

第四章 結果與討論

本研究分為兩階段式實驗，第一階段係利用高頻電漿表面處理機(R.F. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PE-CVD)，以氮電漿(N_2 RF-plasma)方式進行商用型ST-01(Ishihara Sangyo, 100 % anatase, crystallite size of 7 nm)二氧化鈦光觸媒之氮摻雜(N_2 -doped)改質；為鑑定經 N_2 Plasma改質後所產生的Nitrogen-doped 二氧化鈦光觸媒之物化性質與活性效能，將分別針對其光觸媒二氧化鈦的光學特性、晶相狀態與微粒比表面積，以及元素成份進行各種相關特性成分之分析；並且利用氣相異丙醇搭配紫外光及可見光的光源進行改質後氮摻雜之二氧化鈦光催化反應，以測試其利用 N_2 Plasma改質後，二氧化鈦光觸媒在可見光的照射下能否有效分解氣相異丙醇。

第二階段則是同樣藉由高頻電漿方式，以PECVD技術利用前驅物(TTIP)在氮電漿輔助的環境下，進行化學氣相沉積生長二氧化鈦薄膜；再將生長於基材上之薄膜進行鍛燒退火，並測試其成品之晶體結構、表面微結構、化學鍵結組成成分鑑定以及光活性測定。

4-1 第一階段高頻電漿表面改質

利用高頻電漿法，進行商用型ST-01二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（熱能、電能、電波等）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。

4-1-1 光學特性

經由高頻電漿(radio frequency plasma)環境下，探討不同表面改質操作參數下之二氧化鈦改質效果，以尋找出經 N_2 -plasma處理後之二氧化鈦氮摻雜的較佳參

數值；故本實驗係藉由UV-Vis分光光譜儀搭配積分球方式分析其擴散反射光譜，並與原始之商用型ST-01二氧化鈦光觸媒進行比較(如圖4-1至4-3)。

對於RF電漿輸出功率之影響，則本研究係在改質處理溫度為400 °C，N₂流量為700 sccm，氮電漿改質時間為10 min之實驗條件下，針對不同的RF電漿輸出功率為100 W、200 W及300 W之參數與原始的ST-01二氧化鈦進行比較其光觸媒對光之反射變化情形。由圖4-1中可得知在不同的電漿輸出功率下，於可見光波長範圍400 nm - 450 nm處，具有較低於原始的TiO₂之反射率，其中又以RF電漿輸出功率為300 W之參數值為最低，故由於UV-Vis分光光度計所搭配的積分球是以全反射的方式進行分析，因此可藉由吸收度與反射率的關係，進而推估改質程序以300 W的高頻電漿輸出功率下所形成N-doped TiO₂粉體，在400 - 450 nm區間波段具有高吸收可見光之能力。

反應溫度之影響，由圖4-2中可得知在不同的反應溫度(200 °C、300 °C 及400 °C)於可見光波長範圍400 nm - 450 nm處，具有較低於原始的TiO₂之反射率，而參數中又以400 °C之改質處理溫度其反射率在400 nm - 500 nm為最低值，具有高吸收可見光之能力。

氮電漿流量之影響，針對不同的氮電漿流量為400 sccm、700 sccm及800 sccm之參數與原始的ST-01二氧化鈦進行比較其光反射變化情形。由圖4-3中可得知在不同的電漿輸出功率此參數下於可見光波長範圍400 nm-450 nm處，具有較低於原始的TiO₂之反射率，其中又以氮電漿流量為700 sccm之參數值為最低，表示其對可見光之波長具有一定吸收光之能力；整合實驗結果得知經高頻電漿法氮摻雜改質之二氧化鈦其較佳改質條件為電漿輸出功率(RF power)：300 W、改質溫度：400 °C、氮氣流量：700 sccm及電漿照射時間：10 min。(如表4-1)

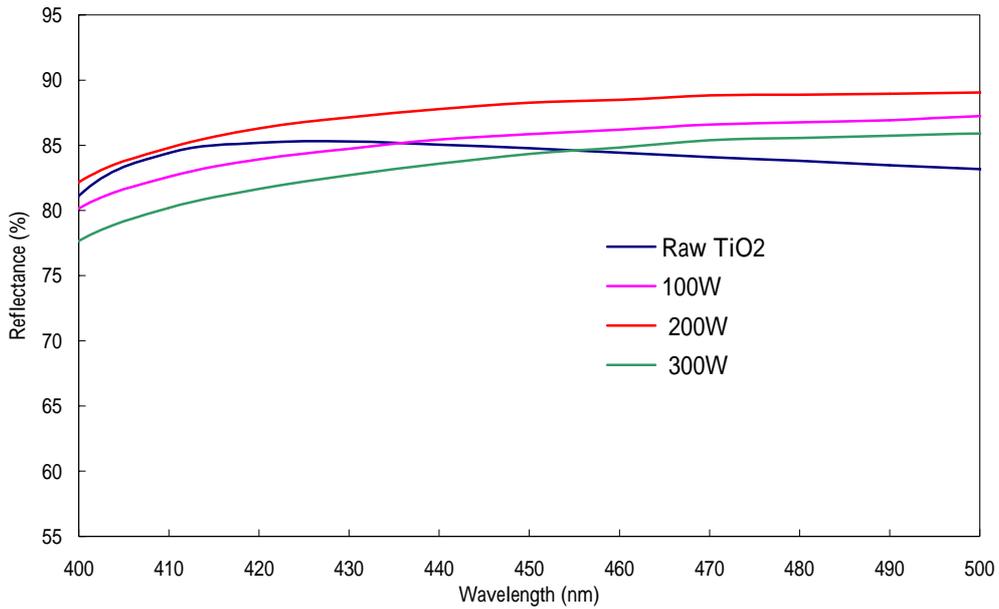


圖4-1 不同RF-plasma輸出功率下改質前後TiO₂的反射率

(treated temperature : 400 ; N₂ flow rate : 700 sccm ; plasma time : 10 min)

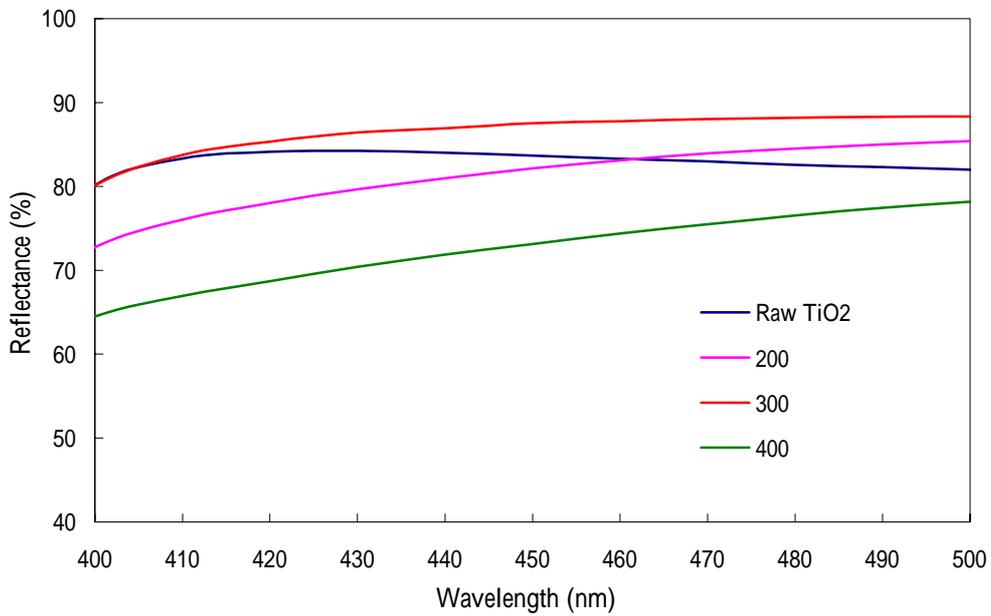


圖4-2 不同基板溫度下改質前後TiO₂的反射率

(RF power 300 W ; N₂ flow rate 700 sccm ; Plasma time 10 min)

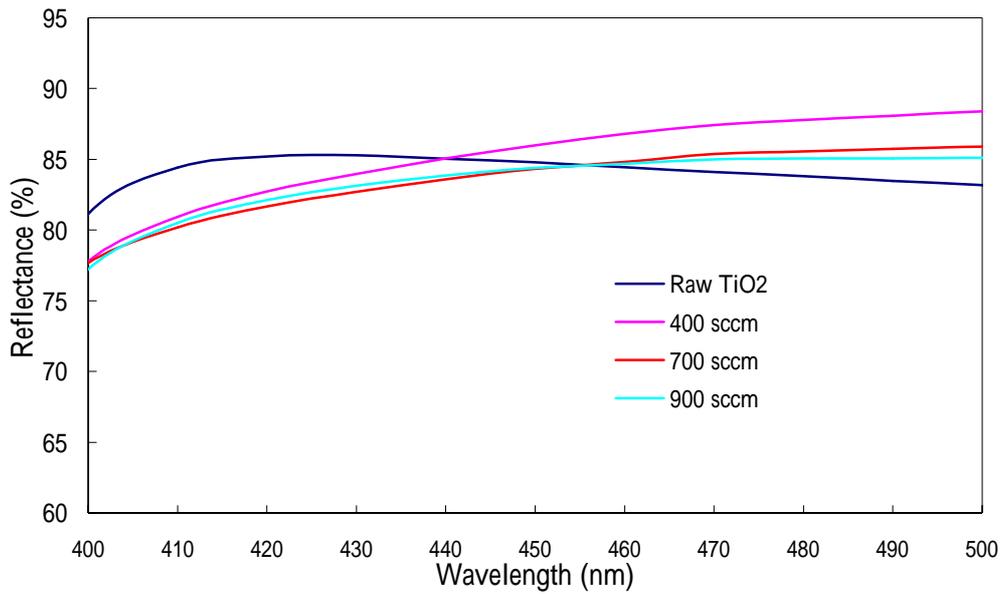


圖4-3 不同N₂ plasma流量下改質前後TiO₂的反射率

(RF power 300 W ; treatment temperature 400 ; plasma time 10 min)

表4-1、二氧化鈦光觸媒改質參數與較佳改質條件

Parameter	Set range	Optimum absorption
RF power	100, 200, 300 W	300 W
N ₂ flow rate	400, 700, 900 sccm	700 sccm
Reaction temperature	200, 300, 400	400
Plasma time	10 min	10 min

4-1-2 物理特性分析

4-1-2-1 晶相分析

二氧化鈦結晶型態中係因銳鈦礦和金紅石兩種晶相結構其光學間隙帶分別為3.2 eV與3.0 eV，故在紫外光波長下具有光學活性，故較廣泛應用於光催化反應；然而此兩者間由於活性較佳的銳鈦礦具有不穩定熱動力性，故易受限於溫度的變化，其在大於700 溫度下將造成晶相的轉移(Bickley et al., 1991)，從原本的銳鈦礦晶相轉變為較穩定的金紅石晶相，進而降低其光催化活性。

在光觸媒的改質研究中，較常以高溫鍛燒方式進行商用型二氧化鈦表面氮摻雜改質(Asahi et al., 2001)，其高溫鍛燒方式主要是藉由提高溫度的方式促使氮源之游離，進而使游離的N原子doping於TO₂晶格中取代氧位子，使其縮小二氧化鈦的間隙能帶，以獲得具有可見光活性的光觸媒；故此研究為克服因高溫處理對二氧化鈦之晶相、粒徑、及比表面積造成改變，係利用高頻電漿技術以低溫方式產生高能量環境進行二氧化鈦光觸媒之表面改質，亦同樣產生具有氮摻雜(Nitrogen-doped)之二氧化鈦光觸媒。

藉由X光繞射分析儀(X-ray diffractometer；XRD)之晶相分析圖譜中(如圖4-4)，分析原始商用型ST-01光觸媒與本實驗經由氮電漿(N₂-Plasma)在輸出功率為300 W, 400 改質條件下光觸媒晶體結構之晶相繞射，結果發現主要晶相(101)之訊號在繞射角度 $2\theta = 25.3^\circ$ 時，產生最大之訊號強度，然而其他強度較低的晶相訊號值在分別為 $2\theta = 38^\circ$ 、 48.2° 、 54.14° 和 55.28° 產生。分析數據與標準圖譜比對後，其經氮電漿改質後之二氧化鈦結構皆以銳鈦礦晶相為主，於圖譜中並未發現其他金紅石晶相訊號產生；故本研究藉此推斷此氮電漿改質過程中並無因溫度因素而造成二氧化鈦晶相的轉移。

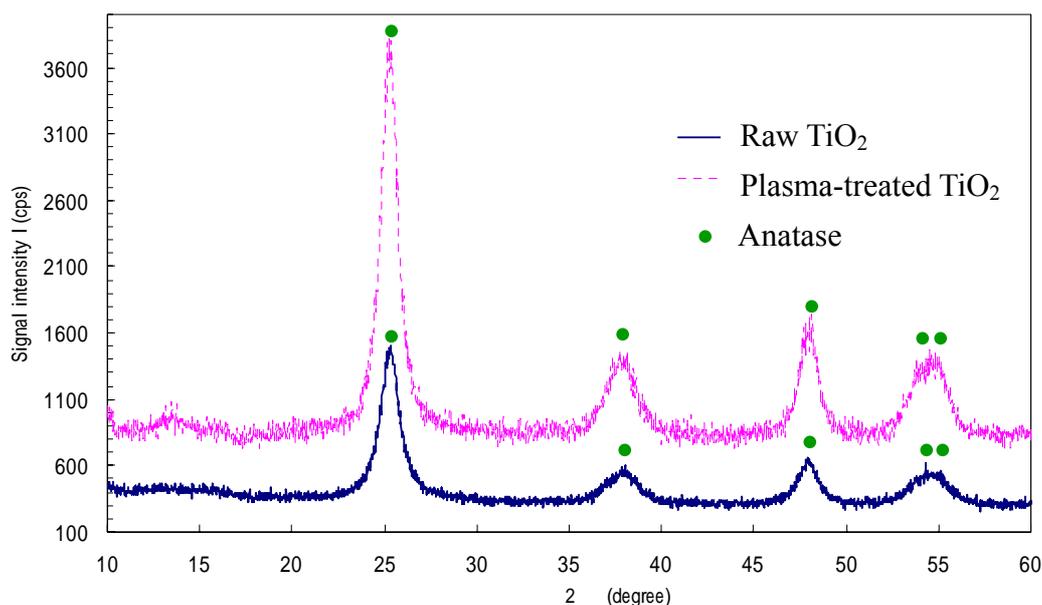


圖4-4、商用型ST-01光觸媒經N₂-plasma改質前後之XRD分析圖譜

(RF power 300 W ; N₂ flow rate 700 sccm ; Temperature 400 °C ; Time 10 min)

4-1-2-2 比表面積測量

當光觸媒粒徑降低至奈米化，致使奈米光觸媒的比表面積(Specific Surface Area)隨之變大，進而促使光觸媒表面之吸附及光反應活性位置增加，以利提高光催化反應之效率(Anpo 1997)。由於比表面積的大小為影響光觸媒活性的關鍵因素，故本研究利用BET分析儀進行其二氧化鈦粉體之比表面積測定；實驗結果如圖4-5所示，得知原始的商用型ST-01二氧化鈦光觸媒與經氮電漿改質後(RF輸出功率為300 W；反應溫度為400 °C；改質時間為10 min)之二氧化鈦粉體其比表面積分別為285 m²/g與183 m²/g，為排除二氧化鈦在披覆前處理過程中(前處理溫度為70 °C)造成光觸媒微粒的聚集，導致比表面積降低的可能性，故相對進行比表面積的測定，由結果得知經披覆前處理過程後之二氧化鈦粉體其比表面積為282 m²/g與原始的光觸媒相較下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。其表示在氮電漿之改質過程中可能由於所施予的電漿能量而造成比表面積的下降，但就其結果

相較其他高溫鍛燒方式進行商用型二氧化鈦表面氮摻雜改質(Asahi et al., 2001)的過程來說，其氮氣電漿摻雜改質方式造成比表面積的影響較為小。

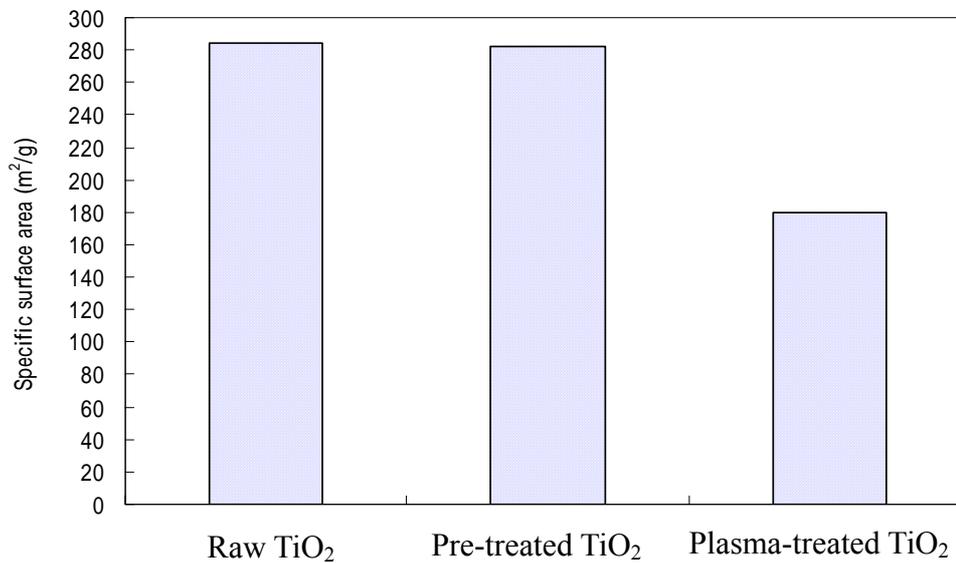
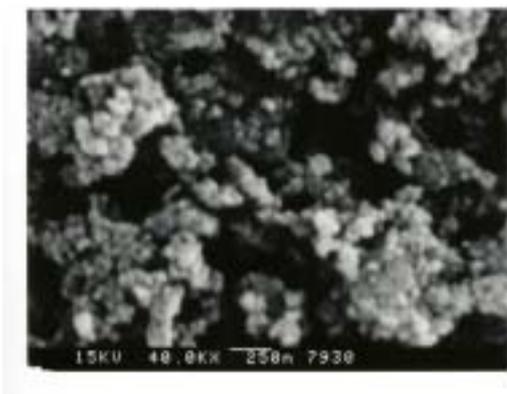


圖4-5 原始二氧化鈦與經不同處理狀態下之比表面積

4-1-2-3 表面微結構分析

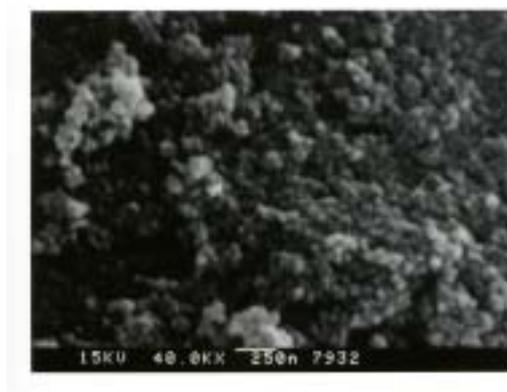
針對原始之商用型ST-01二氧化鈦粉體與經N₂-plasma改質在不同參數處理條件下之二氧化鈦光觸媒表面型態及尺寸觀察，係利用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)在40,000放大倍率下觀測，其結果如圖4-6(a-d)所示，與場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)在10,000放大倍率下觀測，其結果如圖4-6(e-f)所示。由SEM圖像中，可觀察到在原始的二氧化鈦粉體與在各種條件處理下之氮摻雜二氧化鈦，其表面顆粒型態呈現奈米級顆粒結構，然而由於本身二氧化鈦光觸媒易受潮，故在SEM與FE-SEM的圖像中可觀察到原始ST-01二氧化鈦光觸媒其表面顆粒型態因環境溼度的影響而出現聚集的現象；因此若先排除本身二氧化鈦的受潮特性，而在實驗中當隨著電漿改質功率的增加以及改質時間的加長，其二氧化鈦微粒則有些微凝結的情形產生，但由於此電漿改質技術下係以低溫電漿的方式進行，故將較無不同於高溫長時間鍛燒技術之改質處理，所造成微粒之間出現非常嚴重燒結或凝結之情形。



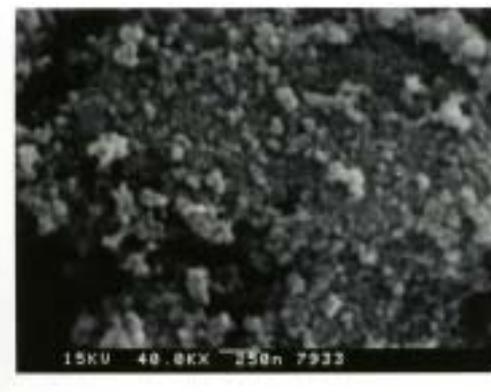
(a) 原始之商用型ST-01光觸媒



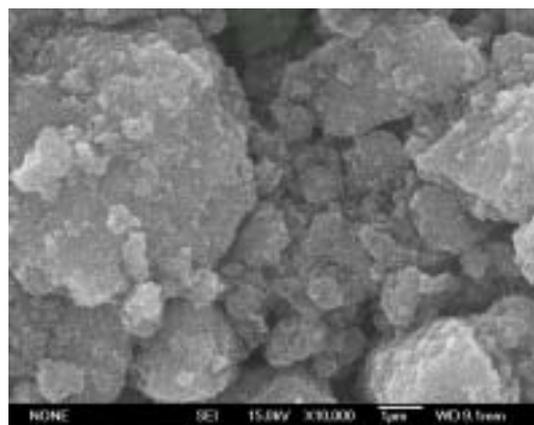
(b) 氮電漿改質RF power 100 W ; 10 min
(N₂ flow rate = 700 sccm ;Ts = 400)



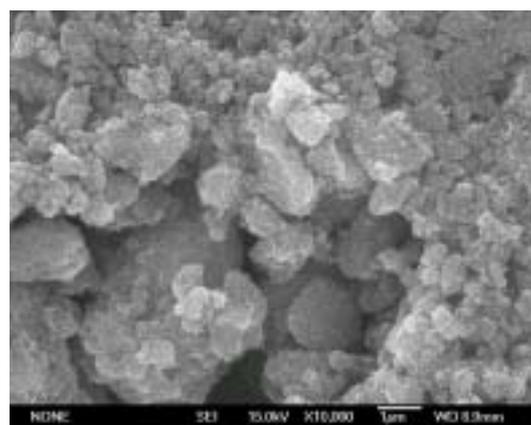
(c) 氮電漿改質 RF power 300 W ; 10 min
(N₂ flow rate = 700 sccm ;Ts = 400)



(d) 氮電漿改質 RF power 300 W ; 30 min
(N₂ flow rate = 700 sccm ;Ts = 400)



(e) 原始之商用型ST-01光觸媒



(f) 氮電漿改質RF power 300 W ; 10 min
(N₂ flow rate = 700 sccm ;Ts = 400)

圖 4-6 原始商用型 ST-01 二氧化鈦光觸媒在不同 N₂-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)

4-1-3 化學特性分析

在化學特性分析上，經由電子能譜化學分析儀(electron spectroscopy for chemical analyzer, ESCA)分析鑑定二氧化鈦光觸媒之表面組成元素，圖 4-7 則是針對鍵結能(binding energy)在 0 - 1000 eV 範圍下其原始 ST-01 二氧化鈦光觸媒之概觀圖譜，經由比對可得知其二氧化鈦光觸媒的主要鍵結元素為 Ti 2p_{3/2}、O 1s，而其鍵結能分別為 459.2 eV 和 530.5 eV，在圖 4-8 至圖 4-10 分為係針對在不同表面改質操作參數下其個別 Ti、O 及 N 元素之鍵結組成的差異性，由圖譜中可得知於經氮電漿改質前後之二氧化鈦光觸媒皆有產生 Ti 和 O 的訊號值。為判定經氮電漿改質後氮摻雜之二氧化鈦光觸媒其 N 元素的鍵結型態，係根據 Saha 和 Tompkins(1992)的論點指出，N 1s XPS 圖譜中 TiN 的氧化作用將歸類其 peak 為原子的 -N(396eV)，而此 N 原子之構成來自於鈦-氮鍵結(Ti-N bond)，若為分子化學吸附則為 -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 ESCA 分析圖譜中之 N 元素能譜顯示(如圖 4-10 所示)，其在原始的二氧化鈦中並無 N 元素之訊號值出現，但在經 N₂-plasma 在 300 W、10 min 及 300 W、30 min 之參數條件下，其 N 元素之結合能(binding energy) peak 訊號值則出現在 400eV，故根據 Saha 和 Tompkins 之論點推斷經 N₂-plasma 改質之程序下，其 N 原子為 -N₂，意味著 N₂ 分子被電漿游離而摻雜鍵結於 TiO₂ 晶格中。對於 ESCA 之半定量分析中，當 300 W、10 min 及 300 W、30 min 之改質條件下，分別具有 0.7%以及 0.3%的氮含量，故表示經 RF N₂-plasma 處理後的二氧化鈦具有 TiO_{2-x}N_x(titanium oxynitride)的結構型態。

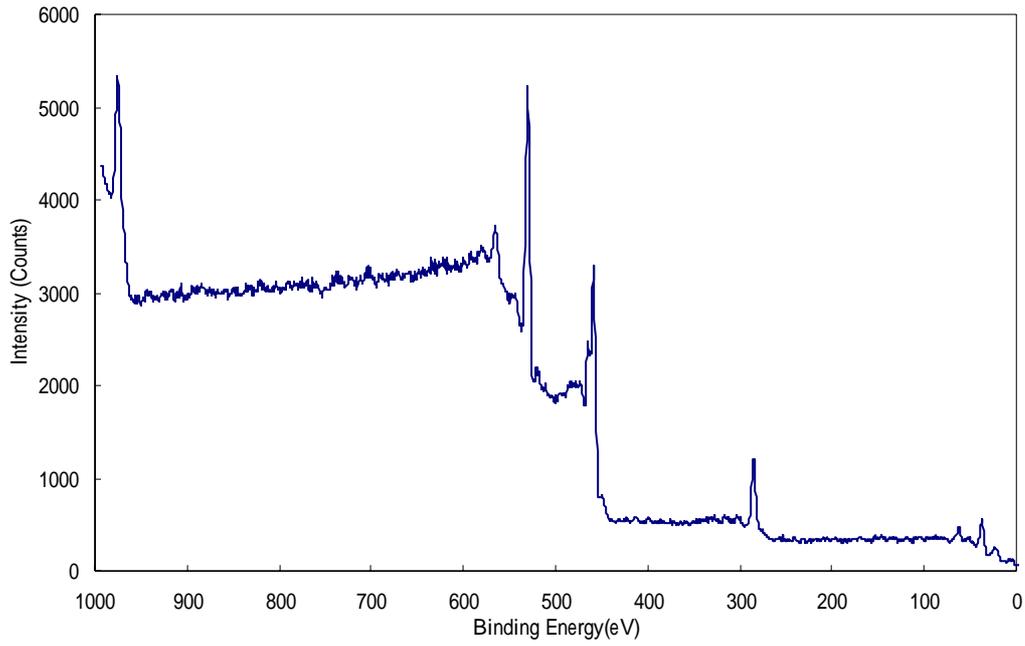


圖 4-7 原始商用型 ST-01 二氧化鈦之概觀 X 射線光電子圖譜

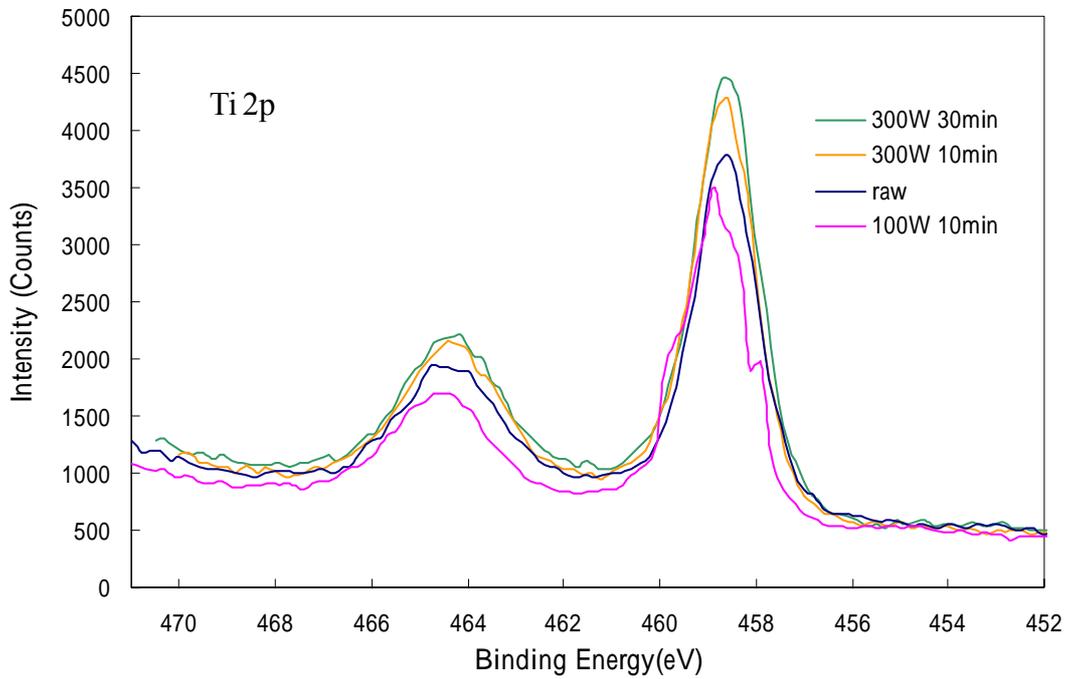


圖 4-8 原始二氧化鈦與不同 N_2 plasma 處理條件之 Ti 2p X 射線光電子圖譜

(N_2 flow rate = 700 sccm ; $T_s = 400$)

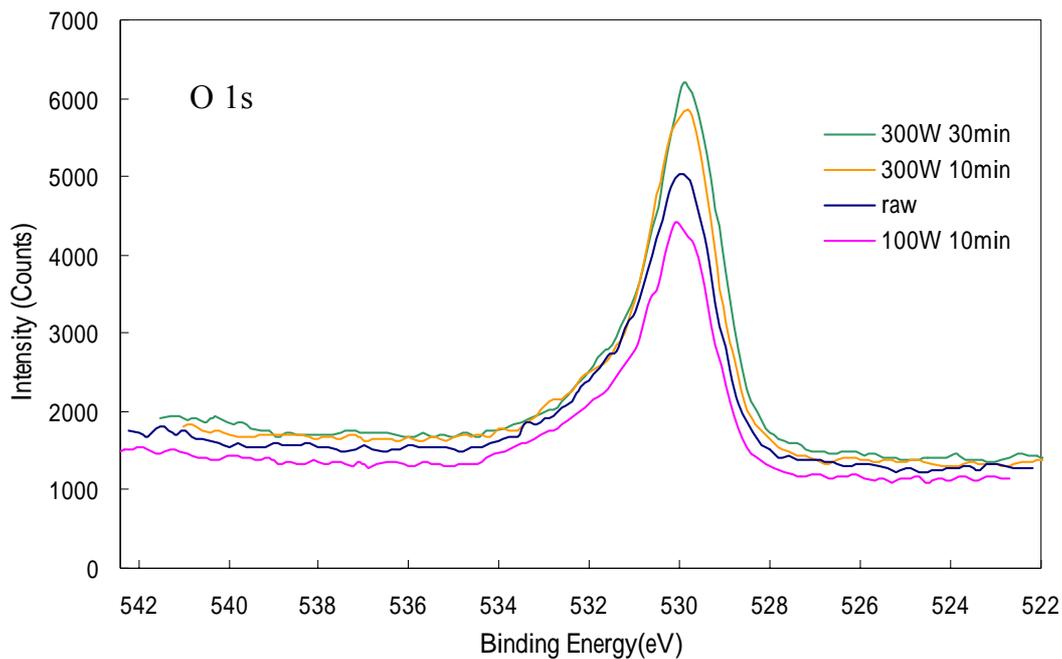


圖 4-9 原始二氧化鈦與不同 N₂ plasma 處理條件之 O 1s X 射線光電子圖譜
(N₂ flow rate = 700 sccm ; Ts = 400)

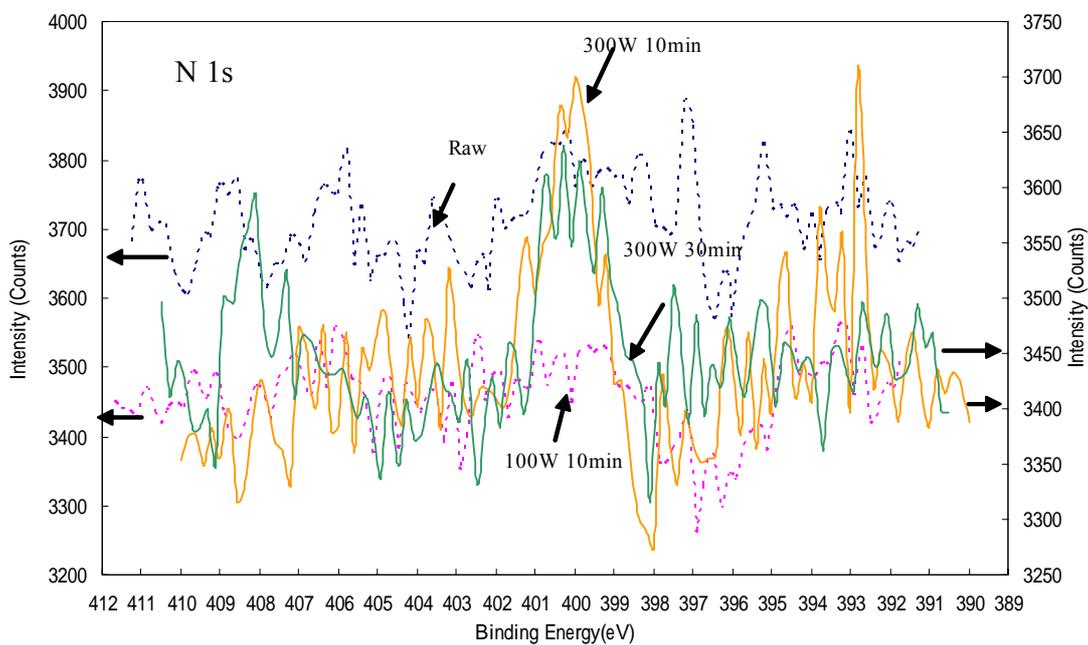


圖 4-10 原始二氧化鈦與不同 N₂ plasma 處理條件之 N 1s X 射線光電子圖譜
(N₂ flow rate = 700 sccm ; Ts = 400)

表 4-2 原始二氧化鈦與不同 N₂ plasma 處理條件之原子比例

Sample	peak	AT(%)
Raw	O 1s	64.2
	Ti 2p3	35.8
100W 10min	O 1s	62.7
	Ti 2p3	37.3
300W 10min	O 1s	61.2
	Ti 2p3	38.1
	N 1s	0.7
300W 30min	O 1s	61.9
	Ti 2p3	37.8
	N 1s	0.3

4-1-4 氣相光催化分析

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(Gas Chromatography, GC)分析異丙醇在二氧化鈦光催化降解下其濃度變化以及生成之丙酮中間產物的分解情形。

4-1-4-1 直接光解背景實驗

此實驗是以批次反應進行，先將液相異丙醇注入於玻璃反應器內，再將反應器靜置使其揮發性有機物完全揮發於反應器中，首先針對在無披覆二氧化鈦的情況下，進行紫外光與可見光之照光反應，觀察其異丙醇是否呈現穩定狀態以及在無二氧化鈦狀況下是否會因光照射而被分解，由圖 4-11、4-12 觀察結果發現，揮發性有機物異丙醇非常穩定且在無披覆二氧化鈦光觸媒之反應器下進行照光下其反應物濃度無呈明顯下降之情形，表示本研究在紫外光 365 nm 及可見光 450-550 nm 波長下之光源與其 0.6 mW/cm^2 強度，將不足以將異丙醇之鍵結打斷進而分解之。藉由楊氏(2003)研究提及其由於光催化標的物-異丙醇其主要結構的鍵結能以及換算打斷鍵之最大波長分別為 C-C 鍵形式 82.6 Kcal/mol, 346.1 nm; C-H 鍵形式 98.7 Kcal/mol, 289.7 nm; O-H 鍵形式 117.5 Kcal/mol, 243.3 nm, 故可進一步確定排除本研究所使用之光源能量波長將不能直接光分解異丙醇。

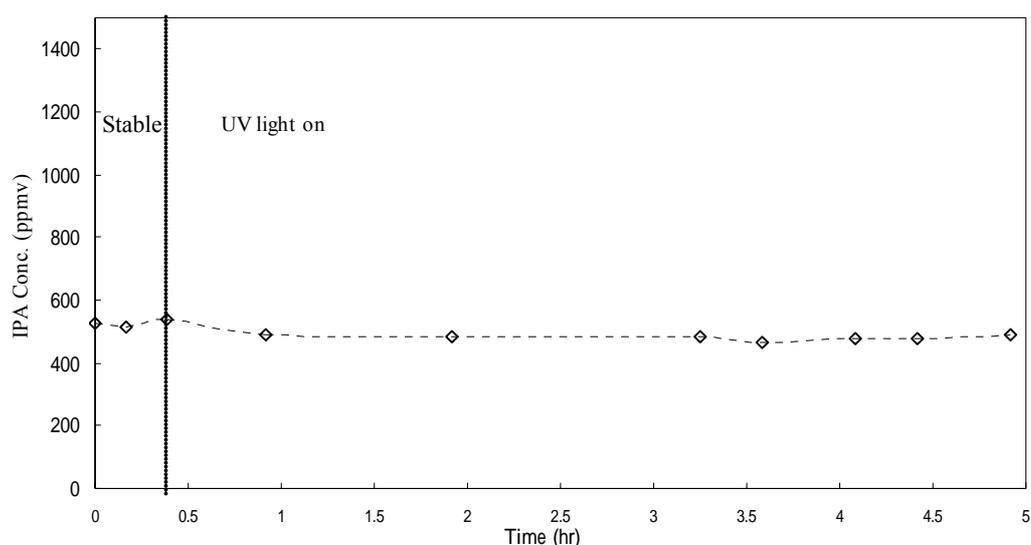


圖 4-11 無二氧化鈦光觸媒下直接紫外光光分解異丙醇之濃度變化

(IPA=527ppmv, I=0.6 mW/cm²)

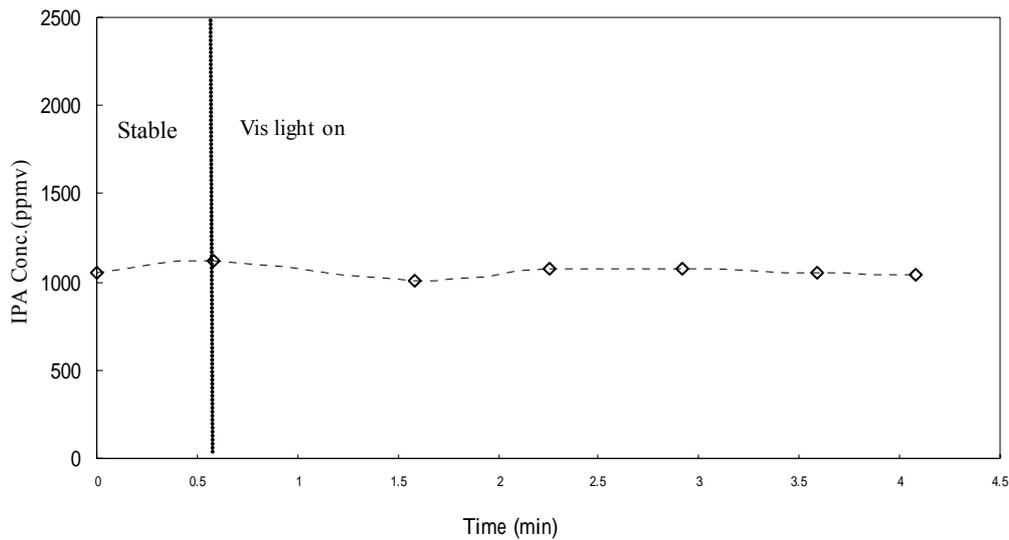


圖 4-12 無二氧化鈦光觸媒下直接可見光光分解異丙醇之濃度變化

(IPA=1055 ppmv , I=0.6 mW/cm²)

4-1-4-2 批次程序處理異丙醇可行性實驗

扣除背景因素後，將經N₂ plasma改質(RF power 300 W ; N₂ flow rate 700 sccm ; Ts 400 °C ; Plasma time 10 min)之二氧化鈦光觸媒披覆於反應器中心位置，將其通入異丙醇待其吸附平衡後，開紫外線燈源進行光催化分解反應，藉由氣密針取固定體積之反應氣體注入GC/FID中觀察其濃度變化，以測試其去除效率。圖4-13表示在無水氣混合的情形下，Raw ST-01二氧化鈦在紫外光下之光催化反應，其結果與圖4-14在水氣混合的情形下之異丙醇降解效果相差不大，由於水氣的存在有助於幫助反應中產生OH自由基，進而加速光催化分解，但若水氣存在過多的情形將反而降低光催化反應之效果，故由圖4-14結果可得知本研究所添加的水氣含量有些微影響光降解處理之效果；而相對在圖4-14和圖4-15結果顯示Raw TiO₂和N-doped TiO₂(RF power 300 W ; N₂ flow rate 700 sccm ; Ts 400 °C ; Plasma time 10 min)混合水氣在UV light為光源下，其異丙醇隨時間的改變而呈現濃度下降的趨勢，且兩者樣品皆能有效將異丙醇分解成丙酮之中間產物，之後隨著照射的時間加長，其中間產物丙酮亦被完全降解。圖4-16則為比較Raw TiO₂和N-doped

TiO₂在紫外光光源下其對異丙醇的去除效率，結果顯示雖N-doped TiO₂對異丙醇之降解效率略低於Raw TiO₂，但其降解效率相差不大；且反應時間達20 min後，皆達100%之去除效率，故可推論改質處理後的TiO₂在紫外光光源下仍然具有相當於原始的TiO₂的降解效率。

圖4-17顯示相對其在可見光(450-550 nm)為光源下，經N₂-plasma改質後(RF power 300 W ; N₂ flow rate 700 sccm ; Ts 400 °C ; Plasma time 10 min)之氮摻雜二氧化鈦光觸媒在達吸附氣相異丙醇平衡後，開啟可見光光源之燈管，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小時後丙酮濃度已接近幾乎完全降解；故推測可能由於微量氮不純物(impurities)摻雜進入二氧化鈦晶體中之因素，致使其在可見光光源下具有光催化效果(Irie et al., 2003)，而圖4-18為在水氣混合的情形下在可見光降解異丙醇之濃度變化，由於本研究在披覆二氧化鈦於反應器的過程中以70 °C烘乾水分，但由於此溫度未能確保水分完全蒸發，故本研究推測此披覆的二氧化鈦薄膜，其本身在未加水氣的情形下，就具有些微的水份存在，因此進而造成水氣存在過多的情形反而降低光催化反應之效果，故由圖4-14結果可得知本研究所添加的水氣含量下在可見光光源下搭配經N₂-plasma改質後(RF power 300 W ; N₂ flow rate 700 sccm ; Ts 400 °C ; Plasma time 10 min)之氮摻雜二氧化鈦光觸媒對於降解氣相異丙醇之處理效果較明顯偏低，但其結果與Irie et al.之結果相差不大(2003)，故此實驗依然具有一定的降解能力。圖4-19之實驗結果係針對改質處理後的二氧化鈦與原始ST-01光觸媒對於可見光分解氣相異丙醇之去除效率，由結果中可發現原始二氧化鈦在可見光下對氣相異丙醇具有降解效果，而其兩者之去除率相較下，係以原始ST-01光觸媒在可見光下之去效率稍高於氮電漿改質處理後的二氧化鈦光觸媒。

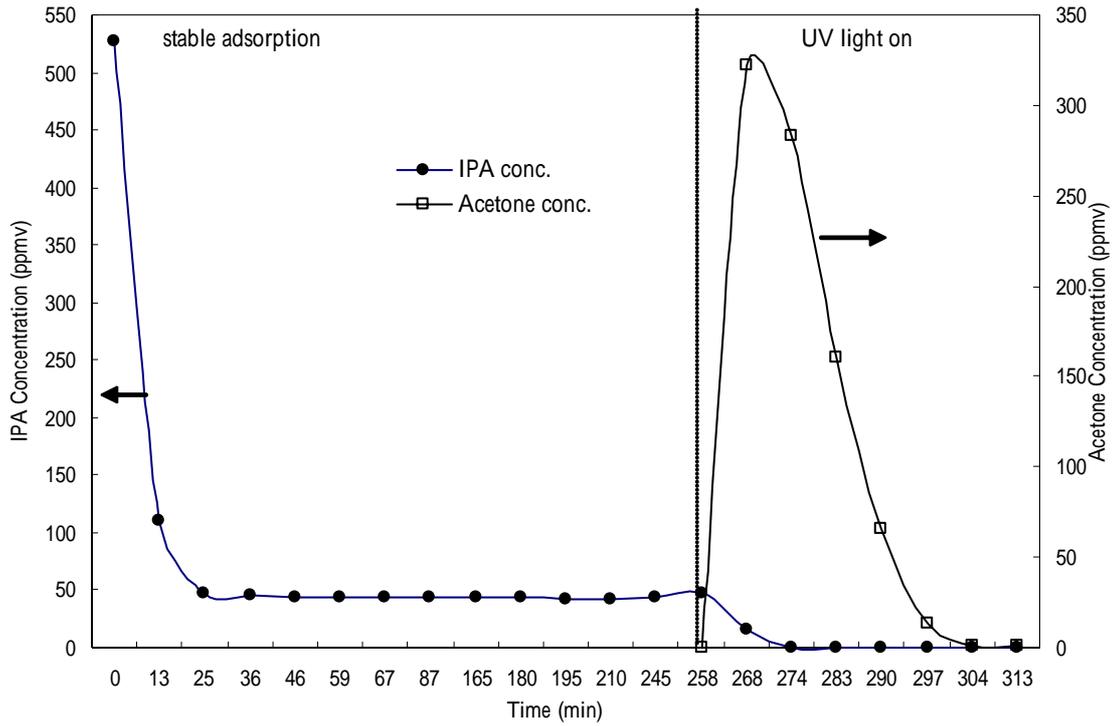


圖 4-13 Raw ST-01 二氧化鈦在紫外光下之光催化反應
(IPA=527ppmv , I=0.6 mW/cm²)

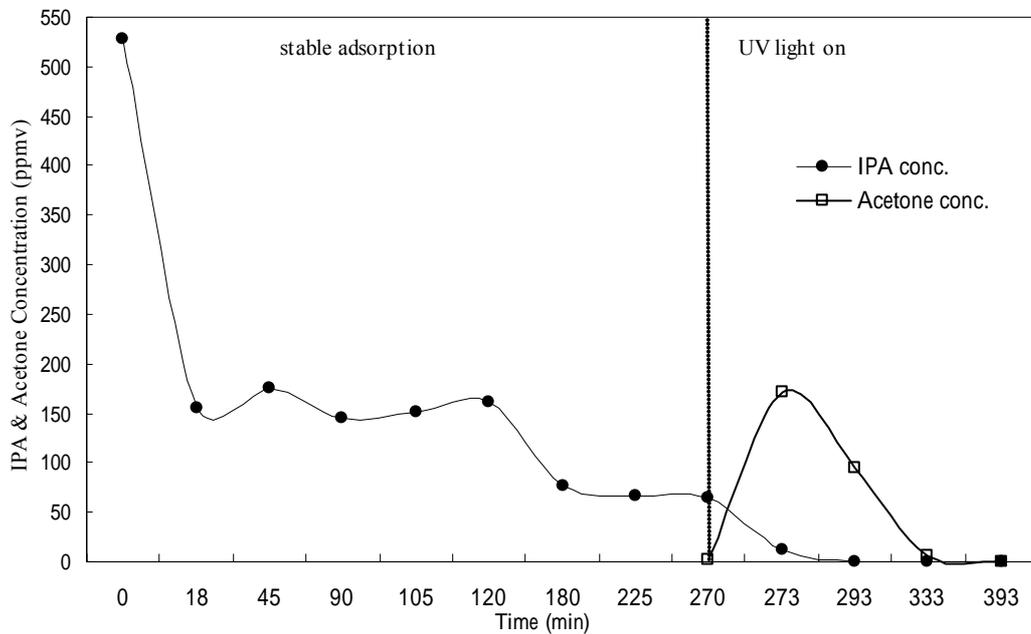


圖 4-14 Raw ST-01 二氧化鈦混合水氣在紫外光下之光催化反應
(IPA=527ppmv , I=0.6 mW/cm² , 水蒸氣含量=0.165 g/L)

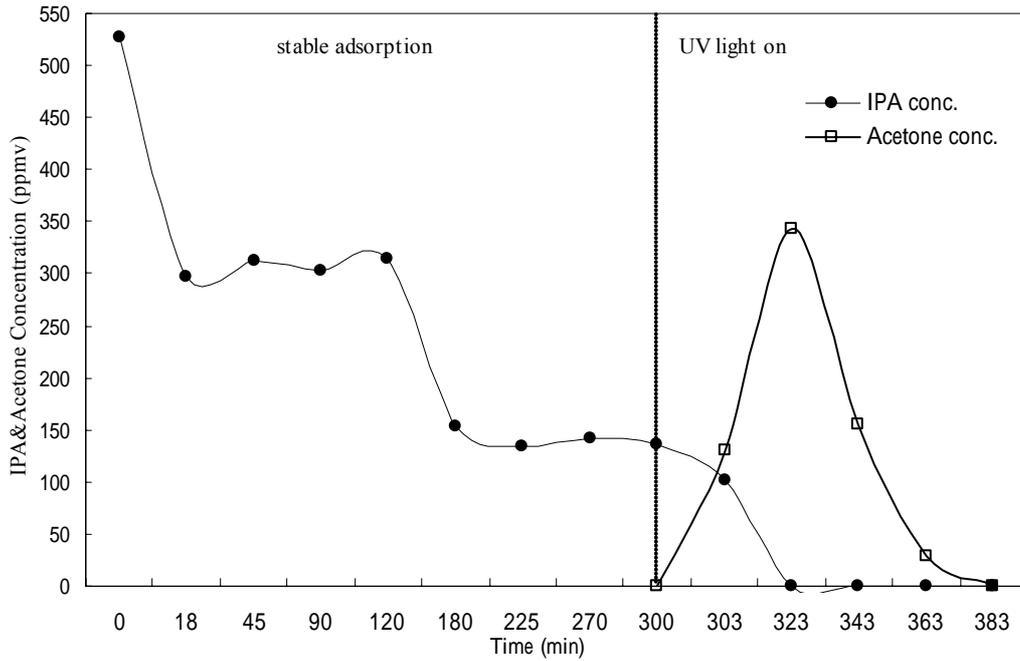


圖 4-15 N₂ plasma 改質處理(RF power 300 W ; N₂ flow rate 700 sccm ; Ts 400 ; Plasma time 10 min)之二氧化鈦混合水氣在紫外光下之光催化反應
(IPA=527ppmv , I=0.6 mW/cm² , 水蒸氣含量=0.165 g/L)

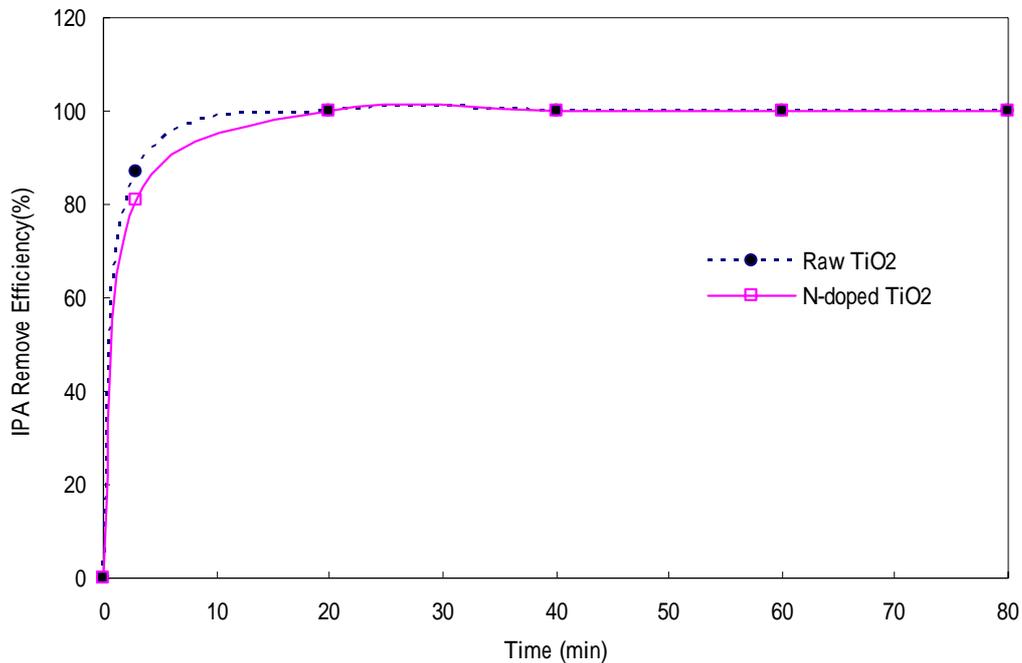


圖 4-16 Raw ST-01 與經 N₂ plasma 改質後(RF power 300 W ; N₂ flow rate 700 sccm ; Ts 400 ; Plasma time 10 min)之二氧化鈦混合水氣在紫外光下之光催化去除效率
(IPA=527ppmv , I=0.6 mW/cm² , 水蒸氣含量=0.165 g/L)

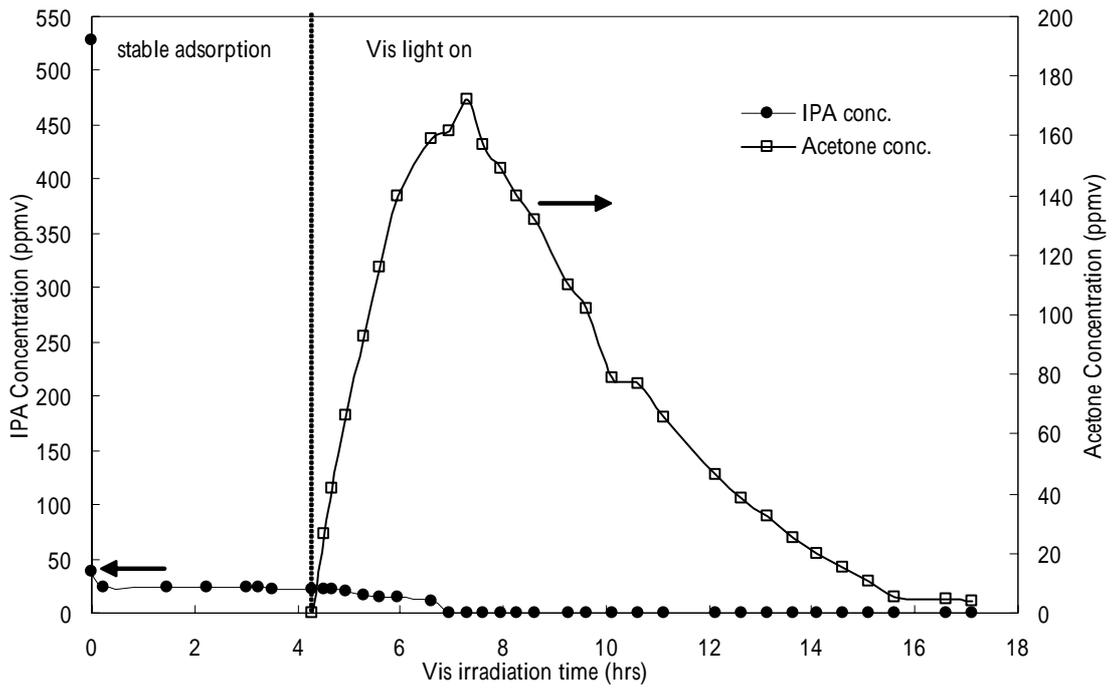


圖 4-17 N_2 plasma 處理(RF power 300 W ; N_2 flow rate 700 sccm ; T_s 400 ; Plasma time 10 min)之二氧化鈦在可見光下之光催化反應($IPA=527\text{ppmv}$, $I=0.6\text{ mW/cm}^2$)

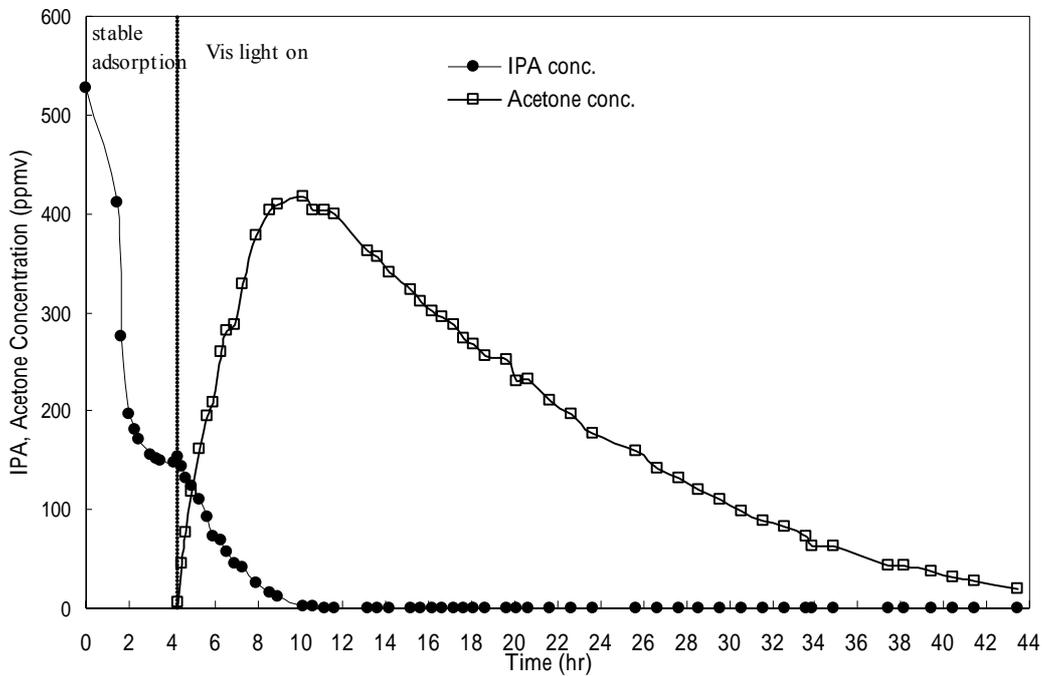


圖 4-18 N_2 plasma 處理(RF power 300 W ; N_2 flow rate 700 sccm ; T_s 400 ; Plasma time 10 min)之二氧化鈦混合水氣在可見光下之光催化反應 ($IPA=527\text{ppmv}$, $I=0.6\text{ mW/cm}^2$, 水蒸氣含量= 0.165 g/L)

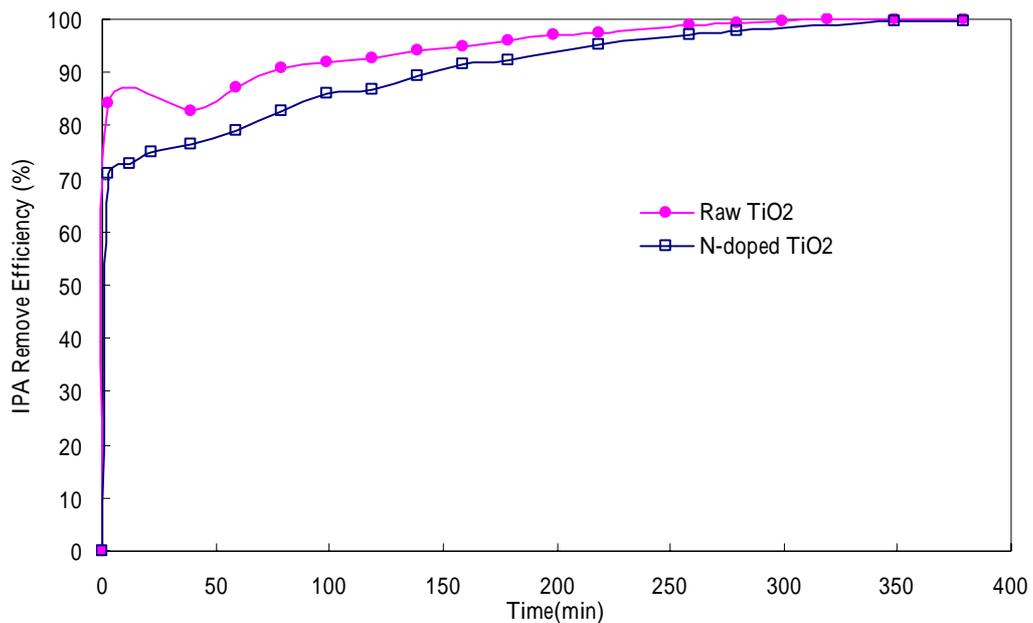


圖 4-19 原始 ST-01 與 N₂ plasma 處理(RF power 300 W ; N₂ flow rate 700 sccm ; Ts 400 ; Plasma time 10 min)之二氧化鈦混合水氣在可見光下光催化之異丙醇去除效率(IPA=527ppmv , I=0.6 mW/cm² , 水蒸氣含量=0.165 g/L)

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

第二階段則是同樣藉由高頻電漿化學氣相沉積(RF-PECVD)技術製備均勻而緊密且具有氮摻雜之TiO₂薄膜(thin film)，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(carry gas)與電漿來源皆為N₂，利用載流氣體通入曝氣瓶內，再將蒸汽帶入PECVD反應器腔體內進行二氧化鈦薄膜的沉積生長；並測試其成品之晶體結構、表面微結構、化學鍵結組成成分鑑定以及光活性測定。

4-2-1 晶相結構分析

在以高頻電漿化學氣相沉積(RF-PECVD)技術製備的二氧化鈦薄膜，以X光繞射分析儀(X-ray diffractometer；XRD)進行晶相繞射分析，其由於文獻指出在CVD低溫製程中所生成的薄膜型態皆為非結晶質結構，須經過鍛燒退火的程序才能產生二氧化鈦的晶相結構；故本研究首先針對薄膜在氮流量為400 sccm其沉積時間為30 min及60 min與200 sccm沉積時間為30 min條件下於氮氣環境下經550 °C鍛燒4小時，再使其自然退火至室溫以及在氮流量為400 sccm其沉積時間為60 min條件下無鍛燒退火之情況，進行晶體結構之晶相繞射(如圖4-20所示)，結果發現 $2\theta=38.3^\circ$ 之晶相繞射角度時出現一訊號值，但是若將蘇打玻璃基材進行晶相繞射後，發現其亦在 38.3° 之晶相繞射角度時出現訊號值，也就表示當扣除基材背景後，於圖譜中並皆未發現任何晶相訊號產生；表示此沉積之薄膜皆為非結晶質結構(Amorphous)。

探討在有電漿環境(rf power為100 W)與無電漿環境(rf power為0 W)之沉積條件下其X光繞射圖譜之情形，其固定基板溫度為400 °C與N₂流量在400 sccm的狀態下，由圖4-21可發現在無電漿輸出的環境(rf power為0 W)下，其所沉積的薄膜在主要 $2\theta=25.3^\circ$ 之晶相繞射角度時出現一訊號值，表示此LPCVD(無電漿狀態)之製程序下其若反應溫度達一定條件下，將促使沉積生長TiO₂薄膜，然而若在有

電漿環境(rf power為100 W)下之薄膜，經氮氣鍛燒退火(550 °C, 4hr)處理後卻依然未出現TiO₂相的訊號值，故表示此薄膜雖經氮氣鍛燒退火(550 °C, 4hr)處理依然為非結晶質結構。

當藉由低略角的X-ray 繞射法(GIXRD)分析下，其薄膜在玻璃基板溫度為400 °C與N₂流量固定在400 sccm的參數條件，改變沉積時間至90 min及120 min，針對在有無經氮氣鍛燒退火(550 °C, 4hr)處理情況下，其薄膜的結晶型態，此分析方式係將所得的TiO₂薄膜在低略角的X-ray繞射下(如圖4.22所示)，進行二氧化鈦晶相分析，其圖中可發現在並無產生明顯的TiO₂相繞射峰，只有在無經氮氣鍛燒退火(550 °C, 4hr)處理之前的薄膜於 $2\theta=43.27^\circ$ 時，出現一個peak但此繞射峰經圖譜比對無法對應出任何TiO₂相，然而經過氮氣鍛燒退火(550 °C, 4hr)處理後， $2\theta=43.27^\circ$ 的繞射峰則消失並無存在於繞射圖譜中，表示這些條件下的薄膜皆處於非結晶質結構。

再以矽晶圓片作為基材，改變鍛燒退火溫度(550 °C、700 °C與800 °C)，與基板溫度為400 °C與N₂流量固定在400 sccm，以及沉積時間分別為90 min及120 min之情形下，其結果如圖4-23所示，當扣除矽晶圓片基材在未經PECVD的沉積程序下其本身材質經700 °C氮氣環境四小時鍛燒退火處理所得之晶相繞射訊號值後，所有樣品只有剩下在 $2\theta=33^\circ$ 時，出現一個peak，以及在沉積時間90 min，鍛燒溫度550 °C條件下於 $2\theta=37.3^\circ$ 時出現一個強烈的繞射峰，經圖譜比對後則無法對應出任何TiO₂相；故綜合上述之研究結果，此實驗未能鑑定出主要銳鈦礦之晶相，以致於無法確切證實此製程程序下所生成的薄膜是否為二氧化鈦型態的光觸媒。

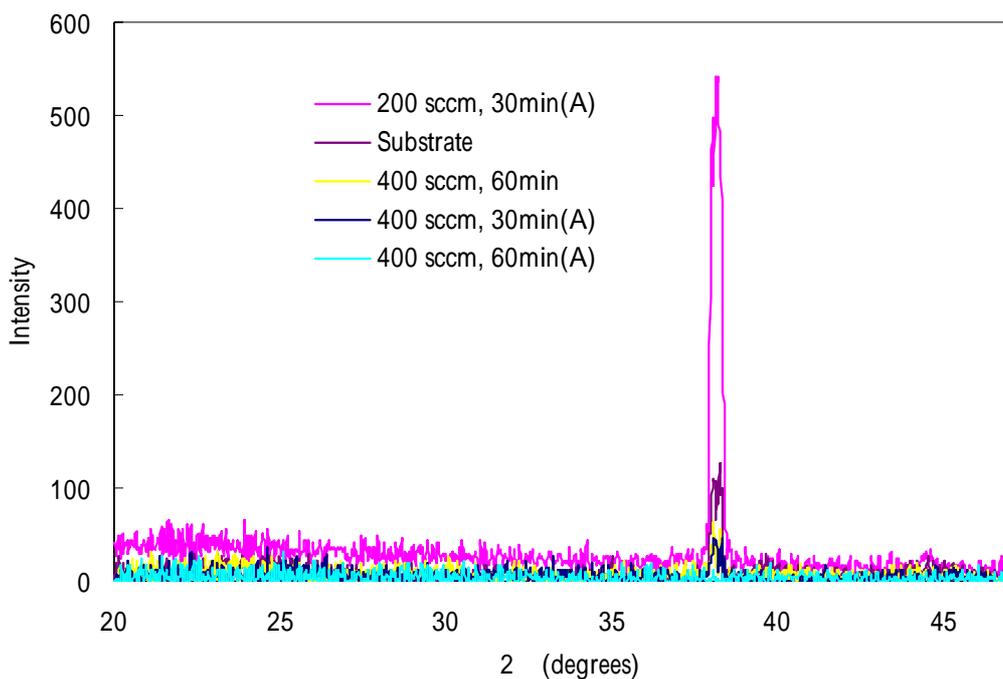


圖4-20 PECVD技術於不同參數條件下沉積生長的二氧化鈦薄膜及經鍛燒退火處理的薄膜之XRD晶相繞射圖(RF power =100 W, Ts =400)

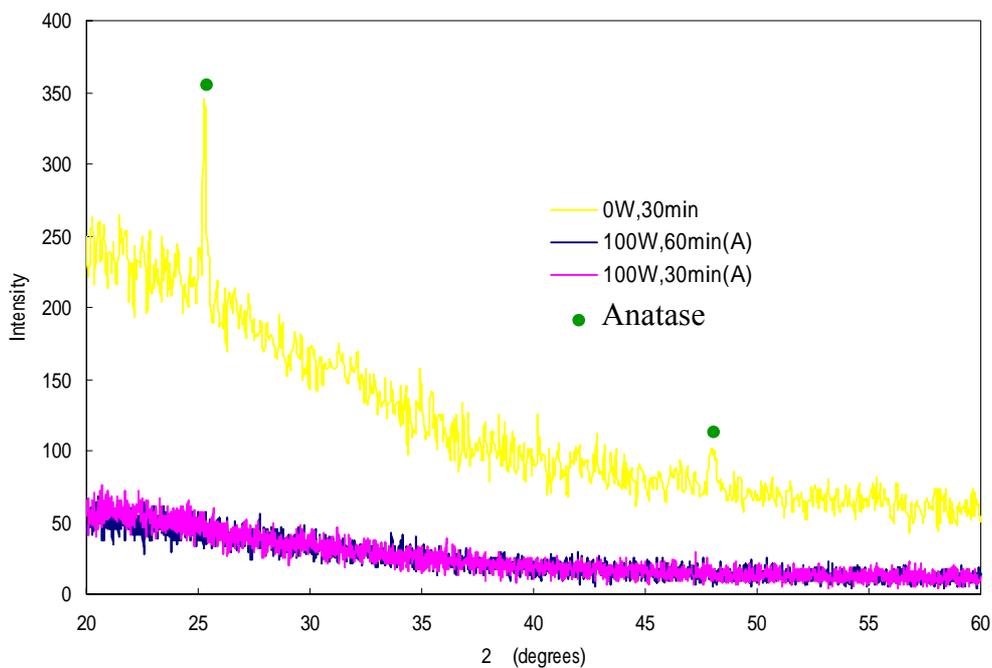


圖4-21 PECVD技術於不同RF power參數條件下沉積生長的二氧化鈦薄膜及經鍛燒退火處理的薄膜之XRD晶相繞射圖(N₂ flow rate= 400 sccm, Ts =400)

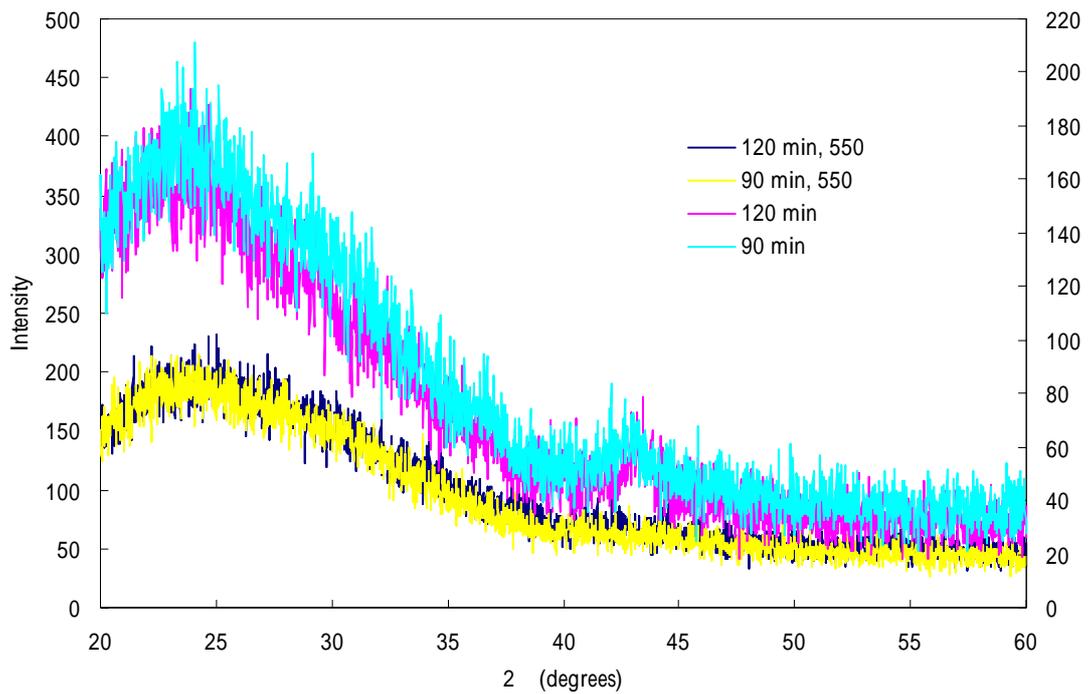


圖4-22 PECVD技術於不同沉積時間的二氧化鈦薄膜及經550 °C, 4hr鍛燒退火處理後薄膜之GIXRD晶相繞射圖(RF power =100 W, Ts =400 °C, N₂ flow rate= 400 sccm)

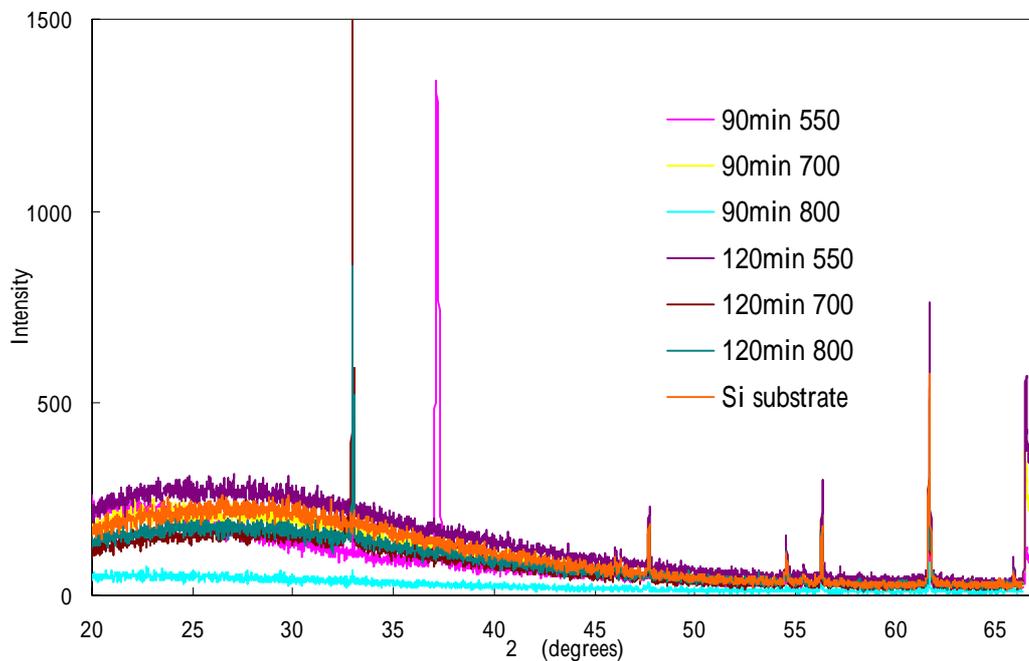
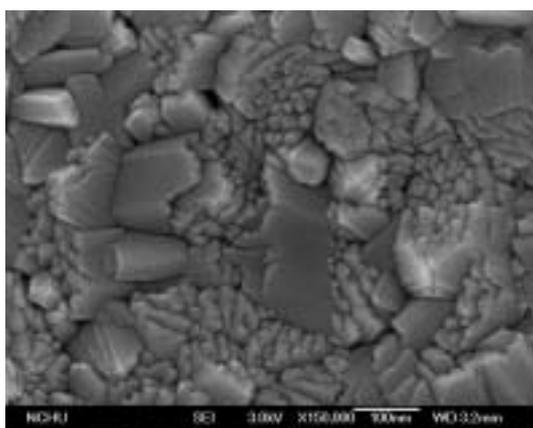


圖4-23 PECVD技術於不同沉積時間參數條件下沉積生長的二氧化鈦薄膜及經不同鍛燒溫度退火處理的薄膜之XRD晶相繞射圖(RF power =100 W, Ts =400 °C, Substrate = Silicon wafer)

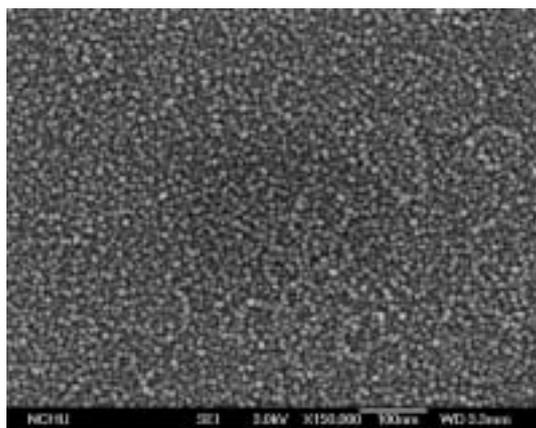
4-2-2 表面微結構分析

4-2-2-1 不同RF電漿功率沉積下薄膜表面微結構

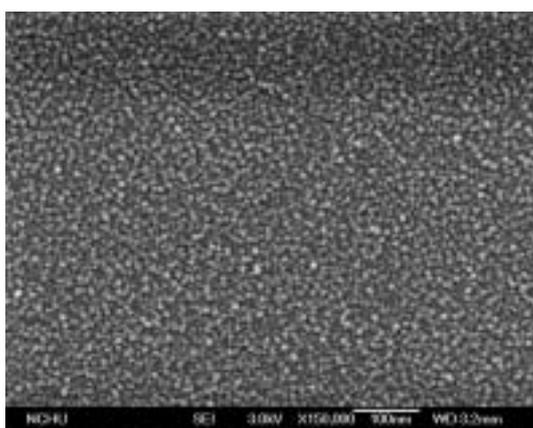
利用場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission-Scanning Electron Microscope, FE-SEM)在150,000放大倍率下觀測改變不同電漿功率(0 W、50 W、100 W及150 W)及固定其 N_2 流量為200 sccm、基板溫度(T_s)為400 °C、基材為蘇打玻璃與沉積時間為60分鐘之反應條件下二氧化鈦薄膜沉積生長的情形，其結果如圖4-24(a-d)所示。由FE-SEM圖像中，可觀察到在改變不同電漿功率條件下，其二氧化鈦薄膜表面型態具有顆粒狀其表面顆粒與顆粒之間呈現緊密均勻的現象；當RF電漿輸出功率為0 W時表示此製程狀態下並無電漿之輸出，也就是所謂的低壓化學氣相沉積技術(LPCVD)，然而在此製程技術下，其薄膜表面型態呈現較不規則之錐形狀(如圖4-24a所示)，相反的若在有電漿輔助的狀態下，其輸出功率分別從50 W、100 W以及150 W依序增加時，二氧化鈦薄膜表面型態上之顆粒大小則有些微的增大情形(如圖4-24b-d所示)，由此結果可進而推論電漿化學氣相沉積之二氧化鈦薄膜其表面呈現粗糙顆粒狀而非平滑狀，將有助增加二氧化鈦薄膜之接觸面積；相對亦表示藉由高頻電漿化學氣相沉積技術下所生成之薄膜表面型態的晶粒比一般化學氣相沉積技術(CVD)下之薄膜表面型態較為細小且均勻。



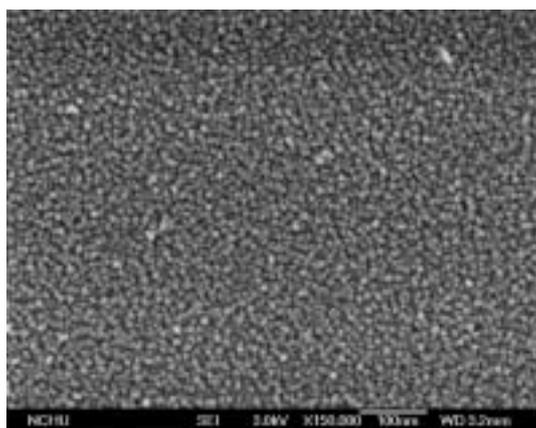
(a) RF電漿輸出功率：0 W



(b) RF電漿輸出功率：50 W



(c) RF電漿輸出功率：100 W



(d) RF電漿輸出功率：150 W

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

(N₂ flow rate= 200 sccm, T_s=400 °C, Deposition time =60 min)

4-2-2-2 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 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)。

如圖4-25-圖4-28，從FE-SEM圖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，藉由表4-3可發現當在不同沉積時間參數下於每一片薄膜分別進行三次不同薄膜位置厚度測量其膜厚相差不大，表示以PECVD技術沉積之薄膜具有一定的均勻度，而Lee et al.(1994)指出薄膜厚度(或沉積時間的增加)的增加，相對亦造成表面粗糙度之增加。對於沉積的時間與薄膜生長的厚度之關係由圖4-29得知此兩者關係呈現非線性趨勢，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；黃氏(2000)利用PECVD與LPCVD方式進行二氧化鈦薄膜沉積，其於研究中亦探討沉積的時間與薄膜生長的厚度之關係，結果指出當在無電漿環境下之LPCVD製成方式所生成的薄膜其膜厚隨時間呈現線性增加趨勢，相反的在電漿輔助的環境下，其PECVD製程技術於低溫高頻放電下薄膜的沉積厚度與時間關係呈現曲線趨勢，而作者指出當鍍膜時間過長，其薄膜沉積速率將呈現一平穩值。相對在Jung et al. (2005)則是藉由LPMOCVD製程技術沉積薄膜，其作者於文中亦提出二氧化鈦薄膜厚度與沉積反應時間呈現線性關係，故藉此可得知於電漿輔助之CVD製程方式下薄膜沉積速率與時間之關係有別於低壓CVD技術。

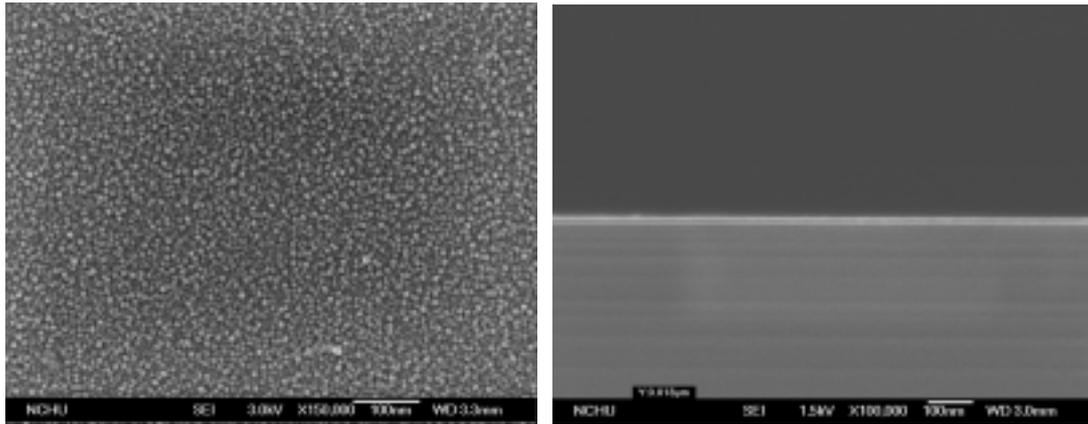


圖4-25 PECVD技術沉積生長30分鐘時二氧化鈦光觸媒薄膜之FE-SEM表面(左)與橫截面(右)圖像(RF power =150 W, N₂流量= 400 sccm, Ts =400)

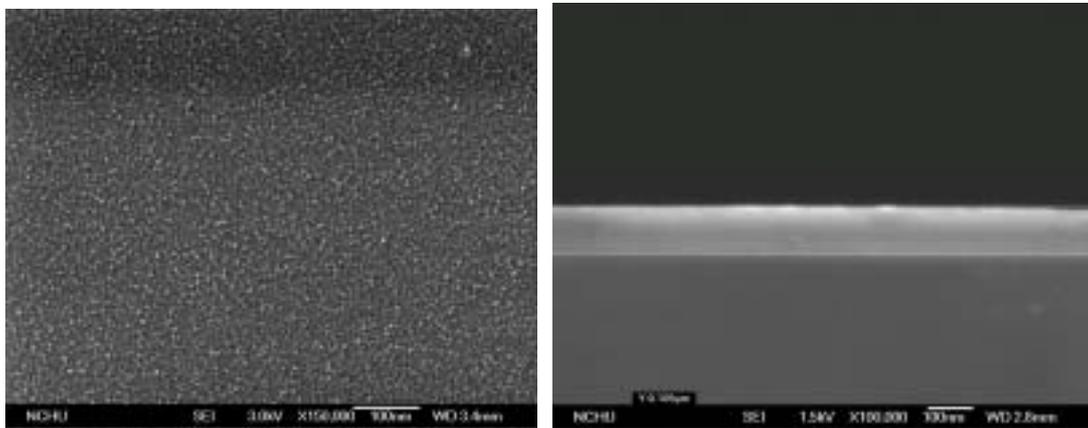


圖4-26 PECVD技術沉積生長60分鐘時二氧化鈦光觸媒薄膜之FE-SEM表面(左)與橫截面(右)圖像(RF power =150 W, N₂流量= 400 sccm, Ts =400)

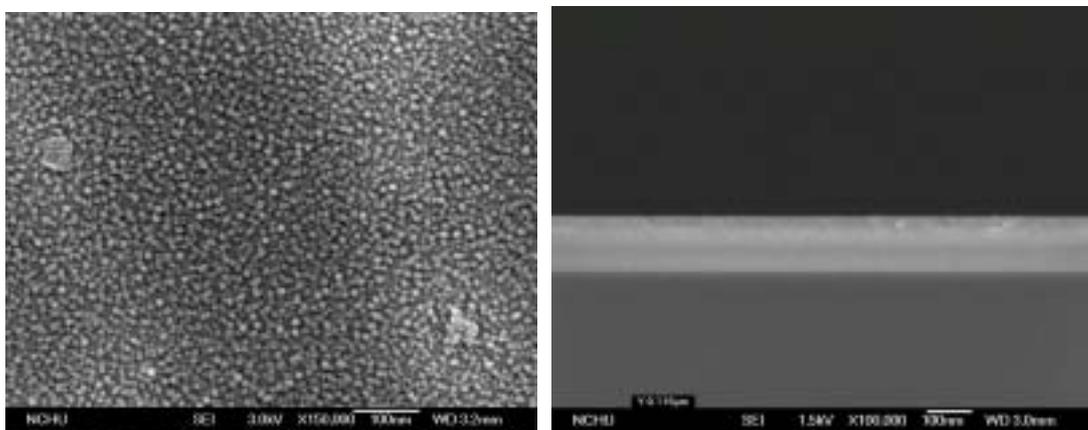


圖4-27 PECVD技術沉積生長90分鐘時二氧化鈦光觸媒薄膜之FE-SEM表面(左)與橫截面(右)圖像(RF power =150 W, N₂流量= 400 sccm, Ts =400)

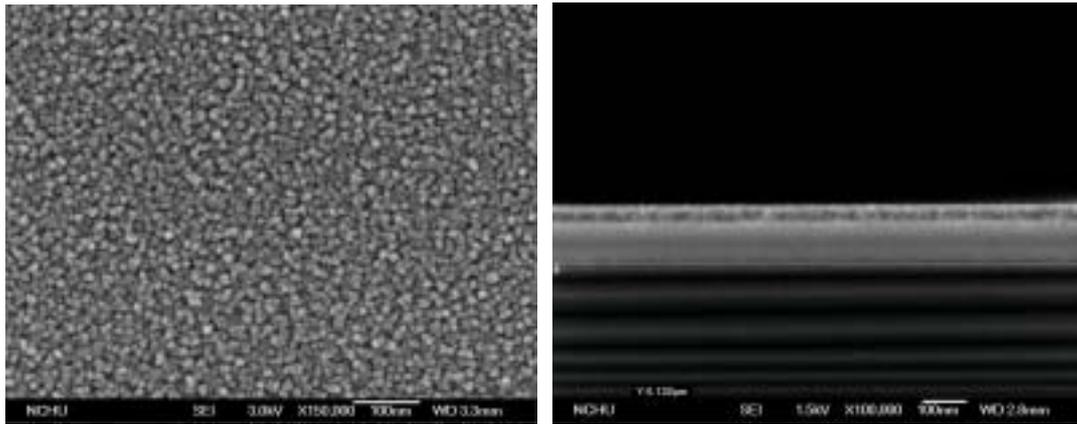


圖4-28 PECVD技術沉積生長120分鐘時二氧化鈦光觸媒薄膜之FE-SEM表面(左)與橫截面(右)圖像(RF power =150 W, N₂流量= 400 sccm, Ts =400)

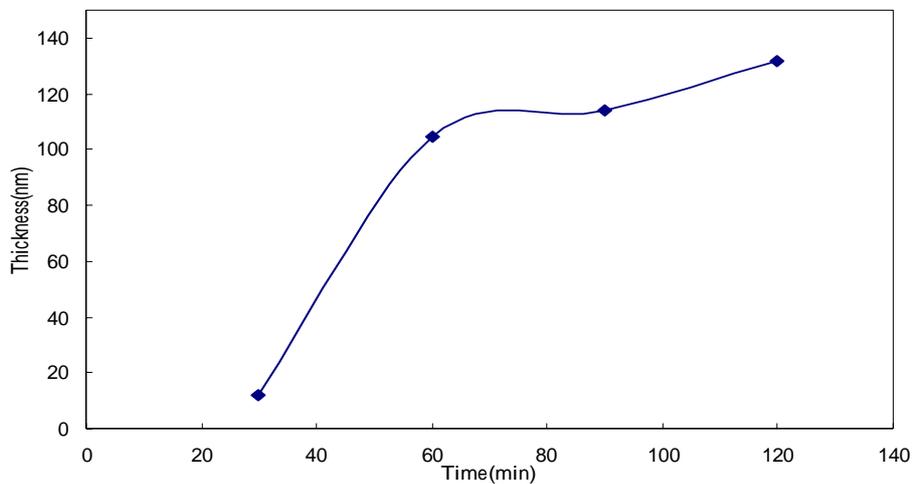


圖4-29 PECVD技術生長的二氧化鈦薄膜光觸媒之沉積厚度隨時間變化 (RF power =150W, N₂ flow rate= 400 sccm, Ts =400)

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(單位: nm)

Deposition time	Thin film Thickness(1)	Thin film Thickness(2)	Thin film Thickness(3)	Avg. thin film Thickness
30 min	13	11	11	11.67
60 min	102	107	105	104.67
90 min	115	113	114	114
120 min	131	132	132	131.67

4-2-3 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。

首先針對RF-PECVD沉積二氧化鈦薄膜以RF power為100 W，基板溫度為400 °C，在不同沉積時間(30 min, 1 hr)與在空氣鍛燒參數條件下之鍵結型態，由圖4-30之ESCA分析圖譜Ti 2p_{3/2}、O 1s的能譜中，可明顯的發現PECVD沉積的薄膜具有Ti與O元素存在，而其鍵結能分別為458.2 eV和529.4 eV，而Boo et al. (2005)之文獻亦提出在XPS分析圖譜中Oxygen 1s的能譜呈現兩個氧化物狀態的波峰其分別屬於O²⁻與OH⁻物種，其造成具有OH⁻ peak原因為薄膜表面吸收空氣中水分的因素所導致，故在此分析Oxygen 1s的能譜皆可發現具有兩個氧化物狀態的波峰存在，ESCA分析圖譜中之N元素能譜顯示(如圖4-30c所示)，其在此PECVD製程中沉積的二氧化鈦薄膜中出現N元素之結合能(binding energy)訊號值其出現於396 eV，故根據Saha和Tompkins之論點推測，表示此製程程序下生成的N原子為鈦-氮鍵結(Ti-N bond)是屬於Ti-N元素型態，但於空氣的環境下經高溫550 °C鍛燒4小時後使其退火(annealing)下，其N元素peak訊號值則消失，其由於在高溫含有氧的條件下TiN能被氧化成TiO₂(Saha和Tompkin, 1992)，故為避免此情況的產生，所以本研究之後鍛燒退火(annealing)程序皆在氮氣環境下進行。

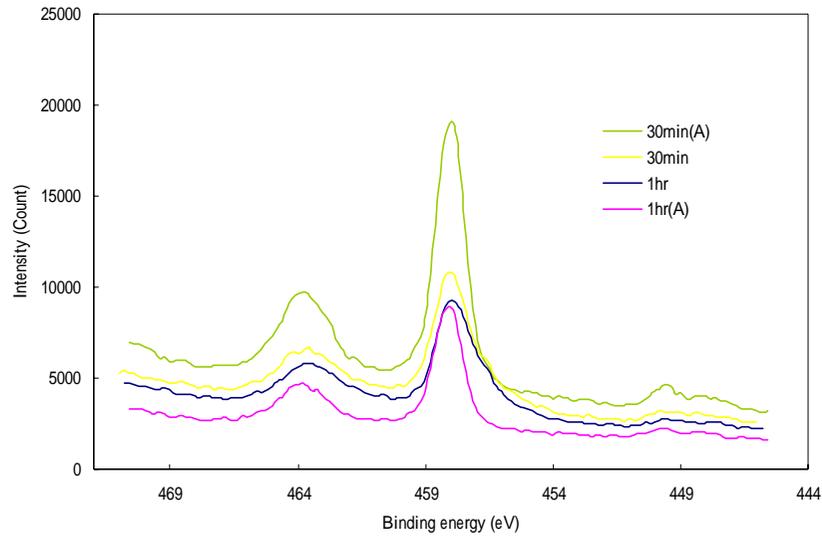
圖4-31則是在RF power為100 W，基板溫度為400 °C，沉積時間為30 min探討對於薄膜沉積在矽晶圓片基材與蘇打玻璃基材上之化學鍵結分析，對沉積於矽晶圓片上之TiO₂薄膜而言，可以發現Titanium 2p_{1/2}、2p_{3/2}與Oxygen 1s的能譜中，其鍵結訊號強度較玻璃基材高；但其Nitrogen 1s的能譜中則其兩者的鍵結訊號強度相差不大，表示當使用不同基材時，將可能有些微影響TiO₂的鍵結形成，而對含氮化合物的鍵結形成將較不致造成顯著的影響。

在基板溫度為400 °C，沉積時間為30min條件下，探討薄膜沉積在100 W與150 W電漿功率下其二氧化鈦的化學組成型態，由圖4-32可以發現Titanium 2p_{1/2}，

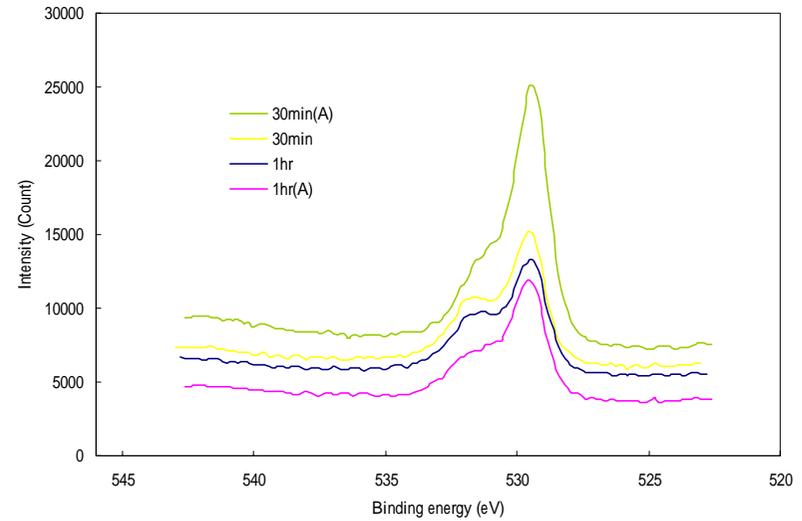
$2p_{3/2}$ 、Oxygen 1s的能譜與Nitrogen 1s的能譜中，其鍵結訊號強度皆以150 W電漿功率條件下較為高；表示高電漿輸出功率下將有助TTIP前驅物被解離形成 TiO_2 的鍵結，亦提高氮分子被解成氮原子的效果，以利形成具有氮摻雜之鈦化合物。

圖4-33係在RF power為100 W，基板溫度為400 °C，沉積時間為30 min之固定條件下，分別針對純粹氮氣(氮流量為400 sccm)與氮氣+空氣(氮流量為300 sccm，空氣為100 sccm)之沉積條件下進行其表面化學型態之鑑定；藉由Titanium $2p_{1/2}$ ， $2p_{3/2}$ 與Oxygen 1s的能譜中，可得知在有添加空氣的狀態下，其二氧化鈦的鍵結強度訊號明顯有增強的情形發生，表示在有氧的狀態時將有助於 TiO_2 之鍵結型態產生，而在Nitrogen 1s的能譜圖中則發現無氮元素的存在，其表示在此氧化的環境下將不會形成TiN的鍵結型態。(Battiston et al., 2000)

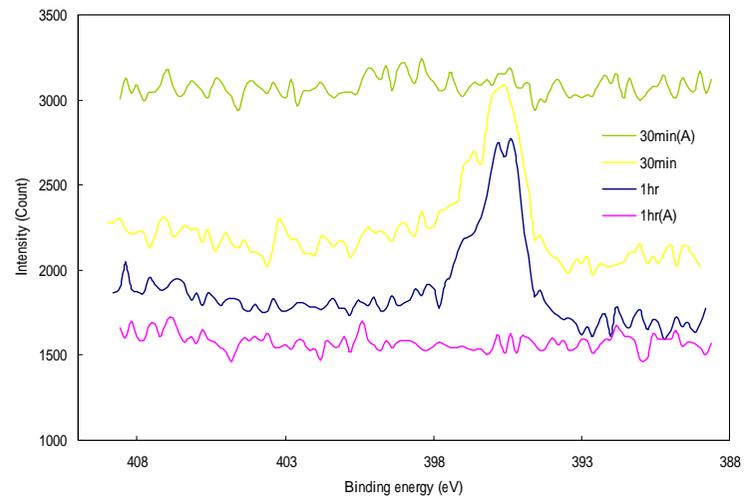
由ESCA成份定量分析，以積分方式可得到經PECVD技術下沉積之薄膜其各元素之含量百分比(如表4-4所示)，對於在各條件參數下所形成的 TiO_2 其O/Ti比例皆高於原比例2：1，表示此製程產生的二氧化鈦為富氧的狀態，而此結果與Battiston et al. (2000)之研究些微相似，此篇文獻亦是利用PECVD技術在 N_2 plasma與 N_2+O_2 plasma的環境下沉積二氧化鈦薄膜，然而作者指出此方法所沉積的薄膜皆具有相似的Ti/O比率(在不考慮氮和碳污染物之狀態下)，代表的Ti為27%而O為73%，文獻中作者說明此樣品呈現較高氧含量是由於吸附水分和氫氧基的原因，由於此文獻亦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，故表示此製程序下具有氮化物(N 1s peak為397 eV)的型態。(Battiston et al., 2000)



(a) Ti 2p X射線光電子圖譜

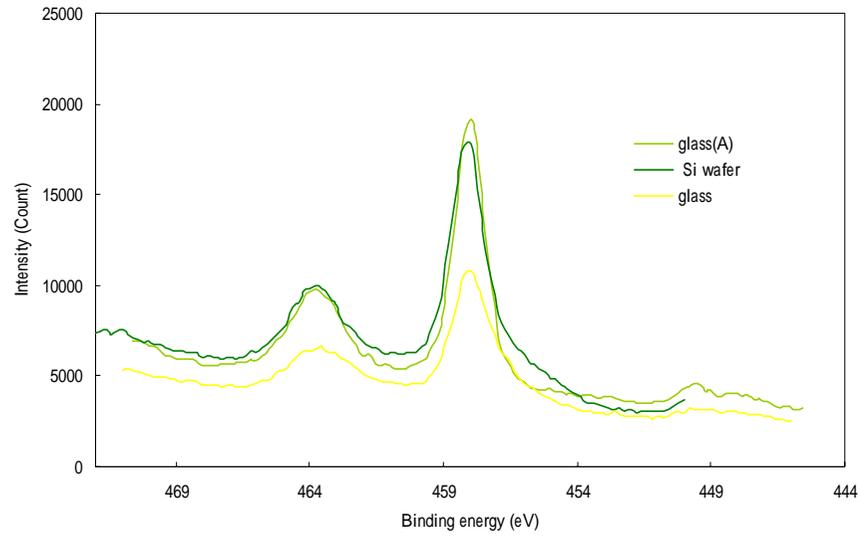


(b) O 1s X射線光電子圖譜

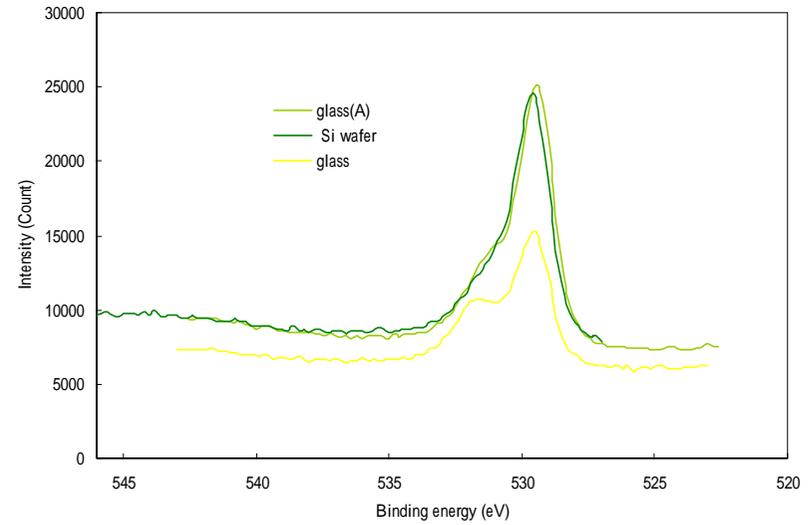


(c) N 1s X射線光電子圖譜

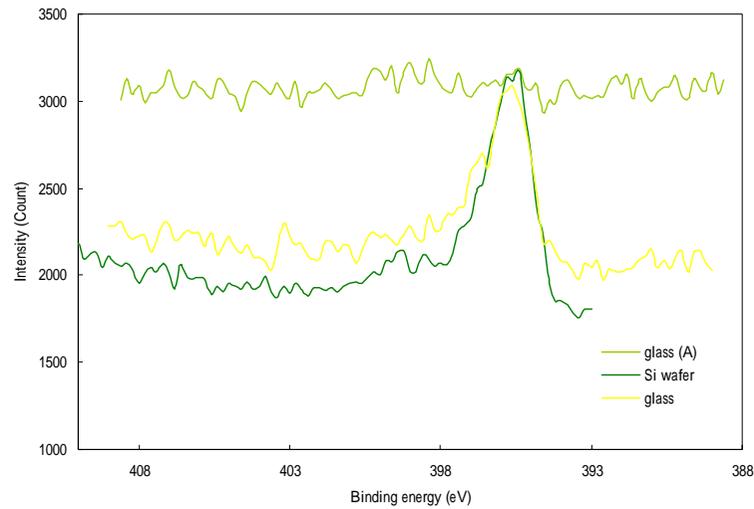
圖4-30 PECVD沉積二氧化鈦在不同時間與鍛燒參數條件下之X射線光電子圖譜(TTIP : 400 sccm, Temp. : 400 , RF : 100 W)



(a) Ti 2p X射線光電子圖譜

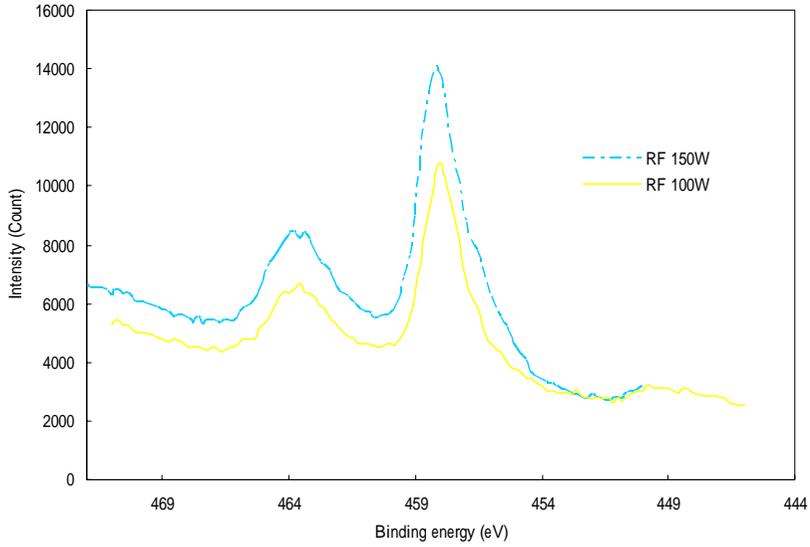


(b) O 1s X射線光電子圖譜

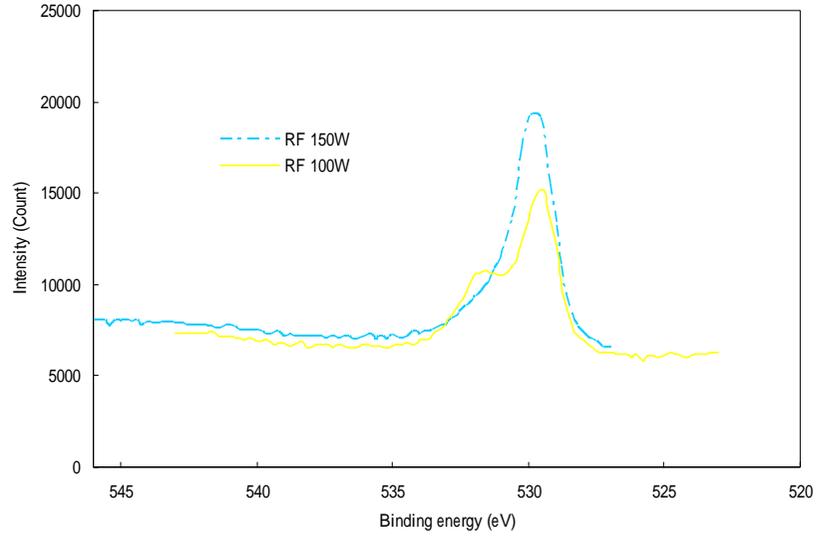


(c) N 1s X射線光電子圖譜

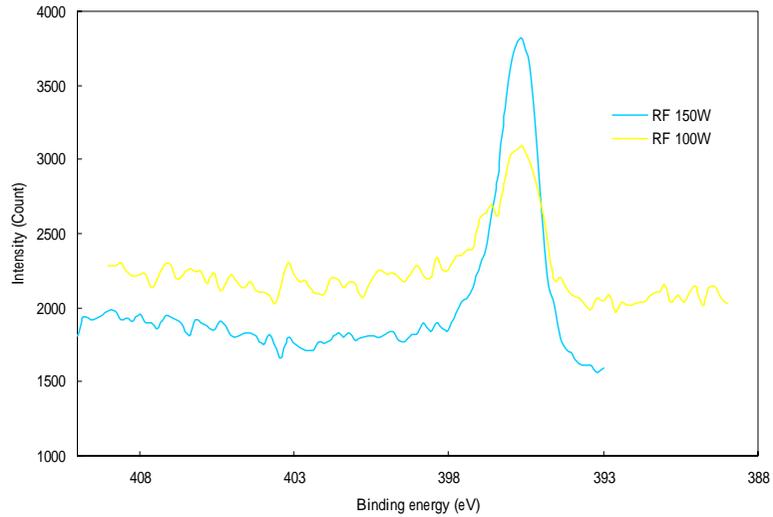
圖4-31 PECVD沉積二氧化鈦在不同沉積基材下之X射線光電子圖譜(TTIP : 400 sccm, Temp. : 400 , RF : 100 W)



(a) Ti 2p X射線光電子圖譜

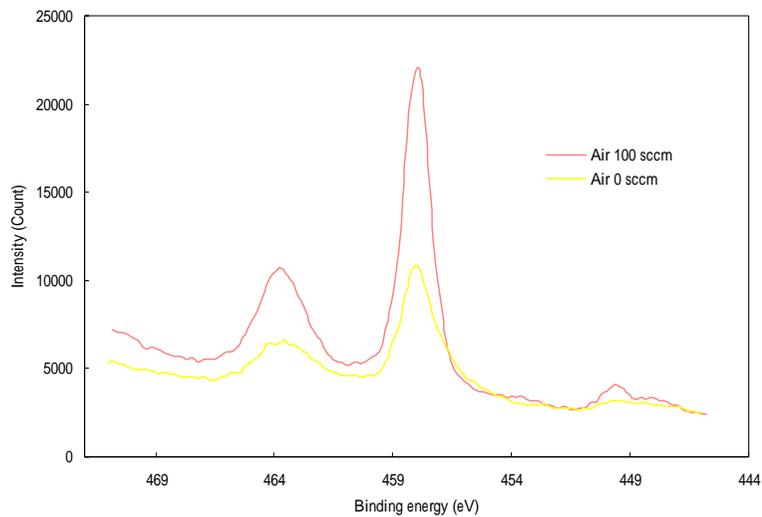


(b) O 1s X射線光電子圖譜

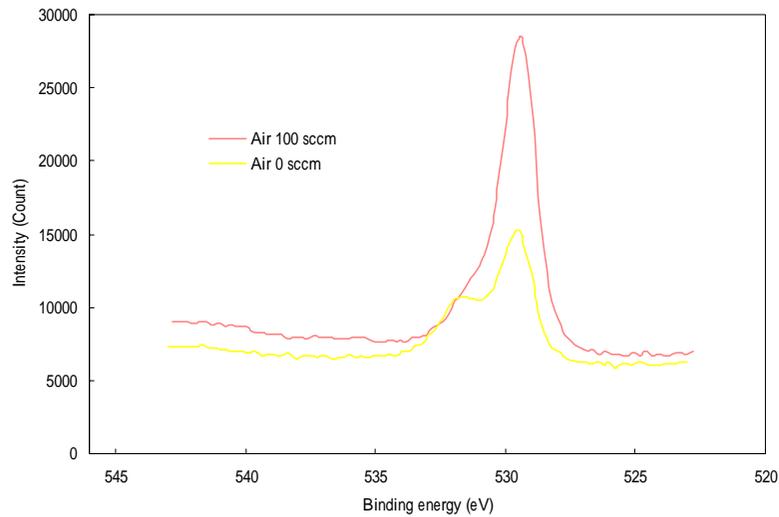


(c) N 1s X射線光電子圖譜

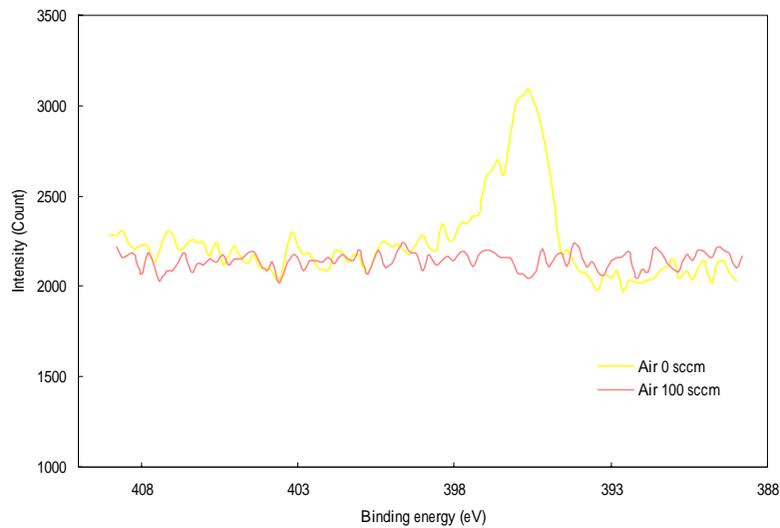
圖4-32 PECVD沉積二氧化鈦在不同RF power參數條件下之X射線光電子圖譜(TTIP : 400 sccm, Temp. : 400 , Time : 30 min)



(a) Ti 2p X射線光電子圖譜



(b) O 1s X射線光電子圖譜



(c) N 1s X射線光電子圖譜

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(TTIP : 400 sccm, T_s : 400 , RF : 100 W, Time : 30 min)

表4-4 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

4-2-4 薄膜光催化分析

4-2-4-1 亞甲基藍光催化分析

亞甲基藍(Methylene Blue)由於其本身之性質不易受光照射而自然分解，然而若於光催化中則亞甲基藍之藍色染料，受到光催化分解後顏色將漸漸由藍轉變至透明，故可由 UV-VIS 分析儀進行其吸收光譜測定，以分析其受到光分解的程度，由於此特性故目前被廣泛用來作為判定光觸媒之活性測試的方法。

1. 直接光解背景實驗

此實驗首先針對在無添加二氧化鈦薄膜的情況下，進行紫外光與可見光之直接照光反應，係藉由 UV-VIS 分析光譜儀進行 663 nm 波長下其吸收度測量，觀察結果如圖 4-34 與 4-35 可得知其在 365 nm 紫外光波長與 450-550 nm 可見光波長下之光源與其 4.5 mW/cm² 強度照射下，其在 365nm 紫外光波長照射時，起初呈現些微的下降趨勢，但於 12 小時後則呈現幾乎穩定無分解的狀態，而其顏色則無太大的變化。而對於可見光光源照射下則其亞甲基藍之吸收度無明顯的下降情形，藉由此實驗可屏除直接光解因素之影響。

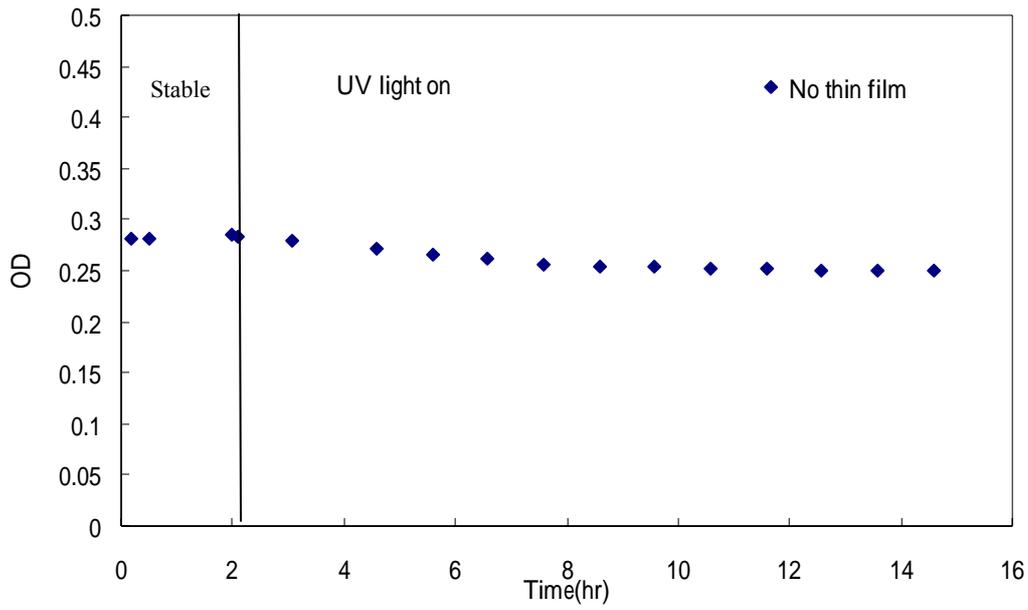


圖 4-34 直接紫外光光分解亞甲基藍之吸收度變化
(MB concentration= 1.5 ppm , UV light Intensity = 4.5 mW/cm²)

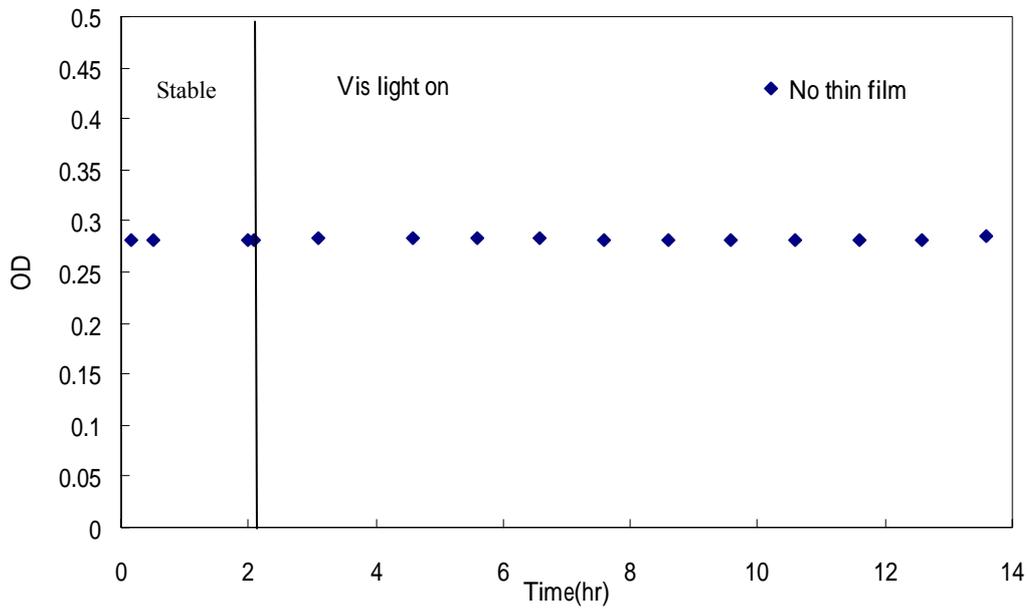


圖 4-35 直接可見光光分解亞甲基藍之吸收度變化
(MB concentration= 1.5 ppm , Vis light Intensity = 4.5 mW/cm²)

2. 批次程序薄膜處理亞甲基藍實驗

接著進行 PECVD 技術下沉積之二氧化鈦薄膜之光催化分解反應，將沉積於矽晶圓片上的薄膜(RF power =150 W, N₂ 流量= 400 sccm, Ts =400 °C, Deposition time =120 min, Anneal condition = 700 °C N₂ gas 4hr)放進亞甲基藍溶液後待其吸附平衡後，開紫外光(或可見光)燈源進行光催化，其光源則為由反應器上方照下，利用對光吸收度的變化來觀察其亞甲基藍脫色分解情形。圖 4-34 結果顯示 TiO₂ 薄膜在 UV light 為光源下，其亞甲基藍溶液隨時間的改變而呈現吸收度下降的趨勢，其反應時間於 17 小時後則幾乎完全分解，而其顏色變化則由原本的藍色以轉變為透明澄清，表示本研究在 PECVD 製成下沉積的薄膜仍然具有一定的降解效果。圖 4-35 結果顯示沉積於矽晶圓片上的薄膜(RF power =150 W, N₂ 流量= 400 sccm, Ts =400 °C, Deposition time =120 min, Anneal condition = 700 °C N₂ gas 4hr)在 Vis light 為光源於 4.5 mW/cm² 與大於 4.5 mW/cm² 光強度照射下亞甲基藍之吸收度變化情形，當亞甲基藍溶液隨時間的改變其光催化分解效果較為不明顯，而於開燈光反應下 OD 值呈現下降趨勢，其反應時間至 5 小時後幾乎微量分解，而至 24 小時後，其顏色較無明顯轉變，表示本研究之 RF-PECVD 技術下所製成薄膜再經氮環境鍛燒退火的觸媒薄膜其在可見光光催化下具有微量的降解活性但其效果較低於在紫外光之光催化反應；藉由光觸媒活性測試結果，可推測雖本研究所製備之二氧化鈦薄膜其於晶相分析上無法確切證明其光觸媒晶體型態，但在其光催化活性測試下，雖在可見光的效果較不理想但相對依然在紫光下具有一定的光催化降解效果，故表示是此製成下所產生的薄膜為觸媒型態，但無法明確確定為二氧化鈦光觸媒型態。

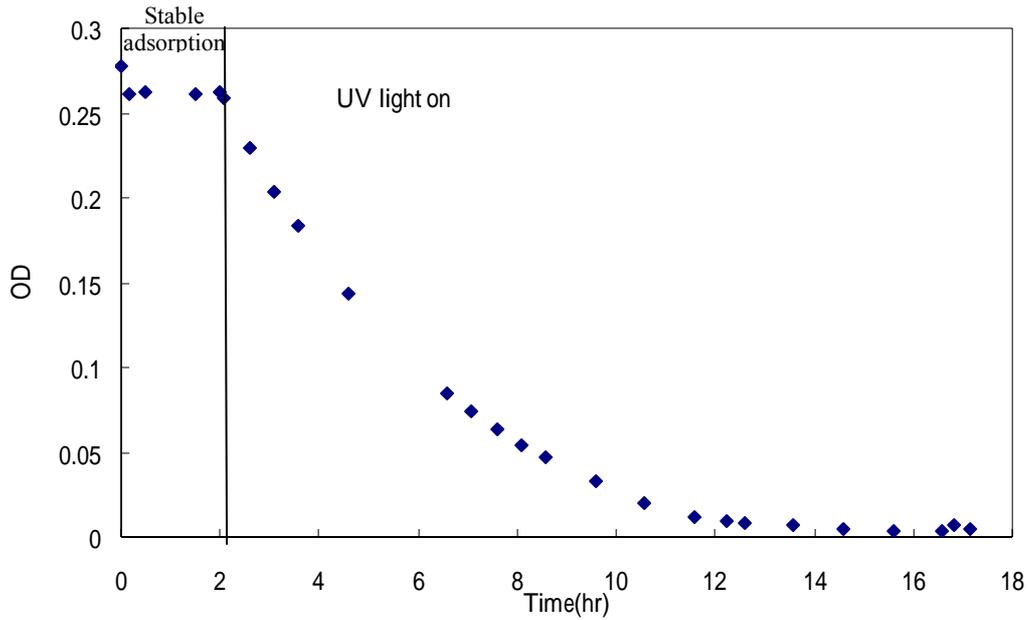


圖 4-36 二氧化鈦薄膜搭配紫外光光源照射下亞甲基藍之吸收度變化情形
 (RF power =150 W, N₂ 流量= 400 sccm, Ts=400 , Deposition time =120 min,
 Anneal condition = 700 N₂ gas 4hr, Substrate = Silicon wafer)
 (MB concentration= 1.5 ppm , UV light Intensity = 4.5 mW/cm²)

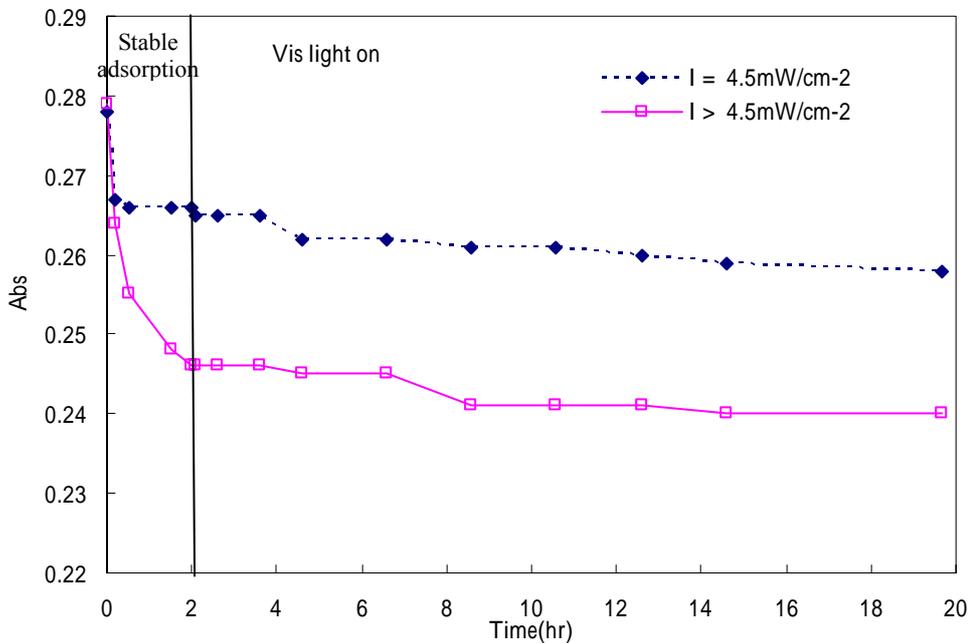


圖 4-37 二氧化鈦薄膜搭配可見光光源於 4.5 mW/cm² 與大於 4.5 mW/cm² 光強度
 照射下亞甲基藍之吸收度變化情形(RF power =150 W, N₂ 流量= 400 sccm, Ts
 =400 , Deposition time =120 min, Anneal condition = 700 N₂ gas 4hr, Substrate
 = Silicon wafer)(MB concentration= 1.5 ppm)