

## 基材種類對原子層沉積TiO<sub>2</sub>薄膜性質之影響

陳羿志<sup>1</sup> 陳家全<sup>1</sup> 鄭錫恩<sup>1</sup> 謝煜弘<sup>1</sup>

<sup>1</sup>南台科技大學光電工程系  
(NSC96-2628-E218-001)

### 摘要

本研究利用原子層沉積法，在 200°C~500°C 沉積溫度下，以TiCl<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>O為反應前驅物，在高摻雜n型矽基板及被覆Ti、Ta和Ni的玻璃基板上成長TiO<sub>2</sub>薄膜，探討其成長速率、表面形態、薄膜結構及光響應特性。實驗結果顯示，不同種類基板上，TiO<sub>2</sub>薄膜成長速率幾乎不受製程溫度影響，約為 0.05 nm/ctycle；結構方面，Si基板上成長的TiO<sub>2</sub>，成長溫度 400°C 以下都是anatase相，500°C 才有rutile相出現，在Ta及Ni基板上 400°C 就有rutile相出現，在Ti基板上rutile出現的溫度更降低至 300°C，表面形態方面，200°C 成長的晶粒最大，300°C 與 400°C 成長的晶粒最小，而 500°C 成長的晶粒又變大。光電流響應方面，在Ti基板上成長TiO<sub>2</sub>可獲得最佳的光電流響應。

關鍵詞：原子層沉積、TiO<sub>2</sub>

### 1. 前言

在 1972 年Fujishima與Honda[1]利用TiO<sub>2</sub>當陽極，Pt當陰極，以紫外光照射TiO<sub>2</sub>表面，產生催化使水分解為氫氣和氧氣而引起人們廣泛的興趣，開啟了光觸媒的新應用領域。作為光觸媒的材料眾多，包括TiO<sub>2</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>等；其中，Anatase TiO<sub>2</sub>其能隙涵蓋了水解的氧化及還原電位，而且其物理、化學性質安定，無毒、無害且容易製備、價格便宜，因此本實驗以TiO<sub>2</sub>作為研究的材料。一般而言，anatase晶型的光催化活性比rutile佳，這是因為anatase的能隙較rutile高 0.2ev，而其導帶的位置接近水和氫的還原電位，具有較高的導電帶位置的anatase相會具有高活性；本實驗將以原子層沉積法沉積TiO<sub>2</sub>薄膜於不同基材上，探討其結構與光電化學特性。

### 2. 實驗方法

本實驗採用原子層沉積系統成長TiO<sub>2</sub>薄膜於在高摻雜n型矽基板及被覆Ti、Ta和Ni的玻璃基板上，以氫氣作為沖洗(purge)氣體，四氯化鈦(99.3%)與水做為反應前驅物，四氯化鈦溫度控制在 30°C，水溫度控制在 25°C，在反應溫度 200°C~500°C 中成長，探討薄膜成長速率、結構、表面型態與光電響應特性。

#### 2.1 薄膜成長速率

本研究使用自動化橢圓偏光儀 Automatic ellipsometer(型號：Five Lab MARY-102)量測薄膜厚度，光源波長為 632.8 nm。之後，將其厚度除以製程反應的循環次數即可算出薄膜的成長速率(nm/cycle)。

#### 2.2 薄膜結晶分析

使用儀器廠牌及型號為 Rigaku D/MAX2500 X 光廣角繞射儀(X-Ray Diffraction, XRD)分析薄膜的結晶型態，該儀器使用 Cu 靶，其特性波長(CuK  $\alpha$  射線) $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ，操作條件為電壓 40KV，電流 100mA。實驗條件為：掃描的角度  $2\theta$  為 20°~80°，掃描速度 4 度/分鐘。

#### 2.3 薄膜表面型態

表面型態分析：以掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)，型號為菲利浦公司 XL-40FEG 場發射型掃描式電子顯微鏡觀察薄膜表面形態。

#### 2.4 光電流分析

以定電位儀量測光電流。定電位儀型號是Autolab PGSTA12，有三個電極分別是白金電極、參考電極(Ag/AgCl)、工作電極(TiO<sub>2</sub>)。把要量測的試片放置於工作電極，三個電極皆浸泡在電解液裡面，試片照光的面積固定為 0.5cm<sup>2</sup>圓孔，電解液則使用 0.1m KOH(氫氧化鉀)。

本實驗使用兩種燈源，第一種為波長 365 nm、功率 100W 的 UV 燈；另一種為鎢燈，當鎢燈光進入型號 TRIAX 320 的光譜儀後，光被稜鏡分離成各種不同波長的色光，再經過狹縫選擇波長，使成單一且特定波長之光線，掃描方式為步進式，掃描波長範圍為 200~600 nm。

量測的部分有二項：

(1)I-V curve：固定照光波長，改變偏壓之光電響應特性。

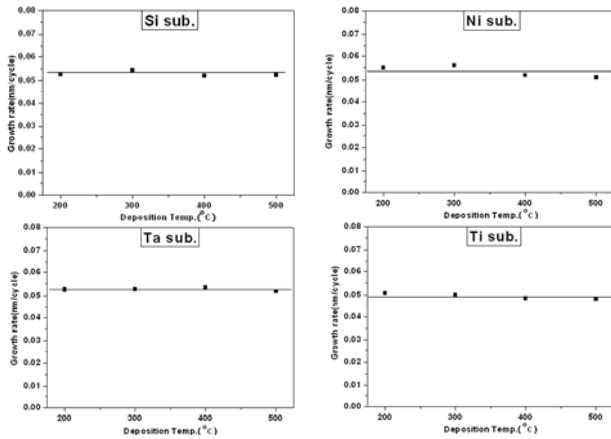
(2)I- $\lambda$  curve：固定偏壓 0V vs Ag/AgCl 下，改變照光波長之光電響應特性。

<sup>†</sup> 發表作者：陳羿志

<sup>‡</sup> 通訊作者：M97L0213@webmail.stut.edu.tw

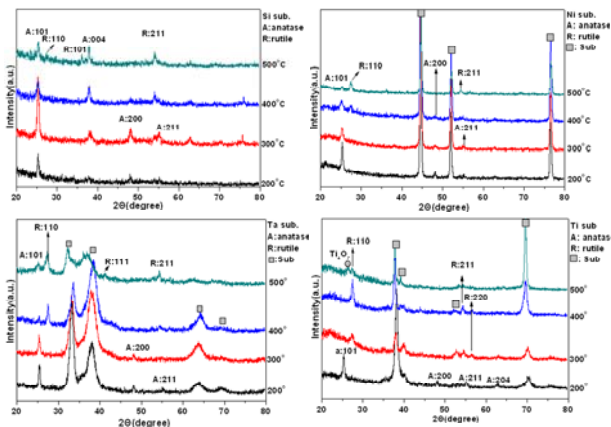
### 3. 結果與討論

圖一為各種基材上製程溫度對薄膜成長速率的影響，結果顯示，ALD TiO<sub>2</sub>薄膜成長速率都很穩定，並不受製程溫度的影響，這顯示了ALD特有的表面自限制特性，薄膜成長的化學反應只在基材表面進行，而且每次的反應循環(cycle)只會與吸附於基材表面的TiCl<sub>4</sub>反應生成TiO<sub>2</sub>，所以ALD TiO<sub>2</sub>薄膜的成長速率與製程溫度並無絕對關係，而是取決於製程的化學反應循環次數。



圖一、溫度對薄膜成長速率之影響

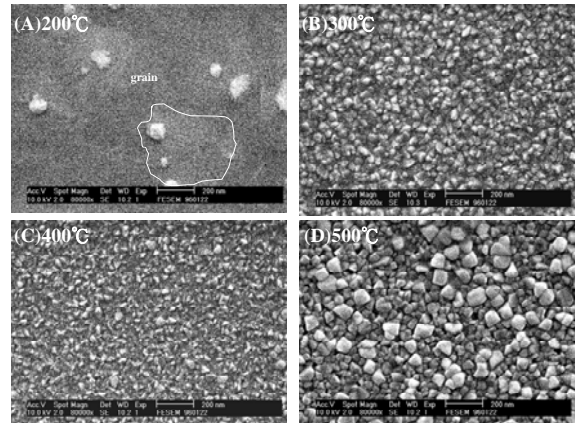
圖二為各種基板上成長的TiO<sub>2</sub>薄膜XRD繞射圖，從結果可以看出TiO<sub>2</sub>在金屬基材上出現rutile相的溫度比在Si基板低；其中，Ti基板溫度最低，在300°C就已成長出rutile相，並在500°C生成其他的氧化鈦(Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)結構。



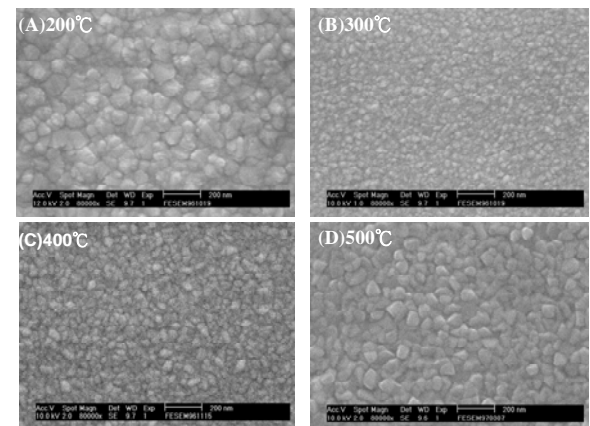
圖二、各種製程溫度成長薄膜結構之XRD繞射圖

圖三、圖四、圖五及圖六分別為Si、Ni、Ta及Ti在各種製程溫度下所成長TiO<sub>2</sub>薄膜的表面型態。結果顯示，在沉積溫度200°C時，表面呈現較大晶粒，根據文獻 [2] 指出，在較低溫度製程條件下，由於原子擴散能力差，刚开始會先形成非晶的TiO<sub>2</sub>薄膜，隨著時脈增加逐漸有成核的現象，因為成核的數目不多，所以會橫向長出大晶粒的TiO<sub>2</sub>，在300°C~400°C製程溫度下，薄膜的晶粒明顯變小，因為溫度提高，成核的數目增多，造成晶粒成長空間變小並且在成長過程中彼此會競相成長，造成晶粒形狀變小。500°C製程溫度下，薄膜的晶粒又有變大的趨勢，這是因為在高

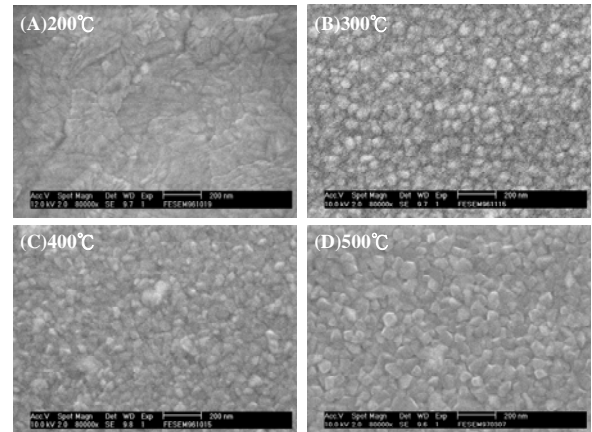
溫製程下，原子擴散能力強，晶粒在成核過程中會跟鄰近的成核晶粒作擴散結合，藉此降低彼此的表面能，所以可以形成大顆的晶粒。



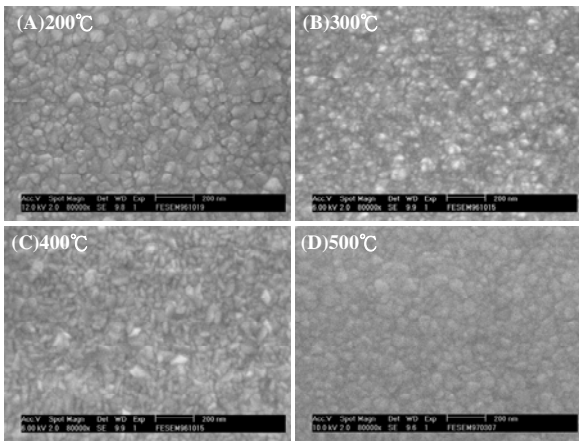
圖三、Si基板各種製程溫度之薄膜表面SEM影像



圖四、Ni基板各種製程溫度之薄膜表面SEM影像



圖五、Ta基板各種製程溫度之薄膜表面SEM影像



圖六、Ti 基板各種製程溫度之薄膜表面 SEM 影像

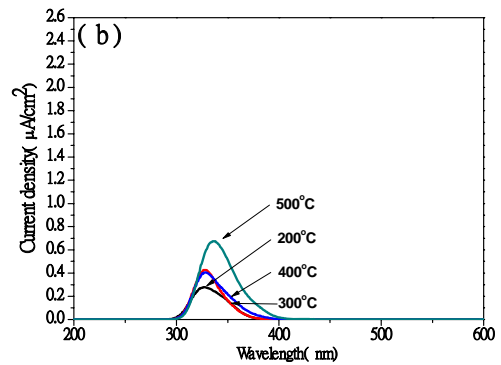
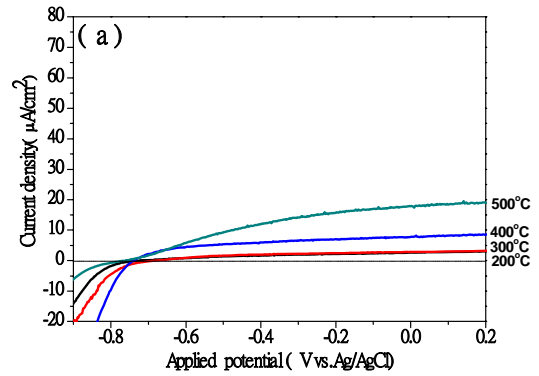
圖七(a)、(b)為Si基板在不同溫度成長的TiO<sub>2</sub>薄膜分別使用UV燈(型號-Spectroline Model SB-100PC)及UV-Vis光譜儀(型號-TRIA320)所量測出電壓對電流密度(I-V)及波長對電流(I-λ)關係圖。結果可由薄膜結構來了解，在 200°C~400°C 中，隨溫度升高，anatase相(004)結晶方向有增強的趨勢，文獻中[3]顯示有較強(004)優選方向，光觸媒活性也較強，這也說明了高溫製程會有很好的光響應；400°C與500°C成長的薄膜皆有anatase相(004)的優選方向，但500°C成長的薄膜卻有較好光響應，由表面型態來看，500°C的薄膜晶粒較大，推測晶粒變大使得晶界減少，所以照UV光後產生的電子電洞在移動過程中被復合的機率減少，所以響應會較大；另一方面從圖七(b)波長對電流的關係圖，可以看到500°C因為具有rutile相的存在，其較低的能隙(3.0eV)可明顯的增加往長波長的吸收，提昇了光響應能力。

在Ni基板上，由圖八(a)電流對電壓關係曲線結果可以看到，在200°C與300°C的TiO<sub>2</sub>光電流響應都比較小，因為低溫成長時雜質含量較多，薄膜品質比較差造成；400°C與500°C成長的TiO<sub>2</sub>薄膜明顯的可以获得較大的光電流，並且從圖八(b)在UV-Vis光源量測到的電流與波長特性曲線，可以觀察到有完整的光響應波段的位移，從結構得知這是因為rutile結晶相的關係，由於能隙的不同，所以能多吸收靠近可見光的波長。

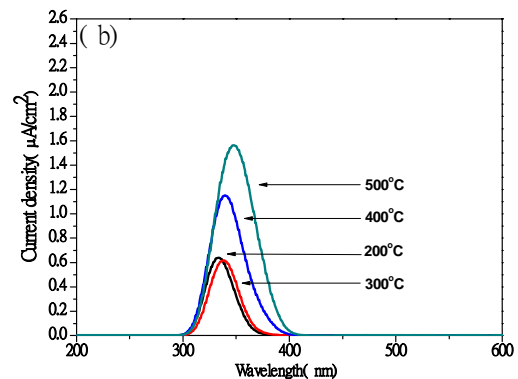
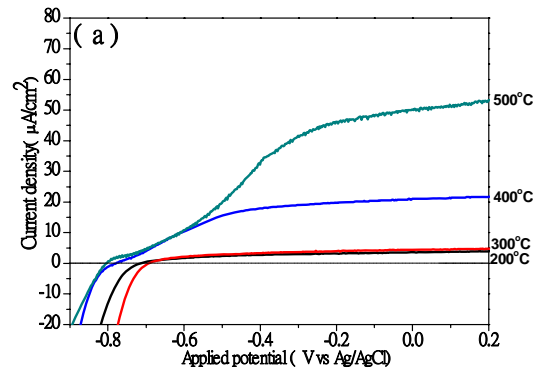
在Ta基板上，由圖九(a)電流對電壓關係曲線的結果可以看到，同為anatase結晶相的200°C及300°C的TiO<sub>2</sub>薄膜，光電流響應值比較小；但是在400°C及500°C沉積的TiO<sub>2</sub>薄膜可以获得明顯較大的光電流響應，這是因為高溫成長的薄膜品質較佳及具有混合結構相的關係；可以從圖九(b)在UV-Vis光照射下的電流與波長特性曲線也可以清楚觀察到，具有rutile結晶相的400°C及500°C在可見光的波長有明顯的光電流響應。

在Ti基板上，由圖十(a)電流對電壓關係曲線結果顯示，200°C至400°C成長溫度條件中光電流的大小隨製程溫度的升高而增加，但是500°C其光電流響應比400°C小，從薄膜結構分析得知，應該是出現了其它的鈦氧化物(Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)，所以降低了TiO<sub>2</sub>的純度，使得光電流變小；並由圖十(b)電流與波長特性曲線可以看到300°C至500°C即具有rutile結晶相的TiO<sub>2</sub>薄膜皆增加

了光響應的波段。

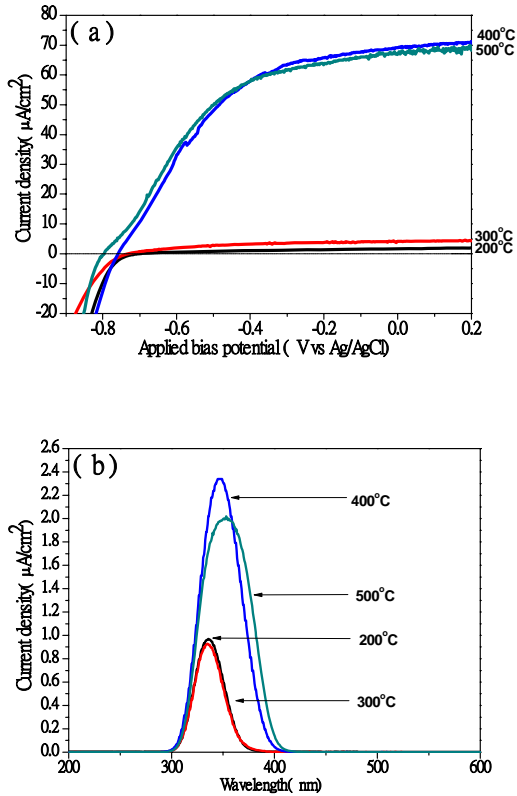


圖七、Si基板上成長之TiO<sub>2</sub>薄膜的(a) I-V曲線(b) I-λ特性圖

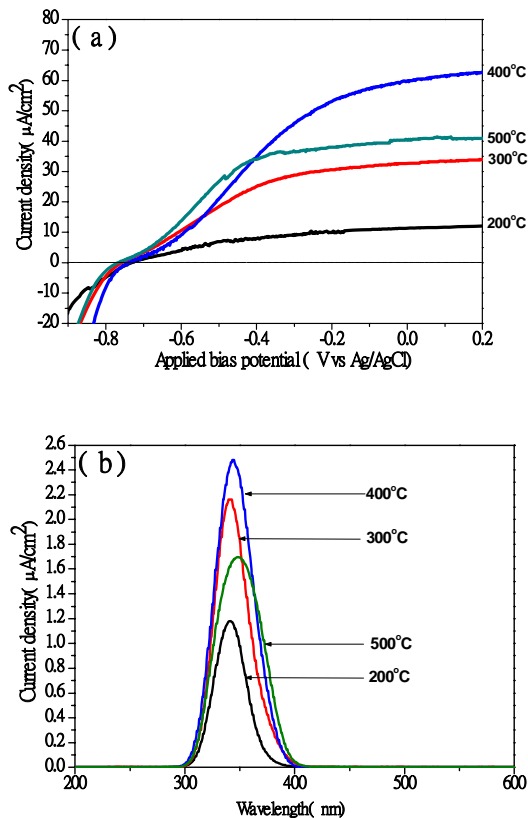


圖八、Ni基板上成長之TiO<sub>2</sub>薄膜的(a) I-V曲線(b) I-λ

特性圖



圖九、Ta基板上成長之TiO<sub>2</sub>薄膜的(a) I-V曲線(b) I-λ特性圖



圖十、Ti基板上成長之TiO<sub>2</sub>薄膜的(a) I-V曲線(b) I-λ特性圖

4. 結論

不同基板上所獲得的成長速率在各種製程溫度中都很穩定，這顯示ALD特有的表面自限制特性。表面型態SEM圖得知，在 200°C 成長時，可以獲得較大的晶粒；300°C~400°C 成長的晶粒變小；到 500°C 時又變大。從薄膜結構的分析中顯示，金屬基板上的rutile相出現的溫度比在Si基板低，其中，在Ti基板上成長TiO<sub>2</sub>在 300°C 就獲得了rutile結構相，並在 500°C 得到其它的氧化鈦(Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)結構。光電流響應方面，在Ti基板上成長TiO<sub>2</sub>薄膜在 200°C 至 400°C 溫度下所量測到的光電流響應皆為最好；但是，500°C 成長的光電流結果為例外，由薄膜結構得知這是因為出現了非TiO<sub>2</sub> 的結構所影響。

誌謝

感謝國科會計畫(NSC96-2628-E218-001)所提供經費之補助。

5. 參考文獻

- [1] A.Fujishima,Honda,"Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode",Nature238(1972)P37-38.
- [2] D.R.G Mitchell, D.J. Attard, "Transmission electron microscopy studies of atomic layer deposition TiO<sub>2</sub> grown on silicon",Thin Solid films,441(2003)P37-38.
- [3] Li-jian Meng, M. Andritschky, M.P. dos Santos, "The effect of substrate temperature on properties of d.c. reactive magnetron sputtered titanium oxide films",Thin Solid films, 223 (1993) P.242-247.
- [4] A. Fernandez, G. Lassaletta, V. M. Jimenez, A. Justo, "Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts sputtorted on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel) Comparative studie of photocatalytic activity in water purification" Applied Catalysis B: Environmental 7 (1995) P.49-63.