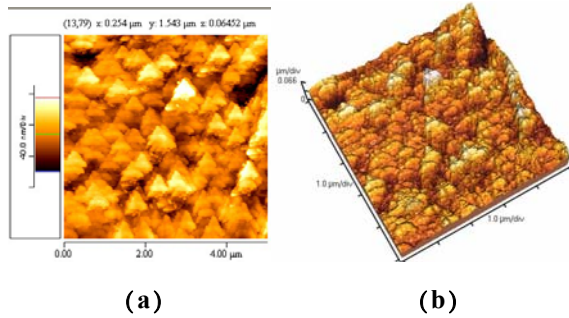


圖 5. (a)(c)(e) HF(55%):ethanol = 1:3、1:4、1:5 2D 圖, (b)(d)(f) HF(55%):ethanol = 1:3、1:4、1:5 3D 圖

圖 6. (a)(c)(e) 電流密度為 10、15、20 mA/cm² 2D 圖, (b)(d)(f) 電流密度為 10、15、20 mA/cm² 3D 圖

在不同時間之下，一開始蝕刻反應時，會很劇烈反應會有大量的氫氣泡產生，但是過了10~30秒氫氣泡就少量的產生，還是會影多孔矽的表面。

氫氣的產生尚未影響蝕刻使得圖7(a)跟(b)的山丘狀顆粒較綿密排列的比較均勻，隨著時間拉長圖7(c)跟(d)氫氣稍微影響山丘的顆粒逐漸變大而山峰變的比較尖銳。接著時間再拉長，產生的氫氣開始阻止蝕刻圖7(e)跟(f)，導致氫氣跟蝕刻互相競爭，山丘的形狀會變的比較不均勻。

表 1. HF(55%): ethanol 濃度 1:3、1:4 和 1:5 體積、表面積和粗糙度

HF:C ₂ H ₅ OH	AFM Volume	AFM Surface Area	Rough Rms
1:3	1.718μm ³	26.08μm ²	15.87nm
1:4	3.640μm ³	31.13μm ²	39.24nm
1:5	8.002μm ³	33.50μm ²	36.47nm

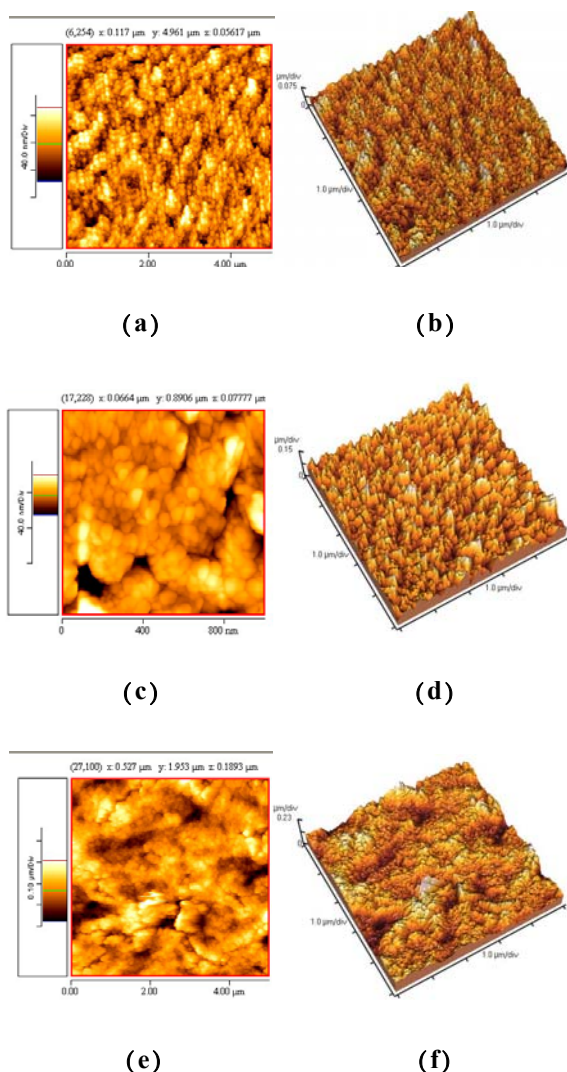


圖 7. (a)(c)(e)蝕刻時間 10、15、20 min 2D 圖,
(b)(d)(f)蝕刻時間 10、15、20 min 3D 圖

多孔矽製備完成後，在UV燈下會依多孔矽不同的結構及深度中所激發出不同亮度的光及均勻性。從圖2結構觀察不同濃度蝕刻出來的深度，深度愈深所發的光愈亮如圖8。圖3 結構觀察不同電流密度下，拋光蝕刻比較明顯，表面比較平坦所發的光較為平均如圖9。圖4 結構觀察不同時間下，拋光跟向下蝕刻是同時進行，可以明顯比較出深度跟拋光蝕刻發光亮度的差別如圖10。另外在每個參數，外圍的圓環是由O-Ring所壓出來的圓環，發光的亮度及壽命比整面的多孔矽還要亮並且壽命很長，未來可以繼續研究它的發光機制，來提升發光的效果。

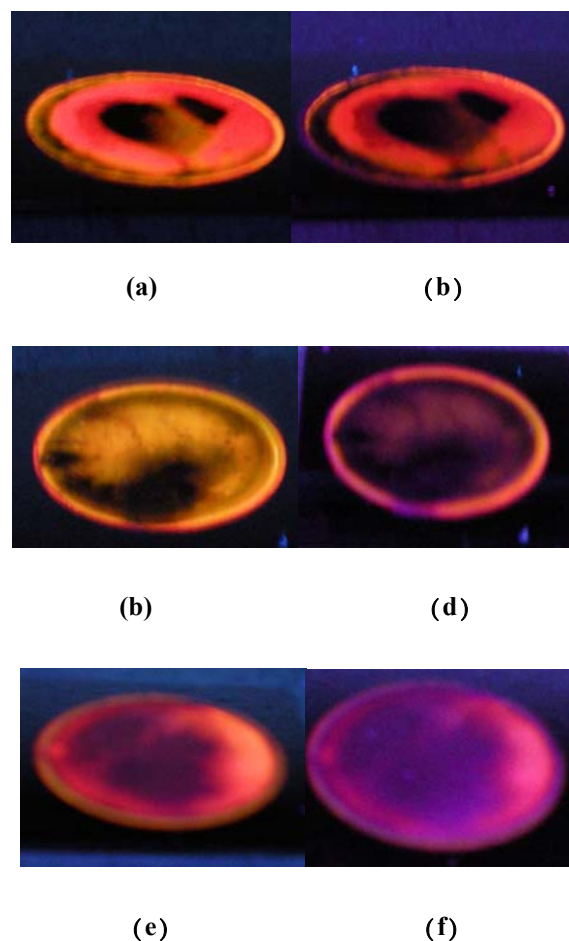
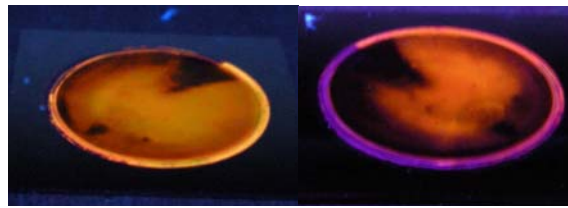


圖 8. (a)(c)(e) HF(55%):ethanol = 1:3 、1:4、1:5
UV 光 254nm, (b)(d)(f)HF(55%):ethanol =
1:3 、1:4、1:5 UV 光 365nm

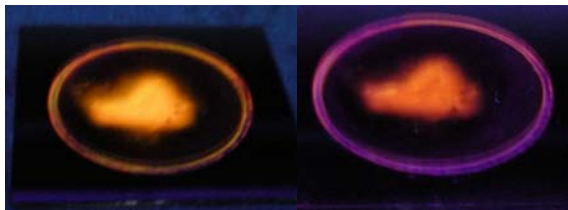
表 2. 電流密度 10、15 和 20mA/cm² 體積、表面積
和粗糙度

Anodization current density	AFM Volume	AFM Surface Area	Rough Rms
10mA/cm ²	1.501μm ³	27.25μm ²	15.72nm
15mA/cm ²	2.078μm ³	26.21μm ²	17.31nm
20mA/cm ²	3.640μm ³	31.13μm ²	39.24nm



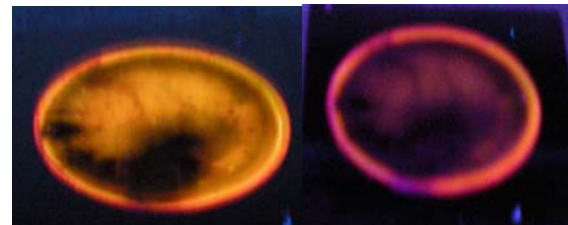
(a)

(b)



(c)

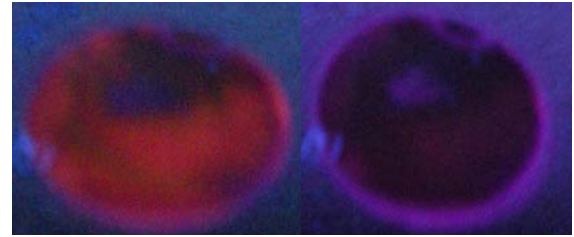
(d)



(e)

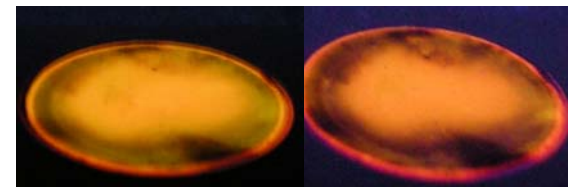
(f)

圖 9. (a)(c)(e)電流密度為 10、15、20 mA/cm² UV 光 254nm, (b)(d)(f)電流密度為 10、15、20 mA/cm² UV 光 365nm



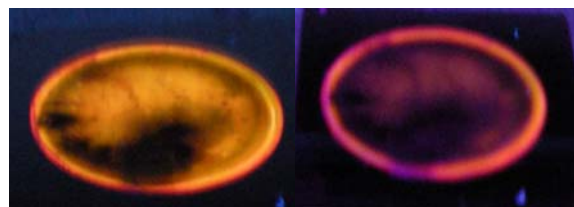
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

圖 10. (a)(c)(e)蝕刻時間 10、15、20 min UV 光 254nm, (b)(d)(f)蝕刻時間 10、15、20 min UV 光 365nm

四、結論

本研究中藉由不同參數的影響，藉由SEM觀察下我們發現濃度對於多孔矽的深度影響較大；電流密度則對於多孔矽的表面影響較大。如果電流再度加大，會導致多孔矽層的剝離，無法以SEM觀察。此外我們可觀察多孔矽是一層一層的拋光，因為拋光的影響，造成深度的觀察不準確。另一方面，在AFM觀察下，不同濃度由於活性的不同，形成的氫氣氣泡大小有別，造成山丘的顆粒有大有小。不同電流密度會影響氫氣泡的生成速率，由小到大使山丘的分佈由均勻到分散。不同時間下，隨著時間的拉長氫氣的生成會阻止電化學蝕刻的進行讓山丘的分佈由均勻到分散。

表 3. 蝕刻時間 10、15 和 20min 體積、表面積和粗糙度

Anodization time	AFM Volume	AFM Surface Area	Rough Rms
10min	1.984μm ³	27.38μm ²	18.02nm
15min	3.640μm ³	33.85μm ²	31.46nm
20min	3.640μm ³	31.13μm ²	39.24nm

在表1、表2 和表3 所示，在拉長時間及電流密度可以讓多孔矽的表面積跟粗糙度變大，往後可以應用於大表面積密度的用途。

參考文獻

- [1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. Vol.57, pp.1046 (1990).
- [2] G. G. Qin, J. Lin. J. Q. Daun, G. Q. Yao. Appl. Phys Lett. Vol.69, pp.1689-1691 (1996).
- [3] Y. Kanemitsu, J. Lumin., Vol.100, pp.209-217 (2002).
- [4] S. P. Zimin, M. N. Preobrazhensky, D. S. Zimin, et al. Infrared Phys. Technol., Vol.40, pp.337 (1999).
- [5] R. R. Koropecski, R. D. Arce, J. A. Schimidt, Phys. Lett.
- [6] M. V. Wolkin, J. Jome, P. M. Fauchet, G. Allan, C. Allan, C. Delerue, Phys. Rev. Lett. Vol.82, pp. 197-200(1999).
- [7] X. J. Li, Yu. H. Zhang, Phys. Rev. B 61, pp. 12605-12607(2000-I).
- [8] J. L. Gole, D. A. Dixon, J. Phys. Chem. B, Vol.102, pp.33(1998).
- [9] P.D. J. Calcott, K.J. Nash, L.T. Canham, M. J. Kane, D. Brumhead, J. Phys. Condens. Matter, Vol.5, pp. 91-98(1993).
- [10] P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane, D. Brumhead, J. Lumin., Vol.57, pp.257 (1993).
- [11] K. J. Nash, P. D. J. Calcott, L.T. Canham, R. J. Needs, Phys. Rev. B51, pp.17698 (1995).
- [12] A. G. Cullis, L. T. Calcott, J. Appl. Phys., Vol.82, pp.909(1997).
- [13] S. Schuppler, S. L. Friedman, M. A. Marcus, D. L. Adler, Y. H. Xie, F. M. Ross, Y. J. Chabal, T. D. Harris, L. E. Brus, W.L. Brown, E. E. Chaban, P. F. Szajowski, S. B. Christman, P. H. Citrin, Phys. Rev. B52, pp.4910(1995).
- [14] S. M. J. Prokes, Mater. Res., Vol.11, pp.305 (1996).
- [15] H. J. Lee, Y. H. Seo, D.-H. Oh, et al. J. Appl. Phys., Vol.75, pp.8060 (1994).
- [16] A. A. Filios, S. S. Hefner, R. Tsu, J. Vac. Sci. Technol. B 14, pp.3431(1996).
- [17] Art Homa, "Alternative Approaches for DMFC Design:Silicon-Based Systems" 6thAnnual SMALL FUEL CELLS(sm), 2004.

林嘉淦¹, 陳奕鴻²: 以 SEM 及 AFM 進行多孔矽材料在拋光蝕刻及電解蝕刻之表面微觀研究
J. C. Lin¹, Y. H. Chen²: The Analysis of Polishing and Anodization Etching on the Porous Silicon Thin Films by
Scanning Electron Microscope and Atomic Force Microscope

非貴重金屬觸媒於直接甲醇燃料電池之研究

許新城¹、張孫堂¹、林麗瓊³、陳貴賢^{2,3}、施漢章¹

¹中國文化大學材料科學與奈米科技研究所

²中央研究院 原子與分子科學研究所

³台灣大學 凝態科學研究中心

摘要

於直接甲醇燃料電池陰極端觸媒之研究中，皆以傳統白金作為觸媒，其成本十分高昂，當甲醇溶液由陽極滲透至陰極時，亦會造成所謂的甲醇滲透現象，導致混合電位的發生，嚴重地影響實際電池運轉之效能。因此，尋找較廉價，且不受甲醇滲透影響之觸媒，以替代白金等貴重金屬，已成為一重要議題。本研究使用 5,10,15,20-四(4-甲氧苯基)卟吩鈷(CoTMPP)與商用碳粉(XC-72)混合成(CoTMPP/C)，製成所需的直接甲醇燃料電池陰極端抗甲醇觸媒。吾人從電化學方式了解此材料作為陰極觸媒的最佳條件為 20wt.% CoTMPP/C，熱處理溫度至 700°C 負載量是 163 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，計算得知其電子傳遞數約 3.1，與完美氧還原電子傳遞數比較，已與傳統白金相去不遠，顯示 CoTMPP 係大有可為。TG-DTA 證實熱處理溫度對觸媒結構具有極大之影響，於 500 °C~800 °C 之間尤甚。再利用 XPS 於結構上作分析，CoTMPP 在經過燒結以後，所形成的型態為 Co-N_x-C_y 以及金屬鈷兩種，証實對 CoTMPP 催化特性有加成的效果，能夠有效與氧氣反應，提升氧還原能力，增進氧還原的效能。

關鍵詞：卟吩鈷、氧還原反應、非貴重金屬觸媒、甲醇抗藥性

Studies on CoTMPP/C as Non-Noble Cathode Catalyst for DMFC

S. C. Hsu¹, S. T. Chang¹, L. C. Chen², K. H. Chen^{2,3}, and H. C. Shih¹

¹ Institute of Materials Science and Nanotechnology, Chinese Culture University,

² Center for Condensed Matter Sciences, National Taiwan University, Taipei 106, Taiwan,

³ Institute of Atomic and Molecular Science, Academia Sinica, Taipei 106, Taiwan,

Abstract

The methanol crossover, which methanol diffuses from anode to cathode, is the major hurdles that prevent direct methanol fuel cell (DMFC) from becoming a commercial product. The methanol crossover degrades the fuel efficiency and reduces the performance of cathode catalyst. Therefore, the approach is to develop a catalyst which catalyzes the oxygen reduction reaction (ORR) but insensitive to the presence of methanol.

In this study, we used carbon (XC-72) supported cobalt tetra- methoxyphenylporphyrin (CoTMPP/C) as the cathode catalyst. The electrochemical behavior of CoTMPP/C that investigated by polarization of the rotating disk electrode (RDE) was similar to that of Pt/C. The CoTMPP/C, which including 20 wt.% and 163 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ of CoTMPP, prepared by heat treatment at 700°C shows the best ORR performance and methanol tolerance. For investigating the enhanced behavior, XPS, FTIR, and TG-DTA were employed to characterize CoTMPP/C. The

formation of Co-N_x-C_y and β -Co were observed from above characterizations. We believed that this is the reason that resulting in the increase of ORR performance, but suppressing the methanol oxidation reaction.

Key words: CoTMPP, ORR, non-noble metal catalyst, methanol-tolerance

一、前言

長久以來被使用最多於直接甲醇燃料電池 (DMFC) 的白金電極價格昂貴，且在地球上的資源稀少，因此近年來的 DMFC 陰極材料的研究趨勢主要在二方面，其一為降低白金的負載量；另一方面為發展新的陰極材料以取代白金電極。其主要考量有觸媒活性、觸媒耐蝕性及對甲醇之反應性，無論是那一方面之研究，其目標皆為一致，即是提高效能及降低成本。

在此議題上，DMFC 與 PEMFC 有一極大的不同點，在於會穿透過質子交換膜 (PEM) 的甲醇，會造成混合電位現象[1、2]，嚴重地降低電池兩極的電位差。為解決上述問題，除了改進 PEM 外，改變甲醇進料的方式、降低甲醇的濃度都是方式之一，就觸媒而言，增加陽極的效能，以提升甲醇的使用率，減少滲透至陰極的量。改變或尋求對甲醇無作用的陰極觸媒，僅提供催化氧的能力。

過渡金屬環大錯合物在約四十年前由 R. Jasinski[3]提出，N₄ 結構的觸媒類似血液中的血紅素具有氧還原反應催化之用，使此觸媒引起廣泛的討論[4-7]，然而，觸媒或其混合物的穩定性與作為長時間應用仍是不足，多數過渡金屬環大錯合物，不但被認為在燒結後能增加對氧還原的活性而且對酸的穩定性高[8]，其中提出燒結的原因，分為三個步驟[9]，包含：排除有機溶劑與不參與反應的物，金屬錯合物的純化、再沉積、部分分解，破壞環結構，形成新的結構。5,10,15,20-四(4-甲氧苯基)卟吩鈷(CoTMPP)、5,10,15,20-四(4-甲氧苯基)卟吩氯化鐵(FeTMPPCl)在文獻[8]中被提出，不僅在酸性溶液中，即使是在有甲醇存在下，仍具有極佳的氧還原能力。

本文將針對能替代貴重金屬白金的抗甲醇陰極觸媒加以探討，尋求能降低成本、防止甲醇毒化為優先之觸媒。因此，吾人認為，為維持直接甲醇電池的效能，需尋找一個觸媒能夠防止甲醇毒化，即使發生了甲醇穿透效應仍不受影響，而

環大錯合物 CoTMPP 有良好的氧還原能力，亦不受甲醇毒化影響，因此選擇 CoTMPP 做為觸媒。且由於環大錯合物在燒結後具有活性，因此在本實驗中進行探討，深究其活性來源。

二、實驗步驟

本實驗採用三極式半電池電化學量測，電解液使用濃硫酸(友和貿易)與去離子水配製成的0.5 M 硫酸水溶液。觸媒的製備是採用 CoTMPP (5,10,15,20-四(4-甲氧苯基)卟吩鈷)(Sigma-Aldrich)，分別以10%~50%之重量百分比與商用碳粉 Vulcan XC72-R (Sigma-Aldrich) 相混，加入適量的溶劑二甲基甲醯胺(友和貿易)，使觸媒溶解。置入超音波震盪30分鐘，使充份混合。震盪完畢後，將溶劑二甲基甲醯胺與觸媒分離，使CoTMPP能沉積於碳粉上，並過濾之。濾出之觸媒放入真空烘箱中120℃、2 hr，使觸媒完全被烘乾。將已烘乾之觸媒，置入高溫爐，於氮氣環境下，分別燒結出300℃、500℃、700℃以及900℃等樣品。得到不同溫度與不同重量百分比的 CoTMPP/C。取製備好的觸媒0.1 g與去離子水12.5 mL混合，以超音波儀持續震盪30分鐘，使分散均勻，製成測試用之觸媒溶液。利用微量滴管分別取出5~25 μ L滴在可旋轉之玻璃碳電極上(儀器型號：AFMSRX, PA16127, USA)，注意防止旋轉電極灰塵污染，並放置於烘箱烘乾。然後以微量滴管吸取0.5 μ L Nafion 溶液 (5wt. %) (Sigma-Aldrich)滴至旋轉電極上。並放置於陰涼處等待其完全乾燥後測試，過程中切記勿使電極受灰塵污染。電化學量測是用三極式電極，分別以 Ag/AgCl(3M)的參考電極(恆茂)以及逆電極為白金電極(偉斯)再配合旋轉電極為工作電極以橫電位分析儀(儀器型號：Solartron SI1280B)來分析。

而元素分析的部分是使用化學分析電子光譜儀(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA) (儀器型號:美國 Physical Electronics, ESCA

PHI 1600)。

三、結果與討論

環大錯合物 CoTMPP 負載於碳材如碳粉 XC-72 上，以不同溫度熱處理，以電化學方式加上迴轉電極量測其氧還原反應能力，改變燒結溫度與單位面積負載於電極上之 CoTMPP 的量，可以發現所得觸媒之最佳效能表現在溫度為 700 °C、負載量是 163 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，可達到極限電流 6 mA/cm^2 ，如圖一。圖一(a)部分負載量 40~163 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 之電流大小，呈現隨附載量增加而增加的趨勢，而 204 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 之樣品，其極限電流反而下降到 5 mA/cm^2 ，作者認為原因係由於負載量達 204 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，觸媒層太厚，造成電子傳遞路徑太長，電阻亦相對增加，造成氧還原電流下降；另一原因為負載量達到 204 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 時，CoTMPP 產生聚集的情況，造成觸媒的有效利用面積下降，導致氧還原能力下降，造成極限電流下降至 5 mA/cm^2 ；以 300 °C、500 °C、700 °C、900 °C 的溫度熱處理，期許經過熱處理後，CoTMPP 結構發生變化，造成活性的改變，而以圖一(b)所呈現之趨勢，可發現隨著溫度增加至 700 °C，氧還原能力亦會提高，但量測 900 °C 處理之 CoTMPP 效能反而不再增加，顯示出與其他溫度處理之結構，有相當程度的差異，顯然 700 °C 燒結後之結構，最為適合。圖二中，(a)(b)各為 20 wt.% CoTMPP/C、30 wt.% CoTMPP/C 之氧還原極化曲線圖，濃差極化可能為混合控制，包含質傳和反應控制，可利用 Levich plot 來區分，當轉速增加時，電流也會隨著增加，不同轉速下電流達到極限電流時，假設此時不受混合控制，只受到質傳的影響，所得到的極限電流($i_{l,c}$)，由 Levich equation：

$$i_{l,c} = 0.62 n F A D_o^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_o^*$$

其中 $i_{l,c}$ ：極限電流值， n ：電子轉移數， F ：Faraday 常數， A ：電極面積， D_o ：氣體擴散常數， ω ：旋轉電極轉速， ν ：液體動黏度， C_o^* ：氣體於溶液中濃度。由圖二(a)(b)以 $i_{l,c}$ vs $\omega^{1/2}$ 作圖，應為過原點的直線，但反應為混合控制(mixed- controlled)，進而以 Koutecky- Levich plot： $1/i = 1/i_k + 1/i_{l,c}$ 分析，圖二(c)(d)各為 20wt.% CoTMPP/C 與 30wt.% CoTMPP/C 之 Koutecky- Levich plot，因此分別可

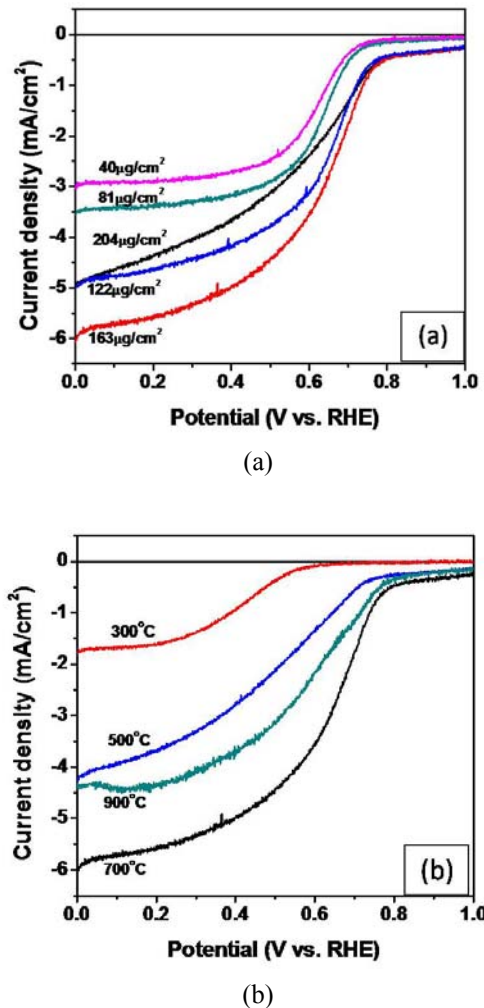


圖 1 20 wt.% CoTMPP/C 在 0.5 M 硫酸中氧還原反應之比較，(a)單位面積下不同 CoTMPP 的負載量，(b)不同熱處理溫度，掃描速率為 10 mV/s，迴轉電極轉速為 1600 rpm，飽和氧氣下。

以得到斜率及截距，斜率即為 $1/B$ 截距即為 $1/i_k$ ， $B = 0.62 n F D_o^{2/3} \nu^{-1/6} C_o^*$

其中 F 、 D_o 、 ν 、 C_o^* 為已知數值，由文獻[10] $F = 96487 \text{ C/mol}$ ， $D_o = 2.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ， $\nu = 1.02 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ ， $C_o^* = 1.03 \times 10^{-6} \text{ mole}/\text{cm}^3$ 。帶入後可求出 n 值。發現 20wt.% CoTMPP/C 的電子傳遞數為 3.1，而 30wt.% CoTMPP/C 的電子傳遞數為 2.8，顯示 20wt.% CoTMPP/C 不僅得到較優之電化學量測，其電子傳遞數計算亦可得知，此樣品具有不亞於一般貴金屬的氧還原能力。

由熱重-差式熱分析質譜儀分析得知，如圖三，燒結至 300 °C 時，部份重量的損失，來自於水分與雜質，當溫度增至約 400 °C 時，可發現一小吸熱峰，研判吸收能量使得 CoTMPP 結構周圍

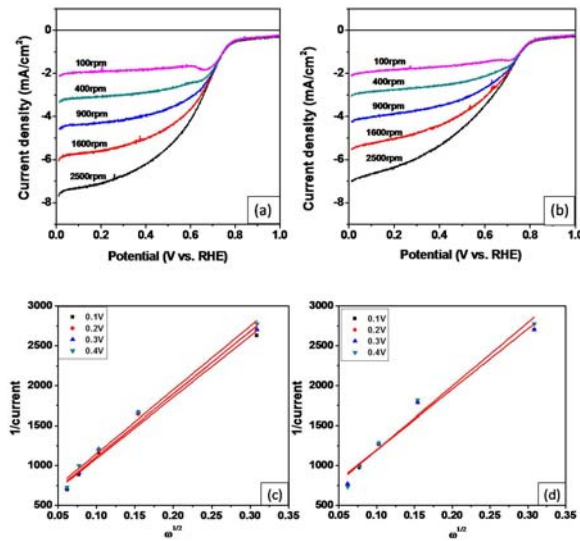


圖 2. (a)(c)20 wt.% CoTMPP/C、(b)(d)30 wt.% CoTMPP/C 在不同迴轉電極轉速下，於 0.5 M 硫酸中氧還原反應之比較及 Koutecky-Levich plot，CoTMPP 負載量為 $163 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，掃描速率為 10 mV/s，迴轉電極轉速為 1600 rpm，飽和氧氣下。

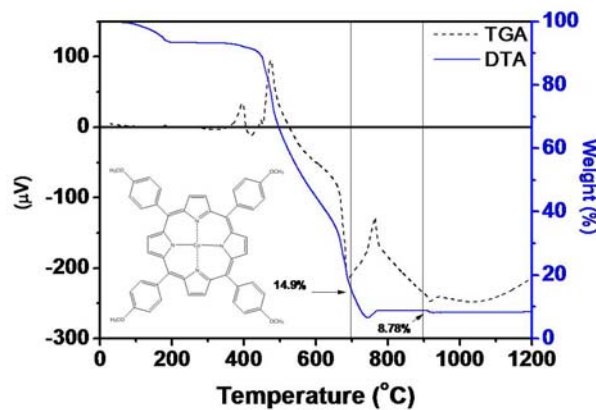


圖 3. TGA & DTA 分析，純 CoTMPP 於不同溫度下之重量損失變化以及吸放熱反應。

的-OCH₃ 鍵結被破壞，於 500 °C 時，出現更大的吸熱峰，係破壞外層苯環結構吸收之能量，重量由此刻亦開始迅速減少，由此便知，圖一(b)之 500 °C 所以遠優於 300 °C 燒結之 CoTMPP，係因燒結至 500 °C，具有結構改變的幫助，使得氧還原電流能增加；而剩下之中間主體結構，由碳與氧形成，因溫度的持續上升，形成一氧化碳或二氧化碳的型式釋放，而持續放熱，在熱處理到達 700 °C 時，剩下重量約 14.9%，從重量百分比來估計，推斷是燒結到 700 °C，剩下 Co-N_x-C_y 的結構型式，及金屬態 Co 混合。在溫度 600 °C 至 900 °C 之間，另有一峰值起伏，於 900 °C 之後，曲線便趨於平

緩，與重量損失至 8.78 %，皆說明了先前談論之 CoTMPP 中間主體，已剩下為 Co 金屬態以及 Co-C_y 兩種型態，使吾人了解到燒結至 900 °C，氧還原能力下降，係為 Co-N_x-C_y 結構不再，只剩下 Co 以及 Co-C，闡明了主要活性來自於 Co-N_x-C_y。

由 XPS 分析 CoTMPP 之 Co 2p 和 N 1s，進而了解其鍵結與含量，以精準知道 CoTMPP 活性之結構來源，如圖四。於未經熱處理的 CoTMPP(CoTMPP-RT)之 Co 2p 部分可以發現，主要是 Co-N_x-C_y 以及 Co-N₄ 和 Co 的鹽類所組成，而經過 500 °C 燒結後，發現有金屬態 Co 產生，隨著不同溫度的熱處理 Co-N_x-C_y 的含量也跟著變多，此部分與上述之分析皆相當吻合，而 N 1s 的部分，在未燒結之前，主要為氮所形成之五圓環，約佔 74 %，與 CoTMPP 結構相符；在燒結之後，主要形成係以氮為中心，周圍則是石墨烯的結構，因此當 CoTMPP 燒結至 700 °C 後，中心結構形成 Co-N_x-C_y 的結構，周圍為石墨烯的聚集，即為造成 CoTMPP 有良好氧還原活性之結構。

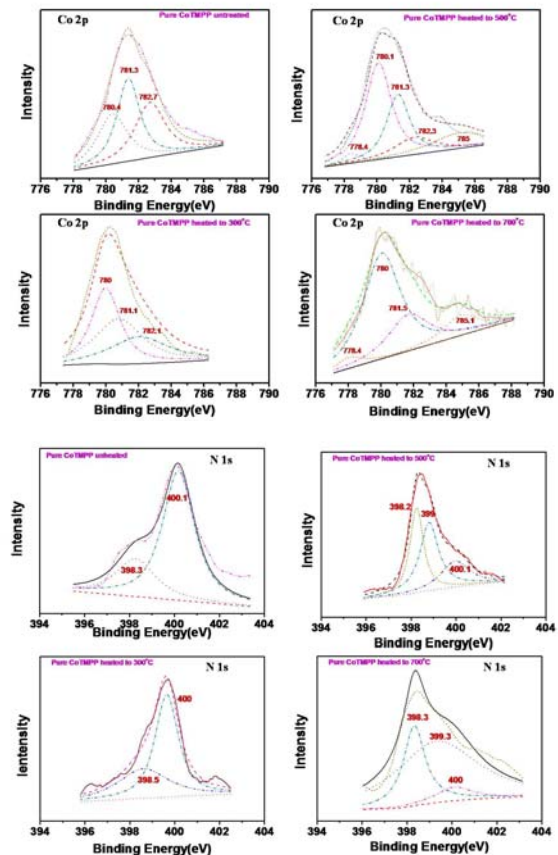


表 1 X 光光電子能譜儀(XPS)分析不同處理溫度的 CoTMPP 在 Co 2p 及 N 1s 的束縛能, 所表示的結構及含量。

Species	B.E. (eV)	Possible chemical state	%	Species	B.E. (eV)	Possible chemical state	%
Co 2p_{3/2}				Co 2p_{3/2}	778.4	Co ⁰	2.6
	780.1	Co-N _x -C _y	29.9		780.1	Co-N _x -C _y	40.2
	781.3	Co-N _x	37.5		781.3	Co-N _x	23.1
	782.7	Co salt	32.6		782.3	Co salt	10.8
RT				500°C	785	Co-O	33.3
Species	B.E. (eV)	Possible chemical state	%	Species	B.E. (eV)	Possible chemical state	%
Co 2p_{3/2}				Co 2p_{3/2}	778.4	Co ⁰	4.7
	780.0	Co-N _x -C _y	35.5		780	Co-N _x -C _y	60.6
	781.1	Co-N _x	36.3		781.5	Co-N _x	22.3
	782.1	Co salt	28.2		785.1	Co-O	12.4
300°C				700°C			
Species	BE (eV)	Possible chemical state	%	Species	BE (eV)	Possible chemical state	%
N 1s	398.3		26.5	N 1s	398.3		35.4
					399.3		41.7
RT	400.2		74.5	500°C	400.1		22.9
300°C				700°C			
Species	BE (eV)	Possible chemical state	%	Species	BE (eV)	Possible chemical state	%
N 1s	398.3		38.4	N 1s	398.3		24.5
					399.3		67.3
300°C	400.2		61.6	700°C	400.1		8.2

根據以上分析, 吾人推論如圖五, 當環大錯合物燒結至 400 °C 時, 會將四周的-OCH₃ 基斷鍵, 再來燒至 500 °C 時, 四周之苯環遭到破壞, 主體部分逐漸形成新的結構, 此時的碳與氧形成二氧化碳或一氧化碳, 同時, 金屬鈷也在此時開始產生, 當到達 700 °C 時, 產生了石墨烯結構, 經由電化學實驗證實此種結構的產生, 正是氧還原能力提昇時的主要結構, 直到 900 °C 時, 石墨烯結構逐漸被破壞, 最後只剩下 Co-C_y 以及金屬鈷等的型態。

四、結論

本研究使用鈷的環大錯合物做為觸媒, 以活性碳粉為載體, 利用其有效進行氧還原反應, 但又不會進行甲醇氧化反應的特性, 進行一連串的測試, 以找出此種材料的最適條件。吾人運用各種分析, 來研判觸媒分散性、分子震動性等, 找出本材料活性來源以及結構上的改變。本研究目的為探討非白金觸媒應用於燃料電池陰極端, 總結實驗過程與結果得到下面結論:

吾人使用 CoTMPP 混合商用碳粉 XC-72, 製

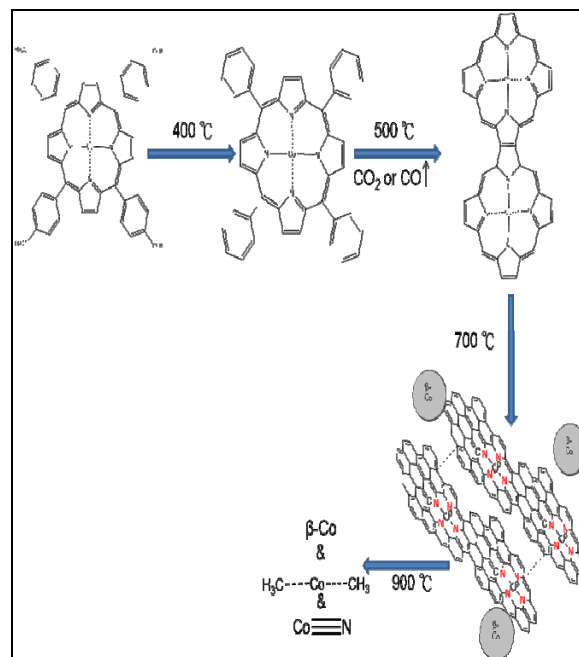


圖 5 CoTMPP 於不同溫度熱處理之結構改變示意圖。

成所需的陰極觸媒 CoTMPP/C, 發現使用 20 wt.% CoTMPP/C, 燒結溫度 700 °C, 且負載量在 163 μg/cm² 時為最佳的條件, 其電子傳遞數是 3.1 左右, 與一般貴重金屬之氧還原能力, 可相比擬。在 CoTMPP 結構上改變以及活性端的部分, 發現燒結至 700 °C 時, 會形成中間是 Co-N_x-C_y 的結構, 外部為石墨烯的聚集, 此結構係為氧還原活性提升之主因, 但燒結高於 900 °C 後, 造成結構被破壞, 反使氧還原能力下降, 所以只要善加利用 Co-N_x-C_y 的結構特性, 深入探究, 必可再提高燃料電池的效能, 以期完全取代白金。

謝誌

重要實驗量測部分多經由王丞浩博士指導, 特此致謝。

參考文獻

- [1] V. A. PAGANIN, E. SITTA, T. IWASITA and W. VIELSTICH, J. Appl. Electrochem., Vol 35, pp. 1239-1243(2005).
- [2] S. Calabrese Barton, T. Patterson, E. Wang, T. F. Fuller and A. C. West, Journal of Power Sources, Vol.96, pp.329-336(2001).
- [3] Jasinsky, R., Nature, Vol.201, pp. 1212(1964).
- [4] Heinrich Kalvelage, Andre Mecklenburg, Ulrich Kunz, Ulrich Hoffmann, Chem. Eng. Technol., Vol.23, pp.9(2000).
- [5] Bin Wang, Journal of Power Sources, Vol.152, pp. 1-15 (2005).

- [6] Rong zhong, Jiang, Deryn Chu, Journal of The Electrochemical Society, Vol.147, Issue12 pp.4605-4609 (2000).
- [7] Zi-Feng Ma, Xian-Yu Xie, Xiao-Xia Ma, Dong-Yun Zhang, Qizhi Ren, Natascha Hes-Mohr, Volkmar M. Schmidt, Electrochemistry Communications, Vol.8, pp. 389–394(2006).
- [8] Journal of The Electrochemical Society, Vol.147, Issue12, pp.4605-4609(2000)
- [9] J.A.R. Van Veen, J.F. Van Baar, Rev. Inorg. Chem. ,Vol49 ,Issue8, pp.718 (1982).
- [10] M. R.Tarasevich, A. Sadkowski and E. Yeager, Comprehensive Treatise of Electrochemistry, 7, Plenum Press, New York, (1983).

高強力聚乙烯複合織物吸濕能力之探討

李貴琪¹、張偉瑤²、楊博任¹

¹中國文化大學紡織工程學系

²中國文化大學材料科學與奈米科技研究所

摘要

本研究為高強力聚乙烯纖維經棉纖維包繞後探討其吸濕性質。一般軍用型耐摩織物大多使用尼龍及棉的混紡織物，但隨科技的快速發展，開發出高強力聚乙烯(UHMWPE)纖維取代尼龍與棉的混紡織物，但因高強力聚乙烯吸水性差，而導致織物舒適感不足，因此本研究針對此缺失加以探討，期待高強力聚乙烯/棉（PE/C）包繞不僅強力可超越尼龍/棉（N/C）混紡織物，亦可提升織物對人體舒適感。

關鍵詞：UHMWPE、吸水高度測試、速乾能力測試、擴散面積測試

Discussion of High Force Polyethylene Compound Fabric Moisture Absorption Ability

K. C. Lee¹, W. Y. Chang², and P. J. Young¹

¹ Chinese Culture University Institute of Textile Engineering,

² Chinese Culture University Institute of Material Science and Nanotechnology

Abstract

This research for high force polyethylene fiber after cotton and kapok encystation discussion its hygroscopic property. The general service-type fabric mostly uses nylon and the cotton and kapok blend fabric, but along with technical and weapon fast development, therefore then develops the high force polyethylene (UHMWPE) substitution nylon and the cotton and kapok blend fabric, but is bad because of the high force polyethylene hygroscopicity, but causes the fabric comfort to be insufficient, therefore this experiment discusses in view of this flaw, not only anticipates the PE/C encystation fabric to be possible to substitute for the N/C fabric in the force, also may promote the fabric to the human body comfort.

Keyword: UHMWPE, Absorbing water tests, Fast ability test, Grading of water diffusion ability

一、前言

隨著時代的變遷，為了因應人們的需求，近年來的紡織物也以機能性纖維為主，不再只是保暖的功能，現今高功能性纖維已有高強力、抗菌防臭、防污、防紫外線、防火、抗磁波、吸濕排

汗、透濕防水等具有健康性、功能性、高科技智慧型紡織品[1,2]。

以高強力高模數之超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纖維為例，目前運用在目前已廣泛應用於製備防彈衣、防護設備、雷達罩、安全防護衣著、手套、行李箱織布、風箏線、運動器材、

輸送帶、箱網養殖、海洋繩纜(如：漁網、風帆、拖曳線)、高強力複合材及地工織物等用途。此外因為恐怖活動的發生，全世界為了維護國家的經濟、安全發起反恐戰爭，因此需要大批的 PE 製作纖維防彈背心、頭盔及防刺軍服等..使得這種高性能纖維需求量大增，並不斷的改良與研發[2]。

而目前軍用紡織品以尼龍跟棉的混紡織物為主，因尼龍回潮率比一般人造纖維高，具有良好的柔軟性、延展性與機械性質，且因戰爭科技的進步，尼龍的強力與耐衝擊性明顯不足，許多研究均致力於尋找出取代尼龍的織物[3]。

本研究主要探討 PE/C 包繞織物能否有效取代 N/C 織物，因此單根纖維規格不盡相同，主要針對織物的整體性相做比較。而本實驗針對 N/C 織物與 PE/C 包繞織物的吸水高度、速乾能力與擴散面積測試進行比較，其目的為 PE 織物的吸濕排汗性較差，因此縱使聚乙烯織物強力遠勝於尼龍織物，但吸濕性卻遠不如尼龍織物，而導致織物舒適度不足，容易產生悶熱感，因此本實驗將針對此缺失加以探討，期待 PE/C 包繞織物不僅於強力可取代 N/C 織物，亦可提升織物對人體舒適感。

二、理論

(一)凝膠紡絲法

利用凝膠紡絲法可成功得到高強力聚乙烯，其原因為在柔性鏈聚合物中的理論強度和模量最高，且分子鏈為簡單的平面鋸齒狀結構，無龐大側鏈。此法是使用分子量 大於 1,000,000 以上的高強力聚乙烯，以適當溶劑溶解成 2~5%之溶液，並以噴絲板紡絲後(如圖 1 所示)急速冷凝成凝膠原絲，再經萃取、乾燥、超高倍延伸而得到高強度、高模量的纖維[1]。

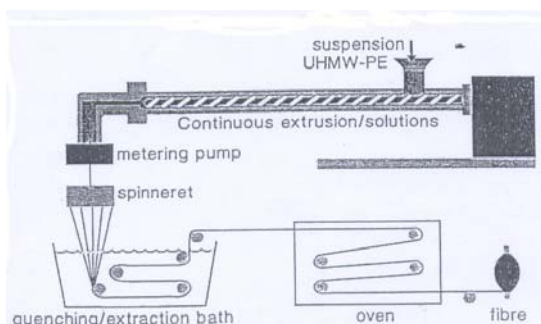


圖 1 凝膠紡絲法示意圖

(二)紡紗三角成型的包覆理論

包芯紗的成形方式，如圖 2 所示，是利用三角區間成形包覆原理，配合加撚機構原理，將短纖維攤開成平面化，使得短纖維能均勻的包覆在長纖維。如圖 2(A)所示，若 a 改用一般短纖維，其纖維長度較 b 為短時，亦可形成短纖維 b 包覆短纖維 a 之包芯效果。如圖 2(B)所示 a 長纖(或短纖)未能位於經牽伸呈攤開平面化纖維之中央時，長纖維被包覆在紡紗三角之最左或最右，造成短纖維滑脫或是纏繞在短纖維外面，其包芯效果不佳，成紗外觀上容易看到長纖維，若將 a 與 b 纖維位置分開更大，則易形成包繞紗，此亦為紡製包繞紗的方法之一[4,5]。

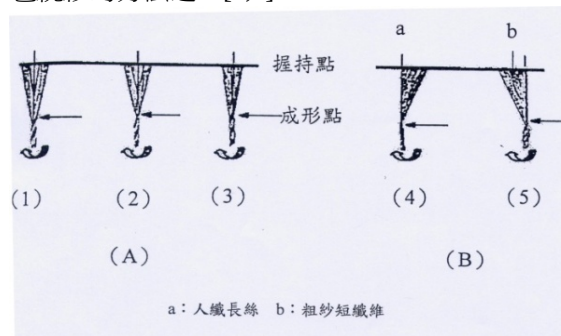


圖 2 包芯紗成形方式

(三)吸濕排汗速乾紡織品驗證規範

吸濕排汗驗證規範FA004檢驗標準如下：

1. 織物擴散能力試驗法：水滴於織物上擴散的速率，亦即織物瞬間吸水並傳導的能力。
2. 織物乾燥速率測驗法：織物吸收水分後之乾燥速率。
3. 織物吸水試驗法-Byreck法：係測試織物吸水速度之方法，將垂直吊掛之試片下端浸入水中，經一定時間後，以其上升之水跡高度(mm)表示吸水速度。

三、實驗

(一)實驗材料

1. 高強力聚乙烯/棉織物(芯紗：高強力聚乙烯 375^D/60，鞘紗：棉織物 20's，包繞撚數 700TPM，經緯密 110/58)
2. 尼龍/棉混紡織物(尼龍 670^D/24，棉織物 20's

表 1 織物對水份擴散能力試驗法之等級標準

20 秒擴散面積指數		等級	分類
針織物	梭織物		
$X \geq 10$	$X \geq 9$	5	優良
$5 \leq X < 10$	$5 \leq X < 9$	4	很好
$3 \leq X < 5$	$3 \leq X < 5$	3	好
$1.6 \leq X < 3$	$1 \leq X < 3$	2	可
$X < 1.6$	$X < 1$	1	尚可

表 2 織物乾燥速率試驗法之等級標準

40 分鐘殘餘水分率(%)		等級	分類
針織物	梭織物		
$X < 5$	$X < 3$	5	優良
$5 \leq X < 15$	$3 \leq X < 10$	4	很好
$15 \leq X < 40$	$10 \leq X < 30$	3	好
$40 \leq X < 60$	$30 \leq X < 50$	2	可
$X \geq 60$	$X \geq 50$	1	尚可

表 3 織物吸水高度試驗法之等級標準

吸水高度(mm)	等級	分類
針織物/梭織物		
經向/緯向		
$X \geq 100$	3	優良
$50 \leq X \leq 100$	2	好
$X \leq 50$	1	尚可

，經緯密 113/75)

(二)實驗儀器

1. 吸水高度測試儀(連勝儀器股份有限公司，型號：7017)
2. 恆溫恆濕箱測試儀(FA1761F)
3. 擴散面積測試儀(FA3861F)

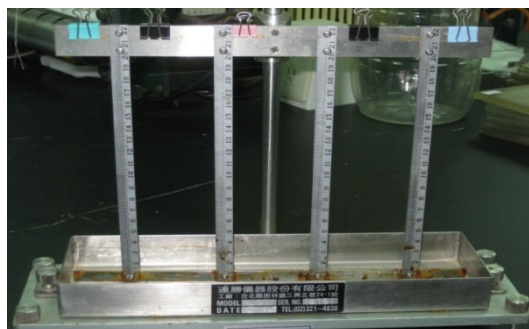


圖 3 吸水高度測試儀



圖 4 擴散面積測試儀



圖 5 吸濕速乾測試儀

(三)實驗流程

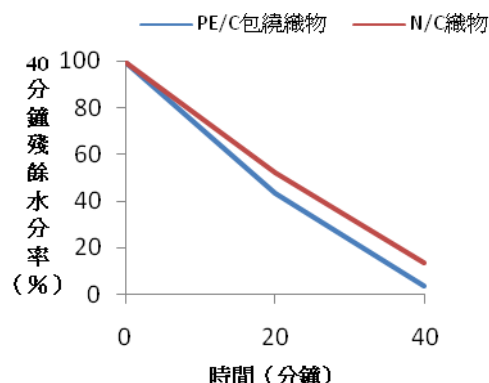
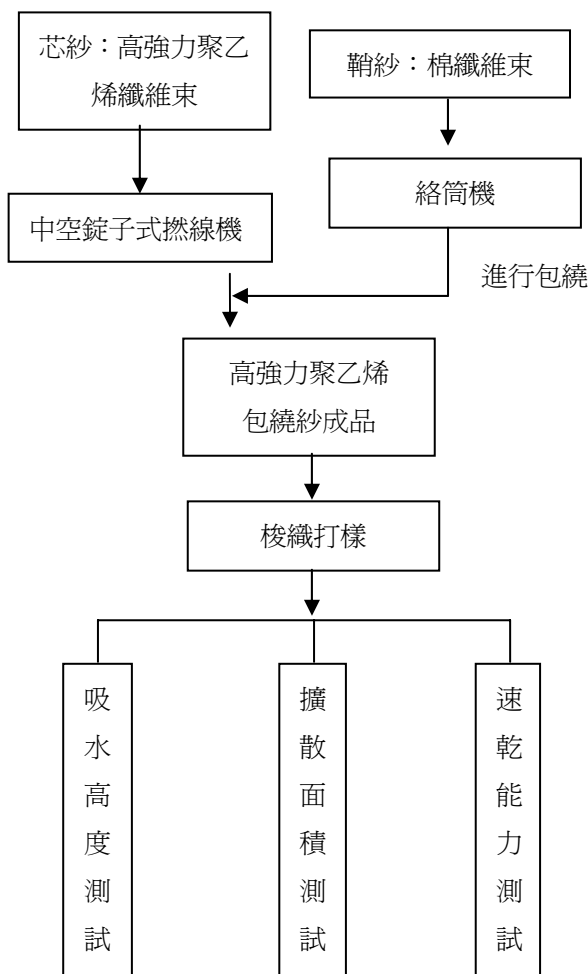


圖 6 PE/C 包繞織物與 N/C 織物殘餘水分率分布曲線圖

表 4 PE/C 包繞織物與 N/C 織物 40 分鐘殘餘水分率

	40 分鐘殘餘水分率(%)	等級	分類
PE/C 包繞織物	3.5	4	很好
N/C 織物	13.5	3	好

結果卻相反，其原因推估為 PE/C 為包繞織物主要以棉做為吸收材料，而此次選用 PE/C 的包繞撚數較高，棉纖維分布均勻且緊實，因此，當水分接觸棉纖維時，較容易吸收水分而可充分擴散；且 PE 纖維本身不吸水，因此水分殘留於 PE 纖維量較少，而使水分較容易蒸發，使其速乾能力較 N/C 織物優異。

四、結果與討論

(一)PE/C 包繞織物與 N/C 織物速乾能力探討

本實驗目的為測試兩者吸收水分之後的乾燥速率；測試方法為將調整後的 $5 \times 5 \text{cm}^2$ 正方形試樣，正面向上放置於微量天秤，以電腦連線紀錄乾布重 $W_f(g)$ ，在正中間處以精密滴管於滴管尖端距 1cm 高處滴下 0.2ml 水，開始記錄布樣濕重 $W_o(g)$ ，並記錄期間每隔 1 或 10 分鐘之重量變化，並計算殘餘水分率，由 100%~0% 的蒸發速率曲線，以第 40 分鐘的殘餘水分率為評級標準，測試織物的乾燥能力。

圖 6 及表 4 分別為 0-40 分鐘殘餘水分率曲線及 40 分鐘殘餘水分率。由圖 6 及表 4 可看出 PE/C 混紡織物其速乾能力較為優異，於第 40 分鐘殘餘水分率僅剩 3.5% 較高於 N/C 織物的 13.5%；一般而言，N/C 織物速乾能力大於 PE/C 織物，但實驗

(二) PE/C 包繞織物與 N/C 織物擴散面積探討

本實驗測試織物擴散面積，其目的是為了測試水滴於兩者的上擴散的速率，即兩者瞬間吸水(汗液)並傳導的能力；將試樣先水洗五次後，試樣正面向上平放，以顯微攝影機(CCD)鏡頭對準試樣，以精密試管在試管尖端距表面 1cm 高處，一次滴下 0.2ml 水。使用影像處理分析系統紀錄下 5、10、20、30、60、90 秒之水滴影像，並且分別計算擴散面積，以 mm^2 表示。取五處不同位置重複實驗，平均後得出隨時間而變化擴散速率曲線，以第 20 秒的擴散面積(mm^2)實驗結果，換算擴散面積指數，進行評級。

擴散面積指數=第 20 秒的擴散面積(mm²)×布厚(mm)/0.2×10⁻³，圖 7 為 PE/C 包繞織物與 N/C 織物擴散面積比較圖，表 5 為 PE/C 包繞織物與 N/C 織物 20 秒擴散面積指數。由圖 7 及表 5 可看出 PE/C 混紡織物其擴散面積較 N/C 織物優異，20 秒擴散面積指數分別為 3.58 及 1.57；其原因與速乾能力相同，因 PE/C 包繞織物主要以棉做為吸收材料，且包繞數較高，此外 PE 具疏水性，因此水分可充分擴散於棉纖維之上，而使其擴散面積較為優異；相對於 N/C 織物而言，因尼龍與棉均為吸水性材料，當同時在吸水時，因其擴散速率不同，容易相互影響而產生遲滯現象，使水分於織物上擴散較不易，故其擴散面積較 PE/C 包繞織物差。

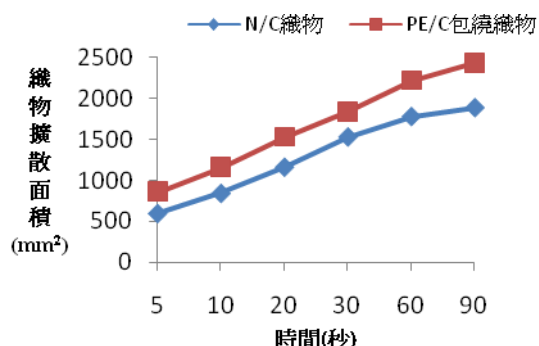


圖 7 PE/C 包繞織物與 N/C 織物擴散面積比較圖

表 5 PE/C 包繞織物與 N/C 織物 20 秒擴散面積

	20 秒擴散面積指數	等級	分類
PE/C 包繞織物	3.58	3	好
N/C 織物	1.57	2	可

(三) PE/C 包繞織物與 N/C 織物吸水高度測試

本次實驗為測試吸水高度，目的在於測試織物吸水速度，依據 CNS9179 規定此實驗測試環境溫度為 20±2℃，主要採用經緯向分別為 200×25cm 試片各五片，並將試片固定於裝有水溶性紅色染料水槽水面上所支撐之水平棒上，降下水平棒並

調整試片使其下端浸泡於水中深度 0.5cm 並計時 10 分鐘，測試水因毛細管現象所上升之高度。

表 6 為 PE/C 包繞織物與 N/C 織物之吸水高度。由表 6 可看出 PE/C 包繞織物吸水性較 N/C 織物佳，其吸水高度經 10 分鐘後分別為 76mm 及 25mm；因 PE/C 包繞織物以 PE 為芯材，且 PE 為疏水性材料，而棉纖維則以螺旋方式包繞於外層，因此其毛細現象更為顯著，而有助於提升 PE/C 包繞織物的吸水性；相對於 N/C 織物而言，因尼龍與棉均為吸水性材料，且測試方式為將試片以垂直方式放置，除遲滯現象外，亦包含地心引力作用，因此其吸水高度較 PE/C 包繞織物來的差。

表 6 PE/C 包繞織物與 N/C 織物之吸水高度

	吸水高度(mm)	等級	分類
PE/C 包繞紗	76	2	好
N/C 織物	25	1	尚可

五、結論

1. 由實驗可看出，PE/C 包繞織物其速乾能力優於 N/C 織物；因 PE/C 是以棉作為主要吸水材料，能有效將水分吸收，因此 PE/C 包繞織物較 N/C 織物來的佳。
2. 由實驗結果可看出，PE/C 包繞織物其擴散面積較 N/C 織物優異；因 PE/C 主要以棉纖維為吸水纖維，且 PE 為疏水性纖維，可有效將水分利用棉纖維吸收；相較於 N/C 織物而言，因 N/C 織物易產生遲滯現象，因此其擴散面積效益較 PE/C 包繞織物為差。
3. 經由吸水高度測試後可發現 PE/C 包繞織物其吸水高度較 N/C 織物佳；因 PE/C 的毛細現象顯著，可有效使水分爬升，而使吸水性較佳；相較於 N/C 織物而言，因其具有遲滯現象且受地心引力影響，因此其吸水高度較 PE/C 包繞織物差。

謝誌

感謝經濟部技術處計畫案(95-EC-17-A-11-S1-057)的支持，使實驗得以順利進行。

參考文獻

- [1] 林語堂、葉正濤，高強力混摻聚乙烯纖維的超高延伸行為研究，國立台灣科技大學纖維及高分子工程研究所, pp.7-14 (2003).
- [2] 徐展宏、林佳弘、孟憲輝聚酯長絲/尼龍短纖維複合非織物應用於防彈衣緩衝材，逢甲大學紡織工程研究所, pp.9-12 (2003).
- [3] 吳至德、陳登科，尼龍表面疏水性之研究，國立中央大學化學工程及材料工程研究所, pp.15-20 (2005).
- [4] 陳祐斌、蘇清淵，異型斷面聚酯纖維與天然棉包芯紗與包繞紗之品質及其吸濕排汗之功能探討，國立台灣科技大學高分子工程研究所, pp.4-5(2006).
- [5] 陳信宏、蘇清淵，異型斷面棉複合紗最佳紡製條件及其物性之探討，國立台灣科技大學高分子工程研究所, pp.7-11(2006).

嗜甲基酵母菌蛋白質表現系統之探討

吳誌明

中國文化大學化學工程學系

摘要

近年來，有越來越多的研究人員使用嗜甲基酵母菌 *Pichia pastoris* 當作宿主細胞來表現異源重組蛋白質。與動物細胞相比，*P. pastoris* 具有分子基因操作容易，且易於發酵培養而達到高細胞濃度等優點。它亦是真核細胞，具有蛋白質轉譯後修飾的能力，能產生正確摺疊具有生物活性的蛋白質。而外來基因可以利用基因同源重組作用，將基因插入 *P. pastoris* 染色體而成為穩定的細胞株。此外，*P. pastoris* 擁有強的 AOX 與 GAP 啟動子可以大量的表現異源重組蛋白質。本文將介紹此一深具潛力的 *P. pastoris* 蛋白質表現系統。

關鍵詞：畢赤酵母菌、重組蛋白質表現、啟動子、高密度細胞培養

Studies on Recombinant Protein Expression in Methylophilic Yeast *Pichia pastoris*

Jyh-Ming Wu

Department of Chemical Engineering, Chinese Culture University

Abstract

In recent years, there has been an increasing focus on the methylophilic yeast, *Pichia pastoris*, a host cell for the recombinant proteins expression. *P. pastoris* is easier to genetically manipulate and culture than mammalian cells, and high cell density cultivations can be easily achieved in the flasks or in the fermentors. *P. pastoris* is also a eukaryote, and thereby provides the potential for producing soluble, correctly folded recombinant proteins that have undergone all the post-translational modifications. The linearized foreign DNA can be inserted into its chromosomes via homologous recombination to generate stable cell lines. Furthermore, *P. pastoris* has strong AOX and GAP promoters to drive the recombinant expressions, therefore, production of high level target protein can be easily achieved. This article is to introduce the *P. pastoris* protein expression system.

Keywords: *Pichia pastoris*, recombinant protein expression, promoter, high cell density fermentation

一、前言

選擇適當的蛋白質表現系統來大量表現具有活性的重組蛋白質可以廣泛地應用於醫學、生化以及分子生物領域上，而重組蛋白質表現系統一般可分為細菌、酵母菌、昆蟲與動物細胞，各有

其優缺點，如表一所示。

在細菌的表現系統中，大腸桿菌 *E. coli* 是最廣泛的表現系統，它具有生長快速、產量高及成本低的優點，但其為原核生物，沒有轉譯後修飾(post-translational modification)的能力，而所表現的蛋白質也常會形成內含體(inclusion

body)。不但如此，因 *E. coli* 為革蘭氏陰性菌，其細胞膜上含有內毒素(endotoxin)，若要將其所表現出的蛋白質進行活體試驗，則需先確定內毒素已被完全去除。

Table 1. Advantages and disadvantages of currently used expression system [1]

Microorganism	Advantages	Disadvantages
<i>Escherichia coli</i>	Classic model system for genetic engineering Rapid growth in liquid cultures High expression level of heterologous protein	Potential pathogen Potential source of pyrogens Proteins not excreted in the medium Proteins expressed in large quantities tend to accumulate in cytoplasm under an insoluble denaturated and inactive form No glycosylation
<i>Bacillus subtilis</i>	A GRAS organism Good secretor Extensive fermentation experience	Low yield of heterologous proteins High level of proteinases (intra- and extracellular) No glycosylation
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	A GRAS organism Genetics and molecular biology are well studied Glycosylation and posttranslational modifications occur Secretion in the medium of heterologous proteins occurs Large-scale fermentation on cheap and simple medium	Low levels expression of heterologous proteins in most cases Tendency to hyperglycosylate Secretion of heterologous proteins in the medium is sometimes disappointing
<i>Filamentous fungi</i>	Secrete large quantities of homologous proteins Glycosylation and posttranslational modifications occur Industrial technology for growth and downstream processing is available	Low levels of heterologous proteins Producer of proteolytic enzymes
<i>Baculovirus system</i>	Secretion of heterologous proteins Glycosylation and posttranslational modifications occur	A death-ending system No sialylation occur Expensive medium
Animal cells	Secretion of heterologous proteins Correct glycosylation and post-translational modifications	Expensive medium

酵母菌為真核生物，對其所表現之蛋白質具有轉譯後修飾的能力，包括切割 pro-protein 使之成為成熟之蛋白質、能將蛋白質醣基化作用(glycosylation)使蛋白質更為穩定、在蛋白質結構上形成雙硫鍵等修飾作用。酵母菌亦具有如同原核生物容易生長培養及操作的特性，且無內毒素產生的困擾。

酵母菌 *Saccharomyces cerevisiae* 是最早用於生產異源蛋白質的酵母菌表現系統，而選擇這一種酵母菌的原因是因為對其遺傳和生理特性都已經有相當的瞭解，而且已有自營性的選擇標誌(auxotrophic markers)、強啟動子(strong promoter)以及會穩定分裂且具高樣模數(high-copy number)的質體被分離出來，可以用來表現異源蛋白質；再者，因其已被用於釀造以及烘焙多年，是一種 GRAS (generally regarded as safe) 菌株，其安全性無慮 [2]。首次提出以酵母菌生產的干擾素(interferon) [3]，而利用 *S. cerevisiae* 所生

產的 B 型肝炎表面抗原(HBsAg)則是第一個得到美國 FDA 執照的基因工程疫苗[4]。目前，酵母菌已應用在許多方面，包括發酵產業、食品與化學工業、生物醫學研究與基礎生物研究等，如圖一所示。但在利用 *S. cerevisiae* 表現異源蛋白質時，仍然有一些限制，例如 *S. cerevisiae* 的蛋白質產量通常都不高，通常只能達到細胞總蛋白質的 1~ 5 % ；或是所表現的外來基因產物會對細胞造成緊迫(stress)，因而引起質體的穩定性降低，尤其是表現的蛋白質對其具有緊迫或毒性時，這種現象最為顯著[5]。

利用 *S. cerevisiae* 來生產分泌性醣蛋白的時候，常常會有過度醣基化的現象產生，這種過度醣基化的現象會造成此種重組醣蛋白的免疫原性的改變、活性降低、在血清中的停留時間的減短等[6]。有許多報告指出，利用 *S. cerevisiae* 來生產分泌性蛋白質的時候，蛋白質有很高的比例仍然會殘留在細胞中[7]。因而有許多替代性的酵母菌表現系統被提出來，如 *Pichia pastoris*、*Hansenula polymorpha*、*Schizosaccharomyces pombe*、*Yarrowia lipolytica*、*Kluyveromyces lactis*。

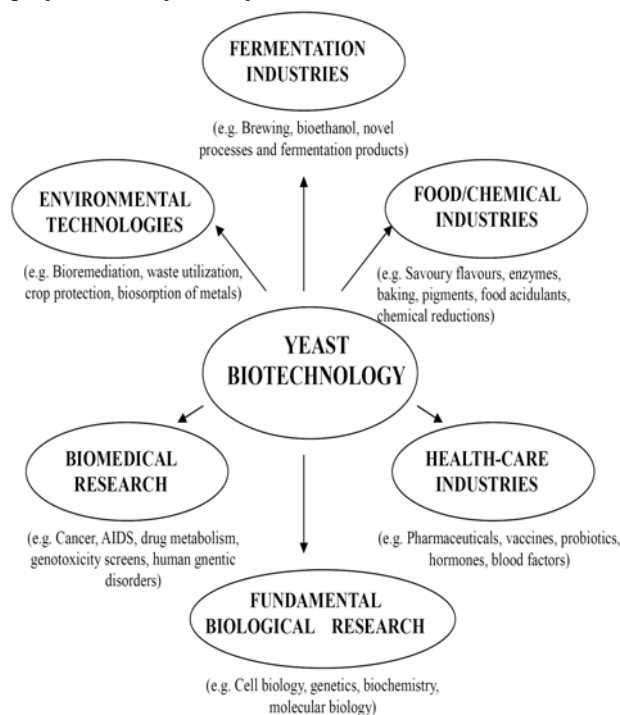


Figure 1. Diversity of outlets involving yeast biotechnology

在替代性的酵母菌表現系統中，*Pichia pastoris* 是一種可以利用甲醇的酵母菌；而主要被選擇的原因有兩點：(1)約在 1970 年代，*P. pastoris*

就被應用在生產單細胞蛋白質(single-cell protein)，因此在那時候便已經對於其生長的性質有詳細的了解並建立完整的發酵技術；(2)*P. pastoris* 在利用甲醇的路徑中第一個參與反應的酵素為酒精氧化酵素(alcohol oxidase；AOX1)，這個酵素若以其它碳原來培養時是偵測不到的，而以甲醇為碳源來培養時，卻可以大量的合成，佔細胞可溶性蛋白質總量的 30% [8]。因此可以利用 AOX1 基因的啟動子來控制外來基因的表現，到目前為止，有許多蛋白質已經利用這個啟動子在 *P. pastoris* 表現系統中成功的表現，例如 B 型肝炎表面抗原(hepatitis B surface antigen)、破傷風毒素片段 C (tetanus toxin fragment C)、人類白細胞介素 2(human interleukin-2)、老鼠上皮細胞生長因子(mouse epidermal growth factor)等。

二、*P. pastoris* 表現系統的優點與甲醇的代謝作用

(一) *P. pastoris* 表現蛋白質的優點

在過去二十年中，*P. pastoris* 已經成功地表現出各種異源蛋白質，它因為具有下列幾個特點，所以近幾年來受到重視：(1)只需簡易的分子基因操作即可建構完成表現系統；(2)具有表現胞內和胞外異源蛋白質的能力，並且表現量高；(3)具有真核細胞轉譯後修飾的能力，例如醣基化、雙硫鍵和蛋白質分解過程等；(4)無過度醣基化的現象，不會造成免疫原性改變、蛋白質活性降低或是改變存在於血清中的半衰期等；(5)易於發酵培養達到很高的細胞濃度；(6)所使用的表現載體是屬於插入性質體(integrative plasmid)，藉由這種質體將外來基因插入在其染色體上，可以提高外來基因的穩定性，使其在大規模培養時不會因為質體的不穩定性而使蛋白質表現量降低[9]。

(二) *P. pastoris* 對甲醇的代謝作用

酵母菌通常可以利用葡萄糖、半乳糖、乳糖、果糖、蔗糖與甘油等當作碳源使用。而 *P. pastoris* 在利用甲醇時，則是由幾種單一酵素所組成的特殊代謝途徑[10]，如圖二所示，其代謝甲醇的第一個步驟是由酒精氧化酵素將甲醇氧化成甲醛(formaldehyde)與過氧化氫(H_2O_2)，由於 H_2O_2 對細胞具有毒性，因此氧化過程乃侷限於過氧化氫體

(peroxisome)胞器內進行，使之與細胞的其他部位隔離。酒精氧化酵素表現於過氧化氫體的同時，也會產生過氧化氫酶(catalase)，它將 H_2O_2 分解成氧和水。而一部份由酒精氧化酵素催化所產生的甲醛離開過氧化氫體之後，進一步的會被細胞質中的甲醛脫氫酵素(formaldehyde dehydrogenase)與甲酸鹽脫氫酵素(formate dehydrogenase)氧化形成甲酸鹽(formate)和二氧化碳，反應所產生的能量能夠提供菌體生長。

其餘的甲醛則進入另一循環途徑，經代謝後供給細胞組成使用，其循環途徑由第三種過氧化氫體酵素二羥丙酮合成酵素(dihydroxyacetone synthase；DHAS)催化甲醛和 5 磷酸木酮糖(xylulose 5-monophosphate；Xu5P)進行縮合反應生成二羥丙酮(dihydroxyacetone；DHA)和三磷酸甘油醛(glyceraldehyde-3-phosphate；GAP)，這兩種產物離開過氧化氫體後，進入細胞質的代謝途徑，再產生 5 磷酸木酮糖，每三次循環產生一個三磷酸甘油醛，所以要代謝甲醇，酒精氧化酵素和二羥丙酮合成酵素在細胞的過氧化氫體中產量很高，但如果改變碳源為葡萄糖、甘油和酒精(ethanol)則無法在細胞中偵測到此兩種酵素。在發酵培養時，當菌體生長到達其最大速率時饋入甲醇，酒精氧化酵素馬上被誘導而產生，其含量大於總溶解蛋白的 30% [8]。

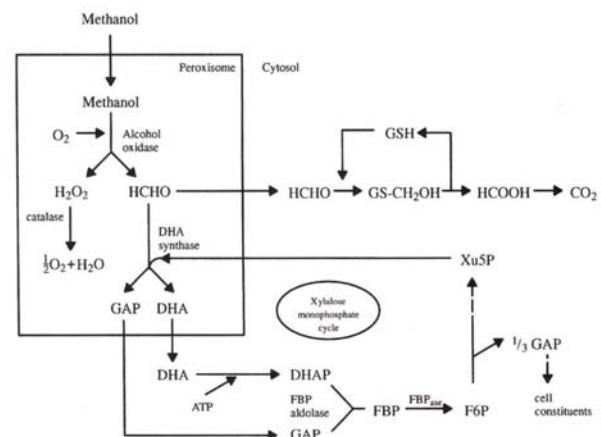


Figure 2. The methanol pathway in *P. pastoris*[10]

三、*P. pastoris* 表現系統的啟動子

(一) AOX 啟動子

P. pastoris 其酒精氧化酵素 AOX 有兩組基因，分別為 AOX1 及 AOX2，其中 AOX1 基因所

產生的酒精氧化酵素對酒精氧化能力非常高，為最主要代謝甲醇的酵素，這種野生型菌種其表現型(phenotype)為 Mut⁺ (methanol utilization plus)，即 AOX1 與 AOX2 基因無缺陷。AOX1 基因的表現是由轉錄的程度來調控，以甲醇做為其碳源培養時，約有 5% 的 poly(A)⁺ RNA 來自於 AOX1 基因。而 AOX1 基因的調控分為兩個機制，即抑制一解除抑制機制及誘導機制，與 *S. cerevisiae* 的 GAL1 基因調控機制相似。也就是以甲醇誘導時，葡萄糖的存在會抑制 AOX1 基因的轉錄，所以必須等到葡萄糖耗盡時解除抑制後，甲醇進行誘導才會有效果[11]。在甲醇調控的 AOX1 啟動子下，其下游基因的蛋白質表現可達細胞內總蛋白產量的 5~30%，因此可以利用 AOX1 基因的啟動子來控制外來基因的表現而生產重組蛋白質。

另一個表現酒精氧化酵素的基因為 AOX2，而 AOX2 與 AOX1 的基因雖然有 97 % 的相似度，但與 AOX1 比較起來其代謝甲醇的能力差，所以只有 AOX2 基因表現酒精氧化酵素之菌株，當甲醇為唯一碳源培養時因代謝甲醇速率差以致生長較緩慢，此種菌株為 Muts (methanol utilization slow)，即 AOX1 基因有缺陷，只有 AOX2 基因有功能。

(二) GAP 啟動子

在 *P. pastoris* 表現系統中，甘油醛 3 磷酸脫氫 酵 素 (glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase; GAPDH) 是在醣解代謝路徑中不可缺少的酵素，其隨著 *P. pastoris* 細胞生長而持續表現，因此 GAPDH 為組成性酵素，其啟動子亦為一強啟動子。所以近年來有人利用 GAPDH 啟動子(簡稱 GAP 啟動子)來表現重組蛋白質，其表現蛋白質的能力與 AOX1 相近[12]。由於在甲醇和甘油的代謝途徑中，都會產生甘油醛三磷酸，所以皆可以驅動 GAP 啟動子，在甘油培養的細胞中 GAP 啟動子的活性是以葡萄糖培養時的三分之二；而在甲醇培養的細胞中，GAP 啟動子的活性則是以葡萄糖培養時的三分之一。利用 GAP 啟動子表現重組蛋白質的好處就是不需甲醇的誘導，只要菌體生長就可以表現重組蛋白質，而且細胞不需從一個碳源變換到另一個碳源培養。其表現重組蛋白質的缺點就是不能用來表現對細胞有毒害的重組蛋白質，因為 GAP 啟動子是持續性的表

現，若所要生產的重組蛋白質對酵母菌本身具有毒性，則細胞便無法生長表現此蛋白質[13]。

(三) FLD1 啟動子

P. pastoris 在代謝甲基胺 (methylamine) 當做氮源與代謝甲醇做為碳源時，存在著一個重要酵素 FLD1 (Glutathione-dependent formaldehyde dehydrogenase) [14]。此酵素的啟動子可以在兩種情況下被誘導驅動，一是以甲醇當作唯一碳源而以硫酸胺作為氮源；另一則是以甲基胺當作唯一氮源而以葡萄糖作為碳源。在一經誘導後，FLD1 啟動子的表現量與 AOX1 啟動子的表現量相當，因此 FLD1 啟動子便更具有彈性地提供甲醇或甲基胺來誘導大量的蛋白質表現，而且甲基胺是一種無毒又便宜的氮源。

(四) PEX8 與 YPT1 啟動子

在一些應用上來說，AOX1、GAP 與 FLD1 啟動子或許太強，蛋白質的表現量太高。有證據顯示，使用 AOX1 大量表現蛋白質會使細胞轉譯後修飾機制無法負荷，導致部分異源蛋白質出現折疊錯誤、未修飾或蛋白質至錯誤的位置[15]。對於這些或其它的應用上而言，中度表現的啟動子是需要的，而 *P. pastoris* 的 PEX8 與 YPT1 啟動子便可以使用上。PEX8 是一個在過氧化氫體生成的過程中所必須的過氧化氫體基質性蛋白質(peroxisomal matrix protein)[16]。PEX8 在以葡萄糖培養的細胞中其表現量低，但經甲醇誘導後可達到中度的表現量。而 YPT1 是分泌性 GTPase，在以葡萄糖、甲醇或甘露糖醇(mannitol)作為碳源培養時，YPT1 啟動子表現量低但可持續性地表現在培養基中[17]。

四、*P. pastoris* 的轉殖與基因重組

通常傳送質體 DNA 進入酵母菌的方法以 spheroplasting 及電穿孔(electroporation)兩種效率較高，每 1 μ g DNA 大約可達到 103 至 104 個重組菌株。Spheroplasting 是利用溶菌酵素(β -glucanase: zymolyase)將酵母菌細胞壁上的葡萄糖聚合物 β -1,3 結合鍵水解，使細胞壁部分移除，DNA 便能因此而送到酵母菌中。而電穿孔作用則是利用高電場的方式將 DNA 送到酵母菌中。利用 Spheroplasting 之轉殖作用的步驟較為繁瑣，且結

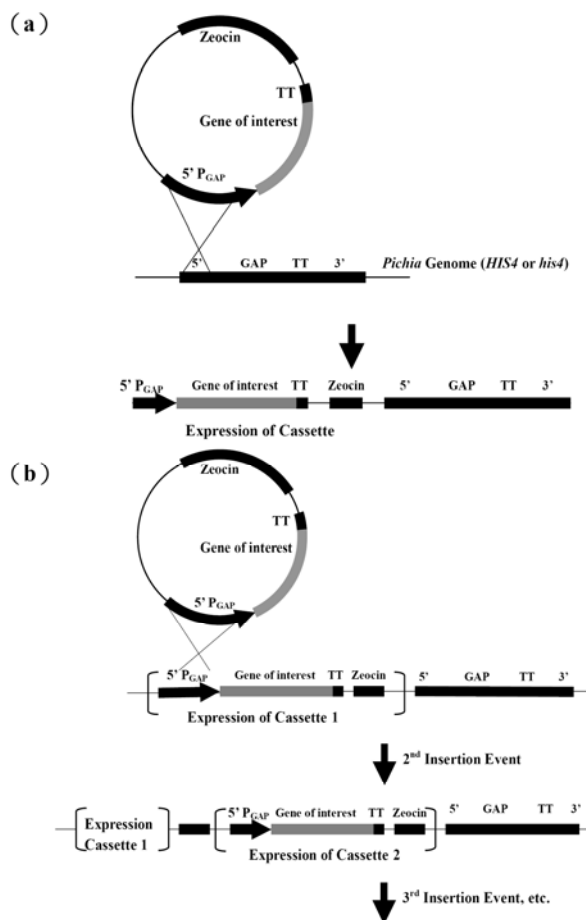


Figure 3. Integration of expression vectors into *P. pastoris* genome via single crossover mechanism. (a) Gene insertion at the GAP promoter. (b) Multiple gene insertion events

果之再現性不高，因此通常會以簡便且再現性較佳的電穿孔作用來進行質體的轉殖。而 PEG3350 或是氯化鋰(lithium chloride)亦可應用於酵母菌轉殖作用，但其效率較低，因此較少使用。

如同 *S. cerevisiae* 一般，經限制酵素切斷成線性狀之表現質體，再傳送進入細胞內，則會與 *P. pastoris* 染色體發生一次同源重組作用(single-crossing over)，使質體 DNA 穩定的插入染色體中，如圖三所示，在表現質體的 3' AOX1 基因的位置以限制酶切一刀後，表現質體和染色體 DNA 之間的 3' AOX1 基因即會發生一次(圖三 a)或多次同源重組(圖三 b)(多次同源重組插入酵母菌染色體 DNA 的機率大約只佔一次同源重組的 1~10%)，以這種方式重組後，不會破壞酵母菌中原來的 AOX1 基因，也就是若原來宿主細胞為 Mut⁺，則轉殖後的菌株亦為 Mut⁺，利用這種方式

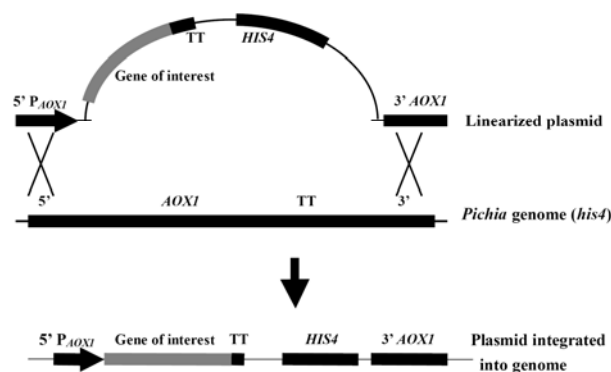


Figure 4. Integration of expression vectors into *P. pastoris* genome via replacement at AOX1 gene

進行轉殖作用機率較高，而且所得之重組 *P. pastoris* 將近 100 % 都會表現異源蛋白質，若不以限制酶將表現質體切成線狀雖亦可進行基因的插入，但成功的機率非常低。同樣地，我們也可以用不同的限制酵素在表現載體的 AOX1 啟動子、轉錄終止端(TT)以及營養源基因 HIS4 的位置切一刀使之呈線性狀後，以同樣的方式將表現質體插入酵母菌染色體 DNA 中。

而另一個重組酵母菌的方法則是以限制酶將表現質體上包含 5' 端 AOX1 啟動子部分、異源蛋白質之基因、HIS4 基因及 3' 端 AOX1 基因片段的整個表現卡匣(expression cassette)切割下來，電轉殖入 *P. pastoris* 中，表現卡匣會將染色體上的 AOX1 基因整段置換(replacement)出來(如圖四所示)，利用這種方式所進行的轉殖雖較容易得到高樣模數基因的重組酵母菌，但是會破壞原來酵母菌中的 AOX1 基因，使轉殖菌株代謝甲醇的能力降低成為 Muts，且此種方式成功機率較低，所得到的重組 *P. pastoris* 有些並不會表現異源蛋白質 [9]。

五、*P. pastoris* 的高密度細胞培養

P. pastoris 喜歡好氧生長而非嫌氣發酵生長，因此在可控制環境參數的發酵槽中培養，而達到極高的細胞密度，約 130 g 乾菌重/L (OD600 = 500)。在發酵槽中進行培養對於胞外蛋白質的表現尤其重要，因為產物在培養液中的濃度與細胞密度成正比。此外，在發酵槽中培養的另一優點是 AOX1 啟動子轉錄的程度，在細胞密度達到最大時饋入甲醇要比細胞在過量甲醇下生長時，其

AOX1 啟動子轉錄程度高 3~5 倍，因此，即使是表現胞內的蛋白質，其產率也相當高。而且甲醇的代謝需要大量氧氣的參與，而異源蛋白質的表現量會因溶氧不足而減少。

P. pastoris 是一種非常穩定可靠的蛋白質表現系統，很容易從搖瓶放大到高密度細胞培養，仍然維持一定的表現量，雖然有些異源蛋白質在搖瓶培養時就有很好的蛋白質表現量，在通氣充足的發酵槽中培養其表現量可更高。通常，*P. pastoris* 在含有甘油當作碳源的明示培養基(defined medium)中開始培養，在這段期間，細胞生長但異源蛋白質的表現被抑制，待甘油耗盡時，過渡期便開始，此時饋入甘油讓細胞達到高密度，最後再以甲醇或甲醇與甘油混合物饋入去誘導異源蛋白質的表現。

P. pastoris 的生長條件是很合適大量表現與生產異源蛋白質，因為培養基組成便宜且為明示培養基，含有純碳源(甘油與甲醇)、生物素(biotin)、鹽類、微量元素(trace elements)與水。在培養基中沒有不明的成分，因此可以生產人類醫療用蛋白質。此外，因 *P. pastoris* 培養時 pH 值偏酸且含有甲醇，不容易被其它微生物所污染。

六、結語

由於嗜甲基酵母菌 *P. pastoris* 分子基因操作容易，具有強的啟動子以及蛋白質轉譯後修飾的能力，易於發酵培養達到高細胞濃度等優點，使它成為當今基因重組蛋白質不可或缺的表現系統之一。到目前為止，嗜甲基酵母菌 *P. pastoris* 已成功地表現出超過百種以上具有生物活性的異源重組蛋白質，包括表現在細胞內以及分泌到細胞外的蛋白質。重組蛋白質廣泛地應用於醫學、生化、化工、食品等相關領域上，皆扮演著關鍵性角色。

參考文獻

[1] Walker G. M. Yeast physiology and biotechnology. John Wiley and Sons ; New York, 1998.

[2] Buckholz R.G., Gleeson M.A.G. Yeast systems for the commercial production of heterologous

protein. Bio/Technology, Vol.9, pp. 1067-1072 (1991).

- [3] Hitzeman R.A., Hagie F.E., Levine H.L., Goeddel D.V., Ammerer G., Hall B.D. Expression of a human gene for interferon in yeast. Nature, Vol.293, pp.717-722(1981).
- [4] Valenzuela P., Medina A., Rutter W.J., Ammerer G., Hall B.D. Synthesis and assembly of hepatitis B virus surface antigen particles in yeast. Nature, Vol.298, pp.347-350(1982).
- [5] Hinnen A., Meyhack B., Heim J. Heterologous gene expression in yeast. In : Yeast Genetic Engineering, pp.193-214(1989).
- [6] Van Arsdel J.N., Kwok S., Schweichart B.L., Ladner M.B., Gelfand D.H., Innis M.A. Cloning, characterization, and expression in *Saccharomyces cerevisiae* of endoglucanase I from *Trichoderma reesei*. Bio/Technology, Vol.5, pp.60-64(1987).
- [7] De Nobel J.G., Barnett J.A. Passage of molecules through yeast cell wall : a brief essay-review. Yeast, Vol.7, pp.313-323(1991).
- [8] Couderc R., Baratti J. Oxidation of methanol by the yeast *Pichia pastoris* : purification and properties of alcohol oxidase. Agric Biol Chem, Vol.44, pp.279-2289(1980).
- [9] Romanos M.A., Hughes F.J., Comerford S.A., Scorer C.A. Production of a phosphorylated GST::HPV-6 E7 fusion protein using a yeast expression vector and glutathione S-transferase fusions. Gene, Vol.152, pp.137-138(1995).
- [10] Veenhuis M., Van Dijken J.P., Harder W. The significance of peroxisomes in the metabolism of one-carbon compounds in yeasts. Adv. Microb. Physiol., Vol.24, pp.1-82(1983).
- [11] Koutz P.J., Davis G.R., Stillman C., Barringer K., Cregg J.M., Thill G. Structural comparison of the *Pichia pastoris* alcohol oxidase genes. Yeast, Vol.5, pp.167-177(1989).
- [12] Waterham H.R., Digan M.E., Koutz P.J., Lair S.V., Dregg J.M. Isolation of the *Pichia*

- pastoris glyceraldehyde-3-phosphate
dehydrogenase gene and regulation and use of
its promoter. *Gene*, Vol.186, pp.37-44(1997).
- [13] Cereghino J.L., Cregg J.M. Heterologous
protein expression in the methylotrophic yeast
Pichia pastoris. *FEMS Microbiol Rev.*, Vol.24,
pp.45-66(2000).
- [14] Shen S., Sulter G., Jeffries T.W., Cregg J.M. A
strong nitrogen source-regulated promoter for
controlled expression of foreign genes in the
yeast *Pichia pastoris*. *Gene*, Vol.216,
pp.93-102(1998).
- [15] Brierley R.A. Secretion of recombinant human
insulin-like growth factor I (IGF-1). *Methods
Mol Biol*, Vol.103, pp.149-177(1998).
- [16] Liu H., Tan X., Russell K.A., Veenhuis M.,
Cregg J.M. PER3, a gene required for
peroxisome biogenesis in *Pichia pastoris*,
encodes a peroxisomal membrane protein
involved in protein import. *J Biol Chem*,
Vol.270, pp.10940-10951(1995).
- [17] Sears I.B., O'Connor J., Rossanese O.W., Glick
B.S. A versatile set of vectors for constitutive
and regulated gene expression in *Pichia
pastoris*. *Yeast*, Vol.14, pp.783-790(1998).

吳誌明：嗜甲基酵母菌蛋白質表現系統之探討

Jyh-Ming Wu : Studies on Recombinant protein expression in methylotrophic yeast *Pichia pastoris*

輸送帶聚酯基布經電漿處理通入氧氣和氬氣後 與橡膠黏結效果之研究

張峰瑋¹、邢文灝²、徐嘉鈞²

¹ 中國文化大學材料科學與奈米科技研究所

² 中國文化大學紡織工程學系

摘要

本研究將聚酯梭織物作為橡膠輸送帶之補強材料，聚酯梭織物以氧氣與氬氣進行不同能量電漿處理，以提昇基布對藥劑的吸附能力，藉以提升與橡膠之複合效果。以往都使用尼龍與聚酯梭織物，但是由於尼龍纖維價格比較昂貴，不符合成本效益，因此本實驗以聚酯梭織物做為補強材，可提高層間剝離效果，亦可降低成本。

關鍵詞：聚酯梭織物、表面處理、層間剝離強力、電漿處理

The Study of Adhesion Strength between Polyester Fabrics and the Micro Structure by Oxygen Argon Plasma Treatment

F. W. Chang¹, W. H. Hsing², and J. J. Shiu²

¹Institute of Materials Science and Nanotechnology Chinese Culture University

² Department of Textile Engineering, Chinese Culture University

Abstract

The research was PET fabric as reinforcement of conveyer belt. Use different plasma energy to handle PET fabric. It can produce dents upon the fabric surface to increase the absorption, and further strengthen the combination of PET fabric and rubber. PET/Nylon fabric was used, because Nylon is expensive. The research was PET fabric as reinforcement and the adhesion strength can be increased.

Keywords：PET fabric、surface treatment、adhesion strength、plasma treatment

一、前言

輸送帶為工業界廣泛被使用之人造橡膠製品，由於輸送帶於運轉時必須承受定向之拉伸作用，故必須利用天然或合成纖維織物加以補強，對於輸送帶往往有以下的要求：1.高強力 2.高安定性 3.高耐熱性 4.成本低等。目前在輸送帶上纖維的部份通常是採用梭織物，以聚酯梭織物交

織物為主。高強力聚酯梭織物因具有優良的抗張力、尺寸安定性、耐震動性、耐延伸性及抗菌性等優點，故其應用在輸送帶強度表現上相當優異。但此類纖維表面較光滑以及疏水結構等影響，促使纖維與橡膠複合加工不易，所以需針對纖維進行表面處理，達到良好的複合效果，文獻中有許多加工方式：

- (1)RFL(Resorcinol Formaldehyde Latex)浸漬加工
- (2)預溫冷卻處理
- (3)減量加工處理
- (4)電子束(Electron beam)照射處理[1]
- (5)靜電處理
- (6)微波(Microwave)照射處理[2-5]
- (7)電漿(Plasma)照射處理[6,7]

上述各式處理方法中以電漿處理對高強力聚酯梭織物在複合性上有較顯著的提升。

表 1 聚酯/尼龍混紡梭織輸送帶基布剝離強力文獻回顧

	布-布 剝離強力	布-膠 剝離強力
RFL 浸漬加工 (加入少量 Denabond 助劑)	提升 34%	提升 49%
預溫冷卻處理	提升 38%	提升 28%
減量加工處理 (鹼液處理 115°C /0.5N)	提升 33%	提升 35%
電子束照射處理 (700KV/7Mrd)	提升 30%	提升 27%
靜電處理 (電壓 9KV 及噴霧冷 卻處理)	提升 10%	提升 28%
微波照射處理 (490W60S)	提升 42.2%	提升 38.5%

表 2 高強力聚酯梭織輸送帶基布剝離強力文獻回顧

	布-布 剝離強力	布-膠 剝離強力
微波照射處理 (450W60s)	提升 11.7%	提升 21.6%

回顧國內外接觸角(Contact angle)研究結果顯示，利用電漿處理可以有效增加梭織物表面性

質。因為電漿處理具有處理時間短且穩定，且由以往文獻得知，微波照射處理僅能增加分子的轉動能。與此方法相比，電漿處理能使輸送帶基布表面離子產生佈植現象，使表面產生游離基結構，以利與橡膠的貼合。故本研究使用電漿處理用以改善高強力聚酯梭織物的表面。由研究得知，處理過後的基布其藥劑吸附時間較原布短且最終接觸角度比原布降低 10 度至 15 度。

本實驗係將聚酯長纖交織布剪裁後，經通入氬氣與氧氣電漿處理，所用的照射能量為 120W、180W、240W，處理時間為 120 秒、180 秒。並用接觸角分析儀來探討其表面濕潤性。其後將處理及浸漬過 RFL 藥劑的聚酯梭織物與橡膠貼合，並檢測其聚酯梭織物與橡膠的布-布及布-膠層間剝離強力。

二、理論

(一)電漿理論

電漿有分高溫和低溫電漿:以氣體壓力來區分，系統壓力 100 Torr 以上稱為熱電漿，而當氣體壓力小於 1 Torr 時稱為低溫電漿。此處用低溫電漿表面改質技術來改善表面性質有極佳的效果，而表面處理電漿處理的方式，包括蝕刻、濺射(sputtering)等物理方法變化，本研究採用濺射方法。

由圖 1 所示，電漿處理把束縛在原子中的電子游離出來，加能量至原子系統中以產生游離能效應，通常這種能量由碰撞獲得，藉由電子在電場中加速，使帶有極高動能的電子撞擊氣體分子或原子產生離子化反應。

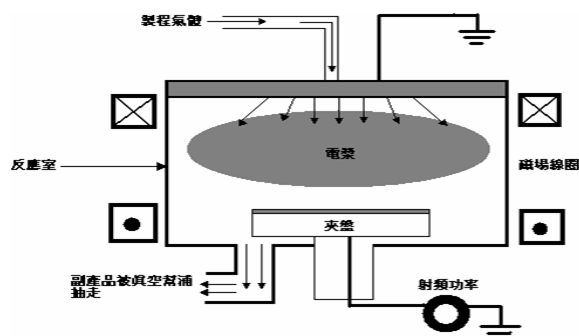


圖 1 電漿裝置

(二)接觸角

由圖 2 所示，接觸角是指液滴與固體表面沿著液滴邊緣所做的切線與固體表面的夾角 θ ，也就是所謂的接觸角。液體對固體表面濕潤性可以經由測定其接觸角的大小來判定，當接觸角越小濕潤性越好；反之接觸角越大時，其濕潤性相對越差。對於多孔物之紡織品，可經由測定其滲透速度來判斷其濕潤滲透性。

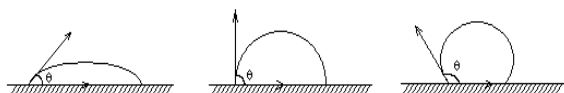


圖 2 液體與固體間接觸角

(三)Young equation

- (1) $\gamma_s > \gamma_l \cos \theta + \gamma_{sl}$ 時，液面擴張。
- (2) $\gamma_s < \gamma_l \cos \theta + \gamma_{sl}$ 時，液面縮小。
- (3) $\gamma_s = \gamma_l \cos \theta + \gamma_{sl}$ 時，表示三力已達平衡，液滴靜止。

γ_l ：液體之表面張力

γ_s ：固體之表面張力

γ_{sl} ：液體與固體之界面張力

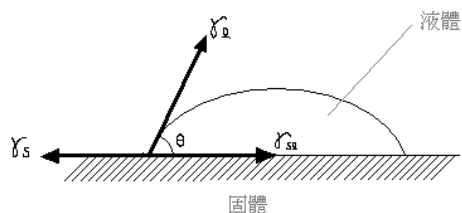


圖 3 接觸角示意圖

以上為 Young 氏方程式，其中 θ 為接觸角。 γ_s 決定於固體之種類，是一常數。 γ_{sl} 與 γ_l 常隨液體中之溶質及濃度而變。通常液體中溶有界面活性劑時， γ_{sl} 與 γ_l 均變小，而 $(\gamma_s - \gamma_{sl})/\gamma_l$ 變大，結果 θ 變小，濕潤滲透性增加。因接觸角之大小與濕潤性成反比，故接觸角之測定可以判斷液體固體表面濕潤性。

(四)複合材黏著理論

複合材界面所用之黏著劑與黏著物間最主要存在著以下幾種力：

物理結合

物理方面的結合最主要的是接觸面的分子與分子間的吸引力，即為萬有引力。

化學結合

因著接觸面上之分子與分子間因為化學反應而形成原子與分子間的結合，例如共價鍵與離子鍵諸如此類。

機械夾緊

因著接觸面的不平均（凹凸或是粗糙）而使黏著劑填入，而這種吸附力在相較下往往比物理吸附與化學吸附的力來的大。

凡得瓦爾力

凡得瓦爾力是兩原子間，電子分佈不均所形成的微弱正負引力，其力相當的小，遠小於前述三種[4]。

複合材黏著結構強度最主要決定於下列幾種因素：

(1) 接合部份的強度

為黏著劑與接著物接觸面的黏著強度。

黏著劑的強度

(2) 黏著劑本身自己的強度

最主要在於黏著劑在傳遞基材與纖維間的應力時黏著自己本身是否能夠承擔的了傳遞的應力。

(3) 臨界層的強度

黏著接著物本身在界面的受力情況，如果不好即有可能接著物本身會被破壞 [2]。

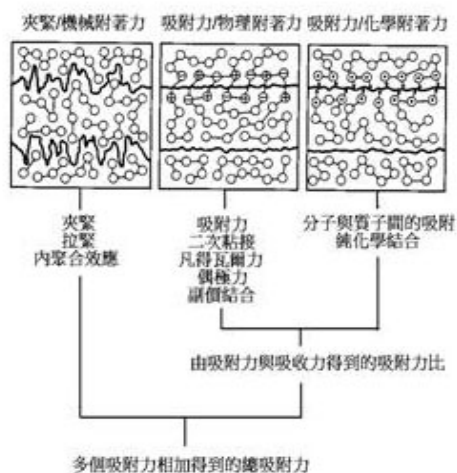


圖 4 黏著模型

三、實驗

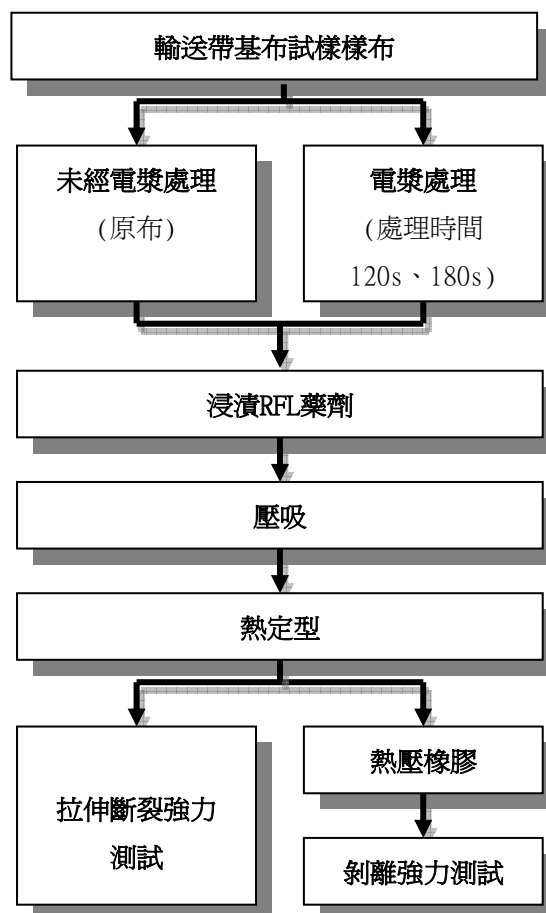
(三)實驗步驟

(一)材料

- (1) 聚酯纖維梭織物 (40x20/1000D × 1000D,1000D/192f,1000D/192f, 平紋組織,遠東紡織)
- (2) 甘油(關東化學株式會社)
- (3) 聚四級銨(關東化學株式會社)
- (4) 間苯二酚(Resorcinol)
- (5) 甲醛(關東化學株式會社)試藥級 38.0%
- (6) 氨水(關東化學株式會社)試藥級 35.0%
- (7) 氫氧化鈉 (Sodium hydroxide) 試藥級 99.9%
- (8) Latex橡膠(日本ZEON公司)

(二)儀器

- (1) 電漿機(Plasma)
- (2) 微波爐(SHARP R-390F)
- (3) 壓吸機(Rapid)
- (4) 烘箱(Cherng Huei ST-60B)
- (5) 電子顯微鏡(JEOL-6330FE)
- (6) 接觸角分析儀(DSA10-Mk2)
- (7) 強力試驗機(Cometech)



(四)實驗流程

電漿處理

將面積為 $30 \times 15 \text{ cm}^2$ 表面積的聚酯梭織物平置於電漿反應室中，隔距為 17cm，抽真空至 0.15torr，通入氬氣、氧氣使壓力維持在 0.23torr，開始輸入功率分別為 120W、180W、240W 產生以及氧氣電漿態。重複上述步驟，做樣布反面處理，電漿處理時間分別為 120 秒、180 秒。

RFL 藥劑調配

RFL 藥劑調配分成兩部份，第一部分先將水(45.8%)、氫氧化鈉(0.1%)、間苯二酚(4.0%)、甲醛(2.4%)依比例混合後攪拌 20 分鐘達均勻為第一部分。再將橡膠乳液 (Latex) 橡膠乳液 (45.2%)、氨水(2.5%)攪拌 20 分鐘均勻後為第二部份。

拉伸斷裂強力測試(CNS12915-L3233)

將浸漬過 RFL 藥劑的高強力 PET 布樣裁剪成 $30 \times 1 \text{ cm}^2$ 。在布樣頭尾熱壓橡膠以利強力測試時可以夾緊布樣使提高拉伸強力測試的精確度。以強力試驗機測其拉伸斷裂強力並收集數據用以分析。依照 CNS12915-L3233 之標準進行測試。

層間剝離強力測試(ASTM D2630)

將熱壓橡膠後的試樣分別測其布-布及布-膠層間剝離強力測試。測試布-布層間剝離強力時在其強力試驗機的上下夾頭分別夾住試樣含有布樣的兩端測試之。測試布-膠層間剝離強力時在其強力試驗機的上下夾頭分別夾住含有布樣的一端，另一端則夾住厚橡膠以測其布-膠層間剝離強力。依照 ASTM-D2630 之標準進行測試。

四、結果與討論

(一) 聚酯纖維細微外觀分析

本小節將探討高強力聚酯纖維經氬氣及氧氣電漿照射處理後，其纖維之表面變化，及其型態之改變。

圖 5 為聚酯纖維未經電漿照射處理之外觀，可明顯的由圖看出，聚酯纖維表面非常光滑且完整，並且無任何破壞情形產生。



圖 5 未經電漿照射處理之聚酯纖維

圖 6 - 8 為處理時間 120 秒，電漿功率分以 120W、180W、240W 的聚酯纖維表面外觀，可以由圖 6 - 8 得知聚酯纖維表面外觀有些微的破壞，但其效果並不明顯，而在圖 6-8 中，纖維表面因氬氣電漿照射處理破壞纖維表面有較明顯之破壞、凹凸不平的現象產生，在處理功率為

240W 時，纖維表面甚至有收縮變形的現象產生，在氬氣電漿照射處理隨著功率的提升而導致其破壞越趨嚴重，在功率 240W 處理時其纖維表面有相當明顯的破壞、收縮及變形之情形。

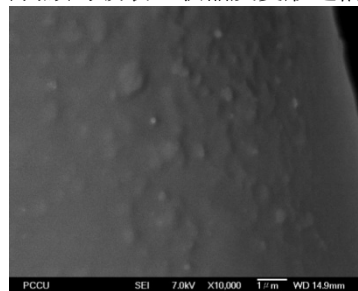


圖 6 聚酯纖維經氬氣電漿照射處理 120W120s

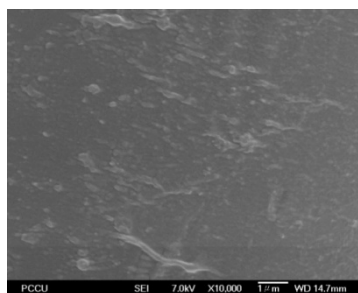


圖 7 酯纖維經氬氣電漿照射處理 180W120s

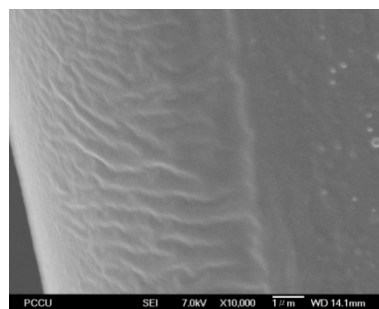


圖 8 聚酯纖維經氬氣電漿照射處理 240W120s

圖 9-11 為經氬氣電漿功率 120~240 W，且處理時間為 180 秒的聚酯纖維表面外觀，可以由圖 9-11 得知纖維表面外觀與電漿處理時間 60 秒及 120 秒有相同之趨勢，其破壞程度隨著功率而有所增加，在圖 9 中可知纖維表面因氬氣電漿照射處理已有破壞的現象產生，圖 10-11 可明顯的看出，其纖維表面有較明顯之破壞、凹凸不平的現象產生，在氬氣電漿處理過後其破壞最為明顯，產生收縮變形現象，甚至有裂痕的出現，得知在處理功率為 120W 時，纖維即有破壞現象，而在 180W、240W 時纖維表面嚴重破壞甚至有

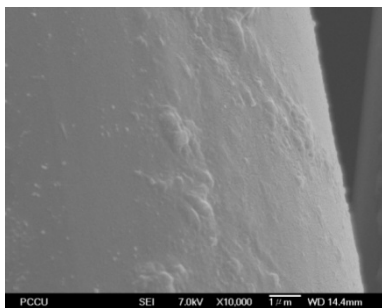


圖 9 聚酯纖維經氬氣電漿照射處理 120W180s

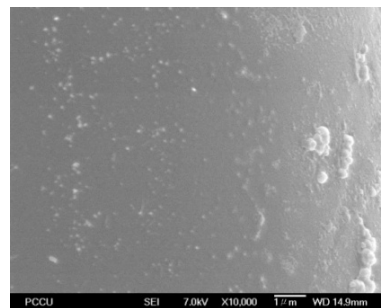


圖 12 聚酯纖維經氧氣電漿照射處理 120W120s

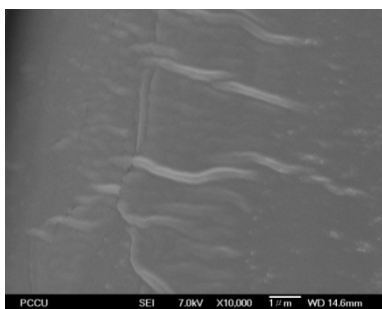


圖 10 聚酯纖維經氬氣電漿照射處理 180W180s

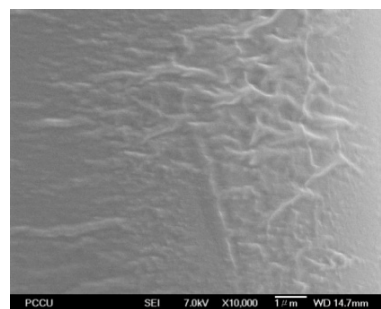


圖 13 聚酯纖維經氧氣電漿照射處理 180W120s

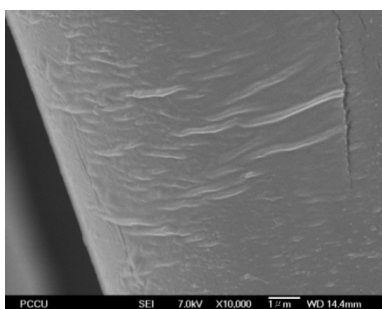


圖 11 聚酯纖維經氬氣電漿照射處理 240W180s

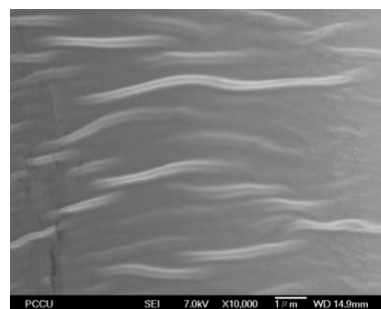


圖 14 聚酯纖維經氧氣電漿照射處理 240W120s

收縮變形及出現裂痕的現象產生。

因此由以上的外觀分析可知聚酯纖維表面外觀隨著氬氣電漿功率及處理時間的增加，纖維表面受破壞的程度則更為顯著，且產生凹陷、收縮、變形的現象會隨處理功率與時間的增加更為顯著，尤其在高功率的電漿照射處理且長時間處理下更是如此。

圖 12-14 是經氧氣電漿功率 120W、180W、240 W 處理時間 120 秒的聚酯纖維表面外觀，由圖 2 觀察出纖維表面並無明顯的破壞，而在圖 12-13 其纖維表面有明顯破壞及收縮變形產生，在處理時間為 120 秒，功率 120 W 時，其纖維表

面並無明顯破壞，在功率 180W 以上處理時其纖維表面有較明顯的破壞以及收縮變形的現象，而在 240W 處理時，可明顯比較出其產生嚴重收縮、變形及裂痕之產生。

圖 15-17 為經氧氣電漿功率 120W、180W、240 W 處理時間 180 秒的聚酯纖維表面外觀，可以由圖 15 得知纖維表面並無明顯的破壞，而在圖 15-16 其纖維表面隨著功率之提升有明顯破壞及收縮產生，其破壞及收縮現象隨著功率之增加有越趨嚴重之現象，在處理時間為 180 秒，在功率 120W 以上處理時其纖維表面有較明顯的破壞以及收縮變形的現象，隨著功率之提升，其收縮

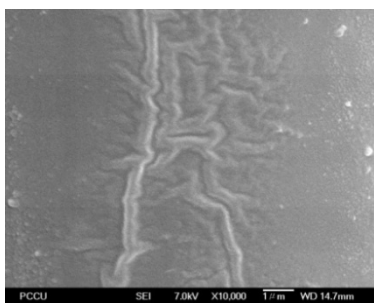


圖 15 聚酯纖維經氧氣電漿照射處理 120W180s

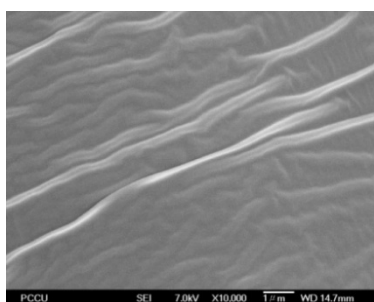


圖 16 聚酯纖維經氧氣電漿照射處理 180W180s

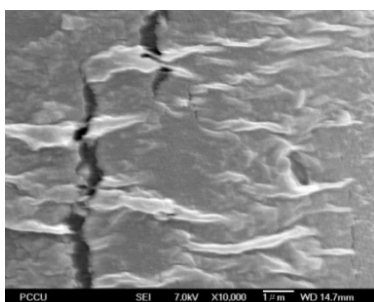


圖 17 聚酯纖維經氧氣電漿照射處理 240W180s

變形現象越嚴重，而在 240W 處理時，可明顯比較出其產生嚴重收縮及裂痕之產生。

由以上的外觀分析可知聚酯纖維表面外觀受破壞的程度隨著氧氣電漿功率及處理時間的增加而更為顯著，且產生凹陷、收縮、變形的現象會隨處理功率與時間的增加更為顯著，尤其高功率的電漿照射處理且長時間處理下更是如此。

由圖 6-17 之聚酯纖維外觀比對分析後可得知，在氧氣與氬氣電漿照射處理下，可明顯造成纖維表面粗糙化之目的，氧氣電漿處理相較於氬氣電漿處理對於高強力聚酯基布而言，其對於造成纖維表面之破壞更有成效，由此可知電漿處理

對於聚酯纖維基布加工而言，為相當有效之處理方法。

(二)經向拉伸斷裂強力測試分析

圖 18、19 為高強力聚酯梭織物經氬氣、氧氣電漿照射處理後拉伸斷裂強力示意圖，未經處理的原布其拉伸斷裂強力為 129.2kgf /cm，隨著電漿照射處理時間及功率的增加，其基布拉伸斷裂強力愈趨降低，此乃由於聚酯輸送帶基布經氬氣、氧氣電漿照射處理後，使其表面蝕刻、破壞，故導致強力降低。由圖 18 可知，在經過氬氣電漿照射 180 秒 240W 處理過後基布強力下降最多，但其較原布下降了 14.4%，對於需承受經向拉伸之輸送帶而言，其強力不宜降低太多，通常以 10%為一基準，故氬氣電漿照射 180 秒 150W 處理過後強力較原布下降 9.7%較為符合輸送帶的需求，此乃最適合輸送帶製造較佳的處理條件。而圖 19 在氧氣電漿照射同樣以 180 秒 240W 處理過後基布強力下降最多，相較原布下降了 14.5%，在氧氣電漿照射 120 秒 180W 及 180 秒 120W 處理過後強力較原布下降 9.4%為較佳的處理條件。

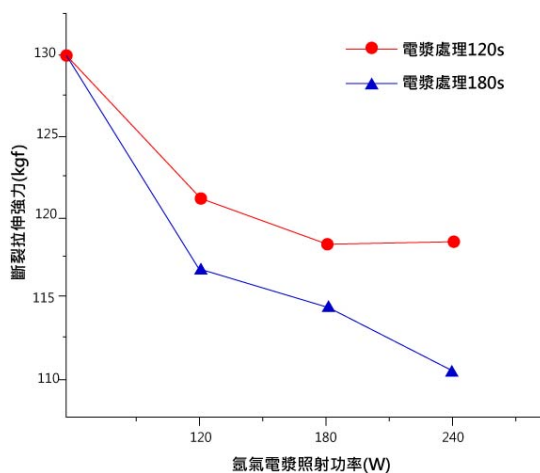


圖 18 氬氣電漿照射處理後高強力聚酯梭織物之拉伸斷裂強力

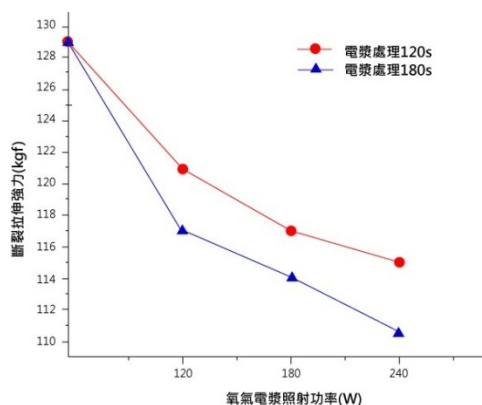


圖 19 氧氣電漿照射處理後高強力聚酯梭織物之拉伸斷裂強力

(三)布-布層間剝離強力測試

圖 20 為聚酯輸送帶布-布層間剝離強力圖，由此圖可以發現，經過熱壓橡膠後其輸送帶布-布層間剝離強力隨著處理時間及功率的增加而有增加的趨勢。此乃由於表面處理越佳，輸送帶基布吸附 RFL 藥劑效果相對亦越佳，故因而使得基布在與橡膠熱壓時可以更為緊密貼合，圖中顯示，未經電漿處理的輸送帶布-布層間剝離強力為 13kgf，經過氧氣電漿處理後最佳處理效果的為 180 秒 240W 處理，其布-布層間剝離強力達到最佳的 24kgf，相較於未處理之輸送帶成品，其布-布層間剝離強力提昇 84.6%。故由此得知，經過電漿處理後確實能夠增加輸送帶基布的布-布層間剝離強力。

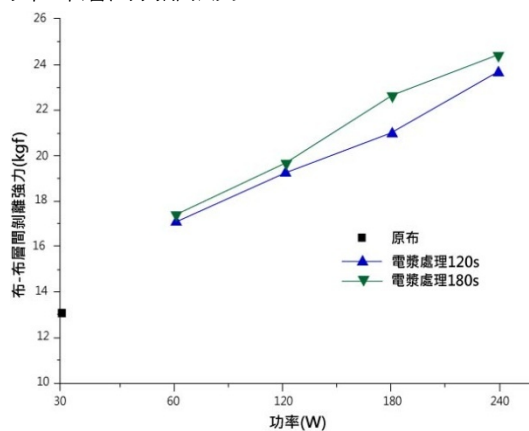


圖 20 聚酯輸送帶布-布層間剝離強力

4-6 布-膠層間剝離強力測試

圖 21 為聚酯輸送帶布-膠層間剝離強力圖，由此圖可以發現其布-膠層間剝離強力會隨著處理時間及功率的增加而增加，經過實驗顯示，未經電漿處理的輸送帶其布-膠層間剝離強力為 12kgf 隨著處理時間與功率增加，當經 180 秒 240W 氧氣電漿處理後其布-膠剝離強力可達 23kgf，其較原布強力增加了 83.3%，由此可知輸送帶基布經電漿處理後在與橡膠貼合其貼合效果良好。

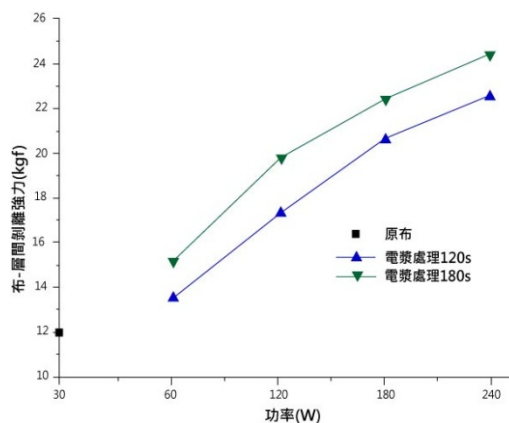


圖 21 聚酯輸送帶布-膠層間剝離強力

五、結論

- (1) 在 SEM 觀察下，聚酯梭織物隨著電漿處理功率及照射時間的增加，則纖維表面會產生凹陷、收縮、變形表面粗糙化的現象，且會隨電漿處理功率及照射時間的增加更為顯著，氧氣電漿處理相較於氬氣電漿處理對於高強力聚酯基布而言，其對於造成纖維表面之破壞更有成效，由此可知電漿處理對於聚酯纖維基布加工而言，為相當有效之處理方法。
- (2) 聚酯梭織物經電漿照射處理後，織物會隨電漿照射處理功率及處理時間的增加，其拉伸斷裂強力會隨之下降，當在氬氣及氧氣電漿照射功率 240W 處理時間 180 秒的處理條件下，其聚酯梭織物的拉伸斷裂強力下降皆最為明顯，較未經電漿照射處理之強力分別下降 14.4%及 14.5%。

(3) 聚酯梭織物經氧氣電漿照射處理後，經熱壓橡膠其輸送帶基布的布與布及布與膠層間剝離強力隨著處理時間及功率的增加而增加，其趨勢與氬氣相似，但氧氣電漿處理相較於氬氣電漿處理，其短時間即有所明顯效果，對於處理高強力聚酯基布更為有效，經過氧氣電漿 180 秒 240W 處理後為其最佳效果，布與布及布與膠層間剝離強力分別達到 24 kgf /in 及 23 kgf /in，相較於未經氧氣電漿處理原布 13 kgf /in 及 12 kgf /in 分別提升 84.6%及 83.3%，故得知，經過氧氣電漿處理後確實能夠增加輸送帶基布的層間剝離強力，且相較於氬氣電漿處理其處理效果更佳，且更有效。

參考文獻

- [1] 邢雅棠，RFL 浸漬加工道數及添加助劑對 PET/Nylon 輸送帶基布與橡膠結合性之研究、華岡紡織期刊，第六卷，第一期，80-87(1998)
- [2] 楊明得，加裝預溫冷卻裝強化 PET/Nylon 輸送帶基布黏結性之研究、華岡紡織期刊，第八卷，第二期，pp.25-31(2001)
- [3] 黃永松，減量加工應用於 PET/Nylon 輸送帶基布粘結性之探討、華岡紡織期刊，第九卷，第三期，pp.270-277(2002)
- [4] 林智榮，經電子束照射 PET/Nylon 輸送帶基布粘結性之研究，第十九屆纖維科技研討會，pp.29-32 (2003)
- [5] 汪大鈞，經電荷照射處理對 PET/Nylon 輸送帶基布粘結性之研究，第十九屆纖維科技研討會，pp.17-20 (2003)
- [6] 張豪峰，經微波照射處理後對 PET/Nylon 輸送帶基布粘結性之研究，華岡紡織期刊，第十二卷，第一期，pp.65-70(2005)
- [7] 陳銘進，經微波照射處理對 PET/Nylon 梭織物補強橡膠複合材料粘結性之研究，華岡紡織期刊，第十二卷，第一期，pp.83-90(2005)
- [8] 高英財，微波處理對聚酯纖維梭織物補強橡膠輸送帶黏結性之研究，華岡紡織期刊，第十三卷，第一期，pp.47-57(2005)
- [9] 黃郁傑，微波處理聚酯梭織物表面對其濕潤性質之研究，華岡紡織期刊，第十四卷，第二期，pp.141-150 (2007)
- [10] 郭清通，低溫電漿處理促進織物接著技術，紡織速報，第七卷第十二期，pp.50-53(1996)
- [11] 張鎮州，電漿濺鍍薄膜製程及模擬之研究，中國文化大學材料科學與製造研究所，pp.6-9 (2003)
- [12] 王志偉，鐵氟龍表面之電漿處理與分析，國立清華大學物理學系，pp.1-3 (2004)

張峰瑋等人：輸送帶聚酯基布經電漿處理通入氧氣和氬氣後與橡膠黏結效果之研究
F. W. Chang et al. : The Study of Adhesion Strength between Polyester Fabrics and the Micro Structure by
Oxygen Argon Plasma Treatment

直接成長奈米碳管在直接甲醇燃料電池上的應用

王丞浩¹、蔡弘毅²、蔡育泰²、杜鶴芸²、許新城²、林麗瓊³、陳貴賢^{1,3}、施漢章²

¹ 中央研究院原子與分子研究所

² 中國文化大學材料科學與奈米科技研究所

³ 台灣大學凝態中心

摘要

本論文使用直接成長奈米碳管於碳布上做為觸媒載體，用於直接甲醇燃料電池電極。吾人使用鐵鍍在碳布表面做為成長奈米碳管的催化劑，並且使用微波輔助化學氣相沉積法在碳布上直接成長奈米碳管。直接成長奈米碳管直徑約 10 到 20 nm。由穿透式顯微鏡證明奈米碳管是竹節狀結構。接著，吾人使用物理氣相沉積法將鉑和鈦沉積在直接成長奈米碳管上，作為直接甲醇燃料電池的陽極。使用 X 光繞射法，證明鉑和鈦形成高度的合金，而且顆粒大小約 3.54 nm。採用 0.20 mg cm⁻² 鉑和鈦的金屬量在直接成長奈米碳管上作為陽極，4.0 mg cm⁻² 鉑在碳布上作為陰極，與 Nafion 117 作為膜，製作膜電極組 (MEA, membrane-electrode assembly)。極化測試在 1 M 的甲醇和純氧的環境底下進行。所得到的極化曲線顯示，電池在 60 °C 時，最大功率接近 1.52 W Pt-mg⁻¹，證明此方法使用少量的觸媒金屬在直接成長奈米碳管上，可以得到相當好的效率。

關鍵詞：奈米碳管、直接甲醇燃料電池、物理氣相沉積法

Direct Growth of CNTs Applied in Direct Methanol Fuel Cell

C. H. Wang¹, H. Y. Tsai², Y. T. Tsai², H. Y. Du², H. C. Hsu², L. C. Chen³, K. H. Chen^{1,3}, and H. C. Shih^{2*}

¹ Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academic Sinica, Taipei, Taiwan

² Institute of Materials Science and Nano Technology, Chinese Culture University, Taipei, Taiwan

³ Center for Condensed Matter Sciences, National Taiwan University, Taipei, Taiwan

*E-mail: hcshih@mx.nthu.edu.tw

Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) were directly grown on a carbon cloth (DGCNTs) as catalyst supports applied in a direct methanol fuel cell (DMFC). The iron nanoparticles were deposited on a carbon cloth as the assisted catalysts for the CNT growth. The DGCNTs were synthesized by the microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition in the gaseous precursors of H₂/CH₄/N₂. The diameter of DGCNT was ca. 10 – 20 nm and the structure was bamboo-like. Subsequently, Pt and Ru nanoparticles were deposited on DGCNTs (Pt-Ru/DGCNT) by the sputtering method. The formation of Pt-Ru nanoparticles were the high-degree alloy and the particle size were ca. 3.54 nm. For the membrane-electrode-assembly (MEA) fabrication, the 0.2 mg-cm⁻² metal-loading of Pt-Ru/DGCNT and the 4.0 mg-cm⁻² of Pt blacks were employed as the anode and cathode, respectively, which the Nafion 117 as the membrane was sandwiched in between two electrodes. The polarization curve of MEA was examined by feeding 1 M methanol

and purity oxygen to anode and cathode, respectively, which the maximum power density was 1.52 W-Pt-mg⁻¹ at 60°C. The low amount of precious metal loaded on DGCNTs applied in a MEA shows a high performance, which is suitable for a DMFC.

Keywords: carbon nanotube, direct methanol fuel cell, direct growth, methanol oxidation

一、前言

直接甲醇燃料電池 (DMFC, direct methanol fuel cell) 是使用甲醇和氧氣做為燃料, 發生氧化與還原反應產生電能的一種裝置[1]。DMFC 不同於使用氫與氧作為燃料的傳統質子交換膜燃料電池 (PEMFC, proton exchange membrane fuel cell), DMFC 使用液態甲醇溶液作為燃料, 毋須氫重組器與複雜的熱交換系統, 具有攜帶方便, 燃料補充容易等優點, 適合作為電子、電信與個人使用數位電器的電源供應設備。DMFC 雖有諸多的優點, 然而, 緩慢的甲醇氧化過程使得 DMFC 的陽極端觸媒金屬量鮮少少於 1 mg cm⁻²。至今, 陽極端觸媒仍是以鉑為主, 搭配著其他輔助的金屬解決鉑一氧化碳毒化, 例如: 鈦金屬。由於鉑等貴重金屬價格昂貴、成本過高一直是 DMFC 進入商業化的最大障礙。為了解決這個問題, 許多的研究者將觸媒奈米化以增加反應面積, 或是使用導電性良好與孔洞面積大的碳載體, 來得到高輸出功率的 DMFC[2-7]。

奈米碳管 (CNT) 具有高導電性, 比表面積大, 化學惰性的優點, 常被應用在電化學裝置上, 例如: 超級電容、燃料電池與生物電化學等[8-11]。在燃料電池的研究中, 一般來說, 是將 CNT 表面官能基化, 然後使用含浸法或是離子交換法, 將觸媒置於 CNT 表面上[12-15]。接著, 將置有觸媒的 CNT, Nafion 溶液和一些有機溶劑, 混合後形成觸媒漿料並塗抹在碳布上形成觸媒層。由於漿料不一定混合得非常均勻, 使得部分的觸媒孤立於觸媒層而沒有被利用。

為了解決這個問題, 吾人將 CNT 直接成長在碳布上 (DGCNT, direct growth of CNT), 然後將觸媒置於 CNT 上。使用此方法, 不但可以使得觸媒的使用率提升, 並且可以確定甲醇在觸媒上氧化所得到的電子, 可以直接送到碳布, 然後再傳到外電路。在本研究中, 使用電漿輔助化學氣相沉積法製備 DGCNT, 然後再將鉑和鈦以 1:1 的

比例濺鍍在 DGCNT 上。吾人使用循環伏安法 (CV, cyclic voltammetry) 等電化學方法, 並且製備 MEA 來驗證直接成長奈米碳管的優點。

二、實驗步驟

吾人使用鐵輔助生長法, 將 CNT 直接成長在碳布上。首先, 使用離子束濺鍍沉積法 (ion beam sputtering deposition) 將鐵濺鍍在碳布表面。碳布置於平行鐵靶材的位置。離子束由 Kaufman type 離子槍產生, 並以 40 度的方向射向靶材。整個環境是在壓力 5×10⁻⁴ Torr 的氬氣環境下進行, 而離子槍的操作電壓與電流分別是 1250 V 和 20 mA, 整個過程進行 10 分鐘。接著, 將表面鍍鐵的碳布送入微波電漿化學氣相沉積法的反應腔。在成長 DGCNT 前, 使用氫電漿清潔鐵表面並且讓其被蝕刻成為奈米顆粒。當微波功率達到 2500 W 時, CH₄/H₂/N₂ 各以 20/80/80 sccm 的流量通入反應腔以成長 DGCNT, 並且持續 10 分鐘。此時, 反應腔壓力維持在 40 Torr 而反應溫度約在 900 °C。

吾人為了置備鉑與鈦金屬於 DGCNT 上 (Pt-Ru/DGCNT), 使用濺鍍法將鉑與鈦同時沉積在 DGCNT。在反應腔體內, 鉑和鈦金屬靶材分別置於收音機頻率輔助磁控濺鍍槍中 (Radio frequency planar magnetron sputtering gun), 且對準載著 DGCNT 的載台。為了得到均勻沉積鉑和鈦, 載台會作 20 rpm 的自轉。在 5×10⁻² Torr 的氬氣環境中進行。濺鍍時間依照所需, 可以是 10、20 或是 40 分鐘。

吾人利用高解析度掃描式顯微鏡 (HRSEM, high resolution scanning electron microscopy, JEOL-6700) 與穿透式電子顯微鏡 (TEM, transmission electron microscopy, JEM-4000EX) 來觀察 DGCNT 和 Pt-Ru/DGCNT 的表面型態與微結構。使用 X 光繞射 (XRD, X-ray diffraction) 分析 Pt-Ru 的顆粒大小與合金程度。XRD 是使用 PANalytical X' Pert PRO 繞射儀裝置, 並且利用

Cu 的 $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) 作為 X-ray 光源。Pt-Ru 的比例與重量分析是使用 ICP-OES (Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy ICP-OES, PerkinElmer ICP-OES Optima 3000)。循環伏安法使用三極式電化學量測法使用 Solartron 1280Z。參考電極使用 3 M Ag/AgCl (0.207 Vs. SHE) 而逆電極使用白金板。Pt-Ru/DGCNT 置入特製的載具再浸入溶液中作為工作電極，並且使用黃金線與機器連接。所有溶液都會經過曝氮氣的過程以去除溶氧，而電化學的結果也是等量測穩定後才收集資料。

MEA 是將陽極、質子交換膜與陰極經由熱壓程序，形成一種三明治結構。陽極部分，Pt-Ru/DGCNT 浸入 5 wt.% Nafion 溶液中約十分鐘，取出後靜置待其風乾。另外，吾人準備商用 20 wt.% Pt-Ru/C 使用傳統的塗佈法製備在碳布上以作為比較。陰極部分，使用 E-TEK 公司出品的標準化樣品， 3.0 mg cm^{-2} Pt black 塗抹在碳布上。質子交換膜的部分，使用杜邦公司的 Nafion 117。熱壓程序是在壓力 130 kg cm^{-2} ，溫度 135°C 持續兩分鐘。MEA 的極化測試是使用燃料電池測試系統 (DMFCTS-01，亞太燃料電池科技)，測試條件是在 1 M 甲醇溶液與純氧環境下進行。陽極端的甲醇溶液流速為 40 ml min^{-1} ，而陰極端的氧氣流速為 400 sccm 。

三、結果與討論

由圖一(a)中，可以看到 CNT 密集地直接成長在碳布上。CNT 的長度約 5 到 $10 \mu\text{m}$ 。由圖一(b)觀察，奈米碳管的直徑約 10 到 20 nm 。為了瞭解奈米碳管的型態，圖二的穿透式電子顯微鏡影像，明顯地可以見到 CNT 的型態是竹節狀結構。這是由於摻入氮原子進入 CNT 的製程中，會造成結構有五邊形和六邊形扭曲而產生一些活性點 [16-18]。這些活性點有利於鉑和鈦穩定地置於 CNT 的管壁上。之前吾人的研究亦顯示，這些活性點將有助於金屬均勻地分散在管壁上 [19-20]。

作為 DMFC 的陽極觸媒，鉑被認為是氧化甲醇的最佳觸媒。然而，鉑在氧化甲醇的過程中，容易被一氧化碳毒化使得鉑失去電催化活性，所以多是添加鈦等金屬在較低電位可以解離水產生

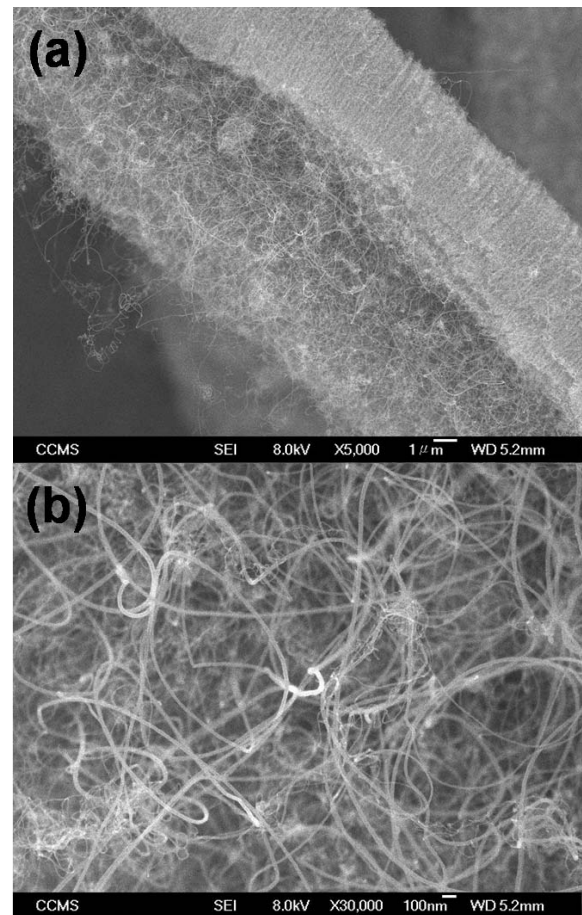


圖 1 奈米碳管直接成長在碳布的高解析度掃描式電子顯微鏡影像

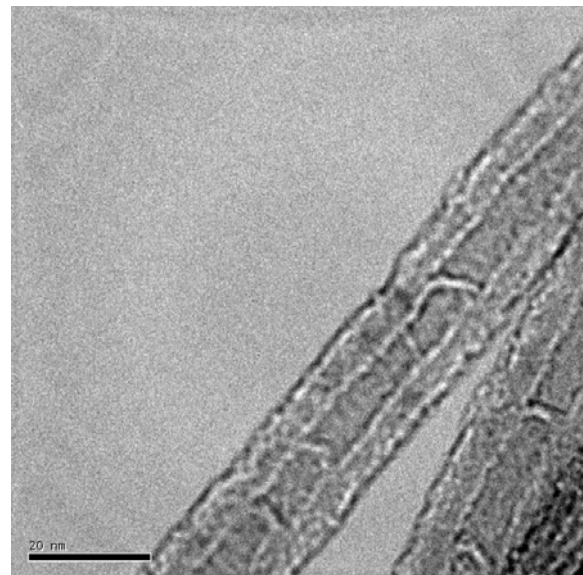
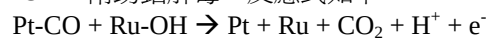


圖 2 奈米碳管在穿透式電子顯微鏡下的影像

-OH，幫助鉑解毒。反應式如下：



Pt-Ru/DGCNT 的高解析度掃描式電子顯微鏡與穿透式電子顯微鏡影像分別顯示在圖三(a)與(b)中。由圖三(a)中，鉑和鈦成功地被濺鍍在 CNT 上。再由圖三(b)中，吾人可以發現鉑和鈦均勻地

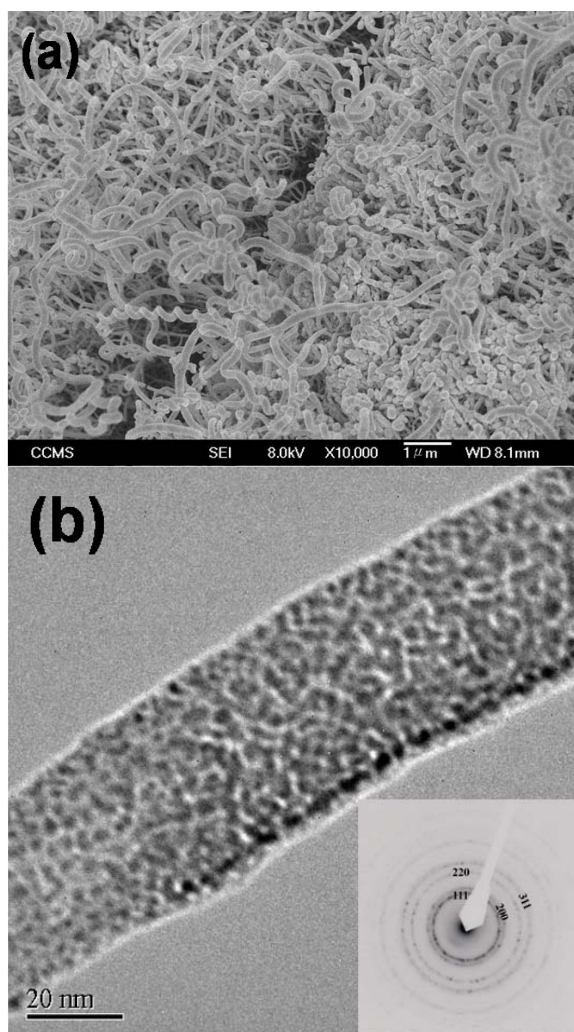


圖 3 Pt-Ru/DGCNT 的(a)高解析度掃描式電子顯微鏡與(b)穿透式電子顯微鏡影像

分散在 CNT 上，金屬顆粒大小平均約為 3.5 nm。

利用選區繞射 (SAD, selected area diffraction) 可以觀察試片中特定區域而獲得此微小區域之繞射資料。在圖三(b)的嵌入圖中，環狀夾雜的微小點的繞射環表示鉑和釕是以多晶型態存在。而繞射環所相對應的晶面亦標示在圖中。利用 XRD 可以得到 Pt-Ru/DGCNT 和 DGCNT 的繞射圖。在 Pt-Ru/DGCNT 的繞射圖中， 2θ 在 40, 47, 67 和 83 角度下，分別代表是(111)，(200)，(220)和(311)的反射。由於(220)面是獨立於石墨面的反射，吾人利用此面結果代入 Vegard's law 計算，得到 Pt-Ru 的合金程度約為 45%[21]。利用 Scherrer equation(Eq. (2))計算，顆粒大小約為 3.54 nm，此結果相當接近由 TEM 影像統計出的結果。

$$L = \frac{0.9 \times \lambda_{k\alpha 1}}{B_{2\theta} \cos \theta_{\max}} \quad (2)$$

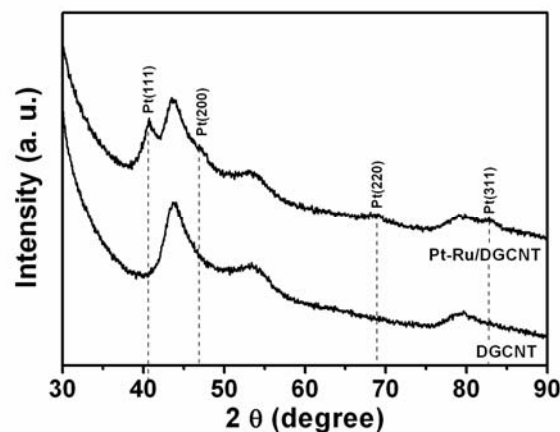


圖 4 Pt-Ru/DGCNT 與 DGCNT 的 XRD 繞射圖

利用循環伏安法可以觀察 Pt-Ru/DGCNT 和 Pt-Ru/C 的電化學特性。圖五顯示，Pt-Ru/DGCNT 和 Pt-Ru/C 在 1 M 的甲醇硫酸溶液中，皆有兩個氧化峰，第一個是在陽極掃描時所產生，第二個是在還原掃描時所產生，而前者通常比後者高很多。一般來說，第一個峰是與氧化甲醇能力有關，所以希望越高越好；而第二個峰則是相對於中毒狀態的多寡，所以希望越低越好。

使用 Pt-Ru/DGCNT 在陽極掃描的過程中，當掃描至 0.56 V 時，達到氧化的最高峰，約 17.5 mA cm^{-2} 。由於加入釕金屬有助於鉑解毒能力，所以在還原掃描，在 0.45 V 的氧化峰可以被有效地壓制。這個結果顯示釕在觸媒中的確扮演了解毒的工作。若以 Pt-Ru/DGCNT 和 Pt-Ru/C 作為比較，很明顯地，Pt-Ru/DGCNT 比 Pt-Ru/C 有更好的甲醇氧化電流，更早的起始電位 (onset potential) 等優點。

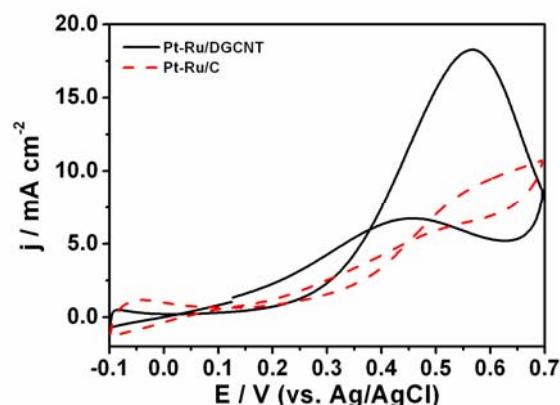


圖 5 Pt-Ru/DGCNT 和 Pt-Ru/C 在 1 M 的甲醇與 1 M 硫酸溶液的循環伏安曲線。掃描速度： 10 mV s^{-1}

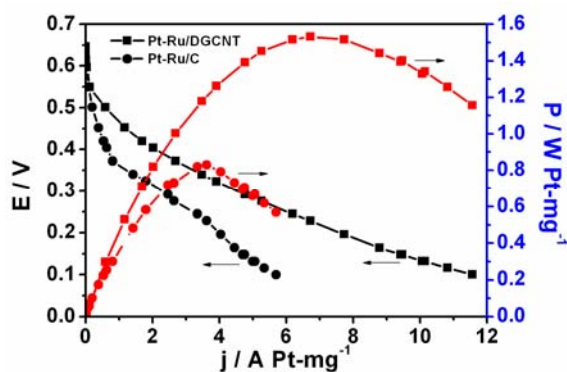


圖 6 以 Pt-Ru/DGCNT 和 Pt-Ru/C 作為陽極的膜電極組之極化曲線。測試溫度：60 °C

圖六是以 Pt-Ru/DGCNT 和 Pt-Ru/C 作為陽極的膜電極組表現之極化曲線。比較兩者最大輸出功率，Pt-Ru/DGCNT 是 $1.52 \text{ W Pt-mg}^{-1}$ 而 Pt-Ru/C 是 $0.82 \text{ W Pt-mg}^{-1}$ ；前者約是後者的兩倍。可以見得使用 Pt-Ru/DGCNT 有比較好的表現，這可能是因為觸媒在 DGCNT 有被均勻的分散，因而提高電化學活性。除此之外，使用 Pt-Ru/DGCNT 的陽極，甲醇在觸媒上氧化所產生的電子，直接送到 CNT 上，然後傳送至外電路。在這個過程中，能量不容易在傳送過程中有損失。若是使用 Pt-Ru/C，部分觸媒被孤立於觸媒層中，導致電子無法被傳送出去，因此觸媒無法有效地被利用。綜合以上所言，一個有效地觸媒上面是同時能讓燃料、電子與質子三條傳遞路徑暢通。使用 Pt-Ru/DGCNT 至少可以保證電子的路徑暢通，以減少能量的損失。

四、結論

在本研究中，CNT 直接成長在碳布上作為金屬觸媒的碳載體。一個有效的觸媒，代表了燃料可以供應到觸媒上，產生的電子和質子可以分別傳遞到外電路和質子交換膜。使用 DGCNT，可以保證電子傳遞路徑上，擁有比較小的電阻和比較少的能量損失。在本實驗中，Pt-Ru/DGCNT 與傳統 Pt-Ru/C 比較起來，確實擁有比較好的甲醇氧化能力和比較小的起始電位。以相同量的鉑觸媒應用在膜電極組上，使用 Pt-Ru/DGCNT 比 Pt-Ru/C 擁有兩倍多的最大輸出功率。吾人相信使用直接成長奈米碳管作為燃料電池的碳載體，不但可以有效地降低觸媒使用量，還可以提升燃料電池的效率。

謝誌

本論文要感謝許承先博士（捷安科技），徐耀昇先生（亞太燃料電池科技）與許寧逸博士（核能研究所）在技術上等諸多協助。

參考文獻

- [1] N.A. Hampson, M.J. Wilars, J. Power Sources, Vol. 4, pp.191(1979).
- [2] S.-A. Lee, K.-W. Park, J.-H. Choi, B.-K. Kwon and Y.-E. Sung, J. Electrochem. Soc., Vol.149, A1299(2002).
- [3] William D. King, James D. Corn, Oliver J. Murphy, Deborah L. Boxall, Edward A. Kenik, Krzysztof C. Kwiatkowski, Stuart R. Stock and C. M. Lukehart, J. Phys. Chem. B, Vol.107, pp.5467(2003).
- [4] K.-W. Park, J.-H. Choi, K.-S. Ahn, and Y.-E. Sung, J. Phys. Chem. B, Vol.108, pp.5989 (2004).
- [5] Carol A. Bessel, Kate Laubernds, Nelly M. Rodriguez, and R. Terry K. Baker, J. Phys. Chem. B, Vol.105, pp.1115 (2001).
- [6] Eve S. Steigerwalt, Gregg A. Deluga, David E. Cliffel, and C. M. Lukehart, J. Phys. Chem. B, Vol.105, pp.8091 (2001).
- [7] T. Hyeon, S. Han, Y.-E. Sung, K.-W. Park, and Y.-W. Kim, Angew. Chem. Vol.115, pp.4488 (2003).
- [8] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune and M. J. Heben, Nature, Vol.386, pp.377 (1997).
- [9] Guangli Che, Brinda B. Lakshmi, Ellen R. Fisher and Charles R. Martin, Nature, Vol.393, pp.346(1998).
- [10] G. X. Wang, Jung-ho Ahn, Jane Yao, Matthew Lindsay, H. K. Liu, S. X. Dou, J. Power Sources, Vol.16, pp.119–121 (2003).
- [11] K. H. An, W. S. Kim, Y. S. Park, J.-M. Moon, D. J. Bae, S. C. Lim, Y. S. Lee and Y. H. Lee, Adv. Funct. Mater., Vol.11, pp.387(2001).

- [12] Yangchuan Xing, J. Phys. Chem. B, Vol.108 pp.19255(2004).
- [13] G. Girishkumar, K. Vinodgopal, and Prashant V. Kamat, J. Phys. Chem. B, Vol.108, pp.19960 (2004).
- [14] Zhibin He, Jinhua Chen, Dengyou Liu, Hao Tang, Wei Deng and Yafei Kuang, Mater. Chem. Phys. Vol.85, pp.396 (2004).
- [15] D.-J. Guo and H.-L. Li, J. Electroanal. Chem. Vol.573, pp.197(2004).
- [16] H. Cui, O. Zhou and B. R. Stoner, J. Appl. Phys. Vol.88, pp.6072(2000).
- [17] L.-C. Chen, C.-Y. Wen, C.-H. Liang, W.-K. Hong, K.-J. Chen, H.-C. Cheng, C.-S. Shen, C.-T. Wu and K.-H. Chen, Adv. Funct. Mater. Vol.12 , pp.687(2002).
- [18] L. H. Chan, K. H. Hong, D. Q. Xiao, T. C. Lin, S. H. Lai, W. J. Hsieh, and H. C. Shih, Phys. Rev. B, Vol.70 , pp.125408(2004).
- [19] Chia-Liang Sun, Li-Chyong Chen, Ming-Chuan Su, Lu-Sheng Hong, Oliver Chyan, Chien-Yu Hsu, Kuei-Hsien Chen, Te-Fu Chang, and Li Chang, Chem. Mater. Vol.17, pp.3749(2005).
- [20] Chen-Hao Wang, Han-Chang Shih, Yu-Tai Tsai, He-Yun Du, Li-Chyong Chen and Kuei-Hsien Chen, Electrochim. Acta, in press (2006).
- [21] E. Antolini, F. Cardellini, L. Giorgi, E. Passalacqua, J. Mater. Sci. Lett. Vol.19, pp.2099 (2000).

幾丁聚醣含浸織物對染料吸附性之研究

張任傑¹、王健瑋²、張志鵬²

¹中國文化大學材料科學與奈米科技研究所

²中國文化大學紡織工程學系

摘要

本研究主要針對經過不同去乙醯化作用之幾丁聚醣處理過後之織物，對反應性和酸性染料吸附特性的探討。由文獻中可知幾丁聚醣中胺基團的百分比分布會直接地影響吸附染料的效果，利用苛性鈉製造不同去乙醯化度之幾丁聚醣；再將這些不同去乙醯化度作用之幾丁聚醣和織物處理成幾丁聚醣織物吸附材料後，探討其吸附反應性染料(CI black 5 和 CI red 3)，和酸性染料(CI pink 50 和 CI orange10)的效果。結果顯示隨著幾丁聚醣去乙醯化度的提高，對於這兩種類型染料的吸附效果也有顯著的上升。使用去乙醯化度 98%的幾丁聚醣含浸織物吸附材，在經過 8 天的飽和吸附後，對於兩種反應性染料之吸附效果可達到 98%和 95%;且對於兩種酸性染料之吸附效果也可達到 93%和 92%，由此可知去乙醯化程度越高，對染料的吸附效果越好。

關鍵詞: 去乙醯化度、幾丁聚醣、吸附染料

Dye Adsorption Characteristics of Woven Fabric Dipped with Chitosan

R. J. Chang¹, C. W. Wang², and C. P. Chang²

¹Institute of Materials Science and Nanotechnology, Chinese Culture University

²Department of Textile Engineering, Chinese Culture University

Abstract

The present study investigates the inherent adsorption property of woven fabrics after various degrees of de-acetylation with regard to chitosan, focusing on reactive and acidic dyes. A search of literature shows that the percentage of amino groups in a chitosan will directly affect its adsorption. We attempted to increase various degrees of amino groups of chitosan in acetic acid through caustic soda (NaOH), and the resulting chitosans were subsequently used to treat woven fabrics. The chitosan-nonwoven fabric material was then examined for their ability to adsorb reactive (CI Black 5 and CI Red 3) and acidic (CI Pink 50 and CI Orange 10) dyes. We discovered that degree of de-acetylation of chitosan significantly enhanced the adsorption of woven fabric in both types of dyes. The adsorptive effect of chitosan on acidic dye follows a sigmoidal trend. The chitosan-woven fabric after 98% de-acetylation achieved 98% and 95% dye adsorption in reactive dyes; and achieved 93% and 92% dye adsorption in reactive dyes in eight days. The higher the degree of de-acetylation, the better the dye adsorption.

Keywords: deacetylation, chitosan, dye adsorption

一、前言

隨著環保意識的抬頭，工業化生產所帶來的化學汙染，已開始被世人所重視。紡織染整工業上所帶來的染整廢水汙染，往往隨著汗水的排放進入食物鏈，經由生物累積作用(Bioaccumulation)進而影響生態[1]。傳統上，工業汙水處理的方式有化學混凝法、碳吸附法(Carbon adsorption)、離子交換(Ion-exchange)、生物材料吸附法以及物理處理法。一般而言，如離子交換法，在離子交換膜工學中已有諸多討論。而活性碳吸附法更是被廣泛應用的一種方式。在傳統的汙水處理上，往往離不開這些範疇。活性碳吸附法所使用的活性碳，需經過高溫燒製的製程，往往造成植材的損耗與空氣的汙染。而離子交換法所使用的離子交換膜亦需要經過複雜的製程。因此，開發出一種新型態的生物可分解吸附材，以因應逐漸抬頭的環保潮流與環境相容性等訴求，已是刻不容緩的事情。

幾丁質(Chitin)廣泛存在於自然界中，在地球上的蘊含量十分巨大[2, 3]。從節肢動物門生物的外骨骼到真菌界、植物界的絲瓜均有其存在[4]。幾丁質(Chitin)經高溫熱鹼處理進行脫乙醯基化反應(Deacetylation)可形成類纖維素(Cellulose)構造的高分子多醣類物質幾丁聚醣(Chitosan)，其去乙醯基化的程度，取決於乙醯基經熱鹼處理的時間、鹼液濃度、反應溫度等條件，在前人的文獻中已多有著墨[2-4]。

由於幾丁聚醣的結構上具有陽電性的胺基團(Amino group)，因為此官能基的存在，使得幾丁聚醣具有許多化學活性，如金屬離子螯合(Chelating)、化學交鏈(Cross-linking)、化學吸附(Chemical adsorption)等特質，因為具備這些特質，使得幾丁聚醣被許多學者所青睞，並以此進行各種廣泛的應用與研究[1-4]。由前人的研究中，對於幾丁聚醣與染料的應用上，在改善棉織物對染料的親和力與染著力上有許多探討[6, 7]。高去乙醯化度的幾丁聚醣具備高度的化學活性，但在傳統製程上使用化學法往往需要以長時間的高溫熱鹼處理才能生產。在能源與經濟效益上過於巨大，致使利用上往往因此受限。

本次研究找出了幾丁聚醣在製程上的最佳處

理條件，大幅縮短製程與成本，並能於短時間內製造出高去乙醯化的幾丁聚醣。因此基於上述觀點，幾丁聚醣(Chitosan)相當符合經濟實惠的需求，因而增加了其染料處理的優越性。雖然幾丁聚醣吸附染料已有許多研究被提出[6, 7]，但對於不同去乙醯化度吸附效果評估的研究仍相當少。

本實驗希望藉由不同去乙醯化度幾丁聚醣吸附材中胺基-NH₂的多寡，對於特定染料中磺酸基-SO₃⁻的鍵結效果，已達到證明胺基在此吸附行為中扮演著重要的角色。因此本實驗對於織物含浸不同去乙醯化度之幾丁聚醣吸附酸性染料及反應性染料之效果及探討，期待以此開發出新型態的生物吸附材，並能與紡織產業上有所參考應用。

二、理論

(一) 幾丁聚醣去乙醯化度

幾丁質為高度乙醯基(醋酸基)化的聚葡萄糖胺，在熱鹼作用下，NaOH 剝去乙醯基，形成幾丁聚醣。由於幾丁聚醣具有未共用之胺基電子對，進而在弱酸中形成-NH₃⁺，可與其染料中之磺酸基(達到陰陽離子鍵結的效果)。

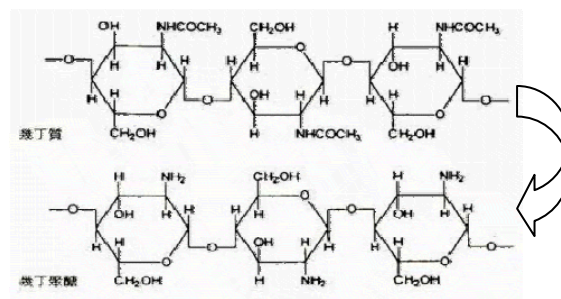


圖 1 幾丁質經去乙醯化度後形成幾丁聚醣之示意圖

(二) 吸附率

取出 0.05g 染液，並將幾丁織物吸附材放入其中，浸置並達飽和吸附時間 8 天，將已吸附過後之樣本置於 5%醋酸中溶解，並記錄以 5%醋酸為標準液之不同去乙醯化度的樣本吸光度差，和原染液之吸光度差比較後得知吸附率。

吸附率公式:

$$C(\%) = [C_1 \div C_2] \times 100 \% \quad (1)$$

C1:(67%、85%、97%去乙醯化度)吸附過前後之樣本吸光度差

C₂:原染液之吸光度差

本實驗吸附率公式中的 C1 值是指未吸附的幾丁聚糖溶於 5% 醋酸水溶液中和已吸附之幾丁聚糖溶於 5% 醋酸水溶液中之吸光度差值；C2 值是指純水和染料水溶液之吸光度差值。

(三) 染料之吸附機制

將不同去乙醯化度之幾丁聚糖吸附材，置於弱酸環境中，使幾丁聚糖六元環上所帶之胺基(Amino group)，由-NH₂轉為-NH₃⁺，進而和染料之磺酸基-SO₃⁻進行陰陽離子形成化學鍵結的效果。

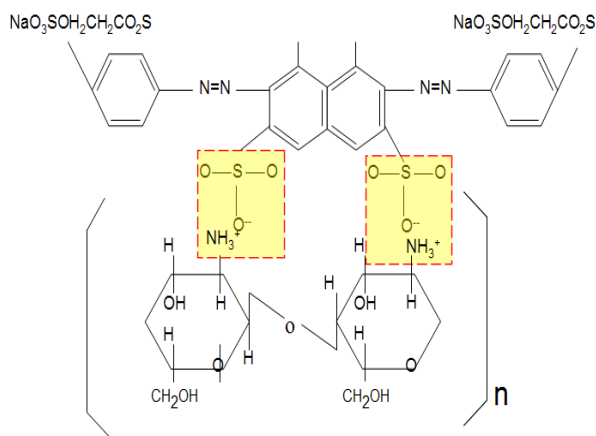


圖 2 幾丁聚糖和反應性染料(CI black 5)之吸附機制

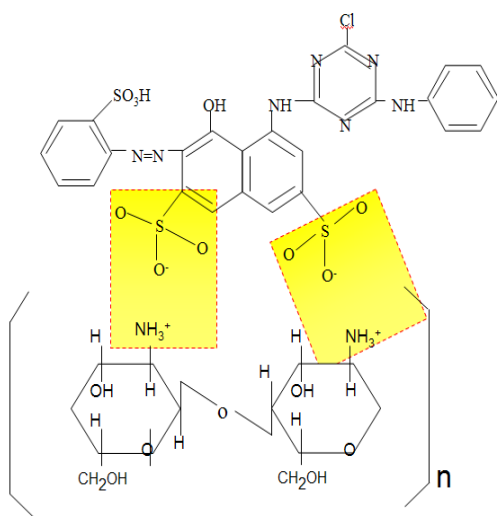


圖 3 幾丁聚糖和反應性染料(CI red 3)之吸附機制

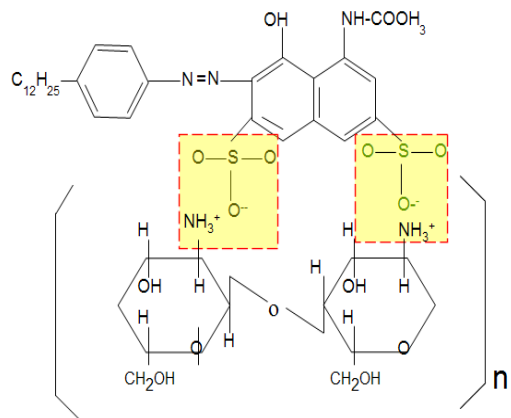


圖 4 幾丁聚糖和酸性染料(CI pink 50)之吸附機制

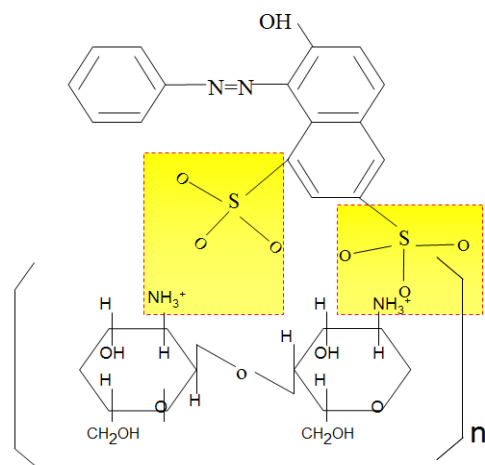


圖 5 幾丁聚糖和酸性染料(CI orange 10)之吸附機制

(四) 幾丁聚糖不水溶化

將幾丁聚糖溶於醋酸水溶液中，形成膠體。並製成薄膜，烘箱攝氏 60℃ 乾燥。將乾燥後幾丁聚糖吸附材放置於 1% NaOH 溶液中固化，其中幾丁聚糖中的 NH₃⁺ 會還原成 NH₂ 以吸附材之成形，並形成本實驗中所使用的不水溶化吸附材樣本。

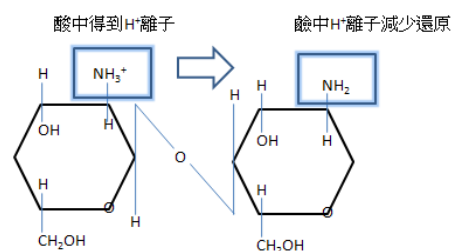


圖 6 幾丁聚糖固化不水溶示意圖

(五) 幾丁聚醣織物吸附材製作流程

取三種不同去乙酰化度(98%、85%、67%)幾丁聚醣粉末置於 5%醋酸水溶液中溶解，製成 3% 幾丁水溶液，再將此溶液倒入直徑 2cm 的圓形容器中，再將織物放於幾丁水溶液中，放入烘箱烘乾 24 h 去除水分製成未固化之幾丁聚醣織物吸附材；將未固化之幾丁織物吸附材置於 1%的氫氧化鈉中固化 30 min 分鐘，再將此以固化的幾丁織物吸附材水洗後放入烘箱烘乾，並置於 25℃，65%RH 的恆溫恆濕箱中保存。

三、實驗

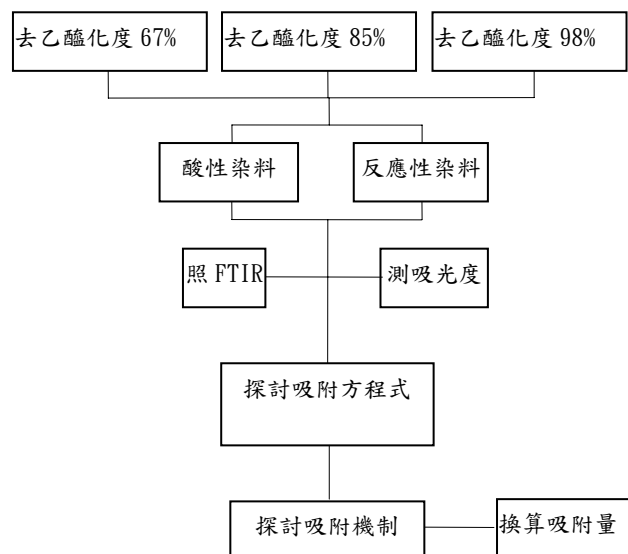
(一) 實驗材料

1. 幾丁聚醣，去乙酰化度67%、85%、98%
2. 織物，基重40g/cm²，30%Rayon、70%PET, 衛普實業股份有限公司
3. Acid dye orange 10，第一化工
4. Acid dye pink 50，第一化工
5. Reactive dye black 5，第一化工
6. Reactive dye red 3，第一化工
7. 醋酸，試藥級，第一化工
8. 氫氧化鈉，試藥級，第一化工
9. 鹽酸，試藥級，島久化工

(二) 實驗儀器

1. 均質機，祥泰精機股份有限公司
2. 熱風循環式烘箱，祥泰精機股份有限公司
3. 電子天秤，祥泰精機股份有限公司
4. 磁石攪拌機，Apogent Technologies公司
5. 恆溫水槽，孚源科技有限公司
6. 超音波震盪槽，祥泰精機股份有限公司
7. 分光光度計，祥泰精機股份有限公司
8. 恆溫恆濕箱，巨孚儀器
9. pH計，JENCO 6308 BT

(三) 實驗流程



(四) 測試條件

1. 樣本大小：方形2x2cm²
2. 染液濃度：0.005g/ml
3. 吸附溫度：22° C
4. 吸附pH值: pH 5

四、結果與討論

(一) 反應性染料(Red 3)之檢量曲線

利用(CI Red 3)的最大吸附波長 650nm 來製作檢量曲線，可藉由吸光值的改變差查出反應性染料(CI Red 3)濃度之改變差，進而得知吸光值和濃度的對應關係方程式： $(Y=0.1363X, R^2=0.9911)$ 。

(二) 反應性染料(Black 5)之檢量曲線

利用(CI Black 5)的最大吸附波長 600nm 來製作檢量曲線，可藉由吸光值的改變差查出反應性染料(CI Black 5)濃度之改變差，進而得知吸光值和濃度的對應關係方程式： $(Y=0.1847X, R^2=0.995)$ 。

(三) 酸性染料(Pink 50)之檢量曲線

利用(CI Pink 50)的最大吸附波長 424nm 來製作檢量曲線，可藉由吸光值的改變差查出酸性染料(CI Pink 50)濃度之改變差，進而得知吸光值和濃度的對應關係方程式： $(Y=0.141X, R^2=0.9963)$ 。

(四) 酸性染料(Orange 10)之檢量曲線

利用(CI Orange 10)的最大吸附波長 585nm 來製作檢量曲線，可藉由吸光值的改變差查出酸性染料(CI Orange 7)濃度之改變差，進而得知吸光值和濃度的對應關係方程式： $(Y=0.12X, R^2=0.9919)$ 。

(五) 反應性染料(CI Red 3)飽和吸附時間之分析

反應性染料經由不同去乙醯化度幾丁吸附材吸附 8 天後之吸附比較表，由圖 7 中可看出去乙醯化度 67% 之幾丁吸附材效果達到 67%，去乙醯化度 85% 之幾丁吸附材效果達 78%，而去乙醯化度 98% 之幾丁吸附材之吸附效果更高達 95%，由此可知胺基-NH₂ 確實在吸附過程中扮演著關鍵性的角色。



圖 7(a) 反應性染料(Red 3)染液吸附前後比較圖



圖 7(b) 幾丁樣本對反應性染料(Red 3)吸附前後圖

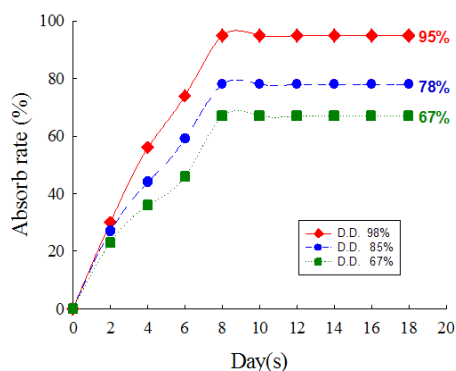


圖 7(c) 反應性染料(CI Red 3)飽和吸附時間之分析

(六) 反應性染料(CI Black 5)飽和吸附時間之分析

反應性染料經由不同去乙醯化度幾丁吸附材吸附 8 天後之吸附比較表，由圖 8 中可看出去乙醯化度 67% 之幾丁吸附材效果達到 65%，去乙醯化度 85% 之幾丁吸附材效果達 79%，而去乙醯化度 98% 之幾丁吸附材之吸附效果更高達 98%，由此可知-NH₂ 確實在吸附過程中扮演著關鍵性的角色。

(七) 酸性染料(CI Pink 50)飽和吸附時間之分析

反應性染料經由不同去乙醯化度幾丁吸附材



圖 8(a) 反應性染料(CI Black 5)染液吸附前後比較圖

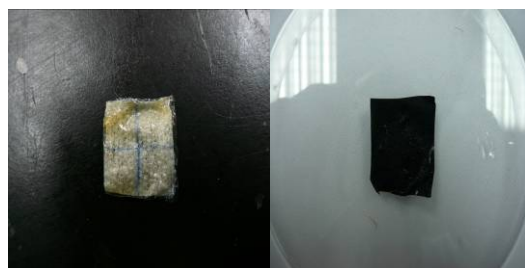


圖 8(b) 幾丁樣本對反應性染料(CI Black 5)吸附前後圖

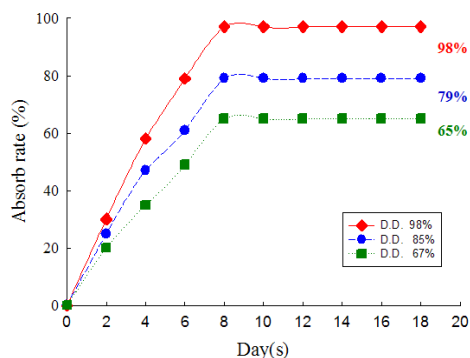


圖 8(c) 反應性染料(CI Black 5)飽和吸附時間之分析



圖 9(a) 酸性染料(CI Pink 50)染液吸附前後比較圖



圖 9(b) 幾丁樣本對反應性染料(CI Pink 50)吸附前後圖

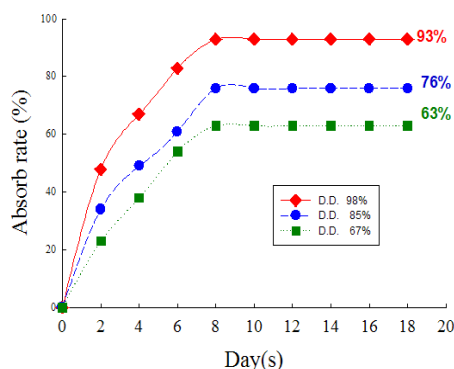


圖 9 (c)酸性染料(CI Pink 50)飽和吸附時間之分析

吸附 8 天後之吸附比較表，由圖 9 中可看出去乙酰化度 67% 之幾丁吸附材效果達到 63%，去乙酰化度 85% 之幾丁吸附材效果達到 76%，而去乙酰化度 98%之幾丁吸附材之吸附效果更高達 93%，由此可知胺基確實在吸附過程中扮演著關鍵性的角色。

(八) 酸性染料(CI Orange 10)飽和吸附時間之分析

反應性染料經由不同去乙酰化度幾丁吸附材吸附 8 天後之吸附比較表，由圖 10 中可看出去乙酰化度 67% 之幾丁吸附材效果達到 60%，去乙酰化度 85% 之幾丁吸附材效果達到 77%，而去乙酰化度 98%之幾丁吸附材之吸附效果更高達 92%，由此可知胺基確實在吸附過程中扮演著關鍵性角色。



圖 10(a) 酸性染料(CI Orange 10) 染液吸附前後比較圖

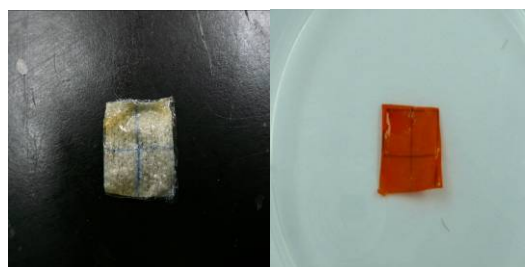


圖 10(b) 幾丁樣本對酸性染料(CI Orange 10)吸附前後圖

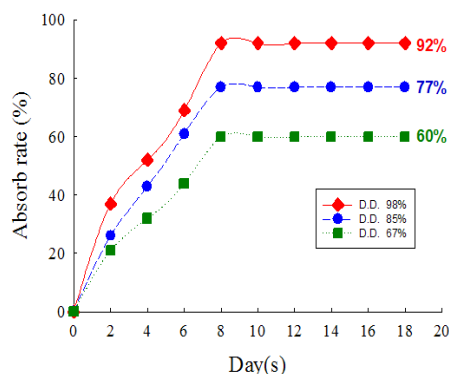


圖 10(c) 酸性染料(CI Orange 10)飽和吸附時間之分析

(九) 不同去乙酰化度幾丁聚醣吸附染料之效果

由表一可得知在不同去乙酰化度(67%、85%、98%)幾丁吸附材吸附不同染料之條件下，去乙酰化度 98%之幾丁吸附材吸附酸性染料之效果可達 98%，效果最為顯著，由此可知胺基的多寡在吸附作用上佔了決定性的影響。

表一 不同去乙醯化度幾丁聚醣吸附染料之效果

去乙醯化度(%)	反應性染料Red 3 吸附率(%)	反應性染料Black 5 吸附率(%)	酸性染料Pink 50 吸附率(%)	酸性染料Orange 10 吸附率(%)
67%	67%	65%	63%	60%
85%	78%	79%	76%	77%
98%	95%	98%	93%	92%

(十) 傅利葉轉換紅外線光譜(FTIR)分析

本研究探討不同去乙醯化度幾丁聚醣中胺基-NH₂ 的多寡對於吸附反應性及酸性染料的效果，利用 FTIR 對於不同去乙醯化度幾丁聚醣中胺基變化的情形，如圖 11 所示，A 和 B 分別代表不同去乙醯化度幾丁聚醣 67%和 85% 之光譜，由圖中可知胺基團(1560-1650cm⁻¹)隨著去乙醯化度的增加，其胺基也吸收的更為強烈，對於染料的吸附有所提升；因此去乙醯化度確實是會對於幾丁聚醣造成不同多寡的胺基團。

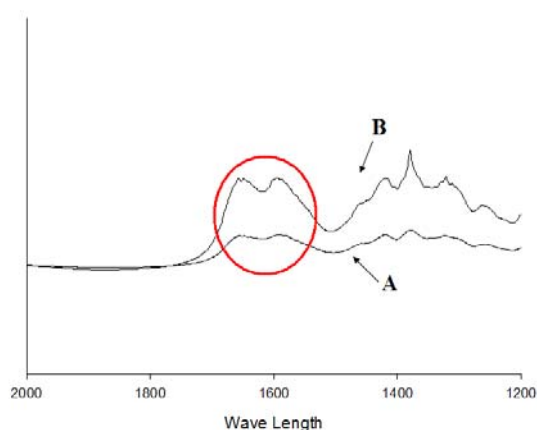


圖 11 不同去乙醯化度幾丁聚醣之傅利葉轉換紅外線光譜

(十一) 吸附等溫線之分析

本項目之分析者要是去乙醯度 98% 之幾丁聚醣 針對不同濃度之反應性染料(CI black 5)吸

附，探討吸附量之變化；由結果中可知此吸附等溫線呈現 S 型曲線，且吸附的機制包含了化學性吸附中正負離子相吸及物理性吸附中的氫鍵及凡德瓦爾力。

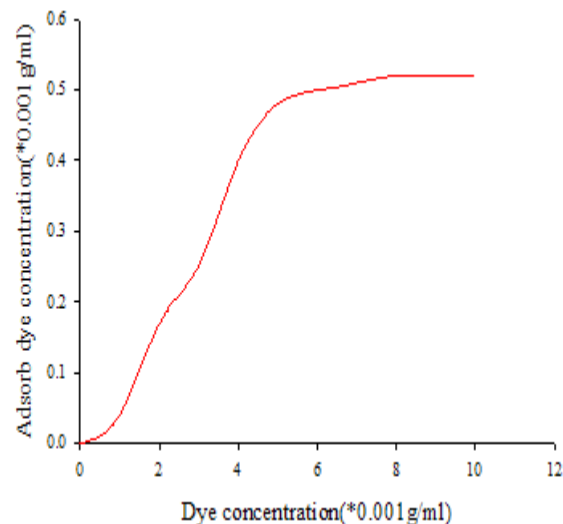


圖 12 吸附等溫線之分析

五、結論

- 1 以幾丁聚醣含浸織物吸附反應性染料 (Black 5)，其在去乙醯化度 67%時吸附率為 65%；去乙醯化度 85%時吸附率為 79%；去乙醯化度 97%時吸附率為 98%。
- 2 以幾丁聚醣含浸織物吸附反應性染料(Red 3)，其在去乙醯化度 67%時吸附率為 67%；去乙醯化度 85%時吸附率為 78%；去乙醯化度 97%時吸附率為 95%。
- 3 以幾丁聚醣含浸織物吸附酸性染料(orange 10)，其在去乙醯化度 67%時吸附率為 60%；去乙醯化度 85%時吸附率為 77%；去乙醯化度 97%時吸附率為 92%。
- 4 以幾丁聚醣含浸織物吸附酸性染料(pink 50)，其在去乙醯化度 67%時吸附率為 63%；去乙醯化度 85%時吸附率為 76%；去乙醯化度 97%時吸附率為 93%。
- 5 由吸附效果得知幾丁織物吸附材在去乙醯化度 98%的情況下，吸附酸性及反應性染料均有達到 92%以上的效果。
- 6 幾丁聚醣織物吸附材之吸附效果，其去乙醯化度 98%之效果優於去乙醯化度 85%亦

優於去乙醯化度 67%之效果，證明了幾丁聚醣中的胺基團在吸附過程中確實扮演了重要的腳色。

- 7 幾丁聚醣含浸織物吸附反應性及酸性染料時，飽和吸附率之時間為 8 天。
- 8 不同去乙醯化度之幾丁聚醣經由傅利葉轉換紅外線光譜(FTIR)分析後得知，隨著去乙醯化度的增加，其胺基也吸收的更為強烈。
- 9 吸附等溫線之分析呈現 S 型曲線，且吸附的機制包含了化學性吸附中正負離子相吸及物理性吸附中的氫鍵及凡德瓦爾力。

參考文獻

- [1] Fung-Chi Ko, Critical Pathways of Bioaccumulation in Aquatic Food Webs: a Review, National Museum of Marine Biology & Aquarium, Checheng, Pingtung 944, Taiwan, R.O.C, Science of the Total Environment, pp.141-151,(2006).
- [2] Shimizu, Yoshiaki, Dohmyou, Mihoko, Yoshikawa, Masatoshi, Takagishi, Toru, Dyeing Chitin/Cellulose Composite Fibers with Reactive Dyes, Textile Research Journal, pp.123-130, (2004)
- [3] 李遠豐，蟹殼膠特性應用與其生產技術，生物產業第 9 期第 1 卷，.28-37，(1998)
- [4] 陳澄河，蝦蟹殼傳奇，科學發展 396 期，pp.63-67(1998)
- [5] Shimizu, Yoshiaki, Dohmyou, Mihoko, Yoshikawa, Masatoshi, Takagishi, Toru, Dyeing Chitin/Cellulose Composite Fibers with acid Dyes, Textile Research Journal, Jul.,(2002)
- [6] 邱永亮、魏盛德，紡織化學，徐氏基金會出版，台灣，台北縣， pp.110-212，(1993)

半導體材料奈米結構的磁區研究

周宛儀¹、劉鏞²、施漢章¹

¹中國文化大學材料科學與奈米科技研究所

²中央研究院物理所

摘要

本研究是以磁力顯微鏡觀察半導體材料鍺、矽之奈米結構的磁區。因半導體材料奈米結構的磁性表現並非一般鐵磁材料，所以使用磁力顯微鏡所得到的磁區影像和鐵磁材料有明顯的差異。且由先前研究結果得知，奈米尺寸的半導體材料為軟磁，使得探針本身的磁力在觀察過程中會影響磁區結構，因此我們利用不同的磁力探針(硬磁、軟磁)去量測磁性結構。在使用硬磁針觀察時，剛開始觀察到的磁區較小，在一段時間過後磁區會加寬。軟磁針則在一開始就會看到較寬的磁區，也較易量測到原子力的部份。藉由外加場的改變觀察磁區的變化，會觀察到加場後磁區影像在移動，外加場關掉後磁區會回到原位置。我們也比較不同磁性強弱樣品的磁區差異，希望可以更進一步了解這些樣品真實的磁區結構。

關鍵詞：磁力顯微鏡、磁區

The Study of the Magnetic Domain Structure of Nanostructured Semiconductor Materials

W. Y. Chou¹, Y. Liou² and H. C. Shih¹

¹Institute of Materials Science and Nanotechnology, Chinese Culture University

²Institute of Physics, Academia Sinica

Abstract

In this study, magnetic domain structures of the semiconductor nanostructures (Ge, Si) were studied by magnetic force microscope (MFM). The distinct differences on the domain structures in MFM images were observed due to the non-traditional ferromagnetic nature of the semiconductor nanostructures. From previous experimental results, it was shown that the soft magnetism of semiconductor nanostructures was heavily affected by the measurement procedure. By using different (hard and soft) magnetic tips and applying parallel fields to the sample, we have tried to obtain the exact domain structures and avoid the noise originating from measurement and magnetic tip. With hard magnetic tips, magnetic domains were widened after sometime. However, wide domain structures were always observed with partial atomic force contributions by using soft magnetic tips. By varying the external magnetic fields, the back and forth moved domain patterns were observed. We have also compared with different samples in order to find the true magnetic domain structures.

Key words: AFM, magnetic fields

一、前言

近幾年，隨著科學技術的突飛猛進，藉著向下縮減(Top down)與向上組裝(Bottom up)兩個主要製作技術的相輔相成，導致諸多領域如電子、材料、物理、化學、生物的發展，急劇地邁入了奈米世紀，向更深遠的原子領域邊緣前進[1]。由一些物理基礎性質的測量數據中發現，在介於分子與巨觀尺度中間之奈米材料其電性、磁性、光學與機械性質都與同種物質塊材材料的性質有很大的不同，在這些奈米尺度物理及化學性質研究上近年來有很大進展。在過去十年左右，半導體及金屬材料的微製造過程已進步到奈米尺度。空間度上的壓縮可製造量子井(Quantum Well)、量子線(Quantum Wire) 與量子點(Quantum Dot)，各種維度的半導體材料[2-3]。

目前磁性的量測方法，常見的有震動樣品磁力計(Vibrating Sample Magnetometer, VSM) [4]、磁力顯微鏡(Magnetic Force Microscope, MFM) [5-14]、磁光柯爾效應(Magneto Optical Kerr Effect, MOKE) [15]等。在這些量測儀器當中，磁力顯微鏡是唯一可同時觀察到材料表面與磁區結構，且操作容易具有高解析度(約 10nm~100nm)，可適用於各種環境，不受限在真空中。

本研究是利用磁力顯微鏡觀察奈米結構半導體材料的磁區。觀察的樣品為利用熱蒸鍍鍍銻矽在奈米玻璃球上，所造成帶有磁性的奈米結構。

二、實驗流程

(一) 樣品的製備

先將Si單晶基板(100)切割成7mm×7mm 並酸洗過後，使用 spin coating 的方式將 20nm 玻璃球鋪於酸洗後的 Si 基板上，再利用熱蒸鍍的方式鍍銻、矽，膜厚 10Å、20Å，蒸鍍完的試片以 VSM 做磁性的量測，再用 MFM 觀察磁區結構。

(二) 實驗流程

利用四種不同的磁針，觀察樣品的磁區結構，找出對樣品影響最小的磁針。再利用此磁針觀察外加水平場對磁區的影響，並比較不同磁性

強弱樣品磁區的差異。

1. 四種磁針簡介

SSS：曲率半徑<15nm，矯頑力 125 Oe，殘磁 80emu/cm³。

LM：曲率半徑<30nm，矯頑力 250 Oe，殘磁 150emu/cm³。

LC：曲率半徑<30nm，矯頑力 0.75 Oe，殘磁 225emu/cm³。

PPP：曲率半徑<50nm，矯頑力 300 Oe，殘磁 300emu/cm³。



圖 1 DI3100 磁力顯微鏡

三、結果與討論

由圖 2 可觀察到不同的磁針對樣品的磁區造成不同的影響。除了奈米玻璃球所造成的訊號外，都有較亮條紋，且皆為右上左下，因掃描區域近乎為同一區域，證明雖然磁針對樣品有影響，

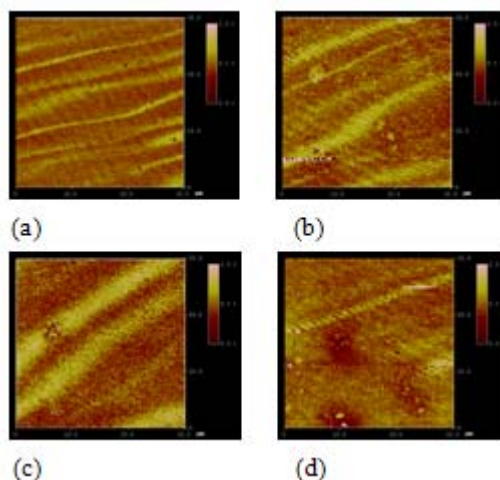


圖 2 Ge20A 在 20nm 玻璃球的 MFM 圖(a)SSS 磁針(b)LM 磁針(c)LC 磁針(d)PPP 磁針

但並不是都是磁針造成的。

圖 3(a)(c)(e)(g)為樣品經過水平磁化後再使用不同磁針掃描；圖 3(b)(d)(f)(g)則是樣品先垂直磁化再使用不同磁針掃描。由圖 3(a)(b)相比較，可發現樣品經水平磁化後，再以 SSS 磁針掃描，會有磁區出現；反之，樣品垂直磁化後，再掃描，卻無磁區出現。代表 SSS 磁針對樣品的磁力影響方向為垂直方向。

圖(c)(d)(e)(f)磁針則對樣品的影響較小。而圖(g)(h)則顯示 PPP 磁針對樣品造成的磁化影響方向與樣品平行，會使樣品的磁矩呈水平，不易觀察到樣品的磁區結構。所以觀察樣品最佳的磁針為 LM 磁針與 LC 磁針，但若外加水平場作測試，則只能用 LM 磁針。

先前的觀察，推測觀察到的 MFM 影像圖為

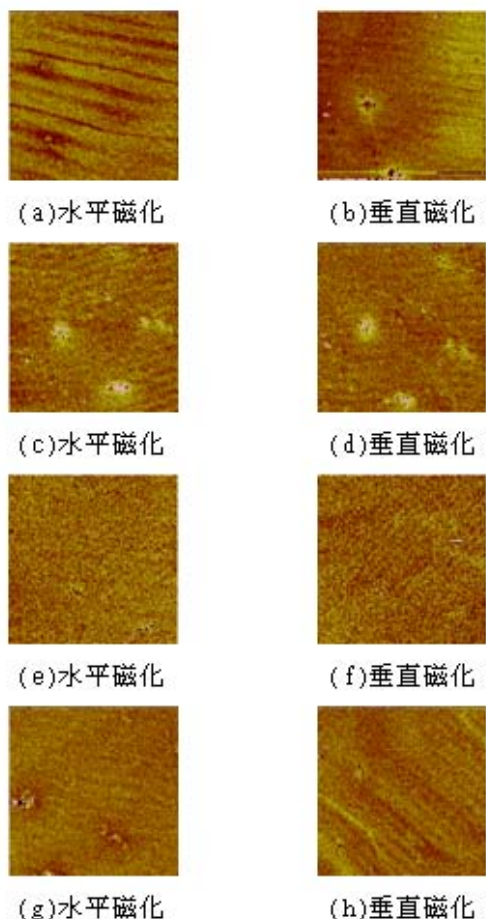


圖 3 Ge20A 在 20nm 玻璃球的 MFM 影像圖

(a)(b)SSS 磁針 (c)(d)LM 磁針 (e)(f) LC 磁針
(g)(h)PPP 磁針

真實的，但藉由觀察樣品於外加磁場下的磁區結構改變，可以更為肯定磁區結構的真實性。外加水平場的方向與掃描方向平行，加場方向由右往左(N→S)。

圖 4 為使用 LM 磁針觀察，外加水平場對磁區結構的影響。從圖(a)未加場時，條紋較直，逐漸加場後(圖 4(b)、(c)和(d))，條紋傾斜角度開始變大，條紋形狀些許變動，且往左移。當加場到 400 Oe(圖 4(e))時，條紋減少，方向為南北向，且較為扭曲。

從前面觀察可發現，條紋在加場時，會隨著場的增加而往左移動，推測可能因磁矩受外加水平場作用，逐漸由垂直轉變為水平。

觀察不同磁性大小樣品對磁區結構的影響，此部分的 VSM 圖皆為已扣掉背景值(矽基板)。

圖 5 VSM 量測，其飽和磁化為 1.62×10^{-4} (emu)。圖 6 也是鍍 Ge20A 在 20nm 玻璃球上的 VSM 量測，但未量測到磁性訊號，且圖 6 的 MFM 部分也沒有量測到磁力訊號。圖 7 的飽和磁化為 2.59×10^{-5} (emu)。上述三樣品，磁性大小排列

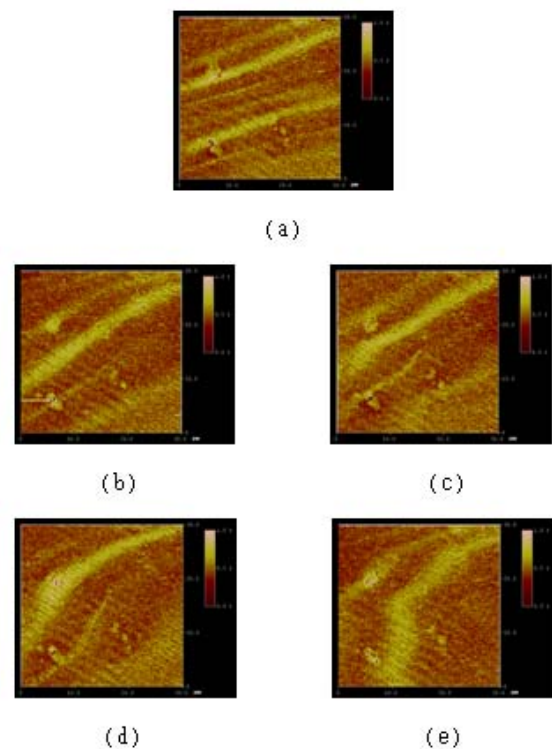


圖 4 Ge20A 在 20nm 玻璃球 MFM 圖掃描時

(a)未加場(b)100 Oe (c)200 Oe (d)300 Oe
(e)400 Oe

為圖 5 最大，圖 7 次之，圖 6 最小(沒有磁性)，由 MFM 比較，磁性越大者，則磁區結構的條紋越多，較明顯也較亮，且寬度粗細不同；磁性較弱的，則條紋比較少、寬度較大；沒有磁性者，則沒有條紋的產生，也就表示沒有磁性訊號。

圖 8 與圖 7 為同一樣品(300°C Ge20A 在 20nm 玻璃球)掃描不同區域。由 AFM 看到兩者的表面都相當粗糙，從 MFM 影像可以發現，兩者的磁區結構不同，且條紋數量與亮度都不同，顯示雖然無法排除磁針的影響，但不致完全都是磁針所造成的訊號。

觀察不同半導體材料矽的磁區結構。圖 9 的

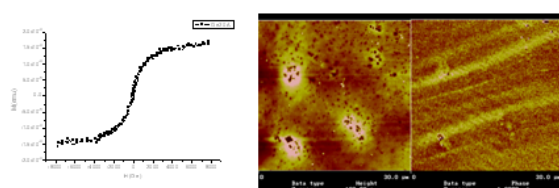


圖 5 Ge20A 在 20nm 玻璃球的 VSM 量測與 AFM、MFM 影像圖

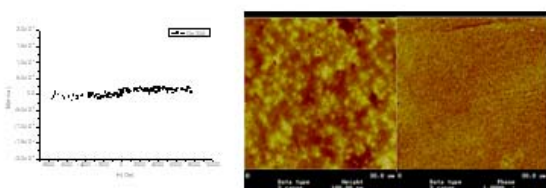


圖 6 Ge20A 在 20nm 玻璃球的 VSM 量測與 AFM、MFM 影像圖

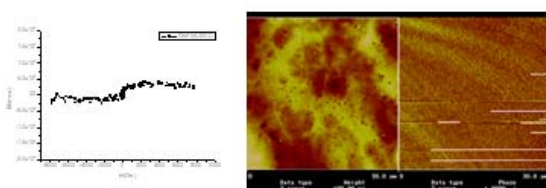


圖 7 於 300°C 鍍 Ge20A 在 20nm 玻璃球的 VSM 量測與 AFM、MFM 影像圖

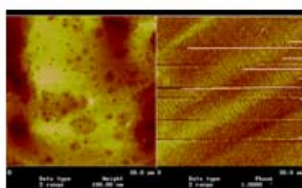


圖 8 於 300°C 鍍 Ge20A 在 20nm 玻璃球的 AFM、MFM 影像圖

VSM 量測，飽和磁化為 2.32×10^{-5} ，MFM 圖有與之前不同的磁區結構，類似水平橢圓形，中間有部分區塊是亮的，下緣為黑的。圖 10 為 Si5A 在 20nm 玻璃球的 VSM，沒有量測到磁性，但從 MFM 圖可發現有些寬的深色條紋。圖 11 的 VSM 量測，沒有磁性訊號，MFM 的部分，除了玻璃球造成的紋路，其他部分沒有看到磁性訊號。

如果依照 VSM 的量測做比較，Si10A(圖 9)最大，Si5A(圖 10)與 Si30A(圖 11)都沒有磁性。但由 MFM 影像圖的觀察，Si10A 的訊號明顯，Si5A 則有些條紋的出現，Si30A 還是沒有磁性訊號。推測 Si5A 於 VSM 與 MFM 所量測到的磁性狀況不同，可能是因為 VSM 的靈敏度較低，而且是量測整塊樣品的磁性，所以才出現兩者所觀察到的不同情況。

四、結論

1. 觀察奈米結構的鍍、矽時，使用 SSS 磁針會造成垂直方向的磁化影響，PPP 磁針則會有

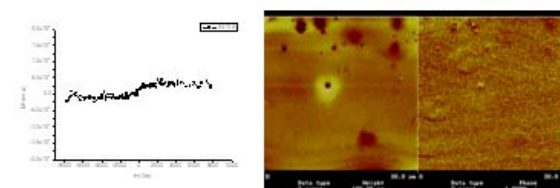


圖 9 Si10A 在 20nm 玻璃球的 VSM 量測與 AFM、MFM 影像圖

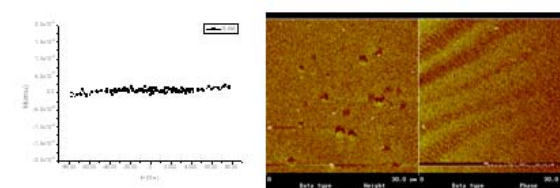


圖 10 Si5A 在 20nm 玻璃球的 VSM 量測與 AFM、MFM 影像圖

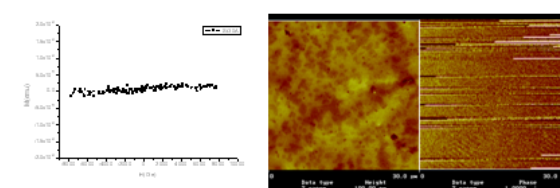


圖 11 Si30A 在 20nm 玻璃球的 VSM 量測與 AFM、MFM 影像圖

- 水平方向磁化的影響，而 LM 磁針與 LC 磁針對磁矩影響較小。
2. 當奈米結構的鍺、矽量測 MFM 時，逐漸增加外加水平場時，會觀察到磁區結構逐漸在改變，不同於鐵磁材料磁區的翻轉。
 3. 磁性越大者，所觀察到的條紋越多、寬度不一，且訊號也越明顯；反之，磁性弱者，條紋較少、較寬。
 4. 可量測到磁區結構的樣品，VSM 不一定可以量測到磁性訊號。

謝誌

樣品部分是由藍永明學長、邱伯瑞同學提供，重要實驗量測部分多經由莊天民學長指導，中研院物理所學長姊幫助，和蘇家慧學妹的幫忙，特此致謝。

參考文獻

- [1] 奈米材料的製程及其潛在的應用，物理雙月刊，第二十六卷三期，pp.473-482(2004)
- [2] 奈米顆粒的磁性，物理雙月刊，第二十八卷五期，pp.831-835(2006)
- [3] M. P. Schwarz, D. Grundler, M. Wilde, C. Heyn, and D. Heitmann, "Magnetization of semiconductor quantum dots", J. Appl. Phys. Vol.91, pp.6875(2002)
- [4] E. E. Huber, D. O. Smith, and J. B. Goodenough, J.
- [5] M. R. Koblishka, J. D. Wei, C. Richter, T. H. Sulzbach, U. Hartmann, "Advanced Cantilevers for Magnetic Force Microscopy and High Frequency Magnetic Force Microscopy", Scanning vol. Vol.30, pp.27-34 (2008).

- [6] U. Hartmann, "Magnetic force microscopy", Annu. Rev. Mater. Sci. Vol.53(1999)
- [7] 劉志通，「利用熱蒸鍍成長鐵膜及其奈米結構與磁性質之研究」，國立台灣科技大學，碩士論文(2005).
- [8] 掃描探針顯微術於表面形貌演化與動態研究之介紹，物理雙月刊，第廿五卷五期，pp.660-669(2003).
- [9] 陳燦林、陳譽元、戴鴻名，「奈米工具：掃描探針顯微設備」，奈米機械技術專輯，機械工業雜誌 255 期。
- [10] D. Ruger, H. J. Mamin, P. Guethner, S. E. Lambert, J. E. Stem, I. McFadyen, and T. Yogi, "Magnetic force microscopy: General principles and application to longitudinal recording media", J. Appl. Phys., Vol. 68, NO. 3, pp.1169-1183(1990).
- [11] 劉建良，清華大學物理所碩士論文(1995)。
- [12] L. P. Levy, D. H. Reich, L. Pfeiffer, and K. West "Aharonovbohm ballistic billiards", Physica B, Vol.189, pp.204(1993).
- [13] 劉佳琪，「磁力電子顯微儀量測鈷鎳薄膜磁區之研究」，清華大學物理所，碩士論文(2003)。
- [14] Soshin Chikazumi 著，張煦、李學養譯，「磁性物理學」，台北市，聯經圖書有限公司
- [15] 磁光科爾效應系統與 Co/Ir(111)之磁性研究，東海科學，第六卷，pp.1-15。

VoIP DDoS 攻擊之模擬分析

劉仲鑫¹、駱俊霖²

¹中國文化大學資訊科學學系

²中國文化大學數位機電科技研究所

摘要

本研究是針對於 VoIP 中之 SIP 協定進行詳細探討與說明，並以 NS2 進行模擬分析。此外，由於 VoIP 之安全性議題亦為影響其普及之主要因素，其中 DDoS 攻擊更已成為 VoIP 網路安全領域最為嚴重的問題之一。所以本研究對各式攻擊以 NS2 進行模擬分析，並進一步探討在 DDoS 攻擊之下各種 Queue 之間對於攻擊的承受能力之比較。

關鍵詞：VoIP、Security、NS2、SIP、DDoS、Queue

The Simulation of the DDoS Attack for VoIP

C. H. Liu¹, and C. L. Lo²

¹ Department of Computer Science, Chinese Culture University

² Graduate Institute of Digital Mechatronics Technology, Chinese Culture University

Abstract

This study is focus on SIP of VoIP, and simulated and analysed by NS2. In addition, because of the security issues are the main factor to affect its popularization, and the DDOS attack has become one of the most serious issues in the VoIP network security. Therefore this research carries on the simulation analysis to various types attack by NS2, and further discusses under the DDoS attack between each kind of Queue regarding the attack comparison of bearing capacity.

Key words: VoIP, Security, NS2, SIP, DDoS, Queue

一、前言

伴隨著全球寬頻網路日漸提高的普及率，相關服務亦逐漸產生變化，以往以資料 (Data) 為主的服務內容正漸漸的轉往影像 (Video) 與語音 (Voice) 服務發展，在語音服務之中便以網路電話 VoIP (Voice over IP) 為重要的發展方向之一。網路電話指的是將通話的語音串流資料經由 IP 網路封包交換技術(packet switch)傳送的語音通訊服務，與傳統電話的電路交換技術(circuit switch)完全不同，因此網路電話具有一些特性及優點是傳統的電話服務所沒有的，如：通話費便宜、可直接於電腦上使用、使用方便…等。

然而儘管網路電話已成當今最熱門的通訊應用，不過也有一些問題仍待克服，例如通話品質 (QoS)、穿透防火牆或是 NAT 等問題，其中安全性議題亦為其普及化的潛在威脅之一。也由於客戶興趣不斷增加，語音通訊的安全性很可能成為網路電話解決方案的關鍵要求。以封包為基礎的電話設備特別容易受到安全攻擊，像是監視封包以竊聽語音內容、偽造網路帳號來非法使用服務以及操縱封包讓正常的網路服務中斷…等等。雖然目前僅有少數 VoIP 實作包含安全功能，但已有數種標準被列入考慮。所以如何提升網路的安全性，將是未來網路電話(VoIP)的研究發展關鍵。

二、文獻探討

(一) 會談起始協定

會談起始協定(Session Initiation Protocol)為網際網路工程工作小組(Internet Engineering Task Force, IETF)之 MMUSIC 分組於 1999 年所提出之 VoIP 協定。SIP 刻意將協定內容單純化，僅定義了信令機制，用以與 H.323 相互比較，並且期望取代之。有別於 H.323 採用從屬(Master/Slave)架構，SIP 採用點對點(Peer-to-Peer)機制，意即簡化設立 SIP VoIP 服務架構，亦可反映於降低網路維護之費用上。SIP 協定中定義了幾個屬於 SIP 架構中的元件，如：使用者程式(User Agent, UA)、代理伺服器(Proxy Server)、重新導向伺服器(Redirect Server) 以及註冊伺服器(Registrar)。

SIP 由許多產學界組織於 IETF MMUSIC 工作小組內共同制定，爾後成為獨立之 SIP 工作小組進行開發。SIP 協定定義了會談的起始(initiating)，終止(terminating)，修改(modifying)等功能，並且除了應用於網路語音電話之會談維護外，其點對點交談式架構，亦可簡單的應用於即時訊息(Instant Messaging, IM)以及網路遊戲等應用範疇上。由於 SIP 協定中僅定義透過 IP 網路進行信令之機制，在資料描述方面，仍須仰賴且結合會談描述協定(Session Description Protocol, SDP)[1]於進行會談中，與媒體作相關描述之資訊交換。在媒體資料傳輸上，一般來說 SIP 協定使用即時傳輸協定(Real-time Transport Protocol, RTP)進行實際媒體資料傳輸，然而媒體資料傳輸與信令資料流採獨立且分開傳送方式，如圖 1 所示。

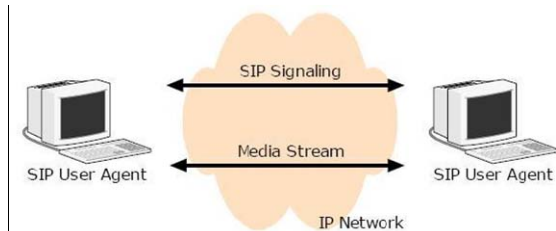


圖 1 SIP 傳輸架構示意圖

SIP 協定在定義上參考許多來自於 HTTP 與 SMTP 等協定設計理念，如 SIP 架構中，使用者之定址方式，亦採用統一資源表示(Uniform Resource Indicators, URI)，稱作 SIP URI 進行使用者定址，一般來說，依據使用環境之不同，分為不同之定址方式，如圖 2 所示。

sip:7239@nc.cyut.edu.tw
sip:edwardc@nc.cyut.edu.tw
sip:0944123223@cyut.edu.tw

圖 2 SIP URI 範例

在架構的定義中，由於 SIP 協定之彈性與點對點的特性，在協定中定義了使用者程式與伺服器兩種組成元素。使用者程式(UA)之定義為具備 SIP 協定之網路應用設備(可為軟體或硬體之形式)。SIP UA 根據角色之不同，可再細分為 UA Client (UAC) 與 UA Server (UAS)，其中 UAC 指的是發話端(caller)，UAS 則是指受話端(callee)。而伺服器方面，亦根據功能之不同，分為代理伺服器(SIP Proxy Server)、重新導向伺服器(SIP Redirect Server) 與位址伺服器(SIP Location Server)，其中位址伺服器一般來說亦同時具備接受使用者註冊的功能，因此也稱為註冊伺服器(SIP Registrar)，如圖 3 所示。

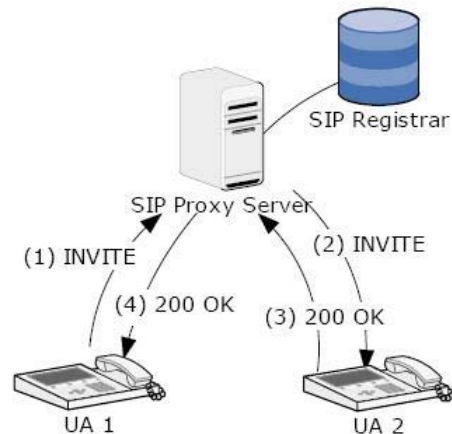


圖 3 SIP Proxy 運作示意圖

(二) SIP 安全

既然透過公共交換電話網路(PSTN)撥打的語音電話通常也不安全,那麼為 VoIP 通話提供安全功能是否真有其必要?答案是絕對必要。首先,IP 網路的封包本質使其比 PSTN 更容易受到安全威脅。在目前的資料網路服務技術下,竊取封包網路的語音資訊要比從線路交換式網路(circuit switch)接出實際線路來得簡單。

網路電話或媒體閘道器等具備 VoIP 功能的用戶端設備,都很容易遭到來自網際網路的安全性攻擊。如駭客能操弄各種封包網路協定,例如 Session Initiated Protocol(SIP)、H.323 和 Media Gateway Control Protocol(MGCP),他們可以擷取封包和竄改封包協定資訊,然後改變封包目的地或通話連線。或常見的阻斷服務攻擊(Denial of Service, DoS)即為最佳實例,其會佔用大量的處理器運算資源,進而影響即時通話的音質。除此之外,在一個未受管理的環境裡,VoIP 設備還會受到許多其它攻擊,例如非法入侵、監聽、竄改封包內容與目的地地址以及偽造身份,因此在建置 VoIP 產品時,安全性就成為攸關成敗的關鍵要素。

(三) SIP 攻擊

SIP 攻擊常見的四種類型:註冊劫持、假扮伺服器、訊息本體擅改、拒絕服務。

註冊劫持: SIP 的 FROM 標頭檔欄位可以被任意一 UA 修改,且幾乎開放給惡性的註冊,駭客可輕易扮演認證過的第三者改變或紀錄地址中的夥伴接觸關係。

拒絕服務(DoS):攻擊者發出偽造的請求並大量的發送到 SIP 網路設備中,使得收到的請求的 SIP 設備傳送拒絕服務給被攻擊者,大量得網路流量使被攻擊者的網路癱瘓。

SIP IP 電話網是標準互聯網攻擊的目標。由於 SIP 註冊伺服器沒有被迫使質詢 UA 認證,因此註冊搶劫是可能的。SIP 註冊消息包含"from"可以被修改的標題字段,因此攻擊者可能對 SIP 管理員扮演一合法的 UA 並且登記自己。攻擊者可能也使用字典攻擊 UA (軟電話)使用過的密碼,並且

改方向,竊聽或監督程序調用。

所有 SIP 伺服器可能被偽造經由外來的消息反應,因此攻擊者可能改變接踵而來的 SIP 電話方向到本身。這允許攻擊者竊聽,跟蹤電話和執行有選擇性的 DoS。通過使用可能讀和修改消息標題和訊息本體的減弱之代理伺服器,攻擊者能竄改 SIP 消息和創造通行證欺騙。

扮演 SIP 伺服器或用戶代理,惡意用戶能偽造再見和取消 SIP 消息關閉 SIP 會議。使用妥協的 SIP 伺服器攻擊者可能創造改變方向與廣播地址到非存在的伺服器結果是在 SIP IP 電話系統 DoS。

三、研究內容

(一) NS2 簡介

NS2 (Network Simulator, version 2)[2] 是一套物件導向的網路模擬器,由 UC Berkeley 所開發完成。它能模擬真實網路系統的架構與特性,在網路系統的架構方面,有模擬路由器(router)、鏈結(link)與網路端點(end point);在網路系統的特性方面,有封包延遲(packet delay)或封包丟棄(packet drop)。

簡單說來,NS2 其實就是一個 OTcl 的腳本解釋器(script interpreter),它把使用者所寫好的腳本(OTcl Script,描述網路模擬情境)進行解讀後,產生出模擬的結果,進而對結果進行分析,或者是透過 NAM 工具程式把模擬的過程視覺化呈現出來,以對模擬的情境有更深入的了解。

(二) NS2 模擬 SIP 訊息溝通

以下係以 NS2 模擬 SIP 訊息溝通, User Agent(7)發出訊號, Proxy Server(5)接收訊號,處理完訊息又回傳給 User Agent(7)。當 User Agent(7)與 User Agent(8)要溝通時,會先經過 Proxy Server(5),透過 Proxy Server(5)處理連絡 Proxy Server(6), Proxy Server(6)再通知 User Agent(8)。User Agent(8)和 User Agent(7)進行溝通還是要透過 Proxy Server(6), User Agent(8)和 User Agent(7)進行溝通還是要透過 Proxy Server(6),如圖 4 所示。

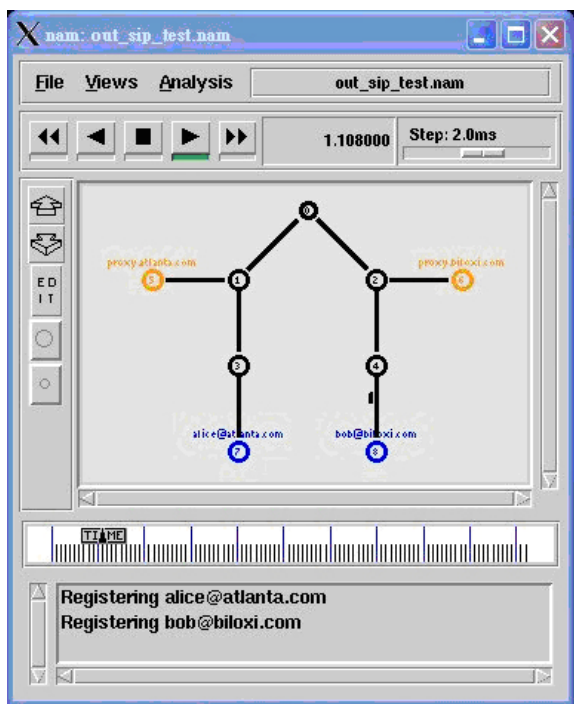


圖 4 NS2 模擬 SIP 訊息溝通圖

(三) 使用 NS2 模擬分析各式攻擊

NS2(Network Simulator, version 2)是一種物件導向的網路模擬程式，它基本上是一個離散事件的模擬程式，目前 NS2 可以用於模擬各種不同的通信網路。本研究係使用 NS2 模擬各式攻擊在大流量封包的衝擊之下，使用相同的參數設定，而採用不同的攻擊設定得出不同的封包遺失。

下圖 5 是一個未受攻擊模擬的網路拓模設定環境，Node 0 經由 Node 1 傳送 UDP 封包至 Node 2。

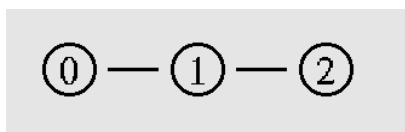


圖 5 未受攻擊模擬的網路拓模設定環境

圖 6 則為在受到阻斷式攻擊(Denial of Services, Dos)之網路拓模模型。除了 Node 0 到 Node 2 之間的正常封包外，還多加了一組攻擊節點 Node 3 長時間傳送攻擊封包。

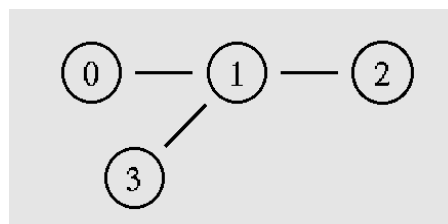


圖 6 受 Dos 攻擊模擬的網路拓模設定環境

圖 7 則為受分散式阻斷式攻擊(Distributed Denial of Services, DDoS)的網路拓模模型。攻擊節點為 Node 3、4、5，Node 1 作為通往目的節點 Node 2 的路由器，而剩下的 Node 0 則作為合法用戶的節點。

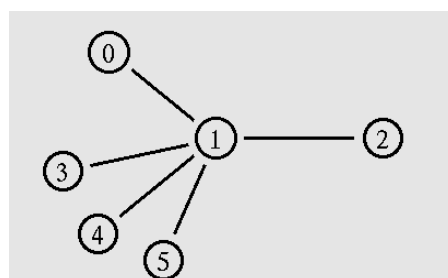


圖 7 受 DDoS 攻擊模擬的網路拓模設定環境

根據以上模擬設定我們可以測量得到每種設定的封包遺失數量如圖 8。其中則以 DDoS 的封包遺失率最高，而 DDoS 在網路世界中，是一種最為常見的攻擊手法。而其攻擊步驟簡單，卻也無有效之防範方法，故選擇以 DDoS 的模型來討論，以符合真實世界的情況。

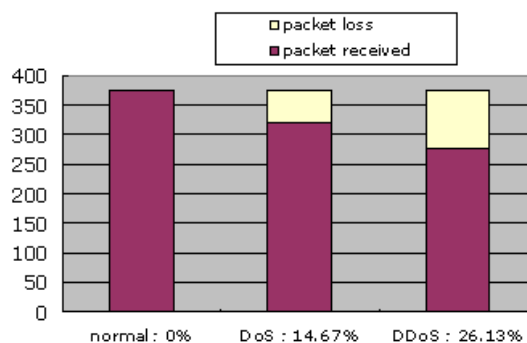


圖 8 封包遺失率

(四) 使用 NS2 模擬分析 DDoS 攻擊對不同佇列之影響

本段研究針對伺服器端採用不同的 Queue 設定，其他參數設定相同下得出不同的封包遺失，以比較在 DDoS 攻擊之下各種 Queue 之間對於攻擊的承受能力的比較。下圖 9 是一個 DDoS 攻擊模擬的網路拓模設定環境，Node 0,2,3,4,7 作為攻擊節點，Node5 作為通往目的節點 Node6 的路由器，而剩下的 Node 1 則作為合法用戶的節點。

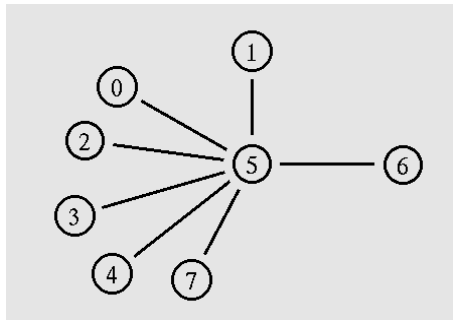


圖 9 DDoS 攻擊模擬的網路拓模設定環境

下圖 10 是用 NS2 模擬的一個普通的 DDoS 風暴型攻擊的情況，藍色的封包代表著合法的封包，紅色的則代表那些非法的 DDoS 攻擊封包。可以很清楚的顯示出在 node 4, node 0, node 3, node 7, node 2 的大量封包輸送之下，從 node5 通往 node6 的 queue 已經被紅色的攻擊者封包塞滿了，合法使用者的封包已經排不進 queue 裡面大多數都被丟棄，因為在此環境中 node5 的 queue 使用的是 Droptail 模式，所以當 queue 裡面充滿大量的非法攻擊封包時在尾端進不來的封包，則被丟棄。

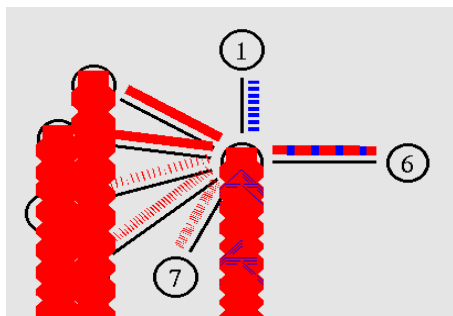


圖 10 一般 DDoS 風暴型攻擊情況

圖 11 是 node5->node6 之間的 link 使用 RED Queue 的情形，很明顯的得出正常的藍色封包儘管

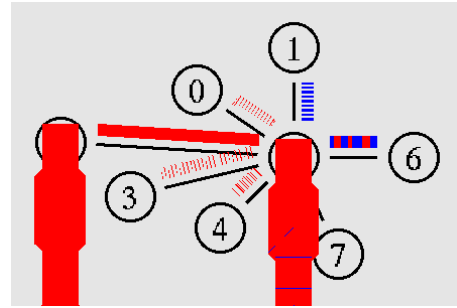


圖 11 node5->node6 之間使用 RED Queue 的情形

在同樣的 DDoS 攻擊之下卻能夠比起使用 Droptail Queue 能夠讓正常流量的封包能夠得到更佳的服務品質。

由下圖 12 可知 fair queue 對封包傳送的方式比起 RED Queue 來說，是以一種比較均勻的方式傳送，而 RED queue 的傳送方式則比較顯得集中在每段時刻傳送特別的多，但相同的是兩者比起 droptail queue 來說，都有著不錯的效率。

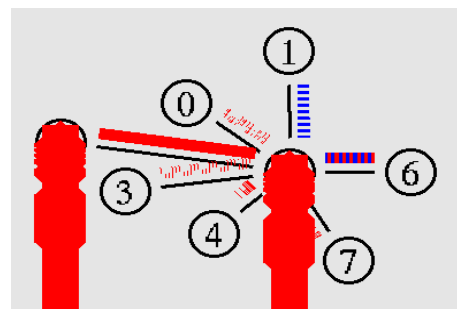


圖 12 node5->node6 之間使用 Fair Queue 的情形

下圖 13 SFQ queue 之雖然比起 droptail queue 是有些起色，但似乎封包遺失的情形仍舊嚴重，比起 RED 和 FQ 等 queue 並沒有什麼特別明顯的改善。

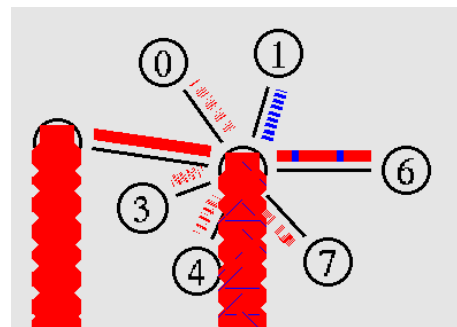


圖 13 node5->node6 之間使用 SFQ queue 的情形

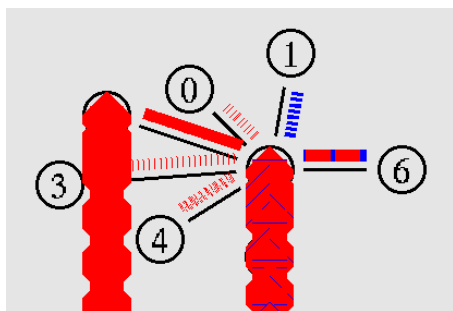


圖 14 node5->node6 之間使用 DRR queue 的情形

圖 14 在 node5->node6 之間的 queue 使用了 DRR 來安排，比較 droptail queue 略有起色，但遺失情形可以發現與 SFQ 的封包遺失情形差不多。

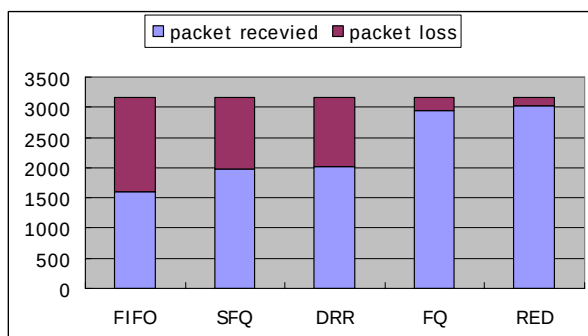


圖 15 DDoS 攻擊下各種 Queue 對於攻擊的承受力比較表

研究中我們分別模擬測試了以下的幾種 Queue，包括 FIFO(Droptail)、SFQ、DRR、FQ、RED 等得出了以下的結果，整理如圖 15。其中可以看出 FIFO(DropTail)佇列在單一來源封包遺失上，容易集中且大量的遺失。而在 RED 佇列的使用下，封包的丟棄是由隨機選取，不易造成單一來源的封包集中且大量的遺失，對於穩定的通話品質有相當的助益。

四、結論

VoIP 服務是下一代電信服務的基礎，目前全世界的電信公司正積極投入這未來電信服務的新領域。然而，由於網際網路的開放性所造成的網路惡意威脅是電信公司在提供下一代通信所必須克服的問題。

本研究針對於 VoIP 中之 SIP 協定進行詳細探討與說明，並以 NS2 進行模擬分析，此外 DDoS 攻擊更已成為 VoIP 網路安全領域最為嚴重的問題之一。所以本研究對 DDoS 攻擊以 NS2 進行模擬分析，在 DDoS 攻擊之下各種 Queue 之間對於攻擊的承受能力的比較。

未來在不影響企業及個人用戶 VoIP 安全上的考量下，利用 Firewall/NAT 提供安全機制，並利用 SIP Firewall/NAT 的透通技術來提供安全的 VoIP 服務應該是一個可再進行探討的應用方向。

參考文獻

- [1] 莊坪達，“使用SIP協定實作隨意分散式網路語音系統”，朝陽科技大學網路與通訊研究所碩士論文(2006)。
- [2] 柯志亨、程榮祥、謝錫崐、黃文祥，“計算機網路實驗-以NS2模擬工具實作”，學貫(2005/6)。
- [3] 陳章男，“整合PSTN、VoIP、SIP 於嵌入式家用閘道器之MSN Agent”，國立中正大學電機工程所碩士論文，(2006)。
- [4] 彭俊豪，“以SIP為基礎提供合法監聽之功能”，國立交通大學資訊工程系所碩士論文，(2005)。
- [5] D. Butcher, X. Li and J. Guo, “Security Challenge and Defense in VoIP Infrastructures,” IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics, Part C: Applications and Reviews, Vol. 37, No. 6, pp.1152-1162(2007).
- [6] J. A. Perez, V. Zarate, A. Montes, C. Garcia, “Quality of Service Analysis of IPSec VPNs for Voice and Video Traffic,” Proceedings of the Advanced International Conference on Telecommunication, Guadeloupe, pp.43 (2006/2).

造型塑件之曲面重建與模流分析研究

張家源、張達元

中國文化大學機械工程學系

摘要

逆向造型件的曲面重建工作，需要有精度很高的掃描儀配合專用的 CAD 軟體，才能完成模型的建構。為了克服非接觸量測精度不足、專業逆向 CAD 軟體費用高昂的問題，本研究發展利用三次元座標測定機與泛用 3-D CAD 軟體之逆向建模系統。以接觸式量測 (TTP 探頭) 得到造型件的關鍵曲線，用以建立重建物件的主體特徵；並利用非接觸式的影像量測法，得到工程特徵尺寸；應用順向設計工法完成造型件的模型重建。最後，以 FDM 快速原型機輸出，進行模型驗證。Moldflow 為發展成熟之分析軟體，本文根據所建 3-D 模型建立有限元素模型，以各模穴同時飽模為目標，討論澆口、豎流道、橫道、注入口等尺寸，得到最佳的流道設計。本案以遊戲搖桿外殼件為說明例。

關鍵詞：逆向工程、曲面重建、座標測定、模流分析

Surface Reconstruction and Mold Flow Analysis for a Shaped Plastic Part

J. Y. Chang, and D. Y. Chang

Department of Mechanical Engineering, Chinese Culture University

Abstract

Surface reconstruction of a shaped part requires a high precision scanner and professional CAD software to build up the 3-D model. To overcome the shortcomings of precision in laser measurement and the high expense of the professional software, this paper develops a modeling methodology by means of an image coordinate measurement machine (CMM) and a general 3-D CAD. Contact measurement by a TTP probe is used to derive the point data of the characteristic curve for constructing the main surfaces of the model, and image measurement is used to obtain the details of the engineering features. Base on the geometric data derived, the 3-D model is built by forward design method. In addition, the CAD model is fabricated by rapid prototyping machine (FDM) for model examination. Moldflow is a proper validated software for plastic mold simulation. This study establishes a finite element model based on the 3-D model built to examine the effects of pouring gate, sprue, runner, and entrance dimensions of the mold cavity on flow filling problem. A joke stick is used to prove our study.

Key words: Reverse engineering (RE), Surface reconstruction, Coordinate measurement machine (CMM), Moldflow analysis

一、前言

要得到精密度高的逆向造型件模型，必需使用高解析度的專用掃描儀進行掃描量測，並配合專用的 CAD 軟體，才能完成 3-D 模型的重建。物件外形輪廓的量測方法可分為接觸式及非接觸式兩大類；近年來，光電的非接觸式探頭快速發展，量測解析度已有了大幅的改善。由於它的量測範圍大、效率高、無量測壓力等優點，已成功的應用於 3D 物件的掃描工作，目前以單點雷射單接收器【1-3】、以及雷射線掃描【4-6】最為廣泛運用。

然而，掃描速度快的雷射掃描法，精密度不足，所得的量測點資料跟實際的物件輪廓有頗大的差異。為了改善量測精密度，Bradley 與 Chan【5】提出結合觸發式探頭與雷射探頭的互補式感測法，以非接觸雷射探頭取得自由曲面的 3D 點群資料，並以觸發式探頭得到掃描物件的邊界資訊。Shiou 與 Gao【7】應用環型三角雷射探頭檢測屬於軟質材料 RP 件的輪廓精度。Zhang 等【6】提出一雙影像檢測系統，根據投射於物件表面的變形雷射結構線計算出 3D 輪廓資料，可以得到較大的量測範圍，並解決單視覺系統的“blind area”問題。Qiu 等【3】整合雷射探頭、線性滑軌/編碼器、步進馬達，發展出隨著物件高度變化的單點雷射掃描系統。在國內的研究方面，郭俊宏、呂志誠【8】提出根據量測點法線向量改善以 CMM

執行逆向量測之精度改善方法。姚宏宗教授等【9】發展應用以 LCD 投影機為光源，利用 CCD 攝影機取得影像資料，經由相位移重建技術與映射函數校正技術，實現結構光三維快速量測。

至於逆向技術的應用方面，曾炯晟等【10】利用 ATOS 掃描系統進行小巴士前保桿曲面重建之研究。Chang 與 Chen【11】整合雷射量測方法與逆向 CAD 軟體，進行銲焊道之外型量測系統，改善傳統以人工目測焊道良窳的方法，可以有效的提升焊道品質。林守儀等【12】整合 RE/RP/RT 技術發展高爾夫球頭的研發系統。

本研究發展利用三次元影像座標測定機 (Baty VI-6494) 與泛用 3-D CAD 軟體 (Pro/ENGINEER) 之建模系統，綜合接觸式量測法與影像量測的特色，分別得到造型件的特徵曲線的控制點，以及工程特徵的建構資料，以順向設計工法完成造型件的模型重建。並以 FDM 快速原型系統，進行模型輸出驗證。此外，本研究依據完成的 3-D 模型建立有限元素模型，利用 Moldflow 軟體進行模流分析，一模兩穴，以兩模穴同時飽模為目標，討論澆口、豎流道、橫流道、注入口等尺寸，得到最佳的流道設計。本案以遊戲搖桿外觀件為設計例，圖 1 為研究流程圖。

二、造型件 3-D 模型重建

(一) 逆向掃描量測

本文利用三次元影像座標測定機 (Baty VI-6494) 進行造型件的曲面座標測定，此設備具有接觸式探針測定與影像量測功能。「接觸式探針測定」，乃使用架設於量測機台上的探針與物件實際接觸，取得樣品外觀輪廓資訊，量測尺寸準確度、可靠度高；但是需逐點量測，速度慢，量測前需做半徑補正。「影像量測」以 CCD 照相式掃描器上兩顆鏡頭，藉由多個相同定位點取得高解析度影像，將多次掃描出的點資料加以整合而得；雖然量測精度較差，但量測速度快、可完整量取所有特徵，可提供大量的點資料。

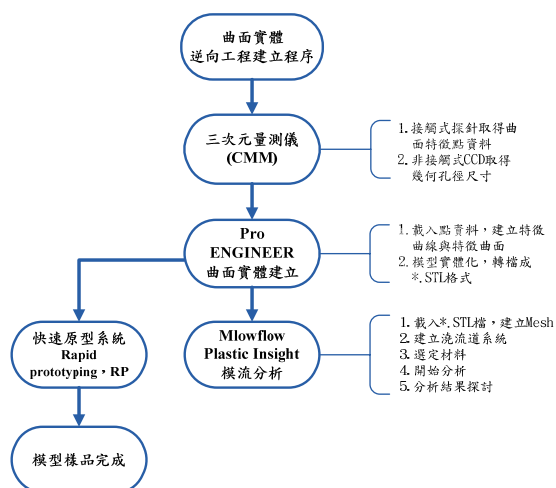
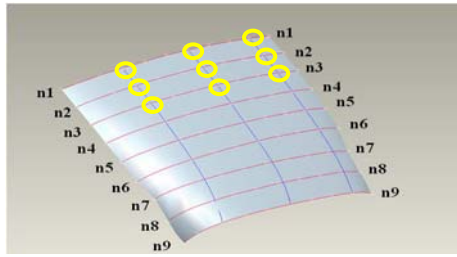


圖 1 研究流程圖。



(a)



(b)

圖 2 主體特徵曲線座標測定 (a) 量測規劃圖；及 (b) 接觸式 TTP 探頭量測。

CNC 座標測定機可在指定的路徑上進行座標測定，本文首先以接觸式量測法進行特徵曲線的量測。造型件主體曲線的量測程序說明如下：

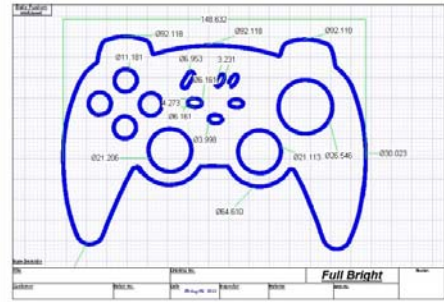
1. 設定工件座標系統；
2. 在模型特徵曲線的法線方向上設定適當的量測位置， $n1, n2, n3, \dots$ ；
3. 沿著 $n1, n2, n3, \dots$ 方向進行等間距的 CNC 座標測定，得到特徵曲線的點雲資料，參圖 2。

(二) 3-D 模型重建

本文以 Pro/ENGINEER Wildfire 4.0 建構曲面模型。主要建模程序如下：

1. 匯入由 CMM 量測所得之各線點群資料(dxz 格式)；
2. 逐線決定建構曲線所需的控制點；
3. 根據各線控制點的特徵點建構特徵曲線；
4. 根據各特徵曲線建構物件曲面，邊界曲面 (boundary surface) 功能；
5. 合併各曲面，完成造型件輪廓曲面，合併 (merge) 功能。

具有對稱特性的造型件可以「鏡射」功能簡化建模程序。



(a)



(b)

圖 3 工程特徵尺寸量測 (a) 量測結果；及 (b) 非接觸式影像測量。

(三) 工程特徵的建構

工程特徵尺寸方面，由於數目很多、尺寸很大不一，以接觸式量測除了耗時外量測精度亦不易掌握。本研究以非接觸影像量測方式，取得高解析度影像，將多次掃描的點資料加以整合，得到孔、柱、肋等特徵的輪廓尺寸。並以 dxf 格式輸出，然而再以 Pro/Engineer W4 軟體讀入相關幾何尺寸，參圖 3。完成的模型如圖 4、5 所示。



(a)



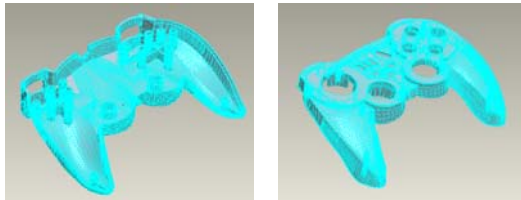
(b)

圖 4 上殼 3-D 實體模型 (a) 正面；及 (b) 背面。



(a) (b)

圖 5 下殼 3-D 實體模型 (a) 正面；及 (b) 背面。



(a) (b)

圖 6 STL 模型檔 (a) 上殼；及 (b) 下殼。

三、CAE 模流分析

塑膠射出成型技術利用壓出機將融化的塑膠材料射入金屬模具之中，將融化的塑膠注入密閉空間，待其冷卻凝固後，即可獲得與密閉空間相同形狀之塑膠成品。射出成型製程的成型週期可分成：充填時間(filling time)、保壓時間(packing time)、冷卻時間(cooling time)、開閉模時間(open & close mold time) 四個階段。本文使用 Moldflow Plastics Insight (MPI v.6.1)對產品的模具設計、幾何形狀、以及參數設定進行模擬分析。

匯入模型檔案(STL mode)，建立網格(Mesh)，採取一模兩穴樣式完成一組搖桿設計。在建立流道系統、選定材料、設定製程參數後，執行電腦模擬分析。詳細的模擬條件設計與分析技巧在第四節中敘述。

四、案例

本文以一搖桿模型做為建模的造型件，其尺寸約為 $97*145*43\text{mm}^3$ (參圖 2)，它的建模與 CAE 分析程序說明如后。

(一) CMM 模型量測

根據圖 2 所規劃的量測策略執行接觸式座標測定，將工件座標設定於量測件左下角，得到特徵線 5 條，各特徵線分別由 15 個曲線控制點，以

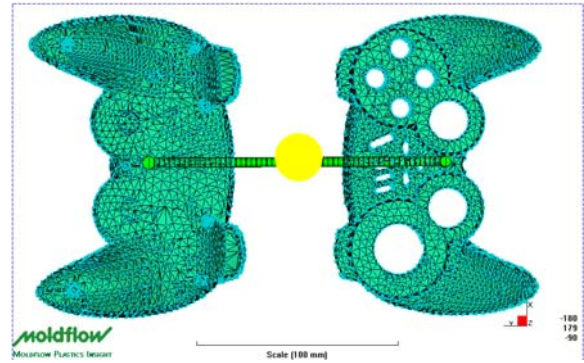


圖 7 有限元素模型。

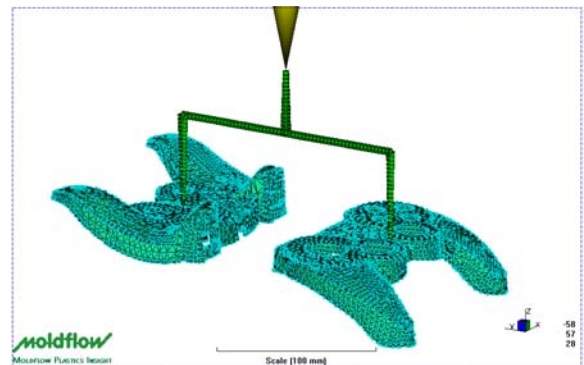


圖 8 流道系統模擬圖。

建立模型主體的特徵曲線。其次，以非接觸式的影像量測方法，取得搖桿各工程特徵的幾何尺寸，如圖 3(a) 所示。

(二) 模型重建

匯入由三次元量床所得到的點資料，進行曲面重建點資料建構模型程序。本案例為對稱形狀設計，先完成左半側曲面模型，再以「鏡射」功能完成主體模型；最後，將曲面加厚成實體模型。在工程特徵方面，根據由影像量測所得到的 2D 輪廓資料，完成各孔、柱工程特徵的增加或切削。完成的實體模型請參圖 4、5，模型的建立程序中需考量拔模角量。最後，模型零件以 STL 檔案格式儲存匯出，以備匯入 Moldflow Plastic Insight 軟體中，參圖 6。

(三) Moldflow Plastics Insight 模流分析

1、流道設計與製程參數設定

將模型的 STL 檔案匯入 MPI 系統，建立網格。本文採用一模兩穴型式設計(如圖 7)，網格

表 1 流道系統初始設計表

流道參數	入口端直徑	流道直徑	高度
錐形澆口	1.2	3.5	5
豎流道 I	3.5	6.5	55
豎流道 II	3	5.5	55
注入口	7	4	40
橫流道：長度 148mm、直徑 5mm。			

的建立需仔細檢查網格的品質狀態，包括：Free edges (自由邊)、Non-manifold edges (非交疊邊)、Elements not oriented (非同向的元素)、Element intersections (交叉元素)、Fully overlapping elements (完全重疊元素) 等。此外，過高的 Maximum aspect ratio (縱橫比) 是不被允許的，因為過於細長的網格會造成網格兩端壓力、溫度和流動速度的結果差異甚大，而降低分析結果的可信度。需嚴格的修整至 18 以下。

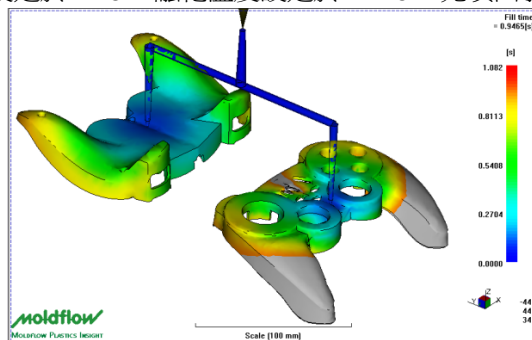
本研究設定分析模式為 Flow 模式，選用材料為 6331：Taiwan PP。根據經驗法則設定流道系統與進澆位置，初始設計尺寸如表 1 所列，圖 8 為流道設置圖。在製程參數方面，模具表面溫度設定於 50°C，融化溫度設定於 230°C，充填由射

出時間控制在 1 秒，體積與壓力切換點由體積填充率於 100% 時決定，冷卻時間設定於 20 秒。完成參數設定後，執行模擬分析。

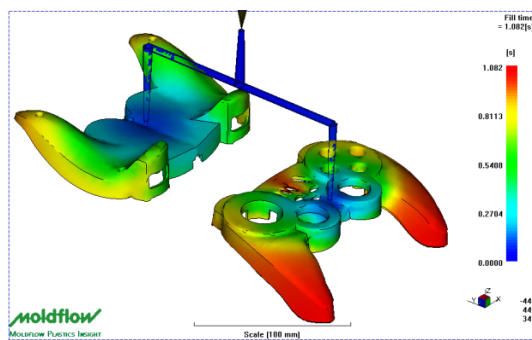
2、模擬結果與修正

流道初始設計的模擬結果發現：圖 9(a) 表示於 0.9465 秒時，搖桿下殼模穴已達飽模位置，而搖桿上殼模穴僅充填二分之一；當 1.082 秒時，搖桿上殼模穴才充填完成(圖 9(b))。表示材料在流道內的流動狀態不平衡，流動的不平衡性達到了 12.4%，流動的不平衡會造成模型腔內的壓力不均衡，會對產品品質產生很大的影響。

為解決塑料流動不平衡現象，將塑料流動較快的豎澆道尺寸縮小，更改(豎澆道 I) 尺寸的入口端直徑為 2.8、3.0、3.2mm、流道直徑設定為 5.5mm，進行三組模擬分析。在修正尺寸設計後，充填過程壓力的變化較為穩定，以豎流道入口 3.2mm 直徑的設計可以得到最小的飽模時間差 0.028 秒，搖桿上殼模型與下殼模型的材料幾乎同時完成充填動作，圖 10 示出上殼模穴飽模時的波前模擬圖，時間為 1.079 秒。詳細的模擬數據見表 2。

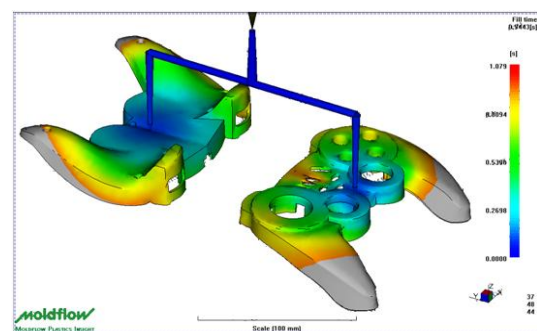


(a)

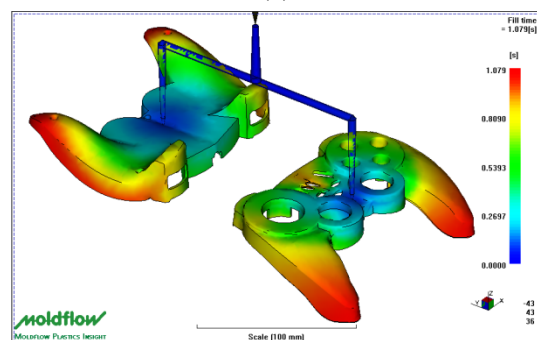


(b)

圖 9 流道初始設計波前模擬圖 (a) 0.9465 秒；及 (b) 1.082 秒。



(a)



(b)

圖 10 流道修正設計波前模擬圖 (a) 0.9443 秒；及 (b) 1.079 秒。

表 2 流道尺寸變更分析比較表

分析特性	初始設計		修正設計 最佳解	
	入口	流道	入口	流道
豎流道 I 直徑 (mm)	3.5	6.5	3.2	5.5
充填時間 (sec)	上模	下模	上模	下模
	1.082	0.947	1.079	1.051
飽模時間差 (sec)	0.135 sec		0.028 sec	
流動不平衡率 (%)	12.4		2.5	
最大射出壓力 (MPa)	42.85		43.51	
最大壁剪應力 (MPa)	20.31		19.59	
V/P 轉換點壓力 (MPa)	28.94		43.52	

五、結論

本文發展綜合 CMM 接觸式 TTP 探頭與非接觸式影像量測之逆向輪廓資料量測技術，得到造型塑件的主體特徵曲線控制點，以及工程特徵的輪廓尺寸；以順向設計方法應用 Pro/Engineer W4 軟體完成模型曲面重建工作。為瞭解開發的造型件在模具開發階段可能遇到的問題，本文以 Moldflow 軟體模擬塑膠成形製程中，觀察塑膠的流動狀況，以模穴同時飽模為分析特性，得到理想的流道設計。為驗證設計成果，以 FDM 快速原型系統輸出設計模型，如圖 11 所示。

本文搖桿外殼模型的建立與分析程序，可做為逆向產品開發與模具設計的參考。

參考文獻

[1] G. J. Wang, C. C. Wang and S. H. F. Chuang, "Reverse engineering of sculptured surfaces by four-axis non-contacting scanning," *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 15, pp. 800-809,(1999).



(a)



(b)

圖 11 搖桿外殼模型 FDM 輸出件 (a) 搖桿上殼件；及 (b) 搖桿下殼件。

- [2] K. B. Smith and Y. F. Zheng, "Point laser triangulation probe calibration for coordinate metrology," *Transactions of ASME, Journal of Manufacturing Science and Engineering*, vol. 122, pp.582-586(2000).
- [3] H. Qiu, H. Nisitani, A. Kubo and Y. Yue, "Autonomous form measurement on machining centers for free-form surfaces," *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 44, pp. 961-969,(2004).
- [4] K. H. Lee, H. Park and S. Son, "A framework for laser scan planning of freeform surfaces," *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 17, pp. 171-180,(2001).
- [5] C. Bradley and V. Chan, "A complementary sensor approach to reverse engineering," *Transactions of ASME, Journal of Manufacturing Science and Engineering*, vol. 123, pp. 74-82,(2001).

- [6] G. Zhang, Z. Wei and X. Li, "3D double-vision inspection based on structured light," *Transactions of ASME, Journal of Manufacturing Science and Engineering*, vol. 125, pp. 617-623,(2003).
- [7] F. J. Shiou and J. S. Gao, "Effect of slice thickness on the profile accuracy of model marker rapid prototyping measured by a circular triangulation laser probe," *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 22, pp. 796-804,(2004).
- [8] 郭俊宏、呂志誠, "應用於逆向工程系統之 CMM量測精度改善研究", 中國機械工程學會第二十四屆全國學術研討會論文集, 桃園中壢, 中原大學, D06-0014(2007/11)。
- [9] 姚宏宗、許千昱、鄒李森、葉子廷、陳傑凡, "結構光三維快速量測系統", 中國機械工程學會第二十五屆全國學術研討會論文集, 彰化大村, 大葉大學, D04-06(2008/11)。
- [10] 增炯晟、黃仁佑、何介文、郭峻志、林栢村, "逆向工程在小巴士前保桿曲面重建技術之探討", 中國機械工程學會第二十四屆全國學術研討會論文集, 桃園中壢, 中原大學, D06-0011(2007/11)。
- [11] C. L Chang and Y. H. Chen, "Application of reverse engineering technique in butt weld profile measurement", *Journal of Chinese Society of Mechanical Engineers*, Vol.29, No.1, pp.69-76,(2008).
- [12] 林守儀、王土權、賓仲強、林聰龍, "整合 RE/RP/RT在高爾夫球頭開發之應用", 中國機械工程學會第二十五屆全國學術研討會論文集, 彰化大村, 大葉大學, D05-03(2008/11)。

Design and Implementation of Two-Wheeled Intelligent Robot

K. H. Su, and T. Y. Chiang

Graduate Institute of Digital Mechatronic Technology, Chinese Culture University

Abstract

A novel intelligently controlled two-autonomously-driven-wheeled robot is developed in this paper. In the control scheme, the fuzzy inference is designated as a main controller and the neural network is designated as auxiliary part. Consider the parametric variation, external load disturbance, nonlinear friction, unpredicted and unstructured uncertainties for the practical drive system, the transient and unmodelled uncertainty will be occurred and can be accumulated as the lumped uncertainty. The neuron uncertainty observers are added in the balance, speed fuzzy controllers and synchronous robust controllers to decrease the number of gyroscope, reduce the accumulated estimated error and ascend the stability. To reduce the chattering phenomena, the translation width is embedded into fuzzy controller. Additionally, to reduce the circumgyrating radius and ascend the steering capability on a bumpy road under same specifications of motor and tire, two wheels are driven independently. The hardware of whole system includes a microcontroller, FPGA&RAM Card, RF receiver, gyroscope, infrared sensors, motor encoders, driving circuits and two autonomous controlled motors. The controllers calculate two independent motor driving currents according to the detected angle of tilt, the angle rate of gyroscope, speed error, speed error rate of motors and observed lumped uncertainty.

Key words: Intelligent controller, Neuron uncertainty observer, Fuzzy controller, Lumped uncertainty

兩輪式智慧型機器人之設計與實現

蘇國和、江東穎

中國文化大學數位機電科技研究所

摘要

本文旨在探討一種新的智慧型兩輪獨立驅動之輪式機器人的設計與實現，在控制架構中是以模糊推論為主控制器，而類神經網路則擔綱輔助的角色。當兩輪機器人在行進時，實際的驅動系統必然會遇到路面不平坦的擾動、馬達參數變化、非線性摩擦以及非結構化的短暫變化等等不確定性狀況，這些不確定因素會對兩輪機器人的行進造成意想不到的影響。為提升兩輪機器人的運作性能，吾人致力研究消弭上述影響的方法，此篇論文提出了一新的架構，在平衡、速度模糊控制器及同步強健控制器中引進類神經觀測器，如此一來，不但能提升穩定度，減少估計誤差的累積，也能減少陀螺儀的使用數量。同時，為了降低馬達運轉時的抖動現象，將自動調變的平移寬度植入模糊控制器裡面。另方面，在相同規格的馬達和輪胎條件下，為了能在不平坦的路面上運轉，有較小的迴轉半徑與較好

的駕駛性能，吾人使用兩輪獨立驅動的方式。在控制器的硬體方面包括一個嵌入式微控制器、FPGA&RAM 卡、射頻接收器、陀螺儀、紅外線感測器、馬達編碼器、驅動電路和兩個獨立控制的馬達；微控制器軟體根據陀螺儀偵測到的傾斜角度、傾斜角速率、馬達速度誤差、誤差變化、觀測到的集總不確定值，計算兩個馬達的驅動電流。

關鍵詞：智慧型控制器、類神經觀測器、模糊控制器、集總不確定值

1. Introduction

Recently, there has been an ever-increasing demand for robotic system. The two-foot robot needs high cost and advanced manufacture technology, while the four-wheeled mobile robot owns some drawbacks, e.g., large volume and circumgyrating radius etc.. In contrast, the two-wheeled mobile robot possesses the merits of low cost, slight volume, small circumgyrating radius and easy to carry etc.. If the bottlenecks of balance and stability can be tackled, the development space of two-wheeled mobile robot will be infinite. Although the Omniwheel or Transwheel can be utilized, the new problems of cost and capability will be produced. On the other hand, the SEGWAY has been as a personal transporter, but it needs 5 gyroscopic sensors, large tire radius and human controlling, so it cannot be a vehicle with remote or unmanned capability. Looking over the IEL dissertations about two-wheeled mobile robot in recent five years, the design of controller is seldom and the conventional linear feedback, sliding mode or decoupled adaptive controllers were utilized mostly [1-7]. Although the intelligent controller has been adopted in other literatures, some drawbacks exist widely, such as difficult to steer on a bumpy road, large circumgyrating radius, needing more gyroscopes, chattering phenomena and increasing accumulated estimated error, etc. [8-14]. So it is a stringent topic to research a new two-wheeled mobile robot with high performance to overcome above drawbacks under same specifications of motor and tire.

The object of this study is to develop a novel architecture for remotely controlled two-autonomously-driven-wheeled robot. In the control scheme, the fuzzy inference is designated as a main controller and the neural network is designated as auxiliary part. To present the whole achievement of this development, the researching contents include the derivations of control equations, design of fuzzy and neuron controllers, simulation and debug under MATLAB, design and fabrication of the controller board as well as the chassis, writing the microcontroller program and dynamical tests, etc.. Finally, the simulated and experimental data will be provided and the results will be presented in comparison with existing two-wheeled vehicle. In the paper, both the theory derivations and some simulation will be obtained.

2. Design of Intelligent Controller

Utilizing Lagrange's approach, the planar motion equation of two-wheeled-vehicle can be represented as [15]

$$\begin{bmatrix} \ddot{x} \\ \ddot{\theta} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{2k_T k_e}{R_T r^2 \alpha} (M_c D(r-D) - I_c) & \frac{M_c^2 g D^2}{\alpha} \\ 0 & 0 & \frac{M_c^2 g D \beta}{\alpha} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ \dot{x} \\ \theta \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{2k_T}{R_T r \alpha} (I_c + M_c D(D-r)) \\ \frac{2k_T}{R_T r \alpha} (M_c D - r \beta) \end{bmatrix} v_a \quad (1)$$

where

$$\alpha = I_c \beta + 2M_c D^2 (M_w + \frac{I_w}{r^2}); \quad \beta = 2M_w + \frac{2I_w M_c}{r^2}; \quad x \text{ is}$$

the forward distance from origin; θ is the angle between the central line and vehicle direction. The nonlinear dynamical inverted pendulum system is utilized to derive the balancing controller of two-wheeled-vehicle and it can be represented as

$$\ddot{\phi} = \frac{(M_c + M_w)g \sin(\phi) - M_c L \sin(\phi) \cos(\phi) \dot{\phi}^2 + \cos(\phi) u}{L[\frac{4}{3}(M_c + M_w) - M_c \cos^2(\phi)]} + d$$

$$\ddot{x} = \frac{\frac{4}{3}M_c L \dot{\phi}^2 \sin(\phi) + M_c g \sin(\phi) \cos(\phi)}{\frac{4}{3}(M_c + M_w) - M_c \cos^2(\phi)} + \frac{4}{3[M_c(M_c + M_w) - M_c \cos^2(\phi)]} u + d \quad (2)$$

where g is the acceleration due to gravity; M_c is the mass of vehicle (mass of two wheels are excluded); M_w is the mass of two wheels; L is the height of the vehicle; ϕ is the angle of the cant; x is the forward distance from origin; d is the disturbance and u is the control effort. The dynamic equation of an electrical servo drive can be represented as [16]

$$J\dot{\omega}_r(t) + B\omega_r(t) + T_l = T_e \quad (3)$$

where J is the moment of inertia; B is the damping coefficient; ω_r is the rotor velocity; T_l represents the external load disturbance, nonlinear friction and unpredicted uncertainties; T_e denotes the electromagnetic torque. The total uncertainty, $L(t)$, is called the lumped uncertainty and the bound of the lumped uncertainty is assumed to be given; that is,

$$|L(t)| < \rho \quad (4)$$

where $|\cdot|$ represents the absolute value and ρ is a positive constant. The overall scheme of the proposed intelligently controlled two-autonomously-driven-wheeled vehicle is depicted in Fig. 1.

To decrease the number of gyroscope, reduce the accumulated estimated error and ascent the stability, the neuron uncertainty observer is added to balance, speed fuzzy controllers and synchronous robust controller. To reduce the chattering phenomena, the translation width is embedded into fuzzy controller. Additionally, to reduce the circumgyrating radius and ascent the steering capability on a bumpy road under same specifications of motor and tire, two wheels are driven independently.

2-1 Balance and Speed Fuzzy Controller

A special fuzzy total sliding surface controller is designed via a special fuzzy controller to mimic the good behaviors of total sliding-mode controller.

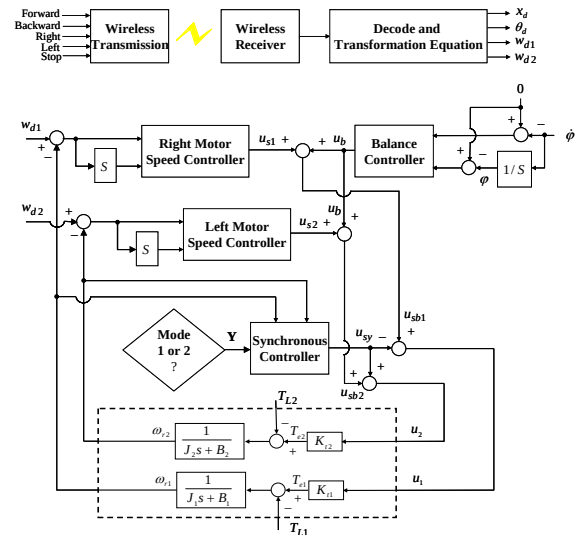


Fig. 1. Overall scheme of proposed two-autonomously-driven-wheeled vehicle

In the proposed controller, the total sliding-mode and a translation width are embedded into the fuzzy controller. The total sliding-mode controller, in which no reaching phase exists, is utilized to eliminate the influence of uncertainties and to reduce the number of fuzzy control rules. The translation width is utilized to reduce the chattering phenomena. By using the center average defuzzifier, the output of the controller can be expressed as

$$\hat{u}_{fismc}(t) = \frac{\sum_{l=1}^m \bar{y}^l w_l}{\sum_{l=1}^m w_l} \quad (5)$$

where m is the number of rules, $\bar{y}^l$ is the center of the l 'th fuzzy set and w_l is the firing strength of the corresponding rule. In this research, $(2n+1)$ equal-span triangular membership functions are adopted for input linguistic variable and $(2n+1)$ singleton membership functions are used for output linguistic variable. The associated fuzzy sets for $s(t)$ and $u_{fismc}(t)$ are expressed as follows:

$$s(t): S_n, S_{n-1}, \dots, S_1, ZO, B_1, \dots, B_{n-1}, B_n$$

$$u_{fismc}(t): DE_n, DE_{n-1}, \dots, DE_1, NOM, IN_1, \dots, IN_{n-1}, IN_n$$

where $s(t)$ is the total sliding surface and is designed as

$$H = \{E \mid s(t) = 0\} \quad (6)$$

$$s(t) = C(E) - C(E_0) - \int_0^t \frac{\partial C}{\partial E^T} A E d\tau \quad (7)$$

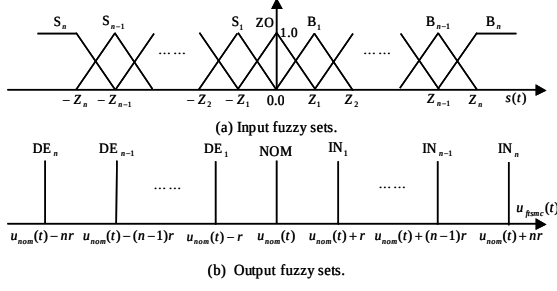


Fig. 2. The membership functions of I/O fuzzy sets

in which $C(E)$ satisfies $\partial C/\partial E^T = [0 \ \bar{B}_p^{-1}]$ and E_0 is the initial state of E . It is obvious that $s(0) = 0$ and

$$\dot{s}(t) = \frac{\partial C}{\partial E^T} \dot{E} - \frac{\partial C}{\partial E^T} A E = 0 \quad (8)$$

To tackle the disturbance, a 3-layer neural network is added to observe the lumped uncertainty. The output of neural network is:

$$o_k = f(net_k) = net_k \quad (k=1) \quad (9)$$

where

$$net_k = \sum_{j=1}^5 \omega_{jk} \cdot o_j - \theta_k \quad (10)$$

The block diagram of the balance controller is depicted in Fig. 3.

2-1 Synchronous Robust Controller

When the robot is operated in Mode 1 or 2, the synchronous controller must be activated to keep the running speed of left motor is same as that of right motor. The block diagram of the synchronous controller is depicted in Fig. 4.

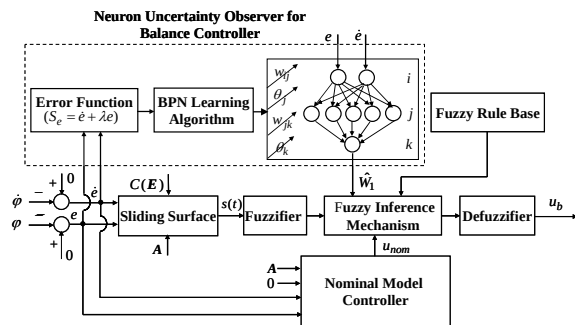


Fig. 3. The block diagram of the balance controller

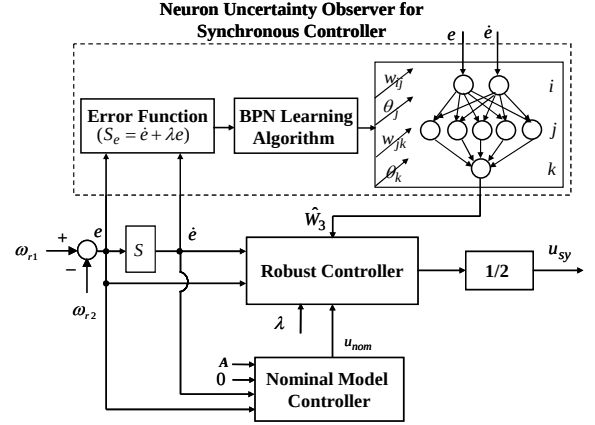


Fig. 4. The block diagram of the synchronous controller

3. Implementation and Numerical Simulation

The hardware of whole system includes a microcontroller, FPGA&RAM Card, RF receiver, gyroscope, infrared sensors, motor encoders, driving circuits, two autonomous controlled motors and mechanical chassis. The ET44210 (containing RISC CPU, AD channels and PWM outputs) is utilized as the control center of the system. The programmed controllers calculates the necessary driving currents of two motors according to detected angle of the tilt, angle rate of the gyroscope of the chassis, speed error, speed error rate of motors and observed lumped uncertainty. The hardware of the system is shown in Fig. 5; Fig. 6 shows part of the program flowcharts.

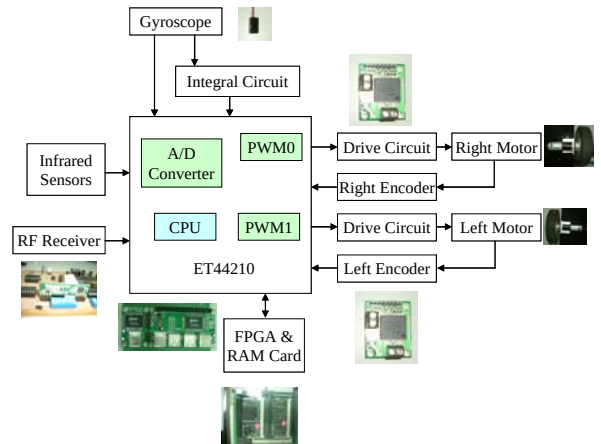


Fig. 5. The hardware of whole system

The simulation results of speed controller are shown in Fig. 7. The control law of the proposed intelligent controller is represented in (5), (9) and (10). To demonstrate the compactness of fuzzy control rules base, minimum number of membership functions are used for input and output linguistic variable in both simulation and experimentation such that only three fuzzy rules are involved in the fuzzy system ($n=1, m=3$). The simulation condition including external load disturbance and parameter variations are addressed as follows: $J = 3 \times \bar{J}$, $B = 3 \times \bar{B}$, $T_L = 2.0 \times \cos(t - 5.5) \text{ Nm}$ occurring at 5.5s and removing after 8.5s, $T_L = 2.0 \times \cos(t - 14.0) \text{ Nm}$ occurring at 14.0s and removing after 17.0s

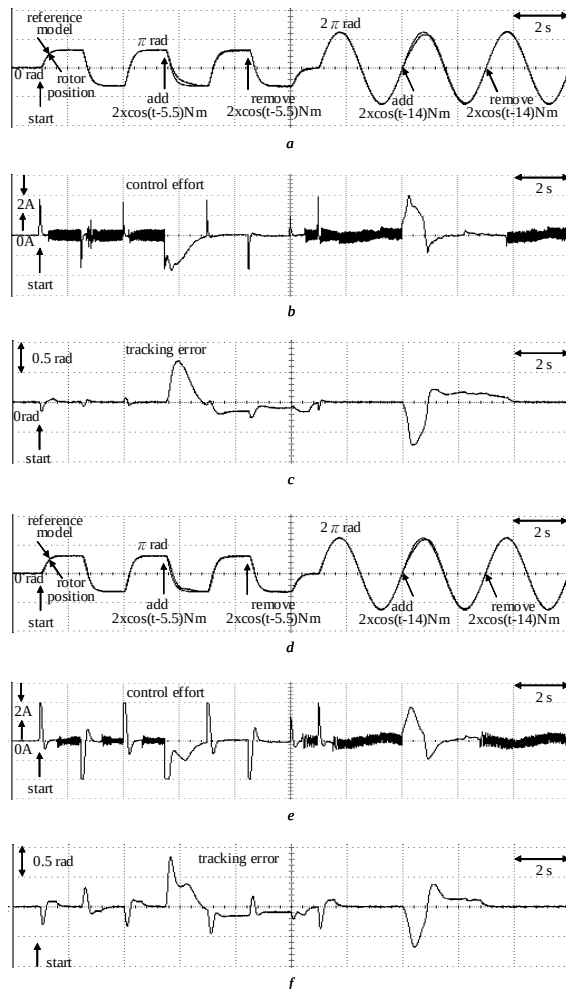


Fig. 7. The simulation results of speed controller

4. Conclusion

In this study, a novel architecture for remotely controlled two-autonomously-driven-wheeled robot is developed. In the control scheme, the fuzzy inference is designated as a main controller and the neural network is designated as auxiliary part. In this paper, both the theory derivations and hardware implementation is presented. To decrease the number of gyroscope, reduce the accumulated estimated error and ascent the stability, the neuron uncertainty observer is added to balance, speed fuzzy controllers and synchronous robust controller. To reduce the chattering phenomena, the translation width is embedded into fuzzy controller. Additionally, to reduce the circumgyrating radius and ascent the steering capability on a bumpy road under same specifications of motor and tire, two wheels are driven independently. The hardware of whole system includes a microcontroller, FPGA&RAM Card, RF receiver, gyroscope, infrared sensors, motor encoders, driving circuits, two autonomous controlled motors and mechanical chassis. The ET44210 (containing RISC CPU, AD channels and PWM outputs) is utilized as the control center of the system. The programmed controllers calculates the necessary driving currents of two motors according to detected angle of the tilt, angle rate of the tilt, angle rate of the gyroscope of the chassis, speed error, speed error rate of motors and observed lumped uncertainty.

Acknowledgements

This work was supported by the National Science Council of Taiwan, under Grants NSC-97-2221-E-034-018.

References

- [1] Salerno and J. Angeles, "A new family of two-wheeled mobile robots: modeling and controllability," *IEEE Trans. Robotics*, Vol. 23, pp. 169-173 (2007).
- [2] D. S. Nasrallah, H. Michalska, and J. Angeles, "Controllability and posture control of a wheeled pendulum moving on an inclined plane," *IEEE Trans. Robotics*, Vol. 23, pp. 564-577 (2007).
- [3] S. Dong, F. Gang, L. C. Ming, and D. Haining, "Orientation control of a differential mobile robot through wheel synchronization," *IEEE/ASME Trans. Mechatronics*, Vol. 10, pp. 345-351 (2005).
- [4] M. Kositsky, A. Karniel, S. Alford, K.M. Fleming, and F. A. Mussa-Ivaldi, "Dynamical dimension of a hybrid neurorobotic system," *IEEE Trans. Neural Systems and Rehabilitation Engineering*, Vol. 11, pp. 155-159 (2003).
- [5] G. Oriolo, A. D. Luca, and M. Vendittelli, "WMR control via dynamic feedback linearization: design, implementation, and experimental validation," *IEEE Trans. Control System Technology*, Vol. 10, pp. 835-852 (2002).
- [6] M. K. Byung and P. Tsiotras, "Controllers for unicycle-type wheeled robots: theoretical results and experimental validation," *IEEE Trans. Robotics and Automation*, Vol. 18, pp. 294-307 (2002).
- [7] F. Grasser, A. D'Arrigo, S. Colombi, and A. C. Rufer, "JOE: a mobile, inverted pendulum," *IEEE Trans. Ind. Electr.*, Vol. 49, pp. 107-114 (2002).
- [8] H. Satoh and T. Namerikawa, "Robust stabilization of running self-sustaining two-wheeled vehicle," *16th IEEE International Conference on Control Applications*, pp.539-544 (2007).
- [9] H. Nakamura, T. Kaji, H. Nishitani and Y. Yamashita, "Global position and posture control of a two-wheeled mobile robot," *Proceedings of the 2005 IEEE Conference on Control Applications*, pp.1569-1574 (2005).
- [10] J. Zhou, W. Wu, B. Ding, and Z.-Y. Zhang, "The application of disturbance observer in two-wheeled mobile robot," *Proceedings of the 2004 IEEE Conference on Robotics, Automation and Mechatronics*, pp. 171-174 (2004).
- [11] JPL, Mobility and Robotic Systems, <http://www-robotics.jpl.nasa.gov/>
- [12] SEGWAY Inc., <http://www.segway.com/>
- [13] S. S. Chen, Y. C. Chang, S. F. Su, S. L. Chung, and T. T. Lee, "Robust static output-feedback stabilization for nonlinear discrete-time systems with time delay via fuzzy control approach," *IEEE Trans. Fuzzy Syst.*, Vol. 13, pp. 263-272 (2005).
- [14] R. J. Wai and K. H. Su, "Adaptive enhanced fuzzy sliding-mode control for electrical servo drive," *IEEE Trans. Ind. Electr.*, Vol. 53, pp. 569-580 (2006).
- [15] H. Yang, S.X. Yang, and G.S. Mittal, "Tracking control of a nonholonomic mobilic robot by integrating feedback and neural dynamics techniques," *Proceedings IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems*, Vol.3, pp.3522-3527 (2003).
- [16] B.K. BOSE, "Power electronics and AC drives," (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey(1986).

蝕刻時間對多孔矽結構及反射率之影響分析及應用

林嘉淦¹、陳芝伊²、陳義揚³

¹ 聖約翰科技大學電子工程學系

² 中國文化大學數位機電科技研究所

³ 中國文化大學電機工程學系

摘要

本文旨在研究 N 型矽晶片經過陽極電化學蝕刻後，產生的多孔矽結構與各種特性做分析及應用。實驗利用自製的 PVC 電化學蝕刻槽與白鐵線圈，取代傳統昂貴的鐵氟龍陽極電化學蝕刻槽與白金線，將矽晶片蝕刻成具有非常微小孔洞之多孔矽晶片，並用紫外光燈觀察其光激發光現象，可清楚看見多孔矽晶片光激發光產生明顯的橙紅色光，再使用掃描式顯微鏡(SEM)和反射率去觀察其多孔矽結構。實驗證明多孔矽經電化學蝕刻後所產生，並且由許多結構非常細小之矽柱所構成，如電壓密度、蝕刻溶液濃度及外加照光等，可以改變多孔隙結構及其反射率。此外，我們也發現多孔矽表面若增加一層 ITO，將會使發光的光譜產生藍移現象。

關鍵詞：陽極電化學蝕刻、光激發光現象、多孔矽、反射率、掃描式顯微鏡

The Microstructure and Reflectance of Porous Silicon under Different Anodization Time

J. C. Lin¹, J. Y. Chen², and Y. Y. Chen³

¹ Department of Electronic Engineering, St. John's University, Taipei, Taiwan

² Graduate Institute of Digital Mechatronic Technology, Chinese Culture University, Taipei, Taiwan

³ Department of Electrical Engineering, Chinese Culture University, Taipei, Taiwan

Abstract

In this study, the fabrication process, structure analysis of porous silicon and its applications are investigated. The iron coil and PVC materials are used to form a HF electrolyte container. Optical microscopy and reflectance are measured on the porous silicon. Also, the Photo-response of UV light excitation are researched. The electrical characteristics of the porous silicon with metal contacts are analyzed. In addition, the photolumin properties method of different porous silicon structures are proposed. Excellent experiment results are obtained. Such, a new type of Si-based heterostructure is obtained by electrochemical oxidation of monocrystalline silicon in concentrated hydrofluoric acid solutions. The different porous silicon structure can be obtained with properly variations of etching parameters such as current density, concentration of etching solvent and light illumination during etching process. In addition, it is found that the ITO coating would blue-shift the photolumin

Key words: Etching, Photoluminescence, Porous silicon, Reflectance, SEM

一、前言

Uhler[1]於美國貝爾實驗室，以氫氟酸溶液作為電解液，對矽基板做電子拋光時，發現在矽基板表面出現一層黑色薄膜，後來發現其實是矽直接溶解形成的多孔結構，因而發現多孔矽(Porous Silicon)。根據實驗參數顯示，在固定氫氟酸濃度下，不同的定電流密度會使矽基板呈現三種不同的型態：拋光型、暫態型及多孔型[2]。接著 Tuner[3]對多孔矽做更進一步的研究。在 1970 年代多孔矽被運用在 SOI(Silicon On Insulator)的技術上[4]。

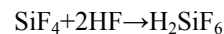
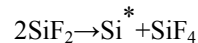
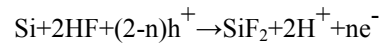
到了 1990 年，Canham[5]利用綠光與藍光雷射照射多孔矽，發現多孔矽可發出橙色輝光，進而探討其對光的特性，此發現使得多孔矽開始成為研究的熱潮，而且他所提出的量子侷限模型，解釋了多孔矽的光激發光現象。之前的研究群提出了一些模式來解釋此現象，諸如量子侷限模型[6-9]，也有的人認為是有非晶矽(Amorphous Si)的存在[10]，還有些認為是表面的氫(Hydrogen)或說是(Polysilane)[11-14]以及一些高分子的矽膠化合物 (Siloxene)[15-16]等物質的作用。

在 2006 年 11 月左右，R.J.Mart'in-Palma[17]等人提出，利用多孔矽(Porous Silicon,PSi)的特殊應用表面結構使其相當適合應用於感測之領域。在未來，場發射元件具有相當大的潛力。場發射為利用其表面特性。A.Markwitz 等人，利用低溫佈植技術將三種不同離子植入矽基板，並探討不同離子對 Nanowhiskers 的影響。

二、多孔矽的形成及理論

關於多孔矽的形成，理論上可說是在 Si 的表面上，藉著改變電壓、電流及氫氟酸(HF)蝕刻溶液，在矽晶片上做電化學蝕刻，蝕刻產生的不規則孔洞或柱狀結構，雖然多孔矽的形成並不是很新的發現，但是為什麼 Si 的蝕刻作用，會優先發生在孔狀結構的尖端，是因為在通電蝕刻情況下，電流會循最短路徑網晶片向下蝕刻，在蝕刻槽加入蝕刻溶液時，蝕刻溶液和晶片間即為電流的最短路徑，所以此時蝕刻的反應最為劇烈，之後隨著蝕刻液進入 silicon 時，此時電阻較大，因而蝕刻的反應較為緩慢，這就是矽尖端效應的原理。

接著來了解一下，結晶矽進行陽極氧化時的電化學蝕刻機制。照 T. Unagami et al.的說法，多孔矽在剛開始形成的時候，會先產生表面多孔膜 (Surface Porous Film,SPF)，之後才形成多孔矽層 (Porous Silicon Layer, PSL)，而 SPF 只發生在反應一開始的時候，原因是 SPF 會溶於 HF 水溶液中而呈現飽和的狀態，而 SPF 的形成可以下列的 Disproportionation 反應來表示之：



其中 H_2SiF_6 是可溶於水的物質，而 SPF 是 Si^* (Elementary Silicon)的沉積物，且形成 SPF 僅在 PSL 的初期發生，所以 Disproportionation 反應在飽和後即不再進行

三、多孔矽電化學蝕刻機制示意圖及表面化學

矽晶片起初是平整的表面，因為陽極電化學蝕刻的關係，通過矽晶片的電流提供充足的電洞和氫氟酸蝕刻液，產生電化學蝕刻反應，當矽晶片形成多孔膜之後，矽晶片上就有一些被蝕刻出來的微小凹陷面，這微小凹陷面的電阻，比周圍尚未被蝕刻到的平整矽表面要小，依據歐姆定律 $R=V/I$ 和克希荷夫電流定律(KCL)，電流在電阻比較小的地方會比較大，也就是說在有凹陷面的地方，電化學蝕刻會較強烈，漸漸的差距越來越多，類似「挖溝(Trench)」的現象就產生了。另外，因為有各種因素影響晶片中的電流方向，如電場不均勻、晶格結構與摻雜、外界電磁場…等因素，所以多孔矽層才會形成的非等向性的蝕刻模式。

Pickering 在 1984 年研究發現，多孔矽在形成過程中，其電壓-電流曲線具有整流特性。當氫氟酸中加一電位時，電流因位能差而產生，然而電流欲通過矽、氫氟酸溶液界面，電荷載子必須由在矽晶體中的帶電載子(electric charge carrier)轉變為溶液中的離子載子(ion charge carrier)，此轉變由界面上的化學反應來完成。這個理論 Beale 也隨後在 1985 年初提出。

四、實驗過程與步驟

本實驗在於以不同蝕刻時間進行陽極電化學蝕刻，藉以觀察其為結構分析。

實驗採用的矽晶片之規格為 4 吋晶圓，將晶圓切割成 $3 \times 3 \text{ cm}^2$ ，N-type，(100)，電阻係數： $<1-10 \Omega/\text{cm}$ 單面拋光型的矽晶片，如圖 1 所示。

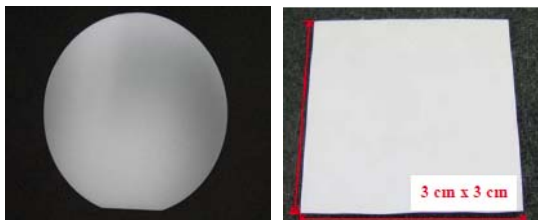


圖 1 切割前的 4 吋晶圓及切割後的實驗矽晶片

(一) 矽晶片的清潔與處理

因為尚未處理的矽晶片表面會有原始氧化層 (Native Oxide)、有機物質與灰塵等等雜質，因此需要利用清洗晶片來加以去除；為了避免在清潔試片後，試片因暴露在空氣中再度生成原始氧化層，所以我們在清潔完試片後，馬上使用氮氣槍將殘留的水分去除，隨即進行陽極電化學蝕刻的實驗。

(二) 陽極電化學蝕刻

1. 將矽晶片置放於自製小型電化學蝕刻槽內的隔離 O-Ring 上，並裝上和矽晶片背電及接觸的片底座鎖緊。
2. 加入由氫氟酸(濃度為 55%)和乙醇混合的蝕刻溶液，蝕刻溶液濃度比 $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 4$ 。加入乙醇目的在降低水之電解的情形產生，使氫氣的氣泡尺寸縮小，更能順利的從反應的表面排出，盡量避免阻礙到蝕刻的進行，且使電流能在矽晶片上能得到平均的分佈，並期望能獲得較均勻之多孔矽層的產生。同時，我們為了表示上的方便，我們以下列公式定義氫氟酸的體積濃度：

$$[C_{\text{HF}} = \frac{[\text{HF}(55\%)]_{\text{vol}}}{[\text{HF}(55\%)]_{\text{vol}} + [\text{Alcohol}(99.5\%)]_{\text{vol}}}]$$

將試片浸泡於有丙酮溶液容器中，用超音波清洗機清洗 10 分鐘，去除晶片表面有機物質和灰塵。

將矽晶片浸泡於有酒精溶液容器中，用超音波清洗機清洗 10 分鐘，去除晶片表面殘留的丙酮。

將矽晶片浸泡於有酒精溶液容器中，用超音波清洗機清洗 10 分鐘，去除晶片表面殘留的丙酮。

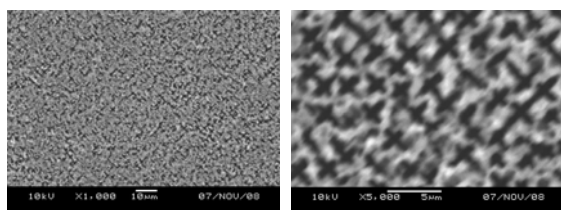
將矽晶片浸泡於去離子水的容器中，用超音波清洗機清洗 10 分鐘，迅速用氮氣槍將水分吹乾，使矽晶片上沒有殘留的水痕現象。

圖 2 矽晶片清潔步驟

3. 將正極接上蝕刻槽的背電極銅片處，負極接在白鐵線圈上置入蝕刻溶液中，距離晶片約 3cm，用電源供應器通入 10 的定電壓進行陽極電化學蝕刻，蝕刻過程為 30 分鐘、60 分鐘及 90 分鐘，取出晶片得到多孔矽晶片。上述的陽極電化學蝕刻槽示意圖如圖 3 所示。



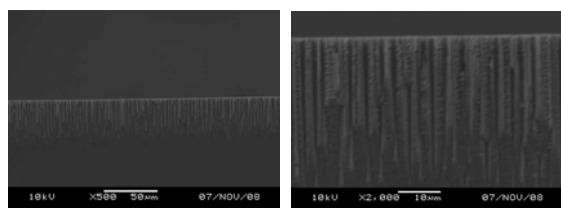
圖 3 製陽極電化學蝕刻槽實體圖



(a)

(b)

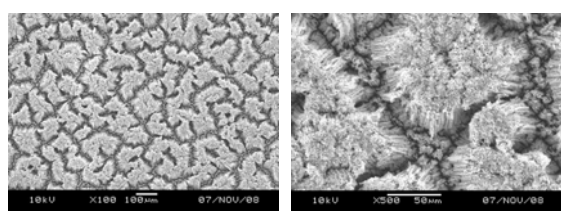
圖 4 蝕刻 30 分鐘加照光多孔矽蝕刻 SEM 俯視圖(a)1000 倍、(b)5000 倍



(c)

(d)

圖 5 蝕刻 30 分鐘加照光多孔矽蝕刻 SEM 側視圖(c)500 倍、(d)2000 倍



(e)

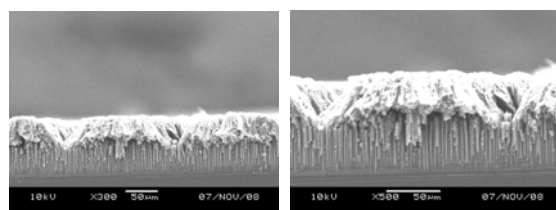
(f)

圖 6 刻 60 分鐘加照光多孔矽蝕刻 SEM 俯視圖(e)100 倍、(f)500 倍

五、微結構分析

本實驗使用 N-type 的試片，在定電壓的情況下，固定 HF 溶度(HF 濃度與乙醇的濃度比例為 1:4)，白鐵線圈與矽晶片距離固定，蝕刻電壓密度為 10V，照光且蝕刻時間分別為 30 分鐘、60 分鐘、及 15 分鐘，經實驗後所得的多孔隙矽矽晶片由 SEM 分析，如圖 4、圖 5 中 SEM 可觀察出，經由蝕刻時間為 30 分鐘的矽晶片結構可以發現晶片表面有很多殘留的矽島塊，矽島塊高度約 $1.98 \mu\text{m}$ - $2.66 \mu\text{m}$ ；從側視圖可以看到 10V 加照光多孔矽會刻出柱狀結構的孔隙，孔隙長度 $28.8 \mu\text{m}$ - $34.8 \mu\text{m}$ ，以上如圖(a)-(d)所示。

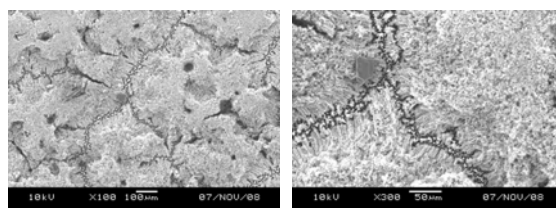
經由圖 6、圖 7，蝕刻 60 分鐘所得的矽晶片的微結構上可知，多孔矽表面仍殘留許多的矽島



(g)

(h)

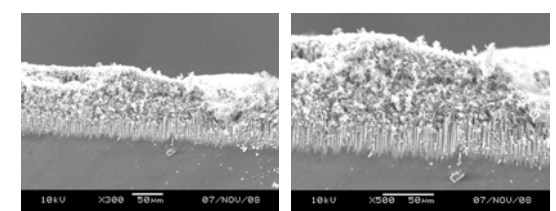
圖 7 刻 60 分鐘加照光多孔矽蝕刻 SEM 側視圖(g)300 倍、(h)500 倍



(i)

(j)

圖 8 蝕刻 90 分鐘加照光多孔矽蝕刻 SEM 俯視圖(i)100 倍、(j)300 倍



(k)

(l)

圖 9 蝕刻 90 分鐘加照光多孔矽蝕刻 SEM 側視圖(k)300 倍、(l)500 倍

塊，且呈不規則形狀，島塊高度約 $18.9 \mu\text{m}$ - $21.4 \mu\text{m}$ ，較前者蝕刻時間為 30 分鐘的矽晶片產生的矽島塊約 10 倍左右。而由俯視圖可以看出其柱狀結構長度約 $44.7 \mu\text{m}$ - $56.7 \mu\text{m}$ 之間，以上如圖(e)-(h)所示。

經由圖 8，蝕刻 90 分鐘所得的矽晶片的微結構上可知，多孔矽表面仍殘留許多的矽島塊，且呈不規則形狀。而由俯視圖可以看出矽晶片表面以有拋光的現象，以上如圖(i) - (j)所示。

六、磁控濺鍍機鍍上氧化銦錫(ITO)薄膜

蝕刻完成後將晶蝕刻過後的試片利用磁控濺鍍機(RF Sputter)相同功率、真空值、氬流量參數控制下，於多孔矽上進行 ITO 薄膜沉積，以功率

50W 旋轉方式進行 ITO 薄膜沉積。旋轉目的為可以得到較均勻的 ITO 薄膜及得到最佳的附著；濺鍍時間為 9 分鐘，以下為濺鍍 ITO 薄膜製程與參數：

1. 將蝕刻後拋光面經蝕刻完成之矽晶圓以耐熱膠帶將晶片固定後放置入濺鍍機腔體中。
2. 將腔體抽真空，使真空值達 $5.0E-5$ 後下通入氬氣，等待腔體真空值穩定後，開始進行濺鍍製程。
3. 以兩分鐘，功率 30W 方式預鍍，目的為將 ITO 靶材上之殘留雜質去除。
4. 以功率 50W 旋轉方式下進行磁控濺鍍 ITO 薄膜 9 分鐘。

表 1 ITO 磁控濺鍍參數表

Sputtering Time	9 min
Base Pressure (Torr)	1×10^{-5}
Work Pressure	3.5×10^{-3}
Sputtering Power(W)	50 W
Thickness	100nm

七、光特性之分析

發光特性的分析於多孔矽在不同的蝕刻參數下，針對蝕刻時間不同的試片進行光激發光譜儀 (Photoluminescence) 的分析說明一下光激發光譜儀的光源，使用的是 He-Cd laser，雷射的波長 325nm。

經蝕刻過後再鍍上 ITO(氧化銻錫)薄膜之前，由圖 10 中可以看出，三種試片蝕刻時間分別為 30 分鐘、60 分鐘及 90 分鐘的光波段強度分別為 1700nm、430nm、90nm；鍍上 ITO(氧化銻錫)薄膜之後，由圖 11 中可以看出其三種試片的光強度都有減弱的現象，其光強度分別為 820nm、240nm、60nm，原因可能是因為在多孔矽表面鍍上一層氧化銻錫薄膜後，造成多孔矽在光強度吸收時，多了一層氧化銻錫薄膜層阻隔的原故。

由圖 10 及圖 11 中可看出在 UV 光下的數位相片光激發的顏色為橘紅光，經由文獻可以知道是矽經氟的取代形成奈米矽晶而導致有光激發現象，單晶矽的結構已經被氟離子破壞，試片有多

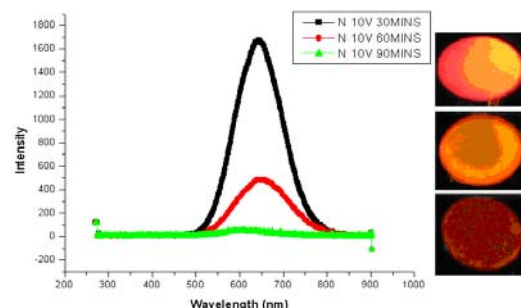


圖 10 鍍上 ITO 前 PL 分析圖

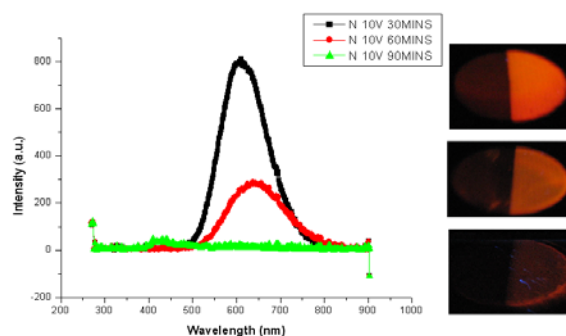


圖 11 鍍上 ITO 後 PL 分析圖

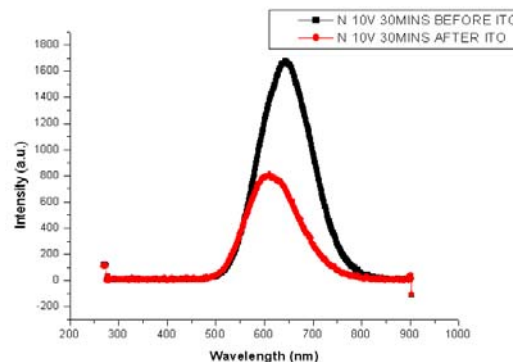


圖 12 蝕刻 30 分鐘鍍上 ITO 前後之 PL 分析圖

種光激發顏色，原因可能是因為蝕刻時形成的多孔矽薄膜厚度不同，致使薄膜內的奈米矽晶含量不同，而激發光的強度與表面多孔矽薄膜內矽晶的方向有關。

最後我們將所做的定電壓 10V 之多孔矽晶片，將掃描式奈米光激發光光譜儀(PL)量測不同蝕刻時間之多孔矽晶片繪出相對強度曲線來做比較。由圖 13 可知蝕刻 30mins 所得到之多孔矽晶片的相對強度遠比其他蝕刻時間的多孔矽要強得多，所以我們往後針對此大小之多孔矽晶片蝕刻大多使用 30mins。

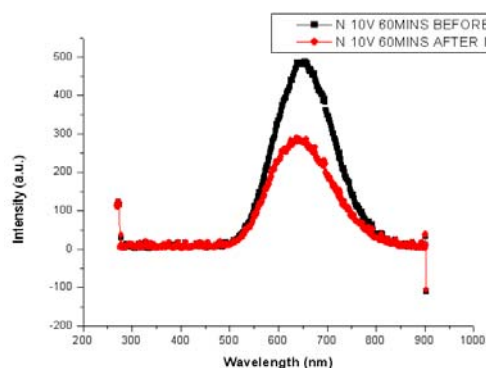


圖 13 蝕刻 60 分鐘鍍上 ITO 前後之 PL 分析圖

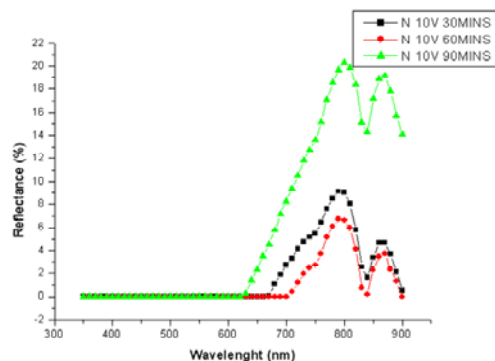


圖 15 多孔矽鍍上 ITO 前之反射率分析圖

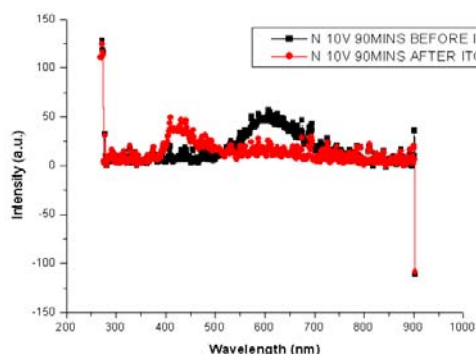


圖 14 蝕刻 90 分鐘鍍上 ITO 前後之 PL 分析圖

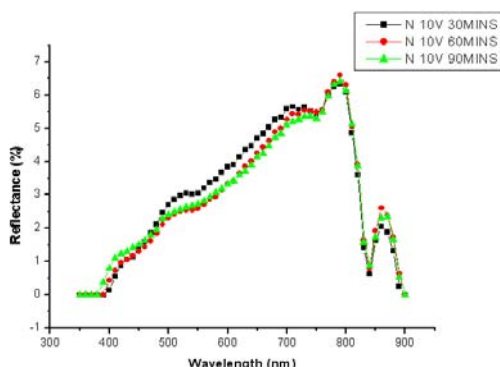


圖 16 多孔矽鍍上 ITO 後之反射率分析圖

八、反射率分析

在圖 15 中可以看出，經蝕刻過後位鍍上氧化銮薄膜之前量測反射率的三組試片之波段變化分別在 630nm 至 800nm 處開始往上增加，隨之在波段 800nm 至 830nm 處下降，隨後在 830nm 處逐漸上升至 870nm，最後在由 870nm 處下降至 900nm 處停止。

在圖 16 中可以看出，經蝕刻過後位鍍上氧化銮薄膜之後量測反射率的三組試片之波段變化分別在 400nm 至 800nm 處開始往上增加，隨之在波段 800nm 至 830nm 處下降，隨後在 830nm 處逐漸上升至 870nm，最後在由 870nm 處下降至 900nm 處停止。

在圖 15 及圖 16 中可以發現一個有趣的現象，在鍍上氧化銮錫薄膜之前的起始波段為 800nm，隨後在鍍上氧化銮錫薄膜之後的起始波段為 400nm，由此可以確定在多孔隙表面鍍上一層氧化銮錫薄膜，確實會使光譜發生藍移及光強度減弱的現象。

使用反射率分析儀，檢測三個試片的反射率

做比較，結果如圖 16 所示，其中蝕刻時間為 60 分鐘的試片反射率最低。因此在蝕刻時間為 60 分鐘的試片具有最佳的入射光可以降低反射率，而此特性未來研究方向可將其結合到現今太陽能板上或是其他光電元件、微電子系統上做為抗反射應用。

九、結論

由實驗我們可以知道，可以影響多孔矽的孔洞結構或是蝕刻深度的變因，包含蝕刻電流大小、蝕刻時間及氫氟酸濃度等不同之參數，但我們分析，影響多孔矽層表面、型態及外觀最大因素，是來自於其電洞流動之方式與空乏區的分佈。多孔矽在紫外燈照射下會產生光激發現象，是因為多孔矽會吸收其 UV 光，轉換出不同顏色的可見光。不同時間下蝕刻多孔矽其結構(表面粗糙度、蝕刻均勻度與表面高低差)有顯著的不同。

在多孔隙的 PL 方面，可以發現光強度會和蝕刻時間有著密切關聯。值得注意的是，蝕刻後矽的鍵結結構與奈米矽晶含量、大小或式方向性結會改變。此外，激發揮光的顏色多半是紅橘光

或是黃光，且光激發強度會與奈米矽尖錐的形成尺寸有極大的關聯性。

利用 N-type 的單晶矽來蝕刻，發現在長時間的蝕刻下，不僅表面會形成十字狀的蝕刻，其孔洞內不一樣會有十字狀蝕刻的產生，且矽島塊也較大。不同蝕刻時間所得到的多孔矽在掃描式電子顯微鏡(SEM)下，為結構會有所改變。就 N-type 來說，多孔矽在照光的劇烈蝕刻下，在蝕刻時間為 30 分鐘的多孔矽 SEM 中可以觀察到孔洞排列整齊一致；而隨著蝕刻時間拉長至 90 分鐘多孔矽的 SEM 圖，可以觀察到其試片表面呈現放射狀且不規則形狀。

用射頻濺鍍機(RF Sputter) 在多孔矽表面上濺鍍一層氧化銦錫(ITO)薄膜。再使用表面輪廓儀(3D-Profile) 量測出 ITO 薄膜厚度，最後再利用反射率分析儀進行反射率的量測與光激發光光譜儀進行光強度的分析。然後，實驗結果證實電化學蝕刻形成之多孔矽晶片，濺鍍上 ITO 薄膜厚度與進行反射率量測，發現確實可以有效降低反射率。在光強度分析上也確實發現在多孔矽表面若增加一層氧化銦錫薄膜，將會使激發光的光譜發生藍移及光強度減弱的現象。

參考文獻

- [1] A. Uhler, Bell System Tech. J., Vol.35, pp.333 (1956).
- [2] L. Jia and S. L. Zang, S. P. Wong, I. H. Wilson, S. K. Hark, Z. F. Liu and S. M. Cai, "Further Evidence for the Quantum-Confined Electrochemistry Model Of The Formation Mechanism of P(-)-Type Porous Silicon," Applied Physics Letter, Vol. 69, No. 22, pp. 3399~3401(1996).
- [3] D. R. Turner, J. Electrochem. Soc. Vol.105, pp.402,(1958).
- [4] Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama, and Y. Igarashi, J. Electrochem. Soc. Vol.122, pp.1351, (1975).
- [5] Canham, L. T., Appl. Phys. Lett. Vol.57, pp.1046(1990).
- [6] Canham, L. T., Appl. Phys. Lett. Vol.57, pp.1046(1990).
- [7] Cullis, A. G. and Canham, L. T., Nature Vol.353, pp.335(1991).
- [8] Bsiesy, A., vial, J. C., Gaspard, F., Herino, R., Ligeon, M., Muller, F., Romestain, R., Wasiela, A., Halimaoui, A. and Bomchil, G., Surf. Sci. Vol.254, pp.195(1991).
- [9] Sagnes, I., Halimaoui, A., Vincent, G. and Badoz, P. A., Appl. Phys. Lett. (in press)
- [10] Tsai, C., Li, K.-H., Sarathy, J., Shih, S., Campbell, J. C., Hance, B. K. and White, J. M., Appl. Phys. Lett. Vol.59, pp.2814(1991).
- [11] Perez, J. M., Villalobos, J., McNeill, Prasad, J., Cheek, R., Kelber, J., Estrera, J. P., Stevens, P. D., and Glosser, R., Appl. Phys. Lett.
- [12] Tsai, C. Li, K.-H., Kinosky, D.S., Qian, R.-Z., Hsu, T.-C., Irby, J. T. Banerjee, S.K., Tasch, A. F., Campbell, J. C., Hance, B. K. and White, J. M., Appl. Phys. Lett. Vol.60, pp.1700(1992).
- [13] Prokes, S. M., Freitas, J. A. and Searson, P. C., Appl. Phys. Lett. Vol.60, pp.3295(1992).
- [14] Prokes, S. M., Carlos, W. E. and Bermudez, V. M., Appl. Phys. Lett. Vol.61, pp.1447(1992).
- [15] McCord, P., Yau, S. L. and Bard, A. J., Science Vol.257, pp.68(1992).
- [16] Brandt, M. S., Fuchs, H. D., Stutzmann, M., Webber, J. and Cardona, M., Solid State Comm. Vol.81, pp.307(1992).
- [17] J. L'opez-Garc'ia, R. J. Mart'in-Palma, M.Manso,J.M. Mart'in-Duart, Porous silicon based structures for the electrical biosensing of glucose, Sensors and Actuators B, Vol.126, pp.82(2007).

使用統計直方圖與類神經網路在彩色影像中偵測皮膚的比較

逢霖生¹、李家崴²、張明朗²、翁志祁¹

¹中國文化大學電機工程學系

²中國文化大學數位機電科技研究所

摘要

本文以兩種模型在色彩空間中偵測皮膚並作分析比較。主要是利用 RGB 和 CbCr 各種色彩的比值(ratios)為主要特徵，比較皮膚和非皮膚兩者之間分佈關係以作為辨識的準則。在偵測的過程中我們先將取得的照片以人為的方式區分出皮膚與非皮膚兩個部分，這個區分的過程在本文稱為全盤的已知。緊接著區分皮膚和非皮膚各色彩比值的資訊，再分別探討它們的關係。第一種模型以統計直方圖(histogram)來做分析比較，從中得知之間的顏色特性，並以此作為皮膚偵測特徵，以事先選擇的閾值(thresholding)作為偵測的標準，符合條件的像素點視為皮膚，反之為非皮膚。接者本文以倒傳遞類神經網路(Backpropagation Neural Network, BPNN)來偵測皮膚。先在特定的圖像中訓練神經網路，然後利用訓練過的此神經網路在新的圖像中辨識皮膚。本文最後再將兩種方法的辨識結果比較討論，實驗結果顯示本文所提出的二種方法皆可有效地將大部分皮膚找出，並且也有相當不錯的正確率。

關鍵詞：RGB、YCbCr、Ratio、直方圖、閾值、BPNN

The Comparisons of Using the Histogram Method and Neural Network to Detect Human Skin with Various Color Ratios

L. S. Pon¹, C. W. Lee², M. L. Chang², and C. C. Weng¹

¹Department of Electrical Engineering, Chinese Culture University, Taipei, Taiwan

²Institute of Digital Mechtronic Technology, Chinese Culture University, Taipei, Taiwan

Abstract

In this article, it makes the analysis discussion of the human skin detection. It detects the main characteristics of skin between non-skin both using RGB colors and chroma components (CbCr) ratios. By selecting a identification criterion, it can distinguish the skin pixels and non-skin pixels in a color image. At the beginning, the detection process will obtain a training image and it manually differentiates into two parts: skin and non-skin pixels. This discrimination process is called as global knowledge. After that different color ratios of these separated skin and non-skin pixels are calculated and their relationships between two parts are analyzed. The first method is using statistical histogram method to detect skin part in a color image. The histograms of different color ratios are derived from the new given image. By selecting proper thresholds, one can makes a best decision to determine whether one pixel is skin or not. The second method

is using Backpropagation Neural Network (BPNN) to detect skin. A network is trained by using color ratios obtained above. Then the trained neural network is used to detect a new image and directly classifies the skin and non-skin parts from the given data. Finally the experimental results of two methods are shown and a comparison of two methods has been discussed. Both detection methods are effectively detected the skin pixels in our experiments.

Key words: RGB, YCbCr, Ratio, Histogram, Thresholding, BPNN

一、前言

皮膚偵測對於人臉辨識有相當重要的影響，我們可以利用人類身上的特徵來做為辨識人的依據，例如五官的輪廓及形狀等。過去人臉偵測的方法有邊(edges)[4]、灰階(gray-levels)、顏色(color)[1][2]、圖樣特徵(Pattern Feature)[5]、移動偵測、類神經網路(Neural Network)[9]、統計方法(statistical approaches)[7][10]等。本文提出在色彩空間中，利用材質相似其基本顏色元素的比率(ratio)關係亦會相似，作為主要的皮膚偵測的依據。依照此觀察，我們利用顏色元素之間的比率，可以區分出不同的物品。這裡我們選擇 RGB、YCbCr 作為我們主要的色彩空間。其中 RGB 空間模型分別代表紅色(red)、綠色(green)、藍色(blue)，這三各分量是互相獨立的，三原色以不同比例混合可以產生不同的顏色，不同的物體它的顏色比例亦不盡相同。第二種空間 YCbCr，Y 代表的是色亮度(Luminance)，Cb、Cr 代表的藍色與紅色的色差(Chrominance)分量。本文僅使用 Cb 與 Cr 作為皮膚偵測的標準。沒有利用 Y 來偵測皮膚，這是因為我們主要是利用不同的顏色比率來做為皮膚判別的特徵，並使用 Thresholding 的方式將皮膚抓取出來。本方法實驗流程如圖 1 所示。本文所提出的第二種實驗方法是將上述所得知空間中的各色彩比值作為倒傳遞多層感知機網路的輸入端，其中性能指標是採用最小均方誤差(Least Mean Square Error, LMSE)演算法，並訓練此網路應用於皮膚偵測。此方法流程圖表示於圖 2，最後再將上述兩種方法所得到的辨識結果做比較討論。

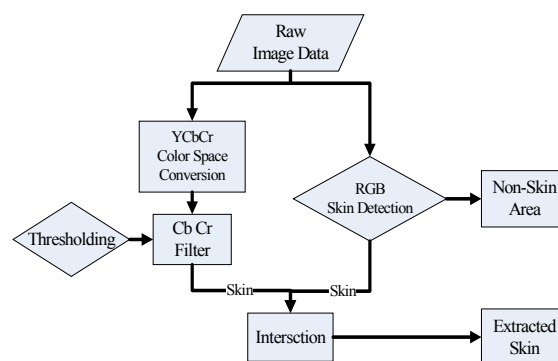


圖 1 利用色彩比值於皮膚偵測流程圖 (Fig. 1. The flow chart of skin detection process by using color ratios)

二、研究方法

本文我們所處理的照片是在一般的室內教室內，使用數位靜態相機(digital still camera)以自動的模式來擷取圖像。照片的大小約為 600 萬畫像素(pixels)。我們假設外部環境的變數，例如採光或背景，對照片的影響大致是一致的。

一開始我們先將事先選取的照片分割為兩個部份：皮膚與非皮膚。我們使用的工具是 Adobe Photoshop 影像處理軟體，以人工設定的方式將皮膚的區域設為 1，而非皮膚的區域為 0。這新產生的影像僅有二元的值，這個人工分割後新產生的圖像稱之為模板遮罩(template mask)。若將此模板分別與原照片相乘，乘 1 的部分可保留原始的資料，在我們的顯示圖中會以原始顏色來表示；若在模板中為 0 的位置，則該像素資料會被設定為 0，在我們的顯示圖是以黑色來表示。此方式可區分皮膚與非皮膚兩個部位，如圖 3 所示。本文第一種實驗方法利用 Thresholding 以二個階段的步驟來偵測皮膚；第一階段是在 RGB 的色彩空間中，以三種顏色的比率，概略地將皮膚與非皮膚

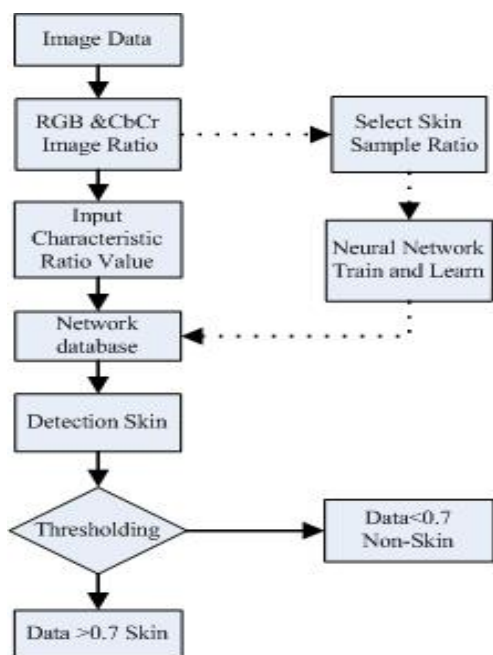


圖 2 利用色彩比值於類神經網路偵測皮膚流
(Fig. 2. The flow chart of skin detection process by using neural network)

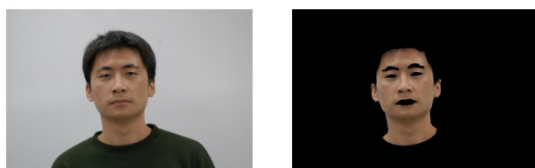


圖 3 左圖為原始圖片。右圖為原始圖片乘上 template mask 的結果。圖中顯示僅有皮膚的資料被保留。眼部，嘴部和背景部份皆以黑色表示。如果將遮罩先取補數，則圖片將顯示非皮膚的區域 (Fig. 3. The left is the original image. The right side is the result of multiplying a template mask. The non-skin areas, including eyes and mouth, are marked with black pixels)

分離為兩個區域。第二階段再將前面萃取出的皮膚部份以 Cb 和 Cr 兩個色差比值進一步地將正確的皮膚擷取出來。第二種方法我們同樣利用色彩比值但不同於之前，我們實驗所使用的方法是利用將先前的比值特徵於類神經網路來做為皮膚偵測的分類。

(一) 在 RGB 色彩空間中辨識出皮膚

第一階段我們將事先選取的測試照片以 template mask 處理後，將屬於皮膚像素點的色彩資料標示為 R_s 、 G_s 和 B_s ，其中 RGB 代表三原色，下標 S 代表的是皮膚(skin)。接著分析各色彩元素間的比率，由於人的皮膚是以暖色系為主，所以我們以紅色為主要的基準。我們設定 R_s^1 、 R_s^2 、 R_s^3 為皮膚部份不同色彩元素的比率如下：

$$\begin{aligned} R_s^1 &= G_s / R_s \\ R_s^2 &= B_s / R_s \\ R_s^3 &= B_s / G_s \end{aligned} \quad (1)$$

各種色彩比率(R_s^i , $i = 1, 2, 3$)，可分別統計其分配比率並以直方圖(histogram)來表示，因為這些比率可視為隨機分佈的函數，它們的直方圖定義如下：

$$H_s(r_s^i), r_s^i \in R_s^i, i = 1, 2, 3 \quad (2)$$

其中 r_s^i 是色彩比率 R_s^i 的元素。方程式(2)代表的是各種比率的 Probability Density Distribution (pdf)。同樣地再將非皮膚的區域，各像素點的三原色以 R_{NS} 、 G_{NS} 和 B_{NS} 來表示，其中 RGB 代表三原色，下標 NS 是非皮膚(Non-skin)的縮寫。而非皮膚像素的不同色彩元素的比率以 R_{NS}^1 、 R_{NS}^2 、 R_{NS}^3 表示如下，

$$\begin{aligned} R_{NS}^1 &= G_{NS} / R_{NS} \\ R_{NS}^2 &= B_{NS} / R_{NS} \\ R_{NS}^3 &= B_{NS} / G_{NS} \end{aligned} \quad (3)$$

非皮膚像素的直方圖分佈定義如下：

$$H_{NS}(r_{NS}^i), r_{NS}^i \in R_{NS}^i, i = 1, 2, 3 \quad (4)$$

其中 r_{NS}^i 是非皮膚像素色彩比率 R_{NS}^i 的元素。

我們觀查到皮膚和非皮膚它們顏色比值不近相同，如將兩直方圖畫在一起，並從中比較兩者之間的關係，圖 4 中顯示皮膚與非皮膚各種色彩比率的直方圖。由上至下分別代表 G/R 、 B/R 和 B/G 的分佈曲線。由於皮膚與非皮膚的像素數量並不一致，我們將這些數值標準化，以強調皮膚與非皮膚色彩比率關係。我們由直方圖中觀察這些比率分佈。可以發現不同比率的曲線並不相同，其中皮膚部份的比率分佈，範圍與非皮膚分

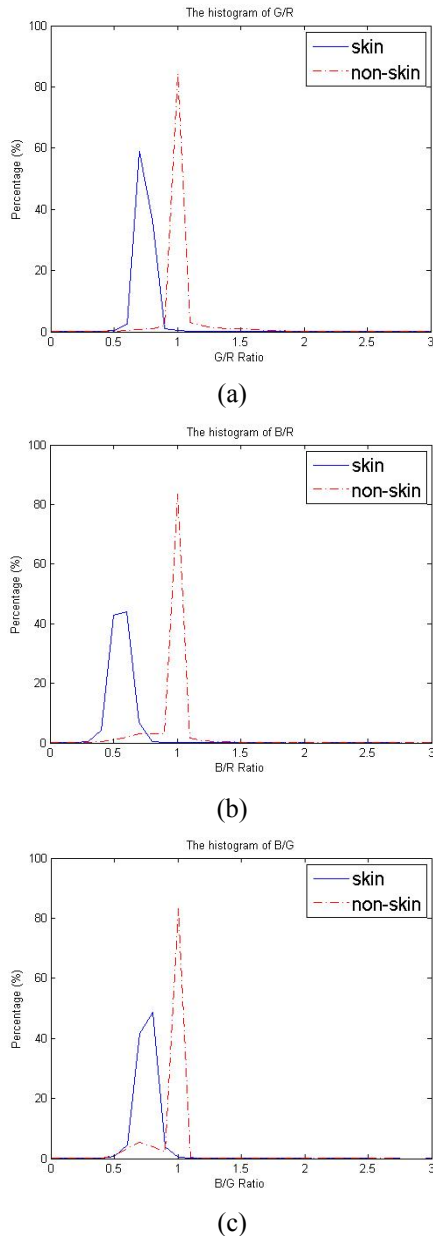


圖 4 分別為 RGB 各皮膚和非皮膚色彩的比值，(a)為皮膚與非皮膚 G/R 比值分佈；(b)為皮膚與非皮膚 B/R 比值分佈；(c)為皮膚與非皮膚 B/G 比值分佈 (Fig. 4. From top to bottom, it shows the distribution of color ratios for G/R, B/R, and B/G)

佈不同，這是因為皮膚的顏色與非皮膚有差異。在圖中可以發現皮膚與非皮膚分佈相互重複地區域並不明顯，這顯示我們是可以利用色彩元素的比值來辨識皮膚與非皮膚的區域。

我們根據直方圖，在各個色素比值(G/R、B/R 和 B/G)中找出最佳的閾值(threshold)，這些閾值可以將照片中皮膚與非皮膚的區域分割出來。我們

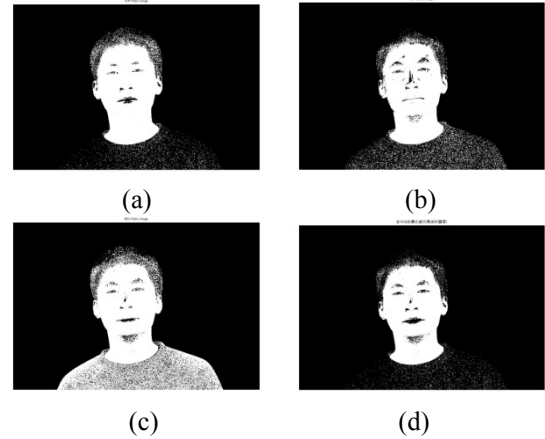


圖 5 (a)的部份，顯示照片的像素 G/R 值介於所選取的閾值範圍內(標示為白點，代表是皮膚)與範圍之外(標示為黑點，代表非皮膚)。在(b)與(c)中是 B/R 與 B/G 的結果。而右下(d)的部份是當所有的色素辨識結果都為真(true)的像素才已白色的點標示。圖中顯示皮膚的輪廓已清晰可見 (Fig. 5. (a) The white pixels are the filtered result for G/R ratio. (b) for color ratio B/R. (c) for color ratio B/G. (d) All above results marked as "true" skin pixels are showing as white pixels. It shows that most of skin pixels have been detected successfully.)

選取的範圍是以皮膚的色素比值為範圍，以手選的方式選擇兩端最佳的端點，當像素的色素比值落在這個範圍內有較大的可能性，此像素是皮膚。我們所選取 G/R 閾值為[0.6,0.9]，圖 5(a)，若是某像素綠色與紅色的比率介於此範圍時，我們將此像素標記為 1，代表 G/R 值的辨識此像素應為皮膚，反之則標記為 0，代表此點是非皮膚的像素。此法同樣應用於 B/R 與 B/G 的辨識。在 B/R 與 B/G 的閾值，我們選擇的範圍分別為[0.4,0.7]，圖 5(b)與[0.6,0.9]，圖 5(c)。

最後我們判斷一個像素是否是皮膚時，我們根據所有的色素比值都必需是皮膚。因此我們對各個比值判斷的結果取交集，僅有所有的判斷皆為真(true)，該像素才辨識為皮膚，圖 5(d)

(二) 以 CbCr 色差偵測皮膚

YCbCr[1][3]可以有效的抽離亮度因素而廣泛

用於數位視訊中。在此格式中，亮度以單一成分 Y 表示，而色彩資訊則為兩種色差成分即 Cb、Cr。用來將 RGB 轉為 YCbCr 的轉換式為表示如下：

$$\begin{bmatrix} Y \\ Cb \\ Cr \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 16 \\ 128 \\ 128 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 65.481 & 128.553 & 24.966 \\ -37.797 & -74.203 & 112.000 \\ 112.000 & -93.786 & -18.214 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix} \quad (5)$$

第二階段，同樣的我們比照之前處理的程序，將轉換後的影像分計算皮膚 CbS/CrS 的比值，以及非皮膚 CbNS/CrNS 比值。然後分別將統計的結果做成直方圖來分析討論，如圖 6 所示。

從 Cb/Cr 比值的直方圖裡我們可以觀察皮膚和非皮膚的比值是不相同的，而且兩比值交集的地方非常的少，是可以明顯的區分開來。這是因為同性質物品它們的顏色是相接近的，而不同物質的色素比值是不相同。我們依據直方圖同樣以手選方式選取出皮膚最佳區間閥值[0.7,0.8]，某像素的 Cb/Cr 值如介於我們所選取的閥值之間，則我們將該位置設為 1，代表為皮膚；反之則為 0，代表為非皮膚的像素。圖 6(左)顯示出以 Cb/Cr 為參考索引所得到的二元影像，白色的部份代表皮膚的區域，黑色為非皮膚。這時我們將先前 R、G、B 各比值的影像與 Cb/Cr 比值影像相交集得到最後影像顯示於圖 6(右)，我們由最終影像結果觀察得知利用比值方式作為區分皮膚和非皮膚是可行的，其結果也符合我們的期望。

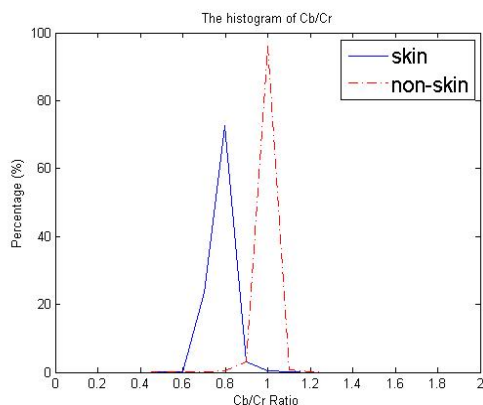


圖 6 為皮膚與非皮膚 Cb/Cr 比值分佈圖 (Fig. 6. The distributions of the color ratios Cb/Cr for skin and non-skin pixels.)

(三) 利用倒傳遞類神經網路偵測皮膚

類神經網路(Neural Network) [8]，它是一種

平行計算處理的架構，它使用大量的人工神經元來模仿生物神經網路能力。其中倒傳遞神經網路(BP) 是屬於監督式(supervisor)學習網路，它從問題領域中取得訓練的範例，包含輸入與目標輸出的資訊，並將訓練範例輸入至網路中，利用最陡坡降法(steepest descent method)反覆的調節網路的加權值和偏權值，類神經網路可以達到學習的目的。在學習的過程中，我們採用最小均方誤差(Least Mean Square Error)方程式[6]來降低網路輸出值與目標值之間的差異。

本文利用之前 RGB 和 CbCr 空間的色彩比值以做為後序訓練神經網路的主要特徵。我們事先以人為手選的方式選取皮膚和非皮膚的像素。分別各取 40 點共 80 點，其中每一點有 4 個特徵比值分別為 G/R、B/R、B/G、Cb/Cr 以做為類神經網路的輸入，而每一個輸入會相對應一個正確理想的皮膚特徵目標，其中如果是皮膚則目標值設為 1 反之非皮膚則設為 0。圖 8 是我們設定的類神經網路整體架構圖。我們將上述選取所得到的特徵比值開始訓練網路。圖 9(左)為訓練前網路的初始分佈，右圖則是經由反覆訓練以確保將理想的輸入



圖 7 左圖為皮膚 Cb/Cr 區間閥值的影像。右圖為皮膚 RGB 各比值圖樣與 CbCr 比值圖樣所交集後的影像 (Fig. 7. The left figure is the skin detection result for Cb/Cr. The right side the combination of Cb/Cr and RGB.)

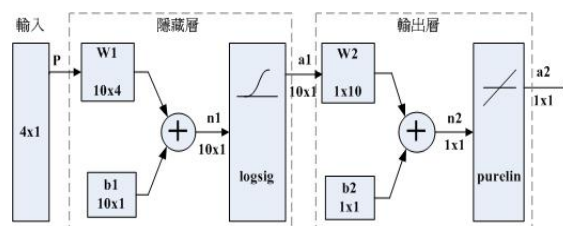


圖 8 為 4-10-1 倒傳遞類神經網路架構圖 (Fig. 8. The structure of backpropagation neural network.)

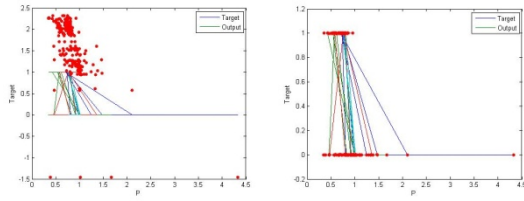


圖 9 (左圖)為初始網路輸出值分佈圖。(右圖)經類神經網路反覆訓練後的輸出值 (Fig. 9. The left figure is the initial distribution for neural network. The right one is the result after iterative training of neural network.)

向量正確地完成分類。我們可以從圖 10 得知此網路在訓練的過程中，經由反覆調整加權值和偏權值，當輸出值和目標函數的差達到我們設定的誤差範圍(10⁻⁸)，網路就會停止並且完成訓練。類神經網路的演算法陳述如下：

$$x_{k+1} = x_k - \alpha_k g_k \quad (6)$$

$$g_k \equiv \nabla F(x) \Big|_{x=x_k}$$

其中： x_k 為初始值

α_k 為學習率

g_k 為舊值 x_k 的梯度

網路初始設定如下：

輸入層：4 個特徵向量

隱藏層：10 個神經元，使用 logsig(log-sigmoid transfer function)對數 S-形函數

$$f^1(n) = \frac{1}{1 + e^{-n}}$$

輸出層：1 個神經元，使用 purelin(pure linear transfer function)線性函數

$$f^2(n) = n$$

訓練循環次數：(圖 10)510 次

性能指標：10⁻⁸

學習率：0.001

隱藏層是倒傳遞神經網路的精髓所在，一般的倒傳遞網路將隱藏層的層數設定為一層或二層，不但網路架構較為簡單，且亦有較佳的收斂性質。使用二隱藏層的網路，各隱藏只需有少量神經元，便可取代使用一層需要數量龐大神經元的網路。若沒有隱藏層的網路，無法建立輸入與輸出間的非線性映射關係，故僅適用於一些線性問題的模擬；相反地，若隱藏層過多，將使網路

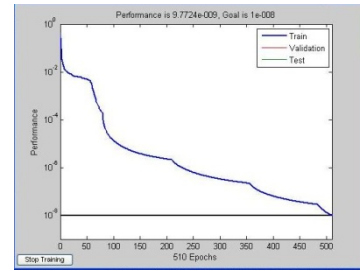


圖 10 類神經網路訓練收斂曲線，直到網路響應和目標函數之差達到可接受的範圍 (Fig. 10. The error rate of neural network)

較為複雜，收斂速度減緩。同樣的神經元個數愈多，則網路的鏈結值與偏權值也越多，使得提供的交互作用組合也越多，因此對學習樣本的輸出誤差可愈逼近，但如果神經元多到一定的數目時網路又變的過於靈活，往往反而使得學習樣本誤差更大。學習率(Learning rate)，表示每一次以坡降法最小誤差函數的調幅。若學習率太小，將使網路收斂時間趨緩，反之若學習率太大可能會造成網路不穩定而發生振盪現象。

本文我們使用 1 隱藏層配合 10 個神經元透過不斷的訓練來調整網路連結節點之間的權重向量，訓練網路的目的主要是要網路能映射出正確的輸入與輸出關係模式。即網路輸入 P 和目標輸出 t 來當作訓練的範例，其中 P 是經由前處理以人為方式分別各選取皮膚 40 個點以及非皮膚 40 個點總共 80 個訓練樣本，每一次輸入會產生一個輸出 a 值，若 a 值愈趨近目標值 1 其輸入的向量與理想皮膚愈近似。最後我們在輸出端設定一個閾值(threshold value)為 0.7，當輸出的值>0.7 則我們視為該輸入的向量為皮膚；反之若輸出值<0.7 則視為非皮膚。圖十是經由網路得到的最終影像。我們可以由觀查結果得知此方法作為皮膚分類的結果相當不錯。



圖 11 為經類神經網路輸出的影像 (Fig. 11. The skin detection result of neural network)

三、實驗結果分析討論

本文利用二種方式來偵測皮膚，第一種方法是利用 RGB & CbCb 色彩比值偵測皮膚，第二種方法是利用色彩比值於類神經網偵測皮膚。我們將上述兩個方法所得到的辨識成果來做比較討論。以事先手選的遮罩模板做為我們判斷正確率的依據。總共有四種可能性：其中可分為 1.該像素是皮膚且辨識為皮膚，我們標記為 TT。2.像素點是皮膚但誤判為非皮膚，標識為 TF。其中 T 是 True 的縮寫，而 F 代表 False。3.某像素為非皮膚的部位，但結果卻認為是皮膚，標記為 FT。4.像素為非皮膚，且本文提出的方法亦表示為非皮膚，我們記錄為 FF。

我們分別對兩種方法所產生的影像照片，分別作統計正確率的結果。再比較兩者方法的好壞差異作分析探討。統計的結果顯示在表(1)與表(2)中。從兩個表中我們觀察到此兩方法在偵測皮膚且辨識結果亦為皮膚的正確率約都有 8 成以上，其中又以第二方法得到的結果表更為出色約有 99.7%的正確率。我們分析其中原因是因為第一種偵測方法我們所取的閾值範圍並沒有包含所有皮膚的像素。雖然我們選擇的範圍並不能提供最好的皮膚辨識結果。但在非皮膚的辨識卻提供最佳的正確率。從表 1 與表 2 中，非皮膚辨識的正確率都達到 99%，誤判率僅為 1%。我們犧牲辨識皮膚的正確率，但卻成功排除非皮膚的像素。相對的第二種以類神經偵測皮膚，此方法由於經過反覆訓練學習，所以得到較佳的輸入與輸出的映射關係，使得它可以處理複雜的樣本識別與非線性的函數合成問題。所以經比較發現第二方法在皮膚分類上是比第一種方法要來的好，此方法結果可確保進一步的影像處理時，(利用人臉辨識)不會受非皮膚像素的干擾，由我們的實驗結果得知，利用色彩比率來做皮膚辨識的特徵是確實可行的。

由於本文照片所拍攝的地點是在一般的日光燈為主要光源的教室，此環境光源的強度大致一致，因此同質性的物件所取得的色彩值亦相近。但是皮膚與非皮膚部位所反射光的亮度並沒有明確地關聯。本文實驗的兩者方法都是根據皮膚色彩元素間的比值來做判斷，因此並不需使用光的

亮度做為參考的標準。在 YCbCr 的轉換過程中，光的主要能量已集中於亮度(Y)上。因此 Cb 與 Cr 的數值較能精準物體顏色的變化。因此 Cb/Cr 的比率亦能精準地分辨出皮膚與非皮膚的部份，特別指出 Cb/Cr 對眼睛、眉毛與其它有陰影的部位比 RGB 所辨識的結果為好。但是 RGB 在嘴部的部份(非皮膚)則有較好的結果。這是因為嘴部的顏色主要是紅色為主，直接以紅色元素(R)來判斷，所得的結果亦較正確。另外一點就是我們使用的方法從我們實驗中了解到對金屬材質的效果並不好，其中的原因是金屬表面把皮膚的光反射出去，所以在判別上會有誤判的情況發生。然而就各色彩空間比值的表現中又以 Cb/Cr 比值表現效果算是最好的，原因在於 YCbCr 對亮度的分離性高，對光線的反應較不敏感，並且對皮膚有較好的收斂性，適合影像處理使用。

表 1 Thresholding 直方圖方法正確率百分比
(Table 1. The percentage of skin detection results by using the thresholding method of histogram)

皮膚&非皮膚偵測結果	Percent (%)
TT (皮膚像素辨識為皮膚)	81.25
TF (皮膚像素辨識為非皮膚)	18.75
FF (非皮膚像素辨識為非皮膚)	99.92
FT (非皮膚像素辨識為皮膚)	0.076

表 2 類神經網方法正確率百分比 (Table 2. The percentage of skin detection results by using the neural network)

皮膚&非皮膚偵測結果	Percent (%)
TT (皮膚像素辨識為皮膚)	97.42
TF (皮膚像素辨識為非皮膚)	2.58
FF (非皮膚像素辨識為非皮膚)	99.32
FT (非皮膚像素辨識為皮膚)	0.676

四、結論

本文探討利用色彩比值作為皮膚偵測的主要特徵，並利用直方圖與類神經網路來做為偵測的模型，可以區分皮膚和非皮膚的區域。而且從實驗結果得知也有都有相當不錯的正確率，特別是在非皮膚部位的判斷有非常好的結果。二者偵測方法中又以類神經表現出來的結果為佳，雖然同樣都是利用色彩比值作為辨識準則，但由於 RGB

& CbCr 各分量都是互相獨立的，但是在類神經網路的訓練過程卻是每個輸入向量都互相有關連性，因此在空間的表現更為複雜，所以最後皮膚的偵測結果也符合我們所預期的表現。往後我們可以直接運用在更進一步其它的研究例如人臉辨識。因為本文所提出的方式，可以避免將非皮膚所造成的干擾排除到最小。未來研究的方向可以加入更多的特徵來提高準確性，也會嘗試者在更複雜的背影環境下來做測試，同時我們也還需要訓練更多的照片來觀察它們的結果是否符合我們所期望的。

參考文獻

- [1] Farid Boussaid, Douglas Chai, and Abdesselam Bouzerdoum, "On-Chip Skin Detection for Color CMOS Imagers "Proceedings of the International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems (ICMENS'03), 0-7695-1947-1947-4/03.,(2003).
- [2] WEN-HUI LIN, JHEN-CHIH LIAO, "A FAST FACE SEGMENTATION BASED ON COLOR SPATIAL FEATURES AND K-MEANS CLUSTERING ENSEMBLES," Proceedings of the Sixth International Conference on Machine Learning and Cybernetics, Hong Kong, 1-4244-0973-X/07 19-22.(2007/8).
- [3] Jhen-Chih Liao, Wen-Hui Lin, "A Study on Adaptive and Fast Face Detection" Department of Information Management Kun Shan University.
- [4] Guor-Tirng Sun, Dr. I-Chang Jou, "A Study on Personal Identification by Face Recognition Based on Nerual Networks," Department of Computer and Communication Engineering, National Kaohsiung First University of Science and Technology(2003/6).
- [5] Jung-Nan Sun, Dr. I-Chang Jou, "PCA and Neural Networks-based Face Recognition," Department of Computer and Communication Engineering, National Kaohsiung First University of Science and Technology(2003/6).
- [6] Rafael C. Gonzalez, Richard E. Woods, Steven L. Eddins, Digital Image Processing Using MATLAB, Prentice Hall(2004).
- [7] Min-Lang Chang, Lin-Sen Pon, Chia-Wei Lee, Che-Chi Weng, "Using Bay's Filter to Detect Human Skin and Non-Skin Area, "Hua Knag Journal of Engineering Chinese Culture University, Vol.22 , pp.219-226(2008).
- [8] By Hagan, Demuth and Beale, Neural Network Design ISBN 978-986-7497-23-9 , Thomson Learning, Inc.978(2004).
- [9] H. Rowley, S. Baluja, and T. Kanade, "Neural network-based face detection," In Proc. Computer Vision and Pattern Recognition,, pp. 203-208(1996).
- [10] Wanzeng Kong ,Shan'an Zhu , "A New Method of Single Color Face Detection Based on Skin Model and Gaussian Distribution," 2006 IEEE, Processings of the 6th Word Congress on Intelligent Control and Automation, Dalian, China, vol 1,pp. 261 – 265(2006).

Development of a Power Monitoring System with Direct Load Control Capabilities using ZigBee Technology

J. Y. Cheng¹, M. H. Hung¹, J. W. Chang¹, and C. L. Tsai²

¹Department of Electrical and Electronic Engineering, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University, Taoyuan, Taiwan, R.O.C.

²Department of Computer Science, Chinese Culture University, Taipei, Taiwan, R.O.C.

Abstract

This paper utilizes Zigbee, DSP and Web Services technologies to develop a novel power monitoring system (PMS) which is capable of detecting and handling power exceptions in real time and performing associated direct load control. Specifically, we design a portable power monitoring module that utilizes ZigBee for wireless communication and DSP (Digital Signal Processing) for rapidly computing power parameters and detecting power quality anomalies. Also, the Web Services technology is used to construct the communication infrastructure of the system. Hence, users can easily access and use the powering-monitoring related functions through networks. Finally, we construct a paradigm system for monitoring campus power consumptions to evaluate and validate the effectiveness of the proposed PMS. The testing results show that the functions of the proposed PMS can comply with the designed objectives. The paradigm PMS also demonstrates that good performances in direct load control and warning message transmission: the average time of from detecting a power abnormal event to completing direct load control is about 62 ms, and the average time of from sending the warning message by the server to receiving the message by the person in charge is about 10 s. This work possesses novelty for first time integrating ZigBee, DSP, and Web Services technologies to develop PMS, and can be a useful reference for future developments of PMS.

Key words: Power monitoring system, ZigBee, DSP, Web Services, Power quality anomaly detection, Direct load control

發展一個使用 ZigBee 技術具有直接負載控制能力之電力監測系統

鄭瑞裕¹、洪敏雄¹、張仁偉¹、蔡昌隆²

¹國防大學理工學院電機電子工程學系

²中國文化大學資訊科學系

摘要

本文利用 ZigBee、DSP 與網路服務(Web Services)技術，發展一個能夠即時偵測與處理電力異常，並執行相對直接負載控制之新式電力監測系統。具體地，我們設計一個以 DSP 為運算核心與 ZigBee 無線傳輸的電力監控模組，使本系統具備了計算電力參數、偵

測電力品質異常、電力資訊傳遞與直接負載控制的功能。同時，我們運用網路服務技術來建構系統的通訊基礎建設，使用者可於任何時間、任何地點、使用任何可上網的裝置來操作本電能管理系統的各項功能。最後，我們將所研發之系統實際應用於校園的用電監測，整合測試結果顯示本系統確能符合設計目標，並表現良好性能。本研究首次結合 ZigBee、DSP 與網路服務技術來開發電力監測系統，研究成果具創新性與實用性，將可做為未來發展電力監測系統之有用參考。

關鍵詞：電力監測系統、ZigBee、數位訊號處理器、網路服務、電力品質異常偵測、直接負載控制

1. Introduction

In recent year, accompanying the technology advancement and the economics growth, the power demands in Taiwan are rapidly increased. The quality of power supply and power demand frequently suffer challenges. The more precise the manufacturing equipment is, the higher power quality it requires. Poor power quality not only affects the operations of equipment but also influences the quality of products. Thus, power quality is closely linked to the competitiveness of an enterprise. A power management system (PMS) can be used to comprehend the internal power consumption statuses of an enterprise so as to draw up an effective power management policy for the purpose of eliminating power consumption waste and handling power abnormality.

Many power management systems have been developed. For example, Qiu et al. [1] utilized JNI, RMI, and EJB technologies to develop an Internet-based SCADA system for power monitoring. Yao and Ku [2] designed a PC-based automated monitoring and control platform for electric power systems. This platform can simultaneously manage multiple power monitoring instruments and send commands to the controlled equipment. Lakshmikanth and Morcos [3] developed a DSP-based power quality monitoring system, which can show the real-time values of power parameters in the graphical user interface of PC. Besides, many DSP-based power quality abnormality detection

methods were developed as well [4][4].

The existing power monitoring systems usually possess the following shortcomings [6], which will be tackled in this work. (1) The power monitoring points are connected to the server by wire, and hence they are difficult to be dynamically installed on demand. (2) The extension to the functions of the PMS should be easy, and the processing of power anomalies should be prompt. (3) The PMS lacks a mechanism to rapidly transmit warning messages to the person in charge through Internet and mobile communication. (4) The interoperability between the PMS and other systems is poor.

ZigBee is a wireless networking standard that is aimed at remote control and sensor applications needing low data rates and low power consumption and is suitable for operation in harsh radio environments and in isolated locations [7][8]. Thus, it is very suitable to be applied in many home and industrial applications, including lighting control, remote reading of electric meters, power monitoring, wireless smoke detecting, HVAC (heating, ventilating, and air-conditioning), medical sensing and monitoring, building automation, etc.

ZigBee [9] builds on IEEE standard 802.15.4 [10] which defines the physical and media access control (MAC) layers. The amount of data throughput of ZigBee is low, only about 250kbps. However, this data rates is more than enough for many applications, including power monitoring and control.

A regular ZigBee defines two types of devices: Full Function Device (FFD) and Reduced Function Device (RFD). ZigBee FFD plays the role of either coordinator or router. ZigBee coordinator forms the root of the network tree and might bridge to other networks. There is exactly one ZigBee coordinator in each network. It is responsible to build a network and start related processes, including choosing a radio-frequency channel, a unique network identifier, and a set of operational parameters. The ZigBee coordinator can also store information about the network, including serving as the storage for security keys. A ZigBee router can pass data from other devices. Unlike ZigBee FFD, ZigBee RFD is an end device that can collect a variety of information from various sensors and switches. A ZigBee RFD contains just enough functionality to talk to its parent node (either the coordinator or a router). But, it cannot relay data from other ZigBee end devices. Each ZigBee network can have up to 65535 device nodes. The distance between ZigBee device nodes can be up to 50 meters, and each node can relay data to the next. This will possibly make a very big network, covering significant distances.

Currently, the new-generation distributed system integration technology-Web Services [11] applies XML (eXtensible Markup Language) [12] as its data format such that it's easy to process the data exchange and integration among distributed and cross-platform systems. Also, Web Services applies SOAP (Simple Object Access Protocol) [13] as the communication protocol among application programs. By using HTTP (Hypertext Transfer Protocol) as the transfer protocol, the messages of Web Services can easily penetrate firewalls so that the interoperability problem among the cross-platforms and distributed systems is solved. Moreover, Web Services can conveniently capture information and services from Web sites, perform integration in customized formats, and then transmit the result to any devices. This type of information integration can break the barrier among Internet,

operating systems, application programs, and various types of computing devices. In addition, clients can use the information provided by the Web Services at anytime, from anywhere, and on any device.

In this paper, a novel ZigBee-based power monitoring system (PMS) with direct load control capabilities is proposed. In addition to the system architecture design, a type of power monitoring module (PMM) that uses ZigBee for wireless communication and DSP (Digital Signal Processing) for real-time power parameters computation is developed. The PMM can operate stand-alone and wirelessly communicate with outside systems, which make the deployment of the monitoring points quite easy. Besides, a remote monitoring and control server (RMCS) with database is created to contain the major software components of the PMS. Through the collaboration of PMM and RMCS, the proposed PMS can detect power abnormalities in real time and directly turn on/off the monitored power facility for load control. Also, the Web Services technology is adopted to wrap the system's functions. With the characteristic that Web Services can achieve interoperability among distributed systems across networks, users or applications on Intranet and Internet are able to easily access the functions of the PMS. A warning message transmission mechanism through mobile phone short message Web service is designed as well.

2. ZigBee-based Power Monitoring System Architecture Design

The following functional requirements are drawn up for developing the proposed power monitoring system architecture: (1) A portable power monitoring module should be developed and exploited to make sure that the installation of the power monitoring points is easy and convenient; (2) PMS needs to possess functions of remotely monitoring power and handling power anomalies in real time. Also, new functions can be added in the

system without changing existing hardware; (3) The monitoring distance of the PMS can be flexibly extended through network; (4) As long as a power anomaly is detected, PMS should possess direct load control capabilities to unload the assigned power facilities; (5) PMS must possess a message-delivery mechanism through e-mails and mobile phones so that the warning and hazard power consumption statuses can be promptly sent to the person in charge; and (6) Web Services should be adopted to establish the communication infrastructure and construct power monitoring functions.

The architecture of the proposed ZigBee-based power monitoring system (PMS) with direct load control capabilities is designed as shown in Fig. 1., which is mainly based on satisfying the above mentioned functional requirements. As shown in Fig. 1, the architecture of the proposed PMS is divided into three parts: equipment side, server side, and client side. The equipment side comprises power monitoring areas and direct load control areas. In power monitoring areas, power consumption from diverse facilities, such as substation and switchboard, is monitored by the PMS. On the other hand, facilities with large power consumption, such as central air-conditioners, can be turned on/off by the PMS in direct load control areas. On the server side, a remote monitoring and control server (RMCS) with

database is created to contain the major software components of the PMS. A ZigBee coordinator is connected to RMCS through RS-232 interface for receiving messages from and sending commands to ZigBee devices on the equipment side. On the client side, users can use any Web browser on PC or notebook to remotely operate the PMS.

To satisfy Requirements 1 and 2, we design a type of portable power monitoring module (PMM) to be installed in the power monitoring area of equipment side. PMM consists of a signal transformation circuit (STC), a digital signal processing (DSP) board, and a ZigBee device. STC is responsible for gathering power information that is then passed on to DSP to calculate various power parameters and detect power exceptions in real time. PMM can transmit related power information and messages to the server side via the ZigBee device. Notably, new power computing functions can be easily added in the DSP board by just updating the DSP program code without changing hardware.

As planned in Fig. 1, the communication among a PMM, a monitored facility, and the RMCS is based on ZigBee. Thus, the monitoring distance of the PMS can be flexibly extended in a wireless manner, which complies with Requirement 3. To fulfill Requirement 4, a ZigBee device connected with a relay is installed on each monitored power

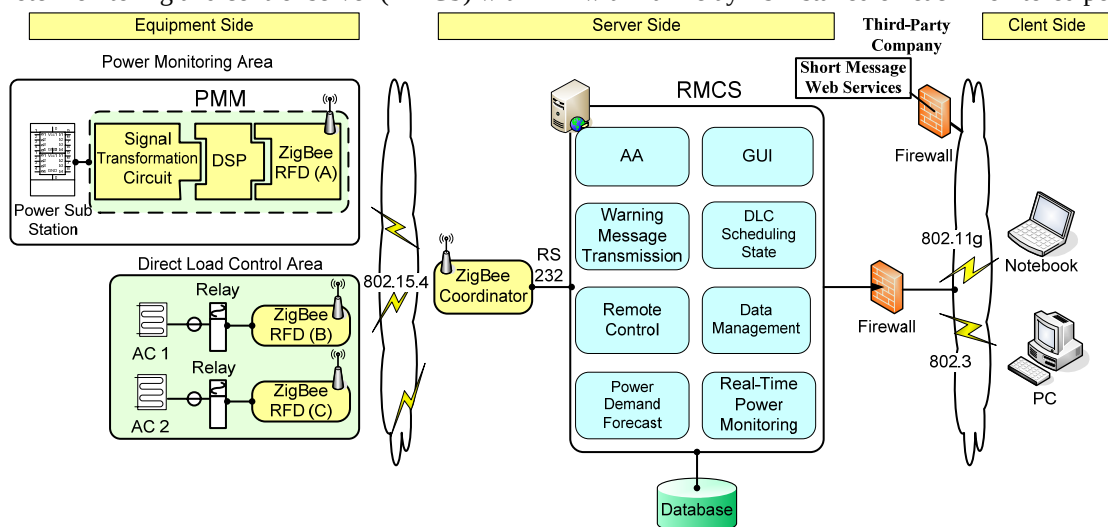


Fig. 1. Architecture of the proposed ZigBee-based power monitoring system

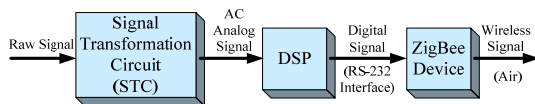


Fig. 2. Functional blocks of the designed power monitoring module

facility in the direct load control area. By receiving control commands from the ZigBee coordinator on the server side, the ZigBee device can directly turn on/off the monitored power facility for load control.

For Requirement 5, the Warning Message Transmission component is constructed. When any power abnormality is detected, this mechanism is capable of disconnecting the power of the abnormal appliance, saving the abnormality-relevant information into the database, and sending warning and hazard messages to the person in charge through e-mails and the mobile phone short message Web Services, which are commercially provided on Web by third-party companies.

Other major functional components of the RMCS are briefly depicted as follows. The Authentication and Authorization (AA) component is used to verify the user's identity and give appropriate authority for safeguarding the security of system's operations. The Graphical User Interface (GUI) component supplies various user-friendly graphical Web interfaces for the users to manipulate the system through general browsers. In addition to automatic direct load control (DLC), users can manually perform DLC through the Remote Control component. The DLC Scheduling State component can show the unloading and uploading statuses of the monitored facilities. The Data Management component is built to manage various data in the system, such as user data, historical power consumption data, power-monitoring-points related information, etc. The Power Demand Forecast component can predict an optimal contract capacity based on historical power consumption data. Various power monitoring functions are created in the Real-Time Power Monitoring component.

To satisfy Requirement 6, all functions of RMCS except GUI are constructed in the form of Web Services, i.e., Web methods. With the characteristic that Web Services can achieve interoperability among distributed systems across networks, users or applications on Intranet and Internet are able to easily access these functions by calling the related Web methods on the RMCS. Finally, for enhancing the overall system security, a Firewall is installed in front of the server side.

3. Power Monitoring Module Design

In order to easily detect the power of substations and power distribution boxes, we design a portable power monitoring module (PMM) whose functional blocks are shown in Fig. 2. Each PMM is composed of a signal transformation circuit (STC), a DSP board, and a ZigBee RFD. The design of each functional block is described as follows.

3-1 Signal Transformation Circuit (STC)

The signal transformation circuit (STC) is responsible to measure the working voltage and current of the power facility and scale the power signals to fit the input scope of the A/D converter of DSP. STC comprises a voltage transformation unit (VTU) and a current transformation unit (CTU).

The circuit design of VTU is shown in Fig. 3 (a). Since the input range of the A/D converter of DSP is 0 to 3 V, and the input ac voltage v_{in} is assumed to be 220 or 110 V_{rms} , where rms represents the root mean square value, v_{in} needs to be reduced and converted to a dc one before being processed by DSP.

First, a 220V/12V step-down transformer is used to transform v_{in} into a lower ac voltage v_1 , i.e. $v_1 = \frac{12}{220} v_{in}$. Next, v_1 is further reduced to v_2 by a voltage regulator which consists of two cascaded inverting operational amplifiers. The gain of the first amplifier can be varied by adjusting

the 20K Ω variable resistor, while the second one has a gain of -1, causing the voltage regulator to have a positive gain. Here, the 20K Ω variable resistor is adjusted such that $v_{in} = 220 V_{rms}$ will generate $v_2 = 1 V_{peak}$, where *peak* refers to the peak value of the voltage amplitude. For an ac voltage, $1 V_{rms}$ is equal to $\frac{1}{\sqrt{2}} V_{peak}$. Thus, $v_2 = \alpha v_{in}$, where $\alpha = \sqrt{2}/220$. Finally, a dc-offset circuit is used to add 1.5 V to v_2 such that the output v_{out} is a pulled-up version of the ac signal v_2 , i.e., $v_{out} = v_2 + 1.5 V$, and the average and the maximal amplitude of v_{out} are 1.5 V and 1 V, respectively. Consequently, the v_{out} can fit the input range of the A/D converter of DSP.

The circuit design of CTU is shown in Fig. 3 (b). First, a Tektronix A622 current probe whose gain is 100mV/A is used for easily measuring the power facility current through hooking the power wire. The current probe output v_a is an ac voltage signal, and the relationship between v_a and the input current

i_{in} is $v_a = 0.1 V/A i_{in}$. Next, v_a is further reduced to v_b by a voltage regulator with a positive gain that can be adjusted by a 2K Ω variable resistor. Because the maximal input current is assumed to be 70 A $_{rms}$, the 2K Ω variable resistor is adjusted such that $i_{in} = 70 A_{rms}$ will generate $v_b = 1 V_{peak}$. Thus, $v_b = \beta i_{in}$, where $\beta = \sqrt{2}/70 \Omega$. Finally, a dc-offset circuit is used to add 1.5 V to v_b such that the output v_{out} is a pulled-up version of the ac signal v_b , i.e., $v_{out} = v_b + 1.5 V$, and the average and the maximal amplitude of v_{out} are 1.5 V and 1 V, respectively. Consequently, the v_{out} can fit the input range of the A/D converter of DSP.

Since the DSP adopts a 12-bit A/D converter with an input range of 0-3 V, the resolution D_r of the A/D converter is $\frac{3}{2^{12}-1} V$. If B represents the output value of the A/D converter, then the corresponding input voltage v_{in} and input current i_{in} can be computed as follows according to above analyses:

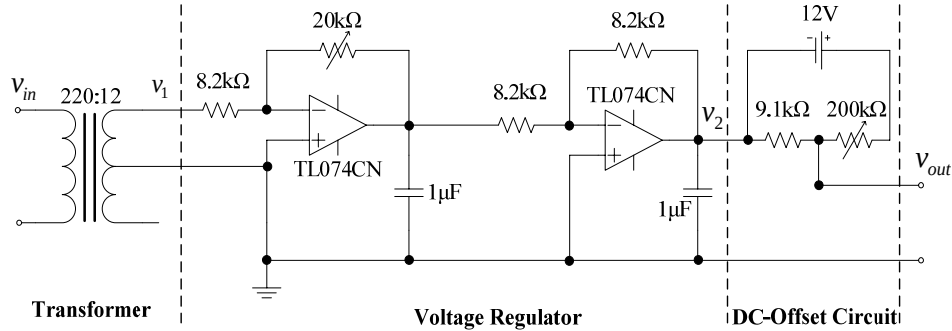


Fig. 3 (a). The voltage transformation unit circuit

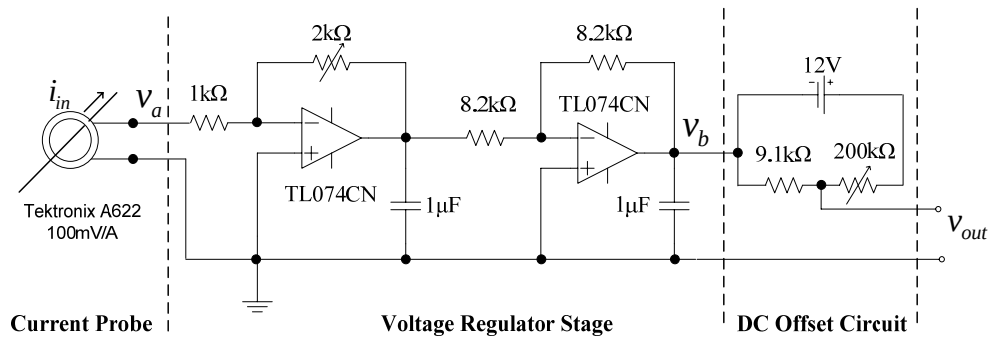


Fig. 3 (b). The current transformation unit circuit

$$v_{in} = \frac{B \cdot D_r - 1.5}{\alpha} \quad (1)$$

$$i_{in} = \frac{B \cdot D_r - 1.5}{\beta} \quad (2)$$

For example, if a current is measured and the resulting B is equal to 2730, then $i_{in} = 24.749$ A, while $B = 1365$ implies $i_{in} = -24.749$ A.

3-2 Digital Signal Processing (DSP)

Various power parameters can be computed in real time using DSP, including: root-mean-square voltage V_{rms} , root-mean-square current I_{rms} , active power P , reactive power Q , apparent power S , power factor PF , etc. The adopted formulations for power parameters computation are described below [14].

Assume a voltage or current signal $x(t)$ has a sampled sequence $\{x(nT)\}$ that has been sampled at a regular time interval T , where n is the sample number from $n=0$ to $N-1$. The Discrete Fourier Transform of $x(nT)$ is then defined as the sequence of complex values $\{X(kw_0)\} = X(0), X(w_0), \dots, X[(N-1)w_0]$ in frequency domain, where w_0 is the fundamental frequency given by $w_0 = 2\pi / NT$. According to the decimation-in-time fast Fourier transform algorithm, the DFT values $X(k)$ at frequency kw_0 are computed as follows:

$$X(k) = \sum_{n=0}^{N-1} x(n)W_N^{nk}, \quad k = 0, 1, \dots, N-1 \quad (3)$$

where $W_N^{nk} = e^{-j\frac{2\pi}{N}kn}$ is the twiddle factor.

Then, the root-mean-square values of voltage sampled value $v(n)$ and current sampled value $i(n)$ are as follows:

$$V_{rms}^2 = \frac{2}{N^2} \left\{ \sum_{k=0}^{N/2-1} [\text{Re}V(k)]^2 + [\text{Im}V(k)]^2 \right\} \quad (4)$$

$$I_{rms}^2 = \frac{2}{N^2} \left\{ \sum_{k=0}^{N/2-1} [\text{Re}I(k)]^2 + [\text{Im}I(k)]^2 \right\} \quad (5)$$

The reactive power Q and the active power P can be computed below:

$$P = \frac{2}{N^2} \left\{ \sum_{k=0}^{N/2-1} \text{Re}[V(k)]\text{Re}[I(k)] + \text{Im}[V(k)]\text{Im}[I(k)] \right\} \quad (6)$$

$$Q = \frac{2}{N^2} \left\{ \sum_{k=0}^{N/2-1} \text{Re}[I(k)]\text{Im}[V(k)] - \text{Re}[V(k)]\text{Im}[I(k)] \right\} \quad (7)$$

The apparent power S and the power factor PF are calculated as follows:

$$S = V_{rms} I_{rms} \quad (8)$$

$$PF = \frac{P}{S} \quad (9)$$

Besides, several power-abnormality-detection algorithms [15] are designed in DSP to detect power anomalies, such as voltage swell/sag, harmonic distortion, voltage impulsive transient, and contract capacity overload. Once any power anomaly is detected, and the predefined DLC threshold is achieved, DSP can transmit the related power information and message to the ZbBee coordinator on the server side via the ZigBee device. Then, the ZigBee coordinator will send control messages to the ZigBee devices located in the direct load control area. By receiving control commands from the ZigBee coordinator, the ZigBee device can then directly turn on/off the monitored power facility for load control according to the pre-defined DLC rules.

3-3 Design of Power Quality Detection Mechanisms

This section presents two power quality detection mechanisms designed for detecting voltage swell/voltage sag and voltage impulsive transient,

respectively. According to power quality categories [16] published by IEEE, more power quality detection mechanisms may be designed and included in the future.

A. Detection of Voltage Swell/Voltage Sag

By definition, voltage swell occurs when the root-mean-square value, V_{rms} , of the working voltage is within the range of 1.1 pu to 1.8 pu during a period of time starting from half a period to one minute, where pu is the ratio of the actual value to the standard value. On the other hand, voltage sag takes place when V_{rms} is between 0.1 pu and 0.9 pu during the same period of time. Using monitoring of a 220 V switchboard as an example, three voltage thresholds, V_l , V_m , and V_h , for low voltage, medium voltage, and high voltage, respectively, are $V_l = 0.1 \times 220 = 22\text{V}$, $V_m = 0.9 \times 220 = 198\text{ V}$, and $V_h = 1.1 \times 220 = 242\text{ V}$.

The mechanism for detecting voltage swell and sag is shown in Fig. 4, which is explained as follows.
 Step (1): Compute V_{rms} after gathering sampled data for one period according to Eq. (4).
 Steps (2) & (3): If $V_{rms} < V_l$, report the “Power Interrupt” message to the ZigBee coordinator and then end the mechanism. Otherwise, go to Step (4).
 Steps (4) & (5): If $V_{rms} < V_m$, report the “Power Sag” message to the ZigBee coordinator and then end the mechanism. Otherwise, go to Step (6).
 Steps (6) & (7): If $V_{rms} > V_h$, report the “Power Swell” message to the ZigBee coordinator and then end the mechanism. Otherwise, terminate the mechanism.

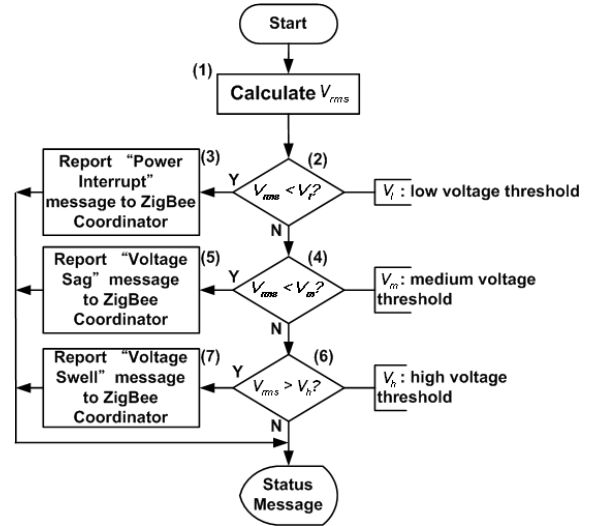


Fig. 4. Mechanism of detecting voltage swell and voltage sag

B. Detection of Voltage Impulsive Transient

Voltage impulsive transient is a phenomenon that the working voltage substantially moves up and down in a very short time due to some reasons, such as lightning strike, the switching of large capacitors, and the starting of motors. For equipment that is sensitive to voltage variation, voltage impulsive transient may cause operational faults and even damages the equipment. To effectively detect such an abnormal phenomenon, the voltage difference V_d of two consecutive sampled voltage signals is employed as a measure. For a normal voltage signal, the curve of voltage difference V_d is shown in Fig. 5, i.e. $|V_d| \leq 0.05\text{ V}$. If $|V_d| > 0.05\text{ V}$, then the signal may be regarded as voltage impulsive transient. For increasing the error tolerance of analyses, the threshold of voltage impulsive transient is relaxed to $2|V_d|$, i.e. $V_d^t = 0.1\text{ V}$. The mechanism of detecting voltage impulsive transient is the same as the mechanism of detecting voltage swell and voltage sag, shown in Fig. 4, except the setting of thresholds and the reporting messages.

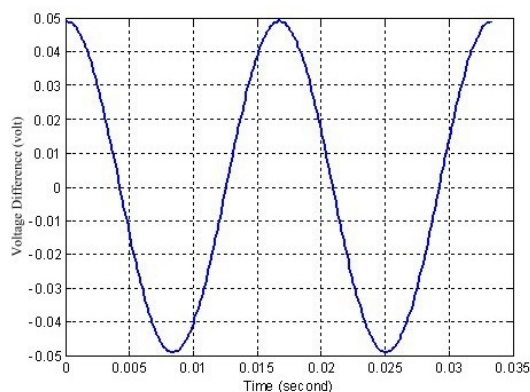


Fig. 5. Curve of voltage difference V_d for a normal voltage signal

3-4 ZigBee Device

To reduce the deployment cost and power consumption, we adopt a ZigBee RFD module in PMM to communicate with outside systems using IEEE 802.15.4 protocol. The ZigBee RFD module can transmit power monitoring messages to the ZigBee coordinator. Also, it can receive control messages from the ZigBee coordinator.

4. Development of Functional Components of RMCS

Object-oriented technologies possess many advantages, such as code reuse, scalability, modularity, ease to maintain, ease to simulate

real-world objects, and reduction of development cost and risk. Therefore, we adopt the object-oriented approach to develop the functional components in the remote monitoring and control server (RMCS). The Unified Modeling Language (UML) is used as the tool.

First, we conduct thorough analyses of functional requirements for all of the system components. Then, the use case diagrams for these components can be drawn. Next, each use case in the use case diagrams is further investigated to subsequently generate the corresponding scenarios. Then, based on these scenarios, the object-oriented analysis and design (OOA and OOD) of system components using UML are performed. Consequently, the sequence diagrams, the class diagrams, and other useful diagrams can be obtained. For the detailed descriptions of OOA and OOD of the system components in RMCS, please refer to [15].

Due to limited space, only designs of the Real-Time Power Monitoring component and the Warning Message Transmission component are described below. For detailed design descriptions of other functional components in RMCS, please refer to [15].

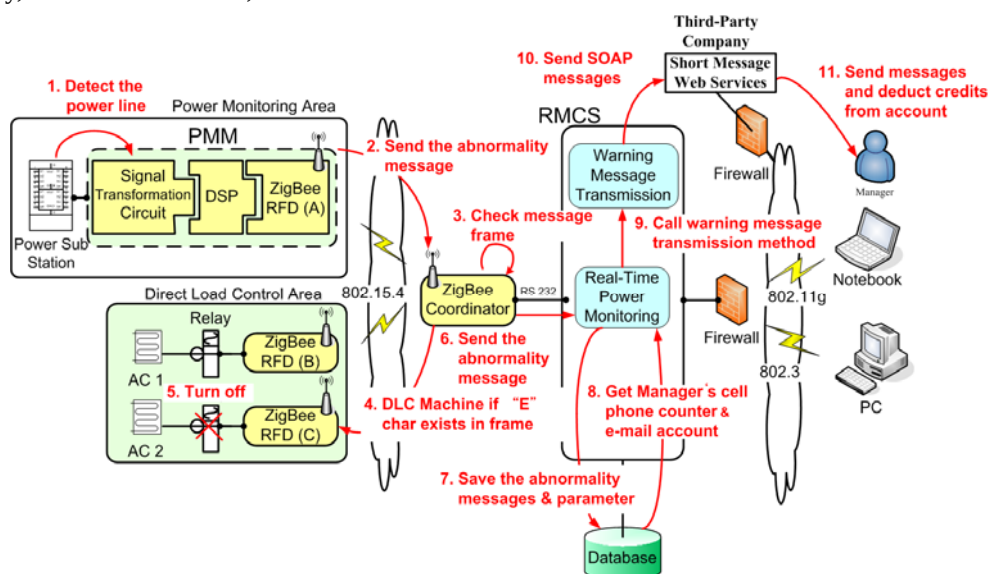


Fig. 6. Message flow of real-time power monitoring

4-1 Design of Real-Time Power Monitoring Component

The design of Real-Time Power Monitoring (RTPM) component supports the scenario depicted in Fig. 6, which is described in the following:

- 1) PMM measures power from a power substation, computes the values of various power parameters, and detects the power status according to the designed power quality detection mechanisms.
- 2) ZigBee RFD (A) of PMM wirelessly transmits the related power monitoring message, which contains power parameters values and power statuses, to ZigBee Coordinator.
- 3) ZigBee Coordinator checks the message frame content. If DLC needs to be activated, steps 4 and 5 are performed. Otherwise, jump to steps 6 and 7.
- 4) and 5) ZigBee Coordinator sends an unloading control command to ZigBee RFD (C) which can then turn off the machine accordingly.
- 6) and 7) ZigBee Coordinator sends the power monitoring message to the RTPM component via RS232 interface. Then, the RTPM component displays the related power information data and saves them into database.
- 8)~11) When the RTPM component receives abnormal power information, it will send a warning message to the person in charge through mobile phone short message and e-mail using the designed warning message transmission mechanism depicted below.

4-2 Design of Warning Message Transmission Component

For promptly sending warning messages to the person in charge, we design a message-delivery mechanism through e-mail and the mobile phone short message service in Warning Message Transmission (WMT) component.

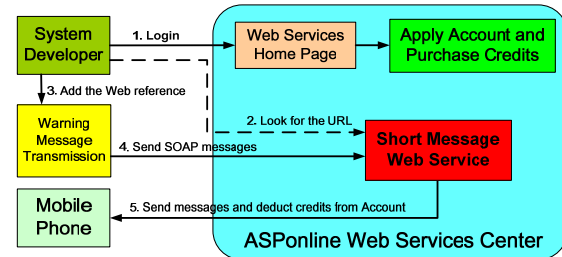


Fig. 7. Development of the message transmission mechanism through mobile phone short message Web Service

A. E-Mail:

When detecting a power abnormality, the WMT component will send the person in charge an e-mail that contains related power information. This function is accomplished by using the Simple Mail Transfer Protocol (SMTP) in the program.

B. Mobile Phone Short Message Service:

The WMT component can also deliver the warning messages through the mobile phone short message service, which enables the messages to be sent to the persons in charge more quickly. Consequently, they can promptly take necessary measures to prevent the occurrence of possible damage. Nowadays, many companies commercially supply diverse Web Services with different functions on Web. This positively changes the programming paradigm. After making payment, developers can easily find and incorporate proper off-the-shelf Web Services in their programs to accomplish the desired functions. In this research, we adopt the mobile phone short message Web Service provided by the ASPonline company[17] to design the message transmission mechanism for mobile phones. The development process of the message transmission mechanism through the mobile phone short message Web Service is shown in Fig. 7 and described as follows:

- 1) The system developer logs in the Web Services home page of ASPonline to apply an account and purchase credits.
- 2) The system developer looks for the URL of the short message Web Service.
- 3) By means of adding the Web reference, a proxy of the short message Web Service is created in the WMT component. The program of the message-delivery mechanism is completed through utilizing the methods of the generated proxy.
- 4) and 5) The WMT component can then send the warning messages to the mobile phone of the person in charge through the short message Web Service. Each time the short message Web Service is called, the Web Services center of ASPonline will deduct credits from the associated user account to get paid for the service.

5. Implementation of Paradigm PMS and Integration Test Results

By referring to the architecture in Fig. 1, a paradigm power monitoring system (PMS) is constructed to demonstrate the effectiveness of the proposed architecture. The following describes the implementation and the integration test results of the paradigm PMS.

5-1 Implementation of Paradigm PMS

For the system implementation, we use Windows XP as the development platform and Microsoft .NET CLR as the runtime environment. The system programs are written in C#, ASP.NET, and JavaScript, while Visual Studio .NET is the programming tool. Besides, Microsoft SQL Server 2000 is used as the database. For DSP software, we utilize TI Code composer Studio as the development tool and use C language to program the desired functions in DSP.

Regarding to the hardware requirement, a PC

is needed for constructing the RMCS, and a notebook is used as the client computer. For the PMM implementation, the VTU and CTU are designed; the VP2812EVM board (TI TMS320F2812 Inside) [18] is adopted as the DSP development system; and the current clamping of Tektronix [19] is used as the current probe. In particular, we use Chipcon 0 CC2420 ZigBee development kit to be the ZigBee modules.

5-2 Integration Test of Paradigm PMS

Figure 8 shows the integration test of the paradigm PMS. The figure depicts the graphical user interfaces of several functional components in RMCS, including Data Management, Real-Time Power Monitoring, Remote Control, DLC Scheduling State, and Power Demand Forecast. The physical pictures of STC, DSP, and ZigBee modules are also displayed.

We applied the developed PMS to monitor the power consumption of our campus and conducted experiments for validating the effectiveness and evaluating the performance of the proposed PMS. Specifically, we installed PMMs on power substations to gather voltage and current values and incorporated several air-conditioners for direct load control. Then, a variety of scenarios were developed to test the paradigm PMS. These testing scenarios include “system login”, “real-time power monitoring”, “detecting power abnormalities”, “automatic direct load control”, “warning messages delivery”, “remote control”, “power demand forecast”, “data management”, etc. The test results show that the functions of the proposed PMS can comply with the design objectives.

5-3 Performance Evaluation

In addition to functional tests, we also experimented on *Direct Load Control* and *Warning Message Transmission* to evaluate the performance of the proposed PMS.

A. Direct Load Control:

In this paper, ZigBee is in charge of direct load control. To test the response time of direct load control of the paradigm PMS, we create an abnormal power event and measure the elapsed time from power-abnormal event happening to load control completion. Through 100 repetitive tests, the average response time of direct load control is 61.71 ms.

To verify that the proposed ZigBee-based solution is more efficient than the traditional way that uses a server to do direct load control, we repeat the above experiment but use the RMCS to do direct load control instead. The average response time of direct load control is 131.72 ms. Thus, it is quite obvious that the proposed ZigBee-based approach can achieve quicker real-time load control for better power facilities protection.

B. Warning Message Transmission:

We also test the Warning Message Transmission Time (WMTT) that is defined as the elapsed time from sending a warning message by the PMS to receiving of the warning message by the assigned mobile phone. Through 10 repetitive tests, the average time of WMTT is about 10 seconds, which is rather prompt for warning-message

notification. Thus, with the assistance of the proposed PMS, the person in charge is capable of rapidly receiving notifications and, then, takes immediate actions to remedy the associated problems when power abnormalities occur.

6. Summary and Conclusions

A novel power monitoring system (PMS) based on ZigBee, DSP, and Web Services technologies is developed in this paper. Specifically, the system architecture that satisfies the desired functional requirements is designed first. Then, a type of power monitoring module (PMM) that uses ZigBee for wireless communication and DSP (Digital Signal Processing) for real-time power parameters computation is designed. Because PMM can operate stand-alone and wirelessly communicate with outside systems, the deployment of the monitoring points using PMM is easy and convenient. In addition, the major software components of the PMS are constructed in a remote monitoring and control server (RMCS). Through the collaboration of PMM and RMCS, the proposed PMS can detect power abnormalities in real time, promptly send warning messages to the person in charge, and directly turn on/off the monitored power facility for load control according to predefined rules.

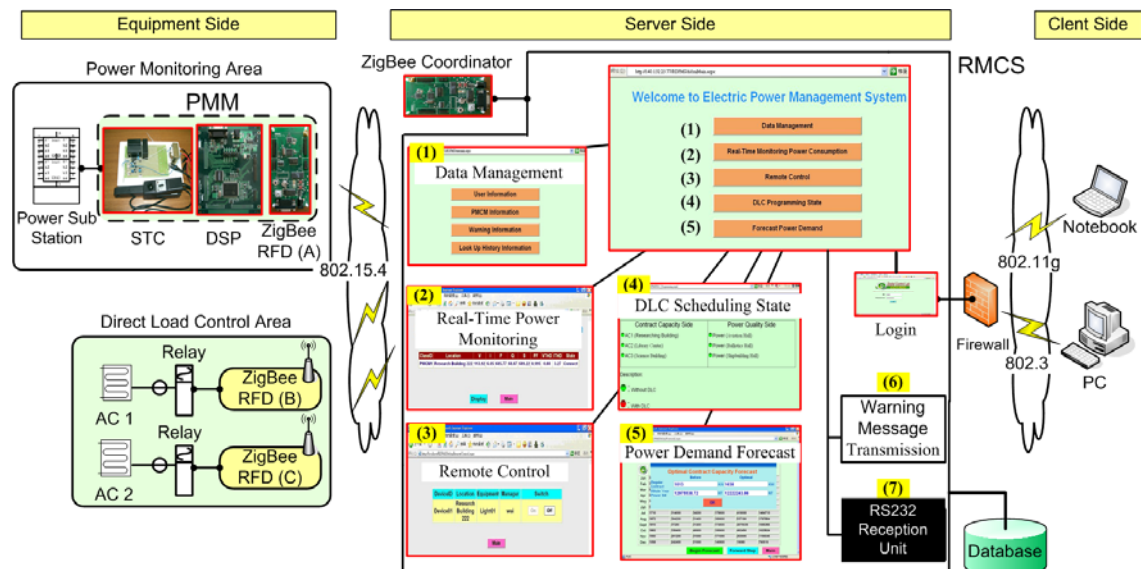


Fig. 8. Integration test snap shot of the paradigm PMS

A variety of scenarios were developed to test the paradigm PMS. The test results show that the PMS's functions can comply with the design objectives. Besides, the short response times of *Direct Load Control* and *Warning Message Transmission* further demonstrate the good performance of the proposed PMS. This research first time integrates ZigBee, DSP, and Web Services technologies to develop PMS. The developed results possess novelty and can, thus, be a useful reference for future developments of PMS.

Acknowledgement

The authors would like to thank the National Science Council of Republic of China for financially supporting this research under Contracts NSC95-2221-E-606-011-MY3 and NSC-96-2221-E-006-279-MY3.

References

- [1] B. Qiu, H. B. Gooi, Y. Liu, and E.K. Chan, "Internet-based SCADA Display System," *IEEE Computer Applications in Power*, Vol. 15, Issue 1, pp. 14-19(2002/1).
- [2] A. W. L. Yao and C. H. Ku, "Developing a PC-Based Automated Monitoring and Control Platform for Electric Power Systems," *Electric Power Systems Research*, Vol. 64, Issue 2, pp. 129-136(2003/2).
- [3] A. Lakshmikanth and M. M. Morcos, "A Power Quality Monitoring System: A Case Study in DSP-Based Solutions for Power Electronics," *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, Vol. 50, No. 3, pp. 724-731(2001/6).
- [4] A. Ortiz, C. Gherasim, M. Manana, C. J. Renedo, L. I Eguiluz, and R. J. M. Belmans, "Total Harmonic Distortion Decomposition Depending on Distortion Origin," *IEEE Transaction on Power Delivery*, Vol. 20, No. 4, pp. 2651-2656(2005/10).
- [5] O. C. Montero-Hernandez and P. N. Enjeti, "A Fast Detection Algorithm Suitable for Mitigation of Numerous Power Quality Disturbances," *IEEE Transaction on Industry Applications*, Vol. 41, No. 6, pp. 1684-1690, (2005/11).
- [6] K.-Y. Chen, M.-H. Hung, and C.-M. Wang, "A Power Monitoring Architecture with Mobile Deployment Capability," *Journal of Chung Cheng Institute of Technology*, Vol. 34, No. 1, pp. 299-321(2006/5).
- [7] J. A. Gutierrez, M. Naeve, E. Callaway, M.

- Bourgeois, V. Mitter, and B. Heile, "IEEE 802.15.4: A Developing Standard for Low-Power Low-Cost Wireless Personal Area Networks," IEEE Network, Vol. 15, No. 5, pp. 12-19, Sept. (2001/10).
- [8] E. Callaway, V. Bahl, P. Gorday, J. A. Gutierrez, L. Hester, M. Naeve, and B. Heile, "Homeworking with IEEE 802.15.4: A Developing Standard for Low-Rate Wireless Personal Area Networks," IEEE Communications Magazine, Vol. 40, No. 8, pp. 70-77(2002/8).
- [9] Shahin Farahani, ZigBee Wireless Networks and Transceivers, Newnes, Elsevier, 2008.
- [10] Homepage of IEEE 802.15 WPAN Task Group 4.
<http://grouper.ieee.org/groups/802/15/pub/TG4.html>.
- [11] Web Services. <http://www.webservices.org/>
- [12] XML Specification.
<http://www.w3c.org/XML/>
- [13] SOAP Specification.
<http://www.w3c.org/tr/soap/>
- [14] J. C. Montano, A. Lopez, M. Castilla, and J. Gutierrez, "DSP-Based Algorithm for Electric Power Measurement," IEE Proceedings of Science, Measurement and Technology, Vol. 140, Issue 6, pp. 485-490(1993/11).
- [15] Jen-Wei Chang, "Development of a Novel Power Monitoring System based on DSP and ZigBee Technologies," Master Thesis, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University, Tao-Yuan, Taiwan, R.O.C.(2006/6).
- [16] IEEE Recommended Practice for Monitoring Electric Power Quality, IEEE Std 1159-1995, pp. 11-24(1995/11).
- [17] ASPonline Web Site.
<http://www.asponline.com.tw/wsps/DesktopDefault.aspx>
- [18] <http://www.vpdsp.com/>
- [19] Tektronix Inc. <http://www.tek.com/>
Chipcon Inc. <http://www.chipcon.com/>

考慮控制迴路中感測器之不確定性對控制系統之影響

傅鶴齡、張偉強、黃欽淵
中國文化大學數位機電科技研究所

摘要

一般在控制迴路中感測器為主要回授體，其開迴路設定會發散讓可靠度下降到無法使用，而閉迴路設計因為有感測器作為回授體讓系統穩定，本文以比較開迴路與閉迴路為目標。

本文中以步進馬達求取最佳參數為實驗對象，使用 Labview 為軟體控制馬達的定位和轉速，並將系統裝設在一般電腦和工業電腦上做比較：一般電腦核心為 Pentium D 3.4G、工業電腦核心為 Pentium Core 2 T7400 2.16G，作業系統皆為 Windows XP，藉以找出最佳的控制模式和參數設定，加上利用系統 real-time 的特性，可以降低時間上的延遲，增加系統之可靠度及穩定性，藉以達到軟體和硬體同步化的目的，並選擇最節能及省時的方式，以求取系統的性能，足以滿足設計需求及符合最佳化，達到效能與成本的最完美平衡點，再透過有效的系統管理方式，達成既定之品質目標。

在未來利用微控制器來替代電腦，希望可以更加符合使用者需求，達到所需之品質管理，同時因為處理時間少，又可達成節能省時之目的，使工業化後，讓其可靠度提昇，且成本具有競爭性。

關鍵詞：步進馬達、real-time、同步化、品質

Consider Control Loop Sensor Uncertainty Effect in Loop Design Control System

H. L. Fu, W. C. Chang, and C. Y. Huang

Graduate Institute of Digital Mechatronics Technology, Chinese Culture University, Taipei, Taiwan

Abstract

In the general control loop with main sensor feedback, in open loop without sensor will be divergence the data output let system reliability down and then cannot work. Closed-loop with the sensor feedback will stable the system finally.

This article is based on step motor to find optimization parameters for the subject. Using Labview software to real-time control the motor speed and position, and installs the system on the desktop computer and the industry computer does the comparison: The desktop computer core is Pentium D 3.4G, the industry computer core is Pentium Core 2 T7400 2.16G, the OS is Windows XP, then to find adaptive parameters to optimizing feedback system, and find the best control model and the parameter hypothesis, and using the system real-time characteristic, may reduce time delay, increases reliability and the stability in the system, to achieving hardware and software synchronize, and chooses conserves energy and the time-saving way, seeks system's

performance, meets the design need and conforms to the optimization, achieves the balance point of potency and the cost, and using the effective system management, achieves decides the quality goal.

Will use the micro controller in the future, hoped that may will achieve needs the quality control, after causing the industrialization, will let its reliability promotion, and the cost will have competitiveness.

Key words: Step motor, Real-time, Synchronize, Quality

一、前言

一個典型的閉路控制系統如圖 1 所示，基本上由三個單元所組成：控制器(controller)、受控體(plant)與感測器(sensor)。控制器根據所下達的參考命令與由感測器所測得後輸出的回授信號比較，所產生的誤差再經由控制定律計算出適當的修正信號送至受控體，因此控制系統的目的即在於使系統的輸出能根據所期望之輸出而有最快速與精確的反應。

受控體即為所控制的對象，本文中以馬達為例（也可以為熱水器、或是一枚飛彈），而控制器則由多個子系統所組成，其核心即為微控制處理器(Micro Controller)。控制處理器的主要功能即在於實現控制定律，控制定律由於採取不同的控制方法而具有不同的型式，例如微控制器、PID 控制、模糊控制、類神經網路控制等等都是設計後

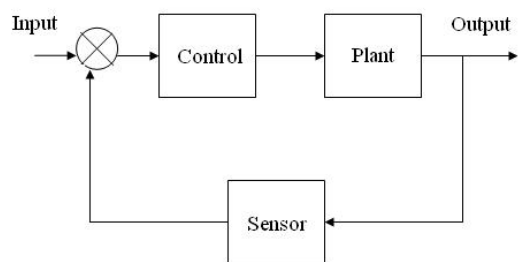


圖 1 控制方塊圖

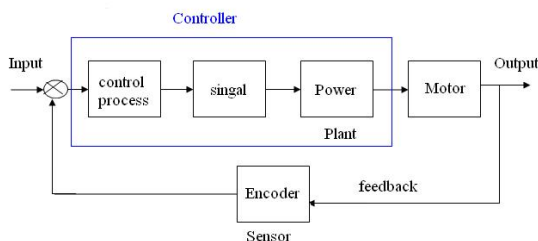


圖 2 控制器細部方塊圖

之控制律。所以控制處理器即在於運用軟硬體技術實現控制定律。

圖 3 為本文的系統架構圖，電腦下命令給 Labview 軟體，經由組譯後編碼給伺服器再送至馬達；馬達也可能回傳訊號到伺服器，伺服器解碼再送至電腦修正然後重新下命令給 Labview 繼續執行。在這系統中使用者利用電腦下命令（set point），利用 Labview 控制步進馬達，經由實體模擬加上 Real Time 的特點，達到設計上的需求，也就是可以及時調變所需要的參數，達到即時、省能的特性。

在這篇文章中，馬達驅動的流程圖顯示在圖 4 和 5。圖 4 為 open loop 的馬達控制。當指令進入馬達驅動，控制面板連接主電腦，主電腦利用馬達軸卡將數位訊號轉換成類比訊號，如此完成馬達系統的設定。在馬達控制面板發出信號控制馬達，並且利用電腦 Labview 軟體來控制馬達轉速與步數。

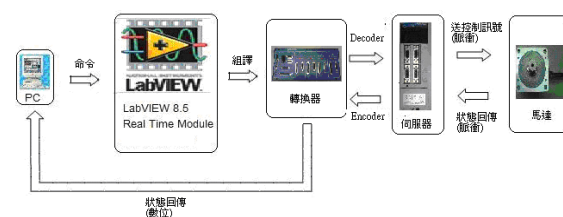


圖 3 系統架構圖

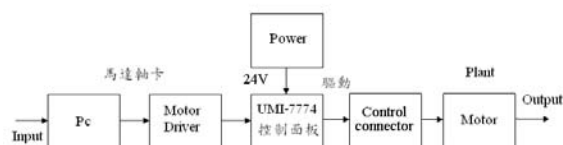


圖 4 Open loop 的馬達控制

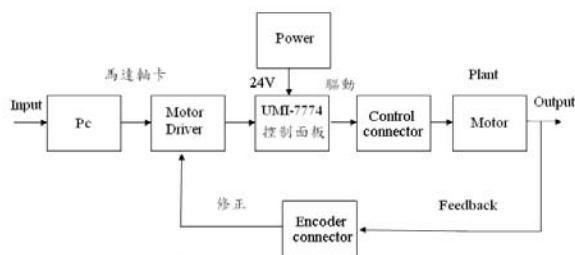


圖 5 Close loop 的馬達控制

圖 5 為 close loop 馬達控制，在 close loop 馬達控制最大的不同點在於利用馬達控制面板 ENCODER 區傳送修正後給馬達，利用馬達修正後的參數達到我們所設計的需求。感測器(Encoder connection)是將回授訊號傳送給馬達驅動器，驅動器在將訊號誤差送至 Controller connection 完成一個 close loop。利用 Labview 軟體模擬，可以設定新的參數，控制馬達的轉速或馬達的步數，目的達到性能

二、背景分析討論

使用 Labview 來控制步進馬達，能夠增加系統之可靠度同時使系統達到 real-time，並減少系統元件間的延遲，加上 Labview 圖形化的設計提供使用者簡單易懂的操作界面，使操作更加及時化、簡化的馬達控制環境，藉以此開發其他相關的產品，提升控制品質。

參考資料[1]中，步進馬達之 FPGA (Filed Programmable Gate Array) 定位與轉速控制是由 FPGA 與 step motor 組成之馬達定位及轉速控制系統，因為不是使用 Labview，導致每次調變參數都需要重新組譯，使時間加長而不具有 real-time 的效果。參考資料[2]中，即時數位控制系統之平台建置，利用 FPGA 將馬達 Encoder 訊號回傳至 PC，經過解碼及控制演算流程，將控制訊號透過 FPGA 送回至倒單擺系統，完成一閉迴路控制系統，與本文不同之處在於[2]中之馬達編解碼並沒有透過伺服器，而是直接處理脈衝訊號，過程為太過於複雜，且如果要改變控制演算法則必須從內部修改，不利於使用者使用。步進馬達微處理機控制之研究[3]，研討以微處理機作為對步進馬達轉速及位置的控制，由於計算機送出的指令脈

衝，需要經過延遲後，始能為步進馬達所接受，缺點為：系統不是 real-time，無法及時反應結果。閉迴路微步進馬達驅動技術[4]，不同與其他都伺服馬達控制，利用自己所寫的演算法來控制馬達，使馬達效能發揮到極限，在定速跟定位控制方面，使用自適應的演算法來控制。[4]中所提的演算法不僅可以達到定位，定速的要求之外亦能降低控制程式複雜度。缺點為：因為所使用的軟體並不是為我們使用的 Labview，所以自己設計演算法無法達到 real-time 的效果。

本文使用 Labview 來控制步進馬達，能夠達到減少系統元件間的延遲，加上利用軟體 real-time 的特性，和 Labview 圖形化的介面設計提供使用者簡單易懂的操作界面，所以提供一個更加及時化、簡便的馬達控制環境。

三、研究方法

本實驗使用的硬體設備為三菱步進馬達和專屬驅動器、NI 馬達控制面板(圖 6)、馬達控制軸卡(圖 7)，馬達控制面板必須連接一個 24V 電源供應器以供它使用在驅動器方面也必須外接一個 220V 的電壓以供使用。軟體為軟體為 NI Measurement & Automation、NI Labview 8.2、NI Motion Assistant。



圖 6 馬達控制面板

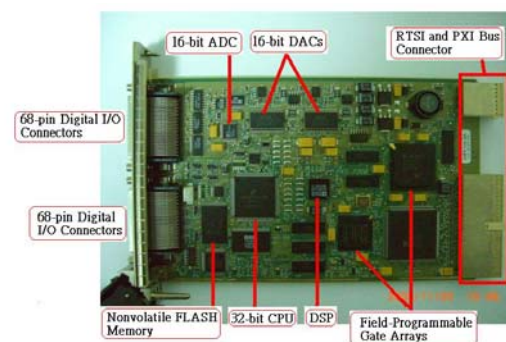


圖 7 馬達控制軸卡

進行本實驗前首先必須先設定硬體和軟體，以下分為兩個部份來介紹，首先說明硬體的設定步驟，接下來為軟體的設定步驟。

硬體設定步驟：

1. 開啓 Measurement & Automation Explorer
2. 確認馬達軸卡 PCI-7344 確實連結
3. 在 Axis1-Axis1 Configuration-Type：設定馬達的型態、回授型態並且設定是否起動軸。
4. Motion I/O setting：Limit switch 主要是做抗極限雜訊處理；Forward Limit Switch, Reverse Limit Switch 是做是否開啓在兩端的極限開關並且考慮正反轉問題。Home Switch 在起始點有一個極限開關通常是來計數馬達圈數；在這些 I/O 方面的觸發都是設定為低電壓的方式。
5. Trajectory setting：設定馬達轉速的基本單位和馬達移動狀態的設定(設定錯誤範圍與馬達轉速最大值)。
6. Find reference setting：這裡是在做馬達位置狀態設定，例如初始位置狀態(正反轉)或者第一個位置的狀態(正反轉)。並且考慮最後位置是否要納入或離開極限值。
7. Gearing setting：利用多顆馬達完成齒輪特性。
8. Control loop settings:調整 PID 值與 Feedback Gain 值
9. Compare& Capture settings：選擇馬達運轉模式(有絕對相對位置)並且在中斷點發生後的動作設定。
10. Digital I/O settings：加入 DIO 的輸入訂定。8 bits I/O 的設定和觸發的型態並且選擇的邏輯狀態在初始化為主動，也可選擇無效，或沒有改變。
11. ADC settings：加入數位訊號。例如：加入一個 SIN 波讓馬達做一個簡協運動。
12. Encoder setting：設定馬達一圈的步數並且設定濾波器的頻率
13. PWM setting：是否開起脈衝並且設定脈衝頻率利用在伺服馬達。

四、研究結果

首先比較 open loop 和 close loop 的差異性，設定的環境為定位模式，位置設定為 1000 steps。從圖 8 和圖 9 中可以發現在 open loop 的模式中，因為沒有連接 encoder connection，所以無法將誤差的訊號回傳給控制器加以修正，因此導致發散的最終結果。而在 close loop 的模式中，由圖 7 中可以發現在 130ms，雖然位置以超過設定之 1000 steps，但因為有回授的機制，所以在 150ms 時，系統開始將訊號的誤差開始做修正，最後於接近 1000 steps 時達到穩定。

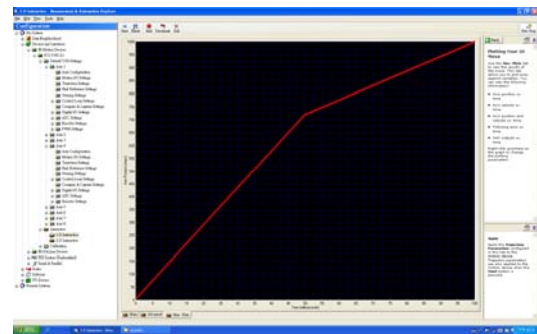


圖 8 Open loop steps

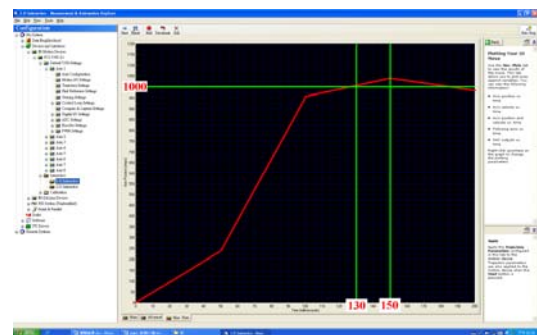


圖 9 Close loop steps

本實驗藉由利用相同的實驗裝置裝設在兩種不同的平台，但在相同的作業平台 Windows XP 上執行，比較兩者的處理的速度，穩定度，再經過調整參數，來達到設計者的需求，最後達到省時，省能，省錢的最終目的。雖然工業電腦跟一般電腦使用的規格大致上是相同的，不過工業電腦提供較穩定的主機環境，也提供較多的相容和特殊介面。圖 10 和圖 11 分別表示兩種不同平台對於資料的處理過程，很明顯的可以看出來，在於一般電腦，它對於資料的處理過程是屬於單步驟的方式，相對於 PXI(工業電腦)對於資料的處理的過程是屬於同步化的應用環境，因為它內部

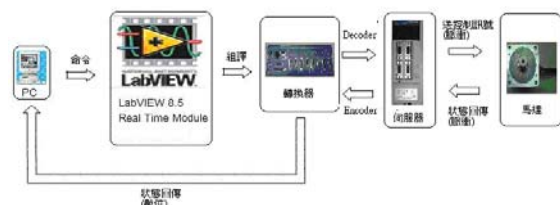


圖 10 一般電腦傳輸過程。

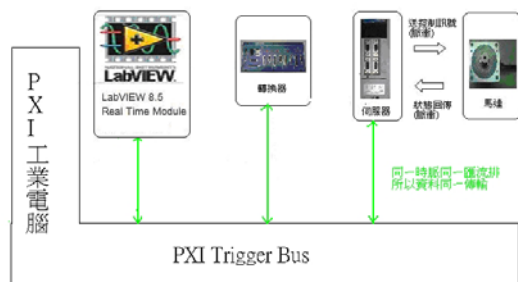


圖 11 工業電腦傳輸過程

的設計會提供相同的時脈和一個相同的匯流排串接整個硬體，所以提供的處理速度和時間的延遲性皆優於一般的電腦。

本實驗利用一般型電腦跟 PXI 工業電腦控制馬達作閉迴路控制，主要的目的為比較兩者的差異性，兩者平台的各項參數設定值皆為相同：馬達的速度設定為 200 rpm/s，目標位置為 1000 steps，執行馬達定位控制，比較微處理器處理程序時間與系統穩定時間。本實驗由圖 12 和圖 13 中可以看出實驗的結果與差異性。圖 12 為一般電腦的平台，花費 200 ms 來執行這個馬達驅動，在 150 ms 系統達到穩定狀態開始修正。圖 11 為 PXI 工業電腦的平台，花費 150ms 來執行這個馬達驅動，在 100 ms 系統達到穩定狀態開始修正。由圖 12 與圖 13 可以發覺明顯的差距，看出工業級電腦處理程序方面和在系統穩定的時間都比一般型電腦來的快速。主要因為工業電腦使用同一時脈、同一匯流排，且週邊設備單純，因此在處理時不需等待其他無相關的程序，所以系統達到穩定的時間來的快速。

五、建議及下一步

在未來利用微控制器來替代電腦，再以相同的軟硬體設備控制馬達驅動，在比較電腦與工業電腦與它之間的差別。或許利用這種方式可以將時間延遲降到最小符合工業界中利用實體模擬選

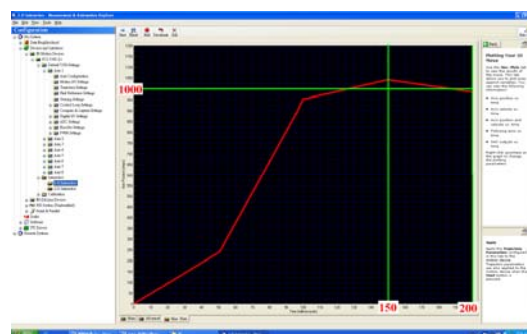


圖 12 步進馬達操作於一般電腦。

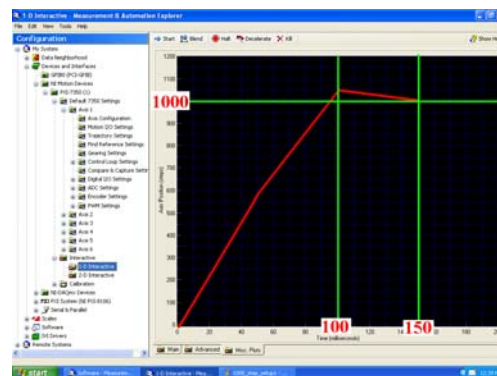


圖 13 步進馬達操作於工業級電腦

取最佳參數達到省時省能。在工廠大量使用微控制器之同時，利用此實驗之優點：重複性、簡易化之可靠度產品，達到需求的品質同時保有出貨之最小成本及最短工時的特性。在實驗的結果方面，不論如何調變 PID 值，所呈現的數據與圖形都似乎達到的最佳化的效果，這表示程式內部設定已經做了最佳化的效果。下一步我們利用 Labview 軟體，撰寫程式控制馬達，不使用 NI 其他的硬體套件，或許在參數的調變方面更可能達到使用者所需求的，也可以快速、簡潔、及時調變的方法。

參考文獻

- [1] 黃信源、張時豪、方俊雄。“步進馬達之 FPGA 定位與轉速控制”。工程科技與教育學刊。
- [2] 張嘉文。“長庚大學使用 CompactRIO 為基礎之倒單擺用上與平衡控制”。NI Labview Case Studies。
- [3] 翁天堂。“步進馬達微處理機控制之研究”。中正理工學院碩士論文。
- [4] 蘇明堂。“閉迴路微步進馬達驅動技術”。

傅鶴齡：考慮控制迴路中感測器之不確定性對控制系統之影响

H. L. Fu et al. : Consider control loop sensor uncertainty effect in loop design control system

國立交通大學碩士論文。

[5] NI-7350 Hardware User Manual.

[6] NI UMI-7774 User Manual.

光譜辨視整合機電控制之可行性研究

傅鶴齡、林津生

中國文化大學數位機電科技研究所

摘要

現有人造衛星以可見光與紅外線等掃描儀器對地球進行即時掃瞄，進行地球之資源探測及相關技術之研究。本文之分光技術與之相似，透過電路迴路之實作，希望能以較低的成本及儀器需求，來達到近似的分光效果。先透過較為簡單的電路設計，來呈現其基本功能之可行性，再繼續發展物質物性之辨識。

而本研究的階段目標設定於紅外光及紫外光內之判定，所設計之電路量測結果顯示與實際可見光譜之頻率及波長，存在對應的線性比例關係與實際存在光譜之分光比例一致。透過其所具有的線性比例關係，將可以推測出一未知可見光源所屬之波長與頻率。已初步證實我們構想之實際可行性是正確的，爾後將會將研究範圍擴大至不可見光範圍，並進一步以優化控制改良電路的設計，以求達到實物辨識之成果。

關鍵詞：物質辨識、可見光譜、線性比例關係、地球資源探測衛星、NI ELVIS、虛擬儀控、誤差值

Spectrum with Mechatronic Infrastructure Feasibility Analysis

H. L. Fu, and C. S. Lin

Graduate Institute of Digital Mechatronics Technology, Chinese Culture University, Taipei, Taiwan

Abstract

This paper used the similar technology as Earth Resources Satellite scanning by visible and infrared light to achieve its basic functions for remote sensing technology using the circuit design and NI ELVIS hardware. In the purpose of this article is to identify the material characteristics, reduce the costs and demand for equipment.

The goal of this research was identifying the signal between infrared and ultraviolet light. The output data of our circuit picked the same linear relationship with the frequency of visible spectrum. By this we could speculate the frequency and wavelength of an unknown source. The result confirmed that our design is feasible. Because the frequency sensibility is not easy to control, the EMI is an important study class. In the future we will expand its work range and improve the circuit design to achieve the goal of material identification.

Key words: Material identification, Visible spectrum, Linear, Earth resources satellite, NI ELVIS, Virtual instrument control

一、前言

過去地球之礦物探測海洋資源探測、地質測量、地圖繪製、土地開發、地震與災害評估、農林漁木資源及考古等，往往需耗費大量的人力、物力及時間，且其結果容易因自然或人為變遷而失去原有價值。但在地球資源探測衛星(Earth Resources Satellite)出現之後，這些資源分布的探測工作，改由人造衛星進行即時遙測後效率大為提升。相關之研究及介紹，在參考文獻當中，皆有進行介紹[1-3]。而於國立成功大學地球科學學系的張維恕等人之“高植被低裸岩區域之高光譜遙測影像混和像元分離技術探討中”，也指出現在衛星遙測技術已進入使用 HYPERION 儀器，進行高光譜影像分析來進行。

而基於相同的理論，可以進行遠距離遙測，那同樣的方式亦可使用於近距離的物質探測上。在劉燕君的“遙感找礦的原理和方法”書中，便有提到以相關技術進行礦物遙測之方式[4]。但畢竟人造衛星所使用之科技，在於成本及儀器需求上為了進行精準的遠距遙測，都變得極為高昂。如此以來用於小規模的近距離探測用途，便較為不切實際。[參考資料 4,5,6]

因為我們基於資源探測衛星所運用之理論，進行應用電路之設計，希望將成本及儀器需求降低。若目標達成，對於無法負擔原本較高成本的小單位甚至是個人，將會是極大的幫助。且由於我們所設計之成品體積極小，所以在一些不便較大儀器使用的場合，可以達到便於攜帶，隨時可進行初步判定分析之目的。

二、理論基礎

(一)地球資源探測衛星(Earth & Ocean Resources Satellite)工作原理：

由於任何溫度高於絕對零度的物體必定會放射或吸收及反射外來之電磁波，而不同的物質所放射或反射的電磁波頻率不同，因此所有物體都會有屬於自己的光譜存在。藉由地球資源探測衛星上的可見光與紅外線等掃描儀器，能針對可見

光、紅外光、紫外光與微波做觀測分析，便可以達到資源探測之目的。基於此理論，我們可以預期只要能夠擷取到此信號，便可以達到分析辨識的目的。[1-4]

(二)光敏電阻工作原理：

由於光敏電阻具有因入射光強度不同，而產生不同電阻質變化之特性。(如 Figure1.)所示，光波可以弦波型式表達，則光敏電阻之電阻值變化，於理論上也會呈現出相對應之弦波特性和，同時對於入射光源的強度跟頻率都會有所反應，符合我們想用來擷取電磁波信號的目標。

光敏電阻大致可分為以下幾種類型：

1. 硫化鎘 (CdS)、硒化鎘 (CdSe)：用於可見光範圍的探測。
2. 硫化鉛 (PbS)、硒化鉛 (PdSe)：用於近紅外線波段的探測響應波長 $1\mu\text{m} \sim 3.4\mu\text{m}$ ，典型響應時間為 $200\mu\text{s}$ 。
3. 銻化銮 (InSb)：波長響應至 $7\mu\text{m}$ ，響應時間達 50ns ，可在室溫下工作。在液氮溫度下工作，可使熱噪音降到最小。
4. 碲鎢汞：峰值波長範圍可用於 $5\mu\text{m} \sim 14\mu\text{m}$ ，但一般要在 77K 的環境之下工作。
5. 摻有鋅和硼的鍺半導體：響應波長由 $20\mu\text{m}$ 延伸至 $100\mu\text{m}$ ，一般要冷至 4K 減少背景噪音。

[參考文獻 1,6-8]

(三)真空中電磁波能量：

$$E = h\nu$$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ 焦耳} \cdot \text{秒} \text{ (普朗克常數)}$$

ν 為電磁波頻率

由此關係式，可以得知光敏電阻除了在反應速度上，於反應強度亦可以反映出入射光源之種類。

三、實驗設備及安排

透過自行設計之電路迴路來進行分光，並以 NI ELVIS 來做分光後之信號分析。

1. 實驗材料：

NI ELVIS、光敏電阻、電阻、BJT 電晶體、電感（漆包線圈）、示波器用訊號量測線。

2. 實驗步驟：

(1) 電路設計：(如 Figure2-1.)

- 為配合泛用化目標，電路以 1.5V 直流驅動。
- 以光敏電阻 R1 為主探測端。
- 透過 BJT 電晶體將信號強度放大。
- 將信號震盪頻率降低，便於量測。
- 以漆包線圈代替電感，發出對應信號之電磁波，可進行無線作業。
- 電阻 R3 為電路之輸出電阻。

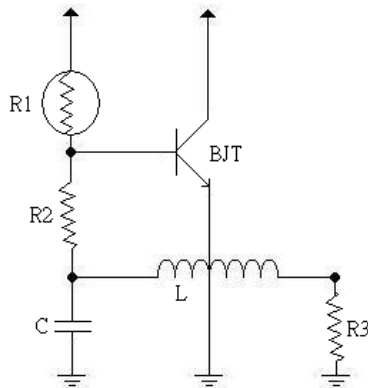


Figure 2-1. Design of device.

(2) 儀器及環境設定：(如 Figure2-2.)

- 因最初設定，便是希望可以有高機動性，且受工作環境量測儀器限制較小，所以選擇以 NI ELVIS 為量測介面，未來希望能更進一步，直接可透過 NI LabVIEW 內部之虛擬儀控軟體套件進行量測分析動作。
- 同樣的因為原始目標，所以工作環境溫度直接使用實驗室內部之一般室溫。環境亮度部分，除暗房量測為夜間完全熄燈外，皆為一般自然亮度。

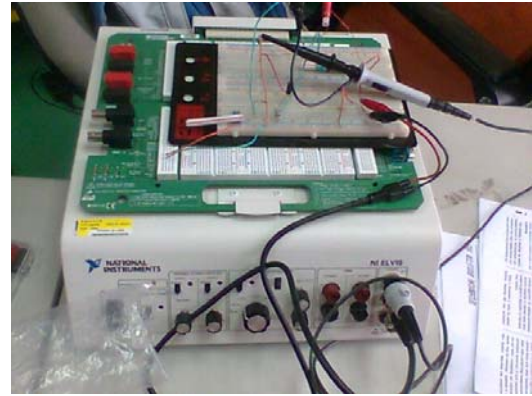


Figure 2-2. NI ELVIS and our device

(3) 信號量測：

- 電路設置。
- 啟動 NI ELVIS 的 Scope 介面，Channel A 量測點位於感測元件之雙端，Channel B 量測點位於電路之 Output 端。[9]
- 暗房狀態量測，於夜間熄滅實驗室所有光源之狀態下進行。
- 白光定距量測，此處所使用白光為一固定白色光源手電筒，後面之各色光為此手電筒加上玻璃紙，以求光源強度趨於定值。
- 紅光之定距量測。
- 紫光之定距量測。
- 黃光之定距量測。

(4) 量測結果數據：

- 暗房量測結果(如 Figure3-1.)

確認電路在無光源輸入環境下，其輸出信號趨近於定值，將其定義為無信號狀態。

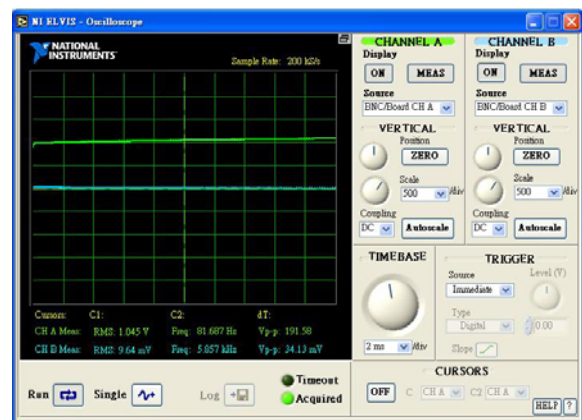


Figure 3-1. Result of no input

b. 白光量測結果(如 Figure3-2.)

以所用之白光手電筒照射電路之感測端，確認該電路於信號輸入時，確實會有對應之週期型震盪信號產生，符合最初設計理論。

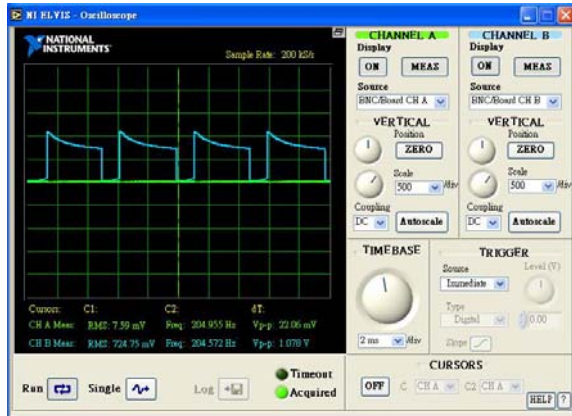


Figure 3-2. Result of white light

c. 紅光量測結果(如 Figure3-3.)

CHA Freq : 214.756 Hz Vp-p : 67.45 mV

CHB Freq : 214.576 Hz Vp-p : 1.079 V

由數據可以發現，光敏電阻感測端與電路輸出端的信號，在頻率上誤差極小趨近一致。

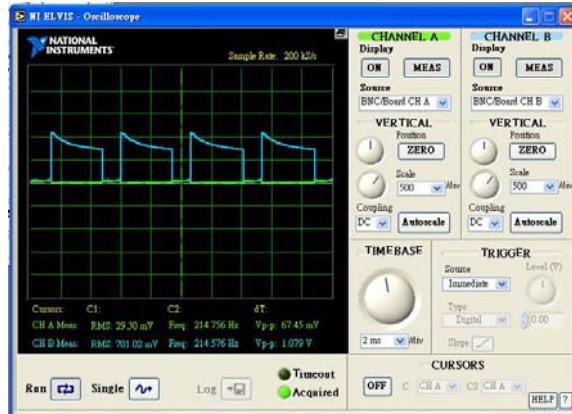


Figure 3-3. Result of red light

d. 黃光量測結果(如 Figure3-4.)

CHA Freq : 223.440 Hz Vp-p : 111.08 mV

CHB Freq : 223.585 Hz Vp-p : 1.078 V

黃光光源之頻率，於理論上應比紅光來的高，而量測結果確實具備此特性，於初步特性上符合理論。

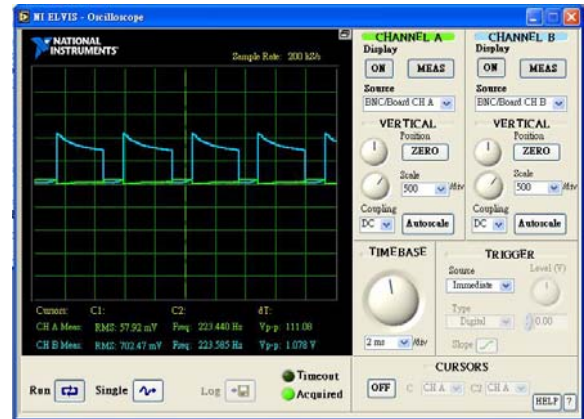


Figure 3-4. Result of yellow light

e. 紫光量測結果(如 Figure3-5.)

CHA Freq : 232.026 Hz Vp-p : 160.83 mV

CHB Freq : 232.037 Hz Vp-p : 1.086 V

紫光光源所測得之頻率應更高于黃光光源，此一特性也可以很直觀的從量測所得之數據及圖形看出，確實符合此特性。

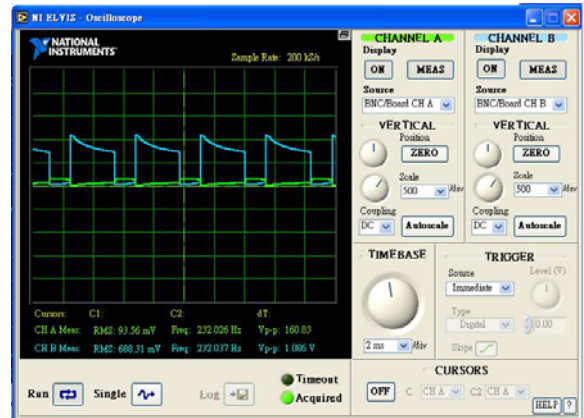


Figure 3-5. Result of purple light

(5) 分析驗證

實驗所得量測結果之間，頻率上的大小關係正確，初步符合推測。於此進一步進行其數據比例上的分析，以確認所設計之電路，是否可以達到預期目標：可將量測結果透過與實際光譜相同之線性關係換算，來進行未知信號源頻率之推估。

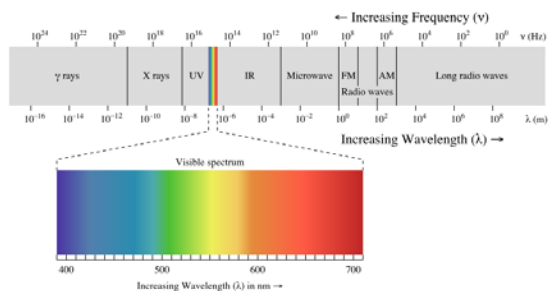


Figure 4-1. Electromagnetic spectrum

一般可見光界定波長範圍：(如 Figure4-1)

波長約 4000~4500Å 的為紫光

波長約 4500~5200Å 的為藍光

波長約 5200~5600Å 的為綠光

波長約 5600~6000Å 的光為黃光

波長約 6000~6250Å 的光為橘光

波長約 6250~7000Å 的光為紅光

[6,10]

若以黃光範圍之中間值為計算之基準，其頻率值為 5.17×10^{14} Hz。以其與紅光頻率及紫光頻率間的線性比例，做同步換算後，黃光於我們所設計之電路的輸出理論值應為 223.1528 Hz，透過 NI ELVIS 量測所得之實際輸出值為 223.585 Hz。實際值與理論值的誤差僅僅有 0.19%，即表示可容忍誤差範圍在 0.2%以內者，便可利用此信號電路來進行信號特性之判別。(如 Figure4-2)

由此可確定我們所設計之電路，確實具有與自然界光譜相對應之線性關係，可藉由此線性比例自電路所測得結果，反推出未知的入射光源之頻率。

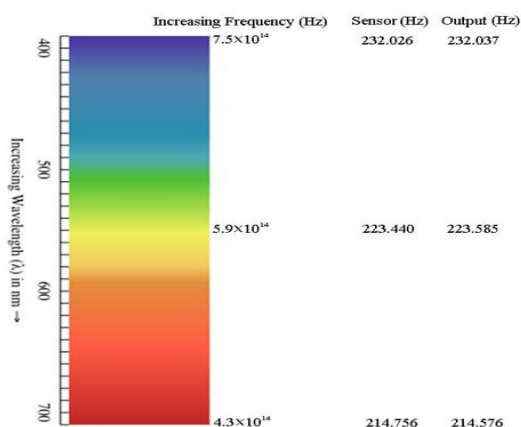


Figure 4-2. Comparison between device output and Electromagnetic spectrum

四、結論與未來發展

由實驗結果可以證實，我們設計之電路所得到的結果數據，與實際可見光譜之頻率及波長，確實存在著對應的線性比例關係。透過其所具有的線性比例關係，將可以推測出一未知可見光源所屬之波長與頻率，達到辨識的目標。且電路驅以 1.5V 直流電壓驅動，就算以一般市售電子零件製作也可將體積縮小至僅一隻原子筆大小，若再搭配電腦端虛擬儀控軟體使用，完全符合便最初高機動性之要求。只需我們所設計之探測筆，加上一台筆記型電腦，便可以隨時隨地進行辨識分析。

過去牛頓以三稜鏡分光，而我們現今以電子電路的方式來進行分光，由於電子元件的敏感度較高，受環境背景中的電磁波影響較大。下一首要改良方向，應先設定在抗環境雜訊的設計及 EMI 上，以求降低環境背景干擾的影響程度，達到我們設定的泛用化目標。

另外，我們將把應用範圍加大到穿透力較強不可見光（如紅外光、紫外光）的區域，嘗試進行更進一步的研究。預期將可以達到對一未知物體不僅僅外層，更可以對內部進行物質物性探測、辨識之功能。

參考文獻

- [1] 王瑜, “航天百科”, 倚天图文, 陝西科学技术出版社(2006).
- [2] Lani Hummel Raleigh, Library of Congress, Library of Congress Congressional Research Service, Congressional Research Service, “Earth Resources Satellite System”, Library of Congress, Congressional Research Service, (1980).
- [3] Dr. Robert D. Culp, Ho Ling Fu “Satellite Orbit Determination By Tracking Data From Ground Station With Statistical Kalman Filter Algorithm”, 1991, AIAA Guidance & Control Conference AIAA-91-2679-CI
- [4] 劉燕君, “遙感找礦的原理和方法”, 冶金工業出版社(1991).

- [5] 王瑜, “航太百科”, 倚天圖文, 陝西科學技術出版社(2006).
- [6] Zhongguo shao nian er tong chu ban she, “Women ai ke xue”, 1979 密西根大學(2006/4/25).
- [7] 王伯雄, “測試技術基礎”, 清華大學出版社(2003).
- [8] 宋心綺 周福添 劉劍波, “光化學”, 五南圖書
- [9] NI ELVIS 操作手冊
- [10] Perry Anderson, “Spectrum”, Verso(2005).
- [11] Zhongguo shao nian er tong chu ban she, “Women ai ke xue”, 1979 密西根大學(2006/4/25).
- [12] Britannica Encyclopaedia, “The New Encyclopaedia Britannica: .vol. 15,.Proboscidea Rubber”, 維吉尼亞大學, Encyclopaedia Britannica(1987).

機器人的平滑切換式適應性類神經網路 參考模式控制

黃正自、鄭遠達

中國文化大學數位機電科技研究所

摘要

為追蹤一個機器人的參考模型，一個混模的控制器在此文中提出。它是由四個部分所構成：一個用來重組此機器人未知的非線性項的類神經網路 (NN)；一個用來補償這個重組非線性項的適應性控制；一個當趨向奇異點時，暫時接管的高增益控制。最後，為一個抵制近似誤差造成的效能減退的強健控制。此法能夠維持適應性控制的優點且藉由結合暫時性的高增益控制，同時避免奇異點發生。此外，這個切換機制是完全的平滑，因此不會引起振動的現象。模擬結果證明此設計的可行性。

關鍵詞：類神經網路(NN)、適應性控制、機械手臂

Smooth Switching Adaptive Model Reference Control of Robots Using Neural Networks

J. T. Huang, and Y. D. Jeng

Institute of Digital Technology, Chinese Culture University, Taipei, Taiwan

Abstract

A hybrid controller for the tracking of a model reference of robots is presented. It consists of four parts: a neural network (NN) controller for resembling the unknown nonlinearities of the robot; an adaptive controller for compensating the resembled nonlinearities; a high-gain controller which takes over temporarily once the former is approaching singularity; last, a robust controller to counteract the degradation due to the approximation errors. Such an approach preserves the advantages of adaptive control scheme while avoids running into singularity at the same time by incorporating the temporary high-gain control. Moreover, the switching mechanism is absolutely smooth and hence does not incur any chattering behavior. Simulation results demonstrating the validity of the proposed design are given in the final.

Key words: Neural networks, Adaptive control, Manipulator

一、前言

近年來，機器手臂廣泛地應用在軌跡追蹤，工業以及太空等任務中。達成目的的主要障礙為在結構式不可避免的不確定性之下之適應性控制方法，由於能夠保證漸進追蹤的穩定性而不會造成振動性能下是為較好的方法。當非結構的不確

定性產生時，強健控制通常會被加入來維持實際的追蹤穩定性。這個結合體一般稱為強健適應性控制，在許多實際的例子中運作很令人滿意，因此在近年來相當普遍的運用在處理此議題上。可是，為了去獲得基底向量函數，適應性控制則必須花費大量時間來作事先分析為其主要限制。類

神經網路在不需模型且在指定範圍空間內有近似一個任意多變連續函數的特性，能夠進一步地被結合去改善此現象而且因此廣泛地被採用。

在這篇論文中，我們考慮機器人的參考模型控制的問題。為了達成此任務，一個典型的滑模控制方法在參考文獻[1]已被提出。可是，由於這個設計的非適應性之相對物是一個高增益控制，因此在真實的應用上，可預期下需控制能量相當高而且可以造成明顯的振動。相對的，為了避免此缺點的發生須結合類神經網路，可是它會引起奇異點的發生。此外，特別當神經元數目很大的時候，它所需增益矩陣的逆矩陣運算可能造成計算沉重負擔。為了減輕上述的困難，制訂出一個切換的強健類神經基本網路適應性控制。在此機構下正常操作時，為了確保漸進追蹤，一個適應性控制是用來去相消此李亞諾夫微分所衍生的不確定項。當控制的分母接近零時，它自動地被切換到一個高增益控制到越過此風險。此外，這個修改自參考文獻[2]時的切換機構，是完全地平滑且因此避免可能發生性能振動在非干擾中。此外，為了執行建議控制是無須逆矩陣，且為更優良的計算項目勝於參考文獻[3]中的設計。

這篇論文的結構如下。在第二段中一個問題的陳述是需要工具來被描述。第三段則提出控制設計。為了證明這個設計的有效性，模擬結果被實施在第四段中，本文主要的結論於第五段中。

二、問題陳述

首先，考慮以下 N 軸機械手臂的動力方程。

$$M(q)\ddot{q} + h(q, \dot{q})\dot{q} + g(q) = u(t) \quad (1)$$

分別以 $q, u, g \in R^n$ 來表示此方程式，軸的角位移、輸入扭矩及重力扭矩， $h(q, \dot{q})\dot{q}$ 則為 $n \times 1$ 柯氏力的離心扭矩， $M(q)$ 是 $n \times n$ 對稱正定的質量矩陣，因此正數 α_1, α_2 必然存在，使得 $\alpha_1 I \leq M(q) \leq \alpha_2 I$ 或 $\alpha_2^{-1} I \leq M^{-1}(q) \leq \alpha_1^{-1} I$ 。機器手臂被要求追蹤以下之參考模型

$$\dot{x}_m = A_m x_m + B r \quad (2)$$

$x_m \in R^{2n}$ 是模型的狀態向量， $r \in R^n$ 是參考輸入，且

$$A_m = \begin{bmatrix} 0 & I \\ A_{c1} & A_{c2} \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} 0 \\ I \end{bmatrix} \quad (3)$$

為一個赫維矩陣(Hurwitz)且 (A_m, B) 是可控制的。基於 A_m 為赫維矩陣(Hurwitz)之特性，可知對任一給定對稱正定的矩陣 $Q \in R^{2n}$ ，以下李亞諾夫(Lyapunov)方程式必有一解 P 。

$$A_m^T P + P A_m = -Q \quad (4)$$

為了得到此追蹤誤差動態方程，首先將等式(1)重新寫成

$$\dot{x} = Ax + B[-f + Gu] \quad (5)$$

其中 $x^T = [x_1^T x_2^T] = [q^T \dot{q}^T] \in R^{2n}$ 且

$$G(x_1) = M^{-1}(x_1)$$

$$f(x) = f_a(x) + f_b(x)$$

$$A = \begin{bmatrix} 0_{n \times n} & I_{n \times n} \\ 0_{n \times n} & 0_{n \times n} \end{bmatrix} \quad (6)$$

$f_a(x) = G(x_1)h(x)x_2$ 且 $f_b(x) = G(x_1)g(x_1)$ 。憑藉著質量矩陣的非奇異特性，定義在方程式(6)中的矩陣 $G(x_1)$ 跟 $f(x)$ 為完整定義之函數。接著，將方程式(5)與方程式(2)相減，它將產生

$$\dot{e} = A_m e + B(Gu - \eta - f) \quad (7)$$

其中 $e = x - x_m$ 為追增誤差且 $\eta = A_{c1}x_1 + A_{c2}x_2 + r$ 。

此篇論文當中，因假設矩陣 $M(x_1)$ 跟 $f(x)$ 是為完全未知函數，因此適應性控制則不能夠被直接地應用。類神經網路則可在此被應用來去解決此問題。圖 1 為一個典型的三階類神經網路，其中 $x \in R^n$ 是輸入， $y \in R^m$ 是輸出， $\phi(\bullet) \in R^{nh}$ 則為基底向量函數，當 $V \in R^{n \times nh}$ 跟 $W \in R^{m \times nh}$ 分別為第一到第二階層之權重矩陣。從此圖可看出，輸出向量 $y = [y_1 \ y_2 \ \dots \ y_m]^T$ 能夠被寫成 $y = W^T \phi(V^T x)$ 的，簡潔形式如下。

$$y = W^T \phi(V^T x) \quad (8)$$

假如此輸出用以近似任意連續函數 $\Phi(x) \in R^m$ 中，我們可以改寫成

$$\Phi(x) = W^T \phi(V^T x) + d(x) \quad (9)$$

$d(x) \in R^m$ 是近似誤差。可明顯看出在式子(9)中第一到第二權重矩陣 V 之中為非線性，因此不利於適應性控制之應用。因此，我們採用二層類神經網路($V = I$)來滿足我們的設計。此種情況

下，未知函數 $f(x)$ 跟 $G(x)$ 能夠被表現為

$$\begin{aligned} f(x) &= W_f^T \phi_f(x) + d_f(x) \\ G_i(x) &= W_{Gi}^T \phi_{Gi}(x) + d_{Gi}(x) \quad i=1, \dots, n \end{aligned} \quad (10)$$

當 $d_{Gi}, d_f \in R^p$ 是合併的近似誤差向量的情況下， $W_f \in R^{p \times n_f}$ 跟 $W_{Gi} \in R^{p \times n_g}$ 為權重矩陣。當類神經網路是普遍適用之近似者，給定的壓縮子集 $\Omega_f, \Omega_G \in R^n$ 中，總是存在最佳化的重量矩陣 W_f^* 跟 W_{Gi}^* (也許是非唯一的)，如此在下列參考模式[4]的式子中將會是成立的。

$$\begin{aligned} \|d_f(x)\| &\leq \varepsilon_0, \forall x \in \Omega_f, \\ \|d_{Gi}(x)\| &\leq \varepsilon_1, \forall x \in \Omega_{Gi} \end{aligned} \quad (11)$$

雖然神經元數目 n_f 跟 n_g 難以估計，然而，因我們的主要目的是控制設計，因此我們假設其為已知而避免繼續討論此問題。可以簡要地表示成 $f^a = W_f^{*T} \phi_f, G_i^a = W_{Gi}^{*T} \phi_{Gi}$ ，因此追蹤誤差的動態方程式可被重寫成

$$\dot{e} = A_m e + B(G^a u + d_G u - \eta - f^a - d_f) \quad (12)$$

為達此目標，一種簡單方法是以下之確定等效式控制[3],[5]

$$u = (\hat{G}^a)^{-1}[\hat{f}^a + \eta] \quad (13)$$

$\hat{f}^a = \hat{W}_f^T \phi_f$ 跟 $\hat{G}^a = \hat{W}_{Gi}^T \phi_{Gi}$ 分別代表 $f(\cdot)$ 跟 $G(\cdot)$ 的估計值，將式子(13)取代式子(7)，閉迴路追蹤誤差動態也可被改寫成

$$\dot{e} = A_m e + B(-\tilde{G}^a u + \tilde{f}^a + d_G u - d_f) \quad (14)$$

其使用更新演算法是

$$\begin{aligned} \dot{\hat{W}}_f &= -\phi_f e^T P B, \\ \dot{\hat{W}}_{Gi} &= u i \phi_{Gi} e^T P B, \quad i=1, \dots, n \end{aligned} \quad (15)$$

藉由選擇以下李亞諾夫(Lyapunov)函數

$$\begin{aligned} V(e, \hat{W}_f, \hat{W}_G) &\triangleq 1/2[e^T P e + \text{tr}(w \tilde{W}_f^T \tilde{W}_f) \\ &+ \sum_{i=1}^n \text{tr}(\tilde{W}_{Gi}^T \tilde{W}_{Gi})] \end{aligned} \quad (16)$$

並計算時間微分 $\dot{V}$ ，在經過一些數學上處理之後，可得到

$$\dot{V} = -\frac{1}{2} e^T Q e + e^T P B (d_G u - d_f) \quad (17)$$

藉由標準的李亞諾夫(Lyapunov)函數推論，可容易得知當在 $d_f = d_G = 0$ 的條件下，不但保證所有閉迴路信號為有限大小且在理想情況下 ($d_f = d_G = 0$)，誤差的漸進穩定趨向零。

此種方法有兩個缺點，首先，在式子(13)中逆矩陣將需要大量線上計算；其次， $\hat{G}^a$ 矩陣可能變成奇異點而導致控制 $u(t)$ 的急遽增加。我們想要在下一段中提供平滑切換的控制設計來克服這些缺點。

三、控制設計

在本節中，上述提及的第一個缺點將以適應性控制克服，即避免如式子(13)的方式，改以設法消去李亞諾夫(Lyapunov)函數中的參數不確定項來達成。為第二個問題的發生，將以參考文獻[2]中的切換機制，加以修改後再應用。此外，為了對付不可靠的近似值，將納入強健性控制方法。因此，包含被提議的設計在這三個控制補償之中，適應性的控制 u_a 是正常下的主要項，且可在接近奇異點之下接管前者，在當高增益控制 u_h 之下；最後，強健性 u_r 的目標抑制在非結構式不確定性干擾中，換句話說，

$$u = u_a + u_h + u_r \quad (18)$$

其中

$$u_a = \begin{cases} 0 & \text{when } e^T P B \hat{G}_i^a = 0 \\ \rho_i \frac{(e^T P B)_i (\hat{f}^a + \eta)_i}{e^T P B \hat{G}_i^a} & \text{else} \quad i=1, \dots, n \end{cases}$$

$$u_h = -\frac{1}{\alpha_2} \sum_{i=1}^n (1 - \rho_i) \frac{\|(\hat{f}^a + \eta)_i\|}{\|B^T P e\|} B^T P e,$$

$$u_r = -\frac{1}{\alpha_2} \left\{ \varepsilon_0 \frac{B^T P e}{\|B^T P e\|} + k_r (\|\hat{f}^a + \eta\|) B^T P e \right\} \quad (19)$$

ρ_i 是 i 部分切換的索引函數[2]

$$\rho_i \triangleq 1 - \exp[-(e^T PB \hat{G}_i^a / w)^2] \quad i = 1, \dots, n \quad (20)$$

而 $w > 0$ 是轉換區的寬度。此種平滑切換演算法有以下特徵：

- $|\rho_i(\xi)| \leq 1, \quad \forall \xi \in R$
- $\lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{\rho_i(\xi)}{\xi} = 0,$
- $\lim_{|\xi| \rightarrow \infty} \rho_i(\xi) = 1,$
- $\gamma_e \triangleq \max_{1 \leq i \leq n} \frac{\rho_i(\xi)}{\xi}, \xi \in R$ 定義為完善的估計值。

第一個是普遍的需求，第二個是用來保證當 $e^T PB \hat{G}_i^a$ 接近零點時，適應性高增益控制 $u_h(t)$ 可確保一個安全切換，第三個是全面恢復適應性控制，最後一個是為了確保 u_r 的大小為有限。藉由對照式子(13)，可看出 u_a 無須逆矩陣計算，因此有較好之效率。

現在，式子(19)的控制閉迴路誤差動態系統能夠被改寫成

$$\begin{aligned} \dot{e} = & A_m e + B[(G^a u_a + G u_h - f^a - \eta) \\ & + (G u_r + d_G u_a - d_f)] \end{aligned} \quad (21)$$

於式子(19)中，估計值 $\hat{G}^a$ 跟 $\hat{f}^a$ 的更新演算法為

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{W}}_f &= -\Gamma_1 \phi_f e^T PB, \\ \dot{\tilde{W}}_{Gi} &= \rho_i \Gamma_2 \frac{(e^T PB)_i (\hat{f}^a + \eta)_i}{e^T PB \hat{G}_i^a} \phi_G e^T PB, \end{aligned}$$

$$i = 1, \dots, n$$

$\Gamma_1, \Gamma_2 > 0$ 是對角化增益矩陣。為對付式子(21)中的近似誤差 $d_G u_a - d_f$ 所造成的負面影響，它的上限須先估計如下：

$$\begin{aligned} \|d_G u_a - d_f\| &\leq \varepsilon_1 \|u_a\| + \varepsilon_0 \\ &\leq \gamma_e \varepsilon_1 \|B^T P e\| \quad \|\hat{f}^a + \eta\| + \varepsilon_0 \end{aligned} \quad (21)$$

我們可將現有論點綜合如下

定理 1：考慮誤差動態系統式子(7)、控制式子(18)(19)及更新演算法式子(22)，假若控制增益 k_r 選擇如下：

$$k_r \geq \gamma_e \varepsilon_1 \quad (24)$$

P1) 所有閉迴路系統訊號皆為有限大小；

P2) $e(t) \rightarrow 0$ 近似 $t \rightarrow \infty$ 。

證明

首先，選擇正定的李亞諾夫(Lyapunov)函數

$$\begin{aligned} V(e, \tilde{W}) = & \frac{1}{2} \{ e^T P e + \text{tr}(\tilde{W}_f^T \Gamma_1^{-1} \tilde{W}_f) \\ & + \sum_{i=1}^n \text{tr}(\tilde{W}_{Gi}^T \Gamma_2^{-1} \tilde{W}_{Gi}) \} \end{aligned} \quad (25)$$

$V(e, \tilde{W})$ 的微分被計算如下

$$\begin{aligned} \dot{V}(e, \tilde{W}) = & \frac{1}{2} (\dot{e}^T P e + e^T P \dot{e}) + \text{tr}(\tilde{W}_f^T \Gamma_1^{-1} \dot{\tilde{W}}_f) \\ & + \sum_{i=1}^n \text{tr}(\tilde{W}_{Gi}^T \Gamma_2^{-1} \dot{\tilde{W}}_{Gi}) \\ = & \frac{1}{2} e^T (A_m^T P + P A_m) e - e^T P B (\eta + f^a) \\ & + e^T P B (\eta + \hat{f}^a) + [e^T P B G^a u_a \\ & - \sum_{i=1}^n \rho_i (e^T P B)_i (\eta + \hat{f}^a)_i] \\ & + [e^T P B G u_h - \sum_{i=1}^n (1 - \rho_i) (e^T P B)_i \\ & \cdot (\eta + \hat{f}^a)_i] - \text{tr}(\tilde{f}^a e^T P B) \\ & + \sum_{i=1}^n \rho_i \frac{(e^T P B)_i (\hat{f}^a + \eta)_i}{e^T P B \hat{G}_i^a} \text{tr}(\tilde{G}_i^a e^T P B) \\ & + e^T P B (G u_r + d_G u_a - d_f) \\ \leq & -\frac{1}{2} e^T Q e + [\sum_{i=1}^n (1 - \rho_i) |(\eta + \hat{f}^a)_i| \\ & \cdot (e^T P B)_i + e^T P B G u_h| \\ & + (\|e^T P B\| \|d_G u_a - d_f\| + e^T P B G u_r)] \\ \leq & -\frac{1}{2} e^T Q e - [\frac{e^T P B G B^T P e}{\alpha_2 \|B^T P e\|^2} - 1] \\ & \cdot \sum_{i=1}^n (1 - \rho_i) |(\eta + \hat{f}^a)_i (e^T P B)_i| \\ & - (\frac{e^T P B G B^T P e}{\alpha_2 \|B^T P e\|} - \|B^T P e\|) \varepsilon_0 \\ & - (\frac{e^T P B G B^T P e}{\alpha_2} k_r - \gamma_e \varepsilon_1 \|B^T P e\|^2) \\ & \cdot (\|\hat{f}^a + \eta\|) \\ \leq & -\frac{1}{2} \lambda_{\min}(Q) \|e\|^2 \end{aligned} \quad (26)$$

從式子(26)中，可看出李亞諾夫(Lyapunov)函數 $V(e, \tilde{W})$ 為非增加因此 P1) 成立。然後，藉由積分式子 (26) 中從 0 到 ∞ ，得到 $\int_0^\infty \|e(t)\|^2 dt \leq 2(V(0) - V(\infty))$ ，因此 $e(t) \in L_2$ 。另一方面，從 P1) 中可看出 $\dot{e}(t) \in L_\infty$ 依據 Barbalat's 定理，上述兩性質保證 P2) 的成立。Q.E.D.

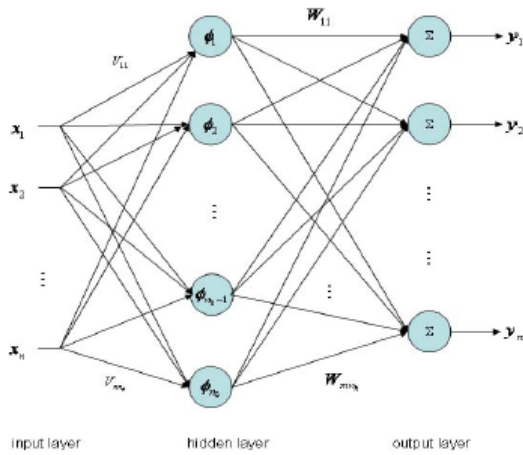


圖 1 Representative neural network

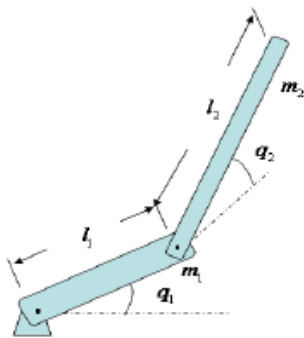


圖 2 Two-arm manipulator

四、模擬

於本章中，本段為一個針對機器人系統兩軸(如圖 2)的模擬，為證明所提設計的有效性。

此系統方成在(1)中被描述，相關之 $M(q)$ ， $h(q, \dot{q})$ 及 $g(q)$ 中如下：

$$M(q) = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{12} & M_{22} \end{bmatrix},$$

$$h(q, \dot{q})\dot{q} = m_2 l_1 l_2 \sin(q_2) \begin{bmatrix} (2\dot{q}_1 + \dot{q}_2)\dot{q}_2 \\ -\dot{q}_1^2 \end{bmatrix}$$

$$g(q) = g \begin{bmatrix} g_1(q) \\ g_2(q) \end{bmatrix} \quad (27)$$

跟

$$\begin{aligned} M_{11} &= (m_1 + m_2)l_1^2 + m_2 l_2^2 + 2m_2 l_1 l_2 \cos(q_2) + J_1 \\ M_{12} &= m_2 l_2^2 + m_2 l_1 l_2 \cos(q_2) \\ M_{22} &= m_2 l_2^2 + J_2 \\ g_1 &= -(m_1 + m_2)l_1 \cos(q_1) - m_2 l_2 \cos(q_1 + q_2) \\ g_2 &= -m_2 l_2 \cos(q_1 + q_2) \end{aligned} \quad (28)$$

l_1 跟 l_2 為臂長， m_1 跟 m_2 為手臂質量， J_1, J_2 為慣量。

為了近似矩陣 $G(x)$ ，採用下列高斯基底函數

$$\begin{aligned} \phi_{G0}(x) &= 1.0 \\ \phi_{Gj}(x) &= \exp\left(-\frac{\|q - \xi_j\|^2}{\sigma_w^2}\right), \\ j &= 1, \dots, n_g - 1 \end{aligned} \quad (29)$$

$\xi_j \in R^2$ 為 j 'th 節點的中心， σ_w 為高斯函數的寬度， n_g 為神經元數目。式子(29)中的常數基本函數是為了涵蓋在 $G(x)$ 中的可能偏離而納入。顯然地，此基底函數集能夠直接應用在 $f_b(x)$ 的近似值之上。然而，由於與 x_2 有相依性， $f_a(x)$ 的近似需要 n_g^4 的神經元來滿足像與 $G(x)$ 相同的精準度。關於此點，在[6]中已指出可以以下基底函數取代。

$$\dot{q}_m \dot{q}_k \phi_a(q_i), \quad i, m, k = 1, 2 \quad (30)$$

藉由這個動機，一個更有效的基本函數設置於近似值 $f_a(x)$ 中將被建議在

$$\phi_{f,ijmk} \triangleq \phi_a(q_i) \phi_G \dot{q}_m \dot{q}_k, \quad m, k = 1, 2 \quad (3)$$

為了簡單化，我們考慮具有定值參考輸出 $r = [0.5 \quad 0.5]^T$ 校準位置問題跟

$$A_{c1} = A_{c2} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (32)$$

如此的情況之下，最後 $x_{m,1}$ 跟 $x_{m,2}$ 將慢慢安定下來趨於 0.5 值中。而選擇系統的參數如下

$$\begin{aligned} l_1 &= 1m \quad m_1 = 6.25kg \quad J_1 = 10kgm \\ l_2 &= 0.8m \quad m_2 = 2.5kg \quad J_2 = 4kgm \end{aligned} \quad (33)$$

跟

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 &= 0.1 \quad w = 0.2 \quad k_r = 10.0 \\ \varepsilon_1 &= 0.1 \quad \sigma_w \quad n_g = 25 \\ \Gamma_1 &= \Gamma_2 = I \end{aligned} \quad (34)$$

基底高斯函數的中心是

$$\begin{aligned} \xi_j &= ((k-1)w, (m-1)w), \\ j &= 5(m-1) + k, k, m = 1, \dots, 5 \end{aligned} \quad (35)$$

初值是

$$\begin{aligned} x(0) &= [0.1 \quad 0.1 \quad 0.1 \quad 0.1]^T \\ x_m(0) &= [0 \quad 0 \quad 0 \quad 0]^T \\ W_f(0) &= [0], \quad W_{gi} = [0] \end{aligned} \quad (36)$$

經由直接的計算結果，可知最大矩陣特徵值 $M(x)$ 是 25.02。假定 $\alpha_2 = 40.0$ ，我們則有 $0.025 \leq M(q)^{-1}$ 。模擬結果將展現在圖 3 中，就像預測一般， $e_1(t)$ 跟 $e_2(t)$ 終於收斂於零點。最後，為了去彰顯所提設計的平滑切點，設起始值 $x(0) = [0.02 \quad 0.02 \quad 0 \quad 0]^T$ 。有切換及無切換控制的結果呈現在圖 4 中。可看出，力矩陡峭的等效控制現象，因為奇異點的接近而導致無法展現在建議的控制設計上。

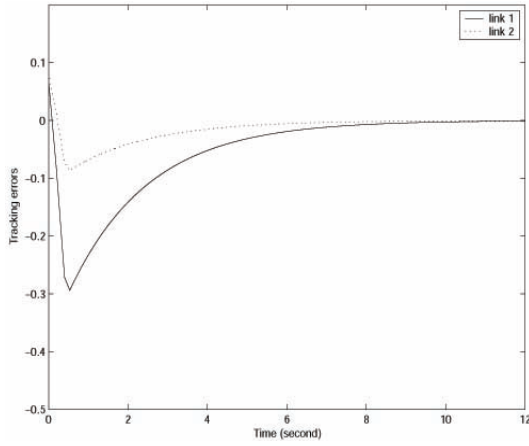


圖 3 Tracking error of the first joint

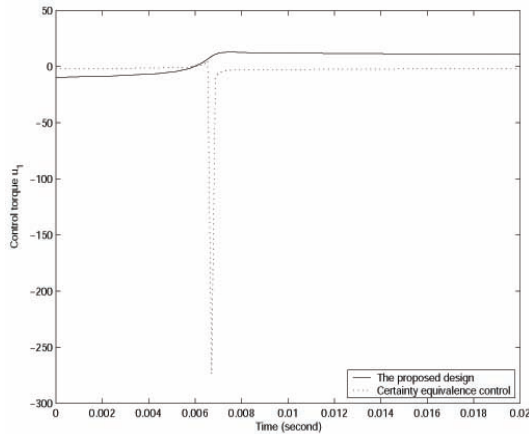


圖 4 Tracking error of the second joint

五、總結

此設計成功解決剛性機構系統的參考模型控制問題。類神經網路的線性參數不但可用在合適的適應性控制中，也可幫助減少控制扭矩勝於直接存在的適應性控制於設計[1]之中。適應性控制將依靠在無須逆矩陣中且在[3]中只需較少計算數值便可勝於等效的近似值。尤其在切點設計上可避免適應性控制與奇異點相撞的風險且不會反應在震動性能上。這些特徵正好符合在實際的安裝啓用上。

參考文獻

- [1] T. P. Leung, Q. J. Zhou, and C. Y. Su, "An adaptive variable structure model following control design for robot manipulators," IEEE Trans. on Automat. Contr. vol. 36, pp. 347-352(1991).
- [2] J.-T. Huang and Y.-M. Chen, "A smooth switching adaptive controller for linearizable systems with improved transient performance," Int. J. of Adaptive Contr. Signal Processing,(2006) (to be published).
- [3] S. S. Ge and T.-H. Lee, "Robust model reference adaptive control of robots based on neural network parametrization," Proc. the 1997 American Control Conference Albuquerque, pp. 2006-2010.
- [4] K. Hornik, M. Stinchcombe, and H. White, "Multilayer feedforward networks are universal approximators," Neural Networks, vol. 2, pp. 359-366(1989).
- [5] S. S. Sastry and A. Isidori, "Adaptive control of linearizable systems," IEEE Trans. on Automat. Contr., vol. 34, pp. 1123-1131(1989).
- [6] F. L. Lewis, A. Yesildirek, and K. Liu, "Multilayer neural-net robot controller with guaranteed tracking performance," IEEE Trans. Neural Networks, vol. 7, pp. 288-399(1996).
- [7] S. S. Ge, T.-H. Lee, and C. J. Harris, Adaptive

- Neural Network Control of Robotic Manipulator. Singapore: World Scientific,(1998).
- [8] P. I. Ioannou and J. Sun, J., Robust Adaptive Control, Prentice-Hall Englewood Cliffs, N.J,(1996).
- [9] E. Jarzebowska, "Model reference tracking control for constrained robotic systems," in Proc. the Third International Workshop on Robot Motion and Control, pp. 153-158,(2002).
- [10] K. B. Kosmatopoulos and P. A. Ioannou, "A switching adaptive controller for feedback linearizable systems," IEEE Trans. Automat. Contr., vol. 44, pp. 742-750(1999).
- [11] D. Patino and D. Liu, "Neural network-based model reference adaptive control systems," IEEE Trans. Syst, Man, Cybern., vol. 30, pp. 198-204(2000).
- [12] H. E. Psillakis and A. T. Alexandridis, "Adaptive neural motion control of n-link robot manipulators subject to unknown disturbances and stochastic perturbations," IEE Proc. Control Theory & Applications, vol. 153, pp. 127-138(2006/3).
- [13] S. S. Sastry and A. Isidori, "Adaptive control of linearizable systems," IEEE Trans. on Automat. Contr., vol. 34, pp. 1123-1131(1989).
- [14] R.-J. Wai, "Tracking control based on NN strategy for robot manipulators," Neurocomputing, vol. 51, pp. 425-455(2003).
- [15] H. Yazarel and C. Cheah, "Task-space adaptive of robot manipulators with uncertainties in gravity regressor matrix and kinematics," IEEE Trans. Autom. Control, vol. 47, pp. 1580-1585(2002).

黃正自等人：機器人的平滑切換式適應性類神經網路參考模式控制

J. T. Huang et al. : Smooth Switching Adaptive Model Reference Control of Robots Using Neural Networks

FPGA 之 LCM 與 CCD IP 設計

曹昌盛、周立平

中國文化大學資訊工程學系

摘要

此研究主要將友晶科技的 DE-2 上面的 LCM CCD 兩個重要周邊，用自己寫出的 IP 整合在一起，以便更進一步開發使用如發展指紋辨識、人臉辨識，這些都需要用到這 2 個 IP 當作基礎，文中首先試著將 Altera 中的 Avalon Bus 作深入瞭解，並提出不同的幾種可能的 IP 實現辦法，接著分析考慮一些參數所可能帶來的優缺點，最後給出幾個應用的範例基本的影像處理。

關鍵詞：FPGA、IC design、LCM、CCD、SOPC

The Design of LCM and CCD IP for FPGA

C. S. Tso, and L. P. Chou

Department of Computer Science, Chinese Culture University

Abstract

This research is devoted to development of LCM & CCD IP cores for Teasic's DE-2 board. These IP core can be used some applications such as finger-print recognition, face recognition. Within this paper, we briefly introduce Avalon bus of Altera Corp., then we analyze some several implementations and trade-off with respect to some parameters. We also show some fundamental image processing applications.

Key words: Altera, Avalon Bus, FPGA, IC design, LCM, LCD, IP design

一、前言

現今 3C 產品，想要脫離不用 IC 幾乎是不可能，凡是需要運算、處理要使用 IC 來幫忙，而且 IC 運算速度絕對會比用軟體速度快很多，IC 越來越重要，而又以 FPGA 最被看好，因為它可以做嵌入式開發軟體使用，也可以不做嵌入式開發(純硬體)使用，再加上現在比較多人用的嵌入式系統(SOC)，但大多不能自己將所需硬體功能加進去，因此選用 SOPC 來當此研究的基礎是比較合乎彈性也是世界潮流。現在使用 FPGA(Field Programmable Gate Array)設計 IC 的人也越來越多，因為可以客製化自己的 IC，另外 IC 的 Logic 單元也越來越多，使得 IC 可以做到很大的應用，像在生物醫學就很多人使用到使用 FPGA 設計出

來的東西，現在還有有的實驗版像積木一樣，可以自己拼湊成一個大板子，擴張性很好，當然它所能設計的東西就非常多了。但現在所使用友晶的 DE-2[1]上面 LCM 跟 CCD IP[2][3][4][5]都沒有現成的，所以就要研究在 FPGA 上 IP 如何寫，並加以區別開發的每種 IP 不同之處。當有了這 2 個 IP 可以使用後，那就可以繼續朝網路、影像處理發展，現在網路幾乎所有人都會用到，因此就可以在上面開發網路系統，比如最簡單的 server 系統，另外影像處理，比如最多人想要做的，指紋辨識、人臉辨識，這些都需要用到這 2 個 IP 當作基礎繼續發展。

因此必須先解決以下問題：

1. 如何開發 SOPC IP[1][5]。
2. 了解 Avalon-MM 的控制傳輸方法，因為

在 Altera Avalon bus 上實現 SOPC IP，不同 Avalon 傳輸規格，有著截然不同得運作過程。

3. 如何讓設計出來的 IP 讓使用者，輕易的去使用，不需要再去改大量程式碼才能使用它。
4. 如何讓 SOPC IP 介面出現參數，提供使用者作設定。

因為大部分這個開發版的 IP 是有智慧財產權的，因此必須找有相關的資料特別是公開的 IP，看外界對類似硬體設計這 2 者 IP 有何建議，並歸納總結，這樣才能達到符合使用者的需求。

二、Avalon Bus 運作原理概述

這裡大致介紹下列幾種使用 Avalon bus 的方式[1][2]。

2.1 Avalon-MM Slave read

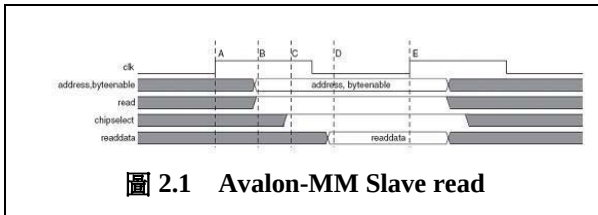


圖 2.1 Avalon-MM Slave read

由圖 2.1 可知道，要完成的訊號有 clk, address, byteenable, read, chipselect, readdata，又因為要 chipselect 為 1 的時候才能將值寫入 NIOS(通常指令都是 IORD())，其他時候都不用去設定它。因此程式設定參數部分如下：

```
if (avs_s1_address == 2'h0 &&
    avs_s1_chipselect &&
    avs_s1_read)
```

2.2 Avalon-MM Slave write[1]

如圖所示：

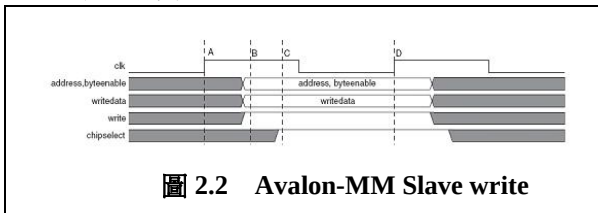


圖 2.2 Avalon-MM Slave write

有上圖可知道，要完成的訊號有 clk, address, byteenable, write, chipselect, writedata，又因為要 chipselect 為 1 的時候才能讀從 NIOS 傳來的值(通常指令 IOWR())，其他時候都不用去讀 writedata，

因此程式就寫：

```
if (avs_s1_address == 2'h0 &&
    avs_s1_chipselect &&
    avs_s1_write)
```

在此要將 address 傳進來，也是為了加以區別不同的位置可能要做不同的事。

2.3 Avalon-MM Master Fundamental write/read

如圖所示：

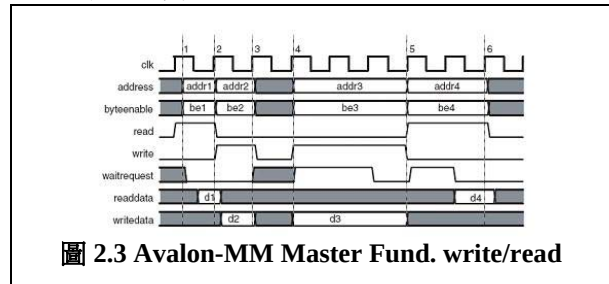


圖 2.3 Avalon-MM Master Fund. write/read

看上圖所知，如要完成這種 IP 得看 waitrequest 最為重要，因為當它為 0 時才能讀寫資料，當它為 1 代表 Avalon 可能還在忙碌，還沒輪到其他設備可以使用，並且要先設定 read 則要為 1，代表要接收資料，write 則反之。

2.4 Avalon-MM Master Pipelined Read Transfer

如圖所示：

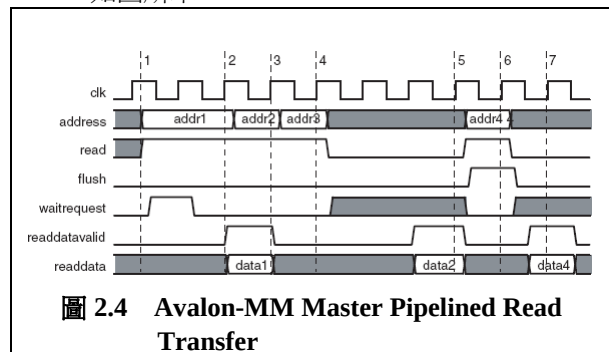


圖 2.4 Avalon-MM Master Pipelined Read Transfer

這個傳輸方法最為神奇的地方是，可以一直傳要讀的位置(Address)，他會一直收，然後當他要傳回來值，也是照順序丟(近類似於 FIFO)，且會發起一個訊號(readdatavalid)代表，有訊號過來了必須要接收他，並且要在一個 CPU CLK 內完成他。另外 flush 是清除目前他還沒傳過來的後面所有位置，都會被清掉。

2.5 Avalon-MM Master Write/Read Bursts

如圖所示：

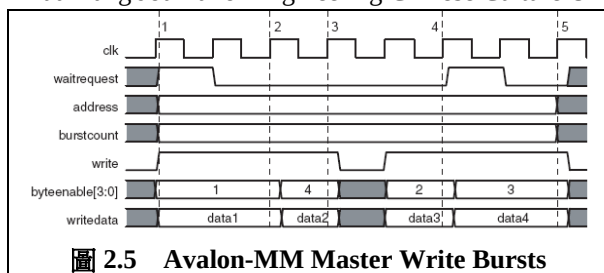


圖 2.5 Avalon-MM Master Write Bursts

跟 Avalon-MM Master Read Bursts 一起介紹如圖所示：

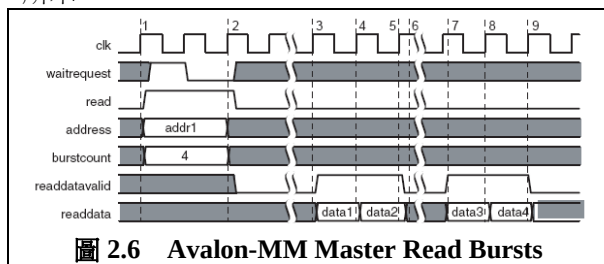


圖 2.6 Avalon-MM Master Read Bursts

這 2 種多了一個 burstcount，是代表每次要讓 avalon bus 幫處理幾次動作，例如：的 address=0, burstcount=10 那就會持續傳 0~9 過來，他會自己幫忙自動加 address，此功能最大好處，他會佔走控制那東西使用權，使之別人無法去使用他。

三、研究實際方法

3.1 研究工具及軟體

1. DE2/DE2-70 版子
2. Notebook 1 台
3. TRDB_LCM(螢幕 320*240)
4. TRDB_DC2(輸入畫面 320*256)
5. Quartus II 8.0 (32-Bit)
6. Nios II 8.0 IDE

3.2 研究內容

DE-2 的彈性開發非常大，可惜 LCM, CCD 還沒有可以通用的 SOPC IP 可以用，因此就要寫出 IP 讓所有使用這設計的人，只要改參數就都能使用，大大提高程式者開發速度。底下就做了研究開發經歷，以及相關的優缺點，在最後做個總整理表格。



圖 3.1 FPGA 的設計流程圖

3.3 實作方法與優缺點比較

FPGA 設計分為 2 個流程：

3.3.1 硬體設計

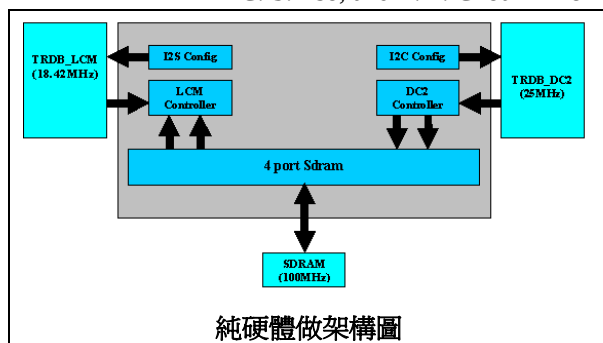
這個設計最為重要，若硬體設計階段沒用好那軟體設計也就進行不下去了，在 Quartus 開發工具中硬體設計階段會先產生一個專案->然後設定一個頂層模塊(有點像 C 語言中的 MAIN)(可能是 HDL 檔或 BDF 檔)->然後再用 SOPC Builder 產出一個系統模組->最後專案編譯完後燒錄到板子上面，就可在進行軟體設計。

3.3.2 軟體設計

軟體設計主要是用 NIOS II 來設計，在上面寫 C/C++ 語言，然後也可以再上面用一個 RTOS(Real-Time Operating System)系統，將一個 Micro C/OS-II[1]嵌入進去，就可以使用多執行緒來操作了，然後進行編譯燒錄到 DE2 板子上面去。最重要的軟體設計得先把硬體完成才能繼續寫軟體設計，因此底下是 IP 研究過程。

3.4 研究過程

3.4.1 因為純硬體 [2] 無法上 NIOS II 使用)，要做深入的 IP 之前，得先從簡單做起。以下是純硬體的架構圖：



LCM 的藉由 I2S Config 作設定，螢幕大小頻率等東西，LCM Controller 將 LCM 所需要的 DATA 傳進去給 LCM 顯示，DATA 來源是由 4 port sdram 提供，sdram 裡面會存 CCD 所傳過來的影像資訊，另外 CCD 是藉由 I2C Config 作設定。

優點	可以在底層做比較多的 DSP 即時性運算
缺點	無法在 NIOS II 使用，也就無法利用在嵌入式系統，此缺點非常嚴重。

圖 3.2

3.4.2 硬體+PIO 合併 (可上 NIOS II 使用)

以下是硬體+PIO 架構圖：

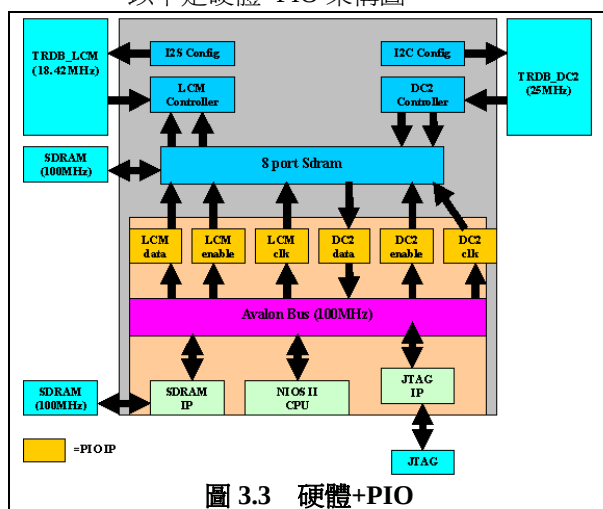


圖 3.3 硬體+PIO

基於 3.4.1 方法，再加上 SOPC 系統上去，因為要運用在 NIOS II 上面，得先要有以個嵌入式系統，最後要將 CCD FrameBuffer 傳到 SOPC 裡面的 DRAM，才能在 NIOS II(軟體)上面讀取 CCD 值，要不然只用底層 sdram 8 port 模組是無法跟 SOPC 直接做溝通，因此才需要寫一個 SOPC IP 出來解決這問題。

本方法是使用 sdram 8 port 所提供的基本 IO，來實現這個 IP，利用 Enable, Clock, Data 來實現 SOPC IP，此方法是簡單實現，只需用到 6 個

PIO 實現剛剛說得 IO 即可，但此方法還不是很好，NIOS II 上面還需要用到 C Loop 去更新畫面，這樣極度消耗 CPU 資源。

優點	可以在 NIOS 上面做 DSP 了。
缺點	可惜速度太慢，CPU(150MHz)寫入一張 320*240 圖片也要 450ms，太慢了，不符合需求。 原因出在於要實做 3 個訊號才能寫入一個 pixel，這樣速度大大降低，且極浪費 CPU 資源，必須開一個行程給他 while 迴圈一直作寫入。

3.4.3 硬體+Avalon-MM slave 合併 (可上 NIOS II 使用)

以下是硬體+avalon-MM slave 架構圖：

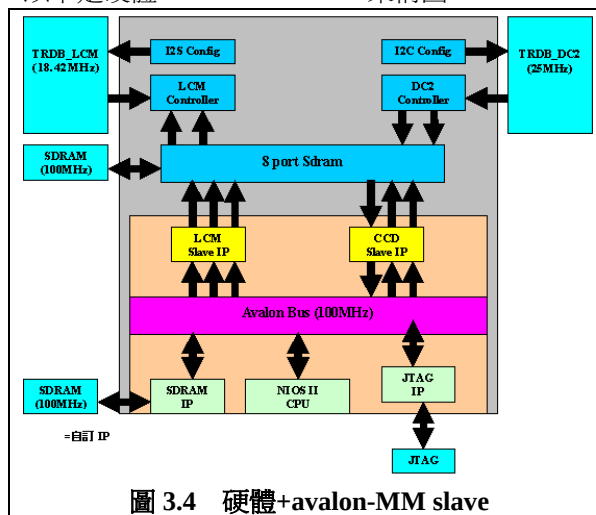


圖 3.4 硬體+avalon-MM slave

本設計特點在於，將原本要新增的 6 個 PIO 元件，濃縮成 2 個 slave IP，這樣以後要用，就只要拉一下這元件就能用了

優點	使增加 SOPC 元件，讓後人能直接拉下來就能使用。
缺點	速度還是沒有改善，所以還要再改進。

3.4.4 硬體+Avalon-MM Master Fundamental write/read 合併 (可上 NIOS II 使用)

以下是硬體+Avalon-MM Master Fundamental write/read 架構圖：

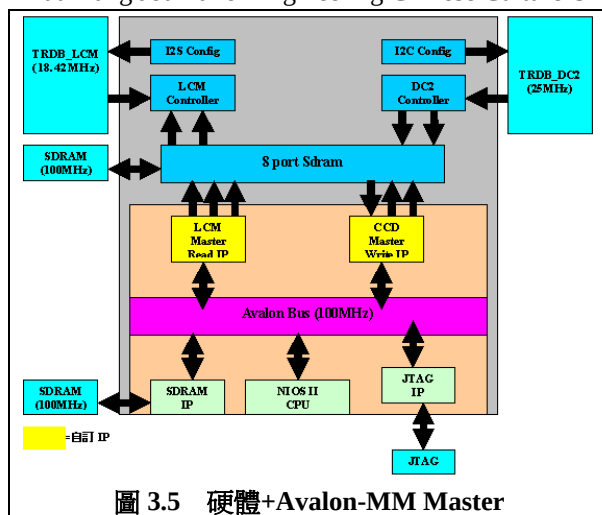


圖 3.5 硬體+Avalon-MM Master

Fundamental write/read

本設計特點在於將原本使用 slave 方法轉換成 Master 方法，以下看優缺點表。

優點	再也不用使用 NIOS while 迴圈狂更新螢幕，浪費 CPU 資源，變為 Master 可以大大增加速度。
缺點	記憶體佔用空間變成 2 倍了，原因出再底層也用了一個 SDRAM，SOPC 裡面也用一個 SDRAM，所以此作法浪費記憶體。

3.4.5 Avalon-MM Master Fundamental write+ pipeline read 合併 (可上 NIOS II 使用)

以下是 Avalon-MM Master Fundamental write+ pipeline read 架構圖：

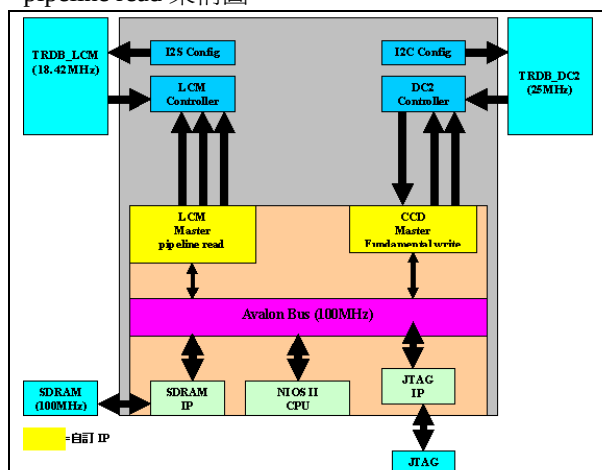
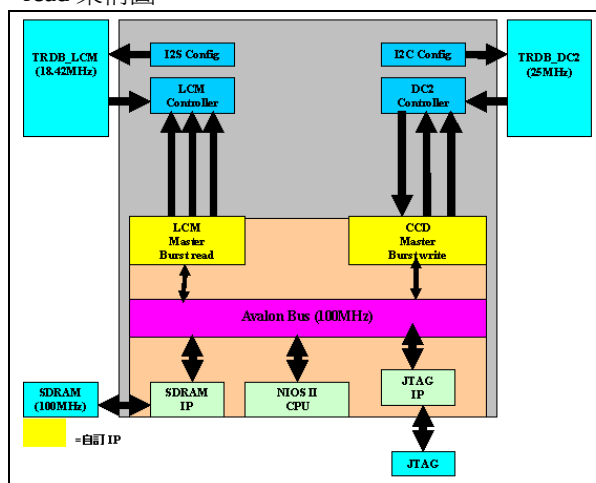


圖 3.6 Avalon-MM Master Fundamental write+ pipeline read

優點	使用這種方法以後，就可以只花 1 個 sdram 空間好了。
缺點	SOPC Builder 有個 Arbitraion，LCM 的要遠大於 CPU 使用 SDRAM，CCD 的介於這 2 者之間。這樣才能保證 LCM IP 裡面 FIFO 不會為空，導致畫面會位移。

3.4.6 Avalon-MM Master Burst write/read 合併 (可上 NIOS II 使用)

以下是 Avalon-MM Master Burst write+ pipeline read 架構圖：



優點	Arbitration 就可以設 1:1:1 大大提高 sdram 共享方式。
缺點	無

總結優點	1.提高 sdram 共享方式。 2.可以任意放置 framBuffer。 3.如果 CCD 或 LCM 螢幕太大，也可將參數改掉就能使用。 4.當然不只 CCD 或 LCM，LTM 跟 CMOS 也能使用的。 5.使用者只須實做 clk, enable, data 就可以簡單使用本 IP。 6.可在 NIOS II 開發 DSP 技術或視窗介面等等
------	---

四、研究成果

4.1 成果畫面:



圖 4.1 執行結果

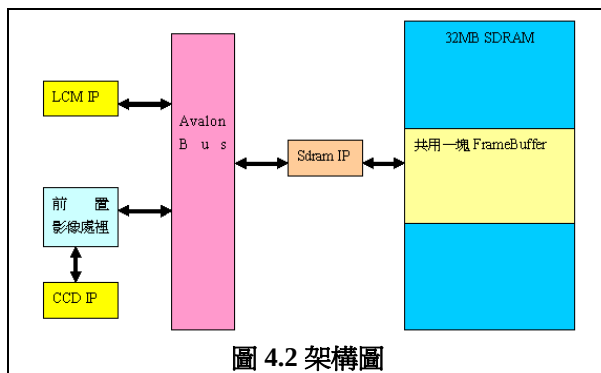


圖 4.2 架構圖

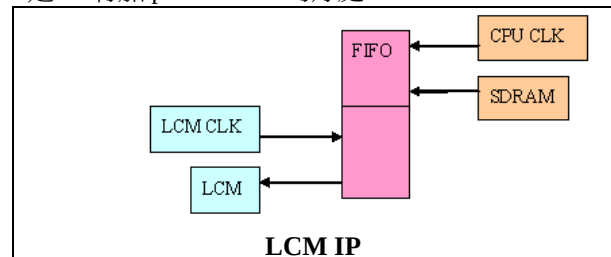
架構圖介紹：

在右方有個 FrameBuffer 那地方 nios ii 可以去處理，也就是可以用 C/C++ 去處理，這樣可以再將底層作不到的演算法丟到頂層軟體去處理，畢竟軟體實現比硬底簡單，畢竟軟體實現比硬底簡單不過相對要花比較多時間去處理。所以有利必有弊。

4.2 LCM IP 介紹

參數	說明	大小	預設值
ADDRESS_BASE	基底位置	4 Bytes	32'h0080_0000
LENGTH	畫面所需 Bytes	4 Bytes	320 * 240
BURST_COUNT	一次傳幾 Bytes	4 Bytes	320

使用者只需在新增 SOPC IP 改這 3 個個參數就能改變成自己想要的 IP，不需在動到程式碼，這就是 IP 有加 parameter，的好處。

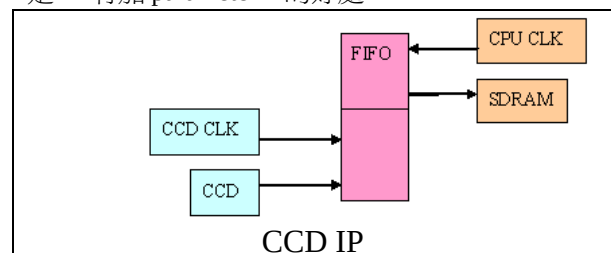


裡面用到一個 FIFO，因為 CPU CLK 跟 LCM CLK 不同步，所以必須用到緩衝空間。

4.3 CCD IP 介紹

參數	說明	大小	預設值
ADDRESS_BASE	基底位置	4 Bytes	32'h0080_0000
LENGTH	畫面所需 Bytes	4 Bytes	320 * 240
BURST_COUNT	一次傳幾 Bytes	4 Bytes	320

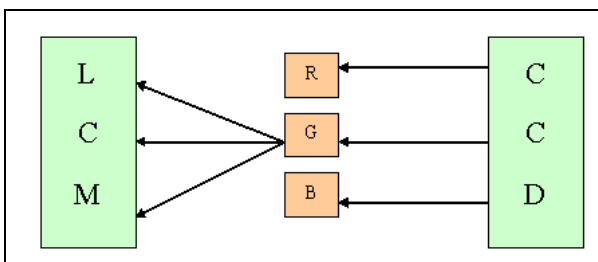
使用者只需在新增 SOPC IP 改這 3 個個參數就能改變成自己想要的 IP，不需在動到程式碼，這就是 IP 有加 parameter，的好處。



裡面用到一個 FIFO，因為 CPU CLK 跟 LCM CLK 不同步，所以必須用到緩衝空間。

4.4 基本影像處理[7][8][9]

1. 彩色圖



這裡可以也改這種算法 $(R+G+B)/3=Gray$ 畢竟只取 G 是不準的。但基本上都需要轉成灰階再去處理，原因資料量小、速度快、容易做一些演算法的改進。

4.5 膚色偵測

因為只要用手掌去做控制而已，所以要把膚色以外的東西都去掉，這樣才能增加判斷正確率，不過這部份做困難的地方是要用一堆浮點數運算，原因 Verilog 語言不支援浮點數運算因此這邊要做一些變動，另外目前可能還沒有比較好得膚色判斷都容易抓到膚色以外的顏色。

膚色偵測公式(使用 NCC 空間演算法)：

$$r = \frac{R}{R+G+B}$$

$$g = \frac{G}{R+G+B} \quad b = \frac{B}{R+G+B}$$

$$Wr = (r-0.33)^2 + (g-0.33)^2$$

$$Gup = -1.3767 * r^2 + 1.0743 * r + 0.25$$

$$Gdown = -0.776 * r^2 + 0.5601 * r + 0.18$$

$$S = \begin{cases} 1 & \text{if } ((g < Gup) \&\& (g > Gdown) \&\& (Wr > 0.001) \&\& ((R-G) \geq 15) \&\& b < 0.34) \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

經過轉換運算後變成 Verilog 可以處理樣子

```
100*r = 100*R / (R + G + B);
100*g = 100*G / (R + G + B);

100*100*Wr = (100*r-100*0.33) *
(100*r-100*0.33) + (100*g-
100*0.33) *
(100*g-100*0.33);

100*100*100*Gup = 100*-1.3767 *
100*r * 100*r + 100*100*1.0743
* 100*r + 100*100*100*0.25;
100*100*100*Gdown = 100*-0.776 *
100*r * 100*r +
100*100*0.5601 * 100*r +
100*100*100*0.18;

if ((g < Gup/10000) && (g >
Gdown/10000) && (Wr > 10) &&
((R-G)>=15)) {
```





伍、討論

在此我們未來可能研究重點如下

1. 往影像處理發面發展，因為有了這 2 個 IP 就可以在 NIOS II 上面處理影像，這樣竟可以搭配底層的前置處理完的畫面，接下來再繼續到 NIOS II 做更深入的處理，如此可以加速影像處理的速度。
2. 搭配 LTM 觸控式螢幕，來完成嵌入式電腦開發。
3. 結合網路開發類似於即時監控系統，或者相關網路應用。
4. 可在這上面開發遊戲。

參考文獻

- [1] Altera 官方網站範例文獻
<http://www.altera.com/>
- [2] 友晶科技官方網站的文獻
<http://www.terasic.com.tw>
- [3] 張志剛, FPGA 與 SOPC 設計教程--DE2 實踐, 西安電子科技大學出版社
- [4] 鄭信源, Verilog 硬體描述語言數位電路設計實務, 儒林圖書有限公司
- [5] 曹文潔 (王文俊教授 指導), “猜拳機”, 碩士論文, 中央大學電機工程所, 2007
- [6] SOPC 嵌入式系統基本教程 北京航空航天大學出版
- [7] 陳翔傑 (王文俊教授 指導), “車牌辨識系統,” 碩士論文, 中央大學電機工程所(2005).
- [8] 王英任 (王文俊教授 指導), “人臉遮蔽之即時辨識系統設計與製作,” 碩士論文, 中央大學電機工程所(2004).
- [9] J. Kuch, “Vision-based hand modeling and gesture recognition for human computer interaction,” M.S. Thesis, Department of Electrical and Computer Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, (1994)

遠距離備援機房設置與綠化之研究

張耀鴻、陳俊榮
中國文化大學資訊科學系

摘要

在經歷 9/11 事件之後，美國證管會(SEC)以強化金融體系的安全性為由，發表了白皮書，建議金融機構的電腦主機房與備援機房應保持 200~300 英里(約 320~480 公里)的安全距離，此舉引起廣泛的迴響與討論。由於備援機房之設備通常為閒置狀態，但所消耗的能源卻無可避免，因此引發另一個近來來被熱烈討論的綠能機房問題。本研究主要分三個議題，首先是設置遠距離備援機房設置，接著是討論如何在不影響原有系統穩定性的情況下，再加上機房綠化的考量，最後討論如何才能縮短災難復原的時間。

關鍵詞：備援機房、綠化機房

The Investigation on the Location and Greening of Long-Range Backup Data Center

A. Y. Chang, and C. J. Chen

Department of Computer Science, Chinese Culture University

Abstract

After 9/11 incident, the United States Securities and Exchange Commission (SEC) issued a white paper to strengthen the financial system on the grounds of security for the proposed financial institutions. It suggests that the primary and secondary data center of financial systems should be kept from 200 to 300 miles (about 320 ~ 480 kilometers) away. Such announcement aroused a good deal of discussion and feedback. Although the equipments in the secondary data center are usually idle, the energy consumption cannot be avoided. It was off to another recent discussion of the green data center problem. This study is divided into three main issues, first of all, is the consideration of setting up the long-range backup data center, followed by discussion of how to be coupled with the consideration of the greening computing without sacrificing the stability of the original system, finally we discuss issue of reducing the disaster recovery time.

Key words: data center, green computing

一、前言

在經歷 9/11 事件之後，美國證管會(SEC)以強化金融體系的安全性為由，發表了白皮書[5]，建議金融機構的電腦主機房與備援機房應保持 200~300 英里(約 320~480 公里)的安全距離，此舉引起廣泛的迴響與討論[6-8]。

此外，隨著環保意識的抬頭，節能減碳成為全球一致的風潮，機房綠化的議題近年來不斷的被提及，成為所有資訊業者必需遵循的準則。無法達到綠化標準的設備終將被新的節能設備所取代。

本研究主要分三個議題，首先是設置遠距離

備援機房設置，接著是機房綠化的考量，最後討論如何才能縮短災難復原的時間。

二、遠距離備援機房之考量

若主要機房與備援機房皆位於同一市區，顯然遠少於 SEC 所認知的安全距離，面臨廣域性的災害(wide-area disasters)時將會無所適從。為使主機房與備援機房之間保持充分的距離，以下就安全性、建物結構、成本、方便性、系統回復等不同的構面，來考量遠距離備援機房設置的各種考量。

(一) 機房地點之安全性

1. 低天然災變風險：事先必須做好地質調查，避開地震帶。同時機房所在位置太高容易遭到雷擊，太低則應嚴防水患。
2. 無火災延燒之虞：附近不能有製造易燃物品的工廠，也不能太靠近機場，鐵軌，發電廠等。
3. 備援機房必須與主機房保持一段安全距離。SunGuard[7]建議以 16 至 32 公里的距離為最佳，宏碁 eDC 中心則認為，為兼顧備援機房的安全性與穩定性，通常機房之間的距離以 15 至 80 公里之間較為理想[9]。

(二) 建物結構及硬體設施之考量

1. 機房建物本身的承載重量、以及所能承受的地震強度需達到一定的水準。
2. 基本的設備如電力、電話、網路等一定要有。
3. 完善的防洪設施、不斷電供電系統、N+1 空調設備、保全監視、門禁管制、消防、環控等系統皆需達到一定的標準。
4. 所有網路連線設備必須至少有兩條以上互為備援，以防止因單一設備故障造成整個系統不能正常運作(no single point of failure)。

(三) 合理成本之考量

1. 機房取得的成本：若計畫自建需先以合理的價格購得土地，若考慮租用則以租金較低的機房為優先。一般而言，中南部的地價會比北部為低，因此就機房取得的成本而言，備援機房設在新竹以南似乎較符合經濟效益。

2. 機房維運的成本：通常兩地機房的距離越遠，維持主機房和備援機房資料同步所需的成本也越高。同時由於資料傳輸媒體有距離上的限制(如表 1 所示)，若採當日同步(intra-day synchronization)熱備援機制，則距離不宜超過 100 公里[10]，否則容易發生資料漏失的情況。不管是使用 Fibre Channel、DWDM、或是使用任何一種資料傳輸媒體，其速度都無法比光速更快。以光速每秒能繞地球 7 圈半的速度來傳資料，每 1ms(1/1000 秒)最快也只能將資料傳送到 199.64 公里以內[11]，因此備援機房如果離得太遠，便不適合採同步熱備援機制。

表 1 各種資料傳輸媒體及其距離上的限制。(資料來源:[10])

資料傳輸連線媒體	所能支援的最遠距離
Fast/Wide SCSI	25 公尺
Gigabit Ethernet Twisted Pair	50 公尺
Short Wave FibreChannel	500 公尺
FDDI Networking	100 公里*
Long Wave FibreChannel	10 公里
Finisar Gigabit Interface Converters (GBICs)	80 公里
Dense Wave Division Multiplexing (DWDM)	100 公里

(四) 機房地點之方便性

1. 理想的備援機房應以交通方便為佳，以便災難發生時，相關人員能在第一時間移駐異地備援機房。

* 由於 FDDI 為環型拓模(ring topology)架構，因此實際有效距離只有 50 公里

2. 若備援機房地點在新竹以南，要考慮是否能夠很容易在當地找到適任的系統維護分支機構人員長期駐點，以期能隨時就近支援備援機房，應付突發的狀況。此外另需考量是否比照目前採取三班制，駐點人數則約需 20 人。
3. 電腦設備、耗材和表單等必須能夠很容易取得。

(五) 系統回復時間之考量

1. 機房地點的考量與電腦備援機制的軟硬體設計息息相關。若採取當日異地熱備援機制，則主機房與備援機房之間的距離不宜太長，否則除了成本太高之外[6]，技術上在目前也不可行[7]，甚至會對電腦系統的效能造成嚴重的負面影響[12, 13]。國際貨幣基金會(IMF)在 2005 年的報告指出，若主備機房距離 25 公里以上，系統回復可能會需要從 10 分鐘到 4 小時不等的時間[13]。Hitachi[11]宣稱配合使用他們的 TrueCopy，在零資料流失(zero data lost)的前提下，可將同步主、備援機房之間的距離拉長到 40 公里。
2. 若交易的電腦系統設計採隔日冷備援機制，則以使用非同步備援 (Asynchronous Replication)方式最能符合經濟效益[14]。此時距離不再是問題，為了達到最大的安全性，IMF 建議備援機房甚至可以考慮設置於另一個國家[15]。

在實際運作上，若要在發生廣域性重大災害主、備援機房全毀時，交易系統仍然不致於完全中斷，可以 Active/Multi-Hop Replication 方式，結合同步及非同步備援技術的優點，以設置第三備援機房方式來達到系統穩定性與安全性的要求[7, 11]，其備援架構及說明如圖一。

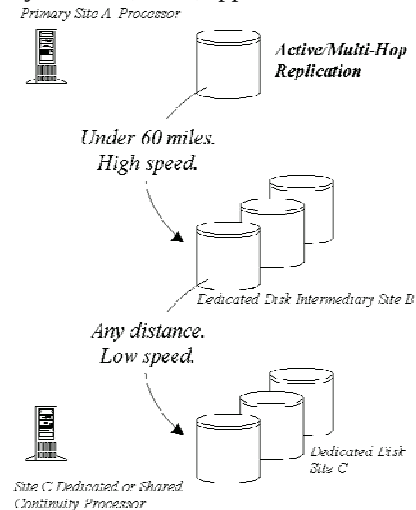


圖 1 Active/Multi-Hop Replication 利用同步及非同步備援技術的優點，以一個主機房(Site A)，一個中繼站(Site B)、和設置第三備援機房(Site C)的方式來實現[7]。這種備援機制可同時享受同步備援的好處(穩定性)和遠距離備援的安全性。Site A 和 Site B 之間是以同步備援方式，因此距離最好小於 60 英里。Site B 和 Site C 是以非同步備援方式，故不受距離的限制。這座架構的缺點是在重大災害發生時可能無法做到即時熱備援。如果 Site B 全毀可能會遺失 2 至 4 小時的資料，系統重啟時間少則 2 小時，多則可能需要 24+ 小時，即所謂的當日異地熱備援機制。(資料來源:[7])

目前採取這種方式的交易所皆為高度國際化的大交易所，例如倫敦金融期貨交易所(LIFFE)以及芝加哥期貨交易所(CBOT)。由於外資佔交易量很大的比例，需要在主、備援機房皆毀時，讓外資仍能持續交易。LIFFE 的主機房位於倫敦的 Cannon Bridge，而備援機房是位於法國巴黎的 Aubervillier，其間相距 340 公里。而 CBOT 的主機房位於芝加哥，備援機房則是位於 6,400 公里以外的倫敦[16]。

需與系統廠商以及備援機房簽訂 Service Level Agreement(SLA)，並在合約中明言規定系統回復所需的時間[13]。

(六) 其他方面的考量

Hughes[12]提出選擇機房時需要考量的重要因素共 43 項，可以說是相當完備，他並認為電力系統是其中最重要的項目[17]。謝東興[18]提出了挑選 IDC 機房時必須注意的十大重點，以及如何使主機的運行達到 99.999% 的可信賴度，可作為本節第二點「建物結構及硬體設施之考量」的補充說明，Lesser[19]則以反面的看法點出一般人常犯的 4 個錯誤，值得引為借鏡。此外，機房搬遷前置作業的重要性也是不容忽視，與其在搬遷過程中手忙腳亂，不如多花點時間好好規劃，例如美國最大的電話公司之一的 Verizon 搬遷的前置作業約花了 90 天準備[20]，可作為本公司將來規劃機房搬遷時程的參考。朱曉章[21]以如何建置並管理好一個 IDC 的觀點切入，提出了 21 點獨到的見解，似可做為將來規劃自建備援機房時的參考。

綜上所述，就安全性而言備援機房位於新竹以南似乎比設於台北為佳。就建物結構及硬體而言，像新竹、台中、高雄等地近年因 IDC 業務的快速成長而新建了不少具有國際水準的機房，因此要找到符合需求的機房也不難。若考慮自行建置備援機房的話，建置成本會比租用現有機房高出許多。而機房越遠，維運成本也會相對較高。

以方便性而言，備援機房搬到新竹以南會造成公司管理、人員溝通、和調度上的困難。若考慮增加人員至備援機房長駐，又會增加額外的負擔。此外，就系統回復時間來考量，若將備援機房搬到 100 公里以外，雖然現有的遠距離熱備援技術尚未成熟，但是待數年之後應有較為成熟的技術發展出來。可採分階段將備援機房搬到新竹以南的地點，以資源共享的方式，共用機房或互為備援，如此將可大幅降低維運成本。

三、機房綠化之考量

在全球節能減碳的潮流下，機房的綠化成為當前熱門的議題。根據美國環保署 (Environmental Protection Agency, EPA) 於 2007 年所作的統計顯示，美國各地的機房所消耗掉的能源佔了全美用電的 1.5%，約等於將近 600 萬家庭的用電量[22]。而機房的能源資源消耗，主要以用電量為主要考量的重點。若不及早設法改善能源

使用的效率，到 2011 年的電能消耗將會是 2006 年的兩倍以上。

Greenberg 等調查了 22 個機房的能源使用效率，發現規劃不良的機房可以比規劃完善的機房多用掉一倍的能源[23]。由此可見機房規劃的完善與否對於綠化的效率至為重要。而包括 Microsoft、IBM、Hewlett-Packard、Dell、AMD 和 Intel 等著名 IT 大廠，無不卯足全力朝向開發節能設備發展，以符合世界潮流的趨勢[24-27]。Mann[28]則以法律觀點提出政府必須訂定節能法，以有效監督能源使用的效率，從根本上杜絕能源的浪費，才能達到節能減碳的目的。

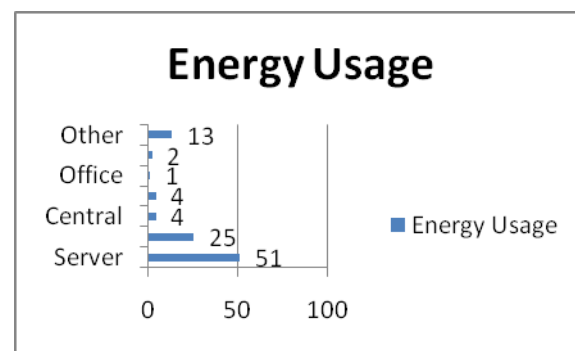


圖 2 機房能源消耗比例 (資料來源:[1])

柏克萊國家實驗室 (Lawrence Berkeley National Laboratory)[1]指出，機房中主要的能源消耗來自伺服器，佔了所有用電的一半以上。其他能源消耗依次分別為機房冷卻設備、其他設備、中央冷卻、電力室、燈光和辦公室，統計結果如[28]。

有關綠色機房的趨勢，以及各種節能方案，在資策會的研究報告中有更深入的探討[4]。該報告以 Intel 綠能機房的設計與規劃為例，說明了各種不同節能方案，以及其效益。[28]為採用不同的節能方案所可能產生的預期效益。若延用過去使用能源的習慣，到 2011 年將比 2006 年消耗一倍以上的能源。若採操作節能方案，可在花費最少成本的情況下，使得能源消耗成長率少了一半，約 50%。但若以最佳實施(Best Practice)和最佳科技方案，則有機會將能源消耗降至負成長。

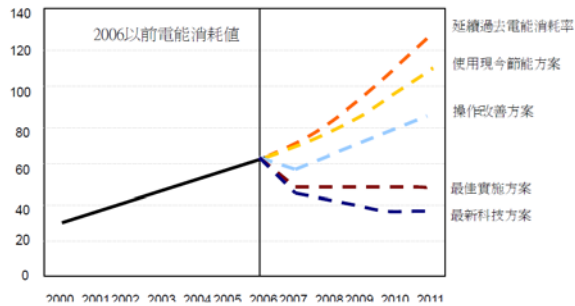


圖 3 2007-2011 年各種節能方案比較(資料來源:[4])

Fulton[2]指出電力使用效率(Power Usage Effectiveness, PUE)的量化公式為:

$$PUE = \frac{SP}{SP + CP}$$

其中, SP 為伺服器本身所消耗電能, CP 為冷卻伺服器所需的電能。PUE 值通常在 1.8 至 3.0 之間, 全美平均 PUE 則約為 2.6。簡而言之, 對於消耗每仟瓦(kW)的伺服器而言, 平均約需耗費 0.8 kW 至 2 kW 的電能才能保持該伺服器的冷卻, 以達持續正常的運作。足見伺服器耗電量實在非常驚人。Fulton 進一步提出改善之道是想辦法隔絕冷熱空氣的對流, 解決方案可將冷空氣由伺服器下方高架地板送出, 進入伺服器機櫃的前方, 通過伺服器再由其後方機櫃收集, 機櫃的設計採密閉式; 即由機櫃直接連到天花板, 並不與機房內空氣接觸, 如圖 4 所示。

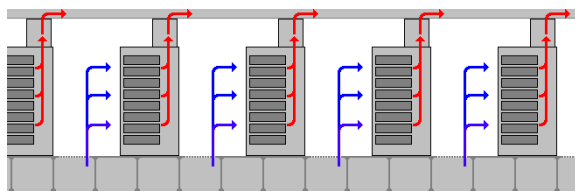


圖 4 以密閉式機櫃隔絕冷熱空氣對流, 來達到節能減碳的效果 (資料來源:[2])

此外, 對於位於緯度較高, 或者是地勢較高的機房而言, 則可充份利用室外的冷空氣, 來達到免費的冷卻效果。一般大型伺服器的正常運作溫度為攝氏 22 度, 而圖 5 為加拿大滑鐵盧大學觀測安大略省的 2007 年全年平均氣溫統計, 該研究顯示, 2007 年全年僅六、七、八月平均氣溫超過攝氏 22 度, 其餘的九個月氣溫皆低於伺服器所需的正常運作溫度。

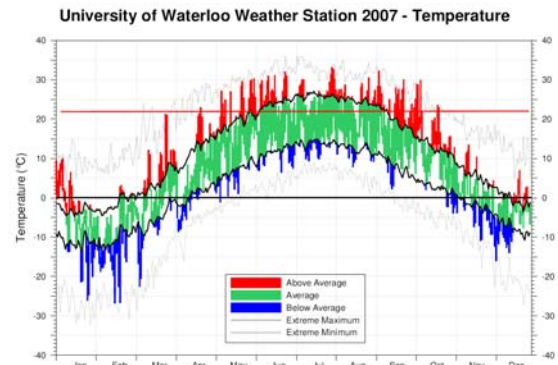


圖 5 滑鐵盧大學 2007 年安大略省全年平均氣溫 (資料來源:[3])

我國位處亞熱帶地區, 平均溫顯然高於加拿大, 但若機房地點選擇於海拔較高的山上, 以及人口密度較低的郊區, 亦可對於節能減碳的政策產生一定程度的助益。

綜合以上論述, 再加上我國的實施的情況考量, 假設重要單位的主要機房設立於北部主要城市, 備援機房的地點應選擇於中南部, 才能保持足夠的安全距離, 若再加上機房綠化的考量, 中部地區又比南部地區更適合做為理想的備援機房地點。除了中部比南部交通上更為方便, 人員調度較為迅速外, 位於北迴歸線以北的中部地區的平均氣溫也明顯比南部要低許多, 使得機房的能源更能有效的利用。此外, 中部地區山地所佔比例也比南部多, 因此平均地勢較高, 因此更能將室外低溫加以有效的運用, 有助於保持機房設備的溫度於安全水準, 對於能源的使用更為有效率, 以達到花費最低成本建置和維護理想綠化機房的目標。

緊急應變措施與縮短重置時間

若主、備援電腦中心均遭破壞時, 除了必須儘快設法自行重建機房之外, 可考慮執行以下緊急應變措施:

對機器設備進行初步評估。

1. 通報部門主管及總公司相關部門。
2. 資訊部主管對人員重新任務編組。
3. 檢查因機房機器設備及數據線路受損, 導致辦公室週邊系統及設備連帶受影響之程度。

A. Y. Chang et al. : The Investigation on the Location and Greening of Long-Range Backup Data Center

4. 對備援機房可正常運作時間進行評估。

5. 儘速尋找新機房最合適的地點，估計約需 1~2 個月。

若伺服器機型較為特殊，無法由當地取得，應儘快從國外進口，估計從下訂單至運達並完成機房建置，約需時 3~4 個月。

由於伺服器主機在國內較為少機構使用，而且價格不菲，因此國內的系統供應商並沒有多餘的存貨，如果要重置機房勢必要從國外進口交易主機，從下訂單到機器運至台灣，正常的話約 4 至 6 個星期，從尋找新的機房到完成機房重置約需 6 個月。若要將重置時間縮短為 2 個月以內，應事先與系統供應整合廠商簽定 SLA，言明平時並不設置第三備援機房，僅在緊急時由簽約廠商負責，尋找台中或高雄等地合適的機房，並且必須合約中規定重置時間必須在 2 個月以內。如此作法平時不需維運額外費用，因此成本可以降至最低。

其次，由於 PC 及其相關的電腦週邊設備在國內非常普遍，未來電腦硬體系統可考慮儘量往使用 PC 或 Linux 的方向規劃，當大規模災難的情境發生時，在國內就可以直接取得建置交易主機所需的相關電腦設備，如此應可將系統重置所需的時間大幅縮短到 1 個月以內，亦不失為是另一可行方案。

最後，若備援機制採取前述的 Active/Multi-Hop Replication 暖備援方式，將第三備援中心建置於新竹以南或國外，則交易系統重啓的時間將可縮短至 1 日之內。

謝誌

感謝華岡工程學報編審委員在百忙之中撥冗審閱本論文，特別感謝李志仁教授以及黃正自教授對於本文的修訂，給予明確的方向及寶貴的意見。

參考文獻

[1] Masanet, E., EPA Technical Workshop on Energy Efficient Servers and Datacenters:

- Study Overview. Lawrence Berkeley National Laboratory(2007).
- [2] Fulton, C., Breaking all the barriers - a disruptive technology. KyotoCooling Canada Inc(2008).
- [3] Waterloo, U.o., University of Waterloo Weather Station 2007 - Temperature. UW Weather Station(2008).
- [4] 張奇, et al., 綠化關鍵分析 Green Data Center, 資策會(2008).
- [5] SEC, Draft Interagency White Paper on Sound Practices to Strengthen the Resilience of the U. S. Financial System. Securities and Exchange Commission, USA, (2002).
- [6] Hadipour, M., Impact of new regulations on the data protection requirements for the financial industry. Computer Technology Review(2003).
- [7] SunGard, Comments on Draft Interagency White Paper on Sound Practices to Strengthen the Resilience of the U.S. Financial System. SunGard Data Systems, (2002).
- [8] Jennifer J. Johnson, e.a., Re: Draft Interagency White Paper on Sound Practices to Strengthen the Resilience of the U. S. Financial System. SIA, Bond Market Association(2002).
- [9] 張善政, 企業機房地點的考量因素. 宏碁電子化資訊中心(2002).
- [10] Hewlett-Packard, Designing Disaster Tolerant High Availability Clusters. (2004).
- [11] Schulman, R.R., Disaster Recovery Issues and Solutions. Hitachi Data Systems, (2003).
- [12] Hughes, R., Site Selection Criteria for a Critical Data Center. The Data Center Journal(2005).
- [13] IMF, Detailed Assessments of Observance of Standards and Codes. International Monetary Fund, IMF Country Report No. 05/186(2005).
- [14] Schulman, C.M.a.R.R., Ensuring Data Integrity with Asynchronous Replication. Hitachi Data Systems(2003).
- [15] IMF, Financial System Stability Assessment on France. International Monetary Fund, IMF Country Report No. 04/344(2004).
- [16] Ragless, J., Personal Communication. (2006).
- [17] Hughes, R., How to choose the location for your next data center. The Data Center Journal(2006).
- [18] 謝東興, 一般 IDC 機房容易面臨的問題. 通訊雜誌,第 115 期(2003).
- [19] Lesser, A., Four Mistakes to Avoid During a Data Center or Server Move/Consolidation. Shunra(2005).
- [20] Editorial, Moving The Data Center. Processor, Vol.26, No.19(2004).
- [21] 朱曉璋, 委外管理新趨勢—如何選擇安全可靠的 IDC. 通訊雜誌, 86(2001).
- [22] EPA, Report to Congress on Server and Data Center Energy Efficiency. U.S. Environmental

- Protection Agency ENERGY STAR [25] GDCT, H., HP green data center transformation solution(2007).
- [23] Greenberg, S., et al., Best Practices for Data Centers: Lessons Learned from Benchmarking 22 Data Centers. ACEEE Summer Study on Energy Efficiency in Buildings, pp. 3-76~3-87(2006).
- [26] Atwood, D., Green data centers. Intel Corp.(2008).
- [24] Ohara, D., Build a Green Datacenter, in Microsoft TechNet Magazine(2007).
- [27] Smith, K., Unlocking your hidden datacenter. Dell Inc.(2008).
- [28] Mann, J.F., Legal framework for the green datacentre: An overview. Miller Thompson LLP(2008).

張耀鴻等人：遠距離備援機房設置與綠化之研究

A. Y. Chang et al. : The Investigation on the Location and Greening of Long-Range Backup Data Center

氮化鋁奈米線的製備與光學性質

梁兆宇、吳慧敏

中國文化大學物理系

摘要

本研究中，使用 AP-CVD 方法，成長一維氮化鋁奈米線。藉由 Ni 的催化反應可在 sapphire 基板成長出大面積的氮化鋁奈米線，直徑約 50-70 nm，長度約 10-30 μ m。並由溫度(1200°C-1400°C)的調變，觀察其結構變化，以及氮化鋁奈米線的光學性質。其中，我們使用 SEM 觀察樣品形貌，Raman 光譜儀與 X-ray 繞射儀，進行結構分析。在光學性質分析中，我們利用 SEM 電子束激發氮化鋁奈米線，以觀察其陰極發光(Cathodoluminescence, CL)，此外並採用氙燈分析光致發光(Photoluminescence, PL)及吸收光譜(Photoluminescence excitation, PLE)。氮化鋁奈米線於常溫(300K)下就能測到 6.12 eV 的峰值，與理論值 6.2 eV 僅有些許的偏移，說明了本實驗樣品品質有重大的突破，也顯示氮化鋁奈米線具有發展 UV-LED 的潛力。

關鍵字:氮化鋁奈米線、光學性質、化學氣相沉積

Growth and Optical Property of AlN Nanowires

J. Y. Liang, and H. M. Wu

Department of Physics, Chinese Culture University, Taipei 111, Taiwan

Abstract

We have investigated the growth structure and their optical properties of Wurzite AlN nanowires grown on sapphire (0002) substrates by chemical vapor deposition at various temperatures. The morphology, and structure were characterized by scanning and transmission electron microscopy, X-ray diffraction, and Raman analysis. Blue shift to shorter wavelength was observed in Raman spectrum when reaction temperature was increased. Emission characteristics were slightly altered by temperature effect due to defects of impurities and vacancies introduced during chemical reactions. Band to band excitonic feature at 6.12eV at room temperature was first reported in this study by the methods of optical measurements of cathodoluminescence, and photoluminescence. Two defect related transmissions around 2.95eV and 4.85eV were also observed as well, and a band gap structure of AlN nanowires was suggested in this report.

Keyword: aluminum nitride nanowire, optical property, chemical vapor deposition.

一、前言

氮化鋁具有許多優良的特性，鍵結結構強、高電阻率、高化學穩定性、寬的直接能隙(6.2eV)、高熱傳導率等特性，適合當作高功率及高溫元件的材料，並具有發展 UV-LED 的潛力。已有文獻提出可利用氮化鋁薄膜，製成波長為 200nm 的 UV 發光元件，但效率並不如預期。[1]因此近來的研究中多以改善晶體結構及缺陷，作為提升發光效率的首要目標。此外，目前半導體發展已進入奈米尺度的趨勢，在微小體積中含有高密度的電晶體數是未來目標。針對奈米結構而言，一維的奈米結構具備了良好的運用性，以及低缺陷密度的優點。使得高效率、高性能、熱穩定性佳的氮化鋁奈米一維結構引起廣大重視。製成氮化鋁奈米線的方式有許多種，已發表的文獻包括弧光放電法(arc discharging process) [2]，氯化輔助成長法(chloride- assisted growth) [3]，碳化還原法(carbothermal reduction)[4]，氣態還原氮化法表現(gas reduction nitridation)[5] 蒸鍍法(sublimation process)[6]，化學氣相沉積法(metal organic chemical vapor deposition)[7]，然而成長高良率、高品質的氮化鋁奈米線依然是很大的挑戰。本研究使用 AP-CVD，可在 sapphire 基板成長出大面積、高均勻度以及高品質，直徑 50-70 nm，長度 10-30 μm 的氮化鋁奈米線，其光學性質亦有極佳表現。

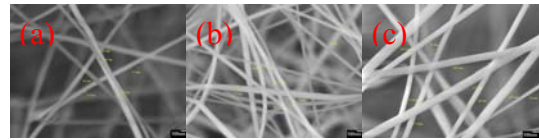
二、實驗方法

首先將 1.3 克純度 99.95% 的鋁粉放進氧化鋁坩堝。利用 E-beam 在 sapphire(0001) 基板鍍上約 2nm 的 Ni，再將基板倒放於鋁粉的正上方，鋁粉距離基板高度約為 5mm。然後把準備好的氧化鋁坩堝，放置於氧化鋁管中，待氧化鋁管中充滿氮氣後，持續通入 10 sccm 的氮氣。升溫數率為每分鐘 50°C，持續升溫至 1200°C-1400°C 後，持溫一小時再降溫至室溫。

樣品使用 JEOL 6700 FE-SEM 觀察表面形貌以及放光性質。並利用 Micro-Raman 光譜儀(Renishaw Raman system 2000)與 X-ray 繞射

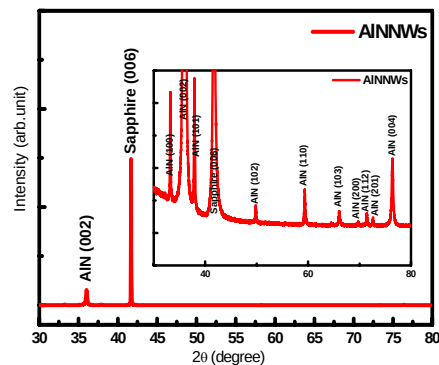
儀(GIXRD)檢視氮化鋁奈米線的成分與微結構。光學量測中，使用 Modular Fluorolog-3，分別進行光致發光(Photo- luminescence , PL) 及吸收光譜(Photoluminescence excitation ,PLE) 等量測。

三、結果與討論



圖一 顯示 SEM 下反應溫度為(a)1200°C、(b)1300°C、(c)1400°C，所生成的氮化鋁奈米線形貌

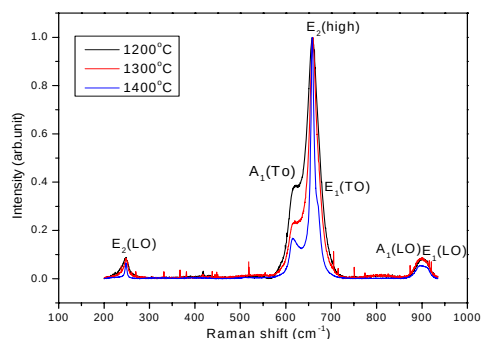
圖一 (a)-(c)顯示為氮化鋁奈米線利用掃描式電子顯微鏡(SEM)俯視下的影像。樣品依序分別為成長溫度 1200°C、1300°C、1400°C。可觀察到白色線條部份的奈米線，表面平滑無太多曲折。隨反應溫度升高，奈米線的直徑有略為變寬的現象，但均勻性卻變的較差。高倍率下，可以明顯的看出奈米線的直徑，由約 50-70nm 增加為約 140-190nm。而在低倍率下，可觀察到氮化鋁奈米線長度非常的長，約 10-30 μm 。



圖二 為 XRD 光譜，顯示其對應的平面結構

圖二是利用 X-ray 繞射儀來分析樣品結構部份， 2θ 掃描範圍為由 30-80 θ 。在圖中的右上角位置，表示放大後的圖示。其中可以清楚的看到其餘峰值與參考文獻(JCPDS: No. 25-1133) 所對應的晶格平面。測量數據經計算得晶格常數 $a = 0.272$ 與 $c = 0.497$ ，與文獻

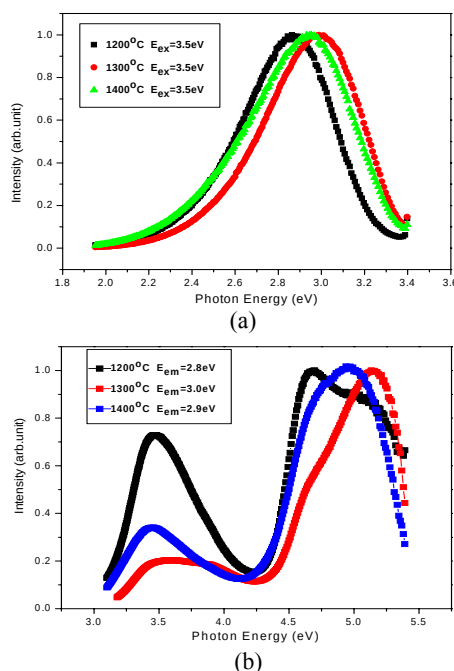
h -AlN (JCPDS Card: 76-0565) $a = 0.2694$ nm 和 $c = 0.4978$ nm 比較，差異不大。顯示此氮化鋁奈米線為六面體結構。



圖三 不同溫度下氮化鋁奈米線，測量的 Raman 光譜

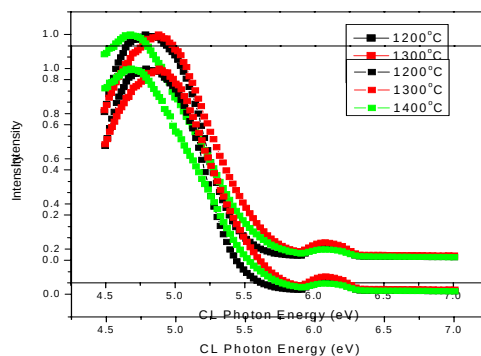
另外，為進而了解原子間相互作用的振動結構，樣品亦分別利用顯微拉曼 (Micro-Raman) 進行量測。藉由峰值的半高寬，可以知道樣品的結晶性。由於氮化鋁是屬於為六面體結構(wurtzite)，圖三中的峰值包含了二個 A1，二個 E1，以及二個 E2。而量測所觀察到的訊號為 248, 618, 661, 678, 889, 以及 912 cm^{-1} ，分別代表了 E2(low)、A1(TO)、E2(high)、E1(TO)、A1(LO)、E1(LO)，與塊材的文獻測量值僅有些微差距[8]，偏移量在 4-6 cm^{-1} 內，同時也觀察到樣品具有些微藍移(Blue shift)現象。有文獻指出拉曼峰值的偏移可能與氮化鋁結構中的點缺陷有關。

在光學特性分析方面，利用光致發光 (PL) 及吸收光譜(PLE)進行分析。但是受限於激發光源最高能量只有 5.4eV，因此僅能觀察到本樣品缺陷能隙(defect band)的區域。圖四 (a)中顯示 2.8-3.2eV 間有一缺陷能隙。根據文獻，認為 2.0-3.4eV 這個區域的缺陷能隙是由於氮原子空隙所造成。[9]比較觀察圖中 1200-1400°C 的樣品，波峰有些許的偏移，卻無特定的趨勢。除此之外，並針對缺陷能隙的放光做量測，觀察 2.8-3.0eV 的吸收光源，發現樣品所放出 2.9eV 光的能量，主要是由位於 4.85eV 的缺陷能隙所提供。



圖四 (a)(b)分別是不同的溫度下氮化鋁奈米線，測量的 PL 光譜

而短波長部分，另外使用陰極發光 (Cathodoluminescence, CL) 進行測量。CL 是利用 SEM 的電子束撞擊樣品產生電子激發光，其訊號主要來自電子在導帶和價帶間躍遷 (Transition) 放出之能量。圖五中顯示 4.5-6.5eV 間有兩個峰值，分別為 4.26eV 及 6.12eV。而位於 4.85eV 的波峰則被認為是氮原子和鋁原子的空孔所形成的缺陷能隙。[10]此外，6.12eV 的峰值則屬於氮化鋁的直接能隙。另外，比較其餘不同溫度的數據，明顯的能觀察到，不同溫度下的成長條件，導致各缺陷峰值皆有些許的偏移，但無特別劇烈的影響。



圖五 分別是不同的溫度下氮化鋁奈米線，測量的陰極發光光譜(CL)

由波茲曼函數得知，空隙的缺陷數量會隨著溫度的上升而指數增加。我們認為不同樣品在溫度逐步提升，鋁的空隙數量將成為主要的缺陷能隙來源。從吸收光譜(PLE)，顯示分別位於 2.9eV 以及 4.85eV 的波峰，又由兩個不同的波峰疊加所構成，分別為鋁原子空隙與氮原子空隙所造成的缺陷能隙；以及鋁原子的空隙與氧原子雜質所造成的缺陷能隙。在高溫下，鋁原子的空隙為各缺陷峰值的主要位置。而另外兩個缺陷因子，氧原子與氮原子空隙，則是隨著缺陷濃度不同，使得疊加後峰值略為偏移，卻無巨大的變化。

四、結論

本實驗使用 AP-CVD 方法並藉由 Ni 的催化反應，在 sapphire 基板上成長出大面積的氮化鋁奈米線。並調整不同成長溫度備製樣品，以觀察與比較氮化鋁一維結構的缺陷濃度與特性，受到溫度變化狀況下的影響。從表面的形貌觀察，除了直徑隨溫度逐漸變寬的趨勢外，無法找出其他的差異。而由 XRD 分析中，證實此氮化鋁奈米線屬於 h-AlN 的結構。在光學性質的檢測中，我們觀察到拉曼光譜的藍移現象以及發光光譜的缺陷能隙有偏移現象。認為鋁原子的空隙、氮原子空隙及氧原子的參雜濃度，在不同溫度下，因為濃度比例不同的缺陷能隙相疊加，因而導致缺陷峰值產生偏移的變化，卻不會影響直接能隙峰值。此現象在 PLE 光譜觀察到變化亦可從拉曼光譜得到佐證。

參考文獻

- [1] Yoshitaka Taniyasu, Makoto Kasu, Toshiki, Makimoto, Nature Vol.441, pp.325 - 328 (2006).
- [2] V. N. Tondare, C. Ballasubramanian, S.V. Shende, D.S. Joag, V.P. Godbole, S.V. Bhorkar, M. Bhadbhade, Appl. Phys. Lett. Vol.80, pp.4813 (2002).
- [3] J. A. Haber, O.C. gibbons, W.E. Buhro, Chem. Mater. Vol.10, pp.4062 (1998).
- [4] K. J. Lee, D.H. Ahn, U.S. Kim, J. Am. Ceram. Soc. Vol.83, pp.1117 (2000).
- [5] Y. J. Zhang, J. Liu, R.R. He, Q. Zhang, X. Z. Zhang, J. Zhu, Chem. Mater. Vol.13, pp.3899 (2001).
- [6] T. Suehiro, J. Tatami, T. Meguro, K. Komeya, s. Matsuo, J. Am. Ceram. Soc. Vol.85, pp.715 (2002).
- [7] G. R. Yazdi, M. Syvajarvi, and R. Yakimova, App. Phys. Lett. Vol.90, 123103 (2007).
- [8] Q. Zhaom, H. Zhang, X. Xu, Z. Wang, J. Xu, D. Yu, G. Li, and F. Su, App. Phys. Lett. Vol.86, 193101 (2005).
- [9] C. Cimalla, Ch. Foerster, D. Cengher, K. Tonisch, and O. Ambacher, Phys. Stat. Sol. (b) Vol.243, 1476 (2006).
- [10] V. Yu. Davydov, Yu. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A.N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A.P. Mirgotodsky, and R. A. Evarestov, Phys. Rev. B, 58, 12 899 (1998).
- [11] R. A. Youngman and J.H. Harris, J. Am. Ceram. Soc. Vol.73, 3238 (1990).
- [12] M. Strassburg, J. Senawiratna, N. Dietz, U. Haboeck, A. Hoffmann, V. Noveski, R. Dalmau, R. Schlessler, and Z. Sitar, J. Appl. Phys. Vol. 96, 5870 (2004).

中國文化大學工學院
華岡工程學報編輯委員會
中華民國九十八年一月

主任委員：施漢章 材料科學與奈米科技研究所教授
執行委員：黃正自 數位機電科技研究所教授
委員：鐘文遠 機械工程學系教授
張志鵬 紡織工程學系教授
李志仁 資訊科學系副教授
翁志祁 電機工程學系副教授
周賢民 化學工程學系副教授
秘書：陳秋英、陳純鈴

謝 誌

第 23 期「華岡工程學報」如期順利發行。自 97 學年度起，本學報依編輯委員會決議改為半年刊發行，本期來稿仍達二十餘篇，非常感謝校內外同仁的踴躍賜稿；本期學報並特邀本院材科所施漢章教授撰寫回顧論文——奈米碳管之合成、鑑定與應用，內容豐富充實，極具參考價值，為本學報生光增色，謹致萬分謝忱。

提升學術品質及改進審稿制度為本學報不斷努力的目標，編輯委員們辛勞地投入編務以及外審委員們熱心地參與審稿，是本學報能夠進步成長的基石，併此表達誠摯感激。本院前電機系主任涂進益博士經營事業有成，自第 21 期起持續贊助本學報之印刷費，使本學報無「後顧之憂」，涂主任的隆誼盛情令人感動，本院感謝之情實難以言語表達。

工學院院長

陳義揚 謹識

98.1.8

華岡工程學報

第二十三期

出刊者：中國文化大學工學院

發行人：陳義揚 院長

編輯者：華岡工程學報編輯委員會

地址：台北市陽明山華岡路五十五號

電話：(02) 2861-8287

(02) 2861-0511 (轉 33005)

傳真：(02) 2861-8287

中華民國九十八年一月

(版權所有，非經同意請勿翻印、翻譯或轉載)

華岡工程學報徵稿簡則

- 本刊為綜合性工程科學學術刊物，常年性徵稿，歡迎賜稿。
- 華岡工程學報以刊載未經其他刊物發表之工程科學領域相關學術論文及研究成果為原則。
- 來稿中英文不拘(中文稿需附英文摘要，英文稿需附中文摘要)，文章一律用單面稿紙。中文者橫寫，由左至右，字體力求工整，並加標點，英文者請用加間行打出(Double Space)。
- 來稿請依一般學術論文規格撰寫(包括標題、本文、注釋、參考文獻等)，請以電子郵件傳遞 WORD 檔，連同「著作權授權書」、「投稿基本資料表」郵寄本刊。詳細來稿編排格式請參閱中國文化大學工學院網站 (<http://www2.pccu.edu.tw/CRE>)。
- 投稿文章字數原則以 7,000 字及八頁內為限(含圖表及中、英文摘要)。
- 中文、英文摘要字數皆在 200 字以內為限；並請附上 4 至 6 個與主題有關之中、英文關鍵字；中文投稿者，圖片及圖表下須加註英文說明；中文投稿者，中文摘要置於英文摘要之前，英文投稿者則英文摘要置於前。
- 來稿均經審查程序，由本刊邀請一至二位學者專家審查，本刊所發表之論著，文責由作者自負。
- 經本刊登載之論文版權歸屬本刊及作者共同所有，非經共同同意，不得轉載於其他刊物。來稿若經刊登，將贈送 10-20 份抽印本。
- 來稿請註明詳細通訊地址及電話號碼，審查不合用之文稿，由編輯委員會代為退還原作者。

來稿請寄「111 台北市陽明山華岡路 55 號 中國文化大學工學院華岡工程學報編輯委員會」收。