

**智慧型氧化氮( $\text{NO}_x$ )氣體感測器開發(II)子計畫三**

**前瞻性薄膜感測材料及濾材之研製**

計畫編號：NSC 88-CPC-E-007-004

執行期限：88年4月1日至88年12月31日

主持人：李紫原

執行機構及單位名稱：國立清華大學材料科學中心

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 智慧型氧化氮(NOX)氣體感測器開發(II)子計畫三前瞻性薄膜感測材料及濾材之研製

計畫編號：NSC 88-CPC-E-007-004

執行期限：88年4月1日至88年12月31日

主持人：李紫原 執行機構及單位名稱：國立清華大學材料科學中心

### 一、中文摘要

本研究擬以化學氣相沈積法成長，氧化鎢(WO<sub>3</sub>)、氧化鉬(MO<sub>3</sub>)、二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)薄膜及粉體於基材上。同時，配合觸媒添加劑的成長，以製作氧化氮(NO)氣體感測材料。進一步與其他子計畫配合，製作氧化氮氣體感測元件。並研究薄膜組成、構型，觸媒種類、含量與感測器之回應時間、靈敏度之間的關係。以尋求製作高品質感測材料的製程條件。格式<sup>\*</sup>，可供主持人撰寫報告時參考使用。

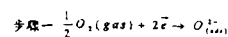
**關鍵詞：**氧化氮、感測器、氧化鎢、氧化鉬(MO<sub>3</sub>)、二氧化鈦

### 二、緣由與目的

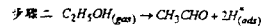
在我們生活的大氣中，除了我們賴以維生的氧氣，還充斥著各種各樣有害身體健康及環境安全的危險氣體。例如：車輛排氣中的一氧化碳、含氮化合物、含硫氧化物。工廠所排放的有毒氣體。天然瓦斯、液化石油氣為日常生活所不可或缺，雖然為我們帶來生活上的便利，然而使用不留意外洩所引發的爆炸、中毒事件，也時有所聞。因此，對此類具危險性氣體的感測、警報裝置，實為保障生命財產安全、提高生活品質不可或缺的產品。

金屬氧化物半導體式氣體感測器，早期由傳統陶瓷技術製作，進而由厚膜技術

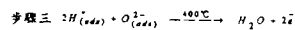
製作，以及目前亟待開發的微加工技術來製作。雖然製作技術上十分不同，然而其感測原理是相同的，以二氧化錫(SnO<sub>2</sub>)酒精感測器為例說明如下：



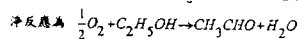
氧氣被吸附在 SnO<sub>2</sub> 表面後 SnO<sub>2</sub> 傳導帶捕獲到 2 個電子而形成氧離子造成 SnO<sub>2</sub> 之電阻上升。



乙醇被吸附在 SnO<sub>2</sub> 表面後，氧化成乙醛和活化之氫原子。



活化態之氫和氧離子反應，形成 H<sub>2</sub>O 分子及釋放電子回到 SnO<sub>2</sub> 之傳導帶，造成電阻下降。



在步驟二中，乙醇被吸附在 SnO<sub>2</sub> 的表面，氧化成乙醛和氫原子是感測反應的關鍵步驟。反應速率的快慢，決定了感測器的回應時間。同時，置於大氣中的感測表面吸附了各種氣體分子，而那些分子會進行反應，那些分子不進行反應，則由感測器內的催化劑來決定。具高選擇性的催化劑，只允許特定化合物進行氧化反應。反之，則各種化合物均會進行反應，引起電阻之改變。感測氧化物內少許的催化劑，決定了感測器的選擇性及回應時間等表現。下表列出常見半導體金屬氧化物感測材料及其添加物對感測氣體的選擇性。

\* 此格式可予國科會網站內取得。

半導體 / 添加物 / 可測之氣體		
半導體	添加物	可測之氣體
SnO <sub>2</sub>	Pb, ThO <sub>2</sub>	* CO
SnO <sub>2</sub>	Pt, Sb	* CO at low temp.
SnO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> treatment	* Cu, H <sub>2</sub> at high temp.
SnO <sub>2</sub>	Pb/Cu	CO
SnO <sub>2</sub>	ZnO	CO
SnO <sub>2</sub>	Pt	R-OH
SnO <sub>2</sub>	Me, Pb, Nb	HC
	V, Ti, Mo oxides	CO
SnO <sub>2</sub>	PdO, MgO, ThO <sub>2</sub>	CO
SnO <sub>2</sub>	Pd	H <sub>2</sub> , R-OH, HC, CO
SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Au	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S
SnO <sub>2</sub>	Pt	* CH <sub>4</sub> at high temp.
SnO <sub>2</sub>	Pt	* CO at low temp.
SnO <sub>2</sub>	Ag	* H <sub>2</sub>
SnO <sub>2</sub>	Sn excess	* AsH <sub>3</sub>
SnO <sub>2</sub>	Sa+Pd+Ir	* CH <sub>4</sub>
SnO <sub>2</sub>	Mn, Co, Ni, Cu, Ru,	
	Pd, Ag, Pt	CO, H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , CH <sub>4</sub>
SnO <sub>2</sub>	Pb+Bi+AlSiO <sub>3</sub>	CO, H <sub>2</sub> , HAC, NH <sub>3</sub>
SnO <sub>2</sub>	Au	H <sub>2</sub> S
SnO <sub>2</sub>	Cu	CO
ZnO	CuO	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>
ZnO	Ag, Pt, Au, Pd	CH, R-OH, CO
ZnO	Pt & Cu compound	* Cu selective to CO
ZnO	V, Mo	* Halogenated HC's
WO <sub>3</sub>	Rh, Pd, Pt, Ir	HC, H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> S
WO <sub>3</sub>	Pt	NH <sub>3</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt, Pd	CO, HC, H <sub>2</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti doped+Au	* CO
LaCrO <sub>3</sub>	SrO	O <sub>2</sub>
CoO	MgO	O <sub>2</sub>
TiO <sub>2</sub>	Pt	O <sub>2</sub> , CO
TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HC
NiO	Li doped,	* NO <sub>2</sub>
	Sulfamic acid	
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>

本研究擬以化學氣相沈積法，成長金屬氧化物薄膜或超微粒粉體於基材表面，以製作感測器。本研究首先選定氧化錫(WO<sub>3</sub>)、二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)為金屬氧化物感測材料之主成分。同時，亦擬嘗試成長在週期表上與錫同族，而氧化物結構也類似的氧化鉬(MoO<sub>3</sub>)，為氧化物感測材料。另外，在成長的過程中將催化劑添加物，一併以化學氣相沈積法引入薄膜製作感測材料。

本研究成長金屬氧化物的方法，擬以成長金屬薄膜之前驅物，在氧氣的氣氛下，成長氧化物薄膜。選擇此方法的優點，是以成長金屬薄膜之前驅物為前驅物，可免除以其他前驅物成長所引起的不純物。以化學氣相沈積法成長，在成長的過程金屬由前驅物中還原成金屬原子，處於高活性狀態，此時若在氧氣氛下，十分容易氧化形成金屬氧化物。而所形成的金屬氧化物，應該是該溫度下的熱力學產物。因此狀態一致組成均勻，是理想的氧化物薄膜製作方法。另外，在沈積的同時催化劑的添加物也以氣相沈積的方式攪入，將可使添加物的混合達到最均勻的狀態，是化學氣相沈積在製程上最具吸引力的主因。

### 三、結果與討論

關於金屬氧化物薄膜的成長，我們以金屬鹵化物或金屬烷氧化合物為前驅物，在氧氣的環境下反應生成金屬氧化物薄膜。以氧化鈦為例，我們先後嘗試以四氯化鈦及四乙氧基鈦為前驅物，分別與氧氣作用，可在 100-600°C 下得到二氧化鈦薄膜。當反應溫度高於 500°C 所得薄膜具有 rutile 結晶性。根據文獻所示，具有感測性的二氧化鈦薄膜是具有半穩定的 anatas 晶相。因此我們在低溫製程中調整反應物的進料量，已尋求成長 anatas 晶相二氧化鈦薄膜的製程條件。結果確實在 100-300°C 下得到相當不錯的 anatas 晶相二氧化鈦薄膜。所得之薄膜如圖一所示是由細小顆粒組成的平滑平面。由歐傑電子縱深圖譜(圖二)分析可知薄膜內部十分均勻。圖三是薄膜的 X-光電子能譜，顯示金屬鈦是處於氧化狀態。另外，由薄膜的 X-光繞射光譜(圖四)證實薄膜具有半穩定的 anatas 晶相。

圖一 薄膜之 SEM 照片

圖二 薄膜之歐傑電子縱深圖譜

圖三 薄膜之 X-光電子能譜

圖四 薄膜之 X-光繞射光譜

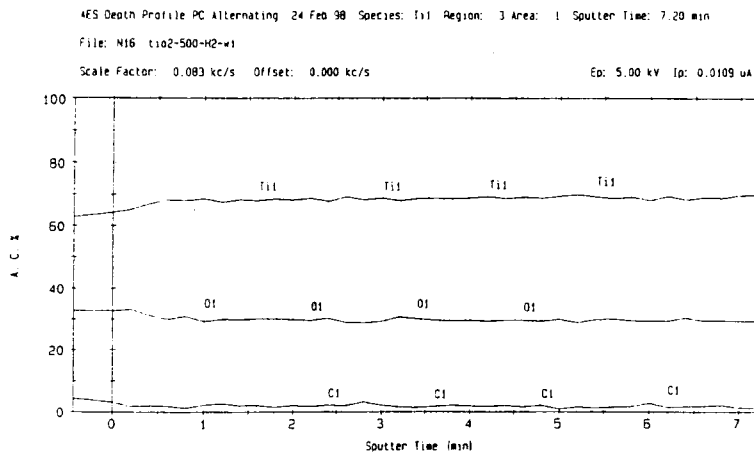
### 四、計畫成果自評

本研究原計畫以化學氣相沈積法，成長金屬氧化物薄膜或超微粒粉體於基材表面，以製作感測器。無奈，此一整合型多年期(預計三年)的計畫，被刪減得支離破碎，有些部分第一年沒通過，有些部分第二年沒通過，或者僅通過四個月的計畫，而本子計畫為八個月的計畫。因此我們實在無法製作感測器，只能鍍些薄膜，分析一下成分，看一下表面構型了事。就連薄膜電性量測的部分亦無法建立。因此要撰寫報告確實十分困難。

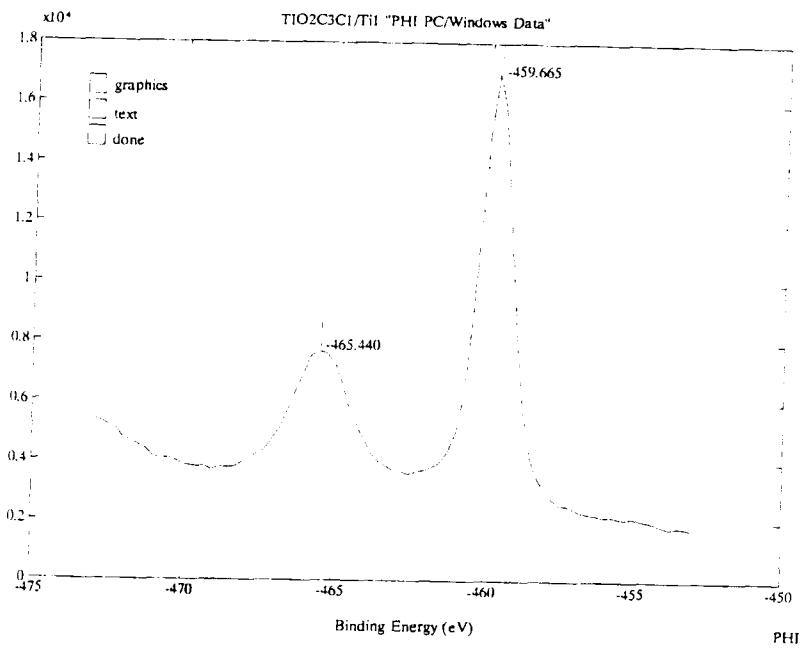
### 五、參考文獻



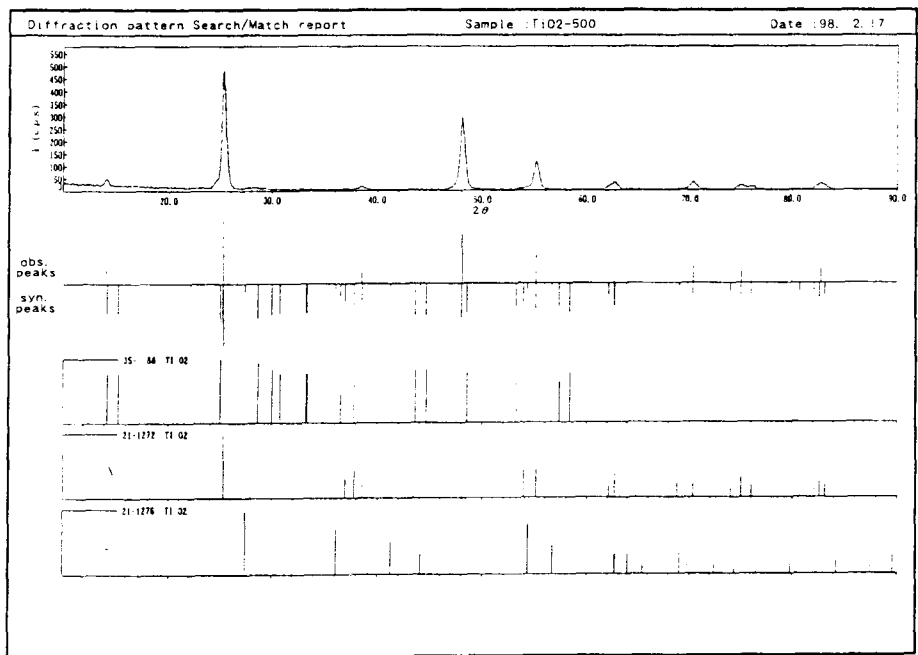
圖一薄膜之 SEM 照片



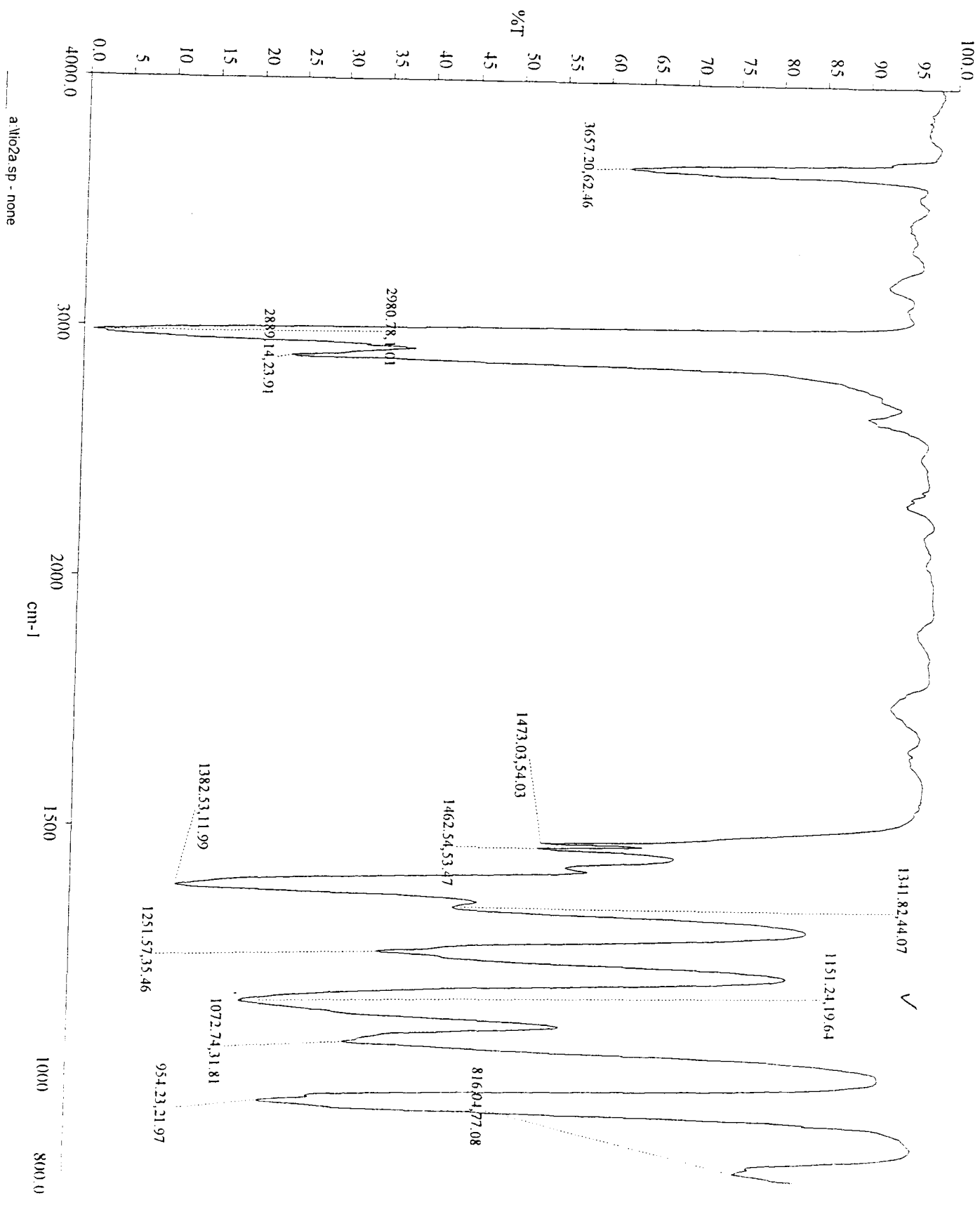
圖二薄膜之歐傑電子縱深圖譜

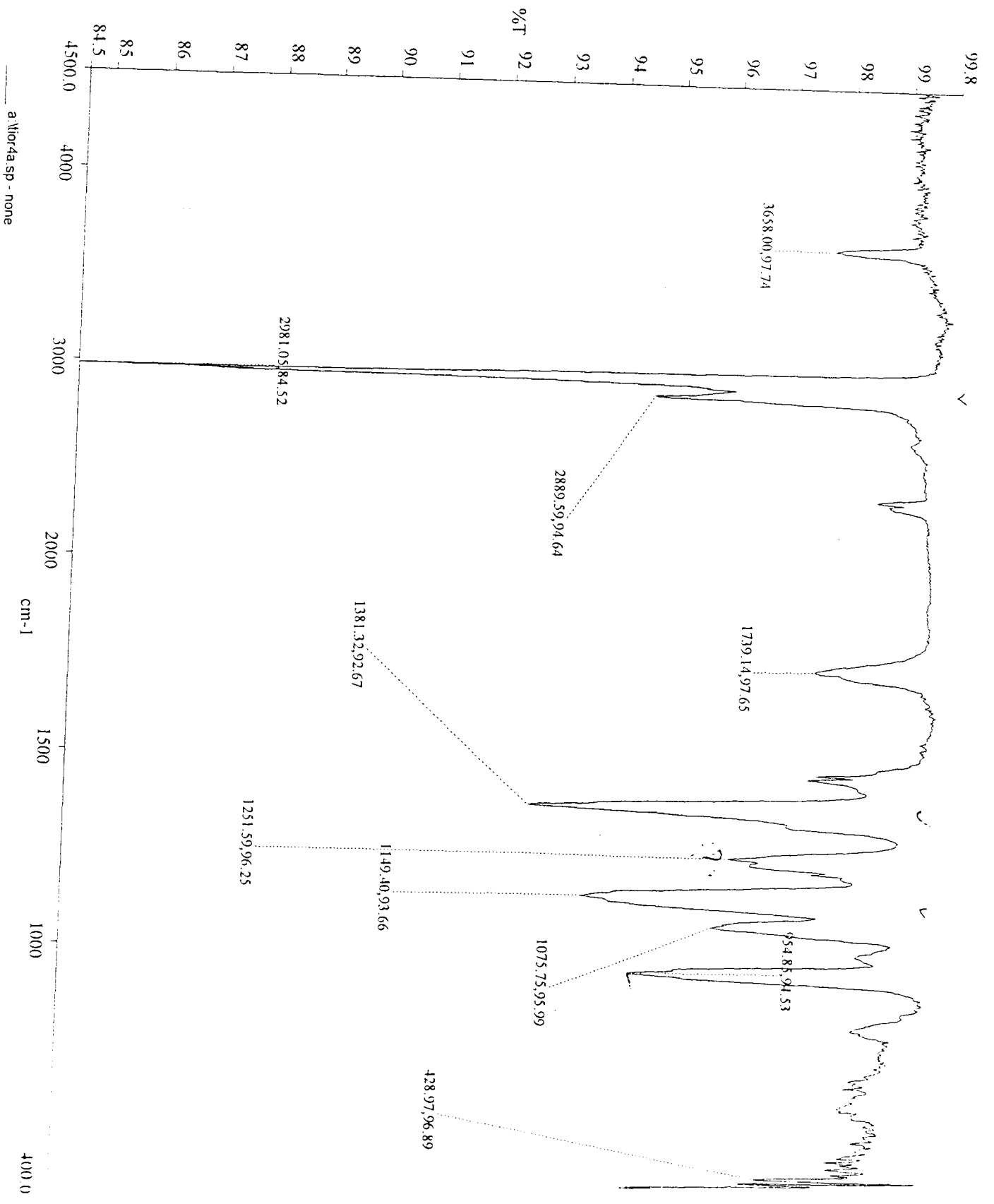


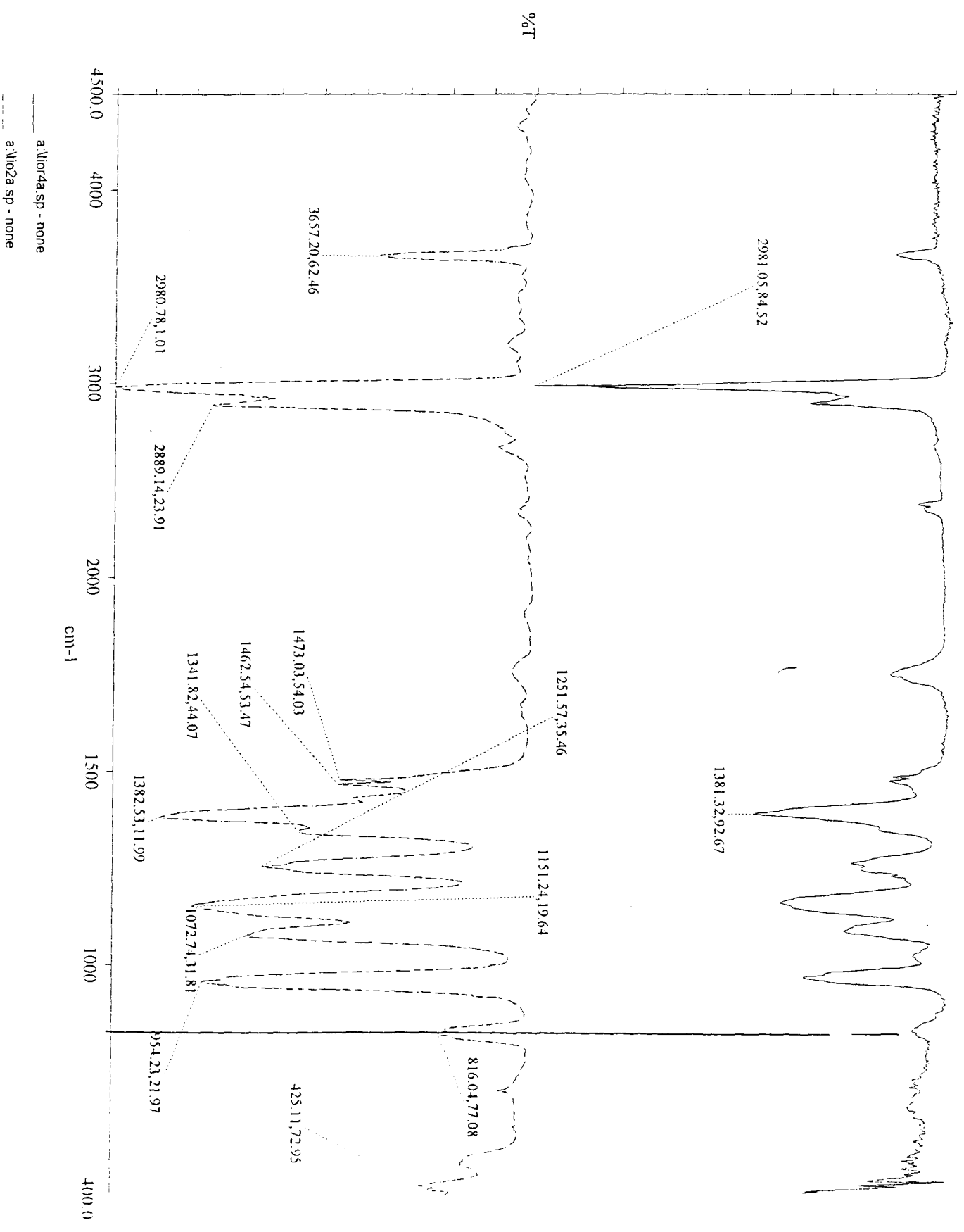
圖三薄膜之 X-光電子能譜



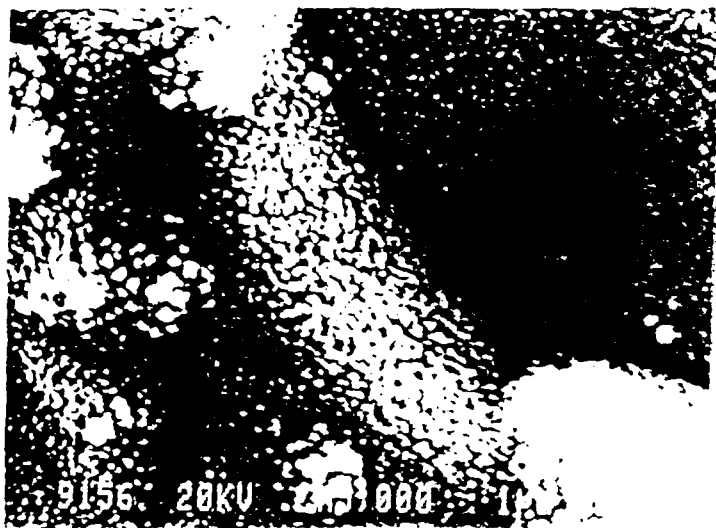
圖四薄膜之 X-光繞射光譜

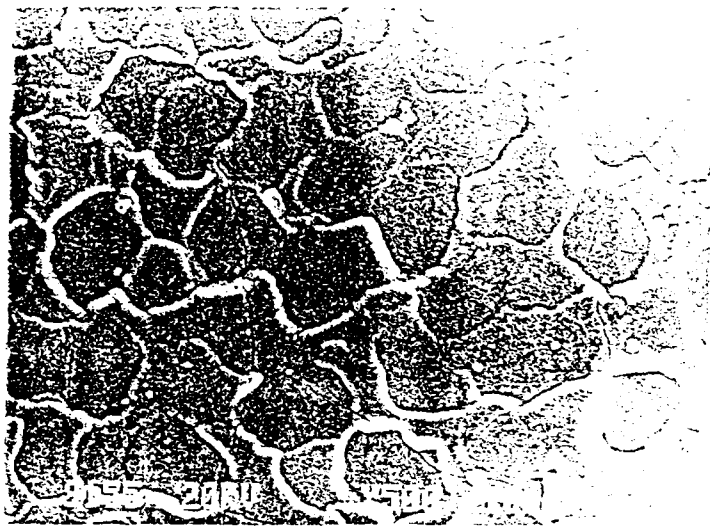


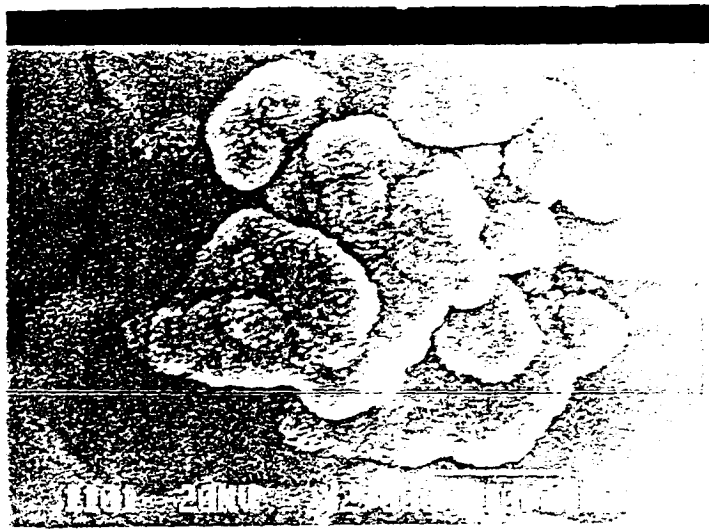






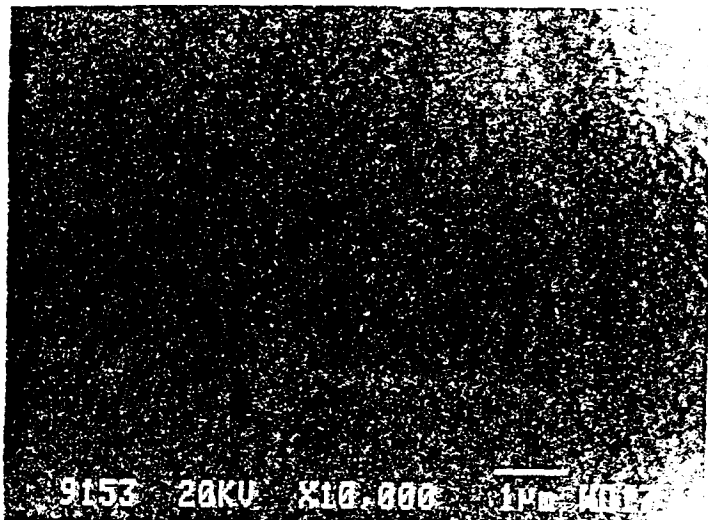


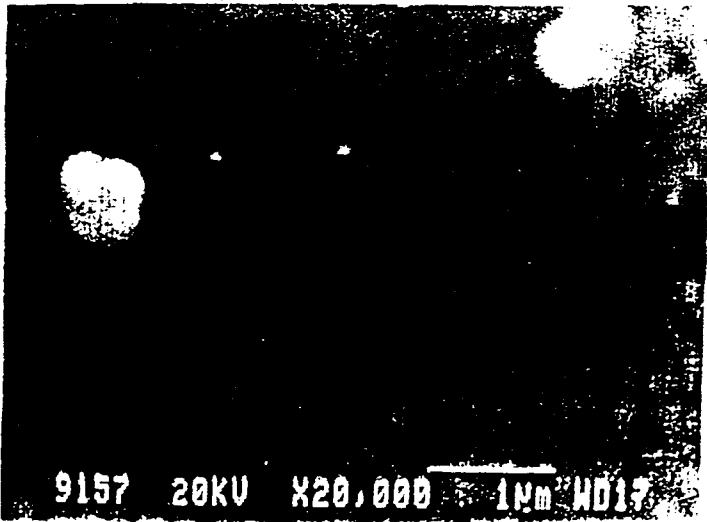


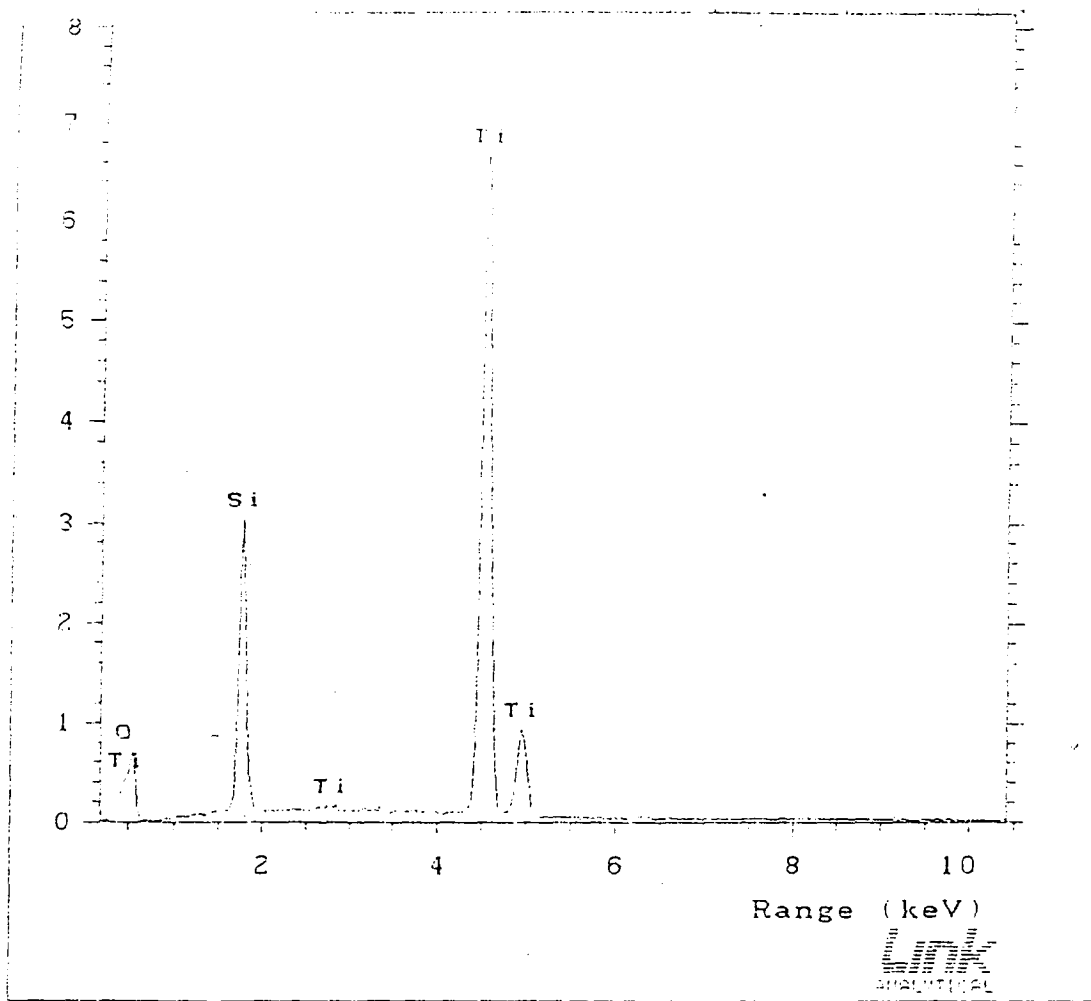


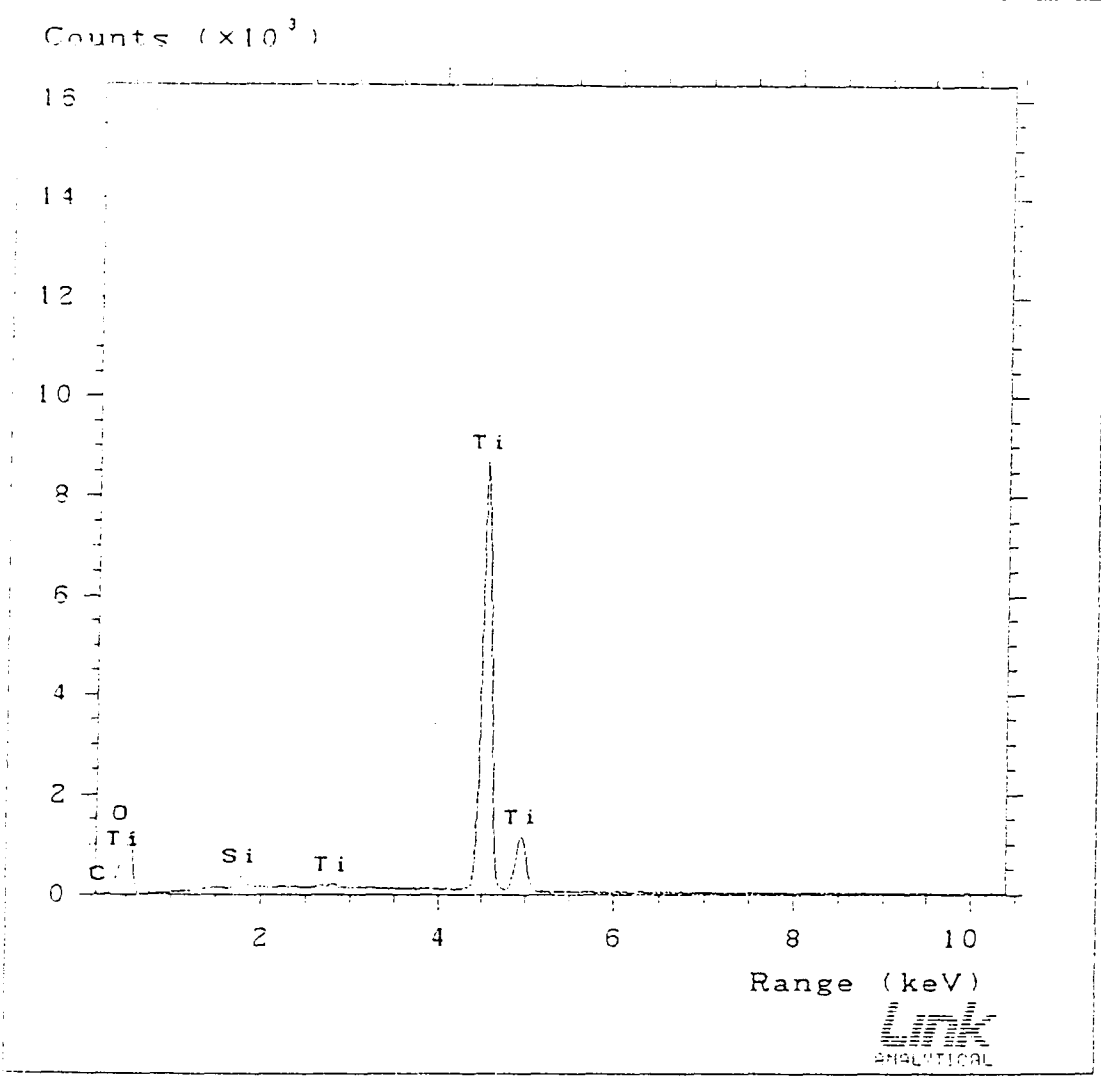


9154 20KU X10.000 (100)











x10<sup>4</sup>

TiO2C3SI/sur "PHI PC/Windows Data"

