# 物理氣相蒸鍍有機薄膜及其在氣體感測器應用之研究 Vacuum Deposition of Organic Thin Films and Its Application on the Gas Sensor

計畫編號:NSC 89-2214-E-041-002 執行期限:88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日 主持人:李玉郎 嘉南藥理科技大學 醫藥化學系

#### 一、中文摘要

本研究利用物理氣相蒸鍍法將銅鈦花青 (Copper Phthalocyanine, CuPc)蒸鍍在玻璃基 板、金基質面以及電極上,藉由基板溫度的改 變來製備薄膜,並利用 X 光繞射法(XRD)及掃描 式電子顯微鏡(SEM)分析其薄膜晶相及表面 結構,並探討其對二氧化氮氣體感測特性的影 響。實驗結果顯示 CuPc 的晶相為 相結晶,且 不受基板溫度提高而改變,但其表面形態則因 基板溫度的提高而由細晶粒形態變為線狀紋 路,再變為鬚晶。基板溫度對氣體感測的影響, 在基板溫度100 時有最大的靈敏度。基板溫度 提高至150 後,因為鬚晶結構較不緻密,氣體 脫附較易而使得回復時間縮短。

## **關鍵詞**:銅鈦花青,氣體感測器,基板溫度, 薄膜結構。

#### Abstract

Copper phthalocyanine (CuPc) was vacuum deposited onto substrates of glass, gold and electrode to study the effects of substrate temperature on the film structure. The CuPc films were characterize by the X-ray diffraction (XRD) and Scanning electron microscopy (SEM), and were related to the gas sensing properties to NO<sub>2</sub>. The results show that CuPc films have a â form structure, which is independent to the substrate temperature. However, when the substrate temperature is elevated gradually, the film morphology varies from a fine-grain crystal to fiber-like, and then to a whisker structure. The film prepared at 100 °C has a highest sensitivity to NO<sub>2</sub>. But due to the loosely packed characteristic of whisker structure, the film prepared at elevated temperature has a fast recovery time.

**Key words**: Copper phthalocyanine, Gas sensor, Substrate temperature, Film structure.

### 二、計畫緣由與目的

**鈦花青(Phthalocyanine)是一種有機半導** 體材料,且具有很強的吸光能力,因此常被用 來做為光導體,有機太陽電池、光記錄器等之 材料,近年來更被廣泛的探討做為氣體感測器 的可能性。當鈦花青接觸到氧化性氣體,(如: O<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>),其導電度會增加並降低活化能; 當接觸到還原性氣體(如:NH<sub>3</sub>)其導電度會降 低並增加活化能。所以鈦花青被定義為 p-型半 導體[1]。

在氣體感測器的應用上,其感測特性受到 薄膜晶相及結構的影響。而薄膜的製備程序 中,基板溫度是影響薄膜結構的重要因素。文 獻中有學者利用不同材料的Pc來探討基板溫度 對薄膜晶相的影響[2-5]。這些研究的結果發現 薄膜的結晶度一般隨基板溫度增加而增加,而 在不同的溫度下亦會有不同的晶相產生。然而 對於薄膜晶相及結構的控制,及其對氣體感測 特性的了解,仍有很多侍未知而值得探討的。 本專題的目的是藉由 CuPc 薄膜的製備來探討 基板溫度及材料對薄膜結構的影響,並了解其 與氣體感測特性的關係。

- 三、實驗方法
- 3.1 基質的製備

由於玻璃的表面能量很高,所以容易附著油 脂、有機或無機等雜質,而這些污染物的吸附 都會影響鍍膜的性質,為控制鍍膜的品質,蒸 鍍前玻璃基板必需先經一定程序的清洗。清洗 程序如下:

1. 清水加清潔劑超音波振盪 20 分鐘。

- 2. 三氯乙烯超音波振盪 10 分鐘。
- 3. 甲醇超音波振盪 15 分鐘。
- 4. 浸入 0.1N 氫氧化鈉溶液 12 小時。

#### 5. 二段水超音波振盪 20 分鐘。

金基質面的製備:由於金與玻璃附著力不 好,容易剝落,為了改善附著力,故選用鈦當 中間介質,增加金的附著力。將清洗後的乾淨 光學玻璃基板置於真空系統中,以物理氣相蒸 鍍在 5×10<sup>-5</sup>torr 的壓力下蒸鍍 11nm 鈦及 110nm 金,其蒸鍍速率為 0.3nm/秒。

氣體感測程序中所用的梳狀電極是將載玻 片切成 38mm×26mm×1.5mm 的大小,清洗步驟 如同玻璃的清洗程序。以微影蝕刻的方式製備 電極。製備後的梳狀電極幾何形狀如圖一所 示,間距為 200μm,共有 50 對梳狀電極。

製備好的電極在蒸鍍前先浸入丙酮約 12 小時後,再以二段水沖洗,最後浸入二段水約 12 小時後由高純度氮氣吹乾後置於電燈泡照射乾燥。

3.2 有機金屬薄膜的製備

鈦花青感測材料以鉬(Mo)質 Knudsen cell 蒸發源盛載,蒸發源頂部有直徑 1mm 的孔洞。 將製備好的玻璃基板、金基質面及梳狀電極置 入真空系統,對蒸發源通以直流電源,利用電 阻發熱方式使蒸鍍物受熱而蒸發。蒸鍍物膜厚 之估計是採用膜厚偵測器,其原理是利用石英 振盪片在蒸鍍時振盪頻率的改變而估計蒸鍍物 之厚度與蒸鍍速率,利用直流電源的控制,使 蒸鍍速率控制在 0.3nm/秒下而得膜厚 200nm。 實驗中的基板可以氧化鋁管加熱,並由 PID 溫 度控制器控制所設定之基板溫度。

3.3 二氧化氮之感测

二氧化氮氣體感測程序中,我們以高純度氮 氣稀釋二氧化氮,將二氧化氮濃度控制在 100ppm,在150 下感測30分鐘,而後在氮氣 氣份下回覆90分鐘。感測後二氧化氮廢氣先通 過一厚層乾鹼灰和消石灰(1:1)混合物上,再通 入氫氧化鈉的水溶液中,由通風櫥排出。由於 有機薄膜的電阻很高,很難直接量得,故我們 將薄膜與高精密電阻 Rr(10M)串聯,以直 流電源供應器提供電壓(V<sub>D</sub>,2.00V),以三用 電表測量精密電阻 Rr兩端的電壓 Vr,則有機薄 膜的電阻 Rs 可由(1)式計算求得

$$R_s = \frac{R_r (V_D - V_r)}{V_r} \tag{1}$$

四、結果與討論

4.1 基板溫度對銅鈦花青薄膜結構的影響

圖一是基板溫度對 CuPc 在玻璃及金基板上 成長晶相影響之 XRD 分析圖譜,其相關的數據 列於表 l。由表 1 可知在玻璃基板上成長的 CuPc 薄膜,基板溫度在 100 以上,在 20=6.58。 (D=13.43Å)有一強的繞射峰,在 20=27.29° (D=3.27Å)附近亦有一繞射峰產生,故可判定 此晶相亦為β相結晶。但其結晶度在基板溫度 100 以上有明顯的提高,此表示基板加熱可使 薄膜的結晶度提高。

在金基面上成長的 CuPc 薄膜,基板溫度在 100 以上,在 2θ=6.60°(D=13.39Å)均有一 強的繞射峰,且在 2θ=23.74°(D=3.75Å)附近 均有一繞射峰產生,故可判定此晶相亦為β相結 晶。但其結晶度在基板溫度 100 有明顯的提 高,但基板溫度在 150 以上時,結晶度有明顯 地下降,可能是因為基板在加熱時,熱電偶量 測的位置是以玻璃基板為準,由於金的比熱比 玻璃小,故實際金基質面的表面溫度可能遠高 設定的溫度,故在蒸鍍時,可能因為基板溫度 較高而再蒸發效應較明顯,使得薄膜厚度較小 而使結晶度下降。

基板溫度對CuPc薄膜表面型態影響的SEM 照片如圖二及圖三所示。對玻璃基板而言,在 基板溫度100 時,其薄膜的表面形態似線狀紋 路,與基板溫度在室溫下(28))所成長的顆 粒狀結晶不同。此線狀紋路的形態隨基板溫度 提高而更為明顯。

在金基質面上成長之 CuPc,基板溫度控制 在 100 時,其薄膜的表面形態成彎曲線狀,但 其結晶大小比在玻璃基板上的大。基板溫度在 150 時,薄膜形態變為鬚晶(whisker),寬度 約為 200nm。基板溫度在 200 時,鬚晶的密度 變得更大。

電極上玻璃及金面上的表面型態都與金基 質上的型態類似 綜合 XRD與 SEM 的分析後, 得知在相同基板溫度下,不同基板下成長的 CuPc 其晶相相同,但表面形態在基板溫度 150

以上時,金基質面上有鬚晶產生,而玻璃基 板上則無。基板溫度對 CuPc 的晶相影響不大, 但能使薄膜的表面形態由無結晶方向變為彎曲 線狀結晶再變為鬚晶。 4.2 基板溫度對銅鈦花青感測二氧化氮的影響

圖四是 CuPc 薄膜感測 100ppm 二氧化氮氣 體時電阻變化的情形, 通入 30 分鐘二氧化氮氣 體後,所有基板溫度下的 CuPc 薄膜均達到飽 和。圖五 為基板溫度對 CuPc 感測二氧化氮靈 敏度的影響,由圖中可知,基板溫度 100 時的 靈敏度最大,基板溫度 150 時,靈敏下降。由 SEM 的照片得知,基板溫度在 150 以上,薄 膜會有鬚晶產生,因此鬚晶可能影響了二氧化 氮氣體分子與 CuPc 間的載子轉移,及薄膜的曝 露表面積,故其靈敏度在鬚晶出現後會下降。

圖六為基板溫度對 CuPc 感測測二氧化氮回 復時間的影響,由於電阻無法在感測實驗進行 的時間內(約2小時)回復至原來的值,故我 們只能取回復至25%的時間。由圖中可知,回 復時間仍以基板溫度100時的最高。基板溫度 提高至150或200時,回復時間變短。這是因 此時鬚晶的形態,其緻密度比在基板溫度100 時的低,二氧化氮氣體分子較容易脫附出 來,故回復時間變短。

#### 五、參考文獻

- [1].Leznoff, C. C. and A. B. P. Lever, "Phthalocyanines Properties and Applications", VCH, 1992.
- [2].Schoch K. F., J. Greggi and T, A. Temofonte, "Morphology of metal phthalocyanine thin films", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 6, No. 1, pp. 155-158, 1988.
- [3].Dogo S., J. –P. Germain, C. Maleysson and A. Pauly, "Interaction of NO<sub>2</sub> with Copper Phthalocyanine Thin Films I: Characterization of the Copper Phthalocyanine Films", Thin Solid Films, Vol. 219, pp. 244-250, 1992.
- [4].Yamashita, A., T. Maruno and T. Hatashi, "Absorption Spectrum of Organic Molecular Beam Deposited Vanadyl and Titanyl Phthalocyanine", J. Physical Chemistry, Vol. 97, pp. 4567-4569, 1993.
- [5].Ju, Y. H., C. J. Liu and J. C. Hsieh, "The Growth of Vacuum Deposition Lead Phthalocyanine Thin Films and Its Effects on Gas Sensing", J. Chin. Inst. Chem. Engrs., Vol. 29, pp. 415-420, 1998.





表1 基板溫度對 CuPc X-ray 繞射值的影響

甘 15	基板溫度	XRD peaks			
<b>埜</b> 1(X	( )	2θ D(Å) In		Inte	ensity
		6.89	12.83	5021.86	(100%)
Glass	28	10.17	8.70	2015.77	(40.14%)
		25.18	3.54	1899.99	(37.83%)
		6.71	13.17	26736.55	(100%)
Glass	100	13.61	6.51	1839.06	(6.88%)
		27.42	3.25	2061.28	(7.70%)
		6.58	13.43	26752.33	(100%)
Glass	150	13.43	6.59	2091.75	(7.82%)
		27.29	3.27	2194.62	(8.20%)
		6.56	13.47	26779.92	(100%)
Glass	200	13.44	6.59	4048.38	(15.12%)
		27.23	3.27	4372.40	(16.33%)
		6.95	12.72	2598.42	(96.32%)
Gold	28	8.31	10.64	2379.35	(88.20%)
		24.34	3.66	2697.63	(100%)
		6.60	13.39	18859.14	(100%)
Gold	100	13.85	6.39	1283.87	(6.81%)
		27.31	3.27	1575.26	(8.35%)
		6.60	13.39	7666.30	(100%)
Gold	150	13.83	6.40	1361.28	(17.76%)
		23.74	3.75	1575.26	(20.54%)
		6.88	12.85	3029.39	(100%)
Gold	200	18.04	4.92	2038.35	(67.28%)
		23.36	3.81	1483.87	(48.98%)



圖二、 基板溫度對 CuPc 影響的 SEM 照片。(a)~(d)
玻璃板,(e)~(f) 金基質面。基板溫度:(a)(e) 28
;(b)(f) 100 ;(c)(g) 150 ;(d)(h) 200 。
放大倍率為 15K。



圖三、 基板溫度對 CuPc 影響的 SEM 照片。(a)~(c) 電極上玻璃部分,(d)~(f)電極上金面部分。基板溫度: (a)(d)100 ;(b)(e)150 ;(c)(f)200 。放大 倍率為15K。



圖四、 基板溫度對 CuPc 感測二氧化氮的影響。操作條件:100ppm NO<sub>2</sub> 氣體流量:400ml/min,操作溫度:150



圖五、 基板溫度對 CuPc 感測二氧化氮靈敏度的影響



圖六、 基板溫度對 CuPc 感測二氧化氮回復時間的影響