

國立交通大學
電子物理研究所
碩士論文

三氧化鎢/氧化銱二極體元件
在無電解質下的研究

Device based on WO_3/IrO_2 without Electrolyte



研究生：陳慶昌

指導教授：趙書琦 博士

中華民國九十三年六月

三氧化鎢/氧化銱二極體元件無電解質研究

Device based on WO_3/IrO_2
without electrolyte

研 究 生：陳慶昌

Student: Ching-Chung Chen

指導教授：趙書琦 博士

Advisor: Dr.Shuchi Chao



A Thesis

Submitted to Institute of Electrophysics
College of Science
National Chiao-Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Science

in

Electrophysics

June 2004

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十三年六月

三氧化鎢/氧化鈮二極體元件 無電解質的研究

研究生：陳慶昌

指導教授：趙書琦 博士

國立交通大學電子物理研究所



本論文的內容主要介紹，以三氧化鎢 / 氧化鈮二極體為基礎的元件在無電解質條件下工作研究。我們在白金電極上先後鍍上三氧化鎢與氧化鈮薄膜，並讓兩薄膜中間部分重疊，使得薄膜重疊的界面形成二極體架構。這兩種薄膜都以濺鍍的方式，使用剝落製程技術，最後以環氧樹脂封裝完成。本元件的工作機制，是由於三氧化鎢與氧化鈮薄膜都是雙載子注入，而我們濺鍍出來的氧化鈮薄膜內可能含有氫離子，當氫離子進入薄膜內與外加的偏壓下，會使薄膜產生可逆式的氧化還原反應。我們就分成三個階段來證明我們的元件不需要外界的液態電解質也能夠工作。而氧化鈮因為活性強，所以不容易得到其氧化還原電位，因此我們在氧化鈮薄膜上再鍍上五氧化二鉬薄膜，五氧化二鉬能夠阻擋溶液中的氧氣繼續與氧化鈮反應，而只讓溶液中的氫離子通過，所以就可以順利的量測到氧化鈮的氧化還原電位。

Device based on WO_3/IrO_2 without Electrolyte

Student: Ching-Chang Chen

Advisor: Dr.Shuchi Chao

Institute of Electrophysics

National Chiao-Tung University



This article made a main research into which based on $\text{WO}_3 / \text{IrO}_2$ diode device without electrolyte. We deposited WO_3 and IrO_2 thin films on platinum electrodes and made the parts of these thin films were overlap. The interface of these thin films formed a diode structure. These thin films are fabricated by the lift-off technique with reactive magnetron sputtering at deposition temperature 100 and these devices were package with epoxy. The mechanism of the device was based on double injection, which IrO_2 thin film may have H^+ . When we plus electron and H^+ , the diode in the reversible redox reaction. We have three steps to prove $\text{WO}_3 / \text{IrO}_2$ device working without electrolyte. The IrO_2 thin film after coating Ta_2O_5 , we have successfully got potential of iridium oxide.

誌謝

兩年的學習使我獲益匪淺，之中最感謝 趙書琦老師其在實驗上的專業指導與鼓勵；同時也要感謝洪天河先生在技術上的指導，以及益林學長、嘉顯、銘峻、國正、志恂學弟、功允學弟、秉霖學弟、筑君學妹等的協助，由於你們的幫忙，使我的碩士論文能更順利地完成。

最後，我還要謝謝我的父母親 他們給予我莫大的支持，使我能期許自己更進步與成長。僅以此論文，獻給我愛的家人與師長，將此成果與你們共享。



目錄

	頁次
中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	III
目錄	IV
圖目錄	
第一章 緒論	1
第二章 原理	4
2.1 三氧化鎢材料的特性	4
2.2 氧化鈮材料的特性	5
2.3 五氧化二鉭材料的特性	7
2.4 三氧化鎢 / 氧化鈮二極體工作原理	7
2.5 元件工作原理	9
2.6 五氧化二鉭 / 氧化鈮工作原理	11
第三章 實驗裝置及方法	12
3.1 實驗器材	12
3.1.1 晶片之製作	12
3.1.2 靶材	12
3.1.3 圓孔光罩之製作	13
3.1.4 Britton – Robinson 緩衝液	13
3.2 實驗裝置	13
3.3 WO ₃ /IrO ₂ 元件製作	14
3.3.1 晶片的清潔	14
3.3.2 濺渡三氧化鎢	15
3.3.3 濺鍍氧化鈮	16
3.3.4 元件封裝	16
3.4 Ta ₂ O ₅ /IrO ₂ 元件製作	17
3.4.1 濺鍍五氧化二鉭	17
3.4.2 元件封裝	17
3.5 實驗量測	18
3.5.1 三氧化鎢/氧化鈮元件	18
3.5.1.1 二極體 I-V 特性	18

3.5.1.2	不同溫度下二極體 I-V 特性	18
3.5.1.3	在高真空度下二極體 I-V 特性	18
3.5.1.4	預置離子下二極體 I-V 特性	19
5.2	五氧化二鉍/氧化鈦元件	19
3.5.2.1	循環伏安實驗	19
第四章	結果與討論	21
4.1	無電解質 $W\text{O}_3/\text{IrO}_2$ 元件	21
4.1.1	元件二極體特性	21
4.1.2	高溫下二極體特性	21
4.1.3	氮氣中量測二極體特性	22
4.1.4	在高真空度下二極體 I-V 特性	22
4.1.5	預置離子下二極體 I-V 特性	23
4.2	表面鈍化處理	23
4.2.1	循環伏安實驗	23
第五章	總結	25
參考文獻		27
圖表		31



圖目錄

頁次

Figure 3.1a	白金微電極陣列晶片俯視圖	31
Figure 3.1b	不銹鋼圓孔光罩	31
Figure 3.2	濺鍍系統裝置圖	32
Figure 3.3	元件製作流程側視結構圖與俯視圖	33
Figure 3.4	剝落製程流程	35
Figure 3.5	五氧化鈮/氧化鈮元件	36
Figure 3.6	高溫量測系統	37
Figure 3.7	高真空量測系統	38
Figure 3.8	循環伏安實驗裝置圖	39
Figure 4.1	元件在不同溫度的 I-V 特性曲線	40
Figure 4.2	元件在通入氮氣中的 I-V 特性曲線	41
Figure 4.3	大氣下 I-V 特性曲線與氮氣中 I-V 特性曲線比較	42
Figure 4.4	元件在高真空下的 I-V 特性曲線	43
Figure 4.5	大氣下 I-V 特性曲線與高真空中 I-V 特性曲線比較	44
Figure 4.6	元件預置氫離子圖	45
Figure 4.7	元件預置氫離子後的 I-V 特性曲線	46
Figure 4.8	大氣下 I-V 特性曲線與預置氫離子後比較	47
Figure 4.9	氧化鈮循環伏安圖	48

Figure 4.10 氧化鋇/五氧化二鉍循環伏安圖(50nm) 51

Figure 4.11 氧化鋇/五氧化二鉍循環伏安圖(110nm) 52



第一章 緒論

二十一世紀的今日，隨著科技日新月異的進步，人們對於生活品質的要求不斷地提升，因此無論在住，行，育樂方面都尋求更有智慧的方式。而我們在各式的材料中發現，具有顏色變化的材料有很大的發展性與運用性。

在可變色智慧型材料中，我們區分為電致色變(electrochromic, EC)，光致色變(photochromism, PC)，熱致色變(thermochromism, TC)[1,2]。三類：

1. 電致色變(electrochromic)：當材料給予一外加偏壓時，顏色會有可逆性的變化，可以利用電壓來控制顏色改變。
2. 光致色變(photochromism)：當材料遇到特定波長的光時，會改變起光學的特性，而產生顏色變化。
3. 熱致色變(thermochromism)：當材料加熱到某特性溫度時，其光學特性會產生變化，而有顏色上的改變，當溫度下降時，則會回到原來的狀態。

光致色變的材料，雖然為無機材質，能長時間的工作，但是缺點是在高溫下會有退色的現象。而熱致色變材料，要運用的溫度範圍與光學的特性在生活實際上並不容易，因此這兩者都有所限制。而電致色變的材料，則因為其反應速度快、有記憶性、穿透率可控制等優點，所以具有比較大的發展空間[3]。

電色元件(electrochromic device)是一種綜合光學、電學與材料科學技術所製成的元件，在運用上非常地廣範，例如鏡面、光學鏡頭、顯示器、建築玻璃、交通工具玻璃等等皆可用之[4~6]。當元件加一偏壓上色後，即使將外加偏壓除去，其顏色依然保持著色的狀態，故反應有記憶性，還具有可逆性及持續性。而且電色反應具有連續調變的性質，顏色的變化及顏色的深淺可以任意調整[7]。在生活運用上有非常大的價值。

電色(electrochromism)特性最早是在 1961 年，由 Platt[8]所發表的『電致色變』著色的理論，說明當電子在激發狀態下，會顯示新的光吸收帶，原因是由電子的轉移或氧化還原反應中，電子的捕抓與失去所造成顏色的改變。到了 1969 年，Deb[9]發現 WO_3 薄膜顯示出具有

電致色變的性質，開始有很多人研究有關電色特性。在 1975 年，Faughnan 和 Crandall [10]運用 WO_3 薄膜之技術，製作出 WO_3 薄膜與液態電解質之元件，稱為電致色變元件。而由於液態電解質(H_2SO_4)會使得 WO_3 薄膜分解，因而此元件壽命不長，只能在短時間工作[11]。

顧名思義，電色是指在一定的條件下外加一偏壓或電流使得電色物質氧化或還原反應，而讓電子侷限於新的空間中，形成顏色的變化。電色的物質有很多，我們可以區分為有機物或無機物。有機物中如 anthraquinone, polymerized heterocycles 等等，而無機物又可分為兩大類[12]：

1.陰極著色(cathodic coloration)：

其顏色的變化是由同時注入電子與離子，為還原的反應。此物質如 WO_3 [13]， MoO_3 [14]， V_2O_5 [11,15]等。

2.陽極著色(anodic coloration)：

其顏色變化是同時移出電子及陽離子或移出電子和注入陰離子來達成，此物質如 IrO_2 [16]， Rh_2O_3 [17]， $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [18~19]等。

從電致色變的特性被發現以來，在運用上還有需要突破的瓶頸，原因是電色的特性需要藉由外界電解質交換 IA 族離子來進行反應。電色元件在需要液態電解質下，包裝上不容易，而且壽命也會比較短。如果電色反應不需要電解質時，會更有其應用價值，例如：電色顯示器(Electrochromic Display)、開關視窗(Switchable Window)、智慧型視窗(Smart Window)、建築物玻璃[20~23]等。

本實驗室在過去致力於三氧化鎢(WO_3)薄膜與氧化銻(IrO_2)薄膜的研究，因為兩種金屬氧化物具有良好的特性且工作穩定，不容易受外界環境而破壞其薄膜結構。而在老師[24~26]與學長的努力下，將這兩薄膜運用發展長二氧化碳感測器[27~29]、葡萄糖感測器[30~31]與 PH 值感測器[32]，其電性及反應速度都有非常不錯的結果。

而在偶然地實驗中發現三氧化鎢與氧化銻兩種電色的材料製成的元件。似乎在不需要外界電解質下能夠量測到其 I-V 二極體曲線，因此我們懷疑元件在進行可逆的氧化還原反應。為了證明我們的電色元件不需要外界電解質下能工作，因此我們分三個階段，高溫中，氮氣中，高真空中，來驅除元件中可能所含的水氣。

本論文共分成五章，第二章將敘述三氧化鎢與氧化銻的反應機制及工作原理，第三章則說明實驗儀器與元件的製作方法，以及量測裝

置，第四章對我們量測到的結果討論分析，第五章則是對整個實驗的總結。



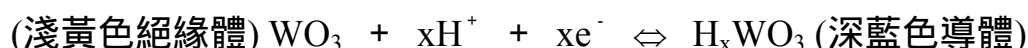
第二章 原理

三氧化鎢與氧化鈦兩種材料都是具有可逆氧化還原反應(redox reaction) 及電色(electrochromic)的特性而廣受注目，其氧化還原反應的機制主要是由氫離子和電子所共同達成，此一特性稱為雙重注入(Double injection)兩者缺一不可。在以往實驗室所製成的感測元件都是以外界溶劑電解質與固態電解質交換氫離子來工作，進而感測環境中的氫離子濃度；但我們卻發現當我們不給予外界液態電解質時，三氧化鎢與氧化鈦兩個固態電解質之間會自行互相交換氫離子來達成氧化還原反應。

2.1 三氧化鎢材料的特性

三氧化鎢(tungsten oxide)是一種 n-type 半導體化合物及為陰極著色的電色(Electrochromic, EC)材料。而且具有可逆氧化還原伴隨著電色的反應。由於我們所給予的成長環境條件不同，就會使得形成的薄膜成分不一樣，特性也不同。因此我們將其化學式表示為 WO_z ，其中 z 稱之為 stoichiometric parameter，接著 Sviridov 及 Kulak 等人以 Rutherford Backscattering Spectrum 分析發現， z 的值介於 2.72 ~ 3 之間，且同一薄膜內的鎢與氧組成比例也不盡相同。一般在不需考慮此特性的情況下，我們以 WO_3 來表示三氧化鎢的化學式[33]。

三氧化鎢的一個重要特性是：氧化還原反應會造成其導電度有大幅度的變化，在酸性溶液中被還原後形成 H_xWO_3 ，其中 x 的大小由最終的反應程度而定，實驗中發現 x 值始終介於 0 ~ 0.5 之間，就一個三氧化鎢分子能帶來看，其導電帶由空狀態而變成為有價電子之狀態，而且 x 的大小影響材料的導電性，當在酸性溶液中的反應是如下：



三氧化鎢的另一個重要特性是：電色，氧化態三氧化鎢的顏色為淡黃色，當三氧化鎢處於酸性溶液中並給予外加負偏壓時，三氧化鎢分子由 WO_3 還原成 H_xWO_3 ，鎢的氧化數由六價變為五價($W^{+6} \rightarrow W^{+5}$)，就整體來看還原態的三氧化鎢為 H_xWO_3 呈現深藍色，這種現象稱為電色反應，此過程稱為上色(coloration)。而且電色反應具有記憶性，

即三氧化鎢變色後即使移去偏壓其顏色也不會消失，當外加一反向偏壓時顏色才又變回淡黃色，此過程稱為消色(bleaching)。

三氧化鎢的可逆氧化還原反應受其所處環境的酸鹼值影響，目前已建立的模型為離子和電子的雙重植入(double injection)，當三氧化鎢所處的環境有 IA 族離子或 NH_4^+ 、 Ag^+ 時，藉由外加偏壓注入電子或光學激發產生光電子，使得三氧化鎢可進行還原反應生成 M_xWO_3 ，在本實驗中的 H^+ 植入離子來是於三氧化鎢與氧化銦兩固態電解質之間的交換，當氫原子進入三氧化鎢晶格內結合成 H_xWO_3 後，在三氧化鎢分子的導電帶上提供一個價電子，於是三氧化鎢的導電帶態密度不為零，氫原子被注入越多，就有越多的三氧化鎢分子導電帶上具有價電子，使得整體 H_xWO_3 的導電度上升。

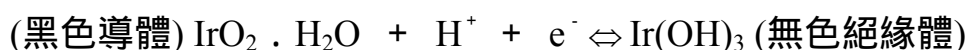
解釋 WO_3 電色機制的可能性有三種[34~35]：

1. 電子移轉成色：電子由一個離子移轉到另一個離子時所引起的光譜吸收。當電子吸收一光子時，W 會由 W^{+5} 氧化至 W^{+6} 。顏色變化的深淺在一定範圍內是和每單位面積所注入的離子成正比[10,36~37]。
2. Color center 成色：上色中心(color center)也會吸收可見光，引起電子能階躍升而使得晶體成色。一般認為 M_xWO_3 的藍色是由於注入 WO_3 的電子被區域陷入(locally trapped)後，在陰離子空缺處形成上色中心，因為附近離子的晶體力場(crystal field)給予電子可佔用的能階，這個電子若在這個可佔用能階躍升，便可產生顏色的變化[23]。
3. 能帶成色：當 WO_3 上色時，電子進佔未被佔領導電帶(conduction band)的底部，當電子在導電帶帶內(intraband)移轉從一個佔領態到其他空態，便能吸收光子，這也可能為 WO_3 上色的原因[38]。

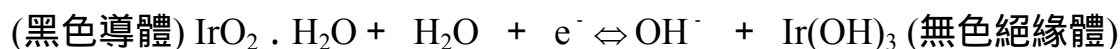
2.2 氧化銦材料的特性

電色物質為離子和電子的混合性導體，這兩種載子的傳輸速度率會直接影響其氧化、還原反應的動力。氧化銦的可能氧化、還原反應式有以下兩種：

--在酸性環境中，以移出 H^+ 正離子的機制為主：



--在鹼性環境中，以注入 OH^- 負離子機制為主：



氧化鈱電色機制的物理性解釋有下列幾種[40~43]：

- (1) 電子轉移成色[41,44]：非晶態氧化鈱薄膜的著色發生在氧化態而非還原態。氧化鈱顏色改變可能是由於三價氧化鈱轉變成四價氧化鈱氧化態之間，價帶的電子轉移造成在可見光部分的吸收。
- (2) 上色中心成色[42]：上色中心(color center)也會吸收可見光，造成薄膜顏色改變。氧化鈱的電色機制可能包含電子被氧空缺捕獲而引起著色中心，使氧化鈱產生顏色改變。因為附近離子的力場給予捕獲電子可佔用的能階，這個電子若在這個可佔用能階躍升，便可產生顏色變化。
- (3) 能帶理論模型解釋：氧化鈱薄膜從導體著色態 Ir^{+4} 轉移至絕緣消色態 Ir^{+3} 可用理論模型加以解釋，這種模型假設費米能階從帶內至帶隙間移位。

本實驗中採用濺鍍(鈱靶材 + 氧/氬電漿)的非晶態氧化鈱薄膜製備方式，形成為一般所稱的濺鍍氧化鈱薄膜(sputtered iridium oxide film, SIROF)[45~46]。非晶態和多晶態 SIROF 時，多晶態 SIROF 的電色反應速度及電極催化特性較慢。但是，當以退火將 SIROF 從非晶態轉移為多晶態時，電阻的改變很小，因此可知，離子傳導速度有意義的下降而非電子是其特性較慢的原因，非晶態的 SIROF 結構提供了傳輸速度及可逆注入、移出環境，可用以下幾點說明：

[16,40,47,48]

- (1) 微隧道網路：非晶態 SIROF 的結構中含有隨意的微隧道網路，其中有些夠大，可允許各種容易接近離子進入內部。
- (2) 離子暫時的鍵結基位：晶態 SIROF 為包含 IrO_2 、 Ir(OH)_3 、 H_2O 、 Ir 離子和 O 離子的混合體，其主要成份為 IrO_2 ，而其它的殘留成份，行為像雜質、晶格缺陷及顆粒邊界。而大量的雜質以及晶格缺陷主導其導電機制。非晶態 SIROF 則提供了空的基位，讓某些種類的離子暫時在基位上結鍵。陽離子 Ir^{3+} 則隨意的分佈於晶格基位之

間，並可能發展成顆粒鍊，形成網路，在平行路徑間存在有許多的連接。因此當 Ir^{3+} 陽離子的濃度時，被絕緣體 $\text{Ir}(\text{OH})_3$ 所包圍的金屬性 IrO_2 所形成的島嶼便被發展出來。對於電色機制而言，離子及電子的傳導必須同時進行，而非晶態的 SIROF 有很高的離子及電子傳導速率，其電子傳導速率仍大到足以平衡所增加的離子傳導速率。

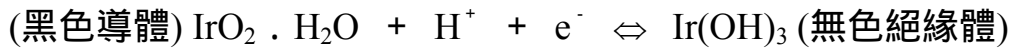
- (3) 夾層水分子[16]：SIROF 在經過了幾次的電色循環中，由於大量的水分子併入薄膜的夾層內，使得薄膜的體積膨脹，而像海綿體的結構。水分子合併進入 SIROF 的多孔質微隧道網路時，反應速度就會變快，因此，氧化鈹的快速電色機制和薄膜夾層水分子合併可能有關。
- (4) 金紅石結構本身的隧道[48]：不含水的 IrO_2 為金紅石結構，其[001]方向有空的隧道被 IrO^{4+} 離子所包圍，及在其上、下被六角最緊密堆積之 O^{2-} 離子面包圍。這些隧道可允許小型離子易於進入氧化鈹的晶格內部。所以在氧化鈹的電色反應機制中，小型離子容易快速進入和移出，可能和氧化鈹本身是金紅石結構有相當密切的關係。

2.3 五氧化二鈹材料的特性

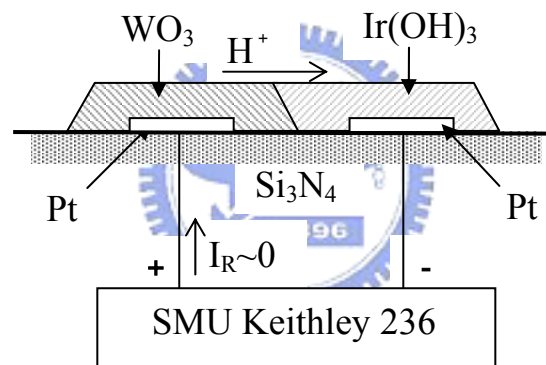
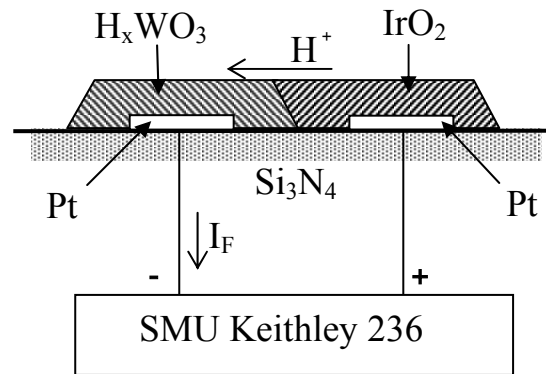
五氧化二鈹 (Tantalum Pentoxide, Ta_2O_5) 主要可以分為 α - Ta_2O_5 、 β - Ta_2O_5 兩種結晶態，之間結晶態的轉換溫度約在 1320°C ，其中 α - Ta_2O_5 為高溫相，而 β - Ta_2O_5 為低溫相[49~51]，在本次實驗中我們約在 100°C 濺鍍，所以為低溫相的 β - Ta_2O_5 。五氧化二鈹至今被廣泛的應用，因為它擁有許多良好的特性，均勻性佳、抗腐蝕、階梯覆蓋性好、低孔性的鍍膜等等，最主要是一種高度絕緣性而且高介電係數的陶瓷材料，其對氫離子有單一的選擇性，在電解質溶液中只有微小體積的氫離子可以通過五氧化二鈹薄膜，因此可以隔絕空氣中或是溶液中的氧氣，使得氧化鈹薄膜不會繼續與外界氧氣氧化，在五氧化二鈹薄膜的覆蓋下，只容許氫離子與 $\text{IrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{Ir}(\text{OH})_3$ 氧化還原。

2.4 三氧化鎢/氧化鈹二極體工作原理

我們分別將三氧化鎢、氧化鈹薄膜濺鍍於白金電極上其反應式如下[40]：



三氧化鎢與氧化銱二極體施予偏壓下的結構如下圖：



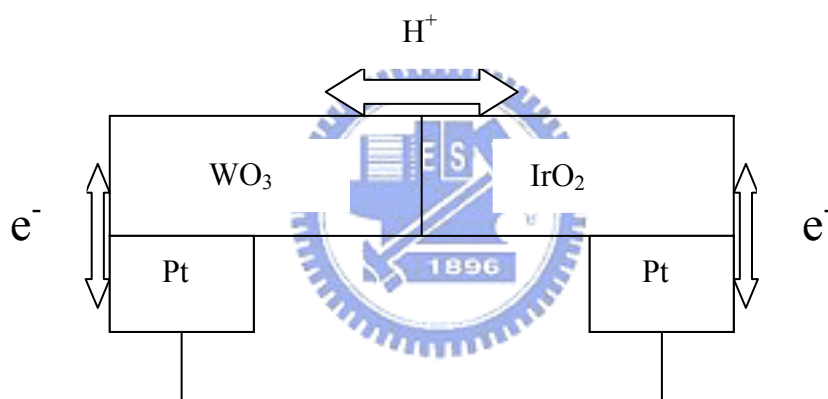
從以上的反應式與圖示可知道，當我們施予正向偏壓將正極連接至氧化銱，負極連接至三氧化鎢時，正極吸引氧化銱薄膜中的電子，而使得氧化銱薄膜從還原態被氧化成 IrO_2 ，釋放出氫離子與電子，則導電度就大幅的提升，薄膜顏色就由無色變成了黑色；氧化銱薄膜所釋放出的氫離子擴散至三氧化鎢薄膜，同時加上負極所提供的電子，造成了三氧化鎢薄膜由氧化態還原成 H_xWO_3 ，薄膜則由黃色變成了深藍色，導電度也相對的提升。氧化銱薄膜的標準電位比三氧化鎢薄膜的標準電位還高，所以兩薄膜間形成能量位障(Barrier)；當我們外加的偏壓大於此位障時，元件則導通，電流增大，類似二極體順向偏壓下的電性，因而我們將此狀態定義為順向偏壓。

反之，當我們施予負偏壓時，三氧化鎢薄膜的電子被正極所吸引，而由還原態變氧化成了 WO_3 ，同時釋放出氫離子與電子，導電度就

下降，薄膜跟著由深藍色變成了淺黃色，而三氧化鎢薄膜所釋放出的氫離子擴散至氧化銱薄膜，氧化銱薄膜在同時接受氫離子與負極所提供的電子後，就由氧化態被還原成了 $\text{Ir}(\text{OH})_3$ ，顏色由黑色轉變成了無色，導電度也大幅下降，然而外加偏壓無法克服氧化銱與三氧化鎢之間的位障，元件有極小的漏電流，類似二極體逆向偏壓的電性，因此我們定義此狀態為逆向偏壓。

2.5 元件工作原理

本元件的工作原理，主要機制是由三氧化鎢/氧化銱二極體中氫離子擴散所造成的。我們以下圖來清楚說明：



其中 Pt 為電極， WO_3/IrO_2 為離子電子混和性導體。在實驗中，我們所濺鍍出來的氧化銱薄膜為黑色導體，而三氧化鎢為淺黃色絕緣體 [52]，氧化銱薄膜中可能含有 H^+ 離子，會擴散到 WO_3 薄膜，同時在外加的正向偏壓下，Pt 電極提供了電子，則三氧化鎢薄膜就還原 H_xWO_3 ，由淺黃色的絕緣體變成了深藍色的導體，而形成二極體正向偏壓下導通狀態。我們由能士特方程式 (Nernst equation) [53] 三氧化鎢與氧化銱薄膜反應式來解釋，三氧化鎢薄膜電位的變化如下：

在固定順向偏壓下 $\text{WO}_3 + x\text{H}^+ + xe^- \rightleftharpoons \text{H}_x\text{WO}_3$

$$E_{\text{WO}_3} = E_{\text{WO}_3}^0 - \frac{RT}{XF} \ln \frac{[\text{H}_x\text{WO}_3]}{[\text{WO}_3][\text{H}^+]^x}$$

($R = 8.3147 \text{ joule / K} \cdot \text{mole}$; $T = 298 \text{ K}$; $F = 96493 \text{ coulomb}$)

其中 $E_{\text{WO}_3}^0$ 表示 WO_3 標準電位， XF 表示電量(庫倫)，在固定偏壓下薄膜處於暫時的平衡態，我們不考慮電子增減，所導致三氧化鎢薄膜產生的氧化還原反應，由上式我們可以知道，三氧化鎢薄膜電位會隨著氫離子濃度升高而變大，隨氫離子濃度下降而變小，假設 H^+ 濃度一定，則我們可以清楚的知道三氧化鎢的電位為隨著 $\text{H}_x\text{WO}_3/\text{WO}_3$ 濃度的比例而改變；同理氧化銱薄膜電位變化如下，假設元件中氧化銱薄膜以氫離子的反應為主：

在固定順向偏壓下 $\text{Ir}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{IrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{e}^-$

$$E_{\text{IrO}_2} = E_{\text{IrO}_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{IrO}_2][\text{H}^+]}{[\text{Ir}(\text{OH})_3]}$$

其中 $E_{\text{IrO}_2}^0$ 表示 IrO_2 標準電位，在固定偏壓下薄膜處於暫時的平衡態，不考慮電子增減，所導致氧化銱薄膜產生的氧化還原反應，由上式我們可以知道，氧化銱薄膜電位會隨著氫離子濃度升高而變小，隨氫離子濃度下降而變大。 H^+ 濃度固定，可以由 $\text{IrO}_2/\text{Ir}(\text{OH})_3$ 濃度的比例，知道 IrO_2 的電位。

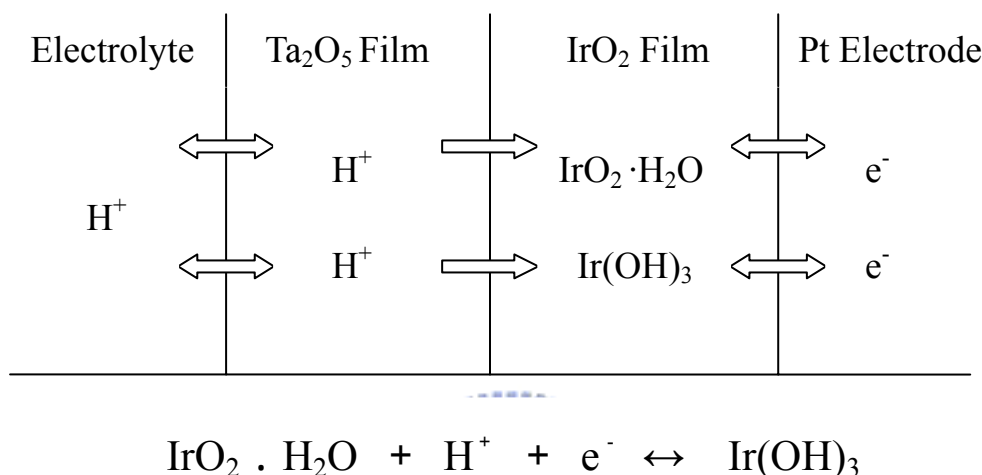
由於兩者的 H^+ 濃度是互相擴散交換，所以當氧化銱失去多少 H^+ ，三氧化鎢就獲得多少的 H^+ ；而我們濺鍍出來的氧化銱為 IrO_2 導體，在正偏壓下 $\text{Ir}(\text{OH})_3$ 不斷得氧化成 IrO_2 ，因此我們可以知道 IrO_2 濃度會很高。反之，我們濺鍍出來的三氧化鎢是 WO_3 是絕緣體， WO_3 還原成 H_xWO_3 。

氧化銱薄膜的標準電位比三氧化鎢薄膜還高，當外加固定正向偏壓大於兩薄膜形成的能障時，就會有電流的導通，而 $[\text{H}_x\text{WO}_3]/[\text{WO}_3]$ 會比 $[\text{IrO}_2]/[\text{Ir}(\text{OH})_3]$ 還要小，因此三氧化鎢的電位相對就上升，使得兩薄膜間的電位差變小，能障變小，就有更多的電子跨越過能障，電流就跟著變大。

反之，在負偏壓下，三氧化鎢薄膜的電位會下降，而氧化銱薄膜的電位會上升，使得兩薄膜間的電位差變大，能障變大，因此可跨越能障的電子變少了，所以電流隨之便小。

2.6 五氧化二鉭/氧化銱工作原理

因為氧化鈦易與空氣中或溶液中的氧氣再反應，因此在氧化鈦薄膜上再鍍上一層絕緣的五氧化二鉭；我們以白金為傳導電子的電極，因為白金是一種惰性金屬，非常不易和其他物質發生化學反應，我們以下圖來說明：



在五氧化二鉭薄膜覆蓋下[56~57]氧化鈦薄膜的本質不會被氧氣影響而改變電其位。五氧化二鉭薄膜僅能讓較小的氫離子自由移動，其提供了固態電極中電流導通所需的離子及固、液相介面主要交換電流。因為氧化鈦的組成成分會影響其電位值，我們濺鍍後的氧化鈦薄膜組成並非完全為氧化態(Ir^{4+})，而是由氧化態(Ir^{4+})及還原態(Ir^{3+})所共同組成，此組成的比例決定了費米能階，即為氧化鈦的電位值。

在五氧化二鉭薄膜覆蓋下氧化鈦薄膜的情況下，氧化鈦薄膜內部還原態(Ir^{3+})便不會再受氧氣的作用，而改變氧化鈦的費米能階。因此我們就可以藉由循環伏安計(Voltammetric Analyzer, BAS CV-50W)來量測氧化鈦的氧化電位及其還原電位，此電位即氧化鈦之費米能階位置[40,58]

第三章 實驗裝置及方法

3.1 實驗器料

3.1.1 晶片之製作

(一) 基材

本實驗室所使用晶片是由昇美達公司所代理的 4 吋矽晶片，直徑為 100 ± 0.5 mm、晶向為 $(100)\pm 0.5$ deg、磷摻雜 N 型、電阻率約 1~20 ohm.cm、厚度 525 ± 25 μm 。

(二) 光罩設計

光罩是由林志強學長利用 L-edit 軟體設計，單一微電極長 1400 μm 寬 600 μm 前端圓頭部分直徑 400 μm ，兩相鄰電極間距 400 μm ，上下各四個互相對稱，組成一個我們切割晶片的最小單位即一個晶方，如 Fig.3.1(a) 所示，大小約為 4.5 mm \times 3 mm，此光罩橫向有 15 個晶方，縱向有 22 個晶方，總共有 330 個晶方，以此光罩設計交由國家奈米中心(NDL)製作成一玻璃光罩。

(三) 晶片製作

晶片的製程是由本實驗室設計，交由交通大學半導體中心代工製成。晶片首先放在溫度 75~85 的 H_2SO_4 和 H_2O_2 (3:1) 混合液中煮 20 分鐘，然後以去離子水(DI water)沖洗 5 分鐘，接著放入氧化/擴散系統(高溫爐)中，以濕氧方式長氧化矽(SiO_2) 2000 Å，再放入低壓化學氣相沈積系統(LPCVD)中，長氮化矽(Si_3N_4) 4000 Å，藉此使基材矽晶片和鍍在其上的白金微電極達到絕緣效果，以防止元件漏電流發生。

接著作剝落製程(lift-off)，在晶片上塗布光阻，由罩幕對準系統(Aligner)作光罩對準，曝光顯影出我們所需的微電極陣列圖形，以雙電子槍(Dual E-Gun)鍍鉻(Cr) 50 Å 及白金(Pt) 1200 Å，因為白金薄膜和氮化矽無法緊密結合，因此在中間先鍍一層鉻增強附著力，最後洗去光阻既完成陣列型白金微電極，如 Fig.3.1(a)所示，整個電極結構由下到上是，矽/氧化矽/氮化矽/鉻/白金。

3.1.2 靶材

本實驗鍍膜使用的靶材是由 PURE TECH 公司生產。銱(Ir)純度為 99.95 %，直徑 1 英吋厚度 0.125 英吋，密度 21.8 g/cc。三氧化鎢(WO₃)純度為 99.99 %，直徑 2 英吋厚度 0.125 英吋，密度 4.77 g/cc，與相同大小的銅背板壓製而成。五氧化二鉭(Ta₂O₅)純度為 99.99 %，直徑 2 英吋厚度 0.125 英吋，密度 6.91 g/cc，與相同大小的銅背板壓製而成。

3.1.3 圓孔光罩之製作

圓孔光罩是由莊益林學長以薄不銹鋼片(厚度 0.05 mm)製成適用的光罩，如 Fig.3.1(b)所示，在 2 cm × 2 cm 正方之不銹鋼片正中央，以針尖鑽出一圓孔，以鑽石銼刀將圓孔周圍部分磨平，接著將不銹鋼片以去離子水、三氯乙烷(TCA)、丙酮(ACE)、去離子水的順序，放入超音波震盪器(ultra-sonic cleaner)中清洗，各震盪十分鐘後取出以氮氣槍將水分吹掉，然後放入 120 的烤箱中烤 30 分鐘，並且鍍上黑色的氧化銱薄膜，以改善曝光時不銹鋼片的反射和散射；共製作兩片，一片圓孔直徑約 0.5 mm(用來 pattern 氧化鎢及氧化銱)，另一片圓孔直徑約 1 mm(用來 pattern 氧化鋁)。

3.1.4 Britton-Robinson 緩衝液

B-R 緩衝液的成分如下：



調製 100cc 的 B-R 緩衝液，先於燒杯中加入 0.25g 的硝酸(H₃BO₃)粉末，接著加入 0.23 ml 的醋酸(CH₃COOH)和 0.29 ml 的磷酸(H₃PO₄)裝至約 50cc 去離子水，將包覆鐵氟龍外膜的磁石放入燒杯，置於加熱攪拌器上(coming PC-220)開始攪拌，最後加入去離子水攪拌均勻後取出磁石使最後容積為 100cc。以酸鹼計(Orion SA 250 pH meter)量測 pH 值，可得 pH=2 的酸性溶液。(CH₃COOH 分子量 60 g/mole，濃度 100%，比重 1.05；H₃PO₄ 分子量 98 g/mole，濃度 85%，比重 1.6；H₃BO₃ 分子量 61.83 g/mole)

3.2 實驗裝置

本實驗室所用到的薄膜，都是以反應式濺鍍法(Reactive sputtering)採用由上往下 (down hill)的方式所濺鍍。目前本實驗室擁有一套濺鍍系統，裝置如 Fig.3.2 所示，分別用來濺鍍三氧化鎢薄膜、氧化銻薄膜及五氧化二銻薄膜。

濺鍍系統主要由真空室、RF 產生器(RF generator)、匹配器(Matching box)、磁控濺鍍槍(Magnetron sputtering gun)、氣體流量計(Gas flow meter)、機械式真空幫浦(Mechanical vacuum pump)、電容式真空計(Capacitance vacuum gauge)、加熱器及溫度量測系統等，所組成。

真空室由一中空玻璃圓柱(Pyrex cylinder)，及上下各一片不銹鋼體所構成，Pyrex 玻璃圓柱內部直徑 200 mm 壁厚 5 mm 高 300 mm ；在濺鍍槍和玻璃圓柱間另放置一石英罩，方便真空腔的清洗。磁控濺鍍槍，可將電磁場所產生的電漿集中在基材和靶材之間減低功率的消耗；RF 來源由一最大輸出為 600 W 之 RF 產生器，操作頻率為 13.56 MHz，經匹配器將電磁場送至濺鍍槍輸出。

3.3 WO₃/IrO₂ 元件製作

3.3.1 晶片的清潔

- (1)以鎢鋼筆將晶片切割成 4.5 mm × 3 mm 晶方，如 Fig.3.3(a)所示。
- (2)將切割好之晶方放入燒杯中，加入 D.I Water(De-ionized Water)以超音波震盪 20 分鐘，以除去晶片上的顆粒較大之灰塵。
- (3)將晶方取出並放入裝有三氯乙烷溶液的燒杯中，再次震盪 10 分鐘，除去晶方上的有機污垢。
- (4)將晶方取出並用 D.I Water 沖洗，然後放入裝有丙酮溶液的燒杯中震盪 10 分鐘，藉以除去晶方上殘留的三氯乙烷。
- (5)再以 D.I Water 將晶方震盪 20 分鐘，除去晶方表面上的丙酮，再用

氮氣將晶片吹乾。

- (6)接著將晶方放入體積比(95% H_2SO_4) : (30% H_2O_2) = 3 : 1 的混合溶液中蝕刻(etching)10 分鐘，除去白金表面上的氧化層，以增加白金微電極的導電性。
- (7)將晶方用 D.I Water 清洗 10 分鐘，然後用氮氣將晶方吹乾後放入烤箱，以 120 以上的高溫烘烤 3 小時，完全除去晶方所含的水分。

3.3.2 濺鍍三氧化鎢

- (1)將清洗好的晶方以細針塗佈正光阻(positive photoresist , 型號:FH6400L)，置於 80 烤箱中軟烤(pre-bake)10 分鐘。
- (2)在顯微鏡下，將不銹鋼圓孔光罩(直徑 0.5 mm)對準於微電極陣列 4 對電極中其中一個，以濺鍍三氧化鎢薄膜，接著將晶方放於 100 瓦功率長波長(long wavelength)紫外光燈下距離約 10 公分，曝光 3 分鐘。
- (3)將晶方放入顯影液中(型號:FHD-5)顯影 40 秒，取出後以 D.I Water 沖洗數秒，接著用氮氣槍吹乾，置於 120 烤箱中硬烤(hard bake)20 分鐘。
- (4)把晶方放置三氧化鎢濺鍍腔，靶材到基板距離 5 公分，加熱器加熱至 100 以加強三氧化鎢在白金電極上的附著力，打開真空幫浦抽氣約至 2~3 mTorr，關閉幫浦的閥門停止抽氣，並充入氬氣到濺鍍腔內，直到壓力大於 10 Torr 為止，接著關閉氬氣，並打開幫浦閥門繼續抽氣，反覆抽放氣動作三次以降低濺鍍腔內的水氣，並純化氬氣，此過程稱純化(purge)。
- (5)利用微氣體流量計調整氣體流量，控制氬氣和氧氣的流量，使真空腔內兩氣體之流量比維持在 30 mTorr : 15 mTorr。
- (6)打開冷卻水(水溫設定為 15)，調整 RF generator 和匹配器，使得濺鍍功率為 130 W、反射功率約為 0 W 開始濺鍍，濺鍍的時間為 2 小時 30 分鐘。
- (7)將濺鍍完成晶方放入裝有丙酮燒杯中，以超音波震盪 2 分鐘，將

丙酮換新後再震盪 5 分鐘，接著以 D.I Water 沖洗數秒，用氮氣槍吹乾。

- (8)接著再將晶方放回三氧化鎢濺鍍腔抽真空加熱至 350 °C，退火 (Annealing) 3 小時，退火過程中氣體流量維持跟濺鍍環境下一樣比例，使得三氧化鎢薄膜形成我們需要的多晶型態 (polycrystalline)[59~60]。
- (9)退火後，關掉氣體，使真空腔維持在 2~3 mTorr，讓真空腔內溫度降至室溫後，打開大氣閥門，即完成三氧化鎢薄膜的濺鍍，如圖 Fig3.3(b)。厚度約為 300 nm(以 α -step 量測)，整個製程為剝落製程(lift-off)，其流程如圖 Fig.3.4 所示。

3.3.3 濺鍍氧化鈦

- (1)以濺鍍三氧化鎢的同樣方式濺鍍氧化鈦，在濺鍍好三氧化鎢的晶方上塗佈正光阻，以直徑 0.5 mm 的不銹鋼圓孔光罩曝光，選擇曝光的電極是跟濺鍍三氧化鎢同一對電極剩下的另一個，曝光 3 分鐘。
- (2)接著放入顯影液中顯影 20 秒，如果顯影時間過長則部份的三氧化鎢薄膜會被顯影液蝕刻掉，因為三氧化鎢不適合在強鹼中，而正光阻的顯影液為強鹼，所以要縮短顯影時間。
- (3)將晶方放入氧化鈦濺鍍腔中加熱到 95 °C，可加強氧化鈦的附著力，靶材到基板距離 5 公分，控制氫氣和氧氣的流量，使兩氣體之流量比維持在 45 mTorr : 45 mTorr，50 W 濺鍍 1 個小時。
- (4)以丙酮去除光阻後，放入 100 °C 烤箱中烤 30 分鐘，即完成氧化鈦薄膜的濺鍍，厚度約為 100 nm，如圖 Fig3.3(c)。

3.3.4 元件封裝

- (1)將絕緣的環氧樹脂(epoxy，南寶樹脂 no.980)兩劑型，均勻混合，填滿 8-pin IC 腳座中間缺口部份，在 80 °C 烤箱中烤 1 小時使環氧樹脂固化(cure)，以便讓晶方放置其上。

- (2)將濺鍍完成之晶方以環氧樹脂固定於 IC 座上，用針尖輕壓晶方使其水平置於 IC 座上，並用環氧樹脂將晶方四周完全覆蓋，包裝之主要目的在於環氧樹脂的抗水性和絕緣性，以避免量測時電流經由晶方周圍斷面上的表面態(surface state)流通，而造成漏電流，將覆蓋好環氧樹脂的晶方以 80 °C 烤 2 小時，使其固化。
- (3)本元件是以銀膠(藤倉化成，FA-705)做為接線，由於銀需低溫冷藏，因此使用前半小時須先從冷凍庫中取出放在室溫下，待溫度回升到和室溫相同時才可打開使用，避免水氣凝結而造成銀膠變質。
- (4)等晶方烤完環氧樹脂固化並冷卻至室溫後，才將元件取出，避免環氧樹脂與晶方間和濺鍍完成的薄膜產生應力(stress)，以針尖挑起銀膠略成線狀，將銀膠一端沾黏在晶方電極連接埠，另一端拉至預定之 IC 腳座接點上，為了配合量測基座的使用，我們將銀膠的另一端，拉到腳座上半圓形缺口數過來的第二個腳座接點，然後以 120 °C 烤 2 小時，使銀膠固化並產生導電性，如圖 Fig3.3(d)。
- (5)接下來把露在外面的銀膠及延伸電極以環氧樹脂覆蓋，使元件只露出薄膜之工作區，否則元件可能因為外界微粒接觸到銀膠、電極，而影響到量測的結果，甚至有漏電流產生使元件失效，在塗佈環氧樹脂時需特別小心以避免蓋住過多的薄膜，然後放置室溫 24 小時，使其在常溫下固化，因為在高溫下固化會使得環氧樹脂黏滯力下降流動性就增加，而可能會讓環氧樹脂覆蓋整個工作區，使得我們無法觀察，則完成整個元件的製作，如 Fig.3.3(e) 所示，元件製作流程如 Fig.3.4 所示，由切割好的晶方到元件封裝完成，各個步驟的剖面圖與俯視圖。

3.4 Ta₂O₅/ IrO₂ 元件製作

3.4.1 濺鍍五氧化二鉭

- (1)取出晶方，依照 WO₃/IrO₂ 元件製作的方式下，清洗晶方，濺鍍 IrO₂ 厚度約為 100 nm。
- (2)接著在濺鍍好氧化鉭的晶方上塗佈正光阻，並以直徑為 1 mm 的不銹鋼圓孔光罩曝光 3 分鐘，曝光的範圍必須完全蓋住整個氧化鉭薄膜，顯影時間約為 20 秒。

- (3)將晶方放入五氧化二鉍濺鍍腔內，加熱到 100℃，使五氧化二鉍分子可以平坦地排列在氧化鉍薄膜上，以減少針孔與裂縫，靶材與基板間距離 10 公分；控制氫氣和氧氣的流量比在 40 mTorr : 30 mTorr，以 110W 濺鍍 1 個小時。
- (4)再以丙酮去除光阻後，即完成五氧化二鉍的濺鍍，厚度約為 20nm。

3.4.2 元件封裝

- (1)剪一段長約 20 公分的銅線，將兩端以鑽石磋刀磨掉 5 公分，去除表面的氧化銅，再將一端捲成一同心圓，作為固定晶片的基座；另一端作為導通儀器的終端，並將銅線套入玻璃管中，如 Fig.3.5 所示。
- (2)將濺鍍好的五氧化二鉍/氧化鉍薄膜的晶片，用少許環氧樹脂固定在裸露的銅線基座上，放入烤箱中以 80℃ 烤 2 小時，使其固化。
- (3)接著用銀膠挑成線狀，導通晶片上的白金電極和基座上的銅，再放入烤箱中以 120℃ 烤 2 小時，使銀膠固化。
- (4)接著用環氧樹脂將五氧化二鉍/氧化鉍薄膜外，玻璃管、電極、電極基座、銀膠、晶片完全密封起來。放置室溫裡 24 小時，使其固化，即完成此電極。

3.5 實驗量測

3.5.1 三氧化鎢/氧化鉍元件

3.5.1.1 二極體 I-V 特性

將封裝好的三氧化鎢/氧化鉍元件插於 8-pin IC 長腳座上，使用量測電流對電壓曲線(I-V curve)的儀器為 Keithley Model 236 source measure units, 將 Keithley 236 的 Output Hi 與 Sense Hi 的鱷魚夾接頭，共同夾於一長腳上，連接到氧化鉍薄膜端的 IC 接腳上，將 Output Lo 與 Sense Lo 的鱷魚夾接頭，共同夾於另一長腳上，連接到三氧化鎢薄膜端的 IC 接腳上，將接地與接機殼的鱷魚夾接頭共同夾於一裸銅線

上；利用 Gpib 介面卡將 Keithley 236 與電腦連線，使用 Labview 5.1 軟體寫控制程式，將它稱為 Keithley 236 Sweep，此程式的主要功能是控制 Keithley 236 掃描電壓量測電流，並將結果做圖顯示。

3.5.1.2 不同溫度下二極體 I-V 特性

為了證明三氧化鎢/氧化鈦元件在沒有液態電解質下，可以進行氧化還原的反應，因此我們將元件加熱。將元件放進杜爾瓶(Dewars)中，分別在 27、50、100、120、150、200 下用 Keithley 236 量測元件 I-V 曲線，量測如 Fig3.6 所示。為了使避免空氣中的氧氣，接著我們在杜爾瓶中通入氮氣，繼續從 27 到 200 量測 I-V 曲線，量測如 Fig3.6 所示，而為了證明此元件具有重復的特性，接著我們再從 200、150、120、100、50、27 來比較之間的變化。

3.5.1.3 在高真空度下二極體 I-V 特性

為了避免空氣中所含的水氣，所以我們使用 ALCATEL 出產的分子幫浦(Turbomolecular Pump, ATP 100)將真空腔抽 72 小時以上以去除可能附著的水氣，腔內真空度至 10^{-7} torr，量測如 Fig3.7，在此真空條件下分別測量 27、50、70、100 之三氧化鎢/氧化鈦元件的 I-V 曲線，同樣地，我們從 100、70、50、27 依次降溫量得 I-V 特性，而我們捨棄了 100 以上的量測是為了避免連結真空管的 O-ring 受高溫影響。

3.5.1.4 預置離子下二極體 I-V 特性

- (1)先準備好我們所需的溶液，由 B-R 緩衝液(PH=2)為電解質溶液。
- (2)以三氧化鎢/氧化鈦共接電極為工作電極(Working Electrode lead)，以白金作為感應電極(Auxiliary Electrode lead)，SCE 電極(Standard reference electrode, Ag/AgCl)作為標準電極(Reference Electrode lead)
- (3)將上述電極一一連接上循環伏安計(Voltammetric Analyzer, BAS CV-50)，接著三個電極都放進 PH=2 的電解質溶液中，如圖 Fig3.8。
- (4)先從 0mV 掃到 800mV，讓電壓停留在 800mV 約 20 分鐘，此過程

是為了將元件中的氫離子釋出。

- (5)接著由 800mV 掃到-800mV，此過程是預置氫離子進入元件中,取出元件用 DI water 沖洗元件表面，此時元件電位依然保持在 -800mV，再利用氮氣將晶片吹乾。
- (6)將元件從 CV-50 量測系統取下，放置室溫下陰乾 24 小時。
- (7)接著將元件放入杜爾瓶中，分別在 27、50、100、120、150、200 下用 Keithley 236 量測元件 I-V 曲線。

3.5.2 五氧化二鉬/氧化鈦元件

3.5.2.1 循環伏安實驗

- (1)實驗裝置如圖，以五氧化二鉬/氧化鈦電極為工作電極，以白金作為感應電極，SCE 電極作為標準電極。
- (2)固定氫離子的濃度，我們以 B-R 緩衝液(PH=2)為電解質溶液，將上述三個電極放入電解質中，以循環伏安計 (Voltammetric Analyzer, BAS CV-50)測量，量測圖 Fig3.8 所示。
- (3)依實驗上的需要，利用 CV-50 對五氧化二鉬氧化鈦電極，以不同的速度作電位掃描，以繪製出循環伏安圖。

第四章 結果與討論

4.1 無電解質 WO_3/IrO_2 元件

4.1.1 元件二極體特性

本元件是以三氧化鎢 / 氧化銱二極體為基本架構，由導體 IrO_2 ， H_xWO_3 與絕緣體 $\text{Ir}(\text{OH})_3$ ， WO_3 之間的轉換來造成開(on)關(off)動作，因此可由量測元件的二極體特性，來判斷此元件是否在進行氧化還原反應，Fig.4.1 是量測元件的 I-V 特性曲線，量測範圍是由 -7V ~ 2V，逆向飽和電流幾乎為定值約為 10^{-7} A，當逆向偏壓加到約 -7V 時，元件進入崩潰區，我們定義此電位為齊納電位(Zener potential)並以 V_z 表示之，逆向電流開始增加；而正向偏壓約在 0.7V 時電流值開始急劇上升與一般的二極體一樣具有 turn on 的特性，我們定義為 V_{onset} ，因此從我們的元件與傳統 pn 界面二極體比較都有著相同的趨勢；整個元件的二極體 I-V 特性曲線良好，電流大概都在 μA 的等級，電流小消耗功率小，非常適合用於微形感測器上。

4.1.2 高溫下二極體特性

為了證明三氧化鎢 / 氧化銱元件不需要藉由外界的液態電解質下也能工作，因此我們杜爾瓶中將三氧化鎢 / 氧化銱元件加熱且在量測的環境中，分別在 27、50、100、120、150、200 下量測我們發現在不同溫度下所得到的 I-V 曲線都有二極體的特性，如圖 Fig4.1，而在 27、50、100、120、150、200 的 V_{onset} 分別約為 0.7V、0.6V、0.5V、0.4V、0.3V、0.2V，其 V_z 分別約為 -7V、-6V、-5V、-4V、-2V、0V，因為當溫度升高時，電子與離子的傳輸速度會變快，所以 V_{onset} 會隨溫度上升越來越小，而 V_z 會隨溫度上升越來越大；接著為了證明我們的元件特性穩定且具有重覆性，因此我們從 200、150、120、100、50、27 在循環地測量其 I-V 曲線，在這裡我們發現當溫度從 200 依次降溫量到 27 時的 I-V 曲線會有記憶性，因此在 200、150、120、100、50、27 量到的 V_{onset} 和 V_z 都還是 0.2V 和 0V 而無法有重覆性，因此我們換從 150 依次降溫到 27 來測量一樣具有記憶性，在 150、120、

100、50、27 時量到的 V_{onset} 和 V_z 都是 0.3V 和 -2V，接著我們再取 120 為基準點，依次降溫到 27 量測 I-V 曲線發現有重覆的特性，當在 120、100、50、27 時， V_{onset} 分別約為 0.4V、0.5V、0.6V、0.7V，其 V_z 分別約為 -4V、-5V、-6V、-7V，因此我們再以 100、50 為基準點都發現 I-V 曲線具有循環地重覆特性，而從 27 ~120 和 120 ~27 兩個電流比較的結果誤差都在 $\pm 0.5 \times 10^{-7}$ A 所以我們可以知道三氧化鎢 / 氧化銩元件在 120 以下工作特性就有其良好的穩定性。

4.1.3 氮氣中量測二極體特性

進一步我們懷疑可能會是空氣中的水氣存在於氧化銩薄膜表面或是夾在薄膜內部，因此我們在杜爾瓶中通入氮氣以去除表面所可能存在的液態物質或大氣中的氧氣，並測量其二極體的 I-V 特性曲線，如圖 Fig4.2，分別在 27、50、100、120、150、200 下量測，我們發現在不同溫度下所得到的 I-V 曲線都有二極體的特性，而在 27、50、100、120、150、200 的 V_{onset} 跟在大氣中量測一樣分別約為 0.7V、0.6V、0.5V、0.4V、0.3V、0.2V，其 V_z 分別約為 -7V、-6V、-5V、-4V、-2V、0V，接著我們一樣地從 200 ~27 量測來測定元件的穩定性，在 120 以下電流誤差大約在 $\pm 10^{-7}$ A 之間；而我們將在大氣中量測到的 I-V 值與氮氣中的 I-V 值相減比較發現之間的電流誤差約在 $\pm 10^{-6}$ A 之間，如圖 Fig4.3，這些誤差都在我們容許的範圍之內。

4.1.4 在高真空度下二極體 I-V 特性

在經過大氣中的量測與在氮氣中的量測發現我們得到的 I-V 二極體曲線結果都差不多，而為了完全地去除空氣中的水氣和氧氣，因此我們將三氧化鎢 / 氧化銩元件放進真空腔內，將真空腔連續抽 72 小時以上，使真空腔維持在 10^{-7} torr 以下，接著從 27、50、70、100 依次測量其 I-V 特性曲線，如圖 Fig4.4，所得到的 V_{onset} 分別約為 0.7V、0.6V、0.64V、0.5V，其 V_z 分別約為 -7V、-6V、-5.3V、-5V，發現三氧化鎢 / 氧化銩元件的 I-V 曲線與在大氣中所得到的結果比較其電流誤差也約在 $+1.0 \times 10^{-6} \sim -0.25 \times 10^{-6}$ A，誤差都在很小的範圍之內，在繼續重複性的實驗，將元件停留在 100，3 個小時以上，然後繼續從 100 為基準點，依次降溫量到 27，可以比較出 V_{onset} 和 V_z 的結果與從 27 ~100 下的電流誤差也在 $\pm 10^{-7}$ A 之間，如圖

Fig4.5，而我們在高真空中量測不超過 100 是為保護高真空內的 O-ring；從以上在大氣中，氮氣中，高真空中，所量測的 I-V 二極體特性曲線我們發現，其電流誤差都在我們可接受的範圍內，在圖 Fig4.3 與 Fig4.5 中可看出之間並沒有很大的電流變化，因此我們可以知道在大氣中的元件表面並不存在液態的電解質，所以氫離子的濃度固定且微量。由以上的實驗我們有充分的證據來說三氧化鎢 / 氧化鈦元件在不用電解質下是可以穩定地工作。

4.1.5 預置離子下二極體 I-V 特性

三氧化鎢 / 氧化鈦元件是一種以氧化還原為機制，並且在過程中還伴隨著電色反應，而在我們測量 I-V 二極體曲線時，電壓從 -7V ~ 2V 在顯微鏡下觀察其上色跟消色過程，我們觀察到薄膜並沒有明顯的電色反應，但是卻有著二極體的特性，因此我們懷疑是否因為薄膜厚度太厚，所以無法觀察到薄膜的顏色變化，我們將薄膜厚度變薄，依序改變了幾種厚度發現還是沒辦法觀察到電色的反應，而如果厚度太薄時，薄膜變的不堅固且容易因為外界的因素破裂損毀。因而我們想到了預置離子的方法，首先先從三氧化鎢薄膜與氧化鈦薄膜中可能存在的 H^+ 全部取出，所以我們將三氧化鎢與氧化鈦共接在工作電極上，當我們從 0~800 mV 時， $W^{+5} \rightarrow W^{+6}$ ， $Ir^{+3} \rightarrow Ir^{+4}$ 兩者間都是進行氧化過程，而在 800 mV 時，我們停留約 20 分鐘，就是為了讓 H^+ 完全地釋出，接下來我們從 0 mV ~ -800 mV 的過程， $W^{+6} \rightarrow W^{+5}$ ， $Ir^{+4} \rightarrow Ir^{+3}$ 兩者間都是進行還原過程，再還原反應中， W^{+6} 和 Ir^{+4} 就會捕捉電解質中的 H^+ 離子，所以我們就可利用此方法預置 H^+ 離子到三氧化鎢薄膜與氧化鈦薄膜內，預置 H^+ 離子如圖 Fig4.6 所示，並將其積分可得到 $1.35075 \mu A \cdot sec/cm^2$ ，而兩薄膜間重疊的面積約為 $0.06544 \times 10^{-6} m^2$ ，接著我們再測量 I-V 二極體曲線時，可以發現整個元件的特性變好了，電流值也明顯的變大，與原先沒有預置 H^+ 離子時比較，電流約放大了 1.5~2 倍之間，如圖 Fig4.7。接著我們將預置後的 I-V 曲線與在大氣中量測到的 I-V 曲線去比較就可以很明顯的看出電流的放大還是以二極體的趨勢，如圖 Fig4.8；而在顯微鏡下觀察當給予正偏壓時，約 2 個小時以上可以看到氧化鈦薄膜由無色轉變成黑色，三氧化鎢薄膜由淡黃色轉變成深藍色，接著再給予負電壓時，相同地，可以看到氧化鈦薄膜由黑色轉變成無色，三氧化鎢薄膜由深藍色轉變成淡黃色，只是負偏壓電色時間要比正偏壓的電色時間更長，電色時間會如此慢的原因，我們可以解釋因為 H^+ 離子傳輸的速度比電子傳輸速度慢而且兩薄膜重疊面積又小，因此使得要讓整片薄膜都有明顯的變色反應需要比較長的時間。

4.2 表面鈍化處理

4.2.1 循環伏安實驗

氧化鈦薄膜組成成分不單純只有 IrO_2 ，其薄膜內可能包含了 IrO_2 ， $\text{Ir}(\text{OH})_3$ ， H_2O ， Ir 離子和 O 離子的混合體，而且氧化鈦的活性強，要在液態電解質中測量出氧化鈦薄膜的氧化還原電位並不容易，因為當我們以循環伏安法測量氧化鈦薄膜的氧化還原電位時，外界所給予的電解質的氧氣可能會在量測過程中使得 IrO_2 還原成 $\text{Ir}(\text{OH})_3$ 或是 $\text{Ir}(\text{OH})_3$ 氧化成 IrO_2 ，因此氧化鈦的電位隨著氧化反應跟還原反應而不斷地在變化而影響電位的穩定性，量測如圖 Fig4.9，所以我們用一般的方法是無法順利測量出氧化鈦的氧化還原電位，在過去的學長論文中，曾經以通入氮氣或氬氣等不易與其他物質起反應的氣體到電解液中，其目的是為了排除溶解在液體中的氧氣，但是我們發現在通氣體過程中，也可能因為小氣泡的產生而影響到電位的穩定性。所以我們在這次實驗中選擇了一高介電係數且具有絕緣效果的五氧化二鉭薄膜來鈍化氧化鈦表面，所以當我們覆蓋適當厚度的五氧化二鉭薄膜時，五氧化二鉭只能容許較小的 H^+ 離子進入薄膜內而跟 IrO_2 產生氧化還原的反應，因此我們可以保持氧化鈦在測量過程中都能保持穩定性。

在實驗的過程中我們發現，五氧化二鉭薄膜的厚度會影響到平衡電位的時間，當五氧化二鉭比較厚時，溶液中的氫離子要進入到氧化鈦薄膜時，可能需要幾個小時的量測才能達到平衡的電位，而五氧化二鉭比較薄時，只需要幾分鐘就可以讓氫離子與氧化鈦之間達到平衡電位，由圖 Fig.4.10 可看出，這五氧化二鉭的厚度約為 50 nm；而厚度比較厚時，氧化還原的電位也會有位移的現象，如圖 Fig.4.11，厚度約為約 110 nm 所量測到的結果。

第五章 總結

在實驗中我們分別以三個階段來驅除元件中可能含有的水分，分別將元件加熱，通入氮氣，抽高真空，經由這些實驗量測到的結果，我們可以有充分的證據來證明三氧化鎢薄膜與氧化鈦薄膜重疊所製成的二極體元件不需要外界的液態電解質來交換氫離子就能工作。我們從三氧化鎢與氧化鈦的可逆氧化還原反應式中，可以清楚的看到進行氧化還原的機制是來自於氫離子與電子的雙重注入，缺一不可。而我們所濺鍍出來的氧化鈦薄膜為導體態，並且在我們沒有施予氫離子下卻有著一般二極體的特性，因此我們懷疑整個元件的導通關鍵就在氧化鈦裡，可能因為氧化鈦在濺鍍過程中夾層裡捕捉了水氣，使得氧化鈦薄膜內擁有氫離子。

當從不同的溫度下測試三氧化鎢/氧化鈦元件，我們可以發現此元件具有良好的重複性及穩定性，而且當我們在不同環境下例如：自然環境、通氮氣、高真空，I-V 二極體曲線的差異可以發現誤差都是很小的。而且在經過了長時間的測量下，三氧化鎢薄膜與氧化鈦薄膜都非常地堅固，具有極佳的穩定性。

由上面的實驗裡，我們可以證實三氧化鎢/氧化鈦元件不需要液態的電解質，在 10^{-7} torr 下，而且經過了幾個小時 100 °C 下的烘烤，就算存在液態電解質也是非常的微量，並且所製作出來的元件優點重複性高，穩定性佳，可微型化。不過目前我們所遇到的最大缺點就是，元件顏色變化的時間過長，如果能改進這缺點，則此元件可以比在需要液態電解質顯示器擁有更長的壽命，而且封裝更容易，運用性更為廣泛。

而在表面鈍化處理中，我們所使用的五氧化二鉭是一種高介電係數的材料，現在是很廣泛地被運用在 ISFET 閘極上。再實驗中可以清楚地看到在濺鍍完五氧化二鉭的氧化鈦薄膜，在電位的穩定性和電位的重複性上都有極佳的表現。利用五氧化二鉭這種絕緣的陶瓷材料下，可以隔絕氧氣對氧化鈦薄膜干擾，但卻能讓比較小的氫離子順利通過。五氧化二鉭的厚度約 200 nm~50 nm 都可以量測到其氧化還原的電位，但是當厚度比較厚時，會有時間延遲的問題；不過在經過我們多次實驗的測試中，發現在五氧化二鉭薄膜厚度約 50 nm 時，反應時間最快。而在沒有經過表面處理的氧化鈦，則會因為氧氣與活性強

的氧化鈹反應，而使得我們無法很穩定地量測到其費米電位。因此我們可以知道，經過表面鈍化處理的氧化鈹，有著極佳的穩定特性。



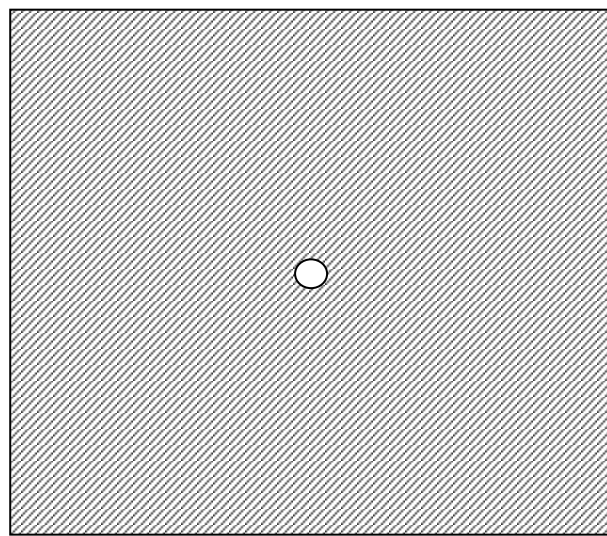
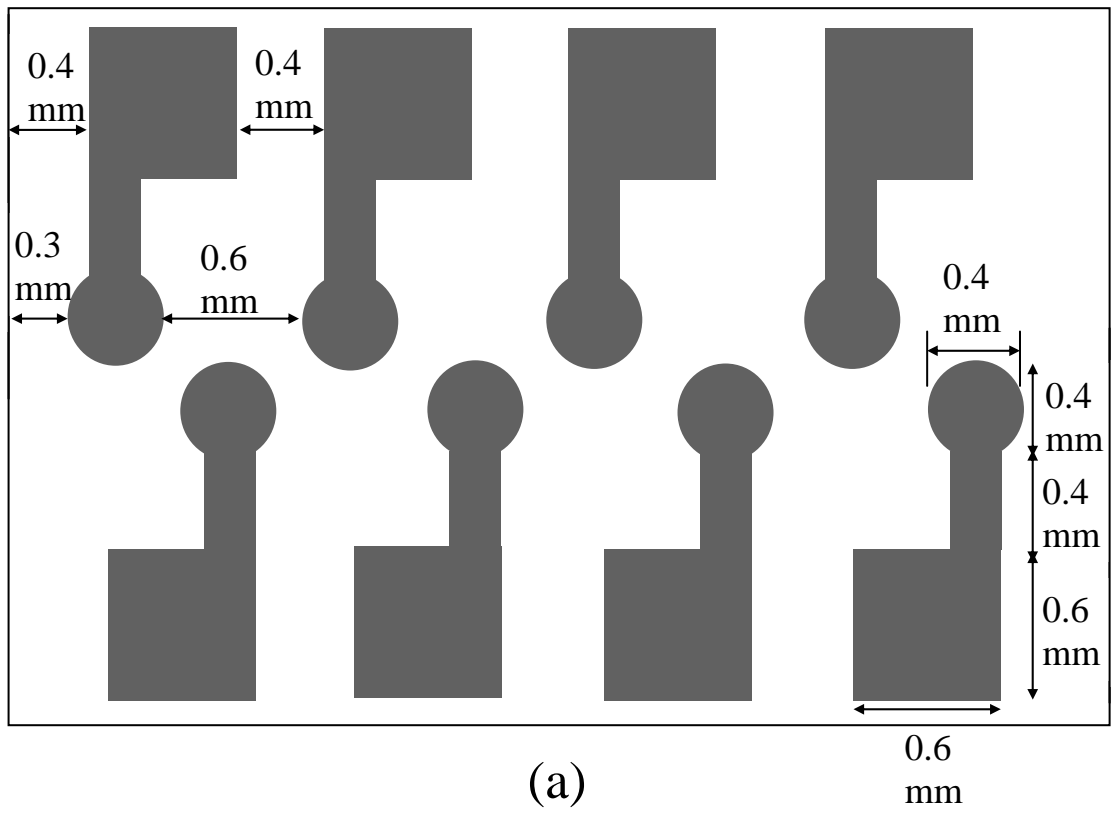
參考文獻

- [1] A.Hauch , A.Georg , *Electrochimica Acta*, 46,2001,p.2131.
- [2] Y.G.Mo , R.O.Dillon , *J.Vac.Sci.Technol*,A17,5,p.2933 .
- [3] 謝育忠,“電漿濺鍍電致色變氧化鎳薄膜特性研究與節能評估”, 中原大學 , 碩士論文 , 民國 91 年.
- [4] C.G.Granqvist , “ Electrochromic tungsten oxide films : Review of progress 1993-1998 ” ,*Solar Energy Materials&Solar Cells*,60,2000, p.2001.
- [5] G.Lenftheriotis , S.Papaefthimiou , “ Effect of the tungsten oxidation states in the thermal coloration and bleaching of amorphous WO_3 films ” ,*Thin Solid Films*,384,2001,p.298.
- [6] A.Georg , W.Graf , V.Wittwer , “ Comparison of electrical conductivity and optical properties of substoichiometrically and electrochemically coloured WO_3 films of different crystallinity ” , *Solar Energy Materials and Solar cells*,51,1998,p.353.
- [7] L.M.Schiavone , W.C.Dautremont-Smith , G.Beni and J.L.Shay , *Appl.phys.Lett.* , 35,1979,p.823.
- [8] J.R.Platt , *J.Chem , Phys* ,34,1961,p.862.
- [9] S.K.Deb , *Appl.Optics* ,3,1969,p.192.
- [10] B.W.Faughnan , R.S.Cradall and P.M. Heyman , *R.C.A. Rev* , 36,1975,p.177.
- [11] 楊慧敏,“ 氧化鎢與氧化鈮單層膜與多層膜之製備與特性分析及其電致色變性質 ” , 國立東華大學 , 碩士論文 , 民國 91 年.
- [12] A.Donnadien , *Mater.Sci.Eng.* , 133,1989,p.185.
- [13] J.S.E.M.Svensson and C.G.Granqvist , *Appl .Phys.Lett.* , 45,1984,p.828.
- [14] M.Tolgyesi and M.Novak , *J.Appl.Phys.* , 32,1993,p.93.
- [15] J.N.Yao , B.H.Loo and A.Fujishima , *Ber. Bunsenges Phys.Chem.*,94, 1990,p.249.
- [16] Hackwood S. , Dautremont-Smith W. C. , Beni G. , “Volume changes induced by the electrochromic process in sputtered iridium oxide films” , *J. Electrochem. Soc.* ,128,1981,p.1212 .

- [17] S.Gottesfeld , J.Electrochem.Soc. , 127,1980,p.272.
- [18] 陳百賢, “ 鎳氧化物電致色變性質研究 ” , 逢甲大學 , 碩士論文 , 民國 91 年.
- [19] S.Morisaki , K.Kawakami and N.Baba , Jpn. J.Appl.Phys.,27,1988, p.840.
- [20] 何國川, “ 電化學與無窗簾時代 ” , 化工,第 37 卷,第 3 期,1990,p.34
- [21] 焦小浣,胡文玲,陳玲, “ 光窗透明材料的實研 ” , 太陽能學報,第 8 卷,第 4 期,1997,p.365.
- [22] S.E.Selkowitz and C.M.Lampert , Large-Area,Chromogenics : Materials and Devics for Transmittance Control , C.M.Lampert and C.G.Granqvist editors , PIE , 1988,p.22.
- [23] 李淑端 , “ 有機固態電解質電致色變元件之製作 ” , 逢甲大學, 碩士論文 , 民國 92 年.
- [24] Shuchi Chao , “ Electrical characteristics of WO₃-based CO₂-sensitive solid-state microsensor ” Jpn.J.Appl.Phys,32,1993,p.1346
- [25] Shuchi Chao , “Fabrication and characterization of IrO₂-based microsensors for fast detection of carbon dioxide” , Jpn. J. Appl. Phys , 36 , 1997 , p.2292 .
- [26] Shuchi Chao , “Electrical characteristics of CO₂-sensitive diode based on WO₃ and IrO₂ for microsensor applications” , Jpn. J. Appl. Phys , 37 , 1998 , p.L245 .
- [27] 許閔壹 , “於液態環境中穩定工作之三氧化鎢 / 氧化銻二極體感測元件之研究” , 國立交通大學 , 碩士論文 , 民國 86 年.
- [28] 鍾其龍 , “ 三氧化鎢 / 氧化銻固態電化學二極體元件及其對二氧化碳氣體感測之研究 ” , 國立交通大學 , 碩士論文 , 民國 85 年.
- [29] 盧兆晴 , “ 氧化銻電位式固態微型二氧化碳感測元件 ” , 國立交通大學 , 碩士論文 , 民國 84 年.
- [30] 謝學瀚 , “以三氧化鎢 / 氧化銻二極體元件為基礎製成的葡萄糖陣列型感測器” , 國立交通大學 , 碩士論文 , 民國 87 年.
- [31] 林志強 , “ 液態環境中以三氧化鎢 / 氧化銻二極體元為基礎的陣列式葡萄糖感測器之研究 ” , 國立交通大學 , 民國 88 年.
- [32] 莊益林 , “ 三氧化鎢 / 氧化銻二極體元件對 PH 值的感測研究 ” , 國立交通大學 , 民國 92 年.

- [33] C.Bechinger , M.S.Burdis , “ Comparison between electrochromic and photochromic coloration efficiency of tungsten oxide thin film ” , Vol.101 No.10 , 1997 , p.753.
- [34] Irina V. Shiyanovskaya , “ Structure rearrangement and electrochromic properties of amorphous tungsten trioxide films ” , J.Non-Crystalline Solid , 187 , 1995 , p.420.
- [35] S.Hashimoto , H.Matsuoka , “ Mechanism of eletrochromism for amorphous WO₃ thin films ” , J.Appl.Phys. , 69 , 1991 , p.933.
- [36] A Donnadiou , Material Science and Engineering. , B3 , 1989 , p.185.
- [37] B. Reichman , A.J.Bard , J Electrochem.Soc. , 126 , 1979 , p.583.
- [38] S.K.Deb , Solar energy Materials and Solar Cells. , 39 , 1995 , p.191.
- [39] S.Hackwood , A.H.Dayem , and G. Beni , Phys.Rev.B. , 26 , 1982 , p.471.
- [40] McIntyre.J.D.E , Basu S. , Peck W.F. , “ Cation insertion reactions of electrochromic tungsten and iridium oxide films ” , Phy.Rev.B , Vol.25 No.25 , 1982 , p.7242.
- [41] McIntyre.J.D.E. , Basu S. , Peck W.F. , Brown W.L. , Augustyniak W.M. , “ Cation insertion reactions of electrochromic iridium oxide films ” , Solid state ionics , 5 , 1981 , p.359.
- [42] Shay J.L. , Beni G. , Schiavone L.M. , “ Electrochromism of anodic iridium oxide films on transparent substrates ” , Appl.Phys.Lett. , 33 , 1978 , p.942.
- [43] Gottesfeld S. , “ The anodic iridium oxide film,a two-color eletrochromic system ” , J. Electrochem.Soc. , 127 , 1980 , p.1922.
- [44] McIntyre.J.D.E. , Basu S. , Peck W.F. , Brown W.L. , Augustyniak W.M. , Phs.Rev.B , 25 ,1982 , p.7242.
- [45] T. Katsube. , I. Lauks , J.N. Zemel , Sensors & Actuators , 2 , 1982 , p.399.
- [46] I. lauks , M.F. Yuen , T. Dietz , Sensors & Actuator , 4 , 1983 , p.375.
- [47] B. Scrosati , “Applications of Electroactive polymers” , Chapman&Hall , London , 1933 , p.256 .
- [48] Gottesfeld S. , “Faradaic processes at the Ir / Ir oxide electrode” , J. Electrochem. Soc. , 126 , 1979 , p.742 .
- [49] J.V.Grahn , P.E.Hellberg , “ Effect of growth temperature on the properties of evaporated tatalum pentoxide thin films on silicon deposited using oxygen

- radicals ” , Journal of Applied Ph. , Vol. 84 , No. 3 , 1998.
- [50] J.Y. Zhang , Boom Lin , I.W. Boyed , “ Characteristics of high quality tantalum oxide films deposited by photoinduced chemical vapor deposition ” , Appl.Phys.Lett. , Vol. 73 , No.16 , 1998.
- [51] K.A. Mckinley , N.P. Sandler , “ Tatalum pentoxide for advanced DRAM applications ” , Thin Solid Films , 290-291 , 1996 , p.440.
- [52] Paul M.S. Monk , Roger J. Mortimer , David R. Rosseinsky , Electrochromism : Fundamentals and Applications , VCH , 1995.
- [53] 田福助 , “電化學基本原理應用” , 五洲出版社 , 中華民國八十三年八月 , p.55 .
- [54] A. Georg , D. Schweiger , W. Graf , “The dependence of the chemical potential of WO₃ films on hydrogen insertion” , Solar Energy Materials & Solar Cells , 70 , 2002 , p.437 .
- [55] C. Bock , V. I. Birss , “Anion and water involvement in hydrous Ir oxide redox reactions in acidic solutions” , J. Electroanalytical Chemistry , 475 , 1999 , p.20 .
- [56] Yasushi Murakami , Shigeki Tsuchika and Yoshio Takasu , “ Preparation of ultrafine IrO₂-Ta₂O₅ binary oxide particles by a sol-gel process ” , Electrochimica , Vol. 39 , No.5 , 1994 , p.651.
- [57] J. Krysa , L. Kule , R. Mraz , I. Rousar , “ Effect coating thickness and surface treatment of titanium on the properties of IrO₂-Ta₂O₅ anodes ” , Jolrnal of Applied electrochemistry , 26 , 1996 , p.999.
- [58] J.L. He , M.C. Chiu , “ Effect of oxygen on the electrochromism of RF reactive magnetron sputter deposited tugsten oxide ” , Surface and Coatings Technology , 127 , 2000 , p.43.
- [59] A. Monterio , M.F. Costa , Vacuum , 64, 2002 , p.287.
- [60] L. Meda , Richars C. , Thin Solid Films , 402 , 2002 , p.126.



(b)

Figure 3.1 (a) microelectrode array pattern . (b) stainless mask .

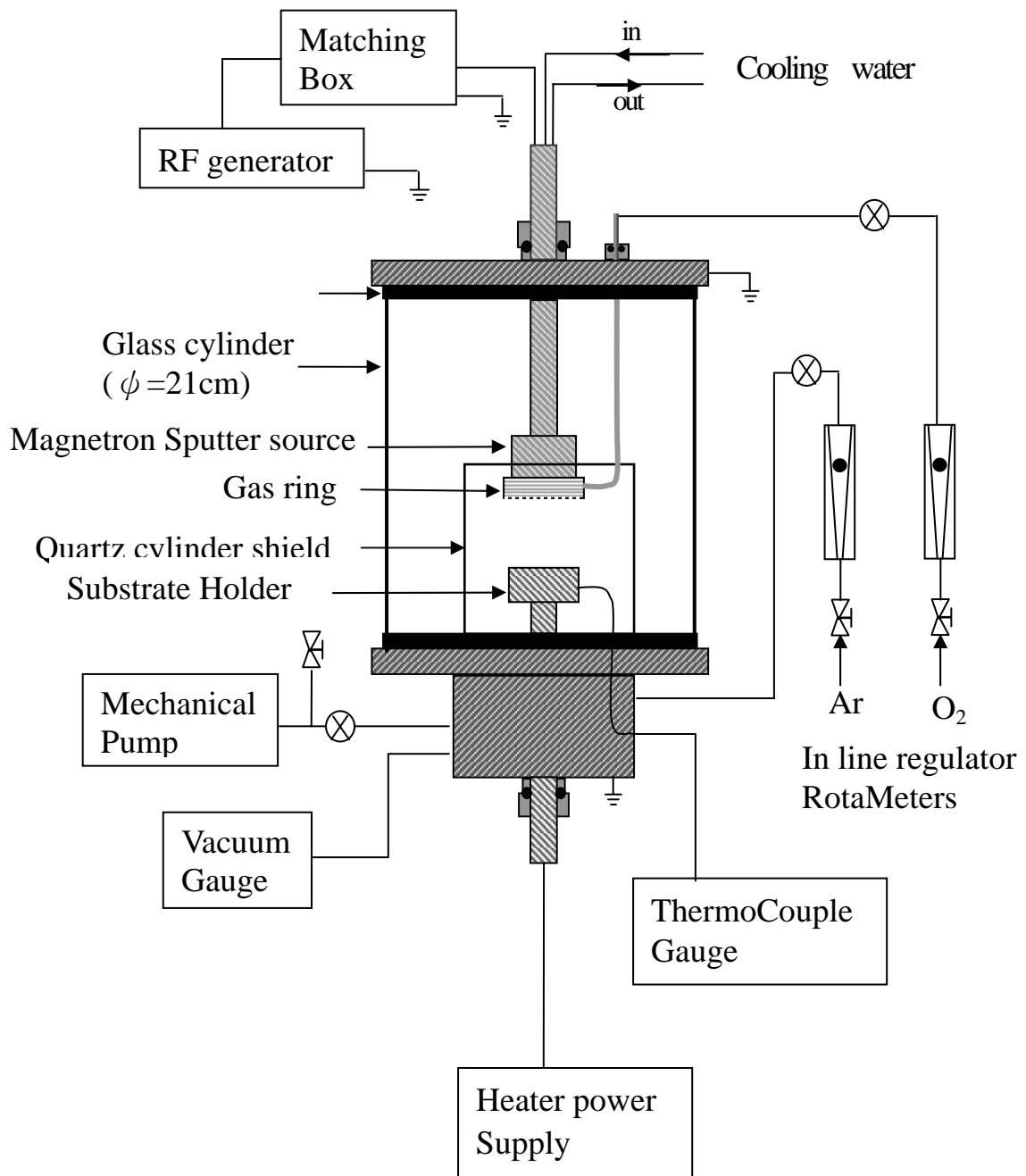
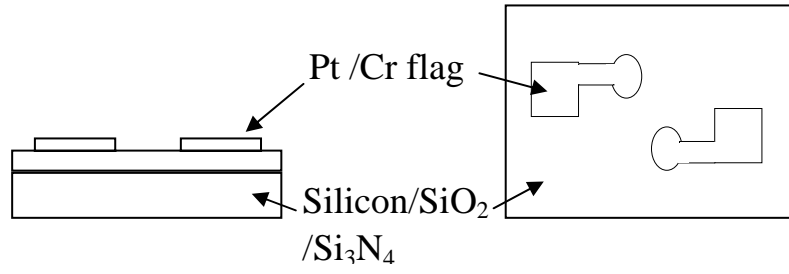
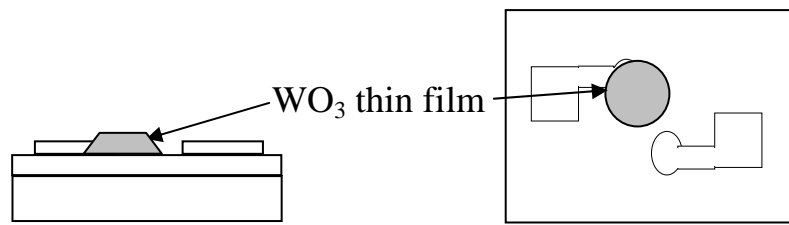


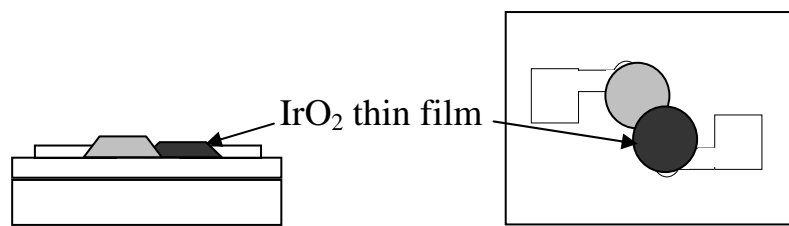
Figure 3.2 The sputtering equipment setup.



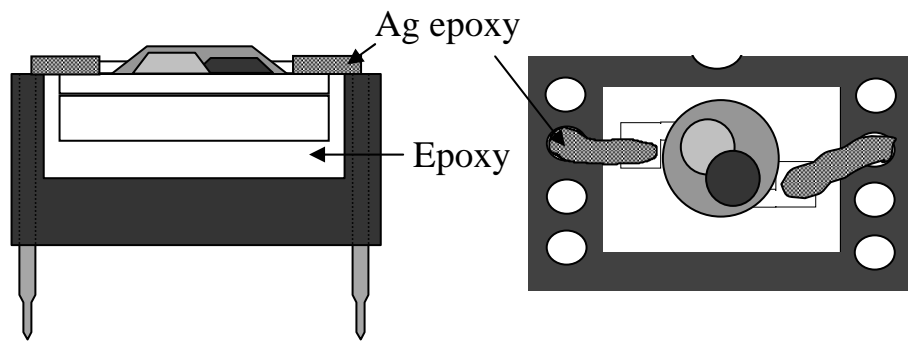
(a)



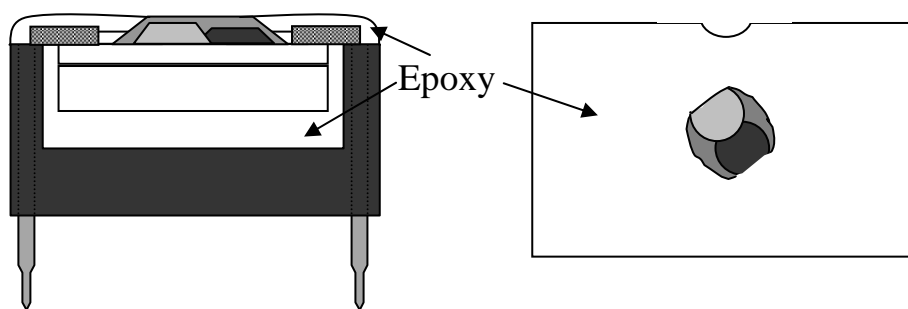
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 3.3 Schematic side view and top view of the summarized process flow for the fabrication of a sensor.

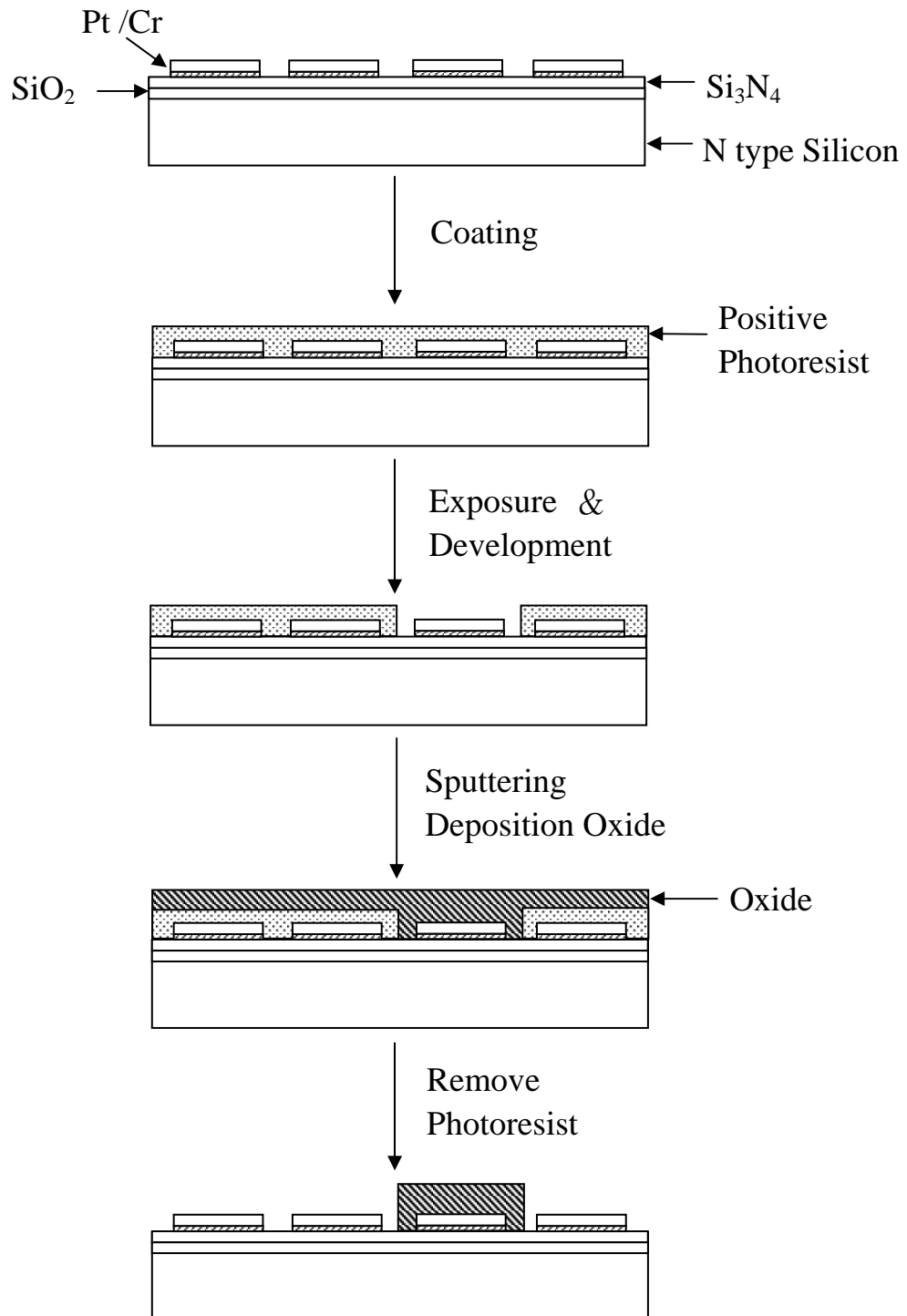


Figure 3.4 Schematic side view of the summarized process flow for the lift-off processes.

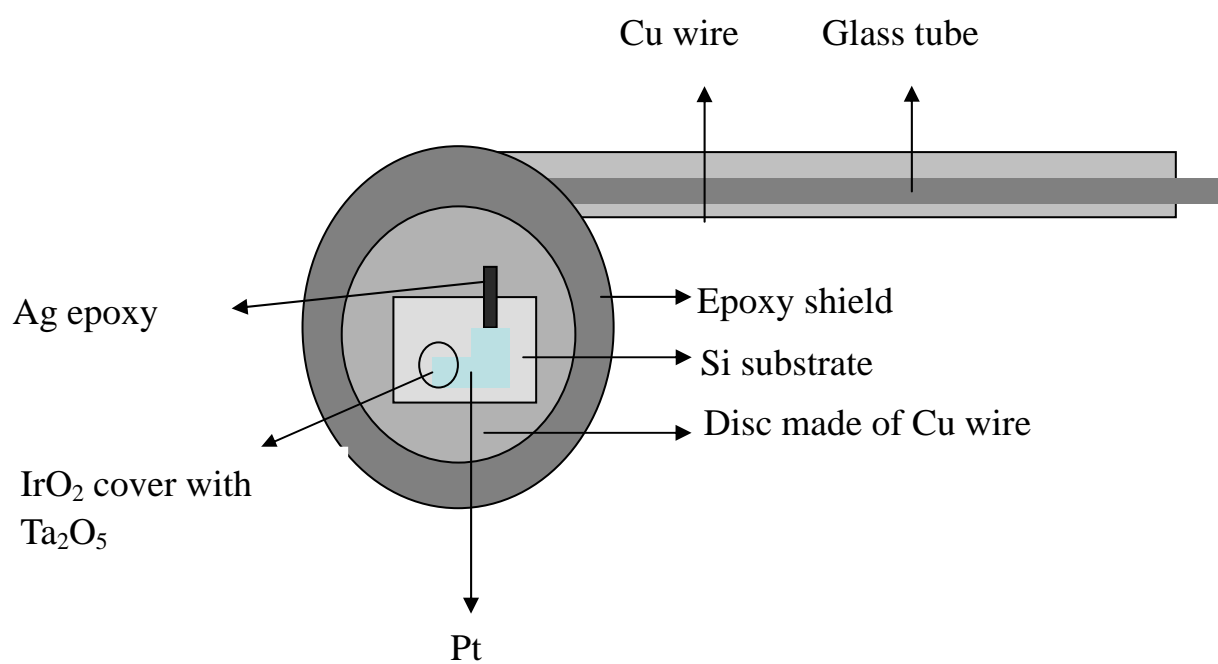


Fig.3.5. Ta₂O₅-IrO₂ device

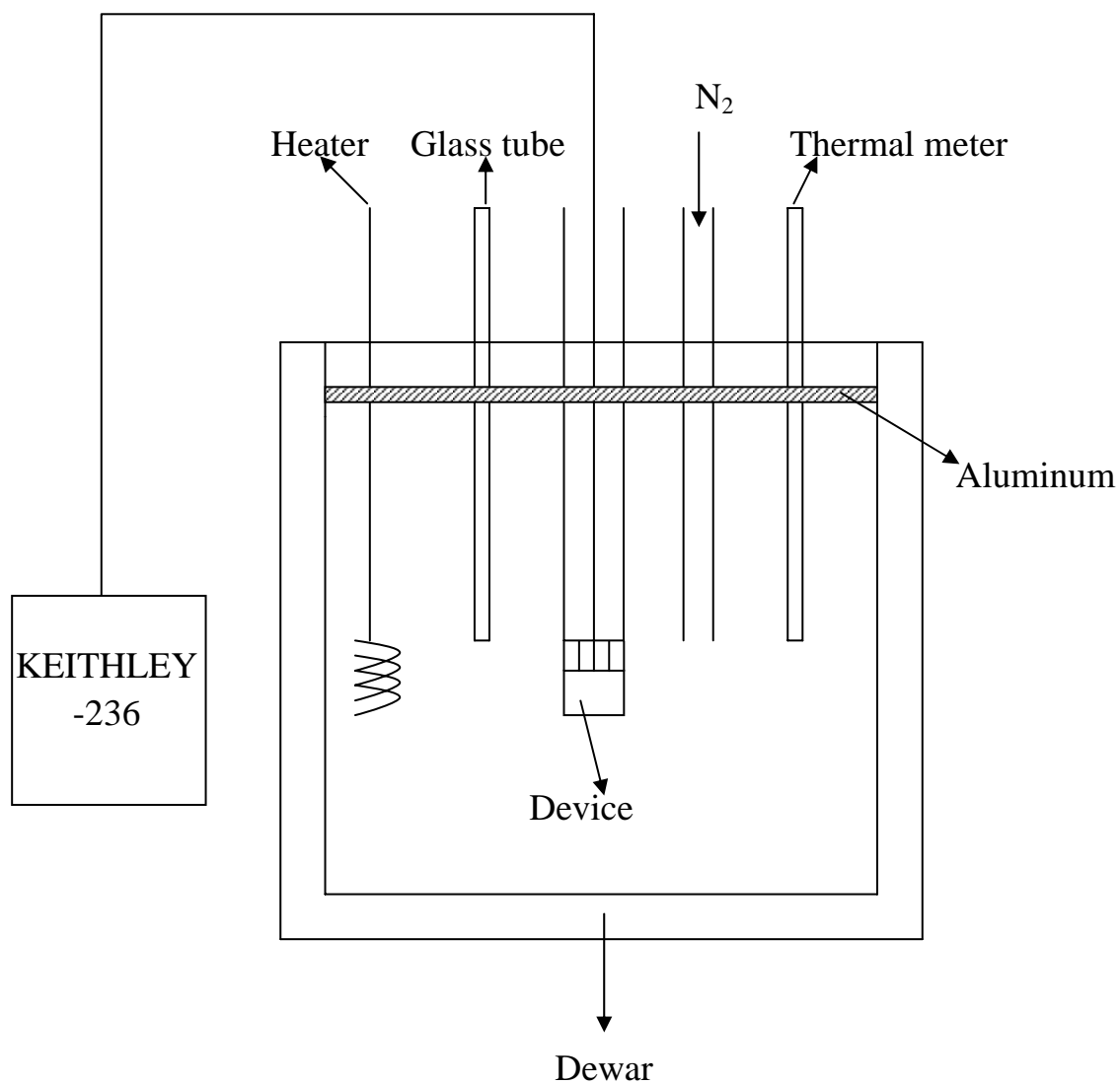


Fig.3.6. The setup for measurement different temperature of I-V curve.

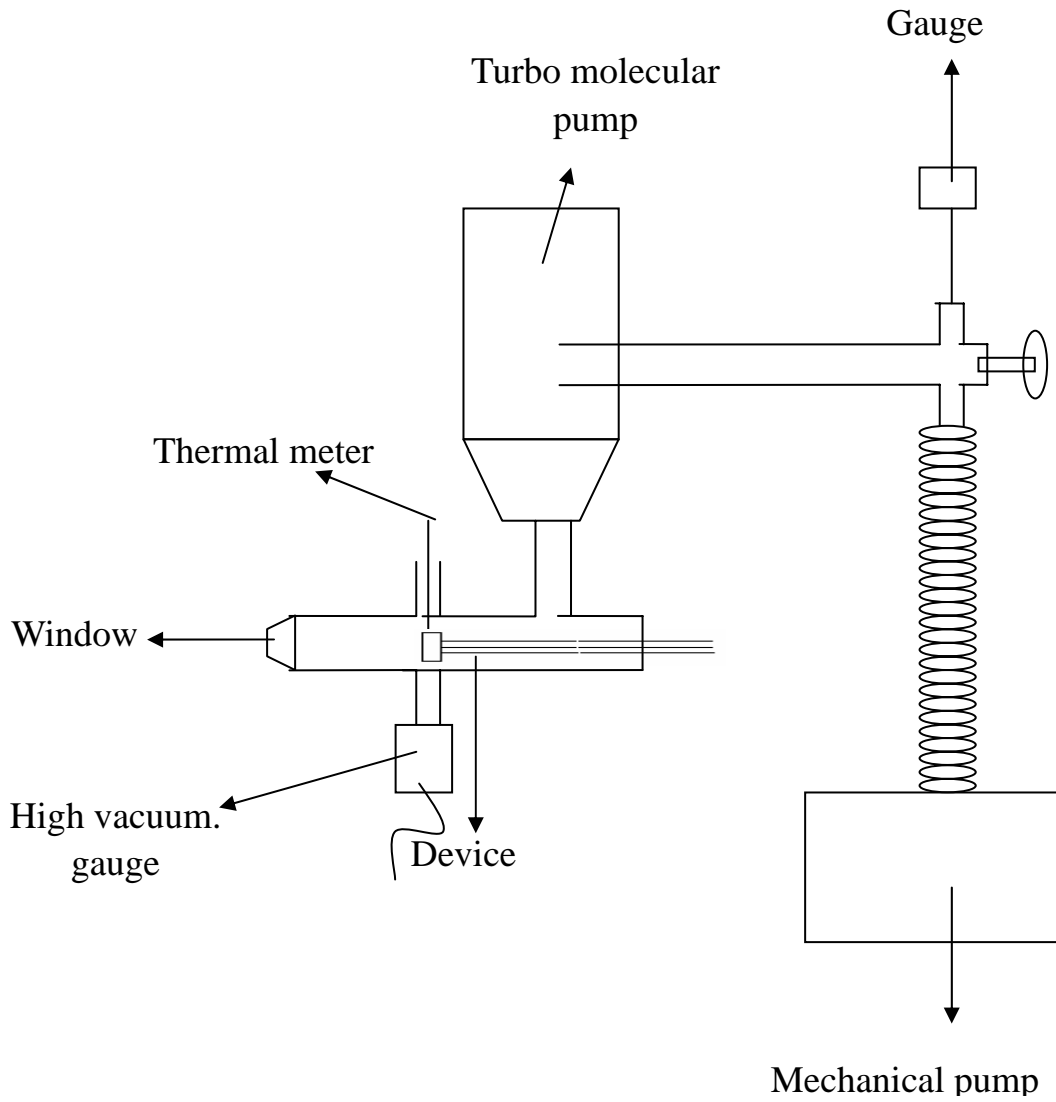


Fig.3.7 The setup for measurement different temperature of I-V curve in 10^{-7} torr

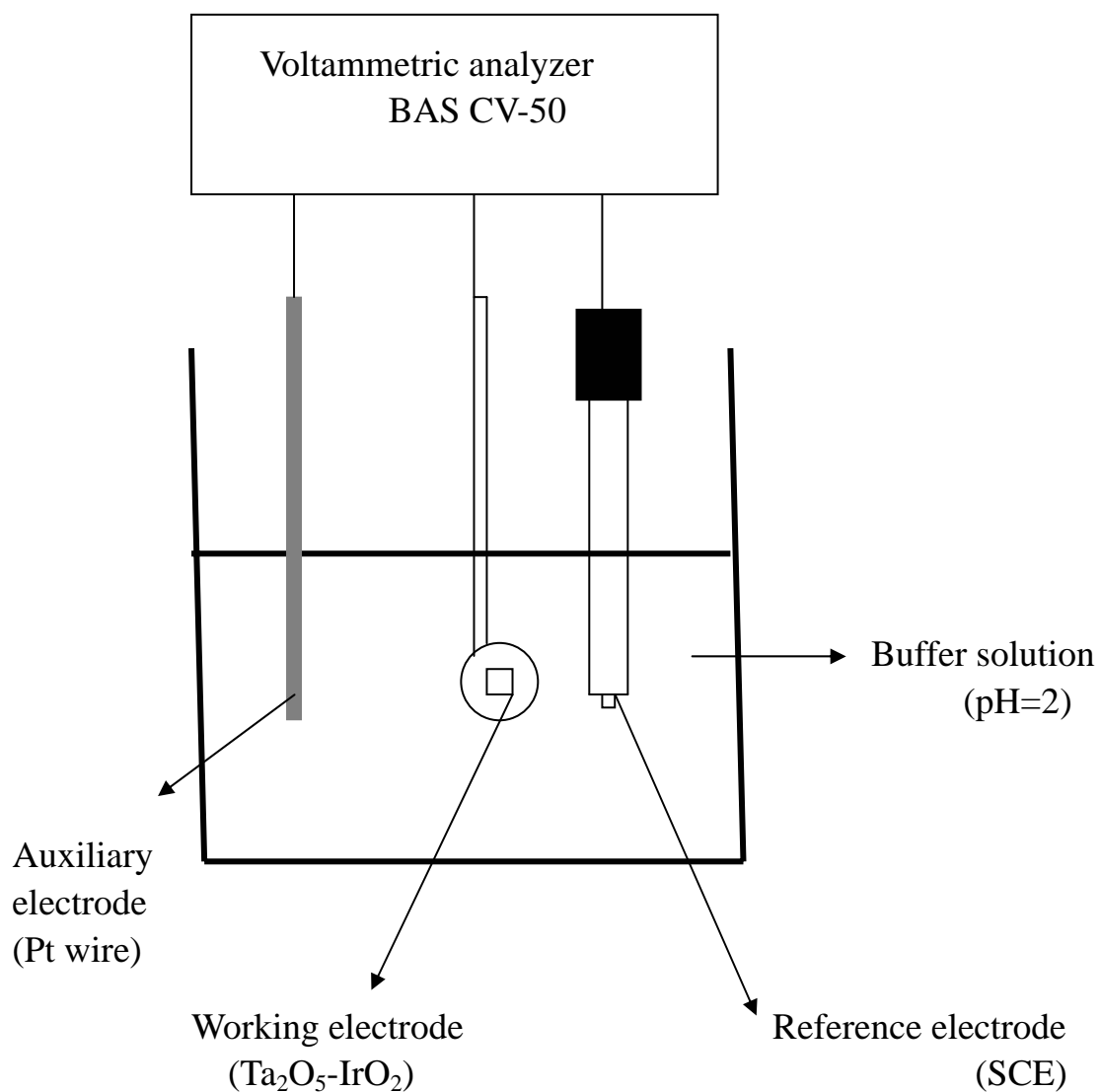


Fig.3.8 The setup for measurement of Cyclic Voltammogram

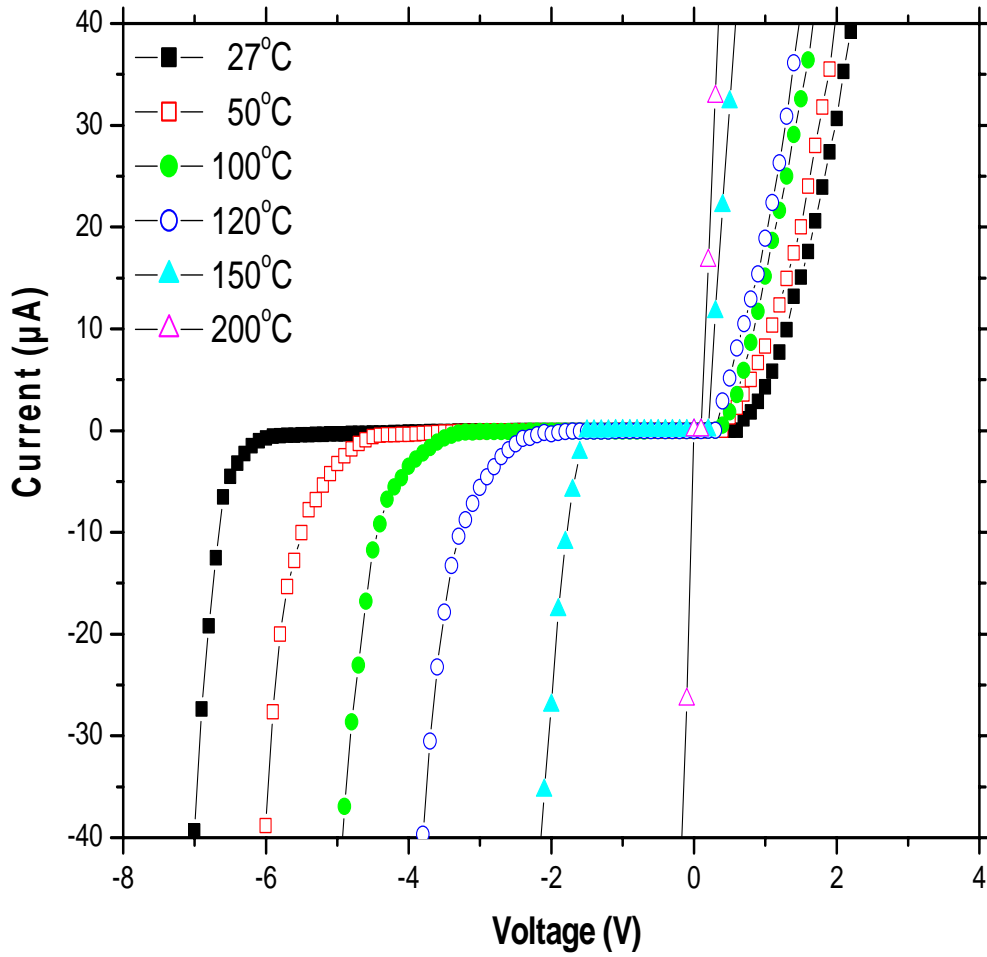


Fig4.1 I-V characteristics of a WO₃/IrO₂ device

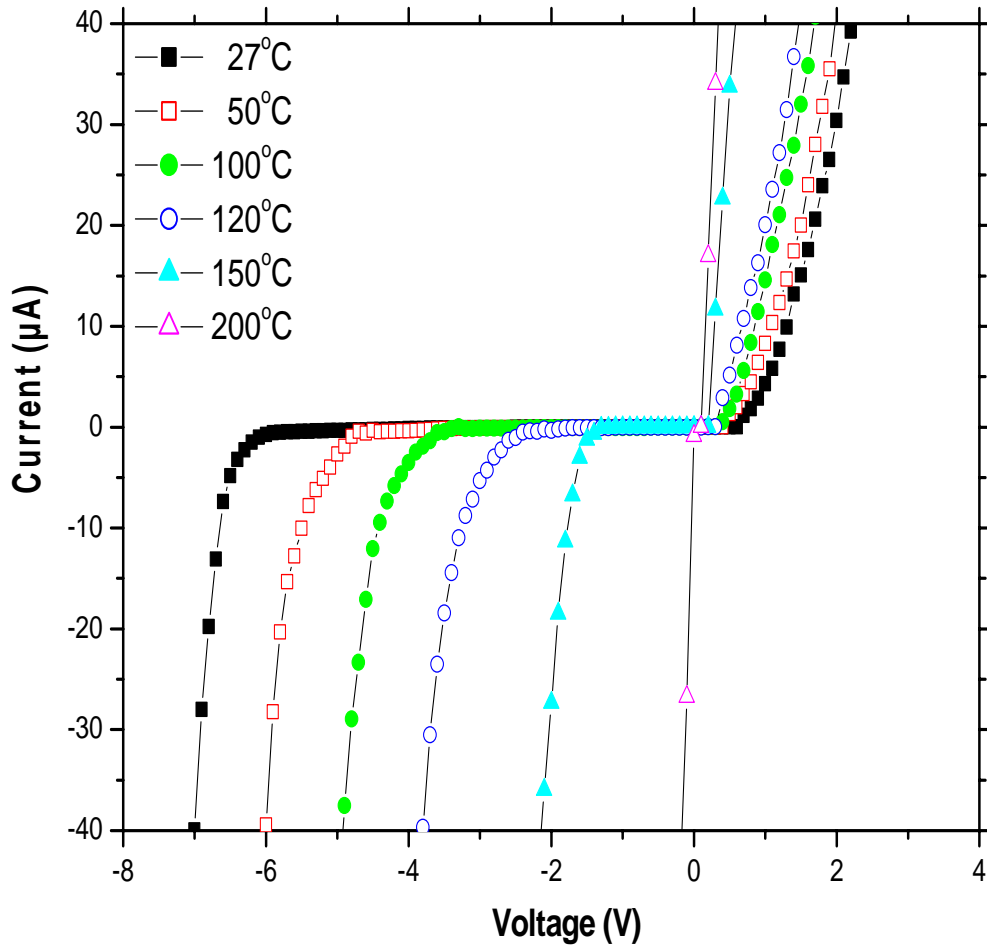


Fig4.2 I-V characteristics of a WO₃/IrO₂ device in N₂

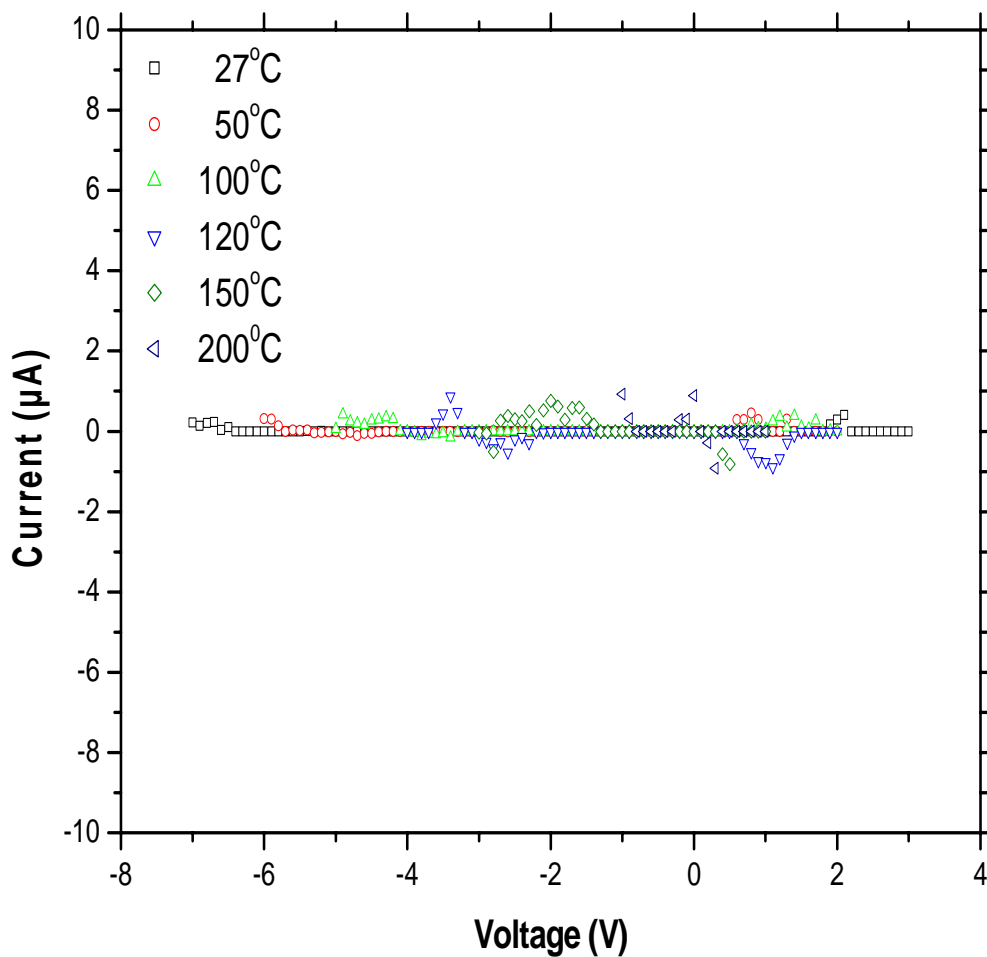


Fig4.3 In Air vs. In pure N₂

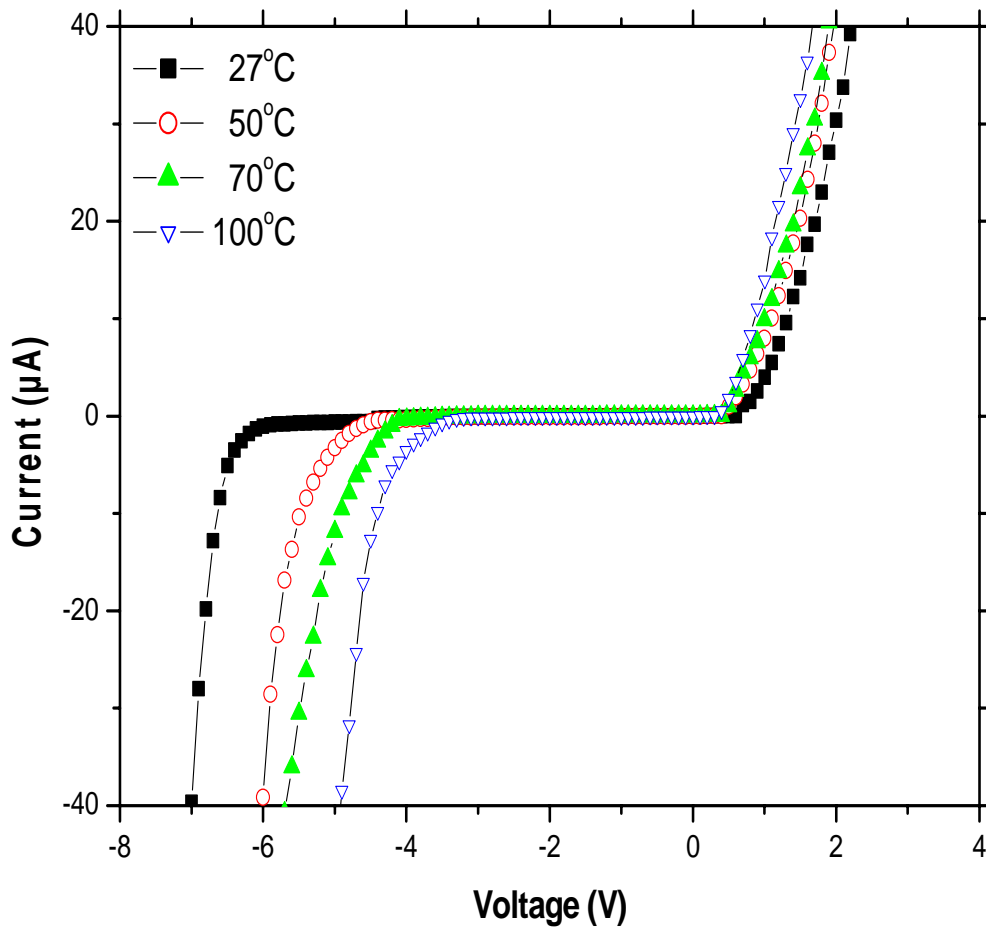


Fig4.4 I-V characteristics of a WO₃/IrO₂ device in 10⁻⁷ torr

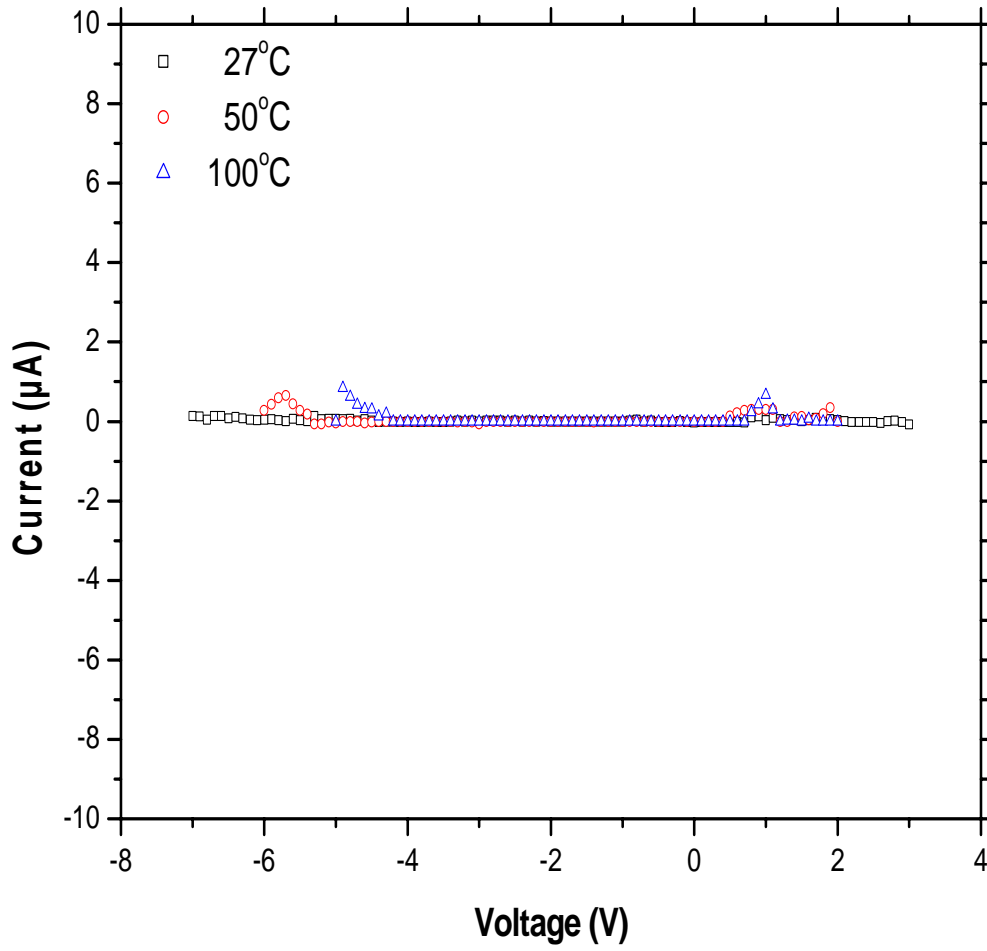


Fig4.5 In Air vs. In 10^{-7} torr

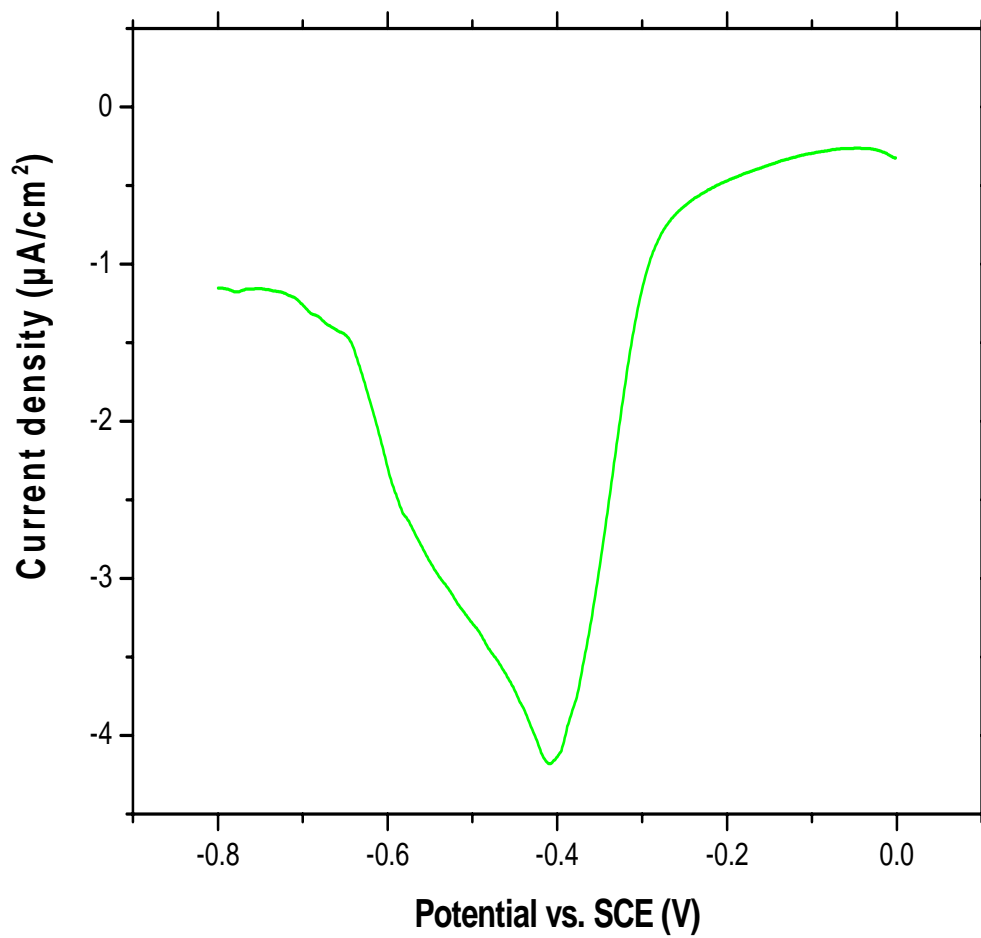


Fig4.6 Injecting H^+ in WO_3/IrO_2 device

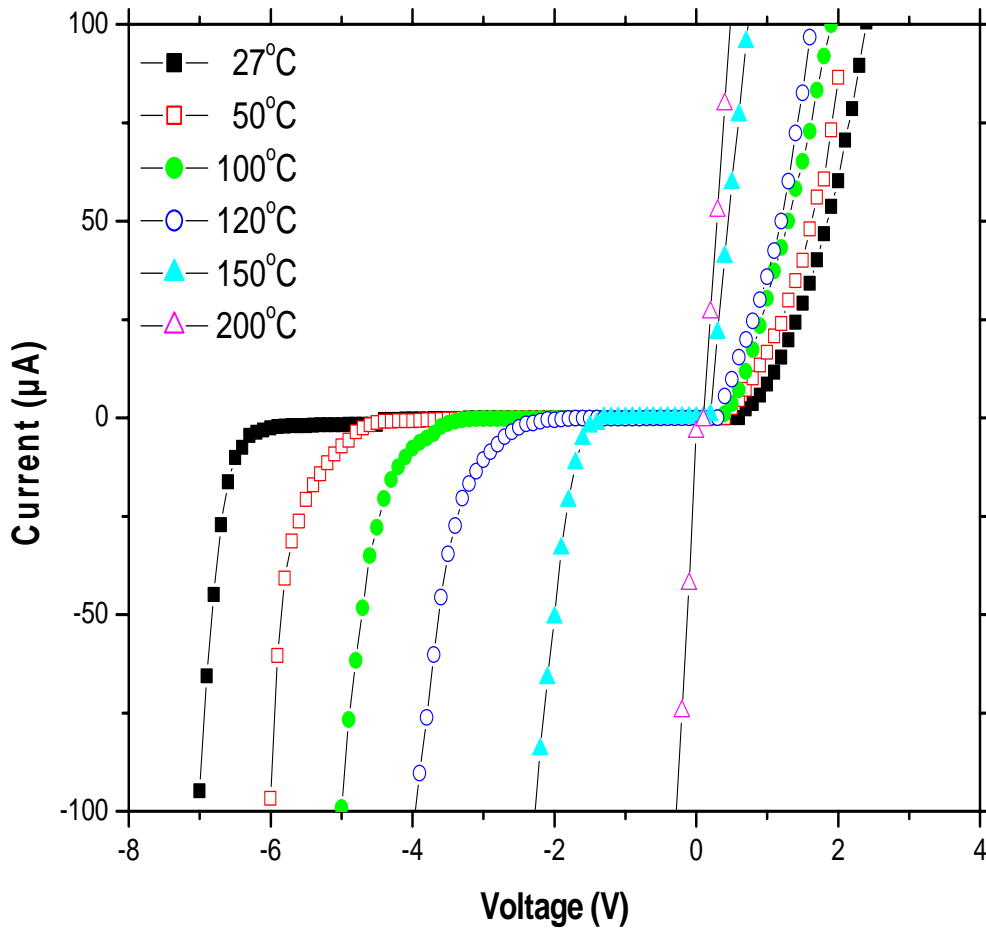


Fig4.7 I-V characteristics of a WO₃/IrO₂ device after injecting H⁺

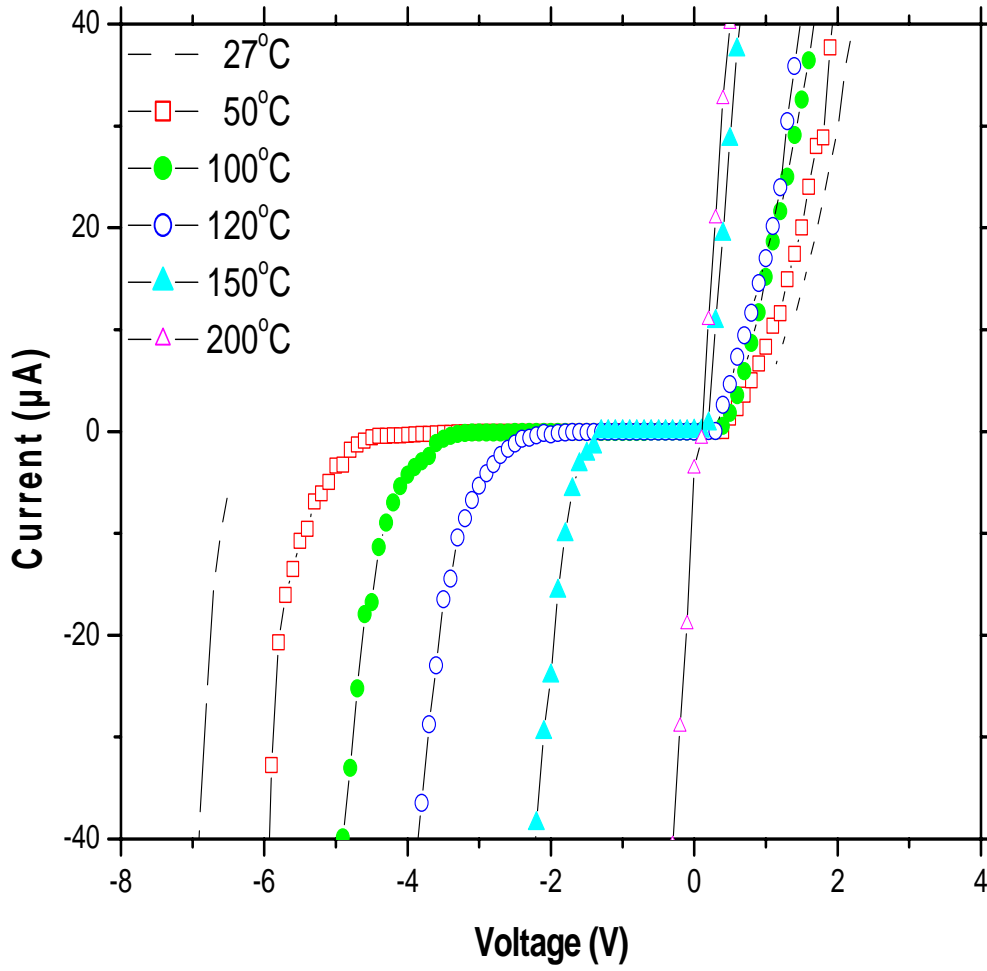


Fig4.8 In Air vs. Injecting H+

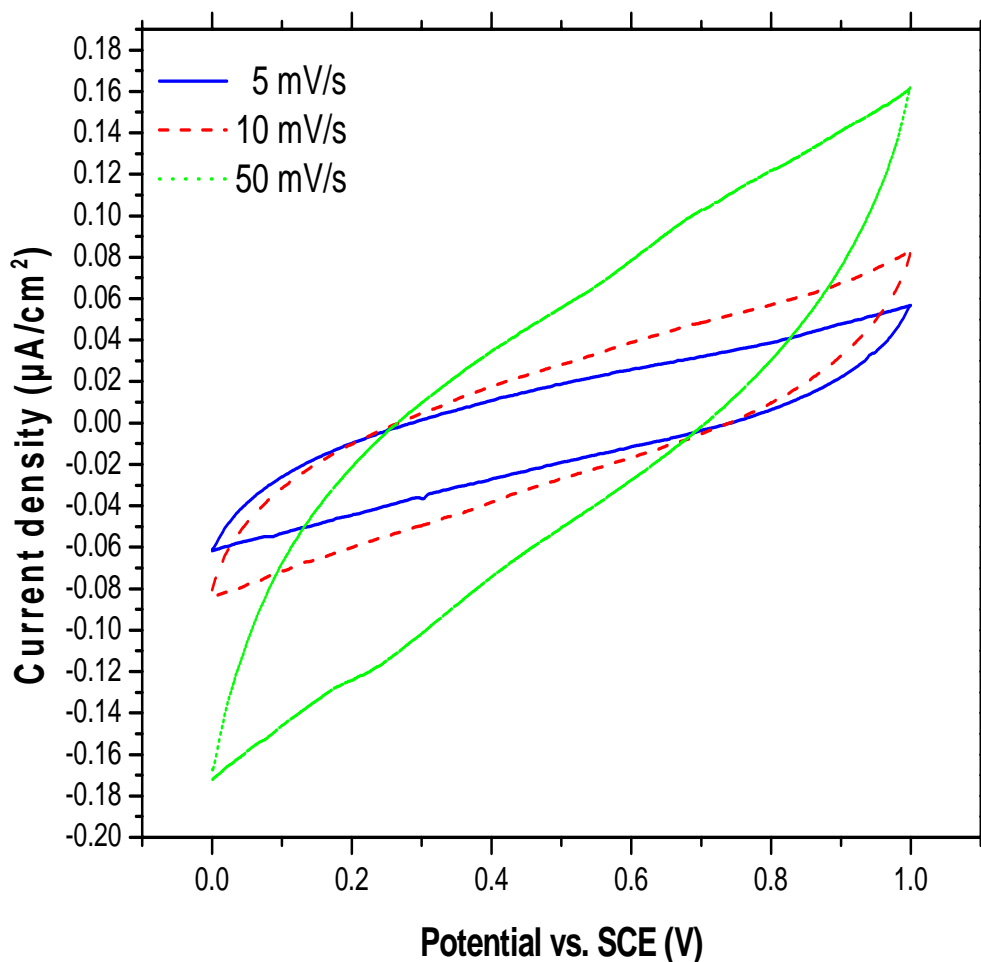


Fig 4.9 Cyclic voltammograms at various scan rate of IrO₂ microelectrode in pH=2.0 buffer solution

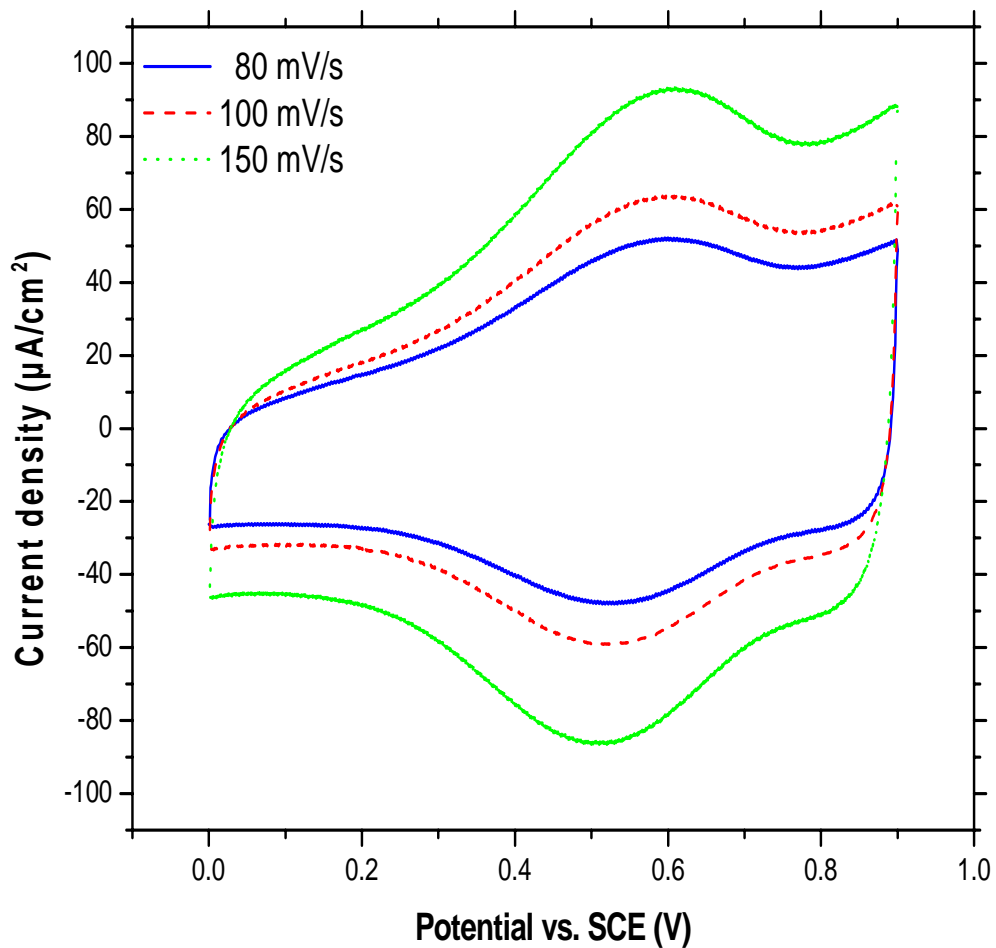


Fig4.10 Cyclic voltammograms at various scan rate of Ta₂O₅/IrO₂ microelectrode in pH=2 buffer solution

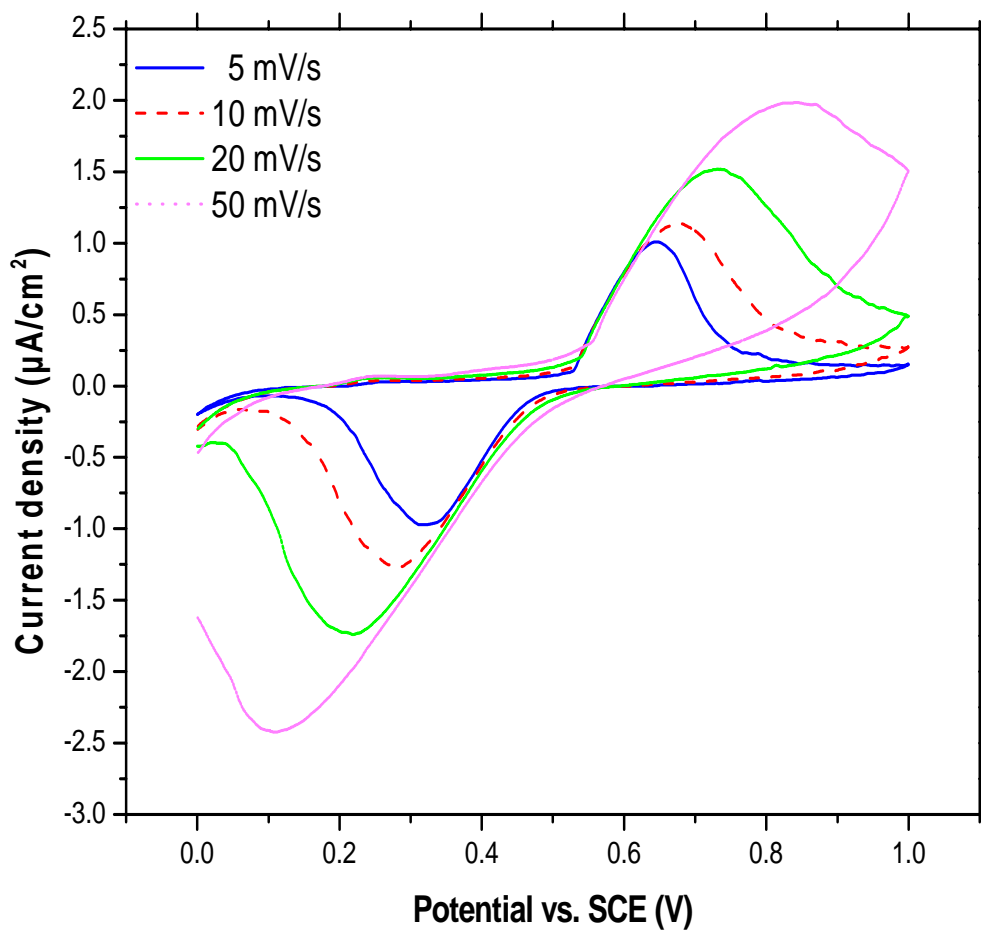


Fig4.11 Cyclic voltammograms at various scan rate of difference thickness IrO₂ microelectrode in pH=2 buffer solution