การพัฒนาทินออกไซด์แก๊สเซ็นเซอร์แบบฟิล์มบาง
โดยเทคนิคโซลเจลบนฐานรองซิลิคอน

DEVELOPMENT OF TIN OXIDE THIN FILM GAS SENSORS
BY SOL GEL TECHNIQUE ON SILICON SUBSTRATE

จรัญ ศรีธาราธิคุณ
JARAN SRITHARATHIKHUN

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า
บัณฑิตวิทยาลัย
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2545

ISBN 974-648-636-5

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การพัฒนาทินออกไซด์แก๊สเซ็นเซอร์แบบฟิล์มบาง
โดยเทคนิคโซลเจลบนฐานรองซิลิคอน

DEVELOPMENT OF TIN OXIDE THIN FILM GAS SENSORS
BY SOL GEL TECHNIQUE ON SILICON SUBSTRATE

จรัญ ศรีธาราธิคุณ

JARAN SRITHARATHIKHUN

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า
บัณฑิตวิทยาลัย
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ.2545

ISBN 974 - 648 - 636 - 5

เลขหมู่.................
เลขทะเบียน......43244
วัน, เดือน, ปี - 8 ส.ค. 2545

DEVELOPMENT OF TIN OXIDE THIN FILM GAS SENSORS BY SOL GEL TECHNIQUE ON SILICON SUBSTRATE

JARAN SRITHARATHIKHUN

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIRMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING IN ELECTRICAL ENGINEERING
SCHOOL OF GRADUATE STUDIES
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2002

ISBN 974 - 648 - 636 - 5

COPYRIGHT 2002

SCHOOL OF GRADUATE STUDIES

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาทินออกไซด์แก๊สเซ็นเซอร์แบบฟิล์มบางโดยเทคนิคโซลเจลบนฐานรองซิลิคอน
นักศึกษา	นายจรัญ ศรีธาราธิคุณ
รหัสประจำตัว	39061084
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมไฟฟ้า
พ.ศ.	2545
อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์	รศ.สมศักดิ์ เชียร์ศิริกุล

บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้นำเสนอการสร้างทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์แบบฟิล์มบางที่เตรียมได้จากสารละลายโซล-เจลทินออกไซด์โดยวิธีสปินนิงโคทติงความเร็ว 3000 รอบต่อนาที ลงบนฐานรองซิลิคอนไดอะแฟรม ไมโครฮีตเตอร์และตัววัดอุณหภูมิชนิดความต้านทาน(RTD) ถูกสร้างจากโลหะแพลทินัมที่ได้จากการเคลือบโดยเครื่องดีซี-สปัตเตอร์ริง โดยมีไททาเนียมเป็นชั้นประสานระหว่างแพลทินัมและซิลิคอนไดออกไซด์ ศึกษาอุณหภูมิใช้งานในช่วง 25-450 องศาเซลเซียส ไมโครฮีตเตอร์ความหนา 2500 อังสตรอม ใช้กำลังงานน้อยที่สุด ส่วนตัววัดอุณหภูมิชนิดความต้านทาน อัตราการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ความหนา 2500 อังสตรอมจะมีค่าประมาณ 0.0322 โอห์มต่อองศาเซลเซียส หลังการแอนนีลฟิล์ม วัดความเป็นผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ การแอนนีลที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ฟิล์มมีค่าความเป็นผลึกสูงสุด วัดความหนาฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิง พบว่าความหนาฟิล์มต่อการเคลือบ 1 ครั้ง มีความหนาประมาณ 500 อังสตรอม กัดลวดลายฟิล์มด้วยพลาสมาจากเครื่องอาร์เอฟ-สปัตเตอร์ริง ศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางทินออกไซด์ เช่น ชนิดประจุพาหะ, สภาพความต้านทาน, ความหนาแน่นประจุพาหะ และค่าความคล่องตัว จากการตอบสนองต่อเอทิลแอลกอฮอล์ 10% พบว่าฟิล์มทั้ง 2 แบบ มีความไวสูงสุดและเวลาฟื้นตัวต่ำสุดที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โดยฟิล์มทินออกไซด์บริสุทธิ์มีความไวประมาณ 69 % เวลาในการฟื้นตัว 300 วินาที ฟิล์มทินออกไซด์โดปแพลทินัมมีความไวประมาณ 74 % เวลาในการฟื้นตัว 200 วินาที จากการตอบสนองคาร์บอนมอนอกไซด์ 1000 ppm พบว่าฟิล์มทั้ง 2 แบบ มีความไวสูงสุดที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และมีเวลาการฟื้นตัวต่ำสุดที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โดยฟิล์มทินออกไซด์บริสุทธิ์มีความไวประมาณ 10.12 % เวลาในการฟื้นตัว 250 วินาที ส่วนฟิล์มทินออกไซด์โดปแพลทินัมมีความไวประมาณ 22.45 % เวลาในการฟื้นตัว 200 วินาที

Thesis Title	Development of Tin Oxide Thin Film Gas Sensors by Sol Gel Technique on Silicon Substrate
Student	Mr. Jaran Sritharathikhun
Student ID.	39061084
Degree	Master of Engineering
Programme	Electrical Engineering
Year	2002
Thesis Advisor	Associate Professor Somsak Cheersirikul

ABSTRACT

This thesis presents the fabrication of tin oxide thin film gas sensor. Tin oxide thin film gas sensor is prepared from tin oxide sol-gel by spinning coating method that has angle velocity 3000 rpm on to silicon diaphragm substrate. Micro heater and resistance temperature detector (RTD) was deposited from platinum source by dc-sputtering. Titanium will act to the binding layer between platinum and silicon dioxide. From the study of working temperature in range 25-450 degree Celsius. The micro heater with thickness about 2500 angstrom will consume the least power. At the thickness about 2500 angstrom, the RTD has ratio of resistance's change per temperature's change about 0.0322 Ohm per degree Celsius. After anneal film, we studied film's crystalline properties by X-ray diffraction. We found out, that films were passed annealing temperature 700 degree Celsius will have highest signal peak. From the scanning electron microscopy, the thickness per 1 layer was about 500 angstrom. We etched the pattern of tin oxide film by plasma etching. Studied film's electrical properties, such as type of carrier charge, resistivity, carrier concentration and carrier mobility. From alcohol 10% responsibility, both films have highest sensitivity and quickest recovery time at 300 degree Celsius. Pure tin oxide film has sensitivity about 69 %, recovery time about 300 seconds. Dope Pt tin oxide film has sensitivity about 74 %, recovery time 200 seconds. From CO 1000 ppm responsibility, both films have highest sensitivity at 250 degree Celsius. 300 degree Celsius is their quickest recovery time at. Pure tin oxide film have sensitivity about 10.12 %, recovery time about 250 seconds. Dope Pt tin oxide film have sensitivity about 22.45 %, recovery time 200 seconds.

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ รศ.สมศักดิ์ เชียร์ศิริกุล ผู้ให้คำปรึกษาและวางแนวทางในการทำวิจัยในครั้งนี้จนสามารถสำเร็จลุล่วงตามจุดประสงค์ ขอขอบพระคุณ รศ.โยอิจิ ยาซูมูระ ผู้เชี่ยวชาญพิเศษ ที่ให้คำปรึกษาในด้านเทคนิคการวัดปรากฏการณ์ฮอลล์ ขอขอบคุณ คุณรังสรรค์ เมืองเหลือ เจ้าหน้าที่วิจัย ที่ให้คำแนะนำการใช้เครื่องมือวัด GPIB ขอขอบคุณ คุณวีรศักดิ์ เจ้าหน้าที่วิจัย ที่ให้คำแนะนำในการกัดซิลิคอนไดอะแฟรม และขอขอบพระคุณ อาจารย์, เจ้าหน้าที่ศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ และนักศึกษาทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือต่างๆ

ขอขอบพระคุณ ดร.ไพศาล เสตสุวรรณ นักวิจัยจากศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ที่มอบสารละลายโซล-เจลทินออกไซด์ให้ใช้ในการทำวิจัยครั้งนี้ อีกทั้งยังอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องวัดความเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

ขอขอบพระคุณบัณฑิตวิทยาลัยที่อนุเคราะห์ทุนในการทำวิทยานิพนธ์

สุดท้าย ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อณรงค์ และคุณแม่กิ่งเทียน ศรีธาราธิคุณ ผู้ให้การสนับสนุนและคอยเป็นกำลังใจให้ลูกตลอดมา

จรัญ ศรีธาราธิคุณ

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย..I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..II
กิตติกรรมประกาศ..III
สารบัญ...IV
สารบัญตาราง.. VII
สารบัญรูป..VIII
รายการสัญลักษณ์..XII
บทที่ 1 บทนำ..1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา..1
1.2 ทินออกไซด์ (SnO_2)...3
1.2.1 ข้อดีของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์..3
1.2.2 ข้อเสียของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์..3
1.3 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย..4
1.4 การประยุกต์ใช้งาน..5

บทที่ 2 ทฤษฎี...6
2.1 ปฏิกิริยาของการดูดซับก๊าซที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ.................................6
2.1.1 สถานะพื้นผิว (Surface state) ในการตรวจจับทางเคมี........................ 6
2.1.2 การดูดกลืนออกซิเจน..11
2.1.3 ปฏิกิริยากิริยาของก๊าซติดไฟกับการดูดกลืนออกซิเจน........................13
2.1.4 การรีดักชันของโลหะออกไซด์..14
2.2 กลไกในการตรวจจับก๊าซของทินออกไซด์..15
2.2.1 ผลจากในเนื้อสาร..15
2.2.2 ผลจากผิวของสารกึ่งตัวนำ...15
2.2.3 ผลจากขอบเกรน... 17
2.3 ปฏิกิริยาเคมีระหว่างทินออกไซด์กับก๊าซต่างๆ..20
2.3.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน...20
2.3.2 ปฏิกิริยารีดักชัน...22

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

2.4 การปรับปรุงความไวในการตอบสนองโดยการเติมตัวแคทตะลิสท์......................23

2.5 ขบวนการโซล-เจล..24

2.5.1 หลักการทางเคมีของโซล-เจล..24

2.5.2 การเตรียมสารละลายโซล-เจลทินออกไซด์บริสุทธิ์.........................25

2.5.3 การเตรียมสารละลายโซล-เจลทินโดปด้วยแพลทินัม.........................25

บทที่ 3 การออกแบบและสร้างทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์...................................26

3.1 การกัดซิลิคอนแบบแอนไอโซโทรปิก...26

3.2 ไมโครฮีตเตอร์และตัววัดอุณหภูมิชนิดความต้านทาน...........................27

3.2.1 คุณสมบัติของแพลทินัม..27

3.2.2 การออกแบบไมโครฮีตเตอร์และตัววัดอุณหภูมิชนิดความต้านทาน..............27

3.3 ขั้วโลหะคุณสมบัติทางไฟฟ้าของทินออกไซด์......................................28

3.4 ฟิล์มบางทินออกไซด์..29

3.5 มาส์กและลำดับการสร้าง..30

3.5.1 กระจกมาส์ก...30

3.5.2 ลำดับการสร้าง...35

3.6 การใช้งานเครื่องดีซี-สปัตเตอร์ริง...40

3.7 การใช้งานเครื่องอาร์เอฟ-สปัตเตอร์ริง...41

บทที่ 4 ผลการทดลอง...43

4.1 การศึกษาคุณสมบัติของไมโครฮีตเตอร์และตัววัดอุณหภูมิชนิดความต้านทาน..........43

4.1.1 การหาค่าความหนาของฟิล์มแพลทินัม......................................43

4.1.2 การตอบสนองต่ออุณหภูมิของตัววัดอุณหภูมิชนิดความต้านทาน (RTD)..........44

4.1.3 ความสัมพันธ์ระหว่างกำลังงานกับอุณหภูมิที่ได้ของไมโครฮีตเตอร์..............45

4.2 การศึกษาหาค่าความหนาและความเป็นผลึกของฟิล์มบางทินออกไซด์...............47

4.2.1 การหาค่าความหนาของฟิล์มบางทินออกไซด์.................................47

4.2.2 การศึกษาความเป็นผลึกของฟิล์มบางทินออกไซด์............................48

4.2.2.1 กล้องจุลทรรศน์แบบสแกนนิง...48

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

4.2.2.2 เครื่องวัดความเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์..........50

4.3 การศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางทินออกไซด์..........52

4.3.1 การหาชนิดประจุพาหะ..........52

4.3.2 การหาค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า..........53

4.3.3 การหาค่าความหนาแน่นประจุพาหะและความคล่องตัว..........53

4.4 การตอบสนองต่อเอทิลแอลกอฮอล์ของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์..........54

4.4.1 ทินออกไซด์บริสุทธิ์ (Pure SnO_2)..........56

4.4.1.1 การตอบสนองต่อเอทิลแอลกอฮอล์ความเข้มข้น 10% ที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส..........56

4.4.1.2 การตอบสนองของฟิล์มทินออกไซด์หนา 4 ชั้น ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ต่อเอทิลแอลกอฮอล์ที่ความเข้มข้นต่างๆ..........59

4.4.2 ทินออกไซด์โดปแพลทินัม (Pt- doped SnO_2)..........60

4.4.2.1 การตอบสนองต่อเอทิลแอลกอฮอล์ความเข้มข้น 10% ที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส..........60

4.4.2.2 การตอบสนองของฟิล์มทินออกไซด์โดปแพลทินัม หนา 4 ชั้น ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ต่อเอทิลแอลกอฮอล์ที่ความเข้มข้นต่างๆ..........61

4.5 การตอบสนองต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์..........63

4.5.1 ทินออกไซด์บริสุทธิ์..........63

4.5.2 ทินออกไซด์โดปแพลทินัม..........63

4.6 การหาค่าอัตราการจ่ายก๊าซ..........66

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง..........68

เอกสารอ้างอิง..........70

ประวัติผู้เขียน..........72

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

1.1 ตัวอย่างชนิดของเซนเซอร์และวัสดุที่ใช้ทำเซนเซอร์ 1

1.2 การประยุกต์ใช้งานทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ในหลายๆสถานที่
เพื่อใช้ในการตรวจจับก๊าซที่ต้องการชนิดต่างๆ 5

2.1 ชนิดของตัวแคทตะลิสท์ที่ใช้เติมในการทดสอบก๊าซชนิดต่างๆ 23

3.1 คุณสมบัติทางกายภาพของแพลทินัม 27

4.1 การเปรียบเทียบค่าตัวแปรทางไฟฟ้าที่คำนวณได้จากการวัดค่า V_R และ V_H 55

4.2 อัตราส่วนของเอทิลแอลกอฮอล์ : น้ำ DI (cc) ที่ความเข้มข้นต่างๆ.................................56

4.3 การเจือความเข้มข้นของก๊าซ CO...63

สารบัญรูป

รูปที่ หน้า

1.1 ตัวอย่างของเซนเซอร์แบบที่ใช้เซรามิกเป็นฐานรอง 2

2.1 แบบจำลองการเกิดประจุที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ อะตอมผู้ให้ (D) และอะตอมผู้รับ (A) สถานะผิวจะแสดงที่ความหนาแน่นของระดับพลังงาน N(E) 7

2.2 Surface double layers แบบต่างๆ 10

2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานของเซนเซอร์ที่อุณหภูมิ 800 ถึง 200 องศาเซลเซียส กับปริมาณ O_2 ที่ถูกดูดกลืน....................16

2.4 การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของทินออกไซด์ต่ออุณหภูมิที่บรรยากาศของก๊าซต่างๆ....17

2.5 โครงสร้างแถบพลังงานของทินออกไซด์ 18

2.6 โครงสร้างและแบบจำลองของสารกึ่งตัวนำ(กำแพงศักย์ที่เกิดจากการดูดกลืนออกซิเจน)......19

2.7 แบบจำลองกำแพงศักย์ที่ขอบเกรน 19

2.8 กำแพงศักย์ตามทางเดินกระแสในทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ (ผลึกมีขนาดน้อยกว่าสองเท่าของ Debye length) 20

2.9 การตรวจจับ C_2H_5OH ของทินออกไซด์ จะได้ CH_3COOH และ H_2O....................21

2.10 การตรวจจับ CO ของทินออกไซด์ จะได้ CO_2....................21

2.11 การตรวจจับ CH_4 ของทินออกไซด์ จะได้ CO_2 และ H_2O....................21

2.12 การตรวจจับ O_3 ของทินออกไซด์ จะได้ O_2....................22

2.13 การตรวจจับ NO_2 ของทินออกไซด์ จะได้ NO....................22

2.14 ปรากฏการณ์ที่ผิวสัมผัสเมื่อเติมตัวแคทตะลิสท์....................23

2.15 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายโซล-เจลทินออกไซด์ทั้งแบบบริสุทธิ์และ แบบโดปด้วยแพลทินัม 25

3.1 การกัดแบบแอนไอโซโทรปิก 26

3.2 โครงสร้างของไมโครฮีตเตอร์และตัววัดอุณหภูมิชนิดความต้านทาน 28

3.3 โครงสร้างวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าจากปรากฏการณ์ฮอลล์ 28

3.4 ตัวอย่างของไมโครฮีตเตอร์ ตัววัดอุณหภูมิชนิดความต้านทาน และโครงสร้างวัด คุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ได้จากการสร้าง....................29

3.5 ขั้นตอนในการเตรียมฟิล์มบางทินออกไซด์....................29

3.6 โครงสร้างของมาส์กตามลำดับตั้งแต่มาส์กที่ 1 ถึง 6....................30

3.7 ขั้นตอนในการสร้างทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ในแต่ละกระบวนการสร้าง....................33

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่ หน้า

3.8 โครงสร้างภาพตัดขวางของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ 40

4.1 ภาพตัดขวางของแพลทินัมที่ใช้เวลาสร้าง 30 นาที 43

4.2 ความหนาของแพลทินัมที่ใช้เวลาสร้างต่างๆ....................................43

4.3 ความต้านทานของ RTD ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ที่ ความหนาต่างๆหลังการซินเตอร์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส....................................44

4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานของ RTD ความหนา (■) 2500, (●) 3750 และ (▲) 5000 °A ตามลำดับต่ออุณหภูมิในช่วง 25 – 400 °C 44

4.5 อัตราการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานของ RTD ต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ ความหนาต่างๆ....................................45

4.6 ความต้านทานของไมโครฮีตเตอร์ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ที่ความหนาต่างๆ หลังการซินเตอร์ที่ 800 องศาเซลเซียส....................................46

4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างกำลังงานและอุณหภูมิของไมโครฮีตเตอร์ขนาด 100 ไมครอน ที่ความหนา (■) 2500, (●) 3750 และ (▲) 5000 °A ตามลำดับ....................................46

4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างกำลังงานและอุณหภูมิของไมโครฮีตเตอร์ขนาด 200 ไมครอน ที่ความหนา (■) 2500, (●) 3750 และ (▲) 5000 °A ตามลำดับ....................................46

4.9 ภาพถ่ายตัดขวางของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่ความหนา 6 ชั้น....................................47

4.10 ความสัมพันธ์ของความหนาต่อจำนวนชั้นในการเคลือบที่ความเร็ว 3000 รอบต่อนาที.......47

4.11 ผิวหน้าของฟิล์มบางทินออกไซด์หนา 4 ชั้น หลังการแอนนีลที่ (ก) 500, (ข) 600, (ค) 700 และ (ง) 800 องศาเซลเซียส ตามลำดับ 48

4.12 รอยแตกบนผิวหน้าของฟิล์มบางทินออกไซด์หลังการแอนนีลที่ 800 องศาเซลเซียส..........49

4.13 ผิวหน้าของฟิล์มบางทินออกไซด์โดปแพลทินัมหนา 4 ชั้น หลังการแอนนีลที่ (ก) 500, (ข) 600 และ (ค) 700 องศาเซลเซียส....................................49

4.14 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกฟิล์มบางทินออกไซด์ความหนา 2, 4 และ 8 ชั้น ด้วยเครื่อง XRD หลังการแอนนีลที่ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส ตามลำดับ....................................50

4.15 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกฟิล์มบางทินออกไซด์โดปแพลทินัมความหนา 4 ชั้น ด้วยเครื่อง XRD หลังการแอนนีลที่ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส ตามลำดับ..................51

4.16 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแผ่นซิลิคอนระนาบ (100) 52

4.17 (ก) การแพร่ของโฮลในสารกึ่งตัวนำชนิดพี

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่ หน้า

(ข) การแพร่ของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น...53

4.18 ลักษณะของชิ้นงานและวงจรที่ใช้หาค่าตัวสภาพความต้านทานของฟิล์มบางทินออกไซด์...54

4.19 ลักษณะของชิ้นงานและวงจรที่ใช้หาค่าความหนาแน่นประจุพาหะและค่าความคล่องตัว ของฟิล์มบางทินออกไซด์...54

4.20 แผนผังการเซ็ตอัพเครื่องมือที่ใช้ในการวัดการตอบสนองต่อเอทิลแอลกอฮอล์.................57

4.21 ความไวของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ต่อเอทิลแอลกอฮอล์ 10% ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส โครงสร้าง A...57

4.22 ความไวของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ต่อเอทิลแอลกอฮอล์ 10% ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส โครงสร้าง A...58

4.23 ความไวของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ต่อเอทิลแอลกอฮอล์ 10% ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โครงสร้าง A...58

4.24 ความไวการตอบสนองของฟิล์มหนา 4 ชั้น อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสต่อ เอทิลแอลกอฮอล์เข้มข้น (น้ำ DI บริสุทธิ์) 0, 0.1, 1 และ 10%: โครงสร้าง A, B, C และ D ตามลำดับ...59

4.25 ความไวของการตอบสนองต่อเอทิลแอลกอฮอล์ 10% ของฟิล์มทินออกไซด์ โดปแพลทินัมที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส โครงสร้าง A......................60

4.26 ความไวการตอบสนองของฟิล์มทินออกไซด์โดปแพลทินัม หนา 4 ชั้น ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสต่อเอทิลแอลกอฮอล์เข้มข้น (น้ำ DI บริสุทธิ์) 0, 0.1, 1 และ 10%: โครงสร้าง A, B, C และ D ตามลำดับ..61

4.27 เปรียบเทียบการตอบสนองต่อเอทิลแอลกอฮอล์ 10 % ของทินออกไซด์บริสุทธิ์กับ ทินออกไซด์โดปแพลทินัม ความหนา 4 ชั้น ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โครงสร้าง A, B, C และ D ตามลำดับ..62

4.28 เปรียบเทียบค่าความไวของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ต่อเอทิลแอลกอฮอล์ 10 % ที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส โครงสร้าง A.......................................62

4.29 เปรียบเทียบค่าเวลาการฟื้นตัวของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ต่อเอทิลแอลกอฮอล์ 10 % ที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส โครงสร้าง A...............................63

4.30 แผนผังการเซ็ตอัพเครื่องมือที่ใช้ในการวัดการตอบสนองต่อก๊าซ CO.............................64

4.31 การตอบสนองต่อก๊าซ CO ความเข้มข้น 500, 1000, 5000 และ 10000 ppm ของฟิล์ม

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่ หน้า

ทินออกไซด์บริสุทธิ์หนา 4 ชั้นที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส โครงสร้าง A...64

4.32 การตอบสนองต่อก๊าซ CO ความเข้มข้น 500, 1000, 5000 และ 10000 ppm ของฟิล์มทินออกไซด์โดปแพลทินัมหนา 4 ชั้น ที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส โครงสร้าง A……………………………………………………………………………65

4.33 เปรียบเทียบค่าความไวของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ต่อก๊าซ CO 1000 ppm ที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส……………………………………………..65

4.34 เปรียบเทียบเวลาการฟื้นตัวของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ต่อก๊าซ CO 1000 ppm ที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส……………………………………………….66

4.35 ผลของอัตราการจ่ายก๊าซที่มีผลต่อความไวของฟิล์มทินออกไซด์บริสุทธิ์……………......67

4.36 ผลของอัตราการจ่ายก๊าซที่มีผลต่อความไวของฟิล์มทินออกไซด์โดปแพลทินัม………...….67

รายการสัญลักษณ์

สัญลักษณ์	ความหมาย	หน่วย
E_V	พลังงานที่แถบวาเลนซ์	eV
E_i	พลังงานที่ระดับครึ่งของแถบพลังงาน	eV
E_F	แถบพลังงานที่ระดับเฟอร์มิที่สถานะผิว	eV
N(E)	ความหนาแน่นของแถบพลังงาน	cm^{-3}
E_S	กำแพงศักย์	eV
E_F	ระดับเฟอร์มิ	eV
E_D	ระดับผู้ให้	eV
E_C	ระดับต่ำสุดของแถบความนำ	eV
E_V	ระดับสูงสุดของแถบวาเลนซ์	eV
E_{CD}	ความลึกของระดับผู้ให้	eV
E_{CV}	ช่องว่างพลังงานระหว่าง E_C และ E_V	eV
N_S	ความหนาแน่นของประจุบนผิวต่อพื้นที่	m^{-2}
n_S	ความหนาแน่นของประจุบนผิวต่อปริมาตร	m^{-3}
N_D	ความหนาแน่นของอะตอมผู้ให้	m^{-3}
χ_0	ความหนาของชั้นปลอดประจุ	Angstrom
ψ_S	ศักดาที่ผิวเทียบกับเนื้อสาร	eV
μ	ความแตกต่างของพลังงานระหว่างแถบความนำและแถบเฟอร์มิ	eV
$[O_2^-] = N_S$	ความหนาแน่นประจุที่ผิว	$1/m^2$
E_{O_2}	ระดับพลังงานที่สัมพันธ์กันของ O_2^-/O_2	eV
W_0	ความกว้างของมาส์กต้นแบบ	μm
W_b	ความกว้างของไดอะแฟรมที่ต้องการ	μm
d	ความลึกของการกัด	μm
h	ความหนาของไดอะแฟรมที่ต้องการ	μm
Slope	อัตราการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานของ RTD ต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ	$\Omega/^\circ C$
R_i	ความต้านทานก่อนการเปลี่ยนอุณหภูมิ	Ω
R_f	ความต้านทานหลังการเปลี่ยนอุณหภูมิ	Ω

รายการสัญลักษณ์(ต่อ)

สัญลักษณ์	ความหมาย	หน่วย
T_i	อุณหภูมิก่อนการเปลี่ยนแปลง	^{o}C
T_f	อุณหภูมิหลังการเปลี่ยนแปลง	^{o}C
V_R	ศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้ว 43	Volt
V_H	ศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้ว 24	Volt
t	ความหนาของฟิล์มทินออกไซด์	cm
I	กระแสไฟฟ้า	mA
R_H	ค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์	cm^3/C
B	ความเข้มสนามแม่เหล็ก	Gauss
n	ความหนาแน่นประจุพาหะ	cm^{-3}
q	ประจุอิเล็กตรอน $1.6x10^{-19}$	Coulomb
μ_H	ค่าความคล่องตัวของประจุพาหะ	$cm^2/V\text{-}s$
S	ค่าความไว (Sensitivity) ในการตอบสนองต่อก๊าซ	%
R_G	ความต้านทานเมื่ออยู่ในบรรยากาศของก๊าซที่ใช้ทดสอบ	Ω
R_A	ความต้านทานเมื่ออยู่ในบรรยากาศปกติ	Ω

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

มนุษย์เราได้ให้ความสนใจกับการตรวจวัดปริมาณสารทั้งระหว่างขบวนการผลิตและเมื่อสิ้นสุดการผลิตกระบวนการเพื่อวิเคราะห์ ป้องกันอันตรายและควบคุมปริมาณสารที่จะเกิดขึ้น ไม่ว่าจะเป็นการวัดทางกายภาพ หรือทางเคมี การวัดทางกายภาพเช่นการวัดปริมาตร มวล เป็นต้น ในส่วนของตัวอย่างการวัดทางเคมีในปัจจุบันมีเครื่องมือต่างๆ เช่น การวัดค่าพีเอช ความเข้มข้น เป็นต้น ดังตารางที่ 1.1 เป็นตัวอย่างชนิดต่างๆของเซนเซอร์และวัสดุที่ใช้ทำเซนเซอร์

ตารางที่ 1.1 ตัวอย่างชนิดของเซนเซอร์และวัสดุที่ใช้ทำเซนเซอร์[1]

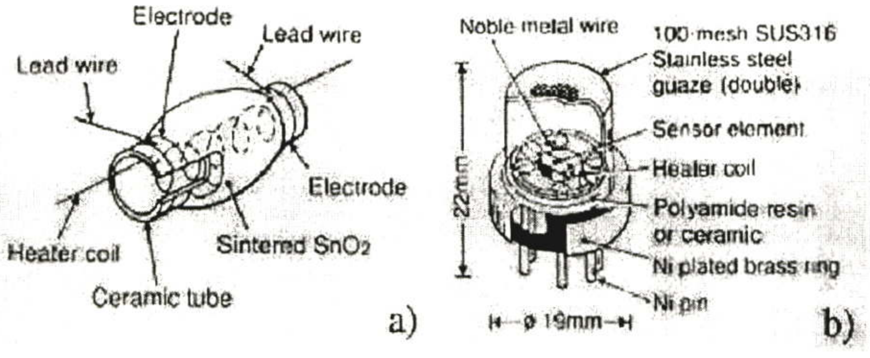
ชนิดเซนเซอร์	วัสดุเซนเซอร์	การทำงานของเซนเซอร์
อุณหภูมิ	$(Mn,Cu)(Mn,Co,Ni)_2O_4$, $CoAl_2O_4$,$NiAl_2O_4$, $BaTiO_3$, VO_2,$(Mn,Zn)Fe_2O_4$	NTC Thermister PTC Thermister Temperature switch
ความชื้น	$MgCr_2O_4$-TiO_2,V_2O_5,-TiO_2, $ZnCr_2O_4$-$LiZnVO_4$,Al_2O_3, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ZrO_2-MgO	ความนำไฟฟ้า
ก๊าซ	SnO_2,ZnO,γ-FeO_3, α-FeO_3,TiO_2,MgO CoO-MgO,ZrO_2-CaO	ความนำไฟฟ้า
ไอออน	PbS-Ag_2S,CdS-AgS CuS-Ag_2S	ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโตรด
ระยะทาง-ความเร็ว	$Pb(Zr,Ti)O_3$	เพียโซอิเล็กตริก
แสง	$PbTiO_3$,$LiTaO_3$ $LiNbO_3$,$Pb(Zr,Ti)O_3$ CaF_2,LiB_4O_7	Pyroelectricity Infrared detection Thermoluminescense

ในประเทศไทยเองในส่วนของโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ อาคารสิ่งปลูกสร้างจำนวนมากยังคงละเลยการใช้งานเซนเซอร์เหล่านี้เนื่องจากขาดความเข้าใจในการใช้งานที่ถูกต้องและราคาค่อนข้างสูง อีกทั้งยังต้องนำเข้าจากต่างประเทศแทบทั้งสิ้น ดังจะได้ยินข่าวการระเบิดหรือไฟไหม้เนื่องจากก๊าซติดไฟรั่ว หรือเสียชีวิตเนื่องจากก๊าซพิษสะสมในห้องมากเกินไป แม้กระทั่งในส่วนของกรมตำรวจเองก็ยังต้องสั่งซื้อเครื่องวัดระดับแอลกอฮอล์จากต่างประเทศเข้ามา

ดังนั้นผู้ทำวิทยานิพนธ์จึงได้ทำวิจัยในส่วนของการออกแบบและสร้างก๊าซเซนเซอร์จากสารละลายโซล-เจลทินออกไซด์ โดยใช้เทคโนโลยีซิลิคอนเพื่อให้สามารถสร้างไมโครฮีตเตอร์และตัววัดอุณหภูมิชนิดความต้านทานลงบนชิพเดียวกันได้ ทำให้อุปกรณ์ที่มีขนาดเล็ก ราคาไม่แพง อีกทั้งยังสามารถใช้งานนอกห้องทดลองได้จริง

โดยปกติโลหะออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์มาตรฐานจะประกอบด้วยฟิล์มโลหะออกไซด์ของวัสดุจำพวก ทิน, ซิงค์, เหล็ก หรือ เซอร์โคเนียม ซึ่งถูกทำให้ร้อน 200-300 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาของก๊าซที่อยู่ล้อมรอบกับออกซิเจนที่อยู่บนพื้นผิวของฟิล์มเป็นสาเหตุให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพความต้านทานของฟิล์ม อย่างไรก็ตามก๊าซเซนเซอร์เหล่านี้สามารถทำปฏิกิริยากับก๊าซได้หลายชนิด จึงยังคงไม่เหมาะต่อการใช้งานในการจำแนกชนิดของก๊าซ ทำให้การใช้งานจะเน้นไปที่การวัดค่าความเข้มข้นของก๊าซที่รู้ชนิดเพียงชนิดใดชนิดหนึ่งเท่านั้น จึงจะสามารถบอกได้อย่างถูกต้อง

ในระยะแรกอุปกรณ์ในการตรวจวัดไม่ได้ถูกสร้างบนฐานรองซิลิคอน เริ่มจากการอัดขึ้นรูปสารให้เป็นก้อนโดยมีสายไฟอยู่ข้างใน ซึ่งจะมีผลทำให้อุปกรณ์มีขนาดใหญ่ ราคาต่ออุปกรณ์สูง ดังรูปที่ 1.1 [2]



รูปที่ 1.1 ตัวอย่างของเซนเซอร์แบบที่ใช้เซรามิกเป็นฐานรอง

ต่อมาก็ใช้วิธีการสปัตเตอริงทำให้สามารถใช้ได้กับเทคโนโลยีซิลิคอน ซึ่งทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็กและปริมาณต่อครั้งมาก ทำให้ราคาอุปกรณ์ต่อตัวถูกลง อีกทั้งยังสามารถรวมวงจรอิเล็กทรอนิกส์อื่นๆลงบนชิพได้เลย ปัจจุบันได้หันมาใช้โลหะออกไซด์ที่อยู่ในรูปของสารละลาย

โซล-เจล ซึ่งมีความได้เปรียบตรงที่สามารถควบคุมความสม่ำเสมอของเนื้อฟิล์ม ความเข้มข้นและปริมาณสารเจือได้ง่าย อัตราการสร้างมากกว่า ต้นทุนการผลิตต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการที่ผ่านมา

1.2 ทินออกไซด์ (SnO_2)

ทินออกไซด์ถูกใช้เป็นวัสดุพื้นฐานในการทำอุปกรณ์แบบต่างๆของการตรวจวัดก๊าซ ทินออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ความกว้างของแถบพลังงาน (Eg) $\approx$ 3.6 eV มีโครงสร้างแบบ tetragonal ค่าสภาพความนำไฟฟ้าของทินออกไซด์เป็นผลมาจากช่องว่างในอะตอมออกซิเจน ซึ่งจะทำตัวเป็นอะตอมผู้ให้

ในปีค.ศ.1968 ทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ถูกสร้างขึ้นเพื่อตรวจจับ LPG (Liquefied Petroleum Gas) ซึ่งคือก๊าซหุงต้มทั่วไปจำพวก โพรเพน บิวเทน เป็นต้น ต่อมาได้พัฒนาเพื่อใช้ตรวจจับก๊าซชนิดอื่นด้วย เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO), แอลกอฮอล์ (C_2H_5OH), ไนตรัส (NO_2), ไฮโดรเจนซัลไฟล์ (H_2S) และไฮโดรเจน (H_2) เป็นต้น

สำหรับกระบวนการพื้นฐานของการเตรียมฟิล์มโดยวิธีการของโซล-เจล จะเริ่มจากการเตรียมสารละลายตั้งต้นที่จะกลายเป็นเจล (Gel-precursor solution) หรือเรียกโดยย่อว่า โซล (Sol) และใช้เทคนิคสปินนิงโคทติง (Spinning coating) เพื่อใช้ในการเคลือบฟิล์มลงบนฐานรอง เปลี่ยนโซลที่เคลือบบนผิวให้กลายเป็น เจล (Gel) และกลายเป็นฟิล์มทินออกไซด์ด้วยกระบวนการให้ความร้อน 3 ขั้นตอน คือ การทำให้แห้ง (Drying) อบที่อุณหภูมิประมาณ 120 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้น จากนั้นทำพรี-แอนนีล (Pre-annealing) ที่ 400 องศาเซลเซียส และขั้นตอนสุดท้ายคือการแอนนีลฟิล์ม (Film annealing) ที่อุณหภูมิประมาณ 500-700 องศาเซลเซียส เพื่อทำให้เกิดโครงสร้างโพลีคริสตัล [3]

1.2.1 ข้อดีของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์

1. มีอายุการใช้งานนาน
2. มีความน่าเชื่อถือสูง
3. ต้านทานต่อการกัดกร่อนของก๊าซได้ดี
4. ต้นทุนต่ำ ขนาดเล็กและควบคุมได้ง่าย
5. ดูแลรักษาง่าย

1.2.2 ข้อเสียของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์

1. แยกชนิดของก๊าซได้ไม่ดี
2. มีความแตกต่างทางสมรรถนะของชิพแต่ละตัว
3. มีการเปลี่ยนแปลงต่ออุณหภูมิและความชื้นภายนอก
4. ใช้กำลังงานสูง เมื่อเทียบกับเซลไฟฟ้าเคมี

1.3 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย

การวิจัยนี้ได้ทำการออกแบบและสร้างไมโครฮีตเตอร์และตัววัดอุณหภูมิชนิดความต้านทาน (Resistance temperature detector RTD) จากโลหะแพลทินัมบนฐานรองซิลิคอนไดอะแฟรมหนาประมาณ 60 ไมครอน จากนั้นออกแบบและสร้างโครงสร้างแบบต่างๆเพื่อวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางทินออกไซด์ สุดท้ายได้ทำการสร้างฟิล์มบางทินออกไซด์จากสารละลายโซล-เจลทินออกไซด์ โดยหาเงื่อนไขจากความหนาและอุณหภูมิในการเผาค่าต่างๆ แล้วนำไปวัดการตอบสนองต่อก๊าซโดยมีวัตถุประสงค์ของการวิจัยดังนี้

1.3.1 ศึกษาคุณสมบัติของไมโครฮีตเตอร์และตัววัดอุณหภูมิชนิดความต้านทานที่สร้างจากโลหะแพลทินัมบนฐานรองซิลิคอนไดอะแฟรม

1.3.2 ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่เตรียมจากเทคนิคโซล-เจล

1.3.2.1 โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-rays diffraction XRD) เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มที่ได้จากการแอนนีลที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส

1.3.2.2 ศึกษารูปร่างของผลึกด้วยกล้องจุลทรรศ์แบบสแกนนิง (Scanning electron microscope SEM)

1.3.2.3 หาค่าความหนาของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่ได้จากการเตรียมแบบเทคนิคโซล-เจล ที่จำนวนรอบในการเคลือบต่างๆด้วยกล้องจุลทรรศ์แบบสแกนนิง (Scanning electron microscopy SEM)

1.3.3 ศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางทินออกไซด์ โดยทำการทดลองวัดหาค่าสภาพความต้านทาน (Resistivity ρ), ค่าความคล่องตัวของประจุพาหะ (carrier mobility μ), ค่าความหนาแน่นของประจุพาหะ (carrier concentration n) และชนิดของประจุพาหะ

1.3.4 ศึกษาการตอบสนองต่อก๊าซที่ความหนาของฟิล์ม ความเข้มข้นของก๊าซและอุณหภูมิใช้งานในค่าต่างๆกัน โดยก๊าซที่ใช้ในการทดสอบมี 2 ชนิดคือ เอทิลแอลกอฮอล์ และคาร์บอนมอนอกไซด์

1.4 การประยุกต์ใช้งาน

ทินออกไซด์ถูกผลิตขึ้นมาใช้งานอย่างแพร่หลายในหลายๆลักษณะ แต่ในที่นี้เราจะเน้นถึงการประยุกต์ใช้งานในด้านการตรวจจับก๊าซ ซึ่งสามารถตรวจวัดความเข้มข้นของก๊าซได้หลายชนิดในสถานที่ต่างๆ ดังตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 การประยุกต์ใช้งานทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ในหลายๆสถานที่เพื่อใช้ในการตรวจจับก๊าซที่ต้องการชนิดต่างๆ [4]

การตรวจสอบ	สถานที่		
	บ้าน, ออฟฟิต, โรงพยาบาล, โรงแรม	การขนส่งทางทะเล, อากาศ	โรงงานอุตสาหกรรม
ก๊าซติดไฟ	มีเทน, โพรเพน	ก๊าซต่างๆ	ก๊าซต่างๆ
ก๊าซพิษ	CO	CO ในห้องพักหรือห้องทำงาน	ก๊าซมอนิเตอร์ซิสเต็มสำหรับ CO/แอมโมเนีย/H_2S/ฟรีออน เป็นต้น
แอลกอฮอล์	ตรวจวัดแอลกอฮอล์จากลมหายใจ	ระบบเผาไหม้ของเครื่องยนต์	ควบคุมการหมักในสุรา หรือ เบียร์
ไอสารอินทรีย์	ไอจากเตาอบไมโครเวฟ	-	ตรวจจับไอสารอินทรีย์
มลภาวะทางอากาศ	ควบคุมพัดลมระบายอากาศ	ควบคุมพัดลมระบายอากาศ	ควบคุมพัดลมระบายอากาศ
ก๊าซที่ถูกระบายทิ้ง	อุปกรณ์เซฟตีสำหรับก๊าซที่ถูกใช้งาน	ตรวจสอบการเผาไหม้	ตรวจสอบการเผาไหม้
ควัน (CO)	ตรวจสอบไฟไหม้	ตรวจสอบไฟไหม้	ตรวจสอบไฟไหม้

บทที่ 2
ทฤษฎี

2.1 ปฏิกิริยาของการดูดซับก๊าซที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ

2.1.1 สถานะพื้นผิว (Surface state) ในการตรวจจับทางเคมี [5]

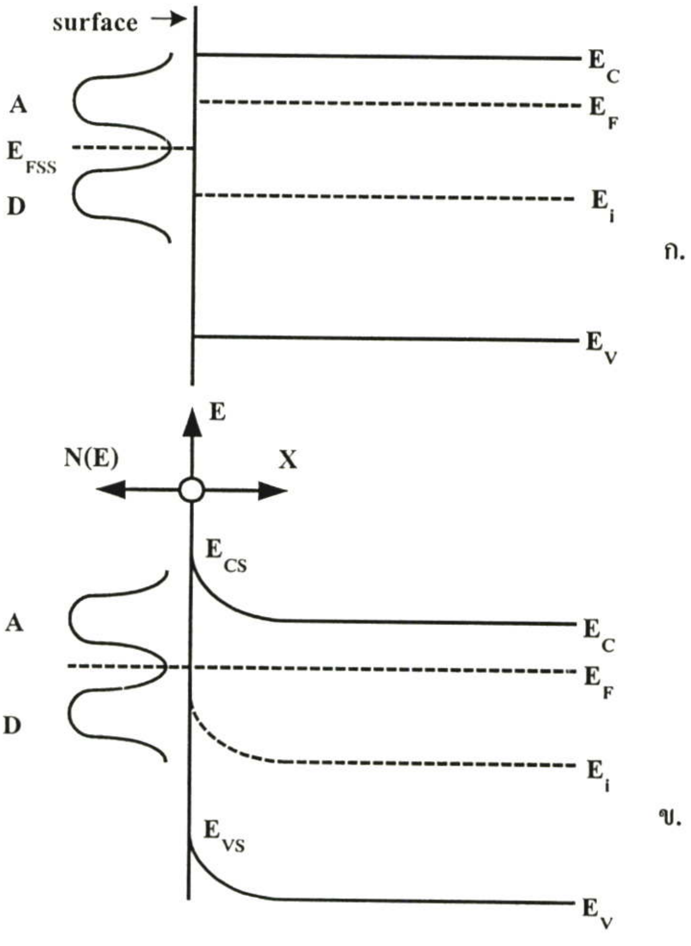
โลหะเซนเซอร์ส่วนใหญ่จะเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น เราจะเน้นถึงสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นและปฏิกิริยาที่เกิดบนผิวสัมผัสของสาร ส่วนสารกึ่งตัวนำชนิดพีจะไม่ค่อยเสถียรเท่าชนิดเอ็นเพราะเมื่อเกิดปฏิกิริยากับก๊าซรอบๆทำให้คุณสมบัติของสารเปลี่ยนไปอย่างถาวร

ที่ผิวสัมผัสของเนื้อสาร อะตอมจะมีพันธะขาดไป 1 หรือ 2 อะตอม ทำให้เกิดเป็นพันธะแขนห้อย (Dangling bonds) ซึ่งจะไม่มีการชดเชยของส่วนที่หายไปและจะไม่มีการรวมกับอะตอมรอบข้างได้

โลหะออกไซด์ที่เราศึกษาคือทินออกไซด์ ไอออนลบและไอออนบวกมีพันธะอย่างหลวมๆ ประจุบวกของ Sn^{+} ไอออนจะมีประจุลบ O^{-} ไอออนล้อมรอบอยู่ เมื่อมีปริมาณไอออนลบรอบๆตัวมันน้อย ไอออนบวกจะสามารถเกิดปฏิกิริยากับอิเล็กตรอน ดังนั้นการจัดเรียงของแถบนำในกรณีนี้จะมีพลังงานต่ำกว่าแถบความนำจริงและสามารถดึงอิเล็กตรอนจากเนื้อสารได้ อีกทั้งยังสามารถสร้างพันธะกับด่างที่มีอนุมูล OH^{-} ซึ่งมีอิเล็กตรอนอิสระมาให้ในการเกิดพันธะ ทำให้เหมือนกับว่าว่าที่ผิวมีเฉพาะไอออนลบ มีผลให้แถบพลังงานของประจุลบมีค่าสูงกว่าแถบวาเลนซ์ที่เป็นจริง ไอออนเหล่านี้มันสามารถดึงโฮล หรือให้อิเล็กตรอนแก่เนื้อสาร แต่ในกรณีโมเลกุลของกรด ที่มีอนุมูล H^{+} อิเล็กตรอนอิสระจะไม่สามารถอยู่ในชั้นสถานะผิวได้ ลักษณะการจัดเรียงตัวถูกอธิบายโดยแบบจำลองของ Madelung เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิต่ำ เนื้อสารจะถูกปกคลุมด้วยไอน้ำที่มีอนุมูล OH^{-} จับกับไอออนบวกที่พื้นผิว และ H^{+} จะอยู่บริเวณที่มีไอออนลบ อิทธิพลของน้ำในการจับก๊าซทำให้เกิดความไม่ชัดเจน ถึงแม้เราได้ตั้งข้อสังเกตว่าโลหะออกไซด์เซนเซอร์ต่างๆตอบสนองในความชื้นสูงๆ ในขณะที่อุณหภูมิสูง น้ำที่ถูกดูดซับสามารถถูกขับออกจากบริเวณที่เกิดปฏิกิริยากับก๊าซเบสหรือกรดกับอะตอมผู้ให้หรือผู้รับก็ได้

เหตุผลดังกล่าวจะสามารถอธิบายได้จากแถบพลังงานที่อยู่ในเทอมของสถานะผิว "Surface states" ซึ่งจะมีทั้งสถานะผู้ให้และสถานะผู้รับของอะตอมที่ผิว ดังรูปที่ 2.1 แบบจำลองแถบพลังงานที่ผิว E_C คือพลังงานที่แถบความนำ E_V คือพลังงานที่แถบวาเลนซ์ E_i เป็นพลังงานที่ระดับครึ่งของแถบพลังงานและ E_F คือแถบพลังงานที่ระดับเฟอร์มิที่สถานะผิว สามารถเขียนได้ว่า ความหนาแน่นของแถบพลังงาน N(E) ซึ่งเป็นฟังก์ชันของ E มีเหตุผลหลายข้อที่สนับสนุนเช่น ที่ชั้นของผิวที่มีอยู่หลายชั้นที่แสงสามารถทะลุผ่านผลึกได้ โดยที่แต่ละชั้นจะมีระดับพลังงานไม่เท่ากัน ดังนั้นจึงแสดงแถบพลังงาน 2 ระดับที่อยู่ภายในสถานะผู้รับในเทอมของ A ที่เชื่อมโยงกับไอออน โดยรูปที่ 2.1(ก)

เป็นแบบจำลองของแถบพลังงาน ถ้าไม่มีการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างสถานะพื้นผิว และสารกึ่งตัวนำ "flat bands" เราสังเกตว่าอย่างไรก็ตาม ในกรณีนี้พลังงานเฟอร์มิของสารกึ่งตัวนำไม่มีความจำเป็นจะมีความสัมพันธ์ต่อพลังงานเฟอร์มิของสถานะพื้นผิว (เราใช้ E_{Fss} เพื่ออธิบายการกระทำของพลังงานเฟอร์มิ) ในรูปที่ 2.1(ข) เราแสดงถึงกรณีสมดุล อิเล็กตรอนถูกเคลื่อนย้ายจากบริเวณ E_F สูงใกล้บริเวณพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำไปสู่บริเวณ E_F ต่ำ ในสถานะพื้นผิว การแบ่งแยกประจุนำไปสู่ความต่างศักย์ 2 ชั้น ในตัวอย่างนี้ การเพิ่มของระดับพลังงานที่พื้นผิว(รวมระดับ E_{CS} และ E_{VS} ที่ผิว) เมื่อความต่างศักย์ของ 2 ชั้นมีประสิทธิภาพทำให้ E_F คงที่ตลอดระบบ เรามีความสมดุล(ฟังก์ชันเฟอร์มิอธิบายถึงการไม่ว่างของทุกระดับพลังงาน) การเคลื่อนย้ายของแถบ ใกล้พื้นผิวเรียกว่า "การหักเหของแถบ"



รูปที่ 2.1 แบบจำลองการเกิดประจุที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ อะตอมผู้ให้(D) และอะตอมผู้รับ(A) สถานะผิวจะแสดงที่ความหนาแน่นของระดับพลังงาน N(E)

ก. ในกรณีที่ไม่มีการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างสารกึ่งตัวนำและสถานะผิว

ข. ในกรณีที่อิเล็กตรอนจากผิวของสารกึ่งตัวนำเคลื่อนที่ไปยังสถานะผิวจนถึงสมดุล

รูปแบบของฟังก์ชันการกระจายเฟอร์มิเป็นแบบเอ็กซ์โปเนนเชียล ซึ่งขึ้นอยู่กับการพยายามให้เกิดความไม่ว่างของ E_F พลังงานเฟอร์มิจะถูกประมาณที่ครึ่งหนึ่งระหว่างกลุ่มผู้ให้และกลุ่มผู้รับดังแสดงในรูปที่ 2.1 ถ้ามีเพียง 1 ระดับพลังงาน ในทำนองเดียวกันพลังงานเฟอร์มิจะเข้าสู่ระดับที่สมดุล อาจกล่าวได้ว่า เมื่อเข้าสู่สมดุลจะเกิดการโค้งงอของแถบพลังงาน (band bending)

ที่น่าสนใจสำหรับเราคือ การวิเคราะห์สารที่สามารถถูกดูดซับและแบ่งแยกสถานะผิว มันจะฉีดอิเล็กตรอนเข้าไปในสารกึ่งตัวนำ(ลดออกซิเจน) หรือรับอิเล็กตรอนจากสารกึ่งตัวนำ(เพิ่มออกซิเจน) เช่น ไฮโดรเจนเมื่อถูกดูดกลืนจะฉีดอิเล็กตรอนเข้าไปสารกึ่งตัวนำและจะได้เป็น H^+ ส่วนออกซิเจนเมื่อถูกดูดกลืนจะจับอิเล็กตรอนจากสารกึ่งตัวนำและได้เป็น O^- การอธิบายทางคณิตศาสตร์จะอธิบายได้เหมือนกรณีของสถานะผิว เราใช้เทอมของสถานะผิวเพื่ออธิบายระดับพลังงานพื้นผิวต่อชนิดของการดูดกลืน ตัวอย่างของการพิจารณาก็คือ CO เคลื่อนเข้าสู่ผิวทำปฏิกิริยากับโลหะออกไซด์ดังสมการ (2.1) เมื่อ O^{2-} เปลี่ยนไปเป็นสถานะก๊าซ

$$CO + M^{2+} + O^{2-} \rightarrow CO_2 + M^{2+} + 2e^- \tag{2.1}$$

ไอออนบวกโลหะ M ทางด้านซ้ายเป็นสารที่ไม่สามารถระเหยได้โดยง่ายหรือไม่แพร่เข้าไปในเนื้อสาร มันจะมีประจุเกิดขึ้นและถูกส่งไปยังสารกึ่งตัวนำและเกิดพฤติกรรมที่สถานะผิวอีกครั้ง

กระแสไฟฟ้าในรูปแบบชั้นคู่ (Double layer) มีรูปแบบดังแสดงในรูป 2.1(ข) มีอยู่ 3 แบบ เราจะอธิบายกรณีเหล่านี้ด้วยรูปแบบง่ายๆของการดูดซับของสถานะพื้นผิว สมมุติให้มีเพียง 1 ระดับชั้นพลังงาน

แบบที่ 1 ถ้าอิเล็กตรอนถูกฉีดเข้าไปในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นจะเกิดชั้นสะสมประจุดังรูปที่ 2.2(ก) เกิดชั้นคู่ระหว่างสถานะผิวที่เป็นประจุบวกและอิเล็กตรอนที่ถูกฉีดเข้าไป เพราะว่าอิเล็กตรอนที่ถูกฉีดมีการเคลื่อนที่จนมาปิดทับผิวและผลทางไฟฟ้าจากชั้นคู่จะไม่ลึก จะมีขนาดเพียงไม่กี่อังสตรอมเข้าไปในสารกึ่งตัวนำ ระดับพลังงานเฟอร์มิที่พื้นผิวเปลี่ยนไปเป็น $d\psi$ โดย ψ คือความต่างศักย์ของชั้นคู่ ในรูปที่ 2.2(ก) ระยะห่างระหว่างชั้นประจุ d มีความสัมพันธ์กับค่าเก็บประจุ (C) ของชั้นคู่ (Faradays/unit area) ดังสมการ (2.2)

$$C = q(dN)/(d\psi) = \varepsilon_r \varepsilon_0 / d \tag{2.2}$$

N คือความหนาแน่นประจุที่สถานะผิวต่อพื้นที่

ε_r คือค่าคงที่ไดอิเล็กตริก

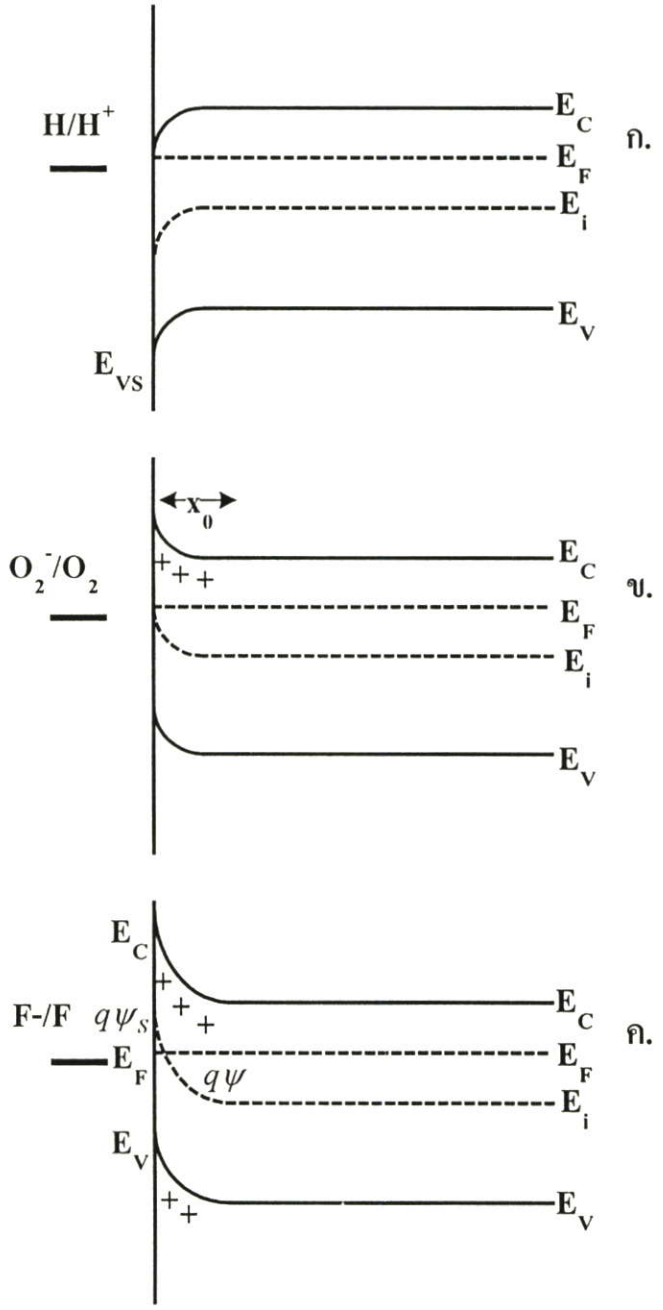
ε_0 คือ permittivity ของสุญญากาศ

ในกรณีชั้นสะสม ค่า d จะมีค่าน้อย จากสมการจะได้ N ที่มีค่ามาก การเคลื่อนย้ายประจุเข้าไปในสารกึ่งตัวนำจะดำเนินไปจนสมดุลที่พลังงานเฟอร์มิของสารกึ่งตัวนำ อธิบายการว่างของสถานะผิว ชั้นสะสมจะเกิดบนบนสารกึ่งตัวนำชนิดพี เมื่อโฮลถูกฉีดเข้าไปในแถบวาเลนซ์ (อิเล็กตรอนถูกดึงจากชั้นแถบวาเลนซ์โดยผู้ให้ที่มีค่าสูง) ชั้นสะสมจะเกิดขึ้นระหว่างสถานะผิวที่มีประจุลบกับโฮลที่อยู่ในแถบวาเลนซ์

แบบที่ 2 ถ้าอิเล็กตรอนถูกดึงจากแถบความนำของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น โดยสถานะผิวที่เป็นตัวรับประจุที่ไม่แข็งแรงมากนักบริเวณปลอดประจุจะเกิดขึ้นที่พื้นผิว โดยแสดงดังรูป 2.2(ข) โดยชั้นคู่(double layer) ที่เกิดขึ้นระหว่างชั้นพื้นผิวประจุลบและไอออนผู้ให้ประจุบวก(เคลื่อนที่ไม่ได้) ในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น การดึงอิเล็กตรอนจะดำเนินไปจนกระทั่งถึงพลังงานเฟอร์มิในสารกึ่งตัวนำซึ่งเป็นสถานะผิวของวัสดุตรวจจับ โดยทั่วไปประจุนี้จะมีค่าๆหนึ่งในชั้นคู่ อย่างไรก็ตาม ในสารกึ่งตัวนำประจุจะมาจากไอออนตัวให้ซึ่งจะมีปริมาณจำกัด การกำหนดจำนวนประจุจะแสดงถึงความหนาของชั้นคู่ที่ขยายเข้าไปในสารกึ่งตัวนำ ในขณะเดียวกันจากสมการที่ 2.2 ค่า d จะมีค่ามาก กรณีในเขตปลอดประจุ ความหนาแน่นของประจุของสถานะผิวจะต่ำอยู่ในช่วง 0.001 ของชั้นเดี่ยว (monolayer) สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิดพีบริเวณปลอดประจุเพิ่มขึ้น เมื่อโฮลถูกดึงมาจากแถบวาเลนซ์ โดยอะตอมสถานะผิวผู้ให้ออกจากชั้นคู่ระหว่างประจุลบของไอออนผู้รับใกล้ๆผิวและประจุบวกที่สถานะผิว

แบบที่ 3 ของชั้นผิวซึ่งมีความน่าสนใจน้อยในด้านของการตรวจจับก๊าซ ยกเว้นในกรณีของชิ้นงาน FET-based คือชั้นกลับ (Inversion layer) ในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ชั้นเปลี่ยนถูกสร้างเมื่อเกิดการออกซิไดซ์อย่างรุนแรงที่บนผิว ในรูปที่ 2.2(ค) เราให้ฟลูออรีนเป็นตัวออกซิไดซ์ ถ้าสถานะผิวมีระดับพลังงานใกล้กับแถบวาเลนซ์ จะทำให้พลังงานเฟอร์มิเข้าใกล้ระดับพลังงานของสถานะผิว เพื่อให้เกิดความสมดุล พลังงานเฟอร์มิที่ผิวต้องใกล้กับแถบวาเลนซ์ ถ้าพลังงานเฟอร์มิอยู่ใกล้แถบวาเลนซ์มากกว่าแถบความนำ ความเข้มข้นของโฮลจะปรากฏออกมา ขณะที่อะตอมตัวรับที่สถานะผิวจะมีค่าต่ำในแบบจำลอง ซึ่งแสดงว่าเกิดการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวาเลนซ์ แสดงไว้ในรูปที่ 2.2(ค) ที่ผิวจะเกิดการเปลี่ยน วัสดุชนิดเอ็นจะเป็นชนิดพี

ส่วนที่สำคัญที่สุดของพื้นผิวในก๊าซเซนเซอร์ คือชั้นปลอดประจุ (Depletion layer) ส่วนของการวิเคราะห์ในกรณีใช้สถานะผิวง่ายๆ ตัวอย่างเช่นโมเลกุลของออกซิเจนจะเป็นตัวรับบนสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ซึ่งสมการ (2.1) หลีกเลี่ยงการแตกตัวที่ยุ่งยากของออกซิเจน (ในส่วนพลังงานเคมี) เราจะสมมุติเพียง 1 ระดับชั้นพลังงานสำหรับสถานะผิวและสมมุติความเข้มของสารเจือไม่ขึ้นอยู่กับระยะทาง พิจารณาเฉพาะผลของการดูดกลืนก๊าซต่อการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของสารกึ่งตัวนำ โดย ψ แสดงถึงศักดาที่สัมพันธ์กับพลังงานศักย์ในเนื้อสาร สถานะผิวที่แสดงโดยรูปแบบง่ายๆที่ ชั้นเพียง 1 ชั้น ถ้ามีการยึดเหนี่ยวที่ชั้นนี้ ที่ว่างจะเกิด Reducing agent เช่น O_2^- แต่ถ้าไม่มีการยึดเหนี่ยวในชั้นนี้ บริเวณที่ว่างจะเกิด oxidizing agent เช่น O_2



รูปที่ 2.2 Surface double layers แบบต่างๆ

(ก) ชั้นสะสม เมื่อที่ผิวมีสภาพทางไฟฟ้าเป็นบวก อิเล็กตรอนจะถูกฉีดเข้าไปในแถบความนำ โดยปล่อยให้บริเวณผิวมีประจุบวกและเนื้อสารกึ่งตัวนำจะมีประจุลบ

(ข) ชั้นปลอดประจุพาหะ เมื่ออิเล็กตรอนที่แถบความนำถูกยึดไว้ที่ผิว ถูกชดเชยด้วยประจุบวกบริเวณผิวของสารกึ่งตัวนำ

(ค) ชั้นกลับ เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนถูกยึดไว้ในปริมาณมากๆ ซึ่งแสดงว่ามีการดึงอิเล็กตรอนจากทั้งแถบความนำและแถบวาเลนซ์

2.1.2 การดูดกลืนออกซิเจน

แบบจำลองของแถบพลังงานที่ผิวสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นดังรูป 2.2(ข) ในการดูดกลืน O_2^- แสดงถึงกรณีสมดุลที่ซึ่งชั้นคู่ได้เกิดขึ้นจากพลังงานเฟอร์มิที่พื้นผิวขึ้นไปจนถึงตำแหน่งอัตราส่วน O_2^-/O_2 ได้อธิบายโดยพลังงานเฟอร์มิ เพราะว่าฟังก์ชันการกระจายของพลังงานเฟอร์มิที่สมดุลจะมีค่าใกล้กับระดับพลังงานของสถานะผิว เมื่อออกซิเจนถูกดูดกลืนชั้นคู่จะเกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นพร้อมกับที่ชั้นลบจะดูดกลืนออกซิเจนและประจุบวกจะเป็นผู้ให้ในเนื้อสาร ซึ่งจะให้อิเล็กตรอน ประจุรวมในชั้นปลอดประจุพาหะจะสมดุลกับประจุที่ดูดกลืนออกซิเจน เราจะได้

$$N_S = N_D \chi_0 \tag{2.3}$$

N_S คือ ความหนาแน่นของประจุที่ผิวต่อพื้นที่ $(1/m^2)$

N_D คือ ความหนาแน่นของประจุผู้ให้ $(1/m^3)$

χ_0 คือ ความหนาของบริเวณเขตปลอดประจุพาหะ (m)

ซึ่งพิจารณาได้โดยใช้สมการ Poison's equation พิสูจน์ใน 1 มิติ

$$d^2\psi / dx^2 = -qN_D / \varepsilon_r \varepsilon_0 \tag{2.4}$$

ψ คือ ศักดาที่เทียบกับเนื้อสารในรูปที่ 2.2 ในกรณีของชั้นปลอดประจุพาหะ เราให้ $\psi = 0$ ที่ตำแหน่ง $\chi = \chi_0$ (ในเนื้อสาร) การลดลงของ ψ ที่ตำแหน่ง ψ_S ซึ่งอยู่ที่ผิว เราจะได้

$$\psi = -(qN_D / 2\varepsilon_r \varepsilon_0)(\chi_0 - \chi)^2 \tag{2.5}$$

ใช้เงื่อนไขรอยต่อ $\psi = 0$ และ $d\psi/dx = 0$ ที่ $x = x_0$ ดังนั้นที่ผิว $(x = 0)$ เราได้

$$\psi_s = -qN_D \chi_0^2 / 2\varepsilon_r \varepsilon_0 \tag{2.6}$$

จากสมการที่ (2.3) และ (2.6) เราจะได้

$$\psi_s = -qN_S^2 / 2\varepsilon_r \varepsilon_0 N_D \tag{2.7}$$

ให้กำแพงศักย์คือฟังก์ชันความหนาแน่นของออกซิเจนที่ถูกดูดกลืน สมการ (2.6) และ (2.7) ฟอร์มตัวอยู่ในรูปสมการช็อตกี (Schottky equation) n_S คือความหนาแน่นประจุพาหะที่ผิวต่อปริมาตร (m^{-3}) กำหนดโดย Boltzmand factor คือ

$$n_S = N_D \exp(q\psi_S / kT) \tag{2.8}$$

จากคำอธิบายข้างบน ออกซิเจนจะถูกดูดกลืนจนมีค่าสมดุล นั่นคือระดับพลังงานของออกซิเจนเข้าใกล้กับพลังงานเฟอร์มิ พลังงานเฟอร์มิจะอธิบายถึงการยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนบนระดับ O_2/O_2^- ที่ระดับพลังงาน E_{O_2} เนื่องจากความหนาแน่นของ O_2 ซึ่งก็คือความหนาแน่นของออกซิเจนที่ถูกดูดกลืน โดยความหนาแน่นนี้จะมีค่าคงที่ภายใต้เงื่อนไขว่า อุณหภูมิและความดันของออกซิเจนคงที่ จากสมการเฟอร์มิ

$$[O_2^-]/[O_2] = \exp[-(E_F - E_{O_2})/kT\} \tag{2.9}$$

เมื่อ $[O_2^-] = N_S$ คือความหนาแน่นประจุที่ผิว

E_{O_2} คือระดับพลังงานที่สัมพันธ์กันของ O_2^-/O_2 (รูป2.2ข)

จากสมการ (2.2) และ (2.9) เราได้แสดงความหมายของ χ_0 ซึ่งก็คือความหนาของชั้นปลอดประจุพาหะที่ผิว เราสามารถหาค่าการเปลี่ยนแปลงค่าความนำเพราะชั้นนี้ปลอดประจุพาหะ ความนำของฟิล์มบางจะขึ้นอยู่กับค่าสภาพความนำไฟฟ้า σ ความหนา t ความยาว Lและ ความกว้าง W มีค่าดังสมการ

$$G = \sigma(Wt/L)(1 - \chi_0/t) \tag{2.10}$$

สมมุติให้เพียงด้านเดียวของฟิล์มสัมผัสกับอากาศ ถ้า x_O เข้าใกล้ t ค่าความนำจะตอบสนองต่อ χ_0 จากสมการ (2.10) เราจะได้

$$dG/G = -dx_0/(t - x_0) \tag{2.11}$$

จากผลของ Reducing agent จะได้ว่า ค่าของ N_S เปลี่ยนแปลงตามความดัน และ χ_0 เปลี่ยนแปรตาม N_S

2.1.3 ปฏิกิริยาของก๊าซติดไฟกับการดูดกลืนออกซิเจน

ขั้นตอนทางเคมีในการออกซิเดชันของก๊าซเผาไหม้เช่น CO หรือ H_2 โดยการดูดกลืนออกซิเจนจะมีขั้นตอนซับซ้อน ซึ่งในที่นี้เราสมมุติให้ตัวที่ถูกดูดกลืนคือ O^- การหาเหตุผลประกอบเพื่อสนับสนุนความคิดนี้ โดยมีการศึกษาการกำทอนของการหมุนของอิเล็กตรอน เมื่อ O_2^- ให้สัญญาณกำทอน 3 ครั้ง ส่วน O^- ให้ 2 ครั้งพบได้ว่า H_2, CH_4, C_2H_6 และ CO จะลดปริมาณของสัญญาณ O^- อย่างรวดเร็ว แต่ O_2^- ไม่ลด Lunstord ได้อธิบายว่า O^- จะมีความไวมากกว่า O_2^- อย่างไรก็ตาม O_2^- ก็ใช่จะมีความไม่มีความไวเลย ตัวอย่างเช่น O_2^- ในรูปของการออกซิไดซ์เอธิลีนออกไซด์ที่มีเงินเป็นตัวแคทตะลิสท์ การอธิบายรายละเอียดอัตราส่วนของ $[O^-]/[O_2^-]$ ที่คาดหวังไว้ตามอุดมคติโดยไม่มีการเลื่อนของพันธะเคมีคือ

$$[O^-]/[O_2^-] = [O_2]^{-1/2} \exp[(-E_{O_2} - E_O - \Delta G/2)/kT] \qquad (2.12)$$

เมื่อ E_O คือพลังงานที่ต้องใช้เคลื่อนที่อิเล็กตรอนจากอะตอม O เข้าสู่แถบความนำ

ΔG คือระดับพลังงานในการย่อยสลายโมเลกุลออกซิเจน

ซึ่งพบได้จากการทดลองกับ SnO_2 ZnO และ TiO_2 ที่อุณหภูมิสูง O^- ฟอร์มตัวเป็นส่วนสำคัญสำหรับ ZnO ที่ความดันของออกซิเจนปานกลาง O^- ส่วนใหญ่ฟอร์มตัวเหนือ 180 องศาเซลเซียส สำหรับ TiO_2 ส่วนใหญ่ฟอร์มตัวเหนือ 400 องศาเซลเซียส และสำหรับ SnO_2 เหนือ 150 องศาเซลเซียส

สำหรับวัสดุเหล่านี้ ก๊าซเซนเซอร์จะวัดได้ที่อุณเหภูมิสูงกว่าที่กล่าวถึง สำหรับออกไซด์ทั้งสามตัวไม่มีการรายงานที่ใช้ในอุณหภูมิห้อง

รูปแบบปกติของ catalyst free surface ได้ถูกอธิบายด้วยปฏิกิริยา 3 อย่างคือ

$$e^- + O_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} O_2^- \qquad (2.13)$$

$$e^- + O_2^- \underset{k_2}{\rightarrow} 2O^- \qquad (2.14)$$

$$R + O^- \underset{k_3}{\rightarrow} RO + e^- \qquad (2.15)$$

เมื่อ k's คือ อัตราส่วนคงที่

R คือ ตัวที่ถูกรีดิวซ์

n_S คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่พื้นผิว ณ สถานะพื้นผิวเราได้ว่า

$$d[O_2^-]/dt = k_1 n_S[O_2] - k_{-1}[O_2^-] - k_2 n_S[O_2^-] \tag{2.16}$$

$$d[O^-]/dt = 2k_2 n_S[O_2^-] - k_3[R][O^-] = 0 \tag{2.17}$$

และจากสมการ (2.16) และ(2.17) เราพบว่าประจุที่พื้นผิว $N_s = [O^-] + [O_2^-]$ คือ

$$N_S = \{k_1 n_S[O_2]/k_{-1} + k_2 n_S)\}\{1 + 2k_2 n_S / k_3[R]\} \tag{2.18}$$

เมื่อให้ [R] เปลี่ยนแปลง N_S และ n_S เปลี่ยนแปลง นำค่าจากสมการ (2.17) แทนค่าในสมการ (2.8) n_S จะแปรแบบเอ็กโปเนนเชียลตาม N_S เราสามารถพิจารณาจากข้างซ้ายของสมการ (2.16) มีความสัมพันธ์กับ N_S เปรียบเทียบกับข้างขวากับค่าตัวแปรหลัก (n_S) เมื่อเราพิสูจน์สมการ (2.18) ที่เป็นสมการ quadratic โดยให้ n_S เป็นฟังก์ชันของ [R] เราพบว่ามันเป็นสัดส่วนกับ n_S และจากสมการ (2.18) เราสามารถหาค่าอัตราส่วนของ G กับ [R] ในรูปของความหนาแน่นของก๊าซติดไฟ

2.1.4 การรีดักชันของโลหะออกไซด์

ในการทำปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์กับก๊าซ โลหะออกไซด์จะมีการสูญเสียไอออนของออกซิเจน ซึ่งจะเรียกว่าปฏิกิริยารีดักชันของโลหะ ก๊าซเผาไหม้จะสามารถดึงไอออนของออกซิเจนออกจากผิวของโลหะออกไซด์ เหลือช่องว่างออกซิเจนซึ่งเรียกว่าอะตอมผู้ให้ ซึ่งมีปฏิกิริยาดังนี้

$$R + O^{2-} = RO + V_O^+ + e^- \tag{2.19}$$

ความสามารถในการตรวจจับก๊าซที่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนจะขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของการแพร่ที่เกิดขึ้นบริเวณรอยต่อ ตัวอย่างเช่น กระบวนการรีดักชันของโลหะออกไซด์ทำให้เกิดอะตอมที่ว่างของออกซิเจน ดังสมการ (2.19) มีอยู่ 2 กรณีที่ทำให้วัสดุสามารถตรวจจับก๊าซได้ก็คือ สมการของการแพร่เข้าใกล้ศูนย์และกรณีที่สมการของการแพร่มีค่าสูง กรณีที่ 1 ถ้าค่าคงที่ของการแพร่เข้าใกล้ศูนย์ จะเกิดช่องว่างอยู่ที่ผิวและเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์อย่างรวดเร็ว การทำให้ค่าความต้านทานเปลี่ยนไปสู่สถานะพื้นผิว การเคลื่อนที่ของออกซิเจนสามารถอธิบายถึงปรากฏการณ์ของสถานะผิว ตัวให้ของอะตอมโลหะ(หรือคู่พันธะโลหะอย่างอ่อน) ซึ่ง O^{2-} จะแตกตัว ในกรณีที่ 2 ถ้าค่าคงที่ของการ

แพร่มีค่าสูงมาก ช่องว่างจะถูกแพร่เข้าไปเนื้อสารและที่ผิวเกิดกระบวนการรีดักชันโดย R และเกิดการรี-ออกซิเดชันโดยอากาศ ดังนั้นค่าความหนาแน่นของเนื้อสารอะตอมผู้ให้ มีค่าเดียวเป็นค่าฟังก์ชันของความดันของก๊าซเผาไหม้

ความยุ่งยากจะเพิ่มขึ้น ถ้าค่าคงที่ของการแพร่มีค่าปานกลาง ช่องว่างออกซิเจนจะแพร่อย่างช้าๆเข้าไปในสารตัวอย่าง การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นอะตอมผู้ให้โดยใช้เวลานานๆจะสรุปได้ว่า เวลาที่ต้องการสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์เคลื่อนไปสู่สถานะผิว ขึ้นอยู่กับเวลาที่สารตัวอย่างอยู่ในก๊าซเผาไหม้

2.2 กลไกในการตรวจจับก๊าซของทินออกไซด์

ทินออกไซด์ จะมีการจัดเรียงผลึกแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้า(tetragonal) ซึ่งมีความกว้างของแถบพลังงาน 3.5-3.8 อิเล็กตรอนโวล์ท จุดบกพร่องจำนวนมากในเนื้อทินออกไซด์จะอยู่ในรูปที่ว่างในอะตอมออกซิเจนซึ่งจะแสดงตัวเป็นผู้ให้ไอออน แต่ส่วนที่มีผลต่อการแสดงตัวเป็นอะตอมผู้ให้ก็คือที่ว่างในอะตอมออกซิเจน โดยกระบวนการที่มีผลต่อค่าความนำไฟฟ้าของทินออกไซด์มีต่างๆดังนี้ [6]

2.2.1 ผลในเนื้อสาร

จุดบกพร่องในเนื้อทินออกไซด์ปกติจะเป็นที่ว่างในอะตอมออกซิเจน 1 และ 2 ไอออน จากแบบจำลองจุดบกพร่องสำหรับผลึกทินออกไซด์บริสุทธิ์กับช่องว่างออกซิเจนสองประจุลบจะมีสมการที่อุณหภูมิสูงๆดังนี้

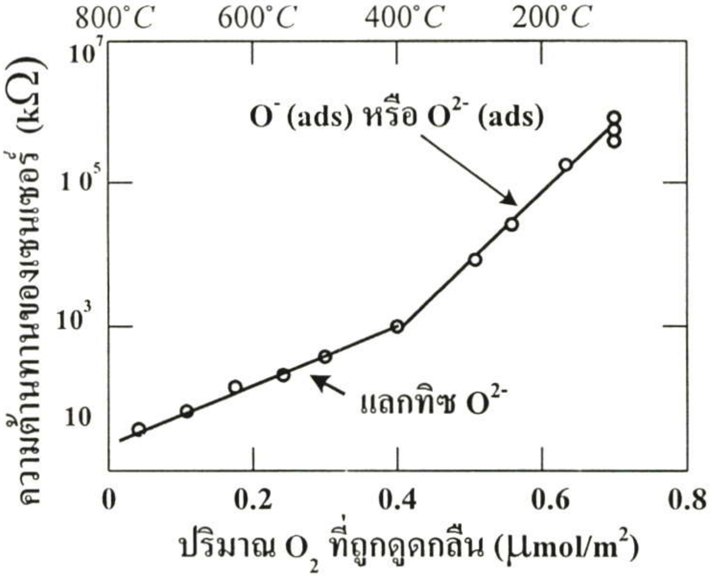
$$O^{2-} \rightarrow V_0^{+} + 2e^{-} + \frac{1}{2}O_2 \qquad (2.20)$$

ที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้ของการดูดกลืนออกซิเจนจะเป็นส่วนสำคัญกว่า ดังรูปที่ 2.3 ช่องว่างเหล่านี้จะเพิ่มอะตอมผู้ให้ในแถบพลังงาน แสดงว่าจะมีระดับของอะตอมผู้ให้อยู่ 2 ระดับที่ทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจน

2.2.2 ผลจากผิวของสารกึ่งตัวนำ

ในบรรยากาศปกติออกซิเจนจะถูกดูดกลืนที่ผิวของโลหะออกไซด์และเกิดการดึงอิเล็กตรอนออกจากแถบความนำ ทำให้ค่าสภาพความต้านทานเพิ่มขึ้น ซึ่งจะมีออกซิเจนอยู่ 3 แบบคือ O_2^-, O^- และ O^{2-} โดยแบบแรกจะเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส ในขณะที่รูปแบบอื่นจะเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียส

นอกจากนี้ยังพบว่าการดูดกลืนออกซิเจนจากช่วง 200 ถึง 550 องศาเซลเซียส จะทำให้ค่าความต้านทานลดลงตามปริมาณของ O^- ทำให้รู้ว่าไอออนลบจะยังคงถูกดูดกลืนที่ผิวซึ่งทำให้ความต้านทานสูงที่ 400 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 2.4 ค่าการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของทินออกไซด์กับอุณหภูมิต่างๆภายใต้บรรยากาศของก๊าซต่างๆ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



รูปที่ 2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานของเซนเซอร์ที่อุณหภูมิ 800 ถึง 200 องศาเซลเซียส กับปริมาณ O_2 ที่ถูกดูดกลืน

$$O_2 + 2e^- \rightarrow 2O^- \tag{2.21}$$

การลดลงของความต้านทานในช่วงของการเพิ่มอุณหภูมิจาก 0 ถึงประมาณ 250 องศาเซลเซียสเป็นคุณสมบัติปกติของสารกึ่งตัวนำ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึงจุดที่ความต้านทานเพิ่มคือเริ่มเกิดการฟอร์มตัวของ O^- และ O^{2-} และเมื่อถึงอุณหภูมิค่าหนึ่งจะเกิดการแตกสลายของไอออนเหล่านี้ทำให้ค่าความต้านทานของทินออกไซด์ลดลงอีกครั้ง

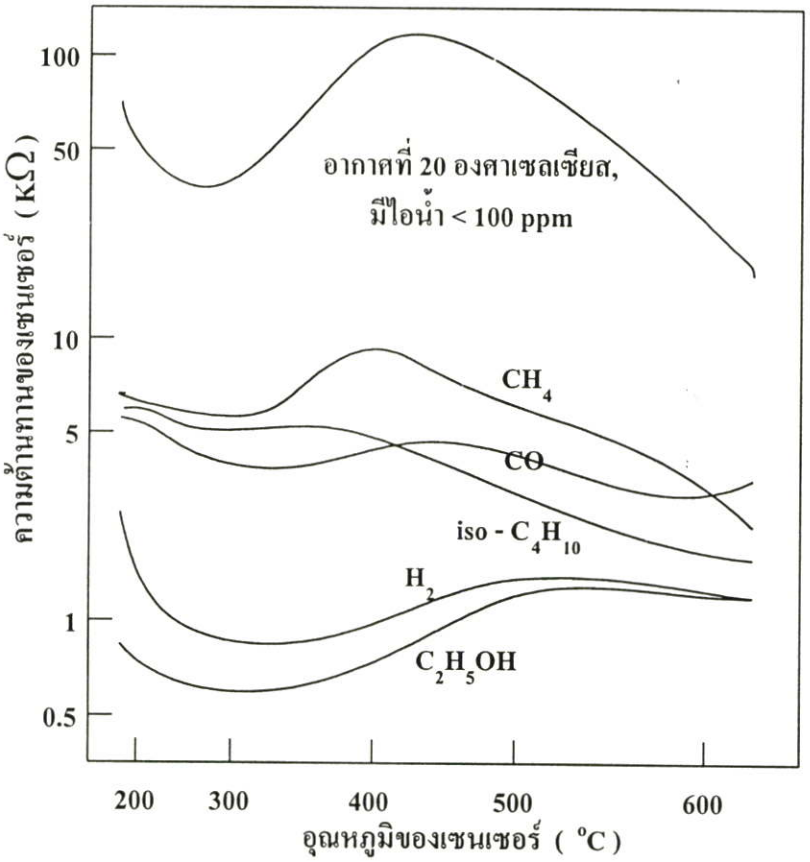
การลดลงของความต้านทานของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์เมื่ออยู่ในบรรยากาศของก๊าซเผาไหม้สามารถอธิบายได้คือ ปริมาณไอออนของออกซิเจนบนผิวลดลงเนื่องจากการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซกับ O^- ทำให้เกิดอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในเนื้อสาร

ตัวอย่าง RH_2 คือก๊าซติดไฟใดๆ จะเกิดปฏิกิริยากับ O^- ดังนี้

$$RH_2 + 2O^- \rightarrow RO + H_2O + 2e^- \tag{2.22}$$

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

จากปฏิกิริยาจะเห็นว่า การลดลงของความดันออกซิเจนจะไม่มีผลต่อความต้านทานมากนักในการตรวจจับก๊าซ กลไกอื่นที่สามารถใช้อธิบายจะเกี่ยวข้องกับวัฏจักรการดูดกลืนออกซิเจนของก๊าซทดสอบจะได้ผลสรุปในการใช้ออกซิเจนของผิวที่ดูดซับ นั่นคือเกิดการเคลื่อนย้ายของออกซิเจนจากบรรยากาศรอบๆ ความหนาแน่นสมดุลของออกซิเจนที่ถูกพื้นผิวดูดซับต่อความเข้มข้นของก๊าซรอบๆจะเป็นตัวกำหนดความต้านทานของเซนเซอร์

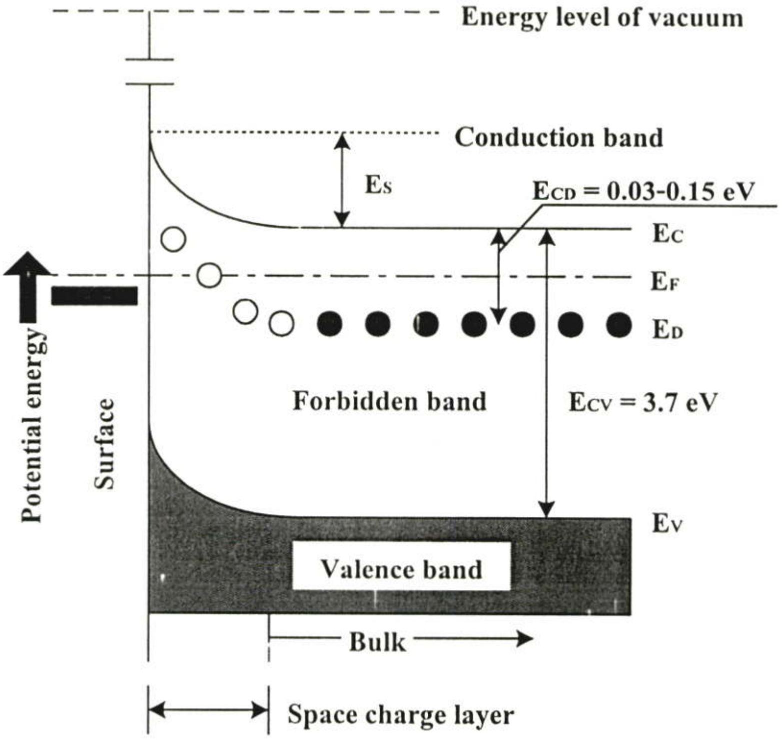


รูปที่ 2.4 การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของทินออกไซด์ต่ออุณหภูมิที่บรรยากาศของก๊าซต่างๆ

2.2.3 ผลจากขอบเกรน

การเปลี่ยนแปลงที่ผิวซึ่งเกิดจากการดูดกลืนหรือคายไอออนจะมีค่าไม่มากพอที่อธิบายถึงการที่ความต้านทานเพิ่มขึ้นมากๆ ส่วนที่มีผลต่อความต้านทานมากกว่าก็คือ ขอบเกรน

ผลึกทินออกไซด์จะเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นที่ประกอบด้วยแลกทิซบกพร่องของออกซิเจนซึ่งแสดงตัวเป็นผู้ให้อิเล็กตรอน เมื่ออะตอมของออกซิเจนหลุดออกอิเล็กตรอนจากอะตอมผู้ให้บริเวณพื้นผิวจะถูกดูดกลืนเป็นไอออนลบ เกิดการฟอร์มตัวของชั้นปลอดประจุมีค่าขึ้นอยู่กับกำแพงศักย์ โดยแถบพลังงานจะเป็นดังรูป 2.5



รูปที่ 2.5 โครงสร้างแถบพลังงานของทินออกไซด์

(▬) คือออกซิเจนประจุลบที่ถูกดูดกลืน คือศักย์ที่ผิวเกิดจากการดูดซับ O_2^- หรือ O^-,

($O_2 + e \Leftrightarrow O_2^-ad$ หรือ $\frac{1}{2} O_2 + e \Leftrightarrow O_2^-ad$)

E_S คือกำแพงศักย์

E_F คือระดับเฟอร์มิ

E_D คือระดับผู้ให้

E_C คือระดับต่ำสุดของแถบความนำ

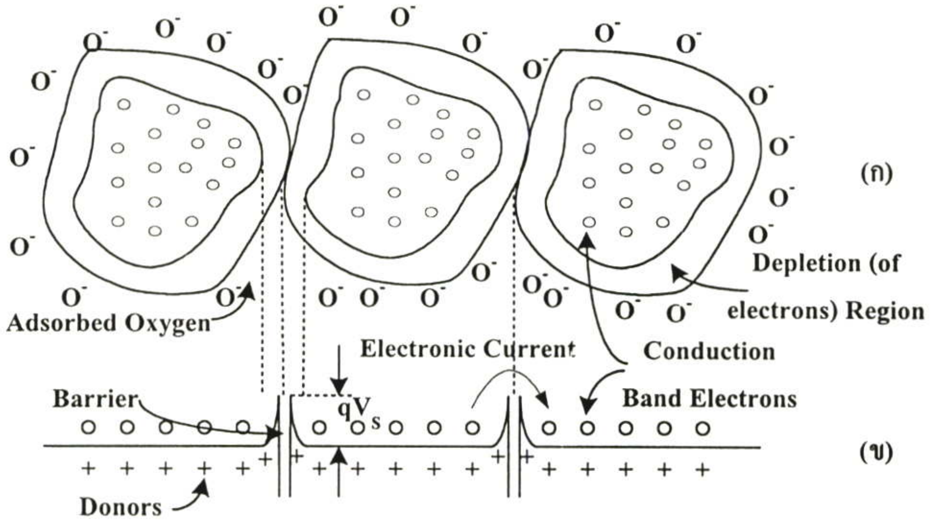
E_V คือระดับสูงสุดของแถบวาเลนซ์

E_{CD} คือความลึกของระดับผู้ให้

E_{CV} คือช่องว่างพลังงานระหว่าง E_C และ E_V

แบบจำลองทางฟิสิกส์สำหรับการจับคู่ของขอบเกรนแสดงถึงบริเวณปลอดประจุและผลของการดีออกซิไดซิงก์ก๊าซ ดังรูปที่ 2.6

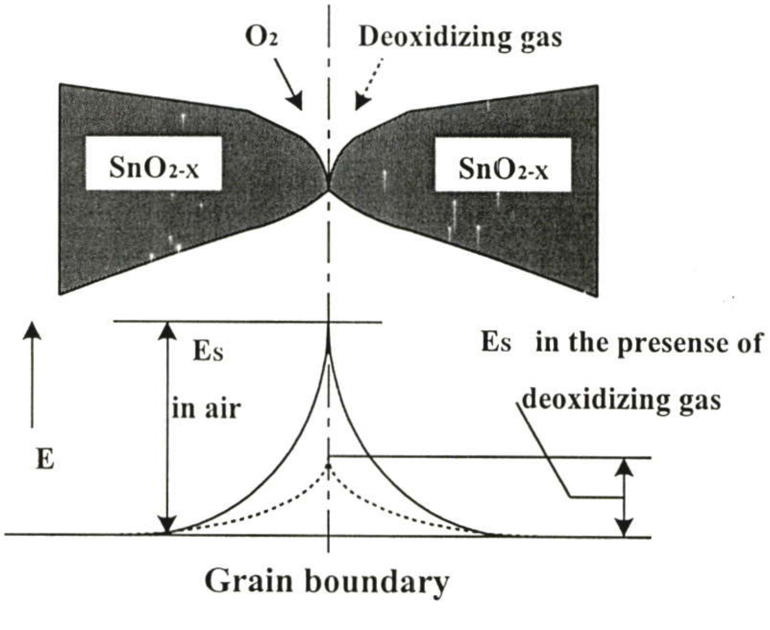
กรณีผลึกมีขนาดน้อยกว่าสองเท่าของ Debye length ดังรูปที่ 2.8 แต่ละผลึกจะแสดงตัวเหมือนช่องทางเดินกระแสในเฟตและประจุลบที่ผิวของออกซิเจนลบจะแสดงตัวคล้ายแรงดันเกทในเฟต ทำให้มีผลต่อระดับศักย์ E_C ภายในผลึก



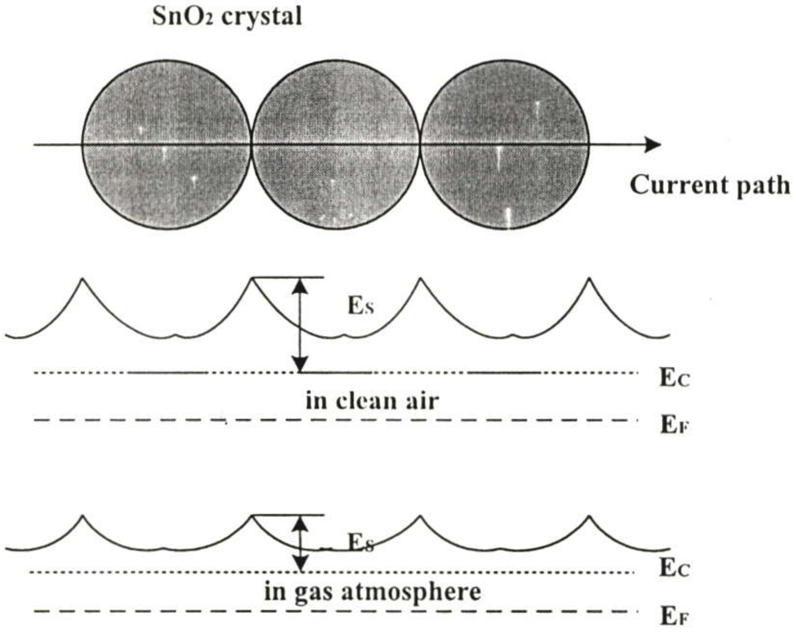
รูปที่ 2.6 โครงสร้างและแบบจำลองของสารกึ่งตัวนำ(กำแพงศักย์ที่เกิดจากการดูดกลืนออกซิเจน)

(ก) แบบจำลองทางฟิสิกส์

(ข) แบบจำลองแถบพลังงาน



รูปที่ 2.7 แบบจำลองกำแพงศักย์ที่ขอบเกรน



รูปที่ 2.8 กำแพงศักย์ตามทางเดินกระแสในทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ (ผลึกมีขนาดน้อยกว่าสองเท่าของ Debye length)

2.3 ปฏิกิริยาเคมีระหว่างทินออกไซด์กับก๊าซต่างๆ

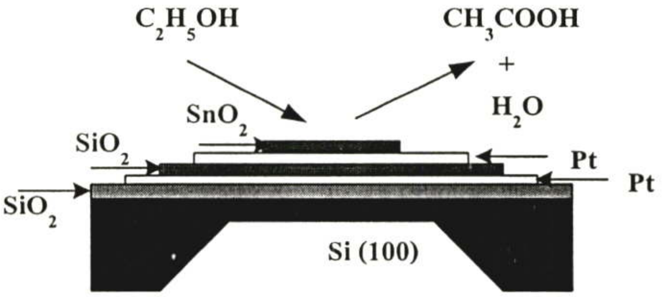
เราจะแบ่งปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นได้ 2 แบบ โดยดูได้จากว่าความต้านทานของทินออกไซด์ลดลงหรือเพิ่มขึ้น[7]

2.3.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน ก๊าซทดสอบจะถูกออกซิไดซ์ (ให้อิเล็กตรอนแก่ทินออกไซด์) และทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ ซึ่งจะมีผลทำให้ความต้านทานของทินออกไซด์ลดลง ตัวอย่างของก๊าซและปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดจะเป็นดังสมการที่ (2.23), (2.24) และ (2.25)

- **เอทิลแอลกอฮอล์ C_2H_5OH**

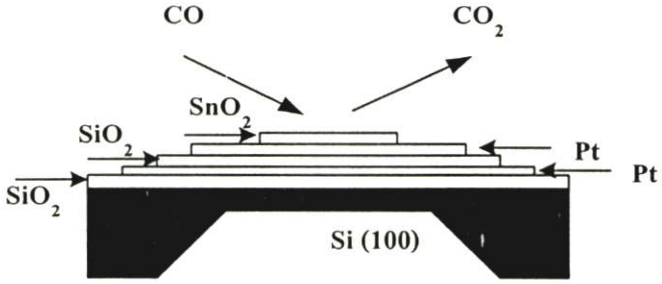
$$C_2H_5OH + 2O^-_{ads} \rightarrow CH_3COOH + H_2O + 2e^- \qquad (2.23)$$



รูปที่ 2.9 การตรวจจับ C_2H_5OH ของทินออกไซด์ จะได้ CH_3COOH และ H_2O

- **คาร์บอนมอนอกไซด์ CO**

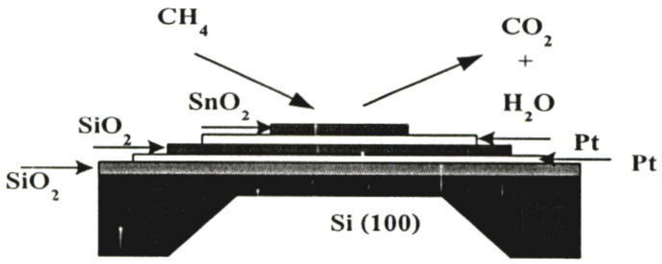
$$CO + O^-_{ads} \rightarrow CO_2 + e^- \quad (2.24)$$



รูปที่ 2.10 การตรวจจับ CO ของทินออกไซด์ จะได้ CO_2

- **มีเทน CH_4**

$$CH_4 + 4O^-_{ads} \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 4e^- \quad (2.25)$$



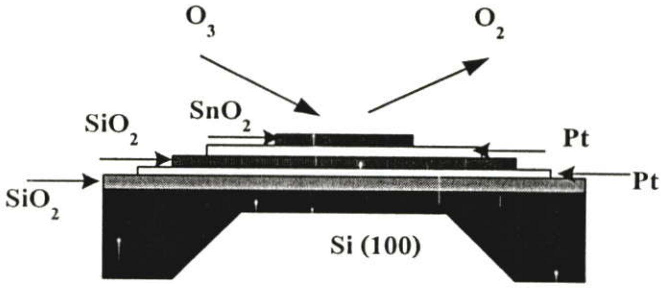
รูปที่ 2.11 การตรวจจับ CH_4 ของทินออกไซด์ จะได้ CO_2 และ H_2O

2.3.2 ปฏิกิริยารีดักชัน

ในปฏิกิริยารีดักชัน ก๊าซทดสอบจะถูกรีดิวซ์ (ดึงอิเล็กตรอนจากทินออกไซด์) และทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ ซึ่งจะมีผลทำให้ความต้านทานของทินออกไซด์เพิ่มขึ้น ตัวอย่างของก๊าซและปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดจะเป็นดังสมการที่ (2.26) และ (2.27)

- **โอโซน O_3**

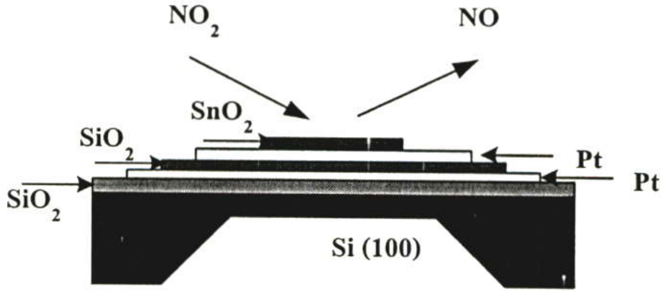
$$O_3 + e^- \rightarrow O_2 + O^-_{ad} \qquad (2.26)$$



รูปที่ 2.12 การตรวจจับ O_3 ของทินออกไซด์ จะได้ O_2

- **ไนตรัส NO_2**

$$NO_2 + e^- \rightarrow NO + O^-_{ad} \qquad (2.27)$$

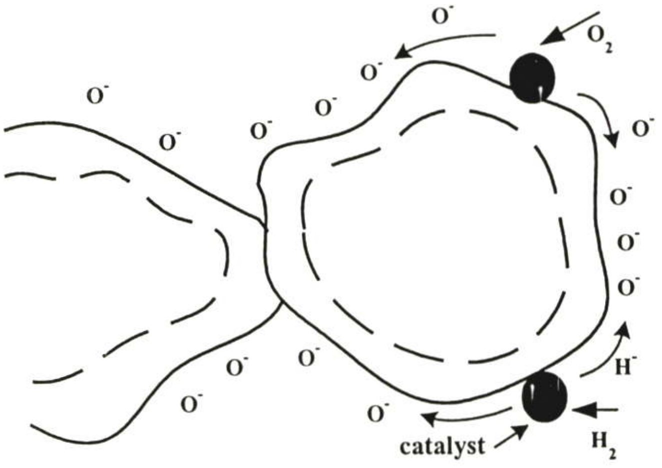


รูปที่ 2.13 การตรวจจับ NO_2 ของทินออกไซด์ จะได้ NO

2.4 การปรับปรุงความไวในการตอบสนองโดยการเติมตัวแคทตะลิสท์

ตัวแคทตะลิสท์ (Catalyst) คือ สารที่ช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยที่ตัวเองไม่เปลี่ยนแปลง และไม่ได้เปลี่ยนพลังงานอิสระของปฏิกิริยา แต่ทำให้พลังงานกระตุ้นมีค่าต่ำลง โดยรูปที่ 2.14 จะแสดงปรากฏการณ์ที่ผิวสัมผัสเมื่อเติมตัวแคทตะลิสท์

จุดประสงค์โดยทั่วไปของการเติมตัวแคทตะลิสท์ ก็เพื่อเพิ่มความไวในการตอบสนองต่อก๊าซ ลดเวลาในการตอบสนองและการฟื้นตัว ตัวแคทตะลิสท์ที่นิยมใช้ทั่วๆไปก็จะเป็นสารพวกโลหะมีตระกูล เช่น แพลเลเดียม (Pd) และ แพลทินัม (Pt) เป็นต้น โดยตารางที่ 2.1 จะเป็นตัวอย่างชนิดของตัวแคทตะลิสท์กับก๊าซที่ตรวจสอบ



รูปที่ 2.14 ปรากฏการณ์ที่ผิวสัมผัสเมื่อเติมตัวแคทตะลิสท์

ตารางที่ 2.1 ชนิดของตัวแคทตะลิสท์ที่ใช้เติมในการทดสอบก๊าซชนิดต่างๆ

ชนิดสารกึ่งตัวนำ	ตัวแคทตะลิสท์	ก๊าซที่ทดสอบ
SnO_2	Pd, ThO_2, ***Pt***	***CO***
	Sb	CO ที่อุณหภูมิต่ำ
	Pt	***R-OH***
	Pt	CH_4 ที่อุณหภูมิต่ำ
	Au	H_2S

2.5 ขบวนการโซล-เจล

2.5.1 หลักการทางเคมีของโซล-เจล [8]

โซล (Solution, Sol) คือของผสมหรือคอลลอยด์ที่มีเฟสรวมกันของสารที่กระจายตัวอยู่ในสารที่เป็นตัวกลาง ส่วนที่เป็นอนุภาคซึ่งกระจายอยู่ในตัวกลางมักจะเป็นอนุภาคของคอลลอยด์ หรือกลุ่มของโอกิลิเมอร์ ซึ่งมีขนาดอยู่ระหว่างโมโนเมอร์และโมเลกุลขนาดใหญ่

เจล (Gel) คือสารที่มีโครงสร้างที่เป็นโมเลกุลของแข็งเรียงต่อกัน โดยปลายทั้งสองด้านเป็นเฟสของของเหลวซึ่งมีลักษณะเป็นเฟสแบบต่อเนื่อง

เมื่อมีการสร้างสารเซรามิกส์ขึ้นจากสารละลายในระบบของโซล-เจล โดยรวมไปถึงการตกตะกอนของอนุภาคโลหะออกไซด์จากสารละลาย เริ่มต้นด้วยโซลซึ่งไม่มีความเสถียรเกิดการรวมตัวกันในลักษณะเป็นเครือข่ายเชื่อมโยงต่อเนื่องไปเรื่อยๆ จนได้โครงสร้างที่แน่นรวมตัวกัน ซึ่งเป็นการเกิดเป็นเจลนั่นเอง

สารตั้งต้นที่ใช้เตรียมโซล กลุ่มที่นิยมใช้ก็คือ กลุ่มอัลโคไซด์ของโลหะ ($M(RO_x)$) เมื่อ M เป็นไอออนบวกของโลหะ ส่วน R คือกลุ่มของอัลคิล พอลิเมอร์ในขบวนการโซลเจล เริ่มต้นด้วยการละลายสารตั้งต้นในตัวทำละลายชนิดต่างๆซึ่งมักจะใช้สารอินทรีย์ พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจะอาศัย 2 ขั้นตอนสำคัญคือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis reaction)

$$M(RO)_x + nH_2O \rightarrow M(OR)_{x-n}(OH)_n + nROH \qquad (2.28)$$

2. ปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน (Condensation reaction)

$$MOH + MOR \rightarrow M-O-M + ROH \qquad (2.29)$$

$$MOH + MOH \rightarrow M-O-M + H_2O \qquad (2.30)$$

ในช่วงของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ภายในโซลจะมีการสร้างกลุ่มของอัลโคไซด์โอลิกิเมอร์ขึ้นต่อเนื่องเป็นสายและเริ่มจับตัวเป็นกลุ่มก้อน สุดท้ายหลังปฏิกิริยาคอนเดนเซชันสิ้นสุด กลุ่มของโมเลกุลที่จับตัวกันนี้ จะมีการเชื่อมต่อกันจนกลายเป็นกลุ่มของโมเลกุลขนาดใหญ่และกลายเป็นพอลิเมอร์ในที่สุด

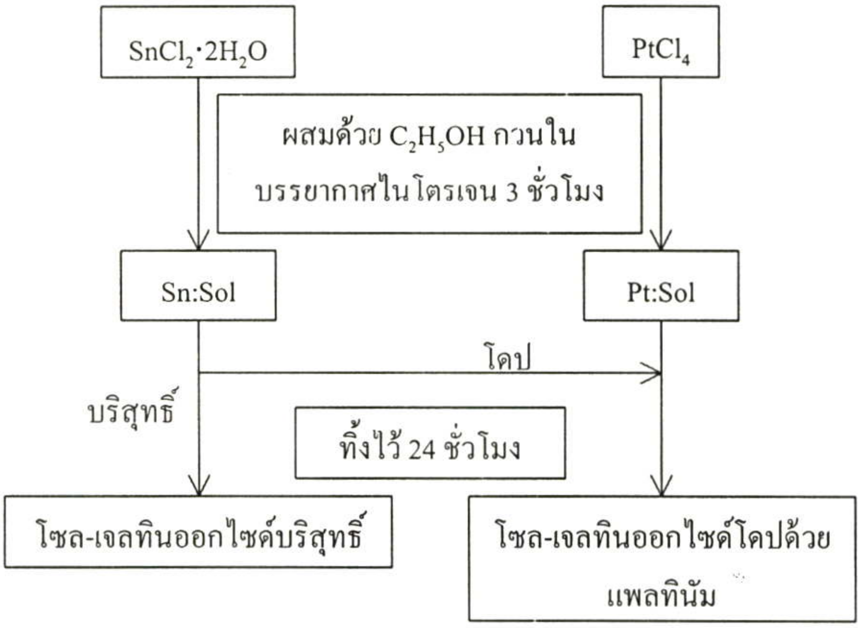
โครงสร้างของเจลพอลิเมอร์จะเป็นแบบใด ขึ้นอยู่กับค่าฟังก์ชันนอลิตี (Functionality, f) ของสารตั้งต้นที่ใช้ ค่า f ก็คือ จำนวนพันธะทั้งหมดที่โมโนเมอร์สามารถสร้างขึ้นได้ เพราะตัวโมโนเมอร์เองสามารถสร้างพันธะขึ้นได้อย่างน้อยที่สุด 2 พันธะในหน่วยพื้นฐานของพอลิเมอร์

2.5.2 การเตรียมสารละลายโซล-เจลทินออกไซด์บริสุทธิ์

สารเริ่มต้นคือ ทินคลอไรด์ ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) ผสมกับตัวทำละลายคือเอทิลแอลกอฮอล์ (C_2H_5OH) กวนในบรรยากาศไนโตรเจน 3 ชั่วโมงจนสารละลายใส ทิ้งไว้อีก 24 ชั่วโมง

2.5.3 การเตรียมสารละลายโซล-เจลโดปด้วยแพลทินัม

ขั้นตอนจะเหมือนกับการเตรียมแบบบริสุทธิ์ แต่จะเติมแพลทินัมไตรคลอไรด์ ($PtCl_4$) เข้าไปด้วย ดังรูปที่ 2.15 เป็นขั้นตอนการเตรียมสารละลายโซล-เจลทินออกไซด์ทั้งแบบบริสุทธิ์และแบบโดปด้วยแพลทินัม [9]



รูปที่ 2.15 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายโซล-เจลทินออกไซด์ทั้งแบบบริสุทธิ์และแบบโดปด้วยแพลทินัม

บทที่ 3

การออกแบบและสร้างทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์

3.1 การกัดซิลิคอนแบบแอนไอโซโทรปิก

ฐานรองซิลิคอนระนาบ (100) จะถูกกัดเป็นโครงสร้างซิลิคอนไดอะแฟรมเพื่อลดการสูญเสียความร้อนของไมโครฮีตเตอร์ โดยสารละลายที่ใช้กัดคือ สารละลาย Ethylenediamine ผสม Pyrocatechol ในน้ำ DI เรียกย่อๆว่า EPD โดยมีอัตราส่วน E:P:D 750 cc :120 g:100 cc จะมีการกัดแบบแอนไอโซโทรปิก ที่อุณหภูมิประมาณ 115 องศาเซลเซียส อัตราการกัดซิลิคอน 0.75 ไมครอนต่อนาที โดยใช้ซิลิคอนไดออกไซด์เป็นหน้ากากป้องกันซึ่งมีอัตราการกัด 2 อังสตรอมต่อนาที ซึ่งมีรูปแบบการกัดดังรูปที่ 3.1 และสมการที่ใช้ออกแบบดังนี้ [10]

$$W_b = W_0 - 2dCot57.74^{\circ} \qquad (3.1)$$

หรือมีค่าประมาณ

$$W_b \approx W_0 - \sqrt{2}d \qquad (3.2)$$

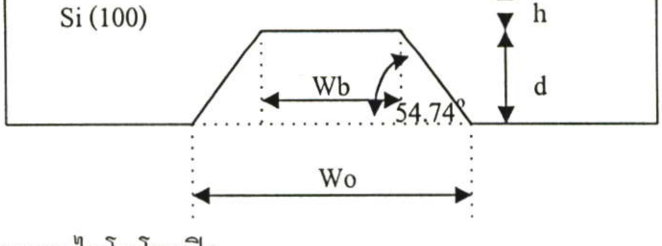
W_0 คือความกว้างของมาส์กต้นแบบ ไมครอน

W_b คือ ความกว้างของไดอะแฟรมที่ต้องการ ไมครอน

d คือ ความลึกของการกัดที่ต้องการ ไมครอน

h คือ ความหนาของไดอะแฟรมที่ต้องการ ไมครอน

ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เราได้ใช้แผ่นซิลิคอนระนาบ (100) ความหนาประมาณ 400 ไมครอน ความกว้างของไดอะแฟรมที่ต้องการ 2000 ไมครอน โดยมีความหนา 60 ไมครอน จากการคำนวณเราจึงได้ค่าความกว้างของมาส์ก 2480 ไมครอน



รูปที่ 3.1 การกัดแบบแอนไอโซโทรปิก

3.2 ไมโครฮีตเตอร์และตัววัดอุณหภูมิชนิดความต้านทาน

3.2.1 คุณสมบัติของแพลทินัม

ไมโครฮีตเตอร์และตัววัดอุณหภูมิชนิดความต้านทาน (Resistance Temperature Detector RTD) ถูกสร้างจากโลหะแพลทินัม (Pt) ซึ่งมีข้อดีหลายๆประการเช่น ทนต่อการกัดกร่อน ไม่เกิดออกไซด์ ค่าสภาพความต้านทานสูง อัตราการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานต่ออุณหภูมิมีค่าค่อนข้างคงที่ ตารางที่ 3.1 คุณสมบัติทางกายภาพของแพลทินัม

แต่เนื่องจากแพลทินัมเกาะซิลิคอนไดออกไซด์ได้ไม่ดีนัก เราจึงใช้โลหะไททาเนียมเป็นชั้นประสานระหว่างชั้นทั้งสอง เพราะไททาเนียมยึดเกาะกับวัสดุทั้งสองชนิดได้ดี

ตารางที่ 3.1 คุณสมบัติทางกายภาพของแพลทินัม [11]

ค่าสภาพความต้านทาน (Resistivity)	9.81 $\mu\Omega$.cm
ค่าการนำความร้อน (Thermal conductivity)	0.699 Watt/cm.deg
สัมประสิทธิ์อุณหภูมิ (Temperature coefficient)	0.00375 /^{o}C
จุดหลอมเหลว (Melting point)	1769 ^{o}C
จุดเดือด (Boiling point)	4530 ^{o}C
ความหนาแน่นของมวล (Mass density)	21.45 g/cc

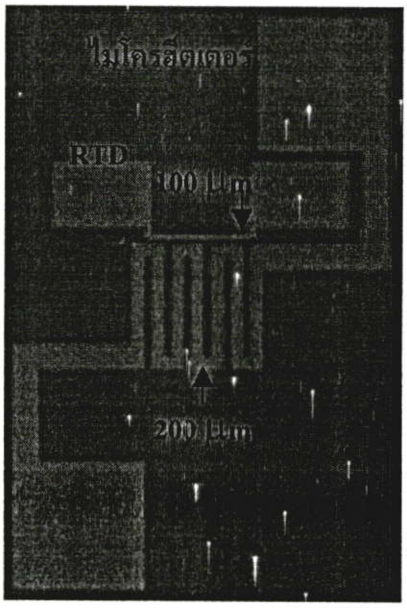
3.2.2 การออกแบบไมโครฮีตเตอร์และตัววัดอุณหภูมิชนิดความต้านทาน

จากสมการค่าความต้านทานของวัสดุทั่วๆไป

$$R = \rho \frac{L}{H \times W} \qquad \Omega \tag{3.3}$$

เราได้ออกแบบไมโครฮีตเตอร์เพื่อใช้งานในพื้นที่ขนาด 2X2 ตารางมิลลิเมตรเป็นโครงสร้างแบบขดไปมาเพื่อให้เกิดบริเวณสะสมความร้อน โดยมีขนาดความกว้างของเส้น 100 และ 200 ไมครอน ในส่วนของ RTD ขนาดความกว้างของเส้น 100 ไมครอน ระยะห่างจากไมโครฮีตเตอร์ 50 ไมครอน รูปที่ 3.2 เป็นภาพของไมโครฮีตเตอร์ขนาดเส้น 200 ไมครอน และ RTD

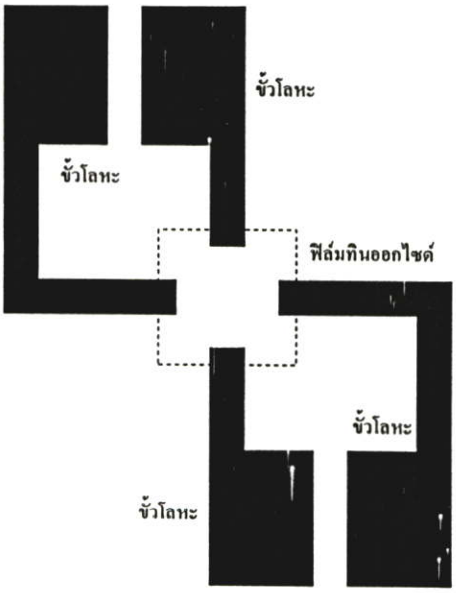
เวลาในการสร้างฟิล์มแพลทินัม 30, 45 และ 60 นาที โดยเครื่องดีซี-สปัตเตอริง กระแสไอออน 10 มิลลิแอมแปร์ ซึ่งมีอัตราการสร้างประมาณ 83.33 อังสตรอมต่อนาที เพื่อหาดูว่าไมโครฮีตเตอร์ขนาดเส้นและความหนาเท่าไหร่จะใช้กำลังงานในการให้ความร้อนที่อุณหภูมิเดียวกันน้อยที่สุด



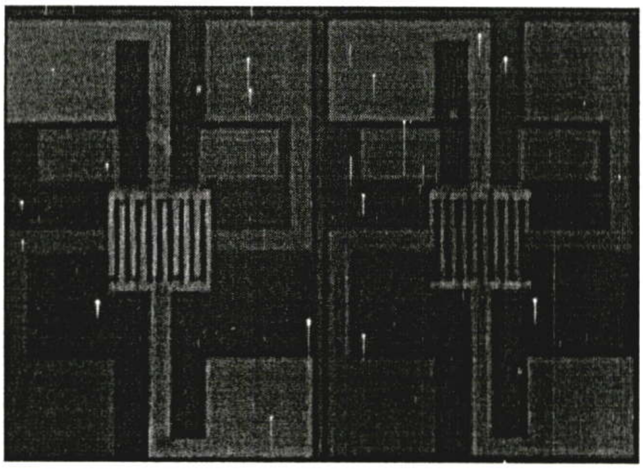
รูปที่ 3.2 โครงสร้างของไมโครฮีตเตอร์และตัววัดอุณหภูมิชนิดความต้านทาน

3.3 ขั้วโลหะคุณสมบัติทางไฟฟ้าของทินออกไซด์

เราใช้แพลทินัมเป็นขั้วโลหะเพื่อวัดค่าความต้านทานของทินออกไซด์โดยโครงสร้างหลักมีอยู่ 2 แบบคือ โครงสร้างวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าจากปรากฏการณ์ฮอลล์ ดังรูป 3.3 และโครงสร้างวัดการตอบสนองต่อก๊าซ ดังรูป 3.4



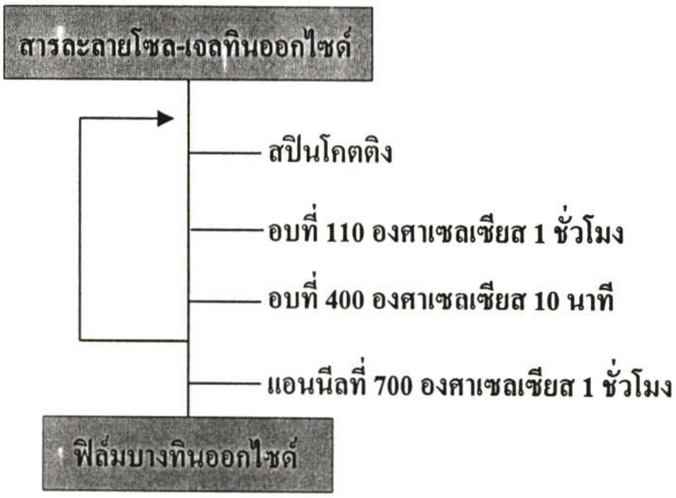
รูปที่ 3.3 โครงสร้างวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าจากปรากฏการณ์ฮอลล์



รูปที่ 3.4 ตัวอย่างของไมโครฮีตเตอร์ ตัววัดอุณหภูมิชนิดความต้านทาน และโครงสร้างวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ได้จากการสร้าง

3.4 ฟิล์มบางทินออกไซด์

การเคลือบฟิล์มและอบตามขั้นตอนในรูปที่ 3.5 [12] จะเริ่มจากการหยดสารละลายโซล-เจลทินออกไซด์ลงบนฐานรองซิลิคอนที่มีออกไซด์ปกคลุมอยู่ สปินด้วยความเร็ว 3000 รอบต่อนาที อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้นและสารอินทรีย์ต่างๆ จากนั้นอบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที ถ้าต้องการจำนวนชั้นเพิ่มขึ้นก็วนขั้นตอนเดิมจนได้จำนวนชั้นที่ต้องการ แอนนีลที่อุณหภูมิ 700 องศาเซียส เพื่อทำให้เนื้อทินออกไซด์เกิดการเรียงตัวของผลึกแบบโพลีคริสตัล กัดทินออกไซด์ด้วยพลาสมาด้วยใช้เครื่องอาร์เอฟสปัตเตอริง โดยใช้ฟิล์มอลูมิเนียมเป็นชั้นป้องกันพลาสมา หลังจากล้างฟิล์มอลูมิเนียมออกจะได้ฟิล์มทินออกไซด์ขนาด 2X2 ตารางมิลลิเมตร



รูปที่ 3.5 ขั้นตอนในการเตรียมฟิล์มบางทินออกไซด์

3.5 มาส์กและลำดับการสร้าง

3.5.1 กระจกมาส์ก

กระจกมาส์กต้นแบบจะกำหนดตามขั้นตอนการสร้างทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ซึ่งมาส์กสำหรับขั้นตอนโดยรวม 6 มาส์กดังต่อไปนี้

มาส์กที่ 1 เจาะช่องออกไซด์ด้านหลังของแผ่นซิลิคอนระนาบ 100 เพื่อกำหนดบริเวณที่ต้องการกัดด้วยสารละลาย EPD เพื่อให้ได้เป็นโครงสร้างไดอะแฟรม

มาส์กที่ 2 เจาะช่องออกไซด์ด้านหลังของแผ่นซิลิคอน เพื่อกัดซิลิคอนจนทะลุเพื่อใช้เป็น Back to front aligner

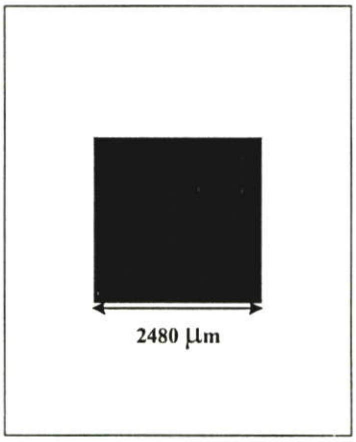
มาส์กที่ 3 กัดแพลทินัมและไททาเนียมเพื่อสร้างเป็นไมโครฮีตเตอร์และ RTD

มาส์กที่ 4 กัดแพลทินัมและไททาเนียมเพื่อสร้างเป็นโครงสร้างวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางทินออกไซด์

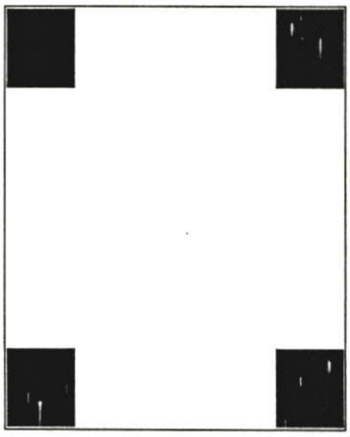
มาส์กที่ 5 กัดทินออกไซด์เพื่อให้ได้โครงสร้างตามต้องการ

มาส์กที่ 6 เจาะช่องออกไซด์บริเวณขั้วโลหะของไมโครฮีตเตอร์และ RTD

ดังรูปที่ 3.6 เป็นรูปร่างของมาส์กต่างๆ

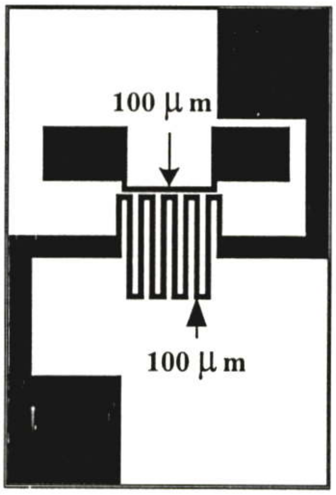


มาส์กที่ 1 ซิลิคอนไดอะแฟรม

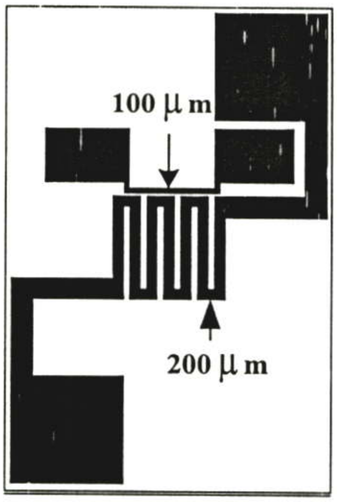


มาส์กที่ 2 กัดซิลิคอนทะลุเป็น Back to front aligner

รูปที่ 3.6 โครงสร้างของมาส์กตามลำดับตั้งแต่มาส์กที่ 1 ถึง 6



(ก)

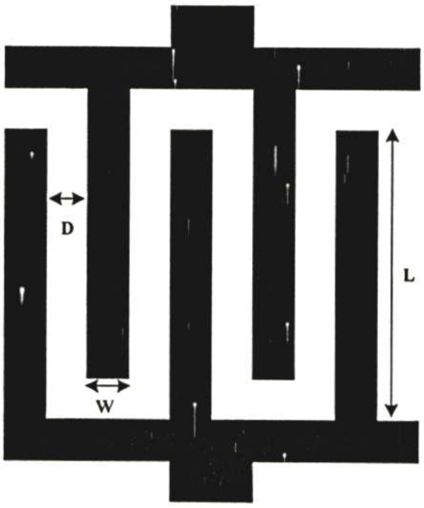


(ข)

มาส์กที่ 3 ไมโครฮีตเตอร์และ RTD

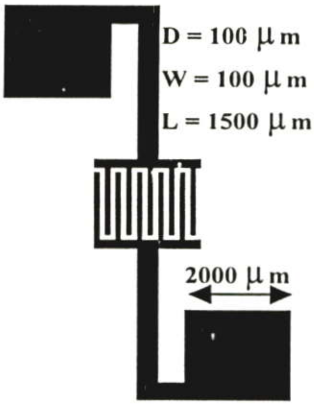
(ก) ขนาดเส้นไมโครฮีตเตอร์ 100 ไมครอน

(ข) ขนาดเส้นไมโครฮีตเตอร์ 200 ไมครอน

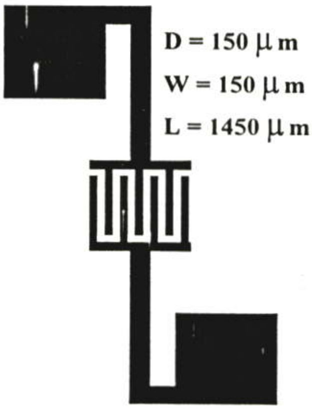


ส่วนขยายของมาส์กที่ 4 โครงสร้างวัดความต้านทาน

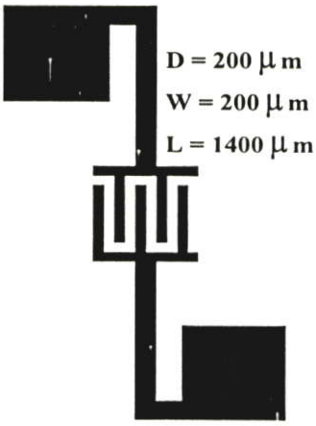
รูปที่ 3.6 (ต่อ)



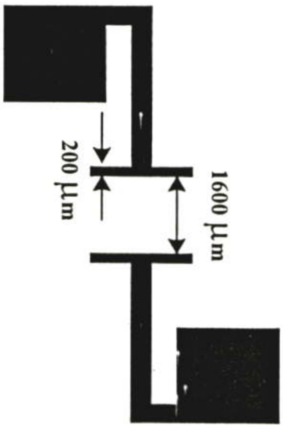
โครงสร้าง A



โครงสร้าง B

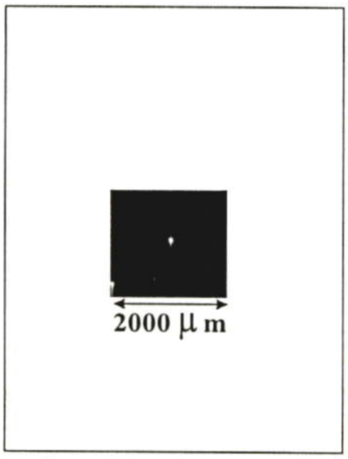


โครงสร้าง C

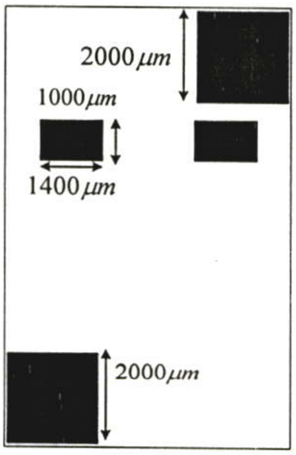


โครงสร้าง D

มาส์กที่ 4 โครงสร้างวัดความต้านทาน

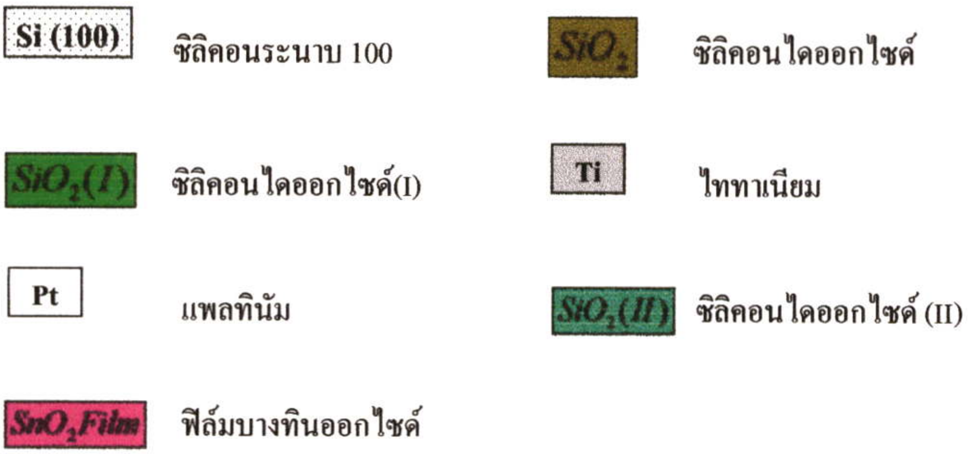


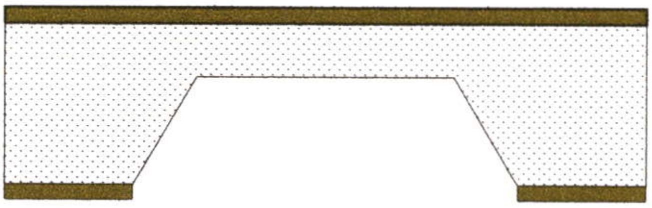
มาส์กที่ 5 โครงสร้างสำหรับกัดทินออกไซด์



มาส์กที่ 6 เจาะช่องออกไซด์บริเวณขั้วโลหะของไมโครฮีตเตอร์และ RTD

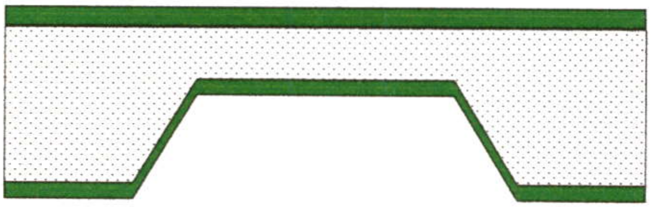
รูปที่ 3.6 (ต่อ)





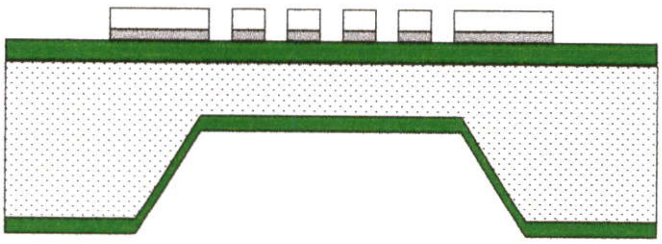
ก - สร้างชั้น SiO_2 โดยขบวนการแบบความร้อน

- เจาะช่อง SiO_2 กัดซิลิคอนด้วย EPD เพื่อทำโครงสร้างซิลิคอนไดอะแฟรม



ข - ลอก SiO_2 ทิ้ง

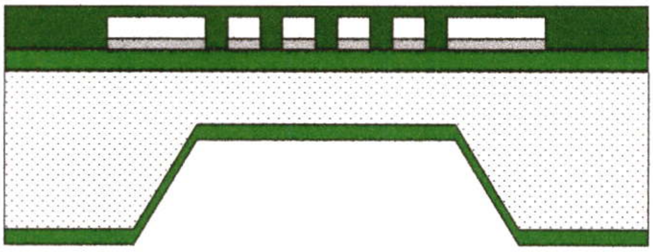
- สร้างชั้น SiO_2 (I) โดยขบวนการแบบความร้อน



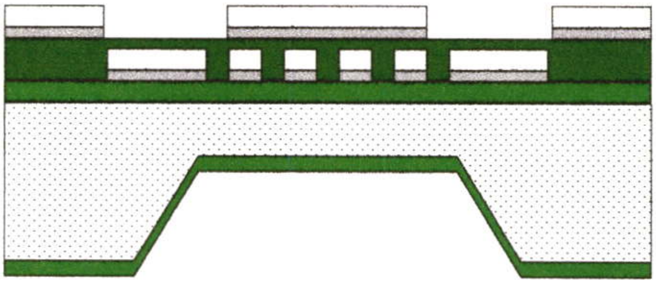
ค - เคลือบ Ti-Pt โดยเครื่องดีซี-สปัตเตอริง

- กัด Ti-Pt เพื่อสร้างไมโครฮีตเตอร์และตัววัดอุณหภูมิแบบความต้านทาน

รูปที่ 3.7 ขั้นตอนในการสร้างทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ในแต่ละกระบวนการสร้าง [13]

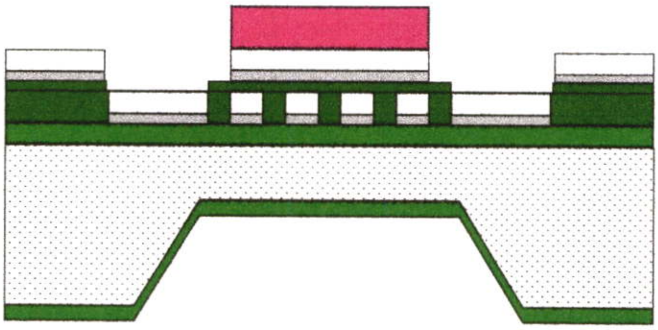


ง - สร้างชั้น SiO2 (II) โดยเครื่องอาร์เอฟ-สปัตเตอริง



จ - เคลือบ Ti-Pt โดยเครื่องดีซี-สปัตเตอริง

- กัด Ti-Pt เพื่อสร้างขั้ววัดความต้านทานของฟิล์มทินออกไซด์



ฉ - เคลือบโซลเจลทินออกไซด์ตามขั้นตอนจนได้จำนวนชั้นที่ต้องการ

- กัดฟิล์มบางทินออกไซด์ด้วยพลาสมา

- เจาะช่อง SiO2 (II)

รูปที่ 3.7 (ต่อ)

3.5.2 ลำดับการสร้าง

1. แผ่นผลึกเริ่มต้น แผ่นซิลิคอนระนาบ (100) ชนิดเอ็นหรือพี ความหนาประมาณ 400 ไมครอน
2. หลังจากตัดแผ่นให้ได้ขนาดที่ต้องการแล้วจะต้องมีการทำความสะอาดแผ่นผลึกเริ่มต้น ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้
   - จุ่มในน้ำ DI ในเครื่องความถี่สูง 5 นาที
   - ต้มในกรดไนตริก 5 นาที เพื่อละลายโลหะที่อาจตกค้างอยู่
   - ล้างด้วยน้ำ DI
   - ต้มในน้ำ DI สองครั้ง ครั้งละ 5 นาที
   - เป่าแห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน
   - ต้มในไตรคลอโรเอธิลีน 5 นาที เพื่อละลายไขมัน
   - จุ่มในอะซิโตน ในเครื่องความถี่สูง 5 นาที
   - ล้างด้วยน้ำ DI
   - เป่าแห้ง
3. กระบวนการสร้างหลังจากทำความสะอาดแผ่นผลึก

(1) กระบวนการออกซิเดชัน สร้างหน้ากากป้องกันการกัดจาก EPD ต้องการความหนาออกไซด์ประมาณ 7000 อังสตรอม ได้ทำการสร้างด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบแห้งที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศออกซิเจนแห้งซึ่งไหลด้วยอัตรา 1200 ลูกบาศก์เซ็นติเมตรต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ต่อเนื่องด้วยออกซิเดชันแบบชื้น 4 ชั่วโมง และแบบแห้งอีก 2 ชั่วโมง

(2) กระบวนการโฟโตลิโธกราฟี 1 (ด้านหลัง) เปิดช่องออกไซด์ด้านหลังเพื่อกำหนดบริเวณที่ต้องการกัดเป็นโครงสร้างไดอะแฟรม มีขั้นตอนดังนี้

- อบแผ่นซิลิคอนที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้น
- เคลือบน้ำยาไวแสงชนิดบวก Az 1350 ด้วยเครื่องสปินเนอร์ที่ด้านหลังแผ่นซิลิคอน ความเร็ว 5000 รอบต่อนาที
- อบฟิล์มที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส 30 นาที
- ซ้อนทับแบบและฉายแสงอัลตร้าไวโอเล็ตเพื่อถ่ายแบบด้วยเครื่อง mask aligner 10 วินาที โดยใช้กระจกมาส์กที่ 1
- จุ่มในน้ำยา Az developer 2 แก้ว แก้วละ 15 วินาที
- ล้างด้วยน้ำ DI
- เป่าแห้ง
- อบฟิล์มที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส 15 นาที
- ทาด้านหน้าแผ่นซิลิคอนด้วย Az 1350
- อบฟิล์มที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส 30 นาที

- กัดออกไซด์ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ HF : NH_4 (1:6)
- ล้างด้วยน้ำ DI
- ละลายฟิล์มน้ำยาไวแสงชนิดบวกด้วยอะซิโตน
- ล้างด้วยน้ำ DI
- เป่าแห้ง

(3) การกัดโครงสร้างซิลิคอนไดอะแฟรม

เตรียมสารละลาย EPD ควบคุมอุณหภูมิที่ 115 องศาเซลเซียส กวนสารละลายตลอดเวลา ด้วยแท่งกวนแม่เหล็กเพื่อกระจายความร้อนของสารละลายให้เท่ากัน จุ่มแผ่นซิลิคอนลงไป ใช้เวลาประมาณ 8 ชั่วโมง ส่วนที่ถูกกัดจะเหลือซิลิคอนหนาประมาณ 60 ไมครอน ดังรูปที่ 3.7(ก)

(4) ทำความสะอาดหลังการกัด
- ล้างด้วยน้ำ DI
- กัดออกไซด์ออกทั้งหมดด้วยสารละลายบัฟเฟอร์
- ต้มในน้ำ DI
- ล้างด้วยน้ำ DI
- เป่าแห้ง

(5) ทำความสะอาดแผ่นซิลิคอน
- ต้มในไตรคลอโรเอธิลีน 5 นาที
- ล้างด้วยอะซิโตนโดยเครื่องความถี่สูง 5 นาที
- ล้างด้วยน้ำ DI
- เป่าแห้ง

(6) กระบวนการออกซิเดชัน เพื่อสร้างออกไซด์ ดังรูปที่ 3.7(ข) ตามเงื่อนไขในข้อที่ (1)

(7) กระบวนการโฟโตลิโธกราฟี 2 (ด้านหลัง)

ขั้นตอนนี้เป็นการกัดออกไซด์ออกจากด้านหลังบริเวณที่ต้องการเพื่อสร้างจุดอ้างอิง (align) ลำดับขั้นตอนเหมือนข้อ (2)

(8) กัดแผ่นซิลิคอนครั้งที่ 2 ตามขั้นตอนข้อที่ (3) แต่เพิ่มเวลาในการกัดซิลิคอนในสารละลาย EPD เป็น 9 ชั่วโมง ให้ทะลุจากด้านหลังถึงด้านหน้าเพื่อใช้เป็นจุดอ้างอิงด้านหน้า

(9) ทำความสะอาดหลังการกัด
- ล้างด้วยน้ำ DI
- กัดออกไซด์ด้วยสารละลาย HF 5% 30 วินาที
- ล้างด้วยน้ำ DI
- เป่าแห้ง

(10) ทำความสะอาดแผ่น ตามขั้นตอนข้อที่ (5)

(11) กระบวนการสร้างฟิล์มไททาเนียมโดยเครื่องดีซี-สปัตเตอริง

- ความดันก่อนปล่อยก๊าซอาร์กอนบริสุทธิ์ 0.2 ทอร์
- ความดันหลังปล่อยก๊าซอาร์กอนบริสุทธิ์ 0.1 ทอร์
- กระแสไอออน 10 มิลลิแอมแปร์
- เวลาในการสร้างฟิล์มไททาเนียม 30 นาที

(12) กระบวนการสร้างฟิล์มแพลทินัมโดยเครื่องดีซี-สปัตเตอริง

- ความดันก่อนปล่อยก๊าซอาร์กอนบริสุทธิ์ 0.2 ทอร์
- ความดันหลังปล่อยก๊าซอาร์กอนบริสุทธิ์ 0.1 ทอร์
- กระแสไอออน 10 มิลลิแอมแปร์
- เวลาในการสร้างฟิล์มแพลทินัม 30 45 และ 60 นาที

(13) การซินเตอริง

เพื่อให้เกิดรอยต่อโอห์มมิกที่ดี ทำการซินเตอริงที่ 800 องศาเซลเซียส ณ บรรยากาศปกติ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

(14) กระบวนการโฟโตลิโธกราฟี 3

เพื่อสร้างลวดลายไมโครฮีตเตอร์และ RTD ดังรูป 3.7(ค) มีขั้นตอนดังนี้

- อบแผ่นซิลิคอนที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้น
- เคลือบน้ำยาไวแสงชนิดบวก Az 4620 ความเร็ว 5000 รอบต่อนาที
- อบฟิล์มที่ 90-95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
- ฉายแสงหลังการซ้อนทับแบบถูกต้องแล้ว โดยใช้จุดที่ซิลิคอนทะลุเป็นช่องขึ้นมาเป็นจุดอ้างอิง เป็นเวลา 45 วินาที
- จุ่มในสารละลาย Az developer 2 ครั้ง แก้วละ 90 วินาที
- ล้างด้วยน้ำ DI
- อบฟิล์มให้แห้งที่อุณหภูมิ 90- 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

(15) การกัดแพลทินัมและไททาเนียม

- กัดแพลทินัมด้วยกรดกัดทอง อุณหภูมิประมาณ 60 องศาเซลเซียส
- ล้างด้วยน้ำ DI
- เป่าแห้ง
- กัดไททาเนียมด้วยสารละลาย H_2O : HF : H_2O_2 (20:1:1) ที่อุณหภูมิห้อง
- ล้างด้วยน้ำ DI
- จุ่มในอะซิโตนเพื่อล้าง Az 4620
- ล้างด้วยน้ำ DI

- เป่าแห้ง

(16) การทำความสะอาดแผ่นซิลิคอน

ตามขั้นตอนข้อที่ (5) แต่จะไม่ใช้เครื่องความถี่สูงเพราะไดอะแฟรมอาจจะเสียหายได้

(17) กระบวนการสร้างออกไซด์ด้วยเครื่องอาร์เอฟ-สปัตเตอริง ดังรูป 3.7(ง)

ใช้ซอสซิลิคอนไดออกไซด์เป็นขั้วแคโธด โดยมีเงื่อนไขดังนี้

- ความดันขณะปล่อยก๊าซผสมอาร์กอน:ออกซิเจน ($Ar:O_2$ 85:15) $6X10^{-2}$ ทอร์
- พลังงานในการสปัตเตอริง 150 วัตต์
- เวลาในการสปัตเตอริง 3 ชั่วโมง

(18) การเคลือบฟิล์มไททาเนียม

ใช้เงื่อนไขตามข้อ (10) เวลาในการสร้าง 30 นาที

(19) การเคลือบฟิล์มแพลทินัม

ใช้เงื่อนไขตามข้อ (11) เวลาในการสร้าง 30 นาที

(20) การซินเตอริง

เพื่อให้เกิดรอยต่อโอห์มมิกที่ดี ทำการซินเตอริงที่ 800 องศาเซลเซียส ณ บรรยากาศปกติ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

(21) กระบวนการโฟโตลิโธกราฟี 4

เพื่อสร้างลวดลายบนแพลทินัมและไททาเนียมให้เป็นโครงสร้างวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางทินออกไซด์โดยมีขั้นตอนเหมือนข้อ (13)

(22) การกัดแพลทินัมและไททาเนียม ดังรูป 3.7(จ)

ตามขั้นตอนข้อที่ (14)

(23) การทำความสะอาดแผ่นซิลิคอน

ตามขั้นตอนข้อที่ (5) แต่จะไม่ใช้เครื่องความถี่สูงเพราะไดอะแฟรมอาจจะเสียหายได้

(24) กระบวนการเคลือบสารละลายโซล-เจลทินออกไซด์ 1 ชั้น

- หยดสารละลายโซล-เจลลงบนแผ่นซิลิกอน ความเร็วในการเคลือบ 3000 รอบต่อนาที
- อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติเพื่อไล่น้ำและสารอินทรีย์บางส่วน
- อบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที ในบรรยากาศไนโตรเจนต่อออกซิเจน 700:300 ลูกบาศก์มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อไล่สารอินทรีย์
- ถ้าต้องการเคลือบมากกว่า 1 ชั้น ก็วนตามขั้นตอน 1. 2. และ 3. จนได้จำนวนชั้นที่ต้องการ

(25) การแอนนีลลิง (Annealing)

เพื่อให้ฟิล์มเกิดการจัดเรียงโครงสร้างผลึกแบบโพลีคริสตัล โดยอบฟิล์มที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในบรรยากาศไนโตรเจนต่อออกซิเจน 700:300 ลูกบาศก์มิลลิลิตรต่อนาที

(26) กระบวนการเคลือบอลูมิเนียม โดยเครื่องเคลือบโลหะแบบสุญญากาศ(Evaporation)

(27) กระบวนการโฟโตลิโธกราฟี 5

สร้างลวดลายบนอลูมิเนียมโดยมีขั้นตอนดังข้อ (12)

(28) การกัดอลูมิเนียม

เพื่อกัดอลูมิเนียมให้เป็นหน้าการป้องกันเวลากัดลวดลายฟิล์มบางทินออกไซด์

- จุ่มแผ่นลงในกรดกัดอลูมิเนียม (Aluminium etching)
- ล้างด้วยน้ำ DI
- จุ่มในอะซิโตนเพื่อล้าง Az 4620
- ล้างด้วยน้ำ DI
- เป่าแห้ง
- อบที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้น

(29) กระบวนการกัดฟิล์มบางทินออกไซด์ด้วยพลาสมาโดยเครื่องอาร์เอฟสปัตเตอริง

ทำการกัดของฟิล์มบางทินออกไซด์ด้วยพลาสมาเพื่อให้เหลือโครงสร้างตามที่ต้องการ

- แผ่นซิลิคอนติดอยู่ที่ขั้วแคโธด
- ความดันขณะปล่อยก๊าซผสมอาร์กอน:ออกซิเจน ($Ar:O_2$ 85:15) $6X10^{-2}$ ทอร์
- พลังงานในการกัด120 วัตต์
- เวลาในการกัดขึ้นอยู่กับจำนวนชั้นของฟิล์มบาง โดย 1 ชั้นใช้เวลาประมาณ 2 นาที
- กัดอลูมิเนียมที่เป็นหน้ากากออกด้วยกรดกัดอลูมิเนียม
- ล้างด้วยน้ำ DI
- เป่าแห้ง
- อบที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้น

(30) กระบวนการโฟโตลิโธกราฟี 6

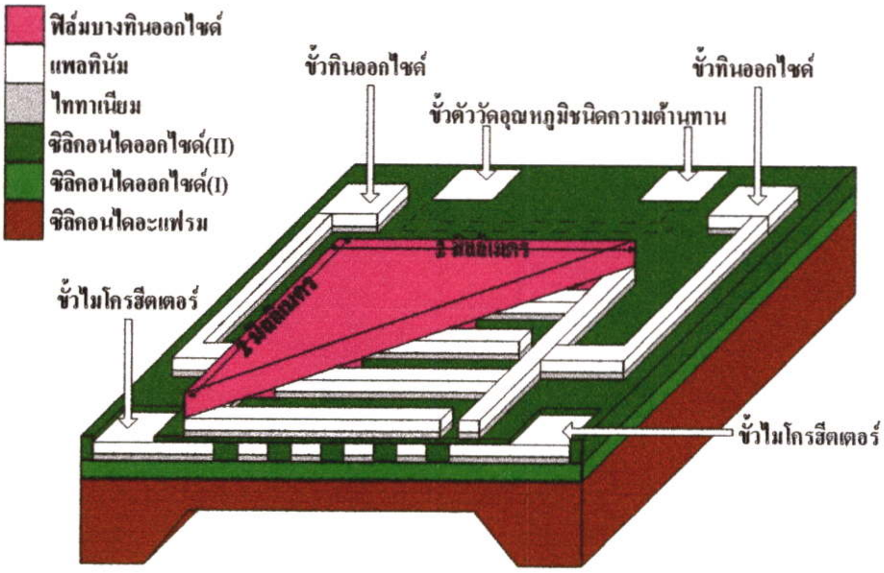
เพื่อเจาะช่องบริเวณขั้วคอนแท็คของไมโครฮีตเตอร์และ RTD ดังรูป 3.7(ฉ)โดยมีขั้นตอนดังข้อ (13)

(31) กระบวนการกัดออกไซด์

- จุ่มในสารละลายบัฟเฟอร์
- ล้างด้วยน้ำ DI
- จุ่มในอะซิโตนเพื่อล้าง Az 4620

- ล้างด้วยน้ำ DI
- เป่าแห้ง
- อบที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้น

โครงสร้างภาพตัดขวางของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ที่เสร็จสมบูรณ์จะประกอบด้วยส่วนต่างๆดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 โครงสร้างภาพตัดขวางของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์

3.6 การใช้งานเครื่องดีซี-สปัตเตอร์ริง

เครื่องดีซี-สปัตเตอร์ริงถูกใช้เพื่อสร้างฟิล์มของโลหะแพลทินัมและไททาเนียม โดยมีขั้นตอนการใช้ดังต่อไปนี้

1. เช็ควาล์วทุกตัวให้อยู่ที่ตำแหน่งปิด
2. เปิดวาล์วน้ำที่ไหลไปเลี้ยงฐานตรงขั้วแอโนด
3. เปิดโรตารี่ปั๊ม (Main Power)
4. เปิดลีกวาล์ว เปิดฝาแชมเบอร์เพื่อนำแผ่นซิลิคอนวางไว้ตรงฐานที่ขั้วแอโนด ส่วนขั้วแคโทดก็จะมีโลหะชนิดที่เราต้องการใช้เคลือบติดอยู่ ปิดฝาแชมเบอร์ ปิดลีกวาล์ว
5. ปรับ Roughing วาล์วจากตำแหน่ง Stop ไปยังตำแหน่ง Low vac
6. รอประมาณ 30 นาที เปิด Pressure Gauge จนความดันมีค่าประมาณ 0.2 ทอร์
7. ปล่อยก๊าซอาร์กอนบริสุทธิ์เข้าในแชมเบอร์โดยมีอัตราการไหล 100 ซีซีต่อนาที
8. ปรับเมนวาล์วจนความดันมีค่าประมาณ 0.1 ทอร์

9. เริ่มการเคลือบโดยปรับกระแสไอออนจนถึง 10 มิลลิแอมแปร์ ส่วนเวลาในการเคลือบก็ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขที่เราต้องการ
10. เมื่อเคลือบเสร็จก็หยุดจ่ายกระแสไอออน หยุดจ่ายก๊าซอาร์กอน ปิด Pressure Gauge รอประมาณ 10นาที
11. ปรับ Roughing วาล์วจากตำแหน่ง Low vac ไปยังตำแหน่ง Stop
12. เปิดลีกวาล์ว เปิดฝาแชมเบอร์ นำแผ่นซิลิคอนออก ปิดลีกวาล์ว ปิดฝาแชมเบอร์
13. ถ้าต้องการเคลือบแผ่นต่อไปก็ทำตามขั้นตอน 4. จนถึง12.
14. ถ้าต้องการปิดเครื่องก็ทำตามขั้นตอน 4. ถึง 6.
15. ปรับ Roughing วาล์วจากตำแหน่ง Low vac ไปยังตำแหน่ง Stop
16. ปิดโรตารีปั้ม เปิด Ven วาล์ว ปิด Vent วาล์ว
17. ปิดน้ำ

3.7 การใช้งานเครื่องอาร์เอฟ-สปัตเตอร์ริง

ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เครื่องอาร์เอฟ-สปัตเตอร์ริงถูกใช้ 2 กรณีคือ

1. เพื่อสร้างชั้นซิลิคอนไดออกไซด์บนแผ่นซิลิคอนที่มีลวดลายโลหะ
   โดยขั้วแคโทดจะเป็นแผ่นซอสของซิลิคอนไดออกไซด์ ซึ่งมีเงื่อนไขดังนี้
   พลังงานที่ใช้ 150 วัตต์ เวลาในการเคลือบ 3 ชั่วโมง จะได้ความหนาประมาณ 3000 อังสตรอม
2. เพื่อประยุกต์ใช้ในการกัดเนื้อทินออกไซด์ด้วยพลาสมา
   โดยขั้วแคโธดจะเป็นแผ่นซิลิกอนที่มีฟิล์มบางทินออกไซด์ที่เราต้องการกัดเป็นลวดลายเคลือบอยู่ ซึ่งมีเงื่อนไขดังนี้

พลังงานที่ใช้ 120 วัตต์ เวลาในการกัดขึ้นอยู่กับจำนวนชั้นของทินออกไซด์ที่เคลือบอยู่ ซึ่งอัตราการกัดจะมีค่าประมาณ 1 ชั้นต่อ 3 นาที

ส่วนขั้นตอนการใช้งานทั้งสองกรณีก็จะเหมือนกันดังนี้คือ

1. เช็ควาล์วทุกตัวให้อยู่ในตำแหน่งปิด
2. เปิดวาล์วน้ำ
3. เปิดโรตารีปั้ม (Main Power) พร้อมกับเปิด Roughing วาล์ว เพื่อดูอากาศในแชมเบอร์ เปิดดิฟฟิวชันปั้ม
4. เปิดเกจความดันต่ำ รอประมาณ 30 นาที จนความดันมีค่าประมาณ 10^{-3} ทอร์
5. ปิด Roughing วาล์ว เปิด Foreling วาล์ว เพื่อดูดอากาศในดิฟฟิวชันปั้ม 5 นาที
6. เปิด Main วาล์ว

7. เติมไนโตรเจนเหลวเข้าไปที่ถังดัก (Liquid nitrogen trap) รอประมาณ 45 นาที โดยเติมไนโตรเจนเหลวทุกๆ 15 นาที
8. เช็คไอออนไนเซชั่นเกจ เพื่อให้แน่ใจว่าความดันอยู่ที่ประมาณ 1.3×10^{-5} Pa (10^{-7} ทอร์)
9. เปิด Variable conductance วาล์ว เพื่อปล่อยก๊าซอาร์กอน-ออกซิเจน (85:15) โดยมีอัตราการไหล 10 ซีซีต่อนาที
10. ปรับ Main วาล์วจนความดันอยู่ที่ 1.3×10^{-1} Pa (10^{-3}) ทอร์
11. เปิดสวิทซ์แหล่งจ่ายพลังงานความถี่คลื่นวิทยุ
12. เปิดสวิทซ์ Transmission
13. ค่อยปรับ Power set จนสังเกตเห็น พลาสมาภายในแชมเบอร์
14. ทำการพรีสปัตเตอร์ริง (เป็นการสปัตเตอร์ริงโดยยังไม่เปิดชัตเตอร์ เพื่อทำความสะอาดผิวหน้าของซอส แต่ในกรณีเป็นการกัดเนื้อทินออกไซด์ก็ใช้เป็นการกัดไปเลย) ประมาณ 20 นาที
15. เปิดชัตเตอร์เพื่อทำการเคลือบสารลงบนฐานรองซิลิคอน
16. ปิดชัตเตอร์เมื่อเวลาครบกำหนด
17. ลด Power set ลงไปที่ศูนย์
18. ปิด Variable conductance วาล์ว ปิดวาล์วที่หัวถังก๊าซ เปิด Main วาล์วให้สุด
19. ปิดสวิทซ์ Transmission
20. รอ 5 นาที ปิดสวิทซ์แหล่งจ่ายพลังงานความถี่วิทยุ
21. รอประมาณ 30 นาที เพื่อให้อุณหภูมิในแชมเบอร์ลดลง
22. ปิด Main วาล์ว ปิด Foreling วาล์ว ปิดดิฟฟิวชันปั๊ม
23. เปิด Ventilation วาล์ว เพื่อให้อากาศไหลเข้าสู่แชมเบอร์ เปิดแชมเบอร์ นำแผ่นออก
24. ปิด Ventilation วาล์ว ปิดแชมเบอร์
25. เปิด Roughing วาล์ว
26. รอประมาณ 30 นาที ปิด Roughing วาล์ว
27. ปิดโรตารีปั๊มพร้อมกับเปิด Vent วาล์ว เปิด Vent วาล์ว
28. ปิดน้ำ

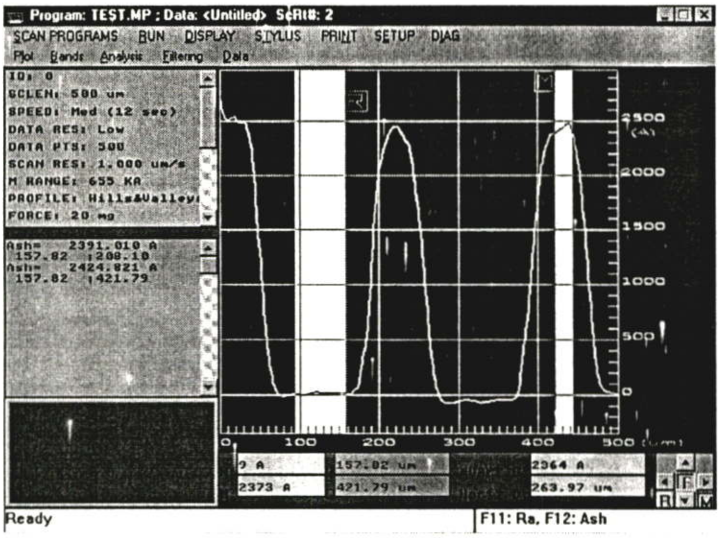
บทที่ 4

ผลการทดลอง

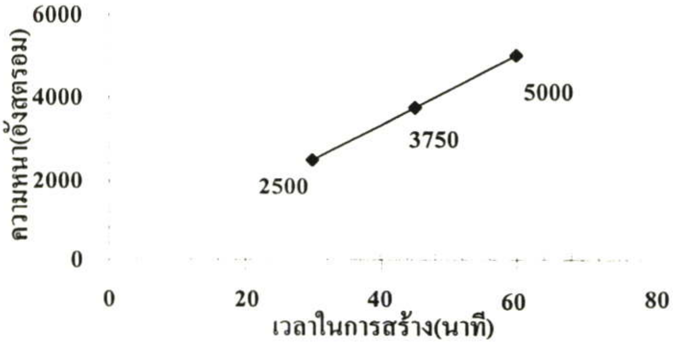
4.1 การศึกษาคุณสมบัติของไมโครฮีตเตอร์และตัววัดอุณหภูมิชนิดความต้านทาน

4.1.1 การหาค่าความหนาของฟิล์มแพลทินัม

ในกระบวนการสร้างเรามีเงื่อนไขเวลาในการสร้างฟิล์มแพลทินัมอยู่ 3 ค่าคือ 30, 45 และ 60 นาที ซึ่งเราสามารถหาความหนาได้จากการถ่ายภาพตัดขวางด้วยเครื่อง Step Profile ดังรูปที่ 4.1 จะเป็นภาพตัดขวางของแพลทินัมที่ใช้เวลาในการสร้าง 30 นาที ทำให้เราสามารถหาค่าความหนาโดยประมาณของแพลทินัมได้ดังรูปที่ 4.2



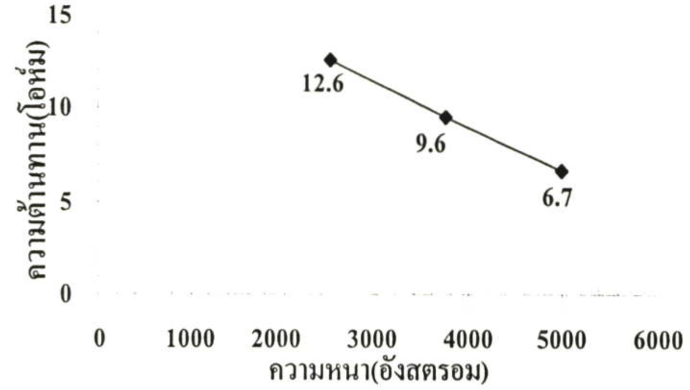
รูปที่ 4.1 ภาพตัดขวางของแพลทินัมที่ใช้เวลาสร้าง 30 นาที



รูปที่ 4.2 ความหนาของแพลทินัมที่ใช้เวลาสร้างต่างๆ

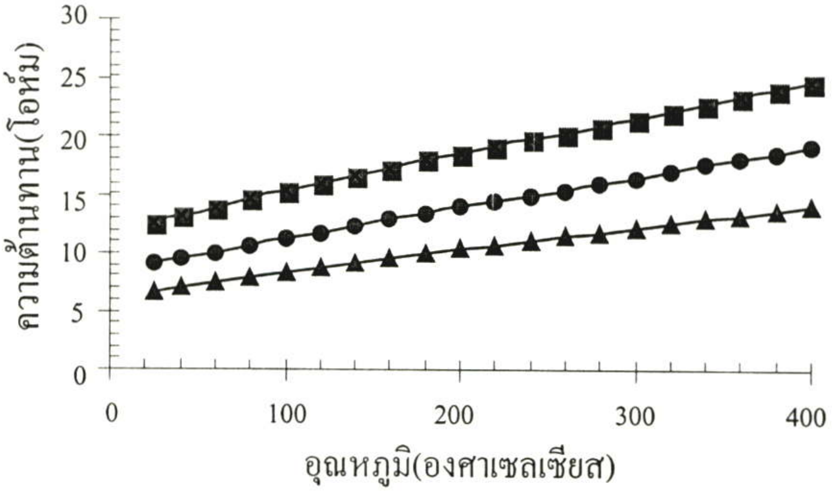
4.1.2 การตอบสนองต่ออุณหภูมิของตัววัดอุณหภูมิชนิดความต้านทาน (RTD)

หลังการซินเตอร์ที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ความต้านทานของ RTD ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส มีค่าดังรูปที่ 4.3 [14]



รูปที่ 4.3 ความต้านทานของ RTD ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ที่ ความหนาต่างๆหลังการซินเตอร์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

หลังจากนั้นทำการให้ความร้อนจากแหล่งจ่ายที่รู้ค่าอุณหภูมิแก่ RTD เพื่อหาค่าอัตราการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานของ RTD ต่ออุณหภูมิที่เปลี่ยนไปดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานของ RTD ความหนา (■) 2500 (●) 3750 และ (▲) 5000 Å ตามลำดับต่ออุณหภูมิในช่วง 25 – 400 °C

โดยเราสามารถหาความสัมพันธ์ได้จากสมการที่ (4.1)

$$slope = \frac{R_f - R_i}{T_f - T_i} \qquad \Omega/^{\circ}C \qquad (4.1)$$

Slope คืออัตราการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานของ RTD ต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ ($\Omega/^{\circ}C$)

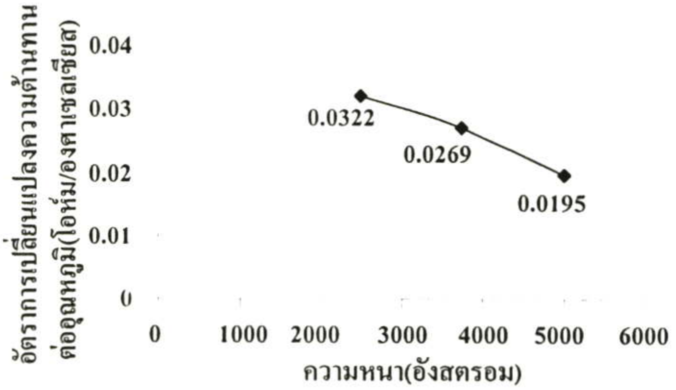
R_i คือ ความต้านทานก่อนการเปลี่ยนอุณหภูมิ Ω

R_f คือ ความต้านทานหลังการเปลี่ยนอุณหภูมิ Ω

T_i คือ อุณหภูมิก่อนการเปลี่ยนแปลง $^{\circ}C$

T_f คือ อุณหภูมิหลังการเปลี่ยนแปลง $^{\circ}C$

เราจะได้ค่าความชัน (Slope) ที่ความหนาต่างๆดังรูปที่ 4.5

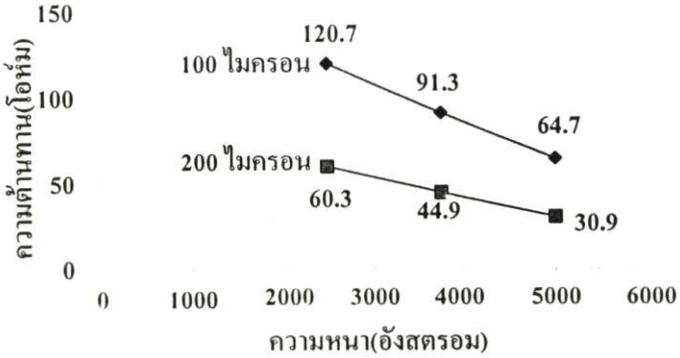


รูปที่ 4.5 อัตราการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานของ RTD ต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิที่ความหนาต่างๆ

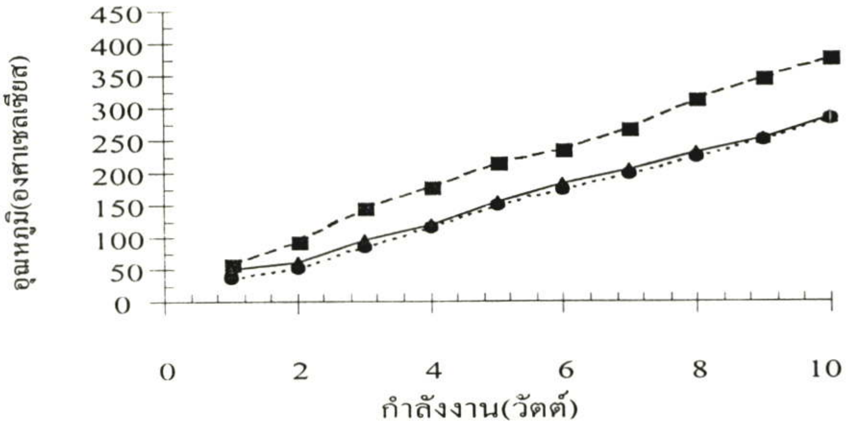
4.1.3 ความสัมพันธ์ระหว่างกำลังงานกับอุณหภูมิที่ได้ของไมโครฮีตเตอร์

หลังการซินเตอร์ที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ความต้านทานของไมโครฮีตเตอร์ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส มีค่าดังรูปที่ 4.6

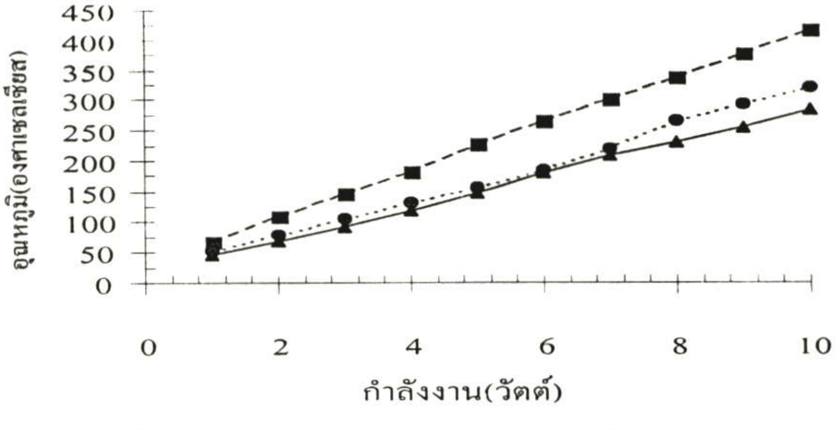
จ่ายศักย์ตรงให้แก่ไมโครฮีตเตอร์ ดูการเปลี่ยนแปลงของ RTD เพื่อเทียบกับค่าอุณหภูมิที่ได้จากรูปกราฟที่ 4.4 คำนวณให้อยู่ในรูปกำลังงานเราจะได้ความสัมพันธ์ระหว่างกำลังงานที่ใช้ต่ออุณหภูมิที่ได้ของไมโครฮีตเตอร์ขนาดเส้น 100 ไมครอน ดังรูปที่ 4.7 และ 200 ไมครอนดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.6 ความต้านทานของไมโครฮีตเตอร์ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ที่ความหนาต่างๆ หลังการซินเตอร์ที่ 800 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างกำลังงานและอุณหภูมิของไมโครฮีตเตอร์ขนาด 100 ไมครอน ที่ความหนา(■)2500, (●)3750 และ (▲) 5000 อังสตรอม ตามลำดับ



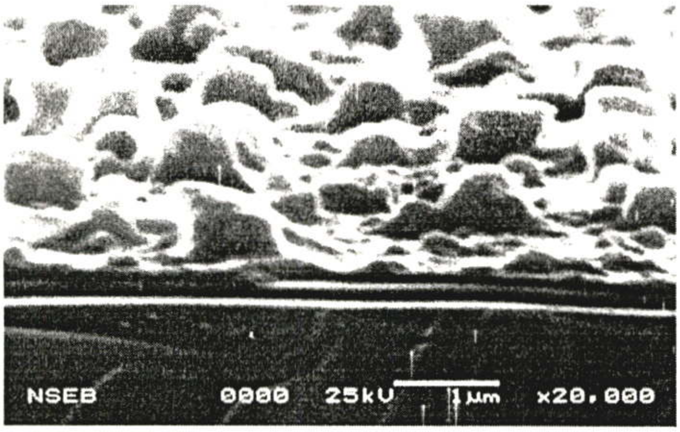
รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างกำลังงานและอุณหภูมิของไมโครฮีตเตอร์ขนาด 200 ไมครอน ที่ความหนา (■) 2500, (●) 3750 และ (▲) 5000 อังสตรอม ตามลำดับ

จากผลการทดลองจะเห็นว่าไมโครฮีตเตอร์ขนาดเส้น 200 ไมครอน ที่ใช้เวลาสร้าง 30 นาที จะมีการใช้กำลังงานที่อุณหภูมิเดียวกันน้อยที่สุด ในส่วนของ RTD การเปลี่ยนแปลงของความต้านทานต่ออุณหภูมิ ที่ใช้เวลาสร้าง 30, 45 และ 60 นาที จะมีความแตกต่างกันไม่มากนัก แต่ที่ 30 นาที จะมีความเปลี่ยนแปลงมากที่สุด เราจึงใช้ที่เวลาสร้าง 30 นาที เป็นเงื่อนไขในการสร้าง

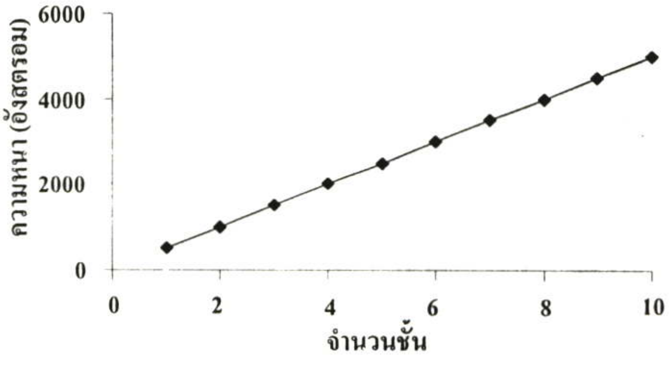
4.2 การศึกษาหาค่าความหนาและความเป็นผลึกของฟิล์มบางทินออกไซด์

4.2.1 การหาค่าความหนาของฟิล์มบางทินออกไซด์

เราสามารถหาความหนาตามจำนวนชั้นในการเคลือบได้จากกล้องจุลทรรศน์แบบสแกนนิง (SEM) โดยมีความเร็วของสปินเนอร์ 3000 รอบต่อนาที ดังรูปที่ 4.9 ภาพถ่ายตัดขวางของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่ความหนา 6 ชั้น



รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายตัดขวางของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่ความหนา 6 ชั้น

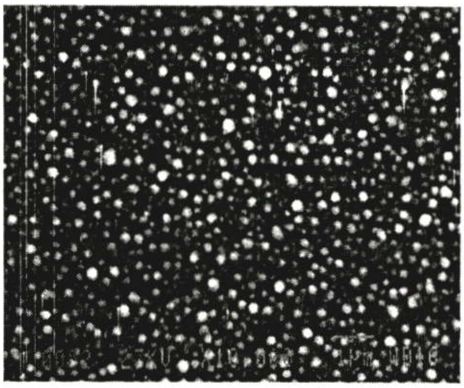


รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ของความหนาต่อจำนวนชั้นในการเคลือบที่ความเร็ว 3000 รอบต่อนาที

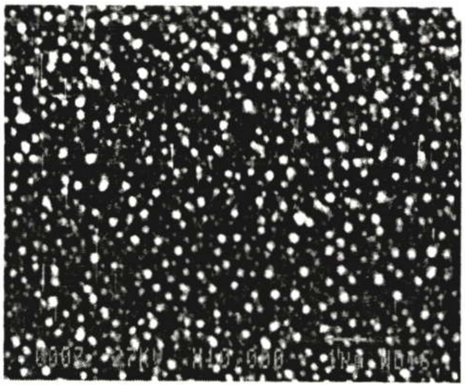
4.2.2 การศึกษาความเป็นผลึกของฟิล์มบางทินออกไซด์

4.2.2.1 กล้องจุลทรรศน์แบบสแกนนิง

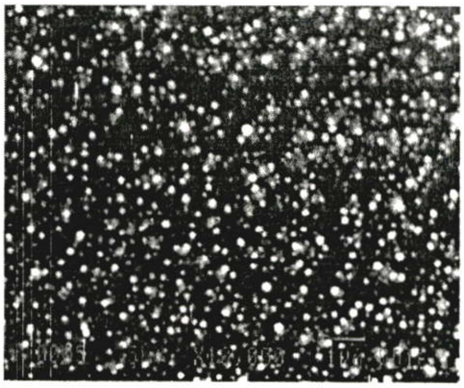
จากกล้องจุลทรรศน์แบบสแกนนิง (SEM) เราสามารถศึกษาความเป็นผลึกของฟิล์มบางทินออกไซด์บริสุทธิ์หลังการแอนนีลที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.11 และ 4.12 ส่วนรูปที่ 4.13 เป็นฟิล์มบางทินออกไซด์โดปแพลทินัม โดยใช้กำลังขยาย 10000 เท่า



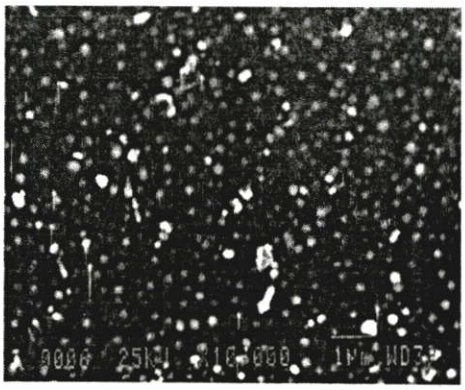
(ก) 500 องศาเซลเซียส



(ข) 600 องศาเซลเซียส



(ค) 700 องศาเซลเซียส

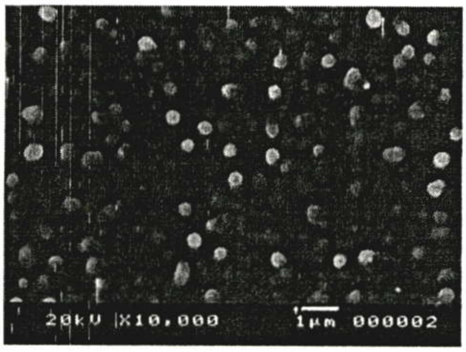


(ง) 800 องศาเซลเซียส

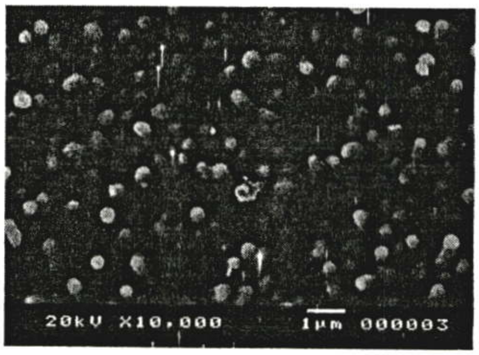
รูปที่ 4.11 ผิวหน้าของฟิล์มบางทินออกไซด์บริสุทธิ์หนา 4 ชั้น หลังการแอนนีลที่ (ก) 500, (ข) 600, (ค) 700 และ (ง) 800 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.11(ค) จะเห็นว่าเนื้อสารมีการรวมกลุ่มกันมากที่สุด ส่วนรูปที่ 4.12 พบว่าฟิล์มบางทินออกไซด์ที่ผ่านการแอนนีลที่ 800 องศาเซลเซียส จะมีรอยแตกขนาดใหญ่เกิดขึ้น ดังนั้นในการศึกษาขั้นต่อไปจะตัดเงื่อนไขการแอนนีลที่ 800 องศาเซลเซียสออกไป

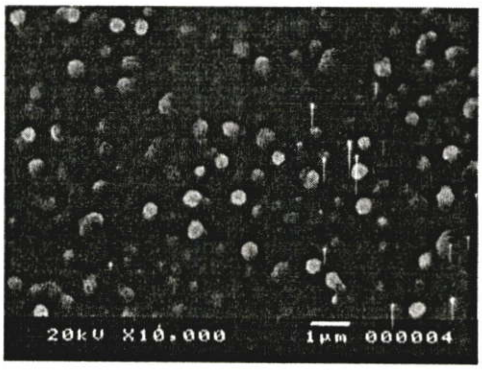
รูปที่ 4.12 รอยแตกบนผิวหน้าของฟิล์มบางทินออกไซด์บริสุทธิ์หลังการแอนนีลที่ 800 องศาเซลเซียส



(ก) 500 องศาเซลเซียส



(ข) 600 องศาเซลเซียส

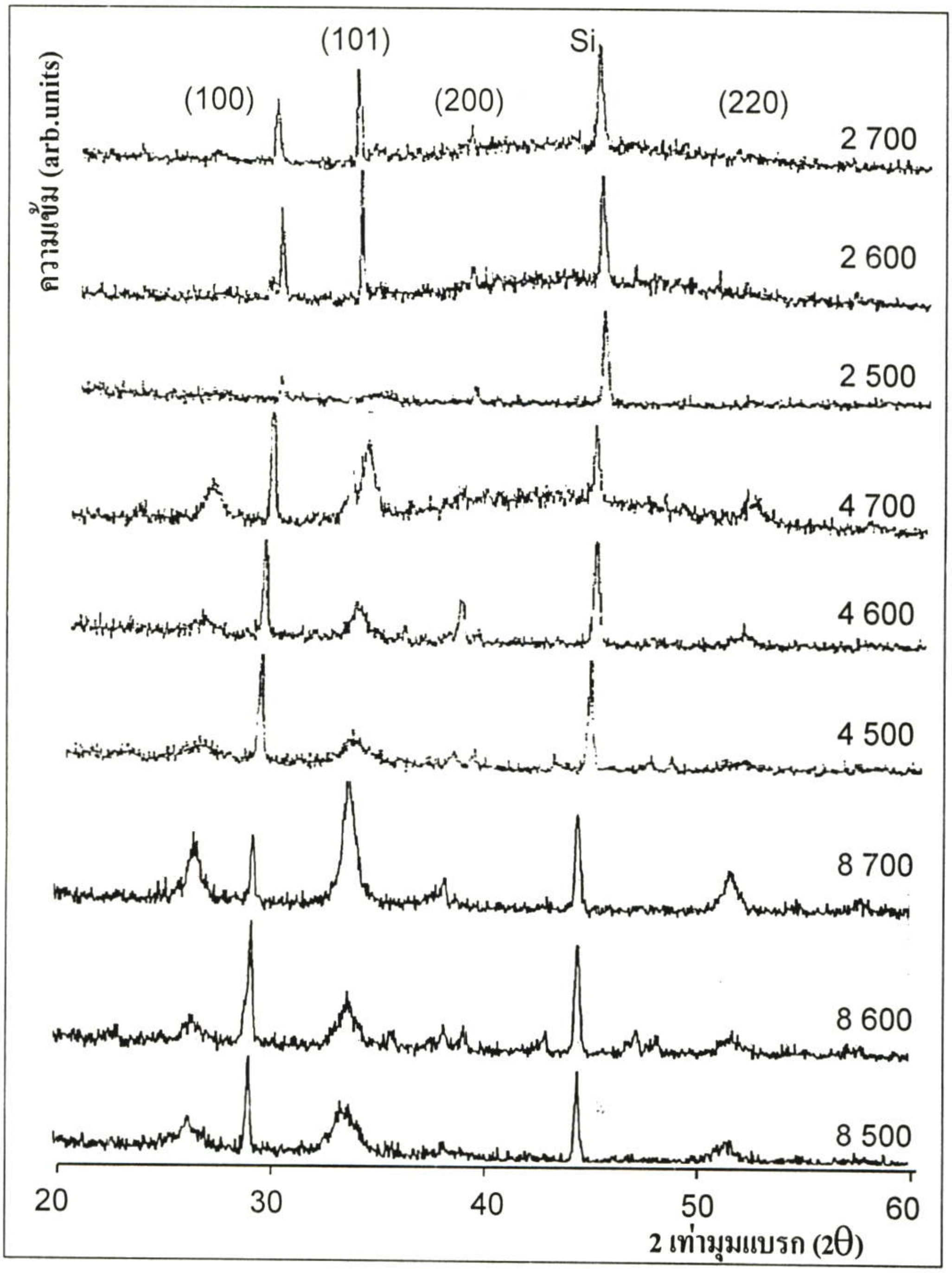


(ค) 700 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.13 ผิวหน้าของฟิล์มบางทินออกไซด์โดปแพลทินัมหนา 4 ชั้น หลังการแอนนีลที่ (ก) 500, (ข) 600 และ (ค) 700 องศาเซลเซียส

4.2.2.2 เครื่องวัดความเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์

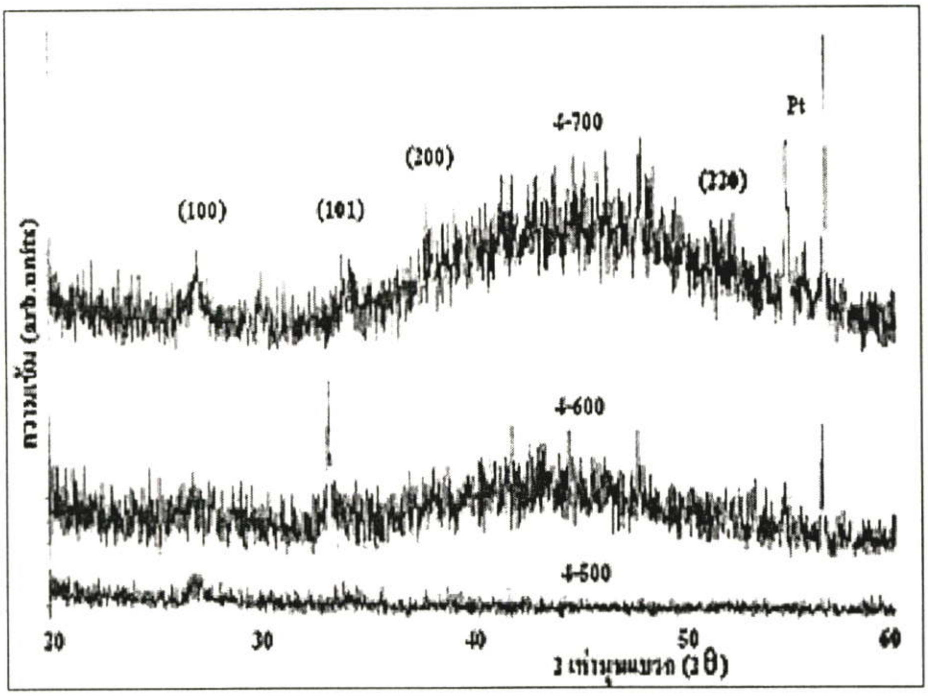
ศึกษาความเป็นผลึกของฟิล์มบางทินออกไซด์ได้จากเครื่องวัดความเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XRD) หลังการแอนนีลที่อุณหภูมิต่างๆ ได้ผลดังรูปที่ 4.14 ทินออกไซด์บริสุทธิ์ และ รูปที่ 4.15 ทินออกไซด์โดปแพลทินัม



รูปที่ 4.14 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกฟิล์มบางทินออกไซด์ความหนา 2, 4 และ 8 ชั้น ด้วยเครื่อง XRD หลังการแอนนีลที่ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

ผลการศึกษาจากเครื่องวัดความเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางของทินออกไซด์บริสุทธิ์ ในรูปที่ 4.14 ที่มีความหนาในการเคลือบ 2, 4 และ 8 ชั้น หลังการแอนนีลที่ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง พบว่าฟิล์มมีโครงสร้างเป็นโพลีคริสตัล โดยในสเปกตรัมของเอ็กซ์เรย์มียอดสัญญาณปรากฏขึ้นที่ค่าของมุม 2θ คือ 26.7°, 34.0°, 37.8° และ 52.1° ซึ่งสอดคล้องกับการเรียงตัวของโครงผลึกทินออกไซด์ในระนาบ (100) (101) (200) และ (220) ตามลำดับ โดยที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส มีความสูงมากที่สุด [15]

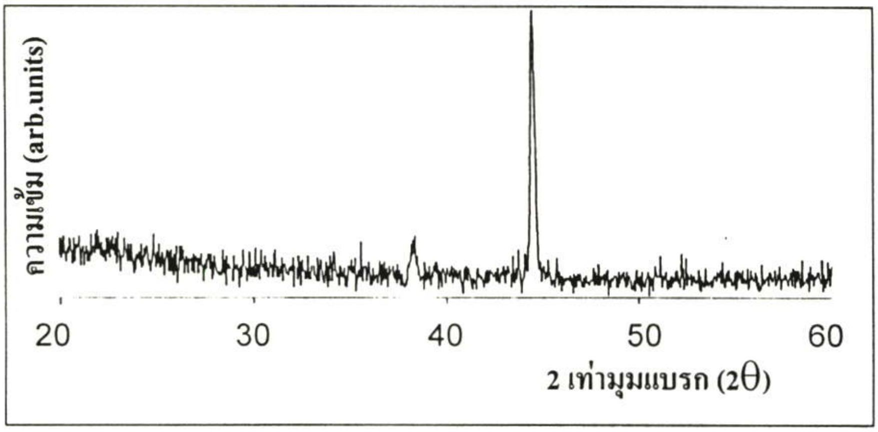
ส่วนความหนาจะมีผลต่อระดับยอดแหลมของระนาบทั้ง 4 ไม่แตกต่างกันมากนัก โดยมีแนวโน้มที่จะสูงขึ้นตามความหนา ส่วนผลต่อความกว้างของสัญญาณที่ความหนา 2 ชั้น จะแคบมากที่สุด และขยายกว้างออกในความหนาที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.15 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกฟิล์มบางทินออกไซด์โดปแพลทินัมความหนา 4 ชั้น ด้วยเครื่อง XRD หลังการแอนนีลที่ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

ในรูปที่ 4.15 จะเห็นว่ายังคงปรากฏยอดสัญญาณหลักของทินออกไซด์ที่มุมทั้ง 4 อยู่ แต่ที่มุม 54.8° และ 56.6° จะมียอดสัญญาณของแพลทินัมปรากฏขึ้นอย่างเด่นชัด โดยเฉพาะฟิล์มที่ผ่านการแอนนีลที่ 700 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.16 เป็นผลการวัดการเลี้ยวเบนของแผ่นซิลิคอนระนาบ (100) เพื่อใช้ในการเปรียบเทียบกับรูปที่ 4.14 เนื่องจากรูปที่ 4.14 จะมีผลการเลี้ยวเบนของผลึกซิลิคอนด้วยเพราะถูกใช้เป็นฐานรอง



รูปที่ 4.16 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแผ่นซิลิคอนระนาบ (100)

4.3 การศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางทินออกไซด์

เป็นการศึกษาหาค่าของชนิดของประจุพาหะ, สภาพความต้านทาน (ρ), ความหนาแน่นของประจุพาหะ (n) และค่าความคล่องตัวของฮอลล์ (μ_H)

4.3.1 การหาชนิดประจุพาหะ [16]

โดยปกติชนิดของพาหะส่วนมากจะเป็นตัวกำหนดชนิดของสารกึ่งตัวนำ ถ้าพาหะส่วนมากคือโฮล สารกึ่งตัวนำนั้นคือ สารกึ่งตัวนำชนิดพี และถ้าพาหะส่วนมากคืออิเล็กตรอน สารกึ่งตัวนำนั้นคือ สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ดังนั้นหลักการวัดชนิดของสารกึ่งตัวนำก็คือการวัดและตรวจสอบชนิดของพาหะส่วนมาก ที่อยู่ในสารกึ่งตัวนำนั่นเอง โดยมีวิธีการวัดที่ง่าย และเป็นที่นิยมกันมากคือ

วิธีวัดด้วยเข็มร้อน (Hot point probe measurement)

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองจะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว ทำด้วยโลหะปลายแหลม ซึ่งเราเรียกว่า "**โพรบ**" (Probe) หรือ "**เข็ม**"ในขณะทำการทดลอง เข็มหนึ่งจะทำหน้าที่เป็นเข็มเย็น โดยมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้อง อีกเข็มหนึ่งจะถูกทำให้ร้อนด้วยลวดไฟฟ้า ต่อโพรบทั้งสองเข้ากับกัลวานอมิเตอร์ หรือไมโครแอมมิเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 4.17 ซึ่งปกติเข็มมิเตอร์อยู่ตำแหน่งตรงกลางหน้าปัทม์

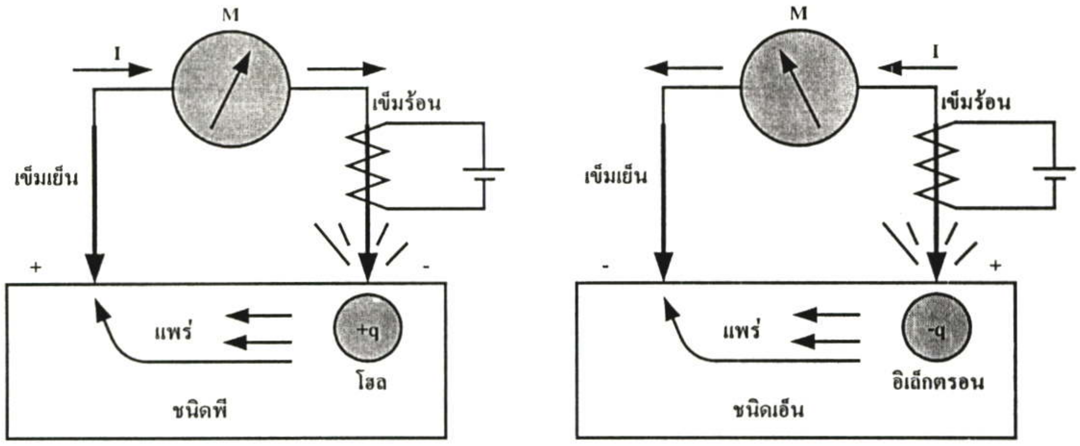
จากนั้นนำปลายโพรบทั้ง 2 จี้ติดลงไปในแผ่นสารกึ่งตัวนำที่ต้องการวัด โดยปลายโพรบทั้ง 2 อยู่ห่างกันพอประมาณ แล้วสังเกตดูว่าเข็มของไมโครแอมมิเตอร์ชี้ไปในทิศใด โดยทิศทางของเข็ม

มิเตอร์ก็คือทิศทางการไหลของกระแสไฟฟ้า ทำให้เราบอกชนิดของพาหะส่วนมากในสารกึ่งตัวนำได้ โดยการกระดิกของเข็มมิเตอร์จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับปริมาณกระแสที่ไหล และระยะห่างระหว่างโพรบทั้ง 2 ด้วย

ในกรณีที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี ที่บริเวณเข็มร้อน พลังงานความร้อนจะทำให้มีโฮลเพิ่มขึ้น เมื่อความหนาแน่นของโฮลบริเวณนี้มากกว่าที่อื่น ทำให้เกิดการแพร่กระจายออกไปรอบๆ เกิดกระแสแพร่ของโฮล โดยไหลจากเข็มร้อนไปเข็มเย็นจนผ่านไปยังมิเตอร์ ทำให้เข็มมิเตอร์ชี้ไปทางด้านเข็มร้อน ดังรูป 4.17 (ก)

สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ทำให้เกิดผลตรงข้ามกับสารชนิดพี เพราะอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นที่บริเวณเข็มร้อนจะแพร่ไปยังเข็มเย็น จึงทำให้กระแสไหลไปในทิศทางตรงข้าม เข็มมิเตอร์จึงชี้ไปทางด้านเข็มเย็น ดังรูป 4.17 (ข)

ผลการทดลองพบว่าฟิล์มบางทินออกไซด์จะเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ซึ่งเป็นประโยชน์ในการวัดค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า และความหนาแน่นของพาหะในสารกึ่งตัวนำต่อไป



(ก) (ข)

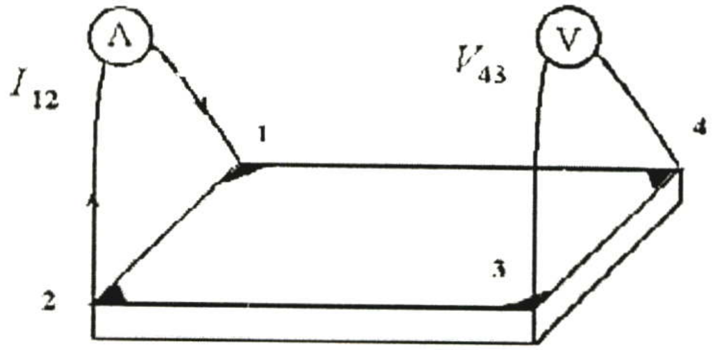
รูปที่ 4.17 (ก) การแพร่ของโฮลในสารกึ่งตัวนำชนิดพี
(ข) การแพร่ของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น

4.3.2 การหาค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า [17]

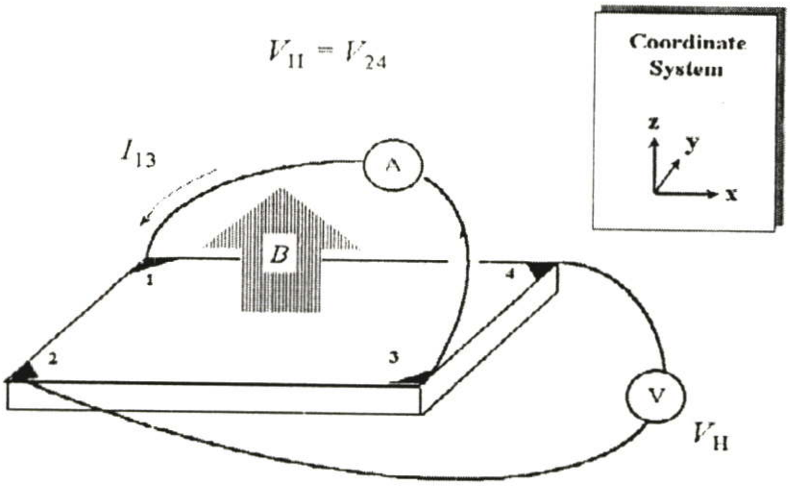
โดยมีลักษณะของชิ้นงานและวงจรที่ใช้หาค่าสภาพความตานทาน ดังรูปที่ 4.18

4.3.3 การหาค่าความหนาแน่นประจุพาหะและความคล่องตัว

ลักษณะของชิ้นงานและวงจรที่ใช้หาค่าความหนาแน่นของประจุพาหะและความคล่องตัว ดังรูป 4.19



รูปที่ 4.18 ลักษณะของชิ้นงานและวงจรที่ใช้หาค่าตัวสภาพความต้านทานของฟิล์มบางทินออกไซด์



รูปที่ 4.19 ลักษณะของชิ้นงานและวงจรที่ใช้หาค่าความหนาแน่นประจุพาหะและค่าความคล่องตัวของฟิล์มบางทินออกไซด์

จากวงจรในรูปที่ 4.18 จ่ายกระแสคงที่ 1 มิลลิแอมแปร์ เราจะได้ค่าศักย์ระหว่างขั้ว (V_R) เพื่อใช้คำนวณหาค่าสภาพความต้านทาน จากนั้นใช้วงจรในรูป 4.19 จ่ายกระแสคงที่ 1 มิลลิแอมแปร์ สนามแม่เหล็ก 3000 เกาส์ จะได้ค่าศักย์ฮอลล์ (V_H) เพื่อใช้หาค่าตัวแปรทางไฟฟ้าต่างๆ โดยมีสมการที่ต้องใช้ดังต่อไปนี้ [18]

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} . \frac{V_R}{I} \qquad (\Omega.cm) \qquad (4.2)$$

$$R_H = \frac{V_H}{I} . \frac{t}{B} \qquad (cm^3/C) \qquad (4.3)$$

$$n = \frac{1}{qR_H} \qquad (cm^{-3}) \qquad (4.4)$$

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \qquad (cm^2V^{-1}s^{-1}) \qquad (4.5)$$

V_R	คือศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้ว 43	Volt
V_H	คือศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้ว 24	Volt
t	คือความหนาของฟิล์มทินออกไซด์	cm
I	คือกระแสไฟฟ้า	mA
R_H	คือค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์	cm^3/C
B	คือความเข้มสนามแม่เหล็ก	Gauss
n	คือความหนาแน่นประจุพาหะ	cm^{-3}
q	คือประจุอิเล็กตรอน $1.6x10^{-19}$	Coulomb
μ_H	คือค่าความคล่องตัวของประจุพาหะ	$cm^2/V\text{-}s$

จากการวัดค่า V_R และ V_H และคำนวณเราจะได้ค่าตัวแปรต่างๆดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 การเปรียบเทียบค่าตัวแปรทางไฟฟ้าที่คำนวณได้จากการวัดค่า V_R และ V_H

ความหนา (Å)	V_R (mV)	ρ (Ω.cm)	V_H (mV)	R_H (cm^3/C)	n_H ($x10^{15}$ cm^{-3})	μ_H ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)
2000	1720	0.7795	1180	3933	1.59	5045
3000	1450	0.98571	1020	5100	1.22	5174
4000	1100	0.997	870	5800	1.07	5817
5000	820	0.929	660	5500	1.13	5920

4.4 การตอบสนองต่อเอทิลแอลกอฮอล์ของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์

เซนเซอร์จะมีโครงสร้างที่ใช้วัดการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานอยู่ 4 แบบ คือ A, B, C และ D ตามรูปที่ 3.6

โดยมีสมการในการคำนวณหาค่าความไว (Sensitivity) ของเซนเซอร์ดังสมการ (4.6)

$$S = \frac{R_G - R_A}{R_A} * 100\% \tag{4.6}$$

S	คือค่าความไว (Sensitivity) ในการตอบสนองต่อก๊าซ	%
R_G	คือความต้านทานเมื่ออยู่ในบรรยากาศของก๊าซที่ใช้ทดสอบ	Ω
R_A	คือความต้านทานเมื่ออยู่ในบรรยากาศปกติ	Ω

ถ้า $R_G > R_A$ แสดงว่าก๊าซที่ใช้ทดสอบเป็นตัวออกซิไดซ์

$R_G < R_A$ แสดงว่าก๊าซที่ใช้ทดสอบเป็นตัวรีดิวซ์

เงื่อนไขที่ใช้

- เวลาในการจ่ายก๊าซที่ใช้ทดสอบ 100 วินาที

- อัตราการจ่ายก๊าซที่ใช้ทดสอบ 150 ซีซีต่อนาที โดยอัตราการจ่ายก๊าซไม่ควรเกิน 200 ซีซีต่อนาทีเนื่องจากจะทำให้อุณหภูมิของผิวฟิล์มลดลงเป็นผลให้ความต้านทานเพิ่มขึ้น

เนื่องจากเอทิลแอลกอฮอล์ 99.5% เป็นของเหลว เมื่อต้องการความเข้มข้นค่าต่างๆจึงใช้น้ำ DI เป็นตัวเจือจางโดยเทียบจากตารางที่ 4.2 จากนั้นใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นก๊าซพาหะ โดยมีแผนผังการเซ็ตอัพเครื่องมือที่ใช้ในการวัดการตอบสนองต่อเอทิลแอลกอฮอล์ดังรูปที่ 4.20

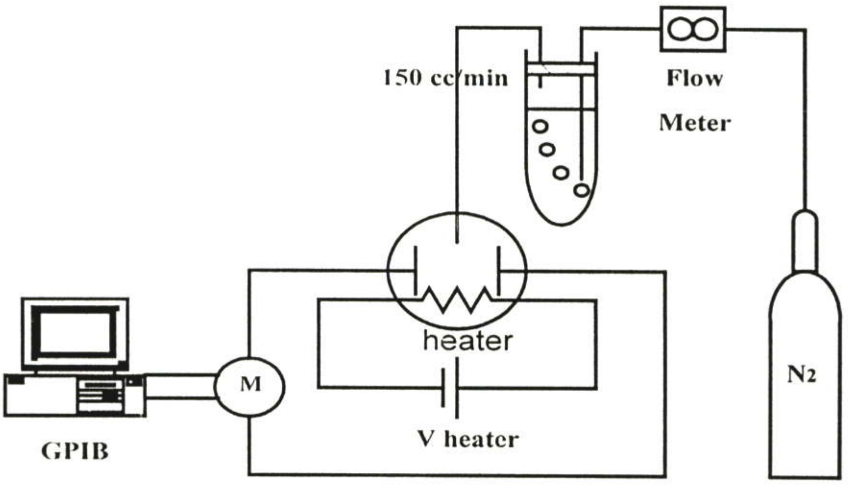
ตารางที่ 4.2 อัตราส่วนของเอทิลแอลกอฮอล์ : น้ำ DI (cc) ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้น	0.1 %	1 %	10 %
อัตราส่วนเอทิลแอลกอฮอล์ : น้ำ DI (cc)	1 : 999	1 : 99	1 : 9

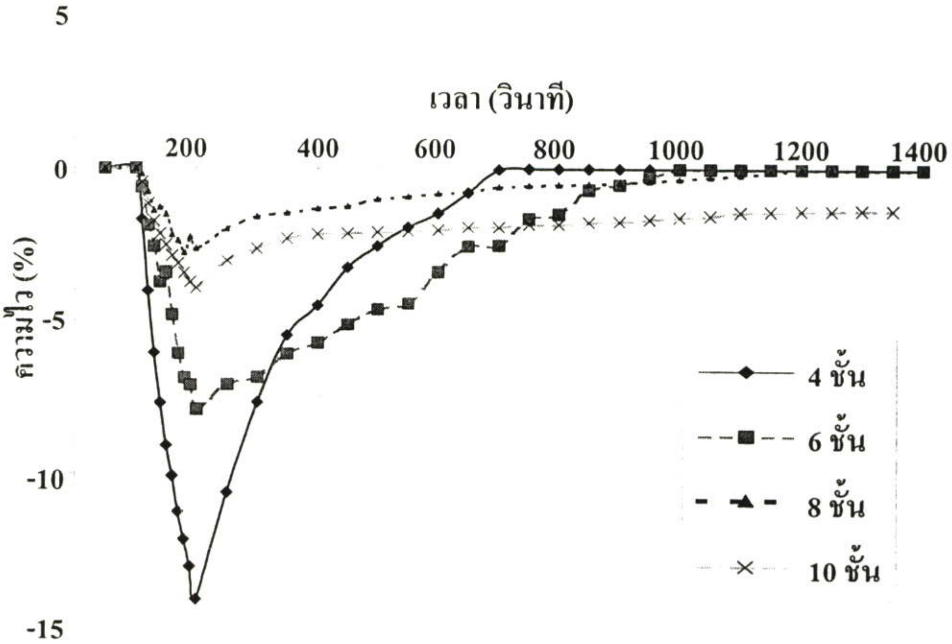
4.4.1 ทินออกไซด์บริสุทธิ์ (Pure SnO_2)

4.4.1.1 การตอบสนองต่อเอทิลแอลกอฮอล์ความเข้มข้น 10% ที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส

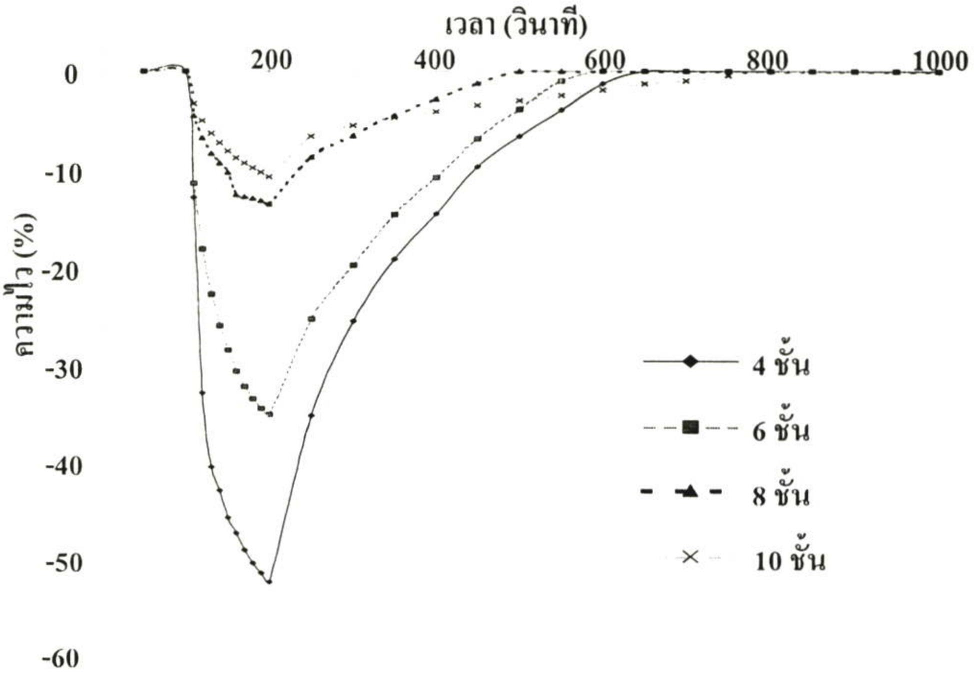
จากการทดสอบโดยใช้เอทิลแอลกอฮอล์ความเข้มข้น 10% เป็นตัวทดสอบจะได้ผลดังรูปที่ 4.21 อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส รูปที่ 4.22 อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และ รูปที่ 4.23 อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โดยฟิล์มทินออกไซด์มีความหนา 4, 6, 8 และ10 ชั้น



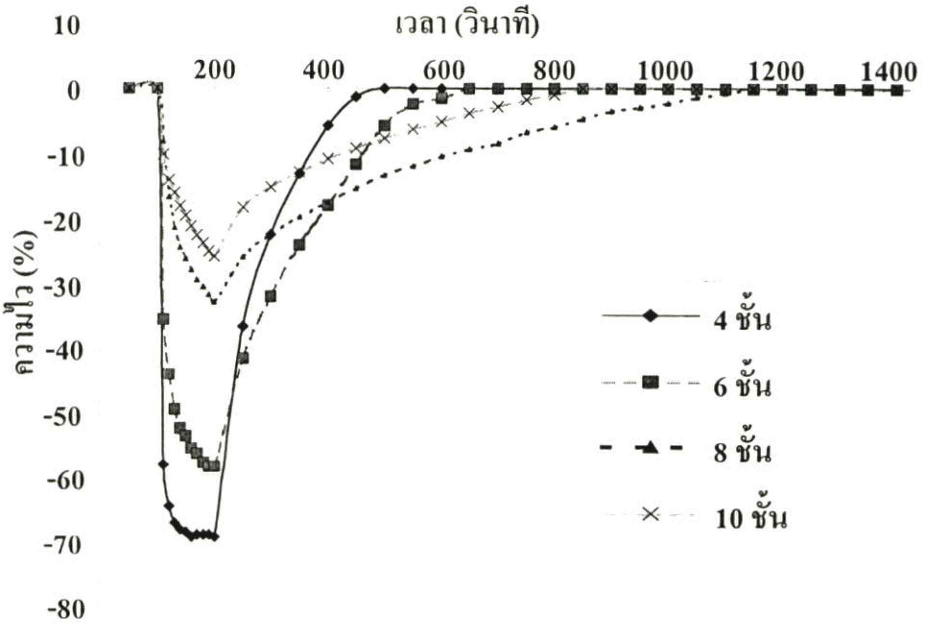
รูปที่ 4.20 แผนผังการเซ็ตอัพเครื่องมือที่ใช้ในการวัดการตอบสนองต่อเอทิลแอลกอฮอล์



รูปที่ 4.21 ความไวของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ต่อเอทิลแอลกอฮอล์ 10% ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส โครงสร้าง A



รูปที่ 4.22 ความไวของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ต่อเอทิลแอลกอฮอล์ 10% ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส โครงสร้าง A



รูปที่ 4.23 ความไวของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ต่อเอทิลแอลกอฮอล์ 10% ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โครงสร้าง A

จากการเปรียบเทียบค่าจากรูปกราฟที่ 4.21, 4.22 และ 4.23 ผลที่ได้คือ

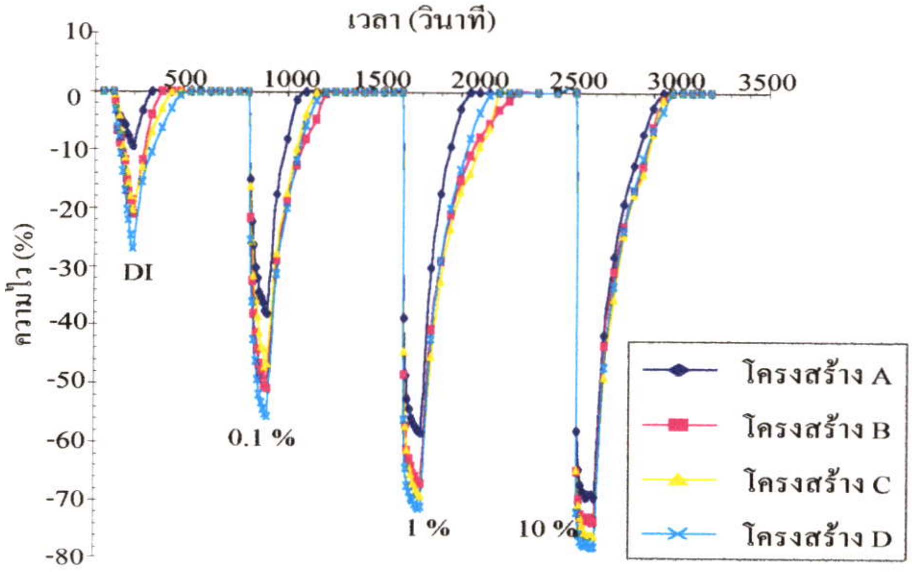
- เซนเซอร์จะมีความไวไล่จากความหนา 4 ชั้น, 6 ชั้น, 8 ชั้น และ 10 ชั้น จากสูงไปต่ำตามลำดับที่อุณหภูมิทั้ง 3 ค่า เนื่องจากที่ ความหนา 4 ชั้น จะมีอัตราการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานต่อความต้านทานเดิมมากที่สุดไล่ไปจนถึง 10 ชั้น ซึ่งจะมีค่าน้อยที่สุด โดยที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ทุกความหนาจะมีค่าความไวสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิ 200 และ 250 องศาเซลเซียส

- เวลาในการตอบสนอง และเวลาในการฟื้นตัว 4 ชั้น, 6 ชั้น , 8 ชั้น และ 10 ชั้น จะมีค่าจากน้อยไปมากตามลำดับที่อุณหภูมิทั้ง 3 ค่า โดยที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส จะมีเวลาในการตอบสนองและเวลาในการฟื้นตัวไวที่สุด

ดังนั้นในการทดสอบครั้งต่อๆไปเราจะเลือกใช้เซนเซอร์ที่มีความหนาของฟิล์ม 4 ชั้น และมีอุณหภูมิในการใช้งาน 300 องศาเซลเซียส

4.4.1.2 การตอบสนองของฟิล์มทินออกไซด์หนา 4 ชั้น ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสต่อเอทิลแอลกอฮอล์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ผลจากหัวข้อ 4.4.1.1 แสดงให้เห็นว่าฟิล์มหนา 4 ชั้น และมีในอุณหภูมิในการใช้งาน 300 องศาเซลเซียส จะมีความเหมาะสมในการใช้งานมากที่สุด ในหัวข้อนี้เราจะมาดูการตอบสนองต่อเอทิลแอลกอฮอล์ที่ความเข้มข้น 0%(น้ำ DI บริสุทธิ์), 0.1%, 1% และ 10% ของโครงสร้าง A, B, C และ D ดังรูปที่ 4.24



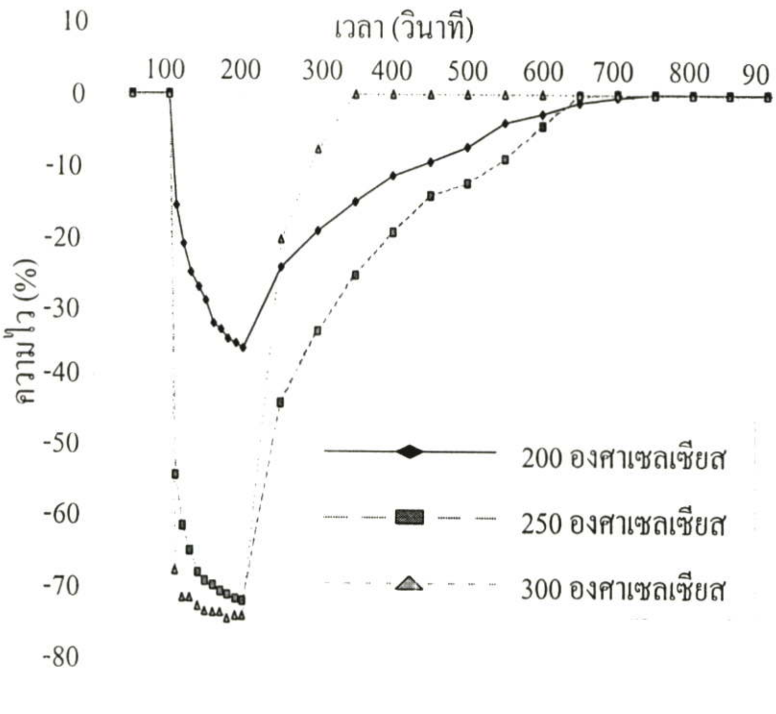
รูปที่ 4.24 ความไวการตอบสนองของฟิล์มหนา 4 ชั้น อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสต่อเอทิลแอลกอฮอล์เข้มข้น 0(น้ำ DI บริสุทธิ์), 0.1, 1 และ 10%: โครงสร้าง A, B, C และ D ตามลำดับ

จากกราฟรูปที่ 4.24 เปรียบเทียบผลเนื่องจากโครงสร้างต่อค่าความไวของฟิล์ม ได้ว่าโครงสร้าง D ซึ่งมีขั้วโลหะห่างกันมากที่สุดจะมีค่าความไวสูงที่สุด โดยไล่จาก D, C, B และ A ตามลำดับ แต่ในส่วนของเวลาการฟื้นตัว โครงสร้าง A ซึ่งขั้วโลหะอยู่ใกล้กันมากที่สุดจะฟื้นตัวได้เร็วกว่า

4.4.2 ทินออกไซด์โดปแพลทินัม (Pt- doped SnO_2)

4.4.2.1 การตอบสนองต่อเอทิลแอลกอฮอล์ความเข้มข้น 10% ที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส

เป็นการหาค่าอุณหภูมิการทำงานที่เหมาะสมของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยแพลทินัม โดยเลือกใช้ความหนา 4 ชั้น เนื่องจากเราได้ผลการทดลองในหัวข้อ 4.4.1.1 แล้วว่า ฟิล์มยิ่งบางก็จะยิ่งมีความไวสูงขึ้น ในรูปที่ 4.25 จะเป็นผลการตอบสนองต่อเอทิลแอลกอฮอล์ 10% ที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส โครงสร้าง A ซึ่งจะเห็นว่าที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ฟิล์มจะมีความไวต่อเอทิลแอลกอฮอล์มากที่สุด และจะมีเวลาในการฟื้นตัวเร็วที่สุดด้วย

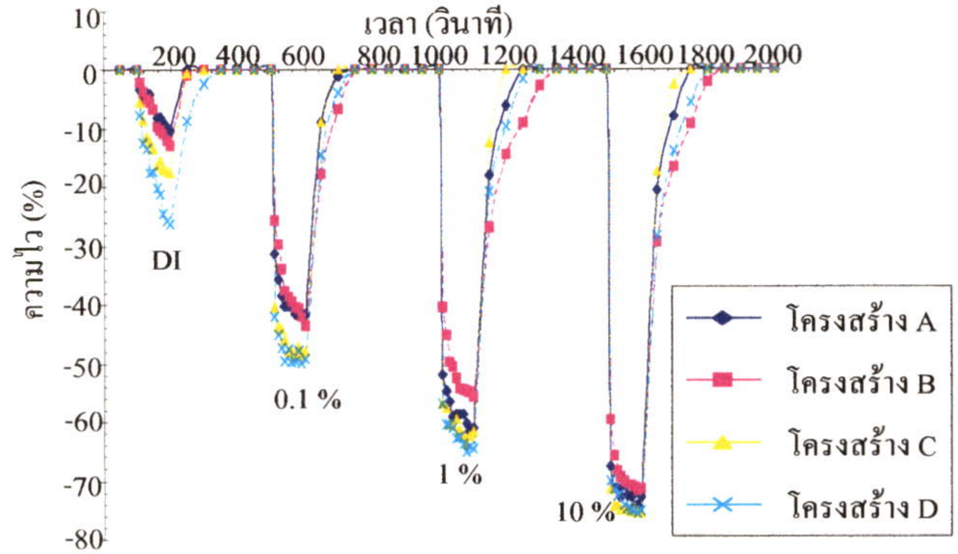


รูปที่ 4.25 ความไวของการตอบสนองต่อเอทิลแอลกอฮอล์ 10% ของฟิล์มทินออกไซด์โดปแพลทินัมที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส โครงสร้าง A

4.4.2.2 การตอบสนองของฟิล์มทินออกไซด์โดปแพลทินัม หนา 4 ชั้น ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ต่อเอทิลแอลกอฮอล์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ในหัวข้อนี้เราจะมาดูการตอบสนองต่อเอทิลแอลกอฮอล์ของฟิล์มทินออกไซด์โดปแพลทินัมที่ความเข้มข้น 0%(น้ำ DI บริสุทธิ์), 0.1%, 1% และ 10% ของโครงสร้าง A, B, C และ D

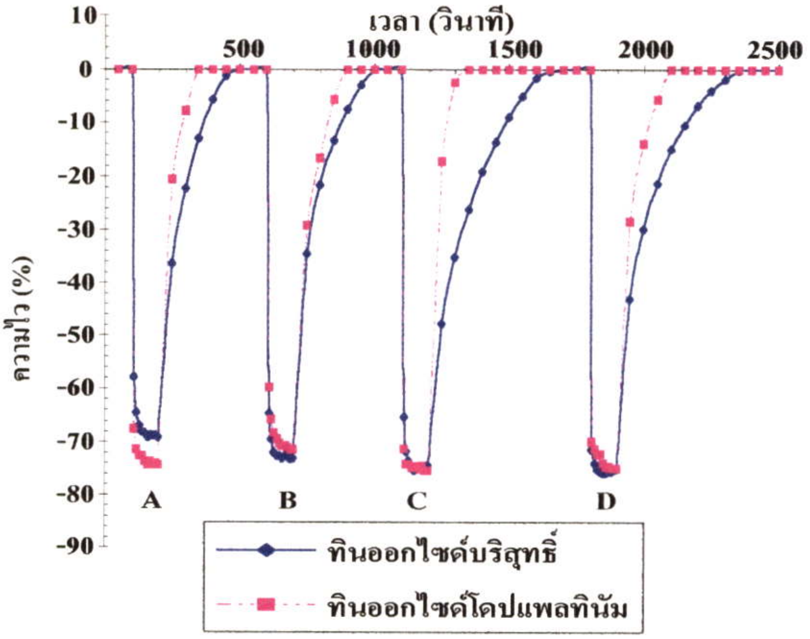
จากกราฟรูปที่ 4.26 เปรียบเทียบผลเนื่องจากโครงสร้างต่อค่าความไวของฟิล์ม ได้ว่าโครงสร้าง D ซึ่งมีขั้วโลหะห่างกันมากที่สุดจะมีค่าความไวสูงที่สุด โดยไล่จาก D, C, B และ A ตามลำดับ แต่ในส่วนของเวลาการฟื้นตัว โครงสร้าง A ซึ่งขั้วโลหะอยู่ใกล้กันมากที่สุดจะฟื้นตัวได้เร็วกว่า



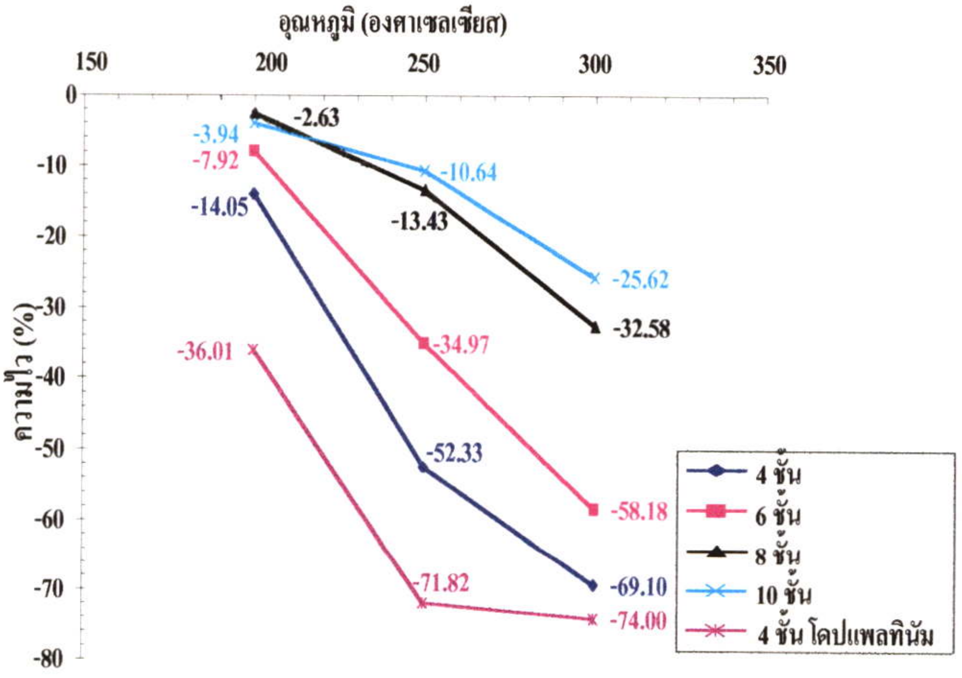
รูปที่ 4.26 การตอบสนองของฟิล์มทินออกไซด์โดปแพลทินัม หนา 4 ชั้น ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสต่อเอทิลแอลกอฮอล์เข้มข้น (น้ำ DI บริสุทธิ์) 0, 0.1, 1 และ 10%: โครงสร้าง A, B, C และ D ตามลำดับ

จากนั้นทำการเปรียบเทียบการตอบสนองต่อเอทิลแอลกอฮอล์ 10 % ของทินออกไซด์บริสุทธิ์กับทินออกไซด์โดปแพลทินัม ความหนา 4 ชั้น ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ทั้ง 4 โครงสร้าง ดังรูป 4.27 จะเห็นว่าในส่วนของความไวนั้นฟิล์มทั้ง 2 แบบ แทบจะไม่มีความแตกต่างกันเลย แต่ในส่วนของเวลาการฟื้นตัวนั้นทินออกไซด์โดปแพลทินัมจะฟื้นตัวได้ไวกว่าทินออกไซด์บริสุทธิ์มาก

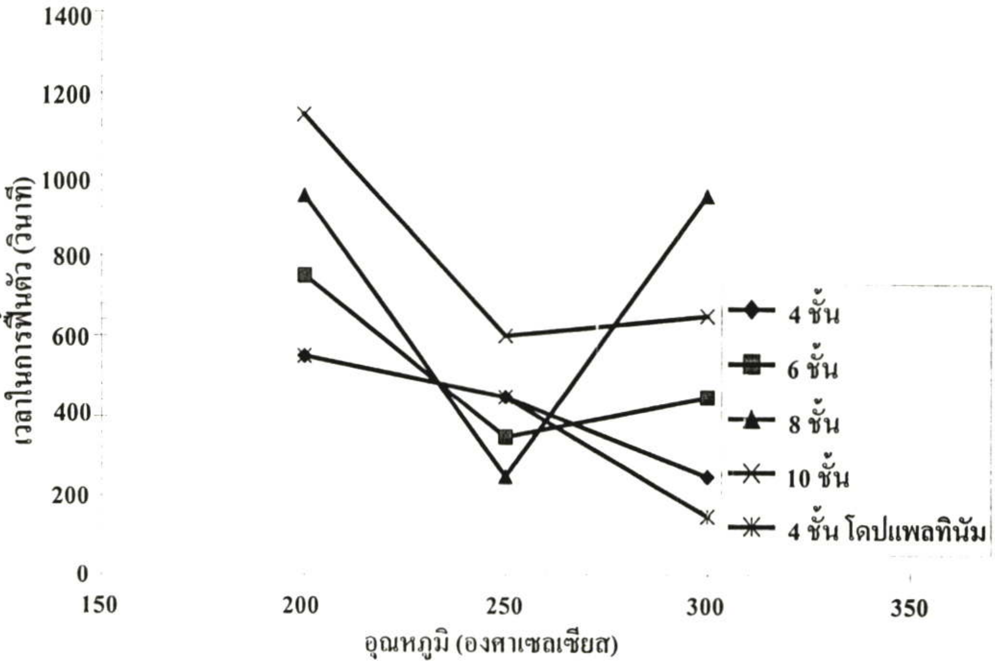
นำค่าความไวและเวลาการฟื้นตัวที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส ของทินออกไซด์บริสุทธิ์ที่มีความหนา 4, 6, 8, และ 10 ชั้น กับทินออกไซด์โดปแพลทินัม 4 ชั้น มาเปรียบเทียบจะได้ค่าดังกราฟรูปที่ 4.28 ความไว และ 4.29 เวลาในการฟื้นตัว



รูปที่ 4.27 การเปรียบเทียบการตอบสนองต่อเอทิลแอลกอฮอล์ 10 % ของทินออกไซด์บริสุทธิ์กับทินออกไซด์โดปแพลทินัม ความหนา 4 ชั้น ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โครงสร้าง A, B, C และ D ตามลำดับ



รูปที่ 4.28 เปรียบเทียบค่าความไวของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ต่อเอทิลแอลกอฮอล์ 10 % ที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส โครงสร้าง A



รูปที่ 4.29 เปรียบเทียบค่าเวลาการฟื้นตัวของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ต่อเอทิลแอลกอฮอล์ 10 % ที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส โครงสร้าง A

4.5 การตอบสนองต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์

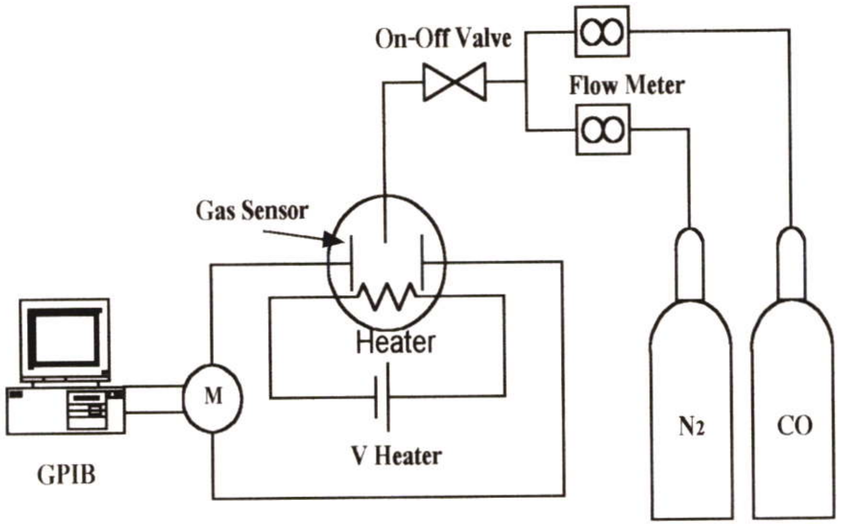
เนื่องจาก CO อยู่ในรูปของก๊าซ การเจือความเข้มข้นจึงใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นก๊าซผสมโดยมีค่าดังตารางที่ 4.3 และมีแผนผังการเซ็ตอัพเครื่องมือที่ใช้ในการวัดการตอบสนองต่อก๊าซ CO ดังรูป 4.30 โดย CO ที่มีอยู่จะมีความเข้มข้น 1 % หรือ10000 ppm

ตารางที่ 4.3 การเจือความเข้มข้นของก๊าซ CO

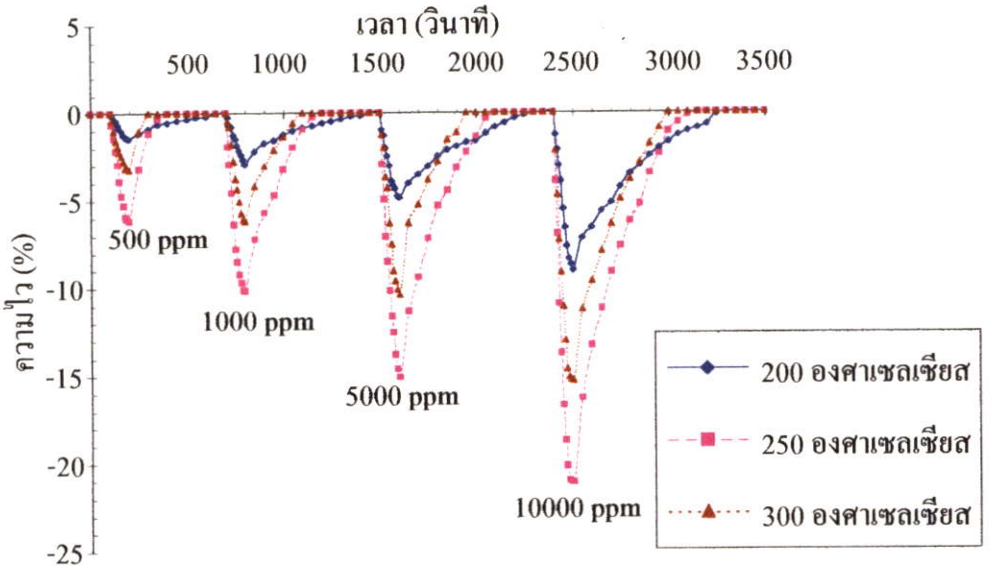
ความเข้มข้น	500 ppm	1000 ppm	5000 ppm	10000 ppm
อัตราส่วนของ CO : N_2 (cc)	1 : 19	1 : 9	1 : 1	1 : 0

4.5.1 ทินออกไซด์บริสุทธิ์

จากข้อมูลในหัวข้อ 4.3 เราจะได้ว่าฟิล์มยิ่งบางก็จะมีความไวสูงขึ้น และโครงสร้างทั้ง 4 แบบก็ไม่ได้มีความไวแตกต่างกันอย่างเด่นชัด ดังนั้นในการวัดการตอบสนองต่อก๊าซ CO เราจึงใช้ฟิล์มทินออกไซด์บริสุทธิ์หนา 4 ชั้น โครงสร้าง A เป็นตัวทดสอบ โดยกำหนดความเข้มข้นของก๊าซ CO ตามตารางที่ 4.3 จากนั้นทำการวัดการตอบสนองที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส ได้ผลดังรูป 4.31 ซึ่งได้ว่า ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ฟิล์มจะมีความไวสูงที่สุด ขณะที่ในส่วนของเวลาการฟื้นตัวนั้น ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส จะเร็วที่สุด



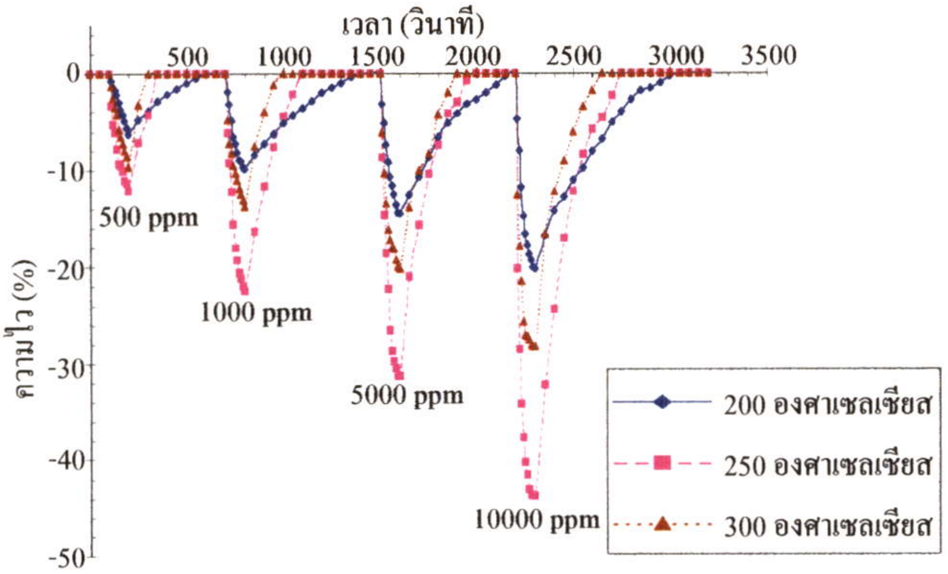
รูปที่ 4.30 แผนผังการเซ็ตอัพเครื่องมือที่ใช้ในการวัดการตอบสนองต่อก๊าซ CO



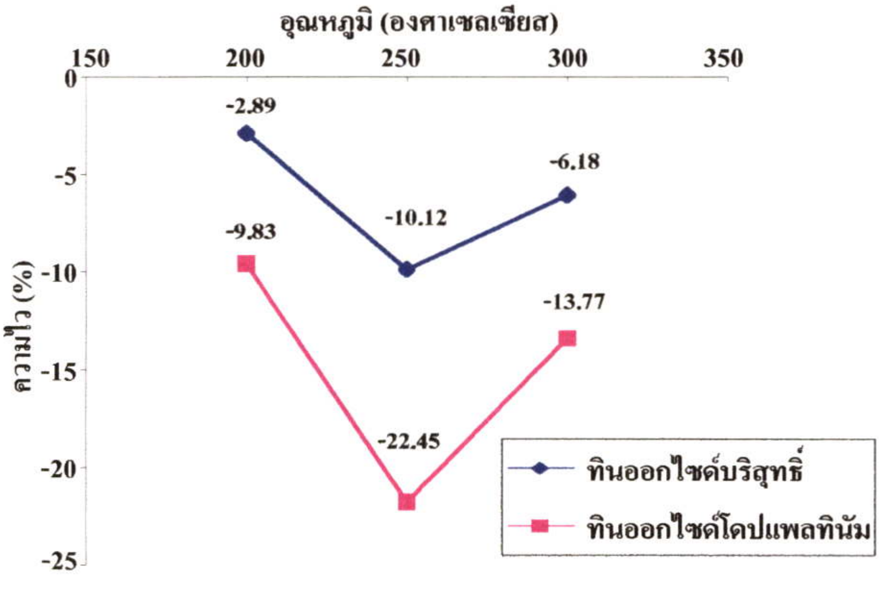
รูปที่ 4.31 การตอบสนองต่อก๊าซ CO ความเข้มข้น 500, 1000, 5000 และ 10000 ppm ของฟิล์มทินออกไซด์บริสุทธิ์หนา 4 ชั้นที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส โครงสร้าง A

4.5.2 ทินออกไซด์โดปแพลทินัม

ทำการวัดการตอบสนองต่อก๊าซ CO ขั้นตอนเหมือนหัวข้อ 4.4.1 โดยฟิล์มมีความหนา 4 ชั้น โครงสร้าง A จะได้ผลดังรูปที่ 4.32 ได้ว่าที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ฟิล์มจะมีความไวสูงสุดและในส่วนของเวลาการฟื้นตัว ที่ 300 องศาเซลเซียสจะเร็วที่สุด

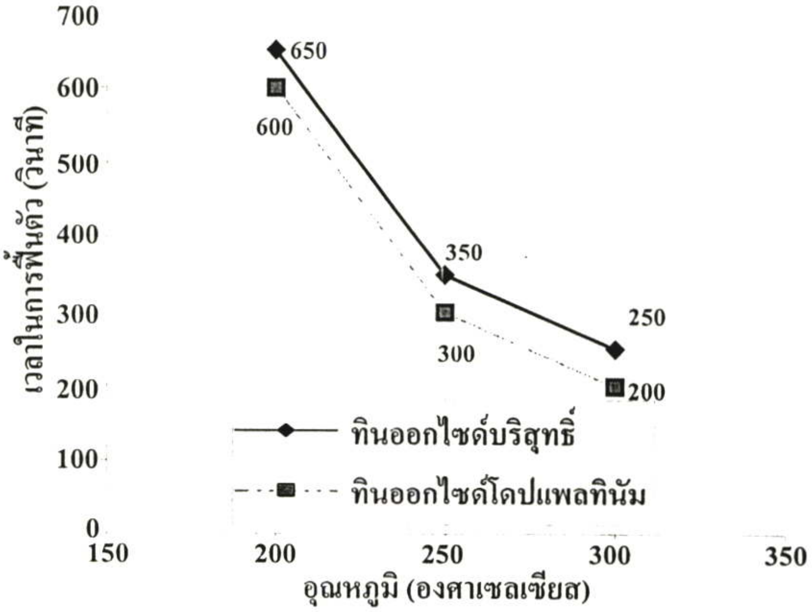


รูปที่ 4.32 การตอบสนองต่อก๊าซ CO ความเข้มข้น 500, 1000, 5000 และ 10000 ppm ของฟิล์มทินออกไซด์โดปแพลทินัมหนา 4 ชั้น ที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส โครงสร้าง A



รูปที่ 4.33 เปรียบเทียบค่าความไวของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ต่อก๊าซ CO 1000 ppm ที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส

จากนั้นทำการเปรียบเทียบความไวและเวลาการฟื้นตัวของทินออกไซด์บริสุทธิ์กับทินออกไซด์โดปแพลทินัม ดังรูป 4.33 และ 4.34 ได้ผลว่า ทินออกไซด์โดปแพลทินัมจะมีความไวในการตอบสนองต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าและมีเวลาการฟื้นตัวเร็วกว่าทินออกไซด์บริสุทธิ์ที่อุณหภูมิเดียวกัน



รูปที่ 4.34 เปรียบเทียบเวลาการฟื้นตัวของทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์ต่อก๊าซ CO 1000 ppm ที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส

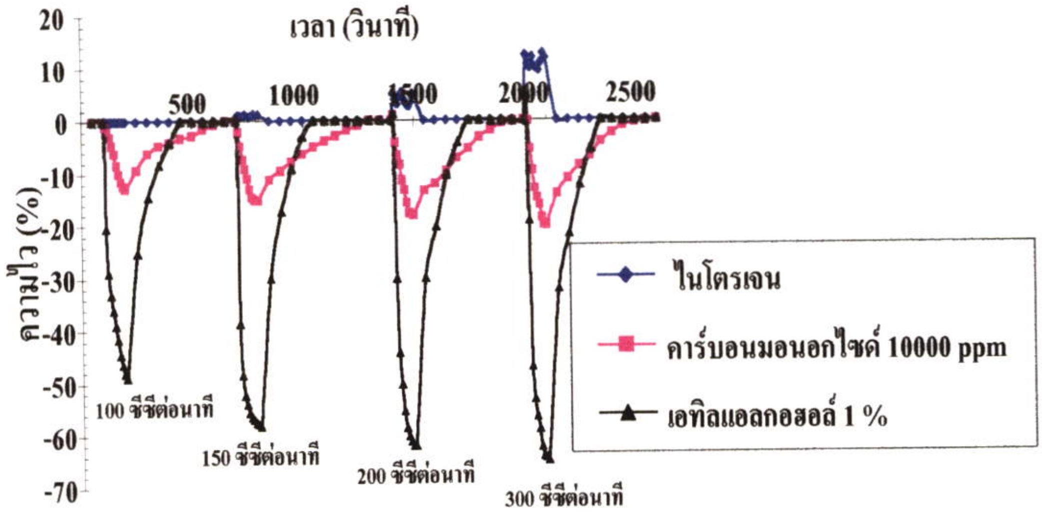
4.6 การหาค่าอัตราการจ่ายก๊าซ

เนื่องจากว่าความต้านทานของฟิล์มทินออกไซด์จะเปลี่ยนแปลงต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิด้วย ซึ่งการจ่ายก๊าซให้กระทบกับผิวหน้าของฟิล์มทินออกไซด์ก็จะมีผลทำให้อุณหภูมิของฟิล์มลดลง ดังนั้นจึงต้องมีการหาค่าอัตราการจ่ายก๊าซที่เหมะสมสำหรับการใช้งาน โดยในการทดสอบเราจะใช้ฟิล์มความหนา 4 ชั้น โครงสร้าง A ทั้งแบบทินออกไซด์บริสุทธิ์และฟิล์มทินออกไซด์โดปแพลทินัม กำหนดอุณหภูมิการใช้งานไว้ที่ 300 องศาเซลเซียส จ่ายก๊าซทดสอบในค่าต่างๆ โดยใช้ก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 10000 ppm และ เอทิลแอลกอฮอล์ 1% โดยปริมาตร จะได้ผลดังรูปที่ 4.35 ทินออกไซด์บริสุทธิ์ และ รูปที่ 4.36 ทินออกไซด์โดปแพลทินัม โดยมีเงื่อนไขอัตราการจ่ายก๊าซ 100, 150, 200 และ 300 ซีซีต่อนาที

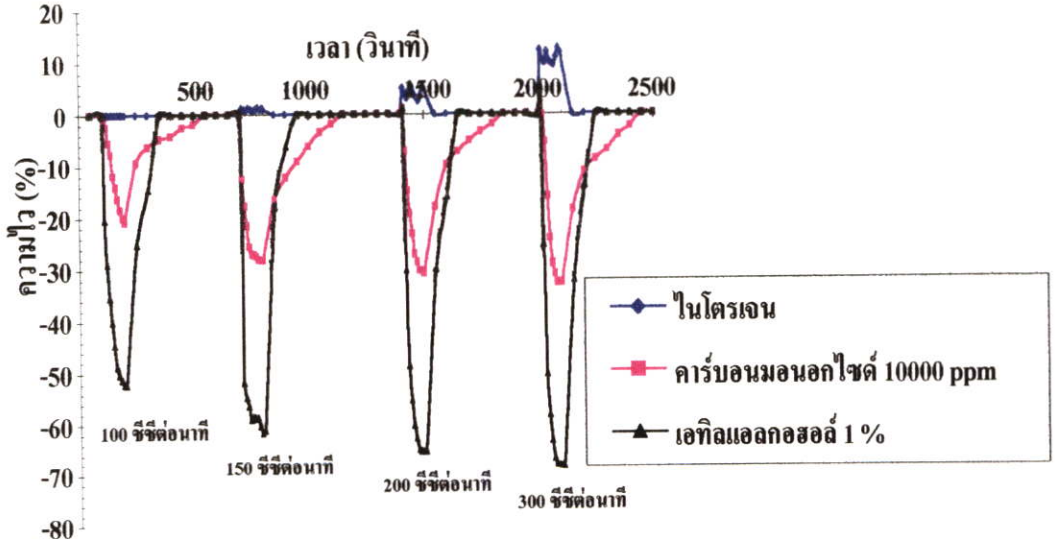
ผลที่ได้จะเห็นว่าในกรณีของไนโตรเจนบริสุทธิ์ที่อัตราการจ่ายก๊าซตั้งแต่ 150 ซีซีต่อนาทีขึ้นไปจะทำให้ความต้านทานของฟิล์มเพิ่มขึ้น ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากอุณหภูมิที่ผิวของฟิล์มทินออกไซด์ทั้ง 2 แบบลดลง

ในส่วนของเอทิลแอลกอฮอล์ 1 % โดยปริมาตร กับคาร์บอนมอนอกไซด์ 1000 ppm จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มอัตราการจ่ายก๊าซก็จะทำให้ความไวเพิ่มขึ้นด้วย แต่เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง 150, 200 และ 300 ซีซีต่อนาทีแล้วค่าความไวจะต่างกันไม่มากนัก และที่อัตราการจ่ายตั้งแต่ 200 ซีซีต่อนาทีขึ้นไปก็จะเกิดผลเนื่องจากการลดลงของอุณหภูมิที่ผิวหน้าของฟิล์มบางด้วยเช่นกัน

ดังนั้นในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จึงกำหนดอัตราการจ่ายก๊าซคงที่ไว้ที่ 150 ซีซีต่อนาที



รูปที่ 4.35 ผลของอัตราการจ่ายก๊าซที่มีผลต่อความไวของฟิล์มทินออกไซด์บริสุทธิ์



รูปที่ 4.36 ผลของอัตราการจ่ายก๊าซที่มีผลต่อความไวของฟิล์มทินออกไซด์โดปแพลทินัม

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

จากการออกแบบและสร้างทินออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์โดยเทคนิคโซล-เจลบนฐานรองซิลิคอนไดอะแฟรม ที่ได้นำเสนอมาแล้วนั้น สามารถสรุปได้ดังนี้คือ

ไมโครฮีตเตอร์ที่สร้างจากโลหะแพลทินัมโดยใช้เครื่องดีซี-สปัตเตอริง อัตราการสร้าง 83.3 อังสตรอมต่อนาที จากการเปรียบเทียบการใช้กำลังงานในพื้นที่ 2x2 ตารางมิลลิเมตร โดยมีเงื่อนไข 2 แบบ คือ 1. ขนาดเส้น 100 และ 200 ไมครอน 2. ความหนา 2500, 3750 และ 5000 อังสตรอม ปรากฏว่าไมโครฮีตดตอร์ที่มีความหนา 2500 อังสตรอม ขนาดเส้น 200 ไมครอน จะใช้กำลังงานต่ำที่สุดที่อุณหภูมิเดียวกัน โดยที่ 300 องศาเซลเซียสใช้กำลังงานประมาณ 6 วัตต์

ตัววัดอุณหภูมิชนิดความต้านทาน การเปลี่ยนแปลงจะเป็นแบบเชิงเส้นในช่วงทดสอบ 25-450 องศาเซลเซียส โดยที่ความหนา 2500 อังสตรอม จะมีอัตราการเปลี่ยนแปลงความต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิมากที่สุดคือ 0.0322 โอห์มต่อองศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับความหนา 3750 อังสตรอม ซึ่งมีค่า 0.0269 โอห์มต่อองศาเซลเซียส และความหนา 5000 อังสตรอม ซึ่งมีค่า 0.0195 โอห์มต่อองศาเซลเซียส ดังนั้นตัววัดอุณหภูมิชนิดความต้านทานความหนา 2500 อังสตรอม ก็จะสามารถเปลี่ยนแปลงต่ออุณหภูมิได้ละเอียดกว่าความหนาที่เหลือทั้ง 2 ค่า

การหาค่าความหนาของฟิล์มบางทินออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายโซลเ-จลทินออกไซด์ ความเร็วของสปินเนอร์ 3000 รอบต่อนาที หลังการผ่านการแอนนีลในขั้นตอนสุดท้ายแล้ว จากรูป SEM จะได้ว่า การเคลือบ 1 ครั้งจะมีความหนาประมาณ 500 อังสตรอม

การศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแอนนีล โดยทำการแอนนีลที่ 500, 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง จากการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบสแกนนิง(SEM) จากภาพถ่ายผิวหน้าจะเห็นว่า ทินออกไซด์บริสุทธิ์เนื้อสารจะเกิดการรวมกลุ่มกันไล่ตั้งแต่ 500, 600 และ ที่ 700 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จะมีการรวมกลุ่มของเนื้อสารมากที่สุด ขณะที่ 800 องศาเซลเซียส เนื้อฟิล์มจะเกิดการแตกร้าว ส่วนทินออกไซด์โดปแพลทินัม ลักษณะของเนื้อสารจะไม่มีความแตกต่างกันอย่างชัดเจน แต่ขนาดเม็ดเกรนจะใหญ่กว่าทินออกไซด์บริสุทธิ์มาก

การศึกษาโครงผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์(XRD) ทั้งในส่วนของทินออกไซด์บริสุทธิ์ และทินออกไซด์โดปแพลทินัม พบว่าต่างก็เกิดยอดสัญญาณหลักที่มุม 2θ ทั้ง 4 คือ 26.7°, 34.0°, 37.8° และ 52.1° ตามลำดับ โดยที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จะมีความเข้มของสัญญาณสูงที่สุด แต่ทินออกไซด์โดปแพลทินัมจะเกิดยอดสัญญาณที่มุม 54.8° และ 56.6° ด้วย ดังนั้นเราจึงใช้อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเงื่อนไขในการแอนนีลฟิล์ม ที่จะใช้สร้างเซนเซอร์ต่อไป

จากการวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มทินออกไซด์จะได้ว่า จากวิธีการวัดแบบเข็มร้อน ทินออกไซด์จะมีพาหะส่วนใหญ่เป็นอิเล็กตรอน หรือเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และจากการทดลองวัดปรากฏการณ์ฮอลล์จะเห็นว่าค่าความหนาแน่นของประจุจะมีค่าอยู่ในช่วง $4.6\text{-}5.8 \times 10^{17}$ cm^{-3} และค่าความคล่องตัวของประจุพาหะจะอยู่ในช่วง 990-1765 $cm^2V^{-1}s^{-1}$

การวัดการตอบสนองต่อเอทิลแอลกอฮอล์ที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส ที่ความหนาของฟิล์มทินออกไซด์บริสุทธิ์ 4 ชั้น, 6 ชั้น, 8 ชั้น และ 10 ชั้น พบว่า

ผลของความหนาต่อความไวของฟิล์มนั้นฟิล์มยิ่งบางจะยิ่งมีความไวสูง ซึ่งในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ฟิล์มหนา 4 ชั้นจะมีความไวสูงสุด

ในส่วนของอุณหภูมิการใช้งานที่ทำให้ฟิล์มทินออกไซด์มีความไวสูงสุดและใช้เวลาในการฟื้นตัวน้อยที่สุดคือที่ 300 องศาเซลเซียส ทั้งแบบบริสุทธิ์และแบบโดปแพลทินัม

เมื่อเปรียบเทียบค่าความไวระหว่างทินออกไซด์บริสุทธิ์กับทินออกไซด์โดปแพลทินัมในส่วนของการตอบสนองต่อเอทิลแอลกอฮอล์จะเห็นว่าความไวจะไม่แตกต่างกันมากนัก แต่เวลาการฟื้นตัวของทินออกไซด์โดปแพลทินัมจะเร็วกว่ามาก

การวัดการตอบสนองต่อก๊าซคาร์บอนมอกนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส โดยใช้ฟิล์มที่ความหนา 4ชั้น ทั้งแบบทินออกไซด์บริสุทธิ์และทินออกไซด์โดปแพลทินัมจะได้ว่า

อุณหภูมิที่ทำให้ฟิล์มทั้ง 2 แบบ มีความไวสูงสุดคือ 250 องศาเซลเซียส แต่ที่ 300 องศาเซลเซียสจะทำให้มีค่าเวลาการฟื้นตัวต่ำที่สุด เมื่อมองในแง่ของการประหยัดพลังงานงานแล้วจึงควรเลือกใช้ที่ 250 องศาเซลเซียส

เมื่อเปรียบเทียบความไวระหว่างฟิล์มทั้ง 2 แบบ จะได้ว่าฟิล์มทินออกไซด์โดปแพลทินัมจะมีความไวสูงกว่าฟิล์มทินออกไซด์บริสุทธิ์อย่างเห็นได้ชัด อีกทั้งยังมีเวลาในการฟื้นตัวเร็วกว่าอีกด้วย

เอกสารอ้างอิง

[1] อดิศักดิ์ ศรีจูม. "การศึกษาคุณสมบัติการตอบสนองต่อก๊าซของทินออกไซด์." วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมไฟฟ้า บัณฑิตวิทยาลัย, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2541.

[2] Figaro Product Catalogue, Figaro gas sensors 1-series 8-series, Figaro Engineering Inc., Europeon Office, Oststrasse 10. 40211 Dusseldorf, Germany

[3] นฤพร วณีสอน. "การเตรียมแผ่นฟิล์มหนาของพีแซดที โดยเทคนิคสปินโคทติง." วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. 2542.

[4] Tanya Nigam. "Spectroscopic Impedance Measurements On Metal Oxide Based Sensor Materials." Master Degree Thesis in Physics of Microelectronics and Material Science, Interuniversitair Micro-Electronica Centrum vzw. 1995.

[5] S. M . Sze. **Semiconductor Sensors.** USA : John Wiley & Sons, Inc. 1994

[6] Kousuke Ihokura, Joseph Watson. **The Stannic Oxide Gas Sensor: Principles and Applications**. Florida : CRC Press, Inc. 1994.

[7] Th. Becker et. al. "Microreactors and microfluidic systems: an innovative approach to gas sensing using tin oxide-based gas sensors." **Sensors and Actuators B,** vol 3837 : pp. 1-7

[8] C. J. Brinker and G. W. Scherer. 1992. **Sol-Gel Sciences.** New York : Academic Press.

[9] T. D. Senguttuvan and L. K. Malhotra. "Sol gel deposition of pure and antimony doped tin dioxide thin films by non alkoxide precursors." Thin Solid Films, vol. 289, 1996. pp. 22-28

[10] ศรีเมษ รัตนชัย. "เทคนิคการกัดคานเดี่ยวซิลิกอนเพื่อเป็นตัวตรวจจับอัตราเร่ง." วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมไฟฟ้า บัณฑิตวิทยาลัย, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2542.

[11] **ตารางธาตุ (ฉบับสมบูรณ์).** กรุงเทพ : สำนักพิมพ์อักษรวัฒนา.

[12] Sung-Soon Park and J.D. Mackenzie. "Sol-gel-derived tin oxide thin films." Thin Solid Films, vol. 258, 1995. pp. 268-273.

[13] จรัญ ศรีธาราธิคุณ และคณะ. "การออกแบบและสร้างดีบุกออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์แบบฟิล์มบางโดยเทคนิคโซลเจลบนฐานรองซิลิคอน." การประชุมเสนอผลงานวิจัยระดับบัณฑิตศึกษา ครั้งที่ 1.พ.ศ.2543. หน้า 53-57.

[14] จรัญ ศรีธาราธิคุณ และคณะ. "การสร้างไมโครฮีตเตอร์และตัววัดอุณหภูมิชนิดความต้านทานเพื่อประยุกต์ใช้กับก๊าซเซนเซอร์." การประชุมวิชาการทางวิศวกรรมไฟฟ้า ครั้งที่ 23. พ.ศ.2543. หน้า 757-760

[15] อาภรณ์ ธีรมงคลรัศมี, มานะ ศรียุทธศักดิ์. "การศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เตรียมได้จากเทคนิคโซลเจล." การประชุมวิชาการทางวิศวกรรมไฟฟ้า ครั้งที่ 18. พ.ศ. 2538. หน้า 494-498.

[16] สมเกียรติ ศุภเดช. **เซมิคอนดักเตอร์ฟิสิกส์.** กรุงเทพมหานคร : แผนกตำรา คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2542.

[17] NIST. "Hall Effect Measurements." [Online]. Available : http://www.eeel.nist.gov/812/hall.html. 2001.

[18] Dieter K. Schroder. **SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE CHARACTERIZATION.** Singapore : John Wiley & Sons, Inc. 1990.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อผู้เขียน	นายจรัญ ศรีธาราธิคุณ
วันเดือนปีเกิด	วันที่ 28 เดือนมิถุนายน พ.ศ. 2515
ภูมิลำเนา	จังหวัดเชียงราย
วุฒิการศึกษาระดับปริญญาตรี	วิทยาศาสตรบัณฑิต (สาขาวัสดุศาสตร์)
สถานที่สำเร็จการศึกษา	มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
ปีที่สำเร็จการศึกษา	ปีการศึกษา 2535

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์

1. จรัญ ศรีธาราธิคุณ และคณะ. "การออกแบบและสร้างดีบุกออกไซด์ก๊าซเซนเซอร์แบบฟิล์มบางโดยเทคนิคโซลเจลบนฐานรองซิลิคอน." การประชุมเสนอผลงานวิจัยระดับบัณฑิตศึกษา ครั้งที่ 1.พ.ศ.2543. หน้า 53-57.
2. จรัญ ศรีธาราธิคุณ และคณะ. "การสร้างไมโครฮีตเตอร์และตัววัดอุณหภูมิชนิดความต้านทานเพื่อประยุกต์ใช้กับก๊าซเซนเซอร์." การประชุมวิชาการทางวิศวกรรมไฟฟ้า ครั้งที่ 23. พ.ศ.2543. หน้า 757-760