

การสร้างโครงสร้างนาโนของซิลิกอนด้วยกระบวนการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะ
ช่วยในการทำปฏิกิริยา

FABRICATION OF SILICON NANOSTRUCTURE BY METAL-ASSISTED
CHEMICAL ETCHING



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุนาโน

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2558

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

FABRICATION OF SILICON NANOSTRUCTURE BY METAL-ASSISTED
CHEMICAL ETCHING



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
BACHELOR OF ENGINEERING
IN NANOMATERIAL ENGINEERING
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2015

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2015

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
โครงการพิเศษ

หัวข้อโครงการพิเศษ การสร้างโครงสร้างนาโนของซิลิกอนด้วยกระบวนการกัดทางเคมี โดยใช้โลหะช่วยในการทำปฏิกิริยา

Special Project Title Fabrication of silicon nanostructure by metal-assisted chemical etching

นักศึกษา นาย ชินธันย์ ปิ่นมิ่ง

รหัสประจำตัว 55110038

ปริญญา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

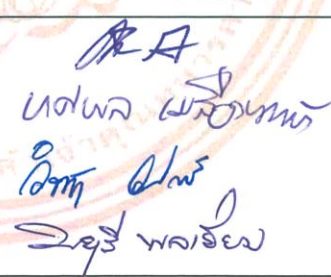
ภาควิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุนาโน

ปีการศึกษา 2558

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร. มยุรี พลเยี่ยม

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วินัดดา วงศ์วิริยะพันธ์
ดร. อรรถพล คล้าชื่น
ดร. กมลวรรณ ธรรมเจริญ

คณะกรรมการสอบโครงการพิเศษ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร. อภิลักษณ์ เอียดเอื้อ	
ดร. ทศพล เมลืองนนท์	
ผศ.ดร. วินัดดา วงศ์วิริยะพันธ์	
ดร. มยุรี พลเยี่ยม	

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังอนุมัติ

ให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
KING MONKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
สาขาวิศวกรรมวัสดุนาโน


(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุธี ชูดีไพจิตร)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานที่หัวหน้าภาควิชาฯ นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยีดำเนินการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาวันที่... 20... ถึงเดือน... 2559 ไปใช้

โครงการพิเศษเรื่อง	การสร้างโครงสร้างนาโนของซิลิกอนด้วยกระบวนการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะช่วยในการทำปฏิกิริยา
นักศึกษา	นายชินธันย์ ปิ่นมิ่ง
ประจำตัว	55110038
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมวัสดุนาโน
พ.ศ.	2558
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.มยุรี พลเยี่ยม
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผศ. ดร. วินัดดา วงศ์วิริยะพันธ์ ดร.กมลวรรณ ธรรมเจริญ ดร.อรรณพ คล้าชื่น

บทคัดย่อ

เส้นลวดนาโนซิลิกอนเป็นวัสดุที่มีโครงสร้าง 1 มิติ ที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี มีสภาพคล่องของพาหะนำไฟฟ้าสูงและมีสมบัติทางกายภาพที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง จึงทำให้มีการนำเส้นลวดนาโนซิลิกอนมาประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลาย เช่น อุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ อุปกรณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง เซนเซอร์ และอุปกรณ์เพื่อช่วยเพิ่มสัญญาณรามาน เป็นต้น โดยปัจจัยสำคัญที่ทำให้อุปกรณ์จากเส้นลวดนาโนซิลิกอนมีความเสถียรและมีความน่าเชื่อถือคือความสามารถในการควบคุมขนาดและความสมบูรณ์ของโครงสร้างผลึกของเส้นลวดนาโนซิลิกอน ซึ่งกระบวนการสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนด้วยกระบวนการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะช่วยในการทำปฏิกิริยาเป็นวิธีที่สามารถควบคุมขนาดของเส้นลวดได้ในระดับนาโนเมตรและมีความเป็นผลึกสูง นอกจากนี้ยังเป็นวิธีที่ต้นทุนต่ำ โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาเกี่ยวกับการควบคุมการสร้างโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนจากฐานรองรับซิลิกอนชนิดพี ผลึกเดี่ยว ระบายผลึก (100) ด้วยการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะทองช่วยในการทำปฏิกิริยา ซึ่งกระบวนการนี้ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ การเคลือบฟิล์มโลหะทองด้วยวิธีสปีดเทอริงและนำไปทำปฏิกิริยากัดทางเคมีโดยใช้สารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) โดยมีโลหะทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่า ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเส้นลวดนาโนซิลิกอนขึ้นกับความหนาของฟิล์มโลหะทองและความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อน โดยฟิล์มโลหะทองที่ความหนา 3 นาโนเมตร และสารละลายกัดกร่อนผสมที่อัตราส่วนโมลาริตี ($\rho = [HF] / ([HF] + [H_2O_2])$) เท่ากับ 0.8 เป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบสูง มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 50-150 นาโนเมตร และความยาว 27 ± 3 ไมโครเมตร และเมื่อเพิ่มค่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(เพิ่ม ค่า p) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ลดค่า p) จะทำให้เกิดความไม่สมดุลในการทำปฏิกิริยาร่วมของสารละลาย โดยจะทำให้เกิดความไม่เป็นระเบียบตลอดช่วงความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอน แต่ทั้งนี้การใช้สารละลายกัตร่อนที่ไม่มีความสมดุล จะมีช่วงเวลาของการทำปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบในช่วงระยะเวลาที่แคบกว่าการทำปฏิกิริยาโดยใช้สารละลายสมดุล จากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่ากระบวนการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะทองช่วยในการทำปฏิกิริยาสามารถควบคุมและสร้างฐานรองรับที่มีโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนได้โดยสามารถควบคุมปัจจัยได้หลากหลายและเป็นกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Special project title	Fabrication of Si Nanostructure by Metal-Assisted Chemical Etching
Student	Chinathun Pinming
Student ID	55110038
Degree	Bachelor of Engineering
Program	Nanomaterial Engineering
Year	2015
Special Project Advisor	Dr. Mayuree Phonyiem
Special Project Co-Advisor	Assist. Prof. Dr. Winadda Wongwiriyan Dr. Gamolwan Tumcharem Dr. Annop Klamchuen

Abstract

Silicon nanowire (SiNW) is a one-dimensional material that has attracted considerable attention owing to its superior electrical conductivity, high carrier mobility and large effective surface area. Because of these attractive properties, there are many potential applications of SiNW, such as optoelectronic devices, photocatalyst, sensors and substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy. To realize practical application of SiNW, the technique to precisely control the size and the crystalline structure of SiNWs must be established. Metal-assisted chemical etching (MACE) is a potential approach for nanostructured fabrication owing to its low cost, low energy consumption and scalability for industrial application. In this research, the controlled fabrication of SiNWs on a p-type single-crystalline (100) Si substrate by Au-assisted chemical etching (AuACE) was investigated. AuACE consisted of two steps; deposition of Au film by sputtering, and etching by a mixture of hydrofluoric acid (HF) and hydrogen peroxide (H_2O_2) using Au film as catalyst. It was found that morphology of SiNW dominantly depend on the thickness of Au film and the etchant concentration. Au film with a thickness of 3 nm and etchant solution with a molarity fraction ($\rho = [HF] / ([HF]+[H_2O_2])$) of 0.8 is the optimum condition to synthesize uniform SiNW with a diameter of 50-150 nm and a length of $27 \pm 3 \mu m$. Increasing HF (high ρ) and H_2O_2 (low ρ value) concentrations interrupted the reaction from equilibrium state, resulting

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

in a non-uniformity along SiNW length and a small reactime window to achieve a uniform SiNW. These results imply that AuACE technique can offer an ideal and practical SiNW substrate with scalability and non-complexed process.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้มีความก้าวหน้าของการทดลองและการวิจัยเป็นอย่างมาก โดยได้รับคำแนะนำและการให้ความช่วยเหลือในหลายด้าน ๆ รวมถึงได้รับความเอาใจใส่เป็นอย่างดีของอาจารย์ที่ปรึกษา ดร. มยุรี พลเยี่ยม และอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม คือ ผศ.ดร. วินัดดา วงศ์วิริยะพันธ์ ดร.กมลวรรณ ธรรมเจริญ และ ดร.อรณพ คล้าชื่น ขอขอบคุณสถานที่ที่ได้ดำเนินงานวิจัย ตลอดจนอุปกรณ์การทดลอง และเครื่องมือต่าง ๆ ภายในวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ณ ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

ขอขอบคุณโครงการสร้างปัญญาวิทย์ ผลิตนักเทคโนโลยี (Young Scientist and Technologist Programme : YSTP) ที่ได้ให้ทุนสนับสนุนการทำวิจัย ตลอดจนทุนสนับสนุนด้านการศึกษาในระหว่างการดำเนินการวิจัยร่วมกับทางศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ ขอขอบคุณเพื่อน ๆ พี่ ๆ นักวิจัยที่ได้คอยให้ความช่วยเหลือ ให้กำลังใจให้การทำงาน และสุดท้ายขอขอบคุณพระคุณของมารดา ครอบครัว และสิ่งศักดิ์สิทธิ์ทั้งหลายที่ได้คอยคุ้มครองให้มีความปลอดภัย ปราศจากอุปสรรคโรคร้ายไข้เจ็บ อุบัติเหตุที่อาจเป็นอันตรายต่อชีวิตและทำให้เกิดอุปสรรคต่อการทำงาน

ชินธันย์ ปิ่นมิ่ง

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	III
กิตติกรรมประกาศ.....	V
สารบัญ.....	VI
สารบัญตาราง.....	VIII
สารบัญภาพ	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย	3
1.3 สมมติฐานของงานวิจัย.....	3
1.4 กรอบแนวคิดในการออกแบบงานวิจัย.....	4
1.5 ขอบเขตการดำเนินงานวิจัย	4
1.6 แผนการดำเนินงานวิจัย	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย.....	6
2.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย	6
2.2 เทคนิคการกัดทางเคมีโดยมีโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซิลิกอน	10
2.3 การสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนจากการกัดทางเคมีโดยมีโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	28
2.4 การประยุกต์ใช้โครงสร้างฐานรองรับเส้นลวดนาโนซิลิกอน.....	34
2.5 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลองและวิเคราะห์.....	36
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	41
3.1 สารเคมี.....	42
3.2 วัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	42
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	43
3.4 ขั้นตอนการทดลอง	44

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง	50
4.1 ผลเนื่องจากค่าความหนาของฟิล์มบางโลหะทองต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยา และโครงสร้างของซิลิกอนที่ได้จากการกัดทางเคมี	50
4.2 ผลของค่าความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนต่อลักษณะโครงสร้างของ เส้นลวดนาโนซิลิกอน	58
4.3 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อลักษณะโครงสร้างของเส้นลวดนาโน- ซิลิกอน	74
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและแนวทางการพัฒนา	79
บรรณานุกรม	82
ภาคผนวก	87
ภาคผนวก ก กระบวนการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโน ซิลิกอนโดยใช้โปรแกรม ImageJ Processing	88
ภาคผนวก ข กระบวนการวิเคราะห์ช่วงความถี่ของการกัดทางเคมีของโครง สร้างที่ไม่เป็นระเบียบและความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มี ความเป็นระเบียบโดยภาพถ่าย FE-SEM	93
ประวัติผู้เขียน	95

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ตารางแสดงการเปรียบเทียบกระบวนการสร้างโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอน.....	10
2.2 สรุปผลในการเกิดรูพรุนเนื่องจากปัจจัยการเจือพาหะในฐานรองรับซิลิกอนและความเข้มข้นของสารละลาย H_2O_2 ต่อลักษณะทางกายภาพของเส้นลวดนาโนซิลิกอน.....	25
3.1 เงื่อนไขค่าความเข้มข้นของสารละลายกัฏกร่อนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	47
4.1 ตารางแสดงเงื่อนไขการทดลองในการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์.....	58
4.2 ตารางแสดงเงื่อนไขการทดลองในการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก.....	61



สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1.1 การสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนจากการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	2
2.1 ภาพแสดงลักษณะของเส้นลวดนาโนซิลิกอน และสมบัติพิเศษของซิลิกอน	7
2.2 กลไกการเกิดโตของเส้นลวดนาโนซิลิกอนแบบ (a) Vapor-Liquid-Solid (VLS) growth (b) Solution-Liquid-Solid (SLS) growth (c) Vapor-Solid-Solid (VSS) growth และ (d) แผนภาพเฟสสมระหว่างโลหะทองและซิลิกอน	8
2.3 ภาพแสดง (a) การตกเคลือบไอระเหยเคมีด้วยความร้อน (Thermal Chemical Vapor Deposition) (b) การระเหยเป็นไอโดยใช้เลเซอร์ (Laser Ablation) และ (c) การใช้เฟสของสารละลายในการสังเคราะห์ (Solution Phase Synthesis) ในการสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอน	8
2.4 ภาพแสดงขั้นตอนการทำ Reactive ion etching (RIE) (a) โดยใช้อนุภาคทรงกลมพอลิस्टาไดรีนในการเป็นแม่แบบ (b) จากนั้นทำการปรับขนาดด้วยการกัด RIE (c) ทำการกัด RIE และ (d) ล้างอนุภาคพอลิस्टาไดรีนออก.....	9
2.5 แผนภาพ (a) แลบศักย์ไฟฟ้าระหว่างสารละลาย Oxidant กับซิลิกอน (b) ศักย์ไฟฟ้าของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และ(c) ศักย์ไฟฟ้าของโลหะเทียบกับซิลิกอน.....	12
2.6 แบบจำลองการแพร่ของสารละลายกัตร่อนเมื่อใช้ฟิล์มโลหะที่มีความต่อเนื่องเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดย (a) สารละลายกัตร่อนจะมีการแพร่ตามรูพรุนของฟิล์มโลหะ (b) สารละลายกัตร่อนแพร่ตามขอบของฟิล์มโลหะและเกิดเป็นชั้นรูพรุน (Porous layer) และ (c) อะตอมของซิลิกอนจะมีการแพร่ไปบนพื้นผิวโลหะและออกซิไดซ์โดยสารละลายกัตร่อน	14
2.7 แบบจำลองของการเกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยมีโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซิลิกอน	15
2.8 ภาพแสดง (A-E) ลักษณะสัณฐานวิทยาของโลหะบนพื้นผิวซิลิกอน ต่อรูปแบบของ (a-e) โครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมี เมื่อโลหะมีการวางรูปแบบได้ในลักษณะที่ E จะทำให้เกิดโครงสร้างของเส้นลวดของซิลิกอน (silicon wires) ดังภาพที่ e	16

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
2.9 ภาพแสดงโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมีในแต่ละช่วงค่า $p = [HF] / ([HF] + [H_2O_2])$ โดยที่ $p = 0.07$ 0.09 0.14 0.20 0.27 และ 0.30 ตามลำดับ.....	18
2.10 กราฟแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาและโครงสร้างที่ได้จากการทำปฏิกิริยาต่อค่าอัตราส่วนโมลาริตี $p = [HF] / ([HF] + [H_2O_2])$ (กราฟเส้นประ วงกลมโปร่ง)	19
2.11 ภาพแสดงทิศทางในแต่ละระนาบผลึกของซิลิกอนและทิศทางการกัดทางเคมีในแต่ละระนาบผลึกของฐานรองรับ.....	20
2.12 ภาพถ่าย SEM (a) ด้านบน และ (b) ภาพตัดขวาง ของเส้นลวดนาโนซิลิกอนระนาบผลึก (111) ที่มีความลาดเอียง	20
2.13 ภาพ SEM (a,c) แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะเงินที่ค่าความหนา 10 และ 20 นาโนเมตร ที่ปลูกด้วยกระบวนการ Thermal Evaporation (b,d) เส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ได้จากกระบวนการกัดทางเคมีของซิลิกอนระนาบผลึก (110) โดยใช้ฟิล์มโลหะที่ 10 และ 20 นาโนเมตรในการเร่งปฏิกิริยา โดยมีลักษณะลาดเอียง (ทิศทาง $\langle 100 \rangle$) และตั้งฉากกับฐานรองรับ (ทิศทาง $\langle 110 \rangle$) ตามลำดับ.....	22
2.14 ภาพ SEM (a) แสดงลักษณะของอนุภาคโลหะเงิน และภาพตัดขวางของเส้นลวดนาโนซิลิกอนในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้อนุภาคโลหะเงินเร่งปฏิกิริยาในสารละลาย HF 4.6 M และสารละลาย (b) H_2O_2 100 mM (c) 20 mM และ (d) 2 mM ของฐานรองรับซิลิกอนระนาบผลึก (111).....	22
2.15 แผนภาพแสดงกระบวนการเปลี่ยนทิศทางการกัดทางเคมีโดยผลของค่าความเข้มข้นของสารละลาย Oxidant (H_2O_2) โดย (a) ค่าความเข้มข้นมีผลมากกว่าทิศทางระนาบผลึก $\langle 100 \rangle$ และ (b) ค่าความเข้มข้นมีผลน้อยกว่าทิศทางระนาบผลึก $\langle 100 \rangle$	23
2.16 โมเดลการเกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมีของฐานรองรับซิลิกอนที่มีปริมาณความหนาแน่นพาหะที่เจือต่างกันของการเจือปริมาณสูง (Highly doped wafers) และปริมาณน้อย (Light doped wafers).....	24

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
2.17 กราฟแสดงผลขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคนาโนโลหะที่ใช้เร่งปฏิกิริยาเมื่อเวลาเปลี่ยนไป โดย (a) แสดงผลของแผ่นซิลิกอนที่มีปริมาณการเจือสูง (b) และแสดงผลของแผ่นซิลิกอนที่มีปริมาณการเจือต่ำ	26
2.18 แผนภาพแสดงแถบพลังงานบริเวณรอยต่อระหว่างซิลิกอนชนิดพีที่มีปริมาณการเจือพาหะต่างกันที่ และสารละลายกักกรอง โดย $e\Delta\phi_{SCL}$ คือกำแพงศักย์ (Schottky Barrier Height) W_{SCL} คือความกว้างของ Space charge region.....	26
2.19 (a) ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่เป็นฟังก์ชันของเวลาในแต่ละช่วงอุณหภูมิ และ (b) ความสัมพันธ์ของการพล็อตฟังก์ชันตามสมการ Arrhenius	27
2.20 แผนภาพแสดงกระบวนการสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนด้วยวิธี Nanosphere Lithography Method และใช้กระบวนการการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะเงินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	29
2.21 (a-d) ภาพ SEM แสดงลักษณะของอนุภาคทรงกลมพอลิस्टาโรลีนที่มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบในลักษณะ Hexagonal Closepacked ในมุมมองต่าง ๆ และ (e) กราฟฟังก์ชันการกระจายตัวของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นลวดนาโนซิลิกอนเทียบกับขนาดอนุภาคพอลิस्टาโรลีน.....	29
2.22 แผนภาพแสดง (a) กระบวนการถ่ายเทแม่แบบ AAO Mask ลงบนฐานรองรับซิลิกอน (b) จากนั้นทำการกัดชั้นพอลิस्टาโรลีนและแม่แบบ AAO ออกเพื่อให้เกิดรูพรุนบนฐานรองรับซิลิกอน (c) ปลุกเคลือบฟิล์มโลหะลงบนฐานรองรับซิลิกอนที่มีแม่แบบ (d) และนำไปแช่ในสารละลายเพื่อทำปฏิกิริยาสร้างเส้นลวดนาโนของซิลิกอน	30
2.23 ภาพ SEM (a) แสดงลักษณะของฐานรองรับซิลิกอนที่ผ่านการถ่ายเทแม่แบบ AAO (b) และเคลือบผิวด้วยโลหะ จะทำให้เกิดเป็นลักษณะของฟิล์มและอนุภาคภายในรูพรุน (c) อนุภาคของโลหะบนเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ได้จากการกัดทางเคมี ดังทิศทางการที่ลูกศรสีขาวชี้ และ (d) เส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบ	31

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
2.24 ลักษณะของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ได้จากการกัดทางเคมีโดยใช้แม่แบบ AAO ในการสร้างและควบคุมภาพแบบซึ่งใช้ค่าความหนาฟิล์มโลหะเงินที่ (a-b) 15 นาโนเมตร ในการเร่งปฏิกิริยา และ (c-d) ใช้ฟิล์มโลหะเงินที่ค่าความหนา 20 นาโนเมตรในการเร่งปฏิกิริยา.....	31
2.25 แผนภาพแสดง (a) การสร้างเส้นลวดนาโนของซิลิกอน และ (b) ภาพแสดงลักษณะของเส้นลวดนาโนซิลิกอนแบบ Order Array จากการสร้างด้วยกระบวนการ Interference Lithography method.....	32
2.26 ภาพ SEM แสดงลักษณะของฟิล์มโลหะเงิน ภาพถ่ายด้านบนบนโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมี และภาพตัดขวางของโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมีของซิลิกอนระนาบผลึก (100) โดยใช้ฟิล์มโลหะเงิน (a1-a3,b1-b3,c1-c3) ที่ค่าความหนา 5 20 และ 50 นาโนเมตร ตามลำดับ.....	33
2.27 ภาพ SEM Top view (a) กำลังขยายต่ำ และ (b) กำลังขยายสูง แสดงลักษณะของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่สร้างด้วยกระบวนการ One step etching method.....	34
2.28 การประยุกต์ใช้เส้นลวดนาโนซิลิกอนเป็นฐานรองรับเพื่อให้อนุภาคนาโนโลหะยึดเกาะในการใช้พื้นผิวช่วยในการขยายสัญญาณรามาน.....	35
2.29 การประยุกต์ใช้งานด้านการเปลี่ยนแปลงพลังงานเช่น (a) การเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นไฟฟ้า (b) เซลล์แสงอาทิตย์ (c) ไดโอดเปล่งแสง และ (d) ระบบตรวจวัดทางแสงด้วยไฟฟ้า.....	35
2.30 โครงสร้างสำหรับการประยุกต์ใช้เพื่อตรวจวัดแก๊ส.....	35
2.31 ภาพแสดงการประยุกต์ใช้งานด้านชีวภาพโดยการเพาะเลี้ยงเซลล์ชนิดต่าง ๆ บนโครงสร้างของ SiNWs เพื่อให้เกิดการกระจายตัวและยึดเกาะบนฐานรองรับ.....	36
2.32 การประยุกต์ใช้งานเป็นฐานรองรับในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่สามารถโค้งงอได้.....	36
2.33 การประยุกต์ใช้งานเป็นวัสดุผสมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี.....	36

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
2.34 แบบจำลองกลไกการเกิดฟิล์มของโลหะทองจากกระบวนการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีสปัตเตอริงแบบไฟฟ้ากระแสตรง (DC sputtering deposition).....	37
2.35 (a) หลักการทำงาน (b) ภาพเส้นลวดนาโนซิลิกอน ที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	38
2.36 หลักการเกิดอันตรกิริยาระหว่างลำอิเล็กตรอนและพื้นผิวตัวอย่างในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	38
2.37 (a) หลักการทำงาน (b) ภาพเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	39
2.38 แบบจำลองการคายรังสีเอ็กซ์จากการเปลี่ยนระดับวงโคจรของอิเล็กตรอนในการวัดด้วยเทคนิค EDS/EDX.....	40
3.1 เครื่อง DC Sputtering Coater รุ่น EM ACE 600 บริษัท Leica.....	42
3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพร้อมระบบวัดธาตุเชิงปริมาณ รุ่น Versa 3D.....	43
3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน รุ่น JEM-2100 ของบริษัท JEOL.....	43
3.4 แสดงขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางโลหะทอง.....	45
3.5 แสดงกระบวนการทดลองการกัดทางเคมีโดยใช้ฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนาต่าง ๆ ช่วยในการทำปฏิกิริยาเพื่อสร้างโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอน.....	46
3.6 แผนภาพการทดลองการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซิลิกอนรวมทั้ง 3 ขั้นตอนและความเชื่อมโยงของแต่ละการทดลอง.....	49
3.7 ภาพการทำการทดลองปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยมีโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซิลิกอน.....	49
4.1 ภาพถ่าย FE-SEM ด้านบน แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนา (a) 1 (b) 3 (c) 5 (d) 7 และ (e) 9 นาโนเมตร.....	511

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.2 ภาพถ่าย FE-SEM ด้านบนและภาพตัดขวาง ของโครงสร้างที่ได้จากกัดทางเคมีโดยใช้สารละลายกัดกร่อน $\rho(0.9)^{4.8}$ เวลา 30 นาที ซึ่งใช้ฟิล์มโลหะที่ค่าความหนา (a)-(b) 1 (c)-(d) 3 (e)-(f) 5 (g)-(h) 7 และ (i)-(j) 9 นาโนเมตร ตามลำดับ.....	533
4.3 ภาพ TEM โครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนรูปท่อน ที่ได้จากการใช้โลหะทองที่ค่าความหนา 3 นาโนเมตร ช่วยในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมี และใช้สารละลายกัดกร่อน $\rho(0.8)^{4.8}$ ที่เวลา 30 นาที.....	544
4.4 (a-b) ภาพ SEM ของฟิล์มโลหะเงินที่ค่าความหนา 20 นาโนเมตรที่ใช้ช่วยในปฏิกิริยาการสร้าง (c) เส้นลวดนาโนซิลิกอน และ (d-g) แสดงความเป็นไปได้ของกระบวนการเกิดโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอน.....	555
4.5 (a) ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะทอง และ (b) โครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบที่ได้จากการกัดทางเคมี โดยใช้โลหะทอง เคลือบบนฐานรองรับซิลิกอนด้วยกระบวนการระเหยเป็นไอด้วยความร้อนที่ค่าความหนา 15 นาโนเมตร	566
4.6 ภาพถ่าย FE-SEM ภาพถ่ายด้านบน ภาพตัดขวาง และภาพถ่าย TEM ของโครงสร้างที่ได้จากกัดทางเคมีของซิลิกอนโดยใช้สารละลายกัดกร่อนที่ความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก 4.8 โมลาร์ และความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ (a)-(c) 2.05 (d)-(f) 1.6 (g)-(i) 4.8 (j)-(l) 0.85 และ (m)-(o) 0.53 โมลาร์.....	60
4.7 ภาพถ่าย FE-SEM ภาพถ่ายด้านบน ภาพตัดขวาง และภาพถ่าย TEM ของโครงสร้างที่ได้จากกัดทางเคมีของซิลิกอนโดยใช้สารละลายกัดกร่อนที่ความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 1.2 โมลาร์ และความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก (a)-(c) 2.8 (d)-(f) 3.8 (g)-(i) 4.8 (j)-(l) 6.8 และ (m)-(o) 10.8 โมลาร์ ตามลำดับ.....	622
4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนกับอัตราส่วนโมลาริตีโดยผลของการเปลี่ยนแปลง (a) ความเข้มข้นของ H_2O_2 ([HF] คงที่ = 4.8M) และ (b) ความเข้มข้นของ HF ($[H_2O_2]$ คงที่ = 1.2M).....	64

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.9 แนวคิดแสดงความเป็นไปได้ของการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่สร้างจากกระบวนการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะช่วยในการทำปฏิกิริยา โดย (a) การแพร่ของประจุโฮลออกด้านข้างเมื่อเกิด Hole rich region (b) การเกิด Redeposition ของโลหะบริเวณผนังโครงสร้างและเกิดการกัดทางเคมีออกด้านข้าง และ (c) การปฏิกิริยาการกัดทางเคมีที่บริเวณพื้นผิวของโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนโดยไม่มีโลหะช่วยในการทำปฏิกิริยา.....	65
4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความลึกสูงสุดที่ได้จากการกัดทางเคมีและความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบต่ออัตราส่วนโมลาริตี โดยการเปลี่ยนแปลง (a) ความเข้มข้นของ H_2O_2 ($[HF] = 4.8M$) และ (b) ความเข้มข้นของ HF ($[H_2O_2] = 1.2M$).....	688
4.11 ภาพ SEM แสดงการวิเคราะห์แยกส่วนของช่วงการกัดทางเคมีของเงื่อนไข่อัตราส่วนโมลาริตีที่ 0.9 โดยการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก ใช้เวลาการทำปฏิกิริยาที่ 30 นาที (ภาพครสีขาว แสดงทิศทางการกัดทางเคมี).....	69
4.12 ผลการวัดธาตุเชิงปริมาณของอนุภาคโลหะทองที่ได้ร่องลึกการกัดทางเคมีในช่วงล่างสุดของโครงสร้างที่ได้จากการทำปฏิกิริยาโดยใช้เงื่อนสารละลายอัตราส่วนโมลาริตีที่ 0.9 โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นกรดไฮโดรฟลูออริก.....	70
4.13 ภาพ SEM ของโครงสร้างซิลิกอนที่ได้จากการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะทองช่วยในการทำปฏิกิริยาโดยใช้สารละลายกัดกร่อนที่ความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกที่ 26.35 โมลาร์ และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.9 โมลาร์.....	711
4.14 ภาพ SEM ของโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่เกิดการเปลี่ยนทิศทางการกัดทางเคมีเนื่องจากความไม่สมดุลของสารละลายกัดกร่อนโดยใช้ฐานรองรับซิลิกอนระนาบผลึก (110).....	72

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.15 ภาพ FE-SEM ด้านบนและภาพตัดขวาง แสดงโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะทองที่ความหนา 3 นาโนเมตร ช่วยในการทำปฏิกิริยา และใช้สารละลายกัดกร่อนที่ $p(0.9)^{10.8}$ เนื่องจากผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่ (a,b) 5 (c,d) 10 (e,f) 15 (g,h) 20 (i,j) 25 และ (k,l) 30 นาที.....	75
4.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของเปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนต่อเวลาที่ใช้ใน การทำปฏิกิริยากัดทางเคมี	766
4.17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความลึกสูงสุดที่ได้จากการกัดทางเคมีและความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบต่อเวลาที่ใช้ในการกัดทางเคมี	777

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

เส้นลวดนาโนซิลิกอน (Silicon nanowires, SiNWs) เป็นสารกึ่งตัวนำ ที่มีโครงสร้างในระดับนาโนเมตร เป็นวัสดุนาโน 1 มิติ ซึ่งถูกนำมาประยุกต์ใช้งานในหลายด้าน เช่น การใช้เป็นขั้วแอโนดในแบตเตอรี่ชนิดไอออนลิเทียม (Li-ion battery anode) [1] การใช้เป็นโครงสร้างในเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) [2] การใช้งานในการเป็นฐานรองรับที่ใช้พื้นผิวช่วยในการขยายสัญญาณรามาน (Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)) [3] สมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (Photocatalyst) [4] เป็นต้น จากตัวอย่างการประยุกต์ใช้งานในหลาย ๆ ด้าน จะเห็นได้ว่าเทคโนโลยีในปัจจุบันนั้น เส้นลวดนาโนซิลิกอนมีบทบาทสูงในการพัฒนาประสิทธิภาพอุปกรณ์หรือวัสดุต่าง ๆ ทั้งนี้เนื่องจากเส้นลวดนาโนซิลิกอนนั้นมีสมบัติข้อดีหลาย ๆ ประการ เช่น ในแง่ของสมบัติทางกายภาพ คือการมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูง, การเป็นโครงสร้างแบบหลายรอยต่อกับวัสดุชนิดอื่นได้ดี ทำให้มีความเหมาะสมในการประยุกต์ใช้เป็นแม่แบบในการสร้างวัสดุขึ้นมา, และสมบัติทางไฟฟ้าของซิลิกอน คือการเป็นผลึกเดี่ยว ที่มีความบริสุทธิ์สูง มีสภาพคล่องของพาหะ ที่สูง จึงเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีการนำไฟฟ้าดี นอกจากนี้ยังเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างของแถบพลังงานต่ำ และมีความบริสุทธิ์คือปราศจากการเจือของพาหะทางไฟฟ้า ทำให้สามารถเจือพาหะนำไฟฟ้าเข้าไปในโครงสร้างได้ จากที่กล่าวมาข้างต้นถึงการประยุกต์ใช้งาน โดยการนำเอาสมบัติข้อดีหลาย ๆ ประการของโครงสร้างเส้นลวดนาโนของซิลิกอนมาใช้นั้น ซึ่งเป็นที่รู้กันดีอยู่แล้วว่าซิลิกอนนั้นเป็นวัสดุที่หาง่ายและมีราคาถูก ประกอบกับเป็นวัสดุที่มีการประยุกต์ใช้งานมายาวนาน ทำให้มีกระบวนการผลิตและการสร้างโครงสร้างซิลิกอนที่มีความเป็นผลึกสูงได้ดี และการปรับเปลี่ยนโครงสร้างของซิลิกอนให้เป็นโครงสร้างแบบเส้นลวดนาโนซิลิกอน ซึ่งมีสมบัติพิเศษที่ดีขึ้นมากกว่าเดิม ทำให้เกิดการพัฒนาต่อไปได้

จากที่กล่าวมาข้างต้นนั้น กระบวนการสร้างเส้นลวดนาโนของซิลิกอนนั้นเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ต้องคำนึงถึง เช่น ในกระบวนการสร้างโครงสร้างแบบจากเล็กไปใหญ่ (Bottom-up fabrication) ด้วยกระบวนการ Thermal chemical vapor deposition (Thermal-CVD) การทำให้แตกตัวด้วยเลเซอร์ (Laser Ablation) [5] การใช้เฟสของสารละลายในการสังเคราะห์ (Solution Phase Synthesis) [6] และกระบวนการสร้างโครงสร้างแบบจากใหญ่ไปเล็ก (Top-down fabrication) ด้วยกระบวนการกัดในการสร้างโครงสร้างโดยการวางภาพแบบลวดลายไว้ (Patterning) เช่น Reactive ion etching method [7] หรือ Electron beam lithography [8] ซึ่งจากกระบวนการกล่าวมานั้น มีข้อดีคือสามารถควบคุมและทำให้เกิดโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีขนาดในระดับนาโน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมตรได้ดี แต่มีข้อเสียคือโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ได้อาจไม่มีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบบนฐานรองรับได้ ใช้พลังงานสูง อุปกรณ์หรือระบบเครื่องมือที่ใช้มีราคาแพง จึงไม่เหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้สู่ภาคอุตสาหกรรม นอกจากนี้ยังมีกระบวนการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซิลิกอน (Metal-assisted chemical etching, MaCE) ซึ่งเป็นอีกกระบวนการหนึ่งที่มีความเหมาะสมในการสร้างโครงสร้างของเส้นลวดนาโนของซิลิกอน [9] เนื่องจากมีการควบคุมขนาดและภาพร่างของโลหะบนพื้นผิวซิลิกอนได้ เมื่อเกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยสารละลายกัดกร่อน (Etchant) จะเข้าทำปฏิกิริยาบริเวณพื้นผิวของซิลิกอนที่มีโลหะปกคลุมจะทำให้เกิดเป็นโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนซึ่งจะตั้งฉากกับฐานรองรับได้ดังภาพที่ 1.1 ซึ่งกระบวนการ MaCE นี้มีข้อดีคือไม่ต้องใช้พลังงานสูง เครื่องมือหรือระบบที่ใช้มีราคาถูก และสามารถให้ผลผลิตที่มีปริมาณมาก จึงมีความเหมาะสมในการนำไปใช้ในภาคอุตสาหกรรม



ภาพที่ 1.1 การสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนจากการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

จากข้อดีของกระบวนการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะช่วยในการทำปฏิกิริยา เพื่อสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ได้กล่าวมา ในงานวิจัยนี้จึงได้มีแนวคิดในการออกแบบการสร้างโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอนด้วยวิธีการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะช่วยในการทำปฏิกิริยาโดยไม่ใช้แม่แบบและการวางลวดลาย (Non Lithographic Fabrication Process) เพื่อลดความยุ่งยากซับซ้อนของกระบวนการ โดยอาศัยความรู้ และหลักการเกิดฟิล์มบางของโลหะที่ใช้เร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการทับถมด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง (Sputtering) โดยกลุ่มก้อนอนุภาคโลหะจะมีลักษณะที่เปลี่ยนไปเมื่อค่าความหนาของการทับถมมากขึ้น ส่งผลให้โครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมีมีลักษณะที่แตกต่างกันไป และศึกษาผลเนื่องจากปัจจัยของค่าความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อน (Etchant) ซึ่งเป็นปัจจัยที่มีผลอย่างมากต่อโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมีและความเป็นระเบียบของโครงสร้าง และเป็นปัจจัยที่สามารถควบคุมได้ง่าย ทั้งนี้เมื่อสามารถเข้าใจถึงกระบวนการสร้างโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนและผลเนื่องจากค่าความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนจะทำให้สามารถควบคุมและออกแบบโครงสร้างที่ต้องการได้ ในการเลือกประยุกต์ใช้งานต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการสร้างโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนบนฐานรองรับซิลิกอน ชนิดพี ระนาบผลึก (100) ด้วยกระบวนการการกัดทางเคมีโดยมีโลหะทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการควบคุมค่าความหนาฟิล์มบางโลหะทองที่ช่วยในการทำปฏิกิริยาที่ทำการเคลือบฟิล์มด้วยกระบวนการสปีดเตอริงและไม่ใช้แม่แบบในการสร้าง (Non-Lithographic Fabrication)

1.2.2 เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนต่อ พื้นที่ปกคลุมม ความเป็นระเบียบ ความเป็นรูพรุนและความขรุขระของโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอนบนฐานรองรับซิลิกอน ชนิดพี ระนาบผลึก (100) ในปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยมีโลหะทองช่วยในการทำปฏิกิริยา

1.2.3 เพื่อนำความรู้ที่ได้จากการศึกษาหลักการกัดทางเคมีต่อการสร้างโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอน โดยทำการวิเคราะห์ความเป็นระเบียบ ความหนาแน่นของเส้นลวดนาโนซิลิกอน การกระจายตัวของเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นลวดนาโนที่แคบ และลักษณะทางกายภาพอื่น ๆ ที่มีความเหมาะสมในการเลือกนำไปประยุกต์ใช้งานต่อไป

1.3 สมมติฐานของงานวิจัย

ในการศึกษาความหนาของฟิล์มโลหะทองที่ใช้เร่งปฏิกิริยาการกัดทางเคมี ถ้าค่าความหนาของฟิล์มโลหะทองมีความหนามากขึ้นแล้ว จะทำให้ลักษณะของกลุ่มก้อนโลหะทองมีการขยายขนาดเกรน และมีความต่อเนื่องของเนื้อฟิล์มมากขึ้น ซึ่งส่งผลโดยตรงกับโครงสร้างของซิลิกอนที่ได้จากการกัดทางเคมี โดยจะมีค่าความหนาค่าหนึ่งที่เหมาะสมในการสร้างโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอน

ในการศึกษาความหนาแน่นของเส้นลวดนาโนซิลิกอนหรือพื้นที่ที่เส้นลวดนาโนซิลิกอนปกคลุม โดยเมื่อค่าความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนและเวลาในการทำปฏิกิริยามีค่ามากขึ้น จะทำให้พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนลดต่ำลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมีมากขึ้น

ในการศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนต่อความหนาแน่นของเส้นลวดนาโนซิลิกอนหรือพื้นที่ที่เส้นลวดนาโนซิลิกอนปกคลุมและความเป็นระเบียบของเส้นลวดนาโนซิลิกอน โดยเมื่อค่าความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนมีค่าเพิ่มมากขึ้น จะทำให้พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนลดต่ำลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมีมากขึ้น และถ้าความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนซึ่งเป็นสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric acid, HF) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen Peroxide, H₂O₂) มีความไม่สมดุลกันของการทำปฏิกิริยาแล้ว จะทำให้โครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนเกิดความไม่เป็นระเบียบขึ้น และจะมีความไม่เป็นระเบียบมากขึ้นเมื่อความไม่สมดุลกันของความเข้มข้นสารละลายผสมเพิ่มสูงมากขึ้นเลยจุดสมดุล

ในการศึกษาผลของค่าเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีต่อความหนาแน่นของเส้นลวดนาโนซิลิกอนหรือพื้นที่ที่เส้นลวดนาโนซิลิกอนปกคลุมและความเป็นระเบียบของเส้นลวดนาโนซิลิกอน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยเมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีนานมากขึ้นจะทำให้ความหนาแน่นของเส้นลวดนาโนซิลิกอนหรือพื้นที่ที่เส้นลวดนาโนซิลิกอนปกคลุมมีค่าลดต่ำลงและความเป็นระเบียบของเส้นลวดนาโนซิลิกอนลดต่ำลง ซึ่งอาจจะเกิดจากความไม่สมดุลของการทำปฏิกิริยา การเปลี่ยนแปลงขนาดของโลหะเร่งปฏิกิริยาและความสามารถในการแพร่เพื่อเข้าทำปฏิกิริยา

1.4 กรอบแนวคิดในการออกแบบงานวิจัย

ศึกษากลไกกระบวนการการกัดทางเคมีโดยมีโลหะทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซิลิกอนเพื่อให้ได้โครงสร้างที่มีลักษณะในการเป็นฐานรองรับที่สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไปใช้งานในด้านต่าง ๆ เช่น การเป็นฐานรองรับในการใช้พื้นผิวช่วยในการขยายสัญญาณรามาน (Surface Enhanced Raman Scattering Substrate, SERS) เป็นต้น ซึ่งต้องการพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงสำหรับเป็นที่ยึดเกาะในการเจือด้วยอนุภาคนาโนโลหะ และมีความเป็นระเบียบสูง จึงทำให้มีแนวคิดในการสร้างโครงสร้างแบบเส้นลวดนาโนของซิลิกอนบนฐานรองรับซิลิกอนโดยการควบคุมตัวแปรหรือปัจจัยที่ง่ายไม่ซับซ้อนแต่ให้ผลที่ดีและสามารถนำไปใช้งานได้จริง โดยที่ไม่ต้องผ่านกระบวนการทำสร้างภาพแบบลวดลายในขั้นตอนลิโธกราฟี

1.5 ขอบเขตการดำเนินงานวิจัย

1.5.1 ในการศึกษาผลของค่าความหนาของฟิล์มโลหะทองที่ใช้ช่วยในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยการเคลือบฟิล์มบนฐานรองรับซิลิกอนด้วยกระบวนการสเปตเตอริง ที่ค่าความหนา 1 3 5 7 และ 9 นาโนเมตร จากนั้นทำการวิเคราะห์ผลของโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมีโดยมีฟิล์มโลหะทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

1.5.2 ในการศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนซึ่งเป็นสารละลายผสมจะใช้กรดไฮโดรฟลูอออริกและสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งจะมีค่าสัดส่วนโมลาริตี (Molarity Fraction) ที่ 0.7 0.75 0.8 0.85 และ 0.9 โดยวิเคราะห์ผลด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เทคนิควัดธาตุเชิงปริมาณ และโปรแกรม ImageJ Processing ในโหมด Threshold

1.5.3 ในการศึกษาผลของค่าเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีจะดำเนินการทดลองโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 5 10 15 20 25 และ 30 นาที และทำการวิเคราะห์ผลด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและโปรแกรม ImageJ Processing ในโหมด Threshold

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.6 แผนการดำเนินงานวิจัย

1.6.1 ทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย (Literature review)

1.6.2 ศึกษาผลของค่าความหนาของฟิล์มโลหะทองที่ใช้เร่งปฏิกิริยาการกัดทางเคมีของซิลิกอนต่อโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอน

1.6.3 ศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีของซิลิกอนต่อลักษณะทางกายภาพของเส้นลวดนาโนซิลิกอนและความหนาแน่นของเส้นลวดนาโนซิลิกอน

1.6.4 ศึกษาผลของค่าเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีต่อความเป็นระเบียบและความหนาแน่นของเส้นลวดนาโนซิลิกอน

1.6.5 ทำผลการทดลองซ้ำเพื่อยืนยันผลการทดลอง และสรุปผลการทดลอง

แสดงแผนการดำเนินงานในช่วงเวลาต่าง ๆ ในแต่ละเดือนดังตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 แสดงแผนการดำเนินงานในช่วงเวลาต่าง ๆ ในแต่ละเดือน

แผนการดำเนินงาน	ช่วงเวลาที่ใช้ในการดำเนินงานแต่ละส่วน			
	สิงหาคม – ตุลาคม พ.ศ. 2558	พฤศจิกายน – ธันวาคม พ.ศ.2558	มกราคม – กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2559	มีนาคม – เมษายน พ.ศ. 2559
1.				
2.				
3.				
4.				
5.				

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

2.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

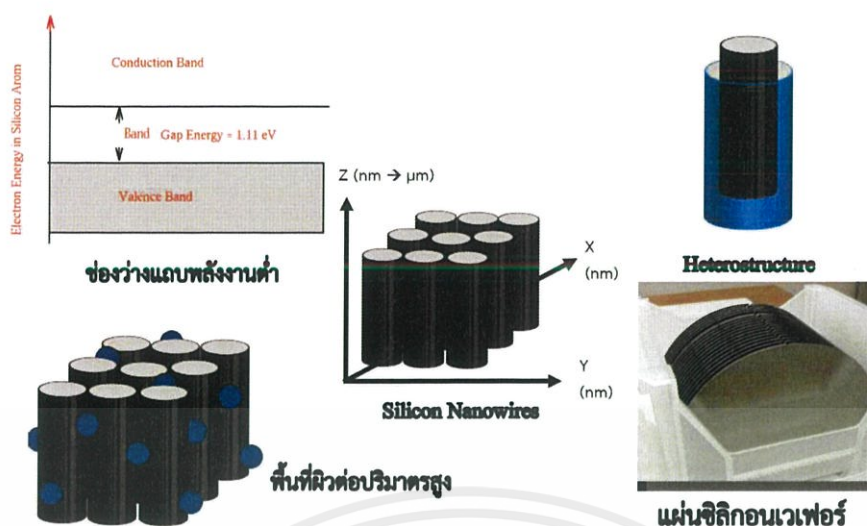
2.1.1 เส้นลวดนาโนซิลิกอนและสมบัติพิเศษของเส้นลวดนาโนซิลิกอน

โครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอน หรือ Silicon nanowires (SiNWs) คือโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (Intrinsic Semiconductor) ที่มีลักษณะเป็นเส้นลวดมีเส้นผ่านศูนย์กลางในระดับนาโนเมตร แต่มีความยาวที่มากถึงระดับไมโครเมตร กล่าวคือมีอัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางที่สูงมาก (High aspect ratio อยู่ในช่วงตั้งแต่ 100 ขึ้นไป) ซึ่งแสดงลักษณะของเส้นลวดนาโนซิลิกอน ดังภาพที่ 2.1 จากลักษณะทางกายภาพดังกล่าวจะทำให้โครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอนนั้นมีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรที่ค่อนข้างสูงจึงมีสมบัติที่ดีในการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านที่ต้องการพื้นที่ผิวสูง

นอกจากนี้โครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนยังสามารถสร้างโครงสร้างแบบผสมกับวัสดุชนิดอื่น ๆ ได้ดีอีกด้วย เช่น ในการประยุกต์ใช้งานเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ ในการใช้พื้นที่ผิวเพิ่มพื้นที่ในการรับแสง และมีรอยต่อกับวัสดุชนิดอื่นในการเพิ่มปริมาณพาหะนำไฟฟ้าจากกระตุ้นด้วยแสง, อุปกรณ์ตรวจจับก๊าซ ในการเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับวัสดุตรวจจับโดยการเคลือบบนพื้นผิวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนในการตรวจจับก๊าซ เป็นต้น

นอกจากสมบัติทางกายภาพของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ดีและทำให้เกิดการนำเอาไปประยุกต์ใช้งานอย่างกว้างขวางแล้ว เส้นลวดนาโนซิลิกอนยังมีสมบัติทางไฟฟ้าและความเป็นผลึกที่สูง ทำให้มีสภาพคล่องของพาหะนำไฟฟ้า ที่ดี มีช่องว่างของแถบพลังงานที่ต่ำ (Low energy band gap) ประมาณ 1.1 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ทำให้เกิดการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านอิเล็กทรอนิกส์เช่น อุปกรณ์ทรานซิสเตอร์ (Transistor) เป็นต้น

เมื่อพิจารณาถึงสมบัติและข้อดีของโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนแล้ว การพิจารณาถึงต้นทุนของวัสดุในการเลือกนำมาประยุกต์ใช้งานยังเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ทำให้ซิลิกอนเป็นวัสดุที่มีการใช้งานในภาคอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวาง เนื่องจากเป็นวัสดุที่หาง่าย มีราคาถูก คือพวกวัสดุกลุ่มซิลิกอนออกไซด์ (Silicon oxide, SiO₂) เช่น ททราย และมีกระบวนการในการสร้างโครงสร้างซิลิกอนที่มีความเป็นผลึกสูง เช่นกระบวนการ Czochralski เมื่อจะนำมาใช้งานจะมีการทำให้อยู่ในสภาพของแผ่นซิลิกอนเวเฟอร์ (Silicon wafer) ดังภาพที่ 2.1



ภาพที่ 2.1 ภาพแสดงลักษณะของเส้นลวดนาโนซิลิกอน และสมบัติพิเศษของซิลิกอน

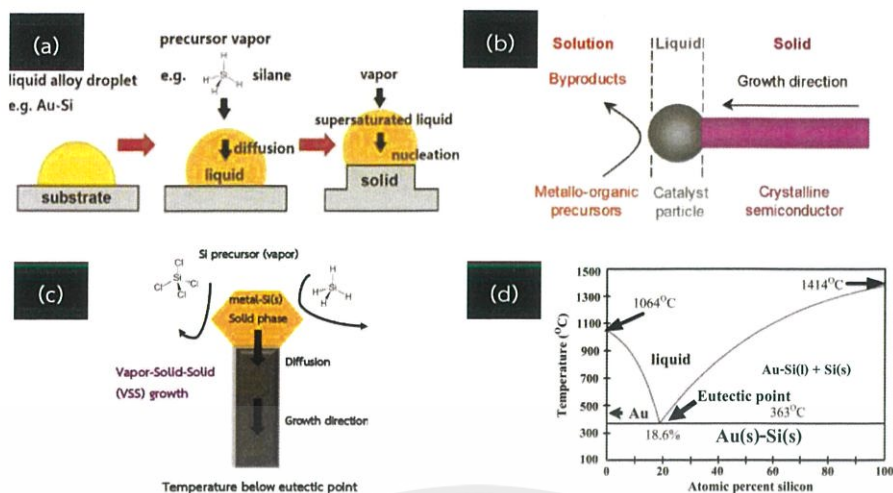
2.1.2 กระบวนการสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอน

กระบวนการสร้างเส้นลวดนาโนของซิลิกอนนั้นสามารถแบ่งตามขนาดสเกลของโครงสร้างได้หลัก ๆ ออกได้ 2 กระบวนการคือ

2.1.2.1 กระบวนการสร้างจากเล็กไปใหญ่ หรือ Bottom-up fabrication

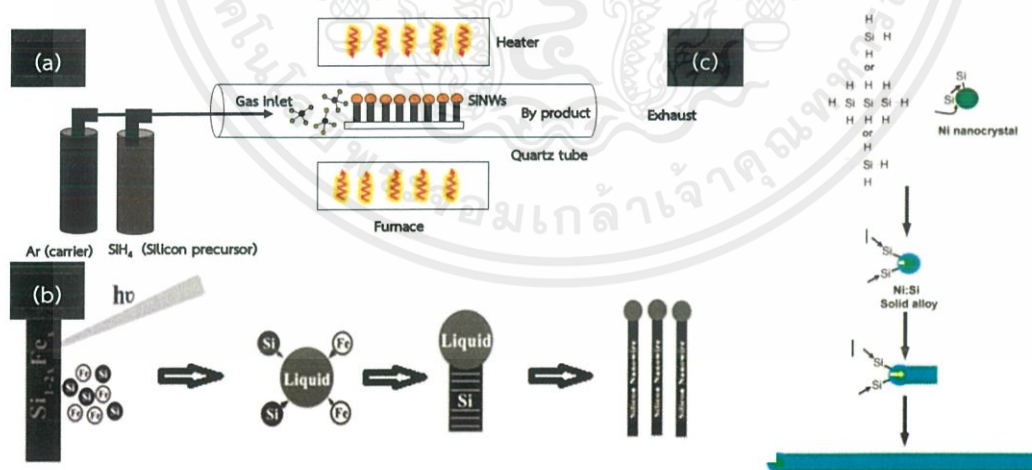
กระบวนการสร้างจากเล็กไปใหญ่ เป็นกระบวนการสร้างที่เริ่มต้นจากขนาดของสารตั้งต้นในระดับอะตอมหรือโมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอน และเกิดการฟอร์มตัวเป็นเส้นลวดนาโนซิลิกอนโดยการควบคุมทิศทางระนาบผลึกการโตของซิลิกอน ซึ่งการควบคุมทิศทางระนาบผลึกการโตของซิลิกอนให้เกิดเป็นโครงสร้างนาโน 1 มิติ นั้น จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ซึ่งเป็นตัวควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและทิศทางการโตของเส้นลวดนาโนซิลิกอน โดยมีกลไกการปฏิกิริยา คือ เมื่อสารตั้งต้นซึ่งอาจจะอยู่ในภาพของไอระเหย (Vapor) สารละลาย (Solution) หรือของไหลยิ่งยวด (Supercritical fluid) จะเข้าทำอันตรกิริยากับโลหะเร่งปฏิกิริยาโดยการหลอมละลายบนพื้นผิวกลายเป็นสถานะของเหลว (Liquid) และเมื่อความเข้มข้นของของเหลวบนพื้นผิวโลหะสูงมาก จะเกิดการควบแน่นและตกผลึกของของเหลวเป็นของแข็ง (Solid) โดยเรียกกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว ว่า Vapor-Liquid-Solid growth (VLS) [10] Solution-Liquid-Solid (SLS) [6] ตามประเภทของสถานะของสารตั้งต้นที่เลือกใช้ [11] ทั้งนี้ยังมีกลไกการเกิดโตของเส้นลวดนาโนซิลิกอนแบบ Supercritical fluid-Liquid-Solid growth (SFLS) [12] และ Vapor-Solid-Solid growth (VSS) [13] ได้อีกด้วย ซึ่งขึ้นกับการเลือกใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ตามแผนภาพเฟสสมระหว่างอะตอมของซิลิกอนและโลหะเร่งปฏิกิริยา ดังภาพที่ 2.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.2 กลไกการเกิดโตของเส้นลวดนาโนซิลิกอนแบบ (a) Vapor-Liquid-Solid (VLS) growth [10] (b) Solution-Liquid-Solid (SLS) growth [6] (c) Vapor-Solid-Solid (VSS) [12] growth และ (d) แผนภาพของเฟสสมระหว่างโลหะทองและซิลิกอน

จากกลไกการเกิดโตปฏิริยาการโตของเส้นลวดนาโนซิลิกอนนั้น ทำให้เกิดกระบวนการการสร้างโครงสร้างขึ้นมาหลายวิธี เช่น การตกเคลือบไอระเหยเคมีด้วยความร้อน (Thermal Chemical Vapor Deposition, Thermal CVD) [10] การทำให้แตกตัวด้วยเลเซอร์ (Laser Ablation) [5] การใช้เฟสของสารละลายในการสังเคราะห์ (Solution Phase Synthesis) [6] ดังภาพที่ 2.3



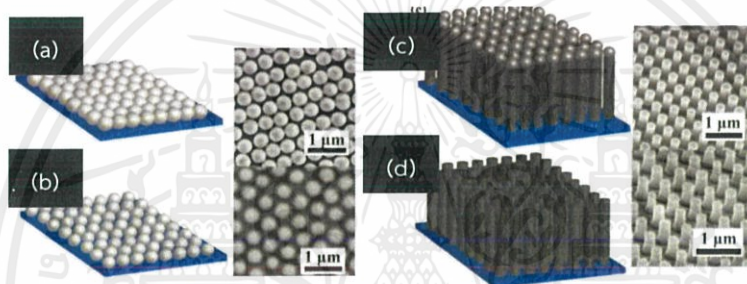
ภาพที่ 2.3 ภาพแสดง (a) การตกเคลือบไอระเหยเคมีด้วยความร้อน (Thermal Chemical Vapor Deposition) [10] (b) การระเหยเป็นไอโดยใช้เลเซอร์ (Laser Ablation) [5] และ (c) การใช้เฟสของสารละลายในการสังเคราะห์ (Solution Phase Synthesis) [6] ในการสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้ยังมีกระบวนการสังเคราะห์อื่น ๆ อีก เช่น การระเหยเป็นไอโดยใช้ซิลิกอนมอนอกไซด์ หรือ กระบวนการ Molecular beam epitaxy (MBE) เป็นต้น [14]

2.1.2.2 กระบวนการสร้างจากใหญ่ไปเล็ก หรือ Top-down fabrication

กระบวนการสร้างจากใหญ่ไปเล็ก เป็นกระบวนการสร้างที่เริ่มจากโครงสร้างขนาดใหญ่และใช้การวางภาพแบบ และสร้างให้เป็นโครงสร้างที่มีขนาดเล็กลง เช่น ในกระบวนการ Reactive ion etching (RIE) [7] ซึ่งใช้แก๊สที่มีพลังงานสูงในการกัดเซาะโครงสร้างให้เป็นเส้นลวดนาโนซิลิกอนจากการวางหน้ากาก หรือแม่แบบบนพื้นผิวซิลิกอน เช่น การใช้อนุภาคทรงกลมของพอลิสไตรีน การควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นลวดนาโนซิลิกอนสามารถทำได้โดยควบคุมขนาดของอนุภาคที่เป็นแม่แบบ ดังภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 ภาพแสดงขั้นตอนการทำ Reactive ion etching (RIE) (a) โดยใช้อนุภาคทรงกลมพอลิสไตรีนในการเป็นแม่แบบ (b) จากนั้นทำการปรับขนาดด้วยการกัด RIE (c) ทำการกัด RIE และ (d) ล้างอนุภาคพอลิสไตรีนออก [7]

นอกจากนี้กระบวนการแบบ Top-down fabrication ยังสามารถใช้กระบวนการ Electron beam lithography [8] ในการสร้างและควบคุมการเกิดโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอนได้โดยอาศัยหลักการเดียวกัน คือการใช้แม่แบบหรือการวางลวดลายและใช้ลำอิเล็กตรอนในการกัดลวดลายโครงสร้างให้เป็นเส้นลวดนาโนซิลิกอนขึ้นมา

จากกระบวนการสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ได้กล่าวมานั้น ต่างมีข้อเสียที่ทำให้เกิดการพัฒนาเพื่อไปใช้งานจริงได้ยาก คือ การมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ซับซ้อน ควบคุมได้ยาก ประกอบการต้องใช้ระบบอุปกรณ์ที่มีราคาแพง ซึ่งทำให้ต้องมีค่าใช้จ่ายสูงรวมถึงการบำรุงรักษาอีกด้วย โดยในหัวข้อต่อไปจะเป็นการนำเสนอกระบวนการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของฐานรองรับแผ่นซิลิกอน (Metal-assisted chemical etching, MaCE) ซึ่งเป็นหัวข้อหลักของงานวิจัยนี้ โดยกระบวนการ MaCE นั้นเป็นกระบวนการสร้างแบบ Top-down ที่สามารถสร้างโครงสร้างที่มีความเป็นระเบียบ มีต้นทุน ค่าใช้จ่ายที่ต่ำ สามารถทำบนฐานรองรับซิลิกอน และสามารถให้ผลผลิตใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริมาณที่มากได้ จึงมีความเหมาะสมในการพัฒนาเพื่อประยุกต์ใช้งานต่อไป แสดงตารางเปรียบเทียบกระบวนการสร้างโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนได้ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตารางแสดงการเปรียบเทียบกระบวนการสร้างโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอน

Fabrication process		Size/ Size control	Crystallinity	Growth temperature / Energy	Various structure / crystal orientation	Yield / density	Cost / Maintenance
Bottom-up	Chemical vapor deposition	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	สูง	น้อย	ปานกลาง	สูง
	Laser ablation	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	สูง	น้อย	ต่ำ	สูง
	Solution phase synthesis	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	สูง	น้อย	ปานกลาง	สูง
Top-down	Reactive ion etching	ดี	แย	สูง	มาก	สูง	สูง
	Metal-assisted chemical etching (MACE)	ดี	ดีเยี่ยม	ต่ำ	มาก	สูง	ต่ำ

จากตารางที่ 2.1 กระบวนการการสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนแบบ Bottom-up มีจุดเด่นในเรื่องของการควบคุมขนาดให้ได้ขนาดในระดับนาโนเมตร และความเป็นผลึกที่สูง แต่ก็จะมีข้อเสียในแง่ของระบบที่ใช้พลังงานและอุณหภูมิสูง ทำให้การนำไปประยุกต์ใช้งานสำหรับภาคอุตสาหกรรมนั้นสามารถทำได้ยาก และในกระบวนการสร้างโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนแบบ Top-down นั้นจะมีจุดเด่นในเรื่องของการสร้างที่มีการใช้พลังงานและต้นทุนที่ต่ำ ได้ผลผลิตสูง แต่การควบคุมขนาดให้มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรนั้นยังควบคุมได้ยาก ซึ่งอาจจะต้องมีการผสมระบบการสร้างวิธีอื่นเพิ่มเข้ามา และเมื่อสรุปจากตารางจะเห็นได้ว่า Metal-assisted Chemical Etching เป็นวิธีการที่มีข้อดีและมีความเหมาะสมในการสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอน ซึ่งในหัวข้อถัดไปจะเป็นการอธิบายกลไกปัจจัยที่มีผลต่อโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมีของซิลิกอน และกระบวนการสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนด้วยกระบวนการ Metal-assisted Chemical Etching

2.2 เทคนิคการกัดทางเคมีโดยมีโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซิลิกอน

2.2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยา

2.2.1.1 ปฏิกิริยาพื้นฐานของการเกิดปฏิกิริยา

กระบวนการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะช่วยในการทำปฏิกิริยาของซิลิกอนหรือ Metal-Assisted Chemical Etching (MaCE) เป็นกระบวนการแบบ Bulk Micromachining หรือกระบวนการสร้างภายในโครงสร้างของซิลิกอน เกิดจากการที่เมื่อพื้นผิวของซิลิกอนที่ถูกปกคลุมด้วยโลหะและเกิดการสัมผัสกับสารละลายกัดกร่อน (Etchant mixture) อะตอมของซิลิกอนบริเวณรอยต่อกับโลหะจะเกิดเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การออกซิไดซ์ (Oxidize) กลายเป็นสารละลาย โดยบริเวณที่ไม่มีโลหะปกคลุมนั้นจะเกิดปฏิกิริยาในอัตราที่ต่ำมาก (ระดับนาโนเมตรต่อชั่วโมง) ซึ่งภาพร่างหรือลักษณะโครงสร้างที่ได้จากการทำปฏิกิริยานั้นขึ้นกับปัจจัยหลักคือลักษณะและภาพร่างของโลหะที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา โครงสร้างจะมีลักษณะของรูพรุน (Porous structure) เกิดขึ้นในโครงสร้างของซิลิกอนบริเวณที่ไม่มีโลหะปกคลุม [9] ซึ่งกระบวนการเกิดปฏิกิริยารวมถึงปัจจัยที่ส่งผลจะอธิบายในหัวข้อถัดไป

2.2.1.2 การเกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยมีโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซิลิกอน (Reaction)

ในการเกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยมีโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซิลิกอนนั้นจะองค์ประกอบตั้งต้นคือ ฐานรองรับซิลิกอน โลหะที่ใช้เร่งปฏิกิริยา และสารละลายกัดกร่อน (Etchant) ซึ่งสารละลายกัดกร่อนในที่นี้จะใช้เป็นกรดไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric acid, HF) ซึ่งทำหน้าที่ในการกัดโครงสร้างของซิลิกอนและสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen Peroxide, H_2O_2) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ (Oxidizing agent, Oxidant) โดยปฏิกิริยาการกัดทางเคมีนั้นเป็นปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมี ซึ่งมีการถ่ายเทประจุระหว่างสารละลายกัดกร่อนและฐานรองรับซิลิกอนโดยผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเป็นตัวถ่ายเทประจุเข้าสู่บริเวณรอยต่อระหว่างซิลิกอนและผิวโลหะเอง เพื่อให้เกิดการออกซิไดซ์ (Oxidized) ของซิลิกอนในสถานะของแข็งให้กลายเป็นสถานะสารละลาย สามารถแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยมีโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้โดยแสดงในภาพของการแลกเปลี่ยนประจุโฮล (ประจุบวก, h^+ : Hole transfer) [9] ได้ดังนี้

ปฏิกิริยาแคโทด (Cathode Reaction: Hole generated) เป็นปฏิกิริยาที่มีการให้ประจุโฮลเกิดขึ้น เรียกว่าการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction)



และมีการนำเสนอความเป็นไปได้ที่จะเกิดปฏิกิริยาอีกภาพหนึ่งคือ



ปฏิกิริยาแอโนด (Anode Reaction: Hole injection) เป็นปฏิกิริยาที่มีการฉีดพาหะประจุโฮลเข้าสู่ชั้นพลังงานของซิลิกอน เพื่อให้ซิลิกอนเกิดการออกซิไดซ์ (Oxidize) และกลายเป็นสารละลายในภาพของกรดฟลูออโรซิลิซิก (Fluorosilicic acid, H_2SiF_6) เรียกว่าการเกิด ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) โดยมีการนำเสนอความเป็นไปได้ที่จะเกิดปฏิกิริยาในภาพแบบต่าง ๆ 3 ภาพแบบดังนี้

รูปแบบที่ 1 การละลายของซิลิกอนโดยตรงในสถานะวาเลนซ์ที่ 4 (Tetravalent state) [15]



รูปแบบที่ 2 การละลายของซิลิกอนโดยตรงในสถานะวาเลนซ์ที่ 2 (Divalent state) [16]

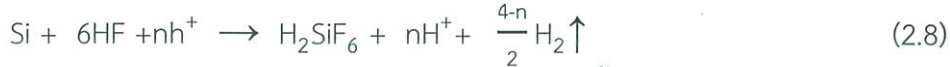


รูปแบบที่ 3 การเกิดซิลิกอนออกไซด์ก่อน และเกิดการละลายของซิลิกอนออกไซด์ [16,17]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ทั้งนี้ในงานวิจัยของ Chartier et al. [16] ได้สรุปสมการรวมของการละลายของอะตอมซิลิกอนในสมการภาพแบบที่ 1 และ 2 ไว้ดังนี้



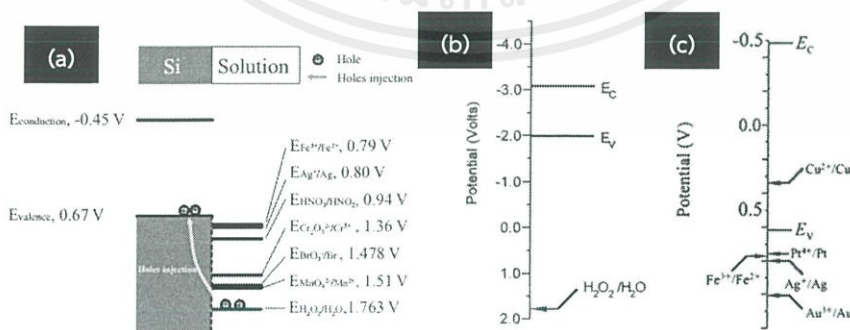
และสรุปปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox) ปฏิกิริยารวมไว้ดังนี้



ในงานวิจัยของ Chartier et al. ได้ทำการพบว่าที่ค่าสัดส่วนโมลาริตีหรือ $[\text{HF}] / ([\text{HF}] + [\text{H}_2\text{O}_2])$ ที่เท่ากับ 0.8 จะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมีที่สูงที่สุดเนื่องจากเป็นค่าที่มีความสมดุลกันระหว่างสารละลายกัดกร่อนที่เป็นสารละลายผสม ทำให้สมมติฐานได้ว่าที่ค่าสัดส่วนโมลาริตีเท่ากับ จะได้ค่า $n = 3$ ซึ่งเป็นค่าที่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้นที่สุด

2.2.1.3 การฉีดประจุพาหะโฮลและหน้าที่ของโลหะในการทำปฏิกิริยา (Hole injection and role of metal)

กระบวนการกัดทางเคมีโดยมีโลหะเป็นตัวช่วยในการทำปฏิกิริยาของซิลิกอนเป็นกระบวนการทางไฟฟ้าเคมีโดยมีการแลกเปลี่ยนประจุโดยพิจารณาในแง่ของประจุบวก (โฮล, h^+) ซึ่งทั้งนี้อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับความสามารถในการถ่ายเทประจุโฮลจากสารละลายออกซิแดนต์ (Oxidant) เข้าสู่ชั้นพลังงานแถบวาเลนซ์ของซิลิกอน โดยต้องพิจารณาจากค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย Oxidant แถบวาเลนซ์ของซิลิกอน รวมถึงค่าศักย์ไฟฟ้าของโลหะที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา ทำหน้าที่เป็นเหมือนสะพานในการส่งผ่านประจุโฮลจากสารละลาย Oxidant เข้าสู่แถบวาเลนซ์ของซิลิกอน กลไกการฉีดประจุพาหะโฮลสามารถแสดงแผนภาพค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย Oxidant และโลหะที่ใช้เร่งปฏิกิริยากับชั้นแถบพลังงานวาเลนซ์ของซิลิกอน ได้ดังภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 แผนภาพ (a) แถบศักย์ไฟฟ้าระหว่างสารละลาย Oxidant กับซิลิกอน [9] (b) ศักย์ไฟฟ้าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ [18,19] และ (c) ศักย์ไฟฟ้าของโลหะเทียบกับของซิลิกอน [17]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การฉีดประจุพาหะโฮลเข้าสู่ชั้นวาเลนซ์ของซิลิกอนโดยโลหะนั้น โลหะจะมีการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชัน (Oxidation State) จากการที่รับประจุโฮลจากสารละลายออกซิแดนต์ ทำให้มีสถานะเป็นไอออนบวกในสารละลาย จากนั้นจะส่งผ่านประจุโฮลเข้าสู่โครงสร้างซิลิกอน จากนั้นจึงจะเปลี่ยนสภาพเป็นโลหะของแข็งอีกครั้งเรียกว่าการเกิด Redeposition เขียนเป็นสมการได้ดังนี้



โดยสมการที่ 2.11 คือการเกิด Redeposition ของโลหะ และจะฉีดพาหะประจุโฮลเข้าสู่ชั้นวาเลนซ์ของซิลิกอนเพื่อให้เกิดการออกซิไดซ์ของอะตอมซิลิกอนต่อไป

งานวิจัยของ Li et al. [20] ได้ทำการจำลองแบบ (Simulation) กระบวนการแพร่ของประจุพาหะโฮลในโครงสร้างของซิลิกอนที่เกิดจากกลไกการถ่ายเทประจุโฮลจากสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งเป็นสารละลายออกซิแดนต์ พบว่าเมื่อประจุโฮลมีการสะสมจนมากเกินไปที่บริเวณรอยต่อระหว่างโลหะและซิลิกอน จะเกิดการแพร่ออกด้านข้างในบริเวณที่ไม่มีโลหะปกคลุมทำให้ภาพแบบของลวดลายโลหะที่ทำด้วยกระบวนการลิโธกราฟีมีลักษณะเปลี่ยนไปจากเดิม

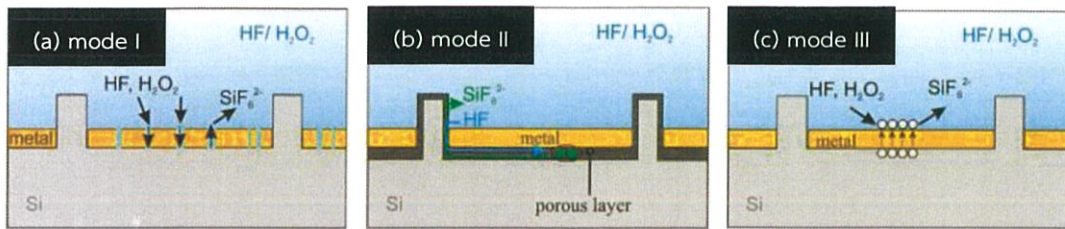
2.2.1.4 การถ่ายเทมวลสารระหว่างเกิดปฏิกิริยา (Mass transfer)

ในการเกิดปฏิกิริยากัดทางเคมีโดยมีโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซิลิกอน ปัจจัยหนึ่งซึ่งมีความสำคัญต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยารวมถึงความสมบูรณ์ของโครงสร้างที่ได้ คือการถ่ายเทมวลสารระหว่างการเกิดปฏิกิริยา (Mass Transfer) โดยมีข้อสงสัยเกิดขึ้นเกี่ยวกับการถ่ายเทมวล เนื่องจากเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป และทำให้ความลึกของการกัดทางเคมีสูงมากขึ้นแล้วสารละลายและผลิตภัณฑ์จะมีการถ่ายเทมวลสารได้อย่างไร โดยทั้งนี้ได้มีงานวิจัยที่พยายามอธิบายกลไกการถ่ายเทมวลสารไว้ดังนี้

จากงานวิจัยของ Geyer et al. [21] ได้กล่าวไว้ว่าเมื่อภาพร่างของโลหะที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยากัดทางเคมีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลม สารละลายกัดกร่อนจะสามารถแพร่เข้าสู่บริเวณรอยต่อระหว่างอนุภาคโลหะและซิลิกอนได้ง่าย จากนั้นก็จะเกิดการเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาที่บริเวณรอยต่อนั้น โดยสารละลาย HF จะแพร่เข้าสู่รอยต่อเพื่อเข้าทำปฏิกิริยาและเกิดการกัดเซาะเป็นร่องลึกลงไป

แต่ในกระบวนการที่ใช้ฟิล์มของโลหะที่มีความต่อเนื่องสูง จะทำให้เกิดข้อสงสัยในกระบวนการแพร่ของสารละลาย เพื่อเข้าทำปฏิกิริยา จึงได้นำเสนอภาพแบบการแพร่ของสารละลายกัดกร่อนเมื่อโลหะที่ใช้เร่งปฏิกิริยาเป็นลักษณะของฟิล์มโลหะที่มีความต่อเนื่องมาก และเว้นช่องว่างเพื่อให้เกิดโครงสร้างที่เป็นเส้นลวดนาโนซิลิกอนด้วยวิธีการ Nanosphere Lithography (อธิบายเพิ่มเติมในหัวข้อที่ 2.3.1) ของพอลิเมอร์พอลิสไตรีน (Polystyrene) โดยตั้งสมมติฐานว่า ถ้าฟิล์มโลหะที่มีความต่อเนื่องจะทำให้สารละลายกัดกร่อนแพร่เข้าสู่บริเวณรอยต่อระหว่างโลหะและซิลิกอนได้ยากแล้ว จะมีการเหนี่ยวนำให้เกิดการกัดทางเคมีได้ยากขึ้น โดยสร้างแบบจำลองการแพร่ของสารละลายกัดกร่อนเมื่อใช้ฟิล์มโลหะที่มีความต่อเนื่องเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ดังภาพที่ 2.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.6 แบบจำลองการแพร่ของสารละลายกัดกร่อนเมื่อใช้ฟิล์มโลหะที่มีความต่อเนื่องเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (a) สารละลายกัดกร่อนจะแพร่ตามรูพรุนของฟิล์มโลหะ (b) สารละลายกัดกร่อนแพร่ตามขอบของฟิล์มโลหะและเกิดเป็นชั้นรูพรุน (Porous layer) และ (c) อะตอมของซิลิกอนจะแพร่ไปบนพื้นผิวโลหะและออกซิไดซ์โดยสารละลายกัดกร่อน [21]

โดยในงานวิจัยได้ทดสอบสมมติฐานตามโมเดลดังกล่าวพบว่า สารละลายกัดกร่อนจะมีการแพร่ตามโมเดลในภาพที่ 2.6(b) โดยมีการแพร่ของสารละลาย HF ไปตามขอบเพื่อเข้าสู่บริเวณรอยต่อระหว่างฟิล์มโลหะและซิลิกอน ซึ่งการแพร่นั้นจะเกิดเป็นชั้นรูพรุนหรือเรียกว่า Porous layer ทำให้สารละลายกัดกร่อนและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาสามารถแพร่ได้ง่าย และเมื่อสารละลาย H_2O_2 มีการถ่ายเทประจุไฮดรอกไซด์เข้าสู่โลหะ จะทำให้เกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมีเกิดขึ้น

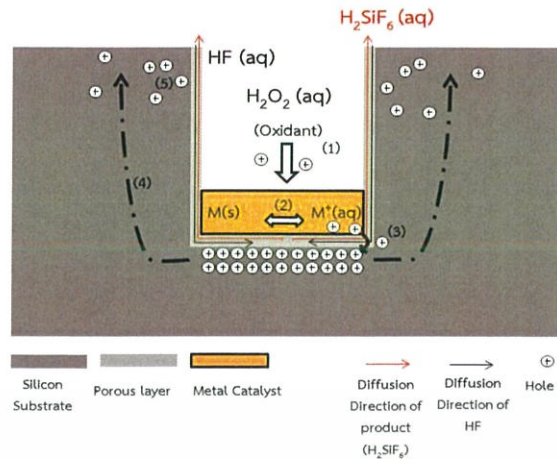
2.2.1.5 ภาพรวมของการเกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยมีโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การเกิดปฏิกิริยาสามารถสรุปภาพรวมจากหัวข้อที่กล่าวมาแล้วโดยแบบจำลองแสดงภาพรวมของการเกิดปฏิกิริยาผวจากการกัดทางเคมีโดยมีโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซิลิกอนดังภาพที่ 2.7

ขั้นที่ 1 คือการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของสารละลาย Oxidant ซึ่งในที่นี้คือ H_2O_2 โดยจะมีการถ่ายเทประจุไฮดรอกไซด์เข้าสู่โลหะ

ขั้นที่ 2 คือโลหะเมื่อได้รับการถ่ายเทประจุไฮดรอกไซด์จะส่งต่อประจุไฮดรอกไซด์เข้าสู่ชั้นแถบพลังงานซิลิกอนบริเวณรอยต่อ โดยการเปลี่ยนสถานะเลขออกซิเดชันระหว่างไอออนของโลหะเมื่อได้รับประจุไฮดรอกไซด์และโลหะของแข็ง จากนั้นจะเกิดการ Redeposition โดยถ่ายเทประจุไฮดรอกไซด์เข้าสู่ซิลิกอน ดังสมการที่ (2.10) และ (2.11)

ขั้นที่ 3 คือเมื่อซิลิกอนได้รับการถ่ายเทประจุไฮดรอกไซด์จากโลหะจะถูกออกซิไดซ์ และสารละลาย HF จะแพร่ตามบริเวณขอบด้านข้างของโลหะและเข้าทำปฏิกิริยาบริเวณรอยต่อระหว่างโลหะและซิลิกอน ทำให้อะตอมของซิลิกอนเปลี่ยนสถานะไปเป็นสารละลาย และแพร่ออกจากบริเวณรอยต่อ ทำให้เกิดการกัดทางเคมีลึกลงไปเรื่อยๆ



ภาพที่ 2.7 แบบจำลองของการเกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยมีโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซิลิกอน

ขั้นที่ 4 คือ เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป จะเกิดการสะสมประจุโฮลที่บริเวณรอยต่อระหว่างซิลิกอนและโลหะในปริมาณความหนาแน่นสูง เรียกว่า Hole rich region ซึ่งประจุโฮลจะเกิดการแพร่ทางด้านข้างไปสู่บริเวณที่ความหนาแน่นต่ำกว่า

ขั้นที่ 5 คือ เมื่อประจุโฮลเกิดการแพร่ออกด้านข้าง จะทำให้อะตอมของซิลิกอนบริเวณข้างเคียงเกิดการออกซิไดซ์และเกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมี (Lateral Etching) ซึ่งการเกิด Lateral Etching นี้จะทำให้โครงสร้างที่ได้เกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากภาพแบบเดิมของโลหะที่ได้วางภาพแบบไว้ ซึ่งกลไกนี้จะเป็นตัวกำหนดภาพแบบของโครงสร้างที่ได้จากกระบวนการกัดทางเคมีอีกปัจจัยหนึ่ง ซึ่งจะกล่าวถึงเพิ่มเติมในหัวข้อที่ 2.2.2.2 และ 2.3.2

2.2.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา

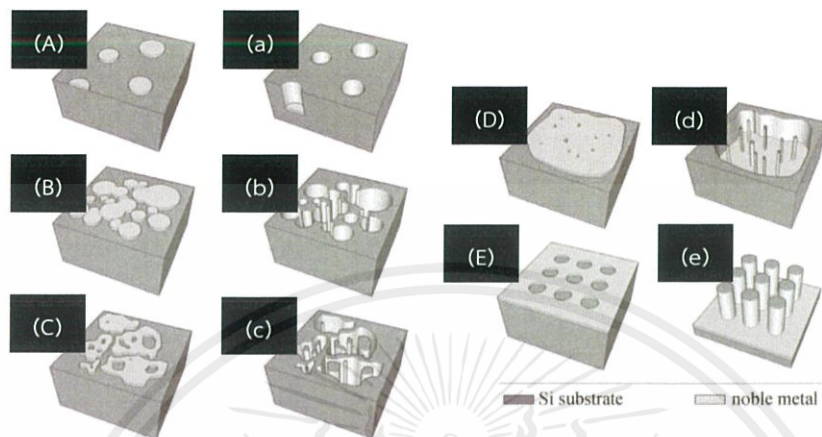
2.2.2.1 ชนิดของโลหะที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา

โลหะที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดนั้นมีผลต่อการอัตราการเกิดปฏิกิริยาและโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมี ซึ่งในหลายงานวิจัยนิยมที่จะเลือกใช้ตระกูลโลหะเฉื่อย (Noble metal) เช่นโลหะเงิน (Ag) หรือโลหะทอง (Au) ทั้งนี้เนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้าที่สูงกว่าซิลิกอน (จากภาพที่ 2.5(c)) สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดออกซิไดซ์ของอะตอมซิลิกอนบนพื้นผิวได้ โดยหากพิจารณาถึงรอยต่อระหว่างโลหะและซิลิกอนนั้นจะมีกำแพงศักย์ของการถ่ายเทประจุไฟฟ้า (Schottky Barrier Height) ซึ่งเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วในการถ่ายเทประจุโฮลด้วย ทั้งนี้การพิจารณาถึงอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาต้องพิจารณาถึงปัจจัยอื่น ๆ อีกมาก เช่น ระนาบผลึกหรือชนิดของฐานรองรับซิลิกอน

2.2.2.2 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะบนพื้นผิวซิลิกอน

เทคนิคการกัดทางเคมีโดยมีโลหะเป็นตัวช่วยในการทำปฏิกิริยาของซิลิกอนเป็นปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นโดยการเหนี่ยวนำการถ่ายเทประจุโฮลของโลหะบนพื้นผิวของซิลิกอน โดยบริเวณที่ไม่มีโลหะเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปกคลุมบนพื้นผิวจะไม่ถูกเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีหรือเกิดในอัตราการที่ต่ำมาก ทำให้บริเวณ ลวดลายหรือโครงสร้างบนพื้นผิวซิลิกอนนั้นขึ้นกับลักษณะของการวางรูปแบบของโลหะบนพื้นผิว ซิลิกอน [9] แสดงดังภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.8 ภาพแสดง (A-E) ลักษณะสัณฐานวิทยาของโลหะบนพื้นผิวซิลิกอน ต่อรูปแบบของ (a-e) โครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมี เมื่อโลหะมีการวางรูปแบบได้ในลักษณะที่ E จะทำให้เกิดโครงสร้างของเส้นลวดของซิลิกอน (silicon wires) ดังภาพที่ e [9]

การควบคุมขนาดและระยะห่างมีผลต่อลักษณะของโครงสร้างที่ได้ ทั้งนี้เนื่องจากกระบวนการ กัดทางเคมีโดยใช้โลหะเป็นตัวช่วยในการทำปฏิกิริยาจะเกิดกลไกการแพร่ของประจุไฮลเข้าสู่บริเวณที่ ไม่มีโลหะปกคลุมทำให้เกิดการเหนี่ยวนำออกด้านข้างได้ ซึ่งอาจจะทำให้ลักษณะโครงสร้างมีลักษณะ ที่แตกต่างออกไปจากลวดลายของโลหะที่ได้ทำการออกแบบไว้ จากเหตุผลดังกล่าวจะสามารถทำให้เกิดกระบวนการที่สามารถสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนโดยไม่ใช้แม่แบบในการสร้าง ซึ่งจะอธิบายต่อไป ในหัวข้อที่ 2.3.2.

เมื่อพิจารณาถึงความสำคัญของการออกแบบในการสร้างโครงสร้างแล้ว ภาพร่างของโลหะยังเป็นปัจจัยที่ต้องคำนึงถึงในเรื่องของอัตราการเกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมี โดยมีงานวิจัยที่ชี้ว่าโลหะใน ภาพของอนุภาคทรงกลมและโลหะในภาพของฟิล์มบางจะมีค่าพลังงานกำแพงศักย์ (Schottky Barrier Height) ของการถ่ายประจุไฮลเข้าสู่ชั้นพลังงานวาเลนซ์ของซิลิกอนที่ต่างกัน นอกจากนี้ ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะ ยังส่งผลถึงทิศทางการกัดทางเคมีของฐานรองรับซิลิกอนที่ไม่ใช่ ระนาบผลึก (100) โดยสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงทิศทางการกัดทางเคมีในทิศทางที่ง่ายต่อการ เกิดปฏิกิริยาคือทิศทาง $\langle 100 \rangle$ เปลี่ยนไปในทิศทางอื่นได้ เช่น $\langle 111 \rangle$ หรือ $\langle 110 \rangle$ ซึ่งจะอธิบาย ต่อไปในหัวข้อที่ 2.2.2.5 ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีเนื่องจากกระบวนการจัดเรียงผลึก ของซิลิกอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.2.3 ชนิดของสารละลายกัดกร่อน

สารละลายกัดกร่อนหรือ Etchant เป็นสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) และ สารละลายออกซิแดนต์ (Oxidant) ซึ่งมีที่ใช้ในกระบวนการกัดทางเคมี เช่น สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen Peroxide, H_2O_2) สารละลายของโลหะไนเตรต (Metal nitrate, $M(NO_3)_n$) หรือสารละลายของโลหะกับอนุมูลกลุ่มออกไซด์ (โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต, $KMnO_4$ โพแทสเซียมไดโครเมต, $K_2Cr_2O_7$) ทั้งนี้จากที่กล่าวมาในหัวข้อ 2.2.1.2 การเกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซิลิกอนนั้น สารละลายออกซิแดนต์มีความสำคัญในการถ่ายเทประจุไฮลเพื่อใช้ในการออกซิไดซ์อะตอมของซิลิกอนให้เกิดการละลาย จึงต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้าที่สูงกว่าซิลิกอนมากเพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดี นอกจากนี้แล้วชนิดของสารละลายออกซิแดนต์ยังเป็นตัวกำหนดขั้นตอนในการกัดทางเคมีได้อีกด้วย ซึ่งมี 2 รูปแบบ ดังนี้

รูปแบบที่ 1 กระบวนการกัดทางเคมีแบบ 2 ขั้นตอน (Two steps etching method) คือ กระบวนการทำปฏิกิริยาที่ได้ทำการวางภาพแบบของโลหะไว้ก่อนด้วยกระบวนการ Lithography และทำการแช่ในสารละลายกัดกร่อน โดยสารละลายออกซิแดนต์มักใช้ในภาพของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

รูปแบบที่ 2 กระบวนการกัดทางเคมีแบบขั้นตอนเดียว (One step etching method) คือ กระบวนการทำปฏิกิริยาที่ไม่ได้ทำการวางภาพแบบของโลหะไว้ก่อน แต่เป็นการใช้สารละลายออกซิแดนต์ที่มีไอออนของโลหะในการเร่งปฏิกิริยา ผสมกับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมี

ซึ่งการจะอธิบาย และยกตัวอย่างงานวิจัยเพิ่มเติมในหัวข้อที่ 2.3.2 การสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบโดยไม่ใช้แม่แบบ

2.2.2.4 ความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อน

ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงค่าความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนซึ่งเป็นสารละลายผสมระหว่าง HF และสารละลาย H_2O_2 ซึ่งเป็นสารละลายออกซิแดนต์ ที่มีความนิยมใช้ในกระบวนการการกัดทางเคมี โดยใช้โลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในหลาย ๆ งานวิจัยที่เกี่ยวข้องและในโครงการพิเศษนี้

สารละลายผสมระหว่างกรด HF และ H_2O_2 นั้นเป็นสารละลายกัดกร่อนที่มีหน้าที่ในการทำปฏิกิริยาต่างกัน โดยสารละลาย H_2O_2 ทำหน้าที่ในการให้ประจุไฮลเพื่อให้อะตอมของซิลิกอนเกิดการออกซิไดซ์และเปลี่ยนเป็นภาพของสารประกอบอื่น และสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกจะทำหน้าที่ในการละลายโครงสร้างของซิลิกอนที่ถูกรอกออกซิไดซ์ ในงานวิจัยของ Chartier et al.[16] ได้ทำการศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนโดยนิยามเป็นค่าอัตราส่วนความเข้มข้นในหน่วยโมลาริตี (Molarity, M) คือ $p = [HF] / ([HF] + [H_2O_2])$ และทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของซิลิกอนในแต่ละช่วงของอัตราส่วน p ซึ่งได้อธิบายผลของแต่ละช่วงดังนี้

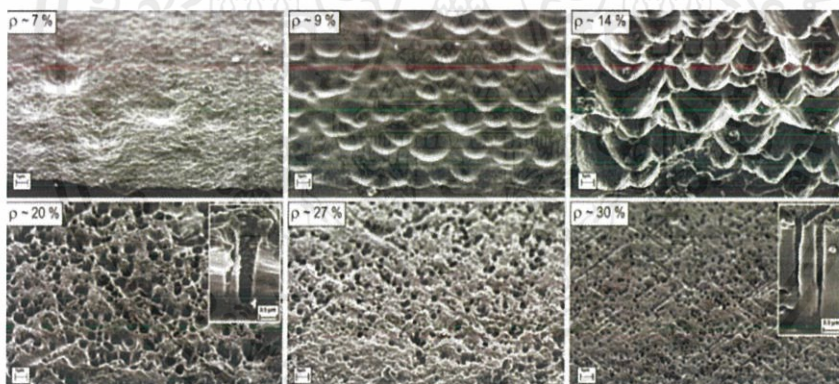
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่ออัตราส่วน ρ อยู่ในช่วง $0 - 0.09$ กล่าวคือมีความเข้มข้นของ H_2O_2 สูงกว่า HF มาก จะเรียกช่วงบริเวณของการทำปฏิกิริยานี้ว่า Polishing regime หรือบริเวณที่เกิดการขัดถูของผิวหน้าซิลิกอน จะทำให้เกิดเป็นชั้นของซิลิกอนออกไซด์ (SiO_2) จากสมการที่ 2.1 หากมีปริมาณของ H_2O_2 มากจะทำให้เกิดการถ่ายเทประจุไฮดรอกไซด์ในปริมาณสูง จึงทำให้เกิดเป็นชั้นของ SiO_2 ตามสมการที่ 2.6

เมื่ออัตราส่วน ρ อยู่ในช่วง $0.09 - 0.2$ กล่าวคือเริ่มมีปริมาณความเข้มข้นของ HF สูงมากขึ้น จะเรียกช่วงบริเวณการทำปฏิกิริยานี้ว่า เกิดโครงสร้างแบบปล่องภูเขา (Craters) คือเกิดเป็นรูพรุนขนาดใหญ่ (Macropores) มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ $2 - 4$ ไมโครเมตร และเกิดการกีดทางเคมีที่ลึกกลงไปในฐานรองรับ ทั้งนี้เกิดจากการเพิ่มความเข้มข้นของ HF ทำให้เกิดปฏิกิริยาการละลายโครงสร้างของซิลิกอนได้ดังสมการที่ 2.7

เมื่ออัตราส่วน ρ อยู่ในช่วง $0.20 - 0.70$ กล่าวคือเริ่มมีปริมาณความเข้มข้นของ HF สูงมากขึ้น และมีปริมาณความเข้มข้นของ H_2O_2 ต่ำลงมาก จะทำให้เกิดรูพรุนที่มีขนาดเล็กลง (Micropores) และเกิดการกีดทางเคมีที่ลึกลงไปมากขึ้นกว่าเดิมมาก ซึ่งมีโครงสร้างลักษณะเป็นโคน (Cone-shaped) คือด้านล่างของหลุมรูพรุนมีขนาดเล็กกว่าบริเวณปลายเปิดด้านบนรูพรุน

แสดงภาพโครงสร้างที่ได้จากการกีดทางเคมีของซิลิกอนในช่วง $\rho = 0.07 - 0.30$ ดังภาพที่ 2.9

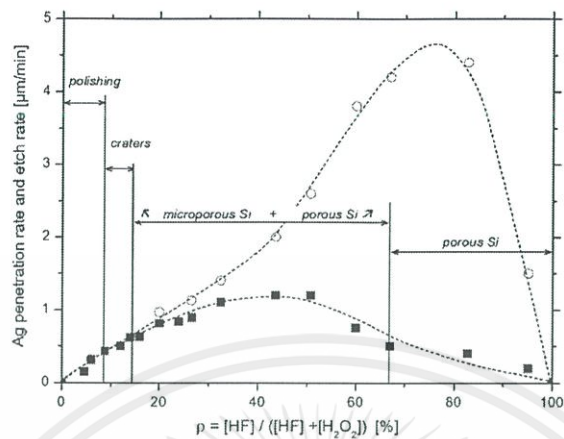


ภาพที่ 2.9 แสดงโครงสร้างที่ได้จากการกีดทางเคมีในแต่ละช่วงค่า $\rho = [HF] / ([HF] + [H_2O_2])$ โดยที่ $\rho = 0.07$ 0.09 0.14 0.20 0.27 และ 0.30 ตามลำดับ [16]

ที่อัตราส่วน ρ อยู่ในช่วง $0.70 - 1.00$ ที่ค่าสัดส่วนโมลาริตีมากขึ้นนี้ จะทำให้เกิดการกีดทางเคมีที่มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงมากขึ้น ซึ่งจะทำให้รูพรุนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใกล้เคียงกับขนาดของอนุภาคโลหะที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา และจะสามารถเห็นอนุภาคโลหะใต้ล่างสุดของหลุมรูพรุนได้ชัดเจน

จากผลการทดลองพบว่าที่ค่าอัตราส่วน ρ เท่ากับ 0.8 มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงสุด และช่วงค่า ρ น้อยกว่า 0.8 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้นของสารละลาย HF เป็นหลัก เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และที่ค่า ρ มากกว่า 0.8 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้นของสารละลาย H_2O_2 เป็นหลัก ซึ่งสามารถสรุปออกมาได้ดังภาพที่ 2.10



ภาพที่ 2.10 กราฟแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาและโครงสร้างที่ได้จากการทำปฏิกิริยาต่อค่าอัตราส่วนโมลาร์ดี $\rho = [HF] / ([HF] + [H_2O_2])$ (กราฟเส้นประ วงกลมโปร่ง) [16]

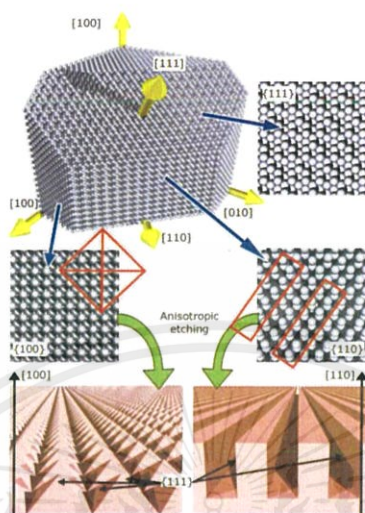
นอกจากการมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและโครงสร้างความเป็นรูพรุนที่ได้จากกัดทางเคมีนั้น ความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนยังมีผลต่อทิศทางการกัดทางเคมี ซึ่งเมื่อค่าความเข้มข้นของสารละลาย H_2O_2 เปลี่ยนไป จะทำให้ทิศทางการกัดทางเคมีเปลี่ยนแปลงระหว่างทิศทาง $\langle 100 \rangle$ และทิศทาง $\langle 111 \rangle$ หรือ $\langle 110 \rangle$ โดยปรากฏการณ์จะสามารถเห็นได้ในฐานรองรับซิลิกอนที่มีระนาบผลึกแบบ (111) หรือ (110) ซึ่งจะทำให้การอธิบายเพิ่มเติมในหัวข้อที่ 2.2.2.5 ระนาบการจัดเรียงผลึกของซิลิกอน

2.2.2.5 ระนาบการจัดเรียงผลึกของซิลิกอน

ปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยมีโลหะเป็นตัวช่วยในการทำปฏิกิริยาเพื่อใช้สร้างโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนนั้น จะต้องพิจารณาถึงปัจจัยที่มีผลต่อโครงสร้างที่ได้โดยเฉพาะอย่างยิ่งระนาบผลึกของซิลิกอน ซึ่งระนาบผลึกของซิลิกอนในแต่ละระนาบ เช่น (100) (110) และ (111) นั้นมีสมบัติที่แตกต่างกันออกไป โดยระนาบที่เกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมีได้ดีที่สุดคือระนาบ (100) (110) และ (111) ตามลำดับ โดยจากทฤษฎี Back Bond Theory อธิบายเกี่ยวกับจำนวนพันธะของอะตอมซิลิกอนที่ยึดเหนี่ยวกันที่พื้นผิว ซึ่งกล่าวไว้ว่า ระนาบผลึก (100) นั้นอะตอมของซิลิกอนที่พื้นผิวจะยึดเหนี่ยวกับอะตอมซิลิกอนใกล้เคียง 2 อะตอม และระนาบผลึก (111) ที่พื้นผิวจะยึดเหนี่ยวกับอะตอมซิลิกอนใกล้เคียง 3 อะตอม ทำให้มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมที่สูงกว่าระนาบผลึก (100) ซึ่งทำให้ปฏิกิริยาการกัดทางเคมีนั้นจะเกิดในทิศทางของระนาบผลึกในทิศทาง $\langle 100 \rangle$ มากที่สุด และการใช้ฐานรองรับซิลิกอนที่ระนาบผลึกต่างกัน จะส่งผลให้มีลักษณะของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ต่างกันออกไป

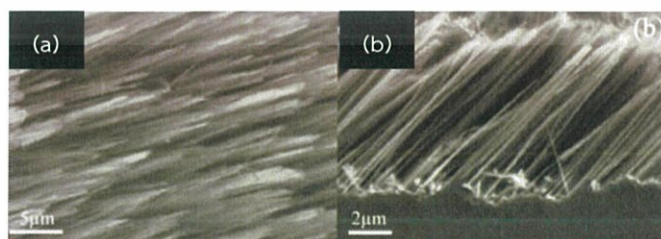
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ด้วย โดยแสดงทิศทางความสัมพันธ์ในแต่ละระนาบผลึกของซิลิกอนและทิศทางการกัดทางเคมีดังภาพที่ 2.11



ภาพที่ 2.11 ภาพแสดงทิศทางในแต่ละระนาบผลึกของซิลิกอนและทิศทางการกัดทางเคมีในแต่ละระนาบผลึกของฐานรองรับ

มีงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับผลของระนาบผลึกซิลิกอนต่อโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมีซึ่งพบมีงานวิจัยซึ่งออกมาว่าหากใช้ฐานรองรับซิลิกอนชนิดผลึกเดี่ยวระนาบ (100) ทิศทางการกัดทางเคมีจะเป็นแบบตั้งฉากกับฐานรองรับ (Vertical Silicon Nanowires) คือเกิดปฏิกิริยาในทิศทาง $\langle 100 \rangle$ แต่ถ้าหากใช้ฐานรองรับชนิดผลึกเดี่ยวในระนาบ (110) หรือ (111) จะทำให้เกิดลักษณะโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีการเอียงทำมุมกับฐานรองรับ (Incline Silicon Nanowires) เช่น ในงานวิจัยของ Fang et al. [22] ได้ทำการสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนจากฟิล์มโลหะเงินที่ปลูกด้วยกระบวนการ Thermal Evaporation บนฐานรองรับซิลิกอนระนาบผลึก (111) ได้ผลการทดลองดังภาพที่ 2.12



ภาพที่ 2.12 ภาพถ่าย SEM (a) ด้านบน และ (b) ภาพตัดขวาง ของเส้นลวดนาโนซิลิกอนระนาบผลึก (111) ที่มีความลาดเอียง [22]

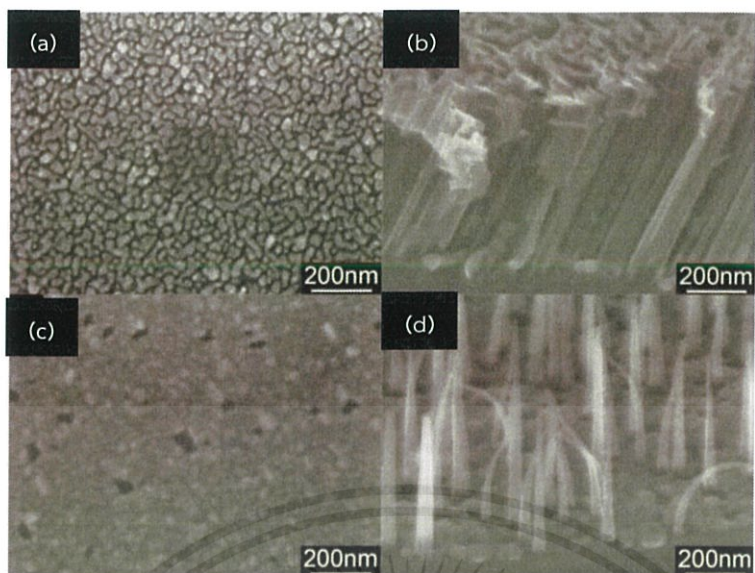
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างเส้นลวดนาโนของซิลิกอนนั้นมีการประยุกต์ใช้งานอย่างมากในด้านของพลังงาน หรือ อิเล็กทรอนิกส์ เช่น ทรานซิสเตอร์, เซลล์แสงอาทิตย์ ซึ่งระนาบผลึกของซิลิกอนนั้นมีผลต่อค่าสภาพคล่องของประจุพาหะ ซึ่งเป็นตัวแปรที่มีความสำคัญในการพัฒนาประสิทธิภาพของอุปกรณ์ ซึ่งฐานรองรับซิลิกอนระนาบผลึก (111) และ (110) นั้นมีสภาพคล่องของพาหะที่สูงกว่าระนาบผลึก (100) แต่กระบวนการการกัดทางเคมีของซิลิกอนโดยใช้โลหะเร่งปฏิกิริยาของฐานรองรับซิลิกอนระนาบผลึก (111) และ (110) โครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ได้นั้นจะมีลักษณะเอียง ทำมุมกับฐานรองรับ ซึ่งมีงานวิจัยที่ได้ทำการทดลองและเปลี่ยนทิศทางการกัดจาก $\langle 100 \rangle$ เป็นในทิศทาง $\langle 111 \rangle$ หรือ $\langle 110 \rangle$ ของฐานรองรับซิลิกอนระนาบผลึก (111) หรือ (110) ได้ตามลำดับ เช่น ในงานวิจัยของ Haung et al. [23] ได้ทำการศึกษาผลเนื่องจากลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะที่ใช้เร่งปฏิกิริยาและความเข้มข้นของสารละลายออกซิแดนซ์ (ซึ่งในที่นี้ใช้สารละลาย H_2O_2) [24] ซึ่งพบว่ามิผลทำให้ทิศทางการกัดทางเคมีเปลี่ยนไป โดยแสดงภาพ SEM ของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ได้จากการกัดทางเคมีของฐานรองรับซิลิกอนระนาบผลึก (110) ดังภาพที่ 2.13 และ 2.14

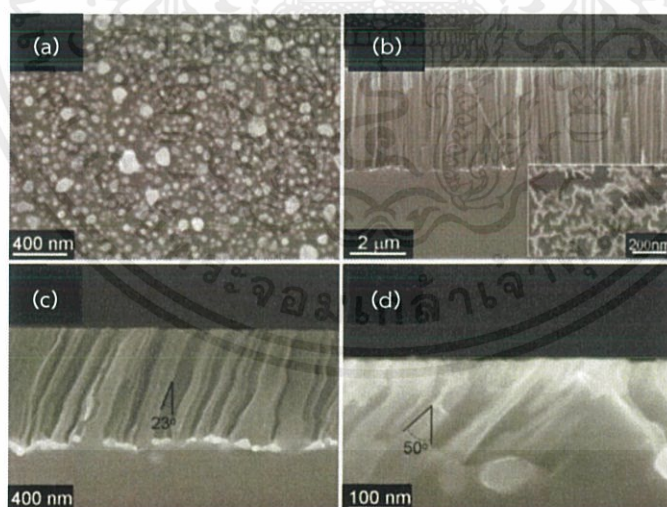
จากที่กล่าวมาในหัวข้อที่ 2.2.2.2 ปัจจัยที่มีผลเนื่องจากภาพร่างและระยะห่างของโลหะ ทั้งนี้ในงานวิจัยของ Huang et al. [23] ได้อธิบายเกี่ยวกับการเกิดการเปลี่ยนทิศทางการกัดทางเคมีของระนาบผลึกจาก $\langle 100 \rangle$ ไปในทิศทาง $\langle 110 \rangle$ เมื่อค่าความหนาของโลหะที่ใช้เร่งปฏิกิริยามากขึ้นกว่าที่ค่าความหนาน้อย ๆ อนุภาคโลหะเงินที่กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของฐานรองรับซิลิกอนและมีระยะที่ห่างกัน (จากในภาพที่ 2.11 (a)) นั้นจะมีแรงกระทำระหว่างอนุภาคที่น้อย ซึ่งจะทำให้อนุภาคโลหะนั้นเคลื่อนที่ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาได้อย่างอิสระ ทำให้เกิดการกัดในทิศทางที่เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายคือ $\langle 100 \rangle$ ทำให้เกิดเป็นลักษณะของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความลาดเอียงกับฐานรองรับระนาบผลึก (110) (จากในภาพที่ 2.11 (b)) แต่เมื่อความหนาของฟิล์มโลหะมีค่ามากขึ้น ทำให้อนุภาคของโลหะเงินที่กระจายตัวบนพื้นผิวซิลิกอนมีความหนาแน่นมากขึ้น และการมีระยะที่ค่อนข้างใกล้กันจะทำให้เกิดแรงกระทำระหว่างอนุภาคที่ค่อนข้างสูง (โดยจากในภาพที่ 2.11 (c)) ซึ่งจะทำให้อนุภาคโลหะนั้นเมื่อเคลื่อนที่ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาจะถูกจำกัดทิศทางการเคลื่อนที่ เนื่องจากแรงกระทำระหว่างอนุภาคโลหะ ทิศทางการกัดทางเคมีจึงเกิดในทิศทาง $\langle 110 \rangle$ ทำให้เกิดโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอนในทิศทางตั้งฉากกับฐานรองรับ (จากในภาพที่ 2.11 (d))

จากที่กล่าวมาในหัวข้อที่ 2.2.2.4 มีการศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของสารละลายออกซิแดนซ์ต่อการเปลี่ยนแปลงทิศทางการกัดทางเคมีของ Huang et al. [24] ซึ่งใช้สารละลาย H_2O_2 เป็นตัวถ่ายเทประจุไฮดรอกไซด์เข้าสู่ซิลิกอนเพื่อให้เกิดการออกซิไดซ์โดยผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ โดยจากภาพที่ 2. (b-d) จะใช้ความเข้มข้นของสารละลาย HF ที่ 4.6M และใช้ความเข้มข้นของ H_2O_2 ที่ 100 20 และ 2 มิลลิโมลาร์ (mM) ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่อค่าความเข้มข้นของสารละลาย H_2O_2 ต่ำลงจะทำให้ทิศทางการกัดทางเคมีในทิศทางที่ตั้งฉาก (การกัดในทิศทาง $\langle 111 \rangle$) เปลี่ยนไปในทิศทางทำมุมกับฐานรองรับ ซึ่งที่มุม 50° คือในทิศทาง $\langle 100 \rangle$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.13 ภาพ SEM (a,c) แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะเงินที่ค่าความหนา 10 และ 20 นาโนเมตร ที่ปลูกด้วยกระบวนการ Thermal Evaporation (b,d) เส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ได้จากกระบวนการกัดทางเคมีของซิลิกอนระนาบผลึก (110) โดยใช้ฟิล์มโลหะที่ 10 และ 20 นาโนเมตรในการเร่งปฏิกิริยา โดยมีลักษณะลาดเอียง (ทิศทาง $\langle 100 \rangle$) และตั้งฉากกับฐานรองรับ (ทิศทาง $\langle 110 \rangle$) ตามลำดับ [23]



ภาพที่ 2.14 ภาพ SEM (a) แสดงลักษณะของอนุภาคโลหะเงิน และภาพตัดขวางของเส้นลวดนาโนซิลิกอนในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้อนุภาคโลหะเงินเร่งปฏิกิริยาในสารละลาย HF 4.6 M และสารละลาย (b) H_2O_2 100 mM (c) 20 mM และ(d) 2 mM ของฐานรองรับซิลิกอนระนาบผลึก (111) [24]

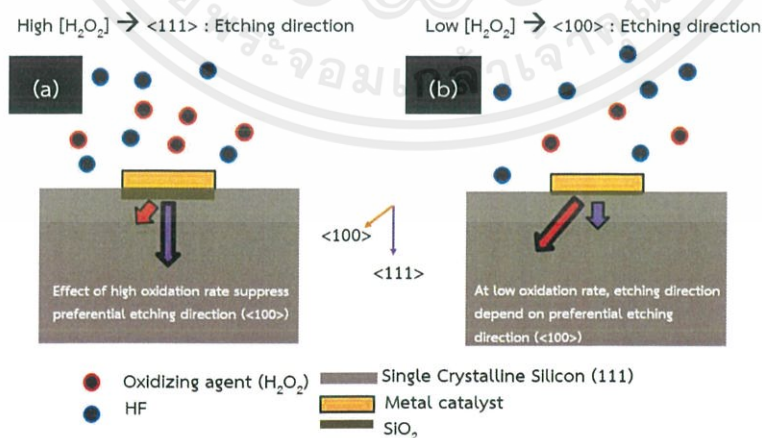
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากที่กล่าวมาในหัวข้อที่ 2.2.2.4 มีการศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของสารละลายออกซิแดนต์ต่อการเปลี่ยนแปลงทิศทางการกัดทางเคมีของ Huang et al. [24] ซึ่งใช้สารละลาย H_2O_2 เป็นตัวถ่ายเทประจุไฮดรอกไซด์เข้าสู่ซิลิกอนเพื่อให้เกิดการออกซิไดซ์โดยผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ โดยจากภาพที่ 2. (b-d) จะใช้ความเข้มข้นของสารละลาย HF ที่ 4.6M และใช้ความเข้มข้นของ H_2O_2 ที่ 100 20 และ 2 มิลลิโมลาร์ (mM) ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่อค่าความเข้มข้นของสารละลาย H_2O_2 ต่ำลงจะทำให้ทิศทางการกัดทางเคมีในทิศทางที่ตั้งฉาก (การกัดในทิศทาง $\langle 111 \rangle$) เปลี่ยนไปในทิศทางทำมุมกับฐานรองรับ ซึ่งที่มุม 50° คือในทิศทาง $\langle 100 \rangle$

จากผลการทดลองดังกล่าวได้มีการอธิบายไว้ว่า หากความเข้มข้นของ H_2O_2 มากขึ้นจะทำให้อัตราการเกิดออกซิเดชัน (Oxidation rate) ของซิลิกอนเพิ่มสูงมากขึ้น โดยบริเวณที่มีโลหะปกคลุมจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุด ทำให้บริเวณรอยต่อระหว่างโลหะและพื้นผิวซิลิกอนเกิดขึ้นของซิลิกอนออกไซด์เร็วกว่าบริเวณที่ไม่มีโลหะปกคลุมมาก ซึ่งทั้งนี้ผลเนื่องจากระนาบผลึกจะมีผลน้อยกว่า ทำให้เกิดการกัดทางเคมีในทิศทาง $\langle 111 \rangle$ และเกิดปฏิกิริยาตามสมการที่ (2.6 และ 2.7) ดังนี้



การทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีจะเกิดในแนวบริเวณรอยต่อระหว่างโลหะกับซิลิกอน มีทิศทางที่ตั้งฉากกับพื้นผิว เนื่องจากเป็นทิศทางที่โลหะสัมผัสกับพื้นผิวซิลิกอนมากที่สุด จึงเกิดเป็นโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอนในแนวตั้งตรง (ภาพที่ 2.14 (b)) และที่ค่าความเข้มข้นของ H_2O_2 น้อย ๆ จะทำให้อัตราการเกิดออกซิเดชันของซิลิกอนที่บริเวณรอยต่อระหว่างโลหะและซิลิกอนมีค่าใกล้เคียงกับบริเวณข้างเคียงที่ไม่มีโลหะปกคลุม ผลของระนาบผลึกจึงมีผลมากขึ้น จึงเกิดการกัดทางเคมีในทิศทาง $\langle 100 \rangle$ (ภาพที่ 2.14 (c-d)) ดังภาพที่ 2.15

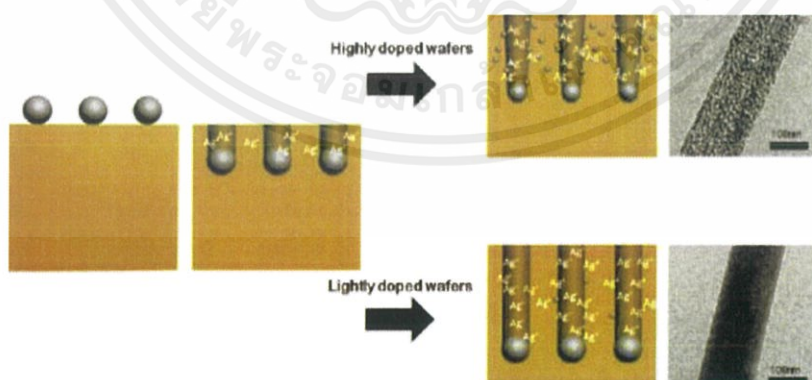


ภาพที่ 2.15 แผนภาพแสดงกระบวนการเปลี่ยนทิศทางการกัดทางเคมีโดยผลของค่าความเข้มข้นของสารละลาย Oxidant (H_2O_2) โดย (a) ค่าความเข้มข้นมีผลมากกว่าทิศทางระนาบผลึก $\langle 100 \rangle$ และ (b) ค่าความเข้มข้นมีผลน้อยกว่าทิศทางระนาบผลึก $\langle 100 \rangle$

2.2.2.6 ชนิดของตัวเจือและปริมาณพาหะของตัวเจือ

ฐานรองรับซิลิกอนที่มีการนำมาทำการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะเร่งปฏิกิริยานั้นมีการประยุกต์ใช้งานในหลาย ๆ ภาพแบบ ซึ่งมีความแตกต่างกันในด้านของชนิดตัวเจือ (Dopant type) ที่เป็นกำหนดชนิดของสารกึ่งตัวชนิดพี และชนิดเอ็น (p-type & n-type Semiconductor) โดยจากงานวิจัยของ Zhang et al. [25] และ Mikhael et al. [26] พบว่าฐานรองรับที่มีค่าสภาพความต้านทานที่มากกว่าหรืออีกนัยหนึ่งคือ มีปริมาณความหนาแน่นของพาหะที่เจือ (Doping level) ลงไปมากกว่าจะมีอัตราการกัดทางเคมีที่ต่ำกว่าฐานรองรับที่มีปริมาณการเจือน้อยกว่า และฐานรองรับซิลิกอนชนิดพี จะมีอัตราการกัดทางเคมีที่ต่ำกว่าชนิดเอ็น ซึ่งคาดว่าอาจจะเกิดจากสาเหตุคือฐานรองรับซิลิกอนชนิดเอ็น นั้นมีพาหะข้างมากคืออิเล็กตรอน ทำให้สามารถเกิดการถ่ายเทประจุไฮลเข้าสู่ชั้นพลังงานวาเลนซ์ของซิลิกอนได้ดีเนื่องจากการโค้งงอของแถบพลังงาน (Band bending) และมีค่าพลังงานกำแพงศักย์ที่ต่ำลง

จากงานวิจัยของ Zhong et al. [27] ได้นำเสนอโมเดลเกี่ยวกับปัจจัยในแง่ของปริมาณความหนาแน่นพาหะการเจือต่อการเกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมี โดยได้เสนอโมเดลว่า เมื่อฐานรองรับซิลิกอนที่ใช้ในการกัดทางเคมีมีปริมาณความหนาแน่นพาหะที่เจือเยอะ (Highly doped wafer) แล้วโลหะที่ใช้เร่งปฏิกิริยาจะเกิดปฏิกิริยา Redeposition ในอัตราที่เร็ว และการเกิด Redeposition ของโลหะที่ใช้ช่วยในการทำปฏิกิริยานั้น จะมีความชอบในการเกาะที่ตำแหน่งของขอบเกรนในโครงสร้างผลึกซิลิกอนเนื่องจากอะตอมที่ทำการเจือลงไปเนื่องจากขอบเกรนของอนุภาคมีพลังงานพื้นผิวที่สูงกว่า ถ้ามีการเจือในปริมาณมากจะทำให้เกิดความเป็นรูพรุนของโครงสร้างได้มาก สามารถแสดงโมเดลการเกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมีของฐานซิลิกอนที่มีปริมาณความหนาแน่นพาหะที่เจือต่างกันได้ดังภาพที่ 2.16



ภาพที่ 2.16 โมเดลการเกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมีของฐานรองรับซิลิกอนที่มีปริมาณความหนาแน่นพาหะที่เจือต่างกันของการเจือปริมาณสูง (Highly doped wafers) และปริมาณน้อย (Lightly doped wafers) [27]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการทดลองจะพบว่าเมื่อการดำเนินไปของปฏิกิริยาผ่านไปนานมากขึ้น จะทำให้โลหะที่ใช้เร่งปฏิกิริยาเกิดการ Redeposition ที่บริเวณผนังด้านข้างมากขึ้น และจะเกิดการกัดออกด้านข้าง ทำให้เกิดลักษณะเป็นรูพรุนที่บริเวณผนังของเส้นลวดนาโนซิลิกอน ซึ่งนิยามเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นรูพรุนสูงเนื่องจากการกัดด้านข้างว่า Porous Silicon Nanowires ส่วนเส้นลวดนาโนซิลิกอนซึ่งมีความเป็นรูพรุนต่ำนิยามว่า Solid Silicon Nanowires โดยมีแนวโน้มคือ ถ้าหากฐานรองรับของซิลิกอนมีปริมาณความหนาแน่นพาหะที่เจือสูงจะมีความเป็นรูพรุน (Porosity) สูงตามไปด้วย ทั้งนี้สามารถตั้งสมมติฐานได้ว่า สารละลาย Oxidant ที่ให้ประจุพาหะโฮลกับโลหะตั้งสมการที่ (2.1) และทำให้โลหะเกิดปฏิกิริยาตามสมการที่ (2.11) และ (2.12) โดยจะส่งผลให้โลหะนั้นมีขนาดเล็กลงเมื่อโลหะไม่เกิดการ Redeposition ที่กลุ่มก้อนอนุภาคโลหะเดิม เมื่อทำการสร้างโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอนจะได้โครงสร้างที่มีลักษณะเป็นโคน ซึ่งสามารถสรุปผลการเกิดรูพรุนเนื่องจากการเจือพาหะในฐานรองรับซิลิกอน ได้ดังตารางที่ 2.2 และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคนาโนโลหะที่ใช้เร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนไปตามเวลาโดยวัดได้ล่างสุดของการกัดทางเคมีได้ภาพที่ 2.17 [27]

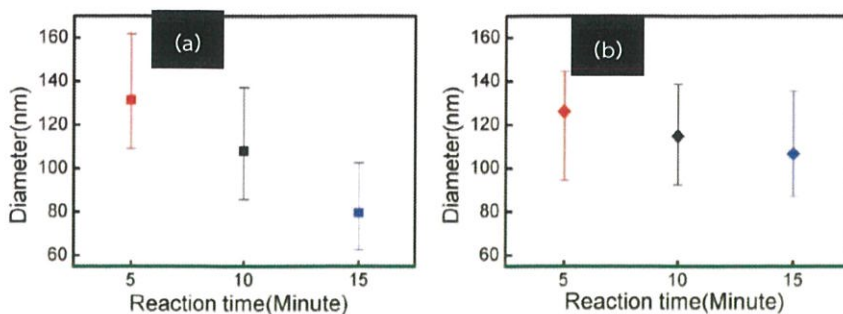
ตารางที่ 2.2 สรุปผลในการเกิดรูพรุนเนื่องจากปัจจัยการเจือพาหะในฐานรองรับซิลิกอนและความเข้มข้นของสารละลาย H_2O_2 ต่อลักษณะทางกายภาพของเส้นลวดนาโนซิลิกอน [27]

ความเข้มข้น (H_2O_2)	ลักษณะทางกายภาพ	ค่าสภาพความต้านทานของฐานรองรับซิลิกอน ($\Omega\text{-cm}$)			
		1 – 5	0.3 – 0.8	0.008 – 0.016	0.001-0.002
0.1 M	ความยาว	5.9 ไมโครเมตร	6.9 ไมโครเมตร	7.1 ไมโครเมตร	3.5 ไมโครเมตร
	ลักษณะโครงสร้าง	Solid Nanowires	Solid Nanowires	Solid Nanowires	**Solid/Porous core shell
0.3 M	ความยาว	17.1 ไมโครเมตร	21.0 ไมโครเมตร	21.5 ไมโครเมตร	18.1 ไมโครเมตร
	ลักษณะโครงสร้าง	*Rough Surface Nanowires	*Rough Surface Nanowires	**Solid/Porous core shell	Porous Nanowire
0.6 M	ความยาว	25.0 ไมโครเมตร	26.0 ไมโครเมตร	29.3 ไมโครเมตร	19.4 ไมโครเมตร
	ลักษณะโครงสร้าง	*Rough Surface Nanowires	*Rough Surface Nanowires	Porous Nanowire	Porous Nanowire

*Rough Surface Nanowires คือ เส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีพื้นผิวขรุขระแต่มีลักษณะเป็น Solid Nanowires

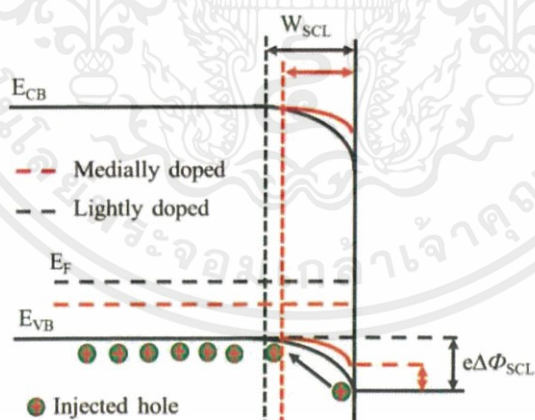
** Solid/Porous core shell คือ เส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีลักษณะเป็นรูพรุนบริเวณขอบโครงสร้าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.17 กราฟแสดงผลขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคนาโนโลหะที่ใช้เร่งปฏิกิริยาเมื่อเวลาเปลี่ยนไป โดย (a) แสดงผลของแผ่นซิลิกอนที่มีปริมาณการเจือสูง (b) และแสดงผลของแผ่นซิลิกอนที่มีปริมาณการเจือต่ำ [27]

จากตารางที่ 2.2 จะเห็นได้ว่าฐานรองรับซิลิกอนที่มีปริมาณการเจือความหนาแน่นพาหะมากจะมีอัตราการกัดทางเคมีที่เร็วกว่าทำให้มีความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่สูงกว่า ซึ่งในงานวิจัยนี้ไม่ได้ทำการอธิบายผลการทดลองในส่วนนี้ แต่ก็มีงานวิจัยที่ได้ทำการอธิบายผลของอัตราการเกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมีจากปริมาณความหนาแน่นพาหะที่เจือลงไป โดยในงานวิจัยของ Li et al. [28] ได้กล่าวว่าฐานรองรับซิลิกอนที่มีปริมาณการเจือของพาหะมากจะมีพลังงานกำแพงศักย์ที่ต่ำกว่าทำให้มีการถ่ายเทประจุโฮลได้ดีกว่า ดังภาพที่ 2.18



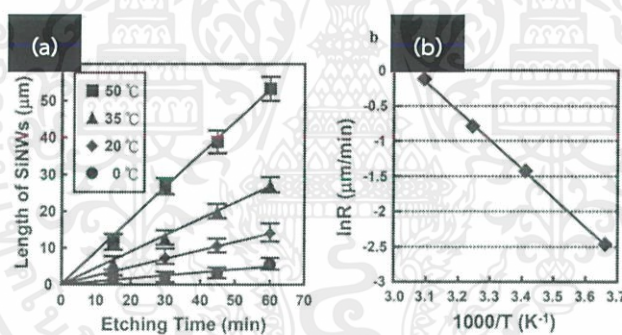
ภาพที่ 2.18 แผนภาพแสดงแถบพลังงานบริเวณรอยต่อระหว่างซิลิกอนชนิดพีที่มีปริมาณการเจือพาหะต่างกันที่ และสารละลายกัดกร่อน โดย $e\Delta\Phi_{SCL}$ คือกำแพงศักย์ (Schottky Barrier Height) W_{SCL} คือความกว้างของ Space charge region [28]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยของ Balasundaram et al. [29] ที่ให้ผลการวิจัยเกี่ยวกับปัจจัยปริมาณพาสที่เจือในฐานรองรับซิลิกอนต่อความเป็นรูพรุนของเส้นลวดนาโนซิลิกอนโดยให้ผลที่มีลักษณะแนวโน้มเดียวกัน

2.2.2.7 ผลของอุณหภูมิขณะทำปฏิกิริยา

จากงานวิจัยของ Cheng et al. [30] ได้ทำการศึกษากัดทางเคมีของซิลิกอนระนาบผลึก (100) ในสารละลายกัดกร่อน HF/AgNO₃ ให้เป็นโครงสร้างของเส้นลวดนาโนของซิลิกอน โดยศึกษาผลเนื่องจากอุณหภูมิขณะทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีของซิลิกอน ตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิ 0 °C – 50 °C ซึ่งพบว่า ความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนนั้นจะมีค่าความยาวมากขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามเวลาในลักษณะของฟังก์ชันเส้นตรง (Linear relationship) และเมื่อใช้ความสัมพันธ์ตามสมการของ Arrhenius จะได้ว่ากระบวนการการกัดทางเคมีดังกล่าวจะได้อะไร จะให้ค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยา (Activated Energy, Ea) เท่ากับ 0.36 eV โดยแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่เป็นฟังก์ชันของเวลาในแต่ละช่วงอุณหภูมิ และความสัมพันธ์ของการพล็อตฟังก์ชันตามสมการ Arrhenius ได้ดังภาพที่ 2.19



ภาพที่ 2.19 (a) ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่เป็นฟังก์ชันของเวลาในแต่ละช่วงอุณหภูมิ (b) ความสัมพันธ์ของการพล็อตฟังก์ชันตามสมการ Arrhenius[30]

2.2.2.8 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมี

การทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซิลิกอนนั้น มีปัจจัยที่ส่งผลต่อโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอนมากมาย และตัวแปรเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งซึ่งมีความสำคัญมาก เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานั้นส่งผลต่อลักษณะทางกายภาพของเส้นลวดนาโนซิลิกอน เช่น ความยาวหรือความลึกของการกัดทางเคมี ลักษณะทางสัณฐานวิทยา ความเป็นรูพรุน ความเป็นระเบียบของโครงสร้าง ทิศทางการกัดทางเคมี เป็นต้น ซึ่งจากที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่าตัวแปรเวลานั้นมีความสำคัญที่ต้องควบคุม เพื่อให้ได้โครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีสมบัติตามที่ต้องการในการนำไปประยุกต์ใช้งานในแต่ละด้าน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3 การสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนจากการกัดทางเคมีโดยมีโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2.3.1 การสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบโดยใช้แม่แบบ

กระบวนการสร้างเส้นลวดนาโนของซิลิกอนด้วยกระบวนการการกัดทางเคมีโดยมีโลหะเป็นตัวช่วยในการทำปฏิกิริยาด้วยการใช้แม่แบบ (Template based) นั้นมีความสำคัญคือช่วยในการควบคุมสวดตายของโลหะบนพื้นผิวของซิลิกอน เพื่อให้เหลือพื้นที่ที่ไม่มีโลหะปกคลุมและมีความเหมาะสมในการเกิดเป็นโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอน อีกทั้งยังสามารถควบคุมเส้นผ่านศูนย์กลางและลักษณะความเป็นระเบียบได้ดีอีกด้วย โดยสามารถแบ่งกระบวนการที่ใช้ได้ดังนี้

2.3.1.1 Nanosphere Lithography Method

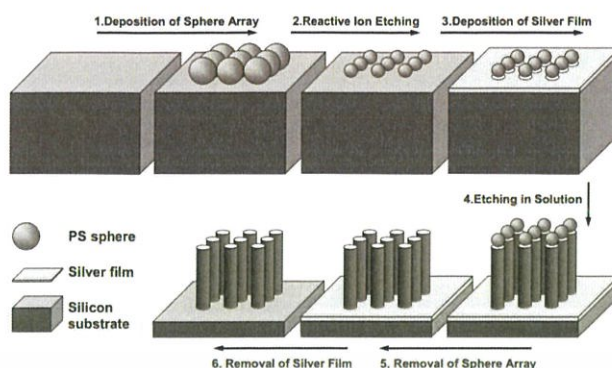
กระบวนการ Nanosphere Lithography Method หรือ การใช้อนุภาคนาโนที่มีลักษณะเป็นทรงกลม ใช้เป็นแม่แบบในการสร้างโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอน ซึ่งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง หรือ ระยะห่างจะสามารถควบคุมได้จากการวางภาพแบบของอนุภาคทรงกลม

งานวิจัยของ Huang et al. [31] ได้ศึกษาการสร้างโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอนโดยใช้กระบวนการ Nanosphere Lithography Method ด้วยการจัดเรียงอนุภาคทรงกลมของพอลิสไตรีน (Polystyrene) ในการเป็นแม่แบบ โดยทำการเคลือบลงบนพื้นผิวซิลิกอน จากนั้นอนุภาคจะมีการจัดเรียงที่เป็นระเบียบเอง (Deposition of Sphere Array) และสามารถทำการปรับขนาดของอนุภาคพอลิสไตรีนได้โดยกระบวนการ Reactive Ion Etching (RIE) ซึ่งจะทำให้สามารถควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นลวดนาโนซิลิกอนได้ตามขนาดของอนุภาคพอลิสไตรีน และขั้นต่อมาคือทำการปลูกฟิล์มโลหะเงินเร่งปฏิกิริยาลงบนพื้นผิวซิลิกอนที่มีแม่แบบของอนุภาค (Deposition of Silver Film) ซึ่งบริเวณที่ถูกปกคลุมด้วยอนุภาคพอลิสไตรีน จากนั้นนำไปแช่ในสารละลายกัดกร่อนทางเคมี จะไม่เกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมีของสารละลายกัดกร่อน และทำการล้างชั้นฟิล์มและชั้นอนุภาคพอลิสไตรีนออก (Removal) ทำให้เกิดเป็นลักษณะโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอนออกมาได้ ซึ่งแสดงแผนภาพกระบวนการและขนาดเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ได้จากกระบวนการ ดังภาพที่ 2.20-2.21

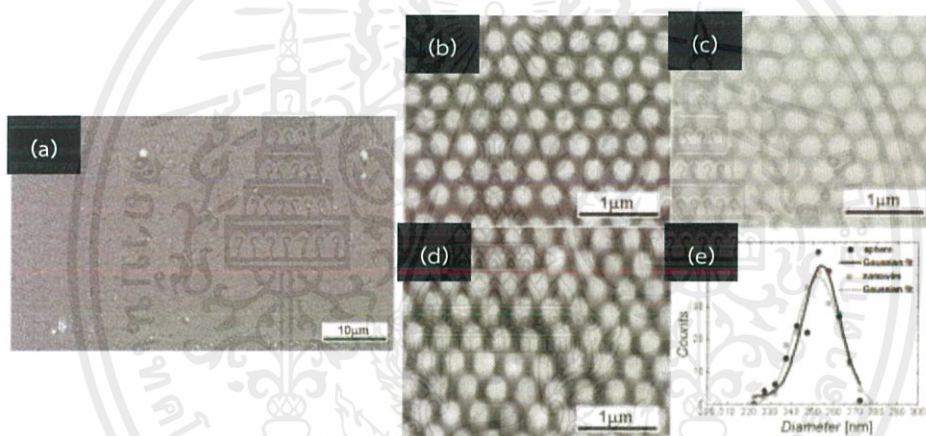
2.3.1.2 Anodic Aluminum Oxide (AAO) Mask Method

กระบวนการ Anodic Aluminum Oxide (AAO) Mask Method หรือ กระบวนการใช้แม่แบบของอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ผ่านการทำอะโนไดซ์ โดยสามารถกำหนดและควบคุมการจัดเรียงของเส้นลวดนาโนซิลิกอนได้จากลักษณะของรูพรุน AAO Mask โดยในงานวิจัยของ Huang et al. [23,32] ได้ทำการถ่ายเทแม่แบบ AAO ลงบนพื้นผิวของซิลิกอนโดยใช้ Buffer พอลิสไตรีน และทำการกัดชั้นของพอลิสไตรีนและ AAO ออกกระบวนการ Reactive Ion Etching จากนั้นเคลือบโลหะเร่งปฏิกิริยาลงบนฐานรองรับซิลิกอนที่มีสวดตายจากแม่แบบของ AAO และทำการแช่สารละลายกัดกร่อนเพื่อทำปฏิกิริยา จะทำให้เกิดโครงสร้างที่เป็นลักษณะของเส้นลวดนาโนซิลิกอนได้ดังภาพที่ 2.22

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.20 ภาพแสดงกระบวนการสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนด้วยวิธี Nanosphere Lithography Method และใช้กระบวนการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะเงินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [31]

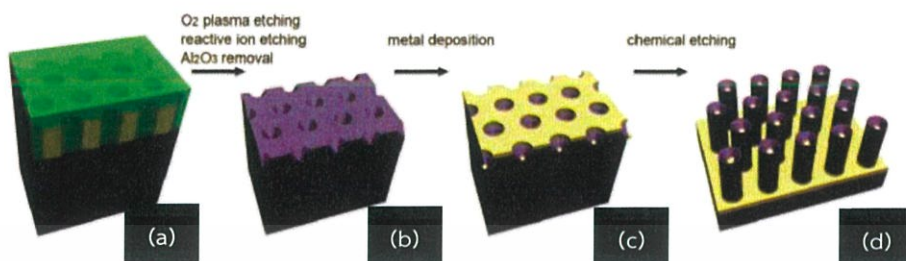


ภาพที่ 2.21 (a-d) ภาพ SEM แสดงลักษณะของอนุภาคทรงกลมพอลิสไตรีนที่มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบในลักษณะ Hexagonal Closepacked ในมุมมองต่าง ๆ และ (e) กราฟฟังก์ชันการกระจายตัวของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นลวดนาโนซิลิกอนเทียบกับขนาดอนุภาคพอลิสไตรีน [31]

การสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนโดยใช้กระบวนการถ่ายเทแม่แบบ AAO Mask ลงฐานรองรับซิลิกอน จะทำให้เกิดรูพรุนบนพื้นผิวซิลิกอนตามแม่แบบ AAO และการปลูกเคลือบฟิล์มโลหะนั้นจะทำให้โลหะเกิดการทับถมกันเป็นลักษณะของเนื้อฟิล์มที่มีความต่อเนื่องบริเวณผิวหน้าซิลิกอน ประกอบกับมีลักษณะเป็นอนุภาคในช่องรูพรุนบนพื้นผิว เมื่อนำไปทำปฏิกิริยากัดทางเคมี จะทำให้ได้เส้นลวดนาโนซิลิกอนตามแม่แบบที่ได้วางลวดลายไว้ แสดงดังภาพที่ 2.23 แต่ทั้งนี้จากผลการศึกษาทดลองพบว่าบนปลายเส้นลวดนาโนซิลิกอนมีอนุภาคของโลหะอยู่ ซึ่งทำให้เป็นไปได้ว่าโลหะที่ใช้ช่วยในการทำปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นฟิล์มสามารถช่วยทำปฏิกิริยาได้ดีกว่าโลหะในลักษณะของอนุภาค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการเรียนเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่หรือใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จึงเกิดเป็นเส้นลวดนาโนซิลิกอน เนื่องจากรอยต่อระหว่างโลหะที่มีโครงสร้างเป็นฟิล์มจะมีกำแพงศักย์ของการถ่ายเทประจุ (Schottky Barrier Height) ที่ต่ำกว่ารอยต่อของอนุภาค



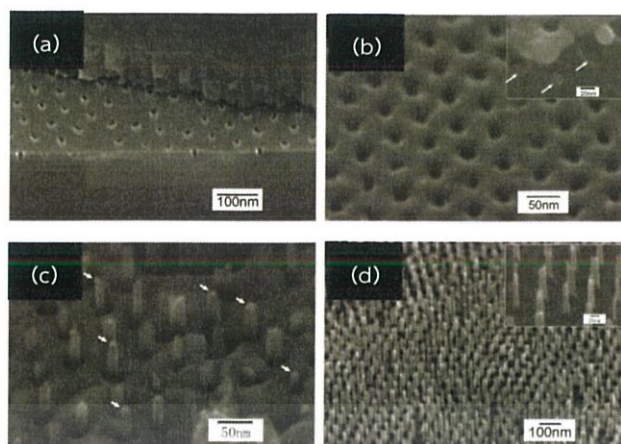
ภาพที่ 2.22 แผนภาพแสดง (a) กระบวนการถ่ายเทแม่แบบ AAO Mask ลงบนฐานรองรับของซิลิกอน (b) จากนั้นทำการกัดชั้นพอลิสไตรีนและแม่แบบ AAO เพื่อให้เกิดรูพรุนบนฐานรองรับ ซิลิกอน (c) ปักเคลือบฟิล์มโลหะลงบนฐานรองรับซิลิกอนที่มีแม่แบบ (d) และนำไปแช่ในสารละลายเพื่อทำปฏิกิริยาสร้างเส้นลวดนาโนของซิลิกอน [23]

โดยทั่วไปแล้วขนาดของเส้นลวดนาโนของซิลิกอนนั้น จะสามารถควบคุมได้จากขนาดของรูพรุนของแม่แบบ AAO ที่ใช้ในกระบวนการ นอกจากนี้แล้วกระบวนการใช้ AAO Mask ยังสามารถปรับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นลวดนาโนซิลิกอนได้ด้วยค่าความหนาของฟิล์มโลหะที่ได้เคลือบลงบนฐานรองรับซิลิกอน เนื่องมาจาก Closure Effect [32] กล่าวคือเมื่อฟิล์มโลหะมีความค่าความหนามากขึ้นจะทำให้เกิดการทับถมและปิดบังรูพรุน ทำให้มีขนาดเล็กลง เส้นลวดนาโนของซิลิกอนที่ได้ก็จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่ลดลงไปด้วย ดังภาพที่ 2.24

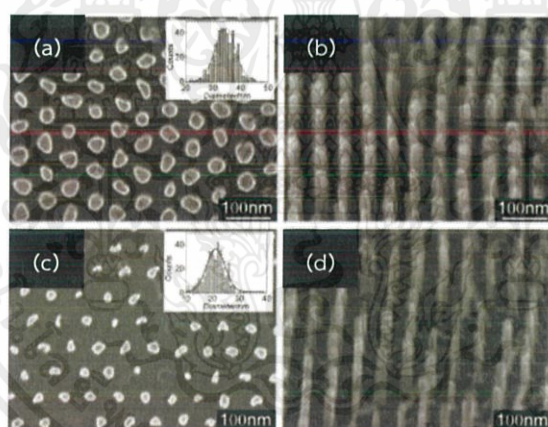
2.3.1.3 Interference Lithography Method

กระบวนการ Interference Lithography Method หรือ กระบวนการ Lithography แบบใช้แสงในการแทรกสอดเพื่อสร้างลวดลายบนฟิล์มน้ำยาไวแสง (Photoresist) โดยในงานวิจัยของ Choi et al. [33] ได้ทำการทดลอง โดยมีขั้นตอนคือ ทำการเคลือบผิวซิลิกอนด้วยฟิล์มน้ำยาไวแสงอาจจะใช้ชนิดบวก (Positive) หรือชนิดลบ (Negative) จากนั้นทำการฉายแสงด้วยการแทรกสอด (Interference) จะทำให้เกิดลวดลายเป็นขนาดตามที่ได้วางลวดลายไว้ ซึ่งบริเวณผิวหน้าของซิลิกอนที่ถูกปกคลุมด้วยน้ำยาไวแสงจะไม่เกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมี และเมื่อทำการเคลือบผิวด้วยฟิล์มโลหะเร่งปฏิกิริยา โลหะจะสัมผัสกับฐานรองรับซิลิกอนในส่วนที่ไม่ได้ปกคลุมด้วยน้ำยาไวแสง และเมื่อทำการล้างน้ำยาไวแสงออก และนำไปกัดทางเคมี จะให้โครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอน โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางตามลวดลายของน้ำยาไวแสงที่ได้วางไว้ดังภาพที่ 2.25

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



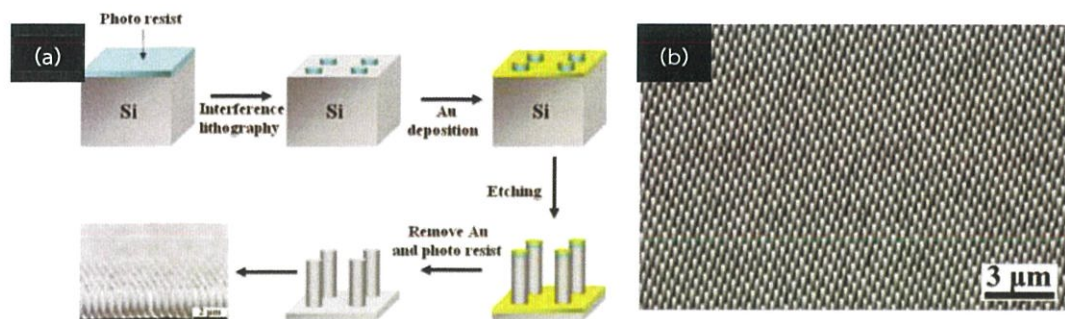
ภาพที่ 2.23 ภาพ SEM (a) แสดงลักษณะของฐานรองรับซีลิกอนที่ผ่านการถ่ายถอดแม่แบบ AAO (b) และเคลือบผิวด้วยโลหะ จะทำให้เกิดเป็นลักษณะของฟิล์มและอนุภาคภายในรูพรุน (c) อนุภาคของโลหะบนเส้นลวดนาโนซีลิกอนที่ได้จากการกัดทางเคมี ดังทิศทางที่ลูกศรสีขาวชี้ (d) เส้นลวดนาโนซีลิกอนที่มีลักษณะการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบ [23]



ภาพที่ 2.24 ลักษณะของเส้นลวดนาโนซีลิกอนที่ได้จากการกัดทางเคมีโดยใช้แม่แบบ AAO ในการสร้างและควบคุมภาพแบบซึ่งใช้ค่าความหนาฟิล์มโลหะเงินที่ (a-b) 15 นาโนเมตร ในการเร่งปฏิกิริยา และ (c-d) ใช้ฟิล์มโลหะเงินที่ค่าความหนา 20 นาโนเมตรในการเร่งปฏิกิริยา [32]

จากกระบวนการการใช้แม่แบบในการสร้างเส้นลวดนาโนของซีลิกอนจะเห็นได้ว่า จะมีขั้นตอนกระบวนการที่ซับซ้อนและยุ่งยากแต่ให้โครงสร้างที่มีความเป็นระเบียบ และควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางได้ดี แต่ก็ยังมีงานวิจัยที่พัฒนาและสร้างเส้นลวดนาโนซีลิกอนที่มีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบโดยไม่ใช้แม่แบบ ซึ่งจะอธิบายในหัวข้อถัดไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.25 แผนภาพแสดง (a) การสร้างเส้นลวดนาโนของซิลิกอน และ (b) ภาพแสดงลักษณะของเส้นลวดนาโนซิลิกอนแบบ Order Array จากการสร้างด้วยกระบวนการ Interference Lithography Method [33]

2.3.2 การสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบโดยไม่ใช้แม่แบบ

จากที่กล่าวมาในหัวข้อที่ 2.3.1 การสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบโดยใช้แม่แบบนั้น จะมีข้อดีคือสามารถสร้างโครงสร้างที่มีความเป็นระเบียบสูงและควบคุมขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นลวดนาโนซิลิกอนได้ดี แต่จะพบว่ายังมีข้อเสียคือกระบวนการใช้แม่แบบที่มีกระบวนการหรือขั้นตอนที่ยุ่ยากและมีความซับซ้อน ในหัวข้อที่ 2.3.2 นี้จะเป็นการนำเสนอการสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนโดยไม่ใช้แม่แบบซึ่งมีความซับซ้อนของขั้นตอนน้อย และสามารถให้โครงสร้างที่มีความเป็นระเบียบได้ ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 2 กระบวนการหลักได้ดังนี้

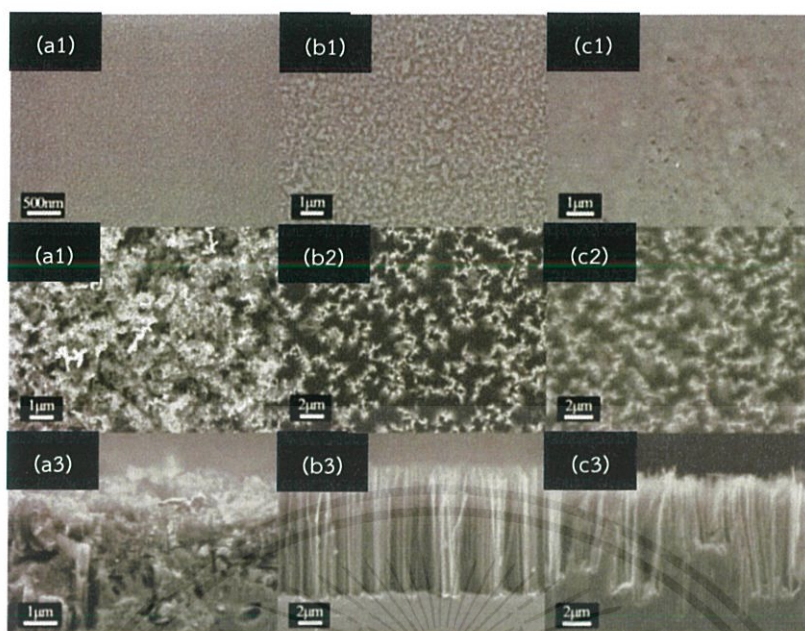
2.3.2.1 การใช้ลวดลายหรือลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะที่ได้จากการกระบวนการเคลือบฟิล์มด้วยระบบระเหยเป็นไอทางกายภาพ (Physical Vapor Deposition)

กระบวนการนี้จะใช้ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะที่เปลี่ยนไปตามค่าความหนาของฟิล์มที่เคลือบ โดยจะมีพื้นที่ที่ปกคลุมพื้นผิวซิลิกอน (Coverage area) สูงมากขึ้นเมื่อค่าความหนาเพิ่มมากขึ้น จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยากัดทางเคมี โดยกระบวนการกัดทางเคมีในลักษณะนี้สามารถเรียกว่า การกัดแบบ 2 ขั้นตอน หรือ Two step etching method

ในส่วนของกลไกการเกิดปฏิกิริยานั้นตามที่ได้กล่าวมาในหัวข้อที่ 2.2.1.5 เมื่อสารละลายออกซิแดนซ์เกิดการถ่ายเทประจุไฮดรอกไซด์เข้าสู่ซิลิกอนโดยผ่านโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาจนถึงจุดที่ความหนาแน่นของประจุไฮดรอกไซด์ร่อยต่อระหว่างโลหะและซิลิกอนมีมากเกินไป จะเกิดการแพร่ออกบริเวณที่ไม่มีโลหะปกคลุมเหนี่ยวนำให้เกิดการกัดออกทางด้านข้าง ทั้งนี้อาจจะทำให้ได้โครงสร้างที่ได้ออกแบบไว้ด้วยลักษณะทางสัณฐานวิทยาโลหะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม ยกตัวอย่างเช่นในงานวิจัยของ Fang et al. [34] ได้ทำการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะเงินที่เปลี่ยนไปด้วยการปรับเปลี่ยนค่าความหนาฟิล์มด้วยกระบวนการระเหยเป็นไอด้วยความร้อน (Thermal Evaporation) ได้ผลกระท

ทดลองดังภาพที่ 2.26

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.26 ภาพ SEM แสดงลักษณะของฟิล์มโลหะเงิน ภาพถ่ายด้านบนโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมี และภาพตัดขวางของโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมีของซิลิกอนระนาบผลึก (100) โดยใช้ฟิล์มโลหะเงิน (a1-a3,b1-b3,c1-c3) ที่ค่าความหนา 5, 20 และ 50 นาโนเมตร ตามลำดับ [34]

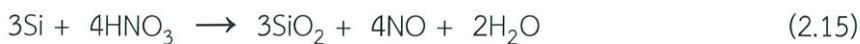
จากภาพที่ 2.21 (b1-b3) จะเห็นได้ว่าที่ค่าความหนาของฟิล์มโลหะเงิน 20 นาโนเมตรจะให้โครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมีเป็นเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบสูงได้ และเมื่อเทียบกับจากลักษณะสัณฐานวิทยาของฟิล์มโลหะบนพื้นผิวซิลิกอน (ภาพที่ 2.21 b1) กับภาพถ่าย Top view ของโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมี (ภาพที่ 2.21 b2) พบว่ามีลักษณะที่แตกต่างกัน กล่าวคือเกรนของโลหะเงินมีขนาดเล็กและมีการกระจายตัวสูง แต่เมื่อผ่านการทำปฏิกิริยากัดทางเคมี จะทำให้ขนาดของบริเวณที่เกิดการกัดทางเคมีเพิ่มสูงมากขึ้นเนื่องจากกลไกการแพร่ของประจุโฮล

2.3.2.2 การใช้ลวดลายหรือการก่อตัวของอนุภาคโลหะบนพื้นผิวซิลิกอนด้วยกระบวนการทับถมโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless Deposition)

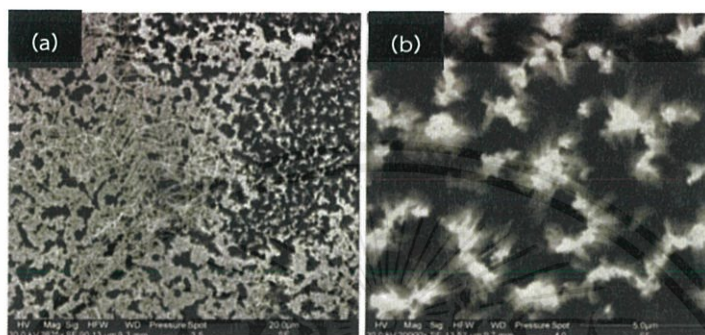
กระบวนการ Electroless Deposition เป็นการใช้ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของไอออนของโลหะในการเกิดโลหะสถานะของแข็งบนพื้นผิวซิลิกอนจากการให้ประจุโฮลกับอะตอมซิลิกอน จากนั้นอนุมูลกลุ่มไอออนลบจะทำหน้าที่เป็นสารละลายออกซิแดนซ์ในการออกซิไดซ์ซิลิกอน และสารละลาย HF ทำหน้าที่ในการละลายชั้นอะตอมของซิลิกอนที่ถูกออกซิไดซ์เป็นซิลิกอนออกไซด์ [35] ดังสมการ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



กลไกการเกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมีในลักษณะนี้ เรียกว่า การกัดทางเคมีแบบขั้นตอนเดียว หรือ One step etching method โดยจากงานวิจัยของ Manel et al. [35] ใช้กระบวนการดังกล่าว ในการเส้นลวดนาโนซิลิกอนดังภาพที่ 2.27



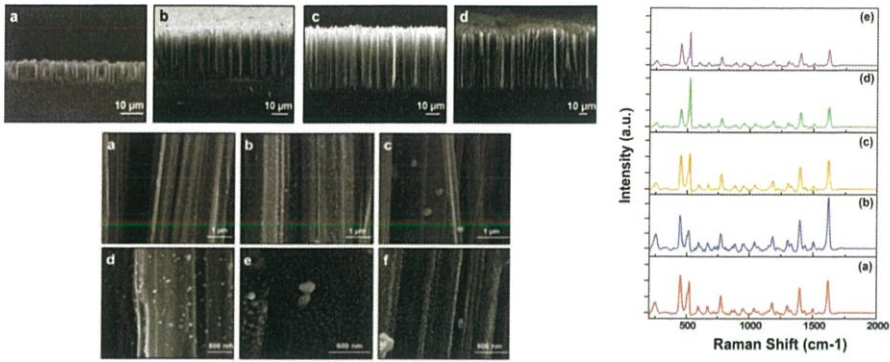
ภาพที่ 2.27 ภาพ SEM Top view (a) กำลังขยายต่ำ และ (b) กำลังขยายสูง แสดงลักษณะของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่สร้างด้วยกระบวนการ One step etching method [35]

2.4 การประยุกต์ใช้โครงสร้างฐานรองรับเส้นลวดนาโนซิลิกอน

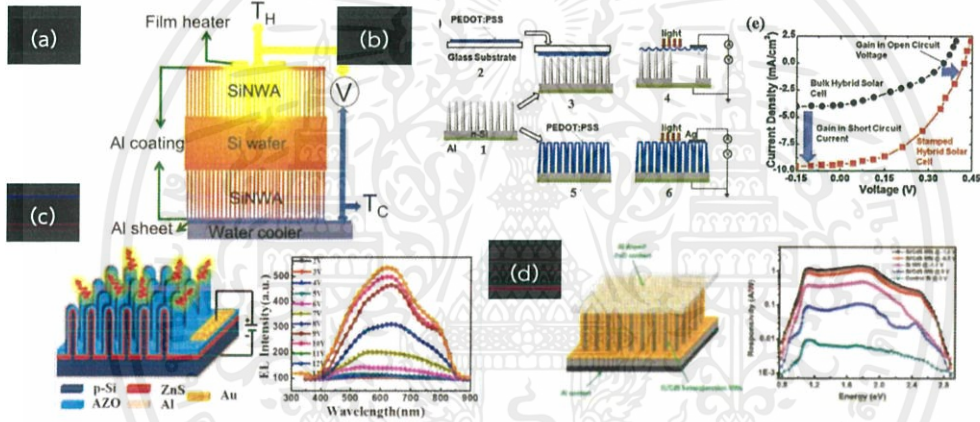
การสร้างโครงสร้างฐานรองรับเส้นลวดนาโนซิลิกอนจากกระบวนการการกัดทางเคมีโดยมีโลหะเป็นตัวช่วยในการทำปฏิกิริยาของซิลิกอนนั้นสามารถทำการสร้างหรือขึ้นภาพได้ง่าย ประหยัดพลังงานในการสร้าง จึงทำให้เกิดการประยุกต์ใช้โครงสร้างฐานรองรับเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ในหลายๆ ด้าน เช่น การใช้เป็นฐานรองรับให้อนุภาคนาโนโลหะยึดเกาะเพื่อใช้พื้นผิวของอนุภาคโลหะช่วยขยายสัญญาณรามาน (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) (ภาพที่ 2.28) [36] การประยุกต์ใช้งานในด้านการเปลี่ยนแปลงพลังงาน (ภาพที่ 2.29) [37-41] การประยุกต์ใช้งานในด้านการตรวจวัดแก๊ส (Gas Sensing) (ภาพที่ 2.30) [42-43] การประยุกต์ใช้งานในด้านชีวภาพ (Biocompatible) (ภาพที่ 2.31) [44] การเป็นฐานรองรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่สามารถโค้งงอได้ (ภาพที่ 2.32) [45] หรือการทำงานในการเป็นวัสดุผสมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (ภาพที่ 2.33) [46]

จากสมบัติและข้อดีของโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอน ทำให้ในปัจจุบันเกิดการพัฒนาด้านของกระบวนการสร้างโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนให้มีความเป็นระเบียบสูง ซึ่งจะทำให้มีสมบัติที่เด่นกว่าโครงสร้างที่มีความเป็นระเบียบต่ำกว่า จึงกล่าวได้ว่ากระบวนการสร้างโครงสร้างนั้นมีความสำคัญและเป็นตัวกำหนดสมบัติของวัสดุเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งาน

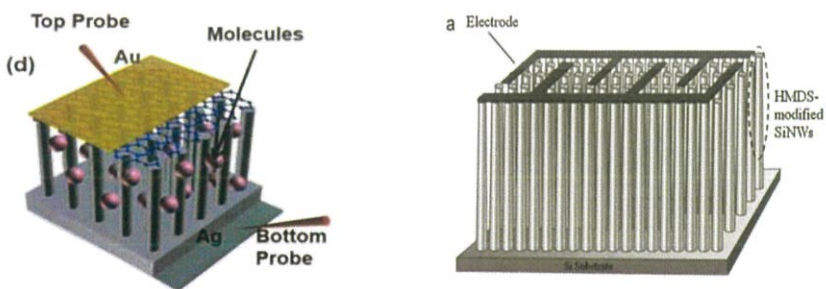
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.28 การประยุกต์ใช้เส้นลวดนาโนซิลิกอนเป็นฐานรองรับเพื่อให้อนุภาคนาโนโลหะยึดเกาะในการใช้พื้นผิวช่วยในการขยายสัญญาณรามาน [36]

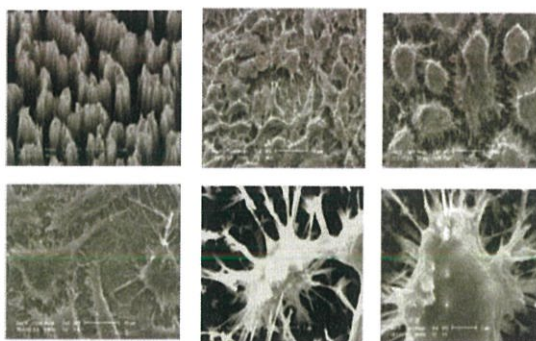


ภาพที่ 2.29 การประยุกต์ใช้งานด้านการแปลงพลังงานเช่น (a) การเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นไฟฟ้า [37] (b) เซลล์แสงอาทิตย์ [38] (c) ไดโอดเปล่งแสง [39] และ (d) ระบบตรวจวัดทางแสงด้วยไฟฟ้า [40]



ภาพที่ 2.30 โครงสร้างสำหรับการประยุกต์ใช้เพื่อตรวจวัดแก๊ส [42, 43]

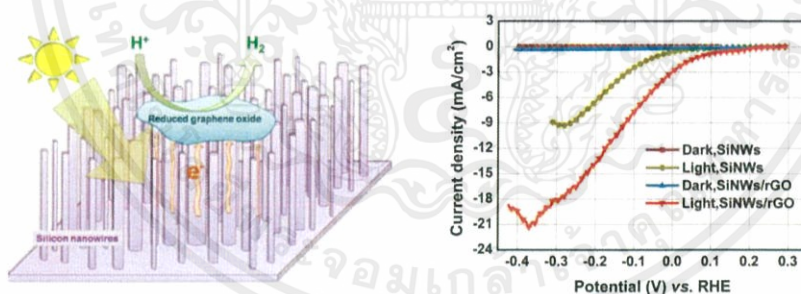
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.31 ภาพแสดงการประยุกต์ใช้งานด้านชีวภาพโดยการเพาะเลี้ยงเซลล์ชนิดต่าง ๆ บนโครงสร้างของ SiNWs เพื่อให้เกิดการกระจายตัวและยึดเกาะบนฐานรองรับ [44]



ภาพที่ 2.32 การประยุกต์ใช้งานเป็นฐานรองรับในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่สามารถโค้งงอได้ [45]



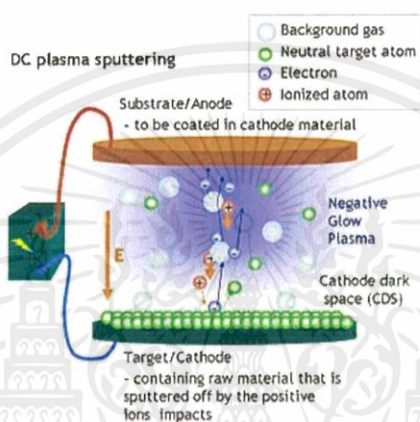
ภาพที่ 2.33 การประยุกต์ใช้งานเป็นวัสดุผสมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี [46]

2.5 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลองและวิเคราะห์

2.5.1 เทคนิคสเปตเตอริง

เทคนิคสเปตเตอริง หรือ Sputtering Deposition เป็นเทคนิคการเคลือบฟิล์มทางกายชนิดหนึ่ง (Physical Vapor Deposition, PVD) ภายใต้ระบบสุญญากาศ ซึ่งอาศัยการถ่ายเทพลังงานจลน์หรือโมเมนตัมของก๊าซอาร์กอนในสถานะพลาสมา (ไอออนของก๊าซอาร์กอน หรือ Ar^+) ที่เกิดจากการให้พลังงานหรือกระตุ้นด้วยค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า และเหนี่ยวนำให้เกิดการชน (Bombardment) กับเป้าหมายหรือวัสดุต้นกำเนิดของฟิล์มบางชนิดบนพื้นผิวของชิ้นงานที่ต้องการเคลือบ การเคลือบจะเกิดขึ้นเมื่ออนุภาคของฟิล์มบางชนิดชนกับพื้นผิวของชิ้นงานและเกิดการเกาะตัวกัน การเคลือบจะเกิดขึ้นเมื่ออนุภาคของฟิล์มบางชนิดชนกับพื้นผิวของชิ้นงานและเกิดการเกาะตัวกัน การเคลือบจะเกิดขึ้นเมื่ออนุภาคของฟิล์มบางชนิดชนกับพื้นผิวของชิ้นงานและเกิดการเกาะตัวกัน

ผิวหน้าของวัสดุที่ต้องการเคลือบ (Target) ในงานวิจัยนี้คือโลหะทอง (Gold Target) โดยกลุ่มก้อนของโลหะทองเมื่อได้รับพลังงานจะเกิดการแตกพันธะและหลุดออก เรียกว่า Sputtered Atom จากนั้นจะไปเกิดการทับถมลงบนฐานรองรับ โดยในระบบจะมีการให้สนามไฟฟ้าที่ตกคร่อมระหว่างแผ่นฐานรองรับซึ่งเป็นขั้วบวกและขั้วไฟฟ้าที่วัสดุ Target ซึ่งเป็นขั้วลบ โดยเป็นลักษณะของไฟฟ้ากระแสตรง (Direct Current, DC) เพื่อเหนี่ยวนำไอออนของก๊าซซึ่งเป็นไอออนบวกให้ลงมาชนกับผิวหน้าของโลหะทอง แสดงได้ดัง ภาพที่ 2.34 แบบจำลองกลไกการเกิดฟิล์มของโลหะทองจากกระบวนการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีสปัตเตอร์แบบไฟฟ้ากระแสตรง (DC Sputtering Deposition)



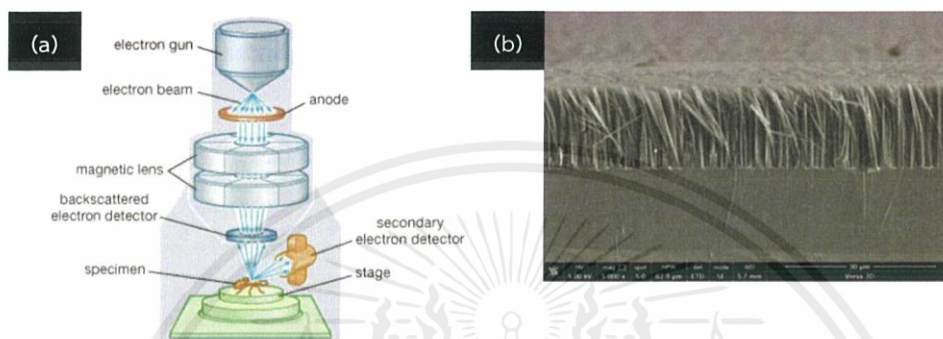
ภาพที่ 2.34 แบบจำลองกลไกการเกิดฟิล์มของโลหะทองจากกระบวนการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีสปัตเตอร์แบบไฟฟ้ากระแสตรง (DC Sputtering Deposition) [47]

2.4.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope)

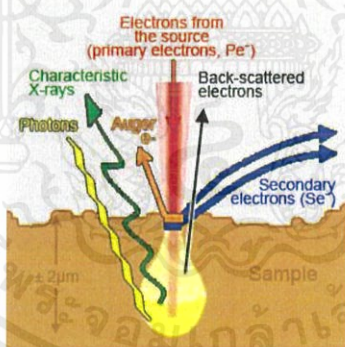
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด หรือ Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM เป็นเครื่องมือเพื่อวัดและวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิว (Surface Morphology) ในลักษณะภาพ 3 มิติ กระทำภายใต้ระบบสุญญากาศสูง ซึ่งมีค่ากำลังขยายสูงในระดับ 20000 - 100000 เท่า โดยอาศัยหลักการยิงอิเล็กตรอนจากแหล่งอิเล็กตรอนที่ถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูงในระดับกิโลโวลต์ จากนั้นอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านเลนส์แม่เหล็กต่างๆ เพื่อควบคุมทิศทางลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดเล็กและจะลากสแกนไปบริเวณพื้นผิวของวัสดุที่ต้องการตรวจวัด โดยแสดงการทำงานของเครื่องมือดังภาพที่ 2.35

เมื่อลำอิเล็กตรอนกระทบกับพื้นผิวของตัวอย่างจะทำให้เกิดเป็นสัญญาณของภาพเนื่องมาจาก Secondary electron, Auger electron และ Back scattering electron (BSE) ซึ่งจะถูกตรวจจับด้วยตัวตรวจจับและส่งเป็นสัญญาณภาพออกทางจอประมวลผล และในขณะเดียวกันอาจมีสัญญาณเอกสารนี้เป็นเอกสารที่ส่งวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อื่น ๆ เนื่องมาจากอันตรกิริยาบนพื้นผิวเช่น การคายรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในภาพของรังสีเอ็กซ์ โดยรังสีเอ็กซ์ที่ออกมาจะมีค่าพลังงานแตกต่างกันออกไปแล้วแต่ชนิดของธาตุที่เป็นองค์ประกอบซึ่งจะเป็นหลักการตรวจวิเคราะห์ธาตุแต่ละชนิด ในเทคนิคการตรวจวัดธาตุเชิงปริมาณ (Energy Dispersive Spectroscopy/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy , EDS/EDX) โดยภาพที่ 2.36 แสดงการเกิดอันตรกิริยาระหว่างลำอิเล็กตรอนและพื้นผิวตัวอย่าง



ภาพที่ 2.35 (a) หลักการทำงาน (b) ภาพเส้นลวดนาโนซิลิกอน ที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [48]

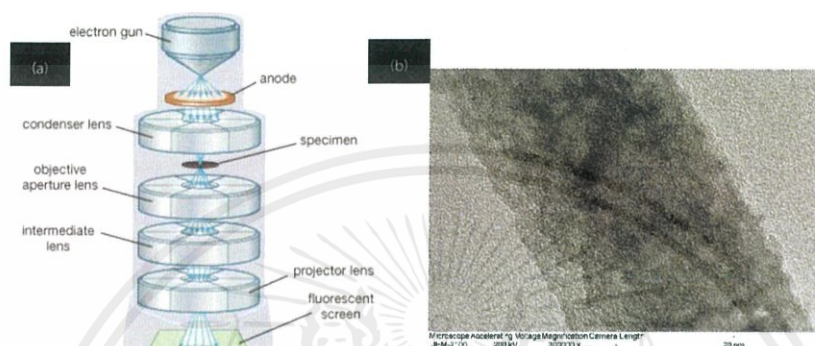


ภาพที่ 2.36 หลักการเกิดอันตรกิริยาระหว่างลำอิเล็กตรอนและพื้นผิวตัวอย่างในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน [49]

2.5.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน หรือ Transmission Electron Microscopy เป็นเครื่องมือที่สามารถวิเคราะห์โครงสร้างภายใน ระยะระหว่างระนาบผลึก ของวัสดุได้โดยการฉายลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงให้เกิดการทะลุผ่านวัสดุ ให้ภาพออกมาในลักษณะภาพ 2 มิติ ซึ่งมีค่ากำลังขยายสูงในระดับ 100000 - 300000 เท่า กระทำภายใต้ระบบสุญญากาศสูงโดยอาศัยหลักการเอกสารถูกเป็นเอกสารที่ส่งวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ยิงอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนผ่านเลนส์แม่เหล็กควบคุมลำอิเล็กตรอนและทะลุผ่านตัววัสดุที่ต้องการวัด ซึ่งจะทำให้เกิดภาพแบบการทะลุผ่านหรือการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในลักษณะที่แตกต่างกันออกไปในแต่ละโครงสร้างของวัสดุ โดยภาพที่เห็นนั้นจะปรากฏบนฉากเรืองแสงฟลูออเรสเซนต์ที่เกิดจากอิเล็กตรอนพุ่งชน ดังภาพที่ 2.37 แสดงหลักการทำงานและภาพเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

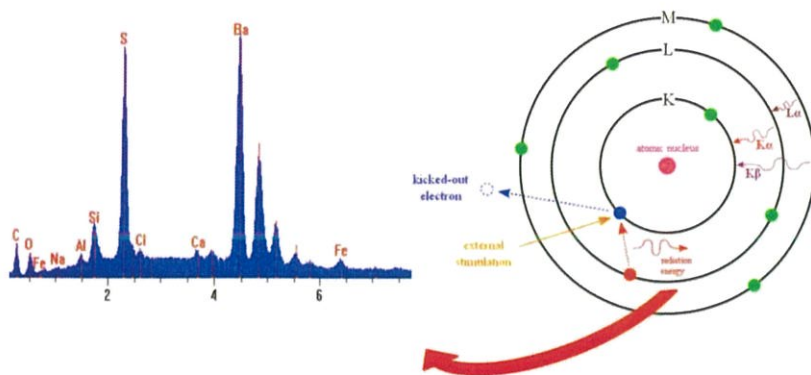


ภาพที่ 2.37 (a) หลักการทำงาน (b) ภาพเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [50]

2.5.4 เทคนิควิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ (Energy Dispersive Spectroscopy)

เทคนิคการวัดธาตุเชิงปริมาณ หรือ Energy Dispersive Spectroscopy / Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ,EDS/EDX) มักเป็นระบบที่มีการติดอยู่ภายในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน เป็นการวัดปริมาณของธาตุที่องค์ประกอบบนพื้นผิวของวัสดุตัวอย่างที่มีความลึกในช่วง 0.5 -3 ไมโครเมตร โดยเมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงวิ่งเข้าชนกับพื้นผิว และชนกับอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานของอะตอมของธาตุแต่ละชนิด และมีการเสียพลังงานให้กับอิเล็กตรอนตัวอื่น ทำให้อิเล็กตรอนที่ถูกชนหลุดออกจากแรงยึดเหนี่ยวของนิวเคลียสหรือเกิดการเปลี่ยนวงโคจร อิเล็กตรอนจากวงนอกที่มีพลังงานสูงกว่าจะเกิดการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานสู่ชั้นระดับพลังงานวงในและเกิดการคายพลังงานออกมาในภาพของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (รังสีเอ็กซ์) ซึ่งเป็นค่าเฉพาะของแต่ละอะตอมของธาตุ ส่วนใหญ่หลักการนี้นิยมวัดธาตุในลักษณะสเปกตรัมรังสีเอ็กซ์แบบ $K\alpha$ (k-alpha) เนื่องจากเป็นค่าที่มีความจำเพาะสูงของแต่ละธาตุ และนอกจากนี้เทคนิค EDS/EDX นี้ยังสามารถแสดงผลในภาพของการกระจายตัวของธาตุได้ (Element Mapping) โดยภาพที่ 2.38 แสดงแบบจำลองการคายรังสีเอ็กซ์จากการเปลี่ยนระดับวงโคจรของอิเล็กตรอนในการวัดด้วยเทคนิค EDS/EDX

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.38 แบบจำลองการคายรังสีเอ็กซ์จากการเปลี่ยนระดับวงโคจรของอิเล็กตรอนในการวัดด้วยเทคนิค EDS/EDX [60]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการกีดทางเคมีโดยใช้โลหะทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซิลิกอน โดยสนใจปัจจัยที่มีผลต่อการกีดทางเคมีดังนี้

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะทองบนพื้นผิวซิลิกอน (การทดลองตอนที่ 1) ซึ่งลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะนี้ จะมีผลอย่างมากต่อลักษณะโครงสร้างที่ได้จากการกีดทางเคมี ซึ่งการกำหนดพื้นที่บริเวณผิวหน้าของซิลิกอนที่จะเกิดปฏิกิริยาได้ด้วยโลหะที่ปกคลุมพื้นผิว การทดลองตอนที่ 1 นี้จะทำการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มโลหะ เมื่อค่าความหนาของฟิล์มเปลี่ยนไป โดยที่ค่าความหนาแต่ละค่าจะทำให้มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะที่แตกต่างกันออกไป ส่งผลให้โครงสร้างที่ได้นั้นมีลักษณะแตกต่างกันออกไปด้วย โดยมีจุดประสงค์คือต้องการสร้างเส้นลวดนาโนเส้นลวดซิลิกอนโดยไม่ใช้แม่แบบในการสร้าง

ค่าความเข้มข้นของสารละลายกัตร่อน (การทดลองตอนที่ 2) ซึ่งในการทดลองนี้จะเป็นการทดลองที่เป็นผลต่อเนื่องจากการทดลองตอนที่ 1 เมื่อสามารถทำการสร้างโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนโดยไม่ใช้แม่แบบได้แล้ว จะทำการศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของสารละลายกัตร่อนต่อความเป็นระเบียบของเส้นลวดนาโนซิลิกอน ซึ่งตัวแปรนี้เป็นตัวแปรที่มีผลต่อลักษณะทางกายภาพของเส้นลวดนาโนซิลิกอนเป็นอย่างมาก และเป็นตัวแปรที่สามารถควบคุม ปรับเปลี่ยนได้ง่าย หากสามารถเข้าใจและควบคุมตัวแปรค่าความเข้มข้นได้แล้วจะทำให้สามารถสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีสมบัติที่ดีเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานต่อไปได้

เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากัดทางเคมี (การทดลองตอนที่ 3) ในการทดลองตอนที่ 3 นี้ จะทำการอ้างอิงจากผลการทดลองตอนที่ 2 ซึ่งที่ค่าความเข้มข้นของสารละลายกัตร่อนซึ่งเป็นสารละลายผสมอยู่ในภาวะความไม่สมดุลจะทำให้โครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอนนั้นเกิดความไม่เป็นระเบียบเกิดขึ้นได้ ซึ่งคาดว่าตัวแปรเวลาก็มีผลในการเกิดการเปลี่ยนแปลงความเป็นระเบียบของเส้นลวดนาโนซิลิกอนด้วย จึงได้ทำการศึกษาค่าตัวแปรเรื่องของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากัดทางเคมี เพื่อหาเงื่อนไขที่มีความเหมาะสมในการควบคุมการสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอน

รายละเอียดของขั้นตอนในกระบวนการวิจัย ซึ่งประกอบด้วยวัสดุ สารเคมี เครื่องมือที่ใช้ในการทดลองและวิเคราะห์ กระบวนการกีดทางเคมี จะแสดงทั้งหมดในหัวข้อถัดไป ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1 สารเคมี

3.1.1 สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen Peroxide, H_2O_2) ความเข้มข้น 30 เปอร์เซ็นต์โดยมวล ของบริษัท Carlo erba

3.1.2 สารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric acid, HF) ความเข้มข้น 48 เปอร์เซ็นต์โดยมวล ของบริษัท Pareac

3.1.3 น้ำปราศจากไอออน (Deionized Water, DI water) ที่ความต้านทาน 18.2 เมกะโอห์ม

3.2 วัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 แผ่นซิลิกอนเวเฟอร์ ชนิดพี หนา 0.76 มม. (100) ที่มีค่าสภาพต้านทาน 30 โอห์ม-เซนติเมตร

3.2.2 เครื่องให้ความถี่เหนือเสียง (Ultrasonic) และเครื่องระบบปั่นกวาดด้วยแม่เหล็ก

3.3.3 เครื่องดีซีสเปตเตอริงสำหรับเคลือบผิวตัวอย่าง (DC Sputtering Coater) รุ่น EM ACE600 ของ บริษัท Leica



ภาพที่ 3.1 เครื่อง DC Sputtering Coater รุ่น EM ACE 600 บริษัท Leica

3.3.4 บีกเกอร์และขวดพลาสติกทนการกัดกร่อน

3.3.5 เครื่องให้ความร้อนและระบบการปั่นกวาดแม่เหล็ก

3.3.6 ที่คีบพลาสติกทนการกัดกร่อน

3.3.7 ถุงมือทนการกัดกร่อน และหน้ากากกันไอระเหยของสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

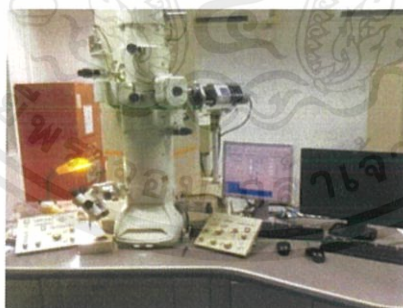
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

3.3.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) พร้อมด้วยระบบเครื่องมือวัดธาตุเชิงปริมาณ (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) รุ่น Versa 3D ของบริษัท FEI



ภาพที่ 3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพร้อมระบบวัดธาตุเชิงปริมาณ รุ่น Versa 3D ของบริษัท FEI

3.3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) รุ่น JEM-2100 ของบริษัท JEOL



ภาพที่ 3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน รุ่น JEM-2100 ของบริษัท JEOL

3.3.3 โปรแกรมอิมเมจเจ (ImageJ Processing) ซึ่งเป็นโปรแกรมประเภท Freeware ใช้ในการวัดความลึกของโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมี และวัดพื้นที่ปกคลุมของโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมี โดยใช้โหมด Adjust -> Threshold

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 ขั้นตอนการสร้างโครงสร้างนาโนของซิลิกอนด้วยกระบวนการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะช่วยในการทำปฏิกิริยา

ในขั้นการทำทดลอง จะทำการศึกษาปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้ฟิล์มบางโลหะทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซิลิกอน โดยมีขั้นตอนการทำทดลองที่เป็นพื้นฐานและนิยามตัวแปรที่ใช้ในการทำทดลองดังนี้

นิยาม :

สารละลายกัดกร่อน (Etchant) แทนสัญลักษณ์ด้วย $\rho(x)^y$ โดย

x คือค่าสัดส่วนโมลาริตี = ความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์ของกรดไฮโดรฟลูออริก หาดด้วย ผลบวกของความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์ของกรดไฮโดรฟลูออริกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์; = $[HF] / ([HF] + [H_2O_2])$

y คือ ความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกใน หน่วยโมลาริตี

Pre-etching step คือขั้นการกัดทางเคมีก่อนเริ่มทำปฏิกิริยา ทำการแช่ฐานรองรับซิลิกอนที่ผ่านการเคลือบฟิล์มโลหะทอง ลงในสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรฟลูออริกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ $\rho(0.22)^{0.9}$ ปริมาตร 10 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 นาที ภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิห้อง (26 องศาเซลเซียส) ไม่มีแสงส่อง จากนั้นทำการล้างสารละลายออกด้วยน้ำปราศจากไอออนและทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีที่ค่าความเข้มข้นอื่นที่ใช้ในการทำทดลอง (Main-etching step)

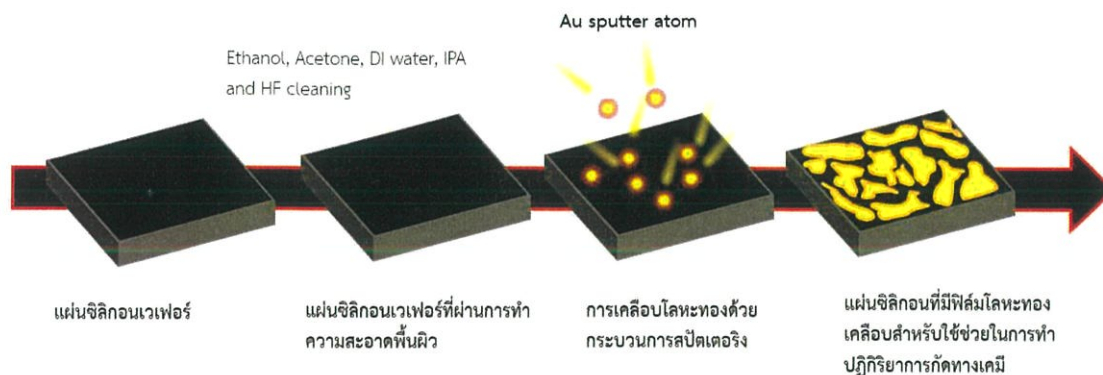
ขั้นการเตรียมฟิล์มบางโลหะทองที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาการกัดทางเคมีเพื่อสร้างโครงสร้างนาโนของซิลิกอน (ภาพที่ 3.4)

ขั้นที่ 1 นำแผ่นซิลิกอนเวเฟอร์ตัดออกเป็นแผ่นสี่เหลี่ยมขนาด 1×1 ตารางเซนติเมตร ไปทำความสะอาดพื้นผิวโดยทำการแช่สารละลายเอทานอล (Ethanol), อะซิโตน (Acetone), น้ำปราศจากไอออน (DI-Water) และไอโซโพรพานอล (2-Isopropanol, 2-IPA) ภายใต้เครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที ต่อสารละลายตามลำดับ และนำไปเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน

ขั้นที่ 2 นำแผ่นซิลิกอนที่ผ่านการทำความสะอาดแล้ว ทำการกัดชั้นออกไซด์บนพื้นผิวออกด้วยการแช่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก เข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยมวล 1 นาที และนำไปเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน

ขั้นที่ 3 นำแผ่นซิลิกอนที่ผ่านกัดชั้นออกไซด์ออก ทำการเคลือบฟิล์มทองด้วยกระบวนการสปัตเตอริงที่ค่าความหนา 1 3 5 7 และ 9 นาโนเมตร โดยใช้ค่าความดันเริ่มต้นที่ 5×10^{-5} มิลลิบาร์ และค่าความดันขณะทำการเคลือบที่ 1×10^{-2} มิลลิบาร์ ภายใต้ความดันบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน (Ar gas)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.4 แสดงขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางโลหะทอง

3.4.1 การทดลองตอนที่ 1 การศึกษาผลเนื่องมาจากค่าความหนาของฟิล์มบางโลหะทองต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างของซิลิกอนที่ได้จากการกัดทางเคมี

3.4.1.1 วัตถุประสงค์ของการทดลองตอนที่ 1

ศึกษาผลเนื่องมาจากค่าความหนาฟิล์มบางโลหะทองต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมีของซิลิกอน โดยจะทำการหาเงื่อนไขของค่าความหนาฟิล์มบางโลหะที่ใช้ช่วยในการทำปฏิกิริยากัดทางเคมีเพื่อให้ได้โครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอน ทั้งนี้เนื่องจากต้องการสร้างโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนจากการวางภาพแบบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะ จากการปรับเปลี่ยนค่าความหนา ทั้งนี้เพื่อลดกระบวนการความซับซ้อนและยุ่งยากจากกระบวนการลิโธกราฟี (Non-lithographic fabrication) ในการวางภาพแบบลวดลายของโลหะในการสร้างโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอน

3.4.1.2 สมมติฐานการทดลองตอนที่ 1

ถ้าค่าความหนาของฟิล์มบางของโลหะทองเปลี่ยนไปแล้ว จะทำให้ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มโลหะเปลี่ยนไปด้วย ส่งผลให้เมื่อนำไปทำปฏิกิริยากัดทางเคมีของซิลิกอน จะทำให้ได้ลักษณะโครงสร้างที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกันออกไปตามค่าความหนาของฟิล์มโลหะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งคาดว่าจะมีค่าความหนาค่าหนึ่งที่ทำให้โครงสร้างที่มีลักษณะเป็นเส้นลวดนาโนของซิลิกอนในการเร่งปฏิกิริยาได้เนื่องจากมีลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่มีการกระจายตัวของโลหะทองและเนื้อฟิล์มยังไม่เกิดการแผ่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งยังมีพื้นผิวที่โลหะไม่ได้ปกคลุม ทำให้สามารถเกิดเป็นเส้นลวดนาโนซิลิกอนได้

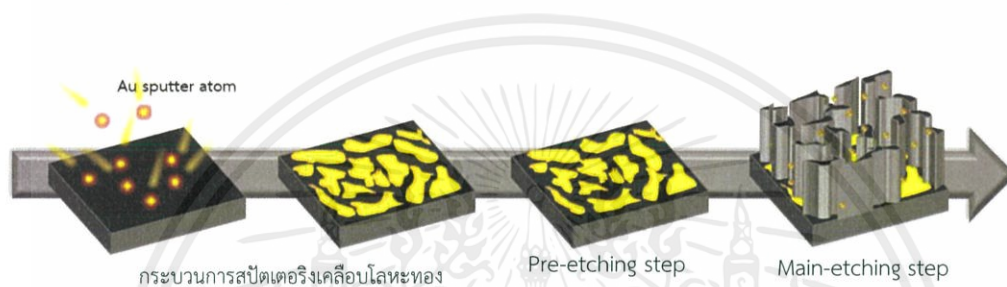
3.4.1.3 ขั้นตอนการทดลองตอนที่ 1 (แสดงดังภาพที่ 3.5)

ขั้นที่ 1 นำฐานรองรับซิลิกอนที่มีฟิล์มทองที่ค่าความหนา 1 3 5 7 และ 9 นาโนเมตรทำขั้นตอน Pre-etching step

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นที่ 2 นำฐานรองรับซิลิกอนที่ได้จากขั้นที่ 1 ที่ผ่านขั้นตอน Pre-etching step ไปทำการแช่ในสารละลายกัดกร่อนที่ $p(0.8)^{4.8}$ ปริมาตร 20 มิลลิลิตร เป็นเวลา 30 นาที ภายใต้อุณหภูมิห้อง (ประมาณ 26 องศาเซลเซียส) ทำการปั่นกววนระบบที่อัตราเร็ว 100 รอบต่อนาที และไม่มีแสงส่องจากนั้นนำไปแช่ในน้ำ ปราศจากไอออนเพื่อชะล้างสารละลายกัดกร่อน และนำไปเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน

ขั้นที่ 3 จากนั้นนำไปวัดผลด้วยเทคนิค FE-SEM และ TEM โดยแสดงผลภาพ FE-SEM และ TEM ของโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ได้จากการกัดทางเคมีเพื่อวิเคราะห์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ลักษณะความเป็นรูพรุน และความขรุขระของพื้นผิว



ภาพที่ 3.5 แสดงกระบวนการทดลองการกัดทางเคมีโดยใช้ฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนาต่าง ๆ ช่วยในการทำปฏิกิริยาเพื่อสร้างโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอน

3.4.2 การทดลองตอนที่ 2 การศึกษาผลเนื่องจากค่าความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนต่อความเป็นระเบียบของโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอน

3.4.2.1 วัตถุประสงค์ของการทดลองตอนที่ 2

จากผลการทดลองในตอนต้นที่ 1 เมื่อได้เงื่อนไขค่าความหนาของฟิล์มบางโลหะทองที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาที่ให้ผลของโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมีเป็นเส้นลวดนาโนซิลิกอนแล้ว จึงทำการศึกษาดัชนีแปรค่าความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนต่อความเป็นระเบียบ ลักษณะโครงสร้าง และความเป็นรูพรุนของเส้นลวดนาโนซิลิกอน ทั้งนี้เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนนั้นมีผลอย่างมากต่อปฏิกิริยาการกัดทางเคมีและเป็นตัวแปรที่สามารถปรับเปลี่ยนหรือทำการศึกษาได้ง่าย ในปฏิกิริยาการกัดทางเคมีนั้นจะมีภาวะความเข้มข้นที่สมดุลระหว่างสารละลายกัดกร่อน ซึ่งเป็นสารละลายผสม โดยที่ค่าความเข้มข้นที่สมดุลจะให้โครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบสูง ในการทดลองตอนที่ 2 นี้จึงได้ทำการศึกษาเพื่อหาค่าความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของสารละลายกัดกร่อน และผลจากการเปลี่ยนแปลงของค่าความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนต่อลักษณะความเป็นระเบียบ ความยาวของโครงสร้าง และความเป็นรูพรุน ความขรุขระของพื้นผิว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.2.2 สมมติฐานการทดลองตอนที่ 2

ถ้าหากค่าความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อน ซึ่งเป็นสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรฟลูออริกและสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีความไม่สมดุลของค่าความเข้มข้น กล่าวคือสารละลายกัดกร่อนมีหน้าที่ในการทำปฏิกิริยาร่วม หากสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกหรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีมากกว่าค่าความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของปฏิกิริยา แล้วจะทำให้โครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอนเกิดความไม่เป็นระเบียบขึ้น (Non-uniformity) และความหนาแน่นของเส้นลวดนาโนซิลิกอนจะมีค่าลดต่ำลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนเพิ่มสูงมากขึ้น

3.4.2.3 ขั้นตอนการทดลองตอนที่ 2

ขั้นที่ 1 นำฐานรองรับซิลิกอนที่มีฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนา 3 นาโนเมตร ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาการกัดทางเคมีให้โครงสร้างที่เป็นเส้นลวดนาโนซิลิกอน (ผลจากการทดลองตอนที่ 1) ไปทำขั้นตอนนี้ Pre-etching step

ขั้นที่ 2 นำฐานรองรับซิลิกอนจากขั้นที่ 1 ไปทำการกัดทางเคมีโดยการแช่ในสารละลายกัดกร่อนซึ่งปรับเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกและสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการเทียบของค่าสัดส่วนโมลาริตี โดยเมื่อเทียบจาก $\rho(0.8)^{4.8}$ [HF] = 4.8 M, [H₂O₂] = 1.2 M) แสดงเงื่อนไขได้ตาม ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขค่าความเข้มข้นสารละลายกัดกร่อนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขค่าความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

เงื่อนไขหลัก : Molarity fraction	สารละลายกัดกร่อน	
	ปรับค่า [HF] --> [H ₂ O ₂] = 1.2 M	ปรับค่า [H ₂ O ₂] --> [HF] = 4.8 M
0.70	$\rho(0.7)^{2.8}$ ([HF] = 2.8 M)	$\rho(0.7)^{4.8}$ ([H ₂ O ₂] = 2.05 M)
0.75	$\rho(0.75)^{3.6}$ ([HF] = 3.6 M)	$\rho(0.75)^{4.8}$ ([H ₂ O ₂] = 1.6 M)
0.80 (เงื่อนไขคงที่)	$\rho(0.8)^{4.8}$ ([HF] = 4.8 M)	$\rho(0.8)^{4.8}$ ([H ₂ O ₂] = 1.2 M)
0.85	$\rho(0.85)^{6.8}$ ([HF] = 6.8 M)	$\rho(0.85)^{4.8}$ ([H ₂ O ₂] = 0.85 M)
0.90	$\rho(0.9)^{10.8}$ ([HF] = 10.8 M)	$\rho(0.9)^{4.8}$ ([H ₂ O ₂] = 0.53 M)

โดยกระทำภายใต้เงื่อนไขโดยใช้สารละลายกัดกร่อนปริมาตร 20 มิลลิลิตร เวลา 30 นาที อุณหภูมิห้อง (ประมาณ 26 องศาเซลเซียส) ทำการปั่นกวาระบบที่อัตราเร็ว 100 รอบต่อนาที และไม่มีแสงส่อง จากนั้นนำไปแช่น้ำปราศจากไอออนเพื่อชะล้างสารละลายกัดกร่อน และนำไปเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นที่ 3 นำฐานรองรับซึ่งผ่านกระบวนการกัดทางเคมีไปทำการวัดและวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM และ TEM และโปรแกรม ImageJ Processing โดยแสดงผลการวัดพื้นที่ปกคลุมของโครงสร้างซิลิกอน ค่าความลึกของโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมีและความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบต่อค่าอัตราส่วนโมลาริตี

3.4.3 การทดลองตอนที่ 3 การศึกษาผลเนื่องจากค่าเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อความเป็นระเบียบของโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอน

3.4.3.1 วัตถุประสงค์ของการทดลองตอนที่ 3

ในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะทองเป็นตัวช่วยในการทำปฏิกิริยาของซิลิกอนนั้น นอกจากค่าความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนซึ่งจะมีผลเป็นอย่างมากต่อความเป็นระเบียบของเส้นลวดนาโนซิลิกอนแล้ว เวลาในการทำปฏิกิริยายังเป็นอีกปัจจัยหนึ่งซึ่งมีความสำคัญต่อการทำปฏิกิริยา ซึ่งเมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาดำเนินไปมากขึ้น อาจส่งผลให้ค่าความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนเกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม ประกอบกับการแพร่ของสารละลายกัดกร่อนที่มีการแพร่ลงไปในรูพรุนบริเวณของโลหะเร่งปฏิกิริยาอาจจะทำให้ยากมากขึ้น ซึ่งทำให้เกิดโครงสร้างที่มีความไม่เป็นระเบียบเกิดขึ้นได้ จึงทำให้ตัวแปรของค่าเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานั้นมีความสำคัญที่ต้องคำนึงถึงในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมี

3.4.3.2 สมมติฐานการทดลองตอนที่ 3

ถ้าเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานานขึ้นแล้วจะทำให้โครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอนเริ่มเกิดความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างเกิดขึ้น ซึ่งอาจจะเกิดจากการเปลี่ยนแปลงภาวะความสมดุลของความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนและการแพร่ของการสารละลายกัดกร่อนเพื่อเข้าทำปฏิกิริยาบริเวณรูพรุนของโลหะ ซึ่งจะเกิดการแพร่ได้ยากมากขึ้น เนื่องจากแรงแคปิลลารี (Capillary force) ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าในเงื่อนไขของความเข้มข้นที่สารละลายกัดกร่อนมีความไม่สมดุล จะทำให้โครงสร้างมีความเป็นระเบียบสูงเมื่อใช้เวลาในการกัดทางเคมีต่ำลง

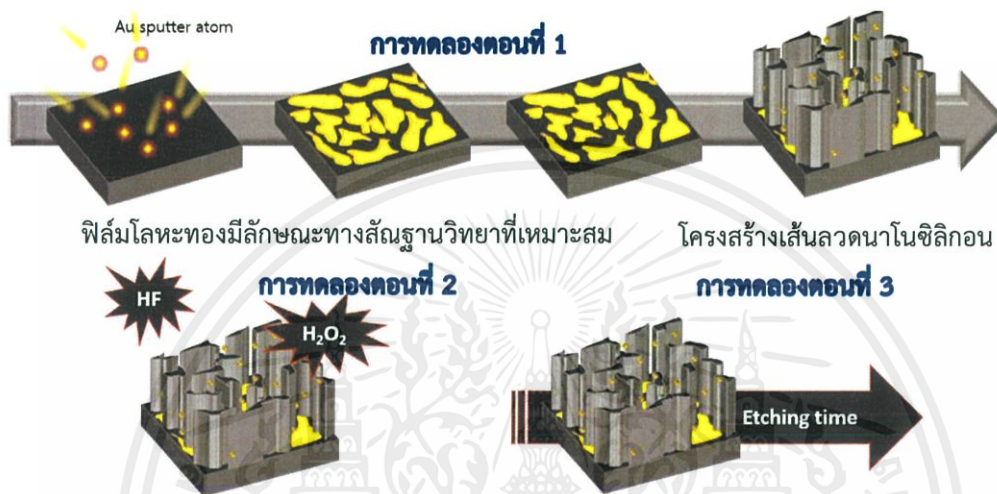
3.4.3.3 ขั้นตอนการทดลองตอนที่ 3

ขั้นที่ 1 นำฐานรองรับซิลิกอนที่มีฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนา 3 นาโนเมตร ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาการกัดทางเคมีให้โครงสร้างที่เป็นเส้นลวดนาโนซิลิกอน (ผลจากการทดลองตอนที่ 1) ไปทำขั้นตอน Pre-etching step

ขั้นที่ 2 นำฐานรองรับซิลิกอนจากขั้นที่ 1 ไปทำการกัดทางเคมีโดยการแช่ในสารละลายกัดกร่อนที่ $p(0.9)^{10.8}$ โดยใช้เงื่อนไขของเวลา 5 10 15 20 และ 25 นาที อุณหภูมิห้อง (ประมาณ 26 องศาเซลเซียส) ทำการปั่นกวาระบบที่อัตราเร็ว 100 รอบต่อนาที และไม่มีแสงส่อง จากนั้นนำไปแช่ในน้ำปราศจากไอออนเพื่อชะล้างสารละลายกัดกร่อน และนำไปเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นที่ 3 นำไปวัดและวิเคราะห์ด้วยด้วยเทคนิค FE-SEM และ TEM และโปรแกรม ImageJ Processing โดยแสดงผลการวัดพื้นที่ปกคลุมของโครงสร้างซิลิกอน และค่าความลึกของโครงสร้างจากการกัดทางเคมี ต่อฟังก์ชันของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

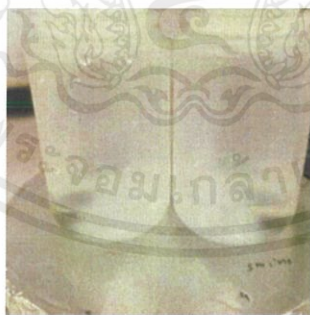
โดยขั้นตอนการทดลองทั้งหมด 3 ขั้นตอน สามารถสรุปเป็นแผนภาพการทดลองทั้งหมดได้ดังภาพที่ 3.6 และแสดงภาพทดลองแสดงการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีดังภาพที่ 3.7



ฟิล์มโลหะทองมีลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่เหมาะสม

โครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอน

ภาพที่ 3.6 แผนภาพการทดลองการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซิลิกอนรวมทั้ง 3 ขั้นตอนและความเชื่อมโยงกันของแต่ละการทดลอง



ภาพที่ 3.7 ภาพการทำทดลองปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยมีโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซิลิกอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

ในบทที่ 4 นี้จะกล่าวถึงผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง โดยแบ่งเป็นการทดลอง 3 การทดลอง คือ

การทดลองตอนที่ 1 คือ การศึกษาผลเนื่องจากค่าความหนาของฟิล์มบางโลหะทองต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างของซิลิกอนที่ได้จากการกัดทางเคมี

การทดลองตอนที่ 2 คือ การศึกษาผลเนื่องจากค่าความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนต่อลักษณะโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอน

การทดลองตอนที่ 3 คือ การศึกษาผลเนื่องจากค่าเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อลักษณะโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอน

วิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนในแต่ละเงื่อนไขการทดลอง โดยใช้โปรแกรม ImageJ Processing ในโหมด Threshold (สามารถดูรายละเอียดเพิ่มเติมเกี่ยวกับกระบวนการวิเคราะห์ได้ในภาคผนวก)

วิเคราะห์ผลการทดลองด้วยภาพถ่าย FE-SEM และ TEM เพื่อวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่ได้จากการกัดทางเคมี และพล็อตกราฟในภาพของฟังก์ชันระหว่างความลึกสูงสุดที่ได้จากการกัดทางเคมี ความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบต่อเงื่อนไขการทดลอง เพื่อวิเคราะห์ช่วงความลึกของการกัดทางเคมีที่เกิดโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบเกิดขึ้น (สามารถดูรายละเอียดเพิ่มเติมเกี่ยวกับกระบวนการวิเคราะห์ได้ในภาคผนวก)

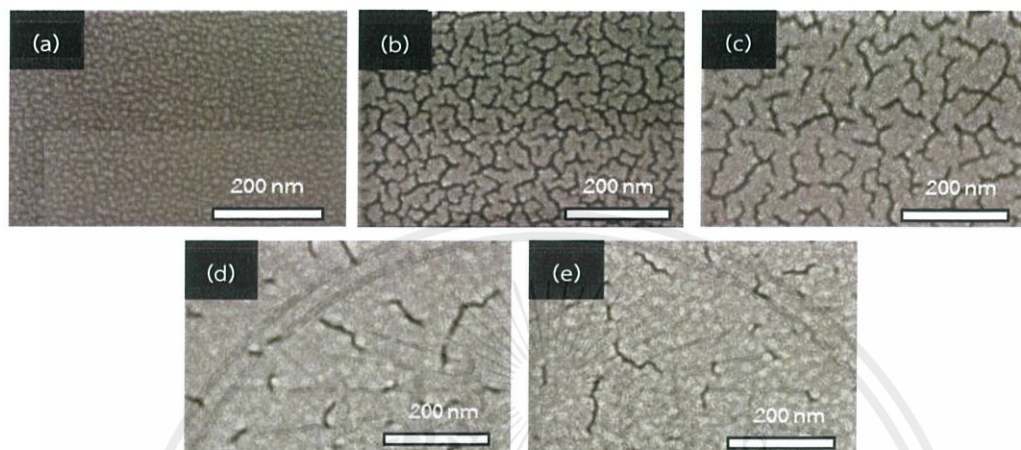
มีรายละเอียดผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลองทั้ง 3 การทดลองดังนี้

4.1 ผลเนื่องจากค่าความหนาของฟิล์มบางโลหะทองต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างของซิลิกอนที่ได้จากการกัดทางเคมี

4.1.1. ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะทองที่ทำการเคลือบลงบนฐานรองรับแผ่นซิลิกอนที่ค่าความหนาต่าง ๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะทองที่ทำการเคลือบด้วยกระบวนการสปัตเตอร์ริงที่ค่าความหนาต่าง ๆ โดยใช้ค่าความดันเริ่มต้นที่ 5×10^{-5} มิลลิบาร์ และค่าความดันขณะทำการเคลือบที่ 1×10^{-2} มิลลิบาร์ ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอนได้ดังภาพที่ 4.1



ภาพที่ 4.1 ภาพถ่าย FE-SEM ด้านบน แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนา (a) 1 (b) 3 (c) 5 (d) 7 และ (e) 9 นาโนเมตร

จากภาพที่ 4.1 แสดงภาพลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะทองที่ค่าความหนา 1 3 5 7 และ 9 นาโนเมตร ซึ่งจะพบว่าเมื่อค่าความหนาของโลหะทองเปลี่ยนไป จะทำให้ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะทองเปลี่ยนไป โดยทำการวิเคราะห์จากภาพถ่าย FE-SEM ได้ผล ดังนี้

ที่ค่าความหนา 1 นาโนเมตร ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะทองมีลักษณะเป็นก้อนขนาดเล็ก (Island clusters) ในช่วง 10-20 นาโนเมตร กระจายตัวอยู่อย่างสม่ำเสมอ

ที่ค่าความหนา 3 นาโนเมตร ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะทองมีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนโลหะที่เริ่มมีความต่อเนื่องกันบางส่วน (Partially continuous film) ลักษณะเป็นแบบร่างแห และมีขอบเกรนโลหะชัดเจน

ที่ค่าความหนา 5 นาโนเมตร ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะทองมีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนโลหะที่เริ่มมีความต่อเนื่องกัน (Partially continuous film) และมีรอยต่อระหว่างเกรนโลหะที่น้อยลง

ที่ค่าความหนา 7 และ 9 นาโนเมตร ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะทองมีลักษณะเป็นฟิล์มโลหะที่มีความต่อเนื่องกัน (Continuous film) เป็นรูพรุนบางส่วน (Porous film) และมีรอยต่อระหว่างเกรนโลหะที่น้อย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการทดลองข้างต้น เมื่อทำการเคลือบโลหะทองด้วยกระบวนการสปีดเทอริงที่ค่าความหนา 1-9 นาโนเมตร พบว่าเมื่อความหนาเพิ่มมากขึ้น โลหะทองที่ถูกเคลือบบนแผ่นซิลิกอนจะมีพื้นที่ปกคลุมมากขึ้น และมีขอบเกรนระหว่างเกรนโลหะที่เล็กลง เนื่องจาก การเคลือบโลหะที่ค่าความหนาเพิ่มขึ้นจะเป็นการเพิ่มปริมาณอะตอมของโลหะที่ถูกเคลือบลงบนพื้นผิว และเมื่ออะตอมของโลหะยึดแพร่ไปบนพื้นผิว จะทำให้เกิดการรวมตัวและขยายขนาดของเกรนโลหะให้ใหญ่มากขึ้น โดยมีการเปลี่ยนแปลงของลักษณะทางสัณฐานวิทยาเมื่อเพิ่มค่าความหนาดังนี้

กลุ่มก้อนอนุภาคโลหะ (Island clusters) -> กลุ่มก้อนโลหะที่เริ่มมีความต่อเนื่องกันบางส่วน (Partially continuous film) -> ฟิล์มโลหะที่มีความต่อเนื่องกัน เป็นรูพรุนบางส่วน (Porous metal film) -> ฟิล์มโลหะ

4.1.2. ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างของซิลิกอนที่ได้จากการกัดทางเคมี โดยใช้ฟิล์มโลหะที่ค่าความหนาต่าง ๆ ช่วยในการทำปฏิกิริยา

จากหัวข้อที่ 4.1.1. ได้นำฐานรองรับซิลิกอนที่มีฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนา 1 3 5 7 และ 9 นาโนเมตร มาทำปฏิกิริยากัดทางเคมีของซิลิกอน โดยแสดงผลลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างของซิลิกอนที่ได้จากการกัดทางเคมีโดยใช้สารละลายกัดกร่อน $\rho(0.8)^{4,8}$ เวลา 30 นาที แสดงดังภาพที่ 4.2 จากภาพถ่าย FE-SEM พบว่าแต่ละตัวอย่างมีลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกันดังนี้

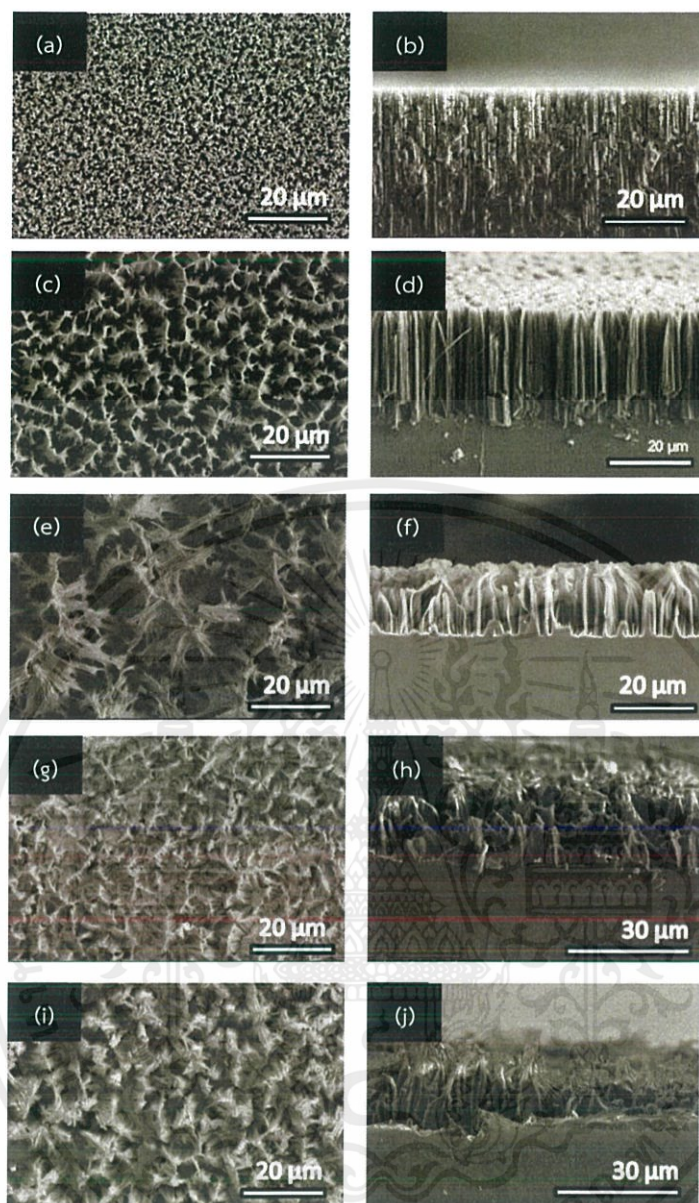
เมื่อใช้ฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนา 1 นาโนเมตร พบว่าซิลิกอนมีลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโครงสร้างเป็นหลุมลึก (Etched holes) ที่พื้นผิวมีความเป็นรูพรุนสูง โดยหลุมที่มีความลึกประมาณ 20 ไมโครเมตร ขนาดความกว้างของหลุมประมาณ 200 นาโนเมตร

เมื่อใช้ฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนา 3 นาโนเมตร พบว่าซิลิกอนมีลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโครงสร้างเป็นเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบสูง (Uniform silicon nanowires) เส้นลวดนาโนยาวตั้งตรง ตั้งฉากกับแผ่นซิลิกอน ขนาดของเส้นลวดนาโนมีขนาดสม่ำเสมอ มีความยาวเฉลี่ยประมาณ 27 ± 3 ไมโครเมตร นอกจากนี้สามารถสังเกตเห็นรอยต่อระหว่างเส้นลวดนาโนซิลิกอนและแผ่นซิลิกอนได้อย่างชัดเจน

เมื่อใช้ฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนา 5 นาโนเมตร พบว่ามีซิลิกอนลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโครงสร้างเป็นเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ไม่มีความเป็นระเบียบ (Non-uniform silicon nanowires) คือโครงสร้างมีความยาวไม่สม่ำเสมอ และมีความยาวสูงสุดเฉลี่ยประมาณ 20 ไมโครเมตร

เมื่อใช้ฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนา 7 และ 9 นาโนเมตร พบว่ามีลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโครงสร้างที่มีลักษณะไม่แน่นอน (Irregular shape) และมีความขรุขระของพื้นผิวสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.2 ภาพถ่าย FE-SEM ด้านบนและภาพตัดขวาง ของโครงสร้างได้ที่ได้จากกัณฑ์ทางเคมีโดยใช้ สารละลายกัณฑ์ก่อน $p(0.9)^{4,8}$ เวลา 30 นาที ซึ่งใช้ฟิล์มโลหะที่ค่าความหนา (a)-(b) 1 (c)-(d) 3 (e)-(f) 5 (g)-(h) 7 และ (i)-(j) 9 นาโนเมตร ตามลำดับ

เมื่อใช้โลหะทองที่ความหนาแตกต่างกัน ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของซลิกอนหลังจากการกัณฑ์ทางเคมีที่ได้แตกต่างกัน จากผลการทดลองสามารถอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของโลหะทองต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างของซลิกอนที่ได้จากการกัณฑ์ทางเคมี ได้ดังนี้

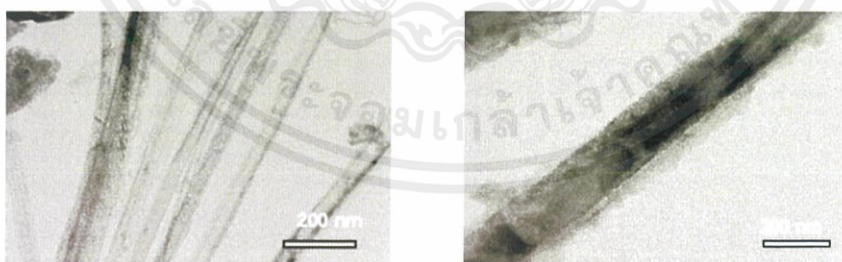
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.2.1 กลไกการเกิดหลุมของซิลิกอน เมื่อใช้ฟิล์มโลหะทองหนา 1 นาโนเมตร

เมื่อใช้ฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนา 1 นาโนเมตร พบว่าซิลิกอนมีลักษณะเป็นหลุม (Etched holes) ที่มีความลึกประมาณ 20 ไมโครเมตร ขนาดความกว้างประมาณ 200 นาโนเมตร ทั้งนี้เป็นผลเนื่องจากลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะทองที่ค่าความหนา 1 นาโนเมตร มีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนโลหะที่กระจายตัวอยู่ โดยมีขนาด 10–20 นาโนเมตร ซึ่งจะเริ่มเกิดปฏิกิริยากัดกร่อนที่บริเวณพื้นผิวซิลิกอนข้างใต้โลหะทองโดยสารละลายกัดกร่อน ทำให้มีลักษณะโครงสร้างที่ถูกกัดทางเคมีเฉพาะบริเวณพื้นที่ในแนวตั้ง (Vertical etching) จึงเกิดเป็นลักษณะของหลุม และนอกจากนี้ขณะเกิดปฏิกิริยากัดกร่อน อาจเกิด Hole rich region ที่บริเวณรอยต่อระหว่างโลหะทองและซิลิกอน ทำให้มีกลไกการกัดออกด้านข้าง (Lateral etching) เกิดขึ้นด้วย จึงทำให้ความกว้างของหลุมที่ได้จากการกัดทางเคมีมีความกว้างมากกว่าขนาดของกลุ่มก้อนโลหะ

4.1.2.2 กลไกการเกิดเส้นลวดนาโนซิลิกอน เมื่อใช้ฟิล์มโลหะทองหนา 3 นาโนเมตร

เมื่อใช้ฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนา 3 นาโนเมตร พบว่าซิลิกอนมีลักษณะเป็นเส้นลวดนาโนซิลิกอน (Uniform silicon nanowires) ที่มีความยาวของโครงสร้างประมาณ 27 ± 3 ไมโครเมตร และเมื่อทำการวัดผลโครงสร้างเพิ่มเติมด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscopy (TEM) พบว่าเส้นลวดนาโนซิลิกอนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในช่วง 50 – 175 นาโนเมตร และมีลักษณะเป็นเส้นลวดรูพรุน (Porous SiNWs ดังภาพที่ 4.3

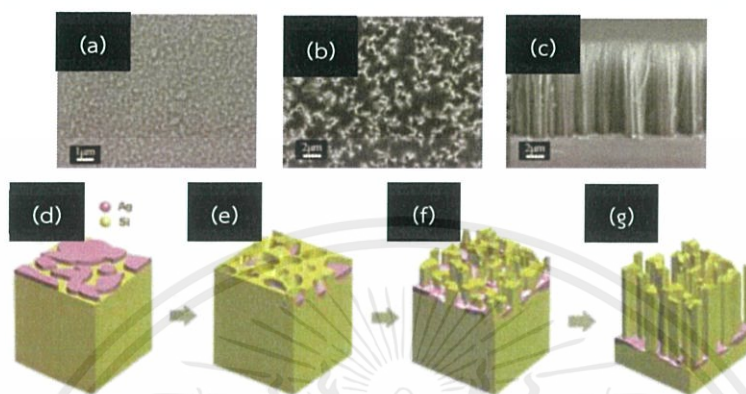


ภาพที่ 4.3 ภาพ TEM โครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนรูพรุน ที่ได้จากการใช้โลหะทองที่ค่าความหนา 3 นาโนเมตร ช่วยในการทำปฏิกิริยากัดทางเคมี และใช้สารละลายกัดกร่อน $p(0.8)^{4,8}$ ที่เวลา 30 นาที

กลไกการเกิดโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนนั้น ยังไม่มีงานวิจัยใดที่สามารถอธิบายกลไกการ

เกิดปฏิกิริยาที่ใช้โลหะทองช่วยในการทำปฏิกิริยาได้อย่างชัดเจน แต่คาดว่ากลไกน่าจะคล้ายคลึงกับเอกสารที่เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระบวนการเกิดโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ใช้ฟิล์มโลหะเงินที่ค่าความหนา 20 นาโนเมตร ที่ทำการเคลือบด้วยกระบวนการระเหยเป็นไอด้วยความร้อน โดยไม่ใช่แม่แบบในการวางภาพแบบโลหะ ที่นำเสนอโดย Fang, et al. [34] ดังภาพที่ 4.4

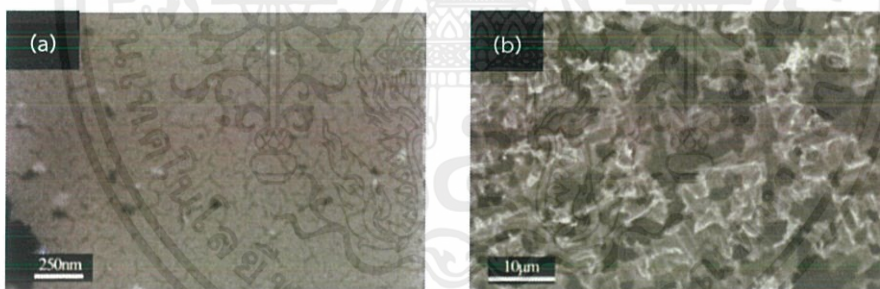


ภาพที่ 4.4 (a-b) ภาพ SEM ของฟิล์มโลหะเงินที่ค่าความหนา 20 นาโนเมตรที่ใช้ช่วยในปฏิกิริยาการสร้าง (c) เส้นลวดนาโนซิลิกอน และ (d-g) แสดงความเป็นไปได้ของกระบวนการเกิดโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอน [34]

จากภาพที่ 4.4 (a-c) แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มโลหะเงินและเส้นลวดนาโนซิลิกอน มีลักษณะคล้ายคลึงกับผลการทดลองในงานวิจัยนี้ กลไกการเกิดโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนจากการกัดทางเคมี ที่ใช้การจัดวางโครงสร้างโลหะเงินโดยไม่ใช่แม่แบบ สามารถอธิบายได้ดังนี้ จากภาพที่ 4.4(d) แสดงลักษณะของโลหะเงินก่อนทำปฏิกิริยา ภาพที่ 4.4(e) ช่วงเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยากัดทางเคมี ผิวซิลิกอนที่ถูกปกคลุมด้วยโลหะจะถูกกัดตามภาพแบบของโลหะ และภาพที่ 4.4(f) เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป โลหะเงินจะเกิดการแตกออกของอนุภาคกระจายตัวเป็นกลุ่มก้อนขนาดเล็ก เนื่องจากกลไกการเปลี่ยนสภาวะเป็นโลหะไอออนจากการแลกเปลี่ยนประจุไฮดรอกไซด์ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ประจุไฮดรอกไซด์จะแพร่ออกด้านข้าง เหนี่ยวนำให้เกิดการกัดออกด้านข้าง (Lateral etching) และ ภาพที่ 4.2(g) เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป จะทำให้เกิดโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนได้

ทั้งนี้ในงานวิจัยของ Fang, et al. [34] ได้ทำการทดลองการเคลือบโลหะทองด้วยกระบวนการระเหยเป็นไอด้วยความร้อน ที่ค่าความหนา 15 นาโนเมตร แต่เมื่อนำไปใช้เป็นตัวช่วยในการทำปฏิกิริยากัดทางเคมี กลับให้โครงสร้างที่ไม่มีความเป็นระเบียบเกิดขึ้น แสดงดังภาพที่ 4.5(a) ซึ่งทั้งนี้ได้อธิบายว่าการเคลือบโลหะทองด้วยกระบวนการระเหยเป็นไอด้วยความร้อน (จากในเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิงไม่ได้ระบุอุณหภูมิที่ใช้ในระบบการเคลือบ) เมื่อโลหะทองซึ่งได้รับความร้อนจะเกิดการระเหยเป็นไอในภาพของกลุ่มก้อนโลหะ (Clusters) และไปเคลือบบนฐานรองรับซิลิกอน ด้วยความร้อนที่มีค่าสูงเกินกว่าอุณหภูมิยูเทคติก (Eutectic temperature point) ที่ 363 องศาเซลเซียส ระหว่างโลหะทองและซิลิกอนในแผนภาพเฟส (Phase Diagram) จะทำให้โลหะทองเกิดปฏิกิริยากับอะตอมของซิลิกอนบนพื้นผิว และสูญเสียสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการกัดทางเคมีไป เมื่อนำไปใช้ในปฏิกิริยาจึงเกิดโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบขึ้นมา โดยแสดงผลการทดลองได้ดังภาพที่ 4.5(b) แต่ในกรณีของการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ฟิล์มโลหะเงินนั้น โลหะเงินที่ทำการเคลือบด้วยกระบวนการระเหยเป็นไอด้วยความร้อนนั้นไม่เกิดปฏิกิริยากับอะตอมซิลิกอนบนพื้นผิวเนื่องจากมีอุณหภูมิยูเทคติกกับอะตอมซิลิกอนที่สูงกว่า (เมื่อเปรียบเทียบกับระบบเฟสของโลหะทองและซิลิกอนที่ 363 องศาเซลเซียส) โดยมีอุณหภูมิยูเทคติกที่ทำให้โลหะเงินและอะตอมซิลิกอนทำปฏิกิริยากันได้อยู่ที่ 845 องศาเซลเซียส [52] ดังนั้นสามารถอธิบายได้ว่าอุณหภูมิในระบบต่ำกว่าอุณหภูมิยูเทคติกระหว่างโลหะเงินและซิลิกอน จึงทำให้โลหะเงินสามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาการกัดทางเคมีเพื่อให้เกิดโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนได้



ภาพที่ 4.5 (a) ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะทอง และ (b) โครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบที่ได้จากการกัดทางเคมี โดยใช้โลหะทอง เคลือบบนฐานรองรับซิลิกอนด้วยกระบวนการระเหยเป็นไอด้วยความร้อนที่ค่าความหนา 15 นาโนเมตร [34]

ในงานวิจัยนี้ ประสบความสำเร็จการสร้างโครงสร้างเส้นลวดนาโนของซิลิกอน โดยใช้โลหะทองที่ค่าความหนา 3 นาโนเมตร การเตรียมฟิล์มทองด้วยวิธีการสปัตเตอร์ริง ซึ่งเป็นการถ่ายเทพลังงานจลน์ของพลาสมาในระบบเพื่อให้โลหะทองเกิดการเคลือบบนฐานรองรับซิลิกอน ทำให้อุณหภูมิที่พื้นผิวและกลุ่มก้อนโลหะทองจะมีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิยูเทคติก ซึ่งจะทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยาระหว่างอะตอมซิลิกอนบนพื้นผิวและกลุ่มก้อนโลหะทอง ทำให้โลหะทองไม่สูญเสียสมบัติความเป็นตัวเร่ง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยา และมีลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่เหมาะสมทำให้สามารถช่วยในการกัดทางเคมีเพื่อให้เกิดโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนได้

4.1.2.3 กลไกการเกิดเส้นลวดนาโนซิลิกอน เมื่อใช้ฟิล์มโลหะทองหนา 5 นาโนเมตร

เมื่อใช้ฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนา 5 นาโนเมตร พบว่าซิลิกอนมีลักษณะเป็นเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ไม่มีความเป็นระเบียบ (Non-uniform silicon nanowires) เมื่อเปรียบเทียบกับเงื่อนไขของฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนา 3 นาโนเมตร โครงสร้างซิลิกอนมีความยาวประมาณ 20 ไมโครเมตร ความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอน สามารถอธิบายได้ว่า ฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนา 5 นาโนเมตร มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะที่เริ่มเป็นแผ่นฟิล์มที่ต่อเนื่อง มีขอบเกรนน้อยลง ทำให้ความสามารถในการแพร่เข้าสู่รอยต่อระหว่างโลหะทองกับแผ่นซิลิกอนของสารละลายกัดกร่อนเพื่อเข้าทำปฏิกิริยาเกิดได้ยากขึ้น ทำให้โครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมีจึงเกิดความไม่เป็นระเบียบขึ้น

4.1.2.4 กลไกการเกิดเส้นลวดนาโนซิลิกอน เมื่อใช้ฟิล์มโลหะทองหนา 7-9 นาโนเมตร

เมื่อใช้ฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนา 7-9 นาโนเมตร พบว่าซิลิกอนมีลักษณะเป็นโครงสร้างที่ไม่มีความเป็นระเบียบสูง สามารถอธิบายในลักษณะเช่นเดียวกับเงื่อนไขการกัดทางเคมีของฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนา 5 นาโนเมตร คือ เมื่อโลหะที่ทำการเคลือบมีค่าความหนามากขึ้นจะทำให้พื้นที่ปกคลุมฐานรองรับซิลิกอนมากขึ้น ซึ่งจะทำให้ความสามารถในการแพร่ผ่านของสารละลายกัดกร่อนเข้าสู่บริเวณรอยต่อของโลหะและซิลิกอนเพื่อเข้าทำปฏิกิริยาเกิดได้ยากมากขึ้น เนื่องจากการแพร่ของสารละลายกัดกร่อนจะเป็นแพร่โดยเข้าสู่บริเวณขอบโลหะและเข้าสู่รอยต่อ จึงเกิดการแลกเปลี่ยนถ่ายเทมวลสารที่ยากขึ้น [21] ทำให้โครงสร้างที่เกิดการกัดทางเคมีนั้นเกิดความไม่เป็นระเบียบ มีความขรุขระสูง และมีลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่ไม่แน่นอน จากเหตุผลดังกล่าว เมื่อทำการทดลองโดยการเพิ่มค่าความหนาของฟิล์มโลหะทองมากกว่า 9 นาโนเมตร จะทำให้สารละลายกัดกร่อนไม่สามารถแพร่เข้าสู่รอยต่อระหว่างโลหะทองและพื้นผิวซิลิกอนได้ จึงไม่เกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมีของซิลิกอน และจะทำให้ฟิล์มโลหะทองนั้นเกิดการหลุดลอกออกจากฐานรองรับ

จากผลการทดลองการศึกษามวลของค่าความหนาของฟิล์มบางโลหะทองต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างของซิลิกอนที่ได้จากการกัดทางเคมี พบว่าสามารถสร้างโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนจากกระบวนการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะช่วยในการทำปฏิกิริยา โดยใช้ฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนา 3 นาโนเมตร สารละลายกัดกร่อนโดยใช้ค่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกที่ 4.8 โมลาร์ และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 1.2 โมลาร์ เวลาในการทำปฏิกิริยาเคมี 30 นาที และเพื่อเป็น

การศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของสารละลายกัตก้อนและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมี จะใช้ฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนา 3 นาโนเมตร ซึ่งให้โครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอน ในการดำเนินการทดลองต่อไป

4.2 ผลของค่าความเข้มข้นของสารละลายกัตก้อนต่อลักษณะโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอน

ในการทดลองส่วนนี้ ได้ทำการศึกษาผลเนื่องจากค่าความเข้มข้นของสารละลายกัตก้อนต่อลักษณะโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอน โดยศึกษา 2 กรณีได้แก่ กรณีที่ 1 ผลของค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และกรณีที่ 2 ผลของค่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก โดยใช้ความหนาของฟิล์มโลหะทองคงที่ คือ ที่ความหนา 3 นาโนเมตร และเวลาที่คงที่คือ 30 นาที

4.2.1 ผลของค่าความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อลักษณะโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอน

ในการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ สามารถสรุปเงื่อนไขการทดลองได้ตามตารางที่ 4.1 ดังนี้

ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงเงื่อนไขการทดลองในการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

เงื่อนไขที่	อัตราส่วนโมลาริตี	ความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก	ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	สัญลักษณ์แทนเงื่อนไขการทดลอง
1	0.70	4.8 M	2.05 M	$\rho(0.7)^{4.8}$
2	0.75	4.8 M	1.6 M	$\rho(0.75)^{4.8}$
3	0.80	4.8 M	1.2 M	$\rho(0.8)^{4.8}$
4	0.85	4.8 M	0.85 M	$\rho(0.85)^{4.8}$
5	0.90	4.8 M	0.53 M	$\rho(0.9)^{4.8}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อนำฐานรองรับแผ่นซิลิกอนที่มีฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนา 3 นาโนเมตร มาช่วยในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีของซิลิกอน โดยการศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่ค่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกคงที่ (เท่ากับ 4.8 โมลาร์) เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที พบว่าให้โครงสร้างที่เกิดจากทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมี แสดงผลดังภาพที่ 4.6 โดยทำการวิเคราะห์จากภาพถ่าย FE-SEM และ TEM ดังนี้

4.2.1.1 การทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้สารละลาย $p(0.7)^{4.8}$ ค่าความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 2.05 โมลาร์

จากภาพถ่าย FE-SEM พบว่า ได้ลักษณะโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ไม่มีความเป็นระเบียบตลอดช่วงความลึกของการกัดทางเคมี โดยมีช่วงความเป็นระเบียบเฉลี่ยประมาณ 20 ± 2 ไมโครเมตร มีความลึกสูงสุดจากการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีที่ 36 ± 4 ไมโครเมตร และจากภาพถ่าย TEM พบว่า เส้นลวดนาโนซิลิกอนมีความเป็นรูพรุนและความขรุขระของพื้นผิวสูง

4.2.1.2 การทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้สารละลาย $p(0.75)^{4.8}$ ค่าความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 1.6 โมลาร์

จากภาพถ่าย FE-SEM พบว่า ได้ลักษณะโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ไม่มีความเป็นระเบียบตลอดช่วงความลึกของการกัดทางเคมี โดยมีช่วงความเป็นระเบียบเฉลี่ยประมาณ 26 ± 3 ไมโครเมตร มีความลึกสูงสุดจากการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีที่ 32 ± 4 ไมโครเมตร และจากภาพถ่าย TEM พบว่า เส้นลวดนาโนซิลิกอนมีความเป็นรูพรุนและความขรุขระของพื้นผิวสูง

4.2.1.3 การทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้สารละลาย $p(0.8)^{4.8}$ ค่าความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 1.2 โมลาร์

จากภาพถ่าย FE-SEM พบว่า ได้ลักษณะโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบตลอดช่วงความลึกของการกัดทางเคมี โดยมีช่วงความยาวเฉลี่ยประมาณ 27 ± 3 ไมโครเมตร และจากภาพถ่าย TEM พบว่า เส้นลวดนาโนซิลิกอนมีความเป็นรูพรุนและความขรุขระของพื้นผิวเล็กน้อย

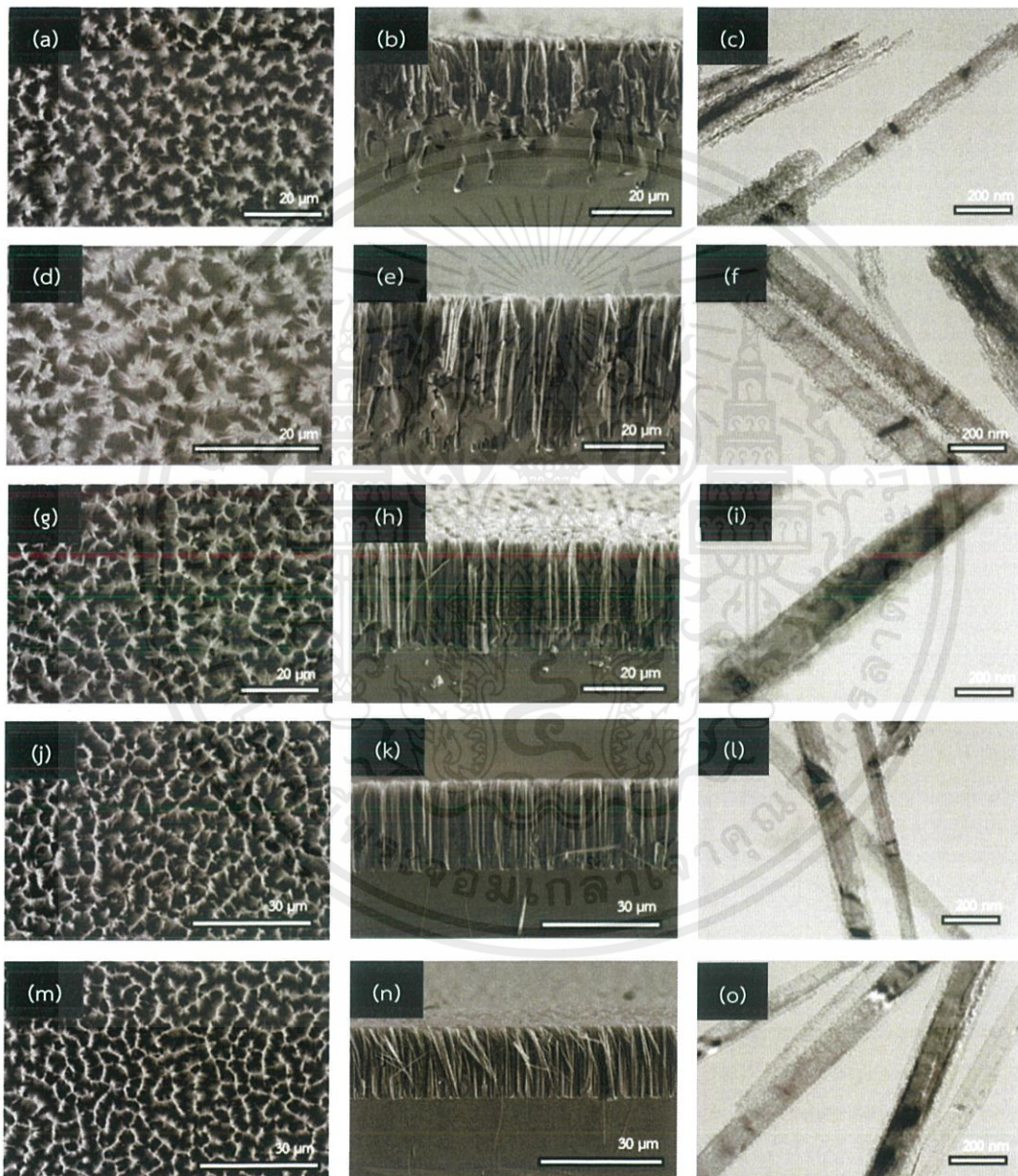
4.2.1.4 การทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้สารละลาย $p(0.85)^{4.8}$ ค่าความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.85 โมลาร์

จากภาพถ่าย FE-SEM พบว่า ได้ลักษณะโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบตลอดช่วงความลึกของการกัดทางเคมี โดยมีช่วงความยาวเฉลี่ยประมาณ 23 ± 1 ไมโครเมตร และจากภาพถ่าย TEM พบว่า เส้นลวดนาโนซิลิกอนมีความเป็นรูพรุนและความขรุขระของพื้นผิวดำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.1.5 การทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้สารละลาย $p(0.9)^{4.8}$ ค่าความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.53 โมลาร์ พบว่า

จากภาพถ่าย FE-SEM ได้ลักษณะโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบตลอดช่วงความลึกของการกัดทางเคมี โดยมีช่วงความยาวเฉลี่ยประมาณ 18 ± 1 ไมโครเมตร และจากภาพถ่าย TEM พบว่า เส้นลวดนาโนซิลิกอนมีความเป็นรูพรุนและความขรุขระของพื้นผิวต่ำ



ภาพที่ 4.6 ภาพถ่าย FE-SEM ภาพถ่ายด้านบน ภาพตัดขวาง และภาพถ่าย TEM ของโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมีของซิลิกอนโดยใช้สารละลายกัดกร่อนที่ความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก 4.8 โมลาร์ และความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ (a)-(c) 2.05 (d)-(f) 1.6 (g)-(i) 4.8 (j)-(l) 0.85 และ (m)-(o) 0.53 โมลาร์ ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.2 ผลของค่าความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกต่อลักษณะโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอน

ในการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ สามารถสรุปเงื่อนไขการทดลองได้ตามตารางที่ 4.1 ดังนี้

ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงเงื่อนไขการทดลองในการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก

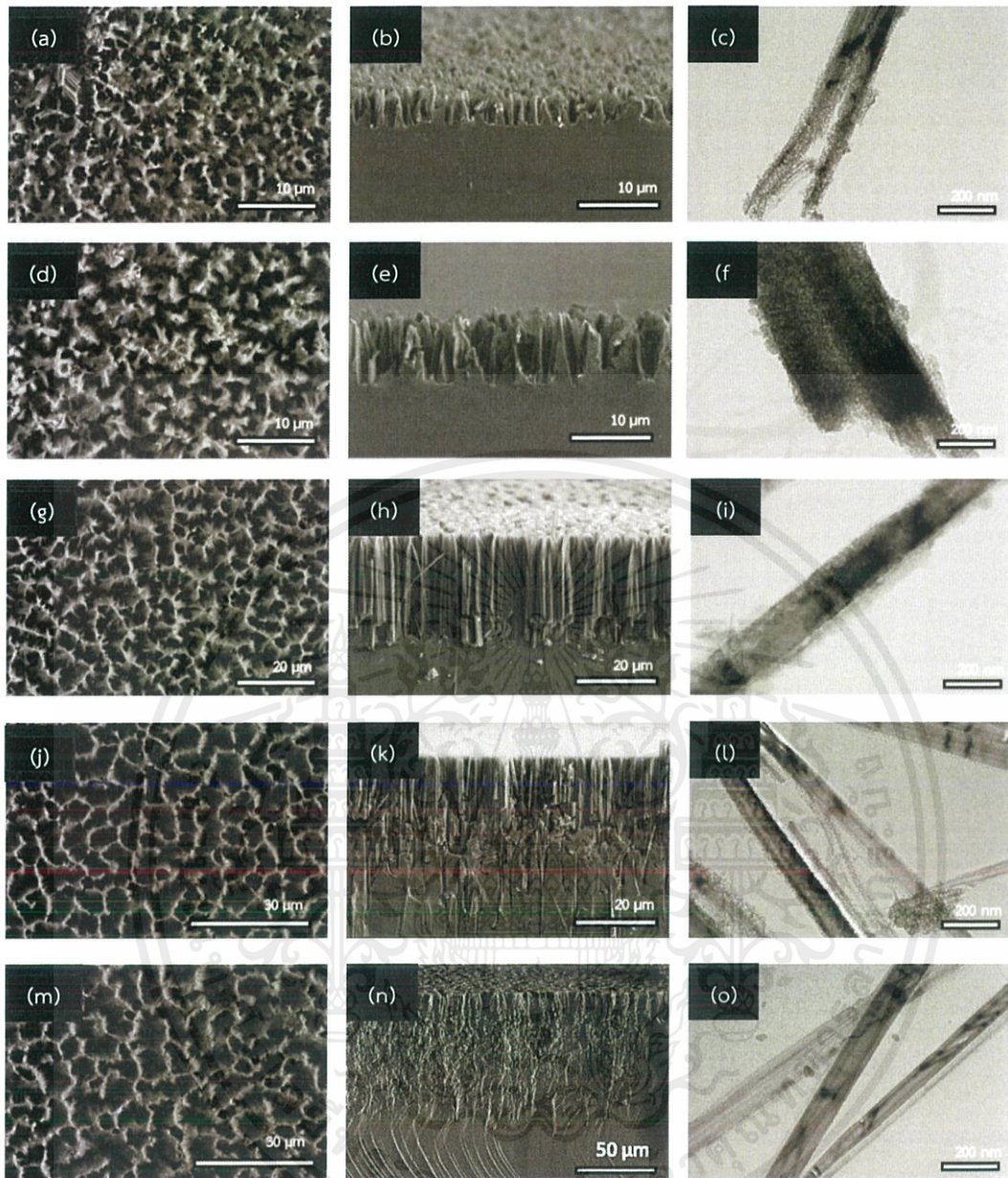
เงื่อนไขที่	อัตราส่วนโมลาร์ดี	ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	ความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก	สัญลักษณ์แทนเงื่อนไขการทดลอง
1	0.70	1.2 M	2.8 M	$\rho(0.7)^{2.8}$
2	0.75	1.2 M	3.6 M	$\rho(0.75)^{3.6}$
3	0.80	1.2 M	4.8 M	$\rho(0.8)^{4.8}$
4	0.85	1.2 M	6.8 M	$\rho(0.85)^{6.8}$
5	0.90	1.2 M	10.8 M	$\rho(0.9)^{10.8}$

เมื่อนำฐานรองรับแผ่นซิลิกอนที่มีฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนา 3 นาโนเมตร มาช่วยในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีของซิลิกอน โดยการศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก ที่ค่าความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์คงที่ (เท่ากับ 1.2 โมลาร์) เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที พบว่าให้โครงสร้างที่เกิดจากทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมี โดยทำการวิเคราะห์จากภาพถ่าย FE-SEM และ TEM ได้ผล ดังนี้

4.2.2.1 การทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้สารละลาย $\rho(0.7)^{2.8}$ ค่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกที่ 2.8 โมลาร์

จากภาพถ่าย FE-SEM พบว่า ได้ลักษณะโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบตลอดช่วงความลึกของการกัดทางเคมี โดยมีช่วงความยาวเฉลี่ยประมาณ 8 ± 0.5 ไมโครเมตร และจากภาพถ่าย TEM พบว่า เส้นลวดนาโนซิลิกอนมีความเป็นรูพรุนและความขรุขระของพื้นผิวสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.7 ภาพถ่าย FE-SEM ภาพถ่ายด้านบน ภาพตัดขวาง และภาพถ่าย TEM ของโครงสร้างที่ได้จากกัตทางเคมีของซิลิกอนโดยใช้สารละลายกัตกร่อนที่ความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 1.2 โมลาร์ และความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก (a)-(c) 2.8 (d)-(f) 3.8 (g)-(i) 4.8 (j)-(l) 6.8 และ (m)-(o) 10.8 โมลาร์ ตามลำดับ

4.2.2.2 การทำปฏิกิริยากัตทางเคมีโดยใช้สารละลาย $p(0.75)^{3,6}$ ค่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกที่ 3.6 โมลาร์

จากภาพถ่าย FE-SEM พบว่า ได้ลักษณะโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบตลอดช่วงความลึกของการกัตทางเคมี โดยมีช่วงความเป็นระเบียบเฉลี่ยประมาณ 11 ± 0.5 ไมโครเมตร เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และจากภาพถ่าย TEM ซึ่งพบว่าโครงสร้างนั้นมีลักษณะที่จับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน โดยคาดว่าอาจจะเกิดจากการเตรียมตัวอย่างที่ไม่ดี ทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างได้

4.2.2.3 การทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้สารละลาย $p(0.8)^{4,8}$ ค่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกที่ 4.8 โมลาร์

จากภาพถ่าย FE-SEM พบว่า ได้ลักษณะโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบตลอดช่วงความลึกของการกัดทางเคมี โดยมีช่วงความยาวเฉลี่ยประมาณ 27 ± 3 ไมโครเมตร และจากภาพถ่าย TEM พบว่า เส้นลวดนาโนซิลิกอนมีความเป็นรูพรุนและความขรุขระของพื้นผิวเล็กน้อย

4.2.2.4 การทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้สารละลาย $p(0.85)^{6,8}$ ค่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกที่ 6.8 โมลาร์

จากภาพถ่าย FE-SEM พบว่า ได้ลักษณะโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ไม่มีความเป็นระเบียบตลอดช่วงความลึกของการกัดทางเคมี โดยมีช่วงความเป็นระเบียบเฉลี่ยประมาณ 16 ± 1 ไมโครเมตร มีความลึกสูงสุดจากการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีที่ 49 ± 4 ไมโครเมตร และจากภาพถ่าย TEM พบว่า เส้นลวดนาโนซิลิกอนมีความเป็นรูพรุนและความขรุขระของพื้นผิวดำ

4.2.2.5 การทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้สารละลาย $p(0.9)^{10,8}$ ค่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกที่ 10.8 โมลาร์

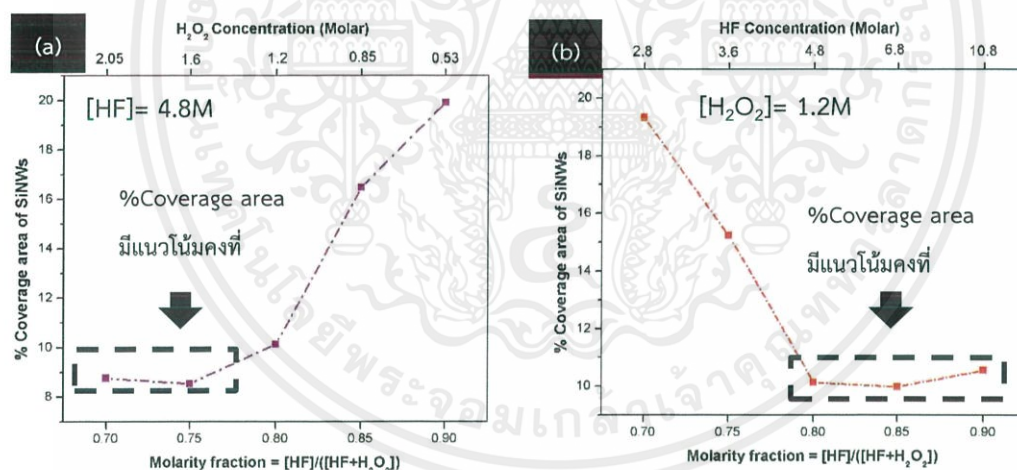
จากภาพถ่าย FE-SEM พบว่า ได้ลักษณะโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ไม่มีความเป็นระเบียบตลอดช่วงความลึกของการกัดทางเคมี โดยมีช่วงความเป็นระเบียบเฉลี่ยประมาณ 13 ± 1 ไมโครเมตร มีความลึกสูงสุดจากการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีที่ 73 ± 15 ไมโครเมตร และจากภาพถ่าย TEM พบว่า เส้นลวดนาโนซิลิกอนมีนั้นมีความเส้นลวดของแข็ง (Solid nanowires) และพื้นผิวมีความขรุขระต่ำ

จากผลการทดลองสามารถนำข้อมูลจากภาพถ่าย FE-SEM และ TEM มาวิเคราะห์เพื่ออธิบายผลการทดลองข้างต้น โดยจะทำการอธิบายในเชิงการวิเคราะห์พื้นที่ปกคลุมบริเวณผิวหน้าจะทำการใช้โปรแกรม ImageJ processing ในโหมด Threshold จากภาพถ่าย FE-SEM ด้านบน (Top view) วิเคราะห์ลักษณะเส้นลวดนาโนซิลิกอนตลอดช่วงความยาวจากภาพถ่าย FE-SEM ภาพตัดขวาง และภาพ TEM เพื่อวิเคราะห์ความขรุขระและความเป็นรูพรุน โดยแสดงผลการวิเคราะห์ได้ดังนี้

การวิเคราะห์พื้นที่ปกคลุมบริเวณผิวหน้าจะทำการใช้โปรแกรม ImageJ processing ในโหมด Threshold จากภาพถ่าย FE-SEM ด้านบน (Top view) ในภาพที่ 4.6 และ 4.7 โดยสามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอน (% Coverage area of

SINWs) กับ อัตราส่วนโมลาริตี (Molarity fraction) โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลาย ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดไฮโดรฟลูออริก ได้ดังภาพที่ 4.8

จากภาพที่ 4.8 (a) จะเห็นได้ว่าเปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนจะมีค่าลดลงเมื่อ อัตราส่วนโมลาริตีลดลง โดยการปรับเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เมื่อความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกคงที่ ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า เมื่ออัตราส่วนโมลาริตีลดลง คือการเพิ่มค่าความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และจากภาพที่ 4.8 (b) จะเห็นได้ว่าเปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนจะมีค่าลดต่ำลงเมื่ออัตราส่วนโมลาริตีเพิ่มขึ้น โดยการปรับเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก เมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์คงที่ ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า เมื่ออัตราส่วนโมลาริตีเพิ่มขึ้น คือการเพิ่มความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก โดยทั้งนี้ไม่มีงานวิจัยหรือวารสารทางวิชาการที่ทำการวัดผลและนำเสนอแนวความคิดการวิเคราะห์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนมาก่อน ในที่นี้จึงจะทำการวิเคราะห์และนำเสนอแนวคิดเพื่ออธิบายผลการทดลองดังกล่าวดังนี้

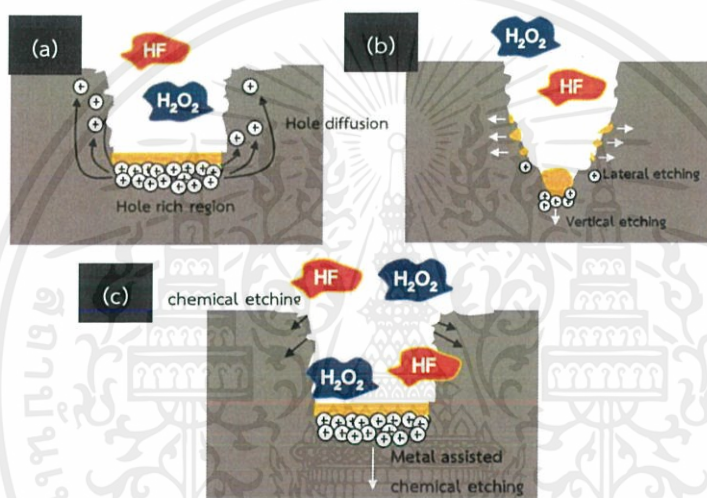


ภาพที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนกับ อัตราส่วนโมลาริตีโดยผลของการเปลี่ยนแปลง (a) ความเข้มข้นของ H_2O_2 ($[HF]$ คงที่ = 4.8M) และ (b) ความเข้มข้นของ HF ($[H_2O_2]$ คงที่ = 1.2M)

ในปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะช่วยในการทำปฏิกิริยาของซิลิกอนนั้น สารละลายกัดกร่อนซึ่งเป็นสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรฟลูออริกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จะมีบทบาทสำคัญในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งจะส่งผลอย่างมากต่อลักษณะโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมี โดยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะทำหน้าที่ในการถ่ายเทประจุไฮดรอกซิล (OH^-) ดังสมการที่ (2.1) ให้กับไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อนุภาคโลหะทองซึ่งอนุภาคโลหะทองจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันเพื่อทำการถ่ายเทประจุต่อไปยังพื้นผิวของซิลิกอน (ดังสมการที่ 2.10 และ 2.11) ซึ่งอะตอมของซิลิกอนจะเกิดการออกซิไดซ์อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ (ดังสมการที่ 2.6) และถูกกัดให้อยู่ในรูปของสารละลายโดยกรดไฮโดรฟลูออโรซิลิก (ดังสมการที่ 2.7)

จากกลไกการเข้าทำปฏิกิริยาร่วมกันของสารละลายผสมสามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงเปอร์เซ็นต์ของพื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนต่อการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโมลาริตี โดยนำเสนอความเป็นไปได้ 3 รูปแบบ ดังภาพที่ 4.9



ภาพที่ 4.9 แนวคิดแสดงความเป็นไปได้ของการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่สร้างจากกระบวนการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะช่วยในการทำปฏิกิริยา โดย (a) การแพร่ของประจุไฮดรอกไซด์ด้านข้างเมื่อเกิด Hole rich region (b) การเกิด Redeposition ของโลหะบริเวณผนังโครงสร้างและเกิดการกัดทางเคมีออกด้านข้าง และ (c) การปฏิกิริยาการกัดทางเคมีที่บริเวณพื้นผิวของโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนโดยไม่มีโลหะช่วยในการทำปฏิกิริยา

จากแนวคิดแสดงความเป็นไปได้ของการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ปกคลุมเส้นลวดนาโนซิลิกอนและอัตราส่วนโมลาริตีดังภาพที่ 4.9 สามารถวิเคราะห์เพิ่มเติมได้ว่ากลไกการเกิดการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ปกคลุมเส้นลวดนาโนซิลิกอนดังภาพที่ 4.9 (a) และ (b) ซึ่งเป็นการแพร่ของประจุไฮดรอกไซด์ด้านข้างเพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดการกัดทางเคมีออกด้านข้าง โดยกลไก (a) และ (b) เป็นกลไกที่มีผลอย่างมาก ในแง่ของการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของสารละลายกัดก่อนและเกิดในช่วงแรกของการทำปฏิกิริยา โดยโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมีนั้นมีความลึกของกักรัดในระดับไมโครเมตร แต่ประจุไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โกลที่แพร่ทางด้านข้างนั้นจะมีระยะในการแพร่ที่ต่ำกว่า และเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปมากขึ้น กลไกดังกล่าวจะมีผลอย่างมากต่อลักษณะความเป็นรูพรุนและความขรุขระของพื้นผิว แต่เมื่อพิจารณา กลไก (c) เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป ที่บริเวณด้านบนของเส้นลวดนาโนซิลิกอนจะไม่มีโครงสร้างโลหะทองเหลืองอยู่ในการช่วยทำปฏิกิริยา แต่สารละลายกัดกร่อนผสมยังสามารถทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีได้ และจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ต่ำกว่า จึงส่งผลให้พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนมีค่าลดต่ำลงไปด้วย โดยกลไก (c) จะเป็นกลไกที่มีผลอย่างมากขณะทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีในแง่ของการเปลี่ยนแปลงเวลาการทำปฏิกิริยา ซึ่งจะทำการวิเคราะห์และแสดงผลยืนยันสมมติฐานกลไก (c) ในการทดลองตอนที่ 3 การศึกษาผลเนื่องจากค่าเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีต่อลักษณะโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอน

จากแนวคิดแสดงความเป็นไปได้ของการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ปกคลุมเส้นลวดนาโนซิลิกอนและอัตราส่วนโมลาริตีดังภาพที่ 4.9 สามารถแสดงผลเพื่อยืนยันการเกิดกลไก (b) ได้ โดยเมื่อโลหะทองเกิดการ Redeposition ที่ผนังด้านข้างมากขึ้น จะทำให้ขนาดของอนุภาคโลหะทองเกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดไป หลุมที่ได้จากการกัดทางเคมีอาจมีขนาดไม่คงที่ และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นลวดนาโนซิลิกอน อาจมีขนาดเพิ่มขึ้น เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปมากขึ้น หรือกล่าวได้ว่าเส้นลวดนาโนซิลิกอนมีลักษณะเป็นภาพโคน (Cone shape) [28] และทั้งนี้อาจจะเป็นผลเนื่องมาจากการทำปฏิกิริยาของสารละลายผสมโดยไม่มีโลหะช่วยในการทำปฏิกิริยาตามกลไกภาพที่ 4.9 (c)

จากแนวคิดแสดงความเป็นไปได้ของการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ปกคลุมเส้นลวดนาโนซิลิกอนและอัตราส่วนโมลาริตีดังภาพที่ 4.9 จะได้ว่า จากภาพที่ 4.8 (a) ที่อัตราส่วนโมลาริตีลดลง (ความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกคงที่เท่ากับ 4.8 โมลาร์) โดยการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะทำให้เปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมเส้นลวดนาโนซิลิกอนลดลง เนื่องจากสารละลายไฮโดรเจน-เปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นสูงขึ้นไปจะเหนี่ยวนำให้อะตอมซิลิกอนเกิดการออกซิไดซ์และถูกกัดโดยกรดไฮโดรฟลูออริกได้มากขึ้น แต่ในช่วงอัตราส่วนโมลาริตีที่ 0.75 และ 0.7 จะเห็นได้ว่าเปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนมีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงแบบค่อนข้างคงที่ ทั้งนี้สมมติฐานได้ว่า ที่ค่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกคงที่เท่ากับ 4.8 โมลาร์ ในช่วงอัตราส่วนโมลาริตีที่ 0.75 และ 0.7 เป็นการทำให้ปฏิกิริยาร่วมที่เกิดการอิมพัลส์และเป็นขีดจำกัดของการทำปฏิกิริยาระหว่างสารละลายผสม โดยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถเหนี่ยวนำให้อะตอมซิลิกอนเกิดการออกซิไดซ์ได้แต่ไม่สามารถละลายให้อยู่ในภาพสารละลายได้มากขึ้นเนื่องจากปริมาณกรดไฮโดรฟลูออริกคงที่ ซึ่งเป็นผลมาจากกลไก (c) (จากภาพที่ 4.9 (c))

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากแนวคิดแสดงความเป็นไปได้ของการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ปกคลุมเส้นลวดนาโนซิลิกอนและอัตราส่วนโมลาริตีดังภาพที่ 4.9 จะได้ว่า จากภาพที่ 4.8 (b) ที่อัตราส่วนโมลาริตีเพิ่มขึ้น (ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์คงที่เท่ากับ 1.2 โมลาร์) โดยการเพิ่มค่าความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก จะทำให้เปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนลดลงเนื่องจากกรดไฮโดรฟลูออริกสามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้มากขึ้น แต่ในช่วงอัตราส่วนโมลาริตีที่ 0.8 0.85 และ 0.9 จะเห็นได้ว่าเปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนมีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงแบบค่อนข้างคงที่ ทั้งนี้สมมติฐานได้ว่า ที่ค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์คงที่เท่ากับ 1.2 โมลาร์ ในช่วงอัตราส่วนโมลาริตีที่ 0.8 0.85 และ 0.9 เป็นการทำให้ปฏิกิริยาร่วมที่เกิดการอิมิตัวและเป็นขีดจำกัดของการทำปฏิกิริยาระหว่างสารละลายกัดกร่อนผสม โดยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้นคงที่สามารถเหนี่ยวนำให้อะตอมซิลิกอนเกิดการออกซิไดซ์ได้ในระดับหนึ่ง ถึงแม้ว่าความเข้มข้นของกรดไฮโดร-ฟลูออริกจะมีค่ามากขึ้น ก็ไม่สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดการกัดทางเคมีได้มากขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากกลไก จากภาพที่ 4.9 (c)

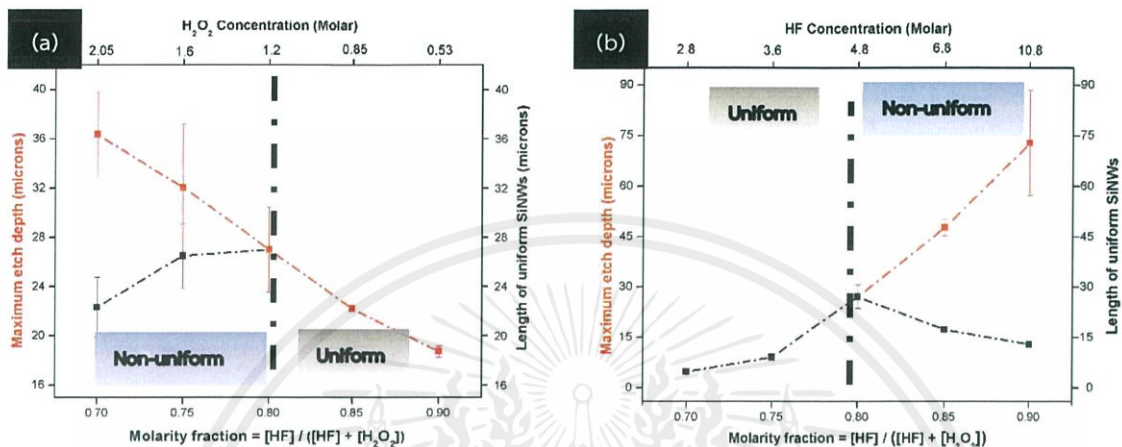
ในการวิเคราะห์ส่วนของความลึกหรือความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ได้จากการกัดทาง จะทำการวัดจากภาพถ่าย FE-SEM (Cross section view) ในภาพที่ 4.6 และ 4.7 โดยทำการพล็อตกราฟระหว่างความลึกสูงสุดที่ได้จากการกัดทางเคมี (Maximum etch depth ในหน่วย ไมครอน, microns) และความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบ (Length of uniform SiNWs ในหน่วย ไมครอน, microns) ต่ออัตราส่วนโมลาริตี (Molarity fraction) ที่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ดังภาพที่ 4.10

จากภาพที่ 4.10 (a) เป็นการพล็อตกราฟความลึกสูงสุดที่ได้จากการกัดทางเคมีและความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบต่ออัตราส่วนโมลาริตีโดยผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จะพบว่าความลึกสูงสุดที่ได้จากการกัดทางเคมีจะมีค่าลดลงเมื่ออัตราส่วนโมลาริตีเพิ่มมากขึ้น หรือความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีค่าลดลง และช่วงความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบจะมีความยาวมากที่สุดที่อัตราส่วนโมลาริตีเท่ากับ 0.8 และมีค่าลดลงเมื่ออัตราส่วนโมลาริตีลดลง หรือกล่าวได้ว่า ช่วงอัตราส่วนโมลาริตีที่ 0.75 และ 0.7 เกิดความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างตลอดช่วงความยาวของการกัดทางเคมี

จากภาพที่ 4.10 (b) เป็นการพล็อตกราฟความลึกสูงสุดที่ได้จากการกัดทางเคมีและความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบต่ออัตราส่วนโมลาริตีโดยผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จะพบว่าความลึกสูงสุดที่ได้จากการกัดทางเคมีจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนโมลาริตีเพิ่มมากขึ้น หรือความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกมีค่าเพิ่มขึ้น และช่วงความยาว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สงวนเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ใช้ประโยชน์ทางการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบจะมีความยาวมากที่สุดที่อัตราส่วนโมลาริตีเท่ากับ 0.8 และมีค่าลดลงเมื่ออัตราส่วนโมลาริตีเพิ่มขึ้น หรือกล่าวได้ว่า ช่วงอัตราส่วนโมลาริตีที่ 0.85 และ 0.9 เกิดความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างตลอดช่วงความยาวของการกัดทางเคมี



ภาพที่ 4.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความลึกสูงสุดที่ได้จากการกัดทางเคมีและความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบต่ออัตราส่วนโมลาริตี โดยการเปลี่ยนแปลง (a) ความเข้มข้นของ H₂O₂ ([HF] = 4.8M) และ (b) ความเข้มข้นของ HF ([H₂O₂] = 1.2M)

จากภาพที่ 4.10 (a) และ (b) ให้แนวโน้มของลักษณะโครงสร้างที่ได้จากการทำปฏิกิริยากัดทางเคมีไปในทางเดียวกันคือ

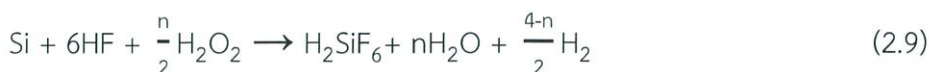
ความลึกสูงสุดที่ได้จากการทำปฏิกิริยากัดทางเคมี จะมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (อัตราส่วนโมลาริตีลดลง) และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก (อัตราส่วนโมลาริตีเพิ่มมากขึ้น)

มีความยาวสูงสุดของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบของโครงสร้างที่อัตราส่วนโมลาริตีเท่ากับ 0.8

เมื่อเพิ่มค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เมื่อความเข้มข้นกรดไฮโดรฟลูออริกคงที่ ที่ 4.8 โมลาร์ (อัตราส่วนโมลาริตีลดลงต่ำกว่า 0.8) หรือเพิ่มค่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก เมื่อความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์คงที่ ที่ 1.2 โมลาร์ (อัตราส่วนโมลาริตีเพิ่มขึ้นมากกว่า 0.8) จะทำให้เกิดความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างเกิดขึ้นที่บริเวณช่วงล่างของการทำปฏิกิริยากัดทางเคมี ภายในเวลาการกัดทางเคมีที่ 30 นาที และมีแนวโน้มของช่วงความยาวที่ไม่เป็นระเบียบมากขึ้น

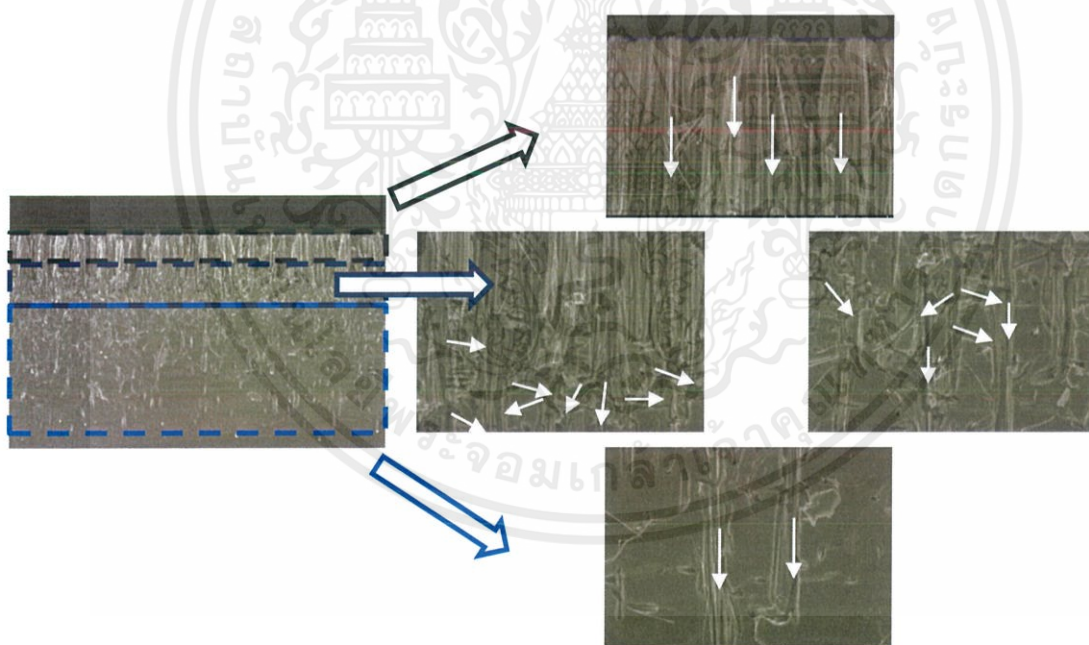
เมื่อค่าอัตราส่วนโมลาริตีมีค่าที่เบี่ยงออกจากค่าอัตราส่วนโมลาริตีที่ 0.8 มากขึ้น เอกสารนี้เป็นเอกสารทศวันวิสาห์สำหรับการแข่งขันเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทั้งนี้สามารถการศึกษากลไกการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะช่วยในการทำปฏิกิริยา ยังไม่มีเอกสารอ้างอิงที่ระบุชัดเจนเกี่ยวกับความสมดุลของการทำปฏิกิริยาร่วมของสารละลายกัดกร่อนผสม แต่ทั้งนี้สามารถอธิบายผลการทดลองได้ว่า ที่อัตราส่วนโมลาริตีเท่ากับ 0.8 เป็นค่าอัตราส่วนโมลาริตีที่มีความสมดุลกันของการทำปฏิกิริยาตามสมการที่ 2.9



โดยที่ค่า $n = 3$ จะให้การทำปฏิกิริยาที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาได้มากที่สุด ซึ่งคิดเป็นอัตราส่วนโมลาริตีที่ 0.8 [16]

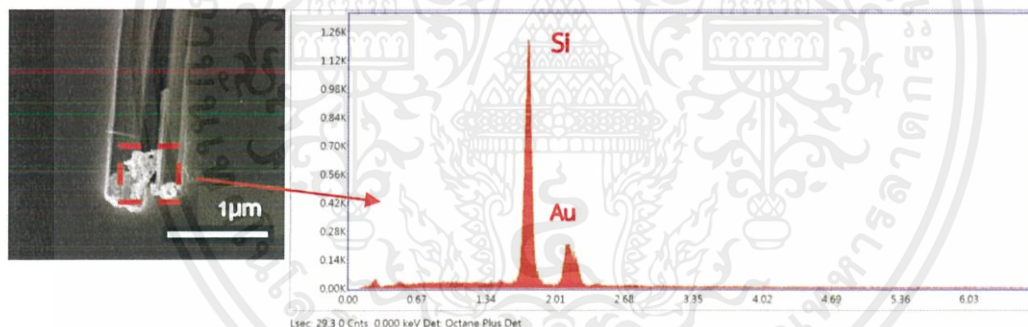
ในการวิเคราะห์ เพิ่มเติมเกี่ยวกับโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบจากการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมี จึงได้นำโครงสร้างที่ได้จากการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีที่อัตราส่วนโมลาริตี 0.9 โดยการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นกรดไฮโดรฟลูออริก ซึ่งใช้ความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์คงที่ โดยทำการวิเคราะห์แยกส่วนในแต่ละช่วงของความยาวโครงสร้างได้ดังภาพที่ 4.11



ภาพที่ 4.11 ภาพ SEM แสดงการวิเคราะห์แยกส่วนของช่วงการกัดทางเคมีของเงื่อนไขอัตราส่วนโมลาริตีที่ 0.9 โดยการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก ใช้เวลาการทำปฏิกิริยาที่ 30 นาที (ภาพครีสีขาว แสดงทิศทางการกัดทางเคมี)

จากภาพที่ 4.11 เมื่อทำการวิเคราะห์โดยทำการแยกส่วนของโครงสร้างเป็นช่วง ๆ โดยช่วงเอเบนสุดเป็นส่วนของโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบจะเห็นได้ว่ามีทิศทางการกัดกร่อนการกัดไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทางเคมีในทิศทางตั้งฉาก แต่เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปในช่วงบริเวณที่ลึกกว่าช่วงความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่เป็นระเบียบนั้น จะเห็นได้ว่าเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงทิศทางการกัดทางเคมีไปในทิศทางที่ไม่ใช่ $\langle 100 \rangle$ กล่าวคือไม่ได้ตั้งฉากกับฐานรองรับ และเกิดความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างเกิดขึ้น และเมื่อปฏิกิริยาดำเนินผ่านไปนานมากขึ้น จนถึงช่วงล่างสุดของการกัดทางเคมี จะเกิดการกัดทางเคมีในทิศทางตั้งฉากกับฐานรองรับอีกครั้ง ซึ่งมีลักษณะเป็นหลุมที่ได้จากการกัดทางเคมี ทั้งนี้สามารถอธิบายผลเพิ่มเติมได้ว่าอาจจะเกิดจากความไม่สมดุลของสารละลายกัดกร่อนผสม ความสามารถในการแพร่เพื่อเข้าทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีในร่องลึกการกัดที่ลึกมากขึ้น และการเปลี่ยนแปลงขนาดของโลหะทอง ซึ่งปัจจัยเกี่ยวกับความสามารถในการแพร่เพื่อเข้าทำปฏิกิริยานั้น ในงานวิจัยนี้ไม่ได้ทำการวิเคราะห์และทำการทดลองเพื่อยืนยันปรากฏการณ์เพิ่มเติม แต่ได้ทำการศึกษาโครงสร้างของโลหะทองที่อาจจะเกิดการเปลี่ยนแปลงขนาด ซึ่งเกิดจากการรวมตัวกันเนื่องจากการเกิด Redeposition ของโลหะไอออน ทำการวัดผลเพิ่มเติมโดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณวัดโลหะทองที่ได้สุดของร่องลึกการกัดทางเคมี โดยได้ผลดังภาพที่ 4.12



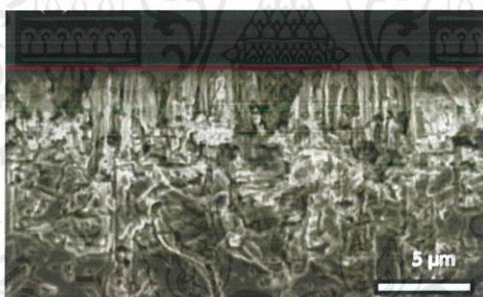
ภาพที่ 4.12 ผลการวัดธาตุเชิงปริมาณของอนุภาคโลหะทองที่ได้ร่องลึกการกัดทางเคมีในช่วงล่างสุดของโครงสร้างที่ได้จากการทำปฏิกิริยาโดยใช้เงื่อนไขสารละลายอัตราส่วนโมลาริตีที่ 0.9 โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นกรดไฮโดรฟลูออริก

จากภาพที่ 4.12 จะเห็นได้ว่าอนุภาคของโลหะทองมีขนาดอยู่ในช่วง 200 – 300 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดใหญ่มากเมื่อเทียบกับโครงสร้างของฟิล์มโลหะทองก่อนทำปฏิกิริยา ซึ่งจะแสดงให้เห็นว่าโลหะทองนั้นมีการรวมตัวกันของอนุภาค เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงขนาด จะทำให้เกิดความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างเกิดขึ้นมา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่ทำการทดลองและให้ผลการทดลองที่สามารถอธิบายได้ในแง่ของความไม่สมดุลของสารละลายกัตก่อนและการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของสารละลายกัตก่อนบริเวณร่องลึกจากการกัด เพิ่มเติมดังนี้

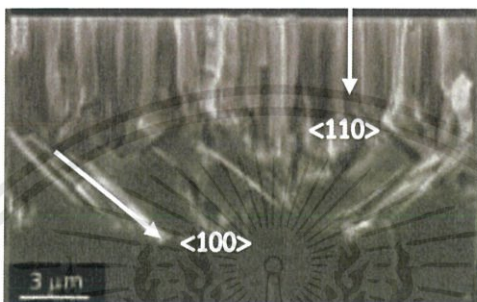
จากผลการทดลองที่แสดงถึงความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างซิลิกอนที่ได้จากการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะทอง และสารละลายกัตก่อนที่มีอัตราส่วนโมลาริตีที่เกินจุดสมดุล ให้ผลสอดคล้องในลักษณะเดียวกับงานวิจัยของ Megouda et al. [53] ซึ่งใช้โลหะทองช่วยในการทำปฏิกิริยาและใช้สารละลายกัตก่อน โดยความเข้มข้นกรดไฮโดรฟลูออริกที่ 26.35 โมลาร์ และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.9 โมลาร์ (คิดเป็นอัตราส่วนโมลาริตีที่ 0.966) อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เวลาทำปฏิกิริยา 10 นาที เกิดโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบในลักษณะเดียวกับงานวิจัยนี้ที่ใช้สารละลายกัตก่อน $\rho(0.9)^{10.8}$ แสดงภาพ SEM ของโครงสร้างซิลิกอนที่ได้จากการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะทองช่วยในการทำปฏิกิริยา ใช้สารละลายกัตก่อนที่ความเข้มข้นกรดไฮโดรฟลูออริกที่ 26.35 โมลาร์ และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.9 โมลาร์ ดังภาพที่ 4.13



ภาพที่ 4.13 ภาพ SEM ของโครงสร้างซิลิกอนที่ได้จากการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะทองช่วยในการทำปฏิกิริยาโดยใช้สารละลายกัตก่อนที่ความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกที่ 26.35 โมลาร์ และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.9 โมลาร์ [53]

นอกจากนี้ปัจจัยความไม่สมดุลของสารละลายกัตก่อนยังสามารถตั้งสมมติฐานเพิ่มเติมเกี่ยวกับการเกิดปฏิกิริยากัดทางเคมีที่เกิดโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบได้ว่า เกิดจากการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของสารละลายบริเวณรอยต่อในร่องลึกที่เกิดจากการกัดทางเคมี ในลักษณะเช่นเดียวกับงานวิจัยของ Huang et al. [25] ที่ทดลองการทำปฏิกิริยากัดทางเคมีโดยใช้ฐานรองรับซิลิกอนระนาบผลึก (110) ซึ่งโดยทั่วไปแล้วจะเกิดปฏิกิริยากัดทางเคมีในทิศทางระนาบ $\langle 100 \rangle$ ซึ่งจะทำให้ได้เส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีลักษณะทำมุมกับฐานรองรับ แต่ในการทดลองได้ทำการควบคุมค่าความเอกซานเป็นเอกซานที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำให้เกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมีในทิศทาง $\langle 110 \rangle$ ซึ่งตั้งฉากกับฐานรองรับ แต่เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป จะเกิดการเปลี่ยนทิศทางการกัดทางเคมีไปในทิศทาง $\langle 100 \rangle$ ซึ่งเกิดจากความไม่สมดุลของสารละลายกัดกร่อนบริเวณรอยต่อของการทำปฏิกิริยาที่ร่องลึกที่ได้จากการกัดทางเคมี เมื่อเวลาผ่านไป สามารถแสดงผลภาพ SEM ของโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่เกิดการเปลี่ยนทิศทางการกัดทางเคมีได้ดังภาพที่ 4.14



ภาพที่ 4.14 ภาพ SEM ของโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่เกิดการเปลี่ยนทิศทางการกัดทางเคมีเนื่องจากความไม่สมดุลของสารละลายกัดกร่อนโดยใช้ฐานรองรับซิลิกอนระนาบผลึก (110) [25]

จากผลของโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมีโดยใช้เงื่อนไขอัตราส่วนโมลาริตีที่ 0.9 โดยการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก เพื่อเป็นวิเคราะห์กลไกการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มเติม จึงได้ทำการทดลองโดยการศึกษาผลเนื่องจากค่าเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีเพิ่มเติม โดยแสดงผลการทดลองในตอนที 3 (หัวข้อที่ 4.3)

ในการวิเคราะห์ความเป็นรูพรุนและพื้นผิวความขรุขระของเส้นลวดนาโนซิลิกอนจะทำการวิเคราะห์จากภาพถ่าย TEM ของเส้นลวดนาโนซิลิกอน เมื่อทำการวิเคราะห์จากตารางที่ 4.3 ซึ่งกลไกการเกิดรูพรุนและความขรุขระของพื้นผิวเส้นลวดนาโนซิลิกอนนั้น สามารถอธิบายได้โดย ในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะช่วยในการทำปฏิกิริยานั้นจะมีสารละลายออกซิไดซ์ (ในที่นี้คือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์) ซึ่งทำหน้าที่ในการถ่ายประจุไฟฟ้าโฮล โดยกลไกที่ทำให้เกิดความเป็นรูพรุนและความขรุขระของพื้นผิวสามารถได้อธิบายในลักษณะภาพแบบเดียวกันกับภาพที่ 4.9 โดยเป็นผลมาจากกลไกการแพร่ของประจุโฮลออกด้านข้าง (ภาพที่ 4.9(a)) และการเปลี่ยนสถานะเลขออกซิเดชันของโลหะ (ภาพที่ 4.9(b)) เมื่อโลหะเร่งปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนเลขออกซิเดชันกลายเป็นในภาพของโลหะไอออน (ดังสมการที่ 2.10) จากนั้นโลหะไอออนจะทำการถ่ายประจุไฟฟ้าโฮลเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่อไปยังฐานรองรับซิลิกอน โลหะทองจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันเป็น 0 คือเกิดการ Redeposition (ดังสมการที่ 2.11) และอะตอมซิลิกอนที่รอยต่อของโลหะเกิดการออกซิไดซ์และถูกกัดทางเคมีโดยกรดไฮโดรฟลูออริก ซึ่งจะทำให้เกิดการทำให้ปฏิกิริยาการกัดทางเคมีออกด้านข้างได้ ดังนั้นจากกลไกการแพร่ของประจุไฮดรอกไซด์ออกด้านข้างและ Redeposition ของโลหะ [28]

เมื่อทำการวิเคราะห์ผลจากภาพถ่าย TEM ของเส้นลวดนาโนซิลิกอน จากการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในภาพที่ 4.6 เมื่อค่าอัตราส่วนโมลาร์ตีเพิ่มมากขึ้น (ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลดลง) ลักษณะของเส้นลวดนาโนซิลิกอนจะมีลักษณะเป็นเส้นลวดที่เป็นของแข็ง (Solid Nanowires) มากขึ้น และมีความขรุขระของพื้นผิวที่ต่ำลง ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่า เมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่ำลง จะทำให้อัตราการถ่ายเทประจุไฮดรอกไซด์ต่ำลง และการเกิด Redeposition ของโลหะไอออนที่ทำให้เกิดการกัดทางเคมีออกด้านข้าง จนเกิดความเป็นรูพรุนนั้นลดต่ำลง ประกอบความขรุขระของพื้นผิวที่ลดต่ำลงเช่นกัน

เมื่อทำการวิเคราะห์ผลจากภาพถ่าย TEM ของเส้นลวดนาโนซิลิกอน จากการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก เมื่อค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์คงที่ (เท่ากับ 1.2 โมลาร์) ในภาพที่ 4.7 พบว่า เมื่อค่าอัตราส่วนโมลาร์ตีเพิ่มมากขึ้น (ความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกเพิ่มมากขึ้น) จะทำให้ความขรุขระและความเป็นรูพรุนของเส้นลวดนาโนซิลิกอนต่ำลง (**หมายเหตุ ในเงื่อนไขอัตราส่วนโมลาร์ตีที่ 0.75 เป็นภาพที่เกิดจากการเตรียมตัวอย่างที่ไม่ดี ไม่สามารถถ่ายภาพเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ชัดเจนกว่านี้ได้ เนื่องจากไม่สามารถจ้องวัดและใช้เครื่องมือวัดเพิ่มเติมได้) ซึ่งทั้งนี้ยังไม่มีการวิจัยได้นำเสนอความเป็นได้ของการเปลี่ยนแปลงความเป็นรูพรุนและความขรุขระของพื้นผิว แต่สามารถตั้งสมมติฐานได้ว่า สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งเป็นปัจจัยหลักในการทำให้เกิดความเป็นรูพรุนและความขรุขระของพื้นผิว มีบทบาทในการเข้าทำปฏิกิริยาที่ต่ำลง เมื่อมีปริมาณของกรดไฮโดรฟลูออริกสูงมากขึ้น เนื่องจากบริเวณรอยต่อของการทำปฏิกิริยาเป็นร่องหลุมที่สารละลายสามารถแพร่เข้าได้ยากมาก สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จึงถูกบดบังด้วยปริมาณของกรดไฮโดรฟลูออริกที่บริเวณรอยต่อของการทำปฏิกิริยา จึงทำให้ความเป็นรูพรุนและความขรุขระของพื้นผิวเส้นลวดนาโนซิลิกอนลดต่ำลง

4.3 ผลของเวลาต่อการทำปฏิกิริยาต่อลักษณะโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอน

ผลของการเปลี่ยนแปลงค่าเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อลักษณะโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอน โดยใช้สารละลายกัดกร่อนที่ $p(0.9)^{10.8}$ และใช้ความหนา 3 นาโนเมตร ของโลหะทองช่วยในการทำปฏิกิริยา แสดงในภาพที่ 4.15

เมื่อนำฐานรองรับแผ่นซิลิกอนที่มีฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนา 3 นาโนเมตร มาช่วยในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีของซิลิกอน ใช้สารละลายกัดกร่อนที่ $p(0.9)^{10.8}$ (ความเข้มข้นกรดไฮโดรฟลูออริกที่ 10.8 โมลาร์ และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 1.2 โมลาร์) โดยการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมี พบว่าให้โครงสร้างที่เกิดจากทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมี โดยทำการวิเคราะห์จากภาพถ่าย FE-SEM ได้ผล ดังนี้

4.3.1 การทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 5 นาที จากภาพถ่าย FE-SEM พบว่า ได้ลักษณะโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบตลอดช่วงความลึกของการกัดทางเคมี โดยมีช่วงความยาวเฉลี่ยประมาณ 3.5 ± 0.5 ไมโครเมตร

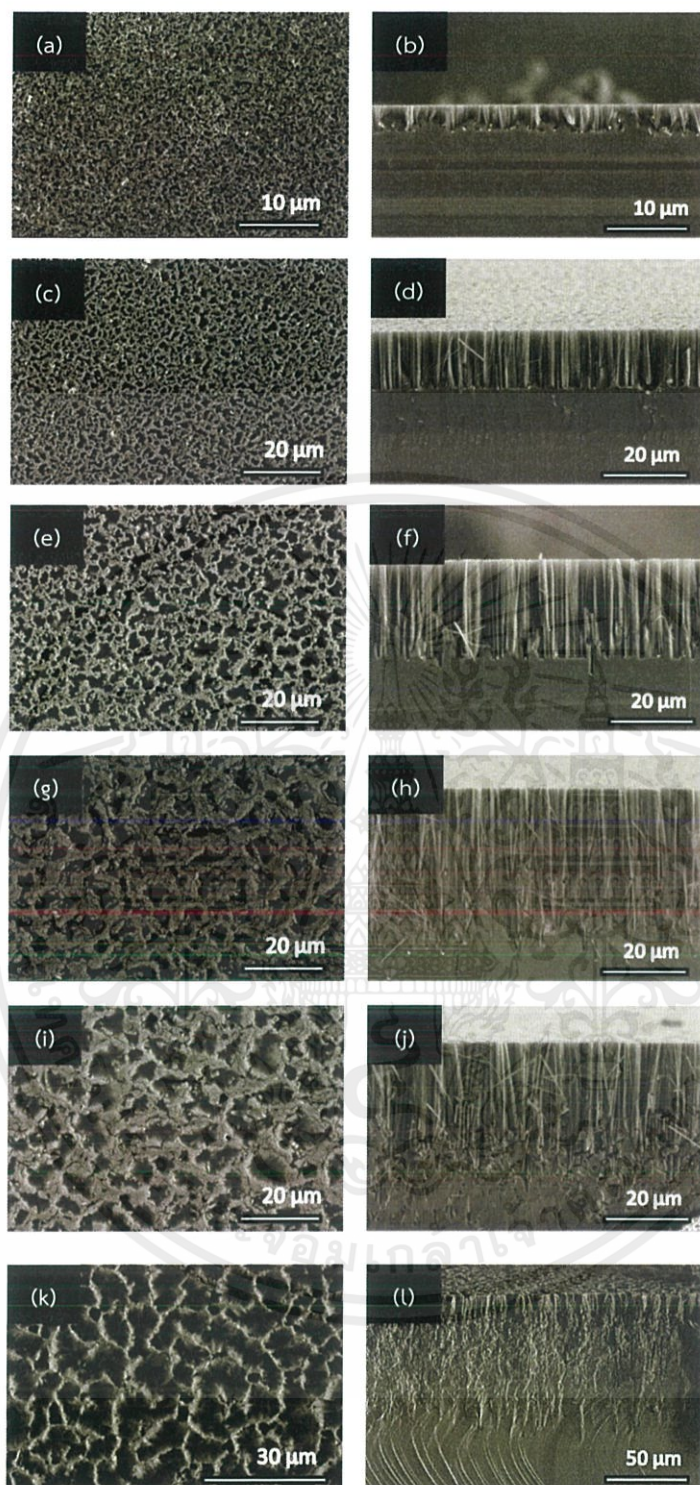
4.3.2 การทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 10 นาที จากภาพถ่าย FE-SEM พบว่า ได้ลักษณะโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบตลอดช่วงความลึกของการกัดทางเคมี โดยมีช่วงความเป็นระเบียบเฉลี่ยประมาณ 14.5 ± 1 ไมโครเมตร

4.3.3 การทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 15 นาที จากภาพถ่าย FE-SEM พบว่า ได้ลักษณะโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบตลอดช่วงความลึกของการกัดทางเคมี โดยมีช่วงความยาวเฉลี่ยประมาณ 24.5 ± 1 ไมโครเมตร

4.3.4 การทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 20 นาที จากภาพถ่าย FE-SEM พบว่า ได้ลักษณะโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ไม่มีความเป็นระเบียบตลอดช่วงความลึกของการกัดทางเคมี โดยมีช่วงความเป็นระเบียบเฉลี่ยประมาณ 20 ± 1 ไมโครเมตร มีความลึกสูงสุดจากการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีที่ 40 ± 2 ไมโครเมตร

4.3.5 การทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 25 นาที จากภาพถ่าย FE-SEM พบว่า ได้ลักษณะโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ไม่มีความเป็นระเบียบตลอดช่วงความลึกของการกัดทางเคมี โดยมีช่วงความเป็นระเบียบเฉลี่ยประมาณ 22 ± 0.7 ไมโครเมตร มีความลึกสูงสุดจากการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีที่ 57 ± 0.5 ไมโครเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.15 ภาพ FE-SEM ด้านบนและภาพตัดขวาง แสดงโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะทองที่ความหนา 3 นาโนเมตร ช่วยในการทำปฏิกิริยา และใช้สารละลายกัดกร่อนที่ $\rho(0.9)^{10.8}$ เนื่องจากผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่ (a,b) 5 (c,d) 10 (e,f) 15 (g,h) 20 (i,j) 25 และ (k,l) 30 นาที

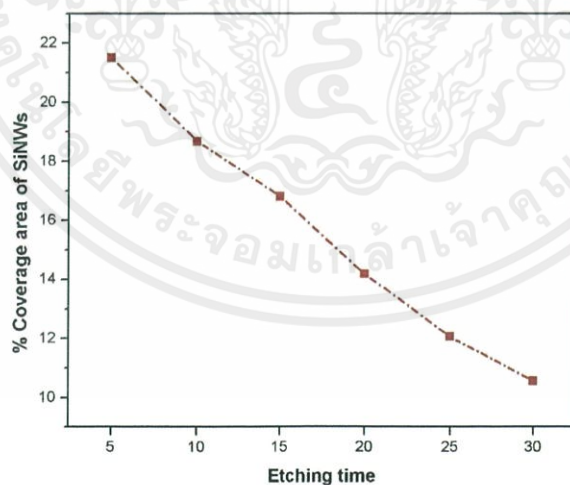
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.6 การทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 30 นาที

จากภาพถ่าย FE-SEM พบว่า โดยจากภาพถ่าย FE-SEM พบว่า ได้ลักษณะโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ไม่มีความเป็นระเบียบตลอดช่วงความลึกของการกัดทางเคมี โดยมีช่วงความเป็นระเบียบเฉลี่ยประมาณ 14.5 ± 1 ไมโครเมตร มีความลึกสูงสุดจากการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีที่ 73 ± 15 ไมโครเมตร

จากผลการทดลองสามารถนำข้อมูลจากภาพถ่าย FE-SEM มาวิเคราะห์เพื่ออธิบายผลของการทดลองข้างต้นนั้น โดยจะทำการอธิบายในเชิงการวิเคราะห์พื้นที่ปกคลุมบริเวณผิวหน้าจะทำการใช้โปรแกรม ImageJ processing ในโหมด Threshold จากภาพถ่าย FE-SEM ด้านบน (Top view) วิเคราะห์ลักษณะเส้นลวดนาโนซิลิกอนตลอดช่วงความยาวจากภาพถ่าย FE-SEM ภาพตัดขวา โดยแสดงผลการวิเคราะห์ที่ได้ดังนี้

ในการวิเคราะห์พื้นที่ปกคลุมบริเวณผิวหน้าจะทำการใช้โปรแกรม ImageJ processing ในโหมด Threshold จากภาพถ่าย SEM ด้านบน (Top view) ในภาพที่ 4.15 โดยสามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอน (% Coverage area of SiNWs) กับเวลาที่ใช้ในการกัดทางเคมี (Etching time) ได้ดังภาพที่ 4.16

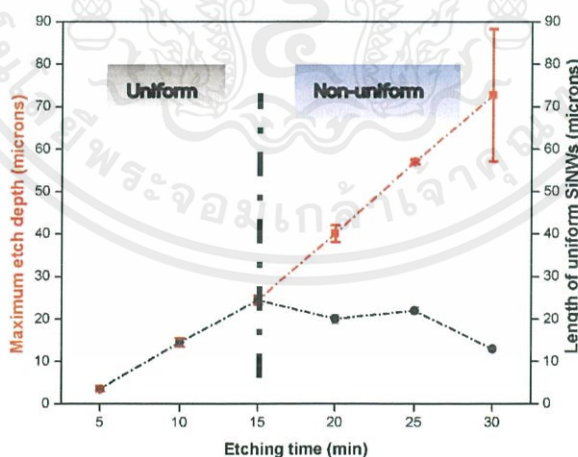


ภาพที่ 4.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของเปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนต่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมี

จากภาพที่ 4.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนกับเวลาที่ใช้ในการกัดทางเคมีโดยใช้สารละลายกัดกร่อน $p(0.9)^{10}$ จะพบว่าเมื่อใช้เวลาในการกัดไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีนานขึ้นส่งผลให้เปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนมีค่าลดต่ำลง ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ด้วยกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่นำเสนอไว้ดังภาพที่ 4.9 (c) เป็นหลัก โดยทั้งนี้ได้ทำการพิจารณาจากกลไกที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ปกคลุมเส้นลวดนาโนซิลิกอน โดยกลไก (a) และ (b) คาดว่าเป็นกลไกที่จะมีผลอย่างมากในช่วงแรกของการเกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมี แต่เมื่อพิจารณากลไก (c) จะเป็นกลไกที่มีผลอย่างมากเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป โดยจากผลการทดลองสามารถยืนยันได้ว่ากลไก (c) เป็นกลไกที่มีผลมากกว่ากลไก (a) และ (b) ในแง่ของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากัดทางเคมี เนื่องจากเปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมเส้นลวดนาโนซิลิกอนมีค่าลดต่ำลงเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น แต่กลไก (a) และ (b) เป็นกลไกที่มีผลมากกว่ากลไก (c) เมื่อพิจารณาในแง่ของค่าความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อน

ในการวิเคราะห์ส่วนของความลึกหรือความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ได้จากการกัดทาง จะทำการวัดจากภาพถ่าย FE-SEM (Cross section view) ในภาพที่ 4.15 โดยทำการพล็อตกราฟระหว่างความลึกสูงสุดที่ได้จากการกัดทางเคมี (Maximum etch depth ในหน่วย ไมครอน, micron) และความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบ (Length of uniform SiNWs ในหน่วย ไมครอน, micron) ต่อเวลาที่ใช้ในการกัดทางเคมี (Etching time ในหน่วย นาที, min) แสดงดังภาพที่ 4.17



ภาพที่ 4.17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความลึกสูงสุดที่ได้จากการกัดทางเคมีและความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบต่อเวลาที่ใช้ในการกัดทางเคมี

จากภาพที่ 4.17 จะเห็นได้ว่าเมื่อเวลาที่ใช้ในการกัดทางเคมีนานมากขึ้น จะทำให้ความลึกสูงสุดที่ได้จากการกัดทางเคมีจะเพิ่มขึ้น ในลักษณะความสัมพันธ์เชิงเส้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าการกัดไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เวลาที่ใช้ในการกัดทางเคมีนานมากขึ้น ทำให้สารละลายกัดกร่อนสามารถทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีได้มาก จึงทำให้ได้ความลึกที่เกิดจากการกัดทางเคมีมากขึ้น โดยมีอัตราการกัดทางเคมีที่ 0.7-1.6 ไมโครเมตรต่อนาที

เมื่อทำการพิจารณาถึงลักษณะโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่เกิดจากการใช้เวลาในการกัดทางเคมีในช่วง 20-30 นาที (จากภาพที่ 4.15) จะเห็นได้ว่าเกิดการแบ่งชั้นของบริเวณด้านบนของการกัดทางเคมีเป็นเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบ และบริเวณด้านล่างที่เป็นลักษณะของโครงสร้างที่ไม่เป็นเส้นลวดนาโนซิลิกอน และเกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมีที่ไม่เป็นระเบียบ เมื่อทำการพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความลึกสูงสุดที่ได้จากการกัดทางเคมี และความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบต่อเวลาที่ใช้ในการกัดทางเคมี ดังภาพที่ 4.17 จะพบว่า ความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบจะมีความยาวลดลง หรือช่วงความลึกของการกัดทางเคมีที่ไม่มีความเป็นระเบียบ (Non uniform etch depth) เพิ่มสูงมากขึ้น จากผลการทดลองสามารถอธิบายได้ว่า ในการทำปฏิกิริยาโดยใช้สารละลายกัดกร่อนที่ $\rho(0.9)^{10.8}$ สารละลายกัดกร่อนจะมีความไม่สมดุลระหว่างกรดไฮโดรฟลูออริกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ในลักษณะเช่นเดียวกับการทดลองตอนที่ 4.2) แต่ในช่วงเวลาการทำปฏิกิริยาในช่วงสั้น ๆ (น้อยกว่า 15 นาที) การเกิดปฏิกิริยาสามารถสร้างโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบได้ ทั้งนี้สามารถอธิบายว่าเกิดจากความไม่สมดุลของสารละลายกัดกร่อน การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของโลหะทอง และความสามารถในการแพร่เข้าทำปฏิกิริยาของสารละลายกัดกร่อน

เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองในตอนต้นที่ 4.2 และ 4.3 จะพบว่าการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีทำให้เกิดโครงสร้างที่ไม่มีความเป็นระเบียบนั้น สารละลายกัดกร่อนผสมที่มีอัตราส่วนโมลาริตีที่เท่ากับจุดสมดุลหรือน้อยกว่าจุดสมดุล ที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที สามารถให้โครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบของโครงสร้างได้ในลักษณะเช่นเดียวกับสารละลายกัดกร่อนผสมที่มีอัตราส่วนโมลาริตีมากกว่าจุดสมดุลโดยการเพิ่มความเข้มข้น แต่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่า (น้อยกว่า 15 นาที) จึงได้ข้อสรุปผลการทดลองในอีกแนวทางคือ สารละลายกัดกร่อนผสมที่มีอัตราส่วนโมลาริตีเกินจุดสมดุล โดยการเพิ่มความเข้มข้น (อัตราส่วนโมลาริตีที่ 0.8) จะมีช่วงเวลาในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดโครงสร้างที่มีความเป็นระเบียบของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่น้อยกว่าสารละลายกัดกร่อนผสมที่มีความสมดุล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

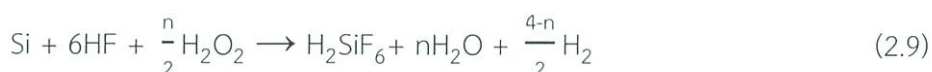
สรุปผลการทดลองและแนวทางการพัฒนา

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะช่วยในการทำปฏิกิริยาของซิลิกอนโดยไม่ใช้แม่แบบในการสร้าง เพื่อการสร้างโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอน โดยทำการศึกษาเกี่ยวกับปัจจัยด้านความหนาของโลหะทองที่ช่วยในการทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อน และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งสามารถสรุปผลการทดลองทั้งหมดได้ดังนี้

ข้อสรุปที่ 1 สามารถสร้างโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นรูพรุน มีความยาวประมาณ 27 ไมโครเมตร และมีค่าเส้นผ่านศูนย์กลางที่กระจายตัวกว้างในช่วง 50-175 นาโนเมตร โดยปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะทองช่วยในการทำปฏิกิริยา โดยใช้ค่าความหนาของโลหะทองที่ 3 นาโนเมตร เนื่องจากมีลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่มีความเหมาะสมในการสร้างโครงสร้าง คือมีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนโลหะที่เริ่มมีความต่อเนื่องกันบางส่วน (Partially continuous film) และมีขอบเกรนโลหะชัดเจน

ข้อสรุปที่ 2 การเปลี่ยนแปลงค่าเปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมเส้นลวดนาโนซิลิกอนเป็นผลโดยตรงจากกลไกการแพร่ของประจุไฮดรอกไซด์ด้านข้างและกลไกการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโลหะจากกระบวนการออกซิเดชัน ซึ่งมีผลอย่างมากเมื่อค่าความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนเกิดการเปลี่ยนแปลง และเป็นผลโดยตรงจากปฏิกิริยาการกัดทางเคมีของสารละลายกัดกร่อนผสม ซึ่งไม่มีโลหะช่วยในการเร่งปฏิกิริยา แต่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ในอัตราที่ช้ากว่า ซึ่งมีผลอย่างมากเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น

ข้อสรุปที่ 3 ค่าความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อนมีผลอย่างมากต่อความเป็นระเบียบของเส้นลวดนาโนซิลิกอน โดยพบว่าที่อัตราส่วนโมลาริตี 0.8 (กรดไฮโดรฟลูออริก 6 ส่วน และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 1.5 ส่วน) เป็นค่าที่ให้ความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนมากที่สุดและมีความเป็นระเบียบสูงที่สุด เนื่องจากเป็นจุดที่สมดุลกันในการทำปฏิกิริยาร่วมกันระหว่างกรดไฮโดรฟลูออริกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ดังสมการที่ 2.9



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดย n มีค่าเท่ากับ 3 จะให้ความสามารถในการกีดทางเคมีสูงที่สุด

นอกจากนี้พบว่า การเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของสารละลายกัณฑ์ก่อนผสม หากมีค่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกหรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มากเกินไปที่จุดสมดุลที่อัตราส่วนโมลาริตี 0.8 โดยการเพิ่มความเข้มข้น จะทำให้เกิดความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างเกิดขึ้นที่บริเวณช่วงล่างของร่องลึกที่ได้จากการกีดทางเคมี เนื่องจากเกิดความไม่สมดุลของสารละลายกัณฑ์ก่อน (เมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานานมากขึ้น) ความสามารถในการแพร่เข้าสู่ร่องลึกการกีดของสารละลายกัณฑ์ก่อนยากมากขึ้น การเปลี่ยนแปลงขนาดของโลหะทองที่ใช้ช่วยในการทำปฏิกิริยา และทิศทางการกีดทางเคมีที่เปลี่ยนไป

ข้อสรุปที่ 4 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาการกีดทางเคมี นอกจากจะมีผลให้ค่าความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนเพิ่มมากขึ้น ยังมีผลต่อความเป็นระเบียบของเส้นลวดนาโนซิลิกอนด้วย โดยพบว่าเมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาการกีดทางเคมีนานมากขึ้น ส่งผลให้เกิดความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างเกิดขึ้นที่บริเวณช่วงล่างของร่องลึกที่ได้จากการกีดทางเคมี เนื่องจากความไม่สมดุลของสารละลายกัณฑ์ก่อน ความสามารถในการแพร่เข้าสู่ร่องลึกการกีดของสารละลายกัณฑ์ก่อนยากมากขึ้น และการเปลี่ยนแปลงขนาดของโลหะทองที่ใช้ช่วยในการทำปฏิกิริยา

ข้อสรุปที่ 5 สารละลายกัณฑ์ก่อนผสมระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดไฮโดรฟลูออริก ถึงแม้ว่าจะมีค่าความเข้มข้นที่ไม่สมดุลกันตามปฏิกิริยาการกีดทางเคมี แต่สามารถให้โครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบได้ โดยสารละลายกัณฑ์ก่อนที่มีอัตราส่วนโมลาริตีที่เกินจุดสมดุลมาก (อัตราส่วนโมลาริตีที่ 0.8) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงโดยเพิ่มความเข้มข้นจะมีช่วงเวลาที่ใช้ในการสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบได้น้อยกว่า เมื่อเทียบกับสารละลายกัณฑ์ก่อนผสมที่มีอัตราส่วนโมลาริตีที่จุดสมดุลหรือต่ำกว่าจุดสมดุล

ข้อสรุปที่ 6 การเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ส่งผลต่อความเป็นรูพรุนและความขรุขระของพื้นผิวของเส้นลวดนาโนซิลิกอน โดยการเพิ่มปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะเพิ่มความเป็นรูพรุนและความขรุขระของพื้นผิวมากขึ้น ในทางตรงกันข้าม การเพิ่มกรดไฮโดรฟลูออริกจะทำให้ความเป็นรูพรุนและความขรุขระของพื้นผิวดำลง เนื่องจากบดบังการเข้าทำปฏิกิริยาของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ทั้งนี้ในงานวิจัยนี้สามารถต่อยอดเพื่อนำไปสู่การประยุกต์ใช้ในการสร้างอุปกรณ์ต่าง ๆ ได้ เช่น

ฐานรองรับเซอร์เฟสเอนฮานด์รามาน (Surface Enhanced Raman Scattering Substrate, SERS)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่ลงนามไว้สำหรับการแข่งขันเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อคุณผู้ใดเพิ่มไปใช้ประโยชน์ในการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากในโครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนมีโครงสร้างของโลหะทองกระจายอยู่ สามารถใช้เป็นโครงสร้างที่ช่วยเพิ่มขยายสัญญาณรามานได้ โดยไม่ต้องทำการตกแต่งอนุภาคโลหะทองเพิ่มเติม และจากผลการทดลองดังกล่าวสามารถนำไปสู่การออกแบบและสร้างโครงสร้างนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบสูงได้จากการควบคุมลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโลหะ ค่าความเข้มข้นของสารละลายกัตกרון และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาการกัตกทางเคมี โดยใช้กระบวนการกัตกทางเคมีโดยใช้โลหะช่วยในการทำปฏิกิริยา ซึ่งเป็นวิธีการที่ใช้ต้นทุนต่ำ พลังงานน้อย ผลิตได้ในปริมาณมาก และสามารถพัฒนาต่อยอดไปสู่ภาคอุตสาหกรรมได้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บรรณานุกรม

- [1] McSweeney, W., Geaney, H. & O'Dwyer, C. "Metal-assisted chemical etching of silicon and the behavior of nanoscale silicon materials as Li-ion battery anodes", *Nano Research*, 8, 1395–1442, 2015.
- [2] Syu, H. J., Shiu, S. C. & Lin, C. F. "Silicon nanowire/organic hybrid solar cell with efficiency of 8.40%", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98, 267–272, 2012.
- [3] Huang, J.-A. et al. "Ordered Ag/Si nanowires array: wide-range surface-enhanced Raman spectroscopy for reproducible biomolecule detection", *Nano Letters*, 13, 5039–5045, 2013.
- [4] Brahiti, N., Hadjersi, T., Menari, H., Amirouche, S. & El Kechai, O. "Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by metal-modified silicon nanowires", *Materials Research Bulletin*, 62, 30–36, 2015.
- [5] Saddiqi, N., Javed, H., Islam, M. & Ghauri, K. "A Review on Synthesis of Silicon Nanowires by Laser Ablation", *Chemistry and Materials Research*, 6, 76–86, 2014.
- [6] Tuan, H. Y., Lee, D. C., Hanrath, T. & Korgel, B. a. "Catalytic solid-phase seeding of silicon nanowires by nickel nanocrystals in organic solvents", *Nano Letters*, 5, 681–684, 2005.
- [7] Hsu, C. M., Connor, S. T., Tang, M. X. & Cui, Y. "Wafer-scale silicon nanopillars and nanocones by Langmuir-Blodgett assembly and etching", *Applied Physics Letters*, 93, 2006–2009, 2008.
- [8] Juhasz, R., Elfstrom, N., Linnros, J., Elfström, N. & Linnros, J. "Controlled Fabrication of Silicon Nanowires by Electron Beam Lithography and Electrochemical Size Reduction", *Nano Letters*, 5, 275–280, 2004.
- [9] Huang, Z., Geyer, N., Werner, P., de Boor, J. & Gösele, U. "Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review", *Advanced Materials*, 23, 285–308, 2011.
- [10] Chen, L. I. N., Lu, W. E. I. & Lieber, C. M. "Semiconductor Nanowire Growth and Integration". *RSC Smart Materials*, 1-53, 2015.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [11] Wang, F., Wayman, V. L., Loomis, R. a. & Buhro, W. E. "Solution-liquid-solid growth of semiconductor quantum-wire films", *ACS Nano*, 5, 5188–5194, 2011.
- [12] Hanrath, T. & Korgel, B. a. "Supercritical fluid-liquid-solid (SFLS) synthesis of Si and Ge nanowires seeded by colloidal metal nanocrystals", *Advanced Materials*, 15, 437–440, 2003.
- [13] Lensch-Falk, J. L., Hemesath, E. R., Perea, D. E. & Lauhon, L. J. "Alternative catalysts for VSS growth of silicon and germanium nanowires", *Journal of Materials Chemistry*, 19, 849, 2009.
- [14] Schmidt, V., Wittemann, J. V., Senz, S. & Gösele, U. "Silicon nanowires: A review on aspects of their growth and their electrical properties", *Advanced Materials*, 21, 2681–2702, 2009.
- [15] Harada, Y., Li, X., Bohn, P. W. & Nuzzo, R. G. "Catalytic amplification of the soft lithographic patterning of Si. Nonelectrochemical orthogonal fabrication of photoluminescent porous Si pixel arrays", *Journal of the American Chemical Society*, 123, 8709–8717, 2001.
- [16] Chartier, C., Bastide, S. & Lévy-Clément, C. "Metal-assisted chemical etching of silicon in HF–H₂O₂", *Electrochimica Acta*, 53, 5509–5516, 2008.
- [17] Peng, K. et al. "Fabrication of single-crystalline silicon nanowires by scratching a silicon surface with catalytic metal particles", *Advanced Functional Materials*, 16, 387–394, 2006.
- [18] Yae, S., Morii, Y., Fukumuro, N. & Matsuda, H. "Catalytic Activity of Noble Metals for Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon", *Nanoscale Research Letters*, 7, 352, 2012.
- [19] Yae, S., Tashiro, M., Abe, M., Fukumuro, N. & Matsuda, H. "High Catalytic Activity of Palladium for Metal-Enhanced HF Etching of Silicon", *Journal of The Electrochemical Society*, 157, 90-93, 2010.
- [20] Li, L., Zhao, X. & Wong, C.-P. "Deep etching of single- and polycrystalline silicon with high speed, high aspect ratio, high uniformity, and 3D complexity by electric bias-attenuated metal-assisted chemical etching (EMaCE)", *ACS applied materials & interfaces*, 6, 16782–91, 2014.

- [21] Geyer, N. et al., "Model for the mass transport during metal-assisted chemical etching with contiguous metal films as catalysts", *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 13446–13451, 2012.
- [22] Fang, H., Li, X., Song, S., Xu, Y. & Zhu, J, "Fabrication of slantingly-aligned silicon nanowire arrays for solar cell applications", *Nanotechnology*, 19, 255703-255711, 2008.
- [23] Huang, Z. et al. "Ordered arrays of vertically aligned [110] silicon nanowires by suppressing the crystallographically preferred <100> etching directions", *Nano Letters*. 9, 2519–2525, 2009.
- [24] Huang, Z. et al., "Oxidation Rate Effect on the Direction of Metal-Assisted Chemical and Electrochemical Etching of Silicon", *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 10683–10690, 2010.
- [25] Zhang, M. L. et al. "Preparation of large-area uniform silicon nanowires arrays through metal-assisted chemical etching", *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 4444–4450, 2008.
- [26] Mikhael, B. et al. "New silicon architectures by gold-assisted chemical etching", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 3, 3866–3873, 2011.
- [27] Zhong, X., Qu, Y., Lin, Y. C., Liao, L. & Duan, X. "Unveiling the formation pathway of single crystalline porous silicon nanowires", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 3, 261–270, 2011.
- [28] Li, S. et al. "Fabrication of porous silicon nanowires by MACE method in HF/H₂O₂/AgNO₃ system at room temperature", *Nanoscale research letters*, 9, 196, 2014.
- [29] Balasundaram, K. et al., "Porosity control in metal-assisted chemical etching of degenerately doped silicon nanowires", *Nanotechnology*, 23, 305304, 2012.
- [30] Cheng, S. L., Chung, C. H. & Lee, H. C. "A Study of the Synthesis, Characterization, and Kinetics of Vertical Silicon Nanowire Arrays on (001) Si Substrates", *Journal of The Electrochemical Society*, 155, 711-714, 2008.
- [31] Huang, Z., Fang, H. & Zhu, J. "Fabrication of Silicon Nanowire Arrays with Controlled Diameter, Length, and Density", *Advanced Materials*, 19, 744–748. 2007.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [32] Huang, Z. et al. "Extended arrays of vertically aligned Sub-10 nm diameter [100] Si nanowires by metal-assisted chemical etching", *Nano Letters*, 8, 3046–3051, 2008.
- [33] Choi, W. K. et al., "Synthesis of silicon nanowires and nanofin arrays using interference lithography and catalytic etching", *Nano Letters*, 8, 3799–3802, 2008.
- [34] Fang, H., Wu, Y., Zhao, J. & Zhu, J., "Silver catalysis in the fabrication of silicon nanowire arrays", *Nanotechnology*, 17, 3768–3774, 2006.
- [35] Abouda-Lachiheb, M., Nafie, N. & Bouaicha, M. "The dual role of silver during silicon etching in HF solution", *Nanoscale Research Letters*, 7, 455, 2012.
- [36] Akin, M. S. et al., "Large area uniform deposition of silver nanoparticles through bio-inspired polydopamine coating on silicon nanowire arrays for practical SERS applications", *Journal of Materials Chemistry B*, 2, 4894-4900, 2014.
- [37] Zhang, T., Wu, S., Xu, J., Zheng, R. & Cheng, G. "High thermoelectric figure-of-merits from large-area porous silicon nanowire arrays", *Nano Energy*, 13, 433–441, 2015.
- [38] Han, H., Huang, Z. & Lee, W. "Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications", *Nano Today*, 9, 271–304, 2014.
- [39] Katiyar, A. K., Sinha, A. K., Manna, S. & Ray, S. K., "Fabrication of Si/ZnS Radial Nanowire Heterojunction Arrays for White Light Emitting Devices on Si Substrates", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6, 15007-15014, 2014.
- [40] Manna, S., Das, S., Mondal, S. P., Singha, R. & Ray, S. K., "High efficiency Si/CdS radial nanowire heterojunction photodetectors using etched Si nanowire templates", *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 7126–7133, 2012.
- [41] Peng, K.-Q., Wang, X., Li, L., Hu, Y. & Lee, S.-T., "Silicon nanowires for advanced energy conversion and storage", *Nano Today*, 8, 75–97, 2013.
- [42] Kim, J. et al., "Graphene/Si-nanowire heterostructure molecular sensors", *Scientific Reports*, 4, 1–5, 2014.
- [43] Chen, X., Zhang, J., Wang, Z., Yan, Q. & Hui, S., "Humidity sensing behavior of silicon nanowires with hexamethyldisilazane modification", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 156, 631–636, 2011.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [44] Qi, S., Yi, C., Ji, S., Fong, C.-C. & Yang, M, "Cell Adhesion and Spreading Behavior on Vertically Aligned Silicon Nanowire Arrays", ACS Applied Materials & Interfaces, 1, 30–34, 2009.
- [45] Weisse, J. M., Lee, C. H., Kim, D. R. & Zheng, X., "Fabrication of flexible and vertical silicon nanowire electronics", Nano Letters, 12, 3339–3343, 2012.
- [46] Huang, Z., Zhong, P., Wang, C., Zhang, X. & Zhang, C., "Silicon nanowires/reduced graphene oxide composites for enhanced photoelectrochemical properties", ACS Applied Materials & Interfaces, 5, 1961–1966, 2013.
- [47] Scientific & Analytical Instruments) (ออนไลน์) เข้าถึงได้เมื่อ พฤศจิกายน 2558 สามารถเข้าถึงได้จาก <http://sainanotech.com/rf-and-dc-sputtering-system.php>
- [48] Encyclopedia Britannica (ออนไลน์) เข้าถึงได้เมื่อ พฤศจิกายน 2558 สามารถเข้าถึงได้จาก <http://global.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>
- [49] Testing and Trials (ออนไลน์) เข้าถึงได้เมื่อ พฤศจิกายน 2558 สามารถเข้าถึงได้จาก <http://binocular.net/principle-of-electron-microscope/>
- [50] Principle of Electron Microscope (ออนไลน์) เข้าถึงได้เมื่อ พฤศจิกายน 2558 สามารถเข้าถึงได้จาก <http://global.britannica.com/technology/transmission-electron-microscope>
- [51] Testing and Trials (ออนไลน์) เข้าถึงได้เมื่อ พฤศจิกายน 2558 สามารถเข้าถึงได้จาก <http://epimtg.blogspot.com/2012/12/energydispersive-x-ray-spectroscopy-edx.html>
- [52] R.W. Oleslanski, A.B. Gokhale, and G.J. Abbaschian, "The Ag-Si (Silver-Silicon) System", Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 10, 635-640, 1989.
- [53] Megouda, N., Hadjersi, T., Piret, G., Boukherroub, R. & Elkechai, O. "Au-assisted electroless etching of silicon in aqueous HF/H₂O₂ solution", Appl. Surf. Sci. 255, 6210–6216 (2009).

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก กระบวนการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนโดยใช้โปรแกรม ImageJ Processing

ภาคผนวก ข กระบวนการวิเคราะห์ช่วงความถี่ของการกีดทางเคมีของโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบและความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบโดยภาพถ่าย FE-SEM



ภาคผนวก ก

กระบวนการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโน
ซิลิกอนโดยใช้โปรแกรม ImageJ Processing

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก กระบวนการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนโดยใช้โปรแกรม ImageJ Processing

ในภาคผนวกจะทำการแสดงรายละเอียดเพิ่มเติมเกี่ยวกับกระบวนการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนโดยใช้โปรแกรม ImageJ Processing และการวัดความลึกของช่วงบริเวณที่เกิดความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมี โดยมีรายละเอียดดังนี้

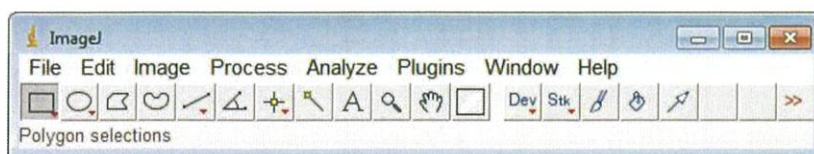
โปรแกรม ImageJ Processing เป็นโปรแกรมที่สามารถช่วยวิเคราะห์ได้หลาย ๆ เทคนิค ซึ่งเทคนิคที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือการวัดเปอร์เซ็นต์ปกคลุมของพื้นที่ที่มีความต่างสีกันในโทนขาวดำ (Threshold mode) โดยจะยกตัวอย่างภาพถ่าย FE-SEM (Top view) ของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่สร้างโดยใช้ฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนา 3 นาโนเมตร ช่วยในการทำปฏิกิริยา ของเงื่อนไซที่ใช้สารละลาย $p(0.9)^{4,8}$ เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที เป็นภาพตัวอย่างที่ใช้แสดงกระบวนการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอน โดยแสดงภาพถ่าย FE-SEM ของเส้นลวดนาโนซิลิกอน ตัวอย่างดังนี้



ภาพแสดงภาพถ่าย FE-SEM ของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่สร้างโดยใช้ฟิล์มโลหะทองที่ค่าความหนา 3 นาโนเมตร ช่วยในการทำปฏิกิริยา ของเงื่อนไซที่ใช้สารละลาย $p(0.9)^{4,8}$ เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที ซึ่งจะใช้เป็นตัวอย่างในการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอน

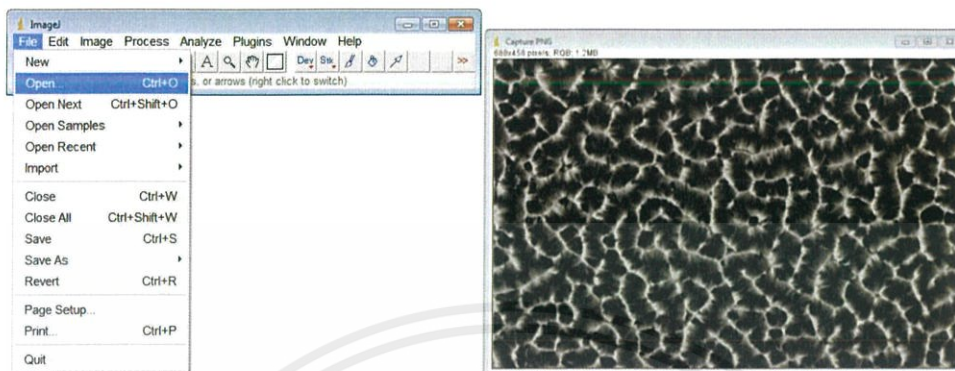
โดยในการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนนั้นจะมีขั้นตอนดังนี้

1. เปิดโปรแกรม ImageJ Processing ขึ้นมา ซึ่งจะแสดงหน้าต่างโปรแกรม ดังภาพ

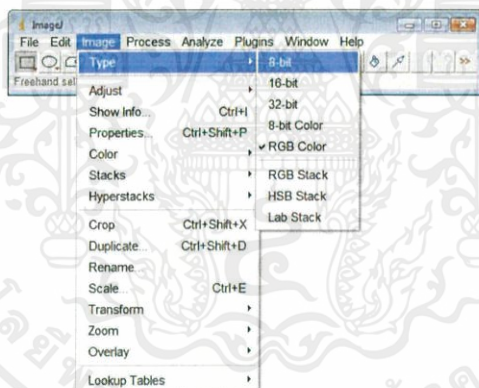


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ทำการเปิดภาพถ่าย FE-SEM ที่ จะทำการวิเคราะห์โดยคลิกเลือก File -> Open -> เลือกไฟล์ ภาพถ่ายที่ต้องการวิเคราะห์ โดยแสดงขั้นตอนและผลลัพธ์ ดังภาพ

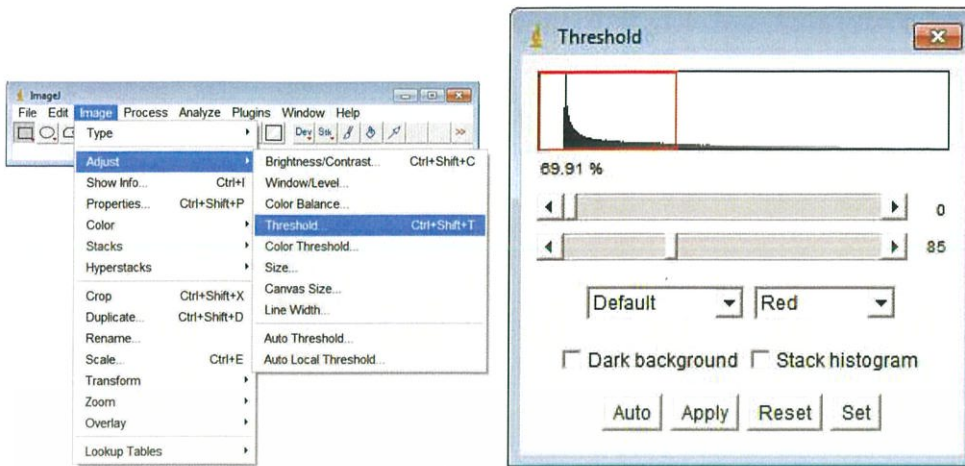


3. ในขั้นตอนต่อมาทำการปรับภาพให้เป็นคุณภาพ 8 bit โดยการเลือกที่แถบเครื่องมือ Image -> Type -> 8-bit โดยแสดงขั้นตอน ดังภาพ



4. จากนั้นทำการเข้าสู่โหมด Threshold โดยเลือกที่แถบเครื่องมือ Image -> Adjust -> Threshold โดยแสดงขั้นตอนและผลลัพธ์ ดังภาพ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



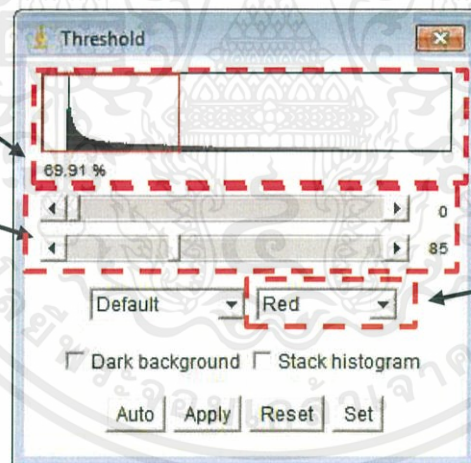
5. เมื่อเข้าสู่โหมด Threshold ที่บานหน้าต่างที่ขึ้นมาจะเป็นหน้าต่างที่ใช้ในการปรับการเลือกพื้นที่ปกคลุมของภาพ โดยแถบเลื่อน 2 แถบ จะทำกรอบคลุมพื้นที่ตามโทนสี และภาพนั้นสามารถแสดงเป็นโหมดสีได้ คือ สีแดง-ดำ (Red) สีขาว-ดำ (B&W) หรือเขียว-น้ำเงิน (Under/Over) โดยทำการปรับได้ตามต้องการ ดังภาพ (ซึ่งในที่นี้จะใช้สีแดง)

โทนสีที่แสดงเป็นสัดส่วน

เปอร์เซ็นต์ในภาพที่เลือก

แถบเลื่อนสำหรับเลือกโทน

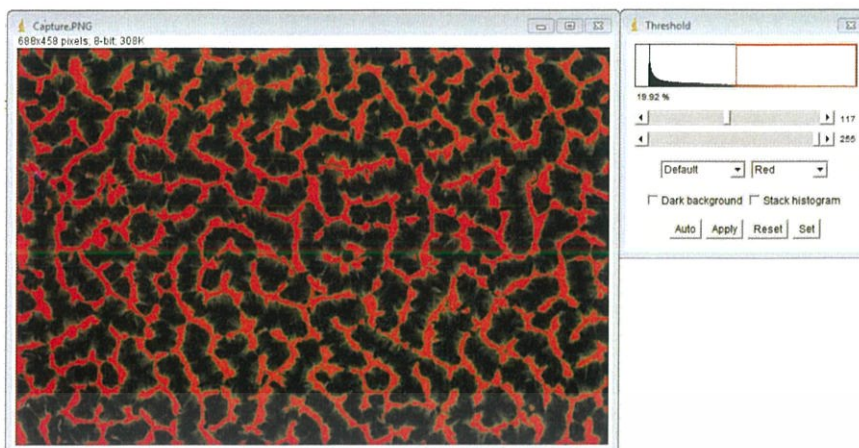
สีในภาพ



บานหน้าต่างปรับเลือกโทนสี

6. ทำการปรับเลือกโทนสีโดยการครอบส่วนบริเวณที่เป็นสีขาวสว่างมากที่สุด โดยส่วนที่ขาวมากที่สุด ในภาพ FE-SEM นั้นจะเป็นส่วนที่แสดงถึงส่วนที่มีความสูงมากที่สุด ซึ่งเป็นบริเวณปลายของเส้นลวดนาโนซิลิกอน และทำการจดบันทึกค่าเปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอน แสดงดังภาพ ** สามารถใช้วิธีนี้วิเคราะห์ได้เนื่องจากโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิลิกอนนั้น มีความยาวที่สม่ำเสมอ เท่ากันตลอดทุกบริเวณ และมีลักษณะตั้งฉากกับฐานรองรับ (จากภาพถ่าย FE-SEM Cross section view)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



จากตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์จะเห็นได้ว่ามีเปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนอยู่ที่ 19.92 และทำตามขั้นตอนเดียวกันกับตัวอย่างเงื่อนไขอื่น โดยเลือกภาพที่มีกำลังขยายที่เท่ากันในการวิเคราะห์

ข้อดีและข้อเสียของการใช้กระบวนการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์พื้นที่ปกคลุมของเส้นลวดนาโนซิลิกอนด้วยโปรแกรม ImageJ Processing โหมด Threshold ตามทัศนะของผู้เขียน

ข้อดี	ข้อเสีย
โปรแกรม ImageJ Processing เป็น Freeware หรือโปรแกรมที่มีให้ดาวน์โหลดได้ โดยไม่ติดลิขสิทธิ์หรือค่าใช้จ่ายใด ๆ	เป็นการคำนวณที่เฝ้ามองความแตกต่างสีภาพของผู้ทำการวิเคราะห์เอง ซึ่งอาจทำให้มีการคลาดเคลื่อนได้ง่ายมาก
สามารถใช้เป็นแนวโน้มของผลการทดลอง เพื่อแสดงในลักษณะเชิงปริมาณได้	ข้อมูลมีค่าความน่าเชื่อถือน้อย เนื่องจากคลาดเคลื่อนได้ง่าย
มีขั้นตอนการวัดและวิเคราะห์ที่ไม่ซับซ้อนและให้ผลการวัดที่รวดเร็ว	ไม่สามารถใช้กับภาพที่มีโทนสีที่แตกต่างกันมากกว่า 2 โทนสีได้
ใช้ได้ดีกับภาพโทนสี 2 สี เช่นภาพ FE-SEM หรือ ภาพ TEM ซึ่งเป็นภาพหลักที่ใช้ในกระบวนการวิจัย	ใช้ได้เฉพาะกับภาพที่มีลักษณะพื้นผิวที่มีความสูงสม่ำเสมอตลอดทั้งพื้นผิว หรือมีความสูงแตกต่างกันเล็กน้อย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก ข

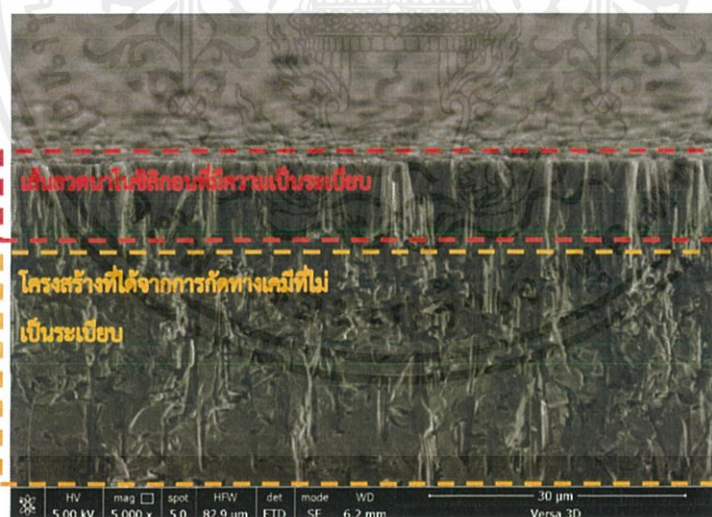
กระบวนการวิเคราะห์ช่วงความถี่ของการกักทางเคมีของ
โครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบและความยาวของเส้นลวดนาโน
ซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบโดยภาพถ่าย FE-SEM

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข กระบวนการวิเคราะห์ช่วงความลึกของการกัดทางเคมีของโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบและความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบ โดยภาพถ่าย FE-SEM

จากผลการทดลองการวิเคราะห์โครงสร้างเส้นลวดนาโนซิลิกอนที่ได้จากการกัดทางเคมีโดยใช้โลหะทองช่วยในการทำปฏิกิริยา ภายใต้เงื่อนไขการทดลองการปรับเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของสารละลายและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งจะพบว่าตลอดช่วงความยาวของเส้นลวดนาโนซิลิกอนในเงื่อนไข การใช้เวลาในการกัดทางเคมี 30 นาที ซึ่งทำการเพิ่มค่าความเข้มข้นของสารละลายกัดกร่อน $p(0.7)^{4.8}$, $p(0.75)^{4.8}$ (การเพิ่มค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์), $p(0.85)^{6.8}$, $p(0.9)^{10.8}$ (การเพิ่มค่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก), และเวลาในการทำปฏิกิริยาการกัดทางเคมีโดยใช้สารละลาย $p(0.9)^{10.8}$ ที่มากกว่า 15 นาที มีการเกิดช่วงความลึกที่เป็นโครงสร้างที่มีความไม่เป็นระเบียบ โดยนิยาม ช่วงความลึกของโครงสร้างที่มีความไม่เป็นระเบียบ คือ ความลึกของโครงสร้างที่เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะจากเส้นลวดนาโนซิลิกอนไปเป็นลักษณะโครงสร้างอื่น ๆ

แสดงลักษณะแต่ละช่วงความยาวของโครงสร้างที่ได้จากการกัดทางเคมี โดยใช้ตัวอย่างภาพ FE-SEM ของเงื่อนไขสารละลาย $p(0.9)^{10.8}$ ที่เวลา 30 นาที ดังนี้



จากภาพจะพบว่าตลอดช่วงความลึกที่ได้จากการกัดทางเคมีจะมีช่วงของความยาวเส้นลวดนาโนซิลิกอน และช่วงความลึกที่ไม่เป็นระเบียบของโครงสร้าง กล่าวคือเกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างจากเส้นลวดนาโนซิลิกอนเป็นโครงสร้างในลักษณะแตกต่างจากเดิม จากนั้นทำการวัดช่วงความยาวหรือความลึกของช่วงโครงสร้างมาทำการพล็อตกราฟเพื่อแสดงผลการทดลอง ในตอนที่ 4.2 และ 4.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

- ชื่อ-นามสกุล : ชินฉันทย์ ปิ่นมิ่ง
- วัน เดือน ปี เกิด : 29 สิงหาคม 2536
- ที่อยู่ปัจจุบัน : 87 ซอยสายทิพย์ ถนนสุขุมวิท 56 แขวงบางจาก เขตพระโขนง กรุงเทพมหานคร
- ช่องทางติดต่อสื่อสาร : E-mail: Pattara_IDCMan@hotmail.com
เบอร์โทรศัพท์ : 0932173695
- กิจกรรมพิเศษ : เล่นเทควันโด และกีฬาแบดมินตัน
- ประวัติการศึกษา :
ชั้นประถมศึกษา โรงเรียนอนุบาลชลบุรี จังหวัดชลบุรี
ชั้นมัธยมศึกษา โรงเรียนชลราษฎรอำรุง จังหวัดชลบุรี
ชั้นปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุ นาโน วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร
- ประวัติการได้รับทุน :
1. ได้รับทุนการศึกษาประเภทเรียนดีของสหกรณ์ศาลยุติธรรม โดยมีผลการเรียนดีเฉลี่ยมากกว่า 3.5 ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2547 – 2557 โดยได้รับเป็นปีเว้นปี
2. ได้รับทุนการศึกษาประเภทนักศึกษาที่มีผลการเรียนดีเด่นเป็นอันดับหนึ่งของสาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ นาโน ปีพ.ศ.2556-2558
3. ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยโครงการสร้างปัญญาวิทย์ ผลิตนักเทคโนโลยี (Young Scientist and Technologist Programme, YSTP) ร่วมกับศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ
- ประวัติการทำงานวิจัย : 1. ผู้ช่วยนักวิจัยทำงานวิจัยในหัวข้อ Synthesis Carbon Nanotubes from natural oils precursor by Thermal Chemical Vapor Deposition ในห้องปฏิบัติการ Carbon Nanomaterial Research Laboratory ปี พ.ศ. 2557-2559

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. นำเสนอผลงานวิชาการในงานประชุมวิชาการ Siam Physics
Congress 2014

3. ฝึกงาน ณ ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์
และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ในช่วงเดือนมิถุนายน – สิงหาคม 2558



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้