

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การประดิษฐ์ฟิล์มบางนาโนคริสตอลไททาเนียมไดออกไซด์
สำหรับเป็นชั้นตรวจวัดของอุปกรณ์วัดกรด-เบสชนิด ISFET
ด้วยกระบวนการที่เข้ากันได้กับเทคโนโลยี CMOS

Fabrication of Nanocrystal-TiO₂ Thin Film for Sensing Layer
of pH-ISFET Device by CMOS Technology Compatible Process



เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 132334
วัน,เดือน,ปี 17 ก.ค. 2557

b. 12619962
i.

วิทยานิพนธ์นี้สำหรับการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2557

KMITL-2014-NT-D-001-004

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Fabrication of Nanocrystal-TiO₂ Thin Film for Sensing Layer
of pH-ISFET Device by CMOS Technology Compatible
Process



A THESIS SUBMITTED IN FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2014
KMITL-2014-NT-D-001-004

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2014

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การประดิษฐ์ฟิล์มบางนาโนคริสตอลไททาเนียมไดออกไซด์สำหรับเป็นชั้นตรวจวัดของอุปกรณ์วัด
กรด-เบสชนิด ISFET ด้วยกระบวนการที่เข้ากันได้กับเทคโนโลยี CMOS

Thesis Title Fabrication of Nanocrystal-TiO₂ Thin Film for Sensing Layer of pH-ISFET Device by
CMOS Technology Compatible Process

นักศึกษา นายวิน บรรจงปฐุ

รหัสประจำตัว 52670106

ปริญญา ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ศ.ดร.จิติ หนูแก้ว

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ดร.ศุภนิจ พรธีระภัทร

หมายเลขวิทยานิพนธ์ KMITL-2014-NT-D-001-004

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.เบญจพล	ต้นอู๋	
ศ.ดร.จิติ	หนูแก้ว	
ดร.ทุดติยาภรณ์	ทิวาวงศ์	
ดร.ปิติพร	ถนอมงาม	
ดร.ศุภนิจ	พรธีระภัทร	
ดร.อัมพร	โพธิ์ไย	

วัน / เดือน/ ปี ที่สอบ วันศุกร์ที่ 16 พฤษภาคม พ.ศ. 2557 เวลา 13.00 น. เป็นต้นไป

สถานที่สอบ ณ อาคารวิจัยนาโนเทคโนโลยีสิรินธร ชั้น 1 ห้องประชุมนาโน

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังรับรองแล้ว

(ศาสตราจารย์ ดร.จิติ หนูแก้ว)

คณบดี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ไปใช้ประโยชน์ด้วยการค้า
วันที่.....เดือน.....พฤษภาคม.....พ.ศ. 2557
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การประดิษฐ์ฟิล์มบางนาโนคริสตอลไททาเนียมไดออกไซด์ สำหรับเป็นชั้นตรวจวัดของอุปกรณ์วัดกรด-เบสชนิด ISFET ด้วยกระบวนการที่เข้ากันได้กับเทคโนโลยี CMOS

นักศึกษา

นายวิน บรรจงปรุ

รหัสประจำตัว

52670106

ปริญญา

ดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชา

นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

พ.ศ.

2556

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ศ.ดร.จิติ หนูแก้ว

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ดร.ศุภนิจ พรธีระภัทร

บทคัดย่อ

อุปกรณ์ Ion Sensitive Field Effect Transistor (ISFET) เป็นการพัฒนาด้านเทคโนโลยี ก้าวสำคัญ ในการประยุกต์องค์ความรู้ด้านสารกึ่งตัวนำมาประดิษฐ์เป็นตัวตรวจวัดทางเคมี พื้นฐาน ของอุปกรณ์ ISFET ใช้ตัวตรวจวัดปริมาณไฮโดรเจนไอออน หรือค่า pH ในสารละลาย ปัจจุบัน ประเทศไทย ที่ศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (Thai Micro Electronics Center : TMEC) ใช้ สายการผลิต CMOS 0.8 μm บนแผ่นฐานรองรับซิลิคอนขนาด 6 นิ้ว ผลิตอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้น ตรวจวัดค่า pH (pH-sensing membrane) เป็นฟิล์มบาง Si_3N_4 มีการตอบสนองต่อค่ากรด-เบส (pH-sensitivity) อยู่ในช่วง 45-48 mV/pH, ช่วงการทำงาน (pH-range) เท่ากับ 1 ถึง 13, ฮิสเตอร์ริ ซิส (Hysteresis) เท่ากับ 2 mV และอัตราการดริฟ (drift rate) เท่ากับ 1 mV/hr

งานวิจัยฉบับนี้นำเสนอการเพิ่มประสิทธิภาพอุปกรณ์ ISFET โดยการเปลี่ยนวัสดุที่ทำหน้าที่ เป็น pH-sensing membrane จากฟิล์มบาง Si_3N_4 เป็น nanocrystal- TiO_2 ทำการปรับขั้นตอนการ ผลิตต่าง ๆ เพื่อให้เข้ากันได้กับ เครื่องจักรและกระบวนการผลิตในสายการผลิต CMOS 0.8 μm ฟิล์มบาง nanocrystal- TiO_2 ได้มาจากการสร้างฟิล์มบาง TiN ด้วยระบบ ดี ซี แมกนีตรอนสปัต เตอริง จากนั้นนำฟิล์มบาง TiN ที่ได้ แอลนิตในบรรยากาศ N_2 ที่อุณหภูมิสูง 850°C ในเตาเพอร์เนส ฟิล์มบาง nanocrystal- TiO_2 มีความเป็นฉนวนอย่างสมบูรณ์ ขนาดเม็ดผลึกอยู่ในระดับ 50-100 nm การจัดเรียงตัวเป็นโครงผลึกแบบ รูไทล์ ในระนาบ (110) องค์ประกอบของฟิล์มประกอบด้วย ปริมาณ O ประมาณ 63% และปริมาณ Ti ประมาณ 37% ตลอดทั้งบริเวณผิวหน้าและในเนื้อฟิล์ม

การสร้างฟิล์มบาง nanocrystal- TiO_2 บนอุปกรณ์ ISFET ประสบความสำเร็จเมื่อสร้างชั้น ฟิล์ม TiO_2 หนา 10 nm บนชั้นฟิล์ม SiO_2 หนา 25 nm เป็นเกตออกไซด์ พบว่ามีกระแสรั่วต่ำกว่า 1 μA แรงดันขีดเริ่มประมาณ 1.0 V ในสารละลาย pH buffer ค่า pH = 7 มีการตอบสนองต่อค่ากรด- เบสเพิ่มมากขึ้นในช่วง 55-56 mV/pH ซึ่งเพิ่มขึ้นจากเดิมเมื่อเทียบกับการใช้ pH-sensing membrane เป็นฟิล์มบาง Si_3N_4 , ช่วงการทำงาน (pH-range) เท่ากับ 1 ถึง 13, ฮิสเตอร์ริซิส (Hysteresis) ลดลงเหลือ 0.9 mV และอัตราการดริฟ (drift rate) ลดลงเหลือ 0.29 mV/hr

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	Fabrication of Nanocrystal-TiO ₂ Thin Film for Sensing Layer of pH-ISFET Device by CMOS Technology Compatible Process
Student	Mr. Win Bunjongpru
Student ID.	52670106
Degree	Doctor of Philosophy
Program	Nanoscience and Nanotechnology
Year	2013
Thesis Advisor	Prof.Dr.Jiti Nukeaw
Thesis Coadvisor	Dr.Supanit Porntheeraphat

ABSTRACT

Ion Sensitive Field Effect Transistor (ISFET) is an important technological development step toward application of existing semiconductor knowledge to the area of chemical sensors. Fundamentally, ISFET device detects the quantity of hydrogen ions or pH of aqueous solution. Currently, the Thai Microelectronics Center (TMEC) of Thailand apply an existing 6-inch 0.8 μm CMOS fabrication line to the creation of ISFET with pH sensing membrane made from Si₃N₄ thin film. The sensor is capable of achieving pH sensitivity of 45 – 48 mV/pH, with pH range of 1 – 13, Hysteresis of 2 mV, and drift rate of 1 mV/hr.

This research presents a method for improving effectiveness of ISFET by changing the pH sensing membrane material from Si₃N₄ to nanocrystalline TiO₂. Many fabrication steps had been modified to be compatible with the existing 0.8 μm CMOS fabrication line. The nanocrystalline TiO₂ thin film was created by annealing DC magnetron sputtered TiN film in nitrogen atmosphere at 850 °C. The nanocrystalline TiO₂ is an insulator with grain size of 50 – 100 nm. The crystal structure is Rutile-like with orientation of (110). The film composition is mainly Oxygen at 63 % and Ti at 37 %, both at the surface and inside of the thin film.

The nanocrystalline TiO₂ thin film was successfully fabricated on ISFET with the most optimum result occurring at the TiO₂ film thickness of 10 nm on 25 nm of gate oxide (SiO₂). It was found that the resulting leakage current was lower than 1 microampere with threshold voltage of 1.0 V. Measurement in pH buffer solution at pH = 7 showed pH sensitivity to be 55 – 56 mV/pH which is higher than the device using Si₃N₄ as sensing membrane. The pH-range remained the same from 1 to 13. Hysteresis reduced to 0.9 mV. And the drift rate was also lower at 0.29 mV/hr.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดีได้นั้น ต้องขอกราบขอบพระคุณคุณพ่อ วิจิตร บรรจงปรุ คุณแม่ขวัญเรือน บรรจงปรุ ที่มอบชีวิต มอบร่างกายที่แข็งแรงสมบูรณ์ มอบ การศึกษาไว้เป็นอาวุธในการดำรงชีวิต มอบความรัก ความกรุณาอบรมสั่งสอนปลูกฝังแนวความคิดที่ดี งามให้ลูกคนนี้ครับ ขอขอบคุณกำลังใจและทุกความเข้าใจของน้องสาว ภัทราพร บรรจงปรุ ครอบครัว ของเรา

กราบขอบพระคุณ ศ. ดร. จิติ หนูแก้ว อาจารย์ที่ปรึกษาตั้งแต่ระดับ ป.ตรี ป.โท และ ป. เอก ผู้อดทนในการอบรมสั่งสอนศิษย์อย่างเข้มงวด ผู้ให้ความหวังและแรงบันดาลใจ ความสำเร็จใน ทุกวันนี้เพราะมีอาจารย์เป็นตัวอย่างครับ ขอขอบคุณครับ

กราบขอบพระคุณ ดร. สุภานิจ พรธีรภัทร อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่คอยร่วมทุกข์และมอบแต่ ความสุขให้เสมอ ขอขอบคุณครับ

ขอขอบคุณ ดร. วุฒินันท์ เจียมศักดิ์ศิริ (พีเอ) นายอวิรุทธิ์ ศรีสุวรรณ (โจ้) นายอภิรักษ์ ผัน เขียว (ฮั่ว) นายวรพันธุ์ ไชยศรีรัตนากุล (พีห้วง) และเพื่อน ๆ พี่ ๆ น้อง ๆ ที่ศูนย์เทคโนโลยีไมโคร อิเล็กทรอนิกส์ทุกท่าน ที่สอนให้รู้ และเข้าใจถึงการทำงานเป็นทีม ภูมิใจในทีมงานทุกท่านครับ

ขอขอบคุณทุกอุปสรรคที่ผ่านเข้ามาในชีวิต ไม่ว่าจะเพื่อทดสอบ เพื่อท้าทาย หรือเพื่อ เตือนสติให้ได้ไตร่ตรอง และเติบโต

สุดท้ายหวังว่าความรู้ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะเป็นประโยชน์ไม่มากนักน้อย กับท่านผู้อ่าน จงมี ศรัทธากับเส้นทางทางเดินของชีวิตครับ

วิน บรรจงปรุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VIII
สารบัญรูป.....	IX
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	4
1.3 การดำเนินงานวิจัย.....	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ.....	6
2.1 สมบัติเฉพาะด้านต่าง ๆ ของไททาเนียมไดออกไซด์.....	6
2.2 การปลูกฟิล์มบางด้วยระบบ ดี ซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง.....	10
2.2.1 อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ.....	11
2.2.2 ค่ายึดของสปีดเตอริง.....	11
2.2.3 ขบวนการทางเคมี.....	12
2.2.4 ระบบปลูกฟิล์มบาง ดี ซี แมกนีตรอนสปีดเตอริง.....	13
2.3 หลักการของเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์มบาง.....	15
2.3.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	15
2.3.2 การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด.....	18
2.3.3 เครื่องมือเอไอเล็กตรอน.....	20
2.4 สิ่งประดิษฐ์ MIS และ EIS.....	30
2.4.1 โครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ (MIS).....	30
2.4.2 โครงสร้างอเล็กโทรไลต์-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ (EIS).....	40
2.5 สิ่งประดิษฐ์ MOSFET และ ISFET.....	41
2.5.1 กลไกการทำงานอุปกรณ์มอสเฟต (MOSFET).....	41
2.5.2 กลไกการทำงานอุปกรณ์ ISFET (ISFET).....	46

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	50
3.1 การปลูกฟิล์มบางนาโนคริสตอลไททาเนียมไดออกไซด์เงื่อนไขต่าง ๆ.....	50
3.1.1 การสร้างฟิล์มบางนาโนคริสตอลไททาเนียมไดออกไซด์โดยการแอลนิต ฟิล์มบางไททาเนียมที่อุณหภูมิต่าง ๆ	50
3.1.2 การสร้างฟิล์มบางนาโนคริสตอลไททาเนียมไดออกไซด์โดยการแอลนิต ฟิล์มบางไททาเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	51
3.2 การวัดสมบัติเฉพาะด้านต่าง ๆ ของฟิล์มบางนาโนคริสตอลไททาเนียมไดออกไซด์.....	52
3.2.1 การตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์.....	52
3.2.2 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิว ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด.....	53
3.2.3 การตรวจสอบองค์ประกอบของฟิล์มบางด้วยเครื่องโอเจอีเล็กตรอน.....	54
3.2.4 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าด้วยวิธีกระแส-แรงดัน และ ความจุไฟฟ้า-แรงดันจากเครื่อง LCR Meter.....	55
3.2.5 การสร้างอุปกรณ์โครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ เพื่อตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า.....	56
3.2.6 การสร้างอุปกรณ์โครงสร้าง อิเล็กโทรไลต์-ฉนวน- สารกึ่งตัวนำ เพื่อตรวจสอบสมบัติการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบส.....	58
3.3 การสร้างอุปกรณ์ ISFET	59
3.3.1 การออกแบบลวดลาย และสร้างกระจกต้นแบบสำหรับการสร้างอุปกรณ์ ISFET.....	60
3.3.2 กระบวนการผลิตอุปกรณ์ ISFET.....	61
3.4 การตรวจสอบสมบัติเฉพาะของอุปกรณ์ ISFET.....	65
3.4.1 การวัดสมบัติกระแส-แรงดันของอุปกรณ์ ISFET.....	65
3.4.2 การวัดการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบสและช่วงการทำงาน	66
3.4.3 ฮีสเตอร์ซิซิส.....	67
3.4.4 สัมประสิทธิ์อุณหภูมิของการตอบสนองต่อค่ากรด-เบส.....	68
3.4.5 อัตราการทรานส์.....	69

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล.....	70
4.1 สมบัติเฉพาะด้านต่าง ๆ ของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์	
4.1.1 ฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ ที่สร้างโดยการแอลนิลฟิล์มบางไททาเนียม ที่อุณหภูมิค่าต่าง ๆ.....	70
4.1.2 ฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ ที่สร้างโดยการแอลนิลฟิล์มบางไททาเนียมไนไตรด์ ที่อุณหภูมิค่าต่าง ๆ.....	73
4.2 สมบัติเฉพาะด้านต่าง ๆ ของอุปกรณ์โครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ	
4.2.1 สมบัติกระแส-แรงดัน.....	77
4.2.2 สมบัติความจุไฟฟ้า-แรงดัน.....	78
4.3 สมบัติเฉพาะด้านต่าง ๆ ของอุปกรณ์โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ.....	81
4.4 สมบัติเฉพาะด้านต่าง ๆ ของอุปกรณ์ออสเฟส	
4.4.1 สมบัติกระแส-แรงดันของอุปกรณ์ออสเฟส เปรียบเทียบกับอุปกรณ์ออสเฟส.....	85
4.4.2 การตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบส และช่วงการทำงาน.....	87
4.4.3 อีสเตอร์รีซิส.....	89
4.4.4 สัมประสิทธิ์อุณหภูมิของการตอบสนองต่อค่ากรด-เบส.....	90
4.4.5 อัตราการทรานซิส.....	91
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	92
บรรณานุกรม.....	94
ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่.....	98
ประวัติผู้เขียน.....	99

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 วัสดุที่ได้รับความสนใจสำหรับการใช้งานเป็นเมมเบรนที่ไวต่อไอออน.....	1
2.1 สรุปลสมบัติเฉพาะทางด้านกายภาพและทางด้านเคมีของ TiO ₂	9
2.2 เปรียบเทียบ Penetration Depth ของอนุภาคแต่ละชนิด.....	22
2.3 แสดงเทคนิคการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุบนพื้นผิวของแข็ง ที่ความหนาแน่นของ ของแข็ง 10 ¹⁹ atom.m ⁻²	23
2.4 แสดงการเรียกชื่อในกระบวนการ AES และ XPS.....	24
4.1 ตารางแสดงค่าต่าง ๆ ที่ได้จากการคำนวณ ข้อมูลที่ได้จากกราฟสมบัติ C-V.....	79
4.2 ตารางแสดงค่าต่าง ๆ ที่ได้จากการคำนวณ ข้อมูลที่ได้จากรูปที่ 4.11 และ 4.12.....	83



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 พีรามิตผลผลิตที่ที่เกิดจากอุปกรณ์ ISFET ครอบคลุมการประยุกต์ใช้งานด้านต่าง ๆ.....	3
2.1 การประยุกต์ใช้งานวัสดุ TiO_2 ในงานด้านต่าง ๆ ในปัจจุบัน.....	6
2.2 โครงสร้างรูโหล และอะนาเทส.....	7
2.3 โครงสร้างของบรูคไคท์.....	8
2.4 โครงสร้างรูโหลที่มีแคตไอออนเข้าไปยึดครอง.....	8
2.5 กระบวนการสปีดเตอริงในห้องสุญญากาศสูง.....	10
2.6 อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป่าสารเคลือบ.....	11
2.7 การเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็ก.....	14
2.8 การตกกระทบและการสะท้อนของรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์.....	15
2.9 เครื่อง X-ray diffractometer.....	16
2.10 ตัวตรวจวัดของ X-ray diffractometer.....	16
2.11 องค์ประกอบภายในของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด.....	18
2.12 การเกิดอันตรกิริยา (Interaction) ของของแข็งเมื่อลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิตกกระทบ.....	22
2.13 ระดับพลังงานอิเล็กตรอนเดี่ยวของโลหะของกระบวนการไอเจอร์.....	24
2.14 พลังงานของไอเจอร์อิเล็กตรอนของธาตุต่างๆ ในแต่ละ Transition.....	26
2.15 ความสัมพันธ์ของการปลดปล่อยไอเจอร์อิเล็กตรอนและ การเรืองรังสีเอกซ์กับเลขอะตอม.....	26
2.16 Sensitivity factor ของ AES ที่ผ่านการ Normalization ของธาตุ Cu_{LMM}	27
2.17 ลักษณะผลการวิเคราะห์ Surveys ด้วย Auger Electron Spectra.....	28
2.18 ลักษณะผลการวิเคราะห์ Line Scans.....	29
2.19 ลักษณะผลการวิเคราะห์ Depth Profile.....	29
2.20 ลักษณะผลการวิเคราะห์ Map.....	30
2.21 โครงสร้าง MIS พื้นฐาน.....	31
2.22 แถบพลังงานของโลหะ ฉนวน และสารกึ่งตัวนำก่อนเป็นโครงสร้าง MIS ในอุดมคติ.....	32
2.23 แถบพลังงานของโลหะ ฉนวน และสารกึ่งตัวนำเมื่อเป็นโครงสร้าง MIS ในอุดมคติ.....	33
2.24 แผนผังแห่งประจุของโครงสร้าง MIS ในอุดมคติขณะได้รับแรงดันไฟฟ้า.....	33
2.25 แถบพลังงานของโลหะ ฉนวน และสารกึ่งตัวนำก่อนเป็นโครงสร้าง MIS ในทางปฏิบัติ.....	34
2.26 แถบพลังงานของโลหะ ฉนวน และสารกึ่งตัวนำเมื่อเป็นโครงสร้าง MIS ในทางปฏิบัติ.....	34
2.27 กราฟคุณสมบัติความจุไฟฟ้า-แรงดัน ในอุดมคติที่มีฐานรองเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี.....	36
2.28 แถบพลังงานในโครงสร้าง MIS ที่มีฐานรองเป็นซิลิคอนชนิดพีในภาวะแอกคิวมูเลชัน.....	37
2.29 แผนผังแห่งประจุในโครงสร้าง MIS ในภาวะแอกคิวมูเลชัน.....	37
2.10 แถบพลังงานในโครงสร้าง MIS ที่มีฐานรองเป็นซิลิคอนชนิดพีในภาวะดีพลีชัน.....	38
2.11 แผนผังแห่งประจุในโครงสร้าง MIS ในภาวะดีพลีชัน.....	38
2.12 แถบพลังงานในโครงสร้าง MIS ในขณะเริ่มเกิดภาวะสตรองอินเวอร์ชัน.....	39

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.13 แผนผังแห่งประจุในโครงสร้าง MIS ขณะเริ่มเกิดภาวะสตรองอินเวอร์ชัน.....	39
2.13 แลปพลังงานในโครงสร้าง MIS ในขณะเกิดภาวะสตรองอินเวอร์ชัน.....	40
2.15 ลักษณะโครงสร้างพื้นฐานของ EIS.....	40
2.16 สมดุลระหว่างผิวที่เป็นได้ทั้งกรดและเบสของ SiOH.....	41
2.17 อุปกรณ์ ISFET.....	43
2.18 คุณสมบัติ $I_{DS}-V_{DS}$ ที่แรงดัน V_{GS} คงที่ค่าต่างๆ ของมอสเฟตชนิดเอ็นแชนแนล.....	44
2.19 คุณสมบัติ $I_{DS}-V_{GS}$ ของมอสเฟตชนิดเอ็นแชนแนล.....	45
2.20 แผนภาพโครงสร้างของอุปกรณ์อีสเฟต.....	47
2.21 ลักษณะแลปพลังงานและระดับพลังงานต่างๆ ของ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฉนวน และสารกึ่งตัวนำ.....	48
2.14 คุณสมบัติ $I_{DS}-V_{DS}$ ที่แรงดัน V_{GS} คงที่ค่าต่างๆ.....	49
2.23 คุณสมบัติ $I_{DS}-V_{GS}$ ในสารละลายตัวอย่างค่า pH 4 7 และ 10 ที่ V_{DS} มีค่าคงที่.....	49
3.1 ลักษณะเครื่องจักร ดี ซี แมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงสำหรับแผ่นเวเฟอร์ 6 นิ้ว.....	50
3.2 ลักษณะเตาปฏิกรณ์สำหรับกระบวนการออกซิเดชัน.....	51
3.3 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D8 Advance.....	52
3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด ชนิด Field Emission (FE-SEM) ของบริษัท Hitachi รุ่น S4700.....	53
3.5 กระบวนการเกิด Auger electron.....	54
3.6 เครื่อง Hewlett Packard รุ่น B1500A Semiconductor Device Analyzer.....	55
3.7 ลักษณะโครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ.....	56
3.8 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ผิวโลหะไฟฟ้า กับค่าความจุไฟฟ้า สำหรับนำไปคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก.....	57
3.9 ลักษณะโครงสร้างอิเล็กโทไลต์-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ.....	58
3.10 ตัวอย่างแบบสวดลายจากโปรแกรม Ledit Version15.....	59
3.11 แผ่นกระจกต้นแบบสำหรับถ่ายสวดลายวงจรถนบนเวเฟอร์ซิลิคอนขนาด 6 นิ้ว.....	60
3.12 แผ่นฐานรองรับซิลิคอนระนาบ (100).....	61
3.13 ภาพตัดขวางอุปกรณ์เมื่อสร้างชั้น LOCOS.....	61
3.14 ภาพตัดขวางอุปกรณ์เมื่อยิงฝังประจุ As ผ่านชั้นออกไซด์บาง ๆ ทัวทั้งแผ่นเวเฟอร์.....	62
3.15 ภาพตัดขวางอุปกรณ์เมื่อสร้างรอยต่อ พีเอ็น สำหรับสร้างขั้วไฟฟ้าซอส เดรน.....	62
3.16 ภาพตัดขวางอุปกรณ์ภายหลังการสร้างฟิล์ม TiO_2 สำหรับเป็น pH-sensing membrane.....	62
3.17 ภาพตัดขวางอุปกรณ์ภายหลังการสร้างขั้วโลหะไฟฟ้า.....	63
3.18 ภาพตัดขวางอุปกรณ์ภายหลังการสร้างชั้นป้องกันความชื้น.....	63
3.19 ภาพตัดขวางอุปกรณ์ภายหลังการเปิดผิวหน้าถึงชั้นฟิล์ม TiO_2	64

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.20 ภาพตัดขวางอุปกรณ์ ISFET ที่มีฟิล์มบาง TiO_2 เป็นชั้น pH-sensing membrane.....	64
3.21 อุปกรณ์ ISFET หลังกระบวนการท่วมกันน้ำเรียบร้อยแล้ว.....	65
3.22 การเซตระบบวัดสมบัติ I-V ของอุปกรณ์ ISFET และ ย่านการทำงานของอุปกรณ์ ISFET ที่แรงดันเกตคงที่ค่าต่างๆ.....	65
3.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ $I_{DS}-V_{GS}$ ของอุปกรณ์ ISFET ในสารละลาย pH-buffer ค่าต่าง ๆ.....	66
3.24 กราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่า pH กับ V_{GS} ของอุปกรณ์ ISFET.....	66
3.25 การเซตระบบวัดฮีสเทอรีซิส.....	67
3.26 วงจรอ่านค่าของอุปกรณ์ ISFET.....	67
3.27 ลักษณะฮีสเทอรีซิสของรอบการวัดเริ่มจากสารละลายตัวอย่างค่า pH 7-10-7-4-7.....	68
3.28 การเซตระบบวัดสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของการตอบสนองกรด-เบส.....	68
4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง TiO_2 ที่สร้างโดยการแอลนิตฟิล์มบาง Ti ที่อุณหภูมิค่าต่าง ๆ.....	70
4.2 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง TiO_2 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบเลื่อนกราด ที่สร้างโดยการแอลนิตฟิล์มบาง Ti ที่อุณหภูมิค่าต่าง ๆ.....	71
4.3 องค์ประกอบของฟิล์มบาง TiO_2 ด้วยเครื่องไอเจอีเล็กตรอน ที่สร้างโดยการแอลนิตฟิล์มบาง Ti ที่อุณหภูมิค่าต่าง ๆ.....	73
4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง TiO_2 ที่สร้างโดยการแอลนิตฟิล์มบาง TiN ที่อุณหภูมิค่าต่าง ๆ.....	74
4.5 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง TiO_2 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบเลื่อนกราด ที่สร้างโดยการแอลนิตฟิล์มบาง TiN ที่อุณหภูมิค่าต่าง ๆ.....	74
4.6 องค์ประกอบของฟิล์มบาง TiO_2 ด้วยเครื่องไอเจอีเล็กตรอน ที่สร้างโดยการแอลนิตฟิล์มบาง TiN ที่อุณหภูมิค่าต่าง ๆ.....	75
4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแอลนิตกับค่าความต้านทางเชิงแผ่น.....	77
4.8 สมบัติ I-V ของอุปกรณ์โครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ ที่มีอัตราส่วนของความหนาชั้นฟิล์ม $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ ค่าต่าง ๆ.....	78
4.9 สมบัติ C-V ของอุปกรณ์โครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำขนาดพื้นที่ขั้วโลหะเท่ากับ $430 \times 420 \text{ um}^2$ ชั้นฟิล์มบาง TiO_2 ที่สร้างด้วยการแอลนิตฟิล์มบาง Ti ที่อุณหภูมิสูงค่าต่าง ๆ.....	79
4.10 สมบัติ C-V ของอุปกรณ์โครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำขนาดพื้นที่ขั้วโลหะเท่ากับ $430 \times 420 \text{ um}^2$ ชั้นฟิล์มบาง TiO_2 ที่สร้างด้วยการแอลนิตฟิล์มบาง TiN ที่อุณหภูมิสูงค่าต่าง ๆ.....	79
4.11 ลักษณะการเซตอุปกรณ์ในการวัดสมบัติ C-V ของอุปกรณ์โครงสร้าง EIS.....	80
4.12 สมบัติ C-V ของอุปกรณ์โครงสร้าง EIS ในสารละลายค่าความเป็นกรด-เบส ค่าต่าง ๆ.....	81
4.13 กราฟเส้นตรงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพีเอช และ Flat-band voltage ของอุปกรณ์โครงสร้าง EIS ในสารละลายค่าความเป็นกรด-เบส ค่าต่าง ๆ.....	82
4.14 กราฟค่า Flat-band voltage ที่เปลี่ยนไปตามช่วงเวลา.....	83

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกริใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.15 ภาพตัดขวางบริเวณรอยต่อของฟิล์มบาง TiO_2 ที่ได้จากการแอลนิตฟิล์มบาง Ti และ TiN.....	84
4.16 เปรียบเทียบค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวัดค่า Flat-band voltage ในสารละลาย pH buffer ค่าต่าง ๆ ซ้ำยมือได้จากการแอลนิตฟิล์มบาง Ti และขวามือได้จาก การแอลนิตฟิล์มบาง TiN.....	84
4.17 สมบัติ $I_{ds}-V_{ds}$ ของอุปกรณ์ MOSFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ ที่ V_{gs} ค่าต่าง ๆ.....	85
4.18 สมบัติ $I_{ds}-V_{gs}$ ของอุปกรณ์ MOSFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ ที่ V_{gs} ค่าต่าง ๆ.....	86
4.19 คุณสมบัติ $I_{ds}-V_{ds}$ ของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ ที่ V_{gs} ค่าต่าง ๆ.....	86
4.20 คุณสมบัติ $I_{ds}-V_{gs}$ ของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ ที่ V_{gs} ค่าต่าง ๆ.....	87
4.21 คุณสมบัติ $I_{ds}-V_{gs}$ ของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ ในสารละลาย pH-buffer ค่าต่าง ๆ.....	88
4.22 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าพีเอช และแรงดันขาออกของ อุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$	88
4.23 ความสัมพันธ์ระหว่างช่วงเวลาการวัดกับระดับสัญญาณแรงดันขาออกของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ ในสารละลาย pH buffer ค่าต่าง ๆ.....	89
4.24 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับแรงดันขาออก ของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ ในสารละลาย pH buffer ค่าต่าง ๆ.....	90
4.25 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับการตอบสนองต่อค่ากรด-เบส ของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$	90
4.26 กราฟค่าแรงดันขาออกของของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ ในสารละลาย pH buffer ค่า pH = 7 ที่เปลี่ยนไปตามช่วงเวลา.....	91

บทที่ 1

บทนำ

ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้กล่าวถึง การพัฒนาอุปกรณ์ตรวจวัดทางเคมีบนพื้นฐานเทคโนโลยีสารกึ่งตัวนำซิลิคอน เรียกอุปกรณ์ชนิดนี้ว่า Ion Sensitive Field Effect Transistor (ISFET) อุปกรณ์ ISFET เริ่มเป็นที่รู้จักแพร่หลายในปี ค.ศ. 1970 โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวเนเธอร์แลนด์ ชื่อ Piet Bergveld อุปกรณ์ ISFET ดัดแปลงมาจากอุปกรณ์ Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor (MOSFET) โดยการเปิดช่องบริเวณออกไซด์เกตออก เมื่อนำสารละลายที่มีปริมาณไฮโดรเจนไอออน (H^+) ค่าต่าง ๆ สัมผัสกับออกไซด์เกต พบว่ากระแสที่ไหลในตัวอุปกรณ์ ISFET มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ อันเนื่องมาจากศักย์ไฟฟ้าบริเวณผิวสัมผัสระหว่างสารละลาย และออกไซด์เกตเกิดการเปลี่ยนแปลงไป [1]

ISFET เป็นอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำที่ใช้สำหรับตรวจวัดปริมาณ H^+ หรือค่าความเป็นกรด-เบส ซึ่งถือเป็นอุปกรณ์ชนิดใหม่ ที่จะเข้ามาทดแทนหัววัดค่ากรด-เบสชนิดกระเปาะแก้ว ที่มีขายอยู่ในท้องตลาดปัจจุบัน ด้วยคุณสมบัติที่เหนือกว่าดังนี้ คือ มีการตอบสนองต่อการตรวจวัดที่รวดเร็ว แม่นยำ มีความทนทานในการใช้งานสูง (เนื่องจากหัววัดชนิดกระเปาะแก้วบอบบางแตกง่าย) ขนาดเล็ก สามารถทำกระบวนการผลิตพร้อมกับวงจรรวม CMOS ได้ ผลิตได้ครั้งละมาก ๆ ทำให้ราคาต่อหน่วยต่ำ ด้วยเหตุผลดังกล่าวอุปกรณ์ ISFET จึงได้รับการประเมินจากนักวิจัย และบริษัทผลิตเครื่องมือวัดชั้นนำทั่วโลก ให้เป็นอุปกรณ์ที่มีศักยภาพในการพัฒนาต่อยอดเป็น ตัวตรวจวัดทางเคมี และตัวตรวจวัดทางชีวภาพ ได้อย่างหลากหลายในอนาคต [2]

เมมเบรนที่ไวต่อ H^+ (pH-sensing membrane) เป็นหัวใจสำคัญของอุปกรณ์ ISFET มีคุณสมบัติพื้นฐาน ดังนี้ คือ เป็นฟิล์มฉนวนอย่างสมบูรณ์ ฟิล์มจัดเรียงตัวอยู่ในเฟสที่เสถียร พื้นผิวฟิล์มไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อนสัมผัสสารละลาย หรืออากาศ ตอบสนองต่อ H^+ ได้ดี ตารางที่ 1.1 วัสดุที่ได้รับการสนใจสำหรับการใช้งานเป็นเมมเบรนที่ไวต่อไอออน แสดงรายชื่อวัสดุที่ใช้สร้างเป็นเมมเบรนที่ไวต่อไฮโดรเจนไอออนบนอุปกรณ์ ISFET ในปัจจุบัน

ตารางที่ 1.1 วัสดุที่ได้รับการสนใจสำหรับการใช้งานเป็นเมมเบรนที่ไวต่อไอออน

Sensing Membrane	SiO ₂	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	SnO ₂	PbTiO ₃
Sensitivity [mV/pH]	25-48	45-48	53-56	55-57	55-58	56-59
Available pH rang	4-10	1-13	1-13	2.5-13	2-10	2-12
Drift [mV/h]	Unstable	0.83-1	0.83	0.5	1.65	0.5-1
Hysteresis (mV)	Unstable	2	3-6	1.68-4	2.5	3-5
Temperature coefficient (mV/pH °C)	Unstable	0.307	0.315	0.134	0.166	0.101
Response time (s)	60	1	<1	<1	-	-
Paper reference	[3, 4]	[5,6]	[7]	[8, 9]	[10-12]	[13,14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในประเทศไทยมีการพัฒนาอุปกรณ์ ISFET ขึ้นที่ศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (TMEC) โดยใช้เครื่องจักรในสายการผลิต CMOS 0.8 μm บนแผ่นฐานรองรับ Si ขนาด 6 นิ้ว การผลิตอุปกรณ์ ISFET ใช้ฟิล์มบาง Si_3N_4 เป็น pH-sensing membrane (Si_3N_4 -ISFET) ปัญหาที่พบระหว่างการใช้ คือ เมื่อใช้งานอุปกรณ์ Si_3N_4 -ISFET ได้ระยะหนึ่ง การตอบสนองต่อความเป็นกรด-เบสลดลง จากการสืบค้นงานวิจัยอื่น ๆ พบว่าสาเหตุน่าจะเกิดจากการเสื่อมสภาพของฟิล์มบาง Si_3N_4 [15] ความพยายามในการแก้ปัญหาดังกล่าว จึงเป็นที่มาของความร่วมมือระหว่าง วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง กับ TMEC ในการพัฒนาวัสดุชนิดใหม่ สำหรับทำหน้าที่เป็น pH-sensing membrane เพื่อเพิ่มเสถียรภาพ และประสิทธิภาพในการทำงานของอุปกรณ์ ISFET ให้ดีขึ้น โดยพยายามปรับปรุงขั้นตอนการผลิตให้สอดคล้อง กับเครื่องจักรในสายการผลิตเดิมที่มีอยู่ใน TMEC

การดำเนินงานเริ่มต้นด้วยการพิจารณาข้อมูลในตารางที่ 1.1 ควบคู่กับการพิจารณาความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้เครื่องจักรในสายการผลิต CMOS 0.8 μm ที่มีอยู่เดิมที่ TMEC พบว่าการพัฒนากระบวนการผลิตโลหะออกไซด์สำหรับใช้เป็น pH-sensing membrane น่าจะมีความเป็นไปได้มากที่สุด โดยมีหลักที่ใช้เป็นแนวทางในการพัฒนา คือ การสร้างชั้นฟิล์มบางโลหะ แล้วเปลี่ยนฟิล์มบางโลหะนั้นเป็นฟิล์มบางโลหะออกไซด์ด้วยกระบวนการออกซิเดชัน ดังนั้นเลือกใช้เครื่องจักร 2 ชนิดในสายการผลิต CMOS 0.8 μm ดังนี้ คือ

1) เครื่อง ดี ซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง (D.C. Magnetron Sputtering) ในสายการผลิตปรกติใช้สร้างขั้วไฟฟ้า Ti, TiN และ Al-alloy (Si 1%, Cu 0.5%) จากการพิจารณาไม่เลือกใช้ฟิล์ม Al-alloy เนื่องจากมีส่วนผสมของธาตุชนิดอื่นอยู่ด้วย เมื่อทำการแอลนิลที่ประมาณ 300°C ก็เกิดเม็ดตะกอน Si ขึ้นแล้ว [16]

2) เตาเฟอร์เนส (Furnace) ในสายการผลิตปรกติใช้ในกระบวนการซินเตอริง (Sintering process) มีการเดินท่อก๊าซ 2 ชนิดเข้ามาในระบบ คือ N_2 และ H_2 ใช้งานในความดันบรรยากาศ ในระบบดังกล่าวมีข้อจำกัดในการใช้อุณหภูมิอยู่ที่ 850°C เนื่องจากการใช้งานอุณหภูมิที่สูงกว่านี้ เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสันดาประหว่าง ก๊าซ H_2 กับก๊าซ O_2 อาจทำให้เกิดเปลวไฟในระบบและเกิดการระเบิดอย่างรุนแรงได้ ฉะนั้นผู้วิจัยตัดสินใจเลือกพัฒนาฟิล์มบาง TiO_2 เพื่อใช้เป็น pH-sensing membrane สำหรับอุปกรณ์ ISFET โดยใช้เครื่องจักรในสายการผลิต CMOS 0.8 μm จากนั้นผู้วิจัยได้ทำการทบทวนวรรณกรรมของนักวิจัยในอดีตพบผลงานที่เกี่ยวข้องกับการสร้างฟิล์ม TiO_2 เป็น sensing membrane ดังนี้ คือ

การเตรียมฟิล์มบาง TiO_2 สามารถเตรียมได้หลายวิธี คือ การเคลือบสารด้วย แมกนีตรอนสปัตเตอริง (Magnetron sputtering deposition) [17-19] กระบวนการโซลเจล [20-24] Metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) [25-27] Chemical vapor deposition (CVD) [28-30] เฟสการจัดเรียงตัวของฟิล์มบาง TiO_2 ที่มีเสถียรภาพสูงสุด และเหมาะสมกับใช้งานเป็นตัวตรวจวัดทางเคมี คือ Rutile (110) [31]

สำหรับงานวิจัยในอดีตที่มีการนำ TiO_2 ทดลองสร้างเป็นตัวตรวจวัดทางเคมี ทั้งแบบที่ใช้โครงสร้าง ISFET หรือโครงสร้างที่ใกล้เคียงเริ่มจาก ผลงานในปี ค.ศ. 1995 ของ Ludwig และ Schindler [27] ทำการศึกษาเกี่ยวกับการดูดซับ และ การคายไฮโดรเจนไอออน (H^+) และ การดูดซับคอปเปอร์ไอออน (Cu^{2+}) บนขั้วไฟฟ้าเลือกผ่าน TiO_2 (TiO_2 ion selective electrodes) ผลงานในปี ค.ศ. 2003 ของ Shin [32] นำเสนอการปลูกฟิล์มบาง TiO_2 ด้วยเครื่องจักร MOCVD ด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้าง $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ สามารถตรวจวัดค่าความเป็นกรด-เบส ช่วง 3 ถึง 9 มีค่าการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 57.4-62.3 mV/pH ผลงานในปี ค.ศ. 2005 ของ Chiang และคณะ [33] ทำการวิเคราะห์สมบัติเฉพาะในการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงค่า pH ของอุปกรณ์ที่พวกเขาเรียกว่า TiO_2 Extended Gate Field Effect Transistor (EGFET) คือ เป็นการเตรียมชั้นฟิล์ม TiO_2 ด้วยกระบวนการโซลเจล บนฐานรอง ITO ที่เคลือบอยู่บนกระจก จากนั้น Anneal ขึ้นงานที่อุณหภูมิ 500°C และทำการเชื่อมต่อขั้วไฟฟ้า ITO เข้ากับขาเกตของอุปกรณ์ MOSFET พบว่าสามารถตรวจวัดค่าความเป็นกรด-เบส ช่วง 1 ถึง 11 มีค่าการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 53.86 mV/pH ผลงานในปี ค.ศ. 2006 ของ Liu และคณะ [34] นำเสนอรายงานเทคนิค molecularly imprinted ฟิล์มบาง TiO_2 ใช้ stable ground-stable complex สำหรับประยุกต์ใช้งานเป็น selective electrochemical determination mercury (Hg^{2+}) ได้ในช่วง 1.00×10^{-8} ถึง 1.60×10^{-6} mol/l ผลงานในปี ค.ศ. 2006 ของ Lee และคณะ [35] ทำการศึกษา TiO_2/ITO extended gate field effect transistor ใช้สำหรับตรวจสอบค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย (H^+ และ OH^-)

เมื่อไม่นานมานี้ ผลงานในปี ค.ศ. 2008 ของ Chau-Sung Lai และคณะ มีแนวโน้มที่น่าพอใจเกี่ยวกับการศึกษาการเจือธาตุไนโตรเจนลงใน pH-sensing membrane เพื่อลดอัตราการผลิตของอุปกรณ์ ISFET [36] และ ผลงานวิจัยในปี ค.ศ. 2011 ของ Jinxia Qiu และคณะ ได้เตรียมข้อมูลและผลวิจัยจำนวนมากยืนยันว่าพื้นผิว TiO_2 มีความเหมาะสมในการประยุกต์ใช้งาน Biological และ Chemical sensor ได้หลากหลายชนิด [37]

งานวิจัยฉบับนี้เป็นเพียงความพยายามหนึ่งที่มองหาความเชื่อมโยงเกี่ยวกับการนำองค์ความรู้ด้านนาโนเทคโนโลยีไม่ว่าด้านใด ๆ ก็ตาม มาดัดแปลง ผสมผสาน กับกระบวนการ เครื่องจักร ในกระบวนการผลิตเดิมที่มีอยู่ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ เพิ่มฟังก์ชันการใช้งาน เพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์ และหวังเป็นอย่างยิ่งว่าอุปกรณ์ ISFET จะเป็นส่วนผลักดันสำคัญให้เกิดงานวิจัยชิ้นใหม่ ๆ ขึ้นในอนาคต เพื่อขับเคลื่อนงานทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีของประเทศไทยให้มีความเข้มแข็ง เพิ่มขีดความสามารถ รองรับการแข่งขันระดับโลกได้ รูปที่ 1.1 แสดงกลยุทธ์ในการพัฒนาผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากอุปกรณ์ ISFET ขึ้นในประเทศไทยโดยแบ่งผลิตภัณฑ์เป็น 3 ระดับ คือ ระดับฐานปิรามิด มุ่งเน้นนำอุปกรณ์ ISFET ให้เป็นที่รู้จักกับกลุ่มนักพัฒนาด้านอิเล็กทรอนิกส์ เพื่อเป็นกำลังสำคัญในการพัฒนาด้านวงจร อุปกรณ์เครื่องมือวัด ตลอดจนระบบอัตโนมัติรูปแบบต่าง ๆ ในกลุ่มนี้ ผู้ใช้งานจะนำอุปกรณ์ ISFET ไปใช้งานได้อย่างพลิกแพลงหลากหลาย ผลิตภัณฑ์ที่มีความเหมาะสมกับนักพัฒนาในกลุ่มนี้คือ “ISFET ซิลิคอนเวเฟอร์” และ “ISFET pH sensor kit” ลำดับต่อไปเป็นผลิตภัณฑ์ระดับกลางปิรามิด มุ่งเน้นการบรรจุภัณฑ์อุปกรณ์ ISFET ให้มีลักษณะเหมือนกับ หัววัดค่า pH แบบกระดาษแก้วที่มีขายในท้องตลาด และออกแบบวงจรไฟฟ้าให้มีแรงดันไฟฟ้าขาออกที่เป็นมาตรฐาน ฉะนั้นอุปกรณ์ “ISFET pH probe” สามารถต่อเข้ากับเครื่องวัด pH ตัวเดิมที่ผู้ใช้มีอยู่ได้ และสามารถใช้งาน หรือฟังก์ชันต่าง ๆ ในเครื่องวัด pH ได้เหมือนเดิมโดยไม่ต้องเปลี่ยนพฤติกรรมการใช้งาน สำหรับปลายสุดของปิรามิดเป็นการพัฒนาอุปกรณ์ ISFET ร่วมกับนักวิจัยด้านเคมี ชีวภาพ และเทคนิคการแพทย์ เพื่อต่อยอดอุปกรณ์ ISFET เป็นตัวตรวจวัดทางเคมี และชีวภาพชนิดต่าง ๆ ต่อไปในอนาคต สามารถหาข้อมูลเพิ่มเติมเกี่ยวกับอุปกรณ์ ISFET ได้ที่ www.winsense.co.th

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 1.1 พีรามิดผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากอุปกรณ์ ISFET ครอบคลุมการประยุกต์ใช้งานด้านต่าง ๆ

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 เพื่อหาวัสดุ และกระบวนการผลิตฟิล์มบางที่เหมาะสมกับเครื่องจักรที่มีอยู่เดิมในสายการผลิต CMOS บนเวเฟอร์ขนาด 6 นิ้ว สำหรับสร้าง pH-sensing membrane ทดแทนฟิล์มบาง Si_3N_4 ปลุกด้วยกระบวนการ LPCVD ซึ่งใช้ในอุปกรณ์ Si_3N_4 -ISFET อยู่ปัจจุบัน
- 1.2.2 สร้างฟิล์มบางนาโนคริสตัลไททาเนียมไดออกไซด์ (nanocrystal- TiO_2) ด้วยเครื่องจักร ดีซี แมกนีตรอน สเปคโตรริง และเดคาเพอร์เนส
- 1.2.3 สร้างฟิล์มบางนาโนคริสตัล- TiO_2 โดยการแอลนิตฟิล์มบาง Ti
- 1.2.4 สร้างฟิล์มบางนาโนคริสตัล- TiO_2 โดยการแอลนิตฟิล์มบาง TiN
- 1.2.5 ตรวจสอบสมบัติเฉพาะด้านต่าง ๆ ของฟิล์มบาง nanocrystal- TiO_2 ที่ได้จากการแอลนิตฟิล์มบาง Ti และ TiN
- 1.2.6 เปรียบเทียบสมบัติการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบส ของฟิล์มบาง nanocrystal- TiO_2 ที่ได้จากการแอลนิตฟิล์มบาง Ti และ TiN
- 1.2.7 สามารถเลือกเงื่อนไขการสร้างฟิล์มบาง nanocrystal- TiO_2 ที่เหมาะสมสำหรับสร้างเป็น pH-sensing membrane ของอุปกรณ์ ISFET ได้
- 1.2.8 ออกแบบกระบวนการสร้างฟิล์มบาง nanocrystal- TiO_2 บนอุปกรณ์ ISFET โดยสอดคล้องกับสายการผลิต CMOS ที่ TMEC มีอยู่
- 1.2.9 ตรวจสอบสมบัติเฉพาะของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นฟิล์ม nanocrystal- TiO_2 เป็น pH-sensing membrane

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.3 ขอบเขตของการดำเนินงานวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาความเป็นไปได้ในการเลือกใช้ฟิล์มบาง nanocrystal-TiO₂ เป็น pH sensing membrane
- 1.3.2 ศึกษาสมบัติพื้นฐานด้านต่าง ๆ ของฟิล์มบาง nanocrystal-TiO₂
- 1.3.3 ศึกษาหลักการการทำงานของเครื่องจักร ดี ซี แมกนิตรอนสปัตเตอร์ริง และเตาเพอร์แนส
- 1.3.4 ทำการสร้างฟิล์มบาง nanocrystal-TiO₂ เงื่อนไขต่าง ๆ
- 1.3.5 ทำการศึกษาสมบัติเฉพาะด้านต่าง ๆ ของฟิล์มบาง nanocrystal-TiO₂ ที่สร้างขึ้นได้และสามารถเลือกเงื่อนไขการสร้างที่เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้เป็น pH-sensing membrane
- 1.3.5 ศึกษาหลักการการทำงานของอุปกรณ์ และขั้นตอนการสร้างอุปกรณ์ ISFET
- 1.3.6 ทำการออกแบบกระบวนการผลิต และผลิตอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นฟิล์ม nanocrystal-TiO₂ เป็น pH-sensing membrane
- 1.3.7 ทำการศึกษาสมบัติเฉพาะด้านต่าง ๆ ของอุปกรณ์ ISFET ที่ผลิตได้

1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

- 1.4.1 สามารถสร้างฟิล์มบาง nanocrystal-TiO₂ คุณภาพสูงได้
- 1.4.2 สามารถวิเคราะห์หาเงื่อนไขการสร้างฟิล์มบาง nanocrystal-TiO₂ ที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็น pH-sensing membrane
- 1.4.3 สามารถออกแบบกระบวนการผลิต และผลิตอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นฟิล์ม nanocrystal-TiO₂ เป็น pH-sensing membrane ได้
- 1.4.4 สามารถเปรียบเทียบสมบัติด้านต่าง ๆ ของอุปกรณ์ nanocrystal-TiO₂ ISFET กับ Si₃N₄-ISFET ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ

2.1 สมบัติเฉพาะด้านต่าง ๆ ของไททาเนียมไดออกไซด์

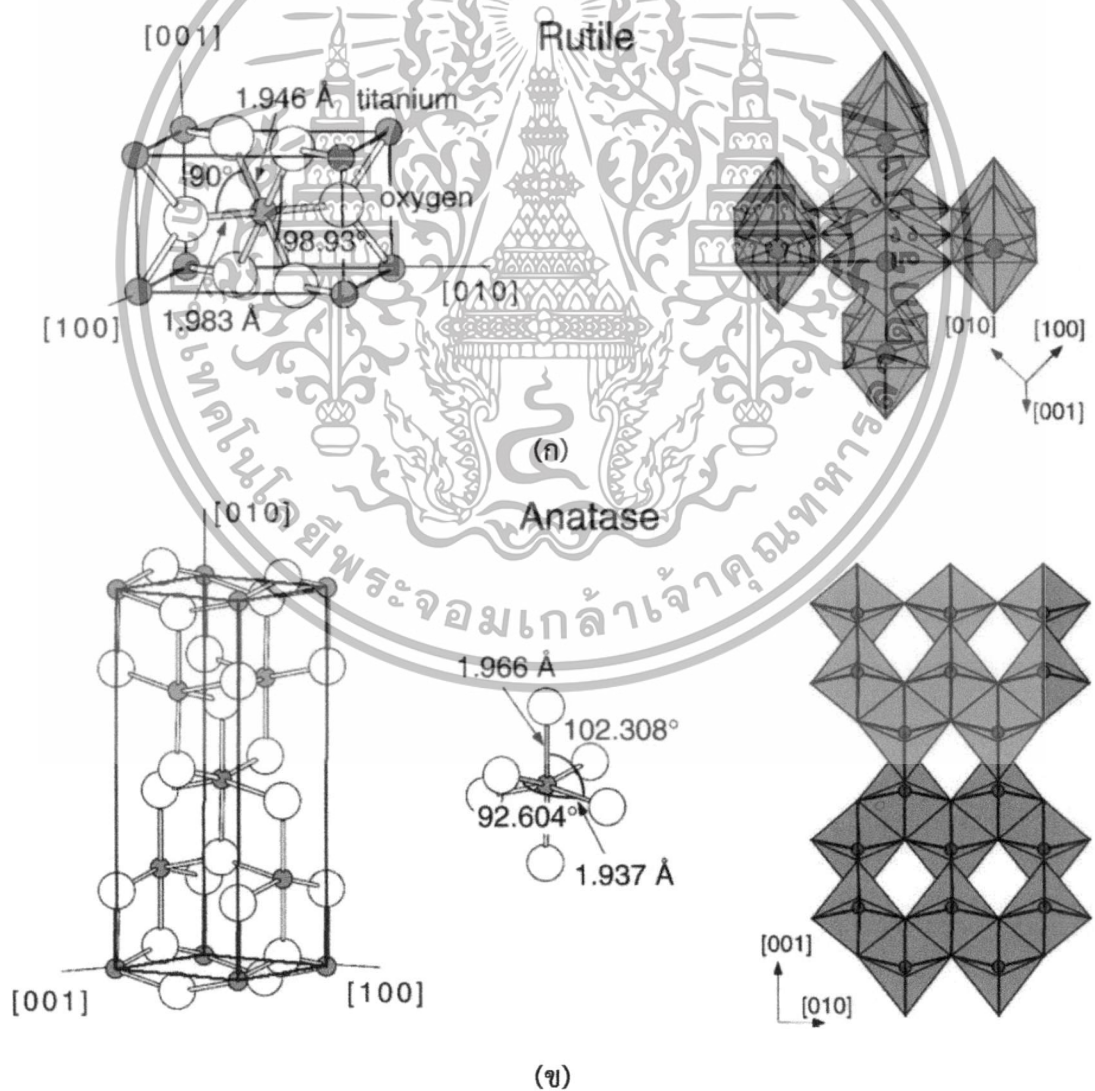
ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะ Ti ซึ่งอยู่ในกลุ่มโลหะทรานซิชัน TiO_2 เป็นสารที่ได้รับความสนใจทั้งในด้านการวิจัย และใช้กันอย่างแพร่หลายในโรงงานอุตสาหกรรม เรามักคุ้นเคยกับผง TiO_2 (TiO_2 -powder) ซึ่งมีลักษณะเป็นผงสีขาวทึบแสง ราคาไม่แพง ใช้ทำเป็นผลิตภัณฑ์เม็ดสี สารเคลือบ ตลอดจนเครื่องสำอาง มีความทนทานต่อการขีดข่วนของสีเมื่อสัมผัสกับแสงอัลตราไวโอเล็ต ใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalyst) คือ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง นำไปใช้ในการบำบัดน้ำเสีย TiO_2 มีค่าดัชนีการหักเหของแสงสูง จึงถูกนำมาเคลือบป้องกันแสงสะท้อนในอุปกรณ์ทางด้านแสงต่าง ๆ TiO_2 ไม่เป็นพิษกับร่างกายมนุษย์ ในวงการแพทย์สามารถนำมาสร้างเป็นกระดูกเทียม การประยุกต์ใช้งานในระดับที่สูงขึ้นไปสามารถปลูกฟิล์ม TiO_2 ได้บางมากในระดับนาโนเมตร ประดิษฐ์เป็นตัวตรวจวัดก๊าซ ออกซิเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน เนื่องจากค่าการนำไฟฟ้าของ TiO_2 มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อสัมผัสก๊าซดังกล่าว ในงานทางด้านเซลล์แสงอาทิตย์ใช้ TiO_2 เป็นขั้วแอโนด และด้วย TiO_2 เป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง (high dielectric constant) จึงถูกนำมาใช้เป็นชั้นเกตออกไซด์ในอุปกรณ์ CMOS ทำให้อุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ มีประสิทธิภาพสูงขึ้นโดยที่ขนาดคลื่นเล็กลง



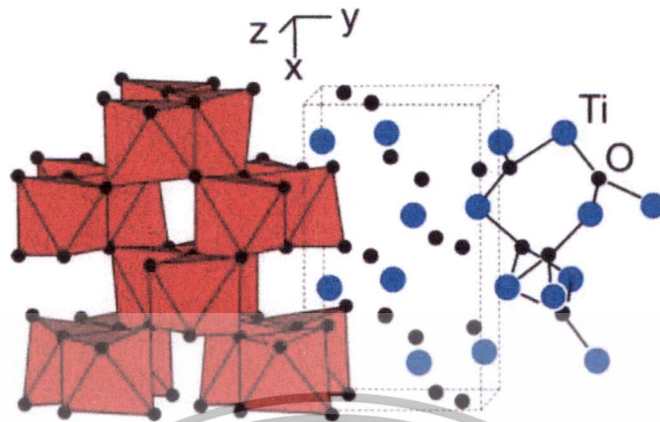
รูปที่ 2.1 การประยุกต์ใช้งานวัสดุ TiO_2 ในงานด้านต่าง ๆ ในปัจจุบัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

TiO₂ เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type Semiconductor) มีค่าแถบพลังงานต้องห้าม (Band Gap Energy) รูไทล์ 3.02 eV อะนาเทส 3.22 eV TiO₂ มีโครงสร้างหลักๆ 3 โครงสร้าง ได้แก่ รูไทล์ (rutile) ระบบผลึกเป็นเตตระโกนอล ค่าคงที่แลตทิซ $a = b = 4.584 \text{ \AA}$ $c = 2.953 \text{ \AA}$ อะนาเทส (anatase) ระบบผลึกเป็นเตตระโกนอล ค่าคงที่แลตทิซ $a = b = 3.782 \text{ \AA}$ $c = 9.502 \text{ \AA}$ และ บรูคไคท์ (brookite) ระบบผลึกเป็นรอมโบฮีดรัล ค่าคงที่แลตทิซ $a = 5.436 \text{ \AA}$ $b = 9.166 \text{ \AA}$ $c = 5.135 \text{ \AA}$ หน่วยเซลล์ของโครงสร้างทั้ง 3 เป็นรูปทรงเปลี่ยนแปลงหน้า อะตอม Ti ถูกล้อมรอบด้วยอะตอม O จำนวน 6 อะตอม แต่ละรูปแบบโครงสร้างขึ้นอยู่กับ การบิดเบี้ยวของการจัดเรียงรูปทรงแปดหน้า และในรูปทรงแปดหน้าของแต่ละโครงสร้าง มีพันธะหนึ่งในสองพันธะระหว่างอะตอม Ti และอะตอม O ที่อยู่ใกล้กันมีความยาว ๆ กว่าอีกพันธะเล็กน้อย ในรูไทล์รูปทรงแปดหน้าที่อยู่ติดกันเชื่อมมุมหนึ่งมุมร่วมกันตามทิศทาง $\langle 110 \rangle$ และจัดเรียงตัวกันตั้งฉากกันสลับกันไป ในอะนาเทสมีมุมระหว่างพันธะ Ti กับ O ที่คลาดเคลื่อนไปจาก 90° และรูปทรงแปดหน้าเชื่อมมุมกันในระนาบ (001) และเชื่อมขอบสลับกับมุมโดยสลับการวางตัวของรูปทรงแปดหน้า 180° ตามทิศทาง $\langle 001 \rangle$ ดังรูปที่ 2.2 ส่วนโครงสร้างบรูคไคท์นั้นออกตระฮีดรัลมีการเชื่อมขอบและมุมกันดังรูปที่ 2.3



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.2 โครงผลึกของ TiO_2 (ก) รูไทล์ (ข) อะนาเทสรูปที่ 2.3 โครงผลึกของบรุตไคท์ของ TiO_2

โครงสร้างรูไทล์มีความเสถียรมากกว่า อะนาเทสและบรุตไคท์ เนื่องจากรูไทล์เป็นโครงสร้างที่มีรากฐานมาจากการจัดเรียงกันของอะตอมออกซิเจนแบบ HCP โดยแคตไอออนเข้าไปยึดครองครึ่งหนึ่งของจำนวนช่องว่างทรงแปดหน้าทีวางตัวอยู่ในแนวเส้นทแยงมุมจนเต็มแบบแถวเว้นแถว ดังรูปที่ 2.4 ซึ่งเป็นการแสดงถึงชั้นระนาบของอะตอมออกซิเจนที่มีการบรรจุกันแบบชิดสุด ดังนั้น ชั้นระนาบที่อยู่ถัดไปจากชั้นระนาบแรกในรูปที่ 2.4 (ระนาบชั้นที่ 2) จึงมีแนวการวางตัวของอะตอม Ti อยู่ตรงกับตำแหน่งของช่องว่างในชั้นระนาบแรก ในขณะที่ตำแหน่งของช่องว่างที่ยังว่างในชั้นระนาบที่ 3 จะอยู่ตรงกับตำแหน่งของช่องว่างที่ถูกยึดครองในระนาบชั้นที่ 2 พอดี และบรุตไคท์แคตไอออนของชั้นระนาบที่ 3 วางตัวอยู่ตรงกับตำแหน่งของแคตไอออนในชั้นระนาบแรกอย่างพอดี จึงทำให้เกิดลักษณะของการจัดเรียงกันแบบ ABA... อย่างง่าย และส่งผลทำให้หน่วยเซลล์ที่ปรากฏเป็นแบบเตตระโกนอล ดังนั้นการจัดเรียงตัวของอะตอมแบบนี้ในโครงสร้างรูไทล์จึงมีความเสถียรมากกว่าโครงสร้างแบบอื่น



รูปที่ 2.4 โครงสร้างรูไทล์ที่มีแคตไอออนเข้าไปยึดครองครึ่งหนึ่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของจำนวนช่องว่างทรงแปดหน้าทั้งหมด

ตารางที่ 2.1 สรุปสมบัติเฉพาะทางด้านกายภาพและทางด้านเคมีของ TiO₂

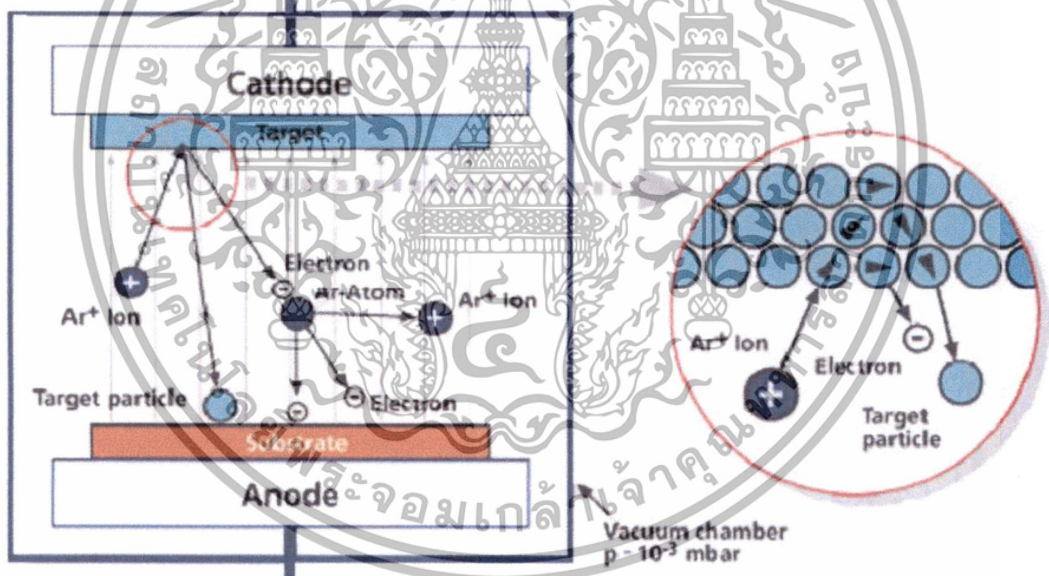
Density	4 gcm ⁻³
Porosity	0%
Modulus of Rupture	140MPa
Compressive Strength	680MPa
Poisson's Ratio	0.27
Fracture Toughness	3.2 Mpa.m ^{-1/2}
Shear Modulus	90GPa
Modulus of Elasticity	230GPa
Microhardness (HV0.5)	880
Resistivity (25°C)	10 ¹² ohm.cm
Resistivity (700°C)	2.5x10 ⁴ ohm.cm
Dielectric Constant (1MHz)	85
Dissipation factor (1MHz)	5x10 ⁻⁴
Dielectric strength	4 kVmm ⁻¹
Thermal expansion (RT-1000°C)	9 x 10 ⁻⁶
Thermal Conductivity (25°C)	11.7 Wmk ⁻¹

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 ทฤษฎีการปลูกฟิล์มบางด้วยระบบสปัตเตอริง

การสปัตเตอริง คือ ขบวนการที่อะตอมผิวหน้าของวัสดุถูกทำให้หลุดออกมาด้วยการชนของอนุภาคพลังงานสูง โดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงาน และโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิววัสดุ การสปัตเตอริงมีขั้นตอนที่สำคัญดังนี้

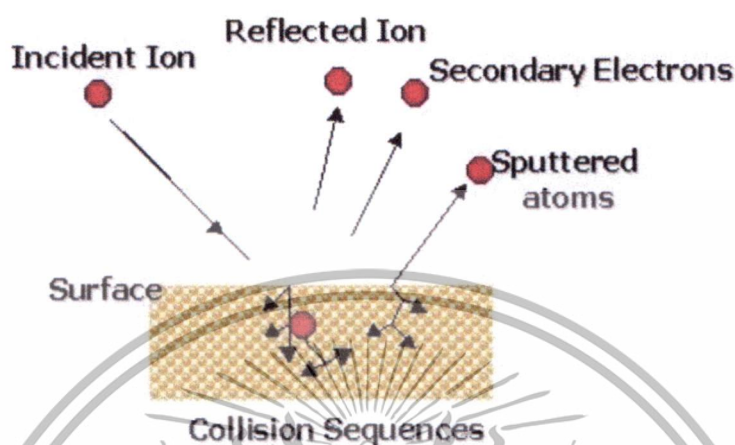
- อาศัยการดิสชาร์จไฟฟ้าของก๊าซอาร์กอน ทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออน
- จากนั้นทำการเร่งไอออน ให้วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ (Target) ซึ่งต่ออยู่กับขั้วลบของแหล่งกำเนิดไฟฟ้าแรงสูง
- อะตอมของเป้าสารเคลือบที่ถูกชนด้วยไอออนของก๊าซ จะหลุดออกจากเป้าสารเคลือบ และวิ่งด้วยความเร็วสูงมายังแผ่นรองรับในทิศทางทุกทิศทาง พบว่าพลังงานของอนุภาคสารเคลือบที่หลุดออกมานั้นสูงกว่าอนุภาคที่หลุดออกมาด้วยวิธีการระเหยมาก ดังนั้นเมื่ออนุภาคสารเคลือบที่ได้จากการสปัตเตอริง ตกกระทบฐานรองรับจะเกิดการฝังตัวลงในเนื้อฐานรองรับ



รูปที่ 2.5 แสดงกระบวนการสปัตเตอริงในห้องสุญญากาศสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.1 อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ



รูปที่ 2.6 แสดงอันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ

- ไอออนสะท้อนกลับจากผิวหน้า ส่วนใหญ่เป็นกลางทางไฟฟ้าเนื่องจากการรวมตัวกันกับอิเล็กตรอน บริเวณผิวหน้าของเป้าสารเคลือบ
- การชนของไอออนทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สอง (Secondary electron) ออกจากเป้าสารเคลือบ เมื่อไอออนมีพลังงานสูงพอ
- ไอออนฝังตัวลงในผิวสารเคลือบ (ion implantation) มีค่าประมาณ 10^{-3} อะตอมต่อพลังงานไอออน 1 KeV สำหรับไอออนของก๊าซอาร์กอนที่ฝังตัวในแผ่นทองแดง
- การชนของไอออนบนผิวสารเคลือบ ทำให้เกิดการเรียงตัวของอะตอมที่ผิวสารเคลือบใหม่และเกิดความบกพร่องของโครงสร้างผลึก (Lattice defect) เราเรียกการจัดเรียงตัวใหม่ของโครงสร้างผิวหน้านี้ว่า altered surface layer

2.2.2 ค่าyield ของสปัตเตอร์ริง (Sputtering yield: S)

ค่าyield ของสปัตเตอร์ริงคือ ค่าเฉลี่ย ปริมาณการหลุดออกของอะตอมเป้าสารเคลือบ ต่อปริมาณการชนของไอออน 1 อนุภาค (มีหน่วยเป็น อะตอมต่อไอออน) ค่าyield แปรเปลี่ยนไปตามสภาวะต่าง ๆ ในขบวนการสปัตเตอร์ริง ดังนี้

(1) ค่าyield แปรเปลี่ยนไปตาม ค่าพลังงานของไอออน คือไอออนต้องมีพลังงานมากกว่าพลังงานเทรชโฮลด์ (Threshold energies หมายถึง พลังงานที่เริ่มมีการปลดปล่อยอะตอมของสารเคลือบในสภาวะที่มีการชนอย่างต่อเนื่องของไอออนกับผิวเป้าสารเคลือบ) ซึ่งมีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามคู่การชนของอนุภาค เมื่อทำการเพิ่มพลังงานของไอออนค่าyield จะเพิ่มขึ้นแบบ เอกซ์โปเนนเชียลในช่วงแรก ๆ และจะเปลี่ยนเป็นเชิงเส้น จากนั้นจะอิ่มตัวเมื่อพลังงานของไอออนมาก เนื่องจากเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไอออนพลังงานสูงมีโอกาสฝังตัวบนผิวเป้าสารเคลือบสูงขึ้นทำให้ค่าyieldของสารเคลือบมีค่าคงที่ จากนั้นจะมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มพลังงานของไอออนให้สูงมากขึ้น

(2) ค่าyieldแปรเปลี่ยนไปตาม ระบายผลึกของผิวเป้าสารเคลือบ พบว่าค่าyieldสูงเมื่อไอออนชนเป้าในระนาบที่มีอะตอมหนาแน่น ส่วนระนาบที่มีความหนาแน่นอะตอมต่ำ ไอออนมีแนวโน้มฝังตัวในเป้าสารเคลือบ

(3) ขึ้นอยู่กับมวลของไอออนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ คือจากที่เราทราบว่าคุณภาพ สองอนุภาคที่มีมวลเท่ากันจะสามารถถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัมได้ดีที่สุด แต่อะตอมบนเป้าสารเคลือบยึดเกาะกับอะตอมข้างเคียงจึงทำตัวเสมือนมีมวลประสิทธิผลสูงกว่ามวลอะตอมเดี่ยว ๆ ดังนั้นเมื่อต้องการทำให้ค่าyieldสูงเราต้องใช้ไอออนที่มีมวล สูงกว่า มวลอะตอมของเป้า (จึงเลือกใช้ไอออนจากก๊าซเฉื่อย)

(4) ค่าyieldแปรเปลี่ยนไปตาม มุมตกกระทบของไอออนที่ทำบนผิวหน้าของเป้าสารเคลือบ คือมุมตกกระทบยิ่งมากยิ่งมีค่าyieldสูงจนถึงมุมที่มากกว่า 45 องศาเล็กน้อย (เนื่องจากอะตอมสารเคลือบที่หลุดออกมาเปลี่ยนจากการกระเจิงแบบ Back scattering เป็น Forward scattering) จากนั้นเมื่อเพิ่มมุมตกกระทบค่าyieldจะลดลงจนเป็นศูนย์ เมื่อมุมตกกระทบมีค่า 90 องศา

2.2.3 ขบวนการก๊าซดิสชาร์จ (Gas discharge process)

ขบวนการก๊าซดิสชาร์จคือ การทำให้ก๊าซแตกตัวเป็นไอออนโดยใช้สนามไฟฟ้ามีขั้นตอนตามลำดับดังนี้

(1) เริ่มให้แรงดันค่าน้อย ๆ พบว่ากระแสไหลในวงจรน้อยมาก ซึ่งเป็นกระแสอันเนื่องมาจากการเคลื่อนที่ของ อิเล็กตรอน และ ไอออนของก๊าซที่เกิดขึ้นตลอดเวลาในบรรยากาศซึ่งเกิดจากการชนของรังสีคอสมิก (อัตราการเกิดประจุขึ้นกับความเข้มของรังสี)

(2) เมื่อเพิ่มแรงดันขึ้นจนมีค่าเข้าใกล้แรงดันพังทลาย (Breakdown voltage) พลังงานของประจุ ที่ถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้า จะมีค่าสูงขึ้นจนสามารถชนโมเลกุลของก๊าซให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนบวกและ ไอออนลบ ซึ่งไอออนพวกนี้ก็จะถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าให้วิ่งชนโมเลกุลของก๊าซต่อไปอีกจึงเกิดการไอออไนซ์เพิ่มขึ้น ซึ่งไอออนบวกจะถูกเร่งเข้าชนคาโทดจนเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนลำดับสอง (Secondary electron)

(3) เพิ่มแรงดันจนถึงค่าแรงดันพังทลาย จะเกิดขบวนการการถล่ม (Avalanche) ขึ้นคือ ไอออนบวกวิ่งไปชนขั้วคาโทด ทำให้เกิดการปลดปล่อย อิเล็กตรอนลำดับสอง (ของสารเคลือบ) แล้วอิเล็กตรอน ก็ถูกสนามไฟฟ้าเร่งให้ไปชนโมเลกุลของก๊าซเกิดการไอออไนซ์เพิ่มขึ้นจนทำให้มีไอออนมากพอสำหรับ ผลิตอิเล็กตรอน ได้เป็นจำนวนที่คงที่ (ช่วงนี้ระบบรักษาสภาพดิสชาร์จ ได้ด้วยตัวเองไม่ต้องพึ่งแหล่งกำเนิดรังสีจากภายนอก) ขบวนการช่วงนี้เรียกว่า ทาวน์เซนต์ดิสชาร์จ (Townsend discharge) จากนั้นเมื่อกระแสดิสชาร์จจะมีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงค่า ๆ หนึ่งจึงเกิดการเรืองแสงขึ้น แรงดันไฟฟ้าที่คร่อมขั้วมีค่าลดลง กระแสเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว เรียกช่วงนี้ว่า การเรืองแสงปกติ (Normal glow) ค่าyieldจะต่ำ ในช่วงเริ่มต้นของการเรืองแสงหรือใกล้การชนของไอออนบนคาโทด จะปรับตัวเองให้เกิดขึ้นในบางบริเวณ แนวการเรืองแสงอาจเลื่อนตำแหน่งไปมาได้ และการชนของไอออนบนคาโทดไม่มีความสม่ำเสมอ โดยมักจะมีความเข้มของบริเวณการเรืองแสงตามแนวขอบหรือมุมของคาโทดที่มีสนามไฟฟ้าสูง เพื่อรักษาสภาพการไหลเวียน (Self-sustaining) บางบริเวณไว้ เมื่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

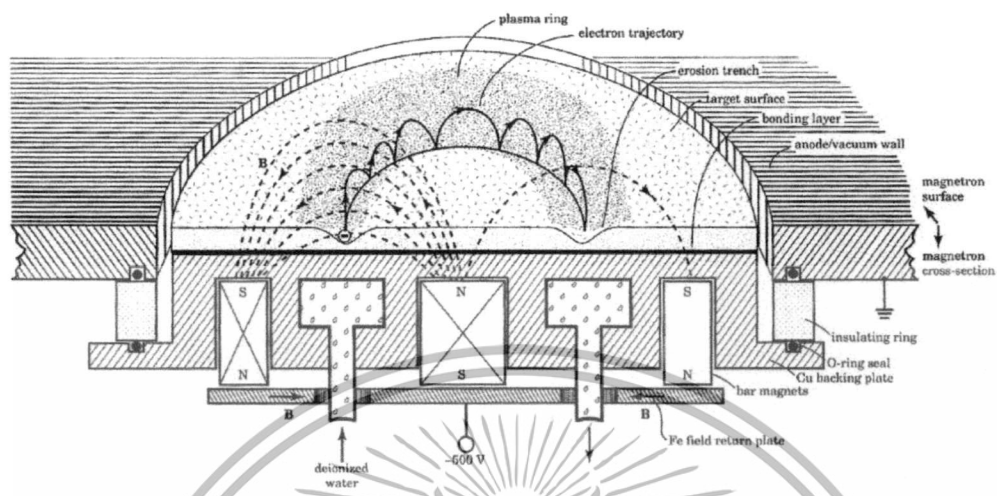
กระแสไฟฟ้ามืดค่าเพิ่มขึ้น แนวการชนของไอออนจะค่อย ๆ ขยายตัวเพิ่มพื้นที่จนครอบคลุมตลอดผิวคาโทด จนกระทั่งมีค่าความหนาแน่นกระแสเท่ากันตลอดโดยมีค่าแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดคงที่ (ช่วงการเรืองแสงปกติที่ค่าแรงดันไฟฟ้าไม่เปลี่ยนแปลงนี้เรานำมาประยุกต์ใช้งานในการสร้างหลอดควบคุมแรงดันไฟฟ้าคงที่ Voltage regulator tube)

(4) หลังจากที่มีการชนของไอออนครอบคลุมพื้นที่ของคาโทดแล้ว การเพิ่มกำลังไฟฟ้าเข้าสู่ระบบจะทำให้ทั้งแรงดันและกระแสไฟฟ้ามืดค่าเพิ่มขึ้น การเรืองแสงจะจางขึ้นผิดปกติ เรียกช่วงนี้ว่าการเรืองแสงผิดปกติเปล่งแสงจางขึ้น (Abnormal glow) ซึ่งเป็นช่วงที่นิยมใช้ในระบบสปัตเตอร์ริงช่วงนี้ถ้าไม่มีการระบายความร้อนให้กับคาโทด เมื่อความหนาแน่นกระแสของคาโทดเพิ่มขึ้นสูงประมาณ 0.1 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร ความร้อนที่เกิดจากการชนของไอออนบวกบนผิวคาโทดจะเกิดขึ้นมากจนเกิดขบวนการปลดปล่อยอิเล็กตรอนแบบเทอร์มิออนิก (Thermionic electron emission) เสริมกับการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองและขบวนการอะวาลานซ์ ทำให้ความนำไฟฟ้าของก๊าซในระบบสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว แรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดตกลงมาก ในขณะที่กระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นสูงและเปล่งแสงประกายจ้าของการอาร์ค (Arc discharge)

2.2.4 การสปัตเตอร์ริงแบบ ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง (DC Magnetron Sputtering)

ระบบ ดีซี สปัตเตอร์ริง ใช้กับเป้าสารเคลือบเป็นตัวนำไฟฟ้า วางไว้ที่ขั้วคาโทด ส่วนแผ่นรองรับ วางไว้ที่ขั้วแอโนด โดยปกติระยะระหว่างคาโทด และแอโนดจะมีค่าอยู่ระหว่าง 4-10 cm ทั้งนี้เพื่อให้การสูญเสียอะตอมสารเคลือบออกสู่ด้านข้างหรือผนังของห้องสุญญากาศมีค่าต่ำ ระยะ Dark space ในระบบโดยทั่วไปจะมีค่าระหว่าง 1- 4 cm โดยตำแหน่งของแอโนดอยู่ในบริเวณ Negative glow อุปกรณ์ทำงานอยู่ในช่วง Abnormal glow discharge ก๊าซที่ใช้ในระบบนิยมใช้ก๊าซ Ar ซึ่งให้ค่าอิเล็กโตรดสูง และไม่ทำปฏิกิริยากับสารเคลือบ ในขณะการเกิดกระบวนการไอออไนซ์ที่ความดันของก๊าซค่าหนึ่ง กระบวนการไอออนไนเซชันจะรักษาสภาพโกลว์ดีสชาร์จไว้ ตรวจจับที่ระยะ Dark space ไม่มากกว่าระยะทางระหว่างคาโทดกับแอโนด เมื่อความดันของก๊าซลดลงหรือแรงดันไฟฟ้า ระหว่างอิเล็กโตรดมีค่าสูงขึ้น ระยะปลดการชนของอิเล็กตรอนจะสูงขึ้น ทำให้ระยะ Dark space ขยายตัวออก และแหล่งผลิตไอออนในระบบมีปริมาณน้อย กระแสลดลงและอะตอมที่ถูกสปัตเตอร์ริงมีปริมาณไอออนและกระแสไฟฟ้าในระบบที่ความดันก๊าซต่ำกว่า 10^{-2} Torr ระยะ Dark space ยาวกว่าระยะระหว่างขั้วอิเล็กโตรดและกระแสลดลงสู่ศูนย์ กระบวนการผลิตไอออนสิ้นสุดและไม่มีอะตอมหลุดออกจากเป้าหมายเนื่องจากการสปัตเตอร์ริงขณะความดันก๊าซสูงขึ้น ระยะ Dark space หดสั้นลง บริเวณการผลิตไอออนมีปริมาณสูงขึ้น กระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรเพิ่มขึ้น และกระบวนการสปัตเตอร์ริงเกิดขึ้นในอัตราสูงขึ้นตามความดันก๊าซอัตราการเกิดสปัตเตอร์ริง ขึ้นกับอัตราการวิ่งชนเป้าหมายสารของอนุภาคไอออน ดังนั้น ถ้าสามารถเพิ่มอัตราการสร้างอนุภาคไอออน ก็สามารถเพิ่มอัตราการเกิดสปัตเตอร์ริงได้วิธีหนึ่งที่น่าสนใจคือ แมกนีตรอน สปัตเตอร์ริง หมายถึง การเพิ่มปริมาณไอออน โดยการเพิ่มระยะทางการเคลื่อนที่ของอนุภาคที่มีประจุ เนื่องจากแรงลอเรนซ์ทำให้อนุภาคเคลื่อนที่เป็นเกลียว หรือเป็นวงกลม เมื่อการเคลื่อนที่ของอนุภาคทำมุมกับสนามแม่เหล็ก ทำให้โอกาสที่อนุภาคที่มีประจุเหล่านี้จะไปชนกับอนุภาคอื่น ๆ มีมากขึ้น ทำให้ปริมาณมากเพียงพอกับความต้องการ นอกจากนั้นสนามแม่เหล็กก็สามารถกักอิเล็กตรอนและอนุภาคที่มีประจุไว้ไม่ให้เคลื่อนที่ออกไป แสดงดังรูปที่ 2.7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.7 การเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็ก

ระบบสเปดเตอริงที่ใช้สนามแม่เหล็กในการเพิ่มปริมาณไอออนนั้น ถ้าสนามแม่เหล็กมีทิศทางขนานสนามไฟฟ้าเรียกว่า Longitudinal field จะทำให้ประสิทธิภาพของการเพิ่มปริมาณไอออนไม่สูงมากนัก แต่สามารถรักษาความสม่ำเสมอของฟิล์มได้ดี ในขณะที่สนามแม่เหล็กตั้งฉากกับสนามไฟฟ้า เรียกว่า Transverse field เป็นกระบวนการเพิ่มปริมาณไอออนที่ให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าการวางทิศทางของสนามแม่เหล็กขนานกับสนามไฟฟ้า สำหรับการเตรียมแผ่นฟิล์มบางโดยวิธีการสเปดเตอริง สามารถเตรียมได้ทั้งสารที่เป็นโลหะและอโลหะ ไม่ว่าจะมีความหนาสูงหรือต่ำ โดยอาศัยการดิซชาร์จไฟฟ้าของก๊าซเฉื่อยภายใต้ความดันต่ำระหว่าง 10^{-3} – 10^{-1} Torr ให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออน จากนั้นไอออนบวกจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าให้มีพลังงานสูงภายใต้ความต่างศักย์ระหว่าง 400–10,000 โวลต์ เข้าชนเป้าสารเคลือบ (Target) ซึ่งต่ออยู่กับแหล่งกำเนิดไฟฟ้าแรงสูง อะตอมของสารเคลือบจะหลุดออกมาด้วยพลังงานเฉลี่ยค่อนข้างสูงระหว่าง 10 ถึง 100 อิเล็กตรอนโวลต์/อะตอม ฟุ้งกระจายในสภาพอะตอมเดี่ยว โดยอะตอมของสารเคลือบที่หลุดออกมาส่วนหนึ่งจะเคลื่อนย้ายที่ภายใต้สนามไฟฟ้าลงไปเคลือบบนแผ่นรองรับในลักษณะของแผ่นฟิล์ม ทำให้การยึดเกาะมีความคงทนสูง ไม่หลุดล่อนออกได้ง่าย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

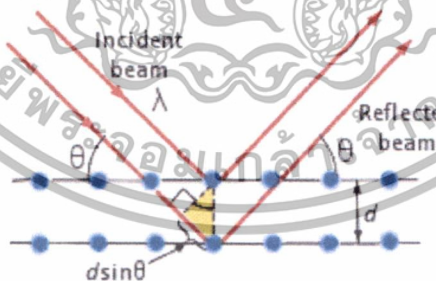
2.3 หลักการเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์มบาง

2.3.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานสูง รังสีเอกซ์เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่ถูกเร่งในสนามไฟฟ้าให้มีพลังงานสูงแล้ววิ่งชนเป้าซึ่งทำด้วยโลหะหนัก ผลของการชนก่อให้เกิดรังสีเอกซ์ 2 ชนิดคือ รังสีเอกซ์ต่อเนื่อง (Continuous X-Ray) กับรังสีเอกซ์เฉพาะตัว (Characteristic X-Ray) รังสีเอกซ์จะเกิดการเลี้ยวเบน (Diffraction) เมื่อผ่านช่องว่างระหว่างอะตอมในผลึก เมื่อคลื่นผ่านโครงสร้างผลึกออกมาจะเกิดการแทรกสอด (Interference) ทั้งแบบเสริมและหักล้างกัน วิลเลียม เฮนรี แบริก (William Henry Bragg) นักฟิสิกส์ชาวอังกฤษได้ตั้งกฎการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในโครงสร้างผลึกไว้ว่า รังสีเอกซ์จะแทรกสอดกันแบบเสริมมากที่สุดเมื่อมีการกระเจิงออกจากแต่ละระนาบด้วยความแตกต่างของทางเดินคลื่น (Path different) เป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ เรียกกฎนี้ว่า กฎของแบรกก์ (Bragg's law) ซึ่งเป็นไปตามสมการที่ 2.1

$$N\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \tag{2.1}$$

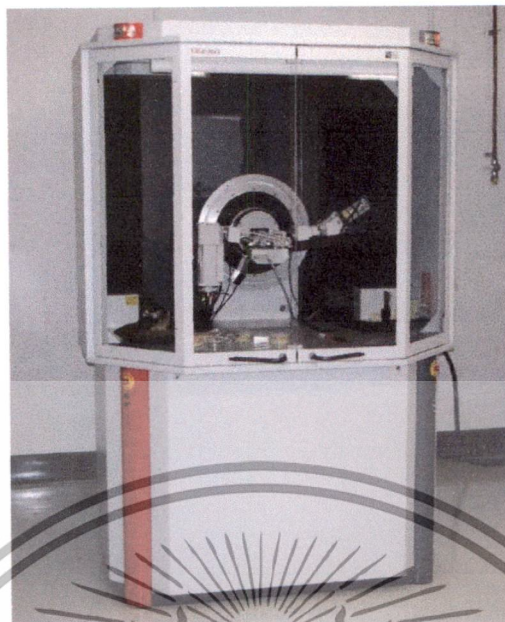
- เมื่อ N คือ ลำดับของการเลี้ยวเบน มีค่าตั้งแต่ 1,2,3,...
- λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์
- d_{hkl} คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ
- θ คือ มุมสะท้อนจากระนาบแบรกก์ของรังสีเอกซ์ซึ่งจะเท่ากับมุมตกกระทบ



รูปที่ 2.8 แสดงการตกกระทบและการสะท้อนของรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์

ระนาบต่างๆของผลึกไม่ได้ก่อให้เกิดการเลี้ยวเบนเสมอไป ระนาบใดที่รังสีเอกซ์ตกกระทบแล้วกระเจิงออกมาอย่างสอดคล้องกับกฎของแบรกก์เรียกว่า ระนาบแบรกก์ (Bragg plane) แสดงดังรูปที่ 2.8 และมุมที่รังสีสะท้อนทำกับระนาบที่ขนานกับรังสีตกกระทบเรียกว่า มุมเลี้ยวเบน (Diffraction angle) ซึ่งมีค่าเป็นสองเท่าของมุมสะท้อน ความเข้ม (Intensity) ของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนและมุมเลี้ยวเบนต่างๆ จะถูกตรวจหาด้วย X-Ray diffractometer ดังแสดงดังรูปที่ 2.9 และรูปที่ 2.10 นำค่าทั้งสองที่บันทึกไว้ไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.9 แสดงเครื่อง X-ray diffractometer



รูปที่ 2.10 แสดงตัวตรวจวัดของ X-ray diffractometer

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มและมุมเลี้ยวเบนที่ได้เรียกว่า รูปแบบการเลี้ยวเบน (Diffraction pattern) ซึ่งจะมีลักษณะเฉพาะตัวสำหรับธาตุหรือสารประกอบต่างชนิดกัน จากการเลี้ยวเบนแล้วแทรกสอดกันแบบเสริม ความเข้มของรังสีเอกซ์ก็จะมีค่ามากซึ่งจะสังเกตได้จากยอด (Peak) ใน รูปแบบการเลี้ยวเบน และยอดเหล่านี้จะปรากฏที่มุมเลี้ยวเบนเดิมเสมอสำหรับธาตุหรือสารประกอบชนิดเดียวกัน

การศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะสามารถหาค่าตัวแปรซึ่งแสดงถึงสมบัติความเป็นผลึกของฟิล์มบางได้ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าคงที่แลตทิซ (Lattice constant) จากกฎการเลี้ยวเบนของแบรกก์แอมพลิจูดของการเลี้ยวเบนของคลื่นคือ F เวกเตอร์คลื่นของระนาบคลื่นที่ตกกระทบคือ k เวกเตอร์คลื่นของคลื่นสะท้อนคือ k' ดังนั้น

$$F = \int_{\vec{r}} n_G e^{i(\vec{G} + \vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} \quad (2.2)$$

เมื่อ n_G คือ แอมพลิจูดของการเลี้ยวเบน
 G คือ แลตทิซส่วนกลับ (Reciprocal lattice)

สามารถหาค่าแลตทิซส่วนกลับได้จากสมการ

$$\vec{G} = \vec{k}' - \vec{k} \quad (2.3)$$

เมื่อ

$$|\vec{k}'| = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.4)$$

จะได้

$$|G|^2 = \vec{G} \cdot \vec{G} = (\vec{k}' - \vec{k}) \cdot (\vec{k}' - \vec{k}) \quad (2.5)$$

$$|G|^2 = 2|k|^2 - 2\vec{k}' \cdot \vec{k} \quad (2.6)$$

$$|G|^2 = 4 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 (1 - \cos 2\theta) \quad (2.7)$$

เมื่อ 2θ คือมุมระหว่าง \vec{k} และ \vec{k}' แก้สมการหาค่า λ จะได้ว่า

$$\lambda = \frac{4\pi}{|G|} \sin \theta \quad (2.8)$$

และจากสมการการหาค่าของ $|G|^2$

$$|G|^2 = \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2.9)$$

จะได้สมการของค่าคงที่แลตทิซเป็น

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.10)$$

เมื่อ a คือ ค่าคงที่แลตทิซ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

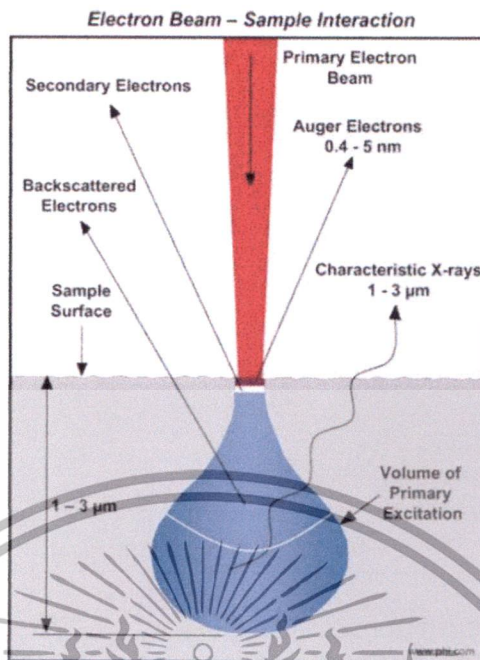
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) ใช้ในการส่องดูลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง ได้จากการบังคับลำอิเล็กตรอนให้กวาดไปบนพื้นผิวแล้วแล้ว แสดงผลบนจอ cathode ray tube (CRT) มีลักษณะของภาพเป็นภาพขาวดำ มีกำลังขยาย 10 – 300,000 เท่า ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวอย่าง หลักการทำงาน คือ อันตรกิริยาของอิเล็กตรอนกับตัวอย่าง ทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron: SE) และจับสัญญาณโดยตัวตรวจจับสัญญาณ (Detector) นำสัญญาณที่ได้ไปขยายและสร้างภาพบนจอ CRT

การทำงานของกล้อง SEM เริ่มจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนเรียกว่า แคโทด (Cathode) เนื่องจากเป็นขั้วลบ ทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอน จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าในช่วง 1 – 40 keV พร้อมทั้งบีบกลุ่มอิเล็กตรอนให้เป็นลำอิเล็กตรอนโดยระบบของเลนส์อิเล็กตรอน (Electron lens) ซึ่งมี 2 ชนิด คือ เลนส์คอนเดนเซอร์ (Condenser lens) และเลนส์วัตถุ (Objective lens) ทำหน้าที่โฟกัสภาพ ขณะเดียวกันลำอิเล็กตรอนจะกวาดไปบนผิวตัวอย่างโดยขดลวดสนามแม่เหล็ก (Scanning coils) บนระนาบ x - y สิ่งสำคัญในการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด คือการเลือกสัญญาณจากอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนกับอะตอมของตัวอย่างมาสร้างเป็นภาพ ความต่างจากผลของอันตรกิริยาต่อชนิดของตัวอย่างขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของธาตุในเนื้อตัวอย่างและกระบวนการวัดสัญญาณด้วยตัวตรวจจับสัญญาณ แบบต่างๆ

สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิมีความสำคัญมากในการศึกษาลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เนื่องจากสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่หลุดออกมาส่วนมากจะมาจากบริเวณผิวของตัวอย่าง สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิเกิดจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron: PE) ภายใต้อิทธิพลของพลังงานให้แก่อะตอมของตัวอย่าง บริเวณชั้นอิเล็กตรอนหรืออิเล็กตรอนของตัวอย่างได้รับพลังงานสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอม อิเล็กตรอนก็จะหลุดออกจากอะตอมกลายเป็นอิเล็กตรอนทุติยภูมิ อีกทั้งสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิมีพลังงานต่ำ ดังนั้นเมื่ออิเล็กตรอนปฐมภูมิลงไปกระตุ้นอะตอมของตัวอย่างในบริเวณลึกจากผิวตัวอย่าง โอกาสที่สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ จะหลุดออกมาจากชั้นความลึกนั้นมีน้อยเพราะสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิจะถูกดูดกลืนโดยอะตอมบนผิวก่อนที่จะเล็ดลอดออกมา

สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกดึงเข้าสู่ตัวตรวจจับสัญญาณ ซึ่งทำหน้าที่แปลงสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิเป็นสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากบริเวณที่เกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับผิวของตัวอย่างจะมีสัญญาณหลายชนิด ดังนั้นต้องเลือกสัญญาณเฉพาะที่ต้องการ ในกรณีของสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิจะถูกดึงโดยสนามไฟฟ้าจากตัวตรวจจับสัญญาณ สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิซึ่งมีพลังงานต่ำจะเคลื่อนที่อยู่ในบริเวณผิวของตัวอย่างหลังจากสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิถูกดึงโดยสนามไฟฟ้าที่ถูกไบแอสไว้ สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิจะเคลื่อนเข้าสู่บริเวณ scintillator ซึ่งทำมาจาก CaF_2 และฉาบผิวด้วยอลูมิเนียมบางทำหน้าที่เป็น collector บัณฑิตันไบแอสที่ 12 kV ซึ่งสนามไบแอสนี้จะเร่งให้สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิเคลื่อนเข้าชน scintillator ทำให้เกิดสัญญาณแสง และจะถูกส่งไปตามท่อนำแสง เพื่อเปลี่ยนจากสัญญาณแสงไปเป็นสัญญาณไฟฟ้าแล้วจึงทำการขยายสัญญาณ เพื่อส่งต่อไปให้ระบบสร้างภาพบนจอ CRT กล่าวคือ เมื่ออิเล็กตรอนถูกบีบเป็นลำอิเล็กตรอนและโฟกัสด้วยเลนส์แม่เหล็กลงบนผิวของตัวอย่าง ลำอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยชุด scanning coils ซึ่งเป็นขดลวดที่สร้างสนามแม่เหล็กควบคุมการกวาดของลำอิเล็กตรอนไปบนผิวของตัวอย่าง ซึ่งการกวาดบนผิวของตัวอย่างนี้จะทำให้ได้สัญญาณต่างๆ สัญญาณควบคุมการกวาดบนพื้นผิวนี้อาจทำงานเข้าจังหวะกับชุดควบคุมการสแกนของจอภาพ CRT จุดต่อจุดและเส้นต่อเส้น ใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.12 แสดงการเกิดอันตรกิริยา (Interaction) ของของแข็งเมื่อลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิตกกระทบ

ข้อมูลการวิเคราะห์ที่ลึกกลงไปจากพื้นผิว (Information Depth) สัมพันธ์กับความลึกของอนุภาคและโฟตอนที่ตกกระทบทะลุลงมาจากพื้นผิวของแข็ง (Penetration Depth) และความลึกจากอนุภาคหรือโฟตอนที่ถูกกระตุ้นภายในของแข็งที่สามารถออกไปถึงตัวตรวจวัดได้ (Escape Depth) ถ้า Penetration Depth มีค่าน้อยกว่า Escape Depth จะคำนวณความลึกในการวิเคราะห์ด้วย Penetration Depth ดังเช่นการวัดพลังงานรังสีเอกซ์แบบกระจาย (Energy Dispersive X-ray : EDX) ซึ่งอิเล็กตรอนถูกโฟกัสลงบนพื้นผิวของแข็งทะลุลึกไปในระดับไมโครเมตรและตรวจวัดพลังงานรังสีเอกซ์เฉพาะค่า (Characteristic X-ray) ที่ปลดปล่อยออกมาจากอะตอมของของแข็งมายังตัวตรวจวัดโดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานจากการเดินทางออกมาจากของแข็ง ดังนั้นความลึกในการวิเคราะห์ก็จะมีค่าเท่ากับ Penetration Depth

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบ Penetration Depth ของอนุภาคแต่ละชนิดบนพื้นผิวของแข็งที่พลังงานเท่ากัน

อนุภาค	พลังงาน (eV)	Penetration Depth (nm)
โฟตอน	1000	100
อิเล็กตรอน	1000	2
ไอออน	1000	1

แต่ถ้าในกรณีของเทคนิค AES ใช้อิเล็กตรอน (พลังงาน 10 keV) โฟกัสตกกระทบพื้นผิวของแข็งทะลุลึกในระดับไมโครเมตร แต่ Auger Electron ที่ตรวจวัดได้มีพลังงานจลน์ต่ำมาก จึง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่งผลให้มีการเปลี่ยนแปลงของพลังงานจลน์ขณะเดินทางออกมาบนพื้นผิวเนื่องจากสูญเสียพลังงานจลน์จากการชนแบบไม่ยืดหยุ่นกับอะตอมภายในของแข็ง ดังนั้นจะมีเพียง Auger Electron บริเวณใกล้เคียง ๆ พื้นผิวเท่านั้นที่สามารถหลุดออกมาจากของแข็งได้โดยไม่สูญเสียพลังงานจลน์ ดังนั้นความลึกในการวิเคราะห์คำนวณได้จาก Escape Depth ซึ่งมีค่าน้อยมากประมาณ 0.5 นาโนเมตร ขึ้นกับพลังงานจลน์ของ Auger Electron ในกรณีของเทคนิค XPS ความลึกในการวิเคราะห์มีลักษณะเช่นเดียวกับเทคนิค AES เนื่องจากพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนมีพลังงานต่ำมาก (>1keV) ดังในตารางที่ 2.3 แสดงเทคนิควิเคราะห์พื้นผิวที่ตรวจวัดสัญญาณต่างๆ กัน

ตารางที่ 2.3 แสดงเทคนิคการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุบนพื้นผิวของแข็ง ที่ความหนาแน่นของของแข็ง 10^{19} atom.m⁻²

Method	Acronym	Incident 'particles'	'Particles' detected	Rough sensitivity (monolayers)
Energy dispersive X-ray analysis	EDX	Electrons (5–30 keV)	Characteristic X-rays (0.5–10 keV)	200
X-ray photoelectron spectroscopy	XPS	Monochromatic X-rays (5 keV)	Photoelectrons (0.1–5 keV)	0.1
Auger electron spectroscopy	AES	Monochromatic electrons (5 keV)	Auger electrons (0.1–3 keV)	0.1
Secondary ion mass spectroscopy	SIMS	Monochromatic ions (Ar)	Secondary ions (mass 1–5000)	10 atoms

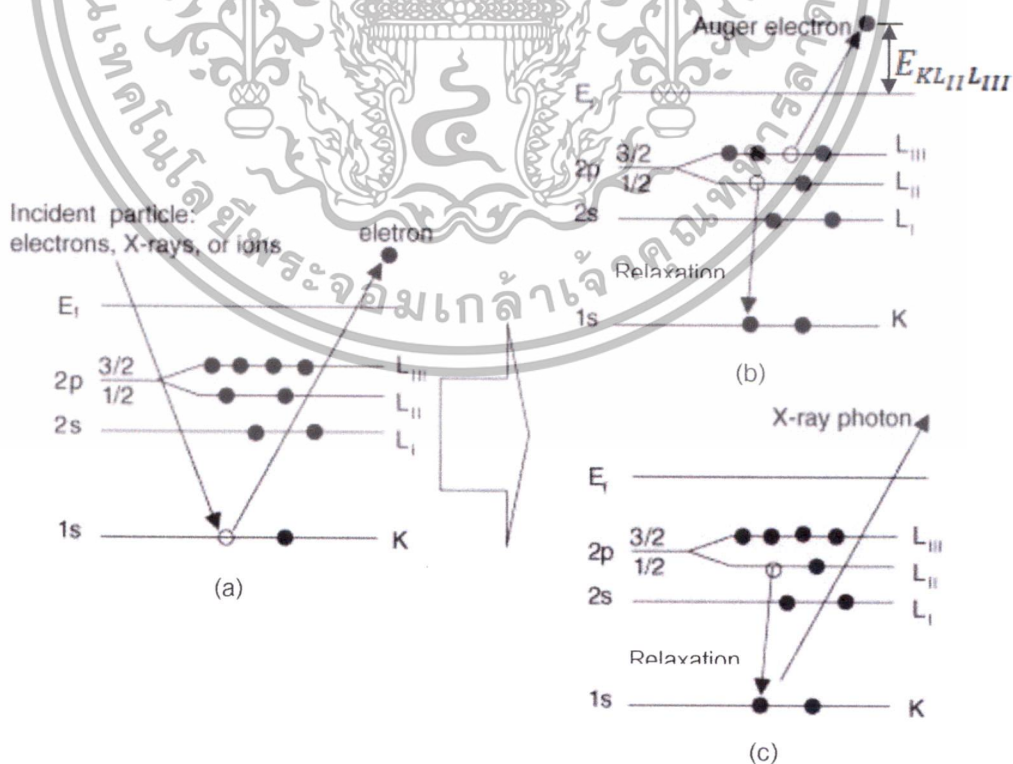
ก่อนที่จะกล่าวถึงกระบวนการออเจอร์ (Auger Process) และการคำนวณพลังงานจลน์ของออเจอร์อิเล็กตรอน จะมาทำความเข้าใจเกี่ยวกับกลศาสตร์ควอนตัมซึ่งจะกล่าวถึงเลขควอนตัมและการเรียกชื่อในการอธิบายโครงสร้างอะตอมและระดับโครงสร้างย่อยของอะตอม เมื่ออธิบายพฤติกรรมของอิเล็กตรอนโดยใช้แบบจำลองทางกลศาสตร์คลื่น ลักษณะพฤติกรรมของอิเล็กตรอนถูกกำหนดด้วย เลขควอนตัม กล่าวคือ ขนาด รูปร่าง และทิศทางของการกระจายตัวของความน่าจะเป็นที่จะพบอิเล็กตรอนนั้น สามารถแสดงกำหนดโดยเลขควอนตัม 3 ตัว โดยระดับชั้นพลังงานหลัก (Shell) ถูกแสดงด้วยเลขควอนตัมหลัก (Principal Quantum Number) เป็นเลขจำนวนเต็มเริ่มจาก 1 หรือบางครั้งแสดงด้วยอักษร K, L, M, N และ O แทนเลข 1, 2, 3, 4 และ 5 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 2.4 เลขควอนตัม n เป็นเลขที่บ่งบอกถึงระยะห่างของอิเล็กตรอนจากนิวเคลียสหรือตำแหน่งของอิเล็กตรอน เลขควอนตัมที่สอง คือ l บ่งบอกถึงระดับพลังงานย่อย (Subshell หรือ Orbital) แสดงด้วยอักษร s, p, d และ f บอกรูปร่างของระดับชั้นพลังงานย่อยของอิเล็กตรอน เลขควอนตัมที่สองจะถูกจำกัดด้วยเลขควอนตัม n จำนวนชั้นพลังงานในแต่ละระดับชั้นพลังงานย่อยแสดงไว้ด้วยเลขควอนตัมที่สาม m_l โดยที่ระดับพลังงานย่อย s มีหนึ่งชั้นพลังงาน และระดับชั้นพลังงานย่อย p, d และ f มีชั้นพลังงาน 3, 5 และ 7 ชั้นพลังงานตามลำดับ พลังงานของอิเล็กตรอนทุกตัวในระดับชั้นพลังงานย่อยเดียวกันแต่ละชั้นเท่ากันหมด แต่หากมีสนามแม่เหล็กจากภายนอกเข้าไปรบกวนจะทำให้ปริมาณพลังงานของอิเล็กตรอนแต่ละตัวในระดับพลังงานย่อยแตกต่างกันไปเล็กน้อย อิเล็กตรอนแต่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ละตัวจะมีโมเมนต์หมุน (Spin Moment) ซึ่งอาจมีทิศทางขึ้นหรือลง โมเมนต์หมุนของอิเล็กตรอนแสดงไว้ด้วยเลขควอนตัมที่สี่ s โดยอาจมีค่า $+1/2$ หรือ $-1/2$ และเลขตัวควอนตัมที่ห้า j คือ Total Angular Momentum โดยที่ $j=l+s = l+1/2$ หรือ $l-1/2$ ($l=1,2,3,\dots$) และ $1/2$ สำหรับ $l = 0$

ตารางที่ 2.4 แสดงการเรียกชื่อในกระบวนการ AES และ XPS

Quantum Numbers				AES	XPS
Principal (n)	Orbital (l)	Total Angular Momentum (j)	Index	Notation	Notation
1	0	1/2	1	K	1s _{1/2}
2	0	1/2	1	L ₁	2s _{1/2}
2	1	1/2	2	L ₂	2p _{1/2}
3	0	1/2	1	M ₁	3s _{1/2}
3	1	1/2	2	M ₂	3p _{1/2}
4	0	1/2	1	N ₁	4s _{1/2}
4	1	1/2	2	N ₂	4p _{1/2}

2.3.3.1 กระบวนการโอเจอร์ (Auger Process)



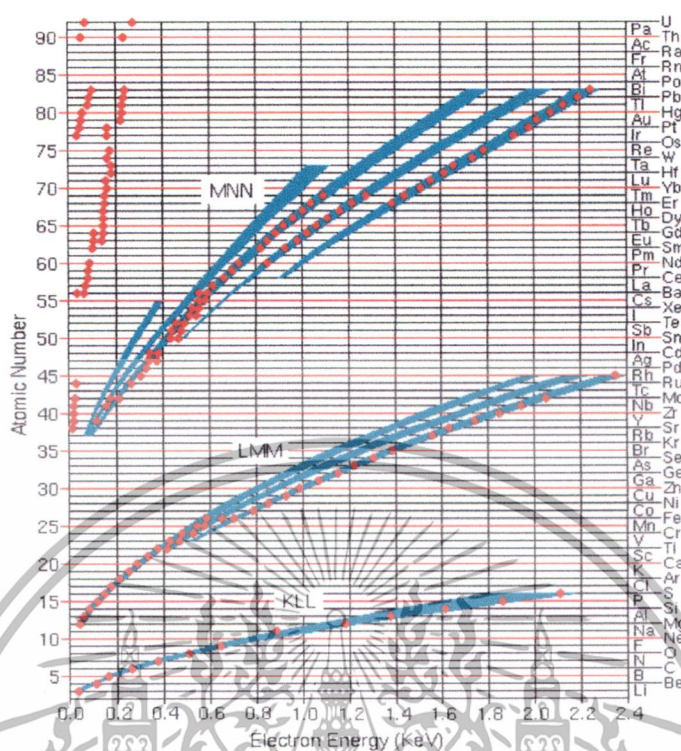
รูปที่ 2.13 แสดงระดับพลังงานอิเล็กตรอนเดี่ยวของโลหะของกระบวนการโอเจอร์ (Auger Process)

โดยที่ (a) Ionization, (b) Auger Electron Emission และ (c) X-ray Fluorescence

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออยู่ใต้เห็นไปเซอจะเอนด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

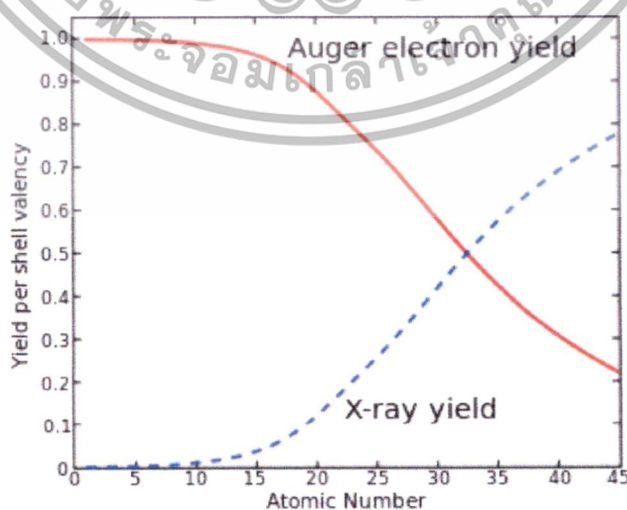
กระบวนการโอเจอร์ (Auger Process) คือ กระบวนการทำให้เกิดการปลดปล่อย Auger Electron จากพื้นผิวของของแข็งในสุญญากาศระดับสูง (Ultra-High Vacuum) เริ่มต้นจากการ Ionization ของอิเล็กตรอนที่ชั้น K (K Shell) ด้วยการกระตุ้นโดยอนุภาค ซึ่งใช้ได้ทั้งอิเล็กตรอน รังสีเอกซ์ หรือไอออน ดังในรูปที่ 2.13 (a) โดยในเทคนิค AES จะใช้อิเล็กตรอน เนื่องจากลำอิเล็กตรอนสามารถโฟกัสให้มีขนาดได้เล็กกว่าลำรังสีเอกซ์และลำไอออน ให้ตกกระทบบนพื้นผิวของของแข็งโดยมีพลังงานจลน์เพียงพอที่จะกระตุ้นอิเล็กตรอนในชั้นแกนกลาง (Core Shell หรือ K Shell) ให้หลุดออกมา หรือเรียกว่า อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron) จะเกิดที่ว่างขึ้นแทนที่อิเล็กตรอนทุติยภูมิที่หลุดออกไป ส่งผลให้ระดับพลังงานชั้นแกนกลางไม่เสถียร ทำให้อิเล็กตรอนในชั้นย่อยถัดออกไป (L_{II} Subshell) จะปลดปล่อยลดพลังงาน (Relaxation) ลงมาเติมแทนที่ที่ว่างที่เกิดขึ้น พลังงานที่ปลดปล่อยออกมาสามารถทำให้เกิดปรากฏการณ์การปลดปล่อยโอเจอร์อิเล็กตรอน (Auger Electron Emission) หรือการเรืองของรังสีเอกซ์ (X-ray Fluorescence) อย่างใดอย่างหนึ่ง ในกรณีที่เกิด Auger Electron Emission ดังในรูป 2.13 (b) พลังงานจากการ Relaxation จะไปไอออไนซ์ครั้งที่สองให้อิเล็กตรอนในชั้นย่อยถัดออกไป (L_{III} Subshell) ให้หลุดออกมาจากอะตอมซึ่งเรียกว่า โอเจอร์อิเล็กตรอน (Auger Electron) ซึ่งมีพลังงานจลน์เท่ากับ $E_K - E_{L_{II}} - E_{L_{III}}$ โดยที่ E_K , $E_{L_{II}}$ และ $E_{L_{III}}$ คือ พลังงานพันธะของอิเล็กตรอนในชั้น K, L_{II} และ L_{III} ตามลำดับ โดยพลังงานจลน์ของโอเจอร์อิเล็กตรอนนั้นจะไม่ขึ้นกับพลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่ตกกระทบและสามารถอธิบายพลังงานจลน์ของโอเจอร์อิเล็กตรอนกับชั้นอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องด้วย Auger Transition คือ $E_{K-L_{II}-L_{III}}$ โดยทั่วไป Auger Transition คือ การเขียนสัญลักษณ์แสดงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในกระบวนการโอเจอร์ โดยสัญลักษณ์ตัวแรก แสดงถึงระดับพลังงานที่เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนหลังถูกกระตุ้นด้วยปฐมภูมิอิเล็กตรอนในเริ่มแรก สัญลักษณ์ตัวที่สอง แสดงถึงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นถัดไปที่ Relaxation ลงมาแทนที่ว่างของอิเล็กตรอนในตอนแรก และสัญลักษณ์ตัวที่สาม แสดงถึงระดับพลังงานอิเล็กตรอนที่โอเจอร์อิเล็กตรอนหลุดออกมาหลังได้รับพลังงานจากการ Relaxation สามารถดู Auger Transition ของธาตุต่างๆ ได้ ดังในรูปที่ 2.14 ส่วนในกรณีที่เกิด X-ray Fluorescence ดังในรูปที่ 2.13 (c) เนื่องจากพลังงานจากการ Relaxation ออกมาในรูป X-ray Fluorescence จึงไม่มีพลังงานที่จะไปกระตุ้นให้เกิด Auger Electron ได้อีก จึงเป็นเหตุผลของโอกาสที่จะเกิดเพียงอย่างใดอย่างหนึ่ง โดยพลังงานทั้งหมดที่กล่าวถึงอ้างอิงจากระดับเฟอร์มิ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.14 แสดงพลังงานของไอเจรีอิเล็กตรอนของธาตุต่างๆ ในแต่ละ Transition โดยจุดสีแดง หมายถึง ตำแหน่งพีคที่มีความเข้มสูงสุด เป็นพีคหลักของธาตุนั้นๆ

ผลรวมของยิลด์ของไอเจรี (Auger Yield) และยิลด์ของการเรืองรังสี (Fluorescence Yield) เท่ากับ 1 เนื่องจากอะตอมเมื่อถูกกระตุ้นสามารถปลดปล่อยได้ทั้งไอเจรีอิเล็กตรอนและรังสีเอกซ์ การปลดปล่อยไอเจรีอิเล็กตรอนสามารถพบได้มากกว่าการปลดปล่อยรังสีเอกซ์สำหรับอะตอมของธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำ และยิลด์ของการเรืองรังสีจะมีความสำคัญสำหรับอะตอมที่มีเลขอะตอมสูง ดังรูปที่ 2.15



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.15 แสดงความสัมพันธ์ยี่ลต์ของการปลดปล่อยโอเจอร์อิเล็กตรอนและการเรืองรังสีเอกซ์กับเลขอะตอม โดยที่เส้นทึบแทน ยี่ลต์ของโอเจอร์ (Auger Yield) และเส้นประแทน ยี่ลต์ของการเรืองรังสี (Fluorescence Yield)

2.3.3.2 พลังงานโอเจอร์อิเล็กตรอน (Auger Electron Energies)

พลังงานจลน์ของโอเจอร์อิเล็กตรอน เท่ากับผลต่างของพลังงานที่สถานะเริ่มต้นของการไอออไนเซชันครั้งแรกกับสถานะที่มีการไอออไนเซชันครั้งที่สอง ซึ่งพลังงานนี้สามารถประมาณการเป็นผลต่างของระดับพลังงานของอะตอม เช่น ABC Transition ของอะตอมที่มีเลขอะตอม Z ดังนั้นพลังงานจลน์ของโอเจอร์อิเล็กตรอน คือ ผลต่างของระดับพลังงานพันธะ (Binding Energy Level) ของชั้น A, B และ C ดังสมการที่ 2.13

$$E_{ABC}(Z) = E_A(Z) - E_B(Z) - E_C^*(Z) - \phi_s \tag{2.13}$$

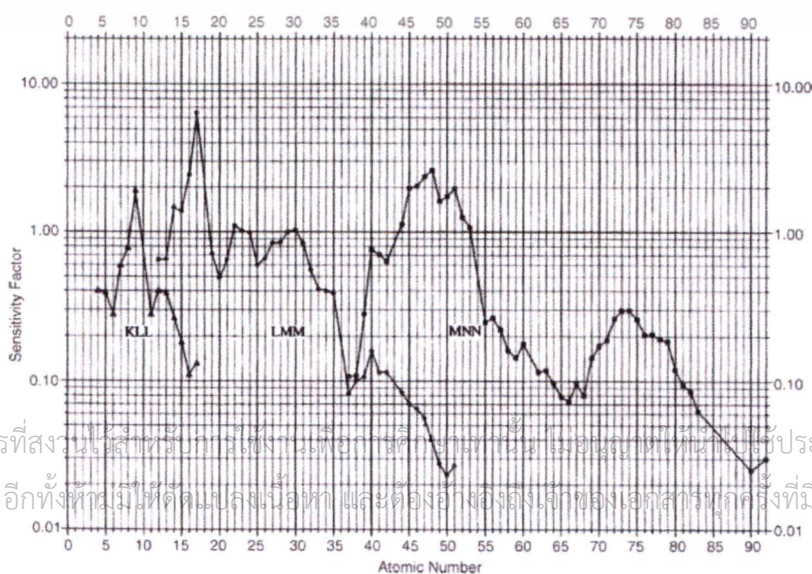
โดยที่ ฟังก์ชันงานของสเปกโตรมิเตอร์ (Spectrometer Work Function : ϕ_s) ถูกเพิ่มลงในสมการเมื่อพลังงานของอิเล็กตรอนถูกวัด และ E_C^* คือ พลังงานพันธะของชั้นที่เกิดที่วงอิเล็กตรอน ซึ่งมีพลังงานพันธะมากกว่าพลังงานพันธะในชั้นเดียวกันในสภาวะอะตอมเป็นกลางประมาณ 0.5-1.5

2.3.3.3 การวิเคราะห์เชิงปริมาณ

การวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของธาตุ (Concentration) บนพื้นผิวตัวอย่าง สามารถคำนวณได้จากความเข้มพีคของสเปกตรัม ในทางทฤษฎีปริมาณความเข้มข้นของธาตุมีความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณอิเล็กตรอนและสัดส่วนอะตอมของธาตุ ดังสมการที่ 2.14

$$X_i = \frac{I_i/S_i}{\sum I_j/S_j} \tag{2.14}$$

โดยที่ สัดส่วนอะตอมของธาตุบนพื้นผิว (X_i) สามารถคำนวณได้จากความเข้มพีค (I_i) กับ Sensitivity factor (S_i) ของแต่ละธาตุ ดังในรูปที่ 2.16



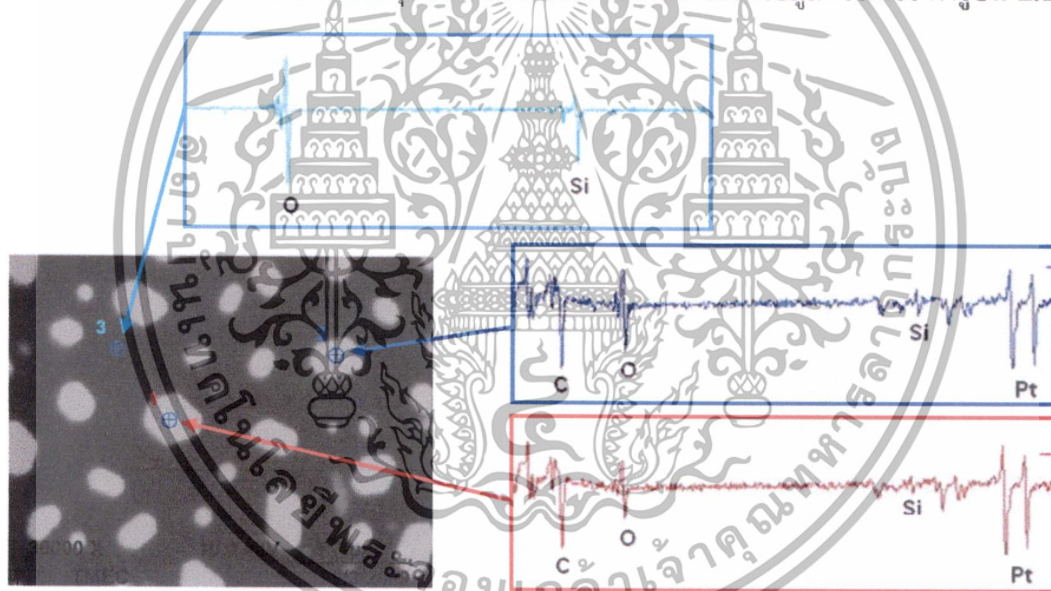
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับใช้ภายในห้องปฏิบัติการเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.16 Sensitivity factor ของ AES ที่ผ่านการ Normalization ของธาตุ Cu_{LMM}

สำหรับในรูปที่ 2.16 แสดง Auger sensitivity factor ของธาตุในคู่มือการวิเคราะห์โดยพลังงานอิเล็กตรอน 10 keV โดยทุกธาตุจะถูกเปรียบเทียบกับธาตุ Cu_{LMM} ซึ่งถูกกำหนดค่าเป็น 1 และคำนวณจากความสูงพีคถึงพีคของสเปกตรัมที่ผ่านการคำนวณผลต่างเชิงอนุพันธ์

2.3.3.4 ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์

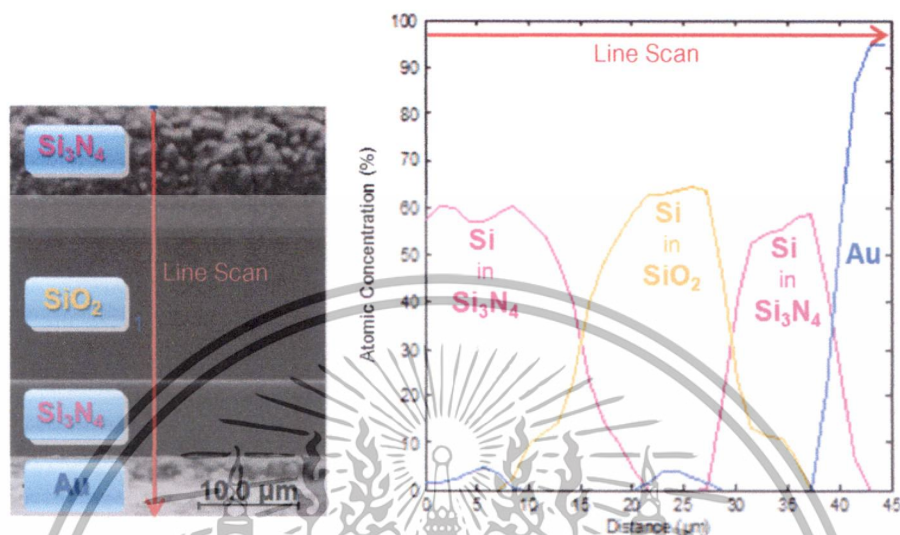
1. Surveys เป็นการตรวจสอบพื้นผิวแบบเป็นจุดหรือพื้นที่ขนาดเล็กได้อย่างรวดเร็วในช่วงสเปกตรัมของธาตุที่กว้างซึ่งจะทำให้ได้ ข้อมูลของธาตุทั้งหมดที่มีอยู่ในจุดหรือพื้นที่ที่ตรวจสอบ โดยที่ลำอิเล็กตรอนจะทำการคราดไปในจุดบนพื้นผิวที่ได้กำหนดไว้ทำให้ได้ข้อมูลที่รวดเร็ว ดังรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 แสดงลักษณะผลการวิเคราะห์ Surveys ด้วย Auger Electron Spectra

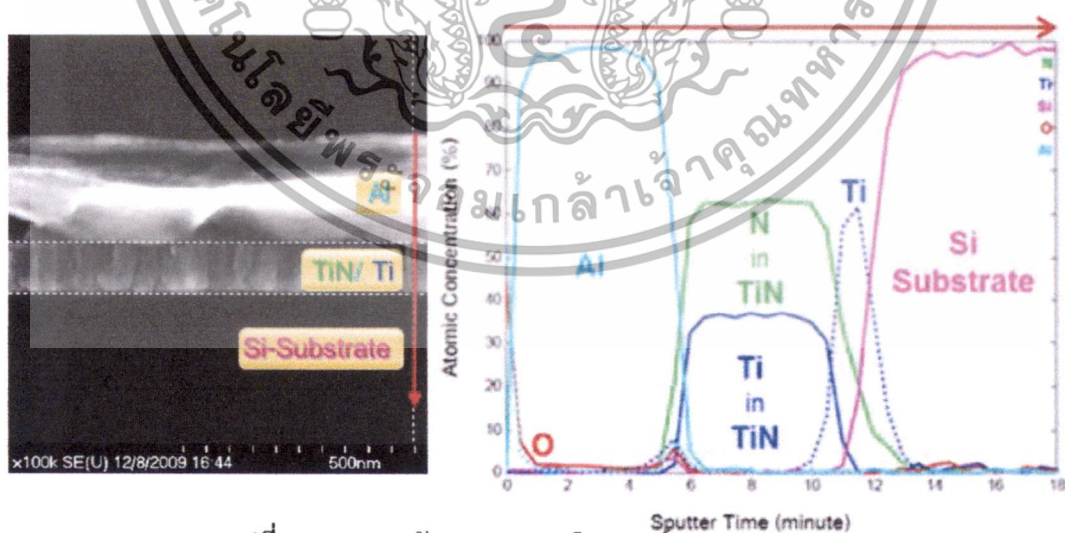
2. Line Scans เป็นการตรวจสอบพื้นผิวโดยการลากเป็นเส้นซึ่งข้อมูลที่ได้อาจจะแสดงปริมาณของธาตุที่พบตามระยะทางเส้นที่ลากขึ้นนั้น ทำให้สามารถนำมาใช้ในการตรวจสอบระยะทางของธาตุที่สนใจนั้นๆ ได้ ดังรูปที่ 2.18

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.18 แสดงลักษณะผลการวิเคราะห์ Line Scans

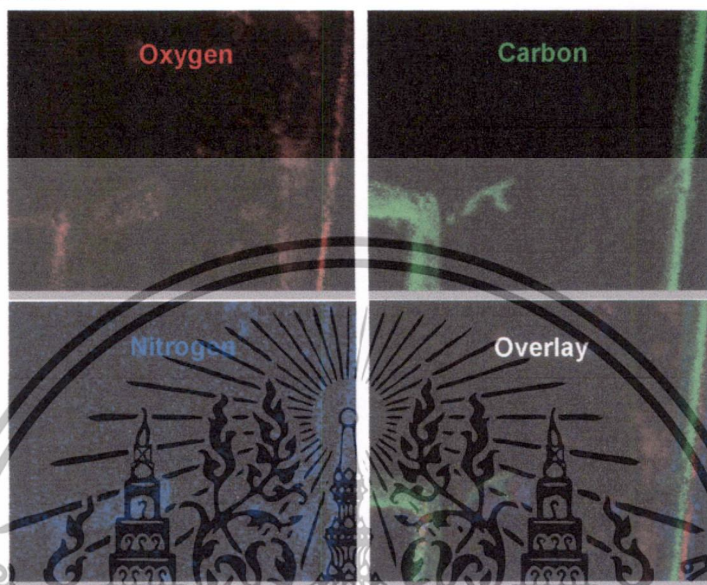
3. Depth Profiles เป็นการแสดงข้อมูลของธาตุแต่ละชั้นฟิล์มโดยใช้การกัดด้วยไอออนอาร์กอนโดยเทคนิคสปีดเตอริง แสดงเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณธาตุที่พบกับเวลาที่ใช้ในการกัดของแต่ละชั้น เมื่อนำมาคำนวณด้วยอัตราการกัดของแต่ละธาตุสามารถหาความหนาฟิล์มของแต่ละชั้นได้ ดังรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.19 แสดงลักษณะผลการวิเคราะห์ Depth Profile

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. Maps เป็นการตรวจสอบพื้นผิวโดยการลากเป็นเส้นซึ่งข้อมูลที่ได้จะแสดงปริมาณของธาตุที่พบตามระยะทางเส้นที่ลากขึ้นนั้น ทำให้สามารถนำมาใช้ในการตรวจสอบระยะทางของธาตุที่สนใจนั้นๆ ได้ ดังในรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 แสดงลักษณะผลการวิเคราะห์ที่ Map

2.4 สิ่งประดิษฐ์ MIS และ EIS

อุปกรณ์ ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor: ISFET) ถูกพัฒนามาจากอุปกรณ์มอสเฟต (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor: MOSFET) โดยเกิดจากการแยกชั้นเกตโลหะออกจากอุปกรณ์มอสเฟตเพื่อให้ชั้นฉนวนบริเวณเกตออกไซด์สัมผัสกับสารละลาย และวัดสมบัติทางไฟฟ้าพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าบริเวณรอยต่อระหว่างชั้นฉนวนกับสารละลาย และค่ากระแสในช่องทางเดินของกระแส (Channel) จะมีการเปลี่ยนแปลงโดยขึ้นกับค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย หรือความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนในสารละลายนั้นๆ [38] ดังนั้นหลักการของการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-ด่าง อธิบายได้ด้วยโครงสร้าง MIS และ EIS ส่วนการทำงานของอุปกรณ์ ISFET สามารถอธิบายได้โดยการการดัดแปลงแบบจำลองทางไฟฟ้าของอุปกรณ์มอสเฟต ซึ่งจะได้อธิบายต่อไป

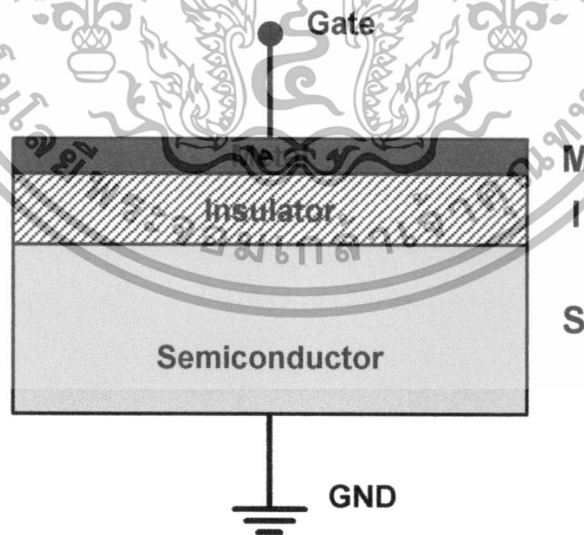
2.4.1 โลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ (Metal-Insulator-Semiconductor: MIS)

โครงสร้าง MIS เป็นโครงสร้างที่ประกอบด้วยชั้นของโลหะ ฉนวน และสารกึ่งตัวนำ โดยชั้นของฉนวนอยู่ตรงกลางระหว่างชั้นของโลหะ และชั้นของสารกึ่งตัวนำ โดยทั่วไปชั้นของโลหะเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นิยมใช้เป็นอะลูมิเนียม ชั้นของฉนวนสามารถใช้วัสดุฉนวนได้ทุกชนิด ส่วนชั้นของสารกึ่งตัวนำนิยมใช้ซิลิคอนซึ่งใช้ได้ทั้งซิลิคอนชนิดเอ็น (n-type) และชนิดพี (p-type) [39]

โครงสร้าง MIS อาจเรียกได้ว่าโครงสร้าง MOS (Metal Oxide Semiconductor) เนื่องจากโดยพื้นฐานฉนวนที่ใช้จะเป็นฟิล์มออกไซด์ ขั้วไฟฟ้าด้านโลหะถูกเรียกว่า เกต ส่วนขั้วไฟฟ้าด้านสารกึ่งตัวนำซึ่งเป็นฐานรอง มักจะทำหน้าที่เป็นกราวด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.21 โครงสร้าง MIS ในอุดมคติมีลักษณะดังนี้

1. ชั้นโลหะมีความหนาเพียงพอเมื่อได้รับแรงดันไฟฟ้าจึงมีศักย์ไฟฟ้ากระจายอย่างสม่ำเสมอ ทำให้ความต้านทานภายในชั้นโลหะมีค่าเข้าใกล้ศูนย์
2. ชั้นฉนวนมีความเป็นฉนวนที่สมบูรณ์ ไม่มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านแม้ว่าจะได้รับแรงดันไฟฟ้า ชั้นฉนวนต้องมีความต้านทานสูงเป็นอนันต์
3. ชั้นสารกึ่งตัวนำถูกเติมสารเจืออย่างสม่ำเสมอ และมีความหนาเพียงพอที่จะทำให้เกิดบริเวณปลอดสนามไฟฟ้า
4. ไม่มีประจุไฟฟ้าใดๆ สะสมอยู่ภายในฉนวนหรือที่ผิวสัมผัสระหว่างฉนวนกับสารกึ่งตัวนำ
5. ประจุไฟฟ้าใดๆ ที่มีจะสะสมอยู่ที่สารกึ่งตัวนำบริเวณผิวสัมผัสระหว่างฉนวนกับสารกึ่งตัวนำ และที่โลหะด้านที่สัมผัสกับฉนวน
6. ขั้วไฟฟ้าทั้งสองด้านของโครงสร้างต้องมีสมบัติเป็นรอยสัมผัสแบบโอห์มิก
7. ในการวิเคราะห์จะพิจารณา 1 มิติ
8. ค่าฟังก์ชันงานของโลหะ และของสารกึ่งตัวนำถูกพิจารณาว่ามีค่าเท่ากัน

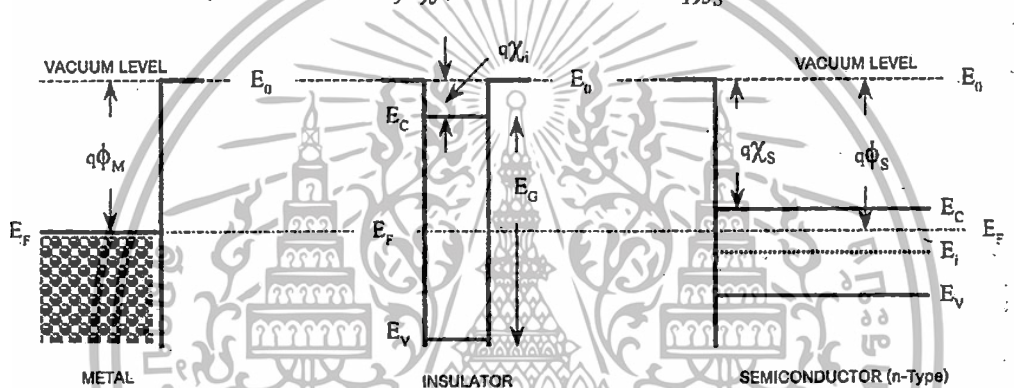


รูปที่ 2.21 โครงสร้าง MIS พื้นฐาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.1.1 แถบพลังงานของโครงสร้าง MIS ในอุดมคติ

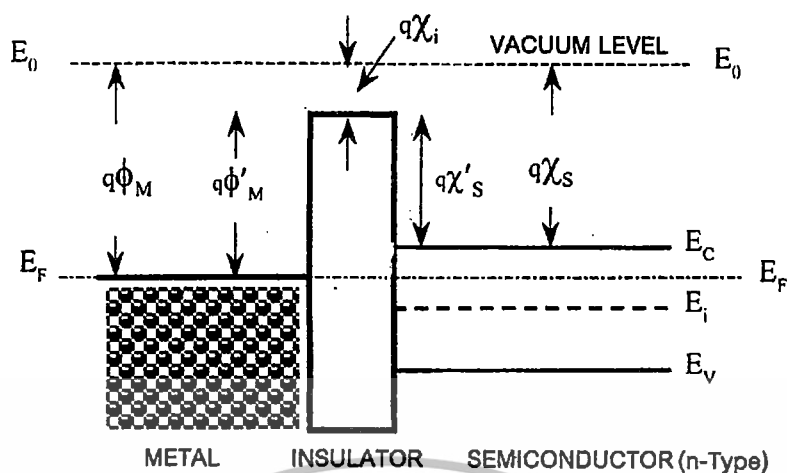
แถบพลังงานของโลหะ ฉนวน และสารกึ่งตัวนำ ก่อนประกอบกันเป็นโครงสร้าง MIS แสดงได้ดังรูปที่ 2.22 เส้นทึบในแนวตั้งแสดงถึงขอบของผิววัสดุ โดยระดับพลังงานสุญญากาศ (Vacuum level: E_0) คือพลังงานที่น้อยที่สุดที่อิเล็กตรอนต้องใช้เพื่อให้หลุดออกไปอยู่ภายนอกวัสดุ ระดับพลังงานเฟอร์มี (Fermi level: E_F) คือพลังงานเฉลี่ยของอิเล็กตรอนส่วนใหญ่ ฟังก์ชันงาน (Work function: ϕ) คือความแตกต่างระหว่างระดับพลังงานสุญญากาศกับพลังงานเฟอร์มี ฟังก์ชันงานของโลหะเขียนแทนด้วย $q\phi_M$ ค่าฟังก์ชันงานของสารกึ่งตัวนำเขียนแทนด้วย $q\phi_S$ ความสูงของกำแพงศักย์ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ (Surface energy barrier) คือ ความแตกต่างระหว่างระดับพลังงานสุญญากาศและระดับพลังงานต่ำสุดของแถบนำไฟฟ้า (Conduction level: E_C) ถูกกำหนดด้วยค่าอิเล็กตรอนแอฟฟินิตี (Electron affinity: χ) และเขียนแทนด้วย $q\chi_S$



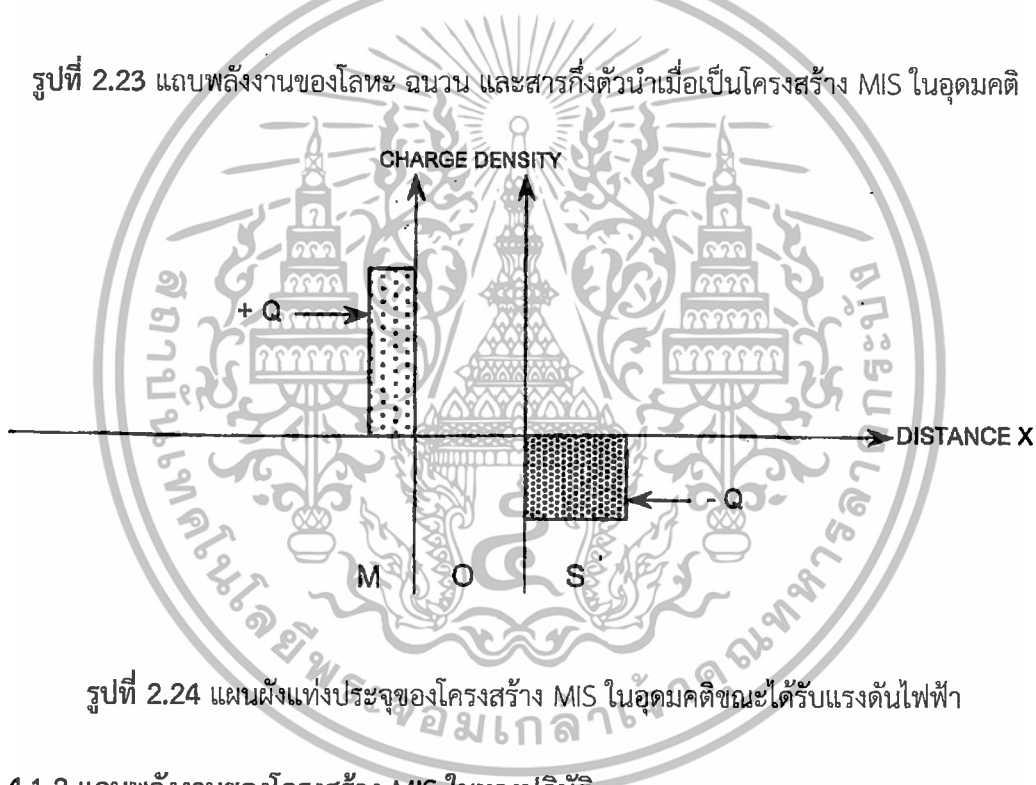
รูปที่ 2.22 แถบพลังงานของโลหะ ฉนวน และสารกึ่งตัวนำก่อนเป็นโครงสร้าง MIS ในอุดมคติ

แถบพลังงานของฉนวนจะคล้ายกับแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ แต่จะมีช่องว่างพลังงาน (Energy gap: E_G) ที่กว้างมาก ความสูงของกำแพงพลังงานที่ผิวของฉนวนถูกกำหนดด้วยค่าอิเล็กตรอนแอฟฟินิตีเช่นเดียวกันและเขียนแทนด้วย $q\chi$ โครงสร้าง MIS ในอุดมคติจะพิจารณาว่าค่าฟังก์ชันงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำมีค่าเท่ากันรูปที่ 2.23 แสดงระดับพลังงานเมื่อนำโลหะ ฉนวน และสารกึ่งตัวนำ มาประกอบกันเกิดเป็นโครงสร้าง MIS พบว่าระดับพลังงานต่างๆ อยู่ในระดับเดิมแม้ที่บริเวณสารกึ่งตัวนำ ซึ่งลักษณะเช่นนี้เรียกว่าเกิดเป็นแถบเรียบ (Flat band) นั่นคือระดับพลังงานเฟอร์มีของโลหะ ฉนวน และสารกึ่งตัวนำ จะอยู่ในระดับเดียวกัน และทำให้ระดับพลังงานต่ำสุดของแถบนำไฟฟ้า และระดับพลังงานสูงสุดของแถบเวเลนซ์เป็นเส้นตรง แสดงให้เห็นว่าในภาวะสมดุลจะไม่มีประจุไฟฟ้าหรือสนามไฟฟ้าใดๆ เกิดขึ้นในโครงสร้างของ MIS แบบอุดมคติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.23 แถบพลังงานของโลหะ ฉนวน และสารกึ่งตัวนำเมื่อเป็นโครงสร้าง MIS ในอุดมคติ

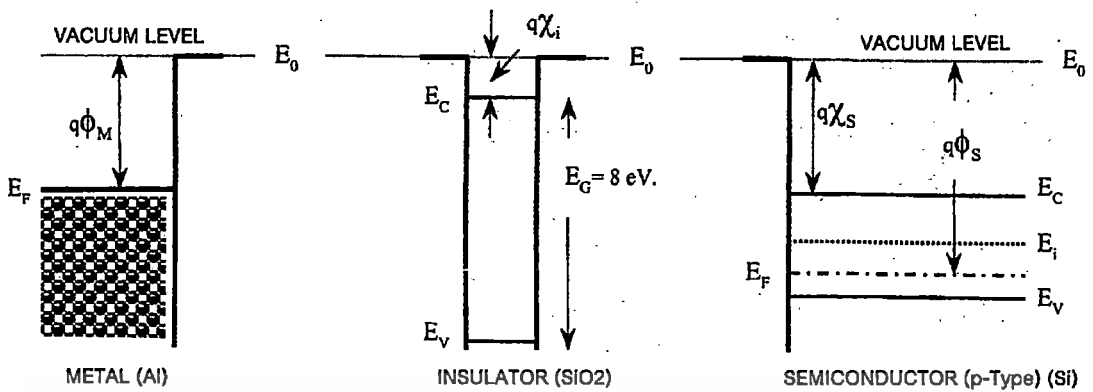


รูปที่ 2.24 แผนผังแท่งประจุของโครงสร้าง MIS ในอุดมคติขณะได้รับแรงดันไฟฟ้า

2.4.1.2 แถบพลังงานของโครงสร้าง MIS ในทางปฏิบัติ

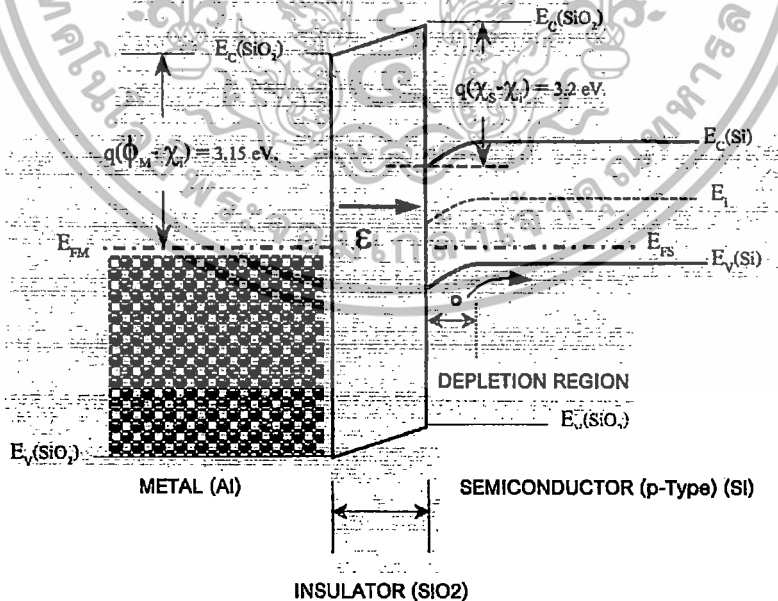
โครงสร้างของ MIS ในทางปฏิบัติจะต่างจากแบบอุดมคติ เนื่องจากค่าฟังก์ชันงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำจะมีค่าไม่เท่ากันรูปที่ 2.25 แสดงตัวอย่างแถบพลังงานของโลหะ ฉนวน และสารกึ่งตัวนำ ก่อนประกอบกันเป็นโครงสร้าง MIS เมื่อโลหะเป็นอะลูมิเนียม ($q\phi_M = 4.10$ eV) ฉนวนเป็นซิลิคอนไดออกไซด์ ($q\chi_i = 0.95$ eV, $E_G = 8$ eV) และสารกึ่งตัวนำเป็นซิลิคอนชนิดพี ($q\phi_S = 5.05$ eV, $q\chi_s = 4.15$ eV, $E_G = 1.12$ eV)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.25 แถบพลังงานของโลหะ ฉนวน และสารกึ่งตัวนำก่อนเป็นโครงสร้าง MIS ในทางปฏิบัติ

เนื่องจากฟังก์ชันงานของโลหะน้อยกว่าฟังก์ชันงานของสารกึ่งตัวนำ หรือกล่าวได้ว่าระดับพลังงานเฟอร์มิของโลหะสูงกว่าระดับพลังงานเฟอร์มิของสารกึ่งตัวนำ ดังนั้นเมื่อนำโลหะ ฉนวน และสารกึ่งตัวนำมาประกอบกันเป็นของโครงสร้าง MIS จะส่งผลให้อิเล็กตรอนจากโลหะถ่ายเทผ่านชั้นไฟฟ้าไปยังด้านสารกึ่งตัวนำ ที่ภาวะสมดุลผิวสัมผัสระหว่างโลหะกับฉนวนจะมีประจุบวกกระจายเป็นชั้นบางๆ ทางด้านโลหะ ส่วนด้านสารกึ่งตัวนำจะมีแรงดันตกคร่อมและมีสนามไฟฟ้าเกิดขึ้นบริเวณที่สัมผัสกับฉนวน โยลที่อยู่ในบริเวณนี้ถูกผลักไปรวมกับอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่มาจากชั้นไฟฟ้า ดังนั้นไอออนลบจึงแสดงอำนาจไฟฟ้าออกมา ลักษณะแถบพลังงานในภาวะสมดุลแสดงได้ดังรูปที่ 2.26



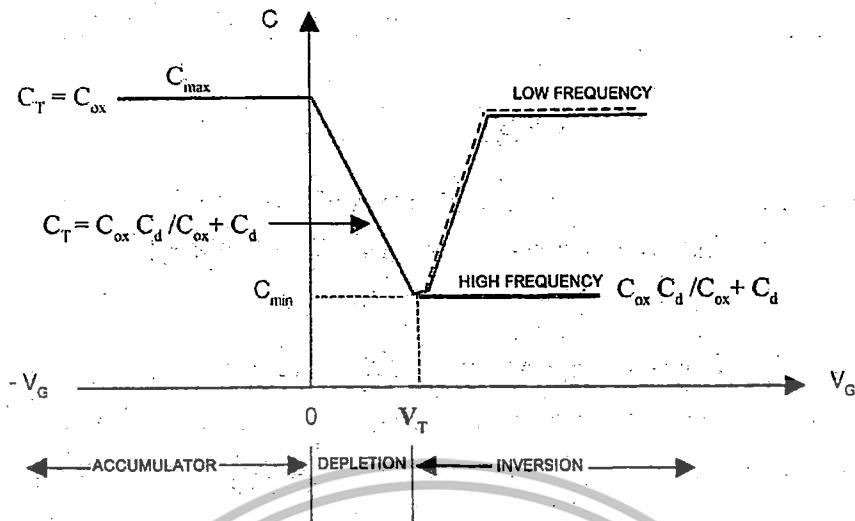
รูปที่ 2.26 แถบพลังงานของโลหะ ฉนวน และสารกึ่งตัวนำเมื่อเป็นโครงสร้าง MIS ในทางปฏิบัติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อไม่มีแรงดันไฟฟ้าใดๆ ระดับพลังงานเฟอร์มิของโลหะและของสารกึ่งตัวนำจะอยู่ในระดับเดียวกัน ที่ภาวะสมดุลนี้การเคลื่อนที่สุทธิของอิเล็กตรอนจะมีค่าเป็นศูนย์ ปริมาณประจุไฟฟ้าบวกด้านโลหะและปริมาณประจุไฟฟ้าลบด้านสารกึ่งตัวนำบริเวณที่สัมผัสกับฉนวนจะคงที่ ซึ่งส่งผลให้เกิดแรงดันตกคร่อมที่ฉนวน ระดับพลังงานในฉนวนจึงไม่เป็นแถบเรียบแต่จะมีความชันเกิดขึ้น โดยระดับพลังงานด้านที่สัมผัสกับโลหะจะต่ำกว่าด้านที่สัมผัสกับสารกึ่งตัวนำ แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำบริเวณที่สัมผัสกับฉนวนจะโค้งงอ บริเวณนี้เรียกว่าย่านดีพลีชัน (Depletion region) การโค้งงอของแถบพลังงานในสารกึ่งตัวนำแสดงให้เห็นว่าความหนาแน่นของพาหะในย่านนี้มีการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม โดยความหนาแน่นของโฮลจะมีค่าลดลงการโค้งงอของแถบพลังงานในสารกึ่งตัวนำจะมากหรือน้อย ขึ้นอยู่กับความแตกต่างของฟังก์ชันงานของโลหะกับสารกึ่งตัวนำ และถ้ามีแรงดันไฟฟ้าเกิดขึ้นจะสามารถควบคุมการโค้งงอของแถบพลังงานได้ด้วยขนาดและทิศทางของแรงดันไฟฟ้า

2.4.1.3 คุณสมบัติ ความจุไฟฟ้า-แรงดัน

โครงสร้าง MIS มีคุณสมบัติเป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้าได้ โดยค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) ที่เกิดขึ้นจะเปลี่ยนแปลงไปตามแรงดันไฟฟ้า ความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้ากับแรงดันไฟฟ้าเรียกว่า “C-V Characteristic” ความสัมพันธ์นี้สามารถใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของโครงสร้าง MIS ได้ คุณสมบัติความจุไฟฟ้า-แรงดัน สามารถนำมาวิเคราะห์หาค่าพารามิเตอร์ที่สำคัญได้เช่น ค่าแรงดันขีดเริ่ม (Threshold voltage: V_T) ซึ่งเป็นค่าของแรงดันไฟฟ้าที่โลหะที่ทำให้ความหนาแน่นของความจุไฟฟ้ามีค่าต่ำสุด และค่าความจุไฟฟ้าสูงสุดขณะที่อยู่ในภาวะแอคคิวเมชันคือค่าความจุไฟฟ้าของฉนวน (Oxide capacitance: C_{ox}) ซึ่งสามารถนำมาคำนวณหาความหนาแน่นของชั้นฉนวนได้ หลักการของการวัดคุณสมบัติความจุไฟฟ้า-แรงดัน คือ บ่อนแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงที่มีสัญญาณไฟฟ้ากระแสสลับซ้อนให้แก่โครงสร้าง MIS แล้ววัดค่าความจุไฟฟ้าที่แรงดันกระแสตรงค่าต่างๆ แรงดันกระแสตรงจะถูกเปลี่ยนไปอย่างช้าๆ ซึ่งจะทำให้ MIS มีการทำงานเข้าสู่ภาวะต่างๆ ดังนี้คือ แอคคิวเมชัน ดีพลีชัน และ อินเวอร์ชัน ซึ่งในภาวะที่แตกต่างกันนี้จะมีการกระจายตัวของประจุไฟฟ้าในโครงสร้าง MIS แตกต่างกัน ทำให้ค่าความจุไฟฟ้ารวมมีค่าต่างกัน กราฟคุณสมบัติความจุไฟฟ้า-แรงดัน ของโครงสร้าง MIS แบบอุดมคติเมื่อมีฐานรองเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดที่เป็นดังรูปที่ 2.27

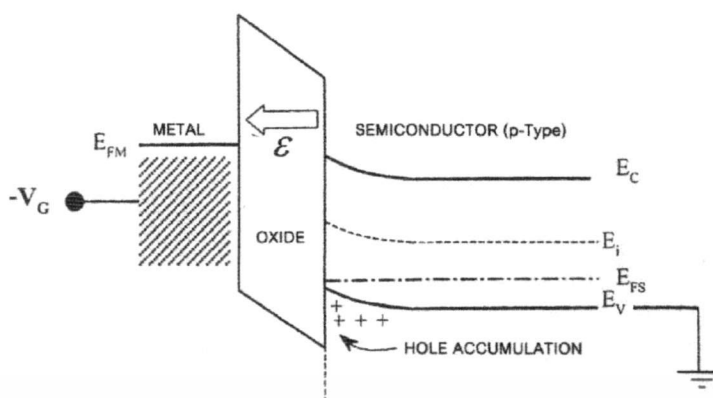


รูปที่ 2.27 กราฟคุณลักษณะความจุไฟฟ้า-แรงดัน ในอุดมคติที่มีฐานรองเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี

ภาวะที่แตกต่างกันเนื่องจากการกระจายตัวของประจุอธิบายได้ดังนี้

1. ภาวะแอคคิวมูเลชัน (Accumulation) เมื่อโลหะได้รับแรงดันไฟฟ้าค่าลบ จะทำให้มีประจุไฟฟ้าลบเกิดขึ้นที่โลหะบริเวณผิวสัมผัสระหว่างโลหะกับฉนวน ประจุไฟฟ้าลบจะกระจายอยู่ในช่วงแคบๆ มีลักษณะเหมือนเป็นแผ่นประจุ ซึ่งจะเหนี่ยวนำให้โฮลซึ่งเป็นพาหะส่วนมาก (Majority carrier) ในสารกึ่งตัวนำชนิดพีเข้าไปสะสมที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างฉนวนกับสารกึ่งตัวนำ ความหนาแน่นของโฮลจะมีค่าสูงสุดที่ผิวสัมผัส ภาวะนี้จึงถูกเรียกว่า ภาวะการสะสม หรือ ภาวะแอคคิวมูเลชัน ประจุไฟฟ้าบวกและลบที่ขอบทั้งสองด้านของฉนวนจะมีค่าเท่ากันเพื่อรักษาความเป็นกลางทางไฟฟ้า ความจุไฟฟ้ารวมของโครงสร้าง MIS ในภาวะนี้จะเหมือนกับความจุไฟฟ้าแบบแผ่นขนานของชั้นฉนวนเพียงอย่างเดียว ซึ่งเป็นค่าความจุไฟฟ้าสูงสุดและมีค่าคงที่พิจารณาแถบพลังงานเมื่อฐานรองเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี พบว่าในภาวะแอคคิวมูเลชัน เมื่อโลหะได้รับแรงดันไฟฟ้าเป็นลบ ระดับพลังงานเฟอร์มิ์ด้านโลหะจะสูงขึ้นและสูงกว่าด้านสารกึ่งตัวนำ ทำให้แถบพลังงานในฉนวนและในสารกึ่งตัวนำบริเวณที่สัมผัสกับฉนวนมีการโค้งงอแสดงในดังรูปที่ 2.28 ความหนาแน่นของโฮลจะมีค่าสูงสุดที่ผิวสัมผัสและเมื่อห่างออกไปจากผิวสัมผัสความหนาแน่นจะมีค่าลดลง และในที่สุดความหนาแน่นโฮลจะมีค่าเท่ากับค่าเดิมก่อนได้รับแรงดันไฟฟ้า แสดงว่าความหนาแน่นของพาหะส่วนมากที่บริเวณผิวสัมผัสมีค่าเพิ่มขึ้น และมีค่ามากกว่าในเนื้อสาร คล้ายกับมีโฮลเข้ามาสะสมอยู่ในบริเวณนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการทำงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.28 แถบพลังงานในโครงสร้าง MIS ที่มีฐานรองเป็นซิลิคอนชนิดพีในภาวะแอคคิวมูเลชัน

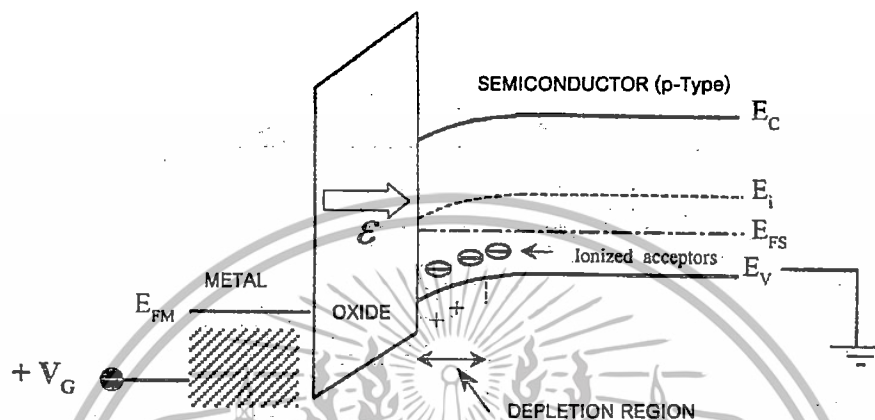
เมื่อพิจารณาการกระจายของประจุไฟฟ้าจะพบว่า ด้านโลหะจะมีประจุไฟฟ้าลบอยู่ที่ผิวที่สัมผัสกับฉนวน ซึ่งจะเหนี่ยวนำให้เกิดประจุบวกขนาดเท่ากันที่สารกึ่งตัวนำบริเวณที่สัมผัสกับฉนวน ลักษณะการกระจายของประจุไฟฟ้าที่ตำแหน่งต่างๆ แสดงได้รูปที่ 2.29



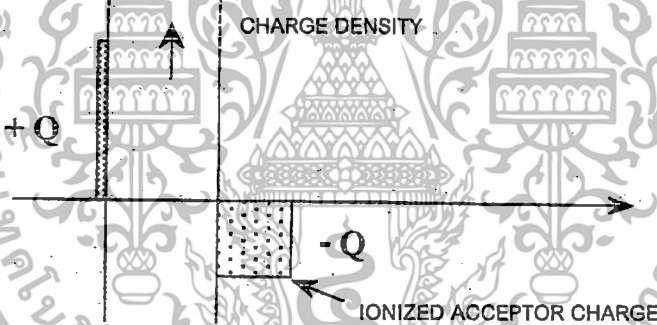
รูปที่ 2.29 แผนผังแท่งประจุในโครงสร้าง MIS ในภาวะแอคคิวมูเลชัน

2. ภาวะดีพลีชัน (Depletion) เมื่อแรงดันไฟฟ้าที่โลหะมีค่าเพิ่มขึ้นและเป็นบวก โดยมีค่าไม่สูงนักจะเกิดประจุไฟฟ้าบวกที่โลหะบริเวณผิวสัมผัสระหว่างโลหะกับฉนวน ซึ่งส่งผลให้โฮลถูกผลักออกจากบริเวณผิวสัมผัสระหว่างฉนวนกับสารกึ่งตัวนำ เกิดเป็นบริเวณปลอดพาหะขึ้นที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ ในบริเวณนี้จะประกอบไปด้วยประจุไฟฟ้าลบของอะตอมสารเจือผู้รับ (Ionized Acceptor) และเนื่องจากความหนาแน่นของโฮลลดลงจึงเรียกภาวะนี้ว่า ภาวะลดลง หรือ ภาวะดีพลีชัน ความหนาแน่นของประจุไฟฟ้าในภาวะนี้จะประกอบไปด้วยความจุไฟฟ้าของชั้นฉนวน (C_{ox}) และความจุไฟฟ้าของบริเวณปลอดพาหะ (C_D) ซึ่งต่อรวมกันแบบอนุกรม การเปลี่ยนแปลงแรงดันไฟฟ้าที่โลหะจะทำให้ความหนาแน่นของประจุ เปลี่ยนแปลงตามไปด้วย โดยเมื่อแรงดันไฟฟ้าที่โลหะเพิ่มขึ้นบริเวณปลอดพาหะจะกว้างขึ้น ทำให้ความจุไฟฟ้าของบริเวณปลอดพาหะลดลง ดังนั้นความจุไฟฟารวมจึงลดลง และลดลงจนต่ำที่สุดเมื่อความกว้างบริเวณปลอดพาหะมีค่าสูงสุด ซึ่งเป็นจุดที่เริ่มเกิดภาวะอินเวอร์ชัน เมื่อพิจารณาแถบพลังงานจะพบว่าระดับพลังงานเฟอร์มิของโลหะจะลดลง และอยู่ต่ำกว่าระดับพลังงานเฟอร์มิของสารกึ่งตัวนำเพียงเล็กน้อย ดังนั้นแถบพลังงานในชั้นฉนวนจะเอียงโดยมีความชันบวก ส่วนแถบพลังงานในสารกึ่งตัวนำบริเวณที่สัมผัสกับฉนวนจะมีลักษณะโค้งอเล็กน้อยดังเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.30 นั้นคือความหนาแน่นของโฮลซึ่งเป็นพาหะส่วนมากที่อยู่บริเวณใกล้กับผิวสัมผัสระหว่างฉนวนกับสารกึ่งตัวนำจะมีค่าน้อยกว่าภายในสารกึ่งตัวนำ ในช่วงนี้จะมีประจุบวกเกิดขึ้นที่ด้านโลหะ และทำให้โฮลที่อยู่ในสารกึ่งตัวนำถูกผลักให้ห่างออกไป ซึ่งทำให้ไอออนลบของอะตอมสารเจือแสดงอำนาจไฟฟ้าลบออกมา ลักษณะการกระจายตัวของประจุในภาวะนี้แสดงได้ดังรูปที่ 2.31



รูปที่ 2.30 แถบพลังงานในโครงสร้าง MIS ที่มีฐานรองเป็นซิลิคอนชนิดพีในภาวะดีพลีทชัน



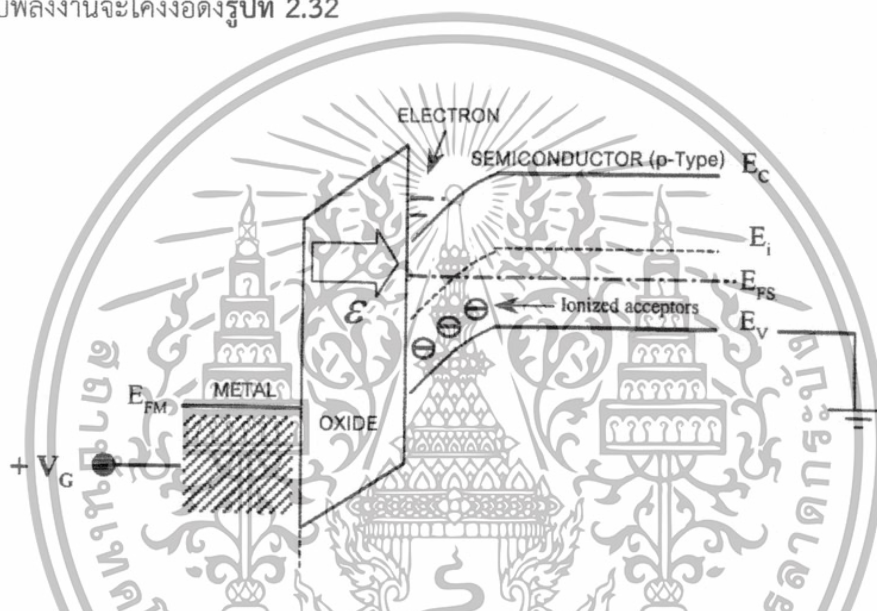
รูปที่ 2.31 แผนผังแท่งประจุในโครงสร้าง MIS ในภาวะดีพลีทชัน

3. ภาวะอินเวอร์ชัน (Inversion) เมื่อแรงดันไฟฟ้าที่โลหะมีค่าเป็นบวกเพิ่มขึ้นจนเข้าสู่ภาวะอินเวอร์ชัน บริเวณปลดพาหะจะมีความกว้างสูงสุดและไม่มีเปลี่ยนแปลงอีกต่อไป แต่จะมีอิเล็กตรอนเข้ามาอยู่บริเวณผิวของสารกึ่งตัวนำเป็นจำนวนมากและเกิดเป็นชั้นกลับ (Inversion layer) ที่จุดนี้เป็นจุดเริ่มต้นของการเปลี่ยนแปลงสมบัติของสารกึ่งตัวนำอย่างสมบูรณ์ โดยเปลี่ยนจากสมบัติของสารกึ่งตัวนำชนิดพีเป็นชนิดเอ็น จึงเรียกภาวะนี้ว่า ภาวะเปลี่ยนกลับ หรือ ภาวะอินเวอร์ชัน ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ผิว จะเปลี่ยนแปลงตามความต่างศักย์ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำแบบเอกซ์โปเนนเชียล ดังนั้นเมื่อแรงดันไฟฟ้าที่โลหะมีเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย จะทำให้ประจุไฟฟ้าในชั้นกลับเปลี่ยนแปลงอย่างมากในกรณีที่สัญญาณกระแสสลับมีความถี่ต่ำ อิเล็กตรอนในชั้นกลับสามารถตอบสนองได้ทันต่อการเปลี่ยนแปลง ทำให้ค่าความจุไฟฟ้ารวมเกิดจากผลรวมของความจุไฟฟ้าของฉนวนซึ่ง

ต่ออนุกรมกับความจุไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำซึ่งมีค่าสูงมาก การเปลี่ยนแปลงประจุในสารกึ่งตัวนำจะเป็นการเปลี่ยนแปลงในชั้นกลับเท่านั้น ดังนั้นโครงสร้าง MIS จะเป็นเหมือนตัวเก็บประจุ

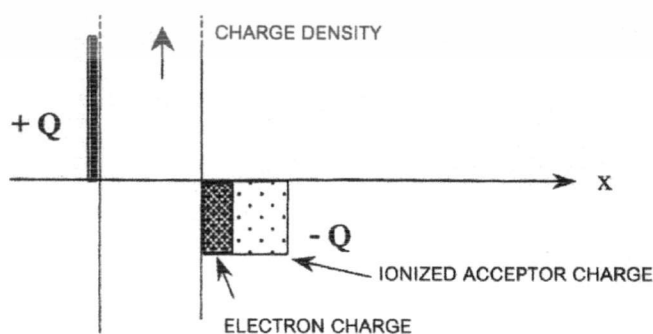
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาก็เท่านั้น เมื่ออนุญาตเห็นไปใช้ประโยชน์ทางการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แบบธรรมดา โดยค่าความจุไฟฟ้ารวมจะมีค่าเพิ่มขึ้น และมีค่าเข้าสู่ค่า C_{ox} อีกครั้ง ในกรณีที่สัญญาณกระแสสลับมีความถี่สูง อิเล็กตรอนจะไม่สามารถตอบสนองได้ทันตามการเปลี่ยนแปลงของความถี่ ดังนั้นความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ผิวจะมีค่าคงที่ ทำให้ความหนาแน่นของความจุไฟฟ้ารวมเกิดจากความจุไฟฟ้าของฉนวนซึ่งต่ออนุกรม กับความจุไฟฟ้าของบริเวณปลอดพาหะ ซึ่งความจุไฟฟ้าของบริเวณปลอดพาหะนี้จะมีค่าต่ำสุดเพราะเกิดขึ้นขณะที่ความกว้างของบริเวณปลอดพาหะมีค่าสูงสุด เช่นเดียวกับที่ภาวะดีพลีชันเมื่อพิจารณาแถบพลังงานจะพบว่าเมื่อให้แรงดันไฟฟ้าด้วยค่าบวกที่มากขึ้น ระดับพลังงานเฟอร์มิของโลหะจะต่ำกว่าระดับพลังงานเฟอร์มิของสารกึ่งตัวนำมากยิ่งขึ้น ความชันของการโค้งงอของแถบพลังงานในสารกึ่งตัวนำจะมีค่ามากขึ้น แสดงว่าค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ผิวของสารกึ่งตัวนำมีค่าเพิ่มขึ้น ในที่สุดเมื่อแรงดันไฟฟ้าที่โลหะมีค่าสูงเท่ากับแรงดันขีดเริ่ม แถบพลังงานจะโค้งงอ ดังรูปที่ 2.32



รูปที่ 2.32 แถบพลังงานในโครงสร้าง MIS ในขณะเริ่มเกิดภาวะสตรองอินเวอร์ชัน

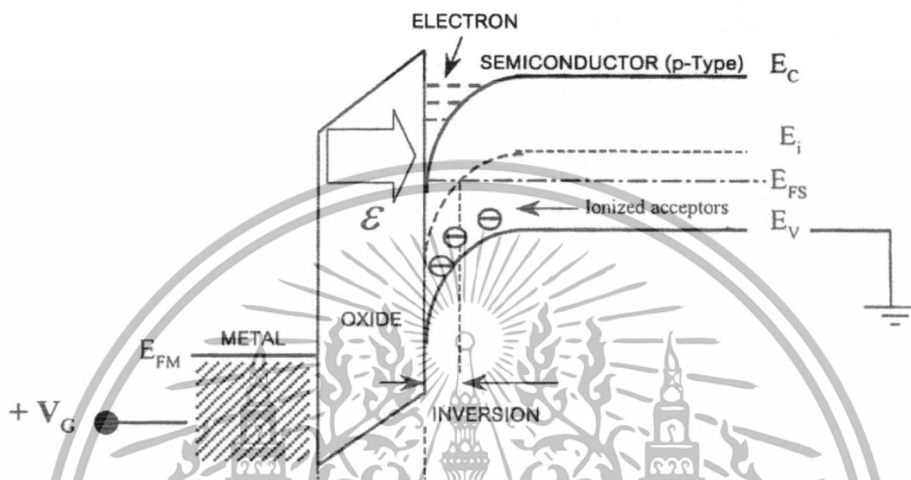
ภาวะนี้เป็นจุดเริ่มต้นของการเปลี่ยนแปลงสมบัติของสารกึ่งตัวนำอย่างสมบูรณ์ หรือเป็นจุดเริ่มของการเกิด ภาวะสตรองอินเวอร์ชัน (Onset of strong inversion) ลักษณะการกระจายของประจุไฟฟ้าเป็นดังรูปที่ 2.33



รูปที่ 2.33 แผนผังแท่งประจุในโครงสร้าง MIS ขณะเริ่มเกิดภาวะสตรองอินเวอร์ชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

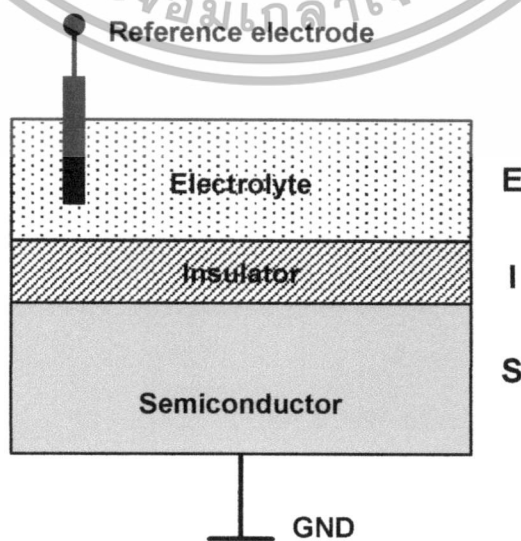
ถ้าให้แรงดันไฟฟ้าสูงขึ้นการโค้งงอของแถบพลังงานจะมากขึ้นดังรูปที่ 2.34 สมบัติของสารกึ่งตัวนำที่บริเวณผิวสัมผัสของฉนวนกับสารกึ่งตัวนำจะเปลี่ยนกลับจากสมบัติของสารกึ่งตัวนำชนิดพีเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ดังนั้นภาวะนั้นจึงถูกเรียกเป็น ภาวะเปลี่ยนกลับอย่างเต็มที่ หรือ ภาวะสตรองอินเวอร์ชัน (Strong inversion) ของโครงสร้าง MIS ชนิดพี



รูปที่ 2.34 แถบพลังงานในโครงสร้าง MIS ในขณะเกิดภาวะสตรองอินเวอร์ชัน

2.4.2 โครงสร้าง EIS

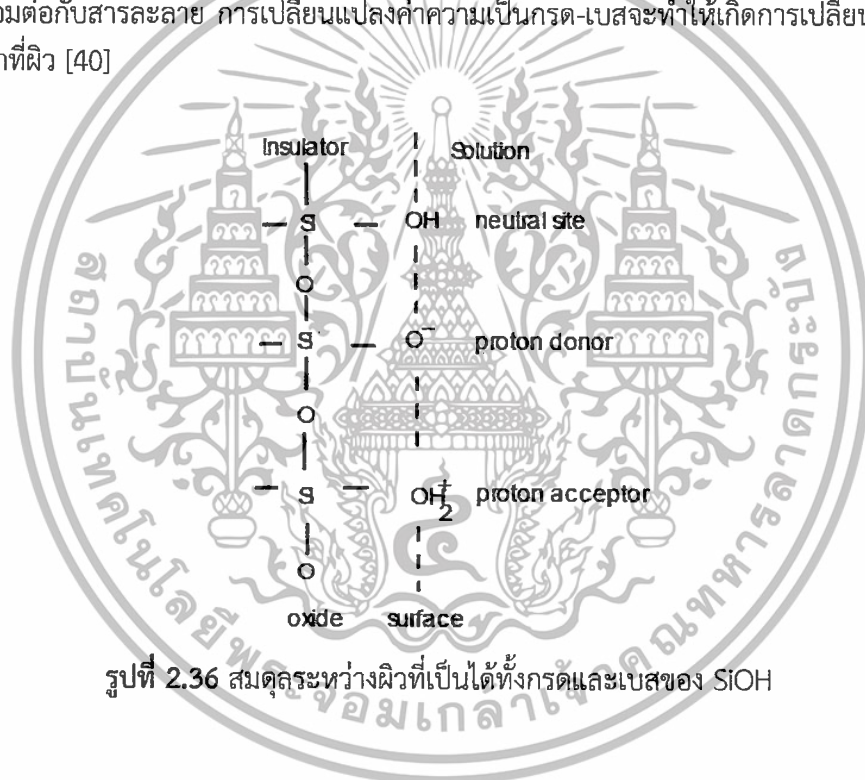
โครงสร้าง EIS เป็นโครงสร้างที่ปรับปรุงมาจากโครงสร้าง MIS โดยโลหะจะถูกแทนที่ด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) รูปที่ 2.35 วัตถุประสงค์ของโครงสร้างนี้เพื่อศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฉนวนกับสารละลาย ซึ่งสามารถใช้ตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงของประจุในกระบวนการเคมีและชีววิทยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.35 ลักษณะโครงสร้างพื้นฐานของ EIS

ที่ผิวของฉนวนจะประกอบไปด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (หมู่ไฮดรอกซิลคือ หมู่ของอะตอมที่ประกอบด้วย อะตอมของออกซิเจนกับไฮโดรเจนอย่างละหนึ่งอะตอม เขียนแทนด้วย -OH) ซึ่งโดยปกติจะมีความ สมดุลทางเคมีเพราะจะจับกับไอออนของสารละลายที่มาสัมผัส ตัวอย่างเช่นในกรณีของฉนวนที่เป็น ซิลิคอนไดออกไซด์จะมีหมู่ไฮดรอกซิลเป็น SiOH โดยหมู่ไฮดรอกซิลที่ผิวของฉนวนเหล่านี้สามารถที่ จะรับหรือให้โปรตอนกับสารละลายได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.36 จะเห็นว่าปฏิกิริยาสมดุลสามารถเกิดขึ้น ระหว่างโปรตอนในสารละลาย และหมู่ไฮดรอกซิลที่รวมตัวกันที่รอยต่อของซิลิคอนไดออกไซด์กับ สารละลาย และกลไกการตอบสนองของประจุออกไซด์ที่ผิวสามารถอธิบายได้จากสมดุลทางเคมีที่ผิว ของ SiOH ซึ่งเป็นได้ทั้งกรดและเบส (Amphoteric) และไอออนของไฮโดรเจนในสารละลาย เมื่อ ฉนวนเชื่อมต่อกับสารละลาย การเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรด-เบสจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของ ศักย์ไฟฟ้าที่ผิว [40]



รูปที่ 2.36 สมดุลระหว่างผิวที่เป็นได้ทั้งกรดและเบสของ SiOH

2.5 สิ่งประดิษฐ์ MOSFET และ ISFET

2.5.1 อุปกรณ์มอสเฟต

(Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor: MOSFET)

มอสทรานซิสเตอร์ หรือมอสเฟต เป็นทรานซิสเตอร์ที่นำเอาโครงสร้างมอส (Metal Oxide Semiconductor: MOS) มาประยุกต์ใช้งาน โดยใช้เป็นส่วนเกตของทรานซิสเตอร์ เพื่ออาศัยผลของ สนามไฟฟ้าที่เกตเหนี่ยวนำประจุในสารกึ่งตัวนำ ทำให้เกิดเป็นชั้นกลับ (Inversion Layer) หรือที่ เรียกว่า “แชนแนล” (Channel) ซึ่งเป็นช่องทางเดินของกระแสระหว่างขั้วซอส (Source) และเดรน (Drain) ความหนาแน่นของประจุที่ถูกเหนี่ยวนำขึ้นมาในแชนแนล จะขึ้นกับแรงดันที่เกต ดังนั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แรงดันที่เกิดซึ่งเป็นแรงดันด้านอินพุท จึงสามารถควบคุมการนำกระแสระหว่างซอส-เดรนซึ่งเป็นกระแสด้านเอาต์พุทได้ การทำงานของทรานซิสเตอร์นี้เกิดจาก ผลของสนามไฟฟ้าที่เกิดในแนวตั้ง (Vertical Electric Field) จะเหนี่ยวนำให้เกิดแชนแนล และผลของสนามไฟฟ้าระหว่างซอส-เดรนในแนวนอน (Horizontal electric field) จะทำให้พาหะในแชนแนลเคลื่อนที่ จึงทำให้ทรานซิสเตอร์ทำงานได้ ดังนั้นทรานซิสเตอร์ชนิดนี้จึงอาจถูกเรียกว่า “ทรานซิสเตอร์ผลของสนามไฟฟ้า” หรือ Field Effect Transistor และเขียนเป็นตัวย่อคือ FET ซึ่งเรานิยมเรียกว่า “เฟท” และเรียกชื่อเต็มว่า MOSFET หรือ มอสเฟท เพื่อให้รู้ว่าส่วนเกดมีโครงสร้างแบบมอสมันเอง และเนื่องจากสภาวะของชั้นออกไซด์มีคุณสมบัติเป็นฉนวน

2.5.1.2 โครงสร้าง และสัญลักษณ์

เมื่อพิจารณาจากลักษณะคุณสมบัติและโหมดการทำงาน เราอาจจัดแบ่งมอสเฟท ได้เป็น 2 ชนิดคือ

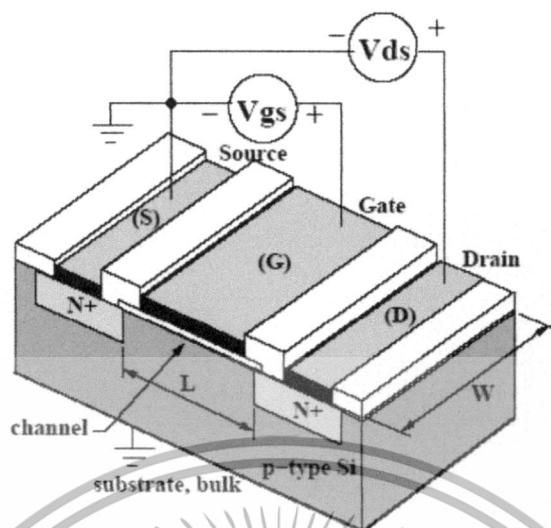
1. มอสเฟทชนิดเอ็นฮานซ์เมนต์ (Enhancement MOSFET) หรือมอสเฟทชนิดแชนแนลเกิดจากการเหนี่ยวนำ (Induced channel MOSFET) หมายถึง มอสทรานซิสเตอร์ซึ่งเมื่อแรงดันที่เกตเป็นศูนย์โวลต์ จะไม่มีแชนแนลเกิดขึ้น กระแสเดรนไม่ไหล ทรานซิสเตอร์อยู่ในภาวะ OFF แต่เมื่อเกตได้รับแรงดันที่เหมาะสมและมากพอ สนามไฟฟ้าที่เกิดจะเหนี่ยวนำให้เกิดแชนแนลขึ้นที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ ทำให้มีกระแสเดรนไหลได้ และ

2. มอสเฟทชนิดดีพลีชัน (Depletion MOSFET) หรือมอสเฟทชนิดแชนแนลเกิดจากการแพร่สารเจือ (Diffused channel MOSFET) หมายถึงมอสทรานซิสเตอร์ซึ่งแม้แรงดันที่เกตเป็นศูนย์โวลต์ ก็มีแชนแนลเกิดขึ้นได้ ทั้งนี้เนื่องจากการแพร่อะตอมสารเจือเพื่อให้เกิดเป็นแชนแนลดังนั้นกระแสเดรนสามารถไหลได้ แม้แรงดันที่เกตเป็นศูนย์

นอกจากนี้เมื่อพิจารณาจากชนิดของพาหะที่นำกระแสในทรานซิสเตอร์ สามารถแบ่งมอสเฟทได้ 2 ชนิด คือ มอสเฟทชนิดเอ็นแชนแนล (n-channel MOSFET) หรือเอ็นมอส (NMOS) หมายถึงมอสทรานซิสเตอร์ซึ่งกระแสเกิดจากการนำไฟฟ้าของอิเล็กตรอนในแชนแนลชนิดเอ็น และมอสเฟทชนิดพีแชนแนล (p-channel MOSFET) หรือพีมอส (PMOS) หมายถึงมอสทรานซิสเตอร์ซึ่งกระแสเกิดจากการนำไฟฟ้าของโฮลในแชนแนลชนิดพี

เนื่องจากพื้นฐานของตัวอุปกรณ์ ISFET มีลักษณะโครงสร้างเหมือนกับมอสเฟทแบบเอ็นฮานซ์เมนต์ชนิดเอ็นแชนแนล ดังนั้นในส่วนนี้จะขออธิบายเฉพาะมอสเฟทแบบเอ็นฮานซ์เมนต์ชนิดเอ็นแชนแนลเท่านั้น [39] ลักษณะโครงสร้าง และสัญลักษณ์ของมอสเฟทแบบเอ็นฮานซ์เมนต์ชนิดเอ็นแชนแนลแสดงดังในรูปที่ 2.37 โดยมีโครงสร้างซึ่งประกอบด้วยชั้นฐานรอง (Substrate: SS) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี บางครั้งชั้นฐานรองนี้ถูกเรียกว่า “บอดี” (Body: B) ส่วนซอส (source: S) และส่วนเดรน (drain: D) ถูกสร้างขึ้นด้วยการเติมอะตอมสารเจือชนิดเอ็นอย่างเข้มข้น (n^+) เข้าไปในฐานรองชนิดพี ระยะห่างระหว่างซอสและเดรนถูกพิจารณาว่าเป็นความยาวของแชนแนล ส่วนเกดของทรานซิสเตอร์คือโครงสร้างมอส (MOS) ซึ่งถูกสร้างขึ้นและอยู่ระหว่างซอสกับเดรน จากนั้นขั้วสัมผัสโอห์มมิคจะถูกสร้างขึ้นบนส่วนทั้งสามของทรานซิสเตอร์ ขั้วไฟฟ้าของมอสจึงมีสามขั้วคือ ขั้วซอส เกต และเดรน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ก) โครงสร้าง



ข) สัญลักษณ์

รูปที่ 2.37 ก) ลักษณะโครงสร้าง และ

ข) สัญลักษณ์ ของมอสทรานซิสเตอร์ชนิดเอ็นแชนแนล แบบเอ็นฮานซ์เมนต์

2.5.1.3 คุณสมบัติและการทำงานของมอสเฟต

ในกรณีที่พิจารณาว่าไม่มีสถานะผิว (surface state) ใดๆปรากฏอยู่ที่ผิวสัมผัสระหว่าง Si-SiO₂ ดังนั้นที่แรงดันเกต $V_{GS} = 0V$ จึงไม่มีแชนแนลเกิดขึ้น และแม้จะมีแรงดันเดรน $V_{DS} > 0$ ก็ตาม กระแสเดรน $I_{DS} = 0$ ในภาวะนี้ถือว่าทรานซิสเตอร์อยู่ในสภาวะ OFF แต่เมื่อได้รับแรงดันเกตเป็นบวก $V_{GS} > 0$ และมากพอที่จะทำให้สนามไฟฟ้าที่ชั้นออกไซด์สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดแชนแนลชนิดเอ็นได้ หรือ $V_{GS} > V_T$ แชนแนลที่เกิดขึ้นจะต่อเชื่อมระหว่างซอสและเดรน และเป็นช่องทางเดินของกระแสเดรน โดยกระแสเดรนจะเพิ่มขึ้นกับแรงดันเดรนในช่วงแรก และเมื่อแรงดันเดรนเพิ่มขึ้นใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่สุด จะถึงค่าแรงดันพินช์ออฟ (Pinch off voltage: V_P) หรือแรงดันอิ่มตัว (Saturation drain voltage: $V_{DS(sat)}$) และเขียนได้ว่า [39]

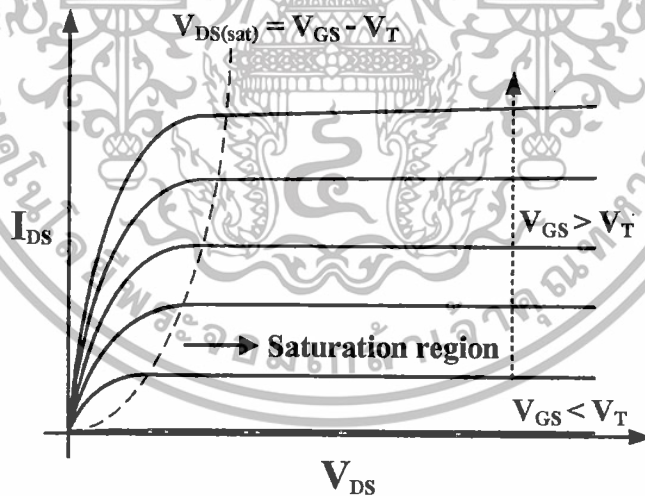
$$(V_{GS} - V_{DS(sat)}) = V_T \quad (2.15)$$

หรือ
$$V_P = V_{DS(sat)} = (V_{GS} - V_T) \quad (2.16)$$

จากสมการที่ 2.15 แรงดันเดรนอิ่มตัว $V_{DS(sat)}$ จะแปรตามแรงดันเกต V_{GS} เมื่อแรงดันเกตเพิ่มขึ้น กระแสเดรนอิ่มตัวจะเพิ่มขึ้นด้วย และเป็นไปตามสมการ

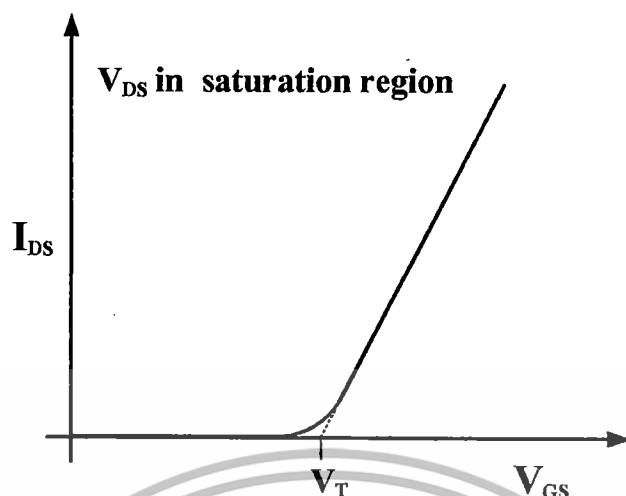
$$I_{DS(sat)} = \frac{V_{DS(sat)}}{R_{eff(n-ch)}} = \frac{V_{GS} - V_T}{R_{eff(n-ch)}} \quad (2.17)$$

ดังนั้นคุณสมบัติ $I_{DS}-V_{DS}$ ของมอสเฟตแบบเอ็นเอานซ์เมนต์ชนิดเอ็นแชนแนล ที่แรงดันเกตคงที่ค่าต่างๆจึงแสดงได้ดังในรูปที่ 2.38 และกราฟความสัมพันธ์ของ $I_{DS}-V_{GS}$ ในขณะที่อยู่ใญ่ย่านไม่อิ่มตัว แสดงได้ดังในรูปที่ 2.39



รูปที่ 2.38 คุณสมบัติ $I_{DS}-V_{DS}$ ที่แรงดัน V_{GS} คงที่ค่าต่างๆ ของมอสเฟตชนิดเอ็นแชนแนล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.39 คุณสมบัติ I_{DS} - V_{GS} ของมอสเฟตชนิดเอ็นแชนแนล

ซึ่งกราฟนี้สามารถแสดงค่าของแรงดันขีดเริ่ม V_T ได้ เนื่องจากแรงดันเกต V_{GS} ที่ต่ำกว่าแรงดันขีดเริ่ม V_T กระแสเดรน $I_{DS} \approx 0$ และเมื่อแรงดันเกต V_{GS} สูงกว่าแรงดันขีดเริ่ม V_T ทำให้มีกระแสเดรนอิ่มตัว $I_{DS(sat)}$ ค่าต่างๆ แรงดันเกต V_{GS} ที่ทำให้กระแสเดรนเริ่มไหลได้จึงถูกพิจารณาว่าเป็นแรงดันขีดเริ่ม (Threshold voltage: V_T) นอกจากนี้กราฟ I_{DS} - V_{GS} ยังแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสเดรนซึ่งเป็นกระแสเอาท์พุทในวงจรของเดรน-ซอร์ส กับแรงดันเกตซึ่งเป็นแรงดันอินพุท ซึ่งแรงดันเกตสามารถควบคุมหรือส่งเสริม สนับสนุนให้กระแสเดรนมีค่าเพิ่มขึ้นได้นั่นเอง การวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสเดรน I_{DS} , แรงดันเดรน V_{DS} , แรงดันเกต V_{GS} และ แรงดันขีดเริ่ม V_T สามารถอธิบายด้วยย่านการทำงานซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ย่าน คือ ย่านไม่อิ่มตัว (Non-saturation region) เมื่อแรงดัน $V_{DS} \leq V_{GS} - V_T$ อธิบายดังสมการที่ (2.18) และย่านอิ่มตัว (Saturation region) เมื่อ $V_{DS} > V_{GS} - V_T$ แสดงดังสมการที่ (2.19) [41]

$$I_{DS} = \beta \left[(V_{GS} - V_T) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] \quad (2.18)$$

$$I_{DS} = \frac{\beta}{2} (V_{GS} - V_T)^2 \quad (2.19)$$

เมื่อ β คือ “พารามิเตอร์ของมอสเฟตมีค่าเท่ากับ”

$$\beta = C_{ox} \cdot \mu_n \cdot \frac{W}{L} \quad (2.20)$$

เมื่อ μ_n คือสภาพคล่องของประจุพาหะ, C_{ox} คือค่าความจุไฟฟ้าของชั้นฉนวนต่อพื้นที่, W คือความกว้างเกต, L คือความยาวเกต, V_T คือค่าแรงดันขีดเริ่ม ค่าพารามิเตอร์ที่สำคัญที่สุดอย่างหนึ่งของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุปกรณ์มอสเฟท คือค่าแรงดันขีดเริ่ม หมายถึงแรงดันไบอัสที่เกตค่าน้อยที่สุด ซึ่งทำให้เกิดภาวะ “สตริงอินเวอร์ชัน” กล่าวคือเป็นค่าแรงดันที่ทำให้อุปกรณ์มอสเฟทเริ่มทำงาน แสดงดังสมการที่ (2.21)

$$V_T = V_{FB} - \frac{Q_{dm}}{C_{ox}} + 2\psi_F \quad (2.21)$$

โดยที่ค่าแรงดันแถบเรียบของมอสเฟท หรือ Flat band voltage ซึ่งเราใช้สัญลักษณ์ย่อเป็น V_{FB} มีเท่ากับสมการที่ (2.22)

$$V_{FB (MOSFET)} = \phi_m - \phi_s \quad (2.22)$$

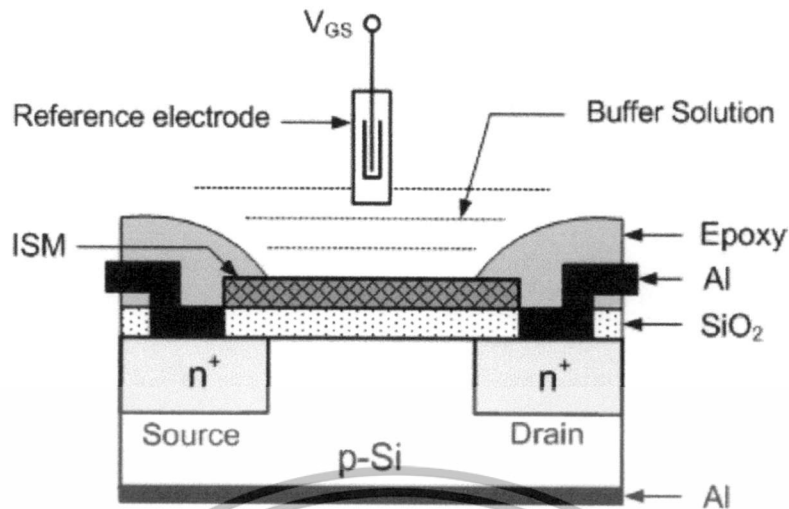
เมื่อ ψ_F คือศักย์เฟอร์มิ ϕ_m คือฟังก์ชันงานของโลหะ ϕ_s คือฟังก์ชันงานของสารกึ่งตัวนำ Q_{dm} คือความหนาแน่นของประจุไฟฟ้าในบริเวณปลอดพาหะของสารกึ่งตัวนำมีค่าสูงสุด และ Q_i คือความหนาแน่นของประจุไฟฟ้ารวมที่เกิดขึ้นในชั้นออกไซด์ และที่ผิวสัมผัส

2.4.2 อุปกรณ์ ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor: ISFET)

2.5.2.1 โครงสร้างอุปกรณ์ ISFET

โครงสร้างของอุปกรณ์ ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor: ISFET) โดยพื้นฐานถูกพัฒนามาจากโครงสร้างของมอสทรานซิสเตอร์ หรือมอสเฟทแบบเอ็นเอานซ์เมนทซ์ชนิดเอ็นแชนแนล ซึ่งพัฒนาให้สามารถตอบสนองต่อความเป็นกรด-เบสได้โดยการกำจัดชั้นเกตโลหะออกเพื่อให้ชั้นเกตออกไซด์ หรือชั้นฉนวนสัมผัสกับสารละลายโดยตรง และใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิด Ag-AgCl แทนชั้นเกตโลหะแสดงดังรูปที่ 2.40 โดยที่ชั้นเกตออกไซด์ หรือชั้นเมมเบรนที่ไวต่อไอออน (Ion Sensing Membrane: ISM) เป็นส่วนสำคัญของโครงสร้าง ISFET และมีการใช้โครงสร้างชั้นเกตฉนวนมากกว่าหนึ่งชั้น สำหรับชั้นฉนวนที่สัมผัสกับฐานรองซิลิคอน นิยมใช้ฟิล์มซิลิคอนไดออกไซด์ที่ปลูกจากกระบวนการออกซิเดชันด้วยความร้อน เนื่องจากคุณสมบัติการอินเทอร์เฟสที่ดี ชั้นเมมเบรนที่ไวต่อไอออนบนซิลิคอนไดออกไซด์ มีความสำคัญมากสำหรับการวัดค่าความเป็นกรด-เบส เนื่องจากเป็นชั้นป้องกันไม่ให้ไอออนทะเล็ดผ่านเข้าไปยังรอยสัมผัสของซิลิคอนไดออกไซด์กับซิลิคอน กล่าวคือสามารถแสดงถึงการเลือก และความสามารถในการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบส หรือปริมาณไอออนในสารละลาย ตัวอย่างของชั้นเมมเบรนที่ไวต่อไอออนเหนือชั้นซิลิคอนไดออกไซด์ เช่น ซิลิคอนไนไตรด์ (Si_3N_4) อะลูมินา (Al_2O_3) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และแทนทาลัมเพนทอกไซด์ (Ta_2O_5) ปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับการออกแบบอุปกรณ์ ISFET อีกอย่างหนึ่งคือ การบรรจุภัณฑ์ที่ต้องการให้ชั้นเมมเบรนที่ไวต่อไอออนเท่านั้นที่สัมผัสกับสารละลาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

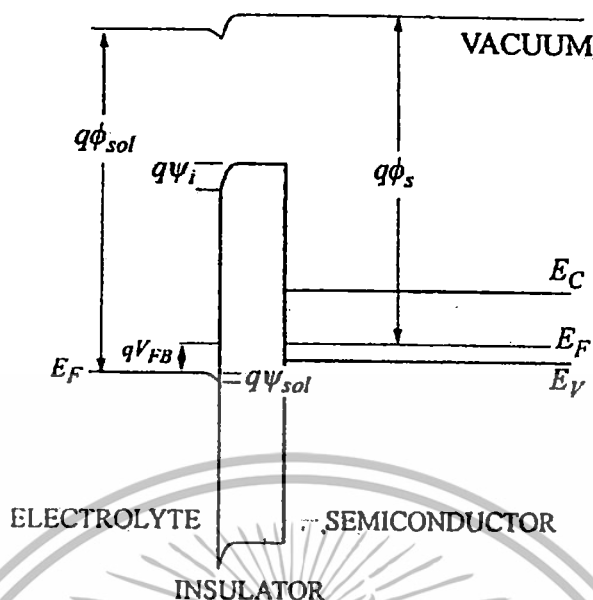


รูปที่ 2.40 แผนภาพโครงสร้างของอุปกรณ์ ISFET

2.5.2.2 คุณสมบัติและการทำงานของอุปกรณ์ ISFET

หลักการทำงานของอุปกรณ์ ISFET ซึ่งมีองค์ประกอบหลักคือโครงสร้าง EIS สามารถอธิบายได้โดยการเปรียบเทียบกับอุปกรณ์มอสเฟต ซึ่งมีองค์ประกอบหลักคือโครงสร้าง MIS [40] อุปกรณ์ ISFET เกิดจากอุปกรณ์มอสเฟตที่ถูกแยกเกตโลหะออกจากตัวอุปกรณ์เพื่อทำหน้าที่เป็นขั้วอ้างอิง แล้วนำไปจุ่มในสารละลาย โดยให้บริเวณชั้นฉนวนหรือเมมเบรนที่ไวต่อไอออนสัมผัสกับสารละลาย การทำงานของอุปกรณ์ทั้ง 2 ชนิดขณะที่อยู่ในช่วงไม่อิ่มตัว (non-saturated) ค่าของกระแส (I_{DS}) จะขึ้นอยู่กับ การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในชั้นอินเวอร์ชัน (μ_n) ความจุไฟฟ้าของเกตออกไซด์ และอัตราส่วนความกว้างต่อความยาวของช่องทางเดินของกระแส นอกจากนี้ยังขึ้นกับค่าแรงดันขีดเริ่ม (V_T) ซึ่งเป็นตัวแปรที่ขึ้นกับฟังก์ชันงานของวัสดุ (ϕ) ค่าแรงดันขีดเริ่มสำหรับอุปกรณ์มอสเฟตจะมีความคงที่ ส่งผลให้กระแส (I_{DS}) จะขึ้นกับแรงดันไฟฟ้าที่เกต (V_{GS}) เพียงอย่างเดียว เมื่อแรงดันไฟฟาระหว่างเดรนกับซอส (V_{DS}) มีค่าคงที่ สำหรับอุปกรณ์ ISFET ค่าแรงดันขีดเริ่มไม่ได้เป็นค่าตัวแปรที่คงที่ เปรียบเทียบได้จากศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นบริเวณรอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้าอ้างอิง-สารละลาย-ฉนวน [42] ซึ่งศักย์ไฟฟ้าบริเวณรอยต่อระหว่างชั้นฉนวนกับสารละลายจะเปลี่ยนแปลงเมื่อชั้นฉนวนสัมผัสกับสารละลายที่มีค่าความเป็นกรด-เบสแตกต่างกัน ทำให้สามารถหาค่าการตอบสนองจากการพิจารณา ค่าแรงดันขีดเริ่มได้ ดังนั้นระดับพลังงานต่างๆ สามารถอธิบายได้โดยอาศัยแผนภาพแถบพลังงานดังในรูปที่ 2.41 [41]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



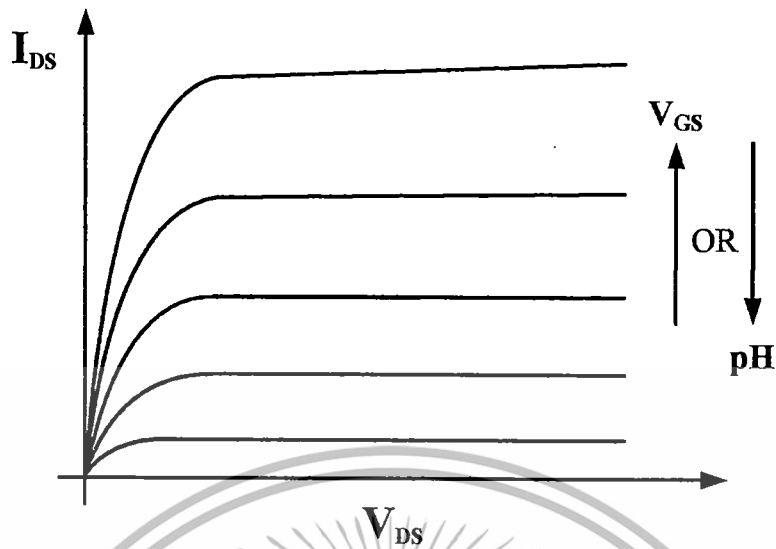
รูปที่ 2.41 ลักษณะแถบพลังงานและระดับพลังงานต่างๆ ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์
ฉนวน และสารกึ่งตัวนำ

เมื่อพิจารณาลักษณะแถบพลังงานในรูปที่ 2.41 สามารถอธิบายความสัมพันธ์ของค่าแรงดันแถบเรียบ
ของอุปกรณ์ ISFET ได้ดังสมการที่ (2.23)

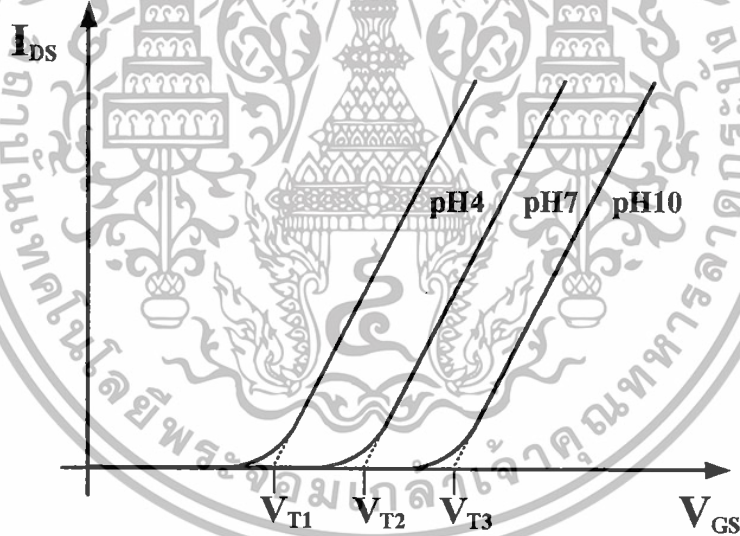
$$V_{FB (ISFET)} = \phi_{sol} - \phi_s + \psi_i - \psi_{sol} \quad (2.23)$$

เมื่อ ϕ_{sol} คือฟังก์ชันงานของสารละลาย, ϕ_s คือฟังก์ชันงานของสารกึ่งตัวนำ, ψ_i คือศักย์ไฟฟ้า
บริเวณรอยต่อชั้นฉนวนกับสารละลาย และ ψ_{sol} คือศักย์ไฟฟ้าที่ตกคร่อมด้านสารละลายแต่ละชนิด
นอกจากนี้ความเข้มข้นของปริมาณไอออนไฮโดรเจนไอออนไม่ส่งผลต่อค่าพารามิเตอร์ ψ_{sol} แต่จะขึ้นอยู่กับ
ค่าพารามิเตอร์ ψ_i ผลของการที่ไอออนสัมผัสกับผิวหน้าของชั้นฉนวน ส่งผลให้กระแสเดรนของ
อุปกรณ์ ISFET เกิดการเปลี่ยนแปลง เนื่องจากค่าพารามิเตอร์ ψ_i , V_{FB} และ V_T มีการเปลี่ยนแปลง
คุณสมบัติกระแส-แรงดัน ($I_{DS} - V_{DS}$) ของอุปกรณ์ ISFET เมื่อแรงดันเกตหรือแรงดันที่ป้อนให้กับ
ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงมีค่าคงที่ค่าต่างๆ แสดงดังในรูปที่ 2.42 และกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสเดรน
และแรงดันเกต ($I_{DS} - V_{GS}$) แสดงดังในรูปที่ 2.43

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.42 คุณสมบัติ $I_{DS}-V_{DS}$ ที่แรงดัน V_{GS} คงที่ค่าต่างๆ



รูปที่ 2.43 คุณสมบัติ $I_{DS}-V_{GS}$ ในสารละลายตัวอย่างค่า pH 4 7 และ 10 ที่ V_{DS} มีค่าคงที่

ซึ่งกราฟนี้ สามารถแสดงค่าของแรงดันขีดเริ่ม (V_T) ได้ เนื่องจากแรงดันเกต (V_{GS}) ที่ต่ำกว่าแรงดันขีดเริ่ม ทรานซิสเตอร์จะมีค่าประมาณ 0 และเมื่อแรงดันเกตสูงกว่าแรงดันขีดเริ่ม ทำให้มีทรานซิสเตอร์ค่าต่างๆ นอกจากนี้กราฟ $I_{DS}-V_{GS}$ ยังแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันขีดเริ่มกับสารละลายค่าความเป็นกรด-เบส ทำให้สามารถวิเคราะห์ค่าตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบสได้เนื่องจากแรงดันขีดเริ่มจะแปรผันกับค่าความเป็นกรด-เบส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการทำงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.1 การปลูกฟิล์มบางนาโนคริสตอลไททาเนียมไดออกไซด์เงื่อนไขต่าง ๆ

3.1.1 การปลูกฟิล์ม Ti ด้วยวิธี ดี ซี แมกนิตรอนสปัตเตอริง

ใช้ฐานรองรับเป็น แผ่นซิลิคอน ชนิดพี ระบาย (100) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 นิ้ว สร้างฟิล์ม SiO_2 ด้วยกระบวนการ Thermal oxidation หนา 10 nm ($\text{SiO}_2/\text{p-Si}$ substrate) จากนั้นทำการปลูกฟิล์มบางโลหะ Ti ด้วยเครื่อง ดี ซี แมกนิตรอนสปัตเตอริง รุ่น ILC-1051 ของบริษัท Anelva โดยใช้เป้าสารเคลือบ Ti ความบริสุทธิ์ 99.999% เส้นผ่านศูนย์กลาง 342 mm ใช้ก๊าซ Ar ความบริสุทธิ์ 99.999% สำหรับเป็นอนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ ความดันก่อนทำการกระบวนการสปัตเตอริง ต่ำกว่า 1×10^{-7} mbar ควบคุมอัตราการป้อนก๊าซ Ar เข้าสู่ระบบขณะทำการสปัตเตอริงเท่ากับ 40 cc/min ที่ความดันเท่ากับ 4×10^{-3} mbar ให้ความร้อนที่ฐานรองรับคงที่ที่ 100°C ป้อนกำลังไฟกระแสตรงให้ระบบเท่ากับ 1.5 kWatt ปลูกฟิล์ม Ti หนา 30 nm รูปที่ 3.1 แสดงลักษณะ ระบบ ดี ซี แมกนิตรอน



รูปที่ 3.1 ลักษณะเครื่องจักร ดี ซี แมกนิตรอนสปัตเตอริงสำหรับแผ่นเวเฟอร์ 6 นิ้ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.2 การปลูกฟิล์ม TiN ด้วยวิธี รีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง

ใช้ฐานรองรับเป็น แผ่นซิลิคอน ชนิดพี ระบาย (100) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 นิ้ว สร้างฟิล์ม SiO₂ ด้วยกระบวนการ Thermal oxidation หนา 10 nm (SiO₂/p-Si substrate) จากนั้นทำการปลูกฟิล์มบางโลหะ Ti ด้วยเครื่อง ดี ซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง รุ่น ILC-1051 ของบริษัท Anelva โดยใช้เป้าสารเคลือบ Ti ความบริสุทธิ์ 99.999% เส้นผ่านศูนย์กลาง 342 mm ใช้ก๊าซ N₂ ความบริสุทธิ์ 99.9999% สำหรับเป็นอนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ และ ก๊าซสำหรับเข้าทำปฏิกิริยา (Reactive gas) ความดันก่อนทำการกระบวนการสปัตเตอริง ต่ำกว่า 1X10⁻⁷ mbarควบคุมอัตราการป้อนก๊าซ N₂ เข้าสู่ระบบขณะทำการสปัตเตอริงเท่ากับ 40 cc/min ที่ความดันเท่ากับ 4X10⁻³ mbar ที่อุณหภูมิห้อง ป้อนกำลังไฟกระแสตรงให้ระบบเท่ากับ 6.0 kWatt ปลูกฟิล์ม TiN หนา 30 nm

3.1.3 กระบวนการแอนนัลในบรรยากาศของก๊าซ N₂ ที่ความดันบรรยากาศ

นำชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการสปัตเตอริงฟิล์ม Ti และ TiN ทำกระบวนการแอนนัลด้วยเครื่อง Diffusion รุ่น TMX-10000 ของบริษัท Thermco system ในบรรยากาศของก๊าซ N₂ ที่ความดันบรรยากาศ (1 atm) โดยควบคุมอัตราการไหลของก๊าซ N₂ ในท่อให้คงที่เท่ากับ 14 lit/min ทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิออกซิเดชัน 6 ค่า คือที่ 450, 550, 650, 750°C 800°C และ 850°C คงที่ช่วงเวลาในการออกซิเดชันเท่ากับ 30 นาทีรูปที่ 3.2 แสดงลักษณะเตาปฏิกิริยา



รูปที่ 3.2 ลักษณะเตาปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการออกซิเดชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 การวัดสมบัติเฉพาะด้านต่าง ๆ ของฟิล์มบางนาโนคริสตอลไททานเนียมไดออกไซด์

3.2.1 การตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ อาศัยหลักการของการเลี้ยวเบนที่เป็นไปตามกฎของแบรกก์ กราฟที่ได้จากการตรวจสอบจะเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอ็กซ์และมุมของการเลี้ยวเบนเรียกว่า รูปแบบการเลี้ยวเบน ซึ่งธาตุและสารประกอบแต่ละชนิด จะมีลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนเฉพาะตัว ในการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ จะใช้เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D8 Advance ของบริษัท Bruker แสดงดังรูปที่ 3.26 ซึ่งค่าความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์เท่ากับ 1.5406 อังสตรอม



รูปที่ 3.3 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D8 Advance

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.2 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด ใช้ในการพิจารณาลักษณะพื้นผิวของตัวอย่างโดยการบังคับลำอิเล็กตรอนให้กวาดไปบนพื้นผิวตัวอย่างแล้วแสดงภาพที่ได้บนจอ CRT ซึ่งภาพที่ได้จะมีลักษณะเป็นภาพขาว-ดำ มีกำลังขยาย 10-300,000 เท่า ขึ้นอยู่กับชนิดตัวอย่าง หลักการทำงานคืออันตรกิริยาของอิเล็กตรอนกับตัวอย่างทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) และทำการตรวจวัดสัญญาณโดยตัวตรวจวัดสัญญาณ แล้วนำสัญญาณที่ได้ไปขยายและสร้างเป็นภาพแสดงบนหน้าจอ สำหรับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดใช้ในการตรวจวัดเป็นเครื่องของบริษัท Hitachi รุ่น 4700 ดังแสดงในรูปที่ 3.4

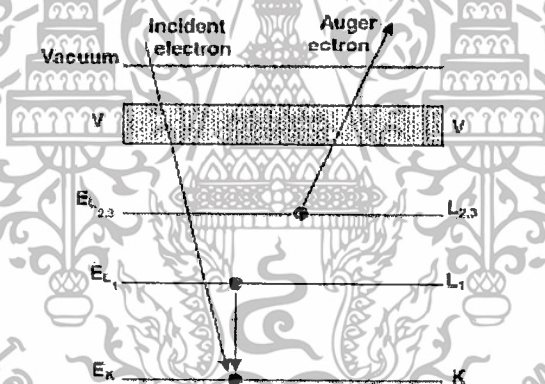


รูปที่ 3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดชนิด Field Emission (FE-SEM) ของบริษัท Hitachi รุ่น S4700

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.3 การตรวจสอบองค์ประกอบของฟิล์มบางด้วยเครื่องไอเจ็ลอิเล็กตรอน

ไอเจ็ลอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (Auger Electron Spectroscopy) เป็นเทคนิคการทดสอบแบบไม่ทำลาย (Non-Destructive Analytical Technique) ใช้วิเคราะห์ธาตุ (Elemental Composition) และสถานะทางเคมี (Chemical State) ของชั้นอะตอมบนสุดของพื้นผิว (4-50 Å) หรือใช้วิเคราะห์รอยต่อของวัสดุของแข็ง สามารถตรวจหาได้ทุกธาตุในธรรมชาติ (Li - U) ยกเว้น ธาตุไฮโดรเจน และ ฮีเลียม โดยการตรวจวัด (Detection Limit) ต่ำสุดที่ 0.1 at.% โดยใช้ Electron Source แบบ Field Emission ทำให้สามารถตรวจวัดสมบัติเฉพาะเชิงพื้นผิว ได้รวดเร็วขึ้นที่ขนาดตัวอย่างน้อย กว่า 100 Å ได้ AES จะใช้ภายใต้เงื่อนไขสุญญากาศระดับสูงมาก (UHV) โดยใช้ลำอิเล็กตรอน (Electron Beam) ในช่วงพลังงาน 3-25 keV ให้ตกกระทบบนพื้นผิววัสดุทำให้อิเล็กตรอนภายใน ชั้นแกน (Core Shell Electrons) ของวัสดุถูกไอออไนซ์ทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้น (Excited) หลุดออกมา จากนั้นอิเล็กตรอนชั้นนอกถัดออกมาจะเข้าไปแทนที่โฮล (Hole) ที่ว่างอยู่ซึ่งต้องลดระดับพลังงาน (Relaxation) โดยการปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปของ Photons, Characteristic X-rays หรือ พลังงาน โดยพลังงานจากการปลดปล่อยจะส่งผ่าน (Transfer) ไปยังอิเล็กตรอนอื่น ทำให้สามารถหลุดออกจากชั้น (Shell) ได้พร้อมพลังงานจลน์ค่าหนึ่ง เรียกว่า Auger Electron



รูปที่ 3.5 แสดงกระบวนการเกิด Auger electron

พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากอะตอมประมาณ $E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}}$ โดยพลังงานนี้ขึ้นกับพลังงานอิเล็กตรอนที่ตกกระทบ โดยที่ E_K คือ พลังงานของอิเล็กตรอนชั้นแกนกลาง (Core Shell), E_{L_1} และ $E_{L_{2,3}}$ คือ พลังงานของอิเล็กตรอนชั้นถัดจากแกนกลางออกมา สเปกตรัมของไอเจ็ลอิเล็กตรอน (Auger Electron Spectrum) เป็นการพล็อตปริมาตรไอเจ็ลอิเล็กตรอน (Auger Electron Kinetic Energy) สามารถระบุธาตุด้วยตำแหน่งพลังงาน (Energy Position) ของ Auger Peak ขณะที่ความเข้มข้นของธาตุ (Concentration of an Element) สัมพันธ์กับ ความเข้ม (Intensity) ของ Auger Peak เทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุภายในวัสดุจากพื้นผิวลึก ลงไป (Compositional Depth Profile) ได้โดยการใช้ลำประจุบวกของกาซอาร์กอน (Ar^+ Ion Beam) กัดออกเป็นชั้นๆ (Sputter Etching) โดยอัตราการกัดเพิ่มขึ้นเมื่อพลังงานของลำประจุเพิ่มขึ้นและขนาดลำประจุเล็ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลง AES ถูกใช้งานอย่างกว้างขวางกับงานวัสดุประยุกต์ (Materials Application) โดยเฉพาะงานประเภทวิเคราะห์พื้นผิว

3.2.4 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าด้วยวิธีกระแส-แรงดัน และความจุไฟฟ้า-แรงดัน จากเครื่อง LCR Meter

ใช้สำหรับวัดสมบัติ I-V และ C-V ของโครงสร้าง MIS และ EIS ตลอดจนอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำ โครงสร้างอื่น ๆ เครื่อง LCR meter ที่ใช้เป็นเครื่อง Hewlett Packard รุ่น B1500A Semiconductor Device Analyzer ใช้ร่วมกับโปรแกรม Easy EXPERT โดยการวัดค่าความจุไฟฟ้า จากวงจรแบบขนาน บ่อนแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง (D.C. voltage) จาก -4 ถึง 2 V พร้อมกับการให้ สัญญาณไฟฟ้ากระแสสลับ (A.C. voltage) 30 mV ความถี่คงที่เท่ากับ 1 kHz (เนื่องจากค่าความจุไฟฟ้าที่ได้ในช่วงแรงดันจาก -4 ถึง 2 V จะไม่แปรผันกับความถี่ที่ 1 kHz) จากสมบัติ C-V ที่นำค่า ความจุไฟฟ้าในภาวะแอกคิวเมชัน (C_p) ของแต่ละขนาดพื้นที่โลหะ สร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง พื้นที่ขั้วโลหะไฟฟ้า กับ ค่าความจุไฟฟ้าในภาวะแอกคิวเมชัน ซึ่งมีความสัมพันธ์แบบเชิงเส้น ค่า ความชันที่ได้นำไปคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก



รูปที่ 3.6 เครื่อง Hewlett Packard รุ่น B1500A Semiconductor Device Analyzer

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.5 การสร้างอุปกรณ์โครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ เพื่อตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

อุปกรณ์โครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ ใช้สำหรับหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของฟิล์มบาง TiO_2 ที่ปลูกได้ กระบวนการสร้างทำได้โดยการนำชิ้นงานที่เตรียมได้จากหัวข้อ 3.1.1 ถึง 3.1.3 สร้างขั้วไฟฟ้าอลูมิเนียมประกบหน้าหลัง ตามขั้นตอนดังนี้

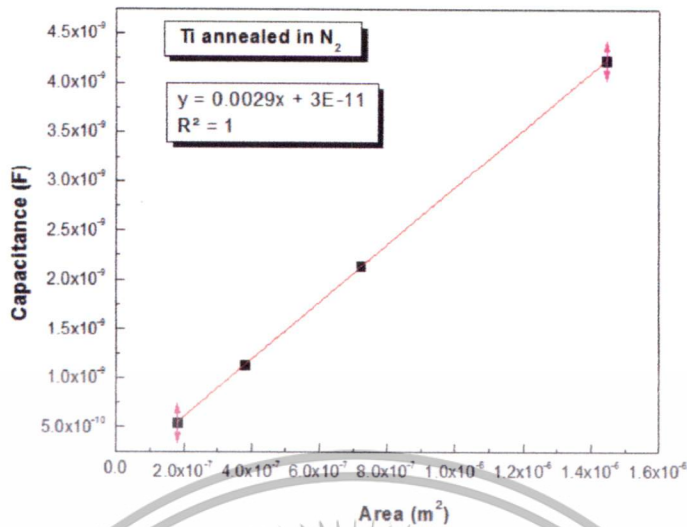
- (1) สร้างขั้วไฟฟ้าอลูมิเนียมด้านหน้า ความหนา 1,000 nm ด้วยเครื่อง ดี ซี แมกนีตรอนสปัตเตอร์
- (2) สร้างลวดลายโลหะขนาดต่าง ๆ คือ 430X420, 430X880, 880X820 และ 880X1,640 μm^2 ด้วยกระบวนการ photolithography และกระบวนการกัดโลหะแบบแห้งด้วยพลาสมา
- (3) สร้างขั้วไฟฟ้าอลูมิเนียมด้านหลัง ความหนา 1,000 nm ด้วยเครื่อง ดี ซี แมกนีตรอนสปัตเตอร์ โครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำที่เตรียมได้มีลักษณะดังรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 ลักษณะโครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ

จากนั้นทำการวัดสมบัติ C-V ของโครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำที่มีชั้น $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ เป็นชั้นฉนวน ด้วยเครื่อง Hewlett Packard รุ่น B1500A Semiconductor Device Analyzer ใช้ร่วมกับโปรแกรม Easy EXPERT โดยการวัดค่าความจุไฟฟ้าจากวงจรแบบขนาน ป้อนแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง (D.C. voltage) จาก -4 ถึง 2 V พร้อมกับการให้สัญญาณไฟฟ้ากระแสสลับ (A.C. voltage) 30 mV ความถี่ที่เท่ากับ 1 kHz (เนื่องจากค่าความจุไฟฟ้าที่ได้ในช่วงแรงดันจาก -4 ถึง 2 V จะไม่แปรผันกับความถี่ที่ 1 kHz) ทำการวัดค่าความจุไฟฟ้าที่แรงดันกระแสตรงค่าต่าง ๆ จากนั้นคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ (ϵ_{TiO_2}) จากค่าความจุไฟฟ้าในภาวะแอคคิวเมชัน (C_i) ก่อนการวัดคุณสมบัติ C-V ทำการ Correction สายไฟจนถึง terminals ของเครื่องมือวัดเพื่อเป็นการชดเชยค่าตัวเก็บประจุของสายไฟที่ใช้ ที่ความถี่ 1 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.8 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ขั้วโลหะไฟฟ้า กับค่าความจุไฟฟ้า สำหรับนำไปคำนวณหาค่าคงที่ไดโอิเล็กทริก

สมการ

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{TiO_2}}{t} \cdot A \quad (3.1)$$

$$Stoip = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{TiO_2}}{t} \quad (3.2)$$

เมื่อ C = ค่าความจุไฟฟ้า หน่วยเป็น F

A = พื้นที่ขั้วไฟฟ้าด้านบน หน่วยเป็น m²

t = ความหนาของชั้นฟิล์ม TiO₂ หน่วยเป็น m

ϵ_0 = ค่าเปอร์มิตติวิตีของออกไซด์ หน่วยเป็น F/m

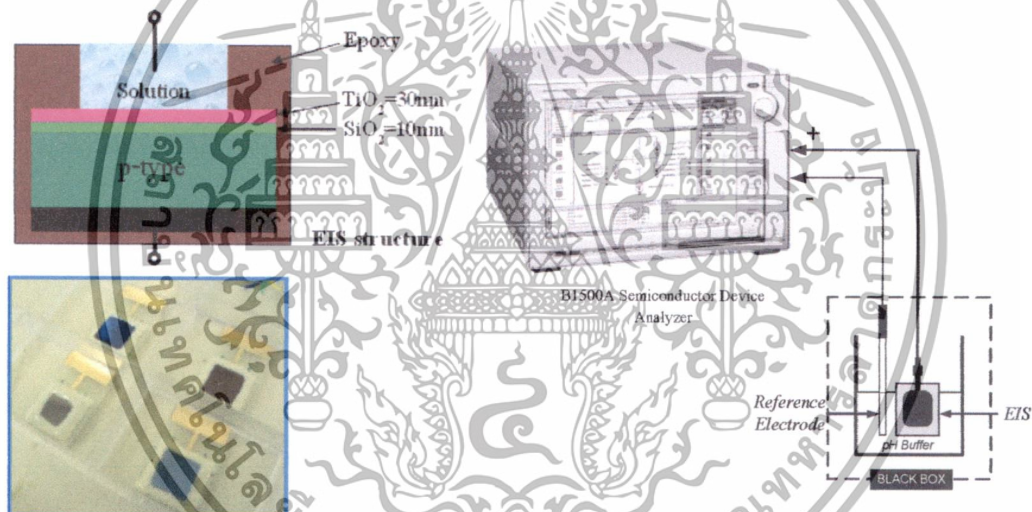
จากสมบัติ C-V ที่นำค่าความจุไฟฟ้าในภาวะแอกคิวมูเลชัน (C_i) ของแต่ละขนาดพื้นที่โลหะ สร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ขั้วโลหะไฟฟ้า กับ ค่าความจุไฟฟ้าในภาวะแอกคิวมูเลชัน ซึ่งมีความสัมพันธ์แบบเชิงเส้น ดังแสดงตัวอย่างกราฟในรูปที่ 3.8 ค่าความชันที่ได้นำไปคำนวณหาค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกได้โดยการแทนที่ในสมการที่ 3.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.6 การสร้างอุปกรณ์โครงสร้าง อิเล็กโทรไลต์-ฉนวน- สารกึ่งตัวนำ เพื่อตรวจสอบสมบัติการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบส

อุปกรณ์โครงสร้างอิเล็กโทรไลต์-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ ใช้สำหรับตรวจสอบสมบัติการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบส ของฟิล์มบาง TiO_2 เจือปนชนิดต่าง ๆ ที่ปลูกได้ กระบวนการสร้างทำได้โดยการนำชิ้นงานที่เตรียมได้จากหัวข้อ 3.1.1 ถึง 3.1.3 ทำขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้

- (1) สร้างขั้วไฟฟ้าอลูมิเนียมด้านหลัง ความหนา 1,000 nm ด้วยเครื่อง ดี ซี แมกนิตรอนสปัตเตอริง
- (2) ตัดชิ้นงานเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาดประมาณ $1.1 \times 1.1 \text{ cm}^2$
- (3) เชื่อมขั้วไฟฟ้าด้านหลังชิ้นงานกับแผ่น PCB ด้วยกาวเงิน จากนั้นอบแห้งกาวเงินที่อุณหภูมิ 120°C นาน 30 นาทีในเตาอบโอเวน
- (3) หุ้มก้นน้ำบริเวณขอบแผ่น โครงสร้างอิเล็กโทรไลต์-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำที่เตรียมได้มีลักษณะดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.9 ลักษณะโครงสร้างอิเล็กโทรไลต์-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ

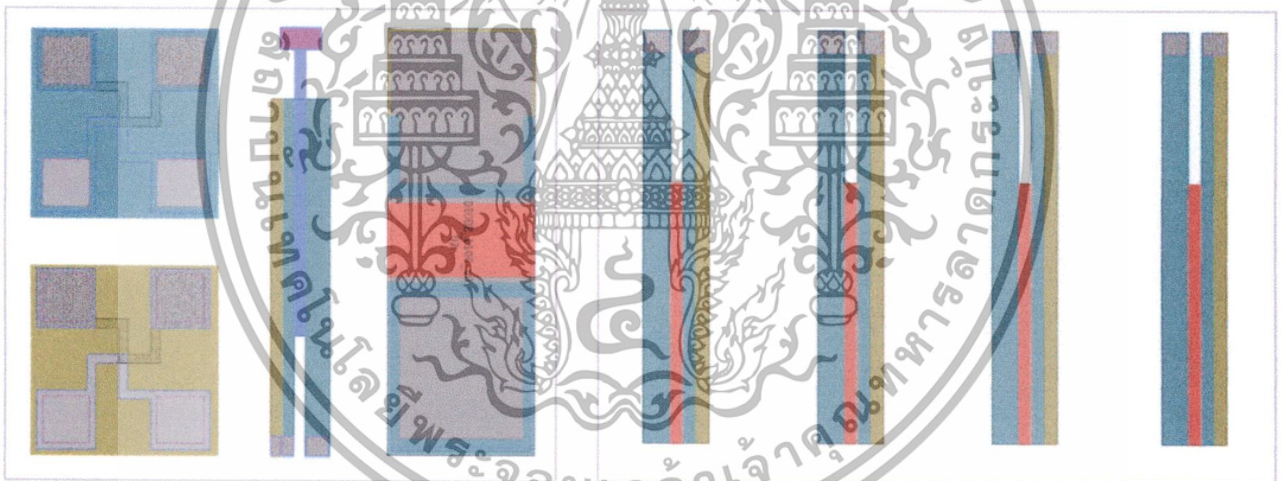
การวัดสมบัติ C-V ของโครงสร้างอิเล็กโทรไลต์-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำที่มีชั้น $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ เป็นชั้นฉนวน และทำหน้าที่เป็นเยื่อเลือกผ่านไฮโดรเจนไอออน ต้องวัดร่วมกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลาย ดังแสดงในรูปที่ 3.9 ด้วยเครื่องวัด Hewlett Packard รุ่น B1500A Semiconductor Device Analyzer ตั้งค่าต่าง ๆ ในการวัดสมบัติ C-V เหมือนในหัวข้อ 3.1.4 จากนั้นทำการวัดและบันทึกค่าสมบัติ I-V ในสารละลาย pH-buffer ค่า pH ต่าง ๆ ($7 \rightarrow 4 \rightarrow 7 \rightarrow 10 \rightarrow 7$ ตามลำดับ) และนำมาเขียนกราฟ เพื่อหาค่าการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบส (หน่วยเป็น mV/pH) ฮีสเทอรีซิส (หน่วยเป็น mV) และ จุ่มชิ้นงานในสารละลาย pH buffer ค่า 7 ทั้งไว้นาน 10 ชั่วโมงพร้อมบันทึกค่าอัตโนมัติทุก ๆ ครึ่งชั่วโมงเพื่อหาค่าอัตราการดริฟท์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 การสร้างอุปกรณ์ ISFET

การออกแบบโครงสร้างของอุปกรณ์ ISFET จะคล้ายกับ MOSFET ต่างกันที่ไม่มีชั้นของเกต โลหะบนฉนวนออกไซด์ ขั้วซอส และฐานรองถูกต่อร่วมกันด้วยอะลูมิเนียม ตัวอุปกรณ์ ISFET ที่ออกแบบมีหลักการทำงานเหมือนกับ n-channel MOSFET โดยขั้วซอส และเดรนถูกเติมสารเจือด้วย อาร์เซนิก (n^+) และฐานรองที่เป็นขั้วต่อถูกเติมสารเจือด้วยโบรอน (p^+) รายละเอียดภายในแผ่นผังแบบประกอบด้วย 2 ส่วนสำคัญ คือ

- (1) ชุดโครงสร้างทดสอบระดับไมครอน ประกอบด้วย
 - Cross Bridge Kelvin (CBK) สำหรับตรวจวัด ความต้านทานรอยต่อระหว่างชั้นโลหะกับสารกึ่งตัวนำชนิดพีและเอ็น
 - รอยต่อพีเอ็น สำหรับตรวจวัดกระแสรั่วบริเวณรอยต่อพีเอ็น
 - อุปกรณ์มอสเฟต สำหรับเปรียบเทียบการทำงานของอุปกรณ์ ISFET
- (2) อุปกรณ์ ISFET ขนาดของแชนแนลมีความยาว L เท่ากับ $100 \mu\text{m}$ ระยะความกว้าง W มีค่าเป็น $2,000 \mu\text{m}$ และมีขนาดของขั้วไฟฟ้าทั้งสองเป็น $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$



รูปที่ 3.10 ตัวอย่างแบบลวดลายจากโปรแกรม Ledit Version15

(ก) ชุดโครงสร้างทดสอบระดับไมครอน

(ข) อุปกรณ์ ISFET

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.1 การออกแบบลวดลาย และสร้างกระจกต้นแบบสำหรับการสร้างอุปกรณ์ ISFET

ใช้โปรแกรม Ledit Version15 สำหรับการออกแบบลวดลายชั้นต่าง ๆ จำนวน 7 ชั้น คือ

- 1) Active layer สำหรับกำหนดพื้นที่ ๆ ใช้ทำอุปกรณ์
- 2) P-Active layer สำหรับกำหนดพื้นที่เจือสารชนิดพี เพื่อเชื่อมต่อขั้วขอสเข้ากับฐานรองรับ
- 3) N-Active layer สำหรับกำหนดพื้นที่เจือสารชนิดเอ็น เพื่อสร้างขั้วขอส และเดรน
- 4) Contact layer สำหรับกำหนดพื้นที่ ๆ ต่อชั้นฟิล์มโลหะเข้ากับสารกึ่งตัวนำ
- 5) Metal layer สำหรับกำหนดพื้นที่ ๆ เป็นขั้วไฟฟ้าโลหะ
- 6) Gate opening layer สำหรับกำหนดพื้นที่ ๆ ใช้เป็นเกต ควบคุมสนามไฟฟ้าของอุปกรณ์
- 7) Pad layer สำหรับกำหนดพื้นที่ชั้นฟิล์มโลหะเพื่อทำการเชื่อมต่อลวดทองกับแผ่น PCB

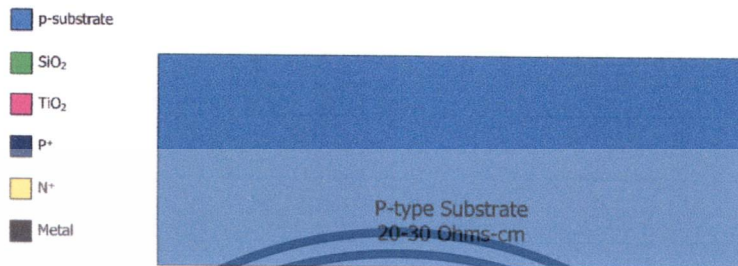


รูปที่ 3.11 แผ่นกระจกต้นแบบสำหรับถ่ายลวดลายวงจรลงบนเวเฟอร์ซิลิคอนขนาด 6 นิ้ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2 กระบวนการผลิตอุปกรณ์ ISFET

อุปกรณ์ ISFET ที่ทำกระบวนการผลิตเป็นแบบ N-channel enhancement (normally-off) ใช้ฐานรองรับเป็นแผ่นซิลิคอนระนาบ (100) ขนาด 6 นิ้ว ค่าความต้านเชิงแผ่นอยู่ในช่วง 20-30 Ohms-cm ทำการล้างทำความสะอาดแผ่นซิลิคอน



รูปที่ 3.12 แผ่นฐานรองรับซิลิคอนระนาบ (100)

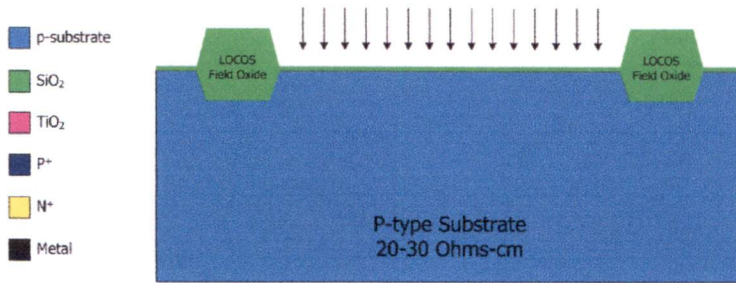
กำหนดพื้นที่ ๆ จะสร้าง Local Oxidation of Silicon (LOCOS) ด้วยกระบวนการถ่ายแบบด้วยกระจกต้นแบบแผ่นที่ 1 สกัดลาย Active layer สร้างเป็น $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ -Hard mask เพื่อสร้างชั้น LOCOS ทำหน้าที่แยกอุปกรณ์แต่ละตัวออกจากกันในเชิงไฟฟ้า โดยกรอบเวเฟอร์ที่อุณหภูมิ $1,000^\circ\text{C}$ ภายใต้บรรยากาศออกซิเจนบริสุทธิ์ ปกติเกิดขึ้นออกไซด์ขึ้นประมาณ 54% ของความหนาของชั้นออกไซด์จะอยู่ที่เหนือผิวของซิลิคอน ส่วนอีก 46% ของความหนาของชั้นออกไซด์จะอยู่ที่เหนือซิลิคอนเดิม ดังแสดงในรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.13 ภาพตัดขวางอุปกรณ์เมื่อสร้างชั้น LOCOS

ขั้นตอนต่อไปเป็นขั้นตอนการกำหนดค่าแรงดันขีดเริ่มของอุปกรณ์ ISFET ทำการสร้างชั้นออกไซด์บาง ๆ ประมาณ 25 nm เพื่อป้องกันผิวหน้าซิลิคอนจากการยิงฝังประจุ As หลังจากยิงฝังประจุ As ที่ความเข้มข้น $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ด้วยพลังงาน 50 keV ทำการอบแอสทิลเพื่อให้ประจุ As กระจายบนผิวหน้าซิลิคอนอย่างสม่ำเสมอที่อุณหภูมิ 900°C นาน 30 min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



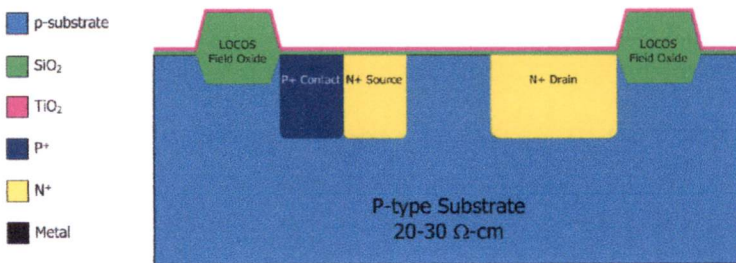
รูปที่ 3.14 ภาพตัดขวางอุปกรณ์เมื่อยังฝังประจุ As ผ่านชั้นออกไซด์บาง ๆ ทั่วทั้งแผ่นเวเฟอร์

สร้างขั้วไฟฟ้าซอสและเดรนให้กับอุปกรณ์ ISFET โดยเริ่มจากกำหนดบริเวณ สำหรับสร้างสารกึ่งตัวนำชนิดพี โดยใช้กระบวนการถ่ายแบบด้วยกระจกต้นแบบแผ่นที่ 2 ลวดลาย P-Active layer จากนั้นฝังประจุ BF₂ ที่ความเข้มข้น 5X10¹⁵ cm⁻² ด้วยพลังงาน 70 keV ล้างน้ำยาไวแสงออก แล้วทำการกำหนดบริเวณ สำหรับสร้างสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น โดยใช้กระบวนการถ่ายแบบด้วยกระจกต้นแบบแผ่นที่ 3 ลวดลาย N-Active layer จากนั้นฝังประจุ As ที่ความเข้มข้น 5X10¹⁵ cm⁻² ด้วยพลังงาน 100 keV ภายหลังจากการล้างน้ำยาไวแสงออกเรียบร้อยแล้ว ทำการอบแอสลิลเพื่อให้ประจุ BF₂ และ As กระจายตัวในเนื้อซิลิคอนอย่างสม่ำเสมอที่อุณหภูมิ 900 °C นาน 40 min



รูปที่ 3.15 ภาพตัดขวางอุปกรณ์เมื่อสร้างรอยต่อ พีเอ็น สำหรับสร้างขั้วไฟฟ้าซอส เดรน

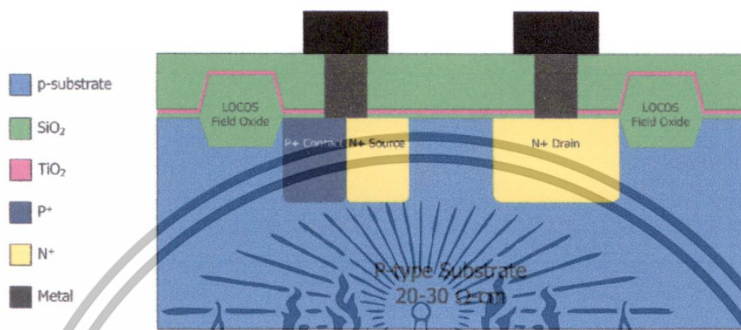
ขั้นตอนต่อไปเป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญมาก คือ การสร้างชั้นเกตออกไซด์ TiO₂/SiO₂ โดยเริ่มจากสร้างชั้นออกไซด์คุณภาพสูงด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบแห้ง (Dry oxidation) จากนั้นสร้างฟิล์มบาง TiN ด้วยเครื่อง ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง แล้วนำไปอบแอสลิลในบรรยากาศไนโตรเจน ได้ชั้นฟิล์ม TiO₂ เป็นชั้นเกตออกไซด์และทำหน้าที่เป็น pH-sensing membrane



รูปที่ 3.16 ภาพตัดขวางอุปกรณ์ภายหลังการสร้างฟิล์ม TiO₂ สำหรับเป็น pH-sensing membrane

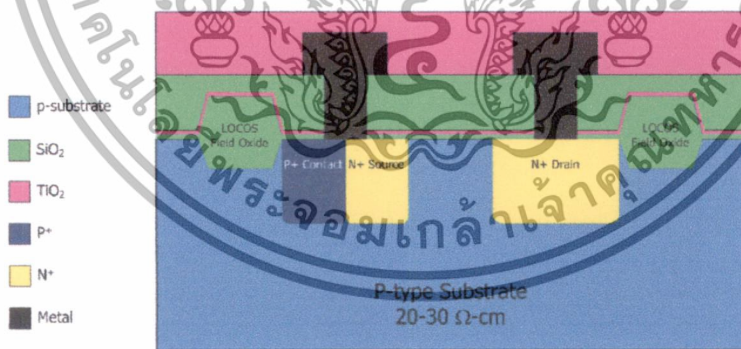
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สร้างชั้นออกไซด์คลุมอุปกรณ์ ISFET ที่สร้างเสร็จแล้ว ด้วยเทคนิคการปลูกออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PE-CVD) จากนั้นกำหนดบริเวณสำหรับเชื่อมต่อชั้นโลหะเพื่อทำเป็นขั้วไฟฟ้า โดยใช้กระบวนการถ่ายแบบด้วยกระจกต้นแบบแผ่นที่ 4 ลวดลาย Contact layer จากนั้นทำการกัดชั้นฟิล์มออกไซด์ไปจนถึงชั้นซิลิคอน ทำการสร้างชั้นฟิล์มโลหะ Al เชื่อมเข้ากับบริเวณที่เป็นขั้วไฟฟ้าซอส และเดรน สร้างลวดลายโลหะโดยใช้กระบวนการถ่ายแบบด้วยกระจกต้นแบบแผ่นที่ 5 ลวดลาย Metal layer และกับโลหะ Al ส่วนที่ไม่ต้องการออกดั่งแสดงในรูปที่ 3.17



รูปที่ 3.17 ภาพตัดขวางอุปกรณ์ภายหลังการสร้างขั้วโลหะไฟฟ้า

สร้างชั้นฟิล์มป้องกันความชื้น (Passivation layer) ให้กับอุปกรณ์ ISFET ชั้นฟิล์มดังกล่าวสร้างชั้นฟิล์ม Si_3N_4 ที่อุณหภูมิต่ำด้วยเครื่อง PE-CVD มีความสำคัญช่วยให้ชั้นฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำด้านล่างไม่สัมผัสกับอากาศโดยตรง จึงไม่เกิดการเสื่อมสภาพของชั้นฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำจากปรากฏการณ์ออกซิเดชัน

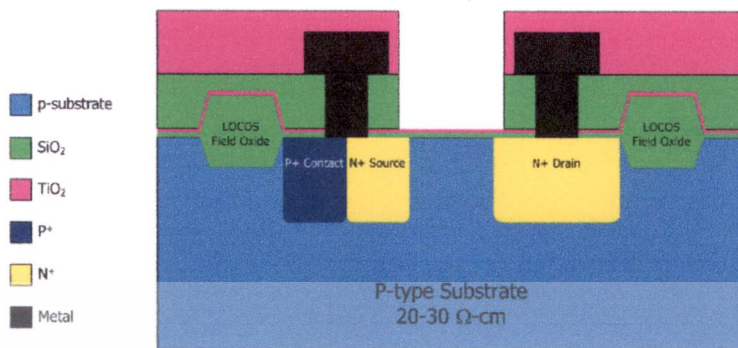


รูปที่ 3.18 ภาพตัดขวางอุปกรณ์ภายหลังการสร้างชั้นป้องกันความชื้น

ขั้นตอนต่อไปเป็นการเปิดพื้นผิว pH-sensing membrane ซึ่งเป็นส่วนที่สัมผัสกับสารละลาย ทำหน้าที่ตรวจวัดปริมาณไฮโดรเจนไอออนในสารละลาย เริ่มจากกำหนดบริเวณ สำหรับการกัดเป็นพื้นที่เกิด โดยใช้กระบวนการถ่ายแบบด้วยกระจกต้นแบบแผ่นที่ 6 ลวดลาย Gate opening layer หลังทำลวดลายเสร็จ ทำการกัดชั้นฟิล์ม Si_3N_4 ออกด้วยกระบวนการกัดแห้งด้วยพลาสมา จากนั้นกัดฟิล์ม SiO_2 ออกในช่วงแรกด้วยกระบวนการกัดแห้งด้วยพลาสมาเช่นเดียวกัน เมื่อเหลือฟิล์มบาง SiO_2 บน

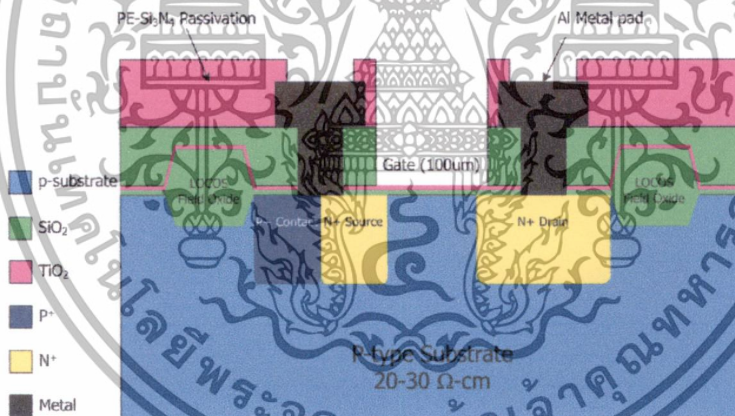
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผิวหน้าฟิล์มบาง TiO_2 ประมาณ 300 nm ใช้สารละลาย Buffered oxide etch (BOE) ในการกัดชั้น SiO_2 ให้หมดอย่างสม่ำเสมอทั้งแผ่นเวเฟอร์ดังแสดงในรูปที่ 3.19



รูปที่ 3.19 ภาพตัดขวางอุปกรณ์ภายหลังการเปิดผิวหน้าถึงชั้นฟิล์ม TiO_2

ขั้นตอนสุดท้ายในกระบวนการผลิตคือ การเปิดชั้น $PE-Si_3N_4$ บริเวณขั้วโลหะไฟฟ้า Al สำหรับเชื่อมต่อเส้นลวดทองกับแผ่น PCB ภายนอก โดยกำหนดบริเวณ สำหรับเปิดช่องขั้วโลหะไฟฟ้า Al โดยใช้กระบวนการถ่ายแบบด้วยกระจกต้นแบบแผ่นที่ 7 ลวดสาย Pad layer จากนั้นทำกระบวนการกัดชั้นฟิล์ม Si_3N_4 ออกด้วยกระบวนการกัดแห้งด้วยพลาสมา



รูปที่ 3.20 ภาพตัดขวางอุปกรณ์ ISFET ที่มีฟิล์มบาง TiO_2 เป็นชั้น pH-sensing membrane

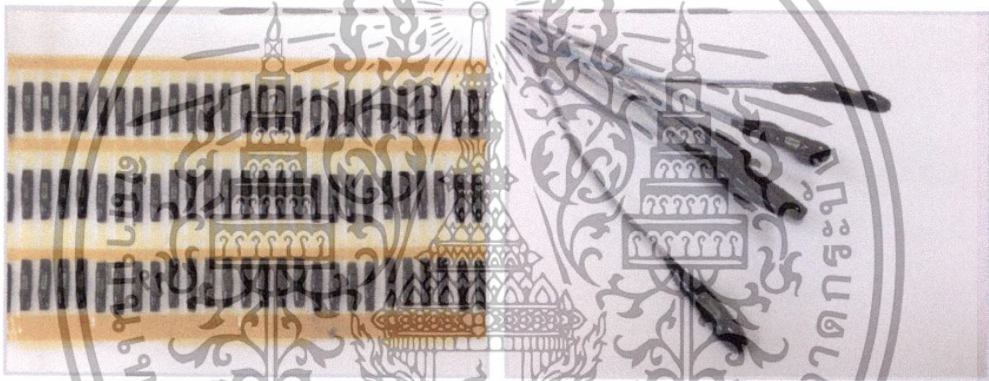
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 การตรวจสอบสมบัติเฉพาะของอุปกรณ์ ISFET

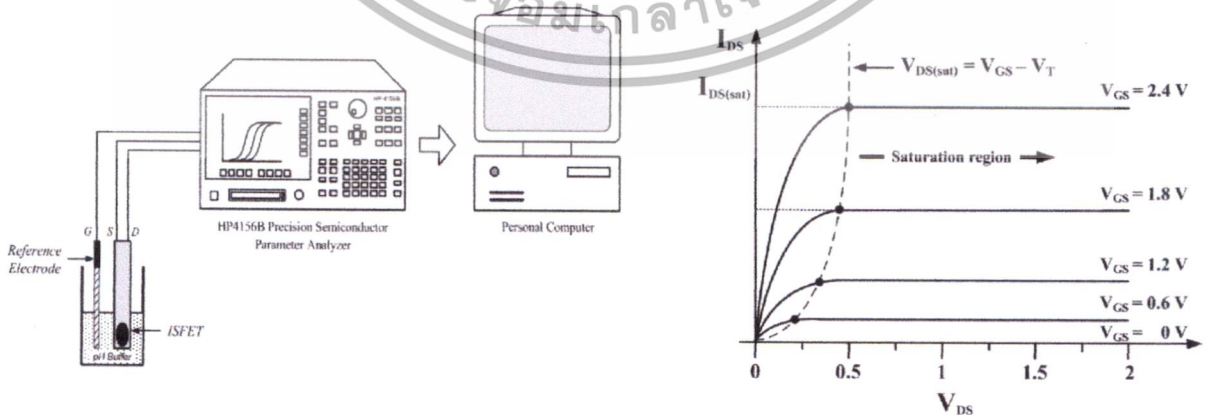
3.4.1 การวัดสมบัติกระแส-แรงดันของอุปกรณ์ ISFET

การทดลองในหัวข้อนี้มีวัตถุประสงค์ เพื่อต้องพิจารณาการทำงานของตัวอุปกรณ์ ISFET โดยพิจารณาผลของแรงดันที่ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง หรือแรงดันขั้วเกต V_{GS} กับแรงดันเดรน V_{DS} ที่มีผลต่อกระแสเดรน I_{DS} เพื่อที่จะสามารถแบ่งย่านการทำงาน และเปรียบเทียบผลการทำงานของตัวอุปกรณ์ในย่านต่างๆ

นำตัวอุปกรณ์ ISFET ที่ผ่านการวัดปริมาณกระแสรั่วเรียบร้อยแล้ว มาทำการวัดคุณสมบัติกระแส-แรงดัน (I_{DS} - V_{DS}) ในสารละลายตัวอย่างค่า pH 7 โดยป้อนแรงดัน V_{DS} จาก 0 - 2 V แล้ววัดค่ากระแส I_{DS} ที่แรงดันเกต V_{GS} คงที่เท่ากับ 0, 0.6, 1.2, 1.8 และ 2.4 V ระบบการวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าของกระแส-แรงดัน แสดงดังในรูปที่ 3.22 จากความสัมพันธ์ระหว่างกระแส I_{DS} และแรงดัน V_{DS} สามารถนำไปวิเคราะห์และพิจารณาการทำงานของอุปกรณ์ ISFET ในย่านต่างๆได้ด้วยสมการ $V_{DS(sat)} = V_{GS} - V_T$



รูปที่ 3.21 อุปกรณ์ ISFET หลังกระบวนการหุ้มกั้นน้ำเรียบร้อยแล้ว

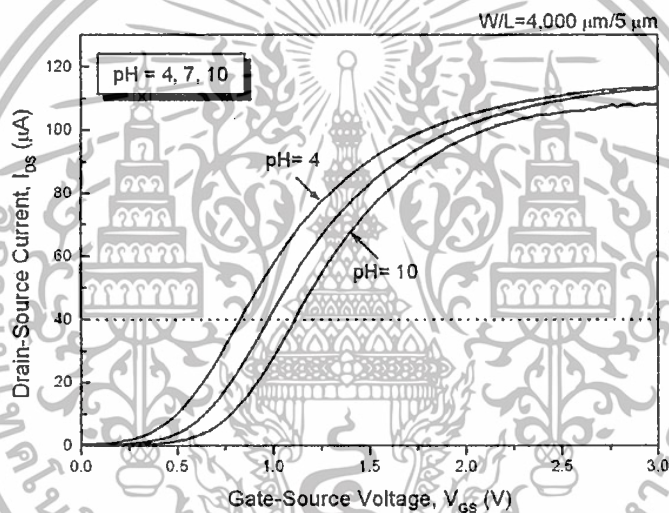


รูปที่ 3.22 การเซตระบบวัดสมบัติ I-V ของอุปกรณ์ ISFET และ
ย่านการทำงานของอุปกรณ์ ISFET ที่แรงดันเกตคงที่ค่าต่างๆ

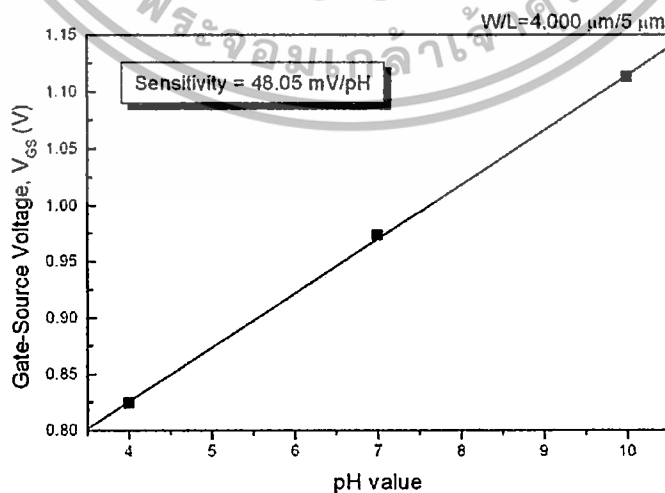
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.2 การวัดการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบส (pH Sensitivity) และช่วงการทำงาน (pH-range)

การทดลองในหัวข้อนี้มีวัตถุประสงค์ เพื่อต้องการทราบผลการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบส ของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นฟิล์มบาง TiO_2 เป็น pH-sensing membrane ทำการวัดสมบัติ I_{DS} - V_{GS} โดยป้อนแรงดัน V_{DS} คงที่อยู่ที่ 300 mV ในสารละลาย pH-buffer ค่า pH ต่าง ๆ (1.68->4.00->7.00->9.00->10.00->12.45 ตามลำดับ) และนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง I_{DS} และ V_{GS} ดังแสดงตัวอย่างดังรูปที่ 3.23 จากนั้นสามารถหาค่าการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบส (หน่วยเป็น mV/pH) เช่น เลือกคงที่กระแส I_{DS} ที่ 40 μA ทำการลากเส้นประขนานแกน X ตัดกับเส้นกราฟ I_{DS} ทั้ง 3 เส้น ณ ตรงจุดตัดแต่ละจุดลากเส้นตรงขนานกับแกน Y ลงมาตัดแกน X เพื่อหาค่า V_{GS} ของจุดนั้น ๆ นำค่า V_{GS} ที่ได้เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH กับ V_{GS} ดังแสดงในตัวอย่างรูปที่ 3.24 พบว่ามีความสัมพันธ์แบบเชิงเส้น ค่าความชันที่ได้ คือ ค่าการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบส



รูปที่ 3.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ I_{DS} - V_{GS} ของอุปกรณ์ ISFET ในสารละลาย pH-buffer ค่าต่าง ๆ

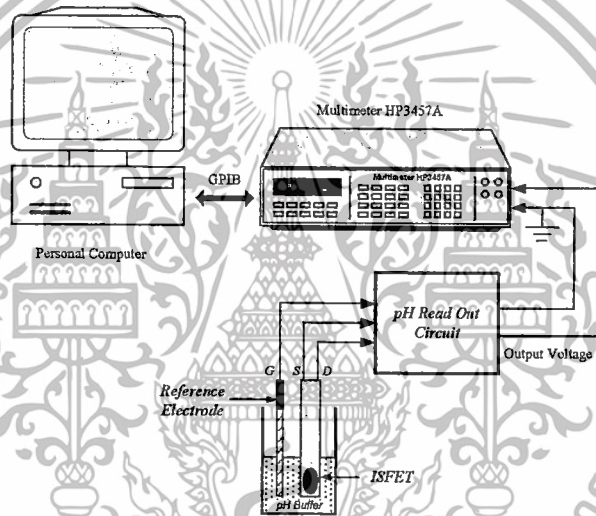


รูปที่ 3.24 กราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่า pH กับ V_{GS} ของอุปกรณ์ ISFET

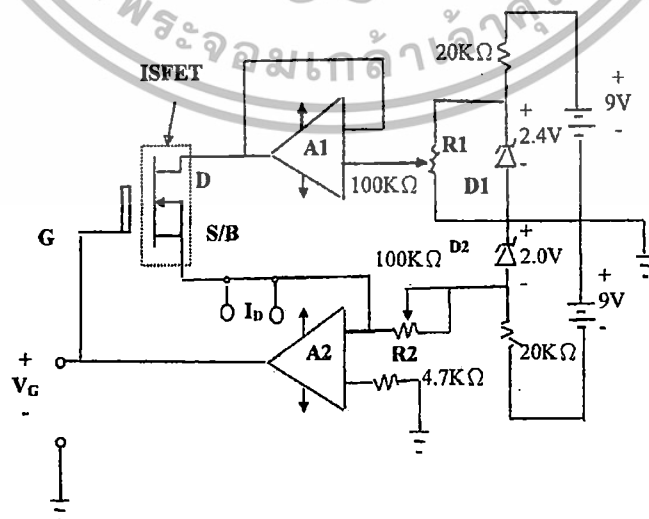
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.3 ฮีสเทอรีซิส (Hysteresis)

การทดลองในหัวข้อนี้มีวัตถุประสงค์ เพื่อต้องการทราบผลของฮีสเทอรีซิสซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ถึงความคลาดเคลื่อนจากการวัดที่เกิดจากตัวอุปกรณ์ ISFET สามารถหาได้โดยนำตัวอุปกรณ์ ISFET แช่ในสารละลายตัวอย่างที่เป็นกลางทางไฟฟ้าเพื่อให้ตัวอุปกรณ์มีเสถียรภาพ และสมดุลทางอุณหภูมิ จากนั้นต่ออุปกรณ์เข้ากับระบบการวัดฮีสเทอรีซิส ดังแสดงในรูปที่ 3.25 และในรูปที่ 3.26 แสดงรายละเอียดของวงจรอ่านค่าอุปกรณ์ ISFET โดยที่วงจรรอ่านค่า pH จะป้อนแรงดัน V_{DS} คงที่เท่ากับ 0.2 V กระแส I_{DS} คงที่เท่ากับ 40 μA ให้กับตัวอุปกรณ์ ISFET และมีขั้วไฟฟ้าอ้างอิงต่อร่วมกับวงจรรอ่านค่า pH แสดงดังรูปที่ 3.25 เมื่อ R_1 ทำหน้าที่เป็นตัวปรับค่าแรงดัน V_{DS} และ R_2 ทำหน้าที่เป็นตัวปรับค่ากระแส I_{DS} และมีสัญญาณป้อนกลับจากออปแอมป์ A_2 ไปยังขั้วไฟฟ้าอ้างอิงทำให้แรงดัน V_{GS} มีเปลี่ยนแปลงขณะทำการวัดในสารละลายค่า pH ที่ต่างกัน เช่น $pH = 7 \rightarrow 10 \rightarrow 7 \rightarrow 4 \rightarrow 7$ ตัวอย่างกันวัดแสดงในรูปที่ 3.57

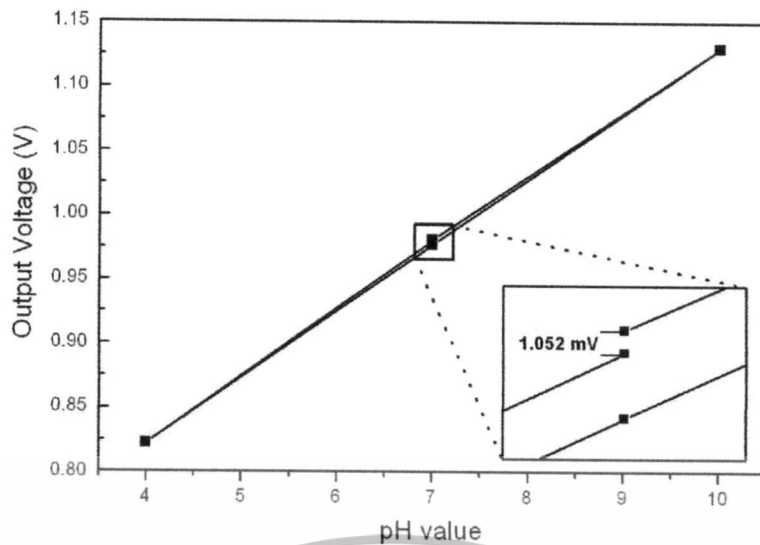


รูปที่ 3.25 การเซตระบบวัดฮีสเทอรีซิส



รูปที่ 3.26 วงจรอ่านค่าของอุปกรณ์ ISFET

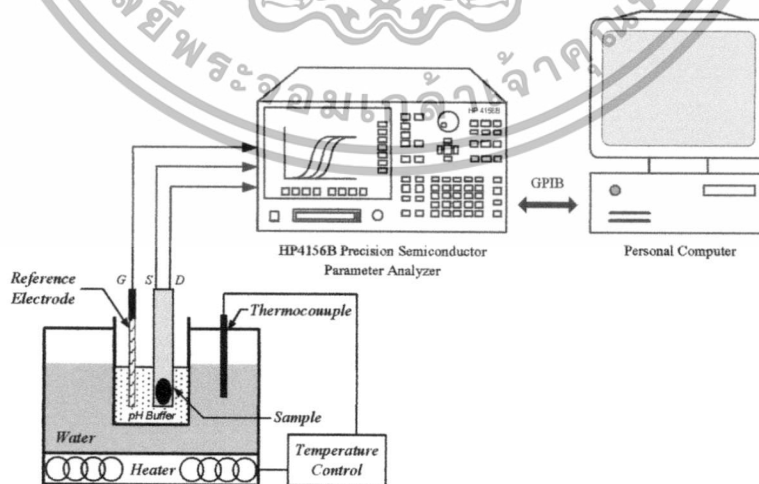
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.27 ลักษณะฮิสเตอร์รีซิสของรอบการวัดเริ่มจากสารละลายตัวอย่างค่า pH 7-10-7-4-7

3.4.4 สัมประสิทธิ์อุณหภูมิของการตอบสนองต่อค่ากรด-เบส (Temperature Coefficient of sensitivity)

การทดลองในหัวข้อนี้มีวัตถุประสงค์ เพื่อต้องการทราบถึงผลกระทบของอุณหภูมิที่มีผลต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้า ค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิ และการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบสของอุปกรณ์ ISFET ในสารละลายตัวอย่างค่า pH ต่างๆ โดยนำตัวอุปกรณ์ ISFET ทำการวัดคุณสมบัติกระแส-แรงดัน โดยต่อเข้ากับระบบการวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าดังแสดงในรูปที่ 3.28 ป้อนแรงดัน V_{GS} ตั้งแต่ 0-2 V เมื่อแรงดัน V_{DS} มีค่าคงที่เท่ากับ 300 mV ทดสอบในสารละลายตัวอย่างค่า pH 4 7 และ 10 ที่อุณหภูมิ 25 35 45 และ 55 °C จากนั้นเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันเกิดกับอุณหภูมิ เพื่อนำไปคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิและค่าการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบสที่อุณหภูมิต่างๆ ต่อไป



รูปที่ 3.28 การเซตระบบวัดสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของการตอบสนองกรด-เบส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.5 อัตราการดริฟ (Drift rate)

การทดลองในหัวข้อนี้มีวัตถุประสงค์ เพื่อต้องการทราบความสัมพันธ์ของแรงดันเอาต์พุท หรือแรงดันเกตที่เปลี่ยนแปลงไป เนื่องจากระยะเวลาของการวัด โดยการนำตัวอุปกรณ์ ISFET มาทำความสะอาดบริเวณของชั้นเมมเบรนที่ไวต่อไอออนด้วยน้ำที่มีความบริสุทธิ์สูง (Ultra Deionized Water: UDI) ก่อนนำมาทดสอบเพื่อเป็นการลดปริมาณไอออนชนิดต่าง ๆ ที่บริเวณผิวหน้าของเมมเบรนที่ไวต่อไอออน ให้มีค่าเป็นกลางทางไฟฟ้ามากที่สุดก่อนเริ่มทำการทดสอบ

การทดสอบอัตราการดริฟ เป็นการวัดคุณสมบัติของแรงดันเกตเทียบกับระยะเวลาของการวัด ซึ่งได้ทดสอบในสารละลายตัวอย่างค่า pH 7 ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 10 ชั่วโมง ด้วยเครื่องวัด Multimeter HP3457A ต่ออยู่กับวงจรอ่านค่า pH (pH Read Out Circuit) และเก็บข้อมูลด้วยระบบคอมพิวเตอร์ร่วมกับโปรแกรม Labview



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

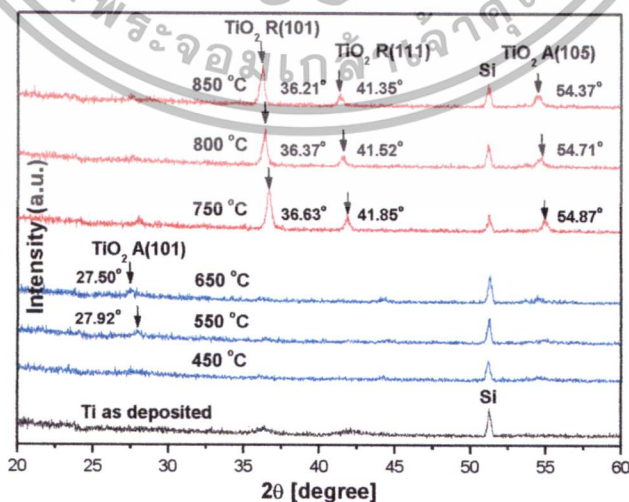
สมบัติของฟิล์มบาง TiO_2 ที่ใช้เป็นเมมเบรนตัวตรวจวัดค่ากรด-เบส ความไวสูง คือ ฟิล์มบาง TiO_2 ที่ปลูกได้ต้องมีการจัดเรียงตัวเป็นโครงผลึกที่มีเสถียรภาพสูง มีการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบสดี มีอัตราการดริฟต์ต่ำ และสามารถผลิตได้ด้วยสายการผลิต CMOS 0.8 ไมครอน เพื่อให้ได้ฟิล์มที่มีสมบัติตามที่ต้องการ ด้วยเครื่องจักรในสายการผลิต CMOS 0.8 ไมครอน จึงเลือกใช้เครื่องจักรในสายการผลิต 2 ตัว คือ สปีดเตอริงที่สามารถสร้างฟิล์มบาง Ti และ TiN ได้ร่วมกับเตาเพอร์เนส ในการหาเงื่อนไขการสร้างฟิล์มบาง TiO_2 ที่เหมาะสมในการใช้เป็นเมมเบรนตัวตรวจวัดค่ากรด-เบส ความไวสูง

ขั้นตอนการตรวจสอบสมบัติเฉพาะด้านต่าง ๆ ของฟิล์มบางที่ปลูกได้เริ่มจาก การศึกษาการจัดเรียงตัวเป็นโครงผลึกของฟิล์มบางด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ การตรวจสอบลักษณะทางพื้นผิวของฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด การตรวจสอบองค์ประกอบของฟิล์มบางด้วยเครื่องไอเจืออิเล็กตรอน และตรวจสอบการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบสและอัตราการดริฟต์ด้วยโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ

4.1 การตรวจสอบสมบัติด้านต่าง ๆ ของฟิล์มบาง TiO_2

4.1.1 ฟิล์มบาง TiO_2 ที่สร้างโดยการแอนนิลฟิล์มบาง Ti ที่อุณหภูมิค่าต่าง ๆ

จากรูปที่ 4.1 เมื่อทำการตรวจวิเคราะห์ลักษณะความเป็นผลึกของฟิล์มบาง Ti ที่เตรียมขึ้นก่อนและหลังการแอนนิลที่อุณหภูมิต่าง ๆ ด้วยเครื่อง X-ray Glancing Angle Diffraction (XRD) พบว่าฟิล์มบาง Ti ที่สร้างจากเครื่อง ดีซี แมกนีตรอนสปีดเตอริง ก่อนการแอนนิลมีโครงสร้างเป็นแบบ Amorphous ภายหลังจากการแอนนิลฟิล์มบาง Ti ภายใต้อากาศที่ความดัน N_2 ที่ความดัน 1 atm



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง TiO_2

ที่สร้างโดยการแอนนิลฟิล์มบาง Ti ที่อุณหภูมิค่าต่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในช่วงอุณหภูมิ 550°C-650°C พบว่าการแอลนิตฟิล์มบาง Ti ที่อุณหภูมิ 550°C เริ่มปรากฏพีค XRD ที่มุม 27.92 องศา ซึ่งแสดงถึงการจัดเรียงตัวเป็นผลึกของ TiO₂ โครงสร้าง Anatase ในระนาบ (101) สาเหตุที่มี O อะตอมเข้าทำปฏิกิริยากับฟิล์มบาง Ti เกิดจากการแอลนิตฟิล์มบาง Ti ภายใต้บรรยากาศ N₂ ที่ไม่ได้ควบคุมความดันในระบบให้อยู่ในระดับต่ำกว่าความดันบรรยากาศ คือเป็นการทำกระบวนการแอลนิตภายใต้ความดันบรรยากาศ ฉะนั้น O₂ ในบรรยากาศสามารถปนเปื้อนเข้ามาในระบบได้ และเนื่องจากก๊าซ O₂ มีความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาได้มากกว่าก๊าซ N₂ ซึ่งเป็นก๊าซเฉื่อย และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแอลนิตขึ้นเป็น 650°C พบพีคของ TiO₂ โครงสร้าง Anatase ในระนาบ (101) มีการเลื่อนไปในทิศทางมุม (2-theta) ที่น้อยลง คือ 27.50

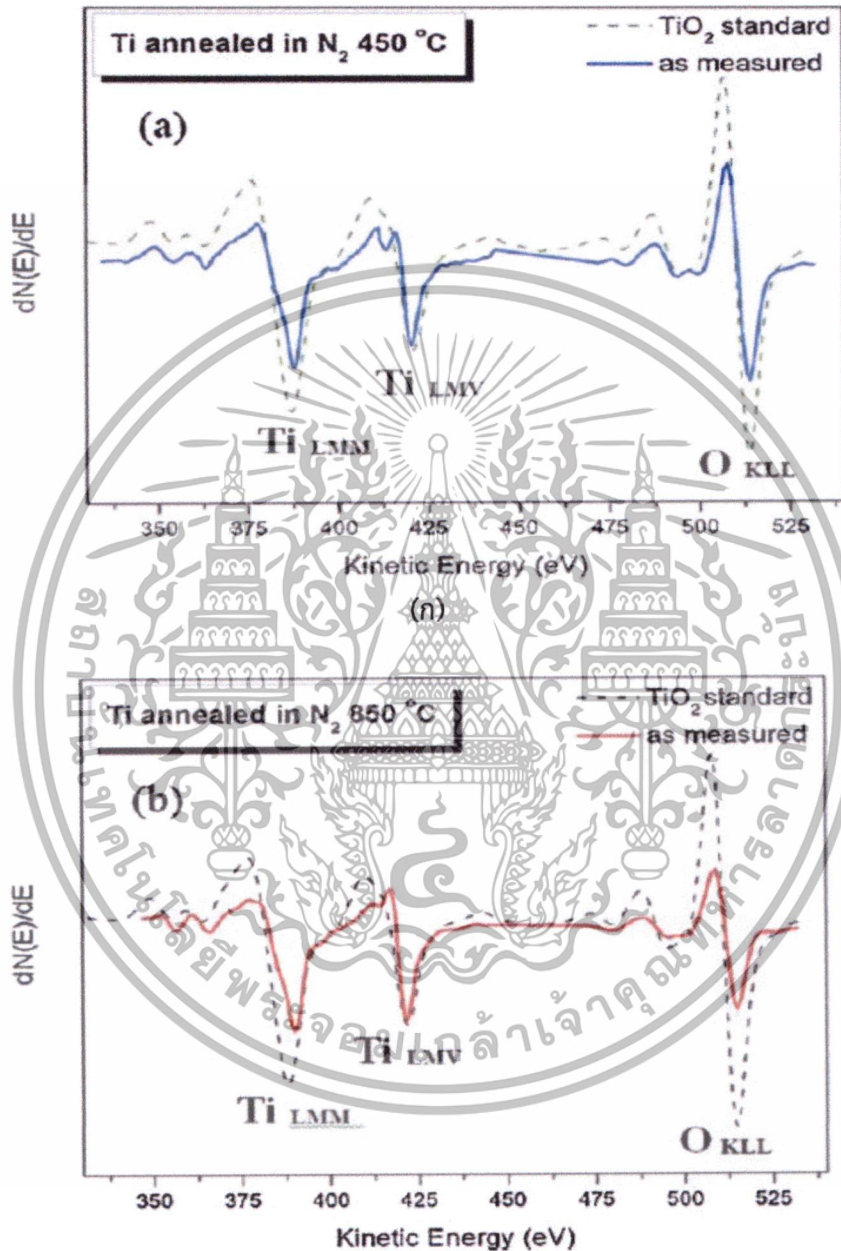
จากนั้นเมื่อให้อุณหภูมิแอลนิตที่สูงขึ้นในช่วง 750-850°C กับฟิล์มบาง Ti พบว่าการแอลนิตที่อุณหภูมิสูง 750 °C ฟิล์มบาง TiO₂ มีการเปลี่ยนเฟสไปจากเดิม คือ พบพีค XRD ที่มุม 36.62, 41.85 และ 54.87 องศา แสดงถึงการจัดเรียงตัวเป็นผลึกแบบ polycrystalline ของ TiO₂ มีโครงสร้างแบบ Rutile ในระนาบ R(101), R(111) และแบบ Anatase ในระนาบ A(105) ผสมกันอยู่ในเนื้อฟิล์ม ตั้งข้อสังเกตว่าการจัดเรียงแบบ Rutile ในระนาบ R(101) มีความหนาแน่นมากที่สุดในการสร้างฟิล์มเงินไอซี เนื่องจากความมีความสูงของพีค XRD สูงสุด ลำดับต่อไปเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการแอลนิตสูงขึ้นเป็น 800 และ 850 °C ตามลำดับ พบว่าพีค XRD ที่มุมต่าง ๆ ในลักษณะเดิม แต่มีการเลื่อนตำแหน่งของทุกพีคไปยังมุมที่น้อยลง ทำให้ทราบว่ามีการเลื่อนตำแหน่งของพีค XRD ไปยังมุมที่น้อยลงนั้นแสดงให้เห็นถึงค่าคงที่แลตทิซในโครงผลึกเพิ่มมากขึ้น กล่าวคือมีการขยายตัวของโครงผลึกอันเนื่องมาจาก เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิการแอลนิตให้กับฟิล์มบาง Ti ให้สูงขึ้น ผลของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นทำให้ O อะตอมสามารถแพร่เข้าไปในเนื้อฟิล์มได้มากขึ้น เกิดการขยายตัวของแลตทิซในโครงผลึก TiO₂ [43, 44]



รูปที่ 4.2 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง TiO₂ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด ที่สร้างโดยการแอลนิตฟิล์มบาง Ti ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

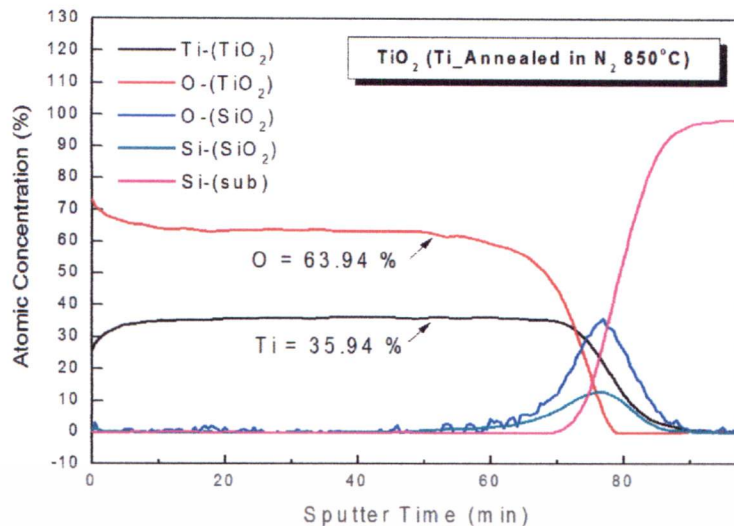
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อมูลจากรูปที่ 4.2 แสดงให้เห็นลักษณะเม็ดผลึกของฟิล์มบาง TiO_2 ที่มีการขยายขนาดขึ้นเมื่อได้รับการแอนนิลที่อุณหภูมิสูงขึ้น โดยแบ่งพิจารณาเป็น 2 ช่วงอุณหภูมิ คือ ช่วงอุณหภูมิ 450°C - 650°C มีขนาดเม็ดผลึกอยู่ในระดับต่ำกว่า 50 nm ช่วงอุณหภูมิ 750°C - 850°C ขนาดเม็ดผลึกขยายใหญ่ขึ้นอย่างสม่ำเสมออยู่ในช่วง $50\text{-}100\text{ nm}$



(ข)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ค)

รูปที่ 4.3 องค์ประกอบของฟิล์มบาง TiO_2 ด้วยเครื่องไอเจอีเล็กตรอน ที่สร้างโดยการแอลนิตฟิล์มบาง Ti ที่อุณหภูมิค่าต่าง ๆ

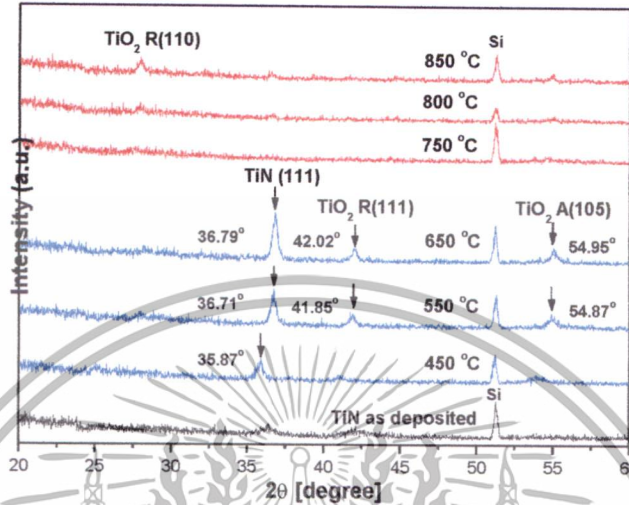
ข้อมูลจากรูปที่ 4.3 (ก) และ (ข) เป็นการใช้อุปกรณ์ไอเจอีเล็กตรอนช่วยยืนยัน องค์ประกอบของพื้นผิวฟิล์มบาง TiO_2 ที่สร้างได้สอดคล้องกับข้อมูล XRD โดยเส้นประแสดงถึง ลักษณะสเปกตรัมไอเจอีของ TiO_2 มาตรฐาน ส่วนเส้นทึบเป็นสเปกตรัมไอเจอีของฟิล์ม TiO_2 ที่ได้จากการแอลนิตฟิล์มบาง Ti ในบรรยากาศก๊าซ N_2 ความดัน 1 atm ที่อุณหภูมิ 450°C และ 850°C ผล ข้อมูล Auger transition ที่ได้ พบตำแหน่งการ transition ที่ Ti_{LMM} , Ti_{LMV} และ $\text{O}_{K\alpha}$ ยืนยันการมีอยู่ ของธาตุ TiO_2 บนพื้นผิวของฟิล์มบาง และสามารถยืนยันองค์ประกอบตลอดทั้งเนื้อฟิล์มโดยใช้การวัด โนโหมด Deep profile ของเครื่องไอเจอีเล็กตรอน พบว่าบริเวณผิวหน้าของชั้นฟิล์ม TiO_2 ที่สร้างขึ้นนั้นจะมีปริมาณ O สูงกว่าในเนื้อฟิล์มคือประมาณ 73% ส่วนในเนื้อฟิล์มจะมีปริมาณ O คงที่อยู่ ประมาณ 64% สำหรับปริมาณ Ti ของทั้งบริเวณผิวหน้าและในเนื้อฟิล์มเป็นปริมาณที่สอดคล้องกัน กับค่าปริมาณ O คือ มีปริมาณ Ti ประมาณ 25% ที่ผิวหน้าและ 36% ในเนื้อฟิล์ม

4.1.2 ฟิล์มบาง TiO_2 ที่สร้างโดยการแอลนิตฟิล์มบาง TiN ที่อุณหภูมิค่าต่าง ๆ

สำหรับฟิล์มบาง TiN ที่เตรียมขึ้น เมื่อตรวจวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่า ฟิล์มบาง TiN ก่อน การแอลนิตมีโครงสร้างเป็นแบบ Amorphous แต่เมื่อทำการแอลนิตที่อุณหภูมิ 450°C พบพีค XRD ที่มุม 35.87° ซึ่งแสดงถึงลักษณะการจัดเรียงตัวเป็นผลึกของ TiN โครงสร้างแบบ Cubic ในระนาบ (111) และเริ่มปรากฏพีคของ TiO_2 แบบรูไทล์ ในระนาบ (111) แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแอลนิต เป็น 550 และ 650°C พบว่าพีค XRD ของฟิล์มบาง TiN ระนาบ (111) มีการเลื่อนไปทางด้านมุมที่ มากขึ้น แสดงว่า lattice constant ของ TiN (111) มีค่าลดลง เนื่องมาจากเกิดการสูญเสียไนโตรเจน (nitrogen vacancy) [45] ในขณะที่อุณหภูมิสูงๆ อะตอมออกซิเจนก็มีโอกาสแทรกเข้าไปทำปฏิกิริยากับอะตอมไททาเนียม และจัดเรียงตัวเป็นผลึก TiO_2 แบบรูไทล์ ในระนาบ (111) และแบบอนาเทส ในระนาบ (105) ปะปนกันอยู่กับ TiN (111)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่อุณหภูมิแอนนัลสูงขึ้นไปจนถึงช่วง 750-850 °C เกิดการเปลี่ยนเฟสเนื่องจาก อะตอม ออกซิเจนแทรกเข้าทำปฏิกิริยากับอะตอม Ti ได้มากขึ้น เกิดเป็นโครงสร้าง TiO₂ แบบรูไทล์ ใน ระบาย (110) ในขณะที่เฟส TiN ลดลงอย่างชัดเจนดังแสดงในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง TiO₂ ที่สร้างโดยการแอนนัลฟิล์มบาง TiN ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

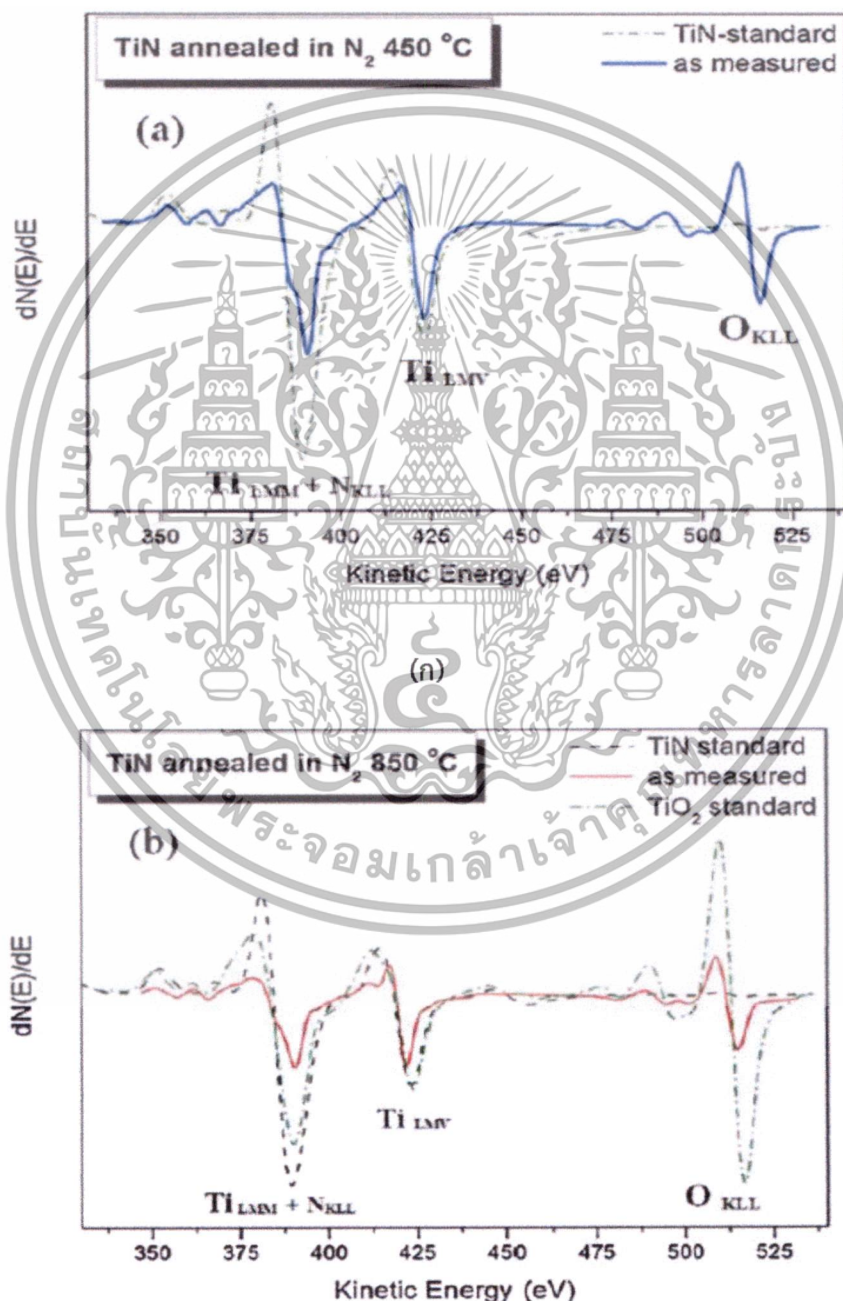


รูปที่ 4.5 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง TiO₂ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด ที่สร้างโดยการแอนนัลฟิล์มบาง TiN ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ข้อมูลจากรูปที่ 4.5 แสดงพื้นผิวฟิล์มบาง TiN ก่อนและหลังการแอนนัล เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแอนนัลให้สูงขึ้นพบว่าขนาดเม็ดผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น และตั้งแต่การแอนนัลฟิล์มบางที่อุณหภูมิ 550 °C ขึ้นไปสามารถเห็น ระดับความเข้มของโทนเม็ดผลึกที่ไม่เท่ากัน คล้ายกับว่ามีผลึกของสาร 2 ชนิดอยู่ร่วมกัน เมื่อพิจารณาภาพ FESEM ร่วมกับข้อมูล XRD ด้านบน ภาพที่เห็นน่าจะเป็นการผสมกัน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

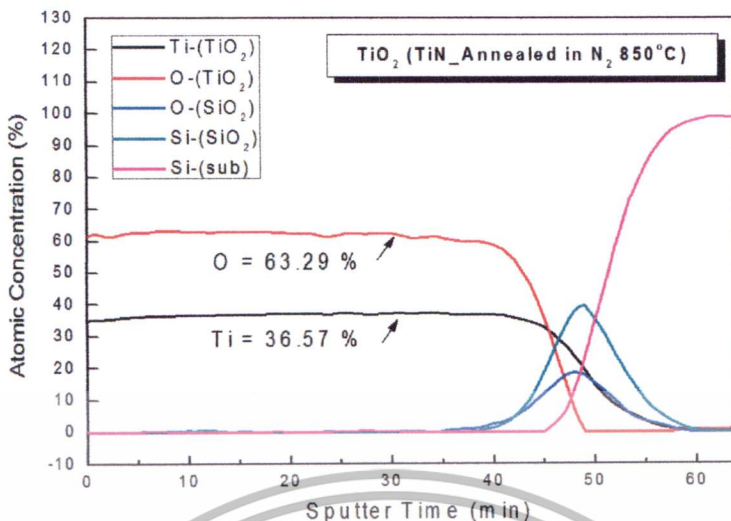
ระหว่างเม็ดผลึก TiN และ TiO₂ ขนาดเม็ดผลึกในช่วงอุณหภูมิแอนนัล 450°C-650°C มีขนาดอยู่ในระดับต่ำกว่า 50 nm และในช่วงอุณหภูมิ 750°C-850°C ขนาดเม็ดผลึกขยายใหญ่ขึ้นอย่างสม่ำเสมออยู่ในช่วง 50-100 nm

การตรวจสอบฟิล์มบาง TiO₂ ที่ได้จากการแอนนัลฟิล์มบาง TiN ที่อุณหภูมิการแอนนัลต่ำกว่า 450°C ด้วยเครื่องโอเจอร์อิเล็กตรอน คาดหวังว่าจะสามารถตรวจพบธาตุ N บนพื้นผิวฟิล์มบางแต่เนื่องจาก Auger transition ของ Ti_{LMM} และ N_{KLL} เกิดการซ้อนทับกันจึงไม่สามารถบอกถึงการมีอยู่ของธาตุ N ได้ ข้อมูลดังกล่าวสามารถบ่งบอกถึงการมีอยู่ของธาตุ Ti และ O ได้เท่านั้น ดังแสดงผลในรูปที่ 4.6 (ก)



(ก)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ค)
รูปที่ 4.6 องค์ประกอบของฟิล์มบาง TiO₂ ด้วยเครื่องไอเจอีเล็กตรอน
ที่สร้างโดยการแอลนิตฟิล์มบาง TiN ที่อุณหภูมิค่าต่าง ๆ

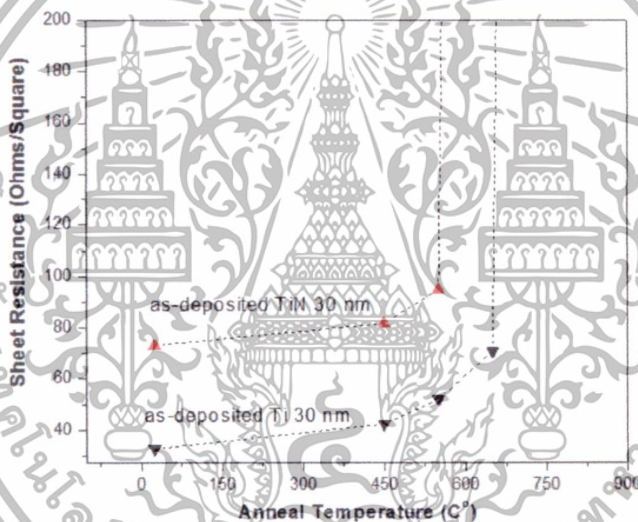
สำหรับการตรวจวัดองค์ประกอบของฟิล์มบาง TiN ที่อุณหภูมิการแอลนิตสูงช่วง 750-850°C ด้วยเครื่องไอเจอีเล็กตรอน พบว่าสอดคล้องกับผลการวัดด้วยเครื่อง XRD โดยแสดง Auger transition ในรูปที่ 4.6 (ข) และยืนยันองค์ประกอบในเนื้อฟิล์มบาง TiO₂ ที่ได้จากการแอลนิตฟิล์มบาง TiN ที่อุณหภูมิ 850°C ด้วยการวัดในโหมด Deep profile ของเครื่องไอเจอีเล็กตรอน พบปริมาณ O ประมาณ 63% และปริมาณ Ti ประมาณ 37% ตลอดทั้งบริเวณผิวหน้าและในเนื้อฟิล์ม ดังแสดงในรูปที่ 4.6 (ค) สามารถอธิบายการเข้าทำปฏิกิริยาของ O กับฟิล์ม TiN ที่อุณหภูมิสูงกว่า 700°C ด้วยสมการเคมี ดังนี้ คือ $\text{TiN} + \text{O}_2 = \text{TiO}_2 + 1/2\text{N}_2$ [46]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 สมบัติเฉพาะด้านต่าง ๆ ของอุปกรณ์โครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ (Metal-Insulator-Semiconductor)

4.2.1 สมบัติกระแส-แรงดันของอุปกรณ์โครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ

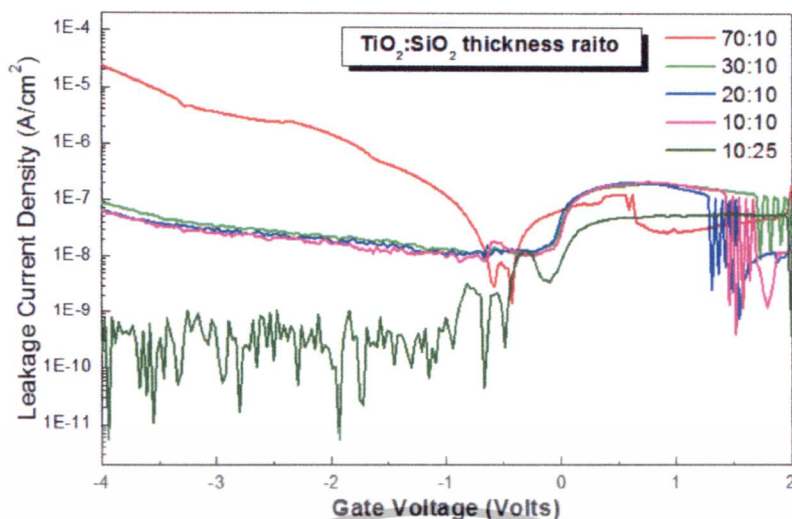
ในการสร้างอุปกรณ์โลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ ชั้นฟิล์มที่ใช้เป็นชั้นฉนวนต้องมีความเป็นฉนวนอย่างสมบูรณ์ และรอยต่อระหว่างชั้นฉนวนกับสารกึ่งตัวนำต้องมีจุดบกพร่องน้อยที่สุด ซึ่งเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้กระแสรั่วในอุปกรณ์ดังกล่าวอยู่ในระดับต่ำสามารถใช้งานได้ ตรวจสอบความเป็นฉนวนของฟิล์มบาง TiO_2 ที่สร้างได้ ทำได้โดยการวัดค่าความต้านทานเชิงแผ่น (Sheet resistance) ด้วยเครื่อง 4 point probe พบว่าฟิล์มบาง Ti และ TiN ที่ใช้อุณหภูมิแอนนัล 750 °C ขึ้นไป ฟิล์ม TiO_2 ที่ได้มีความเป็นฉนวนอย่างสมบูรณ์ทั่วทั้งแผ่นซิลิคอนเวเฟอร์ คือไม่สามารถวัดค่าความต้านทานเชิงแผ่นได้ดังแสดงผลการวัดในรูปที่ 4.7 จึงเลือกเฉพาะเงื่อนไขการแอนนัลฟิล์มบาง Ti และ TiN ที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 °C สร้างเป็นอุปกรณ์โครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ เพื่อศึกษาสมบัติด้านต่าง ๆ ต่อไป



รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแอนนัลกับค่าความต้านทานเชิงแผ่น

สำหรับการลดจุดบกพร่องบริเวณรอยต่อชั้นฉนวนกับสารกึ่งตัวนำ ใช้เทคนิคการสร้างฟิล์ม SiO_2 จากกระบวนการ LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) ชั้นกลางระหว่างชั้น TiO_2 กับฐานรองรับซิลิคอน โดยทดลองสร้างอุปกรณ์โครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำที่มีชั้นฉนวนเป็นชั้นฟิล์ม $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ อัตราส่วนต่าง ๆ กัน คือ 70:10, 30:10, 20:10, 10:10 และ 10:25 ลงบนฐานรองรับ p-Si จากนั้นสร้างขั้วไฟฟ้าอลูมิเนียมหนา 1 μm บริเวณด้านหลังแผ่นซิลิคอนเวเฟอร์ และสร้างขั้วโลหะอลูมิเนียมขนาด $430 \times 420 \mu\text{m}^2$ สร้างเป็นอุปกรณ์โครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ เพื่อหาอัตราส่วนของความหนาชั้นฟิล์ม TiO_2 ต่อ SiO_2 ที่ทำให้กระแสรั่วในอุปกรณ์โครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ อยู่ในระดับ $2 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ซึ่งเป็นระดับกระแสรั่วที่สามารถนำไปใช้งานเป็น MOSFET ได้ [47]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 สมบัติ I-V ของอุปกรณ์โครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ ที่มีอัตราส่วนของความหนาชั้นฟิล์ม $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ ค่าต่าง ๆ

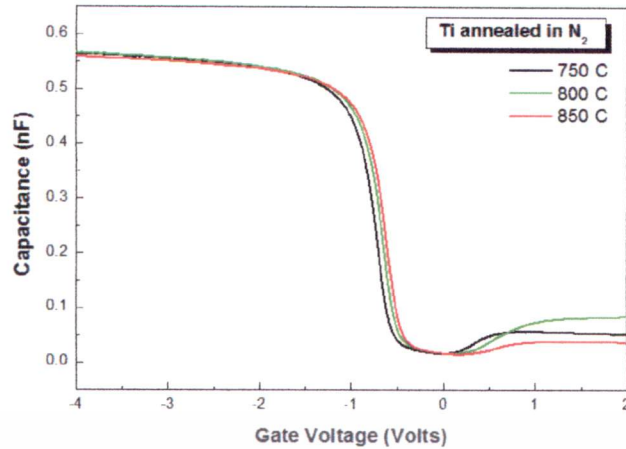
จากรูปที่ 4.8 พบว่าอัตราส่วนของความหนาชั้นฟิล์ม $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2 = 70:10$ มีความหนาแน่นของกระแสรั่วค่อนข้างสูง คือ อยู่ในระดับ มากกว่า $10 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ที่แรงดันไบอัส -4 V และพบว่าความหนาแน่นของกระแสรั่วลดลง เมื่อลดอัตราส่วนของความหนาชั้นฟิล์ม $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ ต่ำกว่า 30:10 คือ มีความหนาแน่นของกระแสรั่วอยู่ในระดับ $2 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$

4.2.2 สมบัติความจุไฟฟ้า-แรงดันของอุปกรณ์โครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ

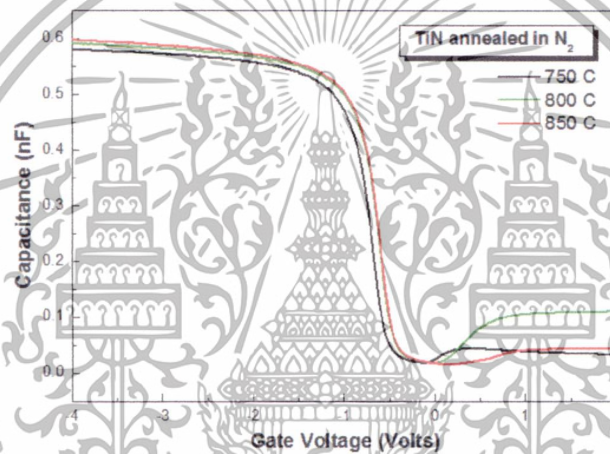
จากผลการทดลองในหัวข้อที่ 4.2.1 เลือกใช้อัตราส่วนของความหนาชั้นฟิล์ม $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ เท่ากับ 30:10 สำหรับสร้างเป็นชั้นฉนวนของโครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ เพื่อเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของฟิล์ม TiO_2 ที่ได้จากการแอลดีฟิล์ม Ti และ TiN ที่อุณหภูมิ 750, 800 และ 850°C โดยแต่ละเงื่อนไขการสร้างฟิล์มสร้างขั้วโลหะอลูมิเนียมพื้นที่แตกต่างกัน 4 ขนาด คือ 430X420, 430X880, 880X820 และ 880X1,640 μm^2 บนชั้นฟิล์ม TiO_2

จากนั้นนำอุปกรณ์โครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำตรวจวัดสมบัติ C-V โดยการวัดค่าความจุไฟฟ้าจากวงจรแบบขนาน บิอัสแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง (D.C. voltage) จาก -4 ถึง 2 V พร้อมกับการให้สัญญาณไฟฟ้ากระแสสลับ (A.C. voltage) 30 mV ความถี่ที่เท่ากับ 1 kHz (เนื่องจากค่าความจุไฟฟ้าที่ได้ในช่วงแรงดันจาก -4 ถึง 2 V จะไม่แปรผันกับความถี่ที่ 1 kHz) ดังแสดงตัวอย่างในรูปที่ 4.9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.9 สมบัติ C-V ของอุปกรณ์โครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำขนาดพื้นที่ขั้วโลหะเท่ากับ $430 \times 420 \text{ um}^2$ ชั้นฟิล์มบาง TiO_2 ที่สร้างด้วยการแอลดีฟิล์มบาง Ti ที่อุณหภูมิสูงค่าต่าง ๆ



รูปที่ 4.10 สมบัติ C-V ของอุปกรณ์โครงสร้างโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำขนาดพื้นที่ขั้วโลหะเท่ากับ $430 \times 420 \text{ um}^2$ ชั้นฟิล์มบาง TiO_2 ที่สร้างด้วยการแอลดีฟิล์มบาง TiN ที่อุณหภูมิสูงค่าต่าง ๆ

จากสมบัติ C-V ที่นำค่าความจุไฟฟ้าในภาวะแอกคิวเมชัน (C_i) ของแต่ละขนาดพื้นที่โลหะสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ขั้วโลหะไฟฟ้า กับ ค่าความจุไฟฟ้าในภาวะแอกคิวเมชัน ซึ่งมีความสัมพันธ์แบบเชิงเส้น ค่าความชันที่ได้นำไปคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก นำข้อมูลที่ได้จากการคำนวณใส่ลงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงค่าต่าง ๆ ที่ได้จากการคำนวณ ข้อมูลที่ได้จากกราฟสมบัติ C-V

Physical Thickness	Annealing Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	EOT (nm)	Dielectric constant
30 nm Ti/10 nm SiO_2	750	11.82	24.74
	800	12.12	27.36
	850	11.74	24.92
30 nm TiN/10 nm SiO_2	750	11.24	19.44
	800	11.18	22.68
	850	11.12	22.79

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

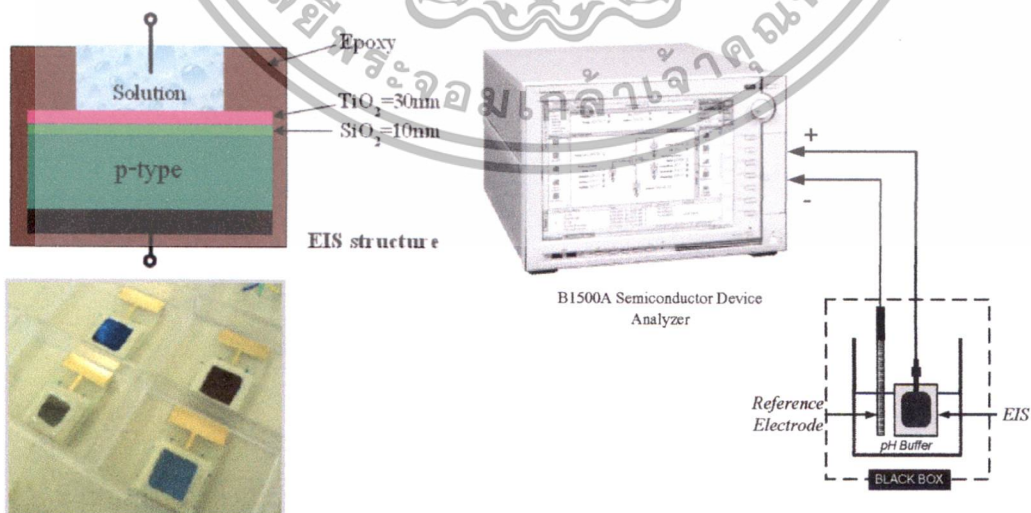
จากข้อมูลในตารางที่ 4.1 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของชั้นฟิล์ม $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ จากค่า 19.44 ถึง 27.36 ขึ้นอยู่กับชนิดของชั้นฟิล์มบางก่อนการแอลนิตเป็น Ti หรือ TiN และอุณหภูมิที่ใช้แอลนิต พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของฟิล์ม TiO_2 ที่ได้จากการแอลนิตฟิล์ม Ti มีค่าสูงกว่าฟิล์ม TiO_2 ที่ได้จากการแอลนิตฟิล์ม TiN

4.3 สมบัติเฉพาะด้านต่าง ๆ ของอุปกรณ์โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ (Electrolyte-Insulator-Semiconductor: EIS)

จากผลการทดลองในหัวข้อ 4.2 เลือกใช้อัตราส่วนของความหนาชั้นฟิล์ม $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ เท่ากับ 30:10 สำหรับสร้างเป็นชั้นฉนวนและทำหน้าที่เป็นเยื่อเลือกผ่านไฮโดรเจนไอออน ของอุปกรณ์โครงสร้าง EIS เพื่อเปรียบเทียบสมบัติการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบส ของฟิล์ม TiO_2 ที่ได้จากการแอลนิตฟิล์ม Ti และ TiN ที่อุณหภูมิ 750, 800 และ 850 °C

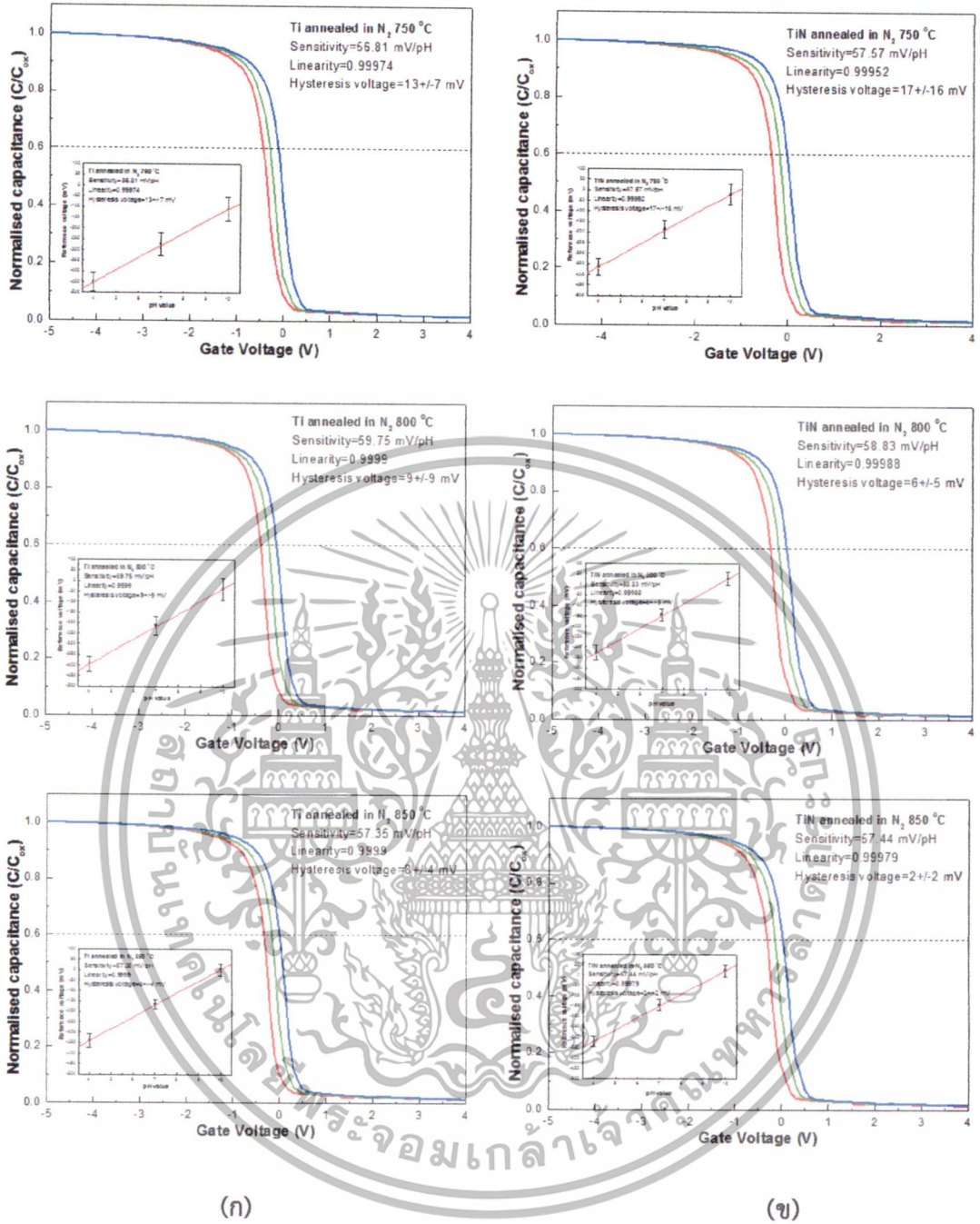
การวัดสมบัติ C-V ของอุปกรณ์โครงสร้าง EIS ใช้เงื่อนไขการวัดเช่นเดียวกันกับการวัดสมบัติ C-V ของอุปกรณ์ MIS แตกต่างกันตรงที่ อุปกรณ์โครงสร้าง EIS ใช้ศึกษาผลกระทบจากศักย์ไฟฟ้าบริเวณรอยต่อของสารละลายอิเล็กโทรไลต์กับพื้นผิว TiO_2 ฉะนั้นการวัดดังกล่าวจึงต้องจุ่มเซลล์อุปกรณ์ EIS และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในที่นี้ใช้เป็น pH-buffer ค่าต่าง ๆ การเซตระบบวัดแสดงไว้ในรูปที่ 4.11 จากนั้นจึงป้อนแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง (D.C. voltage) จาก -4 ถึง 2 V พร้อมกับการให้สัญญาณไฟฟ้ากระแสสลับ (A.C. voltage) 30 mV ความถี่ที่เท่ากับ 1 kHz และบันทึกค่าความจุไฟฟ้าจากรวงจรแบบขนาน

ในแต่ละเงื่อนไขการสร้างฟิล์มบาง TiO_2 บนโครงสร้าง EIS จุ่มลงใน pH-buffer เป็นลำดับ ดังนี้คือ ค่า pH=7->4->7->10->7 และนำกราฟ C-V ที่ได้ คำนวณหาค่าการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบส (หน่วยเป็น mV/pH) ฮิสเตอร์ซิส (หน่วยเป็น mV) และ อัตราการดริฟท์ เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของอุปกรณ์ EIS ที่มีชั้นฟิล์มบาง TiO_2 เป็นเยื่อเลือกผ่านไฮโดรเจนไอออนต่อไป



รูปที่ 4.11 ลักษณะการเซตอุปกรณ์ในการวัดสมบัติ C-V ของอุปกรณ์โครงสร้าง EIS

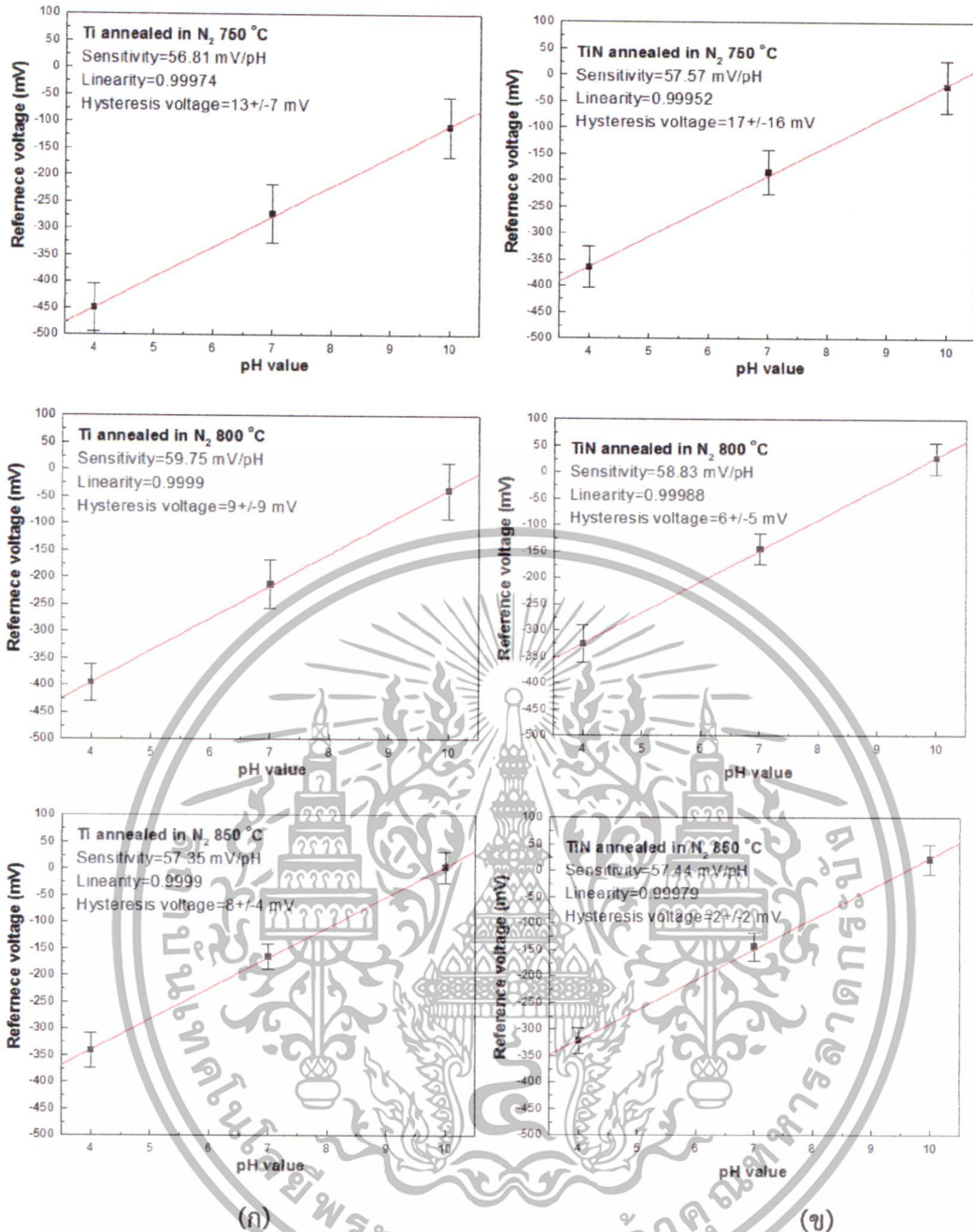
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.12 สมบัติ C-V ของอุปกรณ์โครงสร้าง EIS ในสารละลายค่าความเป็นกรด-เบส ค่าต่าง ๆ
 (ก) ฟิล์ม TiO₂ ที่ได้จากการแอนนัลฟิล์ม Ti (ข) ฟิล์ม TiO₂ ที่ได้จากการแอนนัลฟิล์ม TiN

ข้อมูลจากรูปที่ 4.12 เป็นกราฟแสดงคุณสมบัติ C-V ที่ผ่านการนอร์มอลไลซ์เรียบร้อยแล้วของอุปกรณ์ EIS ในสารละลายค่าความเป็นกรด-เบส ค่าต่าง ๆ พบว่าทุกเงื่อนไขในการสร้างฟิล์มบาง TiO₂ แสดงพฤติกรรมเหมือนกันคือ Flat-band voltage ของอุปกรณ์ EIS มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นเมื่ออยู่ในสารละลาย pH-buffer ที่มีค่าสูงขึ้น ปรากฏการณ์ดังกล่าวสามารถอธิบายได้โดยใช้ทฤษฎี site-binding model [48]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.13 กราฟเส้นตรงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพีเอช และ Flat-band voltage ของอุปกรณ์โครงสร้าง EIS ในสารละลายค่าความเป็นกรด-เบส ค่าต่าง ๆ
(ก) ฟิล์ม TiO₂ ที่ได้จากการแอนนัลฟิล์ม Ti (ข) ฟิล์ม TiO₂ ที่ได้จากการแอนนัลฟิล์ม TiN

ข้อมูลจากรูปที่ 4.13 เป็นการนำค่า Flat-band voltage จากรูปที่ 4.12 สร้างกราฟเส้นตรงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพีเอช และ Flat-band voltage ค่าความชันที่ทำได้ของแต่ละเงื่อนไขการสร้างฟิล์ม TiO₂ แสดงถึงการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบส (Sensitivity) มีหน่วยเป็น mV/pH

ค่าฮิสเตอร์รีซิส (Hysteresis) มีหน่วยเป็น mV บอกถึงความสามารถในการวัดซ้ำ ทำได้จากค่าความแตกต่างของค่า Flat-band voltage ที่วัดในสารละลาย pH-buffer=7 ครั้งแรก กับค่า Flat-band voltage ที่วัดในสารละลาย pH-buffer=7 อีกครั้ง ภายหลังจากอุปกรณ์ได้ผ่านการวัดใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารละลาย pH-buffer=4 และ 10 มาแล้ว เพื่อให้ง่ายต่อการวิเคราะห์ผลนำค่าต่าง ๆ ที่ได้จากรูปที่ 4.13 ใส่ลงในตารางที่ 4.2

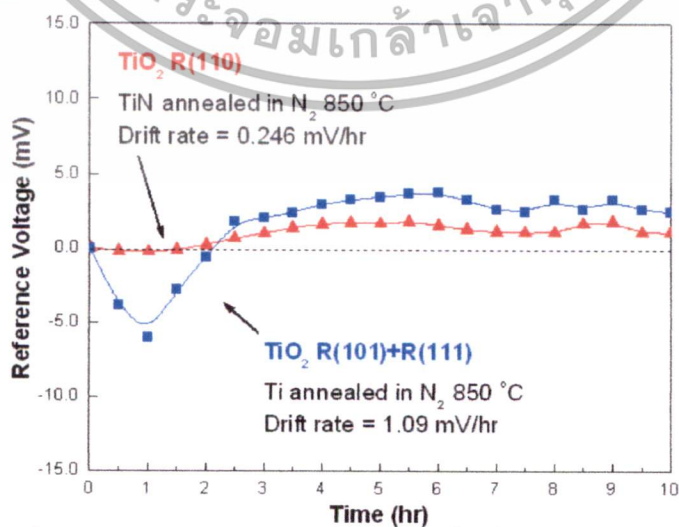
ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงค่าต่าง ๆ ที่ได้จากการคำนวณ ข้อมูลที่ได้จากรูปที่ 4.12 และ 4.13

Physical Thickness	Annealing Temperature (°C)	Sensitivity (mV/pH)	Linearity	Hysteresis (mV)
30 nm Ti/10 nm SiO ₂	750	56.81	0.9997	13 ± 5
	800	59.75	0.9999	9 ± 6
	850	57.35	0.9999	8 ± 3
30 nm TiN/10 nm SiO ₂	750	57.57	0.9995	17 ± 7
	800	58.83	0.9998	6 ± 2
	850	57.44	0.9998	2 ± 1

ข้อมูลที่ได้จากตารางที่ 4.2 พบว่า ค่าการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบส ของฟิล์ม TiO₂ ที่ได้จากการแอนนิลฟิล์มบาง Ti และ TiN เงื่อนไขต่าง ๆ มีค่าใกล้เคียงกันคือ อยู่ในช่วง 56-59 mV และมีค่าความเป็นเชิงเส้นใกล้เคียงกับ 1

จากนั้นเมื่อพิจารณาว่า ค่าฮิสเตอร์รีซิส จากบทความอ้างอิงอธิบายว่า ค่าฮิสเตอร์รีซิสเกิดจากจุดบกพร่องของชั้นฟิล์มอนุกรม [49] จากผลการทดลองการเพิ่มอุณหภูมิแอนนิลฟิล์มบาง Ti และ TiN ให้สูงขึ้นพบว่า ค่าฮิสเตอร์รีซิสมีแนวโน้มลดลงเป็น 8±3 mV และ 2±1 mV ตามลำดับ (ค่าที่ได้เป็นการเฉลี่ยค่าจากชิ้นงาน 5 ตำแหน่งบนแผ่นซิลิคอนเวเฟอร์) จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ฟิล์มบาง TiO₂ ที่ได้จากการแอนนิลฟิล์มบาง Ti มีค่าฮิสเตอร์รีซิสสูงกว่า ฟิล์มบาง TiO₂ ที่ได้จากการแอนนิลฟิล์มบาง TiN

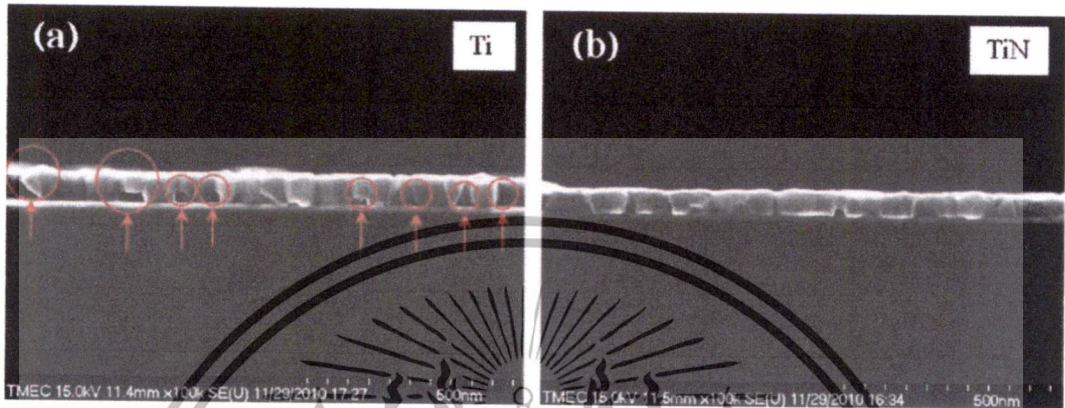
ลำดับต่อไปเลือกนำชิ้นงาน TiO₂ ที่ได้จากการแอนนิลฟิล์มบาง Ti และ TiN ที่อุณหภูมิ 850 °C ซึ่งให้ค่าฮิสเตอร์รีซิสที่ต่ำสุดในแต่ละเงื่อนไข วัดเปรียบเทียบค่า drift โดยการ จุ่มชิ้นงานในสารละลาย pH buffer ค่า 7 ทิ้งไว้นาน 10 ชั่วโมง พร้อมบันทึกค่า Flat-band voltage ที่เปลี่ยนแปลงดังแสดงในรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 กราฟค่า Flat-band voltage ที่เปลี่ยนแปลงตามช่วงเวลา

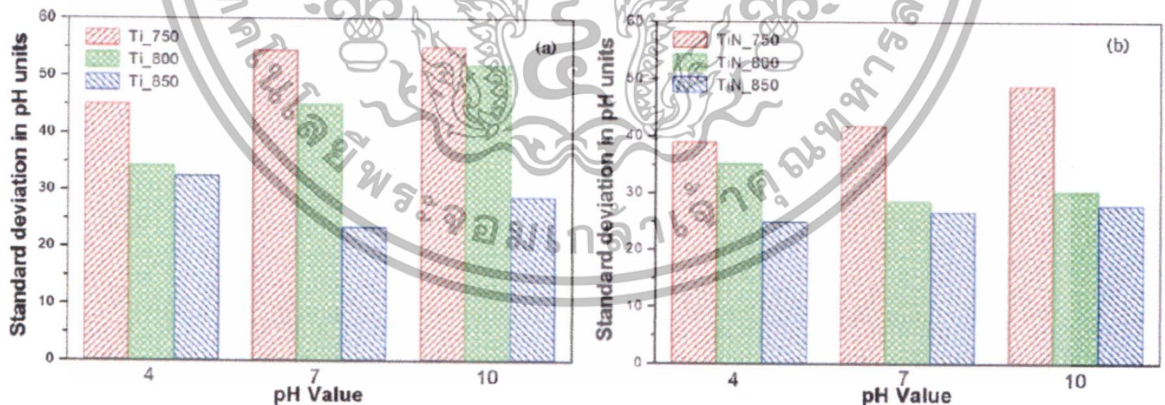
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อมูลจากรูปที่ 4.14 พบว่าฟิล์มบาง TiO_2 ที่ได้จากการแอลนิตฟิล์มบาง TiN ให้ค่าดริฟท์ที่ต่ำมากเท่ากับ 0.246 mV/hr เมื่อพิจารณาผลดังกล่าวควบคู่กับภาพถ่ายตัดขวางชิ้นงานทั้ง 2 ชิ้นโดยใช้เครื่อง FESEM พบว่า ผนังรอบต่อของชั้นฟิล์มบาง TiO_2 ที่ได้จากการแอลนิตฟิล์มบาง Ti มีจุดบกพร่องที่รอยต่อจำนวนมากดังแสดงในรูปที่ 4.15 ซ้ายมือ เมื่อเทียบกับรอยต่อของชั้นฟิล์มบาง TiO_2 ที่ได้จากการแอลนิตฟิล์มบาง TiN รูปที่ 4.15 ขวามือ



รูปที่ 4.15 ภาพตัดขวางบริเวณรอยต่อของฟิล์มบาง TiO_2 ที่ได้จากการแอลนิตฟิล์มบาง Ti และ TiN

การพิจารณาเงื่อนไขการผลิตชั้นฟิล์ม TiO_2 ที่เหมาะสมกับกระบวนการผลิตในสายการผลิต CMOS แผ่นซิลิคอนซิลิคอนนเวเฟอร์ขนาด 6 นิ้ว พิจารณาจากความสม่ำเสมอของชั้นฟิล์ม TiO_2 ที่สร้างได้ พิจารณาจากความใกล้เคียงกันของค่า Flat-band voltage ที่ได้จากการสั้ววัด 5 ตำแหน่งบนซิลิคอนนเวเฟอร์ ดังแสดงผลเปรียบเทียบในรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 เปรียบเทียบค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวัดค่า Flat-band voltage ในสารละลาย pH buffer ค่าต่าง ๆ ซ้ายมือได้จากการแอลนิตฟิล์มบาง Ti และขวามือได้จากการแอลนิตฟิล์มบาง TiN

กรณีฟิล์มบาง TiO_2 ที่ได้จากการแอลนิตฟิล์มบาง Ti ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวัดค่า flat-band voltage ในการวัดสารละลาย pH buffer 4, 7 และ 10 ของอุปกรณ์ EIS มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามค่า pH ที่เพิ่มขึ้น และพบว่าที่เงื่อนไขการแอลนิตฟิล์มที่ 850°C ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวัดค่า flat-band voltage มีค่าต่ำกว่าเงื่อนไขอื่น ๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

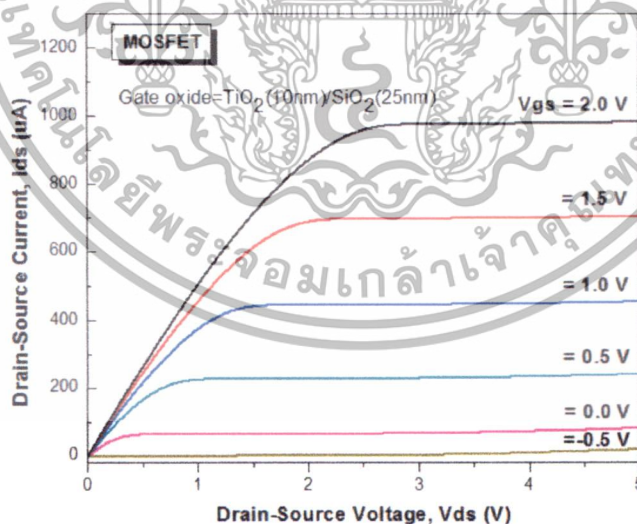
กรณีฟิล์มบาง TiO_2 ที่ได้จากการแอลนิลฟิล์มบาง TiN ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวัดค่า flat-band voltage ในการวัดสารละลาย pH buffer 4, 7 และ 10 ของอุปกรณ์ EIS มีแนวโน้มลดลงตามค่า pH ที่เพิ่มขึ้น และพบว่าที่เงื่อนไขการแอลนิลฟิล์มที่ 850°C ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวัดค่า flat-band voltage มีค่าต่ำกว่าเงื่อนไขอื่น ๆ และมีค่าใกล้เคียงกันเมื่อนำไปวัดในทุก ๆ pH (กรด กลาง เบส)

4.4 สมบัติเฉพาะด้านต่าง ๆ ของอุปกรณ์ไอเอสเฟส (Ion Sensitive Field Effect Transistor: ISFET)

4.4.1 สมบัติกระแส-แรงดัน ของอุปกรณ์ MOSFET เปรียบเทียบกับอุปกรณ์ ISFET

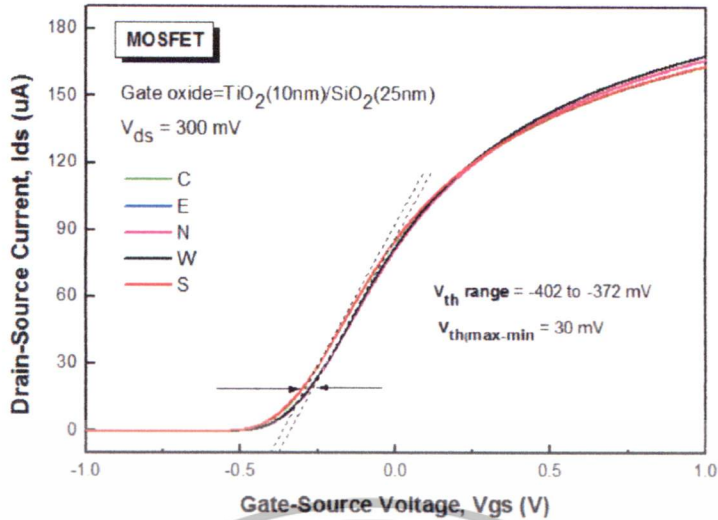
อุปกรณ์ MOSFET และ ISFET ที่มีขนาดและกระบวนการผลิตที่เหมือนกันทุกประการ ถูกสร้างขึ้นพร้อมกันเพื่อเปรียบเทียบสมบัติทางไฟฟ้าด้านต่าง ๆ สำหรับอัตราส่วนของความหนาชั้นฟิล์ม $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ พบว่าต้องใช้เท่ากับ 10:25 จึงจะทำให้อุปกรณ์ MOSFET และ ISFET ที่สภาวะปิดมีกระแสรั่วต่ำกว่า $1 \mu\text{A}$ และสามารถแสดงสมบัติเฉพาะของทรานซิสเตอร์ได้

ข้อมูลจากรูปที่ 4.17 แสดงความสัมพันธ์ของ V_{ds} กับ I_{ds} เมื่อเปลี่ยนแปลง V_{gs} ค่าต่าง ๆ อุปกรณ์ MOSFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ พบว่าเมื่อให้ V_{gs} เท่ากับ -0.5 V กระแส I_{ds} ไหลน้อยมาก คือ ต่ำกว่า $1 \mu\text{A}$ อุปกรณ์ MOSFET แสดงสถานะปิด จากนั้นเมื่อแรงดัน V_{gs} เพิ่มมากขึ้นมากกว่า -0.5 V พบว่ากระแส I_{ds} สามารถไหลและแสดงพฤติกรรมการไหลของกระแสแบบอุปกรณ์ MOSFET แสดงสถานะเปิด



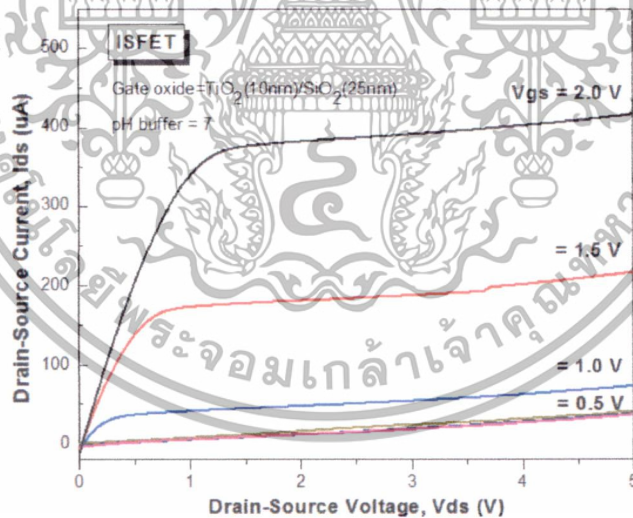
รูปที่ 4.17 สมบัติ $I_{ds}-V_{ds}$ ของอุปกรณ์ MOSFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ ที่ V_{gs} ค่าต่าง ๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.18 สมบัติ I_{ds} - V_{gs} ของอุปกรณ์ MOSFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $TiO_2(10nm)/SiO_2(25nm)$ ที่ V_{ds} ค่าต่าง ๆ

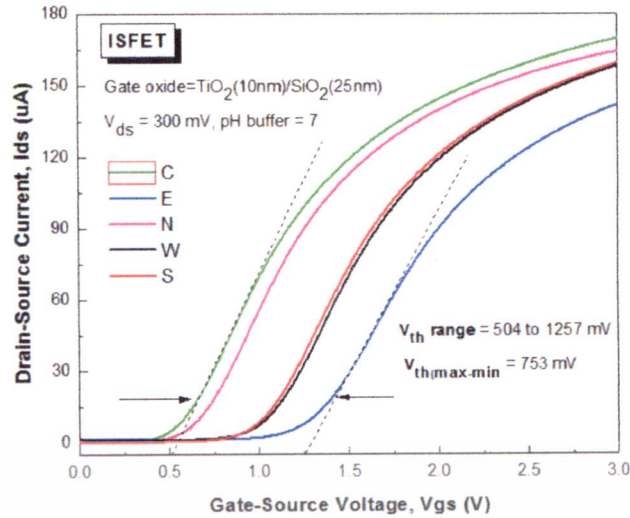
ข้อมูลจากรูปที่ 4.18 แสดงความสัมพันธ์ของ V_{gs} กับ I_{ds} เมื่อคงที่ V_{ds} เท่ากับ 300 mV จากอุปกรณ์ MOSFET จำนวน 5 ตัวจากตำแหน่งต่าง ๆ ทั้งทั้งแผ่นซิลิคอนเวเฟอร์พบว่า แรงดันขีดเริ่มของอุปกรณ์ MOSFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $TiO_2(10nm)/SiO_2(25nm)$ มีความแปรปรวนอยู่ในช่วง -402 ถึง -372 mV



รูปที่ 4.19 คุณสมบัติ I_{ds} - V_{ds} ของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $TiO_2(10nm)/SiO_2(25nm)$ ที่ V_{gs} ค่าต่าง ๆ

ข้อมูลจากรูปที่ 4.19 แสดงความสัมพันธ์ของ V_{ds} กับ I_{ds} เมื่อเปลี่ยนแปลง V_{gs} ค่าต่าง ๆ ของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $TiO_2(10nm)/SiO_2(25nm)$ ในสารละลาย pH-buffer ค่า pH = 7 พบว่าเมื่อให้ V_{gs} เท่ากับ 0.5 V กระแส I_{ds} ไหลน้อยมาก คือ ต่ำกว่า 1 μA อุปกรณ์ ISFET แสดงสถานะปิด จากนั้นเมื่อแรงดัน V_{gs} เพิ่มมากขึ้นมากกว่า 0.5 V พบว่ากระแส I_{ds} สามารถไหลและแสดงพฤติกรรมกระแสของกระแสแบบอุปกรณ์ ISFET แสดงสถานะเปิด

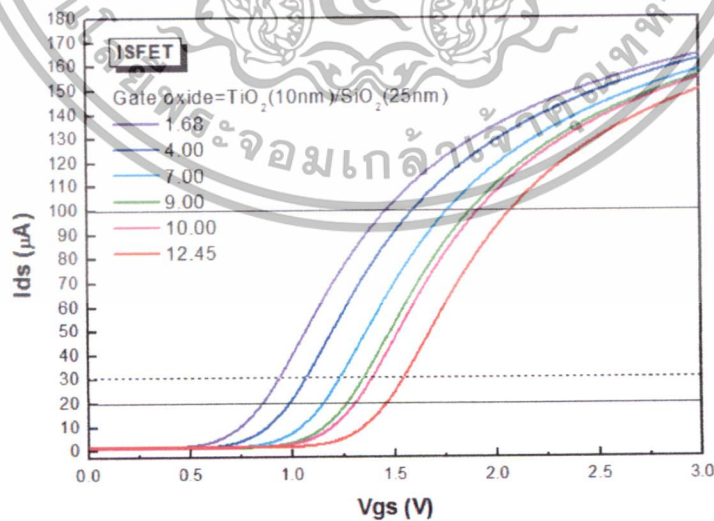
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.20 คุณสมบัติ I_{ds} - V_{gs} ของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ ที่ V_{gs} ค่าต่าง ๆ

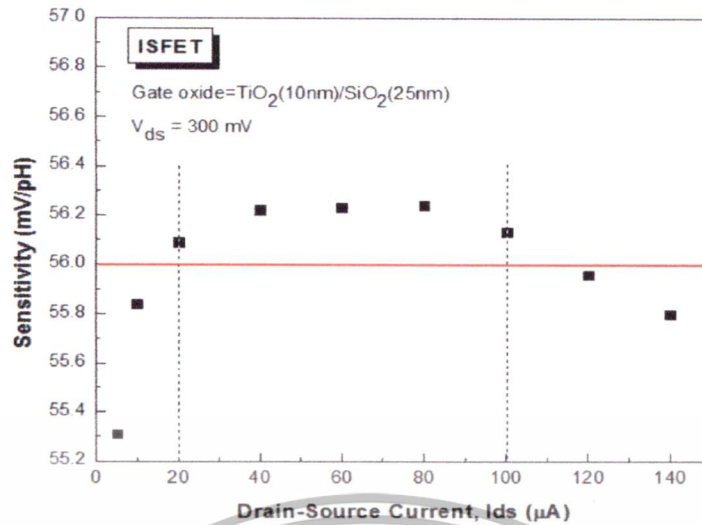
ข้อมูลจากรูปที่ 4.20 แสดงความสัมพันธ์ของ V_{gs} กับ I_{ds} เมื่อคงที่ V_{ds} เท่ากับ 300 mV ของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ จำนวน 5 ตัวจากตำแหน่งต่าง ๆ ทั่วทั้งแผ่นซิลิคอนเวเฟอร์พบว่า แรงดันขีดเริ่มของอุปกรณ์ ISFET มีความแปรปรวนอยู่ในช่วง 504 ถึง 1257 mV ช่วงการแปรปรวนที่กว้างของค่าแรงดันขีดเริ่มในอุปกรณ์ ISFET เนื่องจากกระบวนการหุ้มกันน้ำอุปกรณ์ ISFET ควบคุมความสะอาดบริเวณพื้นผิว sensing membrane ให้เหมือนกันได้ค่อนข้างยาก

4.4.2 การตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-เบส และช่วงการทำงาน (pH-Sensitivity and pH-range)



(ก)

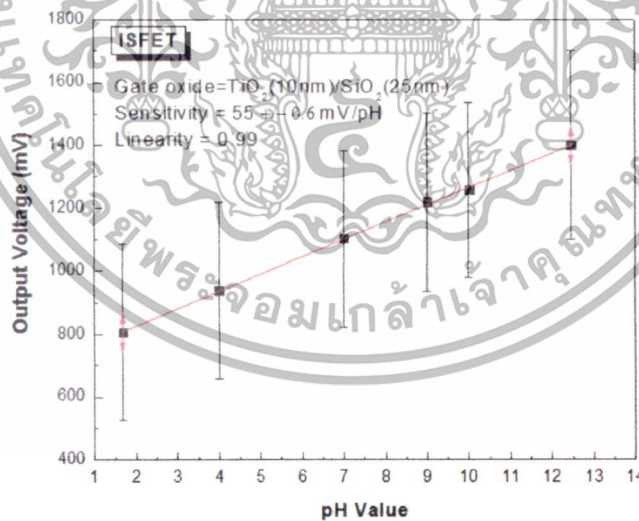
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ข)

รูปที่ 4.21 คุณสมบัติ I_{ds} - V_{gs} ของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ ในสารละลาย pH-buffer ค่าต่าง ๆ

ข้อมูลจากรูปที่ 4.21 (ก) แสดงความสัมพันธ์ของ V_{gs} กับ I_{ds} เมื่อคงที่ V_{ds} เท่ากับ 300 mV ของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ ในสารละลาย pH-buffer ค่าต่าง ๆ พบว่าเมื่อเปลี่ยนแปลงค่า pH เพิ่มมากขึ้น ค่าแรงดันขั้วเริ่มเพิ่มมากขึ้น และในช่วงกระแส I_{ds} 20-100 μA สามารถตอบสนองต่อความเป็นกรด-เบส ในสารละลายได้มากกว่า 56 mV/pH ดังแสดงในรูปที่ 4.21 (ข)



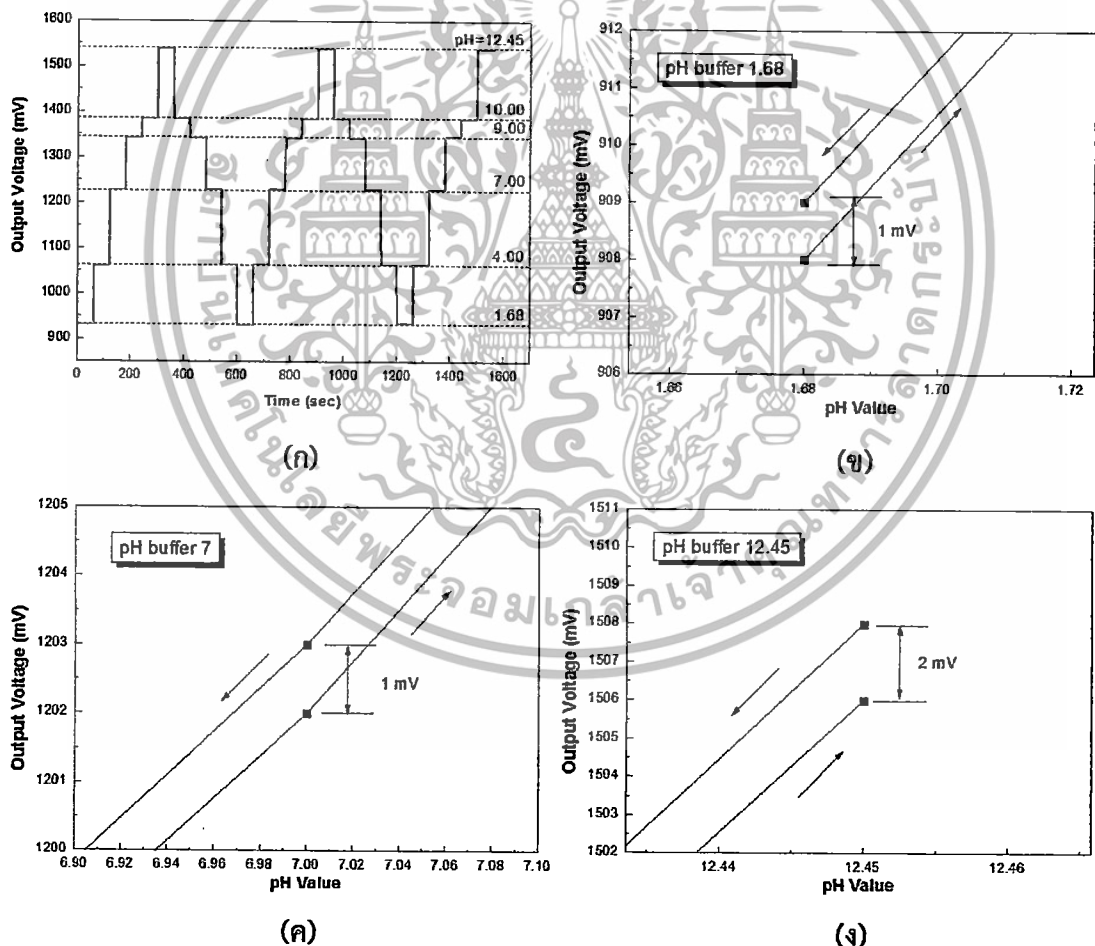
รูปที่ 4.22 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าพีเอช และแรงดันขาออกของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$

ข้อมูลจากรูปที่ 4.22 เป็นการนำอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ จำนวน 5 ตัวจากทั่วทั้งแผ่นซิลิคอนเวเฟอร์ตรวจวัดค่าตอบสนองต่อความเป็นกรด-เบส อยู่ในช่วง 54.9 ถึง 55.6 mV/pH

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4.3 ฮิสเตอร์รีซิส (Hysteresis)

ข้อมูลจากรูปที่ 4.23 (ก) เป็นตัวอย่างการวัดแรงดันขาออกของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ ผ่านวงจรอ่านค่า ซึ่งคงที่แรงดัน V_{ds} เท่ากับ 300 mV และคงที่กระแสเท่ากับ 30 μA ทำการวัดระดับแรงดันในสารละลาย pH buffer ค่าต่าง ๆ นานครั้งละ 60 วินาที วัดซ้ำไปมาเป็นจำนวน 5 รอบ นำค่าระดับแรงดันขาออกที่ได้ในแต่ละ pH-buffer หาค่า Hysteresis ซึ่งเป็นค่าที่บ่งบอกถึงความสามารถในการวัดซ้ำของหัววัด พบว่าอุปกรณ์ ISFET ที่สร้างได้สามารถตอบสนองต่อการวัดค่ากรด-เบส ได้อย่างรวดเร็วตั้งแต่วินาทีแรกของการวัดผล เมื่อสู่มอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ จำนวน 5 ตัวจากทั่วทั้งแผ่นซิลิคอนเวเฟอร์เพื่อหาค่า Hysteresis ในสารละลาย pH buffer ค่าต่าง ๆ พบว่าอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ มีค่า Hysteresis เท่ากับ 1 mV ดังแสดงในรูปที่ 4.23 (ข) ในสารละลาย pH buffer ค่า 1.68 ถึง 10 ส่วนในสารละลาย pH buffer ค่า pH 12.45 มีค่า Hysteresis เท่ากับ 2 mV ดังแสดงในรูปที่ 4.23 (ค) และ รูปที่ 4.23 (ง)



รูปที่ 4.23 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างช่วงเวลากการวัดกับระดับสัญญาณแรงดันขาออกของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ ในสารละลาย pH buffer ค่าต่าง ๆ

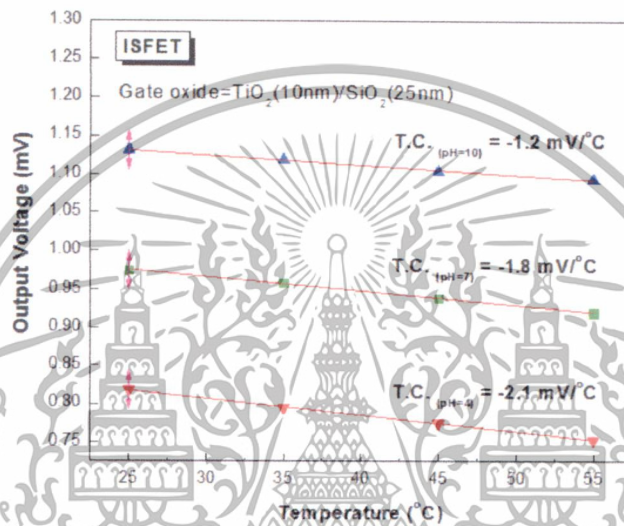
(ข) ฮิสเตอร์รีซิสในใน pH buffer 1.68 (ค) ฮิสเตอร์รีซิสในใน pH buffer 7.00

(ง) ฮิสเตอร์รีซิสในใน pH buffer 12.45

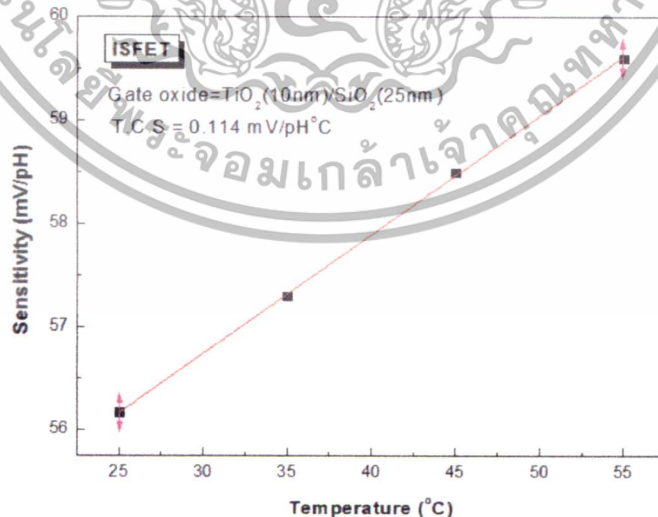
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4.4 สัมประสิทธิ์อุณหภูมิของการตอบสนองต่อค่ากรด-เบส (Temperature Coefficient of sensitivity)

อุปกรณ์ ISFET เป็นอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำที่ประยุกต์มาจากอุปกรณ์ MOSFET ฉะนั้นเป็นที่ทราบกันดีว่าอุณหภูมิมีผลกระทบต่อการทำงานของอุปกรณ์ ในหัวข้อนี้เป็นการหาค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของการตอบสนองต่อค่ากรด-เบสของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้นแรงดันขาออกมีค่าลดลงอย่างเป็นเชิงเส้น ในสารละลาย pH buffer ค่าต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.24



รูปที่ 4.24 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับแรงดันขาออก ของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ ในสารละลาย pH buffer ค่าต่าง ๆ



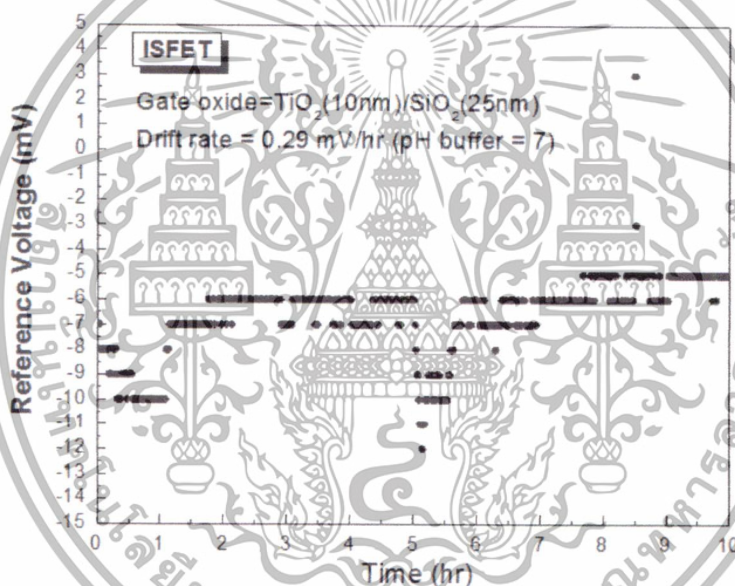
รูปที่ 4.25 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับการตอบสนองต่อค่ากรด-เบส ของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อมูลในรูปที่ 4.25 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับการตอบสนองต่อค่ากรด-เบส ของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าการตอบสนองต่อค่ากรด-เบส เพิ่มขึ้นอย่างเป็นเชิงเส้น ความชันที่คำนวณได้ คือ ค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของการตอบสนองต่อค่ากรด-เบสของอุปกรณ์เท่ากับ $0.114 \text{ mV/pH} \cdot ^\circ\text{C}$ ซึ่งค่าดังกล่าวใช้สำหรับชดเชยผลกระทบจากอุณหภูมิในการวัดในสารละลายที่มีค่า pH ค่าต่าง ๆ

4.4.5 อัตราการดริฟ (Drift rate)

ทำการวัดอัตราการดริฟของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ โดยทำการบันทึกแรงดันขาออกผ่านวงจรรอ่านค่า ในสารละลาย pH buffer ค่า pH = 7 ติดต่อกันเป็นเวลานาน 10 ชั่วโมง พบว่าอุปกรณ์ ISFET ที่สร้างได้มีอัตราการดริฟของสัญญาณขาออกเท่ากับ 0.29 mV/hr ดังแสดงผลการวัดในรูปที่ 4.26



รูปที่ 4.26 กราฟค่าแรงดันขาออกของของอุปกรณ์ ISFET ที่มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ ในสารละลาย pH buffer ค่า pH = 7 ที่เปลี่ยนไปตามช่วงเวลา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

วัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยนี้คือ การพัฒนาวัสดุชนิดใหม่แทนฟิล์มบาง Si_3N_4 ซึ่งทำหน้าที่เป็น pH-sensing membrane ในอุปกรณ์ ISFET เนื่องจากพบปัญหาการตอบสนองต่อความเป็นกรด-เบสลดลงระหว่างการใช้งาน และสำหรับการพัฒนาตัวตรวจวัดทางชีวภาพบนพื้นฐานอุปกรณ์ ISFET นั้นพบว่า ขั้นตอนในการตรึงสารชีวภาพบนพื้นผิว Si_3N_4 ทำได้ยากและไม่ได้ผลเท่าที่ควร

งานวิจัยฉบับนี้ได้ทำการพัฒนา pH-sensing membrane ที่ทำขึ้นจากฟิล์มบาง TiO_2 โดยสามารถใช้งานเครื่องจักรชุดเดิมในสายการผลิต CMOS $0.8 \mu\text{m}$ ที่มีอยู่ที่ TMEC ได้ เพิ่มโอกาสให้ งานวิจัยชิ้นนี้สามารถต่อยอดเป็น การผลิตจำนวนมาก (mass production) ได้ งานในส่วนแรกเป็นการหาเงื่อนไขการสร้างฟิล์มบาง TiO_2 ที่เหมาะสมกับการสร้างเป็น pH-sensing membrane ในอุปกรณ์ ISFET ซึ่งได้ข้อสรุปดังนี้ คือ

1. ฟิล์มบาง TiO_2 ที่ได้จากการแอลนิตฟิล์มบาง Ti ที่ช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า ต่ำกว่า 750°C ฟิล์มบาง TiO_2 ที่ได้มีการจัดเรียงโครงสร้างผลึกแบบ anatase ระนาบ (101) มีขนาดเม็ดผลึกอยู่ในระดับต่ำกว่า 50 nm และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแอลนิตอยู่ในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่า 750°C ฟิล์มบาง TiO_2 มีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกเป็นแบบ rutile ระนาบ (101) ผสมกับ anatase ระนาบ (105) ขนาดเม็ดผลึกอยู่ในช่วง $50\text{-}100 \text{ nm}$ องค์ประกอบของฟิล์มบาง TiO_2 ที่ได้มีพันธะ Ti-O

2. ฟิล์มบาง TiO_2 ที่ได้จากการแอลนิตฟิล์มบาง TiN ที่ช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า ต่ำกว่า 750°C พบว่าฟิล์มบางที่ได้ เป็นฟิล์มบาง TiN โครงสร้างผลึกแบบ cubic ระนาบ (111) ผสมอยู่กับฟิล์มบาง TiO_2 โครงสร้างผลึกแบบ Anatas ระนาบ (105) และ Rutile ระนาบ (111) ขนาดเม็ดผลึกขนาดต่ำกว่า 50 nm และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแอลนิตอยู่ในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่า 800°C ฟิล์มบาง TiO_2 มีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกเป็นแบบ rutile ระนาบ (110) ขนาดเม็ดผลึกอยู่ในช่วง $50\text{-}100 \text{ nm}$ องค์ประกอบของฟิล์มบาง TiO_2 ที่ได้มีพันธะ Ti-O-N

3. การอบแอลนิตฟิล์มบาง Ti และ TiN ที่อุณหภูมิสูงกว่า 650°C จะได้ฟิล์มบาง TiO_2 ที่มีความเป็นฉนวนอย่างสมบูรณ์ สามารถนำมาเป็นชั้นฉนวนในอุปกรณ์โครงสร้าง MIS และเป็นชั้น pH-sensing membrane ในอุปกรณ์โครงสร้าง EIS ได้

4. การนำฟิล์มบาง TiO_2 สร้างเป็นอุปกรณ์โครงสร้าง EIS สำหรับทดสอบการตอบสนองต่อความเป็นกรด-เบส อัตราส่วนของความหนาชั้นฟิล์ม $\text{TiO}_2\text{:SiO}_2$ ต่ำกว่า 30:10 เพื่อให้ความหนาแน่นของกระแสรั่วอยู่ในระดับ $2 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ กระแสรั่วระดับดังกล่าวมีโอกาสพัฒนาชั้นฟิล์มดังกล่าวบนอุปกรณ์ ISFET ได้

5. อุปกรณ์ EIS ที่มีชั้นฟิล์มบาง TiO_2 ที่ได้จากการแอลนิตฟิล์มบาง Ti และ TiN เป็นชั้น pH-sensing membrane มีการตอบสนองต่อความเป็นกรด-เบส ได้ใกล้เคียงกัน คือ อยู่ในช่วง $56\text{-}59 \text{ mV}$

6. เมื่อต้องการให้อุปกรณ์ EIS ที่มีชั้นฟิล์มบาง TiO_2 ที่ได้จากการแอลนิตฟิล์มบาง Ti และ TiN เป็นชั้น pH-sensing membrane มีค่าฮิสเตอร์รีซิสลิตต่ำลง สามารถทำได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิในการแอลนิตให้สูงขึ้น จากการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิแอลนิต 850°C ทำให้ได้ค่าฮิสเตอร์รีซิสลิตต่ำสุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7. อุปกรณ์โครงสร้าง EIS ที่มีฟิล์มบาง TiO_2 ที่มีการจัดเรียงโครงสร้างแบบ rutile ระนาบ (110) มีพันธะ Ti-O-N ในเนื้อฟิล์ม สามารถลดค่าดริฟในการจุ่มวัดระยะยาวในสารละลายได้

8. เงื่อนไขในการสร้างฟิล์ม TiO_2 ที่เหมาะสมกับการนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ ISFET คือ การสร้างฟิล์มบาง TiO_2 ที่ได้จากการแอลนิตฟิล์มบาง TiN ที่อุณหภูมิ 850°C โดยมีอัตราส่วนของความหนาชั้นฟิล์ม $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ ต่ำกว่า 30:10

9. ในการสร้างอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำโครงสร้าง MOSFET และ ISFET ในงานชิ้นนี้ใช้เกตออกไซด์ที่มีชั้น TiO_2 หนา 10 nm สร้างอยู่บนชั้น SiO_2 หนา 25 nm สามารถวัดกระแสรั่วในอุปกรณ์ทั้ง 2 ชนิดได้ต่ำกว่า $1 \mu\text{A}$

10. สามารถทำกระบวนการผลิตอุปกรณ์ MOSFET ชนิดเอ็นแซนแนลแบบเอ็นฮานซ์เมนต์ มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ มีแรงดันขีดเริ่ม ประมาณ $-380\pm 15 \text{ mV}$

11. สามารถทำกระบวนการผลิตอุปกรณ์ ISFET ชนิดเอ็นแซนแนลแบบเอ็นฮานซ์เมนต์ มีชั้นเกตออกไซด์เป็น $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{SiO}_2(25\text{nm})$ มีแรงดันขีดเริ่ม ประมาณ $880\pm 377 \text{ mV}$ ความแปรปรวนของค่าแรงดันขีดเริ่มที่ได้ อาจเนื่องจากกระบวนการหุ้มกันน้ำอุปกรณ์ ISFET ยังไม่สามารถควบคุมให้ดีพอ

12. เมื่อเปลี่ยนวัสดุที่ใช้เป็น pH sensing membrane จาก Si_3N_4 เป็น Nanocrystal- TiO_2 มีข้อได้เปรียบอย่างชัดเจน โดยมีการตอบสนองต่อค่ากรด-เบสเพิ่มมากขึ้นอยู่ในช่วง 55-56 mV/pH ซึ่งเพิ่มขึ้นจากเดิมเมื่อเทียบกับการใช้ pH-sensing membrane เป็นฟิล์มบาง Si_3N_4 , ช่วงการทำงาน (pH-range) เท่ากับ 1 ถึง 13, ฮิสเตอร์เรซิส (Hysteresis) ลดลงเหลือ 0.9 mV และอัตราการดริฟ (drift rate) ลดลงเหลือ 0.29 mV/hr

บรรณานุกรม

- [1] P. Bergveld, "Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurement", IEEE Transactions on Electron devices, Vol. BME-17(1), 1970, pp. 59-63.
- [2] Bergveld, P. "Thirty years of ISFETOLOGY What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years", Sensors and Actuators , 2003: 1-20.
- [3] P.Bergveld, "Development, operation, and application of the Ion-Sensitive Field Effect Transistor as a tool for electrophysiology", IEEE Trans. Biomed. Eng., BME-19, No.5, September 1972, pp.342-351.
- [4] P.Bergveld, "Future applications of ISFETs", Sensor and Actuators B4, 1991, pp.125-133.
- [5] T.Matsou and M.Esashi, "Methods of ISFET fabrication", Sensors and Actuators 1, 1981, pp.77-96.
- [6] Luc Bousse and Shahriar Mostar-shed, "Comparison of the hysteresis of Ta₂O₅ and Si₃N₄ pH-sensing", Sensors and Actuators B17, 1994, pp. 157-164.
- [7] L. Bousse, H.H. Van Den Vlekkert and N.F. De Rooij, "Hysteresis in Al₂O₃ gate ISFETs", Sensors and Actuators B2, 1990, pp.103-110.
- [8] A.S. Poghossian: "The super-nerstian pH sensitivity of Ta₂O₅ gate ISFETs", Sensors and Actuators B, 1992, pp.367-370.
- [9] Luc Bousse and Shahriar Mostar-shed., "Comparison of the hysteresis of Ta₂O₅ and Si₃N₄ pH-sensing-insulators", Sensors and Actuators B, 17, 1994, pp. 157-164.
- [10] Chung-We Pan, Jung-Chuan Chou, Tai-Ping Sun and Shen-Kan Hsiung "Development of the tin oxide pH electrode by the sputtering method", Sensors and Actuators B 108, 2005, pp. 863-869.
- [11] Hung-Kwei Liao, Jung-Chuan Chou, Wen-Yaw Chung, Tai-Ping Sun and Shen-Kan Hsiung, "Study of amorphous tin oxide thin films for ISFET applications", Sensors and Actuators B 50, 1998, pp. 104-109.
- [12] Hung-Kwei Liao, En-Shieh Yang, Jung-Chuan Chou, Wen-Yaw Chung, Tai-Ping Sun, and Shen-Kan Hsiun, "Temperature and Optical Characteristics of Tin Oxide Membrane Gate ISFET", IEEE Transactions on electron devices, VOL. 46, NO. 12, DECEMBER 1999, pp. 2278-2281.
- [13] JAN S-S, CHEN Y-C, CHOU J-C, CHENG C-C and LU C-T, "Nonideal Factors of Ion-Sensitive Field-Effect Transistors with Lead Titanate Gate", Jpn J Appl Phys Part 1, VOL.41,NO.10, 2002, pp.6297-6301.
- [14] Shiun-Sheng Jan, Jung-Lung Chiang, Ying-Chung Chen, Jung-Chuan Chou and Chien-Chuan Cheng, "Characteristics of the hydrogen ion-sensitive field effect

- transistors with sol-gel-derived lead titanate gate”, *Analytica Chimica Acta* 469, July 2002, pp. 205–216.
- [15] Paik-Kyun Shin and Thomas Mikolajick, “Alkali- and hydrogen ion sensing properties of LPCVD silicon oxynitride thin films”, *Thin Solid Films* 426 (2003) 232-237.
- [16] T Nogami, S Takahashi, M Oami, Y Kaneko and O Haida, “Suppressed Si precipitation at an AlSi/Si contact by the Presence of thin SiO₂ film on the Si substrate”, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 9, 1994.
- [17] B. Karunakaran, R.T. Rajendra Kumar, V. Senthil Kumar, D. Mangalaraj, Sa. K. Narayandass and G. Mohan Rao, *Materials Science in Semiconductor Processing* 6 (2003), p. 547.
- [18] D.R. Acosta, A. Martínez, C.R. Magaña and J.M. Ortega, *Thin Solid Films* 490 (2005), p. 112.
- [19] D. Glög, P. Frach, O. Zywitzki, T. Modes, S. Klinkenberg and C. Gottfried, *Surface and Coatings Technology* 200 (2005), p. 967.
- [20] N. Kaliwoh, J.Y. Zhang and I.W. Boyd, *Surface and Coatings Technology* 125 (2000), p. 424.
- [21] R.A. Zoppi, B.C. Trasferetti and C.U. Davanzo, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 544 (2003), p. 47.
- [22] W. Shangguan, A. Yoshida and M.X. Chen, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 80 (2003), p. 433.
- [23] Z. Zainal, N. Saravanan and N.S. Fang, *Materials Science and Engineering, B* 111 (2004), p. 57.
- [24] P. Kajitvichyanukul and P. Amornchat, *Science and Technology of Advanced Materials* 6 (2005), p. 344.
- [25] T. Leistner, K. Lehmbacher, P. Hearter, C. Schmidt, A.J. Bauer, L. Frey and H. Ryssel, *Journal of Non-Crystalline Solids* 303 (2002), p. 64.
- [26] P. Babelona, A.S. Dequiedt, H. Mostefa-Sba, S. Bourgeois, P. Sibillot and M. Sacilotti, *Thin Solid Films* 322 (1998), p. 63.
- [27] P.K. Shin, *Applied Surface Science* 214 (2003), p. 214.
- [28] K. Okuyama, M. Shimada, T. Fujimoto, T. Maekawa, K. Nakaso and T. Seto, *Journal of Aerosol Science* 29 (1998), p. S907.
- [29] E. Halary-Wagner, T. Bret and P. Hoffmann, *Applied Surface Science* 208–209 (2003), p. 663.
- [30] V.G. Bessergenev, R.J.F. Pereira, M.C. Mateus, I.V. Khmelinskii, D.A. Vasconcelos, R. Nicula, E. Burkel, A.M. Botelho do Rego and A.I. Saprykin, *Thin Solid Films* 503

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- (2006), p. 29.
- [31] Li-Min Liu, Changjun Zhang, Geoff Thornton, and Angelos Michaelides, “Structure and dynamics of liquid water on rutile TiO_2 (110)”, *Phys. Rev. B* 82, 161415(R) – Published 21 October 2010
- [32] C. Ludwig and P.W. Schindler, *Journal of Colloid and Interface Science* 169 (1995), p. 284.
- [33] Z.H. Liu, S.Y. Huan, J.H. Jiang, G.L. Shen and R.Q. Yu, *Talanta* 68 (2006), p. 1120.
- [34] K.J. Lee, J.L. Lin, Y.L. Chin and T.P. Sun, *Proceedings of the 12th Symposium on Sensing Technology Taipei, Taiwan, ROC (2006)*.
- [35] J.L. Chiang, P.C. Yao, M.C. Lee and Y.Y. Lin, *Proceedings of the 6th East Asian Conference on Chemical Sensors (EACCS-6) Guilin, China (2005)*, pp. 346–347.
- [36] Chao-Sung Lai, Cheng-En Lue and Chih-chiang Tai, “New pH-sensitive TaO_xN_y membrane prepared by NH_3 plasma surface treatment and nitrogen incorporated reactive sputtering”, *Sensors and Actuators B* 130 (2008) 77-81
- [37] Jingxia Qiu, Shanqing Zhang, Huijun Zhao, “Recent applications of TiO_2 nanomaterials in chemical sensing in aqueous media”, *Sensors and Actuators B* 160 (2011) 875-890.
- [38] A. Morgenshtein, L. Sudakov-Boreysha, U. Dinnar, C.G. Jakobson, Y. Nemirovsky, “Wheatstone-bridge readout interface for ISFET/REFET applications”, *Sens. Actuators B* 98 (2004) 18–27.
- [39] A. Fog, R. Buck, “Electronic semiconductor oxides as pH sensors”, *Sens. Actuators* 5 (1984) 137–146.
- [40] JAN S-S, CHEN Y-C, CHOU J-C, CHENG C-C and LU C-T, “Nonideal Factors of Ion-Sensitive Field-Effect Transistors with Lead Titanate Gate”, *Jpn. J Appl Phys Part 1*, VOL.41,NO.10, (2002), pp.6297-6301
- [41] N. Satake, Y. Matsumura, M. Fujimoto, “Temperature coefficient of and oxygen effect on the antimony microelectrode”, *Jpn. J. Physiol.* 30 (1980) 671–687.
- [42] Hon-Sum Wong, “A CMOS –integrated ISFET-operational transducer employing differential sensing”, *IEEE Transactions on Electron devices*, Vol. 36(3), pp. 479-487 (1989)
- [43] Z. Liu, G. Welsch, Literature survey on diffusivities of oxygen, *Metallurgical and Materials Transactions A* 19 (4) (2012) 1121–1125.
- [44] Y. Koizumi, M. Kishimoto, Y. Minamino, H. Nakajima, *Philosophical Magazine* 88 (24) (2008).
- [45] S. Zerkouta, S. Achoura, A. Mosserb, N. Tabetc, On the existence of superstructure in TiN_x thin films, *Thin Solid Films* 441 (2003) 135–139.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [46] Fu-Hsing Lu, Jen-Li Lo, “The influences of oxygen impurity contained in nitrogen gas on the annealing of titanium nitride”, *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 1367-1374.
- [47] K.F.Albertin, M.A.Valle, and I.Pereyra, “Study Of MOS Capacitors With TiO₂ And SiO₂/TiO₂ Gate Dielectric”, *Journal Integrated Circuits and Systems* 2007; v.2 / n.2:89-93
- [48] C.D. Fung, P.W. Cheung, W.H. Ko, A generalized theory of an electrolyteinsulator-semiconductor field-effect transistor, *IEEE Transactions on Electron Devices* 33 (1986) 8–18.
- [49] T.-M. Pan, C.-D. Lee, M.-H. Wu, High-k Tm₂O₃ sensing membrane-based electrolyte-insulator-semiconductor for pH detection, *Journal of Physical Chemistry* 113 (2009) 21937–21940.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทความงานวิจัยที่ได้ตีพิมพ์

1. W. Bunjongpru, O. Trithaveesak, K. Sowsuwan, W. Jeamsaksiri, C. Hruanun, and A. Poyai, "CMOS compatible Ion Sensitive Field Effect Transistor with Silicon Nitride Membrane for pH Measurement System", ECTI-CON 2007 The 2007 ECTI International Conference.
2. W. Bunjongpru, S. Porntheeraphat, O. Trithaveesak, N. Somwang, P. Khomdet, W. Jeamsaksiri, C. Hruanun, A. Poyai, J. Nukeaw, "The innovative AlN-ISFET based pH sensor", Proceedings of ECTI-CON 2008.
3. W. Bunjongpru, S. Porntheeraphat, O. Trithaveesak, N. Somwang, P. Khomdet, W. Jeamsaksiri, C. Hruanun, A. Poyai, J. Nukeaw, "Oxygen Control on Nanocrystal-ALON Films by Reactive Gas-Timing Technique R.F. Magnetron Sputtering and Annealing Effect", Advanced Materials Research Vols. 55-57 (2008) pp 573-576.
4. A. Poyai, W. Bunjongpru, N. Klunngien, S. Porntheerapat, C. Hruanun, S. Sopitpan, J. Nukeaw, "High-dielectric constant ALON prepared by RF gas-timing sputtering for high capacitance density", Materials Science in Semiconductor Processing 11 (2008) 319-323.
5. W. Bunjongpru, P. Panprom, S. Porntheeraphat, R. Meananeatra, W. Jeamsaksiri, A. Srisuwan, W. Chaisriratanakul, E. Chaowicharat, A. Pankiew, C. Hruanun, A. Poyai, J. Nukeaw, "UV-Enhanced Photodetector with nanocrystalline-TiO₂ Thin Film via CMOS compatible process", 2011 IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference
6. W. Bunjongpru, A. Sungthonge, S. Porntheeraphata, Y. Rayanasukhac, A. Pankiewa, W. Jeamsaksiria, A. Srisuwana, W. Chaisriratanakula, E. Chaowicharata, N. Klunngiena, C. Hruanuna, A. Poyaia, J. Nukeawc,d, "Very low drift and high sensitivity of nanocrystal-TiO₂ sensing membrane on pH-ISFET fabricated by CMOS compatible process", Applied Surface Science 267 (2013) 206- 211.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

นายวิน บรรจงปรุ จบการศึกษาระดับปริญญาตรีและโท สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ จากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในปี พ.ศ. 2546 ปัจจุบันทำงานอยู่ที่ศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ งานวิจัยที่สนใจเกี่ยวกับกระบวนการผลิตและประยุกต์ใช้งาน Si-microsensor ชนิดต่าง ๆ ยกตัวอย่างเช่น Ion Sensitive Field Effect Transistor (ISFET), Si-MEMs Microphone, Pressure Sensor, Temperature Sensor Micorfluidics และร่วมพัฒนากระบวนการผลิต CMOS 0.8 μm



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



High-dielectric constant AlON prepared by RF gas-timing sputtering for high capacitance density

A. Poyai^{a,*}, W. Bunjongpru^a, N. Klunngien^a, S. Porntheerapat^a, C. Hruanan^a, S. Sopotpan^a, J. Nukeaw^{b,c}

^a Thai Microelectronics Center (TMEC), 51/4 Moo 1, Wang-Takien District, Amphur Muang, Chachoengsao 24000, Thailand

^b Nanotechnology Research Center of KMITL, Thailand

^c Department of Applied Physics, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

ARTICLE INFO

Available online 10 September 2008

Keywords:

Aluminum oxynitride (AlON)
RF gas-timing sputtering
Metal–dielectric–metal

ABSTRACT

This paper presents the method to prepare and characterize high-dielectric constant aluminum oxynitride (AlON) formed by RF gas-timing sputtering. AlON layers of 725 nm have been prepared on metal–dielectric–metal structure with substrate temperature below 100°C. Capacitance versus bias voltage has been measured. The dielectric constant of AlON has been calculated from the slope of the plot of capacitance versus capacitor area. The value of 11 has been obtained from this study. This depends on the composition of the AlON material, which is analyzed by Auger electron spectroscopy.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Several techniques have been developed to prepare high-dielectric constant material compatible with CMOS technology. This is aiming at a high capacitance density, which will improve gate tunneling currents of downscaled CMOS. Most techniques are also focusing on low thermal budget. This will lead to develop cheap CMOS on plastic substrate. Aluminum oxynitride (AlON) is a transparent polycrystalline ceramic material of high strength and hardness. AlON film is widely applied as a protective coating against diffusion and corrosion [1,2], optical coating [3], optoelectronics [4] and other fields of technology. This is due to the possibility for a broad combination of the physical and chemical properties of the oxynitride films with variable concentrations of aluminum, oxygen and nitrogen. The film properties can be tailored between those of pure aluminum oxide (Al₂O₃) and aluminum nitride (AlN), depending on different applications. The synthesis of AlON films has been

commonly reported using physical vapor deposition, such as ion-beam-assisted evaporation and sputtering [1,2,5,6]. The optical, mechanical and gas barrier properties of the AlON film have also been investigated [1,2]. Unfortunately, AlON is a refractory material; it requires high substrate temperatures (1300 K), which is difficult to obtain [7]. Then, the reactive gas-timing r.f. magnetron sputtering technique is utilized to implement AlON thin films with uniformity at low temperature. In this work, the AES study on AlON thin films grown by r.f. magnetron sputtering with the reactive gas-timing technique has been reported. The crystalline structure and surface morphology of the thin films have been investigated. The dielectric constant of AlON has also been calculated from capacitance.

2. Experimental

The AlON thin films have been grown on Si substrates by r.f. magnetron sputtering at room temperature (RT) using our technique called reactive gas timing. Aluminum (Al) with purity of 99.999% has been used as a target material. In the sputtering growth of AlON, argon (Ar) gas takes advantage of ion bombardment, while nitrogen (N₂)

* Corresponding author.

E-mail address: amporn.poyai@nectec.or.th (A. Poyai).

gas takes a function of reactive ions. The flow sequence of gases is shown in Fig. 1. The solid line denotes the sequence of Ar that bombarded the Al target for 10 s, and the dashed line denotes the sequence of N₂ that reacted with Al atoms for 90 s. The flow rate of Ar and N₂ has been fixed at 12 and 7 standard cubic centimeters per minute, respectively. The r.f. power has been fixed at 200 W with the base pressure in the chamber of 6×10^{-7} mbar. An AlON thickness of 725 nm has been deposited. The composition of the AlON films has been evaluated by Auger electron spectroscopy (AES). The crystallinity has been characterized by X-ray diffraction (XRD). Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy

(AFM) have also been used to investigate the morphologies of the deposited thin films. The capacitance–voltage (C–V) has been measured on different areas of metal–dielectric–metal structures at a frequency of 100 kHz.

3. Results and discussion

The composition of the AlON thin films has been studied by AES measurement. It indicates that the deposited AlON films at RT have an atomic percentage of Al KLL, N KLL and O KLL at 52%, 30% and 18%, respectively, as shown in Fig. 2. Fig. 3 shows how the atomic concentration of Al, N and O relates to the sputter time

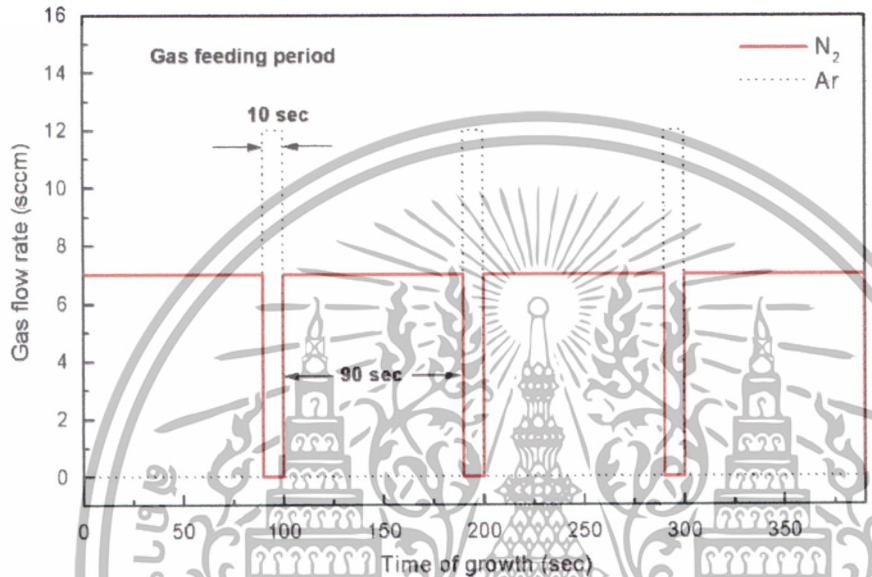


Fig. 1. Time sequence of gas flow rate of Ar and N₂.

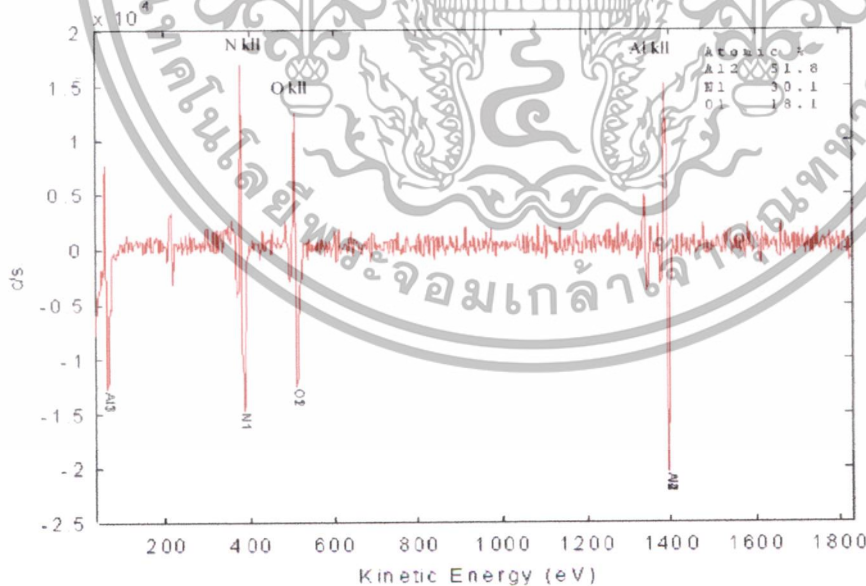


Fig. 2. Auger spectrum of AlON films on Si(100) substrate.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

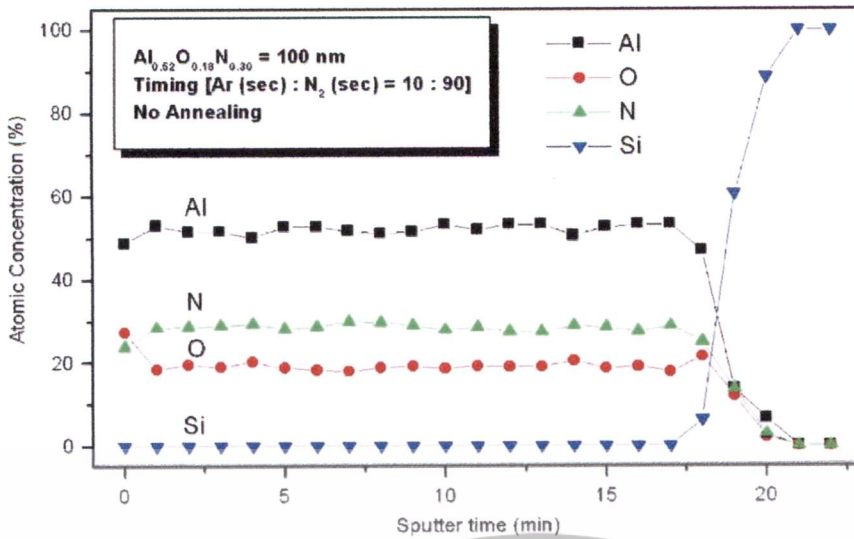


Fig. 3. Atomic concentration of Al, N and O related with sputter time from AES depth profiles.

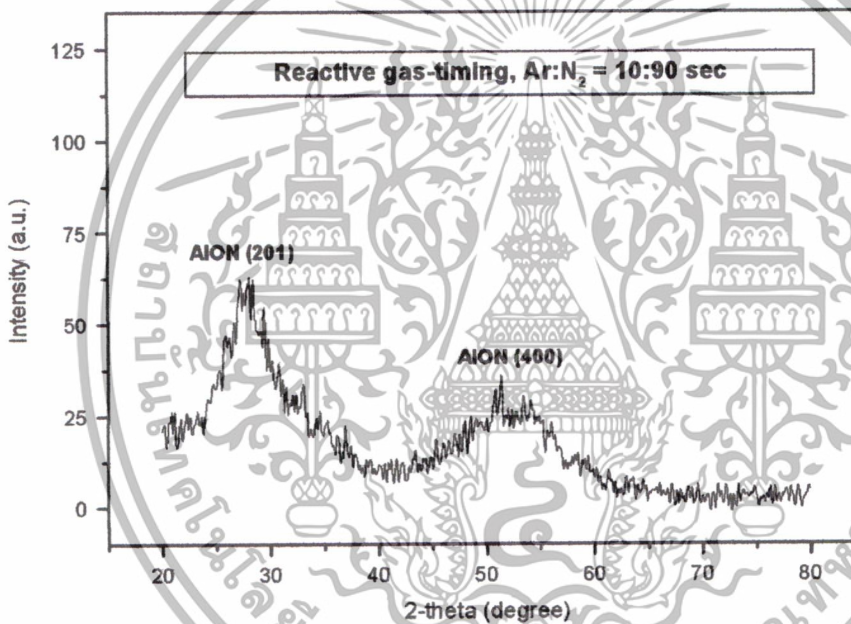


Fig. 4. The XRD spectrum from AlON thin films on Si substrate with timing of Ar:N₂ = 10:90s.

from AES depth profiles. The O concentration is high at the surface. The oxygen observed in the thin films may be due to an unavoidable residual agent in the vacuum system at a base pressure of 10⁻⁷ mbar. This may imply oxygen contamination in the deposited films without feeding of O₂ gas into the vacuum chamber.

The crystallinity of AlON thin films has been characterized by XRD. Fig. 4 shows the XRD spectrum from a thin film deposited on an Si(100) substrate. It shows crystalline orientation of (201) plane as AlON hexagonal structures. This indicates that the reactive gas timing plays a key role in the crystallinity of thin films. The

oxygen incorporation in the deposited thin films has been confirmed by AES analysis. However, the grain size as measured by FE-SEM (Fig. 5) and AFM (Fig. 6) remains well below 20 nm.

Fig. 7 shows the capacitance of difference area capacitors. Theoretically, the dielectric constant of AlON (ϵ_{AlON}) can be calculated from

$$\epsilon_{AlON} = \frac{Ct}{A} \tag{1}$$

where A is the area of the capacitor (C), t is the film thickness and A is the area.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

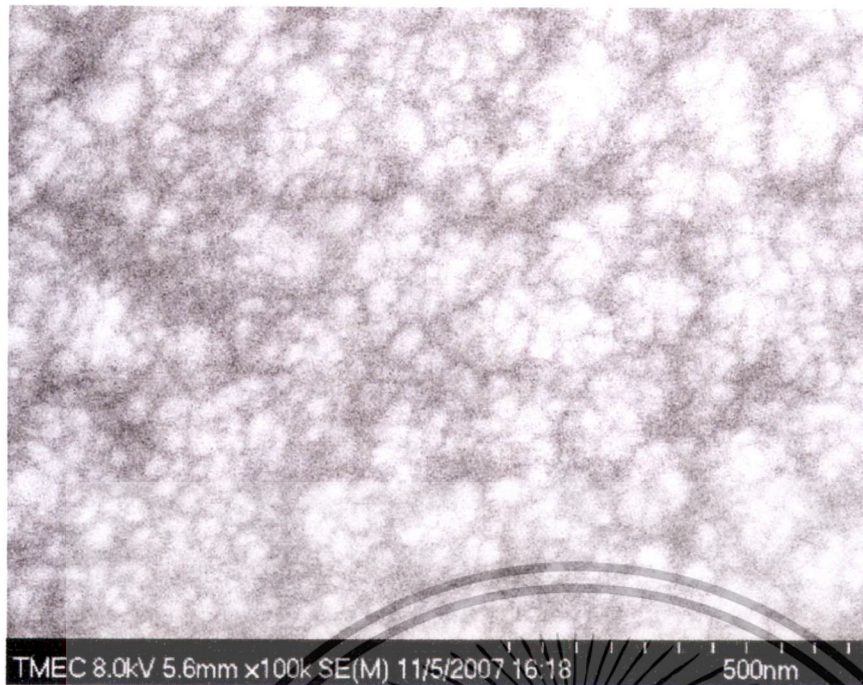


Fig. 5. The SEM image of an AION thin film deposited on an Si substrate.

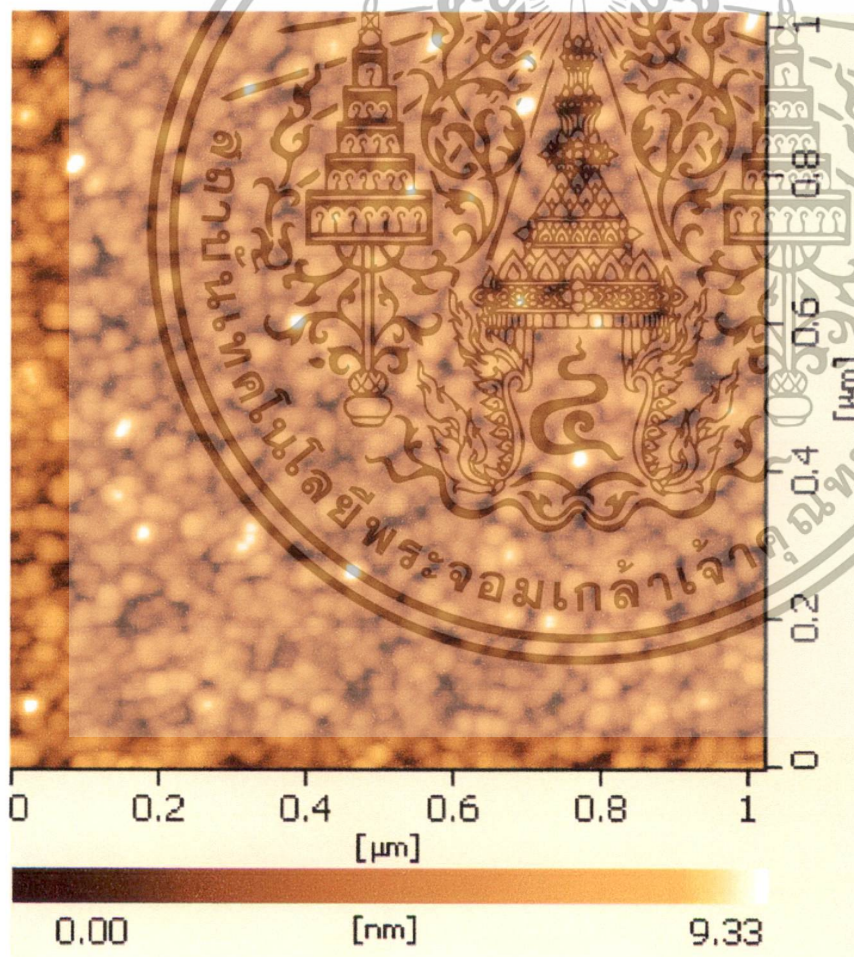


Fig. 6. The AFM image of an AION thin film deposited on an Si substrate.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

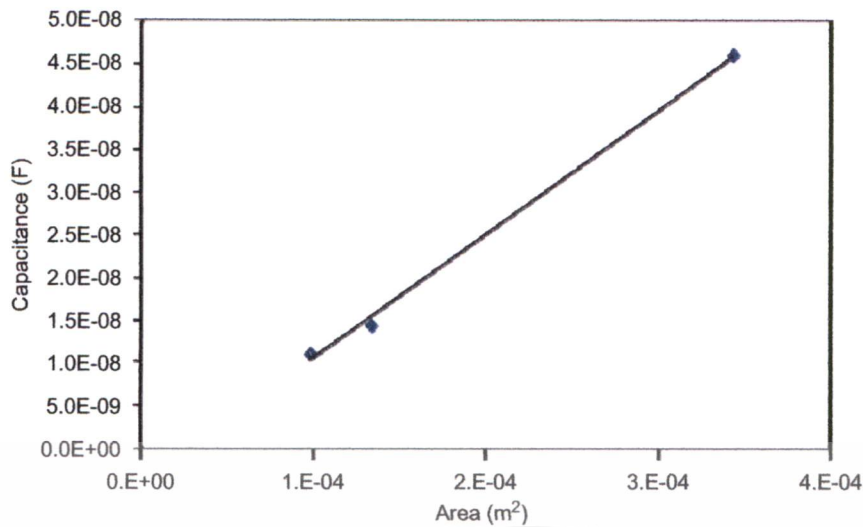


Fig. 7. Capacitance versus area of an AlON capacitor.

The dielectric constant of 11 has been calculated from the slope of the plot in Fig. 7. This is higher than the value of silicon dioxide and silicon nitride.

4. Conclusion

AlON thin films have been prepared on Si(100) substrates using a reactive gas-timing r.f. magnetron sputtering, without in situ substrate heating process. The thin films of AlON have been characterized using mainly AES depth profiling. AES indicates that the AlON contains 52%, 30% and 18%, of Al, N and O, respectively. The dielectric constant of AlON is 11, which is obtained from the slope of the plot between capacitance and area of capacitors.

Acknowledgement

The authors would like to thank the TMEC team for thin film growth and characterizations. We also thank the Institute of Nanotechnology Research Center of KMITL for

the r.f. sputtering system and innovative technique of gas timing.

References

- [1] Henry BM, Dinelli F, Zhao KY, Grovener CRM, Kolosov OV, Briggs GAD, Roberts AP, Kumar RS, Howson RP. A microstructural study of transparent metal oxide gas barrier films. *Thin Solid Films* 1999;355:500.
- [2] Erlat AG, Henry BM, Ingram JJ, Mountain DB, McGuigan A, Howson RP, Grovener CRM, Briggs GAD, Tsukahara Y. Characterisation of aluminium oxynitride gas barrier films. *Thin Solid Films* 2001;388:78.
- [3] Bovard BG. Ion-assisted processing of optical coatings. *Thin Solid Films* 1991;206:224.
- [4] Demiryont H, Thompson LR, Collins GJ. Optical and electrical characterization of LPCVD AlON films. *J Appl Phys* 1986;59:3235.
- [5] Dreier S, Krüger R, Wilhartz P. Quantitative analysis of silicon- and aluminium-oxynitride films with EPMA, SIMS, hf-SNMS, hf-GD-OES and FT-IR. *Surf Coat Technol* 1999;114:29.
- [6] Richthofen AV, Dönnick R. Cu–N films grown by reactive MSIP: constitution, structure and morphology. *Thin Solid Films* 1996;283:37.
- [7] Lee YJ. Formation of aluminum nitride thin films as gate dielectrics on Si(100). *J Cryst Growth* 2004;568:266.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The innovative AlN-ISFET based pH sensor

W. Bunjongpru¹, S. Porntheeraphat¹, O. Trithaveesak¹, N. Somwang¹, P. Khomdet¹, W. Jamsaksiri¹,
C. Hruanun¹, A. Poyai¹ and J. Nukeaw^{2,3}

¹Thai Microelectronics Center (TMEC), Chachoengsao Thailand 24000

²Nanotechnology Research Center of KMITL, ³Department of Applied Physics, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand.

Abstract: This innovative pH-ISFET sensor used nanocrystalline-AlN thin film as ion-sensitive membrane which prepared by reactive gas-timing r.f. magnetron sputtering without heating substrate and post annealing. The technique of gas-timing r.f. magnetron sputtering purposed by us, the feeding gas is on-off controlled periodically in such a way that the deposited AlO_xN_y film has a quite stable composition of aluminum, nitrogen and oxygen (Al:O:N=52:18:30 %) all over the entire film. The AlN-ISFET devices were structured. The pH-sensitivity characteristics show increasing sensitivity depended on film thickness. The highest sensitivity is 54.50 mV/pH achieved from 80 nm of AlN thin film which is comparable to our previous report Si_3N_4 -ISFET devices.

99.999% was used as a target material. In the sputtering growth of AlN, the argon (Ar) gas takes advantage of ions bombardment, while nitrogen (N_2) gas takes a function of reactive ions. The flow sequence of gases is shown in Fig. 1. The solid line denotes the sequence of Ar that bombarded the Al target for 10 sec, and the dashed line denotes the sequence of N_2 that reacted with Al atoms for 90 sec. The flow rate of Ar was fixed at 12 standard cubic centimeters per minute (sccm), while the flow rate of N_2 was 7 sccm. The r.f. power was fixed at 200 watts. The base pressure of the chamber was 6×10^{-7} mbar. The thickness of thin films was varied at 20, 40 and 80 nm, respectively that was studied for device sensitivity. All deposition parameters show in Table 1.

I. INTRODUCTION

Within the past few years a very interesting material, aluminum nitride (AlN) thin film has been applied to the fabrication of electronic devices due to its mechanical and electronic properties such as high thermal conductivity, high chemical stability, excellent piezoelectricity, and high acoustic velocity. AlN thin film has been applied to surface passivation of semiconductors, insulators and other devices such as thin film resonator (TFR) [1], acousto optic (AO) devices, surface acoustic wave (SAW) devices [2], micro-electromechanical (MEM) devices, pH-sensing devices [3], Metal Insulator Semiconductor (MIS) devices [4], and integrated circuit packaging.

Chemical vapor deposition (CVD) process has been used to deposit AlN thin film for many years. Unfortunately, AlN is a refractory material; it requires high substrate temperatures (1300 K), which is complicated to obtain [5]. Then reactive gas-timing r.f. magnetron sputtering technique is utilized to implement AlN thin film with uniformity at low temperature [6].

This paper reported the use of AlN thin films as ion-sensitive membrane based pH-ISFET device. The thin film depositions, the device structures and the characterizations of both thin films and devices are presented.

II. EXPERIMENTS

A. AlN Thin Film Preparation

The AlN thin films were grown by r.f. magnetron sputtering at room temperature (RT) using our technique called reactive gas-timing. The aluminum (Al) purity of

Table 1.

Deposition parameters used for the preparation of AlN films.

Ar flow rate	12 sccm
N_2 flow rate	7 sccm
Gas-timing [Ar: N_2]	10:90 (sec)
Substrate temperature	RT
R.F. power	200 watt
Film thickness	20, 40, 80 nm

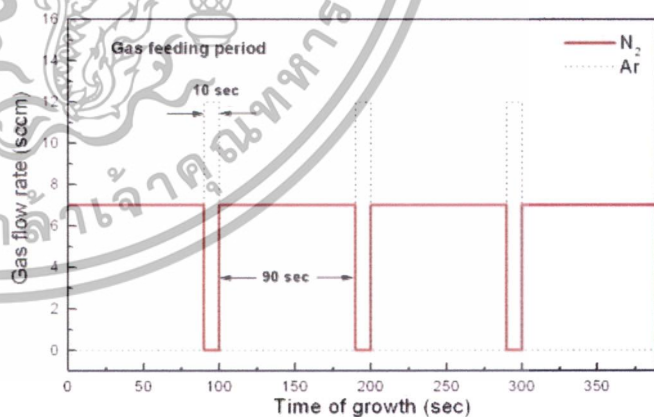


Figure 1. Time sequence of gas flow rate of Ar and N_2 . The flow rate of Ar gas is fixed at 12 sccm and N_2 gas is fixed at 7 sccm.

The composition, crystallinity and surface morphology of deposited AlN thin film were characterized by Auger electron spectrum (AES), X-ray diffraction (XRD) and FE-SEM, respectively.

B. Sensor Procedure Measurement

The AlN membrane was deposited on the p-type Si(100) wafer with drain and source electrodes, prepared using the standard MOS process which we have at TMEC [7].

The schematic representation of an ISFET device with reference electrode and sensing membrane is shown in Fig. 2.

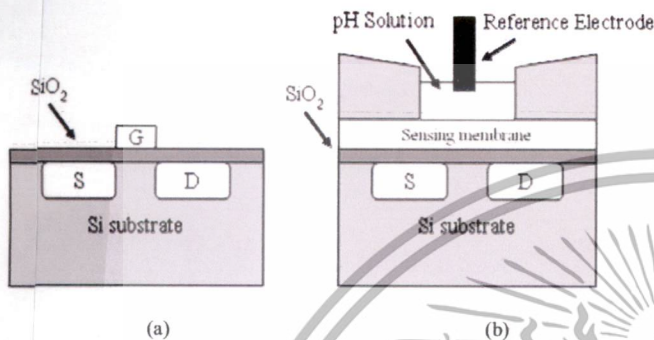


Figure 2. (a) MOSFET has a gate dielectric deposited on top of insulator membrane, while (b) ISFET does not have gate directly deposited on top of the dielectric.

Figure 3 shows the diagram of measurement setup for the sensitivity AlN-ISFET device. Three standard buffer solutions (pH = 4, 7, 10) were used for characterization. The reference electrode was used as the gate and connected to the biasing and read-out circuit. The gate voltage was measured through Digital MultiMeter (HP3457A) and LabView recording software. The biasing and read-out circuit shows in Fig. 4. The ISFET circuit performs as a negative feedback of operational amplifier A_2 so that the gate voltage V_G is varied during the drift measurement. The V_{DS} Voltage was set at 0.3 V so that the ISFET device could be operated in the linear region and the drain current was set at 20 μ A in order to get reliable response.

To implement pH meter automatically, computer was used to control the measurement step of each pH buffer solution in different beaker and monitor gate voltage through LabView software for a period of 10 minutes, and with the following steps: pH 10, 7 and 4, respectively.

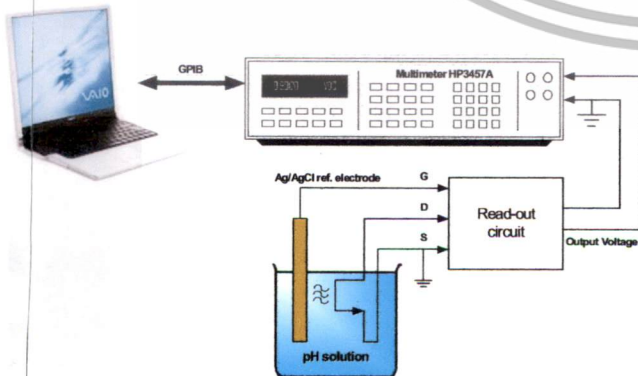


Figure 3. Schematic diagram of ISFET sensitivity setup.

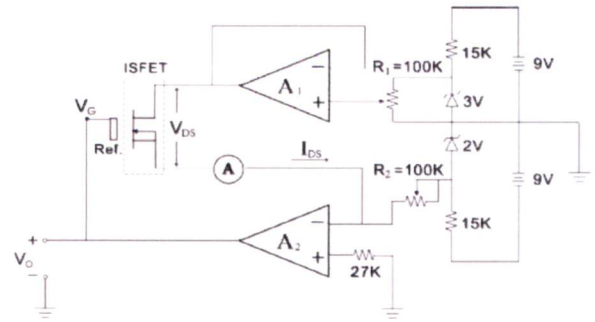


Figure 4. Schematic diagram of the biasing and read-out circuit [8].

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. AlN Thin Film Characterizations

To examine the atomic compositions of the AlN film, the Auger spectrum was carried out. Figure 5, it is evident that deposited AlN film has the atomic percentage of Aluminum (Al), nitrogen (N) and oxygen (O) as 52 %, 30% and 18 %, respectively. Oxygen is an unavoidable residual agent in the vacuum system at base pressure at about 10^{-7} mbar.

The crystalline structure of 80 nm thick of AlN film deposited on Si (100) was analyzed by XRD shown in Fig.6. The XRD pattern shows a (002) preferential growth of AlN with a peak at $2\theta=36^\circ$.

Surface morphology of the AlN film examined by FE-SEM is shown in Fig. 7. It can be seen that the film exhibits the grain with an average diameter of about 50 nm.

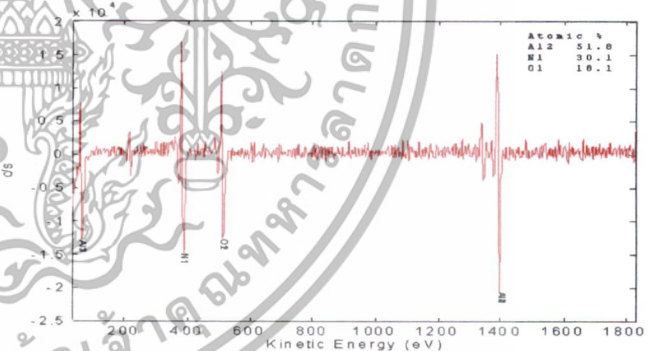


Figure 5. Auger spectrum of AlN films on Si (100) substrate.

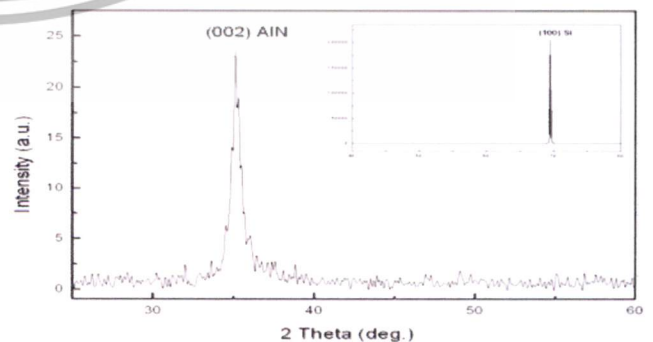


Figure 6. XRD spectrum of AlN films on Si substrate prepared on Si(100) substrate with gas-timing of 10:90 sec.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

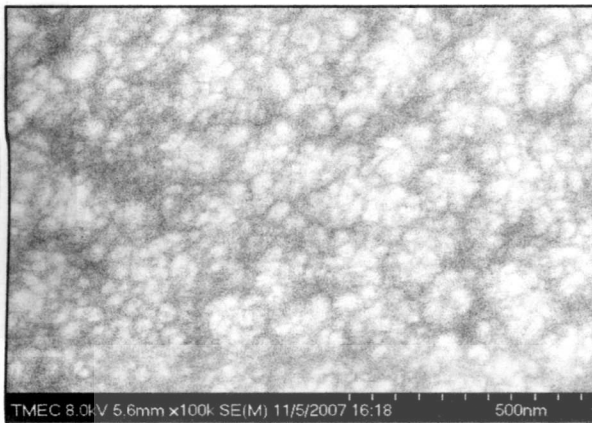


Figure 7. FE-SEM micrograph of AlN film prepared with gas-timing of Ar:N₂=10:90 sec

B. Sensors Characterizations

In order to characterize the ISFET, the device is immersed in varied pH buffer solutions, including 10, 7 and 4, respectively. Figure 8 illustrates the output voltage of sensors with different AlN membrane thickness. It can be seen that the pH sensitivity is risen as the AlN membrane thickness is increase as shown in Figure. 8 (a), (b) and (c), respectively. Figure 9 represents the relationship of the pH sensitivity which is proportional to AlN membrane thickness. The best sensitivity of AlN-ISFET at 54.5 mV/pH can obtained from 80 nm thick of AlN sensing membrane.

The sensitivity of ISFET are calculated by measuring the change of threshold voltage, and therefore flat-band voltage. The schematic diagram of measurement circuit is shown in Fig. 4. Assuming that the sensing membrane acts as a capacitor, such that an ideal capacitor model can be used. Since the change of surface charge density is relatively constant for each pH, by changing the thickness of the sensing membrane, the surface potential must also change proportionally. Furthermore, the flat-band voltage is directly proportional to the surface potential. Therefore, the change of sensing membrane thickness will be directly proportional to flat-band voltage, and hence the sensitivity.

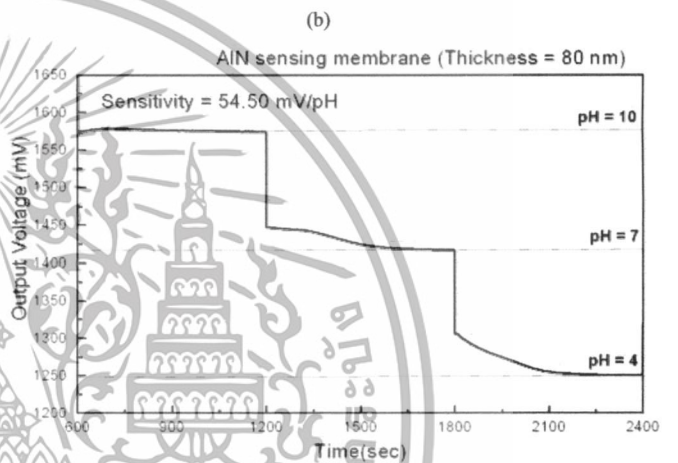
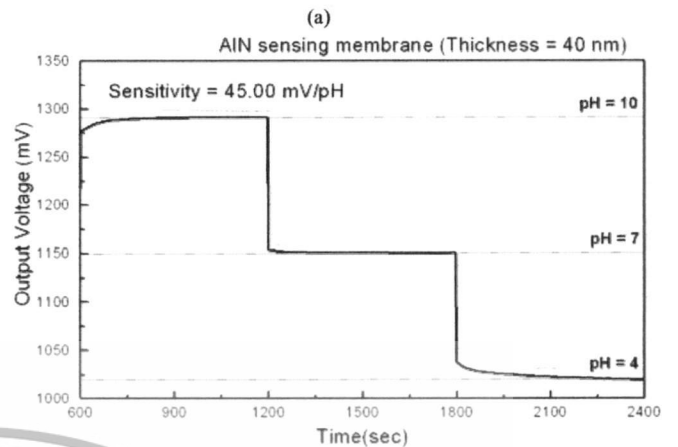
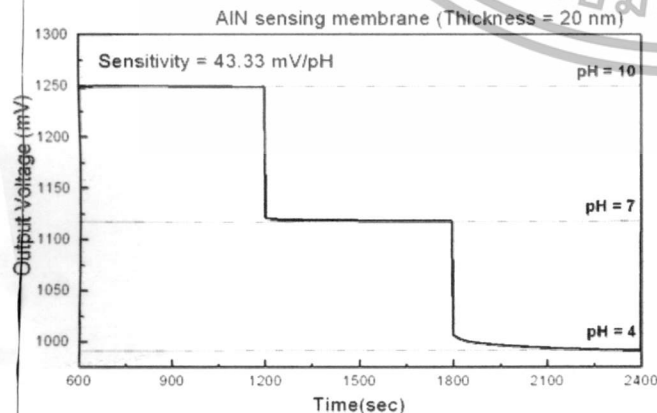


Figure 8. V_{O} of difference AlN thickness as the function of time in standard buffer solution (4, 7, 10).

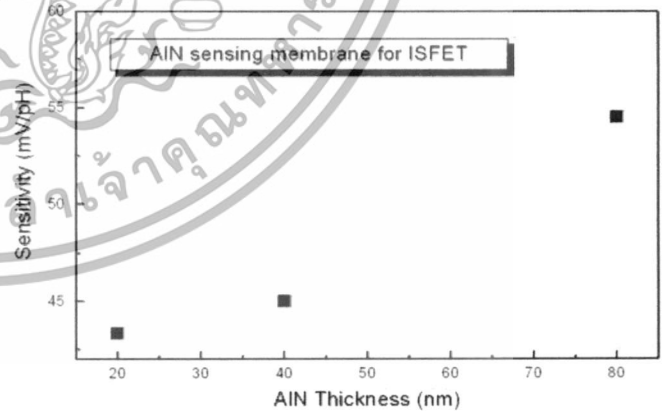


Figure 9. I_D curves in different pH buffers and inset shows the sensitivity of the ISFET

IV. CONCLUSION

The AlN-ISFET devices were fabricated by CMOS compatible process. Reactive gas-timing r.f. magnetron

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

sputtering deposition technique is utilized to implement active membrane (AlN) layer. Sensing membrane thickness is a significant parameter to obtain increased pH sensitivity. We get the best sensitivity of fabricated device at 54.5 mV/pH with 80 nm thick of AlN layer which is comparable to our previous report Si₃N₄-ISFET devices.

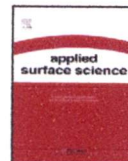
ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank TMEC team work for processing the devices and characterizations. We also thanks to Nanoelectronics and MEMS group at National Electronics and Computer Technology Center for the access to the bond wire tool. Especially thanks to Institute of Nanotechnology Research Center of KMITL for r.f. sputtering system and innovative technique of gas-timing.

REFERENCES

- [1] Hyun Ho Kim et al., *Sensors and Actuators A* 89, pp. 255-258 (2001).
- [2] Maw-Shung LEE et al., *J. Appl. Phys.* 40, pp. 4590-4592 (2001).
- [3] Jung-Lung CHIANG et al., *J. Appl. Phys.* 40, pp. 5900-5904 (2001).
- [4] Syunji IMANAGA et al., KAWAI, *J. Appl. Phys.* 40, pp. 1194-1198 (2001).
- [5] Yong Ju Lee, "Formation of aluminum nitride thin films as gate dielectrics on Si (100)", *Science Direct*, 2004, pp. 568-572
- [6] N. Kietpaisalsophon, W. Bunjongpru, W. Techitdheera, and J. Nukeaw, "Photoreflectance Study of AlN Thin Films Grown by Reactive Gas-Timing RF Magnetron Sputtering", *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 16, No. 28&29, pp. 4418-4422, Nov. 20, 2002.
- [7] W. Bunjongpru, O. Trithaveesak "CMOS compatible Ion Sensitive Field Effect Transistor with Silicon Nitride Membrane for pH Measurement System", *ECTI-CON*, vol. 2, pp.29-31, 2007
- [8] P. Neuzil, ISFET integrated sensor technology, *Sens. Actuators B* 24/25 (1995) 232-235.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Very low drift and high sensitivity of nanocrystal-TiO₂ sensing membrane on pH-ISFET fabricated by CMOS compatible process

W. Bunjongpru^{a,c}, A. Sungthong^{e,*}, S. Porntheeraphat^{a,b}, Y. Rayanasukha^c, A. Pankiew^{a,c},
W. Jeamsaksiri^a, A. Srisuwan^a, W. Chaisriratanakul^a, E. Chaowicharat^a, N. Klunngien^a,
C. Hruanun^a, A. Poyai^a, J. Nukeaw^{c,d}

^a Thai Microelectronics Center (TMCE), Chachoengsao 24000, Thailand

^b Photonics Technology Laboratory (PTL), NECTEC, NSTDA, Thailand Science Park, Patumthani 12120, Thailand

^c College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^d ThEP Center, CHE, 328 Si-Ayutthaya Rd., Bangkok 10400, Thailand

^e Rajanagarindra Rajabhat University, Chachoengsao 24000, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 September 2011

Received in revised form 26 October 2012

Accepted 29 October 2012

Available online 9 November 2012

ABSTRACT

High sensitivity and very low drift rate pH sensors are successfully prepared by using nanocrystal-TiO₂ as sensing membrane of ion sensitive field effect transistor (ISFET) device fabricated via CMOS process. This paper describes the physical properties and sensing characteristics of the TiO₂ membrane prepared by annealing Ti and TiN thin films that deposited on SiO₂/p-Si substrates through reactive DC magnetron sputtering system. The X-ray diffraction, scanning electron microscopy and Auger electron spectroscopy were used to investigate the structural and morphological features of deposited films after they had been subjected to annealing at various temperatures. The experimental results are interpreted in terms of the effects of amorphous-to-crystalline phase transition and subsequent oxidation of the annealed films.

The electrolyte-insulator-semiconductor (EIS) device incorporating Ti–O–N membrane that had been obtained by annealing of TiN thin film at 850 °C exhibited a higher sensitivity (57 mV/pH), a higher linearity (1), a lower hysteresis voltage (1 mV in the pH cycle of 7 → 4 → 7 → 10 → 7), and a smaller drift rate (0.246 mV/h) than did those devices prepared at the other annealing temperatures. Furthermore, this pH-sensing device fabrication process is fully compatible with CMOS fabrication process technology.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ion sensitive field effect transistor (ISFET) was first invented by Piet Bergveld in 1970 [1]. ISFET was developed from Metal oxide semiconductor field effect transistor (MOSFET) by removing the metal gate and leaving the gate dielectric intact. This gate dielectric or so-called "sensitive membrane" is used to sense the concentration of the hydrogen ions in a solution. The gate is replaced by an external reference electrode to monitor the sensor output signal [2]. In addition, Fog et al. reported properties of a number of metal oxides for pH measurements, i.e. Ta₂O₅ [3], Al₂O₃ [4] and TiO₂ [5] for instant.

TiO₂ thin film, in particular, is of interest for many research groups due to the various properties such as high refractive index, high dielectric constant, chemically stable, and water insoluble [6].

In the past years, it has been studied about the activity of TiO₂ which lattice is substituted of several metal ions, such as Fe, Cr, Pt, Ta, etc. However, several serious problems have been pointed out about the chemical stability. In 2004, Suda et al. studied the doped TiO₂ with nitrogen (N). They found that the crystalline structure of deposited film has changed from TiO₂ to TiN when the nitrogen concentration ratio increased. Based on these results, it was found that the TiO_{2-x}N_x films have anatase crystalline structure with nitrogen doped into TiO₂ oxygen sites, which leads to different properties [7].

This paper reports the studies of TiO₂ film prepared from two different initial films: Ti and TiN by dc magnetron sputtering in CMOS process line. After depositing the films on prepared Si wafers, the deposited films were annealed at various temperatures from 450 to 850 °C in nitrogen furnace. The effect of initial films and annealing temperature were then characterized and analyzed in terms of their crystal structures, surface morphology and chemical composition. The pH sensitivity was later characterized by means of electrolyte-insulator-semiconductor (EIS) structure to find the optimal condition for incorporating TiO₂ film in the ISFET. These

* Corresponding author.

E-mail address: win.bunjongpru@nectec.or.th (W. Bunjongpru).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

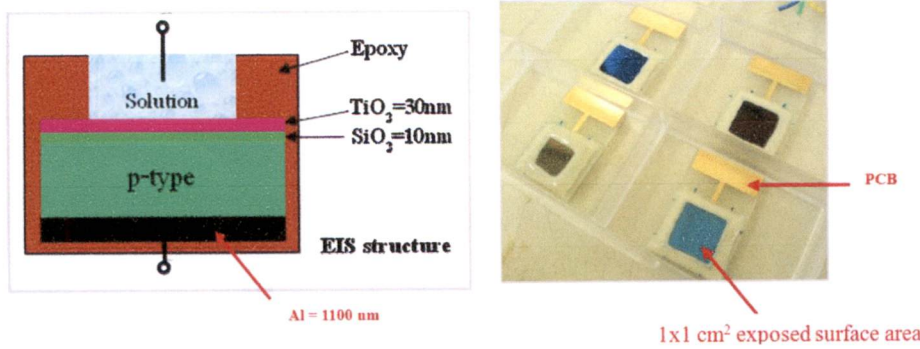


Fig. 1. EIS structure device for pH sensitivity characterization.

TiO₂-ISFET devices were successfully done compatible with CMOS fabrication process.

2. Experimental

2.1. Ti and TiN thin films growth

The Ti and TiN films studied in this report were grown on 6" p-type Si wafers with 100 crystal orientation. The resistivity of the wafers was 20–30 Ω cm. Initially thermal oxide of 10 nm was grown on the wafers then either Ti or TiN film was then sputtered on the wafers.

Ti thin film was grown with dc magnetron sputtering tool (model ILC-1051 from Anelva). The Ti target had purity of 99.999% with diameter of 342 mm. The chamber based pressure was below 1×10^{-7} mbar. The sputtering gas was Ar with purity of 99.999%. The Ar gas was supplied with 40 cm³/min at pressure of 4×10^{-3} mbar with the chuck temperature controlled at 100 °C. The dc input power supplied to the system was set to 1.5 kW. The Ti film was grown to the thickness of 30 nm. The substrate chuck was not heated in the process while, the 30 nm of TiN was similarly grown on the other Si wafer. The N₂ with purity of 99.9999% was used as the sputtering gas and the reactive gas in the process. The N₂ flow rate of 40 cm³/min was fed into the chamber at the pressure of 4×10^{-3} mbar. The dc input power supplied to the system was set to 6 kW.

Then prepared samples from both processes were annealed at temperature of 450, 550, 650, 750, 800, and 850 °C in N₂ atmosphere at 1 atm (Diffusion furnace model TMX 10,000 from Thermco system) for 30 min. The N₂ flow in furnace was controlled at 14 l/min.

2.2. Ti and TiN EIS devices fabrication

The pH sensitivity test of the films of interest, i.e. Ti/SiO₂/p-Si and TiN/SiO₂/p-Si, were characterized by means of the capacitance–voltage (C–V) measurements on the electrolyte–insulator–semiconductor (EIS) structure as shown in Fig. 1. The characterization was done on the films with the annealing temperatures of 750, 800, and 850 °C at which the films were insulators. The backside Al film of 1100 nm thickness was then connected electrically with copper interconnect on printed circuit board (PCB) through bonding wires using special silver paste. The exposed area of the film on each EIS structure was 1 cm × 1 cm. Five EIS structure devices were taken from five parts of the p-Si wafer, i.e. center, right, left, top, and bottom.

2.3. Characterizations

Crystal structure, surface morphology and chemical composition were obtained with XRD (Model TTRAX 111 from Rigaku), FESEM (model S4700 from Hitachi) and AUGER (PHI700 from ULVAC), respectively.

Additionally the C–V characterization of the films was done on the respective EIS structures using Agilent model B1500A with parallel capacitance–impedance model. The cable compensation was done before the measurement using open circuit compensation at the measurement frequency. The dc input voltage range was from –5 to 5 V. The small signal was set at 30 mV at the frequency of 1 kHz. The film thickness was calculated at the accumulation region of the C–V curve.

The pH sensitivity, linearity and hysteresis were obtained from C–V measurement of the EIS structures by submerging the structures in the buffer solutions with pH cycle of 7–4–7–10–7, respectively. Each cycle takes 5 min. The drift rate was calculated from the measurement of the EIS structure in a pH 7 buffer solution for 10 h continuously.

3. Results and discussion

3.1. Physical properties

With Glancing angle diffraction system, it was found that the titanium (Ti) thin film was amorphous before annealing and was crystallize after annealing at 550 and 650 °C in N₂ at 1 atm. The small XRD peaks exhibits at 27.92° and 27.50°, respectively in (1 0 1) plane corresponded to anatase-TiO₂ structure.

At higher annealing temperature of 750 °C, there existed XRD peaks at 36.63°, 41.85°, and 54.87° representing polycrystalline TiO₂ with rutile (R) crystal structure in (1 0 1), (1 1 1) planes and anatase crystal structure in (1 0 5) plane, respectively as shown in Fig. 2. The highest crystalline presence in the film was preferred of R (1 0 1) orientation. The XRD peaks shifted toward lower angles as the annealing temperatures were increased to 800 and 850 °C. By means of the oxygen incorporation, at higher temperature the oxygen atoms can more react with Ti atoms to form of TiO₂ crystal than at lower temperature that causes the expansion of crystal lattice [8,9]. This result agrees with the result from AES that found higher oxygen content at higher annealing temperature. Furthermore, FE-SEM also showed larger surface grain boundary at higher temperatures as shown in Fig. 3.

From the Beer–Lambert law, the lattice constant of TiO₂ increased as a result of higher possibility of oxygen atoms

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

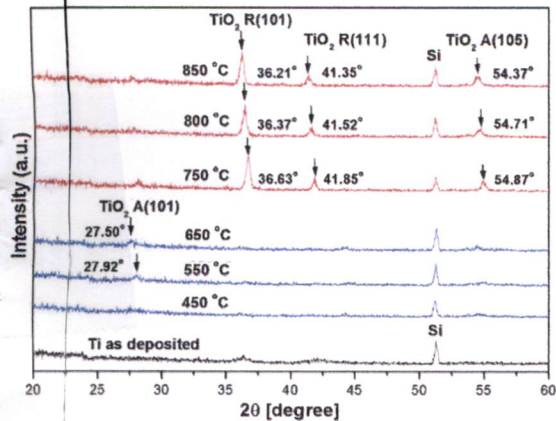


Fig. 2. XRD of Ti thin film before and after annealing with temperature of 450–850 °C.

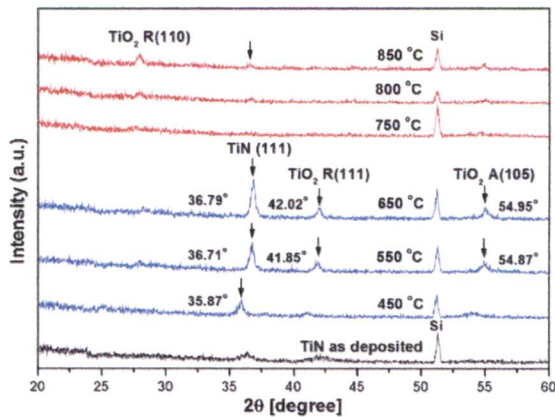


Fig. 5. The XRD pattern of TiN thin film before and after annealing with temperature of 450–850 °C.

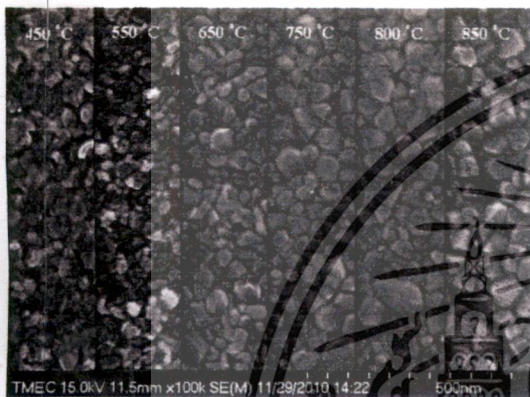


Fig. 3. Electron micrograph of surface topology on Ti thin film after annealing temperature at 450–850 °C.

reacting with Ti atoms at higher temperatures, and therefore, expansion of lattice crystal structure [8,9].

The Auger spectra corresponding to the Ti_{LMM} , Ti_{LMV} , N_{KLL} and O_{KLL} transitions is represented as a function of the annealing

temperature as demonstrated in Fig. 4. Unfortunately, the typical overlap between the Auger transition of Ti_{LMM} (390 eV) and N_{KLL} (389 eV) appears. Therefore the Auger spectra of Ti and N cannot quantify the atomic concentration with precision. But the Auger spectra shape used to identify the different Ti compounds that appear along whole experiments.

Fig. 4(a and b) show the Auger spectra of annealed titanium films at 450 and 850 °C in N_2 environment furnace, respectively. The Ti_{LMM} , Ti_{LMV} and O_{KLL} transitions were compared to database that similar to the Auger spectra shape of titanium-oxide (TiO). They were considered as TiO is in different chemical states. The Ti peak was fitted with several components which were identified as Ti atoms in different oxidation states, namely TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 and $Ti-OH$.

For the sputtered titanium nitride (TiN) thin film, the XRD result shows amorphous phase of thin film before annealing. However after annealing at 450, 550 and 650 °C, there were XRD peaks at 35.87°, 36.71° and 36.79° represented TiN crystal with cubic structure in (111) plane as shown in Fig. 5. It was found that the XRD peak of TiN on (111) plane shifted toward higher angles as increased annealing temperature. This showed that the lattice constant of TiN on (111) plane decreased as a result of nitrogen vacancy [10]. At higher annealing temperatures, oxygen atoms were reacting with Ti atoms to form TiO_2 with R(111) and A(105) mixing with TiN(111).

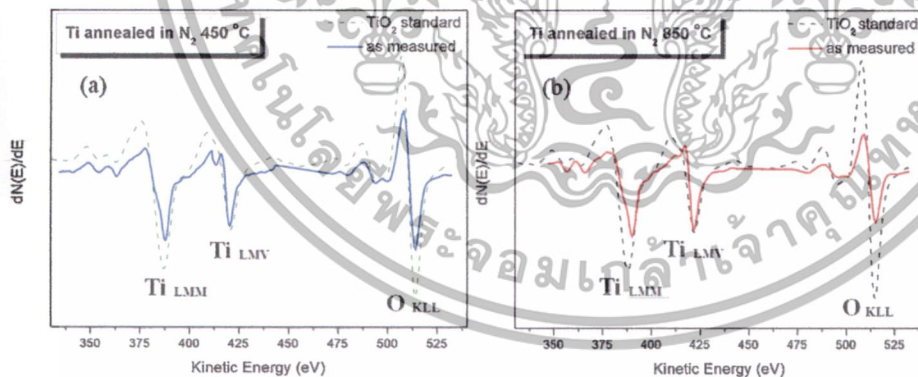
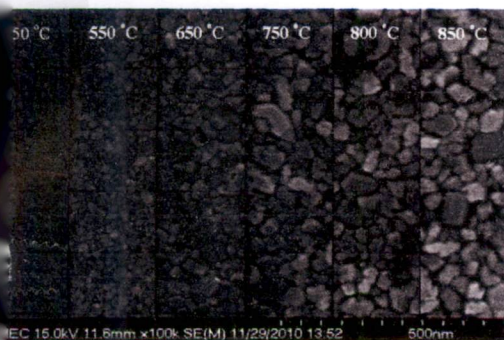


Fig. 4. Auger spectra of Ti thin films after annealing at 450 °C (a) and 850 °C (b).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Electron micrograph of surface topology of TiN thin film after annealing with temperature of 450–850 °C.

At higher annealing temperature in the range of 750–850 °C, there existed a phase change due to increasing amount of oxygen atoms able to react with Ti atoms resulting in TiO₂ with R (1 1 0) structure. At the same time, the TiN phase was reduced noticeably exhibited in Fig. 5.

From the scanning electron micrograph (SEM) on the surface of before and after annealing process, Fig. 6(a) shows the surface morphology of the TiN film as 450 °C annealing temperature that corresponded to amorphous phase from XRD peak. As the annealing temperature was increasing, the surface morphology showed the easing of grain boundary as the increasing of annealing temperature and distinct phase contrast of different grain types mixing together as exhibited in dark and white shades (Fig. 6(b–f)). This is in agreement with XRD result identifying both TiN and TiO₂ crystals in the film.

In Fig. 7 shows the Auger spectra of annealed titanium nitride (TiN) films at 450 and 850 °C in N₂ environment furnace. In Fig. 7(a–b), the Ti_{LMM}, Ti_{LMV}, N_{KLL} and O_{KLL} transitions were compared to database and corresponded to the results of XRD. Their spectra are similar to the Auger spectra of titanium nitride (Ti–N) and titanium oxide (Ti–O). Therefore, the Auger spectra in Fig. 7(a) and 7(b) were considered as titanium–oxide–nitride (Ti–O–N).

Electrical properties

1. Dielectric constant

Physical layer thickness and corresponding equivalent oxide thickness (EOT) of MIS structures (Ti/SiO₂/p-Si, TiN/SiO₂/p-Si) are

Table 1

Equivalent oxide thickness for gate stacks.

Physical thickness	Annealing temperature (°C)	EOT (nm)	Dielectric constant
10 nm SiO ₂ /30 nm Ti	750	11.82	24.74
	800	12.12	27.36
	850	11.74	24.92
10 nm SiO ₂ /30 nm TiN	750	11.24	19.44
	800	11.18	22.68
	850	11.12	22.79

listed in Table 1. The EOT was calculated from the accumulation capacitance of C–V curves.

Table 1 shows that the dielectric constant for the TiO₂/SiO₂ stacked layers range from 19.4 to 27.4, depending on the as-deposited stack layers, Ti/SiO₂ and TiN/SiO₂ stacks, and the annealing temperature. The dielectric constant of TiO₂ film prepared from Ti film was higher than the one prepared from TiN. This might be a result of TiO₂ film prepared from annealing TiN film having mixture of both TiN phase and TiO₂ phase. As a result, the dielectric constant was calculated to be lower than TiO₂ film prepared from annealing Ti film having only a single TiO₂ phase.

3.2.2. Sensing characterization

The pH sensitivity can be calculated by plotting the normalized C–V curve of the EIS-structure device (electrolyte-Insulator-Semiconductor) with TiO₂ layer, which were annealed at different temperatures. The measurement of sheet resistance of these films using 4-point probe found that the annealing Ti and TiN at temperature higher than 750 °C completely converted these films to insulator. The pH sensitivity of EIS devices, as tested in standard pH buffer solution of 4, 7, and 10, showed the shifting of flat-band-voltage as calculated at 0.6 of the Normalized C–V curve shown in Fig. 8. This phenomenon could be explained by examining the site-binding model [11].

Each C–V curve, from pH buffer solutions, was an average of 5 samples from different sites in a wafer. Fig. 8(a) was from annealed Ti film, and Fig. 8(b) was from annealed TiN film. The annealing temperatures of 750, 800, and 850 °C showed that a temperature, high enough to change phase of Ti and TiN film to TiO₂, produced pH sensitivity within similar range of 56–59 mV/pH with linearity close to 1.

Hysteresis is an effect of defects in dielectric films [12]. With annealing temperature of Ti and TiN films in the range of 750–850 °C, Table 1 shows that higher annealing temperature caused the hysteresis to decrease to 8 ± 4 mV and 2 ± 2 mV,

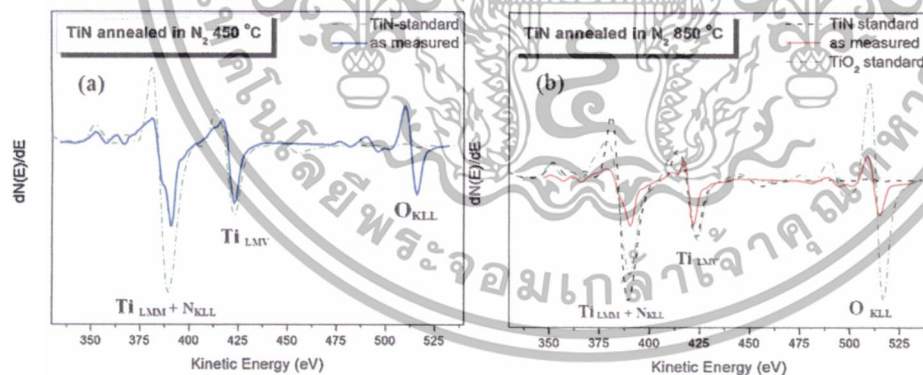


Fig. 7. Auger spectra of TiN thin films after annealing at 450 °C (a) and 850 °C (b).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าการณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

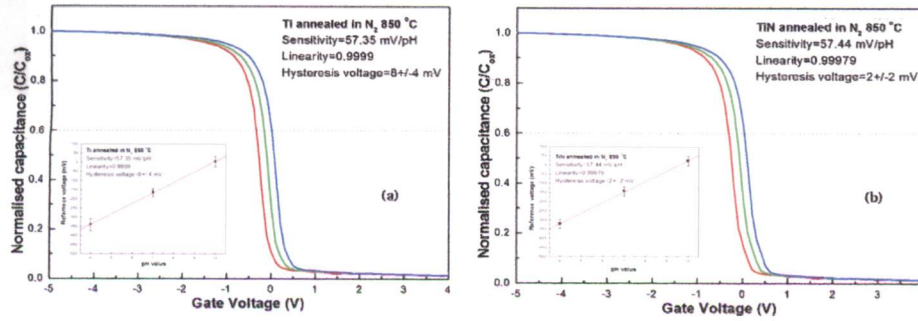


Fig. 8. C–V characteristics of EIS device with different TiO₂ films. (a) Annealing Ti in Nitrogen atmosphere at temperatures of 850 °C. (b) Annealing TiN in Nitrogen atmosphere at temperatures of 850 °C.

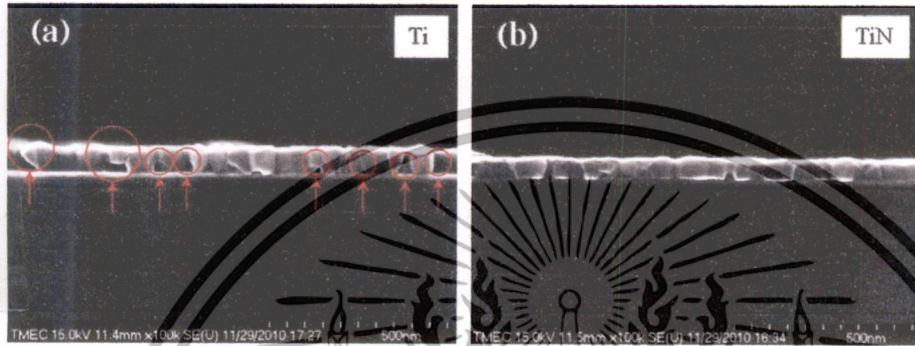


Fig. 9. Cross-sectional view from FE-SEM. (a) Annealing Ti in Nitrogen atmosphere at 850 °C. (b) Annealing TiN in Nitrogen atmosphere at 850 °C.

respectively (average from 5 sampling sites on a wafer). From the experiment, it was clear that TiO₂ bonding from annealing Ti film had higher hysteresis than the one from annealing TiN film. These results were due to the better chemical stability of Ti–O–N than Ti–O bonding.

By choosing the annealing temperature of 850 °C for both Ti and TiN films having lowest hysteresis rate, the drift rate of the nanocrystal-TiO₂ EIS devices was tested continuously in pH 7 buffer solution for 10 h. It found that the film from annealed TiN film was shown a very low drift rates of 0.246 mV/h. This result can explain by examining the cross-sectional views from FE-SEM. It was found that the interface of annealing Ti film (Fig. 9(a)) had higher number of defects than the annealed TiN film (Fig. 9(b)) which causes the drift in pH measurement. Fig. 10 showed the drift rate revealed from annealed-Ti and annealed-TiN at 850 °C annealing (Table 2).

To select an appropriate condition for fabricating TiO₂ suitable for the CMOS fabrication line, we considered the uniformity of

TiO₂ film) by examining the C–V characteristics from the Ti and TiN annealed at 750, 800, and 850 °C (Fig. 8). Then we compared different standard deviation (SD) of the measurement of flat-band-voltage in standard pH buffer solution of 4, 7, and 10, from 5 samples of EIS devices that were from 5 sampling sites on a wafer as shown in Fig. 11. The analysis could be separated into two parts.

Table 2
Sensing characterization.

Physical thickness	Annealing temperature (°C)	Sensitivity (mV/pH)	Linearity	Hysteresis (mV)
10 nm SiO ₂ /30 nm Ti	750	56.81	0.9997	13 ± 7
	800	59.75	0.9999	9 ± 9
	850	57.35	0.9999	8 ± 4
10 nm SiO ₂ /30 nm TiN	750	57.57	0.9995	17 ± 16
	800	58.83	0.9998	6 ± 5
	850	57.44	0.9998	2 ± 2

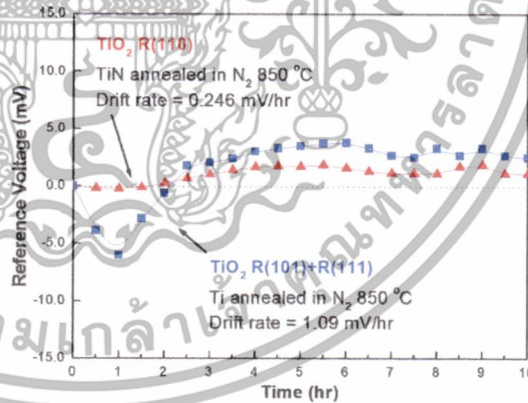


Fig. 10. Drift characteristics EIS device with different TiO₂ phase of sensing membranes.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

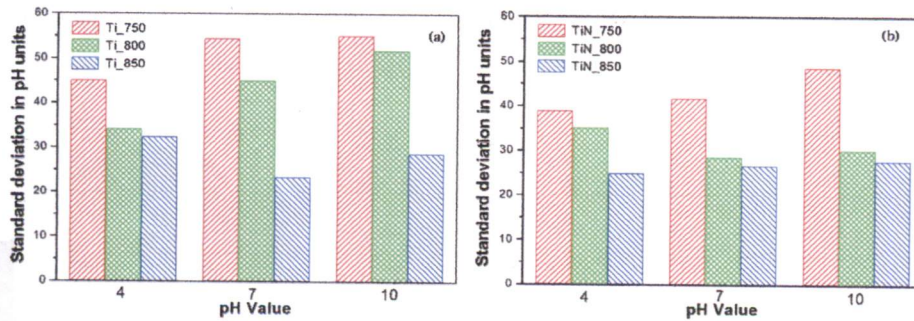


Fig. 11. Comparison of standard deviation in pH buffer solution 4, 7, and 10 of EIS devices prepared from annealed Ti and TiN at different temperatures from 5 sites on a wafer.

3.2.2.1. In the case of annealed Ti membrane/EIS device. The standard deviation determined from pH measuring of annealed-Ti EIS devices in buffer solutions of pH 4, 7 and 10 is increased as a function of pH value in every annealing temperature. However, for the same pH, the EIS device with higher annealing temperature showed lower standard deviation. The EIS device with Ti film annealed at 850 °C showed the lowest standard deviation of flat-band voltage as compared with measurement from acid and base which may cause of the chemical instability of annealed-Ti film.

3.2.2.2. In the case of annealed TiN membrane/EIS device. The standard deviation determined from pH measuring of annealed-TiN EIS devices in buffer solutions of pH 4, 7 and 10 is very different. The standard deviation is increased as a function of pH value determined from annealed-TiN-EIS at 750 °C and is decreased as a function of pH value determined from annealed-TiN-EIS at 800 °C. Only the EIS device with TiN film annealed at 850 °C showed the lowest standard deviation of flat-band voltage as compared with other devices and offered quite similar value for measurements from every pH values (acid, neutral, base). This reveals that the annealed-TiN film has more chemical stability due to crystalline structure, surface morphology, chemical composition and interface defect represented on the characterizations.

4. Conclusion

High-performance ISFET-pH devices incorporating nanocrystal-TiO₂ as sensing membrane have been developed compatible to CMOS fabrication process. The reactive dc magnetron sputtering was used to deposit 30 nm of Ti and TiN thin films on SiO₂/Si substrates with various annealing temperature in N₂ furnace. The presence of TiO₂ structures in annealed-Ti and annealed-TiN was confirmed by means of XRD, FE-SEM and AES analysis. In as deposited Ti and TiN, their phases were changed from amorphous-to-crystalline transition phase at high annealing temperature. The optimal condition was found to be an annealing temperature at 850 °C for both Ti and TiN thin films. At high temperature annealing of TiN thin film, the Ti–O–N composition was presented. The EIS device incorporating TiN film annealed at 850 °C exhibited a highest

sensitivity (59 mV/pH), a good linearity (1), a very small hysteresis voltage (1 mV in the pH cycle 7 → 4 → 7 → 10 → 7), and a low drift rate (0.246 mV/h) in pH 7 buffer solution for 10 h continuously. This result can be explained by the presence of a chemical stable of well-crystallized Ti–O–N and no interface defect with dielectric layer. The standard deviation flat-band-voltage of Ti–O–N EIS device revealed that this ISFET-pH device can be successfully fabricated with inline CMOS fabrication process.

Acknowledgements

This work has partially been supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network.

References

- [1] P. Bergveld, Development of an ion sensitive solid-state device for neurophysiological measurement, *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* BME-17 (1970) 70–71.
- [2] T. Matsuoto, K.D. Wise, *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* 21 (1974) 485.
- [3] P.V. Bobro, Y.A. Tarantov, S. Krause, W. Moritz, *Sensors and Actuators B3* (1991) 75.
- [4] H.V.D. Vlekkert, L. Bousse, N. De Rooij, *Journal of Colloid and Interface Science* 122 (1991) 75.
- [5] A. Fog, R. Buck, *Electronic semiconducting oxides as pH sensors*, *Sensors and Actuators* 5 (1984) 137–146.
- [6] J.B. Goodenough, A. Hammett, O. Madelung, in: L. Bornstein (Ed.), *III-Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1984.
- [7] Y. Suda, H. Kawasaki, T. Ueda, T. Ohshima, *Thin Solid Films* 453–454 (2004) 162–166.
- [8] Z. Liu, G. Welsch, *Literature survey on diffusivities of oxygen*, *Metallurgical and Materials Transactions A* 19 (4) (2012) 1121–1125.
- [9] Y. Koizumi, M. Kishimoto, Y. Minamino, H. Nakajima, *Philosophical Magazine* 88 (24) (2008).
- [10] S. Zerkouta, S. Achour, A. Mosser, N. Tabet, On the existence of superstructure in TiNx thin films, *Thin Solid Films* 441 (2003) 135–139.
- [11] C.D. Fung, P.W. Cheung, W.H. Ko, A generalized theory of an electrolyte-insulator-semiconductor field-effect transistor, *IEEE Transactions on Electron Devices* 33 (1986) 8–18.
- [12] T.-M. Pan, C.-D. Lee, M.-H. Wu, High-k Ti₂O₃ sensing membrane-based electrolyte-insulator-semiconductor for pH detection, *Journal of Physical Chemistry* 113 (2009) 21937–21940.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้