

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

รายงานผลการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาขั้วไฟฟ้าเพชรสำหรับแหล่งกำเนิดโอโซนแบบแยกสารละลายด้วย

ไฟฟ้า

Development of diamond Electrode For Electrolytic Ozone Generators



รศ.สมศักดิ์ เขียร์ศิริกุล

Assoc. Prof. Somsak Cheirsirikun

RCH

OD

575

D52

๙๘๘๙๗

เลขหมู่.....

120241

เลขทะเบียน.....

วัน, เดือน, ปี..10..11..2555

b.....
i.....

ได้รับการสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการสภาวิจัยแห่งชาติ

ประจำปีงบประมาณ 2552

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทคัดย่อ

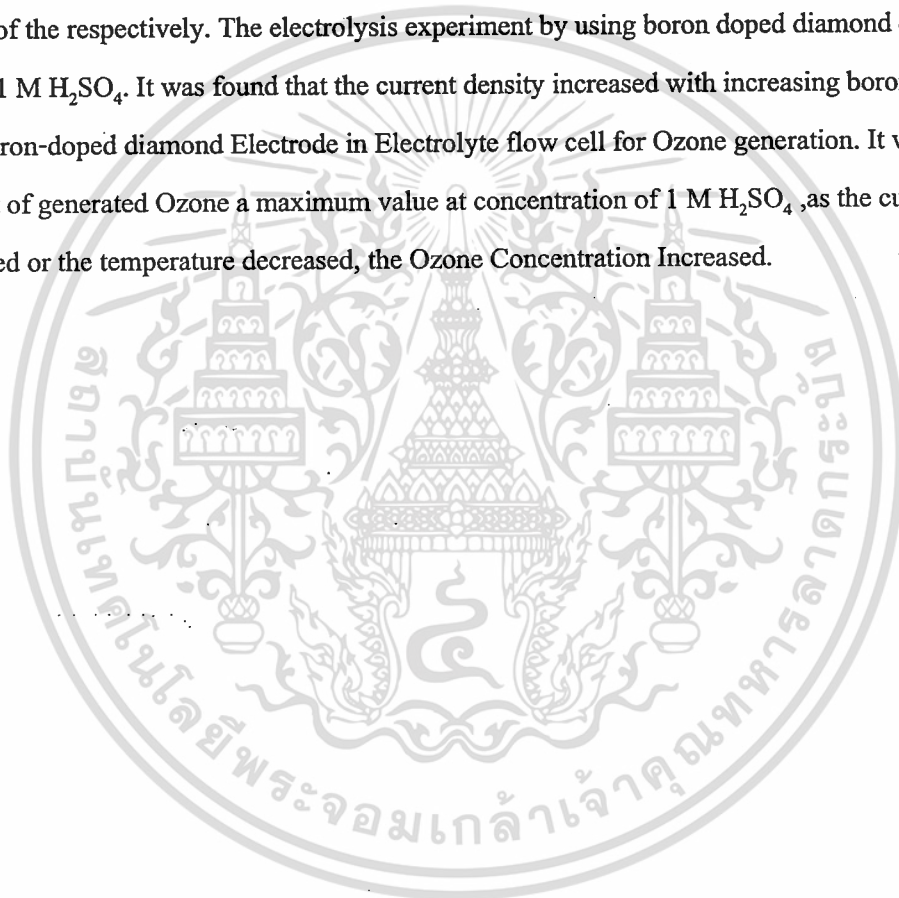
รายงานฉบับนี้ทำการศึกษาและพัฒนาขั้วไฟฟ้าเพชรสำหรับแหล่งกำเนิดไอโซนแบบแยกสารละลายด้วยไฟฟ้า โดยใช้ฟิล์มเพชรที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการ CVD แบบลดความร้อน ที่เติมอะตอมสารเจือโบรอน บนฐานรองซิลิคอนควบคุมเงื่อนไขให้ได้ความหนา 6 ไมโครเมตร มีการควบคุมพื้นที่ฟิล์มเพชรโดยเทคนิคการใช้ชั้นซิลิคอนไดออกไซด์เป็นหน้าฉากป้องกันการเกิดเพชร ทำการวิเคราะห์ผิวหน้าฟิล์มเพชรและความหนาด้วยเครื่อง SEM คุณลักษณะโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง XRD วิเคราะห์คุณภาพฟิล์มเพชรด้วยเครื่อง Raman Spectroscopy ศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มโดยใช้ Four-point probe วัดสภาพต้านทานไฟฟ้าและใช้เทคนิค Hall Effect หาความหนาแน่นพาหะ เมื่อทำการทดลองขั้วไฟฟ้าเพชรแบบแยกสารละลายด้วยไฟฟ้าในสารละลาย 1 M H₂SO₄ พบว่าเมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าเพชรที่มีสารเจือโบรอนเพิ่มขึ้น ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อทำการทดลองขั้วไฟฟ้าเพชร ในระบบแยกสารละลายด้วยไฟฟ้าแบบสารละลายไหลต่อเนื่อง พบว่าที่สารละลาย 1M H₂SO₄ จะให้ปริมาณความเข้มข้นไอโซนได้สูงสุด และเมื่อทำการลดอุณหภูมิสารละลาย Electrolyte ทำให้ปริมาณความเข้มข้นไอโซนเพิ่มขึ้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ABSTRACT

This report Studied and developed diamond Electrode for Electrolyte Ozone Generator, boron-doped diamond film was Synthesized on a Si substrate by Hot-Filament CVD with the optimization Condition for film thickness 6 μm . This diamond film has the active area of electrode Control dimensions by technique uses SiO_2 be a mask Protecting diamond film formation. SEM ,XRD ,Raman spectroscopy, four-point probe in additional and Hall Effect technique were used to analyze surface structures and thickness measurement, to analyze qualities, to measure the resistivity ,and to measure carriers concentrations of the respectively. The electrolysis experiment by using boron doped diamond electrode were placed in 1 M H_2SO_4 . It was found that the current density increased with increasing boron doping level. Using Boron-doped diamond Electrode in Electrolyte flow cell for Ozone generation. It was found that the amount of generated Ozone a maximum value at concentration of 1 M H_2SO_4 ,as the current density increased or the temperature decreased, the Ozone Concentration Increased.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตกรรมประกาศ

ในนามผู้วิจัยขอขอบคุณสภาวิจัยแห่งชาติที่ให้การสนับสนุนงบประมาณ

สุดท้ายผู้วิจัยขอขอบคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์ ภาควิชาอิเล็กทรอนิกส์ หอปฏิบัติการไมโคร

อิเล็กทรอนิกส์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่อำนวยความสะดวกไม่ว่าจะเป็น
เครื่องมือ สถานที่ และบุคลากร อาทิเช่นนักศึกษาและนักวิจัย

รศ.สมศักดิ์ เขียวศิริกุล



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	V
สารบัญรูป.....	VI
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 วัตถุประสงค์ของ โครงการวิจัย.....	3
1.2 ขอบเขตของ โครงการวิจัย.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎี.....	5
2.1 หลักการและการพิจารณาฟิล์มเพชร.....	5
2.2 รอยต่อระหว่าง โลหะและสารกึ่งตัวนำ.....	15
2.3 ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางเพชรเจือ โบรอน.....	20
บทที่ 3 การออกแบบและการสร้าง.....	22
3.1 การออกแบบขั้วไฟฟ้าฟิล์มเพชร.....	22
3.2 การออกแบบโคอะเฟรม.....	25
3.3 ขั้นตอนกระบวนการสร้างขั้วไฟฟ้าเพชรชนิดพีบนฐานรองซิลิคอน.....	26
บทที่ 4 การทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	33
4.1 การสังเคราะห์ฟิล์มเพชร.....	33
4.2 ผลการศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรตามพื้นที่ที่กำหนด โดยใช้ SiO_2	41
เป็นหน้าฉากป้องกัน	
4.3 การทดลองแยกสารละลายด้วยไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าเพชร.....	45
บทที่ 5 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	50
เอกสารอ้างอิง.....	52

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1.1 คุณสมบัติทางกายภาพของเพชรเปรียบเทียบกับซิลิคอน.....1
และแกเลียมอาร์เซไนด์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 ตำแหน่งอะตอมใน Cubic Cell.....	5
รูปที่ 2.2 โครงสร้างของเพชร.....	6
รูปที่ 2.3 ไดอะแกรมของอนุภาคเพชรแบบต่างๆ.....	6
ก) แบบ Cubo-Octahedron ข) แบบ Twined Cubo-Octahedron	
ค) แบบ Decahedral wulff-Polyhedron ง) แบบ Icosahedro	
รูปที่ 2.4 รูปร่างผลึกที่ได้จากการสังเคราะห์เพชรด้วยระบบ MP CVD.....	7
ก) แบบผลึกเดี่ยว Cubo-Octahedron และ Twined	
ข) แบบ Icosahedron ค) แบบ Decahedral-Wulff-Polyhedron	
รูปที่ 2.5 ไดอะแกรมกระบวนการทางเคมีที่เกิดขึ้นในรีแอกเตอร์ CVD ของเพชร.....	8
รูปที่ 2.6 ขั้นตอนการนิวเคลียชัน.....	11
รูปที่ 2.7 ภาพจำลองการก่อตัวของฟิล์มเพชรที่มีลักษณะเป็นแบบ โพลีคริสตัลไลน์.....	12
รูปที่ 2.8 คุณลักษณะแบบจำลองของ CVD การพอกพูนเพชรและการพอกพูนคาร์บอนในรูป ของแข็งหลายชนิด.....	13
รูปที่ 2.9 โครงสร้างแถบพลังงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N).....	16
รูปที่ 2.10 โครงสร้างแถบพลังงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำชนิดพี(P).....	17
รูปที่ 1.19 โครงสร้างและแถบพลังงานของรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำเมื่อได้รับไบแอส แรงดัน ไปข้างหน้า (สารกึ่งตัวนำชนิดพีให้ศักย์บวกและโลหะให้ศักย์ลบ).....	18
รูปที่ 2.12 โครงสร้างและแถบพลังงานของรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำเมื่อได้รับไบแอส แรงดัน ไปข้างหน้า (สารกึ่งตัวนำชนิดพีให้ศักย์ลบและโลหะให้ศักย์บวก).....	18
รูปที่ 2.13 เมื่อขั้วไฟฟ้าเพชรวางอยู่ในสารละลาย H_2SO_4	21
รูปที่ 3.1 มาร์คกำหนดตำแหน่ง.....	22
รูปที่ 3.2 มาร์คกำหนดพื้นที่ฟิล์มเพชร.....	23
รูปที่ 3.3 มาร์คกำหนดพื้นที่การเกิดชั้นซิลิคอน.....	23
รูปที่ 3.4 มาร์คลวดลายโลหะ.....	24
รูปที่ 3.5 มาร์คเปิดช่องโลหะต่อขั้วไฟฟ้า.....	24
รูปที่ 3.6 ภาพตัดขวางแสดงลักษณะการกัดแบบแอนไอโซโทรปิก.....	25
รูปที่ 3.7 ขั้นตอนกระบวนการสร้างขั้วไฟฟ้าฟิล์มเพชร.....	29
(ก) แผ่นซิลิคอนเริ่มต้นขนาด 100 (ข) แผ่นซิลิคอนที่ขัดผิวหน้าด้วยครีมเพชรขนาด 0.25 ไมครอน	
(ค) Etch Si_3N_4 ออก ด้วยกรด Buffer (ง) Etch N_4 ด้านหลัง	
(จ) สร้างชั้นออกไซด์ (ฉ) สร้างฟิล์มเพชร	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(ช) กัด EPD	(ซ) ขั้วไฟฟ้าฟิล์มเพชรที่เสร็จสมบูรณ์	
รูปที่ 3.8	ภาพถ่ายเครื่องสังเคราะห์ฟิล์มเพชร.....	30
รูปที่ 3.9	แผนภาพไอโซแกรมของระบบเครื่องสังเคราะห์ฟิล์มเพชรแบบลดความร้อน.....	31
	(ก) ภาพด้านบน (ข) ภาพตัดขวางด้านหน้า	
รูปที่ 3.10	ขั้วไฟฟ้าเพชรบนฐานรองซิลิคอนที่เสร็จสมบูรณ์ จะทำการเก็บบรรจุเพื่อต่อสายไฟฟ้า และนำไปทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีต่อไป.....	32
รูปที่ 4.1	ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์กำลังขยาย 100 เท่าของผิวหน้า..... แผ่นซิลิคอนที่ขัดด้วยครีมเพชร 0.25 ไมครอน	33
รูปที่ 4.2	ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มจากภาพถ่าย SEM ของระนาบ (111).....	35
รูปที่ 4.3	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของระนาบ (111).....	36
รูปที่ 4.4	ภาพถ่ายความหนาฟิล์มเพชรด้วย SEM.....	37
รูปที่ 4.5	เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์คุณภาพฟิล์มเพชรด้วย Raman Spectroscopy..... เมื่อใช้ก๊าซ H_2 200 scem. ต่อปริมาณ C_2H_5OH โดยปริมาตร ก) 2% ข) 1.5% ค) 1%	38
รูปที่ 4.6	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสภาพต้านทานไฟฟ้ากับอัตราส่วน โบรอนต่อคาร์บอน.....	39
รูปที่ 4.7	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นของพาหะที่..... อัตราส่วน โบรอนต่อคาร์บอนค่าต่าง ๆ	40
รูปที่ 4.8	แผนภาพแสดงผลความหนาของชั้น SiO_2 ที่มีต่อพื้นที่ลวดลายของฟิล์มเพชร..... (ก) กรณี SiO_2 บาง (ข) กรณี SiO_2 หนา	41
รูปที่ 4.9	ภาพถ่ายเส้นลวดลายและระยะห่างฟิล์มเพชรที่มีขนาดผลิตจากต้นแบบ.....	42
รูปที่ 4.10	ภาพถ่ายความโค้งมนฟิล์มเพชรที่เกิดขึ้นบริเวณมุมจากทั้งสี่ด้าน.....	42
รูปที่ 4.11	ภาพถ่ายปลายขอบละลายเส้นฟิล์มเพชรที่มีขนาดผลิต.....	43
รูปที่ 4.12	ภาพถ่ายช่องว่างระหว่างฟิล์มเพชรที่มีฟิล์มเพชรเกิดล้าเข้าไปในชั้น SiO_2	44
รูปที่ 4.13	ภาพถ่ายพื้นฟิล์มเพชรที่มีบริเวณจุดบกพร่อง.....	44
รูปที่ 4.14	วงจรแสดงการทดลองการแยกสารละลายด้วยไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าฟิล์มเพชร.....	45
รูปที่ 4.15	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับการป้อนศักดาไฟฟ้า..... บวกที่ขั้วไฟฟ้าเพชรที่มีปริมาณสารเจือโบรอนค่าต่าง ๆ	46
รูปที่ 4.16	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับการป้อนศักดาไฟฟ้า..... ลบที่ขั้วไฟฟ้าเพชรที่มีปริมาณสารเจือโบรอนค่าต่าง ๆ	47
รูปที่ 4.17	ระบบ Electrolysis แบบการไหลต่อเนื่องสำหรับแหล่งกำเนิด O_3 โดยใช้ขั้วไฟฟ้าเพชร.....	47
รูปที่ 4.18	ปริมาณความเข้มข้น O_3 ที่สาร Electrolyte H_2SO_4 ค่าต่างๆ.....	48
รูปที่ 4.19	ความเข้มข้นปริมาณ O_3 ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ค่าต่างๆที่อุณหภูมิ..... สาร Electrolyte $5 \text{ } ^\circ C, 27 \text{ } ^\circ C, 50 \text{ } ^\circ C$	49

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาวิจัยเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ในการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา VII ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

สำหรับเพชร เป็นรูปหนึ่งของคาร์บอนเป็นธาตุหมู่ 4 ประเภทสารกึ่งตัวนำ จึงมีคุณสมบัติที่สามารถนำมาสร้างสิ่งประดิษฐ์อิเล็กทรอนิกส์ได้เช่นเดียวกับซิลิคอน และแกเลียมอาร์เซไนด์ ดังในตารางที่ 1 วัสดุเพชรมีช่องว่างแถบพลังงานต้องห้าม 5.5 eV เหมาะสมที่จะนำมาใช้งานที่อุณหภูมิสูง ๆ และเหมาะสมสำหรับพัฒนาเป็นสิ่งประดิษฐ์ ตรวจจับการ Radiation เป็นอย่างมาก โดยการพัฒนาเป็นเซนเซอร์แสง UV-Deep UV เซนเซอร์ X-Ray และเซนเซอร์ Nuclear radiation นอกจากนี้แล้วเพชรมีค่าความคล่องตัวของโฮลสูง สามารถที่จะนำมาสร้างเป็นสิ่งประดิษฐ์อิเล็กทรอนิกส์ความถี่สูงได้ และวัสดุเพชรมีค่า Young's Modulus ที่มีค่าสูงมากเหมาะสมที่จะพัฒนาเป็นสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำทางกล เช่น เซนเซอร์วัดอัตราการไหล และเซนเซอร์วัดความดัน เป็นต้น ซึ่งคาดว่าในอนาคต สิ่งประดิษฐ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีคุณสมบัติพิเศษสามารถทนความร้อนสูงจะต้องสร้างโดยใช้วัสดุของเพชร หรือสารประเภทกลุ่มที่มีช่องว่างแถบพลังงานกว้าง

ตารางที่ 1.1 คุณสมบัติทางกายภาพของเพชรเปรียบเทียบกับซิลิคอนและแกเลียมอาร์เซไนด์

Materials	Diamond	Si	GaAs
Crystal structure	Diamond	diamond	zinc blende
Energy gap (eV)	5.5	1.12	1.43
Electron mobility (cm ² /V.S)	2000	1500	8500
Hole mobility (cm ² /V.S)	1800	600	400
Dielectric constant	5.7	11	12.8
Lattice constant (Å ^o)	3.567	5.431	5.653
Density (g/cm ³)	3.515	2.42	5.32
Breakdown field (V/cm)	10 x 10 ⁶	5 x 10 ⁶	6 x 10 ⁶
Saturated velocity (cm/s)	2.7 x 10 ⁷	10 ⁷	2 x 10 ⁷
Thermal conductivity (W/cm K)	20	1.5	0.5
Young's Modulus (dynes/cm ²)	105 x 10 ¹¹	11.3 x 10 ¹¹	-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และฟ้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในช่วงเวลามากกว่า 30 ปีที่ผ่านมา ได้มีการศึกษาประสิทธิภาพของวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบใช้ในทางเคมีไฟฟ้า โดยมีการศึกษาในโครงสร้างลักษณะต่าง ๆ เช่น Carbon Fiber Glassy Carbon และ Graphite และ Diamond เป็นต้น โดยพิจารณาจากความสามารถการนำไฟฟ้า ความทนทานต่อการกัดกร่อนทางเคมี และลักษณะของสารกึ่งตัวนำ โดยเฉพาะฟิล์มเพชรเจือโบรอนมีผู้สนใจอย่างมากที่จะนำมาเป็นวัสดุทางเคมีไฟฟ้า โดยพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางเคมี และทางอิเล็กทรอนิกส์ มีความเหมาะสมมาเป็นขั้วไฟฟ้าเคมี นักวิจัยหลายกลุ่มทำการพัฒนาฟิล์มเพชรเจือโบรอนมาใช้ในทางเคมีไฟฟ้านั้น ได้คุณสมบัติที่ดีหลายประการของฟิล์มบางเพชรเจือสารโบรอน ได้แก่ มีความแข็งแรง ความต้านทานต่ำ มีความทนทานต่อการกร่อนทางเคมี ความสามารถนำความร้อนได้ดีและเป็นวัสดุโปร่งแสงผ่านได้ตลอดย่าน $E_g = 5.5 \text{ eV}$ ซึ่งเป็นค่ากว้างมาก เป็นต้น และโครงสร้างของคาร์บอนในโมเลกุลของเพชรนั้นมีการจัดเรียงตัวเป็นแบบ Six-member ring และสร้างพันธะแบบ sp^3 โดยแต่ละวงจะมีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน ส่วนการเจือโบรอนในเพชรนั้น โบรอนจะอยู่ระหว่างอะตอมภายในโมเลกุลโดยสร้างพันธะกับโมเลกุลของคาร์บอน ซึ่งจะทำให้เกิดลักษณะของ อิเล็กตรอนและโฮล ขึ้นทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ภายในโมเลกุลได้และระหว่างโมเลกุลดียิ่งขึ้น การเจือสารโบรอนจะทำให้ในขั้นตอนการสังเคราะห์เพชร เพื่อให้มีคุณสมบัติการนำไฟฟ้า ในปัจจุบันขั้วไฟฟ้าเพชรได้มีการใช้งานในการแยกสารละลายด้วยไฟฟ้า โดยทั่วไปการแยกสารละลายด้วยไฟฟ้าจะใช้เวลาความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าต่ำ เพื่อให้ Background current มีค่าน้อย ซึ่งเหมาะสมกับการใช้เป็นเซนเซอร์ทางเคมี ใช้ในระบบไฟฟ้าเคมีเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณหรือความเข้มข้นของสารที่ต้องการ เช่น ระบบโวลแทมเมตรี (Voltammetry) ระบบแอมแปโรเมตรี (Amperometry) เป็นต้น แต่ในทางอุตสาหกรรมเกี่ยวกับการแยกสารละลายด้วยไฟฟ้าเช่น การชุบด้วยไฟฟ้า การบำบัดน้ำเสีย การแยกน้ำด้วยไฟฟ้า และแหล่งกำเนิดไอโซทอปแยกสารละลายด้วยไฟฟ้า เป็นต้น ขั้วไฟฟ้าเพชรจะต้องมีความหนาแน่นกระแสสูง เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีพื้นที่มาก ขนาดใหญ่และในการสร้างขั้วไฟฟ้าฟิล์มเพชรที่มีพื้นที่ขนาดใหญ่ นิยมใช้ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรแบบ Hot-filament CVD

ในปัจจุบัน โรงงานอุตสาหกรรมขนาดย่อมและขนาดใหญ่ ได้เพิ่มจำนวนมากขึ้น ประกอบกับชุมชนที่มีความเจริญรุ่งเรืองทางเศรษฐกิจจำนวนประชากรและที่อยู่อาศัยจะมีจำนวนเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้มลพิษและน้ำเสียจากอุตสาหกรรมและชุมชนถูกปล่อยทิ้งลงในแหล่งน้ำเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนมากจนไม่สามารถที่จะบำบัดโดยวิธีการทางธรรมชาติได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งน้ำเสียจากอุตสาหกรรม มีความหลากหลายของน้ำเสียที่แตกต่างกัน เช่น น้ำเสียจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี อุตสาหกรรมการย้อม การชุบโลหะ อุตสาหกรรมผลผลิตทางการเกษตร อุตสาหกรรมอาหารทะเล และการเลี้ยงสัตว์น้ำ อุตสาหกรรมผลิตสารยาฆ่าแมลง และกำจัดวัชพืชต่าง ๆ เป็นต้น ซึ่งการกำจัดน้ำเสียมักมีด้วยกันหลายวิธีขึ้นอยู่กับชนิดน้ำเสีย เช่น

วิธีบำบัดทางชีวภาพโดยการใช้จุลินทรีย์ย่อยสลาย สารในน้ำเน่าเสียซึ่งต้องใช้เวลามากในการบำบัด ถ้ามีน้ำเสียจำนวนมากจะไม่ประสบความสำเร็จ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิธีการบำบัดน้ำเสียทางเคมี วิธีการนี้จะบำบัดน้ำเสียได้เป็นจำนวนมากและรวดเร็ว วิธีทางเคมีต้องเสียค่าใช้จ่ายจำนวนมากต้องมีที่เก็บสารเคมี และต้องระมัดระวังอันตรายจากสารเคมี การใช้สารเคมีบำบัดน้ำเสียอาจก่อให้เกิดตะกอนเคมีจำนวนมากซึ่งต้องนำไปทำกำจัดต่ออีกครั้งหนึ่ง การบำบัดทางเคมีช่วยกำจัดเซลล์จุลินทรีย์ที่แขวนลอยออกจากน้ำเสียได้ส่วนหนึ่งแต่ยังมีจุลินทรีย์หลงเหลืออยู่มากพอและอาจเป็นอันตรายได้ เมื่อปล่อยน้ำเสียลงในแหล่งน้ำที่มีผู้ใช้น้ำใช้ประโยชน์ในการอาบ และบริโภค ซึ่งจุลินทรีย์บางชนิดก่อให้เกิดโรค เช่น ไทฟอยด์ อหิวรารี และพยาธิ เป็นต้น

วิธีการบำบัดน้ำเสียด้วยโอโซน จะช่วยลดปริมาณตะกอนจากน้ำเสียและฆ่าเชื้อโรคที่เกิดขึ้นจากน้ำเสีย ซึ่งวิธีการนี้ใช้โอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี สามารถทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ที่เป็นพิษ (Toxic organic) ส่วนมากได้ดีและผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาส่วนมากจะมีพิษน้อยลง และถูกย่อยสลายทางชีวภาพได้ ค่าพลังงานอิสระของโอโซนมีค่าถึง 400 KJ/mol ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ว่าปฏิกิริยาออกซิไดซ์โดยโอโซนจะดำเนินไปได้อย่างสมบูรณ์ และโอโซนในน้ำจะเกิดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์สูงมากทำให้ผนังเซลล์ของแบคทีเรียถูกทำลายและโอโซนยังทำลายไวรัสได้ดีอีกด้วย ในด้านศตวรรษที่ 20 ประเทศฝรั่งเศสได้มีการใช้โอโซนฆ่าเชื้อโรคในน้ำประปาและมีการแพร่หลายมากขึ้น หลายประเทศในยุโรป ตะวันตก และอเมริกา นิยมใช้บำบัดสี กลิ่น และฆ่าเชื้อในน้ำประปา และยังกำจัดสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายยากในน้ำเสีย

สำหรับโอโซนที่ใช้ในปัจจุบันได้จากระบบโอโซนแบบโคโรนา โดยการป้อนอากาศหรือ O_2 เข้าไปในระบบทำให้ออกซิเจนแตกตัวและรวมตัวกันเป็นก๊าซโอโซน จากนั้นผสมน้ำกับก๊าซโอโซนให้ได้น้ำโอโซนอิ่มตัวโดยวิธี Turbine, Diffusers และ Injection เป็นต้น ซึ่งเห็นได้ว่าน้ำโอโซนที่ใช้ในการบำบัดน้ำหรือฆ่าเชื้อมีขั้นตอนที่ยุ่งยาก ประสิทธิภาพต่ำและค่าใช้จ่ายสูง ถ้าได้มีการพัฒนาระบบโอโซนเป็นแบบแหล่งกำเนิดโอโซนชนิดแยกสารละลายด้วยไฟฟ้า จะทำให้น้ำโอโซนที่ได้มีค่าใช้จ่ายต่ำสะดวกในการใช้งาน ไม่ใช้ระบบผสมน้ำกับโอโซน แต่ระบบนี้ใช้น้ำเป็นสารในการกำเนิดโอโซนในน้ำและจำเป็นต้องใช้ขั้วไฟฟ้าเพชรชนิดพีในการแยกน้ำเป็นก๊าซโอโซน ดังนั้นจากเหตุผลดังกล่าวข้างต้น เห็นได้ว่าการพัฒนาขั้วไฟฟ้าเพชรชนิดพีบนวัสดุต่าง ๆ เช่น Si, Ni, SUS316 จะเป็นพื้นฐานสำคัญ การพัฒนาระบบบำบัดน้ำเสียด้วยไฟฟ้า สำหรับการพัฒนาระบบแหล่งกำเนิดโอโซนแบบแยกสารละลายด้วยไฟฟ้า เป็นต้น

1.1 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. พัฒนาขั้วไฟฟ้าเพชรชนิดพีบนฐานรองซิลิคอน
2. พัฒนาระบบขึ้นพื้นฐานของแหล่งกำเนิดโอโซนแบบแยกสารละลายด้วยไฟฟ้า

1.2 ขอบเขตของโครงการวิจัย

โครงการวิจัยนี้ เป็นการพัฒนากระบวนการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรชนิดพีบนฐานรองซิลิคอน ระบาย 100 ที่เตรียมผิวหน้าซิลิคอนด้วยการขัดผิวหน้ากับครีมเพชรขนาด 0.25 ไมโครเมตร และทำการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรชนิดพีด้วยเครื่อง CVD แบบลดความร้อน ทำการศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าของ ขั้วไฟฟ้าเพชรที่เงื่อนไขต่าง ๆ เช่น ความหนา ความเข้มข้นสารเจือ ขนาดรูปร่างและพื้นที่ขั้วไฟฟ้าเพชร ในเงื่อนไขที่เหมาะสม จะถูกนำมาประกอบเป็นระบบ แหล่งกำเนิดไอโซนแบบแยกสารละลายด้วย ไฟฟ้าชั้นพื้นฐานเพื่อศึกษาปริมาณ ไอโซนที่เกิดขึ้น

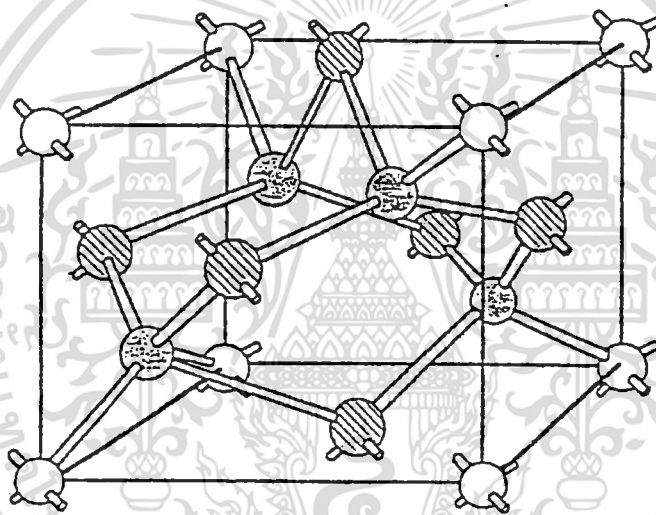


บทที่ 2 ทฤษฎี

2.1 หลักการและการพิจารณาฟิสิกส์เพชร

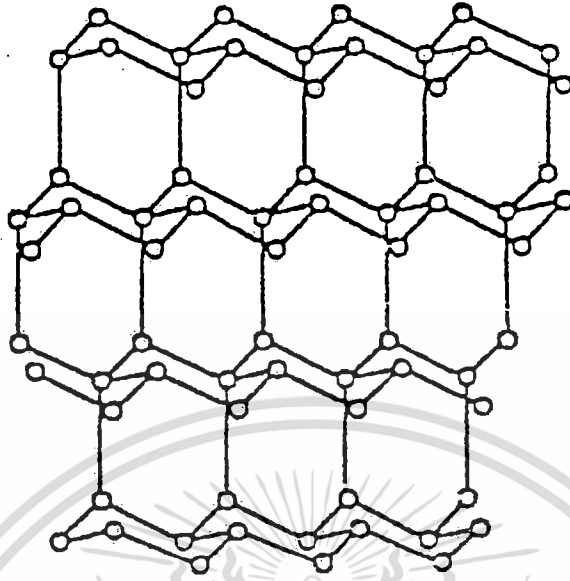
2.1.1 ลักษณะโครงสร้างผลึกเพชร

ลักษณะโครงสร้างของผลึกเพชรซึ่งมีลักษณะโครงสร้างผลึกเป็นแบบ face-centered diamond cubic ในหนึ่งเซลล์ (unit cell) ดังในรูปที่ 2.1 จะประกอบด้วย 8 อะตอมบริเวณมุมของเซลล์ และ 6 อะตอมที่เหลื่ออยู่ที่ตำแหน่งหนึ่งในสี่ที่ว่างของลูกบาศก์ วัตถุแยกจากอะตอมที่อยู่บริเวณมุมของเซลล์ อะตอมคาร์บอนแต่ละอะตอมจะจับอะตอมคาร์บอนได้อีก 4 อะตอมด้วยพันธะโควาเลนต์แบบ sp^3



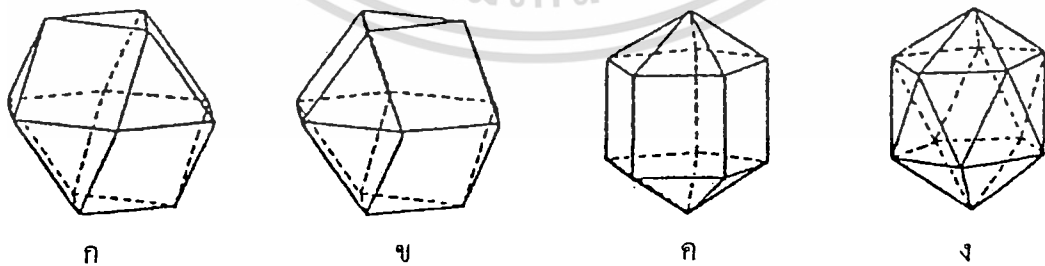
รูปที่ 2.1 ตำแหน่งอะตอมใน Cubic Cell

สำหรับพันธะการยึดเหนี่ยวของผลึกโครงสร้างผลึก (111) จะมีอะตอมของคาร์บอนจำนวน 6 อะตอม จับกันเป็นลักษณะวงแหวน โดยอะตอมแต่ละอะตอมของระนาบข้างเคียงวางในตำแหน่งสูงและต่ำสลับกัน เมื่อนำชั้นของทรงกลมซ้อนกัน ทำให้เห็นลักษณะเลขที่ซ้อนเป็นชั้นๆ ของวงแหวน อะตอมคาร์บอนทั้งหกที่ใช้พันธะร่วมกันรูปที่ 2.2 การฟอร์มของ cubic ใช้พันธะร่วมกันของแต่ละชั้น นั้น จะเชื่อมต่อกันด้วย staggered bond ในทิศทางของ [11] ลักษณะการเรียงตัวจะเป็นแบบ ABCABCABC.....ซ้ำๆ กัน โครงสร้างผลึกแบบนี้มี ค่าคงที่ของผลึก 3.56 อังสตรอม และความยาวพันธะมีค่า 1.54 อังสตรอม ในการวิเคราะห์เพชรด้วย Raman spectroscopy กรณีเพชรที่มีโครงสร้างเป็นผลึกจะมีตำแหน่งยอดสัญญาณเกิดขึ้นที่ 1332 cm^{-1} แต่กราฟไฟที่มีตำแหน่งยอดสัญญาณเกิดขึ้นที่ 1484 cm^{-1} ว่าจะไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และ 5 องค์อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของเพชร

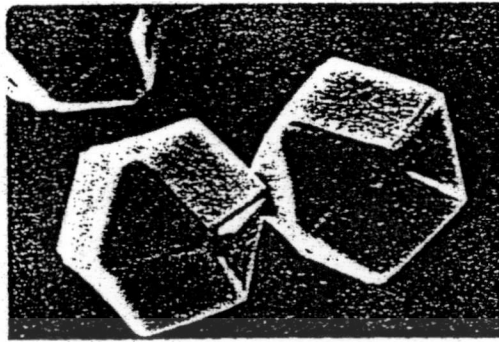
สำหรับรูปร่างของผลึกเพชรสามารถเกิดขึ้น ได้หลายรูปแบบซึ่งขึ้นอยู่กับสถานะของก๊าซเพชร ในขณะที่ฟอร์มผลึกเพชรรูปร่างต่างๆ ของผลึกสามารถเกิดขึ้น ดังรูปที่ 2.3 โดยรูปที่ 2.3 (ก) จะเป็นรูปแบบที่ง่ายที่สุดของผลึกเดี่ยว ที่สามารถเกิดขึ้นได้ในระนาบ 111 และระนาบ 100 เรียกว่า cubo-octahedron เกิดขึ้น 2 ส่วนแยกจากกันเรียกว่า twined cubo-octahedron ในรูปที่ 2.3 (ข) ถ้ามีคู่เหมือนของ cubo-octahedron เกิดขึ้นแยกจากกัน 5 ส่วนสมมาตรกันเรียกว่า Decahedral-Wulff-polyhedron ดังรูปที่ 2.3 (ค) และถ้ามีค่าเหมือนเกิดขึ้นแยกจากกัน ใน 20 ส่วนสมมาตรกันหรือเกิดจากผลึกรูปเดี่ยว 20 หน่วยนั่นเองเรียกว่า Icosahedron ดังรูปที่ 2.3 (ง) ซึ่งรูปร่างของผลึกเพชรต่างๆ นี้สามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้เครื่อง MPCVD ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.3 ไดอะแกรมของอนุภาคเพชรแบบต่างๆ

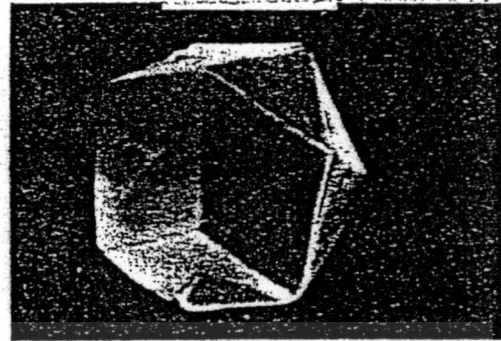
ก) แบบ Cubo-Octahedron ข) แบบ Twined Cubo-Octahedron

ค) แบบ Decahedral wulff-Polyhedron ง) แบบ Icosahedro



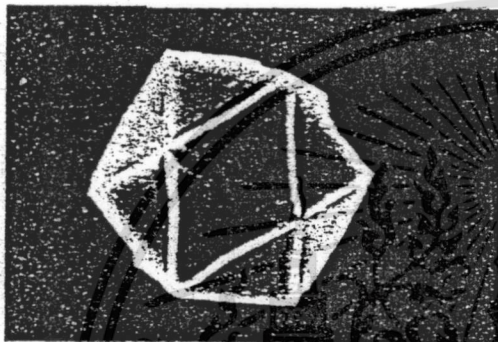
ก

5 μm



ค

1 μm



ข

1 μm

รูปที่ 2.4 รูปร่างผลึกที่ได้จากการสังเคราะห์เพชรด้วยระบบ MP CVD

ก) แบบผลึกเดี่ยว Cubo-Octahedron และ Twined

ข) แบบ Icosahedron ค) แบบ Decahedral-Wulff-Polyhedron

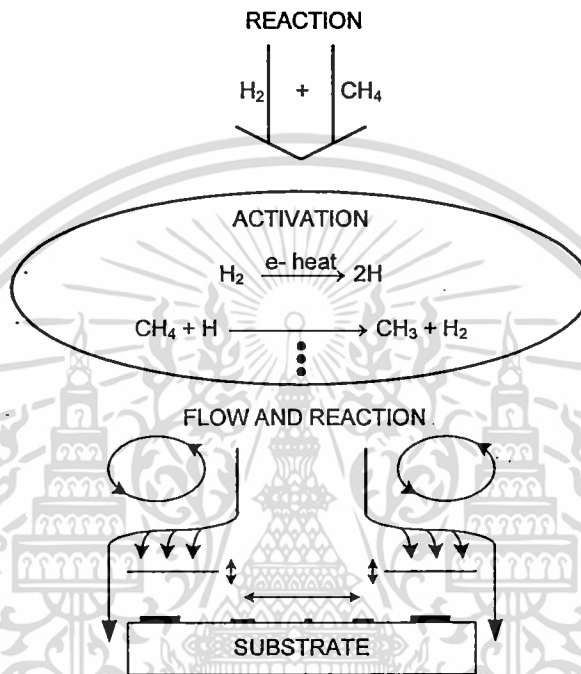
2.1.2 กลไกทางเคมีการสังเคราะห์เพชรด้วยกระบวนการ CVD

การปลูกผลึกเพชรจากสภาวะไอ เริ่มจากการนิวเคลียชันให้ผลึกก่อตัว จากนั้นการพอกพูนของคาร์บอนที่เพิ่มขึ้น ทำให้ขนาดของผลึกมีขนาดใหญ่ สำหรับกลไกการปลูกผลึกเพชรจากสภาวะเฟสก๊าซ นิยมการใช้วิธีการ CVD ซึ่งจะทำให้การสังเคราะห์เพชรประสบความสำเร็จได้ สำหรับกลไกของกระบวนการ CVD จะขึ้นอยู่กับเทคโนโลยีของขบวนการและวัสดุ ที่ให้สภาวะแวดล้อมของการปลูกผลึกด้วยวิธีการนี้ มีความซับซ้อนและเปลี่ยนแปลงตลอดเวลา ดังรูปที่ 2.5 ได้ใช้ก๊าซ CH_4 และก๊าซ H_2 เป็นตัวทำปฏิกิริยา เมื่อให้พลังงานหรืออุณหภูมิสูงในพื้นที่การกระตุ้นก๊าซด้วยวิธีต่างๆ เช่น พลาสมา ลวดความร้อน หรือ Combustion Flame ทำให้ก๊าซเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นจำนวนมากภายในเวลา 10^{-9} วินาที สามารถเกิดการชนและถ่ายเทพลังงานจนให้กับก๊าซอื่นได้ภายในเวลา 10^{-4} ถึง 10^{-1} วินาที การเกิดปฏิกิริยาเหล่านี้ จะส่งผ่านเข้าไปยังบริเวณปฏิกิริยาที่ฐานรองด้วยแรงของการไหล การแพร่ และการพา ในบริเวณที่ใกล้กับฐานรอง การแพร่จะแพร่จนเข้าสู่บริเวณที่มีการไหลหยุดนิ่ง เรียกว่า boundary layer บนพื้นผิวฐานรองจะมีขบวนการหลายอย่างเกิดขึ้นได้ เช่น การดูดกลืน การคาย การแพร่บริเวณผิว

นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์เพชร เช่น การควบคุมอุณหภูมิและเวลาในการปลูกผลึกเพชร ซึ่งอาจมีผลต่อขนาดและรูปร่างของผลึกเพชรได้ นอกจากนี้ การเลือกใช้อุปกรณ์และวัสดุในการปลูกผลึกเพชรก็มีความสำคัญไม่แพ้กัน

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และเนื้อสาร ซึ่งปฏิกิริยาเคมีเหล่านี้ จะมีประโยชน์ต่อการปลูกเพชรให้เพิ่มขึ้นหรือลดลงได้ ดังนั้นจึงต้องพิจารณาถึงความสำคัญที่สัมพันธ์กับข้อมูล ขบวนการพื้นผิว เช่น พลังงานเชิงซ้อนของอนุกรมพื้นผิว โครงสร้างบริเวณพื้นผิวและองค์ประกอบของพื้นผิวการวิเคราะห์ การสังเคราะห์เพชรด้วยวิธี CVD ต้องเข้าใจหลักการของสารคาร์บอนในทางเคมี และการพอกพูนที่เสถียร ทำให้การปลูกผลึกดำเนินถึงขั้น



รูปที่ 2.5 ไคอะแกรมกระบวนการทางเคมีที่เกิดขึ้นในรีแอกเตอร์ CVD ของเพชร

ในทางเคมีของการควบคุมที่เป็นปัจจัยหลักในการนิเวศเอ็น การปลูกผลึก และความสมบูรณ์ผลึก จากหลักการข้างต้นสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับ การสังเคราะห์เพชรด้วยวิธี CVD แต่ต้องควบคุมอุณหภูมิให้เหมาะสมกับการพอกพูนของเพชร ซึ่งเฟสนี้จะตรงกันข้ามกับเฟสของ กราไฟท์

การสังเคราะห์เพชรด้วยวิธี CVD มีคุณลักษณะที่สำคัญแตกต่างขบวนการปลูกผลึกวิธีอื่นหลายประการสรุปดังนี้

1. อะตอมคาร์บอนสามารถมีรูปแบบพันธะทางเคมีที่แตกต่างกันหลายชนิด โดยมีวาเลนซ์อิเล็กตรอน Sp , Sp^2 และ Sp^3 รวมกันอยู่ทำให้คุณลักษณะที่ได้ตรงกันข้ามกับเนื้อวัสดุคาร์บอนและพฤติกรรมทางเคมี ที่มีพันธะเป็น Sp^3 ดังนั้นการสังเคราะห์เพชรด้วยวิธี CVD ทำให้ได้เพชรมีคาร์บอนเป็นพันธะ Sp^3 แต่ถ้าอุณหภูมิและความดันมีการเปลี่ยนแปลงที่สัมพันธ์กับพันธะ Sp^2 ทำให้คาร์บอนเป็นกราไฟท์ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และ 8 ยิงอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. พื้นผิวและชนิดของก๊าซในการปลูกผลึกเป็น โมเลกุล ไม่ใช่อะตอมทั้งนี้เป็นเพราะพันธะคาร์บอนมีความแข็งแรง

3. ปฏิกริยา CVD ของเพชรเกิดขึ้นที่อุณหภูมิฐานรองต่ำให้คุณภาพของผลึกที่ดี เมื่อเปรียบเทียบกับ CVD ชนิดอื่น ดังนั้นทำให้การแอนนیلเพื่อจำกัดจุดบกพร่องที่เกิดจากการสังเคราะห์เพชรด้วยวิธี CVD จึงมีความจำเป็นน้อยกว่ากระบวนการปลูกผลึกที่อุณหภูมิสูง

สำหรับกระบวนการปลูกผลึกเพชร สามารถแบ่งพิจารณาได้ 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนแรก การนิวคลีเอชัน ของกลไกฐานรองที่เป็นเนื้อสารเพชร และฐานรองที่เป็นเนื้อสารอื่น ขั้นตอนที่สอง การปลูกผลึกจะขึ้นอยู่กับลักษณะของก๊าซในระบบและกลไกบนพื้นผิว ที่ทำให้เกิดเลททิซของผลึกเพชร

2.1.3 การนิวคลีเอชัน

การควบคุมการนิวคลีเอชัน เพื่อให้ได้ขนาดผลึก, ระบายผลึกและคุณสมบัติที่เหมาะสม ในการประยุกต์ใช้งานฟิล์มเพชร ต้องคำนึงถึงความเรียบของฟิล์ม ขนาดของผลึกที่เท่ากันและ จุดบกพร่องของผลึกมีน้อย สำหรับการนิวคลีเอชันเพชรด้วยวิธี CVD เพื่อให้ได้ฟิล์มเพชรที่มีคุณภาพสูง ต้องกำหนดแนวทางพิจารณาการควบคุมการนิวคลีเอชันดังนี้

1. พลังงานจลน์เทอร์โมไดนามิกของนิวคลีเอชัน และการปลูกผลึกจะสัมพันธ์กับพารามิเตอร์ของการทดลอง
2. ลักษณะพื้นผิวฐานรองที่มีการนิวคลีเอชัน สามารถเปลี่ยนแปลงการนิวคลีเอชันได้จากสถานะแวดล้อมของ CVD
3. การปลูกผลึกเริ่มต้นบนฐานรองที่มีการเตรียมและ ไม่ได้เตรียม จะได้นิวคลีเอชันในระดับจุลภาค
4. ผลของนิวคลีเอชันบนฐานที่เป็นเพชรธรรมชาติ จะได้ชั้นฟิล์มเพชรเป็นไฮโมอิพิแทกซี การนิวคลีเอชันเพชรจากกระบวนการ CVD ได้ทำให้เงื่อนไขการก่อตัวของอนุภาคพลังงานอิสระของระบบเกิดการกำจัดคาร์บอนตัวของกราไฟท์นิวเคลียส และทำให้นิวเคลียสของเพชรที่ความเสถียรมาก ซึ่งเป็นการกำจัดคาร์บอนที่มีพันธะ Sp^2 โดยสถานะแวดล้อมของการปลูกผลึกเพชรต้องทำให้มีโมเลกุลของไฮโดรเจนจำนวนมากอย่างอิมพั หรือก๊าซผสมที่มีอัตราส่วนของ C/H ต่ำ ซึ่งจะได้มาจากการใช้เทคนิคกระตุ้นเฟสก๊าซ เช่น การใช้หลอดความร้อน โมเลกุลไฮโดรเจนทำหน้าที่ลดความดันบางส่วนของเฟสก๊าซ ที่ทำให้เกิดการนิวคลีเอชันของกราไฟท์ สำหรับการฟอร์มตัวของผลึกเพชรที่มีจุดบกพร่องเกิดขึ้นที่ผิวหน้า จะสามารถทำให้เกิดการนิวคลีเอชันของ กราไฟท์ขึ้น โดยสถานะเช่นนี้ทำให้อัตราการปลูกผลึกเพชรและคุณภาพผลึกเพชรลดลง

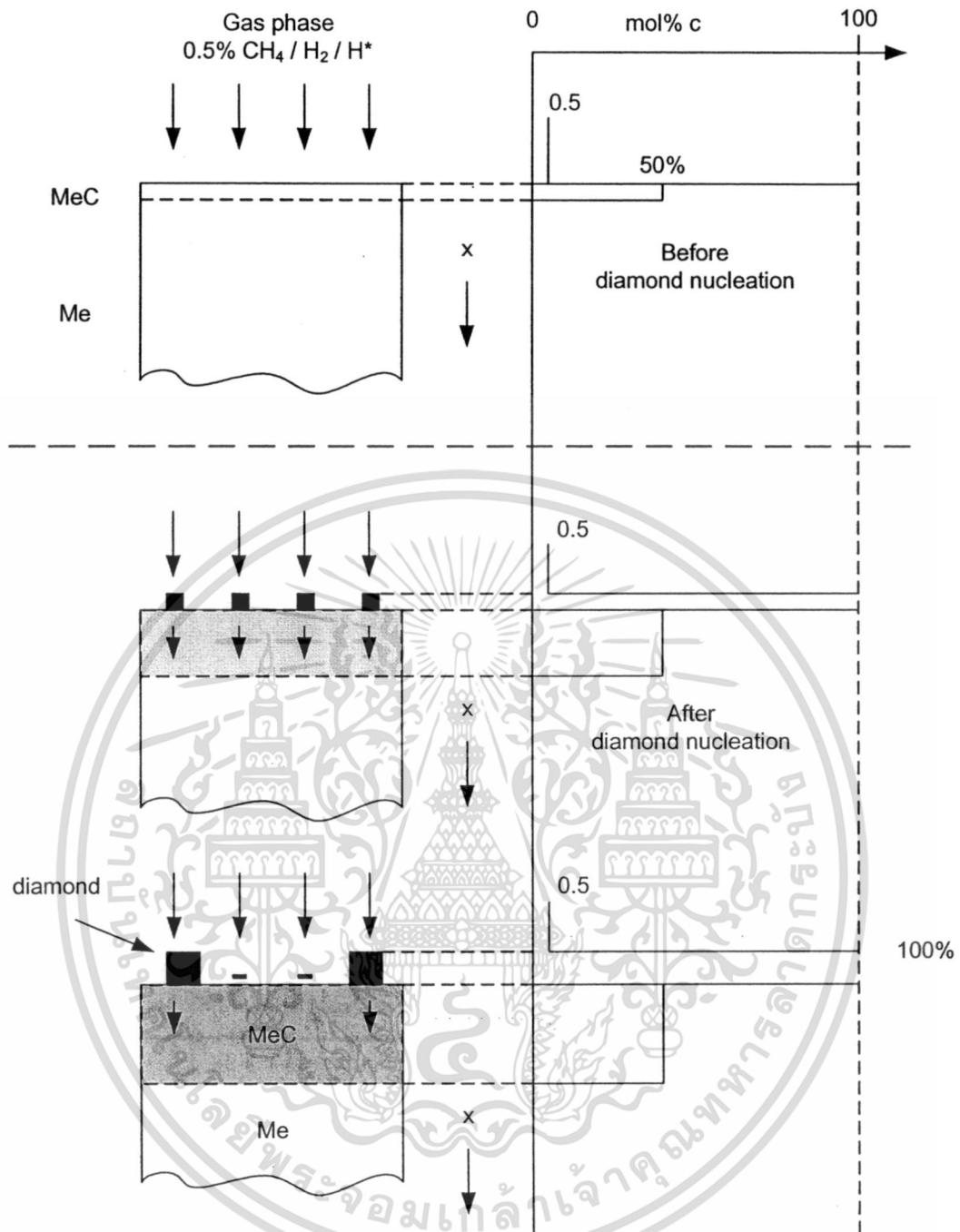
สำหรับชนิดของฐานรองและการเตรียมฐานรองจะมีผลอย่างมากต่อการนิวคลีเอชัน และการก่อตัวเริ่มต้นของผลึก ซึ่งชนิดของฐานรองที่ใช้ในการปลูกผลึกเพชรด้วยวิธี CVD จะใช้ฐานรองที่เป็นเพชรหรือฐานรองชนิดอื่นก็ได้ การนิวคลีเอชันฐานรองที่ไม่ใช่เพชร เช่น Si, Ni, Mo, W Ta, Hf และ Nb เป็นต้น ต้องมีขั้นตอนการเตรียมฐานรองโดยการขัดฐานรองด้วยผงเพชร SiC Cubic boronitride (C-BN)

หรือเตรียม โดยวิธีการฟอร์มชั้นคาร์ไบด์บนฐานรอง ซึ่งวิธีการนี้ทำให้เกิดความหนาแน่นของการนิวคลีเอชันสูง และอัตราการเกิดเริ่มต้นของผลึกเร็วและใช้เวลาน้อย ในกระบวนการนิวคลีเอชันของผลึกเพชรจะประกอบด้วย ขั้นตอน 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกเริ่มขึ้นเมื่ออะตอมคาร์บอนของเฟสก๊าซตกกระทบบนฐานรอง และเกิดการแพร่เข้าไปในเนื้อฐานรอง จากนั้นอัตราการแพร่ของคาร์บอนจะค่อยๆ ลดลง ทำให้ได้การฟอร์มตัวของชั้นคาร์ไบด์ บนฐานรอง ดังรูปที่ 2.6 จนกระทั่งการแพร่ของคาร์บอนไม่สามารถดำเนินกระบวนการต่อไปได้ และในขณะเดียวกัน เมื่อปริมาณความเข้มข้นของคาร์บอนที่บริเวณผิวฐานรองมีมากเพียงพอ จะเป็นเงื่อนไขสำคัญสำหรับกระบวนการก่อตัวของชั้นผลึกเพชร ซึ่งขั้นตอนของการฟอร์มชั้นคาร์ไบด์จะใช้เวลา 15-20 นาที สำหรับในการปลูกผลึกเพชรบนฐานรองซิลิคอนในช่วงเวลา 15 นาทีอะตอมของไฮโดรเจนทำการกัดออกไซด์ และคาร์บอนที่มีสิ่งสกปรกเจือปนออก จากนั้นจึงเกิดชั้น SiC เคลือบที่ผิวฐานรองซิลิคอน โดยความหนาของชั้น SiC จะเปลี่ยนแปลงตามอัตราส่วนของก๊าซ C/H และการใช้วัสดุอื่นเป็นฐานรองก็จะได้ชั้นคาร์ไบด์ของวัสดุอื่นเช่น TiC, HfC, NbC, Mo₂C และ WC เป็นต้น

ในกระบวนการขั้นตอนที่ 2 สำหรับการเคลือบชั้นของเพชร สามารถเกิดขึ้นได้หลายแนวทาง เช่น การฟอร์มของนิวเคลียสบนพื้นผิวที่มีคาร์บอนอิ่มตัว การนิวคลีเอชันในเฟสก๊าซ การปลูกผลึกบนฐานที่เป็นเพชรหรือฐานรองที่ขัดด้วยคาร์บอนที่มีพันธะ SP³ การนิวคลีเอชันของเพชรและ กราไฟท์ ในเฟสก๊าซ เกิดจากการฟอร์มนิวเคลียสในขณะที่คาร์บอนมีความอิ่มตัว ซึ่งเงื่อนไขที่ทำให้เกิดอัตราการนิวคลีเอชันสูง กำหนดได้ที่ความเข้มข้นของคาร์บอน ที่มีปริมาณสูง เมื่ออุณหภูมิฐานรองพอเหมาะ จะทำให้ได้ผลึกเพชรที่สมบูรณ์ แต่ถ้าอุณหภูมิของฐานรองมีค่าต่ำ จะทำให้เกิดจุดบกพร่องของผลึกเพชรในระนาบและเกิดเป็นส่วนของกราไฟท์หรืออมอร์ฟัสชั้น ซึ่งเป็นการก่อตัวของคาร์บอนที่มีพันธะ SP² ส่วนนี้จะทำให้เกิดผลกระทบต่อ การปลูกผลึกเพชรบนฐานรอง ทำให้ได้ชั้นผลึกเพชร เป็น โฮโมอิมพิเทกเซียลที่ไม่มีคุณภาพ การนิวคลีเอชันของเพชรบนฐานรองที่มีการขัดผิว ฐานรองที่ใช้ในการปลูกผลึกเพชรที่ไม่ใช่ฐานรองเพชร การเตรียมฐานรองด้วยการ ชุบฐานรองลงในสารละลายของผงเพชรหรือการสเปรย์ ของสารละลายผงเพชรลงบนฐานรองอย่างสม่ำเสมอ ทำให้ได้ความหนาแน่นของนิวคลีเอชันมาก และทำการเตรียมฐานรองโดยการขัดด้วยผงเพชรเพื่อให้เกิดการนิวคลีเอชัน ซึ่งความหนาแน่นของการนิวคลีเอชันนี้มีความสัมพันธ์กับเวลาที่ใช้ในการขัดผิว การใช้เวลาในการขัดผิวน้อยทำให้รูปร่างลักษณะของผลึกมีขนาดเล็กกลง และถ้าการขัดผิวฐานรองใช้เวลานานทำให้เกิดผลึกจำนวนมากขึ้น แสดงว่ารอยขีดข่วนบนฐานรองซึ่งเกิดจากการขัดด้วยผงเพชร ทำให้ได้แลทธิระหว่างฐานรองกับนิวเคลียสเข้ากันได้ ทำให้เกิดเสถียรภาพ ที่มีสภาวะแวดล้อมเหมาะสมของกระบวนการนิวคลีเอชันของผลึกเพชรได้ สำหรับการนิวคลีเอชัน ของผลึกบนฐานรองที่ไม่ใช่เพชรและไม่มีการขัดสามารถเกิดการ นิวคลีเอชันได้ตามแนวการกัดแบบแอนไอโซโทรปิกบนฐานรองหรือที่บริเวณรอยต่อและตำแหน่งต่างๆ ที่ฐานรองหรือฐานรองที่ไม่ขัด อาจใช้วิธีการพอกพูนชั้นฐานรองด้วย BN SiC a-C:H Diamond - like Carbon (DLC) หรืออะมอร์ฟัสคาร์บอน พันธะ SP³ จากนั้นจึงใช้ฐานรองนี้ปลูกผลึกเพชร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

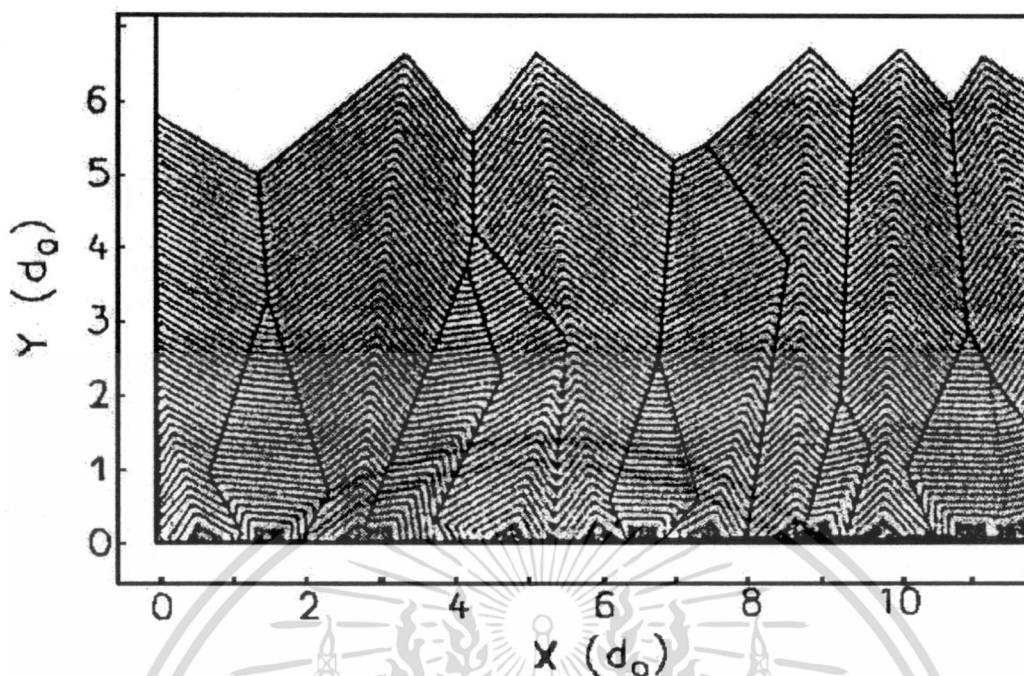
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.6 ขั้นตอนการนิวคลีเอชัน

สำหรับลักษณะพื้นผิวของผลึกเพชรที่ได้จากการปลูกผลึกเป็นแบบ โพลีคริสตัลไลน์ ดังรูปที่ 2.7 พื้นผิวส่วนใหญ่ของผลึกเพชร มีระนาบ (111) และ (100) เช่นเดียวกับผลึกเพชรในธรรมชาติ โดยที่พื้นผิวที่ปลายแหลมทึบ จะมีพันธะ C-H กับอะตอมไฮโดรเจนแบบ SP^3 และบนพื้นผิวสามารถพบอะตอมอื่น เช่น O, N, S, F และ Cl แต่อะตอมเหล่านี้มีปริมาณน้อยที่ปกคลุมพื้นผิว ที่เป็นเช่นนี้ เนื่องจากบริเวณพื้นผิวมีความหนาแน่นอะตอมสูงประมาณ $1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ดังนั้นจึงเป็นการยากที่จะมีอะตอมอื่นปกคลุมมากกว่าอะตอมของไฮโดรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

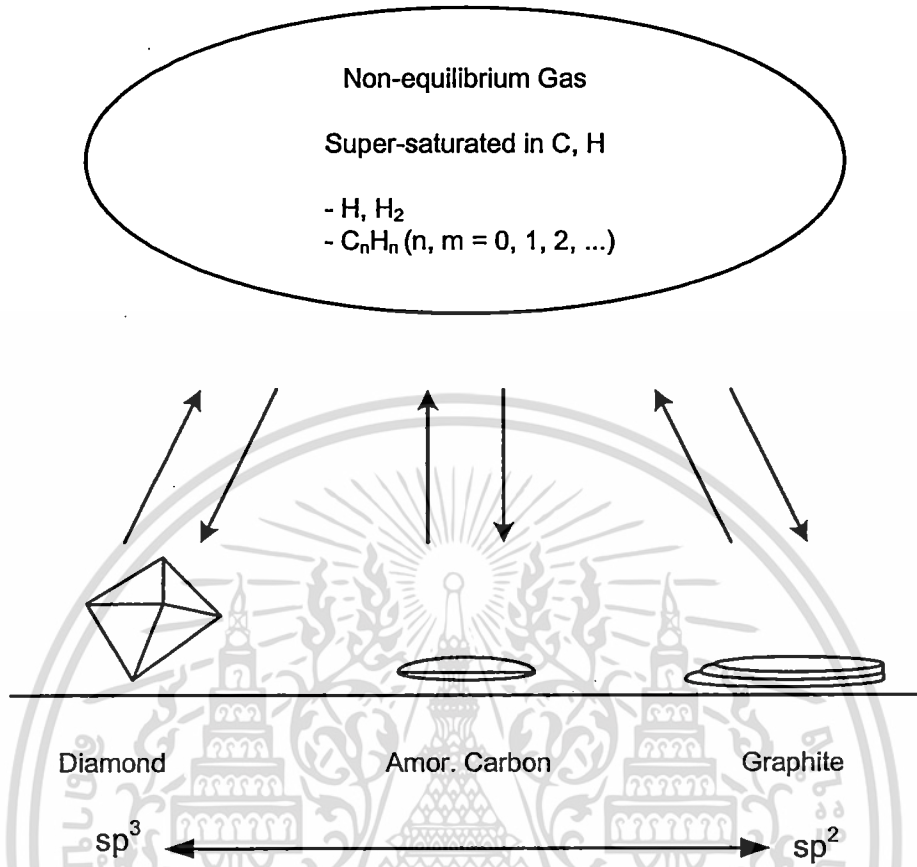


รูปที่ 2.7 ภาพจำลองการก่อตัวของฟิล์มเพชรที่มีลักษณะเป็นแบบโพลีคริสตัลไลน์

2.1.4 สภาพแวดล้อมก๊าซการปลูกฟิล์มเพชร

ลักษณะก๊าซที่มีสถานะที่ถูกกระตุ้นด้วยวิธีการ CVD ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของเฟสก๊าซ ซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดภายใต้สถานะแวดล้อมที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากสถานะแวดล้อม CVD ของการปลูกผลึกเพชรเกี่ยวข้องกับคาร์บอนไฮโดรเจนและอัตราการส่งผ่านของอนุภาคก๊าซ ทำให้สถานะแวดล้อมของก๊าซไม่เข้าสู่สถานะสมดุลย์ทางเทอร์โมไดนามิก ถึงแม้เป็นบริเวณที่มีการกระตุ้นหรือใกล้เคียงบริเวณพื้นผิวที่ปลูกผลึก จากการตั้งเงื่อนไขการปลูกผลึกเพชรด้วยวิธี CVD แบบลดความร้อนส่วนผสมของก๊าซ CH_4 0.5% ในก๊าซ H_2 ที่สถานะสมดุลย์ความดัน 20 ทอร์ กำหนดให้อุณหภูมิที่ฐานรองและอุณหภูมิลวดความร้อนอยู่ในช่วง 900°C และ 2200°C ตามลำดับ ทำให้ได้ความเข้มข้นของไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นจำนวนมากขณะที่เกิดการปลูกผลึกได้แก่ CH_4 , C_2H_2 , CH_3 และ C_2H_4 โดยที่ความหนาแน่นของ CH , CH_2 , C_2 และ C_3 มีค่าน้อยมาก ซึ่งอัตราการปลูกผลึกจะแปรผันกับความเข้มข้นของคาร์บอน การกระจายคาร์บอนแบบเฟสก๊าซ

Dynamic balance model



รูปที่ 2.8 คุณลักษณะแบบจำลองของ CVD การพอกพูนเพชรและการพอกพูนคาร์บอนในรูปแบบของแข็งหลายชนิด

และการเพิ่มขึ้นของความดันในสภาวะแวดล้อมสำหรับในความซับซ้อนของสภาวะแวดล้อม CVD ของการปลูกผลึกเพชร ต้องทำการควบคุมการเคลื่อนไหวของอนุภาคก๊าซที่เกิดขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงในรีแอกเตอร์ อนุภาคก๊าซที่พบในเฟสก๊าซและใกล้บริเวณพื้นผิว เพื่อให้ได้ช่วงชีวิตทางปฏิกิริยาเคมีมีเวลานานมากในการเคลื่อนที่ไปยังพื้นผิว เงื่อนไขของการปลูกผลึกเพชรจะตรงข้ามกับการเกิดกราฟไฟท์ และรูปแบบของคาร์บอนอื่นๆ กับอะตอมของไฮโดรเจนที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงภายใน หรือการจำกัดลักษณะของพันธะพื้นผิวที่แตกต่างกันออก sp , sp^2 และ sp^3 คุณภาพของเพชรพิจารณาจากการเข้าสู่สมดุลย์ทางเทอร์โมไดนามิกระหว่างการเคลือบและกระบวนการเกิดปฏิกิริยาดังในรูปที่ 2.8 ซึ่งเป็นแบบจำลองมหภาค ที่พิจารณาบนพื้นฐานของการพอกพูนจากก๊าซผสมที่มีคาร์บอนอิ่มตัวและอะตอมไฮโดรเจนที่อุณหภูมิฐานรองทำให้เกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลง การปลูกผลึก สภาวะแวดล้อมของการปลูกผลึกจะเป็นความสมดุลย์ระหว่างการพอกพูนคาร์บอน และกระบวนการกัดคาร์บอนสภาวะของแข็งในแต่ละรูปแบบ กล่าวคือมีการอิ่มตัวของคาร์บอนทำให้องค์ประกอบที่เป็นคาร์บอนได้หลายแบบเช่น กราไฟท์, อะมอร์ฟัส, คาร์บอน และผลึกเพชร โดยที่

อะตอมไฮโดรเจนทำหน้าที่เป็นปฏิกิริยาในสภาวะแวดล้อมเพื่อลดการพอร์มตัวของคาร์บอนที่ไม่ใช่ผลึกเพชรด้วยวิธีการกักคาร์บอนที่อยู่ในสภาวะของแข็ง หรือเป็นการเปลี่ยนแปลงพื้นผิวที่มีพันธะ SP^2 ไปเป็น SP^3 นั้นเอง จากแบบจำลองมหภาคนี้ถ้าทำการเพิ่มอุณหภูมิที่ช่วยในกระบวนการกักให้เหมาะสม อย่างเช่น OH หรือ Halogen จะทำให้ได้ผลึกเพชรที่มีคุณภาพสูงขึ้น

2.1.5 ผลึกเพชรชนิดพี

การศึกษาคุณลักษณะทางไฟฟ้าของผลึกเพชรชนิดพี K. Okano และคณะ [13] และ K. Nishimura และคณะ [14] ซึ่งประกอบด้วยสารเจือโบรอนอะตอม เข้าไปพอร์มตัวในผลึกเพชร ทำให้เกิดสถานะของสารเจือที่ซับซ้อนขึ้น J. Mort และคณะ [15] ได้ทำการทดลองเพื่อยืนยันการกระจายของสถานะที่เกิดขึ้นในช่องว่างแถบพลังงานของผลึกเพชร มีลักษณะเป็นแบบเอ็กโปเนนเชียลที่สถานะต่างๆ ในช่องว่างแถบพลังงานของผลึกเพชร เมื่อเจืออะตอมโบรอนในสารกึ่งตัวนำทำให้เกิดการแทนที่ของอะตอม และมีระดับ Shallow Acceptor เดียวเกิดขึ้น ความลึกของระดับดังกล่าวนี้ขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมสารเจือ กรณีของการเจืออะตอมสารเจือโบรอนลงในแลตทิซของเพชร อะตอมของโบรอนไม่เพียงแทนที่เท่านั้น แต่ยังทำให้เกิดช่องขึ้นซึ่งเป็นผลจากความแตกต่างกันของรัศมีของอะตอมระหว่างคาร์บอนและโบรอน นอกจากนี้ทำให้เกิดจุดบกพร่องหลายชนิดขึ้น เช่น จุดบกพร่องที่เกิดขึ้นเป็นระดับ Acceptor เดียวที่ตำแหน่งใกล้เคียงกับแถบวาเลนซ์

สำหรับแถบพลังงานของผลึกเพชรชนิดพี ที่มีการเจืออะตอมโบรอน โดยจะมีระดับ Shallow acceptor (A_{sh}) เกิดขึ้น และระดับ Deeper acceptor (A_D) เกิดขึ้น พิจารณากรณีที่มีอุณหภูมิต่ำ โฮลจากแถบวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นเฉพาะจาก A_{sh} -center และเมื่ออุณหภูมิแวดล้อมมีค่าเพิ่มสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส โฮลที่ถูกกระตุ้นจะเริ่มเกิดจาก A_D -center เกิดการไอออไนซ์เกิดไอออนลบขึ้น

สภาพความนำไฟฟ้า σ_L ในบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำ กำหนดได้ว่า $\sigma_L = q\mu_p N_A$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) โดยที่ N_A เป็นความหนาแน่นของสารเจือที่ A_{sh} -center มีค่าใกล้เคียงกับความหนาแน่นของโฮลที่ กระตุ้นจาก A_{sh} -center สำหรับความหนาแน่นของสถานะพลังงานหรือจำนวนอิเล็กตรอนต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรต่อหนึ่งหน่วยพลังงาน $N_A(E)$ ($\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$) ของ A_D Center ในเทอมของพลังงานสามารถอธิบายได้จากสมการ

$$N_A(E) = N_{A0} \exp\left[\frac{E_V - E}{KT}\right] \quad (1)$$

โดยที่ N_{A0} เป็นความหนาแน่นของสถานะพลังงานที่ขอบด้านบนของแถบวาเลนซ์

k เป็นค่าคงที่ของโบลต์ซมันน์ (Boltzman constant)

T เป็นค่าของอุณหภูมิ

ความหนาแน่นที่ A_D -Center มีค่า N_D ซึ่งหาได้จาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$N_D = \int_{E_F=E_{AD}}^{E_{AO}} N_A(E) dE \quad (2)$$

โดย E_{AO} เป็นระดับพลังงานสูงสุดของระดับ Deep Acceptor

E_{AD} เป็นระดับพลังงานต่ำสุดของ Deep Acceptor

การที่อะตอมสารเจือมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นผลให้ระดับเฟอร์มิ E_F เข้าใกล้ขอบของแถบวาเลนซ์ ดังนั้น

$$N_D = N_{AO}KT \left[\exp\left(\frac{E_F - E_V}{KT}\right) - \exp\left(\frac{E_V - E_{AO}}{KT}\right) \right] \quad (3)$$

จากความสัมพันธ์ $E_F - E_V = E_{AD} - E_V = E_a$ ดังนั้น

$$E_a = KT \ln \left[\frac{N_D}{KT N_{AO}} + \exp\left(-\frac{E_{AO} - E_V}{KT}\right) \right]^{-1} \quad (4)$$

จากสมการ 4 ค่าระดับพลังงานกระตุ้น E_a จะมีค่าเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย ในขณะที่ความหนาแน่นของสารเจือที่ A_p Center มีค่าเพิ่มขึ้น

2.2 รอยต่อระหว่างโลหะและสารกึ่งตัวนำ

ในการนำอุปกรณ์ประเภทโซลิดสเตตไปใช้งานการสร้างรอยต่อระหว่างโลหะและสารกึ่งตัวนำ นับว่ามีความสำคัญอย่างมากเนื่องจากการเชื่อมต่ออุปกรณ์โซลิด สเตตสู่โลกภายนอก ดังนั้นในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีพื้นฐานของรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ ซึ่งแบ่งได้เป็นสองชนิด คือ แบบเรกติไฟร์และแบบโอห์ม โดยจะอธิบายโดยใช้โครงสร้างแถบพลังงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำ ทั้งก่อนและหลังนำมาสัมผัสกัน ซึ่งการรอยสัมผัสจะมีลักษณะเป็นแบบ เรกติไฟร์และแบบ โอห์ม นั้นจะขึ้นอยู่กับค่าฟังก์ชันงาน (work function) ของโลหะและ อิเล็กตรอนแอฟฟินิตี (electron affinity) ของสารกึ่งตัวนำ และในหัวข้อถัดไปจะอธิบายถึงรายละเอียดเกี่ยวกับการไหลของกระแสไฟฟ้าและค่าความจุไฟฟ้าในรอยต่อระหว่างโลหะและสารกึ่งตัวนำ

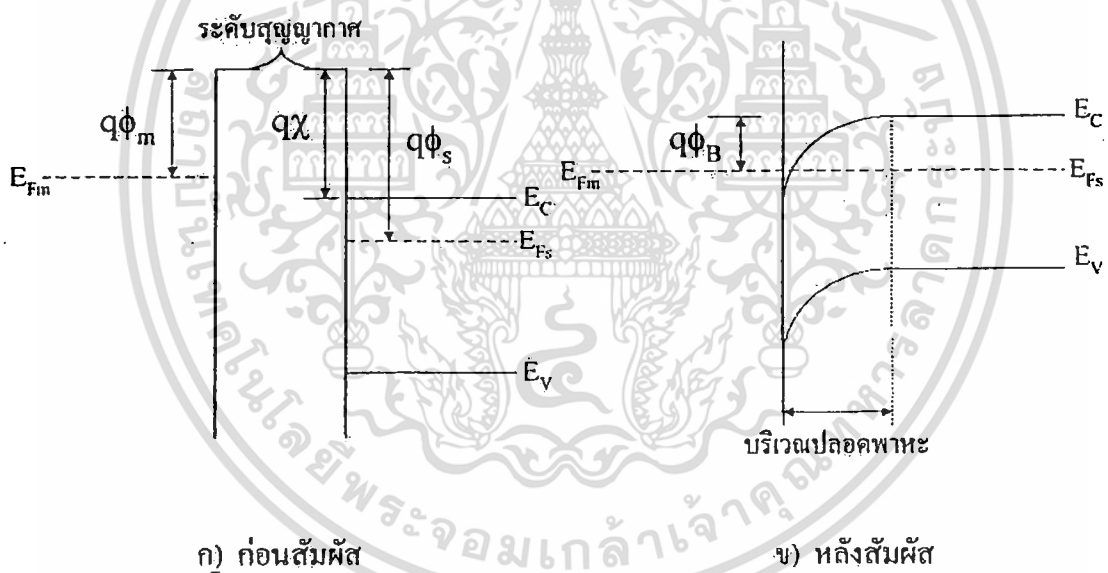
2.2.1 รอยต่อแบบโอห์มิก

เมื่อนำโลหะมาสัมผัสกับสารกึ่งตัวนำแล้วรอยต่อมีคุณสมบัติมีค่าความนำสูง โดยสามารถนำกระแสไฟฟ้าได้ทั้ง 2 ทิศทาง เราเรียกรอยต่อแบบนี้ว่ารอยต่อแบบโอห์มิก (ohmic contact) โครงสร้างแถบพลังงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำทั้งก่อนนำมาสัมผัสและหลังนำมาสัมผัสแสดงในรูปที่ 2.9 สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N) และในรูปที่ 2.10 สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P)

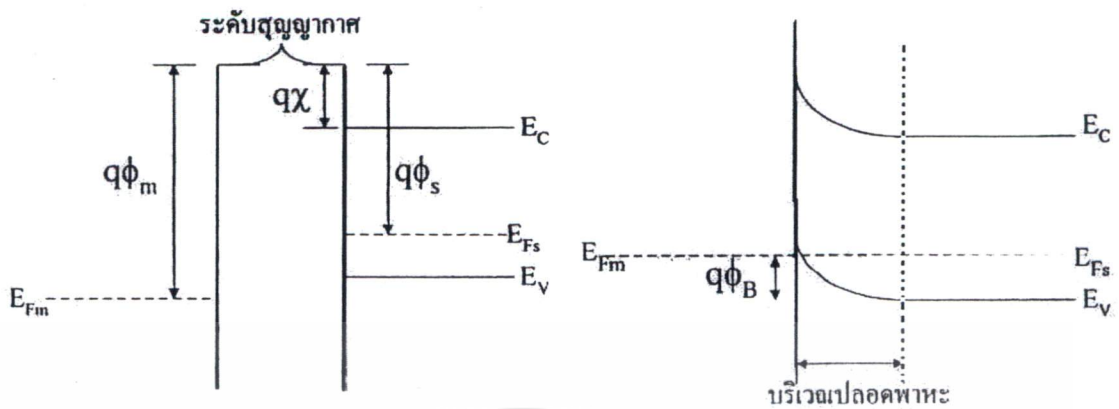
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตเห็นใบเขียวจะยื่นคืนในการศึกษา

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พิจารณารูปที่ 2.9 ซึ่งแสดงโครงสร้างแถบพลังงานของรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น โดยค่าฟังก์ชันงานของโลหะ Φ_m มีค่าน้อยกว่าค่าฟังก์ชันงานของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น Φ_s เมื่อเรานำโลหะและสารกึ่งตัวนำมาสัมผัสกันจะเกิดการถ่ายเทพริจุพาหะระหว่างสารทั้งสองชนิดจนกระทั่งเข้าสู่สภาวะสมดุล โดยระดับเฟอร์มี (fermi level) ของสารทั้งสองชนิดจะอยู่ระดับเดียวกัน เนื่องจากอิเล็กตรอนจากโลหะจะไหลผ่านรอยต่อเข้าไปในสารกึ่งตัวนำ ทำให้เกิดอ็อน บวกขึ้นทางด้านโลหะ และทำให้เกิดสนามไฟฟ้าภายในรอยต่อขึ้น โดยการไหลอิเล็กตรอนจะหยุดลงเมื่อสนามไฟฟ้าภายใน มีค่าสูงพอที่จะสามารถต้านการแพร่ของอิเล็กตรอนได้และเป็นสภาวะสมดุล ดังนั้นทำให้เกิดการสะสมของอิเล็กตรอนทางด้านสารกึ่งตัวนำบริเวณรอยต่อ โดยถ้าสังเกตจากรูปที่ 2.9 จะไม่มีกำแพงศักย์กั้นอิเล็กตรอนที่จะเคลื่อนที่จากสารกึ่งตัวนำไปยังโลหะ กล่าวคืออิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ข้ามรอยต่อได้ทั้งสองทิศทาง และในสารกึ่งตัวนำชนิดพี ที่มี $\Phi_s < \Phi_m$ ก็เกิดปรากฏการณ์เช่นเดียวกันกับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น



รูปที่ 2.9 โครงสร้างแถบพลังงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N)



ก) ก่อนสัมผัส

ข) หลังสัมผัส

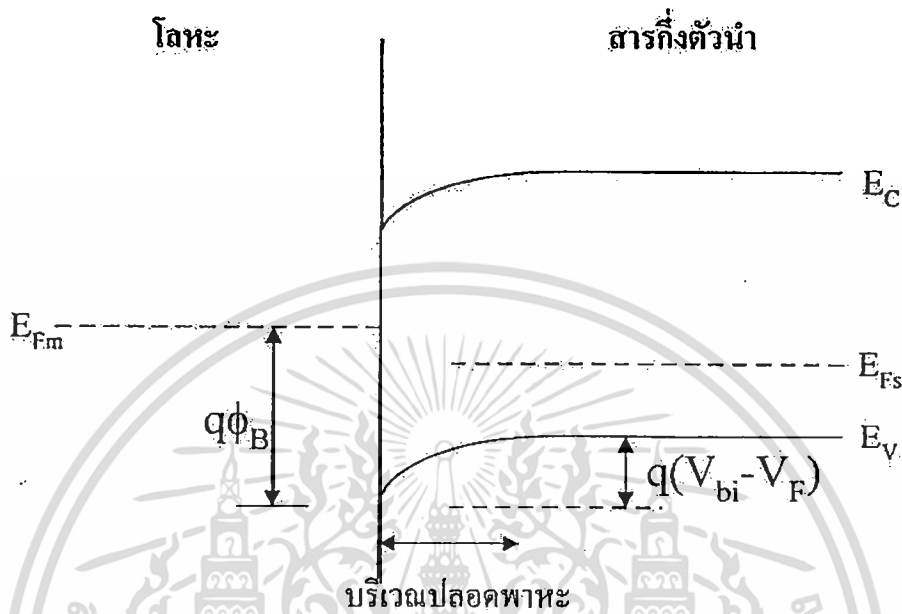
รูปที่ 2.10 โครงสร้างแถบพลังงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P)

2.2.2 รอยต่อชนิดชอตต์กี

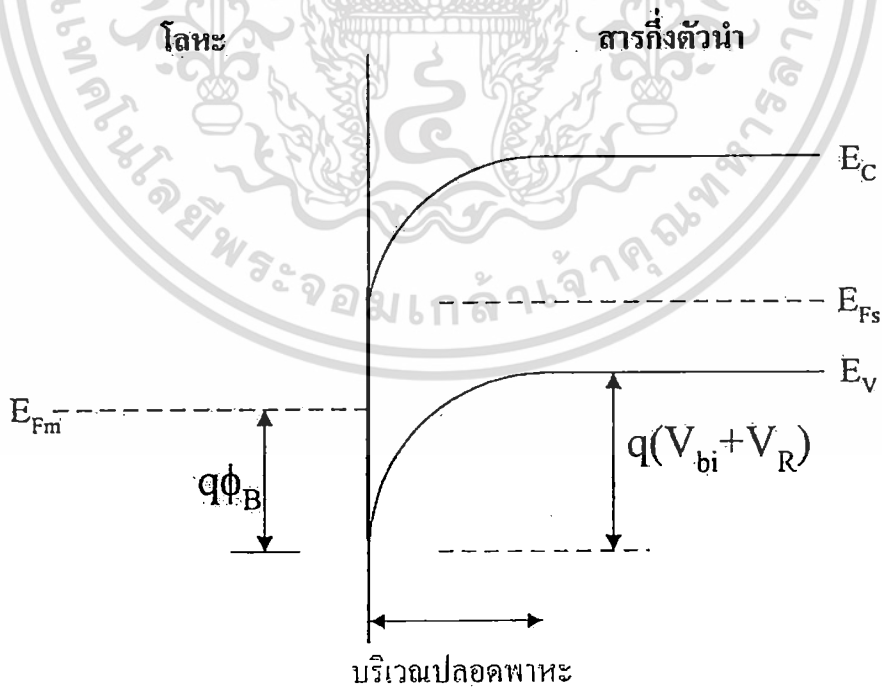
เมื่อนำโลหะมาสัมผัสกับสารกึ่งตัวนำแล้วรอยต่อมีคุณสมบัติยอมให้กระแสไหลผ่านในทิศทางเดียว เราเรียกรอยต่อแบบนี้ว่ารอยต่อชอตต์กี (schottky contact) พิจารณาสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นที่ฟังก์ชันงานของโลหะ Φ_m มีค่ามากกว่าฟังก์ชันงานของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น Φ_s เมื่อเรานำโลหะและสารกึ่งตัวนำมาสัมผัสกัน จะเกิดการถ่ายเทประจุพาหะระหว่างสารทั้งสองชนิดจนกระทั่งเข้าสู่ภาวะสมดุล โดยระดับเฟอร์มิ (fermi level) ของสารทั้งสองชนิดจะอยู่ระดับเดียวกัน เนื่องจาก อิเล็กตรอนจากสารกึ่งตัวนำเคลื่อนที่ผ่านรอยต่อเข้าไปด้านโลหะจึงทำให้เกิดอ็อนบวกเกิดขึ้นที่สารกึ่งตัวนำและเกิดมีประจุลบขึ้นที่ทางด้านโลหะ ทำให้เกิดสนามไฟฟ้าขึ้นที่บริเวณรอยต่อ ซึ่งสนามไฟฟ้านี้จะต้านการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเกิดเป็นกำแพงศักย์กั้นจนไม่มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน คืออยู่ในสภาวะสมดุล ส่วนในสารกึ่งตัวนำชนิดพีก็อธิบายได้ด้วยปรากฏการณ์เดียวกัน และเมื่อนำโลหะกับสารกึ่งตัวนำมาสัมผัสกัน จะมีการถ่ายเทประจุพาหะจนกระทั่งอยู่ในสภาวะสมดุล คือไม่มีการเคลื่อนที่ของประจุพาหะดังนั้นจึงไม่มีกระแสไฟฟ้าไหล แต่เมื่อให้ไบแอสแรงดันให้แก่รอยต่อจะมีผลให้โฮลที่เคลื่อนที่จากสารกึ่งตัวนำไปยังโลหะมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น แต่สำหรับกำแพงศักย์ที่กั้นอิเล็กตรอนที่ไหลจากด้านโลหะไปสารกึ่งตัวนำ $q\Phi_B$ จะไม่มีการเปลี่ยนแปลง โดยเมื่อให้ไบแอสไปข้างหน้า (forward bias) กับรอยต่อจะทำให้ค่า V_{bi} ศักย์ไฟฟ้าภายใน (built in voltage) ลดต่ำลงและถ้าแรงดันไบแอสมีค่ามากพอ ($V_F \geq V_{bi}$) ก็จะทำให้ประจุพาหะโฮลสามารถเคลื่อนที่ผ่านรอยต่อไปยังโลหะได้ ในทางตรงข้ามถ้าให้ไบแอสย้อนกลับ (reverse bias) แก่รอยต่อก็จะทำให้ระดับพลังงานในสารกึ่งตัวนำมีค่าสูงขึ้น ดังนั้นโฮลซึ่งเป็นประจุพาหะส่วนใหญ่ในสารกึ่งตัวนำจะถูกขัดขวางด้วยกำแพงศักย์ที่มากขึ้นทำให้ไม่สามารถ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับข้าราชการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เคลื่อนที่ข้ามผ่านรอยต่อไปยังด้านโลหะได้แบบจำลอง โครงสร้างและแถบพลังงานของรอยต่อโลหะกับสารกึ่งตัวนำเมื่อได้รับไบแอสไปข้างหน้าและไบแอสย้อนกลับแสดงในรูปที่ 2.11 และรูปที่ 2.12 ตามลำดับ



รูปที่ 1.19 โครงสร้างและแถบพลังงานของรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำเมื่อได้รับไบแอสแรงดันไปข้างหน้า (สารกึ่งตัวนำชนิดพีให้ศักย์บวกและโลหะให้ศักย์ลบ)



รูปที่ 2.12 โครงสร้างและแถบพลังงานของรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำเมื่อได้รับไบแอสแรงดันไปข้างหน้า (สารกึ่งตัวนำชนิดพีให้ศักย์ลบและโลหะให้ศักย์บวก)

2.2.3 การไหลของกระแสไฟฟ้าในรอยต่อโลหะกับสารกึ่งตัวนำ

การไหลของกระแสไฟฟ้าในรอยต่อระหว่างโลหะและสารกึ่งตัวนำแบบขอตต์ก็เกิดจากการเคลื่อนที่ของประจุพาหะส่วนมาก (majority carriers) โดยที่ทฤษฎีที่ใช้ในการอธิบายพฤติกรรมของการไหลของกระแสในรอยต่อแบบขอตต์ก็อยู่หลายทฤษฎี แต่จะกล่าวเฉพาะ ทฤษฎีเทอโมอิเล็กทริก (thermionic emission theory) คิดโดย Bethe ที่นิยมใช้กันโดยทั่วไป

ความหนาแน่นของกระแส (current density) $J_{s \rightarrow m}$ ที่ไหลจากสารกึ่งตัวนำไปยังโลหะสามารถแสดงได้ด้วยสมการต่อไปนี้

$$J_{s \rightarrow m} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \quad (5)$$

ความหนาแน่นของกระแส (current density) $J_{m \rightarrow s}$ ที่ไหลจากโลหะไปยังสารกึ่งตัวนำสามารถแสดงได้ด้วยสมการต่อไปนี้

$$J_{m \rightarrow s} = -A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \quad (6)$$

ความหนาแน่นกระแสรวมหาได้จากการรวมสมการที่(2.3) และสมการ (2.4) ซึ่งจะได้ค่าความหนาแน่นของกระแสรวมดังนี้

$$J = \left\{ A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \right\} \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \\ = J_{ST} \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (7)$$

$$J_{ST} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \quad (8)$$

โดยที่ $A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3}$ คือ คงที่ ของริชาร์ดสัน (Richardson constant)

J_{ST} คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอิ่มตัว (saturation current density)

2.3 ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางเพชรเจือโบรอน

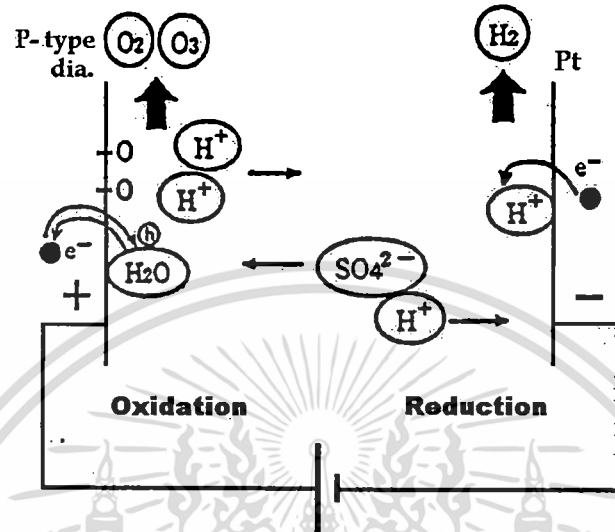
การศึกษาประสิทธิภาพของวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบมาใช้ ในทางเคมีไฟฟ้านั้นได้มีการศึกษามานานกว่า 30 ปี โดยมีการศึกษาในโครงสร้างลักษณะต่างๆ เช่น carbon fiber glassy carbon และ graphite เป็นต้น โดยพิจารณาจากความสามารถการนำไฟฟ้า และลักษณะของสารกึ่งตัวนำ โดยเฉพาะในฟิล์มบางเพชรเจือโบรอนมีผู้สนใจอย่างมากที่จะนำมาเป็นวัสดุทางเคมีไฟฟ้า โดยพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางเคมีทางฟิสิกส์ และทางอิเล็กทรอนิกส์ให้มีความเหมาะสมมาเป็นขั้วไฟฟ้าเคมี

นักวิจัยหลายกลุ่มทำการพัฒนาฟิล์มบางเพชรเจือโบรอนมาใช้ ในทางเคมีไฟฟ้านั้น ได้สมบัติที่ดีหลายประการของฟิล์มบางเพชรเจือโบรอน ได้แก่ มีความแข็งแรง ความต้านทานด้าไม่ทำปฏิกิริยาเคมี ความสามารถนำความร้อนได้ดีมีความสามารถให้แสงผ่านได้ตลอดจนมีค่า $E_g = 5.5\text{eV}$ ซึ่งเป็นค่ากว้างมากเป็นต้น และโครงสร้างของคาร์บอนในโมเลกุลของเพชรนั้นมีการจัดเรียงตัวเป็นแบบ six-member ring... และสร้างพันธะแบบ sp^3 โดยแต่ละวงจะมีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน ส่วนการเจือโบรอนในเพชรนั้น โบรอนจะอยู่ระหว่างอะตอมภายในโมเลกุล โดยไม่สร้างพันธะกับโมเลกุลของคาร์บอน ซึ่งจะทำให้เกิดลักษณะของ electron hole ขึ้นทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ภายในโมเลกุลได้ และระหว่างโมเลกุลตี้ยิ่งขึ้น การเจือโบรอนจะทำในขั้นตอนการสร้างเพชรเพื่อให้มีสมบัติการนำไฟฟ้า ในปัจจุบันขั้วไฟฟ้าเพชรได้มีการใช้งานในการแยกสารละลายด้วยไฟฟ้า โดยทั่วไปการแยกสารละลายด้วยไฟฟ้าจะใช้ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าต่ำ เพื่อให้ background current มีค่าน้อย ซึ่งเหมาะสมกับการใช้เป็นเซ็นเซอร์ แต่ในทางอุตสาหกรรมเกี่ยวกับการแยกสารละลายด้วยไฟฟ้า เช่นการชุบด้วยไฟฟ้า การบำบัดน้ำเสียด้วยไฟฟ้า และการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า เป็นต้น ขั้วไฟฟ้าเพชรจะต้องมีความหนาแน่นกระแสสูง เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีพื้นที่มาก ขนาดใหญ่ และในการสร้างขั้วไฟฟ้าฟิล์มเพชรที่มีพื้นที่ขนาดใหญ่ นิยมใช้ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรแบบ Hot-filament CVD

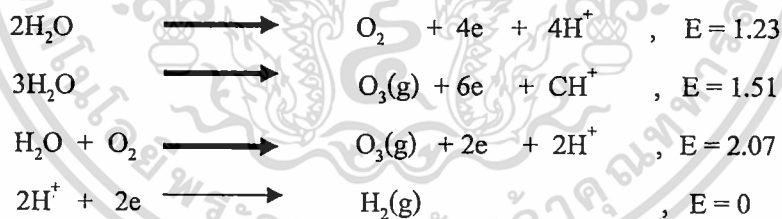
2.3.1 หลักการแยกสารละลายด้วยไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าเพชร

ขั้วไฟฟ้าเพชรชนิด P จะให้อนุภาคอิสระชนิดบวกที่เรียกว่า โฮล เมื่อขั้วไฟฟ้าเพชรวางอยู่ในสารละลาย H_2SO_4 เมื่อได้รับการไบอัสศักดาบวก ทำให้โฮลในขั้วเพชรเคลื่อนที่ไปยังรอยสัมผัสระหว่างพื้นผิวเพชรกับสารละลาย ในกระบวนการนี้จะทำให้เกิดขั้วไฟฟ้าบวก ดังรูปที่ 2.10 แสดงให้เห็นว่าอิเล็กตรอนจากโมเลกุลของน้ำมีการถ่ายเทไปยังขั้วไฟฟ้าเพชร อาโนด หรือกระบวนการนี้พิจารณาในทางสมมูลได้ว่าโฮลในขั้วไฟฟ้าเพชรชนิด P ได้มีการถ่ายเทไปยังโมเลกุลของน้ำ เมื่อโมเลกุลของน้ำได้รับประจุบวกจากเพชร โมเลกุลน้ำจะมีการแตกตัวแปลงเป็นไฮโดรเจนไอออน ($2H^+$) C และการยึดเกาะของ C-O ที่พื้นผิวเพชร ไฮโดรเจนไอออน (H^+) จะมีการเคลื่อนที่ไปยังขั้วไฟฟ้า Pt ที่ป้อนศักดาลบ และขั้วไฟฟ้า Pt จะถ่ายเทอิเล็กตรอนให้กับ H^+ ทำให้เกิดก๊าซ H_2 ที่บริเวณขั้วไฟฟ้า Pt ที่

ขั้วไฟฟ้าเพชรstickคาบวค โมเลกุลของ H_2O ที่กระจายไปเกิดแชนการยึดเหนี่ยว C-O ร่วมกับอะตอมคาร์บอนทำให้ออกซิเจนอะตอมเหล่านั้นกลายเป็นก๊าซ O_2 และก๊าซ O_3 ซึ่งเป็นผลจากเพชร ดังสมการ



รูปที่ 2.13 เมื่อขั้วไฟฟ้าเพชรวางอยู่ในสารละลาย H_2SO_4



บทที่ 3

การออกแบบและการสร้าง

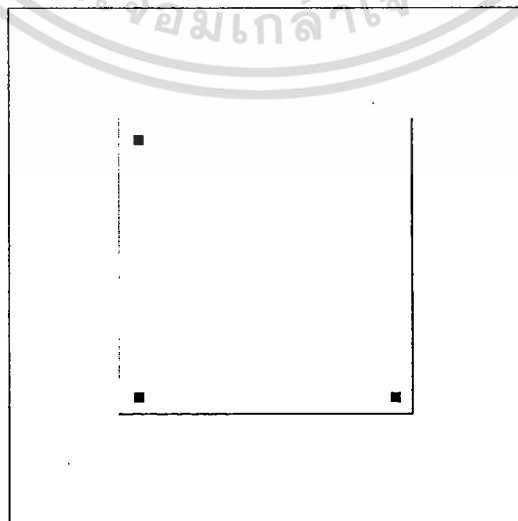
การที่อุปกรณ์ขั้วไฟฟ้าเพชรจะมีประสิทธิภาพการทำงานสูงนั้น นอกจากจะขึ้นกับคุณสมบัติของวัสดุที่ใช้สร้างอุปกรณ์แล้ว การออกแบบโครงสร้างของอุปกรณ์ก็เป็นส่วนที่สำคัญมากอีกส่วนหนึ่ง ดังนั้น ขั้นตอนการออกแบบและการสร้างฟิล์มเพชรมีรายละเอียดดังนี้

3.1 การออกแบบขั้วไฟฟ้าฟิล์มเพชร

ขั้วไฟฟ้าฟิล์มเพชรเกิดจากรอยสัมผัสระหว่างโลหะ กับสารกึ่งตัวนำเพชรชนิด P ที่มีรอยต่อแบบโอมิคห์ เพื่อไม่ให้เกิดศักดาตกคร่อมระหว่างรอยสัมผัส การสร้างขั้วไฟฟ้าเพชรได้ใช้เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ โดยใช้ซิลิคอนเป็นฐานรองสำหรับการสังเคราะห์เพชรทำให้ฟิล์มเพชรที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าไม่จำเป็นต้องมีความหนามาก เนื่องจากใช้ฐานรองซิลิคอนทำให้เกิดความแข็งแรงของโครงสร้างขั้วไฟฟ้าฟิล์มเพชร ในการออกแบบนี้ได้กำหนดใช้ฐานรองซิลิคอนทำให้เกิดความแข็งแรงของโครงสร้างขั้วไฟฟ้าฟิล์มเพชร ในการออกแบบนี้ได้กำหนดใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มเพชรสำหรับการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า โดยน้ำจะมีการไหลผ่านขั้วไฟฟ้าเพชรตลอดเวลา ดังนั้นในการทดลองนี้ ได้ใช้มาร์คในการสร้างทั้งหมด 5 มาร์ค ประกอบด้วย มาร์คกำหนดพื้นที่ฟิล์มเพชร มาร์คกำหนดพื้นที่การกัดชั้นซิลิคอน มาร์คกำหนดตำแหน่ง มาร์คลดทลายโลหะ และมาร์คเปิดช่องขั้วไฟฟ้า

3.1.1 มาร์คกำหนดตำแหน่ง

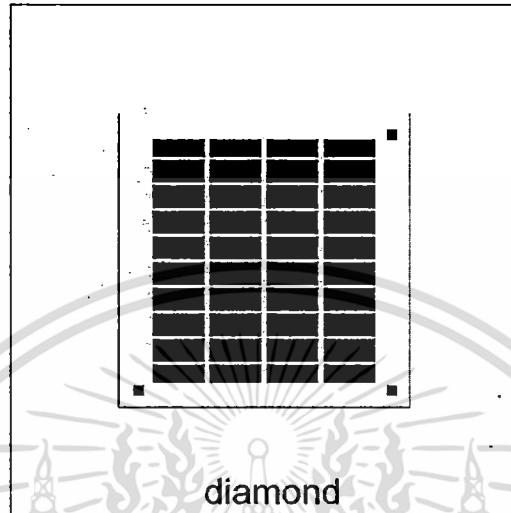
เนื่องจากฟิล์มเพชรได้กำหนดให้สังเคราะห์บนฐานรองซิลิคอนด้านหน้า และได้กำหนดให้ขั้วไฟฟ้าอยู่ด้านหลังแผ่นซิลิคอน เพื่อให้ตำแหน่งของขั้วไฟฟ้าด้านหลัง จึงใช้วิธีการกัดเนื้อซิลิคอนแบบแอนไอโซโทรปิกด้านแผ่นจนทะลุหน้าแผ่น จะทำให้ได้ตำแหน่งซ้อนแบบด้านหน้าและด้านหลังตรงกัน โดยกำหนดตำแหน่งซ้อนแบบด้านหลังขนาด 0.6×0.6 ตารางมิลลิเมตร ดังรูปที่ 3.1 ในการออกแบบนี้ได้ใช้แผ่นซิลิคอนขนาด 23×23 ตารางมิลลิเมตร ในการสร้าง



รูปที่ 3.1 มาร์คกำหนดตำแหน่ง

3.1.2 มาร์คกำหนดพื้นที่ฟิล์มเพชร

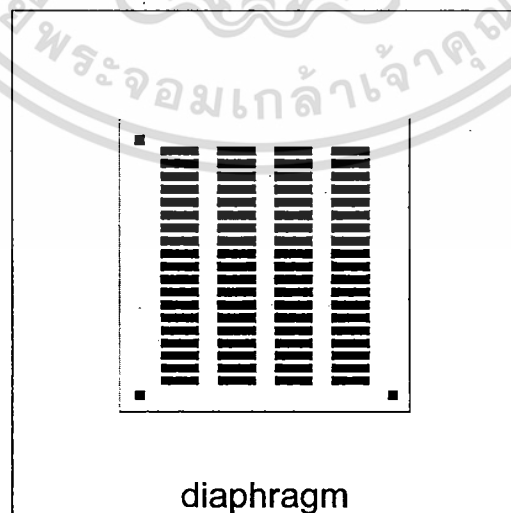
การทดลองได้ออกแบบพื้นที่ฐานรองฟิล์มเพชรขนาด 23×23 ตารางมิลลิเมตร โดยให้พื้นที่เกิดฟิล์มมีขนาด 4 ×1.78 ตารางมิลลิเมตรจำนวน 36 ช่อง ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 มาร์คกำหนดพื้นที่ฟิล์มเพชร

3.1.3 มาร์คกำหนดพื้นที่การกักชั้นซิลิคอน

การทดลองได้ออกแบบมาร์คสร้างช่องขั้วไฟฟ้าโลหะขนาด 2.5×0.2 ตารางมิลลิเมตรจำนวน 36 ช่อง และช่องสำหรับให้สารละลายไหลผ่านและเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีขนาดมิลลิเมตรจำนวน 18 ช่อง ดังรูปที่ 3.3

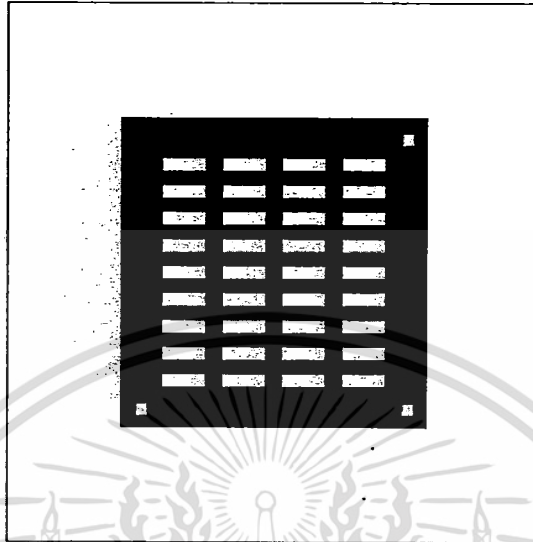


รูปที่ 3.3 มาร์คกำหนดพื้นที่การเกิดชั้นซิลิคอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.4 มาร์คลวดลายโลหะ

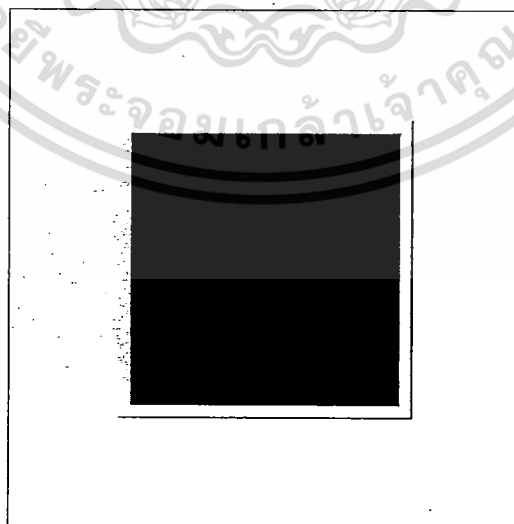
สำหรับมาร์คนี้ได้ออกแบบให้โลหะครอบคลุมทุกพื้นที่ยกเว้นพื้นที่สำหรับให้สารละลายไหลผ่าน โดยให้โลหะครอบคลุมพื้นที่ทั้งหมดขนาด 23 x 23 ตารางมิลลิเมตร ดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 มาร์คลวดลายโลหะ

3.1.5 มาร์คเปิดช่องโลหะต่อขั้วไฟฟ้า

เนื่องจากด้านหลังแผ่นต้องให้สารละลายไหลผ่าน ดังนั้น โลหะที่เคลือบหลังแผ่นจะถูกเคลือบด้วยชั้น Si_3N_4 ทั้งหมด จากนั้นจะต้องมีการเปิดช่องโลหะสำหรับต่อขั้วไฟฟ้าดังรูปที่ 3.5 สำหรับใช้ในการเชื่อมต่อสายไฟฟ้าในการป้อนศักดาไฟฟ้า



รูปที่ 3.5 มาร์คเปิดช่องโลหะต่อขั้วไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ 24 อองอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 การออกแบบโคอะแฟรม

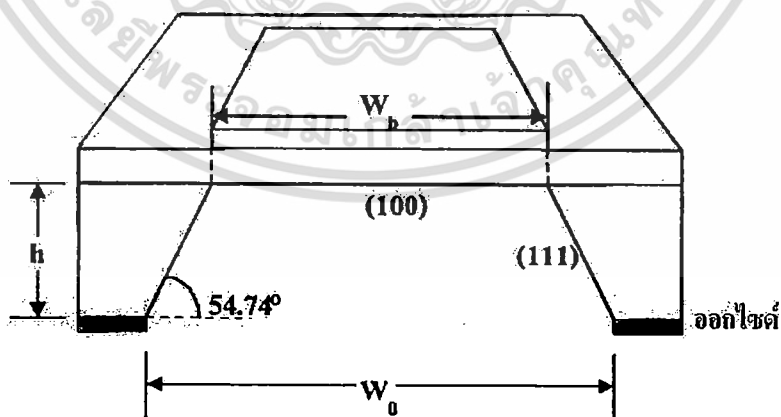
โครงสร้างของอุปกรณ์ขั้วไฟฟ้าเพชร ประกอบด้วยโคอะแฟรมบางของฟิล์มเพชรเป็นส่วนสำคัญ ด้วยเหตุนี้การกัดซิลิคอนบางส่วนออกเพื่อให้เหลือเป็นโคอะแฟรมของฟิล์มเพชรจึงเป็นขั้นตอนสำคัญในการสร้างอุปกรณ์ โคอะแฟรมของฟิล์มเพชรเกิดจากการกัดฐานรองซิลิคอนระนาบ (100) ออกโดยสารละลายที่มีลักษณะการกัดเป็นแบบแอนไอโซโทรปิก(anisotropic) คือการกัดที่ตัวกัด (etchant) ซึ่งอยู่ในรูปของสารละลายจะกัดเนื้อสารในทิศทางหรือระนาบต่างๆของผลึกไม่เท่ากัน ดังแสดงในรูปที่ 3.6

ดังนั้นการออกแบบปากหลุมจึงมีความสัมพันธ์กับความกว้างของก้นหลุม ถ้าเปิดปากหลุมกว้างเท่ากับ W_0 และทำการกัดได้ลึกเท่ากับ h จะได้ขนาดความกว้างก้นหลุม W_b ดังสมการ

$$W_b = W_0 - \frac{2h}{\tan(54.74^\circ)} \cong W_0 - \sqrt{2}h \quad (3.1)$$

ถ้าต้องการความกว้างก้น 2000 μm และแผ่นซิลิคอนมีความหนา 430 μm ดังนั้นต้องเปิดปากหลุมเท่ากับ $W_0 = 2000 + \sqrt{2}(430) = 2391 \mu\text{m}$

ในการทดลองเราใช้สารละลายที่เกิดจากการผสมระหว่างเอธิลีนไดอะมีน(Ethylene diamine) กับไพโรแคทีคอล(Pyrocatechol) และน้ำบริสุทธิ์(DI water) หรือที่นิยมเรียกว่า EPD โดยมีอัตราส่วน E : 50 ml : P 8 กรัม : DI 16 ml ทำการกัดที่อุณหภูมิ 100°C กวนสารละลายด้วยความเร็ว 100 รอบต่อนาที มีอัตราการกัดซิลิคอนประมาณ 1.50 ไมโครเมตร ต่อนาที ใช้ชั้นออกไซด์หนาประมาณ 7000 Å เป็นชั้นป้องกันการกัดซิลิคอนโดยสารละลาย EPD จะไม่กัดฟิล์มเพชร



รูปที่ 3.6 ภาพตัดขวางแสดงลักษณะการกัดแบบแอนไอโซโทรปิก

3.3 ขั้นตอนกระบวนการสร้างขั้วไฟฟ้าเพชรชนิดที่บนฐานรองซิลิกอน

การที่ขั้วไฟฟ้าเพชรบนฐานรองซิลิกอน จะมีประสิทธิภาพการทำงานที่ดีได้นั้น จะขึ้นอยู่กับ การออกแบบโครงสร้างของขั้วไฟฟ้าเพชรและกระบวนการสร้างขั้วไฟฟ้าเพชรให้ได้ตามรูปร่างและ คุณสมบัติที่ออกแบบไว้ ทำให้ขั้นตอนกระบวนการสร้างมีความสำคัญมาก ดังนั้นจึงได้กำหนดขั้นตอน กระบวนการสร้างขั้วไฟฟ้าเพชรบนฐานรองซิลิกอนมีรายละเอียดดังนี้

3.3.1 การเตรียมแผ่นซิลิกอนเริ่มต้น

ใช้แผ่นผลึกซิลิกอนชนิดพีระนาบ (100) สภาพด้านทาน 5 โอห์มเซนติเมตร ความหนา แผ่นผลึก 410 ไมโครเมตร ดังรูปที่ 3.7 (ก) นำมาตัดให้ได้ขนาดกว้าง 2.3 เซนติเมตร และยาว 2.3 เซนติเมตร จากนั้นนำไปทำความสะอาดพื้นผิวโดยการต้มฐานรองในไตรคลอโรเอททิลีน เป็นเวลา 5 นาที Super sonic ในอะซิโตน เป็นเวลา 3 นาที ล้างน้ำบริสุทธิ์ DI และเป่าแห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน

3.3.2. เตรียมผิวหน้าแผ่นฐานรองซิลิกอน

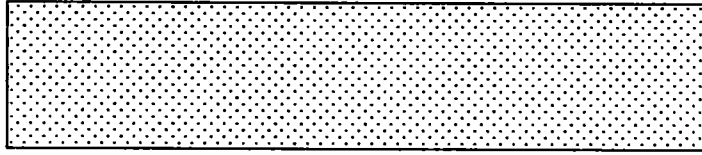
นำแผ่นซิลิกอนผ่านขั้นตอนการออกซิเดชันแบบเตาความร้อนที่อุณหภูมิ $1,100^{\circ}\text{C}$ ใน บรรยากาศ O_2 ที่ $1,000$ sccm ให้ได้ความหนาชั้น SiO_2 $2,000 \text{ \AA}$ จากนั้นทำการกัดชั้น SiO_2 ด้านหน้า ออก ทำการขัดผิวหน้าแผ่นฐานรองด้วยครีมเพชรที่มีผงเพชรขนาด 0.25 ไมโครเมตร ดังรูปที่ 3.7 (ข) เป็นเวลา 20 นาที และนำแผ่นฐานรองผ่านขั้นตอนการทำความสะอาด

3.3.3. การเคลือบชั้นซิลิกอนไนไตรด์

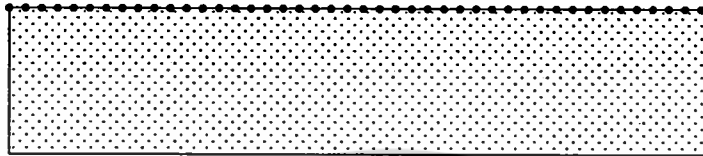
นำแผ่นฐานรองเคลือบชั้น Si_3N_4 ด้านหน้าด้วยระบบ PECVD โดยใช้ก๊าซ SiH_4 10% ใน H_2 ที่อัตราการไหล 12 sccm และก๊าซ N_2 ที่อัตราการไหลปริมาณ 65 sccm ภายใต้ความดัน 0.35 Torr อุณหภูมิฐานรอง 250°C ใช้กำลัง RF ที่ความถี่ 13.5 MHz 30 W อัตราในการเคลือบ $100 \text{ \AA}/\text{min}$ ใช้เวลา ในการเคลือบ 15 นาที เพื่อให้ได้ความหนาชั้น Si_3N_4 $1,500 \text{ \AA}$

3.3.4. การกำหนดพื้นที่ฟิล์มเพชร

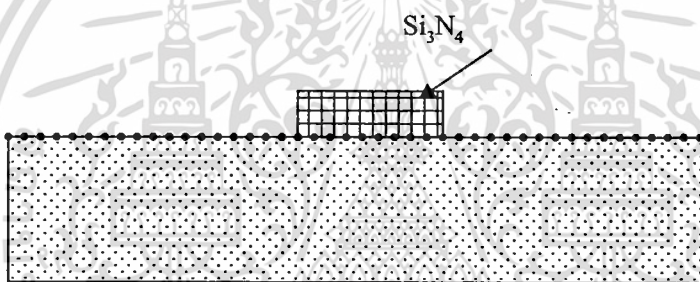
นำแผ่นฐานรองที่เคลือบชั้น Si_3N_4 ด้านบนผ่านขั้นตอนลิโทกราฟี (Lithography) โดยการเคลือบน้ำยาไวแสง AZ 4620 บนฐานรองด้วยเครื่องเคลือบฟิล์มแบบหมุนเหวี่ยงที่ความเร็ว 3000 รอบต่อนาที อบฟิล์มให้แห้งที่อุณหภูมิ 95°C เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นซ้อนทับแบบมาสก์ที่ 1 ใน ตำแหน่งที่ถูกต้องทำการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 60 วินาที ล้างภาพด้วยการจุ่มในสารละลาย AZ Developer MIF 400 เป็นเวลา 40 วินาที ล้างในน้ำบริสุทธิ์และเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน อบ ฟิล์มให้แห้งที่อุณหภูมิ 95°C เป็นเวลา 20 นาที จากนั้นนำไปผ่านขั้นตอนการกัดชั้น Si_3N_4 ในสารละลาย $\text{NH}_3\text{F}_4 + \text{HF}$ ในอัตราส่วน 1: 6 อัตราการกัด $500 \text{ \AA}/\text{min}$ ใช้เวลาในการกัด 3 นาที ดังรูปที่ 3.7 (ค)



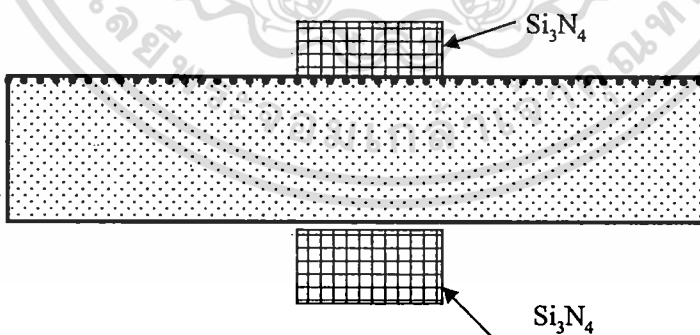
(ก) แผ่นซิลิคอนเริ่มต้นขนาด 100



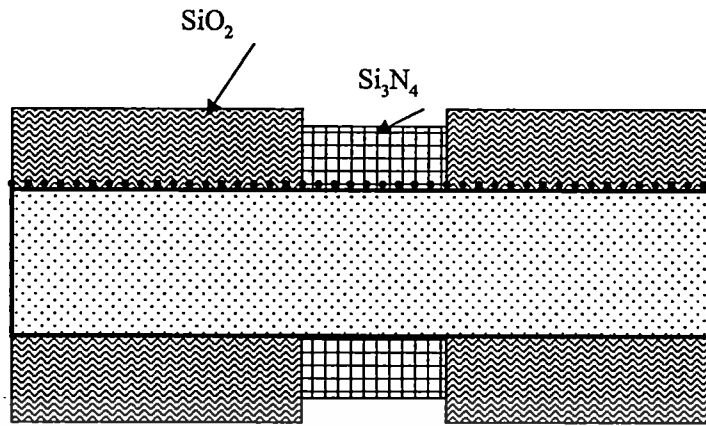
(ข) แผ่นซิลิคอนที่ขัดผิวหน้าด้วยครีมเพชรขนาด 0.25 ไมครอน



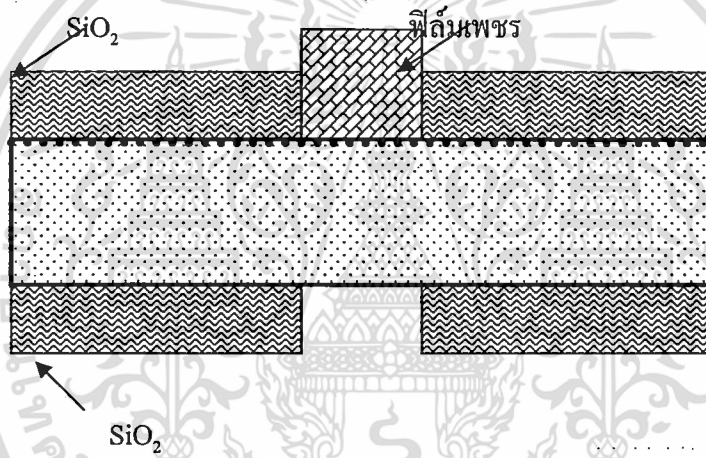
(ค) Etch Si_3N_4 ออก ด้วยกรด Buffer 180 °



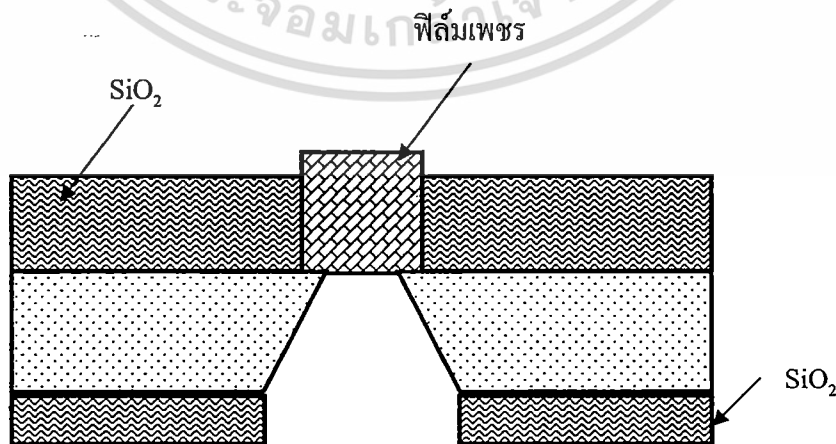
(ง) Etch N_4 ด้านหลัง



(จ) สร้างชั้นออกไซด์

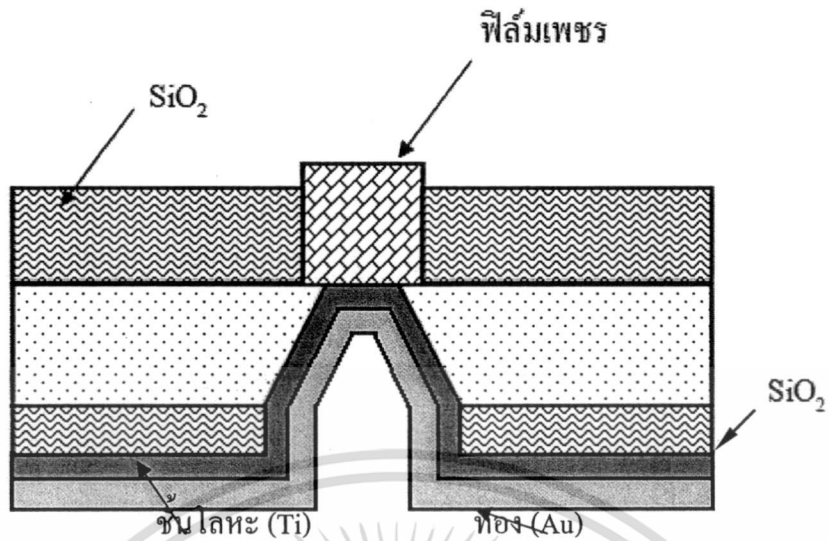


(ฉ) สร้างฟิล์มเพชร



(ช) กัด EPD

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ซ) ขั้วไฟฟ้าฟิล์มเพชรที่เสร็จสมบูรณ์
รูปที่ 3.7 ขั้นตอนกระบวนการสร้างขั้วไฟฟ้าฟิล์มเพชร

3.3.5. การกำหนดพื้นที่ไดอะแฟรม

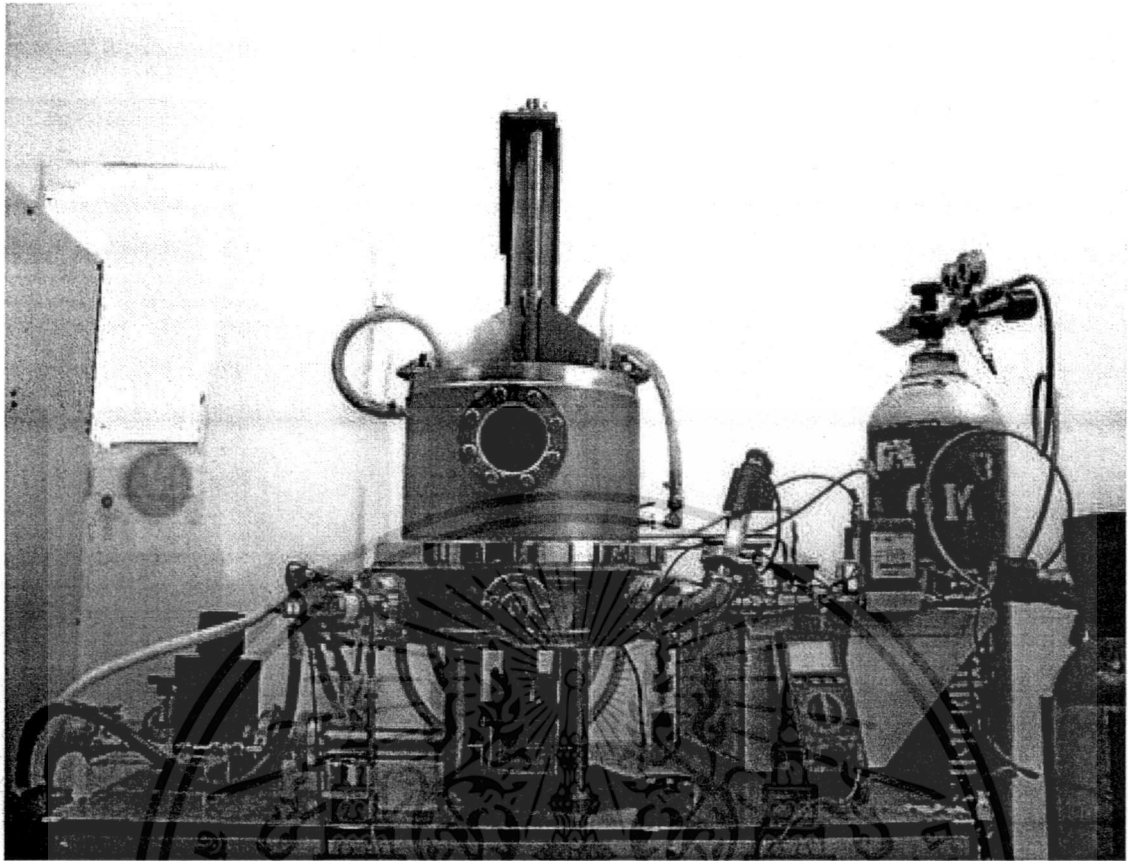
นำแผ่นฐานรองเคลือบชั้น Si_3N_4 ด้านหลังแล้วดำเนินขั้นตอนตามข้อ 3.3.3 จากนั้นนำแผ่นผ่านขั้นตอนลิโทกราฟีโดยการเคลือบน้ำยาไวแสง AZ 4620 ด้านหลังแผ่น แล้วดำเนินขั้นตอนตามข้อ 3.3.4 ดังรูปที่ 3.7 (ง)

3.3.6. สร้างชั้นหน้ากาสีลิกอนไดออกไซด์

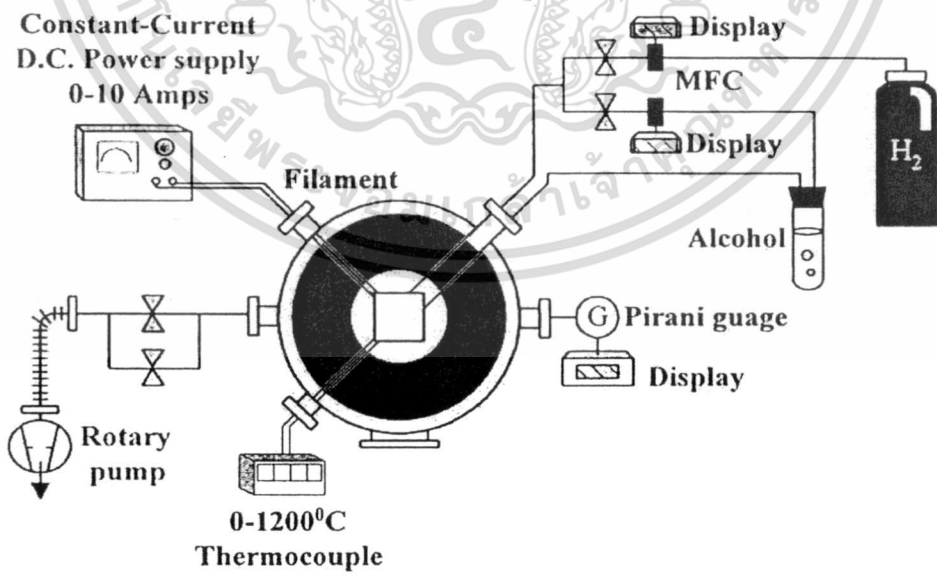
นำแผ่นฐานรองซิลิกอนผ่านขั้นตอนการออกซิเดชันแบบเตาความร้อนที่อุณหภูมิ 1100°C ในบรรยากาศก๊าซ O_2 + ไอน้ำที่อัตราการไหล 1,000 sccm ให้ได้ชั้น SiO_2 หนา 1.5 ไมโครเมตร ดังรูปที่ 3.7 (จ) จากนั้นนำแผ่นฐานรองผ่านขั้นตอนการกัด Si_3N_4 โดยการต้มในกรด H_3PO_4 ที่อุณหภูมิ 180°C

3.3.7. การสังเคราะห์ฟิล์มเพชร

นำแผ่นฐานรองซิลิกอน จากขั้นตอนที่ผ่านมาทำการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรด้วยระบบ CVD แบบลดความร้อนที่ความดันต่ำ แสดงดังรูปที่ 3.8 และ แผนภาพไดอะแกรมรูปที่ 3.9 โดยฟิล์มเพชรที่ใช้นำมาสร้างเป็นขั้วไฟฟ้าเพชร ในการทดลองนี้จะสังเคราะห์บนฐานรองซิลิกอน โดยมีเงื่อนไขการสังเคราะห์ฟิล์มดังนี้

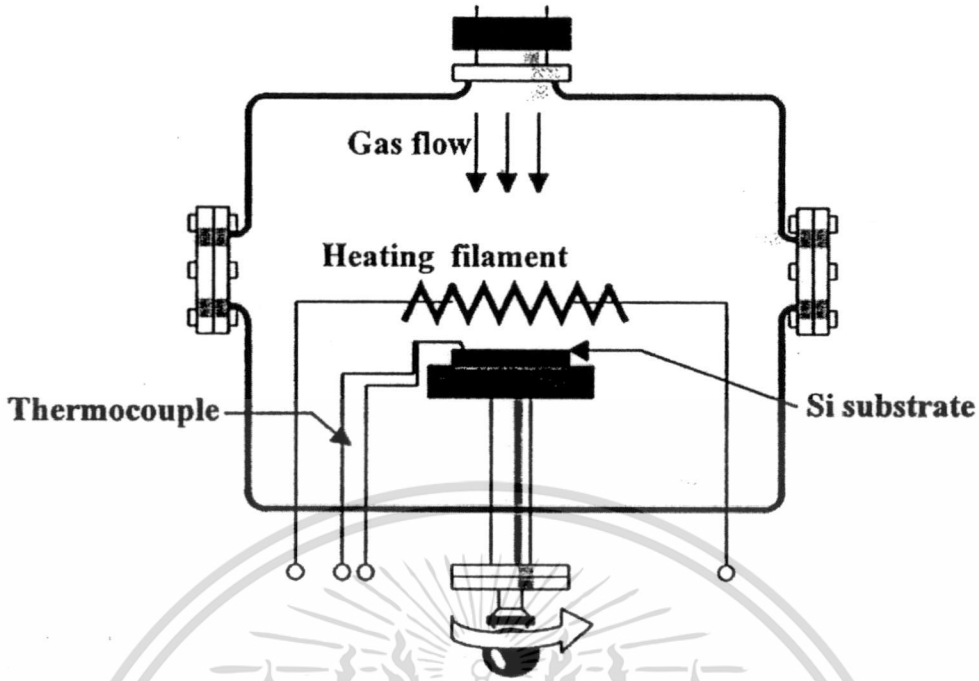


รูปที่ 3.8 ภาพถ่ายเครื่องตั้งเครื่องฟิล์มเพอร์



ก) ภาพด้านบน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ 30 อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ข) ภาพตัดขวางด้านหน้า

รูปที่ 3.9 แผนภาพไอระเหยของระบบเครื่องสังเคราะห์ฟิล์มเพชรแบบลวดความร้อน

(ก) ภาพด้านบน (ข) ภาพตัดขวางด้านหน้า

1. อุณหภูมิฐานรอง 900 องศาเซลเซียส วัดด้วย Thermocouple ที่สัมผัสอยู่บนผิวของฐานรองซิลิกอน
2. อุณหภูมิไส้ทั้งสแตน 2300 องศาเซลเซียส
3. ระยะห่างระหว่างไส้ลวดทั้งสแตนกับฐานรองซิลิกอน 4 มิลลิเมตร
4. อัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจน 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ควบคุมโดย Mass flow Controller (MFC)
5. อัตราการไหลของ C_2H_5OH 1 เปอร์เซ็นต์ ควบคุมโดย Mass flow Controller (MFC)
6. ควบคุมความดันที่ 50 ทอร์ วัดด้วย Pirani gauge
7. เวลาในการสร้างฟิล์ม 7.5 ชั่วโมง ได้ฟิล์มเพชรพื้นที่ขนาด 23 x 23 มิลลิเมตร เซนติเมตร ความหนาประมาณ 6 ไมโครเมตร อัตราการก่อตัวของผลึกเพชรประมาณ 0.8 ไมครอนต่อชั่วโมง จากนั้นทำความสะอาดฟิล์มเพชรโดยการต้มในสารละลายอิมตัวของ $Cr_2O_3 + H_2SO_4$ ที่อุณหภูมิ $170^\circ C$ เป็นเวลา 10 นาที และต้มในสารละลาย $H_2O_2 + HN_4OH$ ในอัตราส่วน 1 : 1 เป็นเวลา 5 นาที ล้างในน้ำบริสุทธิ์และเป่าแห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน ทำให้ได้พื้นที่ฟิล์มเพชรที่ถูกสังเคราะห์เรียบร้อยแล้วในตำแหน่งที่ออกแบบไว้ ดังรูปที่ 3.7 (ค)

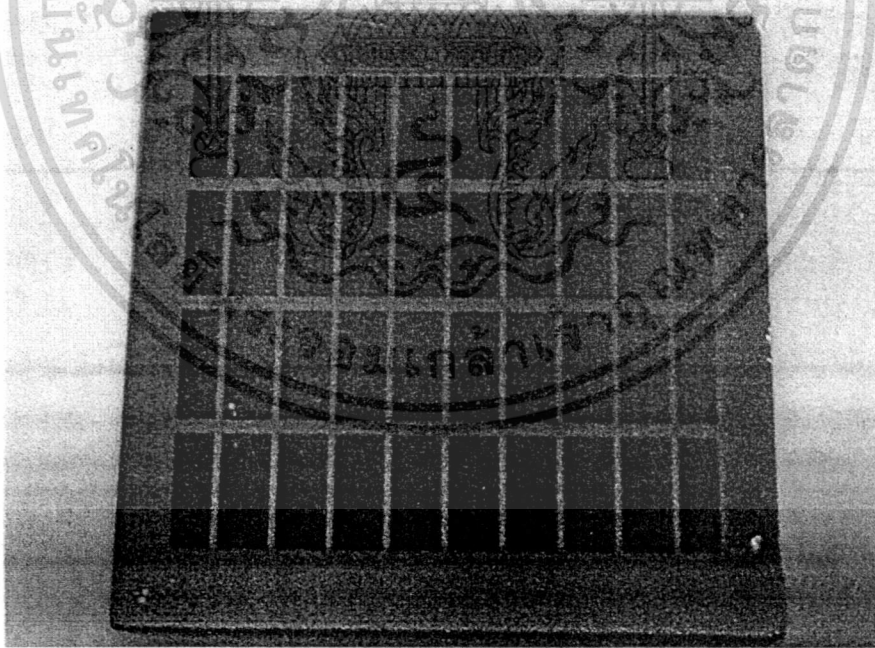
เอกสารนี้เป็นเอกสารของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี หากมีการนำข้อมูลไปใช้โดยไม่ขออนุญาตจากเจ้าของลิขสิทธิ์ ถือว่าผิดกฎหมาย และจะดำเนินการฟ้องดำเนินคดีตามกฎหมายต่อไป

3.3.8. การสร้างไดอะแฟรม

นำแผ่นที่สังเคราะห์ฟิล์มเพชรเรียบร้อยแล้วกักชั้น SiO_2 ด้านหลังออก จุ่มในสารละลาย EPD ในอัตราส่วน E : P : D มีค่า 25 : 4 : 8 ที่อุณหภูมิ 95°C มีอัตราการกักเนื้อสารซิลิคอน 1.0 ไมโครเมตรต่อนาที ใช้เวลาในการกักประมาณ 7 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.7 (ข) นำแผ่นผ่านขั้นตอนทำความสะอาดล้างสารเคมี EPD

3.3.9. การสร้างขั้วไฟฟ้ารอยต่อโอห์มมิก

นำฟิล์มเพชรมาสร้างรอยต่อโอห์มมิกด้านหลังแผ่นด้วยเทคนิคลิฟออฟโลหะ โดยผ่านขั้นตอนลิโทกราฟีที่ใช้น้ำยาไวแสงชนิดบวก 4620 ด้วยแบบลวดลายขั้วไฟฟ้าโดยมาส์กที่ 3 ดำเนินขั้นตอนตามข้อที่ 3.3.4 จากนั้นทำการเคลือบโลหะไททานเนียมและทองคำด้วยเครื่องเคลือบโลหะในสุญญากาศให้ได้ความหนา 0.05 ไมโครเมตร และ 0.1 ไมโครเมตร ตามลำดับ ดังรูปที่ 3.7(ข)ทำการลอกน้ำยาไวแสง AZ 4620 ที่เหลือออกโดยใช้สารละลายอะซิโตน ทำให้ได้ขั้วโลหะเป็นลวดลายขั้วไฟฟ้าตามต้องการ จากนั้นนำไปขึ้นเครื่องที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศก๊าซไนโตรเจนที่มีอัตราการไหล 1 ลิตรต่อนาที เป็นเวลา 10 สำหรับขั้วไฟฟ้าเพชรบนฐานรองซิลิคอนที่สร้างเสร็จเรียบร้อยแล้ว ดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 ขั้วไฟฟ้าเพชรบนฐานรองซิลิคอนที่เสร็จสมบูรณ์ จะทำการเก็บบรรจุเพื่อต่อสายไฟฟ้า และนำไปทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีต่อไป

บทที่ 4

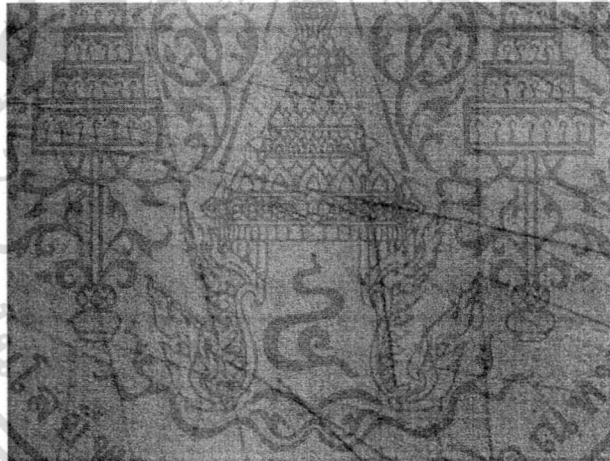
การทดลองและผลการทดลอง

4.1 การสังเคราะห์ฟิล์มเพชร

การสังเคราะห์ฟิล์มเพชรในการทดลองนี้ใช้วิธีการ CVD แบบลดความร้อนที่ความดันต่ำ ฟิล์มเพชรถูกสร้างบนฐานรองซิลิคอน โดยรายละเอียดวิธีการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรแสดงในหัวข้อต่อไปนี้

4.1.1 การเตรียมฐานรองซิลิคอน

ฟิล์มเพชรถูกสร้างลงบนฐานรองซิลิคอนที่ทำการขัดผิวหน้าด้วยครีมเพชร สาเหตุที่ต้องขัดผิวหน้า เพื่อให้ง่ายต่อการเกิดนิวเคลียสของผลึกเพชร โดยการเกิดเพชรจะเริ่มต้นเกิดที่รอยขีดก่อน จากนั้นจึงเริ่มขยายขึ้นเรื่อยๆ การสร้างฟิล์มเพชรในการทดลองนี้เราใช้ฐานรองเป็นซิลิคอนระนาบ (100) ขัดผิวหน้าด้วยครีมเพชรขนาด 0.25 ไมครอน ภาพซิลิคอนที่ขัดผิวหน้าแล้วแสดงในรูปที่ 4.1 จากนั้นจึงนำซิลิคอนที่ขัดผิวหน้าเรียบร้อยแล้วไปเข้าเครื่องสังเคราะห์ฟิล์มเพชร



รูปที่ 4.1 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์กำลังขยาย 100 เท่าของผิวหน้าแผ่นซิลิคอนที่ขัดด้วยครีมเพชร 0.25 ไมครอน

4.1.2 การสังเคราะห์ฟิล์มเพชร

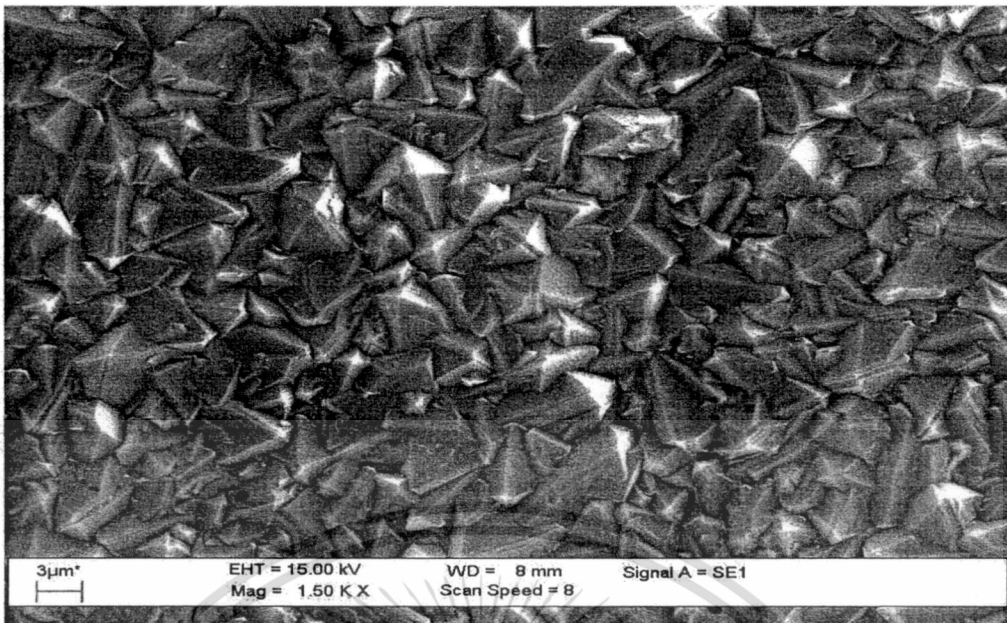
ในการทดลองสังเคราะห์ฟิล์มเพชรด้วยวิธีการ CVD แบบลดความร้อนที่ความดันต่ำ ระยะห่างระหว่างไส้ทั้งสแตงกับฐานรองซิลิคอน จะมีผลต่อขนาดของเม็ดผลึกเพชร โดยที่ระยะเวลาในการสังเคราะห์เท่ากัน จากการทดลองพบว่าถ้าลดระยะห่างระหว่างไส้ทั้งสแตงกับฐานรองซิลิคอนลง จะทำให้ขนาดของเม็ดผลึกเพชรใหญ่ขึ้น โดยในการทดลองระยะห่างที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการสังเคราะห์ฟิล์มด้วยระบบนี้คือ 4 มิลลิเมตร เนื่องจากฐานรองซิลิคอนจะอยู่ใกล้กับหลอดทั้งสแตงมาก ออกโดยบริเวณนี้จะมีความหนาแน่นของก๊าซที่แตกตัวมากทำให้การก่อตัวเป็นผลึกเพชรเกิดขึ้นได้เร็วไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และ 33 อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในขณะที่ระยะห่างจากไส้ทั้งสแตนมากขึ้นความหนาแน่นของก๊าซที่แตกตัวจะลดลง ทำให้การก่อตัวของผลึกเพชรช้าลงด้วย สำหรับระยะห่างต่ำกว่า 3 มิลลิเมตรลงมา จะเกิดการแพร่กระจายของอุณหภูมิของไส้หลอดทั้งสแตนมายังฐานรองซิลิคอนมาก ทำให้อุณหภูมิฐานรองสูงมากกว่า 1000 องศาเซลเซียส อีกทั้งความหนาแน่นของก๊าซที่แตกตัวมีปริมาณมากทำให้ได้ผลึกเพชรรูปร่างเป็นแบบบอล (ball shape)

นอกจากนี้ในการทดลอง พบว่าความดันที่ใช้ในขณะที่ทำการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรจะมีผลต่อขนาดพื้นที่ของฟิล์มเพชรบนฐานรองซิลิคอน ผลการทดลองพบว่าที่ความดันต่ำการกระจายตัวของฟิล์มเพชร จะได้พื้นที่มากกว่าที่ความดันสูง ทั้งนี้ เนื่องจากสังเคราะห์ฟิล์มเพชรที่ความดันต่ำช่วงอายุ (lifetime) ของก๊าซที่แตกตัวจะมีค่ามากกว่าช่วงอายุของก๊าซแตกตัวที่ความดันสูง ดังนั้นที่ความดันต่ำจะทำให้การเกิดนิวเคลียสสามารถกระจายตัวได้บริเวณกว้าง ทำให้ได้พื้นที่ฟิล์มเพชรบนฐานรองซิลิคอนมีขนาดใหญ่ขึ้น แต่ในขณะเดียวกันถ้าความดันต่ำเกินไป ก็จะทำให้อัตราการเกิดผลึกเพชรลดลง เนื่องจากปริมาณก๊าซที่จะเกิดปฏิกิริยาตกลงทำให้ต้องใช้เวลาในการสังเคราะห์นานขึ้น ในการทดลองพบว่าความดันที่เหมาะสมที่สุดอยู่ที่ 50 ทอร์ สำหรับอัตราส่วนปริมาณก๊าซไฮโดรเจนต่อไอระเหย C_2H_5OH จะเป็นตัวแปรสำคัญในการสังเคราะห์เพชร จากการทดลองพบว่าอัตราส่วนปริมาณของเอทิลแอลกอฮอล์ที่เหมาะสมคือ 1 เปอร์เซ็นต์ ทั้งนี้จะได้ฟิล์มเพชรที่มีปริมาณของคาร์บอนกราฟไฟต์และอะมอร์ฟัสคาร์บอนน้อยลง

4.1.3 การศึกษาพื้นผิวฟิล์มเพชรด้วย SEM

ในการสังเคราะห์ฟิล์มบางเพชรด้วยวิธีการ CVD มีพารามิเตอร์หลายอย่างที่มีผลต่อคุณภาพของฟิล์ม ดังนั้น จึงต้องทำการศึกษาเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่เหมาะสม เช่น อุณหภูมิฐานรอง ความดันก๊าซภายในห้องปฏิกิริยาปริมาณก๊าซ CH_4 ในก๊าซ H_2 และกำลังไฟฟ้า พารามิเตอร์เหล่านี้จะเกี่ยวข้องถึงคุณสมบัติของฟิล์มบางเพชรที่สังเคราะห์ขึ้น ดังนั้น รายละเอียดในการทำความเข้าใจรูปร่างลักษณะของฟิล์ม และกลไกการสังเคราะห์จึงมีความสำคัญต่อการนำฟิล์มบางเพชรไปประยุกต์ใช้งาน เนื่องจากการใช้ระบบ HF-CVD ในการสังเคราะห์อุณหภูมิของฐานรอง ได้จากขดลวดความร้อนที่ซึ่งอยู่ห่างจากฐานรองประมาณ 0.5-1 เซนติเมตร ดังนั้น โดยการเปลี่ยนแปลงค่ากระแสที่จ่ายให้กับขดลวดความร้อน โดยอุณหภูมิที่



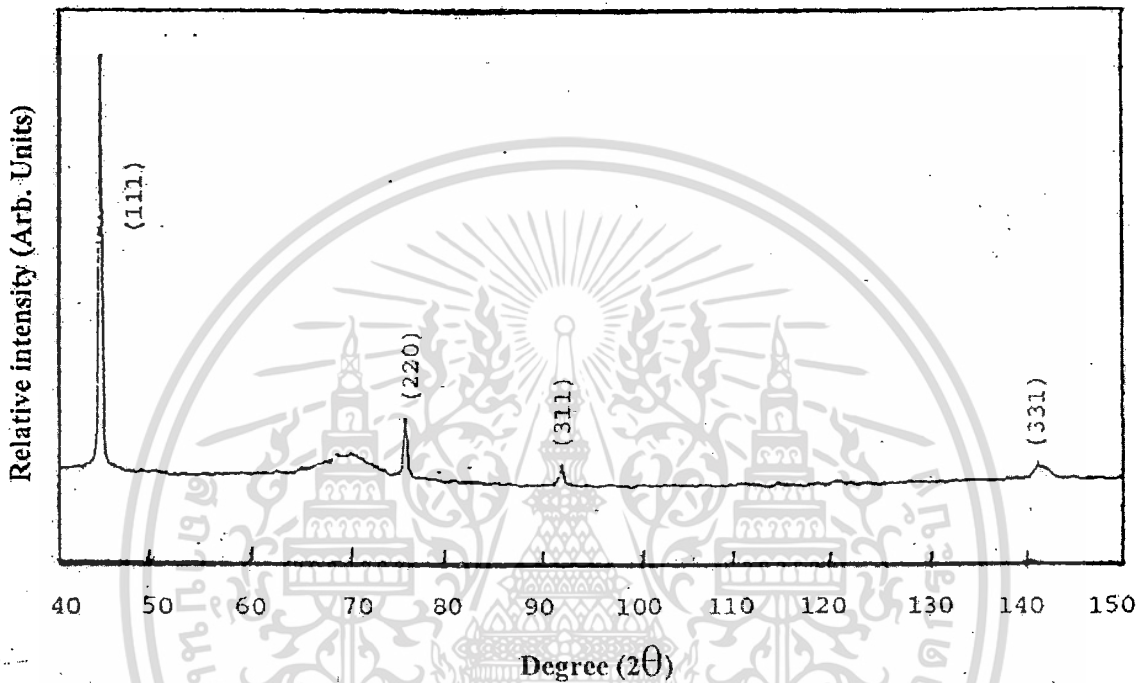
รูปที่ 4.2 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มจากภาพถ่าย SEM ของระนาบ (111)

ที่ฐานรองทำการควบคุมที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ลักษณะรูปร่างของฟิล์มบางเพชรได้จากการสังเคราะห์ด้วยระบบ HFCVD ที่เงื่อนไขดังกล่าวข้างต้น เมื่อวิเคราะห์ด้วย SEM จะได้ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางเพชร ดังรูปที่ 4.2 มีลักษณะเป็นรูปสามเหลี่ยมทั่วพื้นที่ฐานรอง พิจารณาจาก Miller indices ที่ h,k,l มีค่าเป็น 1,1,1, พบว่าลักษณะของระนาบเป็นรูปสามเหลี่ยม ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าลักษณะพื้นผิวมีระนาบ (111)

4.1.4 การวิเคราะห์ฟิล์มบางเพชรด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ สามารถใช้วัดพารามิเตอร์ของแลตทิซ และพิจารณาถึงลักษณะของฟิล์ม ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ สามารถใช้บอกความแตกต่างระหว่างเฟสของผลึกคาร์บอนคุณลักษณะรูปแบบของผลึกรวมของเพชรที่ได้ ผลึกเพชรต้องเป็นผลึกที่ดีพอ มีผลึกขนาดมากกว่าประมาณ 10 นาโนเมตร เนื่องจากลักษณะโครงสร้างผลึกเพชรเป็นแบบ cubic ซึ่งมีความสมมาตรสูง การคำนวณแฟกเตอร์ของโครงสร้างทำให้มีระนาบของการเลี้ยวเบนจำนวนน้อยโดยระนาบของการเลี้ยวเบน (hkl) ที่ได้คือ (111), (220), (311), (400), (331) และอื่น ๆ โดย h,k,l จะเป็นคี่ทั้งหมด หรือ h,k,l เป็นคู่ทั้งหมดและ $h+k+l = 4n$ เมื่อ n เป็นจำนวนเต็ม นอกจากนี้ที่ระนาบผลึกต่าง ๆ การเลี้ยวเบนที่ระนาบ (111) มีค่าการเลี้ยวเบนสูง และการที่เส้นเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์มีการเลื่อนไปหรือกว้างขึ้นเป็นผลจากตำหนิ หรือการที่ผลึกมีขนาดเล็ก เมื่อนำฟิล์มบางเพชรที่ได้จากการสังเคราะห์เงื่อนไขวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ทำให้ได้มุมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ดังรูปที่ 4.3 การวิเคราะห์พารามิเตอร์ต่าง ๆ ของแลตทิซพิจารณาได้จาก Bragg's law $2d \sin\theta = n\lambda$

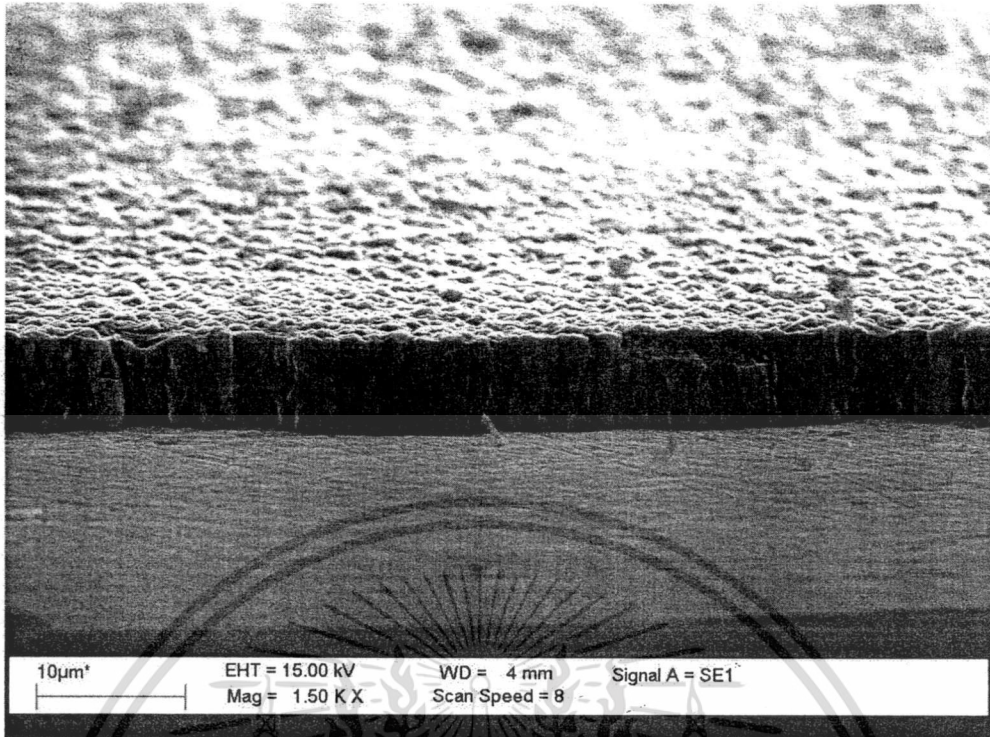
n คือ ลำดับของการเลี้ยวเบน $n = 1, 2, 3, \dots$ ซึ่งการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์จะทำมุม θ เมื่อเทียบกับ crystal plane และทำมุม 2θ เมื่อเทียบกับรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบการหาค่า interplanar spacing (d) ของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ระนาบ (111) ที่ตำแหน่ง $2\theta = 44.09$ หรือ $\theta = 22.045$ เนื่องจากการเลี้ยวเบนอันดับแรก ดังนั้น $n = 1$ และแหล่งจ่ายรังสีเอ็กซ์ที่ใช้เป็นของ $\text{CuK}\alpha$ ซึ่งมีค่าความยาวคลื่น 1.5418 \AA เมื่อแทนค่าในสมการของ Bragg's law จะได้ $d = 2.054$



รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของระนาบ (111)

4.1.5 ผลของเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์มเพชร

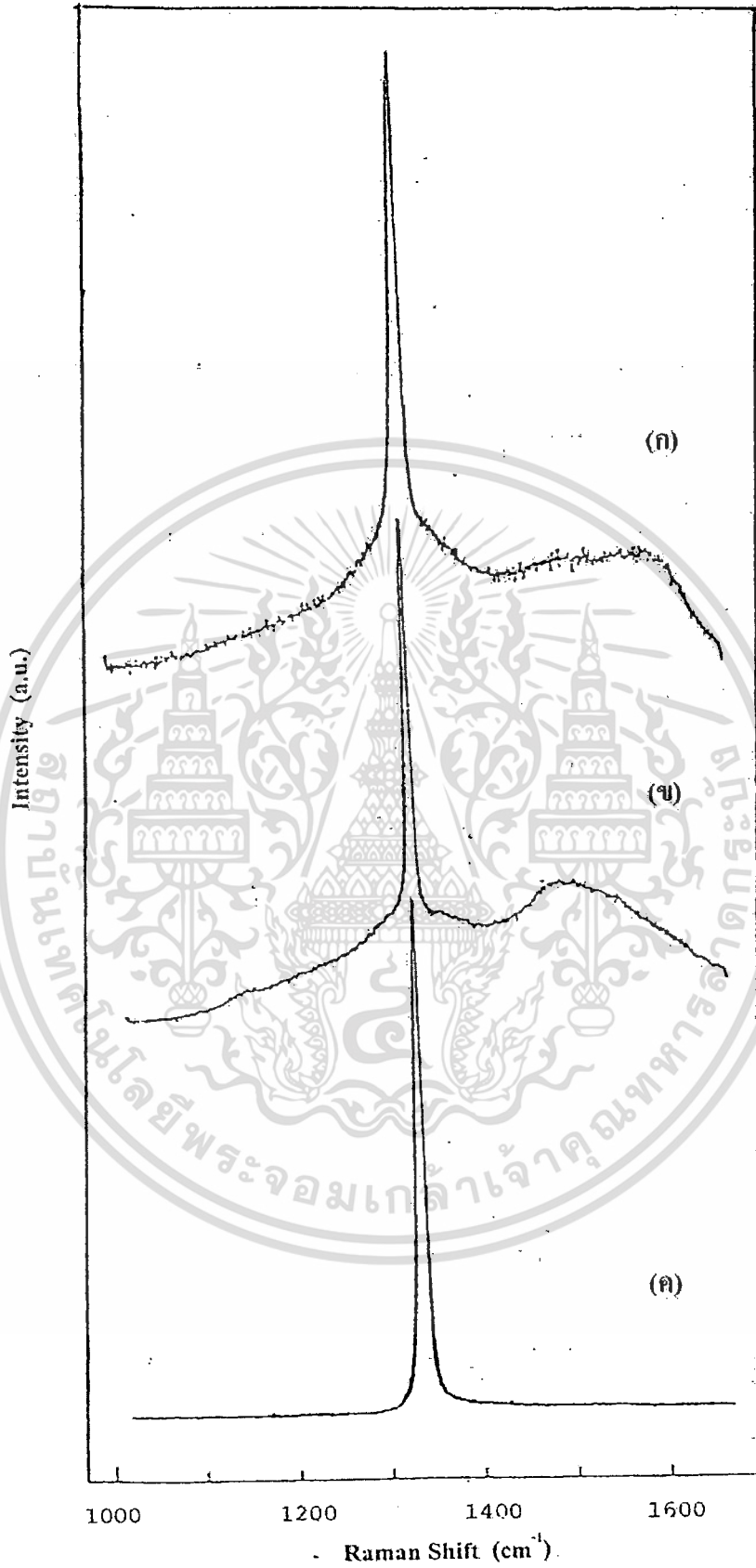
เนื่องจากการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรด้วยระบบ HFCVD ได้ใช้ความดันต่ำ จึงจำเป็นต้องใช้เวลาในการเคลือบนานหลายชั่วโมง เพชรสำหรับเงื่อนไขการทดสอบเวลาในการเคลือบฟิล์มเพชรได้ใช้ที่อัตราการไหลก๊าซ H_2 200 sccm และไอระเหย $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1% ใน H_2 ที่ความดัน 50 Torr อุณหภูมิฐานรอง 900°C เมื่อทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางเพชรครบ 2 ชั่วโมง ได้ทำการนำฐานรองที่เคลือบฟิล์มบางเพชร ตัดชิ้นส่วนความกว้างประมาณ 3 มิลลิเมตร ทำการวัดความหนาด้วย SEM ดังรูปที่ 4.4 ภาพถ่ายฟิล์มบางเพชรที่ใช้เวลาในการเคลือบ 6 ชั่วโมง ได้ความหนาประมาณ $5 \mu\text{m}$ และเมื่อนำข้อมูลของฟิล์มบางเพชรที่สังเคราะห์ได้ในช่วงเวลา 2 ชั่วโมง 4 ชั่วโมง 6 ชั่วโมง และ 10 ชั่วโมง ทำการตรวจวัดความหนาด้วย SEM สามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาและเวลาซึ่งมีอัตราการสังเคราะห์ฟิล์มบางเพชร $0.8 \mu\text{m/hr}$



รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายความหนาฟิล์มเพชรด้วย SEM

4.1.6 การวิเคราะห์คุณภาพฟิล์มเพชรด้วย Raman Spectroscopy

ในการสังเคราะห์ฟิล์มบางเพชรด้วยระบบ HFCVD ขึ้นในเงื่อนไขหัวข้อที่ 3.3.7 ซึ่งเปลี่ยนแปลงปริมาณของ C_2H_5OH ในก๊าซ H_2 โดยนำตัวอย่างของฟิล์มบางเพชรที่ใช้ปริมาณ C_2H_5OH 0.75% , 1% , 1.5% และ 2% วิเคราะห์คุณภาพฟิล์มบางเพชรด้วยเครื่อง Raman Spectroscopy ดังรูปที่ 4.5 (ก, ข, ค) เป็นการเปรียบเทียบขดคลื่นจากรามานชิฟท์จากการใช้เงื่อนไขของปริมาณ C_2H_5OH ที่แตกต่างกันดังกล่าวข้างต้น โดยรูปที่ 4.5 ก ใช้ปริมาณ C_2H_5OH 2% จะเห็นขดคลื่นของรามานที่ตำแหน่ง 1332 cm^{-1} เป็นขดคลื่นสูงสุด เป็นขดคลื่นของเพชรที่มีพันธะเป็น SP^3 ส่วนขดคลื่นต่ำกว่าเป็นอะมอร์ฟิสคาร์บอนที่ตำแหน่ง 1580 cm^{-1} ในรูปที่ 4.5 ข ใช้ปริมาณ C_2H_5OH 1.5% สังเกตได้ว่าขดคลื่นรามานที่ตำแหน่ง 1580 cm^{-1} ได้ลดขนาดลงอย่างมากและมีขนาดขดคลื่นต่ำกว่า 1480 cm^{-1} ของคาร์บอนกราฟไฟท์ที่เป็นพันธะของ SP^2 แสดงให้เห็นว่าคุณภาพของฟิล์มบางเพชรยังไม่ดีเท่าที่ควร ยังมีปริมาณคาร์บอนกราฟไฟท์เกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก สำหรับในรูปที่ 4.5 ค ใช้ปริมาณ C_2H_5OH 0.75% และ 1% ได้ผลการวิเคราะห์ด้วย Raman Spectroscopy เหมือนกัน โดยจะมีขดคลื่นรามานที่ตำแหน่ง 1332 cm^{-1} แสดงอย่างเด่นชัดเพียงขดคลื่นเดียวที่เป็นขดคลื่นของเพชรเท่านั้น แสดงให้เห็นว่าคุณภาพฟิล์มบางเพชรขึ้นอยู่กับปริมาณของก๊าซ C_2H_5OH ใน H_2 เมื่อปริมาณของก๊าซ C_2H_5OH ลดลงทำให้ฟิล์มบางเพชรมีคุณภาพดีขึ้นอย่างชัดเจน ดังนั้น เมื่อใช้ปริมาณก๊าซ C_2H_5OH 0.75% และ 1% ได้ผลการวิเคราะห์จากรามานสเปกโตรสโกปีที่เหมือนกัน จากผลการวิเคราะห์จึงได้กำหนดเงื่อนไขการ



รูปที่ 4.5 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์คุณภาพฟิล์มเพชรด้วย Raman Spectroscopy

เมื่อใช้ก๊าซ H_2 , 200 scem. ต่อปริมาณ C_2H_5OH โดยปริมาตร ก) 2% ข) 1.5% ค) 1%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อประโยชน์ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สังเคราะห์ฟิล์มบางเพชร โดยการ ใช้ปริมาณก๊าซ C₂H₅OH 1% ในก๊าซ H₂ เพื่อให้ได้อัตราการพอกพูนฟิล์มบางเพชรที่เร็วและได้คุณภาพฟิล์มบางเพชรที่ดี

4.1.7 การหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าฟิล์มเพชรชนิด P

ในการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าจะใช้วิธีโพรบอยท์โพรบ เครื่องมือวัดมีระยะห่างระหว่างหัวเข็ม (S) 0.5 มิลลิเมตร หลักการทำงานโดยการจ่ายกระแส I ผ่านเข็มด้านนอกสองเข็ม ส่วนสัปดาห์จะวัดโดยใช้โวลต์มิเตอร์ระหว่างเข็มด้านในสองเข็ม สภาพต้านทานไฟฟ้าคำนวณจาก แรงดัน, กระแส, ระยะห่างระหว่างหัวเข็ม และความหนาของสารกึ่งตัวนำ

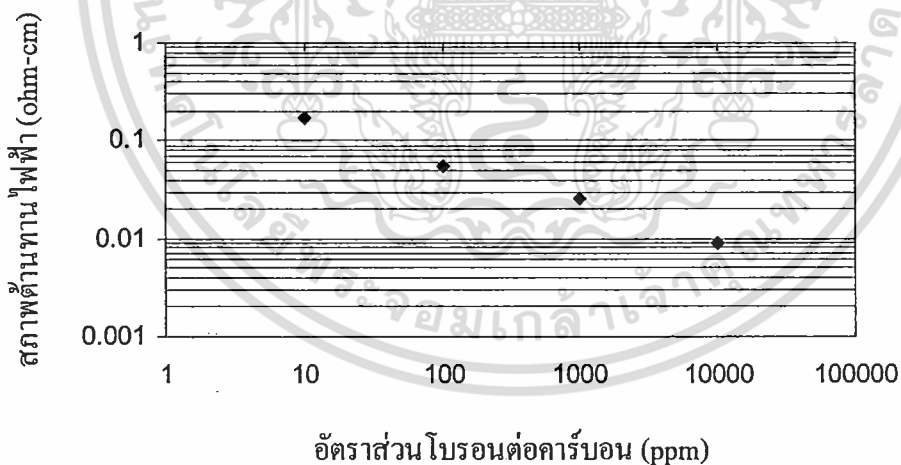
สำหรับกรณีที่มีความหนาของสารกึ่งตัวนำมีค่าน้อยกว่า S มาก ($t \ll s$) จะได้ว่าสภาพต้านทานไฟฟ้า

$$\rho = 4.532 \left(\frac{tV}{I} \right)$$

โดยที่ ρ เป็นสภาพต้านทานไฟฟ้า ($\Omega\text{-cm}$) V เป็นแรงดันที่วัดได้ (V)

t เป็นความหนาของสารกึ่งตัวนำ (cm) I เป็นกระแสจากแหล่งจ่าย (A)

เนื่องจากสารตัวอย่างเป็นฟิล์มบางเพชรซึ่งมีความหนาน้อยมาก เมื่อเทียบกับระยะห่างระหว่างหัวเข็ม การทดลองทำการวัดค่าแรงดันที่ค่าอัตราส่วนของโบรอนต่อคาร์บอนเป็น 10 ppm, 100 ppm, 1,000 ppm และ 10,000 ppm โดยจ่ายกระแสคงที่ 500 ไมโครแอมป์และคำนวณสภาพต้านทานไฟฟ้า



รูปที่ 4.6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสภาพต้านทานไฟฟ้ากับอัตราส่วนโบรอนต่อคาร์บอน

จากค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ค่าอัตราส่วนโบรอนต่อคาร์บอนค่าต่าง ๆ สามารถเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ได้ดังรูปที่ 4.6 แสดงให้เห็นว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะมีค่าลดลงเมื่ออัตราส่วนของโบรอนต่อคาร์บอนมีค่าเพิ่มขึ้น

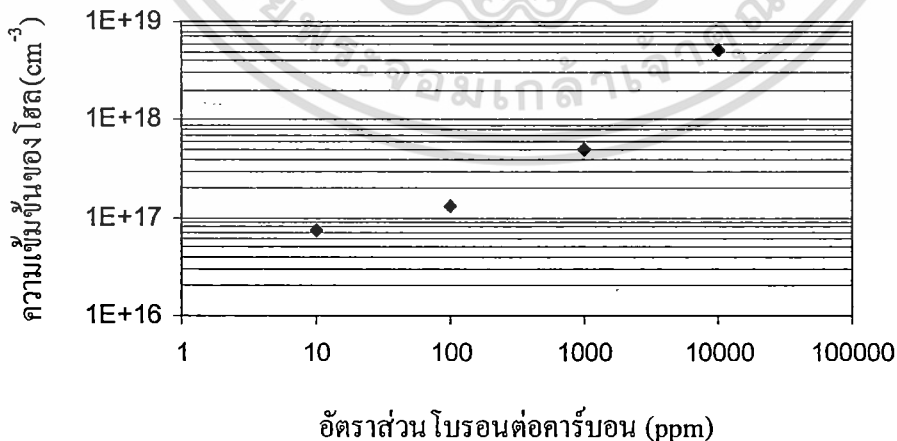
4.1.8 การหาค่าความหนาแน่นของพาหะฟิล์มเพชรชนิด P

อาศัยหลักการปรากฏการณ์ฮอลล์ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่มีประโยชน์อย่างมาก ในการศึกษาพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของสารกึ่งตัวนำ เช่น จากการวัดค่าสัมประสิทธิ์ของฮอลล์ (R_H) ทำให้สามารถศึกษาชนิดพาหะในสารกึ่งตัวนำว่ามีพาหะส่วนมากเป็นโฮล หรือเป็นอิเล็กตรอน นอกจากนี้ค่าสัมประสิทธิ์ของฮอลล์ยังสามารถนำไปคำนวณหาค่าความหนาแน่นของพาหะ และพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่สำคัญได้อีกด้วย ดังนั้นปรากฏการณ์ฮอลล์จึงมีความสำคัญอย่างมากต่อการศึกษาคุณสมบัติของวัสดุสารกึ่งตัวนำต่างๆ สำหรับฟิล์มบางเพชรก่อนที่จะนำไปทำการวัดปรากฏการณ์ฮอลล์ต้องทำการเตรียมชิ้นงาน พื้นที่ฟิล์มเพชรขนาด 5×5 ตารางมิลลิเมตร ประกอบด้วยขั้วโลหะทองคำสี่ขั้ววางในตำแหน่งที่สมมาตรกัน การวัดแรงดันของฮอลล์ โดยการจ่ายสนามแม่เหล็กให้กับชิ้นงานในทิศทางตั้งฉากกับทิศทางกระแสและทำการวัดแรงดันฮอลล์ จากค่าแรงดันฮอลล์ที่วัดได้นำไปคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ของฮอลล์ (R_H) โดยในการทดลองทำการจ่ายกระแสคงที่ (I) $500 \mu A$ และสนามแม่เหล็กมีค่า (B_z) 2000 Gauss และฟิล์มมีความหนา (d) $6 \mu m$ สามารถหาค่าสัมประสิทธิ์ของฮอลล์

$$R_H = \frac{V_H d}{IB_z}$$

และค่าความหนาแน่นของพาหะจากสมการ

$$P = \frac{3\pi}{8} \frac{1}{R_H q}$$



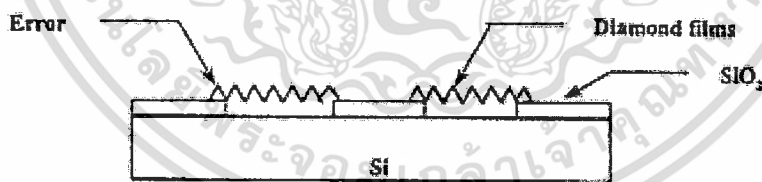
รูปที่ 4.7 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นของพาหะที่

อัตราส่วน โบรอนต่อคาร์บอนค่าต่าง ๆ

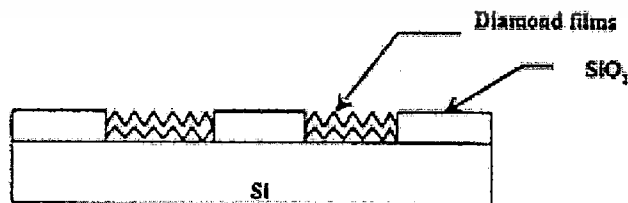
จากค่าความหนาแน่นของพาหะที่อัตราส่วนของโบรอนต่อคาร์บอนมีค่าต่าง ๆ สามารถนำมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ได้ดังรูปที่ 4.7 จากกราฟพบว่าค่าความหนาแน่นของพาหะมีค่าเพิ่มขึ้นกับการเพิ่มค่าอัตราส่วนของโบรอนต่อคาร์บอน จากการศึกษาพารามิเตอร์ต่าง ๆ ทางไฟฟ้าของฟิล์มแสดงให้เห็นว่าสามารถควบคุมคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มได้โดยการแปรค่าอัตราส่วน โบรอนต่อคาร์บอนเป็นค่าต่าง ๆ กัน

4.2 ผลการศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรตามพื้นที่ที่กำหนดโดยใช้ SiO_2 เป็นหน้ากักป้องกัน

ฟิล์มเพชรจะถูกสังเคราะห์บนพื้นที่ที่ลวดลายตามที่ถูกลอกแบบไว้ตามกระบวนการสร้าง เพื่อศึกษาหาข้อจำกัดต่างๆ ที่จำเป็นต้องใช้ในการออกแบบอุปกรณ์ต่อไป โดยในการทดลองมีการเตรียมผิวหน้าฐานรองซิลิคอนโดยการขัดแผ่นฐานรองซิลิคอนด้วยครีมเพชรขนาด 0.25 ไมโครเมตร ภายหลังจากการสังเคราะห์ฟิล์มเพชร ชิ้นงานจะถูกนำมาวิเคราะห์หาความผิดพลาดเกิดขึ้น เช่น การเกิดฟิล์มเพชรหรือผลึกเพชรบนพื้นที่ที่ไม่ต้องการ ลักษณะฟิล์มเพชรที่เกิดขึ้น ความผิดพลาดของระยะห่างระหว่างลวดลายของฟิล์มเพชร รวมไปถึงค่าความกว้างของลวดลายฟิล์มเพชรที่เกิดขึ้น เมื่อนำแผ่นฐานรองซิลิคอนที่ถูกขัดผิวหน้าด้วยครีมเพชรเรียบร้อยแล้ว ทำการสร้างชั้น SiO_2 ด้วยวิธีออกซิเดชันในเตาความร้อนแบบเปียกให้ได้ความหนาชั้น SiO_2 1.5 ไมโครเมตร จากนั้นทำการกัดชั้น SiO_2 ออกในส่วนที่ต้องการให้เกิดพื้นที่ฟิล์มเพชร เมื่อแผ่นฐานรองนี้ผ่านขั้นตอนกระบวนการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรเรียบร้อยแล้วพบว่าจะไม่เกิดฟิล์มเพชรตามลวดลายพื้นที่ที่ต้องการ แต่จะเกิดผลึกเดี่ยวกระจายทั่วไปทั้งผิวหน้าของแผ่นซิลิคอน และผิวหน้าของชั้น SiO_2 สาเหตุที่ไม่เกิดฟิล์มเพชรตามพื้นที่ที่ต้องการ เนื่องจาก กระบวนการสร้างชั้น SiO_2 ด้วยวิธีการออกซิเดชันแบบความร้อนทำให้



(a)



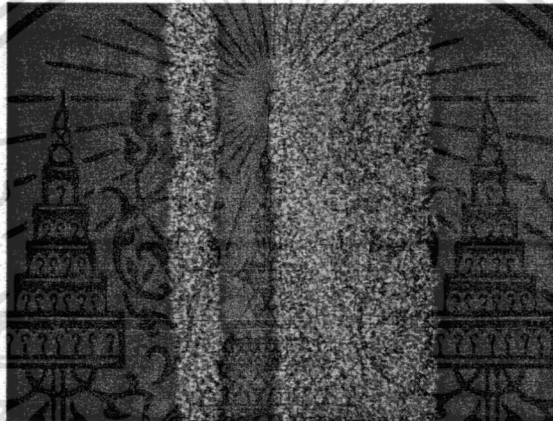
(b)

รูปที่ 4.8 แผนภาพแสดงผลความหนาของชั้น SiO_2 ที่มีต่อพื้นที่ลวดลายของฟิล์มเพชร

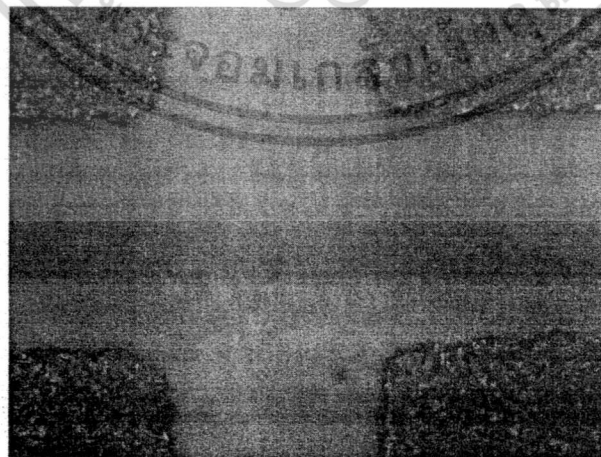
(ก) กรณี SiO_2 บาง (ข) กรณี SiO_2 หนา

เกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้นระหว่างออกซิเจนกับอะตอมของซิลิคอนที่พื้นผิวทำให้เกิดชั้น SiO_2 ลึกลงไปในแผ่นซิลิคอน เมื่อเกิดชั้น SiO_2 ออก จะมีผลต่อร่องและมุมของรอยขีดข่วนที่เกิดจากการขัดด้วยครีมเพชรทำให้เกิดนิวมวลีเอชันของเพชรน้อยลง ดังนั้นเพื่อป้องกันไม่ให้รอยขีดข่วนเสียหายจึงได้สร้างชั้น Si_3N_4 ปิดผิวหน้าซิลิคอน บริเวณตำแหน่งที่เป็นพื้นที่สำหรับฟิล์มเพชรก่อนผ่านขั้นตอนออกซิเดชัน

สำหรับความหนาของชั้น SiO_2 ที่มีผลต่อขอบลวดลายฟิล์มเพชร หากความหนาชั้น SiO_2 น้อยเกินไป ลวดลายของฟิล์มเพชรจะไม่คมชัด และมีความผิดพลาดสูงคังรูปที่ 3 เนื่องจากจะเกิดผลึกเพชรขึ้นบนชั้น SiO_2 ที่บริเวณเชื่อมต่อกับขอบลวดลายของฟิล์มเพชร เมื่อความหนาชั้น SiO_2 เพิ่มขึ้น ทำให้



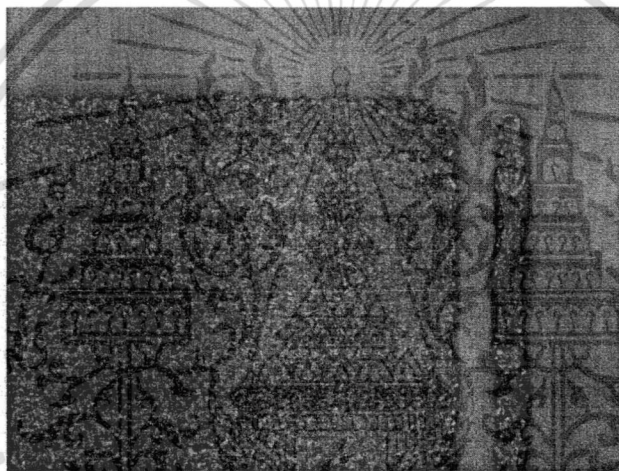
รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายเส้นลวดลายและระยะห่างฟิล์มเพชรที่มีขนาดผิดพลาดจากต้นแบบ



รูปที่ 4.10 ภาพถ่ายความโค้งมนฟิล์มเพชรที่เกิดขึ้นบริเวณมุมจากทั้งสี่ด้าน

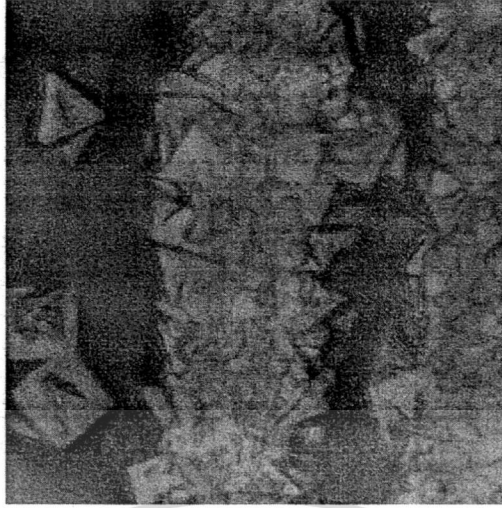
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ 42 ของอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของลวดลายมีผลต่อความผิดพลาดที่บริเวณขอบด้านนอกของลวดลายจะเกิดฟิล์มเพชรเกินออกมาจากลวดลายที่ออกแบบไว้ โดยที่ขนาดความกว้างของลวดลายฟิล์มเพชรขนาดเล็ก ความผิดพลาดจะมีค่าสูง ความผิดพลาดของลวดลายก็จะมีค่าลดลง เนื่องจากทำให้ผลึกเพชรบริเวณขอบของลวดลายเกินออกมาที่ชั้น SiO₂ ในระยะทางที่น้อยลงการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรในพื้นที่ที่กำหนดระยะห่าง และขนาดความกว้าง แต่หากความกว้างมีขนาดใหญ่ ความผิดพลาดจะมีค่าน้อย เนื่องจากขนาดของผลึกที่เกินขอบนอกลวดลายออกมามีขึ้นอยู่กับการสังเคราะห์ ดังนั้นเมื่อระยะห่างระหว่างลวดลายมีค่าน้อยความผิดพลาดก็จะมีค่ามาก แต่ถ้าระยะห่างระหว่างลวดลายมีค่ามากความผิดพลาดก็จะมีค่าน้อยลง โดยความผิดพลาดที่เกิดขึ้น จะเกิดขึ้นเท่าๆกันทุกทิศทางของพื้นที่ที่ออกแบบไว้ เมื่อทำการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรหนา 6 ไมโครเมตร ฟิล์มเพชรที่เกินจากขอบลวดลายมีความกว้างประมาณ 3.3 ไมโครเมตร

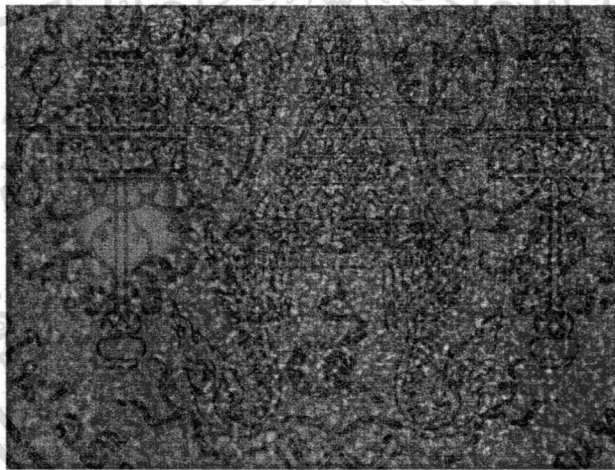


รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายปลายขอบลายเส้นฟิล์มเพชรที่มีขนาดผิดพลาด

ดังรูปที่ 4.9 เมื่อออกแบบขนาดลายเส้นที่ 20 ไมโครเมตร จะได้ขนาดความกว้างลายเส้นทั้งหมด 30 ไมโครเมตร และเมื่อระยะห่างระหว่างลายเส้นมีความกว้าง 40 ไมโครเมตร จะทำให้ระยะห่างระหว่างลายเส้นลดลงเหลือ 30 ไมโครเมตร การที่ฟิล์มเพชรเกินออกจากขอบเขตลวดลายที่ออกแบบไว้ทุกด้าน ดังรูปที่ 4.10 ทำให้มุมฉากที่เกิดขึ้นของบริเวณฟิล์มเพชรมีความโค้งมนไม่เหมือนกับต้นแบบที่ออกแบบไว้ และเมื่อเป็นขอบของปลายเส้นลวดลายดังรูปที่ 4.11 บริเวณขอบปลายเส้นมีการโค้งมนเหมือนครึ่งวงกลม และการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรตามลวดลายจะพบว่าในบางครั้งมีข้อผิดพลาดทำให้ลวดลายของฟิล์มเพชรเสียหาย เช่น อุณหภูมิฐานรองสูงเกินไป และมีชั้น SiO₂ ที่ขึ้นบนร่องรอยขีดข่วนขนาดใหญ่มีขอบร่องรอยกระทะเล็กน้อย



รูปที่ 4.12 ภาพถ่ายช่องว่างระหว่างฟิล์มเพชรที่มีฟิล์มเพชรเกิดล้าเข้าไปในชั้น SiO_2



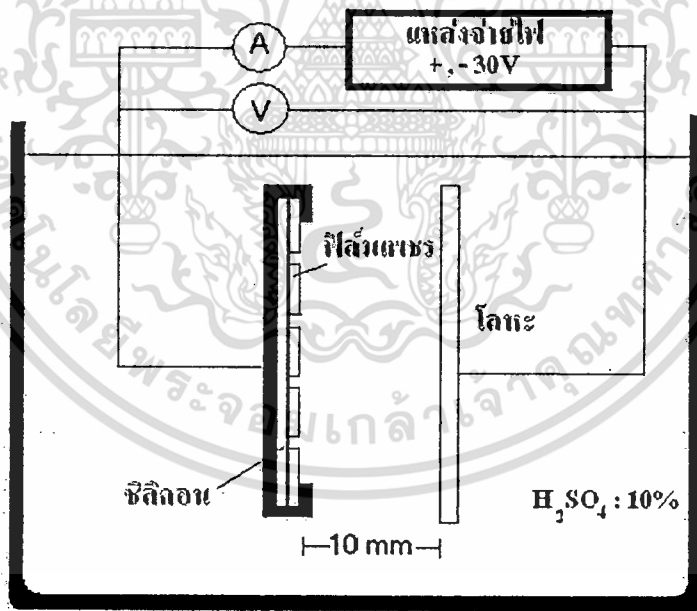
รูปที่ 4.13 ภาพถ่ายพื้นฟิล์มเพชรที่มีบริเวณจุดบกพร่อง

ทำให้เกิดฟิล์มเพชรบนชั้น SiO_2 เหล่านั้น ซึ่งบางครั้งไม่สามารถกำจัดออกได้ ทำให้เกิดการเชื่อมต่อกันระหว่างลวดลายดังรูปที่ 4.12 สำหรับการสร้างชั้น Si_3N_4 เป็นชั้นปิดผิวหน้าซิลิคอนบริเวณตำแหน่งพื้นที่สำหรับฟิล์มเพชรจะต้องระมัดระวังไม่ให้มีฝุ่นหรือผงที่บริเวณผิวหน้าขณะที่ทำการพอกพูนชั้น Si_3N_4 ด้วยเครื่องระบบ PECVD ซึ่งจะทำให้บริเวณที่มีฝุ่นหรือผงเป็นจุดเสียหาย เมื่อนำไปสร้างชั้น SiO_2 ที่เตาความร้อนอุณหภูมิสูงบริเวณนี้จะทำให้เกิดชั้น SiO_2 ขึ้น ดังนั้นทำให้บริเวณนี้ไม่สามารถสังเคราะห์ฟิล์มเพชรได้ดังรูปที่ 4.13 พื้นที่ฟิล์มเพชรจึงไม่สมบูรณ์

จากที่กล่าวมาทั้งหมด สรุปได้ว่าการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรให้ได้รวดเร็วที่ดีจำเป็นจะต้องพิถีพิถัน และควบคุมขั้นตอนต่างๆ ในการสร้างให้ละเอียดรอบคอบ มิฉะนั้นจะมีข้อผิดพลาดเกิดขึ้นกับอุปกรณ์ที่ทำการสร้าง

4.3 การทดลองแยกสารละลายด้วยไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าเพชร

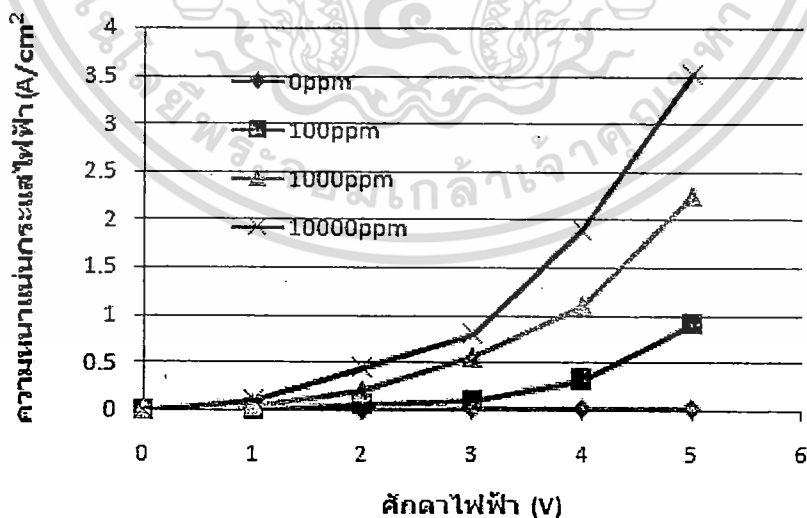
ขั้วไฟฟ้าเพชรชนิด P จะให้อุณหภูมิอิสระชนิดบวกที่เรียกว่า โพล เมื่อขั้วไฟฟ้าเพชรวางอยู่ในสารละลาย H_2SO_4 เมื่อได้รับการไบอัสศักดาบวก ทำให้โพลในขั้วเพชรเคลื่อนที่ยังรอยสัมผัสระหว่างพื้นผิวเพชรกับสารละลาย ในกระบวนการนี้จะทำให้เกิดขั้วไฟฟ้าบวก ดังรูปที่ 2 แสดงให้เห็นว่าอิเล็กตรอนจากโมเลกุลของน้ำมีการถ่ายเทไปยังขั้วไฟฟ้าเพชร อาโนด หรือกระบวนการนี้พิจารณาในทางสมมูลได้ว่าโพลในขั้วไฟฟ้าเพชรชนิด P ได้มีการถ่ายเทไปยังโมเลกุลของน้ำ เมื่อโมเลกุลของน้ำได้รับประจุบวกจากเพชร โมเลกุลน้ำจะมีการแตกตัวเปลี่ยนแปลงเป็นไฮโดรเจนไอออน ($2H^+$) และการยึดเกาะของ C-O ที่พื้นผิวเพชร ไฮโดรเจนไอออน (H^+) จะมีการเคลื่อนที่ไปยังขั้วไฟฟ้า Au ที่ป้อนศักดาลบ และขั้วไฟฟ้า Au จะถ่ายเทอิเล็กตรอนให้กับ H^+ ทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าเคมีผ่านสารละลายระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองได้



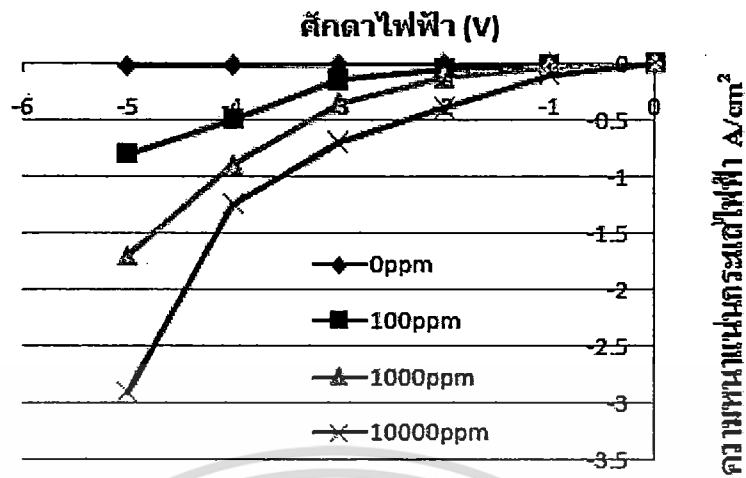
รูปที่ 4.14 วงจรแสดงการทดลองการแยกสารละลายด้วยไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าฟิล์มเพชร

4.3.1 การทดสอบวัดค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าเคมี

เตรียมวงจรการทดสอบตามรูปที่ 4.14 โดยให้ขั้วไฟฟ้าเพชรและขั้วไฟฟ้า Pt อยู่ในสารละลาย $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ และทำการป้อนกระแสไฟฟ้าตรงจากแหล่งจ่ายไฟฟ้าแบบศักดาคงที่ ตั้งแต่ 5 V ถึง -5 V และทำการวัดค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าเคมี แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและศักดาไฟฟ้า โดยทำการป้อนศักดาไฟฟ้าบวกที่ขั้วไฟฟ้าเพชรตั้งแต่ $0-5 \text{ V}$ เห็นได้ว่าขั้วไฟฟ้าเพชรแบบอินทรีนซิก จะมีกระแสไหลน้อยมาก โดยที่ศักดาไฟฟ้า 5 V จะมีกระแสไหลน้อยกว่า 25 mA/cm^2 และเมื่อพิจารณาขั้วไฟฟ้าเพชรที่เติมสารเจือโบรอน 100 PPM , 1000 PPM และ $10,000 \text{ PPM}$ ค่าความหนาแน่นกระแสจะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อขั้วไฟฟ้าเพชรมีปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้น โดยเมื่อจ่ายศักดาไฟฟ้าคงที่ 5 V คงที่ให้ขั้วไฟฟ้าเพชรที่มีสารเจือโบรอน 100 PPM , 1000 PPM และ $10,000 \text{ PPM}$ จะได้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.9 A/cm^2 , 2.25 A/cm^2 และ 3.25 A/cm^2 ตามลำดับ จากหลักการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า ศักดาไฟฟ้าจะต้องมีค่า 1.23 V จึงจะทำให้ น้ำแตกตัวเป็น O_2 และ H^+ และศักดาไฟฟ้าเกินที่สูงกว่าค่านี้ ตั้งแต่ 2 V ขึ้น จะทำให้เกิด O_3 และ O_2 ขึ้นในสารละลายได้ ดังนั้นจากการทดลองสามารถสังเกตการณ์เกิด เกิด O_3 และ O_2 ได้ที่ขั้วไฟฟ้าเพชรและการเกิด H_2 ได้ที่ขั้วไฟฟ้า และเมื่อทำการป้อนขั้วไฟฟ้าเพชรเป็นศักดาไฟฟ้าลบตั้งแต่ $0(-5)\text{V}$ ดังรูปที่ 4.16 เห็นได้ว่าขั้วไฟฟ้าเพชรชนิดอินทรีนซิกที่ศักดาไฟฟ้า -5 V มีกระแสไฟฟ้าไหลน้อยกว่า 25 mA/cm^2 เช่นกัน และเมื่อพิจารณาขั้วไฟฟ้าเพชรที่เติมสารเจือโบรอน 100 PPM , 1000 PPM และ $10,000 \text{ PPM}$ จะได้ความหนาแน่นกระแส -0.8 A/cm^2 , -1.7 A/cm^2 และ -2.9 A/cm^2 ตามลำดับ โดยที่ค่าศักดาไฟฟ้าเกินจะมีค่าลดลง เมื่อปริมาณสารเจือโบรอนเพิ่มขึ้น

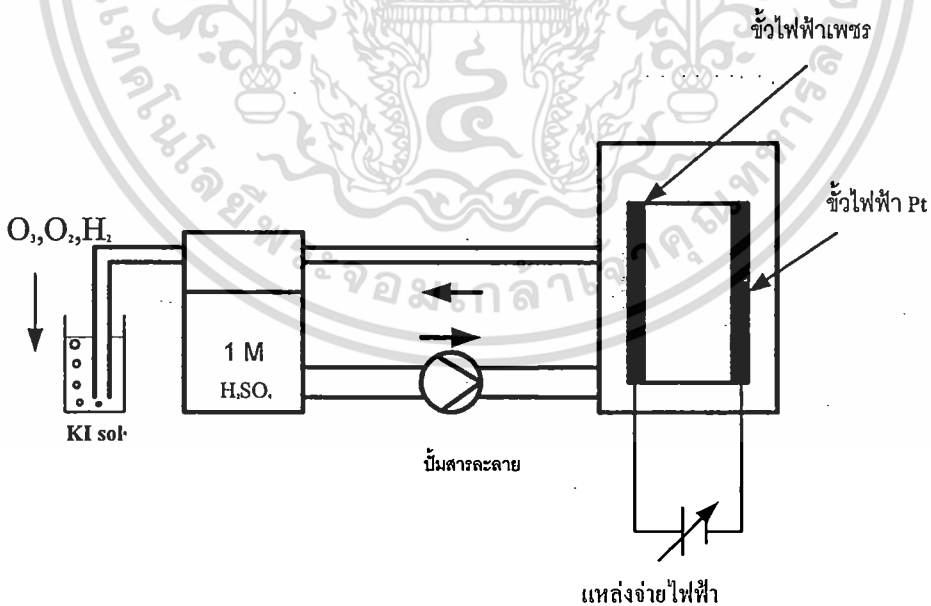


รูปที่ 4.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับการป้อนศักดาไฟฟ้าบวกที่ขั้วไฟฟ้าเพชรที่มีปริมาณสารเจือ โบรอนค่าต่าง ๆ



รูปที่ 4.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับการป้อนศักดาไฟฟ้า
ลบที่ขั้วไฟฟ้าเพชรที่มีปริมาณสารเจือโบรอนค่าต่าง ๆ

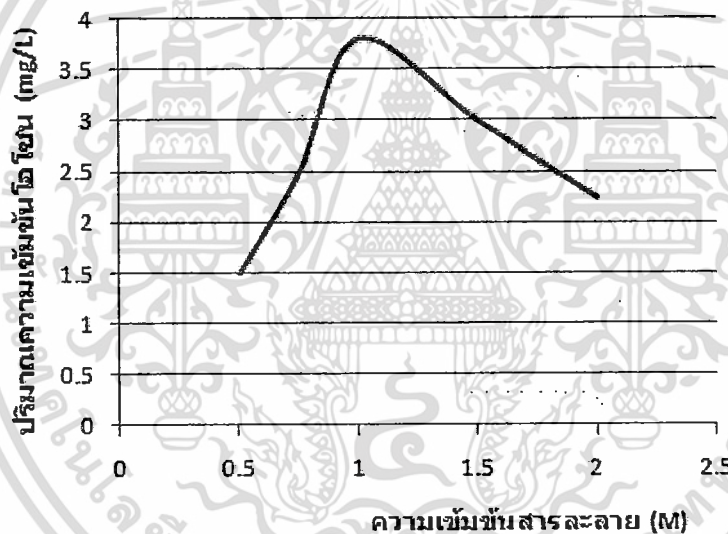
4.3.2 การศึกษาปริมาณความเข้มข้น O_3 โดยใช้ขั้วไฟฟ้าเพชรในกระบวนการไฟฟ้าเคมี
เนื่องจากขั้วไฟฟ้าเพชรที่มีสารเจือโบรอนเพิ่มขึ้น ทำให้มีความหนาแน่นกระแสสูงและมีค่า
ศักดาไฟฟ้าเกินที่ต่ำ ดังนั้นในการทดลองนี้ จะเลือกใช้ขั้วไฟฟ้าเพชรที่มีสารเจือโบรอน 10,000 PPM



รูปที่ 4.17 ระบบ Electrolysis แบบการไหลต่อเนื่องสำหรับแหล่งกำเนิด O_3 โดยใช้ขั้วไฟฟ้าเพชร

สำหรับระบบ Electrolysis แบบการไหลต่อเนื่องแสดงดังรูปที่ 4.17 โดยระบบทดสอบประกอบด้วยตัวเก็บบรรจุสารละลาย H_2SO_4 ซึ่งเป็นสาร Electrolyte โดยใช้ Polypropylene pump ทำการควบคุมการไหลของสาร Electrolyte แบบต่อเนื่องให้มีปริมาณการไหล 0.21/min ให้สารละลายไหลผ่านเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่มีขั้วไฟฟ้าเพชรเป็นขั้ว Anode และมีขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้า Cathode โดยให้ขั้วไฟฟ้าทั้งสองห่างกัน 10 มม. และปริมาณความเข้มข้นของ O_3 ที่เกิดขึ้นจากเซลล์ไฟฟ้าเคมี ทำการวัดโดยวิธี Iodometry ในสารละลาย KI

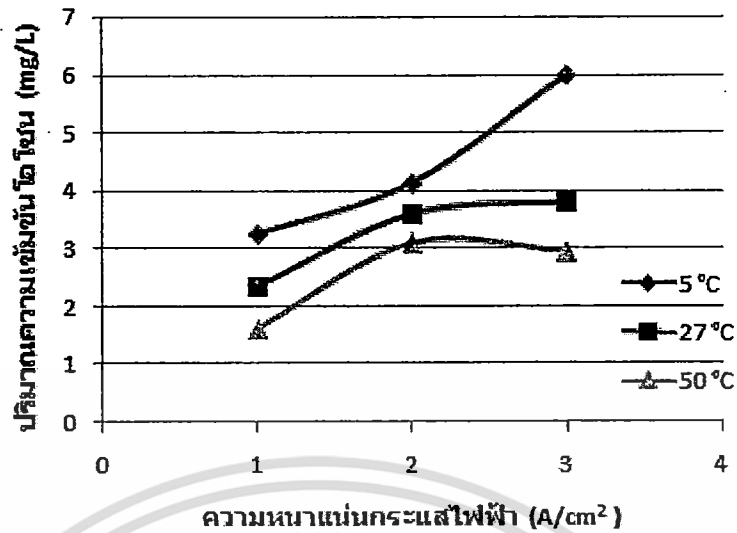
ทำการทดสอบหาปริมาณความเข้มข้นของ O_3 ที่สาร Electrolyte H_2SO_4 ค่าต่าง ๆ ตั้งแต่ 0.5 M–2 M ที่อุณหภูมิ $27^\circ C$ โดยกำหนดให้กระแสไหลผ่านเซลล์ไฟฟ้าเคมี $3A/cm^2$ ซึ่งผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.18 เห็นได้ว่าปริมาณความเข้มข้นของ O_3 สูงสุดมีค่า 3.8 mg/L โดยใช้ความเข้มข้นสาร Electrolyte 1 M เมื่อใช้ความเข้มข้นสาร Electrolyte น้อยกว่า 1 M



รูปที่ 4.18 ปริมาณความเข้มข้น O_3 ที่สาร Electrolyte H_2SO_4 ค่าต่าง ๆ

ปริมาณ ของ H^+ และ SO_4^{2-} ที่เกิดจากสารละลาย H_2SO_4 มีปริมาณไม่เพียงพอ ทำให้ไอออนมีการนำไฟฟ้าที่ไม่ดีและสำหรับการใช้ความเข้มข้นสาร Electrolyte มากกว่า 1M ทำให้ปริมาณความเข้มข้นของ H^+ สูงซึ่งจะมีผลต่อการเกิด O_3 ดังนั้นปริมาณความเข้มข้น O_3 จะลดลงเมื่อ H^+ มีปริมาณที่สูงขึ้น

สำหรับการทดสอบปริมาณความเข้มข้น O_3 กับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่อุณหภูมิค่าต่าง ๆ โดยทำการเปลี่ยนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้าเพชร $1A/cm^2$, $2A/cm^2$ และ $3A/cm^2$ และเปลี่ยนอุณหภูมิของสารละลาย Electrolyte $5^\circ C$, $27^\circ C$ และ $50^\circ C$ จากผลการทดลองดังรูปที่ 4.19 สรุปได้ว่า เมื่อความหนาแน่นกระแสที่ขั้วไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น และอุณหภูมิของสารละลาย Electrolyte มีค่า



รูปที่ 4.19 ความเข้มข้นปริมาณ O₃ ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ค่าต่างๆที่อุณหภูมิ สาร Electrolyte 5 °C, 27 °C, 50 °C

ลดลงทำให้ปริมาณความเข้มข้น O₃ เพิ่มขึ้น ดังนั้นที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 3A/cm² ที่อุณหภูมิ 5°C ทำให้ได้ O₃ มีปริมาณสูง 5.6 mg/V และที่ความหนาแน่นกระแส 1A/cm² ที่อุณหภูมิ 50°C ได้ O₃ มีปริมาณต่ำที่ 1.6 mg/V ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการผลิต O₃ จากน้ำโดยใช้ขั้วไฟฟ้าเพชรควรให้สารละลาย Electrolyte มีอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ในขณะที่ใช้งานทำให้ประสิทธิภาพการผลิต O₃ ได้สูงขึ้น

บทที่ 5

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

รายงานฉบับนี้แสดงผลการศึกษาและพัฒนาเพื่อนำฟิล์มเพชรมาประยุกต์สร้างเป็นอุปกรณ์ขั้วไฟฟ้าฟิล์มเพชร โดยทำการศึกษาถึงพฤติกรรมการนำไฟฟ้าของฟิล์มเพชรที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการ CVD แบบลดความร้อนที่ความดันต่ำ โดยที่เรานำฟิล์มเพชรมาสร้างเป็นขั้วไฟฟ้าทางเคมีเพราะฟิล์มเพชรมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า คุณสมบัติทางเคมีทางฟิสิกส์และทางอิเล็กทรอนิกส์ว่ามีความเหมาะสมเป็นขั้วไฟฟ้าการใช้งานขั้วไฟฟ้าเพชร

การสังเคราะห์ฟิล์มเพชรให้ได้ฟิล์มเพชรที่มีคุณภาพดีต้องใช้เงื่อนไขที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรซึ่งมีองค์ประกอบตัวแปรหลายประการ เช่น การเตรียมผิวฐานรอง อุณหภูมิฐานรอง ความดันสุญญากาศ อัตราส่วนผสมของก๊าซ H_2 กับ ไอระเหย C_2H_5OH และอุณหภูมิลดความร้อน โดยในการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรบนฐานรองซิลิคอน โครการขัดด้วยครีมเพชร 0.25 ไมครอน ใช้อุณหภูมิฐานรอง $900\text{ }^{\circ}C$ โดยใช้ลดความร้อนอุณหภูมิ $2300\text{ }^{\circ}C$ อัตราการไหลก๊าซ H_2 200 sccm และปริมาณ C_2H_5OH 1% ใน H_2 ความดันสุญญากาศในขณะสังเคราะห์ 50 ทอร์ อัตราการพอกพูนฟิล์มเพชร $0.8\ \mu m/hr$ และในการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรชนิดพี ได้เติมสารเจือโบรอน โดยให้อัตราส่วนของโบรอนต่อคาร์บอน (B/C) ค่าต่างๆคือ 10 PPM, 100 PPM, 1,000 PPM และ 10,000 PPM

ฟิล์มบางเพชรที่ได้จากการสังเคราะห์ ได้ทำการวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ เช่นการศึกษา ลักษณะของพื้นผิวฟิล์มเพชรด้วย SEM ทำให้สามารถบอกระนาบของฟิล์มได้ จากการศึกษาพบว่าฟิล์มมีลักษณะเป็นรูปสามเหลี่ยมมีระนาบ (111) และการใช้ SEM ทำให้สามารถหาอัตราการพอกพูนของฟิล์มลงบนฐานซิลิคอนที่เงื่อนไขต่างๆ ที่กล่าวข้างต้น เมื่อนำฟิล์มวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) สามารถวิเคราะห์หาองค์ประกอบของเลขทิกซ์ได้ โดยอาศัย Bragg's law และการเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานของเพชรจากตาราง ASTM (6-675) ผลการคำนวณค่า Interplanar spacing ของฟิล์มเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐาน พบว่ามีค่าใกล้เคียงกันมาก จึงเป็นข้อมูลยืนยันได้ว่าฟิล์มที่ได้มีคุณสมบัติเป็นเพชร สำหรับการวิเคราะห์ด้วย Raman spectroscopy เป็นเครื่องมืออีกชนิดหนึ่งที่ใช้ในการวิเคราะห์คุณสมบัติของสาร โดยเฉพาะฟิล์มเพชรที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการ CVD เนื่องจากมีความไวต่อพันธะคาร์บอน การวิเคราะห์จาก Raman spectrum พบว่าฟิล์มเพชรที่มีระนาบ (111) มียอดเกิดขึ้นที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1332 cm^{-1} เปรียบเทียบกับของเพชรในธรรมชาติมียอดเกิดขึ้นที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1332 cm^{-1} ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกัน การที่ตำแหน่งยอดมีการเลื่อนไปนี้เป็นผลจากมีพันธะ sp^2 หรือพันธะของกราไฟต์เกิดขึ้น จากข้อมูลของวิธีการต่างๆที่ใช้ในการวิเคราะห์ฟิล์มสรุปได้ว่าฟิล์มที่สร้างได้มีคุณสมบัติเป็นเพชรที่สมบูรณ์

การวิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเพชร โดยการศึกษารามิเตอร์ต่างๆทำให้เป็นประโยชน์อย่างมากต่อการนำฟิล์มบางเพชรไปประยุกต์ใช้งาน ดังนั้นจึงใช้เทคนิคโพร์พอยท์โพรบ

ศึกษาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบางชนิด P ซึ่งสรุปได้ว่า เมื่อเจืออะตอมสารเจือเพิ่มขึ้นค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่าลดลง และค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าแปรผกผันกับค่าอัตราส่วน โบรอนต่อคาร์บอน ดังนั้น การควบคุมพารามิเตอร์ต่างๆ ที่เป็นคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มเพชรนั้น สามารถกระทำได้โดยการแปรค่าอัตราส่วนของโบรอนต่อคาร์บอนเป็นค่าต่างๆกัน

จากการทดลองสร้างขั้วไฟฟ้าฟิล์มเพชรพบว่าการสร้างฟิล์มเพชรที่มีข้อผิดพลาดเกิดขึ้นคือเกิดเพชรล้าเข้าไปในชั้น SiO_2 ซึ่งเกิดจากกระบวนการสร้างชั้น SiO_2 แบบออกซิเดชันด้วยความร้อน ให้ความหนาของชั้น SiO_2 น้อยกว่า $1.2 \mu\text{m}$ หรือระยะห่าง และขนาดความกว้างของลวดลาย น้อยเกินไปในส่วนพื้นที่ที่กำหนดให้ ที่เกิดฟิล์มเพชรมีบางส่วนที่ไม่เกิดฟิล์มเพชรขึ้นเนื่องจากในกระบวนการลอกชั้น Si_3N_4 ได้ ไม่สมบูรณ์และจากน้ำยาป้องกันชั้น Si_3N_4 ในส่วนที่ถ่ายมาสก์ไว้ป้องกันได้ไม่ดี ทำให้เมื่อถึงกระบวนการสร้างฟิล์มเพชรเกิดส่วนที่ฟิล์มเพชรไม่เกิดขึ้น ดังนั้นจึงต้องพิถีพิถัน และควบคุมขั้นตอนต่างๆ ในการสร้างให้ละเอียดรอบคอบ เพื่อที่จะได้ฟิล์มเพชรเป็นลวดลายตามที่ต้องการเพื่อจะนำไปประยุกต์ใช้งาน

โดยขั้วไฟฟ้าฟิล์มเพชรที่สร้างได้ ทำการทดลองศึกษาการนำไฟฟ้าในสารละลาย $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ พบว่าที่ศักดา 5 v ถึง -5 v ค่าความหนาแน่นของกระแสจะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อขั้วไฟฟ้าเพชรมีปริมาณสารเจือโบรอนเพิ่มขึ้น โดยที่ขั้วไฟฟ้าเพชรเติมสารเจือโบรอน $10,000 \text{ ppM}$ จะได้ค่าความหนาแน่นกระแส 3.25 A/cm^2 และ -2.9 A/cm^2 ตามลำดับ สำหรับการศึกษ ปริมาณความเข้มข้น O_3 โดยใช้ขั้วไฟฟ้าเพชร ได้ประกอบขั้วไฟฟ้าเพชรเข้าไปในระบบ Electrolysis แบบการไหลต่อเนื่อง โดยทำการเปลี่ยนแปลงค่า Electrolyte H_2SO_4 ตั้งแต่ 0.5 M - 2 M ปรากฏว่าที่ความเข้มข้นสา Electrolyte 1 M จะให้ความเข้มข้น O_3 ได้สูงสุดเมื่อทำการศึกษ ปริมาณความเข้มข้น O_3 ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงขึ้น ทำให้ปริมาณความเข้มข้น O_3 เพิ่มขึ้น และเมื่ออุณหภูมิสาร Electrolyte มีค่าลดลง ปริมาณความเข้มข้น O_3 จะมีค่าเพิ่มขึ้น โดยใช้ความหนาแน่นกระแส 3 A/cm^2 ที่อุณหภูมิ $5 \text{ }^\circ\text{C}$ ทำให้ O_3 มีปริมาณ 5.6 mg/L ดังนั้นในการใช้ขั้วไฟฟ้าเพชรผลิต O_3 ควรใช้สารละลาย Electrolyte ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง

เอกสารอ้างอิง

- [1] KATSUKI, N. et al., “Electrolysis by Using Diamond Thin Film Electrodes.”, *Japanese journal of applied physics*, 1997, 36 (2) : 260-263.
- [2] Jishou et al., “Boron-Doped Diamond Thin-Film Electrodes”, *Analytical Chemistry*, 1997, 69, 591A-597A
- [3] Pleskov Y.V. et al., “Synthetic semiconductor diamond electrodes: The comparative study of the electrochemical behaviour of polycrystalline and single crystal boron-doped films”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998, 455, 139-146
- [4] Cooper, J.B. et al., “Fabrication of Boron-Doped CVD Diamond Microelectrodes” *Anal. Chem.*, 1998, 70 (3) : 464 -467.
- [5] Granger et al., “Standard Electrochemical Behavior of High-Quality, Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes”, *Analytical Chemistry*, 2000, 72, 3793-3804
- [6] Tröster, M. et al., “Electrochemical advanced oxidation process using DiaChem electrodes.”, *Diamond and Related Materials*, 2002, 11, 640-645.