

使用射頻磁控濺鍍法沉積二氧化鈦薄膜於矽基板之特性分析

陳重安 水瑞鐔

國立虎尾科技大學電子工程系
雲林縣虎尾鎮文化路 64 號

摘要

本研究使用射頻磁控濺鍍法，在矽基板上濺鍍二氧化鈦薄膜。使用金屬鈦靶在不同氬氣與氧氣比例(16:4、12:8、8:12、4:16)和不同工作壓力(20、10、7 mtorr)進行濺鍍，將濺鍍完成的薄膜使用快速退火爐進行 600 °C 退火，並使用水熱法成長二氧化鈦奈米柱。由分析結果可得知，氣體比例 12:8 成長奈米柱結構最完整，氣體壓力則是 20 mtorr 的晶體結構最好。材料分析方面，運用 X 光繞射儀(XRD)、場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)、螢光光譜儀(PL)做檢測，對表面形貌及晶體結構和光激發光特性進行分析。

關鍵詞：射頻磁控濺鍍、二氧化鈦、水熱法、奈米柱

Characterization of TiO₂ films deposited on silicon substrate by RF magnetron sputtering

CHONG-AN CHEN, WALTER WATER

*Department of Electronic Engineering, National Formosa University,
HuWei, Yunlin 632, Taiwan*

ABSTRACT

In this study, TiO₂ films were deposited on silicon by RF magnetron sputter. Using a metal target in various ratio of argon with oxygen (16:4, 12:8, 8:12, 4:16) and different working pressures (20, 10, 7 mtorr) for sputter, the films annealing at 600 °C by rapid thermal anneal (RTA), and grow TiO₂ nanorods using by hydrothermal method. Analysis results, the growth of nanorods gas ratio 12:8 structure is most complete, gas pressure is 20 mtorr crystal structure best. In the material analysis, surface morphology and crystal structure and optical characteristics of the optical excitation analysis were examined by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FE-SEM), and photoluminescence (PL).

Key words: RF magnetron sputtering, TiO₂, hydrothermal method, nanorods

一、前言

近年奈米科技、技術與材料被廣泛的研究與應用在生活跟研究中，目前工業界所製造出來元件，也都控制在奈米以下。隨科技的進步，奈米的製程也越來越進步，甚至可達分子或原子的大小，再與現代理論科學和分析做為結合，進而發展出許多新的技術與應用，如奈米材料、奈米生物、奈米

醫學、奈米化學..等。

二氧化鈦(TiO₂)為n型半導體材料[1]，其基本分子結構為閃鋅格，且具有三種晶體結構分別為銳鈦礦、金紅石及板鈦礦，這些結構其共同點為組成的結構的基本單位為TiO₆八面體[2]，Ti原子為中心點，周圍有6個氧原子形成配對數為6個之八面體結構，這些結構的區別為TiO₆八面體組成的

骨架是共用頂點或是共用邊所組成。

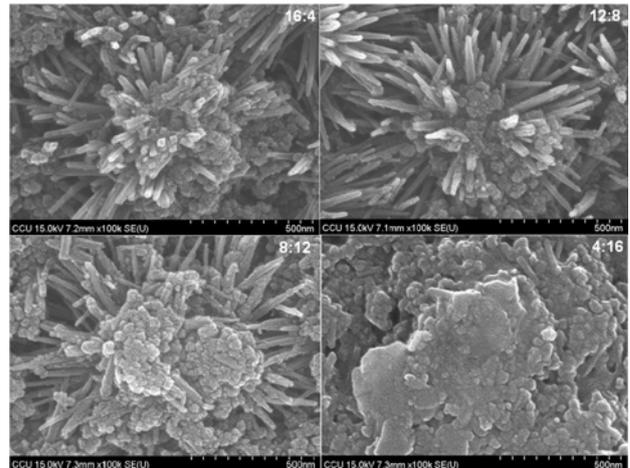
金紅石的結構是由 TiO_6 八面體的共頂點和共邊所組成， $Ti-O_1$ 鍵比 $Ti-O_2$ 鍵略長， O_1-Ti-O_2 的鍵角則維持在 90° 。金紅石的晶胞為四面體晶格($a = 0.459 \text{ nm}$ ， $c = 0.296 \text{ nm}$)，其熱穩定是當中最好的且在光學方面波長為 410 nm 能隙為 3.0 eV 且具有高折射率以及高介電常數。

銳鈦礦的結構是由 TiO_6 八面體的共邊所組成，在組成的金紅石的八面體中兩個 O_1 沿著四重軸的方向畸變，所以銳鈦礦的八面體中 O_1-Ti-O_2 鍵角不在是 90° ，雖然發生的畸變是二氧化鈦中所有結構上最大，但是八面體的對稱性卻是比板鈦礦高。銳鈦礦與金紅石一樣是屬於四面體晶格($a = 0.536 \text{ nm}$ ， $c = 0.953 \text{ nm}$)，在實驗中銳鈦礦是屬於低溫相，在溫度達到 600°C 以上會轉換成高溫的金紅石相，在實驗的條件下，高溫的金紅石相則不能轉換成銳鈦礦相。銳鈦礦在光學方面波長為 385 nm 能隙為 3.2 eV ，由於銳鈦礦波長靠近紫外光波段，因此常被用來製作紫外光感測器[2]。

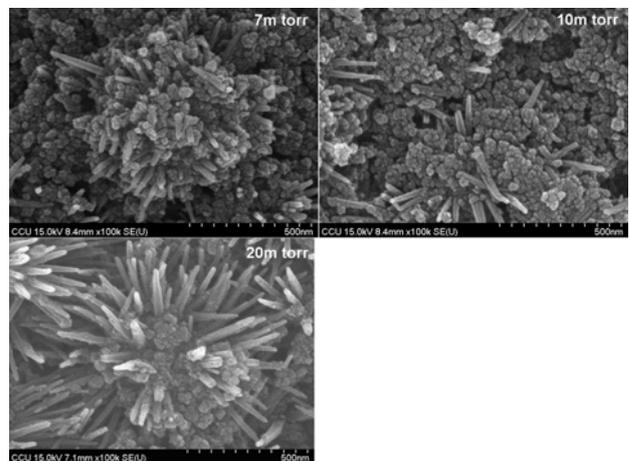
二、實驗方法

本研究用射頻磁控濺鍍系統 (R.F.Magnetron Sputtering)，在矽基板上製備二氧化鈦薄膜，作為二氧化鈦奈米柱成長之晶種層，使用的靶材為鈦金屬靶，實驗步驟如下：

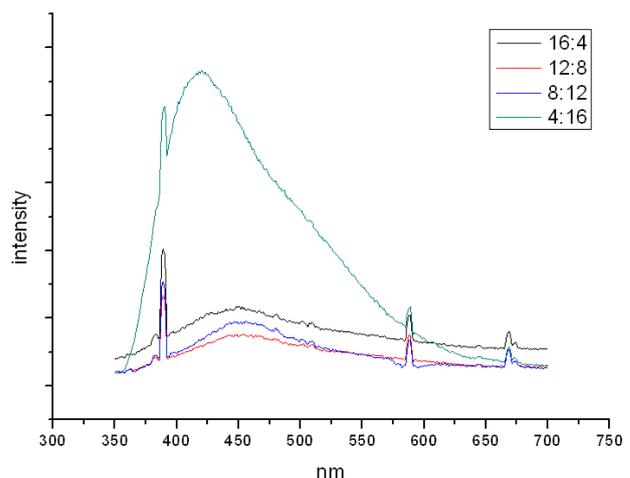
- (1) 將基板依序使用丙酮(ACE)、異丙醇(IPA)、去離子水(D.I water)中，分別使用超音波震盪器震洗10分鐘，清洗基板表面，再將清洗好的基板放入腔體內。
- (2) 先在腔體內通入反應氣體氫氣與不同濃度的氧氣比 (16:4、12:8、8:12、4:16)進行濺鍍(如圖一)。
- (3) 將基板進行 600°C 、5 min 的退火，再進行奈米柱成長。
- (4) 以 8.8 ml 三氯化鈦溶液及 100 ml 的去離子水去調製，攪拌混合均勻，再將基板以斜插方式放置，成長條件為，溫度 90°C ，反應時間為 9 小時。
- (5) 場發射掃描式電子顯微 (FE-SEM)、X光繞射儀 (XRD)、螢光光譜儀 (PL) 之檢測，對二氧化鈦奈米柱進行晶體的結構、表面的形貌與光激發光的特性進行分析。



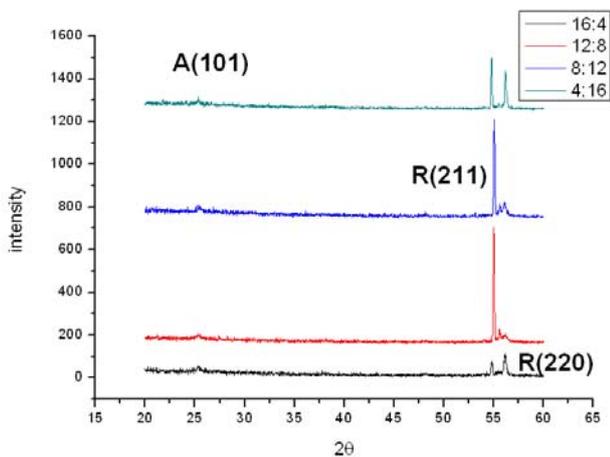
圖一. 在20m torr壓力下不同氧流量比例的SEM



圖二. 不同壓力的SEM



圖三. 不同氧流量比例的PL



圖四. 不同氧流量比例的XRD

三、結論

經實驗研究，可得到以下幾項結論：

1. 以射頻磁控濺鍍系統製備二氧化鈦薄膜做為晶種層，並進行退火的步驟，由水熱法可成功長出二氧化鈦奈米柱。
2. 隨氧氣比例增加並非線性變化，在氬氣與氧氣比例為12:8時，其結構最完整。
3. 由PL及XRD對照，在氬氣與氧氣比例為12:8時，PL得知氧缺陷較低，且XRD強度較高。
4. 退火溫度600 °C可將二氧化鈦轉成金紅石結構，因此可藉退火溫度來控制二氧化鈦結構。

參考文獻

1. Diebold, U. (2003) The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports* **48**, 53-229
2. 高濂，鄭珊，張青紅 (民 93)，奈米光觸媒，頁 35-45，五南圖書出版公司，台北
3. Huang, Huolin, Weifeng Yang, Yannan Xie, Xiaping Chen, Zhengyun Wu (2010) Metal-Semiconductor-Metal Ultraviolet Photodetectors Based on TiO₂ Films Deposited by Radio-Frequency Magnetron Sputtering, *IEEE Electron Device Letters*, **31**, 588-590
4. Ogawa, H., T. Higuchi, A. Nakamura, S. Tokita, D. Miyazaki, T. Hattori, T. Tsukamoto (2008) Growth of TiO₂ thin film by reactive RF magnetron sputtering using oxygen radical, *Journal of Alloys and Compounds* **449**,

375-378

5. Miaoa, L., P. Jinb, K. Kanekoc, A. Teraid,N. Nabatova-Gabaind, S. Tanemura (2003) Preparation and characterization of polycrystalline anatase and rutile TiO₂ thin films by rf magnetron sputtering, *Applied Surface Science* **212-213**, 255-263
6. Zhaoa, X. T., K. Sakkaa, N. Kiharaa, Y. Takadab, M. Aritaa, M. Masuda (2005) Structure and photo-induced features of TiO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Microelectronics Journal* **36**, 549-551
7. Peng X. and Chen A. (2005) Dense and high-hydrophobic rutile TiO₂ nanorod arrays, *Appl. Phys. A* **80**, 473-476
8. Pradhan S.K., Reucroft P.J., Yang F., and Dozier A. (2003) Growth of TiO₂ nanorods by metallorganic chemical vapor deposition, *J. Cryst. Growth* **256**, 83.