

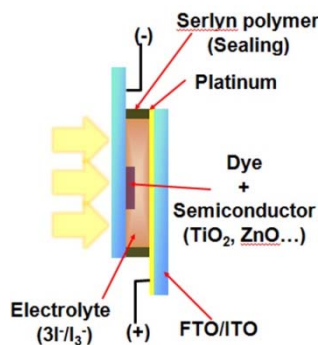
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึง ทฤษฎีและหลักการเบื้องต้นที่สำคัญที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยฉบับนี้ได้แก่ หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง หลักการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีการระเหยสาร หลักการทำงานของอุปกรณ์เคลือบฟิล์มบางโดยใช้ไอออนช่วยในการเคลือบ รวมทั้งงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (Dye-Sensitized Cell, DSSC) เป็นอุปกรณ์ที่สามารถแปลงพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยมีโครงสร้างแสดงในรูปที่ 2.1 และส่วนประกอบของ DSSC มีดังนี้ [23]

1. กระจกนำไฟฟ้า (Transparent Conducting Oxide Glass, TCO Glass) ทำจากกระจกใสที่เคลือบด้วย Indium Tin Oxide (ITO) หรือ Fluoride Tin Oxide (FTO) 1 ด้าน เพื่อให้ผ่านไฟฟ้าได้
2. ชั้นอนุภาคสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor layer) เป็นสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (Metal oxide semiconductor) ที่มีช่องว่างแถบพลังงานสูง (Wide band-gap) และสามารถสร้างพันธะยึดเหนี่ยวกับโมเลกุลสีย้อมได้ โดยชั้นสารกึ่งตัวนำที่มีการศึกษากันมาก ยกตัวอย่างเช่น TiO_2 และ ZnO เป็นต้น
3. สีย้อม (Dye) เป็นส่วนสำคัญที่ดูดกลืนพลังงานและปลดปล่อยอิเล็กตรอนสถานะกระตุ้น โดยยึดเกาะกับอนุภาคสารกึ่งตัวนำ ชนิดของสีย้อมที่นิยมใช้ เช่น Pigment หรือ Ruthenium Eosin Y ในพืช เช่น Chlorophyll และ Anthocyanin เป็นต้น
4. อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ทำหน้าที่ในการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่ทำงานในวงจรภายนอกกลับคืนสู่สีย้อม



รูปที่ 2.1 โครงสร้างชั้นของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง [23]

หลักการของการแปลงพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง แสดง ดังรูปที่ 2.2 โดยมีขั้นตอนดังนี้ [23]

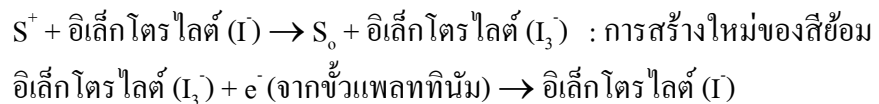
1. แสงตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์โมเลกุลสีย้อมไวแสงที่เกาะบนผิวของสารกึ่งตัวนำ โลหะออกไซด์จะดูดกลืนแสง แล้วอิเล็กตรอนในสถานะพื้น (S_0) กระตุ้นให้ขึ้นไปอยู่ในสถานะเร้า (S^*)
2. อิเล็กตรอนในสถานะเร้า (S^*) ถูกส่งผ่านไปสู่แถบการนำไฟฟ้า (Conduction band) ของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์
3. อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านจากสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ไปยังขั้วแอโนด (FTO) แล้วออกสู่วงจรภายนอก
4. ที่ขั้วแคโทดสารอิเล็กโทรไลต์เกิดกระบวนการรีดอกซ์ โดยอิเล็กตรอนกับสีย้อมไวแสงที่สูญเสียอิเล็กตรอน (S^+) ทำให้โมเลกุลสีย้อมกลับสู่สถานะพื้น (S_0) ในขณะที่เดียวกันสารอิเล็กโทรไลต์จะรับอิเล็กตรอนคืนจากขั้วแคโทดโลหะแพลทินัม

โดยมีปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้น ดังนี้ [23]

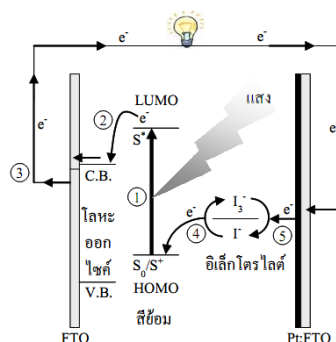
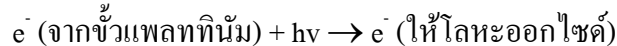
ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด



ปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด



ปฏิกิริยารวม

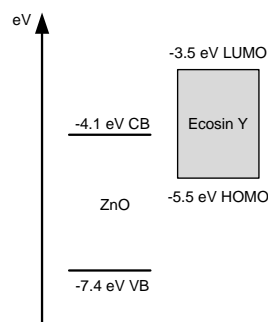


รูปที่ 2.2 การทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง [23]

2.2 ตัวรับแสง (Photo Sensitizer)

สีย้อมซึ่งทำหน้าที่รับแสงเป็นส่วนประกอบที่สำคัญที่สุดของ DSSC เนื่องจากสีย้อมมีหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ ซึ่งเมื่อสีย้อมได้รับพลังงานแสงโมเลกุลของสีย้อมที่อยู่ในสถานะพื้น (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) จะถูกกระตุ้นให้ไปอยู่ในสถานะกระตุ้น (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) อิเล็กตรอนจากตัวรับแสงจะถูกฉีดเข้าไปในชั้นแถบการนำ (Conduction Band, CB) ของสารกึ่งตัวนำ

ในการเลือกสีย้อมนั้นจำเป็นต้องเลือกสีย้อมที่เหมาะสมกับสารกึ่งตัวนำ โดยต้องเลือกสีย้อมที่มีระดับชั้น LUMO มากกว่าชั้น CB ของสารกึ่งตัวนำดังแสดงในรูปที่ 2.3 แต่ถ้าเลือกสารกึ่งตัวนำที่มีชั้น CB ที่สูงกว่าระดับชั้น LUMO ของสีย้อม อิเล็กตรอนจากสีย้อมในสถานะกระตุ้นไม่สามารถฉีดเข้าไปในชั้น CB ของสารกึ่งตัวนำได้ [24]



รูปที่ 2.3 ระดับพลังงานของ Eosin Y และ ZnO [24]

ในเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสงนั้น มีสีย้อมไวแสงหลายกลุ่มที่นำมาใช้ เช่น กลุ่มสีย้อมไวแสงพอร์ไฟริน (Porphyrin) กลุ่มสีย้อมไวแสงจำพวกสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะรูธีนีเยียมกับลิแกนด์โพลีไพริดีนและกลุ่มสีย้อมไวแสงสารอินทรีย์เป็นต้น แต่ที่ได้รับความนิยมสูงสุดคือ กลุ่มสีย้อมไวแสงจำพวกสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ (Transition Metal Complexes) ซึ่งสีย้อมไวแสงในกลุ่ม Transition Metal Complexes คือสารที่มีโลหะเป็นแกนของโครงสร้างโดยส่วนมากจะเป็นจำพวกโลหะทรานซิชัน ข้อดีของตัวสีย้อมไวแสงกลุ่มนี้คือมีช่วงในการรับพลังงานแสงอาทิตย์ที่กว้างสามารถส่งถ่ายอิเล็กตรอนได้ดี แต่มีข้อเสียคือ สังกะสีและราคาสูง ปกติจะประกอบด้วย Anchoring ligands และ Ancillary ligands โดยที่ Anchoring ligands มีหน้าที่ในการยึดเกาะกับพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำและถูกจัดอยู่ในกลุ่ม Chromophoric แต่ Ancillary ligands จะไม่สามารถจับกับสารกึ่งตัวนำได้แต่จะสามารถปรับเปลี่ยนคุณสมบัติของตัวรับแสงได้จาก ligands นี้

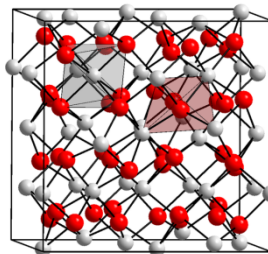
นอกจากนี้ยังมีสีย้อมไวแสงประเภท Natural sensitizer สีย้อมไวแสงประเภทนี้สามารถสกัดได้จากธรรมชาติ เช่น ผลไม้ ดอกหรือใบไม้ เป็นต้น สีย้อมไวแสงประเภทนี้มีข้อดีคือ หาง่ายราคาถูก ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม แต่สีย้อมไวแสงประเภทนี้จะรับพลังงานแสงจากดวงอาทิตย์ได้น้อยกว่า Metal complex sensitizer นั่นคือจะให้ประสิทธิภาพที่ต่ำกว่า

2.3 พิล์มบางออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งแสง

ฟิล์มบางออกไซด์ไฟฟ้าโปร่งแสง (Transparent Conducting Oxide thin film, TCO) เป็นฟิล์มบางที่นำไปใช้กันมากในอุปกรณ์ Optoelectronic Device เช่น Flat Display Solar Cell และอื่น ๆ ซึ่งฟิล์มชนิดนี้เป็นฟิล์มที่มีสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงที่ดีควบคู่กัน โดยฟิล์มต้องมีคุณสมบัตินำไฟฟ้าได้ดีและแสงสามารถทะลุผ่านได้มาก ดังนั้นการเลือกสารตั้งต้นเพื่อนำมาเตรียมฟิล์มต้องพิจารณาคุณสมบัติทั้งสองข้อนี้เป็นสำคัญ และโดยทั่วไปสารที่จะนำมาใช้ควรเป็นสารที่มีแถบช่องว่างพลังงานสูง สภาพต้านทานต่ำและแสงสามารถทะลุผ่านได้ดี ซึ่งฟิล์มบางที่นิยมใช้กัน ได้แก่

1. ฟิล์มบางทिनออกไซด์ (SnO_2)
2. ฟิล์มบางอินเดียมออกไซด์ (In_2O_3)
3. ฟิล์มบางอินเดียมทिनออกไซด์ (ITO)
4. ฟิล์มบางฟลูออไรด์ทिनออกไซด์ (FTO)

โดยในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะสารออกไซด์ของอินเดียมที่เจือด้วยดีบุก (Tin doped indium oxide – ITO) ซึ่งออกไซด์ของอินเดียมที่เจือด้วยดีบุก ที่เรียกว่า ITO มีโครงสร้างผลึกแบบ bixybite ดังรูปที่ 2.4 ชนิดที่สาม (Bixybite c-type rare earth; I3a) มีค่าคงที่ผลึกอยู่ระหว่าง 10.117-10.310 อังสตรอม และมีพลังงานของแถบ (Band gap) ในช่วง 3.5-4.6 eV. ค่าดัชนีหักเหทางแสงอยู่ระหว่าง 1.8-2.1 [25]

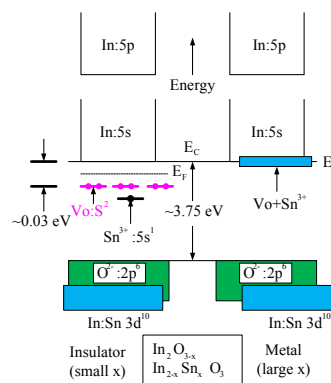


รูป 2.4 โครงสร้างผลึกของ ITO [25]

โครงสร้างของแถบพลังงาน ITO มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 2.5 ความกว้างจากแถบวาเลนซ์ (Valence band) ถึงแถบนำ (Conduction band) ในช่วง 3.4-4.6 eV. ความบกพร่อง (Defect) ในโครงสร้างผลึก

เช่น ช่องว่างจากการสูญหายของออกซิเจน (Oxygen vacancy) การแทนที่ของอินเดียม (In³⁺) ด้วย ดีบุก (Sn⁴⁺) ดีบุกมีสถานะทางประจุไฟฟ้าและขนาดที่แตกต่างออกไปจากอินเดียม ทำให้เกิดสถานะใหม่ขึ้นใน band gap เรียกว่าสถานะโดเนอร์ (Donor state) อยู่ที่ตำแหน่งต่ำกว่าแถบการนำประมาณ 0.03 eV. ความบกพร่องของผลึกชนิดนี้จะช่วยเพิ่มความหนาแน่นของอิเล็กตรอนอิสระ (Carrier concentration; n) ในแถบการนำให้มากขึ้น นอกเหนือจากอิทธิพลที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนอิสระ ความเป็นผลึกยังมีความสำคัญต่อสภาพคล่องในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (μ) อีกด้วย ผลึกที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันหรือมีความเป็นผลึกเดี่ยวที่สมบูรณ์มาก อิเล็กตรอนจะสามารถเคลื่อนที่อย่างอิสระทำให้สมบัติทางไฟฟ้าดีขึ้นอีกด้วย ประจุพาหะ (n) และค่าสภาพคล่องในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (μ) ตามความสัมพันธ์สภาพการนำไฟฟ้าของวัสดุ สัมพันธ์โดยตรงกับผลคูณระหว่างความหนาแน่นของ

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu$$



รูปที่ 2.5 โครงสร้างทางระดับพลังงานของ ITO [25]

2.4 ความหมายของพลาสมา

พลาสมา คือ สถานะที่ก๊าซเกิดการแตกตัว (Ionized) ประกอบด้วย อิเล็กตรอน ไอออน และอนุภาคของก๊าซ ในสัดส่วนที่ทำให้ประจุสุทธิเป็นศูนย์ ทำให้โดยรวมแล้วพลาสมายังคงสภาพเป็นกลางทางไฟฟ้า คำนี้ถูกบัญญัติโดย แลงมัวร์ (Irving Langmuir) ในปี ค.ศ. 1928 ใช้เพื่อบรรยายสภาพก๊าซที่ถูกทำให้เป็นไอออนในการดิสชาร์จด้วยไฟฟ้า ดังนั้นจึงถือได้ว่าพลาสมาเป็นสถานะที่ 4 ของสสารเนื่องจากมีลักษณะเฉพาะที่แตกต่างไปจากสถานะอื่นอย่างชัดเจน หากพิจารณาช่วงเปลี่ยนสถานะของแข็ง - ของเหลว - ก๊าซ (Solid-liquid-gas) ถ้าเราเพิ่มอุณหภูมิ(คือการให้พลังงานจลน์แก่อนุภาคของก๊าซ) ให้กับก๊าซต่อไปเรื่อยๆ เช่นถึง 20,000 K เราจะได้พลาสมาของก๊าซนั้น (อุณหภูมิอาจต่ำกว่าก็ได้ แล้วแต่กลไกการทำให้เป็นไอออนของก๊าซ) พลาสมามีลักษณะพิเศษที่น่าสนใจ เพราะว่ามีแรงไฟฟ้า ถือเป็นแรงชนิดไกล (Long range force) และอนุภาคของพลาสมาทุกตัวกระทำต่ออนุภาคซึ่ง

กันและกัน เรียกว่าเป็นพฤติกรรมรวม (Collective behavior) พฤติกรรมรวมนี้หมายถึง การเคลื่อนที่ของอนุภาคในพลาสมา ไม่เพียงแต่จะขึ้นอยู่กับเงื่อนไขในบริเวณนั้นๆ เท่านั้น แต่เป็นผลโดยรวมจากพลาสมาส่วนใหญ่ มากกว่าจะเป็นผลมาจากการชนกันของอนุภาคที่อยู่ใกล้เคียงกัน เนื่องจากอนุภาคในพลาสมาที่สถานะสมดุล จะมีการสั่นด้วยความถี่ที่สูงกว่าความถี่ในการชนกันของอนุภาค 2 ตัวที่อยู่ใกล้กัน ดังนั้น อาจกล่าวได้ว่าพฤติกรรมรวมนี้เป็นพฤติกรรมที่กลุ่มพลาสมาแสดงออกมารวมกัน พลาสมาสามารถเกิดได้โดยการให้สนามไฟฟ้าปริมาณมากแก่ก๊าซที่เป็นกลาง เมื่อพลังงานส่งผ่านไปยังอิเล็กตรอนอิสระมากพอ จะทำให้อิเล็กตรอนอิสระชนกับอะตอม และทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอม กระบวนการนี้เรียกว่ากระบวนการแตกตัวเป็นไอออน (Ionization) ซึ่งจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้จำนวนอิเล็กตรอนที่หลุดออกมานี้เพิ่มจำนวนขึ้นอย่างมากซึ่งจะทำให้ก๊าซแตกตัวและกลายเป็นพลาสมาในที่สุด [26]

2.5 กระบวนการเกิดพลาสมา

กระบวนการเกิดพลาสมานั้นส่วนมากจะเกิดจากการชนและแตกตัวของอะตอมเมื่อโมเลกุลของก๊าซต่างๆถูกกระตุ้นจากภายนอก ซึ่งสามารถแบ่งได้ดังนี้ [26]

2.5.1 Ionization

ในการเกิดปฏิกิริยาของพลาสมาในห้องสุญญากาศ ซึ่งมีก๊าซไหลผ่านในระดับคงที่และความดันต่ำมากๆ โมเลกุลหรืออะตอมของก๊าซในสุญญากาศ อาศัยการชนของอิเล็กตรอนกับ โมเลกุลหรืออะตอมเป็นสำคัญ โดยคลื่นวิทยุหรือคลื่นไมโครเวฟทำหน้าที่เร่งอิเล็กตรอนให้มีพลังงานจลน์ไปชนกับโมเลกุลหรืออะตอมดังสมการที่ 2.1 ซึ่งในกรณีนี้แสดงว่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนนั้นมีค่ามากกว่า ionization energy



2.5.2 Excitation

พลังงานที่ส่งผ่านเมื่ออิเล็กตรอนกระโดดไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่า ทำให้อะตอมนั้นไปอยู่ในสถานะกระตุ้น ซึ่งแสดงว่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนมีค่าน้อยกว่า Ionization energy ดังแสดงในสมการที่ 2.2 โดย $C_2H_2^*$ คืออะตอมของอะเซทิลีนที่อยู่ในสถานะกระตุ้น



2.5.3 Dissociation

กระบวนการสุดท้ายที่สามารถเกิดขึ้นได้ โดยโมเลกุลเกิดการแตกตัว (Dissociation) ซึ่งโมเลกุลของอะเซทิลีนสามารถเกิดการแตกตัวดังแสดงในสมการที่ 2.3 – 2.7



ผลของการแตกตัวจะเพิ่มประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี คือ ผลผลิตที่ได้จะมีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่าตอนที่ที่อะตอมยังไม่แตกตัว การแตกตัว (Dissociation) อาจเกิดควบคู่กับ ionization หรือไม่ก็ได้ ถ้าเกิดคู่กันจะเรียกว่า dissociative ionization ซึ่งโมเลกุลของอะเซทิลีนสามารถเกิดการ dissociative ionization ได้ดังสมการที่ (2.8) – (2.13)



เมื่อก๊าซได้รับพลังงานจากคลื่นวิทยุ (RF) หรือคลื่นไมโครเวฟ ที่ความดันต่ำ เราจะมองเห็นพลาสมาที่เปล่งแสงออกมาเนื่องจากพลังงานภายนอกทำให้เวเลนซ์อิเล็กตรอนเปลี่ยนจากสถานะพื้น ไปอยู่ในสถานะถูกกระตุ้น โดยธรรมชาติอิเล็กตรอนจะอยู่ในสถานะกระตุ้นได้เพียงประมาณ 10-18 s หลังจากนั้นเวเลนซ์อิเล็กตรอนจะกลับคืนสู่สถานะพื้นพร้อมทั้งปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นที่ตาสามารถเห็นได้ (Visible light) การเปล่งแสงของพลาสมาสามารถบ่งถึงลักษณะของก๊าซที่แตกตัวได้ เช่น ก๊าซอาร์กอนจะเปล่งแสงสีม่วง อากาศและก๊าซไนโตรเจนจะเปล่งแสงเป็นสีชมพูซึ่งบ่งบอกถึงสภาวะกระตุ้นโมเลกุลของไนโตรเจน

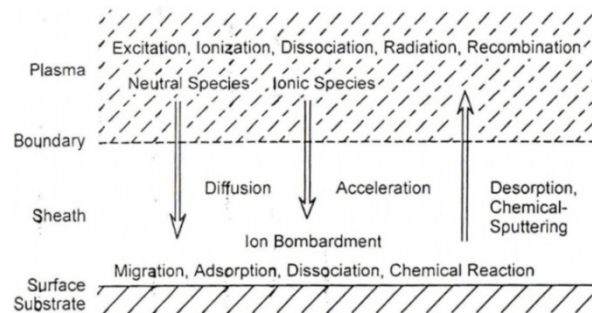
2.6 ระบบพลาสมา Chemical Vapor Deposition (CVD)

ฟิล์มบางสามารถทำได้โดยใช้อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิที่ทำให้เกิด Thermo chemical reaction โดยการเติม cold plasma เข้าไปในปฏิกิริยาเคมีในปี ค.ศ. 1980 มีการใช้เทคนิค Plasma-Enhanced Chemical-Vapor Deposition (PECVD) สำหรับอุตสาหกรรม Semiconductor-electronic และ Optical กันอย่างแพร่หลาย ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในด้านอื่นๆ ได้

2.6.1 Plasma-Enhanced Chemical-Vapor Deposition (PECVD)

กลไกการเกิดปฏิกิริยาการก่อตัวของฟิล์มด้วยวิธี PECVD มีความซับซ้อนเป็นอย่างมาก สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.6 ซึ่งเป็นการแสดงกลไกของปฏิกิริยาการก่อตัวของฟิล์ม เริ่มต้นโมเลกุลของแก๊สถูกกระตุ้นทำให้เกิดไอออนจากการชนของอิเล็กตรอนในชั้นของพลาสมา ดังนั้นโมเลกุลที่ถูกกระตุ้น, อะตอม, อนุมูล และ ไอออนของอะตอมจะเกิดขึ้นจากการให้แก๊สเข้าไปในระบบและกระจายบนวัสดุที่จะทำการปลูกฟิล์ม (Substrate)

ปฏิกิริยาการไหลของแก๊ส รวมถึงการจัดวางหัว electrode และ substrate holder มีผลทำให้เกิดการกระจายตัวของฟิล์มท่ามกลางอนุภาค อนุภาคที่อยู่บนผิวของ substrate จะเคลื่อนย้ายไปอยู่ที่บริเวณ absorption ของ substrate และในที่สุดอะตอมทำปฏิกิริยากันก่อให้เกิดฟิล์ม การแยกตัวของโมเลกุลระหว่าง absorption ก็เกิดขึ้นด้วยเช่นกัน การชนกันของไอออนทำให้เกิด surface reaction ซึ่งอยู่ในชั้นของ Sheath [27]



รูปที่ 2.6 กระบวนการของปฏิกิริยา Plasma-Enhanced CVD (PECVD) [27]

กระบวนการ CVD แบบเดิมขึ้นฟิล์มจะเกิดขึ้นจากกระบวนการ Thermo chemical reaction ที่ผิวของ Substrate จากแก๊สที่อยู่ในสภาวะ ground state ปฏิกิริยาแบบนี้จะเกิดภายใต้สภาวะที่สมดุลและต้องใช้พลังงานและอุณหภูมิค่อนข้างมาก ในทางกลับกัน PECVD คือเทคนิคการสร้างฟิล์มโดยการทำให้เกิดอนุภาคที่อยู่ในสภาวะถูกกระตุ้นทำปฏิกิริยาตัวเอง ทำให้มีโอกาสในการเกาะกันเป็นฟิล์มที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการ Thermal CVD ซึ่งจะใช้อุณหภูมิสูงเพื่อเร่งให้เกิดพลังงานกระตุ้น

ในระบบ PECVD วัสดุจะเกิดฟิล์มได้ต้องใช้อุณหภูมิการก่อตัวของแก๊ส ดังนั้น ความหนาแน่นสูงของอนุภาคของอะตอมที่มีพลังงาน จะทำให้ได้ deposition rate สูงด้วย ความดันในระบบ PECVD ควรจะอยู่ระหว่าง 0.1-10 Torr ค่า Mean-Free Paths ของอนุภาคแก๊สที่ความดันดังกล่าวควรจะน้อยระดับร้อย

ไมโครเมตร ความหนาแน่นของพลาสมาต่ำ พลังงานของอิเล็กตรอนส่วนใหญ่จะอยู่ที่ช่วง 0.5-10 eV ความหนาแน่นของพลาสมาอยู่ที่ 10^9 - 10^{12} cm^{-3} ค่า Ionization degree ต้องน้อยกว่า 10^{-5} ปริมาณของ Free radicals จะต้องมากกว่าไอออนของตัวเอง Radicals บางชนิดจะสามารถอยู่ได้นานกว่าชนิดอื่น ปฏิกิริยาทั้งหมดอาจเกิดขึ้นท่ามกลางโมเลกุลที่ถูกกระตุ้น และท่ามกลางไอออนและโมเลกุลที่ ซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ซับซ้อนมากขึ้นต่อไป

เมื่ออัตราการไหลของปฏิกิริยาแก๊สต่อหน่วยพลังงานที่ใช้สำหรับทำให้เกิดสภาพพลาสมามีค่าน้อย จะทำให้อัตราการเกิดฟิล์มจากสภาวะนี้จะถูกจำกัดจากอัตราการไหลของปฏิกิริยาแก๊ส และเมื่ออัตราการไหลของแก๊สมีค่าสูงอัตราการเกิดฟิล์มจะใช้แหล่งพลังงานจากแหล่งกำเนิดภายนอก ถึงแม้ว่าอัตราการปลูกฟิล์ม (Deposition rate) จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของ Substrate พลังงาน Activation ของ Deposition rate ก็มักจะต่ำ บางครั้งอาจจะติดลบ เมื่อ Deposition rate ถึงจุดที่ตรงข้ามกับอุณหภูมิของ Substrate กลไกการเกิดปฏิกิริยาชนิดนี้จะไม่สามารถระบุได้ชัดเจน แต่ก็มีแนวโน้มไปใช้เกี่ยวกับการเกิดฟิล์ม ที่ก้าวหน้าอย่างรวดเร็ว เนื่องจากความต้องการทางเทคโนโลยีของบรรดาโรงงานอุตสาหกรรม ฟิล์มชนิดต่างๆ ที่ใช้ในระบบ PECVD

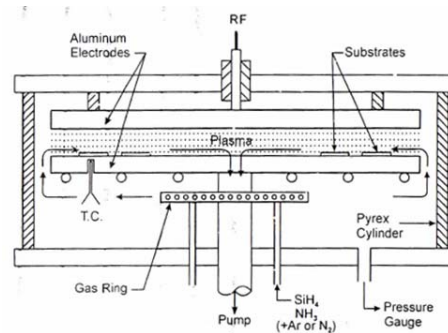
ตามหลักการในการใช้ source gas ที่ประกอบด้วยธาตุที่ต้องการนำมาสร้างฟิล์ม และความดันไอที่สูงกว่า สามารถทำให้เกิดสารประกอบฟิล์มหลากหลายด้วยระบบ PECVD โดยส่วนใหญ่ มักนิยมใช้ Hydrides, Halogenides และ สารประกอบ Organometallic เป็น source gas สำหรับการศึกษาระบวนการ Deposition โดยความสัมพันธ์ระหว่างสภาวะ Deposition และสมบัติของฟิล์มสำหรับ Amorphous Silicon (a-Si), Si-N และ Si-O ซึ่งมีการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมจำพวก Semiconductor และ Electronic Parts ปัจจุบันฟิล์มคาร์บอน รวมถึง Diamond Like Carbon (DLC), Polycrystalline diamond, Boron Nitride (BN) และ Nanocrystal Tube ที่ทำจากคาร์บอนหรือโบรอนไนเตรจ เป็นที่น่าสนใจอย่างมากสำหรับ งานทางด้าน Electronic และ Mechanic

2.6.2 การออกแบบระบบ (System Design)

ระบบ PECVD ที่ต่างจากพวก Sputter deposition และ Ion plating เป็นเทคนิคที่สร้างฟิล์มบางด้วยปฏิกิริยาของอนุภาคแก๊สต่างๆ ในพลาสมา ในการสร้างฟิล์มด้วยอุปกรณ์ PECVD จะต้องมียังปัจจัยที่เหมาะสมให้กับระบบด้วย เช่น แก๊ส การเคลื่อนที่ของแก๊ส การควบคุมอัตราการไหล

Discharges ชนิดต่างๆ ถูกนำมาใช้ในอุปกรณ์ PECVD สำหรับห้องปฏิบัติการด้วย ซึ่ง Discharges สามารถนำไปใช้ในระบบ Plasma CVD ได้โดยการปรับเปลี่ยนชนิดของ Discharges, Vacuum, แก๊ส และ Electric subsystems Discharges ที่มีความถี่มากกับแผ่น electrode ที่วางขนานกันถูกนำมาใช้

อย่างแพร่หลาย ดังรูปที่ 2.7 โดย Reaction gas จะเข้าไปทางรูเล็กๆ บน Metal ring ใต้ Substrate holder แก๊สจะผ่าน Substrate และถูกดึงเข้าสู่ Tube จากตรงกลางของ Substrate holder ในทางตรงกันข้าม มีการเสนอการที่แก๊สจะถูกพาไปจากตรงกลางของ Substrate holder และเคลื่อนที่ผ่าน Exhaust posts bored ทะลุออกด้านล่างของ Chamber แผ่น Substrate holder สามารถหมุนได้ด้วยการใช้แม่เหล็ก เพื่อปรับปรุงความหนาของฟิล์ม การกระจายตัวของความหนาแน่นอิเล็กตรอนบน Substrate holder ใน Parallel-plate reactor แสดงถึงความหนาแน่นอิเล็กตรอนสูงสุดที่บริเวณตรงกลางของ Substrate holder และลดลงเป็นลำดับเมื่อห่างออกไป ความเร็วของแก๊สมากขึ้นทำให้เวลาที่มันจะอยู่ในนั้น (Residence time) น้อยลง ดังนั้น ในการคงสถานะนี้จะต้องมีการชดเชย จำนวนของอนุภาคที่ active บริเวณ Substrate surface ต่อหน่วยเวลา สามารถทำให้เกิดการก่อได้ ดังรูปที่ 2.7 ซึ่งเป็น Reactor แบบ Cylindrical radial-flow

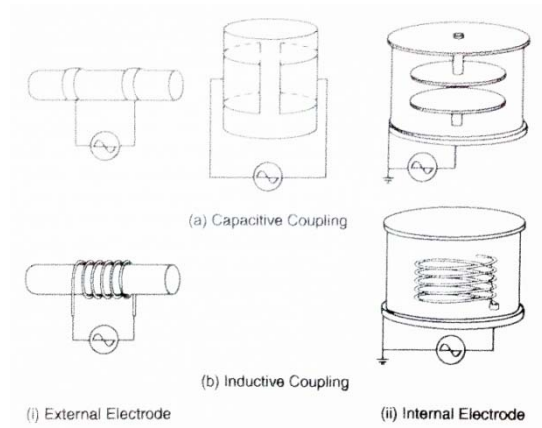


รูปที่ 2.7 Parallel-plate reactor ที่ reaction gas ไหลแบบ radially [27]

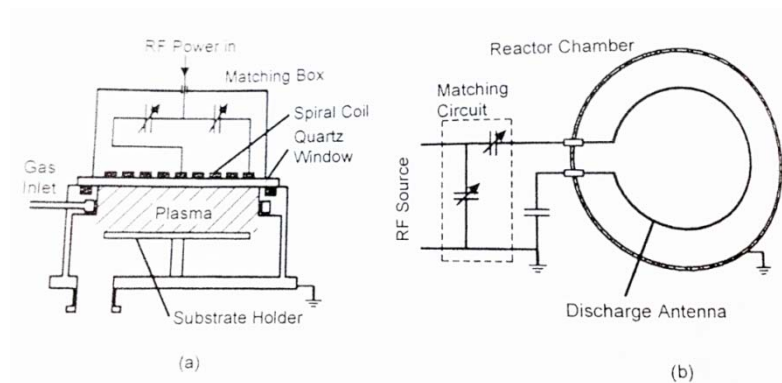
Reactor ที่ถูกออกแบบให้แก๊สออกมาจากรูเล็กๆ เหมือน Shower เข้าไปยังบริเวณเกิดปฏิกิริยา ได้ถูกนำมาใช้ Chamber ถูกทำให้เป็นสุญญากาศโดยช่องว่างระหว่าง Substrate holder และผนังของ Chamber ในระบบแก๊สบางระบบที่ใช้กับ PECVD อัตราการเกิดอนุภาคแก๊สจะถูกเทียบกับความเร็วของการไหลของแก๊สหรือการแพร่กระจาย กระบวนการบางชนิด ควรจะให้แก๊สแก่ Substrate อย่างสม่ำเสมอ Reactor ที่ใช้ electrode แบบ Gas-shower ถูกนำมาพัฒนา รูควรมีขนาดเล็กเพื่อป้องกันการเกิด Hollow-cathode-type discharge ภายในรู ระบบจ่ายแก๊สประกอบด้วย Tube ที่ทำจาก Stainless steel และระบบวาล์วควบคุมอัตราการไหลหรือ Mass Flow Controller (MFC) ซึ่งใช้กับ Reactor ทั่วไป ดังนั้นการจ่ายแก๊ส (Gas supply) ควรจะเป็น electrically insulated จาก RF electrode ณ จุดที่ gas supply tube ต่อกับ gas shower electrode

PECVD Reactor แบบ Inductively coupled discharges ดังรูปที่ 2.8 มีข้อดีคือไม่เจือปนโลหะจาก Electrodes และง่ายสำหรับการประกอบ ดังนั้น Reactor ชนิดนี้จึงเป็นที่นิยมสำหรับห้องปฏิบัติการ สิ่งสำคัญอื่นๆ สำหรับการออกแบบ Reactor คือ Substrate heating แก๊สที่ทำปฏิกิริยาอย่างหรือแยกตัว

ง่าย ถูกนำมาใช้ในกระบวนการ PECVD โดยแก๊สจะแยกตัวหากบริเวณนั้นอุณหภูมิสูง ซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของ gas phase ดังนั้นเพื่อป้องกันปัญหาดังกล่าว บริเวณที่มีอุณหภูมิสูงควรจะอยู่เหนือ Substrate หรือ Substrate holder



A) การวาง Electrodes ใน High-Frequency Discharges



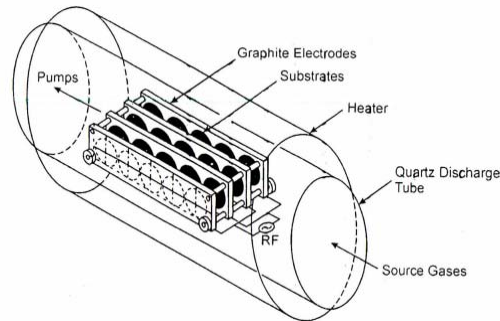
B) Inductively coupled plasma reactors แบบใหม่

(a) Spiral Coupler (b) Immersed Antenna

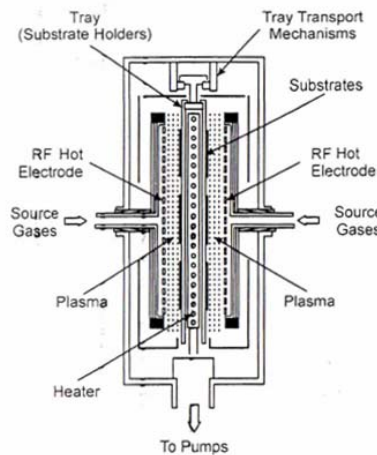
รูปที่ 2.8 ชุด Reactor แบบ Inductively ของ PECVD [27]

PECVD Reactors ที่ใช้ในระดับ Production สำหรับอุตสาหกรรม Semiconductor และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ควรออกแบบดังรูปที่ 2.9 และ 2.10 ซึ่งจะเห็นว่า แผ่น Graphite electrode บน Substrate เช่น Si Wafer ติดตั้งอยู่โดยหันหลังชนกัน ต่อกันแบบ Electrically ส่วนประกอบของ Electrode และ Substrate holder อยู่ใน Quartz tube สัญญาณความถี่สูง ต่อโดยทำมุม 180 องศา ต่อเข้ากับ Electrode/Substrate holder 2 ชุดเพื่อสร้างพลาสมา ซึ่งจะเกิดขึ้นเฉพาะบริเวณระหว่าง Electrode เมื่อความดันสูง จะมีการให้ความร้อนแก่ Substrate จากแหล่งกำเนิดนอก Quartz tube เมื่อใช้ Si Wafer

ที่มีขนาดเล็ก ก็ควรใช้ Quartz tube ขนาดใหญ่ ด้วยเหตุนี้จึงมีการพัฒนา Reactor ขึ้นในขณะที Electrode/Substrate holder ถูกปรับปรุงให้เป็นเหมือน Diffusion furnace



รูปที่ 2.9 Tubular reactor ที่มี Electrodes หลายตัว (Multi-electrodes) [27]

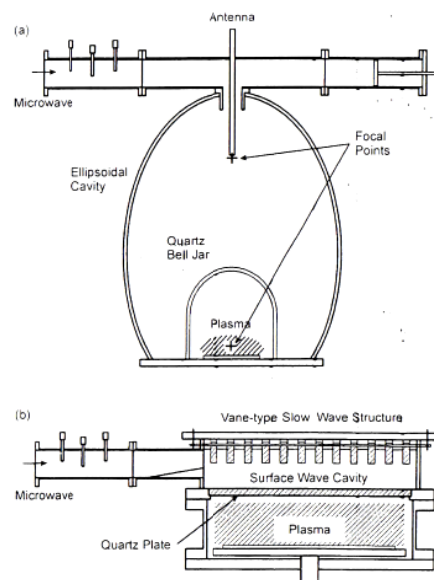


รูปที่ 2.10 Reactor ของ PECVD ที่ใช้ Cathode ที่วางในแนวตั้งสองข้าง และ Substrate holder ทั้งสองข้าง [27]

รูปที่ 2.10 แสดงภาพตัดของ Reaction room ของอุปกรณ์ PECVD ที่มี Cathode 2 อันวางในแนวตั้ง และ Substrate holder อยู่ 2 ข้าง แผ่น Substrate holder ทั้งสอง จะวางในแนวตั้ง และผนัง heater จะอยู่ระหว่าง Substrate holder ทั้งสอง Electrode จะวางอยู่ที่แต่ละด้านของ Substrate holder สำหรับการนำไปใช้แบบ Multilayer deposition เช่น Solar cell หรือ Thin Film Transistor (TFT) จะต้องต่อ Chambers เข้ากันด้วย Gate valve

ได้มีการประยุกต์ใช้ Antenna 2 ชนิดในการ Deposition บนพื้นที่ขนาดใหญ่ RF ที่ทำให้เกิด SiH_4 plasma ประกอบด้วย Antenna ขนาด $422 \times 422 \text{ mm}^2$ (17 แท่ง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 mm วางห่างกัน 20 mm) วางต่อกันเป็นชั้นบันได แล้วจ่าย RF ให้ 4 จุดบน Antenna ผ่าน Matching Network ซึ่ง

มีค่าระหว่าง 30-150 W ที่ความถี่ 13.56-200 MHz เมื่อความถี่ของ RF เพิ่มขึ้น ความหนาแน่นอิเล็กตรอน (n_e) จะเพิ่มขึ้นจนกระทั่งถึง $1.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ที่ความถี่ 200 MHz ซึ่งมากกว่า 10 เท่าเมื่อเทียบกับที่ความถี่ 13.56 MHz ในทางกลับกัน อุณหภูมิของอิเล็กตรอน (T_e) ลดลงแต่ไม่ต่ำกว่า 80 MHz และมีค่าที่ประมาณ 2 eV ที่ความถี่ 200 MHz โดยผลการทดลองนี้ได้มาจากการใช้ H_2 plasma พิล์มชนิด Hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) จะเกิดขึ้นบน Substrate ขนาด $30 \times 30 \text{ cm}^2$ โดยใช้ SiH_4 เป็น source gas ค่า Deposition rate และ Uniformity ของความหนาอยู่ที่ 13 nm/min และ $\pm 15\%$ ตามลำดับ ระบบ Plasma CVD แบบ Large-area VHF (85 MHz) ที่ใช้ Array antenna เป็น electrode ได้รับการพัฒนาเกี่ยวกับการก่อตัวของ a- และ $\mu\text{-Si}$ ค่า Uniformity ที่ deposition rate 12 nm/min คือ $\pm 12\%$ ภายในขนาด $100 \times 120 \text{ cm}^2$



รูปที่ 2.11 Reactor ของ Microwave PECVD [27]

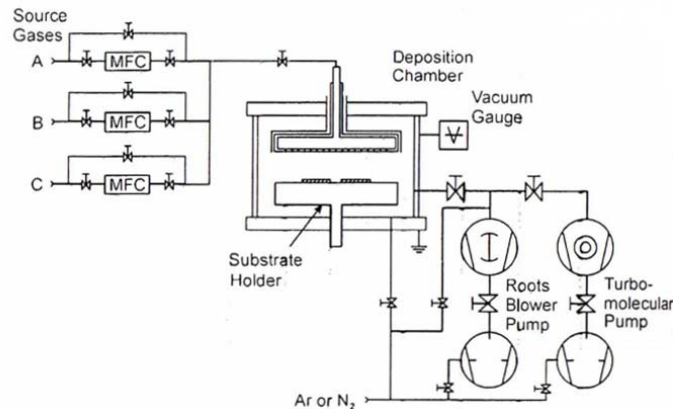
- (a) อุปกรณ์ Intense microwave plasma ที่มี rotational ellipsoid cavity
- (b) Large-area high density plasma reactor

อุปกรณ์ Microwave plasma CVD อย่างง่าย ถูกนำมาปรับปรุงใช้ในการสร้าง diamond film Funer ใช้ Rotational Ellipsoid ดังรูปที่ 2.11 a เพื่อ focusing microwave สนามไฟฟ้าภายในช่องว่างช่วยไม่ให้เกิด two maxima ที่ focal point ของ Ellipsoid microwave จะเชื่อมกันเป็นหนึ่ง maximum ด้วย antenna Prototype แรกถูกต่อเข้ากับเครื่องสร้าง microwave 6 kW ทำงานที่ 2.45 GHz และทำให้เกิด homogeneous deposition ของ diamond film ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2-3 นิ้ว ในการเพิ่มพื้นที่การเกิด deposition จะต้องเพิ่มขนาดของ Ellipsoid reactor โดยให้ทำงานที่ 915 MHz และ 60 kW ใน

ระบบนี้ จะทำให้เกิดชั้นของ diamond บน Substrate ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2-6 นิ้ว มีการรายงาน Growth rate ว่าอยู่ในช่วง 1-15 $\mu\text{m/h}$ จากแก๊สที่มี Methane ผสมอยู่

มีการใช้ Microwave discharge ร่วมกับระบบ Plasma CVD ที่มีความซับซ้อนสำหรับ Scaling-up ระบบ Plasma CVD ที่ใช้ Microwave discharge ไม่ได้ถูกนำไปใช้สำหรับ Large area deposition ที่ผ่านมา ข้อดีของการใช้ Microwave เช่น ทำให้เกิด high-density plasma สำหรับ diamond coating ช่วยให้เกิดการปรับปรุงของ Large area microwave discharges โดย Large-area high-density microwave plasma เกิดจากการปรับ Surface wave cavity ที่ประกอบด้วย 12 vane-type slow wave structure ดังรูปที่ 2.11 b Cavity จะถูกสั่งให้ทำงานในสภาวะ π mode และ Resonant ที่ 2.45 GHz แหล่งกำเนิดพลาสมาถูกนำไปใช้งานหลากหลายโดยมี Ar เป็น working gas การวัดค่าแบบ Langmuire probe พบว่า Plasma area มากกว่า $50 \times 25 \text{ cm}^2$ ที่มีค่า Uniformity $\pm 10\%$ ที่ความดันน้อยกว่า 30 mTorr สำหรับ Microwave power 2 kW และ Diamond film จะเกิดขึ้นบน Si ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 100 mm จาก $\text{CH}_4\text{-H}_2$ ที่ใช้ในระบบ การใช้ Spokewise antenna ทำให้เกิด High-density microwave plasma ขึ้น พลาสมาที่ถูกสร้างขึ้นโดยใช้ความถี่ 2.45 GHz ในอากาศ ทำให้มีค่า Plasma density มากกว่า 10^{11} cm^{-3} , T_e ต่ำกว่า 2.5 eV $\pm 6\%$ บน Substrate ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 16 cm

ECR plasma source ที่ทำให้เกิดพลาสมายาว 50 cm และแคบ ถูกพัฒนาขึ้นโดยใช้ Slot antenna ที่มีความกว้าง 5 mm ยาว 50 cm วางข้างผนังของ Rectangle waveguide และมีการสร้าง Permanent magnet 1.2 T ที่ด้านบนและล่างของ Slot antenna ตามแนวของ antenna เพื่อกระตุ้นให้เกิด ECR plasma โดยมีเงื่อนไขคือ ต้องอยู่ห่างจากพื้นผิวของ Substrate holder ประมาณ 3 mm ส่วนใหญ่ Substrate มักจะถูกวางในแนวตั้งเพื่อป้องกันอนุภาคจากการติดบนผิวของ Substrate ที่ทำให้เกิดครุเข็มได้ ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องใช้ห้องที่มีความสะอาดรวม ความสะอาดที่มากกว่า (ความหนาแน่นของอนุภาคต่ำ, Class 10, or 10) ของห้องที่สะอาด เป็นที่ต้องการ รวมถึงความหนาแน่นที่มากขึ้นของอุปกรณ์ Semiconductor นั้นมีผลทำให้ต้นทุนในการติดตั้งของห้องสะอาดเพิ่มขึ้นด้วย ดังนั้น สำหรับอุปกรณ์ในการผลิต ไม่เพียงแต่เพื่อต้องการผลผลิตที่สูงเท่านั้น แต่ยังคงลดพื้นที่ขนาดของเครื่องมือก็เป็นสิ่งสำคัญด้วย ซึ่งคำว่า “ในผนัง” หรือ “ทะลุผนัง” ของ Reactor ต้องนำไปพิจารณาด้วย มีเพียง load port และ unload port เท่านั้นที่เปิดเข้าสู่ห้องสะอาด (Clean room) ส่วนตัว Reactor จะอยู่ที่ห้องสำรอง และกระบวนการทั้งหมดจะใช้คอมพิวเตอร์ในการควบคุมจากด้านนอกของห้องสะอาด Substrates ทั้งหลายเช่น Si Wafer, แก้ว, เซรามิก หรือ Metal Substrates จะบรรจุอยู่ในตลับ (Cassettes) เมื่อนำตลับวางในเครื่อง PECVD Substrates จะถูกดึงออกจากตลับและนำเข้าไปใน Load-lock chamber หรือ เข้าไปใน Deposition chamber โดยอัตโนมัติ หลังจากการ Deposition แล้วจึงจะถูกนำไปเก็บในตลับได้อย่างอัตโนมัติ



รูปที่ 2.12 โครงแบบของ PECVD reactor [27]

โครงสร้างของระบบ PECVD เป็นไปดังรูปที่ 2.12 อัตราการไหลของ Reaction gas ถูกควบคุมด้วย Mass Flow Controller (MFC) เนื่องจากอัตราการไหลของแก๊สมีผลโดยตรงกับคุณภาพของฟิล์ม ในกรณีที่ความดันไอที่อุณหภูมิห้องไม่สูงมากพอ ตัวเก็บวัสดุกำเนิด (Source Material) ก็สามารถทำให้อุ่นได้ ทางเดินแก๊สรวมถึง MFC ต้องถูกทำให้อุ่นเช่นกัน เพื่อป้องกันการเกิดการควบแน่นของวัสดุกำเนิด (Source Material) โดยทั่วไปจะใช้อัตราการไหลของแก๊สที่หลายร้อยมิลลิตรต่อนาที่สำหรับ Reactor ขนาดทดลอง และ หลายลิตรต่อนาที่สำหรับระดับการผลิต ดังนั้นต้องมีการใช้งานร่วมกันทั้ง Mechanical booster (roots blower) และ Mechanical rotary pump ในกรณีที่ Residual gas เช่น อากาศ (N_2 และ O_2) และน้ำมีอิทธิพลต่อคุณสมบัติของฟิล์ม ความดันพื้นฐานของ Reaction chamber จะต้องต่ำพอก่อนที่จะรวมกับ Reaction gas ทั้งนี้การใช้ Turbo molecular pump หรือ Cryogenic pump จะช่วยให้มีความเป็นสุญญากาศมากขึ้น (High vacuum) การควบคุมความดันของ Reaction chamber สามารถทำได้หลายวิธี ได้แก่ (1) ควบคุม pumping speed โดยการเปลี่ยนความเร็วในการหมุนของ Mechanical booster (2) ควบคุมอัตราการไหลของ Balance gas ที่เข้าสู่ Evacuation Tube ที่อยู่ระหว่าง Reaction chamber กับ Pump และ (3) ควบคุมค่าการนำไฟฟ้า (Conductance) ของ Evacuation Line โดยการปรับมุมของ butterfly หรือ Cropper valve ที่อยู่ใน Line ซึ่งโดยทั่วไปจะใช้ Cropper valve การควบคุมความดันของ Reaction chamber โดยอัตโนมัติ สามารถทำได้ด้วยระบบปิด (Closed loop) ที่มีสัญญาณตอบสนอง (Feedback signal) ของความดัน Chamber การวัดความดันของ Chamber ระหว่างการก่อตัวของฟิล์มสามารถวัดได้ด้วย Diaphragm vacuum gauge (Capacitance manometer) ซึ่งการอ่านค่าจะไม่ขึ้นกับแก๊สและ Reactive environments

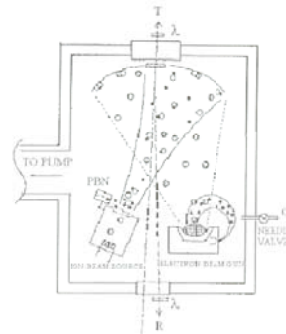
แก๊สพิษ (Toxic gas) และ/หรือ แก๊สไวไฟ (Inflammable gas) จะถูกนำไปใช้เป็น Reaction source gas ในระบบ PECVD แก๊สชนิดนี้บางตัวจุดไฟได้ง่ายเมื่อผสมกับอากาศหรือสัมผัสกับความชื้น ดังนั้นแก๊สเสีย (Waste gas) จะต้องถูกเจือจางทางเคมีด้วย Nonreactive gas เช่น ไนโตรเจนหรืออาร์กอน

และต้องมีการกำจัดที่เหมาะสม ท่อจาก exhaust port ของระบบ pump ไปยังระบบ waste gas treatment ควรจะทำด้วยท่อโลหะที่ไม่กัดกร่อนและไม่มีรอยร้าว นอกจากนี้ การควบคุมความปลอดภัย เช่น ติดตั้งเครื่องตรวจวัดแก๊สที่บริเวณทางเข้าและทางออกแก๊ส เป็นสิ่งสำคัญที่สุด

2.7 วิธีการเคลื่อนโดยการระเหยสาร (Evaporation)

เทคนิคการเคลื่อนในสภาวะสุญญากาศที่นิยมใช้กับงานอุตสาหกรรมส่วนมากจะใช้วิธีการเคลื่อนโดยวิธีการระเหยสาร โดยการให้พลังงานความร้อนแก่สารเคลื่อนเพื่อให้พลังงานความร้อนที่เป็นตัวทำให้สารเปลี่ยนสถานะจากของแข็งหรือของเหลวเป็นไอ อันได้แก่

1. การระเหยสารด้วยแหล่งกำเนิดความร้อนชนิดตัวต้านทาน (Resistance Heated sources) จะใช้วิธีการจ่ายไฟฟ้ากำลังสูงเข้าไปยังขดลวดหรือแผ่น โลหะที่ใช้เป็นตัวกำเนิด ความร้อน ความร้อนที่เกิดจากขดลวดนี้จะถ่ายเทไปยังสารเคลื่อน ทำให้สารเคลื่อนระเหยขึ้นไปได้
2. การระเหยสารด้วยแหล่งกำเนิดความร้อนชนิดขดลวดเหนี่ยวนำ (Induction Heated Sources) จะเป็นการนำเอาขดลวดมาพันรอบถ้วยใส่สาร (Crucible) แล้วจ่ายไฟฟ้ากระแสสลับเข้าไป ทำให้เกิดการเหนี่ยวนำไฟฟ้าขึ้นภายในเนื้อสาร จนสารเปลี่ยนสถานะกลายเป็นไอ



รูปที่ 2.13 การเคลื่อนโดยวิธีการระเหยสารด้วยลำอิเล็กตรอนแบบใช้ไอออนช่วย [27]

3. การระเหยสารด้วยลำอิเล็กตรอน (Electron Beam Heated Source) จะเป็นการรวมพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนจำนวนมากลงไปยังจุดเล็กๆ ที่เนื้อสาร เพื่อทำให้สารเกิดความร้อนและระเหยขึ้นไป สารที่ต้องการยิงลำอิเล็กตรอนนี้จะถูกใส่ลงในถ้วย (Crucible) ซึ่งมักจะทำจากอะลูมินา (Alumina) หรือ ทองแดง โดยถ้วยดังกล่าวจะต้องมีการหล่อเย็นอยู่ตลอดเวลาที่ยิงลำอิเล็กตรอน เพื่อป้องกันไม่ให้ถ้วยถูกหลอมไปด้วย ดังรูปที่ 2.13

2.7.1 การระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ (Thermal Evaporation in Vacuum)

การเตรียมฟิล์มโดยวิธีการระเหยจะทำในสุญญากาศซึ่งมีความดันประมาณ 10^{-5} Mbar โดยวางแผ่นรองรับไว้เหนือแหล่งกำเนิดไอของวัสดุที่จะทำเป็นฟิล์ม เพื่อให้ไอไปจับทำให้เกิดเป็นฟิล์มขึ้นบนแผ่นรองรับ การทำให้เกิดไอของสารนั้นอาศัยพลังงานความร้อนของกระแสไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของไอที่ออกมาจากแหล่งกำเนิดมีแนวการเคลื่อนที่เป็นเส้นตรงเมื่อไอเหล่านี้วิ่งมาชนกับ Substrate จะเกิดการจับตัวกันเป็นฟิล์มขึ้นมาบน Substrate

ในทางปฏิบัติเราสามารถคำนวณความหนาของฟิล์มโดยใช้แนวคิดที่ว่า “สารที่ระเหยมวล m_e อยู่ที่ตำแหน่งตรงกลางของทรงกลมจะระเหยไปทุกทิศทางกลายเป็นฟิล์มที่มีมวล m_r ทั่วมบนผิวของทรงกลม” โดยสามารถเขียนเป็นความสัมพันธ์ได้ดังสมการที่ 2.14

$$m_e = m_r \quad (2.14)$$

m_r เป็นมวลของฟิล์มความหนา t ที่ทั่วมบนผิวของทรงกลมมีพื้นที่เท่ากับ A_r

$$m_e = p \times A_r \times t \quad (2.15)$$

ฟิล์มที่ทั่วมบนผิวของทรงกลมรัศมี r มีพื้นที่ $4\pi r^2$ ดังนั้นสมการที่ 2.15 เขียนใหม่ได้เป็น

$$m_e = p \times 4\pi r^2 \times t \quad (2.16)$$

$$t = \frac{m_e}{4\pi r^2 \times p} \quad (2.17)$$

สำหรับการทดลอง เมื่อทำการระเหยสารด้วยเครื่อง Evaporator สมการที่ 2.17 จะต้องคูณด้วยค่าคงที่ ซึ่งเป็นค่าจำเพาะของเครื่อง Evaporator เครื่องนั้นๆ ด้วย ดังนั้นสมการที่ 2.17 เขียนใหม่ได้เป็น

$$t = \beta \times \frac{m_e}{4\pi r^2 p} \quad (2.18)$$

โดย

β คือ ค่าจำเพาะของเครื่อง Evaporator

t คือ ความหมายของฟิล์มบาง (m)

m_e คือ ปริมาณสารที่ใช้ระเหย (Kg)

p คือ ความหนาแน่นของสารที่ใช้ระเหย

r คือ ระยะห่างระหว่าง Substrate กับ Target

จากสมการที่ 2.18 พบว่าความหมายของฟิล์มบางแปรผันตรงกับปริมาณสารที่ใช้ระเหยและแปรผกผันกับระยะห่างระหว่าง Substrate กับ Target และความหนาแน่นของสารที่ใช้ระเหย

2.7.2 ระบบการทำงานของเครื่องเคลือบสุญญากาศแบบระเหยสารเคลือบ

เครื่องเคลือบสุญญากาศแบบระเหยสารเคลือบโดยทั่วไปจะประกอบด้วยอุปกรณ์ที่สำคัญดังนี้

1. ห้องเคลือบสุญญากาศ โดยส่วนใหญ่จะใช้เหล็กกล้าสเตนเลสที่ผ่านการขัดเงาในการสร้างเนื่องจากเหล็กกล้าสเตนเลส มีความทนทาน, แข็ง, ไม่เป็นสนิม, ดูแลรักษาง่าย และมีปริมาณก๊าซสะสมในเนื้อวัสดุน้อย ซึ่งจะช่วยให้ง่ายต่อการทำให้มีสภาพเป็นสุญญากาศสูงได้ดี
2. บัมสุญญากาศ ในระบบสุญญากาศสูงจะต้องมีบัมสุญญากาศสองประเภท เพื่อช่วยในการดูดเอาอากาศจากห้องเคลือบในช่วงเริ่มต้น คือช่วงตั้งแต่ความดัน
3. บรรยากาศ ถึง ช่วงความดันประมาณ 10^{-3} ทอร์ โดยส่วนมากจะนิยมใช้บัมกลโรตารี และช่วงตั้งแต่ความ 10^{-3} ทอร์ถึงความเป็นสุญญากาศสูง ($>10^{-5}$ ทอร์) ซึ่งนิยมใช้บัมไอฟุ้งกระจาย (Diffusion Pump) หรือบัมความเย็นต่ำ (Cryogenic Pump)
4. อุปกรณ์วัดความดันในช่วงความเป็นสุญญากาศต่ำ และสูง โดยส่วนใหญ่จะใช้เกจวัดความดันชนิดเทอร์โมคัปเปิลในการวัดช่วงความดันบรรยากาศ และใช้เกจวัดความดันชนิดไอออนไนเซชันในการวัดช่วงความเป็นสุญญากาศสูง
5. อุปกรณ์ให้ความร้อน (Heater) ในระบบเคลือบจำเป็นจะต้องมีตัวให้ความร้อนแก่ชิ้นงานรองรับฟิล์ม เพื่อช่วยให้ฟิล์มมีคุณสมบัติที่ดี
6. แหล่งกำเนิดความร้อนเพื่อใช้ในการระเหยสารเคลือบ เป็นการให้พลังงานความร้อนแก่สารเคลือบเพื่อให้สารเคลือบระเหยหรือหลุดขึ้นไปเกาะตัวกันเป็นฟิล์มบางที่ผนังด้านบนซึ่งเป็นที่ตั้งของชิ้นงานที่จะทำการเคลือบ หรือที่เรียกว่า Substrate ทั้งนี้การให้พลังงานความร้อนแก่สารเคลือบทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่นิยมใช้จะใช้วิธีการยิงลำอิเล็กตรอน (Electron Beam) ลงไปยังเนื้อสารซึ่งมีวิธีการดังกล่าวไว้แล้วข้างต้น ส่วนอุปกรณ์ควบคุมปริมาณก๊าซ, อุปกรณ์ควบคุมอัตราการเคลือบเป็นต้น

2.8 การเคลือบแบบใช้ไอออนช่วย

การเคลือบแบบใช้ไอออนช่วยจะใช้หลักการปล่อยก๊าซเข้าไปในเครื่องเคลือบโดยทำให้ก๊าซเกิดการไอออนไนซ์เปลี่ยนสถานะเป็นไอออนก่อน อุปกรณ์ที่ทำหน้าที่เปลี่ยนสถานะก๊าซให้เป็นไอออนนี้เรียกว่าแหล่งกำเนิดไอออน ไอออนที่ผลิตออกมาจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพให้ฟิล์มที่เคลือบแน่นขึ้น ไม่มีการคุดน้ำเมื่อนำออกจากระบบสุญญากาศ (Vacuum) และทำให้ค่าดัชนีหักเหแสงของฟิล์มสูงขึ้น

ในงานวิจัยการเคลือบฟิล์มบางโดยใช้ไอออนช่วยที่ผ่านมา พบว่าการใช้ไอออนช่วยในระหว่างการเคลือบจะช่วยเพิ่มสมบัติของฟิล์มทั้งด้านความหนาแน่นของเนื้อฟิล์ม, ความทนทาน, ความเสถียรต่อสถานะแวดล้อมต่างๆ การใช้ไอออนช่วยในการเคลือบจะใช้แหล่งกำเนิดไอออนซึ่งมีอยู่หลายประเภทเช่น แหล่งกำเนิดแบบขั้วแคโทดเย็น (Cold cathode source) แหล่งกำเนิดแบบเอ็นด์ ฮอลล์ (End Hall source) และแหล่งกำเนิดพลาสมากำลังสูง (High power plasma source) โดยแหล่งกำเนิดไอออนแต่ละชนิดจะมีลักษณะการใช้งานที่แตกต่างกันออกไป เนื่องจากแหล่งกำเนิดไอออนที่ใช้ได้ผลและกริดจะไม่สามารถทำงานภายใต้สถานะที่มีออกซิเจนสูงๆ ได้ ทำให้งานประเภทดังกล่าวต้องใช้แหล่งกำเนิดแบบขั้วแคโทดเย็น นอกจากนี้การติดตั้งแหล่งกำเนิดไอออนแบบขั้วแคโทดเย็นยังทำได้ง่ายกว่า ทำให้แหล่งกำเนิดไอออนชนิดนี้เป็นที่นิยมใช้ในการเคลือบฟิล์มต่างๆ โดยเฉพาะฟิล์มที่เป็นสารประกอบออกไซด์

ระหว่างที่เกิดกระบวนการระเหยสาร (Evaporation) จะมีการถ่ายเทพลังงานจลน์จากไอออนให้กับอะตอมและโมเลกุลของสารเคลือบที่กำลังควบแน่นบนผิวชิ้นงาน (Substrate) ทำให้อะตอมหรือสารเคลือบนี้จัดเรียงตัวได้แน่นขึ้น ซึ่งการทำการระเหยสารในสมัยก่อนพลังงานจลน์นี้จะได้มาจากความร้อน โดยการให้ความร้อนแก่ชิ้นงานขณะที่เคลือบฟิล์มอุณหภูมิส่วนใหญ่จะอยู่ในช่วง 250-300 องศาเซลเซียส แต่ในกรณีที่ใช้ไอออนช่วยในการเคลือบ พลังงานจลน์ได้มาจากพลังงานไอออนของก๊าซที่เกิดจากแหล่งกำเนิดไอออน ซึ่งจะช่วยให้การเคลือบชิ้นงานไม่จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิสูง ทำให้สามารถที่จะเคลือบฟิล์มบางลงบนวัสดุที่ไม่สามารถทนอุณหภูมิสูงได้

แหล่งกำเนิดไอออนจะผลิตทั้งไอออนและเรดิคอลล หรือโมเลกุลที่ถูกกระตุ้น การผลิตไอออนจะช่วยทำความสะอาดของผิวชิ้นงาน, ช่วยกำจัดน้ำ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน, ช่วยทำให้ความหนาแน่นของฟิล์มเพิ่มขึ้น และช่วยกำจัดพันธะโมเลกุลที่ไม่สมบูรณ์ระหว่างการเคลือบฟิล์ม ส่วนการผลิตเรดิคอลลจะช่วยเพิ่มความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาก๊าซ, สามารถควบคุมให้เกิดฟิล์มที่มีอัตราส่วนแน่นอนได้ดีขึ้น และช่วยเพิ่มอัตราการเคลือบฟิล์ม (Deposition Rate) ซึ่งจะเห็นได้ว่าการใช้ไอออนช่วยในการเคลือบนอกจากจะทำให้ฟิล์มที่ได้มีสมบัติที่ดีขึ้น แต่ยังสามารถเคลือบฟิล์มในอุณหภูมิที่ต่ำซึ่งจะเป็นประโยชน์สำหรับการเคลือบชิ้นงานที่ไม่ทนอุณหภูมิสูงได้เช่น พลาสติก ได้อีกด้วย

2.9 การเคลือบด้วย Cold Plasma

เหล็ก ไททานเนียมหรือเซอร์โคเนียมมีคุณสมบัติเฉพาะ ซึ่งมีความเสถียรทั้งทางเคมีและทางความร้อน, เป็นสื่อนำไฟฟ้าที่มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าและความร้อนที่ดี และมีความแข็งแรง โดยกระบวนการสุดท้ายจะต้องมีการปรับปรุงพื้นผิวของโลหะหลังจากประกอบเป็นเครื่องแล้ว เพื่อให้โลหะ

สามารถทนความร้อนได้ ป้องกันการกัดกร่อน และทนทานต่อการเสียดสี ถ้าใช้ cold plasma ผิวของโลหะสามารถถูก nitride หรือ carburize ที่อุณหภูมิต่ำกว่าวิธีการ Thermo chemical treatment แบบเก่า นอกจากนี้ยังทำให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าด้วย วิธีการทำ cold plasma ได้รับความนิยอย่างกว้างขวางในการทำให้พื้นผิวแข็งแรง และการเคลือบเพื่อป้องกันการเสียดสี การทำ nitride ของโลหะและอัลลอยด์ด้วย cold plasma เป็นดังตารางที่ 2.1 นอกจากนี้สำหรับเทคโนโลยีเกี่ยวกับ semiconductor การทำ plasma treatment ของพื้นผิว เช่น nitriding และ oxidation กลายเป็นเทคนิคสำคัญสำหรับการผลิตฟิล์มทาง electrical บนผิว semiconductor โดย Nitrided semiconductor ที่ใช้วิธี cold plasma สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 โลหะและอัลลอยด์ที่ถูก Nitride ด้วย Cold plasma [27]

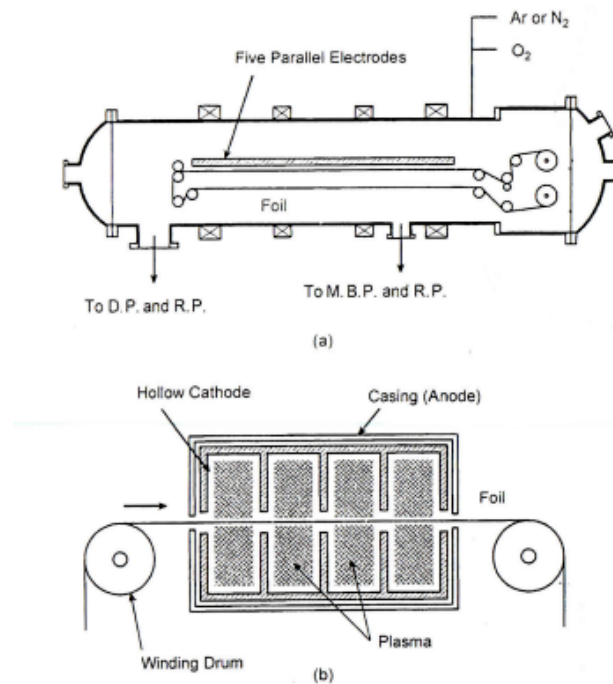
Materials Nitrided	Temp. during Nitriding (°C)	Gas Composition	Type of Discharge	Nitrides Formed	Rf
Fe, Steel	400-570	N ₂ /H ₂	DC or MW	γ'-Fe ₄ N, ε-Fe ₂₋₃ N	8.
Fe	400, 500	N ₂ /H ₂	ECR	Fe ₃ N, Fe ₄ N, Fe ₁₆ N ₂	8.
Fe	500	N ₂ /H ₂	pulsed DC	-	8.
AISI 420	530	N ₂ /H ₂	pulsed DC	Fe ₃ N, CrN	8.
AISI 304L	400-600	N ₂ /H ₂	pulsed DC	S-phase	8.
AISI 304, DIN 1.4882	~ 450	N ₂ /H ₂	AC	CrN, Fe ₄ N	8.
AISI 316, 4140	400	N ₂	RF	Fe ₂₋₃ N	8.
Fe, JIS, AISI 304	350-550	N ₂ /H ₂	RF-ICP	Fe ₂₋₃ N, Fe ₄ N, CrN	8.
sint. AISI 316L, 410	500	CH ₄ /N ₂ /H ₂	DC	Fe ₂₋₃ (N,C), CrN	8.
Al, Al alloy	400-460	N ₂ /(Ar/H ₂)	DC or ECR	AlN	8.
Ti, Ti-6Al-4V	400-1000	N ₂ /H ₂	DC	δ-TiN, ε-Ti ₂ N	8.
Ti-6Al-4V	400	N ₂	IPAP*	δ-Ti ₃ N	8.
Zr	700-800	NH ₃	RF	ZrN	8.
Zr	300-700	N ₂	ECR	-	8.

*IPAP: Intensified Plasma-Assisted Processing

โพลีเมอร์หลายชนิดมีความทนทานต่อสารเคมีสูง แต่ทนความร้อนได้น้อย เทคนิค cold plasma เหมาะกับการ treat พื้นผิวเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำในการปรับปรุงความสามารถในการยึดติดกันใน cold plasma มี ions, radicals, และ electrons ที่มีพลังงานสูงกว่าพลังงานในปฏิกิริยาเคมีเดิม ซึ่งพวกนี้สามารถปรับปรุงผิวของโพลีเมอร์ได้ทั้งทางเคมีและกายภาพ นอกจากนี้ แสงยูวีที่ได้ปล่อยจากพลาสมาก็มีผลต่อคุณสมบัติของโพลีเมอร์

แก๊สเฉื่อยเช่น อาร์กอน และ ฮีเลียม และ reactive gas เช่น O₂ และ N₂ ถูกนำมาใช้สำหรับปรับปรุงพื้นผิวของโพลีเมอร์ การปรับปรุงวิธีนี้ทำให้ผิวของโพลีเมอร์มีคุณสมบัติที่เป็น aquaphilic อุปกรณ์สำหรับ large-area plasma treatment 2 ชนิดเป็นดังรูปที่ 2.14 a และ 2.14 b การปรับปรุงผิวของวัสดุโพลีเมอร์ เช่น Polyethylene Terephthalate (PET) และ Polypropylene (PP) สามารถทำได้โดยใช้วิธี

scanning plasma และใช้สารสำหรับการปรับปรุงผิวโพลีเมอร์ด้วย Ar หรือ O₂ plasma ทำให้ water-contact angle ลดลง



รูปที่ 2.14 อุปกรณ์ Large-area plasma treatment 2 แบบ สำหรับ polymer surface [27]

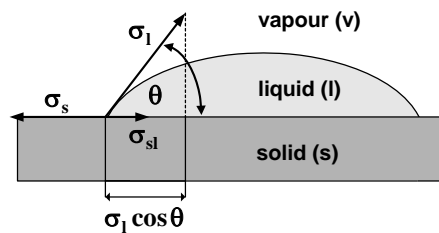
- a) AC (60 Hz) discharge
- b) RF hollow cathode discharge

แหล่งกำเนิดพลาสมาชนิด Radio-frequency cold-hollow-cathode ได้รับการพัฒนาสำหรับ double-side surface treatment ของ foils, membrane และ textiles รูปที่ 2.14 b) แสดงภาพด้านข้าง แหล่งกำเนิดพลาสมาและ foil การทดลองปรับปรุง polyethylene foil แบบ double-side เพื่อให้มีคุณสมบัติ printability และ adhesiveness แม้ว่าจะใช้ power ต่ำที่ 100 W ค่า total surface tension สามารถวัดได้ด้วยเทคนิค contact angle เพิ่มขึ้นจาก 50 เป็น 75 mN/m ที่ foil speed 18 m/min

2.10 สภาพชอบน้ำ (Hydrophilic)

สภาพชอบน้ำเป็นสมบัติอย่างหนึ่งที่สำคัญของกระจกทำความสะอาดด้วยตนเองโดย [28] ได้อธิบายไว้ว่าเมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต จะทำให้น้ำที่เกาะบนพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่สามารถคงตัวอยู่เป็นหยดน้ำได้แต่จะกระจายเป็นฟิล์มบางๆ ปกคลุมผิวอย่างสม่ำเสมอคล้ายแผ่นกระจกบางใสจึงช่วยให้ทำให้อะไรที่เกาะบนนั้นแห้งได้อย่างรวดเร็วโดยไม่ต้องรอหรือคราบสกปรกให้เห็นหลังจากแห้งเหมือนกับกระจกปกติ ส่งผลให้กระจกไม่เป็นฝ้าขาว เนื่องจากมุม

สัมประสิทธิ์ระหว่างหยดน้ำกับกระจกที่เคลือบด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ มีค่าต่ำมากจนกระทั่งเป็นศูนย์ ที่เรียกว่าสภาพชอบน้ำอย่างยิ่งยวด (Super-Hydrophilic) เมื่ออยู่ภายใต้แสงอัลตราไวโอเลตเป็นเวลานาน ซึ่งโดยปรกตินั้นผิวของกระจกเมื่อมีความชื้นในอากาศมาสัมผัสก็จะเกิดเป็นหยดน้ำเล็กจำนวนมากมาเกาะได้ง่าย ทำให้เกิดเป็นฝ้าขุ่นมัว และโดยทั่วไปแล้วมุมสัมประสิทธิ์ระหว่างหยดน้ำกับผิวของกระจกมีค่าอยู่ที่ประมาณ 20-30 องศา ในการพิจารณาสภาพชอบน้ำบนพื้นผิวของวัสดุต่างๆ นั้น จะสามารถนำมาคำนวณหาค่าพลังงานพื้นผิวได้จากสมการของ Young ซึ่งได้การคำนวณมุมสัมผัส (θ) ระหว่างของเหลวและวัสดุรองรับที่อยู่คงที่ภายใต้เงื่อนไขปกติ ดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 Wetting State จากแนวคิดของ Young [28]

- เมื่อ σ_s คือ ความตึงผิวของของแข็ง
 σ_l คือความตึงผิวของของเหลว
 σ_{sl} คือ ความตึงผิวรอยต่อระหว่างแข็งกับของเหลว

โดยของเหลวคงรูปเป็นหยดอยู่ได้ด้วยสมดุลของความตึงผิว (σ) ทั้ง 3 แรง ดังสมการ

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cos \theta \quad (2.19)$$

- เมื่อ σ_s คือ ความตึงผิวหรือพลังงานพื้นผิวของของแข็ง
 σ_l คือ ความตึงผิวหรือพลังงานพื้นผิวของของเหลว
 σ_{sl} คือ ความตึงผิวหรือพลังงานพื้นผิวของรอยต่อของแข็งกับของเหลว

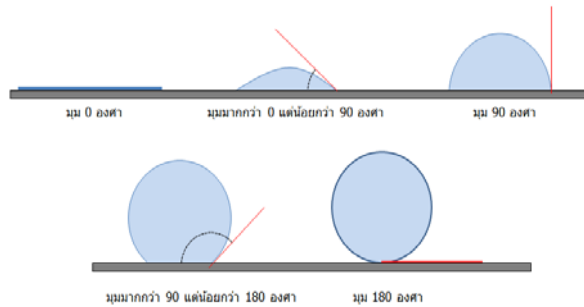
ซึ่งการศึกษาสภาพชอบน้ำจะศึกษาจากค่ามุมสัมประสิทธิ์ระหว่างหยดน้ำกับวัสดุรองรับซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ลักษณะ คือ (1) สภาพชอบน้ำ (Hydrophilic) และ (2) สภาพไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) โดยสภาพชอบน้ำจะมีค่ามุมสัมผัสเท่ากับ

1. มุมสัมผัสเท่ากับ 0 องศา เป็นกรณีที่แรงยึดติดมีค่ามากกว่าแรงเชื่อมแน่นมากๆ เมื่อของเหลวถูกหยดลงบนผิว ของเหลวจะกระจายไปตามผิวของของแข็งจนกลายเป็นชั้นของของเหลวบางๆ คลุมพื้นผิวของของแข็งเป็นบริเวณกว้างที่สุด

2. มุมสัมผัสมีค่าระหว่าง 0 ถึง 90 องศา ของเหลวจะกระจายไปบนผิวได้เป็นบริเวณกว้าง แต่ก็ยังคงเกาะกันเป็นหยดขนาดขึ้นเล็กน้อยจากผิวของของแข็ง

3. มุมสัมผัสมีค่าตั้งแต่ 90 แต่ไม่ถึง 180 องศา คือของเหลวจะรวมกันเป็นหยดรูปทรงค่อนข้างกลม จะมีบริเวณเล็กๆ ที่ฐานของหยดที่ของเหลวยังคงแตะกับผิวของแข็ง

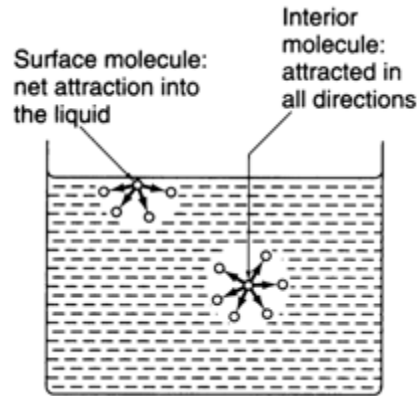
4. มุมสัมผัสมีค่าเท่ากับ 180 องศา เกิดขึ้นเมื่อแรงยึดติดมีค่าน้อยกว่าแรงเชื่อมแน่นมากๆ ดังนั้นเหลวจะรวมกันเป็นหยดทรงกลม บริเวณที่ของเหลวแตะกับผิวของแข็งจะอยู่ที่ฐานของทรงกลม ซึ่งเล็กมากจนแทบจะเป็นจุด เมื่อเป็นแบบนี้ ของเหลวสามารถลื่นไปมาบนผิวได้อิสระเหมือนลูกบอลกลิ้งบนพื้นเรียบ แต่ถ้ามุมสัมผัสของหยดน้ำมีค่าน้อยกว่า 5 องศา จะเรียกว่า สภาพชอบน้ำยิ่งยวด ในขณะที่สภาพไม่ชอบน้ำมุมสัมผัสของหยดน้ำมีค่ามากกว่า 150 องศา จะเรียกว่า สภาพไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวด (Super-Hydrophobic) [22]



รูปที่ 2.16 มุมสัมผัสค่าต่างๆ บนพื้นผิววัสดุ [28]

2.10.1 พลังงานผิว (Surface energy)

พลังงานผิวคือ แรงที่ถูกใช้ไปในการเพิ่มพื้นที่ผิว (Surface area) โดยคิดในเทอมของพลังงานอิสระ ซึ่งจะเห็นได้ว่าอะตอมหรือโมเลกุลของวัสดุที่อยู่บริเวณผิวนั้นมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล (Intermolecular force) ที่แตกต่างไปจากส่วนที่อยู่ภายในของเหลว (Bulk) จะเห็นได้ว่าโมเลกุลที่อยู่ภายในของเหลวนั้นจะมีแรงยึดเหนี่ยวที่เท่ากันทุกๆ ทิศทาง ในขณะที่ผิวนั้นจะมีแรงยึดเหนี่ยวที่ไม่สมดุลซึ่งตัวมันเองนั้นก็พยายามทำตัวให้เป็นฟิล์มบางๆ ที่ต้านแรงกระทำจากภายนอก ในการสร้างพื้นที่ผิวใหม่นั้นจำเป็นต้องใช้พลังงานที่เรียกว่า พลังงานผิว จึงจะทำให้แรงยึดเหนี่ยวของโมเลกุลเหล่านี้แตกออก



รูปที่ 2.17 ลักษณะพลังงานพื้นผิว [28]

ซึ่งพลังงานที่ใช้ไปนั้นก็เป็นส่วนสำคัญกับจำนวนของโมเลกุลที่อยู่ในที่วิ่งออกมาที่ผิว นั่นก็หมายความว่าพื้นที่ผิวที่เกิดขึ้น (dA) ก็จะเป็นสัดส่วนพลังงาน (dG) นั้นๆ ด้วย ดังสมการ

$$dG = \gamma dA \quad (2.20)$$

เมื่อเกรมมา (γ) คือค่าคงที่สัดส่วนที่เราเรียกว่าค่าแรงตึงผิว (Surface tension) ซึ่งมักจะวัดอยู่ในรูปงาน (Work of cohesion) มีหน่วยเป็นแรงต่อความยาว (Force/length)

2.10.2 การคำนวณหาค่าพลังงานพื้นผิว

การหาค่าพลังงานพื้นผิวต้องทราบค่ามุมสัมผัสของวัสดุแต่ละชนิดก่อน ดังนั้นจึงได้ทำการทดลองจากเครื่องวัดมุมสัมผัสซึ่งค่ามุมสัมผัสที่ได้จะทำให้เราทราบว่าวัสดุแต่ละชนิดนั้นอยู่ในสภาพชอบน้ำหรือสภาพไม่ชอบน้ำ โดยดูจากค่ามุมของหยดน้ำที่หยดลงไปบนวัสดุชนิดนั้นๆ จึงนำมาคำนวณหาค่าพลังงานพื้นผิวโดยใช้สมการของ Young equation

จากสมการของ Young equation

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cos \theta \quad (2.21)$$

พลังงานพื้นผิวมีหน่วยเป็น mN/m

เมื่อ σ_s คือ ความตึงผิวหรือพลังงานพื้นผิวของของแข็ง

σ_l คือ ความตึงผิวหรือพลังงานพื้นผิวของของเหลว

σ_{sl} คือ ความตึงผิวหรือพลังงานพื้นผิวของรอยต่อระหว่างของแข็งกับของเหลว

สมการของ Girifalco-Good formula ในหน่วย mN/m

$$\gamma_s = \gamma_L \frac{3}{2} \theta^{-2} (1 + \cos \theta) \quad (2.22)$$

เมื่อ γ_s คือ Surface free energy

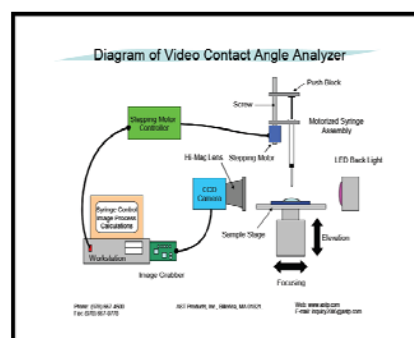
γ_L คือ Surface tension ของน้ำ (71.78×10^{-3} N/m ที่อุณหภูมิ 25°C)

θ คือ มุมที่ได้จากการวัดวัสดุ

θ^{-2} คือ มุมที่มีค่าน้อยซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.0 J/m^2

2.10.3 เครื่องวัดมุมสัมผัส (Contact Angle)

เป็นเครื่องสำหรับใช้วัดมุมสัมผัสระหว่างหยดน้ำกับพื้นผิวของวัสดุรองรับต่างๆ ซึ่งค่าที่ได้จะนำไปใช้ในการคำนวณหาค่าพลังงานพื้นผิวซึ่งมีหลักการทำงานพื้นฐานโดยใช้กระบอกฉีดยา (Syringe) หยดของเหลวลงบนวัสดุรองรับซึ่งติดตั้งอยู่กับแท่นน้ำที่สามารถปรับตำแหน่งและระยะโฟกัสได้จากนั้นทำการปรับ โฟกัสของภาพให้ชัดเจนและบันทึกภาพด้วยกล้อง CCD โดยมีหลอด LED ทำหน้าที่ในการให้แสงสว่างกับบริเวณที่ทำการศึกษารูปภาพที่บันทึกได้จะนำไปประมวลผลเพื่อหาค่ามุมสัมผัสระหว่างหยดของเหลวกับวัสดุรองรับผ่านเครื่องคอมพิวเตอร์ ดังรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 องค์ประกอบหลักของเครื่องวัดมุมสัมผัส [28]

ในการหาค่ามุมสัมผัสระหว่างของเหลวกับวัสดุรองรับนั้น [28] ได้อธิบายไว้ดังนี้คือ เมื่อมีของเหลวตกลงมาในแนวตั้งมาสัมผัสกับวัสดุรองรับในบรรยากาศที่เต็มไปด้วยแก๊สเฉื่อย (Inert gas atmosphere) จะทำให้ของเหลวกระจายปกคลุมทั่วพื้นผิวหรือรูปร่างเป็นส่วนหนึ่งของทรงกลมโดยมีลักษณะตั้งแต่เป็นเลนส์เรียบ (Flat Lens) จนถึงมีรูปร่างจนเกิดเป็นลูกบอลซึ่งลักษณะ Wetting State ของของเหลวบนวัสดุรองรับนั้นได้ถูกอธิบายโดยใช้สมการของ Young

2.11 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope (SEM))

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope (SEM)) เป็นกล้องจุลทรรศน์ชนิดที่มีกำลังขยายสูง โดยใช้ลำอิเล็กตรอนที่โฟกัสแล้วแทนแหล่งกำเนิดแสงส่องกราดไปบนผิวหน้าของตัวอย่างในการสร้างภาพในแนวระนาบและแนวลึก เครื่อง SEM สามารถให้ภาพของวัสดุที่มีกำลังขยายและความละเอียดสูง โดยมีกำลังขยายอยู่ในช่วง 10 เท่า ไปจนถึง 500,000 เท่า โดยมีความละเอียดต่ำกว่า 1 นาโนเมตร เครื่อง SEM ได้ถูกใช้บ่อยครั้งในการสร้างภาพที่แสดงรูปร่างของวัตถุที่มีความละเอียดสูง นอกจากนี้ เครื่อง SEM สามารถถูกใช้ในการบ่งชี้เฟสที่มีพื้นฐานมาจากการวิเคราะห์ทางเคมีเชิงคุณภาพ และ/หรือ โครงสร้างผลึก การวัดขนาดโครงสร้างภายในของวัสดุ และวัตถุที่มีขนาดเล็กมากซึ่งมีขนาดต่ำกว่า 50 นาโนเมตร ได้อย่างแม่นยำ หรือแสดงการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีแบบ 3 มิติ เช่น สามารถถูกใช้ในการแยกแยะเฟสในตัวอย่างที่มีหลายเฟสได้อย่างรวดเร็วหรือ สามารถถูกใช้ในการตรวจสอบหาการจัดเรียงตัวของเส้นใยขนาดไมโครและการเรียงตัวของโครงสร้างผลึกในวัสดุหลายชนิด

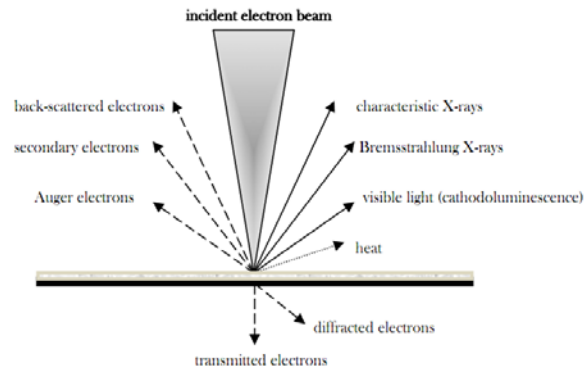
อิเล็กตรอนเมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอมบนชิ้นงานจะปล่อยสัญญาณออกมาซึ่งให้ข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะทางกายภาพ องค์ประกอบทางเคมี และ คุณสมบัติอื่น ได้แก่ การนำไฟฟ้า ของวัสดุที่ประกอบขึ้นเป็นชิ้นงานภาพที่ถูกถ่ายจาก SEM ภาพแรกคือภาพผิวหน้าของเหล็กที่ผสมซิลิกอนซึ่งถูกถ่ายไว้โดย Max Knoll ในปี ค.ศ. 1935 งานรุ่นบุกเบิกต่อมาเกี่ยวข้องกับหลักการทางฟิสิกส์ของ SEM และอันตรกิริยาระหว่างลำอิเล็กตรอนกับผิวหน้าของชิ้นงานซึ่งถูกทำสำเร็จโดย Manfred von Ardenne ในปี ค.ศ. 1937 ซึ่งเขาได้จดสิทธิบัตรไว้ที่ประเทศอังกฤษแต่เขาไม่เคยสร้างเครื่องมือที่ใช้งานได้จริงเลย ต่อมา SEM ได้ถูกพัฒนาต่อโดย ศาสตราจารย์ เซอร์ Charles Oatley และ Gary Stewart นักศึกษาหลังปริญญาเอกของเขา และได้นำออกสู่ตลาดเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1965 โดยบริษัท Cambridge Scientific Instrument โดยใช้ชื่อว่า “สเตอริโอสแกน (Stereoscan)” โดย SEM เครื่องแรกได้ถูกส่งไปให้กับบริษัท Dupont

2.11.1 อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับวัสดุ

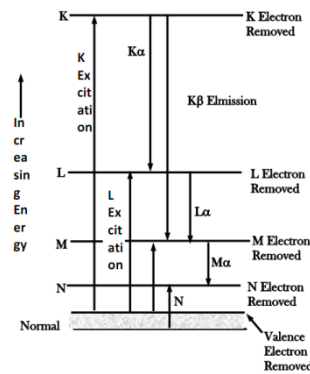
เมื่อลำอิเล็กตรอนตกกระทบบนผิวหน้าของชิ้นงาน สัญญาณหลายรูปแบบที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron) กับวัสดุที่อยู่บนผิวหน้าชิ้นงานได้แสดงข้อมูลบางอย่างเกี่ยวกับวัสดุ โดยอิเล็กตรอนปฐมภูมิสามารถเกิดอันตรกิริยากับวัสดุได้หลายวิธี ดังรูปที่ 2.19 อาทิเช่น

- 1) อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ที่มีพลังงานต่ำ ซึ่งช่วยเน้นลักษณะทางภูมิศาสตร์ของวัสดุบนผิวหน้าชิ้นงาน ซึ่งมีความสำคัญในการแสดงความแตกต่างของเฟสแต่ละเฟสในวัสดุที่มีหลายเฟส
- 2) อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับ (Backscattered electrons (BSE)) ซึ่งทำให้เกิดภาพซึ่งแสดงความแตกต่างของธาตุที่มีเลขอะตอม (Z) ต่างกัน
- 3) อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับที่ถูกเลี้ยวเบน (Electron back scatter diffraction, EBSD) ซึ่งถูกใช้หาโครงสร้างและการจัดเรียงตัวของผลึกในวัสดุบริเวณผิวหน้าของชิ้นงาน
- 4) การชนแบบไม่ยืดหยุ่นของอิเล็กตรอนที่ตกกระทบบนอะตอมที่อยู่ในวัสดุบริเวณผิวหน้าชิ้นงาน ทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่ในออร์บิทัล (ชั้นพลังงาน (shell)) ในอะตอม ดังแสดงในรูปที่ 2.20 เปลี่ยนไปอยู่ในระดับพลังงานชั้นสูงขึ้น

อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นสามารถกลับสู่ภาวะปกติโดยการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอน กลับคืนสู่ชั้นพลังงานเดิม ซึ่งนำไปสู่การปล่อยรังสีเอ็กซ์ที่มีคุณสมบัติเฉพาะ (Characteristic x-ray) หรือการหลุดออกของออเกอร์อิเล็กตรอน (Auger electron) โดยรังสีเอ็กซ์ที่ถูกปล่อยออกมามีความยาวคลื่นที่ถูกจำกัดค่าหนึ่ง (ซึ่งสัมพันธ์กับความแตกต่างของระดับชั้นพลังงานที่แตกต่างกันของอิเล็กตรอนในแต่ละธาตุ) รังสีเอ็กซ์ที่ถูกปล่อยออกมาจะมีคุณลักษณะเฉพาะตามธาตุที่อยู่ชั้นบนสุดไม่กี่ไมครอนบนวัสดุที่อยู่บริเวณผิวหน้าชิ้นงานและถูกวัดโดยเครื่องรับสัญญาณ energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS) นอกจากนี้ยังมี รังสีเอ็กซ์แบบต่อเนื่อง(Continuum X-rays) และแสงที่ตามองเห็นได้ (Cathode luminescence, CL) รวมทั้งความร้อน ถูกปล่อยออกมารวมด้วยแต่การที่เครื่อง SEM เครื่องเดียวจะมีอุปกรณ์รับสัญญาณทุกชนิดเป็นสิ่งที่พบได้ยากมากเครื่อง SEM สามารถให้ภาพที่มีความละเอียดสูงมาก ซึ่งสามารถแสดงรายละเอียดที่มีขนาดน้อยกว่า 1 นาโนเมตร เนื่องจากลำอิเล็กตรอนที่ถูกโฟกัสให้มีขนาดเล็กมาก ภาพถ่ายจาก SEM จึงมีความลึกของภาพที่มากดังนั้นจึงให้ภาพถ่าย 3 มิติ ของชิ้นงานที่มีคุณลักษณะเฉพาะซึ่งเหมาะแก่การทำความเข้าใจโครงสร้างของวัสดุ บริเวณผิวหน้าของชิ้นงานเครื่อง SEM มีกำลังขยายในช่วงกว้าง ตั้งแต่ประมาณ 10 เท่า (เทียบเท่ากับกำลังของเลนส์แว่นขยาย) ไปจนถึงมากกว่า 500,000 เท่า ประมาณ 250 เท่าของกำลังขยายที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้แสงจะทำได้



รูปที่ 2.19 ชนิดของอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับวัสดุที่บริเวณผิวหน้าของชิ้นงาน [29]



รูปที่ 2.20 ระดับชั้นพลังงานในอะตอม [29]

2.11.2 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง SEM

เครื่อง SEM ดังแสดงรูปที่ 3 ประกอบด้วยส่วนประกอบหลักๆ ดังต่อไปนี้ [29]

- 1) แหล่งให้กำเนิดอิเล็กตรอน (Electron source) หรือปืนยิงอิเล็กตรอน (Electron gun)
- 2) เลนส์รวมลำอิเล็กตรอน (Electron lenses)
- 3) แท่นวางตัวอย่าง (Sample stage)
- 4) เครื่องรับสัญญาณ (Detector)
- 5) จอภาพ (Display/data output device) และส่วนประกอบเสริม (Accessory device) ที่อยู่ในเครื่อง ได้แก่ แหล่งให้กำเนิดพลังงาน ระบบสุญญากาศระบบทำความเย็น

นอกจากนี้ เครื่อง SEM ควรตั้งอยู่บนพื้นที่ปราศจากแรงสั่นสะเทือน และอยู่ในห้องที่มีบรรยากาศที่ปราศจากสนามแม่เหล็กหรือสนามไฟฟ้า เครื่อง SEM ส่วนใหญ่มักจะมีเครื่องรับสัญญาณอย่างน้อย 1 เครื่อง (โดยปกติได้แก่ เครื่องรับสัญญาณของอิเล็กตรอนทุติยภูมิ) แต่บางครั้งอาจมีเครื่องรับสัญญาณอื่นเพิ่มเติม ได้แก่ energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS), back-scattered electron (BSE),

มาและถูกดูดซับไว้ภายในปริมาตรรูปหยดน้ำของตัวอย่างที่รู้จักกันในชื่อ “ปริมาตรของการเกิดอันตรกิริยา (interaction volume)” ซึ่งลึกลงไปจากผิวหน้าน้อยกว่า 100 นาโนเมตรถึงประมาณ 5 ไมโครเมตรขนาดของปริมาตรที่เกิดอันตรกิริยาขึ้นอยู่กับพลังงานของอิเล็กตรอนที่ตกกระทบ เลขอะตอมของวัสดุและความหนาแน่นของวัสดุบนชิ้นงาน การแลกเปลี่ยนพลังงานระหว่างลำอิเล็กตรอนและวัสดุเป็นผลให้เกิดการหักเหของอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงโดยการกระเจิงแบบยืดหยุ่น และปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิออกมาโดยการกระเจิงแบบยืดหยุ่นและรังสีอิเล็กโตรแมกเนติก ซึ่งแต่ละสัญญาณสามารถตรวจจับได้โดยเครื่องรับสัญญาณแบบพิเศษกระแสไฟฟ้าของลำอิเล็กตรอนสามารถถูกดูดซับโดยวัสดุและสามารถถูกตรวจจับและถูกใช้เพื่อสร้างภาพของการกระจายตัวของกระแสไฟบนผิวชิ้นงาน เครื่องขยายสัญญาณไฟฟ้าหลายชนิดได้ถูกใช้เพื่อขยายสัญญาณซึ่งถูกแสดงในรูปของการแปรเปลี่ยนความสว่างบนจอคอมพิวเตอร์ (หรือ บนหลอดคาโทดในรุ่นที่ย้อนยุค) ภาพที่ได้ดังนั้นก็เหมือนแผนที่การกระจายของความเข้มของสัญญาณที่ถูกปล่อยมาจากพื้นที่ที่อิเล็กตรอนถูกส่งกราดไปบนผิวหน้าของตัวอย่างในกล้องจุลทรรศน์ยุคโบราณ ภาพอาจถูกแสดงโดยการถ่ายภาพจากหลอดคาโทดที่มีความละเอียดสูง แต่ในเครื่องรุ่นใหม่อุปกรณ์ได้ถูกบันทึกไว้ในส่วนที่เก็บข้อมูลในคอมพิวเตอร์กำลังขยายของ SEM สามารถถูกเพิ่มได้ไปจนถึง 10^6 เท่าหรือประมาณ 10 ถึง 500,000 เท่า กำลังขยายของภาพในเครื่อง SEM ไม่ได้ขึ้นอยู่กับกำลังของเลนส์วัตถุ ซึ่งแตกต่างจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องทะลุเครื่อง SEM ดังเช่น เครื่อง scanning probe microscopy กำลังขยายเป็นผลมาจากอัตราส่วนของขนาดที่ลากเป็นเส้นบนตัวอย่างและภาพที่ปรากฏเป็นเส้นที่ถูกแสดงบนจอ สมมติว่าจอมีขนาดที่คงที่ กำลังขยายสูงกว่าเป็นผลมาจากการลดขนาดที่ลากเป็นเส้นบนชิ้นงานดังนั้นกำลังขยายของ SEM จึงถูกควบคุมโดยกระแสที่ให้กับขดลวด หรือ ค่าความต่างศักย์ที่ให้กับแผ่นหักเหในแนว x, y และไม่ขึ้นกับกำลังของเลนส์วัตถุ

2.11.4 วัสดุที่สามารถตรวจสอบได้โดย SEM

เครื่อง SEM สามารถนำมาใช้วิเคราะห์ วัสดุได้หลากหลายชนิด ตัวอย่างเช่น โลหะ แก้ว เซรามิกส์ สารกึ่งตัวนำและพอลิเมอร์ เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถใช้วิเคราะห์ชิ้นงานที่มีลักษณะหลากหลายแบบด้วยกันได้แก่ ชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นผงหรือฝุ่น ชิ้นงานที่เป็นวัสดุประกอบ ชิ้นงานที่เป็นเส้นใย ทั้งที่ได้จากธรรมชาติและที่มนุษย์สร้างขึ้นเช่น เส้นใยคาร์บอน เส้นใยแก้ว เส้นใยเคฟลาร์ รวมทั้ง ผ้าหรือสิ่งทอที่ได้จากเส้นใย แต่ทุกตัวอย่างจะต้องมีขนาดที่เหมาะสมกับช่องใส่ตัวอย่างและโดยทั่วไปถูกยึดติดอย่างแข็งแรงบนแท่นจับตัวอย่างที่ถูกเรียกว่า แท่นวางชิ้นงาน โดยที่เครื่อง SEM หลายรุ่นสามารถตรวจสอบส่วนหนึ่งส่วนใดของแผ่นเซมิคอนดักเตอร์เวเฟอร์ (Semiconductor wafer) ที่มีขนาด 6 นิ้ว (15 เซนติเมตร) และบางรุ่นสามารถเอียงเวเฟอร์ที่มีขนาดดังกล่าวไปเป็นมุม 45 องศา ในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM

การเตรียมตัวอย่างอาจจะง่ายหรือ ยุ่งยาก ขึ้นอยู่กับลักษณะของวัสดุและข้อมูลที่ต้องการ สำหรับการสร้างภาพโดยทั่วไปในเครื่อง SEM ตัวอย่างจะต้องนำไฟฟ้าได้ อย่างน้อยที่ผิวหน้า และจะต้องต่อสายดินเพื่อป้องกันการสะสมของประจุไฟฟ้าที่ผิวหน้า วัสดุที่เป็นโลหะต้องการการเตรียมตัวอย่างเพียงเล็กน้อยในการวิเคราะห์โดย SEM นอกเหนือจากการทำความสะอาดและยึดกับแท่นวางตัวอย่างวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้ามีแนวโน้มที่จะเกิดประจุเมื่อถูกส่องกราดโดยลำอิเล็กตรอน ดังนั้นโดยปกติมักถูกเคลือบด้วยผิวเคลือบของวัสดุที่สามารถนำไฟฟ้าได้ที่บางมาก โดยไปเคลือบบนผิวตัวอย่างโดยแบบที่ใช้การเคลือบแบบสปัตเตอร์ (sputtering) ในสถานะสุญญากาศต่ำ หรือ โดยการระเหยในสถานะสุญญากาศสูงวัสดุที่นำไฟฟ้าได้ที่ถูกใช้สำหรับเคลือบตัวอย่างในปัจจุบันได้แก่ ทอง โลหะผสมทองพลาตินัม แพลตตินัม ออสเมียมอิริเดียม ทังสเตน โครเมียม และ แกรไฟต์ เป็นต้น นอกจากนี้ผิวเคลือบอาจช่วยเพิ่มอัตราส่วนสัญญาณต่อสิ่งรบกวน สำหรับตัวอย่างที่มีเลขอะตอม (Z) ต่ำได้อีกด้วย ทั้งนี้เกิดจากการปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิในวัสดุที่ Z มีค่าสูงถูกทำให้เพิ่มขึ้น

2.11.5 วัสดุที่ไม่สามารถตรวจสอบได้โดยเครื่อง SEM

วัสดุที่ไม่เหมาะสมที่จะถูกวิเคราะห์โดยเครื่อง SEM ได้แก่

- 1) วัสดุที่ไม่ใช่ของแข็ง
- 2) วัสดุที่ไม่เสถียรต่อภาวะสุญญากาศที่อยู่ในช่วง 10^{-5} ถึง 10^{-6} ทอร์
- 3) วัสดุที่สามารถปล่อยแก๊สออกมาที่ความดันต่ำ เช่นหินที่อิมด้วยไฮโดรคาร์บอน, หรือ วัสดุที่เปียก เช่น ถ่านหิน วัสดุอินทรีย์ หรือ เคลย์ที่อุ้มน้ำ
- 4) วัสดุที่สามารถหลอมรวมกันที่ความดันต่ำวัสดุที่กล่าวมาข้างต้นคือวัสดุที่ไม่เหมาะสมในการตรวจสอบด้วยเครื่อง SEM ชนิดทั่วไป

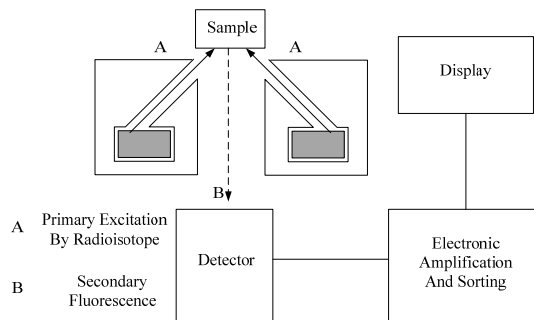
อย่างไรก็ตาม เครื่อง SEM ที่เป็นแบบ “สุญญากาศต่ำ (low vacuum SEM)” หรือ แบบ “สถานะแวดล้อม (Environmental SEM)” ก็มีอยู่ และวัสดุชนิดที่ไม่เหมาะสมกับเครื่อง SEM ทั่วไปสามารถถูกตรวจสอบในเครื่อง SEM ชนิดพิเศษนี้ได้ นอกจากนี้ เครื่องรับสัญญาณ EDS ในเครื่อง SEM จะไม่สามารถตรวจจับธาตุที่เบามากได้ (เช่น ธาตุ H, He และ Li เป็นต้น) และส่วนใหญ่ไม่สามารถตรวจจับธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำกว่าธาตุ Na ($Z = 11$) ได้

เครื่อง SEM ส่วนใหญ่ใช้เครื่องรับสัญญาณรังสีเอ็กซ์ที่เป็นแบบ solid state (EDS) แม้ว่าเครื่องรับสัญญาณนี้จะใช้ง่ายและสามารถวัดได้อย่างรวดเร็ว แต่มันมีความละเอียดในการตรวจจับพลังงานและความว่องไวต่อธาตุที่มีอยู่ในปริมาณน้อยๆ ที่ไม่ค่อยดีนักเมื่อเปรียบเทียบกับเครื่องรับสัญญาณรังสีเอ็กซ์แบบ wavelength dispersive (WDS) ที่อยู่ใน electron probe microanalyzers (EPMA) การเคลือบ

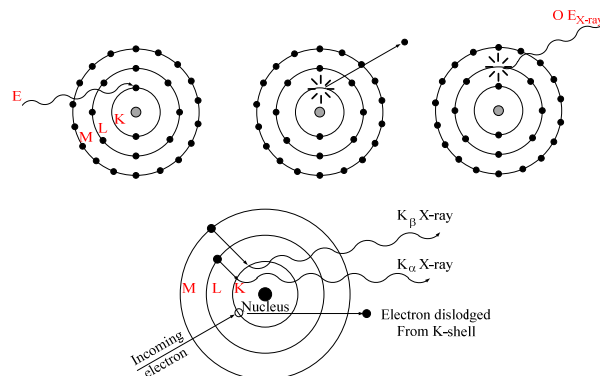
ด้วยวัสดุที่นำไฟฟ้าบนตัวอย่างที่เป็นฉนวนไฟฟ้าอาจถูกนำมาใช้ในการศึกษาด้วยเครื่อง SEM ชนิดทั่วไป มีเช่นนั้นเครื่อง SEM จะต้องทำงานภายใต้ภาวะที่เป็นสุญญากาศต่ำเท่านั้น

2.12 สเปกโทรสโคปีพลังงานกระจาย (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)

เครื่องสเปกโทรสโคปีพลังงานกระจาย (EDS) ติดตั้งคู่กับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เพื่อใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่าง โดย EDS เป็นเทคนิคในระดับ Microstructure ที่มีพื้นฐานมาจากลักษณะเฉพาะของเอ็กซ์เรย์ ซึ่งก่อให้เกิดยอคคลื่นเมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงกระทบกับสารตัวอย่าง เนื่องจากธาตุแต่ละชนิดจะให้ลายพิมพ์ของสเปกตรัมที่มีลักษณะเฉพาะจึงใช้ระบุชนิดของธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่างได้ ความหนาแน่นของยอคสเปกตรัมอาจใช้หาความเข้มข้นของธาตุแต่ละชนิดในตัวอย่าง สัญญาณเอ็กซ์เรย์จะถูกตรวจจับโดยหัววัด Silicon-lithium ในการสร้างให้มีประสิทธิภาพต้องตั้งค่าหัววัดในระดับต่ำกว่าเลขอะตอมของธาตุที่จะนำมาวัด โดยทั่วไปธาตุที่หนักกว่าคาร์บอน ($Z=5$) จะสามารถตรวจวัดได้ องค์ประกอบของเครื่องเอ็กซ์เรย์แบบกระจายพลังงาน แสดงได้ดังรูปที่ 2.22 เครื่องนี้มีหลักการทำงานคร่าวๆ ดังนี้ [30]



รูปที่ 2.22 องค์ประกอบของเครื่องเอ็กซ์เรย์แบบกระจายพลังงาน [30]



รูปที่ 2.23 การเปลี่ยนชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนภายในอะตอมส่งผลให้เกิดรังสีเอ็กซ์ [30]

เมื่ออิเล็กตรอนชนกับสารตัวอย่างจะเกิดการถ่ายเทพลังงานทำให้อิเล็กตรอนมีระดับพลังงานที่สูงขึ้น หากพลังงานนั้นมากพอจนสามารถเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวของนิวเคลียสได้อิเล็กตรอนจะหลุดออกจากอะตอมกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระ อิเล็กตรอนในระดับพลังงานที่สูงกว่าจะเข้ามาแทนที่และปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปร่างสีแม่เหล็กไฟฟ้า เรียกว่ารังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.23

2.13 X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY (XPS)

เทคนิคการทดลอง X-ray Photoelectron (XPS) เป็นเทคนิคหนึ่งทาง Spectroscopy ที่ใช้ศึกษาองค์ประกอบ (Elemental composition) สถานะทางเคมี (Chemical state) และ Electronic state ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารตัวอย่าง โดยศึกษาจากค่า Binding energy ของโฟโตอิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยออกมาจากอะตอมในสารตัวอย่าง โดยพลังงานของโฟตอนของรังสีเอ็กซ์สามารถหาได้จากความสัมพันธ์ดังนี้

$$E = h\nu \quad (2.23)$$

โดยที่ h คือค่าคงที่ของพลังค์ (6.62×10^{-27} J.s) และ ν คือความถี่ของรังสีเอ็กซ์ (Hz) เมื่ออะตอมภายในโมเลกุลของสารดูดกลืนพลังงานโฟตอนจากรังสีเอ็กซ์ จะทำให้เกิดปรากฏการณ์ Photoelectric หรืออาจเรียกว่า Photoemission โดยอะตอมถูกไอออไนซ์ (Ionized) และอิเล็กตรอนหลุดออกไปจากอะตอมเป็น Free electron ที่เรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron) ซึ่งเขียนให้อยู่ในรูปของสมการเมื่ออะตอม A ดูดกลืนพลังงานโฟตอนจากรังสีเอ็กซ์ ได้ดังนี้



หรือเขียนให้อยู่ในรูปของพลังงานได้ว่า

$$E(A) + h\nu \rightarrow E(A^+) + E(e^-) \quad (2.25)$$

และเนื่องจากพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอน คือพลังงานจลน์ (Kinetic energy, KE) หรือ $E(e^-) = KE$ จึงสามารถเขียนสมการใหม่ให้อยู่ในรูปของพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน

$$KE = h\nu - (E(A^+) - E(A)) \quad (2.26)$$

พจน์สุดท้ายที่อยู่ในวงเล็บคือความแตกต่างของพลังงานระหว่างอะตอมที่ถูกไอออไนซ์ (Ionized atom) และอะตอมที่มีอยู่ในสภาวะปกติ (Neutral atom) ซึ่งเรียกว่า พลังงานยึดเหนี่ยว (Binding

energy, BE) ของอิเล็กตรอน ซึ่งก็คือพลังงานที่ต้องใช้เพื่อทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไปเป็นโฟโตอิเล็กตรอนนั่นเอง

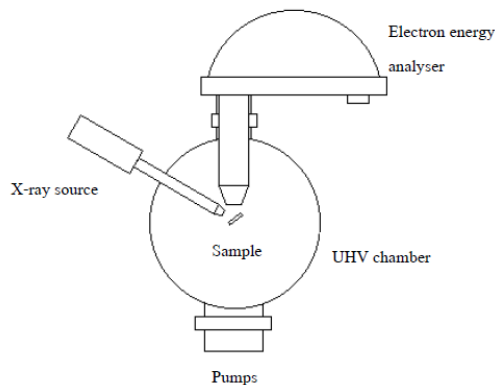
$$BE = h\nu - KE \quad (2.27)$$

2.13.1 ส่วนประกอบหลักของเครื่องมือ XPS

ส่วนประกอบหลักของเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาด้วยเทคนิค XPS แสดงดังรูปที่ 2.24 ซึ่งมีส่วนประกอบดังนี้

1. แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ การทดลองด้วยเทคนิค XPS จะต้องใช้รังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานคงที่เพียงค่าเดียว (Fixed-energy radiation) ซึ่งแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ที่นิยมใช้มี 2 ชนิดคือ ชนิดที่ใช้อาโนดเป็นอะลูมิเนียม (Al) และแมกนีเซียม (Mg) ซึ่งจะให้รังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานโฟตอน 1486.6 eV (AlK α) และ 1253.6 eV (Mg K α) ตามลำดับ

2. เครื่องมือวัดพลังงานของอิเล็กตรอน (Electron energy analyser) โฟโตอิเล็กตรอนจะถูกเหนี่ยวนำโดยเลนส์แม่เหล็ก (Magnetic lens) ก่อนที่จะผ่านเข้าไปในเครื่องมือวัดพลังงานที่เป็นชนิด Concentric Hemispherical Analyzer (CHA) หรือ Cylindrical Mirror Analyzer (CMA)

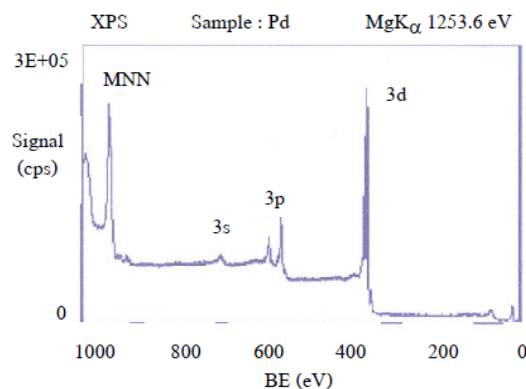


รูปที่ 2.24 แผนภาพแสดงส่วนประกอบหลักของเครื่องมือ XPS [31]

3. สภาพสุญญากาศ (High vacuum environment) สภาพบรรยากาศภายในเครื่องมือ XPS ต้องเป็นสภาพสุญญากาศ เพื่อป้องกันไม่ให้โฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยออกมา ถูกรบกวนจากการชนกับอะตอมหรือโมเลกุลของแก๊สที่อยู่ในบรรยากาศ

2.13.2 สเปกตรัม XPS และการวิเคราะห์

เทคนิค XPS เป็นการศึกษาเฉพาะที่พื้นผิวของสารตัวอย่าง เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ความลึกจากพื้นผิวประมาณ 10 นาโนเมตรเท่านั้น [31] ที่สามารถถูกกระตุ้นด้วยพลังงานโฟตอน การวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกไปสามารถนำมาวาดเป็นกราฟในรูปของสเปกตรัมที่เป็นชุดของพีค ดังเช่นตัวอย่างสเปกตรัม XPS ของโลหะ Pd ในรูปที่ 2.25 พลังงานยึดเหนี่ยวของพีคที่ปรากฏนั้นเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ ทำให้สามารถบ่งบอกถึงชนิดของธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่างได้ ซึ่งสภาวะทางเคมี (Chemical Environment) และเลขออกซิเดชันของอะตอมที่ปลดปล่อยโฟโตอิเล็กตรอนออกมาจะมีผลต่อรูปร่างของพีคและค่าพลังงานยึดเหนี่ยว ในขณะที่ความสูงของพีคมีความสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณของธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง ดังนั้นเทคนิค XPS จึงสามารถใช้เพื่อศึกษาองค์ประกอบที่พื้นผิวในรูปแบบการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Quantitative analysis) ซึ่งอาจเรียกในอีกชื่อหนึ่งว่า Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)



รูปที่ 2.25 สเปกตรัม XPS ของโลหะ Palladium [31]

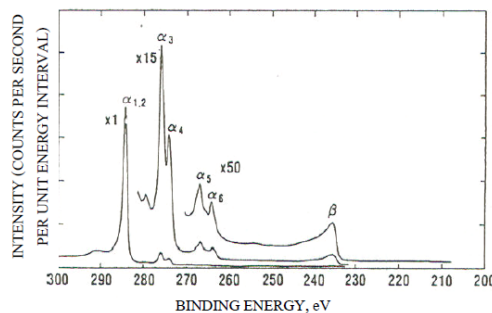
สเปกตรัม XPS เป็นกราฟระหว่างจำนวนอิเล็กตรอนกับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนซึ่งได้จากความสัมพันธ์ตามสมการ $BE = h\nu - KE$ โดยสเปกตรัมประกอบด้วย

1. Photoelectron lines เป็นพีคหลักที่มีลักษณะเด่นชัดมากที่สุด ซึ่งโดยทั่วไปจะเป็นพีคที่มีความสมมาตรและมีลักษณะแคบในสเปกตรัม XPS ตัวอย่างเช่น พีค 3s, พีค 3p และพีค 3d ดังรูปที่ 2.25

2. Auger lines เป็นกลุ่มของพีคที่มีรูปแบบเฉพาะ แบบที่มักจะพบได้บ่อยมี 4 แบบ คือ KLL, LMM, MNN และ NOO ซึ่งเป็นสัญลักษณ์ที่บ่งบอกถึงสถานะว่างเริ่มต้น (Initial vacancy) และ

สถานะว่างสุดท้าย (Final vacancy) ในการเกิด Auger process หรือที่เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า 2-electron process ซึ่ง Auger lines แบบที่เกิดในชั้นพลังงานระดับลึกที่มีสถานะว่างอยู่ต่ำกว่าชั้นวาเลนซ์ โดยปกติจะมีอย่างน้อยหนึ่งฟีกที่มีความสูงและความกว้างใกล้เคียงกับ Photoelectron lines ตัวอย่างเช่น ฟีก MNN ในรูปที่ 2.25 เกิดจาก Auger process ที่มีสถานะว่างเริ่มต้นในชั้น M และมีสถานะว่างสุดท้ายทั้งสองอยู่ในชั้น N

3. X-ray Satellites รังสีเอ็กซ์ที่ใช้เป็นพลังงานโฟตอน ในการกระตุ้นอะตอมในวัสดุนั้น ไม่ได้เป็นรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานเฉพาะเพียงค่าเดียวเท่านั้น แต่ยังคงมีรังสีเอ็กซ์บางส่วนที่มีพลังงานโฟตอนสูงกวานั้น ทำให้ฟีกของโฟโตอิเล็กตรอนที่เกิดจากการกระตุ้นอะตอมด้วยพลังงานโฟตอนจากรังสีเอ็กซ์มีกลุ่มของฟีกย่อยเกิดขึ้นในช่วงค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำ ซึ่งความสูงและตำแหน่งของฟีกขึ้นอยู่กับวัสดุที่ใช้เป็นขั้วแอโนดในหลอดรังสีเอ็กซ์ ตัวอย่างและลักษณะของฟีกที่เป็น X-ray Satellites ที่เกิดจากขั้วแอโนดที่เป็นแมกนีเซียม (Mg) แสดงในรูปที่ 2.26



รูปที่ 2.26 ตัวอย่างของฟีกที่เกิดจาก X-ray Satellites จากขั้วแอโนดที่เป็นแมกนีเซียม [31]

4. X-ray Ghosts ในบางครั้งรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากธาตุอื่นซึ่งไม่ใช่ธาตุที่เป็นขั้วแอโนดในหลอดรังสีเอ็กซ์สามารถทำให้เกิดการกระตุ้นอะตอมในวัสดุได้ จึงเป็นผลทำให้เกิดฟีกขนาดเล็กขึ้นในสเปกตรัมได้ ซึ่งฟีกเหล่านี้อาจจะเกิดเนื่องมาจากแมกนีเซียมที่เป็นสารปนเปื้อนในขั้วแอโนดอะลูมิเนียม หรือทองแดงที่เป็นฐานของขั้วแอโนดในหลอดรังสีเอ็กซ์ เป็นต้น

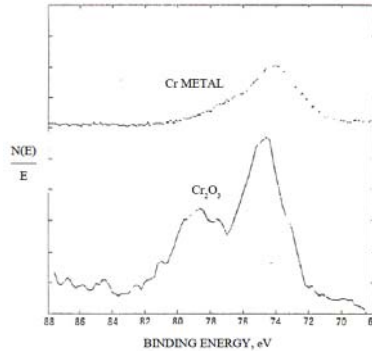
5. Shake-Up Lines กระบวนการ Photoelectric ไม่ได้ทำให้เกิดไอออนขึ้นเฉพาะใน Ground state เท่านั้น แต่ไอออนนั้นอาจจะยังคงอยู่ใน Excited state ซึ่งมีพลังงานสูงกว่า Ground state เล็กน้อย ซึ่งในกรณีนี้จะทำให้ โฟโตอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นมีพลังงานจลน์ลดลง โดยพลังงานที่ลดลงนี้มีความสัมพันธ์กับความแตกต่างของพลังงานระหว่าง Ground state และ Excited state และเป็นผลทำให้เกิด Satellite peak ที่พลังงานจลน์ต่ำลง (หรือพลังงานยึดเหนี่ยวสูงขึ้น) เล็กน้อยเมื่อเทียบกับฟีก

หลักที่เกิดขึ้น ในกรณีของสารประกอบของธาตุทรานซิชันและแรเอิร์ทที่มีสมบัติเป็น Paramagnetic ดังแสดงในตารางที่ 2.2 ส่วนใหญ่จะมี Shake-Up Lines เกิดขึ้นอย่างชัดเจน โดยอาจจะมีค่าสูงใกล้เคียงกับความสูงของพีคหลัก และสามารถเกิดได้มากกว่าหนึ่งพีค ซึ่งตำแหน่ง (ระยะห่างจากพีคหลัก) และความสูงของ Shake-Up Lines ยังสามารถใช้เพื่อศึกษาสถานะทางเคมี (Chemical state) ของธาตุได้อีกด้วย ในขณะที่สารประกอบที่มีสมบัติเป็น Diamagnetic โดยทั่วไปจะไม่เกิด Shake-Up Lines

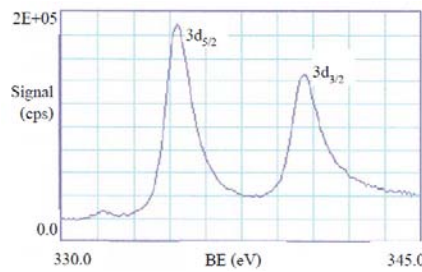
ตารางที่ 2.2 กลุ่มของธาตุทรานซิชันและแรเอิร์ทที่มีสมบัติ Paramagnetic และ Diamagnetic [31]

เลขอะตอม	สมบัติ Paramagnetic	สมบัติ Diamagnetic
24	$\text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{4+}, \text{Cr}^{5+}$	Cr^{6+}
25	$\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{5+}$	Mn^{6+}
26	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6, \text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$
27	$\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}$	$\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3, \text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$
28	Ni^{2+}	$\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$
42	$\text{Mo}^{4+}, \text{Mo}^{5+}$	$\text{Mo}^{6+}, \text{MoS}_2, \text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$
58	Ce^{3+}	Ce^{4+}
59-70	สารประกอบของ Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy Ho, Er, Tm, Yb	-

6. Multiplet Splitting การที่อิเล็กตรอนหลุดออกไปจากชั้นพลังงานระดับลึกของอะตอมที่มี Spin คือ มีอิเล็กตรอนเดี่ยว (Unpaired electron) อยู่ในชั้นวาเลนซ์ (Valence level) จะทำให้เกิดสถานะว่าง (Vacancy) ขึ้น ซึ่งการเกิด Coupling ระหว่างอิเล็กตรอนเดี่ยวที่เกิดขึ้นใหม่หลังจากการเกิด Photoemission ในชั้น s กับอิเล็กตรอนเดี่ยวที่อยู่ในอะตอม จะทำให้เกิดไอออนที่มี Configuration 2 แบบ และมีพลังงานเป็น 2 ค่า จึงเป็นผลทำให้ Photoelectron line เกิดการแยกออกเป็น 2 พีคย่อย ดังแสดงในรูปที่ 2.25 การแยกเป็นพีคย่อยนี้สามารถเกิดขึ้นได้จากการไอออไนซ์ในชั้นอื่น เช่น p, d และ f ด้วยเช่นกัน ซึ่งมีการเกิดที่ซับซ้อนมากกว่าการเกิดในชั้น s ดังที่เห็นได้จากรูปที่ 2.27 ว่าพีค 3p และ 3d เกิดการแยกออกเป็น 2 พีคย่อย ซึ่งรูปที่ 2.28 แสดงภาพขยายของพีค 3d ที่เกิดการแยกออกเป็น 2 พีคย่อย เนื่องจากการเกิด Spin-orbit coupling ซึ่งเกิดขึ้นกับอิเล็กตรอนที่อยู่ใน Orbital ที่มี Orbital angular momentum ($l \neq 0$) โดยเป็นการเกิด Coupling ระหว่าง Magnetic field of spin (s) กับ Angular momentum (l)

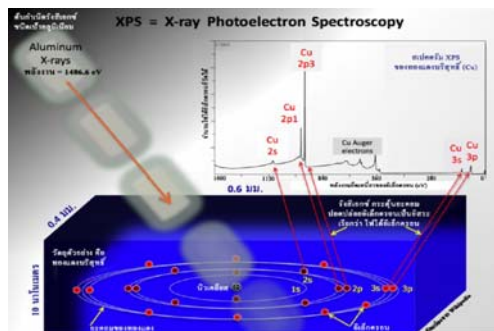


รูปที่ 2.27 Multiplet splitting ที่พีค 3s ในสเปกตรัม XPS ของโครเมียม [31]



รูปที่ 2.28 Spin-orbit splitting ที่พีค 3d ในสเปกตรัม XPS ของโลหะ Palladium [31]

ตัวอย่างสเปกตรัม XPS ของทองแดงบริสุทธิ์ (Cu) ดังรูปที่ 2.29 แสดงการวิเคราะห์ของผิวทองแดงบริสุทธิ์ตำแหน่งพีคต่างๆ ในสเปกตรัม XPS เกิดมาจากการที่อนุภาคอิเล็กตรอนทั้ง 29 ตัวจัดเรียงตัวในแต่ละอะตอมของทองแดง และมีค่าของพลังงานยึดเหนี่ยว ดังตารางที่ 2.3 และจากรูปที่ 2.29 จะสังเกตเห็นว่ามีพีคของ Auger electron (ไอเจอิเล็กตรอน) ปะปนอยู่ด้วย ไอเจอิเล็กตรอนจะเกิดออกมาจากอะตอม เช่นเดียวกับโฟโตอิเล็กตรอน แต่แตกต่างกัน ที่กลไกของการกำเนิด



รูปที่ 2.29 ตัวอย่างสเปกตรัม XPS ของทองแดงบริสุทธิ์ (Cu) [32]

ตารางที่ 2.3 ค่าของพลังงานยึดเหนี่ยวที่ตำแหน่งฟิวดต่างๆ [32]

สัญลักษณ์ของแต่ละวงโคจร (ตัวอย่าง)		พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจร (eV)
ระดับ K	1s _{1/2}	8981
ระดับ L	2s _{1/2}	1099
	2p _{1/2}	953
	2p _{3/2}	933
ระดับ M	3s _{1/2}	122
	3p _{1/2}	77
	3p _{3/2}	75

2.14 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยเรื่อง “Surface Modification of Si Wafer by Low-Pressure High-Frequency Plasma Chemical Vapor Deposition Method” [21] ของ Toshifumi Yuji และคณะ ได้ทำการศึกษาการปรับปรุงสมบัติของผิวหน้าของสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิกอน โดยใช้เทคนิคพลาสมา CVD ที่มีกระบวนการที่ใช้ต้นทุนต่ำ โดยมีสิ่งบ่งชี้ว่าการใช้แก๊สผสมกันระหว่างอาร์กอนกับไนโตรเจนสำหรับผิวหน้าของวัสดุด้วยพลาสมามากขึ้นจะสามารถทำให้เกิดการก่อตัวของพลาสมา โดยเป็นคุณสมบัติเบื้องต้นของพลาสมา ซึ่งในงานวิจัยชิ้นนี้ได้บ่งชี้ไปถึงเรื่องการปรับปรุงคุณสมบัติของเซลล์แสงอาทิตย์แบบ DSSC ด้วย อันเนื่องจากเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้มีต้นทุนและประสิทธิภาพที่ต่ำกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ประเภทซิลิกอน แต่ลักษณะการผลิตของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้จะใช้วิธีการทำเป็นฟิล์มลงบนตัววัสดุที่รองรับเป็นกระจก

งานวิจัยเรื่อง “Origin of the open-circuit voltage of organic thin-film solar cells based on conjugated polymers” [33] ของ Toshihiro Yamanari และคณะ ได้นำเสนอการทดสอบแรงดันเปิดวงจรของเซลล์แสงอาทิตย์แบบออร์แกนิกกับวัสดุที่เป็นโพลิเมอร์ โดยแรงดันเปิดวงจรและฟิล์มแพคเตอร์ของเซลล์แสงอาทิตย์จะมีค่าต่างกันไปตามวัสดุประเภทโพลิเมอร์ที่มารองรับ โดยการทดสอบที่เงื่อนไขเดียวกันนั้นแสดงถึงการที่ประสิทธิภาพที่ออกมาจากเซลล์แสงอาทิตย์ขึ้นอยู่กับวัสดุที่รองรับด้วย

งานวิจัยเรื่อง “Fabrication of thin film silicon solar cells on plastic substrate by very high frequency PECVD” [34] ของ J.K. Rath และคณะ ได้เสนอการใช้พลาสมา CVD ความถี่สูงพิเศษ ทำการเคลือบฟิล์มบางในเซลล์แสงอาทิตย์บนวัสดุที่เป็นพลาสติก จากการทดลองปรากฏว่าได้ใช้อุณหภูมิไม่เกิน 200°C สำหรับพลาสติกประเภท PET และ PEN และได้ทดลองการทำฟิล์มบางในครั้งแรกได้ประสิทธิภาพเป็น 5.9% และ 6.2% ตามลำดับของประเภทพลาสติก หลังจากนั้นได้ใช้เทคนิคการใช้อนุมินิยมฟรอยเคลือบสารลงไปทำให้ประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นเป็น 7.7% และ 8.12% ตามลำดับ

งานวิจัยเรื่อง “Low temperature fabrication of ZnO compact layer for high performance plastic dye-sensitized ZnO solar cells” [35] ของ Fangyi Hu และคณะ ได้เสนอเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสงที่ใช้สาร ZnO ไปเคลือบ ลงบนวัสดุพลาสติกด้วยวิธี Electrodeposition แบบอุณหภูมิต่ำ และทดสอบหาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์พบว่าค่า Fill factor ของ DSSC มีค่ามากขึ้น มีประสิทธิภาพ 3.29% ภายใต้เงื่อนไขการทดสอบที่แสง 100 mW cm^{-2} , AM 1.5G

บทความของ Hasitha C. Weerasinghe และคณะ เรื่อง “Fabrication of flexible dye sensitized solar cells on plastic substrates” [36] ได้ทำการเสนอกระบวนการทำเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสงที่ใช้วัสดุรองรับที่เป็นพลาสติกเพื่อให้เกิดความยืดหยุ่นได้ ที่เป็นความก้าวหน้าล่าสุด ซึ่งในบทความนี้จะอธิบายถึงการใส่สาร การใช้วัสดุรองรับที่ยืดหยุ่นได้ ขบวนการผลิตฟิล์ม อุณหภูมิที่ต้องใช้ การนำไฟฟ้าของวัสดุ ชั้นของการบล็อกกิ้ง และอื่นๆ และในท้ายที่สุดของบทความนี้ได้บ่งบอกถึงกลุ่มนักวิจัยที่ได้พยายามที่จะทำให้เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ใช้งานได้ที่หลากหลาย การทำให้ประสิทธิภาพที่เพิ่มขึ้น ความทนทานที่มากขึ้น รวมถึงราคาที่ถูกลงเพื่อให้สามารถแข่งขันกันได้ ในเชิงพาณิชย์