

การศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มบางซิลิกอนไดออกไซด์ที่เตรียมได้จากเทคนิคโซลเจล

Study of Properties of Thin Silicodioxide Film Prepared by Sol-Gel Technique

ศรีสัชชา เรืองเพชร และ สมศักดิ์ เชียร์ศิริกุล

ศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ถนนฉลองกรุง แขวงลำปลาทิว เขตลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520

โทร. 02-739-2359 ต่อ 3487 โทรสาร 02-326-9965 E-mail : s5060801@kmitl.ac.th.

บทคัดย่อ

ฟิล์มบางซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ได้ถูกเตรียมขึ้นจากสารละลายโซลเจล (Sol-Gel) เพื่อศึกษาคุณสมบัติของฟิล์ม ฟิล์มบางซิลิกอนไดออกไซด์ได้ถูกเคลือบลงบนแผ่นฐานรองที่เป็นซิลิกอนโดยวิธีสปินโคตติง (spin coating) อบและแอนนัลด้วยความร้อนเพื่อเพิ่มความเป็นผลึก ศึกษาโครงสร้างของฟิล์มโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ศึกษารูปร่างของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบสแกนนิ่ง (SEM) หาค่าความหนาฟิล์มที่จำนวนรอบในการเคลือบค่าต่างๆ ศึกษาคุณสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้า ผลของการศึกษาทดลองสามารถนำฟิล์มไปประยุกต์ในงานต่างๆ

Abstract

Thin silicon dioxide film was prepared by sol-gel solution to study film's characteristics, it was enameled in the substrate silicon film by spin coating to bake and anneal with the heat for add the crystallization. Its structure was studied by an X-ray diffraction technique (XRD). Film's shape was studied by a scanning electron microscopy (SEM). Film's thickness was upon on the round number of the enamel. It was studied optical and electrical properties. Result of this study bring film to apply in various applications.

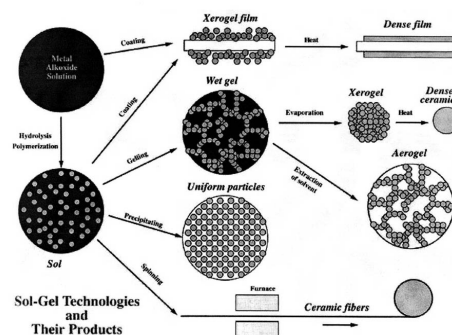
1. บทนำ

กระบวนการโซลเจลเป็นที่รู้จักกันดีอีกกระบวนการหนึ่งที่ผลิตฟิล์มออกไซด์ ซึ่งมีจุดเด่นคือ มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ความคมชัดส่วนของสารตั้งต้นได้ง่าย อุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูปต่ำ เคลือบผิวได้เป็นบริเวณกว้าง ต้นทุนของอุปกรณ์ต่ำ และมีคุณสมบัติทางแสงที่ดี งานด้านการทฤษฎีและปฏิบัติในโซลเจลส่วนใหญ่ใช้ SiO_2 เป็นวัสดุในการทดลอง [3] ซึ่ง SiO_2 เป็นหนึ่งในระบบสถานะแก้วที่มีความสำคัญในงานประยุกต์ต่าง ๆ เช่น ใช้ในงานกระจกที่มีการขยายตัวทางความร้อนต่ำ โฟโต้แคดาไลส์ ตัวตรวจจับแก๊ส วัสดุเคลือบที่ป้องกันการกระแทก และแผ่นควบคุมดัชนีหักเหของแสง [4] คุณสมบัติที่หลากหลายของฟิล์มดังกล่าวมีความสัมพันธ์กับ

พื้นฐานวิทยาของผิวฟิล์มและเสถียรภาพของฟิล์ม ภายใต้สภาวะที่แตกต่างกัน การศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มจึงสำคัญมากในการนำฟิล์มไปประยุกต์ในงานต่าง ๆ

กระบวนการโซลเจลเป็นกระบวนการที่มีประโยชน์หลากหลาย กระบวนการนี้เป็นการทำของเหลวที่เป็นคอลลอยด์เข้าผสมกับของแข็งที่เป็นเฟสเจล สามารถผลิตได้ทั้งอนุภาคอัลตราละเอียด อนุภาคที่มีรูปร่างกลม แผ่นฟิล์มบางที่ใช้ในการเคลือบผิว เส้นใยเซรามิก เชื้อกรองอนินทรีย์ไมโครพอร์ส เซรามิก แก้ว แอโรเจล ชนิดรูพรุนละเอียด ลักษณะทั่วไปของกระบวนการโซลเจลแสดงให้เห็นได้ดังในรูปที่ 1

วัสดุที่ใช้ในการเตรียมโซล มักจะเป็นเกลือของโลหะอนินทรีย์หรือสารประกอบโลหะอินทรีย์ เช่น เมทัลอัลคอกไซด์ กระบวนการโซลเจลทั่วไป ตัวพรีเคอร์เซอร์จะเป็นสารที่สามารถเกิดไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และโพลิเมอไรเซชัน (polymerisation) เพื่อฟอร์มตัวให้เกิดเป็นสารแขวนลอยประเภทคอลลอยด์ได้หรือที่เรียกกันว่า Sol. แผ่นฟิล์มสามารถผลิตได้จากชั้นซับสเตรตที่ใช้กระบวนการเคลือบแบบปั่นหมุน หรือเคลือบแบบจุ่ม เมื่อขึ้นรูปโซลในโมลด์ก็จะเกิดการสร้างตัวเองให้อยู่ในรูปเจลเปื่อย เมื่อทำให้แห้งหรือทำการเพิ่มความร้อนเข้าไป เจลก็จะเปลี่ยนรูปกลายเป็นเซรามิกหรือแก้ว ซึ่งหากว่าของเหลวในเจลเปื่อยนั้นถูกกำจัดออกภายใต้สภาวะที่เหนือจุดวิกฤต ก็จะเกิดสภาพรูพรุนและมีความหนาแน่นต่ำในวัสดุดังกล่าว



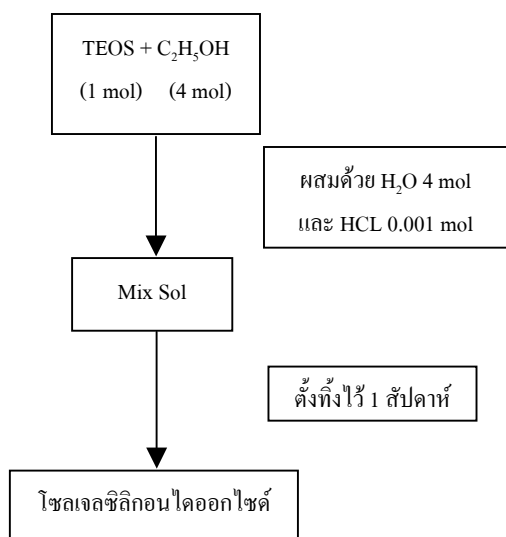
รูปที่ 1 ลักษณะทั่วไปของกระบวนการโซลเจล

ในบทความนี้จะกล่าวถึงการเตรียมฟิล์มบางซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) จากสารละลายโซลเจล ผลการศึกษาทางด้านโครงสร้างของฟิล์มโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ศึกษารูปร่างของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบสแกนนิ่ง (SEM) ศึกษาคุณสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้า เพื่อนำผลจากการทดลองไปประยุกต์ในงานต่างๆ

2. การทดลอง

2.1 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายซิลิกอนไดออกไซด์

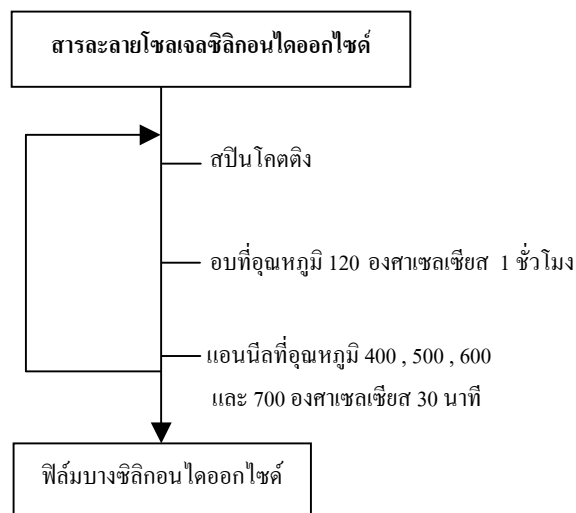
สารตั้งต้นคือ เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS) ผสมกับตัวทำละลายเอทิลแอลกอฮอล์ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ด้วยอัตราส่วนโดยโมล คือ 1:4 กวนโซลผสมทั้งสองนาน 5 นาที ค่อยๆเติมน้ำที่ผ่านขั้นตอนการกำจัดไอออน (DI) และกรดไฮโดรคลอริก (HCL) 4 โมลและ 0.001 โมล ตามลำดับกวนโซลผสมนาน 5 นาที ตั้งทิ้งไว้ 1 สัปดาห์ ก่อนที่จะนำไปเคลือบผิว ขั้นตอนต่างๆแสดงไว้ในรูปที่ 2



รูปที่ 2 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายโซลเจลซิลิกอนไดออกไซด์

2.2 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางซิลิกอนไดออกไซด์

การเคลือบฟิล์มและแอนนัลตามขั้นตอนในรูปที่ 3 จะเริ่มจากหยดสารละลายโซลเจล ซิลิกอนไดออกไซด์ลงบนฐานรองซิลิกอน สปินด้วยความเร็ว 3000 รอบ/นาที อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้นและสารอินทรีย์ต่างๆ จากนั้นทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 400, 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาทีในบรรยากาศไนโตรเจน ต่อออกซิเจน 800 : 200 ลูกบาศก์มิลลิตรต่อนาที เพื่อไล่สารอินทรีย์

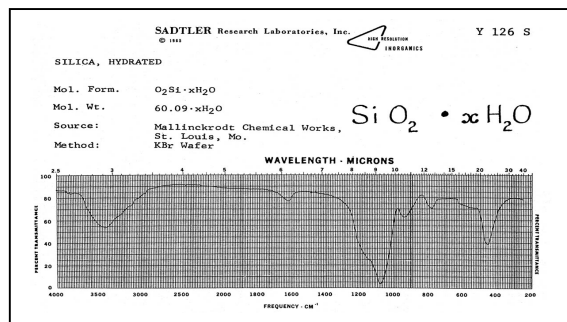


รูปที่ 3 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางซิลิกอนไดออกไซด์

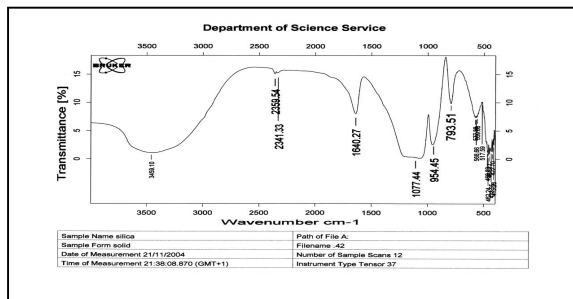
3. ผลการทดลอง

3.1 การทดสอบสารละลายโซลเจลซิลิกอนไดออกไซด์

นำสารละลายโซลเจลซิลิกอนไดออกไซด์ที่ได้ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500°C นาน 0.5 ชั่วโมง โซลเจลซิลิกอนไดออกไซด์ก็จะเปลี่ยนเป็นผลึก นำผลึกมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ เพื่อยืนยันว่าเป็นซิลิกอนไดออกไซด์ ผลการวิเคราะห์ในรูปที่ 5 เป็นผลที่ทดสอบกับเครื่องยี่ห้อ BRUKER รุ่น IFS 28



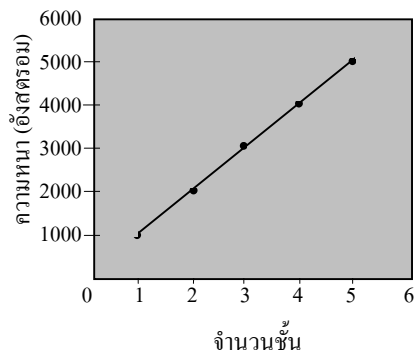
รูปที่ 4 กราฟแสดงคุณสมบัติมาตรฐานของซิลิกอนไดออกไซด์



รูปที่ 5 กราฟแสดงคุณสมบัติของซิลิกอนไดออกไซด์ที่เตรียมได้

3.2 การหาความหนาของฟิล์มบางซิลิกอนไดออกไซด์

สามารถหาความหนาตามจำนวนชั้นในการเคลือบได้จากกล้องจุลทรรศน์แบบสแกนนิ่ง (scanning electron microscopy : SEM) โดยมีความเร็วของสปินเนอร์ 3,000 รอบ/นาที

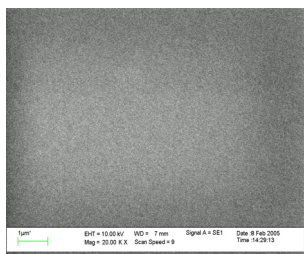


รูปที่ 6 ความสัมพันธ์ของความหนาต่อจำนวนชั้นในการเคลือบที่ความเร็ว 3,000 รอบต่อนาที

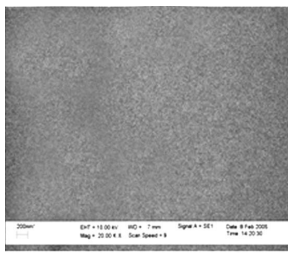
3.3 การศึกษาความเป็นผลึกของฟิล์มบางซิลิกอนไดออกไซด์

3.3.1 กล้องจุลทรรศน์แบบสแกนนิ่ง

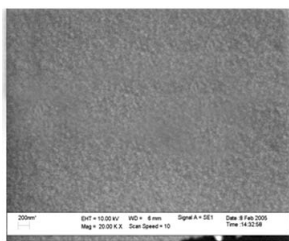
จากกล้องจุลทรรศน์แบบสแกนนิ่ง (SEM) สามารถศึกษารูปร่างของฟิล์มบางซิลิกอนไดออกไซด์ หลังจากการแอนนัลที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 30 นาที ดังแสดงในรูปที่ 7 โดยใช้กำลังขยาย 20,000 เท่า



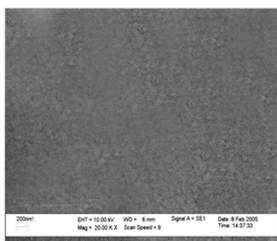
(ก) 400 องศาเซลเซียส



(ข) 500 องศาเซลเซียส



(ค) 600 องศาเซลเซียส



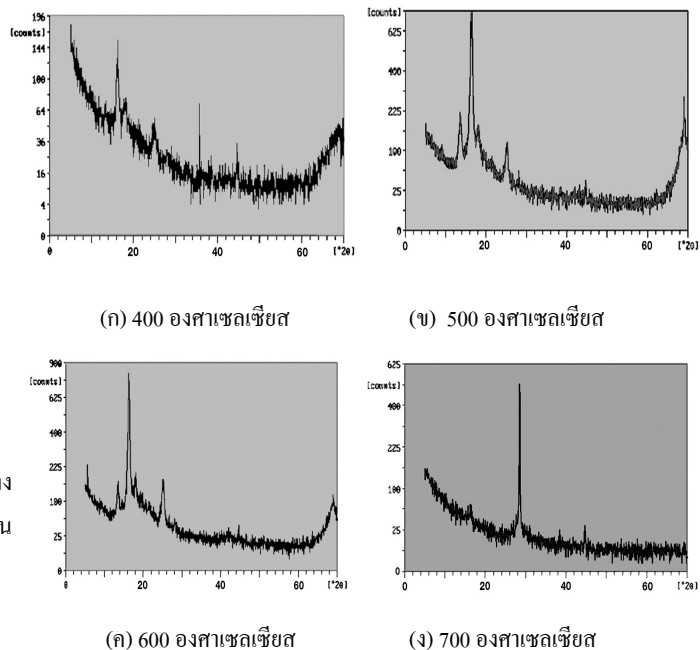
(ง) 700 องศาเซลเซียส

รูปที่ 7 ผิวหน้าของฟิล์มบางซิลิกอนไดออกไซด์ หลังจากการแอนนัลที่ (ก) 400 , (ข) 500 , (ค) 600 และ (ง) 700 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

จากรูปที่ 7 ลักษณะผิวหน้าของฟิล์มประกอบด้วยเม็ดเกรนขนาดเล็ก และมีขนาดโตขึ้น การจัดเรียงตัวดีขึ้น เมื่ออุณหภูมิการแอนนัลสูงขึ้น

3.3.2 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์

ศึกษาความเป็นผลึกของฟิล์มบางซิลิกอนไดออกไซด์ได้จากเครื่องวัดการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (X — rays diffraction XRD) หลังจากการแอนนัลที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 8

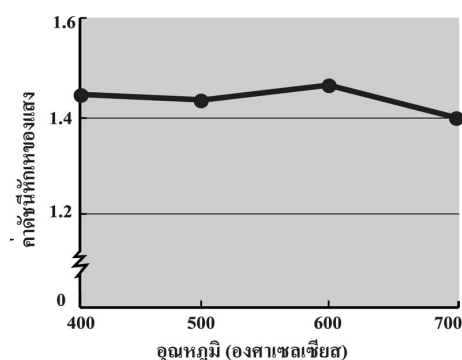


รูปที่ 8 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกฟิล์มบางซิลิกอนไดออกไซด์ด้วยเครื่อง XRD หลังจากการแอนนัลที่ (ก) 400 , (ข) 500 , (ค) 600 และ (ง) 700 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

ผลการศึกษาจากเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางซิลิกอนไดออกไซด์ในรูปที่ 8 หลังจากการแอนนัลที่อุณหภูมิ 400 , 500 , 600 และ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที พบว่าฟิล์มมีโครงสร้างเป็นโพลีคริสตัลโดยที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสในสเปกตรัมของเอ็กซ์เรย์มียอดสัญญาณปรากฏขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ ช่วง 5.025 ถึง 69.975 องศา คือ 16.180, 28.045, 28.330 และ 30.035 องศา โดยมีมุม 28.045 องศาเด่นชัดที่สุด

3.4 การศึกษาคุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบางซิลิกอนไดออกไซด์

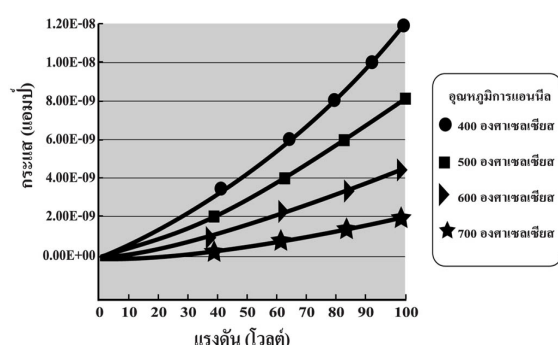
สามารถศึกษาคุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบางซิลิกอนไดออกไซด์ได้จากการวัดค่าดัชนีหักเหของแสง รูปที่ 9 แสดงค่าดัชนีหักเหของแสงหลังการแอนนัลที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 30 นาที



รูปที่ 9 แสดงค่าดัชนีหักเหของแสงหลังการแอนนัลที่อุณหภูมิ 400 , 500 , 600 และ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

3.5 การศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซิลิกอนไดออกไซด์

จากการนำฟิล์มบางซิลิกอนไดออกไซด์มาทดสอบกับเครื่องมือวัดคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำ(SEMICONDUCTOR/COMPONENT TEST SYSTEM) ยี่ห้อ HP รุ่น 4061A สามารถศึกษาสภาพความต้านทานไฟฟ้าได้ดังแสดงในรูปที่ 10



รูปที่ 10 กราฟ I-V แสดงคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซิลิกอนไดออกไซด์

จากการเปรียบเทียบหลังการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่า ค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มจะสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิการแอนนัลสูงขึ้น จากกราฟรูปที่ 10 ที่อุณหภูมิการแอนนัล 700 องศาเซลเซียส ค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มมีค่ามากที่สุด

4. สรุป

จากการศึกษาฟิล์มบางของซิลิกอนไดออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายโซลเจลเคลือบลงบนผิวของซิลิกอนด้วยเทคนิคสปิน โคลดิง พบว่าสามารถควบคุมความหนาฟิล์มโดยการเพิ่มจำนวนครั้งในการสปิน ปัญหาอย่างหนึ่งพบในการเตรียมฟิล์มคือการแตกของฟิล์ม ซึ่งปัญหานี้มีความสัมพันธ์กันกับความสะอาดของผิวซับสเตรท สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของฟิล์มและซับสเตรท , ความหนืดของโซลผสม , ความเค้นที่

ไม่สมดุลที่เกิดขึ้นระหว่างการแห้งตัว และกระบวนการให้ความร้อน การเลือกกระบวนการให้ความร้อนที่เหมาะสม จะทำให้ได้ฟิล์มที่ปราศจากรอยแตก

เอกสารอ้างอิง

- [1] C.J. Brinker and G.W. Scherer. 1992. **Sol-Gel Sciences**. New York : Academic Press.
- [2] ดร.ชัยวัฒน์ เจนวาณิชย์ เลมีคำนวณและเทคนิคการทำโถย่ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- [3] Donald R. Ulrich “Sol-Gel processing” 1988. pp 242-249.
- [4] Feng Zhov, Kaiming Liang and Hua Sho. “Study on the Cracking of SiO₂-TiO₂ Film Prepared by Sol-Gel Method” Department of materials science and Engineering Tsinghua University, China
- [5] จริญญา ศรีธราธิคุณ. “การพัฒนาทินออกไซด์แก๊สเซ็นเซอร์แบบฟิล์มบางโดยเทคนิคโซลเจลบนฐานรองซิลิกอน.” วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมไฟฟ้า บัณฑิตวิทยาลัย, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2545.



ประวัติผู้เขียน ศรีธรรณา เรืองเพชร สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิศวกรรมไฟฟ้า จากมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ปีการศึกษา 2542 ปัจจุบันรับราชการอยู่ที่กรมวิทยาศาสตร์บริการ กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี