

低溫電漿輔助原子層沈積鍍製光觸媒使用之白金奈米薄膜

Low Temperatures Process of Inductively Coupled Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition for Fabricating Platinum Nano Thin Films as Photocatalyst

劉柏亨、黃鴻基

Bo-Heng Liu, Hung Ji Huang

低溫電漿輔助原子層沈積製程鍍製光觸媒使用之白金奈米薄膜，具有良好的化學與溫度穩定性，可用於製作旋轉床式反應器中所使用的具有白金奈米薄膜反應床。低溫電漿輔助原子層沈積製程可鍍製單一晶相之奈米薄膜，經由 XPS 與 XRD 之量測結果，可知道鍍製的奈米薄膜具備有清楚的 4f 軌域訊號 (74.3 eV (4f5/2) and 71.1 eV (4f7/2)), 以及 (111) 的 fcc 晶相組成結構。8 奈米以上的白金薄膜具有小於 $12\ \mu\Omega$ 的導電阻抗。在鍍製奈米白金薄膜旋轉床的使用中，可在照光下強化以白金為觸媒之相關化學反應進行，對於相關的應用研究具有重要意義。

The inductively coupled plasma-enhanced atomic layer deposition (PEALD) method was used to fabricate nano Pt thin films at low temperatures with good thermal and chemical stability. The Pt thin metal films deposited on circular glass disk by PEALD can be used as reaction disk in the photocatalytic spinning disk reactor. The deposited Pt thin film has clear 4f peaks (74.3 eV (4f5/2) and 71.1 eV (4f7/2)) in X-ray photoelectron spectra measurements. The X-ray diffraction measurements showed the (111) peak of the fcc structure. The deposited Pt thin film has electric sheet resistance smaller than $12\ \mu\Omega\ \text{cm}$ for films with a thickness greater than 8 nm. The PEALD-deposited Pt thin films were chemically stable under high-temperature light illumination and could serve as catalysts under strongly alkaline conditions (pH = 12) during the long-term oxidization of ammonium ions.

一、簡介

電漿輔助原子層沈積製程 (inductively coupled plasma-enhanced atomic layer deposition, PEALD) 是一個非常有用的技術。其主要架構是在原來的原

子層沈積 (atomic-layer deposition, ALD)⁽¹⁻³⁾ 技術上，增加了一個功能強大的感應耦合電漿產生器 (inductively coupled plasma generator, ICP) 輔助製程運作，並保有傳統 ALD 技術一次可以限定沈積一層原子的優點。傳統 ALD 實行技術上，鍍製過程

中會交叉脈衝輸入不同的前驅物蒸氣或氣體進入反應腔體。透過鍍製樣品表面對前驅物的化學吸附，表面反應等過程，逐漸沈積需要的薄膜。技術設計上，不同反應前驅物反應後會自我限制成長機制 (self-limiting growth mechanism)，造成每個脈衝輸入氣體或蒸氣的過程僅會堆疊出一個原子層的沈積。隨著交替輸入兩種前驅物與反應，可逐步堆疊出精準厚度的鍍製膜層。經過許多研究單位的努力，已經開發出了包含 Al_2O_3 ⁽⁴⁻⁶⁾、多晶螢光材料 ZnS:Mn ⁽⁷⁾、 TiO_2 ^(8, 9)、 TaNx ^(10, 11)、 ZrO_2 ⁽¹²⁾ 與 ZnO ⁽¹³⁾ 的技術。

在進一步的技術發展中，金屬材料如 Ru ^(14,15)、 Pt ⁽¹⁶⁻¹⁹⁾ 與 Cu ⁽²⁰⁾ 等，也可以使用 ALD 的方法鍍製原子層沈積薄膜。其所使用的高溫 ALD 技術也應用在部份的高介電係數材料 (HfO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , etc.) 的成長⁽²¹⁻²³⁾。技術上，已經有研究顯示可以使用高溫 ALD 技術，在 TaNx 表面上鍍製具有良好階梯覆蓋性的白金薄膜⁽¹¹⁾。製程上，可使用 methylcyclopentadienyl trimethylplatinum (MeCpPtMe_3) 與 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ($\text{acac} = \text{acetylacetonate}$) 作為白金薄膜鍍製前驅物，並且獲得實驗驗證。但以二氧化矽 (SiO_2) 作為基板時，由於其表面的活性空位較少，使用高溫 ALD 技術鍍製白金，會形成各自獨立的白金奈米顆粒，而非奈米膜層。若提高製程溫度到 300 °C，可以使用前驅物 MeCpPtMe_3 與氧 (oxygen) 鍍製均勻薄膜^(11,19,23)。但若進一部提高 ALD 製程迴圈數與鍍製厚度，則會形成明顯的奈米白金顆粒與粗糙的鍍製薄膜表面。降低製程溫度到 130 °C，卻僅會產生氧化白金 (PtOx) 薄膜與臭氧 (O_3)。因此，使用原始 ALD 技術在二氧化矽表面鍍製白金薄膜並不容易達成。

在半導體製程上，ICP 通常使用在乾蝕刻製程，以在磷化銦 (InP) 或矽 (Si) 基板上蝕刻製造出需要的圖案結構。ICP 在研究上也被使用在碳奈米管 (carbon nanowalls)、石墨烯 (graphenes) 以及氮化鎵 (GaN) 奈米棒的製作上，其應用可說非常廣泛。近年來，附加 ICP 的 PEALD 技術被進一步發展應用在金屬氮化物薄膜或是具有高導電率金屬薄膜的鍍製上。PEALD 鍍膜技術可應用在微電子積體電路的大面積薄膜鍍製^(10, 14, 15, 20, 24-26) 或

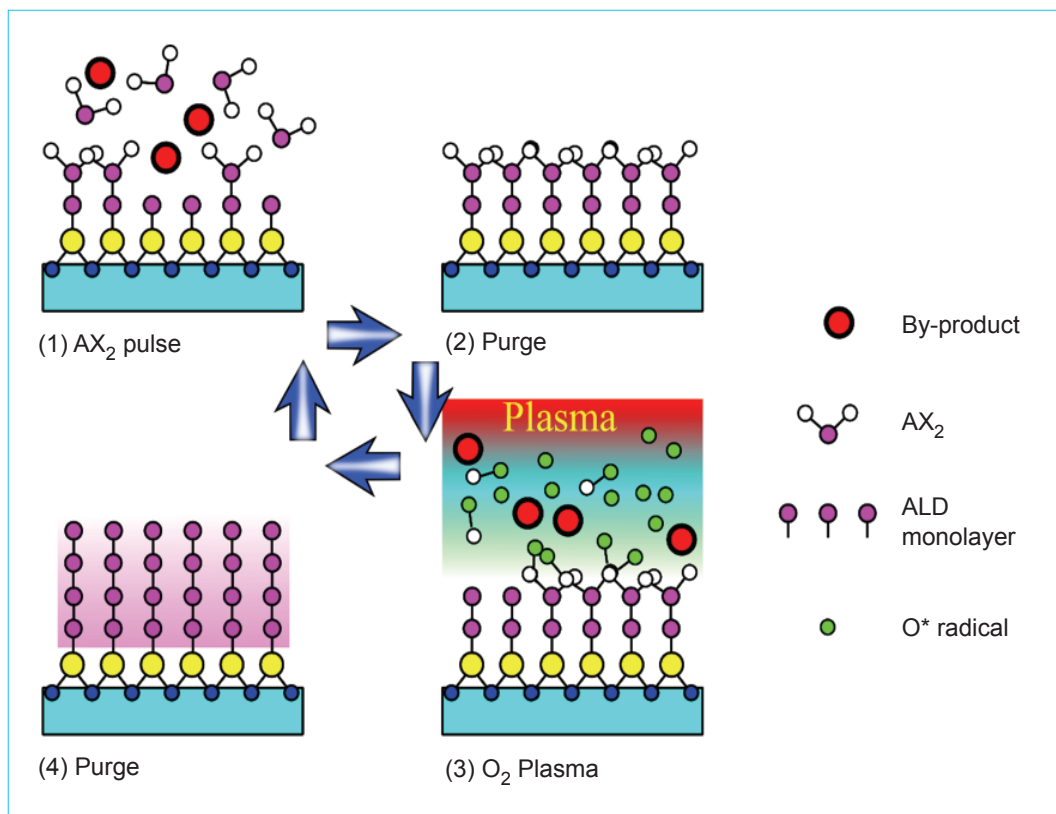
是電漿子水中銨離子污染氧化消除上 (plasmonic oxidization of ammonium)^(26, 27)。在 270 °C 製程溫度上可製作銱 (ruthenium) 緩衝層，以確保其上的銅鍍膜層導電率不會下降。PEALD 鍍製的氮化銱薄膜可以作為奈米級厚度的強擴散屏蔽。製程上也可以使用氫電漿 (hydrogen plasma) 作基板前處理，以強化銅原子的結晶聚核，增加 PEALD 製程銅鍍膜的附著性，並減低電阻率。

白金薄膜具有良好的化學穩定性、良好的熱穩定性以及低電阻率，在許多不同的應用上具有極佳潛力。本論文將同時介紹如何使用 PEALD 技術鍍製大面積白金奈米級厚度的連續薄膜。PEALD 技術鍍製的白金奈米薄膜平整且電阻率低，其材料表現接近於一般白金塊材的特性。因為其具有良好的穩定性與低電阻率，且鍍製厚度僅約數個奈米，具有獨特的電漿子承載能力。由於白金本身即可作為許多化學反應的觸媒，且其具有電漿子能量轉換與承載特性，因此 PEALD 技術所鍍製的奈米白金薄膜具有應用作電漿子光觸媒的潛力。

電漿子⁽²⁷⁻³¹⁾ 為獨特之光學現象，前人研究成果豐碩且深入。電漿子能量如何轉換與應用是未來相關技術發展之重要課題；諸如生醫感測、癌症標靶治療、高密度近場光學資料存儲、DNA 序列分析、LED 光輸出強化與太陽能電池或燃料電池之效能強化⁽³²⁾ 等等，乃至於我們先前研究之電漿子光觸媒反應，其相關應用研究在各項未來重要科技發展上有諸多成果與技術發展可行方向被提出。然而電漿子之應用層面雖然廣泛，但相關能量轉換如光能藉由電漿子轉換為化學能之量化研究卻不多見。在新進的研究中，電漿子可強化甚至是驅動光化學與光觸媒反應^(26, 33-35)，並獲得更佳的處理效能。

在各式的化工反應器中，旋轉床式反應器為最近二、三十年間發展出來之重要綠色化學反應技術。光觸媒旋轉床反應器，兼具泥漿床式反應器的高質傳反應效率優點，以及固定床式反應器之二氧化鈦微粒回收簡便優點^(32-34, 36)。在先前的研究中，利用一個電腦控制之伺服馬達，驅動表面鍍製有光觸媒之聚乙烯塑膠圓盤反應床自轉^(33, 34, 37)。待處理之液體由注射筒式幫浦注入光觸媒反應床上方。

圖 1.
電漿輔助原子層
沈積製程示意圖
(26)。



自轉中之光觸媒反應床所產生之離心力驅使甲基橙溶液向外散佈成表面上厚度均勻的水膜，同時光碟片表面所澱鍍附著光觸媒薄膜在汞燈照射下誘發進行光觸媒催化降解反應，破壞代處理汙染物之分子結構而達到降解或消除的效果。處理過之液體經由離心力驅動飛離光碟片後，由收集槽收集完成單次操作程序，或再次由蠕動式幫浦進行循環操作程序。旋轉床式反應器可進行批次循環重複處理待處理水中汙染物，亦可以連續流式模式與其他型態之水污染處理系統進行串聯操作，具有設置的便利性。同時，旋轉床式反應器亦可以進行堆疊式設計，以強化連續流模式處理效果⁽³⁵⁾。

本文將探討新一代旋轉床式反應器相關發展與成果，並進一步討論白金觸媒在水中鉍離子氧化反應中，光能量轉換為化學能量之過程。

二、電漿輔助原子層沈積製程

在本論文中，均勻白金奈米薄膜分別使用自製的 PEALD 系統鍍製在矽基板、170 nm 寬的深溝結

構以及 12 cm 直徑的玻璃基板上 (圖 1)^(26, 38-40)。交互噴入的前驅物水蒸氣，重複在基板表面依序完成化學吸附與前驅物的化學反應⁽³⁾。反應步驟描述如下。第一步，垂直注入氣體流引入 ALD 的反應前驅物水蒸氣，並進行樣品基板的前驅物化學吸附過程。第二步，引入氮氣沖洗腔體並移除揮發在腔體中的化學吸附反應副產品。第三步，在射頻匹配器 (radio frequency (RF) matching box) 中產生 13.56 MHz 的氧電漿源 (O₂ plasma source)。電漿是由許多帶電荷粒子如離子化的分子或原子組成，且可透過電磁場控制其流動。白金薄膜的成長品質，會受到本步驟操作時的腔體壓力與電漿曝光時間影響⁽¹⁸⁾。為了避免反應是以化學氣相沈積的方式進行，所使用的 PEALD 設備中建置了一個自動控制的快門開關擋板 (shutter)，以精準控制氧電漿的照射作用時間與白金前驅物蒸氣的噴射導入時間^(26, 38)。第四，引入氮氣沖洗腔體並移除揮發在腔體中的製程反應副產品。在 ALD 技術中，前面四個步驟完成了一個原子層堆疊的自我限制成長過程，可精準控制薄膜鍍製厚度，並可獲得良好而均

勻的高深寬比壕溝結構階梯覆蓋製程。只需要不斷重複前面四個步驟所組成的完整製程，即可依照重複迴圈數獲得所需要的鍍膜厚度⁽⁴¹⁾。

在自製的 PEALD 系統中，使用石英管連接電漿腔體與感應耦合電漿源。操控遠端控制的內建快門開關擋板 (shutter) 開關時間，只有容許氧電漿或製程氣體進入時才開啟。前驅物 MeCpPtMe_3 (Sigma-Aldrich, purity 98%) 蒸氣會在製成重複迴圈的第一步注入，注入時間為 0.5 秒。注入時 Ar/O_2 電漿已經開啟，時間為 3 秒。 Ar/O_2 電漿與前驅物反應生成化學吸附前驅物，自我限制的單層前驅物反應後生成物吸附在基板表面。電漿功率為 400 W，Ar 與 O_2 的輸入氣壓為 40 與 13.3 Pa。前驅物 MeCpPtMe_3 蒸氣的產生溫度為 70 °C，注入時間約為 0.2–0.5 s。製程基板溫度依照不同實驗設定為 100–200 °C。製程第四步之腔體沖洗用氮氣 (99.9995%) 沖洗時間為 5 s。至此，白金可以均勻成長在具有自然氧化層的矽基板 (100) 或是玻璃基板上。

鍍製完成的不同白金薄膜樣品使用低掠角 ($< 2^\circ$) 的 X-ray 繞射圖譜確認其晶格結構、密度與厚度，XRD 的光源是 18-kW rotating anode X-ray source (XRD: Rigaku TTRAX III)。此外，也進一步使用具有 Schottky 熱場發射源 (Schottky thermal field emitter; XPS: Perkin Elmer PHI 670) 的 X-ray 光子能譜 (ESCA PHI 1600 spectrometer) 確認其電子軌域分佈。鍍製薄膜的形貌與厚度則是使用高解析穿透視電子顯微鏡 (high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) micrograph; JEOL

JEM-2100F) 作確認，其量測時之加速電壓為 160–200 kV。使用原子力顯微儀 (AFM, Veeco Dimension 3100, processed in tapping mode)，量測分析其較大面積表面鍍製粗糙度。使用霍爾效應量測系統 (Accent/HL 5500PC) 確認其薄膜之片電阻值。

本論文中使用 PEALD 鍍製白金薄膜時並沒有預先鍍製晶種層，其製程溫度為 100–200 °C。自我限制的成長機制可控制其每一層的成長厚度約為 0.4 Å。在製程溫度為 175 °C 與 200 °C 時，設定 MeCpPtMe_3 噴射注入時間為 0.5 s，鍍製的白金薄膜在 XPS 圖譜下顯示了清楚的 74.3 eV (4f5/2) 與 71.1 eV (4f7/2) 訊號。此處的量測譜線位置已經過碳 carbon 1s (285.5 eV) 軌域譜線位置作校正過⁽⁴¹⁾。鍍製的白金薄膜同時在 XRD 量測上，顯現了結晶面 (111) 的面心立方 (fcc structure) 晶格結構訊號。相關量測與前人的結果大致相同^(18, 19)。製程溫度超過 200 °C 則能獲得平坦連續的白金鍍膜。在製程基板溫度為 100 °C 時，在沒有預先鍍製晶種下，其鍍製的白金薄膜在 HRTEM 量測影像中，則呈現由許多奈米白金顆粒多晶堆疊而成的薄膜結構。亦即較低的製程基板溫度會使得 MeCpPtMe_3 配位基 (ligands) 的佈植吸附效率較差，提昇製程基板溫度到 150 °C 時，即可獲得緻密的白金超低厚度膜層。

PEALD 製程可以在平面基板上大範圍鍍製平坦的白金薄膜，如圖 2(a) 的 SEM 量測與圖 2(b) 的 AFM 量測。在矽基板上鍍製的 8 nm 白金奈米薄膜，經過 AFM 量測顯示其粗糙度 (roughness) 為

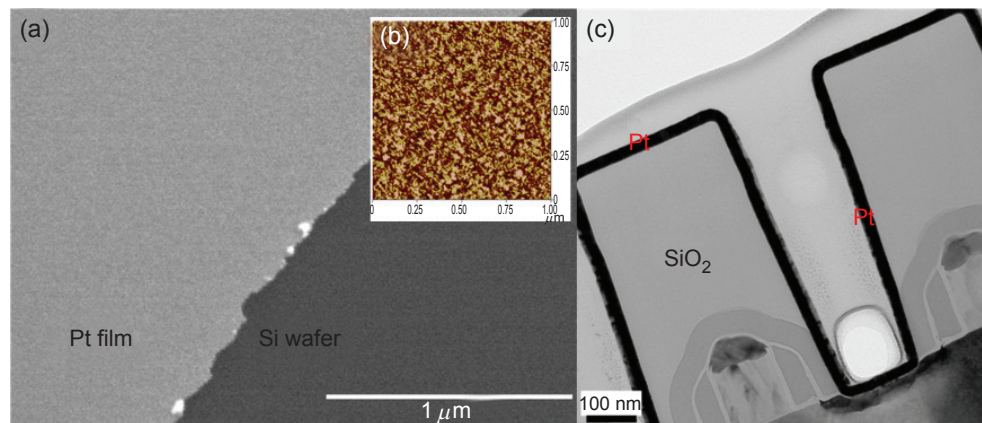


圖 2.
8 nm 白金奈米薄膜的 (a) SEM 量測與 (b) 的 AFM 量測。(c) 在深寬比為 3.5:1 的寬 170 nm 溝槽結構上，均勻鍍製 25.49 nm 的均勻厚度白金薄膜 (26)。

0.368 nm。而在具有大幅度高度或圖案變化的結構上鍍製均勻厚度的薄膜，如圖 2(c) 的 TEM 量測結果，目前已驗證技術上已經能夠在深寬比為 3.5:1 的寬 170 nm 溝槽結構上，均勻鍍製 25.49 nm 的均勻厚度白金薄膜。

高能量蝕刻用感應電漿輔助的 PEALD 系統，驗證了可以鍍製材料表現接近於塊材的白金薄膜。在製程基板溫度分別為 175 °C 與 200 °C 測試中，鍍製在具有天然氧化層矽基板上的 8 nm 白金薄膜，其片電阻值分別為 20 與 16 $\mu\Omega$ cm，如表 1。比較先前其他研究團隊的成果，使用高溫 ALD 則需要超過 300 °C 的製程溫度才能達到相近的片電阻值⁽¹⁹⁾。

PEALD 可以在沒有預先種晶的情況下，大面積鍍製白金奈米薄膜。並且，PEALD 所鍍製的大面積薄膜均勻，沒有過多的表面結構。此外，PEALD 更可以在具有大幅度高度變化甚至是高深寬比的結構上，厚度均勻的覆蓋，如圖 2(c)。且由於 PEALD 可以使用低溫製程即可達到接近塊材性質的超薄奈米級厚度均勻薄膜，對於需要經過許多不同製程才完成的微電子積體電路，可減低高製程溫度所造成的元件結構傷害。特別是在元件最小尺寸不斷微縮的過程中，製程溫度的降低具有重要意義。因此，在進階應用上，PEALD 非常適合於大面積的半導體微電子積體電路晶片的金屬薄膜或介電材料製作。

三、白金觸媒之光輔助光觸媒水中銨離子氧化

金屬材料是在溼化學應用中實現電漿子光觸媒反應的基本要素，相關的研究成果可以進一步延伸為重要的綠色環保技術。然而，要能在外加光照射下穩定誘發與承載電漿子能量，更需要能夠在奈米材料尺寸下，穩定維持其在嚴苛溼化學環境中的金屬性質。觸媒材料本身不能氧化或與其他化學物質起作用，以避免其自由電子濃度與特性的改變。在一般的電漿子光學中，金、銀、白金、銅、鋅、鎢、鋁、銻等為常見具有明顯光學反應的金屬材料。金為化學穩定材料，容易取得，但不是常用的

觸媒材料，且其鍍製在介電材料基板上的附著率不佳。銀、銅、鋅、鎢、鋁、銻在具有大幅度酸鹼與溫度變化的溼化學環境，甚至是在一般空氣中就會氧化，或與其他物質產生化學反應，無法維持其金屬特性。白金是一種傳統化學中常見的觸媒材料，同樣具有良好的電漿子反應，非常適合進行電漿子光觸媒技術的研究。白金可以在 pH 值與溫度大幅度變化的液體中，維持穩定的金屬特性與電漿子光學反應。然而白金同樣面臨與金一樣的問題，雖然其在介電材料上的覆蓋性與黏著性比金還好，但是在僅約數個奈米的厚度下，傳統濺鍍與蒸鍍製程所鍍製的奈米薄膜在嚴苛溼化學環境下，還是會有容易有脫落的問題。要解決鍍膜附著的問題，往往需要預先鍍製鈦或錳等材料作為黏著緩衝層，然而這會使得材料特性改變，也使得白金的電漿子光觸媒反應模型說明不易。因此，本論文選擇具有高質傳效率的旋轉床式光觸媒反應器，驗證使用 PEALD 技術所鍍製的單一層數個奈米厚度的白金鍍膜即具有良好的穩定性與附著性。

在本論文中，為了驗證數個奈米厚度白金鍍膜的穩定性，以及確認其電漿子光觸媒特性，我們使用 PEALD 成功在沒有預先鍍製種晶層或緩衝層的玻璃基板上，完成鍍製方法驗證。PEALD 技術在玻璃平面基板上，驗證了鍍製 8 nm 白金薄膜的技術能力。鍍製時之製程基板溫度為 200 °C，鍍製白金薄膜之密度約為 $20.7 \pm 0.6 \text{ g/cm}^3$ ，與一般塊材的結果相近。並且當鍍製厚度大於 8 nm 時，其片電阻值可以進一步減小至 12 $\mu\Omega$ cm 以下，與先前鍍製在具有自然氧化層的矽基板上的結果相近。鍍製白金薄膜顯示的低電阻值代表其具有足夠的自由電子濃度，可以在外加光照設下誘發電漿子光觸媒反應。因此，由 PEALD 所鍍製完成的白金薄膜與塊材具有接近的材料特性，非常適合作為電漿子光觸媒反應的操作材料。

在 12 cm 玻璃基板上鍍製的白金鍍膜樣品，如圖 3，驗證了自製的 PEALD 系統可以大面積鍍製均勻膜層。使用的玻璃基板材料是 B270，厚度為 1 mm。鍍製玻璃圓盤上的白金奈米薄膜可以用在電漿子光觸媒反應中^(39, 40)。本論文將展示其在高溫與大幅度 pH 值變化的溼化學環境中，可以穩定

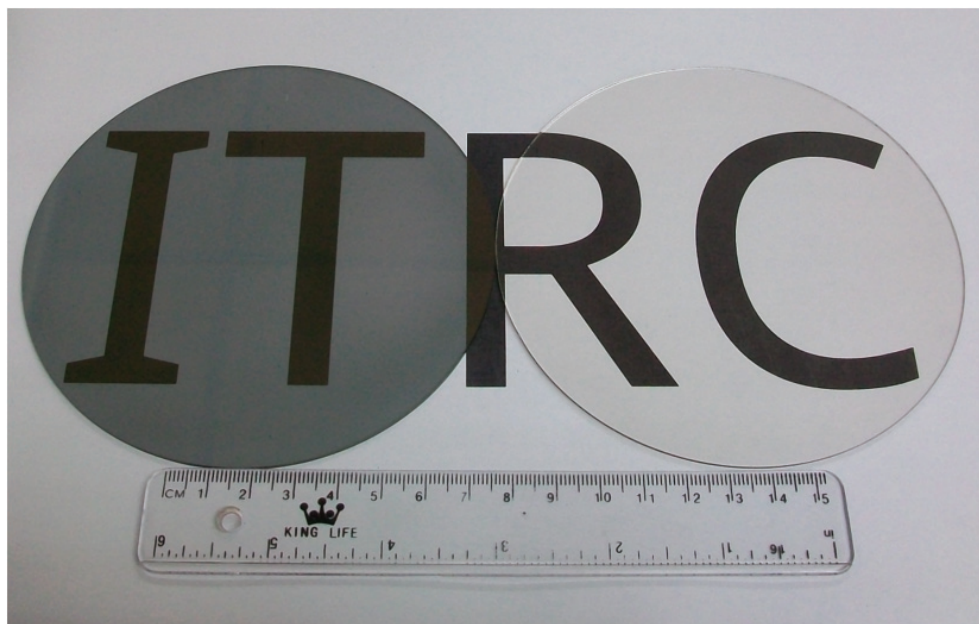


圖 3.
12 cm 之 B270 基板上鍍
製 8 nm 白金奈米薄膜
(26)。

進行電漿子光觸媒催化反應，並將之運用在水中銨離子污染的氧化消除上。

銨氮化合物或氨污染已經變成了目前嚴重的水污染問題，生物養殖或是人類活動排放廢水中富含的有機物則是最主要的污染來源。一般自然環境中，銨氮有機化合物可以透過微生物或細菌分解的方式消除。微生物法處理容量大，且處理設備單位設置與維護價格相對便宜。然而以細菌為基礎的自然氮循環過程其實非常脆弱，很容易因為銨氮污染的過度快速增加，酸鹼值 (pH) 的快速大幅度改變，或是水溫的快速變化而迅速崩解。一般銨氮類化合物的人工氧化消除中，往往採用需要高溫高壓封閉系統之濕氧法⁽⁴²⁻⁴⁵⁾ 進行觸媒反應。在文獻中的結果顯示，這一類的操作往往需要在高壓封閉鍋爐 (或是玻璃瓶中) 加熱至超過 150 °C。高溫高壓鍋爐之操作具有一定程度的危險性，耗費加熱能量，且操作後需要進行降溫。因為僅能執行批次操作，為了提升操作容量往往會使用大型反應槽體；占用空間大、且危險性更高，需要更占空間的槽體防爆設計與更複雜的調控設備⁽³⁶⁾。

旋轉床式反應器是一種綠色化學反應器，具有低壓、低功耗、安全性高、佔用空間小與可執行連續流操作等優點。旋轉床式反應器^(33, 34, 36, 37, 39, 40, 43) 操作中，其水溶液中物質之質傳效率極高，因此可

以強化與加快化學反應。運用旋轉床式反應器進行二氧化鈦、氧化鋅或其他光觸媒材料進行汙水處理，更具有高效率而不需回收光觸媒的優點^(33, 37, 39, 40)。如果能在旋轉床式反應器中，使用白金觸媒運用電漿子光觸媒反應進行銨氮污染的消除，對於綠色化學環保技術的發展非常重要。一般濕氧法會在高溫高壓環境中，進行銨離子的白金觸媒加速氧化。此外，白金在外加光照射下，同樣也是具有強烈電漿子響應的金屬材料之一。電漿子是自由電子在金屬表面的群集震盪現象，會在金屬表面產生侷域的高溫區域。運用在光觸媒反應上，已有有許多的研究驗證了具有更高操作效率表現的電漿子光觸媒反應^(33, 34, 39, 40, 46, 47)。

本論文介紹的電漿子光觸媒氧化實驗與先前的工作類似，同樣是在高效率的旋轉床式反應器中進行，其實驗架構示意圖如圖 4 所示。本實驗使用直徑為 12 cm，厚度為 0.5 mm 的 B270 基板 (modified soda-lime glass, Schott Duran, Germany) 作為旋轉反應床。旋轉床之操作轉速為 150 rpm，液體之饋送流速為 89 ± 1 mL/min。處理過之液體經過一個玻璃圓槽收集後，再次進入循環。每次實驗開始，加熱燈開啟等待 3 min 以確保操作條件相同，之後才開始注入待處理樣品水溶液。驅動電漿子光觸媒反應的光源是一個具有鋁製光反射杯的鹵素燈泡。

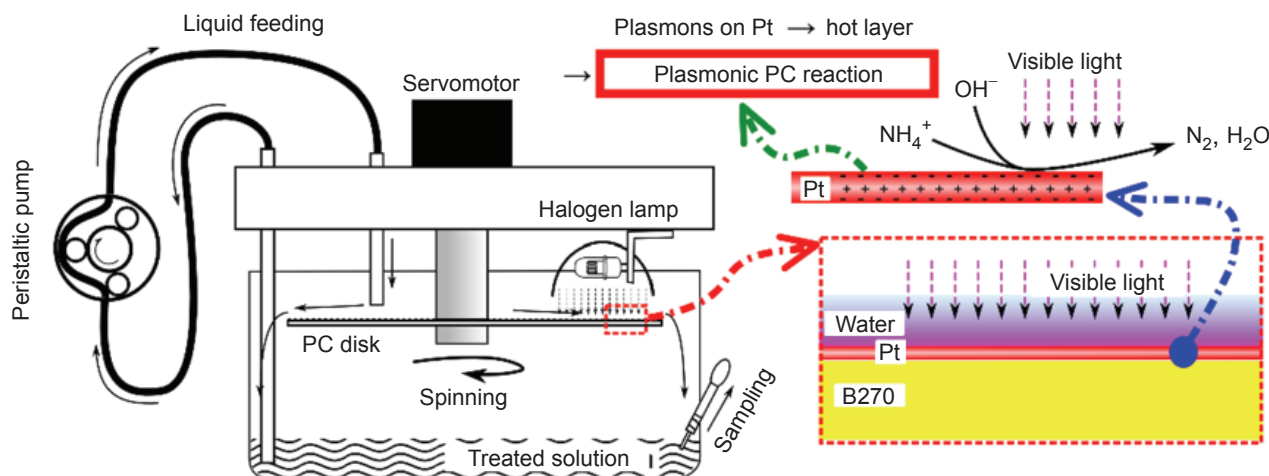


圖 4. 旋轉床式反應器應用於電漿子光觸媒常溫常壓水中銨離子消除實驗架構示意圖^(26, 39, 40)。

燈源與旋轉床間的間距為 1 cm。光照射區域約為 $2 \times 5 \text{ cm}^2$ 。本實驗與前面實驗一樣使用直徑為 12 cm，厚度為 0.5 mm 的 B270 基板 (modified soda-lime glass, Schott Duran, Germany) 作為旋轉反應床。操作電漿子光觸媒反應實驗的反應床，上面則額外使用原子層沉積技術在 200 °C 製成下鍍製了 8 nm 厚的白金薄膜。白金薄膜可以吸收寬頻帶的可見光與紅外光，並將光能量轉換為電漿子能量，以供給強化白金觸媒銨離子氧化所需能量。旋轉床之操作轉速為 150 rpm，液體之饋送流速為 $89 \pm 1 \text{ mL/min}$ 。處理過之液體經過一個玻璃圓槽收集後再次進入循環。100 mL 樣品溶液之處理時間為 30 分鐘，每次實驗開始前燈源需開啟 3 min 預熱。沒有照光之對照時間則等待 3 min 以確保操作條件相同。

本實驗使用蒸散率低的氯化銨鹽水溶液 (2.3 mM, NH_4Cl , Mallinckrodt Baker Inc., USA)，模擬具有銨離子污染的水樣品。待處理溶液預先使用氫氧化鈉增加其酸鹼值，並以一組未添加氫氧化鈉之溶液作為實驗對照組。處理前後的樣品水溶液皆以單一化合物目標染色劑 (LR- $\text{NH}_4\text{-A}$, LR- NO_2 , and LR- NO_3) 處理過，並使用數位水分析儀

(Lambda-9000, Kyoritsu Chemical-Check Lab., Corp., Japan) 以特定光吸收法測量銨 (NH_4^+)、亞硝酸根 (NO_2^-) 與硝酸根 (NO_3^-) 等離子之濃度。處理前後水溶液之酸鹼值與溫度，則是以桌上型的多功能酸鹼值測試計 (CyberScan pH2100, Eutech Instruments) 測量。

實驗結果如表 1。30 min 的處理過程後，產生的亞硝酸鹽與硝酸鹽極少且低於最低測定極限。添加 OH^- 使其 pH 增加至 12 時，液體自然增散所造成溫度降低的影響減小。液體溫度降低來自於 NH_4^+ 受 OH^- 氧化反應所需要吸收之能量。因此，大部分的銨離子是被直接氧化成氮氣而散逸至空氣中。因此，常溫常壓下，旋轉床可執行銨離子氧化之人工氮循環過程，並不需要使用高溫高壓的溼氧法。

先前實驗結果顯示^(39, 40)，增加外加光強照射強度，在有或沒有白金觸媒層的存在下皆可增加水中銨離子的消去率。水溶液因為可以吸收紅外線並增加其溫度，因此會增加水中銨離子的消去率，但是消去率的增加會因為吸熱量的限制而有限制。但是當白金膜層存在時，白金之吸收外加光轉換為電漿子能量並進一步轉換為熱能之效率更佳，因此可

表 1.
一般環境下之水中銨離子氧化
實驗^(26, 39, 40)。

	NH_4^+ (mM)	pH	Temperature (°C)
Original	2.3	12	24
Final	0.41 ± 0.06	11.51 ± 0.01	28.5 ± 0.2

以獲得更佳之觸媒銨離子氧化效果。在先前實驗中使用純白金 (Pt) 奈米鍍膜作為觸媒，進行水中銨離子 (NH_4^+) 直接光觸媒氧化之實驗。在有或沒有白金鍍膜的旋轉床作為反應器的實驗中，皆驗證了添加氫氧化鈉所產生的 OH^- 離子可在常溫常壓下與 NH_4^+ 反應，並將之氧化。在目前搜尋獲得的文獻中，通常是必須要在高溫高壓環境下且需要有觸媒參與才能完成類似反應。因此，此項結果驗證了在高質傳效能之旋轉床式反應器中， NH_4^+ 之氧化反應可以藉由 OH^- 離子作為氧化劑而產生。更進一步使用寬頻光源驅動下，可以促使白金鍍膜因為電漿子反應而產生侷域高溫，從而誘發其觸媒活性。使用寬頻光源驅動下的白金觸媒，可以驅動獲得比沒有光觸媒反應更佳之銨離子 (NH_4^+) 直接光觸媒氧化效率，因此驗證了電漿子光觸媒反應之實現。

先前實驗結果顯示^(39, 40)，未加入氫氧化鈉之氯化鈉水溶液，其最終液體溫度分別比原始操作室溫 24 °C 增加了約為 5.15 °C (有 Pt) 與 3.88 °C (無 Pt)。兩者溫度差為 1.27 °C。在此將散逸至大氣與管路的熱量是為一個固定值，並加以忽略。透過熱量計算公式計算熱量的變化，分析實驗結果之數據，可換算估計白金薄膜受光照射後之侷域每秒吸收材料熱能可使其溫度達到 551 °C。考慮每秒輸入 1.5 mL 待處理液體於具有 8 nm 白金鍍膜之反應床上，可使待處理液體之溫度達到 176 °C，高於一般高溫高壓白金觸媒濕氧法之操作溫度，促使氫氧根對銨離子之氧化在白金觸媒作用下之操作效率更形提升。如此，可驗證自製 PEALD 薄膜可以承受高溫加熱，仍能維持其材料穩定。

由本論文可以知道，PEALD 技術所鍍製的數個奈米厚度白金薄膜具有良好的材料穩定性與光觸媒活性，可使用在光觸媒光波導介面旋轉床反應器中。因此 PEALD 鍍製奈米及白金薄膜不只是在傳統大面積半導體積體電路晶片製作上具有重要意義，同時也是一項可以應用在光觸媒反應上非常重要的綠色光子學技術，可以提升光觸媒反應器技術之表現，達到減低反應器體積、減少廢棄物排放及減低操作過程中能源或資源消耗的減容、減廢及減耗三項目標。旋轉床式反應器與電漿子光觸媒反應對於現代光化學的研究非常重要。

四、結論

本論文驗證了低溫電漿輔助原子層沈積製程所鍍製的白金奈米薄膜具有接近於塊材的材料表現，耐高溫，化性穩定，可用於濕化學電漿子光觸媒反應之使用。實驗驗證了低溫電漿輔助原子層沈積製程可鍍製單一品相之奈米薄膜，經由 XPS 與 XRD 之量測結果，可知道鍍製的奈米薄膜具備有清楚的 4f 軌域訊號 (74.3 eV (4f5/2) and 71.1 eV (4f7/2))，以及 (111) 結晶面的 fcc 晶相組成結構。8 奈米以上的白金薄膜具有小於 12 $\mu\Omega$ 的導電阻抗。此外，在嚴苛濕化學高質傳效率旋轉床式反應器中，驗證其具有良好的化學與溫度穩定性，可用於製作旋轉床式反應器中所使用的具有白金奈米薄膜反應床。

誌謝

筆者在此感謝國科會計畫 MOST 103-2221-E-492-043 之研究經費支持。

參考文獻

1. 柯志忠, et al., *ALD 設備與產業展望*, 科儀新知, **35** (2), 71 (2013).
2. T. Suntola, Atomic layer epitaxy, *Materials Science Reports*, **4** (5), 261 (1989).
3. M. Leskelä, and M. Ritala, *Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures*, *Thin Solid Films*, **409** (1), 138 (2002).
4. M. Ritala, et al., *Perfectly Conformal TiN and Al₂O₃ Films Deposited by Atomic Layer Deposition*, *Chemical Vapor Deposition*, **5** (1), 7(1999).
5. T. C. Tien, et al., *Growth mode transition of atomic layer deposited Al₂O₃ on porous TiO₂ electrodes of dye-sensitized solar cells*, *Thin Solid Films*, **520** (6), 1745 (2012).
6. R.K.Grubbs, et al., *Nucleation and growth during the atomic layer deposition of W on Al₂O₃ and Al₂O₃ on W*. *Thin Solid Films*, **467** (1-2), 16 (2004).
7. T. Suntola, and J. Antson, *Method for producing compound thin films*, United States (1977).
8. S. Vilhunen, et al., *Atomic layer deposited TiO₂ films in photodegradation of aqueous salicylic acid*, *Separation and Purification Technology*, **66** (1), 130 (2009).
9. E.Cianci, et al., *Atomic layer deposited TiO₂ for implantable brain-chip interfacing devices*, *Thin Solid Films*, **520** (14), 4745

- (2012).
10. H. Kim, et al., *Robust TaN_x diffusion barrier for Cu-interconnect technology with subnanometer thickness by metal-organic plasma-enhanced atomic layer deposition*, Journal of Applied Physics, **98**, 014308 (2005).
 11. Y. Zhu, K. A. Dunn, and A.E. Kaloyeros, *Properties of ultrathin platinum deposited by atomic layer deposition for nanoscale copper-metallization schemes*, Journal of Materials Research, **22** (05), 1292 (2007).
 12. B.H. Lee, et al., *UV-enhanced atomic layer deposition of ZrO₂ thin films at room temperature*, Thin Solid Films, **518** (22), 6432 (2010).
 13. Y. S. Song, et al., *Optical and electrical properties of transparent conducting gallium-doped ZnO electrodes prepared by atomic layer deposition for application in organic solar cells*, Thin Solid Films, **546**, 271 (2013).
 14. O. K. Kwon, et al., *PEALD of a Ruthenium Adhesion Layer for Copper Interconnects*, Journal of The Electrochemical Society, **151** (12), 753 (2004).
 15. S. H. Kwon, et al., *Initial Stages of Ruthenium Film Growth in Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition*, Journal of The Electrochemical Society, **155** (5), 296 (2008).
 16. Y. Zhu, K. Dunn, and A. Kaloyeros, *Platinum Liner Deposited by Atomic Layer Deposition for Cu Interconnect Application*, ECS Transactions, **1** (10), 63(2006).
 17. Jiang, X. and S.F. Bent, *Atomic Layer Deposition of Platinum for Solid Oxide Fuel Cells*, ECS Transactions, **3** (15), 249 (2007).
 18. H.C.M. Knoops, et al., *Remote Plasma ALD of Platinum and Platinum Oxide Films*, Electrochemical and Solid-State Letters, **12** (7), 34(2009).
 19. T.Aaltonen, et al., *Atomic Layer Deposition of Platinum Thin Films*, Chemistry of Materials, **15** (9), 1924 (2003).
 20. S.W.Kim, et al., *Improvement of Copper Diffusion Barrier Properties of Tantalum Nitride Films by Incorporating Ruthenium Using PEALD*, Journal of The Electrochemical Society, **155** (11), 885 (2008).
 21. Q.Xie, et al., *Growth Kinetics and Crystallization Behavior of TiO₂ Films Prepared by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition*, Journal of The Electrochemical Society, **155** (9), 688 (2008).
 22. H.D.Trinh, et al., *The influences of surface treatment and gas annealing conditions on the inversion behaviors of the atomic-layer-deposition Al₂O₃ /n-In.53Ga.47As metal-oxide-semiconductor capacitor*, Applied Physics Letters, **97** (4), 042903(2010).
 23. S.Kim, et al., *Characteristics of HfO₂ thin films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition using O₂ plasma and N₂O plasma*, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, **24** (3), 1088 (2006).
 24. L. Wu, and E. Eisenbraun, *Effects of Hydrogen Plasma Treatments on the Atomic Layer Deposition of Copper*, Electrochemical and Solid-State Letters, **11** (5), 107 (2008).
 25. H.C.M.Knoops, et al., *Deposition of TiN and TaN by Remote Plasma ALD for Cu and Li Diffusion Barrier Applications*, Journal of The Electrochemical Society, **155** (12), 287 (2008).
 26. B.H.Liu, et al., *Platinum thin films with good thermal and chemical stability fabricated by inductively coupled plasma-enhanced atomic layer deposition at low temperatures*, Thin Solid Films, **566** (0), 93 (2014).
 27. H.J. Huang, D.P. Tsai, and A.Q. Liu, *A Plasmonic Liquid Waveguide Sensor Using Nanoparticles for Label-Free Measurement Applications in Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (μTAS 2008)*, San Diego, California, USA (2008).
 28. Y.H.Lin, and D.P. Tsai, *Near-field scanning optical microscopy using a super-resolution cover glass slip*, Opt. Express, **20** (15), 16205 (2012).
 29. A.Q. Liu, et al., *Label-free detection with micro optical fluidic systems (MOFS): a review*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, **391** (7), 2443(2008).
 30. H.Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer (1988).
 31. H.J. Huang, et al., *Plasmonic optical properties of a single gold nano-rod*, Opt. Express, **15** (12), 7132 (2007).
 32. C.T.Lin, et al., *A simple fabrication process of Pt-TiO₂ hybrid electrode for photo-assisted methanol fuel cells*, Microelectronic Engineering, **88** (8), 2644 (2011).
 33. H.J. Huang, K.C. Huang, and D.P. Tsai, *The Light Absorption Measurement of a Plasmonic Photocatalyst in the Circular Plane Waveguide of a Photocatalytic Dual Light Source Spinning Disk Reactor*, Optical Review, **20**, 236 (2013).
 34. 黃鴻基, 表面電漿光觸媒光波導介面旋轉床反應器之水汙染處理, 科儀新知, **34** (4), 82 (2013).
 35. C.N. Lin, et al., *Photocatalytic degradation of methyl orange by a multi-layer rotating disk reactor*, Environmental Science and Pollution Research, **19** (9), 3743 (2012).
 36. 黃鴻基 和 劉柏亨, 室溫鈹水汙染處理之表面電漿光觸媒能量轉移, 科儀新知, **199**, 88 (2014).
 37. Y.L.Chen, et al., *ZnO nanorod optical disk photocatalytic reactor for photodegradation of methyl orange*, Opt. Express, **21** (6), 7240 (2013).
 38. Liu, B., 2010: Taiwan, application number 387,707.
 39. H.J. Huang, B.H. Liu, and J.A. Yeh, *Ammonium oxidization at room temperature and plasmonic photocatalytic enhancement*, Catalysis Communications, **36** (0), 16 (2013).
 40. H.J. Huang, and B.H. Liu, *Plasmonic Energy Transformation in the Photocatalytic Oxidation of Ammonium*, Catalysis Communications, **43**, 136 (2014).
 41. J.W. Elam, M.D. Groner, and S.M. George, *Viscous flow reactor with quartz crystal microbalance for thin film growth by atomic layer deposition*, Review of Scientific Instruments, **73** (8), 2981 (2002).
 42. S. Cao, et al., *Catalytic wet air oxidation of wastewater containing ammonia and phenol over activated carbon*

- supported Pt catalysts*, Catalysis Today, **88** (1-2), 37 (2003).
43. C.M. Hung, J.C. Lou, and C.H. Lin, *Removal of ammonia solutions used in catalytic wet oxidation processes*, Chemosphere, **52** (6), 989 (2003).
44. D.K. Lee, J.S. Cho, and W.L. Yoon, *Catalytic wet oxidation of ammonia: Why is N₂ formed preferentially against*, Chemosphere, **61** (4), 573 (2005).
45. J. Taguchi, and T. Okuhara, *Selective oxidative decomposition of ammonia in neutral water to nitrogen over titania-supported platinum or palladium catalyst*, Applied Catalysis A: General, **194-195** (0), 89 (2000).
46. J.Wu, et al., *Application of Optical-fiber Photoreactor for CO₂ Photocatalytic Reduction*, Topics in Catalysis, **47** (3), 131 (2008).
47. J.J. Chen, et al., *Plasmonic Photocatalyst for H₂ Evolution in Photocatalytic Water Splitting*, The Journal of Physical Chemistry C, **115** (1), 210 (2010).



黃鴻基先生為國立台灣大學物理系博士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心副研究員。

Hung Ji Huang received his Ph.D. in Department of Physics from National Taiwan University. He is currently an associate researcher in Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.



劉柏亨先生為國立台灣科技大學機械工程碩士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心助理研究員。

Bo-Heng Liu received his M.S. in mechanical engineering from National Taiwan University of Science and Technology. He is currently an assistant researcher at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.