# บทที่ 3

## เทคโนโลยีการผลิต Gas sensor ชนิด $SnO_2$

เทคโนโลยีการผลิต Gas sensor ชนิด $SnO_2$ ได้เริ่มนำมาใช้ผลิตเป็นตัวตรวจสอบการรั่วของแก๊สในบ้านเป็นครั้งแรกในปี 1968 โดย Naoyoshi Taguchi ซึ่งใช้การอัดขึ้นรูป $SnO_2$ เป็นเม็ด ต่อมาได้มีการนำเทคนิคฟิล์มหนาและฟิล์มบางมาใช้ในการขึ้นรูป เพื่อช่วยเพิ่มสมบัติต่าง ๆ อาทิ ความไวของการตอบสนอง การตอบสนองแก๊สอย่างเฉพาะเจาะจง อย่างไรก็ตามนอกจากการพัฒนาเทคนิคขึ้นรูปแล้วยังได้มีการศึกษาและวิจัยการใช้สารโด๊ปเพื่อทำหน้าที่เป็นสารเชิงปฏิกิริยาและอื่น ๆ ทำให้เพิ่มความสามารถในการตรวจวัดของ Gas sensor ให้มีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น

### 3.1 กระบวนการขึ้นรูปแบบเซรามิกสดั้งเดิม (Typical Ceramic fabrication process)

การขึ้นรูปของเซรามิกโดยกระบวนการแบบเซรามิกดั้งเดิมคือการ การอัดขึ้นรูปจากผง ซึ่งยังมีการใช้ในการผลิตตัวตรวจสอบที่ใช้ในเชิงการค้า อาทิ TGS เป็นต้น สำหรับการขึ้นรูปตัวตรวจสอบแก๊สด้วยกระบวนการนี้จะสามารถปรับปรุงสมบัติด้านความเสถียรในการใช้งาน (Long - term stability) ได้โดยการควบคุมบรรยากาศของแก๊ส และอุณหภูมิในการเผา นอกจากนี้ต้องเพิ่มเวลาในการเผาให้นานเพียงพอ ซึ่งอาจเป็นหนึ่งสัปดาห์หรือมากกว่า

โดยทั่วไปลักษณะรูปร่างและโครงสร้างทางเคมีของชิ้นงาน ที่ได้จากการขึ้นรูปด้วยวิธีการนี้จะมีความซับซ้อน แต่จะมีสมบัติที่ไวต่อการตรวจวัดแก๊ส ซึ่งเป็นผลจากการที่มีเกรนขนาดเล็ก ทั้งยังมีความเสถียร เนื่องจากกระบวนการบ่มระยะยาว (Long ageing) ในช่วงของการเผา

### 3.2 กระบวนการขึ้นรูปฟิล์มหนา (Thick film fabrication process)

เทคโนโลยีการขึ้นรูปฟิล์มหนา นิยมใช้กันทั่วไปในการผลิตชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ อาทิ วงจรผสม หุ่นยนต์ รวมทั้งตัวตรวจสอบแก๊ส เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีต้นทุนต่ำ และสามารถที่จะผลิตได้ครั้งละมาก ๆ นอกจากข้อดีดังกล่าวแล้วการใช้เทคนิคฟิล์มหนายังสะดวกต่อการปรับปรุงสมบัติของตัวตรวจสอบแก๊ส อาทิ การใช้สารโด๊ป เพื่อเพิ่มความไวต่อการตอบสนอง การเลือกตอบสนองต่อแก๊สแต่ละชนิดอย่างเฉพาะ เพิ่มอายุการใช้งาน

สำหรับกระบวนการขึ้นรูปฟิล์มหนาจะประกอบด้วย การพิมพ์หมึกลงบนแผ่นรองวงจร แล้วนำไปอบและเผาที่อุณหภูมิสูง สำหรับส่วนผสมของหมึกที่ใช้จะประกอบด้วยวัสดุที่มีสมบัติทางไฟฟ้า

ต่าง ๆ อาทิ ตัวนำไฟฟ้า ตัวต้านทาน ดังแสดงในตารางที่ 3.1 สารยึดประสานและสารช่วยทำหรือพิมพ์แบบ นอกจากนี้อาจมีสารตัวเติมอื่น ๆ เพื่อช่วยปรับปรุงสมบัติต่อการเผาหรือเพิ่มพฤติกรรมการไหลตัว (Rheology) ของหมึกให้เหมาะสม

**ตารางที่ 3.1** แสดงวัสดุที่ใช้เป็นหมึกประเภทต่าง ๆ

| คุณสมบัติของหมึก | วัสดุเซรามิก/โลหะ |
|---|---|
| Conductor | Au, Ag/Pd, Pd/Au, Pt |
| Resistor | $RuO_2$, $IrO_2$ |
| Insulator | $Al_2O$, $ZrO_2$, $(BaTiO_3)$ |

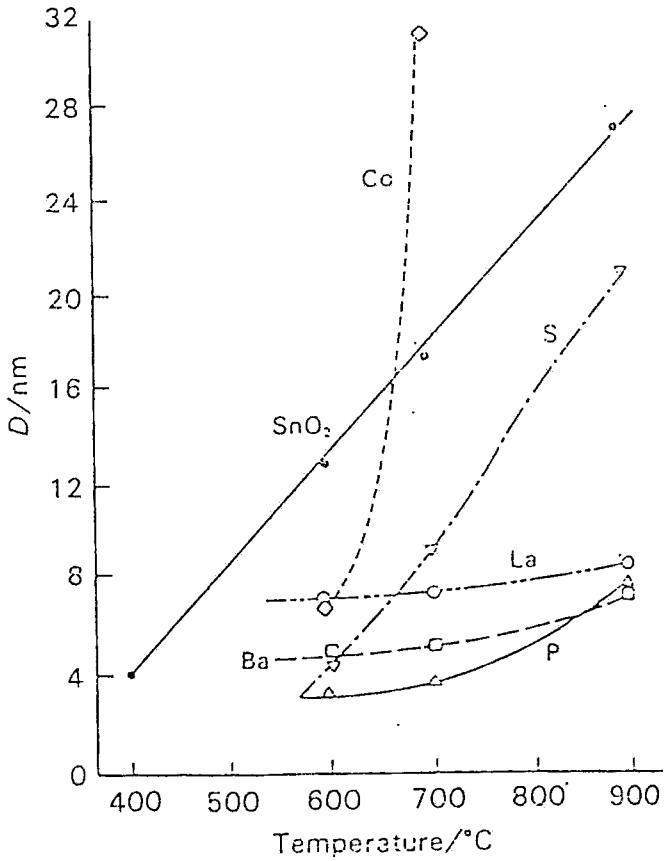
ในการขึ้นรูป $SnO_2$ เพื่อเป็นตัวตรวจสอบแก๊สรั่วด้วยเทคนิคฟิล์มหนาจะประกอบด้วยวัตถุดิบและขั้นตอนต่อไปนี้

3.2.1 วัตถุดิบ

3.2.1.1 ผง $SnO_2$ ผง $SnO_2$ ที่ใช้ในการเตรียมหมึกมีทั้งชนิดที่ใช้ในการค้าซึ่งมีความบริสุทธิ์สูง (99.99) หรือจากการเตรียมด้วยวิธีการต่อไปนี้

- ผง $SnO_2$ ที่ได้จากการกระบวนการออกซิเดชั่น ได้จากการนำดีบุก โลหะทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก (HCl) หรือกรดกำมะถันร้อน ($H_2SO_4$) หลังนำตะกอนที่ได้ไปล้างและเผา บดจะได้ผง $SnO_2$

- ผง $SnO_2$ ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเกลือทินคลอไรด์ ($SnCl_4$) วิธีการนี้นิยมใช้ในการศึกษาในห้องปฏิบัติการ โดยการใช้เกลือคลอไรด์ทำปฏิกิริยากับสารละลายแอมโมเนีย ($NH_3$) ซึ่งจะได้ตะกอนคือ สแตนนิคแอซิด (Stanic acid) หลังการกรองตะกอน นำไปล้างน้ำจนกระทั่งไม่มีคลอไรด์ หลังจากนั้นก็นำไปเผาและบดเช่นเดียวกับวิธีแรก สำหรับช่วงอุณหภูมิการเผาจะมีผลต่อพื้นผิวของผง $SnO_2$ ดังแสดงในรูปที่ 3.1 ซึ่งขนาดอนุภาคหรือพื้นที่ผิวเริ่มต้นของผง $SnO_2$ จะมีผลต่อความไวของการตรวจสอบ โดยผง $SnO_2$ ที่มีขนาดเล็กกว่าหรือพื้นที่ผิวมากกว่าจะให้การตอบสนองที่ดีกว่าผง $SnO_2$ ที่มีขนาดเล็กหรือพื้นที่ผิวน้อยกว่า ซึ่งผง $SnO_2$ ที่ใช้ในการเตรียมหมึกมักจะใช้ขนาดเล็กกว่า 1 ไมครอน




รูปที่ 3.1 แสดงผลการเผาต่อการเพิ่มขนาดผลึกของ $SnO_2$ ที่มีสารโด๊ปและไม่มีสารโด๊ป

3.2.1.2 สารยึดประสาน ทำหน้าที่ยึดฟิล์มหนากับแผ่นรองโดยปกตินิยมใช้แก้วหรือออกไซด์ที่เป็นผลึกอื่น ๆ นอกจากสารยึดประสานยังช่วยเพิ่มความแข็งให้กับฟิล์มหนา

3.2.1.3 สารช่วยทาหรือพิมพ์แบบ เป็นสารที่ช่วยให้หมึกของ $SnO_2$ มีความหนืดที่เหมาะสมต่อการทาหรือพิมพ์บนแผ่นรองวงจรจะประกอบด้วยสารพอลิเมอร์ อาทิ Ethycellulose ในตัวทำลาย Terpineol เป็นต้น

3.2.1.4 สารที่ช่วยปรับปรุงสมบัติของฟิล์ม $SnO_2$ หลังการเผา สารปรับปรุงสมบัติหลังการเผาทำหน้าที่ช่วยให้ $SnO_2$ เพิ่มปฏิกริยาในการตอบสนองต่อแก๊สชนิดต่าง ๆ ทั้งด้านความไวของการตรวจสอบ ความเฉพาะที่จะตอบสนองเฉพาะแก๊ส และความคงที่ เป็นต้น สำหรับสารปรับปรุงสมบัติมีทั้งที่ช่วยควบคุมการโตของเกรนให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสม ซึ่งส่วนใหญ่เป็น ออกไซด์ของโลหะ อาทิ $CaO_2$ $NiO_2$ และสารปรับปรุงสมบัติซึ่งจะมีความสำคัญมากและนิยมใช้ทั้งในทางการค้าและการศึกษาวิจัยคือสารโด๊บสารโด๊บที่นิยมใช้ส่วนใหญ่จะเป็นโลหะมีค่า อาทิ Pd Pt Ag ซึ่งจะทำหน้าที่เร่งการเกิดปฏิกริยาของแก๊ส และเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางไฟฟ้าของผลึก $SnO_2$ ทำให้การตอบสนองต่อแก๊สต่าง ๆ มีประสิทธิภาพดีขึ้น สำหรับสารโด๊บแต่ละชนิดจะเพิ่มการเลือกตอบสนองต่อแก๊สแตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 3.2 ซึ่งในปัจจุบันตัวตรวจสอบแก๊สที่มีจำหน่ายในเชิงการค้า มักจะใช้ตรวจวัดเฉพาะแก๊สตามชนิด

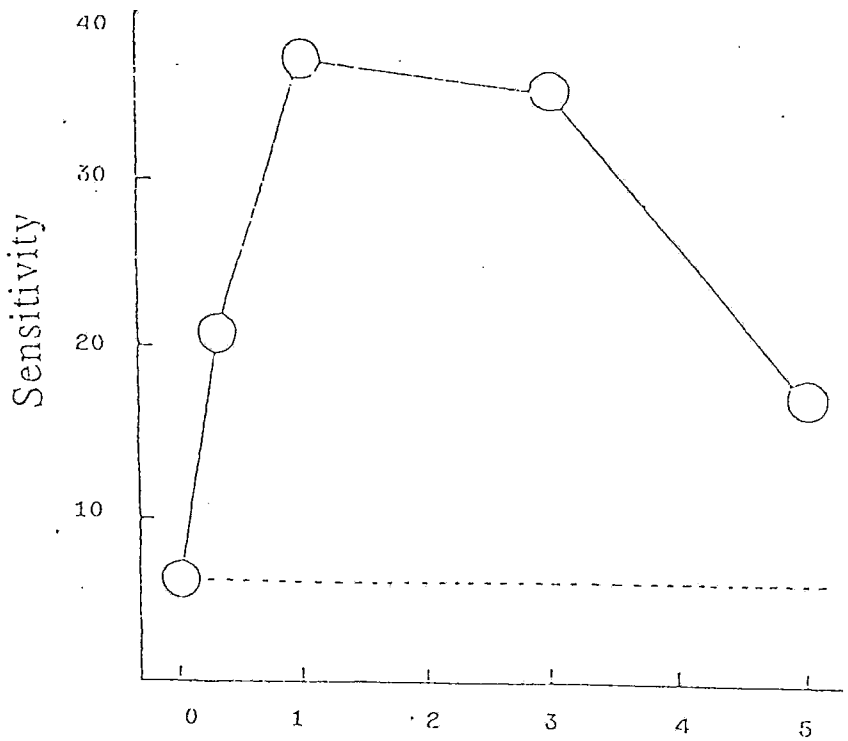
ของสารโด๊ปที่เป็นส่วนผสม ดังนั้นจึงให้มีการพัฒนานำเอาหัวตรวจวัดแก๊สหลายชนิด ๆ มาประกอบอยู่ในเครื่องตรวจวัดแก๊สตัวเดียวกัน ทำให้เพิ่มความสามารถในการตรวจวัดแก๊สได้หลายชนิด ซึ่งจะเรียกกันว่า Combination gas detector

ในการผสมสารปรับปรุงสมบัตินั้นมีหลายวิธีด้วยกัน ได้แก่

- การตกตะกอนร่วมตั้งแต่ขั้นตอนการเตรียมผง $SnO_2$ โดยอาจใช้สารโด๊ปที่อยู่ในรูปของเกลือต่าง ๆ อาทิ $PdCl_4$ ซึ่งมักนิยมใช้ในกรณีที่มีการเตรียมผงแบบไฮโดรไลซิส

- การบดผสมกับผง $SnO_2$ ในขั้นตอนการเตรียมหมึก การเคลือบบนผิวของชิ้นงานหลังการเผาหรืออบแห้งโดยการอบชุบ (Impregnation)

สำหรับปริมาณการใช้สารโด๊ปจะมีความแตกต่างกันขึ้นกับชนิดของสารโด๊ป อาทิ Pd ในช่วง 1-2% จะให้การตอบสนองต่อ $H_2$ ในอากาศดีที่สุด (รูปที่ 3.2)




**รูปที่ 3.2** ผลของความเข้มข้นของสารโด๊ปต่อการตอบสนองของแก๊ส

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ห้องสมุด

**ตารางที่ 3.2** สารโด๊ปที่ตอบสนองต่อแก๊สชนิดต่าง ๆ

| ชนิดสารโด๊ป | แก๊สที่ตรวจวัด |
|---|---|
| - | $H_2$ |
| $Sb_2O_3$, Au | $H_2$, $H_2S$ |
| Sb, Pt | $H_2$ |
| - | $H_2$, NO, $H_2S$ |
| - | $NO_x$ |
| Pd-Au | $NO_x$, $C_2H_5OH$, $C_3H_6$ |
| - | ethyl ether, halothane |
| - | $C_2H_5OH$, $H_2NH_3$, CO |
| - | $NO_2$ |
| - | $H_2S$ |
| - | CO |
| Pd, PdO | CO |
| Pd, Pt | $H_2$, CO |
| Pt | $C_3H_8$, CO, $H_2$,$CH_4$ |
| Pd, Pt, Au, Ni, W, Fe | $CH_4$, $H_2$ |
| Pd | hydrocarbons, $H_2Cl_2$ |
| Pd | $CH_2$, $Cl_2$, $CHCl_3$, $CCl_4$ |
| - | $AsH_3$ |
| Pd | CO, $C_2H_3OH$ |
| - | $C_2H_3OH$, CO, $C_3H_8$ |
| Cd | $NO_x$, $NO_2$,CO, $H_2$, $C_4$, $H_{10}$ |
| Cd | $CH_4$ |
| In | NO |
| - | $H_2$, n-$C_4H_{10}$, $C_2H_5OH$ |
| Sb | CO |
| Pt | $H_2$ |
| Pt | $H_2S$ |
| $Bi_2O_3$ | $H_2$ |
| Co | CO |

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
ห้องสมุด
วันที่ - 5 ส.ค. 2545
เลขทะเบียน 126553
เลขเรียกหนังสือ

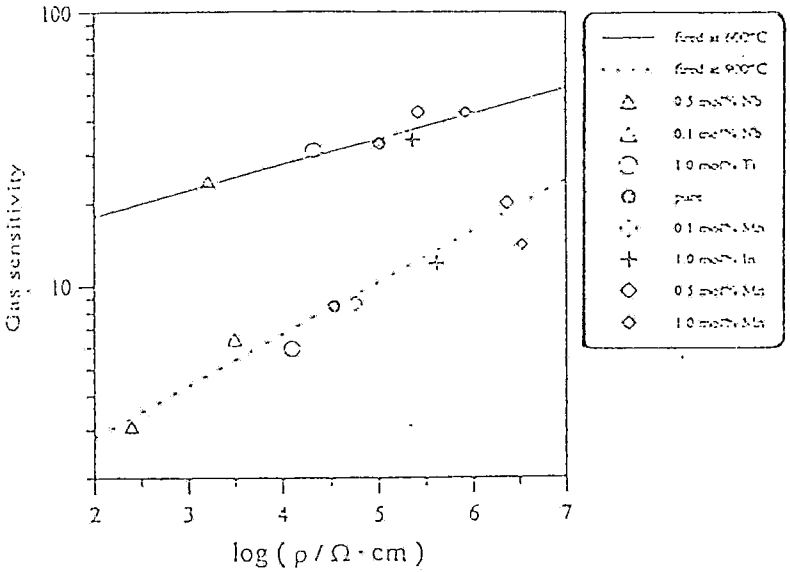
3.2.2 การเตรียมหมึกและฟิล์มหนาของ $SnO_2$

ในการเตรียมหมึกนั้นจะประกอบด้วยผง $SnO_2$ ปริมาณ 70-90% สารยึดประสาน $SiO_2$ หรือ $Al_2O_3$ 5-10% บดผสมในสารอินทรีย์ อาทิ Cellulose ซึ่งทำละลายสารอินทรีย์ Terpineol นำส่วนผสมที่ได้บดด้วยเครื่องบดผสมแบบ roll ball ทดสอบความหนืดให้สารผสมสามารถที่จะเกาะติดบนแผ่นรองซึ่งเป็น $Al_2O_3$ หรือวัสดุอย่างอื่น ๆ ที่เป็นฉนวนจากนั้นนำหมึกไปทำ Screen printing หรือชุบ (Dipping) บนแผ่นรองซึ่งได้เคลือบสารที่ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าแล้วหลังจากนั้นปล่อยชิ้นงานให้แห้งในอากาศ ในขั้นตอนการผสมนี้บางครั้งได้ใส่สารปรับปรุงสมบัติที่กล่าวถึงแล้วผสมด้วย

สำหรับบนแผ่นรองวงจรนอกจากประกอบด้วยหมึก $SnO_2$ แล้ว อีกด้านหนึ่งของแผ่นรองจะมีตัวต้านทาน อาทิ ขดลวดที่เป็นโลหะผสมระหว่าง Pd-lr หรือหมึกตัวต้านทานเพื่อทำหน้าที่ให้ความร้อนแก่ฟิล์มหนาของ $SnO_2$ ในขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาตอบสนองต่อแก๊ส

3.2.3 การเผา

สำหรับชิ้นงานหลังอบแห้งแล้ว จะนำไปเผาซึ่งช่วงอุณหภูมิการเผาและเวลาที่ใช้ จะมีผลต่อสมบัติของฟิล์มหลังการเผา จากข้อมูลที่ศึกษาผลของการเผาชิ้นงาน $SnO_2$ ซึ่งใช้ผง $SnO_2$ เริ่มต้น คือ เบตาทินออกไซด์ พบว่าการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ทั้งในชิ้นงานที่มีการโด๊ปและไม่มีการโด๊ปสารจะมีความไวในการตอบสนองต่อแก๊ส $CO_2$ ได้ดีกว่าเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 3.3 ทั้งนี้เป็นเพราะการเผาที่ 600 องศาเซลเซียส เกรนจะมีขนาดเล็กกว่า โดยเกรนขนาดเล็กจะมีความไวต่อการตรวจจับแก๊สมากกว่าเกรนขนาดใหญ่ ซึ่งอธิบายโดยใช้ทฤษฎีแบบจำลองของเกรน อย่างไรก็ตามสำหรับอุณหภูมิในการเผาที่ใช้กันทั่วไปจะอยู่ในช่วง 500-1000 องศาเซลเซียส




**รูปที่ 3.3** แสดงอุณหภูมิการเผากับการตอบสนองต่อแก๊ส

สำหรับชิ้นงานหลังการเผาในบางกรณีจะมีการชุบสารโด๊ปและเคลือบสารนำไฟฟ้าซึ่งใช้เป็นขั้วไฟฟ้าเพื่อช่วยเร่งปฏิกิริยาการตอบสนอง ซึ่งขั้วไฟฟ้าที่เคลือบบนผิวของ $SnO_2$ จะมีความแข็งแรงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับสารนำไฟฟ้าที่เคลือบบนผิวแผ่นรอง

## 3.3 กระบวนการขึ้นรูปฟิล์มบาง (Thin film fabrication process)

เทคโนโลยีการขึ้นรูปตัวตรวจสอบแก๊สแบบฟิล์มบาง ซึ่งใช้กระบวนการระเหิดในสุญญากาศหรือการฉาบสารของ $SnO_2$ ลงบนแผ่นรองวงจร อาทิ Al Si ได้นำมาใช้ในการผลิตตัวตรวจสอบแก๊สซึ่งสามารถผลิตตัวตรวจสอบที่มีขนาดเล็ก และมีความน่าเชื่อถือสูงเหมาะที่จะนำไปกับการตรวจสอบที่ควมคุมด้วยระบบ Microprocesser การขึ้นรูปเริ่มจากการทำความสะอาดแผ่นรอง โดยแผ่นรองวงจรที่ใช้กับการขึ้นรูปแบบฟิล์มจะมีความเรียบมากกว่าแผ่นรองวงจรที่ใช้ขึ้นรูปแบบฟิล์มหนา แล้วเคลือบด้วยสารยึดติด (Adhesion layer) อาทิ Titanium หรือ Cromium ด้วยเทคนิค Screen printing หลังจากนั้นจะ

เตรียมขั้วไฟฟ้า (Electrode) โดยเคลือบทับสารยึดติดด้วยสารของโลหะมีค่า เช่น Au Pt เป็นต้น ด้วยเทคนิคการฉาบ (Sputtering) สำหรับตัวให้ความร้อน (Heating element) และตัววัดอุณหภูมิ (Temperature sensor) เตรียมด้วยวิธีการ " Lift - off" การเตรียมขั้วไฟฟ้านั้นนอกจากวธีการที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ในขณะนี้ได้มีการนำเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า และการกัดด้วยอิออนมาใช้ด้วยเช่นกัน

ในขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางของ $SnO_2$ บนแผ่นรองวงจรที่เตรียมขั้วไฟฟ้าแล้วสามารถเตรียมโดยใช้กระบวนการระเหิดโดยความร้อนหรือใช้ลำอิเล็กตรอนกับวิธีฉาบด้วย Sputtering โดยมี $SnO_2$ หรือโลหะดีบุกเป็นเป้าในบรรยากาศออกซิเจน ในการเตรียมฟิล์มบางของ $SnO_2$ ในแต่ละวิธีผลต่อความหนาที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 3.3

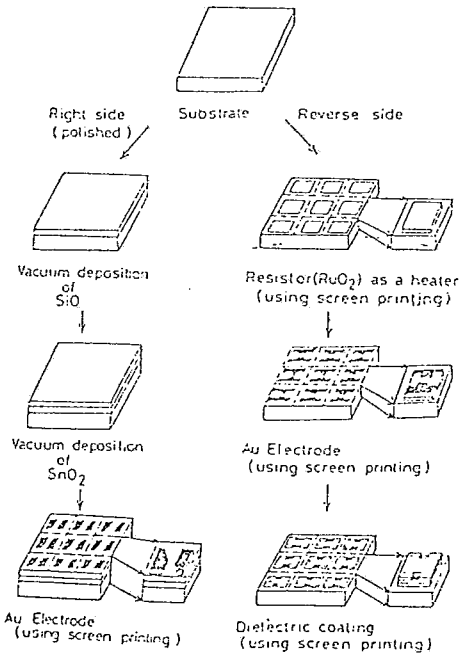
**ตารางที่ 3.3** แสดงความหนาของฟิล์มบาง $SnO_2$ ที่เตรียมด้วยวิธีการต่างๆ

| Basic material | Technology of deposition | Film's thickness |
|---|---|---|
| | PVD : Physical Vapor Deposition | |
| | RF magnetron sputtering | 400nm |
| | | 50-300nm |
| | | 10-100nm |
| | | 600nm |
| | | 1μm |
| | | 100nm |
| | | 100-1500nm |
| | | 100-1600nm |
| | | 500nm |
| | | 10-1500nm |
| | | 300nm |
| $SnO_2$ | Ion beam sputtering | 1-1700nm |
| | Sputtering (not precised) | 150nm |
| | | 100nm |
| | | 10-100nm |
| | EVAPORATION | |
| | - evaporation (not precised) | 200-300nm |
| | | 300nm |
| | | 400nm |
| | - electron-beam evaporation | 50-300nm |
| | | 100,200nm |
| | | 9nm |
| | - UHV evaporation | - |
| | SPRAY TECHNIQUE | 500nm |
| | | 20-100nm |
| | MOD (Metallic-Organic Deposition) | 100-200nm |

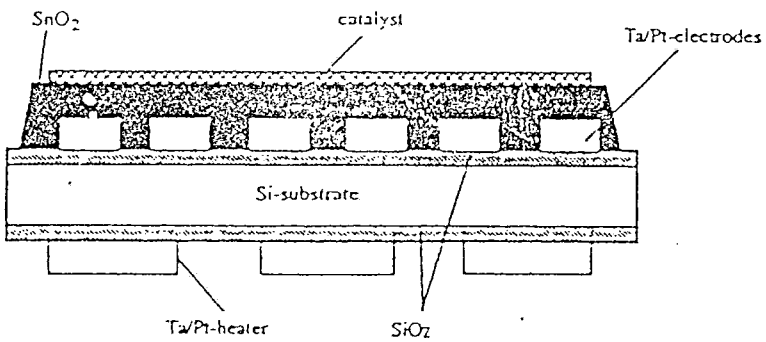
สำหรับวิธีที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางข้างต้น ยังใช้ในการโด๊ปวัสดุบนพื้นผิวของ $SnO_2$ด้วย เพื่อช่วยเพิ่มสมบัติของตัวตรวจสอบในการตอบสนองต่อแก๊สต่าง ๆ ขั้นตอนของการโด๊ปจะเกิดขึ้นหลังจาก เตรียมฟิล์มของ $SnO_2$ สารโด๊ปที่นิยมใช้ในการโด๊ปและวิธีการโด๊ปได้แสดงในตารางที่ 3.4 นอกจากนี้ได้มี การใช้เทคนิคการอบที่อุณหภูมิสูง (300-700 องศาเซลเซียส) หรือที่เรียกว่า " Rheotoasial Growth and Thermal Oxidation " เพื่อให้เกิดเกรนที่มีหลายผลึก (Polycrystalline) และช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของฟิล์ม ซึ่ง ทำให้ตัวตรวจสอบแก๊สมีความไวต่อการตอบสนองเพิ่มขึ้น และขั้นตอนนี้มักจะกระทำเป็นขั้นตอนสุดท้าย ของการเตรียมฟิล์มบาง ซึ่งรูปที่ 3.4 และ 3.5 เป็นตัวอย่างของกระบวนการเตรียมแบบฟิล์มบาง และตัว ตรวจสอบแก๊ส ที่ได้ในวิธีการฟิล์มบาง

**ตารางที่ 3.4** วัสดุที่ใช้และวิธีการโด๊ปในฟิล์มบาง

| Basic material | Doping material | Technology of doping |
|---|---|---|
| $SnO_2$ | $Sb_2O_3$, Au | $Sb_2O_3$ sputtering ($SnO_2$+1%$Sb_2O_3$) Au sputtering |
| | Pt | spray technique |
| | Pt-Au (4/6) | flash evaporation |
| | Pd | electron-beam evaporation |
| | Pt, Pd | sputtering |
| | Pt | impregnation |
| | Pt, Pd, Au, Ni, V W,Fe | sputtering |
| | Pd | evaporation ($SnO_2$+Pd) |
| | Cd | evaporation |
| | In | evaporation, sputtering |
| | Pt | ion-beam sputtering |
| | Sb | - |
| | Pd | sputtering |
| ZnO | $Al_2O_3$,$In_2O_3$, $Ga_2O_3$ | mixture in the targets |
| $In_2O_3$ | $CeO_2$ | impregnation |
| ZnO | Li | sputtering (ZnO+1mol%Li) |

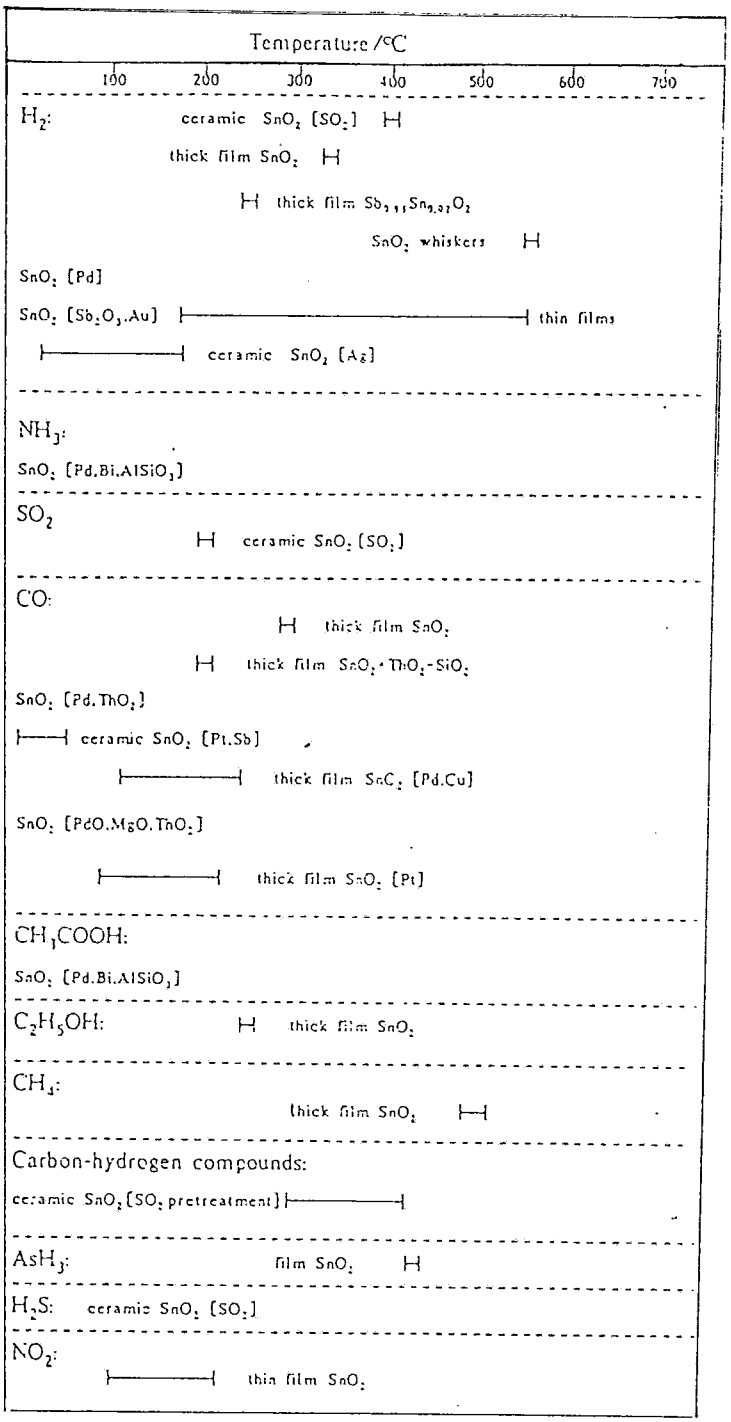



**รูปที่ 3.4** กระบวนการเตรียมฟิล์มบาง




**รูปที่ 3.5** ตัวอย่างของตัวตรวจสอบแก๊สซึ่งเตรียมด้วยเทคนิคฟิล์มบาง

สำหรับวิธีการขึ้นรูปตัวตรวจสอบแก๊ส การใช้สารโด๊ปและแก๊สที่ต้องการตรวจสอบ สามารถสรุปได้ดังรูปที่ 3.6




**รูปที่ 3.6** การพัฒนาและวิจัยตัวตรวจสอบแก๊สโดยเทคนิคต่าง ๆ

สำหรับเทคนิคการขึ้นรูปตัวตรวจสอบแก๊สที่ยังคงนิยมและใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในเชิงการค้าและพานิช คือ การขึ้นรูปแบบฟิล์มหนา เพราะนอกจากมีข้อดีต่าง ๆ ที่ได้กล่าวถึงมาแล้วในตอนต้น การถ่ายทอดเทคโนโลยีระดับห้องปฏิบัติการเป็นไปอย่างง่ายกว่าวิธีการอื่น ๆ และเครื่องมือที่ใช้ในการขึ้นรูปก็ราคาไม่แพง อาทิ Screen printer ทั้งยังสามารถผลิตซ้ำได้