

致 謝

研究生活這兩年來，感觸特別深，這條路苦多樂，但卻讓我成長收穫最多。

首先，感謝我的指導老師鄧宗禹老師在研究上的指導和啟發，讓學生我得以獲益良多以及謝謝老師給予學生在實驗上充分的信任與發展空間。

感謝實驗室大學部的學弟學妹：宇伸、麗麗、小甘，你們不論在我的生活與實驗上都給予我最大的幫忙，認識你們讓我在研究生涯過的非常愉快，尤其我要特別感謝宇伸，謝謝你，因為有你在實驗上的幫忙，讓我得以執行後段實驗。

感謝馨儀和阿華田，有你們的陪伴和幫忙讓我快樂度過研究生活，還有謝謝環微實驗室學弟妹嘉衍、美燕和建翰以及實驗室大學部的學妹于婷在我最後階段實驗陪我熬夜，另外還要感謝 Lafee 學長對學妹我不管是在生活上或是實驗上的鼓勵以及幫忙。

感謝黃相舜學長在後段實驗上的建議與幫忙，另外感謝廠商潘先生在實驗設備上的幫忙，以及感謝在研究生涯上曾經幫助過我的每一個人：雅葳學姊以及建志學長 等等。

最後感謝我最親愛的爸爸媽媽、大哥大嫂以及姐姐們，謝謝您們對我的支持與鼓勵，傾聽我研究生活的苦與樂，是您們給了我走完這條路的勇氣與動力，讓我得以順利完成學位，謝謝您們。

中文摘要

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盼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；而對於在 X 光繞射分析與表面分析結果，其以 N_2 plasma 改質過程處理之二氧化鈦並無造成銳鈦礦晶相結構的改變或顯著降低其比表面積。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 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ (titanium oxynitride)的觸媒，然而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：氮摻雜、高頻電漿法、可見光。

Abstract

The purpose of this research was to enhance the visible-light photocatalytic activity of titanium dioxide (TiO_2) by nitrogen-doping method. In this study, radio-frequency (RF) plasma with nitrogen-rich environment was applied for two separate processes: i). Surface modification of commercial anatase TiO_2 powders, and ii). growth of nitrogen-doped TiO_2 thin films by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) using titanium tetraisopropoxide (TTIP) as the precursor. In both experiment, various operating parameters were evaluated to obtain visible-light induced TiO_2 photocatalysts. The physical and chemical characteristics of the TiO_2 samples (in powders and thin films) were analyzed and correlated with the photocatalytic activity such as photo-degradations of gaseous 2-propanol (or aqueous methylene blue) under UV and Visible irradiations.

Results from the first part of this research show that the modified TiO_2 powders with the optimal photon absorptivity in the visible-light spectrum were produced using the following operating parameters : RF power of 300 W, N_2 flow rate of 700 sccm, treatment temperature of 400 °C, and plasma time of 10 min. X-ray diffraction (XRD) analysis showed no discernable TiO_2 phase transition or reduction of specific surface area. Furthermore, X-ray photon spectra indicated that a small amount of N (0.7% at vol.) was incorporated into the TiO_2 lattice, causing the shift of the absorption curve. All samples exhibited active decomposition of gaseous 2-propanol under either visible or UV illumination.

Results from the second part of the research show, the growth of TiO_2 thin films with amorphous structure, regardless whether the samples were annealed in N_2 atmosphere or not. XRD analysis did not yield a definitive titanium oxide crystallinity, although chemical element analysis verified the presence of Ti ($2p_{3/2}$), O (1s) and N (1s) for the films grown by RF-PECVD in N_2 environment. Therefore, the film

composition could only be inferred as $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ (titanium oxynitride).

Photo-decomposition studies showed that the $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ films (growth conditions: RF power of 150 W, N_2 flow rate of 400 sccm, substrate temperature of 400 °C, plasma time of 120 min, and N_2 anneal temperature of 700 °C for 4hr) successfully decomposed methylene blue. However, only slight decomposition of methylene blue was observed when the thin films were illuminated by visible light.

Key word : nitrogen doped, radio-frequency (RF) plasma method, visible light

目 錄

致謝	-----	
中文摘要	-----	
英文摘要	-----	
目 錄	-----	
表目錄	-----	
圖目錄	-----	
第一章 前言	-----	1
1-1 研究源起	-----	1
1-2 研究目的	-----	1
第二章 文獻回顧	-----	3
2-1 二氧化鈦基本性質與物理化學特性	-----	3
2-2 光觸媒-二氧化鈦光反應機制	-----	5
2-2-1 光觸媒光反應原理	-----	5
2-2-2 光催化反應機制	-----	6
2-3 摻雜金屬與非金屬之二氧化鈦觸媒之表面改質	-----	8
2-3-1 高溫鍛燒改質與濺鍍技術-氮摻雜	-----	9
2-3-2 電漿處理技術-氧缺位	-----	10
2-3-3 合成製備過程-不純物摻雜	-----	13
2-4 二氧化鈦製備技術	-----	14
2-4-1 化學氣相沉積法	-----	14
2-4-2 製備過程二氧化鈦形成機制	-----	15
2-4-3 電漿輔助氣相沈積技術介紹	-----	16
2-5 各種化學氣相沉積製備技術	-----	17
2.5.1 電漿輔助化學氣相沈積法(PECVD)	-----	17
2.5.2 金屬有機化學(MOCVD)和熱化學氣相沉積法(TCVD)	-----	19
2.5.3 光化學氣相沉積(Photo-CVD)	-----	20
第三章 研究方法	-----	21
3-1 實驗藥品、器材	-----	21
3-2 改質製程系統設備	-----	23
3-3 實驗方法	-----	25
3-3-1 第一階段-高頻電漿方式進行 TiO ₂ 氮摻雜改質	-----	25
3-3-1-1 樣品前處理	-----	25
3-3-1-2 光觸媒改質	-----	25

3-3-2 第二階段-藉由 RF-PECVD 技術製備 TiO ₂ 薄膜-----	28
3-3-2-1 基板前處理-----	28
3-3-2-2 薄膜製備-----	28
3-4 分析方法-----	31
3-4-1 觸媒物理特性分析-----	31
3-4-2 觸媒化學成分分析-----	31
3-4-3 光觸媒光催化去除效率測試-----	32
3-4-3-1 光觸媒氣相光催化分析-----	32
3-4-3-2 亞甲基藍光催化分析-----	34
第四章 結果與討論-----	35
4-1 第一階段高頻電漿表面改質-----	35
4-1-1 光學特性-----	35
4-1-2 物理特性分析-----	39
4-1-2-1 晶相分析-----	39
4-1-2-2 比表面積測量-----	40
4-1-2-3 表面微結構分析-----	41
4-1-3 化學特性分析-----	43
4-1-4 氣相光催化分析-----	47
4-1-4-1 直接光解背景實驗-----	47
4-1-4-2 批次程序處理異丙醇可行性實驗-----	48
4-2 第二階段以高頻電漿化學氣相沉積技術製備二氧化鈦薄膜-----	54
4-2-1 晶相結構分析-----	54
4-2-2 表面微結構分析-----	58
4-2-2-1 不同 RF 電漿功率沉積下薄膜表面微結構-----	58
4-2-2-2 不同沉積時間之表面微結構與膜厚測量-----	60
4-2-3 化學特性分析-----	63
4-2-4 薄膜光催化分析-----	69
4-2-4-1 亞甲基藍光催化分析-----	69
第五章 結論與建議-----	71
5-1 結論-----	73
5-1-1 第一階段高頻電漿表面改質-結論-----	73
5-1-2 第二階段以 RF-PECVD 技術製備二氧化鈦薄膜-結論-----	73
5-2 建議-----	74
5-2-1 第一階段高頻電漿表面改質-建議-----	74
5-2-2 第二階段以 RF-PECVD 技術製備二氧化鈦薄膜-建議-----	75
參考文獻-----	76

表 目 錄

表		頁數
表 2-1	不同處理方式進行光觸媒之氧缺位及氮摻雜其所需之重要參數值 ----	12
表 2-2	熱電漿與冷電漿對於在觸媒製備方面的特性 -----	17
表 3-1	第一階段與第二階段所使用之實驗藥品與純度 -----	21
表 3-2	四異丙基鈦酸鹽物理及化學性質 -----	22
表 3-3	第一階段與第二階段所使用之實驗材料與型號規格 -----	22
表 3-4	光催化反應實驗器材與型號規格 -----	23
表 3-5	RF N ₂ -plasma 方式改質 ST-01 二氧化鈦之實驗參數值 -----	26
表 3-6	RF-PECVD 技術沉積薄膜之製程實驗參數值 -----	29
表 3-7	光催化實驗條件 -----	33
表 4-1	二氧化鈦光觸媒改質參數與較佳改質條件 -----	38
表 4-2	原始二氧化鈦與不同 N ₂ plasma 處理條件之原子比例 -----	46
表 4-3	以 PECVD 技術沉積生長的二氧化鈦光觸媒薄膜之 SEM 圖像厚度 ---	62
表 4-4	PECVD 沉積二氧化鈦薄膜在不同參數條件之原子比例 -----	69

圖 目 錄

圖	頁數
圖 2-1 單一結構之銳鈦礦和金紅石晶相	4
圖 2-2 二氧化鈦(110)的缺陷位置	4
圖 2-3 圖敘固相光激發過程以及伴隨發生降低活性的事件	5
圖 2-4 幾種常見半導體的能量帶邊緣位置	6
圖 2-5 在化學氣相沉積下使用 TTIP 作為生成 TiO ₂ 前驅物的反應機制結構	16
圖 3-1 N ₂ -doped 實驗架構	26
圖 3-2 第一階段流程圖	27
圖 3-3 PECVD 技術之薄膜沉積實驗架構	29
圖 3-4 第二階段流程圖	30
圖 3-5 光催化反應器裝置	34
圖 3-6 亞甲基藍於 UV-Vis 之吸收光譜	34
圖 4-1 不同 RF-plasma 輸出功率下改質前後 TiO ₂ 的反射率	37
圖 4-2 不同基板溫度下改質前後 TiO ₂ 的反射率	37
圖 4-3 不同 N ₂ -plasma 流量下改質前後 TiO ₂ 的反射率	38
圖 4-4 商用型 ST-01 光觸媒經 N ₂ -plasma 改質前後之 XRD 分析圖譜	40
圖 4-5 原始二氧化鈦與經不同處理狀態下之比表面積	41
圖 4-6 原始商用型 ST-01 二氧化鈦光觸媒在不同 N ₂ -plasma 改質處理下之 SEM 圖(圖 a-d 放大倍率 40,000 倍)與 FE-SEM 圖(圖 e-f 放大倍率 10,000 倍)	42
圖 4-7 原始商用型 ST-01 二氧化鈦之概觀 X 射線光電子圖譜	44
圖 4-8 原始二氧化鈦與不同 N ₂ plasma 處理條件之 Ti 2p X 射線光電子圖譜	44
圖 4-9 原始二氧化鈦與不同 N ₂ plasma 處理條件之 O 1s X 射線光電子圖譜	45
圖 4-10 原始二氧化鈦與不同 N ₂ plasma 處理條件之 N 1s X 射線光電子圖譜	45
圖 4-11 無二氧化鈦光觸媒下直接紫外光光分解異丙醇之濃度變化	47
圖 4-12 無二氧化鈦光觸媒下直接可見光光分解異丙醇之濃度變化	48
圖 4-13 Raw ST-01 二氧化鈦在紫外光下之光催化反應	50
圖 4-14 Raw ST-01 二氧化鈦混合水氣在紫外光下之光催化反應	50
圖 4-15 N ₂ plasma 改質處理(RF power 300 W ; N ₂ flow rate 700 sccm ; Ts 400 ; Plasma time 10 min)之二氧化鈦混合水氣在紫外光下之光催化反應	51
圖 4-16 Raw ST-01 與經 N ₂ plasma 改質後(RF power 300 W ; N ₂ flow rate 700 sccm ; Ts 400 ; Plasma time 10 min)之二氧化鈦混合水氣在紫外光下之光催化去除效率	51
圖 4-17 N ₂ plasma 處理(RF power 300 W ; N ₂ flow rate 700 sccm ; Ts 400 ; Plasma time 10 min)之二氧化鈦在可見光下之光催化反應	52

圖 4-18	N ₂ plasma 處理(RF power 300 W ; N ₂ flow rate 700 sccm ; Ts 400 ; Plasma time 10 min)之二氧化鈦混合水氣在可見光下之光催化反應-----	52
圖 4-19	Raw ST-01 與經 N ₂ plasma 改質後(RF power 300 W ; N ₂ flow rate 700 sccm ; Ts 400 ; Plasma time 10 min)之二氧化鈦混合水氣在可見光下之光催化去除效率-----	53
圖 4-20	PECVD 技術於不同參數條件下沉積生長的二氧化鈦薄膜及經鍛燒退火處理的薄膜之 XRD 晶相繞射圖-----	56
圖 4-21	PECVD 技術於不同 RF power 參數條件下沉積生長的二氧化鈦薄膜及經鍛燒退火處理的薄膜之 XRD 晶相繞射圖-----	56
圖 4-22	PECVD 技術於不同沉積時間的二氧化鈦薄膜及經 550 ,4hr 鍛燒退火處理後薄膜之 GIXRD 晶相繞射圖-----	57
圖 4-23	PECVD 技術於不同沉積時間參數條件下沉積生長的二氧化鈦薄膜及經不同鍛燒溫度退火處理的薄膜之 XRD 晶相繞射圖-----	57
圖 4-24	在不同 RF 電漿輸出功率下沉積二氧化鈦薄膜之 FE-SEM 圖-----	59
圖 4-25	PECVD 技術沉積生長 30 分鐘時二氧化鈦光觸媒薄膜之 FE-SEM 表面與橫截面-----	61
圖 4-26	PECVD 技術沉積生長 60 分鐘時二氧化鈦光觸媒薄膜之 FE-SEM 表面與橫截面-----	61
圖 4-27	PECVD 技術沉積生長 90 分鐘時二氧化鈦光觸媒薄膜之 FE-SEM 表面與橫截面-----	61
圖 4-28	PECVD 技術沉積生長 120 分鐘時二氧化鈦光觸媒薄膜之 FE-SEM 表面與橫截面-----	62
圖 4-29	PECVD 技術生長的二氧化鈦薄膜光觸媒之沉積厚度隨時間變化-----	62
圖 4-30	PECVD 沉積二氧化鈦在不同時間與鍛燒參數條件下之 X 射線光電子圖譜-----	65
圖 4-31	PECVD 沉積二氧化鈦在不同沉積基材下之 X 射線光電子圖譜-----	66
圖 4-32	PECVD 沉積二氧化鈦在不同 RF power 參數條件下之 X 射線光電子圖譜-----	67
圖 4-33	PECVD 沉積二氧化鈦在不同反應氣體與鍛燒參數條件下之 X 射線光電子圖譜-----	68
圖 4-34	直接紫外光光分解亞甲基藍之吸收度變化-----	70
圖 4-35	直接可見光光分解亞甲基藍之吸收度變化-----	70
圖 4-36	二氧化鈦薄膜搭配紫外光光源照射下亞甲基藍之吸收度變化情形-----	72
圖 4-37	二氧化鈦薄膜搭配可見光光源於 4.5 mW/cm ² 與大於 4.5 mW/cm ² 光強度照射下亞甲基藍之吸收度變化情形-----	72