

# 真空蒸鍍有機薄膜及其在 氣體感測器應用的研究

Vacuum Deposition of Organic Thin Films and  
Its Application in Gas Sensor

計畫編號 NSC88-2214-E041-004。

執行期限:87年8月1日至88年7月31日

主持人: 李玉郎

嘉南藥理學院 醫藥化學系 副教授

## 一、中文摘要

(關鍵詞: 銅酞花青, 氣體感測器, 薄膜結構, 應答特性)

本研究以銅當中心金屬, 以物理氣相蒸鍍法將 CuPc 及蒸鍍在玻璃基板、金基質面以及電極上, 藉由改變熱處理條件來製備薄膜, 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。

就薄膜結構而言, 經熱處理後 CuPc 表面形態由無結晶方向變為與基板傾斜的結晶方向。在二氧化氮氣體感測的結果發現, 未經熱處理的薄膜因無結晶性而有較大的表面積, 故靈敏度最大, 但所需的回復時間也最長。

## Abstract

(Keywords: Copper phthalocyanine, gas sensor, film structure. Response characteristics)

Copper phthalocyanine (CuPc) was vacuum deposited onto substrates of glass, gold, and electrode to study the effects of heat treatment on the film structure and the related sensing properties to NO<sub>2</sub>. The surface morphology and the crystal structure are investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), respectively. The films without heat treatment showed an amorphous and fine-grain structure. Due to its looser structure, a higher surface area and thus, higher sensitivity were resulted. However, the recovery time is longer, which is related to the in-diffusion of NO<sub>2</sub> into the bulk phase.

## 二、計劃緣由與目的

有機半導體材料因需特定的氣體分子才會跟它吸附產生反應, 所以其選擇性較金屬氧化物半導體材料佳。其氣體選擇性很容易經由改變化學結構而增加, 且可在較低溫度下感測氣體 (Sadaoka, 1992)。

酞花青 (Phthalocyanine), 因具有很強的吸光能力, 又具半導體性質, 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。當酞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。所以酞花青被定義為 p-型半導體 (Leznoff and Lever, 1992)。

酞花青的結構, 中間金屬可為 Cu, Pb, Co.....等, 當中間金屬 M 不同時, 所得到的氣體應答行為亦會有所不同 (Moriya et al., 1993; Sadaoka et al., 1990)。若接上取代基 R 後, 將可幫助酞花青溶於有機溶劑, 使酞花青可用 L-B 膜沈積法鍍膜。氣體應答行為亦會因為取代基的不同而有所不同 (Nabok et al., 1995; Travis et al., 1995)。由於酞花青結構的多變性, 我們可以選擇特定的中心金屬及特定的取代基, 藉以得到最佳的氣體感測特性行為。

## 三、研究方法及成果

### 3.1 基質的製備

本研究所使用的基質包括玻璃、金面及梳

狀電極對因其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。清洗後期前進接觸角為 0，而金基質面則利用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  $5 \times 10^{-5}$  torr 的壓力下蒸鍍 11nm 鈦及 110nm 金，其蒸鍍速率為 0.3nm/秒。梳狀電極的製備是以微影蝕刻的方式製備電極。製備的梳狀電極，間距為 200 $\mu$ m，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

鈦花青感測材料以鈿 (Mo) 質 Knudsen cell 蒸發源盛載，蒸發源頂部有直徑 1mm 的孔洞。將製備好的基置入真空系統，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 control，使蒸鍍速率控制在 0.3nm/秒下而得膜厚 200nm。

### 3.3 熱處理

蒸鍍後之薄膜放在鋁箔上置入高溫爐中，由 PID 控制使高溫爐保持在 300 $^{\circ}$ C 或 250 $^{\circ}$ C，高溫爐的兩端以耐熱棉封住可使高溫爐內的溫度均勻。熱處理時間由數位式多功能定時器控制，加熱時間一到即停止加熱，將高溫爐兩端的耐熱棉取下，自然冷卻至室溫。

### 3.4 二氧化氮之感測

二氧化氮氣體感測器系統如圖 1 所示。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度電阻  $R_r$  (10M $\Omega$ ) 串聯，以直流電源供應器提供電壓 ( $V_D$ , 2.00V)，以三用電表測量精密電阻  $R_r$  兩端的電壓  $V_r$ ，則有機薄膜的電阻  $R_s$  可由 (1) 式計算求得

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

## 四、結果與討論

### 4.1 熱處理對銅鈦花青薄膜結構的影響

圖 2 是在不同基板上成長的 CuPc 薄膜在 300 $^{\circ}$ C 下熱處理後的 XRD 圖譜。圖 2 顯示，熱處理後 CuPc 薄膜在  $2\theta=6.92^{\circ}$  ( $D=12.77\text{\AA}$ ) 均有一強的繞射峰，此表示熱處理前  $\beta$  相的 CuPc 經由熱處理後其晶相不會改變，但其結晶度則隨熱處理時間增加而變大。

在金基面上成長的 CuPc 薄膜經由熱處理後，在  $2\theta=7.03^{\circ}$  ( $D=12.57\text{\AA}$ ) 有一強的繞射峰，即薄膜由無結晶性變為  $\beta$  相結晶。

SEM 觀察圖如圖 3 所示。在玻璃基板上成長之 CuPc，形成微小顆粒結晶 (約 65nm)，晶粒與晶粒間並不相連，薄膜由這些微小晶粒堆疊而成，由 XRD 分析此形態為  $\beta$  相結晶。熱處理後薄膜的表面形態有明顯改變，熱處理 2 小時後，薄膜由無結晶方向轉變成為有明顯方向結晶產生。其結晶堆疊方向並不是平行或垂直玻璃基板，而是與玻璃基板夾一夾角，亦即薄膜是傾斜地由玻璃基板往上結晶堆疊，但整個薄膜並不是只有一個結晶堆疊方向，由 SEM 照片中可知至少有四個結晶方向。熱處理 4 小時後，結晶堆疊方向不變，結晶由熱處理 2 小時的片狀結晶變成柱狀結晶。熱處理 6 小時後，結晶形狀方向不變，但有較大的柱狀結晶。

在金基質面成長之 CuPc 表面形態與玻璃基板上的相似，但由 XRD 分析可知此形態為無結晶性。經熱處理 2 小時後，薄膜中顆粒狀結晶轉變成片狀結晶，結晶堆疊方向與金基質面的夾角比在玻璃基板上成長的小，結晶堆疊方向幾乎平行金基質面。熱處理 4 小時後，結晶堆疊方向改變，與金基質面的夾角變大，SEM 照片中右下角處的結晶堆疊方向垂直金基質面，結晶由熱處理 2 小時的片狀結晶變成柱狀結晶。熱處理 6 小時後，結晶方向與形狀不變，柱狀結晶更明顯，但晶粒變小。

### 4.2 熱處理對銅鈦花青感測二氧化氮的影響

圖 4 為不同熱處理條件的 CuPc 薄膜對 100ppm 二氧化氮氣體感測的電阻變化情形。在通入 30 分鐘二氧化氮氣體後，只有未經熱處理的 CuPc 達到穩定飽和電阻，經由熱處理後的 CuPc 則否。由 XRD 分析可知熱處理前後薄膜均為  $\beta$  相結晶，但由 SEM 可知，未熱處理的 CuPc 薄膜，結晶較無方向性，亦即結構較鬆散，故可以很快地達到飽和。

圖 5(a)為熱處理對 CuPc 感測二氧化氮靈敏度的影響，在此靈敏度的定義為

$$Sensitivity = \frac{G_s}{G_0} = \frac{R_0}{R_s} \quad (2)$$

，其中

$G_0$ 、 $R_0$ ：在氮氣中薄膜的電導與電阻

$G_s$ 、 $R_s$ ：在二氧化氮氣體中薄膜的電導與電阻

由圖可知，未熱處理 CuPc 感測二氧化氮氣體的靈敏度最大，經由熱的處理後 CuPc 的靈敏度會下降，隨著熱處理時間的增加，靈敏度亦增加。由 SEM 可知，未熱處理的 CuPc 薄膜結構較鬆散而有較大的表面積，故靈敏度較高。熱處理後隨著熱處理時間增加，其晶相及表面形態並沒有明顯改變，故靈敏度隨著熱處理時間增加的幅度不是很大。

圖 5(b)為熱處理對 CuPc 感測二氧化氮回復時間的影響，在此回復時間的定義為薄膜電阻回復至起始電阻的某一特定百分比所需的時間。由圖可知，回復至 25%與 50%的趨勢相同，未熱處理的 CuPc 回復時間最長，經由熱處理後回復時間變短，但隨著熱處理時間的增加，回復時間亦變長。Campbell and Collins (1997) 指出只要暴露時間不要使氣體擴散至材料內，PbPc 對 NO<sub>2</sub> 的應答及回復時間即可有最佳值。若曝露時間太長，使氣體擴散至晶體內部就會沒有回復性。50%氣體存在於膜的表面或附近，其餘的氣體以相對慢的速度 (one molecular layer / hr) 擴散至膜內。NO<sub>2</sub> 與 PbPc 分子在膜內的比例為 4:1，而氣體則存在於 Pb<sub>2</sub><sup>+</sup> 或 PbPc 的邊緣。由此可知，未熱處理的 CuPc 薄膜因最早達到飽和，所以二氧化氮氣體擴散至材料內而脫附不易，故回復時間最長。由於熱處理後的靈敏度是隨著熱處理的時間增加而上升，故其回復時間也就隨著熱處理的時間增加而增加。

### 五、參考文獻

Leznoff, C. C. and A. B. P. Lever, "Phthalocyanines Properties and Applications", VCH, 1992.  
 Moriya, K., H. Enomoto and Y. Nakamura, "Characteristics of the Substituted Metal Phthalocyanine NO<sub>2</sub> Sensor", Sensors and Actuators B, Vol. 13-14, pp. 412-415, 1993.  
 Nabok, A. V., Z. I. Kazantseva, N. V. Lavrik and B. A. Nesterenko, "Nitrogen-Oxide Gas Sensor-Based on Tetra-Tertbutyl Copper Phthalocyanine Langmuir-Blodgett-Films", Int. J. Electronics, pp.129-133,

Vol. 78, NO. 1, 1995.  
 Sadaoka Y., "Organic Semiconductor Gas Sensors", in "Gas Sensors: Principles, Operation and Developments" Sberveglieri, G.(editor), pp. 187-218, 1992.  
 Sadaoka, Y., T. A. Jones, G. S. Revell, W. Göpel, "Effects of Morphology on NO<sub>2</sub> Detection in Air At Room-Temperature with Phthalocyanine Thin-Films", J. Materials Science, Vol. 25, pp. 5257-5268, 1990.  
 Travis, J., A. K. Ray, S. C. Thorpe, M. J. Cook and S. A. James, "Langmuir-Blodgett-Films of Copper Tetra-4-tert-Butyl Phthalocyanine Molecules as NO<sub>2</sub> Gas Sensors", Meas. Sci. Technol, Vol. 6, pp. 988-994, 1995.

### 六、圖表

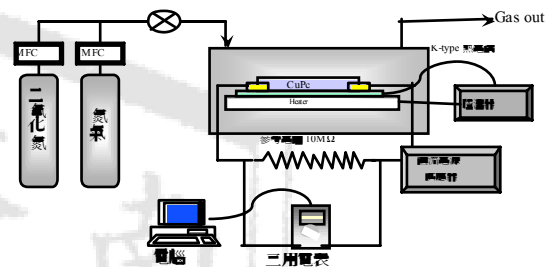


圖 1 二氧化氮氣體感測系統

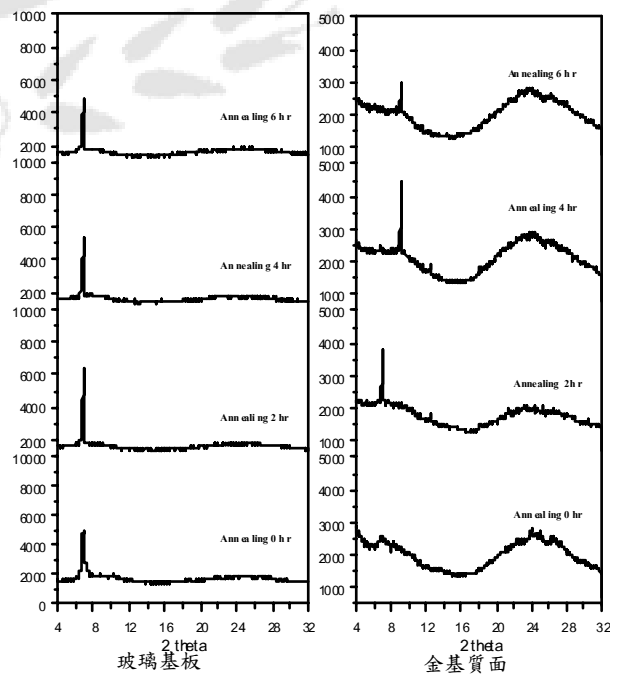


圖 2 熱處理對 CuPc 在不同基板上成長晶相的影響

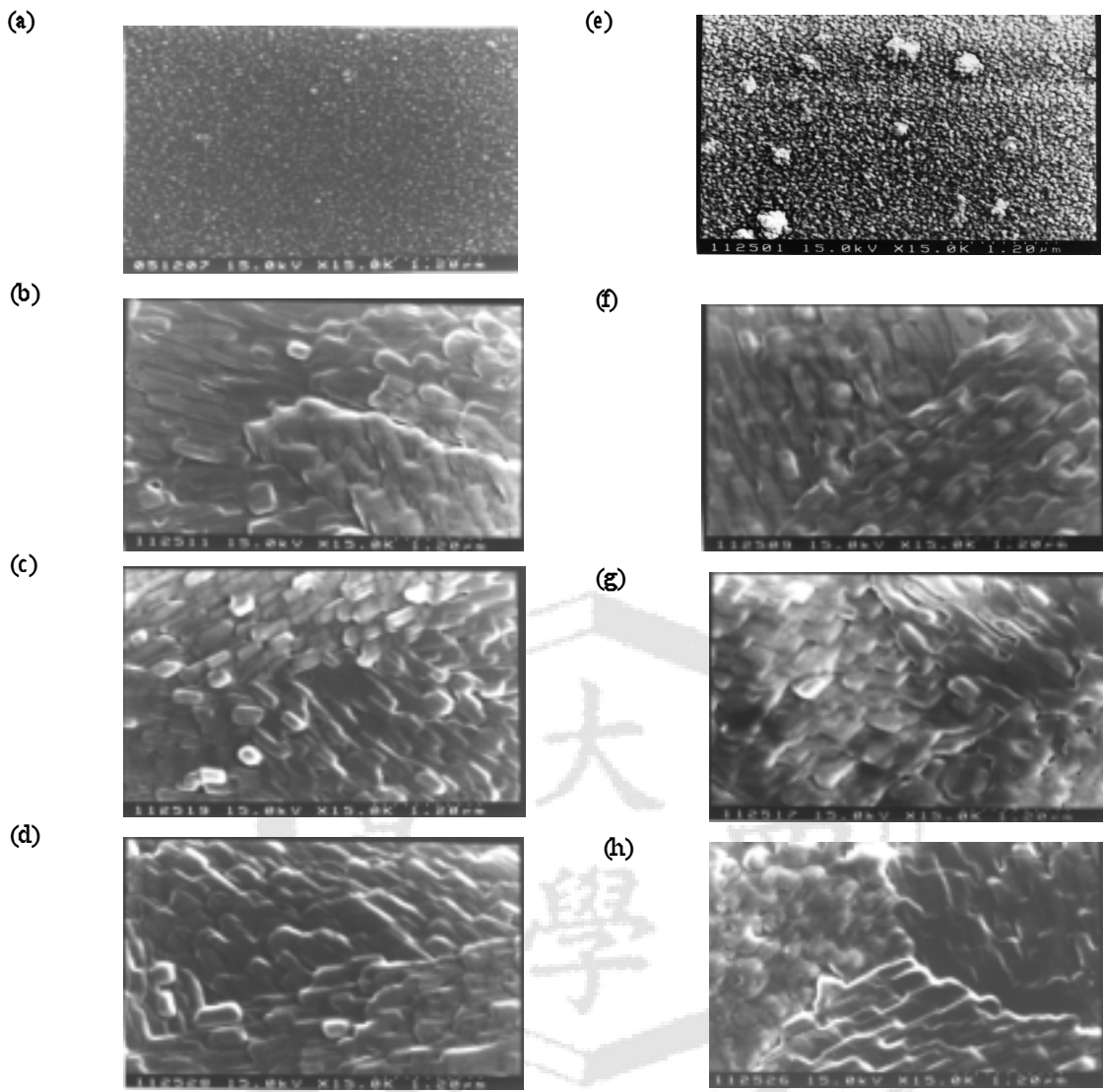


圖 3 熱處理對 CuPc 影響的 SEM 照片。(a) - (d) 玻璃基板，(e) - (h) 金基質面。熱處理時間：(a) (e) 0 小時；(b)(f) 2 小時；(c) (g) 4 小時；(d) (h) 6 小時。放大倍率為 15K。

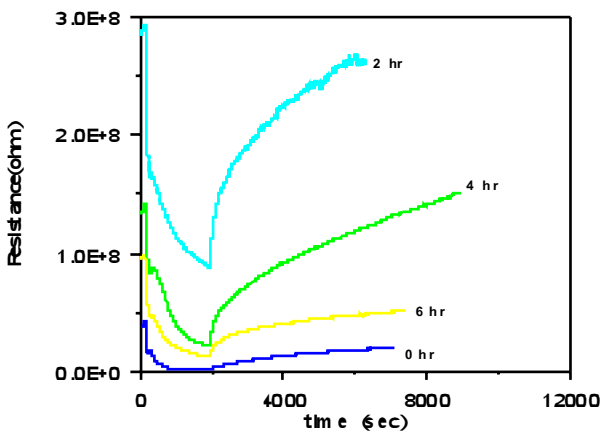


圖 4 熱處理時間對 CuPc 感測二氧化氮的影響。

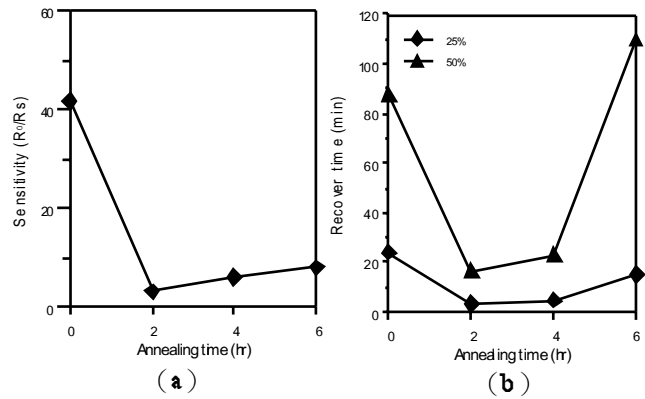


圖 5 熱處理時間對 CuPc 感測二氧化氮的影響(a)靈敏度，(b)回復時間。