

國立交通大學

機械工程學系

博士論文

以直流磁控及高功率脈衝磁控
濺鍍之 TiO_2 光觸媒薄膜的特性分析比較

Comparison of TiO_2 photocatalyst thin films characteristics
deposited by direct current and high-power impulse magnetron
sputtering

研 究 生:楊偉仁

指 導 教 授:徐瑞坤 教授

共 同 指 導 教 授 : 許春耀 教授

中華民國一零二年十一月

以直流磁控及高功率脈衝磁控
濺鍍之 TiO₂ 光觸媒薄膜的特性分析比較
Comparison of TiO₂ photocatalyst thin films deposited
characteristics by direct current and high-power impulse magnetron
sputtering

研究生：楊偉仁

Student : Wei-Jen Yang

指導教授：徐瑞坤

Advisor : Dr. Ray-Quen Hsu

共同指導教授：許春耀

Co-advisor : Dr. Chun-Yoa Hsu

國立交通大學
機械工程學系
博士論文

A Thesis
Submitted to Department of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
PhD.
in

Mechanical Engineering

November 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一零二年十一月

以直流磁控及高功率脈衝磁控

濺鍍之 TiO₂ 光觸媒薄膜的特性分析比較

學生：楊偉仁

指導教授：徐瑞坤

共同指導教授：許春耀

國立交通大學機械工程學系(研究所)博士班

摘要

本研究以 TiO₂ 半導體材料為靶材，分別使用直流(direct current, DC)磁控濺鍍及高功率脈衝磁控濺鍍(high-power impulse magnetron sputtering, HiPIMS)沉積 TiO₂ 光觸媒薄膜，於無鹼玻璃(non-alkali glass)及可撓性塑膠(Polyethylene terephthalate, PET)基材。以田口實驗設計(Taguchi methods)，L₉ 直交表(Orthogonal arrays)配合變異數分析，探討 TiO₂ 光觸媒沉積參數(直流功率、濺鍍壓力、基板溫度、沉積時間)對薄膜的沉積速率、亞甲基藍(Methylene Blue, MB)降解程度、水滴接觸角(親水性)、抗菌效果等特性。使用 AFM、SEM、及 XRD 探討 TiO₂ 薄膜的表面型態、微結構及結晶性質。

為防止氧化物靶材(oxide targets) 於濺鍍時產生靶中毒，因此皆以射頻為薄膜沉積的電源。但是氧化物靶材只要有合理的導電性，就可以使用 DC 磁控濺鍍，TiO₂ 陶瓷靶為半導體材料(導電率約 0.3 Ω cm)，對於 DC 電源有足夠的導電性，不會產生靶中毒現象。TiO₂ 陶瓷靶使用 DC 磁控濺鍍，優點為沉積層容易控制，可有效提昇薄膜沉積速率，且薄膜有良好的附着性及均勻性。此外 TiO₂ 光觸媒薄膜需在高溫或高能量製程，才可獲得銳鈦礦(anatase)與金紅石(rutile)結構。因此，若將 TiO₂ 光觸媒薄膜，以直流(DC)磁控濺鍍沉積於 PET 塑膠基板，因塑膠無法耐高溫，TiO₂ 薄膜無法獲得足

夠能量成長，所以其光催化效果不顯著。本研究使用高功率脈衝磁控濺鍍 (HiPIMS)，屬於低溫電漿製程，基板不需加熱，就能使薄膜獲得足夠能量。高功率脈衝磁控濺鍍(HiPIMS)藉由調整脈衝中斷時間，將能量累積於電容，瞬間釋放出來，使靶材原子獲得更強大的能量濺射到基板，增加薄膜的緻密性、附著力與晶體結構，解決傳統磁控濺鍍於耐熱性低的基材，不易製作 TiO_2 光觸媒薄膜的問題，研究顯示使用 HiPIMS 可以有效提昇 TiO_2 光觸媒薄膜沉積於 PET 塑膠的光催化效果。



Comparison of TiO₂ photocatalyst thin films characteristics deposited by
direct current and high-power impulse magnetron sputtering

student : Wei-Jen Yang

Advisor : Dr. Ray-Quen Hsu

Co-advisor : Dr. Chun-Yoa Hsu

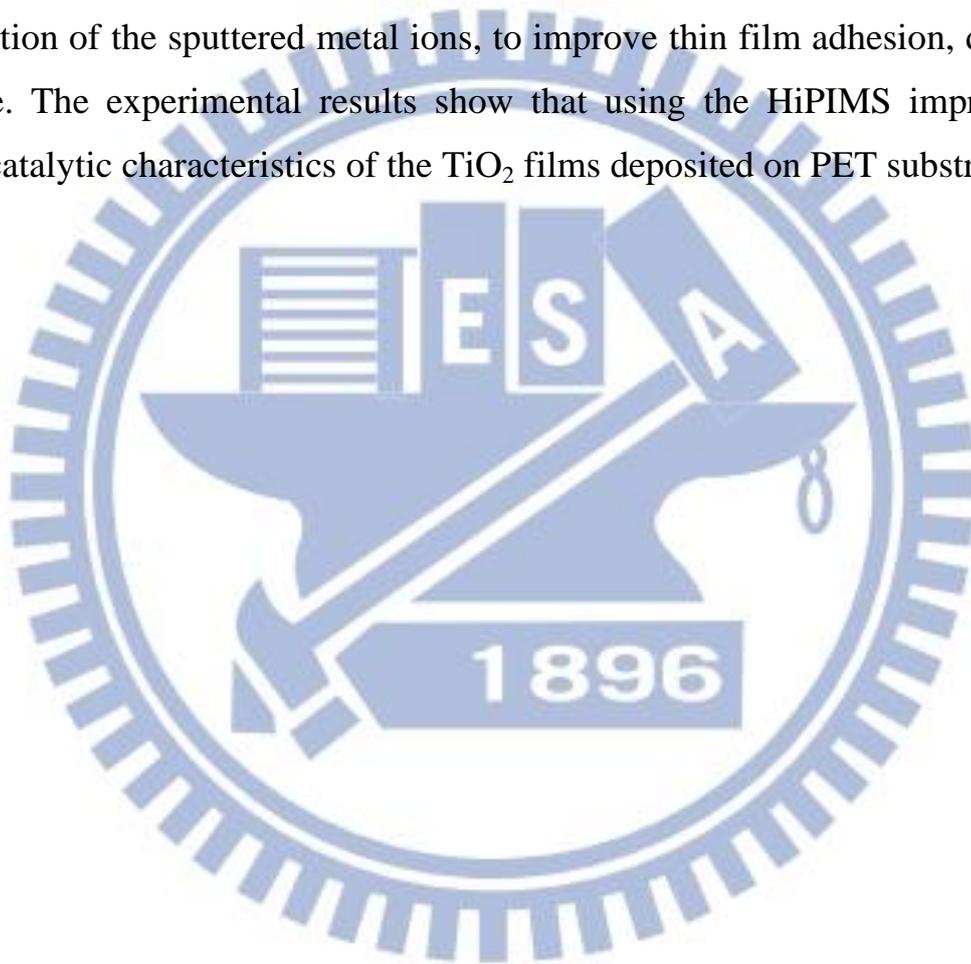
Department of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

In this study, TiO₂ photocatalytic thin films were deposited on non-alkali glass and polyethylene terephthalate (PET) substrates, by means direct current (DC) sputtering of and high-power impulse magnetron sputtering (HiPIMS), using a ceramic TiO₂ target in an argon gas environment. The Taguchi method with orthogonal array, signal-to-noise ratio and analysis of variance were employed to study the performance characteristics. The experimental studies were conducted under different powers, sputtering pressures, substrate temperatures, and deposition time. Effects of coating parameters on the structural, surface morphology, and photocatalytic activities of the TiO₂ thin films were investigated. We performed the photoinduced decomposition of methylene blue (MB), photoinduced hydrophilicity and antibacterial under UV light illumination. The films were characterized by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and UV-vis-NIR spectroscopy.

Oxide targets can be used in DC operated magnetrons, provided they are reasonably electrically conducting. The TiO₂ ceramic target was a semiconductor having a sufficient conductivity of approximately 0.3 Ωcm as a

target for DC sputtering. The DC magnetron sputtering from TiO₂ ceramic targets can be readily controlled and the deposited layers show good adhesion as well as good coating uniformity. Crystallite films can grow through substrate heating. High substrate temperature results in good crystalline structure, whereas low substrate temperature leads to amorphous TiO₂ structure. The HiPIMS is a recently developed sputtering technique, where very short and intense pulses are used. The plasma density near the target increases enough to ionize a significant proportion of the sputtered metal ions, to improve thin film adhesion, density or texture. The experimental results show that using the HiPIMS improved the photocatalytic characteristics of the TiO₂ films deposited on PET substrates.



誌 謝

就讀交通大學博士班研究所期間，經歷許多風風雨雨，也讓我的人生旅程充滿一段難忘的回憶，非常感謝我的指導教授徐瑞坤教授，適時的在我的課業與博士論文及人生規劃，給予我莫大的建議予鼓勵，感謝周長彬教授，在我剛入學與博士期間對我的照顧與學業上的教導，也感謝共同指導教授許春耀教授，提供我優良的實驗環境與實驗資源，讓我在實驗上無後顧之憂，此外許春耀教授常鼓勵我對任何事情都不能放棄，只要肯學永遠都不嫌晚，要為自己的將來打拼，一天當三天用的經典名言讓我永記在心。在人生的道路上，徐瑞坤教授、周長彬教授、許春耀教授常給我新的建議與莫大的鼓勵，往後不論在任何地方，必定以老師的話來勉勵自己，使自己在未來的旅程發光發熱。

此外感謝鍾添淦教授、黃正昇教授、洪景華教授、徐文祥教授、鄭璧瑩教授、楊秉祥教授及大同大學許正勳教授，對學生的論文提供寶貴的意見及不足的地方，使得論文內容更加正確完善。感謝赫普真空科技(股)公司大力支持與幫忙，使我獲得更多的設備資源。

在實驗的這段期間，感謝龍華科技大學貴重儀器中心，提供 SEM、XRD、AFM 等精密儀器供我使用。感謝交通大學研究室的學長、學弟的支持。也感謝莊漢鵬學弟與林佑全學弟，在研究室陪伴我做實驗渡過許多漫長的夜晚，真的非常感激你們。謝謝你們讓我博士期間生活更豐富且多姿多采，我會銘記在心。

最後，我要將本論文獻給我最親愛的家人們，感謝父母親無怨無悔的栽培與付出，還有姐姐的關心與叮嚀，及女友亞芬的支持與體諒，我才能全心全意的完成博士學位，謝謝你們的包容，有了你們才有今日的我，我會在未來的旅程繼續打拼，絕不會讓你們失望，謝謝你們。

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
誌謝	v
目錄	vi
表目錄	ix
圖目錄	xi
一、	緒論.....	1
1.1	前言與研究背景.....	1
1.2	研究動機.....	4
1.3	研究目的.....	6
二、	實驗相關理論與文獻回顧.....	7
2.1	光觸媒簡介.....	7
2.2	光觸媒氧化還原原理.....	7
2.3	二氧化鈦薄膜.....	9
2.3.1	二氧化鈦的超親水性.....	9
2.3.2	二氧化鈦薄膜製備方法.....	10
2.4	文獻回顧.....	11
2.5	電漿(plasma)原理.....	12
2.6	薄膜沉積理論.....	13
2.6.1	沉積現象.....	13
2.6.2	薄膜表面及截面結構.....	14
2.7	直流濺鍍.....	15
2.8	磁控濺鍍.....	16
2.9	高功率脈衝磁控濺鍍.....	17

2.10	田口式實驗規劃法.....	17
2.10.1	因子的分類.....	18
2.10.2	數據分析方法.....	19
三、	實驗方法與步驟.....	23
3.1	實驗流程.....	23
3.2	實驗規劃.....	25
3.3	實驗材料.....	27
3.3.1	靶材.....	27
3.3.2	基板.....	27
3.3.3	工作氣體.....	27
3.4	實驗設備.....	27
3.5	實驗步驟.....	30
3.5.1	基板前處理.....	30
3.5.2	薄膜濺鍍步驟.....	30
3.5.3	亞甲基藍溶液.....	31
3.6	鍍層分析及量測.....	32
3.6.1	膜厚量測.....	32
3.6.2	薄膜結構分析.....	35
3.6.3	薄膜表面型態分析.....	35
3.6.4	薄膜表面分析.....	36
3.6.5	光吸收度分析.....	37
3.6.6	水滴接觸角試驗.....	37
3.6.7	附著力量測(Pull of Test).....	39
四、	結果與討論.....	42
4.1	第一組實驗結果與討論.....	42

4.1.1	薄膜沉積速率.....	42
4.1.2	薄膜表面型態結構分析與亞甲基藍(MB)降解程度.....	47
4.1.3	TiO ₂ 薄膜親水性實驗.....	54
4.1.4	TiO ₂ 薄膜附著力檢測分析.....	59
4.2	第二組實驗結果與討論.....	61
4.2.1	薄膜沉積速率.....	61
4.2.2	薄膜表面型態結構分析與亞甲基藍(MB)降解程度.....	66
4.2.3	TiO ₂ 薄膜親水性實驗.....	73
4.3	高功率脈衝磁控濺鍍(HiPIMS) TiO ₂ 光觸媒薄膜.....	78
4.4	可見光降解亞甲基藍(MB)溶液實驗.....	82
4.5	抗菌測試.....	84
4.5.1	抗菌測試方法.....	84
4.5.2	無殺菌功能的紫外光抗菌測試結果與討論.....	88
五、	結論與未來展望.....	90
5.1	結論.....	90
5.2	未來展望.....	94
參考文獻	95

表 目 錄

表 1.1	anatase 與 Rutile 的物理性質比較表.....	3
表 1.2	塑膠基板及金屬薄板之特性比較.....	5
表 1.3	可撓性塑膠材料之物性比較.....	5
表 2.1	二氧化鈦製程比較表.....	10
表 3.1	實驗控制因子.....	25
表 3.2	TiO ₂ 薄膜沉積於無鹼玻璃田口實驗計畫法 L9 直交表.....	26
表 3.3	TiO ₂ 薄膜沉積於 PET 田口實驗計畫法 L9 直交表.....	26
表 3.4	設備之元件規格表.....	29
表 3.5	拉伸試驗機之元件規格表.....	41
表 4.1	實驗配置參數.....	43
表 4.2	I 組 TiO ₂ 薄膜沉積速率.....	43
表 4.3	II 組 TiO ₂ 薄膜沉積速率.....	44
表 4.4	I-II 組 TiO ₂ 薄膜平均沉積速率及標準差.....	44
表 4.5	TiO ₂ 沉積速率與信號雜訊比(S/N).....	45
表 4.6	沉積速率因子回應.....	46
表 4.7	TiO ₂ 沉積速率變異數分析.....	46
表 4.8	I、II 組亞甲基藍溶液光吸收量測值及標準差.....	48
表 4.9	亞甲基藍溶液光吸收量測值與信號雜訊比(S/N).....	49
表 4.10	亞甲基藍溶液光吸收量測值因子反應表.....	50
表 4.11	亞甲基藍溶液光吸收量測值變異數分析.....	50
表 4.12	TiO ₂ 薄膜水滴接觸角及表面粗糙度(Ra)量測值.....	54
表 4.13	TiO ₂ 薄膜膜厚與附著力量測值.....	59
表 4.14	實驗配置參數.....	62
表 4.15	III 組 TiO ₂ 薄膜沉積速率.....	62

表 4.16	IV 組 TiO ₂ 薄膜沉積速率.....	63
表 4.17	III、IV 組 TiO ₂ 薄膜平均沉積速率及標準差.....	63
表 4.18	TiO ₂ 沉積速率與信號雜訊比(S/N).....	64
表 4.19	沉積速率因子回應表.....	65
表 4.20	TiO ₂ 沉積速率變異數分析.....	65
表 4.21	III、IV 組亞甲基藍溶液光吸收量測值及標準差.....	68
表 4.22	亞甲基藍溶液光吸收量測值與信號雜訊比(S/N).....	69
表 4.23	亞甲基藍溶液光吸收量測值因子反應表.....	69
表 4.24	亞甲基藍溶液光吸收量測值變異數分析.....	69
表 4.25	TiO ₂ 薄膜水滴接觸角及表面粗糙度(Ra)量測值.....	73
表 4.26	HiPIMS 參數規劃表.....	79
表 4.27	抗菌試驗規畫表.....	87
表 4.28	抗菌試驗結果表.....	89

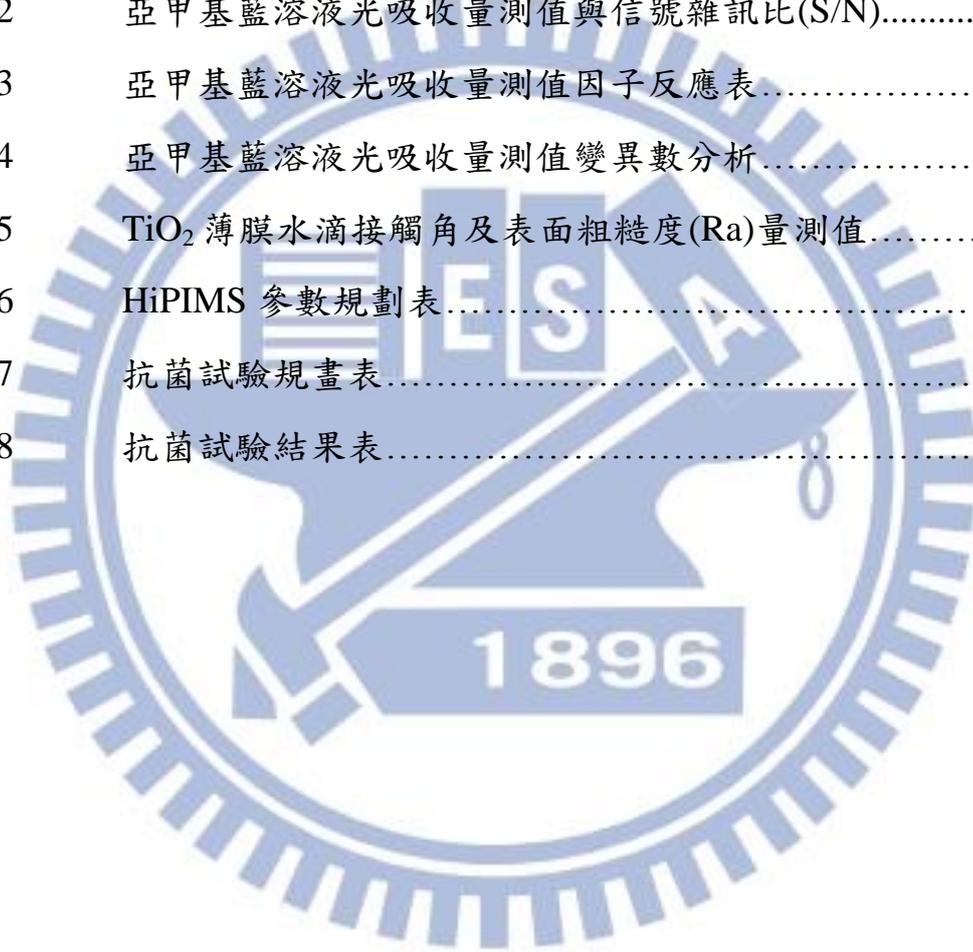


圖 目 錄

圖 1.1	光觸媒 TiO ₂ 應用場所.....	1
圖 1.2	半導體能隙圖.....	2
圖 1.3	(a)銳鈦礦(anatase)(b)金紅石(rutile)(c)板鈦礦(brookite)分子結構圖.....	3
圖 2.1	氧化還原反應示意圖.....	8
圖 2.2	二氧化鈦親水性機制.....	9
圖 2.3	薄膜沉積步驟.....	14
圖 2.4	鍍層微結構模型.....	15
圖 2.5	磁控濺鍍示意圖.....	16
圖 2.6	高功率脈衝(HiPIMS)電源架構.....	17
圖 2.7	影響產品品質之因子方塊圖.....	22
圖 3.1	實驗流程圖.....	24
圖 3.2	自行設計組裝之濺鍍設備外觀.....	28
圖 3.3	濺鍍設備內部構造圖.....	28
圖 3.4	UV 暗箱外觀圖.....	29
圖 3.5	基板清洗步驟.....	30
圖 3.6	亞甲基藍溶液光吸收量測.....	32
圖 3.7	表面輪廓儀外觀圖.....	33
圖 3.8	表面輪廓儀示意圖.....	34
圖 3.9	膜厚量測示意圖.....	34
圖 3.10	XRD 繞射儀外觀圖.....	35
圖 3.11	原子力顯微鏡外觀圖.....	36
圖 3.12	場發射電子顯微鏡外觀圖.....	36
圖 3.13	UV-VIS 光譜儀外觀圖.....	37

圖 3.14	水滴接觸角儀外觀圖.....	38
圖 3.15	水滴接觸角示意圖.....	38
圖 3.16	附著力測試示意圖.....	39
圖 3.17	試棒放於兩平行塊間.....	40
圖 3.18	黏著好之試棒.....	40
圖 3.19	薄膜拉伸試驗附著性測試.....	41
圖 4.1	I、II 組 TiO ₂ 薄膜平均沉積速率及標準差圖.....	45
圖 4.2	TiO ₂ 沉積速率因子回應圖.....	46
圖 4.3	I、II 組亞甲基藍溶液平均光吸收標準差圖.....	49
圖 4.4	亞甲基藍溶液光吸收度因子回應圖.....	50
圖 4.5	No. 1~9 及 10 最佳沉積參數之薄膜 SEM 表面形態.....	52
圖 4.6	No.1~9 及最佳沉積參數之降解 MB 吸收光譜圖.....	52
圖 4.7	No.1~9 及最佳沉積參數之 TiO ₂ 薄膜 XRD 繞射圖.....	53
圖 4.8	No.1~9 及(10)最佳沉積參數水滴接觸角與 AFM 形態.....	58
圖 4.9	拉伸試驗完成之示意圖.....	60
圖 4.10	下試棒之 TiO ₂ 薄膜拉伸試驗破斷面.....	60
圖 4.11	III、IV 組 TiO ₂ 薄膜平均沉積速率及標準差圖.....	64
圖 4.12	TiO ₂ 沉積速率因子回應圖.....	65
圖 4.13	III、IV 組亞甲基藍溶液平均光吸收及標準差圖.....	68
圖 4.14	亞甲基藍溶液光吸收度因子回應圖.....	70
圖 4.15	(PET)No. 1~9 及 10 最佳沉積參數(E ₂ F ₃ G ₁ H ₃)之 SEM 表面 形態.....	71
圖 4.16	(PET)No.1~9 及最佳沉積參數(E ₂ F ₃ G ₁ H ₃)之降解 MB 吸收 光譜圖.....	72
圖 4.17	(PET)No.1~9 及最佳沉積參數(E ₂ F ₃ G ₁ H ₃)之 TiO ₂ 薄膜	

	XRD 繞射圖.....	72
圖 4.18	No.1~9 及 10 最佳沉積參數($E_2F_3G_1H_3$)之水滴接觸角變化 與 AFM 表面形態.....	77
圖 4.19	示波器讀取電壓電流圖.....	79
圖 4.20	(a)HiPIMS ($E_2F_3G_1H_3$)，(b)DCMS ($E_2F_3G_1H_3$)之薄膜 SEM 表面形態.....	79
圖 4.21	(a)HiPIMS ($E_2F_3G_1H_3$)，(b)DCMS ($E_2F_3G_1H_3$)之水滴接觸 角變化與 AFM 表面形態.....	80
圖 4.22	HiPIMS ($E_2F_3G_1H_3$)與 DCMS ($E_2F_3G_1H_3$)之降解 MB 吸收 光譜圖.....	81
圖 4.23	HiPIMS ($E_2F_3G_1H_3$) 與 DCMS ($E_2F_3G_1H_3$)之 TiO_2 薄膜 XRD 繞射圖.....	81
圖 4.24	TiO_2 薄膜經可見光照射 4 小時降解亞甲基藍溶液之吸收 光譜圖.....	83
圖 4.25	保濕容器.....	85

第一章 緒論

1.1 前言與研究背景

科技進步提升人們生活水準，但環境污染源卻與日俱增。一氧化碳、硫氧化物(SOX)、氮氧化物(NOX)、懸浮微粒及各種污染物，嚴重危害人類生活。因此，如何分解污染物為提升生活品質的重要課題。1972年由 Fujishima 及其指導教授 Honda [1]發表於 Nature 雜誌中，發現 TiO_2 在光照射下會分解水成 H_2 及 O_2 之反應，接著越來越多的學者及研究機構投入 TiO_2 光催化性質相關的研究，致力於各種可能的改善方法，以提高 TiO_2 光觸媒的效果。目前光觸媒已開始大量被使用在各個方面如圖 1.1 所示 [2]，尤其是利用在人類的日常生活上占有相當的比例。

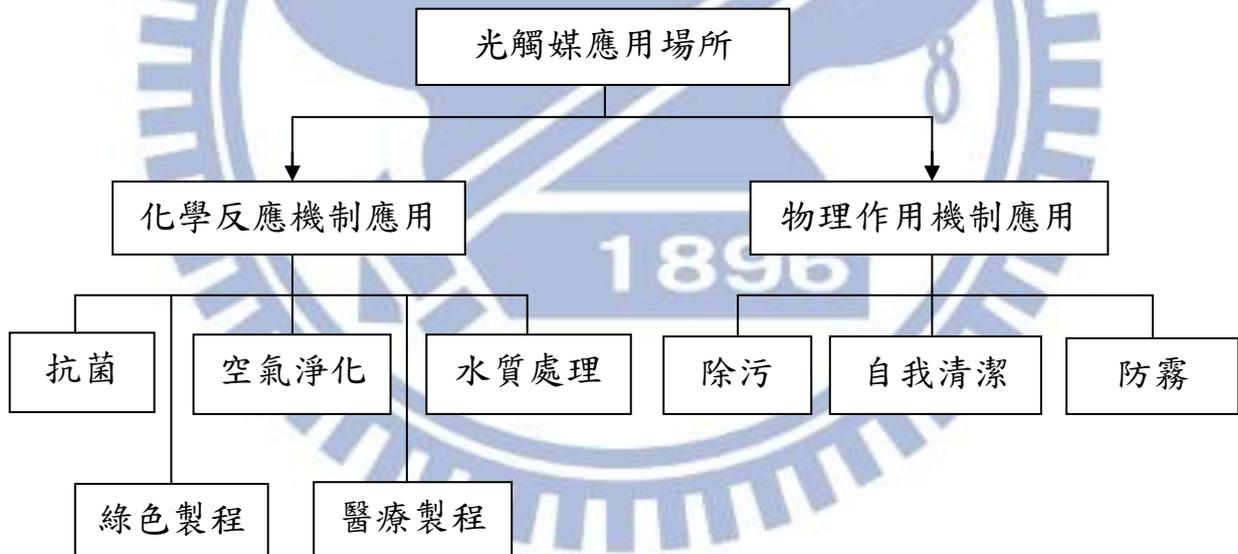


圖 1.1 光觸媒 TiO_2 應用場所

光觸媒具有殺菌與分解環境污染的效果，擁有光觸媒性質的材料有 ZnO 、 WO_3 、 CdO 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 SnO_2 等等，其中以 TiO_2 運用最廣泛，因 TiO_2 擁有良好的化學穩定性，且製備容易、價格便宜和無毒等優

點，圖 1.2 為常見半導體能隙圖[3]。TiO₂ 半導體觸媒能隙值(band-gap)大約為 3.2 eV，經由紫外光的照射後，其觸媒表面的電子因吸收足夠能量而脫離，而在電子脫離的位置會形成帶正電的電洞，附近水分子所游離出的氫氧基(OH⁻)會被電洞氧化(即奪取其電子)，成為活性極大的氫氧自由基；有機物質一旦遇上氫氧自由基，其電子會被奪回，使其因鍵結的潰散而分崩離析，最後產生水及二氧化碳。此特性可用於殺菌、淨化空氣、廢水處理[4,5]等。

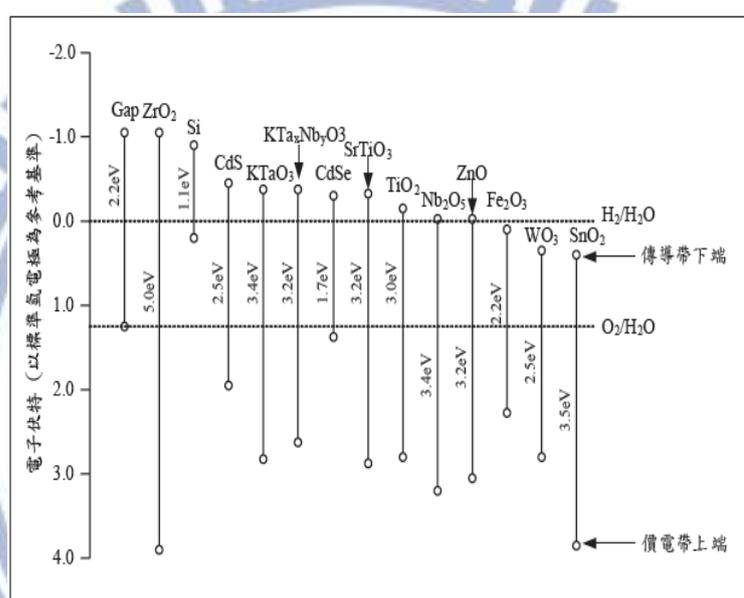


圖 1.2 半導體能隙圖[3]

TiO₂ 有三種結晶相分別為正方晶型的銳鈦礦(anatase)、金紅石(rutile)及斜方晶型的板鈦礦相(brookite) [6]，一般常被使用的都是正方晶型結構，其中金紅石礦(Rutile)是熱力學最穩定的，密度大於銳鈦礦與板鈦礦，具有最高的折射率與紫外光吸收能力。銳鈦礦的表面積比金紅石大，所以表面水分子較易產生反應，故光催化效果較佳。圖 1.3 為銳鈦礦金紅石礦及板鈦礦之分子結構圖[7]，表 1.1 為 anatase 與 Rutile 的物理性質比較表。

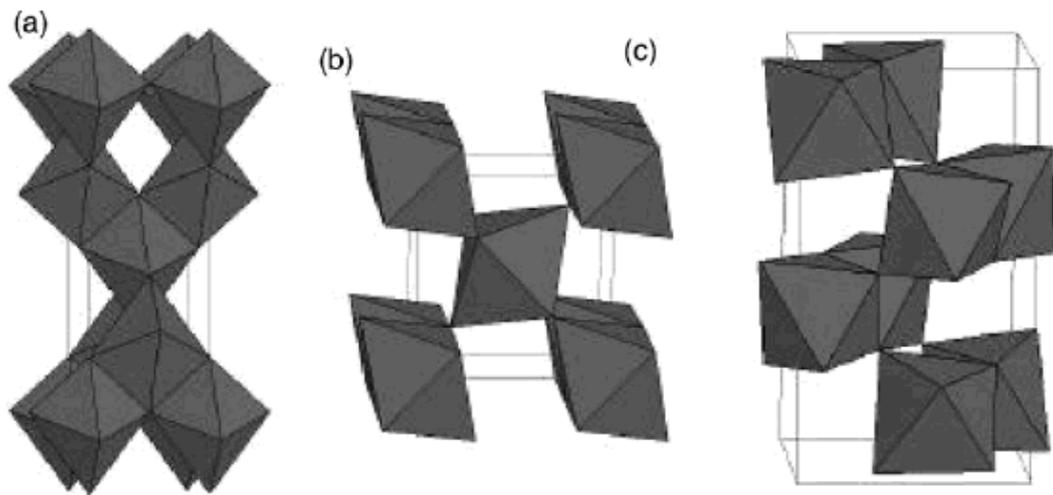


圖 1.3 (a)銳鈦礦(anatase)(b)金紅石(rutile)(c)板鈦礦(brookite)分子結構圖[7]

表 1.1 anatase 與 Rutile 的物理性質比較表

晶型	Anatase	Rutile
結晶系	正方晶系	正方晶系
密度(g/cm ³)	3.89	4.25
分子量(g/mol)	79.866	79.866
能隙(energy gap)	3.2 eV	3.0 eV
折射率(air)	2.55	2.7
對應UV光波長(nm)	385	410
熔點(°C)	Converts to rutile	1855

1.2 研究動機

TiO₂ 物理與化學穩定性佳、氧化能力強、價格便宜及無毒等優點，因此，眾多光觸媒材料中，以 TiO₂ 光觸媒應用最為廣泛。二氧化鈦為 n 型半導體結構，以 Ti 原子為中心，有 6 個氧原子形成配位數在 Ti 原子周圍，為 6 之八面體結構，Ti 原子擁有 22 個電子，利用外圍 3d 軌域的 4 個價電子與氧原子形成共價鍵。且 TiO₂ 的半導體觸媒其能隙值(band-gap)大約為 3.2eV，所以會吸收 385 nm 以下之光波長。當 TiO₂ 薄膜受到紫外光(UV)的照射，位於價帶(VB)上的電子會被激發而跳至導帶(CB)，形成一組電子-電洞對。此電子-電洞對與表面接觸的水(H₂O)及氧(O₂)作用後，可產生過氧化物與自由基，此特性可以運用於殺菌、淨化空氣、廢水處理等等。TiO₂ 有三種結晶相分別為銳鈦礦(anatase)、金紅石(rutile)及板鈦礦相(brookite)，其中以銳鈦礦相與金紅石相的光觸媒活性較高。

隨著科技發展現代產品朝著輕、薄、短、小的發展趨勢，以塑膠材料取代玻璃為市場上受矚目的新技術。塑膠材料具有質量輕、耐衝擊(impact resistance)、可撓性(flexible)等特性，可利用連續捲繞(Roll to Roll)的方式，適合大量生產及可降低成本。

目前能做為可撓性基板材料有塑膠基板(Plastic)及金屬薄板，表 1.2 為兩種可撓性基板之特性比較，由表得知在可撓性、厚度、耐衝擊性與成本上為塑膠基板較佳。一般常見的軟性塑膠材料，依其分子結構之差異而有不同的光學特性、耐熱性等，如表 1.3 所示，由表得知(PET, polyethylene terephthalate；聚乙烯對苯二甲酸酯)具有良好的光學穿透率與低的熱膨脹係數，且價格便宜。

表 1.2 塑膠基板及金屬薄板之特性比較

	塑膠基板	金屬薄板
Flexibility	佳	尚可
Thickness	較薄	較厚
Shock resistance	佳	差
Cost	低	較高
Insulation	佳	差
Transparency	佳	極差

表 1.3 可撓性塑膠材料之物性比較

	PEN	PC	PES	PAr	PET	COC
密度(g/cm ³)	1.36	1.20	1.37	1.21	1.20	1.05
折射率	1.74	1.59	1.65	1.60	1.40	1.52
光穿透率(%)	89	92	90	92	92	92
熱變型溫度(°C)	120	145	220	215	210	165
熱膨脹係數(ppm/°C)	35	70	55	53	17	61

1.3 研究目的

TiO₂ 薄膜常以溶膠凝膠法(Sol-Gel method)製成 [8-10]，此種方法附著性不佳，膜易剝落且膜厚不易控制。相關文獻指出以濺鍍法(Sputter)[11-13] 鍍製的 TiO₂ 薄膜能改善這些缺點。

本研究分別使用直流(direct current, DC)磁控濺鍍及高功率脈衝磁控濺鍍(high-power impulse magnetron sputtering, HiPIMS)沉積 TiO₂ 光觸媒薄膜，於無鹼玻璃(non-alkali glass)及可撓性塑膠(Polyethylene terephthalate, PET)基材，提昇 TiO₂ 照射紫外光及可見光後所產生的光觸媒反應。因一般玻璃大部分都有含鈉，會影響 TiO₂ 光觸媒的性能，固本研究使用無鹼玻璃當為底材，使 TiO₂ 光觸媒不會受到鈉的影響而降低光觸媒性能。本實驗運用田口實驗設計，觀察不同的濺鍍參數對 TiO₂ 光觸媒薄膜的影響，探討的濺鍍參數為直流功率(DC. power)、濺鍍壓力(Sputtering pressure)、基板溫度(Substrate temperature)、及沉積時間(Deposition time)，分析 TiO₂ 光觸媒薄膜的表面微結構(SEM、AFM)、X-Ray 結晶相、亞甲基藍降解程度、親水性、抗菌效果。最後使用 HiPIMS (High-power impulse magnetron sputtering) 技術，改善 TiO₂ 光觸媒薄膜沉積於 PET 塑膠基板之光催化特性。再以拉伸試驗進行薄膜附著力測試，進一步觀察薄膜的機械性質。

第二章 實驗相關理論與文獻回顧

2.1 光觸媒簡介

觸媒本身並不發生反應，卻可以促進化學反應進行的物質，觸媒僅扮演催化劑角色，本身並不會消耗掉，且沒有不良副作用。其作用原理是利用觸媒來降低所需的能量，增快其反應速率；反之，觸媒若會使反應速率下降，則稱為負觸媒。

要使光觸媒產生氧化還原反應，必須有足夠的光線能量激發它，位於價電帶(VB)上的電子會被激發而跳至導電帶(CB)，形成一組電子-電洞對。此電子-電洞對與表面接觸的水(H₂O)及氧(O₂)作用後，可產生過氧化物與自由基，形成 $\cdot\text{OH}$ (氫氧自由基；Hydroxide radical)。氫氧自由基會將污染物質分解成水及二氧化碳，此即為光觸媒反應。

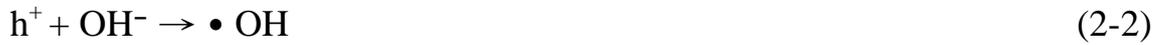
2.2 光觸媒氧化還原原理

光觸媒的氧化還原反應多屬於異相光催化反應，而異相光催化反應意指光觸媒與反應物存在不同的物理相中，反應物會經由擴散而附著在固體觸媒表面，當光觸媒受足夠的光線能量照射時，位於價帶(Valence band)的電子會被光的能量激發，電子跳躍至導帶(Conduction Band)，價帶缺少一個電子變成帶正電之電洞，故與導帶組成電子-電洞對。當電子遇到空氣的氧分子(O₂)時，會形成反應性極強的超級氧分子($\cdot\text{O}_2^-$)；當空氣中的水氣(H₂O)與電洞相遇時，電洞會透過光化學反應搶奪水中氫氧基的電子，氫氧基失去電子後，會變成不安定的氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)，所生成的 $\cdot\text{O}_2^-$ 及 $\cdot\text{OH}$ 自由基會與有機污染物進行化學反應，將有機污染物分解成水及二氧化碳，如圖 2.1 [14]所示。以上各項反應，由下列反應式說明 [15]：

(1) 激發光觸媒產生電子-電洞對



(2) 反應生成氫氧自由基



(3) 電子與觸媒表面的 O_2 反應生成 $\cdot\text{O}_2^-$



(4) 由 $\cdot\text{O}_2^-$ 生成 H_2O_2 再進而產生 $\cdot\text{OH}$ 自由基

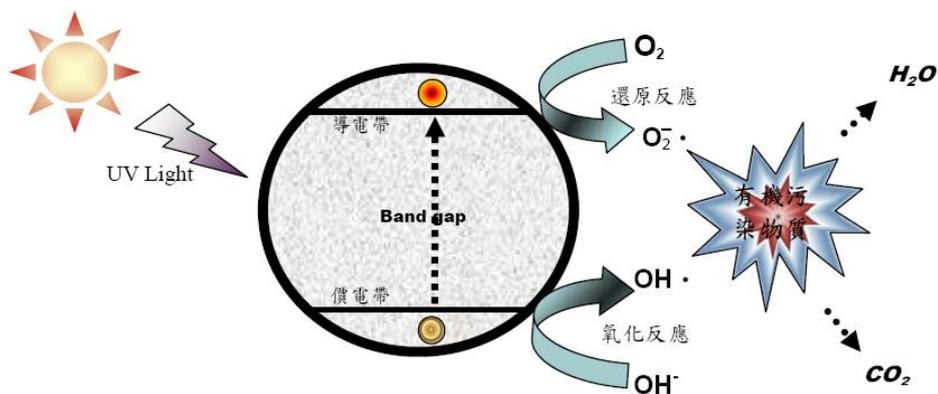


圖 2.1 氧化還原反應示意圖[14]

2.3 二氧化鈦薄膜

2.3.1 二氧化鈦的超親水性

二氧化鈦除了有光催化活性外，其另一項特性是具有超親水性。二氧化鈦受到光線照射後，二氧化鈦表面部分氧分子會脫離 ($4h^+ + 2O_2^{2-} \rightarrow O_2 \uparrow$)，形成氧離子空缺，水分子會佔據該氧離子空缺，形成氫氧基(OH)，而二氧化鈦表面有超親水性質也是因為氫氧基的存在。圖 2.2 為二氧化鈦親水性與疏水性機制[16]。二氧化鈦未接受光線照射時，其水滴接觸角皆在幾十度以上，當光線(UV)能量照射後，水滴接觸角會減小甚至接近零度，使表面形成超親水性，當停止光源照射，其水滴接觸角就會慢慢回復成原來的角度。

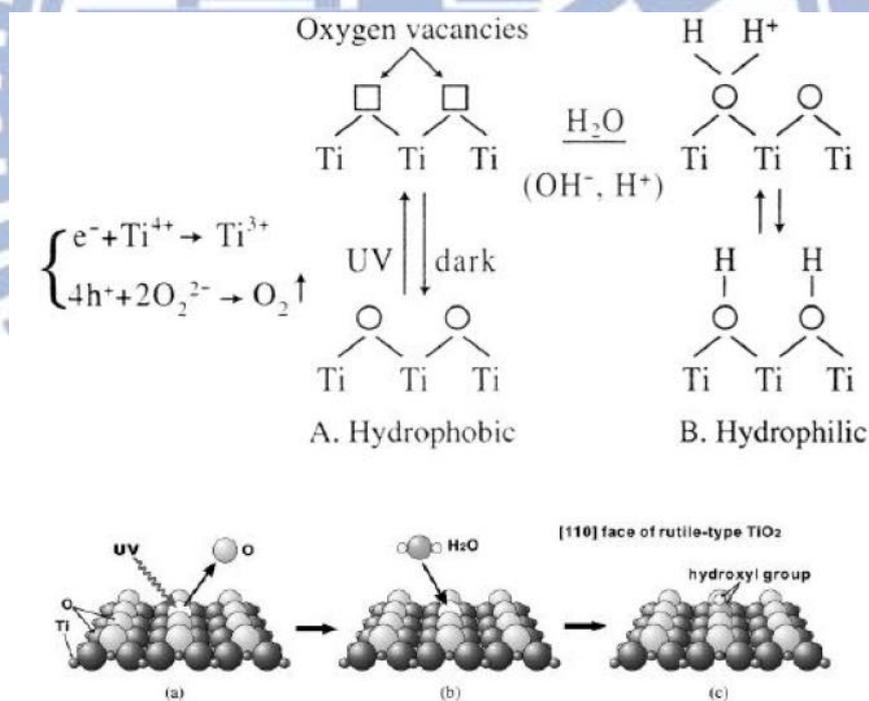


圖 2.2 二氧化鈦親水性機制[16]

2.3.2 二氧化鈦薄膜製備方法

製備二氧化鈦薄膜的方式有很多，如濺鍍法[17-18]、溶膠凝膠法(Sol-Gel method) [19]、燃燒法(combustion) [20]、化學氣相沈積 (Chemical vapor deposition, CVD) [21]等。其中以濺鍍法所沉積出的薄膜具有較佳的緻密結構，表面平坦度優良等，濺鍍法也可藉由改變氣體流量來控制薄膜成份，並對大面積的製程也有較快的效率，可連續生產高品質薄膜，所以濺鍍法在製作薄膜上具有很大的優勢。表 2.1 為不同製程比較。

表 2.1 二氧化鈦製程比較表

	溶膠凝膠法	濺鍍法	氣相沉積法	燃燒法
製備原理	化學還原	物理化學性	化學性	化學氣化
產品純度	低	高	高	低
粒徑	小	小	--	大
粒徑分布	佳	佳	佳	不佳
操作難易度	容易	尚可	困難	容易
優點	適於製備氧化物	適合製備金屬微粒	結晶性較佳	--
缺點	製程中引入的離子去除不易	設備要求高	原料成本昂貴	非球狀粉末

2.4 文獻回顧

Dwight R. Acosta[22]等人以鈦為靶材，利用反應式直流磁控濺鍍系統沉積TiO₂薄膜於玻璃上，其研究指出當基板溫度為300°C且壓力為 3.2×10^{-2} torr時薄膜呈現非晶狀態，當溫度上升至450°C且壓力下降到 1.6×10^{-2} torr時，此時TiO₂薄膜產生銳鈦礦結構，且擁有良好的光催化效果。

O. Zywitzki [23]等人以反應式直流脈衝磁控濺鍍系統沉積 TiO₂ 薄膜於玻璃上，其基板溫度為 400°C，探討製程壓力 0.3 Pa 到 3 Pa 對薄膜型態的影響，該研究指出製程壓力從 0.3 Pa 上升到 1.2 Pa 時，沉積的 TiO₂ 薄膜其平均粗糙度值(Ra)從 4.5 nm 增加到 8.0 nm，且晶粒尺寸在 75 nm 和 100 nm 之間，而進一步增加製程壓力至 2 Pa 和 3 Pa 時，沉積的 TiO₂ 薄膜其平均粗糙度值 (Ra) 會降低至 2.4 nm，且晶粒尺寸小於 50 nm，此研究指出在擁有較大的平均粗糙度值 (Ra) 其光觸媒效果較佳。

Y. Sato [24]等人以反應式直流脈衝磁控濺鍍系統沉積 TiO₂ 薄膜於未加熱無檢玻璃上，研究指出固定製程壓力及濺鍍功率，基板在未加熱的狀況下，所鍍製出的 TiO₂ 薄膜是屬於非晶結構，光觸媒效果非常的低，而基板溫度上升至 300°C 時，所鍍製出的 TiO₂ 薄膜有銳鈦礦結構的產生，在照射 UV 光之後，有良好的光觸媒效果及親水性質。

M.F. Hossain [25]等人以反應式濺鍍沉積TiO₂光觸媒薄膜，其固定氬氧比例和製程壓力，探討濺射功率對薄膜的表面形態和結晶度的影響，研究結果指出製程壓力在 7.5×10^{-3} toor、氬氧比例7比3、濺射功率200W時，薄膜有銳鈦礦相的結晶，而當濺射功率提升至500W時，所沉積出的TiO₂薄膜有最佳的光催化效率。

Ohno [26] 等人以反應性中頻磁控濺鍍法沉積TiO₂於無鹼玻璃，研究指出未加熱基板沉積的TiO₂薄膜沒有任何的光催化效果，但薄膜經由退火200°C後，晶格轉變為銳鈦礦結構，有良好的光催化效果與親水性。製程壓

力3 Pa比1 Pa所鍍製之TiO₂薄膜，有較佳的光觸媒反應。此外，較慢的沉積速率可讓光觸媒反應有增加的趨勢。

Yang [27] 等人以離子源輔助電子束蒸鍍(ion beam assisted electron beam evaporation)沉積TiO₂於玻璃基板，研究指出在100°C至300°C所沉積出的薄膜為非晶結構，經由真空退火450°C持續一小時，薄膜由非晶轉變為銳鈦礦結構，且基板溫度在300°C時沉積之TiO₂薄膜，經真空退火450°C持續一小時擁有較佳可見光穿透率。

Erik Lewin [28] 等人分別以直流磁控濺鍍(DCMS)及高功率脈衝(HiPIMS)沉積AlSiN薄膜，探討(DCMS)與(HiPIMS)的差異，研究指出使用HiPIMS沉積AlSiN薄膜硬度大於(DCMS)，因HiPIMS可增加靶材原子沉積至基板的能量，使薄膜晶格結構密度增加，附著力上升。

P.J. Kelly [29]等人，固定濺鍍參數沉積薄膜於PET塑膠基材上，探討直流磁控及高功率脈衝對PET塑膠及薄膜之影響，結論顯示直流磁控濺鍍會使塑膠融化無法鍍製薄膜，而使用高功率脈衝所鍍製之薄膜有良好的晶格結構及薄膜特性，且PET塑膠不會因高功率脈衝受損害，顯示高功率脈衝可用於低熔點之基材。

2.5 電漿(plasma)原理

電漿是一種完全游離或部分游離的氣體，其反應主要是由粒子和粒子間的相互碰撞所引起，在碰撞的過程中能量會互相轉移，而依序產生激發、離子化、弛緩、再結合等反應。氣體分子發生激發及離子化是因為受到光、電子、放射線等具有能量的粒子碰撞，受放電而導致激發及離子化的氣體中，含有原子、中性分子、電子及各種離子，此即為電漿。電漿主要反應如下列公式所示[30]：

e代表電子，A、B或AB代表原子及分子，A*或AB*代表激發態的原子

或分子。

(1) Excitation



(2) Dissociation



(3) Direct ionization



(4) Cumulative ionization



(5) Dissociative ionization



2.6 薄膜沉積理論

2.6.1 沉積現象

薄膜的生長過程會直接影響到薄膜的結構與最終的性能，薄膜沉積時依發生順序可分為下列五個步驟[31-32]；圖 2.3 為薄膜沉積步驟[33]

- (a)成核：撞擊基板後的粒子失去垂直於基板的速度分量，以物理吸附於基板表面。
- (b)晶粒成長：吸附於基板上的粒子並不處於熱平衡狀態，因此利用剩餘能量在基板上移動並反應結合成為更大的核團。沉積時的參數不同會改變

核團的熱平衡狀態，並可能從基板表面脫附。若在脫附前與吸附粒子發生碰撞，則晶粒尺寸將逐漸增加。若要克服成核之能障，則要達到臨界成核的大小與熱力學的平衡，才會形成一個穩定的化學吸附及有臨界大小之晶核。

- (c)晶粒聚結：達到臨界尺寸之晶核一直增加到飽和階段，孕核方才完成。吸附粒子經由擴散會使晶核平行成長，入射粒子直接撞擊會使晶核垂直成長。每個晶核會在基板上形成許多島狀核(Island nuclei)，晶核的成長會增加半徑，開始與附近的其他晶核相接觸，此階段稱為聚結。
- (d)縫道填補：所吸附的原子會不斷的沉積到晶粒與晶粒間所形成的縫道裡，而將此縫道填滿。
- (e)薄膜成長：長晶、晶粒成長、晶粒聚結，薄膜結構是由非連續之島狀結構形成多孔但連續的網狀結構，藉由空的孔縫填補而生成連續且完整的薄膜。

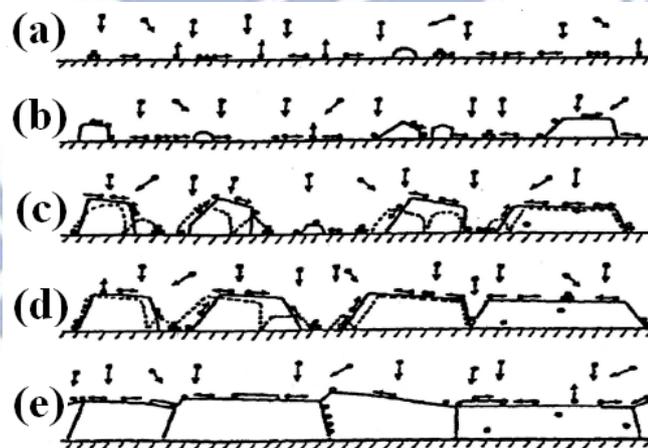


圖 2.3 薄膜沉積步驟[33]

2.6.2 薄膜表面及截面結構

薄膜沉積時鍍層結構受到基板溫度與工作氣體壓力影響，Thorton [34] 在濺鍍時改變這兩項參數，提出鍍層微結構模型如圖 2.4，其中大致可分為四種形態：

- (1)Zone1:此區有明顯的圓錐狀晶粒組織，且在晶粒間有許多孔洞存在，因此晶粒間結合力差。在低溫高壓的情況下濺鍍所得到的鍍層具有 Zone1 的結構，當高壓射出之粒子到達基板前會與氣體分子增加碰撞機會，造成能量損失，低溫時會使原子移動率(Mobility)下降，故其動能降低而無足夠能量達到緊密堆積的位置，形成鍍層結構鬆散的現象。
- (2)ZoneT:此區是介於 Zone1 及 Zone2 之間的過渡組織，結構為緊密排列之纖維狀形態，不易分辨出晶粒邊界。
- (3)Zone2:基板溫度升高後使沉積在基板的原子擴散能力增加，形成緊密排列的直徑狀組織。
- (4)Zone3:當基板溫度接近於鍍層熔點(T_m)時，由於再結晶與擴散的因素形成 Zone3 之軸晶(Equi-Axis Grains)結構。

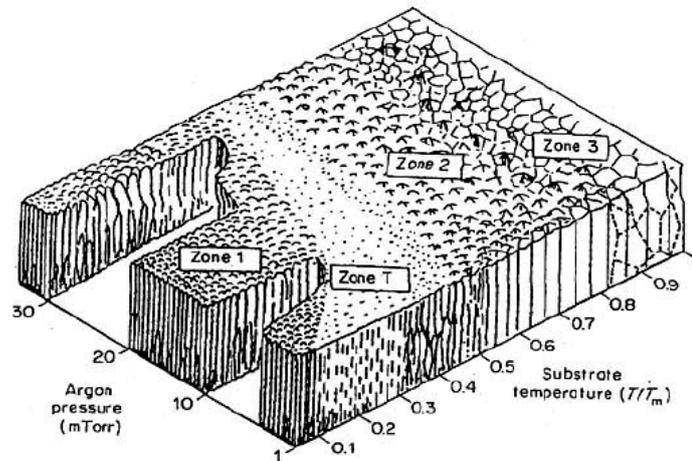


圖 2.4 鍍層微結構模型[34]

2.7 直流濺鍍

直流式電漿在相同電場加速下，因離子質量遠大於電子質量，故電子移動速度遠大於離子移動速度，因此電子會集中在電極兩側，而電漿中離子濃度將高於電極表面，產生電漿電位，陰極上的靶材表面會受到經電場加

速後的離子轟擊，使得靶材表面的原子揮發，沉積到陽極的基板上。離子轟擊的過程中會產生二次電子，二次電子受到電場加速而撞擊腔體內的氣態粒子產生離子，此時離子會再經由電場加速而轟擊靶面，在此循環下靶面的原子將被轟擊出來沉積至基板上。

2.8 磁控濺鍍

磁控濺鍍為在靶材後方加裝永久磁鐵，使靶材表面形成封閉環狀磁場，如圖 2.5 所示。該磁場使電子在靶材附近作螺旋狀運動，提升氣體分子與靶材之碰撞機率，使有更多的離子撞擊靶材，濺射出原子沉積於基板上，可有效的提高濺鍍速率。

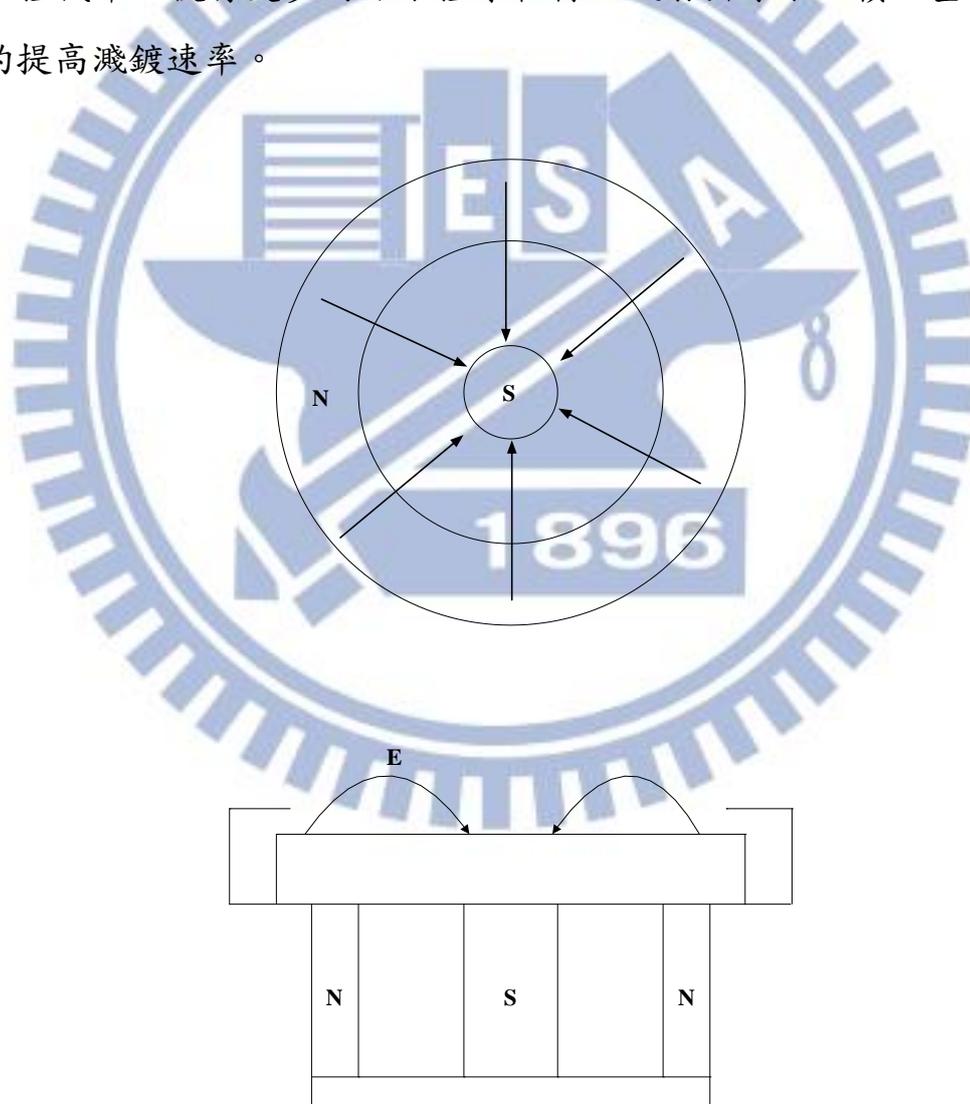


圖 2.5 磁控濺鍍示意圖

2.9 高功率脈衝磁控濺鍍

圖 2.6 高功率脈衝(HiPIMS)電源架構[35]。高功率脈衝磁控濺鍍(high-power impulse magnetron sputtering, HiPIMS)與一般傳統直流濺鍍的差異，在於增加一組高功率脈衝電源供應器，其原理是一組直流電源供應器將其電能累積至脈衝模組中的電容，此電容必須能承受充電電壓達數百、千伏特，接著調整放電的脈衝頻率及脈衝時間，將電能釋放出來。要達到高功率脈衝的定義，其脈衝頻率介於 10 到 10 KHz 和脈衝時間介於 5-5000 μs ，在這些條件下，其電流密度會高於傳統直流濺鍍所產生的電流密度 10-100 倍，所以會形成超高密度電漿，因而增加靶材原子沉積至基板的能量，有助於提升薄膜的附著性與緻密性[36]。

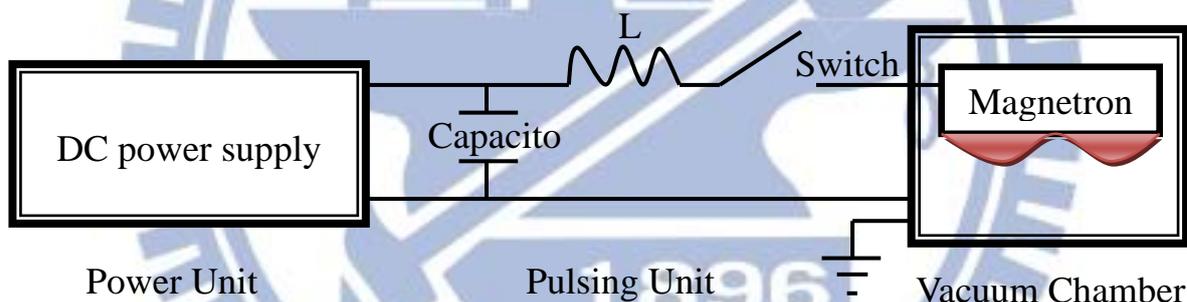


圖 2.6 高功率脈衝(HiPIMS)電源架構[36]

2.10 田口式實驗規劃法[37]

田口式實驗設計(Taguchi quality design)法的特色在於利用直交表規劃實驗與信號雜音比 (Signal-noise ratio, S/N) 分析實驗數據。利用直交表設計實驗可以使實驗者以快速、經濟的方式，同時研究多個可控制因子對品質特性平均值及變異數之影響，而信號雜音比分析實驗數據，可使實驗者很容易找出最適合的參數組合，達到節省時間之目的。

通常在實驗過程中，最常犯的錯誤是由固定一條件改變另外條件而得到一個結果，並迅速的為此結果下結論，然而這個結果不一定為最佳化之組合，原因為在其他條件固定下，可能有一些因素被強迫抑制，若進而再改變其一條件，所得到之結果可能就不相同。田口式實驗設計法已經廣泛應用於工業界以提高生產品質，而學術界也採田口式實驗設計法在實驗設計上，在田口式實驗設計法的直交表配置中，每一組實驗配置的因子水準均不相同，並考慮了因子間的交互作用，因此，如果某一因子被分析出來是顯著要因，表示即使改變其他因子的條件，仍不會改變該顯著要因的效果，故以直交表所得到的結果，其可信度較傳統組合法為高。

影響薄膜品質之鍍膜參數眾多，本研究主要找出較具影響力的鍍膜參數，因此採用田口式實驗計畫法中的混合型直交表，可以減少大量實驗次數，該混合型直交表，任兩行(因子)間的交互作用與特定行的效果不交絡，除了第一行和第二行之交互作用與其他各行不交絡外，三水準行間的交互作用平均分散在其餘的三水準行列中，所以各行的效果，除了配置在該行因子的主效果外，尚有其他各行的交互作用效果配置在此行，因此，本來具有很大主效果之因子，其所配置行的效果，與不具有很大主效果的行比較，相對地更大，因此，可以找到真正顯著的因子。

2.10.1 因子的分類

影響產品品質特性或反應的因子有三類，分別是信號因子、可控因子與雜音因子，詳細分述如下，圖 2.7 為影響產品品質之因子方塊圖。

(1)信號因子(Signal factor)

此類因子的水準可由使用者或設計者設定，以決定品質特性之輸出值。例如，駕駛員可用方向盤的角度來控制汽車方向的角度，所以汽車方向盤的角度就是一個信號因子。信號因子是依產品的需求去作選擇與設計的，

如何做汽車方向的控制，工程師先想到用汽車方向盤去控制，接著設計者就必須設法設計出方向盤的角度正比於汽車方向變化角度的車子，以達到產品的需求。

(2)可控因子(Control factor)

此類因子的水準可由設計者自由設定與選擇，並調整這些可控因子的水準，找出最適參數組合，使品質特性符合產品的要求。例如，直流功率、製程壓力、氫氧比例、基板溫度等的選擇。

(3)雜音因子(Noise factor)

雜音因子則是對品質特性具有影響，但設計者無法自由選擇或控制其水準的因子。一般而言，雜音因子可分成三種：

(a)外部雜音(Outer noise)：

來自於使用產品時的環境，例如環境的溫度。

(b)內部雜音(Inner noise)：

又稱為劣化雜音(Deteriorating noise)。產品因使用時間長久，各零件產生變質或磨損，而導致產品的劣化。

(c)零件間變異(Unit-to-unit variation)：

為製程上最不可避免的變異，雖然規格值一定，但是在製程中仍會造成每件產品間的差異，但其原因可能並不明確。雜音因子通常是導致產品機能性產生變異之主因，且是不可控制或控制成本非常的高，而在傳統的檢驗制度與統計品管

對於外部雜音與內部雜音的改善幾乎沒有任何效果，為了有效的改善產品對雜音的敏感度，田口博士利用線外品管中的參數設計法，選擇對品質特性影響最強的因子來達成穩定產品機能特性的目的。

2.10.2 數據分析方法

就 TiO_2 薄膜的特性而言，一般我們比較在乎的是薄膜沉積速率、薄膜

分解率、親水性及疏水性等，其中薄膜沉積速率代表的是單位時間內薄膜厚度的高低，我們希望它愈高愈好，這種非負值其值愈大愈好的特性稱為望大特性(Higher is better, HB)；而親水性之水滴接觸角我們希望愈小愈好，此種非負值其值愈小愈好的特性稱為望小特性(Lower is better, LB)。

在品質工程學上，我們希望能得知鍍膜參數與薄膜特性之間的關係，進而能有助於我們達到參數最佳化的目的，為此，信號雜訊比(Signal to Noise Ratio 簡稱 S/N 比)的引用就成為一種極理想的特性表示方法。所謂 S/N 比即每單位所對應單位量大小的變異(誤差)的大小之倒數，而 S/N 比取對數後的十倍即稱為分貝單位的 S/N 比，在望大、望小特性 S/N 比的定義不同，分別敘述如下：

如果有 n 個具望大特性的實驗數據值 y_1, y_2, \dots, y_n ，其 y 值愈大，損失函數 $L(y)$ 愈小，且 $L(\infty)=0$ ， $L'(\infty)=0$ ，則單位的變異大小

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \left(\frac{1}{y_1^2} + \frac{1}{y_2^2} + \dots + \frac{1}{y_n^2} \right) \quad (2-12)$$

反之，假設 N 個具有望小特性的實驗數據值 y_1, y_2, \dots, y_n ，其目標值為零，則單位的變異大小

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} (y_1^2 + y_2^2 + \dots + y_n^2) \quad (2-13)$$

在田口式品質工程上取 σ^2 之倒數就是 SN 比，若對 SN 比取對數再乘 10，則稱為分貝單位的 S/N 比，以符號 η 表示之，即

$$\eta = 10 \log \frac{1}{\sigma^2} = -10 \log \sigma^2 \quad (2-14)$$

應用上面的公式，我們便可以逐一的計算實驗中加工參數及其水準的 S/N 比及建構 S/N 的回應表，並應用這些結果來得到製程參數對薄膜特性之影響。

變異數分析是基於總平方和(或總變異 V)及自由度 f 之分割，即資料之收集會產生各種變異，這些變異之總和即總變異，根據變異之加成性分解

成組間變異(即各因素之變異)和誤差變異(或稱組內變異)，根據變異數分析的理論，總變異可以分解如下：

$$V_T = \sum V_i + V_E \quad (2-15)$$

其中 V_i 表示各因素之變異， V_E 表示誤差變異

而在求出變異數之前，需先計算各加工參數和誤差因素的變動平方和 S 如下：

$$S_m = \frac{(\sum \eta_i)^2}{9} \quad (2-16)$$

$$S_T = \sum \eta_i^2 - S_m \quad (2-17)$$

$$S_A = \frac{\sum \eta_{Ai}^2}{N} - S_m \quad (2-18)$$

$$S_E = S_T - \sum S_A \quad (2-19)$$

其中 S_T ：總變異平方和

S_m ：平均變異平方和

S_A ：變數 A 的平方和

S_E ：誤差的平方和

η_i ：每一次實驗的 值($i=1\sim 9$)

η_{Ai} ：變數 A 第 i 層次的和 ($i=1,2$ or $i=1,2,3$)

N ：變數 A 第 i 層次的重覆次數

推定因素是否顯著要看是否大於誤差變異，這裡採 F 檢定，將組間變異與誤差變異相除即為 F 之比值，計算如下：

$$V_A = \frac{S_A}{f_A} \quad (2-20)$$

$$F_{A0} = \frac{V_A}{V_E} \quad (2-21)$$

其中 f_A ：變數 A 的自由度

V_A ：變數 A 的變異數

F_{A0} ：變數 A 的 F 值

要判斷 F 的計算值要大於多少才有效果，國際上使用 F 檢定表來判斷，因此只需查表就可以查到 F 之臨界值($F_{0.05,n_1,n_2}$)，其中 $F_{0.05,n_1,n_2}$ 為統計學上自由度 n_1 、 n_2 且大於 F 分佈 95% 的參考值，若變數 A F_{A0} 的值大於 $F_{0.05,n_1,n_2}$ 值，則可推論此變數 A 為顯著因素，此即為 F 檢定方法。

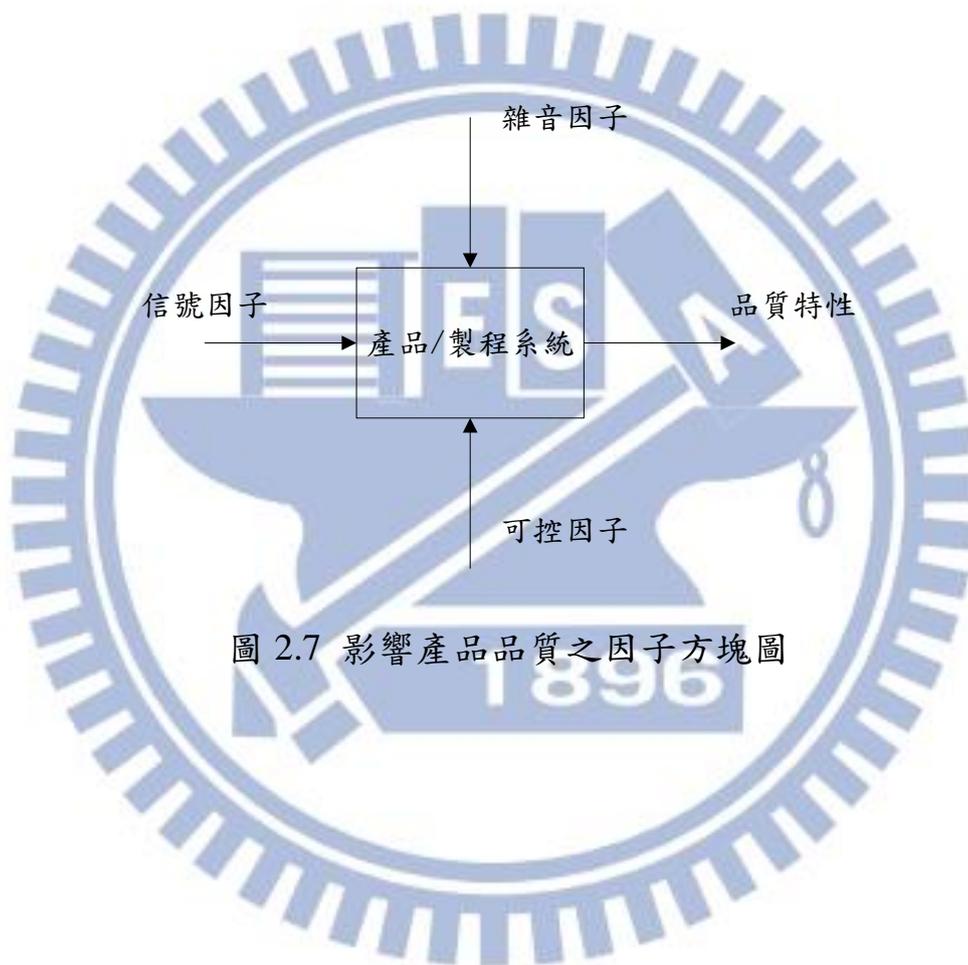


圖 2.7 影響產品品質之因子方塊圖

第三章 實驗方法與步驟

3.1 實驗流程

本研究的實驗流程如圖 3.1 所示，分別對無鹼玻璃及 PET 決定控制因子及水準值，進行 TiO_2 薄膜鍍製，分析薄膜結構、降解亞甲基藍溶液 (Methylene Blue, MB) 實驗(光觸媒效應測試)、水滴接觸角(親水性)測試、抗菌分析，以拉伸試驗進行薄膜附著力測試，觀察薄膜的機械性質。求出 TiO_2 薄膜鍍製於 PET 基板，降解 MB 最佳參數組合後，再以 HiPIM 進行 TiO_2 薄膜沉積，探討 HiPIMS 與傳統直流濺鍍沉積 TiO_2 薄膜差異性。



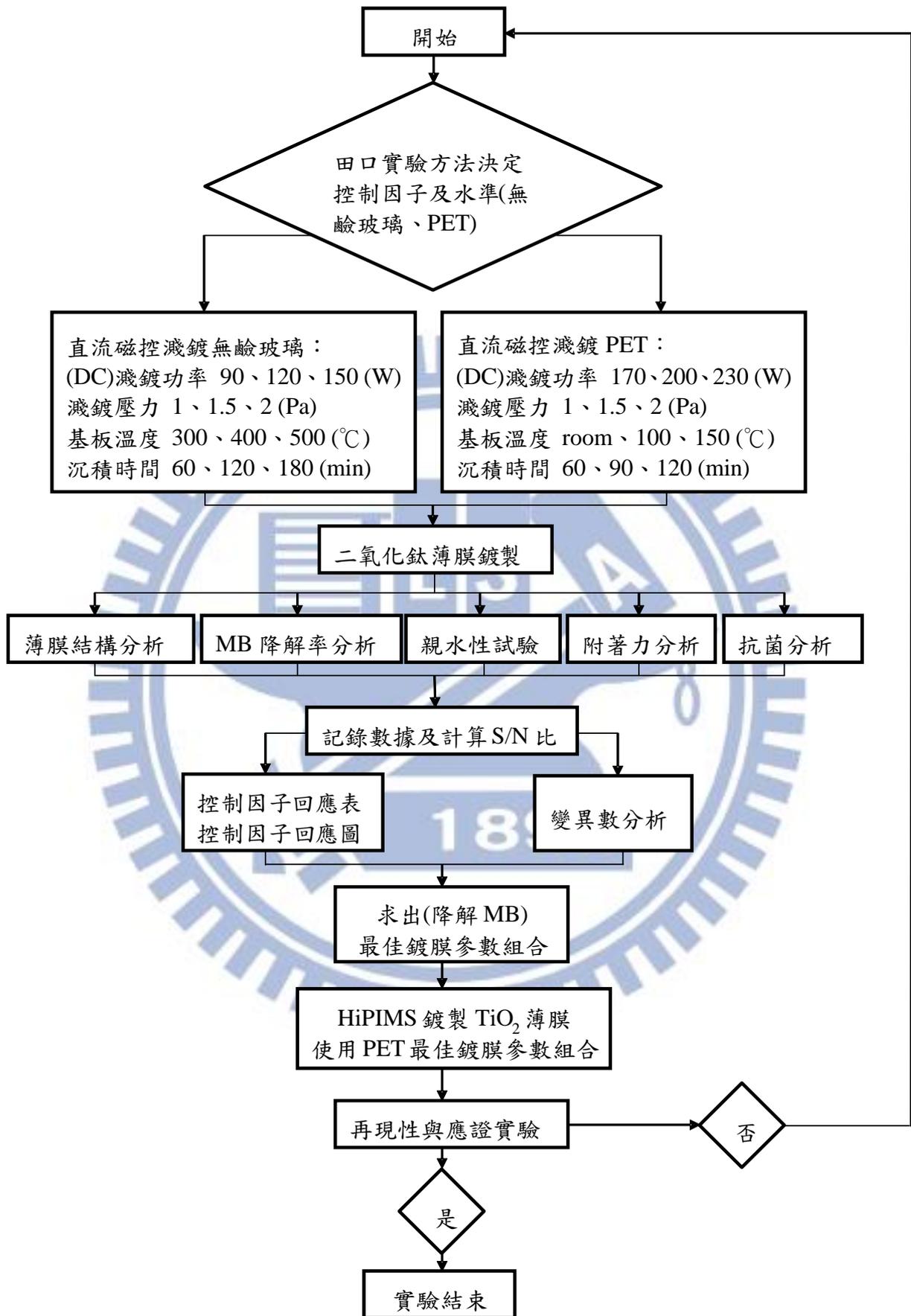


圖 3.1 實驗流程圖

3.2 實驗規劃

本研究分別以田口式實驗設計(Taguchi methods)兩組參數，針對無鹼玻璃基材及 PET 基材，利用 L9 直交表(Orthogonal arrays)配合變異數分析，探討 TiO₂ 光觸媒沉積參數(直流功率、濺鍍壓力、基板溫度、沉積時間)對薄膜的沉積速率、亞甲基藍(Methylene Blue, MB)降解程度、水滴接觸角(親水性)、抗菌分析、薄膜表面型態的影響。最後以 HiPIMS 技術，改善最佳製程參數(PET 塑膠)之光催化效果，探討 HiPIMS 與傳統直流濺鍍沉積 TiO₂ 光觸媒薄膜的差異。表 3.1 為 TiO₂ 光觸媒(TiO₂ purity 99.995% /glass)鍍膜參數及水準設定，表 3.2 為 TiO₂ 薄膜沉積於無鹼玻璃田口實驗計劃法 L9 直交表。表 3.3 為 TiO₂ 薄膜沉積於 PET 田口實驗計劃法 L9 直交表。濺鍍的固定參數包括:基板轉速 10 rpm、基板與濺鍍源(Gun)相距約 8 cm、背景壓力為 6.0×10^{-4} Pa。

表 3.1 實驗控制因子

Substrate : Non-alkali glass & Polyethylene terephthalate(PET)									
Target : TiO ₂ ; 99.999% purity									
Gas : Ar (99.995%)									
Base pressure : 6.0×10^{-4} Pa									
Substrate rotate vertical axis : 10 rpm									
Substrate to target distance : 8 cm									
Non-alkali glass					PET				
		Level 1	Level 2	Level 3		Level 1	Level 2	Level 3	
A	DC power (W)	90	120	150	E	DC power (W)	170	200	230
B	Sputtering pressure (Pa)	1	1.5	2	F	Sputtering pressure (Pa)	1	1.5	2
C	Substrate temperature (°C)	300	400	500	G	Substrate temperature (°C)	room	100	150
D	Deposition time (min)	60	120	180	H	Deposition time (min)	60	90	120

表 3.2 TiO₂ 薄膜沉積於無鹼玻璃田口實驗計畫法 L9 直交表

Experiment No.	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

表 3.3 TiO₂ 薄膜沉積於 PET 田口實驗計畫法 L9 直交表

Experiment No.	E	F	G	H
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

3.3 實驗材料

3.3.1 靶材

本實驗所使用的靶材為純度 99.995% 的 TiO_2 氧化物靶，其規格為直徑 2 英吋、厚度 0.25 英吋，由國內台灣格雷蒙偉斯企業所提供。靶材背面另外以鈦膠固定一片直徑 2 英吋、厚度 0.25 英吋的銅背板(Backing plate)，在銅背板背面中心以螺絲鎖上鐵片(Keeper)，使靶材固定在濺鍍槍。

3.3.2 基板

選用國內基礎光電科技公司所提供之無鹼玻璃(Non-alkali glass)及 PET，無鹼玻璃(Non-alkali glass)基板規格大小為 25×25 mm、厚度 1.1 mm。PET 基板規格大小為 25×25 mm、厚度 0.25 mm。

3.3.3 工作氣體

工作氣體為國內春源公司所生產之高純度氬氣(純度 99.995%)。破真空及清潔用氣體為國內春源公司所生產之高純度氮氣(純度 99.995%)。

3.4 實驗設備

濺鍍設備如圖 3.2 所示，包含兩個部分，一為真空系統，另一為濺鍍系統。其內部構造圖及各部位元件規格，分別如圖 3.3、表 3.4 所示。濺鍍過程濺鍍源(Gun)會產生高熱，裝置冷卻水循環系統以防止濺鍍源中的磁鐵因高溫消磁。此外，為了研究基板加熱對薄膜性質的影響，設計石英加熱器及溫度控制器。

使用暗箱配合 UV 燈管(UVP UVL-225D)，進行亞甲基藍溶液分解實驗，其設備如圖 3.4。亞甲基藍溶液分解實驗過程，首先將 TiO_2 薄膜放置於濃度 12 $\mu\text{mol/L}$ 亞甲基藍溶液中，經紫外燈(1.5 mW/cm^2)照射 4 小時，測量亞甲基藍溶液光吸收度。



圖 3.2 自行設計組裝之濺鍍設備外觀

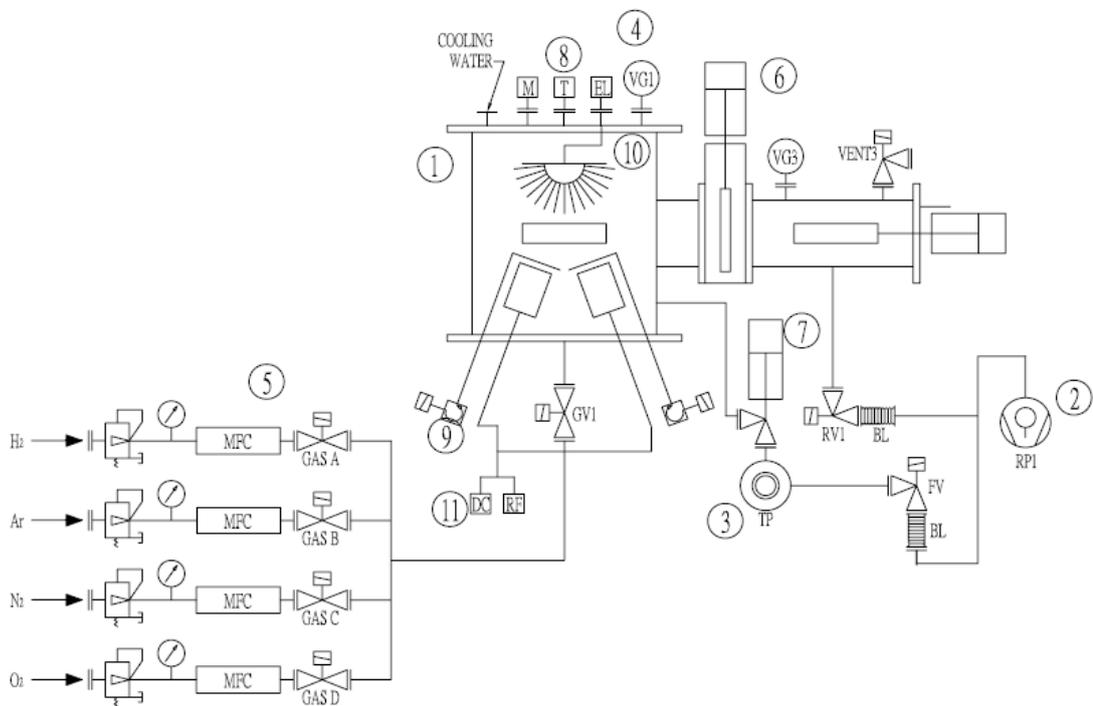


圖 3.3 濺鍍設備內部構造圖

表 3.4 設備之元件規格表

抽真空系統		
名稱	規格	數量
(1)真空腔體	$\phi 500\text{mm} \times 500\text{mm}$	1
(2)機械幫浦	300 L/min	1
(3)渦輪分子幫浦	550 L/s	1
(4)熱陰極真空計	$5^{-3} \sim 10^{-8}$ torr	1
(5)M.F.C	Ar 500 sccm	1
	N ₂ 100 sccm	1
	O ₂ 100 sccm	1
	H ₂ 100 sccm	1
(6)真空閥門	1"	3
(7)真空直角門	4"	1
(8)基板旋轉系統	0~100 rpm	1
濺鍍系統		
名稱	規格	數量
(9)磁控濺鍍源	2"	2
(10)石英加熱器	30~500°C	2
(11)Pulsed DC Generator and RF Generator	1 KW	1
	300 W	1

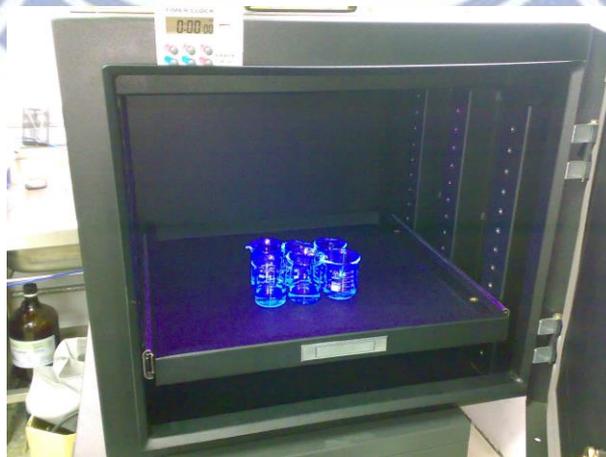


圖 3.4 UV 暗箱外觀圖

3.5 實驗步驟

3.5.1 基板前處理

基板表面若有油脂或有機化合物等汙染，會影響薄膜之特性，所以實驗前每個清洗步驟，會影響薄膜沉積的結果，圖 3.5 為基板清洗步驟。首先將試片浸入介面活性劑或異丙醇溶液中，再以超音波震盪 15 分鐘，去除試片上的油脂及有機化合物，接著將試片取出放入去離子水中，已超音波震盪 15 分鐘，去除試片上殘留溶劑，最後利用高純度氮氣吹乾試片上殘留水漬，將清洗好之試片放入濺鍍腔體進行實驗。

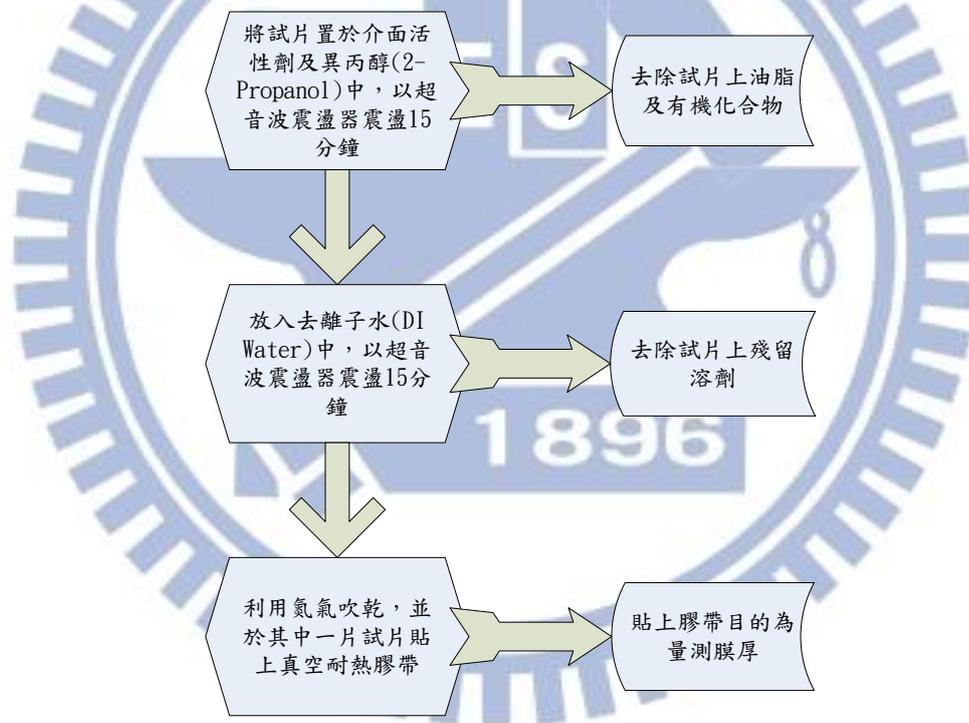


圖 3.5 基板清洗步驟

3.5.2 薄膜濺鍍步驟

(1)將試片送入真空腔體後關上腔門，先以油迴轉幫浦(Rotary pump, RP) 抽至 3×10^{-2} torr，開啟石英加熱器加熱至 100°C 持溫半小時，對基板做 outgassing 處理。

- (2) 烘乾基板，開啟渦輪幫浦(Turbo pump, TP)精抽至 6.0×10^{-4} Pa 以下。再通入氬氣，待腔體壓力上升至 1.5 Pa 並維持穩定。
- (3) 開啟 DC power 點燃電漿對靶材作預鍍動作，以功率 20W 清靶 10 分鐘，去除靶材表面雜質及表面氧化層。
- (4) 待預濺鍍動作完成後，調整氬氣流量使腔體壓力維持穩定，電漿穩定後即移開擋板(Shutter)進行濺鍍。
- (5) 鍍膜結束後關閉電漿及氣體，將試片置於真空腔體中自然冷卻。
- (6) 待試片溫度冷卻至室溫時，以氮氣破真空後取出試片，防止試片與空氣中的氣體反應影響實驗結果。

3.5.3 亞甲基藍溶液

TiO₂ 光觸媒可以分解空氣中污染物與固態有機分子，本實驗選用亞甲基藍溶液作為光催化效能測定，亞甲基藍為價格便宜且不具毒性的有機物。

調配 12 μ mol/L 的亞甲基藍溶液，將溶液倒入石英試管中量測起始吸收度，如圖 3.6 所示在波長 664 nm 時為最高吸收度之處約為 0.89 左右，將此處設定為比較點，將不同條件的試片放入裝有 10 ml 之亞甲基藍溶液，使用紫外燈(UV 光波長為 365 nm、照度為 1.5 mW/cm²)照射 4 小時，將溶液取出量測光吸收度。

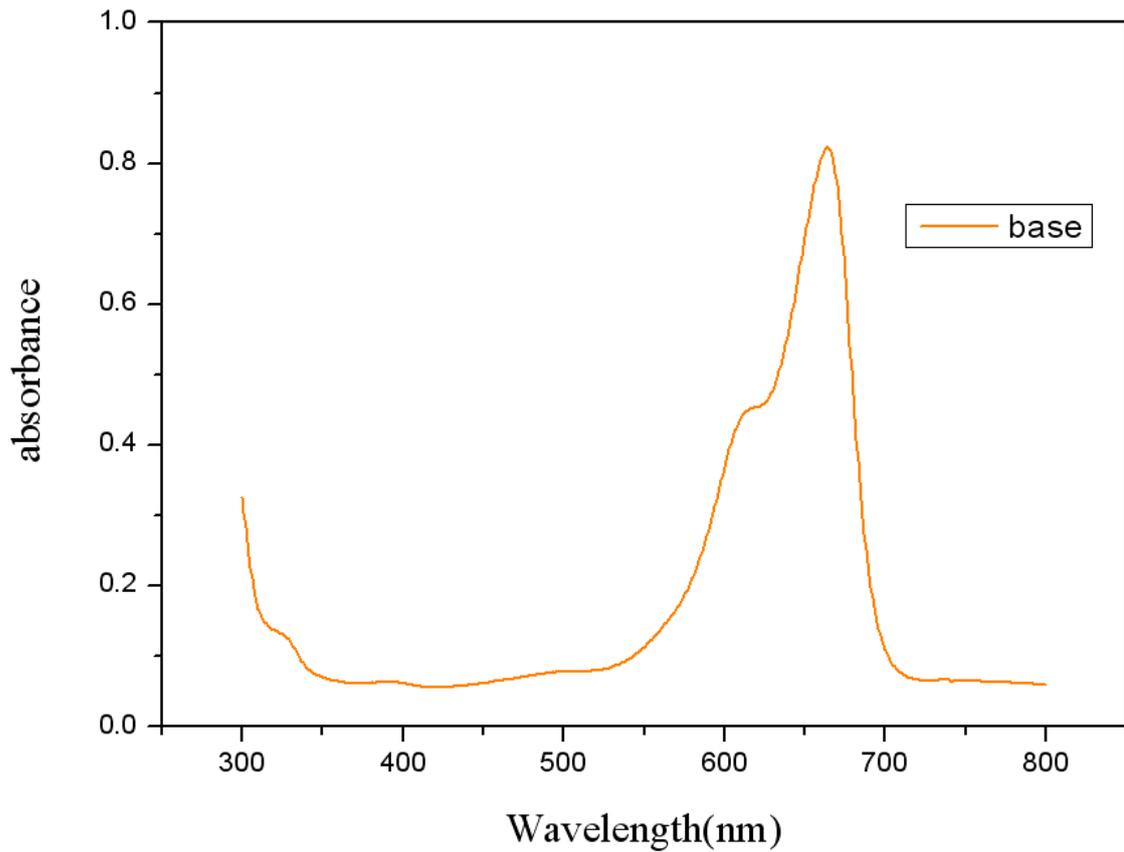


圖 3.6 亞甲基藍溶液光吸收量測

3.6 鍍層分析及量測

3.6.1 膜厚度量測

將試片上之真空膠帶撕去，便可獲得膜層與基材的落差，落差之高度可利用表面輪廓儀(α -step; ET-4000A)來測量。 α -step 的量測方式是以機械傳動方式，使一探針在試片表面由鍍膜區掃向未鍍膜區，在此距離內試片表面有高度上之差異，再經由微處理機計算而畫出剖面圖，其高度差即為膜厚，將測量到的厚度除以濺鍍的時間即可算出濺鍍速率。圖 3.7 為表面輪廓

儀，圖 3.8 為表面輪廓儀示意圖。本研究每一組實驗分別取五點量測位置進行膜厚度量測，最後計算五點膜厚平均值，再將每組實驗膜厚平均值帶入田口運算。圖 3.9 為膜厚度量測示意圖。

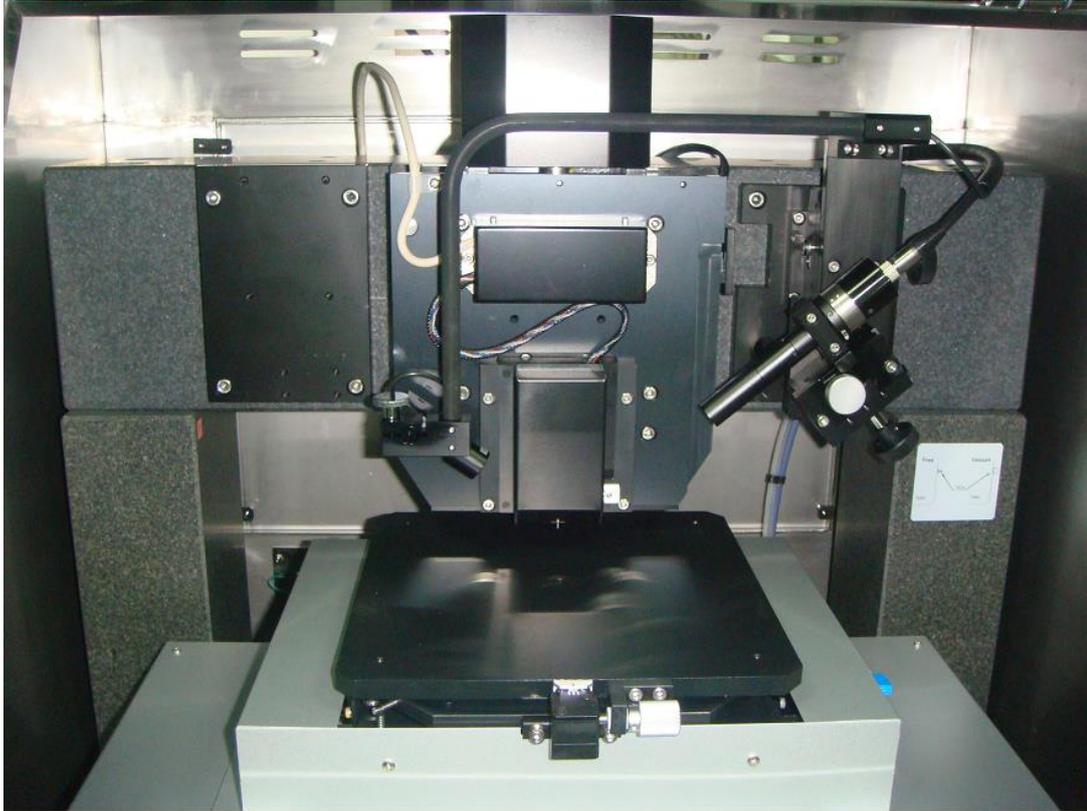


圖 3.7 表面輪廓儀外觀圖

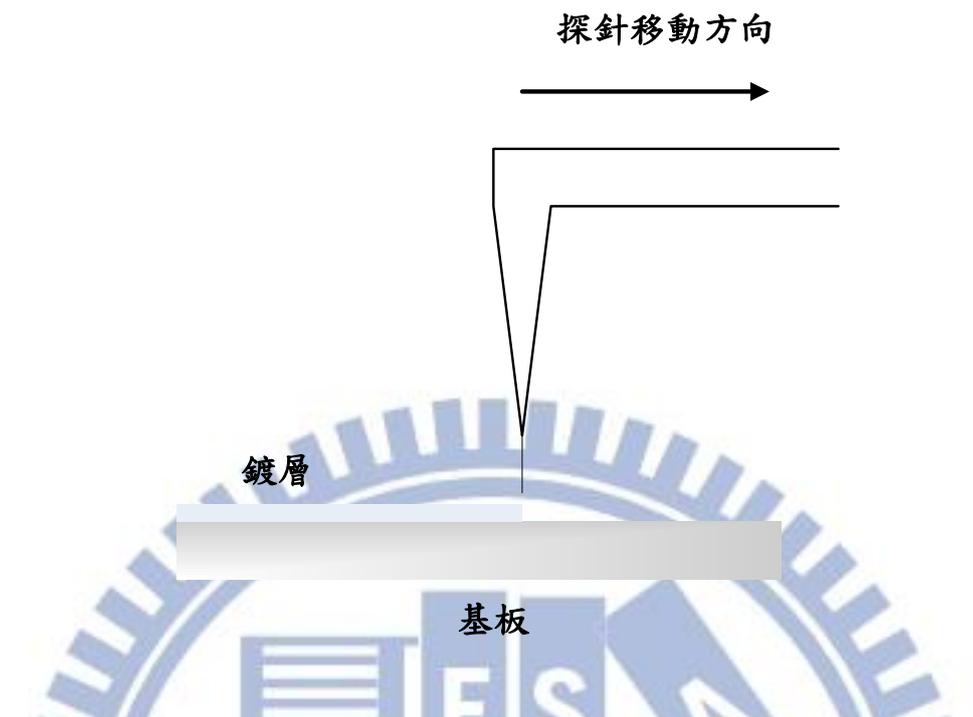


圖 3.8 表面輪廓儀示意圖

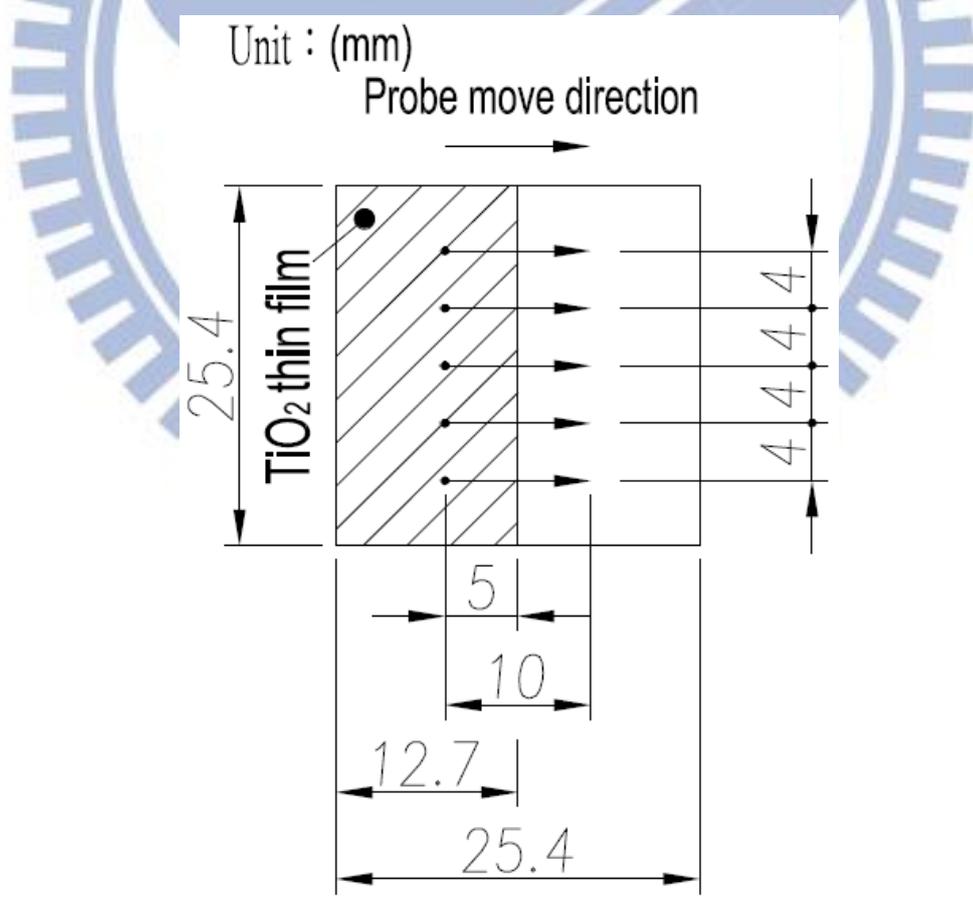


圖 3.9 膜厚度量測示意圖

3.6.2 薄膜結構分析

使用 X 光繞射儀(Rigaku-2000 X-ray generator)來分析薄膜結構，所得之 XRD 繞射圖形再比對 JCPDS Card 鑑定薄膜之結構。圖 3.10 為 XRD 繞射儀。操作條件如下：

(1) X-ray source：銅靶($\text{CuK}\alpha$ ， $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$)

(2) 2θ 掃描範圍： $20^\circ\sim 80^\circ$

(3)操作電壓：40 KV，電流：30 mA

(4)入射角度： 1°

(5)掃描速度： $5^\circ/\text{min}$

(6)掃描間隔： 0.05°



圖 3.10 XRD 繞射儀外觀圖

3.6.3 薄膜表面型態分析

利用具有原子級解析度的 AFM 檢測(SPA-400)，可以得知薄膜表面的粗糙度與微觀表面結構。其工作原理是原子與原子因距離近時會產生引力及斥力兩種原子力，一般利用探針與試片表面之固定距離範圍之原子力，以雷射反射原理，偵測探針之高低起伏，掃描後形成影像，即是原子力顯微

鏡成像之原理。圖 3.11 為原子力顯微鏡外觀圖。

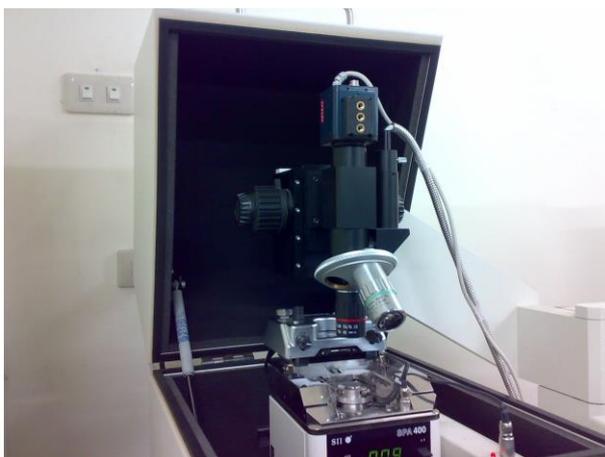


圖 3.11 原子力顯微鏡外觀圖

3.6.4 薄膜表面分析

使用場發射電子顯微鏡(JEOL JSM-6500F)，來觀察薄膜的表面型態。電子束與試片的作用可分為彈性及非彈性碰撞兩類，掃描式電子顯微鏡以偵測器偵測物質表面，因電子束撞擊而產生的二次電子及背向散射電子，可推知表面結構的起伏。圖 3.12 為場發射電子顯微鏡。



圖 3.12 場發射電子顯微鏡外觀圖

3.6.5 光吸收度分析

利用 UV-VIS 光譜儀(Jasco V-670)進行亞甲基藍溶液可見光吸收度及薄膜吸收光譜之量測。其工作原理是讓 UV 光束先後通過基準試片及另一已待測試片，經接收器所接收後，比較能量變化，即可得到光吸收度與薄膜吸收光譜，圖 3.13 為 UV-VIS 光譜儀。掃瞄範圍：300 nm~800 nm。



圖 3.13 UV-VIS 光譜儀外觀圖

3.6.6 水滴接觸角試驗

使用水滴接觸角(CA-VP150)，圖 3.14 為水滴接觸角儀。接觸角為黏著力(adhesive, liquid to solid)與內聚力(cohesive, liquid to liquid)之間的關係，接觸角度範圍為 $0 \leq \theta \leq 180^\circ$ 。當 $\theta > 90^\circ$ 時，定義此材料對液滴為疏水性(unwetttable)，即材料表面能低； $\theta < 90^\circ$ 時，為親水性(wetttable)，即材料表面能高。

1805 年楊格(Young)推導楊格公式(Young's equation)[38]，由力學平衡可說明接觸角與表面張力的關係。圖 3.15 為水滴接觸角示意圖。

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (3.1)$$

其中 γ_{LV} 為液體-氣體表面張力、 γ_{SV} 為固體-氣體表面張力、 γ_{SL} 為固體-液體表面張力、 θ 為接觸角。通常量測的接觸角有一定範圍，稱上限角為前進接觸角(advancing contact angle, θ_a)，下限角為後退接觸角(receding contact angle, θ_r)，此兩角度差稱為接觸磁滯角(contact angle hysteresis, $\theta_h = \theta_a - \theta_r$)，此物理量跟液滴分子大小與材料對液滴的吸收性有關。



圖 3.14 水滴接觸角儀外觀圖

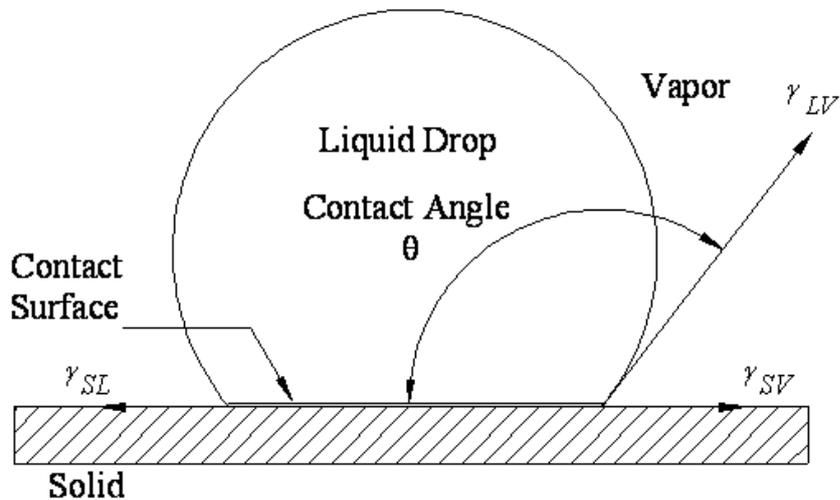


圖 3.15 水滴接觸角示意圖

3.6.7 附著力量測(Pull of Test)

本研究利用 Pull off test 法[39]來量測薄膜與基材間之附著力，Pull off test 法示意圖如圖 3.16 所示。先用異丙醇將試片黏接面擦式，以清除試片上的油污和殘留物。接著將 3M Scotch-weld DP-460 之 Epoxy 均勻塗附在拉伸試棒上(經噴砂且清洗)，將沒有鍍製 TiO₂ 薄膜的無鹼玻璃面與試棒 ϕ 16mm 面接合，有鍍製 TiO₂ 薄膜另一面與試棒 ϕ 5mm 面接合，需施加壓力確保緊密接合。將試棒放於兩平行塊間，確保上、下兩試棒的同心度如圖 3.17 所示，等待 12 小時以上，確定 Epoxy 凝固，取出試棒，利用拉伸試驗機進行附著力之量測。圖 3.18 為黏著好之試棒，圖 3.19 為薄膜拉伸試驗附著性測試，表 3.5 為拉伸試驗機之元件規格表。

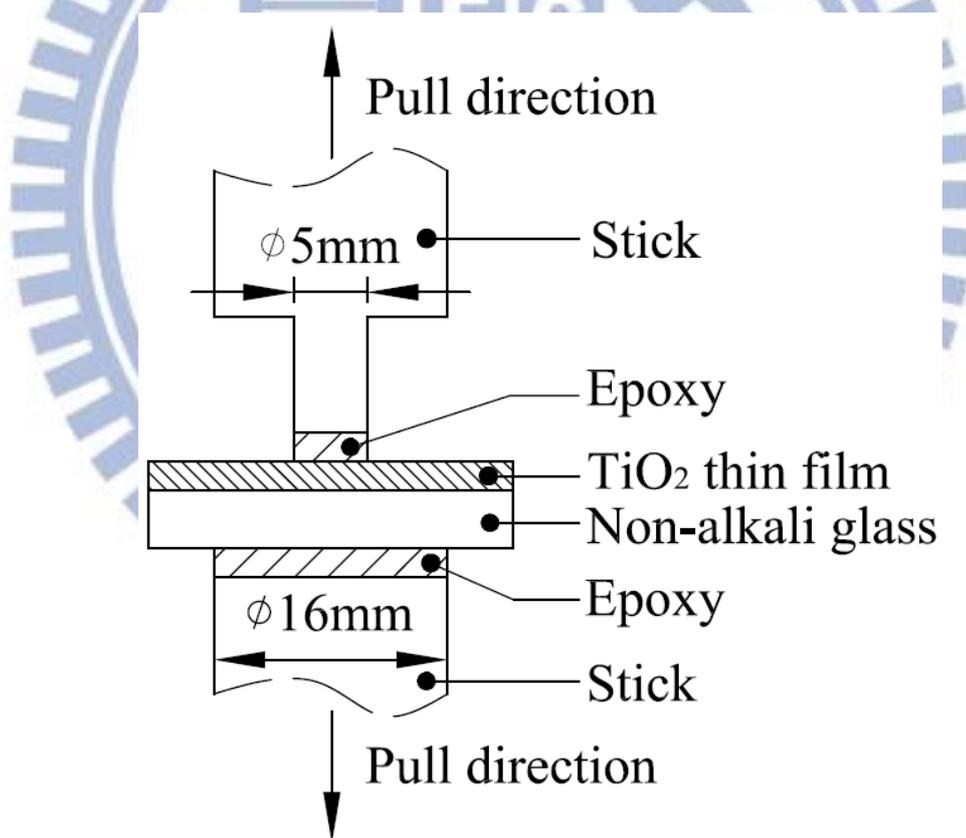


圖 3.16 附著力測試示意圖



圖 3.17 試棒放於兩平行塊間



圖 3.18 黏著好之試棒

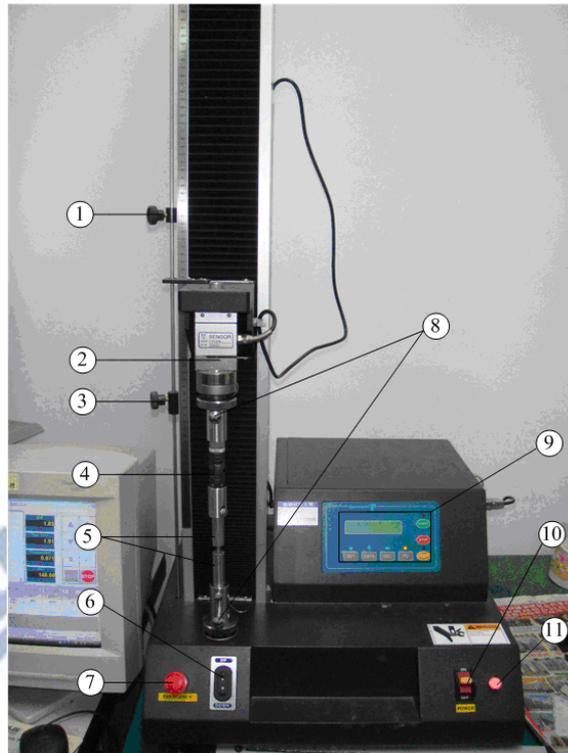


圖 3.19 薄膜拉伸試驗附著性測試

表 3.5 拉伸試驗機之元件規格表

拉伸試驗機		
代號	名稱	功能
(1)	上極限設定塊	其主要功能為設定試驗機橫擔移動範圍的上限。
(2)	荷重元	擷取力量資料，提供給顯示器做為計算試驗力量的依據。
(3)	下極限設定塊	其主要功能為設定試驗機橫擔移動範圍的下限。
(4)	萬向接頭	讓施力點維持在一直線。
(5)	試棒	將薄膜試片固定在試棒上面。
(6)	手動調整鈕	其主要功能為調整試驗機橫擔位置。
(7)	緊急停止鈕	機器發生非預期的緊急動作時，強制停止機器運轉。
(8)	快速接頭	其主要功能是做為安裝夾具固定座。
(9)	顯示器	其主要功能為資料的計算、顯示、輸出、輸入等重要功能。
(10)	電源開關	其主要功能為開啟和關閉試驗機的電源。
(11)	電源指示燈	其主要功能為判斷電源是否有開啟。

第四章 結果與討論

4.1 第一組實驗結果與討論

4.1.1 薄膜沉積速率

第一組實驗是將 TiO_2 薄膜鍍至於無鹼玻璃上。表 4.1 為實驗配置參數。本研究將每組參數分別鍍製 I、II 兩組，且每組薄膜量測 5 個點，計算其平均值及標準差。最後將 I、II 兩組平均值帶入田口運算。表 4.2 為 I 組 TiO_2 薄膜沉積速率，表 4.3 為 II 組 TiO_2 薄膜沉積速率，表 4.4 為 I、II 組 TiO_2 薄膜平均沉積速率及標準差，圖 4.1 為 I、II 組 TiO_2 薄膜平均沉積速率及標準差圖。由圖中得知本實驗之膜厚沉積再現性良好。

表 4.5 為 TiO_2 沉積速率與信號雜訊比(S/N)，顯示沉積條件 No.7($A_3B_1C_3D_2$)有較高的沉積速率(約 5.85 nm/min)。表 4.6 為 TiO_2 沉積速率因子回應表，表 4.7 為 TiO_2 沉積速率變異數分析，圖 4.2 為 TiO_2 沉積速率因子回應圖。顯示沉積速率最快之最佳沉積參數為 DC 功率: 150 W (A_3)，濺鍍壓力: 1 Pa(B_1)，基板溫度: 500°C(C_3)，沉積時間: 180min(D_3)，以此最佳沉積參數進行薄膜鍍製實驗應證。變異數分析顯示各個沉積參數的貢獻程度，影響 TiO_2 沉積速率的主要因子為直流功率(貢獻度為 76.05%)，高直流功率可使 Ar 離子濺射出較多且動量較大的靶材原子，因此，可有效提昇薄膜沉積速率[40]。影響 TiO_2 沉積速率的次要因子是濺鍍壓力(19.75%)，本研究濺鍍壓力在 1Pa 時沉積速率大於 2Pa，當腔體內氣體達到飽和，此時沒有更大的能量將氬氣解離時，電漿密度並不會增加，沉積速率也不會提升，而表中也顯示基板溫度及鍍膜時間對薄膜沉積速率的影響不大。經由最佳沉積參數所鍍製之薄膜，其沉積速率約為 6.13 nm/min。

表 4.1 實驗配置參數

Experiment No.	A	B	C	D
	DC power (W)	Sputtering pressure (Pa)	Substrate temperature (°C)	Deposition time (min)
1	90	1	300	60
2	90	1.5	400	120
3	90	2	500	180
4	120	1	400	180
5	120	1.5	500	60
6	120	2	300	120
7	150	1	500	120
8	150	1.5	300	180
9	150	2	400	60

表 4.2 I 組 TiO₂ 薄膜沉積速率

Experiment No.	d ₁ (nm/min)	d ₂ (nm/min)	d ₃ (nm/min)	d ₄ (nm/min)	d ₅ (nm/min)	(D1) Mean (nm/min)	Standard deviation (nm/min)
1	3.09	3.07	3.06	3.09	3.09	3.08	0.0127
2	2.16	2.17	2.19	2.2	2.23	2.19	0.0245
3	2.41	2.47	2.46	2.43	2.48	2.45	0.0261
4	4.58	4.55	4.56	4.55	4.56	4.56	0.0110
5	3.89	3.9	3.91	3.93	3.92	3.91	0.0142
6	3.15	3.16	2.99	3.12	3.18	3.12	0.0679
7	5.86	5.83	5.86	5.87	5.88	5.86	0.0168
8	4.91	4.92	4.95	4.89	4.93	4.92	0.02
9	4.09	4.12	4.15	4.13	4.11	4.12	0.02

表 4.3 II 組 TiO₂ 薄膜沉積速率

Experiment No.	d ₁ (nm/min)	d ₂ (nm/min)	d ₃ (nm/min)	d ₄ (nm/min)	d ₅ (nm/min)	(D2) Mean (nm/min)	Standard deviation (nm/min)
1	3.12	3.14	3.15	3.13	3.16	3.14	0.0142
2	2.16	2.14	2.17	2.18	2.2	2.17	0.02
3	2.39	2.42	2.4	2.41	2.43	2.41	0.0142
4	4.58	4.57	4.59	4.6	4.56	4.58	0.0142
5	3.97	4.01	3.98	3.99	4	3.99	0.0142
6	3.05	3.08	3.09	3.06	3.02	3.06	0.0245
7	5.84	5.81	5.87	5.85	5.83	5.84	0.02
8	4.97	4.95	4.92	4.94	4.92	4.94	0.0190
9	4.06	4.08	4.1	4.09	4.07	4.08	0.0142

表 4.4 I、II 組 TiO₂ 薄膜平均沉積速率及標準差

Experiment No.	D1 (nm/min)	D2 (nm/min)	Mean (nm/min)	Standard deviation (nm/min)
1	3.08	3.14	3.11	0.03
2	2.19	2.17	2.18	0.01
3	2.45	2.41	2.43	0.02
4	4.56	4.58	4.57	0.01
5	3.91	3.99	3.95	0.04
6	3.12	3.06	3.09	0.03
7	5.86	5.84	5.85	0.01
8	4.92	4.94	4.93	0.01
9	4.12	4.08	4.1	0.02

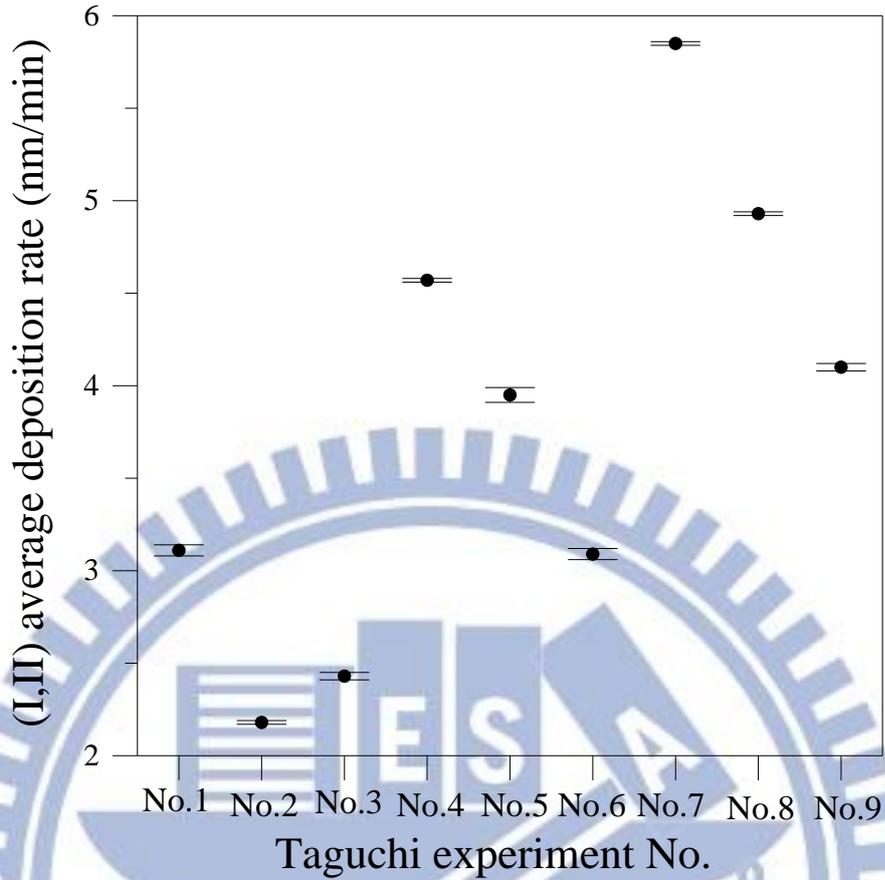


圖 4.1 I、II 組 TiO₂ 薄膜平均沉積速率及標準差圖

表 4.5 TiO₂ 沉積速率與信號雜訊比(S/N)

Experiment No.	Control factors				Deposition rate (nm /min)		S/N (dB)
	A	B	C	D	D1	D2	
1	1	1	1	1	3.08	3.14	9.85
2	1	2	2	2	2.19	2.17	6.76
3	1	3	3	3	2.45	2.41	7.71
4	2	1	2	3	4.56	4.58	13.19
5	2	2	3	1	3.91	3.99	11.93
6	2	3	1	2	3.12	3.06	9.79
7	3	1	3	2	5.86	5.84	15.34
8	3	2	1	3	4.92	4.94	13.85
9	3	3	2	1	4.12	4.08	12.25

表 4.6 沉積速率因子回應表

	A	B	C	D
Level 1	8.111	12.798	11.170	11.347
Level 2	11.642	10.852	10.741	10.637
Level 3	13.818	9.922	11.662	11.589
Effect	5.707	2.877	0.921	0.952
Rank	1	2	4	3

表 4.7 TiO₂ 沉積速率變異數分析

Factor	Degrees of freedom (F)	Sum of squares (S)	Variance (V)	Contribution (%)
A	2	49.7738	24.8869	76.0509
B	2	12.9309	6.4655	19.7575
C	2	1.2738	0.6369	1.9462
D	2	1.4694	0.7347	2.2451
Total	8	65.4480		100

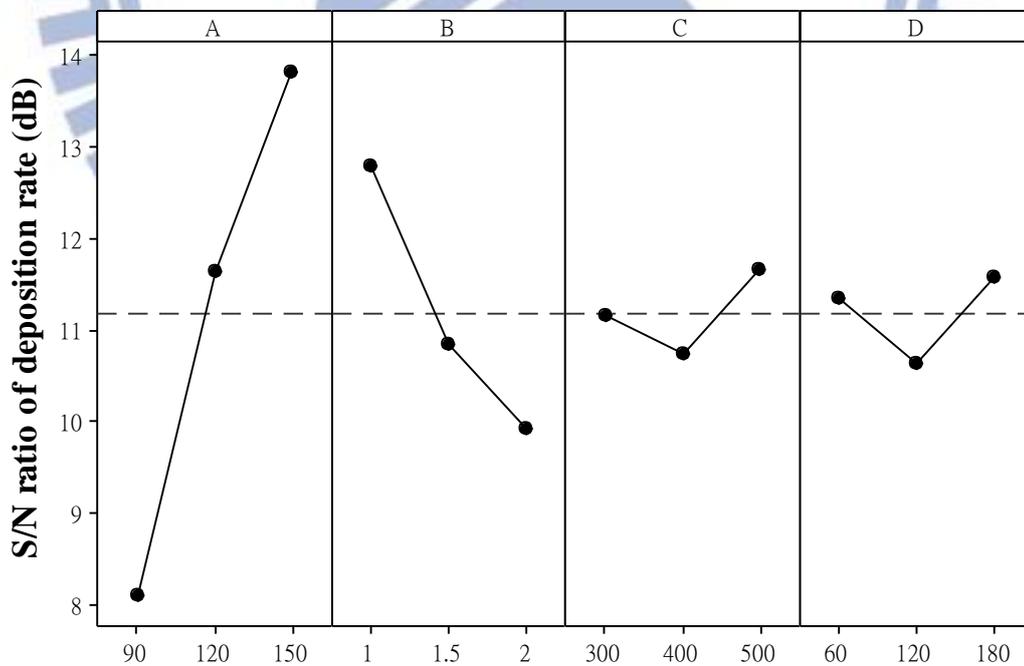


圖 4.2 TiO₂ 沉積速率因子回應圖

4.1.2 薄膜表面型態結構分析與亞甲基藍(MB)降解程度

表4.8為I、II組亞甲基藍溶液光吸收量測值及標準差，圖4.3為I、II組亞甲基藍溶液平均光吸收標準差圖，本實驗將I、II兩組TiO₂薄膜放入MB溶液中，進行紫外光照射4小時後，利用UV/VIS光譜儀進行MB溶液量測，因波長664nm為最高點將其設為比較點，取此點量測值分別為M1、M2，計算M1、M2平均值及標準差，觀察本實驗再現性。最後將M1、M2帶入田口運算。

表4.9為TiO₂薄膜降解MB之光吸收量測值與信號雜訊比(S/N)，表4.10為亞甲基藍溶液光吸收因子反應表，圖4.4為亞甲基藍溶液光吸收度因子回應圖，顯示降解MB之最佳TiO₂薄膜沉積參數為DC功率: 90 W (A₁)，濺鍍壓力: 2 Pa(B₃)，基板溫度: 500°C(C₃)，沉積時間: 180min(D₃)，本次實驗的最佳化參數落在田口法裡，與No.3的實驗條件一樣，以此最佳沉積參數進行薄膜鍍製應證實驗。圖4.5為No.1~9及最佳沉積參數TiO₂薄膜SEM表面形態。表4.11為TiO₂降解MB之光吸收變異數分析，顯示基板溫度為影響MB降解程度之最主要因子(貢獻度為60.117%)。因銳鈦礦相與金紅石相成長需要一定的能量，提高基板溫度可使TiO₂薄膜獲得足夠能量，以形成銳鈦礦(anatase)和金紅石(rutile)結構，更有助於提升TiO₂薄膜對MB的降解程度。Y. Sato [24]等人以反應式磁控濺鍍系統沉積TiO₂薄膜於未加熱無檢玻璃上，研究指出固定濺鍍壓力及濺鍍功率，基板在未加熱的狀況下，所鍍製出的TiO₂薄膜是屬於非晶結構，光觸媒效果非常的低，而基板溫度上升至300°C時，所鍍製出的TiO₂薄膜有銳鈦礦結構的產生，在照射UV光之後，有良好的光觸媒效果及親水性質。影響MB降解程度之次要因子為沉積時間(貢獻度為32.016%)，沉積時間增加可使TiO₂薄膜有足夠的時間長晶，使其有更多銳鈦礦與金紅石的結晶結構。圖4.5為No.1~9及最佳沉積參數TiO₂薄膜SEM表面形態。由圖中得知高沉積時間(圖4.5(3)、(4)、(8)，180 min)較低沉積時間(圖

4.5(1)、(5)、(9)，60 min)之薄膜晶粒大，因此提高沉積時間有助於TiO₂薄膜長晶。而沉積濺鍍壓力為影響TiO₂薄膜MB降解程度的第三因子(貢獻度為6.269%)。濺鍍壓力會影響濺鍍粒子在真空系統中的平均自由路徑及TiO₂濺鍍原子沉積基板上之晶體結構。Ohno[26]等人以反應性磁控濺鍍法沉積TiO₂於無鹼玻璃上，指出當濺鍍壓力在3 Pa時，TiO₂薄膜其光觸媒反應高1 Pa所鍍製之薄膜。此外，較慢的沉積速率可讓光觸媒反應有增加的趨勢。增加直流功率會使靶材原子沉積於基板時有足夠能量與周圍原子結合。

圖 4.6 為實驗條件 No.1~9 及最佳沉積參數(A₁B₃C₃D₃)之降解 MB 吸收光譜圖，圖中顯示 No.1~No.9 其光吸收介於 0.72~0.27 之間，而最佳沉積參數所鍍之 TiO₂ 薄膜，其降解 MB 之光吸收值為 0.27 與 No.3 吻合。

圖 4.7 為 No.1~9 及最佳沉積參數之 TiO₂ 薄膜 XRD 繞射圖，圖中顯示 No.1、No.4 沒有明顯的繞射尖銳波峰(no sharp diffraction)，且在 20°至 35°有類似駱駝峰(broad-hump)的型態此為非結晶結構[41]。其餘實驗條件顯示在 26.5°、39.2°有金紅石結構，而在 48°有銳鈦礦結構。

表 4.8 I、II 組亞甲基藍溶液光吸收量測值及標準差

Experiment No.	M1	M2	Mean	Standard deviation (nm/min)
1	0.712	0.717	0.7145	0.0025
2	0.465	0.467	0.466	0.001
3	0.271	0.269	0.27	0.001
4	0.431	0.432	0.4315	0.0005
5	0.419	0.417	0.418	0.001
6	0.595	0.597	0.596	0.001
7	0.436	0.431	0.4335	0.0025
8	0.489	0.489	0.489	0
9	0.53	0.53	0.53	0

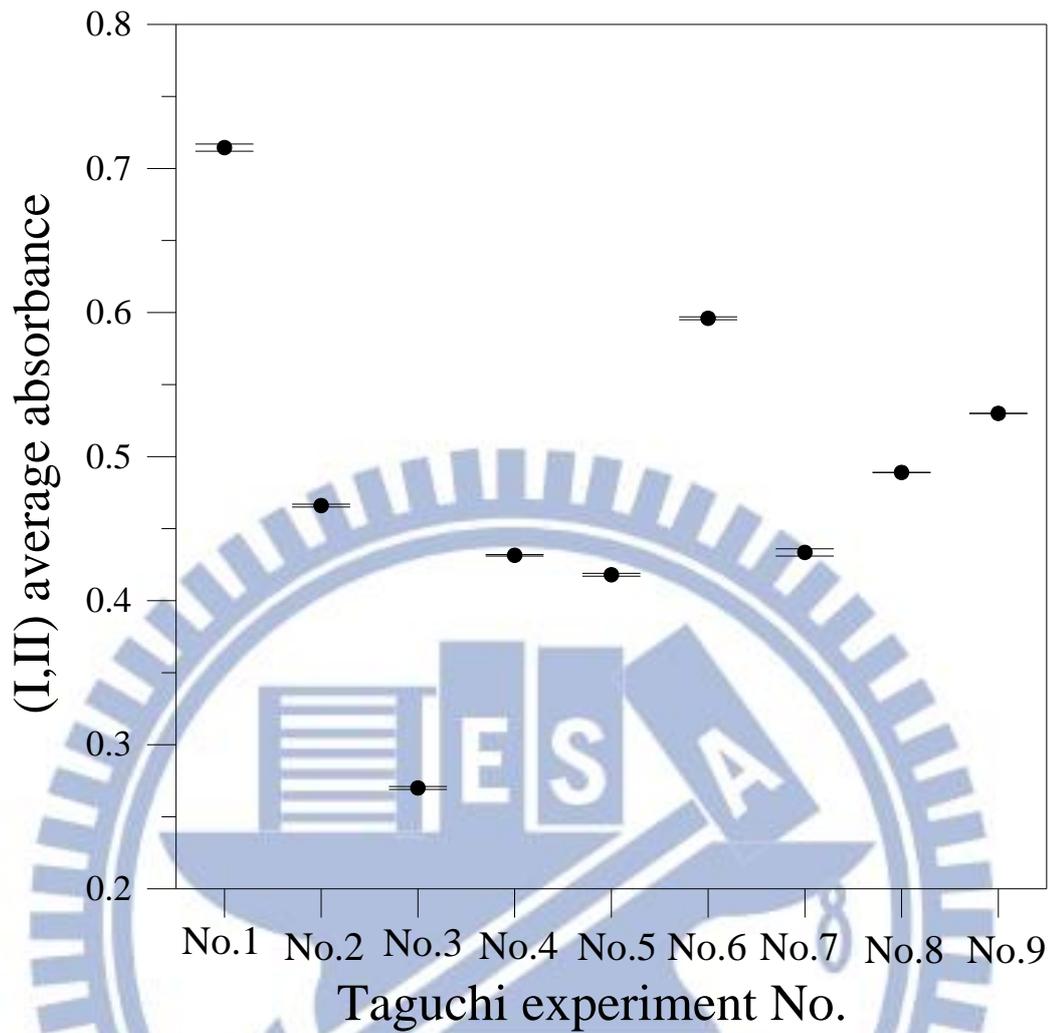


圖 4.3 I、II 組亞甲基藍溶液平均光吸收標準差圖

表 4.9 亞甲基藍溶液光吸收量測值與信號雜訊比(S/N)

Experiment No.	Control factors				MB absorbance		S/N (dB)
	A	B	C	D	M1	M2	
1	1	1	1	1	0.712	0.717	2.92
2	1	2	2	2	0.465	0.467	6.63
3	1	3	3	3	0.271	0.269	11.37
4	2	1	2	3	0.431	0.432	7.31
5	2	2	3	1	0.419	0.417	7.58
6	2	3	1	2	0.595	0.597	4.50
7	3	1	3	2	0.436	0.431	7.26
8	3	2	1	3	0.489	0.489	6.21
9	3	3	2	1	0.53	0.53	5.51

表 4.10 亞甲基藍溶液光吸收量測值因子反應表

	A	B	C	D
Level 1	6.975	5.827	4.543	5.337
Level 2	6.457	6.808	6.483	6.129
Level 3	6.329	7.127	8.736	8.296
Effect	0.646	1.301	4.193	2.959
Rank	4	3	1	2

表 4.11 亞甲基藍溶液光吸收量測值變異數分析

Factor	Degrees of freedom (F)	Sum of squares (S)	Variance (V)	Contribution (%)
A	2	0.7017	0.3508	1.596
B	2	2.7562	1.3781	6.269
C	2	26.4270	13.2135	60.117
D	2	14.0742	7.0371	32.016
Total	8	43.9590		100

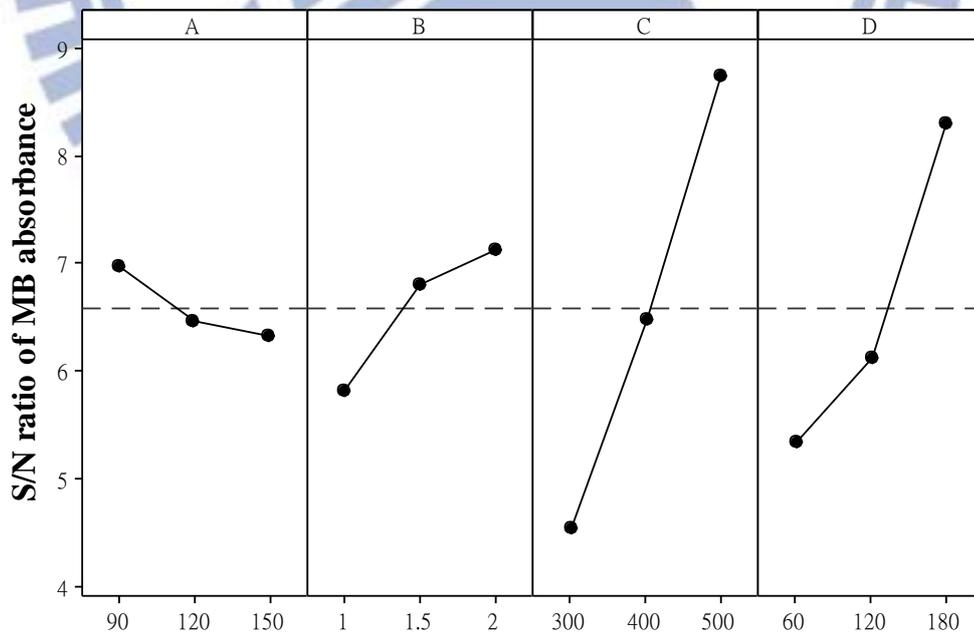
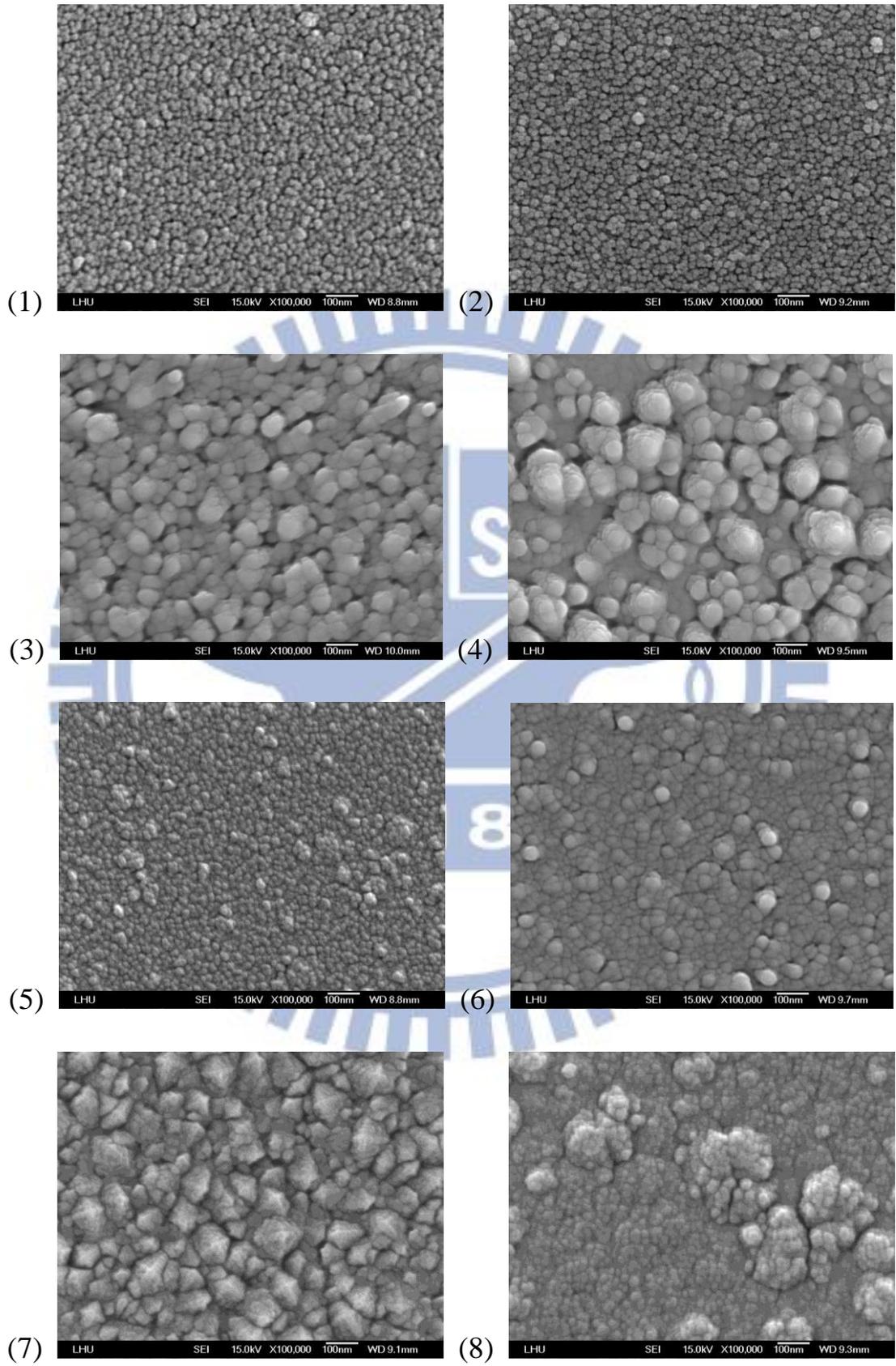


圖 4.4 亞甲基藍溶液光吸收度因子回應圖



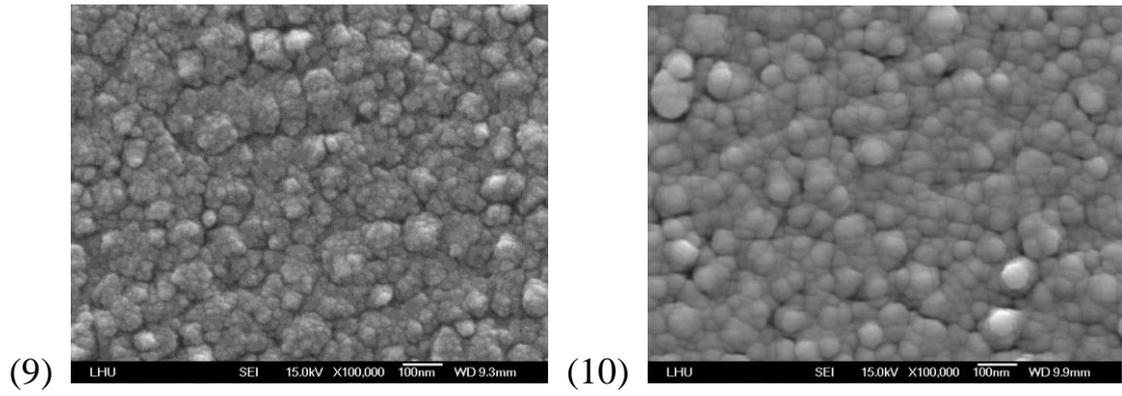


圖 4.5 No. 1~9 及 10 最佳沉積參數之薄膜 SEM 表面形態

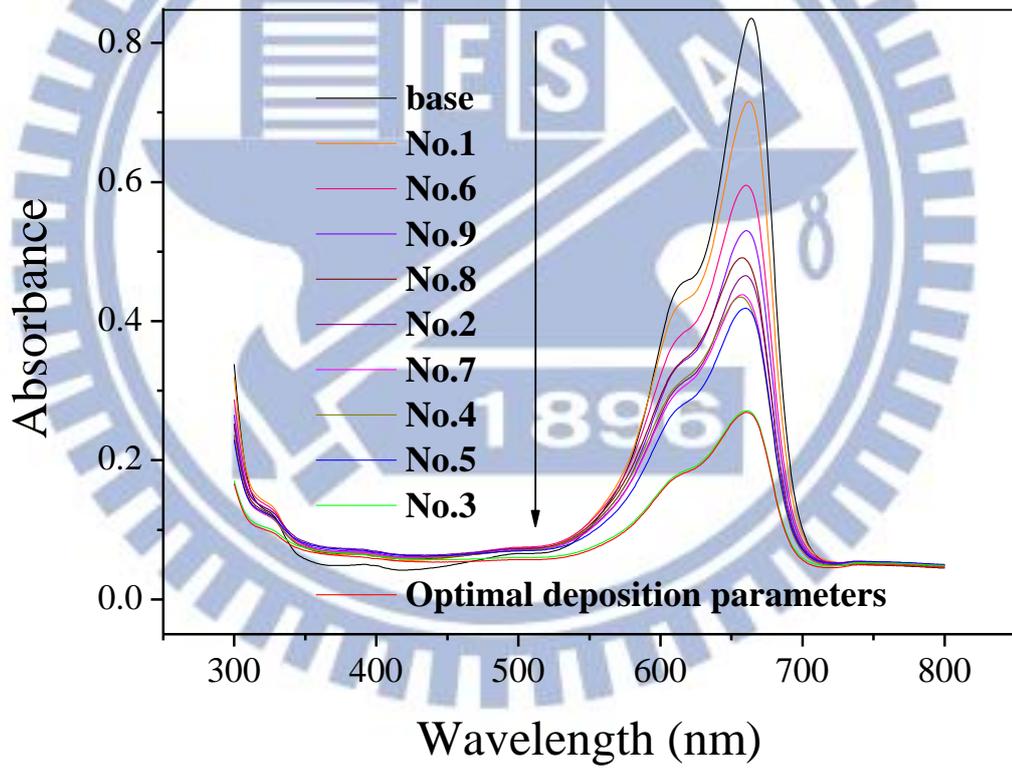


圖 4.6 No.1~9 及最佳沉積參數之降解 MB 吸收光譜圖

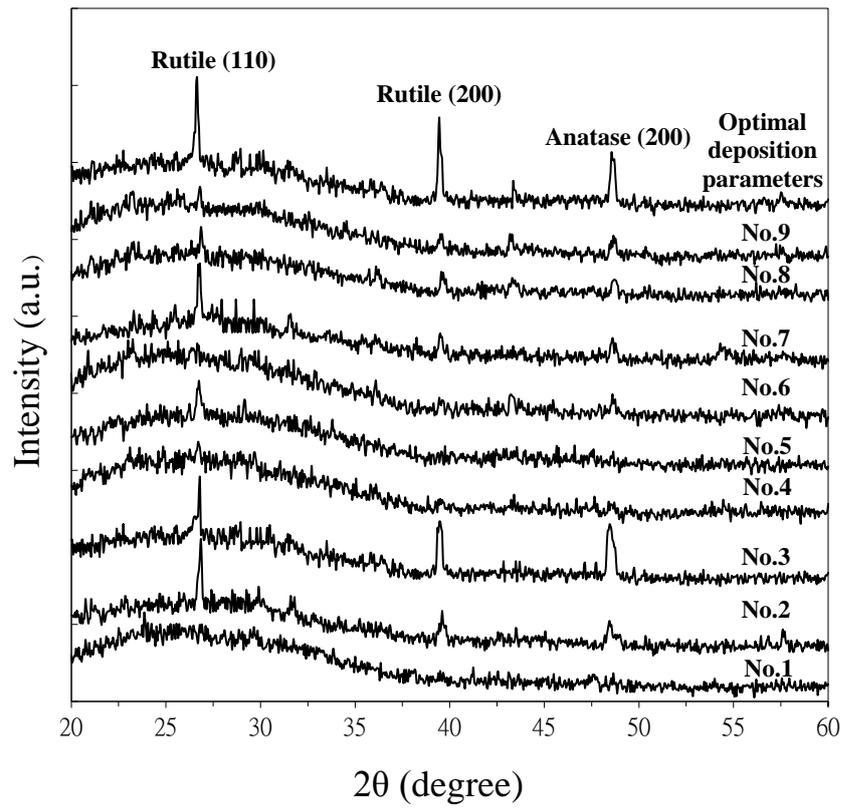


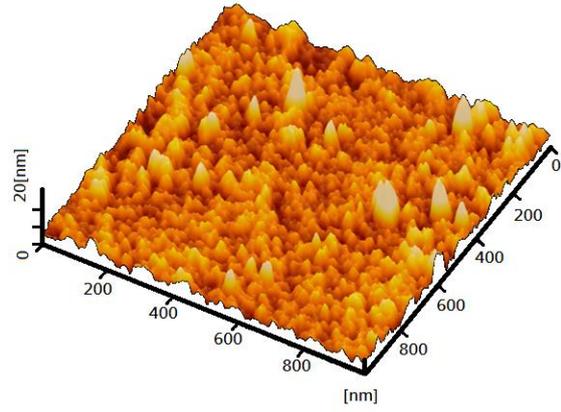
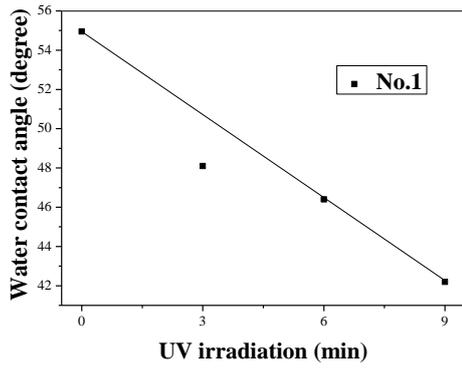
圖 4.7 No.1~9 及最佳沉積參數之 TiO₂ 薄膜 XRD 繞射圖

4.1.3 TiO₂ 薄膜親水性實驗

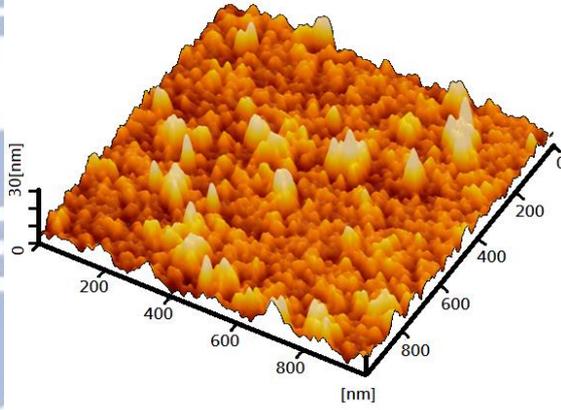
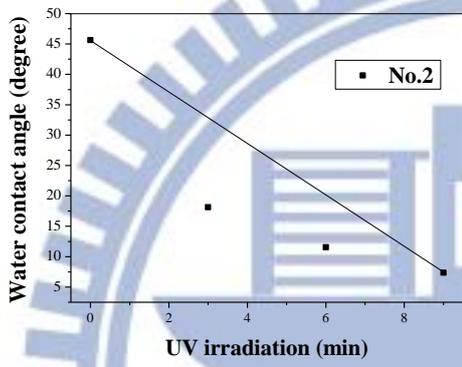
表4.12為No.1~9及最佳沉積參數(A₁B₃C₃D₃)之TiO₂薄膜水滴接觸角及表面粗糙度(Ra)量測值，TiO₂薄膜照射紫外光前水滴接觸角範圍是61.85°~12.95°，當TiO₂薄膜照射紫外光9分鐘後，其水滴接觸角皆小於45°，而No.3與最佳製程參數所鍍製TiO₂薄膜照射紫外光9分鐘後，其水滴接觸角下降到4.3°左右，顯示本實驗所鍍製的TiO₂薄膜皆有親水性的效果。因TiO₂薄膜經照光後會產生光觸媒反應，形成氫氧自由基，因此會有親水性的效果[42]。圖4.6為No.1~9及最佳製程參數之水滴接觸角變化與AFM表面形態，圖中顯示薄膜表面呈尖錐狀其水滴接觸角會較大。

表 4.12 TiO₂ 薄膜水滴接觸角及表面粗糙度(Ra)量測值

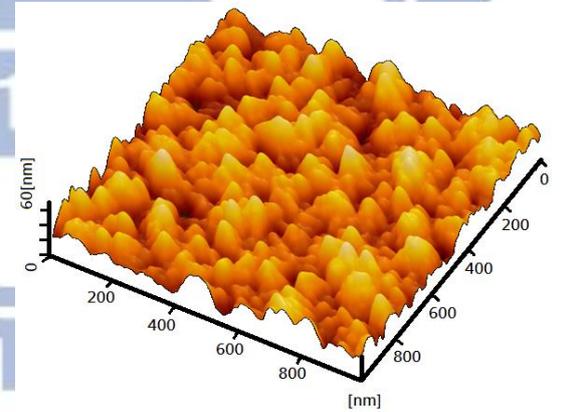
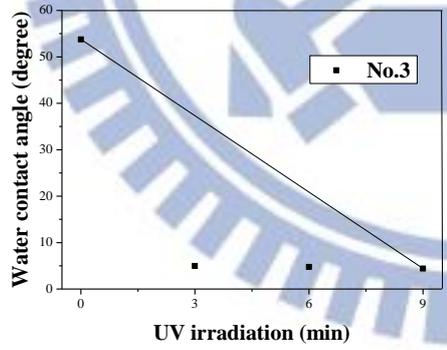
Experiment	Ra (nm)	未照 UV 光	照 UV 光 3 分	照 UV 光 6 分	照 UV 光 9 分
No.1	1.99	54.95°	48.1°	46.4°	42.2°
No.2	4.59	45.65°	18.15°	11.55°	7.35°
No.3	8.40	53.75°	4.95°	4.75°	4.4°
No.4	16.7	12.95°	3.5°	2.8°	2.2°
No.5	6.90	61.85°	13.1°	7.9°	4.15°
No.6	2.60	43.6°	22.15°	17.2°	15.9°
No.7	1.41	13.95°	3.55°	3.15°	2.95°
No.8	4.18	13.2°	3°	1.95°	1.6°
No.9	2.87	59.25°	17.05°	7.25°	5.65°
最佳沉積參數	8.37	53.86°	5.0°	4.5°	4.3°



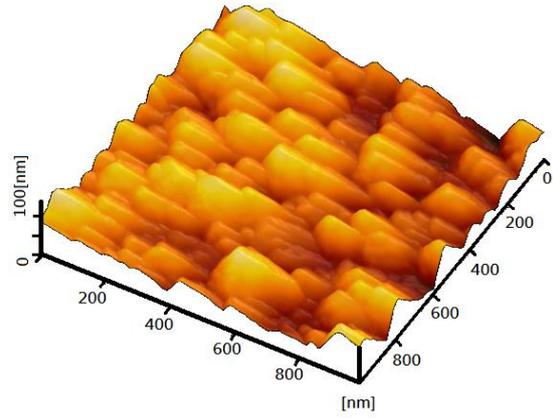
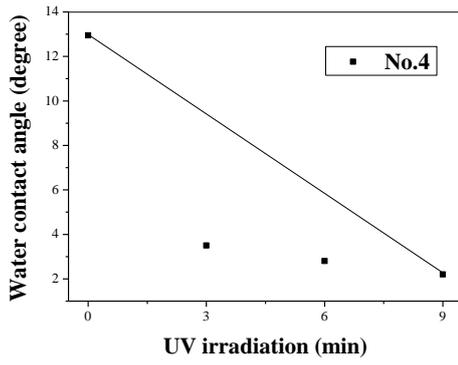
(1)



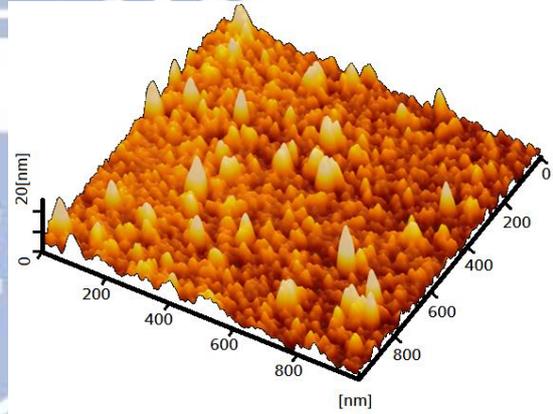
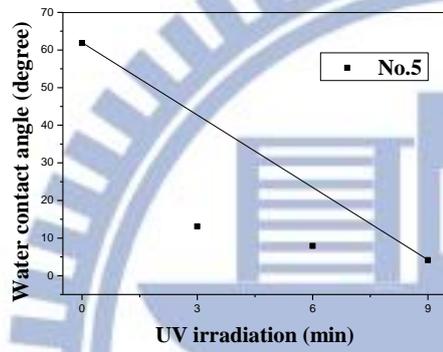
(2)



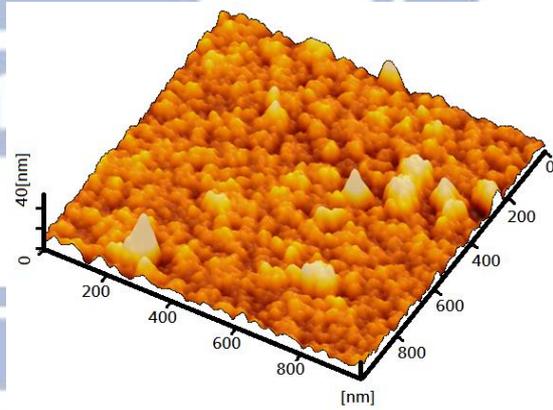
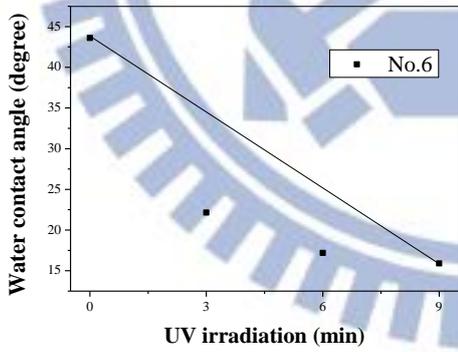
(3)



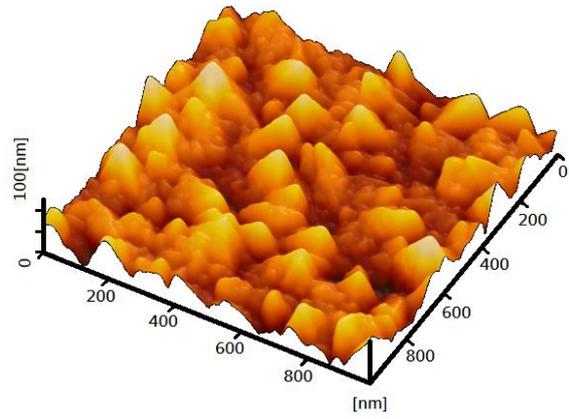
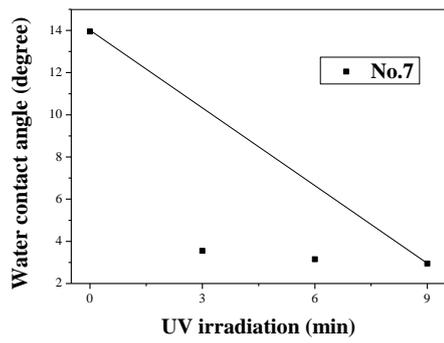
(4)



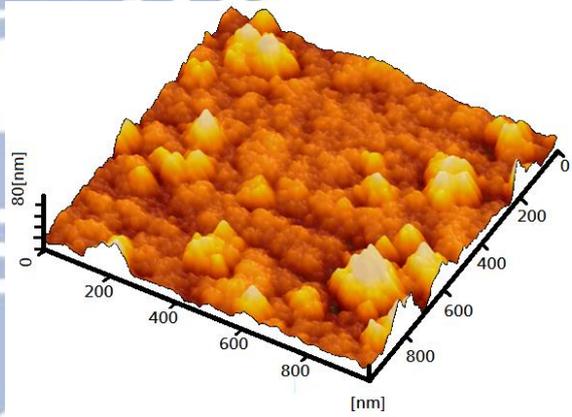
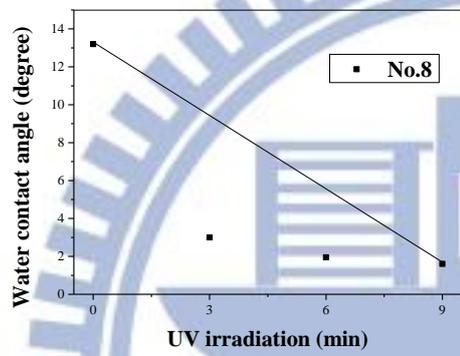
(5)



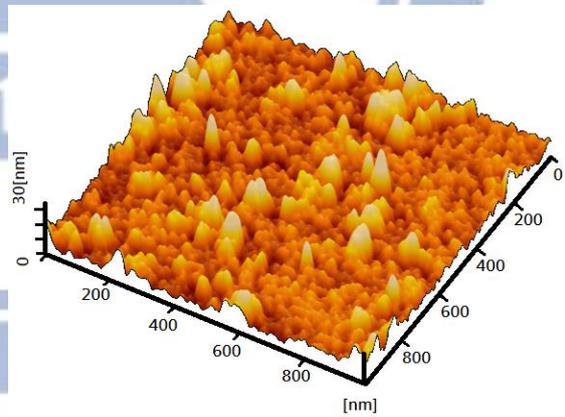
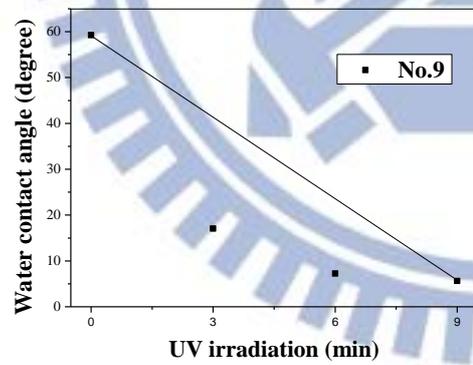
(6)



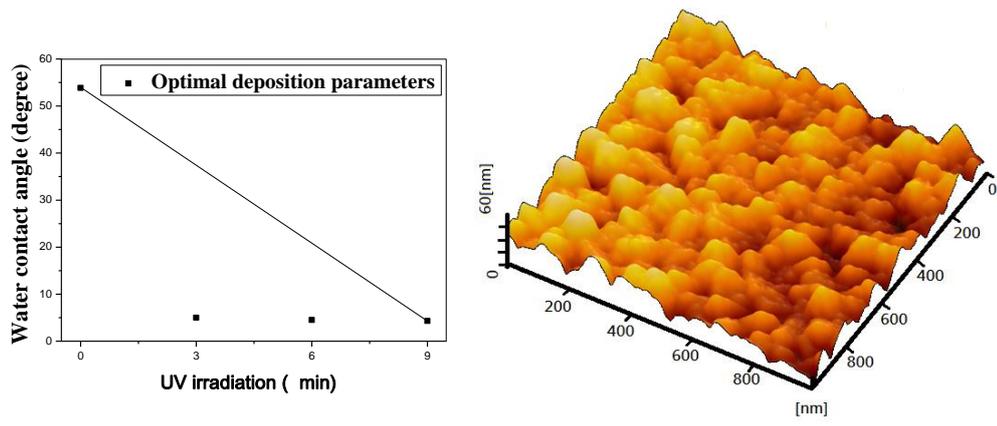
(7)



(8)



(9)



(10)

圖 4.8 No.1~9 及(10)最佳沉積參數水滴接觸角與 AFM 形態



4.1.4 TiO₂ 薄膜附着力檢測分析

表 4.13 為 TiO₂ 薄膜與附着力量測值，根據文獻[43]指出，薄膜越厚在相同的應力下越容易脫落，殘留應力與厚度成正比，薄膜越厚殘留應力就越大，造成薄膜附着力下降。本實驗所有製程參數鍍製之 TiO₂ 薄膜，在進行薄膜附着力檢測分析時，因 TiO₂ 薄膜附着力非常良好，使 TiO₂ 薄膜在拉伸過程中無法從玻璃基板上脫落，導致薄膜附著在玻璃基板上同時破裂的情況，顯示本實驗所有製程參數之 TiO₂ 薄膜都有良好的附着力。根據文獻[44]指出，當沉積薄膜時如有提高基板溫度，則有利於薄膜和基材間的原子相互擴散，且會加速化學反應，有利於形成化學鍵附著及擴散附著，因此會使薄膜與基材的黏著力增加。圖 4.9 拉伸試驗完成之示意圖(拉伸參數設定：速度 0.5 mm/min，預荷重 0.05 kgf)，圖 4.10 為工具顯微鏡(vertex-220)所拍攝下試棒之 TiO₂ 薄膜拉伸試驗破斷面。

表 4.13 TiO₂ 薄膜膜厚與附着力量測值

Experiment	thickness (Å)	Adhesion strength (Mpa)
無鹼玻璃	無鍍膜	29.37
No.1	186.6	29.63
No.2	261.6	28.97
No.3	437.4	29.35
No.4	822.6	28.87
No.5	237	29.53
No.6	370.8	29.05
No.7	702	28.86
No.8	887.4	28.97
No.9	246	29.55
A ₁ B ₃ C ₃ D ₃	443.5	29.22

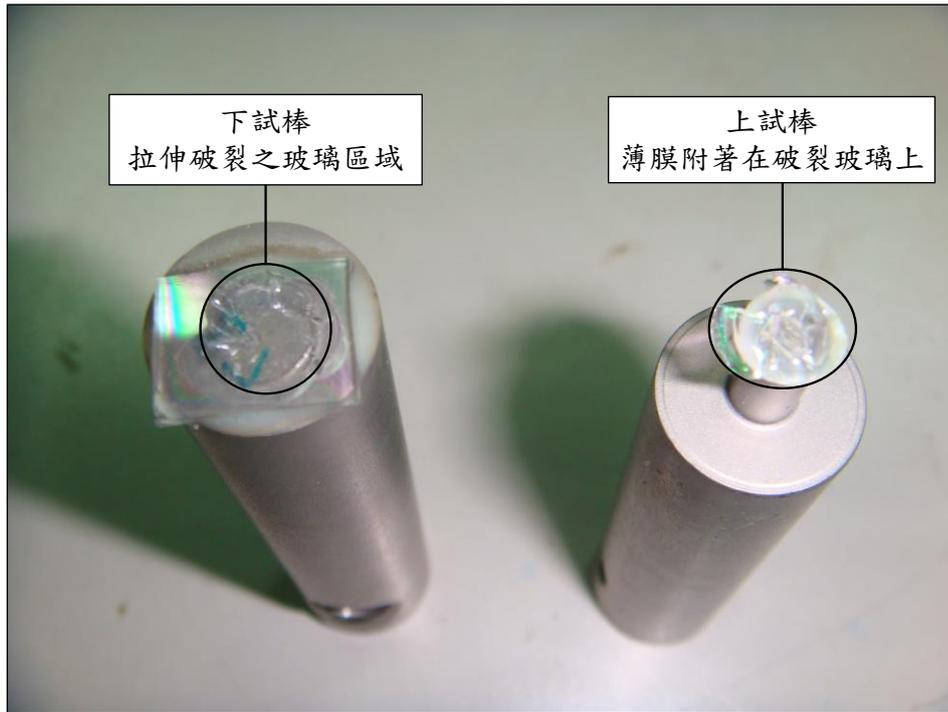


圖 4.9 拉伸試驗完成之示意圖

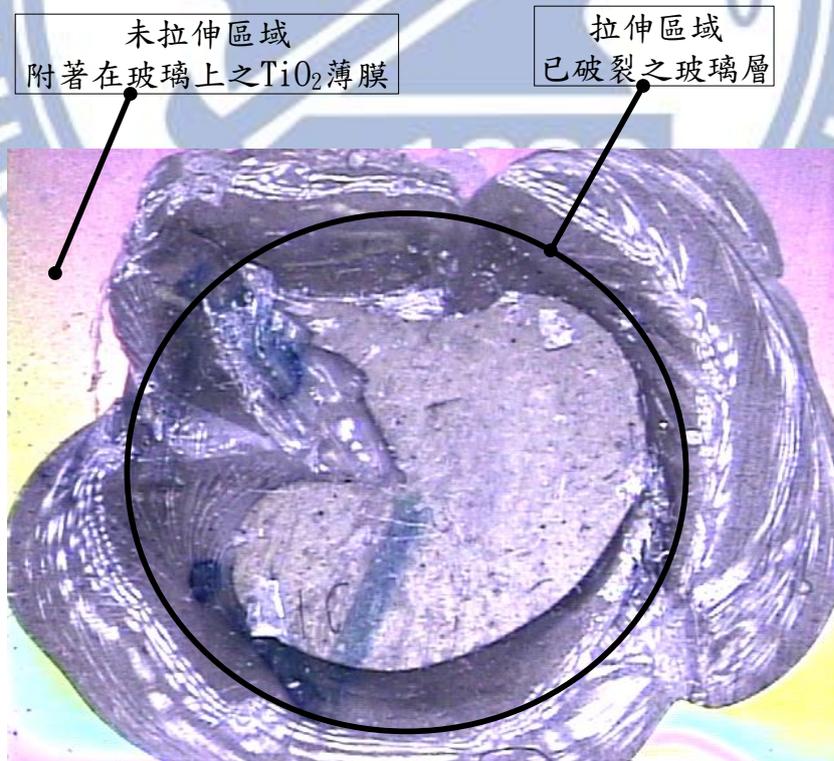


圖 4.10 下試棒之 TiO₂ 薄膜拉伸試驗破斷面

4.2 第二組實驗結果與討論

4.2.1 薄膜沉積速率

第二組實驗是將 TiO_2 薄膜鍍至於 PET 上。表 4.14 為實驗配置參數。表 4.15 為 III 組 TiO_2 薄膜沉積速率，表 4.16 為 IV 組 TiO_2 薄膜沉積速率，表 4.17 為 III、IV 組 TiO_2 薄膜平均沉積速率及標準差，圖 4.11 為 III、IV 組 TiO_2 薄膜平均沉積速率及標準差圖，本實驗將每組參數分別鍍製 III、IV 兩組，且每組薄膜量測 5 個點，計算其平均值及標準差。最後將 III、IV 兩組平均值 D3、D4 帶入田口運算。

表 4.18 為 TiO_2 沉積速率與信號雜訊比(S/N)，顯示沉積條件 No.7($\text{E}_3\text{F}_1\text{G}_3\text{H}_2$)有較高的沉積速率(約 9.69 nm/min)。表 4.19 為 TiO_2 沉積速率因子回應表，表 4.20 為 TiO_2 沉積速率變異數分析，影響 TiO_2 沉積速率的主要因子為直流功率(貢獻度為 82.8568 %)，影響 TiO_2 沉積速率的次要因子是濺鍍壓力(12.0339 %)，此結果與上一章節相同，也可印證直流功率、濺鍍壓力都是影響薄膜沉積速率的主要因素，並不會因基板、基板溫度與鍍膜時間的不同，使沉積速率有明顯的改變。圖 4.12 為 TiO_2 沉積速率因子回應圖。顯示沉積速率最快之最佳沉積參數為 DC 功率: 200 W (E_3)，濺鍍壓力: 1 Pa(F_1)，基板溫度: room (G_1)，沉積時間: 90min(H_2)，以此最佳沉積參數進行薄膜鍍製實驗應證。經由最佳沉積參數所鍍製之薄膜，其沉積速率約為 10.06 nm/min。

表 4.14 實驗配置參數

Experiment No.	E	F	G	H
	DC power (W)	Sputtering pressure (Pa)	Substrate temperature (°C)	Deposition time (min)
1	170	1	room	60
2	170	1.5	100	90
3	170	2	150	120
4	200	1	100	120
5	200	1.5	150	60
6	200	2	room	90
7	230	1	150	90
8	230	1.5	room	120
9	230	2	100	60

表 4.15 III 組 TiO₂ 薄膜沉積速率

Experiment No.	d ₁ (nm/min)	d ₂ (nm/min)	d ₃ (nm/min)	d ₄ (nm/min)	d ₅ (nm/min)	(D3) Mean (nm/min)	Standard deviation (nm/min)
1	6.98	6.97	6.99	6.96	7	6.98	0.0142
2	6.3	6.28	6.25	6.31	6.26	6.28	0.0229
3	5.33	5.31	5.29	5.32	5.3	5.31	0.0142
4	8.38	8.37	8.35	8.42	8.38	8.38	0.0229
5	7.23	7.17	7.16	7.22	7.17	7.19	0.0290
6	7.62	7.68	7.65	7.66	7.64	7.65	0.02
7	9.62	9.63	9.68	9.65	9.57	9.63	0.0364
8	9.23	9.28	9.24	9.23	9.17	9.23	0.0353
9	8.66	8.67	8.62	8.72	8.68	8.67	0.0323

表 4.16 IV 組 TiO₂ 薄膜沉積速率

Experiment No.	d ₁ (nm/min)	d ₂ (nm/min)	d ₃ (nm/min)	d ₄ (nm/min)	d ₅ (nm/min)	(D4) Mean (nm/min)	Standard deviation (nm/min)
1	7.14	7.12	7.13	7.1	7.11	7.12	0.0142
2	6.2	6.12	6.16	6.18	6.14	6.16	0.0283
3	5.66	5.68	5.71	5.69	5.71	5.69	0.0190
4	8.23	8.26	8.25	8.28	8.28	8.26	0.0190
5	7.35	7.33	7.36	7.38	7.33	7.35	0.0190
6	7.95	7.91	7.93	7.9	7.96	7.93	0.0229
7	9.77	9.75	9.76	9.73	9.74	9.75	0.0142
8	9.23	9.21	9.25	9.19	9.17	9.21	0.0283
9	8.55	8.61	8.63	8.58	8.58	8.59	0.0276

表 4.17 III、IV 組 TiO₂ 薄膜平均沉積速率及標準差

Experiment No.	D3 (nm/min)	D4 (nm/min)	Mean (nm/min)	Standard deviation (nm/min)
1	6.98	7.12	7.05	0.07
2	6.28	6.16	6.22	0.06
3	5.31	5.69	5.5	0.19
4	8.38	8.26	8.32	0.06
5	7.19	7.35	7.27	0.08
6	7.65	7.93	7.79	0.14
7	9.63	9.75	9.69	0.06
8	9.23	9.21	9.22	0.01
9	8.67	8.59	8.63	0.04

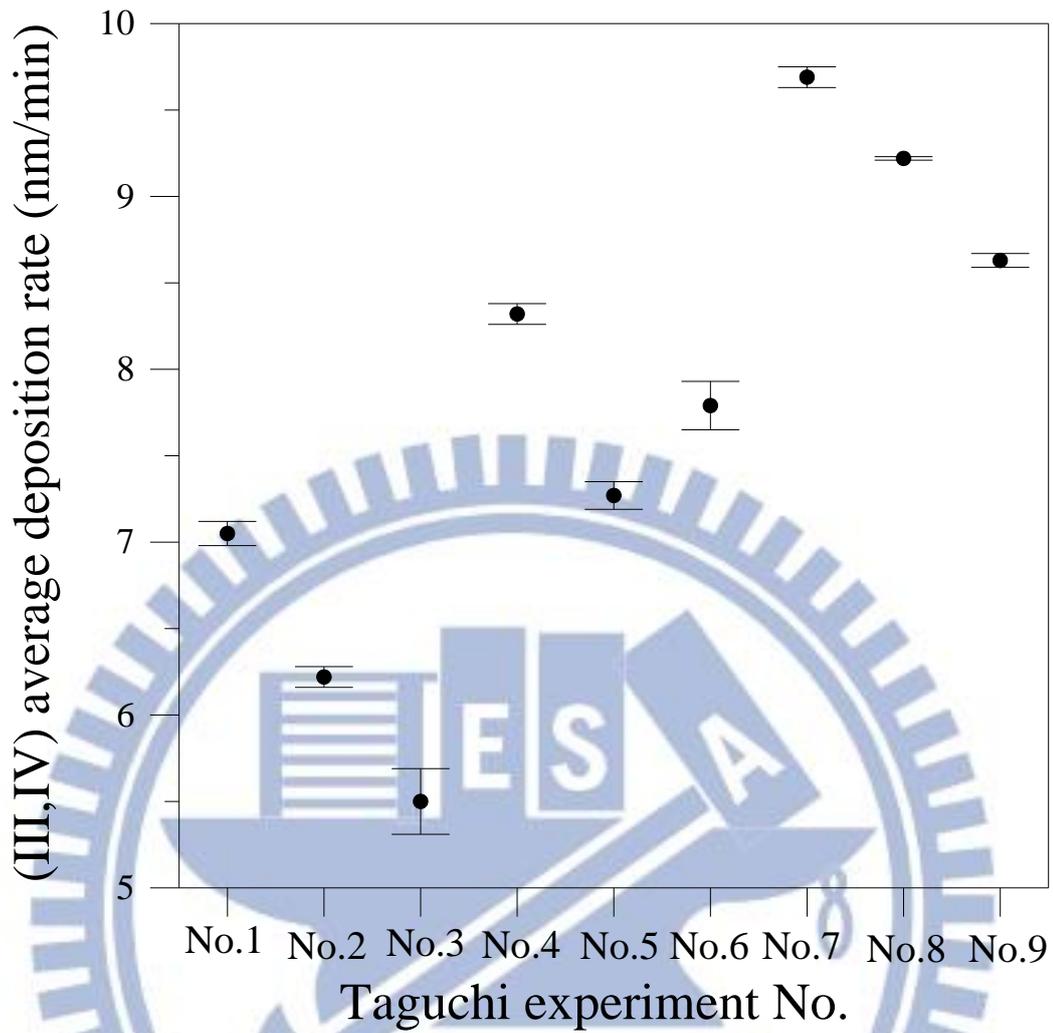


圖 4.11 III、IV 組 TiO_2 薄膜平均沉積速率及標準差圖

表 4.18 TiO_2 沉積速率與信號雜訊比(S/N)

Experiment No.	Control factors				Deposition rate (nm /min)		S/N (dB)
	E	F	G	H	D3	D4	
1	1	1	1	1	6.98	7.12	16.9625
2	1	2	2	2	6.28	6.16	15.8746
3	1	3	3	3	5.31	5.69	14.7917
4	2	1	2	3	8.38	8.26	18.4018
5	2	2	3	1	7.19	7.35	17.2291
6	2	3	1	2	7.65	7.93	17.8265
7	3	1	3	2	9.63	9.75	19.7260
8	3	2	1	3	9.23	9.21	19.2946
9	3	3	2	1	8.67	8.59	18.7199

表 4.19 沉積速率因子回應表

	E	F	G	H
Level 1	15.88	18.36	18.03	17.64
Level 2	17.82	17.47	17.67	17.81
Level 3	19.25	17.11	17.25	17.50
Effect	3.37	1.25	0.78	0.31
Rank	1	2	3	4

表 4.20 TiO₂ 沉積速率變異數分析

Factor	Degrees of freedom (F)	Sum of squares (S)	Variance (V)	Contribution (%)
E	2	17.1739	8.58693	82.8568
F	2	2.4943	1.24715	12.0339
G	2	0.9116	0.45580	4.3981
H	2	0.1474	0.07372	0.7111
Total	8	20.7272		100

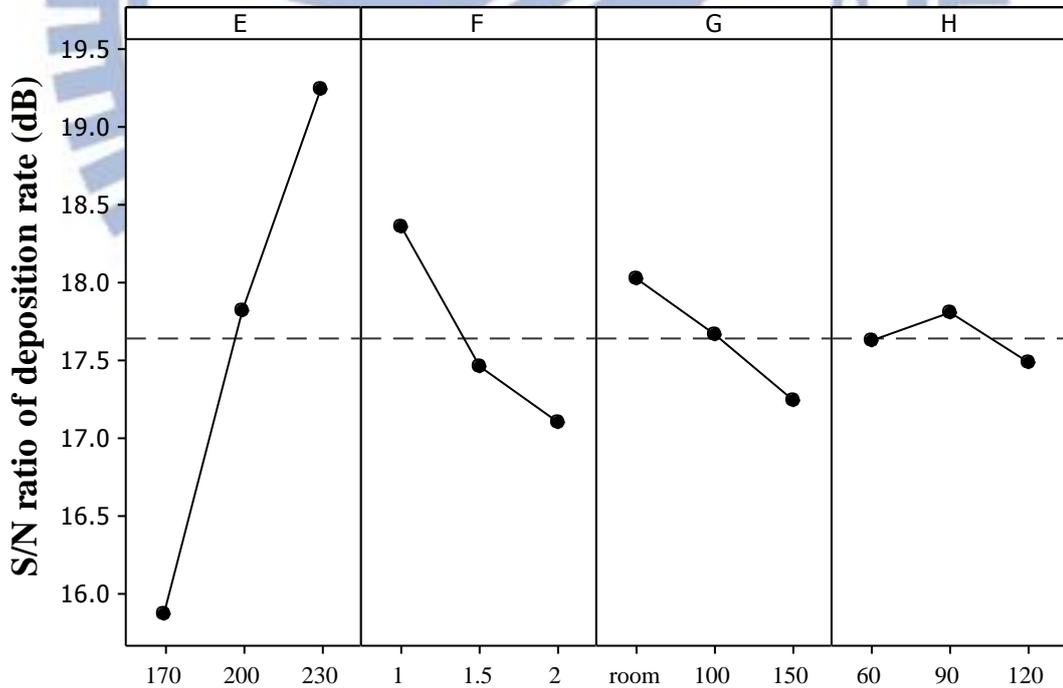


圖 4.12 TiO₂ 沉積速率因子回應圖

4.2.2 薄膜表面型態結構分析與亞甲基藍(MB)降解程度

表4.21為III、IV組亞甲基藍溶液光吸收量測值及標準差，圖4.13為III、IV組亞甲基藍溶液平均光吸收及標準差圖，本實驗將III、IV兩組TiO₂薄膜放入MB溶液中，進行紫外光照射4小時後，利用UV/VIS光譜儀進行MB溶液量測，因波長664nm為最高點將其設為比較點，取此點量測值分別為M3、M4，計算M3、M4平均值及標準差，觀察本實驗再現性。最後將M3、M4帶入田口運算。

表4.22為TiO₂薄膜降解MB之光吸收量測值與信號雜訊比(S/N)，表4.23為亞甲基藍溶液光吸收因子反應表，圖4.14為亞甲基藍溶液光吸收度因子回應圖，顯示降解MB之最佳TiO₂薄膜沉積參數為直流功率: 200 W (E₂)，濺鍍壓力: 2 Pa(F₃)，基板溫度: room (G₁)，沉積時間: 120min(H₃)，以此最佳沉積參數進行薄膜鍍製實驗應證。圖4.15為No.1~9及最佳沉積參數TiO₂薄膜SEM表面形態。表4.24為TiO₂降解MB之光吸收變異數分析，顯示沉積時間為影響MB降解程度之最主要因子(貢獻度為40.583%)，次要因子為基板溫度(貢獻度為26.293%)。此結果與上一章節相反，上一章節顯示基板溫度的提升對銳鈦礦相與金紅石相形成有極大的影響，但此章節運用到PET塑膠基板，基板溫度不能高於PET塑膠所能承受之溫度，故沉積時間顯得相當重要，增加沉積時間可使TiO₂薄膜累積足夠能量長晶。雖基板溫度對薄膜結構有極大影響，但是塑膠基材的關係，所以在室溫下鍍製出的薄膜品質較佳，推測原因為當沉積時間及濺鍍功率增加時，所產生的熱能會累積至基板上，導致塑膠超過熱變型溫度而影響光催化效果。

直流功率為第三因子(貢獻度為21.2%)。因銳鈦礦相與金紅石相須高溫或高能量才能形成，但此章節是選用PET塑膠做為基板，並不能耐高溫，所以藉由提升直流功率，使TiO₂薄膜形成銳鈦礦(anatase)和金紅石(rutile)結晶。濺鍍功率增加有助於提升TiO₂光觸媒薄膜效能，但運用在塑膠基板會

因高功率導致離子撞擊的速度加快，且電漿溫度也會上升使得塑膠變形。本章節使用直流功率230(W)，PET塑膠已有輕微翹曲情況產生。

第四因子為濺鍍壓力(貢獻度為11.922%)，平均自由路徑隨著壓力變大其移動距離也會跟著變小，使粒子與其它粒子碰撞的距離縮短，因此會增加更多離子轟擊靶面，使更多原子從靶材被轟擊出來沉積至基板。M. Yamagishi[45]等人固定濺鍍功率與基板溫度，改變濺鍍壓力0.3、1.0、3.0 (Pa)，結果顯示濺鍍壓力3.0 (Pa)有最佳的光觸媒效果。圖4.15為 TiO₂薄膜 (No. 1~9)及(10)最佳沉積參數(E₂F₃G₁H₃)之薄膜SEM表面形態，圖中顯示(No. 1~9)薄膜晶粒大致相同，最佳沉積參數(E₂F₃G₁H₃)其晶粒有明顯較大。

圖 4.16 為實驗條件 No.1~No.9 及最佳沉積參數(E₂F₃G₁H₃)之降解 MB 吸收光譜圖，圖中顯示 No.1~No.9 其光吸收介於 0.71~0.62 之間，與 base 吸收度 0.89 比對其降解 MB 效果較慢，而最佳沉積參數(E₂F₃G₁H₃)所鍍之 TiO₂ 薄膜，其降解 MB 之光吸收值為 0.6。此結果與上一章節有很大差距，原因為基板溫度能量不足所導致。

圖 4.17 為 No.1~9 及最佳沉積參數(E₂F₃G₁H₃)之 TiO₂ 薄膜 XRD 繞射圖，TiO₂ 薄膜所產生的光催化效果與薄膜表面的晶體結構有很大的關係 [46]，圖中顯示 No.1~9 及最佳沉積參數(E₂F₃G₁H₃)在 26.5°、36.3°、39.2°、43.2°有金紅石結構，而在 48°有銳鈦礦結構。

表 4.21 III、IV 組亞甲基藍溶液光吸收量測值及標準差

Experiment No.	M3	M4	Mean	Standard deviation (nm/min)
1	0.676	0.682	0.679	0.003
2	0.688	0.692	0.69	0.002
3	0.666	0.662	0.664	0.002
4	0.624	0.626	0.625	0.001
5	0.703	0.701	0.702	0.001
6	0.615	0.613	0.614	0.001
7	0.677	0.679	0.678	0.001
8	0.641	0.645	0.643	0.002
9	0.688	0.684	0.686	0.002

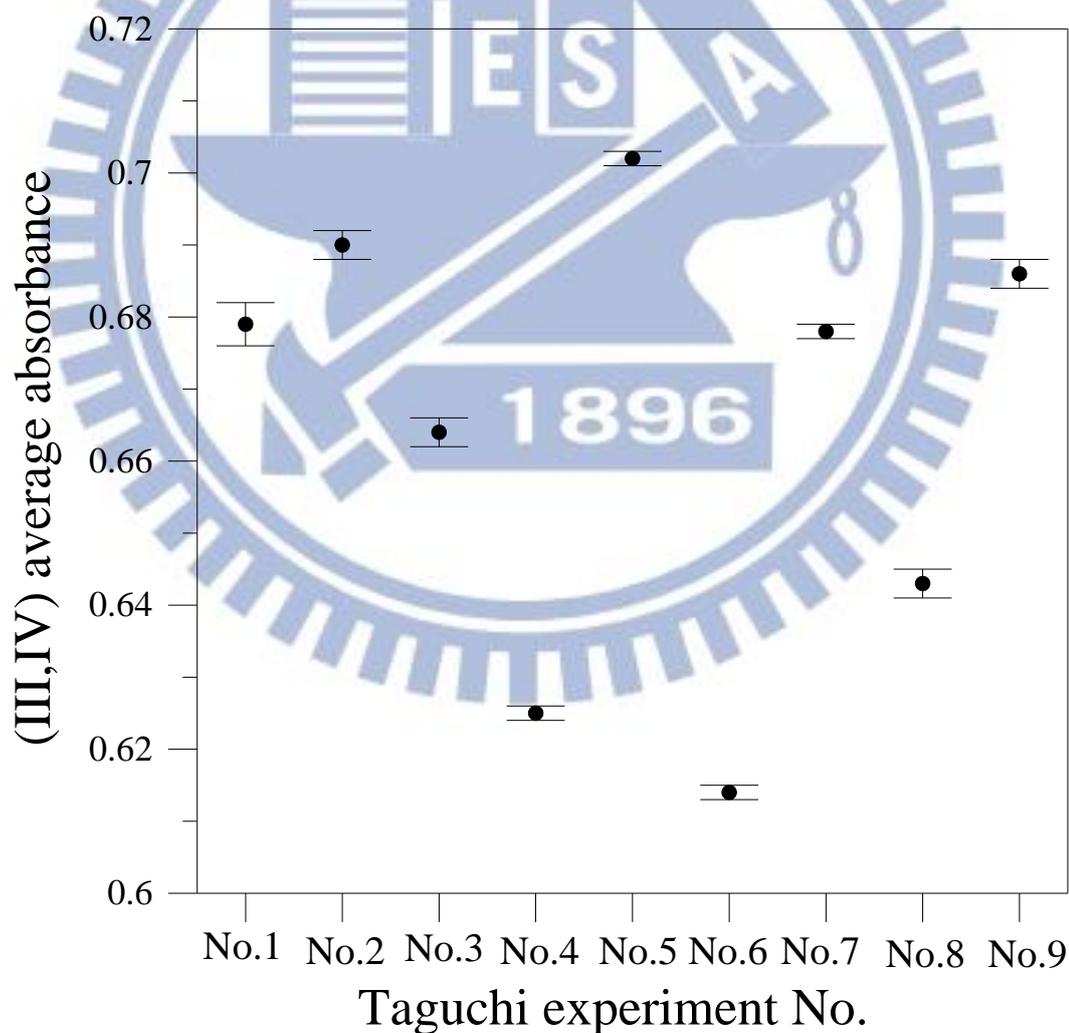


圖 4.13 III、IV 組亞甲基藍溶液平均光吸收及標準差圖

表 4.22 亞甲基藍溶液光吸收量測值與信號雜訊比(S/N)

Experiment No.	Control factors				MB absorbance		S/N (dB)
	E	F	G	H	M3	M4	
1	1	1	1	1	0.676	0.682	3.36252
2	1	2	2	2	0.688	0.692	3.22298
3	1	3	3	3	0.666	0.662	3.55660
4	2	1	2	3	0.624	0.626	4.08239
5	2	2	3	1	0.703	0.701	3.07325
6	2	3	1	2	0.615	0.613	4.23662
7	3	1	3	2	0.677	0.679	3.37540
8	3	2	1	3	0.641	0.645	3.83574
9	3	3	2	1	0.688	0.684	3.27348

表 4.23 亞甲基藍溶液光吸收量測值因子反應表

	E	F	G	H
Level 1	3.381	3.607	3.812	3.236
Level 2	3.797	3.377	3.526	3.612
Level 3	3.495	3.689	3.335	3.825
Effect	0.417	0.312	0.477	0.588
Rank	3	4	2	1

表 4.24 亞甲基藍溶液光吸收量測值變異數分析

Factor	Degree of freedom (F)	Sum of square (S)	Variance (V)	Contribution (P %)
E	2	0.27823	0.139113	21.2
F	2	0.15647	0.078236	11.922
G	2	0.34507	0.172537	26.293
H	2	0.53261	0.266304	40.583
Total	8	1.31238		100

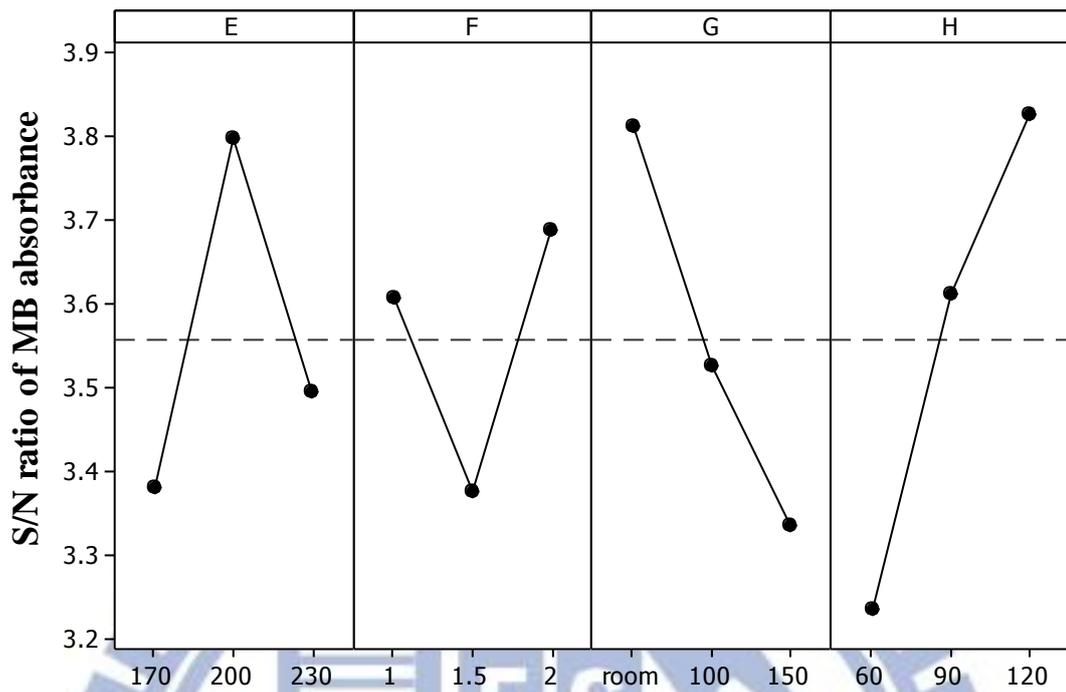
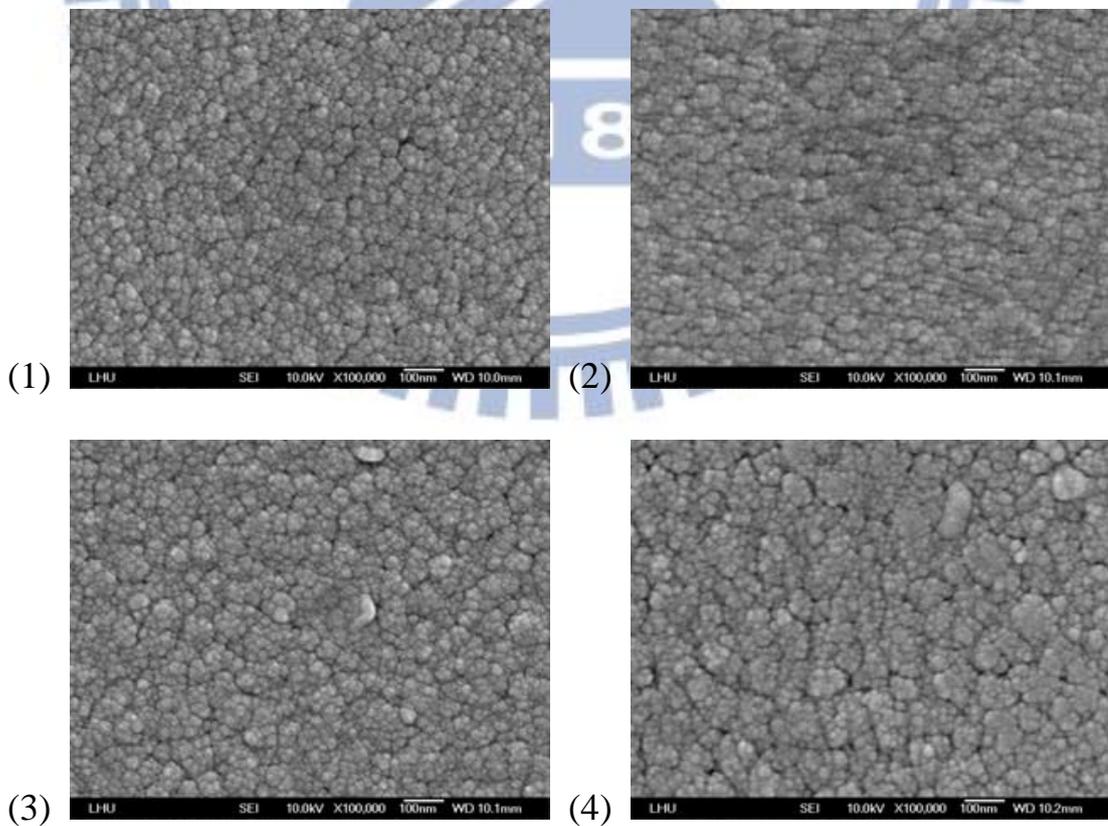


圖 4.14 亞甲基藍溶液光吸收度因子回應圖



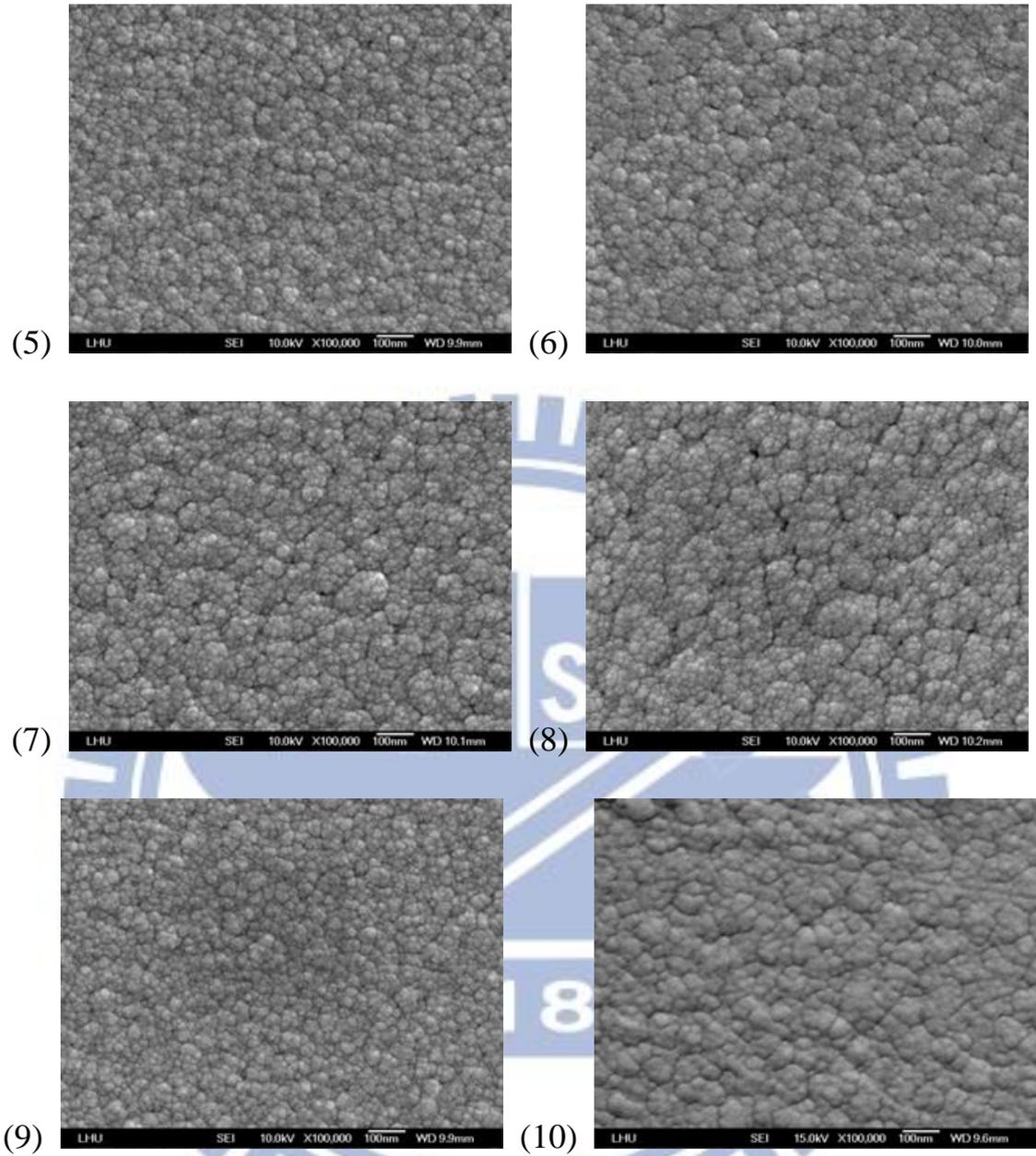


圖 4.15 (PET)No. 1~9 及 10 最佳沉積參數($E_2F_3G_1H_3$)之 SEM 表面形態

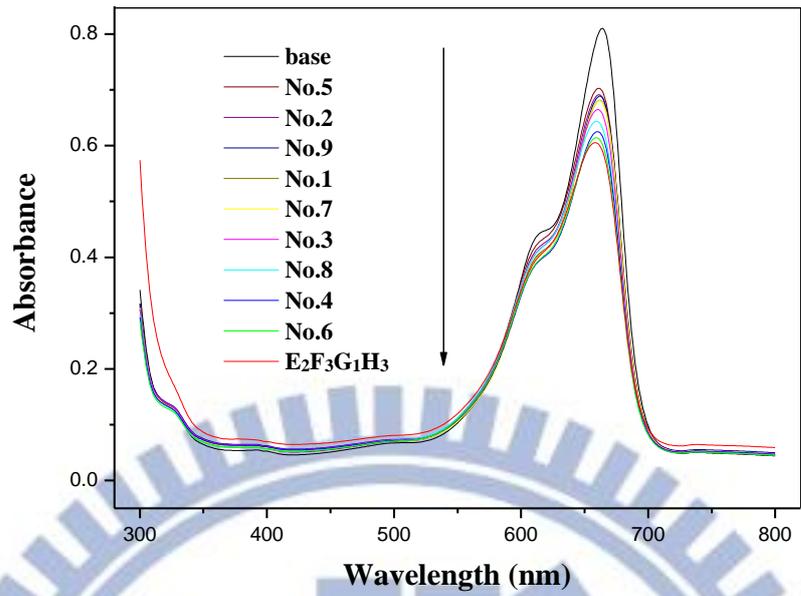


圖 4.16 (PET)No.1~9 及最佳沉積參數($E_2F_3G_1H_3$)之降解 MB 吸收光譜圖

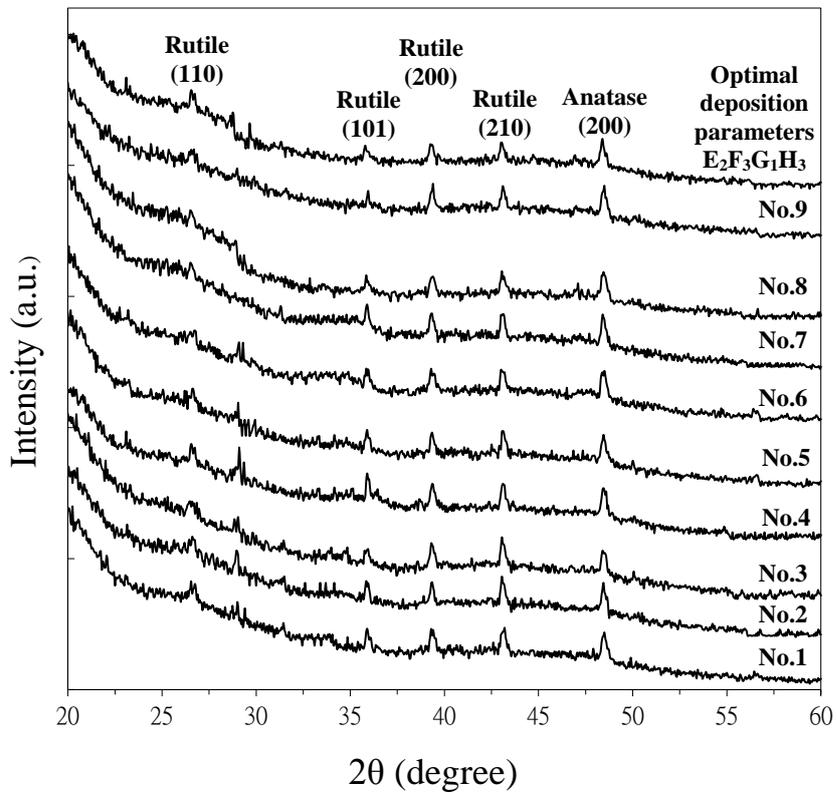


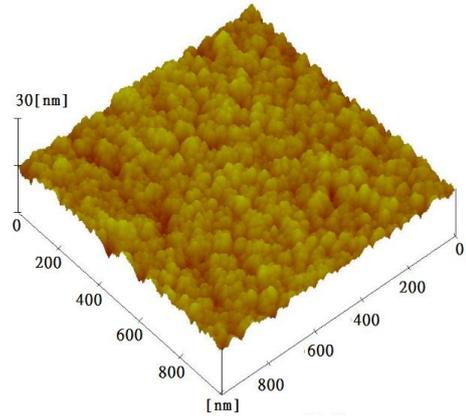
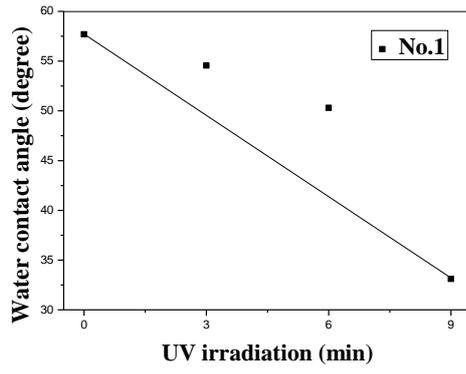
圖 4.17 (PET)No.1~9 及最佳沉積參數($E_2F_3G_1H_3$)之 TiO_2 薄膜 XRD 繞射圖

4.2.3 TiO₂ 薄膜親水性實驗

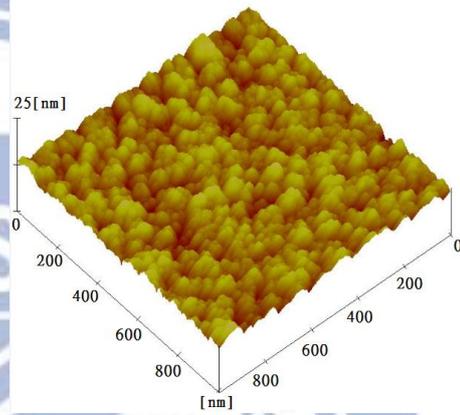
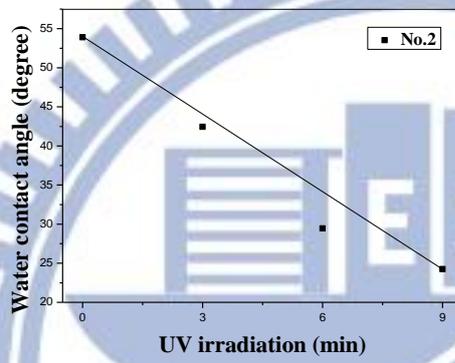
表4.25為No.1~9及最佳沉積參數(E₂F₃G₁H₃)之TiO₂薄膜水滴接觸角及表面粗糙度(Ra)量測值，TiO₂薄膜照射紫外光前水滴接觸角範圍是64.1°~42.65°，當TiO₂薄膜照射紫外光9分鐘後，其水滴接觸角皆小於40°，而最佳沉積參數(E₂F₃G₁H₃)所鍍製TiO₂薄膜照射紫外光9分鐘後，其水滴接觸角下降到18.15°左右，顯示本實驗所鍍製的TiO₂薄膜皆有親水性的效果。圖4.18為No.1~9及最佳沉積參數(E₂F₃G₁H₃)之水滴接觸角變化與AFM表面形態，圖中顯示最佳沉積參數(E₂F₃G₁H₃)有較高的表面粗糙度(Ra)為3.196nm，表面粗糙度高有較大的表面積接觸MB，可增加降解MB效率。。

表 4.25 TiO₂ 薄膜水滴接觸角及表面粗糙度(Ra)量測值

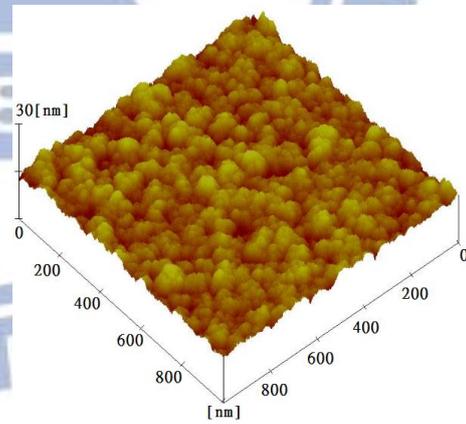
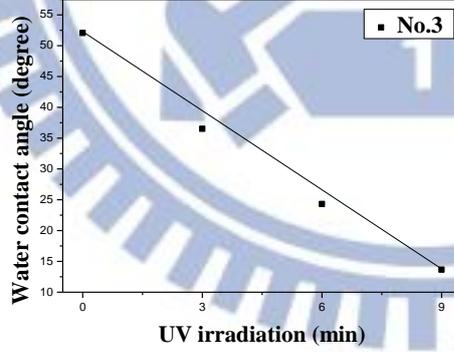
Exp.	Ra (nm)	未照 UV 光	照 UV 光 3 分	照 UV 光 6 分	照 UV 光 9 分
No.1	2.466	57.7°	54.55°	50.3°	33.1°
No.2	2.395	53.95°	42.45°	29.45°	24.25°
No.3	2.546	52.05°	36.5°	24.3°	13.65°
No.4	2.974	50.75°	44.95°	30.05°	25.25°
No.5	2.054	62.2°	49°	44.55°	34.55°
No.6	2.566	55.4°	36.6°	32°	25.4°
No.7	2.747	58.8°	41.2°	33.4°	27.55°
No.8	2.969	53.05°	30.15°	20.15°	18.85°
No.9	2.206	64.1°	57.25°	49.55°	39.1°
最佳製程 參數 E ₂ F ₃ G ₁ H ₃	3.196	42.65°	24.05°	19.65°	18.15°



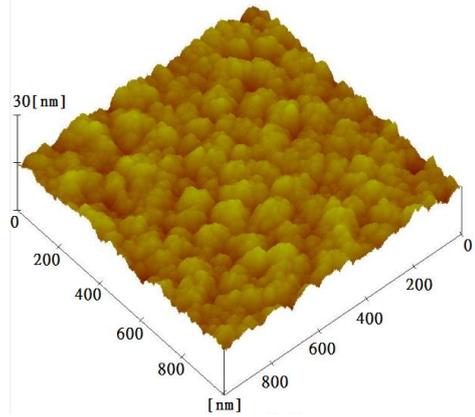
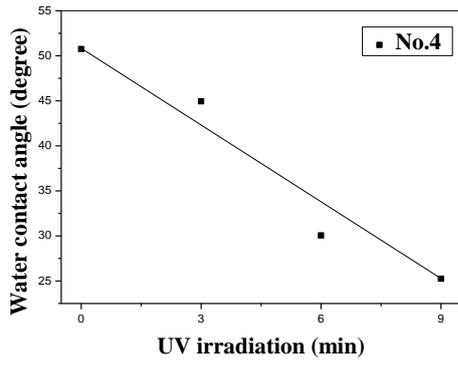
(1)



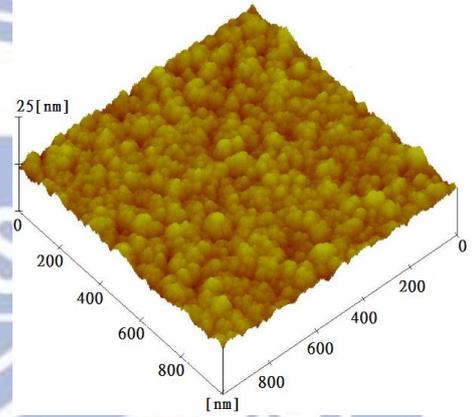
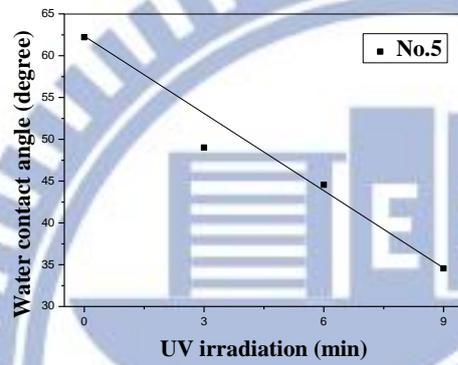
(2)



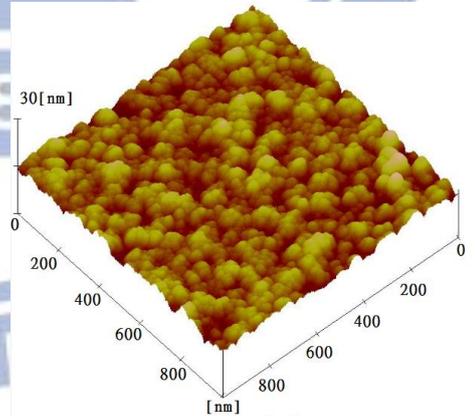
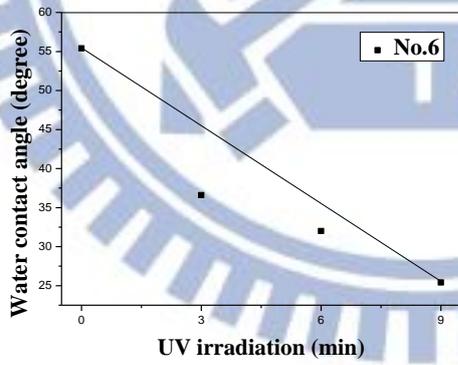
(3)



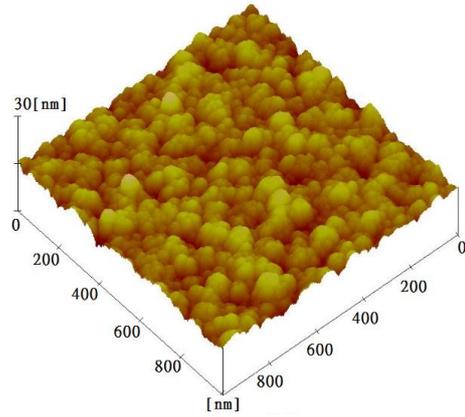
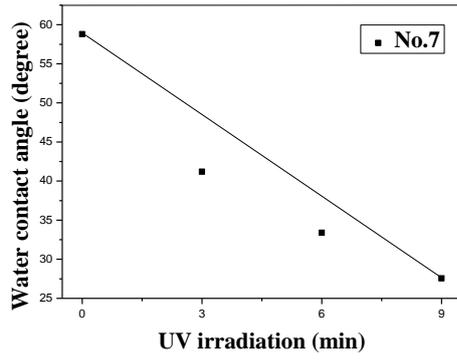
(4)



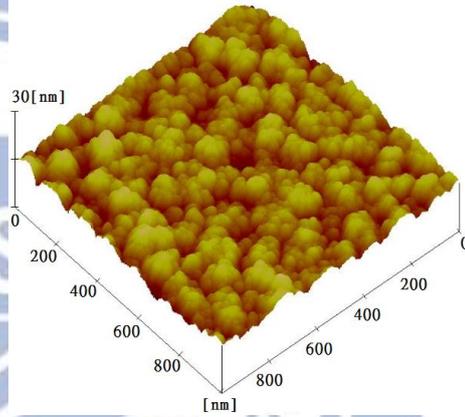
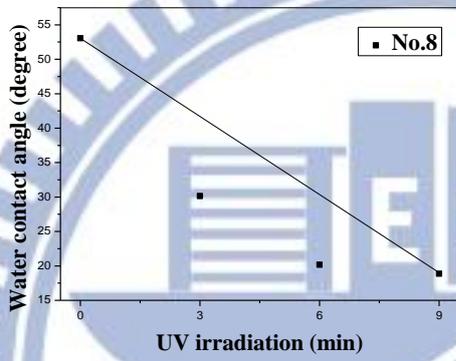
(5)



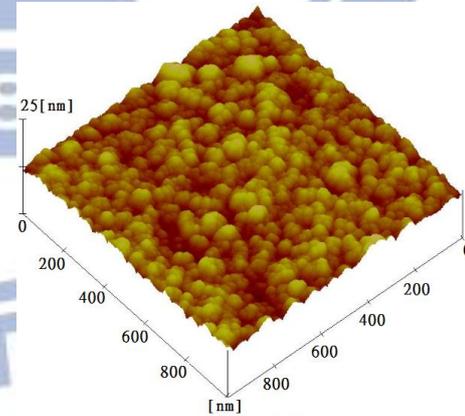
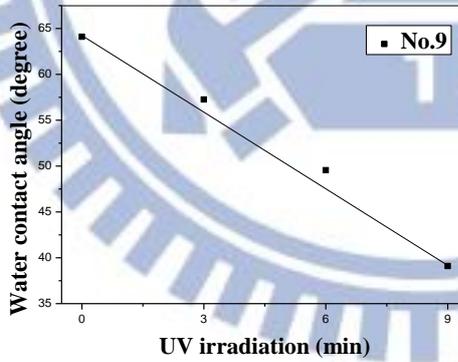
(6)



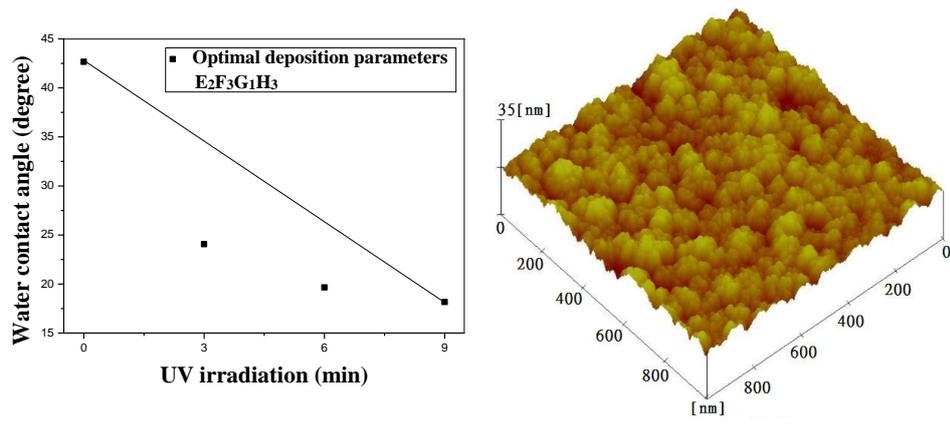
(7)



(8)



(9)



(10)

圖 4.18 No.1~9 及 10 最佳沉積參數($E_2F_3G_1H_3$)之水滴接觸角變化與 AFM 表



4.3 高功率脈衝磁控濺鍍(HiPIMS) TiO₂ 光觸媒薄膜

高功率脈衝磁控濺鍍簡稱 HiPIMS(High-power impulse magnetron sputtering), 根據相關文獻[47-48]指出此技術因低溫特性可運用至塑膠基材, HiPIMS 不需藉由加熱基板輔助薄膜獲得足夠能量[49], HiPIMS 藉由調整脈衝中斷時間, 將電壓累積在電容上瞬間釋放出來, 使靶材原子獲得更強大的能量濺射到基板上, 可增加薄膜的緻密性、附著力與晶體結構強度。HiPIMS 技術[50-52]被廣泛運用在硬質薄膜 TiAlCN/VCN、TiAlN、DLC 等等。

本節將使用第二組實驗最佳沉積參數(E₂F₃G₁H₃), 運用 HiPIMS 技術期望能提高降解 MB 效率及殺菌能力。表 4.26 為 HiPIMS 參數規劃表。圖 4.19 為示波器讀取電壓電流圖。圖中顯示電壓為 580V, 瞬間電流為 40A。由表 4.26 及圖 4.19 可計算出平均功率密度為 9.87(W/cm²), 瞬間功率密度為 1145.2(W/cm²)。此節將直流磁控濺鍍(DC magnetron sputtering)簡稱為 DCMS。

圖 4.20 (a)HiPIMS (E₂F₃G₁H₃), (b)DCMS (E₂F₃G₁H₃)之薄膜 SEM 表面形態, 圖中顯示 HiPIMS 所沉積之薄膜其晶粒更緻密更明顯, 因 HiPIMS 瞬間功率密度為 1145.2(W/cm²), 比直流磁控濺鍍之平均功率密度大 100 倍以上, 故薄膜更加緻密。圖 4.21 為(a)HiPIMS (E₂F₃G₁H₃), (b) DCMS (E₂F₃G₁H₃)之水滴接觸角變化與 AFM 表面形態, 使用 HiPIMS 鍍製之 TiO₂ 薄膜照射紫外光前水滴接觸角為 11.5°, 照射紫外光 9 分鐘後, 水滴接觸角降為 4.1°, 其表面粗糙度(Ra)為 4.3 nm。圖 4.22 為 HiPIMS (E₂F₃G₁H₃) 與 DCMS (E₂F₃G₁H₃)之降解 MB 吸收光譜圖, 圖中顯示使用 HiPIMS 沉積之 TiO₂ 光觸媒薄膜, 經紫外光照射 4 小時, 亞甲基藍(MB)吸收度降為 0.3, 有極佳的光觸媒效果。圖 4.23 為 HiPIMS (E₂F₃G₁H₃) 與 DCMS (E₂F₃G₁H₃)之 TiO₂ 薄膜 XRD 繞射圖, 使用 HiPIMS 鍍製薄膜其繞射強度比 DCMS 所鍍製之薄

膜強。

表 4.26 HiPIMS 參數規劃表

	DC power (W)	Sputtering pressure (Pa)	Substrate temperature (°C)	Deposition time (min)	Pulse time t_{on}/t_{off} (μs)	Voltage (V)	Average current (A)
$E_2F_3G_1H_3$	200	2	room	120	50/3000	580	0.34

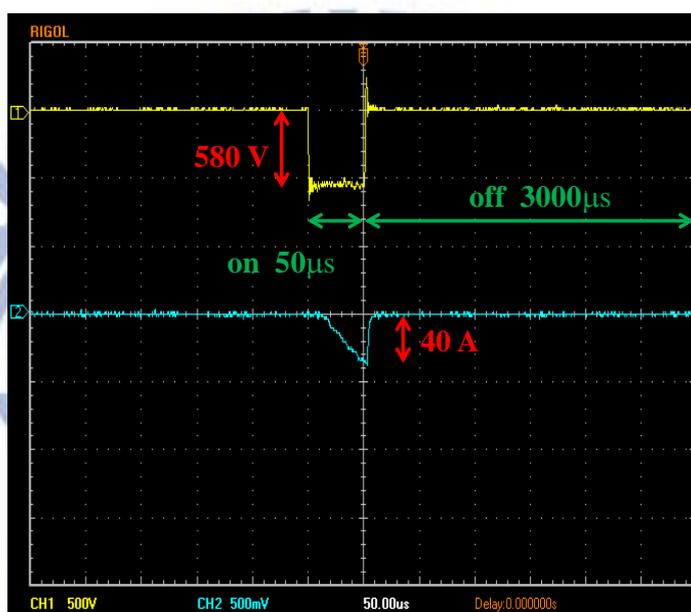


圖 4.19 示波器讀取電壓電流圖

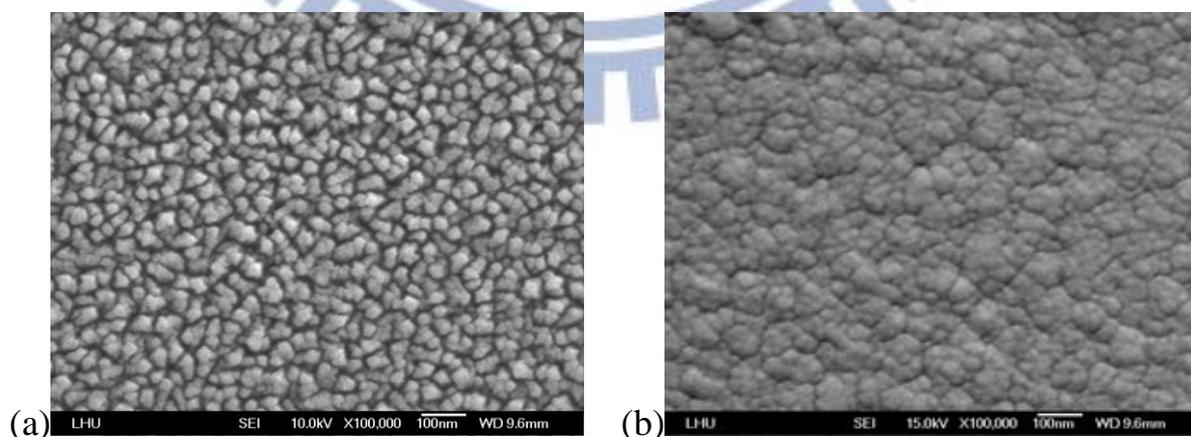
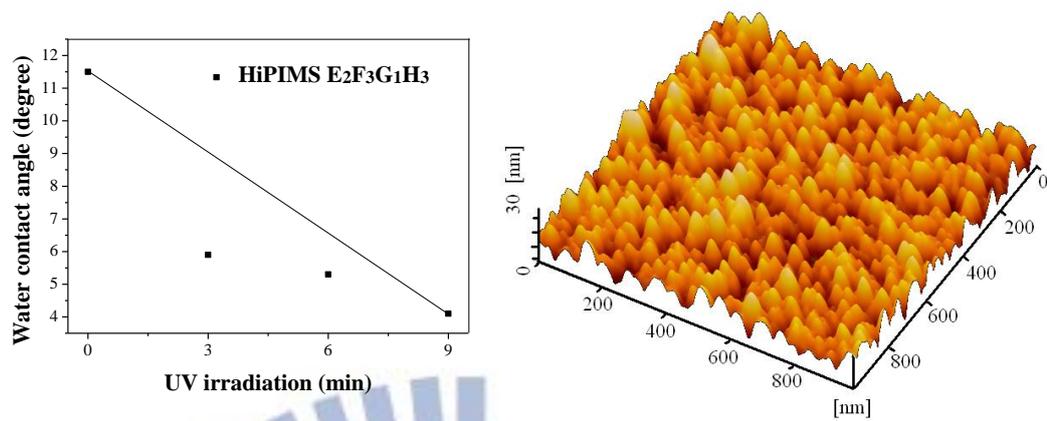
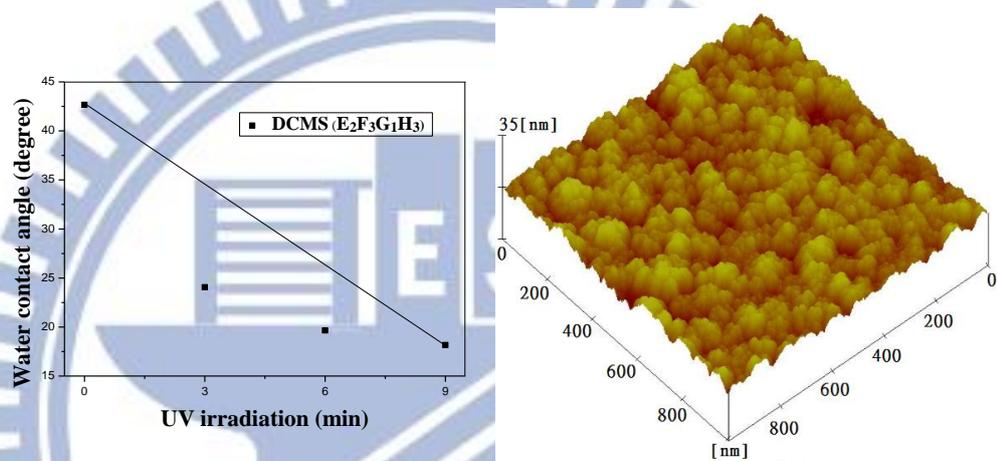


圖 4.20 (a)HiPIMS ($E_2F_3G_1H_3$)，(b)DCMS ($E_2F_3G_1H_3$)之薄膜 SEM 表面形態



(a)



(b)

圖 4.21 (a)HiPIMS ($E_2F_3G_1H_3$)，(b)DCMS ($E_2F_3G_1H_3$)之水滴接觸角變化與 AFM 表面形態

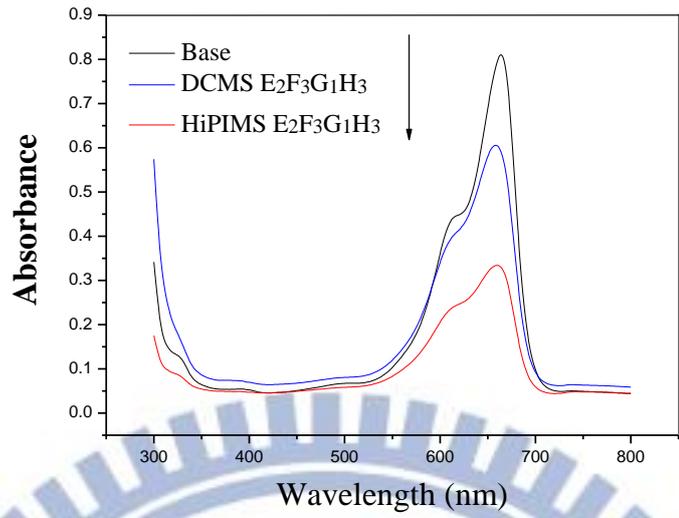


圖 4.22 HiPIMS (E₂F₃G₁H₃)與 DCMS (E₂F₃G₁H₃)之降解 MB 吸收光譜圖

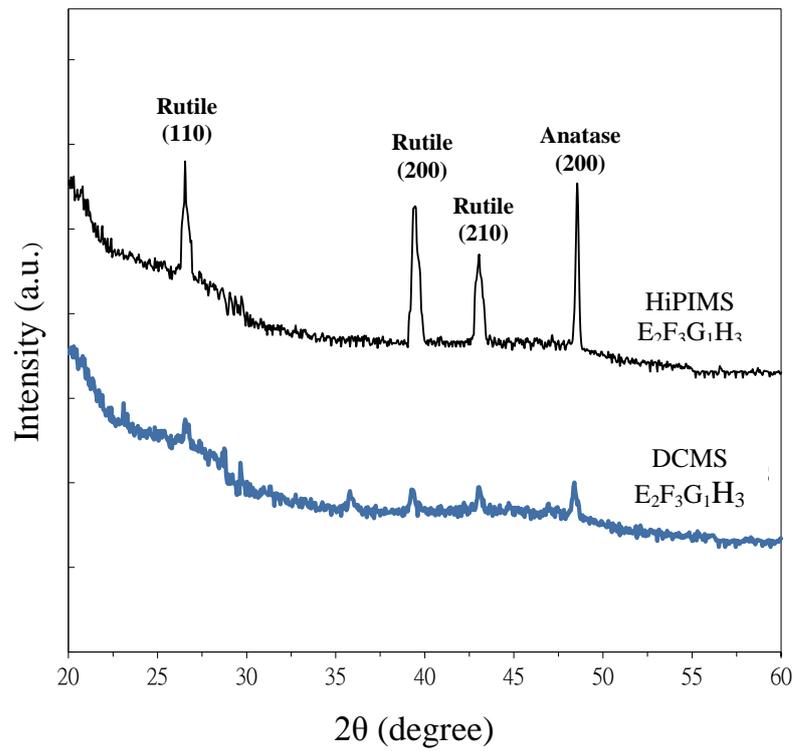


圖 4.23 HiPIMS (E₂F₃G₁H₃) 與 DCMS (E₂F₃G₁H₃)之 TiO₂ 薄膜 XRD 繞射圖

4.4 可見光降解亞甲基藍(MB)溶液實驗

本實驗取照射紫外光之後，擁有降解亞甲基藍最好效果之 TiO_2 薄膜試片，來進行可見光降解亞甲基藍溶液實驗。分別為第一組實驗鍍製於無鹼玻璃 TiO_2 光觸媒薄膜最佳沉積參數($A_1B_3C_3D_3$)，及第二組實驗鍍製於 PET 塑膠 TiO_2 光觸媒薄膜最佳沉積參數($E_2F_3G_1H_3$)，與使用 HiPIMS 鍍製第二組實驗最佳沉積參數($E_2F_3G_1H_3$) TiO_2 光觸媒薄膜於 PET 塑膠。

圖 4.24 為第一組實驗最佳沉積參數($A_1B_3C_3D_3$)及第二組實驗最佳沉積參數($E_2F_3G_1H_3$)與 HiPIMS 鍍製($E_2F_3G_1H_3$)經可見光照射降解亞甲基藍溶液吸收光譜圖。首先使用鹵素燈來照射 TiO_2 薄膜，進行可見光降解亞甲基藍溶液實驗。鹵素燈規格為 12 V 500 W，因光源與太陽光相近，所以使用紫外光過濾片(搭配紫外光照度計檢驗)來濾除鹵素燈紫外光，使光源在可見光範圍。將 TiO_2 薄膜置於濃度 $12 \mu\text{mol/L}$ 相對於吸收度 0.89 亞甲基藍溶液中，以鹵素燈光源照射 4 小時，亞甲基藍溶液皆有降解的情形。第一組實驗最佳沉積參數($A_1B_3C_3D_3$) TiO_2 薄膜照射可見光 4 小時，吸收度從 0.89 降到 0.48 左右。第二組實驗最佳沉積參數($E_2F_3G_1H_3$) TiO_2 薄膜照射可見光 4 小時，吸收度從 0.89 降到 0.72 左右。HiPIMS 鍍製($E_2F_3G_1H_3$) TiO_2 薄膜照射可見光 4 小時，吸收度從 0.89 降到 0.35 左右。圖 4.20 顯示本實驗 TiO_2 薄膜在可見光範圍有光觸媒的反應。

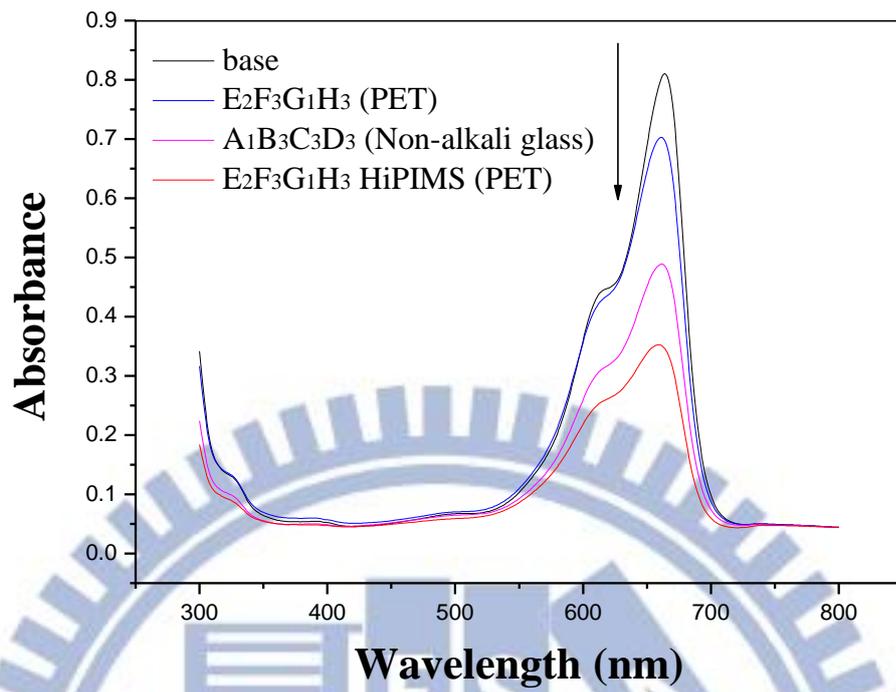


圖 4.24 TiO₂ 薄膜經可見光照射 4 小時降解亞甲基藍溶液之吸收光譜圖

4.5 抗菌測試

4.5.1 抗菌測試方法

本章節分別選用第一組實驗鍍製於無鹼玻璃 TiO_2 光觸媒薄膜最佳沉積參數($A_1B_3C_3D_3$)，及第二組實驗鍍製於 PET 塑膠 TiO_2 光觸媒薄膜最佳沉積參數($E_2F_3G_1H_3$)，使用 HiPIMS 鍍製第二組實驗最佳沉積參數($E_2F_3G_1H_3$) TiO_2 光觸媒薄膜於 PET 塑膠，進行金黃色葡萄球菌抗菌測試。

委託財團法人紡織產業綜合研究所進行抗菌測試，採用無殺菌功能的紫外光，照射光觸媒抗菌加工製品，抗菌試驗方法為 JISR 1702:2006，抗菌測試步驟如下：

1. 樣品前處理

無鹼玻璃($A_1B_3C_3D_3$)裁成 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times$ 厚度 1mm 和 PET 塑膠($E_2F_3G_1H_3$) 裁成 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times$ 厚度 0.25mm 。分別取無鹼玻璃及 PET 塑膠空白樣(未鍍膜)各 9 片，試驗片各 6 片(明暗條件)，以 UV 燈(365nm)強度 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ 照射 24 小時，再以 99.5% 之乙醇在試片表面來回擦拭 2~3 回。表 4.27 抗菌試驗規劃表。

2. 菌種前培養

以 NA 斜面培養基培養 16~24 h(37°C)，再移植至新的 NA 斜面培養基培養 16~20 h(37°C)。

3. 試驗菌液調製

以 1/500 NB 調製成 $6.7 \times 10^5 \sim 2.6 \times 10^6$ cells/mL 之試驗菌液。

4. 試驗菌液接種

取 0.15 mL 之試驗菌液接種於試片上，保濕容器如圖 4.25。

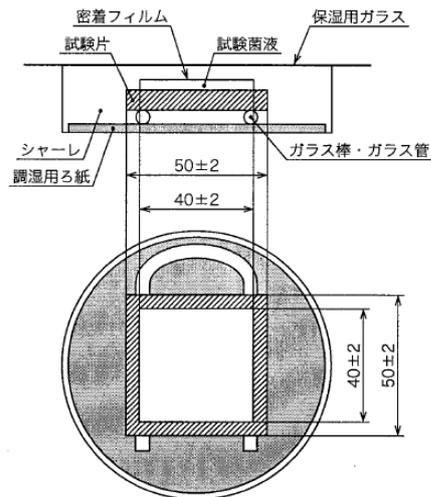


圖 4.25 保濕容器

5. 試片培養

將已接種菌液之試片(3組對照組及3組樣品組)於 $25\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 365 nmUV 燈強度 $100\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 下培養 8 小時-----明條件。另外 3 組對照組及 3 組樣品組以鋁鉑紙包覆於 $25\pm 5^{\circ}\text{C}$ 培養 8 小時-----暗條件。

6. 接種菌液洗出

a. 試驗菌液接種後之立即沖刷

將其餘 3 組對照組在接種菌液後，立即以 10 mL 之 SCDLP 沖刷液將菌液洗出，以 10 倍稀釋(10^0 、 10^1 、 10^2 、 10^3)做平板培養(24~48 h)。

b. 培養後之試片沖刷

將培養 8 小時後之明條件及暗條件的試片各以 10 mL 之 SCDLP 沖刷液將菌液洗出，以 10 倍稀釋(10^0 、 10^1 、 10^2 、 10^3 、 10^4 、 10^5)做平板培養(24~48 h)。

7. 生菌數之計算

計數各平板培養皿之菌落數，求出各組之生菌數。

8. 試驗結果

a. 光觸媒抗菌加工製品之抗菌活性值計算

$$R_{(L)} = \log B_{(L)} - \log C_{(L)} \text{ (2.0 以上有效果)}$$

$$R_{(D)} = \log B_{(D)} - \log C_{(D)}$$

$R_{(L)}$ 紫外線照射條件 L 下光觸媒抗菌加工製品之抗菌活性值

$B_{(L)}$ ：紫外線照射條件 L 下 8 小時培養對照組生菌數平均值

$C_{(L)}$ ：紫外線照射條件 L 下 8 小時培養樣品組生菌數平均值

$R_{(D)}$ 暗條件下光觸媒抗菌加工製品之抗菌活性值

$B_{(D)}$ ：暗條件 8 小時培養對照組生菌數平均值

$C_{(D)}$ ：暗條件 8 小時培養樣品組生菌數平均值

b. ΔR 光照射效果 = $R_{(L)} - R_{(D)}$



表 4.27 抗菌試驗規畫表

試驗項目		試驗結果					
		i	ii	iii	抗菌活性值 (R)	ΔR	
金黃色葡萄球菌	直流磁控 無鹼玻璃 (A ₁ B ₃ C ₃ D ₃)	暗 (Dark)	---	無鹼玻璃 (未鍍膜)*3	A ₁ B ₃ C ₃ D ₃ *3	R _(D)	---
		明 (Light)	無鹼玻璃 (未鍍膜)*3	無鹼玻璃 (未鍍膜)*3	A ₁ B ₃ C ₃ D ₃ *3	R _(L)	ΔR
	直流磁控 PET 塑膠 (E ₂ F ₃ G ₁ H ₃)	暗 (Dark)	---	PET 塑膠 (未鍍膜)*3	E ₂ F ₃ G ₁ H ₃ *3	R _(D)	---
		明 (Light)	PET 塑膠 (未鍍膜)*3	PET 塑膠 (未鍍膜)*3	E ₂ F ₃ G ₁ H ₃ *3	R _(L)	ΔR
	HiPIMS PET 塑膠 (E ₂ F ₃ G ₁ H ₃)	暗 (Dark)	---	PET 塑膠 (未鍍膜)*3	HiPIMS E ₂ F ₃ G ₁ H ₃ *3	R _(D)	---
		明 (Light)	PET 塑膠 (未鍍膜)*3	PET 塑膠 (未鍍膜)*3	HiPIMS E ₂ F ₃ G ₁ H ₃ *3	R _(L)	ΔR

4.5.2 無殺菌功能的紫外光抗菌測試結果與討論

表 4.28 為抗菌試驗結果，顯示本實驗所鍍製之三組薄膜($A_1B_3C_3D_3$ 、 $E_2F_3G_1H_3$ 、HiPIMS $E_2F_3G_1H_3$)，具有殺菌效果。大部分的抗菌方法僅止於讓細菌死亡，但是其毒性與細菌屍體卻仍殘留不能分解。光觸媒可有效殺死細菌，並去除細菌死後所排出的毒素，同時細菌的死體也會被分解。抗菌測試過程，細菌在薄膜上培養 8 小時之後，沒有照射 UV 光時，所沖刷下來之菌數也比對照組上的菌數少，推測其因為薄膜表面不適合細菌生長並降低了細菌的活性。光觸媒薄膜照射 UV 光後，會產生 $\cdot OH$ (氫氧自由基)與 $\cdot O^{2-}$ (超氧陰離子)將細菌分解，因此($A_1B_3C_3D_3$)照射 UV 光後 8 小時所沖刷下來的菌數小於 10。直流磁控濺鍍($E_2F_3G_1H_3$) 照射 UV 光後 8 小時所沖刷下來的菌數為 $1.2E+3$ ，使用 HiPIMS 鍍製($E_2F_3G_1H_3$) 照射 UV 光 8 小時所沖刷下來的菌數小於 10，由此得知使用 HiPIMS 系統可提升光觸媒殺菌效率。本次三組實驗鍍製之光觸媒薄膜具有抗菌效果，因抗菌活性值三組皆大於 2.0。

下列 9 點註解是表 4.19 所附註：

註: 1.i=對照組立即沖刷之菌數。

2.ii=對照組 8 小時培養後沖刷之菌數。

3.iii=樣品組 8 小時培養後沖刷之菌數。

4. ΔR =光觸媒抗菌加工製品光照射的效果。

5. $2.0 E+2$ 表示 200， $1.3 E+4$ 表示 13000，依此類推。

6.當下述測試條件成立，則表示本測試有效

(1)3 組空白組立即沖刷之菌數[(最大 log 值-最小 log 值)]÷[平均 log 值] ≤ 0.2 ，平均菌數在 $1.0\sim 4.0 E+5$ 內。

(2)3 組空白組 8 小時培養後均不得小於 $1.0 E+4$ 。

7.明條件之抗菌活性值($\log B - \log C$)大於 2.0 以上，表示樣品有抗菌效果。

8.光照條件:FL20WBLB *2 (UVA-365nm) , UV 強度: 200 μ W/cm² , 全程照射。

9.樣品不足，數據僅供參考。

表 4.28 抗菌試驗結果表

試驗項目		試驗結果					
		i	ii	iii	抗菌活性值 (R)	Δ R	
金黃色葡萄球菌	直流磁控無鹼玻璃 (A ₁ B ₃ C ₃ D ₃)	暗 (Dark)	---	3.7 E+5	6.3 E+3	1.77	---
		明 (Light)	2.3 E+5	3.6 E+5	< 10	4.56	2.79
	直流磁控 PET 塑膠 (E ₂ F ₃ G ₁ H ₃)	暗 (Dark)	---	3.8 E+5	3.6 E+4	1.02	---
		明 (Light)	2.3 E+5	3.6 E+5	1.2E+3	2.48	1.46
	HiPIMS PET 塑膠 (E ₂ F ₃ G ₁ H ₃)	暗 (Dark)	---	3.8 E+5	4.5E+3	1.92	---
		明 (Light)	2.3 E+5	3.6 E+5	< 10	4.56	2.64

第五章 結論與未來展望

5.1 結論

TiO₂ 光觸媒薄膜有許多製作方法，溶膠凝膠法(Sol-Gel method)最常被使用，此方法製作 TiO₂ 光觸媒薄膜有優良的光觸媒效果，但其薄膜附著力不佳容易脫落，膜厚也不易控制使得製作成本增加，所以許多學者以濺鍍製程來改善上述缺點。本研究分別使用直流磁控(DC)及高功率脈衝(High-power impulse magnetron sputtering, HiPIMS)磁控濺鍍 TiO₂ 光觸媒薄膜，於無鹼玻璃(non-alkali glass)及可撓性塑膠(Polyethylene terephthalate, PET)基材。應用田口實驗設計，配合 L9 直交表，觀察不同的濺鍍參數對 TiO₂ 光觸媒薄膜的影響，分析 TiO₂ 光觸媒薄膜的表面微結構(SEM、AFM)、X-Ray 結晶相、亞甲基藍降解程度、親水性、抗菌分析。使用 HiPIMS 技術進行 PET 最佳沉積參數改善 TiO₂ 光觸媒性質，再以拉伸試驗進行薄膜附著力測試，進一步觀察薄膜的機械性質。將本文結論歸納如下：

第一組實驗結論：

1. TiO₂ 薄膜沉積速率經變異數分析，顯示直流功率為影響薄膜沉積速率的主要因子(76.05%)。提高直流功率，可使濺射原子獲得較大能量，增進薄膜沉積速率，使晶粒粗大。本研究基板溫度及沉積時間對薄膜沉積速率的影響不大。
2. TiO₂ 薄膜經照紫外光後水滴接觸角明顯下降，推測原因為銳鈦礦薄膜結構，經紫外光照射後產生的光催化效果，因為水分子會被吸附到氧原子脫離表面所形成的缺陷中，接著水分子會被分解成 H⁺及 OH⁻，而 OH⁻即是 TiO₂ 薄膜產生親水性的原因。
3. TiO₂ 薄膜降解亞甲基藍溶液能力，經光吸收變異數分析，顯示基板溫度為影響 MB 降解程度之最主要因子(貢獻度為 60.117%)，因銳鈦礦相與金紅石相成長需要一定的能量，提高基板溫度可使 TiO₂ 薄膜獲得足夠能

量，以形成銳鈦礦(anatase)與金紅石(rutile)結構，更有助於提升 TiO_2 薄膜對 MB 的降解程度。次要因子為沉積時間(貢獻度為 32.016 %)，鍍膜時間增加可使 TiO_2 薄膜有足夠的時間長晶，使其有更多銳鈦礦與金紅石的結晶結構。

4. 實驗 No.3 與最佳沉積參數之 TiO_2 薄膜，置入濃度 $12 \mu\text{mol/L}$ 相對於吸收度 0.89 亞甲基藍溶液中，照射 UV 光 4 小時，其 MB 光吸收度為 0.26。
5. 將 TiO_2 薄膜放置於濃度 $12 \mu\text{mol/L}$ 亞甲基藍溶液中，進行降解亞甲基藍溶液實驗，經鹵素燈光源照射 4 小時後(使用紫外光過濾片，濾除鹵素燈所含的紫外光)，亞甲基藍溶液吸收度從 0.89 降到 0.48 左右，顯示本實驗 TiO_2 薄膜在可見光範圍有光觸媒反應。
6. 經無殺菌功能的紫外光抗菌測試，顯示最佳沉積參數($A_1B_3C_3D_3$) TiO_2 薄膜具有百分之百的殺菌效果，照光後薄膜菌數從 $3.6 \text{E}+5$ 降至 10 以內。該 TiO_2 薄膜光觸媒抗菌活性值，經測試為 4.56，顯示有優良的抗菌功能。

第二組實驗結論：

1. 第二組實驗參數包括:直流功率、濺鍍壓力、基板溫度、沉積時間，結果顯示鍍製的 TiO_2 薄膜在 26.5° 、 36.3° 、 39.2° 、 43.2° 有金紅石結構，而 48° 有銳鈦礦結構，但結構強度不是非常明顯，因此光催化效果不顯着，最佳沉積參數($E_2F_3G_1H_3$) 所鍍製之 TiO_2 薄膜，放入亞甲基藍溶液(MB)中，經 UV 光照射 4 小時後，其 MB 光吸收度為 0.6。若經可見光照射 4 小時，吸收度從 0.89 降到 0.72 左右。此結果與第一組實驗有很大差距，原因為基板溫度能量不足所導致。
2. 經無殺菌功能的紫外光抗菌測試，顯示最佳沉積參數($E_2F_3G_1H_3$) TiO_2 薄膜具有殺菌效果，照光後薄膜菌數從 $3.6 \text{E}+5$ 降至 $1.2\text{E}+3$ 。該 TiO_2 薄膜光觸媒抗菌活性值，經測試為 2.48，顯示有抗菌功能。
3. 因第二組實驗參數所鍍製的 TiO_2 光觸媒薄膜效果有限，故將最佳沉積參

數($E_2F_3G_1H_3$)使用 HiPIMS 鍍製 TiO_2 光觸媒薄膜。結果顯示 HiPIMS 鍍製 TiO_2 光觸媒薄膜，照射紫外光 4 小時後，亞甲基藍(MB)吸收度降為 0.3。若經可見光照射 4 小時後，亞甲基藍(MB)吸收度從 0.89 降到 0.35 左右。

4. 經無殺菌功能的紫外光抗菌測試，顯示使用 HiPIMS 鍍製之($E_2F_3G_1H_3$)照射 UV 光 8 小時所沖刷下來的菌數小於 10，抗菌活性值為 4.56，由此得知使用 HiPIMS 系統可提升光觸媒殺菌效率。

本研究貢獻：

1. 濺鍍製程常用電源系統，包括直流、直流脈衝、射頻等，直流電源選用之靶材以金屬類、導電性佳為主，如要形成氧化物薄膜，通常以反應式方法製作，需通入氧氣，此製作方式容易造成靶材表面累積電荷，使薄膜沉積速率下降。因大部分陶瓷靶導電率不佳，使用直流磁控濺鍍會導致沉積速率下降。直流脈衝與射頻雖可選用陶瓷靶且不會使靶材表面累積過多電荷，但頻率及休止時間，會導致沉積速率變慢。此結果會使薄膜沉積時間增加，導致生產時間增加，加重成本。
2. 本研究以直流磁控濺鍍選用 TiO_2 陶瓷靶，沉積 TiO_2 光觸媒薄膜於無鹼玻璃及 PET 塑膠基材上，不以反應式氣體(O_2)，只通入氬氣沉積 TiO_2 光觸媒薄膜，此方式有較高的沉積速率，且 TiO_2 陶瓷靶為半導體材料(導電率約 $0.3 \Omega \text{ cm}$)，對於 DC 電源有足夠的導電性，不會使靶材表面累積過多電荷。較高的沉積速率可使生產製程加快，降低成本。
3. 根據文獻及本研究實驗，影響 TiO_2 光觸媒效果的重要濺鍍參數為基板溫度、直流功率及濺鍍壓力等， TiO_2 薄膜要形成銳鈦礦(anatase)與金紅石(rutile)結構需要較高的基板溫度與高濺鍍能量。現今科技產品走向輕、薄化，許多產品都以塑膠做為主流，塑膠可撓性高、便宜，但缺點為不耐高溫，所以濺鍍時基板不加熱所沉積的 TiO_2 光觸媒薄膜，其光催化效果

非常差。

4. 本研究使用直流磁控濺鍍沉積 TiO_2 光觸媒薄膜於 PET 基板上，因基板溫度無法設定大於塑膠熔點，故其光觸媒效果不顯著。本實驗選用高功率脈衝磁控濺鍍系統(HiPIMS)，藉由調整放電的脈衝頻率及脈衝時間，將電能釋放出來，使靶材表面形成超高電漿密度，因而增加靶材原子沉積至基板的能量，有助於提升薄膜的附著性與緻密性。研究結果顯示高功率脈衝磁控濺鍍所沉積之 TiO_2 光觸媒薄膜，其光觸媒效果優於傳統直流磁控濺鍍，不需藉由基板加溫形成銳鈦礦(anatase)與金紅石(rutile)結構，此技術可運用至不耐熱之產品上，使產品在材料方面有更多的選擇。



5.2 未來展望

濺鍍法沉積 TiO_2 光觸媒薄膜已發展許久，而選用之電源不外乎是直流、直流脈衝、射頻等，且沉積之基板都需耐高溫，如要運用至不耐高溫之基板都需再進行快速退火製程，使 TiO_2 薄膜獲得足夠能量，形成銳鈦礦及金紅石之結構。

根據相關文獻[53]指出大部分的塑膠，受到紫外光的照射下本身結構鍵結會受到破壞，發生氧化、老化等情況，且塑膠在高溫的環境下會發生變形、翹曲等現象。高功率脈衝磁控濺鍍是未來之主流，因其可將電漿密度提升，比傳統磁控濺鍍高上數百倍，所以沉積出的薄膜擁有良好緻密性與附著力，也可使 TiO_2 薄膜獲得足夠能量，形成銳鈦礦及金紅石之結構，而不需依賴基板加溫，但也因此特性，濺鍍槍溫度會提升，靶材會因溫度過高而損壞，且濺鍍槍內部磁鐵也會因過熱而消磁，所以目前仍有許多改進空間如下：

1. 改良濺鍍槍冷卻之機構，使靶材與磁鐵之熱源能迅速被帶離。
2. 在塑膠上先鍍緩衝層氧化鋁(Al_2O_3)，因氧化鋁可防止塑膠受到紫外光照射而產生老化現象。
3. 利用共鍍方式沉積 TiO_2 及 Cr，摻雜微量的 Cr 可降低 TiO_2 的能隙值 (band gap)，讓 TiO_2 的吸收範圍往可見光偏移，也可加速電子躍升至導帶的速度，提升光催化反應的效率。
4. 施加基板偏壓，使反應離子加速撞擊基板，增加薄膜緻密性及附著力。
5. 使用離子槍輔助濺鍍，加速離子轟擊靶材，使靶材原子獲得更多能量沉積至基板上，增加薄膜緻密性與附著力。
6. 探討高功率脈衝的頻率及休止時間對 TiO_2 薄膜的影響，尋找最佳化之參數。

參考文獻

1. K. Honda, A. Fujishima, “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode”, *Nature*, 238, pp.37-38(1972).
2. 林有銘, 「奈米光觸媒環境大氣淨化應用技術」, 化工技術, 第 14 卷 4 期, pp.86-102(2006).
3. 羅志緯, 「於鈦/矽基材上成長含氮二氧化鈦薄膜及其作為光觸媒之材料及性質研究」, 國立台灣科技大學, 碩士論文, 民國 95 年。
4. R. Jain, M. Shrivastava, “Photocatalytic removal of hazardous dye cyanosine from industrial waste using titanium dioxide”, *Journal of Hazardous Materials*, 152, pp.216-220(2008).
5. K.S. Yao, D.Y. Wang, C.Y. Chang, K.W. Weng, L.Y. Yang, S.J. Lee, T.C. Cheng and C.C. Hwang, “Photocatalytic disinfection of phytopathogenic bacteria by dye-sensitized TiO₂ thin film activated by visible light”, *Surface and Coatings Technology*, 202, 4-7, pp.1329-1332(2007).
6. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, “Photoinduced reactivity of titanium dioxide”, *Progress in Solid State Chemistry*, 32, pp.33-177, (2004).
7. J. K. Burdett, T. Hughbank, G. J. Miller, J. W. Richardson and J. V. Smith, “Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K”, *Journal of American Chemical Society*, 109, pp.3639-3646 (1987).
8. J. Wang, S. Uma, K.J. Klabunde, “Visible light photocatalysis in transition metal incorporated titania-silica aerogels”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 48, pp.151-154 (2004).
9. B. Palanisamy, C. M. Babu, B. Sundaravel, S. Anandan, V. Murugesan, “Sol-gel synthesis of mesoporous mixed Fe₂O₃/TiO₂ photocatalyst : Application for degradation of 4-chlorophenol”, *Journal of Hazardous*

- Materials, 252– 253, pp.233-242 (2013).
10. Y. Kim, G. N. Shao, S. J. Jeon, S.M. Imran, P. B. Sarawade, H. T. Kim, “Sol-gel synthesis of sodium silicate and titanium oxychloride based $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ aerogels and their photocatalytic property under UV irradiation”, Chemical Engineering Journal, 231, pp.502-511 (2013).
 11. J. Sicha, J. Musil, M. Meissner, R. Cerstvy, “Nanostructure of photocatalytic TiO_2 films sputtered at temperatures below 200°C ”, Applied Surface Science, 254, pp.3793–3800 (2008).
 12. K. Eufinger, D. Poelman, H. Poelman, R. De Gryse and G.B. Marin, “Photocatalytic activity of dc magnetron sputter deposited amorphous TiO_2 thin films”, Applied Surface Science, 254, 1, pp. 148-152(2007).
 13. Y. Sung and H. Kim, “Sputter deposition and surface treatment of TiO_2 films for dye-sensitized solar cells using reactive RF plasma”, Thin Solid Films, 515, 12, pp. 4996-4999(2007).
 14. 許明琮, 「射頻磁控濺鍍法製備 TiO_2 及 $\text{TiO}_2\text{-xNx}$ 光觸媒薄膜之研究」, 國立雲林科技大學工業化學與災害防治研究所, 碩士論文, 民國 94 年。
 15. I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto, A. Fujishima, “An efficient TiO_2 thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 98, pp.79-86 (1996).
 16. 呂信德, 「磁控濺鍍 $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ 複合膜光催化性質之研究」, 國立成功大學資源工程學系碩博士班, 碩士論文, 民國 92 年。
 17. Y. Tachibana, H. Ohsaki, A. Hayashi, A. Mitsui, Y. Hayashi, “ TiO_{2-x} sputter for high rate deposition of TiO_2 ”, Vacuum, 59, pp.836-843 (2000).
 18. B. Liu, X. Zhao, Q. Zhao, C. Li, X. He, “The effect of O_2 partial pressure on the structure and photocatalytic property of TiO_2 films prepared by sputtering”, Materials Chemistry and Physics, 90, pp.207–212 (2005).
 19. Y. Ma, J. Qiu, Y. Cao, Z. Guan, J. Yao, “Photocatalytic activity of TiO_2 films

- grown on different substrates”, *Chemosphere*, 44, pp.1087-1092 (2001).
20. A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, “Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results”, *Chem. Rev.*, 95, pp.735-758 (1995).
 21. Hu and R. G. Gordon, “Textured aluminium-doped zinc oxide thin films from atmosphere pressure chemical-vapor deposition”, *Journal of Applied Physics*, 71, pp.880-890 (1992).
 22. Dwight R. Acosta, Arturo I. Martinez, Alcidez A. Lopez, Carlos R. Magana, “Titanium dioxide thin films: the effect of the preparation method in their photocatalytic properties”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 228, pp.183-188(2005).
 23. O. Zywitzki, T. Modes, P. Frach, D. Gloss, “Effect of structure and morphology on photocatalytic properties of TiO₂ layers”, *Surface & Coatings Technology*, 202, pp.2488–2493 (2008).
 24. S. Ohno, N. Takasawa, Y. Sato, M. Yoshikawa, K. Suzuki, P. Frach and Y. Shigesato, “Photocatalytic TiO₂ films deposited by reactive magnetron sputtering with unipolar pulsing and plasma emission control systems”, *Thin Solid Films*, 496, 1, pp. 126-130 (2006).
 25. M. F. Hossain, S. Biswas, T. Takahashi, Y. Kubota, A. Fujishima, “Influence of direct current power on the photocatalytic activity of facing target sputtered TiO₂ thin films”, *Thin Solid Films*, 517, pp.1091–1095 (2008).
 26. S. Ohno, D. Sato, M. Kona, P. K. Song, M. Yoshikawa, K. Suzuki, P. Frach, Y. Shigesato, “Plasma emission control of reactive sputtering process in mid-frequency mode with dual cathodes to deposit photocatalytic TiO₂ films”, *Thin Solid Films*, 445, pp.207–212 (2003).
 27. C. Yang, H. Fan, Y. Xi, J. Chen, Z. Li, “Effects of depositing temperatures on structure and optical properties of TiO₂ film deposited by ion beam assisted electron beam evaporation”, *Applied Surface Science*, 254,

- pp.2685–2689 (2008).
28. Erik Lewin, Daniel Loch, Alex Montagne, Arutiun P. Ehiasarian, Jörg Patscheider, “Comparison of Al–Si–N nanocomposite coatings deposited by HIPIMS and DC magnetron sputtering”, *Surface & Coatings Technology*, 232, pp. 680-689 (2013).
 29. P.J. Kelly, P.M. Barker, S. Ostovarpour, M. Ratova, G.T. West, I. Iordanova, J.W. Bradley, “Deposition of photocatalytic titania coatings on polymeric substrates by HiPIMS”, *Vacuum*, 86, pp. 1880-1882 (2012).
 30. 溫文杰，「電漿氣氛對射頻磁控濺鍍法沉積 AZO 薄膜特性影響之研究」，大同大學材料工程學系(所)，碩士論文，民國 96 年。
 31. J. Venables, “Nucleation and growth of thin films”, *rep. prog. phys.*, 47, pp. 399-459 (1984).
 32. 朱政彥，「以金屬層前驅物硒化法製備硒化銅銦鎵薄膜太陽能電池之研究」，國立交通大學，博士論文，民國 101 年。
 33. 郭益男，「反應性射頻磁控濺鍍氧化鋅薄膜之光激發光特性之研究」，國立中山大學電機工程學系研究所，碩士論文，民國 93 年。
 34. J. Thornton, “Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings”, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11, pp. 666-670 (1974).
 35. K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, “High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art”, *Surface & Coatings Technology*, 204, pp. 1661-1684 (2010).
 36. U. Helmersson, M. Lättemann, J. Bohlmark, A. P. Ehiasarian, J. T. Gudmundsson, “Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications”, *Thin Solid Films*, 513, pp. 1-24 (2006).
 37. J. R. Phillip, “Taguchi Techniques For Quality Engineering”, McGraw-Hill, pp. 18-33 (1989).
 38. R. Flitsch, and D.Y. Shih, “A study of modified polyimide surfaces as related

- to adhesion”, *Journal of Vacuum Science Technology*, A8(3), pp.2380 (1990).
39. K. T. Wan, S. Guo, D. A. Dillard, “A theoretical and numerical study of a thin clamped circular film under an external load in the presence of a tensile residual stress”, *Thin Solid Films*, 425, pp.150–162 (2003).
 40. H. Ohsaki, Y. Tachibana, A. Hayashi, A. Mitsui, Y. Hayashi, “High rate sputter deposition of TiO_2 from TiO_{2-x} target”, *Thin Solid Films*, 351, pp.57-60 (1999).
 41. M. Dhayal, J. Jun, H. B. Gu, K. H. Park, “Surface chemistry and optical property of TiO_2 thin films treated by low-pressure plasma”, *Journal of Solid State Chemistry*, 180, pp.2696–2701 (2007).
 42. L. Sirghi, T. Aoki, Y. Hatanaka, “Hydrophilicity of TiO_2 thin films obtained by radio frequency magnetron sputtering deposition”, *Thin Solid Films*, 422, pp. 55–61 (2002).
 43. 連曼君, 「以磁控濺鍍法在聚亞醯胺基材上沉積金屬鍍層之性質研究」, 國立成功大學材料科學及工程學系碩博士班, 碩士論文, 民國91年。
 44. 田民波, 「薄膜技術與薄膜材料」, 五南圖書出版(2007)。
 45. M. Yamagishi, S. Kuriki, P.K. Song, Y. Shigesato, “Thin film TiO_2 photocatalyst deposited by reactive magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, 442, pp.227–231 (2003).
 46. H. Ogawa, T. Higuchi, A. Nakamura, S. Tokita, D. Miyazaki, T. Hattori, T. Tsukamoto, “Growth of TiO_2 thin film by reactive RF magnetron sputtering using oxygen radical”, *Journal of Alloys and Compounds*, 449, pp.375–378 (2008).
 47. M. Audronis a, S.J. Hinder, P. Mack, V. Bellido-Gonzalez , D. Bussey, A. Matthews, M.A. Baker, “A comparison of reactive plasma pre-treatments on PET substrates by Cu and Ti pulsed-DC and HIPIMS discharges”, *Thin Solid Films*, 520, pp. 1564-1570 (2011)

48. J. Olejnicek, Z. Hubicka, S. Kment, M. Cada, P. Ksirova, P. Adamek, I. Gregora, "Investigation of reactive HiPIMS + MF sputtering of TiO₂ crystalline thin films", *Surface & Coatings Technology*, 232, 376-383 (2013).
49. S. Rtimi, O. Baghriche, C. Pulgarin, J. C. Lavanchy, J. Kiwi, "Growth of TiO₂/Cu films by HiPIMS for accelerated bacterial loss of viability", *Surface & Coatings Technology*, 232, pp. 804-813 (2013).
50. M. Hiratsuka, A. Azuma, H. Nakamori, Y. Kogo, K. Yukimura, "Extraordinary deposition rate of diamond-like carbon film using HIPIMS technology", *Surface & Coatings Technology*, 229, pp. 46-49 (2013).
51. T. F. Zhang, Q. M. Wang, J. Lee, P. Ke, R. Nowak, K. H. Kim, "Nanocrystalline thin films synthesized from a Ti₂AlN compound target by high power impulse magnetron sputtering technique", *Surface & Coatings Technology*, 212, pp. 199-206 (2012).
52. G. Kamath, A.P. Ehiasarian, Y. Purandare, P.Eh. Hovsepian, "Tribological and oxidation behaviour of TiAlCN/VCN nanoscale multilayer coating deposited by the combined HIPIMS/(HIPIMS-UBM) technique", *Surface & Coatings Technology*, 205, pp. 2823-2829 (2011).
53. K.O. Awitor, A. Rivaton, J.-L. Gardette, A.J. Down, M.B. Johnson, "Photo-protection and photo-catalytic activity of crystalline anatase titanium dioxide sputter-coated on polymer films", *Thin Solid Films*, 516, pp.2286-2291 (2008).