

การศึกษาคุณสมบัติการตอบสนองต่อก๊าซของทินออกไซด์

A STUDY ON RESPONSE CHARACTERISTICS OF TIN OXIDE BASED
SEMICONDUCTOR GAS SENSOR

อดิศักดิ์ ศรีจุม

ADISAK SRIJUM



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า

บัณฑิตวิทยาลัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2541

ISBN 974-622-115-9

61.
4 1 7
234
เลขหมู่.....
เลขทะเบียน..... 30951
วัน, เดือน, ปี- 4 ก.ย. 2541

**A STUDY ON RESPONSE CHARACTERISTICS OF TIN OXIDE BASED
SEMICONDUCTOR GAS SENSOR**

ADISAK SRIJUM

**A THE SUBMITTED IN PARTIAL FULFILMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING IN ELECTRICAL ENGINEERING
SCHOOL OF GRADUATE STUDIES**

1998

ISBN 974-622-115-9

COPYRIGHT 1998

SCHOOL OF GRADUATE STUDIES

KING MONGDUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาคุณสมบัติการตอบสนองต่อก๊าซของฟิล์มบาง ทินออกไซด์
นักศึกษา	นายอดิศักดิ์ ศรีภูมิ
อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์	ผศ.สมศักดิ์ เชียร์ศิริกุล
หลักสูตร	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมไฟฟ้า
พ.ศ.	2541

บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสนอ การประดิษฐ์หัววัดก๊าซเซนเซอร์ของฟิล์มบางทินออกไซด์ โดยมุ่งพัฒนาและวิจัยหาเงื่อนไขในการประดิษฐ์หัววัดก๊าซที่มีความไวในการตรวจจับก๊าซ และความจำเพาะต่อชนิดของก๊าซที่หัววัดก๊าซสามารถตอบสนองได้ การสร้างฟิล์มทินออกไซด์ (SnO_2) โดยวิธีการสปีดเดอริ่งในบรรยากาศก๊าซผสมอาร์กอน-ออกซิเจน ฟิล์มบางที่ได้ถูกวิเคราะห์ด้วย เครื่องอิเล็กตรอน ไมโครสโคป, เอกซเรย์ ดิฟแฟกชัน สเปกตรัมและการวัดค่าความต้านทานผิวของฟิล์มบางทินออกไซด์ ฟิล์มบางทินออกไซด์ที่ได้เมื่อนำมาทำการซินเตอร์ริ่งที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่าฟิล์มบางทินออกไซด์ที่ผ่านการซินเตอร์ริ่งแล้วจะสามารถนำไปตรวจจับแอลกอฮอล์ที่อุณหภูมิห้องได้ โดยการตอบสนองของฟิล์มจะขึ้นอยู่กับปริมาณออกซิเจนในเนื้อฟิล์มบาง

การทดลองในครั้งนี้ได้ทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของฟิล์มบางทินออกไซด์ในขณะที่ทำการตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และแอลกอฮอล์ในช่วง 25-250 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่าที่ดีที่สุดคือ ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

การลดระยะเวลาในการตรวจจับก๊าซของหัววัดก๊าซสามารถทำได้โดย การเติม พลาเดียม และทองแดงลงในฟิล์มทินออกไซด์ พบว่าการเติมสารดังกล่าวจะได้ผลเด่นชัดกับการตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้เร็วที่สุด ใช้เวลา 9 นาที ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส

Thesis Title	A Study on Response Characteristics of Tin Oxide Based Semiconductor Gas Sensor
Student	Mr.Adisak Srijum
Thesis Advisor	Assoc.Prof.Somsak Cheersirikul
Degree	Master of Engineering in Electrical Engineering
Year	1998

ABSTRACT

This thesis presents the fabrication of tin oxide based thin film gas sensors. The aims are to investigate and to develop a high sensitivity and selectivity gas sensor, and also to study the effect of temperature on sensor operating point. The tin oxide-based thin films is fabricated by using a sputtering technique under Ar-O₂ gas environment. A group of samples was sintered at 800 °C for 3 hours. Properties of the films were characterized by using Scanning Electron Microscope (SEM), x-rays Diffraction and sheet resistance measurement. It was found that the sintered film showed a good performance in sensing the alcohol at room temperature. Its response varies according to oxygen vacancy concentration in tin oxide.

The experiment on the effect of the film temperature was also carried out by varying the temperature from 25 to 250 °C, the sensor shows a higher sensitivity to carbon monoxide compare to that sensitivity at room temperature. While sensors having a high sensitivity to alcohol at 150 °C.

Exposure time of the sensor can be improved by adding palladium and copper into the tin oxide. The changes can be clearly observed in the case of carbon monoxide. The 1.0% mole of palladium is proved the give the best performance at 200 °C

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ผศ.สมศักดิ์ เชียร์ศิริกุล ผู้ให้คำปรึกษาและวางแนวทางในการทำวิจัยในครั้งนี้จนสามารถสำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ ขอขอบคุณ รศ.ดร.สมเกียรติ สุภเดช ที่ร่วมวิจัยและให้คำปรึกษาในขณะที่ทำการวิจัย ขอขอบคุณ รศ.โยอิชิ ยาซุมูระ ผู้เชี่ยวชาญพิเศษ ที่ให้คำปรึกษาในด้านเทคนิค ขอขอบคุณ ดร.สมศักดิ์ ชุมช่วย ที่ให้คำปรึกษาในการทำวิจัย ขอขอบคุณ ผศ.ดร.วิสุทธิ์ จิตรุ่งเรือง ที่ให้แนวทางในการทำวิจัย อาจารย์สุรศักดิ์ เนียมเจริญ ที่ให้คำชี้แนะในการทำวิจัย และขอขอบคุณ อาจารย์และเจ้าหน้าที่ศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือการใช้เครื่องมือและให้กำลังใจโดยตลอด

นอกจากนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณ อัจฉรา แสงอรียวนิช จากกองฟิสิกส์ สำนักงานปรมาณูเพื่อสันติ ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟกชัน สเปกตรัม ขอขอบคุณ อาจารย์พรรคศักดิ์ อรรถวนิช ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล ที่ให้ใช้เครื่อง อิเล็กตรอนไมโครสโคป

สุดท้าย ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ผู้ที่ให้ความอุปการะ ในด้านการเรียนและด้านจริยธรรม และให้กำลังใจมาโดยตลอด

อดิศักดิ์ ศรีจุม

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VIII
สารบัญภาพ.....	X
สัญลักษณ์.....	XVI
คำนำ.....	XVII
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมา.....	1
1.2 นิยามของ Sensor.....	2
1.3 ทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์.....	5
1.4 แนวโน้มและการประยุกต์ใช้อุปกรณ์ตรวจจับทางเคมีในอนาคต.....	9
บทที่ 2 ทฤษฎีการตรวจจับทางเคมีของทินออกไซด์	
2.1 วัสดุตรวจจับทางเคมีของทินออกไซด์.....	11
2.2 ปฏิกริยาของการดูดซับก๊าซที่ผิวของทินออกไซด์.....	12
2.2.1 สถานะพื้นผิวในการตรวจจับทางเคมี.....	12
2.2.2 การดูดกลืนออกซิเจน.....	18
2.2.3 อัตรากริยาของก๊าซเผาไหม้กับการดูดกลืนออกซิเจน.....	20
2.2.4 การดูดกลืนก๊าซ.....	21
2.2.5 กระบวนการรีดักชันของโลหะออกไซด์.....	23
2.3 กลไกในการตรวจจับก๊าซของทินออกไซด์.....	23
2.3.1 ผลในเนื้อสาร.....	24
2.3.2 ผลจากผิวของทินออกไซด์.....	25

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.3.3 ผลจากขอบเกรน.....	27
2.4 คະตะลิสต์	30
บทที่3 การวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบาง SnO₂	
3.1 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเครื่อง SEM (Scanning Electron Microscopy).....	32
3.2 การวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	34
3.3 การวัดปรากฏการณ์ฮอลล์.....	41
บทที่4 การสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์	
4.1 ระบบการสร้างฟิล์มบาง.....	44
4.2 การสปัตเตอร์ริง.....	45
4.2.1 ความหมาย “สปัตเตอร์ริง”.....	45
4.2.2 หลักการพลาสมา.....	45
4.2.3 หลักพื้นฐานการสปัตเตอร์ริง.....	48
4.2.4 ดีซี สปัตเตอร์ริง.....	51
4.2.5 อาร์เอฟ สปัตเตอร์ริง.....	53
4.2.6 แมกนีตรอน สปัตเตอร์ริง.....	54
4.3 เงื่อนไขที่เหมาะสมในกระบวนการสร้างฟิล์มบาง SnO _x โดยใช้ระบบ อาร์เอฟ สปัตเตอร์ริง.....	56
4.4 ส่วนประกอบที่สำคัญของระบบ อาร์เอฟ สปัตเตอร์ริง รุ่น SPF	57
4.5 อัตราการสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์.....	59
บทที่5 การออกแบบ การสร้าง และการเก็บบรรจุ	
5.1 กระบวนการออกแบบต้นแบบ.....	60
5.2 การผลิตกระจกมาส์กต้นแบบ.....	62
5.3 ขั้นตอนการสร้างหัววัดก๊าซ.....	65
5.3.1 กระบวนการสร้างหัววัดก๊าซที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 °C.....	68
5.3.2 กระบวนการสร้างหัววัดก๊าซที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 °C.....	75

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
5.3.3 กระบวนการสร้างหัววัดก๊าซโดยการเติมสารคะตะลิสต์.....	77
บทที่ 6 การทดลองและผลการทดลอง	
6.1 การทดลองหาเงื่อนไขของอัตราส่วน Ar-O ₂	83
6.1.1 การศึกษาอัตราการสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์.....	83
6.1.2 ช่วงความดันก๊าซในการเกิด Dark Space	84
6.1.3 การศึกษาความไวของหัววัดก๊าซ.....	86
6.2 การศึกษาคุณสมบัติฟิล์มบางทินออกไซด์ที่ใช้ Ar-O ₂ (85:15).....	88
6.2.1 ผลของความดันก๊าซ Ar-O ₂ ต่อค่าความต้านทานผิว.....	88
6.2.2 การศึกษาผิวหน้าของ SnO ₂ ด้วย เอกซเรย์ ดิฟแฟกชัน สเปคตรัม.....	90
6.2.3 การตรวจจับแอลกอฮอล์ของฟิล์มบาง SnO ₂	94
6.3 การศึกษาผลของอุณหภูมิในการขึ้นเตอร้งฟิล์มบาง SnO _x	96
6.3.1 ผลต่อเม็ดเกรน.....	96
6.3.2 ผลต่อการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	99
6.3.3 ผลต่อการตอบสนองต่อก๊าซ.....	102
6.3.4 การศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางทินออกไซด์.....	104
6.4 ผลของอุณหภูมิต่อการตอบสนองก๊าซ.....	107
6.4.1 ผลของอุณหภูมิต่อการตรวจจับก๊าซแอลกอฮอล์.....	108
6.4.2 ผลของอุณหภูมิต่อการตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์.....	108
6.5 ผลของสารคะตะลิสต์ต่อการตรวจจับก๊าซ.....	111
6.5.1 ผลการเติมตัวคะตะลิสต์ ต่อการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	111
6.5.2 การเติมตัวคะตะลิสต์ PdCl ₂	112
6.5.2.1 การตรวจจับแอลกอฮอล์.....	112
6.5.2.2 การตรวจจับคาร์บอนมอนอกไซด์.....	112
6.5.3 การเติมตัวคะตะลิสต์ CuSO ₄	115
6.5.3.1 การตรวจจับแอลกอฮอล์.....	115
6.5.3.2 การตรวจจับคาร์บอนมอนอกไซด์.....	115
6.6 วิเคราะห์ผลการทดลอง.....	118

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 7 สรุปและวิจารณ์.....	119
บรรณานุกรม.....	122
ภาคผนวก	123
ภาคผนวก ก.....	125
ภาคผนวก ข.....	128
ภาคผนวก ค.....	130
ภาคผนวก ง.....	131
ประวัติผู้เขียน.....	133

สารบัญตาราง(ต่อ)

ตารางที่		หน้า
6.7	แสดงระยะเวลาในการตอบสนองต่อก๊าซของฟิล์มบางทินออกไซด์ ในการตรวจจับ แอลกอฮอล์และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เมื่อเติม CuSO_4 ที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	115
ก	แสดงความสามารถของฟิล์มในเงื่อนไขต่างๆ	125
ค	ตารางเปรียบเทียบความแตกต่างของวิธีการตกผลึกชนิดต่างๆ.....	130

สารบัญญภาพ

ภาพที่	หน้า
1.1 แสดงการจัดกลุ่มของทรานสดิวเซอร์ (Transducer).....	3
1.2 แสดงไดอะแกรมของทรานสดิวเซอร์ ที่ประกอบด้วย เซนเซอร์ วงจรขยาย แอกซิวเอเตอร์และจอภาพ.....	4
1.3 ภาพแสดงการสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์ โดยการสเปรย์.....	6
1.4 แสดงขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางทินออกไซด์ โดยเทคนิคโซลเจล.....	7
1.5 แสดงโครงสร้างก๊าซเซนเซอร์แบบ อิเล็กโตรด 2 ขั้วของฟิล์มบางทินออกไซด์ ในเงื่อนไขต่างๆบนฐานรองซิลิกอน.....	9
2.1 แสดงแบบจำลองการเกิดประจุที่ผิวของสารกึ่งตัวนำอะตอมผู้ให้ (D) และอะตอมผู้ รับ (A) สถานะผิวจะแสดงที่ความหนาแน่นของแถบระดับพลังงาน $N(E)$	13
2.2 แสดง double layer ชนิดต่างๆ.....	17
2.3 แสดงพลังงานการดูดกลืนทางเคมีและทางฟิสิกส์ โดยแบบจำลอง Lennard-Jones ที่ระยะห่างระหว่างพื้นผิวทั้งสอง.....	22
2.4 แสดงปริมาณการดูดกลืนก๊าซที่อุณหภูมิต่างๆ.....	22
2.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสภาพความต้านทานที่อุณหภูมิ 200°C กับปริมาณ O_2 ที่ ถูกดูดกลืนที่อุณหภูมิ 800°C	24
2.6 แสดงค่าเปลี่ยนแปลงของค่าสภาพความต้านทานของ SnO_2 กับอุณหภูมิ.....	25
2.7 แสดงแบบจำลองกระบวนการออกซิเดชันของ CO บน SnO_{2-x}	26
2.8 แสดงโครงสร้างและแบบจำลองของสารกึ่งตัวนำ (กำแพงศักย์ที่เกิดจากการดูดกลืน ออกซิเจนที่ผิว).....	27
2.9 แสดงแบบจำลองกำแพงศักย์ที่ขอบเกรน (Grain Boundary).....	28
2.10 แสดงพลังงานศักย์ตามทางเดินกระแส(Current path)ในทินออกไซด์ ก๊าซเซนเซอร์ (ความยาวของเส้นผ่านศูนย์กลางจะเป็นสองเท่าของ Debye length) E_F :พลังงานในระดับเฟอร์มิ E_C :พลังงานต่ำสุดของแถบความนำชั้นปอดประจุ พาหะ.....	29

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพที่	หน้า	
2.11	แสดงพลังงานศักย์ตามทางเดินกระแส(Durrent path)ในทินออกไซด์ แก๊ซเซนเซอร์ (ความยาวของเส้นผ่านศูนย์กลางจะเป็นสองเท่าของ Debye length) E_f :พลังงานในระดับเฟอร์มิ E_c :พลังงานต่ำสุดของแถบความนำชั้นปลดปล่อยพาหะ.....	29
2.12	แสดงปรากฏการณ์ที่ผิวสัมผัส เมื่อเติมตัวกระตุ้น	30
3.1	แสดงโครงสร้างทางฟิสิกส์ของเครื่อง SEM.....	33
3.2	แสดงภาพถ่ายเครื่อง SEM (Scanning Electron Microscope).....	33
3.3	แสดงแบบจำลองของ Bragg's.....	34
3.4	แสดงองค์ประกอบของ X-rays Diffraction.....	35
3.5	แสดงการเลี้ยวเบนของลำรังสีเอกซ์เมื่อชนผลึกและค่าแสดงความเข้มของสัญญาณที่เกิดขึ้นที่มุมต่างๆ.....	36
3.6	แสดงเครื่อง X-rays Diffraction (กองฟิสิกส์ สำนักงานปรมาณูเพื่อสันติ).....	40
3.7	แสดงเครื่อง JCPDS (Joint Committee on Power – diffraction Standards).....	40
3.8	แสดงการวัดปรากฏการณ์ฮอลล์แบบของ van der Pauw.....	41
3.9	แสดงโครงสร้างการวัดปรากฏการณ์ฮอลล์.....	42
4.1	แสดงกระบวนการสร้างฟิล์มบาง โดยการปลูกผลึกชนิดต่างๆ.....	44
4.2	แสดงขั้นตอนทางฟิสิกส์ของการสปีดเตอร์ของอนุภาค.....	45
4.3	แสดงการเกิด โกลด์คิสซาร์ทชนิดต่างๆที่เปลี่ยนแปลงกับค่ากระแสคิสซาร์ท.....	46
4.4	แสดงบริเวณการเกิดแถบมือและแถบสว่างของ Abnomal glaw discharge.....	47
4.5	แสดงระบบสปีดเตอร์ริง A คือขั้วแอโนด คือเป้าเคลือบสาร(target) S คือฐานรองรับวัสดุสปีดเตอร์ริง P คือ บริเวณ พลาสมา.....	49
4.6	แสดงโครงสร้างทางฟิสิกส์ของระบบ Sputtering.....	50
4.7	แสดงลักษณะการเกิด Dark Space ที่สภาวะต่างๆ.....	50
4.8	แสดงแบบจำลองการเกิด d.c. diode sputtering.....	52
4.9	แสดงระบบสปีดเตอร์ริงแบบความถี่คลื่นวิทยุ.....	53
4.10	แสดงภาคตัดขวางของ planer magnetron sputtering source (A):คาโทด (B):planar target (C): อลูมิเนียม shield (D): teflon spaccer (I,G):stainlessstell (J):แม่เหล็ก	55

สารบัญญภาพ(ต่อ)

ภาพที่		หน้า
4.11	แสดงอัตราการตกผลึกที่สัมพันธ์กับกำลังที่ใช้ในการสปีดเตอร์สำหรับระบบ planar magnetron sputtering	56
4.12	แสดงเครื่องอาร์เอฟ สปีดเตอร์รุ่น SPF.....	57
4.13	แสดงภาพแหล่งจ่ายพลังงานคลื่นความถี่วิทยุ รุ่น 22-9502	58
4.14	แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ความหนาของฟิล์มกับเวลาในการสปีดเตอร์รุ่น.....	59
5.1	แสดง โครงสร้างหัววัดก๊าซ.....	61
5.2	แสดง โครงสร้างไมโครอิเล็กทรอนิกส์ โครดแบบ 2 ขั้ว.....	61
5.3	ภาพถ่ายแสดงการออกแบบลวดลายต้นแบบลงบนกระดาษกราฟไข.....	62
5.4	แสดงการตัดลวดลายต้นแบบบนแผ่นพลาสติกกลามิเนตด้วยเครื่องไมโครคัตเตอร์..	63
5.5	แสดงต้นแบบมาสก์ที่ 1 สำหรับเจาะช่องเพื่อสร้างขั้วอิเล็กทรอนิกส์.....	63
5.6	แสดงต้นแบบมาสก์ที่ 2 สำหรับเจาะช่องเพื่อสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์.....	64
5.7	แสดงภาพถ่ายของต้นแบบที่ใช้เป็นโพโตมาสก์.....	64
5.8	แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของออกไซด์กับเวลาในกระบวนการออกซิเดชันแบบแห้ง.....	65
5.9	แสดงขั้นตอน Photolithography ที่ใช้น้ำยาชนิดบวกและชนิดลบ.....	66
5.10	แสดงกระบวนการ life of Technology ของฟิล์ม Az 5014.....	67
5.11	แสดง โครงสร้างขั้นตอนการสร้างหัววัดก๊าซแบบอิเล็กทรอนิกส์ 2 ขั้ว โดยใช้อุณหภูมิในการซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 °C.....	75
5.12	แสดง โครงสร้างขั้นตอนการสร้างหัววัดก๊าซแบบอิเล็กทรอนิกส์ 2 ขั้ว ที่ใช้อุณหภูมิซินเตอร์ที่ 600 °C และ 800 °C	77
5.13	แสดง โครงสร้างขั้นตอนการสร้างหัววัดก๊าซแบบอิเล็กทรอนิกส์ 2 ขั้ว ที่ใช้อุณหภูมิซินเตอร์ที่ 800 °C และเคมีตัวคะตะลิสต์.....	80
5.14	แสดงหัววัดก๊าซเซนเซอร์ที่สร้างเสร็จแล้วบนตัวถัง TG-8.....	80
5.15	แสดงวงจรก๊าซเซนเซอร์ที่บรรจุลงตัวถังบนฮีตเตอร์.....	81
5.16	แสดงหัววัดก๊าซบนระนาบการวัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์.....	81
5.17	แสดงภาพตัวคะตะลิสต์.....	82

สารบัญญภาพ(ต่อ)

ภาพที่	หน้า
6.1	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์มกับที่ใช้ในการสปีดเตอร์ริง โดยใช้กำลัง เอาท์พุท เท่ากับ 150 mV..... 84
6.2	แสดงรูปถ่ายผิวหน้าของฟิล์มบางทินออกไซด์ โดยใช้ความดันก๊าซผสม Ar-O ₂ (50:50) ที่ความดัน 4-5 Pa และผ่านการซินเตอร์ริงที่อุณหภูมิ 400°C..... 85
6.3	แสดงผลการวิเคราะห์ของฟิล์มบางทินออกไซด์ โดยใช้ความดันก๊าซผสม ArO ₂ (50:50) ที่ความดัน 4-5 Pa และผ่านการซินเตอร์ริงที่อุณหภูมิ 400°C..... 86
6.4	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์ในเงื่อนไขปริมาณออกซิเจนในอาร์กอนที่อัตราส่วนต่างๆ..... 87
6.5	แสดงผลการวิเคราะห์ฟิล์มบาง SnO _x ด้วย เอกซ์เรย์ดิฟเฟกชัน(ใช้ CuK α)..... 90
6.6	แสดงผลการวิเคราะห์ฟิล์มบาง SnO ₂ ด้วยเอกซ์เรย์ดิฟเฟกชัน(ใช้ CuK α)..... 92
6.7	แสดงความสัมพันธ์ของอัตราการเปลี่ยนแปลงความไวในการตอบสนองต่อแอลกอฮอล์ที่ความเข้มข้น 450-9000 ppm กับค่าสภาพความต้านทานผิวที่ต่างกัน..... 94
6.8	แสดงความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงความไวในการตอบสนองต่อแอลกอฮอล์กับค่าสภาพความต้านทานผิวที่ต่างกัน..... 95
6.9	แสดงภาพถ่ายผิวหน้าของฟิล์มบางทินออกไซด์ด้วย เครื่อง SEM จากการสปีดเตอร์ริงในบรรยากาศผสม Ar-O ₂ (85:15)..... 97
6.10	แสดงภาพถ่ายผิวหน้าของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่ทำการซินเตอร์ริง 3 ชั่วโมง..... 98
6.11	แสดงผลการวิเคราะห์ฟิล์มบาง SnO _x ด้วย เครื่องเอกซ์เรย์ ดิฟเฟกชัน (ใช้ CuK α) ที่ผ่านการซินเตอร์ริงที่อุณหภูมิต่างๆในบรรยากาศสังเคราะห์ N ₂ :O ₂ (80:20)..... 102
6.12	แสดงความสัมพันธ์ของอัตราการเปลี่ยนแปลงความไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์ที่อุณหภูมิห้อง 400, 600 และ 800°C ตามลำดับ..... 103
6.13	แสดงความสัมพันธ์ของอัตราการเปลี่ยนแปลงความไวในการตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิห้อง 400, 600 และ 800°C ตามลำดับ..... 104
6.14	แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่า σ , n_H และ μ_H จากการวัดปรากฏการณ์ฮอลล์ที่ความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ 6000 ppm ของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่สร้างในเงื่อนไขต่างๆ 107
6.15	แสดงภาพการทดลองการตรวจจับก๊าซคาร์บอนออกไซด์ด้วยฟิล์มบางทินออกไซด์ที่อุณหภูมิในช่วง 25-250 °C 109

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพที่	หน้า	
6.16	แสดงควมไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์ของตัวตรวจจับก๊าซ ที่ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการให้และจับก๊าซของ ฟิล์มบางทินออกไซด์กับค่าควมไวในการตรวจจับ ($\Delta R/R$) โดยใช้ควมเข้มข้นของแอลกอฮอล์ 6000 ppm ในช่วงอุณหภูมิ 25-250 °C	109
6.17	แสดงควมไวในการตรวจจับก๊าซที่ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการใช้และจับก๊าซของฟิล์มบางทินออกไซด์กับค่าควมไวในการตรวจจับ ($\Delta R/R$) โดยใช้ควมเข้มข้นของแอลกอฮอล์ 6000 ppm ในช่วงอุณหภูมิ 25-250 °C	110
6.18	ผลการวิเคราะห์ฟิล์มบางทินออกไซด์ที่เติมตัวคะตะลิสต์ ด้วย เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟกชัน สเปกตรัม.....	111
6.19	แสดงควมสัมพันธ์ระหว่างควมไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์กับเวลาที่ใช้ในการตรวจจับแอลกอฮอล์เมื่อเติมตัวคะตะลิสต์ PdCl ₂ ที่ควมเข้มข้น 6000 ppm ที่อุณหภูมิ 150 °C	113
6.20	แสดงควมสัมพันธ์ระหว่างควมไวในการตรวจจับคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาที่ใช้ในการตรวจจับเมื่อเติมตัวคะตะลิสต์ PdCl ₂ ที่อุณหภูมิ 200°C.....	114
6.21	แสดงควมสัมพันธ์ระหว่างควมไวในการตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาที่ใช้ในการตรวจจับเมื่อเติมตัวคะตะลิสต์ CuSO ₄ ที่ควมเข้มข้น6000 ppm ที่อุณหภูมิ 150°C.....	116
6.22	แสดงควมสัมพันธ์ระหว่างควมไวในการตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาที่ใช้ในการตรวจจับเมื่อเติมตัวคะตะลิสต์ที่ควมเข้มข้น6000 ppm ที่อุณหภูมิ 200°C.....	117
6.23	แสดงควมสัมพันธ์ระหว่างควมไวในการตอบสนองต่อก๊าซของฟิล์มบางทินไดออกไซด์กับเวลาที่ใช้ในการตรวจจับก๊าซ.....	119
1 ก	แสดงภาพถ่ายฟิล์ม Az-1350j เมื่อผ่านการสปัตเตอร์ริง โดยใช้ Output Power 100 Mw จะสังเกตเห็นจุดกระจายทั่วฟิล์ม.....	127
2 ก	แสดงภาพถ่ายฟิล์ม Az-1350j เมื่อนำมา Remove ด้วยAceton จะเห็นว่าไม่สามารถลอกฟิล์มออกหมด.....	127
3 ก	แสดงภาพถ่ายผลการ Remove อลูมิเนียมโดยฟิล์ม Az-4700 ที่ทำการให้การลอกอลูมิเนียมในส่วนที่ไม่ต้องการออกไม่หมด.....	128

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพที่		หน้า
1 ข	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์กับความเข้มข้นของแอลกอฮอล์.....	129
2 ข	แสดงภาพฟิล์มบางที่นอกไซด์ที่เกิดการลอกออกจากร่องที่ความหนาของฟิล์ม 5000 Å.....	130

สัญลักษณ์

สัญลักษณ์	ความหมาย	หน่วย
A	ค่าคงที่	-
B	ค่าคงที่	-
C	ค่าความจุไฟฟ้าระหว่าง discharge plasma และวัสดุไฟฟ้า	คูลอมบ์
E_C	พลังงานแถบนำ	อิเล็กตรอน โวลต์
E_{CD}	ความกว้างของระดับอะตอมผู้ให้	อิเล็กตรอน โวลต์
E_{CS}	พลังงานแถบความนำที่สถานะผิว	อิเล็กตรอน โวลต์
E_{CV}	ค่าความแตกต่างของ E_C และ E_V	อิเล็กตรอน โวลต์
E_D	พลังงานที่ระดับอะตอมผู้ให้	อิเล็กตรอน โวลต์
E_F	แถบพลังงานระดับเฟอร์มี	อิเล็กตรอน โวลต์
E_{FSS}	แถบพลังงานระดับเฟอร์มีที่สถานะผิว	อิเล็กตรอน โวลต์
E_I	พลังงานที่ระดับครึ่งของแถบพลังงาน	อิเล็กตรอน โวลต์
E_S	พลังงานที่กำแพงศักย์	อิเล็กตรอน โวลต์
E_V	พลังงานแถบวาเลนซ์	อิเล็กตรอน โวลต์
E_{Vsm}	พลังงานแถบวาเลนซ์ที่สถานะผิว	อิเล็กตรอน โวลต์
E_0	พลังงานที่ทำให้ e^- เคลื่อนที่จากออกซิเจนไป ในชั้นแถบความนำ	อิเล็กตรอน โวลต์
e^-	ประจุของอิเล็กตรอน	คูลอมบ์
ΔG	พลังงานที่ใช้ในการย่อยสลายโมเลกุลของออกซิเจน	อิเล็กตรอน โวลต์
I_S	กระแสดิซชาร์จ์	ไมโครแอมแปร์
ρ	สภาพความต้านทาน	โอห์ม-เซนติเมตร
ρ_s	ค่าความต้านทาน	โอห์มต่อตาราง เซนติเมตร
σ	สภาพความนำ	ต่อ โอห์ม- เซนติเมตร

สัญลักษณ์(ต่อ)

สัญลักษณ์	ความหมาย	หน่วย
i_s	ความหนาแน่นกระแสที่เป้า	ต่อตารางเมตร
j_+	ความหนาแน่นกระแสที่ขั้วคาโทด	ต่อตารางเมตร
I	ระยะห่างระหว่างคู่อิเล็กโตรด	เซนติเมตร
N	ความหนาแน่นของประจุที่สถานะผิวต่อพื้นผิว	ลูกบาศก์เซนติเมตร
$N(E)$	ความหนาแน่นของระดับพลังงาน	ลูกบาศก์เซนติเมตร
N_D	ความหนาแน่นของผู้ให้อิเล็กตรอนในสาร	ลูกบาศก์เซนติเมตร
N_S	ความหนาแน่นของประจุบนผิว	ลูกบาศก์เซนติเมตร
n_s	ความหนาแน่นของประจุพาหะที่ผิว	ลูกบาศก์เซนติเมตร
q	ประจุไฟฟ้า	คูลอมบ์
r_c	รัศมีคาโทด	เซนติเมตร
s	สัมประสิทธิ์ในการสปีดเตอร์	-
t	ความหนา	มิลลิเมตร
VH	ความแตกต่างของกระแสที่ไหลระหว่าง B และ C	ไมโครแอมป์
VR	ความต่างศักย์ที่วัดจาก A ถึง D	โวลต์
a	ค่าคงที่ในเลขที่ซ	อังสตรอม
T	อุณหภูมิ	องศาเซลเซียส
t	เวลา	นาที่
Ψ	ศักดาที่ double layer	โวลต์
Ψ_s	ศักดาที่ผิวสัมผัสกับเนื้อสาร	โวลต์
$-\Psi + \mu$	พลังงานกระตุ้นกำแพงศักย์	อิเล็กตรอนโวลต์
λ	ความยาวคลื่น	นาโนเมตร
λ_0	ค่า Mean free path	-

คำนำ

ในปัจจุบันนี้ เทคโนโลยีสารกึ่งตัวนำได้มีการพัฒนาขึ้นอย่างมาก และมีบทบาทในชีวิตประจำวันทั้งการนำเทคโนโลยีดังกล่าวมาสร้างสิ่งอำนวยความสะดวกและอุปกรณ์ป้องกันอันตรายที่อาจจะเกิดขึ้นมาได้ ซึ่งในปัจจุบันปัญหาสิ่งแวดล้อมได้มีความรุนแรงขึ้นทุกขณะตามเทคโนโลยีที่มนุษย์สร้างขึ้น เพราะการขาดความรับผิดชอบมนุษย์ที่มีต่อสังคมและสิ่งแวดล้อม ดังนั้นทางศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ซึ่งปัจจุบันมีการสร้างอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำ โดยสร้างบนฐานรองซิลิกอน จึงมีแนวคิดที่จะสร้างอุปกรณ์ที่สามารถตรวจจับสารเคมีบนฐานรองซิลิกอน

ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ จะนำเสนอการทำวิจัยเรื่องตัวตรวจจับก๊าซบนฐานรองซิลิกอน โดยที่หัววัดก๊าซนี้เป็นโลหะออกไซด์ของดีบุกที่สร้างจากกระบวนการสปีดเตอร์ริง ซึ่งออกไซด์นี้เมื่อได้รับก๊าซเข้ามาในระบบจะเกิดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางไฟฟ้าของโลหะออกไซด์ ขั้นตอนในการสร้างตัวตรวจจับก๊าซและการทดสอบในการตรวจจับจะกล่าวดังรายละเอียดต่อไปนี้

บทที่ 1 กล่าวถึงประวัติการสร้างตัวตรวจจับก๊าซ ความหมายของก๊าซเซนเซอร์ ชนิดของก๊าซเซนเซอร์ในอนาคต

บทที่ 2 กล่าวถึงทฤษฎีของอุปกรณ์ตรวจจับทางเคมีที่รวมถึงปฏิกิริยาของการดูดซับก๊าซที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ กลไกในการตรวจจับก๊าซ และผลจากการเติมอะตอมของลิธียมเข้าไปในโลหะออกไซด์ที่ช่วยเพิ่มความไวในการตรวจจับก๊าซ

บทที่ 3 กล่าวถึงการวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบางทินออกไซด์ ด้วยการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเครื่องอิเล็กตรอนไมโครสโคป (Scanning Electron Microscope) การวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction) และการวัดปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall Effect Measurement)

บทที่ 4 กล่าวถึงกระบวนการสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์ โดยกระบวนการการสปีดเตอร์ริง, ความหมายของสปีดเตอร์ริง, หลักการสปีดเตอร์ริง, DC Diode Sputtering, Rf Diode Sputtering, Magnetron Sputtering, เงื่อนไขที่เหมาะสมในการสปีดเตอร์ริง, โครงสร้างของระบบสปีดเตอร์ริง และรวมถึงขั้นตอนการสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์ โดยกระบวนการสปีดเตอร์ริง

บทที่ 5 กล่าวถึงการออกแบบต้นแบบการสร้างกระจกต้นแบบ ขั้นตอนการสร้างวัสดุตรวจจับก๊าซที่อุณหภูมิต่างๆ และรวมถึงขั้นตอนการสร้างวัสดุตรวจจับก๊าซ เมื่อเติมตัวอะตอมลิธียม

บทที่ 6 กล่าวถึงผลจากการวิเคราะห์ฟิล์มทินออกไซด์ด้วยเอกซ์เรย์ ดิฟแฟกชัน สเปกตรัมการถ่ายพิวหน้าของฟิล์มในแง่ของโครงสร้างฟิล์มหลายอย่าง เช่น การเปลี่ยนแปลงอัตราส่วน $Ar-O_2$ อุณหภูมิซินเตอร์ริงทินออกไซด์โดยการตรวจจับแอลกอฮอล์ นอกจากนี้จะมีผลจากการทดลองเติมตัวคะตะลิสต์และเพิ่มอุณหภูมิในขณะที่ตรวจจับแอลกอฮอล์และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

บทที่ 7 สรุปผลการทดลอง

บทที่ 1

บทนำ

การตรวจวัดปริมาณสารมีจุดมุ่งหมายสำคัญ เพื่อการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์หรือตัวแปรต่างๆ ทั้งในระหว่างกระบวนการผลิตและเมื่อสิ้นสุดกระบวนการ รูปแบบและวิธีการวัดมีการพัฒนาอย่างรวดเร็ว ไม่ว่าจะเป็นการวัดตัวแปรทางกายภาพและทางเคมี ตัวอย่างการวัดทางกายภาพ เช่น การวัดปริมาตร, มวล, ความหนาแน่น, อัตราการไหล, ความดันและอุณหภูมิ เป็นต้น ในการวัดตัวแปรทางเคมี ในปัจจุบัน มีเครื่องมือต่างๆ เช่น แก๊สและลิกวิดโครมาโตกราฟี (Gas-Liquid chromatography) พีเอชมิเตอร์ (pH meter) อีออนซีเลกทีฟอิเล็กโทรด (Ion-selective electrode) และสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer) เป็นต้น เครื่องมือวัดเหล่านี้ทำงานได้ดี ทั้งการวัดตัวแปร หรือ สารตัวอย่างโดยตรงหรือมีการทำตัวอย่างเปลี่ยนสภาพที่ทำให้เครื่องมือวัดหรือเซนเซอร์ตอบสนอง

การใช้วัสดุในการวิเคราะห์ปริมาณสารที่เรียกว่า Chemical assay [1] มักใช้เวลาในการวิเคราะห์ เช่น TGS sensors ของ Figaro Engineering company ที่ใช้เนื้อสารของดีบุกออกไซด์ (SnO_2) เป็นตัวเพื่อวิเคราะห์ คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) จากท่อไอเสียรถ ปัจจุบันมีการใช้หัววัดทางทางเคมีไปติดเข้ากับเครื่องมือทางไฟฟ้าในการหาปริมาณสารตัวอย่างได้ภายในระยะเวลาอันรวดเร็ว เครื่องมือวัดแบบนี้ เรียกว่า เคมีเซนเซอร์ (chemsensors)

1.1 ความเป็นมา

หลายปีที่ผ่านมาได้มีการพัฒนาในการวิเคราะห์ด้านเคมีที่ยังไม่ได้สร้างบนฐานรองซิลิกอนเป็นจำนวนมาก เช่น ใช้ โลหะออกไซด์ , สารประกอบเชิงซ้อน , เซรามิก , โพลีเมอร์และ ion-selective electrode เป็นต้น แต่แน่นอนทีเดียว การสร้าง แก๊สเซนเซอร์ บนเทคโนโลยีซิลิกอน ย่อมเป็นที่น่าสนใจมากกว่าเพราะตัวอุปกรณ์ที่สามารถสร้างได้เล็กซึ่งจะทำให้สามารถผลิตได้จำนวนมาก ซึ่งจะช่วยให้ราคาต่อตัวอุปกรณ์มีราคาถูกและยังสามารถสร้างเป็นวงจรรวมได้อีกด้วย

ในปี ค.ศ.1970 มีอุปกรณ์ตรวจจับแก๊ส 2 ชนิด ที่มีความโดดเด่นมากก็คือ ISFET ที่สร้างโดย Piet Bergveld หัวหน้ากลุ่มไบโอเซนเซอร์ (Biosensor) ที่ Twente University ประเทศเนเธอร์แลนด์ และ Palladium gate MOSFET ซึ่งสร้างในปี 1975 โดย Lund stron หัวหน้ากลุ่ม Chemical sensor ที่ Linkoping University ประเทศสวีเดน ISFET เป็นรูปแบบของมอดเฟสที่ไม่มี gate

contact เมื่อ ISFET ถูกจุ่มลงในอิเล็กโทรไลต์ จะเกิดการกระแสนอน ซึ่งขึ้นอยู่กับความเข้มข้นอิออนของ H_2 , Na หรือ K ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

Pd gate MOSFET เป็นมอสเฟตโดยที่ส่วนของเกตจะถูกเปลี่ยนจากอลูมิเนียม (Al) เป็นพลาเดียม (Pd) แทน ซึ่งพลาเดียมเป็น Highly catalytical active metal ที่สามารถแยกโมเลกุลของไฮโดรเจน (H_2) ออกเป็นไฮโดรเจนอะตอม (H^+) ซึ่งอะตอมเหล่านี้จะแพร่เข้าไปยังรอยต่อ Pd-SiO₂ ซึ่งจะทำให้เกิดกระแสเดรนในมอสเฟต

ปัจจุบันนี้ มีความต้องการ การพัฒนาการใช้อุปกรณ์ตรวจจับทางเคมีกันมาก เพื่อที่จะทำการวิเคราะห์ทางเคมีภายนอกห้องปฏิบัติการ Zemel ได้รวบรวมความต้องการที่จะได้ อุปกรณ์ตรวจจับทางเคมีในอุดมคติดังนี้ ราคาไม่แพง ตัวอุปกรณ์มีขนาดเล็ก output สามารถแสดงเป็นสัญญาณทางไฟฟ้า มีอัตราส่วน signal/noise ที่ดี รูปทรงแข็งแรง สร้างได้ง่าย สามารถผลิตได้ในจำนวนมากๆ มีความน่าเชื่อถือ มีการแยกแยะสารเคมี มีการตอบสนองที่ดีและไม่มีการตอบสนองต่ออุณหภูมิและรังสีต่างๆ

แน่นอนความต้องการที่กล่าวมานี้ย่อมเป็นไปได้ แต่มีการวิจัยมากมายที่แสดงให้เห็นว่าการสร้างก๊าซเซนเซอร์บนฐานรองซิลิกอนจะสามารถสนองความต้องการ ที่ได้กล่าวมาแล้วมากที่สุด

1.2 นิยามของ Gas Sensors

เซนเซอร์จะเป็นส่วนสำคัญสำหรับระบบการควบคุมทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สามารถแสดงผลออกมาแทนการตอบสนองของประสาทสัมผัสของมนุษย์ ที่นอกจากเราจะสามารถ ได้ยิน สัมผัส ต้มกลิ่น การลิ้มรสและการมองเห็น เราอาจจะได้รับอันตรายจากการสัมผัสหรือได้รับสิ่งเหล่านั้นโดยตรงในปริมาณที่มากเกินไปจนขีดจำกัดที่ร่างกายจะรับได้ เซนเซอร์จะสามารถแสดงเป็นทางอิเล็กทรอนิกส์ที่ให้ค่าที่เท่ากับการตอบสนองของร่างกาย อย่างไรก็ตาม อาจกล่าวได้ว่าการพัฒนาเซนเซอร์มีการพัฒนาเป็นอุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ที่ให้สัญญาณเป็นดิจิตอลอย่างมาก โดยเฉพาะการทำตัวตรวจจับที่สามารถตอบสนองต่อสารเคมี และในกรณีที่มีการทำกล้อง CCD[2] ที่สามารถแยกประสาทในการมองได้สูงมากหรือแม้แต่การทำไมโครโฟนที่มีความไวในการตอบสนองเสียงได้ดี ซึ่งสิ่งเหล่านี้ยังเป็นขั้นเริ่มต้น

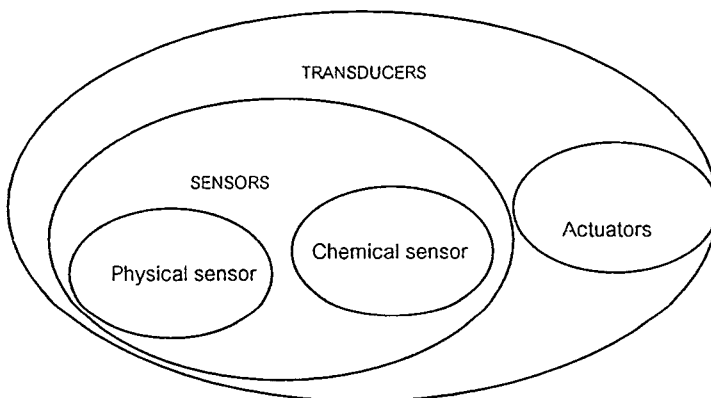
สัญญาณดิจิตอลในทางอิเล็กทรอนิกส์ของตัวตรวจจับทางเคมีซึ่งจะสามารถรู้รสและได้กลิ่นของสิ่งไม่มีชีวิต ถึงแม้แต่ในระบบชีววิทยายังมีระบบภูมิคุ้มกัน และการวัดปริมาณกลูโคส การวัดความเข้มข้นสารเคมีและการควบคุมปริมาณที่ต้องใช้ความถูกต้องสูง เพื่อที่จะแทนที่หรือเป็นตัววัด

ระบบทางชีววิทยาเหล่านี้จนถึงในที่สุดจะได้ตัวตรวจจับที่มีการตอบสนองและการแยกแยะที่ดี วัสดุตรวจจับทางเคมีในเชิงพาณิชย์จะต้องสามารถปรับค่าเริ่มต้นแต่ยังไม่สามารถแยกแยะและมีความไวในการตอบสนองได้ดีพอ อย่างไรก็ตาม ถ้ามีสารชีววิทยาที่สามารถเป็นตัวตรวจจับทางเคมีและทางชีววิทยาที่สามารถแยกแยะสารและการตอบสนองที่ดีที่เหมือนระบบชีววิทยานั้นได้รับการยอมรับ ในช่วงทศวรรษที่ผ่านมาได้มีการวิจัยทางนี้อย่างกว้างขวางและจนกระทั่งในปัจจุบันได้มีการเซนเซอร์ออกสู่ตลาดหลายชนิด

ตัวอย่างเซนเซอร์ที่ได้รับการแพร่หลายมากที่สุดก็คือ กลูโคส เซนเซอร์ ในปัจจุบันเซนเซอร์ชนิดสามารถสร้างได้ง่าย มีราคาถูก จนสามารถใช้แล้วทิ้งได้ เพื่อให้การตอบสนองที่ดีและมีความถูกต้อง และยังมีการแสดงผลเป็นสัญญาณดิจิทัลเพื่อง่ายต่อการใช้

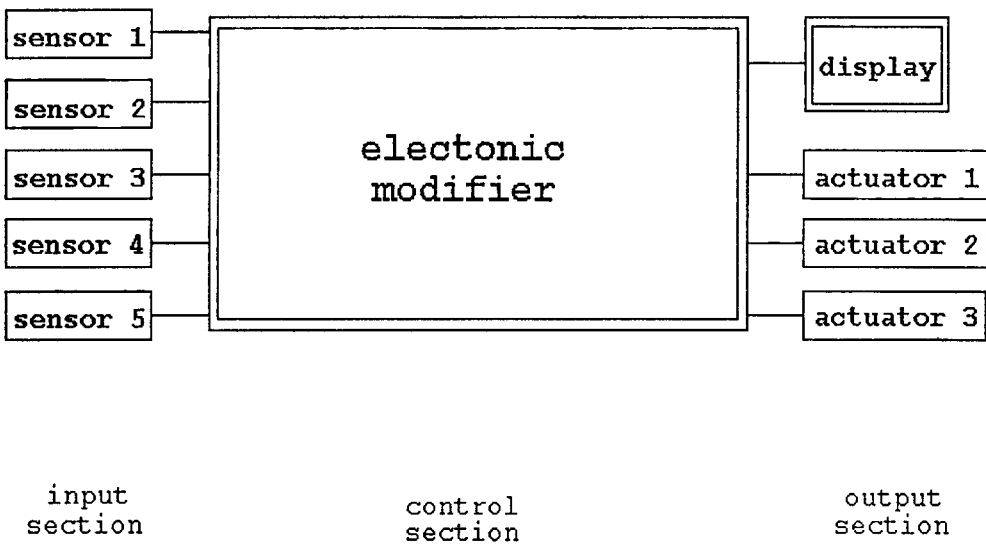
การแยกชนิดของเซนเซอร์และอุปกรณ์ในการตรวจจับสามารถแบ่งออกเป็นหลักกว้างๆคือ ทรานสดิวเซอร์ (Transducers) เซนเซอร์ (Sensors) และ แอคชูเอเตอร์ (Actuators)

ความหมายของคำว่า ทรานสดิวเซอร์ (Transducers) มีรากศัพท์มาจาก ภาษาละติน จากคำว่า “transduco-traduco” ซึ่งหมายถึง “การเปลี่ยนสภาพ-การแปลงสภาพ” ดังนั้น อุปกรณ์จะต้องเป็นการเปลี่ยนแปลงหรือการแปลงสภาพ พลังงานจากระบบหนึ่งไปเป็นระบบอื่นโดยที่รูปแบบอาจจะเปลี่ยนไปก็ได้ ซึ่งจะเป็นความหมายของ ทรานสดิวเซอร์ การวัดค่าต่างๆในสิ่งแวดล้อม ทรานสดิวเซอร์จะเป็นอุปกรณ์ที่แสดงการเปลี่ยนแปลงสัญญาณจากพลังงานรูปหนึ่งไปเป็นพลังงานอีกรูป โดยพลังงานมีอยู่หลายรูปเช่น ทางไฟฟ้า ,ทางกลศาสตร์ ,ทางแสง ,ทางความร้อน ,ทางแม่เหล็ก และทางการแผ่รังสี



รูปที่ 1.1 แสดงการจัดกลุ่มของทรานสดิวเซอร์ (Transducers)

เซนเซอร์ (Sensor) เป็นทรานสดิวเซอร์ที่แปลงสัญญาณในรูปแบบต่างๆเป็นสัญญาณทางไฟฟ้า ส่วนแอกชูเอเตอร์ (Actuators) จะเป็นทรานสดิวเซอร์ที่แปลงจากสัญญาณทางไฟฟ้าไปเป็นสัญญาณในรูปแบบอื่นโดยทั่วไปจะเป็นสัญญาณในรูปกลศาสตร์ (ดังแสดงในรูป 1.1) ตัวอย่างของเซนเซอร์ เช่น เซนเซอร์วัดความดัน pH เซนเซอร์ และโฟโตทรานซิสเตอร์ ตัวอย่างของแอกชูเอเตอร์ (Actuators) เช่น โซลินอยด์ อุปกรณ์ เพียร์โซอิเล็กทริก และเลเซอร์ไดโอด ส่วนในเคมีคอลแอกชูเอเตอร์(Chemical Actuators) เมื่อป้อนศักดาทางไฟฟ้าจะทำให้เกิด ไฮโดรเจนและออกซิเจน จอภาพจะเป็นทรานสดิวเซอร์ชนิดพิเศษที่แปลงจากสัญญาณทางไฟฟ้าไปเป็นรูปแบบที่มองเห็นเช่น จอภาพ CRT , จอ LCD , LCD array ซึ่งจะเป็นอุปกรณ์แสดงผล ที่สามารถพบเห็นได้ทั่วไป



รูปที่ 1.2 แสดงโคอะแกรมของทรานสดิวเซอร์ที่ประกอบด้วย เซนเซอร์ วงจรขยาย แอกชูเอเตอร์และจอภาพ

โดยทั่วไประบบควบคุมการทำงานของทรานสดิวเซอร์ในทางอิเล็กทรอนิกส์จะประกอบด้วยเซนเซอร์ที่อยู่ในส่วนอินพุตต่อไปยังสัญญาณทางไฟฟ้า จากนั้นสัญญาณทางไฟฟ้าจะผ่านการขยายสัญญาณเช่น ไมโครโปรเซสเซอร์ ในส่วนของเอาท์พุตของการขยายสัญญาณจะถูกแปลงสัญญาณโดยแอกชูเอเตอร์เพื่อแสดงบนหน้าจอ ดังรูปที่ 1.2 ส่วนชนิดและวัสดุที่ทำเป็นเซนเซอร์จะแสดงดังตาราง 1.1

ตารางที่ 1.1 แสดงตัวอย่างชนิดของเซนเซอร์และวัสดุที่ใช้ทำเซนเซอร์

ชนิดเซนเซอร์	วัสดุเซนเซอร์	Sensor Function
อุณหภูมิ	(Mn ,Cu)(Mn,Co,Ni) ₂ O ₄ , CoAl ₂ O ₄ , NiAl ₂ O ₄ Mg(Al,Cr,Fe) ₄ O ₄ SiC, BaTiO ₃ , VO ₂ (Mn,Zn)Fe ₂ O ₄	NTC thermistor PTC thermistor Temperature switch
ความชื้น	MgCr ₂ O ₄ -TiO ₂ , V ₂ O ₅ -TiO ₂ , ZnCr ₂ O ₄ -LiZnVo ₄ , Al ₂ O ₃ , Ca ₁₀ (PO ₄)(OH) ₂ ZrO ₂ -MgO	ความนำไฟฟ้า
ก๊าซ	SnO ₂ , ZnO, γ-Fe ₂ O ₃ , α-Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , MgO CoO-Mgo, ZrO ₂ -CaO	ความนำไฟฟ้า
อ็อน	AgX(X:Cl,Br,I,CN,SCN) PbS-Ag ₂ S, CdS-AgS CuS-Ag ₂ S	อ็อน ซีเล็คทีฟ อ็เล็กโตรด
ระยะทาง-ความเร็ว	Pb(Zr,Ti)O ₃	เพียโรโซอ็เล็กตริก (Piezoelectricity)
แสง	PbTiO ₃ , LiTaO ₃ LiNbO ₃ , Pb(Zr,Ti)O ₃ CaF ₂ , Li ₂ B ₄ O ₇	pyroelectricity (Infrared detection) Thermoluminescence

1.3 ทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์

สารกึ่งตัวนำทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ (SnO₂) ก๊าซเซนเซอร์ เริ่มสร้างขึ้นเมื่อปี ค.ศ.1968 โดยเซนเซอร์ชนิดนี้เริ่มพัฒนาเพื่อใช้ในการตรวจจับก๊าซ LPG ในเวลาต่อมาได้มีการพัฒนาเพื่อที่

จะใช้ในการตรวจจับก๊าซชนิดอื่นด้วย เช่น ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO) แอลกอฮอล์ (C_2H_5OH) แอมโมเนีย (NH_3) ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) และก๊าซไฮโดรเจน (H_2) เป็นต้น

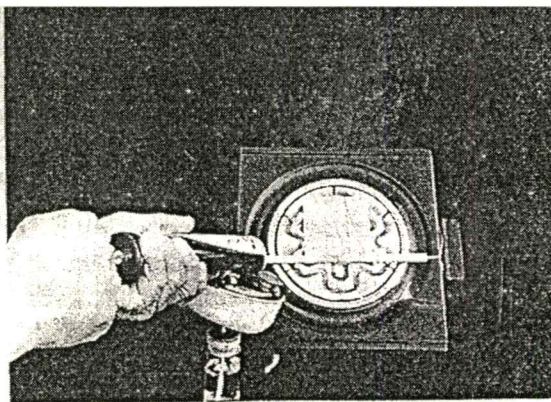
ความสำเร็จดังกล่าวนี้ ได้มีการศึกษาอย่างละเอียดถึงความแตกต่างของชนิดวัสดุสารกึ่งตัวนำที่ใช้สร้างเป็นก๊าซเซนเซอร์ พบว่ามีเพียงทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์เพียงชนิดเดียวเท่านั้นที่สามารถตรวจจับก๊าซจากท่อไอดีรถยนต์ได้โดยรวมทั้งในการตรวจจับก๊าซชนิดอื่นด้วย

การเริ่มวิจัยในการหาวัสดุที่มาสสร้างเป็นก๊าซเซนเซอร์นั้น ในเริ่มแรกทินออกไซด์ไม่ได้รับการยอมรับเท่าที่ควร เพราะเนื่องจากปัญหาในเรื่องคุณสมบัติของทินออกไซด์เอง เช่นความไวในการตรวจจับก๊าซที่อุณหภูมิห้อง ความจำเพาะในการตรวจจับก๊าซและผลของความชื้นซึ่งปัญหาเหล่านี้จะส่งผลกระทบต่อความน่าเชื่อถือ ความน่าเชื่อถือของก๊าซเซนเซอร์จะมีความสำคัญในด้านความถูกต้องของการวัดในอุตสาหกรรมและความปลอดภัยต่อร่างกายของมนุษย์ ดังนั้น จึงมีการพัฒนาทินไดออกไซด์ในเงื่อนไขต่างและเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติบางประการจนทำให้ทินออกไซด์มีคุณสมบัติที่เหมาะสม และมีความไวในการตรวจจับก๊าซได้เร็ว ซึ่งจะแสดงว่า ทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์สามารถตรวจจับก๊าซที่มีปริมาณของสารที่ความเข้มข้นต่ำได้

โดยทั่วไปวิธีการสร้างทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ จะนิยมใช้อยู่ 3 วิธีคือ

ก.ฟิล์ม SnO_2 โดยการเปรย์ (Spray) [3]

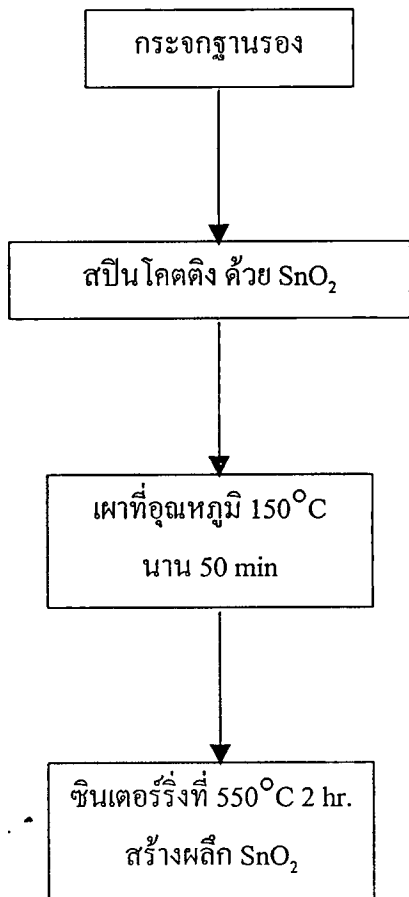
จะเป็นการสร้างทินออกไซด์ โดยใช้สารละลาย $SnCl_2$ และ CH_3COOH ในอัตราส่วน 1:1 ด้วยวิธีการสเปรย์ลงบนผิวอลูมินา (Al_2O_3) ที่วางบนฮีตเตอร์ดังแสดงในรูป 1.3 ฟิล์มที่สร้างโดยวิธีนี้จะสามารถตรวจจับก๊าซได้ตั้งแต่ 1% หรือ 1000 ppm ขึ้นไป



รูปที่ 1.3 ภาพแสดงการสร้างฟิล์มหนาทินออกไซด์ โดยการสเปรย์

ข. การสร้างฟิล์มโดยเทคนิค โซลเจล [4]

เทคนิคโซลเจลจะเป็นการสร้าง ฟิล์มทินออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายโซลเจล ที่มี ปริมาณ SnO_2 ผสมอยู่ เช่น $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_m(\text{X})_{4-m}$ / I-butanol ด้วยวิธีสปินโคตติง (Spin Coating) แล้วจึงนำมาอบด้วยความร้อนที่มีขั้นตอนต่างๆดังแสดงในรูปที่ 1.4



รูปที่ 1.4 แสดงขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบาง SnO_2 โดยเทคนิคโซลเจล

ค. การสร้างฟิล์มบางโดยการสปัตเตอร์ริง

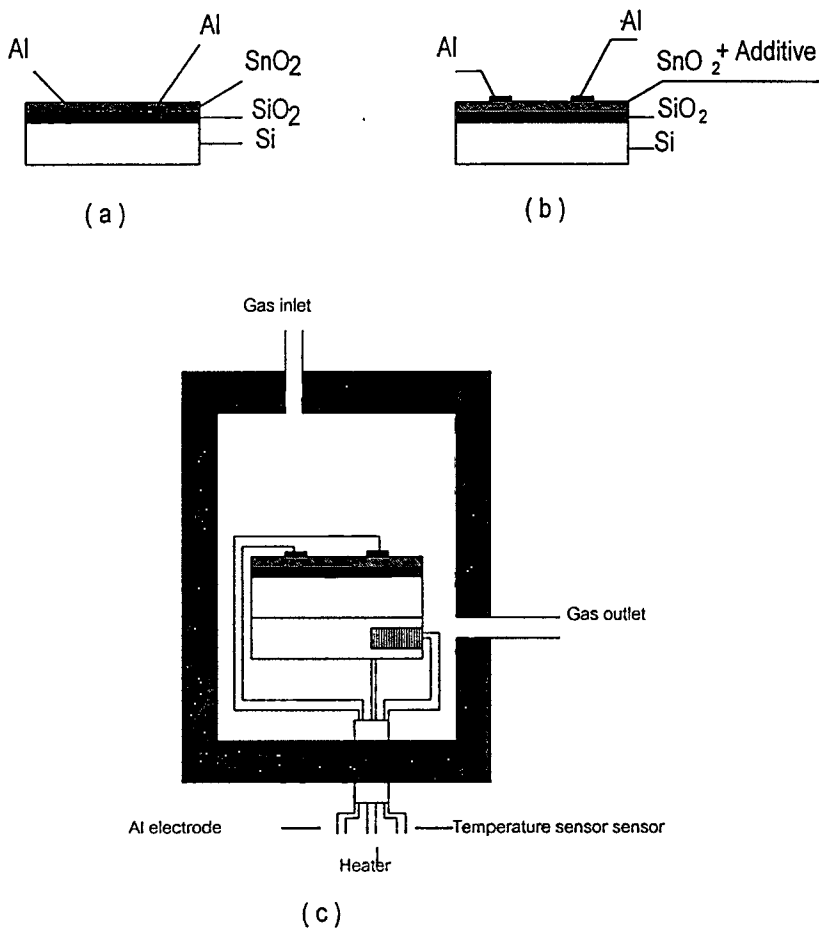
จะเป็นการสร้างฟิล์มภายใต้ความดันอากาศต่ำ ความหนาของฟิล์มจะขึ้นอยู่กับเวลาที่ใช้ ในการสร้าง โดยที่ใช้วัสดุ SnO_2 ที่ความบริสุทธิ์ 99.99 % เป็นเป้าที่ขั้วคาโทด ซึ่งฟิล์มที่ได้จะเป็นอะมอร์ฟัสของ SnO_x และเมื่อนำมาซินเตอร์ริงจะทำให้ได้ SnO_2

ตาราง 1.2 การเปรียบเทียบ ข้อดี-ข้อเสียของเทคนิคการสร้างฟิล์มชนิดต่างๆ

ข้อเปรียบเทียบ	ฟิล์มหนา SnO ₂	ฟิล์มบางโดย เทคนิค โซลเจล	ฟิล์มบางโดย การสปัตเตอร์รีંગ
ความไว	ดี	ดีมาก	ดีมาก
ขนาดของอุปกรณ์	ใหญ่	เล็ก	เล็กมาก
ราคาต่ออุปกรณ์	ถูก	แพง	ถูก
สร้างเป็น IC ได้	ยาก	ยาก	สร้างได้
สิ่งเจือปน	มาก	มาก	น้อย
ความหนาของฟิล์ม	> 1 μ m	> 2000 Å	> 500 Å

อย่างไรก็ตาม การศึกษาอุปกรณ์ตรวจจับทางเคมีในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ จะเป็นการศึกษา Metal-oxide gas sensor ซึ่งเป็นตัวตรวจจับทางเคมีชนิด chemo-resistor ที่ประกอบด้วยชั้นของโลหะออกไซด์ ที่ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 12-30 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาของก๊าซที่ทดสอบกับผลึกออกซิเจนในโครงสร้างโลหะออกไซด์ ที่อยู่บน Hot surface เป็นสาเหตุให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของวัสดุ ซึ่งก็คือโลหะออกไซด์ของ ดีบุก สังกะสี เหล็ก และไททานเนียม

จากผลการเปรียบเทียบดังตาราง 1.2 ดังนั้น ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะใช้เทคนิคการสร้างฟิล์มบางที่เตรียมจากกระบวนการสปัตเตอร์รีง เพื่อสร้างชั้นโลหะออกไซด์ เพราะให้ความไวในการตรวจจับที่ดี มีขนาดเล็กและยังสามารถผลิตได้ที่ละมากๆ ซึ่งจะได้ราคาต่ออุปกรณ์ถูก ซึ่งตัวตรวจจับทางเคมีที่สร้างขึ้นมานี้จะสามารถตรวจจับก๊าซได้หลายชนิด แต่ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ จะใช้ทดสอบกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และ แอลกอฮอล์ในช่วงอุณหภูมิ 25 - 250 องศาเซลเซียส ซึ่งมีโครงสร้างดังแสดงในรูป 1.5



รูปที่ 1.5 แสดงโครงสร้างก๊าซเซนเซอร์แบบ อิเล็กโตรด 2 ขั้ว ของฟิล์มบางทินออกไซด์ ในเงื่อนไขต่างๆ บนฐานรองซิลิกอน

- (a) ฟิล์มบางทินออกไซด์
- (b) เมื่อเติมสารตัวเติมให้กับฟิล์มบางทินออกไซด์
- (c) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้กับฟิล์มบางทินออกไซด์

1.4 แนวโน้มและการประยุกต์ใช้อุปกรณ์ตัวตรวจจับทางเคมีในอนาคต

ในปัจจุบันอุปกรณ์ตรวจจับก๊าซที่ใช้กันมากจะมีอยู่ 4 แบบ ซึ่งก็คือ 1.เซนเซอร์ที่จับปริมาณออกซิเจน โดยใช้โลหะออกไซด์ของ SnO₂, In₂O₃, หรือ Fe₂O₃ เป็นตัวตรวจจับ 2.H₂S เซนเซอร์ โดยใช้ SnO₂ หรือ WO₃ 3.เซนเซอร์วัดความชื้น และ 4.เซนเซอร์วัดอัตราการเผาไหม้[3] ที่ สัดส่วนของ electrolyte A/F สำหรับ วัดประสิทธิภาพอัตราการเผาไหม้ในรถยนต์ และตัวตรวจวัดอื่นๆ ที่ได้กล่าวมาแล้วแต่ที่ในเชิงพาณิชย์แล้วตัวตรวจจับก๊าซจะต้องมีราคาไม่แพง ซึ่งสามารถหาซื้อได้ทั่วไป

เพื่อใช้ในการตรวจจับก๊าซเผาไหม้และชนิดพิเศษที่มีความไวต่อการเผาไหม้สูง(ประมาณ 5 % ของระดับต่ำสุดที่ทำให้เกิดการเผาไหม้ได้)

ความต้องการตัวตรวจจับที่มีราคาถูก ที่จำเป็นสำหรับสถานที่ต่างๆ เช่น ในเหมืองถ่านหิน ห้องปฏิบัติการ ปิมน้ำมัน และโรงงานเก็บสารเคมีต่างๆ และในที่ชุมชนเช่น โรงพยาบาล บ้าน โรงภาพยนต์และเรือ ซึ่งจะต้องมีเครื่องตรวจจับทางเคมี เพื่อวัดค่าระดับสูงสุดที่มนุษย์จะทนได้ ซึ่งจะมีกฎหมายคุ้มครองควบคุม สำหรับโรงงานที่มีสารพิษ เพื่อคุ้มครองผู้อยู่อาศัยและลูกจ้าง ดังนั้น นายจ้างควรจะต้องเตรียมตัวตรวจจับ , เครื่องมือหรืออุปกรณ์ที่ป้องกันการรั่วของปริมาณ คาร์บอนมอนอกไซด์ , ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และโพเนน ในพื้นที่จำกัด ซึ่งเป็นสาเหตุให้เกิดพิษและอาจจะระเบิดได้

สำหรับการใช้ตัวตรวจจับทางเคมีในประเทศไทย ยังไม่ได้รับการแพร่หลายอย่างที่ควร ดังจะสังเกตได้จาก การเกิดเหตุการณ์ระเบิดในโรงงาน TPI เมื่อ 6 ปีที่แล้ว และเมื่อเร็วๆ นี้ได้มีปริมาณสารเคมีเกินปริมาณที่กำหนดที่ชุมชนมาบตาพุด จ.ระยอง และมลภาวะทางอากาศที่กำลังเกิดขึ้นในกรุงเทพมหานคร และเมื่อเร็วๆ นี้ทาง กองจราจร กรมตำรวจ ได้มีการสั่งซื้อเครื่องตรวจจับปริมาณแอลกอฮอล์ สำหรับ ผู้ขับขี่รถยนต์ ซึ่งมีราคาประมาณ 70,000 บาท/เครื่อง และความไวในการตอบสนอง 4 นาที

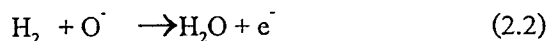
บทที่ 2

ทฤษฎีการตรวจจับทางเคมีของทินออกไซด์

2.1 วัสดุตรวจจับทางเคมีในทินออกไซด์

วัสดุที่ใช้เป็นตัวตรวจจับทางเคมี เช่น ทินออกไซด์ (SnO_2) ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เพอร์ไรต์ ออกไซด์ (Fe_2O_3) ทังสเตนไดรอกไซด์ (WO_3) และอินเดียมไดรอกไซด์ โดยอยู่บนฐานรอง อลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) และมีตัวเติมบางชนิดเช่น ทอง (Au) เงิน (Ag) แพลทินัม (Pt) และพลาเดียม (Pd) ซึ่งช่วยให้ความไวในการตรวจจับดีขึ้น วัสดุตรวจจับทางเคมีสามารถสร้างได้โดยใช้เทคโนโลยีฟิล์มหนาหรือใช้เทคโนโลยีฟิล์มบางซึ่งจะสามารถตรวจจับก๊าซได้หลายชนิด เช่น ไฮโดรเจน (H_2) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) อะซิไนด์ (AsH_3) ออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) หมูไฮโดรคาร์บอน (C_xH_y) และไอน้ำ

วัสดุตรวจจับทางเคมีที่ใช้โลหะออกไซด์เป็นวัสดุตรวจจับก๊าซ เมื่อโลหะออกไซด์ตรวจจับก๊าซจะทำให้สภาพความต้านทานของโลหะออกไซด์เปลี่ยนแปลง แบบจะลองที่ใช้อธิบายการลดลงของความต้านทาน คือ โมเลกุลออกซิเจนที่ผิวของโลหะออกไซด์จะแยกออกเป็นออกซิเจนอะตอม O^- และเมื่อ O^- ได้สัมผัสกับก๊าซ H_2 จะทำให้เกิดปฏิกิริยาจนได้น้ำ (H_2O) และอิเล็กตรอนอิสระ (e^-) ที่วิ่งในสารกึ่งตัวนำซึ่งจะทำให้ความต้านทานของโลหะออกไซด์มีค่าลดลงในที่สุด โดยปฏิกิริยาทั้งหมดจะเขียนได้ดังนี้ [5][6]



จากปฏิกิริยาที่ (2.2) เมื่อปริมาณ H_2 มากพอเพื่อเกิดปฏิกิริยากับ O^- จนทำให้ความเข้มข้นของ O^- ลดต่ำลงแล้ว e^- ในสารกึ่งตัวนำจะมากขึ้นซึ่งจะเป็นผลให้ค่าสภาพความต้านทานของสารกึ่งตัวนำลดลงด้วย

แบบจำลองอื่น เช่น การเผาไหม้ของก๊าซในปฏิกิริยาทางเคมีจะเป็นการดึงเอาแลตทิซ (Lattice) ออกซิเจนออกจากที่ว่างของโลหะออกไซด์ซึ่งจะแสดงว่าเป็น donor ออกซิเจนจากอากาศ

จะคอยแลกเปลี่ยนออกซิเจนกับโลหะออกไซด์ทำให้เกิดที่ว่างของอะตอมผู้ให้ ดังนั้นจะมีการแย่งชิงกันระหว่างออกซิเจนที่เคลื่อนที่ออกจากอะตอมผู้ให้ที่ว่างและก๊าซเผาไหม้จะให้ อะตอมผู้ให้ ที่ว่าง ความหนาแน่นของอะตอมผู้ให้ที่ว่างขึ้นอยู่กับ ความเข้มข้นของก๊าซเผาไหม้เพียงอย่างเดียว เพราะว่าความดันของก๊าซออกซิเจนคงที่ เมื่ออยู่ในอากาศ

จากผลดังกล่าวจะแสดงให้เห็นว่าการสร้างวัสดุตรวจจับทางเคมีบนสารกึ่งตัวนำจะต้องรู้ว่าเมื่อสารกึ่งตัวนำได้สัมผัสกับก๊าซแล้วจะมีผลต่อสภาพความต้านทานทางไฟฟ้า การดึงเอาเลททิซของออกซิเจนออกมาจะมีผลต่อสภาพความต้านทานอย่างไร การให้ก๊าซเผาไหม้จะเป็นการดึงเอาผลึกออกซิเจนจะมีผลอย่างไร การเติมสารคะตะลิสต์(catalysts)จะมีผลอย่างไรต่อการทำปฏิกิริยาก๊าซเผาไหม้กับออกซิเจน และในที่สุดจะต้องรู้ว่าจะมีขั้นตอนทั้งหมดที่ใช้กระบวนการทางเคมีทางฟิสิกส์เพื่อควบคุมการทำงานของตัวตรวจจับก๊าซ

2.2 ปฏิกิริยาของการดูดซับก๊าซที่ผิวของทินออกไซด์

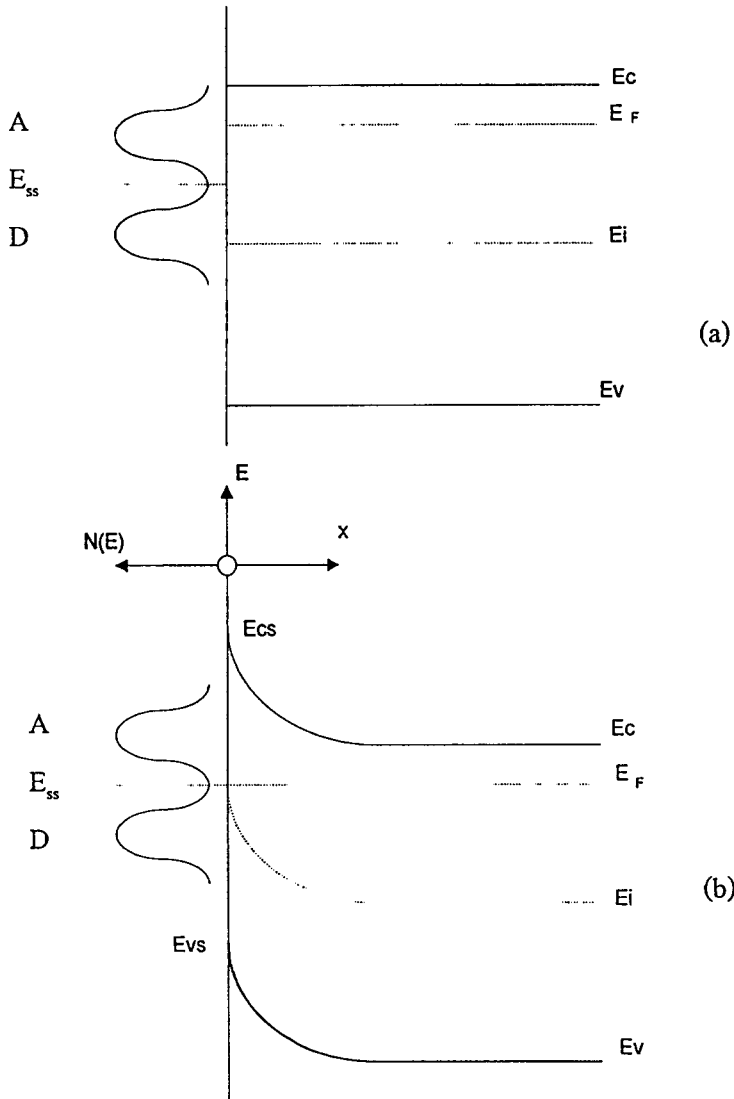
2.2.1 สถานะพื้นผิว(Surface States) ในการตรวจจับทางเคมี [7][8]

เนื่องจากโลหะออกไซด์ที่ใช้ทำวัสดุตรวจจับก๊าซจะเป็นสารชนิดเอ็น ดังนั้น จะพิจารณาที่สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณผิวสัมผัส ส่วนในสารกึ่งตัวนำชนิดพี จะมีเสถียรภาพไม่ดีเท่าสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นในการตอบสนองของผิวกับก๊าซที่ทดสอบ

เมื่อพิจารณาอนุภาคที่ผิวสัมผัส อะตอมของผิวสัมผัสจะเกิดการจับพันธะที่มีระดับการเรียงอะตอมที่จับได้ไม่เท่ากัน กล่าวคือ จะมีการขาดหายไปของอะตอมรอบข้าง 1 หรือ 2 อะตอม จึงทำให้เกิดเป็นแขนห้อย (dangling bonds) ซึ่งจะไม่มีการชดเชยของส่วนที่หายไปและไม่มีการรวมกับอะตอมรอบข้างได้

มีหลายกรณีที่ใช้โลหะออกไซด์ เช่น ทินออกไซด์(SnO_2) ซึ่งทั้งอ็อนบวกและอ็อนลบจะมีการจัดเรียงอะตอมไม่เป็นระเบียบนัก ประจุบวกของ ดีบุก(Sn)อ็อน จะถูกครอบคลุมด้วยประจุลบของออกซิเจนอ็อน เนื่องจากประจุที่เป็นลบรอบข้างมีอยู่น้อยมาก อ็อนของประจุบวกมีความสามารถที่จะดึงเอาอิเล็กตรอนได้ ดังนั้น การจัดเรียงของแถบความนำในสภาวะนี้จะอยู่ในระดับพลังงานที่ต่ำกว่าแถบความนำจริงและสามารถดึงเอาอิเล็กตรอนจากเนื้อสารได้ เมื่อโลหะออกไซด์เกิดพันธะกับต่างที่มีอนุมูล OH^- ซึ่งจะมีอิเล็กตรอนอิสระให้กับคู่พันธะ ซึ่งจะเหมือนกับว่าที่ผิวจะมีเฉพาะอ็อนลบ ดังนั้นจะทำให้ระดับพลังงานของประจุลบมีมากกว่าชั้นวาเลนซ์ที่เป็นจริง อ็อนเหล่านั้นจะสามารถดึงโฮลและให้อิเล็กตรอนกับเนื้อสาร แต่เมื่อเนื้อโลหะออกไซด์สัมผัสกับกรดที่อนุมูล H^+ ซึ่งอิเล็กตรอนอิสระจะไม่สามารถอยู่ในชั้นสถานะผิวได้

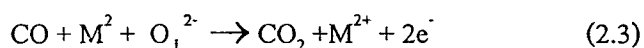
ปรากฏการณ์ดังกล่าวจะสามารถอธิบายโดย แบบจำลองของ Madelung เมื่อพิจารณา ที่อุณหภูมิต่ำ สารในสถานะของแข็งจะถูกครอบคลุ่ด้วย ไอน้ำ ที่มีอนุมูล OH^- จะเกิดเป็น พันธะกับผิวที่เป็น อีออนบวกและอนุมูล H^+ จะอยู่ที่อีออนลบ ดังนั้น อิทธิพลของน้ำในวัสดุตรวจจับก๊าซ จะทำให้เกิด ความไม่ชัดเจน ถึงแม้ว่าเราจะพบว่า ตัวตรวจจับก๊าซหลายชนิดจะตอบสนองที่บริเวณที่มีความชื้น สูง ในขณะที่อุณหภูมิสูง น้ำที่ดูดซับอยู่นั้นสามารถจะขับออกจากรอยสัมผัสของสถานะกรดหรือ ด่างกับอะตอมผู้ให้หรือผู้รับก็ได้



รูปที่ 2.1 แสดงแบบจำลองการเกิดประจุที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ อะตอมผู้ให้ (D) และอะตอมผู้รับ(A) สถานะผิวจะแสดงที่ความหนาแน่นของแถบระดับพลังงาน $N(E)$
 a) ในกรณีที่ไม่มี การแลกเปลี่ยนประจุระหว่างสารกึ่งตัวนำและสถานะผิว
 b) แถบพลังงานเมื่ออีเล็กตรอนจากผิวของสารกึ่งตัวนำเคลื่อนที่ไปยังสถานะผิวจนถึงสมดุล

เหตุผลดังกล่าว จะอธิบายได้จากแถบพลังงานที่อยู่ในเทอมของ “surface state” ซึ่งจะมีทั้งสถานะผู้ให้และสถานะผู้รับของอะตอมที่ผิว ดังรูปที่ 2.1 แสดงแบบจำลองแถบพลังงานที่ผิว โดยที่ E_c เป็นพลังงานที่แถบความนำ E_v เป็นพลังงานที่แถบวาเลนซ์ E_f เป็นพลังงานระดับครึ่งแถบพลังงานและ E_{fs} เป็นแถบพลังงานที่ระดับเฟอร์มิที่สถานะผิว (surface state) สามารถเขียนได้ว่าความหนาแน่นแถบพลังงาน $N(E)$ เป็นฟังก์ชันกับ E ซึ่งมีเหตุผลอยู่หลายข้อที่สนับสนุนข้อเสนอนี้ เช่นที่ชั้นของผิวที่มีอยู่หลายชั้นที่แสงสามารถทะลุผ่านผลึกได้ โดยแต่ละชั้นจะมีระดับพลังงานไม่เท่ากัน ดังนั้นจึงแสดงแถบพลังงาน 2 ระดับที่อยู่ภายในสถานะผู้รับในเทอมของ A ที่เชื่อมโยงกับอิออนลบที่ได้กล่าวมาแล้ว รูป 2.1a คือแบบจำลองแถบพลังงาน เมื่อไม่มีการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างสถานะผิวและสารกึ่งตัวนำ “flat bands” ในกรณีนี้จะทำให้ระดับพลังงานเฟอร์มิในสารกึ่งตัวนำ (E_f) จะไม่ต่อเนื่องกับระดับพลังงานเฟอร์มิที่สถานะผิว (E_{fs}) ส่วนในรูป 2.1 b จะแสดงกรณีที่สภาวะสมดุลอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากขอบเขตที่ระดับเฟอร์มิ (E_f) ที่มีค่าสูงกว่าซึ่งอยู่ใกล้ๆผิวของสารกึ่งตัวนำไปยังขอบเขตที่มีพลังงานเฟอร์มิที่ระดับต่ำ (E_{fs}) ที่บริเวณสถานะผิว การแยกกันของประจุจะทำให้เกิดเป็นสัปดาห์สองชั้น (double-layer) สถานะนี้จะให้เกิดการยกระดับพลังงานที่ชั้นผิวทั้ง E_{cs} และ E_{vs} ที่ผิว เมื่อสัปดาห์สองชั้น(double-layer voltage) มีค่ามากพอ ทำให้ระดับพลังงานบริเวณใกล้ๆผิวจะเรียกว่า band bending และทำให้ฟังก์ชันการกระจายของพลังงานเฟอร์มิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงจะอยู่ในระดับประมาณครึ่งหนึ่งของตำแหน่ง อะตอมผู้ให้และอะตอมผู้รับ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ถ้ามีเพียง 1 ระดับพลังงาน ในทำนองเดียวกัน ระดับพลังงานเฟอร์มิจะเข้าสู่ระดับที่สมดุล ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าเมื่อเข้าสู่สมดุลจะเกิดการโค้งงอของแถบพลังงาน(band bending) ขึ้น

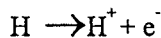
จุดที่น่าสนใจที่จะพิจารณา คือความสามารถในการดูดกลืนที่สถานะผิวจะเป็นการฉีดอิเล็กตรอนเข้าไปในสารกึ่งตัวนำหรือการรับอิเล็กตรอนจากสารกึ่งตัวนำ(oxidizing agents) เช่นไฮโดรเจนเมื่อถูกดูดกลืนก๊าซ จะฉีดอิเล็กตรอนเข้าไปในสารกึ่งตัวนำและจะได้เป็น H^+ ส่วนออกซิเจน เมื่อขณะดูดกลืนก๊าซจะจับอิเล็กตรอนจากสารกึ่งตัวนำและจะได้เป็น O^- ในทางคณิตศาสตร์จะสามารถแสดงกรณีที่คล้ายกับกรณีที่สถานะผิว นอกจากจะใช้เทอมของสถานะผิวในการอธิบายระดับพลังงานที่ผิวในขณะที่ดูดกลืน ตัวอย่างการพิจารณาก็คือ เมื่อตัว reducing เช่น CO ที่เกิดปฏิกิริยาที่ผิวกับโลหะออกไซด์ ดังแสดงในสมการที่ (2.3) โดยที่เลขที่ซของออกซิเจน O_L จะเข้าสู่สถานะก๊าซ



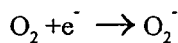
เมื่อประจุบวกของโลหะ M ที่อยู่ด้านซ้ายของปฏิกิริยาเป็นสารที่ไม่สามารถระเหยได้ง่าย หรือไม่สามารถแพร่เข้าไปในเนื้อสารจึงเป็นการเพิ่มประจุเข้าไปในสารกึ่งตัวนำและเกิดพฤติกรรมที่สถานะผิวอีกครั้ง

กระแสไฟฟ้าในรูปแบบ double layer ดังแสดงในรูป 2.1b ซึ่งสามารถแบ่งเป็น 3 ชนิด ซึ่งทั้ง 3 ชนิดสามารถสร้างแบบจำลองการเคลื่อนที่สถานะผิวโดยจะสมมติให้มีระดับพลังงานอยู่เพียง 1 ระดับ

-ระดับพลังงานของผู้ให้มันจะเป็นกลางเมื่อให้ถูกแรงยึดเหนี่ยวเช่น



-หรืออะตอมผู้รับจะแสดงความเป็นกลางเมื่อไม่ถูกยึดเหนี่ยว เช่น



ถ้าอิเล็กตรอนถูกฉีดเข้าไปในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น(n)จะเกิดชั้นสะสมของประจุ (accumulation layer) ซึ่งแสดงในรูป 2.2 a การเกิดชั้น double layer ระหว่างประจุบวกที่สถานะผิวและประจุที่ฉีดเข้าไป เพราะวาอิเล็กตรอนที่ฉีดเข้าไปจะเกิดการเคลื่อนที่จนอิเล็กตรอนเหล่านี้เคลื่อนที่มาปิดที่ผิวและผลทางไฟฟ้าจากชั้น double layer ที่ไม่ลึกมาก โดยอยู่ในช่วงประมาณ 10^{-6} A ของเนื้อสารกึ่งตัวนำ ระดับพลังงานเฟอร์มิที่ผิวจะเปลี่ยนไป $d\psi$ เมื่อ ψ เป็นศักดาที่ double layer ดังรูป 2.2 a ระยะทางระหว่างประจุ d จะมีความสัมพันธ์กับค่าเก็บประจุที่ชั้น double layer (f/cm^2) ดังสมการ

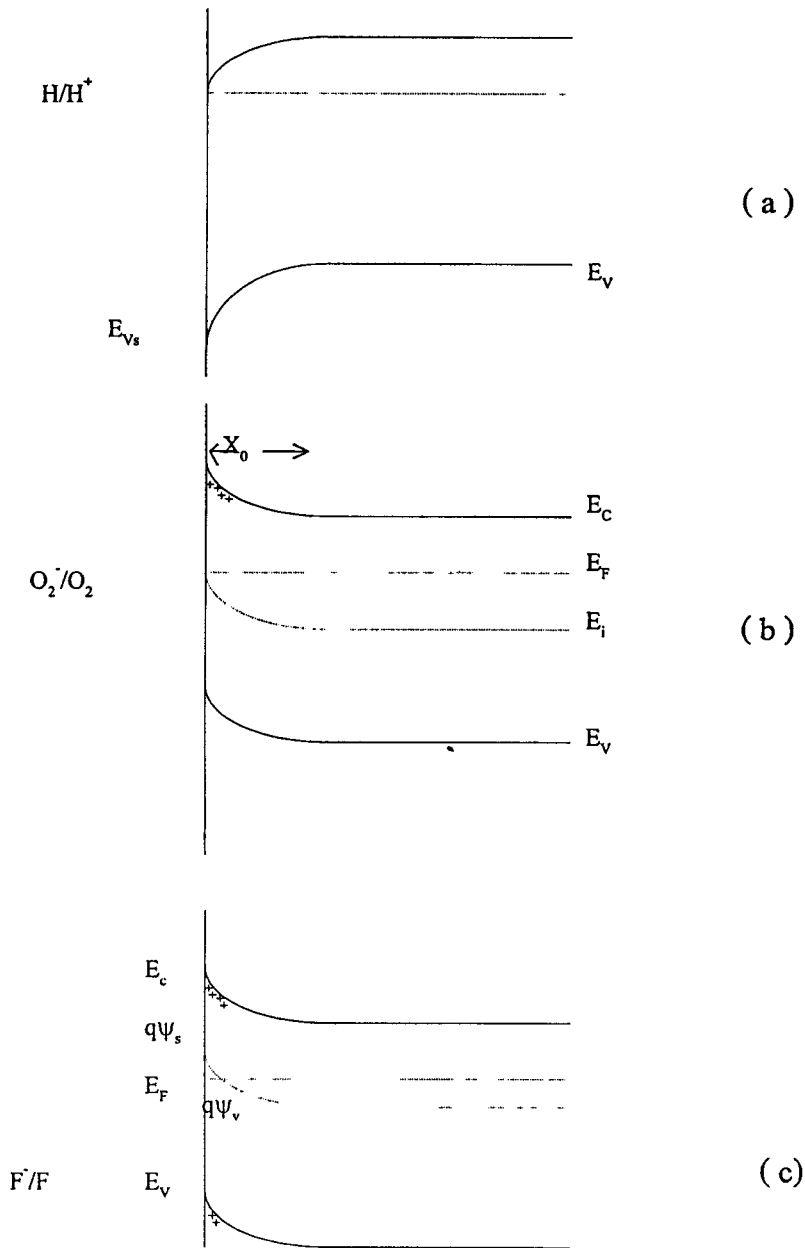
$$C = q(dN)/(d\psi) = \epsilon \epsilon_0/d \quad (2.4)$$

เมื่อ N เป็นความหนาแน่นของประจุที่สถานะผิวต่อพื้นที่ ϵ เป็นค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และ ϵ_0 เป็นค่าเฟอร์มิติดิตตี (permittivity) ในสูญญากาศ สำหรับชั้นสะสม ค่า d จะมีค่าน้อย ดังนั้นที่สภาวะสมดุล ค่า N จะมีค่ามาก การเคลื่อนย้ายประจุเข้าไปในเนื้อสารกึ่งตัวนำจนกระทั่งเข้าสู่สมดุล เมื่อระดับพลังงานเฟอร์มิในสารกึ่งตัวนำจะเป็นการอธิบายการเกิดการยึดเหนี่ยวที่สถานะผิว (surface state) ชั้นสะสมจะเกิดบนสารกึ่งตัวนำชนิด P เมื่อฉีดโฮลเข้าไปในชั้นวาเลนซ์(อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ออกจากชั้นวาเลนซ์โดยตัวรับประจุที่แข็งแรง) ชั้นสะสมเกิดขึ้นระหว่างประจุลบที่สถานะผิวและโฮลที่ฉีดเข้าไปในชั้นวาเลนซ์

ถ้าอิเล็กตรอนถูกดึงออกจากชั้นแถบความนำของสารกึ่งตัวนำชนิด เอ็น(n) โดยผู้รับประจุที่สถานะผิวจะเกิดเป็นชั้นปลอดประจุพาหะ(depletion layer) หรือ space-charge layer ที่ผิว ซึ่งจะแสดงในรูป 2.2b หลังจากนั้นจะเกิด double layer ระหว่างประจุลบที่สถานะผิวและประจุบวกของอะตอมผู้ให้ในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น การดึงอิเล็กตรอนจะยังคงดำเนินต่อไปจนกระทั่งถึงระดับพลังงานเฟอร์มิในสารกึ่งตัวนำซึ่งจะเป็นสถานะผิวของวัสดุตรวจจับ โดยทั่วไปแล้วประจุนี้จะมีค่าๆหนึ่งในชั้น double layer อย่างไรก็ตาม ในสารกึ่งตัวนำประจุจะถูกแบ่งเป็นอะตอมผู้ให้และจะมีจำนวนจำกัด การกำหนดจำนวนประจุจะแสดงถึงความหนาของชั้น double layer ที่ขยายเข้าไปในสารกึ่งตัวนำ จากสมการที่ (2.4) ค่า d จะมีค่ามาก ในกรณีของ depletion layer มีความหนาแน่นของประจุที่สถานะผิวจะมีค่าต่ำซึ่งอยู่ในช่วง 0.001 ของ monolayer ส่วนการเกิดชั้นปลอดประจุพาหะของสารกึ่งตัวนำชนิดพี เมื่อโฮลถูกดึงจากวาเลนซ์ โดยอะตอมผู้ให้จากชั้นสถานะออกจาก double layer ระหว่างประจุลบของไอออนผู้รับในเนื้อสารใกล้ผิวและประจุบวกที่สถานะผิว

ชนิดที่สาม จะเรียกว่า inversion layer ซึ่งได้รับการสนใจในการนำมาสร้างก๊าซเซนเซอร์ชนิดมอสเฟตอยู่น้อย ในสารกึ่งตัวนำชนิด เอ็นจะเกิดชั้น inversion layer เมื่อมีการต้องการรับประจุอย่างรุนแรง (oxidizing agent) ที่ผิว(ในรูปที่ 2.2c ตัวที่มีความสามารถ oxidizing agent สูง เช่นฟลูออไรท์) ระดับพลังงานที่สถานะผิวมีค่าใกล้กับแถบวาเลนซ์ จะทำให้ระดับพลังงานเฟอร์มิที่ผิวเข้าสู่แถบวาเลนซ์ ถ้าระดับพลังงานเฟอร์มิที่ผิวเข้าสู่แถบวาเลนซ์ มากกว่าแถบความนำซึ่งจะมีความหนาแน่นของโฮลมากพอ ในทางกลับกัน อะตอมผู้รับที่สถานะผิวจะมีค่าน้อยในแถบความนำซึ่งแสดงว่าจะเกิดการดึงอิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ ในรูปที่ 2.2c ที่ผิวจะเกิด”inverted” ซึ่งในชนิดเอ็น จะเปลี่ยนเป็นชนิดพีที่ผิว ในกรณีของมอสเฟต inversion layer จะถูกการเหนี่ยวนำโดยการป้อนศักดาที่เกต การป้อนสนามไฟฟ้าด้วยค่ามากจะทำให้เกิดประจุบวกที่สารชนิดเอ็นถ้าค่าสนามไฟฟ้ามีค่ามากพอ บางส่วนของประจุบวกจะกลายเป็นโฮลในชั้นวาเลนซ์

เป็นที่แน่ชัดแล้วว่า ชนิดที่สำคัญที่สุดของ surface layer ในก๊าซเซนเซอร์ คือ ชนิดชั้นปลอดประจุพาหะ(depletion layer) ซึ่งในอนาคตจะได้รับการพิจารณาที่จะนำมาวิเคราะห์ การวิเคราะห์ในกรณีที่ใช้สถานะผิวต่างๆ เช่น ในขณะที่โมเลกุลของออกซิเจน ซึ่งเป็นตัวรับประจุในสารกึ่งตัวนำชนิด เอ็น (เราพบว่าเป็นวิธีที่จะหลีกเลี่ยงความยากในการหลุดของโมเลกุลออกซิเจน ซึ่งจะวิเคราะห์ในสมการที่ 2.1) โดยกำหนดในเงื่อนไขที่สถานะผิวมีระดับพลังงานเพียงระดับเดียวและสมมติอีกว่า ความหนาแน่นของสารที่เจือเข้าไปจะขึ้นอยู่กับระยะทาง ดังนั้นทำให้ความสนใจจะพิจารณาผลที่เกิดการดูดกลืนที่ทำให้สภาพความต้านทานของสารกึ่งตัวนำเปลี่ยนไป



รูปที่ 2.2 แสดง double layer ชนิดต่างๆ

- a. ชั้นสะสม เมื่อที่ผิวมีสภาพทางไฟฟ้าเป็นบวกมาก อิเล็กตรอนจะถูกดึงดูดเข้าไปในแถบความนำโดยปล่อยให้บริเวณผิวมีประจุบวกและประจุลบที่สารกึ่งตัวนำ
- b. ชั้นปลอดประจุพาหะ เมื่ออิเล็กตรอนที่แถบความนำถูกยึดไว้ที่ผิว ซึ่งจะถูกชดเชยที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ
- c. ชั้นกลับ(inversion layer) เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนถูกยึดไว้มาก ซึ่งแสดงว่ามีการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นแถบความนำและชั้นวาเลนซ์

โดย ψ แสดงศักดา(เป็นฟังก์ชันกับ x) ที่สัมพันธ์กับพลังงานศักย์ในเนื้อสาร สถานะผิวที่แสดงโดยรูปแบบง่ายๆที่ single layer ถ้ามีการยึดเหนี่ยวที่ชั้นนี้ ที่ว่างจะเกิด reducing agent เช่น O_2^- แต่ถ้าไม่มีการยึดเหนี่ยวในชั้นนี้บริเวณที่ว่างจะเกิด oxidizing agent เช่น O_2

2.2.2 การดูดกลืนออกซิเจน

แบบจำลองของแถบพลังงานที่ผิวสารกึ่งตัวนำชนิด เอ็นที่ดูดกลืน O_2^- ในสภาวะสมดุล ดังแสดงในรูป 2.2 b เมื่อเกิดชั้น double layer การเลื่อนตำแหน่งของระดับเฟอร์มิที่ผิวไปยังตำแหน่งอื่นขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ O_2^-/O_2 เพราะว่าฟังก์ชันการกระจายของระดับเฟอร์มิไปยังตำแหน่งอื่นค่าไม่ต่างไปจากระดับพลังงานที่สถานะผิว ออกซิเจนที่ถูกดูดกลืนจะเกิดขึ้น double layer ในสารกึ่งตัวนำชนิด เอ็น โดยที่ negative layer จะเป็นการดูดกลืนออกซิเจนและประจุบวกจะเป็นอะตอมผู้ให้ในเนื้อสารซึ่งจะให้อิเล็กตรอน ประจุทั้งหมดใน space-charge layer จะต้องเท่ากับประจุที่ดูดกลืนออกซิเจน ซึ่งจะกำหนดได้ว่า

$$N_s = N_D x_0 \quad (2.5)$$

เมื่อ N_s เป็นความหนาแน่นของประจุบนผิว(m^{-2}) N_D คือความหนาแน่นของอะตอมผู้ให้ในสาร และ x_0 เป็นความหนาของชั้น space-charge ซึ่งเป็นความกว้างส่วนที่ปลดออกอิเล็กตรอน ซึ่งพิจารณาได้โดยใช้สมการ Poisson's equation 1 มิติ

$$d^2 \psi / dx^2 = -qN_D / \epsilon \epsilon_0 \quad (2.6)$$

เมื่อ ψ เป็นศักดาที่ขึ้นกับศักดาภายในเนื้อสาร จากรูปที่ 2.2 ในกรณีของชั้นปลดออกประจุพาหะ เราจะได้ว่า $\psi = 0$ ที่ตำแหน่ง $x = x_0$ (ในเนื้อสาร) เมื่อ ψ มีค่าลดลงไปที่ตำแหน่ง ψ_s ซึ่งอยู่ที่ผิว จะได้ว่า

$$q\psi = -(qN_D / 2\epsilon \epsilon_0)(x - x_0)^2 \quad (2.7)$$

ใช้เงื่อนไขที่รอยต่อ $\psi=0$ และ $d\psi/dx = 0$ ที่ตำแหน่ง $x = x_0$ ดังนั้นที่ผิว ($x = x_0$) เราจะได้

$$q\psi_s = -qN_D x_0^2 / 2\epsilon\epsilon_0 \quad (2.8)$$

เมื่อ ψ_s เป็นศักดาที่ผิวจะสัมพันธ์กับเนื้อสารและ $-\psi_s + \mu$ จะแสดงพลังงานกระตุ้น (กัมพงศักย์) สำหรับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนไปยังผิว ในที่นี้ μ จะเป็นค่าความแตกต่างของพลังงานระหว่างแถบความนำและระดับพลังงานเฟอร์มิ จากสมการที่ (2.5) และ (2.8) เราจะได้

$$q\psi_s = -qN_s^2 / 2\epsilon\epsilon_0 N_D \quad (2.9)$$

โดยให้กัมพงศักย์เป็นฟังก์ชันกับความหนาแน่นของการดูดกลืนออกซิเจน สมการที่ (2.8) และ (2.9) จะอยู่ในรูปสมการชอตกี (Schottky equation) ความหนาแน่นของพาหะที่ผิว n_s จะแสดงในรูปของโบสต์มานส์ (Boltzmann factor)

$$n_s = N_D \exp(q\psi_s) \quad (2.10)$$

การพิจารณาข้างต้น ออกซิเจนจะถูกดูดกลืนจนเข้าสู่สมดุลที่ระดับพลังงานของออกซิเจนเข้าใกล้ระดับเฟอร์มิ ดังนั้น พลังงานเฟอร์มิจะหมายถึงการยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน O_2 / O_2^- ที่ระดับพลังงาน E_{O_2} เนื่องจากความหนาแน่นของ O_2 คือ ความหนาแน่นของออกซิเจนที่ถูกดูดกลืน โดยความหนาแน่นนี้จะมีค่าคงที่ เมื่ออุณหภูมิและความดันของออกซิเจนมีค่าคงที่ จากหลักสถิติของพลังงานเฟอร์มิ

$$[O_2^-] / [O_2] = \exp\{-(E_F - E_{O_2}) / kT\} \quad (2.11)$$

เมื่อ $[O_2^-] = N_s$ (ความหนาแน่นของประจุที่ผิว) และ E_{O_2} เป็นระดับพลังงานที่สัมพันธ์กับ O_2 / O_2^- ดังรูป 2.2b จากสมการที่ (2.4) และ (2.11) ทำให้ได้ค่า x_0 คือความหนาแน่นของชั้นปลอดประจุพาหะที่ผิวและสามารถคำนวณประจุความนำที่เกิดขึ้นได้เพราะว่าในชั้นนี้จะปลอดประจุพาหะ ความนำไฟฟ้าของฟิล์มบางจะขึ้นอยู่กับสภาพความนำ σ ความหนา t ความยาว L และความกว้าง w ดังสมการ

$$G = \sigma(w/L)(1 - x_0/t) \quad (2.12)$$

สมมติว่าฟิล์มบางได้รับการสัมผัสกับอากาศเพียงด้านเดียว ถ้า x_0 เข้าใกล้ t ความนำไฟฟ้าจะตอบสนองต่อ x_0 จากสมการ (2.12) เราจะได้ว่า

$$dG/G = -dx_0/(1-x_0) \quad (2.13)$$

เมื่อพิจารณาผลของการลดตัวกระทำ (reducing agent) จะทำให้ค่าของ N_s เปลี่ยนแปลงกับความดัน ของ reducing agent และ x_0 เปลี่ยนแปลงกับ N_s

2.2.3. อัตราการเกิดปฏิกิริยาของก๊าซเผาไหม้กับการดูดกลืนออกซิเจน

ขั้นตอนทางเคมีของขบวนการออกซิเดชันของการเผาไหม้ เช่น CO H_2 โดยการดูดกลืนออกซิเจนจะมีขั้นตอนที่ซับซ้อนสมมติว่าตัวกระทำที่ถูกดูดกลืนในที่ว่างคือ O^- และข้อสังเกตอื่นๆ ลักษณะที่เกิดขึ้นจะเป็นการสั่นของอิเล็กตรอน อย่างเช่น O_2^- จะมีการสั่น 3 ครั้ง และ O^- จะมีการสั่น 2 ครั้ง พบว่า H_2 CH_4 C_2H_6 และ CO ซึ่งจะจับ O^- ได้เร็วและจะไม่จับ O_2^- Lunsford พบว่า O^- จะเกิดปฏิกิริยามากกว่า O_2^- อย่างไรก็ตาม O_2^- จะไม่ทำปฏิกิริยาทั้งหมด ตัวอย่างเช่น O_2^- จะทำปฏิกิริยาในรูปของเอทิลีนในเดือนไขที่มีซิลเวอร์เป็นคะตะลิสต์ การเกิดปฏิกิริยา จะไม่มีการเลื่อนตำแหน่งของแขนทางเคมี เมื่ออัตราส่วนของ $[\text{O}_2^-]/[\text{O}_2]$ คงที่

$$[\text{O}_2^-]/[\text{O}_2] = [\text{O}_2^-]^0 \exp[(-E_{\text{O}_2^-} - E_0 - \Delta G/2)/kT] \quad (2.14)$$

เมื่อ E_0 เป็นพลังงานที่ทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จาก O อะตอมไปยังชั้นแถบความนำ และ ΔG เป็นพลังงานที่ใช้ในการย่อยสลายโมเลกุลของออกซิเจนและจากการทดสอบของ SnO_2 ZnO และ TiO_2 พบว่าที่อุณหภูมิสูง O^- (ตัวคะตะลิสต์) จะเป็นตัวสำคัญสำหรับ ZnO ที่สัมผัสกับความดัน O_2 ทำให้ O^- จะเปลี่ยนรูปที่อุณหภูมิที่ 180°C สำหรับวัสดุเหล่านี้ ก๊าซเซนเซอร์จะตอบสนองก๊าซได้ดีเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โครงสร้างปฏิกิริยาบนผิวจะแสดงได้ดังสมการ โดยมีตัวคะตะลิสต์ที่ผิว



เมื่อ k 's มีอัตราคงที่ R เป็นตัวรีดักชัน ให้ n_s เป็นความเข้มข้นของอิเล็กตรอน e^- ที่ผิวเรา จะได้สมการที่สถานะผิว

$$d[O_2^-]/dt = k_1 n_s [O_2] - k_{-1} [O_2^-] - k_2 n_s [O_2^-] \quad (2.18)$$

$$d[O^-]/dt = 2k_2 n_s [O_2^-] - k_3 [R] [O^-] = 0 \quad (2.19)$$

และจากสมการ (2.18) และ (2.19) เราจะหาประจุที่ผิว $N_s a = [O^-] + [O^+]$ จะได้ว่า

$$N_s = \{k_1 n_s [O_2] / (k_{-1} + k_2 n_s)\} \{1 + 2k_2 n_s [R]\} \quad (2.20)$$

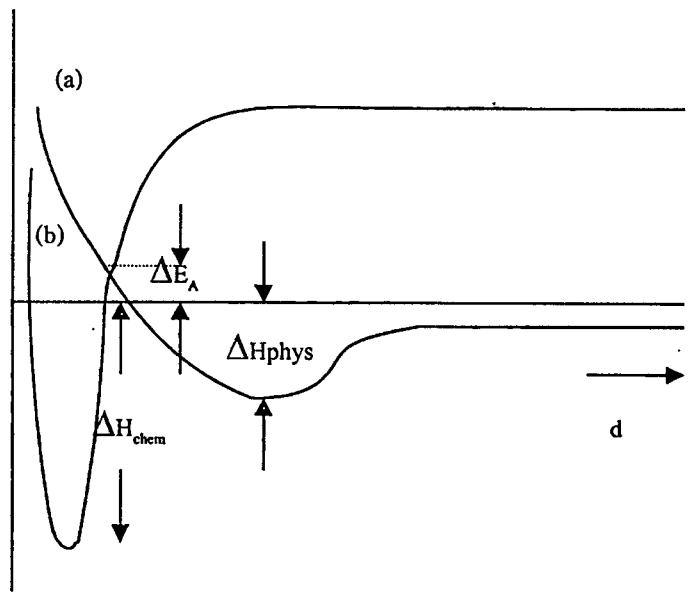
2.2.4 การดูดกลืนออกซิเจนของก๊าซ

การดูดกลืนออกซิเจนของก๊าซที่พื้นผิวจะประกอบด้วย การดูดกลืนทางฟิสิกส์ (Physisorption) และการดูดกลืนทางเคมี (Chemisorption)

ก) การดูดกลืนทางฟิสิกส์ จะเป็นการดูดกลืนที่ไม่แข็งแรงระหว่างรอยสัมผัสทั้งสองด้วยแรงดึงดูดระหว่างขั้วไดโพล (dipole-dipole) มีพลังงานยึดเหนี่ยว 0.1-0.12 อิเล็กตรอน โวลต์ ($\Delta H_{phys} = 2-5 \text{ kcal mol}^{-1}$) พลังงานของระบบ (ΔH_{phys}) จะเป็นฟังก์ชันกับระยะทางระหว่างรอยสัมผัสทั้งสอง (d) ดังแสดงในรูปที่ 2.3 พลังงานของระบบจะมีค่ามากที่สุด เมื่อระยะห่างระหว่างพื้นผิวมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ ตามแบบจำลอง Lennard-Jones และเมื่อพิจารณาปริมาณการดูดกลืนทางฟิสิกส์จะมีปริมาณเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ปริมาณการดูดกลืนทางฟิสิกส์จะมีปริมาณมากในช่วงที่อุณหภูมิต่ำ

ข) การดูดกลืนทางเคมี จะเป็นพลังงานยึดเหนี่ยว จะมีค่าเท่ากับพลังงานที่ใช้ในการแยกโมเลกุลของก๊าซออกเป็นอะตอม พลังงานของระบบ (ΔH_{chem}) จะมีค่ามากกว่า 15 kcal mol^{-1} เมื่ออะตอมเข้าใกล้ผิวจะเกิดเป็นพันธะเคมี และพลังงานในการดูดกลืนทางเคมีจะมีค่าลบ และมากกว่า พลังงานการดูดกลืนทางฟิสิกส์ ดังแสดงในรูปที่ 2.3 และเมื่อพิจารณาการดูดกลืนทางฟิสิกส์จะมีปริมาณเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ปริมาณการดูดกลืนทางฟิสิกส์จะเป็นปริมาณมากในช่วงที่อุณหภูมิสูง

พลังงานของระบบ

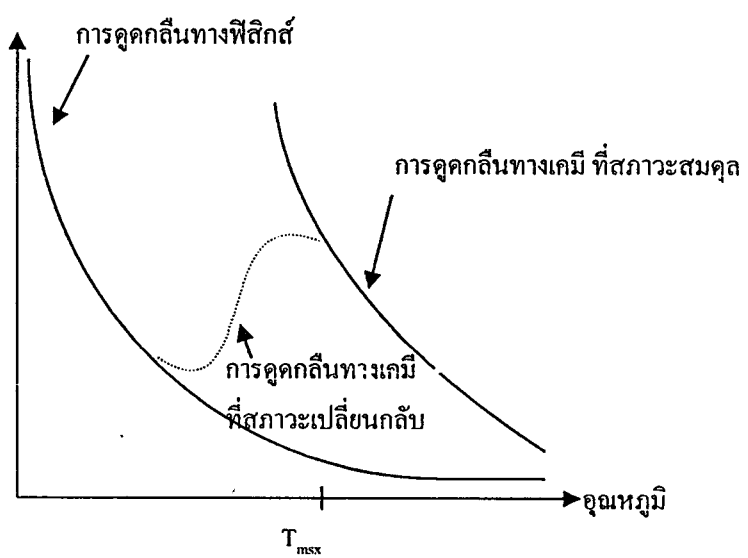


รูปที่ 2.3 แสดงพลังงานการดูดกลืนทางเคมีและทางฟิสิกส์ โดยแบบจำลอง Lennard-Jones ที่ระยะห่างระหว่างพื้นผิวทั้งสอง(d) ΔE_A คือ พลังงานกระตุ้นในการดูดกลืนทางเคมี

(a) การดูดกลืนทางฟิสิกส์

(b) การดูดกลืนทางเคมี พลังงานที่สามารถแยกโมเลกุลของอนุภาคจะอยู่ที่ตำแหน่ง d มีค่าเข้าใกล้อนันต์(∞)

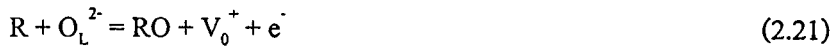
ปริมาณการดูดกลืนก๊าซ



รูปที่ 2.4 แสดงปริมาณการดูดกลืนก๊าซที่อุณหภูมิต่างๆ

2.2.5 กระบวนการรีดักชันของโลหะออกไซด์

ในการทำปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์กับก๊าซนั้น โลหะออกไซด์จะมีการสูญเสียอิเล็กตรอนของออกซิเจน ซึ่งจะเรียกว่า ปฏิกิริยารีดักชันของโลหะออกไซด์ ก๊าซที่เผาไหม้จะสามารถดึงอิเล็กตรอนของออกซิเจนออกจากผิวของโลหะออกไซด์ อิเล็กตรอนออกซิเจนที่เคลื่อนที่ออกจากโลหะออกไซด์จะเรียกว่า อะตอมผู้ให้ (donors) ซึ่งจะได้อิทธิพลดังนี้



เมื่อ V_O^+ คือ อิเล็กตรอนของออกซิเจนที่ว่าง

โดยทั่วไปในการตอบสนองกับออกไซด์ โดยเป็นก๊าซเช่นเซอร์ จะมีให้เลือกมากกว่า 1 วิธี โดยจะไม่เลือกการลดปริมาณก๊าซที่เผาไหม้ที่จะตรวจจับ ความสามารถในการตรวจจับก๊าซที่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนจะขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของการแพร่ที่เกิดขึ้นบริเวณรอยต่อ ตัวอย่างเช่น ถ้าสมมุติให้กระบวนการรีดักชันของโลหะออกไซด์ทำให้เกิดอะตอมที่ว่างของออกซิเจน (ดังสมการ 2.21) มีเงื่อนไขอยู่ 2 เงื่อนไข ที่ทำให้วัสดุสามารถตรวจจับก๊าซได้ก็คือ สมการของการแพร่เข้าใกล้ศูนย์ และกรณีที่มีสมการของการแพร่มีค่าสูง กรณีที่หนึ่ง ถ้าสมการของการแพร่เข้าใกล้ศูนย์ จะเกิดที่ว่างที่ผิวและเกิดกระบวนการ re-oxidation อย่างรวดเร็ว โดยที่บริเวณสถานะผิวการเคลื่อนที่ของออกซิเจนจะเกิดขึ้นในจำนวนอะตอมผู้ให้ที่สถานะผู้ให้จะเท่ากับอะตอมของโลหะ โดยที่ปริมาณของ O_L^{2-} ในสมการ (2.21) จะมีปริมาณลดลง ส่วนในกรณีที่ค่าสมการของการแพร่มีค่าสูง ที่ว่างจะเคลื่อนที่เข้าไปในเนื้อสารและที่ผิวเกิดกระบวนการรีดักชันด้วย R และจะเกิด re-oxidation ด้วยอากาศ ดังนั้นคุณสมบัติของความหนาแน่นของอะตอมในเนื้อสาร จะมีค่าเดียว ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับความดันของก๊าซที่เผาไหม้

ความยากที่เกิดขึ้น ถ้าค่าคงที่ของการแพร่มีค่ากลาง ๆ ที่ว่างของแลททิซของออกซิเจนจะแพร่อย่างช้าๆเข้าไปในเนื้อสาร ซึ่งจะใช้เวลาเท่ากับเวลาที่เกิดประจุชั่วคราวของอะตอมผู้ให้ ทำให้เกิดการนำไฟฟ้า เวลาของการเกิด re-oxidation จนถึงสถานะผิวจะขึ้นอยู่กับระยะเวลาที่สารสัมผัสกับเผาไหม้

2.3 กลไกในการตรวจจับก๊าซของทินออกไซด์

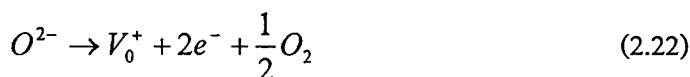
ทินออกไซด์ (SnO_2) มีการจัดเรียงผลึกเป็นแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetragonal) ซึ่งมีความกว้างของแถบพลังงาน 3.5-3.8 อิเล็กตรอนโวลต์ จุดบกพร่องจำนวนมากภายในทินออกไซด์จะอยู่

ในรูปของที่ว่างของออกซิเจนและโครงสร้างของทินออกไซด์ที่ประพฤติตัวเป็นผู้ให้อิออน อะตอมผู้ให้จะเกิดขึ้นที่ตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจน

การเปลี่ยนแปลงกระบวนการทั้งหมดจะทำให้ค่าความนำไฟฟ้ามีค่าเปลี่ยนแปลง อย่างไรก็ตาม กลไกในการตอบสนองของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์จะมีกลไกดังนี้

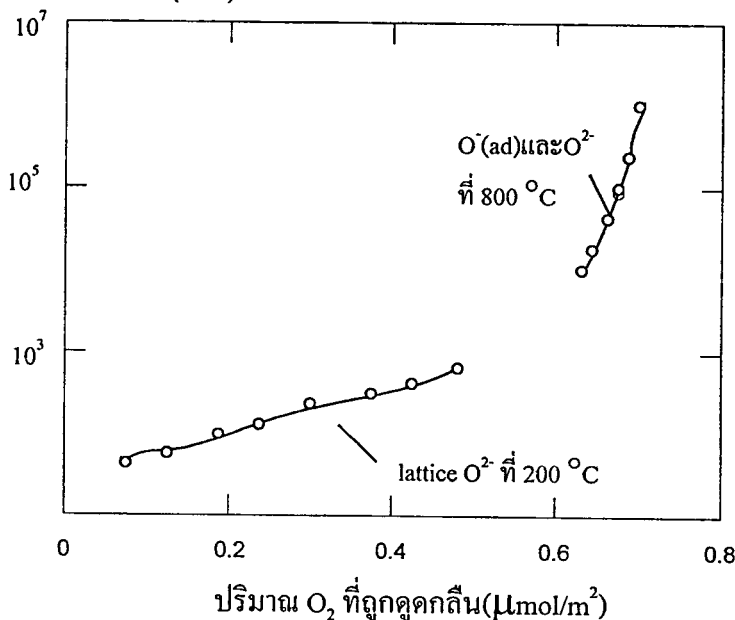
2.3.1. ผลในเนื้อสาร

จุดบกพร่องในเนื้อสารทินออกไซด์จะเป็นที่ว่างของออกซิเจน 1 อิออน และ 2 อิออน ค่าความนำไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับค่าความหนาแน่นของความดันออกซิเจน ซึ่งจะเป็นการขึ้นชั้นแบบจำลองของโครงสร้างผลึก SnO_{2-x} ที่จะให้ประจุบวก 2 ตัว ที่ตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจนที่สมดุล [9]



ที่อุณหภูมิสูง ๆ จะเห็นได้ว่า ที่อุณหภูมิต่ำการดูดกลืนออกซิเจนมากกว่าดังแสดงในรูปที่ 2.5 มีที่ว่างสำหรับอะตอมผู้ให้มากขึ้นในแถบพลังงาน ซึ่งแสดงว่ามีระดับของอะตอมผู้ให้อยู่ 2 ระดับ ที่ทำให้เกิดที่ว่างของออกซิเจน

ค่าความต้านทานเซนเซอร์ ($k-\Omega$)



รูปที่ 2.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสภาพความต้านทานที่อุณหภูมิ 200°C กับปริมาณ O_2 ที่ถูกดูดกลืน และการดูดกลืนและการดูดกลืนที่อุณหภูมิ 800°C

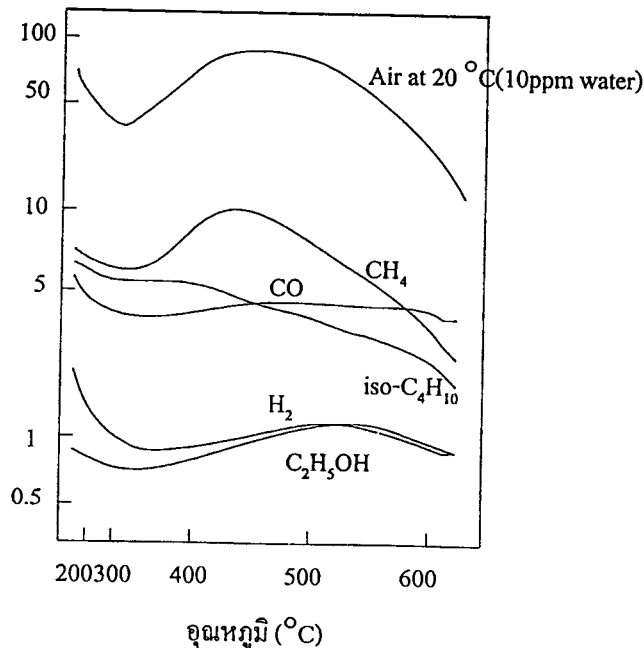
2.3.2 ผลจากผิวของสารกึ่งตัวนำ

ในสภาวะปกติ การดูดกลืนออกซิเจนจะเกิดขึ้นที่ผิวของโลหะออกไซด์ และ เกิดการดึงอิเล็กตรอนออกจากแถบความนำ ดังนั้น ค่าสภาพความต้านทานจึงมีค่าเพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นของค่าสภาพความต้านทานผิวจะขึ้นอยู่กับความดันของออกซิเจน การดูดกลืนออกซิเจนที่ผิวของทินออกไซด์จะอยู่ในรูปของไอออน O_2^- , O^- และ O^{2-} โดยรูปแบบแรกจะเกิดในช่วงอุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส ในขณะที่รูปแบบอื่นจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียส

นอกจากนี้ ยังพบว่า การดูดกลืนออกซิเจนจากช่วง 100 ถึง 550 องศาเซลเซียส จะทำให้ค่าความต้านทานลดลงตามจำนวน O^- ซึ่งสังเกตได้ว่า โดยส่วนใหญ่ ไอออนลบจะยังคงถูกดูดกลืนที่ผิว และทำให้ค่าความต้านทานมีค่ามากที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นก็คือ



ค่าความต้านทานเซนเซอร์ ($k-\Omega$)

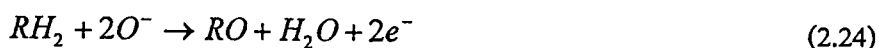


รูปที่ 2.6 แสดงค่าเปลี่ยนแปลงของค่าสภาพความต้านทานของทินออกไซด์ กับอุณหภูมิ[5]

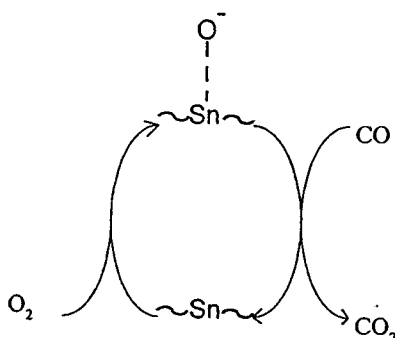
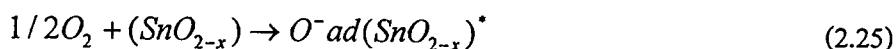
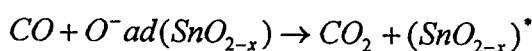
การลดลงของค่าความต้านทานจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำซึ่งเป็นคุณลักษณะทั่วไปของสารกึ่งตัวนำที่ความต้านทานจะมีค่าลดลง(negative temperature coefficient) เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึงช่วงที่ออกซิเจนอยู่ในรูปของ O^- และ O^{2-} ค่าความต้านทานจะลดลงและเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปอีกก็จะเกิดการแยกสลายไอออนเหล่านี้และเกิดจะเกิดการลดลงของค่าความต้านทานของสารกึ่งตัวนำอีกครั้ง

การลดลงของค่าความต้านทานของทินไดออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ เมื่อนำมาทำการตรวจก๊าซหุงต้มซึ่งจะสามารถอธิบายได้ดังนี้ ค่าความต้านทานที่สูงเพราะว่าไอออนของออกซิเจนบนผิวจะมีปริมาณลดลงในขณะที่ทำปฏิกิริยากับก๊าซด้วยการดูดกลืนออกซิเจน ดังนั้นจึงเกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในผลึก

ตัวอย่าง ก๊าซ RH_2 เมื่อเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจน



จากปฏิกิริยาพบว่า การลดลงของความดันออกซิเจนจะไม่มีผลต่อความต้านทานมากนัก เมื่อมีการตรวจจับก๊าซ กลไกอื่นที่สามารถอธิบายได้ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับการดูดกลืนออกซิเจนของก๊าซที่ผิวของสารกึ่งตัวนำความหนาแน่นของออกซิเจนที่ถูกดูดกลืนที่สมดุลและค่าความเข้มข้นของก๊าซที่ใช้ทดสอบจะใช้ในการหาค่าความต้านทานของสารกึ่งตัวนำ ดังแสดงในแบบจำลอง รูปที่ 2.5



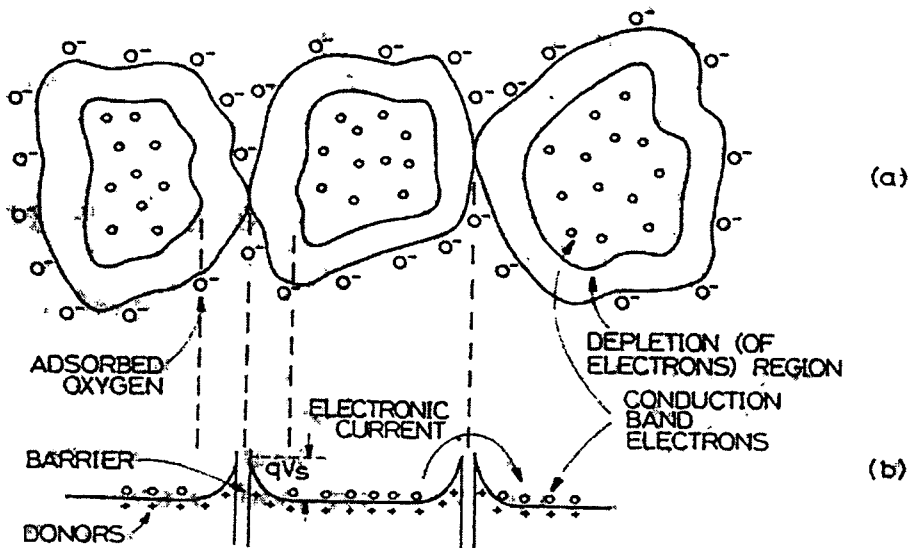
รูปที่ 2.7 แสดงแบบจำลองกระบวนการออกซิเดชันของ CO บน SnO_{2-x} [6]

2.3.3 ผลจากขอบเกรน(Grain boundary effect)

การเปลี่ยนแปลงที่ผิวซึ่งจะเกี่ยวเนื่องจากการดูดกลืนและคายออกจะมีค่าไม่มากพอที่จะทำให้ค่าสภาพความต้านทานผิวมากนัก แต่ส่วนที่จะมีผลมากต่อค่าความต้านทานผิวก็คือ ขอบเกรน (Grain boundaries)

โดยทั่วไปแล้วผลึกของทินออกไซด์จะเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นที่ล้อมรอบด้วยแลตทิซของออกซิเจนซึ่งจะประพฤติตัวเป็นผู้ให้อิเล็กตรอน เมื่ออะตอมของออกซิเจนเคลื่อนที่อิเล็กตรอนจากอะตอมผู้ให้ที่ผิวจะถูกดูดกลืน โดยอิเล็กตรอนลบและจะเกิดขึ้นปอดคประจุพาหะขึ้นตามค่าของกำแพงศักย์ โคอะเกรมของแถบพลังงาน

แบบจำลองทางฟิสิกส์ สำหรับการจับคู่ของขอบเกรนที่แสดงเขตปอดคประจุ(space charge region)และผลจากการ deoxidising ก๊าซ จะแสดงดังรูป 2.8

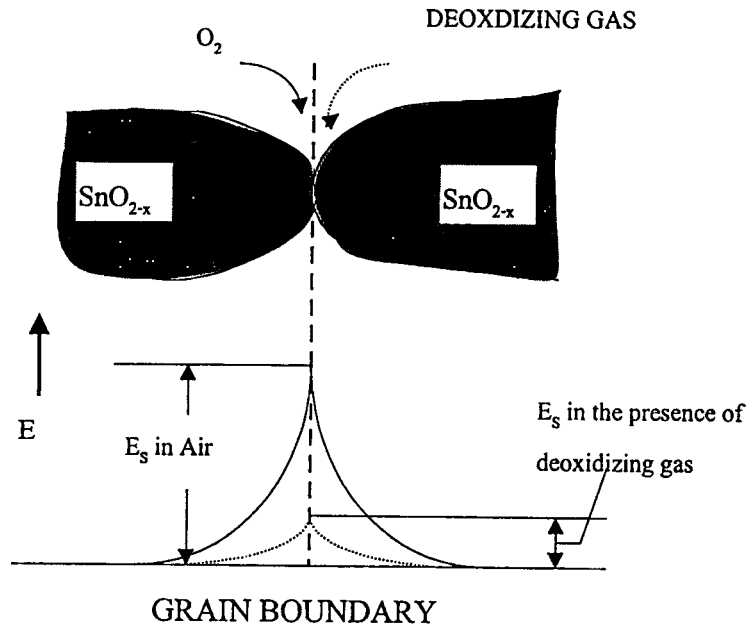


รูปที่ 2.8 แสดง โครงสร้างและแบบจำลองของสารกึ่งตัวนำ

(กำแพงศักย์ที่เกิดจากการดูดกลืนออกซิเจนที่ผิว)

(a). แบบจำลองทางฟิสิกส์

(b).แบบจำลองแถบพลังงาน

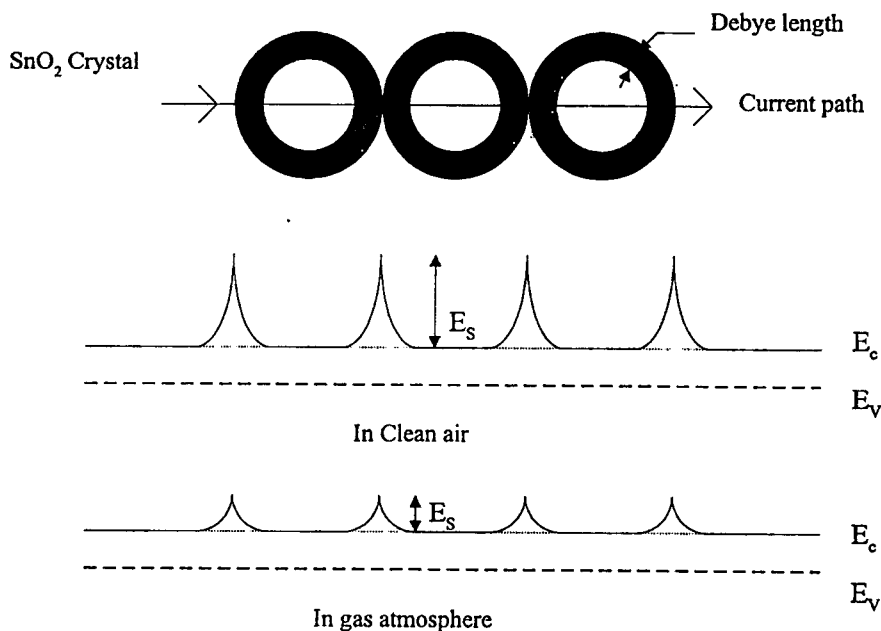


รูปที่ 2.9 แสดงแบบจำลองกำแพงศักย์ที่ขอบเกรน(Grain Boundary)

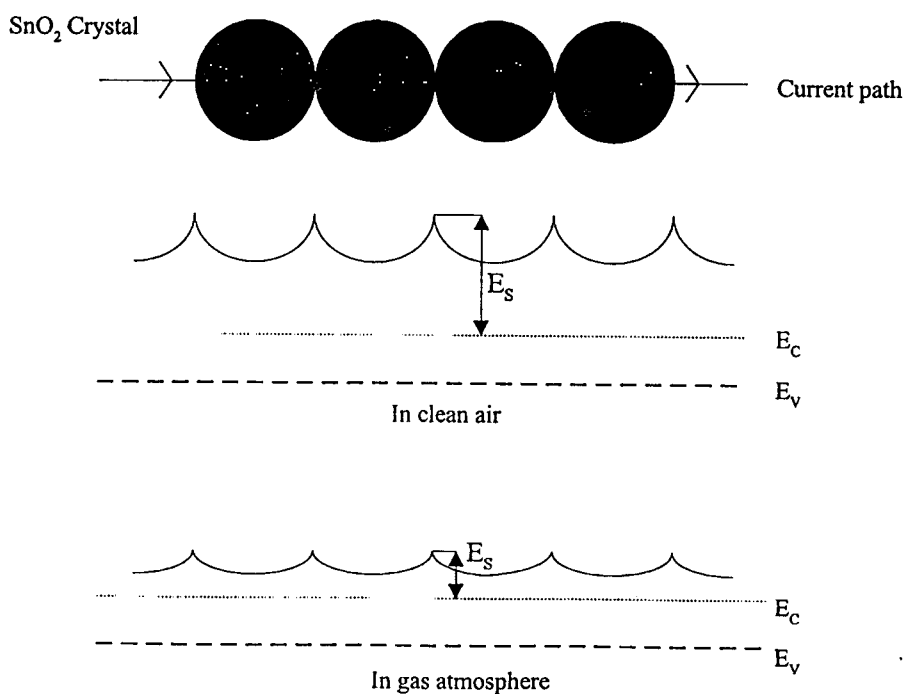
ความกว้างของเขตปลอดประจุ หมายถึง Debye length และเมื่อขนาดของผลึกมีค่ามากกว่าสองเท่าของ Debye length ค่ากำแพงศักย์ที่ขอบเกรนจะมีผลต่อค่าความต้านทานของสารกึ่งตัวนำเป็นอย่างมาก เมื่อความหนาแน่นของออกซิเจนไอออนลบมีค่ามาก ค่ากำแพงศักย์ก็จะมีค่าสูง ผลที่ได้คือ สารกึ่งตัวนำค่าความต้านทานมีค่าสูง แต่เมื่อความหนาแน่นของออกซิเจนมีค่าลดลง เมื่อให้ก๊าซเข้าสู่ระบบ ค่ากำแพงศักย์ก็จะลดลงซึ่งจะทำให้ค่าความต้านทานลดลง

ในทางกลับกัน เมื่อสารกึ่งตัวนำมีขนาดของเม็ดเกรนเล็กกว่าสองเท่าของ Debye length มาก ดังแสดงในรูปที่ 2.11 เม็ดผลึกจะกระทำตัวคล้ายๆ ช่องแคบในโครงสร้างเฟต (FET) และประจุลบที่ผิวของออกซิเจนไอออนลบจะกระทำตัวแรงดันเกตในโครงสร้างเฟต (FET) และจะเกิดความต่างศักย์กับระดับ E_c ภายในผลึก

ผลของ Debye length ของทินออกไซด์ จะไม่สามารถอธิบายการตอบสนองต่อก๊าซได้ ถ้าใช้ฟิล์มบางทินไดออกไซด์ ที่มีความหนา 5-10 ไมครอนหรือมากกว่าในการตรวจจับก๊าซ



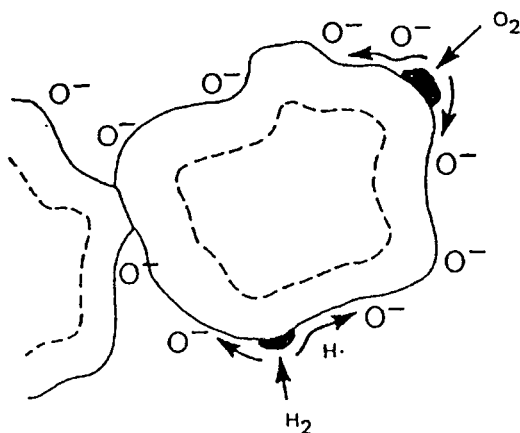
รูปที่ 2.10 แสดงพลังงานศักย์ตามทางเดินกระแส (Current path) ในทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ (ความยาวของเส้นผ่านศูนย์กลางจะเป็น 2 เท่า ของ Debye length) E_F : พลังงานระดับเฟอร์มิ , E_C : ระดับพลังงานต่ำสุดของแถบความนำ ในชั้นปลอดประจุพาหะ



รูปที่ 2.11 แสดงพลังงานศักย์ที่ทางเดินกระแส (Current path) ในทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ เมื่อความยาวเส้นผ่านศูนย์กลางจะน้อยกว่าค่าของ Debye length E_F : พลังงานระดับเฟอร์มิ , E_C : ระดับพลังงานต่ำสุดของแถบความนำ ในชั้นปลอดประจุพาหะ[9]

2.4 ค่ะคะลิสต์ (Catalysts)

โดยทั่วไปแล้วการเพิ่มความไวของก๊าซเซนเซอร์ในการตรวจจับก๊าซ มักจะใช้วิธีที่จะเติมสารบางชนิดที่เรียกว่า ตัวคะคะลิสต์ ค่ะคะลิสต์ที่นิยมในการเพิ่มความไวในการตรวจจับก๊าซคือ พลาเดียม (Pd) และแพลทตินั่ม (Pt) เป็นต้น ซึ่งตัวคะคะลิสต์เหล่านี้จะทำปฏิกิริยากับก๊าซเซนเซอร์ น้อยมากเพราะว่า ตัวคะคะลิสต์จะเกิดการออกซิเดชันกับสารประกอบจำพวกไฮโดรคาร์บอน , คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ซึ่งโลหะ (คะคะลิสต์) จะมีแนวโน้มกลายเป็นสารประกอบออกไซด์ เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิในอากาศ ดังนั้น ทั้งพลาเดียม (Pd) และแพลทตินั่ม (Pt) จะเป็นเพียงตัวคะคะลิสต์เพราะอาจเกิดการผันผวนเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิในอากาศ หลายปีที่ผ่านมาเราจะใช้ พลาเดียมในการเพิ่มความไวในการตรวจจับก๊าซ CO โอลีฟิน และมีเซน แต่แพลทตินั่มจะเป็นตัวคะคะลิสต์ในการตรวจจับ พาราฟินของ C_3 ในขณะที่ทองจะเป็นตัวคะคะลิสต์เฉพาะในการตรวจจับ H_2S เท่านั้น โดยปรากฏการณ์ที่ผิวสัมผัสจะแสดงดังตารางที่ 2.1



รูปที่ 2.12 แสดงปรากฏการณ์ที่ผิวสัมผัส เมื่อเติมตัวคะคะลิสต์

ตารางที่ 2.1 แสดงชนิดของสารกึ่งตัวนำที่นำมาเติมตัวคะตะลิสต์ในการทดสอบก๊าซชนิดต่าง ๆ

ชนิดสารกึ่งตัวนำ	ตัวคะตะลิสต์	ก๊าซที่ทดสอบ
SnO ₂	Pd , ThO ₂	CO
SnO ₂	Pt , Sb	CO at low temp
SnO ₂	Pt	R-OH
SnO ₂	PdO , ThO ₂	CO
SnO ₂	Pt	CH ₄ at low temp
SnO ₂	Sn+Pd+In	CH ₄
SnO ₂	Au	H ₂ S
SnO ₂	Cu	CO
SnO ₂	Pd+Bi+AlSiO ₃	CO , H ₂ , NH ₃
ZnO	CuO	H ₂ , O ₂
ZnO	Ag , Au , Pd	CH , R-OH , OH
ZnO	Pt compound	CO
Fe ₂ O ₃	Pt , Pd	CO , HC , H ₂
CoO	MgO	O ₂
In ₂ O ₃	Cu	C ₃ H ₈

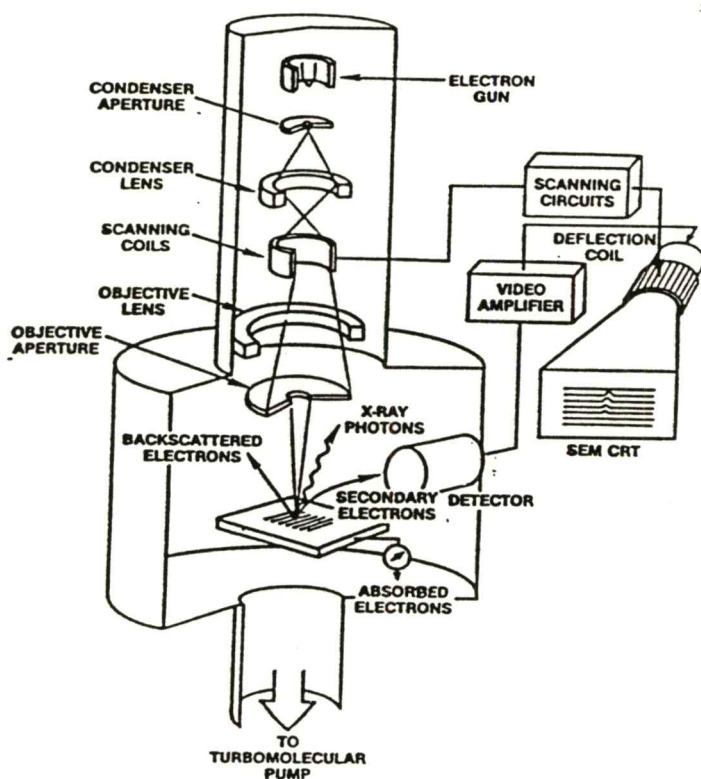
บทที่ 3

การวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบาง SnO₂

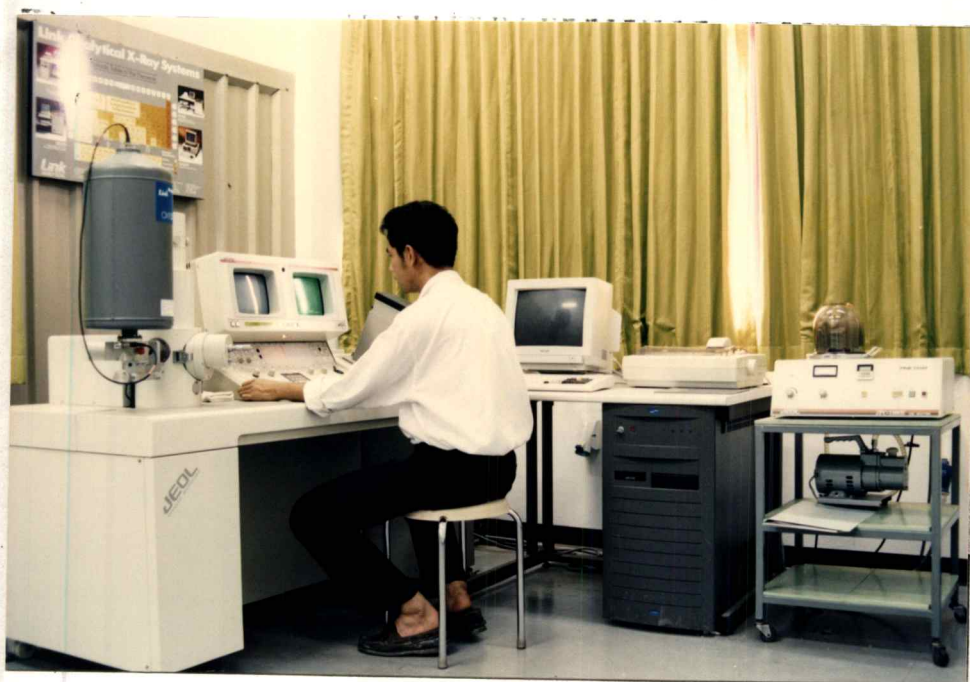
ลักษณะผลึกของ SnO₂ จะมีค่าระดับแถบวาเลนซ์ของระดับต่ำสุดและสูงสุดจะควบคุมโดยออกซิเจนในสถานะ O2S และ O2P ตามลำดับ และมีระดับพลังงานของแถบความนำอยู่ที่ ($t_g=3.6\text{eV}$) สถานะ Sn5S และ 5P[8],[9] ในการวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบาง SnO₂ จะมีอยู่หลายเทคนิคด้วยกันที่ใช้หลักพื้นฐานทางเคมี , ฟิสิกส์ทางแสง แต่ในบทความนี้จะเป็นการนำเสนอเทคนิคที่ใช้การวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของฟิล์มบาง SnO₂ ซึ่งประกอบด้วยเครื่อง SEM(Scanning Electron Microscopy) ที่ใช้ในการศึกษาลักษณะรูปร่างของเม็ดเกรนและขนาดของเม็ดเกรนที่ได้ เทคนิคในการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์(X-ray diffraction) การศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง SnO₂ โดยอาศัยหลักการของปรากฏการณ์ฮอลล์(Hall effect) ซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป

3.1 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเครื่อง SEM(Scanning Electron Microscopy)

การวิเคราะห์พื้นผิวด้วย SEM เป็นเทคนิคที่ใช้ในการพิจารณาลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม ที่มีขนาด 50 °A –5 mm หลักการทำงานของ SEM จะทำงานโดยการกวาดโฟกัสของลำอิเล็กตรอนทั่วทั้งพื้นผิวและจะตรวจจับอิเล็กตรอนลำดับสองที่ปล่อยออกมาจากพื้นผิวโดยเส้นผ่านศูนย์กลางของลำอิเล็กตรอนมีขนาดเพียง 10-20 นาโนเมตร ซึ่งขนาดของลำอิเล็กตรอนจะมีความสำคัญต่อการพิจารณาความคมชัดของภาพที่ได้ ความสว่างหรือความเข้มของอิเล็กตรอนอันดับสองที่มีพลังงานผ่านชิ้นงาน(specimen) น้อยกว่า 50 KeV ลักษณะขององค์ประกอบของเครื่อง SEM จะแสดงดังรูปที่ 3.1 และภาพที่ 3.2ลักษณะของพื้นผิวที่ได้จะแสดงบน CRT(cathode-ray tube) SEM จะเป็นกล้องที่มีกำลังขยายสูงกว่า optical microscopes เนื่องจาก SEM มีกำลังขยาย 50-300,000 เท่า ซึ่งขึ้นอยู่กับความสามารถของแต่ละเครื่องแต่ละบริษัท โดยสามารถวัดขนาดเม็ดผลึกได้ ตั้งแต่ 10 °A-10 μm โดยลำแสงที่ผ่านเข้าไปในเนื้อสารในระยะลึก ประมาณ 1,000 °A ลักษณะของสารตัวอย่างที่นำมาพิจารณาจะเป็นของแข็งที่รวมทั้ง โลหะ, เซรามิกและโพลีเมอร์ สำหรับสารตัวอย่างที่มีความนำไฟฟ้าดีนั้นสามารถจะนำไปใช้งานได้เลย โดยไม่ต้องทำการเตรียมชิ้นงานก่อน แต่สารตัวอย่างที่ไม่ความนำไฟฟ้า การเตรียมชิ้นงานจะต้องทำการเคลือบชั้นบางๆของวัสดุที่มีความนำไฟฟ้าสูงก่อน โดยอาจจะใช้กระบวนการสปัตเตอร์ริง โดยสารที่มักจะนำมาใช้เคลือบ คือ ทองและคาร์บอน สำหรับตัวอย่างสารที่จะต้องนำมาทำการเคลือบก่อนจะทำการวัดเช่น SiO₂ และ SnO₂



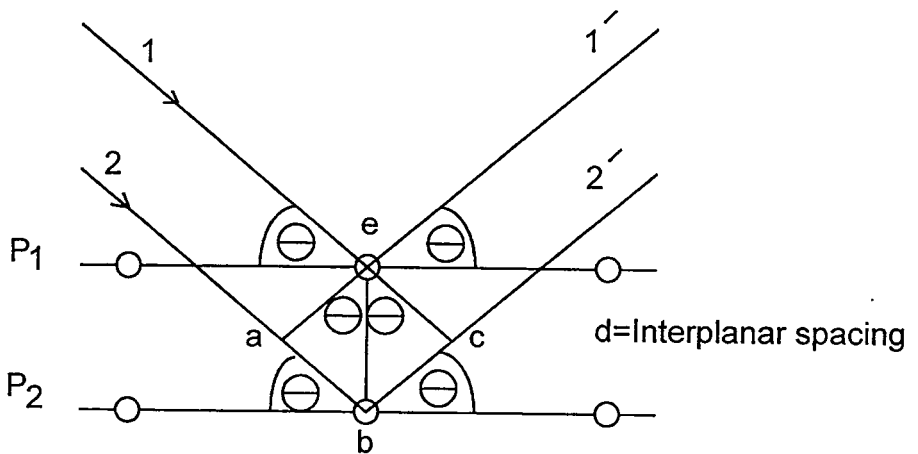
รูปที่ 3.1 แสดงโครงสร้างระบบของเครื่อง SEM[12]



รูปที่ 3.2 ภาพถ่ายเครื่อง SEM (Scanning Electron Microscope) ของ บริษัท JEOL รุ่น JSM-5200 ที่มี ความละเอียด (Resolution) 5.5 nm และกำลังขยาย 15x ถึง 200,000 x

3.2 การวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์(X-Ray Diffraction spectrum) [13][14]

การวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ครั้งแรกในปี ค.ศ. 1912 โดย Laue หลังจากที่ Roentgen ค้นพบรังสีครั้งแรกในปี ค.ศ.1895 ในช่วงดังกล่าว ได้มีผู้พยายามที่จะพิสูจน์ว่ารังสีเอ็กซ์มีคุณสมบัติเป็นคลื่นหรืออนุภาค จนกระทั่ง พบว่าผลึกสามารถทำให้รังสีเอ็กซ์เกิดการเลี้ยวเบนได้ จึงเชื่อว่ารังสีเอ็กซ์มีสมบัติเป็นคลื่น โดย Laue ได้แสดงให้เห็นปรากฏการณ์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยใช้เกรตติง(grating) 3 มิติ และในปีเดียวกันนี้ Bragg ก็ได้แสดงให้เห็นว่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เกิดการจากการสะท้อน(reflection) ของรังสีเอ็กซ์ที่ระนาบในแลตทิซ ภายในผลึกของสารจะมีอะตอมที่จัดเรียง อย่างเป็นระเบียบ ดังรูป 3.3 โดยให้รังสีเอ็กซ์พุ่งเข้ามาทำมุมกับระนาบของอะตอม P_1 และ P_2 เป็นมุม θ



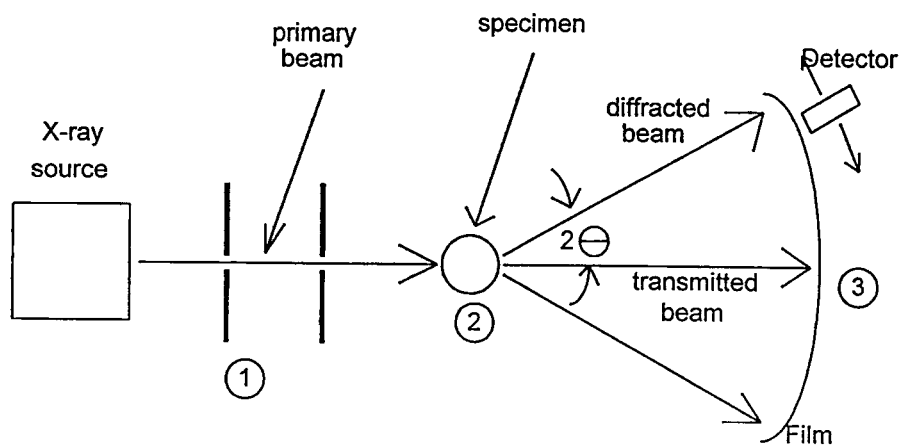
รูปที่ 3.3 แสดงแบบจำลองของ Bragg's

จากรูปที่ 3.3 จะเห็นได้ว่า รังสีเส้นล่างจะมีระยะการเดินทางมากกว่ารังสีเส้นบนเป็นจำนวน สองเท่าของ ab หรือค่า $2d \sin \theta$ นั้นเอง โดยค่า d คือ ค่า Interplanar spacing ถ้ารังสีทั้งสองเกิดการเสริมกัน ความแตกต่างของระยะทาง ab จะมีค่าเป็นสองเท่าของความยาวคลื่นของรังสี อาจเขียนได้เป็น

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

ซึ่งสมการของ Bragg พิจารณาได้จากการสะท้อนของรังสีเอกซ์บนระนาบในแลตทิซ P_1 และ P_2 ที่ขนานกันดังแสดงในรูปที่ 3.3 ถ้ารังสีเอกซ์ที่ 1 และ 2 ทำมุม θ กับระนาบ P_1 และ P_2 อิเล็กตรอนที่สมมติอยู่ที่จุด e และ c ถูกบังคับให้สั่นตาม oscillating field ของรังสีเอกซ์ที่เข้ามาทำให้มีพลังงานแผ่ออกมาทุกทิศทาง และพบว่าในทิศทางที่รังสีที่ 1 และ 2 ออกมาทำมุม θ ซึ่งเสมือนเกิดการสะท้อนออกมาของรังสีเอกซ์ จะให้ความเข้มของรังสีเอกซ์สูงสุดหรือเกิดการแทรกสอดแบบเสริมกัน (inphase) ซึ่งจะใช้สมการ 3.1 โดยที่ n คือ ลำดับของการเลี้ยวเบน ($n=1,2,3,\dots$) จะเห็นได้ว่าการสะท้อนของรังสีเอกซ์จะทำมุม θ เมื่อเทียบกับระนาบผลึกและจะทำมุม 2θ เมื่อเทียบกับรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ

ลักษณะของสารตัวอย่างที่จะสามารถนำมาวิเคราะห์โดยการ X-Ray diffraction จะต้องเป็นผลึกของแข็ง (metal , ceramics , geological materials) ที่มีพื้นที่ของผลึกที่สามารถวัดได้จะต้องมีขนาดพื้นที่มากกว่า 1 ตารางมิลลิเมตร องค์ประกอบของ เอ็กซ์เรย์ ดิฟแฟกชันสามารถแสดงระบบการทำงานดังรูป 3.4

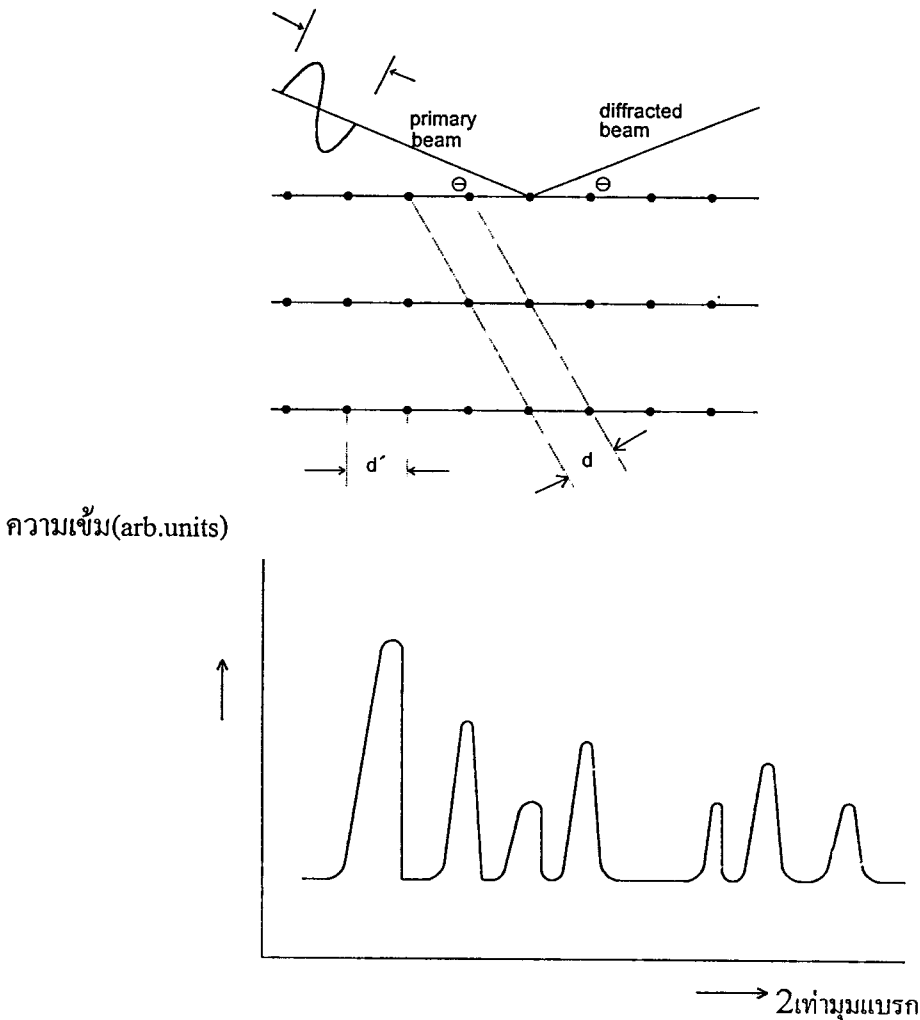


รูปที่ 3.4 ระบบการทำงานการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

- ขั้นตอนที่ 1 ถ้ารังสีเอกซ์ จะมีความยาวคลื่น λ มีทิศทางเข้าชนสารตัวอย่าง
 - ขั้นตอนที่ 2 ถ้ารังสีที่ถูกเลี้ยวเบนในชิ้นงาน ที่เกิดขึ้นจะเป็นไปตาม สมการของ แบริก
- ถ้า specimen ประกอบด้วยหลายระนาบของผลึกรวมเป็นสารประกอบเชิงซ้อน การเลี้ยวเบนของลำรังสีจะสอดคล้อง กับค่าระนาบผลึกที่เป็นค่าคุณลักษณะของผลึก d -spacing อย่างไรก็ตาม แต่ละส่วนประกอบจะเป็นคุณลักษณะประจำตัว “fingerprint” ของ Interplanar d -spacings

-ขั้นตอนที่ 3 มุม θ ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนของลำรังสีจะสามารถวัดได้โดยใช้ฟิล์ม หรือใช้ อุปกรณ์ตรวจวัดทางอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic detector) ค่า d-spacing ของวัสดุ จะสามารถคำนวณได้จากสมการของ แบริก ค่า d-spacing ที่เกิดขึ้นจนเป็นลวดลาย (fingerprint) ของวัสดุ จะนำมาเปรียบเทียบกับ ลวดลายบนฟิล์ม ค่ามาตรฐาน

เนื่องจากว่าในวัสดุชนิดเดียวกัน จะให้รูปแบบการเลี้ยวเบน (diffraction pattern) เหมือนเดิมเสมอ แม้ว่าสารนั้นจะมีสิ่งเจือปนอื่นๆ โดยรูปแบบการเลี้ยวเบน ที่เกิดขึ้นจะเหมือนกันทุกครั้ง เปรียบเสมือนเอกลักษณ์ของวัสดุต่างๆจะถูกบันทึกไว้ใน JCPDS diffraction data card ซึ่งเป็นบัตรที่รวบรวมค่า “d-spacing” ดังรูปที่ 3.7 และค่าความเข้มของสารหลายตัวเป็นมาตรฐานทั่วโลกดังแสดงในรูปที่ 3.5 สำหรับตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของทินออกไซด์แสดงดังตาราง 3.1[12]



รูปที่ 3.5 แสดงการเลี้ยวเบนของลำรังสีเอ็กซ์เมื่อชนผลึกและค่าแสดงความเข้มของสัญญาณที่เกิดขึ้นที่มุมต่างๆ

33-1374

SnO₂

Tin Oxide

Rad.: MoK α λ : 0.7106 Filter: d-sp:

Cut off: Int.: Estimation I/lor.:

Ref: Liu, L., Science, 199, 422 (1978)

Sys.: Cubic S.G.:

a: 4.925(5) b: c: A: C:

α : β : γ : Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 8.379 Dm: SS/FOM₁ τ =12(.041, 21)

Wavelength= 0.710688

d Å	Int	h	k	l
2.8420	100	1	1	1
2.4660	70	2	0	0
2.2110	10	2	0	1
1.7430	60	2	2	0
1.4830	60	3	1	1
1.4230	15	2	2	2
1.2260	5	4	0	0
1.1300	20	3	3	1
1.1010	20	4	2	0
1.0040	10	4	2	2

X-ray diffraction patterns obtained in situ in a diamond-anvil pressure cell after laser heating and quenching. On release of pressure, transition to α -Pb O₂ form results in 8% volume change. a_0 was measured at room temperature, ~250 kbar. Mwt: 150.69. Volume[CD]: 119.46.

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

(ก) ทินออกไซด์(SnO₂) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ cubic

29-1484

SnO₂

Tin Oxide

Rad.: λ : Filter: d-sp:

Cut off: Int.: Estimation I/lor.:

Ref: Suito, K. et al., Mater. Res. Bull., 10, 677 (1975)

Sys.: Orthorhombic S.G.:

a: 4.714 b: 5.727 c: 5.214 A: 0.8231 C: 0.9104

α : β : γ : Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 7.110 Dm: SS/FOM₂ τ =12(.024, 78)

Wavelength= 0.710688

d Å	Int	h	k	l
3.6400	30	1	1	0
2.9840	100	1	1	1
2.8610	5	0	2	0
2.6090	25	0	0	2
2.5080	20	0	2	1
2.3650	10	0	1	2
2.1200	15	1	1	2
1.9270	5	0	2	2
1.8190	5	2	2	0
1.7680	20	1	3	0
1.7490	25	2	0	2
1.7180	20	2	2	1
1.5680	15	1	1	3
1.4920	5	2	2	2
1.4860	10	0	2	3
1.4630	15	1	3	2
1.4550	15	3	1	1
1.3810	5	0	4	1
1.2570	5	2	2	3
1.2130	5	3	3	0
1.1910	5	2	4	1
1.1410	5	2	0	4

Pattern synthesized at 800 C and 158 kbar. Form II, C.D.
Cell: a=5.214, b=5.727, c=4.714, a/b=0.9104, c/b=0.8231,
S.G.=, Mwt: 150.69. Volume[CD]: 140.76.

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

(ข) ทินออกไซด์(SnO₂) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Orthorhombic

25-1259
Sn₂O₃

Wavelength= 1.54056

	d Å	Int	h	k	l	d Å	Int	h	k	l
Tin Oxide	8.20000	12	0	1	0	1.81200	18	3	0	0
	5.48000	<1	1	0	0	1.78300	4	0	1	2
	4.08000	3	0	2	0	1.77300	16	3	1	0
	3.71000	12	0	0	1	1.74300	25	0	4	1
	3.45000	6	0	1	1	1.72400	6	2	3	1
	3.30000	100	0	1	1	1.70300	3	2	3	1
	3.02000	<1	1	0	1	1.64900	12	1	4	1
	2.82900	50	0	2	1	1.63300	1	3	1	1
	2.77300	25	1	1	1	1.57400	2	0	3	2
	2.71500	30	0	3	0	1.56200	1	1	5	0
	2.44600	20	1	3	0	1.55300	<1	3	2	1
	2.43000	20	1	3	0	1.54600	4	2	1	2
	2.25500	12	2	2	0	1.52500	1	3	2	1
	2.24700	12	2	0	1					
	2.18400	<1	2	1	1					
	2.13700	1	2	1	1					
	2.06700	1	2	1	1					
	2.03900	<1	0	4	0					
	2.00600	<1	1	3	1					
	1.92900	<1	2	3	0					
	1.88300	1	2	2	1					
	1.85000	2	0	0	2					
	1.82900	14	0	1	2					

Rad.: CrKα1 λ: 2.2897 Filter: V Beta d-sp:
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:
Ref: Hurken, Tromel, Z. Anorg. Allg. Chem., 397, 117 (1973)

Sys.: Triclinic S.G.: P* (2)
a: 5.457 b: 8.179 c: 3.714 A: 0.6672 C: 0.4541
α: 93.8 β: 92.3 γ: 90.00 Z: 2 mp:
Ref: Ibid.

Dx: 5.735 Dm: 5.900 SS/FOM₃ ≈ 3(.145, 77)

Formed by decomposition of SnO above 300 C. PSC: aP10.
To replace 18-1386. Mwt: 285.38. Volume[CD]: 165.27.

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

ค. ทินออกไซด์(Sn₂O₃) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Triclinic

24-1342

Wavelength= 1.54056

	d Å	Int	h	k	l
SnO					
Tin Oxide	2.90000	80	1	0	1
	2.78000	80	0	1	1
	2.63000	100	1	1	0
	2.24000	10	1	1	1
	2.12000	10	0	0	2
	1.95000	30	2	0	0
	1.80000	10	0	2	0
	1.75000	20	2	0	1
	1.66000	50	1	1	2
	1.57200	50	2	1	1
	1.52100	50	1	2	1
	1.42600	10	2	0	2
	1.38200	20	0	2	2
	1.31100	30	2	2	0

Rad.: MoKα λ: 0.7107 Filter: d-sp:
Cut off: Int.: Estimation I/Icor.:
Ref: Serebryanaya et al., Sov. Phys. Dokl., 14, 672 (1970)

Sys.: Orthorhombic S.G.: Pm2₁n (31)
a: 3.82 b: 3.61 c: 4.30 A: 1.0582 C: 1.1911
α: β: γ: Z: 2 mp:
Ref: Ibid.

Dx: 7.543 Dm: SS/FOM₁ ≈ 6(.099, 22)

CAS #: 21651-19-4. C.D. Cell: a=3.820, b=4.300, c=3.610,
a/b=0.8884, c/b=0.8395, S.G.=Pmn21(31), PSC: oP4. Mwt:
134.69. Volume[CD]: 59.30.

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

(ง) ทินออกไซด์(SnO) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Orthorhombic

41-1445

Wavelength= 1.5406 *

SnO ₂	d Å	Int	h	k	l	d Å	Int	h	k	l
Tin Oxide	3.3470	100	1	1	0	.949700	7	2	1	3
	2.64270	75	1	0	1	.932100	<1	4	1	2
	2.36900	21	2	0	0	.929300	3	5	1	0
Cassiterite, syn	2.30940	4	1	1	1	.914600	3	3	3	2
Rad.: CuKα1 λ: 1.5406 Filter: Graph Mono d-sp: Diffractometer	2.11890	1	2	1	0	.908400	8	5	0	1
Cut off: 15.0 Int.: Diffract. I/cor.: 1.9	1.76410	57	2	1	1	.897200	<1	2	2	3
Ref: McCarthy, G., Welton, J., Powder Diffraction, 4, 156 (1989)	1.67500	14	2	2	0					
	1.59340	6	0	0	2					
	1.49840	11	3	1	0					
	1.48290	<1	2	2	1					
	1.43920	12	1	1	2					
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 ₂ /mnm (136)	1.41550	14	3	0	1					
a: 4.7382(4) b: c: 3.1871(1) A: C: 0.6726	1.35600	<1	3	1	1					
α: β: γ: Z: 2 mp:	1.32200	6	2	0	2					
Ref: Ibid.	1.31410	<1	3	2	0					
	1.27330	<1	2	1	2					
	1.21470	9	3	2	1					
	1.18440	3	4	0	0					
Dx: 6.994 Dm: 7.020 SS/FOM $\zeta=105(.0096, 30)$	1.15440	6	2	2	2					
ω: ηβ: 2.006 φ: 2.0972 Sign: + 2V:	1.14920	<1	4	1	0					
Ref: Winchell, A., Winchell, H., Microscopic Character of Artificial Inorg. Solid Sub., 69 (1964)	1.11670	3	3	3	0					
	1.09160	7	3	1	2					
	1.08100	8	4	1	1					
	1.05960	3	4	2	0					
	1.05390	<1	3	3	1					
Color: White	1.03670	3	1	0	3					
Peak height intensity. $\sigma(I_{0hkl}) = \pm 0.02$. O2 Ti type. Rutile group, rutile subgroup. Also called: tin stone. Silicon used as an internal stand. PSC: tP6. To replace 1-657, 14-567 and 21-1250. Mwt: 150.69. Volume[CD]: 71.55.	1.01380	<1	3	2	2					
	1.01270	<1	1	1	3					
	1.00550	<1	4	2	1					
	.950600	4	4	0	2					

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

(จ) ทินออกไซด์(SnO₂) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Tetragonal

46-1088

Wavelength= 1.5418

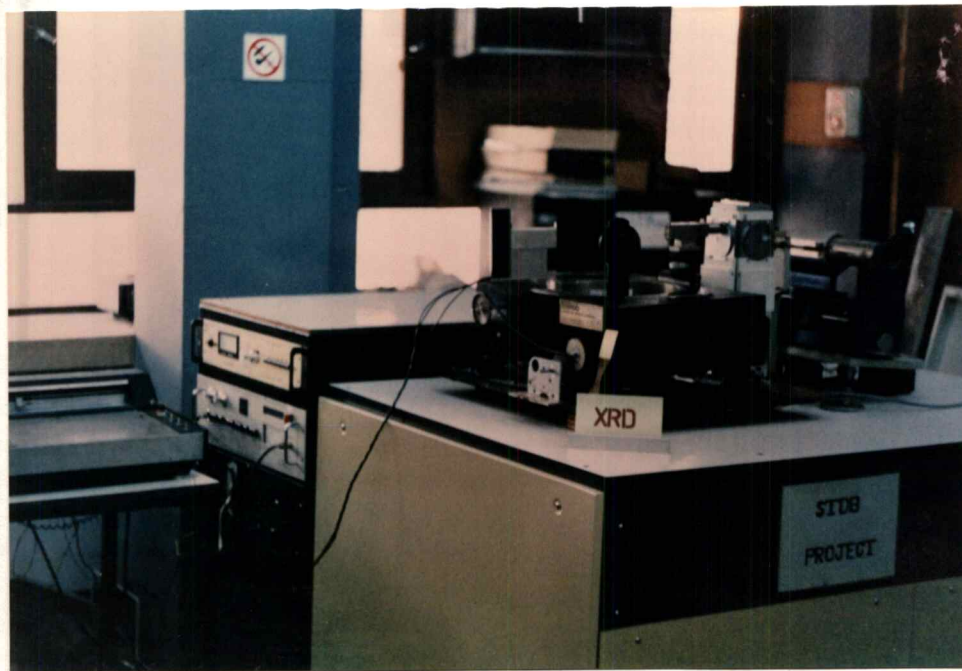
SnO ₂	d Å	Int	h	k	l
Tin Oxide	3.35101	50	1	1	0
	2.65185	36	1	0	1
	2.3799	100	2	0	0
	1.76487	50	2	1	1
Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter: d-sp: Diffractometer	1.50115	20	3	1	0
Cut off: Int.: Diffract. I/cor.:	1.41925	66	3	0	1
Ref: Vishwakarma, S., Upadhyay, J., Prasad, H., Thin Solid Films, 176, 99 (1989)					
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 ₂ /mnm (136)					
a: 4.750(3) b: c: 3.198(8) A: C: 0.6733					
α: β: γ: Z: 2 mp:					
Ref: Ibid.					
Dx: 6.936 Dm: SS/FOM $\zeta=8(.060, 12)$					

Prepared from a clean soda glass substrate heated to 400 C (673 K). Sn Cl₂ vapor, with an oxygen carrier gas, was condensed onto the substrate. As Cl₃ vapor in nitrogen carrier gas was introduced to the substrate simultaneously with the Sn Cl₂. The sample was doped with 0.15 wt.% arsenic. Cell parameters generated by least squares refinement. Material has a <100> preferred orientation. Reference reports: a=4.759(3), c=3.196(10). O2 Ti type. PSC: tP6. Mwt: 150.69. Volume[CD]: 72.15.

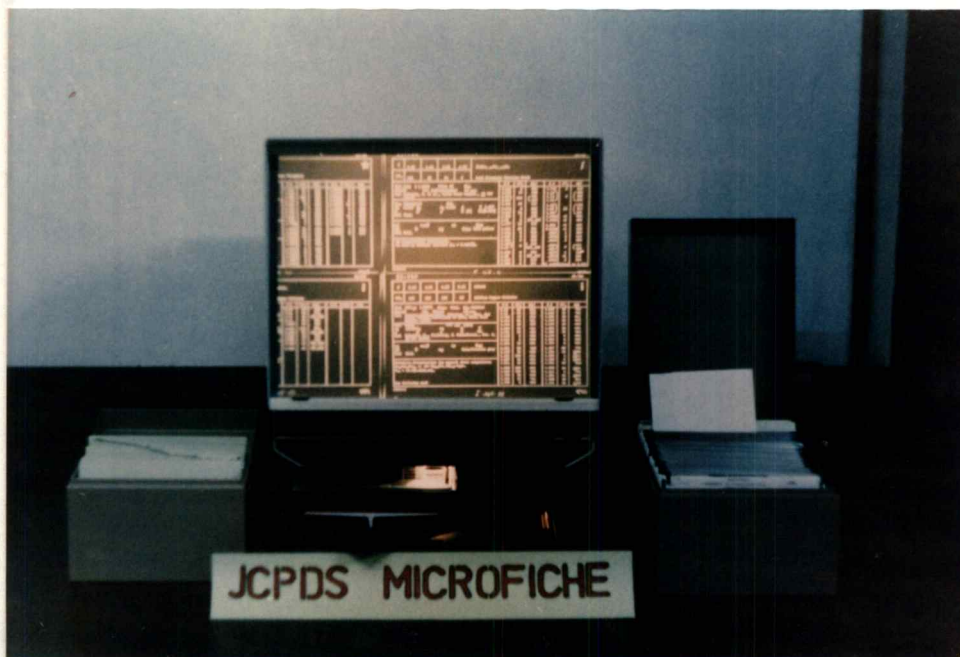
(ฉ) ทินออกไซด์(SnO₂) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Tetragonal

ตาราง 3.1 แสดงค่า d-spacing ของ SnO₂ ในโครงสร้างชนิดต่างๆ จาก JCPDS (Joint Committee on Power Diffraction Standards)

ฟิล์มบางทินออกไซด์จะนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง เอกซเรย์ ดิฟแฟกชัน ดังแสดงในรูปที่ 3.6
 ในขณะที่ รูปที่ 3.7 จะแสดงค่า d-spacing มาตรฐาน ที่เก็บไว้ใน JCPDS



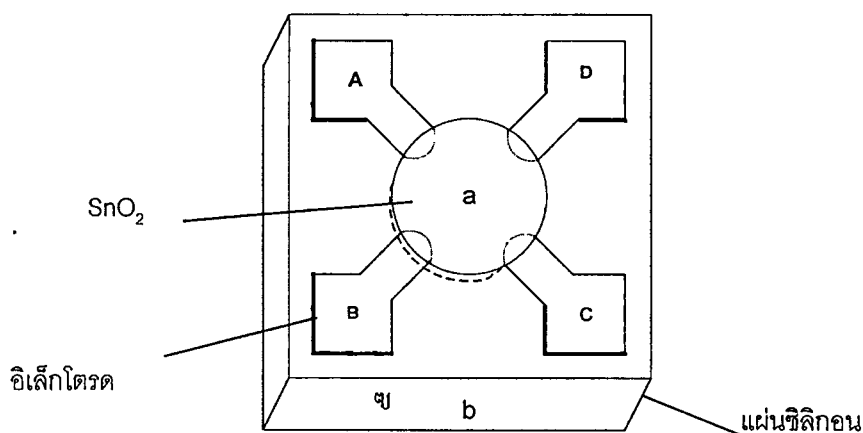
ภาพที่ 3.6 แสดงเครื่อง X-Ray Diffraction (กองฟิสิกส์ สำนักงานปรมาณูเพื่อสันติ)



ภาพที่ 3.7 แสดงเครื่อง JCPDS (Join Committee on Power Diffraction Standards)

3.3 การวัดปรากฏการณ์ฮอลล์

ถ้าหากมีกระแสไหลผ่านสารกึ่งตัวนำในทิศทางหนึ่ง และให้มีสนามแม่เหล็ก B ตัดผ่านในทิศตั้งฉากกับทิศทางของกระแสแล้ว จะปรากฏมีการเหนี่ยวนำสนามไฟฟ้าขึ้น โดยมีทิศทางตั้งฉากกับทิศทางกระแสและทิศทางของสนามแม่เหล็ก ปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้เรียกว่า “ปรากฏการณ์ฮอลล์” (Hall effect) จากการทดลองเรื่องปรากฏการณ์ฮอลล์นี้เองทำให้เป็นที่ยืนยันได้ว่าในสารกึ่งตัวนำจะมีประจุพาหะอยู่สองชนิดที่ไม่เหมือนกัน คือ อิเล็กตรอนและโฮล และจะเห็นว่าการวัดค่าสัมประสิทธิ์ของฮอลล์ (Hall coefficient) ซึ่งจะบอกให้ทราบว่าพาหะนั้นเป็นชนิดใดและสามารถบอกค่าความหนาแน่นของพาหะนั้นได้ นอกจากนี้จะทำให้สามารถคำนวณหาค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่สำคัญได้ด้วย

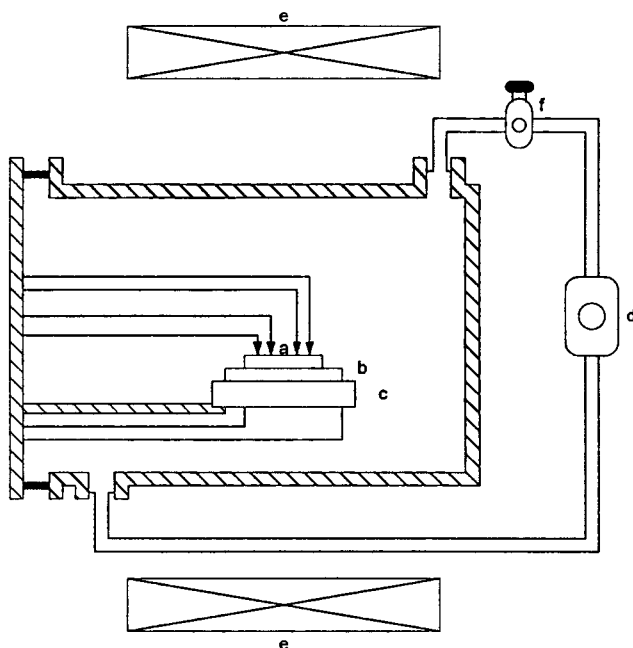


รูปที่ 3.8 รูปแสดงการวัดปรากฏการณ์ฮอลล์แบบของ van der Pauw

การวัดปรากฏการณ์ฮอลล์ ของฟิล์มบาง ทिनออกไซด์นี้จะใช้หลักการของ van der Pauw ที่มีอิเล็กโทรดที่สมมาตรทั้ง 4 ขั้วดังแสดงในรูป 3.8 ซึ่งพื้นที่ของเนื้อสารทिनออกไซด์ที่สร้างจากการสปัตเตอร์ริง จะอยู่ที่บริเวณวงกลม (a) บนแผ่นซิลิกอน โดยมีขั้วอิเล็กโทรดทั้ง 4 ขั้วต่อไปยังฟิล์มบางทिनออกไซด์

การวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า เช่น ค่าความหนาแน่นของประจุพาหะและค่าความคล่องของประจุพาหะในฟิล์มบางทिनออกไซด์จะมีการวัดปรากฏการณ์ฮอลล์จะแสดงดังรูป 3.9 ซึ่งประกอบด้วยโครงสร้าง van der Pauw (a) บนฐานรองซิลิกอน(b) ติดตั้งในระบบการตรวจจับสนามที่ที่มีระบบ

การควบคุมก๊าซ (f) และแหล่งจ่าย (d) ที่วางอยู่ตรงกลางภายใต้สนามแม่เหล็กระหว่างขั้ว (e) ทั้งสองของเครื่อง Hall effect measurement ดังแสดงในรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 รูปแสดงโครงสร้างการวัดปรากฏการณ์ฮอลล์

ในวิธีการวัดแบบ van der Pauw ค่าความต่างศักย์ที่ตกคร่อมคู่อิเล็กโตรด A-C (ในรูป 3.8) ที่อยู่ภายใต้และนอกเหนือจากการใช้สนามแม่เหล็กไฟฟ้า B (4000 เกาส์) และใช้กระแสคงที่ ($I=50 \mu\text{A}$) ที่ไหลระหว่าง B และ C โดยค่าความต่างศักย์คาคง V_H ซึ่งจะใช้ในการคำนวณหาค่า Hall coefficient ค่าความต่างศักย์ V_R ที่วัดจาก A ถึง D ที่อยู่นอกเหนืออำนาจสนามแม่เหล็กไฟฟ้าและให้กระแสไหลจาก B ไป C โดยการวัดค่าความแตกต่างที่วัดโดยเรียงลำดับโดยรอบตามทิศทางของกระแส จะทำให้ได้ค่า V_R 8 ค่า และค่า V_H ทั้งหมด 16 ค่าและนำมาเฉลี่ย ซึ่งจะสามารถคำนวณหาค่าสภาพความต้านทาน ρ ของฟิล์มบางทินออกไซด์ได้ดังนี้

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \cdot \frac{V_H}{I} (\Omega\text{cm}) \quad (3.1)$$

เมื่อ t คือ ความหนาของฟิล์มบางทินออกไซด์ และค่า Hall coefficient R_H จะสามารถหาได้โดย

$$R_H = \frac{V_H}{I} \cdot \frac{10^8 X t}{B} (\text{cm}^3 / \text{C}) \quad (3.2)$$

ค่าความหนาแน่นของประจุพาหะ n และค่าความคล่องตัว μ_H สามารถหาได้จากสมการที่ (3.1) และ (3.2) ดังนี้

$$n = k \frac{1}{qR_H} \quad (\text{ประจุ/cm}^3) \quad (3.3)$$

เมื่อค่า k เป็นค่าคงที่ซึ่งเท่ากับ $3\pi/8$ เมื่อเป็น lattice scattering mode และ q เป็นค่าของประจุไฟฟ้า

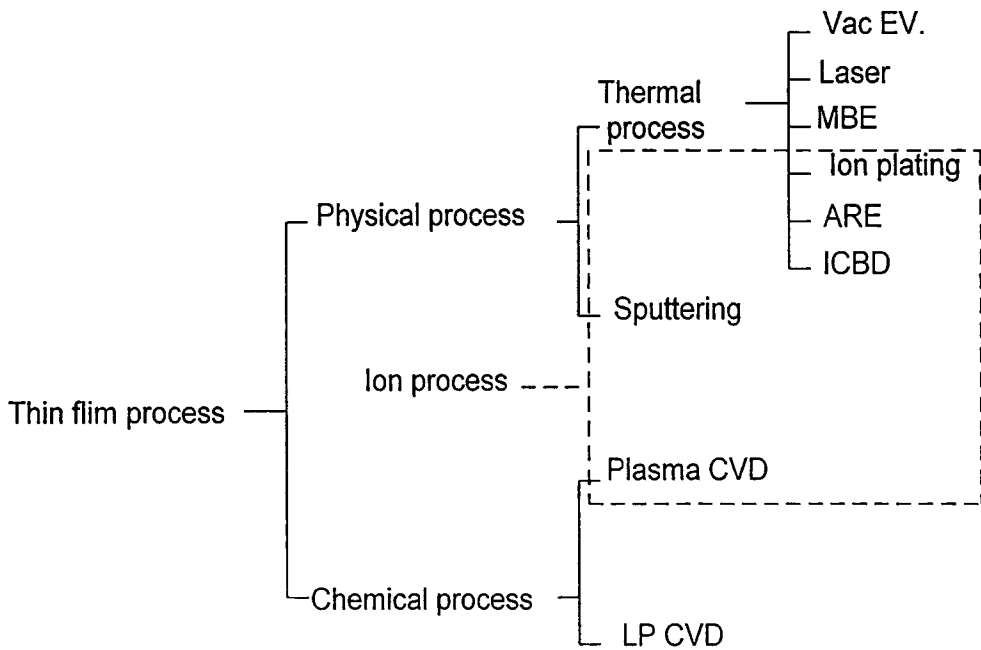
$$\mu = \frac{R_H}{\rho} (\text{cm}^3 / V - s) \quad (3.4)$$

บทที่ 4

การสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์

4.1 ระบบการสร้างฟิล์มบาง[15]

การสร้างฟิล์ม โดยกระบวนการปลูกผลึก (deposition) จะมีอยู่ด้วยกันหลายวิธีดังแสดงในรูป 4.1 กระบวนการปลูกผลึก จะประกอบด้วย กระบวนการตกผลึกโดยไอระเหยทางฟิสิกส์ (physical vapor process)และกระบวนการตกผลึกโดยไอระเหยทางเคมี (chemical vapor deposition process CVD)



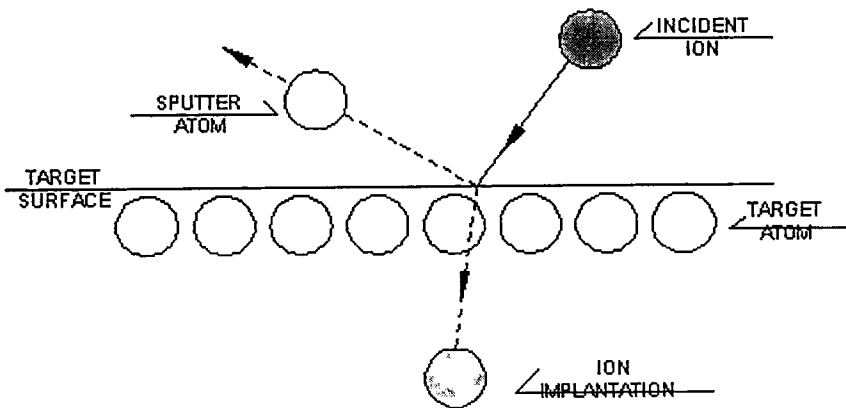
รูปที่ 4.1 เทคโนโลยีการสร้างฟิล์มบาง โดยการปลูกผลึกชนิดต่างๆ[7]

4.2 สปีตเตอร์ริง

4.2.1 ความหมายของ “สปีตเตอร์ริง”

สปีตเตอร์ริง : เมื่อผิวของแข็งถูกชน (bombarded) ด้วยอนุภาคที่มีพลังงาน เช่น อะตอมของแข็งที่มีความเร่งที่เกิดจากการชนของอนุภาคระหว่างอะตอมในพื้นที่ผิวและอะตอมที่มีพลังงานดังแสดงในรูป 4.2 ปรากฏการณ์นี้จะเรียกว่า “back-sputtering” หรือเรียกง่าย ๆ ว่า “sputtering” เมื่อเป้าถูกชน (bombarded) ด้วยอนุภาคที่มีพลังงาน (ความเร่ง) อนุภาคที่จะเคลื่อนที่ผ่านเข้าไปในเป้านี้ จะเกิด ปรากฏการณ์ที่เรียกว่า “transmission-sputtering”

คำว่า “sputtering” จะเป็นรากศัพท์ของคำว่า “sputtering” ที่ให้ความหมายเดียวกับ “Cathode sputtering”, “Cathode disintegration” และ “impact vaporation”



รูปที่ 4.2 ขั้นตอนทางฟิสิกส์ของการสปีตเตอร์ริงของอนุภาค

4.2.2 หลักการพลาสมา

การดิสชาร์จของก๊าซในกระบวนการสปีตเตอร์ริง ซึ่งเป็นการพิจารณาที่ Diode gas discharge tube ของค่าแรงดันต่ำสุดที่เมเกิดการดิสชาร์จ ซึ่งก็คือ แรงดันพังทลายหรือแรงดันที่เกิดการ spark voltage V_s โดยที่

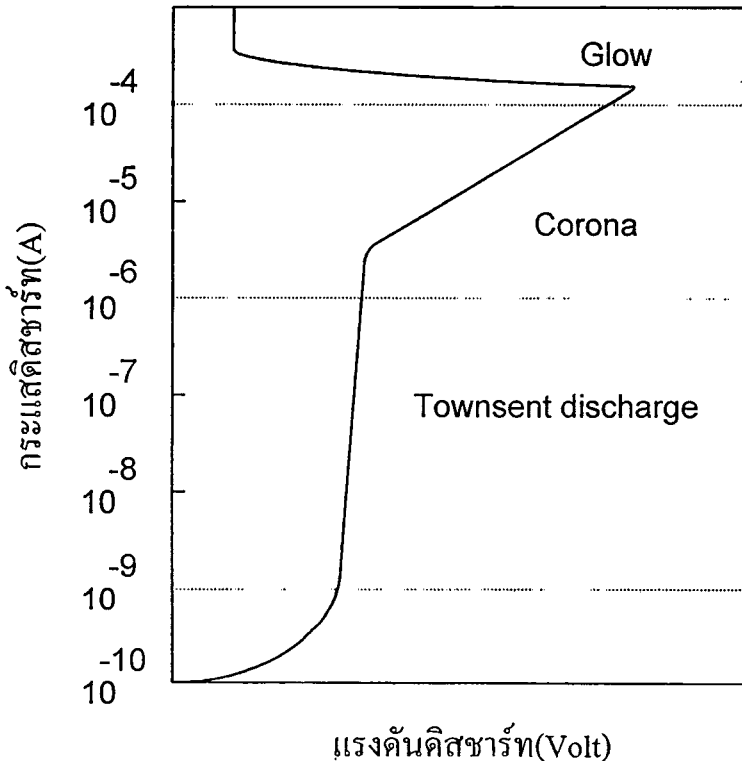
$$V_s = a \frac{pl}{\log pl + b} \quad (4.1)$$

เมื่อ P คือ ความดันของก๊าซ l คือ ระยะห่างระหว่างขั้วอิเล็กโทรด โดยที่ a และ b เป็นค่าคงที่ ความสัมพันธ์ระหว่าง spark voltage V_s และแรงดัน P จะเป็นไปตามกฎของ Pasche's law ผลดังกล่าวจะแสดงในรูป 4.3 ซึ่งจะแสดงค่าที่เกิด spark voltage ต่ำสุด ที่แรงดัน P_m

โดยทั่วไปในระบบสปัตเตอร์ริงจะรักษาความดันให้ต่ำกว่า P_s เพื่อเริ่มให้เกิดการดิสชาร์จ ค่าความดันก๊าซ P_s จะขึ้น อยู่กับระยะห่างระหว่างขั้วอิเล็กโทรด

$$P_s = \frac{\lambda_0}{l} \quad (4.2)$$

เมื่อค่า λ_0 คือค่า Mean free path ของอิเล็กตรอนในอนุภาคก๊าซดิสชาร์จ การดิสชาร์จจะเริ่มเกิดที่ความดันต่ำ ด้วยการป้อนกระแสตรงผ่านตัวต้านทานไฟฟ้าที่มีค่าสูง ซึ่งมีอยู่หลายช่วงการเกิดดังแสดงในรูป 4.3

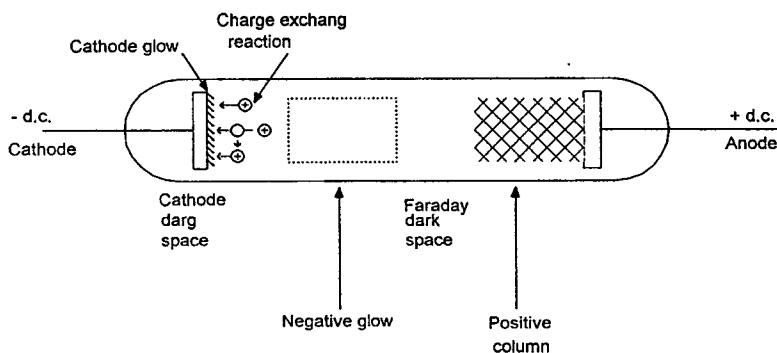


รูปที่ 4.3 การเกิด โกลด์ดิสชาร์จชนิดต่างๆที่เปลี่ยนแปลงกับค่ากระแสดิสชาร์จ[17]

- การเกิดการคายสารที่ในช่วงกระแสต่ำกว่า 0.1 mA/cm^2 จะเกิดคายสารที่แบบเรืองแสงจะเกิดขึ้นใกล้ขั้วคาโทด เป็นจำนวนมาก ซึ่งจะทำให้เกิด space charge ที่ไม่สม่ำเสมอ ซึ่งไม่มีความสำคัญต่อโกลด์คายสารมากนัก

- การเกิดคายสารที่ในช่วงกระแสสูงกว่า 1.1 mA/cm^2 จะเกิดคายสารที่แบบเรืองแสงจะเกิดขึ้นใกล้ขั้วคาโทด ซึ่งการเกิดโกลด์คายสารที่ในเงื่อนไขนี้จะมีมีความสำคัญต่อ space charge มาก

หลักการไอออไนเซชัน ในการคายสารที่ก๊าซ จะเกิดขึ้นเมื่อ อิเล็กตรอนเกิดการปะทะด้วยโมเลกุลของก๊าซ ผลักจะถูกไอออไนและเกิดเป็นประจุบวกเกิดขึ้น พลังงานของอิเล็กตรอนควรจะมากกว่าพลังงานไอออไนเซชันของโมเลกุลก๊าซ เมื่อเริ่มเกิดการคายสารที่อิเล็กตรอนจากขั้วคาโทดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าใกล้ๆคาโทดและพลังงานที่เกิดขึ้นจากพลังงานไอออไนเซชันของโมเลกุลของก๊าซ อิเล็กตรอนที่มีพลังงานนี้จะปะทะกับโมเลกุลก๊าซและเกิดเป็นไอออนบวกก่อนที่จะไปชนกับผิวของคาโทด การชนของประจุบวกกับผิวของคาโทด จะทำให้เกิดอิเล็กตรอนอันดับสองจากผิวของคาโทด การไอออไนเซชันจนเกิดการคายสารที่ ดังแสดงในรูป 4.3 การคายสารที่จะเกิดเมื่อกระแสคายสารที่มีค่ามากกว่า 10^{-9} A



รูปที่ 4.4 บริเวณการเกิดแถบมืดและแถบสว่างของ Abnormal glow discharge [18]

การเกิด Dark space จะเกิดที่ด้านหน้าของผิวของคาโทดและในช่วงที่อิเล็กตรอนอันดับสองถูกเร่งจากขั้วคาโทด ความกว้างของ dark space (d) จะแปรผันกับความดันก๊าซ (P)

$$Pd \cong \text{Constant}$$

ความกว้างของ dark space คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกิดการไอออไนเซชัน ซึ่งจะต้องใช้อิเล็กตรอนอันดับสองที่มีค่ามากพอที่จะเกิดการดิซซาร์ทและยังเป็นตัวกำหนดความดันที่ใช้ความกว้างของ cathode dark space จะมีค่าประมาณ 2 cm (Chapman, 1980) นอกจากนี้ประจุบวกใน dark space จะถูกเร่งไปที่คาโทด ที่ขอบของ dark space การเรืองแสงซึ่งเรียกว่า Negative Glow ในบริเวณนี้จะเริ่มเกิดการไอออไนเซชันของอิเล็กตรอนปะทะกับอะตอมของก๊าซที่เป็นกลางทางไฟฟ้า (Ar) จนเกิดเป็นไอออนบวก (Ar^+) เกิดขึ้นในช่วง Faraday dark space และ Positive column จะเชื่อมโยงกับบริเวณที่เกิด negative glow ซึ่งจะเป็นพื้นที่ของสนามอิสระ

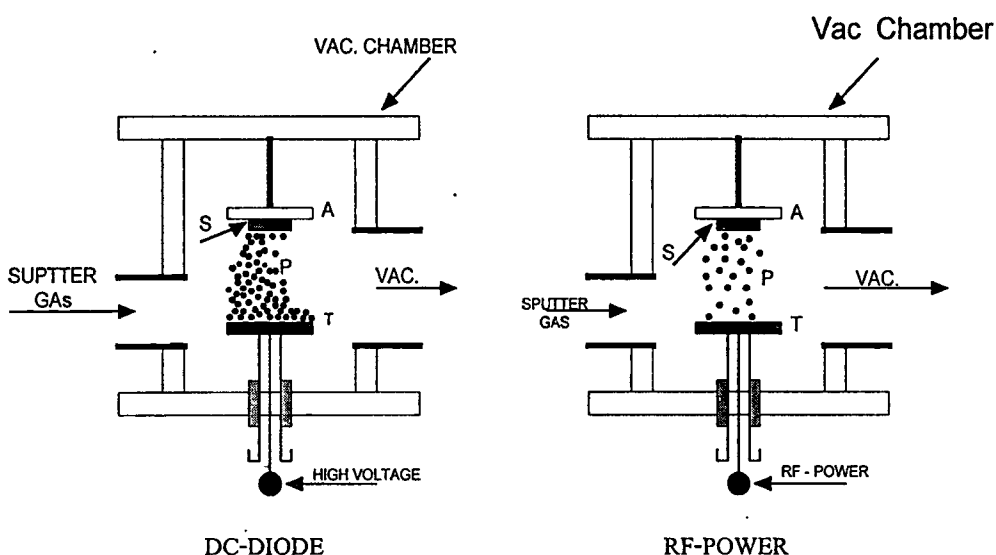
4.2.3 หลักพื้นฐาน การสปีดเตอร์ริง

การสปีดเตอร์ริง เป็นกระบวนการที่อะตอมผิวหน้าของวัสดุถูกทำให้หลุดออกมาด้วย การชนของอนุภาค พลังงานสูง โดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาค ที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิววัสดุดังกล่าว กระบวนการนี้อนุภาคที่วิ่งเข้าชนอาจเป็นกลางทางไฟฟ้าหรืออนุภาคที่มีประจุก็ได้ ดังนั้นสิ่งที่จำเป็นในการสปีดเตอร์ริง คือ

1. มีสารเคลือบเป็นเป้า (target) ให้อนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนจนมีการปลดปล่อยอะตอมของสารเคลือบลงเคลือบบนแผ่นรองรับ
2. มีอนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ โดยปกติอนุภาคพลังงานสูงนี้อาจจะเป็นกลางทางไฟฟ้า เช่น นิวตรอน หรืออะตอมของธาตุต่างๆ แต่การทำให้อนุภาคที่เป็นกลางมีพลังงานสูงระหว่าง 10 ถึง 100 อิเล็กตรอนโวลต์ เพื่อใช้ในการสปีดเตอร์ริงทำได้ค่อนข้างยาก จึงใช้วิธีการเร่งประจุภายใต้สนามไฟฟ้าแทน ซึ่งสามารถควบคุมระดับพลังงานของไอออนได้ตามต้องการ อิเล็กตรอนเป็นประจุไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่ย่อยต่อการผลิตและเร่งให้มีพลังงานสูงภายใต้สนามไฟฟ้าได้ แต่อิเล็กตรอนมีมวลน้อยกว่าอะตอมของเป้าสารเคลือบมาก ทำให้การถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัมต่ออะตอมสารเคลือบเป็นไปอย่างไม่มีประสิทธิภาพ และไม่สามารถทำให้กระบวนการสปีดเตอร์ริงเกิดขึ้นได้ ดังนั้น การชนระหว่างสองอนุภาค ที่จะทำให้เกิดการถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัมได้ดีที่สุดเมื่อมวลของอนุภาคทั้งสองมีค่าเท่ากัน ดังนั้น ในทางปฏิบัติจึงเลือกการเร่ง

ไอออนบวกของก๊าซ(Ar⁺)ในสนามไฟฟ้าเป็นอนุภาควิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ ซึ่งทำให้อัตราการปลดปล่อยอนุภาคของสารเคลือบสูงเพียงพอกับความต้องการ

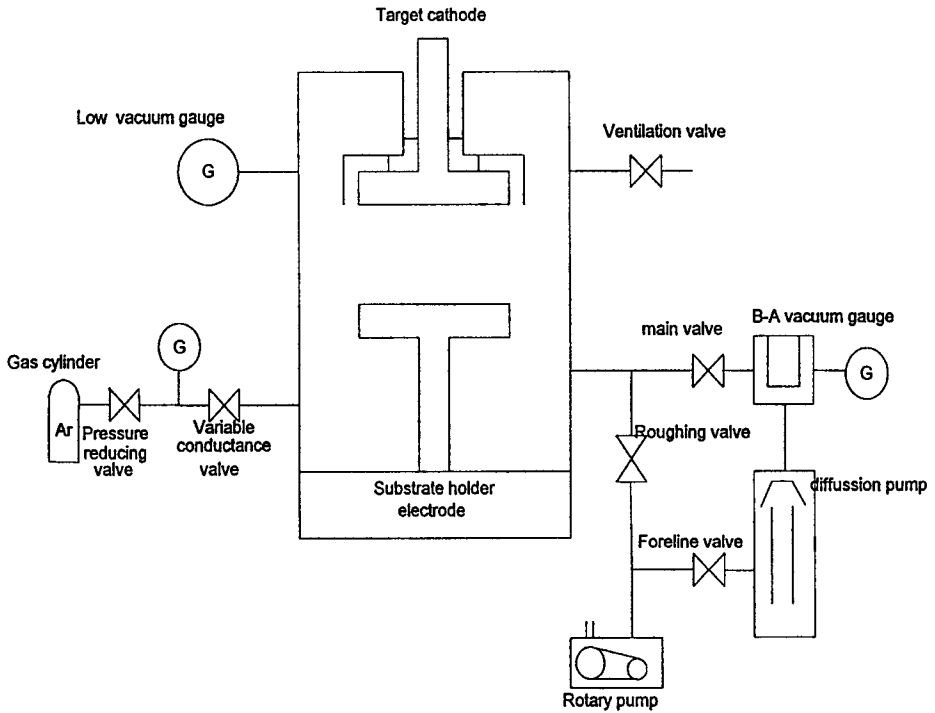
3 .อนุภาคพลังงานสูงนี้ต้องถูกผลิตขึ้นอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้กระบวนการเคลือบสารเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องจนได้ความหนาฟิล์มเคลือบตามต้องการ ซึ่งสามารถทำได้ โดยอาศัย กระบวนการโกลว์ดิสชาร์จ(Glow Discharge)



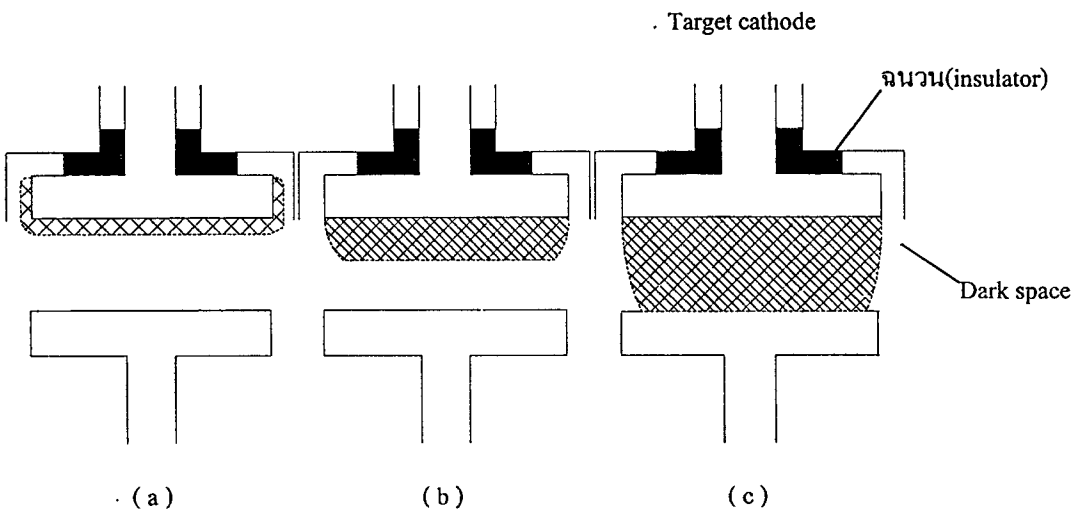
รูปที่ 4.5 แสดงระบบสปัตเตอร์ริง A คือ ขั้วอานอด , T คือ เป้าเคลือบสาร(target) , S คือ ฐานรองรับวัสดุสปัตเตอร์ , P คือ บริเวณพลาสมา

เทคนิค สปัตเตอร์ริง เป็นการเคลือบสารในสุญญากาศอีกวิธีหนึ่งที่มีการใช้กันอย่างกว้างขวางในกระบวนการของการสร้างวงจรรวม สำหรับโลหะที่นิยมใช้เคลือบได้แก่ Ti, Pt, Au, Mo,W, N, และ Co หลักการที่ใช้ของระบบ Sputtering อาจจะเป็น DC หรือ RF discharge ในระบบไดโอด ดังแสดงระบบโครงสร้างทางฟิสิกส์ไว้ในรูปที่ 4.4 ภายใน Chamber ของระบบจะเป็นบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย เช่น ก๊าซอาร์กอน ที่ความดันประมาณ $1.3 - 13 \times 10^{-2}$ Torr ซึ่ง Sputter เป็นปรากฏการณ์ทางฟิสิกส์ที่ไฟฟ้าแรงสูงลบที่ขั้ว Cathode มีสารที่ใช้เคลือบติดอยู่เกิดการดิสชาร์จ ระหว่าง chamber สุญญากาศกับฐานรอง จะใช้ศักดาไฟฟ้ามีค่าประมาณ 2-4 KV การดิสชาร์จ นี้จะเกิด dark space ที่มีระยะห่างประมาณ 10-30 มิลลิเมตร จากผิวหน้าสารที่เคลือบซึ่งการดิสชาร์จ จะทำให้อะตอมของ Ar แตกตัวเป็นไอออน Ar⁺ และไอออนที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วในสนามไฟฟ้า ไปกระทบกับเนื้อสารที่ขั้วคาโธด ทำให้เกิดการถ่ายเทโมเมนตัม อะตอมที่

อยู่บริเวณผิวหน้าของสารเคลือบจะเกิดการตกผลึกและเคลือบที่ผิวของฐานรอง จึงทำให้เกิดฟิล์มที่เกิดขึ้นจะมีความหนาอย่างสม่ำเสมอและปริมาณสิ่งเจือปนจะขึ้นกับความกว้างของ dark space ดังแสดงในรูป 4.5



รูปที่ 4.6 แสดง โครงสร้างทางฟิสิกส์ของระบบ Sputtering



รูปที่ 4.5 แสดงลักษณะการเกิด Dark Space ที่สถานะต่างๆ

(a) ที่ความดันของก๊าซสูง (b) ที่ความดันของก๊าซปานกลาง (c) ที่ความดันก๊าซต่ำ

เมื่อความกว้างของ dark space น้อยเกินไปดังรูป 4.7 (a) เกิดขึ้นเนื่องจากความดันของก๊าซใน chamber มีค่ามากเกินไปจะทำให้ ion ที่เกิดขึ้นกระทบด้านหลัง ด้านข้างของขั้วคาโทด และของ shield ทำให้เกิดสารเจือที่ไม่ต้องการมาเคลือบบนฐานรองด้วย แต่เมื่อ dark space กว้างเกินไปดังรูป 4.5(c) เกิดขึ้นเนื่องจากความดันของก๊าซใน chamber มีค่าต่ำเกินไป ปกติ การดิสชาร์จ ในกรณีนี้เกิดขึ้นได้ยาก และถ้าเกิดขึ้นได้ก็จะมีเสถียรภาพ ดังนั้น การดิสชาร์จ ในระบบสปัตเตอร์ริง จึงขึ้นอยู่กับความดันก๊าซ เนื้อสารที่ใช้เคลือบและระยะห่างระหว่างขั้วคาโทด อัตราการเคลือบสารวิธีนี้จะใช้เวลานานกว่าเทคนิคอื่น แต่เหมาะสำหรับใช้ในการเคลือบสารที่หลอมเหลวสูง และต้องการให้ชั้นของสารที่เคลือบมีความบางมากๆ ที่สามารถควบคุมได้ในขณะเคลือบ

4.2.4 ดีซี สปัตเตอร์ริง (DC Diode Sputtering)

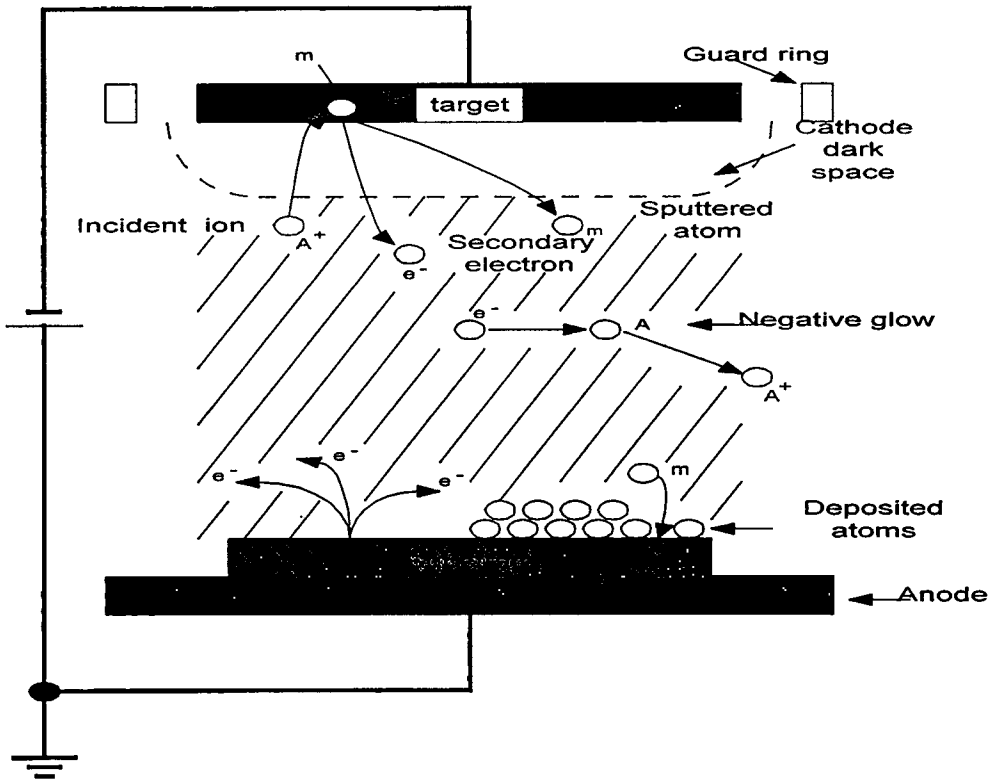
ระบบ ดีซี สปัตเตอร์ริง จะประกอบด้วยคู่ของอิเล็กโทรดที่วางขนานกันอยู่ในระบบ โดยที่ด้านหนึ่งของอิเล็กโทรดจะเป็นขั้วคาโทดและอีกด้านหนึ่งจะเป็นด้านแอโนด ที่ด้านบนของผิวหน้าคาโทดจะมีวัสดุเป้าครอบอยู่และอีกด้านหนึ่งของขั้วคาโทดจะหล่อเย็นด้วยน้ำ โดยที่บริเวณฐานรองจะอยู่ที่ขั้วแอโนด เมื่อให้ความดันของก๊าซ Ar ภายในระบบ(chamber) อยู่ที่ 0.1 ทอร์และป้อนไฟกระแสตรงโดยต่ออนุกรมกับความต้านทาน 1-10 KΩ ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดมีค่าหลายกิโลโวลต์ จะทำให้เกิดโกลด์ดิสชาร์จและไอออนของ Ar ในโกลด์ดิสชาร์จจะถูกเร่งไปที่ขั้วคาโทด และเกิดการสปัตเตอร์ที่เป้าจนทำให้เกิดการตกผลึกเป็นฟิล์มบางบนฐานรองแอโนด

ในระบบ ดีซี สปัตเตอร์ริงด้วยการชนของโมเลกุลก๊าซและความดันที่ก๊าซจะต้องมีค่าสูง เมื่อระยะที่อนุภาคที่ชนมีค่าน้อยกว่าระยะห่างระหว่างขั้วอิเล็กโทรดทั้งสอง จำนวนอนุภาคของส่วนที่ตกผลึกจะอยู่บนพื้นที่ W

$$W = K_1 W_0 / pd \quad (4.3)$$

และอัตราการตกผลึก R หาได้โดย

$$R = W/t \quad (4.4)$$



รูปที่ 4.8 แบบจำลองการเกิด d.c. diode sputtering

เมื่อ K_1 มีค่าคงที่ W_0 คือจำนวนของอนุภาคที่ถูกสปีดเตอร์จากพื้นที่คาโทด p จะเป็นความดันก๊าซดิสชาร์จ d คือระยะห่างระหว่างอิเล็กโทรดทั้งสอง W คือความหนาแน่นของฟิล์มที่ได้จากการสปีดเตอร์ และ t คือเวลาที่ใช้ในการสปีดเตอร์ จำนวนของอนุภาคที่ถูกสปีดเตอร์จากพื้นที่ของขั้วคาโทด W_0 ซึ่งหาได้โดย

$$W_0 = (j_s/e)st(A/N) \quad (4.5)$$

เมื่อ j_s คือ ความหนาแน่นของกระแสที่ขั้วคาโทด e คือประจุของอิเล็กตรอน

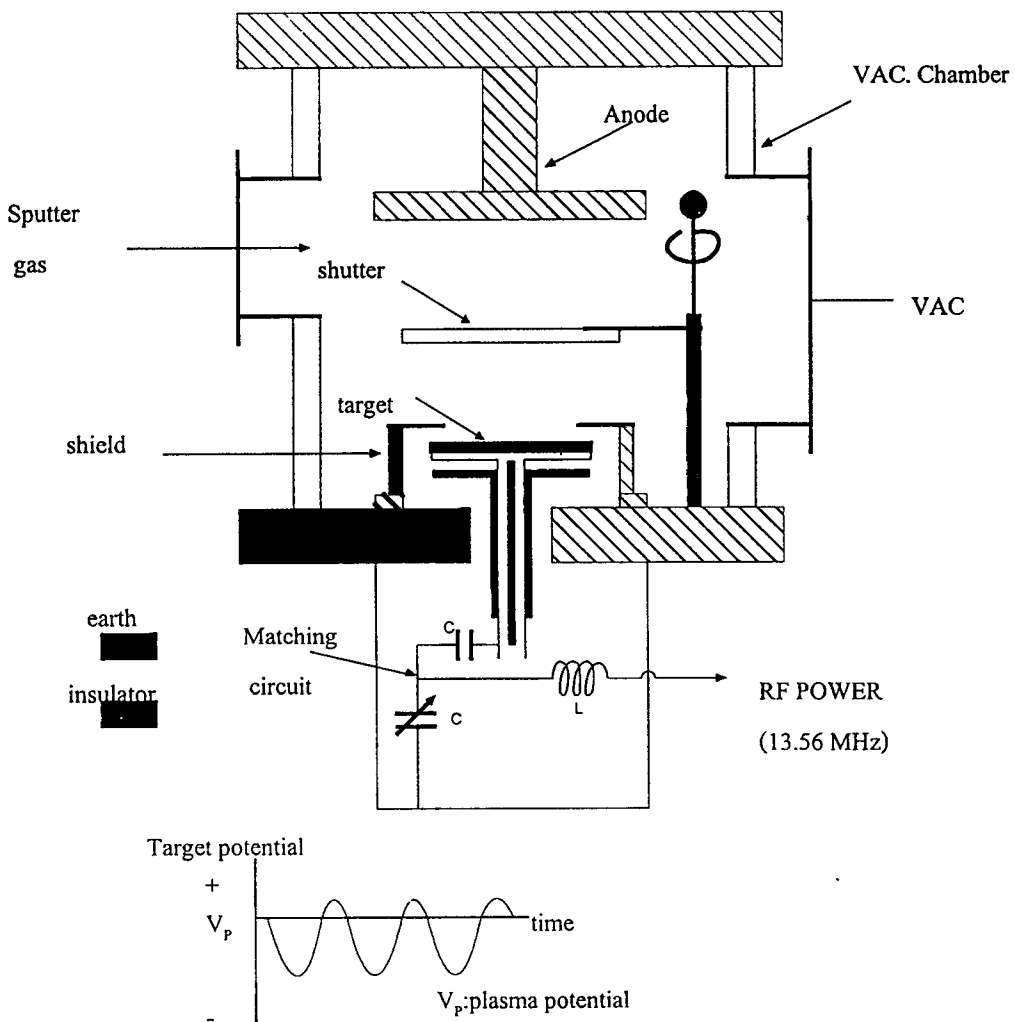
s คือสัมประสิทธิ์ในการสปีดเตอร์

A คือน้ำหนักของอะตอมของวัสดุที่ถูกสปีดเตอร์ และ N คือค่า Avogadro's number

ด้วยข้อสันนิษฐานที่ว่ากระแสไอออนจะมีค่าเข้าใกล้ กระแสดิสชาร์จ I_s และสัมประสิทธิ์ของการสปีดเตอร์จะขึ้นอยู่กับแรงดันของการดิสชาร์จ V_s จำนวนอนุภาคที่ถูกสปีดเตอร์ทั้งหมดจะมีค่าเท่ากับ $V_s I_s t / pd$ ดังนั้นการตกผลึกจะขึ้นอยู่กับ $V_s I_s t$

4.2.4 อาร์เอฟ สปีดเตอร์ริง (Rf Diode Sputtering)

ในการใช้เป้าฉนวนแทนที่เป้าโลหะใน ระบบ dc diode sputtering นั้น การเกิดดิสชาร์จจะไม่เกิดขึ้นเพราะว่าจะเกิดประจุบวกที่ผิวหน้าของฉนวน ดังนั้นการเกิดดิสชาร์จของเป้าฉนวนจะต้องใช้พลังความถี่คลื่นวิทยุแทนแรงดันไฟกระแสตรง ซึ่งเรียกระบบนี้ว่า ระบบสปีดเตอร์คลื่นความถี่วิทยุ



รูปที่ 4.9 แสดงระบบสปีดเตอร์ริงแบบความถี่คลื่นวิทยุ

การสปีดเตอร์ใน rf-discharge นั้น การสปีดเตอร์ในการดิสชาร์จที่คลื่นความถี่วิทยุ ได้พบในปี 1960 พบว่าจะเกิดผิวแก้วเคลือบที่ดิสชาร์จสปีดเตอร์ในระหว่างการเกิด rf-discharge จะ

ให้สำหรับการสร้างผลึกของฟิล์มบางและในปัจจุบันกำลังได้รับการพัฒนาเป็นอย่างมาก โดยระบบสปัตเตอร์คิงกล่าวแสดงดังรูป 4.9

ในระบบ อาร์เอฟ สปัตเตอร์คิง จะต้องใช้วงจร impedance-matching ที่อยู่ระหว่าง แหล่งจ่ายพลังงานและ แชนเบอร์

โดยทั่วไปความต้านทานของ แหล่งจ่ายกำลังคลื่นความถี่วิทยุ จะมีค่าเท่ากับ 50 โอห์ม ค่าความต้านทานของ โกลด์ คิซซาร์ทจะอยู่ในช่วง 1 ถึง 10 $k\Omega$ ในอาร์เอฟ สปัตเตอร์คิง ค่าความหนาแน่นของกระแสที่เป้า i_s มีค่าเท่ากับ

$$i_s \cong Cdv / dt \quad (4.6)$$

เมื่อ C ค่าความจุไฟฟ้าระหว่าง discharge plasma และวัสดุเป้า dv/dt คือค่าอัตราการเปลี่ยนแปลงศักดาที่ผิวเป้า และพบว่าเมื่อเพิ่มความถี่ในการสร้างจะทำให้กระแสไอออนที่เป้ามี่ค่าเพิ่มขึ้น โดยในปฏิบัติจะใช้ความถี่เท่ากับ 13.56 MHz

การเกิดคิซซาร์ทในระบบอาร์เอฟ สปัตเตอร์คิง ความดันมีค่าอยู่ที่ 10^{-2} ทอร์รี่ เมื่อสนามไฟฟ้าในโอกาสของการชนระหว่างโมเลกุลก๊าซและอิเล็กตรอนลำดับสองจะมีค่าเพิ่มมากขึ้น ในระบบอาร์เอฟ สปัตเตอร์คิงนั้น blocking capacitor จะต่ออยู่ระหว่างวงจร matching และเป้า พื้นที่ของเป้าจะมีขนาดเล็กกว่าพื้นที่ของอาโนดและพื้นที่ของภาชนะมากๆ โครงสร้างของการวางแบบสมมาตรของอิเล็กโตรดจะทำให้เกิดกระแสไฟตรงที่เป้ามี่ศักดาเป็นลบ ดังนั้นจึงเป็นสาเหตุให้เกิดการสปัตเตอร์คิงในระบบอาร์เอฟ การป้อนไฟกระแสตรงจะมีค่าครึ่งหนึ่งของศักดาออกคลื่นถึงคลื่นของแหล่งจ่ายพลังงานคลื่นความถี่วิทยุ สำหรับค่าสภาพความต้านทานของหน้าหล่อเย็นที่ขั้วคาโทดจะต้องมีค่าสูงพอที่จะรักษาสภาพความเป็นฉนวน

4.2.6 แมกนีตรอน สปัตเตอร์คิง(Magnetron Sputtering)

ตั้งแต่ปี 1960 แมกนีตรอน สปัตเตอร์คิง ได้รับการสนใจที่จะนำมาสร้างฟิล์มบางอยู่น้อยมาก ความดันก๊าซที่ใช้ในการเกิดโกลด์คิซซาร์ทจะอยู่ที่ 10^{-5} Torr ซึ่งจะมีค่าต่ำกว่าการสปัตเตอร์คิงทั่วไปถึง 2 อันดับ ค่าของสนามแม่เหล็กที่ใช้จะมีค่าหลายร้อยเกาส์และใช้หลักการเขตปลอดประจุบวกเป็นวัสดุสำคัญในการเกิด โกลด์คิซซาร์ท

หลักการพื้นฐานของ แมกนีตรอน สปัตเตอร์คิง พบว่ามาจากการใช้แท่งแม่เหล็กวางไว้ที่ขั้วคาโทด ดังนั้นวัสดุเป้าจะมีทิศทางสนามแม่เหล็กครอบคลุมอยู่ภายในวัสดุเป้า วัสดุเป้าที่ใช้

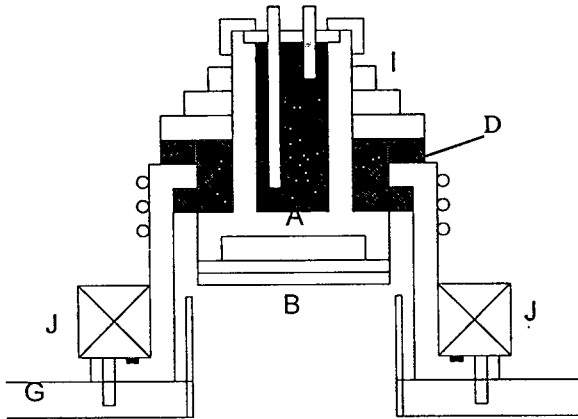
มีความหนาไม่มากนัก ดังรูป 4.10 แสดงโครงสร้างของ พลาสมา แมกนีตรอน สปีดเตอร์ริง (planar magnetron sputtering) ที่สร้างโดย Chopra และทีมงาน ซึ่งจะประกอบด้วย ระบบหล่อเย็นที่ขั้วคาโทด (A) จะทำจากทองแดงซึ่งเป็นเป้า (B) จะเป็นวัสดุปกคลุมด้านหลังทองแดงที่ง่ายต่อการติดตั้ง

ขั้วคาโทดจะทำให้เป็นฉนวนที่ทำความร้อนให้อลูมิเนียมหล่อเย็น และหุ้มด้วยเทฟลอน (D) โดยที่แม่เหล็ก (J) จะติดตั้งที่ด้านนอกของอลูมิเนียม โดยที่ระบบจะถูกวางบนโลหะผสมสแตนเลส-เหล็ก (G) แรงดันที่ทำให้เกิดดิสชาร์จจะอยู่ที่ 300 ถึง 800 โวลต์ ซึ่งจะให้สัมประสิทธิ์ในการสปีดเตอร์สูงที่สุด

ระบบ magnetron sputtering จะทำงานที่ความดัน 10^{-3} ถึง 10^{-5} ทอร์และจะเกิดการสปีดเตอร์ที่บริเวณดิสชาร์จ โดยไม่มีการกระเจิงของอนุภาค ดังนั้นอัตราการสร้างผลึก (R) จะหาได้จาก

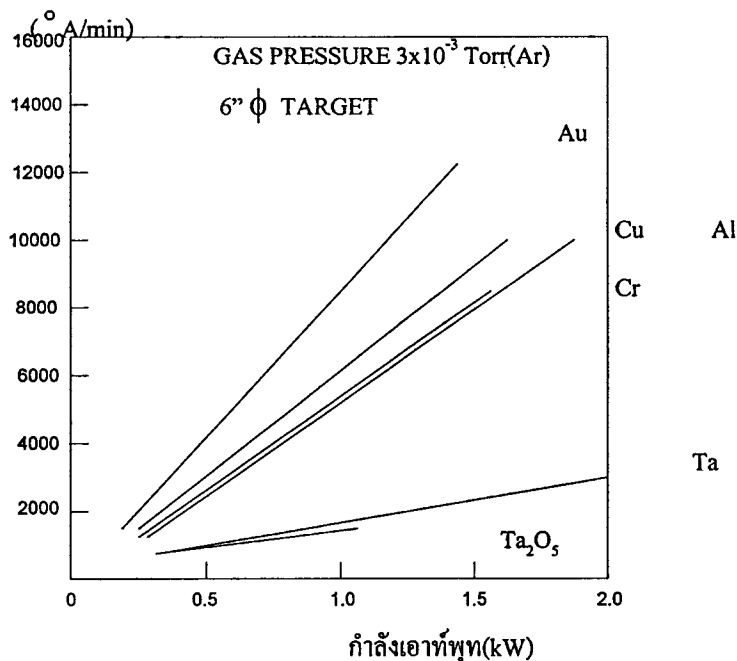
$$R = KW_0/t \quad (4.7)$$

เมื่อ $K = 1$ สำหรับระบบ planar system W_0 จะเป็นจำนวนของอนุภาคที่ถูกสปีดเตอร์ โดยจะสัมพันธ์กับสมการ(4.3)



รูปที่ 4.11 แสดงภาคตัดขวางของ planar magnetron sputtering source (A):คาโทด , (B):planar target , (C):อลูมิเนียม shield , (D):teflon spacer , (I,G):stainless-steel , (J):แม่เหล็ก

อัตราการสร้างผลึก



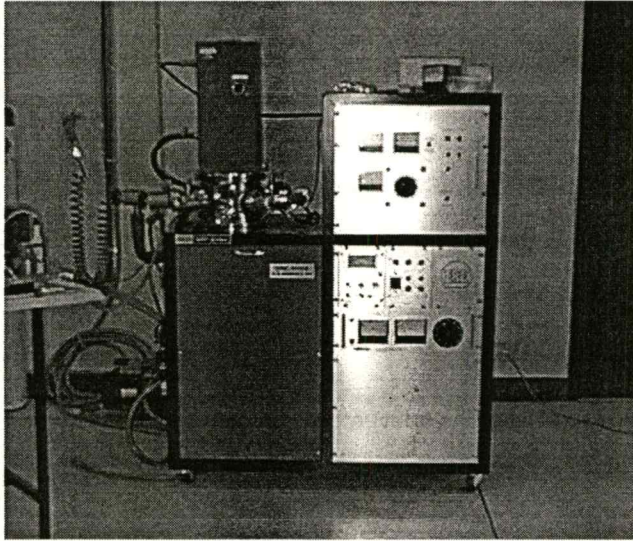
รูปที่ 4.11 แสดงอัตราการตกผลึกที่สัมพันธ์กับกำลังที่ใช้ในการสปัตเตอร์ริง สำหรับระบบ พลาสมา แมกนีตรอน สปัตเตอร์ริง[14]

4.3 เงื่อนไขที่เหมาะสมในกระบวนการสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์โดยใช้ระบบอาร์เอฟ สปัตเตอร์ริง[17][18]

ระบบสปัตเตอร์ริงที่ใช้ในการสร้างฟิล์มบาง SnO_x นี้จะมีเงื่อนไขหลักคือ

1. เป็นระบบสปัตเตอร์แบบแหล่งจ่ายพลังงานความถี่คลื่นวิทยุ 13.56 เมกกะเฮิรต์
2. กำลังความถี่คลื่นวิทยุ 200 วัตต์
3. ความต่างศักย์ที่ตกคร่อมเป้า 2 กิโลวัตต์
4. ระยะห่างระหว่างฐานรองถึงเป้า 3.5 เซนติเมตร
5. เนื้อวัสดุที่เป็นเป้าเคลือบสารคือ SnO₂ ที่มีความบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์ ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 เซนติเมตร และมีความหนา 0.8 เซนติเมตร
6. อุณหภูมิของฐานรองโลหะต่ำกว่า 100 เซนติเมตร
7. ก๊าซที่ใช้คือ Ar-O₂

4.4 ส่วนประกอบที่สำคัญของระบบอาร์เอฟ สเปคเตอร์ริง รุ่น SPF



รูปที่ 4.13 รูปแสดง SPF - RF Sputtering System

1.ระบบปั๊มสุญญากาศ เพื่อใช้ในการลดความดันของก๊าซภายในระบบให้มีความดันต่ำ เพื่อให้ระบบเกิดความสะอาดและมีความเป็นสุญญากาศมากที่สุด โดยในระบบนี้จะประกอบอยู่ปั๊มสุญญากาศอยู่ 2 ชนิด คือ

1.1 ปั๊มสุญญากาศแบบโรตารี (Mechanical Rotary Pump) จะใช้ในการลดความดันในระดับ ในช่วง $1 \text{ Torr} - 10^{-3} \text{ Torr}$

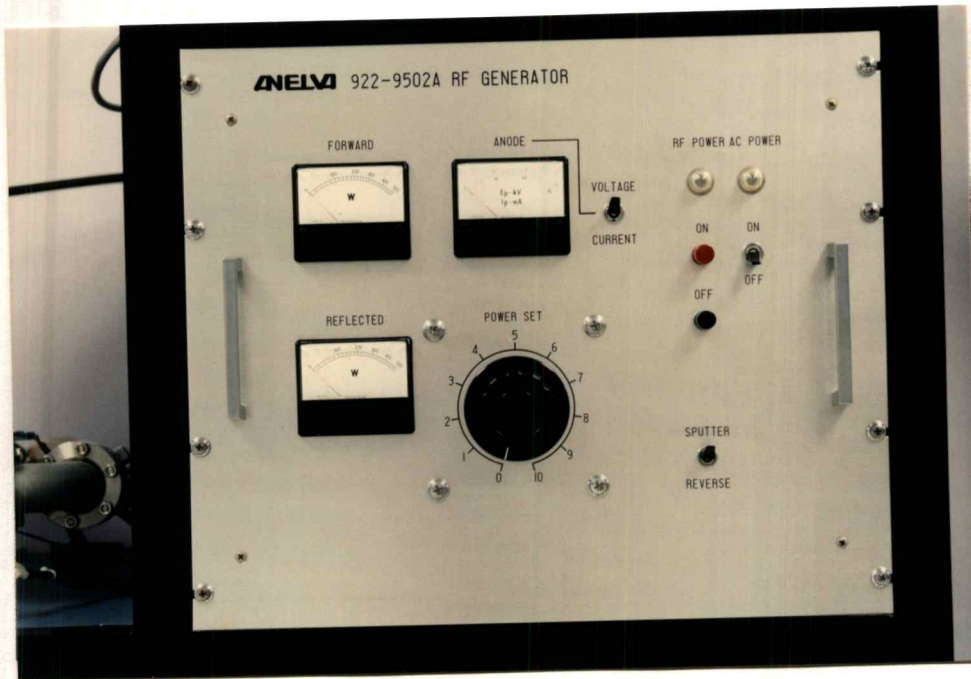
1.2 ปั๊มสุญญากาศแบบฟุ้งกระจาย(Oil Diffusion Pump) จะทำงานร่วมกับ Mechanical Rotary Pump ซึ่งจะมีช่วงการใช้งานอยู่ที่ความดัน $1 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-8} \text{ torr}$ โดยมีอัตราการดูดอากาศสูงสุด ที่ 0.6 ลิตรต่อวินาที

2 แชมเบอร์สุญญากาศ ทำจากโลหะสแตนเลส ซึ่งมีรูปทรงเป็นทรงกระบอก ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 นิ้ว

3 ขั้วคาโทดและเป้าสารเคลือบมีโครงสร้างของคาโทดเป็นแบบ Planar ที่ออกแบบและสร้างขึ้นด้วยเหล็ก - สแตนเลส โดยที่พื้นที่เป้าสารเคลือบจะเป็นรูปทรงกระบอกมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 เซนติเมตร หนา 0.8 เซนติเมตร ซึ่งเป็น ผง SnO_2 อันแผ่นที่มีความบริสุทธิ์ 99.3 %

4 ระบบระบายความร้อนที่ขั้วคาโทดจะต้องใช้ที่มีความต้านทานสูงเพื่อหล่อเย็นและรักษาความเป็นฉนวนทางไฟฟ้า โดยมีอัตราการไหลของน้ำ 5 ลิตรต่อนาทีที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ส่วนระบบระบายความร้อนของปืนไอฟุ้งกระจาย จะมีอัตราการไหล ของน้ำ 0.4 ลิตรต่อนาทีที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

5. แหล่งจ่ายพลังงานคลื่นความถี่วิทยุ รุ่น 922-9502 A



รูปที่ 4.13 ภาพแสดงแหล่งจ่ายพลังงานคลื่นความถี่วิทยุรุ่น 922-9502A

องค์ประกอบหลักของแหล่งจ่ายพลังงานคลื่นความถี่วิทยุรุ่น 922-9502A

- พลังงานอินพุท : Ac 100 โวลต์ (50/60Hz)
- พลังงานเอาท์พุท : 450 วัตต์
- คลื่นความถี่ : 13.56 MHz
- ความต้านทาน : 50 โอห์ม
- ขนาดเครื่อง : 480 (กว้าง) x 400(สูง) x 490(ยาว) mm

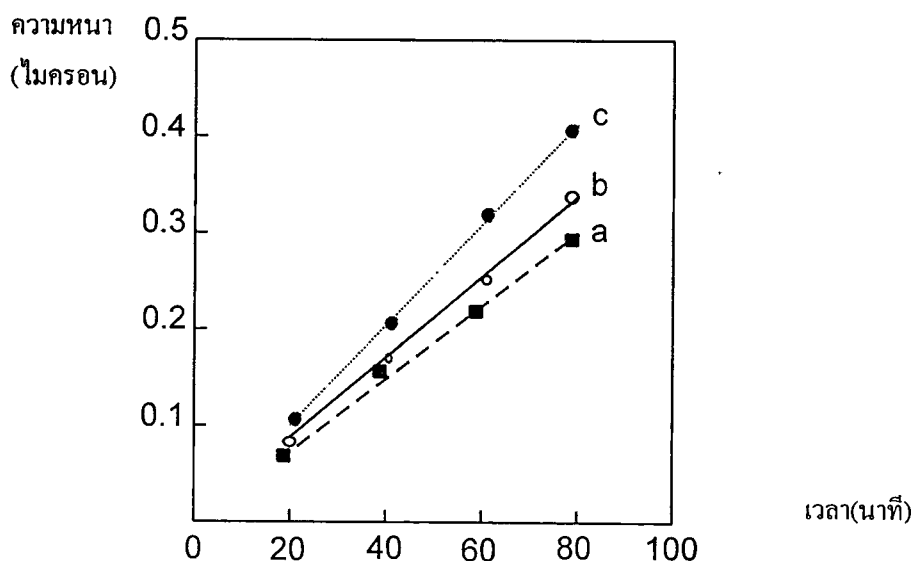
6. เกจวัดความดัน จะมีอยู่ 2 ชนิด คือ

1. เกจวัดความดันต่ำ จะใช้วัดความดันในช่วง $10 \sim 10^2$ ปาสคาล
2. เกจวัดความดันต่ำแบบไอออไนเซชัน ซึ่งจะสามารถวัดความดันในช่วงกว้างมาก คือสามารถวัดได้ตั้งแต่ความดัน $10^{-1} \sim 10^9$ ปาสคาล แต่ในระบบนี้จะใช้วัดในช่วง $10^{-2} \sim 10^9$ ปาสคาล

7. ระบบป้อนก๊าซจะประกอบด้วยท่อก๊าซ Ar, Ar-O₂ (15%O₂) และ Ar-O₂(50%O₂) และระบบควบคุมการไหลก๊าซ Mass-flow controllerควบคุมการไหลก๊าซได้ตั้งแต่ 1 – 500 ccm

4.5 อัตราการสร้างฟิล์มบาง SnO_x

จากการสปีดเตอร์ริงฟิล์มบาง พบว่า ความหนาของการสร้างฟิล์มบางจะขึ้นอยู่กับเวลาในการสปีดเตอร์และกำลังเอ้าท์พุท ที่สร้างจากแหล่งกำเนิดคลื่นความถี่วิทยุ ซึ่งอัตราการสร้างจะแสดงดังรูป 4.10 (a), (b) และ(c)



รูปที่ 4.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ความหนาของฟิล์มกับเวลาในการสปีดเตอร์ริง

โดยการผสมก๊าซ ผสม Ar-O₂ 85:15

- (a) กำลัง เอ้าท์พุท = 80 วัตต์ อัตราการสร้าง = 37 A^o/min
 (b) กำลัง เอ้าท์พุท = 100 วัตต์ อัตราการสร้าง = 40 A^o/min
 (b) กำลัง เอ้าท์พุท = 150 วัตต์ อัตราการสร้าง = 51 A^o/min

ถึงแม้ว่าเมื่อเพิ่ม กำลัง เอ้าท์พุท จะทำให้ได้อัตราการสร้างที่ดีแต่ในทางปฏิบัติเพื่อจะนำมาทำ planar technology จะต้องมิฟิล์มไวแสงป้องกันในส่วนที่ไม่ต้องการจะเคลือบดังนั้นจึงต้องศึกษาผลของ พลาสมา ที่มีต่อคุณภาพของฟิล์ม ซึ่งจะแสดงในภาคผนวก ก

บทที่ 5

การออกแบบ การสร้าง และการเก็บบรรจุ

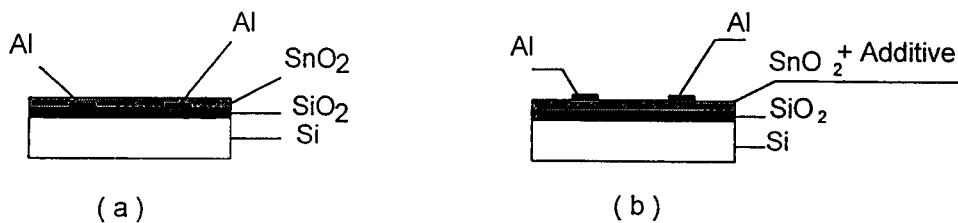
กระบวนการสร้างหัววัดก๊าซเซนเซอร์ ประกอบด้วยลำดับขั้นตอนดังนี้

- การออกแบบและการผลิตกระจกมาสก์ต้นแบบ
- กระบวนการสร้างบนแผ่นผลึก
- กระบวนการแอสเซมบลีและการเก็บบรรจุ

5.1 กระบวนการออกแบบต้นแบบ

การออกแบบต้นแบบจะต้องพิจารณาจากโครงสร้างและทฤษฎีการทำงานของก๊าซเซนเซอร์ โดยเริ่มต้นจากการกำหนดคุณสมบัติของเซนเซอร์แล้วนำมาออกแบบโครงสร้างซึ่งประกอบด้วยขั้นตอนการกำหนดขนาดของชิพฐานรอง, การกำหนดขนาดและตำแหน่งขั้วไฟฟ้าลวดลายต้นแบบที่ได้จะถูกนำไปใช้ในการผลิตเป็นกระจกมาสก์ (Photographic masks) โดยการถ่ายย่ส่วนเพื่อใช้เป็นกระบวนการสร้างบนแผ่นผลึก กระบวนการสร้างจะเริ่มต้นจากการเลือกชนิดวัสดุรองและความหนาของฐานรอง หลังจากนั้นแผ่นผลึกจะผ่านกระบวนการต่างๆที่เป็นลำดับที่แน่นอน เช่นกระบวนการสร้างซิลิกอนไดออกไซด์ กระบวนการโพได้ลิโทกราฟี และกระบวนการเมทัลไลเซชัน เป็นต้น และเมื่อถึงขั้นตอนการสร้างจะได้ชิพของก๊าซเซนเซอร์ชิ้นเล็กๆบนฐานรองผลึกซิลิกอนจำนวนมาก และมีการทดสอบคุณสมบัติเบื้องต้นบนแผ่นฐานรองก่อนที่จะนำไปตัดแยก และเมื่อทำการทดลองเสร็จแล้วแผ่นผลึกจะถูกนำไปตัดแยกเป็นชิ้นเล็กๆ ซึ่งเรียกว่า ชิพหรือตาย (chip หรือ die) แล้วทำการเก็บบรรจุเพื่อทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าและนำไปตรวจจับก๊าซต่อไป

เนื่องจากในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีการศึกษาหัววัดก๊าซที่เป็นอิเล็กทรอนิกส์แบบ 2 ขั้ว ที่มีโครงสร้างแสดงดังรูป 5.1(a) . (b) ซึ่งจะมีความแตกต่างกันทั้งโครงสร้างและลำดับของกระบวนการสร้าง ซึ่งจะส่งผลต่อความไวในการตรวจจับก๊าซ โดยหัววัดก๊าซนี้จะมีอยู่ 2 โครงสร้างคือ



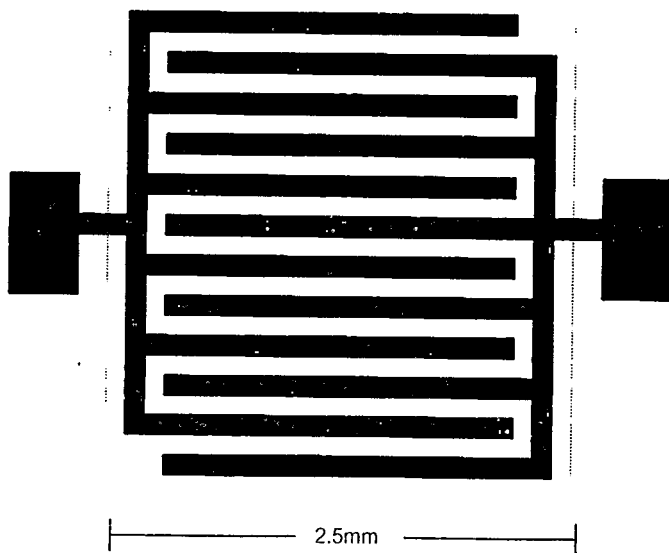
รูปที่ 5.1 แสดงโครงสร้างหัววัดก๊าซ

(a) โครงสร้างหัววัดก๊าซแบบอิเล็กทรอนิกส์ 2 ชั้น อุณหภูมิในการซินเตอร์ริงฟิล์ม SnO_x ต่ำกว่า 500°C

(b) โครงสร้างหัววัดก๊าซแบบอิเล็กทรอนิกส์ 2 ชั้น อุณหภูมิในการซินเตอร์ริงฟิล์ม SnO_x มากกว่า 500°C และเมื่อเติมสารกระตุ้น

เนื่องจากความแตกต่างของโครงสร้างหัววัดก๊าซทั้งสองจึงทำให้การออกแบบและวิธีการสร้างกระจกต้นแบบจึงต่างกันด้วย

การออกแบบไมโครอิเล็กทรอนิกส์แบบ 2 ชั้น (Layout Design) ซึ่งจะแสดง ดังรูป 5.2 และการสร้างกระจกต้นแบบ (Mask) จะแสดงในรูป 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 และ 5.7



รูปที่ 5.2 ภาพแสดงลวดลายไมโครอิเล็กทรอนิกส์แบบ 2 ชั้น

5.2 การผลิตกระจกมาสก์ต้นแบบ(Mask)

เมื่อได้ต้นแบบของอิเล็กทรอนิกส์แล้วจึงนำต้นแบบนั้นมาเขียนลวดลายต่างๆลงบนกระดาษกราฟไฟต้นแบบ ซึ่งเรียกว่าการออกแบบคอมพอสิตมาสก์ (composite mask) ก็จะออกแบบรวมมาสก์ทุกมาสก์ไว้ในกระดาษกราฟแผ่นเดียวดังรูปที่ 5.3 หลังจากนั้นนำไปตัดลวดลายบนแผ่นพลาสติกกลามิเนต ซึ่งประกอบด้วยไมลาร์ซีทเคลือบพลาสติกสีแดง การตัดต้นแบบบนแผ่นพลาสติกกลามิเนตนั้นจะใช้เครื่องไมโครคัตเตอร์ ซึ่งมีความละเอียด 0.1 มิลลิเมตร เมื่อลอกลวดลายออกจะได้ต้นแบบแผ่นพลาสติกกลามิเนตที่แยกออกจากกันเป็นแผ่นๆ ตามจำนวนมาสก์ดังแสดงในรูปที่ 5.4 จากนั้นนำไปถ่ายย่อส่วน 50 เท่าลงบนแผ่นกระจกต้นแบบ ขนาด 3" x 3" ซึ่งในกระบวนการผลิตหัววัดก๊าซนี้ จะมีกระจกต้นแบบทั้งหมด 2 มาสก์ ดังแสดงในรูปที่ 5.5 , 5.6 และ 5.7

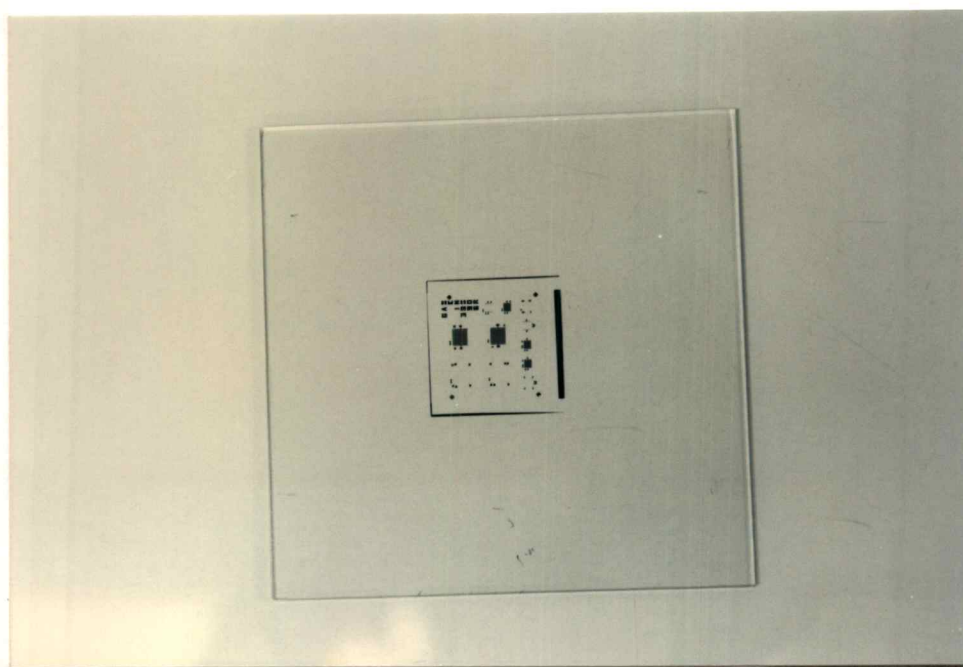
- กระจกต้นแบบมาสก์ที่ 1 ใช้สำหรับกระบวนการสร้างชั้นอิเล็กทรอนิกส์โตรด ดังรูป 5.4
- กระจกต้นแบบที่ 2 ใช้สำหรับกระบวนการสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์ ดังรูป 5.5



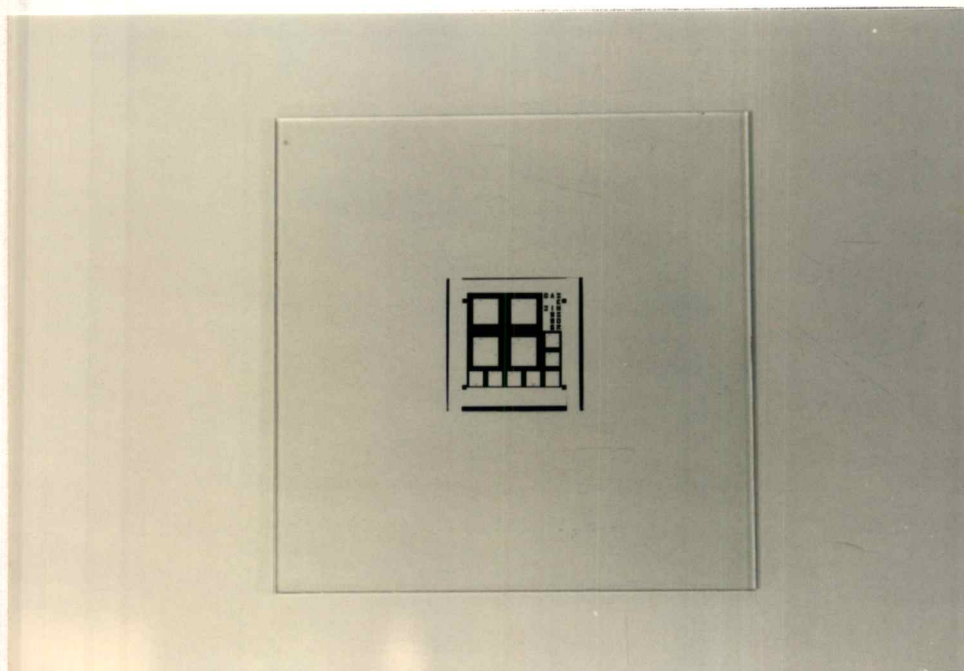
ภาพที่ 5.3 ภาพถ่ายแสดงการออกแบบลวดลายต้นแบบลงบนกระดาษกราฟไฟ



รูปที่ 5.4 แสดงการตัดลวดลายต้นแบบบนแผ่นพลาสติกกลามิเนตด้วยเครื่องไมโครคัตเตอร์



รูปที่ 5.5 แสดงต้นแบบมาสก์ที่ 1 สำหรับกระบวนการสร้างขั้วอิเล็กทรอนิกส์



รูปที่ 5.6 แสดงต้นแบบมาสก์ที่ 2 ใช้สำหรับเจาะช่องเพื่อสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์



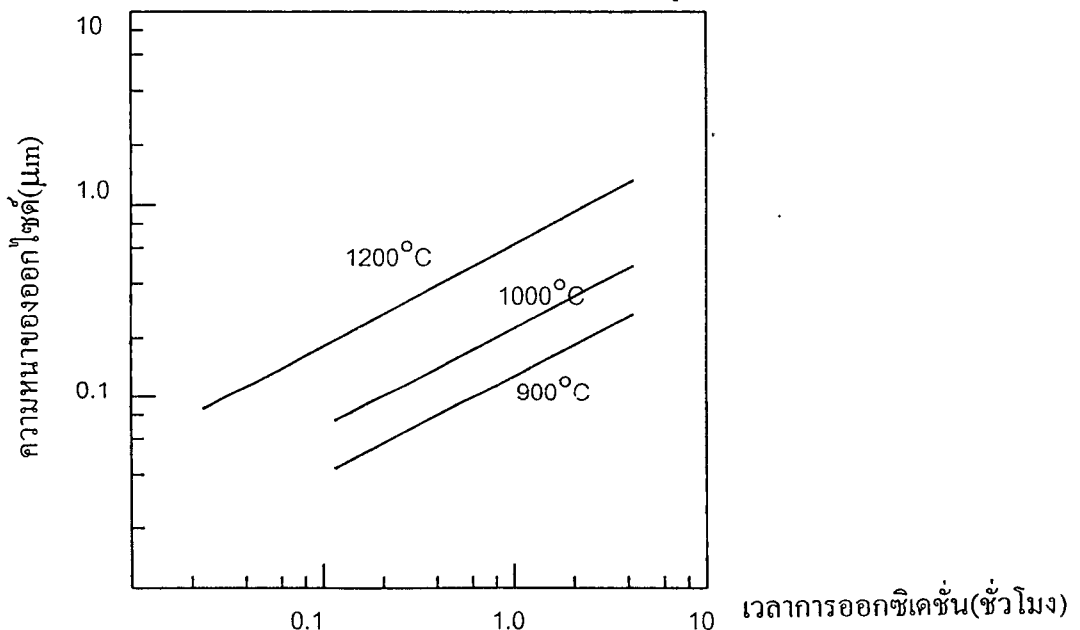
รูปที่ 5.7 แสดงภาพถ่ายของกระจกต้นแบบที่ใช้เป็นโฟโตมาสก์

5.3 ขั้นตอนการสร้างหัววัดก๊าซ

การสร้างอุปกรณ์ชนิดนี้ ได้ใช้กระบวนการสร้างเป็นแบบ planar technology ซึ่งเป็นกระบวนการสร้างสารกึ่งตัวนำวิธีหนึ่งที่น่าสนใจมากโดยอาศัยเทคนิคที่ใช้ในการสร้างสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำซิลิกอนของศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง โดยมีขั้นตอนการสร้างดังนี้คือ

- ก. การสร้างชั้นฉนวนด้วยกระบวนการออกซิเดชัน
 - ข. กระบวนการโฟโตลิโทกราฟี
 - ค. การสร้างลวดลายโลหะ
 - ง. การสร้างฟิล์มบาง SnO_2 โดยการสปีดเตอรริง
 - จ. กระบวนการเก็บบรรจุ
- ก) กระบวนการออกซิเดชัน

กระบวนการนี้จะเป็นการสร้างชั้นซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ไปปกคลุมที่ผิวของซิลิกอน ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นฉนวนลักษณะโปร่งแสง ใช้เป็นฉนวนทางไฟฟ้า เมื่อต้องการสร้างฉนวนไฟฟ้าบนชั้นซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ชั้นซิลิกอนไดออกไซด์นี้สามารถสร้างได้โดยกระบวนการออกซิเดชันด้วยความร้อน (Thermal oxidation) โดยการให้ผลึกซิลิกอน (Si) เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจน (O_2) หรือไอน้ำ (H_2O) ที่อุณหภูมิ 800-1200 องศาเซลเซียส ขบวนการออกซิเดชันแบ่งได้เป็นสองแบบ คือ กระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกและออกซิเดชันแบบแห้ง แต่ในการทำวิจัยในครั้งนี้จะใช้การออกซิเดชันแบบแห้ง ซึ่งมีอัตราการสร้างดังแสดงในรูปที่ 5.8

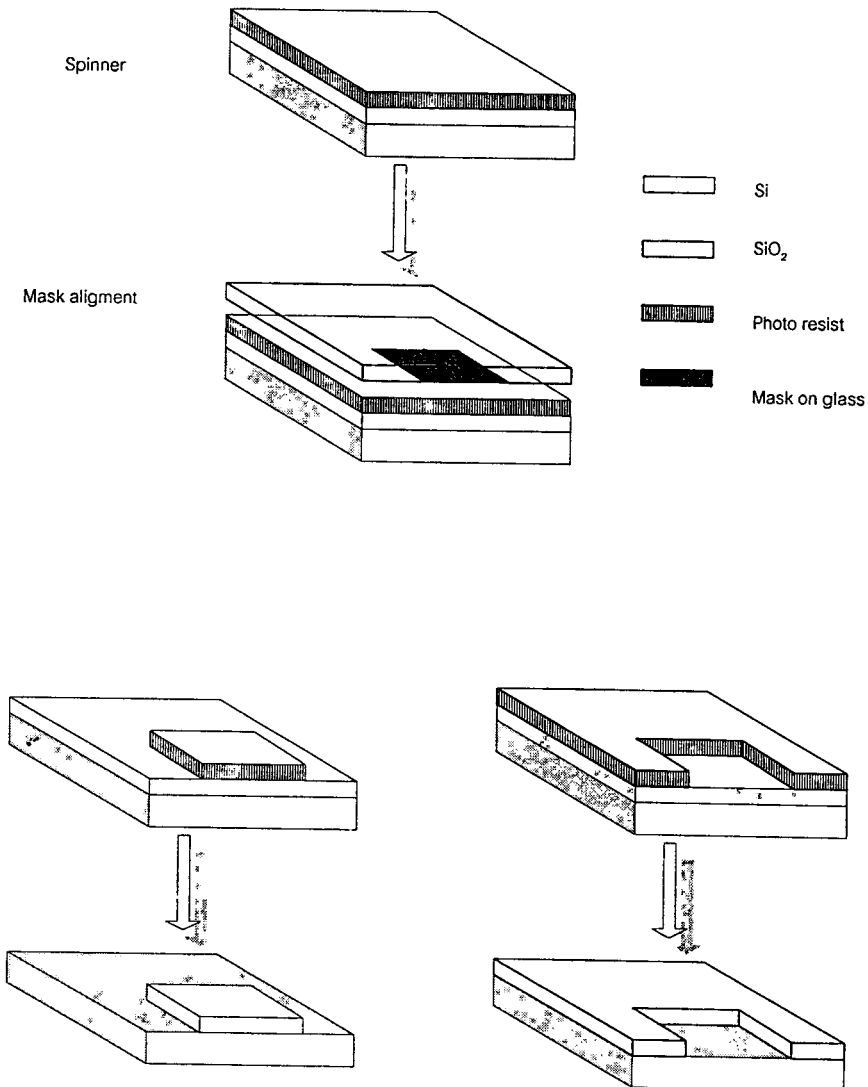


รูปที่ 5.8 กราฟแสดงอัตราการสร้างซิลิกอน ไดออกไซด์ที่สร้างด้วยการออกซิเดชันแบบแห้ง

ข) กระบวนการโฟโตลิโทกราฟี

ถึงแม้ว่าการทำหัววัดก๊าซเซนเซอร์จะไม่มีกระบวนการแพะอะคอมสารเจือก็ตาม แต่ในการสร้างหัววัดก๊าซเซนเซอร์แบบอิเล็กโตรด 2 ขั้วในการศึกษาครั้งนี้จำเป็นต้องมีโฟโตมาส์ก เพื่อที่จะเกิดการเคลือบโลหะเนื่องจากการสร้างอิเล็กโตรดหรือป้องกันการเกิดฟิล์มบางทินออกไซด์ที่จะเกิดการสปิตเตอร์ริงในส่วนที่ไม่ต้องการเพื่อสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์ ดังนั้นด้วยเหตุผลดังกล่าวจึงทำให้การสร้างหัววัดก๊าซจึงจำเป็นต้องใช้กระบวนการโฟโตลิโทกราฟี ปกติ และโฟโตมาส์กจะมีอยู่ 2 ชนิดคือ

1. สารไวแสงแบบลบ (Negative photo resist) เช่น OMR , KPR , KMER , DTR Waycoat เป็นต้น



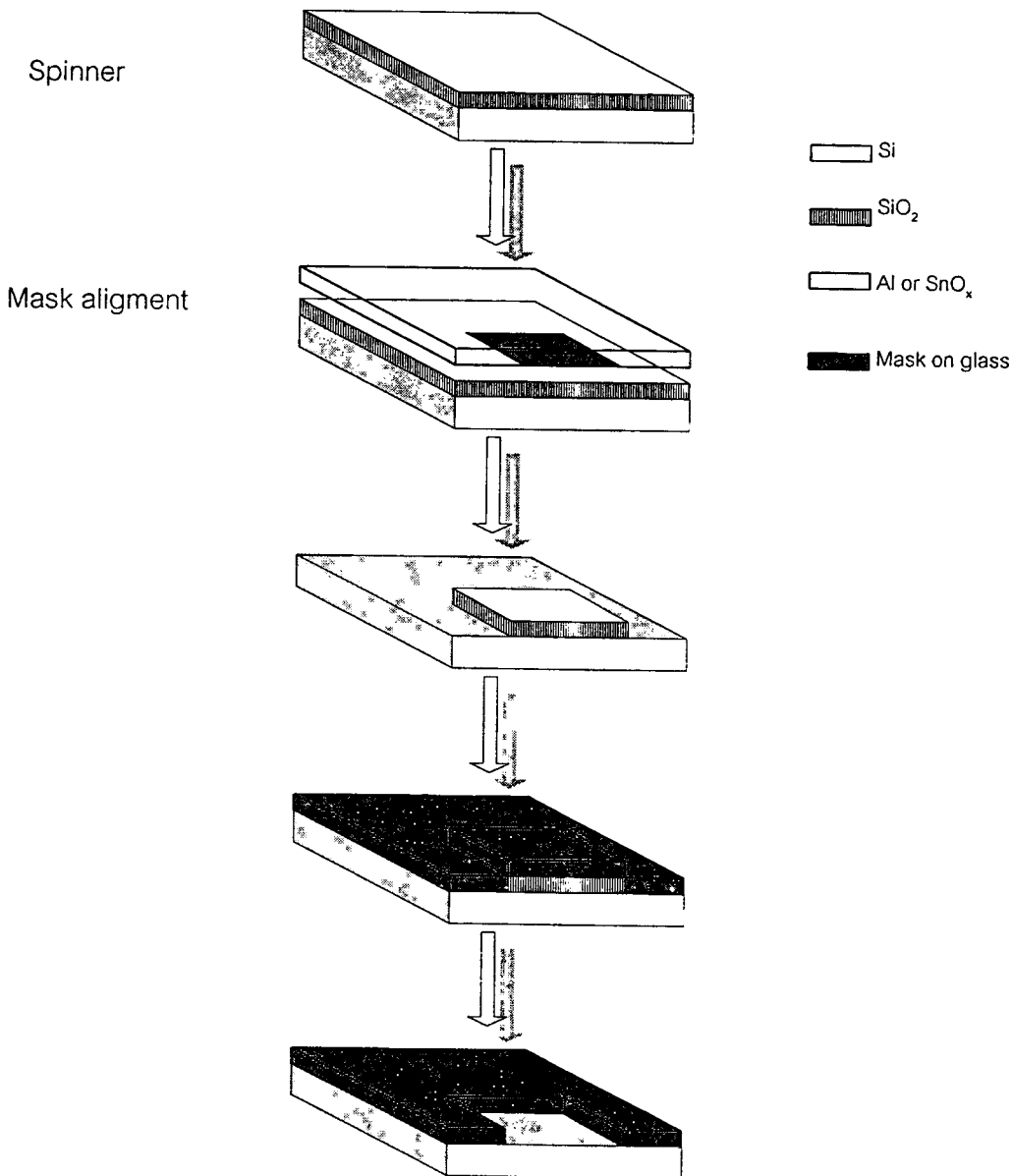
รูปที่ 5.9 แสดงขั้นตอน Photolithgraphy ที่ใช้น้ำยาชนิดบวกและชนิดลบ

2. สารไวแสงแบบบวก (Positive photo resist) เช่น AZ-1350, AZ-1350J , AZ4620, AZ5014

ซึ่งทั้งสองชนิดจะให้ผลในการทำงานที่ตรงกันข้าม ดูรูปที่ 5.9

กระบวนการ life off

กระบวนการ life off เป็นกระบวนการโฟโตลิโทกราฟีชนิดหนึ่งต่างจากวิธีโฟโตลิโทกราฟีทั่วไป คือจะเป็นการสร้าง mask ป้องกันก่อนที่จะมีการสร้างของส่วนที่ต้องการ ซึ่งลักษณะของสารไวแสงที่ใช้จะต้องมีความหนามากกว่า 4 ไมครอนเพื่อจะทำให้การ etching มีความสมบูรณ์ ดังแสดงในรูป 2.10



รูปที่ 5.10 แสดงกระบวนการ life off Technology ของฟิล์ม Az 5014

ค) กระบวนการสร้างลวดลาย (Metalization)

กระบวนการสร้างลวดลายอิเล็กทรอนิกส์บนฐานรองซิลิกอนไดออกไซด์เพื่อทำเป็นหัววัดก๊าซนี้จะใช้เทคนิคการเคลือบในสูญญากาศ (Evaporation) โดยการนำเอาอลูมิเนียมมาเคลือบลงบนผิวหน้าของซิลิกอนไดออกไซด์ โดยมีความหนาของอลูมิเนียมประมาณ 1 ไมครอน และนำมาผ่านกระบวนการโฟโตลิโทกราฟีเพื่อสร้างลวดลายและจากนั้นนำอุปกรณ์ที่ได้ไปซินเตอร์ริง (sintering) ในบรรยากาศไนโตรเจนเพื่อให้เกิดรอยสัมผัสโอห์มมิกมีความต้านทานต่ำ

ง) การสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์

การสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์จะสามารถสร้างได้หลายแบบแต่ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะให้กระบวนการสปีดเตอร์ริงที่ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 4 ซึ่งจะมีข้อที่ดีกว่าแบบอื่น ดังแสดงในตาราง 1.1 โดยฟิล์มบางทินออกไซด์ที่ได้จะมีขนาด 2 มิลลิเมตร และในการสร้างฟิล์มบางทินไดออกไซด์บนอิเล็กทรอนิกส์ครั้งนี้จะใช้ AZ 5014 เป็น photo resist ในกระบวนการโฟโตลิโทกราฟีแบบ life off จึงจะทำให้ได้ฟิล์มทินออกไซด์ เพราะว่า photo resist ชนิดอื่นจะไม่สามารถสร้างดังแสดงในภาคผนวก ก.

จ) กระบวนการเก็บบรรจุ

กระบวนการเก็บบรรจุคือกระบวนการที่นำเอาวงจรรวมที่ได้สร้างขึ้นมาบรรจุลงตัวถังให้พร้อมที่จะใช้งานต่อไป โดยวงจรรวมที่สร้างขึ้นจะทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าครั้งแรก เมื่อนำผลการทดสอบแล้วจะถูกนำมาตัดแยกชิ้นเล็กๆแต่ละวงจร หลังจากนั้นนำชิพที่ได้ติดตั้งบนตัวถัง ทำการต่อสายจากวงจรรวมที่พิมพ์ที่ขาของตัวถัง ทำการฉีกฝาให้เรียบร้อย และจะต้องทำการทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าครั้งสุดท้ายก่อนที่จะนำไปใช้งานต่อไป

5.3.1 กระบวนการสร้างหัววัดก๊าซ(โดยไม่เติมสารคะตะลิสต์)

ลำดับขั้นตอนกระบวนการสร้างหัววัดก๊าซแบ่งได้เป็นขั้นตอนย่อยๆได้ ขั้นตอนดังมีรายละเอียดดังนี้

(1) เตรียมวัสดุฐานรอง

- ใช้แผ่นผลึกซิลิกอนชนิดใดก็ได้เพื่อสร้างซิลิกอนไดออกไซด์
- ขนาดความหนาของแผ่นผลึกประมาณ 180 ไมครอน

(2) การทำความสะอาดผิวหน้าผลึกเริ่มต้น

การทำความสะอาดผิวหน้าเป็นการล้างสิ่งเจือปน โลหะหนัก เศษซิลิกอน สารแขวนลอย คราบไขมัน รวมทั้งซิลิกอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นที่ผิว เพื่อให้แผ่นสะอาดจนพร้อมที่จะนำไปสร้างต่อไป ขั้นตอนการทำความสะอาดผิวเริ่มต้นจะแสดงได้ดังตาราง ซึ่งขั้นตอนดังกล่าวจะเป็นขั้นตอนที่ทำให้เป็นมาตรฐานของ ศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารวิทยาเขตลาดกระบัง ดังแสดงในตาราง 5.1

ตาราง 5.1 แสดงขั้นตอนการทำความสะอาดผิวแผ่นซิลิกอนเบื้องต้น

ขั้นตอน	เทคนิค	อุณหภูมิ(°C)	เวลา	หมายเหตุ
Super sonic in solution(SSS)	DI Water	-	5 mins	
Surface cleaning	DI Water			Rinse
	HNO ₃	hot	10 mins	Boil
	DI Water	-	5 sec	Rinse
	DI Water	hot	5 mins	Boil
	DI Water	hot	5 mins	Boil
	DI Water	-	5 sec	Rinse
	Tri Chlo	hot	5 mins	Boil
Super sonic in solution(SSS)	Acetone	-	3 mins	-
Slice etching	DI Water	-	-	Rinse
	HF 5 %	-	-	Rinse
	DI Water	-	-	Rinse
	DI Water	-	-	Rinse

(3) กระบวนการออกซิเดชัน (ชั้นฉนวน)

การสร้างชั้นซิลิกอนไดออกไซด์ในขั้นตอนนี้เพื่อจะเป็นชั้นฉนวนทางไฟฟ้า ฉะนั้นจึงไม่จำเป็นที่จะต้องสร้างหนามากเพื่อถ่ายเทความร้อนได้ดีจึงสร้างออกไซด์หนาเพียง 2000 Å โดยใช้กระบวนการแบบแห้ง เพียงอย่างเดียว โดยมีเงื่อนไขดังนี้

- อัตราการให้ก๊าซออกซิเจน	1200	cc/min
- อุณหภูมิ (°C)	1000	°C
- เวลา	3	hr.

(4) กระบวนการสร้างชั้นอิเล็กทรอนิกส์

จะใช้อุปกรณ์ Vacuum evaporator ทำการเคลือบอะลูมิเนียมลงบนแผ่นผิวหน้าของชั้นซิลิกอนไดออกไซด์ที่มีความหนาประมาณ 1 ไมครอน

(5) กระบวนการโฟโตลิโทกราฟีมาสก์ 1

ใช้กระจกมาสก์ที่ 1 เป็นต้นแบบสำหรับการสกัดส่วนของอะลูมิเนียมที่ไม่ต้องการออก ขั้นตอนนี้จะใช้น้ำยาไวแสงชนิดบวก คือ AZ และมีขั้นตอนแสดงดังตาราง 5.2

ตาราง 5.2 แสดงขั้นตอนการโฟโตลิโทกราฟี มาสก์ที่ 1

ขั้นตอน	เทคนิค	อุณหภูมิ(°C)	เวลา	หมายเหตุ
โฟโตลิโทกราฟี	Spin(5000rpm)	25	30 วินาที	Az1350J
	Prebake	95	25 นาที	
Developed	Expose	-	10 วินาที	Mask I
	Az Develop 1	-	30 วินาที	Rinse
	Az Develop 2	-	30 วินาที	Rinse
	DI Water	-	10 วินาที	Rinse
	DI Water	-	10 วินาที	Rinse
Post-bake		95	25 นาที	

(6) การสกัดชั้นอะลูมิเนียม

สารละลายที่ใช้ละลายชั้นอะลูมิเนียมได้แก่ สารละลายผสมซึ่งมีกรดฟอสฟอรัส จุ่มแน่นผลึกที่ผ่านขั้นตอนที่ 5 ลงในสารละลายนี้ ซึ่งมีอุณหภูมิราว 50 C เป็นเวลา 1-2 นาที

(7) การลอกชั้นสารไวแสงชนิดบวก

จุ่มแผ่นผลึกลงใน อะซีโตน ประมาณ 1 นาที แล้วล้างด้วยน้ำบริสุทธิ์ประมาณ 1-2 นาที และเป่าแห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน

(8) กระบวนการ ซินเตอร์ริง

ทำการ ซินเตอร์ริง เพื่อให้ได้ส่วนสัมพัทธ์ที่เป็นโอห์มมิก โดยการทิ้งแผ่นผลึกไว้ในบรรยากาศไนโตรเจน ดังมีรายละเอียดดังตาราง แสดงขั้นตอนการ ซินเตอร์ริง ดังแสดงตาราง 5.3

ตาราง 5.3 แสดงเงื่อนไขการซินเตอร์ริงอลูมิเนียม

ขั้นตอน	เทคนิค	อุณหภูมิ(°C)	เวลา	หมายเหตุ
ซินเตอร์ริง	อลูมิเนียม	N ₂ 1000	500	12 นาที

(9) กระบวนการโฟโตลิโทกราฟีมาสก์ 2

ใช้กระจกมาสก์ที่ 2 เป็นต้นแบบในการเปิดช่องเพื่อสร้างชั้นโลหะออกไซด์ (SnO_x) โดยใช้เทคนิค life off โดยมีขั้นตอนการโฟโตลิโทกราฟีดังแสดงตาราง 5.4

ตาราง 5.4 แสดงขั้นตอนการโฟโตลิโทกราฟี มาสก์ที่ 1

ขั้นตอน	เทคนิค	อุณหภูมิ(°C)	เวลา	หมายเหตุ
โฟโตลิโทกราฟี	Spin(5000rpm)	-	30 วินาที	Az 5014
	Prebake	90	90 วินาที	-
	Expose	-	5 วินาที	-
Develops	Az Developer	-	30 วินาที	Rinse
	Az Developer	-	30 วินาที	Rinse
	DI Water	-	10 วินาที	Rinse
	DI Water	-	10 วินาที	Rinse
Post-bake	-	115	90 วินาที	-

(10) กระบวนการสร้างโลหะออกไซด์ (SnO_x)

โดยใช้กระบวนการสปัตเตอร์ริงเพื่อสร้างชั้นโลหะออกไซด์(SnO_x) โดยมีรายละเอียดดังตารางที่ 5.5

ตาราง 5.5 แสดงเงื่อนไขในการสปัตเตอร์ริง

ขั้นตอน	เทคนิค	อุณหภูมิ(°C)	เวลา	หมายเหตุ
สปัตเตอร์ริง	อาร์เอฟ-สปัตเตอร์	อาร์กอน-ออกซิเจน	<100	30 นาที

* ขั้นตอนการสปัตเตอร์ริงและวิธีสปัตเตอร์ริงจะแสดงในภาคผนวก ก.

(11) กระบวนการลอกน้ำยาไวแสง

สารไวแสงจะยังคงอยู่ภายใต้โลหะออกไซด์ สามารถลอกออกโดยมีรายละเอียด ดังตาราง 5.6

ตาราง 5.6 แสดงขั้นตอนการลอกสารไวแสง Az 5014

ขั้นตอน	เทคนิค	อุณหภูมิ(°C)	เวลา	หมายเหตุ
ลอกฟิล์ม	Az Develop 200	80	20 mins	-
	DI Water	25	1 mins	-
	DI Water	hot	5 mins	เด็ด

(12) กระบวนการ ซินเตอร์ริง

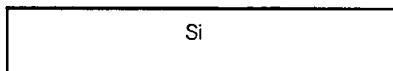
หลังจากได้ชั้นโลหะออกไซด์(SnO_x) ในส่วนที่ต้องการแล้วจะต้องนำมา ออกซิเดชันในอากาศ ซึ่งจะได้ (SnO_2) ซึ่งมีรายละเอียดดังตาราง 5.7

ตาราง 5.7 แสดงขั้นตอนการ ซินเตอร์ริง ทินออกไซด์

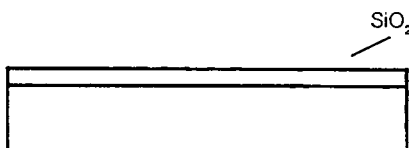
ขั้นตอน	เทคนิค	บรรยากาศ (cc/min)	อุณหภูมิ($^{\circ}\text{C}$)	เวลา	หมายเหตุ
สปัตเตอร์ริง	SnO_2 Sintering	$\text{N}_2\text{-O}_2$ 1000 (80:20)	400	3 hr.	กรณีไม่เติม ตัวคะตะลิสต์

ลักษณะโครงสร้างของวงจรตามลำดับการสร้างแสดงได้ดังรูป 5.11 ซึ่งจะเป็นขั้นตอนที่ไม่มี การเติมสารคะตะลิสต์ในฟิล์ม SnO_2

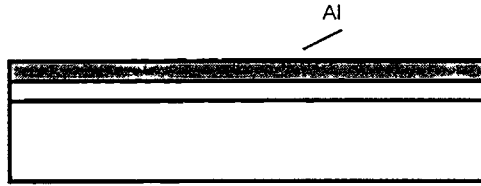
ขั้นตอน (1)-(2) แผ่นเริ่มต้น



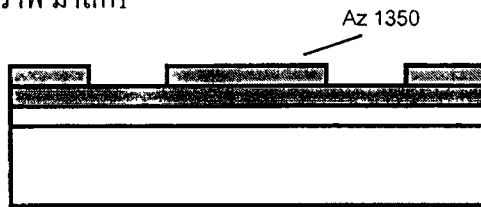
ขั้นตอน (3) การออกซิเดชัน



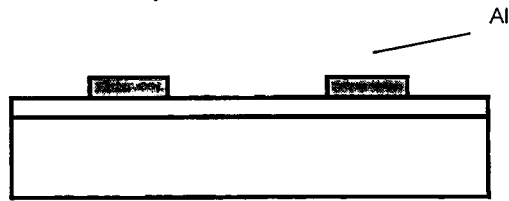
ขั้นตอน (4) การเคลือบขั้วโลหะด้วยการเคลือบในสุญญากาศ



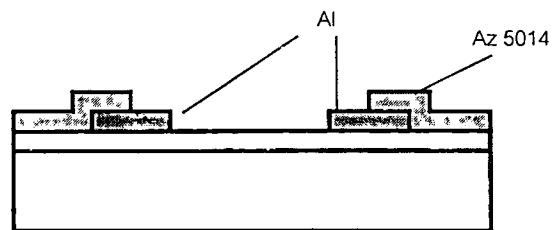
ขั้นตอน (5) โฟโตลิโทกราฟี มาส์ก 1



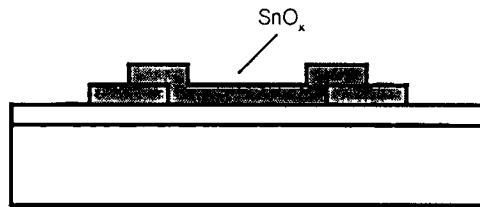
ขั้นตอน (7)-(8) ลอกฟิล์ม + ซินเตอร์ริงอลูมิเนียม



ขั้นตอน (9) โฟโตลิโทกราฟี มาส์ก 2



ขั้นตอน (10)-(12) สเป็คเตอรืริง ทินออกไซด์+ซินเตอรืริง



รูปที่ 5.11 แสดงโครงสร้างขั้นตอนการสร้างหัววัดก๊าซแบบอิเล็กทรอนิกส์ 2 ขั้ว โดยใช้อุณหภูมิการซินเตอรืริงต่ำกว่า 500 °C

5.3.2 กระบวนการสร้างหัววัดก๊าซ ที่อุณหภูมิซินเตอรืริงมากกว่า 500 °C

ลำดับขั้นตอนกระบวนการสร้างหัววัดก๊าซจะมีขั้นตอนย่อยๆคล้ายกับลำดับขั้นตอนกระบวนการสร้างหัววัดก๊าซในกรณีใช้อุณหภูมิในการซินเตอรืริงต่ำกว่า 500 °C คือ

1. เตรียมวัสดุฐานรอง (เหมือนกับข้อ 1 ในหัวข้อ 5.3.1)
2. การทำความสะอาดผิวแผ่นซิลิกอนเริ่มต้น (เหมือนกับข้อ 2 ในหัวข้อ 5.3.1)
3. การออกซิเดชัน(เหมือนกับข้อ 3 ในหัวข้อ 5.3.1)
4. กระบวนการโฟโวลติโทรกราฟฟีมาสก์ 1(เหมือนกับข้อ 9 ของกระบวนการโฟโวลติโทรกราฟฟีมาสก์ 2 ในหัวข้อ 5.3.1)
5. กระบวนการสร้างทินออกไซด์ โดยใช้กระบวนการสเป็คเตอรืริง (เหมือนกับข้อ 10 ในหัวข้อ 5.3.1)
6. ลอกชั้นน้ำยาไวแสง(เหมือนกับข้อ 11 ในหัวข้อ 5.3.1)
7. กระบวนการซินเตอรืริงทินออกไซด์

หลังจากสามารถสร้างฟิล์มทินออกไซด์ แล้วนำมาซินเตอรืริงจะแสดงดังรายละเอียดในตาราง 5.8

ตาราง 5.8 แสดงกระบวนการ Sintering

ขั้นตอน	เทคนิค	อุณหภูมิ(°C)	เวลา	หมายเหตุ
ซินเตอรืริง	SnO _x Sintering	800	3 hr	อุณหภูมิ ซินเตอรืริง

9. กระบวนการโฟโวลติโทรกราฟฟีมาสก์ 2 (เหมือนกับข้อ 9 ในหัวข้อ 5.3.1)

10. กระบวนการสร้างชั้นอิเล็กทรอนิกส์(เหมือนกับข้อ 4 ในหัวข้อ 5.3.1)

11. การลอกชั้นน้ำยาไวแสง(เหมือนกับข้อ 11 ในหัวข้อ 5.3.1)

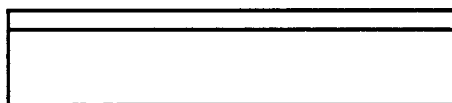
12. กระบวนการ ซินเตอร์ริง (เหมือนกับข้อ 8 ในหัวข้อ 5.3.1)

ลักษณะโครงสร้างของวงจรตามลำดับขั้นตอนสร้างหัววัดก๊าซที่ใช้อุณหภูมิในการซินเตอร์ริง
600 °C และ 800 °C แสดงได้ดังรูป 5.13

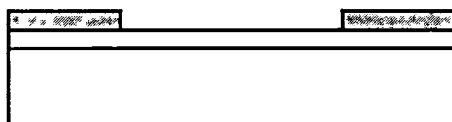
ขั้นตอน (1)-(2) แผ่นเริ่มต้น



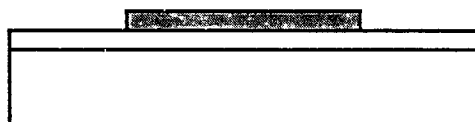
ขั้นตอน (3) ออกซิเดชัน



ขั้นตอน (4) โฟโตลิโทกราฟี มาส์ก 1



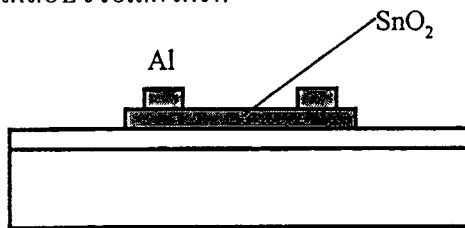
ขั้นตอน (5)-(8) สปีดเตอร์ริง+ซินเตอร์ริง



ขั้นตอน (9) โฟโตลิโทกราฟี มาส์ก 2



ขั้นตอน (10)-(12) การเคลือบขั้วอิเล็กโตรด



รูปที่ 5.12 แสดงโครงสร้างขั้นตอนการสร้างหัววัดก๊าซแบบอิเล็กโตรด 2 ขั้ว ที่อุณหภูมิซินเตอร์ริง 600 °C และ 800 °C

5.3.3 กระบวนการสร้างหัววัดก๊าซโดยการเติมสารคะตะลิสต์

ในการได้หัววัดก๊าซ ที่เติมสารคะตะลิสต์ให้กับฟิล์มบางทินออกไซด์ โดยสารคะตะลิสต์ที่เติม คือ PdCl_2 และ $\text{CuSO}_4 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ ที่ความเข้มข้น 0.1 % mole , 0.5 % mole และ 1.0 % mole และจากการข้อมูลการวิจัยพบว่าการเติมสารคะตะลิสต์ PdCl_2 และ CuSO_4 เมื่อผ่านการซินเตอร์ริงที่อุณหภูมิ 800 °C นาน 50 นาที จะมีผลต่อความไวในการตรวจจับก๊าซของทินออกไซด์มาก ดังนั้น จึงทำการเติมสารคะตะลิสต์และซินเตอร์ริง ที่อุณหภูมิ 800 °C นาน 5 นาที ซึ่งมีขั้นตอนการสร้างดังนี้

1. ขั้นตอนที่ 1-7 จะเหมือนกับในหัวข้อ 5.3.2
2. กระบวนการโฟโตลิโทกราฟีมาส์ก 1 (เหมือนกับข้อ 9 ของกระบวนการโฟโตลิโทกราฟี มาส์ก 2 ในหัวข้อ 5.3.1)

3. สปิน โคตติง(Spinner coating) เคลือบสาร PdCl_2 และ $\text{CuSO}_4 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ ที่ใช้ความเร็ว 5000 รอบ/นาที โดยใช้ความเข้มข้นของตัวละลาย 0.1 % mole , 0.5 % mole และ 1.0 % mole

4. ลอกฟิล์ม Az5014

5. กระบวนการซินเตอร์ริง

หลังจากสามารถสร้างฟิล์ม SnO_x แล้วนำมา ซินเตอร์ริง จะแสดงดังรายละเอียดในตาราง 5.9

ตาราง 5.9 แสดงกระบวนการ Sintering

ขั้นตอน	เทคนิค	อุณหภูมิ($^{\circ}\text{C}$)	เวลา	หมายเหตุ
ซินเตอร์ริง	PdO , CuO Sintering	800	50 นาที	อุณหภูมิ ซินเตอร์ริง

6. กระบวนการ โฟโตลิโทกราฟี มาส์ก 2 (เหมือนกับข้อ 9 ในหัวข้อ 5.3.1)

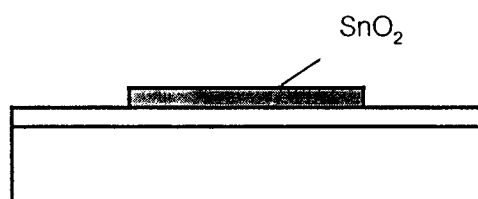
7. กระบวนการสร้างชั้นอิเล็กโทรด(เหมือนกับข้อ 4 ในหัวข้อ 5.3.1)

8. การลอกชั้นน้ำยาไวแสง(เหมือนกับข้อ 11 ในหัวข้อ 5.3.1)

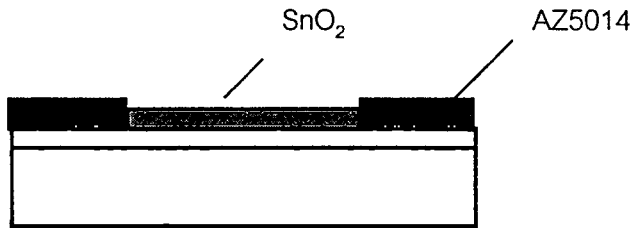
9. กระบวนการ ซินเตอร์ริง ชั้นอิเล็กโทรด(เหมือนกับข้อ 8 ในหัวข้อ 5.3.1)

ลักษณะโครงสร้างของจวรรวมตามลำดับขั้นตอนสร้างหัววัดก๊าซที่ใช้อุณหภูมิในการซินเตอร์ริง 800°C และเติมสารละลาย แสดงได้ดังรูป 5.13

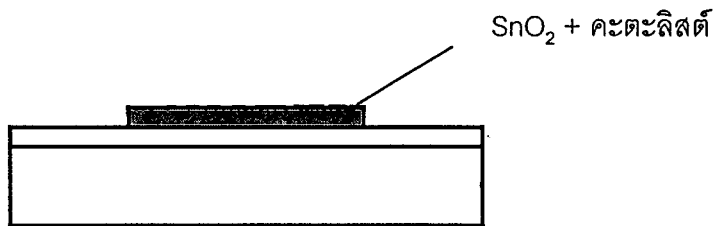
ขั้นตอนที่ (1) แผ่นเริ่มต้น



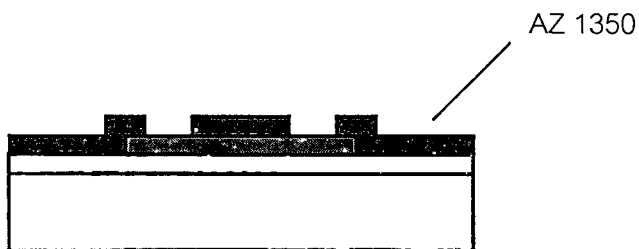
ขั้นตอนที่ (2) โฟโตลิโทกราฟี มาส์ก 1



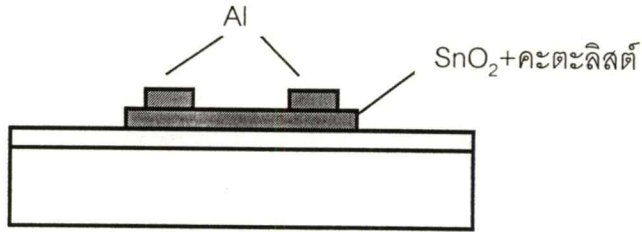
ขั้นตอนที่ (3) และ (5) เคลือบสารอะตะลิสต์+ซินเตอร์ริง



ขั้นตอนที่ (6) โฟโตลิโทกราฟี มาส์ก 2



ขั้นตอนที่ (13) – (15) สร้างขั้วอิเล็กโตรด(Evaporation)และซินเตอร์รีง

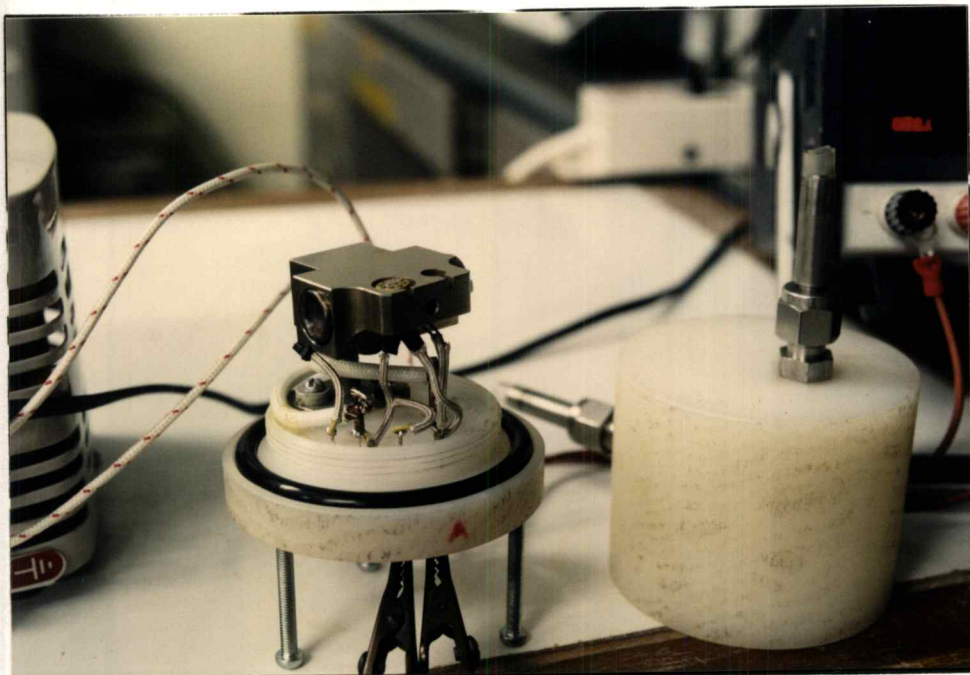


รูปที่ 5.13 แสดงโครงสร้างขั้นตอนการสร้างหัววัดก๊าซแบบอิเล็กโตรด 2 ขั้ว ที่ใช้อุณหภูมิซินเตอร์รีง 800 °C และเติมคะตะลิสต์

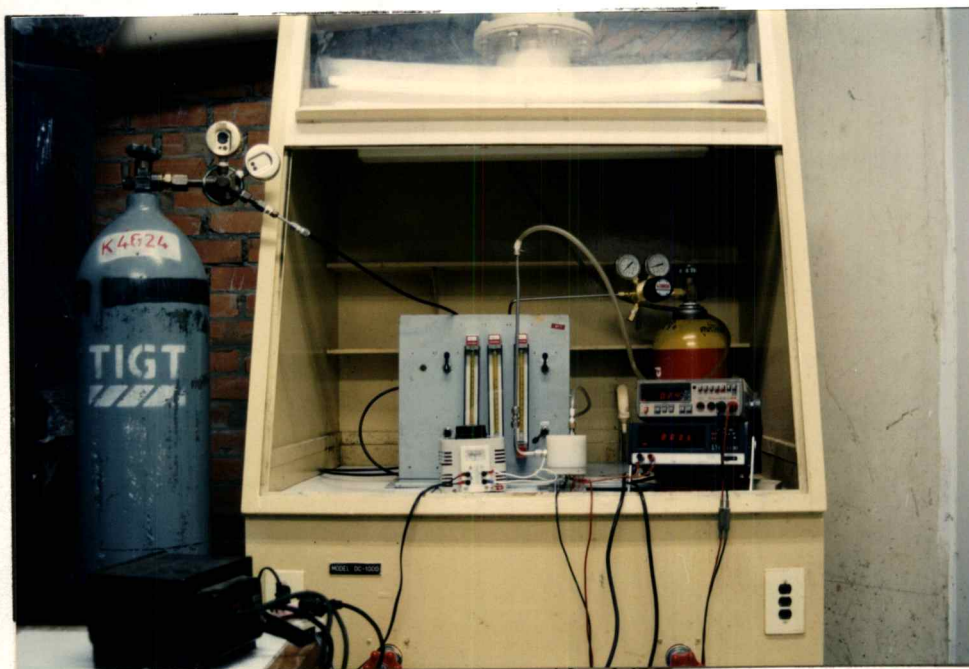
หัววัดก๊าซเซนเซอร์จะถูกเก็บบนตัวถัง TG-8 จะแสดงดังรูป 5.14 และเมื่อทำการวัดที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะถูกสร้างบนฮีตเตอร์ดังแสดงในรูป 5.15 ส่วนรูปที่ 5.16 จะเป็นระบบการวัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์



ภาพที่ 5.14 แสดงวงจรถ่ายก๊าซเซนเซอร์ที่สร้างเสร็จแล้ว บนตัวถัง TG-8



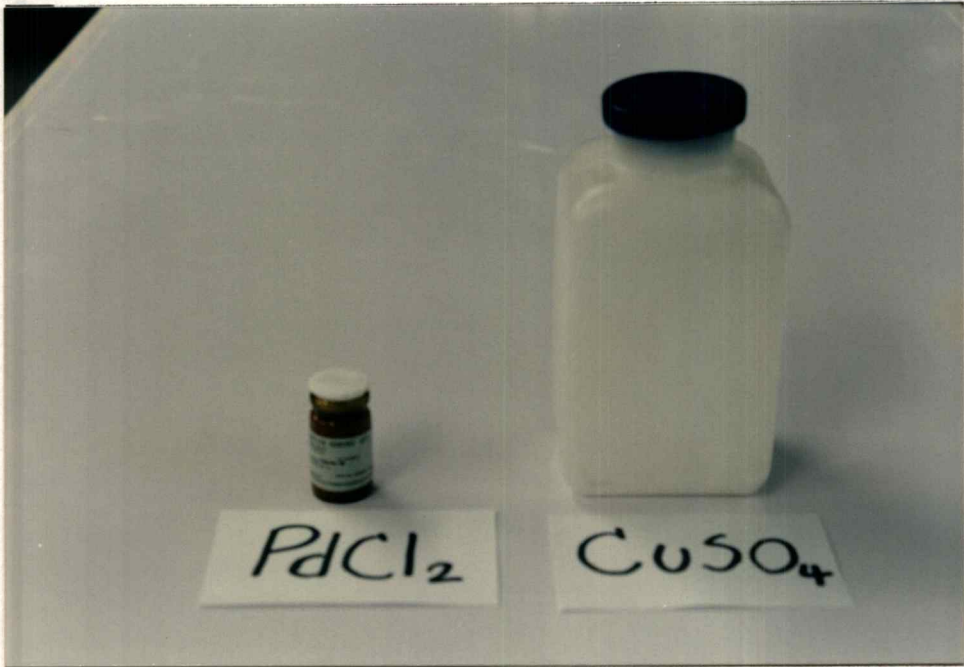
รูปที่ 5.15 แสดงหัววัดก๊าซเซนเซอร์ที่บรรจุลงบนตัวฮีตเตอร์



รูปที่ 5.16 แสดงหัววัดก๊าซบนระบบการวัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

การเติมสารคะตะลิสต์ในการทดลองนี้จะใช้สาร PdCl_2 และ $\text{CuSO}_4 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ ดังแสดงในรูป

ที่ 5.17



ภาพที่ 5.17 ภาพแสดงสารคะตะลิสต์

บทที่ 6

การทดลองและผลการทดลอง

จากบทที่ 4 ได้กล่าวถึง ที่ใช้ในการสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์ และกระบวนการสร้างแล้ว ในบทนี้จะกล่าวถึงการศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มที่สร้างขึ้นในเงื่อนไขที่ดีที่สุด โดยพิจารณาจากการทดสอบก๊าซ โดยคุณสมบัติของฟิล์มที่สร้างขึ้นจะนำมาวิเคราะห์เพื่อทราบถึงกลไกและพฤติกรรมของฟิล์ม ซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป

6.1 การศึกษาเงื่อนไขอัตราส่วนของ Ar-O₂

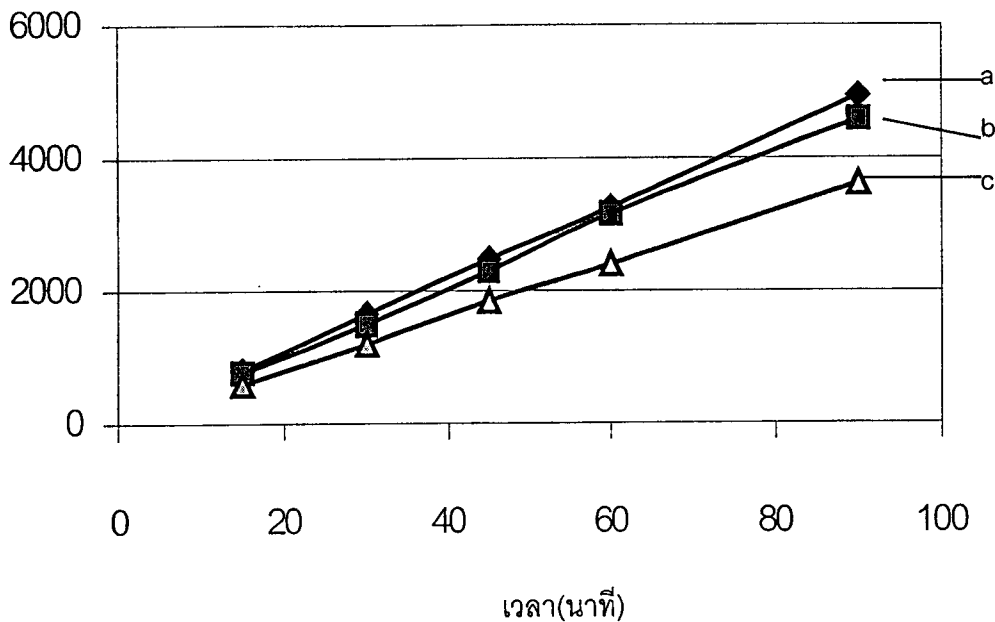
การสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์ โดยการสปัตเตอร์ริง แบบ อาร์เอฟ(RF) ที่มีก๊าซอาร์กอนเป็นก๊าซหลักในการเกิดพลาสมา และมีก๊าซออกซิเจนเป็นส่วนผสม โดยก๊าซผสมของ Ar-O₂ ใช้ในอัตราส่วนอัตรา 100:0, 85:15 และ 50:50 เป็นกลไกในการเกิดพลาสมา ดังนั้นจึงได้ทำการศึกษา เพื่อจะหาอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุดที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้งานทำหัววัดก๊าซเซนเซอร์ต่อไป

6.1.1 การศึกษาอัตราการสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์

กระบวนการสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์ จากการใช้ ระบบสปัตเตอร์ริง แบบ อาร์เอฟ โดยจะมีเงื่อนไขหลักดังในหัวข้อ 4.3 ดังนั้น ในหัวข้อนี้จะเป็นการศึกษาอัตราการสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์ จากก๊าซผสม Ar-O₂ ในอัตราส่วน 100:0, 85:15 และ 50:50 โดยในการศึกษาครั้งนี้ใช้ กำลังเข้าที่ทุกของ แหล่งกำเนิดคลื่นความถี่วิทยุ เท่ากับ 150 วัตต์ และการควบคุมอุณหภูมิของฐานรองให้ต่ำกว่า 100 °C ซึ่งผลศึกษาอัตราการสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์จากก๊าซผสม Ar-O₂ ในอัตราส่วนต่างๆ แสดงในรูปที่ 6.1

จากผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 6.1 ได้แสดงให้เห็นว่า อัตราการสร้างฟิล์มโดยใช้ Ar-O₂ ในอัตราส่วน 85:15 มีค่าเท่ากับ 51 °A/min จะมีค่าใกล้เคียงกับอัตราส่วน 100:0 ที่มีค่าเท่ากับ 53 °A/min และมากกว่าในอัตราส่วน 50:50 ที่มีค่าเท่ากับ 41 °A/min มาก นั้นแสดงให้เห็นว่าปริมาณของอาร์กอนในแชมเบอร์จะมีผลต่ออัตราการสร้างฟิล์ม

ความหนา SnO_x ($^{\circ}\text{A}$)



รูปที่ 6.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์มบางทินออกไซด์ กับเวลาที่ใช้ใน

การสปีดเตอร์ริง โดยใช้ Output Power เท่ากับ 150 W

- (a) อัตราส่วนก๊าซผสม Ar-O₂ เท่ากับ 100:0
- (b) อัตราส่วนก๊าซผสม Ar-O₂ เท่ากับ 85:15
- (c) อัตราส่วนก๊าซผสม Ar-O₂ เท่ากับ 50:50

6.1.2 ช่วงความดันก๊าซในการเกิด Dark Space

ช่วงความดันที่เกิด Dark space จะเป็นช่วงที่เกิดพลาสมา ที่มีค่าสนามไฟฟ้าสูงสุด โดยช่วงดังกล่าวจะรวมถึงการเกิดแบบชั่วขณะและไม่เสถียร ดังนั้นช่วงที่ใช้งานได้จริงจึงเป็นช่วงที่แคบดังตารางที่ 6.1 และรูปที่ 6.2 แสดงฟิล์มที่เกิดจากการสร้างฟิล์มในช่วงที่ไม่เหมาะสมที่ผ่านการซินเตอร์ริงแล้ว ซึ่งจะเห็นได้ว่า มีบางส่วนของฟิล์มที่หลุดออกมาและเมื่อทำการเอกซเรย์ ดิฟแฟกชัน พบว่าฟิล์มดังกล่าวเป็นอะมอर्फัส เพราะไม่ปรากฏยอดสัญญาณที่ 2 เท่าของมุมแบรกกิงแสดงในรูปที่ 6.3

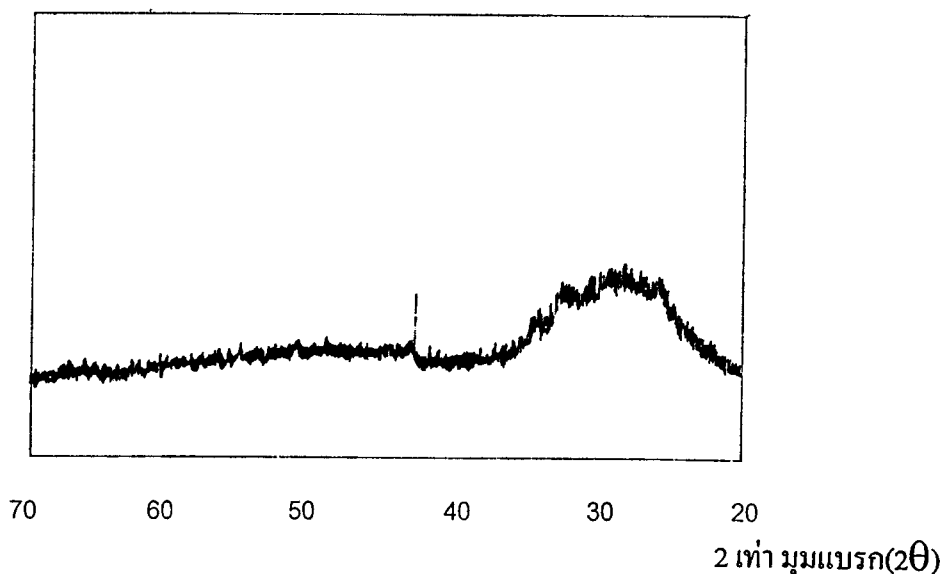
ตารางที่ 6.1 แสดงความแตกต่างความดันของก๊าซผสม Ar-O₂ ที่เกิด Dark space

เงื่อนไข	Ar(100:0)	Ar(85:15)	Ar(50:50)
ช่วงเกิด Dark space	1-14 Pa	1-13 Pa	3-10 Pa
ช่วงที่ใช้งานจริง	5-10 Pa	5-10 Pa	7-10 Pa



รูปที่ 6.2 แสดงรูปถ่ายผิวหน้าของฟิล์มบางทินออกไซด์ โดยใช้ความดันก๊าซผสม Ar-O₂ (50:50) ที่ 4-5 Pa และผ่านการซินเตอร์ริงที่อุณหภูมิ 400 °C

ความเข้ม(arb.units)



รูปที่ 6.3 แสดงผลการวิเคราะห์ของฟิล์มบางทินออกไซด์จากการเอกซเรย์ดิฟแฟกชัน โดยใช้ความดันก๊าซผสม Ar-O₂ (50:50) ที่ความดัน 4-5 Pa และผ่านการซินเตอร์ริงที่อุณหภูมิ 400 °C

จากการทดลองช่วงความดันก๊าซที่ทำให้เกิดพลาสมาของอัตราส่วน Ar-O₂ ในอัตราส่วนที่ต่างกันจะให้ช่วงที่เกิดพลาสมาเหมือนกัน แต่ความกว้าง Drak Space จะต่างกัน กล่าวคือฟิล์มที่สร้างจากอัตราส่วน Ar-O₂ ในอัตราส่วน 100:0 จะให้ความกว้างมากกว่าอัตราส่วน 85:15 และ 50:50 ตามลำดับ แต่เมื่อพิจารณาถึงช่วงความดันที่สามารถฟิล์มที่ใช้งานได้จริงจะเห็นว่า อัตราส่วน Ar-O₂ ในอัตราส่วน 100:0 จะให้ความกว้างใกล้เคียงกับอัตราส่วน 85:15 คือ 5-10 Pa ในขณะที่ในอัตราส่วน 50:50 จะให้ช่วงความดันที่สามารถฟิล์มที่ใช้งานได้จริงเพียง 7-10 Pa โดยช่วงที่ไม่สามารถใช้งานได้จริงจะแสดงในรูปที่ 6.2 และเมื่อนำฟิล์มดังกล่าวมาเอกซเรย์ดิฟแฟกชัน พบว่าช่วงความดันดังกล่าวจะไม่ปรากฏยอดสัญญาณที่มุม 2θ เลข ซึ่งจะสามารถสรุปได้ว่าช่วงความดันดังกล่าวจะให้ฟิล์มเป็นอะมอร์ฟัส

6.1.3 การศึกษาความไวของหัววัดก๊าซ

การทดลองนี้จะเป็นการศึกษาความไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์ที่อุณหภูมิห้อง โดยการนำฟิล์มที่สร้างจากการ Ar-O₂ ในอัตราส่วนทั้งสามและผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 400 °C นาน 3 ชั่วโมง

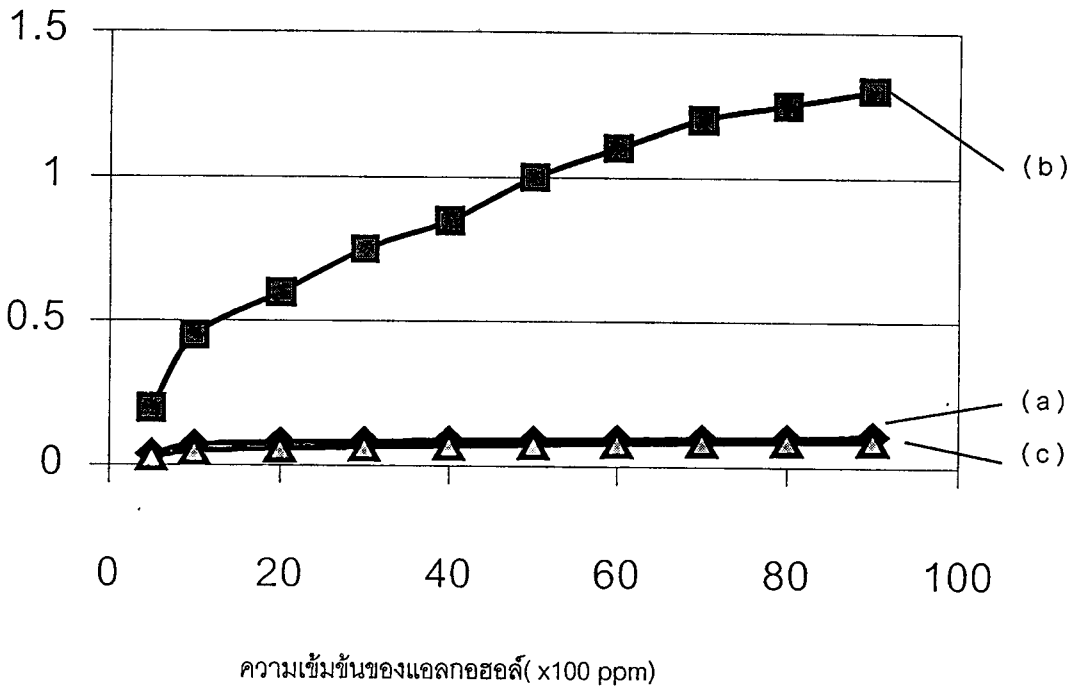
ในบรรยากาศอากาศสังเคราะห์ $N_2:O_2$ (80:20) ซึ่งทำการศึกษาความไวในการตอบสนองต่อเอทินแอลกอฮอล์ ในช่วงความเข้มข้น 450-9000 ppm โดยที่

$$\Delta R = R - R_{res}$$

R = ค่าความต้านทานของฟิล์มบางทินไดออกไซด์ที่สภาวะปกติ

และ R_{res} = ค่าความต้านทานของฟิล์มบางทินไดออกไซด์ขณะทำการตรวจจับก๊าซ

ความไวการตรวจจับ ($\Delta R/R$)



รูปที่ 6.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์กับความเข้มข้นแอลกอฮอล์ ในเงื่อนไขปริมาณออกซิเจนในอาร์กอนที่อัตราส่วนต่าง ๆ

(a) อัตราส่วน Ar-O₂ (100:0)

(b) อัตราส่วน Ar-O₂ (85:15)

(c) อัตราส่วน Ar-O₂ (50:50)

จากการทดลองที่กล่าวมานี้จะเห็นได้ว่า ถึงแม้ฟิล์มบางทินไดออกไซด์ที่สร้างจากอัตราส่วนต่างๆที่ใช้ปริมาณออกซิเจนในก๊าซอาร์กอนจะสามารถมีค่าความไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์ที่

อุณหภูมิห้องได้ แต่เมื่อพิจารณาความไวในการตรวจจับก๊าซ พบว่าการสร้างฟิล์มโดยใช้เงื่อนไข Ar-O₂ (85:15) จะสามารถให้การเปลี่ยนแปลงความไวที่ดีที่สุด และยังมีช่วงความดันของก๊าซในการสปีดเตอร์ริงได้กว้างมาก เมื่อพิจารณาถึงช่วงความดันของก๊าซผสมที่ทำให้เกิด Dark space

6.2 การศึกษาคุณสมบัติฟิล์มบางทินออกไซด์ที่ใช้ Ar-O₂(85:15)

จากการทดลองที่ 6.1 ทำให้ได้อัตราส่วนของออกซิเจนในอาร์กอนที่ใช้ในการสปีดเตอร์ริง แต่ช่วงความดันดังกล่าวยังเป็นช่วงที่กว้าง ดังนั้นในการทดลองในหัวข้อนี้จะทำการศึกษาเพื่อหาช่วงที่เหมาะสมในการสปีดเตอร์ริง (RF Diode Sputtering) ที่มีการเสถียรและคุณภาพของฟิล์มที่ดีที่สุด โดยการสปีดเตอร์ริงเพื่อนำไปทำการวิเคราะห์ด้วย SEM (Scanning electron microscope) การวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction) และการวัดค่าสภาพความต้านทานผิว

ถึงแม้ว่าเงื่อนไขสำคัญที่กำหนดว่า

- ความต่างศักย์ที่ตกคร่อมเป้า 2 กิโลโวลต์
- กำลังความถี่วิทยุ 200 วัตต์
- ระยะห่างระหว่างฐานรองถึงเป้า 3.5 เซนติเมตร
- ใช้เนื้อสาร SnO₂ 99.99% เป็นวัสดุเป้าที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 8 เซนติเมตรและมีความหนา 0.8 เซนติเมตร
- ใช้ก๊าซผสม Ar-O₂ ในอัตราส่วน 85.15

แต่เมื่อใช้ความดันก๊าซผสมอาร์กอน-ออกซิเจนในช่วง 1-13 ปาสกาลจะสร้างฟิล์ม SnO_x ได้เหมือนกัน แต่ภายใต้ความดันก๊าซผสมช่วงดังกล่าว จะทำให้เกิดฟิล์มบางทินออกไซด์ที่ต่างกัน

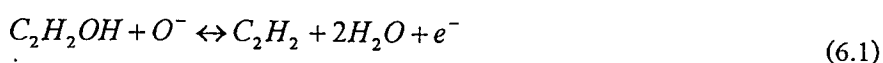
6.2.1 ผลความดันก๊าซ Ar-O₂ ต่อค่าความต้านทานผิว

ผลจากการนำฟิล์มบาง SnO_x ที่ได้จากการสปีดเตอร์ริง ทำการซินเตอร์ริงที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศ N₂-O₂ (80:20) และทดสอบกับแอลกอฮอล์ที่อุณหภูมิห้อง จะนำมาวัดค่าความต้านทานผิวดังแสดงในตารางที่ 6.2 แสดงผลของความต้านทานผิวของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่เงื่อนไขต่าง ๆ จะเห็นได้ว่าค่าความต้านทานผิว (R_s) จะเริ่มลดลง หลังจากการสปีดเตอร์ริง, ซินเตอร์ริง และเมื่อนำฟิล์มที่ผ่านขั้นตอนการซินเตอร์ริงแล้วมาทดสอบในการตรวจจับ เอทิลแอลกอฮอล์ ผลดังกล่าวอธิบายได้ว่าฟิล์มที่สร้างขึ้นมานี้ จะมีปริมาณของออกซิเจนในทินออกไซด์อยู่น้อย โดยฟิล์มที่ได้จะเป็นโครงสร้างแบบอะมอร์ฟัส จึงทำให้ฟิล์มมีสภาพความต้านทานสูง

ตารางที่ 6.2 แสดงผลของความต้านทานผิวของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่เงื่อนไขต่าง ๆ

กระบวนการ	ค่าความต้านทานผิว (Ω/\square)				
	P(11-13 Pa)	P(8-10 Pa)	P(6-7 Pa)	P(3-5 Pa)	P(1-2 Pa)
สปีดเตอรั้ง SnO _x ใน (Ar-O ₂)	>10 x 10 ⁶	8x10 ⁵ x1x10 ⁶	2 x 10 ⁶ -5x10 ⁶	>10 x 10 ⁶	>10x10 ⁶
ซินเตอรั้ง SnO ₂ ใน Air	6x10 ⁵	2x10 ⁴	3x10 ⁴	3x10 ⁵	>10x10 ⁶
การตรวจจับ แอลกอฮอล์ ที่ อุณหภูมิห้อง	5x10 ⁵	5x10 ³	1x10 ⁴	1x10 ⁵	8x10 ⁶

แต่หลังจากที่เราให้ความร้อนกับฟิล์มในบรรยากาศของอากาศที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะทำให้มีการปรับโครงสร้างของฟิล์มเกิดขึ้นใหม่ เนื่องจากการเกิดกระบวนการออกซิเดชันของ SnO_x กับออกซิเจนในอากาศ ก็จะทำให้หึ่งค์ประกอบของ SnO₂ มากขึ้น ซึ่งผลโดยรวมทำให้ค่าสภาพความต้านทานผิวของฟิล์มจะลดลงประมาณ 10 เท่า จากนั้นเมื่อเรานำฟิล์มที่ผ่านการซินเตอรั้งแล้วไปทดสอบ ในการตรวจจับแอลกอฮอล์ก็จะเกิดการลดลงของค่าความต้านทานผิวของฟิล์มอีกครั้ง ซึ่งมีสาเหตุจากฟิล์มบาง SnO₂ ไปยังผิวออกซิเจน (O⁻) เมื่อทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแอลกอฮอล์จะได้ผลดังสมการ 6.1

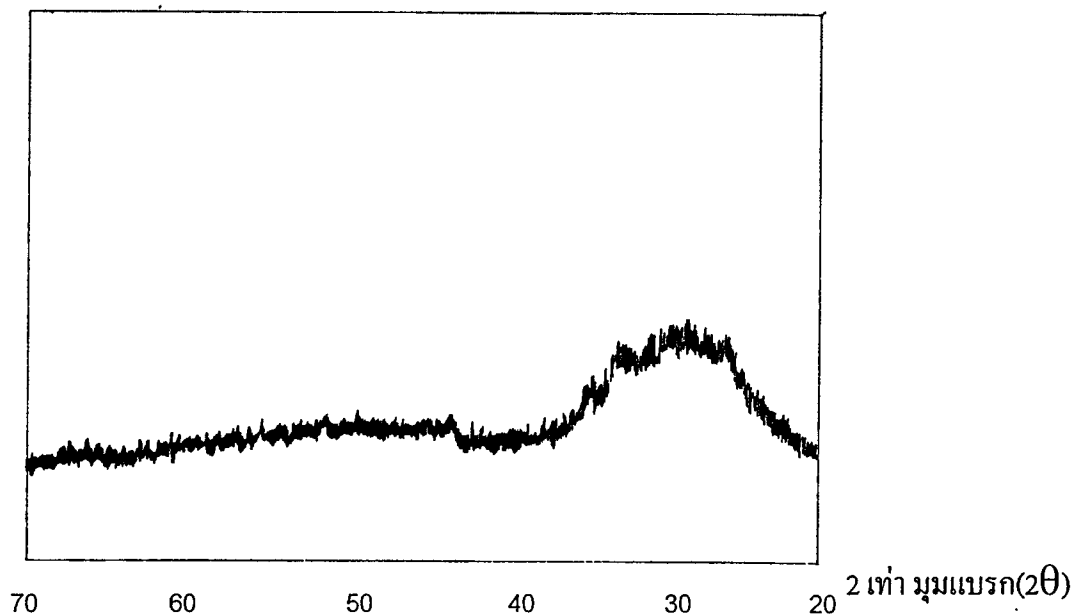


ซึ่งจะทำให้เกิดการเพิ่มจำนวนของอิเล็กตรอนในแถบความนำของสารกึ่งตัวนำ SnO₂ ชนิดเอ็น ดังนั้นจะทำให้ฟิล์มบาง SnO₂ มีสภาพความต้านทานผิวลดลง

6.2.2 การศึกษาผิวหน้าของฟิล์มบางที่น็อกไซด์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ ดิฟแฟกชัน สเปกตรัม

จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ ดิฟแฟกชัน สเปกตรัม พบว่า ฟิล์มที่ไม่ได้ผ่านขั้นตอนการซินเตอร์ริง ทำให้ได้ฟิล์มแบบอะมอร์ฟัส ดังแสดงในรูปที่ 6.5 เพราะสัญญาณที่ได้จะไม่พบความเข้มของยอดสัญญาณ SnO_2 เลย

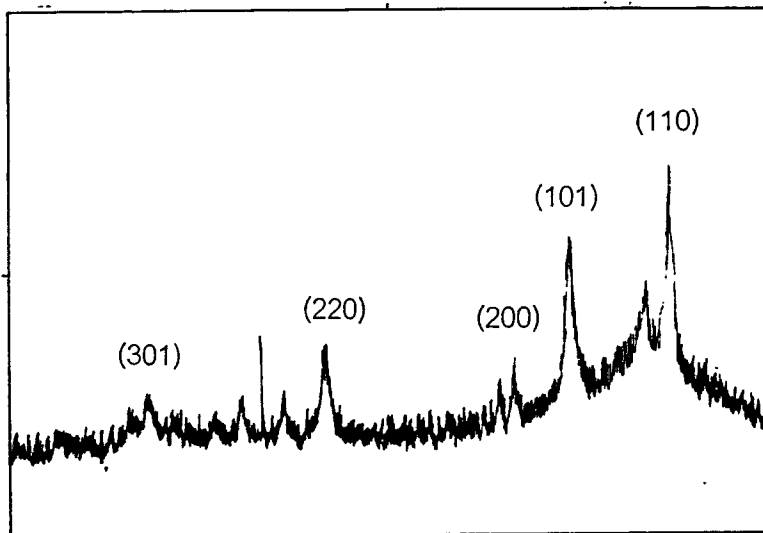
ความเข้ม(arb.units)



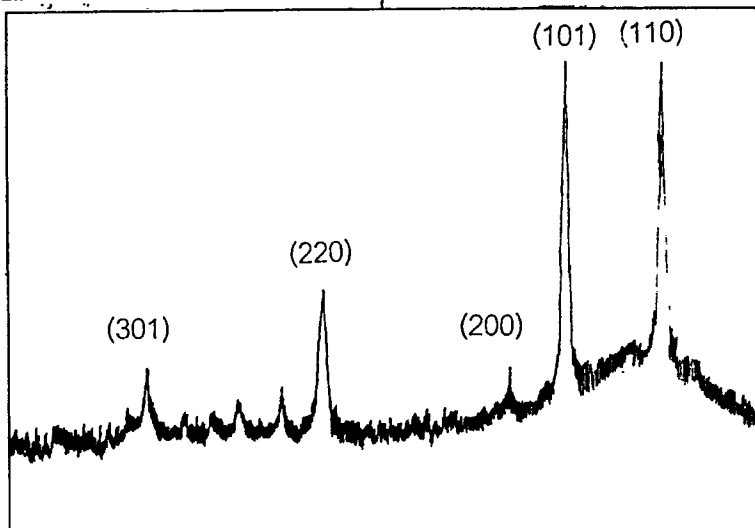
รูปที่ 6.5 ผลการวิเคราะห์ฟิล์มบาง SnO_x ที่ไม่ได้ผ่านการซินเตอร์ริง ด้วยเครื่องเอกซเรย์ ดิฟแฟกชัน (ใช้ $\text{CuK}\alpha$)

แต่สำหรับฟิล์มที่ผ่านขั้นตอนการซินเตอร์ริงที่ 400 องศาเซลเซียสนาน 3 ชั่วโมง ในบรรยากาศของ $\text{N}_2:\text{O}_2$ (80:20) ปรากฏว่าจะได้ฟิล์มแบบโพลีคริสตัลที่มีขนาดความเข้มของยอดสัญญาณที่ตำแหน่ง 2 เท่าของมุมแบรค ดังแสดงในรูปที่ 6.6 (a), (b), (c), (d) และ (e) ซึ่งในองค์ประกอบของผลึกแบบโพลีคริสตัล SnO_2 จะเกิดที่มุม 2θ เท่ากับ 26.60° , 33.90° , 37.95° , 51.80° แต่ในรูป 6.6 (b) จะพบยอดสัญญาณที่ตำแหน่ง 27.89° เป็นยอดสัญญาณของซิติคอนซึ่งเป็นฐานรอง จึงเกิดขึ้นได้ในกรณีที่รังสีเอกซ์สามารถทะลุผ่านฟิล์มบางที่น็อกไซด์

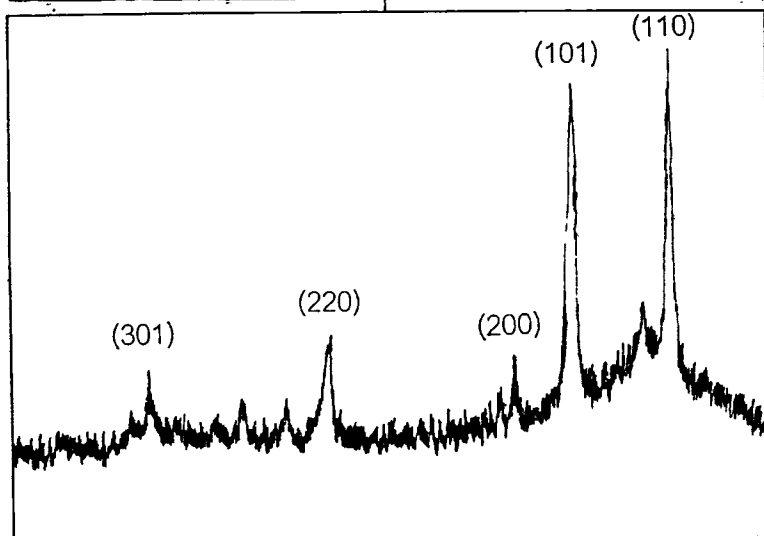
ความเข้ม(arb.units)



(a)



(b)



(c)

70

60

50

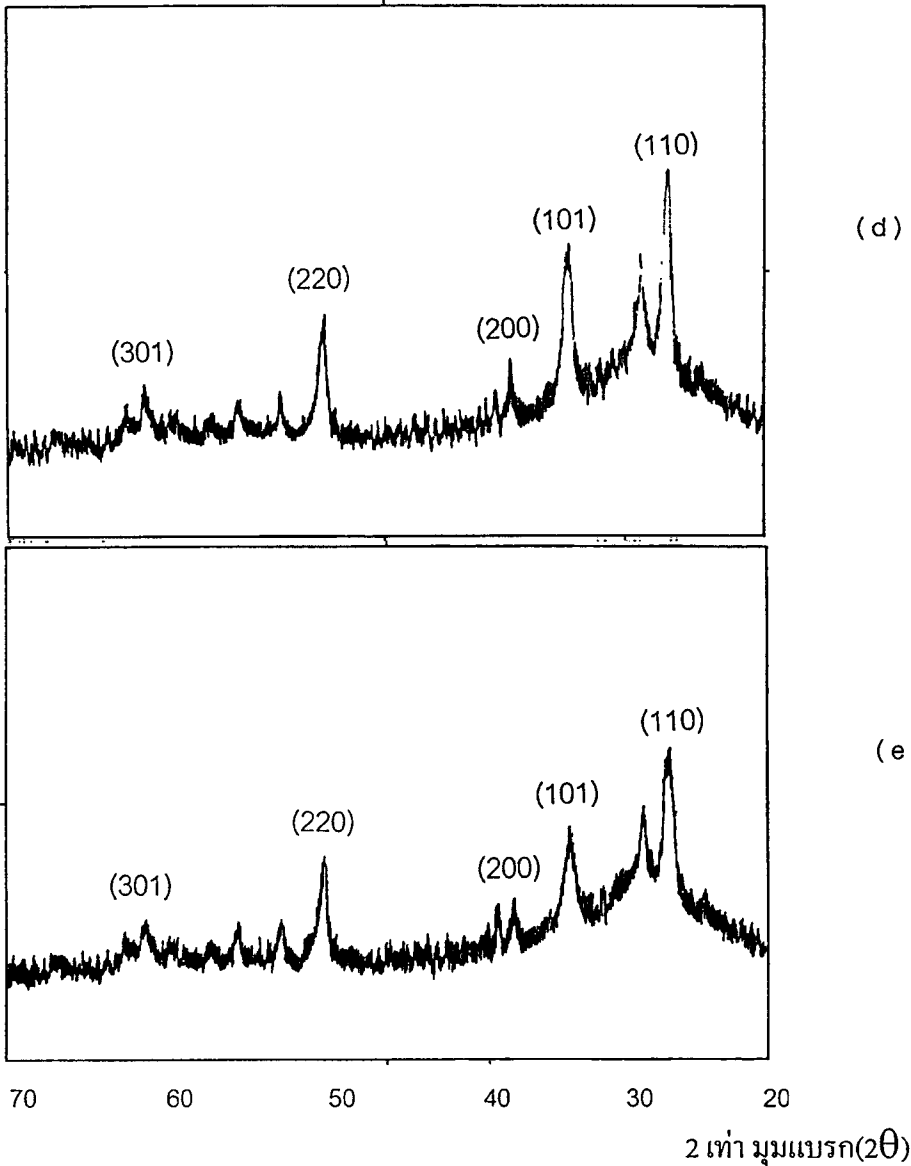
40

30

20

2 เท่า มุมเบรค(2θ)

ความเข้ม(arb. units)



รูปที่ 6.6 แสดงผลการวิเคราะห์ฟิล์มบาง SnO_2 ที่ผ่านการซินเตอร์ที่ 400°C ด้วยเอกซเรย์ ดิฟแฟกชัน

- (a) ฟิล์มที่สร้างจากการใช้ความดันก๊าซผสม 11-13 Pa
- (b) ฟิล์มที่สร้างจากการใช้ความดันก๊าซผสม 8-10 Pa
- (c) ฟิล์มที่สร้างจากการใช้ความดันก๊าซผสม 6-7 Pa
- (d) ฟิล์มที่สร้างจากการใช้ความดันก๊าซผสม 3-5 Pa
- (e) ฟิล์มที่สร้างจากการใช้ความดันก๊าซผสม 1-2 Pa

จากค่ามุมที่ได้จากรูป 6.6 จะสามารถหาค่า d-spacing ที่ตำแหน่งต่างๆจากสมการ (3.1)

ตัวอย่างเช่น ที่มุม $2\theta = 26.60^\circ$ โดยใช้ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ 1.5406 \AA

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

$$d = 1.5406/2\sin\theta$$

$$d = 3.3478 \text{ \AA}$$

เพราะฉะนั้นจากขอดสัญญาณที่ตำแหน่ง 2θ จะสามารถหาค่า Interplanar d-spacing ค่าต่าง ๆ และเมื่อเทียบกับค่า Interplanar d-spacing ของ SnO_2 มาตรฐานจาก JCPDS ดังเลขที่บัตร 41-1445 ในตารางที่ 3.1 ซึ่งจะได้ค่า Interplanar d-spacing และระนาบของผลึกต่าง ๆ ดังนี้

ตารางที่ 6.3 แสดงค่า Interplanar d-spacing และระนาบของผลึกโพลิคริสตอลของ SnO_2

ค่า 2θ ของมุมแบรค	Interplanar d-spacing ($^\circ\text{A}$)จากการทดลอง	Interplanar d-spacing ($^\circ\text{A}$)จากบัตร 41-1445	h k l
26.60	3.350	3.3470	1 1 0
33.90	2.644	2.6427	1 0 1
37.95	2.370	2.3690	2 0 0
51.80	1.765	1.7641	2 1 1
54.75	1.676	1.6750	2 2 0
62.30	1.490	1.4984	3 0 1

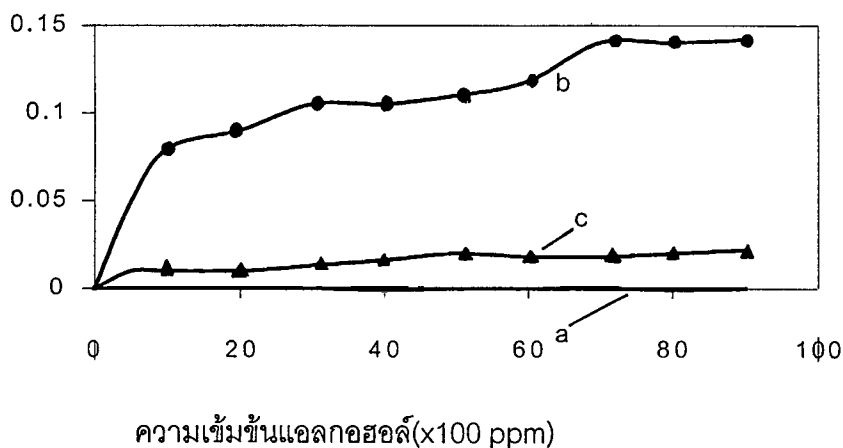
จากการเปรียบเทียบ Interplanar d-spacing ของ SnO_2 ที่ได้จากการทดลองที่แสดงในรูป 6.6 (a), (b), (c), (d) และ (e) จะมีค่าใกล้เคียงกับ Interplanar d-spacing ของ SnO_2 ค่ามาตรฐานจากบัตร 41-1445 ของ JCPDS ซึ่งตำแหน่ง 2θ ดังกล่าวจะเป็นค่าที่ $1/I_0$ มีค่ามากกว่าที่ตำแหน่งอื่น จึงทำให้พบขอดสัญญาณที่ตำแหน่งดังกล่าว และจากค่า Interplanar d-spacing ของ SnO_2 มาตรฐาน ทำให้สรุปได้ว่าผลึกของโพลิคริสตอล ดังกล่าว จึงมีโครงสร้างผลึกแบบ Tetragonal ที่มีค่า Lattice parameter ของผลึกคือ $a : 4.7382$ และ $b : 3.1871$ และเมื่อพิจารณาที่ความเข้มของขอดสัญญาณที่ปรากฏในรูป 6.6 โดยละเอียดแล้วจะพบว่า ความเข้มของขอดสัญญาณในรูป 6.6 (a) และ 6.6 (e) จะมีความเข้มของขอดสัญญาณไม่เด่นชัดมากนัก เมื่อเทียบกับ noise ที่เกิดขึ้น ส่วนในรูป 6.6 (b), (c) และ (d) จะพบความ

เข้มของยอดสัญญาณที่เด่นชัด 4 ตำแหน่ง คือ 26.60° , 33.90° , 37.95° และ 51.80° และในรูป 6.6 (b) ยังพบยอดสัญญาณที่ตำแหน่ง 65.80° ด้วย

6.2.3 การตรวจจับแอลกอฮอล์ของฟิล์มบาง SnO_2

เนื่องจากฟิล์มบาง SnO_2 ที่สร้างขึ้นนี้จะนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านตรวจจับก๊าซ โดยจะทดสอบในการตรวจจับแอลกอฮอล์ โดยความนำของฟิล์มที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าได้ เมื่อมีการดูดซับทางเคมีกับแอลกอฮอล์ ดังนั้นในการศึกษาความไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์ของฟิล์มบาง ($\Delta R/R$) จึงต้องศึกษาถึงลักษณะของฟิล์มที่มีค่าสภาพความต้านทานที่ผิวต่างกัน โดยในที่นี้ $\Delta R = R - R_{\text{res}}$ ซึ่ง R หมายถึงค่าความต้านทานของฟิล์มที่สภาวะปกติ และ R_{res} หมายถึงค่าความต้านทานของฟิล์ม ขณะที่มีการดูดซับทางเคมีกับแอลกอฮอล์ในช่วง 450-9000 ppm

ความไวในการตรวจจับ ($\Delta R/R$)



รูปที่ 6.7 ความสัมพันธ์ของอัตราการเปลี่ยนแปลงความไวในการตอบสนองต่อแอลกอฮอล์

ที่ความเข้มข้น 450-9000 ppm กับค่าสภาพความต้านทานผิวที่ต่างกัน คือ

- ฟิล์มที่สร้างจากการใช้ความดันก๊าซผสม 11-13 Pa (ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงความไว)
- ฟิล์มที่สร้างจากการใช้ความดันก๊าซผสม 8-10 Pa
- ฟิล์มที่สร้างจากการใช้ความดันก๊าซผสม 6-7 Pa
- ฟิล์มที่สร้างจากการใช้ความดันก๊าซผสม 3-5 Pa (ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงความไว)
- ฟิล์มที่สร้างจากการใช้ความดันก๊าซผสม 1-2 Pa (ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงความไว)

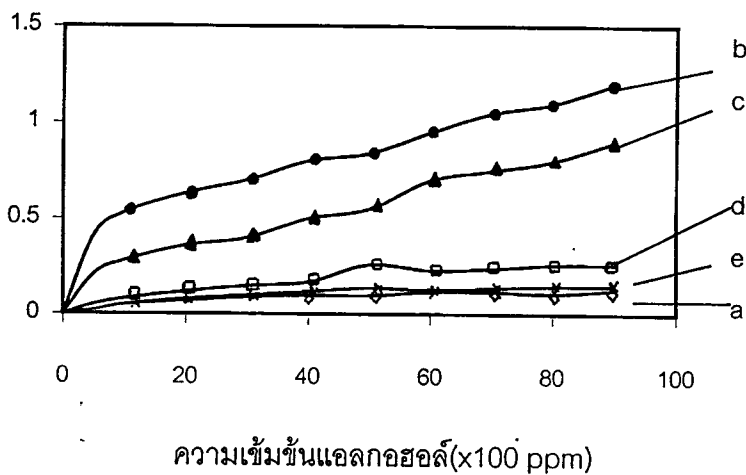
ผลจากการตรวจจับแอลกอฮอล์ของฟิล์มบางที่ไม่ได้ผ่านขั้นตอนการซินเตอร์ริง (รูปที่ 6.7)

จะพบว่า ความไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์ของฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก โดยที่ใน 6.7 (a),

(d) และ (e) จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงความไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์ นั้น แสดงว่า เจือไน (a), (d), และ (e) จะไม่มีการดูดแนบทางเคมี ในขณะที่ 6.7 (b) และ (c) มีการเปลี่ยนแปลงความไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์ แสดงว่า เจือไน (b) และ (c) จะมีการดูดแนบทางเคมี โดยที่ในเจือไน (b) มีการเปลี่ยนแปลงความไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์ได้ดีกว่าเจือไน (c)

แต่เมื่อเราซินเตอร์ริงฟิล์มบาง SnO_x ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสนาน 3 ชั่วโมง ในบรรยากาศของอากาศ (รูปที่ 6.8) จะพบว่า ความไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์จะมีค่าต่างกัน โดยที่ใน (b) ที่มีค่าสภาพความต้านทานต่ำสุด จะให้ความไวของการตรวจจับแอลกอฮอล์สูงกว่า (c), (d) ตามลำดับ ส่วนในเจือไน (a) และ (e) จะให้ความไวของการตรวจจับแอลกอฮอล์น้อยมาก

ความไวในการตรวจจับ($\Delta R/R$)



รูปที่ 6.8 ความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงความไวในการตอบสนองต่อแอลกอฮอล์กับ

ค่าสภาพความต้านทานผิวที่ต่างกัน เมื่อซินเตอร์ริงที่ 400°C คือ

- (a) ฟิล์มที่สร้างจากการใช้ความดันก๊าซผสม 11-13 Pa
- (b) ฟิล์มที่สร้างจากการใช้ความดันก๊าซผสม 8-10 Pa
- (c) ฟิล์มที่สร้างจากการใช้ความดันก๊าซผสม 6-7 Pa
- (d) ฟิล์มที่สร้างจากการใช้ความดันก๊าซผสม 3-5 Pa
- (e) ฟิล์มที่สร้างจากการใช้ความดันก๊าซผสม 1-2 Pa

จากผลการทดลองใช้ความดันก๊าซผสม ในการสปีดเตอร์ริงที่ต่างกันตั้งแต่ 1-13 Pa พบว่าช่วงความดันก๊าซผสมอยู่ในช่วง 3-10 Pa ที่สามารถสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์ เพราะจากการนำฟิล์มที่

สร้างขึ้นมาทดสอบกับก๊าซเซเชนเซอร์ได้ โดยพิจารณาจากการตรวจจับแอลกอฮอล์ดังแสดงในรูป 6.7 และรูป 6.8 และยังพบอีกว่าช่วงความดันก๊าซผสมในช่วง 8-10 Pa จะให้ฟิล์มที่มีความไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์สูงสุด

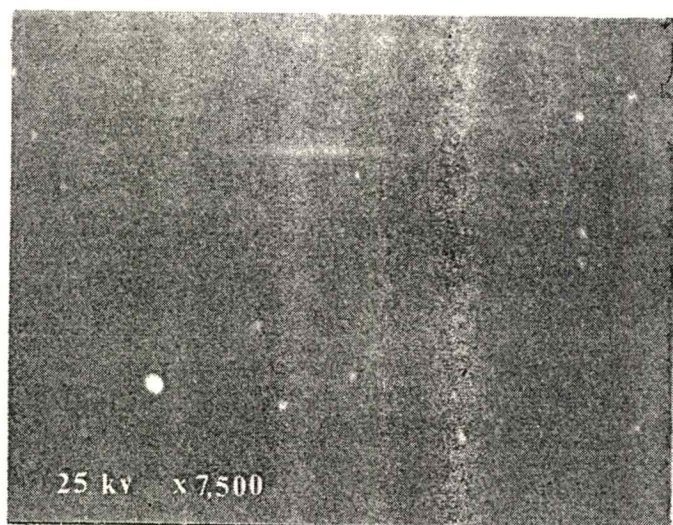
จากผลดังกล่าวทำให้กล่าวได้ว่า การสร้างฟิล์มโดยใช้ความดันก๊าซในช่วง 11-13 Pa และ 1-3 Pa ถึงแม้ว่าจะสามารถทำให้เกิด dark space ได้ แต่ช่วงดังกล่าวมีระยะ dark space ที่ไม่เหมาะสมคือ ในช่วงความดันก๊าซ 11-13 Pa เป็นช่วงที่มีความดันก๊าซใน chamber มีค่ามากเกินไป จึงทำให้ความกว้างของ dark space น้อยเกินไป จนอาจทำให้เกิดสารเจือที่ไม่ต้องการมาเคลือบบนฐานรอง ในขณะที่ในช่วงความดันก๊าซ 1-3 Pa เป็นช่วงที่มีความดันก๊าซใน chamber มีค่าน้อยเกินไป จึงทำให้ความกว้างของ dark space มากเกินไป จึงเกิดการคดสสารที่ไม่มีเสถียรภาพและใช้เวลาในการสปีดเตอร์ริงมากกว่า ดังนั้นเงื่อนไขในรูปที่ 5.6 (a) และ (e) พบขอดีสัญญาณที่ตำแหน่งต่าง ๆ ในองค์ประกอบของผลึก แบบโพลิคริสตอล SnO_2 ที่มีความเข้มของสัญญาณไม่มากนัก เมื่อเทียบกับ noise ที่เกิดขึ้น

6.3 การศึกษาผลของอุณหภูมิในการซินเตอร์ริงฟิล์มบาง SnO_x

ในการทดลองในการเปลี่ยนแปลงความดันก๊าซผสมในหัวข้อ 6.2 ทำให้ได้เงื่อนไขที่เหมาะสมในการสปีดเตอร์ริงเพื่อสร้างฟิล์มบางทินไดออกไซด์ คือ ช่วงความดันก๊าซ 8-10 Pa ดังนั้นในหัวข้อนี้ได้มีการศึกษาอุณหภูมิในการซินเตอร์ริง จะมีผลต่อเม็ดเกรนและผลต่อความไวในการตรวจจับก๊าซ ซึ่งจะศึกษาที่อุณหภูมิในการซินเตอร์ริงที่ 400°C , 600°C และ 800°C ตามลำดับ โดยมีเงื่อนไขในการสปีดเตอร์ริงดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 6.2 และใช้ความดันของก๊าซผสม Ar-O_2 (85:15) ที่ 8-10 Pa

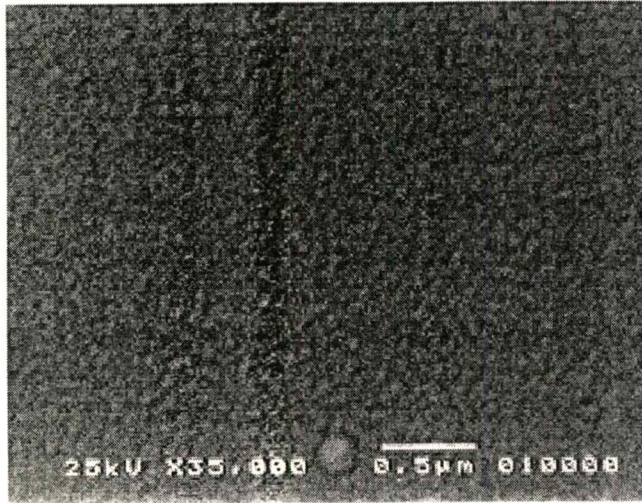
6.3.1 ผลต่อเม็ดเกรน

จากผลการถ่ายภาพผิวหน้าฟิล์มบางทินออกไซด์ (SnO_x) ด้วยเครื่อง (Scanning Electron Microscope Sem) ที่แสดงในรูป 6.9 พบว่าหลังจากการสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์ โดยการสปีดเตอร์ริง ที่ใช้ความดันก๊าซผสม Ar-O_2 (85:15) 8-10 Pa ลักษณะผิวหน้าของฟิล์มที่ได้จะมีเม็ดเกรนที่เล็กมากจึงมีลักษณะเรียบเมื่อใช้กำลังขยาย 7,500 เท่า



รูปที่ 6.5 แสดงภาพถ่ายผิวหน้าของฟิล์มบางทินออกไซด์ด้วยเครื่อง SEM จากการ
สปัตเตอร์ริงในบรรยากาศก๊าซผสมอาร์กอน-ออกซิเจน (85:15)

แต่เมื่อนำฟิล์มที่ได้ทำการสปัตเตอร์ริงในบรรยากาศอากาศสังเคราะห์ ($N_2:O_2 = 80:20$) ที่อุณหภูมิ $400^\circ C$ และ $800^\circ C$ ดังรูปที่ 6.6 พบว่าลักษณะของเม็ดเกรน จะมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังนี้



(a)



(b)

รูปที่ 6.10 แสดงภาพถ่ายผิวหน้าของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่ทำการซินเตอร์รีง 3 ชั่วโมง
ด้วยเครื่อง SEM (Scanning Electron Microscope)

(a) ซินเตอร์รีงที่อุณหภูมิ 400°C

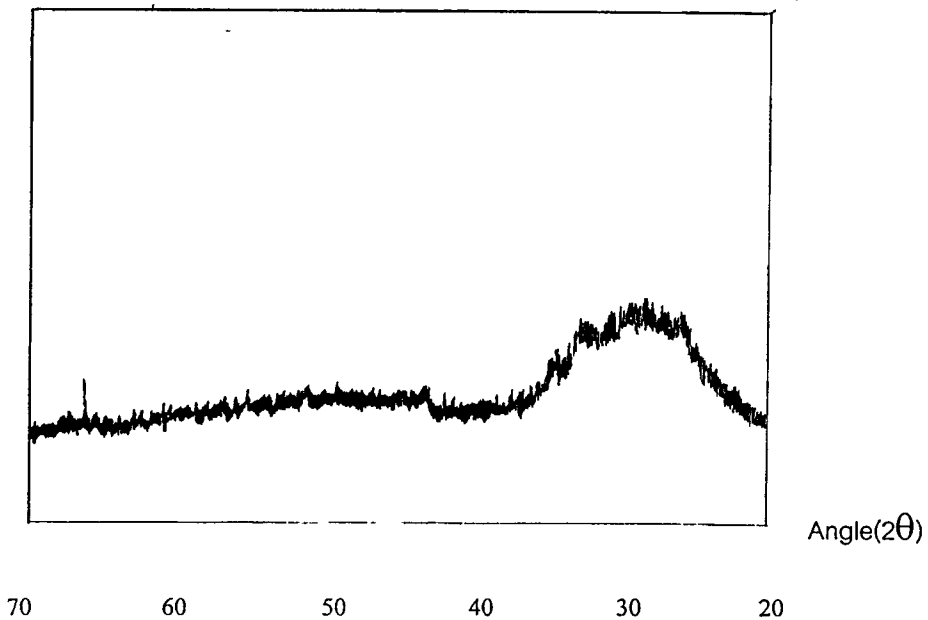
(b) ซินเตอร์รีงที่อุณหภูมิ 800°C

6.3.2 ผลต่อการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

ในหัวข้อนี้จะเป็นการศึกษาผลจากการซินเตอร์ริงฟิล์มบางทินออกไซด์ (SnO_x) จะมีผลต่อการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์อย่างไร โดยการนำฟิล์มบางทินออกไซด์ที่ได้จากเงื่อนไขต่างๆ ศึกษาด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟกชัน สเปกตรัม

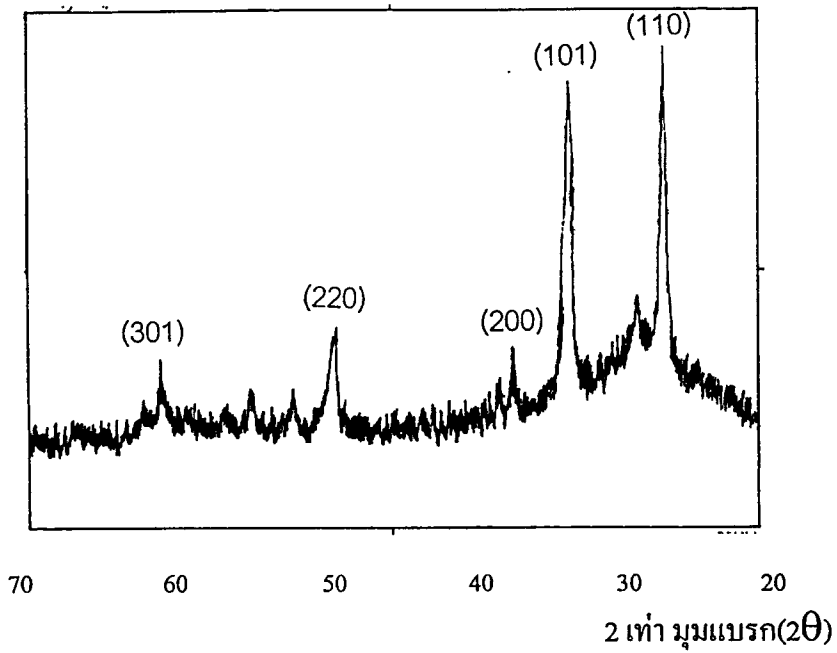
จากการวิเคราะห์ฟิล์มบางทินออกไซด์ SnO_x ที่ไม่ผ่านกระบวนการซินเตอร์ริง พบว่าจะเป็นอะมอร์ฟัส ดังแสดงในรูปที่ 6.11 (a) เพราะไม่พบความเข้มของยอดสัญญาณที่ตำแหน่ง 2θ ในช่วง 20-70 องศาเลย แต่เมื่อนำฟิล์มมาทำการซินเตอร์ริงที่อุณหภูมิ 400°C , 600°C และ 800°C ในรูป 6.11 (b), (c) และ (d) จะพบความเข้มของยอดสัญญาณที่ตำแหน่ง 2θ ต่าง ๆ คือ 26.60° , 33.90° , 37.95° , 51.80° และ 62.30° ซึ่งมีมุมดังกล่าวค่า Interplanar d-spacing จะใกล้เคียงกับค่า Interplanar d-spacing มาตรฐานของโพล์ติคริสตอล SnO_2 ดังแสดงในตาราง 6.2

ความเข้ม(arb.units)

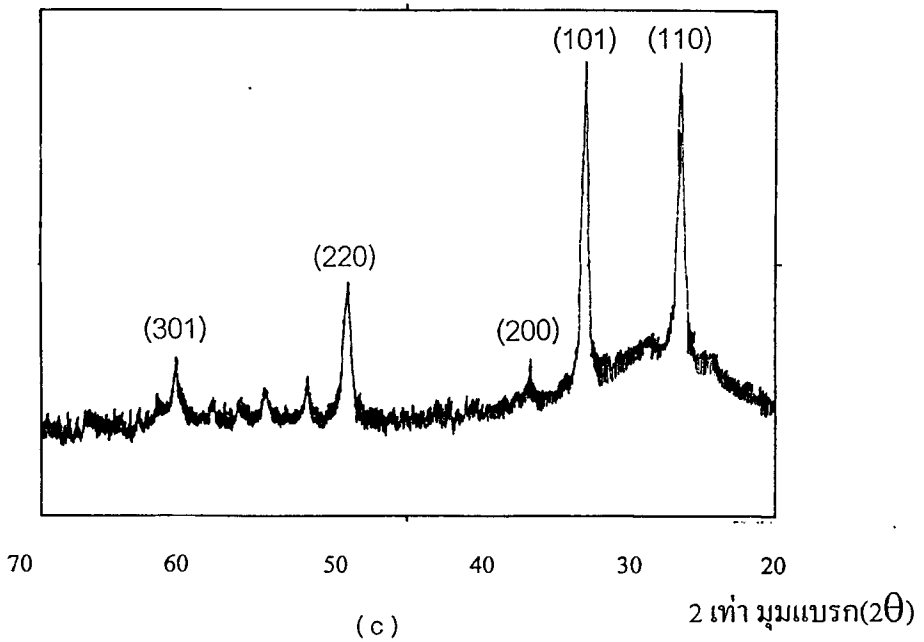


(a)

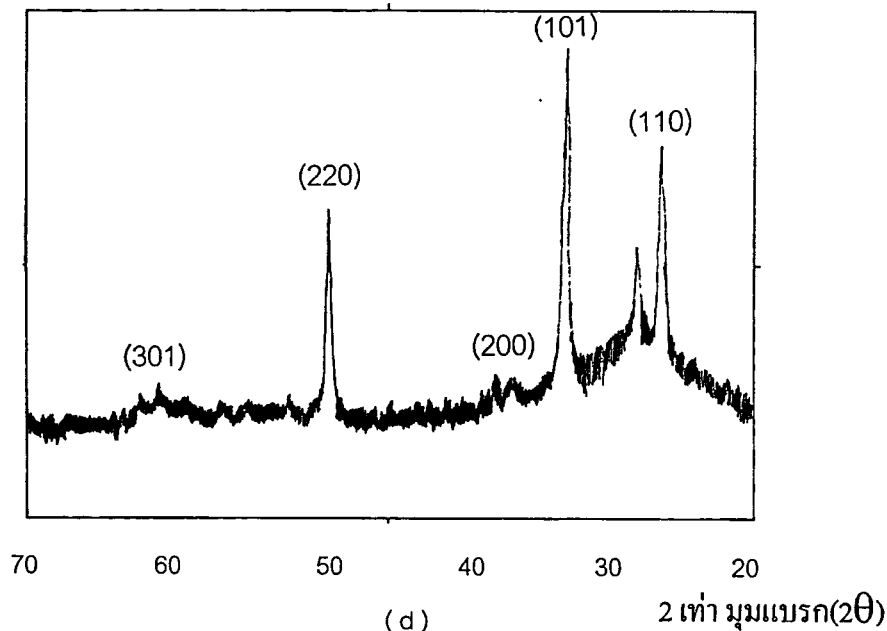
ความเข้ม(arb.units)



ความเข้ม(arb.units)



Intensity (arb. units)



รูปที่ 6.11 รูปแสดงผลการวิเคราะห์ฟิล์มบาง SnO_x ด้วยเครื่องเอกซเรย์ ดิฟแฟกชัน (ใช้ $\text{Cu K}\alpha$) ที่ผ่านการซินเตอร์ริง ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในบรรยากาศ อากาศสังเคราะห์ $\text{N}_2:\text{O}_2$ (80:20)

- (a) ฟิล์มบาง SnO_x ที่ไม่ผ่านการซินเตอร์ริง
- (b) ซินเตอร์ริงที่อุณหภูมิ 400°C
- (c) ซินเตอร์ริงที่อุณหภูมิ 600°C
- (d) ซินเตอร์ริงที่อุณหภูมิ 800°C

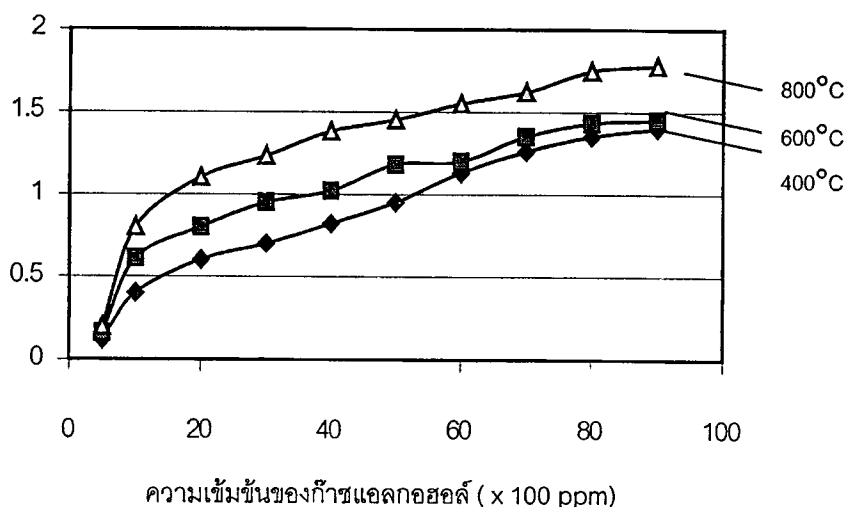
เมื่อพิจารณาโดยละเอียดจากการวิเคราะห์ฟิล์มบางยังพบอีกว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการซินเตอร์ริงฟิล์มบางทินออกไซด์ SnO_x ที่อุณหภูมิ 400 , 600 และ 800°C ความเข้มของยอดสัญญาณที่ตำแหน่ง 33.90° และ 51.80° จะมีค่ามากขึ้นแต่ที่ตำแหน่ง 26.60 และ 62.30° จะมีค่าน้อยลง หรืออาจกล่าวได้ว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการซินเตอร์ริง จะพบว่าฟิล์มบางทินออกไซด์ SnO_x จะมีระนาบ (101) และ (211) ในองค์ประกอบมากขึ้น แต่ระนาบ (110) และ (301) จะน้อยลง

6.3.3 ผลต่อการตอบสนองต่อก๊าซ

ในหัวข้อนี้จะเป็นการศึกษาผลของการเพิ่มอุณหภูมิในการซินเตอร์ริงฟิล์มบางต่อการตอบสนองต่อแอลกอฮอล์และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ในช่วง 450-9000 ppm โดยวิธีการสร้างและวิธีการวัดได้แสดงในบทที่ 5

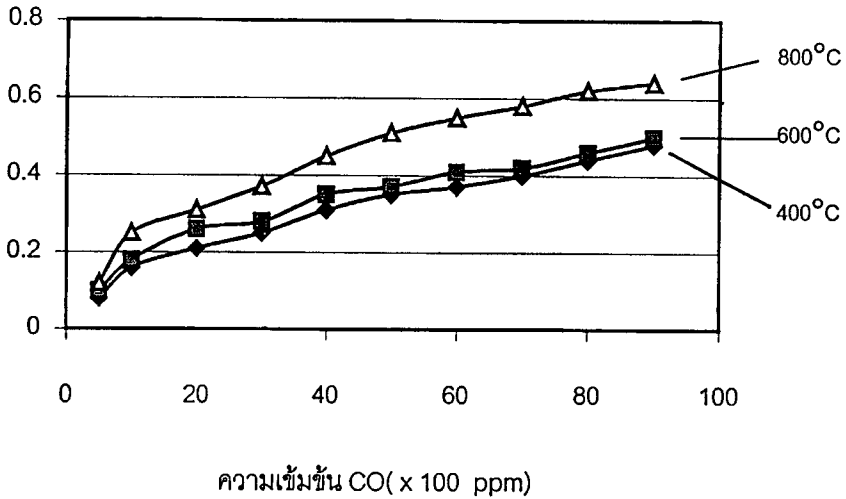
จากผลการทดลองเพิ่มอุณหภูมิในการซินเตอร์ริงของฟิล์มบางทินไดออกไซด์นำมาตรวจจับแอลกอฮอล์ ในช่วงความเข้มข้น 450-9000 ppm ดังแสดงในรูป 6.12 พบว่า การเปลี่ยนแปลงความไวในการตรวจจับจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อ ให้ความเข้มข้นของแอลกอฮอล์มากขึ้น และพบว่า เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการซินเตอร์ริงฟิล์มบาง จาก 400, 600 และ 800°C จะทำให้การเปลี่ยนแปลงความไวในการตรวจจับจะเพิ่มมากขึ้น ตามลำดับ

ความไวในการตรวจจับ ($\Delta R/R$)



รูปที่ 6.12 แสดงความสัมพันธ์ของอัตราการเปลี่ยนแปลงความไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์ที่อุณหภูมิห้อง โดยการซินเตอร์ริงฟิล์มบางทินไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 400, 600 และ 800°C ตามลำดับ

ความไวในการตรวจจับ($\Delta R/R$)



รูปที่ 6.13 แสดงความสัมพันธ์ของอัตราการเปลี่ยนแปลงความไวในการตรวจจับ
ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่อุณหภูมิห้อง โดยการซินเตอร์ริงฟิล์มที่
อุณหภูมิ 400, 600 และ 800 °C ตามลำดับ

ส่วนการนำฟิล์มบางทินออกไซด์ที่ผ่านการซินเตอร์ริง ที่อุณหภูมิต่าง ๆ มาตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ในช่วง 450-9000 ppm ผลที่ได้ดังแสดงในรูป 6.13 จะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงจะเพิ่มมากขึ้น โดยที่ฟิล์มที่ผ่านการซินเตอร์ริงที่อุณหภูมิ 800 °C จะมีการเปลี่ยนแปลงมากกว่า 600 °C และ 400 °C ตามลำดับ

จากผลการทดลองการนำฟิล์มบางที่ผ่านการซินเตอร์ริงอุณหภูมิต่าง ๆ มาตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และแอลกอฮอล์ ในช่วง 450- 9000 ppm จะพบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงความไวของหัววัดก๊าซเมื่อใช้ในการตรวจจับแอลกอฮอล์ จะมีความไวมากกว่าในการตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และยังพบอีกว่าค่าการเปลี่ยนแปลงความไวในการตรวจจับก๊าซที่อุณหภูมิ 800 °C จะมีค่ามากกว่า 600 °C และ 400 °C และฟิล์มที่ผ่านการซินเตอร์ริงที่ 600 °C และ 400 °C จะมีค่าการเปลี่ยนแปลงความไวที่ใกล้เคียงกัน เมื่อให้ความเข้มข้นของก๊าซในปริมาณมาก ๆ (6000-9000 ppm)

6.3.4 การศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางทินออกไซด์

การศึกษาปรากฏการณ์ฮอลล์จะทำให้ได้ค่าตัวแปรทางไฟฟ้า เช่น ค่าสภาพความต้านทาน (Resistivity ρ), ความหนาแน่นของประจุพาหะ (electron concentration n_H) และค่าความคล่องตัว (Hall mobility μ_H) ในขณะที่ทำการตรวจจับแวลกอสอลล์ที่อุณหภูมิห้อง โดยลักษณะชิ้นงานได้แสดงดังรูป 3.8

จากการทดลองใช้กระแสแสดงที่ 500 μA โดยวัดที่สนามแม่เหล็ก 3000 เกาส์ ซึ่งหาค่าวัดแรงดันฮอลล์ (V_H) เฉลี่ย และความต่างศักย์ระหว่างขั้ว (V_R) เฉลี่ยเพื่อที่จะหาค่าตัวแปรทางไฟฟ้าต่าง ๆ ตัวอย่างเช่น ฟิล์มบางทินออกไซด์ซินเตอร์ริง ที่อุณหภูมิ 400°C

$$\text{จะได้ค่า } V_H = 7.50 \text{ mV}, V_R = 20.08 \text{ mV}$$

ค่าสภาพความต้านทานผิว ρ ของฟิล์มบางทินออกไซด์หาได้จากสมการ 3.1

$$\rho = \frac{\pi t}{I} \cdot \frac{V_R}{\ln 2}$$

$$\text{ดังนั้น } \rho = 5.462 \text{ } (\Omega \text{ cm})$$

เมื่อใช้ฟิล์มบางที่มีความหนา 3000 Å ซึ่งสามารถหาค่า Hall coefficient R_H ได้จากสมการ (3.2)

$$R_H = \frac{V_H}{I} \cdot \frac{10^8 xt}{B}$$

$$\text{ดังนั้น } R_H = 14.72$$

ค่าความหนาแน่นของประจุพาหะ จะหาได้จากสมการ (3.3)

$$n = k \frac{1}{qR_H}$$

$$\text{ดังนั้น } n_H = 0.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

และค่าความคล่องตัว จากสมการ (3.4)

$$\mu = \frac{kR_H}{\rho}$$

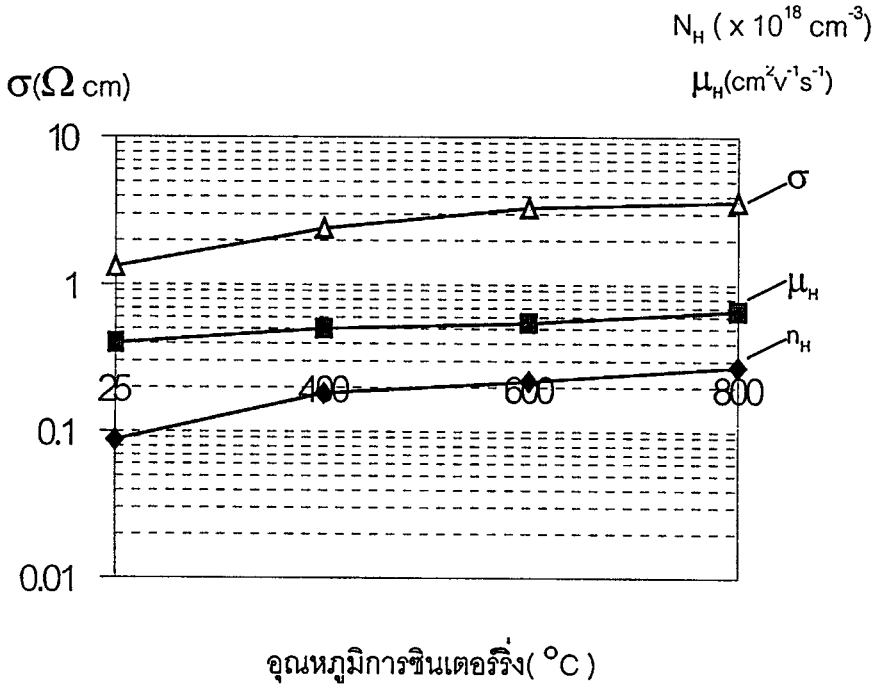
$$\text{ดังนั้น } \mu_H = 2.372 \text{ (cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$$

และเมื่อคำนวณหา ค่าความหนาแน่นของประจุพาหะ (electron concentration n_H) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังตาราง 6.4

ตาราง 6.4 แสดงการเปรียบเทียบค่าตัวแปรทางไฟฟ้าต่างจากการวัดปรากฏการณ์ฮอลล์ ในการตรวจจับแอลกอฮอล์ที่ ความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ 6000 ppm ของฟิล์มบางทินไดออกไซด์ที่สร้างในเงื่อนไขต่าง ๆ

อุณหภูมิ (°C)	ρ (Ωcm)	σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	V_H (mV)	RH (cm^3/C)	n_H ($\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)	μ ($\text{cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	VR (mV)
25	11.627	0.086	9.384	18.412	0.41	1.330	42.752
400	5.462	0.183	7.517	14.721	0.51	2.372	20.082
600	4.651	0.215	6.706	13.153	0.56	3.331	17.101
800	3.597	0.278	5.751	11.291	0.65	3.997	13.226

จากตาราง 6.4 เมื่อนำค่า σ , n_H และ μ_H มาเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงค่า จะได้ดังรูปที่ 6.14

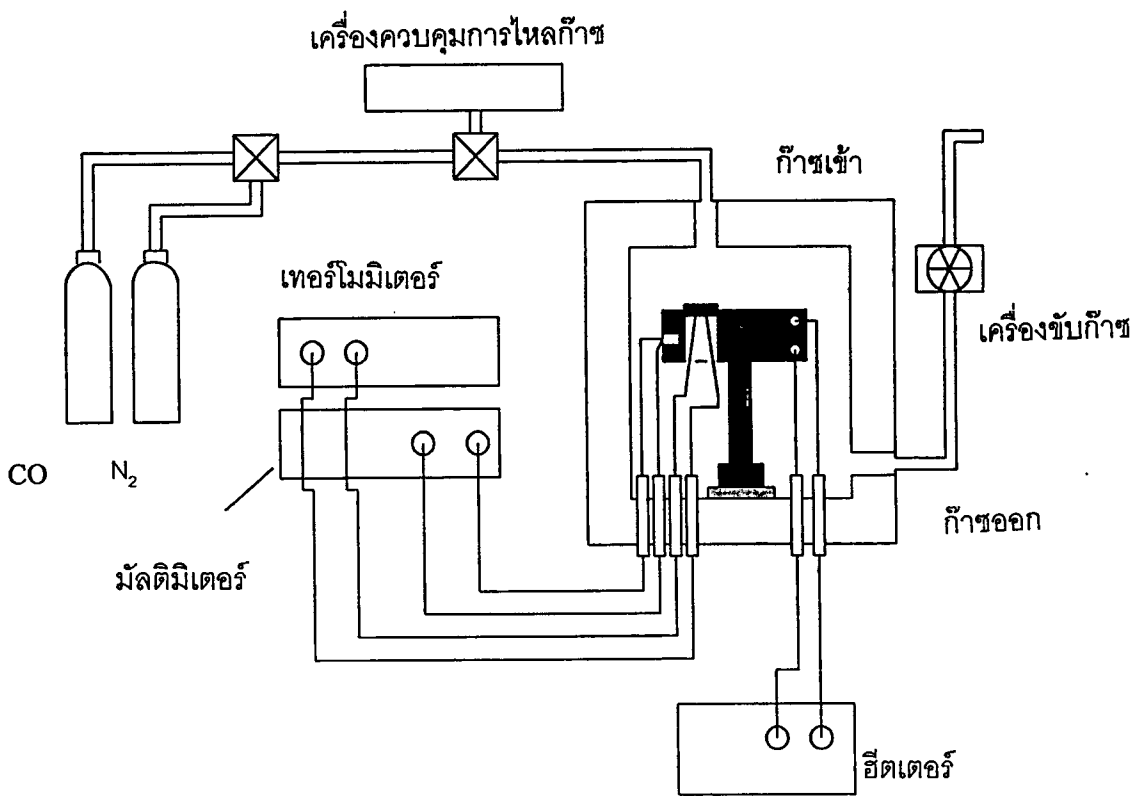


รูปที่ 6.14 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่า σ , n_H และ μ_H จากการวัดปรากฏการณ์ฮอลล์ ในการตรวจจับแอลกอฮอล์ที่ ความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ 6000 ppm ของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่อุณหภูมิซินเตอร์ริง 400 ,600 และ 800 $^{\circ}\text{C}$

จากการทดลองปรากฏการณ์ฮอลล์จะทำให้ได้ ค่าความหนาแน่นของประจุพาหะ (electron concentration n_H), ค่าความนำไฟฟ้า σ และค่าความคล่องตัว (Hall mobility μ_H) ของฟิล์มบางทินไดออกไซด์ที่เงื่อนไขของฟิล์มต่าง ๆ ซึ่งจะเห็นว่า การเพิ่มอุณหภูมิในการซินเตอร์ริงฟิล์มบางเมื่อนำมาตรวจจับแอลกอฮอล์ที่ความเข้มข้น 6000 ppm จะทำให้ค่า σ , μ_H , n_H มีค่าเพิ่มขึ้น จากผลทำให้สรุปได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการซินเตอร์ฟิล์มบาง จะทำให้เกิดการแพร่เข้าไปในเนื้อสารของที่ว่างออกซิเจนซึ่งจะเป็นสาเหตุให้เกิดกระแสฮอลล์ภายในทินออกไซด์

6.4 ผลของอุณหภูมิต่อการตอบสนองก๊าซ

ในหัวข้อที่ผานมานั้นเป็นการทดลองใช้ฟิล์มบางทินไดออกไซด์ในการตรวจจับก๊าซ ที่อุณหภูมิห้องทั้งสิ้น ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าการเปลี่ยนแปลงความไวยังคงมีขนาดน้อยมาก ดังนั้น ในหัวข้อต่อไปนี้จะเป็นการศึกษาผลของการเพิ่มอุณหภูมิขณะวัดจะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความไวในการตรวจจับอย่างไร โดยจะเป็นการเพิ่มอุณหภูมิของฟิล์มขณะตรวจจับในช่วง $25-250^{\circ}\text{C}$ โดยระบบการวัดแสดงดังรูปที่ 6.15 โดยใช้ฟิล์มที่ผ่านการซินเตอร์รีงอุณหภูมิ 800°C



รูปที่ 6.15 แสดงระบบการตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ด้วยฟิล์มบางทินไดออกไซด์ที่อุณหภูมิในช่วง $25-250^{\circ}\text{C}$

6.4.1 ผลของอุณหภูมิต่อการตรวจจับแอลกอฮอล์

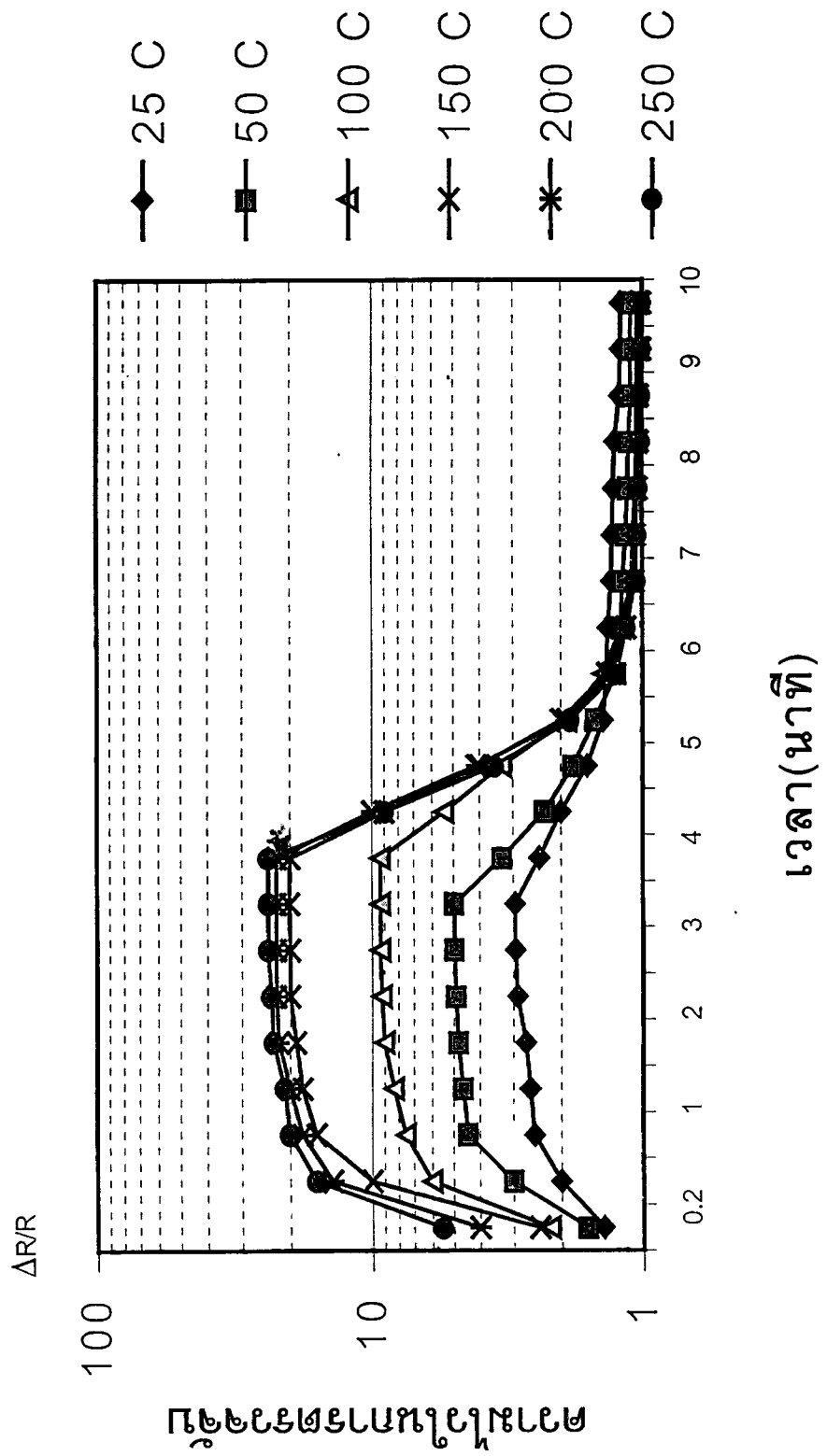
จากผลการเพิ่มอุณหภูมิฟิล์มบางทินออกไซด์ ในช่วง 25-250°C ในการตรวจจับแอลกอฮอล์ ดังรูป 6.16 พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้กับฟิล์มบางทินออกไซด์จาก 25, 50, 100, 150, 200 และ 250°C ตามลำดับ ความไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์จะเพิ่มมากขึ้นอย่างมาก โดยที่การตรวจจับที่อุณหภูมิ 150, 200 และ 250°C จะมีค่าใกล้เคียงกัน และเมื่อพิจารณาเวลาในการจับก๊าซออกจากฟิล์ม ดังตาราง 6.5 จะพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้กับฟิล์มในขณะที่ตรวจจับจะทำให้ระยะเวลาในการจับก๊าซเร็วขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 150°C จะให้พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้กับฟิล์มในขณะที่ตรวจจับจะทำให้ระยะเวลาในการจับก๊าซเร็วที่สุดคือ 2 นาที

6.4.2 ผลของอุณหภูมิต่อการตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

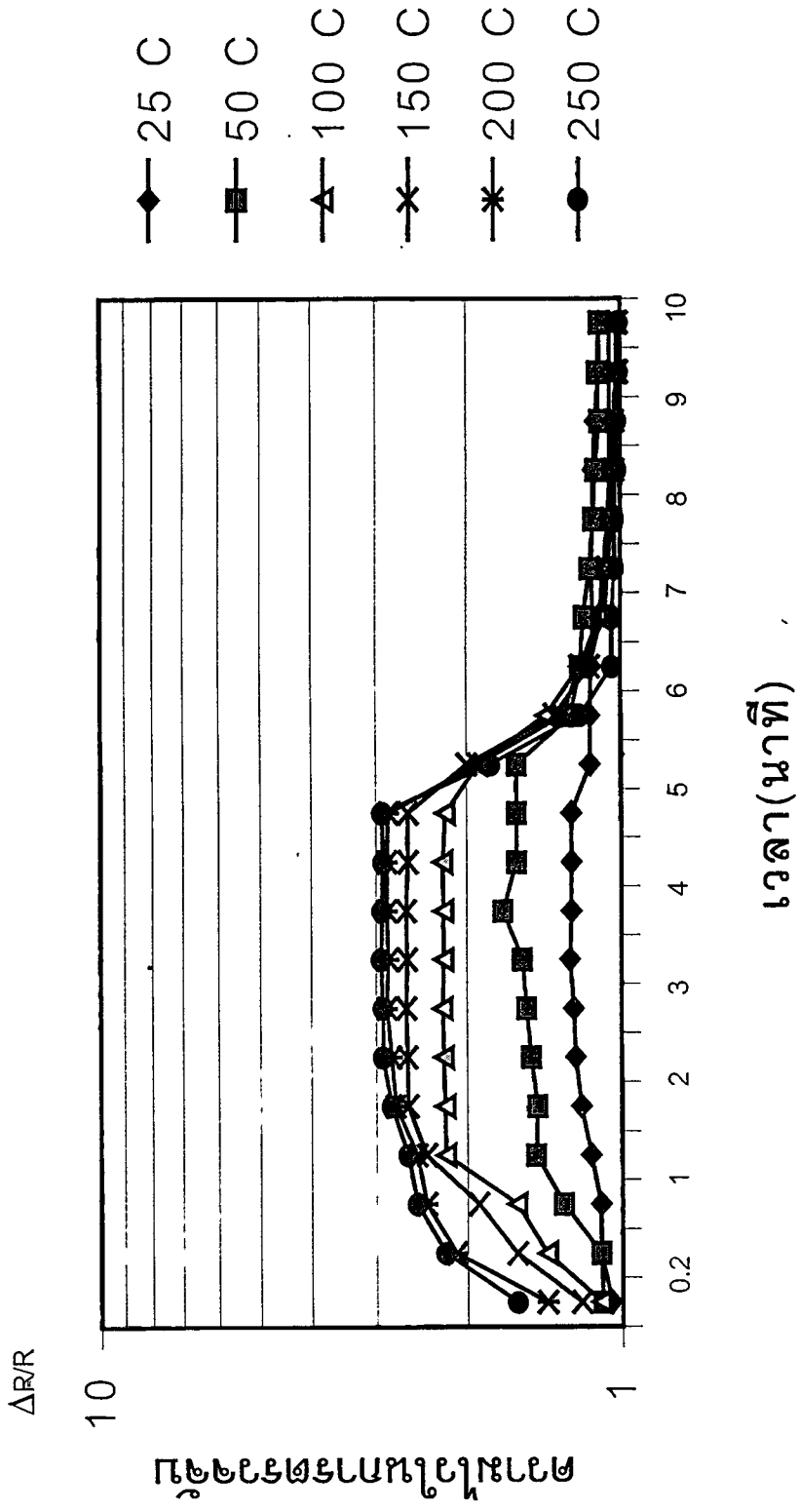
จากผลการเพิ่มอุณหภูมิฟิล์มบางทินออกไซด์ ในช่วง 25-250°C ในการตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังรูป 6.17 พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้กับฟิล์มบางทินออกไซด์จาก 25, 50, 100, 150, 200 และ 250°C ตามลำดับ ความไวในการตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะเพิ่มมากขึ้นอย่างมาก โดยที่การตรวจจับที่อุณหภูมิ 150, 200 และ 250°C จะมีค่าใกล้เคียงกัน และเมื่อพิจารณาเวลาในการจับก๊าซออกจากฟิล์ม ดังตาราง 6.6 จะพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้กับฟิล์มในขณะที่ตรวจจับจะทำให้ระยะเวลาในการจับก๊าซเร็วขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 200°C จะให้พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้กับฟิล์มในขณะที่ตรวจจับจะทำให้ระยะเวลาในการจับก๊าซเร็วที่สุดคือ 2.5 นาที

ตารางที่ 6.5 แสดงระยะเวลาการตอบสนองต่อก๊าซของฟิล์มบางทินออกไซด์ ในการตรวจจับแอลกอฮอล์และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ความเข้มข้น 6000 ppm ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (°C)	การตอบสนองแอลกอฮอล์		การตอบสนองคาร์บอนมอนอกไซด์	
	เวลาการตอบสนอง (นาที)	เวลาการจับก๊าซ (นาที)	เวลาการตอบสนอง (นาที)	เวลาการจับก๊าซ (นาที)
25	3.2	4.5	3.5	4.5
50	3.0	4.0	3.3	4.0
100	2.5	3.2	3.1	3.2
150	2.0	2.1	2.7	2.9
200	2.0	2.0	2.4	2.5
250	1.9	1.9	2.4	2.5



รูปที่ 6.16 แสดงความไวในการตรวจจับแอมพลิจูดของตัวตรวจจับก๊าซที่สัมพันธ์กับเวลาในการตรวจจับก๊าซ (Operating time) โดยใช้ความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ที่ 6000 ppm ในขณะอุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 6.17 แสดงความไวในการตรวจวัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์(CO)ที่สัมพันธ์กับเวลาที่ใช้ในการตรวจวัดก๊าซ(Operating time)ที่ความเข้มข้น 6000 ppm ในขณะอุณหภูมิต่างๆ

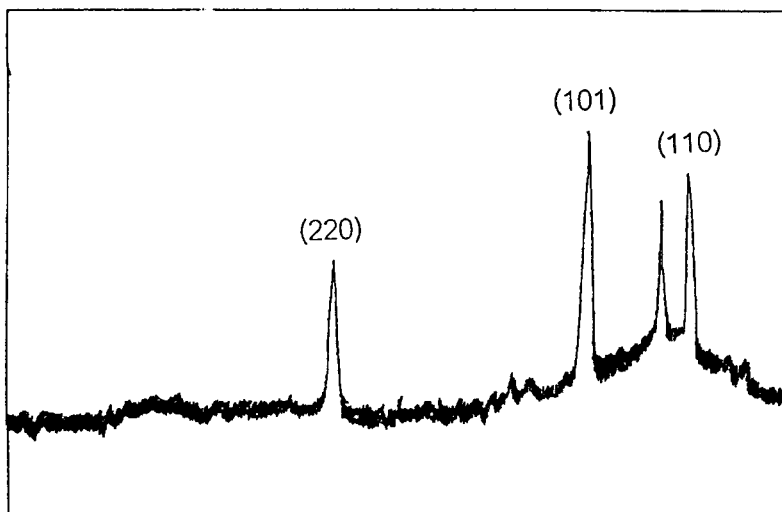
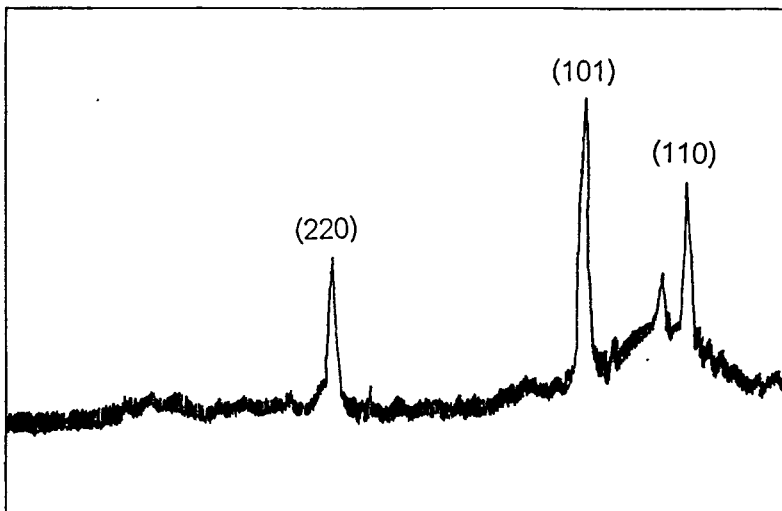
6.5 ผลการเติมสารคะตะลิสต์ต่อการตรวจจับก๊าซ

จากการทดลองที่ผ่านมาจะเห็นได้ว่า ระยะเวลาในการตรวจจับก๊าซ(Operating time) จะใช้เวลาทั้งสิ้น 6 นาที สำหรับแอลกอฮอล์ และประมาณ 8 นาทีสำหรับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังนั้นในหัวข้อนี้จึงทำการทดลองเติมคะตะลิสต์เพื่อที่จะลดระยะเวลาในการตรวจจับก๊าซ

6.5.1 ผลการเติมสาร PdCl₂ และ CuSO₄ ต่อการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

จากการเติมสาร PdCl₂ และ CuSO₄ ที่ความเข้มข้น 1.0 % โมล ให้กับฟิล์มบางทินออกไซด์ที่ผ่านการซินเตอร์ริงที่อุณหภูมิ 800°C นาน 3 ชั่วโมง และนำมาซินเตอร์ริงที่อุณหภูมิ 800°C นาน 50 นาที จะมีผลต่อการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในรูปที่ 6.18

ความเข้ม(arb.units)



70 60 50 40 30 20 2 เท่า มุมแบรค(2θ)

รูปที่ 6.18 ผลการวิเคราะห์ฟิล์มบางทินออกไซด์ที่เติมสารคะตะลิสต์ ด้วยเอกซเรย์ ดิฟแฟกชัน สเปกตรัม

(ก) เมื่อเติม PdCl₂ 1.0% mole

(ข) เมื่อเติม CuSO₄ 1.0% mole

เมื่อพิจารณาจากการเอกซเรย์ ดิฟแฟกชัน สเปกตรัม พบว่าหลังจากที่เติม PdCl_2 และ CuSO_4 ที่ความเข้มข้น 1.0 % mol ให้กับฟิล์มบางทินออกไซด์ พบว่าฟิล์มที่ได้จะเป็นโพลีคริสตอลของ SnO_2 แต่จะสังเกตเห็นว่า ค่าความสูงของยอดสัญญาณที่ตำแหน่งๆ ของมุมเบรค จะมีค่าลดลง จากผลดังกล่าวทำให้สรุปได้ว่าการเติม PdCl_2 และ CuSO_4 ในปริมาณน้อยๆ จะยังทำให้ได้ฟิล์มทินออกไซด์

6.5.2 การเติมสารคะตะลิสต์ PdCl_2 ต่อการตรวจจับก๊าซ

การเติมสารคะตะลิสต์ PdCl_2 ให้กับฟิล์มบางทินออกไซด์ ในความเข้มข้น 0.1 % mol , 0.5 % mol และ 1.0 % mol ที่อุณหภูมิ 150 °C ซึ่งมีวิธีการสร้างดังแสดงในบทที่ 5

6.5.2.1 เมื่อตรวจจับแอลกอฮอล์

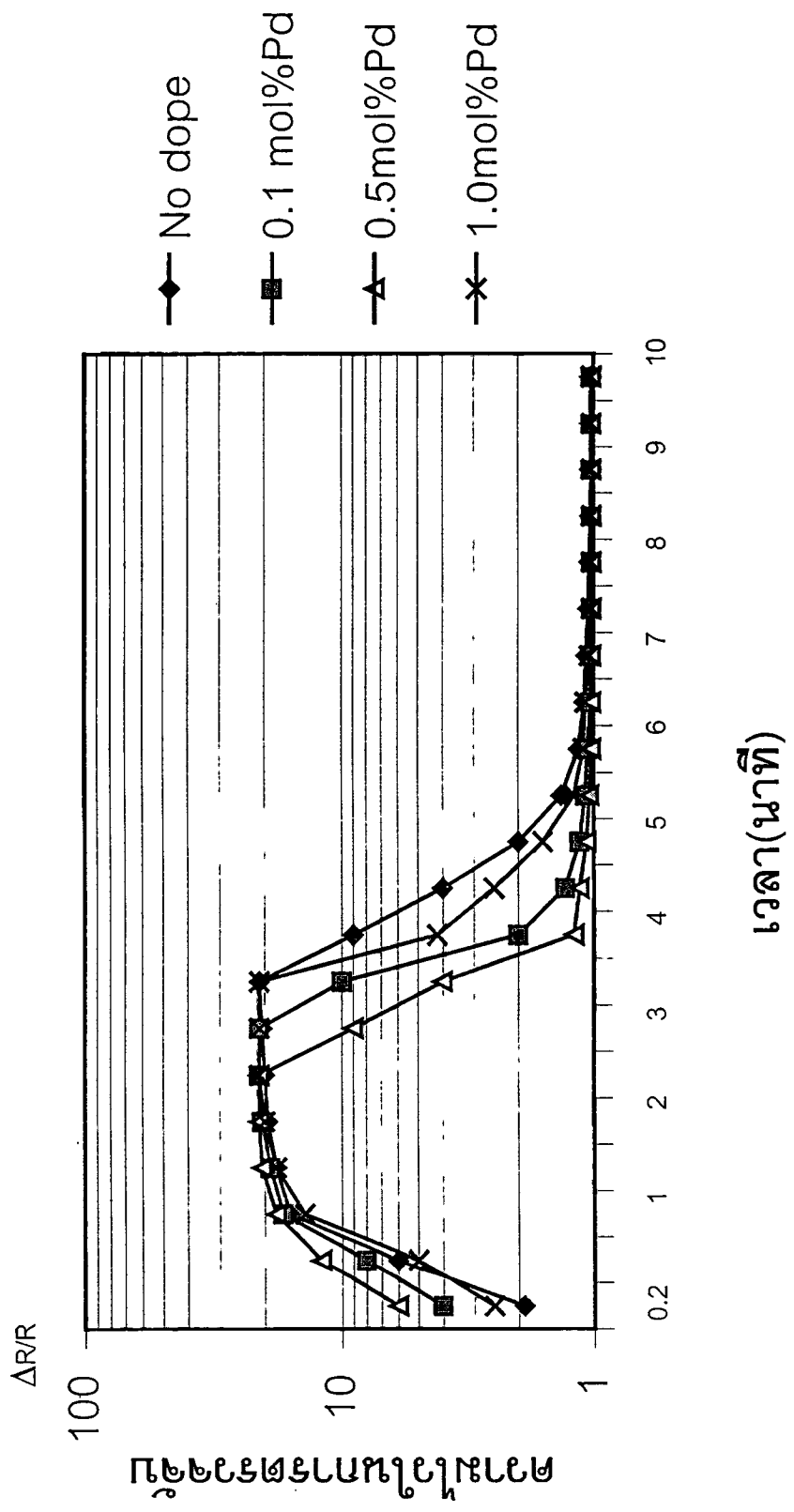
จากผลการทดลองโดยการเติมสาร PdCl_2 ให้กับฟิล์มบางทินออกไซด์ ในความเข้มข้น 0.1 % mol , 0.5 % mol และ 1.0 % mol โดยการนำมาทดสอบการตรวจจับแอลกอฮอล์ ดังรูป 6.19 พบว่า เมื่อเติมสารคะตะลิสต์ PdCl_2 0.5 % mol จะให้การเปลี่ยนแปลงความไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์ที่ความเข้มข้น 6000 ppm ได้ดีกว่า ความเข้มข้น 0.1 และ 1.0 mol% ซึ่งจะแสดงดังตารางที่ 6.6

6.5.2.2 เมื่อตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์(CO)

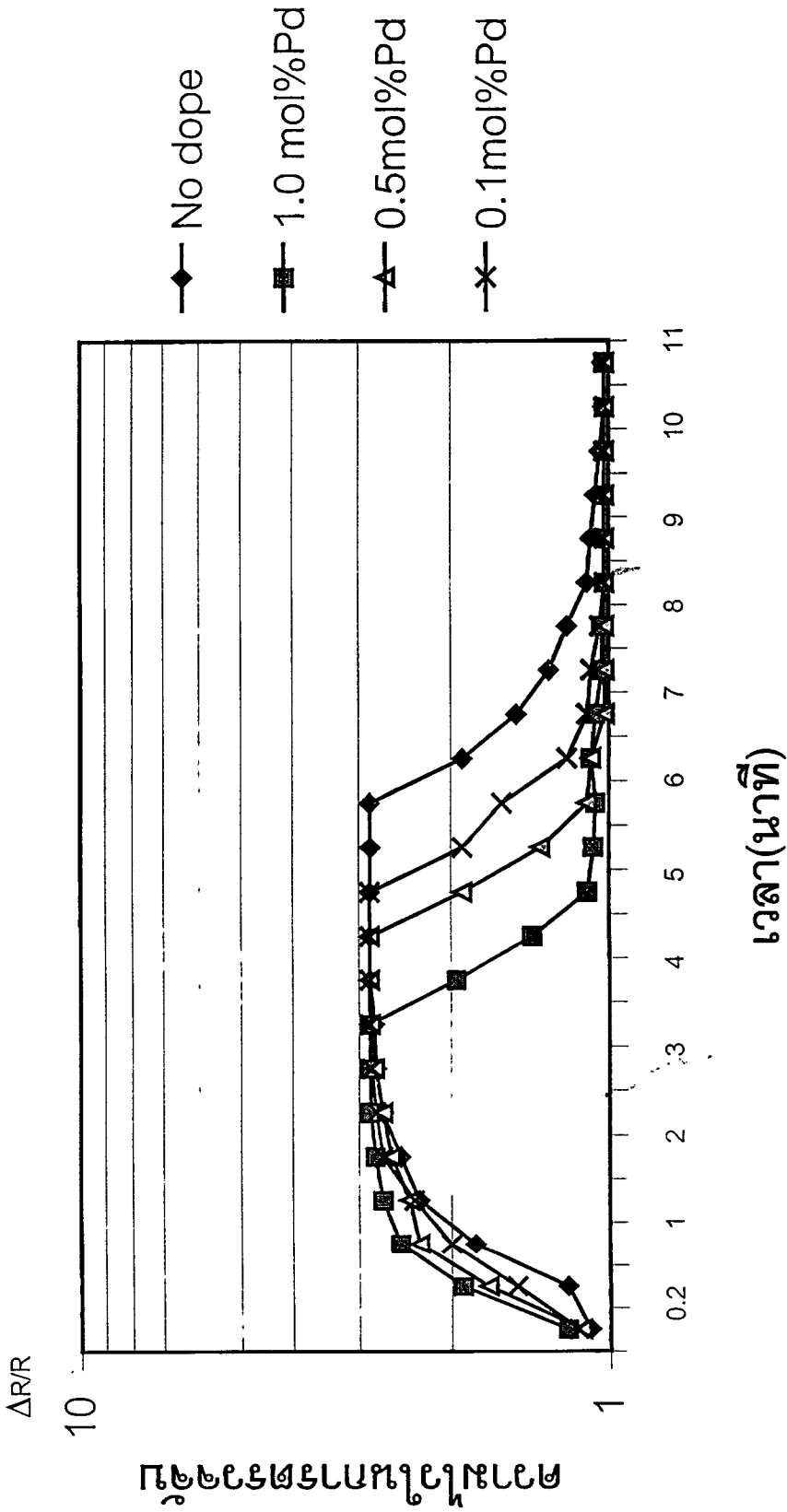
จากการเติมคะตะลิสต์ PdCl_2 ที่ความเข้มข้น 0.1 mol% , 0.5mol% และ 1.0 mol% ให้กับฟิล์มบางทินออกไซด์ เมื่อนำมาทำการวัดการตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ที่ความเข้มข้น 6000 ppm ดังแสดงในรูปที่ 6.20 พบว่าที่ความเข้มข้นของ PdCl_2 1.0 mol% จะทำให้ระยะเวลาในการตอบสนองต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ดีที่สุด คือใช้นเวลาน้อยกว่า 2.5 นาที ซึ่งจะใช้นเวลาน้อยกว่าที่ความเข้มข้น 0.5 mol% และ 0.1 mol%ตามลำดับ ซึ่งจะแสดงดังตารางที่ 6.6

ตารางที่ 6.6 แสดงระยะเวลาการตอบสนองต่อก๊าซของฟิล์มบางทินออกไซด์ ในการตรวจจับแอลกอฮอล์และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ความเข้มข้น 6000 ppm เมื่อเติมสารคะตะลิสต์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้น PdCl_2 %mol	การตอบสนองแอลกอฮอล์		การตอบสนองคาร์บอนมอนอกไซด์	
	เวลาการตอบสนอง (นาที)	เวลาการจับก๊าซ (นาที)	เวลาการตอบสนอง (นาที)	เวลาการจับก๊าซ (นาที)
0	2.0	2.1	2.4	2.5
0.1	1.5	2.0	2.1	2.5
0.5	1.1	1.9	2.0	2.4
1.0	1.6	1.9	1.8	2.4



รูปที่ 6.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์กับเวลาที่ใช้ในการตรวจจับ (Operating time) ที่ความเข้มข้น 6000 ppm ในขณะ 150°C เมื่อเติมสารตัวเติม PdCl₂ ที่ความเข้มข้นต่างๆ



รูปที่ 6.20 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความไวในการตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาที่ใช้ในการตรวจจับ (Operating Time) ก๊าซที่มีความเข้มข้น 6000 ppm ที่อุณหภูมิ 200 °C เมื่อเติมสารตัวเติม PdCl₂ ที่ความเข้มข้นต่างๆ

6.5.3 การเติมสารละลาย CuSO₄ ต่อการตรวจจับก๊าซ

จากการทดลองเติม PdCl₂ ให้กับฟิล์มบางทินออกไซด์ในหัวข้อ 6.5.2 จะพบว่าสารดังกล่าวสามารถทำให้ฟิล์มบางทินออกไซด์ สามารถตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และแอลกอฮอล์ได้เร็วขึ้น ดังนั้นในหัวข้อนี้จะทำการทดลองการเติมสารละลาย CuSO₄ ให้กับฟิล์มบางทินออกไซด์ ในความเข้มข้น 0.1 % mol , 0.5 % mol และ 1.0 % mol เพื่อศึกษาผลการตอบสนองต่อก๊าซ

6.5.3.1 เมื่อตรวจจับแอลกอฮอล์

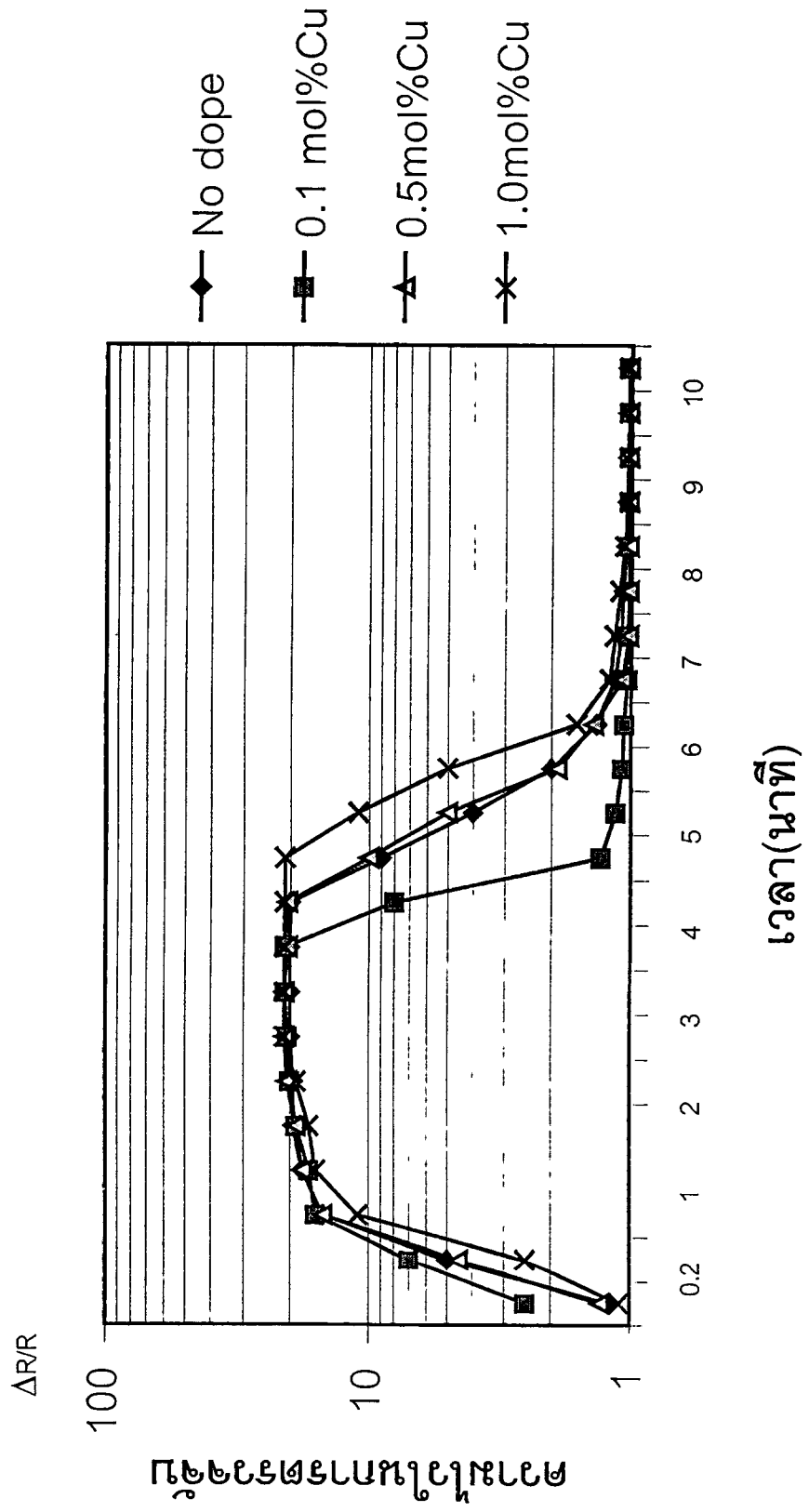
จากผลการทดลองโดยการเติมสาร CuSO₄ ให้กับฟิล์มบางทินออกไซด์ ในความเข้มข้น 0.1 % mol , 0.5 % mol และ 1.0 % mol โดยการนำมาทดสอบการตรวจจับแอลกอฮอล์ ดังรูป 6.21 พบว่า เมื่อเติมสารละลาย CuSO₄ 0.1 % mol จะให้การเปลี่ยนแปลงความไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์ที่ความเข้มข้น 6000 ppm ได้ดีกว่า ความเข้มข้น 0.5 และ 1.0 mol% ซึ่งจะแสดงดังตารางที่ 6.7

6.5.3.2 เมื่อตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์(CO)

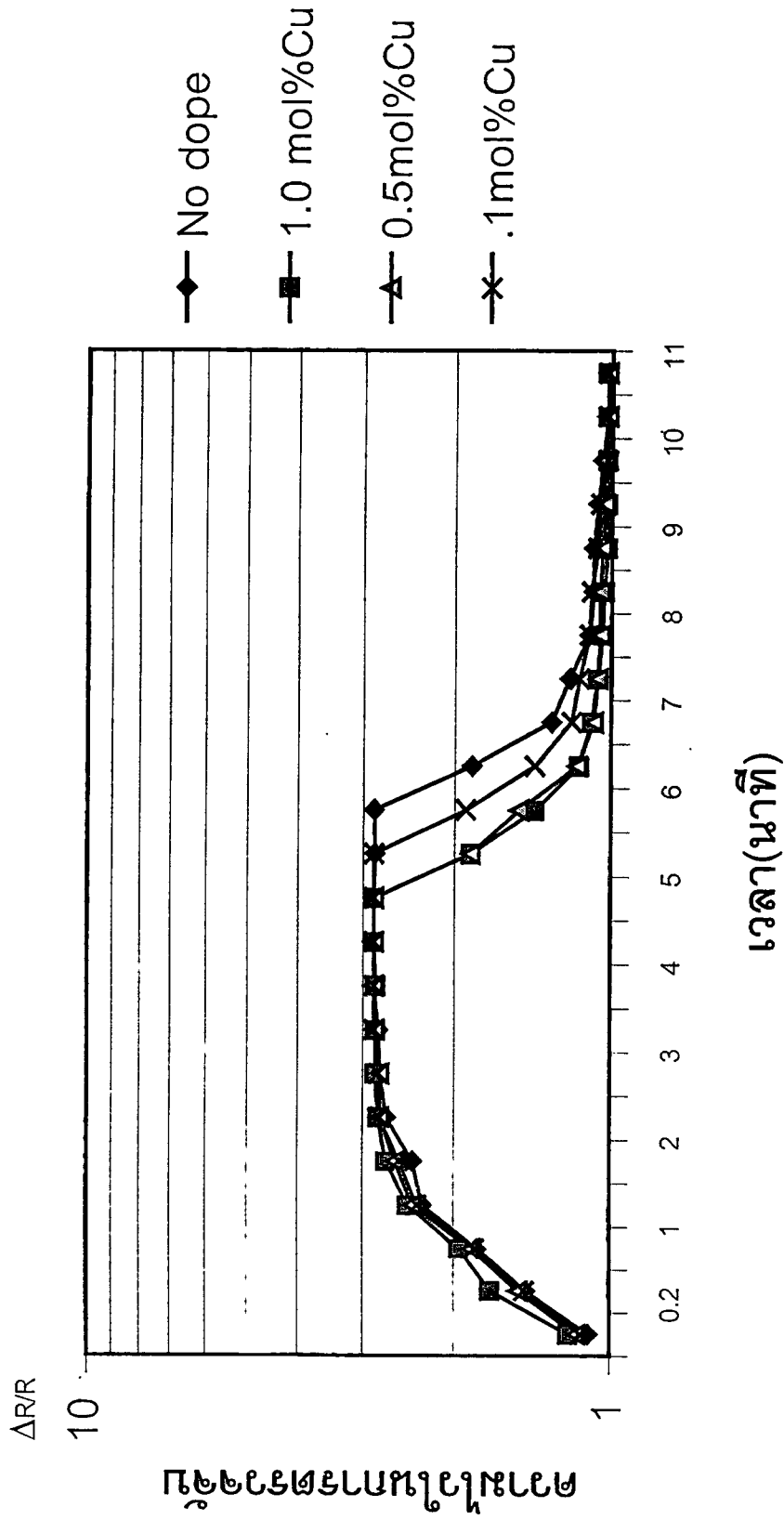
จากการเติมสารละลาย CuSO₄ ที่ความเข้มข้น 0.1 mol% , 0.5mol% และ 1.0 mol% ให้กับฟิล์มบางทินออกไซด์ เมื่อนำมาทำการวัดการตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ที่ความเข้มข้น 6000 ppm ดังแสดงในรูปที่ 6.22 พบว่าที่ความเข้มข้นของ CuSO₄ 1.0 mol% จะทำให้ระยะเวลาในการตอบสนองต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ดีที่สุด คือใช้เวลา 2.3 นาที ซึ่งจะใช้น้อยกว่าที่ความเข้มข้น 0.5 mol% และ 0.1 mol% ตามลำดับ ซึ่งจะแสดงดังตารางที่ 6.7

ตารางที่ 6.7 แสดงระยะเวลาการตอบสนองต่อก๊าซของฟิล์มบางทินออกไซด์ ในการตรวจจับแอลกอฮอล์และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ความเข้มข้น 6000 ppm เมื่อเติมสารละลาย CuSO₄ ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้น CuSO ₄ %mol	การตอบสนองแอลกอฮอล์		การตอบสนองคาร์บอนมอนอกไซด์	
	เวลาการตอบสนอง (นาที)	เวลาการจับก๊าซ (นาที)	เวลาการตอบสนอง (นาที)	เวลาการจับก๊าซ (นาที)
0	2.0	2.1	2.4	2.5
0.1	1.3	1.8	2.3	2.5
0.5	1.8	1.9	2.1	2.4
1.0	2.2	2.2	1.8	2.4



รูปที่ 6.21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความไวในการตรวจจับแอดกอกซอลกับเวลาที่ใช้ในการตรวจจับแอดกอกซอล (Operating time) ที่ความเข้มข้น 6000 ppm ที่อุณหภูมิ 150 °C เมื่อเติมสารตัวเติม CuSO₄ ที่ความเข้มข้นต่างๆ



รูปที่ 6.22 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความไวในการตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาที่ใช้ในการตรวจจับก๊าซ (Operating time) ที่ความเข้มข้น 6000 ppm ที่อุณหภูมิ 200 °C เมื่อเติมสารตัวเติม CuSO₄ ที่ความเข้มข้นต่างๆ

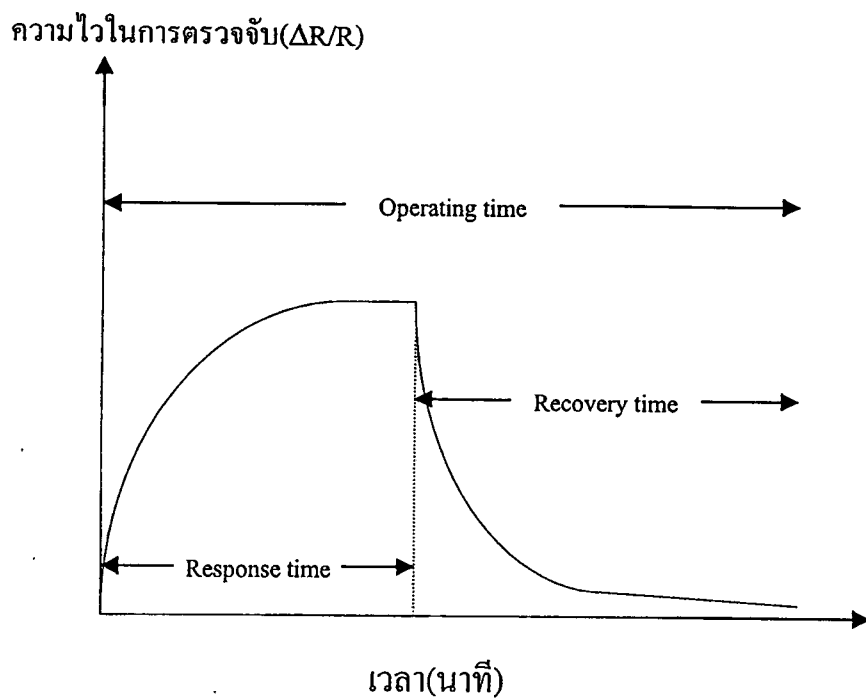
จากการทดลองเติมสาร PdCl_2 และ CuSO_4 ให้กับฟิล์มบางทินออกไซด์และนำมาตรวจจับ แอลกอฮอล์และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่มีความเข้มข้น 6000 ppm พบว่าการเติมสารดังกล่าวจะทำให้ระยะเวลาในการตรวจจับลดลง โดยที่การเติม PdCl_2 ปริมาณ 0.5% โมล จะใช้เวลาในการตรวจจับ แอลกอฮอล์ได้เร็วที่สุด 1.1 นาที ในขณะที่การเติม CuSO_4 ในปริมาณ 0.1% โมล จะใช้เวลาในการตรวจจับ แอลกอฮอล์ได้เร็วที่สุด 1.3 นาที ส่วนการตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่า การเติม PdCl_2 และ CuSO_4 ในปริมาณ 1.0% โมล จะใช้เวลาในการตรวจจับได้เร็วที่สุดคือ 1.3 นาที

เมื่อพิจารณาโดยละเอียด จะพบว่า การเติมสาร PdCl_2 และ CuSO_4 จะไม่มีผลต่อระยะเวลาการจับก๊าซ แต่จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิขณะใช้งาน

6.6 วิเคราะห์ผลการทดลอง

จากผลการทดลองการใช้ฟิล์มบางทินไดออกไซด์ที่สร้างโดยการสปีดเตอร์ริงในบรรยากาศก๊าซผสม อาร์กอน-ออกซิเจน (85:15) ในช่วงความดัน 8-10 ปาสคาลและผ่านการซินเตอร์ริงที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศสังเคราะห์นำมาทำการตรวจจับแอลกอฮอล์และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์พบว่า การเพิ่มอุณหภูมิในขณะตรวจจับก๊าซดังแสดงในรูปที่ 6.16 และ 6.17 จะเป็นการเพิ่มความไวในการตรวจจับก๊าซ ($\Delta R/R$) และเมื่อพิจารณาเวลาในการตรวจจับก๊าซ (Operating time) แล้วจะพบว่าระยะเวลาในการคืนสภาพ (Recovery time) จะมีค่าลดลงมากแต่เวลาในการตอบสนอง (Response time) ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก

เมื่อทำการทดลองเติมสารตัวเติม PdCl_2 และ CuSO_4 ให้กับทินออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 6.19, 6.20, 6.21 และ 6.22 จะพบว่าค่าความไวในการตอบสนองต่อก๊าซจะยังคงไม่เปลี่ยนแปลงมากนักแต่เมื่อพิจารณาเวลาในการตรวจจับก๊าซ (Operating time) แล้ว พบว่าการเติมสารตัวเติม PdCl_2 และ CuSO_4 ในความเข้มข้นที่เหมาะสมจะทำให้ระยะเวลาในการตอบสนองอย่างมาก แต่ระยะเวลาในการคืนสภาพ (Recovery time) ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก โดยความสัมพันธ์ระหว่างความไวในการตรวจจับก๊าซของฟิล์มบางกับเวลาที่ใช้ในการตรวจจับจะแสดงดังรูป 6.23



รูปที่ 6.23 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความไวในการตอบสนองต่อก๊าซของฟิล์มบาง
ทินออกไซด์กับเวลาที่ใช้ในการตรวจจับ (Operating time)

บทที่ 7

สรุปผลการทดลอง

1. การสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์ที่ใช้อัตราส่วนก๊าซผสม 85:15 จะเป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุด

ก. จำนวน Ar ในอัตราส่วนก๊าซผสม Ar-O₂ จะทำให้ได้ไอออนของ Ar⁺ ที่จะชนขั้วคาโทด และเกิดการเคลือบสารมาก

ข. จำนวน O₂ ในอัตราส่วนก๊าซผสม Ar-O₂ ที่พอเหมาะจะทำให้ขณะทำการสปีดเตอร์ริง สามารถเกิดอัตราส่วนของโครงสร้าง SnO₂ ในฟิล์มมากขึ้น และเมื่อนำมาซินเตอร์ริงจะเกิดการออกซิเดชันกับออกซิเจนที่สังเคราะห์ จนได้โครงสร้าง SnO₂ มากขึ้นจึงให้ความไวในการตอบสนองต่อแอลกอฮอล์ได้ดีเมื่อทำการทดสอบ

ค. จำนวน O₂ ในอัตราส่วนก๊าซผสม Ar-O₂ มากเกินไป จึงทำให้ได้ไอออนที่เกิดการคิสซาร์ทน้อย

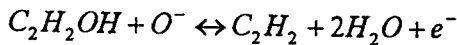
2. การสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์ที่ใช้ ความดันของก๊าซผสม Ar-O₂ (85:15) 8-10 Pa จะเป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุด

ก. ความดันก๊าซที่ 1-5 Pa จะเป็นความดันต่ำมาก จะทำให้ไอออนของ Ar กระจายทั่วทั้งแคมเบอร์ ซึ่งจะทำให้ระยะ Dark space กว้าง ซึ่งจะทำให้ได้ไอออนของ Ar⁺ ไปชนขั้วคาโทดน้อยเกินไป และเกิดได้ยาก เมื่อเอกซเรย์ดิฟแฟกชันที่มีความเข้มของสัญญาณของโครงสร้าง SnO₂ ต่ำและเมื่อทำการตรวจจับก๊าซจะให้ความไวในการตรวจจับจะลดลง

ข. ความดันก๊าซที่ 11-13 Pa จะเป็นช่วงความดันที่สูง ซึ่งทำให้ไอออนของ Ar⁺ มารวมตัวกันที่ขั้วคาโทดด้านหน้าและด้านข้าง และจะทำให้ระยะ Dark space แคบ ผลในเงื่อนไขนี้จะทำให้ได้สิ่งไม่ต้องการเกิดขึ้นบนฟิล์มบาง SnO₂ เนื่องจากการชนกันของ Ar⁺ กับขั้วคาโทด(สแตนเลส) และเมื่อเอกซเรย์ดิฟแฟกชัน จึงได้มีพบยอดสัญญาณของ โครงสร้าง SnO₂ ที่ตำแหน่ง 2θ ต่ำและเมื่อทำการตรวจจับจึงมีความไวในการตรวจจับก๊าซได้ไม่ดี

ค. ช่วงความดัน 8-10 Pa จะให้อัตราการสร้างฟิล์มบางได้สูงสุด เพราะช่วงดังกล่าวจะใช้กำลังในการเกิดคิสซาร์ทน้อยที่สุด

ง. เมื่อทำการสปีดเตอร์ริงทำให้ได้ฟิล์มมีโครงสร้าง SnO_x จึงทำให้ฟิล์มมีค่าความต้านทานสูง แต่เมื่อชินเตอร์ริงฟิล์มบาง จะทำให้ได้องค์ประกอบของ SnO_2 มากขึ้น ซึ่งผลจะทำให้ค่าความต้านทานลดลง 10 เท่า และเมื่อนำฟิล์มบางที่ได้ไปทำการตรวจจับแอลกอฮอล์ จะทำให้เกิดการลดลงของค่าความต้านทานผิวของฟิล์มอีกครั้ง ซึ่งมีสาเหตุจากแอลกอฮอล์สามารถดูดกลืนออกซิเจนที่ผิวและเกิดอิเล็กตรอนอิสระ น้ำ และอะเซทิลีน ดังปฏิกิริยา



3. ที่อุณหภูมิซินเตอร์ริง 800°C จะทำให้ได้ฟิล์มที่มีความไวในการตรวจจับก๊าซดีที่สุด

ก. การเพิ่มอุณหภูมิในการซินเตอร์ริงจะทำให้เม็ดเกรนมีการจัดเรียงตัวซึ่งจะทำให้ง่ายต่อการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่างเม็ดผลึก

ข. การเพิ่มอุณหภูมิในการซินเตอร์ริงจะทำให้ ค่า σ , μ_n และ n_n จะมีค่าเพิ่มขึ้น

ค. การเพิ่มอุณหภูมิในการซินเตอร์ริงกับฟิล์มจะทำให้ได้ฟิล์มบางที่นิกโคออกไซด์ที่ระนาบ (101) และ (220) มากขึ้น ซึ่งจะให้ความไวในการตอบสนองที่ดี

4. การเพิ่มอุณหภูมิกับฟิล์มในขณะที่ตรวจจับก๊าซ จะทำให้ความไวในการตรวจจับดีขึ้น

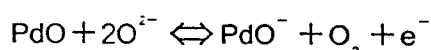
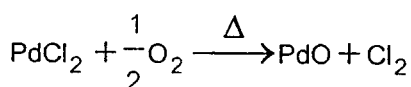
ก. การเพิ่มอุณหภูมิกับฟิล์มจะทำให้ออกซิเจนไอออน (O^-) มีพลังงานจลน์มากขึ้น ซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น (การชนมีประสิทธิภาพ)

ข. ฟิล์มบางที่นิกโคออกไซด์จะให้ความไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์ได้ดี ที่อุณหภูมิ 150°C แต่จะให้ความไวในการตรวจจับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี ที่อุณหภูมิ 200°C

ค. การเพิ่มอุณหภูมิกับฟิล์มจะทำให้ระยะเวลาในการคายก๊าซ (Recovery time) เร็วขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาคืนสภาพนี้จะเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนเมื่ออุณหภูมิเพิ่มปฏิกิริยาจะเกิดได้เร็วขึ้น

5. การเติมตัวคะตะลิสต์ PdCl_2 และ CuSO_4 ในอัตราส่วนที่เหมาะสม จะช่วยทำให้ระยะเวลาในการตรวจจับได้ดีขึ้น

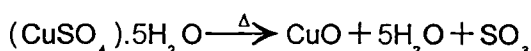
ก. การเติม PdCl_2 ให้กับฟิล์มจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น เพราะหลังจากที่ซินเตอร์ริง PdCl_2 จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนในอากาศสังเคราะห์ จะได้ PdO ดัง สมการ



PdO จะเกาะที่ขอบเกรนของทินออกไซด์และเมื่อนำมาตรวจจับก๊าซตัวอะตอมออกซิเจนที่อยู่ในรูปของ PdO จะเกิดปฏิกิริยากับ O^{2-} จนได้ O^- ซึ่งอัตราการดูดกลืน O^- จะดีกว่า O^{2-}



ข. การเติม $CuSO_4$ ให้กับฟิล์มจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น เพราะหลังจากที่ซินเตอร์รีง $CuSO_4$ ในก๊าซไนโตรเจน จะได้ CuO ดังปฏิกิริยา



CuO จะเกาะที่ขอบเกรนของทินออกไซด์และเมื่อนำมาตรวจจับก๊าซตัวอะตอมออกซิเจนที่อยู่ในรูปของ CuO จะเกิดปฏิกิริยากับ O^{2-} จนได้ O^- ซึ่งอัตราการดูดกลืน O^- จะดีกว่า O^{2-}



ค. การเติม PdO มากเกินไปจะทำให้มี PdO ส่วนเกินเนื่องจาก O^{2-} ทำปฏิกิริยาหมดแล้ว ซึ่ง PdO ส่วนที่เหลือไม่ได้ทำปฏิกิริยาจะเกาะที่ผิวจึงขัดขวางการเคลื่อนที่ของ e^- จึงทำให้ความไวในการตรวจจับก๊าซลดลง

ง. ที่ความเข้มข้นของก๊าซที่ทดสอบเท่ากัน ความไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์จะเร็วกว่าก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เพราะว่าพลังงานที่ใช้ในการทำลายพันธะ $C=O$ ในก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ จะมีค่าสูงกว่า $O-H$ ในแอลกอฮอล์ ดังนั้นการดูดกลืน O^- ในแอลกอฮอล์จึงทำได้ง่ายกว่าคาร์บอนมอนอกไซด์

บรรณานุกรม

- [1] S.Middelhoek and S.A.Audet, Silicon Sensors , (1989) pp.249-270.
- [2] Julian W.Gardner, "Planar voltammetric sensors" , (1989) pp.1-5.
- [3] Emeritus, Chemical Sensor Technology, vol 1 (1988) pp.39-41.
- [4] Shigeru Yamauchi, Chemical Sensor Technology ,vol 4 (1992) pp.1-11.
- [5] Marc J.Madou and S.Roy Morrison, Chemical Sensing with Solid State Devices, (1988) pp.479-511.
- [6] S.M.Sze, Semiconductor Sensors, (1994) pp.383-395.
- [7] C.J.Bossart, Ind.Res.,18(6),(1976)pp.96.
- [8] S.R.Morrison, Sensor and actuator,(1993)pp.145-149
- [9] V.Lantto and P.Romppainen, "Electrical Studies on The Reactions of CO With Different Oxygen Species on SnO₂ Sufaces" Thin Solid Films192 (1987)pp.243-264.
- [10] F.C.Stedile and B.A.S.De Barros,JR, "Characterization of Tin Oxide Thin Films deposited by reactive sputtering" Thin Solid Films, 170 (1989)pp.285-291.
- [11] J.Robertson, J.Phys.C,vol 12(1979) pp.4767
- [12] D.R. Acosta, First Atlantic Congress of Electron Microscopy, Venesuela, 1992.
- [13] S.G.Starling and A.J.Woodall, Physics, (1963)pp.1160-1163.
- [14] B.D Cully, Elements of x-ray diffraction. 2nd ed., Addison-wesley Publishing, Inc.
- [15] Hisahito Oqaeua, Masahiro Nishikawa, and Atsushi Abe, "Hall measurement studies and electrical conduction model of tin oxide particle films" J. Appl.Phys vol6(1982)pp.53.
- [16] Kiyotaka Wasa and Shigeru Hayakawa, Handbook of Sputter Deposition Technology , (1992)pp.20-101.
- [17] Matsumato S., J Vac.Sci.Technol., vol 14(197)pp.127.
- [18] N.A.G. Ahmed., "Ion Plating Technology Developments and Applications" John Wiley, (1987)pp.5-8.
- [19] อติศักดิ์ ศรีจุม, วีระ เฟ็งจันทร์, สมศักดิ์ เขียวศรีวิกุล และ สมเกียรติ สุขเดช, "การศึกษาคุณสมบัติจากการซินเตอร์ริงของฟิล์มทินออกไซด์ที่เตรียมจากการสปีดเตอร์ริง" การประชุมวิชาการทางวิศวกรรมไฟฟ้า ครั้งที่ 16, พฤศจิกายน 2536, หน้า 405-409.

[20] อติศักดิ์ ศรีจุม, สมศักดิ์ เข็ยร์ศิริกุล และ สมเกียรติ สุภเดช, "คุณสมบัติของฟิล์มทินออกไซด์ที่เตรียมจากการสปีดเตอริง ในบรรยากาศของก๊าซผสม Ar-O₂, การประชุมวิชาการทางวิศวกรรมไฟฟ้า ครั้งที่ 18, พฤศจิกายน 2538, หน้า 533-537.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

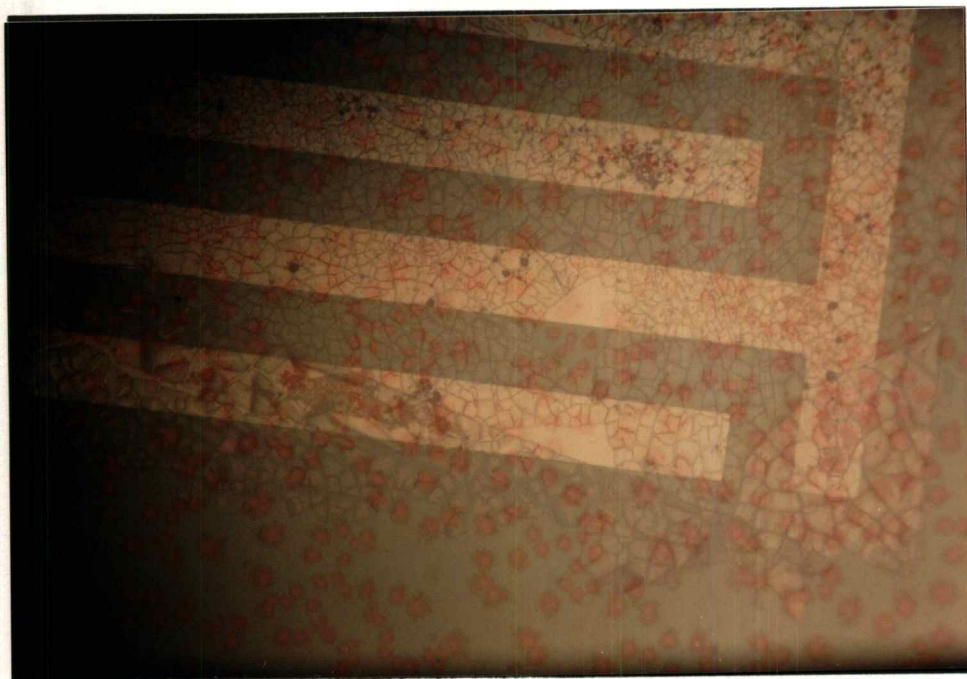
การหาเงื่อนไขของฟิล์มที่ใช้เป็นหน้ากักป้องกันพลาสมา

การเลือกเงื่อนไขของฟิล์มที่ใช้เป็นหน้ากักป้องกันพลาสมานั้น จะต้องพิจารณาโดยมีหลักเกณฑ์ต่าง ๆ ดังแสดงในตาราง 1ก

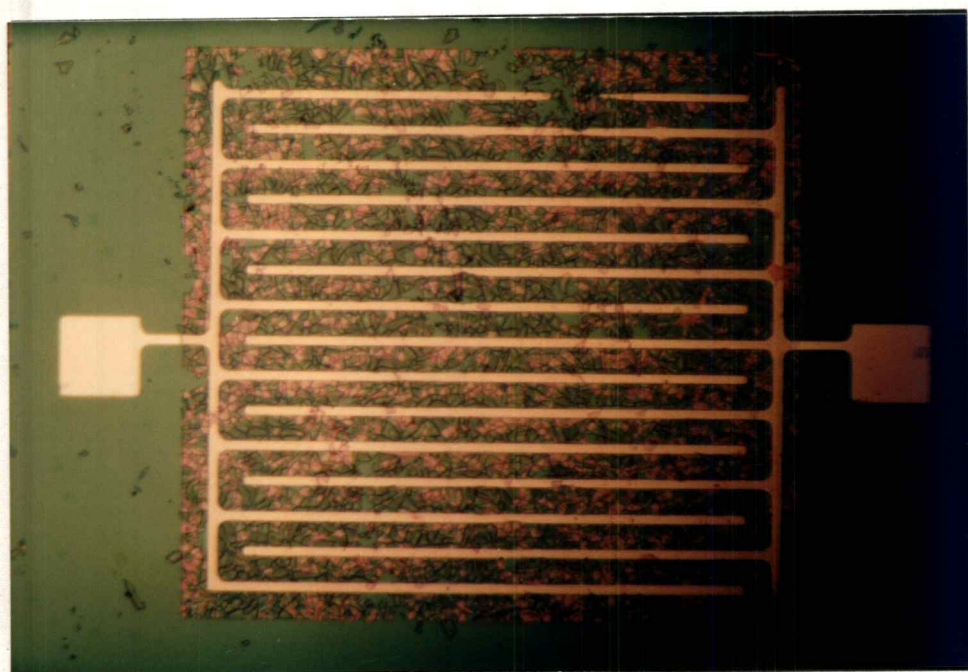
ตารางที่ 1ก แสดงความแตกต่างความสามารถของฟิล์มชนิดต่าง ๆ

เงื่อนไข	waycoat	Az-1350j	Az-4700	Az-5214
ชนิดของฟิล์ม	negative	positive	positive	positive
ความหนาฟิล์ม (ที่ 5000 รอบ/นาที)	3000 °A	5000 °A	1-2 μm	5-7 μm
ความคมชัดของ pattern	ดี	ดี	พอใช้	พอใช้
เกิดปฏิกิริยากับฟิล์ม	เกิด	เกิด	ไม่เกิด	ไม่เกิด
Removal	H ₂ SO ₄	acetone	ใช้ Az-200	Az-200
Plasma(Output Power 100 mW)	ป้องกันไม่ได้	ป้องกันไม่ได้	ป้องกันได้	ป้องกันได้

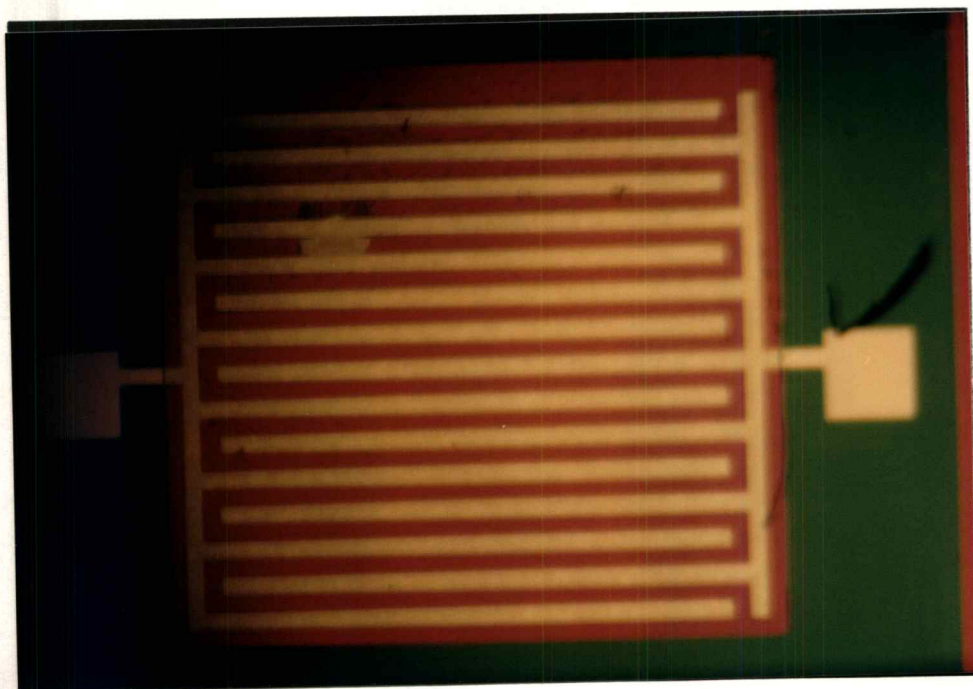
จากผลดังกล่าวจะสามารถสรุปได้ว่าเงื่อนไขของฟิล์มที่เหมาะสมในการทำเป็นหน้ากักป้องกันการสปัตเตอร์ริงที่มี Output Power มากกว่า 100 mW และไม่เกิดปฏิกิริยากับฟิล์มบางทินออกไซด์จนทำให้คุณสมบัติของฟิล์มเปลี่ยนไป คือ Az-4700 และ Az-5214 แต่ฟิล์ม Az-4700 จะให้ความละเอียดของ Pattern ได้ดีกว่า Az-5214 ดังนั้นจึงเลือกใช้ฟิล์ม Az-4700 และฟิล์มที่เหมาะสมในการทำ Life off Technology เพื่อสร้างขั้วอิเล็กโตรดอุมิเนียม คือฟิล์ม Az-5214 เพราะว่ามีควมหนามากถึง Removal ในส่วนที่ไม่ต้องการออกได้ง่าย



รูปที่ 1ก แสดงภาพถ่ายฟิล์ม Az-1350j เมื่อผ่านการสปีดเตอร์ริง โดยใช้ กำลัง เอทพุท 100 mW จะสังเกตเห็นจุดที่เกิดจากการไหม้กระจายทั่วฟิล์ม



รูปที่ 2ก แสดงภาพถ่ายฟิล์ม Az-1350 เมื่อนำมาลอกฟิล์ม ด้วย อะซีโตน จะเห็นว่าไม่สามารถลอกฟิล์มออกหมด



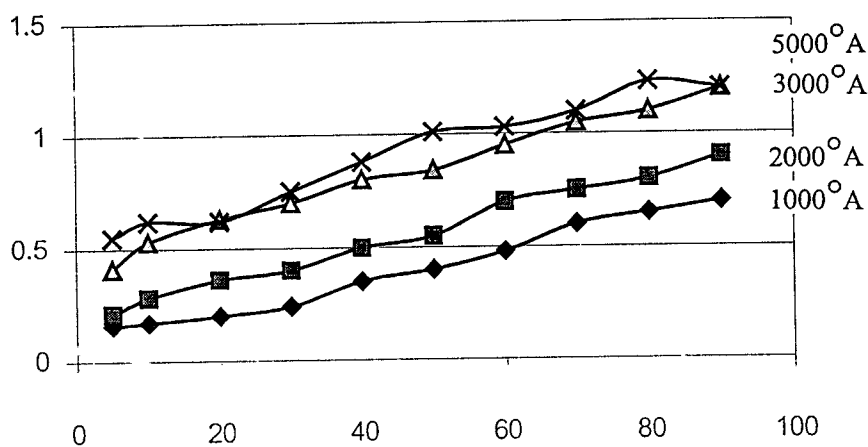
รูปที่ 3ก แสดงภาพถ่ายผลการ Removal อลูมิเนียม โดยฟิล์ม Az-4700 ที่ทำให้การลอก
อลูมิเนียมในส่วนที่ไม่ต้องการออกไปหมด

ภาคผนวก ข

การทดลองความหนาของฟิล์มต่อการตรวจจับก๊าซ

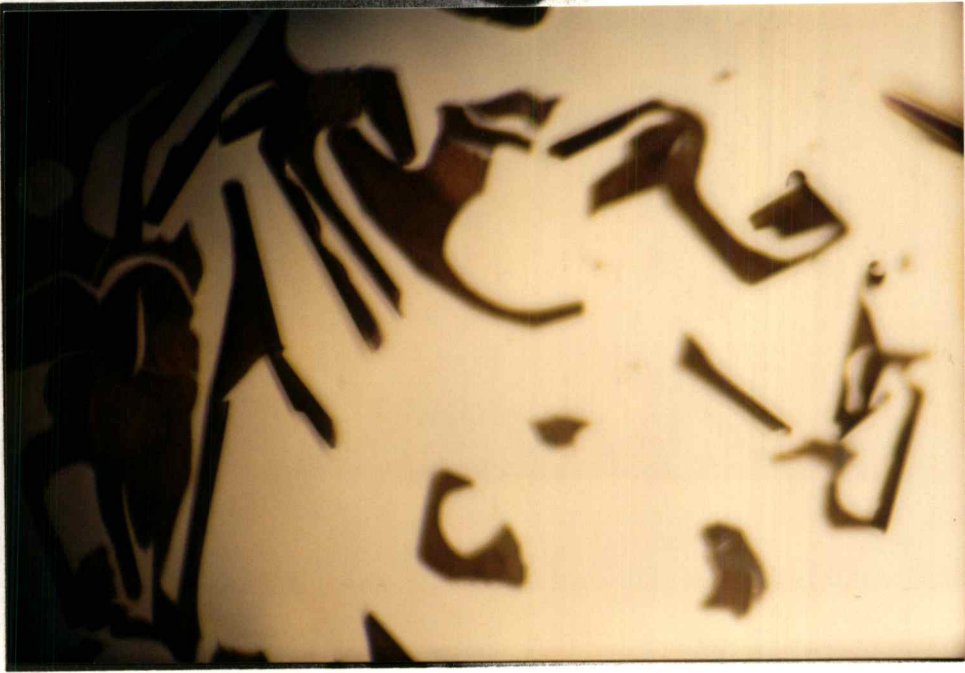
ความหนาของฟิล์มมีความสำคัญต่อการตรวจจับก๊าซ โดยจะทำการทดลองที่ความดันของก๊าซผสม Ar-O₂(85:15) และมีเงื่อนไขในการสปีดเตอร์ริงดังแสดงในบทที่ 4 จะแสดงดังรูป 1ข

ความไวในการตรวจจับ



รูปที่ 1ข แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์กับความเข้มข้นของแอลกอฮอล์

จากรูปที่ 1ข จะเห็นได้ว่าเมื่อฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้นจาก 1000, 2000, 3000 และ 5000 °A ค่าการเปลี่ยนแปลงความไวในการตรวจจับจะเพิ่มมากขึ้นด้วย และเมื่อพิจารณาที่ความหนา 3000 และ 5000 °A จะได้ค่าการเปลี่ยนแปลงความไวที่ใกล้เคียงกันซึ่งโดยหลักการแล้วที่ความหนา 5000 °A น่าจะให้การเปลี่ยนแปลงความไวที่ดีกว่า 5000 °A แต่เมื่อดูพื้นผิวของฟิล์มจะพบว่าที่ความหนา 5000 °A จะเกิดการร่อนของฟิล์มดังแสดงในรูปที่ 2ข ซึ่งผลของการร่อนของฟิล์มดังกล่าวนี้ จะทำให้การเพิ่มการเปลี่ยนแปลงความไวในการตรวจจับแอลกอฮอล์ที่แสดงในรูป 1ข มีค่าที่ไม่แน่นอน



รูปที่ 2ข แสดงภาพฟิล์มบางทินออกไซด์ที่เกิดการลอกออกจากฐานรอง ที่ความหนาของฟิล์ม 5000 \AA

ภาคผนวก ก

ตารางเปรียบเทียบความแตกต่างของวิธีการตกผลึกชนิดต่าง ๆ

ชนิดของการตกผลึก	Evaporation	Sputtering	CVD
Thin film material	Low ,high melting	Wide varieties of materials	Chemical reaction Of organic or halide
Deposition rate	0.5-5 μ m/min	0.01-2 μ m/min	0.5-5 μ m/min
Gas pressure	<10 ⁻⁵ Torr	<10 ⁻⁴ Torr	1-10Torr
Energy of Evapolated atoms	0.1-0.2 eV	10-200 eV	
Energy of adatoms	0.1-0.2 eV	0.1-20 eV	
Contamination Residual gas Atom number/adatom	10 ⁻²	50(Diode) 1(Magnetron)	High purity
Ecology problem	None	None	Chemical handling

ภาคผนวก ง

ขั้นตอนการสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์ โดยใช้ระบบสปีดเตอริง

1. เช็ควาล์วทุกวาล์วให้อยู่ที่ตำแหน่งปิด
2. เปิดวาล์วน้ำ
3. เปิด Main Power (ปั๊มโรตารี) พร้อมกับเปิด Roughing valve เพื่อนำอากาศในแชมเบอร์ออก , เปิดสวิตช์ Dill Diffuse Pump
4. 20 นาที เช็ค Low vacuum gauge เพื่อเช็คความดันในแชมเบอร์อยู่ที่ 10^{-3} torr
5. ปิด Roughing valve เปิด foreling valve เพื่อดูดอากาศใน oil diffuse pump
6. 5 นาที เปิด main valve
7. 30 นาที เต็ม Liquid nitrogen เข้าไปที่ liquid N₂ trap
8. 30 นาที เช็ค B-A vacuum gauge เพื่อแน่ใจว่า ความดันในแชมเบอร์อยู่ที่ระดับ 1.3×10^{-5} Pa (10^{-7} torr) เพื่อให้หลังสิ่งเจือปนภายในแชมเบอร์และเพื่อให้คุณภาพของฟิล์มบางดี
9. เปิด variable conductance valve ทีละน้อย , เปิด presure reducing valve และ Mass flow controller
10. ปรับ mass flow controller ให้มีอัตราการไหลก๊าซอยู่ที่ 10
11. ปรับ Main valve เพื่อให้ความดันอยู่ที่ระดับ 1.3 Pa (10^{-2} torr)
12. เปิด Main switch ที่เครื่อง RF Generator
13. เปิด Transmission switch
14. ปรับ meter selector switch ไปที่ตำแหน่ง current
15. ค่อยๆปรับ Power set จนสังเกตเห็น Plasma ภายในแชมเบอร์ จาก window
16. ทำการ Presputter ประมาณ 20 นาที (ขึ้นอยู่กับชนิดของเป้าเคลือบสารและสิ่งเจือปน)
17. เปิด shutter
18. ปิด shutter เมื่อครบเวลาที่กำหนดไว้
19. ลด Power set ลงไปที่ศูนย์
20. ปิด variable conductance valve , ปิด mass flow controller , ปิด Main valve
21. 5 นาที ปิด Transmission switch

22. 5 นาที ปิด Main switch ที่เครื่อง RF Generator
23. 10 นาที ปิด Main valve , เปิด ventilation valve เพื่อเปิดแชมเบอร์นำเอาฐานรองออก
24. ปิด ventilation valve พร้อมกับปิด แชมเบอร์
25. เปิด main valve
26. เมื่อภายในแชมเบอร์มีความดันอยู่ที่ระดับ 10^{-3} torr , ปิด Main valve
27. ปิด oil diffuse pump (โดยที่ไม่มี liquid N_2 ใน trap)
28. 15 นาที ปิด foreline valve , เปิด mechanical pump ventilation valve (ซึ่งจะได้ยินเสียงอากาศไหลออก) พร้อมกับเปิด mechanical pump (Power switch)
29. ปิดน้ำ

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล ผู้เขียน

นาย อดิศักดิ์ ศรีจุม

วัน/เดือน/ปี/เกิด

วันที่ 6 มิถุนายน พ.ศ.2514

สถานที่เกิด

อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา

วุฒิการศึกษาระดับปริญญาตรี

วิทยาศาสตร์บัณฑิต(วัสดุศาสตร์)

สถานที่สำเร็จการศึกษา

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ จังหวัดเชียงใหม่

ปีที่สำเร็จการศึกษา

ปีการศึกษา 2535