

# 以無機材料四氯化鈦先驅物應用於二氧化鈦酸鹼離子感測薄膜之研究

蔡景隆、姚品全

E-mail: 9601179@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

本研究是以四氯化鈦作為先驅物,利用溶膠-凝膠法(Sol-Gel)製備二氧化鈦鍍膜液,經旋轉塗佈機以5000rpm 均勻上膜,以製作延伸式閘極感測結構(Extended Gate structures)。吾人利用X光繞射儀(X-Ray Diffraction, XRD),掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM),分析所合成之TiO<sub>2</sub>薄膜,並利用I-V量測設備(Keithley 236 source meter)量測與感測TiO<sub>2</sub>薄膜連接之CD4007場效電晶體在不同氫離子濃度下之感測度變化情況。本論文比較以無機鈦鹽為先驅物所製備之延伸式閘極感測結構與傳統有機鈦醇鹽類所製備者,對氫離子感測特性之影響。同時並比較TiO<sub>2</sub>薄膜披覆前後之感測特性變化,以及在薄膜製備過程中,不同退火溫度處理之感測結構其感測特性差異情形。研究中發現:藉由氧之填補,使TiO<sub>2</sub>薄膜之結晶度增加,同時減少晶格中之氧空缺與Ti-O懸鍵數,形成較為良好之薄膜結構;退火溫度與感測膜種類影響此結構之感測特性:當感測結構為ITO/Glass時,其氫離子感測度由80.92  $\mu$ A/pH (300 退火)上升至122.21  $\mu$ A/pH (500 退火)。當感測結構為TiO<sub>2</sub>/ITO/Glass時,氫離子感測度則由78.01  $\mu$ A /pH (300 退火)下降至68.96  $\mu$ A /pH (500 退火)。

關鍵詞:溶膠-凝膠法;延伸式結構;四氯化鈦;感測器;氫離子

## 目錄

封面內頁 簽名頁 授權書 . . . . .	iii
. . . . . iv 英文摘要 . . . . .	v
. . . . . vi 目錄 . . . . .	vii
. . . . . vii 圖目錄 . . . . .	x
. . . . . x 表目錄 . . . . .	xii
第一章 前言 1.1研究動機 . . . . .	4
1.2研究流程及架構 . . . . .	5
1.3預期結果 . . . . .	7
第二章 材料簡介及製備原理 2.1溶膠-凝膠法之介紹 . . . . .	11
2.1.1 四氯化鈦於水溶液中的水解縮合行為 . . . . .	12
2.1.2分電荷理論 . . . . .	12
2.1.3水解反應 . . . . .	14
2.1.4縮合反應 . . . . .	15
2.2成膜製程分析 . . . . .	19
2.2.1 鍍膜 . . . . .	19
2.2.2退火前加熱的處理 . . . . .	20
2.2.3退火溫度對晶相的成長 . . . . .	20
2.2.4通入氣體作退火 . . . . .	21
2.3二氧化鈦之介紹 . . . . .	26
2.4二氧化鈦之應用 . . . . .	26
第三章 理論討論 3.1理論分析 . . . . .	28
3.2 感測材料之選擇 . . . . .	32
3.3延伸式閘極之理論分析 . . . . .	32
3.3.1電雙層理論 . . . . .	33
3.3.2吸附鍵結模型 . . . . .	34
3.3.3感測度之定義 . . . . .	36
第四章 實驗方法與量測 4.1溶膠-凝膠法之配製 . . . . .	38
4.1.1實驗藥品 . . . . .	38
4.1.2配製流程 . . . . .	38
4.2性質分析儀器 . . . . .	40
4.2.1 X-Ray Diffraction (XRD) 分析 . . . . .	40
4.2.2 Scanning Electron Microscope (SEM)分析 . . . . .	40
4.2.3電性量測 . . . . .	40
4.3基板清潔及爐管退火 . . . . .	41
4.3.1清潔基板 . . . . .	41
4.3.2爐管退火 . . . . .	41
4.4溶膠-凝膠法二氧化鈦分析 . . . . .	42
4.4.1 X-Ray Diffraction (XRD) 分析 . . . . .	42
4.4.2Scanning Electron Microscope (SEM)分析 . . . . .	44
4.5延伸式閘極之氫離子場效電晶體之研究 . . . . .	45
4.5.1感測元件之封裝 . . . . .	45
4.5.2量測系統之建立 . . . . .	47
4.6以二氧化鈦作為氫離子感測薄膜之電性量測 . . . . .	49
4.6.1不同退火溫度對感測度之影響 . . . . .	51
4.6.2退火時間的長短對感測度之變化 . . . . .	54
第五章 結論 . . . . .	57
第六章 未來展望 . . . . .	58
參考文獻 . . . . .	59

## 參考文獻

- [1]王仁澤, "環境與工業毒物學", 高立圖書有限公司, pp309-335, 1996.
- [2]劉靜宜, 徐瑞薇, 汪永璞, 周定, 彭安, "環境工程學", 科技圖書股份有限公司, pp11-48, 1991.
- [3]金鑒明, 周富祥, "環境科學概論", 科技圖書股份有限公司, pp174-175, 1993.

- [4]張文雄，"高雄農田水利會轄區(二仁溪，灣裡圳)灌溉用水污染防治專案規畫研究"，財團法人曹公農業水利研究發展基金會，pp6-1-6-10，1996。
- [5]M. Yuqing, C. Jianrong, F. Keming, New technology for the detection of pH, Journal of biochemical and biophysical methods, Vol.63, pp.1-9, 2005.
- [6]A. Topkar and R. Lal, Effect of electrolyte exposure on silicon dioxide in electrolyte-oxide-semiconductor structures, Thin Solid Films, Vol.232, pp.265-270, 1993.
- [7]B. D. Liu, Y. K. Su, and S. C. Chen, Ion-Sensitive field-effect transistor with silicon nitride gate for pH sensing, Int. J. Electronics, Vol.67, pp.59-63, 1989.
- [8]T. Matsuo, M. Esashi, Method of ISFET fabrication, Sensors and Actuators, Vol.1, pp.77-96, 1981.
- [9]武世香，虞惇，王貴華，化學量傳感器，傳感器技術，第一期，pp.57-62, 1990。
- [10]J. Van Der Spiegel, I. Lauks, P. Chan, and D. Babic, Sensors and Actuators, Vol.4, pp.291-298, 1983.
- [11]林信益、鄭阿全、蔡翠菊，儀器分析實驗，高立圖書有限公司，pp.144-150，1995。
- [12]P. Falaras, A. Hugot-Le Goff, M. C Berhard, A. Xagas, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 64, pp.167, 2000.
- [13]胡賀捷，在氧化鋁板上製備二氧化鈦薄膜的研究，台灣大學化工所，碩士論文，2000。
- [14]A. R. Phani, S. Santucci, Materials Letters, Vol. 47, pp. 20, 2001.
- [15]胡賀捷，在氧化鋁板上製備二氧化鈦薄膜的研究，國立台灣大學化學工程研究所碩士論文，2005。
- [16]S. H. Jung, S. W. Kang, Jpn.J.Appl.Phys, Vol. 40, pp. 3147, 2001.
- [17]陳陵援，儀器分析，三民圖書有限公司，pp.276-279, 1993。
- [18]周德瑜，四氯化鈦之控制水解研究，中央大學化學工程所，碩士論文，2001。
- [19]K. Terabe, K. Kato, H. Miyazaki, S. Yamaguchi, A. Imai, Y. Iguchi, Microstructure and crystallization behaviour of TiO<sub>2</sub> Precursor by the sol-gel method using metal alkoxide, J. Mater. Sci., Vol. 29, pp.1617-1622, 1994.
- [20]李明智，以溶膠-凝膠法製備二氧化鈦應用於延伸式閘極氫離子感測場效電晶體，大葉大學電機工程研究所碩士論文，。
- [21]葉志揚，以溶膠-凝膠法製備二氧化鈦觸媒及性質鑑定，國立台灣大學化學工程研究所，台北市，pp.12-22，1999。
- [22]H. Sakamoto, J. Qiu, A. Makishima, The preparation and properties of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> film by sol-gel spin-coating process, Science and Technology of Advanced Materials, vol.4, pp.69-76, 2003.
- [23]S.M. SZE, Semiconductor devices physics and technology, pp.439-440, Wiley, New York,1985.
- [24]莊達人，VLSI 製造技術，高立圖書有限公司，pp.371-372, 1996。
- [25]曾俊元，PLZT光電陶瓷薄膜製作、微結構、特性和應用研究，行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告，pp.21-32, 1993。
- [26]簡國明，洪長春，吳典熹，王永銘、藍怡平，奈米二氧化鈦專利地圖及分析 Titanium Dioxide，行政院國家科學委員會科學技術資料中心，pp.18-24, 2004。
- [27]D. A. Neamen, Semiconductor physics and devices:basic principles, McGraw-Hill, New York, pp.486-490, 2003.
- [28]江榮隆，非晶形三氧化鎢場效型離子感測元件之研究，國立雲林技術學院，碩士論文，1997。
- [29]武世香，虞惇，王貴華，化學量傳感器，傳感器技術，第二期，pp.53-58，1991。
- [30]廖嵐彬，二氧化鈦酸鹼離子感測場效電晶體元件與積體化讀出電路之研究，國立雲林科技大學，2003。
- [31]L. K. Meixner, S. Koch, Simulation of ISFET operation based on the site-binding model, Sensors and Actuators B, Vol.6, pp.315-318, 1992.
- [32]牛蒙年，丁辛芳，童勤義，氧化物-電解溶液界面的表面基吸附模型研究，半導體學報，第17卷，第6期，6月，pp.458-463，1996。