การประดิษฐ์หัวตรวจวัดก๊าซแบบฟิล์มบางของดีบุกออกไซด์โดยเทคนิคโซล-เจล

นาย อาภรณ์ ธีรมงคลรัศมี

วิทยานิพนธ์นี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-331-253-6

FABRICATION OF THIN FILM TIN OXIDE GAS SENSORS BY SOL-GEL TECHNIQUE

Mr. Arporn Teeramongkonrasmee

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Engineering in Electrical Engineering
Department of Electrical Engineering
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 1998

ISBN 974-331-253-6

Dissertation Title	Fabrication of Thin Film Tin Oxide Gas sensors by Sol-Gel Technique
By	Arporn Teeramongkonrasmee
Department	Electrical Engineering
Dissertation Advisor	Associate Professor Dr. Mana Sriyudthsak
Dissertation Co-Advisor	Professor Dr. Toyosaka Moriizumi

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Doctor's Degree.

..... Dean of Graduate School

(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Dissertation Committee

..... Chairman

(Professor Dr. Somsak Panyakeow)

..... Dissertation Advisor

(Associate Professor Dr. Mana Sriyudthsak)

..... Dissertation Co-Advisor

(Professor Dr. Toyosaka Moriizumi)

..... Member

(Associate Professor Dr. Ekachai Leelarasmee)

..... Member

(Associate Professor Dr. Choompol Antarasena)

อาภรณ์ ธีรมงคลรัศมี : การประดิษฐ์หัวตรวจวัดก๊าซแบบฟิล์มบางของดีบุกออกไซด์โดยเทคนิคโซล-เจล (FABRICATION OF THIN FILM TIN OXIDE GAS SENSORS BY SOL-GEL TECHNIQUE) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. มานะ ศรียุทธศักดิ์, อ. ที่ปรึกษาร่วม : Prof. Dr. Toyosaka Moriizumi, 161 หน้า. ISBN 974-331-253-6.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นการศึกษาการประดิษฐ์หัวตรวจก๊าซแบบฟิล์มบางของดีบุกออกไซด์โดยใช้เทคนิคโซล-เจล สารละลายโซลของดีบุกออกไซด์ได้ถูกเตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมี โดยที่มีดีบุกเตตระคลอไรด์และโซเดียมเอธอกไซด์เป็นสารเริ่มต้นหลักในการทำปฏิกิริยา ฟิล์มบางของดีบุกออกไซด์จะถูกเตรียมโดยการนำสารละลายโซลที่ได้จะนำไปเคลือบลงบนแผ่นฐานรองที่เป็นกระจกด้วยเทคนิคการสปินโคทติง แล้วจึงเผาด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างให้เป็นดีบุกออกไซด์ จากการศึกษาพบว่าความหนาของชั้นดีบุกออกไซด์สามารถควบคุมในลักษณะเชิงเส้นโดยการแปรจำนวนครั้งของการเคลือบ โดยมีความหนาของการเคลือบ 1 ครั้ง เท่ากับ 350 อังสตรอม

เพื่อให้การวิเคราะห์หาประสิทธิภาพการตอบสนองของหัวตรวจวัดก๊าซที่ได้ประดิษฐ์ขึ้นเป็นไปอย่างถูกต้อง ได้มีการนำเสนอวงจรวัดแบบใหม่ที่สามารถนำมาใช้คำนวณหาค่าความไวและค่าเวลาฟื้นตัวของหัวตรวจวัดก๊าซได้อย่างถูกต้องโดยไม่ขึ้นกับค่าของอุปกรณ์ภายนอกที่มาต่อ เช่น ค่าความต้านทาน ได้มีการเปรียบเทียบระหว่างวงจรแบบที่นำเสนอกับวงจรวัดแบบเดิมในแง่ของการวิเคราะห์ทางทฤษฎีและการทดลอง ผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่าวงจรวัดแบบเดิมนั้นไม่เหมาะสมกับการใช้หาค่าความไวในกรณีที่หัวตรวจวัดก๊าซมีลักษณะสมบัติของกระแส-แรงดันแบบไม่เชิงเส้น ส่วนในกรณีของวงจรแบบใหม่จะไม่พบปัญหาดังกล่าว นอกจากนี้เมื่อกำหนดให้แรงดันไบอัสของหัวตรวจวัดก๊าซมีค่าเท่ากันแล้วจะสามารถเปรียบเทียบค่าความไวและค่าเวลาฟื้นตัวของหัวตรวจวัดก๊าซได้อย่างถูกต้อง

โดยการใช้วงจรวัดแบบใหม่กับระบบวัดก๊าซแบบโฟลว์อินเจคชันวัดลักษณะสมบัติการตอบสนองของหัวตรวจวัดก๊าซที่ได้ประดิษฐ์พบว่า ความหนาของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์มีผลอย่างมากต่อค่าความไวของหัวตรวจวัดก๊าซ ความหนาที่เหมาะสมของฟิล์มบางมีค่าอยู่ประมาณ 1000 อังสตรอม จากการวัดการตอบสนองที่มีต่อสารละลายของแอลกอฮอล์และแอมโมเนีย พบว่า หัวตรวจวัดก๊าซของดีบุกออกไซด์ที่ไม่มีการเติมสารเจือปนให้ค่าความไวสูงสุด การเติมสารเจือปนของทองแดงซัลเฟต ทองและเงินคลอไรด์จะทำให้ค่าความไวของหัวตรวจวัดก๊าซลดลง แต่การเติมเหล็กคลอไรด์มีแนวโน้มที่จะแสดงให้เห็นว่าความไวมีค่าสูงขึ้น การวิเคราะห์โดยใช้โมเดลของกฎการยกกำลังแสดงให้เห็นว่า หัวตรวจวัดก๊าซของดีบุกออกไซด์ที่ไม่มีการเติมสารเจือปนจะสามารถตอบสนองแบบเชิงเส้นต่อแอลกอฮอล์ในช่วงความเข้มข้นร้อยละ 0.08-10 โดยปริมาตร และต่อแอมโมเนียในช่วงความเข้มข้นร้อยละ 0.05 - 10 โดยปริมาตรสำหรับ อุณหภูมิการทำงานที่เหมาะสมของหัวตรวจวัดก๊าซคือ 250°C สำหรับการตรวจวัดแอลกอฮอล์และ 350°C สำหรับการตรวจวัดแอมโมเนีย

ภาควิชา วิศวกรรมไฟฟ้า	ลายมือชื่อนิสิต .....
สาขาวิชา วิศวกรรมไฟฟ้า	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....
ปีการศึกษา 2541	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

C716090 : MAJOR ELECTRICAL ENGINEERING
KEY WORD: GAS SENSORS / TIN OXIDE / SOL-GEL

ARPORN TEERAMONGKONRASMEE : FABRICATION OF THIN FILM TIN OXIDE GAS SENSORS BY SOL-GEL TECHNIQUE. DISSERTATION ADVISOR : ASSC. PROF. MANA SRIYUDTHSAK, D. Eng. DISSERTATION CO-ADVISOR : PROF. TOYOSAKA MORIIZUMI, D. Eng. 161 pp. ISBN 974-331-253-6.

In this dissertation, a systematic study involving the fabrication of thin film SnO_2 gas sensors by sol-gel technique had been carried out. The sol solution of SnO_2 was prepared by chemical synthesis process. Tin tetrachloride and sodium ethoxide were used as the fundamental reactants. The synthesis sol had been coated on the glass substrate by spin coating technique to form thin films. The coated films were then subjected to anneal at 550 °C for 1 hour to change their structure to SnO_2. It was found that the thickness of SnO_2 films could be linearly controlled by varying the number of coatings. The thickness of each coating was about 350 Å.

In order to analyze the gas sensing performance quantitatively, a novel gas measuring circuit was proposed. This circuit could be used to calculate sensitivity and recovery time without depending on the external circuit components such as resistance. The performance of this proposed circuit had been compared with that of the conventional circuit in both theoretical and experiment aspects. The results indicated the conventional measuring circuit is not suitable for calculating gas sensitivity in the case which a semiconductor gas sensor under test has a nonlinear *I-V* characteristic. For the proposed circuit, this nonlinear property did not cause any problem in calculating sensitivity. Moreover, the gas sensing performance of various gas sensors could be compared quantitatively if the bias voltage of all gas sensors were set to the same value.

The characterization of the fabricating gas sensors had been performed on a flow injection system combining with the proposed measuring circuit. The sensitivity of gas sensor had been found to be strongly dependent on the film thickness. The experiments showed that the optimum thickness was about 1000 Å. From the gas response tests to alcohol and ammonia solutions, it was found that the unmodified SnO_2 gas sensor gave the highest sensitivity. The addition of some modified substances such as $CuSO_4$, $AgNO_3$ and Au reduced the gas sensitivity. However, there was a tendency to increase sensitivity by adding $FeCl_3$. By using the power law model to analyze the change of sensitivity with sample concentration, it was found that the unmodified SnO_2 gas sensor could be used to detect alcohol and ammonia in the range of 0.08 - 10 and 0.05 - 10 % by volume respectively. The optimum operating temperature was 250°C for alcohol detection and 350°C ammonia detection.

ภาควิชา วิศวกรรมไฟฟ้า ลายมือชื่อนิสิต Arporn Teeramongkonrasmee

สาขาวิชา วิศวกรรมไฟฟ้า ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Mana Sriyudthsak

ปีการศึกษา 2541 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

Acknowledgments

The author would like to express his gratitude to Assoc. Prof. Dr. Mana Sriyudthsak for his guidance and valuable discussions during the whole course. The author is also deeply indebted to Prof. Dr. Toyosaka Moriizumi, Department of Electrical and Electronics Engineering, Tokyo Institute of Technology, for his considerable discussions and guidance. During the course, the author have several helpful discussions in many points with. They are gratefully acknowledged.

Most of this work has been done at Semiconductor Device Research Laboratory (SDRL) Department of Electrical Engineering and Institute of Biotechnology and Genetic Engineering (IBGE) Chulalongkorn university. The author wishes to thank both laboratories for providing space, equipment and materials. It is pleasure to acknowledge Department of Electrical and Electronics Engineering, Tokyo Institute of Technology for allowing the author to perform AFM, RHEED and X-ray Diffraction analysis. The author is pleased to acknowledge the considerable assistance of Asst Prof. Dr. Amorn Petsom for the chemical synthesis kit and Prof. Dr. Ignaz Eisele for AES analysis. The author wishes to thank Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn university for performing BET analysis.

The author was favored to have the assistance of Mr. Kwanchai Anothainart who contributed in preparing SnO_2 thick film gas sensors and Mr. Lerksak Promsong for his flow cell and several helpful discussions and ideas in the construction of gas measuring system. The author is also pleased to acknowledge Miss Wipawee Chantaruji and Miss Duangjai tungwongjareangkij for their valuable advices and encouragement discussions in chemical techniques. The author is really indebted to the Graduate school of Chulalongkorn university and Sid Kon Kudti program for their granting scholarship during the course.

In addition, the author would like to thank the members of SDRL and IBGE for their contribution to the experiments, intellectual stimulation, helpful advices and other forms of assistances. Finally, the author would like to express his gratitude to his father, Mr. Seree Teeramongkonrasmee, his mother, Mrs. Pranee Teerasatti, and his brothers, Mr. Teera and Kamon Teeramongkonrasmee for giving a chance of education, considerable patient and supports. The author is greatly appreciated to acknowledge Miss Apinya Kobbundith, Miss Phochit Winotaphan and Miss Wipawee Chantaruji for their encouragement, stimulating and open-minded.

Contents

Contents (continued)

Contents (continued)

Contents (continued)

List of Tables

List of Tables (continued)

List of Figures

List of Figure (continued)

List of Figure (continued)

List of Figure (continued)

List of Figure (continued)

List of Figure (continued)

List of Symbols and Acronyms

Acronyms

CVD	Chemical vapor deposition
EB	Electron beam evaporator
GasFET	Gas sensitive field effect transistor
HC	Hydrocarbon
HP	Hydrophobic silica
TEM	Transmission electron microscope
TM	Trimethylchlorosilane
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

Fundamental constants

ε_0	Permittivity in free space	8.854×10^{-12} F m^{-1}
k	Boltzmann constant	1.381×10^{-23} J K^{-1}
q	elementary charge	1.602×10^{-19} C

Symbols

ε	Dielectric constant
θ	Surface coverage
σ	Conductivity
ϕ	Work function
α	Non-linear coefficient
τ	Time constant
C	Capacitance
C_s	Sensor capacitance
d	Density
D	Grain diameter

Symbols (continued)

D_{av}	Estimated grain size
E	Energy
E_c	Conduction band edge
E_F	Fermi energy level
E_v	Valence band edge
G	Conductance
I	Current
I_o	Reverse saturation current
n	Electron concentration
N_A	Acceptor concentration
N_D	Donor concentration
N_s	Surface charge density
p	Hole concentration
P	Pressure
R	Resistance
R_s	Sensor resistance
S	Sensitivity
S_{av}	Specific surface area
T	Absolute temperature
t_r	Recovery time
V	Potential
V_{in}	Voltage source
V_o	Contact potential
V_s	Voltage across gas sensor
W	Thickness of space-charge layer