ชื่อโครงการ การพัฒนาฟิล์มบางโปร่งใสนำไฟฟ้าซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอินเดียมและแกลเลียมเตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจลเพื่อประยุกต์ในงานอิเล็กทรอนิกส์โปร่งใส

แหล่งเงิน สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ประจำปีงบประมาณ 2559 **จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน** 488,400.00 **บาท**

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี **ตั้งแต่** 1 ตุลาคม 2558 **ถึง** 30 กันยายน 2559

หัวหน้าโครงการ รศ. ดร. วิษณุ เพชรภา **คณะ** วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

มหาวิทยาลัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ฟิล์มบางอินเดียมและแกลเลียมซิงค์ออกไซด์ที่เจืออินเดียมและแกลเลียมด้วยวิธีการจุ่มเคลือบด้วยสารละลายโซล-เจล ลงบนฐานรองกระจก โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตเป็นสารตั้งต้นสำหรับซิงค์ออกไซด์ และปรับปรุงประสิทธิภาพและสมบัติทางแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์โดยการเจือด้วยธาตุอินเดียมและแกลเลียม โดยใช้อินเดียมอะซิเตตและแกลเลียมไนเตรตเป็นสารตั้งต้นสำหรับธาตุอินเดียมและแกลเลียม โดยทำการศึกษาผลกระทบของการเจือ การอบ และการเผาต่อสมบัติทางโครงสร้างและทางแสงของฟิล์มบางที่เตรียมได้ โดยการวัดสมบัติทางโครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ การวัดสมบัติทางพื้นผิวและการประมาณความหนาของฟิล์มจากภาพตัดขวางโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (SEM) และวัดสมบัติทางแสงโดยเครื่อง UV–Vis spectrophotometer จากการศึกษา ฟิล์มบางที่สังเคราะห์ขึ้นมีความโปร่งใสเฉลี่ยสูงกว่า 90% ผลการวัดด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และรูปถ่าย SEM บ่งชี้ถึงผลกระทบที่เกิดต่อโครงสร้างผลึกและโครงสร้างพื้นผิว และทำให้ทราบเงื่อนไขตัวแปรสำคัญต่างๆจากการเตรียมต่อสมบัติของฟิล์มที่เตรียมได้ ซึ่งบ่งชี้ว่ามีแนวโน้มที่จะสามารถเตรียมฟิล์มบางบนฐานรองกระจกหรือฐานรองรับที่โค้งงอ

คำสำคัญ : ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ กระบวนการจุ่มเคลือบ การเจือด้วยอินเดียมและแกลเลียม

Research Title: Development of ZnO transparent conductive thin film doped with Indium and Gallium fabricated by Sol-gel process for transparent electronics

Researcher: Assoc. Prof. Dr. Wisanu Pecharapa

Faculty: College of Nanotechnology

Abstract

In and Ga doped ZnO transparent thin films were prepared by sol-gel dip coating technique onto glass substrate. Zinc Acetete dihydrate were used as starting precursor. The enhancement of optical properties was obtained by In and Ga dopant with various doping contents. Indium acetate and gallium nitrate were chosen as doping precursors of In and Ga, respectively. The effects of In and Ga dopant on the structure, and important optical properties were studied. Transmission spectra show that the prepared thin films have high optical transparency over 90%. XRD results and SEM images exhibited the significant change in the film's morphologies and crystallinity. From these experimental results, it is acknowledged the influence of important parameters on crucial properties of the prepared films that could be proposed for film deposition on both glass and flexible substrates.

Keywords: ZnO thin film, dip coating, In and Ga doping

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (Grant No. 2559A11802097) ขอขอบคุณวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง สำหรับการอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ และสถานที่ในการทำงานวิจัยตลอดมา

รศ.ดร.วิษณุ เพชรภา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....ข
กิตติกรรมประกาศ.....ค
สารบัญ.....ง
สารบัญรูป.....**ช**
บทที่ 1 บทนำ.....1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหาที่ทำการวิจัย.....1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย.....2
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย.....2
บทที่ 2 แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม.....3
2.1 แนวคิด ทฤษฎีหลักตามประเด็นให้ครอบคลุมเรื่องที่วิจัย.....3
2.1.1 สมบัติพื้นฐานซิงค์ออกไซค์.....3
2.1.2 สมบัติของแกลเลียม.....4
2.1.3 สมบัติของอินเดียม.....4
2.1.4 วิธีการโซลเจล (Sol–gel method).....5
2.2 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง.....6
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....13
3.1 การสังเคราะห์สารด้วยวิธีต่างๆ 13
3.1.1 วิธีการโซลเจล.....13
3.2 ศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ตรวจสอบสมบัติต่างๆ.....13
3.3 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....13
3.3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....13
3.3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....14
3.4 การเตรียมฐานรองกระจกโบโรซิลิเกตสำหรับใช้ในการปลูกฟิล์ม.....14
3.5 การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์(ZnO)โดยวิธีการจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไข
การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการอบ.....17
3.6 การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์(ZnO)โดยวิธีการจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไข
การฉายด้วย UV-Ozone.....17
3.7 การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียม(GZO)
โดยวิธีการจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไขเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ.....18
3.8 การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียม(IZO)
โดยวิธีการจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไขเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ.....18
บทที่ 4 ผลการดำเนินงานวิจัย.....19

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

4.1 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้
ด้วยวิธีจุ่มเคลือบ.....19
4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคเลี้ยวเบน
ของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction : XRD).....19
4.1.2 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของสารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค
UV-Vis Spectroscopy.....20
4.1.3 การวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์
อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....21
4.2 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของฟิล์มซิงค์บางออกไซด์ที่เตรียมได้
ด้วยวิธีจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนเวลาในการอบ
ด้วยแสงอัลตราไวโอเลตและโอโซน 23
4.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิควัดการเลี้ยวเบน
ของรังสีเอกซ์.....23
4.2.2 การวิเคราะห์พื้นผิวของสารที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์
อิเล็กตรอนแบบส่องกราด..... 23
4.2.3 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของสารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค
UV-Vis spectroscopy..... 26
4.2.4 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของสารที่เตรียมได้
ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared..... 26
4.3 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียม
และเตรียมได้ด้วยวิธีจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ
และอุณหภูมิในการเผา..... 29
4.3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิควัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....29
4.3.2 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์
อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....29
4.3.3 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของสารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค
UV-Vis spectroscopy..... 30
4.3.4 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีด้วยเทคนิคการวิเคราะห์พลังงาน
ของโฟโตอิเล็กตรอน (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)..... 37
4.4 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียม
และเตรียมได้ด้วยวิธีจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลง
ความเข้มข้นในการเจือ.....37

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

4.4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิควัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....37
4.4.2 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด..... .37
4.4.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy.....40
4.5 การปลูกวัสดุโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียมบนฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้ด้วยวิธีจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นในการเจือ.....41
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....46
เอกสารอ้างอิงของโครงการวิจัย.....47
ภาคผนวก.....50

สารบัญรูป

รูปที่ **หน้า**

รูปที่ 2.1 โครงสร้างของซิงค์ออกไซค์ 3
รูปที่ 2.2 ธาตุแกลเลียม.....4
รูปที่ 2.3 (a) โครงสร้างของอินเดียมออกไซด์ (b) รูปของธาตุอินเดียม.....4
รูปที่ 2.4 วิธีการเตรียมสารละลายด้วยวิธีสารละลายโซลเจล.....5
รูปที่ 2.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์
ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมที่ปริมาณการเจือต่างกัน.....6
รูปที่ 2.6 ค่าความต้านทานเชิงแผ่นของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์
ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมที่ปริมาณการเจือต่างกัน.....7
รูปที่ 2.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มซิงค์ออกไซด์/คอบเปอร์/ซิงค์ออกไซด์
ที่อุณหภูมิต่างกัน.....7
รูปที่ 2.8 ค่าความต้านทานเชิงแผ่นของฟิล์มซิงค์ออกไซด์/คอบเปอร์/ซิงค์ออกไซด์
ที่อุณหภูมิต่างกัน.....9
รูปที่ 2.9 ค่าความต้านทานเชิงแผ่นของฟิล์ม IGZO ที่ใช้พลังงานในการปลูกต่างกัน.....9
รูปที่ 2.10 ผลการวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์ม IGZO ที่ใช้กำลังไฟฟ้าในการปลูกต่างกัน.....10
รูปที่ 2.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง $(In_2O_3)_{0.75}(Ga_2O_3)_{0.1}(ZnO)_{0.15}$
ที่แอนนีลที่อุณหภูมิต่างกัน.....11
รูปที่ 2.12 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์มบาง $(In_2O_3)_{0.75}(Ga_2O_3)_{0.1}(ZnO)_{0.15}$
ที่แอนนีลที่อุณหภูมิต่างกัน.....12
รูปที่ 2.13 ผลการวิเคราะห์ค่าความต้านทานและค่า carrier concentration
ของฟิล์มบาง $(In_2O_3)_{0.75}(Ga_2O_3)_{0.1}(ZnO)_{0.15}$ ที่แอนนีลที่อุณหภูมิต่างกัน.....12
รูปที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....15
รูปที่ 3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....16
รูปที่ 4.1 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางโปร่งใส ZnO
ที่อุณหภูมิอบต่างๆ.....20
รูปที่ 4.2 การวิเคราะห์การทะลุผ่านของฟิล์มบางโปร่งใส ZnO ที่อุณหภูมิอบต่างๆ.....21
รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์
ภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิการอบต่างๆ.....22
รูปที่ 4.4 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโปร่งใสซิงค์ออกไซด์
ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนเวลาในการอบ UV-Ozone.....24

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่ **หน้า**

รูปที่ 4.5 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางโปร่งใส ZnO
ที่เวลาในการอบยูวี-โอโซน 20 นาทีเปรียบเทียบกับตัวอย่าง
ที่แอนนีลในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส.....24
รูปที่ 4.6 การวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์มบางโปร่งใส ZnO ที่เวลาในการอบยูวี-โอโซนต่างๆ...25
รูปที่ 4.7 การวิเคราะห์การทะลุผ่านของฟิล์มบางโปร่งใส ZnO
ที่เวลาในการอบยูวี-โอโซนต่างๆและเปรียบเทียบกับตัวอย่าง
ที่แอนนีลในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส.....27
รูปที่ 4.8 การวิเคราะห์ฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟาเรด สเปกโตรสโคปี
ของฟิล์มบางโปร่งใส ZnO ที่เวลาในการอบยูวี-โอโซนต่างๆ
และเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่แอนนีลในบรรยากาศปกติ
ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส.....28
รูปที่ 4.9 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโปร่งใสซิงค์ออกไซด์
ที่เจือด้วยแกลเลียมภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ.....30
รูปที่ 4.10 ภาพการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค SEM ของฟิล์มบาง Ga-ZnO
ที่เตรียมได้ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ.....31
รูปที่ 4.11 ภาพการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค SEM ของฟิล์มบาง Ga-ZnO ที่เจือ 1%
ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแอนนีล.....32
รูปที่ 4.12 การวิเคราะห์การทะลุผ่านของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์และฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์
ที่เจือด้วยแกลเลียมความเข้มข้นต่างๆ.....34
รูปที่ 4.13 การวิเคราะห์การทะลุผ่านของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียม
ความเข้มข้น 1 at% ซึ่งผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ.....34
รูปที่ 4.14 แถบพลังงานทางแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียม
ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือต่างๆ.....35
รูปที่ 4.15 แถบพลังงานยืดเหนี่ยวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียม.....36
รูปที่ 4.16 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโปร่งใสซิงค์ออกไซด์
ที่เจือด้วยอินเดียมภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ.....38
รูปที่ 4.17 ภาพการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค SEM ของฟิล์มบางอินเดียมซิงค์ออกไซด์
ที่เตรียมได้ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ.....39
รูปที่ 4.18 การวิเคราะห์การทะลุผ่านของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์
ที่เจือด้วยอินเดียม ณ ความเข้มข้นต่างๆ.....40

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่ **หน้า**

รูปที่ 4.19 แถบพลังงานทางแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์
ที่เจือด้วยอินเดียมที่ความเข้มข้นต่างๆ.....41
รูปที่ 4.20 แสดงผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์(ZnO)
และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียม 1% (1GZO) 3% (3GZO)และ
5% (5GZO) ที่เตรียมโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลปลูกบนชั้นฟิล์มบางโปร่งใส
ซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจล.....43
รูปที่ 4.21 ผลการวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาของวัสดุโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์(ZnO)
และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียม 1% (1GZO) 3% (3GZO)และ
5% (5GZO) ที่เตรียมโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลปลูกบนชั้นฟิล์มบางโปร่งใส
ซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจล.....44
รูปที่ 4.22 ผลการวิเคราะห์โฟโตลูมิเนสเซนซ์ของวัสดุโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์(ZnO)
และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียม 1% (1GZO) 3% (3GZO)และ
5% (5GZO) ที่เตรียมโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลปลูกบนชั้นฟิล์มบางโปร่งใส
ซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจล.....45