



การพัฒนาเทคนิค Combustion Activation CVD สำหรับการเลือกพื้นที่  
สังเคราะห์ฟิล์มเพชร

THE DEVELOPMENT OF COMBUSTION ACTIVATION CVD TECHNIQUE  
FOR SELECTED AREA SYNTHESIS OF DIAMOND FILMS

โยธิน วงศ์ประเสริฐ  
YOTHIN WONGPRASERT

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า  
บัณฑิตวิทยาลัย  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ. 2549

ISBN 974-15-2129-4

**THE DEVELOPMENT OF COMBUSTION ACTIVATION CVD TECHNIQUE  
FOR SELECTED AREA SYNTHESIS OF DIAMOND FILMS**

**YOTHIN WONGPRASERT**

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
DOCTOR OF ENGINEERING IN ELECTRICAL ENGINEERING  
SCHOOL OF GRADUATE STUDIES  
KING MONGKUT 'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

**2006**

**ISBN 974-15-2129-4**

**COPYRIGHT 2006**

**SCHOOL OF GRADUATE STUDIES**

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การพัฒนาเทคนิค Combustion Activation CVD

สำหรับการเลือกพื้นที่สังเคราะห์ฟิล์มเพชร

นักศึกษา

นายโยชิน วงศ์ประเสริฐ

รหัสนักศึกษา

43060018

ปริญญา

วิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชา

วิศวกรรมไฟฟ้า

พ.ศ.

2549

อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์

รศ.ดร.วิสุทธิ จูติรุ่งเรือง

อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์ร่วม

Prof.Dr.Kazunori Sato

### บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้นำเสนอกระบวนการเลือกพื้นที่สังเคราะห์ฟิล์มเพชรด้วยวิธี Combustion Activation Chemical Vapor Deposition (CACVD) ด้วยก๊าซอะเซทิลีน( $C_2H_2$ )กับก๊าซออกซิเจน( $O_2$ )ที่ความดันบรรยากาศ จุดประสงค์หลักเพื่อพัฒนาเทคนิค CACVD สำหรับสังเคราะห์วัสดุสารกึ่งตัวนำเพื่อประยุกต์ใช้ในด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ผลการทดลองพบว่าการเตรียมผิวหน้าของฐานรองซิลิคอนจากวิธีต่างกันจะเป็นปัจจัยสำคัญในการนิวคลีเอชัน (Nucleation) และอัตราการนิวคลีเอชัน ของผลึกเพชรด้วยวิธี CACVD บนซิลิคอน(Silicon) ซิลิคอนขัดด้วยผงเพชร ซิลิคอนไดออกไซด์และซิลิคอนไดออกไซด์ขัดด้วยผงเพชร มีค่าแตกต่างกันอย่างมาก ซิลิคอนขัดด้วยเทคนิคอัลตราโซนิคในผงเพชรและซิลิคอนไดออกไซด์ได้นำมาเป็นวัสดุที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นวัสดุป้องกันและเลือกการเกิดนิวคลีเอชัน โดยผลของการสังเคราะห์จะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM) และ เทคนิค Raman spectroscopy นอกจากนั้นยังได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มเพชรที่ได้จากวิธีการสังเคราะห์นี้

<b>Thesis Title</b>	The Development of Combustion Activation CVD Technique for Selected Area Synthesis of Diamond Films.
<b>Student</b>	Mr. Yothin Wongprasert
<b>Student ID.</b>	43060018
<b>Degree</b>	Doctor of Engineering
<b>Programme</b>	Electrical Engineering
<b>Year</b>	2006
<b>Thesis Advisor</b>	Assoc.Prof.Dr.Wisut Titiroongruang
<b>Thesis Co-advisor</b>	Prof.Dr.Kazunori Sato

### **ABSTRACT**

This thesis presents the technique of selected area synthesis of diamond films using combustion activation chemical vapor deposition (CACVD) by acetylene ( $C_2H_2$ ) and oxygen ( $O_2$ ) gas at atmospheric pressure. The main point of thesis is the development of CACVD technique for synthesized semiconductor material which is developed for application in electronics devices. The surface nucleation of substrate was studied by using surface pretreatment. The resulting of surface nucleation, silicon polished diamond powder, silicon dioxide and silicon dioxide polished diamond powder, are very different. For the pattern fabrication, silicon dioxide mask technique was used for nucleated diamond protection, but silicon polished by diamond powder in ultrasonic technique was used for nucleated diamond generation. The synthesized diamond films can be studied by Scanning Electron Microscope and Raman spectroscopy. The electrical properties of diamond film were studied.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จอย่างสมบูรณ์ได้ ผู้วิจัยขอขอบพระคุณอาจารย์ผู้ควบคุม วิทยานิพนธ์ รศ.ดร.วิสุทธิ์ ฐิติรุ่งเรือง ที่ให้แนวความคิด คำปรึกษา อย่างดี ขอขอบพระคุณอาจารย์ ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์ร่วม Prof.Dr.Kazunori Sato ภาควิชาอิเล็กทรอนิกส์ มหาวิทยาลัยโตไก ประเทศญี่ปุ่น สำหรับคำแนะนำทางวิชาการ คำปรึกษา แนวความคิดที่เป็นประโยชน์อย่างมาก ตลอดจนดูแลอย่างดีขณะที่ทำงานวิจัยที่ภาควิชาอิเล็กทรอนิกส์ มหาวิทยาลัยโตไก ประเทศญี่ปุ่น

ขอขอบพระคุณกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รศ.ดร.สมเกียรติ สุภเดช รศ.ดร.ทรงพล กาญจนชูชัย และ ดร.อัมพร โพธิ์ไธ สำหรับคำแนะนำและความรู้เพิ่มเติมต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์ อย่างยิ่ง และขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.สุรศักดิ์ เนียมเจริญ ที่ให้คำแนะนำ และความอนุเคราะห์ในการ ทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ ดร.สัญญา คุณขาว มหาวิทยาลัยศรีปทุม ที่ให้ความช่วยเหลือและให้คำปรึกษา การวัดคุณสมบัติทางแสง รวมทั้งเจ้าหน้าที่ทุกท่านของศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ที่ให้ความช่วยเหลือ มาโดยตลอด

ท้ายที่สำคัญที่สุด ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ พี่ๆทุกคนที่ให้การ สนับสนุนและเป็นกำลังใจอย่างที่สุดในการศึกษาที่ยาวนานครั้งนี้มาโดยตลอด.

โยธิน วงศ์ประเสริฐ

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา.....	2
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	3
1.4 ส่วนประกอบวิทยานิพนธ์.....	3
บทที่ 2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มเพชร.....	5
2.1 การวิเคราะห์ด้วย Scanning Electron Microscope (SEM).....	5
2.2 การวิเคราะห์ด้วย Raman spectroscopy.....	6
2.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	9
2.4 การวิเคราะห์ด้วย Seebeck effect.....	10
2.5 สรุป.....	11
บทที่ 3 การสังเคราะห์ฟิล์มเพชรบนฐานรอง.....	13
3.1 บทนำ.....	13
3.2 การเตรียมชิ้นงาน.....	13
3.3 การทดลอง.....	15
3.3.1 การสังเคราะห์บนฐานรองชนิดเดียว.....	15
3.3.2 การสังเคราะห์บนฐานรองต่างชนิดกัน.....	33
3.3.3 การสังเคราะห์ฟิล์มเพชรเฉพาะที่.....	43
3.4 สรุป.....	54

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 การศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มเพชร.....	55
4.1 บทนำ.....	55
4.2 คุณสมบัติภายใต้อุณหภูมิสูง.....	56
4.3 คุณสมบัติทางไฟฟ้า.....	60
4.4 คุณสมบัติการตอบสนองทางแสง.....	68
4.5 สรุป.....	80
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	82
บรรณานุกรม.....	83
ภาคผนวก.....	89
ภาคผนวก ก การเตรียมชุดเครื่องมือในการสังเคราะห์และกระบวนการเตรียมฐานรอง.....	90
ภาคผนวก ข คุณสมบัติของฟิล์มเพชร.....	102
ภาคผนวก ค ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่.....	111
ประวัติผู้เขียน.....	138

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1	เปรียบเทียบการสังเคราะห์เพชรด้วยวิธี CVD ต่างๆ..... 2
1.2	เปรียบเทียบค่าความหนาแน่นการนิวคลีเอชันของเพชรจากการเตรียมพื้นผิวฐานรองด้วยวิธีต่าง ๆ..... 3
2.1	ค่ายอดของ Raman spectrum ที่สัมพันธ์กับพันธะชนิดต่าง ๆของคาร์บอน..... 8
2.2	ค่า Inter-planar spacing มาตรฐานของเพชรธรรมชาติ (ASTM6-675)..... 10
2.3	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Seebeck effect..... 11
3.1	สรุปเงื่อนไขการสังเคราะห์ฟิล์มเพชร..... 15
3.2	ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาในเปลวไฟ..... 18
3.3	ปริมาณก๊าซที่อัตราส่วนก๊าซออกซิเจนกับอะเซทิลีนต่างๆ..... 21
3.4	ผลของความหนาฟิล์มที่อัตราส่วนก๊าซออกซิเจนกับอะเซทิลีนต่างๆ..... 21
3.5	ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาที่ผิวซิลิคอน..... 24
3.6	ผลของอุณหภูมิฐานรองกับขนาดผลึกเพชร..... 25
3.7	ค่า Inter-planar spacing ของเพชรสังเคราะห์..... 30
3.8	ผลของความหนาฟิล์มที่อัตราการไหลของก๊าซออกซิเจนและอะเซทิลีนต่างๆ..... 31
3.9	ปริมาณก๊าซที่อัตราการไหลของก๊าซต่างๆ..... 31
3.10	ผลของความหนาฟิล์มเพชรที่เวลาสังเคราะห์ต่างๆ..... 32
3.11	ปริมาณก๊าซที่เวลาสังเคราะห์ต่างๆ..... 32
3.12	ความหนาแน่นการนิวคลีเอชันของผิวหน้าด้วยวิธีต่างๆ..... 34
3.13	เงื่อนไขการสังเคราะห์ด้วยวิธี CACVD..... 54
4.1	ค่าความต้านทานของชั้นความนำไฟฟ้าที่ได้จากการสังเคราะห์ตามเงื่อนไขต่างๆ..... 62
4.2	ค่าแรงดันพันธันท์ $V_{pt}$ (V) ของชั้นความนำไฟฟ้าที่ได้จากการสังเคราะห์ตามเงื่อนไข... 64
4.3	ค่าความหนาของชั้นความนำไฟฟ้าที่ได้จากการสังเคราะห์ตามเงื่อนไขต่าง ๆ..... 65
4.4	ค่าพิคัดความต้านทานของชั้นความนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิและเวลาการไฮโดรเจนเทอมิเนทต่าง ๆ..... 67
4.5	ค่าความหนาแน่นประจุโฮลของชั้นความนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิและเวลาการไฮโดรเจนเทอมิเนทต่าง ๆ..... 67

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	แผนภาพการทำงานของ SEM..... 6
2.2	แผนภาพการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น..... 7
2.3	แผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์บนระนาบของผลึก..... 9
2.4	แผนภาพการวิเคราะห์ด้วยปรากฏการณ์ Seebeck..... 11
3.1	กระบวนการเตรียมฐานรอง..... 14
3.2	ภาพถ่ายจาก SEM และค่า Raman spectrum ของ (a) เปลวไฟชั้นกลาง (b) เปลวไฟชั้นนอกที่อัตราส่วนก๊าซ 0.95 โดยปริมาตร อัตราการไหลก๊าซออกซิเจน 285 cc/min และอะเซทิลีน 300 cc/min บนฐานรองซิลิคอนขัดมัน อุณหภูมิฐานรอง 800 °C และเวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที..... 16
3.3	แผนภาพลักษณะเปลวที่ออกซิเจนกับอะเซทิลีน เท่ากับ 0.95 ..... 17
3.4	ภาพถ่ายจาก SEM และค่า Raman spectrum ของอัตราส่วนก๊าซ (a) < 0.70 % โดยปริมาตร (b) 0.70-0.80 % โดยปริมาตร, (c) 0.85% โดยปริมาตร, (d) 0.90 % โดยปริมาตร และ(e) 0.95%โดยปริมาตรที่ อัตราการไหลก๊าซ อะเซทิลีน 300 cc/min บนฐานรองซิลิคอนขัดมัน เปลวไฟชั้นกลาง อุณหภูมิฐานรอง 800 °C และเวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที..... 19
3.5	ความสัมพันธ์ระหว่างก๊าซในปฏิกิริยากับอัตราการโตและคุณภาพของผลึกเพชร..... 22
3.6	ภาพถ่ายจาก SEM และค่า Raman spectrum ของอุณหภูมิฐานรอง (a) 500°C, (b) 560°C, (c) 1,000°C and (d) 1,330°C ที่อัตราส่วนก๊าซ 0.95 โดยปริมาตร อัตราการไหลก๊าซออกซิเจน 285 cc/min และอะเซทิลีน 300cc/min บนฐานรองซิลิคอนขัดมัน เปลวไฟชั้นกลาง และเวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที..... 23
3.7	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิฐานรองกับคุณภาพและขนาดของผลึก..... 25
3.8	ภาพถ่ายจาก SEM, X-ray diffractionและค่า Raman spectrum ของอุณหภูมิฐานรอง 520 - 820°C ที่อัตราส่วนก๊าซ 0.95 โดยปริมาตร อัตราการไหลก๊าซออกซิเจน 285 cc/min และอะเซทิลีน 300 cc/min บนฐานรองซิลิคอนขัดมันด้วยครีมเพชรขนาด 0.25 $\mu\text{m}$ เปลวไฟชั้นกลาง และเวลาในการสังเคราะห์ 20 นาที..... 26

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า	
3.10	ภาพถ่ายจาก SEM X-ray diffraction และค่า Raman spectrum ของอุณหภูมิจานารอง 900-1,040°C ที่อัตราส่วนก๊าซ 0.95 โดยปริมาตร อัตราการไหลก๊าซออกซิเจน 285 cc/min และอะเซทิลีน 300 cc/min บนจานรองซิลิคอนขัดมันด้วยครีมเพชรขนาด 0.25 $\mu\text{m}$ เปลวไฟชั้นกลาง และเวลาในการสังเคราะห์ 20 นาที.....	27
3.11	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิจานารองกับคุณภาพและระนาบของฟิล์มเพชร.....	28
3.12	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณก๊าซในปฏิกิริยา อัตราการโตและเวลาสังเคราะห์.....	33
3.13	ภาพถ่ายพื้นผิวของจานรองซิลิคอนที่ผ่านกระบวนการเตรียมจานรอง.....	34
3.14	ภาพถ่ายการเกิดนิวเคลียสบนพื้นผิวด่าง ๆ กัน เมื่อเวลาสังเคราะห์ 5 นาที.....	35
3.15	ภาพถ่ายการเกิดนิวเคลียสบนพื้นผิวด่าง ๆ กัน เมื่อเวลาสังเคราะห์ 10 นาที.....	36
3.16	ภาพถ่ายการเกิดนิวเคลียสบนพื้นผิวด่าง ๆ กัน เมื่อเวลาสังเคราะห์ 15 นาที.....	37
3.17	ภาพถ่ายฟิล์มเพชรที่สังเคราะห์บนจานรองต่างชนิดกัน ใช้เวลาสังเคราะห์ 5 นาที.....	38
3.18	ภาพถ่ายฟิล์มเพชรที่สังเคราะห์บนจานรองต่างชนิดกัน ใช้เวลาสังเคราะห์ 10 นาที.....	39
3.19	ภาพถ่ายฟิล์มเพชรที่สังเคราะห์บนจานรองต่างชนิดกัน ใช้เวลาสังเคราะห์ 15 นาที.....	39
3.20	ภาพถ่ายฟิล์มเพชรที่สังเคราะห์บนจานรองต่างชนิดกัน ใช้เวลาสังเคราะห์ 20 นาที.....	40
3.21	ภาพถ่ายฟิล์มเพชรที่ใช้ซิลิคอนไดออกไซด์ความหนาต่างๆที่เวลาสังเคราะห์ 15 นาที ..	41
3.22	ภาพถ่ายตัวอย่างลวดลายที่ใช้ในการทดลอง.....	43
3.23	ภาพถ่ายจานรองที่เตรียมสำหรับการสังเคราะห์เฉพาะที่.....	44
3.24	ภาพถ่ายผลการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรเฉพาะที่ใช้เวลาสังเคราะห์ 5 นาที.....	45
3.25	ภาพถ่ายผลการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรเฉพาะที่ใช้เวลาสังเคราะห์ 10 นาที.....	46
3.26	ภาพถ่ายผลการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรเฉพาะที่ใช้เวลาสังเคราะห์ 15 นาที.....	47
3.27	ภาพถ่ายผลการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรเฉพาะที่ใช้เวลาสังเคราะห์ 20 นาที.....	48
3.28	ภาพถ่ายระยะห่างระหว่างลวดลายของฟิล์มเพชร.....	49
3.29	ภาพถ่ายระยะห่างใกล้ที่สุดระหว่างลวดลายของฟิล์มเพชร.....	49
3.30	ภาพถ่ายมุมของลวดลายฟิล์มเพชร.....	50
3.31	ภาพถ่ายลวดลายอักษรของลวดลายฟิล์มเพชร.....	50
3.32	ภาพถ่ายขนาดความกว้างต่ำสุดของฟิล์มเพชร.....	50
3.33	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์มซิลิคอนไดออกไซด์และเวลาสังเคราะห์.....	51
3.34	ภาพถ่ายตัวอย่างของลวดลายฟิล์มเพชรสร้างในอุณหภูมิสูงเกินไป.....	52

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า	
3.35	ภาพถ่ายแสดงข้อผิดพลาดของลวดลายฟิล์มเพชรเนื่องจากกระเจกต้นแบบ.....	52
3.36	ภาพถ่ายความผิดพลาดของลวดลายฟิล์มเพชรจากกระบวนการเตรียมพื้นผิวฐานรอง....	53
3.37	ภาพถ่ายความผิดพลาดจากการเปิดช่องซิลิคอน ไดออกไซด์.....	53
3.38	ภาพถ่ายลวดลายฟิล์มเพชรที่เกิดจากการซิลิคอน ไดออกไซด์บางเกินไป.....	53
4.1	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานของฟิล์มเพชรกับอุณหภูมิ.....	57
4.2	ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงความต้านทานมาตรฐานกับอุณหภูมิ.....	58
4.3	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานกับอุณหภูมิ.....	59
4.4	ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงความต้านทานมาตรฐานกับอุณหภูมิ.....	59
4.5	ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสแรงดันของชั้นความนำไฟฟ้าเมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรเจนเทอมิเนทที่อุณหภูมิ 500 °C.....	61
4.6	ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันของชั้นความนำไฟฟ้าเมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรเจนเทอมิเนทที่อุณหภูมิ 600 °C.....	61
4.7	ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันของชั้นความนำไฟฟ้าเมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรเจนเทอมิเนทที่อุณหภูมิ 700 °C.....	62
4.8	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานของชั้นความนำไฟฟ้ากับเวลาในการไฮโดรเจนเทอมิเนท.....	63
4.9	แผนภาพการวัดชิ้นงานตัวอย่างของชั้นความนำเพชร.....	
4.10	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของชั้นความนำไฟฟ้ากับเวลาในการไฮโดรเจนเทอมิเนท.....	66
4.11	แผนภาพกระบวนการเกิด โฮลในฟิล์มเพชร.....	66
4.12	ความสัมพันธ์ระหว่างการตอบสนองแสงที่ความยาวคลื่นแสงต่างๆของฟิล์มเพชร.....	68
4.13	แผนภาพการวัดชิ้นงานตัวอย่างผ่านซิลิคอนชนิดพี.....	69
4.14	ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่มีความหนา 160 280 และ 400 Å.....	70
4.15	ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันของฟิล์ม DLC แบบ Schottky emission.....	71
4.16	ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันของฟิล์ม DLC แบบ Frenkel – Poole emission.....	71
4.17	ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันของฟิล์ม DLC แบบ Tunnel or field emission..	72
4.18	ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันของฟิล์ม DLC แบบ SCLC emission.....	72

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันที่ความสัมพันธ์กับสมการการพังทลาย.....	73
4.20 แผนภาพการวัดชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านผิวซิลิคอน.....	73
4.21 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์ม DLC หน้า 43 Å.....	74
4.22 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์ม DLC หน้า 380 Å.....	75
4.23 แผนภาพแบบจำลองการตอบสนองแสงของ MIS.....	76
4.24 ความสัมพันธ์ระหว่างการตอบสนองแสงที่ความยาวคลื่นแสงต่างๆของซิลิคอน.....	77
4.25 แผนภาพตัวอย่างชิ้นงานซิลิคอนในโครงสร้างแบบ MSM.....	77
4.26 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสโฟโตกับตำแหน่งในแนวแกน X.....	78
4.27 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสโฟโตมาตรฐานกับระยะทางที่ความเข้มแสงต่างๆ.....	79
4.28 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสโฟโตกับระยะทางที่แรงดันไบอัสค่าต่างๆ.....	80

# บทที่ 1

## บทนำ

ในบทนี้จะกล่าวถึงความเป็นมาของปัญหาซึ่งเป็นเหตุผลในการทำวิจัยและได้กำหนดวัตถุประสงค์ ขอบเขตของงานวิจัยและส่วนประกอบวิทยานิพนธ์ไว้ดังนี้

### 1.1 ความเป็นมาของปัญหา

ในปัจจุบันอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้มีการพัฒนาอย่างรวดเร็ว ทำให้มีความต้องการใช้ในชีวิตประจำวันเพื่ออำนวยความสะดวก อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ส่วนใหญ่ในปัจจุบันใช้ซิลิคอน (Silicon) เป็นวัสดุพื้นฐานในการผลิต ด้วยเหตุผลนี้ทำให้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จึงมีขอบเขตการใช้ อย่างจำกัดด้วยสมบัติทางกายภาพ ไฟฟ้า และแสง จึงมีกลุ่มนักวิจัยหลายกลุ่มได้ศึกษาหาวัสดุที่สามารถนำมาใช้แทนซิลิคอน และวัสดุที่ได้รับความสนใจมากวัสดุหนึ่งได้แก่ คาร์บอน (Carbon) ซึ่งวัสดุคาร์บอนนี้มีโครงสร้างมีหลายแบบ เช่น  $sp^1$   $sp^2$  และ  $sp^3$  โครงสร้าง  $sp^3$  เป็นโครงสร้างแบบเพชร (Diamond structure) ซึ่งมีลักษณะเช่นเดียวกับซิลิคอน (Silicon) และเจอร์มาเนียม (Germanium) และเมื่อได้ทำการทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้ายังพบว่าเป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เช่นกัน[1-4]

ในการศึกษาคาร์บอนในโครงสร้างเพชรนั้นเริ่มต้นจากการใช้เพชรจากธรรมชาติเป็นวัสดุจึงทำให้ มีราคาแพงไม่คุ้มค่าในการนำไปใช้ได้จริง โดยต่อมาได้มีนักวิจัยได้ทำการสังเคราะห์เพชรขึ้น โดยศึกษาจากการเกิดตามธรรมชาติจะพบว่าเพชรเกิดจากคาร์บอนในที่มีอุณหภูมิและความดันสูง จึงได้ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คาร์บอนในรูปของแกรไฟต์อัดที่แรงดันประมาณ 1 ล้านปอนด์ต่อตารางนิ้วและให้ความร้อนประมาณ  $1800^{\circ}C$  (HTHP : High Temperature High Pressure) และได้มีการพัฒนาจนกระทั่งสามารถสังเคราะห์ได้ที่ความดันต่ำ (CVD : Chemical Vapor Deposition)[5-8] และในปัจจุบันการสังเคราะห์ที่ความดันต่ำที่ได้รับความสนใจอย่างแพร่หลายได้แก่ Hot filament CVD (HFCVD)[9], DC plasma CVD[10], DC plasma jet CVD[11-12], RF plasma CVD, Microwave plasma CVD[13-14], Electron cyclotron resonance microwave plasma CVD[15] และ Combustion activation CVD (CACVD)[16-24] และในวิทยานิพนธ์นี้ได้เลือกวิธี CACVD ในการสังเคราะห์

ในการสังเคราะห์ด้วยวิธี CVD นี้สามารถแบ่งได้หลายวิธีสามารถเปรียบเทียบได้ดังตารางที่ 1.1 ในวิทยานิพนธ์นี้ได้เลือกการสังเคราะห์แบบ CACVD เนื่องจากมีข้อได้เปรียบวิธีอื่น[25] ดังนี้

1. สามารถสังเคราะห์ในอากาศได้ ไม่ต้องใช้ Chamber และ ป้อนสุญญากาศ
2. อุปกรณ์หาง่ายราคาถูก

3. ไม่ใช้พลังงานไฟฟ้าขณะสังเคราะห์
4. มีอัตราการเกิดผลึกเร็ว
  - เพชรสูงสุดถึง 200  $\mu\text{m/h}$
  - ฟิล์มเพชร 100  $\mu\text{m/h}$  ค่าเฉลี่ยที่ 30-50  $\mu\text{m/h}$  และ
  - Diamond Like Carbon (DLC) 200-500  $\mu\text{m/h}$
5. สามารถสังเคราะห์ให้ได้ฟิล์มบริเวณกว้างได้
6. สามารถสร้างบนฐานรองที่เป็นส่วนโค้งได้

ในการสังเคราะห์ด้วยวิธี CACVD นี้เป็นวิธีที่เกิดขึ้นใหม่ยังไม่มีการศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรเช่น อัตราการเกิดของฟิล์มเพชร อัตราส่วนของก๊าซ อุณหภูมิของฐานรอง ชนิดของฐานรอง และอื่นๆ ในวิทยานิพนธ์นี้จะนำเสนอตัวแปรต่างๆที่มีต่อการเกิดของฟิล์มเพชร

ตารางที่ 1.1 เปรียบเทียบการสังเคราะห์เพชรด้วยวิธี CVD ต่างๆ[25]

Energy source	Typical ranges for growth parameters		
	Rate ( $\mu\text{m/h}$ )	Substrate temp ( $^{\circ}\text{C}$ )	Pressure (torr)
Hot filament	1 – 10	700-1,000	10-100
DC plasma	20	600-800	200
DC plasma jet	60	~1000	500-760
RF plasma	1-2	800-1,000	1-30
Microwave plasma	1-5	700 –1,000	5-100
Electron cyclotron resonance microwave plasma	-	400 - 600	< 10
Combustion activation	30 – 50	800- 1,000	760

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในงานวิจัยสรุปได้ดังนี้

- ศึกษาปรากฏการณ์การเกิดนิวคลีเอชันของเพชรด้วยวิธี CACVD บนฐานรองที่มีการเตรียมเพื่อการป้องกันและกระตุ้นการเกิดนิวคลีเอชัน

- ศึกษาวิธีการที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรเฉพาะที่และหาขีดจำกัดของการเกิดฟิล์มเพชรเฉพาะที่

- ศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มเพชรภายใต้ความร้อน สมบัติทางไฟฟ้า การตอบสนองทางแสง

### 1.3 ขอบเขตการวิจัย

การเกิดนิวคลีเอชันแบบรอยต่อเนื้อสารต่างชนิดกัน เช่น การเกิดฟิล์มเพชรบนฐานรองที่ไม่ใช่เพชร สถานะเริ่มต้นของการเกิดนิวคลีเอชันจะช้ามากอีกทั้งค่าความหนาแน่นในการนิวคลีเอชันยังต่ำ แต่ปัญหาดังกล่าวสามารถแก้ไขได้โดย การเตรียมพื้นผิวฐานรองให้มีความเหมาะสม เพื่อเร่งอัตราการนิวคลีเอชันและความหนาแน่นของการนิวคลีเอชันให้มีค่าเพิ่มขึ้น ความหนาแน่นการนิวคลีเอชันยังเป็นตัวกำหนดความหนาและขนาดของผลึก การเชื่อมต่อระหว่างผลึกเพชร การยึดเกาะกับฐานรองผิวหน้า และ ความสม่ำเสมอของฟิล์มที่ได้ โดยทั่วไปความหนาแน่นของการนิวคลีเอชันมีค่าสูงจะทำให้ผิวหน้าของฟิล์มที่ได้มีความเรียบ

จากการทดลองศึกษาถึงผลจากการนิวคลีเอชันของเพชรบนฐานรองที่ไม่ใช่เพชรด้วยวิธีการเตรียมพื้นผิวฐานรองต่างๆ กัน พบว่าความหนาแน่นของ การนิวคลีเอชันมีค่าตั้งแต่  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  (บนฐานรองที่ไม่มีกรเตรียมพื้นผิว) จนถึง  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (บนฐานรองที่เตรียมพื้นผิวด้วยการขัด) ซึ่งผลของการนิวคลีเอชันบนพื้นผิวดังกล่าวนำมาใช้เป็นแนวทางสำหรับการเลือกใช้วิธีการต่างๆ ในการเตรียมพื้นผิวดังตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 การเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นการนิวคลีเอชันของเพชรจากการเตรียมพื้นผิวฐานรองด้วยวิธีต่าง ๆ [25-27]

วิธีการเตรียม	ความหนาแน่นการเกิดนิวคลีเอชัน ( $\text{cm}^{-2}$ )
No pretreatment	$10^3-10^5$
Scratching	$10^6-10^{10}$
Ultrasonic scratching	$10^7-10^{11}$

โดยชิ้นงานตัวอย่างที่ได้จะนำไปวิเคราะห์ ขนาดของผลึก ความหนา ด้วยกล้องจุลทรรศน์และ SEM ส่วนระนาบของฟิล์มจะวิเคราะห์ด้วย XRD และใช้ Raman spectrum ในการยืนยันพันธของอะตอมคาร์บอนว่าเป็นโครงสร้างเพชรรวมถึงคุณภาพของฟิล์มเพชรด้วย ในการศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มจะศึกษาในสภาวะอุณหภูมิสูงและความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดัน

### 1.4 ส่วนประกอบวิทยานิพนธ์

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้นำเสนองานวิจัยการสังเคราะห์ฟิล์มเพชร โดยแบ่งเป็น 5 บทซึ่งมีส่วนประกอบพอสังเขปดังนี้

บทที่ 1 กล่าวถึงความเป็นมาของการสังเคราะห์ฟิล์มเพชร ที่มาของปัญหา วัตถุประสงค์ของการศึกษา ขอบเขตงานวิจัย

บทที่ 2 กล่าวถึงทฤษฎีและเทคนิคของการวิเคราะห์คุณภาพของฟิล์มเพชรประกอบด้วย SEM XRD Raman spectroscopy และ Sebeck effect

บทที่ 3 กล่าวถึงการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรที่ค่าตัวแปรต่างๆ โดยพิจารณาจากความหนาแน่น การนิเวศอิเล็กทรอนิกส์บนฐานรองได้แก่ ซิลิคอน และซิลิคอนไดออกไซด์ ทั้งที่มีการเตรียมพื้นผิวและไม่มี การเตรียมพื้นผิว

บทที่ 4 กล่าวถึงการศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มภายใต้อุณหภูมิสูง คุณสมบัติทางไฟฟ้าและ คุณสมบัติการตอบสนองทางแสง

บทที่ 5 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

## บทที่ 2

### การวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มเพชร

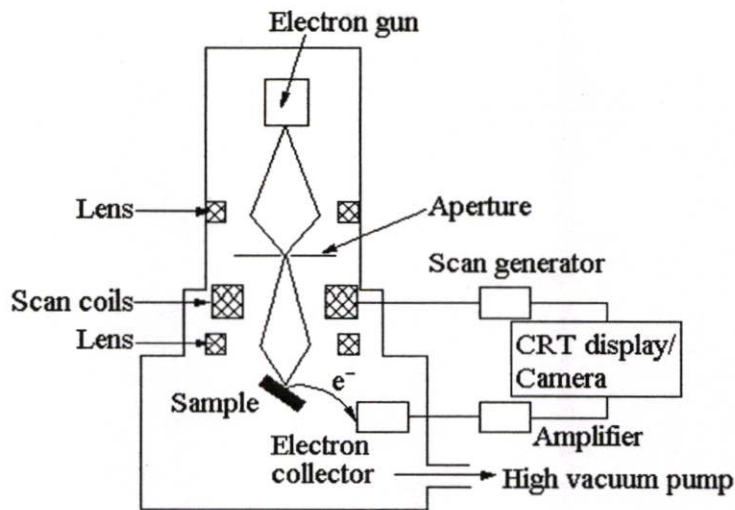
การสังเคราะห์ผลึกเพชรหรือฟิล์มเพชรที่ได้จากการสังเคราะห์จะทำการศึกษาขั้นพื้นฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์กำลังขยาย 100 - 1,000 เท่า เพื่อดูลักษณะการเกิดของผลึกนิวเคลิเอชันของฟิล์มเพชร ขนาดของผลึก พื้นที่การเกิด รวมทั้งความหนาแน่นของผลึกว่าเกิดเป็นฟิล์มวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ในการศึกษากระบวนการที่เกิดขึ้นนั้นจะต้องใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction หรือ XRD) สามารถแสดงระนาบของฟิล์มเพชรได้อย่างละเอียด ต่อจากนั้นจะเป็นการศึกษาคุณสมบัติว่าฟิล์มเพชรที่ได้เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น พี หรืออินทรีนซิก และการวิเคราะห์จะใช้ Raman spectroscopy ศึกษาฟิล์มเพชรว่ามีรูปของคาร์บอนใดบ้างเช่น แกรไฟต์ อัญฐานคาร์บอน และ DLC เป็นต้น

การวิเคราะห์นั้นจะเน้นส่วนที่นำมาวิเคราะห์เฉพาะฟิล์มเพชรมีรายละเอียดของแต่ละเทคนิคมีดังต่อไปนี้

#### 2.1 การวิเคราะห์ด้วย Scanning Electron Microscope (SEM)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM) เป็นการศึกษาลักษณะของผิวชิ้นงาน โดยมีกำลังขยาย 50 – 40,000 เท่า สามารถแสดงผลเป็นภาพสามมิติ มีความคมชัดสูงถึง 2.5 – 10 nm โดยหลักการทำงานของ SEM ทำให้เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มที่มีขนาดเล็กกว่าไมครอน ( $\mu\text{m}$ ) หลักการพื้นฐานของ SEM คือทำการกวาดโพกัสของอิเล็กตรอนบนพื้นผิวและตรวจจับอิเล็กตรอนลำดับที่สองที่ปล่อยออกมาจากพื้นผิวขนาดของอิเล็กตรอนสามารถปรับโพกัสให้มีเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กสุดได้ถึง 10-20 nm โดยขนาดของลำอิเล็กตรอนจะมีความสำคัญกับความคมชัดของภาพที่ได้ ความสว่างหรือความเข้มของอิเล็กตรอนลำดับที่สองที่ปล่อยออกมาจะขึ้นอยู่กับความแตกต่างทางเรขาคณิตของพื้นผิวที่ตรวจสอบแสดงดังรูปที่ 2.1

SEM สามารถใช้ชิ้นงานตัวอย่างที่เป็นเนื้อของแข็งได้เลย สำหรับชิ้นงานตัวอย่างที่มีความนำไฟฟ้า สามารถนำไปใช้งานได้โดยไม่ต้องผ่านการเตรียมก่อน แต่ถ้าชิ้นงานตัวอย่างไม่มีความนำไฟฟ้าก่อนการวิเคราะห์ต้องนำไปเคลือบชั้นบางของวัสดุที่มีความนำไฟฟ้าก่อน ทั่วไปนิยมใช้ ทองคำหรือคาร์บอน ตัวอย่างเช่น ฟิล์มเพชรที่สร้างบนฐานรอง Si สามารถที่จะวิเคราะห์วัดด้วย SEM ได้โดยไม่ต้องนำไปเคลือบชั้นบางทองคำหรือคาร์บอน ข้อควรระวังในการวิเคราะห์คือควรใช้ลำแสงอิเล็กตรอนที่มีค่าแรงดันและกระแสต่ำ ๆ จะช่วยลดการสะสมประจุบนฟิล์ม



รูปที่ 2.1 แผนภาพการทำงานของ SEM

## 2.2 การวิเคราะห์ด้วย Raman spectroscope

Raman spectroscopy เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มเพชร โดยมีความไวต่อการแยกเฟสของเพชรและแกรไฟต์สูง แม้ว่าจะมีแกรไฟต์เพียงเล็กน้อยก็ตามเนื่องจากประสิทธิภาพการกระเจิงของแกรไฟต์มีค่ามากกว่าของเพชรมาก ตำแหน่งและความกว้างของยอดกราฟจาก Raman spectrum เป็นตัวแสดงถึงชนิดของพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนที่วิเคราะห์ได้

หลักการพื้นฐานของ Raman spectroscopy คือใช้การสั่นของอะตอมภายในโครงสร้างของเนื้อสารหรือผิวหน้าของผลึก ทำให้สามารถแยกความแตกต่างของพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนได้ การทำงานของ Raman spectroscope อาศัยปรากฏการณ์การกระเจิงทางแสง โดยหลักการของปรากฏการณ์ดังกล่าวคือการวัดการลดลงของความเข้มของลำแสงที่ผ่านไปในตัวกลางที่ไม่มีการดูดกลืน ผลของ Raman จะขึ้นอยู่กับปรากฏการณ์การกระเจิงของโมเลกุล ซึ่งอยู่บนพื้นฐานที่ว่า การกระเจิงของแสงที่เกิดขึ้นเป็นผลจากการชนกันระหว่างโฟตอนกับการสั่นของโครงผลึกหรือโฟนอน ทำให้เกิดคู่ของโฟตอนและโฟนอน สนามไฟฟ้าของความเข้มลำแสงเป็นตัวบังคับให้แสงมีคลื่นไปทางเดียวในผลึก ซึ่งมีความสัมพันธ์กับ Polarizability ดังสมการ

$$P = \alpha E \quad (2.1)$$

โดยที่ P คือ โมเมนต์ทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้น

E คือ สนามไฟฟ้า

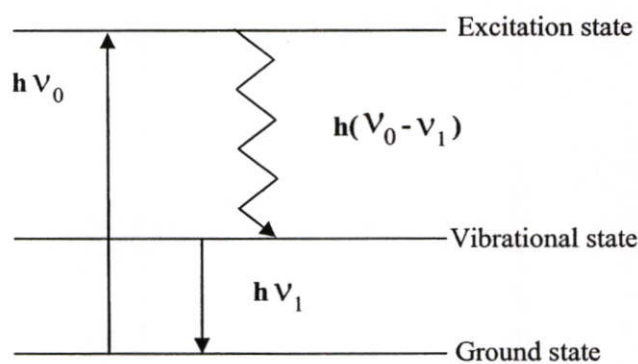
$\alpha$  คือ Polarizability

เมื่อมีการสั่นของโครงผลึกเกิดขึ้นอันเป็นภาวะการกระตุ้นของ Raman ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง Polarizability Raman จะปล่อยโฟตอนบางส่วนออกมา โดยโฟตอนนี้เกิดจากการสั่นของไดโพล ซึ่งมีทั้งที่ความถี่เหมือนกับลำแสงตกกระทบ (Elastic rayleigh scattering) หรือมีการเลื่อนไปของความถี่ ซึ่งมีค่าเท่ากับความถี่ของการสั่นของโครงผลึก(Inelastic stokes or anti-stokers scattering) :

$$P = E_0 \alpha_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} E_0 \sum \alpha_n \left\{ \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_n)t + \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_n)t \right\} \quad (2.2)$$

โดยที่  $E_0$  คือ สนามไฟฟ้าของลำแสงที่ตกกระทบ  
 $t$  คือ เวลา  
 $\nu_0$  คือ ความถี่ของลำแสงที่ตกกระทบ  
 $\nu_n$  คือ ความถี่ของโฟนอน  
 $\alpha_n$  คือ Polarizability ในฟังก์ชันของโหมดการสั่น

ปรากฏการณ์ “Stokes scattering” เกิดขึ้นเมื่อผลึกได้รับพลังงานจากลำแสง ทำให้เกิดการสั่นของโครงผลึกขึ้น ขณะที่ปรากฏการณ์ “Anti-stokes scattering” เกิดจากการทำลายของความร้อนที่กระตุ้นการสั่น โหมดของการสั่นจะขึ้นอยู่กับพันธะระหว่างอะตอมในของแข็ง ดังนั้น Raman spectrum สามารถใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างของของแข็งได้เป็นอย่างดี



รูปที่ 2.2 แผนภาพการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น

จากรูปที่ 2.2 แสดงให้เห็นถึงการเกิดปรากฏการณ์ Raman scattering เมื่อยิงลำแสงเลเซอร์ผ่านเข้าไปในชิ้นงานตัวอย่าง โฟตอนจากลำแสงเลเซอร์ที่มีพลังงาน  $h\nu_0$  จะเข้าไปอิเล็กตรอน

ของอะตอมชิ้นงานตัวอย่างจะดูดกลืนพลังงานไปบางส่วน ทำให้มีพลังงานเพิ่มขึ้นเกิดการกระโดดข้ามไปสู่สถานะใหม่ที่เรียกว่า “สถานะกระตุ้น” (Excitation state) ซึ่งเป็นสถานะที่ไม่เสถียร ดังนั้นอิเล็กตรอนจึงตกกลับมาสู่สถานะเดิม โดยมีการคายพลังงานออกมามีค่า  $h(\nu_0 - \nu_1)$  ส่วนพลังงานที่สูญเสียไปคือ  $h\nu_1$  ถูกใช้สำหรับทำให้เกิดการสั่นของอะตอมในโครงสร้างผลึก โดยพลังงาน  $h\nu_1$  ที่สูญเสียไปนี้อยู่ในช่วงอินฟราเรด พลังงานที่เหลือ  $h(\nu_0 - \nu_1)$  ก็คือพลังงานโฟตอนของแสงที่กระเจิงออกมานั่นเอง สำหรับสเปกตรัมของแสง ที่ได้ จะถูกเรียกว่า “Stoke line”

จากการใช้ Raman spectroscopy ตรวจสอบพันธะชนิดต่างๆของคาร์บอนฟิล์มสามารถจำแนกชนิดต่างๆของคาร์บอนได้เป็น เพชร แกรไฟต์ อัญมณีคาร์บอน และ Hydrogenated carbon ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งยอดของ Raman spectrum และพันธะของคาร์บอนแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ค่ายอดของ Raman spectrum ที่สัมพันธ์กับพันธะชนิดต่าง ๆของคาร์บอน [27]

Peak position	Type of carbon	Description
$\sim 1,140 \text{ cm}^{-1}$	Small size ( $< 0.1 \mu\text{m}$ ) cubic diamond	Occasionally observed in diamond films with very small grain sizes ( $< 0.1 \mu\text{m}$ )
1,315-1,326 $\text{cm}^{-1}$	Hexagonal diamond	Broad band, Observed in shock wave produced diamond
1,332 $\text{cm}^{-1}$	Cubic diamond	First order peak with FWHM of $1.9 \text{ cm}^{-1}$ for natural diamond
1,345 $\text{cm}^{-1}$	Amorphous carbon	Broad band. It becomes a shoulder of the $1,550 \text{ cm}^{-1}$ band when the material is hydrogenated
1,355 $\text{cm}^{-1}$	Microcrystalline graphite	Observed in materials with small grain sizes
1,550 $\text{cm}^{-1}$	Amorphous or DLC	Broad band
1,580 $\text{cm}^{-1}$	Graphite	First order peak
2,458 $\text{cm}^{-1}$	Cubic diamond	Second order peak
2,710 $\text{cm}^{-1}$	Microcrystalline graphite	Second order peak
3,240 $\text{cm}^{-1}$	Graphite	Second order peak

## 2.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เทคนิคการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction หรือ XRD) จะใช้พื้นฐานจาก “Bragg’s diffraction law” ซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการง่าย ๆ ได้ดังสมการ 2.3 โดยคิดว่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เกิดจากการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์ที่ระนาบในโครงผลึก ซึ่งสมการของ Bragg พิจารณาจากการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์บนระนาบในโครงผลึก  $P_1$  และ  $P_2$  ที่ขนานกันดังแสดงใน รูปที่ 2.3

จากรูปลำรังสีเอ็กซ์ที่ 1 และ 2 ตกกระทบกับระนาบ  $P_1$  และ  $P_2$  ที่จุด O และ C ด้วยมุมตกกระทบ  $\theta$  อิเล็กตรอนที่สมมติว่าอยู่จุด O และ C พอดี จะเกิดการสั่นตาม Oscillating field ของรังสีเอ็กซ์ ที่เข้ามา เกิดพลังงานแผ่ออกมาทุกทิศทาง พบว่าในทิศทางที่ลำรังสีที่ 1 และ 2 ออกมาทำมุม  $\theta$  เสมือนมีการสะท้อนออกมารังสีเอ็กซ์จะให้ความเข้มรังสีเอ็กซ์สูงสุด หรือเกิดการแทรกสอดแบบเสริมขึ้น (In phase) โดยจากรูปมุม  $\hat{AOC} = \hat{BOC} = \theta$  เพราะฉะนั้น  $AC = BC = d \sin \theta$  ซึ่งจะเกิดการแทรกสอดแบบเสริมกันเมื่อ

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (2.3)$$

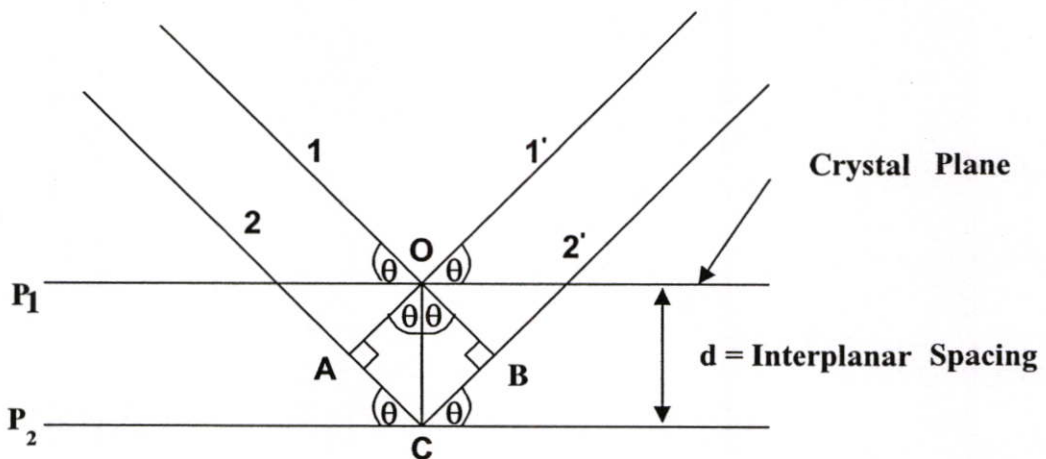
เมื่อ

$d$  = Interplanar spacing

$\theta$  = มุม Diffraction

$n$  = ลำดับของการเลี้ยวเบน ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )

$\lambda$  = ความยาวคลื่น



รูปที่ 2.3 แผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์บนระนาบของผลึก

จะเห็นว่าการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์จะทำมุม  $\theta$  กับ Crystal plane และทำมุม  $2\theta$  เมื่อเทียบกับลำดับรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบ

สำหรับฟิล์มเพชรที่สร้างจากวิธี CVD เทคนิคการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สามารถใช้วัดค่าตัวแปรของโครงสร้างผลึกและพิจารณาลักษณะรูปร่างของฟิล์มได้ รูปแบบคุณลักษณะของผลึกรวมของเพชรที่ได้นั้น ผลึกเพชรต้องมีขนาดใหญ่ (ประมาณ 10 nm หรือ มากกว่านั้น) เนื่องจากลักษณะโครงสร้างผลึกของเพชรเป็นแบบ Cubic ซึ่งมีความสมมาตรสูง การคำนวณแฟคเตอร์ของโครงสร้างทำให้ระนาบของการเลี้ยวเบนมีจำนวนน้อย (ระนาบของการเลี้ยวเบนที่ได้ {hkl} คือ {111}, {220}, {311}, {400}, {331} และอื่น ๆ โดย h, k, l จะเป็นเลขคู่ทั้งหมดหรือเลขคี่ทั้งหมดและ  $h + k + l = 4n$  เมื่อ n เป็นจำนวนเต็ม) นอกจากนี้ในกรณีที่ระนาบผลึกมีรูปแบบต่าง ๆ กันพบว่าการเลี้ยวเบนของลำรังสีเอ็กซ์ที่ระนาบ {111} จะมีความแรงสูงสุดและการที่เส้นการเลี้ยวเบนของลำรังสีเอ็กซ์มีการเลื่อนหรือเกิดแถบกว้างขึ้น เป็นผลมาจากตำหนิหรือขนาดของผลึกที่เล็กลงไป รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ บนพื้นผิวฟิล์มที่มีระนาบ {111} และ {100} แสดงได้ ซึ่งค่า Interplanar spacing มาตรฐานของเพชรธรรมชาติได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ค่า Inter-planar spacing มาตรฐานของเพชรธรรมชาติ (ASTM6-675)

Inter-planar spacing (Å)	hkl
2.06	111
1.261	220
1.0754	311
-	222
0.8916	400
0.8182	331
0.7280	422
0.6864	511, 333
0.6305	440
0.6029	531

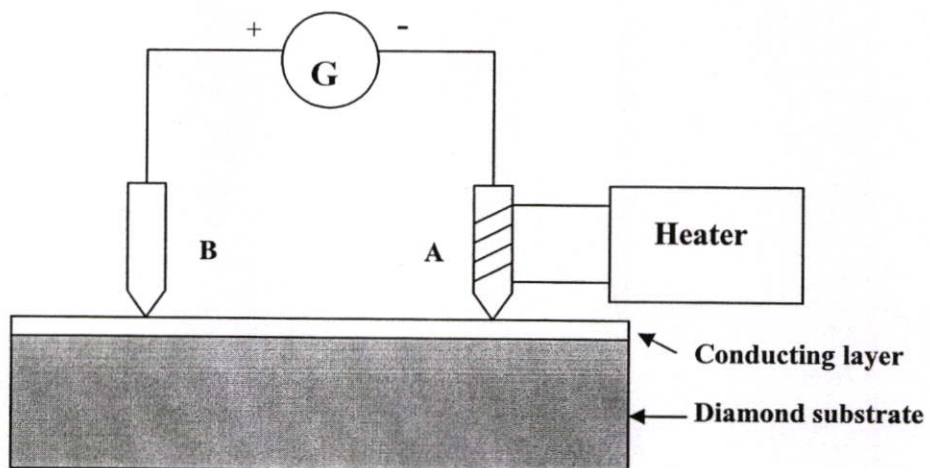
#### 2.4 การวิเคราะห์ด้วย Seebeck effect

ปรากฏการณ์นี้เกิดจากการทำให้วัสดุสารกึ่งตัวนำได้รับความร้อนที่ปลายด้านหนึ่งซึ่งทำให้อุณหภูมิมีการเปลี่ยนแปลงตามแท่งวัสดุความร้อน และพบว่ามีปรากฏการณ์เกิดขึ้นคือมีการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของประจุพาหะ เนื่องจากความเข้มของประจุพาหะในสารกึ่งตัวนำเป็น

ฟังก์ชันที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิมีการเปลี่ยนแปลงจะทำให้ความเข้มข้นของประจุพาหะมีการเปลี่ยนแปลงตามไปด้วย เป็นสาเหตุให้เกิดการแพร่ของประจุพาหะในแง่วัสดุขึ้น จากหลักการดังกล่าวจึงนำมาใช้ในการวิเคราะห์ชนิดความนำไฟฟ้าของฟิล์มเพชรว่ามีพาหะหลักชนิดใด การทดลองเพื่อหาคุณสมบัติดังกล่าวจะใช้อุปกรณ์การทดลองแสดงดังรูปที่ 2.4 จากรูปที่ 2.4 พบว่าชุดอุปกรณ์ประกอบด้วยเข็ม 2 เล่ม กดบนฟิล์มเพชรโดยเข็ม A ทำหน้าที่เป็นเข็มร้อนมีลวดทั้งสแตนพีนอยู่โดยรอบ ส่วนเข็ม B ทำหน้าที่เป็นเข็มเย็นที่อุณหภูมิห้อง นำกัลป์วานอไมเตอร์มาต่อระหว่างเข็มทั้งสอง โดยใช้ขั้วบวกของกัลป์วานอไมเตอร์ต่อกับเข็ม B และที่ขั้วลบต่อกับเข็ม A เมื่อให้ความร้อนกับเข็ม A ผลการทดลองที่ได้สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Seebeck effect

กัลป์วานอไมเตอร์	ชนิดประจุพาหะ
บวก	โฮล
ลบ	อิเล็กตรอน
ศูนย์	โฮล เท่ากับ อิเล็กตรอน



รูปที่ 2.4 แผนภาพการวิเคราะห์ด้วยปรากฏการณ์ Seebeck

## 2.5 สรุป

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM พบว่าไม่ต้องทำการเคลือบโลหะก่อนทำการวิเคราะห์ ซึ่งสามารถวิเคราะห์ขนาดของผลึกและความหนาฟิล์มได้ เทคนิค Raman วิเคราะห์พันธะระหว่างคาร์บอนโดยพิจารณาที่ค่า Raman spectrum ที่  $520$ ,  $1,333$  และ  $1,580 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นตำแหน่งของซิลิคอน เพชร และแกรไฟต์ ตามลำดับ และยังสามารถวิเคราะห์คุณภาพของฟิล์มได้จากการหาค่า

Full Width at Half Maximum (FWHM) และเทคนิค Seebeck effect วัดชิ้นงานตัวอย่างที่อุณหภูมิ  
ต่างๆ และ วัดหลังจากการเทอร์มิเนตด้วยก๊าซไฮโดรเจน

## บทที่ 3

# การสังเคราะห์ฟิล์มเพชรบนฐานรอง

ในบทนี้นำเสนอกลไกการเกิดฟิล์มเพชรจากกระบวนการ CVD เนื่องจากการเกิดของฟิล์มเพชรนั้นต้องมีความเข้าใจในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเคมีในสถานะก๊าซที่บริเวณผิวหน้าของฐานรอง โดยศึกษากระบวนการแบ่งออกเป็นส่วนย่อยๆ ตามลักษณะของฐานรองที่ใช้ในการสังเคราะห์ ซึ่งเน้นการวิเคราะห์จากปฏิกิริยาก๊าซเปลวไฟ ปฏิกิริยาที่ผิวฐานรอง และปรากฏการณ์วอลลิเอชัน การอภิปรายผลการสังเคราะห์นั้นจะกล่าวโดยละเอียดตามหัวข้อต่อไปนี้

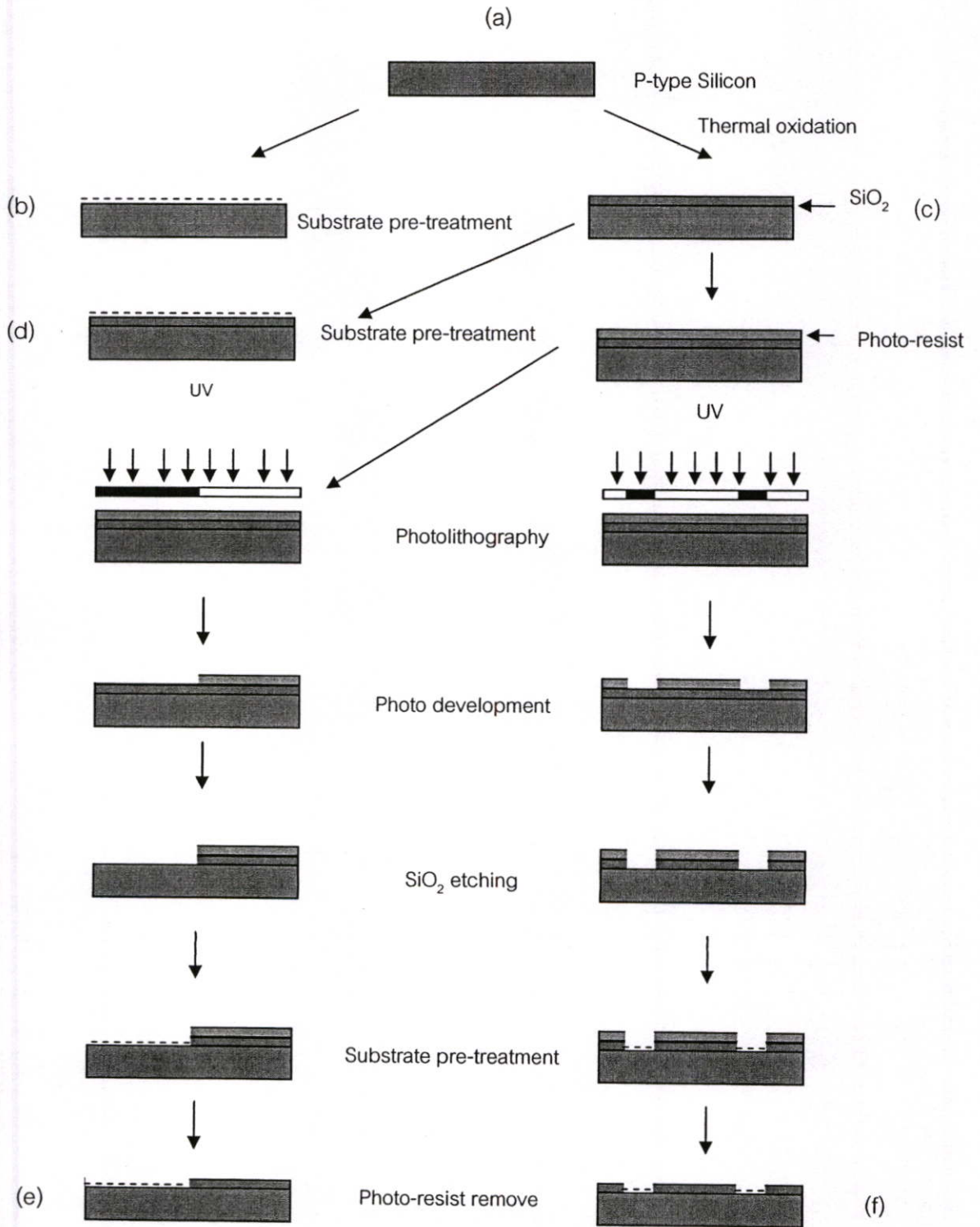
### 3.1 บทนำ

ความหนาแน่นของการนิวคลีเอชันจะใช้ภาพถ่ายซึ่งแสดงถึงความหนาแน่นของการเกิดนิวคลีเอชัน ขนาดเฉลี่ยของผลึก ความสม่ำเสมอ ลักษณะพื้นผิวที่ผ่านกระบวนการเตรียมฐานรอง และความเรียบของฟิล์มเพชร โดยทั่วไปความหนาแน่นในการเกิดนิวคลีเอชันมากเป็นผลให้ฟิล์มมีความเรียบมากและมีความสม่ำเสมอของฟิล์ม การนิวคลีเอชันมีปัจจัยที่สำคัญดังนี้

1. มีช่วงเวลาที่ใช้ในการก่อตัวระยะหนึ่งซึ่งช่วงเวลานี้จะเกิดการแพร่ของอะตอมคาร์บอนเข้าไปในฐานรอง ทำให้เกิดชั้น Intermediate layer ขึ้น
2. เกิดการนิวคลีเอชันของผลึกเดี่ยวๆ บนพื้นผิวฐานรอง
3. เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นและผลึกเดี่ยวๆ มีความหนาแน่นมากขึ้น การนิวคลีเอชันของฐานรองจะสิ้นสุดลงและเริ่มเกิดผลึกเพชร
4. มีการเชื่อมต่อกันระหว่างผลึกเพชรเดี่ยวๆ กับผลึกเพชรข้างเคียง
5. เกิดการจับตัวเป็นฟิล์มเพชรอย่างต่อเนื่อง

### 3.2 การเตรียมชิ้นงาน

ในเตรียมชุดเครื่องมือในการสังเคราะห์จะมีรายละเอียดในภาคผนวก ก. ซึ่งเป็นชุดทดลองที่ออกแบบมาเพื่อการศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่ได้กำหนดขึ้นจากวัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์นี้ ในการเตรียมชิ้นงานได้แก่ กระบวนการทำความสะอาดฐานรองด้วยกระบวนการของสุญญากาศอัลตราโซนิก ซึ่งแสดงในภาคผนวก ก. เมื่อทำความสะอาดฐานรองแล้วนำฐานรองผ่านกระบวนการเตรียมผิวหน้าแสดงดังรูปที่ 3.1 การเตรียมฐานรองเป็นการเตรียมในการทดลองในหัวข้อการสังเคราะห์ที่ 3.3 ถึง 3.5 ใช้ฐานรอง (a-d) (e) และ (f) ตามลำดับ



รูปที่ 3.1 กระบวนการเตรียมฐานรอง

### 3.3 การทดลอง

ในการทดลองสังเคราะห์ฟิล์มเพชรได้ใช้หัวเชื่อมก๊าซซึ่งผสมกันระหว่างก๊าซออกซิเจนและอะเซทิลีนบนฐานรองซิลิคอนภายในบรรยากาศโดยฐานรองถูกเตรียมผิวหน้าด้วยการขัดด้วยครีมเพชรขนาด 0.25  $\mu\text{m}$ . อัลตราโซนิกในผงเพชรขนาด 0.5  $\mu\text{m}$ . [28-29] เนื่องจากเป็นขนาดของครีมที่เล็กและขนาดผงเพชรขนาดใหญ่เป็นผลให้ความหนาแน่นการนิวคลีเอชันมาก เมื่อคำนวณปริมาตรของก๊าซตั้งต้นและก๊าซที่ได้จากการเผาไหม้ในระบบซึ่งได้แก่ ออกซิเจน อะเซทิลีน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจน และน้ำ เพื่อนำไปอธิบายปรากฏการณ์เกิดการนิวคลีเอชัน และฟิล์มเพชรในที่สุด ค่าตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อการนิวคลีเอชันและฟิล์มเพชรสรุปได้ดังตารางที่ 3.1 โดยแต่ละส่วนของการทดลองจะเลือกตัวแปรต่างๆ ให้เหมาะสมกับวัตถุประสงค์ของการทดลอง

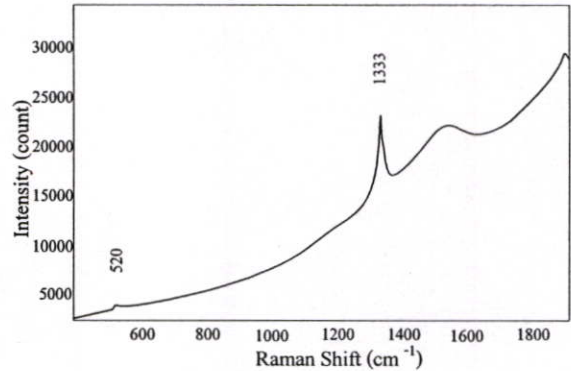
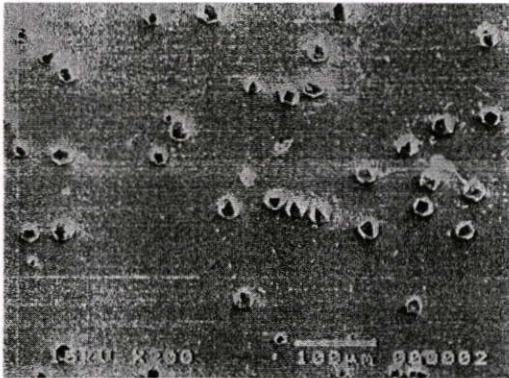
ตารางที่ 3.1 สรุปเงื่อนไขการสังเคราะห์ฟิล์มเพชร

ตัวแปร	เงื่อนไขการทดลอง
ความดัน	1 บรรยากาศ
อัตราส่วนก๊าซออกซิเจนกับอะเซทิลีน	0.7 - 0.95 โดยปริมาตร
ก๊าซออกซิเจน (cc/min)	99.5% , อัตราการไหล 140-950 cc/min
ก๊าซอะเซทิลีน (cc/min)	99.95% , อัตราการไหล 200-1000 cc/min
ขนาดของหัวเชื่อม	100
ฐานรอง	ซิลิคอนขัดมัน ซิลิคอนขัดด้วยครีมเพชร ซิลิคอนอัลตราโซนิกในผงเพชร ซิลิคอนไดออกไซด์ และซิลิคอนไดออกไซด์อัลตราโซนิกในผงเพชร
อุณหภูมิฐานรอง	500-1,350 $^{\circ}\text{C}$
ระยะห่างระหว่างแปลวกับฐานรอง	แปลวชั้นกลาง และแปลวชั้นนอก (0.1 - 1.1 mm)
เวลาในการสังเคราะห์	5 - 20 นาที

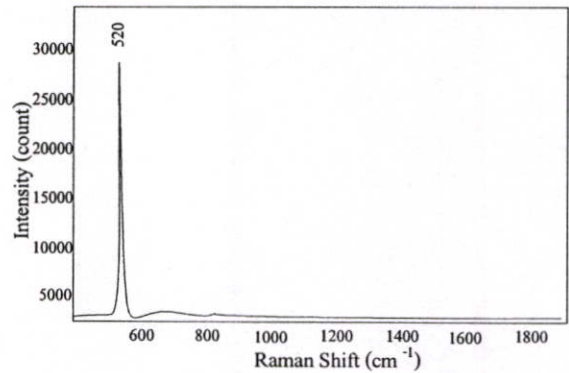
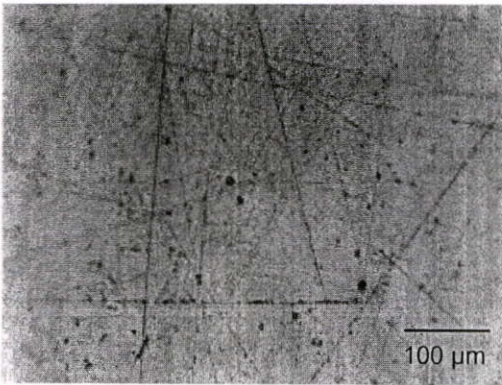
#### 3.3.1 การสังเคราะห์บนฐานรองชนิดเดียว

การสังเคราะห์ฟิล์มเพชรบนฐานรองชนิดเดียวเป็นการสังเคราะห์บนฐานรองซิลิคอนที่มีการเตรียมฐานรองด้วยการขัดด้วยครีมเพชรขนาด 0.25  $\mu\text{m}$ . และการขัดด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกด้วยผงเพชรขนาด 0.5  $\mu\text{m}$ . รวมทั้งซิลิคอนที่ไม่มีการเตรียมพื้นผิวก็นำมาใช้ในการทดลองหาอัตรา

การเกิดของผลึกเพชรด้วย ในการทดลองแรกเป็นการศึกษาตัวแปรของเปลวไฟชั้นกลางและชั้นนอกที่มีผลต่อการนิวคลีเอชัน ผลการสังเคราะห์เป็นไปตามรูปที่ 3.2



(a)



(b)

**รูปที่ 3.2** ภาพถ่ายจาก SEM และค่า Raman spectrum ของ (a) เปลวไฟชั้นกลาง (b) เปลวไฟชั้นนอก ที่อัตราส่วนก๊าซ 0.95 โดยปริมาตร อัตราการไหลก๊าซออกซิเจน 285 cc/min และ อะเซทิลีน 300 cc/min บนฐานรองซิลิคอนขัดมัน อุณหภูมิฐานรอง 800 °C และเวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที

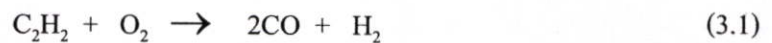
จากรูป 3.2 ตำแหน่งของเปลวไฟมีความสำคัญมากในการสังเคราะห์เพชร พบว่าการสังเคราะห์ด้วยเปลวไฟชั้นกลางเท่านั้นที่มีการนิวคลีเอชันและก่อตัวจนเป็นผลึกเพชร ส่วนเปลวไฟชั้นนอกไม่พบการเกิดนิวคลีเอชัน ซึ่งผลการวิเคราะห์นั้นจะสังเกตได้จากค่า Raman spectrum ในรูป 3.2 (a) ปรากฏยอดคลื่นที่ 1,333  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นยอดคลื่นของเพชรสังเคราะห์ ส่วนในเปลวไฟชั้นนอกปรากฏยอดคลื่นที่ 520  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นยอดคลื่นของฐานรองซิลิคอนและไม่ปรากฏยอดคลื่นอื่นๆ เมื่อพิจารณากระบวนการเผาไหม้เป็นปฏิกิริยาเคมีจากก๊าซออกซิเจนกับอะเซทิลีนที่อัตราส่วนก๊าซ 0.95

โดยปริมาตร อัตราการไหลก๊าซออกซิเจนเท่ากับ 285 cc/min และอะเซทิลีนเท่ากับ 300 cc/min จะปรากฏลักษณะเปลวดังรูปที่ 3.3 เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาการเผาไหม้ในเปลวชั้นในพบว่าเกิดการเผาไหม้ระหว่างก๊าซออกซิเจนกับอะเซทิลีนที่อัตราส่วนเท่ากับหนึ่งต่อหนึ่งดังสมการ 3.1



รูปที่ 3.3 แผนภาพลักษณะเปลวที่ออกซิเจนกับอะเซทิลีน เท่ากับ 0.95

จากรูปที่ 3.3 เกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นสองส่วนคือส่วนของเปลวชั้นในและเปลวชั้นนอก  
ปฏิกิริยาที่เปลวชั้นใน



ปฏิกิริยาที่เปลวชั้นนอก



ปฏิกิริยาที่เปลวชั้นนอกเป็นปฏิกิริยาเผาไหม้ของคาร์บอนมอนนอกไซด์กับออกซิเจนจากบรรยากาศภายนอกได้เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้น ในขณะที่ก๊าซไฮโดรเจนเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนจากบรรยากาศภายนอกเช่นกันและได้เป็นน้ำ ดังนั้นปฏิกิริยาที่เปลวชั้นนอกทำให้เกิดการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ เมื่อพิจารณาอัตราส่วนก๊าซออกซิเจนกับอะเซทิลีนระหว่าง 0.7 -0.95 หลังจากการเกิดปฏิกิริยาที่เปลวชั้นในพบว่ายังคงเหลือก๊าซอะเซทิลีนอยู่ โดยก๊าซอะเซทิลีนที่เหลืออยู่นี้เมื่ออยู่ในสภาวะที่มีอุณหภูมิสูงถึง 3,200°C. จากเปลวไฟชั้นในก๊าซอะเซทิลีนจะแตกตัวออกเป็นอะตอมคาร์บอนและก๊าซไฮโดรเจนตามสมการที่ 3.5



ในการทดลองนี้ได้กำหนดอัตราส่วนก๊าซที่ 0.95 เมื่อพิจารณาด้วยสมการที่ 3.1 และ 3.5 ตามลำดับ ผลจากปฏิกิริยาจะได้ อะตอมคาร์บอน 0.1 mol. และก๊าซไฮโดรเจนทั้งหมด 1 mol. ซึ่งเป็นไปตามสมการที่ 3.6 - 3.8



จากสมการที่ 3.6 - 3.8 ใช้ก๊าซออกซิเจนจากภายนอกเพียง 0.6 mol. ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ ซึ่งแต่ละปฏิกิริยาจะมีค่าคงที่ของการเกิดเป็นไปตามสมการที่ 3.9

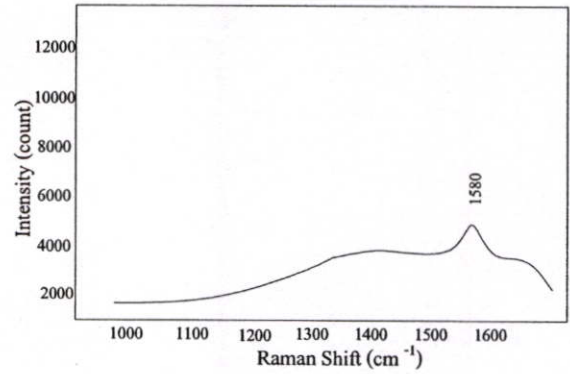
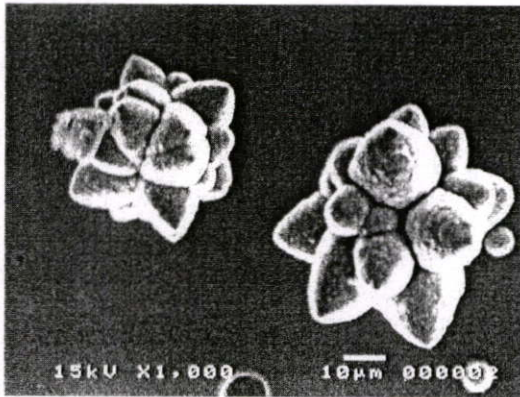
$$k = AT^\beta \exp(-E/RT) \quad (3.9)$$

โดยที่	k	คือ ค่าคงที่ปฏิกิริยา (cm · cal · sec)
	A	คือ pre-exponential factor (mole · cm · sec · K),
	E	คือ พลังงานกระตุ้น (cal · mol <sup>-1</sup> )
	R	คือ ค่าคงที่ของก๊าซ (1.987 cal · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )
	T	คือ อุณหภูมิ (K)

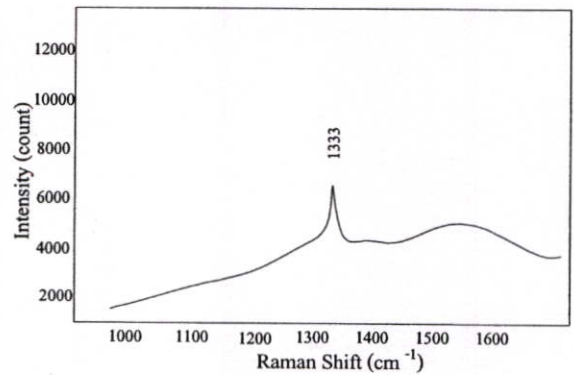
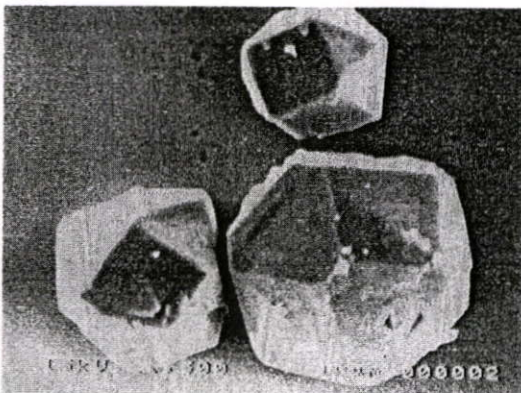
จากสมการที่ 3.9 นำมาคำนวณหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิของเปลวไฟชั้นใน ประมาณ 3,200 °C แสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาในเปลวไฟ

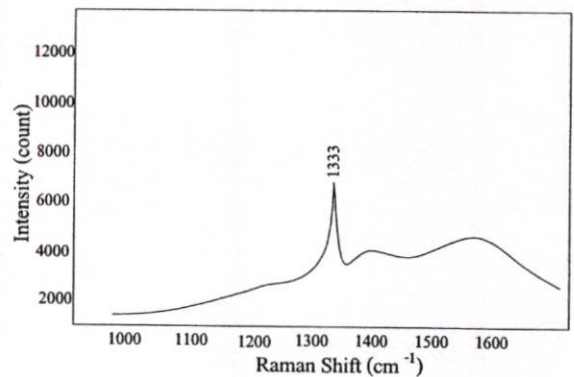
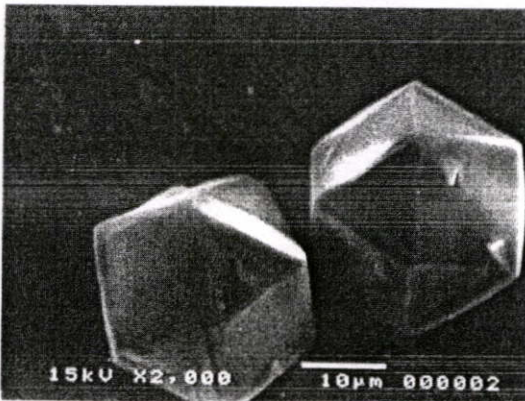
	ค่าคงที่ A	ค่าคงที่ β	ค่าคงที่ E	อุณหภูมิ (°C)	ค่าคงที่ปฏิกิริยา k
$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HCCO}$	$1.02 \times 10^7$	2	1,900	3,200	$9.34 \times 10^{13}$
$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{C}_2\text{H}$	$4.60 \times 10^{19}$	-1.41	28,950	3,200	$7.05 \times 10^{12}$
$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_2$	$1.02 \times 10^7$	2	1,900	3,200	$9.34 \times 10^{13}$
$\text{O} + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{CH} + \text{CO}$	$5.00 \times 10^{13}$	0	0	3,200	$5.00 \times 10^{13}$
$\text{O} + \text{CH} \rightarrow \text{H} + \text{CO}$	$5.70 \times 10^{13}$	0	0	3,200	$5.70 \times 10^{13}$
$\text{O}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{O} + \text{CO}_2$	$2.50 \times 10^{12}$	0	47,800	3,200	$2.45 \times 10^9$



(a) &lt; 0.70 % โดยปริมาตร

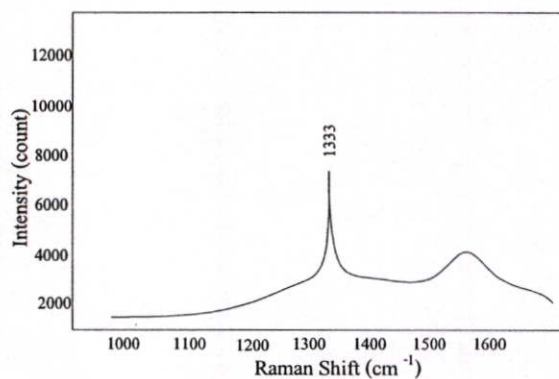
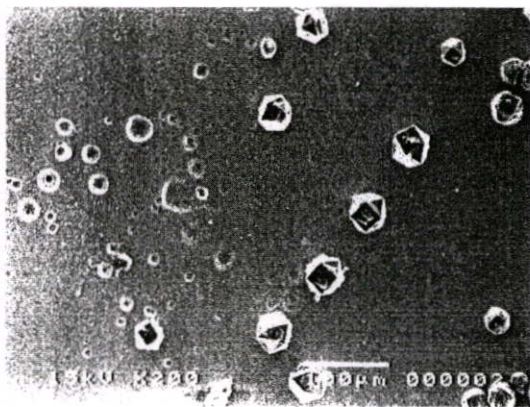


(b) 0.70-0.80 % โดยปริมาตร

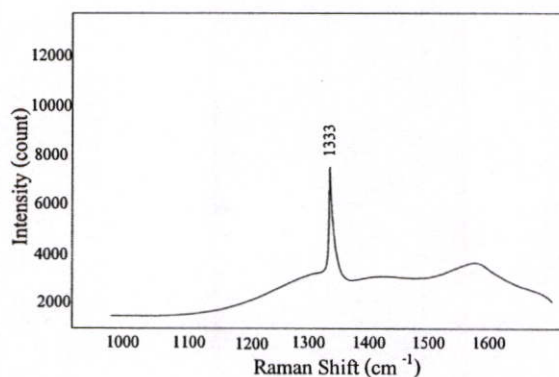
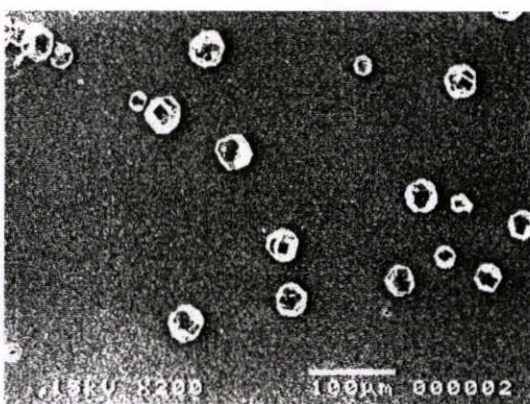


(c) 0.85% โดยปริมาตร

รูปที่ 3.4 ภาพถ่ายจาก SEM และค่า Raman spectrum ของอัตราส่วนก๊าซ (a) < 0.70 % โดยปริมาตร (b) 0.70-0.80 % โดยปริมาตร, (c) 0.85% โดยปริมาตร, (d) 0.90 % โดยปริมาตร และ (e) 0.95% โดยปริมาตร ที่ อัตราการไหลก๊าซ อะเซทิลีน 300 cc/min บนฐานรองซิลิคอน ขัดมัน เปลวไฟชั้นกลาง อุณหภูมิฐานรอง 800 °C และเวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที



(d) 0.90 % โดยปริมาตร



(e) 0.95% โดยปริมาตร

รูปที่ 3.4 (ต่อ) ภาพถ่ายจาก SEM และค่า Raman spectrum ของอัตราส่วนก๊าซ (a) < 0.70 % โดยปริมาตร (b) 0.70-0.80 % โดยปริมาตร, (c) 0.85% โดยปริมาตร, (d) 0.90 % โดยปริมาตร และ (e) 0.95% โดยปริมาตรที่ อัตราการไหลอะเซทิลีน 300 cc/min บนฐานรองซิลิคอน ชัดมัน เปลวไฟชั้นกลาง อุณหภูมิฐานรอง 800 °C และเวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที

เมื่อพิจารณาอัตราส่วนก๊าซออกซิเจนกับอะเซทิลีนในการสังเคราะห์เมื่อคำนวณหาปริมาณอะตอมคาร์บอน ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ ก๊าซไฮโดรเจน จากสมการการเผาไหม้ที่ 3.6 สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 3.3 พบว่าเมื่ออัตราส่วนออกซิเจนกับอะเซทิลีนเพิ่มขึ้นอะตอมคาร์บอนจะลดลง แต่คาร์บอนมอนนอกไซด์จะเพิ่มขึ้น ก๊าซไฮโดรเจนมีค่าคงที่

ตารางที่ 3.3 ปริมาณก๊าซที่อัตราส่วนก๊าซออกซิเจนกับอะเซทิลีนต่างๆ

อัตราส่วน $O_2 / C_2H_2$	$O_2$ (mol.)	$C_2H_2$ (mol.)	C (mol.)	$H_2$ (mol.)	CO (mol.)
0.70	0.70	1.00	0.6	1.0	1.4
0.75	0.75	1.00	0.5	1.0	1.5
0.80	0.80	1.00	0.4	1.0	1.6
0.85	0.85	1.00	0.3	1.0	1.7
0.90	0.90	1.00	0.2	1.0	1.8
0.95	0.95	1.00	0.1	1.0	1.9

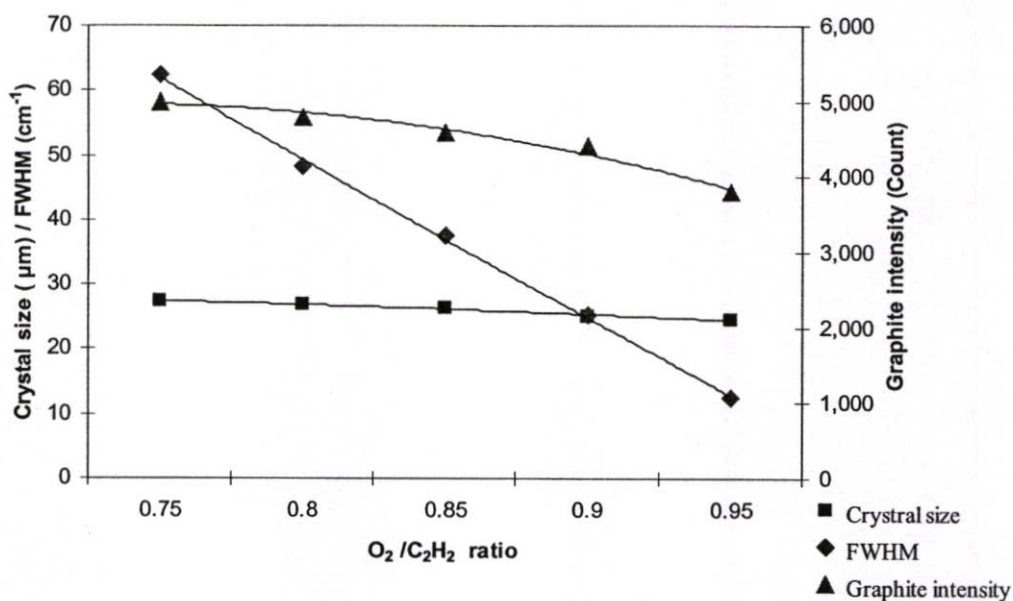
จากผลการทดลองพบว่าเมื่ออัตราส่วนของก๊าซออกซิเจนกับอะเซทิลีนเพิ่มขึ้นจะมีผลต่อขนาดของผลึกเล็กลง และคำนวณหาค่า FWHM (Full Width at Half Maximum) และความสูงของยอดคลื่นของแกรไฟต์ เพื่อแสดงคุณภาพของฟิล์มซึ่งแสดงได้ดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 ผลของความหนาฟิล์มที่อัตราส่วนก๊าซออกซิเจนกับอะเซทิลีนต่างๆ

อัตราส่วน $O_2 / C_2H_2$	ขนาดผลึก ( $\mu m$ )	FWHM ( $cm^{-1}$ )	ความสูงยอดคลื่นแกรไฟต์ (Counts)
0.70	28.0	-	4,400
0.75	27.4	62.50	5,000
0.80	27.0	48.25	4,800
0.85	26.4	37.50	4,600
0.90	25.0	25.25	4,400
0.95	24.6	12.50	3,800

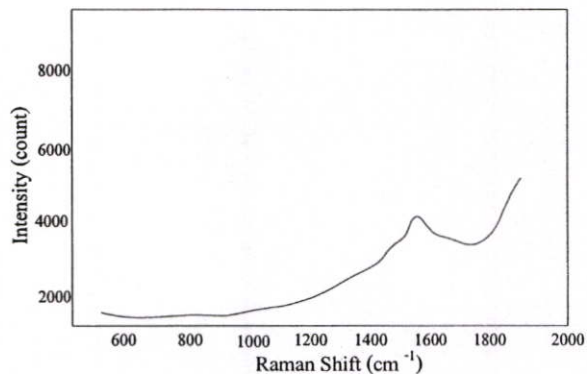
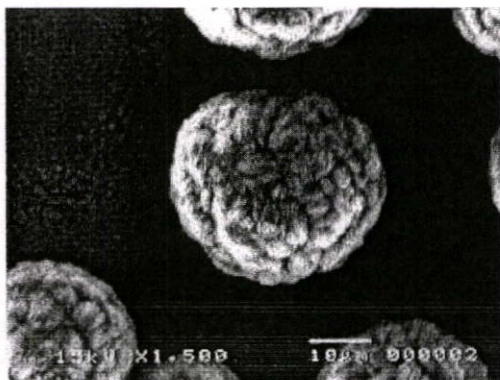
จากตารางที่ 3.3 - 3.4 เมื่ออัตราส่วนของก๊าซมีค่าเพิ่มขึ้นปริมาณอะตอมคาร์บอนจะลดลงเป็นเหตุให้ขนาดของผลึกเล็กลง แต่เมื่อพิจารณาการเกิดนิวคลีเอชันแล้วก๊าซไฮโดรเจนมีผลต่อการเกิดนิวคลีเอชันเช่นกัน การลดลงเพียงเล็กน้อยของขนาดผลึกอาจเกิดจากปริมาณของไฮโดรเจนที่มีค่าคงที่ทุกอัตราส่วนก๊าซ และเมื่อพิจารณาถึงค่า FWHM และยอดคลื่นของแกรไฟต์พบว่าเมื่ออัตราส่วนก๊าซเพิ่มมากขึ้นคุณภาพของผลึกจะดีขึ้นกล่าวคือเมื่อค่า FWHM มีค่าลดลงแสดงว่าความกว้างที่ความสูงครึ่งคลื่นจะแคบลงและแสดงความเป็นผลึกเดี่ยวมากขึ้น ส่วนการลดลงของความสูงยอดคลื่นแกรไฟต์เช่นกันเป็นการแสดงคุณภาพของผลึกที่ดี จากเหตุผลทั้งหมดนี้สรุปได้ว่าปริมาณของอะตอมคาร์บอนมีผลต่อขนาดผลึก และก๊าซไฮโดรเจนจะมีอิทธิพลต่อ

คุณภาพของผลึกเพชร จากผลการทดลองได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการใช้ของผลึกเพชร กับปริมาณของก๊าซต่างที่ได้จากการเผาไหม้ของออกซิเจนกับอะเซทิลีนดังรูปที่ 3.5

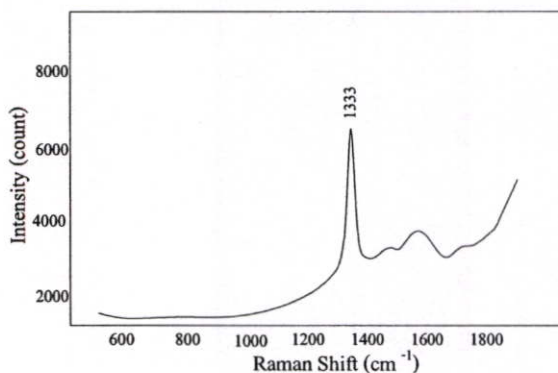
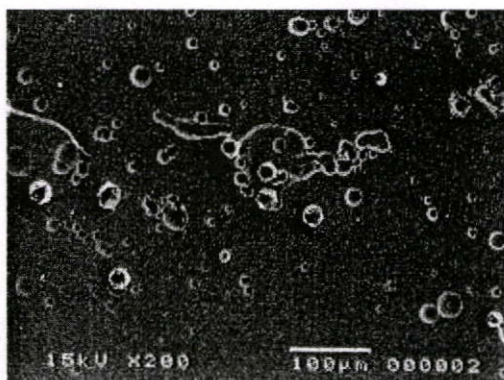


รูปที่ 3.5 ความสัมพันธ์ระหว่างก๊าซในปฏิกิริยากับอัตราการใช้และคุณภาพของผลึกเพชร

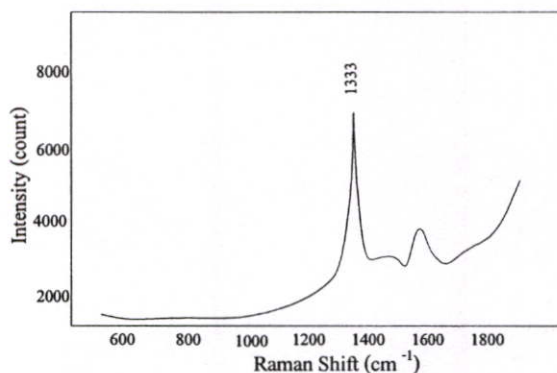
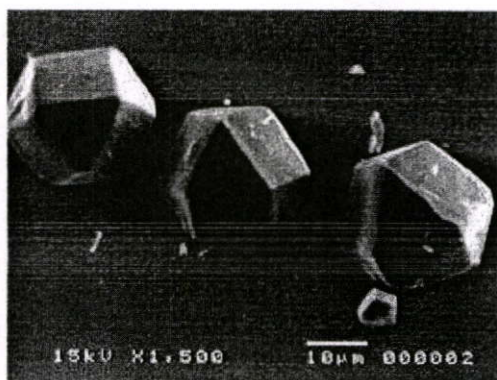
การทดลองต่อไปจะทำการศึกษาถึงอุณหภูมิของฐานรองว่ามีผลต่อการเกิดผลึกเพชร โดยทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิฐานรองต่างๆ เนื่องจากเมื่อพิจารณาสมการที่ 3.9 จะได้ว่าค่าคงที่ของปฏิกิริยาจะแปรตามอุณหภูมิ ในการทดลองจะทำการทดลองช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 500 - 1400 °C โดยผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.6 ผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิต่ำสุดที่เกิดผลึกเท่ากับ 560 °C และอุณหภูมิสูงสุดที่ 1,330 °C โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่า 560°C จะได้แกรไฟต์ และ DLC (Diamond-like Carbon) ส่วนที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,330 °C จะเกิดการหลอมเหลวของฐานรองซิลิคอนซึ่งมีจุดหลอมเหลวที่ 1,420 °C



(a) 500 °C

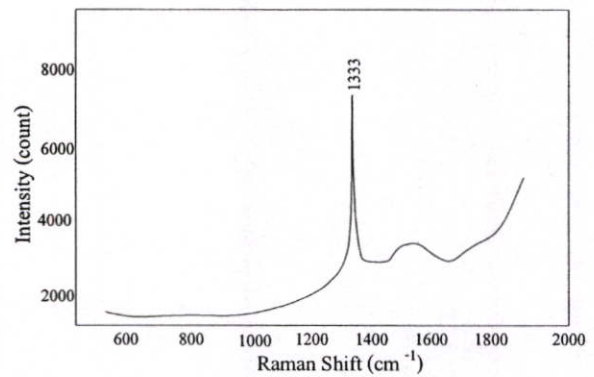
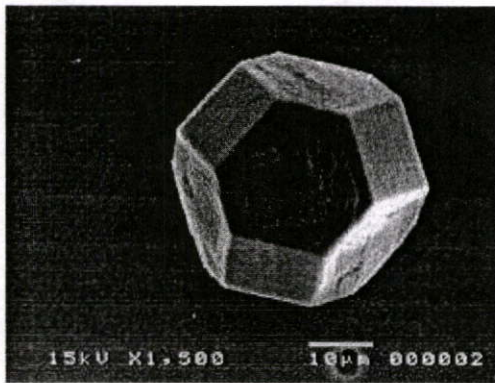


(b) 560 °C



(c) 1,000 °C

รูปที่ 3.6 ภาพถ่ายจาก SEM และค่า Raman spectrum ของอนุภาคหุ้มนิวฐานรอง (a) 500 °C, (b) 560 °C, (c) 1,000 °C and (d) 1,330 °C ที่อัตราส่วนก๊าซ 0.95 โดยปริมาตร อัตราการไหลก๊าซ ออกซิเจน 285 cc/min และอะเซทิลีน 300 cc/min บนฐานรองซิลิคอนขัดมัน เพลวไฟ ชั้นกลาง และเวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที



(d) 1,330 °C

รูปที่ 3.6 (ต่อ) ภาพถ่ายจาก SEM และค่า Raman spectrum ของอนุภาคนิวทอนรูวง (a) 500 °C, (b) 560 °C, (c) 1,000 °C and (d) 1,330 °C ที่อัตราส่วนก๊าซ 0.95 โดยปริมาตร อัตราการไหลก๊าซออกซิเจน 285 cc/min และอะเซทีลีน 300 cc/min บนฐานรองซิลิคอน-คาร์บอน เปลวไฟชั้นกลาง และเวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที

จากผลการทดลองเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็นผลให้ค่าคงที่ของปฏิกิริยาเปลี่ยนทำให้เกิดและอัตราการโตของผลึกเพชรเพิ่มขึ้น เมื่อคำนวณหาค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิรูวงต่างๆในแต่ละชั้นของเปลวไฟด้วยสมการที่ 3.9 ได้ดังตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาที่ผิวซิลิคอน

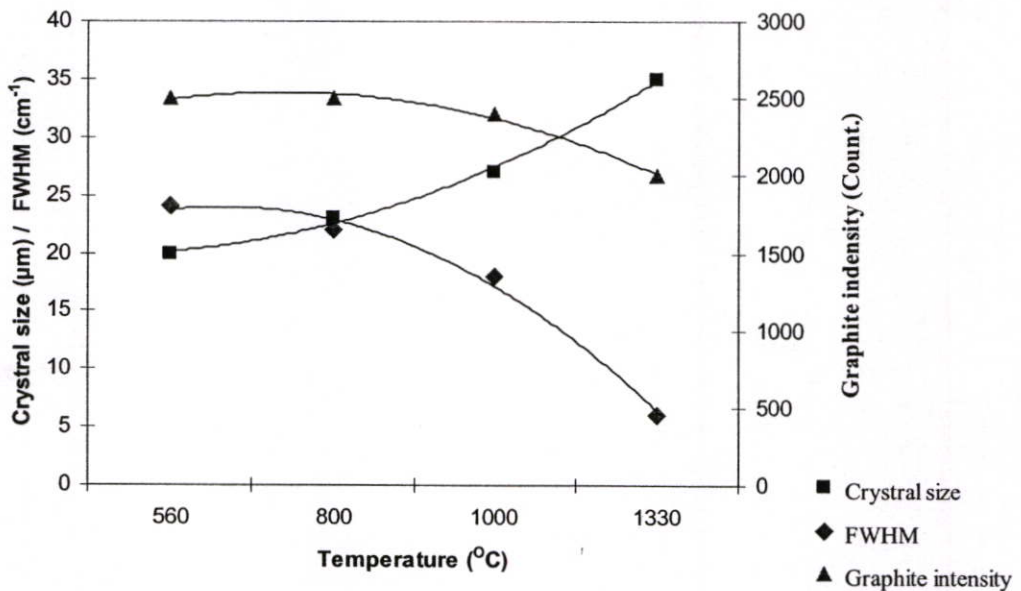
ปฏิกิริยา	ค่าคงที่ปฏิกิริยา (k) ที่อุณหภูมิต่างๆ			
	500 °C	560 °C	1,000 °C	1,330 °C
$H + Si(S) \rightarrow Si(S)-H$	$6.06 \times 10^{13}$	$6.29 \times 10^{13}$	$7.78 \times 10^{13}$	$8.73 \times 10^{13}$
$H + C(S) \rightarrow C(S)-H$	$6.06 \times 10^{13}$	$6.29 \times 10^{13}$	$7.78 \times 10^{13}$	$8.73 \times 10^{13}$
$2Si(S)-H \rightarrow 2Si(S) + H_2$	$4.09 \times 10^7$	$7.14 \times 10^8$	$2.43 \times 10^{14}$	$3.48 \times 10^{16}$
$2C(S)-H \rightarrow 2C(S) + H_2$	$4.09 \times 10^7$	$7.14 \times 10^8$	$2.43 \times 10^{14}$	$3.48 \times 10^{16}$
$C_2H_2 + 2Si(S) \rightarrow 2C(S) + 2Si(B) + H_2$	$3.38 \times 10^{20}$	$3.51 \times 10^{20}$	$4.34 \times 10^{20}$	$4.87 \times 10^{20}$
$SiH_2 + C(S) \rightarrow C(B) + SiH_2(S)$	$1.70 \times 10^{13}$	$1.77 \times 10^{13}$	$2.18 \times 10^{13}$	$2.45 \times 10^{13}$
$Si + C(S) \rightarrow C_2(B) + Si(S)$	$1.76 \times 10^{13}$	$1.83 \times 10^{13}$	$2.26 \times 10^{13}$	$2.54 \times 10^{13}$
$2CH(S) \rightarrow 2C(S) + H_2$	$1.27 \times 10^7$	$2.22 \times 10^8$	$7.56 \times 10^{13}$	$1.08 \times 10^{16}$
$2SiH(S) \rightarrow 2Si(S) + H_2$	$1.27 \times 10^7$	$2.22 \times 10^8$	$7.56 \times 10^{13}$	$1.08 \times 10^{16}$
$SiH_2(S) \rightarrow Si(S) + H_2$	$8.31 \times 10^{11}$	$1.27 \times 10^{12}$	$8.30 \times 10^{12}$	$1.73 \times 10^{13}$

เมื่อวัดขนาดและคุณภาพของผลึกพบว่าขนาดของผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นแปรตามอุณหภูมิฐานรองดังแสดงในตารางที่ 3.6

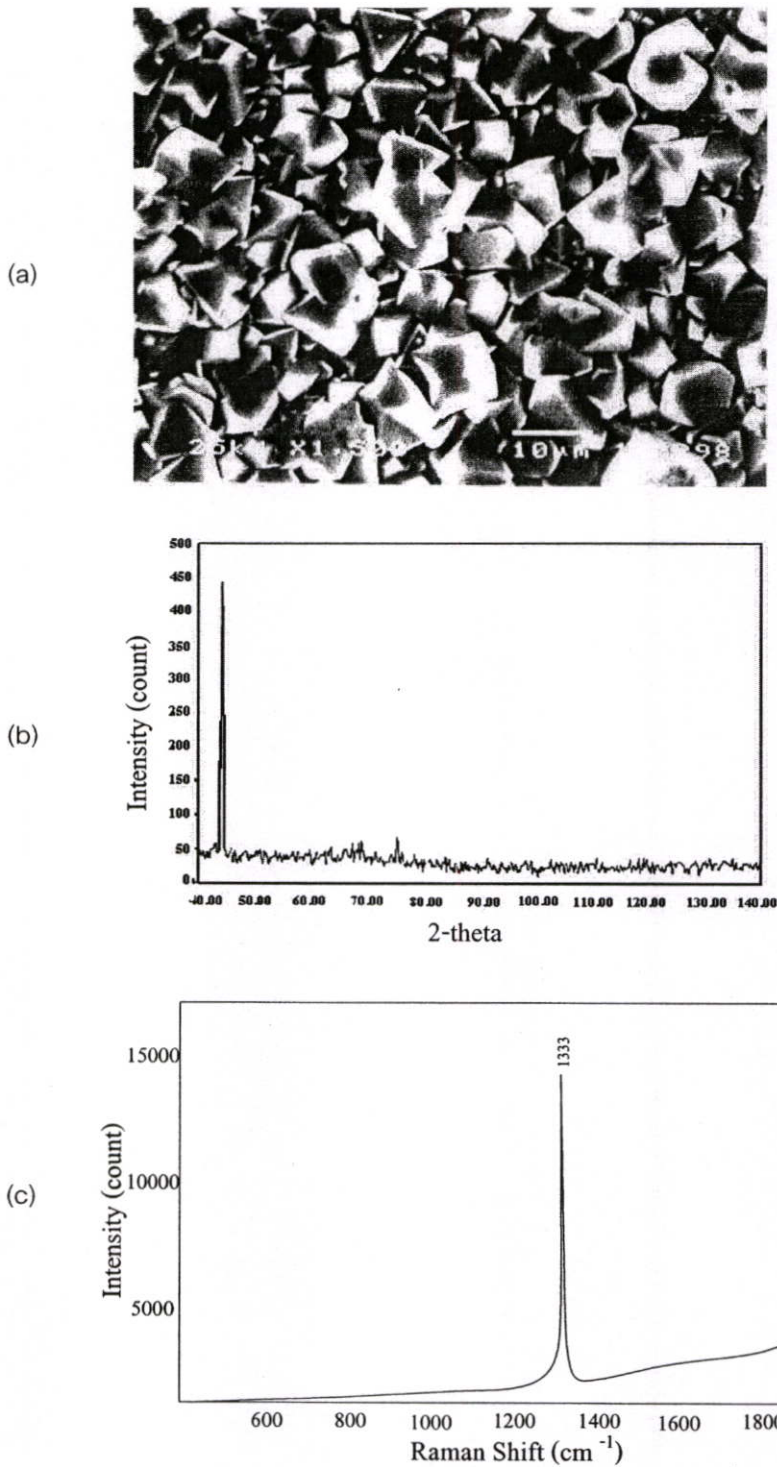
ตารางที่ 3.6 ผลของอุณหภูมิฐานรองกับขนาดผลึกเพชร

อุณหภูมิฐานรอง(°C)	ขนาดผลึกเพชร ( $\mu\text{m}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	ยอดคลื่นของแกรไฟต์ (Counts)
560	20	24.0	2,500
800	25	22.0	2,500
1,000	27	18.0	2,400
1,330	35	6.1	2,000

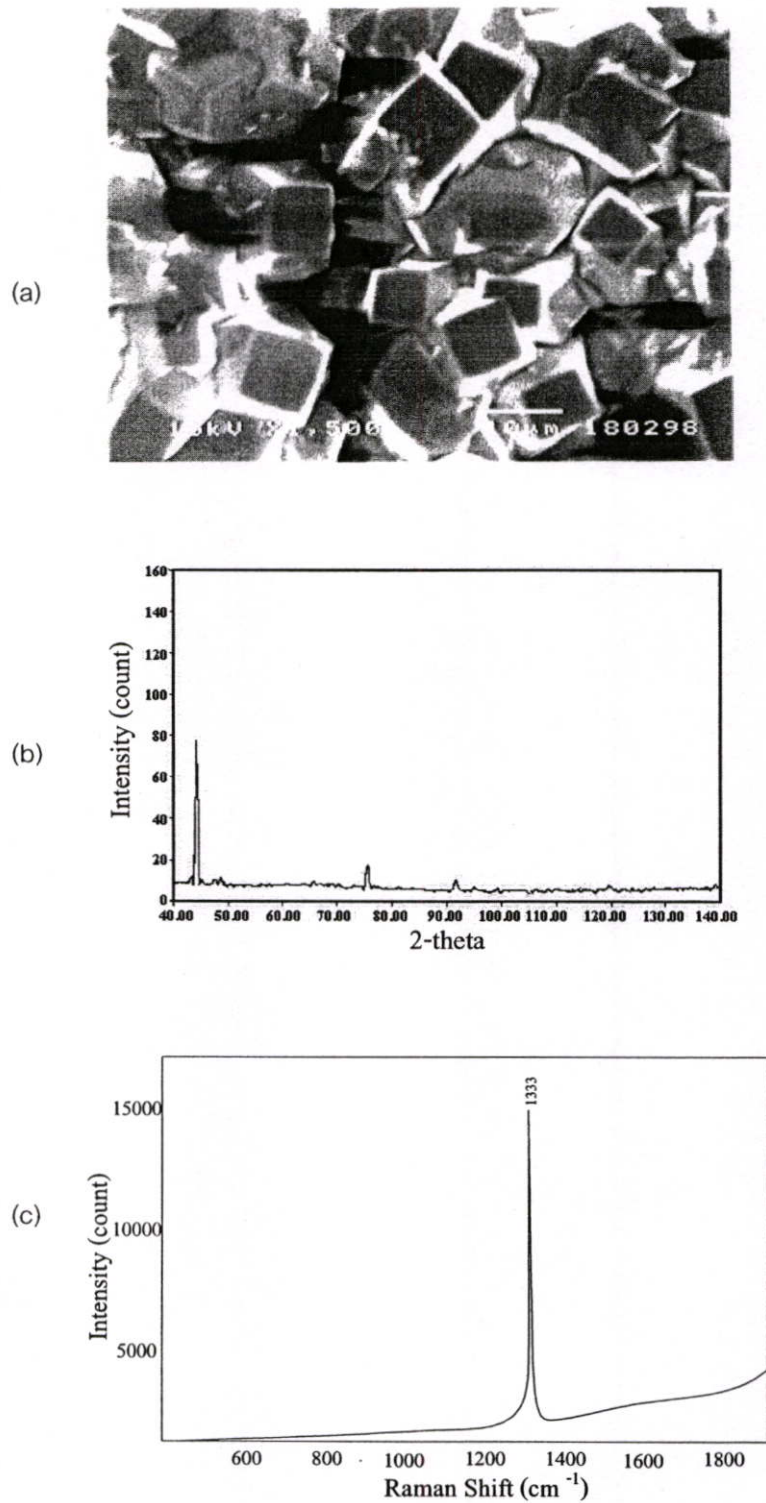
จากตารางที่ 3.6 พบว่าเมื่ออุณหภูมิของฐานรองเพิ่มขึ้นเป็นผลให้ขนาดของผลึกเพิ่มขึ้นและคุณภาพของผลึกดีขึ้นเช่นกันโดยพิจารณาจากค่า FWHM และยอดคลื่นของแกรไฟต์ มีค่าลดลงเมื่อนำมาหาความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของผลึก ค่า FWHM และยอดคลื่นของแกรไฟต์จะแสดงได้ดังรูปที่ 3.7 ในการทดลองต่อไปเป็นการหาเงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรแสดงดังรูปที่ 3.8 - 3.10



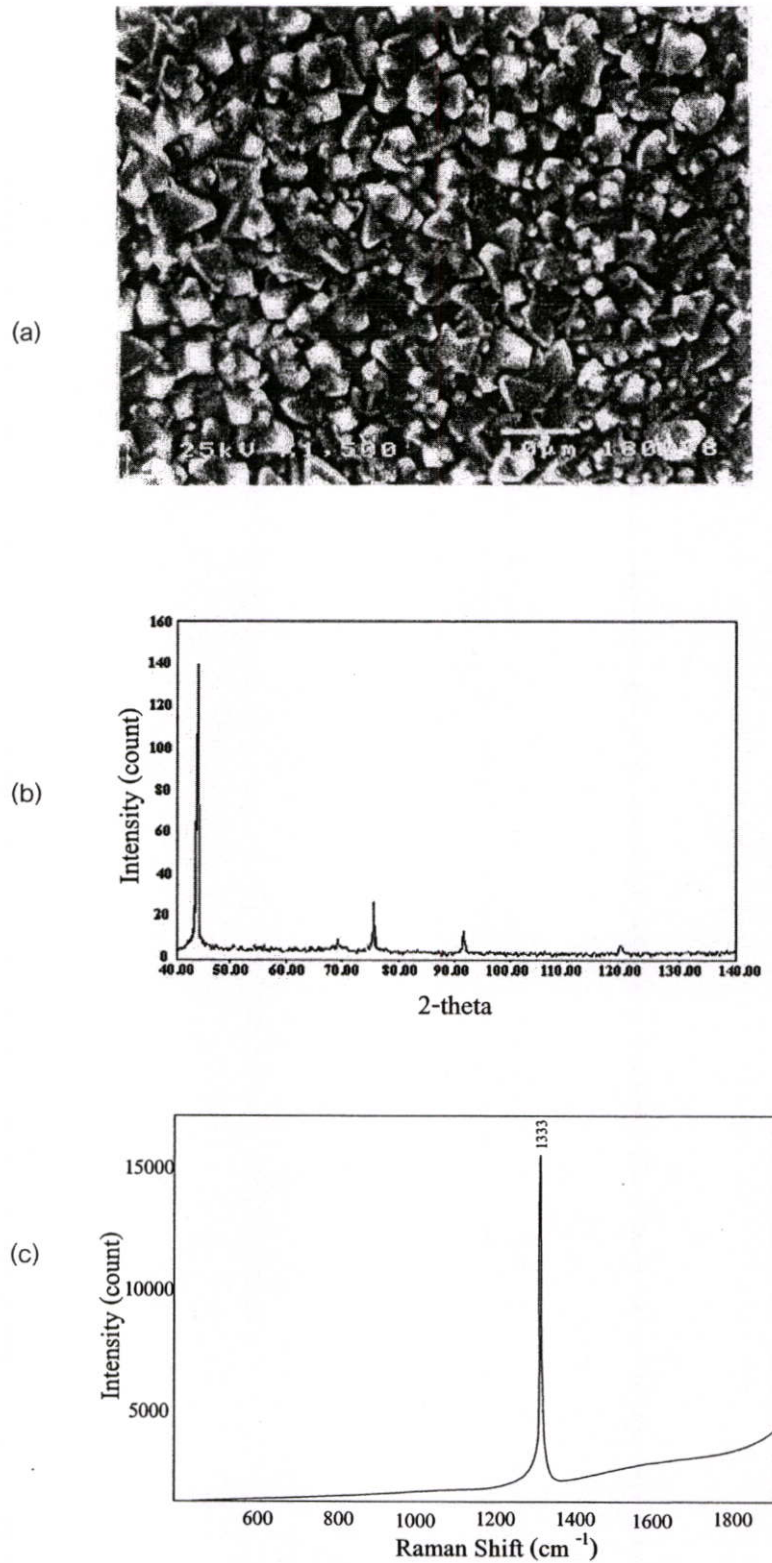
รูปที่ 3.7 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิฐานรองกับคุณภาพและขนาดของผลึก



**รูปที่ 3.8** ภาพถ่ายจาก (a) SEM, (b) X-ray diffraction และ (c) ค่า Raman spectrum ของอนุภาคนิวเมอโรสที่ 560 - 820 °C ที่อัตราส่วนก๊าซ 0.95 โดยปริมาตร อัตราการไหลก๊าซออกซิเจน 285 cc/min และ อะเซทิลีน 300 cc/min บนฐานรองซิลิคอนขัดมันด้วยครีมเพชรขนาด 0.25 μm เปลวไฟชั้นกลาง และเวลาในการสังเคราะห์ 20 นาที



**รูปที่ 3.9** ภาพถ่ายจาก (a) SEM, (b) X-ray diffraction และ (c) ค่า Raman spectrum ของอนุภาคนิวโรนที่อุณหภูมิ 840-880 °C ที่อัตราส่วนก๊าซ 0.95 โดยปริมาตร อัตราการไหลก๊าซออกซิเจน 285 cc/min และ อะเซทิลีน 300 cc/min บนฐานรองซิลิคอนขัดมันด้วยครีมเพชรขนาด 0.25 μm เปลวไฟชั้นกลาง และเวลาในการสังเคราะห์ 20 นาที



**รูปที่ 3.10** ภาพถ่ายจาก (a) SEM, (b) X-ray diffraction และ (c) ค่า Raman spectrum ของอนุภาคนิวเมอโรสที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 900-1,040 °C ที่อัตราส่วนก๊าซ 0.95 โดยปริมาตร อัตราการไหลก๊าซออกซิเจน 285 cc/min และอะเซทิลีน 300 cc/min บนฐานรองซิลิคอนขัดมันด้วยครีมเพชรขนาด 0.25 μm เปลวไฟชั้นกลาง และเวลาในการสังเคราะห์ 20 นาที

เพื่อเป็นการวิเคราะห์ระนาบของฟิล์มเพชรนั้นจะต้องใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ผลการวิเคราะห์ฟิล์มเพชรด้วยเทคนิคการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เป็นวิธีที่ใช้ในการศึกษาตัวแปรของโครงสร้างและลักษณะของฟิล์มเพชรที่สังเคราะห์ขึ้นได้โดยทั่วไปการใช้เทคนิคการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เพื่อการตรวจสอบระนาบที่เกิดขึ้น ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้จาก Bragg's law

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

เมื่อทำการทดสอบว่าระนาบที่ได้จากการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรนั้นเป็นระนาบ {111} {100} และระนาบรวม ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ จะได้ตัวอย่างชิ้นงานระนาบ {111} {100} และระนาบรวม เป็นดังรูปที่ 3.8 3.9 และ 3.10 ตามลำดับ โดยจะนำเสนอตัวอย่างการคำนวณจากการวัดแต่ละชิ้นงานซึ่งให้ยอดกราฟแตกต่างกันแล้วแต่ระนาบที่เกิดขึ้น โดยแต่ละยอดกราฟสามารถหาค่า Inter-planar spacing (d) ได้ดังนี้

จากกราฟรูปที่ 3.8 พบว่ามียอดกราฟแรกที่ตำแหน่งมุม  $44^\circ$  นั่นคือ

$$2\theta = 44^\circ$$

$$\theta = 22^\circ$$

และเนื่องจากค่าที่ได้จากการวัดเป็นค่าจากการเลี้ยวเบนลำดับแรก ( $n=1$ ) แหล่งจ่ายรังสีเอ็กซ์ที่ใช้เป็นของ  $\text{Cu}_{(\text{K}\alpha)}$  ซึ่งจะมีค่าความยาวคลื่น  $1.5418 \text{ \AA}$  นำค่าที่ได้แทนใน Bragg's law

$$2d \sin 22^\circ = (1)(1.5418) \text{ \AA}$$

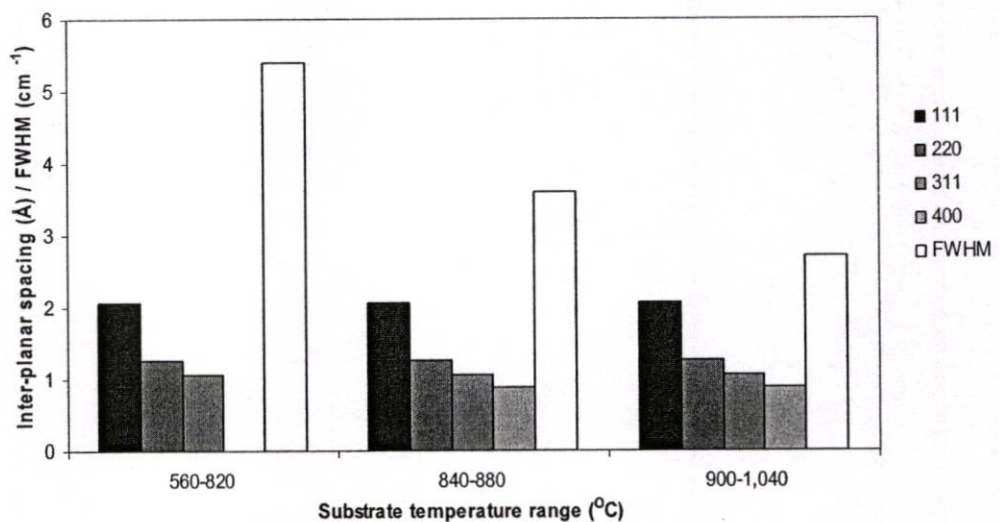
$$d = \frac{1 \times 1.5418}{2 \times \sin 22^\circ} = 2.059 \text{ \AA}$$

เมื่อทำการคำนวณในทำนองเดียวกัน ในการวิเคราะห์ด้วย XRD ของยอดกราฟ 3.8 3.9 และ 3.10 จะมียอดกราฟต่างกันเมื่อทำการคำนวณตามตัวอย่างแล้ว และเทียบค่า Inter-planar spacing ที่คำนวณได้กับค่ามาตรฐาน ASTM(6-675) แสดงได้ในตารางที่ 3.7 พบว่าที่ค่า  $d \approx 2.059 \text{ \AA}$  จะมี Miller indices h, k, l เป็น 1, 1, 1 ส่วนที่ค่า  $d \approx 1.263 \text{ \AA}$  มีค่า h, k, l เป็น 2, 2, 0  $d \approx 1.077 \text{ \AA}$  มีค่า h, k, l เป็น 3, 1, 1 และ  $d \approx 0.891 \text{ \AA}$  มีค่า h, k, l เป็น 4, 0, 0 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.7 ค่า Inter-planar spacing ของเพชรสังเคราะห์ (ASTM (6-675))

ASTM 6-675		อุณหภูมิฐานรอง ( $^{\circ}\text{C}$ )		
(hkl)	Inter-planar spacing ( $\text{\AA}$ )	560-820 {111} plane	840-880 {100} plane	900-1,040 Mixing plane
111	2.06	2.059	2.059	2.059
220	1.261	1.263	1.263	1.258
311	1.0754	1.077	1.077	1.073
400	0.8916	-	0.891	0.891
FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )		5.4	3.6	2.7

จากตารางที่ 3.7 พบว่าระนาบหลักของเพชรที่ตรวจสอบได้มี 4 ชนิดคือ ระนาบ (111), ระนาบ (220), ระนาบ (311) และระนาบ (400) สังเกตได้ว่าระนาบของการเลี้ยวเบนจะเป็นจำนวน คู่หรือคี่ทั้งหมด ทั้งนี้เนื่องมาจากลักษณะโครงสร้างผลึกของเพชรมีลักษณะสมดุลง่ายเป็นผลึกแบบ Cubic การสังเคราะห์ฟิล์มเพชรสามารถสรุปได้ดังนี้คือ ช่วงอุณหภูมิฐานรอง 560–820  $^{\circ}\text{C}$  จะเกิดฟิล์มเพชรระนาบ {111} ช่วงอุณหภูมิฐานรอง 840–880  $^{\circ}\text{C}$  จะเกิดฟิล์มเพชรระนาบ {100} ช่วงอุณหภูมิฐานรอง 900–1,040  $^{\circ}\text{C}$  จะเกิดฟิล์มเพชรระนาบรวม และคุณภาพของฟิล์มจะดีขึ้น เมื่ออุณหภูมิฐานรองเพิ่มขึ้นแสดงดังรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิฐานรองกับระนาบและคุณภาพของฟิล์มเพชร

เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของก๊าซออกซิเจนและอะเซทิลีน โดยที่กำหนดให้อัตราส่วนคงที่เท่ากับ 0.95 เวลาในการสังเคราะห์ 20 นาที พบว่าอัตราการโตของฟิล์มเพิ่มขึ้นแสดงดังตารางที่ 3.8

ตารางที่ 3.8 ผลของความหนาฟิล์มที่อัตราการไหลของก๊าซออกซิเจนและอะเซทิลีนต่างๆ

อัตราการไหลของก๊าซอะเซทิลีน (cc/min)	ปริมาณก๊าซอะเซทิลีน (cc)	ความหนาฟิล์มเพชร ( $\mu\text{m}$ )
200	4,000	12.0
300	6,000	14.0
400	8,000	16.0
500	10,000	17.5
600	12,000	18.0

เมื่อพิจารณาอัตราการไหลที่อัตราส่วนก๊าซออกซิเจนกับอะเซทิลีนคงที่เท่ากับ 0.95 ในการสังเคราะห์เมื่อคำนวณหาปริมาณอะตอมคาร์บอน ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ ก๊าซไฮโดรเจน จากสมการการเผาไหม้ที่ 3.6 สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 3.9 พบว่าเมื่ออัตราไหลก๊าซออกซิเจนกับอะเซทิลีนเพิ่มขึ้นอะตอมคาร์บอน คาร์บอนมอนนอกไซด์ ก๊าซไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้น ซึ่งจะมีผลให้เพิ่มอัตราการเกิดของฟิล์มเพชรให้มีความหนาเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 3.9 ปริมาณก๊าซที่ไหลต่างๆที่อัตราส่วน  $\text{O}_2 / \text{C}_2\text{H}_2$  เท่ากับ 0.95

อัตราการไหล (cc/min)		ปริมาณก๊าซที่เกิด(cc/min)		
$\text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_2$	C	$\text{H}_2$	CO
190	200	20	200	380
285	300	30	300	570
380	400	40	400	760
475	500	50	500	950
570	600	60	600	1,140

จากตารางที่ 3.9 พบว่าปริมาณของอะตอมคาร์บอนจะมีปริมาณเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเท่านั้นเมื่อเทียบกับปริมาณก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนนอกไซด์ ซึ่งเป็นเหตุผลให้การเพิ่มปริมาณก๊าซอะเซทิลีนมากขึ้นจะมีผลต่ออัตราการโตเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และการนิวเคลิเอชันบนฟิล์มเพชรจะเกิดขึ้นได้น้อยกว่าการเกิดบนผิวซิลิคอนที่มีการขัดด้วยคริมเพชร

เมื่อเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนคงที่เท่ากับ 0.95 อัตราการไหลก๊าซออกซิเจน 285 cc/min และอะเซทิลีน 300 cc/min และแปรค่าเวลาในการสังเคราะห์ ผลการทดลองได้ว่าอัตราการโตของฟิล์มจะเพิ่มขึ้นด้วยดังตารางที่ 3.10

ตารางที่ 3.10 ผลของความหนาฟิล์มเพชรที่เวลาสังเคราะห์ต่างๆ

เวลาในการสังเคราะห์ (นาที)	ความหนาฟิล์มเพชร ( $\mu\text{m}$ )
15	7.0
20	14.0
25	17.0

เมื่อพิจารณาเวลาในการสังเคราะห์โดยอัตราการไหลก๊าซออกซิเจน 270 cc/min และอะเซทิลีน 300 cc/min ที่อัตราส่วนก๊าซออกซิเจนกับอะเซทิลีนคงที่เท่ากับ 0.95 ในการสังเคราะห์เมื่อคำนวณหาปริมาณอะตอมคาร์บอน ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซไฮโดรเจน จากสมการการที่ 3.6 สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 3.11

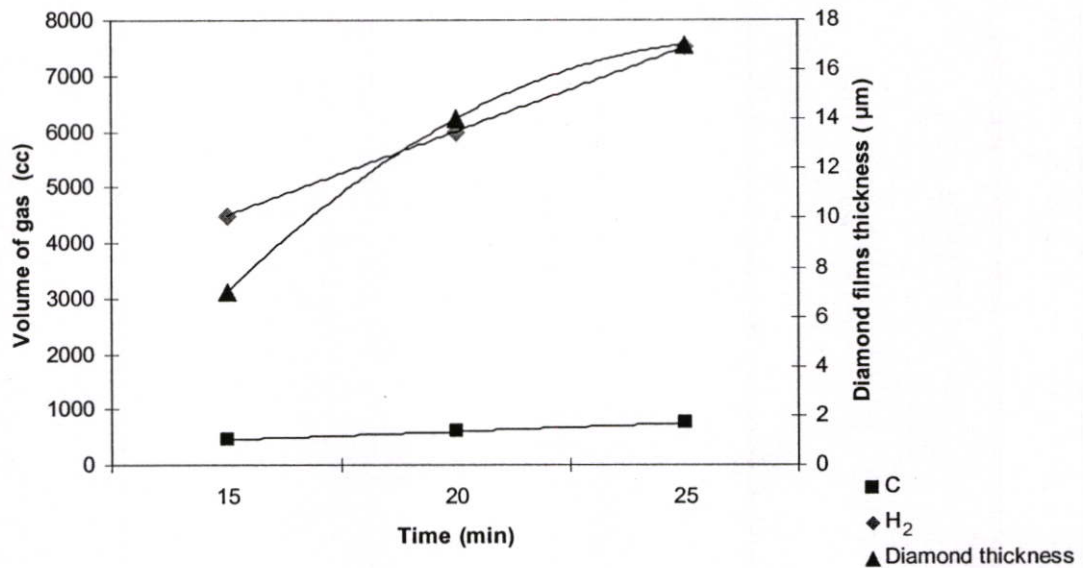
ตารางที่ 3.11 ปริมาณก๊าซที่เวลาสังเคราะห์ต่างๆ

เวลาในการสังเคราะห์ (นาที)	ปริมาณก๊าซในการสังเคราะห์ (cc)				
	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C	H <sub>2</sub>	CO
15	4,275	4,500	450	4,500	8,550
20	5,700	6,000	600	6,000	11,400
25	7,125	7,500	750	7,500	14,250

จากตารางที่ 3.11 เมื่อเปรียบเทียบปริมาณก๊าซอะเซทิลีนกับผลการของการปรับอัตราการไหลของก๊าซ มีข้อสังเกตว่าอัตราการเพิ่มความหนาของฟิล์มเพชรไม่ได้ขึ้นกับปริมาณอะตอมคาร์บอนเพียงอย่างเดียวแต่ยังต้องคำนึงถึงความดันของก๊าซที่ออกมาจากปลายหัวเชื่อม ถ้าหัวเชื่อมมีความดันมากจะมีผลต่อการเคลื่อนที่ของอะตอมคาร์บอนในการทำปฏิกิริยากับผิวหน้าของซิลิคอนน้อยลงเป็นผลให้ความหนาของฟิล์มจะมีอัตราการเพิ่มความหนาลดลงหรือเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณของอะตอมคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นแสดงดังรูปที่ 3.12

ในกระบวนการเกิดฟิล์มเพชรต้องมีก๊าซไฮโดรเจนเป็นตัวช่วยการเกิดพันธะคาร์บอนให้เกิดเป็นฟิล์มเพชร ซึ่งเมื่อมีปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนมากจะเป็นผลให้อัตราการเกิดเพิ่มขึ้นและยัง

เป็นการลดการเกิดแกรไฟต์หรือพันธะคาร์บอนแบบ sp<sup>2</sup> จึงเป็นผลให้มีพันธะคาร์บอนแบบ sp<sup>3</sup> และฟิล์มเพชรจะมีความหนาเพิ่มขึ้นเช่นกัน



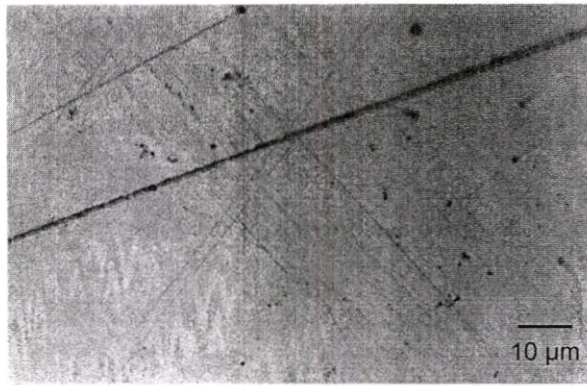
รูปที่ 3.12 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณก๊าซในปฏิกิริยา อัตราการโตและเวลาสังเคราะห์

### 3.3.2 การสังเคราะห์บนฐานรองต่างชนิดกัน

ในการทดลองการสร้างฟิล์มเพชรบนฐานรองชนิดต่างๆนี้เป็นการศึกษาถึงการนิวคลีเอชันของฟิล์มเพชรด้วยกระบวนการเตรียมพื้นผิวด้วยเทคนิคต่าง ๆ กัน [27, 30-32] ดังนี้

1. ผิวหน้าซิลิคอนขัดมัน
2. ผิวหน้าซิลิคอนไดออกไซด์
3. ผิวหน้าซิลิคอนไดออกไซด์อัลตราโซนิคในผงเพชรขนาด 0.5 µm
4. ผิวหน้าซิลิคอนที่ขัดด้วยครีมเพชรขนาด 0.25 µm
5. ผิวหน้าซิลิคอนอัลตราโซนิคในผงเพชรขนาด 0.5 µm

ลักษณะผิวหน้าของซิลิคอนที่เตรียมด้วยวิธีการขัดด้วยครีมเพชรและการอัลตราโซนิคในผงเพชรแสดงดังรูปที่ 3.13 โดยใช้เวลาในการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรที่ 5 10 และ 15 นาที จากผลการทดลองพบว่าความหนาแน่นการนิวคลีเอชันของเพชรจะเกิดขึ้นน้อยมากบนพื้นผิวที่มีความเรียบ ได้แก่ซิลิคอนไดออกไซด์ และผิวซิลิคอนขัดมัน แต่พื้นผิวที่มีรอยขีดจากครีมเพชรหรืออัลตราโซนิคในผงเพชรความหนาแน่นการนิวคลีเอชันของเพชรมากแสดงดังรูปที่ 3.14-3.16 ซึ่งผลการทดลองสามารถแบ่งตามความหนาแน่นการนิวคลีเอชันได้แก่ วัสดุป้องกันการนิวคลีเอชันและวัสดุกระตุ้นการนิวคลีเอชัน โดยความหนาแน่นการนิวคลีเอชันของวัสดุต่างๆแสดงดังตารางที่ 3.12



(a) ขัดด้วยครีมเพชร



(b) อัลตราโซนิคในผงเพชร

รูปที่ 3.13 ภาพถ่ายพื้นผิวของฐานรองซิลิคอนที่ผ่านกระบวนการเตรียมฐานรอง

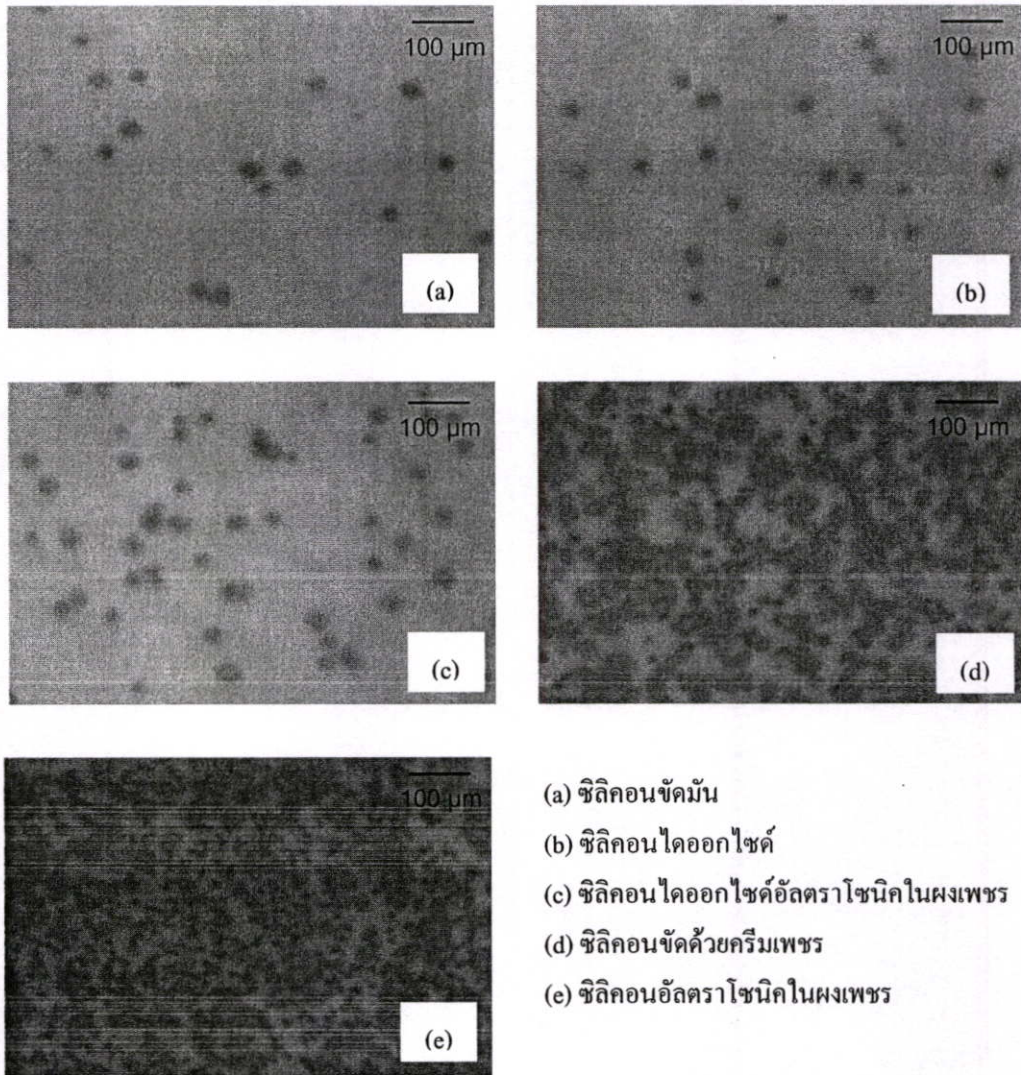
ตารางที่ 3.12 ความหนาแน่นการนิวคลีโอชันของผิวหน้าด้วยวิธีต่างๆ

วิธีการเตรียมพื้นผิว	ความหนาแน่นการนิวคลีโอชัน ( $\text{cm}^{-2}$ )
ซิลิคอน	
- ขัดเป็นขัดมัน	$8 \times 10^3$
- ขัดด้วยครีมเพชรขนาด $0.25 \mu\text{m}$	$6 \times 10^8$
- อัลตราโซนิคในผงเพชรขนาด $0.5 \mu\text{m}$	$4 \times 10^9$
ซิลิคอนไดออกไซด์	
- ซิลิคอนไดออกไซด์	$2 \times 10^4$
- อัลตราโซนิคในผงเพชรขนาด $0.5 \mu\text{m}$	$5 \times 10^5$

ความหนาแน่นการนิวคลีโอชันนี้เป็นเพียงส่วนหนึ่งของการเกิดฟิล์มเพชรแต่มีความสำคัญอย่างมากเพราะถ้ามีความหนาแน่นการนิวคลีโอชันมาก[33-36] แต่ไม่มีความสม่ำเสมอก็ไม่เป็น

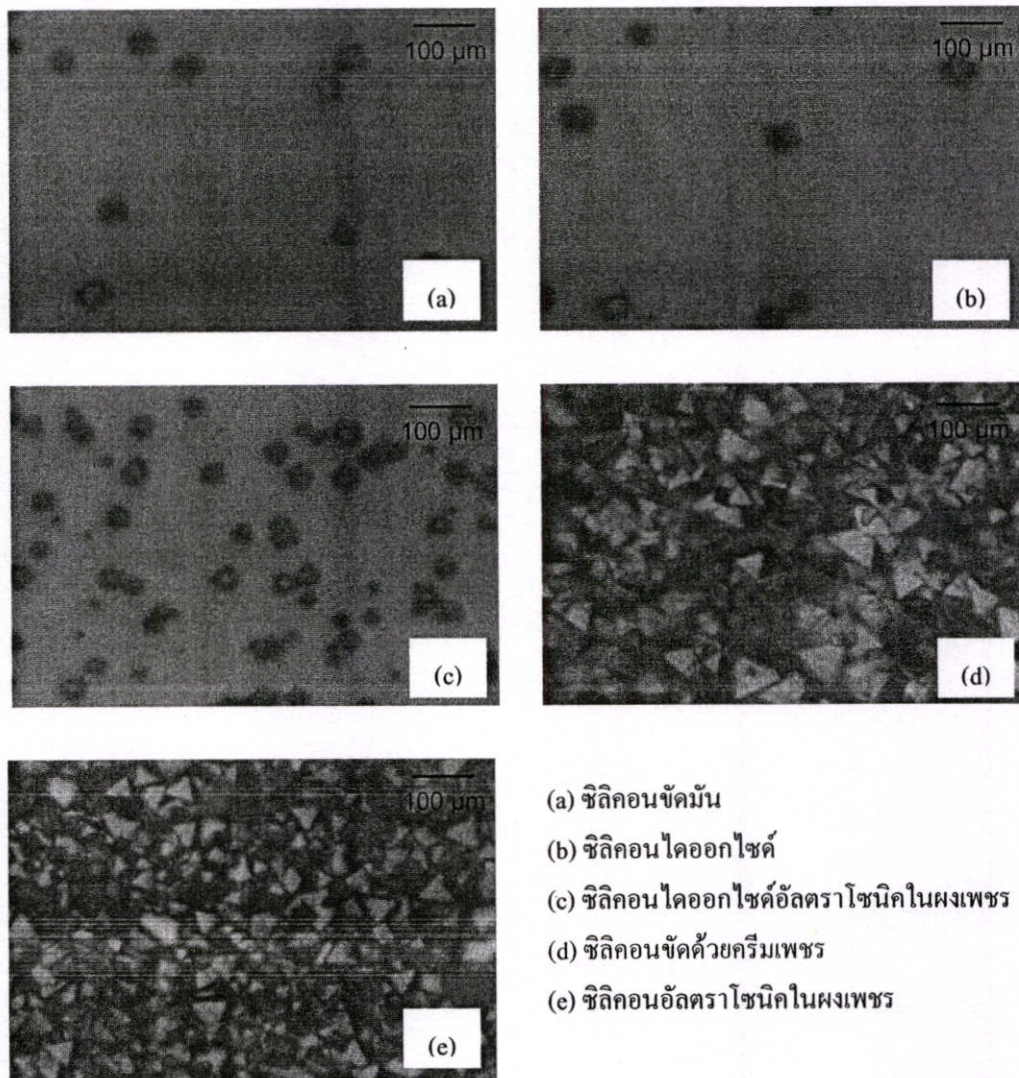
ผลคือฟิล์มเพชร เนื่องจากฟิล์มที่มีการนิวคลิเอชันที่ไม่สม่ำเสมอจะได้ฟิล์มที่มีขนาดของผลึกแตกต่างกันเป็นผลให้ฟิล์มเพชรที่ได้มีค่าความหนาที่ไม่เท่ากัน

การหาค่าความหนาแน่นจะใช้วิธีสุ่มนับจำนวนของนิวคลิเอชันที่เกิดขึ้นที่เวลาสังเคราะห์ที่ 5 นาทีดังรูปที่ 3.14 และหาค่าเฉลี่ยความหนาแน่นการนิวคลิเอชัน ผลการสังเคราะห์แสดงให้เห็นถึงความแตกต่างความหนาแน่นการนิวคลิเอชันอย่างเด่นชัด และทำการสังเคราะห์ที่เวลา 10 และ 15 นาที เพื่อหาเวลาสังเคราะห์ที่น้อยสุดในการเกิดเป็นฟิล์มเพชร



รูปที่ 3.14 ภาพถ่ายการนิวคลิเอชันบนพื้นผิวต่างๆ เมื่อเวลาสังเคราะห์ 5 นาที

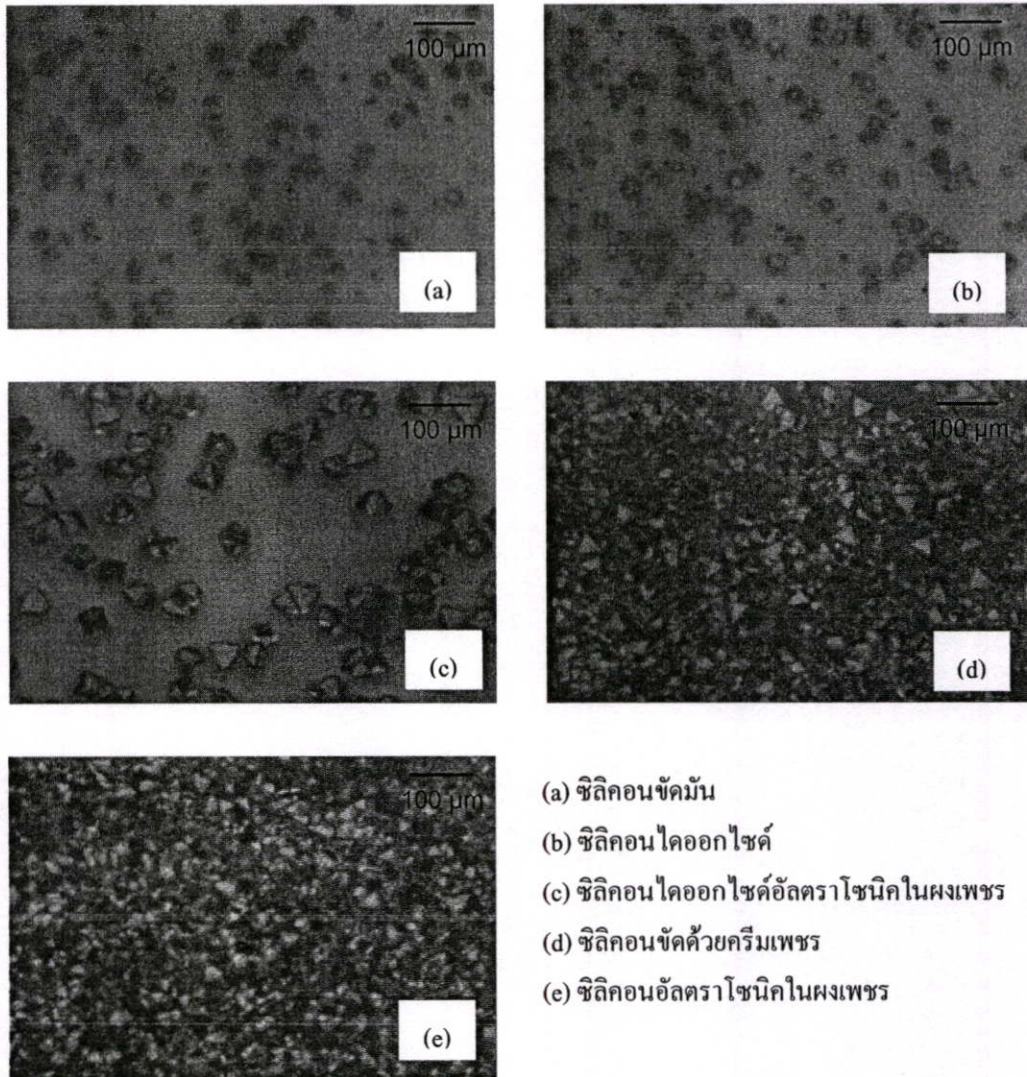
จากรูปที่ 3.14 การนิวเคลียเอชันนั้นสามารถเกิดได้บนผิวหน้าซิลิคอนไดออกไซด์ และซิลิคอนไดออกไซด์ที่อัลตราโซนิคในผงเพชร และที่ผิวหน้าซิลิคอนอัลตราโซนิคในผงเพชรมีความหนาแน่นสูงที่สุด และทำการทดลองโดยใช้เวลาสังเคราะห์เป็น 10 นาที ผลการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 3.15



- (a) ซิลิคอนขัดมัน
- (b) ซิลิคอนไดออกไซด์
- (c) ซิลิคอนไดออกไซด์อัลตราโซนิคในผงเพชร
- (d) ซิลิคอนขัดด้วยครีมเพชร
- (e) ซิลิคอนอัลตราโซนิคในผงเพชร

รูปที่ 3.15 ภาพถ่ายการเกิดนิวเคลียเอชันบนพื้นผิวต่าง ๆ เมื่อเวลาสังเคราะห์ 10 นาที

จากรูปที่ 3.15 เมื่อเวลาผ่านไป 10 นาทีผลึกเพชรขนาดเล็กเกิดกันต่อเนื่องจนเกิดเป็นฟิล์มเพชรซึ่งเกิดบนฐานรองซิลิคอนที่มีการเตรียมพื้นผิวเท่านั้น แต่ผลึกบนซิลิคอนไดออกไซด์จะมีขนาดของผลึกขนาดใหญ่กระจายทั่วทั้งฐานรอง และทำการสังเคราะห์โดยใช้เวลาเท่ากับ 15 นาที ผลการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 3.16



- (a) ซิลิคอนขัดมัน
- (b) ซิลิคอนไดออกไซด์
- (c) ซิลิคอนไดออกไซด์อัลตราโซนิคในผงเพชร
- (d) ซิลิคอนขัดด้วยครีมเพชร
- (e) ซิลิคอนอัลตราโซนิคในผงเพชร

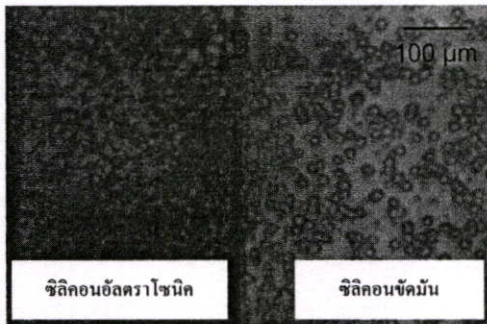
**รูปที่ 3.16** ภาพถ่ายการเกิดนิวคลีเอชันบนพื้นผิวต่าง ๆ เมื่อเวลาสังเคราะห์ 15 นาที

จากผลการทดลองสรุปได้ว่าวัสดุที่เหมาะสมกับการเป็นตัวป้องกันการเกิดนิวคลีเอชัน ได้แก่ ซิลิคอนขัดมัน ซิลิคอนไดออกไซด์และซิลิคอนไดออกไซด์อัลตราโซนิคในผงเพชร ส่วนวัสดุที่ใช้เป็นตัวกระตุ้น ได้แก่ซิลิคอนที่อัลตราโซนิคในผงเพชร ซึ่งมีความหนาแน่นการนิวคลีเอชันแตกต่างกันประมาณ 100,000 เท่า และขนาดของผลึกที่เกิดบนผิววัสดุเรียบจะมีขนาดใหญ่ แต่ที่บริเวณที่มีการเตรียมผิวหน้าจะมีขนาดเล็ก เมื่อพิจารณาถึงความสม่ำเสมอของผลึกแล้วพบว่าผิวหน้าที่อัลตราโซนิคในผงเพชรมีความสม่ำเสมอดีกว่าการขัด เพราะการขัดด้วยครีมเพชรมีขีดจำกัดเนื่องจากขึ้นกับประสิทธิภาพในการขัดซึ่งไม่สามารถควบคุมได้

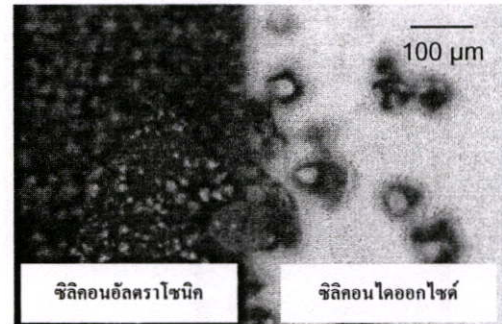
เมื่อเลือกวัสดุที่ป้องกันและกระตุ้นการเกิดนิวคลีเอชันแล้วต่อไปจะทำการสังเคราะห์ฟิล์มเพชร โดยทำการสังเคราะห์ในเวลาเดียวกันทั้งสองวัสดุ จึงต้องมีกระบวนการเตรียมฐานรองซึ่งมีสองวัสดุดังนี้

- ซิลิคอนอัลตราโซนิคกับซิลิคอนซัคมัน
- ซิลิคอนอัลตราโซนิคกับซิลิคอนไดออกไซด์
- ซิลิคอนอัลตราโซนิคกับซิลิคอนไดออกไซด์อัลตราโซนิค

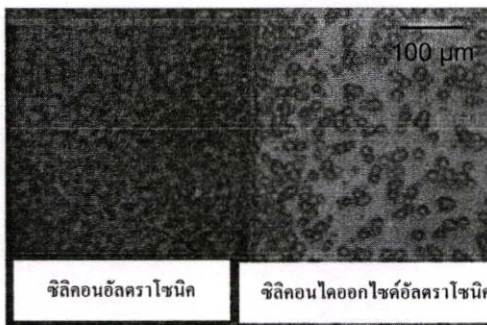
การสังเคราะห์ใช้เวลา 5, 10, 15 และ 20 นาที เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้งานต่อไป ผลการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 3.17 - 3.20



(a) ซิลิคอนอัลตราโซนิคกับซิลิคอนซัคมัน

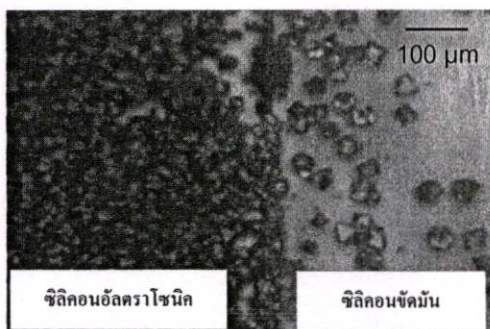


(b) ซิลิคอนอัลตราโซนิคกับซิลิคอนไดออกไซด์

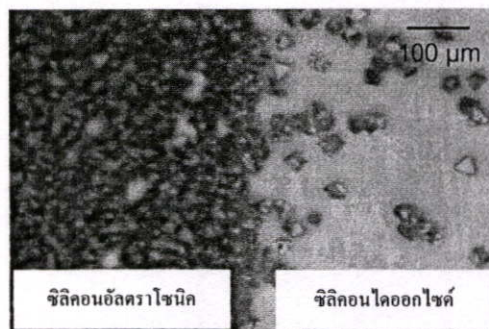


(c) ซิลิคอนอัลตราโซนิคกับซิลิคอนไดออกไซด์อัลตราโซนิค

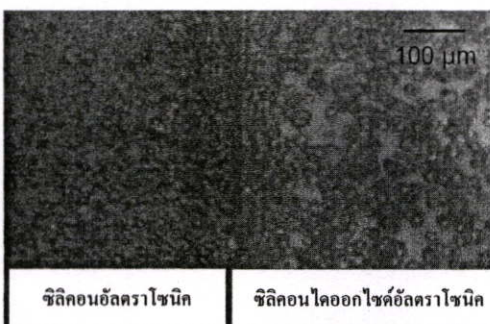
รูปที่ 3.17 ภาพถ่ายฟิล์มเพชรที่สังเคราะห์บนฐานรองต่างชนิดกันใช้เวลาสังเคราะห์ 5 นาที



(a) ซิลิคอนอัลตราโซนิคกับซิลิคอนซัดมัน

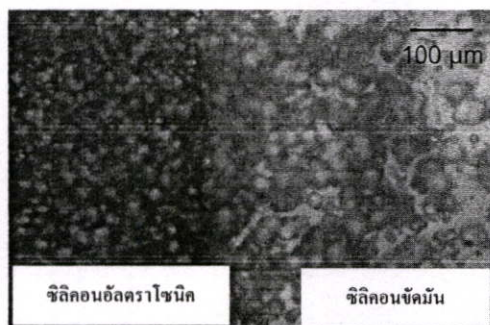


(b) ซิลิคอนอัลตราโซนิคกับซิลิคอนไดออกไซด์

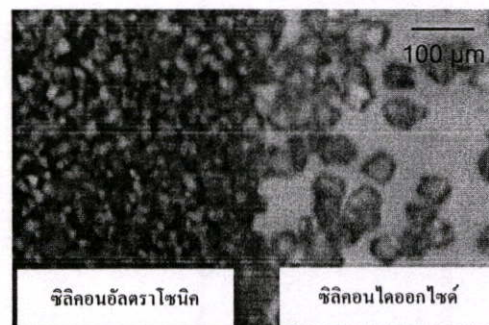


(c) ซิลิคอนอัลตราโซนิคกับซิลิคอนไดออกไซด์อัลตราโซนิค

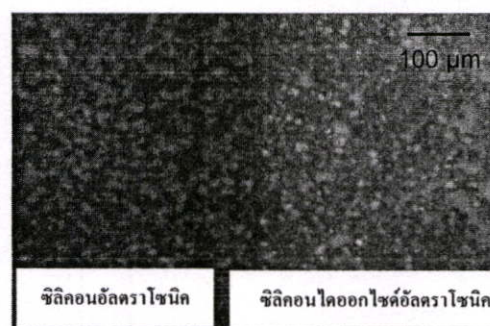
รูปที่ 3.18 ภาพถ่ายฟิล์มเพชรที่สังเคราะห์บนฐานรองต่างชนิดกันใช้เวลาสังเคราะห์ 10 นาที



(a) ซิลิคอนอัลตราโซนิคกับซิลิคอนซัดมัน

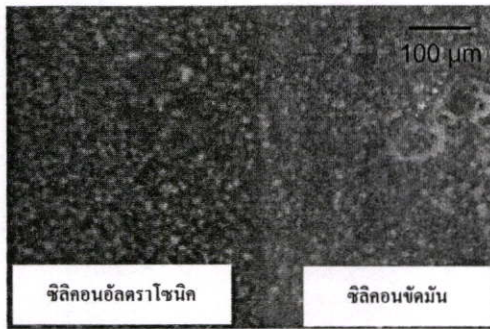


(b) ซิลิคอนอัลตราโซนิคกับซิลิคอนไดออกไซด์

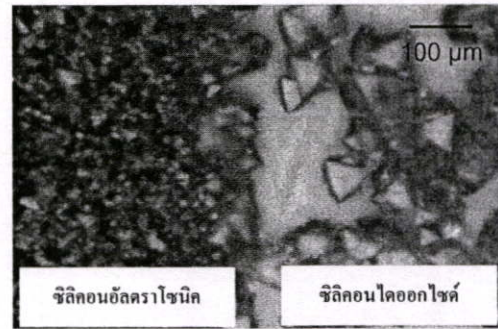


(c) ซิลิคอนอัลตราโซนิคกับซิลิคอนไดออกไซด์อัลตราโซนิค

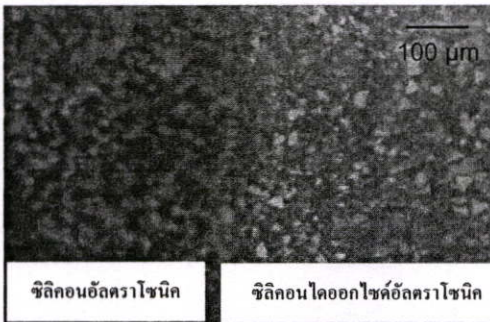
รูปที่ 3.19 ภาพถ่ายฟิล์มเพชรที่สังเคราะห์บนฐานรองต่างชนิดกันใช้เวลาสังเคราะห์ 15 นาที



(a) ซีลิกอนอัลตราโซนิคกับซีลิกอนขี้คัมมัน



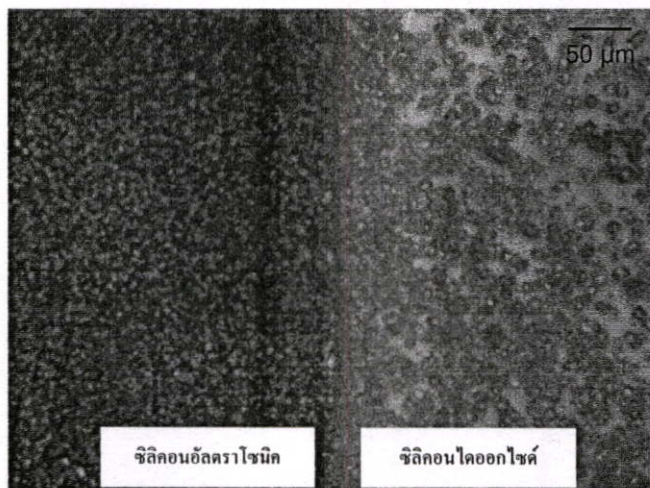
(b) ซีลิกอนอัลตราโซนิคกับซีลิกอนไดออกไซด์



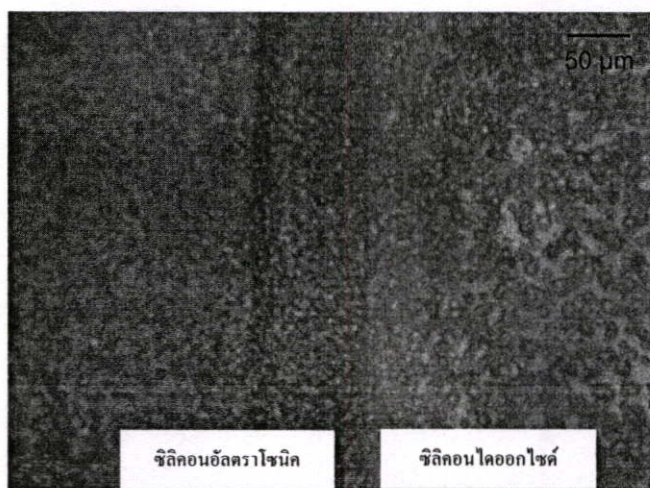
(c) ซีลิกอนอัลตราโซนิคกับซีลิกอนไดออกไซด์อัลตราโซนิค

### รูปที่ 3.20 ภาพถ่ายฟิล์มเพชรที่สังเคราะห์บนฐานรองต่างชนิดกันใช้เวลาสังเคราะห์ 20 นาที

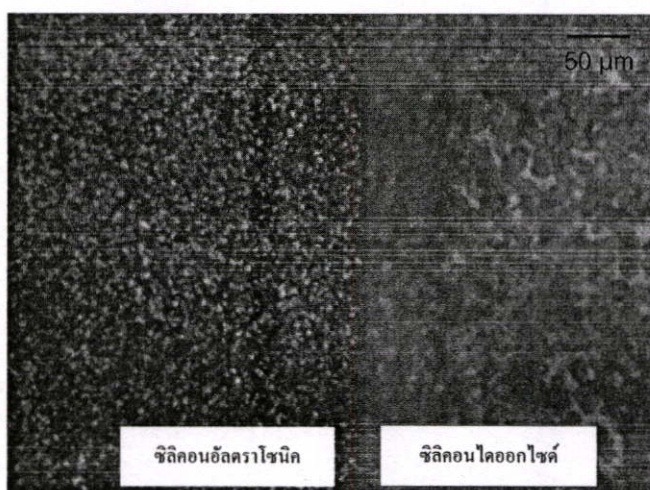
ผลการทดลองพบว่าเมื่อเวลาการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นความหนาของฟิล์มและจำนวนผลึกจะเพิ่มขึ้น เมื่อเวลาการสังเคราะห์ผ่านมากกว่า 10 นาที จะได้ฟิล์มเพชรที่มีความต่อเนื่องและพบว่าความหนาของซีลิกอนไดออกไซด์มีผลต่อการป้องกันการนิวคลีเอชัน ซึ่งความหนาของฟิล์มเพชรที่เกิดบริเวณขอบของซีลิกอนไดออกไซด์ เมื่อต้องการจะลอกชั้นซีลิกอนไดออกไซด์ออกนั้นทำได้ยาก ฉะนั้นการทดลองต่อไปเป็นการหาความหนาของซีลิกอนไดออกไซด์ที่เหมาะสมในการเป็นวัสดุป้องกันและสามารถลอกส่วนของผลึกเพชรที่ไม่ต้องการออกได้โดยไม่มีผลกระทบต่อฟิล์มเพชรที่ทำการสังเคราะห์ โดยทำการสร้างซีลิกอนไดออกไซด์ที่ความหนา 5,000 10,000 20,000 25,000 และ 30,000 Å และทำการทดลองเฉพาะฐานรองซีลิกอนอัลตราโซนิคในผงเพชรกับซีลิกอนไดออกไซด์ ผลการสังเคราะห์ที่เวลา 15 นาทีแสดงดังรูปที่ 3.21



(a) ซิลิคอนไดออกไซด์ที่ความหนา 5,000 Å

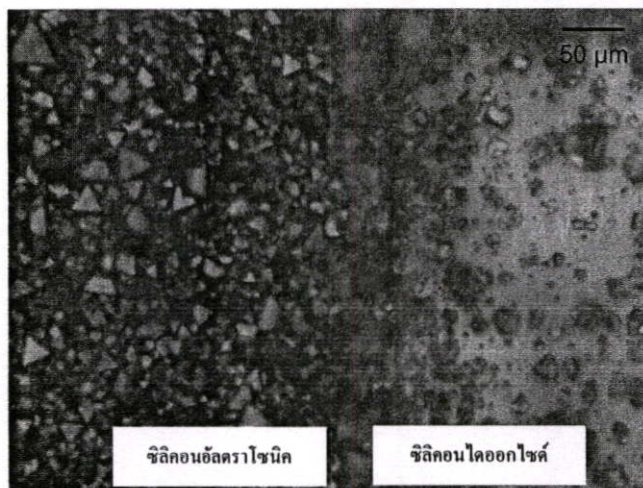


(b) ซิลิคอนไดออกไซด์ที่ความหนา 10,000 Å

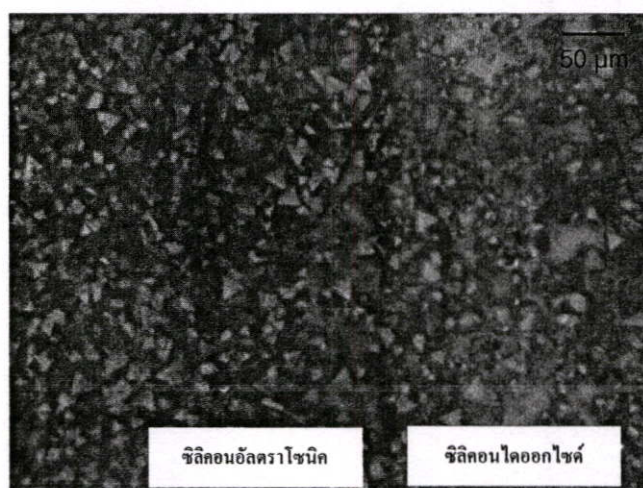


(c) ซิลิคอนไดออกไซด์ที่ความหนา 20,000 Å

รูปที่ 3.21 ภาพถ่ายฟิล์มเพชรที่ใช้ซิลิคอนไดออกไซด์ความหนาต่างๆที่เวลาสังเคราะห์ 15 นาที



(d) ซิลิคอนไดออกไซด์ที่ความหนา 25,000 Å



(e) ซิลิคอนไดออกไซด์ที่ความหนา 30,000 Å

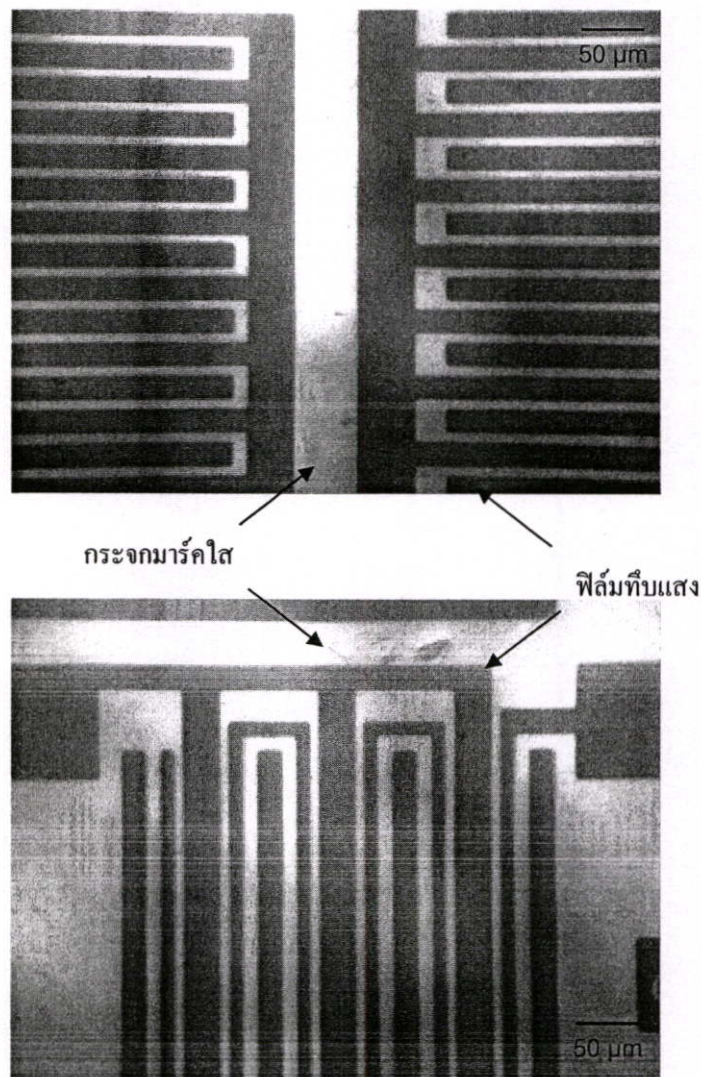
รูปที่ 3.21 (ต่อ) ภาพถ่ายฟิล์มเพชรที่ใช้ซิลิคอน ไดออกไซด์ความหนาต่างๆที่เวลาสังเคราะห์ 15 นาที

จากผลการทดลองเมื่อนำชิ้นงานตัวอย่างนำไปวิเคราะห์ความหนาด้วยเครื่อง Ellipsometer เพื่อวัดความหนาของซิลิคอนไดออกไซด์พบว่าความหนาของฟิล์มลดลงในอัตราเฉลี่ย 200 Å/min ฉะนั้นจึงต้องทำการสร้างชั้นซิลิคอน ไดออกไซด์ที่มีความหนามากกว่าความหนาของฟิล์มที่สร้าง และต้องเพิ่มความหนาสำหรับการชดเชย

ความหนาของซิลิคอนไดออกไซด์ที่หนาเกินไปก็ไม่เหมาะสมกับการสังเคราะห์เนื่องจากซิลิคอนไดออกไซด์จะอยู่ใกล้เปลวไฟมากกว่าฐานรองจึงได้รับความร้อนมากกว่ารวมทั้งมีการนำความร้อนที่ไม่ดีนักจึงมีอุณหภูมิสูงกว่าฐานรอง การมีอุณหภูมิสูงกว่าจะทำให้ค่าคงที่ของปฏิกิริยาสูงไปด้วยและเหตุผลอีกประการหนึ่งคือการสร้างซิลิคอนไดออกไซด์ที่ความหนามากเกินความจำเป็นต้องใช้เวลาหนาเกินไปสำหรับใช้เป็นชั้นป้องกันการเกิดนิวคลีเอชัน

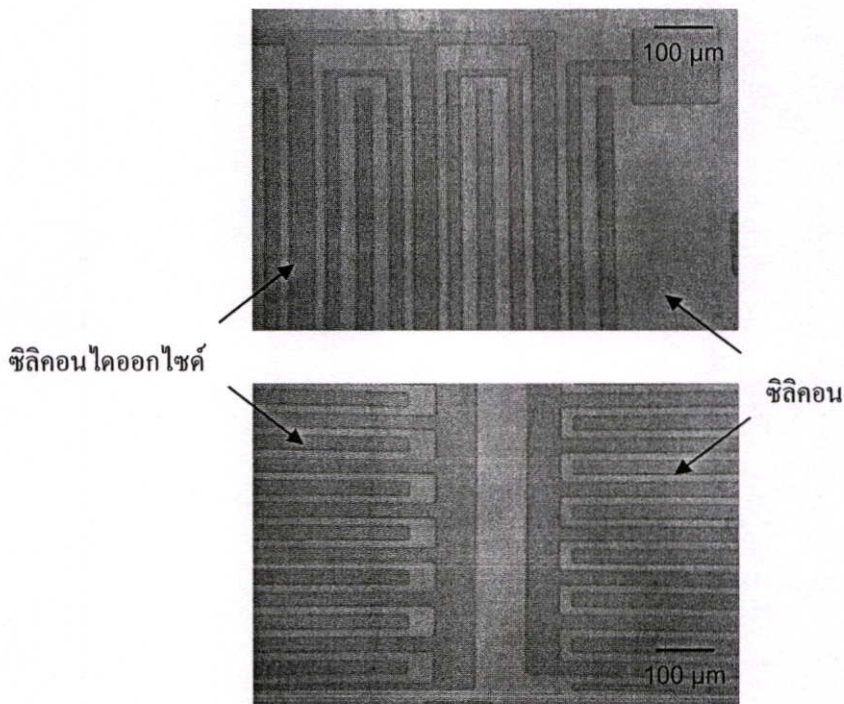
### 3.3.3 การสังเคราะห์ฟิล์มเพชรเฉพาะที่

การสังเคราะห์ฟิล์มเพชรจะถูกสังเคราะห์ให้เกิดตามลวดลายที่ถูกออกแบบไว้ในการเตรียมฐานรองด้วยวิธีการตามที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ 3.2 เพื่อศึกษาถึงค่าตัวแปรต่าง ๆ ที่จำเป็นต้องใช้ในการออกแบบเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งมีความสำคัญสำหรับการออกแบบเพื่อประยุกต์เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำในพื้นที่ที่กำหนด การสังเคราะห์เฉพาะที่นี้ใช้ผลของการเลือกวัสดุป้องกันได้แก่ซิลิคอนไดออกไซด์และวัสดุกระตุ้นได้แก่ซิลิคอนอัลตราโซนิกในผงเพชร การเลือกเทคนิคการอัลตราโซนิกในผงเพชรนั้นนอกจากจะมีความหนาแน่นการนิวคลีเอชันสูงแล้วยังเหมาะสำหรับการเตรียมผิวหน้าซิลิคอนในบริเวณที่จำกัดได้เป็นอย่างดี ลวดลายที่ใช้ในการเลือกสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 3.22



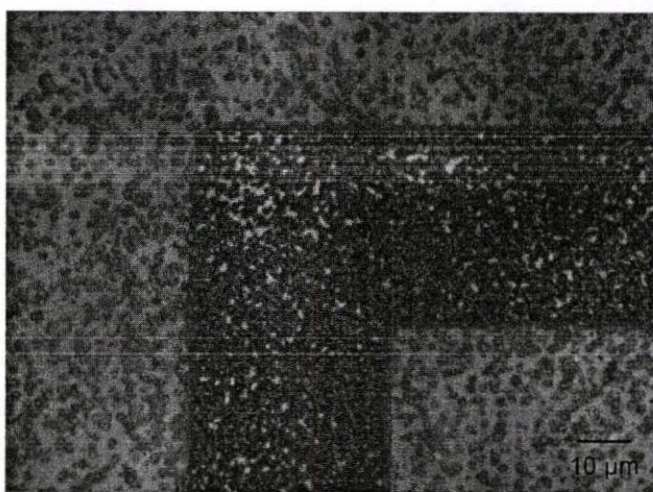
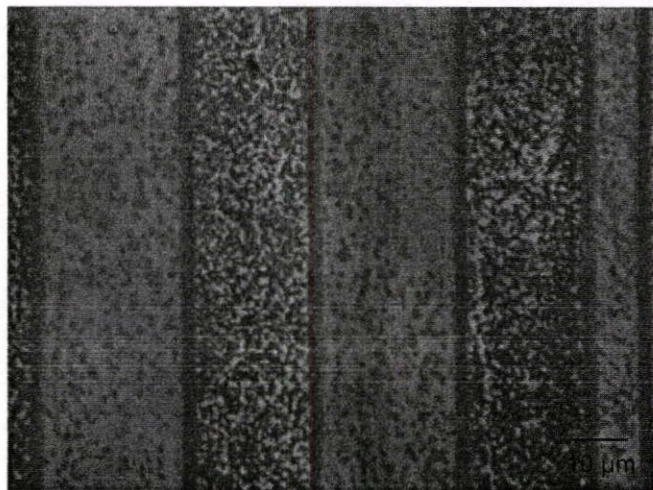
รูปที่ 3.22 ภาพถ่ายตัวอย่างลวดลายที่ใช้ในการทดลอง

เมื่อทำการสร้างซิลิคอนไดออกไซด์แล้วนำชิ้นงานไปทำวัดความหนาของซิลิคอนไดออกไซด์ มีความหนาหลายค่าได้แก่ 10,000 20,000 25,000 และ 30,000 Å ภายหลังจากการสร้างฟิล์มเพชรเสร็จแล้ว ชิ้นงานจะถูกนำมาวิเคราะห์ผลที่ได้จากการสร้างว่ามีความผิดพลาดเกิดขึ้นมากน้อยเพียงใดในแต่ละวิธีการ เช่นการเกิดฟิล์มเพชรหรือผลึกเพชรบนพื้นที่ที่ไม่ต้องการให้เกิด, ลักษณะของฟิล์มเพชรที่เกิดขึ้นในแต่ละวิธี, ความผิดพลาดของค่าระยะห่างที่ใกล้ที่สุดระหว่างลวดลายของฟิล์มเพชร รวมไปถึงค่าความกว้างน้อยสุดของลวดลายฟิล์มเพชรที่เกิดขึ้น เมื่อเทียบกับค่าที่ได้ออกแบบไว้ รูปที่ 3.23 เป็นภาพฐานรองที่ผ่านการเตรียมซึ่งประกอบด้วยซิลิคอนอัลตราโซนิกในผงเพชร และซิลิคอนไดออกไซด์

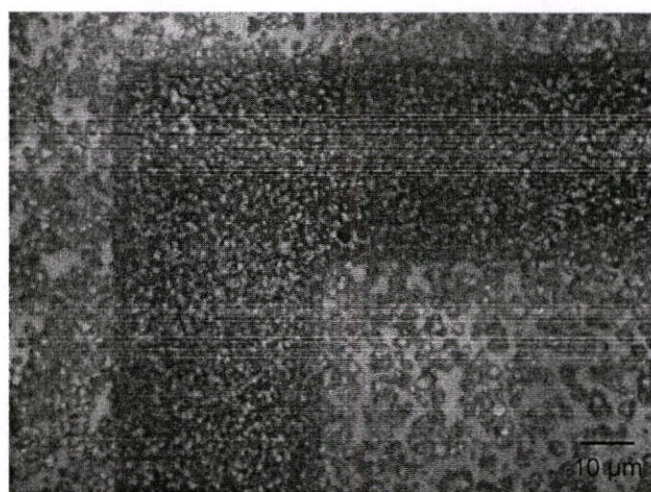
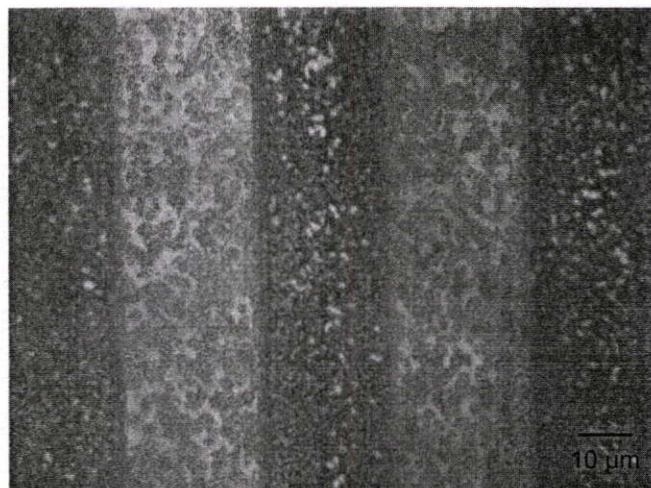


รูปที่ 3.23 ภาพถ่ายฐานรองที่เตรียมสำหรับการสังเคราะห์เฉพาะที่

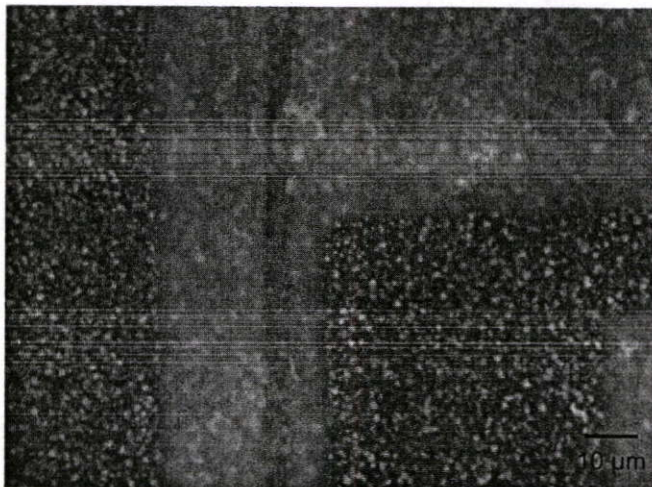
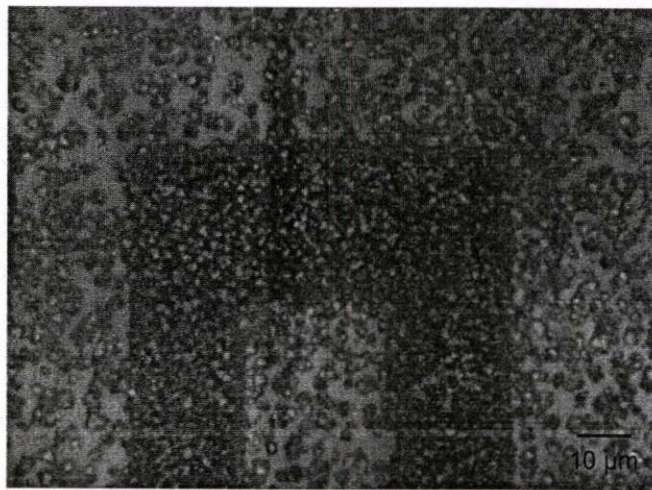
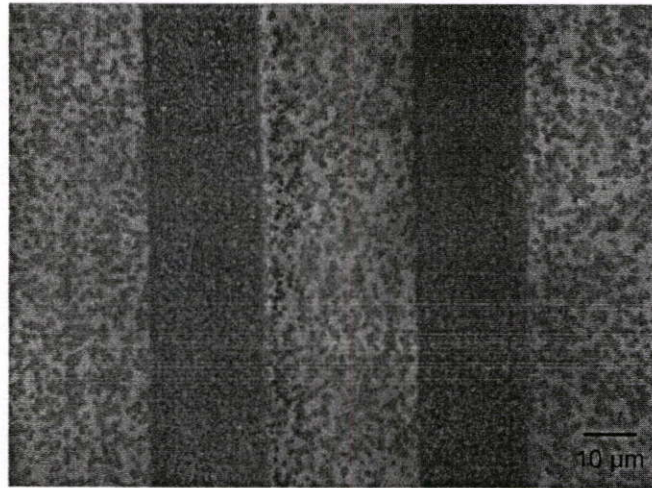
ภายหลังจากกระบวนการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรแล้วเสร็จ ชิ้นงานที่ได้จะถูกนำมาตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์ เพื่อดูลักษณะของลวดลายฟิล์มเพชรที่เกิดขึ้นดังแสดงในรูปที่ 3.24 - 3.27 จากรูปพบว่าภายในพื้นที่ของลวดลายที่กำหนดอันเป็นบริเวณที่ผิวหน้าแผ่นซิลิคอนอัลตราโซนิกในผงเพชรจะเกิดฟิล์มเพชรขึ้นตามลวดลายที่ออกแบบไว้ ส่วนพื้นที่บริเวณที่มีซิลิคอนไดออกไซด์ปกคลุม จะมีผลึกเพชรเดี่ยว ๆ เกิดกระจายทั่วไป ซึ่งบริเวณนี้เป็นบริเวณที่ไม่ต้องการให้เกิดฟิล์มเพชรขึ้น ดังนั้นชั้นซิลิคอนไดออกไซด์จะถูกนำไปลอกในสารละลายบัฟเฟอร์เพื่อกำจัดผลึกเพชรให้หลุดออกไป ท้ายสุดจะได้ฟิล์มเพชรเกิดบนฐานรองซิลิคอนเป็นลวดลายตามต้องการ



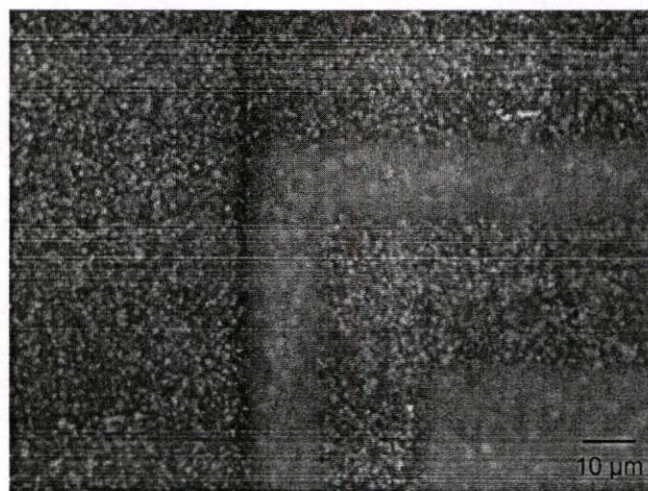
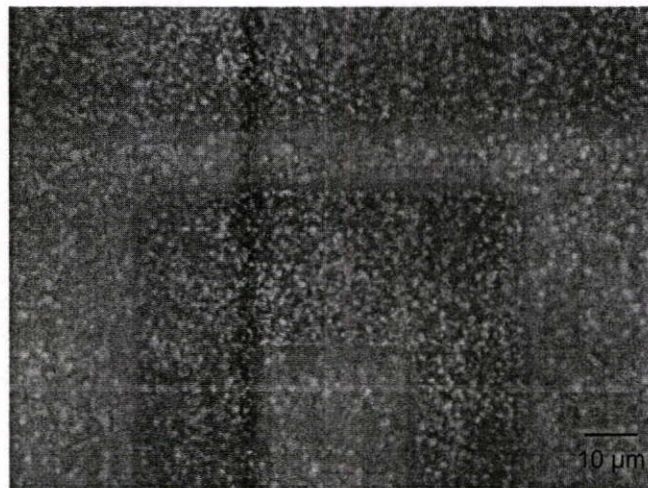
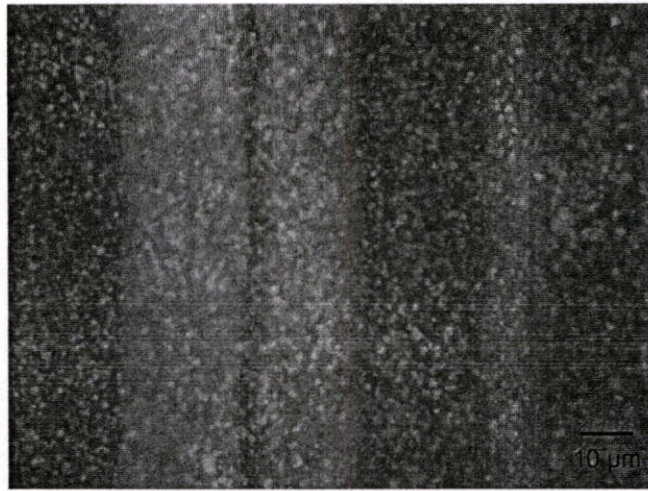
รูปที่ 3.24 ภาพถ่ายผลการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรเฉพาะที่ใช้เวลาสังเคราะห์ 5 นาที



รูปที่ 3.25 ภาพถ่ายผลการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรเฉพาะที่ใช้เวลาสังเคราะห์ 10 นาที



รูปที่ 3.26 ภาพถ่ายผลการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรเฉพาะที่ใช้เวลาสังเคราะห์ 15 นาที

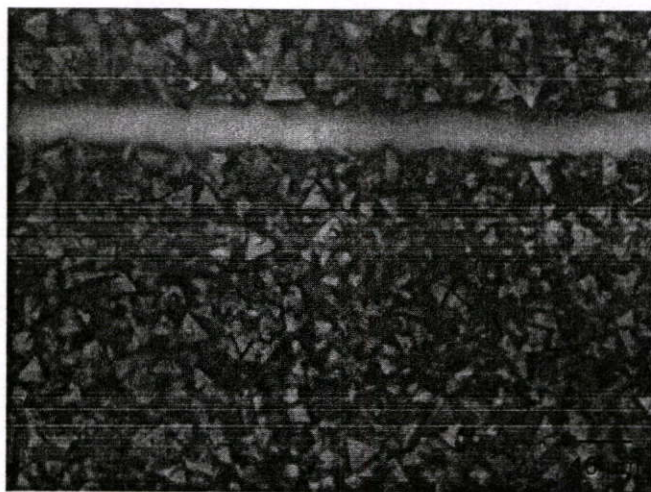


รูปที่ 3.27 ภาพถ่ายผลการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรเฉพาะที่ใช้เวลาสังเคราะห์ 20 นาที

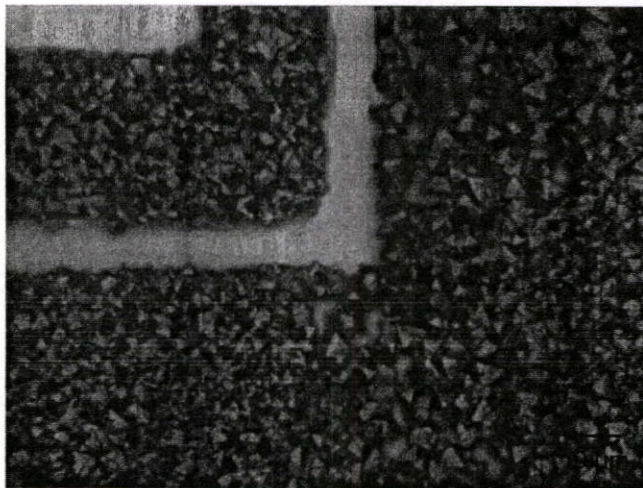
เมื่อพิจารณาขนาดของลวดลายเพื่อหาขนาดพื้นที่ และระยะระหว่างลวดลายที่ใกล้ที่สุดของการสังเคราะห์ เพราะเมื่อสามารถทำการกำหนดพื้นที่ ความหนาของฟิล์มจึงสามารถออกแบบอุปกรณ์ในการประยุกต์ใช้งานได้ โดยขนาดของลวดลายและระยะใกล้ที่สุดแสดงดังรูปที่ 3.28 - 3.32



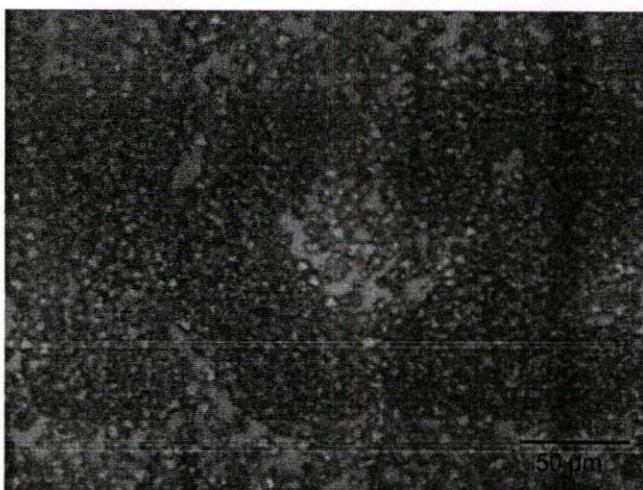
รูปที่ 3.28 ภาพถ่ายระยะห่างระหว่างลวดลายของฟิล์มเพชร



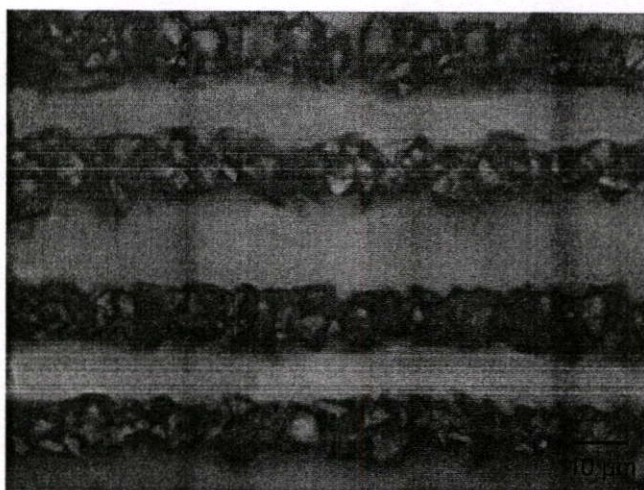
รูปที่ 3.29 ภาพถ่ายระยะห่างใกล้ที่สุดระหว่างลวดลายของฟิล์มเพชร



รูปที่ 3.30 ภาพถ่ายมุมมองของลวดลายฟิล์มเพชร



รูปที่ 3.31 ภาพถ่ายลวดลายอักษรของลวดลายฟิล์มเพชร

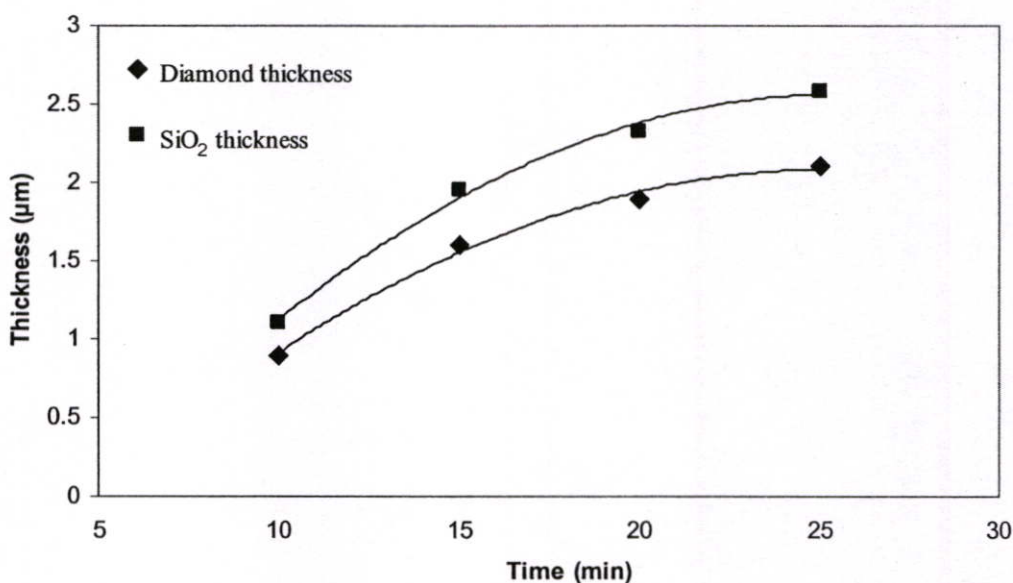


รูปที่ 3.32 ภาพถ่ายขนาดความกว้างต่ำสุดของฟิล์มเพชร

ซึ่งจากการทดลองสร้างฟิล์มเพชรตามลวดลายที่ออกแบบไว้ จะได้ค่าตัวแปรต่างๆ ที่ได้ในการสร้างลวดลายของฟิล์มเพชรดังนี้คือ

1. ระยะห่างใกล้ที่สุดระหว่างลวดลาย 10  $\mu\text{m}$
2. ขนาดความกว้างต่ำสุดของลวดลาย 10  $\mu\text{m}$

จากผลการทดลองสรุปความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์ม ซิลิคอนไดออกไซด์ และเวลาในการสังเคราะห์ได้ดังรูปที่ 3.33



รูปที่ 3.33 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์ม ซิลิคอนไดออกไซด์และเวลาสังเคราะห์

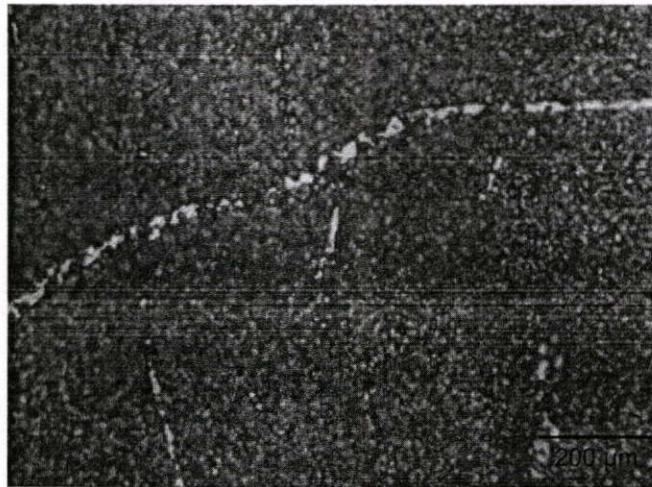
ขั้นตอนการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรเฉพาะที่มีข้อควรระวังในส่วนของขั้นตอนการเตรียมฐานรองตามหัวข้อ 3.2 ดังนี้

- การสร้างชั้นซิลิคอนไดออกไซด์ต้องคำนึงถึงความสม่ำเสมอของฟิล์ม มิฉะนั้นจะทำให้เกิดการกัดที่ไม่เท่ากันตลอดชิ้นงาน และทำให้เกิดความผิดพลาดในการกำหนดพื้นที่สังเคราะห์
- กระบวนการเคลือบน้ำยาไวแสงต้องเลือกน้ำยาที่มีความหนาและทนต่อการกัดของสารละลายบัฟเฟอร์ เนื่องจากซิลิคอนไดออกไซด์ที่ใช้มีความหนามากกว่า 10,000 Å เป็นเหตุให้ต้องใช้เวลานานในการกัด ถ้าน้ำยาไวแสงบางเกินไปจะทำให้น้ำยาไวแสงหลุดร่อนได้ เป็นผลให้ซิลิคอนไดออกไซด์นั้นถูกกัดให้บางลง
- ส่วนของการล้างน้ำยาไวแสงออกจากชิ้นงานหลังทำการลอกกลายลงในชิ้นงานแล้ว ถ้างล้างน้ำยาไม่หมดจะทำให้ส่วนนั้นไม่สามารถนำไปสังเคราะห์ฟิล์มได้ เพราะเมื่อนำไปลอกชั้นซิลิคอนไดออกไซด์ส่วนที่ใช้สังเคราะห์จะมีซิลิคอนไดออกไซด์อยู่

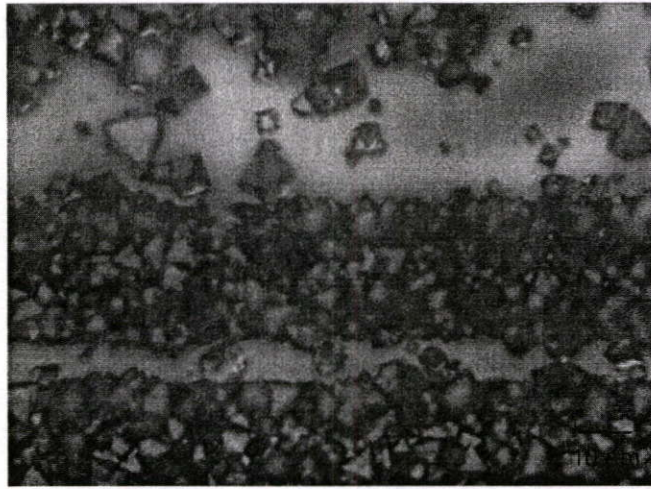
จากข้อควรระวังที่ได้กล่าวมาแล้วผลของข้อผิดพลาดในขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานที่เกิดขึ้น แสดงได้ดังรูปที่ 3.34 - 3.38



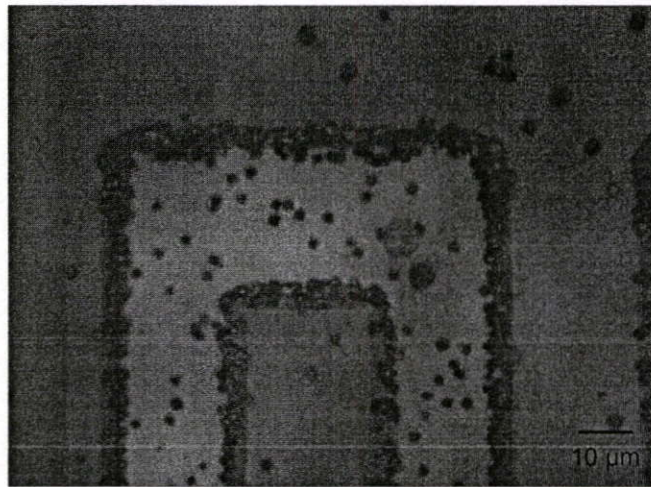
รูปที่ 3.34 ภาพถ่ายตัวอย่างของลวดลายฟิล์มเพชรสร้างในอุณหภูมิสูงเกินไป



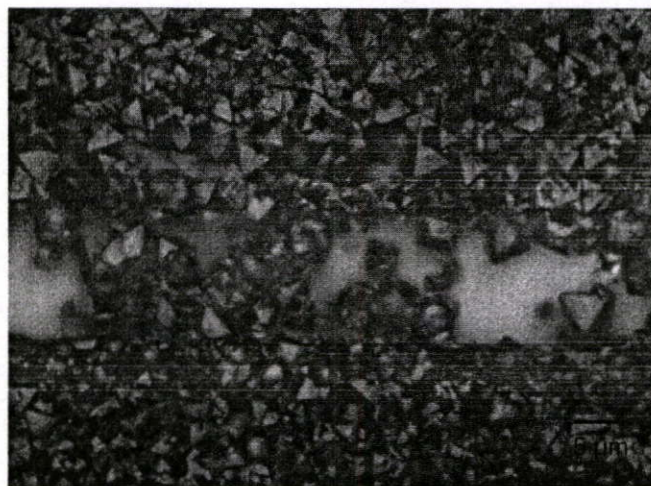
รูปที่ 3.35 ภาพถ่ายแสดงข้อผิดพลาดของลวดลายฟิล์มเพชรเนื่องจากกระจกต้นแบบ



รูปที่ 3.36 ภาพถ่ายความผิดปกติของลวดลายฟิล์มเพชรจากกระบวนการเตรียมพื้นผิวฐานรอง



รูปที่ 3.37 ภาพถ่ายความผิดปกติจากการเปิดช่องซิลิคอนไดออกไซด์



รูปที่ 3.38 ภาพถ่ายลวดลายฟิล์มเพชรที่เกิดจากการซิลิคอนไดออกไซด์บางเกินไป

### 3.4 สรุป

จากผลการทดลองทั้งหมดสรุปได้ว่าการสังเคราะห์เพชรในรูปของผลึก ฟิล์ม และ เฉพาะที่นั้นต้องคำนึงถึงความหนาแน่นการนิวคลีเอชันดังตารางที่ 3.12 ซึ่งเมื่อต้องการสังเคราะห์ เพชรบนฐานรองใดๆ ต้องใช้เวลาขึ้นอยู่กับความหนาแน่นการนิวคลีเอชัน ส่วนค่าพารามิเตอร์ของ การสังเคราะห์สรุปได้ดังตารางที่ 3.13

ตารางที่ 3.13 เงื่อนไขการสังเคราะห์ด้วยวิธี CACVD

เงื่อนไข	ผลึกเพชร	ฟิล์มเพชร	เฉพาะพื้นที่
อัตราส่วนโดยปริมาตรของก๊าซ	0.85-0.95		
แหล่งจ่ายก๊าซ	อัตราการไหล 190-950 cc/min		
- ออกซิเจน	อัตราการไหล 200-1,000 cc/min		
- อะเซทิลีน			
ฐานรอง	ซิลิคอนขัดมัน	ซิลิคอนขัดด้วยครีมเพชร	ซิลิคอนอัลตราโซนิคในผงเพชรและซิลิคอนไดออกไซด์
อุณหภูมิฐานรอง	560-1,330 °C	560-1,040 °C	560-1,040 °C
ตำแหน่งเปลวไฟ	เปลวไฟชั้นกลาง		
เวลาในการทดลอง	ประมาณ 10 นาที	มากกว่า 15 นาที	มากกว่า 10 นาที

ฟิล์มเพชรที่สังเคราะห์ตามลวดลายที่ออกแบบไว้จะได้ค่าตัวแปรต่างๆ ที่ได้ในการสร้างลวดลายของฟิล์มเพชรระยะห่างใกล้ที่สุดระหว่างลวดลาย 10  $\mu\text{m}$  และขนาดความกว้างต่ำสุดของลวดลาย 10  $\mu\text{m}$  และความหนาของซิลิคอนไดออกไซด์ต้องมีความหนามากกว่าความหนาของฟิล์มเพชรที่ต้องการรวมกับอัตราการกัด 200  $\text{\AA}/\text{min}$  ดังแสดงในรูปที่ 3.33

## บทที่ 4

### การศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มเพชร

ในบทนี้กล่าวถึงคุณสมบัติของฟิล์มเพชรเนื่องจากฟิล์มเพชรที่สังเคราะห์มีคุณสมบัติที่ดีเยี่ยมสำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เช่น คุณสมบัติทางกายภาพ คุณสมบัติในอุณหภูมิตั้งแต่สูงคุณสมบัติทางไฟฟ้าและคุณสมบัติตอบสนองทางแสง โดยจะกล่าวถึงผลการทดลองและทฤษฎีไปพร้อมกัน

#### 4.1 บทนำ

ฟิล์มเพชรที่สังเคราะห์ได้จากวิธี CACVD นี้สามารถสังเคราะห์บนฐานรองได้หลายชนิด เช่น ฐานรองที่ไม่ใช่เพชร ฐานรองที่เป็นฉนวน ฐานรองสารกึ่งตัวนำ และฐานรองโลหะ ในการสังเคราะห์สามารถสังเคราะห์ได้ตั้งแต่ผลึกเดี่ยว ฟิล์ม หรือฟิล์มอะมอร์ฟัส โครงสร้างของเพชรเกิดจากพันธะโควาเลนต์จึงมีความแข็งแรงมาก จึงทำให้เพชรมีคุณสมบัติที่ดีกว่าวัสดุอื่นๆ หลายประการ เช่น ความแข็ง ความหนาแน่น ความนำความร้อน ค่าความยืดหยุ่น และค่า Bulk modulus ดีกว่าวัสดุอื่นๆ ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวจากความร้อนต่ำมาก คุณสมบัติต่างๆ มีรายละเอียดดังนี้

ความนำความร้อน (Thermal conductivity) เพชรมีค่าความนำความร้อนสูงที่สุดคือมีค่า  $20 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$  เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุอื่นๆ ในภาคผนวก ข ค่าความนำความร้อนนี้จะเปลี่ยนแปลงขึ้นกับตัวแปรต่างๆ เช่น ลักษณะของผลึกมีส่วนต่อค่าความนำความร้อนคือฟิล์มเพชรที่เป็นผลึกรวม (Polycrystalline) จากการสร้างที่ดีมีความนำความร้อนเป็น 55 % ของผลึกเดี่ยวในระนาบทิศทางการวัดเดียวกัน ส่วนในทิศทางระนาบของการปลูกผลึกความนำความร้อนของผลึกเดี่ยวจะมีค่ามากกว่า 25 % โดยจะขึ้นอยู่กับขนาดของผลึก

ความจุความร้อนต่อโมล (Molar heat capacity) ค่าความจุความร้อนต่อโมลหมายความว่า ปริมาณความร้อนที่ทำให้สารที่มีปริมาณหนึ่งโมลมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 องศาจากตารางที่ ข-4 ในภาคผนวก ข แสดงการเปรียบเทียบค่าความจุความร้อนต่อโมลระหว่างเพชรกับวัสดุชนิดอื่นๆ จะพบว่าค่าความจุความร้อนต่อโมลของเพชรมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับวัสดุอื่นๆ แสดงว่าเพชรมีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้งานด้านการกระจายความร้อน ได้ดีหรือเป็นอุปกรณ์ระบายความร้อน

การขยายตัวจากความร้อน (Thermal expansion) คือค่าอัตราส่วนของความยาวของวัตถุที่เปลี่ยนแปลงเมื่อได้รับความร้อนเปรียบเทียบกับความยาวที่อุณหภูมิ  $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ค่าการขยายตัวจากความร้อนนี้จะขึ้นกับค่าความจุความร้อนต่อโมล สำหรับของแข็งค่าสัมประสิทธิ์

ของการกระจายความร้อนเชิงปริมาตรจะมีค่ามากกว่าเชิงเส้นประมาณ 3 เท่า ค่าการขยายตัวจากความร้อนของเพชรและวัสดุอื่นๆ เปรียบเทียบไว้ในตารางที่ ข-3 ในภาคผนวก ข

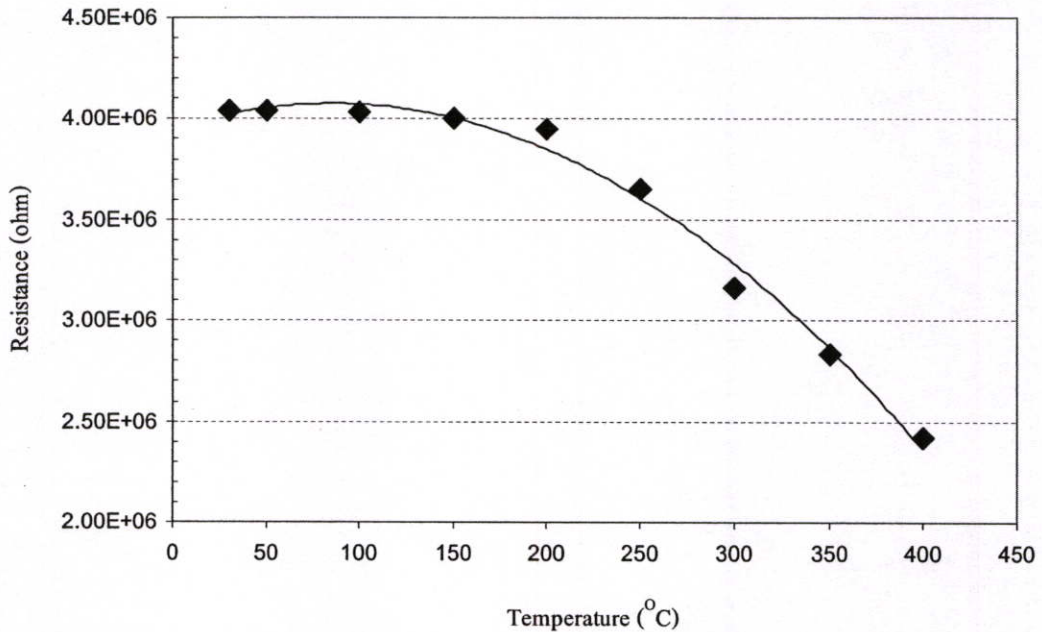
คุณสมบัติของเพชรในแง่ของสารกึ่งตัวนำมีค่าความคล่องตัว Hall ของโฮลสูงถึง  $1,800 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  ในขณะที่ของอิเล็กตรอนมีค่า  $2,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  ในกรณีของอิเล็กตรอนจะมีค่าความเร็วสูงสุดที่  $2.0 \times 10^7 \text{ cm/s}$  ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของเพชรในธรรมชาติจะสูงถึง  $10^{16} \Omega\cdot\text{cm}$

สำหรับกรณีของสารเจือผู้ให้ (Donor) หากพิจารณาในโตรเจนพบว่าไม่สามารถใช้เป็นอะตอมสารเจือผู้ให้ได้ เนื่องจากค่าพลังงานกระตุ้นของไนโตรเจนมีค่าต่ำกว่าแถบความนำมาก คือมีค่าถึง  $1.57 \text{ eV}$  ดังนั้นจึงไม่เกิด Shallow level ขึ้น อีกทั้งอะตอมของไนโตรเจนยังทำให้โครงสร้างของเพชรเสียรูปไป ส่วนกรณีของฟอสฟอรัสซึ่งมีขนาดอะตอมใหญ่กว่าคาร์บอนการคำนวณจากทฤษฎีทำนายว่าฟอสฟอรัสสามารถใช้เป็นอะตอมสารเจือผู้ให้ได้ Okano et al. รายงานในปี ค.ศ. 1990 ว่าได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรชนิดเอ็นขึ้นมา โดยใช้ไอระเหยของสารละลาย  $\text{P}_2\text{O}_5$  ในเมทานอล ซึ่งถูกเจือจางด้วยอะซีโตน ค่าความหนาแน่นประจุพาหะวัดได้  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  และความคล่องตัวของอิเล็กตรอน  $50 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  แต่ปัญหาที่พบคือ ไม่สามารถควบคุมค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้าของฟิล์มเพชรได้ อีกทั้งกระบวนการสังเคราะห์ยังไม่มี ความแน่นอน และอะตอมฟอสฟอรัสมีขนาดใหญ่ เมื่อสร้างพันธะกับอะตอมคาร์บอนแล้วมีผลทำให้โครงสร้างของเพชรเสียรูปไป ดังนั้นลิเทียมจึงเป็นสารที่ได้รับการสนใจและศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการใช้งาน ซึ่งจากการศึกษาพบว่าฟิล์มเพชรที่ทำการเจือสารลิเทียมด้วยวิธี Ion-implantation แสดงคุณสมบัติเป็นฟิล์มชนิดเอ็น แต่ในการเจือสารแบบ In-situ และ In-diffusion จะไม่เกิดผลตามต้องการ เนื่องจากเกิดการชดเชยด้วยความหนาแน่นสูงของสถานะผู้รับที่กระจายอยู่ในแถบพลังงานต้องห้าม ตลอดจนลิเทียมในเพชรมีการกระจายตัวสูงอย่างสม่ำเสมอที่อุณหภูมิห้องซึ่งทำให้การเจือสารไม่มีความแน่นอน

#### 4.2 คุณสมบัติในอุณหภูมิสูง

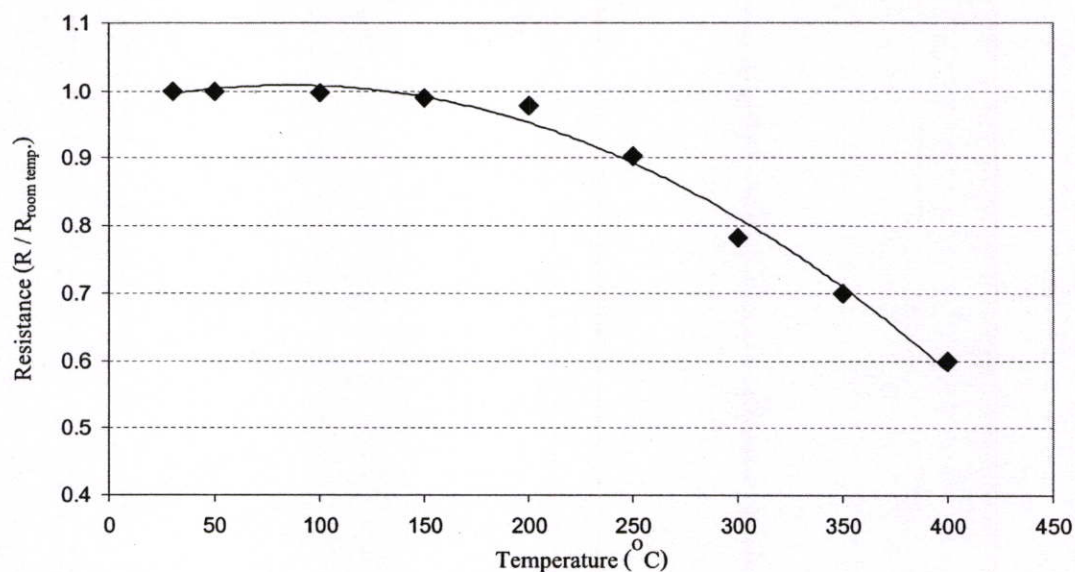
การศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าต่าง ๆ นั้น จำเป็นต้องทราบว่ามีความสัมพันธ์เป็นสารกึ่งตัวนำ โดยอาศัยจากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพความต้านทานกับอุณหภูมิ กล่าวคือเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้สภาพความต้านทานลดลง[40] เพราะมีประจุพาหะเกิดเพิ่มขึ้นทั้งโฮลและอิเล็กตรอนจึงทำให้ความต้านทานลดลง คุณสมบัตินี้เป็นลักษณะพิเศษของสารกึ่งตัวนำโดยใช้การวัดความต้านทานภายในเตาเผาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ด้วยเครื่อง Takedariken digital multimeter ก่อนเริ่มทำการทดลองจำเป็นต้องสร้างรอยต่อโลหะเพื่อทำการเชื่อมต่อสายลวดออกมาจากเตาเผา โลหะที่จะนำมาทำเป็นรอยต่อต้องเป็นแบบโอห์มมิกเพื่อให้รอยต่อไม่มีผลต่อความต้านทานและมีจุดหลอมเหลวสูงซึ่งได้แก่ ทองคำ (Au) และ เงิน (Ag) โดยฟิล์มเพชรนี้มีค่า

ความต้านทานที่อุณหภูมิห้อง ( $30^{\circ}\text{C}$ ) เท่ากับ  $4.04\text{ M}\Omega$  จากนั้นทำการแปรค่าอุณหภูมิตั้งแต่  $30^{\circ}\text{C}$  ถึง  $400^{\circ}\text{C}$  เพื่อดูค่าความต้านทานที่เปลี่ยนไปตามอุณหภูมิ ดังผลที่แสดงในกราฟรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานของฟิล์มเพชรกับอุณหภูมิ

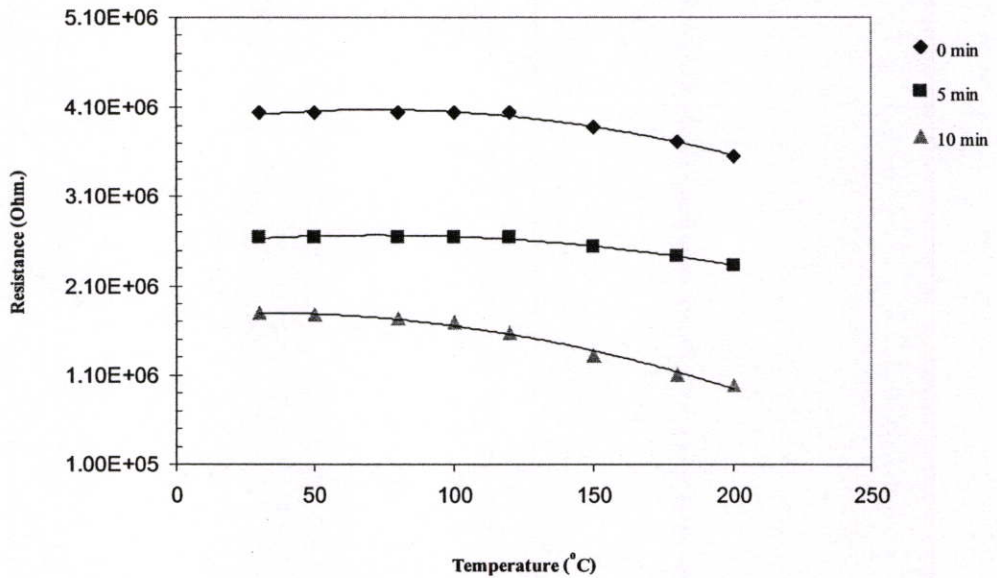
จากรูปที่ 4.1 พบว่าความต้านทานของฟิล์มเพชรแสดงคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ นั่นคือที่อุณหภูมิเพิ่มฟิล์มเพชรจะมีค่าความต้านทานจะลดลง โดยมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า  $200^{\circ}\text{C}$  และลดลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิตั้งแต่  $250^{\circ}\text{C}$  ขึ้นไปค่าความต้านทานจะมีค่าลดลงจนมีค่าต่ำสุดเป็น  $2.42\text{ M}\Omega$  ที่อุณหภูมิ  $400^{\circ}\text{C}$  แต่ด้วยขีดจำกัดในการวัดค่าความต้านทานของฟิล์มเพชรในการวัดที่อุณหภูมิสูง จึงได้ทำการวัดค่าความต้านทานของฟิล์มเพชรด้วยเครื่อง Hewlett Packard semiconductor / Component test system และ Curve tracer สามารถวัดค่าความต้านทานได้มากกว่า  $1 \times 10^{10}\ \Omega$  ซึ่งการวัดการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานกับอุณหภูมิก็น่าสนใจสำหรับการสรุปได้ว่าฟิล์มเพชรมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิห้องแสดงดังรูปที่ 4.2 พบว่าความต้านทานที่อุณหภูมิใดๆต่อความต้านทานที่อุณหภูมิห้อง ( $30^{\circ}\text{C}$ ) การเปลี่ยนแปลงในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่  $30^{\circ}\text{C}$  จนถึง  $200^{\circ}\text{C}$  เล็กน้อยมากคือน้อยกว่า  $0.000\text{--}0.022$  โดยที่อุณหภูมิ  $250^{\circ}\text{C}$  ค่าความต้านทานจะเปลี่ยนแปลงมากขึ้น จึงพอสรุปได้ว่าฟิล์มเพชรนี้สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงถึง  $200^{\circ}\text{C}$  ซึ่งสามารถนำไปใช้งานด้านอิเล็กทรอนิกส์ที่อุณหภูมิสูงได้



**รูปที่ 4.2** ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงความต้านทานมาตรฐานกับอุณหภูมิ

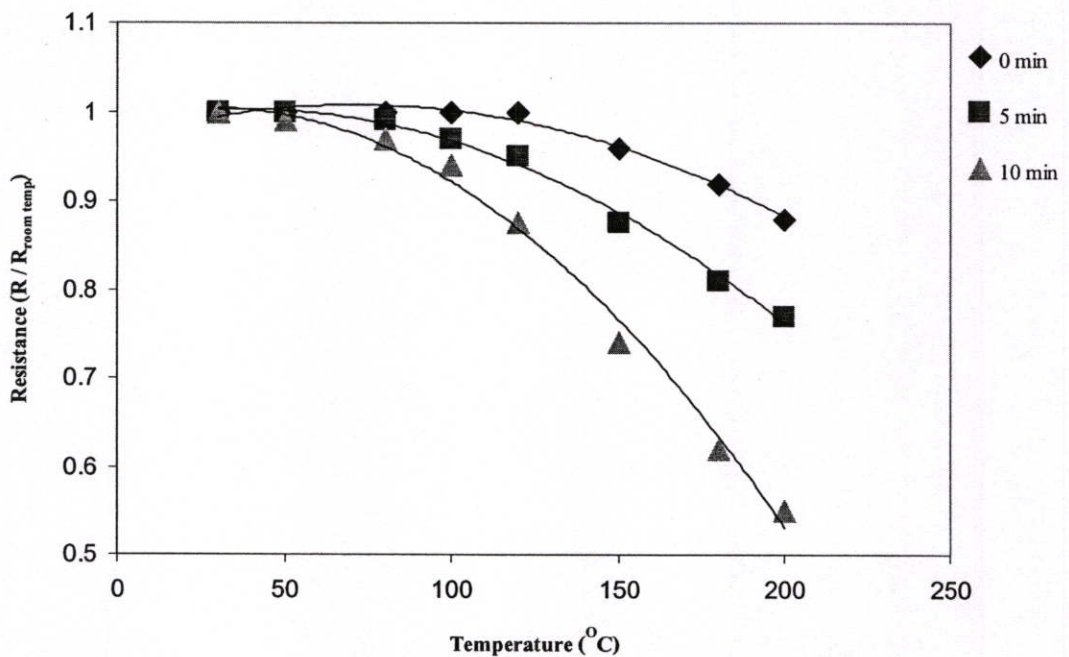
การวิเคราะห์ชนิดประจุพาหะด้วยเทคนิค Seebeck effect ทำการวิเคราะห์ฟิล์มที่ได้ด้วยชุดเครื่องมือตามรูปที่ 2.6 ในการทำการทดลองได้จ่ายความร้อนกับเข็มร้อนอุณหภูมิประมาณ  $100^{\circ}\text{C}$  เพื่อทำการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของกัลวานอมิเตอร์ได้อย่างเด่นชัดขึ้น ซึ่งเมื่อวิเคราะห์ว่าฟิล์มเพชรที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี CACVD กัลวานอมิเตอร์ชี้ไปยังตำแหน่งศูนย์ แสดงว่าจำนวนพาหะที่เคลื่อนที่จากเข็มร้อนไปยังเข็มเย็นนั้นมีเท่ากันทั้งอิเล็กตรอนและโฮล ทำให้ไม่เกิดความต่างศักย์ระหว่างเข็มร้อนและเข็มเย็นขึ้น จึงสรุปได้ว่าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดอินทรินซิก

เมื่อทำกระบวนการไฮโดรเจนเทอร์มิเนชันที่เวลา 5 นาที เปรียบเทียบกับที่เวลา 10 นาที จะเห็นว่าเมื่อเวลานานจะทำให้ความต้านทานที่ได้ในการทำกระบวนการไฮโดรเจนเทอร์มิเนชันลดลง ผลการทดลองที่ได้สามารถสรุปได้คือชนิดพาหะโฮลแสดงดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานกับอุณหภูมิ

จากรูปที่ 4.3 พบว่าเมื่อทำการไฮโดรเจนเทอมิเนชันความต้านทานของฟิล์มจะลดลง ขณะที่อุณหภูมิเพิ่มฟิล์มเพชรจะมีค่าความต้านทานจะลดลง โดยมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิห้อง  $R/R_r$  แสดงดังรูปที่ 4.4



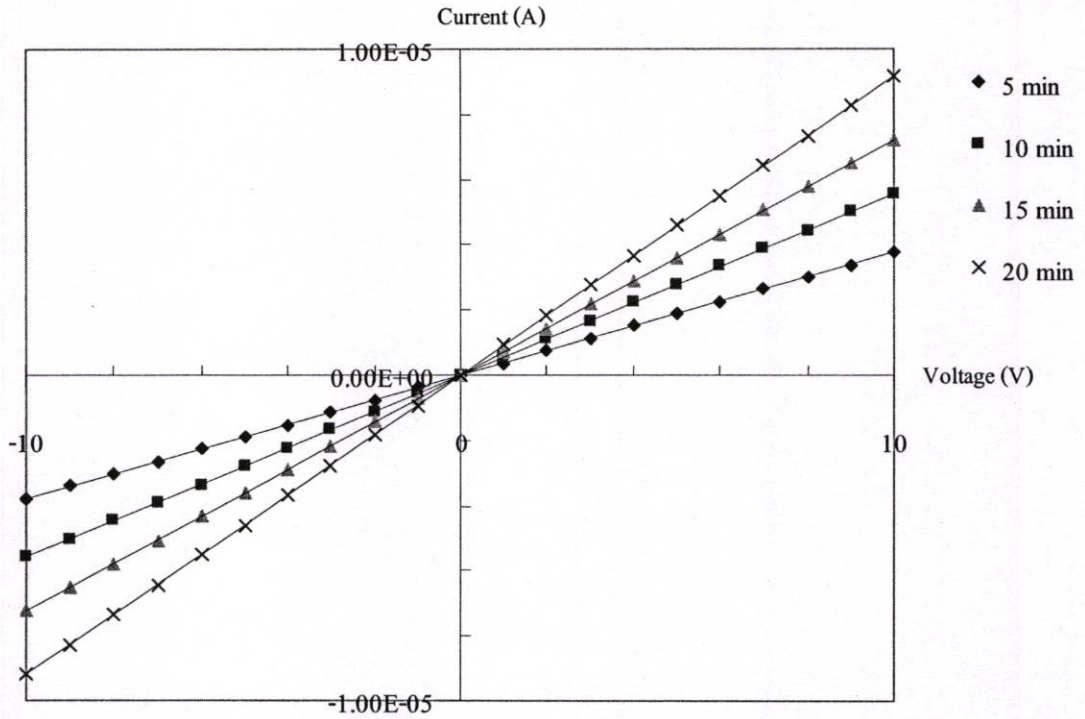
รูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงความต้านทานมาตรฐานกับอุณหภูมิ

หลังจากทำการสังเคราะห์ชั้นความนำไฟฟ้าด้วยวิธี ไฮโดรเจนเทอมิเนชัน ซึ่งมีเงื่อนไขในการสังเคราะห์คือ เวลาที่ใช้คือ 5 และ 10 นาที ผลการทดลองที่ได้หลังจากให้ความร้อนแก่เข็ม A ปรากฏว่าเข็มของกัลวานอมิเตอร์ชี้เอนไปทางด้านบวก เนื่องจากที่บริเวณเข็มร้อน(เข็ม A) พลังงานความร้อนที่เกิดขึ้นจะทำให้มีประจุโฮลเพิ่มขึ้น และประจุโฮลเหล่านี้จะมีพลังงานสูงกว่าประจุโฮลที่บริเวณอื่นๆ ดังนั้นประจุโฮลเหล่านี้จะแพร่กระจายออกไปรอบๆ และทำให้เกิดมีการแพร่ของประจุโฮล โดยไหลจากเข็มร้อนไปยังเข็มที่เย็นกว่าบริเวณเข็มร้อนจึงขาดประจุไฟฟ้าบวก และทำให้มีศักย์เป็นลบ ส่วนด้านเข็มเย็นจะมีศักย์เป็นบวก ดังนั้นกระแสสุทธิจึงไหลออกจากเข็มเย็นผ่านมิเตอร์ไปยังเข็มร้อน แสดงว่ามีประจุเคลื่อนที่จากเข็ม A ไปยังเข็ม B แล้วผ่านกัลวานอมิเตอร์ทางขั้วบวก ทำให้เข็มของกัลวานอมิเตอร์ชี้เบนไปทางบวก ดังนั้นพหะหลักในการนำกระแสของชั้นความนำไฟฟ้าที่ทำการวัดนี้คือ โฮล จึงเป็นข้อมูลยืนยันได้ว่าชั้นความนำไฟฟ้าที่สร้างได้มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี

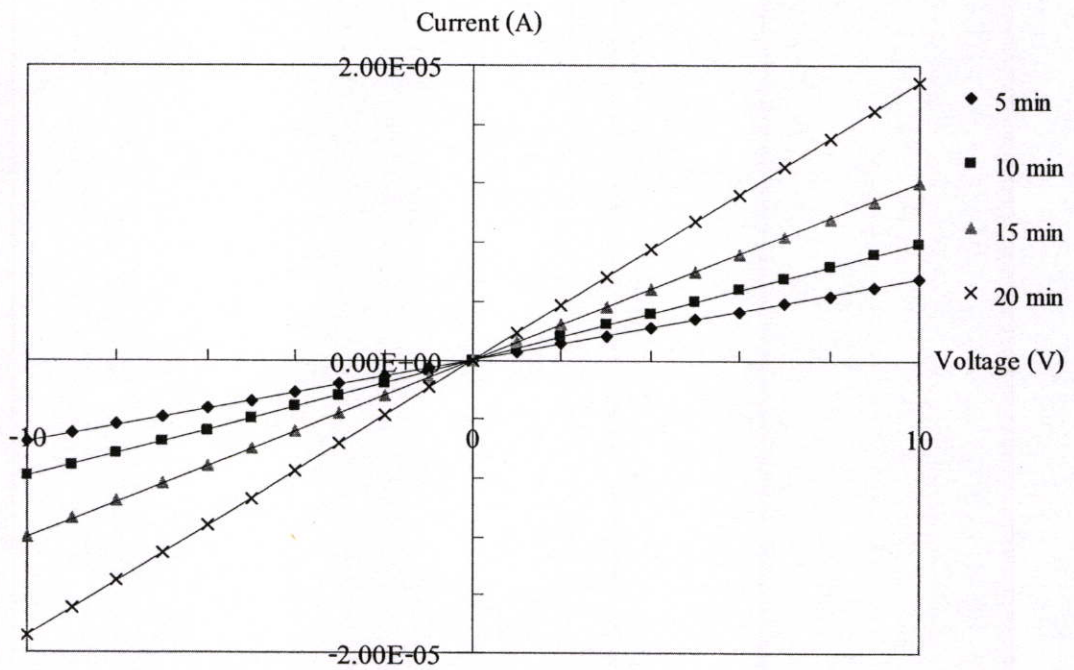
### 4.3 คุณสมบัติทางไฟฟ้า

เมื่อนำฟิล์มที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเจนเทอมิเนชันที่เวลา 5 นาที เปรียบเทียบกับที่เวลา 10 นาที จะเห็นว่าเมื่อเวลานานจะทำให้ความต้านทานที่ได้ในการทำกระบวนการไฮโดรเจนเทอมิเนชันลดลง ผลการวิเคราะห์ด้วยวิธีเข็มร้อนสรุปได้คือชนิดพาหะโฮล

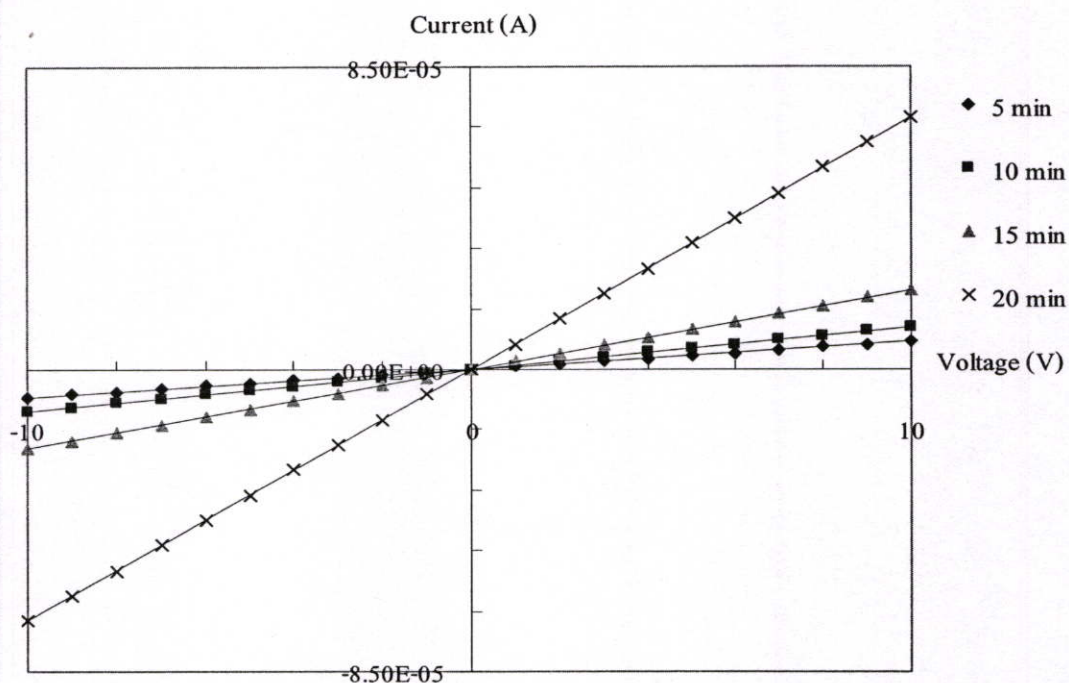
หลังจากทำการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรชนิดอินทรินซิกเสร็จแล้ว จะทำการวัดค่าความต้านทานของฟิล์มเพชรชนิดอินทรินซิกก่อนที่จะนำไปสังเคราะห์ชั้นความนำไฟฟ้า โดยค่าความต้านทานที่ได้จะมีค่าประมาณ  $10^{10} \Omega$  เพื่อที่จะนำค่าความต้านทานนี้ไปเปรียบเทียบกับค่าความต้านทานหลังจากทำการสังเคราะห์ชั้นความนำไฟฟ้าแล้ว หลังจากนั้นจึงทำการสังเคราะห์ชั้นความนำไฟฟ้าด้วยวิธีไฮโดรเจนเทอมิเนชัน โดยใช้เวลาในการสังเคราะห์ 5, 10 และ 15 นาที อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์คือ 500, 600 และ 700 °C หลังจากนั้นจึงทำขั้วสัมผัสโอห์มมิกด้วยโลหะทองคำเพื่อตรวจสอบคุณลักษณะกระแส-แรงดันของชั้นความนำไฟฟ้าที่สังเคราะห์ขึ้นตามเงื่อนไขข้างต้น ได้ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.5- 4.7



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันของชั้นความนำไฟฟ้าเมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรเจนเทอมีเนทที่อุณหภูมิ 500 °C



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันของชั้นความนำไฟฟ้าเมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรเจนเทอมีเนทที่อุณหภูมิ 600 °C

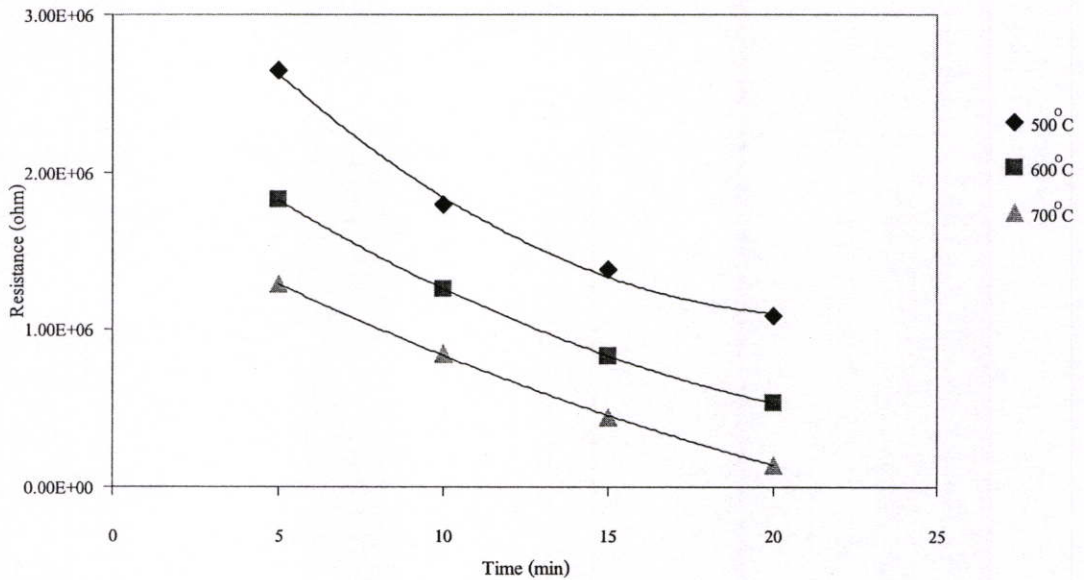


รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันของชั้นความนำไฟฟ้าเมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรเจนเทอมิเนทที่อุณหภูมิ 700 °C

จากการทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าของชั้นความนำไฟฟ้าทั้งหมดที่ทำการสังเคราะห์ตามเงื่อนไขที่กล่าวมาข้างต้นสามารถหาค่าความต้านทานจากความชันของกราฟในรูปที่ 4.3- 4.5 สรุปค่าความต้านทานของชั้นความนำไฟฟ้าได้ดังตารางที่ 4.1 ซึ่งจะเห็นว่าค่าความต้านทานมีค่าลดลงอย่างมาก (จาก  $10^{10}\Omega$  เหลือ  $10^6-10^5\Omega$ ) จากผลการทดลองในตารางที่ 4.1 นำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานของชั้นความนำไฟฟ้ากับเงื่อนไขต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ ดังแสดงในรูปที่ 4.8

ตารางที่ 4.1 ค่าความต้านทาน ( $\Omega$ ) ของชั้นความนำไฟฟ้าที่ได้จากการสังเคราะห์ตามเงื่อนไขต่าง ๆ

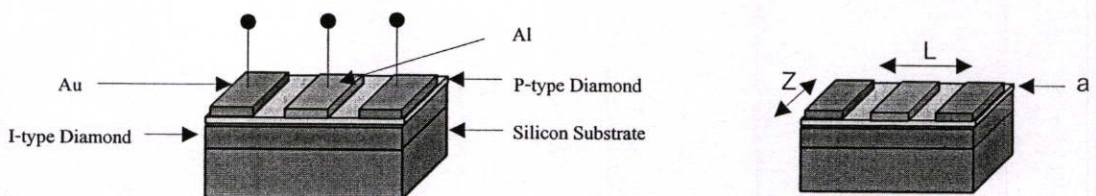
เวลา (min)	อุณหภูมิ ( $^{\circ}\text{C}$ )		
	500	600	700
5	$2.65 \times 10^6$	$1.82 \times 10^6$	$1.29 \times 10^6$
10	$1.79 \times 10^6$	$1.26 \times 10^6$	$8.46 \times 10^5$
15	$1.38 \times 10^6$	$8.34 \times 10^5$	$4.46 \times 10^5$
20	$1.09 \times 10^6$	$5.33 \times 10^5$	$1.41 \times 10^5$



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานของชั้นความนำไฟฟ้ากับเวลาในการไฮโดรเจนเทอมินเท

พิจารณาความสัมพันธ์ในรูปที่ 4.8 พบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเจนเทอมินเทมากขึ้นแต่ใช้เวลาในการสังเคราะห์เท่ากัน ค่าความต้านทานที่ได้จะมีค่าลดลง โดยเมื่อพิจารณาที่เวลา 5 นาทีเท่ากัน และใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์เป็น 500, 600 และ 700 °C ค่าความต้านทานที่ได้จะมีค่าเท่ากับ  $2.65 \times 10^6 \Omega$ ,  $1.82 \times 10^6 \Omega$  และ  $1.29 \times 10^6 \Omega$  ตามลำดับ และถ้าอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์มีค่าเท่ากัน แต่เวลาที่ใช้นานขึ้นค่าความต้านทานที่ได้จะมีค่าลดลง โดยเมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 500 °C แต่ใช้เวลาต่างกันคือ 5, 10, 15 และ 20 นาที พบว่าค่าความต้านทานที่ได้จะมีค่า  $2.65 \times 10^6 \Omega$ ,  $1.79 \times 10^6 \Omega$ ,  $1.38 \times 10^6 \Omega$  และ  $1.09 \times 10^6 \Omega$  ตามลำดับซึ่งมีค่าลดลง

หลังจากทำการหาค่าความต้านทานของชั้นความนำไฟฟ้าได้แล้ว จะทำการหาความหนาของชั้นความนำไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนี้ต่อไป โดยจะให้แรงดันไบอัสย้อนกลับแก่ชั้นความนำไฟฟ้านี้เพื่อหาค่าแรงดันพันซ์ทรู (Punch through) ที่เกิดขึ้น โดยค่าแรงดันพันซ์ทรูที่วัดได้จากชั้นความนำไฟฟ้าที่สังเคราะห์ขึ้นตามเงื่อนไขต่าง ๆ สามารถสรุปเป็นค่าต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.9 แผนภาพการวัดชิ้นงานตัวอย่างของชั้นความนำเพชร

ตารางที่ 4.2 ค่าแรงดันพันธันท์ทรู  $V_{pt}$  (V) ของชั้นความนำไฟฟ้าตามเงื่อนไขต่างๆ

เวลา(นาทื)	ค่าแรงดันพันธันท์ทรู $V_{pt}$ (V)		
	500 °C	600 °C	700 °C
5	0.56	1.06	1.83
10	1.07	1.76	3.01
15	1.54	2.84	6.01
20	2.11	4.74	19.9

จากค่าแรงดันพันธันท์ทรูที่วัดได้ในตารางที่ 4.2 นี้สามารถนำมาคำนวณหาความหนาได้จากความสัมพันธ์ดังสมการที่ (4.1)-(4.5)

$$V_{pt} = a^2 \frac{qp}{2\epsilon} \quad (4.1)$$

- โดยที่  $V_{pt}$  คือ แรงดันพันธันท์ทรู  
 $a$  คือ ความหนาของชั้นความนำไฟฟ้า  
 $q$  คือ ประจุไฟฟ้าของอิเล็กตรอน  
 $p$  คือ จำนวนอะตอมสารเจือผู้รับ  
 $\epsilon$  คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก

$$R = \frac{1}{pq\mu_p} \frac{L}{Za} \quad (4.2)$$

- โดยที่  $R$  คือ ค่าความต้านทาน  
 $L$  คือ ระยะความยาวแนววัสดุ  
 $Z$  คือ ระยะความกว้างของวัสดุ  
 $A$  คือ ความหนาของวัสดุ  
 $\mu_p$  คือ ค่าความคล่องตัว ของประจุโฮล

จากสมการที่(4.2) จะได้ค่า  $p$  ดังสมการที่ (4.3)

$$p = \frac{L}{Rq\mu_p Z a} \quad (4.3)$$

จากสมการที่(4.1) จะได้ค่า  $p$  ดังสมการที่ (4.4)

$$p = \frac{V_{pt} 2\epsilon}{q} \frac{1}{a^2} \quad (4.4)$$

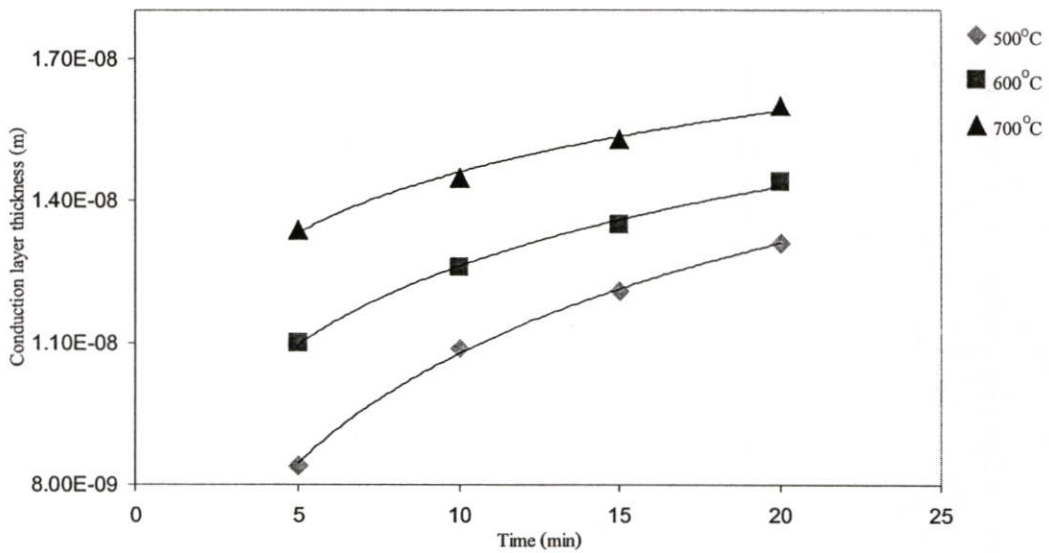
จากสมการที่(4.3) และ (4.4) จะได้ค่าความหนาดังสมการที่ (4.5)

$$a = 2\epsilon R V_{pt} \mu_p \frac{Z}{L} \quad (4.5)$$

**ตารางที่ 4.3** ค่าความหนาของชั้นความนำไฟฟ้าที่ได้จากการสังเคราะห์ตามเงื่อนไขต่าง ๆ

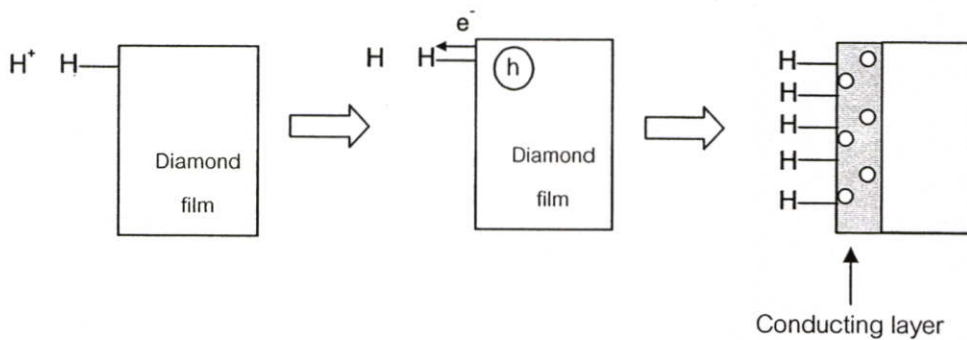
เวลา(นาทื)	ความหนาของชั้นความนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่าง (nm)		
	500 °C	600 °C	700 °C
5	84	110	134
10	109	126	145
15	121	135	153
20	131	144	160

จากผลการทดลองในตารางที่ 4.3 นำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาของชั้นความนำไฟฟ้ากับเงื่อนไขต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ ดังแสดงในรูปที่ 4.9 พิจารณาความสัมพันธ์ในรูปที่ 4.9 พบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเจนเทอมิเนทมากขึ้นแต่ใช้เวลาในการสังเคราะห์เท่ากัน ค่าความหนาที่ได้จะมีค่าเพิ่มขึ้น โดยเมื่อพิจารณาที่เวลา 5 นาที และใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์เป็น 500, 600 และ 700 °C ค่าความหนาที่ได้จะมีค่า 84 nm, 110 nm, และ 134nm ตามลำดับ และถ้าอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์มีค่าเท่ากัน แต่เวลาที่ใช้นานขึ้นค่าความหนาที่ได้ก็จะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย โดยเมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 500 °C แต่ใช้เวลาดังกันคือ 5, 10, 15 และ 20 นาที พบว่าค่าความหนาที่ได้จะมีค่า 84 nm, 109 nm, 121 nm และ 131 nm ตามลำดับ



รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของชั้นความนำไฟฟ้ากับเวลาในการไฮโดรเจนเทอมีนท

จากผลการทดลองที่ได้สามารถวิเคราะห์ได้ว่า เมื่ออะตอมของไฮโดรเจนได้รับความร้อน จะเกิดการแตกตัวเป็นไฮโดรเจนไอออน ( $H^+$ ) และไฮโดรเจนไอออนเหล่านี้เมื่อปกคลุมบริเวณผิวหน้าของฟิล์มเพชรจะดึงอิเล็กตรอนจากอะตอมไฮโดรเจนที่บริเวณผิวหน้าของฟิล์มเพชรทำให้อะตอมไฮโดรเจนเหล่านี้มีประจุบวก และอะตอมไฮโดรเจนจะทำการดึงอิเล็กตรอนในพันธะของอะตอมคาร์บอนออกมาทำให้เกิดที่ว่างขึ้นในพันธะของอะตอมคาร์บอนนั้นคือมีโฮลเกิดขึ้น[40] ดังแสดงในรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 แผนภาพกระบวนการเกิดโฮลในฟิล์มเพชร

จากค่าความต้านทานและความหนาของชั้นความนำไฟฟ้าที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นที่ได้จากผลการทดลองข้างต้น สามารถนำมาคำนวณหาค่าพื้นฐานต่าง ๆ ทางไฟฟ้าของชั้นความนำไฟฟ้า ได้แก่ ค่าพิกัดความต้านทาน (Resistivity :  $\rho$ ) ค่าความหนาแน่นประจุโฮล (Hole concentration :  $p$ ) ระดับพลังงานเฟอร์มีเทียบกับระดับพลังงานวาเลนซ์ ( $E_F - E_V$ ) ได้จากสมการที่(4.6)-(4.7) ซึ่งค่าทั้งหมดที่คำนวณ ได้แสดงในตารางที่ 4.4-4.5

$$R = \rho \frac{L}{Za} \quad (4.6)$$

$$p = \frac{1}{q\mu_p\rho} = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right) \quad (4.7)$$

โดยที่  $N_V$  คือ ความหนาแน่นประจุโฮล  
 $E_V$  คือ พลังงานของแถบวาเลนซ์  
 $E_C$  คือ พลังงานของแถบความนำ

ตารางที่ 4.4 ค่าพิกัดความต้านทานของชั้นความนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิและเวลาการไฮโดรเจนเทอมีเนทต่าง ๆ

เวลา(นาทื)	ค่าพิกัดความต้านทานที่อุณหภูมิ ( $\Omega$ -cm)		
	500°C	600°C	700°C
5	22.23	20.05	17.25
10	19.55	15.86	12.26
15	16.73	11.26	6.83
20	14.25	7.67	2.26

ตารางที่ 4.5 ค่าความหนาแน่นประจุโฮลของชั้นความนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิและเวลาการไฮโดรเจนเทอมีเนทต่าง ๆ

เวลา(นาทื)	ความหนาแน่นประจุโฮลที่อุณหภูมิ( $\text{cm}^{-3}$ )		
	500°C	600°C	700°C
5	$5.62 \times 10^{16}$	$6.23 \times 10^{16}$	$7.24 \times 10^{16}$
10	$6.39 \times 10^{16}$	$7.87 \times 10^{16}$	$1.02 \times 10^{17}$
15	$7.46 \times 10^{16}$	$1.11 \times 10^{17}$	$1.83 \times 10^{17}$
20	$8.76 \times 10^{16}$	$1.63 \times 10^{17}$	$5.52 \times 10^{17}$

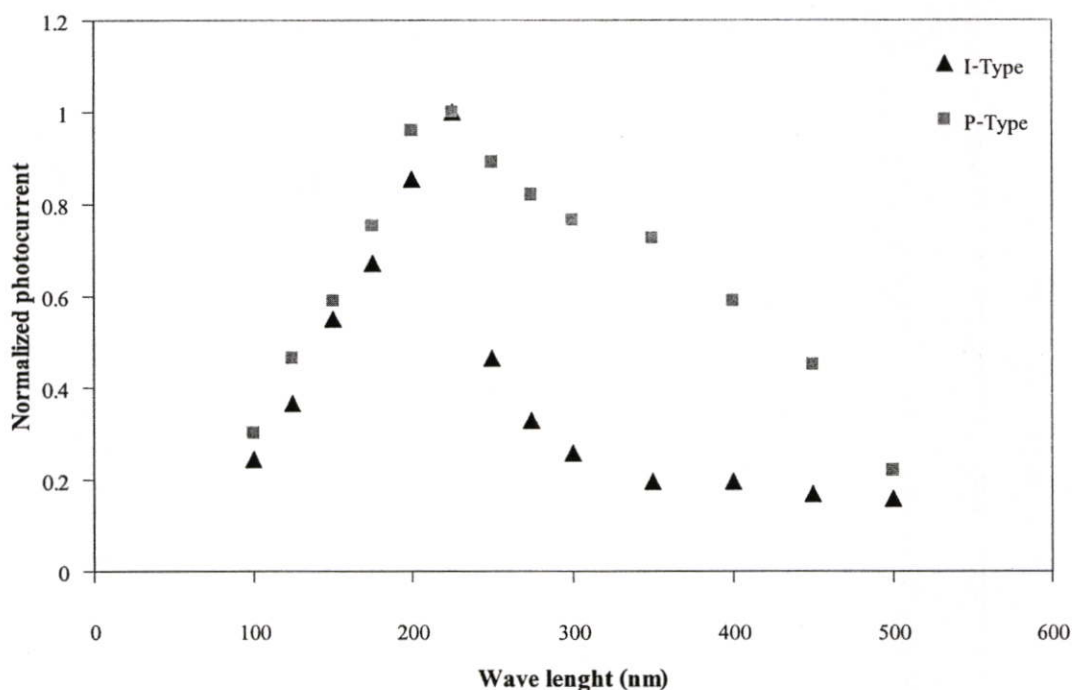
#### 4.4 คุณสมบัติการตอบสนองทางแสง

จากการศึกษาคุณสมบัติในอุณหภูมิต่ำและคุณสมบัติทางไฟฟ้าแล้ว คุณสมบัติอีกประการหนึ่งที่เป็นที่สนใจคือการตอบสนองทางแสงเนื่องจากในปัจจุบันมีการใช้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ในด้านแสงเป็นจำนวนมากในการสื่อสาร หรือการตรวจจับสัญญาณแสง ดังนั้นจึงมีการคิดอุปกรณ์ให้มีประสิทธิภาพสูงในด้านความไว ความแม่นยำ ในการวัดสัญญาณ ในหัวข้อนี้จะทำการศึกษาคู่สมบัตการตอบสนองทางแสงของฟิล์มเพชร เปรียบเทียบกับ ฟิล์ม Diamond-like Carbon (DLC) ในโครงสร้าง โลหะ - สารกึ่งตัวนำชนิดอินทรีนซิก - สารกึ่งตัวนำ (MIS) และ ซิลิคอนในโครงสร้างโลหะ-สารกึ่งตัวนำ - โลหะ (MSM) ซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป

การเลือกศึกษาเปรียบเทียบทั้งฟิล์มเพชร DLC และซิลิคอน เนื่องจากวัสดุทั้งสามชนิดนี้มีช่องว่างแถบพลังงานที่แตกต่างกันคือ 5.45 eV 3.8 eV และ 1.1 eV ตามลำดับ โดยที่วัสดุทั้งสามชนิดนี้ยังสามารถนำมาประยุกต์รวมกันเป็นอุปกรณ์เดียวกันได้

##### การตอบสนองแสงของฟิล์มเพชร

การวัดผลตอบสนองทางแสงของฟิล์มเพชรนั้นได้ทำการฉายแสงจากเครื่อง Monochrome meter โดยแสงสองชนิดได้แก่ หลอดฮาโลเจนและแสง UV โดยไบอัสฟิล์มเพชรทั้งชนิดอินทรีนซิกและชนิดพี แสดงดังรูปที่ 4.12

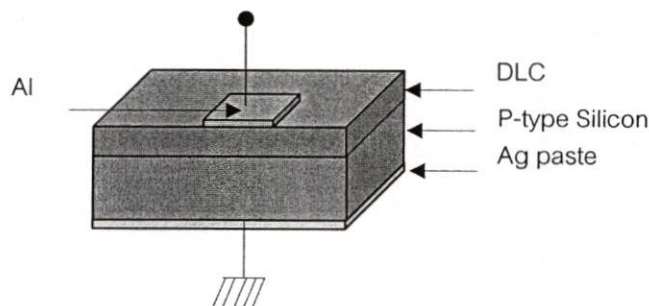


รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างการตอบสนองแสงที่ความยาวคลื่นแสงต่างๆของฟิล์มเพชร

ผลการทดลองพบว่าฟิล์มเพชรจะมีการตอบสนองสูงสุดที่ความยาวคลื่นแสงที่ 225 nm ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง [41-43] การตอบสนองความยาวคลื่นที่ 225 nm นั้นเนื่องจากพลังงานที่ความยาวคลื่นนี้มีมากพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในฟิล์มเพชรหลุดเป็นอิสระในแถบความนำได้นั้นต้องมีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มเพชรซึ่งเท่ากับ 5.45 eV. และเมื่อแสงมีความยาวคลื่นที่มากกว่า 225 nm แสดงว่าจะมีพลังงานน้อยจึงไม่สามารถกระตุ้นให้เกิดอิเล็กตรอนได้ ซึ่งผลของการตอบสนองทางแสงของฟิล์มเพชรทั้งชนิดอินทรีนซิกและชนิดพี มีการตอบสนองที่แสงความยาวคลื่นเดียวกันแต่ต่างกันที่กระแสที่เกิดขึ้นเท่านั้น กล่าวคือฟิล์มเพชรชนิดพีจะมีการนำกระแสที่มากกว่าชนิดอินทรีนซิก

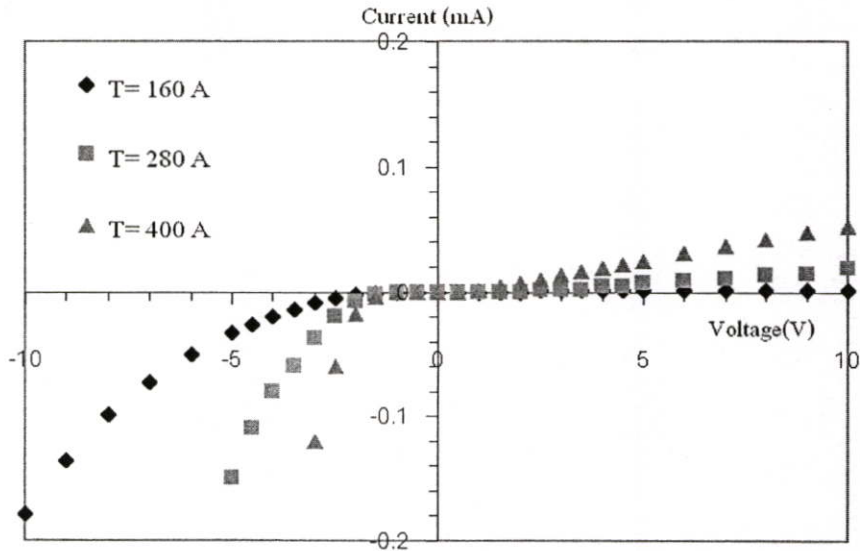
### การตอบสนองแสงของฟิล์ม DLC

ในการเตรียมชิ้นงานได้ทำการวิเคราะห์คุณภาพของฟิล์ม คาร์บอนคล้ายเพชร ที่ความหนาทั้งสองค่าด้วย Raman microscope ค่า Raman band ที่ G-band เท่ากับ  $1,534\text{ cm}^{-1}$  และ D-band เท่ากับ  $1,431\text{ cm}^{-1}$  สำหรับฟิล์มที่มีความหนาทั้งสองค่า ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาของผู้ทำวิจัยก่อนหน้านี้ [44-45] นำชิ้นงานมาทำการวัดผ่านเนื้อสารซึ่งเตรียมดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 แผนภาพการวัดชิ้นงานตัวอย่างผ่านซิลิคอนชนิดพี

เมื่อทำการวัดความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันของความหนาฟิล์ม 160, 280 และ 400 Å ในสถานะไม่มีแสง พบว่าที่ความหนาของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรมากจะมีค่าความต้านทานมากกว่าดังรูปที่ 4.14 โดยที่กระแสวัดด้านไบอัสย้อนกลับจะลดลงเมื่อความหนาลดลงและระหว่างฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรกับซิลิคอนชนิดพีไม่เป็นรอย ต่อชนิด โอห์มมิก



รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มคาร์บอนคล้ำยเพชรที่มีความหนา 160 280 และ 400 Å

ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันเมื่อทำการจ่ายแรงดันตั้งแต่ 0 ถึง 30 V. ให้นักเรียนงานแสดงได้ดังรูปที่ 4.15 -4.18 โดยใช้ความสัมพันธ์ของสมการความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันได้ดังนี้ [46-48]

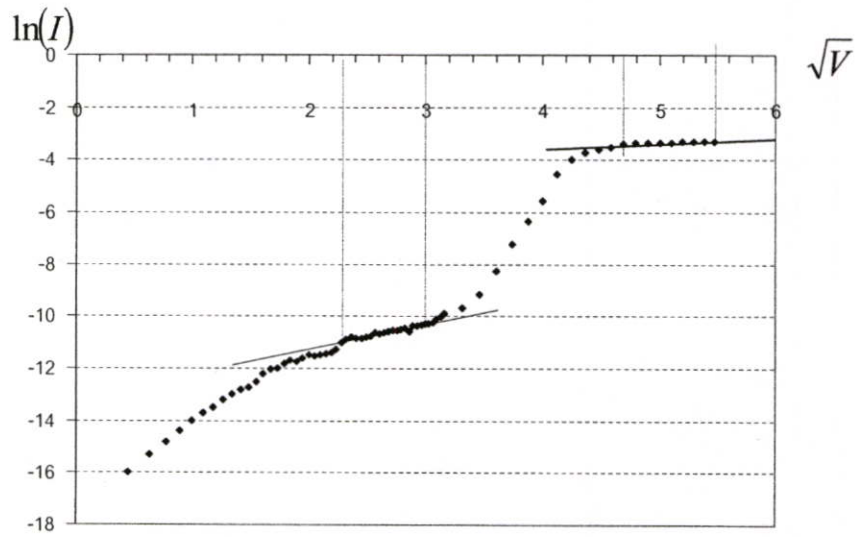
$$\text{Schottky emission} \quad \ln(I) \propto \sqrt{V} \quad (4.8)$$

$$\text{Frenkel - Poole emission} \quad \ln(I/V) \propto \sqrt{V} \quad (4.9)$$

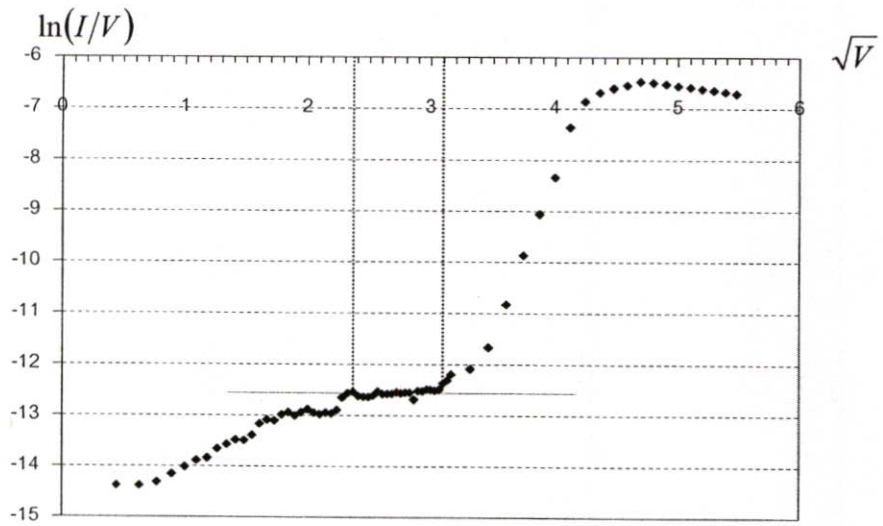
$$\text{Tunnel or field emission} \quad \ln(I/V^2) \propto -(1/V) \quad (4.10)$$

$$\text{SCLC emission} \quad I \propto V^2 \quad (4.11)$$

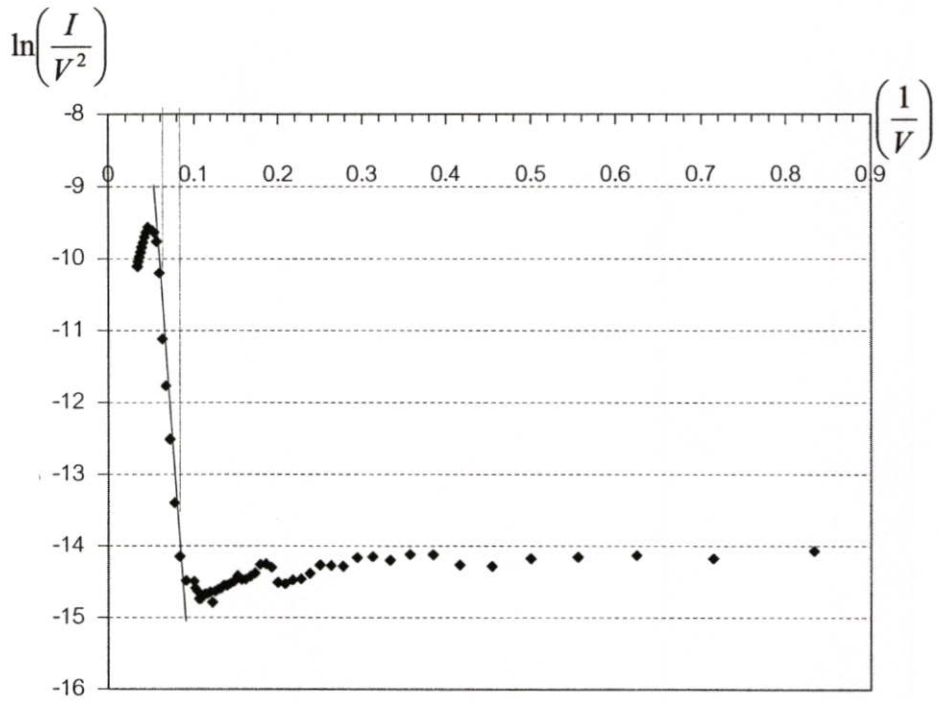
ซึ่งเมื่อทำการหาความสัมพันธ์โดยการวาดกราฟตามสมการแสดงดังรูปที่ 4.15 - 4.18 คุณสมบัติการนำไฟฟ้าจะสรุปได้ว่าในช่วง 5.76 - 9.0 V. และ 22.0 - 30.0 V. จะมีความสัมพันธ์ตามสมการ Schottky emission ช่วง 5.29 - 9.0 V. จะมีความสัมพันธ์ตามสมการ Frenkel - Poole emission ช่วง 12.5 - 16.67 V มีความสัมพันธ์ตามสมการ Tunnel หรือ Field emission และช่วง 23.66 - 30.0 V. มีความสัมพันธ์ตามสมการ SCLC (Space Charge Limit Current) ซึ่งสรุปความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของงานตัวอย่างได้ดังรูปที่ 4.19



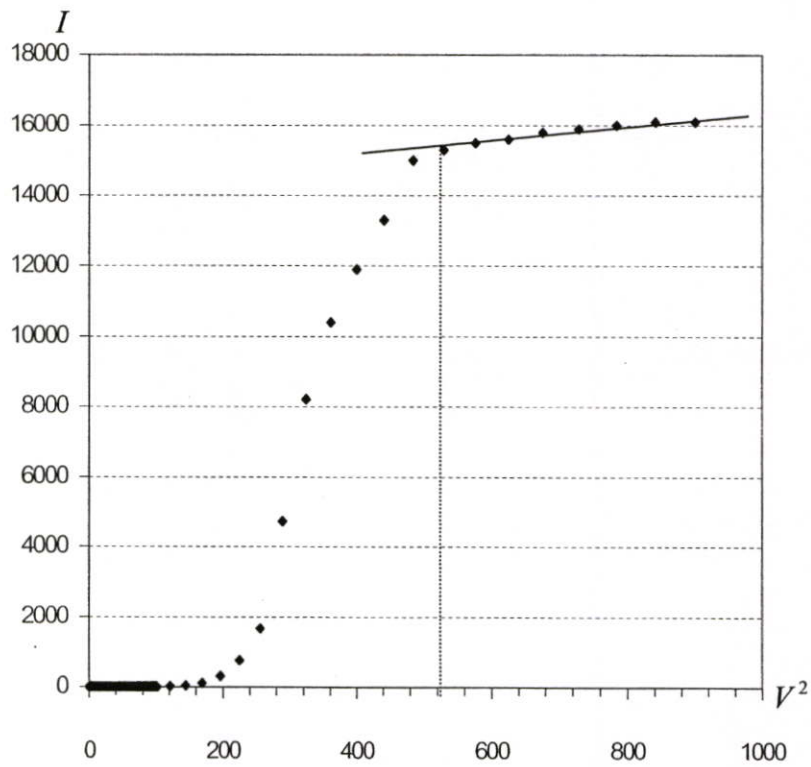
รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันของฟิล์ม DLC แบบ Schottky emission



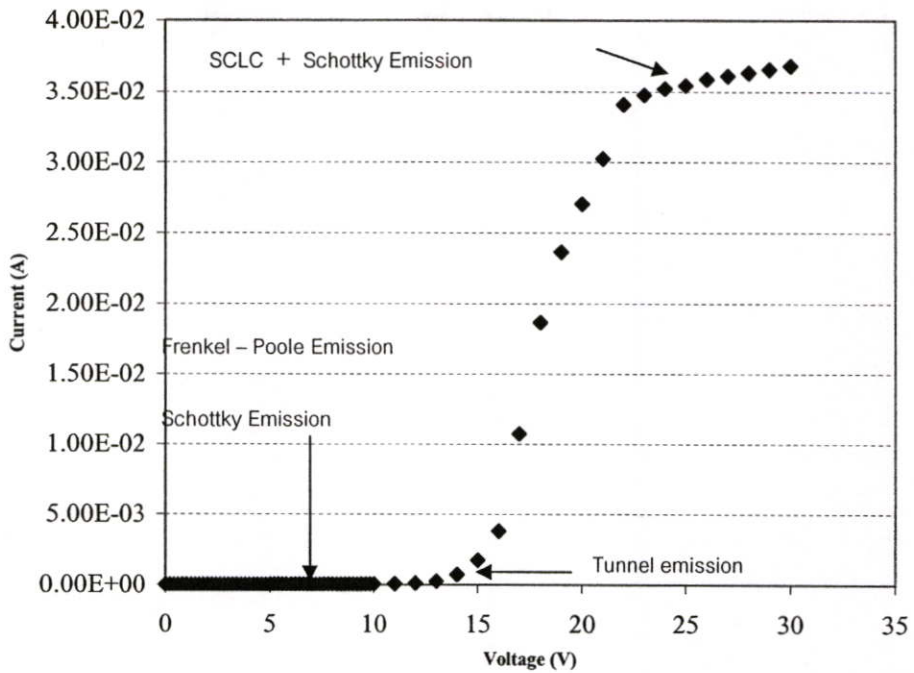
รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันของฟิล์ม DLC แบบ Frenkel – Poole emission



รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันของฟิล์ม DLC แบบ Tunnel or field emission

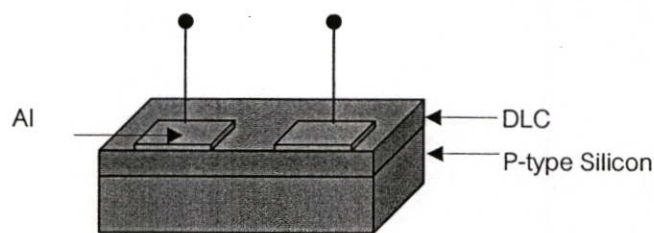


รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันของฟิล์ม DLC แบบ SCLC emission



รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันที่ความสัมพันธ์กับสมการการพังทลาย

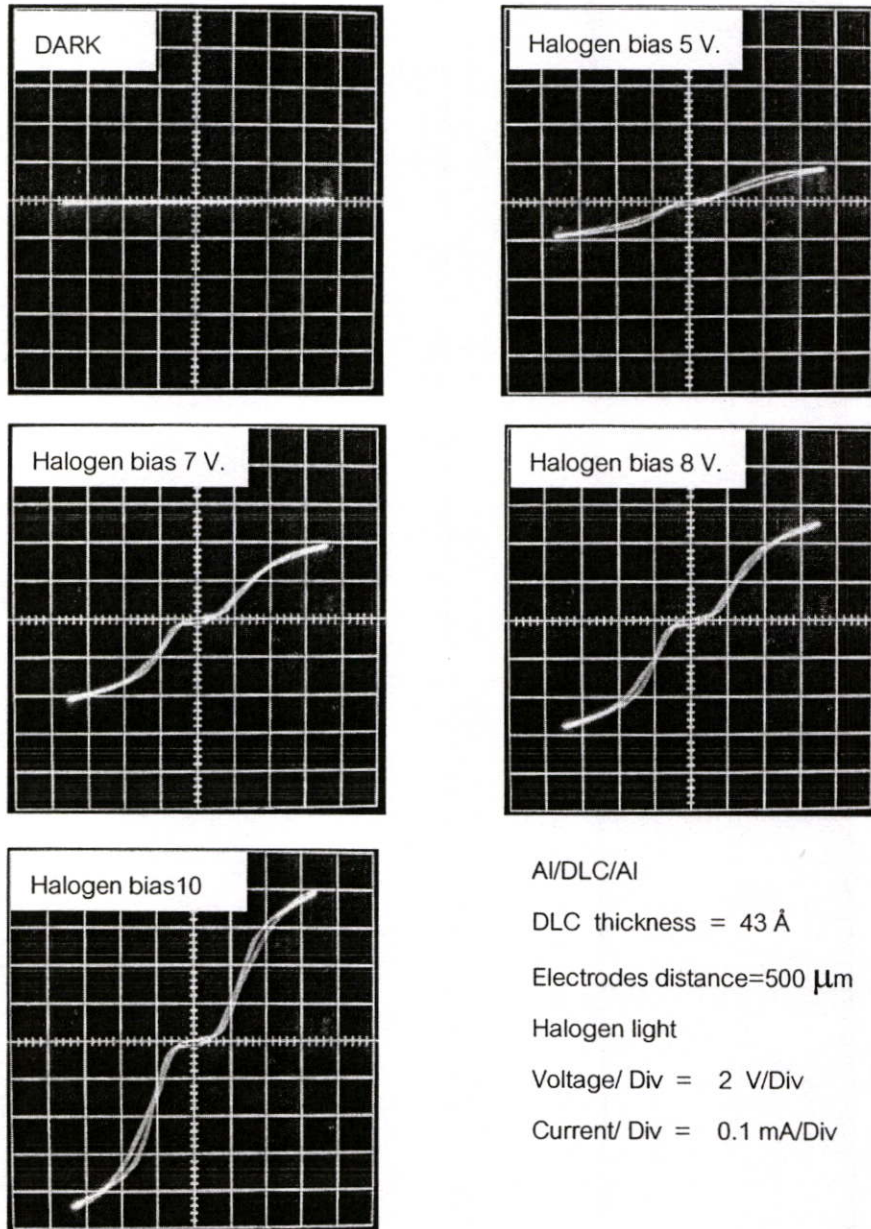
เมื่อทำการวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ความเข้มแสงต่างๆกัน โดยพิจารณาด้วยกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันของชิ้นงานตัวอย่างในที่มีดังรูปที่ 4.20 จะพบว่ามีค่าความต้านทานสูงหรือไม่มีการนำกระแส เนื่องจากคุณสมบัติของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรจะมีคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่มีค่าความต้านทานสูงมาก และเมื่อทำการวัดความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันจะได้ตามรูปที่ 4.21 ซึ่งเป็นชิ้นงานที่มีความหนาของฟิล์ม คาร์บอนคล้ายเพชร เท่ากับ 43 Å



รูปที่ 4.20 แผนภาพการวัดชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านผิวซิลิคอน

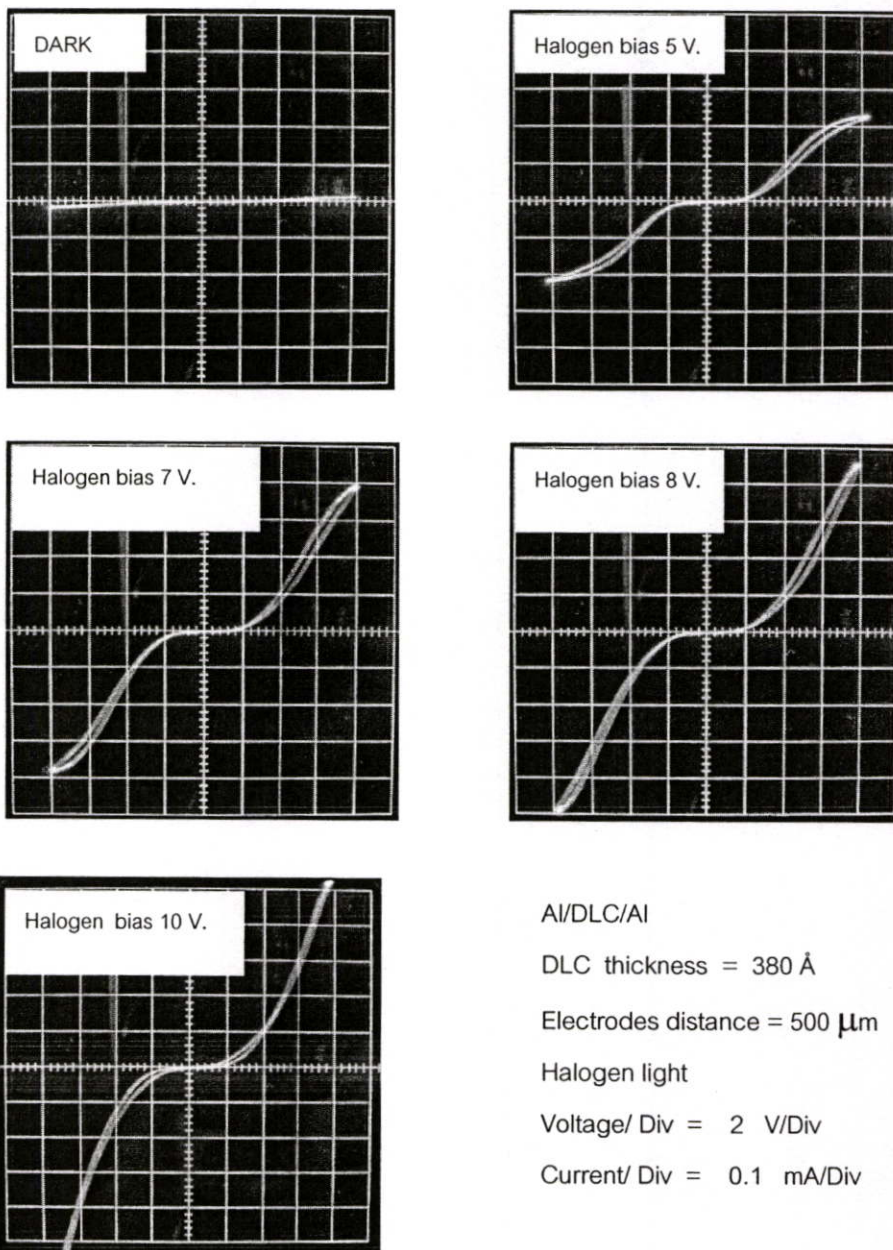
จากรูปที่ 4.20 เมื่อทำการวัดความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันพบว่าเมื่อมีการเพิ่มความเข้มแสงฮาโลเจนชิ้นงานจะมีการนำกระแสเพิ่มขึ้นด้วย การที่มีการนำกระแสนี้ก็เนื่องจากเมื่อแสงตกกระทบที่ชิ้นงานจะเกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮลขึ้นที่บริเวณฐานรองซิลิคอน ซึ่งซิลิคอนจะมีค่าพลังงานแถบต้องห้ามเท่ากับ 1.1 eV ต่ำกว่าค่าพลังงานแถบต้องห้ามของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรประมาณ 3.8 - 4.5 eV และแสงฮาโลเจนก็มีพลังงานไม่เพียงพอที่จะทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-

โพลีเมอร์ที่ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรและอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่เข้าไปยังส่วนของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรซึ่งฟิล์มจะมีความหนาแน่นช่องว่าง (Gap-state density) ประมาณ  $10^{18}$ - $10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$   $\text{eV}^{-1}$  เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ข้ามฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรมากพอก็จะทำให้ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรมีสมบัติเป็นตัวนำไฟฟ้าซึ่งจำนวนของอิเล็กตรอนจะขึ้นกับความเข้มของแสงฮาโลเจนนั่นเอง โดยมีค่าแรงดันขีดเริ่มที่ 0.8 V. และยังสามารถใช้ได้ทั้งด้านไบอัสตรงและย้อนกลับ เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันพบว่ากราฟมีการนำไฟฟ้าทั้งด้านไบอัสตรงและย้อนกลับ โดยมีค่าแรงดันขีดเริ่มเท่ากันทั้งสองด้าน



รูปที่ 4.21 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันของฟิล์ม DLC หนา 43 Å

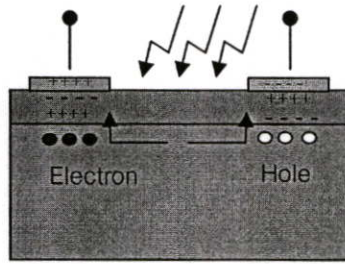
เมื่อทำการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันภายใต้ความเข้มแสงต่างๆกันของชั้นงานที่มีความหนาฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร เท่ากับ  $380 \text{ \AA}$  แสดงดังรูปที่ 4.22



รูปที่ 4.22 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์ม DLC หนา  $380 \text{ \AA}$

จากรูปที่ 4.22 เมื่อทำการวัดกระแสและแรงดันในที่มืดจะไม่มี การนำกระแสของชั้นงาน และเมื่อผ่านแสงฮาโลเจนยังชั้นงานจะเกิดการนำกระแสของชั้นงานเพิ่มขึ้นตามความเข้มของแสงฮาโลเจนที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน โดยมีค่าแรงดันขีดเริ่มที่  $1.8 \text{ V}$ . โดยมีลักษณะในทิศทางเดียวกับชั้นงานที่มีความหนาของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร  $43 \text{ \AA}$  แต่มีแรงดันขีดเริ่มของชั้นงานหนา  $380 \text{ \AA}$  จะมีค่า

สูงกว่าของชั้นงานหนา  $43 \text{ \AA}$  เนื่องจากความหนาของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรจะต้องมีการข้ามของอิเล็กตรอนที่มากกว่าจึงเป็นผลให้มีแรงดันขีดเริ่มที่สูงกว่าดังรูปที่ 4.23



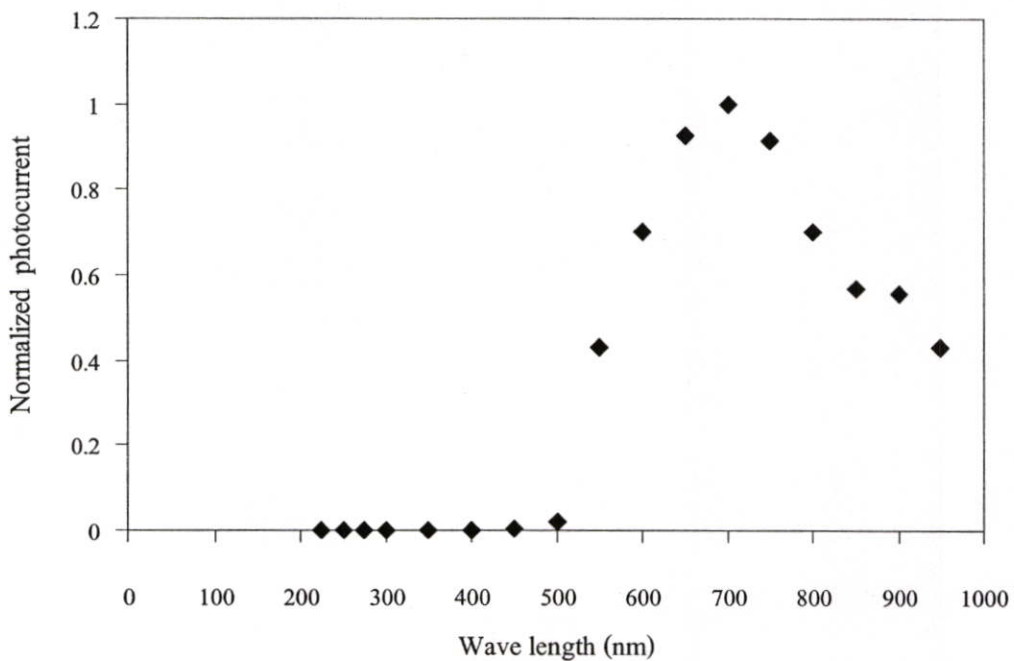
รูปที่ 4.23 แผนภาพแบบจำลองการตอบสนองแสงของ MIS

เมื่อพิจารณาการทำงานโดยการใช้โครงสร้างของชั้นงานแสดงดังรูปที่ 4.23 กลไกการตอบสนองแสงนั้น เมื่อไม่มีแสงตกกระทบชั้นงานจะไม่มีกระแสเนื่องจากฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรจะมีความต้านทานสูง เมื่อมีแสงตกกระทบบนฐานรองเมื่อมีพลังงานมากพอจะทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังขั้วบวกเนื่องจากมีสนามไฟฟ้าเหนี่ยวนำจากการไบ-ออสและเคลื่อนที่ข้ามชั้นฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร และโฮลจะเคลื่อนที่ไปยังขั้วลบเนื่องจากสนามไฟฟ้าเหนี่ยวนำเช่นกัน ซึ่งจะเป็นการนำไฟฟ้าเมื่ออิเล็กตรอนและโฮลมีจำนวนมากกว่าจำนวนตัวช่องว่างของชั้นฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

ผลการทดลองพบว่าเมื่อวัดความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันตัวอุปกรณ์ในที่มืดจะไม่มีกระแสในแรงดันต่ำกว่า  $10 \text{ V}$ . เนื่องจากฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร เป็นชั้นที่มีความต้านทานสูง แต่เมื่อมีแสงตกกระทบทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮลและเคลื่อนที่ไปยังขั้วที่มีการไบออส ทำให้มีการนำไฟฟ้าและเมื่อค่าความเข้มเพิ่ม ขึ้นจะมีการนำกระแสเพิ่มขึ้นจาก  $0 - 0.5 \text{ mA}$ . ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาความหนาของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรพบว่าความหนาของฟิล์มมีผลต่อแรงดันขีดเริ่ม ( $V_r$ ) จาก  $1 - 2 \text{ V}$ . ตามลำดับ

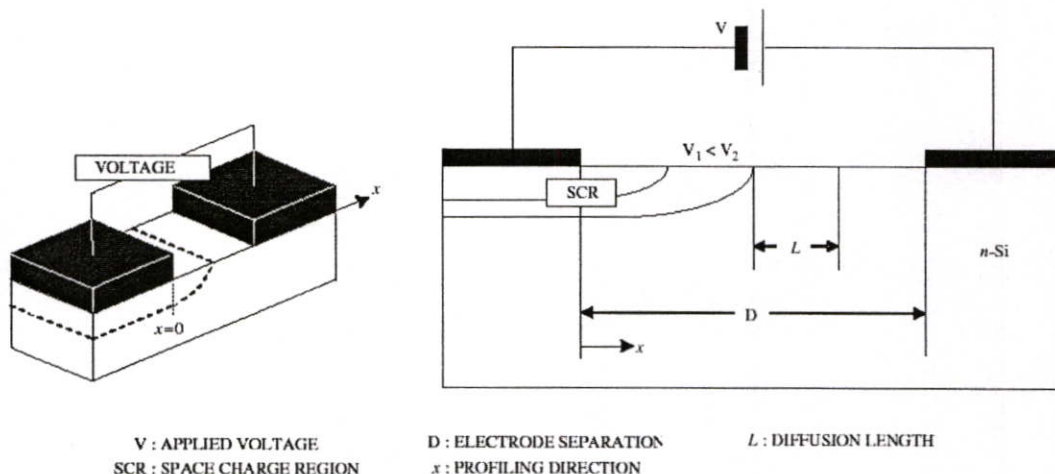
การตอบสนองแสงของซิลิคอน

การวัดผลตอบสนองทางแสงของซิลิคอนนั้น พบว่าจะตอบสนองแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้แสดงดังรูปที่ 4.24



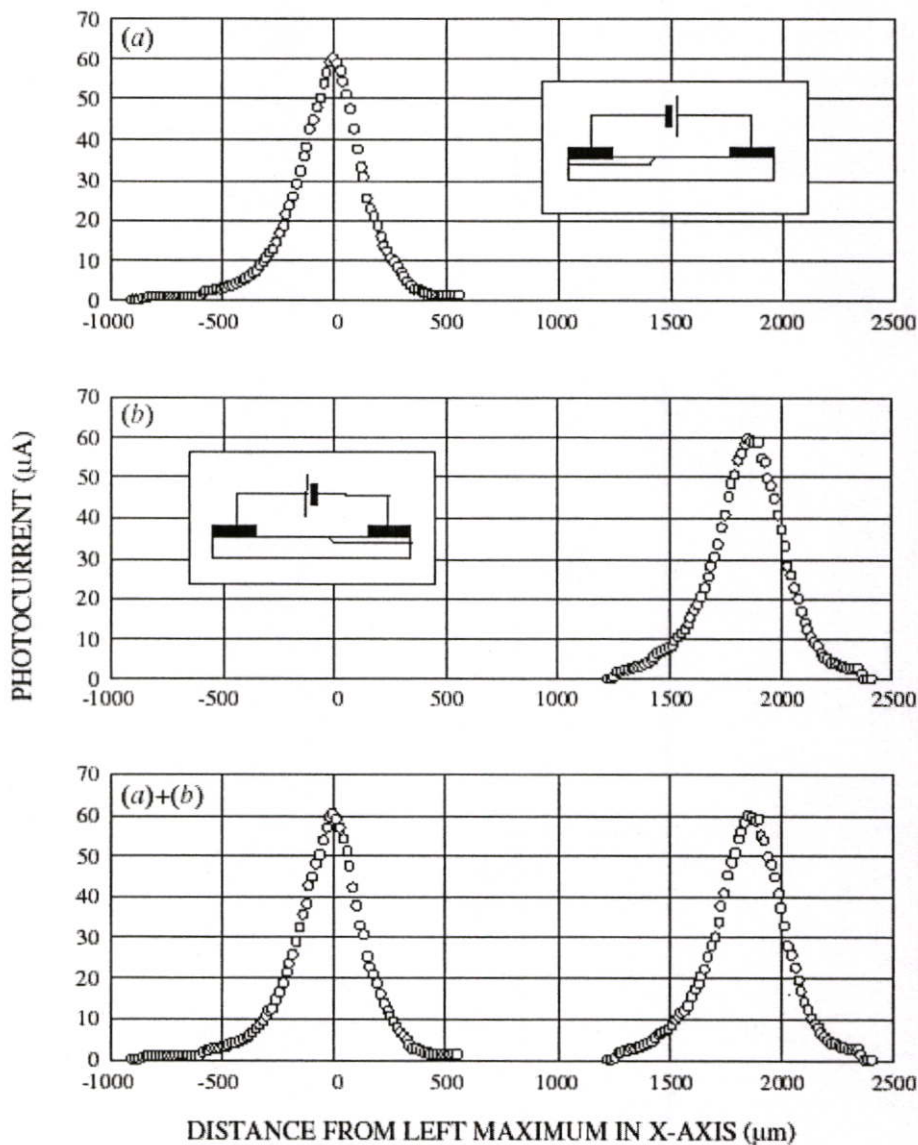
รูปที่ 4.24 ความสัมพันธ์ระหว่างการตอบสนองแสงที่ความยาวคลื่นแสงต่างๆของซิลิคอน

จากผลการตอบสนองจึงได้ทำการศึกษาโดยเตรียมชิ้นงานในโครงสร้าง โลหะ-สารกึ่งตัวนำ-โลหะ (MSM) โดยทำการสร้างชั้นฟิล์มโลหะโมลิบดีนัมเป็นขั้วโลหะแบบขอดีก็ยแสดงดังรูปที่ 4.25 [49]



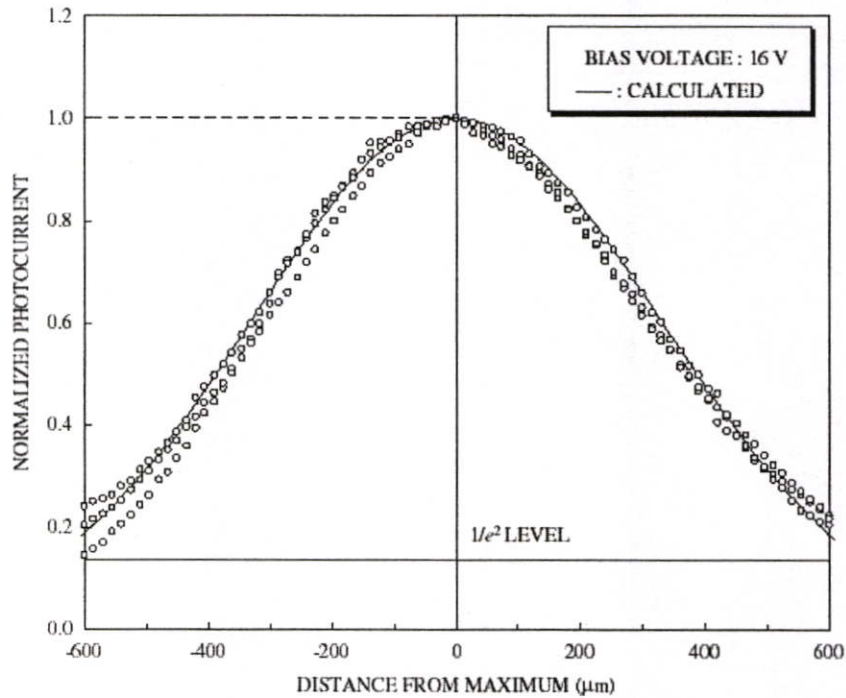
รูปที่ 4.25 แผนภาพตัวอย่างชิ้นงานซิลิคอนใน โครงสร้างแบบ MSM

จากรูปที่ 4.25 สังเกตได้ว่าการกระจายในแนวแกน x ของกระแสโฟโตที่เกิดขึ้นระหว่างขั้วโลหะทั้งสองขั้ว โดยผลการวัดกระแสโฟโตของชิ้นงานตัวอย่างที่มีระยะห่างระหว่างขั้วเท่ากับ  $2000\ \mu\text{m}$  แสดงดังรูปที่ 4.26 กระแสโฟโตถูกวัดโดยการลบล้างกระแสมีดจากกระแสไฟฟ้าที่วัดได้ จุดสูงสุดของรูปที่ 4.26 (a) และ (b) ได้จากการไบอัสแบบย้อนกลับ จุดสูงสุดของรูปที่ 4.26 (a) และ (b) มีระยะห่างประมาณ  $1,920\ \mu\text{m}$  ซึ่งมีระยะน้อยกว่าความกว้างของขั้วโลหะเล็กน้อย ซึ่งแสดงให้เห็นกระแสโฟโตจะเกิดจากบริเวณ SCR จากการไบอัสย้อนกลับเท่านั้น แต่ว่ากระแสไฟจากด้าน ไบอัสตรงมีค่าเพียงเล็กน้อยจนสามารถตัดทิ้งได้



รูปที่ 4.26 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสโฟโตกับตำแหน่งในแนวแกน X

จากนั้นทำการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างกระแสโฟโตกับตำแหน่งที่ปรากฏในรูปที่ 4.27 โดยทำการทดลองที่ความเข้มแสงแตกต่างกัน 3 ค่าโดยการไบอัสคงที่ 16V. เมื่อทดลองได้ผลของอัตราการเปลี่ยนแปลงที่ค่าสูงสุดแสดงดังรูปที่ 4.27 โดยเส้นที่บ่งชี้จะแสดงค่าที่ได้จากการคำนวณตามตัวแปรต่างๆ จากแหล่งกำเนิดแสง ผลการทดลองพบว่าค่าที่ได้จากการทดลองสอดคล้องกับค่าที่ได้จากการคำนวณเป็นอย่างดีกับค่าคาดหวังทางทฤษฎี

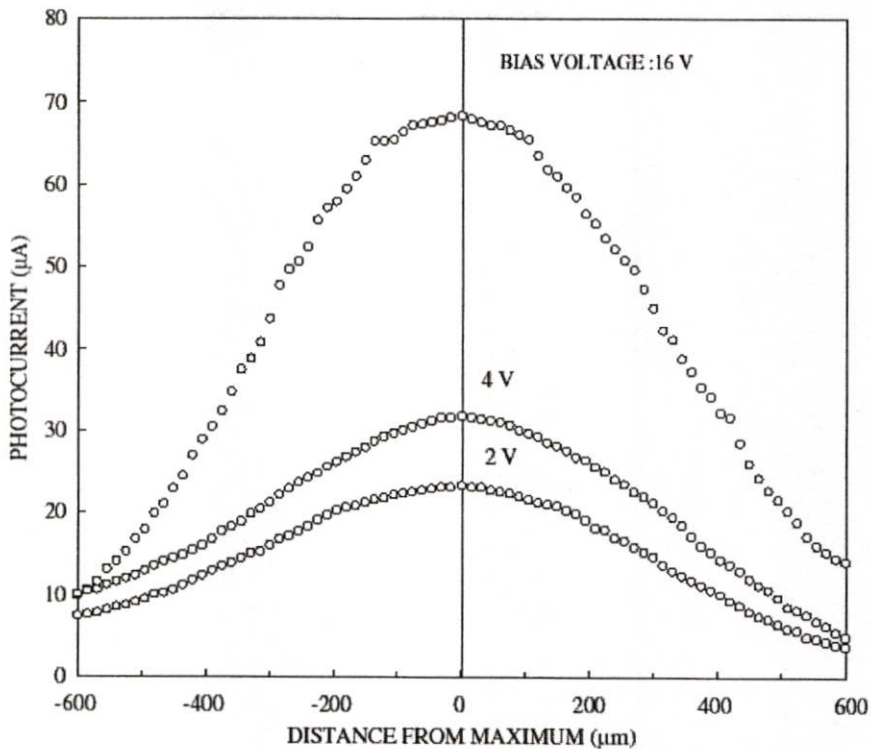


รูปที่ 4.27 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสโฟโตมาตรฐานกับระยะทางที่ความเข้มแสงต่างๆ

เมื่อทำการแปรค่าแรงดันไบอัสได้ผลการทดลองเป็นไปดังรูปที่ 4.28 ซึ่งเป็นการแปรค่าแรงดันไบอัสที่ 2 V, 4 V และ 16 V ผลคือเมื่อมีการเพิ่มแรงดันไบอัสกับชิ้นงานตัวอย่างมีผลให้กระแสโฟโตมีค่าเพิ่มขึ้นตาม ในการทดลองนี้ใช้ซิลิคอนที่มีค่าพิคคความต้านทาน 40 - 50  $\Omega$ -cm เมื่อทำการคำนวณตามสมการที่ 4.11

$$W(V_a) = \sqrt{\beta(V_o + V_a)} \quad (4.11)$$

โดยที่  $W(V_a)$  คือ ความกว้างที่ผิวหน้าทีแรงดันไบอัสใดๆ  
 $\beta$  เท่ากับ  $2 \epsilon_s / qN_D$   
 $V_o$  คือความต่างศักย์ภายใน



รูปที่ 4.28 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสโฟโตกับระยะทางที่แรงดันไบอัสค่าต่างๆ

จากสมการที่ 4.11 จะประมาณค่าความกว้างของ SCR ระหว่าง  $6 \mu\text{m}$  -  $16 \mu\text{m}$  ที่แรงดันระหว่าง 2 V ถึง 16 V. จากผลการศึกษานี้สามารถสรุปได้ว่าผิวแนวราบของโครงสร้าง MSM สามารถวัดความเข้มแสงอย่างง่ายได้ แต่เมื่อเปรียบเทียบความกว้างของ SCR กับการปรับตำแหน่งในการวัดที่  $15 \mu\text{m}$  ซึ่งมีค่ามากกว่าหรือเกือบเท่ากับความกว้างของ SCR แต่ยังสามารถตอบสนองแสงได้

#### 4.5 สรุป

ในบทนี้เป็นการศึกษาถึงสภาวะการนำไฟฟ้าของชั้นความนำไฟฟ้าจากฟิล์มเพชรชนิดอินทรีนซิกโดยไม่มีการเติมอะตอมสารเจือชนิดอื่น ๆ เลยด้วยวิธีไฮโดรเจนเทอมิเนทที่อุณหภูมิ  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 5 และ 10 นาที และนำผลการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของฟิล์มนำมาเปรียบเทียบกับฟิล์มที่ไม่ผ่านกระบวนการไฮโดรเจนเทอมิเนท เมื่อเปรียบเทียบความต้านทานของฟิล์มมีค่าเท่ากับ  $4.04 \times 10^6 \Omega$ ,  $2.65 \times 10^6 \Omega$  และ  $1.79 \times 10^6 \Omega$  ของเวลาในการ H-Termination เป็นเวลา 0, 5 และ 10 นาที ที่อุณหภูมิห้องตามลำดับ และที่อุณหภูมิ  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  มีการเปลี่ยนแปลงความต้านทาน 12, 23 และ 45 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ซึ่งคุณสมบัติดังกล่าวแสดงถึงการเป็นสารกึ่งตัวนำที่สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูง

การทดลองวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าของชั้นความนำไฟฟ้าที่สังเคราะห์ได้เมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรเจนเทอมีเนท ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C และใช้เวลาในการสังเคราะห์ 5, 10, 15 และ 20 นาที พบว่า มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี โดยความหนาและความหนาแน่นของโฮลของชั้นความนำไฟฟ้าที่สังเคราะห์ได้นี้ จะแปรผันตรงกับอุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยความหนาที่ได้อยู่ในช่วง 84-160 nm ส่วนค่าความหนาแน่นของโฮลจะมีค่าอยู่ในช่วง  $5.61601 \times 10^{16} - 5.52407 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

คุณสมบัติการตอบสนองทางแสงของฟิล์มเพชร ฟิล์ม DLC และซิลิคอน มีการตอบสนองทางแสงได้ดีในช่วงความยาวคลื่นแสงที่แตกต่างกัน ซึ่งเป็นผลดีต่อการเลือกหรือผสมผสานวัสดุทั้งสามเข้าด้วยกันเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทางแสง รวมทั้งกระบวนการในการสังเคราะห์และเตรียมเป็นกระบวนการที่สามารถนำมาสร้างร่วมกันได้เป็นอย่างดี

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากผลการวิจัยทั้งหมดการพัฒนาการสังเคราะห์ฟิล์มด้วยวิธี CACVD และการศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มเพชรนั้นสามารถสรุปได้ดังนี้

ผลการวิจัยที่นำเสนอนี้เป็นการศึกษาถึงการสร้างฟิล์มเพชรเป็นลวดลายตามที่กำหนด เพื่อเป็นข้อมูลเบื้องต้นในการนำฟิล์มเพชร ไปพัฒนาเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อื่นๆ ต่อไป ฟิล์มเพชรถูกสร้างด้วยระบบ CACVD ฐานรองจะถูกเตรียมพื้นผิวเพื่อกระตุ้นให้เกิดการนิวเคลิเอชันของเพชร ด้วยการขัดผิวหน้าฐานรองด้วยเทคนิคการอัลตราโซนิกในผงเพชรขนาด  $0.5 \mu\text{m}$  ส่วนวัสดุที่นำมาเป็นวัสดุป้องกันเกิดการนิวเคลิเอชันได้แก่ ซิลิคอนไดออกไซด์ ลวดลายที่ใช้ในการสร้างฟิล์มเพชรถูกออกแบบเพื่อหาค่าพารามิเตอร์ที่จำเป็นในการออกแบบวงจรร่วม คือค่าขนาดความกว้างต่ำที่สุด และระยะห่างที่ใกล้ที่สุดของลวดลาย จากการทดลองหาค่าพารามิเตอร์ของลวดลายฟิล์มเพชรได้ผลดังนี้ คือ ระยะห่างที่ใกล้ที่สุดระหว่างลวดลายของฟิล์มเพชรมีค่า  $10 \mu\text{m}$  ขนาดความกว้างต่ำสุดของลวดลายฟิล์มเพชร  $10 \mu\text{m}$  ซึ่งค่าพารามิเตอร์ต่างๆในการสร้างเป็นไปตามตารางที่ 3.13 ความหนาของซิลิคอนไดออกไซด์เป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญตัวหนึ่งเนื่องจากถ้าความหนาของซิลิคอนไดออกไซด์บางเกินไปจะทำให้เกิดฟิล์มเพชรบริเวณขอบซิลิคอนไดออกไซด์เกิดขึ้นและเกิดฟิล์มเพชรข้ามลวดลาย ซึ่งเมื่อทำการใช้เทคนิคการ Lift off โดยการลอกชั้นซิลิคอนไดออกไซด์แล้วจะไม่สามารถกำจัดฟิล์มเพชรส่วนที่เกินออกไปได้ เมื่อทำการสังเคราะห์จะมีปฏิกิริยาที่บริเวณผิวหน้าของซิลิคอนไดออกไซด์เป็นผลให้ความหนาของซิลิคอนไดออกไซด์ลดลงประมาณ  $200 \text{ \AA}/\text{min}$  และถ้าความหนาของซิลิคอนไดออกไซด์มากเกินไปจะมีผลกระทบเนื่องจากซิลิคอนไดออกไซด์มีการนำความร้อนที่ไม่ดีทำให้ที่ผิวซิลิคอนมีอุณหภูมิสูงกว่าฐานรองเป็นผลให้มีเกิดการเกิดนิวเคลิเอชันสูงขึ้นเช่นกัน ผลจากการทดลองได้สรุปความหนาของซิลิคอนไดออกไซด์ที่เหมาะสมนั้นต้องเป็นผลรวมของความหนาของฟิล์มเพชรที่ต้องการกับความหนาที่ลดลงของซิลิคอนไดออกไซด์คูณด้วยความหนาในการป้องกันอีก  $20 \%$  แสดงดังรูปที่ 3.33 ส่วนขั้นตอนการเตรียมฐานรองนั้นต้องมีความระมัดระวังมากเป็นพิเศษเนื่องจากต้องตรวจสอบทุกขั้นตอนและต้องทำให้กระจกต้นแบบที่สมบูรณ์ กระบวนการถ่ายลวดลายจากกระจกต้นแบบก็มีส่วนสำคัญเป็นอย่างมากเช่น เมื่อใช้ฟิล์มซิลิคอนไดออกไซด์ที่หนามากๆ ต้องทำการเลือกน้ำยาไวแสงให้เหมาะสมที่จะทนการลอกชั้นซิลิคอนไดออกไซด์ได้นานๆ การลอกชั้นซิลิคอนต้องทำการคำนวณเวลาให้เหมาะสมเพราะถ้านานเกินไปจะทำให้เกิดลวดลายไม่คมชัดและถ้าใช้เวลาน้อยเกินไปจะทำให้ลอกซิลิคอนไดออกไซด์ไม่หมดเป็นผลให้ไม่เกิดฟิล์มเพชรได้

ด้านคุณสมบัติของฟิล์มเพชรเมื่อสังเคราะห์แล้วพบว่า เป็นสารกึ่งตัวนำ กล่าวคือความต้านทานของฟิล์มเพชรจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่ม โดยมีการเปลี่ยนแปลงความต้านทานน้อยมาก ในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า  $200^{\circ}\text{C}$  และลดลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิตั้งแต่  $250^{\circ}\text{C}$  ขึ้นไป ค่าความต้านทานจะมีค่าลดลงจนมีค่าต่ำสุดเป็น  $2.42\text{ M}\Omega$  ที่อุณหภูมิ  $400^{\circ}\text{C}$  จากการทดสอบด้วย Seebeck effect พบว่าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดอินทรีนซิกคือมีอิเล็กตรอนและโฮลเท่ากัน

เมื่อศึกษาชั้นความนำไฟฟ้าจากฟิล์มเพชรชนิดอินทรีนซิก โดยไม่มีการเติมอะตอมสารเจือชนิดอื่นๆ เลย เมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรเจนเทอมีนท ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ  $700^{\circ}\text{C}$  และใช้เวลาในการสังเคราะห์ 5, 10, 15 และ 20 นาที พบว่า มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี โดยความหนาและความหนาแน่นของโฮลของชั้นความนำไฟฟ้าที่สังเคราะห์ได้นี้ จะแปรผันตรงกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยความหนาที่ได้อยู่ในช่วง 84-160 nm ส่วนค่าความหนาแน่นของโฮลจะมีค่าอยู่ในช่วง  $5.62 \times 10^{16} - 5.52 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$

การตอบสนองทางแสงเป็นคุณสมบัติได้ทดลองในวัสดุสามชนิดได้แก่ ฟิล์มเพชร ฟิล์ม DLC และซิลิคอน เนื่องจากมีค่าของช่องว่างของพลังงานต่างกันซึ่งจะตอบสนองในย่านความยาวคลื่นที่แตกต่างกัน โดยฟิล์มเพชรมีความไวในความยาวคลื่นแสงเท่ากับ 225 nm ซิลิคอนตอบสนองที่ 633 nm และฟิล์ม DLC มีสมบัติเป็นสารกึ่งโลหะ วัสดุที่ศึกษาทั้งสามมีจุดเด่นในแต่ละด้าน เมื่อนำมาประยุกต์ร่วมกันในอนาคตจะเป็นประโยชน์อย่างมากเนื่องจากจะสามารถทำงานในช่วงความยาวคลื่นหลายช่วง

วิทยานิพนธ์นี้ได้นำเสนอการพัฒนาการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรด้วยวิธี CACVD ซึ่งในการพัฒนามุ่งเน้นนำไปใช้ร่วมกับกระบวนการสารกึ่งตัวนำซิลิคอนอันเป็นกระบวนการสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์หลักในปัจจุบัน การพัฒนานั้นยังคงต้องมีการศึกษาต่อไปเพื่อให้ได้วัสดุที่มีคุณสมบัติที่คืออย่างฟิล์มเพชรเพื่อนำไปเป็นอุปกรณ์เฉพาะทางเช่น การนำไปใช้ในที่มีอุณหภูมิสูง ความดันสูง และอุปกรณ์ที่ตอบสนองทางแสง ฯลฯ ซึ่งประโยชน์ที่จะได้รับจากฟิล์มเพชรนั้นจะเป็นวัสดุในอนาคตที่สามารถทำงานในช่วงการทำงานที่ซิลิคอนหรือวัสดุอื่นๆ ไม่สามารถนำมาใช้ได้ ดังนั้นจึงต้องมีการพัฒนาการสังเคราะห์พร้อมกับการพัฒนาคุณสมบัติของฟิล์มให้ดียิ่งขึ้นในอนาคต การพัฒนาคุณสมบัติการตอบสนองทางแสงของวัสดุทั้งสามได้แก่ ฟิล์มเพชร ฟิล์ม DLC และซิลิคอน เป็นสิ่งที่สำคัญมากเนื่องจากการใช้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ด้านแสงจะมีบทบาทในอนาคตอันใกล้จึงต้องมีการพัฒนาให้สามารถนำไปใช้งานได้จริงต่อไป

## บรรณานุกรม

- [1] Glass, J. T., Fox, B. A., Dreifus, D. L. and Stoner, B. R. **“Diamond for electronics: future prospects of diamond SAW devices,”** MRS Bulletin, 1998, 23(9), 49–55.
- [2] Swain, G. M., Anderson, A. B. and Angus, J. C. **“Applications of diamond films in electrochemistry,”** MRS Bulletin, 1998, 23(9), 56–60.
- [3] Glass, J. T. et al. , **High quality semiconducting diamond films and devices.** In Advances in New Diamond Science and Technology, Tokyo, 1994.
- [4] Rameshan, R. **“Fabrication of diamond microstructures for microelectromechanical systems (MEMS) by a surface micromachining process,”** Thin Solid Films, 1999, 340, 1–6.
- [5] Spitsyn, B. V., Bouilov, L. L. Derjaguin, B. V. **“Vapor growth of diamond on diamond and other Surfaces,”** Journal of Crystal Growth 1981, 52, 219–226.
- [6]. Angus, J. C., Buck, F. A., Sunkara, M., Groth, T. F., Hayman, C. C. and Gat, R. **“Diamond growth at low pressures,”** MRS Bulletin 1989, 14(10), 38–47.
- [7] Celii, F. G. and Butler, J. E. **“Diamond chemical vapor deposition,”** Annual Review of Physical Chemistry, 1991, 42, 643–684.
- [8] Goodwin, D. G. and Butler, J. E., **Theory of diamond chemical vapor deposition. In: Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films,** New York, 1996.
- [9] McMaster, M. C., Hsu, W. L., Coltrin, M. L. and Dandy, D. S. **“Experimental measurements and numerical simulations of the gas composition in a hot-filament-assisted diamond chemicalvapor- deposition reactor,”** Journal of Applied Physics, 1994, 76, 7567–7577.
- [10] Yu, B. W. and Girshick, S. L. **“Atomic carbon vapor as a diamond growth precursor in thermal plasmas,”** Journal of Applied Physics, 1994, 75, 3914–3923.
- [11] Raiche, G. A. and JeKries, J. B. **“Observation and spatial distribution of C3 in a dc arc jet plasma during diamond deposition using laser-induced,”** Cuorescence. SRI International, MP 96-020a, 1996.

- [12] Raiche, G. A., Smith, G. P. and JeKries, J. B. **“Diagnostics of a diamond-depositing DC-arc-jet plasma. in: New Diamond Science and Technology II,”** Materials Research Society, Warrendale, PA, 1991, pp. 251–256.
- [13] Gruen, D. M., Liu, S., Krauss, A. R. and Pan, X. **“Buckyball microwave plasmas: fragmentation and diamond-film growth,”** Journal of Applied Physics, 1994, 75, 1758–1763.
- [14] Gruen, D. M., Zuiker, C. D., Krauss, A. R. and Pan, X. Z. **“Carbon dimer, C<sub>2</sub>, as a growth species for diamond films from methane=hydrogen=argon Deposition by Vapor Transport 141 microwave plasmas,”** Journal of Vacuum Science and Technology A, 1995, 13, 1628–1632.
- [15] Wei, J., Kawarada, H., Suzuki, J. and Hiraki, A. **“Growth of diamond films at low pressure using magneto-microwave plasma CVD,”** Journal of Crystal Growth, 1990, 99, 1201–1205.
- [16] Hirose, Y. et. al. **“The synthesis of high-quality diamond in combustion flames,”** J. Appl. Phys., 1990, (12) : 6401-6405.
- [17] Komaki, K. et. al. **“Synthesis of Diamond in Combustion Flame under Low Pressures.”** Jpn.J.Appl.Phys., 1993, (32) : 1814-1817.
- [18] Matsui, Y. et. al. **“Flame Structure and Diamond Growth Mechanism of Acetylene Torch.”** Jpn. J. Appl. Phys., 1989, 28(9) : 1718-1724.
- [19] Matsui, Y. et. al. **“The Growth Mechanism of Diamond Crystals in acetylene Flames,”** J. Appl. Phys., 1990, 29(8) : 1552-1560.
- [20] Hoff, H. A. et. al. **“Columnar growth in combustion deposited diamond thin films.”** Appl. Phys. Lett., 1991, 59(14) : 1693-1695.
- [21] Hirabayashi, K. and Hirose, Y. **“Synthesis and growth mechanism of flattened crystals by chemical vapor deposition,”** Diamond and Related Materials, 1996, (4) : 48-52.
- [22] Hirabayashi, K. and Hirose, Y. **“Growth mechanism of flattened crystals synthesized by chemical vapor deposition.”** Journal of Crystal Growth, 1994, (142) : 140-146.
- [23] Hirabayashi, K. et. al. **“Surface structures of high-quality diamond crystals synthesized by the oxy-acetylene flame method.”** Appl. Phys. Lett., 1992, 60(5) : 574-576.

- [24] Graham, R. J. and Ravi, K. V. "Cathodoluminescence investigation of impurities and defects in single crystal diamond grown by the combustion-flame method," *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 60(11) : 1310-1312.
- [25] Wilks, E. and Wilks, J., **Properties and Applications of Diamond**. Cambridge : British Library Cataloguing in Publication Data, 1994.
- [26] Davis, R. F., **Diamond films and coatings : Development, Properties, and Applications**. USA : Noyes Publication, 1992.
- [27] Kania, D. R., **Diamond Electronic Properties and Applications**. London : Kluwer Academic publishers, 1995.
- [28] Singh, J. "Nucleation and growth mechanism of diamond during hot-filament chemical vapor deposition," *Journal of Materials Science*, 1994, 29, 2761–2766.
- [29] Y. Wongprasert and W. Titiroongruang "Selective-Area Deposition of Diamond Films by Combustion Activation CVD," *Proceedings of the 7th international conference on properties and applications of dielectric materials*, 786-789
- [30] Cassidy, W. D., Morrison Jr. P. W. and Angus, J. C. "Growth rates and quality of diamond growth by hot-filament assisted chemical vapor deposition," *Proceedings of the Fourth International Symposium on Diamond Materials*. Electrochemical Society, 1995.
- [31] Liu, H. and Dandy, D. S. "Studies on nucleation process in diamond CVD: an overview of recent development," *Diamond and Related Materials* 1995, 4, 1173–1188.
- [32] Singh, J. "Nucleation and growth mechanism of diamond during hot-filament chemical vapor deposition," *Journal of Materials Science*, 1994, 29, 2761–2766.
- [33]. Gruen, D. M. "Nucleation, growth, and microstructure of nanocrystalline diamond films," *MRS Bulletin*, 1998, 23(9), 32–35.
- [34] Zhuo, S., Zheng, Z. and Xu, N. "In Cuence of pretreatments and deposition parameters on diamond nucleation density in diamond film deposition by hot filament CVD," *Proceedings of SPIE 2364, Second International Conference on Thin Film Physics and Applications*, 1994, pp. 582–587.
- [35] Zhang, R. Q., Wang, W. L., Estevea, J. and Bertran, E. "Molecular mechanics simulation of the diamond nucleation and growth on silicon (0 0 1) and (1 1 1) surfaces," *Thin Solid Films*, 1998, 317, 6–9.

- [36] Borges, C. F. M., Schelz, S., Martinu, L. and Moisan, M. **“Effect of silicon substrate orientation on the nucleation and adhesion of CVD diamond films,”** Proceedings of the International Symposium on Diamond Materials. The Electrochemical Society, 1995, pp. 136–141.
- [37] Chen, Y., Mei, J., Chen, Q. and Lin, Z. **“Achieving high nucleation density of diamond film under low pressures in hot-filament chemical vapor deposition,”** Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 363, Chemical Vapor Deposition of Refractory Metals and Ceramics III, 1995, pp. 175–180.
- [38] Sakamoto, Y., Takaya, M., Sugimura, H., Takai O. and Nakagiri, N. **“Site-selective diamond growth using a platinum film and a silicon oxide mask,”** Applied Physics Letters, 1998, 73, 1913–1915.
- [39] Regel, L. L. and Wilcox, W. R. **“Selective patterned deposition of diamond using a new technique,”** Journal of Materials Research Letters 1999, 18, 427–430.
- [40] Y. Wongprasert and W. Titiroongruang **“Selective-Area Deposition of Diamond Films by Combustion Activation CVD”,** 2nd International conference on materials processing for properties and performance (MP3), Japan, pp.482-485, October 2003.
- [41] Wei, J. and Ahn, J. **“Irradiation induced failure of diamond based UV detector,”** Crystal Research Technology, 1999, 34, 133.
- [42] McKeag, R. D. and Jackman, R. B. **“Diamond photodetectors for UV laser-based applications,”** Lasers in Synthesis, Characterization, and Processing of Diamond, Proceedings of the SPIE, 1997, 3484, 182–194.
- [43] Feigerle, C. S. and Shaw, R. W. **“Laser diagnostics of CVD diamond film growth. Optics and Photonics News,”** Optical Society of America, May, 1996, 24–28.
- [44] Angus, J. C. and Hayman, C. C. **“Low-pressure, metastable growth of diamond and ‘diamond like’ phases”.** Science, 1988, 241, 913–921.
- [45] Angus, J. C., Wang, Y. and Sunkara and M. **“Metastable growth of diamond and diamond-like phases,”** Annual Review of Materials Science, 1991, 21, 221–248.
- [46] P. Sommani, Y. Wongprasert and W. Titiroongruang **“Synthesis of diamond films by combustion activation technology,”** 1st International conference on materials processing for properties and performance (MP3), Singapore, pp. 758-767, August 2002.

- [47] Y. Wongprasert, T. Matthapan, L. Supadee and W. Titiroongruang **“Non-destructive method for DLC stress measurement,”** 1st International conference on materials processing for properties and performance (MP3), Singapore, pp. 182-187, August 2002.
- [48] Y. Wongprasert, N.Atiwongsangthong, R.Muanghlua, A.Rerkratn and W.Titiroongruang **“Studied on Characteristics of MIS Diode from Diamond Like Carbon,”** 3rd International conference on materials processing for properties and performance (MP3), Singapore, pp. 19-24 November 2004.
- [49] K. Kitagawa, T. Aoki, S. Khunkhao, Y. Wongprasert, W. Titiroongruang and K. Sato **“Optical-beam profiling by field-controlled metal–semiconductor–metal structures,”** International Journal of Electronics, Vol. 92, No.10, October 2005, p.595-600.

## ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การเตรียมชุดเครื่องมือในการสังเคราะห์และกระบวนการเตรียมฐานรอง

การสังเคราะห์ด้วยวิธี Combustion activation นั้นเป็นการใช้การเผาไหม้ด้วยหัวเชื่อมก๊าซธรรมชาติใช้ก๊าซออกซิเจนและก๊าซอะเซทิลีน ซึ่งเป็นเทคนิคใหม่โดยเริ่มการสังเคราะห์ผลึกเพชร เพื่อเป็นเงื่อนไขการสังเคราะห์ก่อนแล้วจึงทำการสังเคราะห์ฟิล์มเพชร จากทฤษฎีในบทที่ 2 ที่กล่าวมานั้นนำมาเป็นเงื่อนไขในการออกแบบชุดเครื่องมือ และเลือกทำการศึกษาเงื่อนไขหลายๆ อย่างเช่น อัตราส่วนโดยปริมาตรของก๊าซ อัตราการไหล ระยะระหว่างปลายเปลวไฟชั้นในกับฐานรอง และอุณหภูมิฐานรอง เงื่อนไขเหล่านี้จะถูกออกแบบเป็นเครื่องมือที่เหมาะสมในการศึกษา

## 1. การเตรียมชุดเครื่องมือในการสังเคราะห์

การสังเคราะห์ด้วยวิธี Combustion activation ก็เช่นเดียวกันเป็นการใช้หลักการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ระหว่างออกซิเจนกับอะเซทิลีนซึ่งเป็นก๊าซที่ประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เงื่อนไขของการสังเคราะห์คือทำให้เหลือก๊าซอะเซทิลีน และการเผาไหม้เองทำให้เกิดความร้อนจนสามารถทำให้ก๊าซอะเซทิลีนแตกตัวออกเป็นธาตุคาร์บอนและก๊าซไฮโดรเจนจะเกิดการเผาไหม้ครั้งที่สองกับก๊าซออกซิเจนทำให้เกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำตามลำดับ เมื่อทราบเงื่อนไขของการสังเคราะห์ผลึกเพชรด้วยวิธีนี้จึงมีปัจจัยที่ต้องทำการควบคุมปัจจัยของวิธีการสังเคราะห์นี้ให้เป็นไปตามเงื่อนไขโดยพิจารณาจากคุณสมบัติของหัวเชื่อมและการปรับอัตราการไหลของก๊าซออกซิเจนและอะเซทิลีนดังนี้

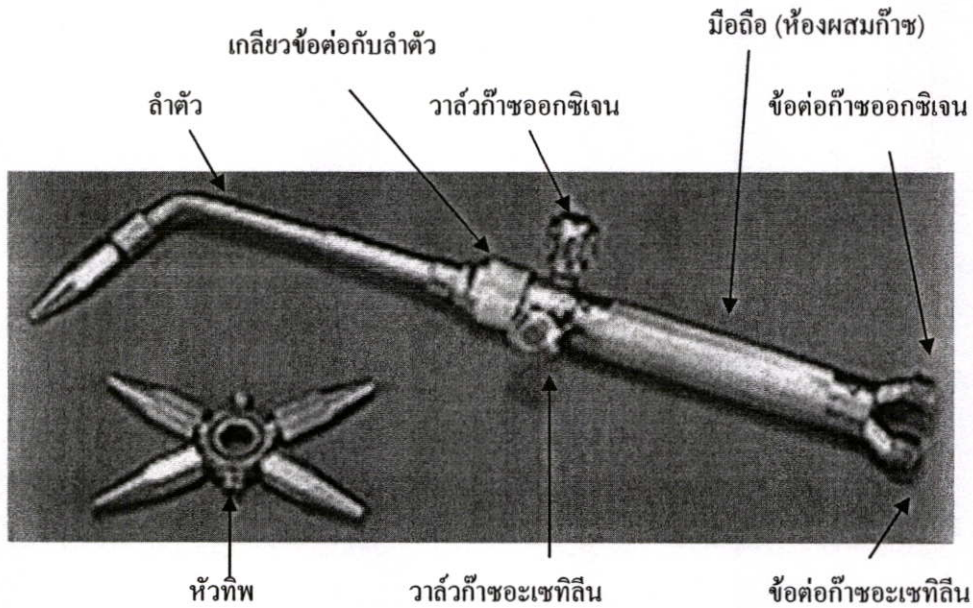
### 1.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์

อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์จะแบ่งออกเป็นส่วนของหัวเชื่อม และส่วนควบคุมอุณหภูมิเป็นหลักซึ่งจะอธิบายดังนี้

#### - หัวเชื่อม

หัวเชื่อมคืออุปกรณ์หรือเครื่องมือที่ใช้รวมก๊าซออกซิเจนกับก๊าซอะเซทิลีนเพื่อให้ผสมกันภายในห้องผสมก๊าซ สามารถควบคุมการไหลของก๊าซทั้งสองให้ได้สัดส่วนที่ถูกต้องเหมาะสมตามความต้องการ จนกระทั่งก๊าซผสมนั้นไหลพุ่งออกที่ปลายหัวเชื่อมและเกิดการสันดาปภายนอก หัวเชื่อมทำจากโลหะผสมเช่น ทองเหลือง เพื่อมีน้ำหนักเบาสะดวกใช้งาน

หัวเชื่อมจะประกอบด้วยส่วนใหญ่สองส่วนคือ ส่วนแรกที่เป็นมือถือจะประกอบด้วยวาล์วควบคุมการไหลของก๊าซออกซิเจนและอะเซทิลีนอย่างละหนึ่งตัว ส่วนที่สองจะประกอบด้วยเป็นลำตัวและหัวทิวซึ่งสามารถแยกออกจากกัน โดยหัวเชื่อมนี้จะประกอบด้วยส่วนต่างๆแสดงดังรูปที่ ก-1 ดังนี้

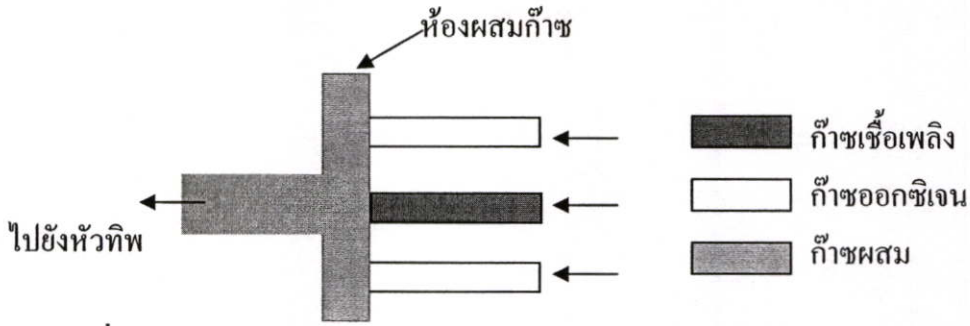


รูปที่ ก-1 ส่วนประกอบต่างๆ ของหัวเชื่อม

เมื่อพิจารณาชนิดของหัวเชื่อมจะแยกตามลักษณะตามเทคนิคการผสมก๊าซในห้องผสมก๊าซ โดยที่เนื้อตึกของก๊าซอะเซทิลีนจะเป็นเกลียว หัวเชื่อมจะแยกตามลักษณะการผสมก๊าซภายในได้ เป็นสองชนิดคือ ชนิดสมดุลดความดันสูง และชนิดสมดุลดความดันต่ำหรือชนิดหัวฉีด

**- หัวเชื่อมชนิดสมดุลดความดันก๊าซหรือความดันสูง**

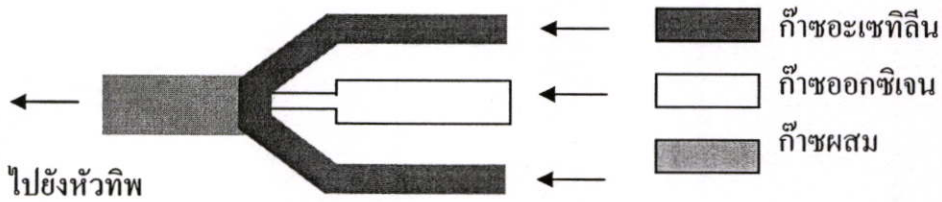
หัวเชื่อมชนิดนี้มีหลักการดังนี้คือ ก๊าซทั้งสองชนิดไหลมาผสมด้วยแรงดันที่จ่ายจากท่อ ก๊าซโดยตรง จึงเหมาะที่จะใช้กับแหล่งก๊าซเชื้อเพลิงที่มีความดันสูงพอสมควร ความดันของก๊าซ ทั้งสองจะต้องไม่แตกต่างกันมาก โดยการผสมในห้องผสมก๊าซแสดงดังรูปที่ ก-2 เมื่อผ่านก๊าซ ออกซิเจนและก๊าซอะเซทิลีนยังห้องผสมก๊าซ ความดันก๊าซที่ต่ำสุดที่ใช้ในหัวเชื่อมแบบนี้มี ค่าประมาณ 760 torr เมื่อก๊าซผสมทั้งสองไหลผ่านไปยังลำตัวและหัวทิฟเกิดการสันดาปภายนอก หัวทิฟ



รูปที่ ก-2 การทำงานของห้องผสมก๊าซแบบสมดุลความดันก๊าซหรือความดันสูง

- หัวเชื่อมชนิดสมดุลความดันต่ำหรือชนิดหัวฉีด

หัวเชื่อมชนิดหัวฉีดมีลักษณะภายนอกคล้ายกับแบบสมดุลความดันสูง จะแตกต่างกันที่ห้องผสมและลักษณะการทำงานภายในเท่านั้น การทำงานของห้องผสมก๊าซแสดงได้ดังรูปที่ ก-3



รูปที่ ก-3 การทำงานของห้องผสมก๊าซแบบสมดุลความดันต่ำหรือชนิดหัวฉีด

ก๊าซออกซิเจนและอะเซทิลีนที่ใช้ไม่จำเป็นต้องมีความดันเท่ากัน ก๊าซออกซิเจนที่ใช้ต้องมีความดันสูงประมาณ 1,900-2,280 torr ส่วนก๊าซอะเซทิลีนที่ใช้มีความดันต่ำกว่าก๊าซออกซิเจนมาก ประมาณ 72-228 torr เท่านั้น หัวเชื่อมชนิดนี้เป็นที่นิยมใช้กันทั่วไปเพราะสามารถใช้กับแหล่งจ่ายก๊าซอะเซทิลีนจากแหล่งก๊าซได้ทั้งความดันสูงและต่ำ

การที่สามารถใช้ก๊าซอะเซทิลีนซึ่งมีความดันต่ำกว่าก๊าซออกซิเจนได้เป็นเพราะที่ห้องผสมของหัวเชื่อมชนิดนี้ใช้หลักการ โดยให้ก๊าซออกซิเจนดูดก๊าซอะเซทิลีนออกมาด้วยซึ่งเป็นหลักการของหัวฉีดนั่นเองจากรูปจะเห็นว่าห้องผสมแบ่งเป็นสองส่วน คือท่อตรงกลางเป็นทางออกของก๊าซออกซิเจนและท่อด้านข้างซึ่งมีลักษณะเป็นวงแหวนรอบนอกนั้นเป็นทางออกของอะเซทิลีน ก๊าซออกซิเจนซึ่งมีความดันสูงมากจะไหลออกจากห้องผสมด้วยความเร็วสูง เนื่องจากการลดขนาดของท่อมีผลให้ความเร็วในการไหลเพิ่มมากขึ้น เมื่อผ่านที่นี้จะทำให้ก๊าซออกซิเจนมีความเร็วประมาณ 80-150 m/s ขณะเดียวกันทำให้ความดันในช่องข้างๆ ลดลงจึงเกิดแรงดูดให้นำก๊าซอะเซทิลีนผสมออกมาที่กระแสก๊าซออกซิเจนกลายเป็นก๊าซผสม พุ่งผ่านหัวเชื่อมออกมาสันดาปภายนอก ข้อดี

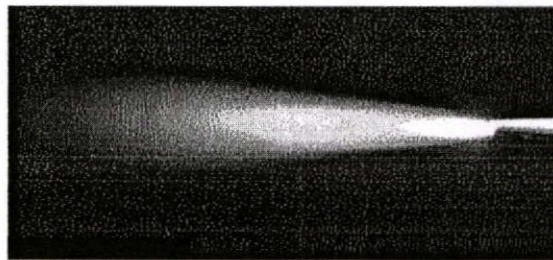
ของหัวเชื่อมนี้คือ หัวเชื่อมนี้สามารถปรับแต่งเปลวไฟได้ง่ายเพราะใช้ความดันของก๊าซไม่สูงมาก และขณะที่ปฏิบัติการเชื่อม โอกาสที่ก๊าซจะสันดาปภายในห้องผสมหรือก่อนที่จะถึงห้องผสมได้ยาก ซึ่งเรียกว่าไฟย้อนกลับเป็นไปได้ยาก

ห้องผสมก๊าซทั้งสองแบบนี้มีความเหมาะสมสำหรับการใช้แตกต่างกันคือ หัวเชื่อมแบบ สมดุลความดันหรือความดันสูงเหมาะสำหรับการสังเคราะห์ที่ใช้หัวทิวขนาดใหญ่หรือต้องการ พื้นที่ฟิล์มมากๆ แต่จะอันตรายจากการสันดาปย้อนกลับ ส่วนหัวเชื่อมแบบหัวฉีดจะเหมาะกับ งานที่ใช้หัวทิวขนาดเล็ก อีกทั้งยังปลอดภัยในการเกิดไฟย้อนกลับและประหยัดก๊าซด้วย ส่วน หัวทิวนั้นคือส่วนปลายหัวเชื่อม ทำด้วยโลหะจำพวกทองแดงก็เพราะเป็นส่วนที่ร้อนกว่าส่วนอื่นๆ ของหัวเชื่อมทั้งหมด หัวทิวจะแสดงตัวเลขที่ใช้อธิบายได้ดังนี้คือปลายทิวประทับเลข 75 แสดง ว่าปริมาณของก๊าซที่ไหลผ่านในหนึ่งชั่วโมงเท่ากับ 75 ลิตร เป็นต้น

ในการสังเคราะห์ในวิทยานิพนธ์นี้จะเลือกใช้ห้องผสมแบบหัวฉีดหรือความดันต่ำเพราะมี ความปลอดภัยพร้อมทั้งเลือกหัวทิวขนาด 75, 100, 140 และ 200 เมื่อทำการจุดหัวเชื่อมจะ ปรากฏเปลวไฟที่เกิดขึ้นจากการสันดาประหว่างก๊าซออกซิเจนกับก๊าซอะเซทิลีนมีหลายลักษณะ และอุณหภูมิแตกต่างกันตามอัตราส่วนผสมระหว่างก๊าซทั้งสอง เพราะก๊าซทั้งสองชนิดมี คุณสมบัติและหน้าที่ต่างกัน ก๊าซอะเซทิลีนเป็นก๊าซเชื้อเพลิงมีคุณสมบัติติดไฟแต่ต้องอาศัยก๊าซ ออกซิเจนร่วมด้วย ก๊าซออกซิเจนช่วยให้ไฟติดทำให้การสันดาปดีขึ้นแต่ตัวเองไม่ติดไฟเพราะไม่ ใช้ก๊าซเชื้อเพลิง การสันดาปจะเกิดขึ้นได้จึงต้องใช้ก๊าซทั้งสองชนิด ถ้าก๊าซทั้งสองมีความบริสุทธิ์ มากจะทำให้การสันดาปของเปลวไฟยิ่งสมบูรณ์และอุณหภูมิสูงด้วย การสันดาประหว่างก๊าซทั้ง สองชนิดของหัวเชื่อมแบ่งได้เป็น 3 ลักษณะ เปลวคาร์บูไรซิง (Carborizing flame) เปลวนิวทรัล (Neutral flame) และ เปลวออกซิไดซิง (Oxydizing flame) เปลวไฟแต่ละลักษณะมีคุณสมบัติ ค่าความร้อนและการใช้งานต่างกันดังจะได้บรรยายถึงรายละเอียดดังนี้

#### - เปลวคาร์บูไรซิง

เกิดจากการสันดาประหว่างก๊าซทั้งสองแต่มีก๊าซอะเซทิลีนมากกว่าออกซิเจน การสันดาป ของเปลวไฟลักษณะนี้จะมีก๊าซอะเซทิลีนที่สันดาปไม่หมดเหลืออยู่จำนวนหนึ่ง

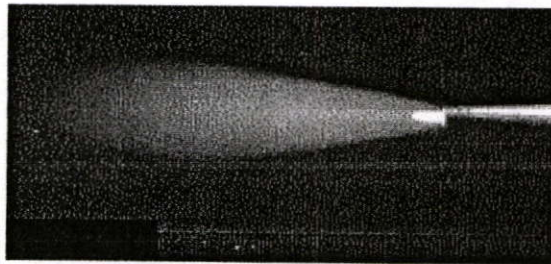


รูปที่ ก-4 ลักษณะเปลวคาร์บูไรซิง

ลักษณะเปลวไฟแบ่งเป็นสามชั้นอย่างชัดเจน ชั้นในสุดมองเห็นสีขาวนวลอมฟ้าเกิดจากก๊าซอะเซทิลีนรวมตัวกับก๊าซออกซิเจนเกิดการเผาไหม้ เปลวไฟชั้นกลางซึ่งยาวต่อจากเปลวไฟชั้นในเป็นเปลวของก๊าซอะเซทิลีนที่เปลือยแตกตัวออกเป็นธาตุคาร์บอนและก๊าซไฮโดรเจน โดยจะเกิดการรวมตัวระหว่างธาตุคาร์บอนเป็นอนุภาคคาร์บอนต่างๆ และเปลวไฟชั้นนอกมีลักษณะเป็นกรวยแหลมยาวล้อมรอบเปลวทั้งสอง ซึ่งเป็นเปลวของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนที่เปลือยรวมกับก๊าซออกซิเจนจากบรรยากาศเกิดเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำตามลำดับ ความร้อนที่ได้จากเปลวไฟนี้จะต่ำกว่า  $3,200^{\circ}\text{C}$

- เปลวนิวทรัล

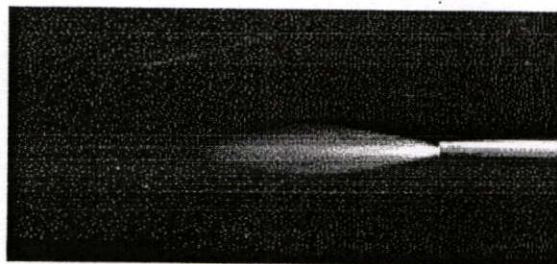
เป็นการสันดาประหว่างก๊าซออกซิเจนและก๊าซอะเซทิลีนจากหัวเชื่อมในอัตราส่วน 1:1 เท่ากัน สังเกตได้ว่าเปลวไฟมีสองชั้น เปลวไฟชั้นในมีสีขาวนวลอมฟ้าสุดต่อจากปลายหัวทิพ และมีเปลวไฟชั้นนอกล้อมรอบเป็นรูปกรวยแหลมยาวจะไม่มีเขม่าควันอันเกิดจากการสันดาปเหลืออยู่ เปลวไฟนี้ให้ความร้อนสูงสุด  $3,200^{\circ}\text{C}$  ตำแหน่งร้อนที่สุดของเปลวไฟห่างจากเปลวไฟชั้นในประมาณ 2–10 mm



รูปที่ ก-5 ลักษณะเปลวนิวทรัล

- เปลวออกซิไดซิง

เป็นเปลวไฟที่มีก๊าซออกซิเจนมากกว่าก๊าซอะเซทิลีน การสันดาปของเปลวไฟชนิดนี้ยังมีก๊าซออกซิเจนที่เหลือจากการสันดาปตกค้างอยู่



รูปที่ ก-6 ลักษณะเปลวออกซิไดซิง

เปลวไฟชนิดนี้สังเกตได้ชัดเจนว่ามีเพียงสองชั้น เปลวไฟชั้นในเล็กและหดสั้นติดกับปลายหัวทิพ เปลวไฟชั้นนอกล้อมรอบเปลวไฟชั้นในมีสีฟ้าอ่อน ความร้อนที่ได้จากเปลวไฟนี้มีอุณหภูมิต่ำกว่าแบบนิวครัลเล็กน้อยตามอัตราส่วนผสมของก๊าซ

เมื่อทำการทดลองหาเงื่อนไขอัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างก๊าซทั้งสอง สามารถทำการทดสอบอัตราส่วน  $O_2/C_2H_2$  ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อยู่ในช่วง 0.80–0.95 เนื่องจากอัตราส่วนระหว่าง 0.70–0.80 จะเกิดเขม่าขึ้นจำนวนมาก อัตราส่วน 0.95–0.98 นั้นเปลวไฟชั้นกลางจะหดสั้นติดกับเปลวไฟชั้นในเป็นผลให้ทำการสังเคราะห์นั้นทำให้อัตราการเกิดนิวเคลียสชันช้ามาก ซึ่งอัตราส่วนช่วง 0.80–0.95 นี้เหมาะสมกับหัวทิพขนาด 75, 100, 140 และ 200 ปัจจัยอีกอย่างนอกเหนือจากอัตราส่วนโดยปริมาตรก็คืออัตราการไหลของก๊าซทั้งสองชนิด จึงได้เพิ่มอุปกรณ์ควบคุมการไหลสามารถควบคุมอัตราการไหลได้ระหว่าง 200–2,500 cc/min พบว่าอัตราการไหลที่เหมาะสมนั้นสามารถสรุปได้ดังตารางที่ ก-1 อัตราการไหลจะแตกต่างกันตามขนาดของหัวทิพ โดยขอบเขตของอัตราการไหลต่ำสุดขึ้นกับความสามารถในการจุดหัวเชื่อมทองเหลืองได้ ส่วนขอบเขตอัตราการไหลสูงนั้นจะขึ้นการปรับอัตราส่วนนั้นเป็นไปได้ยากและสิ้นเปลืองอุณหภูมิที่ใช้จะขึ้นระยะระหว่างปลายเปลวไฟชั้นในกับฐานรอง

ตารางที่ ก-1 แสดงการเลือกอัตราไหลของก๊าซที่เหมาะสมกับหัวทิพขนาดต่างๆ

อัตราไหลก๊าซ อะเซทิลีน (cc/min)	ก๊าซออกซิเจน (cc/min)				ขนาดของหัวทิพ			
	อัตราส่วน $O_2/C_2H_2$				75	100	140	200
	0.70	0.80	0.90	1.00				
200	140	160	180	200	✓	✓	✗	✗
300	210	240	270	300	✓	✓	✓	✗
400	280	320	360	400	✗	✓	✓	✓
500	350	400	450	500	✗	✓	✓	✓
600	420	480	540	600	✗	✗	✓	✓
700	490	560	630	700	✗	✗	✓	✓
800	560	640	720	800	✗	✗	✗	✓
900	630	720	810	900	✗	✗	✗	✓
1,000	700	800	900	1,000	✗	✗	✗	✓

หมายเหตุ ✓ จุดเปลวไฟได้ ✗ จุดเปลวไฟไม่ได้

จากตารางแสดงอัตราการไหลที่เหมาะสมกับหัวทิพขนาดต่างๆ อุณหภูมิของฐานรองจะขึ้นอยู่กับระยะระหว่างปลายเปลวไฟชั้นในกับฐานรอง การปรับอัตราส่วนของก๊าซเพียงเล็กน้อย เช่น ประมาณ 0.80–0.95 นั้นความยาวของเปลวไฟชั้นในจะประมาณได้เท่ากับความยาวของเปลวไฟชั้นในของอัตราส่วนเท่ากับหนึ่ง จึงทำการวัดความยาวของเปลวไฟชั้นในสรุปได้ดังตารางที่ ก-2

ตารางที่ ก-2 แสดงความยาวของเปลวไฟชั้นในที่อัตราส่วนโดยปริมาตรของก๊าซเท่ากับ 1

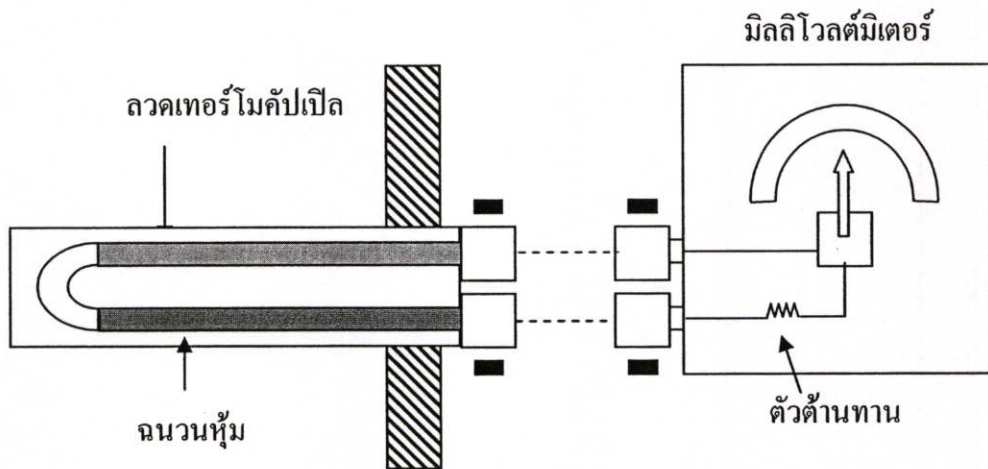
อัตราไหลก๊าซออกซิเจน และอะเซทิลีน (cc/min)	ความยาวเปลวไฟชั้นในที่ขนาดของหัวทิพ (mm)			
	75	100	140	200
200	2.06	1.90	-	-
300	2.49	2.33	2.20	-
400	3.05	2.63	2.56	2.20
500	3.54	3.18	2.95	3.05
600	4.12	3.60	3.40	3.25
700	4.78	4.45	3.82	3.45
800	5.37	4.58	4.02	3.83
900	6.12	5.10	4.60	4.22
1,000	6.40	5.60	5.02	4.60

#### - อุปกรณ์วัดอุณหภูมิด้วยเทอร์โมคัปเปิล

การวัดอุณหภูมิของการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้วิธีที่เหมาะสมที่สุดในการวัดอุณหภูมิในขณะที่การสังเคราะห์ทำการวัดนั้นจะใช้ Thermo - electric ดังรูปที่ ก-7 เป็นเครื่องมือวัดโดยติดไว้กับท่อทองแดงใต้ฐานรอง หลักการทำงานของ Thermo - electrical pyrometer ก็คือเมื่อโลหะสองชนิดเชื่อมต่อหัวท้ายเข้าด้วยกันจนเกิดเป็นวงจรปิด และอุณหภูมิที่รอยต่อทั้งสองแตกต่างกัน จะมีความดันไฟฟ้าเกิดขึ้นภายในวงจร ความดันที่เกิดขึ้นกับชนิดของขดลวดที่นำมาต่อเชื่อมกันและจะขึ้นกับความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างรอยต่อทั้งสอง ถ้าควบคุมอุณหภูมิที่รอยต่อด้านที่เย็นกว่าให้คงที่ ความดันไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในวงจรก็จะเป็นเครื่องวัดอุณหภูมิรอยต่อด้านที่ร้อนกว่าได้ Thermo - electrical pyrometer จะประกอบด้วยส่วนสำคัญสามส่วนคือ

1. ส่วนที่เป็นลวดโลหะสองชนิดเชื่อมต่อเข้าด้วยกัน ลวดลักษณะนี้จะมีฉนวนหุ้ม และมีแผ่นโลหะ หรือแผ่นซิลิกาหุ้มปกป้องกันไว้อีกชั้นหนึ่ง ส่วนดังกล่าวนี้เรียกว่าเทอร์โมคัปเปิล
2. ส่วนที่เชื่อมระหว่างปลายทั้งสองข้างเข้ากับเครื่องวัดอุณหภูมิ
3. ตัวเครื่องวัดอุณหภูมิ ปกติจะใช้มิลลิโวลต์มิเตอร์ จะสามารถปรับให้อ่านอุณหภูมิได้โดยตรงเนื่องจากตัวมิลลิโวลต์มิเตอร์ จะมีลวดซึ่งมีความต้านทานสูงมากประกอบอยู่กับค่าความ

ด้านทานที่เปลี่ยนไปเมื่ออุณหภูมิของเทอร์โมคัปเปิลเปลี่ยน เมื่อเปรียบเทียบกับค่าความต้านทานภายใน มิลลิโวลต์มิเตอร์จึงนับได้ว่ามีค่าน้อยมากสามารถตัดทิ้งได้



รูปที่ ก-7 ส่วนประกอบของอุปกรณ์วัดอุณหภูมิเทอร์โมคัปเปิล

เทอร์โมคัปเปิลที่ใช้มีอยู่สองแบบคือ แบบ Base metal และแบบ Rare metal แบบ Base metal นั้นจะมีราคาถูกกว่าและวัดความถูกต้องได้น้อยกว่า เนื่องจากเทอร์โมคัปเปิลแบบนี้มีค่าความดันไฟฟ้าที่อุณหภูมิหนึ่งมากกว่าแบบ Rare metal นอกจากนั้นยังไม่สามารถวัดอุณหภูมิสูงมากนักและเกิดออกซิเดชัน สำหรับเทอร์โมคัปเปิลแบบ Rare metal มีราคาแพงและวัดอุณหภูมิได้ถูกต้องแม่นยำกว่า และวัดอุณหภูมิได้สูงกว่าแบบ Base metal จะไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน รายละเอียดของเทอร์โมคัปเปิลทั้งสองแบบได้แสดงดังตารางที่ ก-3 นี้

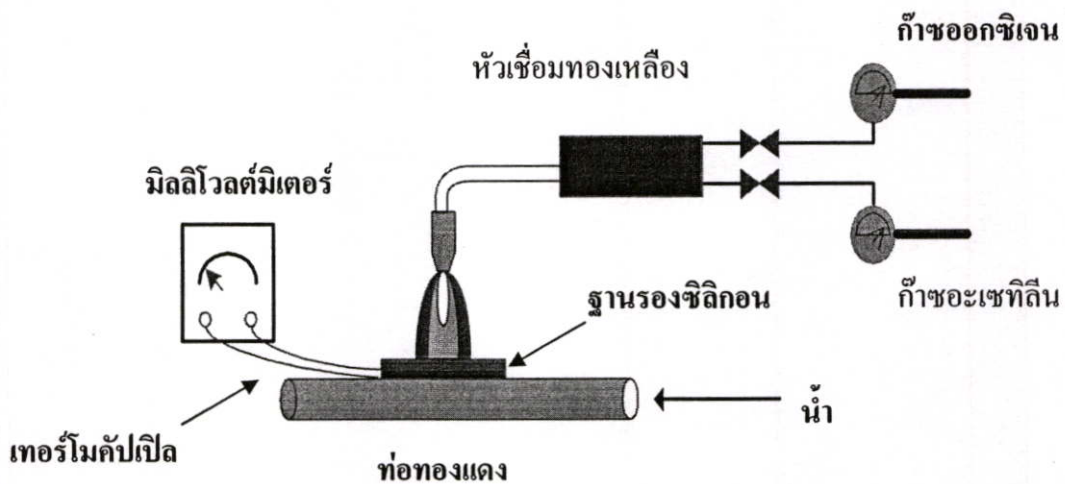
ตารางที่ ก-3 รายละเอียดของเทอร์โมคัปเปิลแบบ Base metal และแบบ Rare metal

เทอร์โมคัปเปิล		อุณหภูมิ °C		ความไวในการวัด
		วัดตลอดเวลา	วัดบางขณะ	
แบบ Base metal	ทองแดง – คอนสแตนแตน	400	500	ประมาณ 5 mV/100°C
	เหล็ก- คอนสแตนแตน	900	1,100	ประมาณ 5 mV/100°C
	โครเมิล – อลูเมิล	1,100	1,300	ประมาณ 4 mV/100°C (เหมาะใช้กับบรรยากาศ)
แบบ Rare metal	ทองคำขาว-โลหะผสม 87% ทองคำขาว/โลหะผสม 13 % โรเดียม	1,400	1,600	ประมาณ 1 mV/100°C

การเปรียบเทียบเทอร์โมคัปเปิล อาจทำได้โดยการเปรียบเทียบค่าความดันไฟฟ้าที่เกิดขึ้น ณ อุณหภูมิคงที่ต่างๆ เช่น อุณหภูมิที่โลหะบริสุทธิ์ต่างๆ แข็งตัว หรืออุณหภูมิที่สารประกอบบริสุทธิ์ต่างๆ แข็งตัวเป็นต้น

การวัดอุณหภูมิของฐานรองในวิทยานิพนธ์นี้ได้เลือกใช้เทอร์โมคัปเปิลแบบ Base metal ชนิด โครเมิล - อลูเมิล (Type - K) เพราะสามารถทำการวัดได้ในสภาวะที่เกิดออกซิไดซ์ โดยสามารถเปรียบเทียบได้ในภาคผนวก ข นอกจากนี้แล้วอุณหภูมิของฐานรองที่ทำการสังเคราะห์ได้มีการระบายความร้อนด้วยน้ำจะต้องควบคุมให้อัตรการไหลของน้ำคงที่ด้วยการเพิ่มมาตรวัด อัตรการไหลของน้ำ ทำให้สะดวกในการปรับอัตรการไหล รวมทั้งได้ทำการเพิ่มชุดเลื่อนตำแหน่งของหัวเชื่อมให้เคลื่อนที่ในแนวนอนและแนวตั้งเพื่อให้สามารถทำการทดลองได้อย่าง ต่อเนื่องและมั่นคง

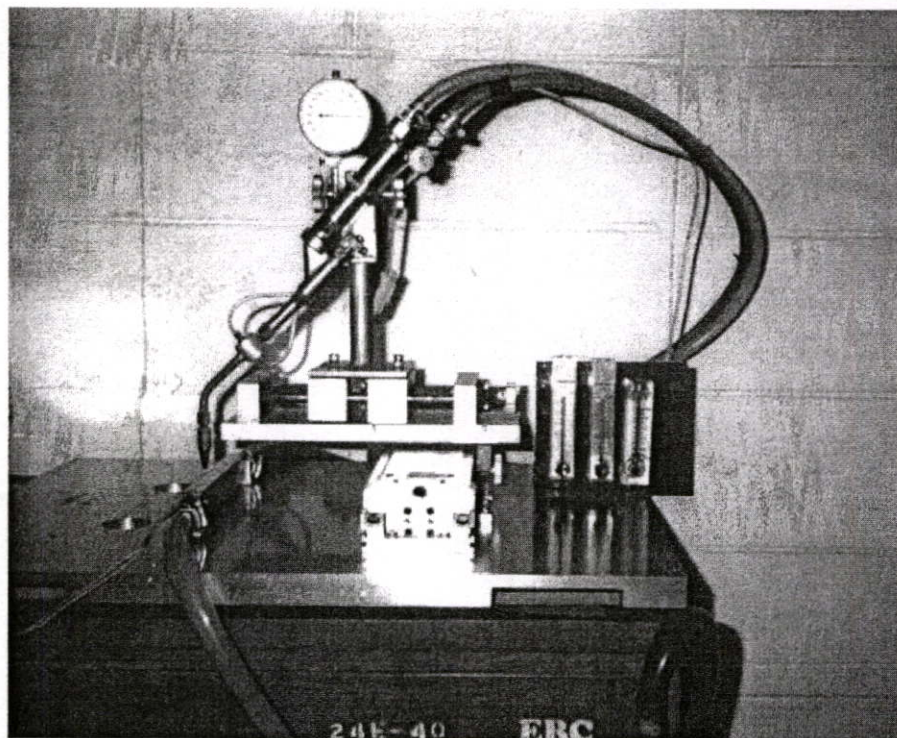
จากปัจจัยทั้งหมดทำการออกแบบชุดอุปกรณ์ในการสังเคราะห์ประกอบด้วยแหล่งจ่ายก๊าซ ออกซิเจน 99.95 % และ อะเซทิลีน 99.5% ทำให้ออกแบบชุดเครื่องมืออย่างง่ายดังรูปที่ ก-8 จะ เห็นได้ว่าชุดเครื่องมือนี้ไม่ต้องใช้พลังงานไฟฟ้า



รูปที่ ก-8 ชุดอุปกรณ์การสังเคราะห์ผลึกเพชรด้วยวิธี Combustion activation

## 1.2 การประกอบชุดเครื่องมือ

จากเครื่องมือที่ได้ทำการเลือกแต่ละส่วนซึ่งเหมาะสมกับการสังเคราะห์ ทำการประกอบชุดเครื่องมือ โดยเลือกฐานรองที่มีขนาดกว้างและมีความยาวพอที่จะทำการยึดฐานรองได้หลายชิ้น เพื่อขณะทำการสังเคราะห์ชิ้นงานแต่ละชิ้นจะใช้เปลวไฟเดิมในการทดลองซ้ำหรือทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้ เมื่อประกอบเครื่องมือแต่ละส่วนแล้วจะแสดงได้ดังรูปที่ ก-9



รูปที่ ก-9 ชุดเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์

## 2 กระบวนการเตรียมฐานรอง

การสังเคราะห์ฟิล์มเพชรสามารถทำบนฐานรองได้หลายชนิดเช่น Si, SiC, WC, W, Mo, Cu และ  $Al_2O_3$  เป็นต้น แต่สำหรับในวิทยานิพนธ์นี้ได้เลือกใช้ฐานรองเพียงชนิดเดียวคือซิลิกอน เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีใช้อยู่แล้วในห้องปฏิบัติการของศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ รวมทั้งกระบวนการและอุปกรณ์ที่ใช้ได้มาตรฐาน เมื่อนำแผ่นฐานรองซิลิกอนไปใช้ในการทดลองนั้นต้องมีกระบวนการเตรียมแผ่นฐานรองด้วยกระบวนการต่อไปนี้

### 2.1 การทำความสะอาดฐานรอง

- ล้างในน้ำบริสุทธิ์ ( Deionized water ; DI ) ด้วยเครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic )
- ล้างด้วยน้ำ DI
- กัดผิวหน้าด้วยกรดกัดแก้ว (HF) 5% เป็นเวลา 2 นาที
- ล้างด้วยน้ำ DI
- ดั้มในกรดไนตริก ( $HNO_3$ ) เป็นเวลา 10 นาที
- ล้างด้วยน้ำ DI
- ดั้มในน้ำบริสุทธิ์เป็นเวลา 5 นาที

- ล้างด้วยน้ำ DI
- เป่าแห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน
- ต้มในไตรคลอโรเอทิลีน (Trichloroethylene) เป็นเวลา 5 นาที
- ล้างด้วยอะซีโตน (Acetone) ในเครื่องสั่นความถี่สูง เป็นเวลา 3 นาที
- ล้างด้วยน้ำ DI
- จุ่มลงในกรดคัลคิก 5% เป็นเวลา 20 นาที
- ล้างด้วยน้ำ DI
- เป่าแห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน

ภาคผนวก ข  
คุณสมบัติของฟิล์มเพชร

ตารางที่ ข-1 คุณสมบัติของผลึกและฟิล์มเพชรจากกระบวนการ CVD

	CVD diamond	Single-crystal diamond
Density ( $\text{g cm}^{-3}$ )	3.515	2.8–3.51 [1]
Thermal capacity at 27 °C ( $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	6.12	6.195
Standard entropy at 27 °C ( $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	2.4	28
Standard enthalpy of formation at 27 °C ( $\text{J mol}^{-1}$ )	1.8	84
Effective Debye temperature at 0 – 827 °C, (K)	1860 ± 10	
Thermal conductivity at 25 °C * ( $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	2100****	2200
Thermal expansion coefficient at 25–200°C**( $10^{-6}\text{°C}^{-1}$ )	~2.0 [2, 3]	0.8–1.2 [2, 3]
Band gap (eV)	5.45	5.45
Electrical resistivity ( $\Omega\text{-cm}$ )	1012–1016	1016
Dielectric constant at 45 MHz – 20 GHz	5.6	5.7
Dielectric strength ( $\text{V cm}^{-1}$ )	106	106
Loss tangent at 45 MHz – 20 GHz	< 0.0001	
Saturated electron velocity ( $10^7\text{ cm s}^{-1}$ )	2.7	2.7
Carrier mobility ( $\text{cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ )		
electron (n)	1350–1500	480
positive hole (p)	2200	1600
Young's modulus * (GPa) at 0–800 °C [4]	820–900***	910–1250
Compression strength (GPa)	8.68–16.53	
Poisson's ratio	0.10–0.16	
Coefficient of friction in air	0.035–0.3 [5]	0.05–0.15
Vickers hardness * (GPa) [varies with crystal orientation]	50–100	57–104
Index of refraction at 10 $\mu\text{m}$	2.34–2.42	2.40

\* higher than any other known materials

\*\* lower than Invar

\*\*\* Young's modulus=895 GPa, where T in °C[6].

\*\*\*\* Anisotropic characteristic of thermal conductivity of a thick CVD diamond film

ตารางที่ ข-2 แสดงการเปรียบเทียบค่า Thermal conductivity

Material	Conductivity (Watt/cm•°C)
Diamond (Type II)	20.00
Boron nitride (Theory)	13.00
Beryllium oxide	3.70-5.90
Water	5.61
Silicon carbide	4.90
Silver	4.18
Copper	3.80
Aluminum nitride	3.70
Gold	3.11
Aluminum	2.38
Tungsten	1.70
Silicon	1.50
Oil, Transformer	1.36
Iron	0.82
Graphite	0.80-2.50
Palladium	0.70
Platinum	0.69
Tin	0.65
Gallium arsenide	0.46
Germanium	0.28
Titanium	0.20
Quartz	0.07-0.14
Indium arsenide	0.07

ตารางที่ ข-3 แสดงการเปรียบเทียบค่า Thermal expansion coefficient

Material	Coefficient ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )
Silicon dioxide	0.5
INVAR (18-100/ $^{\circ}\text{C}$ )	0.64
Diamond (300K)	0.8
Diamond (193K)	0.4
Diamond (400-1,200K)*	1.5
Silicon	2.6
Aluminum nitride	4.5
Tungsten (polycrystal)	4.5
Sapphire	5.5
Germanium	5.7
Gallium arsenide	5.9
Beryllium oxide	5.9
YAG	7.8
Graphite (in plane)	8.8
Platinum (polycrystal)	8.9
Magnesium oxide	11.0
Gold (polycrystal)	14.1
Graphite (along c axis)	27.3

\* Gruneisen's law obeyed in this region

ตารางที่ ข-4 แสดงการเปรียบเทียบค่า Molar heat capacity

Material	Capacity (J/mol·°C)
Silver	25.50
Gold	25.41
Copper	24.50
Aluminum	24.37
Silicon	19.85
Graphite	8.54
Diamond	6.19
Water	4.22
BeO 0.74 cal/cc Sapphire 0.69 cal/cc Si 0.42 cal	

ตารางที่ ข-5 แสดงการเปรียบเทียบค่า Hardness

Material	Knoop hardness (kg/mm <sup>2</sup> )(298K)
Diamond	5,700-10,400
Cubic BN	4,500
Boron carbide	2,250
Tungsten carbide	2,190
Titanium carbide	2,190
Aluminum oxide	2,000
Silicon carbide	1,875-3,980
Titanium nitride	1,800
Case hardened steel	800
High carbon steel	400
Copper	40

ตารางที่ ข-6 แสดงการเปรียบเทียบค่า Sound velocity (m/s)

Material	Longitudinal	Shear
Diamond	18,000	-
Boron	15,000	-
Beryllium	12,890	8,880
Silicon carbide	11,400	-
Silicon	7,500	-
Boron nitride	7,000	-
Tungsten carbide	6,900	-
Aluminum	6,420	3,040
Nickel	6,040	3,000
Aluminum nitride	5,500	-
Tungsten	5,220	2,890
Copper	4,760	2,325
Gold	3,240	1,200
Water	1,498	-

ตารางที่ ข-7 แสดงการเปรียบเทียบค่า Young's modulus

Material	Value ( $\times 10^{11}$ dyn $\cdot$ cm $^{-2}$ )
Diamond	105.0
Tungsten	34.0
Steel	17.2-20.5
Ferrites (most)	15.0
Platinum	14.7
Cast iron	13.8
Copper	12.8
Silicon	11.3
Quartz	7.9-10.7
Gold	7.4-8.0
Silver	7.1-7.8
Aluminum	6.9
Tin	4.1-4.5
Lead	1.4

ตารางที่ ข-8 แสดงการเปรียบเทียบค่า Coefficient of friction

Material	Coefficient
Diamond	0.05
Teflon	0.05
Metals (lubricated)	0.10
Graphite	0.10
Tungsten carbide	0.20
Sapphire	0.20
Nickel (bare)	0.70
Iron (bare)	1.00
Aluminum	1.30
Lead	1.50

ตารางที่ ข-9 แสดงการเปรียบเทียบค่า Optical property

Material	Refractive Index
Germanium	4.00-4.10
Silicon	3.42-3.50
GaAs	3.34-2.12
Diamond	2.41-2.44
Sapphire	1.58-1.83
Fused silica	1.40-1.48
Crystal quartz	1.52-1.69
Water	1.33-1.34
Calcium fluoride	1.31-1.51
Lithium fluoride	1.11-1.45
Magnesium oxide	1.62-1.77

ตารางที่ ข-10 แสดงการเปรียบเทียบค่า Density

Material	Density (g/cm <sup>3</sup> )
Osmium	22.8
Platinum	21.5
Tungsten	19.3
Uranium	18.7
Copper	8.9
Germanium	5.4
Diamond	3.52
Beryllium oxide	2.86
Aluminum	2.7
Quartz	2.65
Boron	2.54
Silicon	2.42
Graphite	2.25
Hydrogen (solid)	0.076

ตารางที่ ข-11 ค่าแรงดันไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่างๆ ของเทอร์โมคัปเปิล

T (°C)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
-200	-5.891	-6.035	-6.158	-6.262	-6.344	-6.404	-6.441	-6.458		
-100	-3.553	-3.852	-4.138	-4.410	-4.669	-4.912	-5.141	-5.354	-5.550	-5.730
-(0)	0.00	-0.392	-0.777	-1.156	-1.527	-1.889	-2.243	-2.586	-2.920	-3.242
+(0)	0.00	0.397	7.798	1.203	1.611	2.022	2.436	2.805	3.266	3.681
100	4.095	4.508	4.919	5.327	5.733	6.137	6.539	6.939	7.338	7.737
200	8.137	8.537	8.938	9.341	9.745	10.151	10.560	10.969	11.381	11.793
300	12.207	12.623	13.093	13.456	13.874	14.292	14.712	15.132	15.552	15.974
400	16.395	16.818	17.241	17.664	18.088	18.513	18.938	19.363	19.788	20.214
500	20.640	21.006	21.493	21.919	22.346	22.772	23.198	23.624	24.050	24.476
600	24.902	25.327	25.751	26.176	26.599	27.022	27.445	27.867	28.288	28.709
700	29.128	29.547	29.965	30.383	30.799	31.214	31.629	32.042	32.455	32.866
800	33.277	33.686	34.095	34.502	34.909	35.314	35.718	36.121	36.524	36.925
900	37.325	37.724	38.122	38.519	38.915	39.310	39.703	40.096	40.488	40.879
1000	41.269	41.657	42.045	42.432	42.817	43.202	43.585	43.968	44.349	44.729
1100	45.108	45.486	45.863	46.238	46.612	46.985	47.356	47.726	48.095	48.462
1200	48.828	49.192	49.555	49.916	50.276	50.633	50.990	51.344	51.697	52.049
1300	52.398	52.747	53.093	53.439	53.782	54.125	54.466	54.807		

### ภาคผนวก ค.

#### ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

1. Y. Wongprasert, T. Matthapan, L. Supadee and W. Titiroongruang “Non-destructive method for DLC stress measurement”, 1st International conference on materials processing for properties and performance (MP3), Singapore, pp. 182-187, August 2002.
2. Y. Wongprasert and W. Titiroongruang “Selective-Area Deposition of Diamond Films by Combustion Activation CVD”, Proceedings of the 7th international conference on properties and applications of dielectric materials, Japan, pp.786-789, June 2003.
3. Y. Wongprasert, N.Atiwongsangthong, R.Muanghlua, A.Rerkratn and W. Titiroongruang “Studied on Characteristics of MIS Diode from Diamond Like Carbon”, 3rd International conference on materials processing for properties and performance (MP3), Singapore, pp. 19-24, November 2004.
4. K.Kitagawa, T. Aoki, S. Khunkhao, Y. Wongprasert, W. titiroongruang and K. Sato “Optical-beam profiling by field-controlled metal-semiconductor-metal structures”, International journal of electronics, Vol.92, No.10, October 2005, pp. 595-600.

**1<sup>st</sup> International Conference on  
Materials Processing for  
Properties and Performance (MP<sup>3</sup>)**

**Editors**

**H. A. Khor • S. Y. Zhang**

**P. Hing • F. Boey**

**INSTITUTE OF MATERIALS (EAST ASIA)**

## Non-Destructive Method for DLC Stress Measurement

Yothin Wongprasert, Thaweesak Matthapan, Laddawan Supadee, Wisut Titiroongruang  
*Electrical Engineering Faculty of King Mongkut's Institute of Technology,  
Ladkrabang. Bkk., 10520 Thailand.*  
*ReadRite(Thailand) Co.,Ltd. 140 Moo2 Bangpa-in Industrial Estate,  
Bangpa-in Ayuthaya 13160 Thailand.*  
[s3060018@kmitl.ac.th](mailto:s3060018@kmitl.ac.th), [laddawans@readrite.com](mailto:laddawans@readrite.com), [s0061052@yahoo.com](mailto:s0061052@yahoo.com)

### ABSTRACT

Currently, diamond-like carbon (DLC) film is the main material in preventing the corrosion of magnetic head in disk drive. DLC coatings have proven to be suitable for a number of tribological applications. Carbon bonding is concerned to film quality such as stress and hardness. Hardness is a complicated property. Thus, the quality of DLC is focus on the stress. In this study, Raman and Rayleigh scattering were used as potential technique for non-destructive measurements of DLC film. Carbon atoms in DLC films were usually assumed as one of the two hybridization structures,  $sp^2$  and/or  $sp^3$ . It was clear that area and content of carbon structure were related to film stress. Two linear correlations for establishing calibration curve were obtained from the experiment. Firstly, a linear relationship between the area under the diamond peak and the film stress was observed according to the proportional relationship between D (and G) intensity ratio to stress. The area decreased linearly as the film stress increased.

**Keywords:** DLC, Raman, Stress

## 1. INTRODUCTION

At present, DLC is used extensively to protect read-write head and platter of computer hard disc drive. Traditionally, these coatings are tested using wear and scratch tester. This was proved to be time consuming, with long testing time leading up to several days, making these methods unsuitable for routine use. Therefore, a method for non-destructive rapid analysis is required. Raman spectroscopy is a powerful and rapid monitoring tester in hard material such as ceramics and semiconductors. DLC film, which is widely used in disk drive technology is one of the materials proven by Raman. In order to control DLC quality, multiple technique was used for testing. Vicker's hardness tester is the technique for hardness measurement, which destructs samples because of the application of load. Tencor is a thin film stress measurement tester. It accurately measures the changes in the radius of curvature of the substrate caused by the deposition of a stressed thin film on the substrate. Round silicon wafer is run with actual part. This technique consumes more silicon wafer. Therefore, is not a satisfied method as well.

Carbon atoms in DLC films usually assume one of the two hybridization structures,  $sp^2$  and/or  $sp^3$ . First of electronic configuration is the characteristic of graphite structure. Raman band around  $1580\text{ cm}^{-1}$  is known as the G-band. For diamond structure, Raman spectra show sharp peak at  $1332\text{ cm}^{-1}$ . Polycrystalline graphite structures exhibit Raman band around  $1360\text{ cm}^{-1}$ . This is a disorder-induced Raman band resulting from disordered vibrational modes at graphite crystal boundaries and is usually referred to as the D-band. Figure.1 shows a typical Raman spectrum obtained from the DLC coatings. The spectrum is fitted well by three peaks; one fixed at  $1332\text{ cm}^{-1}$ , a second peak for the disorder-induced D-line and the third for G-Line. The area under the line at  $1332\text{ cm}^{-1}$  was calculated by the fitting routine and was used in the comparison with the nano-hardness test results.

In this study, the structural property of DLC films is observed by the changes in the DLC band as a function of film stress.

## 2. EXPERIMENT

DLC film was deposited on silicon wafer by IBCVD (Ion Beam Chemical Vapor Deposition). Ethylene gas phase was excited to generate plasma. Particularly, various DLC deposition duration was used to make DLC with various thickness.

First, the stress of silicon wafer coated with DLC was analyzed by Stress Tester (Tencor). Raman microscope was equipped with  $Ar^+$  laser with 514 nm excitation wavelength (Renishaw System 1000). Optical micrographs were taken by 50X objective from three different objectives (5X, 20X and 50X). The laser intensity was kept stable at 20 mW and 6.5 A. The recording time was a few constant seconds.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

Stress and Raman results for all samples are shown in Table 1.

Raman spectra of all samples are shown in Fig. 2. Table 2 is the average readings from Raman spectrum in Fig. 2.

Data from Table 2 is shown in term of graph in Index. It shows the fitted correlation. (R square closed to 1.)

### 3. CONCLUSION

In the present work, the use of Raman Spectroscopy for characterization of stress was demonstrated successful. Correlation between stress and Raman values is well fitted in terms of polynomial degree. Carbon configuration was found to be very sensitive to Raman measurement. Moreover, confocal system of Raman was found to be an easy way for analysis. Therefore, non-destructive Raman could be used in production line instead of Tencor (Stress Tester) which consumed more wafer.

### 4. ACKNOWLEDGEMENT

The project is supported by Readrite (Thailand) Co., Ltd. The authors would like to thank Metrology department team of Readrite for kindly help and discussion.

### Reference

1. Maher S. Amer and etc., *Raman Spectroscopy*. 30, 947-950 (1999).
2. Andrea Kailer and Yury G. Gogotsi, *Raman Spectroscopy*. 30, 939-946 (1999).
3. J F Zhao and etc., *J.Phys.:Condens.Matter*. 12, 9201-9213 (2000)
4. John R. Ferraro, *Introductory Raman Spectroscopy* (Academic Press, Inc., New York, 1994).

Materials Processing for Properties and Performance (MP<sup>3</sup>)

Table 1. DLC film condition for Stress and Raman Testing.

Sample ID	Deposition Time (sec)	Thickness (Å)
1	40	25
2	50	50
3	60	75
4	70	100
5	80	125

Table 2. Stress and Raman value for all DLC film samples.

Sample ID	Stress(MPa)	Posn. D	Int. D	Width D	Area D
1	3032.4	1431	89	206	19505
2	3737.3	1439	140	248	37027
3	4041.4	1394	172	299	54748
4	4971.0	1387	255	302	82191
5	5983.2	1447	84	105	8450

Sample ID	Posn. G	Int. G	Width G	Area G	Id/Ig
1	1534	51	168	9196	1.734
2	1545	165	184	32285	0.849
3	1539	400	196	83217	0.430
4	1543	574	193	117816	0.445
5	1521	246	140	15722	0.749

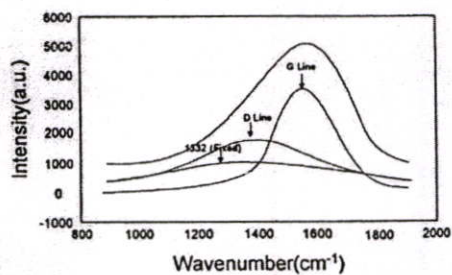


Fig. 1 Typical Raman Spectrum of DLC Coating Test.

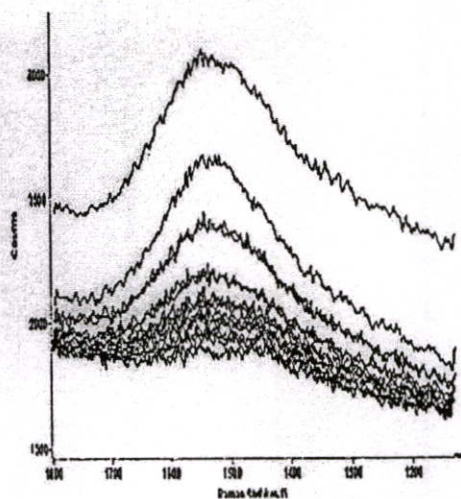
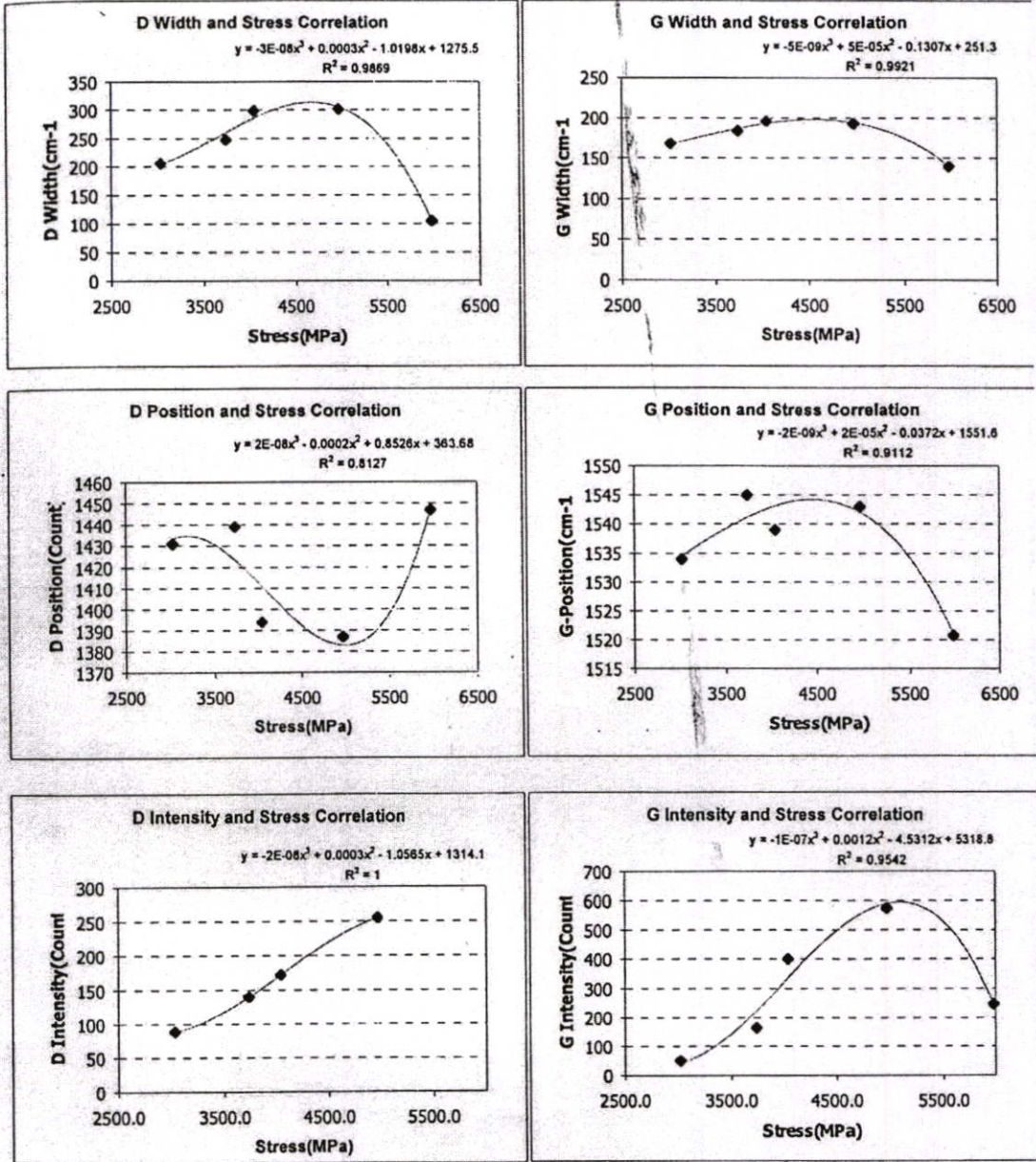


Fig.2 Raman spectrum of DLC film samples.

Materials Processing for Properties and Performance (MP<sup>3</sup>)

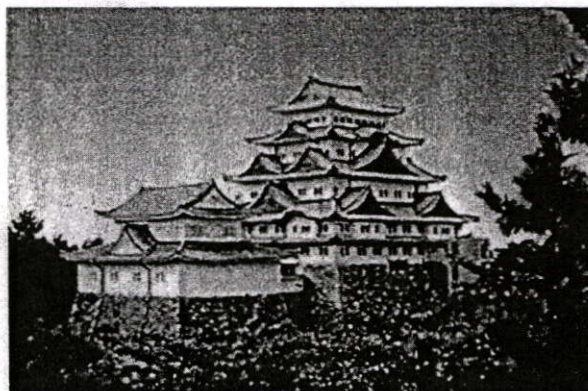
Index1. Curvature of each Raman value and Stress.



**Proceedings of  
The 7th International Conference on  
Properties and Applications of Dielectric Materials**

June 1-5, 2003

Meitetsu New Grand Hotel, Nagoya, Japan



Sponsored by:  
IEEE Dielectrics and Electrical Insulation Society

Cosponsored by:  
IEE Japan

**Vol.2**

Supported by:  
the Commemorative Association for the Japan World Exposition(1970)



## Selective-Area Deposition of Diamond Films by Combustion Activation CVD

Y. Wongprasert\* and W. Titiroongruang  
Department of Electronics Engineering, Faculty of Engineering  
Electronics Research Center  
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand  
\*E-mail : s3060018@kmitl.ac.th

**Abstract :** This paper was a remarkable point of the new synthesis method that was combustion activation. The synthesized diamond was developed for electronic devices. So it was necessary to determine the area of pattern form of synthesized diamond films. And study on selective deposition of diamond films was presented for leading to develop diamond electronic devices. Surface preparation of silicon substrate that effects to the diamond nucleation, was varied the different conditions. The important parameters of fundamental circuit design were studied by designing patterns of diamond films. For the pattern fabrication, fabrication techniques are used differently such as silicon dioxide mask technique or Mirror-polished technique in order to protect diamond films generation. The diamond films were analyzed by several techniques. Scanning Electron Microscopy (SEM) was analyzed diamond films growth, grain size and film thickness. Seebeck effect was analyzed type of carrier charge. Raman spectroscopy was analyzed carbon bonding ( $sp^2$  or  $sp^3$ ). The properties of diamond films were studied on the high temperature operation. From the experiments were found that the best method for fabricating diamond films patterns are using silicon dioxide mask technique compared with using mirror-polished Si for synthesized diamond films protection.

### INTRODUCTION

The Combustion provides gas phase activation through the highly exothermic chemical reaction between acetylene and oxygen [1-2]. This process provides an excellent diamond growth environment without vacuum chamber. The main equipment required in the combustion activation consist of a torch, an oxygen gas, and a hydrocarbon gas which altered from acetylene. The concentration of the oxygen gas is 99.95%, and 99.5% for the acetylene gas. When the oxygen is burned together with the hydrocarbon gas in the ratio of 0.95, this will be observe visually in the flame: the inner cone, acetylene feather, and outer flame. The Si substrate, which temperature is controlled in a 800°C, must be putted into the acetylene feather flame to deposit the carbon atoms from the activated gas; therefore, carbon atoms will convert itself to be diamond crystals; moreover, there convert in continuously crystals of diamond; finally, the diamond films will raise [3-4]; mean while, the diamond films is not enough for developing in electronic devices. mainly

depends on the quality of the synthesized crystal [5-7]. To obtain this, the investigation was held to find the proper growth rate and the growth conditions of the crystal diamond ; however, the study on selective deposition of diamond films develop for diamond electronic devices

All of these procedures will be revealed in the succession, followed by analysis of the synthesized crystal. The analysis comprise the growth rates, size, thickness of the diamond films, the bond pattern of the carbon in the crystal, and the plane of the film using SEM, Raman spectroscopy and XRD respectively, also the electrical properties will be studied as well, and the properties of diamond films were studied on the high temperature operation, too.

### EXPERIMENT

The combustion activation technique using the incomplete combustion of the acetylene feather flame, will be controlled under the following conditions: - the volumetric ratio of  $O_2/C_2H_2$  was 0.95 in the atmosphere, the temperature of Si substrate 800 °C, the synthesized time between 10 to 25 mins. The unpolished and polished Si, substrates by either and abrasion with diamond powder of ultrasound technique were used, and silicon dioxide ( $SiO_2$ ) was used to protect diamond films generation.

#### The Diamond Films Synthesis

The suitable position of oxy-acetylene flame for the diamond crystals synthesis was examined. The unpolished Si substrate was used in obtaining the best conditions for the crystal growth. The substrate temperature were various from 500-1,350°C. The volumetric ratio of  $O_2/C_2H_2$  were varied from 0.7-0.95 at  $O_2$  flow rate of 210 - 285 cc/min, and  $C_2H_2$  flow rate of 300 cc/min with the substrate temperature of 800°C. Each condition was tested separately. The synthesis was fixed at 10 mins, 1 atm. The carbon bondings, growth rate, and grain sizes of the crystals were analyzed by the Raman spectroscopy and SEM.

#### The Selected Area of Diamond Films

Figure.1 shows the procedure in which the diamond films fabrication. First, layer of about 5,000, 7,500 and 10,000 Å thermal  $SiO_2$  was grown on a Si (100) wafer

as shown in Fig.1(a), and  $\text{SiO}_2$  was patterned by photolithography technique [Fig.1(b)].  $\text{SiO}_2$  was etched by the buffered HF acid as show in Fig.1(c). This wafer was cut in 4 mm X 4mm pieces to be used on the substrate for the diamond deposition, and substrate were prepared by abrasion with diamond powder in ultrasonic vibration [Fig.1(d)]. The diamond films was deposited by combustion activation CVD [Fig.1(e)], and  $\text{SiO}_2$  was etched by the buffered HF [Fig.1(f)].

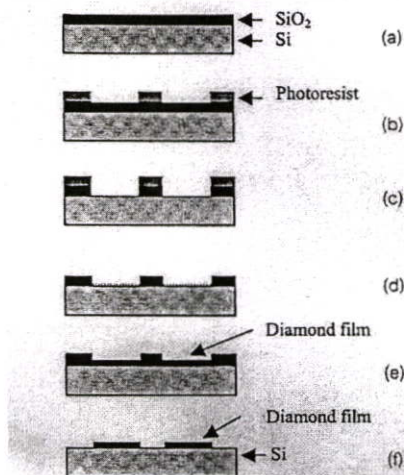


Fig.1. Fabrication procedure of diamond films; (a) growth of  $\text{SiO}_2$ , (b) patterning of selected area, (c) etching of  $\text{SiO}_2$ , (d) polishing of Si surface by ultrasonic in diamond powder, (e) deposition of diamond, and (f) etching of  $\text{SiO}_2$

#### The Electrical Characteristic of the Diamond Films

The electrical resistance of the diamond films was measured by a Takedariken digital multimeter at a high temperature operation from 30 - 400°C. The ohmic contacts were built on the diamond films, 3 mm x3 mm and 15  $\mu\text{m}$  thickness.

#### RESULTS AND DISCUSSION

Summarily, to obtain the diamond crystals, the middle-flame as well as 0.85 the ratio of gas used in diamond synthesis yields the maximum growth rate. Using  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$  ratio of 0.95 provides high quality of crystals and 180  $\mu\text{m}/\text{h}$  of average growth rate.

#### Diamond Films Synthesis

The substrate pretreatments account for the increase in density of the diamond nucleation by the observation from SEM, the substrate pretreated by the abrasion

with diamond powder promoted higher growth rate than that from ultrasonic. The result observed from the Raman spectroscopy was 1330  $\text{cm}^{-1}$ , showing that the substrate temperature between 560-1,040°C produce high quality diamond films. Fig. 2. shows SEM micrographs of the diamond film surfaces at different substrate temperature. No any diamond films were found at 500°C. The diamond {111} plane, {100} plane and a combined plane were found in 560-820°C, 840-880°C and 900-1,040°C, respectively.

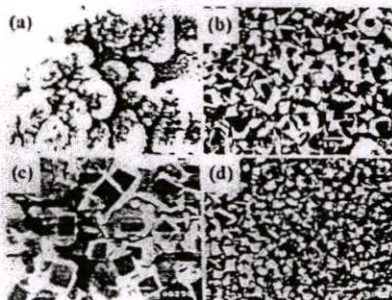


Fig.2. SEM micrographs of the dependence of the growth oriented surface on various substrate temperature: (a) 500°C; (b) 560-820°C; (c) 840-880°C; (d) 900-1,040°C

From the Raman shift at 1330  $\text{cm}^{-1}$ , it was observed that the 0.95 volumetric ratio of  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$  ( $\text{O}_2$  285 and  $\text{C}_2\text{H}_2$  300  $\text{cc}/\text{min}$ ) was the best composition to form high quality diamond crystals (Fig.1).

The results from the XRD found four major types {111}-, {220}-, {311}-, and {400}-oriented faces. The odd and the even oriented faces account for the symmetry of the cubic-type crystals.

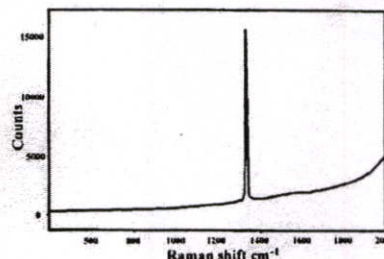


Fig.3. The analysis of diamond films by Raman spectroscopy

For the combined-planar diamond films, most of them is the hexagonal crystal type and the crystals that was

not classified to be in the (111) and (100) planar, and all have the large size oriented in the smooth pattern as presented in Fig. 2.(c).

The volumetric ratio of gas was fixed at 0.95, the substrate temperature fixed at 700°C, under the difference flow rate of oxygen from 190 up to 570, and acetylene flow rate from 200 up to 600 cc/min. After the process fulfilled in 20 minutes, it indicated that increasing value of the gases flow make a little increasing in the films growth rate as shown in Fig. 4 and the Raman shift in Fig. 3, yield the high-quality films.

The distance between inner flame and substrate - From the observation, it appears that volume of  $C_2^*$  increases in reverse proportion to the distance between the inner flame, hence the experiment was done to find the optimum value of the distance where it makes the highest crystal growth rate and largest synthesized area. The experiment use the following condition: - volumetric ratio of gas is 0.95 at the  $O_2$  and  $C_2H_2$  gas flow rates 285 and 300 cc/min respectively, substrate temperature fixed at 700°C, the distance from the inner flame to substrate vary from 0.4 to 0.9 mm, 0.1 mm stepping, all done in 20 minutes. From experimental data, the distance of 0.0 - 0.4 mm give the ring-shape diamond films and the diamonds rarely grow in this condition because of the high gas pressure in the inner flame. For the distance 0.5-0.9 mm, the diamond films is set in the circle shape, and the requirement is met at 0.5 mm.

The synthesized time - The condition was set by these:- the volumetric ratio of gas 0.95, at the oxygen and acetylene flow rates of 285 and 300 cc/min respectively, the substrate temperature at 700°C and the time is 10, 15, 20, and 25 minutes. Since the 15 minutes of time, the synthesized films starts growing. And the increasing of films thickness goes as little as the increasing of time, caused by the low-growth rate of diamonds on themselves compares to the growth rate on the Si substrate. The analysis based on SEM is illustrated in Fig. 5.

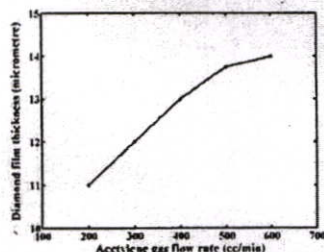


Fig. 4. The relation between diamond films thicknesses and the acetylene flow rate

At this point, the conclusion for the diamond films synthesis can be stated as: - The {111}-planar diamond films grown in the range 560 - 820°C of substrate temperature, {100}-planar grown in the range of 840 - 880°C, and combined planar grown in the range of 900 - 1040°C. Moreover, the growth rate of diamond films varies by the factor of gas ratio, distance from inner flame to substrate, and the synthesized time.

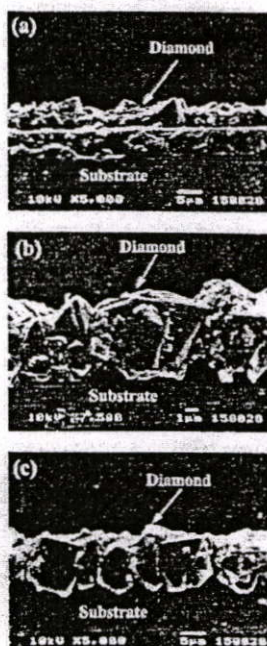


Fig. 5. SEM micrographs of the diamond films at different time: (a) 15 mins, (b) 20 mins, and (c) 25 mins

#### The Selected Area of Diamond Films

The mirror-polished silicon mask technique can protect diamond films growth. The diamond films grown on the selected area and a few diamond crystals grown on mirror-polished silicon mask. In this fabrication minimum of synthesized time is 15 min because the diamond crystal growth depend by time of diamond films synthesized and the diamond crystal is difficult to removal.

The  $SiO_2$  mask technique can protect diamond films growth, and the diamond films grow in the selected area, but several diamond crystals grow on  $SiO_2$ . In this technique can synthesized in long time for the requirement thickness, and diamond crystal on  $SiO_2$

was removed by SiO<sub>2</sub> etching procedure, but SiO<sub>2</sub> thickness is importance for deposition procedure because SiO<sub>2</sub> was etched by combustion activation CVD about 200 Å/min at 850°C, and the underside effective of SiO<sub>2</sub> etching made taper on the ending of selected area which made taper of ending of diamond.

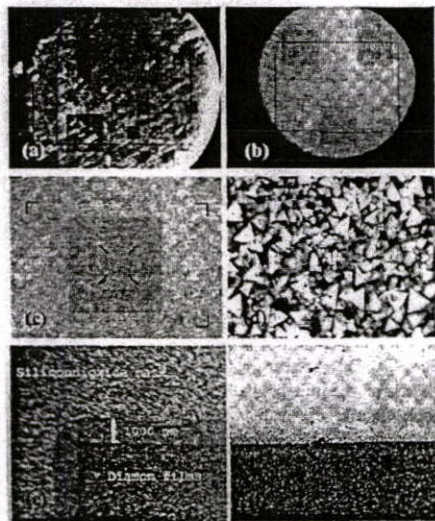


Fig.6 micrographs of Fabrication procedure of diamond films: (a) diamond deposition, (b) selected area 20 μm X 20μm, (c) compare between growth on selected area and SiO<sub>2</sub> mask, (d) diamond films, (e) SiO<sub>2</sub> thickness enough for protection, and (f) diamond films after SiO<sub>2</sub> etching.

#### The Electrical Characters of Diamond Films

The resistance of the diamond films at room temperature is 4.04 MΩ, as shown in Fig. 7. The resistance decreased as the temperature increased. At high temperature operation up to 200°C, it was found that the diamond films still behave as a semiconductor. The resistance immediately dropped at the temperature of 200°C and reached the minimum value of 2.42 MΩ at 400°C. In general, the semiconductor deteriorates at about 100°C, therefore, the diamond films from this work has a potential to apply for high-thermal electronic devices such as the compact-size IC devices without heat sink. Based on the Seebeck-effect analysis, this diamond films perform as the intrinsic-type semiconductor. The resistivity of the films, measured by a high-voltage meter, is  $1 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$

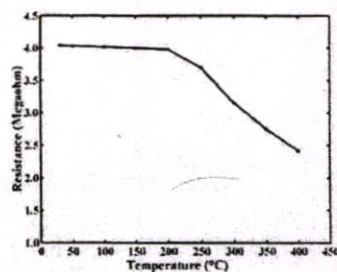


Fig. 7. The diamond films resistance and temperature

#### CONCLUSIONS

From the combustion activation technology, the {111} plane diamond films was obtained at a substrate temperature of 560-820°C, the {100}-plane and a combined plane were obtained at 840.880.C and 900-1040°C within 20 mins. From the Seebeck effect, the diamond films is an intrinsic-type semiconductor. The middle flame is preferable. The maximum growth rate for the diamond films was observed at the distance between flame core and the substrate of 0.5 mm. The best composition to form high quality diamond films is 0.95-volumetric ratio of O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (O<sub>2</sub> 285 and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 300 cc/min). The electrical resistance of the diamond films is 4.04 MΩ at 200°C. And fabrication of diamond films patterns are using silicondioxide mask technique for synthesized diamond films protection.

#### REFERENCES

- [1] E. Wilks, and J. Wilks, in , *Properties and Applications of Diamon*, British Library Cataloguing in Publication Data, Cambridge, 1994.
- [2] R. F. Davis, *Diamond films and coatings: Development, Properties, and Applications*, Noyes Publication, USA, 1992.
- [3] R. J. Graham, and K.V. Ravi, "Cathodoluminescence investigation of impurities and defects in single crystal diamond grown by the combustion-flame method," *Appl. Phys. Lett.*, vol.11, pp.1610-1312, 1992.
- [4] K. Hirabayashi, et. al., "Surface structures of high-quality diamond crystals synthesized by the oxy-acetylene flame method," *Appl. Phys. Lett.*, vol.5, pp.574-576, 1992.
- [5] K. Hirabayashi, and Y. Hirose, "Growth mechanism of flattened crystals synthesized by chemical vapor deposition," *Journal of Crystals Growth.*, pp.140-146 (1994).
- [6] K. Hirabayashi, and Y. Hirose, "Synthesis and growth mechanism of flattened crystals by chemical vapor deposition," *Diamond and Related Materials.*, vol 4, pp.48-52, 1996.



**MP<sup>3</sup>**

2004

---

**Materials Processing for Properties  
and Performance (MP<sup>3</sup>) Volume 3**

---

Editors

**K. A. Khor • R. V. Ramanujan  
C. P. Ooi • J. Zhao**

INSTITUTE OF MATERIALS (EAST ASIA)

## Studied on Characteristics of MIS Diode from Diamond Like Carbon

Y. Wongprasert, N.Atiwongsangthong, R.Muanghlua, A.rerkratn and W. Titiroongruang  
*Electronics Research Center, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology,  
Ladkrabang, Bangkok, 10520 Thailand.  
Fax 662-7392384, Tel. 662-7392385  
E-mail: s3060018@kmitl.ac.th*

### ABSTRACT

In this paper, the characteristics of Metal / Intrinsic / Semiconductor (MIS) diode from diamond-like carbon (DLC) was studied by using three thickness of intrinsic layer (16, 20 and 40 nm) for checking type of material. The devices were fabricated in the form of Al (M)/ DLC (I)/ p-doped-silicon (S) MIS diode configurations. The 20 nm of DLC thickness was studied on physical and electrical properties. Raman spectrometer, atomic force microscopy (AFM), analyzed the physical properties of DLC. The current-voltage (I-V) characteristics were measured and analyzed to examine the transport mechanisms in the MIS junction. The investigation demonstrated that reverse leakage current was decreased effectively only when the DLC thickness was decreased, this show that DLC was semimetals property and resulting the higher breakdown voltage. The mechanism of the forward current was derived from Frenkel-Poole emission and schottky emission step for electrical pre-conduction and Schottky emission, Tunnel emission and SCLC step for electrical post-conduction.

**Keywords :** Diamond-like Carbon (DLC), Metal Insulator Semiconductor (MIS), Diode

## 1. INTRODUCTION

Recently, Ultra-thin has attracted a lot of attention. The DLC films have many interesting properties including excellent hardness, optical transparency over a wide range of wave-lengths, high thermal conductivity, high electrical insulation and resistance against chemical attack.[1-4] Application such as to prevent corrosion of magnetic head in disk drive technology. DLC Films can be deposited by a variety of techniques. Techniques such as plasma-enhanced chemical vapor deposition, DC magnetron sputtering and ion beam chemical vapor deposition (IBCVD). DLC films usually assume one of two hybridization structures,  $sp^2$  and/or  $sp^3$ . First of electronic configuration is characteristic of graphite structure. Raman band around  $1,580\text{ cm}^{-1}$  known as the G-band. For diamond structure, Raman spectrum is sharp peak at  $1,332\text{ cm}^{-1}$ . Polycrystalline graphite structures exhibit Raman band around  $1,360\text{ cm}^{-1}$ .

In currently, MIS diodes using silicodioxide ( $\text{SiO}_2$ ) as the insulator have been studied, but the electrical properties of DLC films have not been investigated in detail. In this work, we present properties of DLC in the electronics device by current - voltage characteristics and discuss current mechanisms of the MIS diode from DLC by Schottky emission, Poole-Frenkel emission, tunnel emission and space charge limited current(SCLC). It is well known that current and voltage relationship in MIS diode as

$$\text{Schottky Emission} \quad I \approx \exp\left[\frac{-q(\phi_B - \sqrt{qV/4\pi\epsilon_0 d})}{kT}\right] \quad (1)$$

To check Schottky emission for this current mechanism, experimental I-V characteristics are typically plotted as  $\ln(I)$  versus  $\sqrt{V}$

$$\text{Frenkel - Poole Emission} \quad I \approx \frac{AV}{d} \exp\left[\frac{-q(\phi_B - \sqrt{qV/\pi\epsilon_0 d})}{kT}\right] \quad (2)$$

To check Frenkel - Poole emission for this current mechanism, experimental I-V characteristics are typically plotted as  $\ln(I/V)$  versus  $\sqrt{V}$ .

$$\text{Tunnel emission} \quad I \approx \frac{AV^2}{d^2} \exp\left[-\frac{4d\sqrt{(2m^*)}(q\phi_B)^{3/2}}{3q\hbar V}\right] \quad (3)$$

To check Tunnel emission for this current mechanism, experimental I-V characteristics are typically plotted as  $\ln(I/V^2)$  versus  $1/V$ .

$$\text{Space charge limited current (SCLC)} \quad I \approx \frac{9\epsilon\epsilon_0 V^2}{8d^3} \quad (4)$$

To check SCLC for this current mechanism, experimental I-V characteristics are typically plotted as  $I$  versus  $V^2$ .

## 2. EXPERIMENT

Preparation of MIS diode, DLC film was deposited on p-type silicon wafer (100) by IBCVD. Ethylene / Argon mixture in the ratio 4: 1, pressure of 0.78 Torr, the R.F. power of 150 W, Bias 350 V, were controlled. Particularly we use various DLC depositions times corresponding DLC thickness. The DLC film was evaluated by Raman spectrometer. Raman scatter was excited using a 15 mW beam of wavelength 514.5 nm from an argon ion laser in the wave number range  $600\text{--}2,000\text{ cm}^{-1}$ . The thickness of the DLC film was measured by using a AFM. The Al electrodes were evaporated on the DLC films after the deposition. The area of the electrodes was  $0.44\text{ cm}^2$ . A cross-sectional view of the MIS diodes is schematically shown in Fig.1. The I-V characteristics of the Film were recorded using a Hewlett Packard 4061A.

### 3. RESULT AND DISCUSSION

Raman spectra of the DLC films, centered at positions ranging from 1,500 to 1,550  $\text{cm}^{-1}$  and shouldering features at 1,320-1,350  $\text{cm}^{-1}$ . The thickness of DLC films was 16, 20 and 40 nm.

The I-V characteristics of MIS with different layer thickness are shown in Fig.2. From I-V curve it can be confirmed that there are no Ohmic condition. The reverse leakage current decreased with decreasing layer thickness. From this result show that DLC film look-like semimetals properties.

The I-V characteristics of MIS diodes with schottky emission's equation are shown in Fig.3. The current-voltage relationship of them are  $\ln(I) \propto \sqrt{V}$ , which have positive slope and linear equation property on 5.76 - 9.0 V. and 22.0 - 30.0 V.

The I-V characteristics of MIS diodes with Frenkel - Poole emission's equation are shown in Fig.4. The current-voltage relationship of them are  $\ln(I/V) \propto \sqrt{V}$ , which have positive slope and the linear equation property between 5.29 and 9.0 V.

The I-V characteristics of MIS diodes with tunnel or field emission's Equation are shown in Fig.5. The current-voltage relationship of them are  $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) \propto -\left(\frac{1}{V}\right)$ , which have negative slope and the linear equation property between 12.5 and 16.67 V.

The I-V characteristics of MIS diodes with SCLC emission's Equation are shown in Fig.6. The current-voltage relationship of them is which have negative slope and the linear equation property between 23.66 and 30.0 V.

The result of MIS diodes were show that the mechanism transparent (Fig.7). In forward bias before conducting step of MIS diode was discussed by Frenkel-Poole emission and schottky emission. In other hand, forward bias after conducting step of MIS diode was discussed by schottky emission, Tunnel emission and SCLC, which depend intrinsic thickness.

### 4. CONCLUSION

Electrical properties have been investigated for MIS diode with insulating DLC films, using I-V measurement. Charge injection from Si for MIS ask caused by diodes. The mechanism of the forward current was derived from Frenkel-Poole emission and schottky emission step for electrical pre-conduction and Schottky emission, Tunnel emission and SCLC step for electrical post-conduction.

### Reference

1. Littington AH.Philos Trans Roy Soc London,Ser A 1993;342:287.
2. Mauro Zambuto. Semiconductor Devices. Singapore : McGraw-Hill. 1989.
3. M. S. Tyagi. Introduction to Semiconductor Materials and Devices. New York :John Wiley & Sons, Inc. 1991.
4. Yannis P. Tsvividis. Operation and Modeling of The MOS Transistor. New York : McGraw-Hill. 1988.

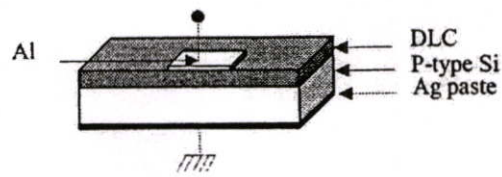
Materials Processing for Properties and Performance (MP<sup>2</sup>)

Fig.1. Schematic diagram of a cross-sectional view of MIS diodes.

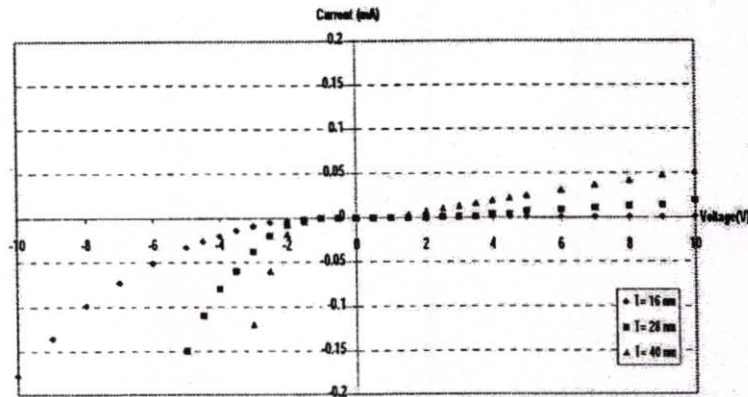


Fig.2. I-V characteristics of MIS diodes with various thicknesses of DLC layers.

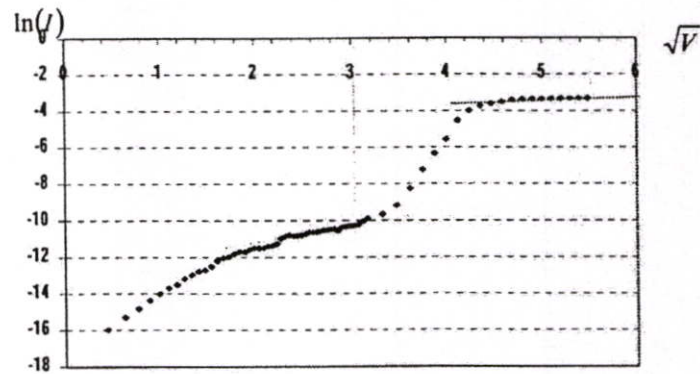


Fig.3. I-V characteristics of MIS diodes with schottky emission's equation

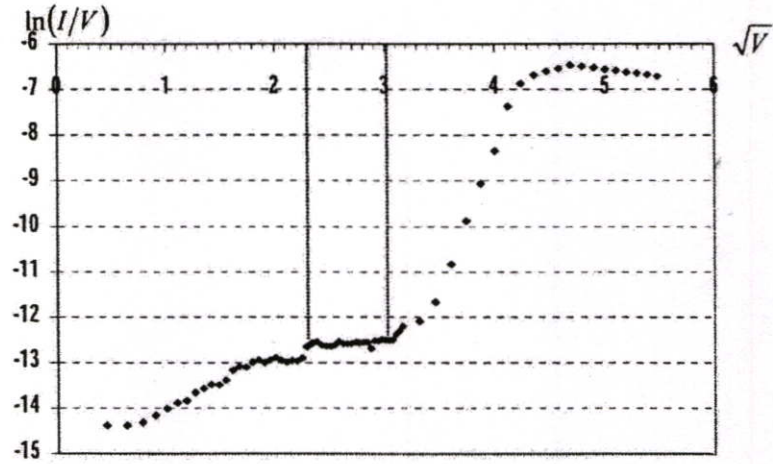


Fig.4. I-V characteristics of MIS diodes with Frenkel – Poole emission's equation

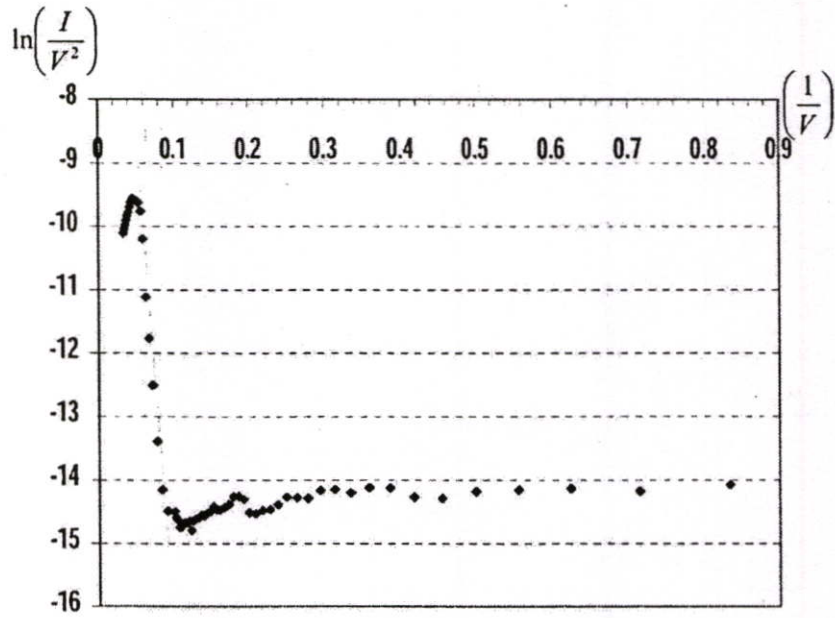


Fig.5. I-V characteristics of MIS diodes with tunnel or field emission's equation.

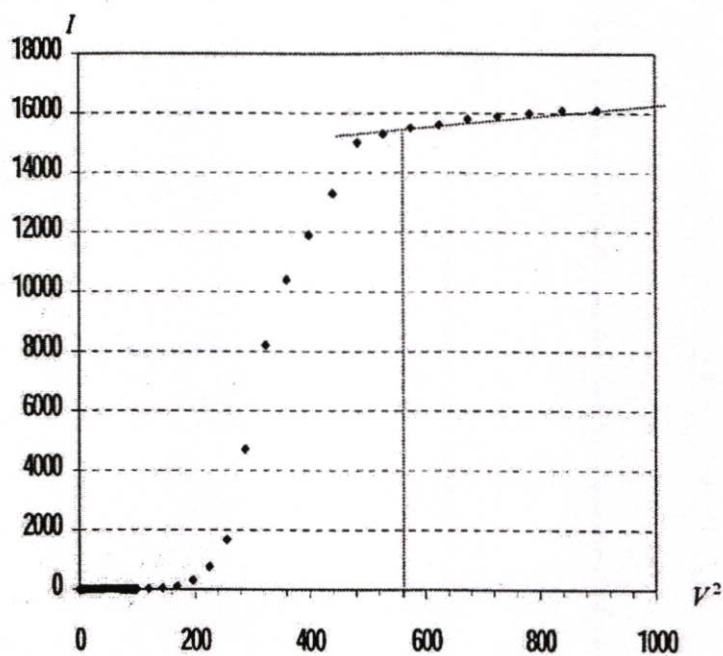


Fig.6. I-V characteristics of MIS diodes with SCLC equation

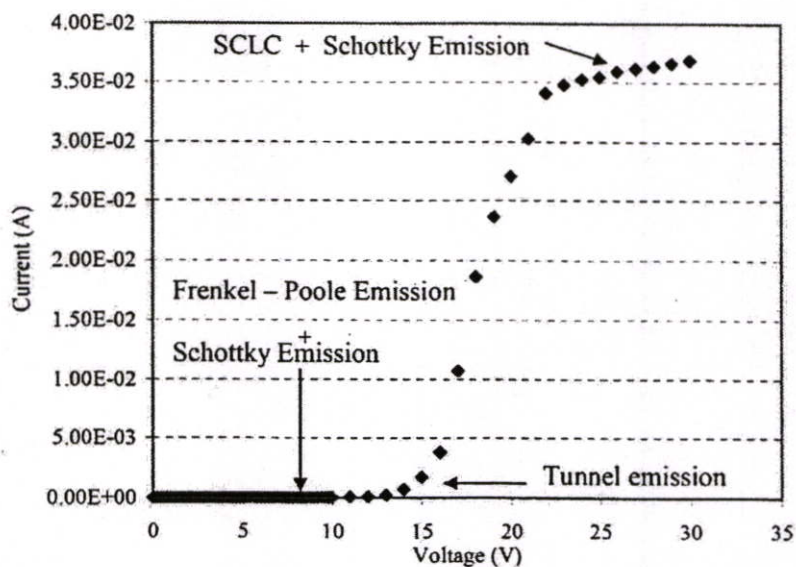


Fig.7. I-V characteristics of MIS diodes with mechanism transparent.

ISSN 0020-7179

*International Journal of*  
**ELECTRONICS**

October 2005

 Taylor & Francis  
Taylor & Francis Group

## Optical-beam profiling by field-controlled metal–semiconductor–metal structures

K. KITAGAWA†, T. AOKI†, S. KHUNKHAO‡, Y. WONGPRASERT§,  
W. TITIROONGRUANG§ and K. SATO\*†

†Department of Electronics, School of Information Technology and Electronics,  
Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa 259-1292, Japan

‡Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Sripatum University,  
61 Phahonyothin Road, Jatujak, Bangkok, Bangkok 10900, Thailand

§Electronics Research Center, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,  
Charongkrung Road, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

(Received 5 December 2004; in final form 13 June 2005)

Optical-beam profiling properties of Schottky-barrier metal–semiconductor–metal (MSM) structures have been investigated experimentally. Making use of a planar molybdenum/*n*-type silicon/molybdenum (Mo/*n*-Si/Mo) MSM structure with a wide electrode separation, one-dimensional (1-D) profiling of optical-beam intensity distribution from a helium–neon (He–Ne) laser was carried out. It was confirmed that, in addition to the existing photosensing function, the sensitivity (output photocurrent) of such a structure could be controlled by applying a bias via lateral spreading of the surface space-charge-region (SCR) at the side of the reverse-biased Schottky-junction.

**Keywords:** Planar metal–semiconductor–metal structure; Optical-beam profiling; Field-controlled optical sensor

### 1. Introduction

Recently we have shown experimentally that a planar metal–semiconductor–metal (MSM) structure having a wide separation between the two metal electrodes exhibits not only the function of a basic optical sensor but also optical sensitivity field-controllable by the bias applied (Khunkhao *et al.* 2003). In this study, we present the experimental results of one-dimensional (1-D) optical-beam profiling properties of an MSM structure as its application. To our knowledge, no study has appeared on such an application of planar MSM structures.

### 2. Operation principle

The essential cross-section of the structure we treat in this study is illustrated schematically in figure 1. The structure is of a single-slit type (not interdigitated)

---

\*Corresponding author. Email: kznrsato@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

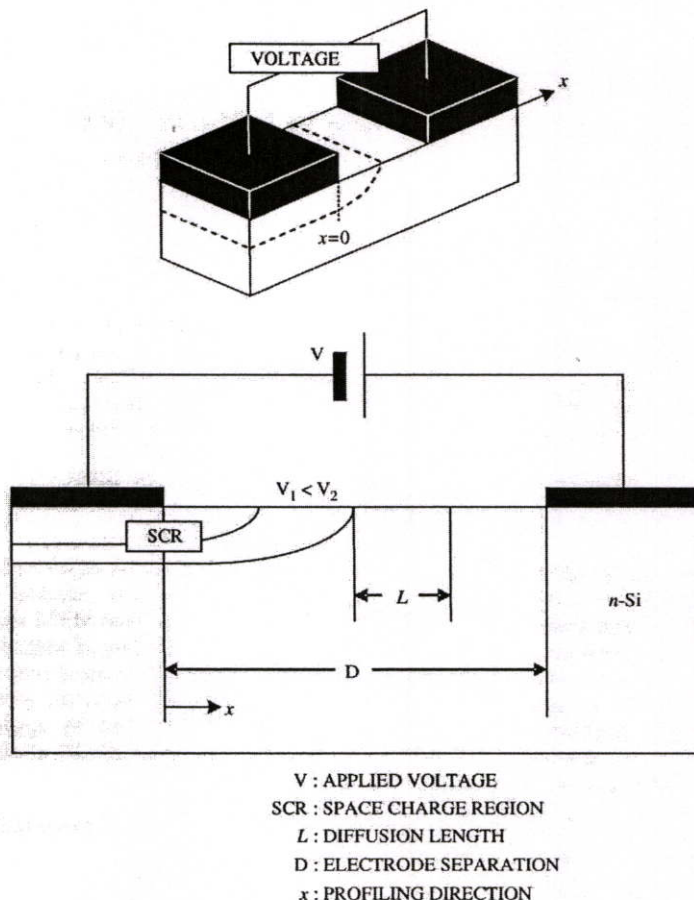


Figure 1. Schematic illustration of an MSM structure, leaving an undepleted region even under a bias.

the bird's eye view of which is also inset in the figure. Schottky-barrier is formed at each boundary between the metal and the semiconductor. The separation between the electrodes located at both ends is wide enough to leave the undepleted neutral region under the bias we examined. When a bias voltage is applied between the electrodes, one Schottky-junction is reverse-biased and the other junction is forward-biased. Such a structure is expected to show lateral spreading of its space-charge-region (SCR) at the reverse-biased Schottky-barrier, the spreading of which can be controlled by bias. According to the 1-D simplified model of such a structure, the width of the lateral spreading of the SCR of the Schottky-junction reverse-biased towards the other electrode (in the direction of profiling) is expressed semi-empirically as Khunkhao *et al.* (2003)

$$W(V_a) = \sqrt{\beta(V_0 + V_a)} \tag{1}$$

where  $W(V_a)$  is the width of lateral spreading of the SCR along the surface of the active area at an applied bias  $V_a$ .  $\beta = 2\epsilon_s/qN_D$ ,  $\epsilon_s$  is the permittivity of the

semiconductor employed,  $q$  is the elementary charge,  $N_D$  is the impurity concentration and  $V_0$  is the built-in voltage of the Schottky-barrier, respectively. The barrier on the other side is forward-biased and assumed here to be nearly flattened. The photo-induced current  $I_P(V_a)$  is approximately formulated as (Khunkhao *et al.* 2003, Masui *et al.* 2003),

$$I_P(V_a) = \eta[kW(V_a) + L] \quad (2)$$

where  $L$  is the diffusion length of mobile carriers and  $k$  means that the SCR is  $k$ -times more effective for generating the photocurrent than the residual undepleted region (presumably  $k$  is larger than unity), and  $\eta$  is the proportionality factor including the contribution of quantum efficiency and intensity level of irradiation. As a result,  $I_P(V_a)$  would be an increasing function of applying bias  $V_a$  with a dependence of  $\sqrt{V_0 + V_a}$ . This means that the device structure under consideration is to furnish the field-controllable iris.

### 3. Experimental

To make electrodes of  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ , a molybdenum film working also as a barrier metal was deposited onto an  $n$ -type silicon wafer by an electron-beam evaporator and was subsequently processed by the photolithography lift-off technique. The electrode separation lies at 20–2000  $\mu\text{m}$  and mainly 2000  $\mu\text{m}$  for the clearly separated photosensitive area from that on the other side. The resistivity of the wafer used was (40–50)  $\Omega\text{-cm}$ . This resistivity would provide corresponding donor concentration of some  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . The height of the Schottky-barrier on both sides was estimated to be (0.55–0.65) eV from the forward current–voltage characteristic (Sato and Yasumura 1985). Furthermore, from this value of the barrier-height, the built-in voltage  $V_0$  is deduced to be approximately 0.23 eV.

We carried out profiling of the light-beam from a He–Ne laser having a wave length of 633 nm. The optical beam was scanned by every 15  $\mu\text{m}$ . Spatial intensity distribution of the beam to be detected was assumed to be Gaussian distribution with radius ( $2\sigma$ ) of 480  $\mu\text{m}$  defined at the point of  $1/e^2$ , its maximum just at the aperture of the light source quoted by the manufacturer. The dispersion angle of the beam from the source is approximately 0.23 mrad. To control the illumination intensity incident onto the sample, a neutral density (ND) filter was utilized.

### 4. Results and discussion

First, we observed the  $x$ -direction 1-D spatial distribution of detected photocurrent over the whole region between the electrodes. The typical plot for a 2000  $\mu\text{m}$  separated electrode sample is shown in figure 2. The photocurrent was obtained by subtracting the dark current from the current as measured for the same bias. Each peak in figure 2(a) and (b) corresponds to the profile when the polarity of bias is reversed. From figure 2(a) and (b), the separation of the two peaks is estimated to be about 1920  $\mu\text{m}$ , which is a little smaller than the electrode separation of the sample. It is apparent from these figures that only the SCR of the reverse-biased

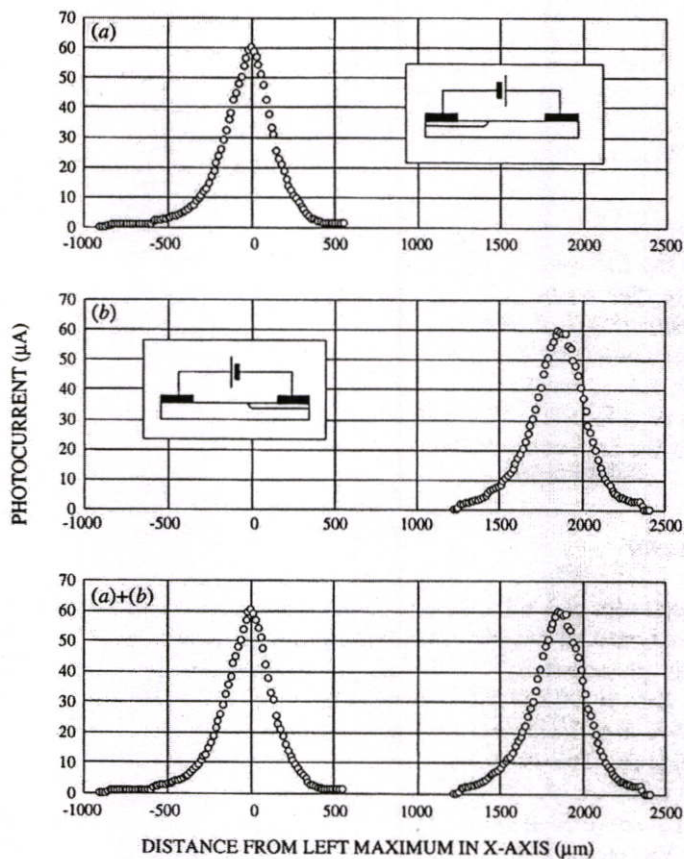


Figure 2. Spatial distribution of the photocurrent at every 15  $\mu\text{m}$  step in the  $x$ -direction when the sign of bias is reversed and their superposition. Electrode separation is 2000  $\mu\text{m}$ .

junction contributes mainly to generating photocurrent. On the contrary, the current from the forward-biased barrier is extremely small and can substantially be ignored. Next, the photocurrent vs. position relationships for the sample appearing in figure 2 were observed under three different illumination intensity levels at a fixed bias of 16 V. The plots normalized at each maximum are shown in figure 3, where the solid line represents the Gaussian curve calculated using the parameters given by the manufacturer of the light source. We find that good agreement has been obtained between the experimental plots for different illumination levels and the plot theoretically expected.

We also carried out profiling by changing the bias voltage. Figure 4 shows the experimental plots for  $V_a = 2$  V, 4 V and 16 V. These results show that with increase in bias the observed output photocurrent also increases. In the present experiments, we used the silicon wafer with a resistivity of (40–50)  $\Omega\text{-cm}$  for the samples. From equation (1), the resistivity expects a change in the width of the SCR in the  $x$ -direction,  $W(V_a)$ , from approximately 6  $\mu\text{m}$  to 16  $\mu\text{m}$  between 2 V and 16 V. As a result, it can be concluded that the planar MSM structure examined can be

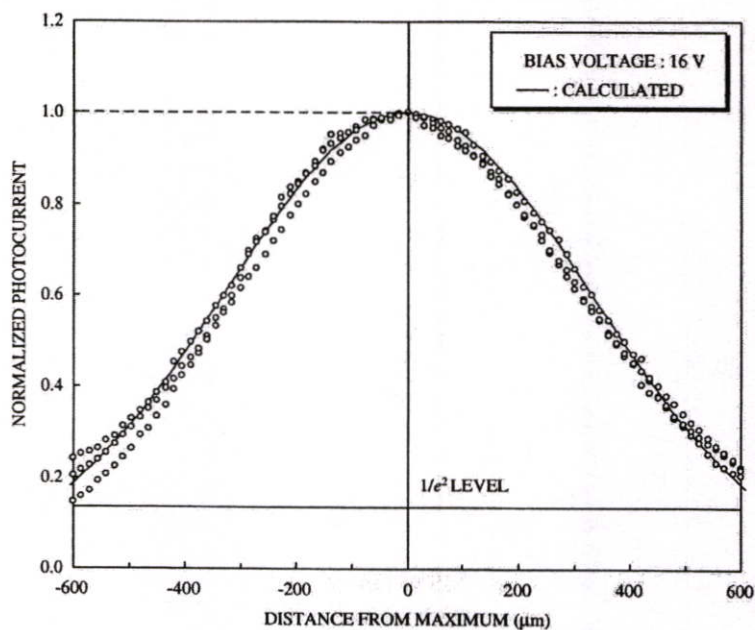


Figure 3. Normalized plots of the spatial current distribution from the data under three different illumination levels. The solid line represents the calculated Gaussian distribution, taking  $2\sigma = 480 \mu\text{m}$ .

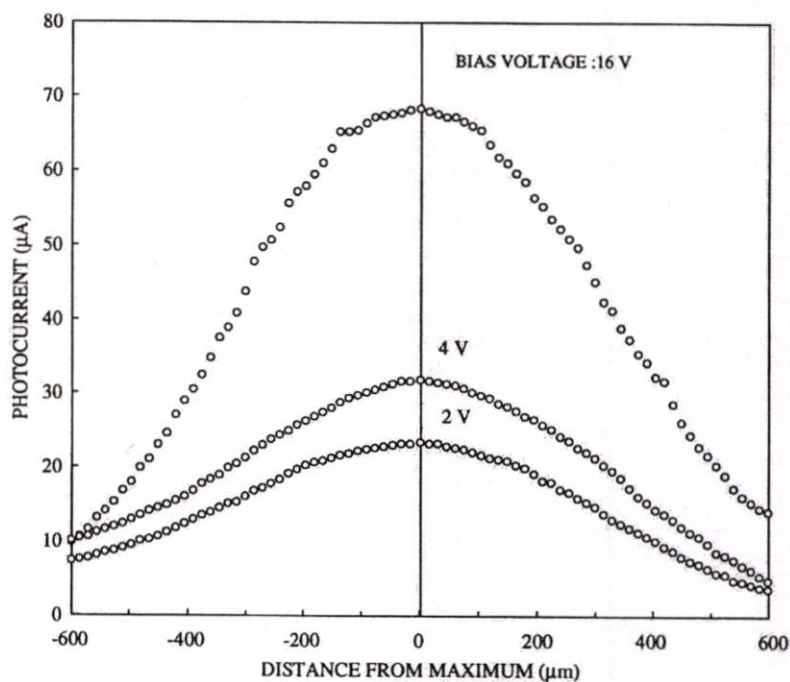


Figure 4. Bias dependence of experimental spatial intensity distribution for  $V_a = 2 \text{ V}$ ,  $4 \text{ V}$  and  $16 \text{ V}$ .

used as a simple intensity profiler of an optical beam of this size. As mentioned earlier, the profiling was carried out changing the relative position by every 15  $\mu\text{m}$  step, which is still larger or approximately equal compared to the width of the SCR. Therefore, it can be mentioned that the beam profiling would still be effective. This is the reason why the detected photocurrent is elevated with bias. We repeated similar measurements on the structure having 20  $\mu\text{m}$  electrode separation. Although the diffusion length estimated at 70  $\mu\text{m}$  must be considered in generating photocurrents, no direct evidence of the contribution from the diffusion current was observed. This result might be attributed to the fact that the SCR is several times more efficient than the same area within the diffusion length in generating photocurrent (Takano *et al.* 2000, Masui *et al.* 2003). Therefore, we can mention that the structure examined in this study is usable as a pixel for 1-D optical-beam profiling, having the field-controllable sensitivity.

## 5. Conclusion

As a novel application, a planar MSM (metal–semiconductor–metal) structure has been applied to profiling the spatial intensity distribution of an optical beam in visible range. The Gaussian intensity distribution of the beam from a He–Ne laser was confirmed experimentally. The MSM structure employed in this study also exhibits field-controllable optical sensitivity making use of lateral spreading of the SCR (space-charge-region) at the active surface. The performance of this structure is suitably explained by the simplified model.

## Acknowledgements

The authors wish to thank T. Masui of Tokai University for technical assistance and S. Niemcharoen of King Mongkut's Institute of Technology for valuable discussions and comments throughout this work.

## References

- S. Khunkhao, Y. Yasumura, K. Kitagawa, T. Masui and K. Sato, "On laterally spreading of space-charge-region in planar metal–semiconductor–metal structures", *Solid-State Electronics*, 47, pp. 1811–1816, 2003.
- T. Masui, S. Khunkhao, K. Kobayashi, S. Niemcharoen, S. Supadech and K. Sato, "Photosensing properties of interdigitated metal–semiconductor–metal structures with undepleted region", *Solid-State Electronics*, 47, pp. 1385–1390, 2003.
- K. Sato and Y. Yasumura, "Study of forward I–V plot for Schottky diodes with high series resistance", *J. Appl. Phys.*, 58, pp. 3655–3657, 1985.
- H. Takano, H. Kimura, T. Ando, S. Niemcharoen, Y. Yasumura and K. Sato, "Optical response of planar Mo/n-Si/Mo structures with long neutral region and Schottky barriers at both ends", *Solid-State Electronics*, 44, pp. 2161–2164, 2000.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อผู้เขียน	นายโยชิน วงศ์ประเสริฐ
วันเดือนปีเกิด	วันที่ 21 กันยายน พ.ศ. 2517
สถานที่เกิด	จังหวัดสมุทรสาคร
วุฒิการศึกษาระดับปริญญาตรี	วิทยาศาสตรบัณฑิต(ฟิสิกส์)
สถานที่สำเร็จการศึกษา	มหาวิทยาลัยศิลปากร
ปีที่สำเร็จการศึกษา	ปีการศึกษา 2539
วุฒิการศึกษาระดับปริญญาโท	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต(ไฟฟ้า)
สถานที่สำเร็จการศึกษา	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร- ลาดกระบัง
ปีที่สำเร็จการศึกษา	ปีการศึกษา 2542