

以高頻電漿之化學沈積程序進行二氧化鈦光觸媒薄膜之表面改質與晶體摻雜

摘要

本研究之目的係以氮摻雜的方式，提高二氧化鈦光觸媒於可見光光催化之活性。研究分成二階段性實驗，第一階段係以高頻電漿法，針對商用型二氧化鈦光觸媒進行表面氮電漿改質，進而產生具有氮摻雜之二氧化鈦光觸媒；第二階段則是利用高頻電漿輔助化學氣相沉積(RF-PECVD)技術以四異丙基鈦酸鹽(TTIP)做為前驅物，並以氮氣分別作為電漿源以及載流氣體，將其沉積生長為 TiO_2 薄膜；藉由控制改變不同的實驗參數以期望能獲得具有相同氮摻雜的二氧化鈦薄膜，將改質前後的光觸媒分別進行物理特性與化學成分之分析；並且利用氣相異丙醇搭配紫外光及可見光的光源方式評估改質前後氮摻雜之二氧化鈦光催化活性。

第一階段實驗結果顯示，以可見光 400 nm- 450 nm 處的吸收度而言，在高頻電漿環境下，其表面改質操作參數以電漿輸出功率：300 W、改質溫度：400°C、氮氣流量：700 sccm 及電漿照射時間：10 min 的改質條件，具有相對較佳吸收度。化學元素鍵結分析結果則顯示以 N_2 plasma 改質處理的二氧化鈦光觸媒由於氮原子摻雜於 TiO_2 晶格中，故分析能譜中具有微量 N_2 元素存在，並且在紫外光與可見光光源照射下，皆具有降解異丙醇的能力。

第二階段實驗結果顯示，以高頻電漿輔助化學氣相沉積技術於不同條件下所生長的薄膜，不管在有鍛燒退火之氮環境下或是無鍛燒退火的條件下，其薄膜型態皆呈現非結晶質結構，但以化學元素分析圖譜中得知在 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 、 $\text{O } 1s$ 的能譜中，可明顯的發現以高頻電漿輔助化學氣相沉積生長的薄膜具有 Ti 與 O 元素存在，但由於在晶相分析結果上無法證實此製程序下之薄膜為二氧化鈦型態，而只能由化學元素分析圖譜中推測可能為 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 的觸媒。在對於在光催化活性測試上，針對亞甲基藍於紫外光與可見光光源照射下，其薄膜在紫外光下具有分解亞甲基藍的能力，但在可見光光源下其效果較不顯著，但仍有些微分解之情形。

關鍵字：高頻電漿，氮摻雜，光催化

1. 前言

二氧化鈦在光觸媒之光催化過程中，受限於二氧化鈦之光吸收力集中於紫外光範圍，因此必需搭配放射紫外線之燈源進行操作。然而由於紫外線燈源之價格昂貴且保養不易，並對人體產生負面影響；故為能邁向更實用化兼具安全化的階段，其確實移轉二氧化鈦之吸收光譜範圍，跨越進入可見光波長範圍，進而提昇可見光利用率，是現階段視在必行的研究方向。因此，近年來有些研究提出以非金屬元素摻雜的方式，包括氮[1]、硫[2]、氟[3]等元素；其理論在於迫使 TiO_2 晶體產生「氧缺位」，成為非完整之二氧化鈦晶體結構。由此結構產生之間隙能帶使導帶能量降低，因而直接微幅縮小電子激發所需能量，亦即原來所需要之近紫外線波長如今可轉移進入可見光波長的範疇內 ($\lambda > 400 \text{ nm}$)。Asahi 等人[1]利用濺鍍方法與高溫段燒的方式製備具有氮摻雜的 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 光觸媒薄膜和粉體，其成功的將二氧化鈦的吸光範圍從紫外光波長延伸至可見光之區段，而且相對在可見光照射下具有一定程度的光催化活性。Irie 等人[4]則以高溫燒結退火方式，成功獲得氮摻雜之二氧化鈦 ($\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$) 其能在可見光 (400-530 nm) 的照射下，成功地分解部分的氣態異丙醇。

上述之研究係利用加熱鍛燒或是 sol-gel 的方式進行製備具有可見光效果的光觸媒，以加熱鍛燒之

方式以提高溫度促使氮及氧的游離，進而使氮摻雜於晶相中。然而由於二氧化鈦之晶相為不穩定熱動力性，易造成二氧化鈦晶相之轉移，使得光觸媒光催化活性降低。故有些研究則是以高頻電漿 [5]及微波電漿 [6]技術在 H₂-plasma 環境下，進行商用型二氧化鈦之改質處理，形成化學式為 TiO_{2-x}之光觸媒，製備出具有氧缺位的二氧化鈦光觸媒。其實驗結果皆產生可見光光催化活性之效能，故推測原因為經 plasma 改質生成之氧缺位落於價帶及導電帶之間，縮短二氧化鈦的能帶間隙，進而跨越進入可見光波長範圍。本研究係將利用以低溫方式產生高能量電漿放電進行商用型二氧化鈦光觸媒的改質，克服因高溫處理對二氧化鈦之晶相、粒徑、及比表面積的改變，以改質形成 TiO_{2-x}N_x 觸媒結構，並使此 TiO_{2-x}N_x 觸媒在可見光下能具有良好的吸收效果之可行性。

2. 實驗設備與方法

2.1 實驗設備

利用 N₂ 載流之高頻電漿輔助氣相沉積儀進行商用型 ST-01 (Ishihara Sangyo, 100% anatase) 二氧化鈦光觸媒之氮摻雜改質。實驗使用之高頻電漿乃利用高頻率電波與自動頻率調配器輸出穩定之頻率 (13.56 MHz)，電子在低真空狀態 (1-100 mtorr) 下得到足夠之能量而自由震盪，氣體分子與之撞擊而活化，因而產生均勻之電漿環境。本研究將進行物性 (吸收光特性、比表面積與晶相結構性質) 和化性的分析探討 (氮摻雜二氧化鈦之鍵結型態)，並測試觸媒經過 N₂ RF-plasma 改質之觸媒活性效能分析，利用異丙醇為測試之目標污染物，搭配可見光的光源進行氮摻雜二氧化鈦之光催化反應。

2.2 實驗方法

第一階段：利用高頻電漿法，進行二氧化鈦光觸媒表面電漿改質，藉由在低壓環境下通入氮氣，當施加能量後使氣體分子因被電子撞擊而產生活化反應；促使曝露在這種環境下之二氧化鈦固體表面因活化氣體之反應而改變其表面特性，進而將產生具有氮摻雜之二氧化鈦光觸媒。實驗過程中分別以 RF 輸出功率、氮氣流量、基板反應溫度及電漿改質時間為實驗控制之參數條件如表 1 所述。

表 1.以 RF N₂-plasma 方式進行 ST-01 二氧化鈦之改質之參數值

Parameter	RF power (W)	N ₂ flowrate (sccm)	Reaction temp. (°C)	Plasma time (min)
Set range	100 - 500	400 - 900	200 - 400	10

第二階段：藉由高頻電漿方式以 RF-PECVD 技術製備 TiO₂ 薄膜，本研究係以四異丙基鈦酸鹽 (titanium tetraisopropoxide, TTIP) 作為前驅物，其載流氣體與電漿源為氮氣。利用質量流量控制器調整氮氣流量並將其通入於內裝 TTIP 溶液之曝氣瓶中 (水浴溫度為 50°C)，將前驅物 TTIP 的蒸氣相帶入 PECVD 反應腔體內，調整反應腔體壓力至預設值，設定 RF 輸出功率值並開啓高頻電漿產生器，進行氮電漿之化學氣相沉積生長二氧化鈦薄膜實驗；本研究整個系統的傳輸來源管線係利用加熱帶方式纏繞於管線外並設定加熱溫度為 80°C，以預防在整個傳輸過程中造成 TTIP 蒸氣相凝結於管線。最後分別進行分析經 RF-PECVD 技術沉積生長的二氧化鈦薄膜之結構性質與化學成分以及活性效能。

3. 結果與討論

3.1 第一階段

3.1.1 二氧化鈦光學特性

本研究係藉由 UV-Vis 分光光譜儀方式分析其擴散反射光譜，並與未經處理之商用型 ST-01 二氧化鈦光觸媒進行比較，如圖一所示。由圖中比較可得知二氧化鈦的改質條件以電漿輸出功率：300W、改質溫

度：400°C、氮氣流量：700 sccm 及電漿照射時間：10 min 之參數下於可見光波長範圍 400 nm-450 nm 處，所獲得之反射率較為最低，故可由此關係進而推估以此改質程序所形成 N-doped TiO₂ 粉體，在可見光之一區段具有高吸收能力。

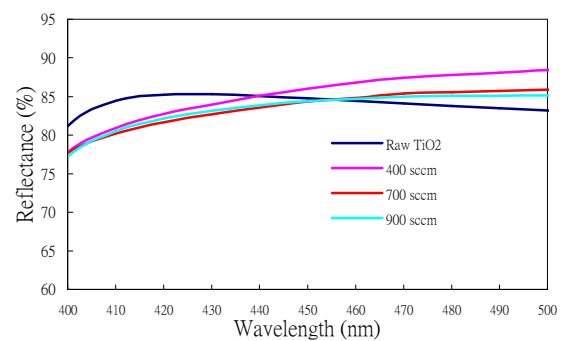
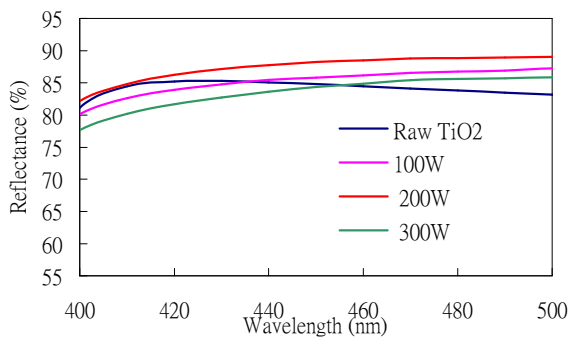
3.1.2 晶相分析、比表面積測量及表面結構分析

因二氧化鈦之 anatase 晶相為不穩定熱性，其在大於 700°C 溫度下將造成晶相的轉移，故為瞭解經高頻電漿技術表面改質的氮摻雜二氧化鈦光觸媒其晶相結構是否受到操作條件的因素而改變其原晶相結構，故藉由 X 光繞射分析儀進行原始商用型 ST-01 光觸媒與本實驗經由 N₂-Plasma 改質之光觸媒晶體結構分析比較，其所獲得之晶相繞射光譜中(如圖二)發現最大之訊號強度產生在主要晶相<101>之繞射角度 $2\theta=25.3$ 時，然而分析數據與標準圖譜比對後，其晶相結構皆為 anatase 為主，無其他 rutile 晶相產生，故本研究藉此推斷此氮電漿改質過程中並無造成二氧化鈦晶相的轉移。

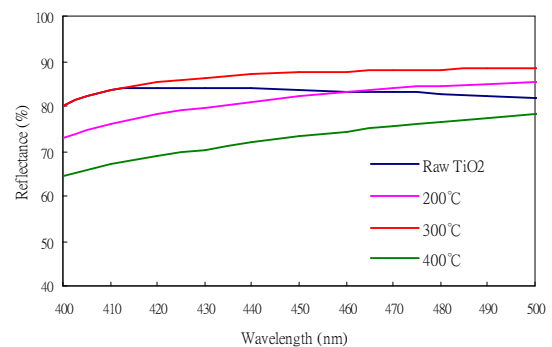
利用 BET 分析儀進行其二氧化鈦粉體之比表面積測定，發現商用型 ST-01 二氧化鈦在經此實驗之前處理批覆製備過程後並無造成比表面積嚴重降低，故可推斷在其二氧化鈦之披覆前處理的過程中並無促使粉體間發生嚴重的凝聚作用。對於經氮電漿改質後之二氧化鈦粉體其比表面積約為 183 m²/g，其結果與其他文獻比較則顯示其氮摻雜之改質方式造成比表面積的影響較為小。

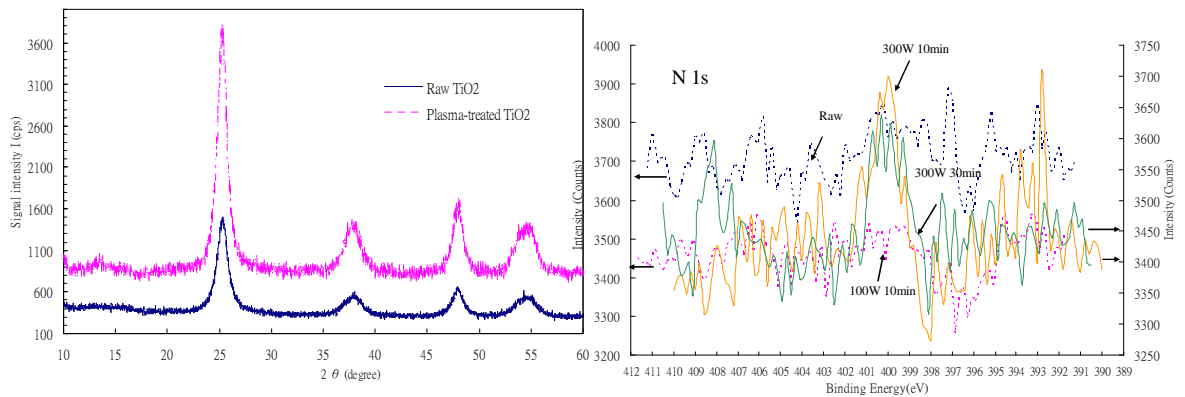
3.1.3 化學元素分析

在化學特性分析上，經由化學分析電子光譜儀分析鑑定二氧化鈦光觸媒之表面組成元素，根據 Saha 和 Tompkins[12]的論點指出，N 1s XPS 圖譜中 Ti 的氧化作用將歸類其 peak 為原子的 β -N(396eV)，而此 N 原子之構成來自於 Ti-N bond，若為分子化學吸附則為 γ -N₂(400eV 和 402eV)，其 N 原子是被結合進入於 TiO₂ 晶格中；然而本研究之 N 元素分析圖譜顯示(如圖三所示)，其在未經處理的二氧化鈦中並無 N 元素之訊號值出現，但經 N₂-plasma 在 300W、10min 及 300W、30min 之參數條件下，其 N 元素之結合能峰訊號值則出現在 400eV，推斷經 N₂-plasma 改質之程序下，其 N 原子之形成來自於 Ti-N bond，意味著 N₂ 分子被游離而摻雜鍵結於 TiO₂ 晶格中。



圖一、改質後 TiO₂ 的反射率: (a) 不同 RF-plasma 輸出功率; (b) 不同基板溫度; (c) 不同 N₂ plasma 流量。



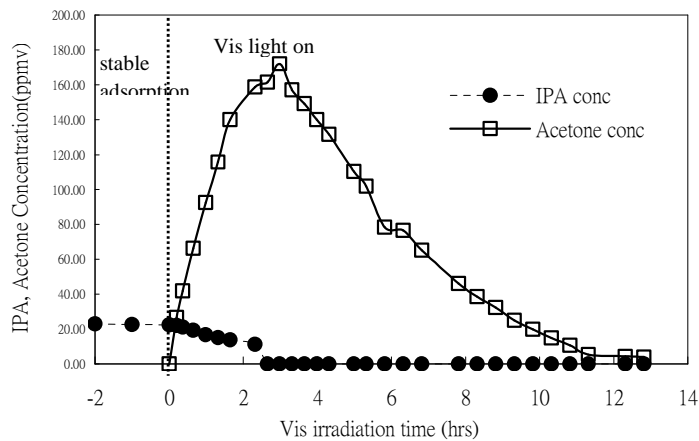


圖二、商用型 ST-01 光觸媒經 N₂-plasma 改質前後之 XRD 分析圖譜。

圖三、原始二氧化鈦與不同 N₂ plasma 處理條件之 N 1s X 射線光電子圖譜。

3.1.4 光催化測試

光觸媒活性測試則是針對氣態異丙醇在可見光光源照射下在密閉式鐘型反應器內進行批次光催化反應，藉由氣相層析儀分析異丙醇在光催化分解下其濃度變化以及降解成丙酮之情形。圖四顯示經氮摻雜之二氧化鈦光觸媒吸附氣相異丙醇達吸附平衡後，開啓可見光光源之燈管（420-500 nm），即可發現當異丙醇進行光催化反應後，其濃度隨著反應時間的增加而呈現降低的情形；然而這過程中也伴隨著中間生成物-丙酮的產生，當接近約三小時後，丙酮的生成達最高濃度之後呈現下降的趨勢，大約在 13 分鐘後丙酮濃度已接近完全降解；故推測可能由於微量氮摻雜進入二氧化鈦晶體中取代一些氧位置，使其在可見光光源下具有光催化效果。



圖四、N₂ plasma 處理之二氧化鈦在可見光下之光催化反應 (IPA=527ppmv, I=0.6 mW/cm²)。

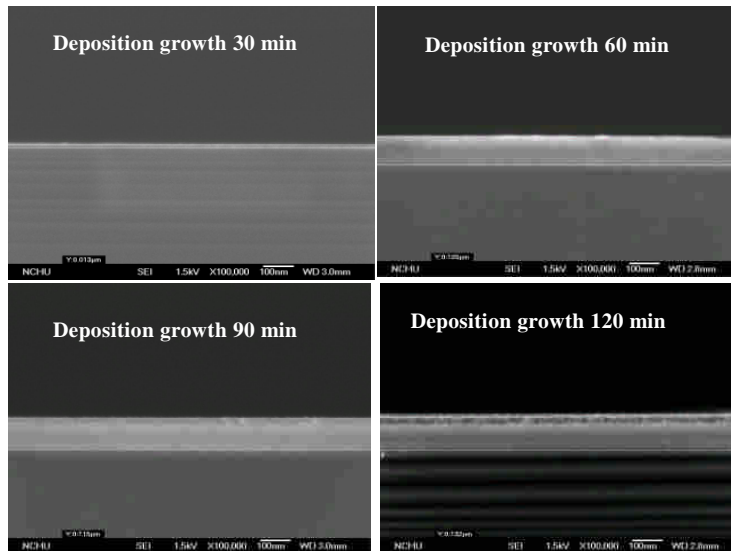
3.2 第二階段

3.2.1 不同沉積時間之表面微結構與膜厚測量

為探討以電漿輔助化學氣相沉積技術沉積生長之二氧化鈦薄膜厚度與時間的關係，故本研究係利用場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)針對在 RF power 為 150 W、氮流量為 400 sccm、基板溫度為 400 °C 與基材為矽晶圓片參數條件下，進行二氧化鈦薄膜沉積時間的改變(30、60、90、120 min)。

從 FE-SEM 圖五中可觀察薄膜的表面型態與橫截面薄膜厚度，其二氧化鈦薄膜表面型態呈現緊密

均勻的顆粒狀；當隨著沉積時間的增加，可明顯看出薄膜表面顆粒逐漸地成長略為增大，相對隨著沉積時間的增加，薄膜的厚度也隨之增加，在 30 min 沉積時間下其薄膜厚度相當薄，由於此沉積時間下薄膜於基材表面形成單層二氧化鈦沉積，當隨著沉積生長時間的加長，薄膜沉積厚度於 60min 呈現明顯大幅的增加，至一定生長時間後，其膜厚將相差不大。



圖五、PECVD 沉積生長時間二氧化鈦光觸媒薄膜厚度之影響。

3.2.2 化學特性分析

為確定經由 RF-PECVD 技術沉積生長的二氧化鈦薄膜是否具有 TiO₂ 以及氮摻雜的鍵結型態，故利用化學分析電子光譜儀(ESCA)分析鑑定在不同製備條件下其二氧化鈦鍵結元素。由 ESCA 成份定量分析，以積分方式可得到經 PECVD 技術下沉積之薄膜其各元素之含量百分比(如表 4-4 所示)，對於在各條件參數下所形成的 TiO₂ 其 O/Ti 比例皆高於原比例 2 : 1，表示此製程產生的二氧化鈦為富氧的狀態，而此結果與 Battiston et al. (2000)之研究些微相似，此篇文獻亦是利用 PECVD 技術在 N₂ plasma 與 N₂+O₂ plasma 的環境下沉積二氧化鈦薄膜，然而作者指出此方法所沉積的薄膜皆具有相似的 Ti/O 比率(在不考慮氮和碳污染物之狀態下)，代表的 Ti 為 27%而 O 為 73%，文獻中作者說明此樣品呈現較高氧含量是由於吸附水分和氫氧基的原因，由於此文獻亦是在氮的環境下進行薄膜的生長，因此作者於文中指出當沉積溫度在 120°C 時，其氮含量為 0.9%，若將溫度增至 250°C 時，其氮含量增加為 3.5%；然而本研究以 PECVD 技術於氮電漿環境下，亦有 8-14%的氮元素存在，故表示此製程程序下具有氮化物(N 1s peak 為 397 eV)的型態。

表二、 PECVD沉積二氧化鈦薄膜在不同參數條件之原子比例

Peak AT(%)	Ti2p3	O1s	N1s
TTIP 400 sccm, 100 W, 30 min	22.33	69.11	8.55
TTIP 400 sccm, 100 W, 30 min(Anneal)	23.72	76.22	0.06
TTIP 400 sccm, 100 W, 60 min	24.28	67.06	8.66

TTIP 400 sccm, 100 W, 60 min(Anneal)	21.84	78.16	0.00
TTIP 400 sccm, 150 W, 30 min	26.81	59.13	14.06
TTIP 400 sccm, 100 W, 30 min(Silicon wafer)	25.78	65.55	8.67
TTIP 300sccm, Air 100 sccm, 100 W, 30 min	26.36	73.64	0.00

3.2.3 薄膜光催化分析

PECVD 技術下沉積於矽晶圓片上之二氧化鈦薄膜經氮氣環境鍛燒退火處理後(RF power =150 W, N₂ 流量= 400 sccm, Ts =400°C, Deposition time =60 min, Anneal condition = 700°C N₂ gas 4hr)進行氣相異丙醇光催化分解反應，將處理後之薄膜放進反應器中待其吸附平衡後，開紫外光(或可見光)燈源進行光催化分解反應。在無水氣混合的環境，TiO₂ 薄膜在紫外光光源照射下，其氣相異丙醇隨照射時間的增加而濃度呈現下降的趨勢，其反應時間於 8 小時後則幾乎完全分解，然而其中間生成物之丙酮於接近約 10 小時後，丙酮的生成達最高濃度之後呈現下降的趨勢。

在可見光 (450-550 nm) 為光源下，以 PECVD 技術所沉積於矽晶圓片上之二氧化鈦薄膜經氮氣環境鍛燒退火處理後其光催化降解之活性；當二氧化鈦薄膜吸附氣相異丙醇平衡後，即開啓可見光光源之燈管，發現當異丙醇進行光催化反應後，其濃度並未隨著反應時間的增加而呈現非常明顯降低的情形，而反應過程中之中間生成物-丙酮，因其訊號值低於偵測極限，故無法獲得丙酮濃度值，當經過 12 小時的光催化反應後，異丙醇的濃度依然呈現一定值的狀態；故表示本研究之 RF-PECVD 技術下所製成的薄膜再經氮環境鍛燒退火處理後其在可見光光催化下具有微量的降解活性但其效果卻不顯著。綜合上述薄膜光催化活性分析，可發現其在紫外光或可見光光源照射後，本研究所製備的二氧化鈦薄膜其光催化活性皆呈現相似的降解趨勢；雖本研究所製備之二氧化鈦薄膜無法於晶相分析上明確鑑定其為二氧化鈦光觸媒晶體型態，但由光催化活性的測試結果下，可推測本研究經 RF-PECVD 技術所沉積之薄膜應具有光觸媒型態。

4. 結論

- (1) 本研究以 N₂ plasma 處理之二氧化鈦在 XRD 的圖譜鑑定下，其改質過程並無造成晶相結構的改變。
- (2) ESCA 分析圖譜得知，以 N₂ plasma 處理改質的二氧化鈦光觸媒具有微量 N₂ 元素存在；其由鍵結型態可推測得知其所形成的氮摻雜之二氧化鈦光觸媒係藉由 RF plasma 方式將氮氣游離而摻雜鍵結於 TiO₂ 晶格中。
- (3) 進一步藉由氣相異丙醇進行光催化反應，可得知氮摻雜之二氧化鈦光觸媒在可見光照射下對異丙醇與中間生成物丙酮具有一定的降解作用。
- (4) 對於以 RF-PECVD 技術於不同條件下沉積製程程序所生長的薄膜經 XRD 繞射儀進行晶相結構分析，其結果顯示不管在有鍛燒退火之氮環境下或是無鍛燒退火的條件下，其薄膜型態皆呈現非結晶質結構，故無法確切斷定此製程程序下之薄膜為二氧化鈦光觸媒型態。
- (5) 藉由 FE-SEM 圖像中，可觀察到此製程下生成的薄膜其表面型態具有顆粒狀，然而表面呈現粗糙顆粒狀而非絕對平滑狀，將有助增加二氧化鈦薄膜之接觸面積；而薄膜表面顆粒與顆粒之間呈現細小緊密與均勻性的現象。對於沉基的時間與薄膜生長的厚度之關係在此研

究上則呈現非線性趨勢，表示對於實際量化之應用可能仍待考量。

- (6) ESCA 化學鍵結分析圖譜中，可獲得具有 TiO_2 以及氮的鍵結型態產生，但卻在 XRD 的晶相分析上，無發現 TiO_2 或是 TiN 的結晶相產生，表示此 PECVD 製程生長與經鍛燒退火處理後的薄膜型態依然呈現非結晶質結構，而只能由 ESCA 分析圖譜中推測可能為 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 的觸媒。
- (7) 在光觸媒薄膜分解亞甲基藍之光催化分析上，在搭配紫外光光源照射下，可明顯觀察到亞甲基藍具有分解效果，其雖在晶相分析上無法證實此薄膜為何種結晶型態之光觸媒，其薄膜在紫外光下具有分解亞甲基藍的能力，但在可見光光源下其效果不佳；藉由光催化分析可進一步推測此薄膜具有些微光催化能力。

參考文獻

- [1] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 2001, 293: 269-271
- [2] Umebayashi T., Yamaki T., Tanaka S., Asai K. Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO_2 . *Chem. Lett.*, 2003, 32(4): 330-331
- [3] Yu J. C., Yu J., Ho W., Jiang Z., Zhang L. Effects of F-Doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO_2 powders. *Chem. Mater.*, 2002(14): 3808-3816
- [4] Irie H., Watanabe Y., Hashimoto K. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ powders. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 5483-5486
- [5] Nakamura I., Nobuaki N., Kutsuna S., Ihara T., Sugihara S., Takeuchi K. Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO_2 photocatalyst with visible light activity for NO removal. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, 161: 205-212
- [6] Takeuchi K., Nakamura I., Matsumoto O., Sugihara S., Ando M., Ihara T. Preparation of visible-light-responsive titanium oxide photocatalysts by plasma treatment. *Chem. Lett.*, 2000, 12: 1354-1355
- [7] Saha N. C., Tompkins H. G. Titanium nitride oxidation chemistry - an x-ray photoelectron - spectroscopy study. *J. App. Phys.*, 1992, 72 (7): 3072-3079.