

以溶膠-凝膠法製備二氧化鈦薄膜及其電性量測與結構分析

林雅雯、姚品全

E-mail: 9606472@mail.dyu.edu.tw

摘要

對於高介電絕緣層材料而言，漏電流特性是一項非常重要，且值得去研究的主題，但是截至目前為止，相關研究較少，特別是以Sol-Gel法製備TiO₂奈米薄膜漏電特性的研究，更是付之闕如。也因此，我們在本篇論文中針對此特性研究，我們將研究TiO₂奈米薄膜的各種特性，包括改變TiO₂溶液配方的pH值、熱處理溫度、及薄膜厚度等。並使用spin coating將薄膜旋塗於ITO玻璃基板上，經由高溫爐管退火後，分析其薄膜表面結構的各種特性與電性量測。實驗架構大致分為薄膜表面微結構分析、薄膜元件量測及薄膜光學及穿透率量測等三個部份。本實驗以鈦(IV)的烷氧化合物(alkoxide)經由溶膠-凝膠(Sol-Gel)法，製備二氧化鈦溶液，利用醋酸和異丙醇經由酯化反應產生的水，與鈦的烷氧化合物進水解反應，可以降低醇氧化合物的高水解速度，避免快速沉澱的產生，可以製備出均勻(homogeneous)相的二氧化鈦溶膠。由TEM及SEM量測顯示出Sol-Gel所製備出的顆粒大小在15-25nm，薄膜表面極為平整緻密，經由XRD可以證實為brookite晶型之TiO₂，退火溫度550 時，顯示良好的結晶方向，與有最好的薄膜結構。電性量測方面，我們以鋁(Al)作為二氧化鈦薄膜元件的點電極，對薄膜元件進行I-V漏電流及C-V介電量測，為了瞭解漏電流特性和薄膜退火溫度、薄膜厚度間的關係，我們改變不同的退火溫度，200 到600 ，及不同的薄膜厚度、溶液pH值。從實驗結果得知退火溫度在550 ，膜厚4層(7.53um)時有最小的漏電流 $1.2 \times 10^{-8}A$ ，最主要是該厚度下的TiO₂奈米薄膜具有較佳的結晶性及最平坦的表由此可知成長溫度、膜厚與溶液pH值皆會影響漏電流，另一方面，我們也發現經由高溫爐管退火後，可有效的減少TiO₂的漏電流，主要是因為處理過程中，有效彌補氧的空缺。二氧化鈦不僅有著化學性質與物理性質穩定的特性，另外的優點就是光學性質，(光傳導性、反射性、折射率等，且二氧化鈦有良好的吸收率，實驗中利用UV-Vis可以量測出薄膜的UV-Vis紫外光吸收率為80 %。

關鍵詞：溶凝-凝膠法；二氧化鈦；薄膜；漏電流；介電常數

目錄

目錄 封面內頁 簽名頁 授權書.....	iii	中文摘要.....	iv	英文摘要.....	ix
要.....	vi	誌謝.....	viii	目錄.....	ix
目錄.....	xiii	表目錄.....	xvi	第一章 緒論.....	1
1 第二章 文獻回顧.....	4	2.1 二氧化鈦的製備.....	4	2.1.1 傳統製程.....	4
.....	4	2.1.1.1 氯化法.....	4	2.1.1.2 硫酸法(sulphate process).....	5
2.1.1.3 高溫水解法.....	5	2.1.1.4 化學氣相沉積法.....	5	2.1.1.5 氣相冷凝法.....	6
6	2.1.1.6 微乳液法.....	6	2.1.2 溶凝膠法(Sol-Gel process).....	6	
6.2.2 pH值對溶凝膠的影響.....	10	2.3 溶劑的影響.....	11	2.4 TiO ₂ 簡介.....	12
.....	12	2.4.1 二氧化鈦性質與應用.....	12	2.4.2 二氧化鈦結構.....	14
15	2.5 薄膜製程.....	15	2.5.1 蒸鍍法(Evaporatuon).....	15	
15	2.5.2 化學氣相沉積(CVD).....	16	2.5.3 反應式濺鍍法.....	17	
17	2.5.4 鍍製非晶質的二氧化鈦薄膜.....	17	2.6 電容器的基本特性.....	18	
.....	18	2.6.2 介電質對電容的影響.....	19	2.6.3 介電理論.....	19
2.7 漏電流機制簡介.....	20	2.8 光電原理.....	21	第三章 實驗方法與量測.....	26
.....	26	3.1 研究方法及實驗流程.....	26	3.1.1 實驗藥品.....	26
.....	26	3.2 實驗步驟.....	27	3.2.1 實驗流程.....	27
.....	27	3.2.2 TiO ₂ 薄膜的製備.....	28	3.2.3 元件測試結構的製作.....	28
.....	29	3.2.4 鋁(Al)上電極的製作.....	30	3.2.5 退火步驟.....	30
31	3.3 ITO及TiO ₂ 薄膜結構與表面特性分析與鑑定.....	31	3.3.1 膜厚度?.....	31	
.....	31	3.3.2 X-Ray繞射分析.....	31	3.3.3 掃描式電子顯微鏡.....	32
.....	32	3.3.4 表面平坦度量測(AFM).....	32	3.3.5 拉曼光譜(Raman Spectrum).....	33
.....	33	3.3.6 穿透式電子顯微鏡.....	33	3.3.7 光學顯微鏡.....	34
.....	34	3.4 TiO ₂ 薄膜光學及電性量測.....	34	3.4.1 光電導量?.....	34
.....	34	3.4.2 紫外-可見光光譜儀.....	35	3.4.3 電阻係數量測.....	35
.....	35	3.4.4 IV漏電流分析(J-E Curve).....	35	3.4.5 C-V Measurement.....	36
.....	36	3.4.6 介電常數(Dielectric Constant).....	36	第四章 結果與討論.....	42
.....	42	4.1 TiO ₂	42		

表面型態分析.....	42	4.2 pH對薄膜表面的影響.....	42	4.3退火溫度對薄膜的影響.....	44
響.....	43	4.4 XRD分析.....	43	4.5拉曼光譜分析.....	44
表面粗糙度的探討(AFM).....	45	4.7片電阻(S).....	45	4.7.1未退火的ITO玻璃基板.....	46
板.....	46	4.7.2 500 退火的ITO玻璃基板.....	47	4.7.3 ITO玻璃基板的電阻特性.....	47
.....	47	4.8 EDX 薄膜成份分析.....	48	4.9 TiO ₂ 薄膜電性量測.....	49
49	49	4.9.1 MOS結構和MIM結構的(I-V)漏電特性實驗結果與比較.....	49	4.9.2薄膜厚度的影響.....	51
響.....	51	4.9.3溶液PH值對薄膜的影響.....	52	4.9.4退火溫度對薄膜的影響.....	52
響.....	52	4.10厚薄膜影響(TiO ₂ /Si).....	53	4.10.1薄膜厚度.....	53
4.10.2漏電流特性.....	53	4.10.3介電特性.....	53	4.11光電導轉換.....	54
換.....	54	4.12TiO ₂ /ITO Glass吸收度量測.....	54	第五章 結論.....	78
論.....	78	參考文獻.....	80		

參考文獻

- 參考文獻 【1】 Fujishma, A.Honda, " Electrochemical photolysis of water at s semiconductor electrode ", Nature, 238, (1972)37 【2】 電工材料 吳明 編著 滄海書局 【3】 Takashi Fuyuki and Hiroyuki Matsunami, " Electronic Properties of Interface between Si and TiO₂ Deposited at Very Low Temperature " Japanese Journal of Applied Physics, 25, 1288-1291(1986) 【4】 Takashi Fuyuki and Hiroyuki Matsunami, " Electronic Properties of Interface between Si and TiO₂ Deposited at Very Low Temperature " Japanese Journal of Applied Physics, 25, 1288-1291(1968) 【5】 G. Blondeau, " Influence of Copper Addition on Optical Properties of TiO₂ " J. Electrochem. Soc., 126, 1592(1979) 【6】 Hirofumi Takikawa, " Properties of titanium oxides film prepared by reactive cathodic vacuum arc deposition " thin Solid Films, 348, 169-178(1995) 【7】 K. S. Yeung and Y. W. Lan, " A simple chemical vapor deposition method for depositing thin TiO₂ film Thin Solid Films ", 109, 169-178(1983) 【8】 H. J. Frenck, " Deposition of TiO₂ thin film by plasma enhanced decomposition of teraiopropya titanate " Thin Solid Films, 201, 327-335(1991) 【9】 K. S. Yeung and Y. W. Lan, " A simple chemical vapor deposition method for depositing thin TiO₂ films " Thin Solid Films, 109, 169-178(1983) 【10】 K. S. Yeung and Y. W. Lan, " A simple chemical vapor deposition method for depositing thin TiO₂ films " Thin Solid Films, 109, 169-178(1989) 【11】 Kiichiro Kamata, " Rapid formation of TiO₂ films by plasma enhanced decomposition of teraiopropya titanate " Thin Solid Films, 201, 327-335(1991) 【12】 Carl. P. Fictorie, " Kinetic and mechanistic study of the chemicalvapor deposition of titanium dioxide thin films using tetrakis-(isopropoxo)-tit-nium(IV) " J. Vac.Sci. Technol.A12, 1108-1113(1994) 【13】 R. B. van Dover, Appl. Phys. Lett., 74(20), pp 3041-3043(1999) 【14】 陳繼仁, TiO₂陶瓷的燒結、電性及晶界偏析理論模型之研究, 清華大學材料所博士論文(1989) 【15】 W. D. Brown, W.W. Grannemann, Thin Solid Films, 51, pp 119-132(1978) 【16】 Yu.D. Dolmatov, Priklad, Zh., 42, 8, (1966)91275 【17】 Z. Jerman, Collect. Czech. Chem. Commun., 31, (1966)3270 【18】 Yoldas.B.E, " Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters ", J.Mater.Sci., 21, (1986)1087 【19】 K. Terabe, K.Kato, H. Miyazaki, S. Yamaguchi, A. Imai, Y. Iguchi, " Microstructure and crystallization behaviour of TiO₂ Precursor prepared by the sol-gel method using metal alkoxide ", J. Mater. Sci., 29, (1994)1617-1622 【20】 K. P. Kumar, and K. Keizer, " Effect of Peptization on Densification and Phase-Transformation Behavior of Sol-Gel-Derived Nanostructured Titania ", J.Am.Ceram.Soc., 77(5), (1994)1396-1400 【21】 K. Kamiya, S. Sakka, " Thermal expansion of TiO₂-SiO₂ and TiO₂-GeO₂ glasses ", J. Non-Cryst. Solids.52, (1982)357 【22】 J. Livsge, S. Doeuff, M.Henry and C.Sanchez, " Hydrolysis of titanium alkoxides: Modification of the molecular precurar precursor by acetic acid ", J. Non-cryst. Solids, 89, (1995)206-216 【23】 R. W. Jones, Fundamental principles of sol-gel technology, The institute of metals(1989) 【24】 S. Sakka and K. Kamiya, " Glasses from metal alcoholates ", J. Non-Cryst. Solids, 42, (1980)40 【25】 Kamiya, K. Tanimoto and T. Yoko, " Presparation ofTiO₂ fibers by hydrolysis and polycondensation of Ti(O-i-C₃H₇)₄ ", J. Mater. Sci. Lett., 5, (1986)402 【26】 J. Livage, in " Sol-Gel Science and Technology ", eds. by M. A. Aegeter, M. Jr. Jafelicci, D.F.Souza and E. D. Zanotto, World Scientific, Singapore(1989)103 【27】 H. L. M. Pulker, G. Paesold, and E. Ritter, Refractive indices of TiO₂ films produced by reactive evaporation of various titaniumm-oxygen phases APPLIDE OPTICS, 15, 2986-2991(1976). 【28】 Properties as a Function of Processing Temperature J. Electrochem. Soc. :SOLID-STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY, 119, 735-739(1972) 【29】 Feng Zhang, Highly oriented rutile-type TiO₂ films synthesized by ion beam enhanced deposition J. Vac. SCI. Technol. A 15, 1824-1827(1997) 【30】 Kiichiro Kamata, Rapid formation of TiO₂ films by a conventional CVD method journal of Materials Science Letters, 9, 316-319 (1990) 【31】 A. C. Ting and S. Y. Chen, J. Appl. Phys., 88(8), pp 4628-4633 (2000) 【32】 Mills A. and S. L. Hunte, " An overview of semiconductor photocatalysis ", J. Photochem. & photobio. A: Chemistry, 108, pp 1-35(1995) 【33】 B. R. Weinberger and R. B. Garber, Appl. Phys. Lett., 66(18), pp2409-2411(1995) 【34】 J. D. Deloach and C. R. Aita, J. Vac. Sci. Technol. A, 16(3), pp1963-1968(1998) 【35】 O. Carpa,* C.L. Huismanb, A. Rellerb, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Progress in Soid State Chemistry 32 (2004) 33-177 【36】 O. Treichel, V. Kirchhoff, Surface and Coating Technol., 123, pp268-272 (2000) 【37】 Jang, S. W. Whangbo, H. B. Kim, K. Y. Im, Y. S. Lee, I. W. Lyo, and C. N. Whang, J. Vac. Sci. Technol. A, 18(3), pp917-921(2000) 【38】 K. Yokota, T. Yamada, F. Miyashita, K. Hirai, H. Takano and M. Kumagai, Thin Solid Films, 334, pp109-112(1998) 【39】 C. Byun, J. W. Jang, I. T. Kim, K. S. Hong and B. W. Lee, Materials Research Bulletin, 32 (4)

, pp431-440(1997) 【40】 N. Rausch and E. P. Burte , J. Electrochem. Soc. , 140(1) , pp145-149(1993) 【41】 Y. H. Lee , K. K. Chan , and M. J. Brady , J. Vac. Sci. Technol. A , 13(3) , pp 596-601(1995) 【42】 A. Watanabe , Y. Imai , Thin Solid Films , 348 , pp63-68(1999) 【43】 T. Kamada , M. Kitagawa , M. Shibuya , and T. Hirao , Jphys. , 30(12B) , pp 3594-3596(1991) 【44】 C. Chaneliere , S.Four , J. L. Autran , R. A. B. Devine and N. P. Sandler , properties of amorphous and crystalline Ta₂O₅ thin film deposited on Si from a Ta(OC₂H₅)₅ precursor J. Appl. Phys. , Vol 83 , Number9 , 1998 , p.4823-p.4828 【45】 Wai Shing Lau , et al. he Superiority of N₂O plasma Annealing over O₂ plasma Annealing for Amorphous Tantalum Pentoxide (Ta₂O₅) Films Jpn. J. Appl. Phys.Vol.3 【46】 M. S. Tsai , S. C. Sun , and T. Y. Tseng , Effect of oxygen to argen ratio on properties of (Ba , Sr)TiO₃ thin films prepared by radio-frequency magnetron sputtering J.Appl.Phys.82(7) , 1 October 1997 , p.3482-p.3487 【47】 陳啟明 , 以磁控濺鍍法製備二氧化鈦薄膜電容器及電性分析 , 清華大學電子所碩士論文(2000)