



การพัฒนาสารเคลือบดีแอลซี (DLC) ด้วยวิธีพีอีซีวีดี เพื่อการยืดอายุการใช้งานของ
แม่พิมพ์สำหรับการหล่อขึ้นรูปอลูมิเนียม

**Development of Diamond-like Carbon (DLC) Coating by PE-CVD Technique for
Improving Aluminium Casting Die Life**

วิทิต จันทรโชคทวี

Witit Janchocktawee

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุ

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of

Master of Engineering in Materials Engineering

Prince of Songkla University

2557

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การพัฒนาสารเคลือบดีแอลซี (DLC) ด้วยวิธีพิอีซีวีดี เพื่อการยึดอายุการ
ใช้งานของแม่พิมพ์สำหรับการหล่อขึ้นรูปอลูมิเนียม

ผู้เขียน นายวิทิต จันทร์โชคทวี

สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุ

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	คณะกรรมการสอบ
..... (ดร.วิษณุ ราชเพ็ชร)ประธานกรรมการ (ดร.ชีวีตา สุวรรณชาลิต)
.....กรรมการ (ดร.วิษณุ ราชเพ็ชร)
..... (รองศาสตราจารย์ ดร.เจษฎา วรรณสินธุ์)กรรมการ (รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง)
.....กรรมการ (ดร.สมใจ จันทร์อุดม)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระพล ศรีชนะ)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเองและได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ.....

(ดร.วิษณุ ราชเพชร)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ลงชื่อ.....

(นายวิฑิต จันทรโชคทวี)

นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อนและ
ไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ.....

(นายวิฑิต จันทรโชคทวี)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาสารเคลือบดีแอลซีเพื่อยืดอายุการใช้งานแม่พิมพ์อลูมิเนียม ด้วยวิธีพีอีซีวีดี
ผู้เขียน	นายวิฑิต จันทรโชคทวี
สาขาวิชา	วิศวกรรมวัสดุ
ปีการศึกษา	2557

บทคัดย่อ

ฟิล์มคาร์บอนเคลือบเพชร (DLC) และฟิล์มคาร์บอนเคลือบเพชรที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจน (NDLC) ถูกเคลือบลงบนเหล็กกล้าเกรด AISI H13 และกระจกสไลด์เกรดการต้า ด้วยเทคนิคพลาสมาซีวีดี โดยใช้ความถี่ 13.56 เมกะเฮิร์ต โดยใช้ก๊าซอาร์กอน, ก๊าซมีเทน และก๊าซไนโตรเจนเป็นสารตั้งต้น ภายใต้การเปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของก๊าซ อุณหภูมิ และกำลังคลื่นวิทยุ หลังจากการได้เคลือบสารเคลือบบนวัสดุฐานแล้วได้ทำการพิสูจน์หมู่ฟังก์ชันบนฟิล์ม และสัดส่วนของพันธะระหว่างเพชรต่อกราฟไฟต์ (sp^3/sp^2 carbon bonds) ทำได้โดยเทคนิค Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) และเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี ตามลำดับ

คุณสมบัติเชิงกลของฟิล์ม เช่น ความแข็ง (Hardness) แรงยึดเกาะระหว่างฟิล์มและสารตั้งต้น (Adhesion force) การสึกหรอของฟิล์มในรูปแบบของสัมประสิทธิ์ความเสียดทาน และความต้านทานอุณหภูมิ ทำได้โดยใช้เทคนิคนาโนอินเดนเทนซ์ เครื่องทดสอบความต้านทานต่อการขีดขีด เครื่องไทรโบมิเตอร์ ชนิด Ball-on disk และ Thermalgravimetric Analyzer (TGA) ตามลำดับ

ผลการทดสอบด้วยเทคนิค FTIR พบว่าฟิล์มที่สังเคราะห์ได้พบหมู่ฟังก์ชัน C-H ที่เลขคลื่น $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของฟิล์มคาร์บอนเคลือบเพชร ผลการทดสอบด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปีพบยอดคลื่นของ D และ G ในช่วง 1360 ± 20 และ 1580 ± 10 ตามลำดับ และค่า I_D/I_G ของฟิล์มคาร์บอนเคลือบเพชรที่ต่ำสุดที่ได้มีค่า 0.63 ซึ่งมีสัดส่วนโครงสร้าง sp^3 ประมาณ 40-50% ผลการวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพบว่าฟิล์มคาร์บอนเคลือบเพชรที่เจือธาตุไนโตรเจนมีค่าความแข็ง แรงยึดเกาะของฟิล์มและความต้านทานอุณหภูมิสูงที่ดีกว่าฟิล์มคาร์บอนเคลือบเพชรที่ไม่ได้ทำการเจือธาตุไนโตรเจน แต่ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของฟิล์มคาร์บอนเคลือบเพชรที่เจือธาตุไนโตรเจนให้ค่าที่ต่ำกว่าฟิล์มคาร์บอนเคลือบเพชรที่ไม่ได้ทำการเจือธาตุไนโตรเจน

Thesis Title Development of DLC Films for Improve Aluminum Die Life by PECVD
Technique

Author Mr. Witit Janchocktawee

Major Program Materials Engineering

Academic Year 2014

Abstract

Diamond-like carbon (DLC) and Nitrogen doped Diamond-like carbon (NDLC) films were deposited on AISI H13 steel and commercial grade slide glass by Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition (PECVD) technique at frequency 13.56 MHz by using Argon gas (Ar), Methane gas (CH₄) and Nitrogen gas (N₂) as precursor gases, on varying of precursor gases flow rate, temperature and RF power. To determine functional group and sp³/sp² ratio were using Fourier Transform Infrared (FTIR) and Raman spectroscopy respectively. The mechanicals properties of the films such as hardness, adhesion force between films and substrate, film friction coefficient and thermal resistance were measured by nano-indentation, scratch test, tribometer ball-on disk type and thermalgravimetric analyzer (TGA) respectively. The results of FTIR are shown all of the films have functional group of C-H at wavenumber 2800-3000 cm⁻¹ indicated that our films are DLC. The results of Raman spectroscopy show D and G peak in range 1360 ± 20 and 1580 ± 10 respectively. The NDLC films have a better hardness, adhesion force and thermal resistance than DLC films. But friction coefficient of DLC films was lower than NDLC.

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	-5-
กิตติกรรมประกาศ	-7-
สารบัญ	-8-
รายการตาราง	-12-
รายการรูป	-14-
บทที่	
1.บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของการวิจัย	1
1.2 ทฤษฎีและหลักการ	2
1.2.1 คาร์บอน (Carbon,C)	2
1.2.1.1 เพชร (Diamond)	2
1.2.1.2 แกรไฟต์ (Graphite)	3
1.2.1.3 ฟูลเลอร์รีน (Fullerene)	4
1.2.1.4 ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon Nanotubes)	5
1.2.1.5 นาโนโฟม (Nanofoam)	5
1.2.1.6 คาร์บอนคล้ายเพชร (Diamond-like carbon, DLC)	7
1.2.2. พลาสมา	10
1.2.2.1 ความหมายของพลาสมา	10
1.2.2.2 กระบวนการเกิดพลาสมา	11
1.2.3 กระบวนการตกสะสมไอเคมี (Chemical Vapor Deposition, CVD)	12
1.2.3.1 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาตกสะสมไอเคมี	13
1.2.3.2 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาตกสะสมไอทางเคมีเสริมพลาสมา	14
1.2.4 เหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อนเกรด AISI H13	17
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	18

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
1.4 ขอบเขตของโครงการวิจัย	26
1.5 วัตถุประสงค์ของโครงการ	27
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	27
1.7 สถานที่ทำการวิจัย	27
2. วิธีการดำเนินงานวิจัย	28
2.1 วัสดุและอุปกรณ์การทดลอง	28
2.2 การดำเนินการทดลอง	37
2.2.1 การสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร	37
2.2.1.1 กิจกรรมที่ 1 : การเตรียมชิ้นงานตัวอย่าง	37
2.2.1.2 กิจกรรมที่ 2 : ศึกษาสัดส่วนที่เหมาะสมของของแก๊สมีเทนต่อ การเกิดฟิล์ม DLC	37
2.2.1.3 กิจกรรมที่ 3 : ศึกษากำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่เหมาะสมใน การเกิด DLC ที่อุณหภูมิ 25°C	38
2.2.1.4 กิจกรรมที่ 4 : ศึกษากำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่เหมาะสมใน การเกิด DLC ที่อุณหภูมิ 300°C	38
2.2.1.5 กิจกรรมที่ 5 : ศึกษาสัดส่วนของแก๊สไนโตรเจนที่เหมาะสมที่ กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	39
2.2.1.6 กิจกรรมที่ 6 : ศึกษาสัดส่วนของแก๊สไนโตรเจนที่เหมาะสมที่ กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์	39
2.2.1.7 กิจกรรมที่ 7 : ศึกษาผลของกำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่มีต่อ สมบัติฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร	40
2.2.2 การทดสอบความแข็งของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร	41
2.2.3 การทดสอบความแข็งแรงในการยึดเกาะของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร	43
2.2.4 การทดสอบความเสียดทานของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร	45

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.2.5 การทดสอบความต้านทานความร้อนของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร	45
3. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	46
3.1 การศึกษาตัวแปรในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยวิธีดิสเคสม ไอเคมีเสริมพลาสมา	46
3.1.1 ศึกษาสัดส่วนที่เหมาะสมของแก๊สมีเทนต่อการเกิดฟิล์ม DLC	46
3.1.1.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี	46
3.1.1.2. ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี	47
3.1.1.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปก โทรสโกปี (XPS)	53
3.1.1.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM)	55
3.1.2 ศึกษากำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่เหมาะสมในการเกิด DLC ที่ อุณหภูมิ 25°C และ 300°C	56
3.1.2.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี	56
3.1.2.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี	59
3.1.2.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM)	65
3.1.3. สรุปผลการศึกษาตัวแปรเบื้องต้นในการสังเคราะห์สารเคลือบฟิล์ม คาร์บอนคล้ายเพชร	66
3.2 การศึกษาการอิทธิพลของธาตุไนโตรเจนที่มีผลต่อการสังเคราะห์ฟิล์ม คาร์บอนคล้ายเพชร	67
3.2.1 ศึกษาสัดส่วนของแก๊สไนโตรเจนที่เหมาะสม ที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	67
3.2.1.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี	67
3.2.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี	68

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.1.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (XPS)	75
3.2.2 ศึกษาสัดส่วนของแก๊สในโตรเจนที่เหมาะสมที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์	77
3.2.2.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี	77
3.2.2.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี	78
3.2.2.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (XPS)	85
3.2.2.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM)	86
3.2.3 สรุปผลการศึกษาการอิทธิพลของธาตุไนโตรเจนที่มีผลต่อการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร	88
3.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติเชิงกลของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร	90
3.3.1 ผลการวิเคราะห์ความแข็ง	90
3.3.2 ผลการวิเคราะห์แรงยึดเกาะ	91
3.3.3 ผลการวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทาน	93
3.3.4 ผลการวิเคราะห์ความต้านทานต่อความร้อน	96
4. บทสรุปและข้อเสนอแนะ	98
4.1 สรุปผล	98
4.2 ข้อเสนอแนะ	98
บรรณานุกรม	99
ภาคผนวก	103
ประวัติผู้เขียน	110

รายการตาราง

ตารางที่		หน้า
1.1	เปรียบเทียบสมบัติของโครงสร้างอสัณฐาน (amorphous carbons) กับ (diamond), graphite, C60 และ Polyethylene (Robertson, 2002)	9
1.2	องค์ประกอบของธาตุของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อนเกรด AISI H13 (J.R. Davis, 1996)	17
1.3	สมบัติทางกายภาพของเหล็กกล้าเครื่องมือ AISI H13 (Thai-German special steel canter, 2010)	17
1.4	สมบัติทางกลของเหล็กกล้าเครื่องมือ AISI H13 (Thai-German special steel canter, 2010)	18
2.1	วัสดุ อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	28
2.2	พารามิเตอร์ที่ศึกษาอัตราการไหลของ CH_4	37
2.3	พารามิเตอร์ที่ศึกษากำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่อุณหภูมิห้อง	38
2.4	พารามิเตอร์ที่ศึกษากำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่อุณหภูมิ 300°C	38
2.5	พารามิเตอร์ที่ศึกษาอัตราการไหลของ N_2 ที่กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	39
2.6	พารามิเตอร์ที่ศึกษาอัตราการไหลของ N_2 ที่กำลังคลื่นของความถี่วิทยุ 200 วัตต์	40
2.7	พารามิเตอร์ที่ศึกษาฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ได้ไปไนโตรเจน โดยปรับเปลี่ยนกำลังคลื่นของความถี่วิทยุ	40
3.1	ตำแหน่ง Peak D, Peak G และ Intensity ratio (I_D/I_G) ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ CH_4 ต่างกัน และที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	51
3.2	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS	53

รายการตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
3.3	ตำแหน่ง Peak D, Peak G และ Intensity ratio (I_D/I_G) ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุต่างกันที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm	63
3.4	ตำแหน่ง Peak D, Peak G และ Intensity ratio (I_D/I_G) ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 แตกต่างกันที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	73
3.5	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS	75
3.6	ตำแหน่ง Peak D, Peak G, I_D , I_G และ Intensity ratio (I_D/I_G) ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 แตกต่างกันที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 และที่อุณหภูมิวัสดุฐาน $300^\circ C$	83
3.7	ค่าความแข็งของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 แตกต่างกัน และควบคุมอัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ อุณหภูมิวัสดุฐาน $300^\circ C$	90
3.8	ค่าแรงที่ใช้ในการทดสอบความแข็งแรงในการยึดเกาะของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 แตกต่างกัน และควบคุมอัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ อุณหภูมิวัสดุฐาน $300^\circ C$	93
3.9	สัมประสิทธิ์ความของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 แตกต่างกัน และควบคุมอัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์	94

รายการรูป

รูปที่		หน้า
1.1	โครงสร้างของเพชร	3
1.2	โครงสร้างของแกรไฟต์	4
1.3	โครงสร้างของฟูลเลอร์รีน	5
1.4	โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน	5
1.5	คาร์บอนนาโนทิว	6
1.6	เปรียบเทียบโครงสร้างของแกรไฟต์ เพชร และคาร์บอนคล้ายเพชร	7
1.7	เฟสไดอะแกรมของคาร์บอน	9
1.8	แสดงปฏิกิริยาการตกสะสมไอเคมี	14
1.9	แสดงภายในเตาปฏิกิริยาการตกสะสมไอเคมีเสริมพลาสมา	15
1.10	ความเสียหายที่เกิดขึ้นในแม่พิมพ์เนื่องจากความร้อน	19
1.11	กระบวนการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยวิธีชีวิตต่างชนิดกัน	21
1.12	หลักการทำงานของเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี	22
1.13	หลักการทำงานของเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี	24
2.1	วัสดุฐานที่ใช้ในการทดลอง	30
2.2	อุปกรณ์ที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรในส่วนระบบ สูญญากาศ(a) Rotary pump (b) Air cooling unit (c) Turbomolecular pump (d) Turbodrives (e) PeeningGauge (f) Pirani Gauge (g) Pressure display unit	31
2.3	เครื่องกำเนิดคลื่นความถี่วิทยุ RF Generator CITO 1310	32
2.4	ระบบควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส (a) Mass flow controller (b) 4-Channel readout	32
2.5	ระบบควบคุมอุณหภูมิวัสดุฐาน (Heater controller)	32
2.6	อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทำความสะอาดวัสดุฐาน (a) อะซิโตน (Acetone) (b) เครื่องล้างอัลตราโซนิค (Ultrasonic Cleaner)	33

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
2.7	แก๊สที่ใช้ในระบบการเคลือบฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร	33
2.8	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)	34
2.9	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์รามานสเปกโตรสโกปี	34
2.10	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์เอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี	34
2.11	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	35
2.12	Thermal gravimetric Analyzer (TGA)	35
2.13	Nano-indentator	35
2.14	Tribometer (Scratch test)	36
2.15	Tribometer (Ball on disc)	36
2.16	ลักษณะกราฟทดสอบความแข็ง	41
2.17	เครื่องทดสอบความสามารถในการขีดเกาะ	43
2.18	ลักษณะความเสียหายที่เกิดบนผิวเคลือบ	44
3.1	ผลการวิเคราะห์ FTIR ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรอัตราการไหลของ CH ₄ แตกต่างกัน ภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิมาตรฐาน 300°C และกำลังของ คลื่นความถี่ 100 วัตต์	48
3.2	รามานสเปกโตรสโกปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ CH ₄ แตกต่างกันภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิมาตรฐาน 300°C และกำลังของ คลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	48
3.3	รามานสเปกโตรสโกปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ CH ₄ ที่ 5 sccm ที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	49
3.4	รามานสเปกโตรสโกปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ CH ₄ ที่ 10 sccm ที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	49

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.5	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ CH ₄ ที่ 15 sccm ที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	50
3.6	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ CH ₄ ที่ 20 sccm ที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	50
3.7	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ CH ₄ ที่ 50 sccm ที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	51
3.8	ความสัมพันธ์ระหว่าง ตำแหน่งของ D Peak และ G Peak กับอัตราการไหลของ CH ₄ ที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	52
3.9	อัตราส่วน Intensity ratio (I _D /I _G) กับอัตราการไหลของ CH ₄ ที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	52
3.10	ผลการวิเคราะห์ XPS ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ อัตราการไหลของ CH ₄ ที่ 5 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุที่ 100 วัตต์ และ อุณหภูมิ วัสดุฐาน 300°C	54
3.11	ผลการวิเคราะห์ XPS ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ อัตราการไหลของ CH ₄ ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุที่ 100 วัตต์ และ อุณหภูมิ วัสดุฐาน 300°C	54
3.12	รูปที่ 3.12 ความหนาของฟิล์ม DLC ที่อัตราการไหลของ CH ₄ ที่ a.) 5 sccm b.) 10 sccm c.) 15 sccm d.) 20 sccm และ e.) 50 sccm	55
3.13	ผลการวิเคราะห์ FTIR ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังของคลื่นความถี่แตกต่างกันภายใต้เงื่อนไขอัตราการไหลของ CH ₄ 15 sccm อุณหภูมิวัสดุฐานที่ 25 °C	56
3.14	ผลการวิเคราะห์ FTIR ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังของคลื่นความถี่แตกต่างกันภายใต้เงื่อนไขอัตราการไหลของ CH ₄ 15 sccm อุณหภูมิวัสดุฐานที่ 300°C	57

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.15	กราฟแสดงผลการวิเคราะห์รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุแตกต่างกัน และอัตราการไหลของ CH_4 15 sccm และอุณหภูมิวัสดุฐาน 300°C	59
3.16	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 50 วัตต์ อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm และอุณหภูมิวัสดุฐาน 300°C	59
3.17	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 75 วัตต์ อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm และอุณหภูมิวัสดุฐาน 300°C	60
3.18	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์ อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm และอุณหภูมิวัสดุฐาน 300°C	60
3.19	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 125 วัตต์ อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm และอุณหภูมิวัสดุฐาน 300°C	61
3.20	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 150 วัตต์ อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm และอุณหภูมิวัสดุฐาน 300°C	61
3.21	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 175 วัตต์ อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm และอุณหภูมิวัสดุฐาน 300°C	62
3.22	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm และอุณหภูมิวัสดุฐาน 300°C	62

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.23	ความสัมพันธ์ระหว่าง ตำแหน่งของ D Peak และ G Peak กับกำลังคลื่นความถี่วิทยุ ที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm และอุณหภูมิวัสดุฐาน 300°C	63
3.24	อัตราส่วน Intensity ratio (I_D/I_G) กับกำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 ที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm และอุณหภูมิวัสดุฐาน 300°C	64
3.25	ความหนาของฟิล์ม DLC ที่อัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm อุณหภูมิ 300°C และกำลังคลื่นความถี่วิทยุ a.) 50 W, b.) 75 W, c.) 125 W, d.) 150 W, e.) 175 W และ f.) 200 W	65
3.26	ผลการวิเคราะห์ FTIR ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 แตกต่างกัน ภายใต้เงื่อนไขของอัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์ อุณหภูมิวัสดุฐานที่ 300°C	67
3.27	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่แตกต่างกัน และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	68
3.28	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 0 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	69
3.29	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 5 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	69
3.30	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 7 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	70

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.31	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N ₂ ที่ 10 sccm และที่อัตราการไหลของ CH ₄ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	70
3.32	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N ₂ ที่ 12 sccm และที่อัตราการไหลของ CH ₄ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	71
3.33	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N ₂ ที่ 15 sccm และที่อัตราการไหลของ CH ₄ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	71
3.34	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N ₂ ที่ 20 sccm และที่อัตราการไหลของ CH ₄ ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	72
3.35	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N ₂ ที่ 25 sccm และที่อัตราการไหลของ CH ₄ ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	72
3.36	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N ₂ ที่ 50 sccm และที่อัตราการไหลของ CH ₄ ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	73
3.37	ความสัมพันธ์ระหว่าง ตำแหน่งของ D Peak และ G Peak กับอัตราการไหลของ N ₂ ที่ต่างกัน และที่อัตราการไหลของ CH ₄ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	74
3.38	อัตราส่วน Intensity ratio (I _D /I _G) กับอัตราการไหลของ N ₂ ที่ต่างกัน และที่อัตราการไหลของ CH ₄ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์	74

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.39	ผลการวิเคราะห์ XPS ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ อัตราการไหลของ CH ₄ ที่ 15 sccm N ₂ ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุที่ 100 วัตต์ และ อุณหภูมิวัสดุฐาน 300°C	76
3.40	ผลการวิเคราะห์ FTIR ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรอัตราการไหลของ N ₂ แตกต่างกัน ภายใต้เงื่อนไขของอัตราการไหลของ CH ₄ 15 sccm กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ อุณหภูมิวัสดุฐานที่ 300°C	77
3.41	รามานสเปกโทรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N ₂ ที่แตกต่างกัน และที่อัตราการไหลของ CH ₄ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์	78
3.42	รามานสเปกโทรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N ₂ ที่ 0 sccm และที่อัตราการไหลของ CH ₄ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์	79
3.43	รามานสเปกโทรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N ₂ ที่ 5 sccm และที่อัตราการไหลของ CH ₄ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์	79
3.44	รามานสเปกโทรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N ₂ ที่ 7 sccm และที่อัตราการไหลของ CH ₄ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์	80
3.45	รามานสเปกโทรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N ₂ ที่ 10 sccm และที่อัตราการไหลของ CH ₄ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์	80
3.46	รามานสเปกโทรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N ₂ ที่ 12 sccm และที่อัตราการไหลของ CH ₄ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์	81

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.47	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 15 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์	81
3.48	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 20 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์	82
3.49	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 25 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์	82
3.50	รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 50 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์	83
3.51	ความสัมพันธ์ระหว่าง ตำแหน่งของ D Peak และ G Peak กับอัตราการไหลของ N_2 ที่ต่างกัน และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์	84
3.52	อัตราส่วน Intensity ratio (I_D/I_G) กับอัตราการไหลของ N_2 ที่ต่างกัน และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์	84
3.53	ผลการวิเคราะห์ XPS ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ อัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm N_2 ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุที่ 200 วัตต์ และ อุณหภูมิมาตรฐาน 300°C	86
3.54	ความหนาของฟิล์ม DLC ที่อัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm อุณหภูมิ 300°C กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ และอัตราการไหลของ N_2 ที่ a.) 5 sccm, b.) 10 sccm, c.) 15 sccm, d.) 20 sccm, e.) 25 sccm และ f.) 50 sccm	87

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.55	ความแข็งของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่แตกต่างกัน ที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ อุณหภูมิวัสดุฐาน $300^\circ C$	91
3.56	ความแข็งแรงของการยึดเกาะของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ควบคุมอัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ อุณหภูมิวัสดุฐาน $300^\circ C$ โดยอัตราการไหลของ N_2 ที่แตกต่างกัน (A) 0 sccm (B) 5 sccm (C) 10 sccm (D) 15 sccm (E) 20 sccm (F) 25 sccm และ (G) 50 sccm	92
3.57	กราฟแสดงผลการวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ต่างกัน อัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์	94
3.58	ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ต่างกัน อัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์	95
3.59	ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร ที่อัตราการไหลของ N_2 และ CH_4 ที่ 15 sccm และกำลังคลื่นความถี่วิทยุ ต่างกัน	95
3.60	ความต้านทานความร้อนของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังอัตราการไหลของ N_2 ต่างกัน และควบคุมอัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ อุณหภูมิวัสดุฐาน $300^\circ C$	97

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของการวิจัย

อลูมิเนียมเป็นวัสดุหลักที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนต่าง ๆ เนื่องจากคุณสมบัติที่เด่นชัดคือ น้ำหนักเบา มีความแข็งแรง ไม่เป็นสนิม และสามารถขึ้นรูปชิ้นงานที่มีรูปร่างซับซ้อนได้ เช่น ชิ้นส่วนรถยนต์และกระทะล้อรถยนต์ และนิยมใช้กระบวนการขึ้นรูปด้วยวิธีหล่อฉีดขึ้นรูป (Aluminium Die Casting) ซึ่งวิธีนี้มีข้อดี คือสามารถลดต้นทุนการผลิตในระยะยาวได้ และการหล่อโดยวิธีหล่อฉีดนี้จะทำให้ได้รูปร่างของชิ้นงานที่ต้องการนั้นมีขนาดใกล้เคียงกับขนาดที่ต้องการจริง ทำให้ไม่ต้องทำการตกแต่งชิ้นงานมาก

อัตราการผลิตในการหล่อฉีดนี้จะมีอัตราการผลิตสูง อาจถึงหลายพันชิ้นต่อวัน แม้ว่าตัวแม่พิมพ์จะทำจากโลหะที่มีความแข็งแรงความต้านทานการสึกหรอที่สูง เช่น เหล็กกล้าเครื่องมือ (Tool Steel) เช่นเกรด H13 เมื่อใช้งานเป็นระยะเวลาอันยาวนานแม่พิมพ์เกิดความเสียหายอันเนื่องมาจากบริเวณที่สัมผัสกับน้ำโลหะจะเกิดรอยแตกร้าวที่เกิดจากความล้าเนื่องจากการเปลี่ยนอุณหภูมิ (thermal fatigue) และการสึกกร่อนเนื่องจากการกัดเซาะ (erosion corrosion) ด้วยน้ำโลหะหลอมเหลว และการที่โลหะหลอมเหลวแข็งตัวและเกาะติดแม่พิมพ์ (soldering) เนื่องจากการแพร่ของอะตอม อลูมิเนียมกับอะตอมของผิวแม่พิมพ์ที่เกิดขึ้นระหว่างการฉีดน้ำโลหะเข้าสู่แม่พิมพ์ หรือเกิดจากกรูพรุนหรือความขรุขระของผิวแม่พิมพ์ทำให้การแกะชิ้นงานออกจากแม่พิมพ์เป็นไปได้ยากและอาจทำให้เกิดความเสียหายให้แก่แม่พิมพ์ได้

การขึ้นรูปโลหะด้วยวิธีการหล่อแบบฉีดมีค่าใช้จ่ายจะค่อนข้างสูง โดยเฉพาะราคาแม่พิมพ์ (อาจสูงถึง 100,000 US\$) ที่ใช้ในการขึ้นรูปนั้นคิดเป็น 20% ของค่าใช้จ่ายในการผลิตทั้งหมด หากแม่พิมพ์เกิดความเสียหายจะทำให้อัตราการผลิตลดลง และหากต้องซื้อแม่พิมพ์ใหม่ก็เป็นค่าใช้จ่ายที่สูงมากพอสมควร โดยเราสามารถยืดอายุการใช้งานให้แม่พิมพ์สามารถทำงานได้นานขึ้นก่อนที่จะหมดอายุการใช้งานจะสามารถลดต้นทุนการผลิตได้อย่างมาก ในการยืดอายุของแม่พิมพ์สามารถทำได้โดยการปรับปรุงผิวหน้าของแม่พิมพ์ที่สัมผัสกับน้ำโลหะ เพื่อให้ทนต่อความเสียหายที่จะเกิดขึ้นดังกล่าวข้างต้น

ในการปรับปรุงคุณสมบัติพื้นผิวสามารถทำได้โดยการเคลือบผิว (coating) การเคลือบผิวด้วยสารเคลือบบางๆ 2-3 ไมโครเมตร จะทำให้แม่พิมพ์ทนต่อการสึกหรอเหมือนการชุบผิวแข็ง (case hardening) และยังสามารถเลือกสารเคลือบที่ให้คุณสมบัติต่างกันได้อีกด้วย เช่นทนต่อการกัดกร่อน และการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง และลดการติดแม่พิมพ์ของชิ้นงานหล่อในเวลาเดียวกันได้อีกด้วย โดยเทคนิคที่ใช้ในการเคลือบนั้นได้แก่ กระบวนการตกสะสมไอทางกายภาพ (PVD : physical vapor deposition) กระบวนการตกสะสมไอทางเคมี (CVD : chemical vapor deposition) ซึ่งกระบวนการตกสะสมไอทางเคมี นั้นจะให้ฟิล์มที่เคลือบมีความสม่ำเสมอกว่า แต่การยึดเกาะของสารเคลือบไม่ดีเท่าที่ควรและมักจะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงเท่านั้นซึ่งจะส่งผลต่อโครงสร้างของแม่พิมพ์ จึงได้มีการพัฒนากระบวนการตกสะสมไอทางเคมี ให้สามารถสร้างฟิล์มได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าวิธีทั่วไป โดยอาศัยพลาสมา (plasma) ซึ่งวิธีนี้สามารถสังเคราะห์ฟิล์มได้ที่อุณหภูมิต่ำไม่เกิน 500°C เรียกว่า กระบวนการตกสะสมไอทางเคมีเสริมด้วยพลาสมา (PE-CVD : plasma enhanced CVD) ซึ่งวิธีนี้จะสามารถเคลือบฟิล์มบางเพื่อช่วยยืดอายุการใช้งานของแม่พิมพ์ และจะเพิ่มความแข็งแรงในการยึดเกาะของสารเคลือบกับชิ้นงานได้

1.2 ทฤษฎีและหลักการ

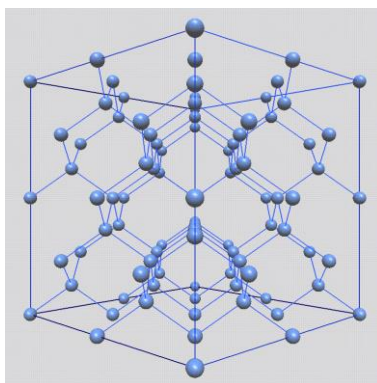
1.2.1 คาร์บอน (Carbon, C)

คาร์บอน เป็นธาตุเคมีในตารางธาตุที่มีสัญลักษณ์ C และมีเลขอะตอม 6 เป็นธาตุโลหะที่มีอยู่มาก มีวาเลนซ์ 4 และมีหลายอัลโลโทรป (allotrope) เป็นผลึกที่อนุภาคอะตอมยึดเกาะกันด้วยพันธะโควาเลนต์ตลอดทั้งก้อนผลึก ลักษณะของการจัดเรียงอนุภาคจะเป็นโครงข่าย (Network) เรียงซ้ำๆกันไปเช่น ผลึกคาร์บอนและซิลิกา เป็นต้น (A.A.R. Wood, 1991) ผลึกคาร์บอนที่ค้นพบแล้วในปัจจุบันมี 6 แบบ คือ

1.2.1.1 เพชร (Diamond)

อะตอมคาร์บอนหนึ่งในผลึกเพชร ใช้ sp^3 -hybrid orbital ทั้ง 4 ร่วมกับ อะตอมคาร์บอนอื่นๆอีก 4 อะตอมในลักษณะรูปทรง 4 หน้า ดังรูป 1.1 เพชรจึงมีเซลล์หน่วย (unit cell) เป็นแบบลูกบาศก์ มีศูนย์กลางที่ผิวหน้า (Faced center cubic) ซึ่งอะตอมคาร์บอนจึงจับกันด้วยพันธะโควา

เลนซ์แบบข่างาน 3 มิติ ตลอดทั้งก้อนผลึก ทำให้ผลึกเพชรมีความแข็งแรงมาก จุดหลอมเหลวสูง (มากกว่า 3550°C) วาเลนซ์อิเล็กตรอนทั้งหมดของคาร์บอน ถูกใช้ไปในการเกิดพันธะ จึงไม่มีอิเล็กตรอนอิสระจึงทำให้เพชรไม่นำไฟฟ้า (C.E. Nebel, 2014)



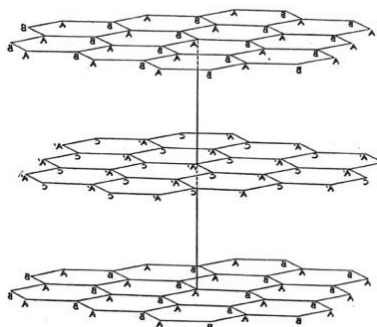
รูปที่ 1.1 โครงสร้างของเพชร

(ที่มา : [www. http://phycomp.technion.ac.il/~nika/diamond_structure.html](http://www.phycomp.technion.ac.il/~nika/diamond_structure.html),

สืบค้นเมื่อ 24 เมษายน 2557)

1.2.1.2 แกรไฟต์ (Graphite)

แกรไฟต์เกิดจากอะตอมของคาร์บอนจับกันเป็นโครงข่าย 2 มิติ รูประนาบหกเหลี่ยมเรียงซ้ำกันไปเป็นชั้น ดังรูปที่ 1.2 โดยที่คาร์บอนแต่ละอะตอมยังเหลืออิเล็กตรอนเวเลนซ์ในชั้น p-Orbital ที่ไม่มีส่วนร่วมในการเกิดพันธะอีกหนึ่งอะตอมเป็นหมอกอิเล็กตรอนที่ไม่ประจำที่อยู่ระหว่างระนาบ และ ในแนวตั้งฉากกับระนาบอะตอมคาร์บอน ทำให้แรงดึงดูดระหว่างระนาบน้อยกว่าแรงดึงดูดภายในระนาบอย่างมากแกรไฟต์จึงเลื่อนไหลในแนวระนาบอะตอมได้ง่ายกว่าการเลื่อนไหลในแนวตั้งฉาก จึงใช้แกรไฟต์ทำเป็นตัวหล่อลื่น เนื่องจากหมอกอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ไปได้ในแนวกับระนาบอะตอมคาร์บอนแกรไฟต์จึงเป็นตัวนำไฟฟ้าโดยทิศทางกรไหลของกระแสไฟฟ้าจะขนานกับระนาบอะตอมของคาร์บอน สมบัติเฉพาะของคาร์บอนแกรไฟต์อีกอย่างหนึ่งคือ มีจุดหลอมเหลว 3700°C และเนื่องจากแกรไฟต์มีอัตราการขยายตัวต่ำจึงทนต่อการเปลี่ยนแปลงแบบฉับพลันได้ (A.A.R., 1991)

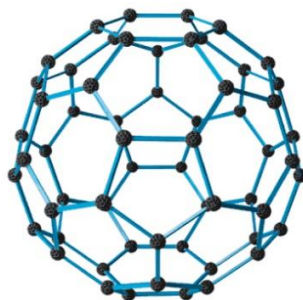


รูปที่ 1.2 โครงสร้างของแกรไฟต์

(ที่มา : <http://iopscience.iop.org/0034-4885/75/6/062501/article>, สืบค้นเมื่อ 24 เมษายน 2557)

1.2.1.3 ฟูลเลอร์รีน (Fullerene)

ฟูลเลอร์รีนเป็นผลึกคาร์บอนที่มีเสถียรภาพน้อยที่สุด มีอะตอมคาร์บอนเป็นจำนวนคู่ตั้งแต่ 32 อะตอมขึ้นไป รวมกันเป็นผลึกรูปทรงคล้ายลูกฟุตบอล ดังรูป 1.3 เกิดในรูปไอของคาร์บอนและต้องใช้อุณหภูมิสูงมาก H. W. Kroto และคณะ (1992) มหาวิทยาลัยซัสเซ็กซ์ ประเทศอังกฤษ ได้ทำการสังเคราะห์ผลึกชนิดนี้ขึ้น โดยการฉายเลเซอร์ผ่านไอคาร์บอนได้ผลึกฟูลเลอร์รีนที่ประกอบด้วยคาร์บอน 60 อะตอม (C_{60}) เรียกว่า Buckminsterfullerene เพื่อให้เกียรติแก่ Buckminster Fuller สถาปนิกผู้คิดค้นโครงสร้างรูปดังกล่าว นอกจากนี้ยังมีการสังเคราะห์ผลึกชนิดนี้เป็น C_{70} ได้เช่นกัน จากการศึกษาสมบัติการละลายของฟูลเลอร์รีนพบว่า ฟูลเลอร์รีนที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนน้อย (C_{60} - C_{70}) ละลายได้ดีในเบนซีนและเฮกเซน พวก C_{100} - C_{250} ละลายได้ในตัวทำละลายที่มีจุดเดือดสูง และฟูลเลอร์รีนที่เป็น C_{60} สามารถให้และรับอิเล็กตรอนจากออร์บิทัลเชิงโมเลกุลชนิดไพ (π -molecular orbitals) ได้ง่าย การค้นพบฟูลเลอร์รีนเป็นความก้าวหน้าครั้งสำคัญทางเคมี ปัจจุบันได้นำเอาผลึกชนิดนี้มาใช้ประโยชน์มากมาย โดยเฉพาะในเครื่องมืออิเล็กทรอนิกส์ เช่น ใช้ทำเป็นตัวนำยิ่งยวดและแบตเตอรี่

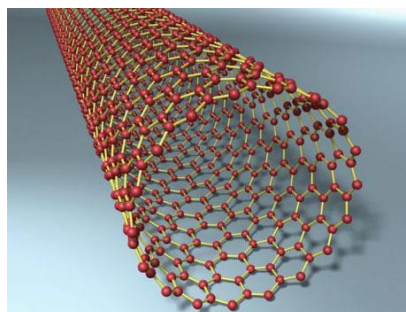


รูปที่ 1.3 โครงสร้างของฟูลเลอร์รีน

(ที่มา : [www. http://bfi-internal.org/dsnews/v9_no7.html](http://www.bfi-internal.org/dsnews/v9_no7.html), สืบค้นเมื่อ 24 เมษายน 2557)

1.2.1.4. ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon Nanotubes)

ท่อนาโนคาร์บอนเป็นอีกรูปใหม่ของคาร์บอน เป็นโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นแผ่นม้วนตัวเป็นท่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยมาก จนทำให้ดูเหมือนเป็นเส้นยาวหนึ่งมิติ และเรียกว่า ท่อนาโนคาร์บอน (M. Inagaki, 2014) ซึ่งเป็นโครงสร้างของคาร์บอนแบบใหม่ที่เพิ่งค้นพบ



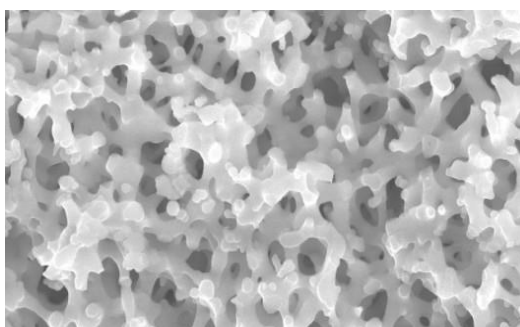
รูปที่ 1.4 โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน

(ที่มา : <http://www.extremetech.com/extreme/167421-scientists-build-the-first-carbon-nanotube-computer-change-computing-world-forever>, สืบค้นเมื่อ 24 เมษายน 2557)

1.2.1.5. คาร์บอนนาโนโฟม (Nanofoam)

เมื่อไม่นานมานี้มีการค้นพบโครงสร้างคาร์บอนรูปใหม่ มีลักษณะเป็นท่อขนาดเล็กเชื่อมต่อกันเป็นโครงร่างตาข่าย ดังรูป 1.5 ค้นพบโดย John Giapintzakis (J.G.F. Gerald, 2004) นักวิจัยจากมูลนิธิเพื่อการวิจัยและเทคโนโลยี (Foundation for Research and Technology) ที่เมือง

เฮลลาส (Hellas) บนเกาะครีต (Crete) คาร์บอนรูปใหม่ที่เรียกว่า “นาโนโฟม (Nanofoam)” นี้มีลักษณะเหมือนแผ่นบางๆ หากมองผ่านกล้องจุลทรรศน์ทางแสง (Optical microscope) จะดูเหมือนฟองน้ำนาโนโฟมที่มีโครงสร้างไม่เหมือนกับคาร์บอนทั้ง 4 แบบที่รู้จักกันมา มีความเป็นแม่เหล็กในช่วงไม่กี่ชั่วโมงแรกที่มันก่อรูปขึ้นมาซึ่งโดยปกติคาร์บอนไม่ใช่สารแม่เหล็ก นาโนโฟมมีความเป็นแม่เหล็กเพียงพอที่จะติดกับตู้เย็นได้ หลังจากนั้นความเป็นแม่เหล็กจะลดลงและหายไป นักวิจัยที่มหาวิทยาลัยแห่งชาติออสเตรเลีย (Australian National University) ได้ผลิตวัสดุนาโนโฟมในขณะพยายามที่จะสร้างท่อนาโน (Nanotubes) โดยการใช้เลเซอร์กำลังสูงทำให้ชิ้นส่วนแกรไฟต์กลายเป็นไอที่อุณหภูมิ 9982.2°C แต่คาร์บอนที่ถูกปล่อยออกมานั้นกลับเชื่อมรวมกันเป็นนาโนโฟม และนาโนโฟม 3.78 ลิตร มีน้ำหนักประมาณ 7 กรัม มันจึงเป็นหนึ่งในหลายวัสดุที่เบาที่สุดเท่าที่เรารู้จักกัน Giapintzakis กล่าวถึงสมบัติทางแม่เหล็กของนาโนโฟม ที่อาจมีประโยชน์ทางการแพทย์ เมื่อละลายลงในของเหลวและฉีดเข้าสู่กระแสเลือด นาโนโฟมสามารถสร้างภาพให้เห็นในเครื่องสร้างภาพที่ใช้ในการตรวจวินิจฉัยโรค โดยอาศัยคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กของไฮโดรเจนอะตอมภายในร่างกายภายใต้สนามแม่เหล็กไฟฟ้า (Magnetic resonance imaging machine, MRI) นอกจากนี้นาโนโฟมยังสามารถดูดซับพลังงานจากคลื่นวิทยุได้ โดย Giapintzakis คาดว่าหากนำนาโนโฟมฉีดเข้าไปในเนื้องอก คลื่นวิทยุจะสามารถให้ความร้อนกับนาโนโฟมเพื่อทำลายเซลล์เนื้องอก ในขณะที่เนื้อเยื่อบริเวณรอบๆ จะไม่ถูกทำลายไปด้วย

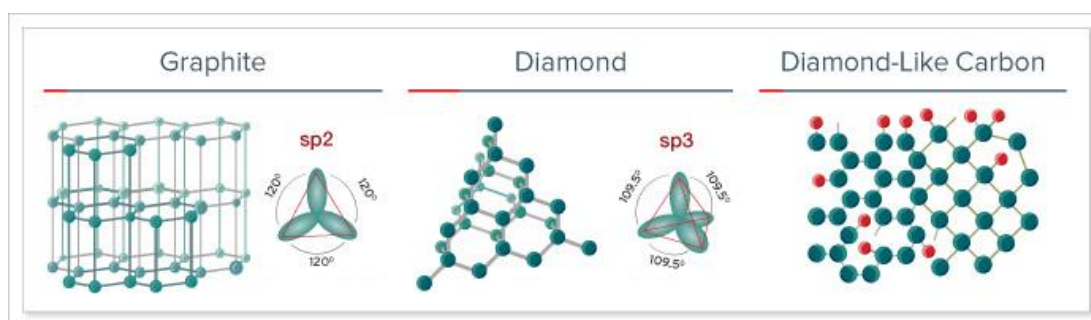


รูปที่ 1.5 นาโนโฟม

(ที่มา : <http://www.gizmag.com/nanofoam-body-armor/26819>, สืบค้นเมื่อ 24 เมษายน 2557)

1.2.1.6. คาร์บอนคล้ายเพชร (Diamond-like carbon, DLC)

โดยทั่วไปแล้วเราจะรู้จักคาร์บอน (C) ในรูปของแกรไฟต์และเพชรซึ่งภายในโครงสร้างจะมีองค์ประกอบเฉพาะคาร์บอนเท่านั้น ยังมีรูปแบบของคาร์บอนอีกรูปแบบหนึ่งที่รู้จักกันมานาน นั่นก็คือโครงสร้างของคาร์บอนที่อยู่ในรูปแบบที่เป็น คาร์บอนอสัณฐาน โดยเรียกว่า คาร์บอนคล้ายเพชร (Diamond-like carbon, DLC) (รูปที่ 1.6) ซึ่งจะมีโครงสร้างแตกต่างจากแกรไฟต์ที่จะมีโครงสร้างที่เหมือนกันในระนาบเดียวกันในระบบ 2 มิติ และเพชรที่มีโครงสร้างที่เหมือนกันในระบบ 3 มิติ โดยที่คาร์บอนคล้ายเพชรมีโครงสร้างที่ผสมผสานกันระหว่าง คาร์บอนที่เป็นแกรไฟต์ (sp^2) และคาร์บอนที่เป็นเพชร (sp^3) แต่แกรไฟต์และเพชรมีเฉพาะคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ ในขณะที่คาร์บอนคล้ายเพชรจะมีอะตอมของไฮโดรเจนรวมอยู่ด้วย ซึ่งโครงสร้างที่เป็น sp^2 ของคาร์บอนคล้ายเพชร จะทำหน้าที่ควบคุมสมบัติด้านอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic properties) และโครงสร้างที่เป็น sp^3 จะทำหน้าที่ควบคุมสมบัติด้านเชิงกล (Mechanical properties) โดยพันธะของโครงสร้าง sp^3 จะส่งผลให้คาร์บอนคล้ายเพชรมีสมบัติ ความแข็ง (Hardness) ความเสียดทานต่ำ (Low friction) โปร่งใส (Optical transparency) และไม่ทำปฏิกิริยากับสารเคมี (Chemical inertness) สมบัติเหล่านี้ก็ยังไม่สามารถเทียบเท่าเพชร โดยฟิล์มเพชร (Diamond films) สามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิ 700-900 °C แต่ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรจะสามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำ บนแผ่นรองรับที่เป็นเหล็กหรือพลาสติกได้และพื้นผิวที่ได้ยังมีความเรียบสูง (Superior smoothness) อีกด้วย



รูปที่ 1.6 เปรียบเทียบโครงสร้างของแกรไฟต์ เพชร และ คาร์บอนคล้ายเพชร

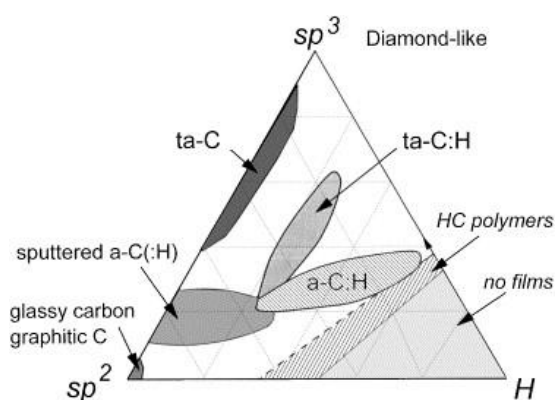
(ที่มา : <http://www.pvdadvancedtech.com/dlc>, สืบค้นเมื่อ 24 เมษายน 2557)

ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเป็นวัสดุที่ประกอบด้วยคาร์บอนและไฮโดรเจน ในสถานะกึ่งเสถียร (metastable) ของโครงสร้างอสัณฐานของคาร์บอน (amorphous carbon, a-C) ซึ่งประกอบด้วยโครงสร้างพันธะ sp^2 และ sp^3 ของอะตอมคาร์บอน (Robertson, 2002) หากแบ่งตามปริมาณธาตุและโครงสร้าง แบ่งได้ดังนี้

- i) a-C:H (amorphous hydrogenated carbon films)
 - 30-40% Hydrogen เรียก a-C:H hard (sp^3 40%)
 - 40-50% Hydrogen เรียก a-C:H soft (sp^3 60%)
- ii) คาร์บอนอสัณฐาน ที่มีปริมาณ sp^3 สูงกว่า 70%
 - 0 % Hydrogen เรียก ta-C (tetrahedral amorphous carbon)
 - 30 % Hydrogen เรียก ta-C:H (tetrahedral amorphous hydrogenate carbon)
- iii) 100 % sp^3 เรียก diamond

ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรมีโครงสร้างผสมระหว่างพันธะ sp^2 (graphitically bond) และ sp^3 (diamond-bond) ของอะตอมคาร์บอนและลักษณะความคล้ายเพชรขึ้นกับการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนของปริมาณ sp^3 ต่อ sp^2 โดยถ้ามีปริมาณ sp^3 มาก ก็จะมี ความคล้ายเพชรมากขึ้น และในแต่ละเฟสจะมีสมบัติแตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 1.1 ซึ่งเปรียบเทียบสมบัติของของคาร์บอนอสัณฐานต่าง ๆ เมื่อเทียบกับเพชร (diamond), แกรไฟต์ (graphite), ฟูลเลอรีน (C_{60}) และ พอลิเอทิลีน โดยหากคาร์บอนอสัณฐานที่สังเคราะห์ได้ มีโครงสร้างเป็น sp^3 ทั้งหมดจะได้เพชร (diamond) ซึ่งมีความหนาแน่นและความแข็งสูงที่สุดในบรรดาโครงสร้างของคาร์บอนอสัณฐานทั้งหมด แต่ถ้าหากโครงสร้างที่ได้ไม่มีโครงสร้างที่เป็น sp^3 เลยก็จะได้ graphite, C_{60} , glassy C, evaporated C, และ sputter C ในส่วนของค่าช่องว่างพลังงาน (energy gap) หากมีค่ามากแสดงว่าโครงสร้างนั้นมีความเป็นฉนวนมาก ซึ่งจากตารางที่ 1.1 จะเห็นว่าแกรไฟต์เป็นโครงสร้างแบบเดียวที่นำไฟฟ้า แต่ถ้าหากอัตราส่วนของ sp^3 อยู่ที่ 80-88 % จะได้โครงสร้างที่เรียกว่า ta-C (tetrahedral amorphous carbon) หากมีโครงสร้างของไฮโดรเจนผสมลงไป โดยอัตราส่วนของไฮโดรเจนมีต่อ sp^3 ส่งผลต่อความแข็งและความหนาแน่นของฟิล์มที่สังเคราะห์ได้ โดยหากมีปริมาณของไฮโดรเจนมากจะทำให้ฟิล์มที่ได้มีความแข็งและความหนาแน่นลดลง และจากรูปที่ 1.7 ซึ่งแสดงเฟสไดอะแกรมของคาร์บอน

หากสังเคราะห์ฟิล์มจากธาตุคาร์บอนอย่างเดียว เช่น คาโทดิกอาร์ค (cathodic arc) คือ การสร้างพลาสมาจากแท่งคาร์บอนโดยการอาร์คทำให้คาร์บอนจากสถานะของแข็งไปอยู่ในสถานะพลาสมา แล้วสร้างฟิล์มบนวัสดุที่ต้องการฟิล์มที่ได้คือฟิล์มที่อยู่บริเวณทางด้านซ้ายของเฟสไดอะแกรม จะมีเพียงโครงสร้างของ sp^2 และ sp^3 เท่านั้น โดยอัตราส่วนของ sp^2 และ sp^3 ที่แตกต่างกันก็จะทำให้ได้สมบัติของฟิล์มที่ต่างกัน ดังตารางที่ 1.1 แต่หากฟิล์มที่สังเคราะห์ได้เกิดจากพลาสมาของแก๊สไฮโดรคาร์บอน จะทำให้มีองค์ประกอบของไฮโดรเจนผสมเข้ามาทำให้ได้ฟิล์มที่เป็น ta-C:H และ a-C:H ซึ่งจะอยู่บริเวณตรงกลางของเฟสไดอะแกรม ถ้าหากมีอัตราส่วนของไฮโดรเจนประมาณ 60-70 % ก็จะเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนพอลิเมอร์ เช่น พอลิเอทิลีน แต่ถ้าหากมีอัตราส่วนของไฮโดรเจนมากกว่า 70 % ไปก็จะไม่เกิดฟิล์ม



รูปที่ 1.7 เฟสไดอะแกรมของคาร์บอน (Robertson, 2002)

ตารางที่ 1.1 เปรียบเทียบสมบัติของโครงสร้างอสัณฐาน (amorphous carbons) กับ diamond, graphite, C_{60} และ พอลิเอทิลีน (Robertson, 2002)

	sp^3 (%)	H (%)	Density ($g\ cm^{-3}$)	Band Gap (eV)	Hardness (GPa)
Diamond	100	0	3.515	55	100
Graphite	0	0	2.267	0	-
C_{60}	0	0	-	1.6	-
Glassy C	0	0	1.3-1.55	0.01	3
Evaporated C	0	0	1.9	0.4-0.7	3

ตารางที่ 1.1 (ต่อ) เปรียบเทียบสมบัติของโครงสร้างอสัณฐาน (amorphous carbons) กับ diamond, graphite, C₆₀ และ พอลิเอทิลีน (Robertson, 2002)

	sp ³ (%)	H (%)	Density (g cm ⁻³)	Band Gap (eV)	Hardness (GPa)
Sputter C	5	0	2.2	0.5	-
ta-C	80-88	0	3.1	2.5	80
a-C:H hard	40	30-40	1.6-2.2	1.1-1.7	10-20
a-C:H soft	60	40-50	1.2-1.6	1.7-4	<10
ta-C:H	70	30	2.4	2.0-2.5	50
Polyethylene	100	67	0.92	6	0.01

1.2.2 พลาสมา

1.2.2.1 ความหมายของพลาสมา (ธีรบรรณ, 2546)

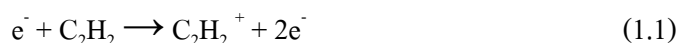
พลาสมา (Plasma) คือ สภาวะที่แก๊สเกิดการแตกตัว (ionized) ประกอบด้วย อิเล็กตรอน ไอออน และอนุภาคของแก๊ส ในสัดส่วนที่ทำให้ประจุสุทธิเป็นศูนย์ ทำให้โดยรวมแล้วพลาสมา ยังคงสภาพเป็นกลางทางไฟฟ้า คำนี้ถูกบัญญัติโดย แลงมัวร์ (Irving Langmuir) ในปี ค.ศ. 1928 ใช้เพื่อบรรยายสภาพแก๊สที่ถูกทำให้เป็นไอออนในการดิสชาร์จด้วยไฟฟ้า (F.F, 1984) ดังนั้นจึงถือได้ว่าพลาสมาเป็นสถานะที่ 4 ของสสาร เนื่องจากมีลักษณะเฉพาะที่แตกต่างไปจากสถานะอื่นอย่างชัดเจน หากพิจารณาช่วงเปลี่ยนสถานะ ของแข็ง - ของเหลว - แก๊ส (solid-liquid-gas) ถ้าเพิ่มอุณหภูมิ (คือการให้พลังงานจลน์แก่อนุภาคของแก๊ส) ให้กับแก๊สต่อไปเรื่อยๆ เช่นถึง 20,000 K จะได้พลาสมาของแก๊สนั้น (อุณหภูมิอาจต่ำกว่าก็ได้ แล้วแต่กลไกการทำให้เป็นไอออนของแก๊ส) พลาสมามีลักษณะพิเศษที่น่าสนใจ เนื่องจากแรงไฟฟ้า ถือเป็นแรงชนิดไกล (long range force) และอนุภาคของพลาสมาทุกตัวกระทำต่ออนุภาคซึ่งกันและกัน เรียกว่าเป็นพฤติกรรมรวม (collective behavior) พฤติกรรมรวมนี้หมายถึง การเคลื่อนที่ของอนุภาคในพลาสมา ไม่เพียงแต่จะขึ้นอยู่กับเงื่อนไขในบริเวณนั้นๆ เท่านั้น แต่เป็นผลโดยรวมจากพลาสมาส่วนใหญ่ มากกว่าจะเป็นผลมาจากการชนกันของอนุภาคที่อยู่ใกล้เคียงกัน เนื่องจากอนุภาคในพลาสมาที่สถานะสมดุล จะมีการสั่นด้วยความถี่ที่สูงกว่าความถี่ในการชนกันของอนุภาค 2 ตัวที่อยู่ใกล้กัน ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่า

พฤติกรรมรวมนี้เป็นพฤติกรรมที่กลุ่มพลาสมาแสดงออกมารวมกัน พลาสมาสามารถเกิดได้โดยการให้สนามไฟฟ้าปริมาณมากแก่แก๊สที่เป็นกลาง เมื่อพลังงานส่งผ่านไปยังอิเล็กตรอนอิสระมากพอที่จะทำให้อิเล็กตรอนอิสระชนกับอะตอม และทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอม กระบวนการนี้เรียกว่ากระบวนการแตกตัวเป็นไอออน (ionization) ซึ่งจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้จำนวนอิเล็กตรอนที่หลุดออกมานี้เพิ่มจำนวนขึ้นอย่างมากซึ่งจะทำให้แก๊สแตกตัวและกลายเป็นพลาสมาในที่สุด

1.2.2.2 กระบวนการเกิดพลาสมา (ธีรารณ, 2546)

(1) การแตกตัวเป็นไอออน (Ionization)

ในการเกิดปฏิกิริยาของพลาสมาในห้องสุญญากาศ ซึ่งมีแก๊สไหลผ่านในระดับคงที่และความดันต่ำมากๆ โมเลกุลหรืออะตอมของแก๊สในสุญญากาศ อาศัยการชนของอิเล็กตรอนกับโมเลกุลหรืออะตอมเป็นสำคัญ โดยคลื่นวิทยุหรือคลื่นไมโครเวฟทำหน้าที่เร่งอิเล็กตรอนให้มีพลังงานจนไปชนกับโมเลกุลหรืออะตอมดังสมการที่ 1.1 ซึ่งในกรณีนี้แสดงว่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนนั้นมีค่ามากกว่า ionization energy



(2) การเกิดพลังงานกระตุ้น (Excitation)

พลังงานที่ส่งผ่านเมื่ออิเล็กตรอนกระโดดไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่า ทำให้อะตอมนั้นไปอยู่ในสถานะถูกกระตุ้น ซึ่งแสดงว่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนมีค่าน้อยกว่า ionization energy ดังแสดงในสมการที่ 1.2 โดย $C_2H_2^*$ คืออะตอมของอะเซทิลีนที่อยู่ในสถานะถูกกระตุ้น



(3) กระบวนการแตกตัว (Dissociation)

กระบวนการสุดท้ายที่สามารถเกิดขึ้นได้ โดยโมเลกุลเกิดการแตกตัว (dissociation) ซึ่งโมเลกุลของอะเซทิลีนสามารถเกิดการแตกตัวดังแสดงในสมการ 1.3 – 1.7





ผลของการแตกตัวจะเพิ่มประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี คือ ผลผลิตที่ได้จะมีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่าตอนที่อะตอมยังไม่แตกตัว เกิดการแตกตัว (dissociation) อาจเกิดควบคู่กับ ionization หรือไม่ก็ได้ ถ้าเกิดคู่กันจะเรียกว่า dissociative ionization ซึ่งโมเลกุลของอะเซทิลีนสามารถเกิดการ dissociative ionization ได้ดังสมการ 1.8 – 1.13



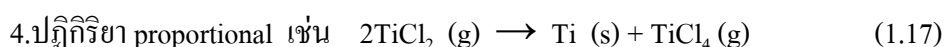
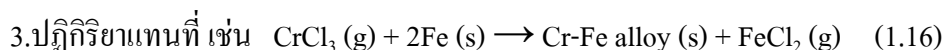
เมื่อแก๊สได้รับพลังงานจากคลื่นวิทยุ (Radio frequency, RF) หรือคลื่นไมโครเวฟที่ความดันต่ำ เราจะมองเห็นพลาสมาที่เปล่งแสงออกมา เนื่องมาจากพลังงานภายนอกทำให้เวเลนซ์อิเล็กตรอนเปลี่ยนจากสถานะพื้นไปอยู่ในสถานะถูกกระตุ้น โดยธรรมชาติอิเล็กตรอนจะอยู่ในสถานะกระตุ้นได้เพียงประมาณ 10^{-18} s หลังจากนั้นเวเลนซ์อิเล็กตรอนจะกลับคืนสู่สถานะพื้นพร้อมทั้งปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นที่ตาสามารถเห็นได้ (visible light) การเปล่งแสงของพลาสมาสามารถบ่งถึงลักษณะของแก๊สที่แตกตัวได้ เช่น แก๊สอาร์กอนจะเปล่งแสงสีม่วง อากาศและแก๊สไนโตรเจนจะเปล่งแสงเป็นสีชมพูซึ่งบ่งบอกถึงสภาวะกระตุ้นโมเลกุลของไนโตรเจน

1.2.3 กระบวนการตกสะสมไอเคมี (Chemical Vapor Deposition, CVD)

การเคลือบไอทางเคมี (Chemical Vapor Deposition, CVD) คือ การเคลือบธาตุหรือสารประกอบของแข็งที่ร้อนด้วยปฏิกิริยาเคมีจำนวนมาก จากสถานะแก๊ส (ไอ) ลงบนวัสดุฐาน (substrate) การเคลือบแบบตกสะสมไอเคมี มีการใช้งานกว้างขวางในอุตสาหกรรม เนื่องจากสามารถทำการเคลือบธาตุหรือสารประกอบได้หลายชนิด สามารถเคลือบได้รวดเร็ว ชั้นเคลือบมี

ความหนาสม่ำเสมอ มีรูพรุนน้อย และสามารถเคลือบวัสดุที่ไม่สามารถเคลือบได้ด้วยวิธีอื่นๆ (เช่น การเคลือบด้วยไฟฟ้า) ตัวอย่างการใช้งาน เช่น การเคลือบไทเทเนียมคาร์ไบด์ (TiC) ที่มีคุณสมบัติต้านทานการสึกหรอที่สูงมาก โดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูง ลงบนเหล็กกล้าเครื่องมือความเร็วสูง (high speed tool steel) โดยมีความหนาของชั้นเคลือบประมาณ 5-8 ไมโครเมตร ซึ่งจะทำให้สามารถยืดอายุการใช้งานได้อีก 3-8 เท่า หรือการเคลือบไทเทเนียม (Ti) หรือเซอร์โคเนียม (Zr) ลงบนชิ้นส่วนสำหรับใช้งานที่อุณหภูมิสูง หรือการเคลือบเวเฟอร์ซิลิคอน (silicon wafer) ด้วยวิธีการเคลือบไอทางเคมีความดันต่ำ (Low Pressure Chemical Vapor Deposition, LPCVD) เป็นต้น

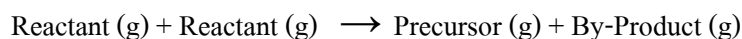
สำหรับปฏิกิริยาเคมีของกระบวนการเคลือบไอทางเคมี สามารถแบ่งได้เป็น 4 ประเภท (ที่มา : <http://www.isit.or.th>) ดังสมการที่ 1.14-1.17



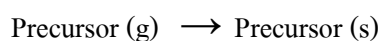
1.2.3.1 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาตกสะสมไอทางเคมี

ปฏิกิริยาพื้นฐานของปฏิกิริยาการตกสะสมไอเคมี ประกอบด้วยขั้นตอนใหญ่ๆ สรุปได้ดังนี้ และรูปแสดงขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 1.8

- 1.) แพร่แก๊สเข้าไปในบริเวณที่จะทำการปลูกฟิล์ม
- 2.) สารตั้งต้นในสถานะแก๊สจะทำปฏิกิริยากัน ทำให้ได้สารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยากัน (Precursor) และสารตั้งต้นที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยากัน (By-Product)



- 3.) Precursor ที่ทำปฏิกิริยากันจะไปตกลงบนวัสดุฐาน (substrate)
- 4.) เกิดการเปลี่ยนสถานะของสารตั้งต้น (Precursor Adsorption) หมายถึง ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการปลูกฟิล์ม ซึ่งทำให้อะตอมที่เป็นแก๊สและโมเลกุลที่จะไปยึดติดทางเคมีกับผิวหน้าของวัสดุฐาน (substrate)



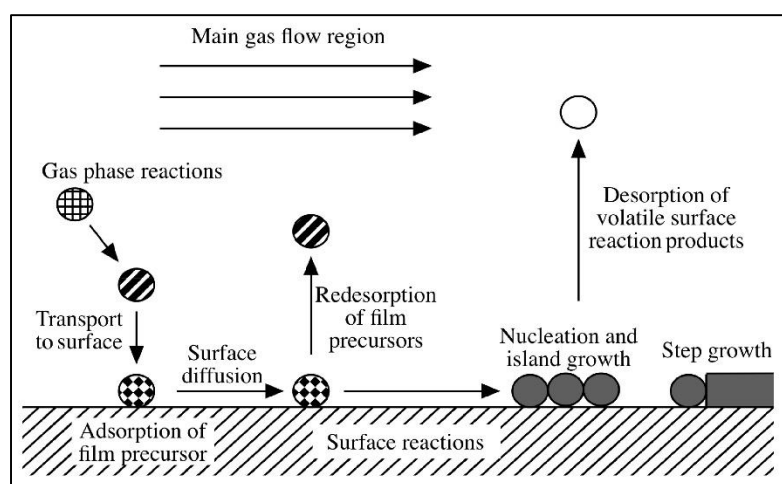
5.) Precursor ที่อยู่ผิวหน้าจะแพร่ไปยังบริเวณที่ต้องการปลูกฟิล์ม

6.) เกิดปฏิกิริยาเคมีที่ผิวหน้า ซึ่งจะได้ฟิล์มที่ต้องการ



7.) เกิดการคายสารตั้งต้นที่เหลือจากการทำปฏิกิริยากัน (Desorption) คือ การปล่อย By-Product ออกจากปฏิกิริยาที่ผิวหน้าวัสดุฐาน (substrate)

8.) คูด By-Product ออกจากบริเวณที่ต้องการปลูกฟิล์ม



รูปที่ 1.8 แสดงปฏิกิริยาการตกสะสมไอเคมี

(ที่มา : <http://cnx.org/content/m25614/latest/>, สืบค้นเมื่อ 25 เมษายน 2557)

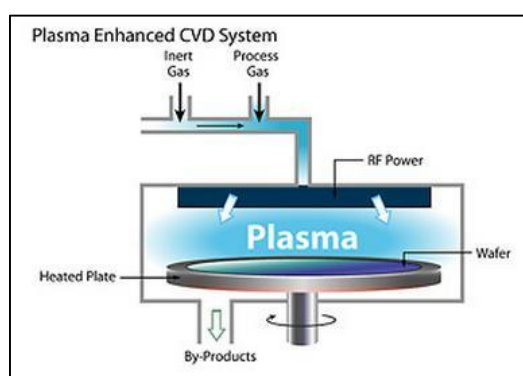
1.2.3.2 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาตกสะสมไอทางเคมีเสริมพลาสมา (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)

การปลูกฟิล์มด้วยปฏิกิริยาการตกสะสมไอเคมีเสริมพลาสมา (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) จะใช้พลังงานคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในการกระตุ้นการแตกโมเลกุลเป็นพลาสมาในสถานะสุญญากาศ โดยความถี่ของคลื่นวิทยุที่ใช้ขึ้นอยู่กับงานที่นำไปประยุกต์ โดยความถี่ทั่วไปที่พบเห็นกันได้แก่ 40 kHz 400 kHz 13.56 MHz และ 2.45 GHz โดยอะตอมที่แตกออกจะไปเกิดพันธะกับอะตอมอื่นๆ เพื่อสร้างสารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยากัน (Precursor) ซึ่งจะไป ก่อตัวและทำปฏิกิริยากับผิวหน้าของวัสดุฐาน ส่วนสารตั้งต้นที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา (by-product) ที่

เหลือจะถูกดูดออกผ่านระบบ ป้อนสุญญากาศ และขณะทำการเคลือบ แผ่นวัสดุฐาน จะถูกทำให้ร้อน เพื่อที่จะเพิ่มปฏิกิริยาผิวหน้าและ ลดสิ่งเจือปนที่ไม่ต้องการ เช่น ไฮโดรเจน

กระบวนการตกสะสมไอเคมีเสริมพลาสมาเป็นกระบวนการที่ใช้พลังงานพลาสมาในการสร้างหรือสนับสนุนปฏิกิริยาตกสะสมไอเคมีทำให้กระบวนการนี้มีข้อแตกต่างสำคัญคือการใช้ อุณหภูมิที่ต่ำกว่าแบบอื่นๆ ทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้เคลือบฟิล์มซิลิกอนไนไตรด์ (Silicon Nitride) ที่ 350°C บนชั้นโลหะอลูมิเนียม (Aluminum Metallization) ได้เนื่องจากจุดหลอมเหลวของ อลูมิเนียมอยู่ที่ 660°C

กระบวนการตกสะสมไอเคมีเสริมพลาสมาจะถูกกระทำในเตาของปฏิกิริยาสุญญากาศซึ่งมี แผ่นตัวนำ 2 แผ่นขนานกัน ซึ่งอยู่ห่างกันไม่มากนัก และสามารถปรับระยะห่างได้สำหรับทำการ ปรับปรุงกระบวนการ แผ่นวัสดุฐานจะถูกวางอยู่บนแผ่นด้านล่างซึ่งต่อสายดินเพื่อป้องกันการเกิด การการรั่วของกระแสไฟฟ้า และจะปล่อยพลังงานคลื่นวิทยุที่แผ่นอิเล็กโทรดด้านบน ขณะเดียวกัน แก๊สก็จะถูกส่งเข้ามาบริเวณกึ่งกลางของอิเล็กโทรดด้านบน แก๊สส่วนหนึ่งจะเกิดเป็นพลาสมา ดังที่ ได้กล่าวในหัวข้อ 1.2.3.2 แล้วเกิดปฏิกิริยาตามหัวข้อ 1.2.4.1 และแก๊สที่เหลือจากปฏิกิริยาจะถูกดูด ออกทางอิเล็กโทรดด้านล่าง ดังแสดงในรูปที่ 1.8

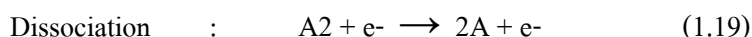
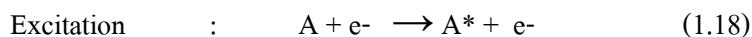


รูปที่ 1.9 แสดงภายในเตาปฏิกิริยาการตกสะสมไอเคมีเสริมพลาสมา

(ที่มา : <http://encyclopedia.che.engin.umich.edu/Pages/CVDReactors.html>,

สืบค้นเมื่อ 25 เมษายน 2557)

เมื่อพลาสมาถูกสร้างขึ้นในสภาพแวดล้อมของปฏิกิริยาการตกสะสมไอเคมีสารตั้งต้นที่อยู่ในสถานะแก๊สจำนวนเล็กน้อยจะถูกอิเล็กตรอนพุ่งชนทำให้เกิดสถานะการแตกตัว (Dissociation) และ สถานะกระตุ้น (Excitation) ทำให้ได้สารตั้งต้นที่อยู่ในสถานะกระตุ้น



เป็นผลให้สารตั้งต้นที่พร้อมจะทำปฏิกิริยาแพร่ไปยังผิวของวัสดุฐานเกิดปฏิกิริยาการดูดซับ (Adsorption) เช่นเดียวกับปฏิกิริยาการตกสะสมไอเคมี (CVD) แต่สารตั้งต้นของปฏิกิริยาการตกสะสมไอเคมีเสริมพลาสมา (PECVD) จะเป็นอีกเส้นทางที่ขนานกับปฏิกิริยาการตกสะสมไอเคมี (CVD) ซึ่งเป็นเส้นทางที่พลังงานต้องใช้กระตุ้นให้เกิดการแตกตัวต่ำกว่า ทำให้เส้นทางของปฏิกิริยาการตกสะสมไอเคมีเสริมพลาสมา (PECVD) มีอัตราการปลูกฟิล์มที่สูงกว่า

ยิ่งไปกว่านั้น ไอออนที่เกิดในพลาสมาเกิดการระดมยิงลงบนผิววัสดุฐาน ทำให้เกิดการย้ายที่ของ A^* อะตอม และลดสิ่งเจือปนที่ไม่ต้องการออกไปจากผิว แต่ถ้าพลังงานไอออนมีมากเกินไปก็จะมีผลต่อคุณภาพของฟิล์มที่ได้ อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาก็ยังคงต้องการพลังงานความร้อนมากกว่า ΔE^* เพื่อกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาพื้นผิว

1.2.4 เหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อนเกรด AISI H13

เหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อนเป็นเหล็กกล้าเครื่องมือที่เกี่ยวข้องกับการใช้งานที่อุณหภูมิสูง เช่น แม่พิมพ์ขึ้นรูปร้อน หล่อแบบฉีด อัดขึ้นรูปร้อน งานตัดร้อน เป็นต้น สิ่งสำคัญคือเหล็กกล้าเครื่องมือจะต้องสามารถรักษาสมบัติความแข็งที่อุณหภูมิสูงได้ ด้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ การอ่อนตัวที่อุณหภูมิสูงและมีความเหนียวที่ดี เนื่องจากธาตุผสมที่ส่งเสริมให้เหล็กกล้าเครื่องมือมีสมบัติดังกล่าวได้แก่ โครเมียม (Cr) โมลิบดีนัม (Mo) และวานาเดียม (V) ซึ่งในการวิจัยนี้ได้ใช้เหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อนเกรด AISI H13 อันเนื่องมาจากเหล็กกล้ากลุ่มนี้สามารถนำมาใช้งานอย่างกว้างขวางในภาคอุตสาหกรรมที่ใช้ทำแม่พิมพ์ขึ้นรูปร้อนทุกชนิด ทั้งงานขึ้นรูปโลหะ พลาสติก และแก้ว ซึ่งมีองค์ประกอบของธาตุดังแสดงในตารางที่ 1.2 คุณสมบัติทางกายภาพดังแสดงในตารางที่ 1.3 และสมบัติทางกลดังแสดงในตาราง 1.4

ตารางที่ 1.2 องค์ประกอบของธาตุของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อนเกรด AISI H13

(J.R. Davis, 1996)

Element (%)						
C	Si	Fe	Cr	Mo	Ni	V
0.32 - 0.40	1.0	≥ 90.95	5.13 - 5.25	1.33 - 1.4	0.30	1.0

ตารางที่ 1.3 คุณสมบัติทางกายภาพของเหล็กกล้าเครื่องมือ AISI H13 (Thai-German special steel

center, 2010)

คุณสมบัติ	อุณหภูมิทดสอบ			
การทนความร้อน (W/m·K)	20°C	350°C	700°C	
สภาพบอบอ่อน	27.2	30.5	33.4	
สภาพชุบแข็งและอบคืนตัว	25.5	27.6	30.3	
สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนระหว่าง 20°C ถึง (10 ⁻⁶ m/m·K)	อุณหภูมิทดสอบ			
	100°C	200°C	300°C	400°C
	10.9	11.9	12.3	12.7

ตารางที่ 1.3 (ต่อ) คุณสมบัติทางกายภาพของเหล็กกล้าเครื่องมือ AISI H13 (Thai-German special

steel center, 2010)

สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนระหว่าง 20°C ถึง (10 ⁻⁶ m/m·K)	500°C	600°C	700°C	-
	13.0	13.3	13.5	
สัมประสิทธิ์การยืดตัว (10 ³ N/mm ² = GPa)	อุณหภูมิทดสอบ			
	200°C	400°C	800°C	
	224.9	213	124	
ความจุความร้อนที่ 100°C (J/°C)	0.44			
ความหนาแน่น (g/cm ³)	7.85			
สภาพทางแม่เหล็ก	ซึมซับ			

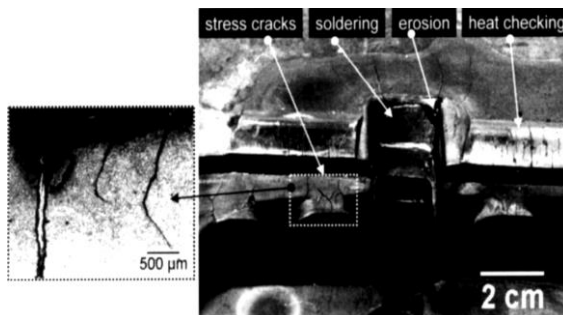
ตารางที่ 1.4 คุณสมบัติทางกลของเหล็กกล้าเครื่องมือ AISI H13 (Thai-German special steel center, 2010)

ค่าความแข็งแรง (Hot tensile strength)		อุณหภูมิทดสอบ							
		20°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C		
0.2% Y.S. (N/mm ² =MPa)	Min	1240	1150	1070	940	750	400		
	max	1370	1320	1240	1130	910	590		
U.T.S. (N/mm ²)	min	1420	1370	1290	1180	990	640		
	max	1560	1530	1425	1320	1130	800		
% R.A.	min	29	29	29	32	35	48		
	max	45	45	45	53	59	77		
ค่าสัมประสิทธิ์การยืด ตัว E in N/mm ² (×1000)		อุณหภูมิทดสอบ							
		20°C	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
หุบแข็งและอบคืนตัวให้ ความแข็งที่ 43 HRC และทดสอบที่อุณหภูมิ		216	212	206	200	193	185	174	161
อบอ่อนและทดสอบที่ 20°C		217							
หุบแข็งและทดสอบที่ 20°C		208							

1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในอุตสาหกรรมการหล่ออลูมิเนียมนั้นกระบวนการหล่อขึ้นรูปอลูมิเนียมแบบฉีด (Die casting) นั้นเป็นที่นิยมอย่างสูงเนื่องจากวิธีกรรมนี้มีอัตราการผลิตที่สูง และยังช่วยลดต้นทุนในกระบวนการผลิตได้เป็นอย่างมากในเรื่องแม่พิมพ์ที่ใช้ในการขึ้นรูปชิ้นงาน เนื่องจากแม่พิมพ์สำหรับงานหล่ออลูมิเนียมแบบฉีดนั้นทำจากเหล็ก H13 ซึ่งเป็นเหล็กที่นิยมใช้สำหรับงานร้อน (Hot work tool steel) จึงทำให้สามารถนำแม่พิมพ์กลับมาใช้ใหม่ได้ แต่เมื่อใช้งานไประยะเวลาหนึ่งแม่พิมพ์ก็เกิดความเสียหายขึ้นได้ (รูปที่ 1.10) โดยส่วนใหญ่แล้วปัญหาที่มักเกิดขึ้นกับแม่พิมพ์นั้นมักจะเป็นปัญหาเกี่ยวกับความร้อน เช่น ความล้าเนื่องจากความร้อน (Thermal fatigue) การกัด

ก่อนเนื่องจากอุณหภูมิของน้ำโลหะที่สัมผัสกับผิวแม่พิมพ์ (Erosion) การเกาะติดแม่พิมพ์ของน้ำโลหะเมื่อเกิดการแข็งตัว (Soldering) การแตกเนื่องจากเกิดความเค้นเนื่องจากแรงกระทำของแม่พิมพ์ขณะฉีดขึ้นรูป (Stress crack) C. Mitterer, (2000)



รูปที่ 1.10 ความเสียหายที่เกิดขึ้นในแม่พิมพ์เนื่องจากความร้อน C. Mitterer (2000)

การดูแลรักษาและซ่อมบำรุงแม่พิมพ์เมื่อเกิดความเสียหายเนื่องจากเหตุผลดังกล่าวข้างต้นสามารถทำได้หลายวิธีเช่นการขัดผิวหน้าแม่พิมพ์ที่มีน้ำโลหะเกาะ การเชื่อมรอยแตกที่เกิดขึ้นในชิ้นงาน แต่วิธีบำรุงรักษาเบื้องต้นเหล่านี้สามารถทำได้ทราบเท่าที่ไม่ทำให้รูปทรงเดิมของชิ้นงานเกิดความคลาดเคลื่อนไปจากเดิมมากนัก ในอุตสาหกรรมแม่พิมพ์จึงใช้เทคนิคด้านการเคลือบผิวเข้ามาช่วยยืดอายุการใช้งานแม่พิมพ์ โดยสามารถสังเคราะห์สารเคลือบได้หลายชนิดตามความเหมาะสมกับการใช้งาน เช่น สารเคลือบ TiN TiC ช่วยเพิ่มความแข็งให้แก่แม่พิมพ์ Ti(C,N) ช่วยเพิ่มความแข็งและลดค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทาน Ti(B,N) (Ti,Al)(C,N) ช่วยลดการเกิดออกซิเดชัน C. Jarms และคณะ (1998) C. Heau และคณะ (1999) H. Jehn และคณะ (1986) J. Laimer และคณะ (1993) ซึ่งเทคนิคที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มที่ใช้ในการวิจัยนี้คือ กระบวนการตกสะสมไอเคมี หรือ ซีวีดี (CVD : Chemical Vapor Deposition) เป็นกระบวนการเคลือบผิวโดยอาศัยกระบวนการทางเคมี โดยทำให้สารสถานะไอทำปฏิกิริยากัน แล้วกลายเป็นสารประกอบสถานะของแข็งเคลือบอยู่บนชิ้นงาน ซึ่งปกติปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนจึงจำเป็นต้องให้ความร้อนแก่วัสดุฐานเพื่อให้สารเคลือบที่อยู่บนวัสดุฐานทำปฏิกิริยากัน โดยอุณหภูมิที่ให้แก่วัสดุฐานนั้นอาจสูงถึง 900 - 1,000 °C K. Spear (1989)

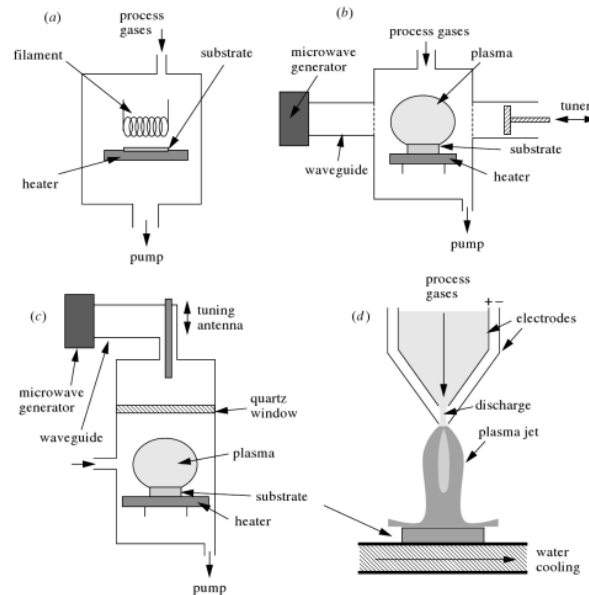
L. Marcinauskas และ A. Grigonis (2007) ศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนลงบนวัสดุฐานที่เป็นแผ่นซิลิกอน (111) ด้วยวิธีพลาสมาเจ็ทซีวีดี (Plasma Jet CVD) รูปที่ 1.11 โดยใช้แก๊สอะเซทิลีน (C_2H_2) เป็นสารตั้งต้นในการทำให้เกิดเปลวไฟภายใต้ความดันบรรยากาศ ซึ่งอุณหภูมิที่

ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนที่ขึ้นอยู่กั้อัตราส่วนระหว่าง $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ ซึ่งที่อัตราส่วน $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ เท่ากับ 12 60 และ 100 อุณหภูมิวัสดุฐานเป็น 480 930 และ 980°C ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่า เมื่ออัตราส่วน $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ สูงขึ้น อัตราการตกสะสมของฟิล์มคาร์บอนลดลง และจากผลการวิเคราะห์เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FTIR) พบว่าเมื่อลดอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน จะทำให้สัดส่วนของ sp^2 และ sp^3 มีค่าเพิ่มขึ้น

S. Rahman และคณะ (2012) ศึกษาความดันที่มีผลต่อโครงสร้างของฟิล์มเพชร โดยสังเคราะห์ฟิล์มเพชรลงบนวัสดุฐานที่เป็นแผ่นซิลิกอน (100) ด้วยวิธีชีวิตโดยอาศัยขดลวดความร้อน (Hot filament CVD : HFCVD) รูปที่ 1.11 ซึ่งขดลวดที่ใช้ในการทดลองเป็นขดลวดแทนทาลัม (Tantalum) และใช้แก๊สผสมระหว่างมีเทน และไฮโดรเจน ที่อัตราส่วน 2 ต่อ 200 ตามลำดับ ความดันที่ใช้ในการทดลองอยู่ที่ 2 และ 5 ทอร์ (266.6 และ 666.6 Pa) อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง สำหรับวัสดุฐานอยู่ที่ 800°C และอุณหภูมิขดลวดความร้อนอยู่ที่ $2,400^\circ\text{C}$ จากผลการวิเคราะห์รามานสเปกโตรสโคปีพบว่าที่การเพิ่มความดันจาก 2 เป็น 5 ทอร์ (266.6 และ 666.6 Pa) ทำให้โครงสร้างเกิดการเปลี่ยนแปลงจากคาร์บอนคล้ายเพชรไปเป็นโครงสร้างหลายผลึกของเพชรในระดับนาโน (nanocrystalline diamond structure)

เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์สารเคลือบด้วยวิธีชีวิตนั้นสูงมากจึงเป็นข้อจำกัดสำหรับชิ้นงาน ซึ่งในงานอุตสาหกรรมหล่ออลูมิเนียมด้วยวิธีการฉีดขึ้นรูปนั้นแม่พิมพ์ทำจากเหล็ก H13 ซึ่งที่อุณหภูมิ 845°C จะเป็นอุณหภูมิอบอุ่น J.R Davis (1996) ซึ่งจะทำให้โครงสร้างเดิมของชิ้นงานเกิดความเสียหายได้ ดังนั้นจึงมีการคิดค้นการลดอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เช่น กระบวนการตกสะสมไอเคมีโดยอาศัยคลื่นไมโครเวฟช่วยให้เกิดพลาสมา W. Jareamboon และคณะ (2003) สังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยระบบไมโครเวฟพลาสมาชีวิต (Microwave Plasma CVD) รูปที่ 1.11 ลงบนแผ่นวัสดุฐานที่เป็นเหล็กโรบสูง (High speed steel) โดยอุณหภูมิที่วัสดุฐานอยู่ในช่วง $450 - 500^\circ\text{C}$ เพื่อศึกษาผลของการขัดผิวด้วยผงเพชร ผลของการให้ค่าไบแอสความต่างศักย์และอัตราส่วนการไหลของของมีเทนต่อไฮโดรเจนที่มีต่อความแข็ง ซึ่ง Wirat Jareamboon และคณะพบว่าสำหรับแผ่นวัสดุฐานที่ขัดด้วยผงเพชรและเคลือบโดยใช้ค่าไบแอสความต่างศักย์ -150 โวลต์ ฟิล์มที่ได้จะมีโครงสร้างเพชรแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal diamond) ส่วนแผ่นวัสดุฐานที่ไม่ขัดด้วยผงเพชรเมื่อใช้ CH_4 ต่อ H_2 เท่ากับ 2% และ 4% ร่วมกับการให้ค่าไบแอสความต่างศักย์ -

150 โวลต์ ฟิล์มที่ได้จะเป็นฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรนอกจากนี้ยังพบว่าแผ่นวัสดุฐานที่เคลือบด้วยฟิล์มจะมีค่าความแข็งมากกว่าแผ่นวัสดุฐานที่ยังไม่ได้เคลือบ



รูปที่ 1.11 กระบวนการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยวิธีชีวิตต่างชนิดกัน J. Fricke (2003)

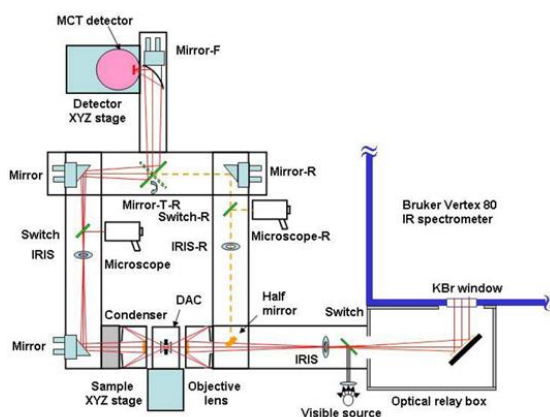
(a) hot filament, (b) NIRIM – type microwave plasma reactor,

(c) ASTEX- type microwave plasma reactor, and (d) DC arc jet (plasma torch)

J. C และคณะ (2000) ศึกษาสมบัติทางกายภาพและความต้านทานต่อการสึกหรอของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ได้สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกสะสมไอเคมีโดยอาศัยคลื่นความถี่วิทยุในการช่วยให้เกิดพลาสมาความหนาแน่นสูง (High Density plasma CVD : HDPECVD) จากแก๊สอะเซทิลีนและไฮโดรเจนลงบนแผ่นซิลิกอน (100) อุณหภูมิวัสดุฐานที่ใช้ในการทดลองอยู่ที่ 150°C จากผลการวิเคราะห์ความต้านทานความสึกหรอที่ภายใต้บรรยากาศปกติ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน และภายใต้บรรยากาศที่มีความเป็นสุญญากาศสูง (Ultra high vacuum) ด้วยเครื่องวัดความสึกหรอแบบพินออนแฟลต (pin-on flat) ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานที่ภายใต้บรรยากาศปกติมีค่า $0.13 - 0.14$ ที่ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานอยู่ในช่วง $0.02 - 0.05$ และที่ภายใต้บรรยากาศที่มีความเป็นสุญญากาศสูงค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานมีค่าน้อยกว่า 0.005

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้กระบวนการเคลือบชีวดีโดยอาศัยคลื่นความถี่วิทยุช่วยในการเกิดพลาสมา โดยศึกษาผลของแก๊สที่ใช้เป็นสารตั้งต้น อัตราการไหลของแก๊สที่ใช้เป็นสารตั้งต้น กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ เป็นต้น A. Erdemir (2000) และคณะทำการศึกษาผลกระทบของชนิดของแก๊สที่มีผลต่อประสิทธิภาพของความเสียดทานและการสึกหรอในกระบวนการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยวิธีการตกสะสมไอเคมีเสริมพลาสมา (PECVD) ลงบนวัสดุฐานที่เป็นเหล็ก H13 โดยแก๊สที่ใช้ในการทดลองคือ มีเทน (CH_4) อะเซทิลีน (C_2H_2) อีเทน (C_2H_6) และเอทิลีน (C_2H_4) โดยทำการอุณหภูมิที่สังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อุณหภูมิห้อง จากผลการทดสอบการสึกหรอและค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร พบว่าที่อัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมากจะให้ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานและการสึกหรอที่ต่ำกว่าฟิล์มที่มีอัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนน้อย คือ ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานและการสึกหรอของ อะเซทิลีน (C_2H_2) เอทิลีน (C_2H_4) อีเทน (C_2H_6) และ มีเทน (CH_4) มีค่าจากมากไปน้อยตามลำดับ

การวิเคราะห์เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) เป็นเทคนิคที่ใช้หาโครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์ โดยใช้หลักการการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด เมื่อรังสีอินฟราเรดถูกดูดกลืน พลังงานนั้นจะถูกเปลี่ยนเป็นพลังงานการหมุนและการสั่นของโมเลกุล โดยโมเลกุลของสารแต่ละชนิด จะให้สเปกตรัมที่เป็นเอกลักษณ์ของพันธะในโมเลกุลนั้นๆ ซึ่งเป็นสามารถใช้ศึกษาหมู่ฟังก์ชันและพันธะของธาตุดังประกอบ ดังแสดงในรูปที่ 1.12



รูปที่ 1.12 หลักการทำงานของเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี

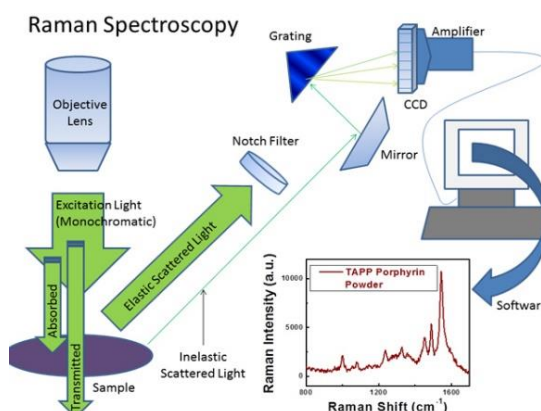
(ที่มา : <http://science.kmutt.ac.th/sic/index.php/chemistry>, สืบค้นเมื่อ 25 เมษายน 2557)

Jaebum Kim และ Chongmu Lee (2003) ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างแก๊สมีเทนต่อแก๊สอาร์กอน โดยการปรับเปลี่ยนอัตราการใช้ของมีเทน ด้วยวิธีการตกตะกอนไอเคมีเสริมพลาสมาโดยอาศัยคลื่นความถี่วิทยุช่วยในการเกิดพลาสมาลงบนแผ่นซิลิกอน (100) พบว่าอัตราการตกตะกอนของสารเคลือบเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณแก๊สอาร์กอน เพิ่มขึ้นถึง 60% และเมื่อปริมาณแก๊สอาร์กอน มากกว่า 60% อัตราการตกตะกอนของสารเคลือบลดลงอย่างรวดเร็ว จากการศึกษาพบว่า อัตราการตกตะกอนของสารเคลือบนั้นจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของพลาสมา จากผลการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FTIR) พบสเปกตรัมในช่วงเลขคลื่น $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสดงถึงการสั่นในหมู่ฟังก์ชัน C-H แบบ stretching ซึ่งความแหลมของสเปกตรัมจะลดลงเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของแก๊สอาร์กอนและลดอัตราส่วนของแก๊สมีเทนทำให้ ปริมาณ sp^2 ในฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรลดลง

รามานสเปกโตรสโกปีเป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร ดังแสดงในรูปที่ 1.13 เนื่องด้วยเทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรซึ่งมีลักษณะที่ไม่เป็นระเบียบ ซึ่งเทคนิคส่วนใหญ่ในการวิเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรมักถูกรบกวนได้มาก ทำให้รามานสเปกโตรสโกปีมักถูกใช้เพื่อตรวจสอบยืนยันชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร รามานสเปกตรัมของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร จะพบสเปกตรัมเกิดขึ้นสองตำแหน่งโดยที่ตำแหน่งแรก คือ ตำแหน่งแกรไฟต์ที่มีการเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ (disordered graphite) ซึ่งถูกเรียกว่า ดีพีค (D-peak) และตำแหน่งที่สอง คือ ตำแหน่งของแกรไฟต์ ซึ่งถูกเรียกว่า จีพีค (G-peak) จากตำแหน่งทั้งสองแสดงให้เห็นว่าชั้นเคลือบมีโครงสร้างของคาร์บอนคล้ายเพชร

รามานสเปกโตรสโกปี (Raman spectroscopy) ถูกนำมาใช้เป็นเครื่องมือสำหรับการบ่งชี้ลักษณะเฉพาะ ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร ปกติแล้วเพชรแบบผลึกเดี่ยว (single crystal) จะมีสเปกตรัมของรามานที่ตำแหน่งเลขคลื่นที่ 1332 cm^{-1} มีลักษณะเป็นพีคที่คมชัด (sharp peak) ซึ่งมาจากการสั่นของคาร์บอนที่มีพันธะแบบ sp^3 S. Praver. และคณะ(1998) ส่วนเพชรแบบผลึกหกเหลี่ยม (hexagonal diamond) ที่เตรียมจากเทคนิค shock loading จะมีสเปกตรัมรามานที่ $1315 - 1326\text{ cm}^{-1}$ แต่มีลักษณะเป็นพีคฐานกว้าง (broad peak) D.S, Knight (1988) ส่วนเพชรที่มีผลึกระดับนาโน (nanocrystalline diamond) จะมีสเปกตรัมของรามานที่ $1100 - 1500\text{ cm}^{-1}$ และ 1620 cm^{-1}

Praver. S และคณะ (2000) พีกที่มีลักษณะเป็นสองพีกอยู่แยกกันอย่างชัดเจนที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1360 cm^{-1} และ 1580 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับดีพีก (D peak) และ จีพีก (G peak) ตามลำดับ จะเป็นสเปกตรัมของคาร์บอนอสัณฐาน (amorphous carbon : a-C) แต่ถ้า D peak และ G peak ซ้อนกันเหลื่อมกันอยู่จะแสดงถึงความเป็นคาร์บอนคล้ายเพชร D.S, Knight (1988), Q. Wei and J. Narayan (2000)



รูปที่ 1.13 หลักการทำงานของเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี

(ที่มา : <http://www.chem.umd.edu/surface-analysis-center/>, สืบค้นเมื่อ 25 เมษายน 2557)

Y.T. Kim และคณะ (2003) ศึกษาผลกระทบของกำลังคลื่นความถี่วิทยุและความดันต่อโครงสร้างของพันธะในฟิล์มคาร์บอนเพชร โดยทำการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรลงบนแผ่นซิลิกอน จากแก๊สมีเทน และ ไฮโดรเจน ด้วยวิธีการตกสะสมไอเคมีเสริมพลาสมาโดยอาศัยคลื่นความถี่วิทยุในการช่วยให้เกิดพลาสมา จากผลการทดลองพบว่าที่กำลังของคลื่นความถี่วิทยุเพิ่มขึ้นจะทำให้อัตราการตกสะสมฟิล์มคาร์บอนเพิ่มขึ้น และที่ความดันเพิ่มขึ้นจาก 53.3 Pa เป็น 106.6 Pa จะให้อัตราการตกสะสมของฟิล์มคาร์บอนเพิ่มขึ้น แต่เมื่อความดันเพิ่มมากกว่า 106.6 Pa เป็น 800 Pa อัตราการตกสะสมของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรกลับลดลงจาก $12,000\text{ \AA}$ เป็น $1,330\text{ \AA}$ และทำให้อัตราส่วนระหว่างค่า I_D ต่อ I_G (Intensity of D peak and G peak : I_D/I_G) มีค่าลดลง ซึ่งแสดงถึงปริมาณ sp^3 ในฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเพิ่มขึ้น เนื่องจากการชนกันของอะตอมของไฮโดรเจนที่เพิ่มมากขึ้นกับฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

Suriany Sarmid และคณะ (2006) ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิวัสดุฐานที่มีอิทธิพลต่อโครงสร้างของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยวิธีการตกสะสมไอเคมีเสริมพลาสมาจากแก๊สมีเทนลง

บนวัสดุฐานที่เป็นแผ่นซิลิกอน จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปีพบว่า ที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 25°C เป็น 30°C พบว่าพีค G มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 1540 เป็น 1590 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงปริมาณ sp^2 เพิ่มขึ้น และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 200°C พบว่าพีค G ลดลงจาก 1590 เป็น 1560 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงปริมาณ sp^3 เพิ่มขึ้น และจากอัตราส่วนระหว่าง I_D/I_G ที่อุณหภูมิ 30°C มีค่า 1.3940 และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 200°C ค่า I_D/I_G ลดลงเหลือ 0.8368 ซึ่งแสดงถึงปริมาณ sp^3 ที่เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

J. Takadoum (2003) ศึกษาสมบัติเชิงกลของและสมบัติการต้านทานความสึกหรอของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรและฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเจือธาตุไนโตรเจนด้วยวิธีพีโอซีวีดี และปรับเปลี่ยนอุณหภูมิของวัสดุฐาน ลงบนวัสดุฐานที่เป็นเหล็กกล้ารอบสูง (high speed steel) จากผลการวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FTIR) พบหมู่ฟังก์ชัน C-H ในช่วงเลขคลื่น 2700-3000 cm^{-1} N-H ในช่วง 3200-3600 cm^{-1} และ C-C, C-N, C=N ในช่วง 1250-1600 cm^{-1} ผลการวิเคราะห์ความแข็งพบว่า สำหรับตัวอย่างที่ไม่ได้เจือธาตุไนโตรเจน ค่าความแข็งมีค่าลดลงจาก 30 GPa เหลือ 9 GPa เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 300°C เป็น 600°C เนื่องจากเกิดกระบวนการกราฟิไทเซชัน (graphitization) ซึ่งทำให้เฟส sp^3 ลดลง สำหรับชิ้นงานที่เจือธาตุไนโตรเจนมีค่าความแข็งที่ต่ำกว่าตัวอย่างที่ไม่เจือธาตุไนโตรเจน ซึ่งมีค่าความแข็งคงที่ที่ 15 GPa ตลอดทุกช่วงอุณหภูมิ แสดงให้เห็นถึงคุณสมบัติต้านทานความร้อนที่ดีกว่าตัวอย่างที่ไม่เจือธาตุไนโตรเจน จากการวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานด้วยวิธีการขัดสีระหว่างลูกบอลบนแผ่นดิสก์ (ball on disc tribometer) พบว่าที่อุณหภูมิ 600°C สำหรับชิ้นงานที่เจือธาตุไนโตรเจนมีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานที่คงที่ที่ 0.15 สำหรับชิ้นงานที่ไม่เจือธาตุไนโตรเจนค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.15 เป็น 0.4 และจากการทดสอบอัตราการสึกหรอของฟิล์มคาร์บอนพบว่าชิ้นงานที่เจือธาตุไนโตรเจนมีอัตราการสึกหรอที่ต่ำกว่าชิ้นงานที่ไม่ได้เจือธาตุไนโตรเจน แสดงให้เห็นว่าเมื่อเจือธาตุไนโตรเจนจะช่วยเพิ่มสมบัติทางกลได้ดียิ่งขึ้น

Steven M. Smith และคณะ (2001) สังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยวิธีการตกสะสมไอเคมีเสริมพลาสมาจากแก๊สมีเทนและไนโตรเจน ลงบนแผ่นซิลิกอน เพื่อศึกษาผลกระทบของอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนและอุณหภูมิของวัสดุฐานที่แตกต่างกันต่อสมบัติเชิงกล จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเป็น 1 ลิตรต่ออนาที พบว่าอัตราการตก

สะสมของฟิล์มคาร์บอนเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของไนโตรเจนเพิ่มขึ้นมากกว่า 1 ลิตรต่อนาที อัตราการตกสะสมของฟิล์มคาร์บอนลดลง และที่อุณหภูมิวัสดุฐานเพิ่มขึ้น อัตราการตกสะสมของฟิล์มคาร์บอนลดลง จากผลการวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FTIR) พบหมู่ฟังก์ชันของ CH_2 ซึ่งเป็นการสั่นแบบ symmetric และ asymmetric ในช่วงเลขคลื่น $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ และพบหมู่ฟังก์ชันของ N-H ซึ่งเป็นการสั่นแบบ cis และ trans ในช่วงเลขคลื่น $3175\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ จากผลการทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่าเมื่อ อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นพบว่า ค่าความเค้น (stress) เพิ่มขึ้น ค่าความแข็งเพิ่มขึ้น และค่ามอดูลัสความยืดหยุ่นมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากไนโตรเจนที่เพิ่มเข้าไปทำหน้าที่เปรียบเสมือนเป็นมลทิน (impurity) ในฟิล์มคาร์บอน จากผลการทดสอบสมบัติด้านความร้อนด้วยการนำไปเผาที่ช่วงอุณหภูมิ $400\text{-}1,000^\circ\text{C}$ จากผลการวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FTIR) ของชิ้นงานหลังจากผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600°C ไม่พบหมู่ฟังก์ชัน C-H แสดงให้เห็นว่าเกิดการสูญเสียไฮโดรเจน จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปีพบพีก D และ G ที่อุณหภูมิ 600°C และ 800°C โดยที่อุณหภูมิ 800°C เกิดพีกเด่นชัดที่สุด แต่ที่อุณหภูมิ 1000°C กลับไม่พบพีก D และ G ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิ 800°C มีความเป็นผลึกสูงที่สุด

1.4 ขอบเขตของโครงการวิจัย

งานวิจัยนี้ทำการพัฒนาและสร้างสารเคลือบด้วยวิธีการตกสะสมไอเคมีเสริมพลาสมา (PECVD) เพื่อยืดอายุการใช้งานของแม่พิมพ์สำหรับงานหล่ออลูมิเนียมรวมถึงการผลิตสารเคลือบบนชิ้นงานที่ทำจากวัสดุประเภทเดียวกับแม่พิมพ์ที่ใช้อยู่ทั่วไป ได้แก่ เหล็กกล้าไร้สนิม H-13 หรือพวกโลหะผสมโครเมียม ที่ผ่านการชุบผิวแข็ง ทดสอบสมบัติของสารเคลือบที่ได้ เป็นขั้นตอนดังนี้คือ ขั้นแรกทำการทดสอบคุณสมบัติทั่วไป ได้แก่ คุณสมบัติทางเคมี โครงสร้างของสารเคลือบ ความแข็งทางด้านการยึดเกาะของฟิล์ม ขั้นต่อมาทำการทดสอบความทนต่อการขัดสี และความต้านทานทางความร้อน

1.5 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อศึกษากระบวนการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรและการเคลือบผิวแม่พิมพ์
2. เพื่อพัฒนาสารเคลือบผิวแม่พิมพ์เพื่อยืดอายุแม่พิมพ์ ซึ่งช่วยลดต้นทุนในการขึ้นรูปชิ้นงานด้วยวิธีหล่อฉีด (die casting)
3. ศึกษาตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อการสังเคราะห์ฟิล์ม
4. ศึกษาสมบัติเชิงกลของชั้นฟิล์มที่ได้จากการสังเคราะห์

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทำให้ทราบถึงกระบวนการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร
2. ได้รับองค์ความรู้เกี่ยวกับการเคลือบผิวแม่พิมพ์
3. ได้สารเคลือบผิวแม่พิมพ์ที่สามารถยืดอายุการใช้งานของแม่พิมพ์ได้
4. เป็นแนวทางในการศึกษาและวิจัยเพื่อพัฒนารวมทั้งเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ได้จริง

ในภาคอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องได้ในอนาคต

5. งานวิจัยและเผยแพร่ผลงาน

1.7 สถานที่ทำการวิจัย

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

บทที่ 2

วิธีดำเนินงานวิจัย

การดำเนินการวิจัย ซึ่งประกอบด้วยวัสดุ อุปกรณ์ เครื่องมือและสารเคมีที่ใช้ในกระบวนการเคลือบฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร รวมถึงขั้นตอนการวิจัย

2.1 วัสดุและอุปกรณ์การทดลอง

วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในกระบวนการเคลือบฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร วิเคราะห์ และทดสอบ ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 วัสดุ อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

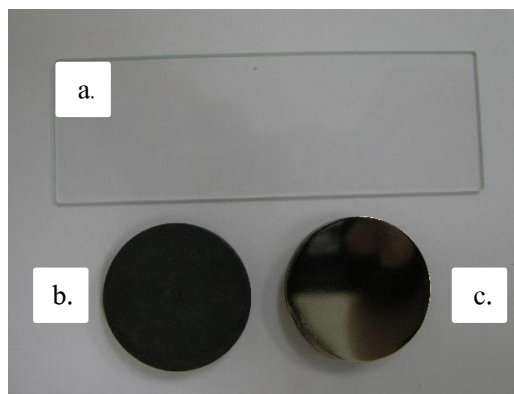
เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมี	บริษัทผู้ผลิต	แบบรุ่น	รูปที่
Substrate materials			
H 13 steel (\varnothing 25 mm, thick 3.5 mm)	Modify		2.1 (a)
Glass slide (25.4×46.2×1.2 mm ³)	Rabbit lab	CAT No. 7101A	2.1 (b)
Vacuum system			
Rotary pump	Leybold	Trivac D 16 BCS-PFPE	2.2 (a)
Air cooling unit	Leybold	Turbovac 855 31/41	2.2 (b)
Turbomolecular pump	Leybold	Turbovac 151 C	2.2 (c)
Turbodrive	Leybold	Turbo.Drive TD20 classic	2.2 (d)
Penning Gauge	Leybold	PenningVac PTR 90	2.2 (e)

ตารางที่ 2.1 (ต่อ) วัสดุ อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมี	บริษัทผู้ผลิต	แบบรุ่น	รูปที่
Pirani Gauge	Leybold	Thermovac Transmitter TTR 91	2.2 (f)
Pressure display unit	Leybold	Display Two	2.2 (g)
RF Generator	Stolberg	CITO 1310	2.3
Mass flow controller unit			
Mass flow controller	MKS Instrument	1179A	2.4 (a)
4-Channel Readout	MKS Instrument	247D	2.4 (b)
Substrate Heater			
Heater	Modify		2.5
Power supply	Modify		2.5
Ultrasonic Cleaner	Crest Ultrasonnic	CP 200 HT	2.6 (b)
Chemical solution and Gasses			
Acetone	J.T. Baker		2.6 (a)
Argon Gas			2.7
Nitrogen Gas			2.7
Methane Gas			2.7
Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy	Bruker	EQUINOX 55	2.8
Raman Spectroscopy	JOBIN YVON HORIBA	T64000 triple monochromator	2.9

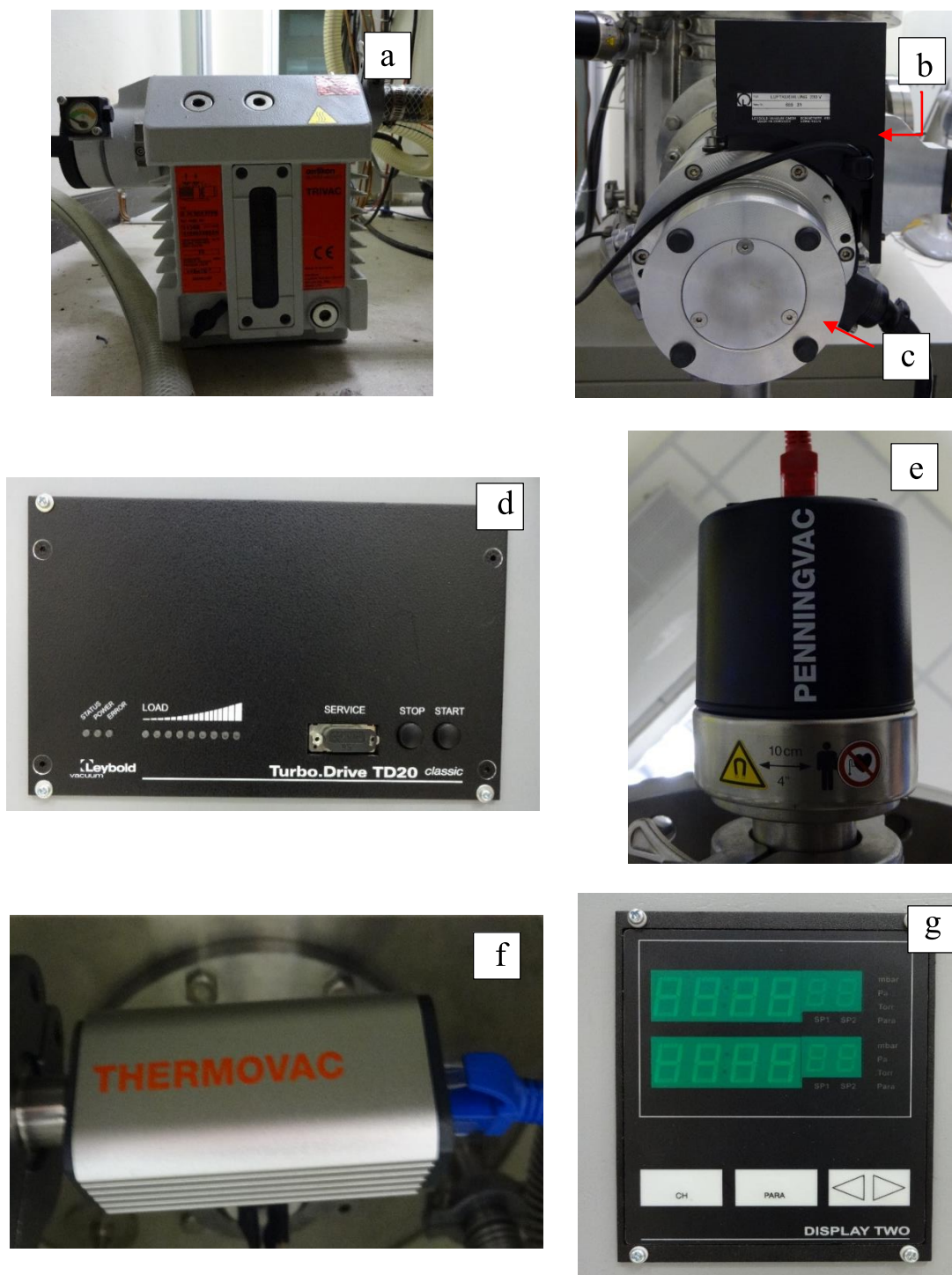
ตารางที่ 2.1 (ต่อ) วัสดุ อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมี	บริษัทผู้ผลิต	แบบรุ่น	รูปที่
X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	Kratos	AXIS Ultra DLD	2.10
Scanning Electron Microscope (SEM)	JEOL	JSM-5800 LV	2.11
Thermal gravimetric Analyzer (TGA)	Perkin Elmer	TGA7	2.12
Nano indentation tester	CSM instrument	NHTX S/N: 02-02877	2.13
Scratch test	CSM instrument	RST S/N: 01- 02877	2.14
Wear test	CSM instrument	High Temperature Tribometer	2.15



รูปที่ 2.1 วัสดุฐานที่ใช้ในการทดลอง

(a) กระจกสไลด์ (b) H13 (c) H13 ที่ขีดผิว



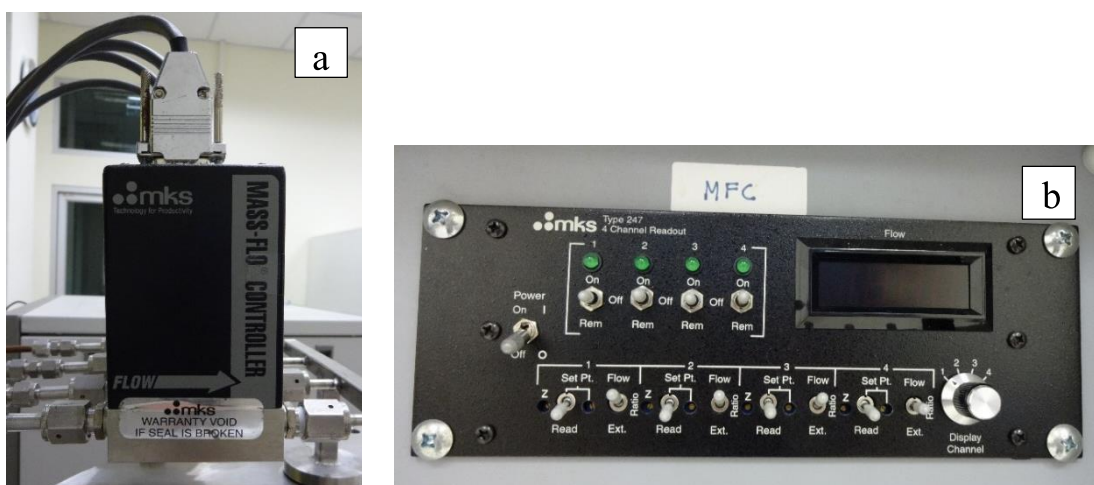
รูปที่ 2.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรในส่วนระบบสุญญากาศ

(a) Rotary pump (b) Air cooling unit (c) Turbomolecular pump (d) TurboDrive

(e) Peening Gauge (f) Pirani Gauge (g) Pressure display unit



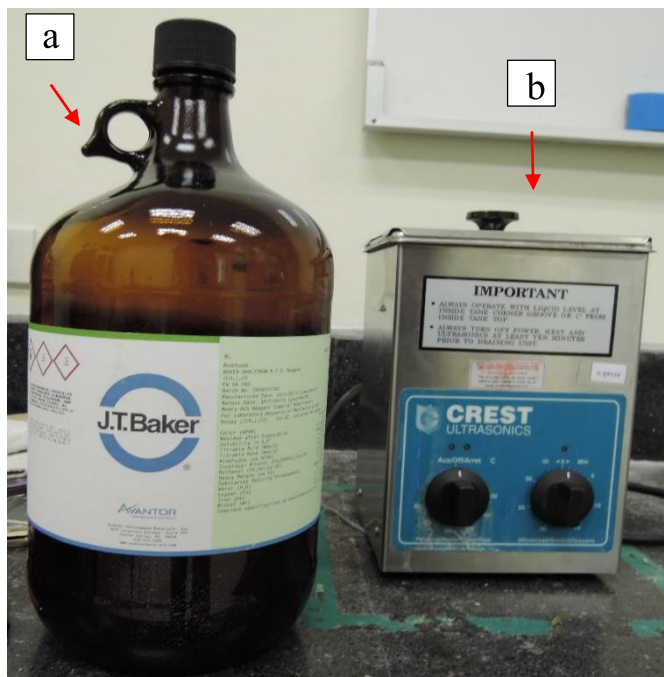
รูปที่ 2.3 เครื่องกำเนิดคลื่นความถี่วิทยุ RF Generator CITO 1310



รูปที่ 2.4 ระบบควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส (a) Mass flow controller (b) 4-Channel readout



รูปที่ 2.5 ระบบควบคุมอุณหภูมิวัตต์ฐาน (Heater controller)



รูปที่ 2.6 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทำความสะอาดวัสดุฐาน

(a) อะซิโตน (Acetone) (b) เครื่องสั่นอัลตราโซนิค (Ultrasonic Cleaner)



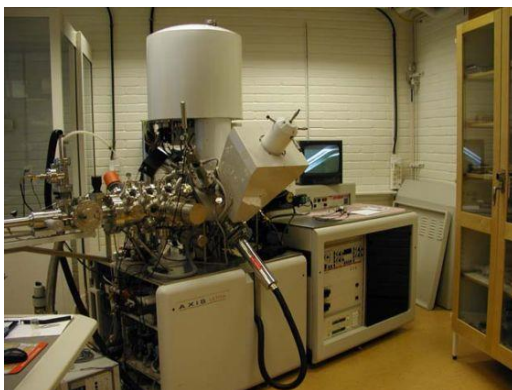
รูปที่ 2.7 แก๊สที่ใช้ในระบบการเคลือบฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร



รูปที่ 2.8 เครื่องวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี
(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)



รูปที่ 2.9 เครื่องรามานสเปกโตรสโกปี (Raman Spectroscopy)



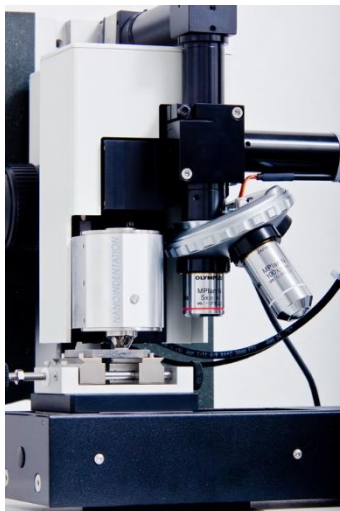
รูปที่ 2.10 เครื่องวิเคราะห์เอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี
(X-ray Photoelectron Spectroscopy)



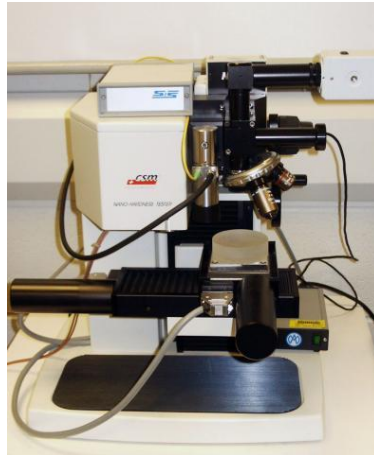
รูปที่ 2.11 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



รูปที่ 2.12 Thermal gravimetric Analyzer (TGA)



รูปที่ 2.13 Nano-indentator



รูปที่ 2.14 Tribometer (Scratch test)



รูปที่ 2.15 Tribometer (Ball on disc)

2.2 การดำเนินการทดลอง

เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆที่มีผลกระทบต่อฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร ซึ่งตัวแปรที่ศึกษาในการศึกษาครั้งนี้ ได้แก่ อุณหภูมิวัสดุฐาน อัตราการไหลของแก๊ส และกำลังของคลื่นความถี่วิทยุ

2.2.1 การสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

2.2.1.1 กิจกรรมที่ 1 : การเตรียมชิ้นงานตัวอย่าง

1. นำเหล็ก H13 มาทำการขัดหน้าชิ้นงานด้วยเครื่องขัดกับกระดาษทรายและผงอะลูมินา
2. นำกระจกสไลด์ และเหล็ก H13 ล้างด้วยเครื่องอัลตราโซนิคในอะซิโตน
3. เป่าชิ้นงานให้แห้งด้วยเครื่องเป่าลม
4. นำชิ้นงานเข้าเครื่อง PECVD

2.2.1.2 กิจกรรมที่ 2 : ศึกษาสัดส่วนที่เหมาะสมของของแก๊สมีเทนต่อการเกิดฟิล์ม DLC

ในการทดลองครั้งนี้ได้ควบคุมอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน (Ar) ที่ 20 sccm อุณหภูมิวัสดุฐาน และได้ปรับเปลี่ยนอัตราการไหลของแก๊สมีเทน (CH_4) ที่ 5 10 15 20 และ 50 sccm ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 พารามิเตอร์ที่ศึกษาอัตราการไหลของแก๊สมีเทน (CH_4)

Condition	Ar (sccm)	CH_4 (sccm)	Rf power (watt)	Temp ($^{\circ}\text{C}$)
1	20	5	100	300
2	20	10	100	300
3	20	15	100	300
4	20	20	100	300
5	20	50	100	300

2.2.1.3 กิจกรรมที่ 3 : ศึกษากำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่เหมาะสมในการเกิด DLC ที่อุณหภูมิ 25°C

ในการทดลองครั้งนี้ได้ควบคุมอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน (Ar) และ แก๊สมีเทน (CH₄) ที่ 20 และ 15 sccm ตามลำดับ และได้มีการปรับเปลี่ยนกำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่ 50 75 125 150 175 และ 200 sccm ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 พารามิเตอร์ที่ศึกษากำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่อุณหภูมิห้อง

Condition	Ar (sccm)	CH ₄ (sccm)	Rf power (watt)	Temp (°C)
6	20	15	50	25
7	20	15	75	25
8	20	15	125	25
9	20	15	150	25
10	20	15	175	25
11	20	15	200	25

2.2.1.4 กิจกรรมที่ 4 : ศึกษากำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่เหมาะสมในการเกิด DLC ที่อุณหภูมิ 300°C

ในการทดลองครั้งนี้ได้ควบคุมอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน (Ar) และ แก๊สมีเทน (CH₄) ที่ 20 และ 15 sccm ตามลำดับ และได้มีการปรับเปลี่ยนกำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่ 50 75 125 150 175 และ 200 sccm ดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 พารามิเตอร์ที่ศึกษากำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่อุณหภูมิ 300°C

Condition	Ar (sccm)	CH ₄ (sccm)	Rf power (watt)	Temp (°C)
12	20	15	50	300
13	20	15	75	300
14	20	15	125	300
15	20	15	150	300
16	20	15	175	300
17	20	15	200	300

2.2.1.5 กิจกรรมที่ 5 : ศึกษาสัดส่วนของแก๊สไนโตรเจนที่เหมาะสมที่กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์

หลังจากได้พารามิเตอร์ในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเบื้องต้นคือ ที่อัตราการไหลของแก๊สมีเทน (CH_4) ที่ 15 sccm และที่อุณหภูมิวัสดุฐาน 300 °C จึงได้ทำการทดลองเติมธาตุไนโตรเจนจากแก๊สไนโตรเจน (N_2) โดยทำการปรับเปลี่ยนอัตราการไหลที่ 5 7 10 12 15 20 25 และ 50 sccm ดังแสดงในตาราง 2.5

ตารางที่ 2.5 พารามิเตอร์ที่ศึกษาอัตราการไหลของ N_2 ที่กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์

Condition	Ar (sccm)	CH_4 (sccm)	N_2 (sccm)	Rf power (watt)	Temp (°C)
18	20	15	5	100	300
19	20	15	7	100	300
20	20	15	10	100	300
21	20	15	12	100	300
22	20	15	15	100	300
23	20	15	20	100	300
24	20	15	25	100	300
25	20	15	50	100	300

2.2.1.6 กิจกรรมที่ 6 : ศึกษาสัดส่วนของแก๊สไนโตรเจนที่เหมาะสมที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์

หลังจากได้สังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ได้ทำการได้ปไนโตรเจนดังในกิจกรรมที่ 5 พบว่าไม่เกิดพันธะระหว่าง C กับ N จึงได้เพิ่มกำลังของคลื่นความถี่วิทยุเป็น 200 วัตต์โดยคงพารามิเตอร์อื่นไว้เช่นเดียวกับการทดลองที่ 5 ดังแสดงในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 พารามิเตอร์ที่ศึกษาอัตราการไหลของแก๊สในโตรเจนที่กำลังคลื่นของความถี่วิทยุ 200 วัตต์

Condition	Ar (sccm)	CH ₄ (sccm)	N ₂ (sccm)	Rf power (watt)	Temp (°C)
26	20	15	5	200	300
27	20	15	7	200	300
28	20	15	10	200	300
29	20	15	12	200	300
30	20	15	15	200	300
31	20	15	20	200	300
32	20	15	25	200	300
33	20	15	50	200	300

2.2.1.7 กิจกรรมที่ 7 : ศึกษาผลของกำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่มีต่อสมบัติฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

หลังจากได้พารามิเตอร์ในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ได้ไป ในโตรเจนที่เหมาะสม คือ ที่อัตราการไหลของแก๊สมีเทน (CH₄) ที่ 15 sccm อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน (N₂) ที่ 15 sccm และที่อุณหภูมิมาตรฐาน 300 °C โดยทำการปรับเปลี่ยนกำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่กำลัง 50 และ 150 วัตต์ ดังแสดงในตาราง 2.7

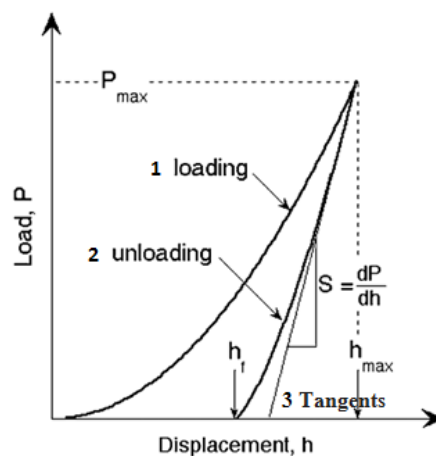
ตารางที่ 2.7 พารามิเตอร์ที่ศึกษาฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ได้ไป ในโตรเจนโดยปรับเปลี่ยนกำลังคลื่นของความถี่วิทยุ

Condition	Ar (sccm)	CH ₄ (sccm)	N ₂ (sccm)	Rf power (watt)	Temp (°C)
34	20	15	15	50	300
35	20	15	15	150	300

2.2.2 การทดสอบความแข็งของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

เทคนิคการวัดความแข็งด้วยการกดวัดระดับนาโนเมตร (Nanoindentation technique) เป็นการวัดความแข็งของฟิล์มบาง รอยกดมีความลึกระดับนาโนเมตร ขณะทำการกดหัวกดเพชรจะค่อยๆทำการกดลงไปทีละน้อย จนผิวเคลือบเกิดการเปลี่ยนรูปจากแบบยืดหยุ่นเป็นแบบถาวร (Plastic deformation) ด้วยเครื่องวิเคราะห์ความแข็งฟิล์มบาง (Nano-indentator) ดังแสดงในรูปที่ 2.13

ผลการทดสอบแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงกด (Load) และระยะลึก (displacement) สามารถหาค่าความแข็ง สมบัติของการยืดหยุ่น สมบัติการคืบของฟิล์ม โดยเทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์ทั้งการให้แรงกดและไม่มีแรงกด ดังแสดงในในรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 ลักษณะกราฟทดสอบความแข็ง (W.C. Oliver)

การหาความแข็งของฟิล์มบางสามารถคำนวณได้จากความต้านทานการเปลี่ยนรูป จากสมการที่ 2.1

$$H = P_{\max} / A \quad (2.1)$$

- เมื่อ H คือ ความแข็งของผิวเคลือบ (MPa)
 P_{\max} คือ ภาระสูงสุดในการกด (N)
 A คือ พื้นที่รอยกด

พื้นที่ของรอยกดสามารถหาได้จากฟังก์ชันของพื้นที่ $F(h)$ ที่มีความสัมพันธ์กับพื้นที่ตัดขวางของหัวกดกับความลึกของการกด (h) ความลึกของการกดไม่ควรเกิน 1/10 ของความหนาฟิล์ม เพราะจะทำให้มีอิทธิพลของวัฏฐานทำให้ค่าความแข็งที่ได้คลาดเคลื่อน ซึ่งสามารถหาพื้นที่รอยกดได้จากสมการที่ 2.2

$$A = F(h_c) \quad (2.2)$$

$$F(h) = 24.5 h^2 \quad (2.3)$$

$$h_c = h_{\max} - [\epsilon P_{\max} / (dP/dh)] \quad (2.4)$$

เมื่อ	h_{\max}	คือ ระยะความลึกสูงสุด (nm)
	dP/dh	คือ ความชันของกราฟสถานะไร้แรงกระทำ (Unloading)
	ϵ	คือ ค่าคงที่ของหัวกด

การวัดค่ามอดูลัสความยืดหยุ่นสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ของพื้นที่สัมผัสและ Unloading Stiffness (dP/dh) ดังสมการที่ 2.5

$$S = \beta \frac{2}{\pi} E_{\text{eff}} \sqrt{A} \quad (2.5)$$

เมื่อ	S	คือ มอดูลัสความยืดหยุ่น (MPa)
	β	คือ ค่าคงที่ของหัวกด
	E_{eff}	คือ ค่ามอดูลัสยืดหยุ่นประสิทธิผล (MPa)

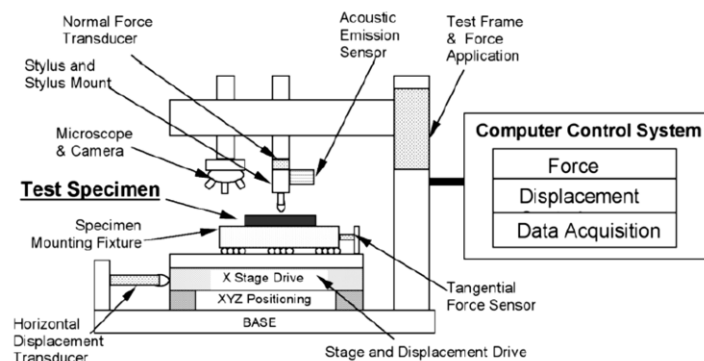
ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้นำไปทดสอบความแข็งด้วยเครื่องนาโนอินเดนเตเตอร์รุ่น NHTX S/N: 02-02877 : CSM instrument ดังรูปที่ 2.13 โดยมีสถานะในการทดสอบดังนี้ ภาระสูงสุดที่ 100 mN อัตราการให้ภาระที่ 200 mN/min อัตราการปลดภาระที่ 200 mN/min กดค้างไว้เป็นระยะเวลา 3 วินาที โดยหัวกดที่ใช้เป็นหัวกดเพชรชนิด Berkovich

2.2.3 การทดสอบความแข็งแรงในการยึดเกาะของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

มาตรฐานการทดสอบ ASTM C1642-05 เป็นวิธีการทดสอบหาความสามารถในการเกาะยึดและรูปแบบความเสียหายทางกลของผิวเคลือบเซรามิก ได้แก่ คาร์ไบด์, ไนไตรต์, ออกไซด์, เพชร และ DLC เคลือบบนโลหะหรือเซรามิก ที่มีความแข็งมากกว่า 5 GPa และความหนาผิวเคลือบ 0.1-3.0 μm

โดยทั่วไประบบการทดสอบความแข็งแรงในการยึดเกาะ (Adhesion Strength) ประกอบด้วยส่วนหลักๆ 6 ส่วนดังรูปที่ 2.17 คือ

1. หัวลาก (Stylus)
2. ระบบควบคุมการเคลื่อนที่ของชิ้นงานทดสอบ
3. ระบบให้แรงกดในการทดสอบ
4. เซ็นเซอร์วัดแรงกด
5. กล้องจุลทรรศน์
6. ระบบบันทึกข้อมูลการทดสอบ



รูปที่ 2.17 เครื่องทดสอบความสามารถในการเกาะยึด (ASTM C1642-05)

จากการทดสอบความสามารถในการเกาะยึด (Adhesion Strength) โดยการลากของหัวเพชร ทำให้เกิดลักษณะความเสียหายของผิวเคลือบดังรูปที่ 2.18 จะปรากฏความเสียหายเป็นสองรูปแบบที่ตำแหน่งการให้แรง LC1 และ LC2 สามารถคำนวณหาค่าแรงขูดวิกฤต (Critical scratch load) ได้ โดยสมการที่ 2.6 โดยที่ LC1 คือ ฟิล์มเริ่มเกิดรอยแตก และ LC2 คือ ฟิล์มเริ่มเกิดการกะเทาะ

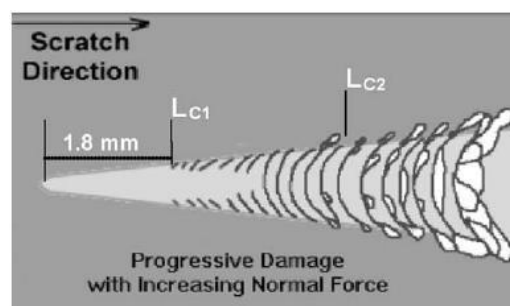
$$L_{CN} = \left[L_{rate} \times \frac{I_N}{X_{rate}} \right] + L_{start} \quad (2.6)$$

เมื่อ	L_{CN}	คือ Critical Scratch load (N)
	L_{rate}	คืออัตราการให้แรง (N) ต่อเวลา (min)
	I_N	คือ ระยะทาง (mm) ตั้งแต่เริ่มต้นจนถึงจุดแบ่งประเภทความเสียหาย
	X_{rate}	คือ ระยะทางการเคลื่อนที่ (mm) ในแนวนอนต่อเวลา (min)
	L_{start}	คือ แรงเริ่มต้นในการลากของหัวเพชร (N)

Stylus drag coefficient หรือ DSC เป็นอัตราส่วนของแรงที่ต้านการเคลื่อนที่กับแรงที่ให้แก่หัวลากคำนวณได้โดยสมการที่ 2.7

$$D_{SC} = L_T/L_N \quad (2.7)$$

เมื่อ	D_{SC}	คือ Stylus drag coefficient
	L_T	คือ Tangential Force หรือแรงต้านการเคลื่อนที่ที่กระทำต่อหัวเพชร (N)
	L_N	คือ Normal Force แรงที่ให้แก่หัวเพชร (N)



รูปที่ 2.18 ลักษณะความเสียหายที่เกิดบนผิวเคลือบ (ASTM C1642-05)

ซึ่งในการทดลองนี้ได้นำฟิล์มที่ได้ไปทดสอบความแข็งแรงในการยึดเกาะของฟิล์มคาร์บอนเคลือบเพชรด้วยเครื่อง RST S/N: 01-02877 : CSM instrument ดังแสดงในรูปที่ 2.14 โดยเงื่อนไขในการทดสอบดังนี้ แรงที่ใช้กดเป็นแบบก้ำวหน้า เริ่มต้นที่ 0.9 N และ สิ้นสุดที่ 100 N อัตรา

การให้แรงต่อเวลาเท่ากับ 99.99 N/min ความเร็วที่หัวกดลากผ่านผิวเคลือบเท่ากับ 10.09 mm/min เป็นระยะทาง 10 mm โดยหัวกดที่ใช้เป็นหัวกดเพชรชนิด Rockwell รัศมี 200 μm

2.2.4 การทดสอบความเสียดทานของฟิล์มคาร์บอนเคลือบเพชร

ในการทดลองนี้ได้นำฟิล์มที่ได้ไปทดสอบความเสียดทานของฟิล์มคาร์บอนเคลือบเพชร ด้วยเครื่องไตรโบมิเตอร์ รุ่น High Temperature Tribometer : CSM instrument ดังแสดงในรูปที่ 2.15 โดยมีสภาวะในการทดสอบดังนี้

ความเร็วที่ใช้ 4 cm/s rpm ซึ่งรัศมี 4.5 mm.

ส่วนความเร็วรอบสูงสุดที่ใช้ได้คือ 500 rpm

แรงที่ใช้ 2 นิวตัน

จำนวนรอบที่ทดสอบ 10,000 รอบ

บอลที่ใช้ : Al_2O_3 เส้นผ่าศูนย์กลาง 6 mm

2.2.5 การทดสอบความต้านทานอุณหภูมิสูงของฟิล์มคาร์บอนเคลือบเพชร

นำฟิล์มคาร์บอนเคลือบเพชรที่เคลือบบนกระจกสไลด์มาชูดอกให้อยู่ในรูปผงแล้วนำไปใส่ กระดาษอะลูมิเนียมแล้วนำไปวิเคราะห์ความต้านทานอุณหภูมิสูงด้วยเครื่อง Thermal gravimetric Analyzer ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น TGA7 ดังแสดงในรูปที่ 2.12 ภายใต้บรรยากาศออกซิเจน ในช่วงอุณหภูมิ 50 – 1,000 $^{\circ}\text{C}$ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

บทที่ 3

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ในการวิจัยนี้ได้ทำสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร ภายใต้บรรยากาศผสมของแก๊สมีเทน ในโตรเจนและอาร์กอน โดยอาศัยพลังงานจากคลื่นความถี่วิทยุที่ทำให้แก๊สตั้งต้นดังกล่าวแตกตัว โดยแปรผันค่าอัตราส่วนของสารตั้งต้น กำลังวัตต์ของคลื่นความถี่วิทยุและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา จากนั้นทำฟิล์มที่ได้ไปวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ ผลการวิจัยในครั้งนี้แบ่งออกเป็นสองส่วน คือ ส่วนที่หนึ่งที่เป็นการศึกษาพารามิเตอร์ในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยวิธีตกสะสมไอเคมีเสริมพลาสมา (PECVD) ซึ่งในส่วนนี้ได้วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) และเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy) ส่วนที่สองเป็นการศึกษาการได้ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยไนโตรเจนและสมบัติของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร โดยศึกษาค่าความแข็ง ความแข็งแรงในการยึดเกาะ สัมประสิทธิ์ความเสียดทาน และความต้านทานความร้อน

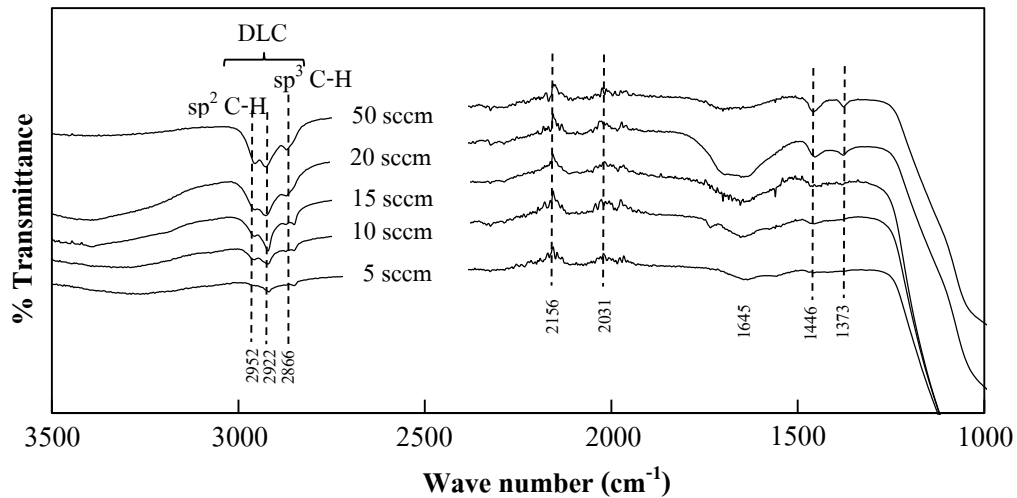
3.1 การศึกษาตัวแปรในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยวิธีตกสะสมไอเคมีเสริม

พลาสมา (PECVD)

3.1.1 ศึกษาสัดส่วนที่เหมาะสมของแก๊สมีเทนต่อการเกิดฟิล์ม DLC

3.1.1.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี

จากการแปรผันอัตราการไหลของแก๊สมีเทนจาก 5- 50 sccm โดยให้แก๊สอาร์กอนคงที่ ที่ 20 sccm ผลการวิเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิค FTIR พบการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน C-H ในช่วงเลขคลื่น $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งในช่วงนี้เป็นลักษณะเฉพาะของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ X. B. Yan (2004), และ J. Robertson (2002) ในทุกอัตราการไหลของแก๊สมีเทน ดังแสดงในรูปที่ 3.1 ซึ่งพีคของ FTIR สามารถบ่งบอกปริมาณหมู่ฟังก์ชันนั้นได้คร่าวๆ ซึ่งพีคที่มีความแหลมมากจะบ่งบอกถึงปริมาณของหมู่ฟังก์ชันนั้นมาก



รูปที่ 3.1 ผลการวิเคราะห์ FTIR ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ CH_4 ต่างกัน ภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิวัดฐาน 300°C และกำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์

จากรูปที่ 3.1 จะพบการสั่นของหมู่ฟังก์ชันดังนี้

ในช่วงเลขคลื่น 1373 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน sp^3-CH_3 symmetric

ในช่วงเลขคลื่น 1446 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน sp^3-CH_2

ในช่วงเลขคลื่น 1645 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน $\text{sp}^2\text{ C-C}$ หรือ $\text{sp}^2\text{ C=C}$

ในช่วงเลขคลื่น 2156 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน $\text{C}\equiv\text{C}$

ในช่วงเลขคลื่น 2866 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน sp^3-CH_3 symmetric หรือ sp^3-CH_2 symmetric

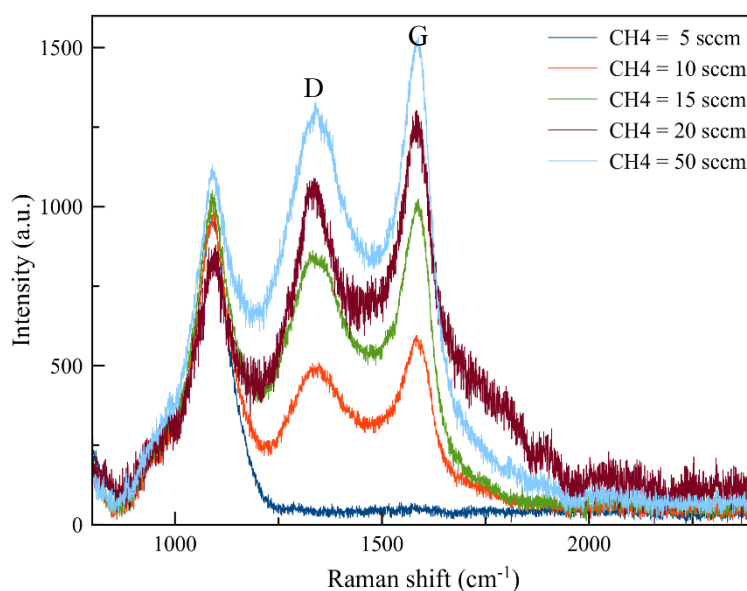
ในช่วงเลขคลื่น 2922 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน sp^3-CH_2 asymmetric หรือ sp^3-CH

ในช่วงเลขคลื่น 2952 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน sp^3-CH_3 asymmetric

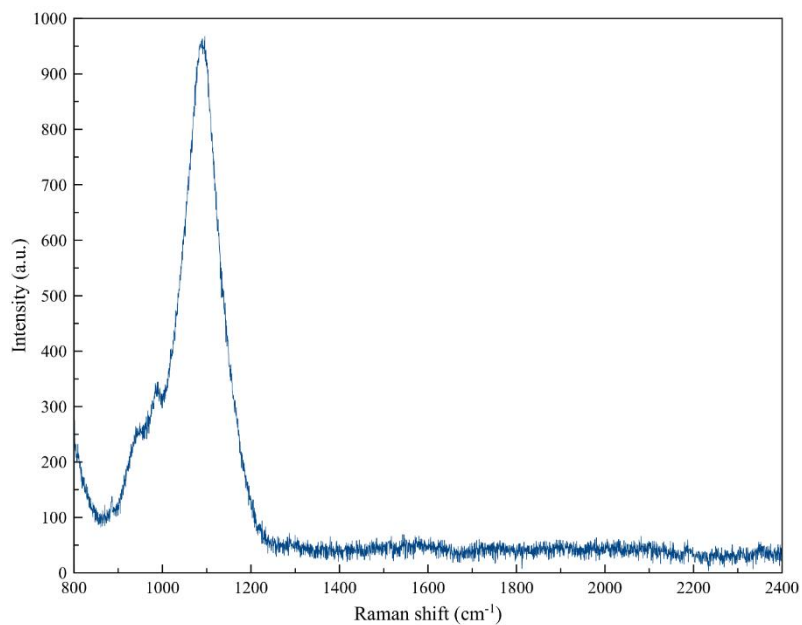
3.1.1.2. ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี

จากการวิเคราะห์ผลรามานสเปกโตรสโกปีของการศึกษาอิทธิพลของอัตราการไหลของ CH_4 ต่างกันที่ 5 10 15 20 และ 50 sccm โดยควบคุมให้อุณหภูมิวัดฐานและกำลังของคลื่นความถี่วิทยุคงที่ที่ 300°C และ 100 วัตต์ ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 3.2-3.7 ซึ่งพบว่าทุกช่วงอัตราการไหลของ CH_4 จะพบพีกที่อยู่ในช่วงความยาวคลื่นที่ประมาณ 1100 cm^{-1} ซึ่งพีกที่พบในช่วงนี้

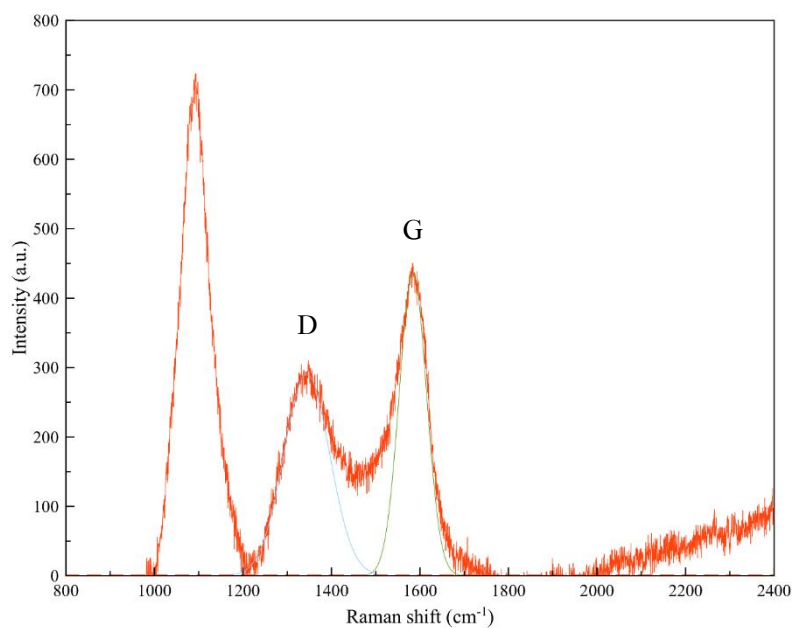
เป็นฟิสิกของกระจกสไลด์เนื่องจากฟิล์มที่เคลือบมีลักษณะค่อนข้างใสจึงต้องเร่งกำลังของเลเซอร์รามานในการวิเคราะห์จึงทำให้พบฟิสิกในช่วงนี้ได้ และจากนั้นจะแยกเป็นสองฟิสิกอย่างชัดเจนที่อัตราการไหลของ CH_4 มากกว่า 5 sccm ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค FTIR ที่เริ่มพบการปรากฏของหมู่ฟังก์ชัน C-H ในช่วงเลขคลื่น 2850-2990 cm^{-1} ซึ่งบ่งบอกถึงลักษณะเฉพาะของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร ที่อัตราการไหลของแก๊สมีเทน 5 sccm (รูปที่ 3.1) และเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สมีเทนมากขึ้น ลักษณะดังกล่าวจะเด่นชัดขึ้น และเมื่อทำการแยกสเปกตรัมหลัก (raw spectrum) ของแต่ละอัตราการไหลของ CH_4 ออกเป็นสองเส้นโค้งแบบเกาส์เซียน (Gaussian curve fitting) ด้วยซอฟต์แวร์ของ Magic plot พบว่ามียอดคลื่นของตำแหน่ง D peak และ G peak ซึ่งยืนยันลักษณะของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรปรากฏที่ความยาวคลื่นในช่วง 1330 – 1350 cm^{-1} และ 1580 – 1590 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่ง D peak เป็นตำแหน่งที่แสดงถึงโครงสร้างของแกรไฟต์ที่มีการจัดเรียงตัวกันของอะตอมคาร์บอนอย่างไม่เป็นระเบียบ (disordered graphite) ส่วน G peak แสดงถึงโครงสร้างของแกรไฟต์ ค่าอัตราส่วนความเข้มระหว่าง D peak และ G peak (I_D/I_G) มีค่าระหว่าง 0.63 – 0.69 ดังแสดงในตารางที่ 3.1



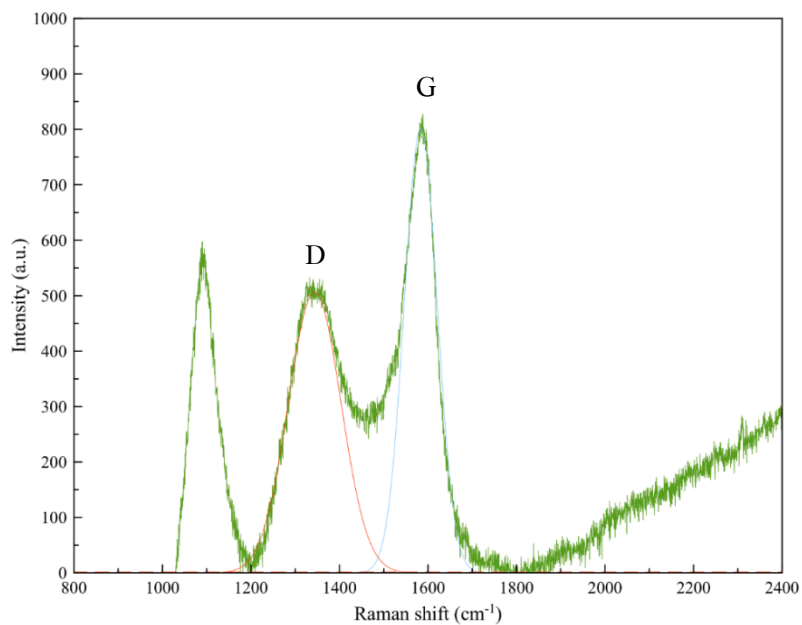
รูปที่ 3.2 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ CH_4 ต่างกัน ภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิวัสดุฐาน 300°C และกำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์



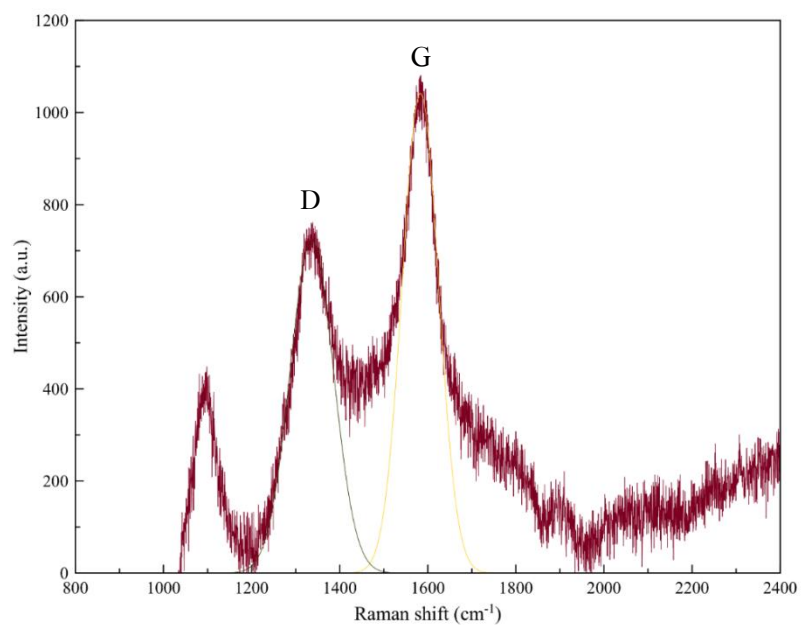
รูปที่ 3.3 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการใช้
ของ CH_4 ที่ 5 sccm ที่กำลังคลื่นของความถี่วิทยุ 100 วัตต์



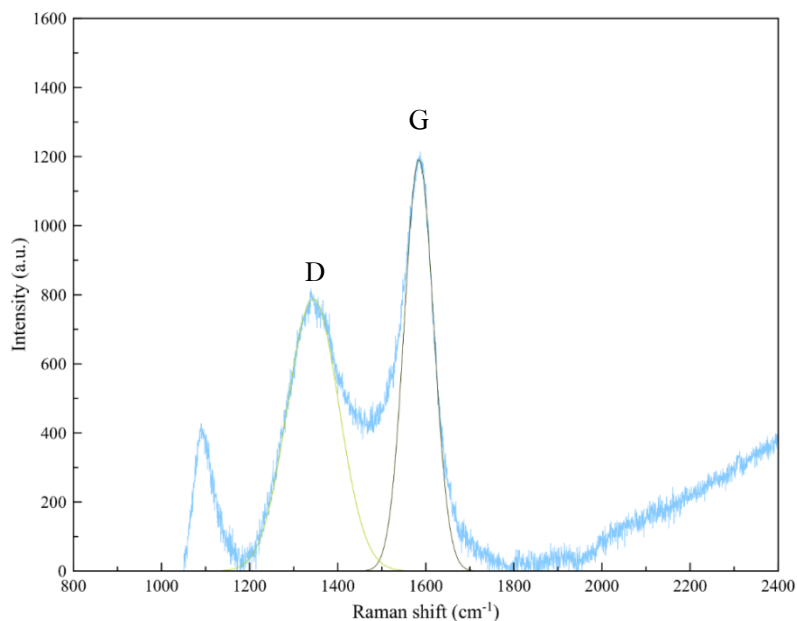
รูปที่ 3.4 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการใช้
ของ CH_4 ที่ 10 sccm ที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์



รูปที่ 3.5 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm ที่กำลังคลื่นของความถี่วิทยุ 100 วัตต์



รูปที่ 3.6 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ CH_4 ที่ 20 sccm ที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์



รูปที่ 3.7 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ CH_4 ที่ 50 sccm ที่กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์

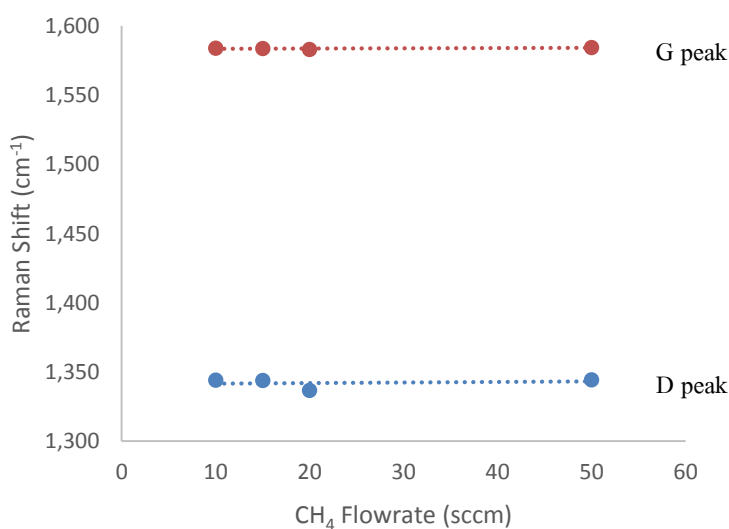
ตารางที่ 3.1 แสดงตำแหน่ง Peak D, Peak G และ Intensity ratio (I_D/I_G) ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ CH_4 ต่างกัน และที่กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์

CH_4 (sccm)	D peak (cm^{-1})	G peak (cm^{-1})	Intensity ratio (I_D/I_G)
5	0	0	0
10	1343.98	1583.96	0.66
15	1340.76	1586.51	0.63
20	1336.53	1583.06	0.69
50	1344.36	1584.37	0.66

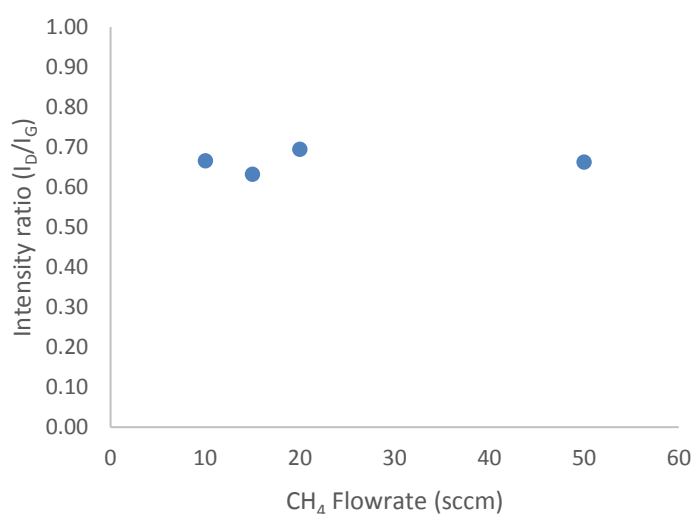
จากตารางที่ 3.1 เมื่อนำมาพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งของ D peak และ G peak กับ อัตราการไหลของ CH_4 ดังแสดงในรูปที่ 3.8 พบว่า เมื่ออัตราการไหลของ CH_4 เพิ่มขึ้น ตำแหน่งของ D peak และ G peak มีค่าค่อนข้างคงที่ และเมื่อนำสัดส่วนระหว่างความเข้มระดับพลังงานระหว่าง D และ G (I_D/I_G) มาพล็อตกราฟกับอัตราการไหลของ CH_4 ดังแสดงในรูปที่ 3.9 พบว่า I_D/I_G มีค่าคงที่ที่ประมาณ 0.66 ที่ทุกอัตราการไหลของแก๊สมีเทน แสดงว่าหลังจากเกิดฟิล์ม

คาร์บอนคล้ายเพชร ที่สัดส่วน CH_4/Ar มากกว่า 5/20 sccm แล้ว การเพิ่มสัดส่วนของแก๊สมีเทน ไม่ได้ส่งผลต่อลักษณะหรือสัดส่วน I_D/I_G ที่บ่งบอกถึงสัดส่วนของแกรไฟต์ที่เรียงตัวไม่เป็นระเบียบ (disorder graphite) ต่อสัดส่วนของแกรไฟต์แต่อย่างใด

ดังนั้นในการศึกษาขั้นต่อไปจะใช้สัดส่วน CH_4/Ar ที่ 15/20 เพื่อให้มั่นใจว่าเกิดฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรอย่างแน่นอน



รูป 3.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง ตำแหน่งของ D Peak และ G Peak กับอัตราการไหลของ CH_4 ที่กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์

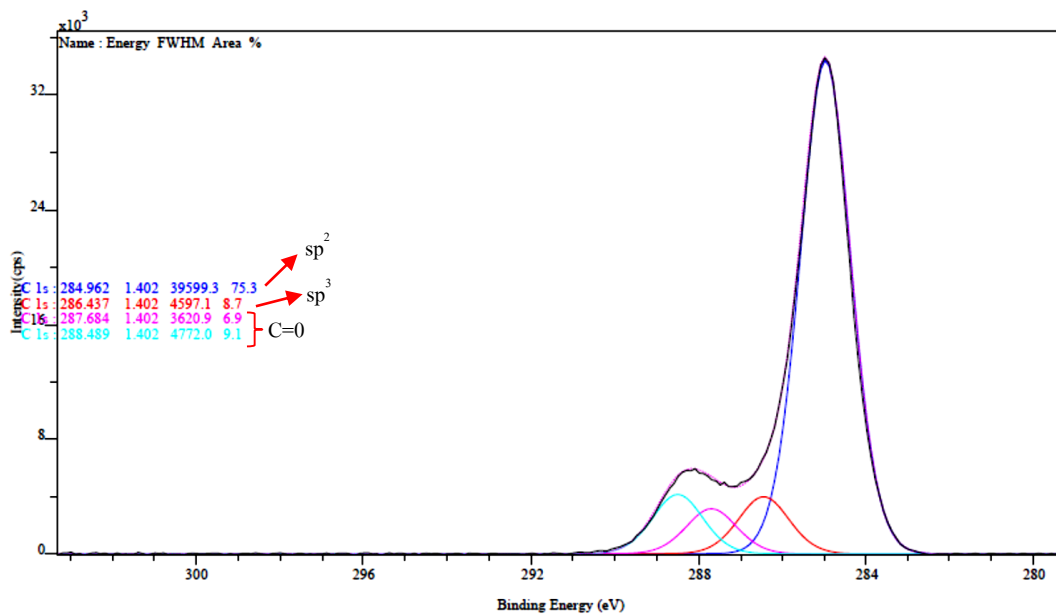


รูป 3.9 กราฟแสดงค่าอัตราส่วน Intensity ratio (I_D/I_G) กับอัตราการไหลของ CH_4 ที่กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์

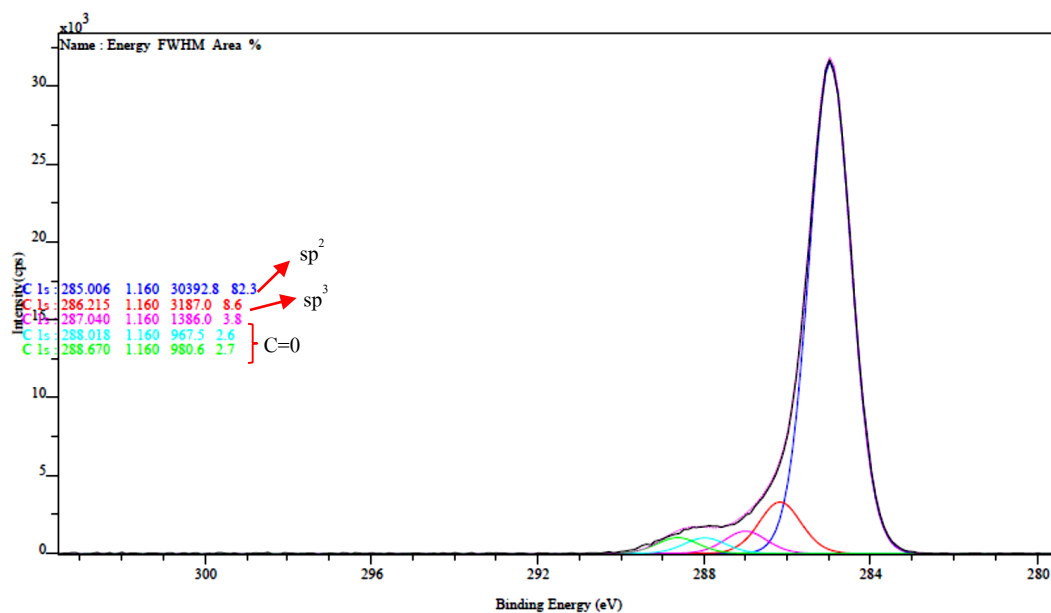
3.1.1.3. ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS)

ตารางที่ 3.2 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS

CH ₄ (sccm)	N ₂ (sccm)	RF (Watt)	Temp (°C)	Peak	Atomic conc %	Mass conc%
5	-	100	300	Na 1s	4.33	7.68
				O 1s	11.99	14.8
				N 1s	-	-
				C 1s	83.68	77.53
				→ sp ²	63.01	
				→ sp ³	7.28	
				→ C=O	13.38	
15	-	100	300	Na 1s	0.91	1.67
				O 1s	11.43	14.55
				N 1s	-	-
				C 1s	87.93	82.79
				→ sp ²	72.14	
				→ sp ³	7.54	
				→ C=O	7.97	



รูปที่ 3.10 ผลการวิเคราะห์ XPS ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ อัตราการไหลของ CH₄ ที่ 5 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุที่ 100 วัตต์ และ อุณหภูมิวัสดุฐาน 300°C

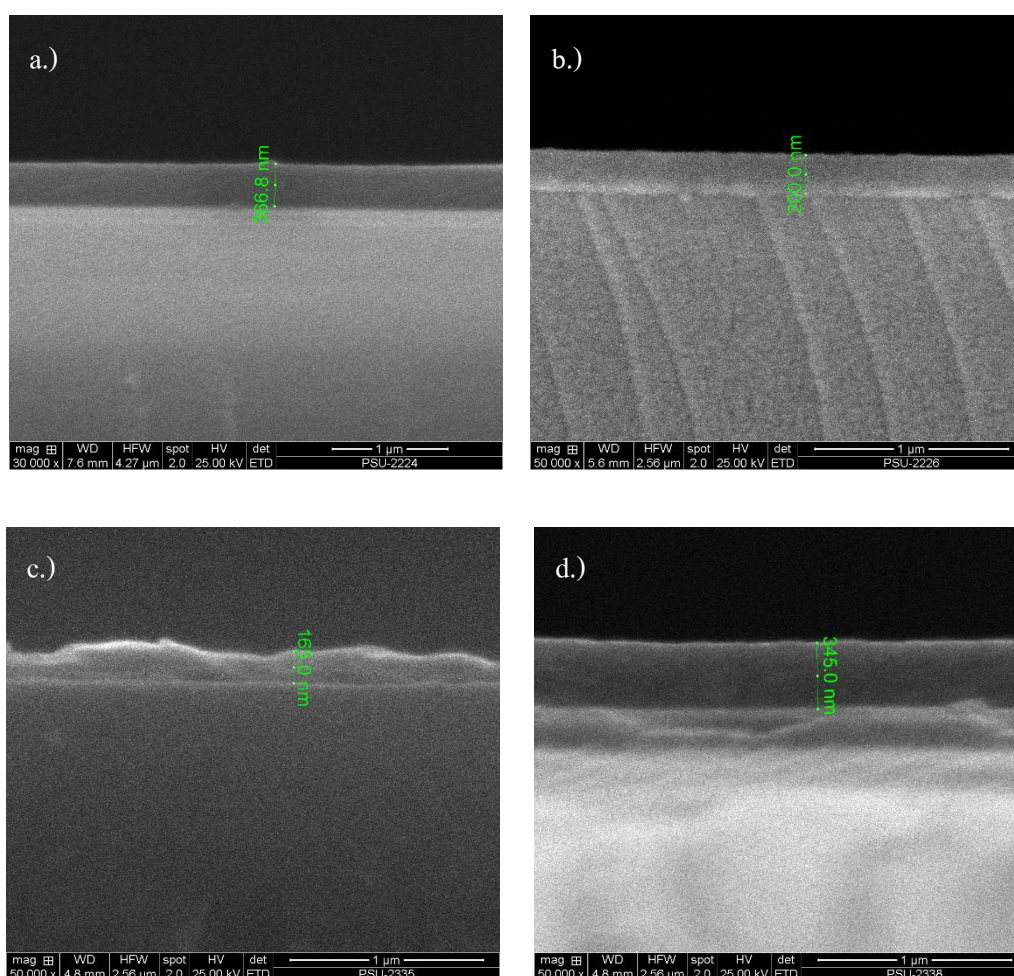


รูปที่ 3.11 ผลการวิเคราะห์ XPS ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ อัตราการไหลของ CH₄ ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุที่ 100 วัตต์ และ อุณหภูมิวัสดุฐาน 300°C

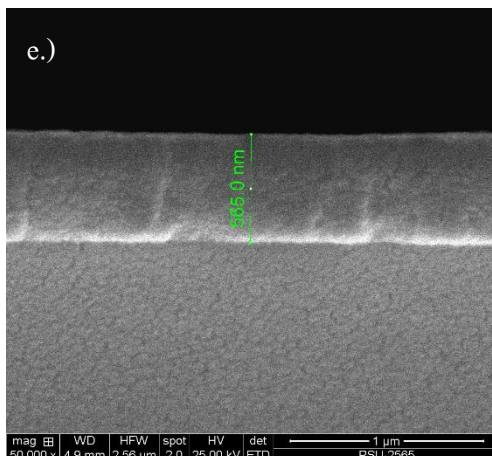
จากผล XPS ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์ที่ 5 sccm และ 15 sccm ดังแสดงในตารางที่ 3.1 และรูปที่ 3.10 - 3.11 พบว่าฟิล์มที่พบ Na 1s และ O 1s ซึ่งน่าจะเป็นร่องรอยปลายนิ้วมือ

หรือออกซิเจนที่บริเวณผิวเนื่องมาจากขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ XPS ที่บริเวณพื้นผิว และมีคาร์บอน 83.6% ซึ่งประกอบด้วย sp^2 เป็นหลัก โดยการเพิ่มสัดส่วนของแก๊สมีเทนจาก 5 sccm เป็น 15 sccm ทำให้สัดส่วน sp^2/sp^3 เพิ่มขึ้นจาก 8.6 เป็น 9.5 แสดงว่าการเพิ่มอัตราการใช้ของแก๊สมีเทนทำให้เกิดเฟส sp^2 ซึ่งก็คือแกรไฟต์ที่เพิ่มขึ้น

3.1.1.4. ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM)



รูปที่ 3.12 ความหนาของฟิล์ม DLC ที่อัตราการใช้ของ CH_4 ที่ a.) 5 sccm b.) 10 sccm c.) 15 sccm d.) 20 sccm และ e.) 50 sccm



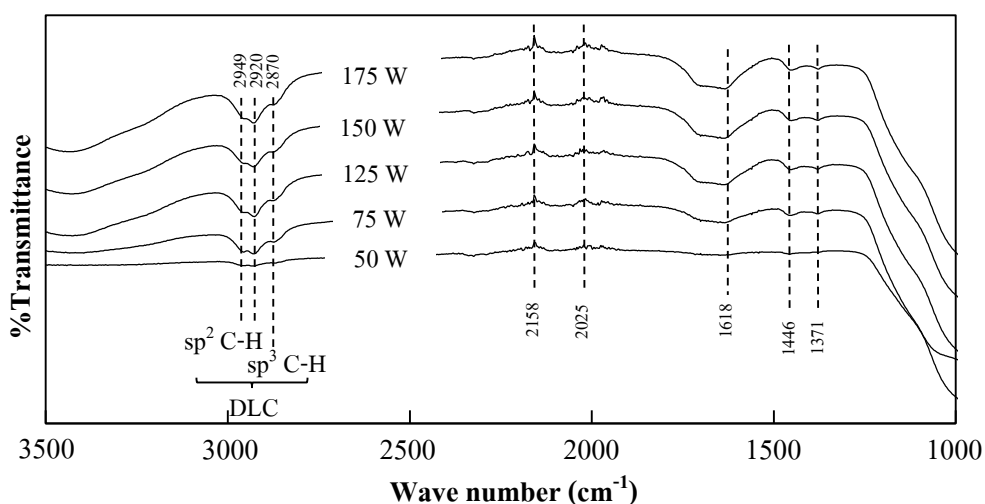
รูปที่ 3.12 (ต่อ) ความหนาของฟิล์ม DLC ที่อัตราการไหลของ CH_4 ที่

a.) 5 sccm b.) 10 sccm c.) 15 sccm d.) 20 sccm และ e.) 50 sccm

ส่วนผลจากการดูภาพตัดขวางของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร (รูปที่ 3.12) ซึ่งพบว่าฟิล์มที่ได้มีลักษณะค่อนข้างแน่น (massive) และความหนาตั้งแต่ 165- 565 nm เนื่องจากฟิล์มที่นำมาทำการวิเคราะห์ไม่ได้นำมาจากบริเวณเดียวกัน ทำให้ความหนาที่ได้ไม่แน่นอน

3.1.2 ศึกษากำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่เหมาะสมในการเกิด DLC ที่อุณหภูมิ 25°C และ 300°C

3.1.2.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี



รูปที่ 3.13 ผลการวิเคราะห์ FTIR ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังของคลื่นความถี่แตกต่างกัน

ภายใต้เงื่อนไขอัตราการไหลของ CH_4 15 sccm อุณหภูมิวัสดุฐานที่อุณหภูมิ 25°C

เมื่อคงสัดส่วนของ CH_4/Ar ให้คงที่ ที่ 15/20 sccm และแปรผันกำลังของคลื่นความถี่วิทยุ จาก 50 –175 วัตต์ ที่อุณหภูมิ 25°C ดังแสดงในรูปที่ 3.13 พบการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน

ในช่วงเลขคลื่น 1371 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน $\text{sp}^3\text{-CH}_3$ symmetric

ในช่วงเลขคลื่น 1446 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน $\text{sp}^3\text{-CH}_2$

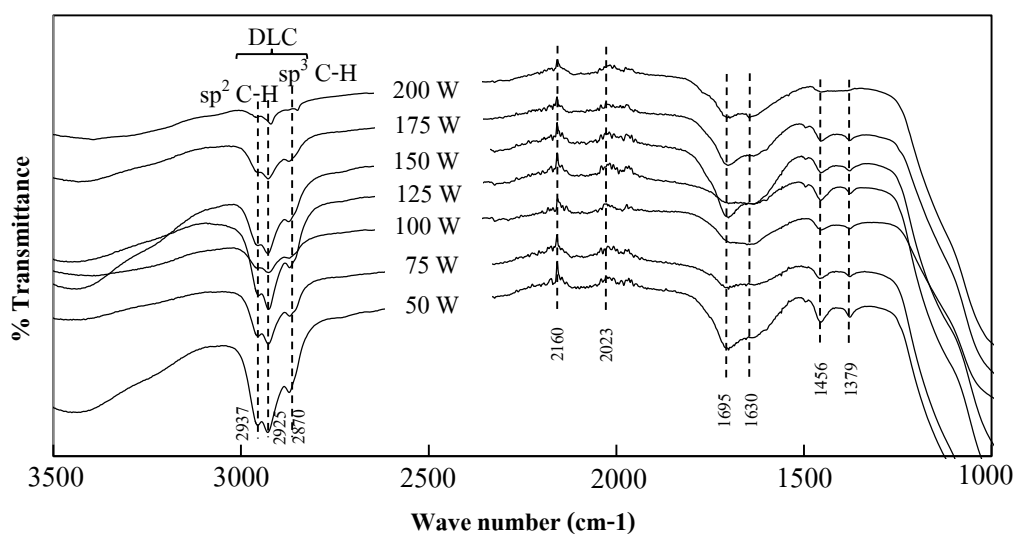
ในช่วงเลขคลื่น 1618 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน $\text{sp}^2\text{ C-C}$ หรือ $\text{sp}^2\text{ C=C}$

ในช่วงเลขคลื่น 2158 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน $\text{C}\equiv\text{C}$

ในช่วงเลขคลื่น 2870 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน $\text{sp}^3\text{-CH}_3$ symmetric หรือ $\text{sp}^3\text{-CH}_2$ symmetric

ในช่วงเลขคลื่น 2920 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน $\text{sp}^3\text{-CH}_2$ asymmetric หรือ $\text{sp}^3\text{-CH}$

ในช่วงเลขคลื่น 2949 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน $\text{sp}^3\text{-CH}_3$ asymmetric



รูปที่ 3.14 ผลการวิเคราะห์ FTIR ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังของคลื่นความถี่แตกต่างกัน

ภายใต้เงื่อนไขอัตราการไหลของ CH_4 15 sccm อุณหภูมิวัสดุฐานที่ 300°C

และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาจากอุณหภูมิ 25°C เป็น 300°C พบหมู่ฟังก์ชันดังแสดงในรูปที่ 3.14 ดังนี้

ในช่วงเลขคลื่น 1379 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน sp^3-CH_3 symmetric

ในช่วงเลขคลื่น 1456 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน sp^3-CH_2

ในช่วงเลขคลื่น 1695 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน $\text{sp}^2\text{ C-C}$ หรือ $\text{sp}^2\text{ C=C}$

ในช่วงเลขคลื่น 2160 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน $\text{C}\equiv\text{C}$

ในช่วงเลขคลื่น 2870 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน sp^3-CH_3 symmetric หรือ sp^3-CH_2 symmetric

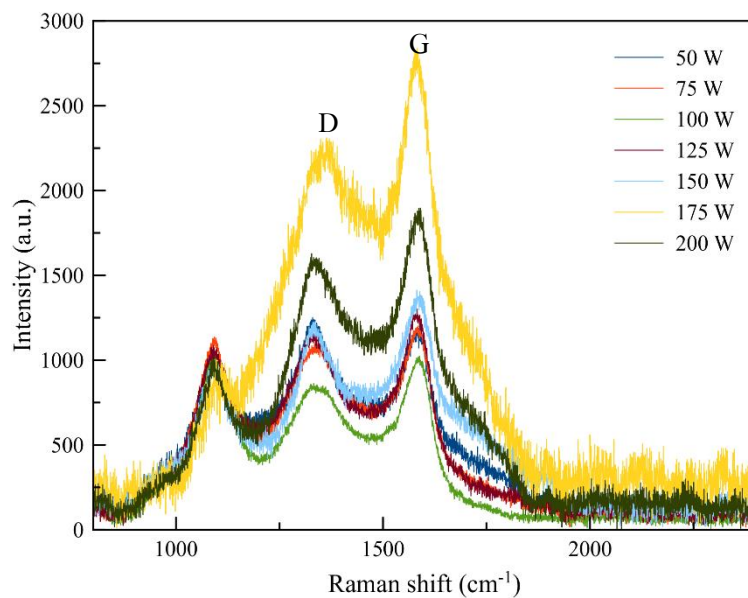
ในช่วงเลขคลื่น 2925 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน sp^3-CH_2 asymmetric หรือ sp^3-CH

ในช่วงเลขคลื่น 2937 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน sp^3-CH_3 asymmetric หรือ sp^3-CH_2 asymmetric

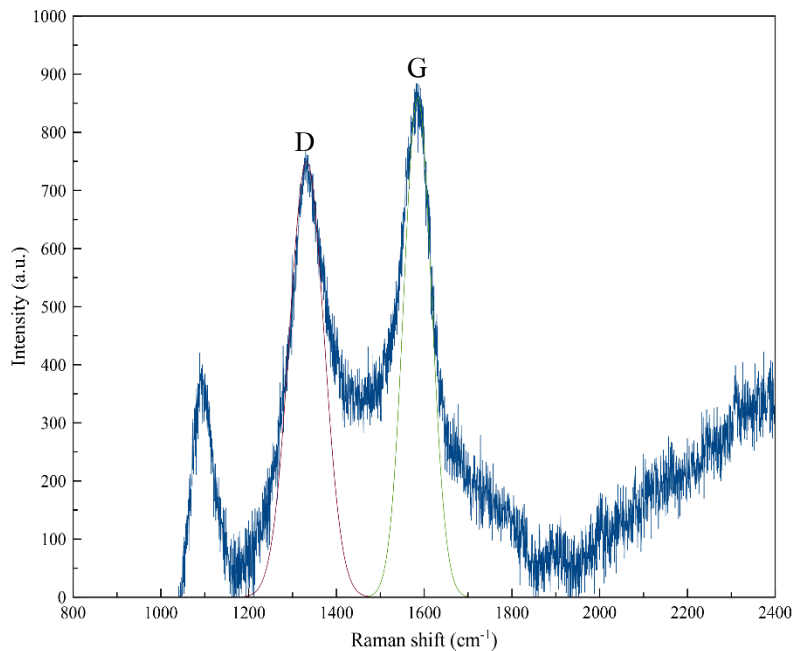
จากการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนที่อุณหภูมิห้องและที่ 300°C พบว่าที่อุณหภูมิห้อง ฟิล์มจะแสดงลักษณะหมู่ฟังก์ชันของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังของคลื่นความถี่วิทยุมากกว่า 75 วัตต์ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาเป็น 300°C ลักษณะหมู่ฟังก์ชันของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรปรากฏเด่นชัดตั้งแต่กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 50 วัตต์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิช่วยเร่งปฏิกิริยาในการเกิดฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

3.1.2.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี

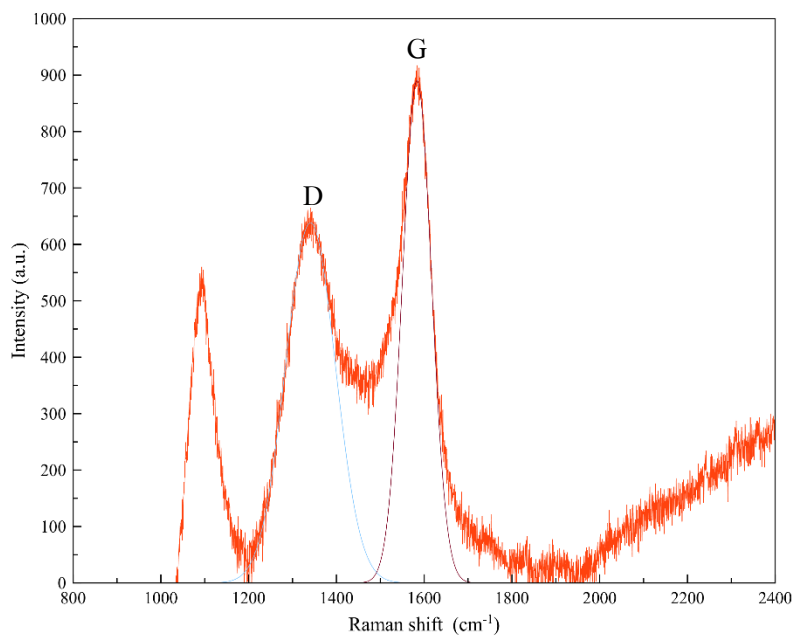
จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FTIR) ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของแก๊สมีเทน 15 sccm อุณหภูมิวัดสุฐานที่อุณหภูมิห้อง และอุณหภูมิ 300°C พบว่าที่อุณหภูมิ 300°C นั้นเกิดพันธะระหว่าง C-H ในในช่วงเลขคลื่น $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของคาร์บอนคล้ายเพชรได้ดีกว่า จึงได้ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี เฉพาะฟิล์มที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 300°C ดังแสดงในรูปที่ 3.15- 3.22



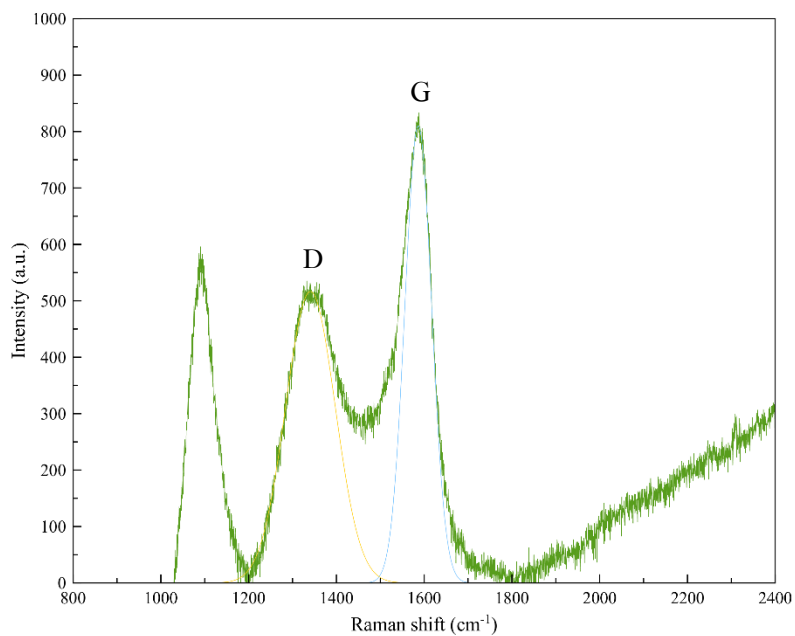
รูปที่ 3.15 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุแตกต่างกัน
อัตราการใช้แก๊สของ CH₄ 15 sccm และ อุณหภูมิวัสดุฐาน 300 °C



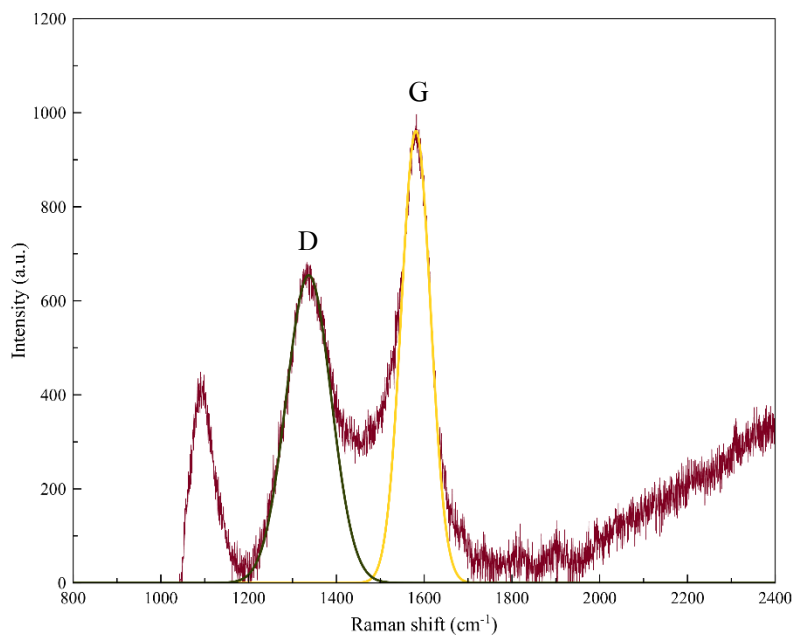
รูปที่ 3.16 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ
50 วัตต์ อัตราการใช้แก๊สของ CH₄ 15 sccm และ อุณหภูมิวัสดุฐาน 300 °C



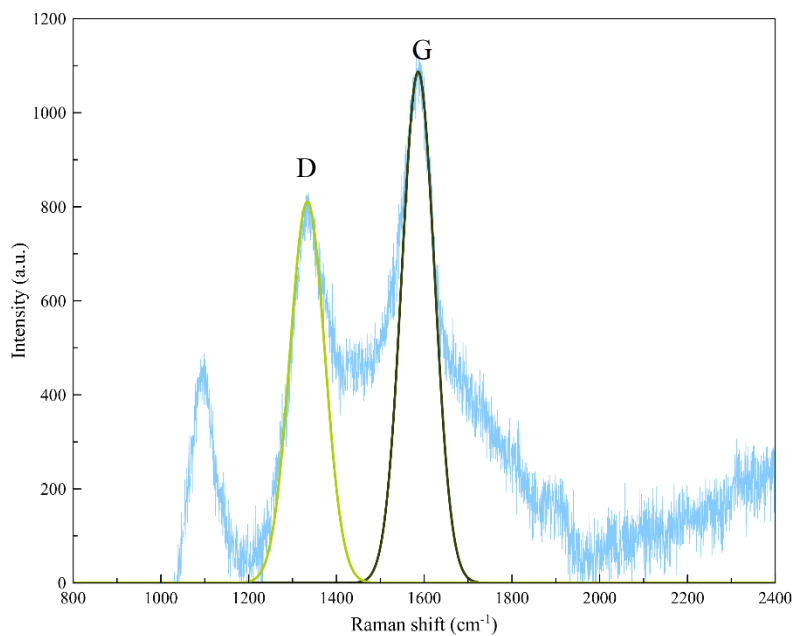
รูปที่ 3.17 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 75 วัตต์ และอัตราการไหลของ CH_4 15 sccm และ อุณหภูมิวัสดุฐาน 300 °C



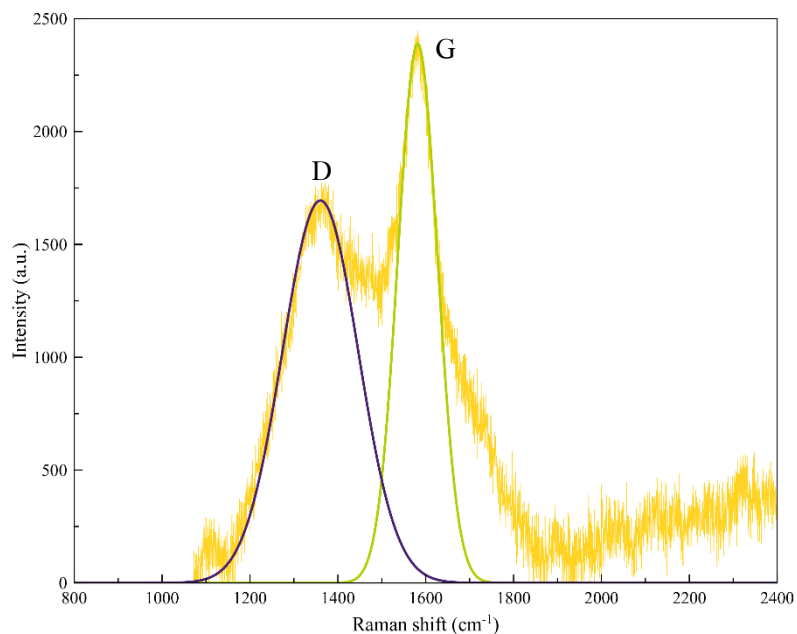
รูปที่ 3.18 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์ และอัตราการไหลของ CH_4 15 sccm และ อุณหภูมิวัสดุฐาน 300 °C



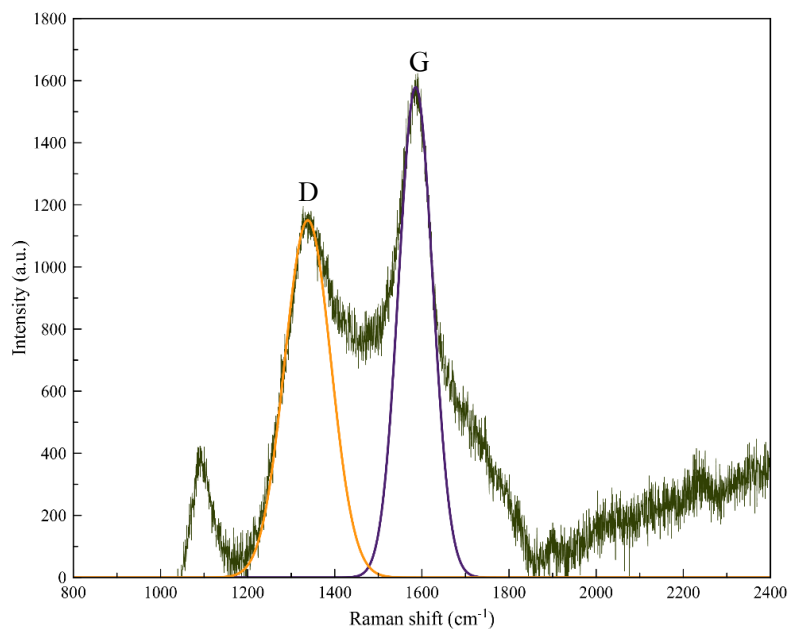
รูปที่ 3.19 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 125 วัตต์ และอัตราการไหลของ CH_4 15 sccm และ อุณหภูมิวัดฐาน 300 °C



รูปที่ 3.20 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 150 วัตต์ และอัตราการไหลของ CH_4 15 sccm และ อุณหภูมิวัดฐาน 300 °C



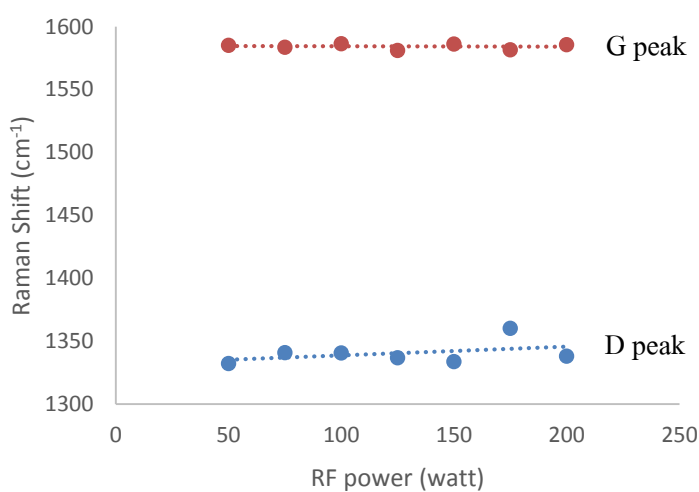
รูปที่ 3.21 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 175 วัตต์ และอัตราการไหลของ CH_4 15 sccm และ อุณหภูมิวัสดุฐาน 300 °C



รูปที่ 3.22 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ และอัตราการไหลของ CH_4 15 sccm และ อุณหภูมิวัสดุฐาน 300 °C

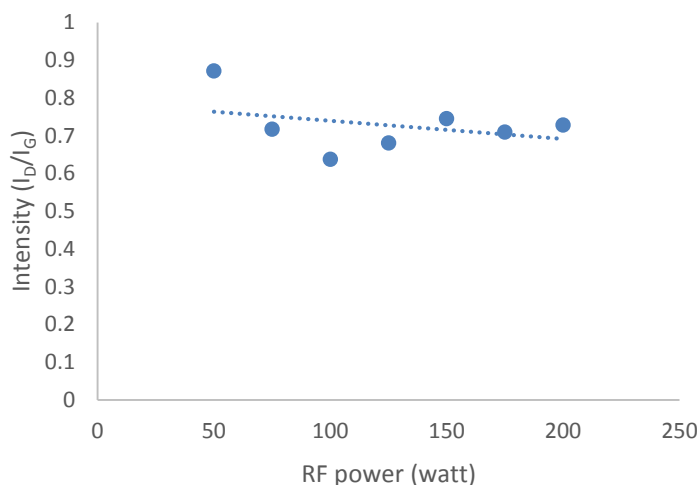
ตารางที่ 3.3 ตำแหน่ง Peak D, Peak G และ Intensity ratio (I_D/I_G) ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร ที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุต่างกัน ที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm และ อุณหภูมิวัสดุฐาน 300 °C

RF power (watt)	D peak (cm^{-1})	G peak (cm^{-1})	Intensity ratio (I_D/I_G)
50	1332.31	1585.25	0.87
75	1340.89	1583.62	0.71
100	1340.76	1586.51	0.63
125	1336.93	1581.21	0.68
150	1333.85	1586.32	0.74
175	1360.21	1581.71	0.70
200	1338.09	1585.79	0.72



รูป 3.23 ความสัมพันธ์ระหว่าง ตำแหน่งของ D Peak และ G Peak

กับกำลังคลื่นความถี่วิทยุ ที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm และ อุณหภูมิวัสดุฐาน 300°C

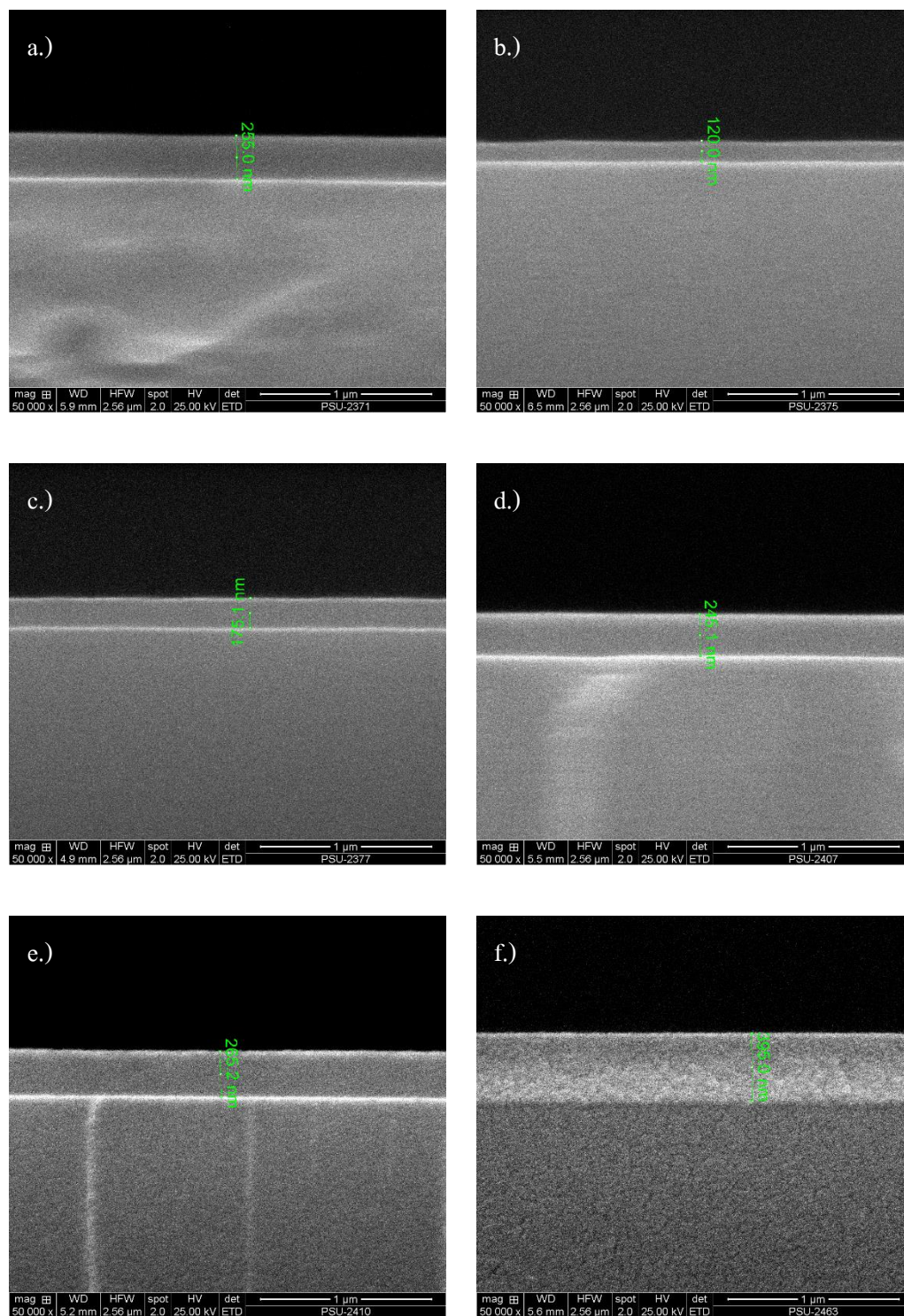


รูป 3.24 อัตราส่วน Intensity ratio (I_D/I_G) ที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm อุณหภูมิวัสดุฐาน 300°C ที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุแตกต่างกัน

จากการวิเคราะห์ผลรามานสเปกโตรสโคปีของการศึกษาอิทธิพลของกำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่แตกต่างกัน ที่ 50 75 100 125 150 175 และ 200 วัตต์ โดยควบคุมให้อุณหภูมิวัสดุฐานและอัตราการไหลของ CH_4 ที่ 300°C และ 15 sccm ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 3.15 – 3.22 ซึ่งพบว่าทุกช่วงกำลังของคลื่นความถี่วิทยุจะพบพีกที่อยู่ในช่วงความยาวคลื่นที่ประมาณ 1100 cm^{-1} ซึ่งพีกที่พบในช่วงนี้เป็นพีกของกระจกสไลด์ และเมื่อทำการแยกสเปกตรัมหลัก (raw spectrum) ของแต่ละชิ้นงานออกเป็นสองเส้นโค้งแบบเกาส์เซียน (Gaussian curve fitting) จะพบยอดคลื่นของตำแหน่ง D peak และ G peak ที่ความยาวคลื่นในช่วง $1330 - 1360\text{ cm}^{-1}$ และ $1580 - 1590\text{ cm}^{-1}$ ค่าอัตราส่วน I_D/I_G มีค่าระหว่าง 0.63 – 0.87 ดังแสดงในตารางที่ 3.3

จากตารางที่ 3.3 เมื่อนำมาพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งของ D peak และ G peak กับ อัตราการไหลของ CH_4 ดังแสดงในรูปที่ 3.23 พบว่าตำแหน่งของ D peak มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นเมื่อกำลังของคลื่นความถี่วิทยุเพิ่มขึ้น ส่วน G Peak ค่อนข้างคงที่ และเมื่อนำสัดส่วนระหว่างความเข้มระดับพลังงานระหว่าง D และ G (I_D/I_G) มาพล็อตกราฟดังแสดงในรูปที่ 3.24 พบว่าค่า I_D/I_G มีแนวโน้มลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มกำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่ทำให้สารตั้งต้นแตกตัวมีผลทำให้การเรียงตัวของแกรไฟต์ส่วนที่ไม่เป็นระเบียบลดลงหรือส่วนที่เป็นระเบียบเพิ่มขึ้น

3.1.2.3. ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM)



รูป 3.25 ความหนาของฟิล์ม DLC ที่อัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm อุณหภูมิ 300°C และกำลังคลื่นความถี่วิทยุ a.) 50 W, b.) 75 W, c.) 125 W, d.) 150 W, e.) 175 W และ f.) 200 W

ส่วนผลจากการดูภาพตัดขวางของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร (รูปที่ 3.25) ซึ่งพบว่าฟิล์มที่ได้มีลักษณะค่อนข้างแน่น (massive) และความหนาตั้งแต่ 120- 395 nm ซึ่งเมื่อกำลังของคลื่นความถี่วิทยุเพิ่มขึ้นความหนาของฟิล์มที่ได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นด้วย

3.1.3. สรุปผลการศึกษาตัวแปรเบื้องต้นในการสังเคราะห์สารเคลือบฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

จากการศึกษาเบื้องต้นเพื่อหาสัดส่วน CH_4 ที่เหมาะสมในการเกิดฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร โดยการแปรผันอัตราการไหลของ CH_4 จาก 5- 50 sccm โดยให้อัตราการไหลของอาร์กอนคงที่ที่ 20 sccm กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์ และอุณหภูมิ 300°C พบว่าจะเกิดฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ CH_4 มากกว่า 5 sccm ซึ่งในการทดลองต่อไปจะใช้ที่ 15 sccm เพื่อความมั่นใจในการเกิดฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

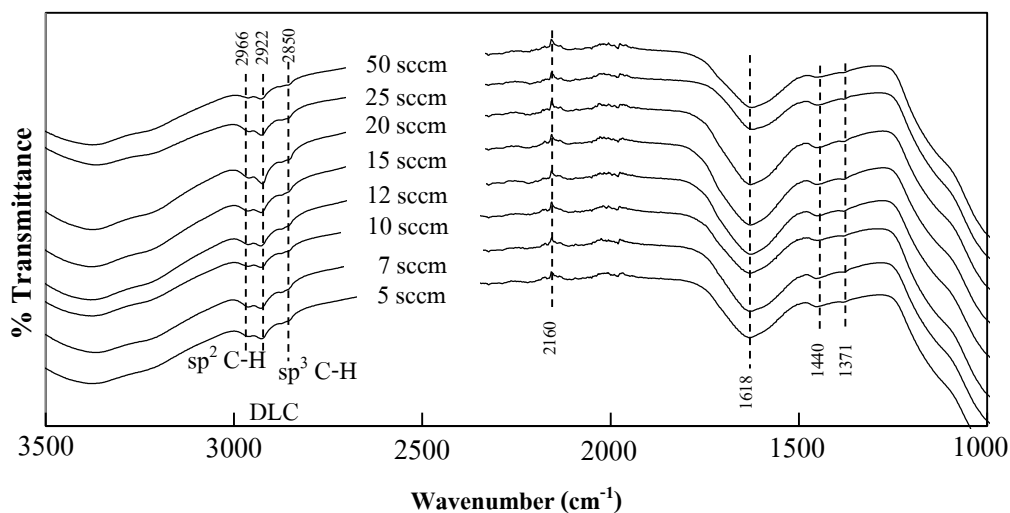
นอกจากนี้ได้ทดลองแปรผันค่ากำลังของคลื่นความถี่วิทยุจาก 50- 200 วัตต์ พบว่าเกิดฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ทุกกำลังและการเพิ่มกำลังของคลื่นความถี่วิทยุทำให้ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ได้มีสัดส่วนของแกรไฟต์และคาร์บอนที่เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบเพิ่มขึ้น และยังพบอีกว่าการเพิ่มอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาเกิดฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรได้ง่ายขึ้น ซึ่งทำให้สามารถสรุปเงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเพื่อใช้ในการศึกษาการโตปด้วยไมโครเจนต่อไปได้ดังนี้

1. สัดส่วนของ CH_4/Ar คือ 15/20 sccm
2. กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์ หรือมากกว่า
3. อุณหภูมิวัสดุฐานที่ใช้อยู่ที่ 300°C

3.2 การศึกษาการอิทธิพลของธาตุไนโตรเจนที่มีผลต่อการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

3.2.1 ศึกษาสัดส่วนของแก๊สไนโตรเจนที่เหมาะสมที่กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์

3.2.1.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี



รูปที่ 3.26 ผลการวิเคราะห์ FTIR ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรอัตราการไหลของ N₂ ต่างกัน ภายใต้เงื่อนไขของอัตราการไหลของ CH₄ 15 sccm กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์ อุณหภูมิวัสดุฐานที่ 300°C

ผลการวิเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิค FTIR จากการศึกษายอิทธิพลของอัตราการไหลของ N₂ ต่างกัน ภายใต้เงื่อนไขของอัตราการไหลของ CH₄ 15 sccm กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์ อุณหภูมิวัสดุฐานที่ 300°C ดังแสดงในรูปที่ 3.26 พบการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน

ในช่วงเลขคลื่น 1371 cm⁻¹ พบหมู่ฟังก์ชัน sp³-CH₃ symmetric

ในช่วงเลขคลื่น 1444 cm⁻¹ พบหมู่ฟังก์ชัน sp³-CH₂

ในช่วงเลขคลื่น 1616 cm⁻¹ พบหมู่ฟังก์ชัน C=C หรือ C=N

ในช่วงเลขคลื่น 2160 cm⁻¹ พบหมู่ฟังก์ชัน C≡C หรือ C≡N

ในช่วงเลขคลื่น 2852 cm⁻¹ พบหมู่ฟังก์ชัน sp³-CH₂ symmetric

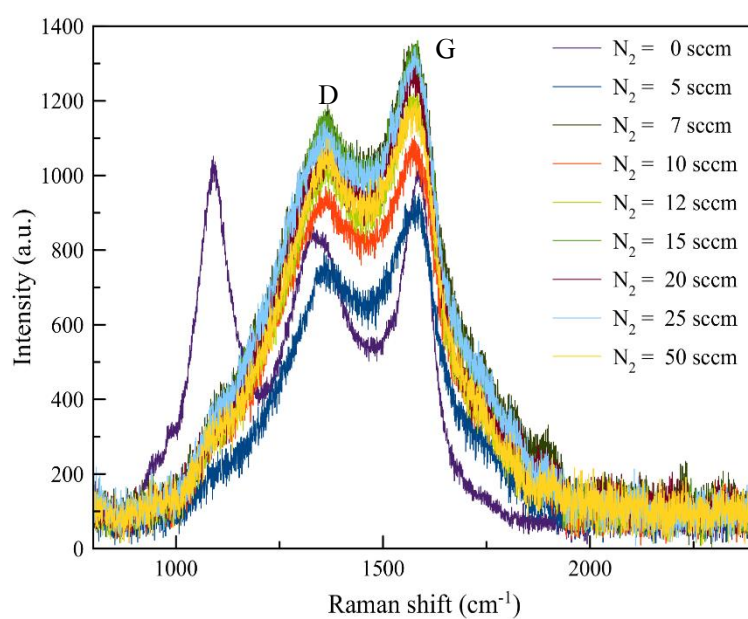
ในช่วงเลขคลื่น 2922 cm⁻¹ พบหมู่ฟังก์ชัน sp³-CH₂ asymmetric หรือ sp³-CH

ในช่วงเลขคลื่น 2966 cm⁻¹ พบหมู่ฟังก์ชัน sp²-CH₂ symmetric หรือ sp³-CH₃ asymmetric

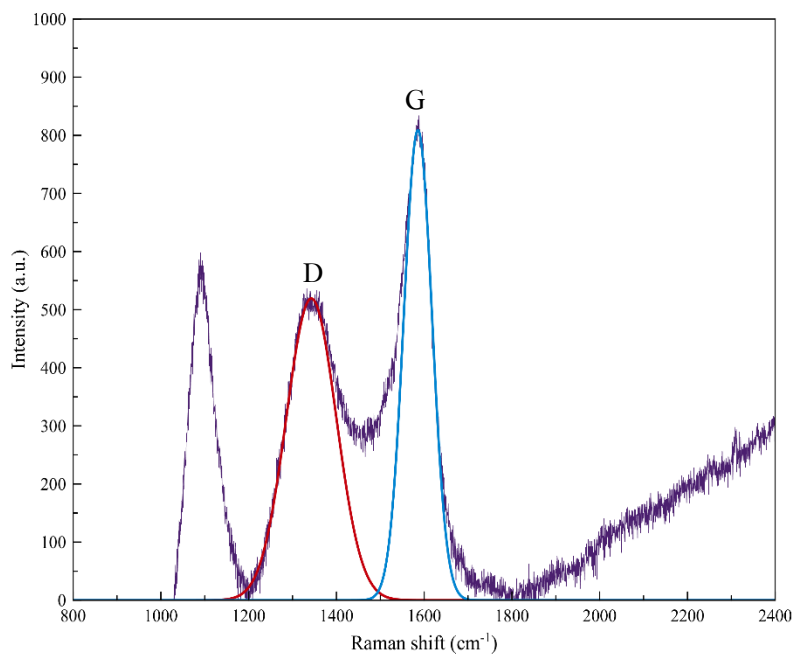
ซึ่งพบว่าใกล้เคียงกับฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้โตไปในโตรเจนในหัวข้อที่ 3.1.1

3.2.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี

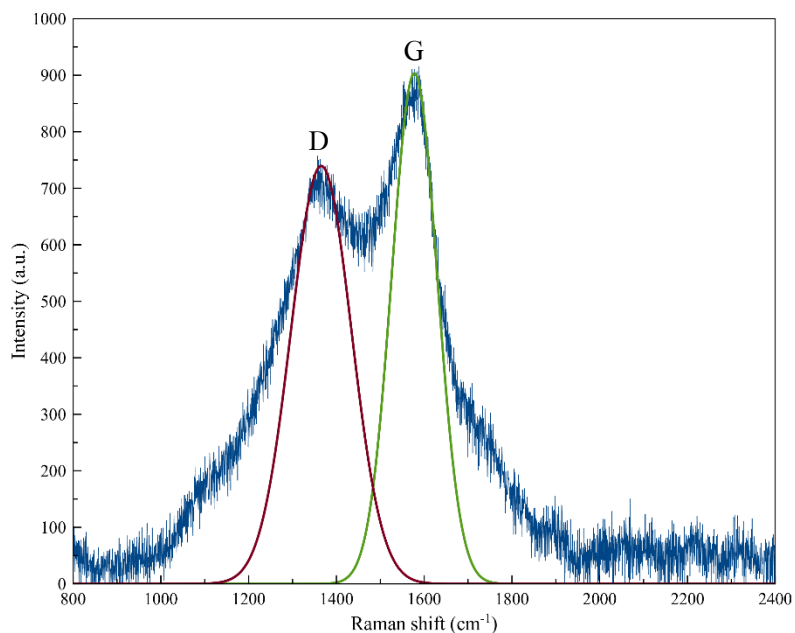
เมื่อนำฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปีได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.27 -3.36 โดยมีพีค D และ G ในช่วง 1360 และ 1580 cm^{-1} ตามลำดับ



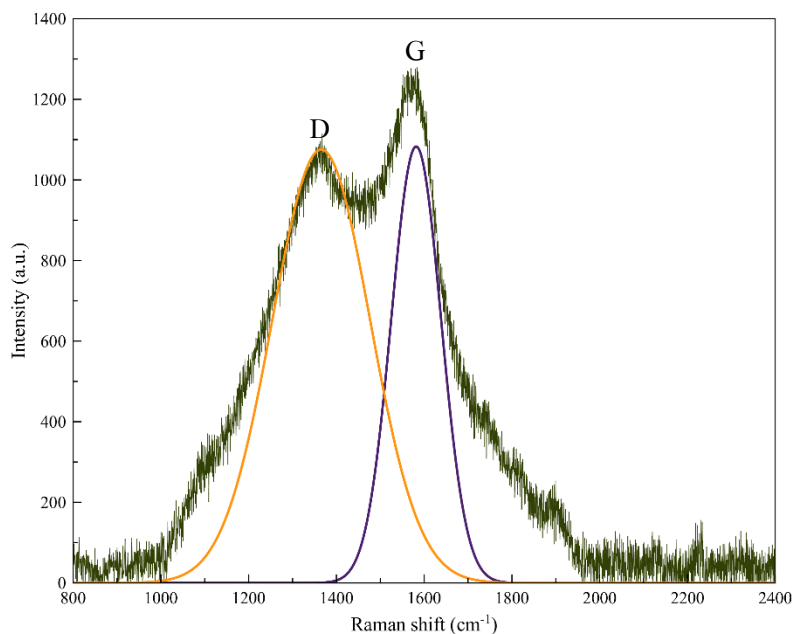
รูปที่ 3.27 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่แตกต่างกัน และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์



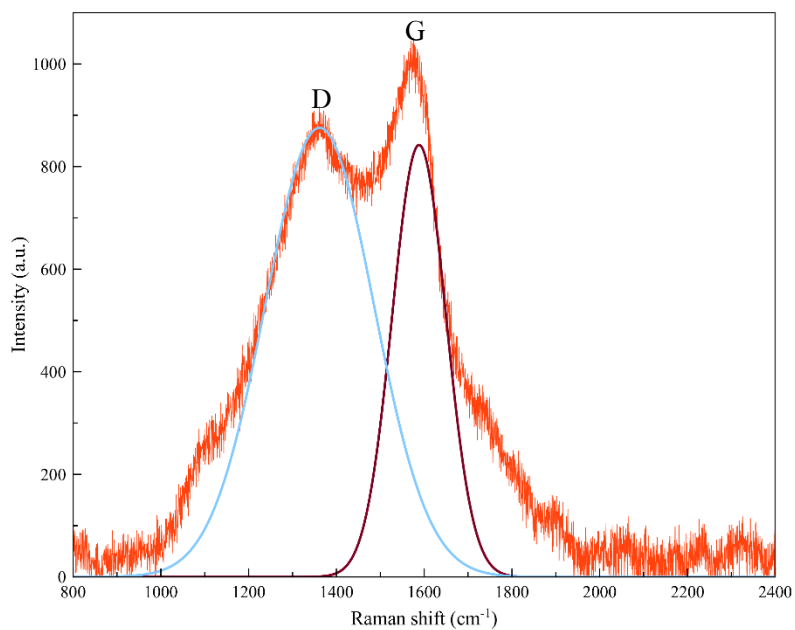
รูปที่ 3.28 รามานสเปกโตรสโคปของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 0 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์



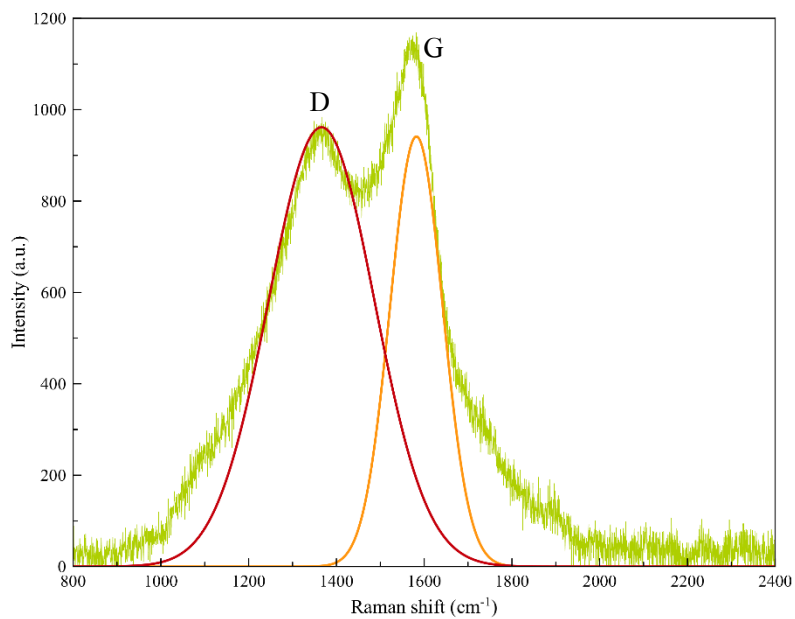
รูปที่ 3.29 รามานสเปกโตรสโคปของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 5 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์



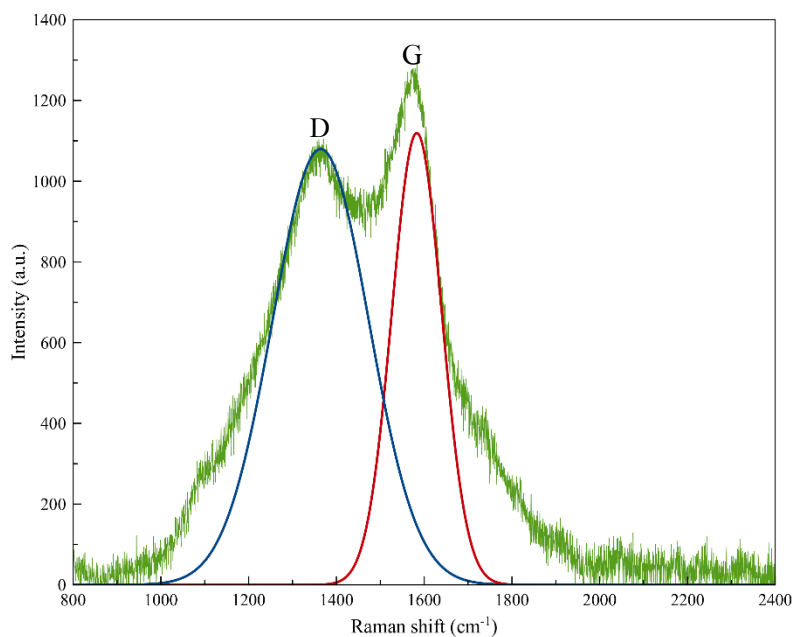
รูปที่ 3.30 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 7 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์



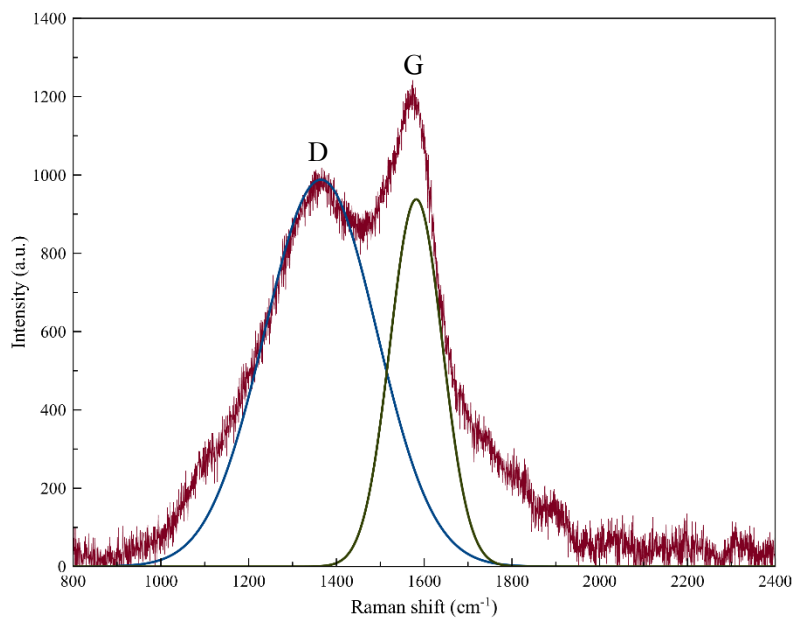
รูปที่ 3.31 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 10 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์



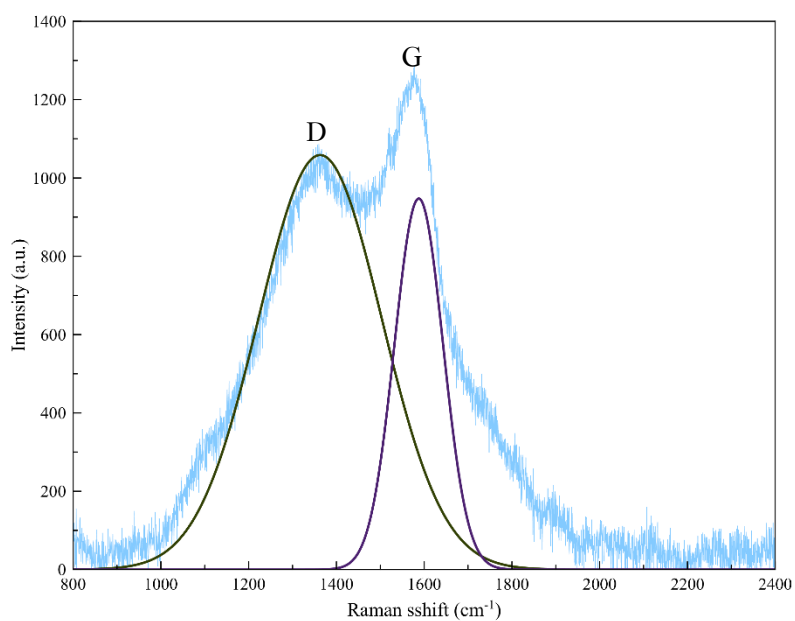
รูปที่ 3.32 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 12 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์



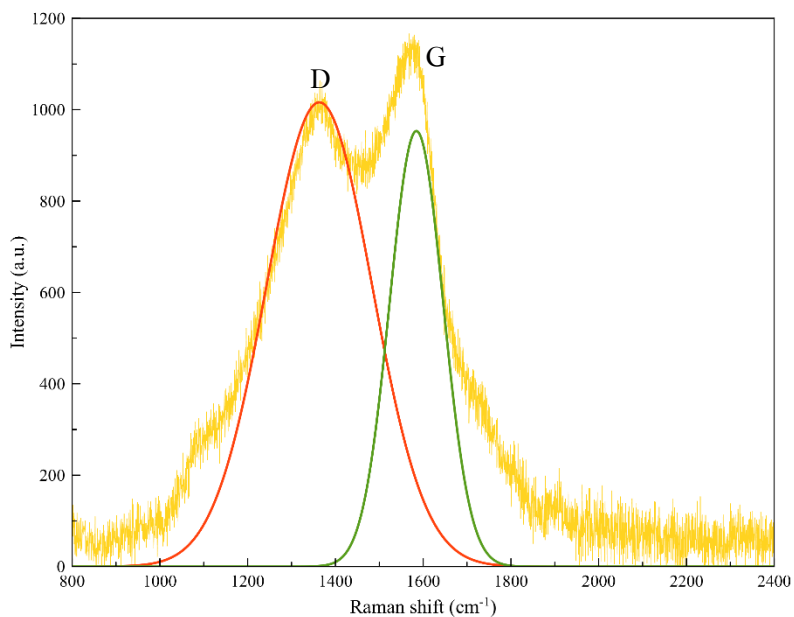
รูปที่ 3.33 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 15 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์



รูปที่ 3.34 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 20 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์



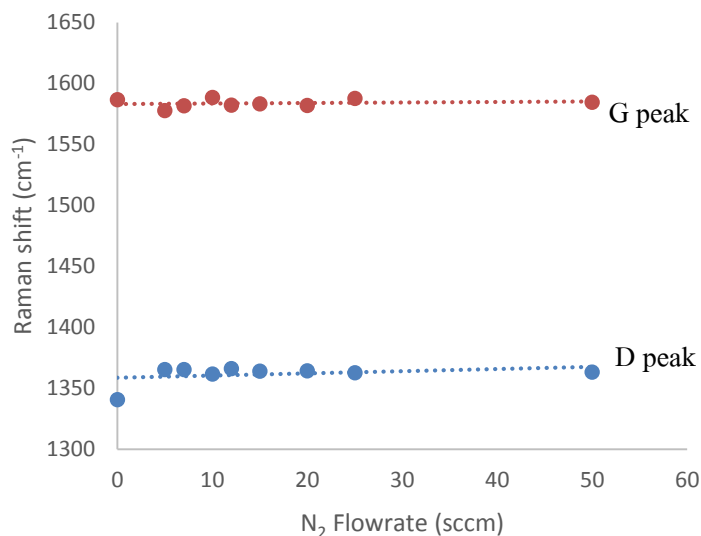
รูปที่ 3.35 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 25 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์



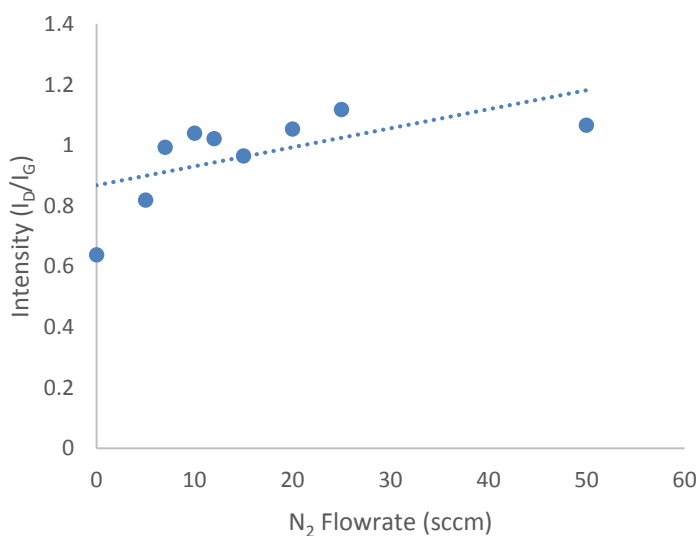
รูปที่ 3.36 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 50 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์

ตารางที่ 3.4 ตำแหน่ง Peak D, Peak G และ Intensity ratio (I_D/I_G) ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ต่างกัน ที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm ที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์

N_2 (sccm)	D peak (cm^{-1})	G peak (cm^{-1})	I_D/I_G
0	1340.76	1586.51	0.63
5	1365.39	1577.81	0.81
7	1365.33	1581.74	0.99
10	1361.66	1588.40	1.03
12	1366.08	1582.28	1.02
15	1364.11	1583.22	0.96
20	1364.43	1581.95	1.05
25	1362.84	1587.68	1.11
50	1363.33	1584.56	1.06



รูป 3.37 ความสัมพันธ์ระหว่าง ตำแหน่งของ D Peak และ G Peak กับอัตราการไหลของ N_2 ที่ต่างกัน และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์



รูป 3.38 อัตราส่วน Intensity ratio (I_D/I_G) กับอัตราการไหลของ N_2 ที่ต่างกัน และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์

จากการวิเคราะห์ผลรามานสเปกโตรสโคปีของการศึกษาอิทธิพลของอัตราการไหลของ N_2 ที่แตกต่างกัน ที่ 0 5 7 10 12 15 20 25 และ 50 sccm โดยควบคุมให้อุณหภูมิวัสดุฐาน $300^\circ C$ อัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm และกำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่ 100 วัตต์ ดังแสดงในรูปที่ 3.27 – 3.36

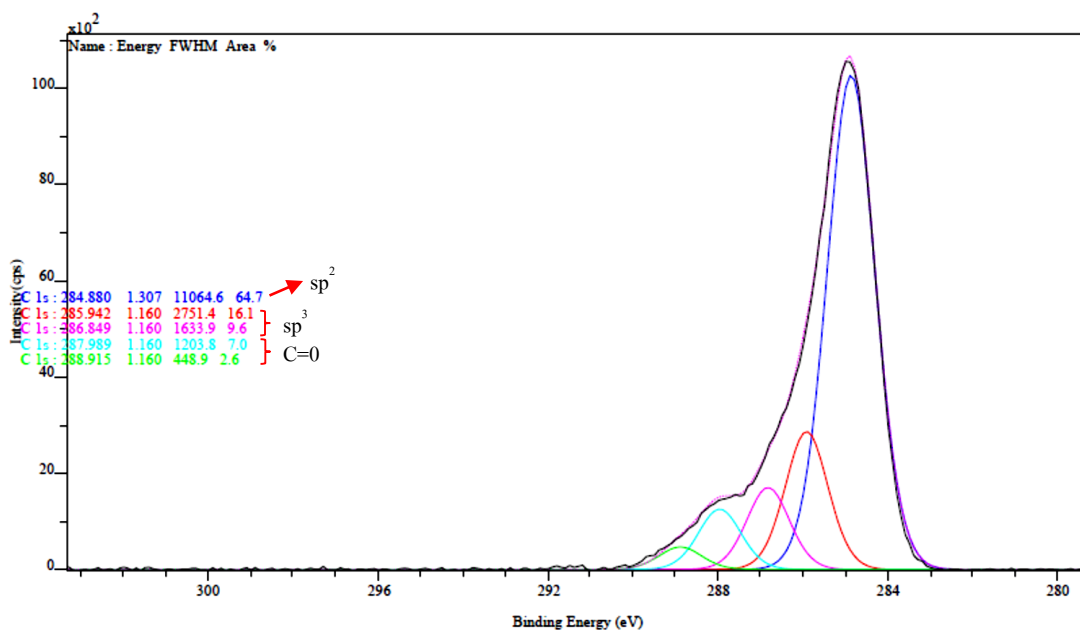
และเมื่อทำการแยกสเปกตรัมหลัก (raw spectrum) ของแต่ละชิ้นงานออกเป็นสองเส้นโค้งแบบเกาส์เซียน (Gaussian curve fitting) จะพบยอดคลื่นของตำแหน่ง D peak และ G peak ที่ความยาวคลื่นในช่วง $1340 - 1370 \text{ cm}^{-1}$ และ $1575 - 1590 \text{ cm}^{-1}$ ค่าอัตราส่วน I_D/I_G มีค่าระหว่าง $0.63 - 1.11$ ดังแสดงในตารางที่ 3.4

จากตารางที่ 3.4 เมื่อนำมาพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งของ D peak และ G peak กับ อัตราการไหลของ N_2 ดังแสดงในรูปที่ 3.37 พบว่าตำแหน่งของ D peak และ G peak มีแนวโน้มคงที่เมื่ออัตราการไหลของ N_2 เพิ่มขึ้น แต่เมื่อนำสัดส่วนระหว่างความเข้มระดับพลังงานระหว่าง D และ G (I_D/I_G) มาพล็อตกราฟดังแสดงในรูปที่ 3.38 พบว่าค่า I_D/I_G มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ซึ่งบ่งบอกว่าฟิล์มที่ได้มีส่วนของเฟสคาร์บอนที่เรียงตัวไม่เป็นระเบียบเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เป็นผลมาจากการเติมแก๊สไนโตรเจนเพิ่มเข้าไปในระบบ ซึ่งส่งผลให้ความดันในห้องปฏิบัติการ (Chamber) เพิ่มขึ้นซึ่งจะมีผลทำให้พลังงานในการเรียงตัวของอะตอมลดลง ทำให้ส่วนที่เรียงตัวไม่เป็นระเบียบเพิ่มขึ้น

3.2.1.3. ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS)

ตารางที่ 3.5 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS

CH ₄ (sccm)	N ₂ (sccm)	RF (Watt)	Temp (°C)	Peak	Atomic conc %	Mass conc%
15	15	100	300	Na 1s	4.33	1.42
				O 1s	11.99	15.9
				N 1s	10.03	10.97
				C 1s	76.47	71.71
				→ sp ²	49.47	
				→ sp ³	19.65	
				→ C=O	7.34	

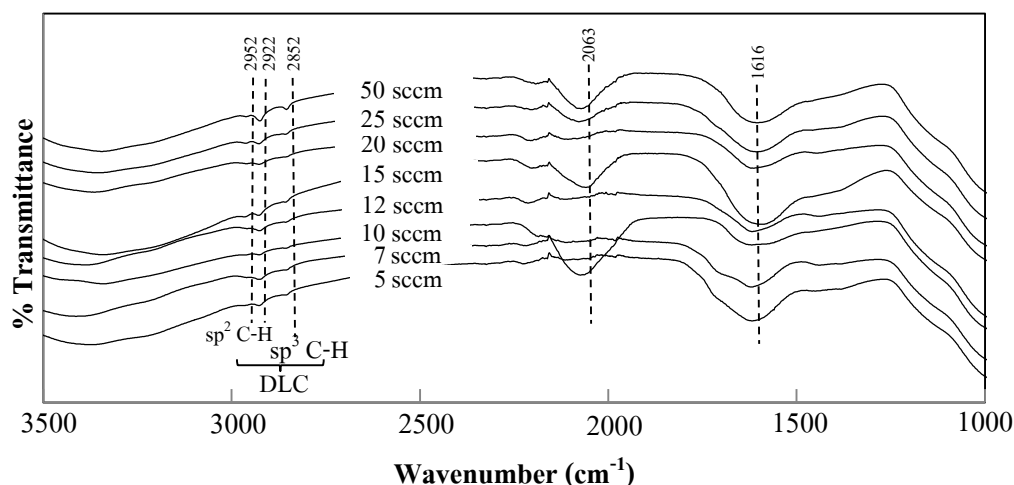


รูปที่ 3.39 ผลการวิเคราะห์ XPS ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ อัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm N_2 ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุที่ 100 วัตต์ และ อุณหภูมิวัสดุฐาน 300°C

จากผลการวิเคราะห์ XPS ทำให้ทราบว่าเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของ N_2 เข้าไปในระบบ ซึ่งจะทำให้ในฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรจะไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบของฟิล์ม แต่ไม่ปรากฏพันธะระหว่าง C กับ N ดังที่ได้แสดงในผล FTIR ซึ่งอาจจะทำให้สรุปได้ว่า N ที่ได้อยู่ในรูปอิสระ และที่สำคัญการเพิ่ม N จะทำให้สัดส่วน sp^3 เพิ่มขึ้นจาก 7.5 at % (ตารางที่ 3.2) เป็น 19.6 at % (ตารางที่ 3.5) คาดว่า N จะไปช่วยเสริมการเกิด sp^3

3.2.2 ศึกษาสัดส่วนของแก๊สไนโตรเจนที่เหมาะสมที่กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์

3.2.2.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี



รูปที่ 3.40 ผลการวิเคราะห์ FTIR ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรอัตราการไหลของ N_2 ต่างกัน ภายใต้เงื่อนไขของอัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ อุณหภูมิวัสดุฐานที่ $300^\circ C$

จากผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วย FTIR (รูปที่ 3.26) ยังไม่ปรากฏหมู่ฟังก์ชันระหว่าง C และ N ซึ่งคาดว่าน่าจะเกิดจากกำลังของคลื่นความถี่วิทยุไม่เพียงพอ จึงได้เพิ่มกำลังของคลื่นความถี่วิทยุจาก 100 วัตต์ เป็น 200 วัตต์ แล้วทดลองแปรผันอัตราการไหลของ N_2 จาก 5-50 sccm

ผลการวิเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิค FTIR จากการศึกษาอิทธิพลของอัตราการไหลของ N_2 ต่างกัน ภายใต้เงื่อนไขของอัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ อุณหภูมิวัสดุฐานที่ $300^\circ C$ ดังแสดงในรูปที่ 3.40 พบการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน

ในช่วงเลขคลื่น 1616 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน C=N

ในช่วงเลขคลื่น 2063 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน C≡N

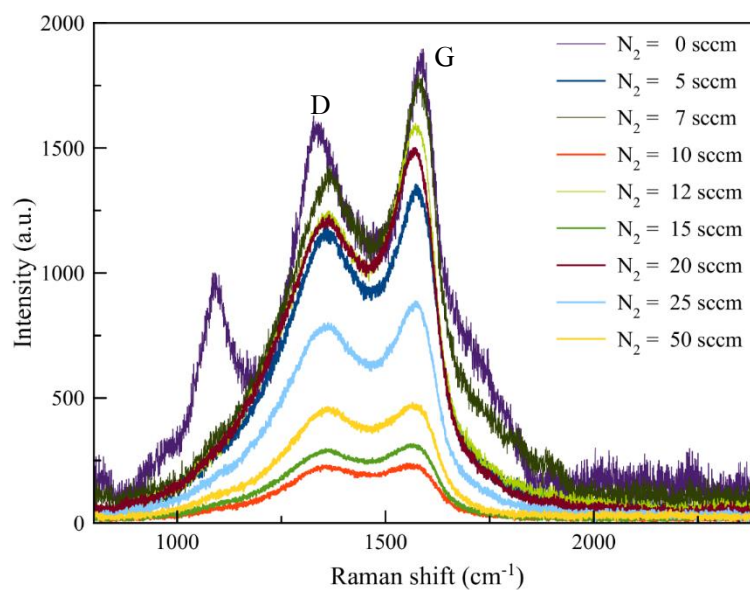
ในช่วงเลขคลื่น 2852 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน $sp^3 - CH_2$ symmetric

ในช่วงเลขคลื่น 2922 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน $sp^3 - CH_2$ asymmetric หรือ $sp^3 - CH$

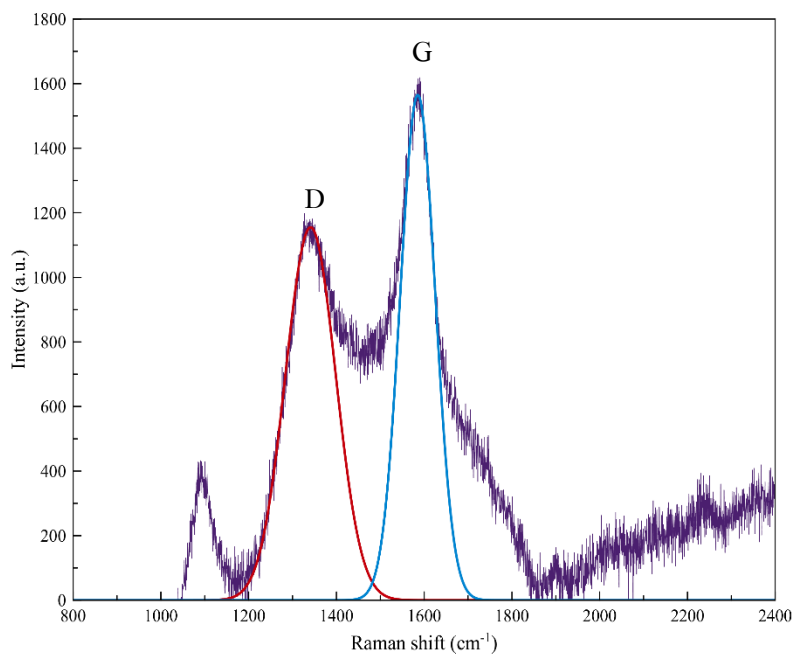
ในช่วงเลขคลื่น 2952 cm^{-1} พบหมู่ฟังก์ชัน $sp^2 - CH_2$ symmetric หรือ $sp^3 - CH_3$ asymmetric

3.2.2.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี

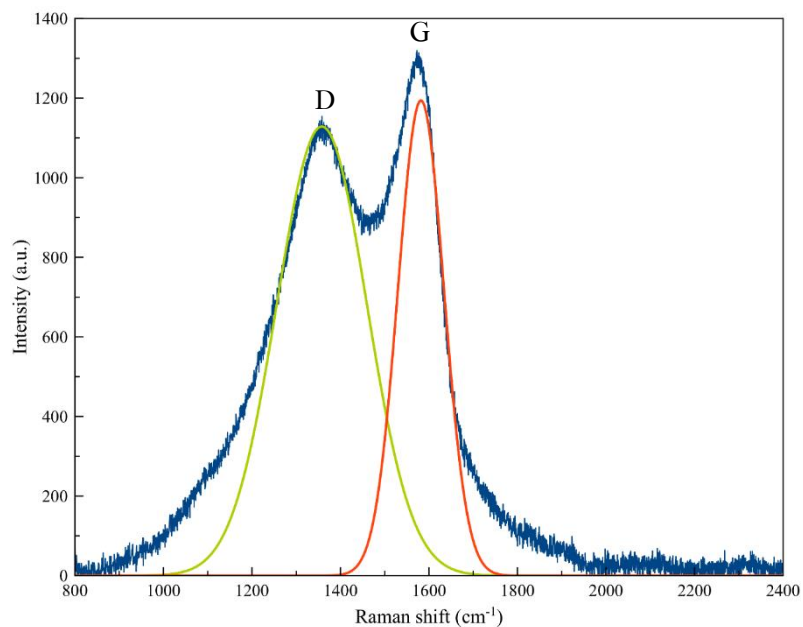
ในการทดลองครั้งนี้ได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร ภายใต้้อตราการไหลของ N_2 ที่ 0 5 7 10 12 15 20 25 และ 50 sccm โดยใช้กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ อุณหภูมิวัสดุฐาน $300^{\circ}C$ และวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีดังแสดงในรูปที่ 3.41 โดยมีพีค D และ G ในช่วง 1360 และ 1580 cm^{-1} ตามลำดับ



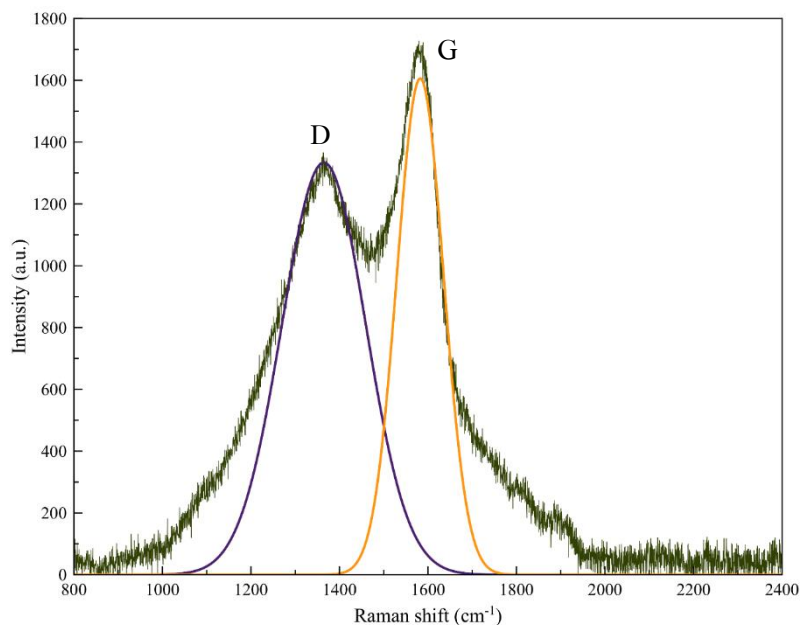
รูปที่ 3.41 รามานสเปกโทรสโกปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่้อตราการไหลของ N_2 ที่แตกต่างกัน และที่้อตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์



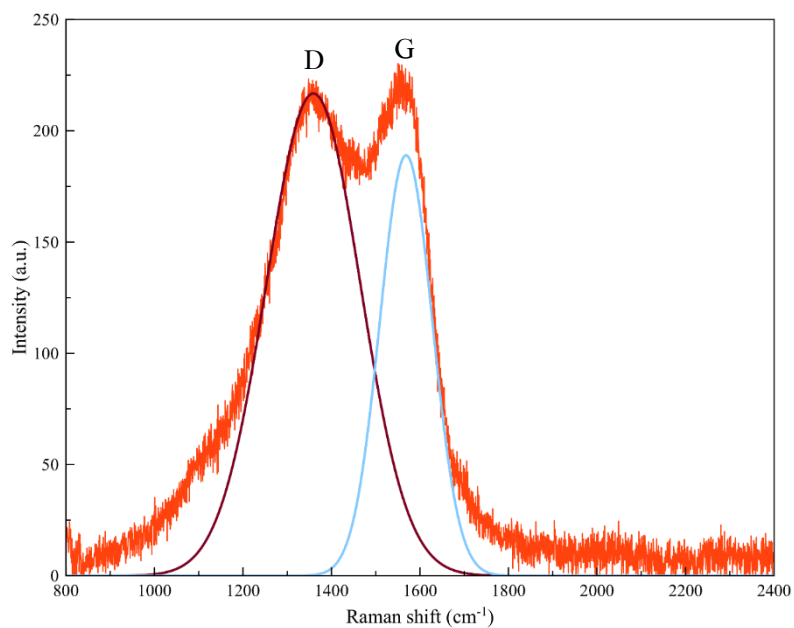
รูปที่ 3.42 รามานสเปกโตรสโคปของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 0 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์



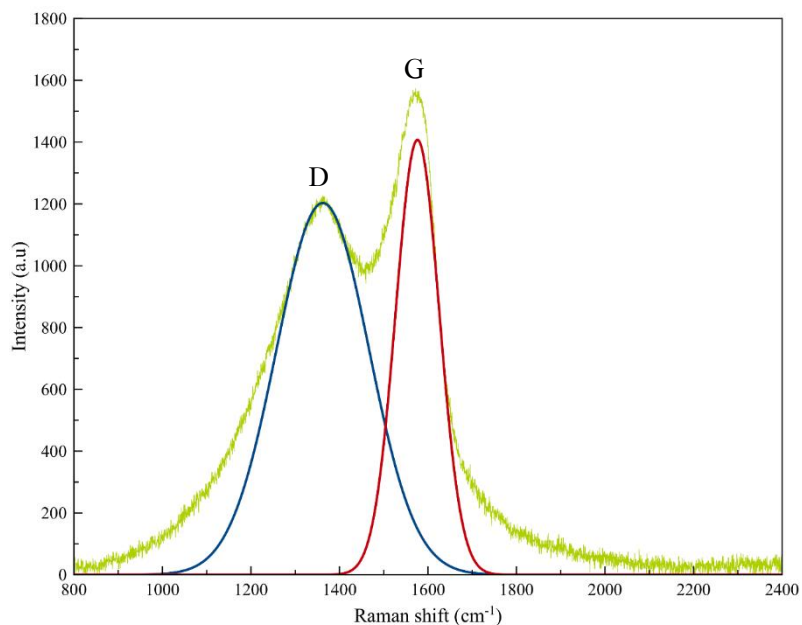
รูปที่ 3.43 รามานสเปกโตรสโคปของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 5 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์



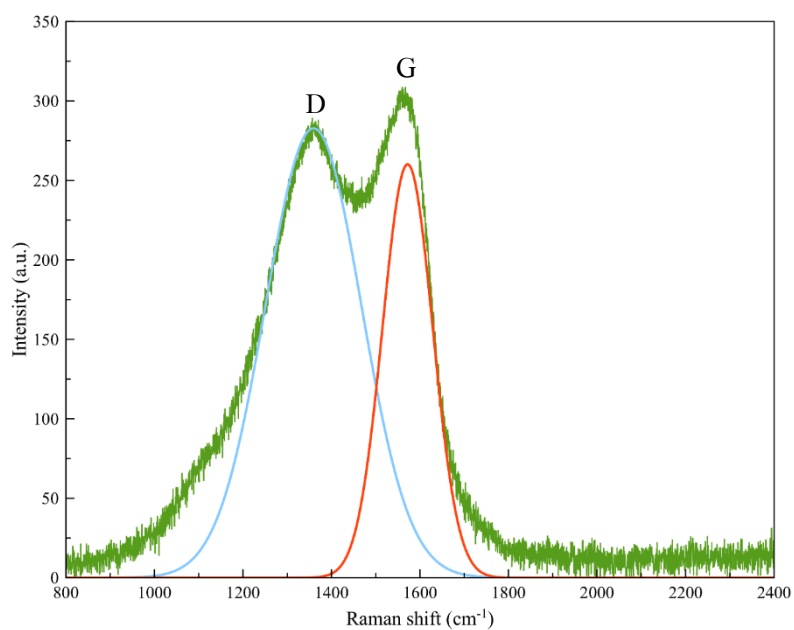
รูปที่ 3.44 รามานสเปกโตรสโคปของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 7 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์



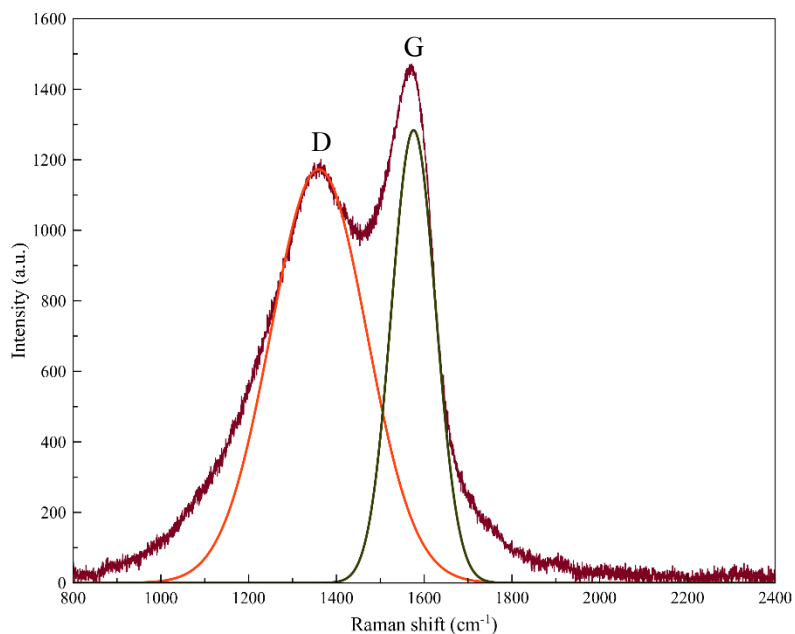
รูปที่ 3.45 รามานสเปกโตรสโคปของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 10 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์



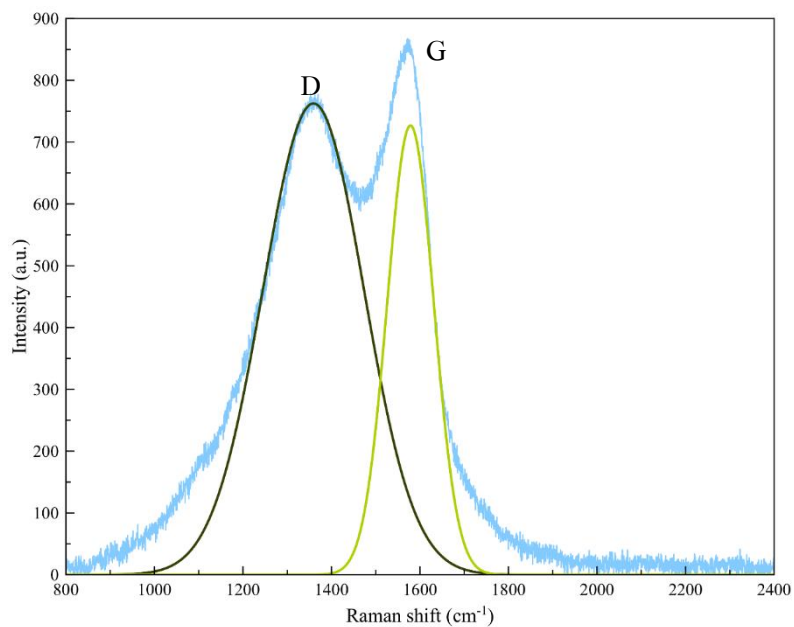
รูปที่ 3.46 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 12 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์



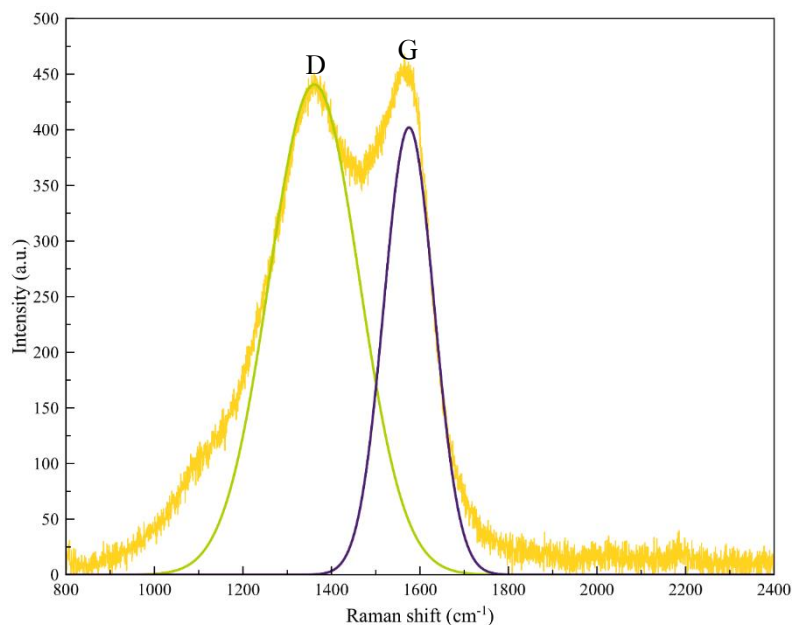
รูปที่ 3.47 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 15 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200



รูปที่ 3.48 รามานสเปกโตรสโคปของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 20 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์



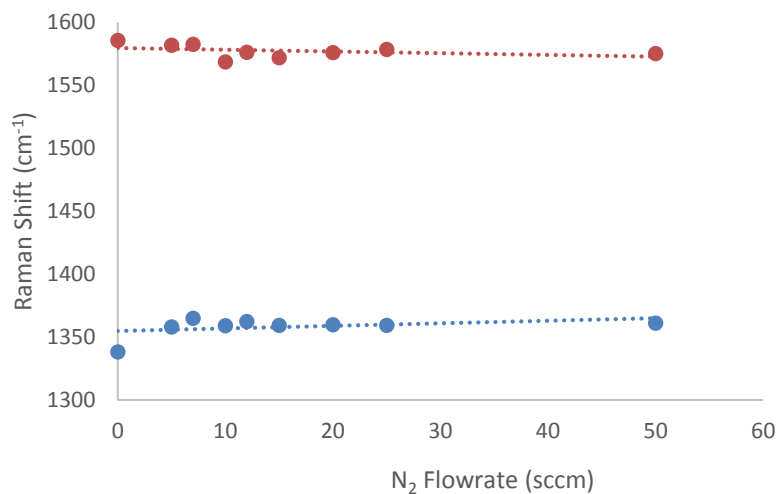
รูปที่ 3.49 รามานสเปกโตรสโคปของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 25 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์



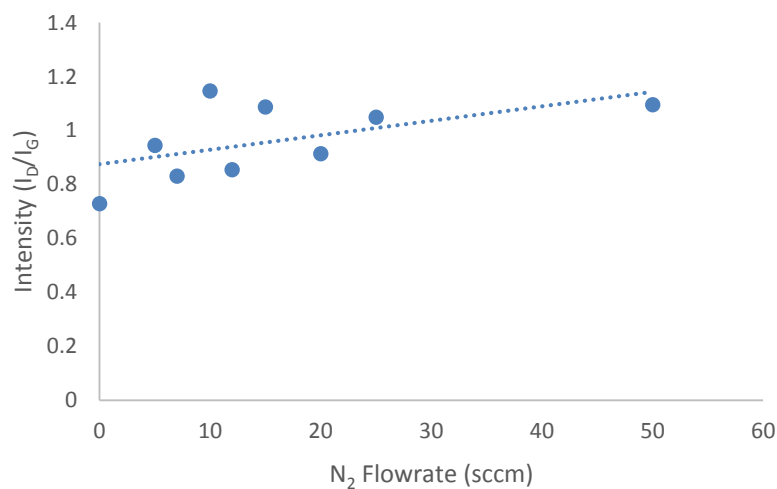
รูปที่ 3.50 รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 50 sccm และที่อัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์

ตารางที่ 3.6 ตำแหน่ง Peak D, Peak G, I_D , I_G และ Intensity ratio (I_D/I_G) ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ต่างกัน ที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm ที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 และที่อุณหภูมิวัดฐาน 300°C

N_2 (sccm)	D peak (cm^{-1})	G peak (cm^{-1})	I_D/I_G
0	1340.76	1586.51	0.63
5	1357.88	1581.85	0.94
7	1364.78	1582.50	0.83
10	1359.10	1568.62	1.14
12	1362.26	1576.25	0.85
15	1359.31	1572.03	1.08
20	1359.81	1575.92	0.91
25	1359.21	1578.54	1.04
50	1361.14	1575.14	1.09



รูป 3.51 ความสัมพันธ์ระหว่าง ตำแหน่งของ D Peak และ G Peak กับอัตราการไหลของ N₂ ที่ต่างกัน และที่อัตราการไหลของ CH₄ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์



รูป 3.52 อัตราส่วน Intensity ratio (I_D/I_G) กับอัตราการไหลของ N₂ ที่ต่างกัน และที่อัตราการไหลของ CH₄ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์

จากการวิเคราะห์ผลรามานสเปกโตรสโคปีของการศึกษาอิทธิพลของอัตราการไหลของ N₂ ที่แตกต่างกัน ที่ 0 5 7 10 12 15 20 25 และ 50 sccm โดยควบคุมให้อุณหภูมิวัสดุฐาน 300°C อัตราการไหลของ CH₄ ที่ 15 sccm และกำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่ 200 วัตต์ ดังแสดงในรูปที่ 3.41 – 3.50 และเมื่อทำการแยกสเปกตรัมหลัก (raw spectrum) ของแต่ละชิ้นงานออกเป็นสองเส้นโค้งแบบเกาส์เซียน (Gaussian curve fitting) จะพบยอดคลื่นของตำแหน่ง D peak และ G peak ที่ความ

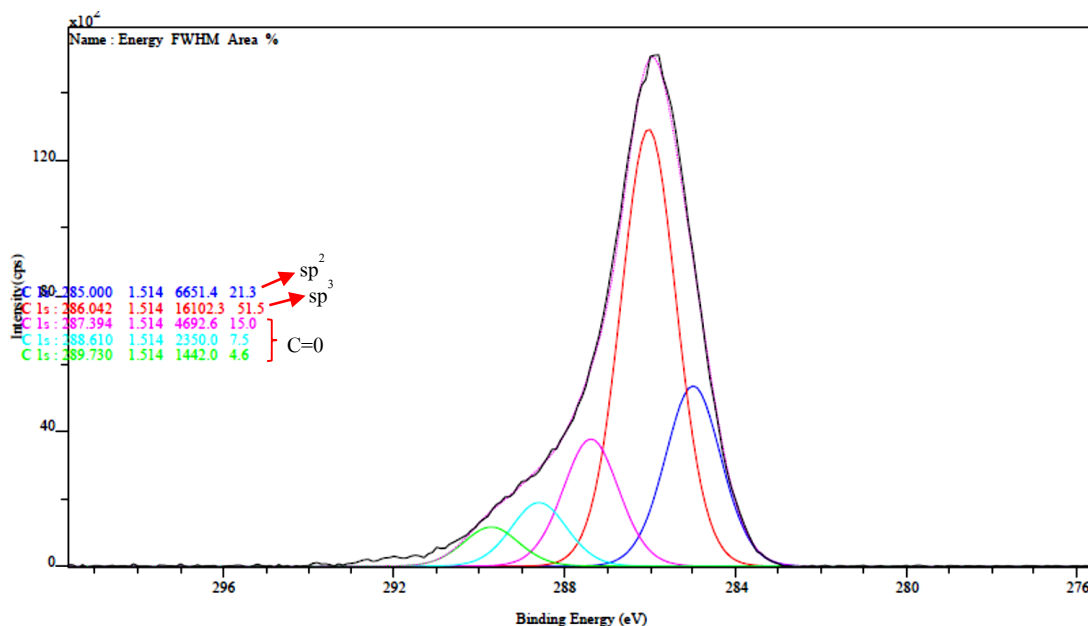
ยาวคลื่นในช่วง $1340 - 1365 \text{ cm}^{-1}$ และ $1570 - 1590 \text{ cm}^{-1}$ ค่าอัตราส่วน I_D/I_G มีค่าระหว่าง $0.63 - 1.14$ ดังแสดงในตารางที่ 3.6

จากตารางที่ 3.6 เมื่อนำมาพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งของ D peak และ G peak กับ อัตราการไหลของ N_2 ดังแสดงในรูปที่ 3.51 พบว่าตำแหน่งของ D peak และ G peak ที่คงที่เมื่ออัตราการไหลของ N_2 เพิ่มขึ้น และเมื่อนำสัดส่วนระหว่างความเข้มระดับพลังงานระหว่าง D และ G (I_D/I_G) มาพล็อตกราฟดังแสดงในรูปที่ 3.52 พบว่าค่า I_D/I_G มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ซึ่งน่าจะเกิดมาจากเหตุผลเดียวกันที่ได้แสดงไว้ในหัวข้อ 3.2.1.2

3.2.2.3. ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS)

ตารางที่ 3.7 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS

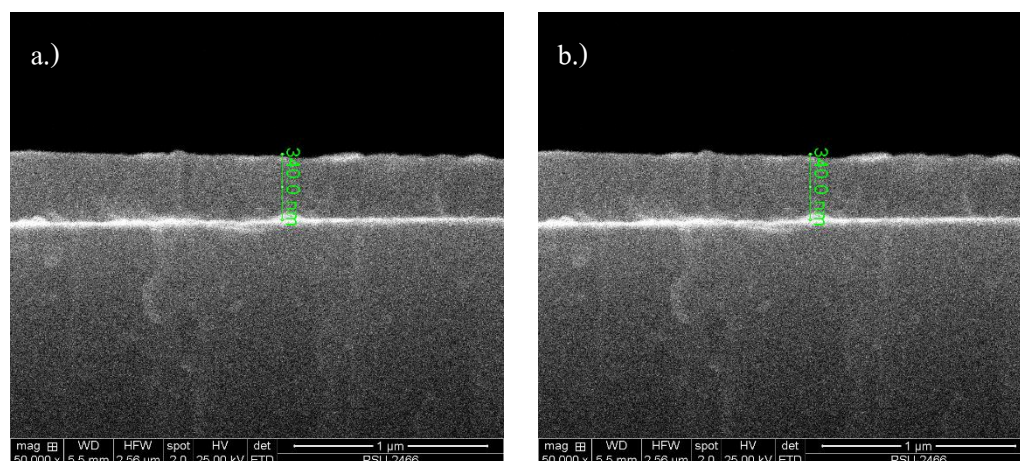
CH_4 (sccm)	N_2 (sccm)	RF (Watt)	Temp ($^{\circ}C$)	Peak	Atomic conc %	Mass conc%
				Na 1s	-	-
15	15	200	300	O 1s	14.29	17.89
				N 1s	9.93	10.88
				C 1s	75.78	71.22
				→ sp^2	16.14	
				→ sp^3	39.02	
				→ C=O	20.53	

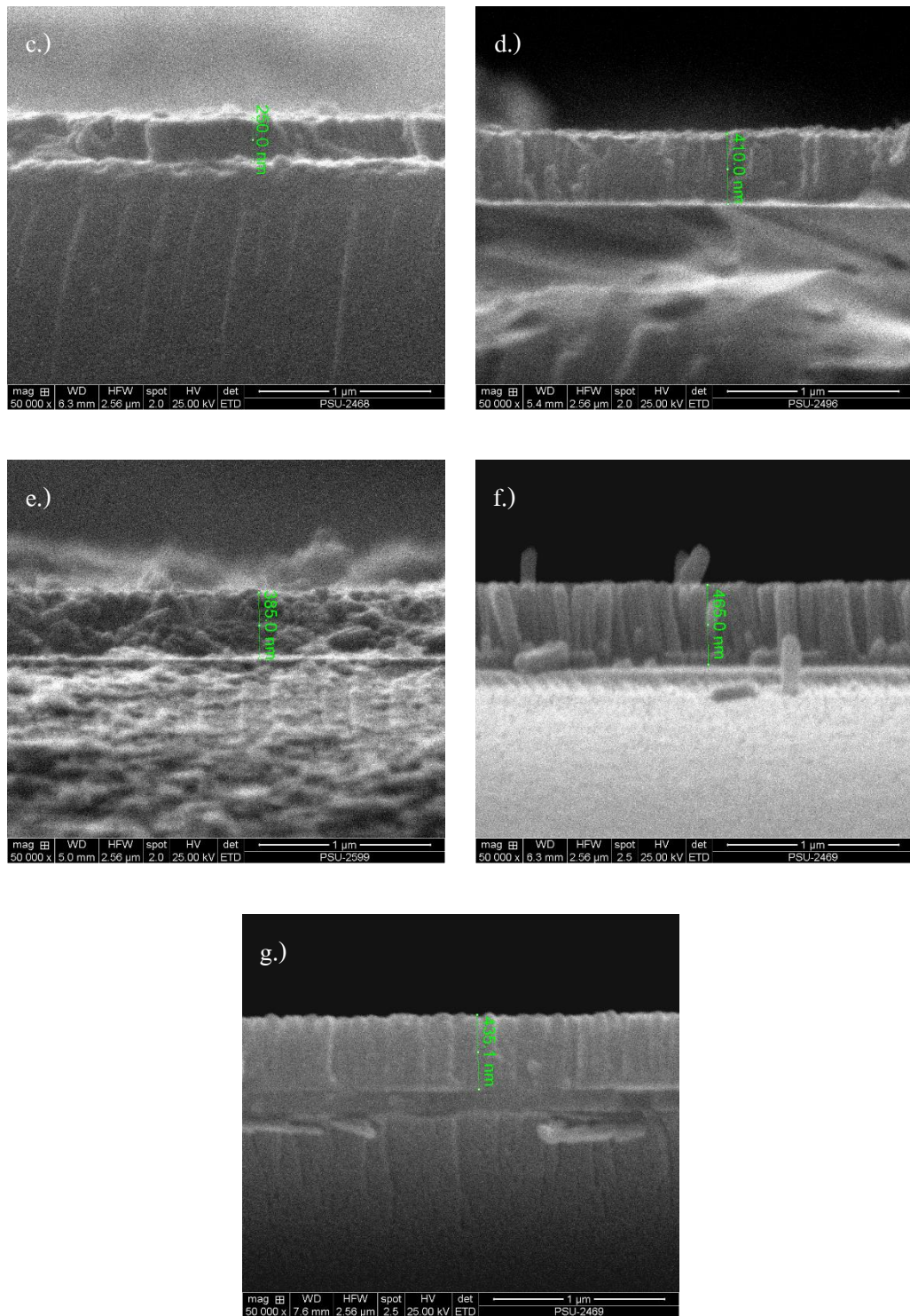


รูปที่ 3.53 ผลการวิเคราะห์ XPS ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ อัตราการไหลของ CH₄ ที่ 15 sccm N₂ ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุที่ 200 วัตต์ และ อุณหภูมิวัสดุฐาน 300°C

จากผลการวิเคราะห์ XPS พบว่าการเพิ่ม N₂ และกำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ ทำให้สัดส่วน sp³ เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน โดยจะมี sp³ 39 at % ซึ่งมากกว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์ที่เงื่อนไขเดียวกัน แต่ใช้กำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่ 100 วัตต์ (มีสัดส่วน sp³ ที่ 19.6 at %) และฟิล์มที่ไม่ได้ใส่ N₂ (มีสัดส่วน sp³ ที่ 7.5 at %) ซึ่งแสดงให้เห็นว่านอกจากสัดส่วน sp³ จะเพิ่มขึ้นตาม N₂ ที่เพิ่มขึ้นแล้วยังเพิ่มตามกำลังของคลื่นความถี่วิทยุอีกด้วย

3.2.2.4. ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM)





รูป 3.54 ความหนาของฟิล์ม DLC ที่อัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm อุณหภูมิ 300°C กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ และอัตราการไหลของ N_2 ที่ a.) 5 sccm, b.) 10 sccm, c.) 15 sccm, d.) 20 sccm, e.) 25 sccm และ f.) 50 sccm

จากผล SEM พบว่าการเพิ่มอัตราการไหลของ N_2 ที่กำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่ 200 วัตต์ ทำให้ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์ได้ค่อยๆเปลี่ยนจากแน่น (Massive) ไปเป็น โครงสร้างแบบคอลัมนา (Columnar) โดยเมื่ออัตราการไหลของ N_2 เท่ากับ 25 sccm ฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างเป็นแบบแท่ง (Nano-rod) ชัดเจน ทั้งนี้อาจเป็นไปได้ว่าโครงสร้างที่สังเคราะห์ได้อาจจะเป็น Carbon nanotube ทั้งนี้ควรจะต้องศึกษาในรายละเอียดต่อไปในอนาคต ทั้งนี้การเปลี่ยนโครงสร้างดังกล่าว เกิดจากการเพิ่มความดันเนื่องจากการเติม N_2 ตามลักษณะของ Thornton diagram (A. Anders, 2010)

3.2.3 สรุปผลการศึกษาการอิทธิพลของธาตุไนโตรเจนที่มีผลต่อการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

ในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร โดยการเติมไนโตรเจนเพื่อศึกษาอิทธิพลอัตราการไหลของ N_2 และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานพบว่าที่กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 100 และ 200 วัตต์ ค่า I_D/I_G มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการไหลของ N_2 เพิ่มขึ้น แสดงถึงการเพิ่มขึ้นของคาร์บอนที่มีโครงสร้างไม่เป็นระเบียบลดลงซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Shengyin Li และคณะ(2009) และ Huayu Zhang และคณะ(2007) ซึ่งได้อธิบายว่าเมื่ออัตราการไหลของ N_2 ที่เพิ่มขึ้นไปทำหน้าที่ลดความเข้มข้นของ CH_4 ในระบบทำให้การเรียงตัวเป็นระเบียบของคาร์บอนลดลง

จากการวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกโทรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ทำการเติมธาตุไนโตรเจนจากแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิมาตรฐาน $300^\circ C$ และที่กำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่ 100 และ 200 วัตต์ ดังแสดงในรูปที่ 3.26 และ 3.39 ตามลำดับ พบว่าที่กำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่ 100 วัตต์ เกิดพันธะระหว่าง C-H สังเกตได้จากพีกในช่วงเลขคลื่น $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของคาร์บอนคล้ายเพชรมีลักษณะแหลมกว่าเมื่อเทียบกับพีกที่กำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่ 200 วัตต์ ในช่วงเลขคลื่นเดียวกัน และในช่วงคลื่นความถี่ $2000-2200\text{ cm}^{-1}$ เป็นช่วงที่เกิดพันธะระหว่าง $C\equiv C$ หรือ $C\equiv N$ ซึ่งในช่วงเลขคลื่นนี้เป็นช่วงที่พันธะ $C\equiv C$ และ $C\equiv N$ ซ้อนทับกันทำให้แยกได้ยากว่าเป็นพันธะระหว่าง $C\equiv C$ หรือ $C\equiv N$ กันแน่ แต่เมื่อพิจารณาที่กำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่ 100 วัตต์ พบว่าลักษณะพีกในช่วงเลขคลื่น $2000-2200\text{ cm}^{-1}$ มีลักษณะเช่นเดียวกันกับฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ทำการเจือธาตุไนโตรเจน คือที่ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของแก๊สมิเทนที่อุณหภูมิ $300^\circ C$ กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 100 วัตต์ การเปลี่ยนแปลงกำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่

อัตราการไหลของแก๊สมีเทน 15 sccm ที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิ 300°C ดังแสดงในรูปที่ 3.1 3.13 และ 3.14 ตามลำดับ แต่ที่กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ ลักษณะของพิกใน ช่วงเลขคลื่น 2000-2200 cm^{-1} มีลักษณะเปลี่ยนไป ดังแสดงในรูปที่ 3.40 พิกที่แสดงถึงพันธะระหว่าง $\text{C}\equiv\text{N}$ มีลักษณะเด่นชัดขึ้นเมื่อเทียบกับที่กำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่ 100 วัตต์

จากการศึกษาถึงอิทธิพลของการเติมธาตุไนโตรเจนในฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรพอจะสรุปได้ว่า ที่อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนที่สูงขึ้นทำให้สัดส่วน พันธะ C-H ในช่วงเลขคลื่น 2800-3000 cm^{-1} ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของคาร์บอนคล้ายเพชรลดลง เนื่องจากไอออนของคาร์บอนบางส่วนเกิดปฏิกิริยากับไอออนของไนโตรเจน เกิดเป็นพันธะระหว่าง C-N ในช่วงเลขคลื่น 2000-2200 cm^{-1} และ เมื่อกำลังของคลื่นความถี่วิทยุเพิ่มขึ้นจาก 100 วัตต์เป็น 200 วัตต์ พิกของพันธะ C-N ปรากฏเด่นชัดขึ้น

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปีพบว่าเมื่อทำการเติมธาตุไนโตรเจนเข้าไปในฟิล์มคาร์บอนพบว่า ค่า I_D/I_G มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์มคาร์บอนที่ไม่ได้เติมธาตุไนโตรเจน ทั้งที่กำลังของคลื่นความถี่วิทยุที่ 100 ดังแสดงตารางที่ 3.4 และรูปที่ 3.38 และที่กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ดังแสดงในตารางที่ 3.6 และ รูปที่ 3.52 พบว่าเมื่ออัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ค่า I_D/I_G มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นซึ่งแสดงถึงสัดส่วน โครงสร้างคาร์บอนที่เรียงตัวไม่เป็นระเบียบมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลของการวิเคราะห์หอนฟราเรสเปกโทรสโคปีที่สัดส่วนของความเป็นคาร์บอนคล้ายเพชรที่ลดลง นอกจากนั้นผลการวิเคราะห์ XPS แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มไนโตรเจนเข้าไปในระบบทำให้สัดส่วน sp^3 เพิ่มขึ้นและ sp^2 ลดลง ดังนั้นการเติมไนโตรเจนจะทำให้โครงสร้างเป็นระเบียบลดลงแต่ทำให้ได้โครงสร้าง sp^3 เพิ่มขึ้น

จากข้อมูลในตารางที่ 3.1 3.3 3.4 และ 3.6 ค่า I_D/I_G ต่ำสุดที่ 0.63 และเมื่อนำไปเทียบกับงานวิจัยของ Robertson (2002) พบว่าฟิล์มที่มีอัตราส่วน $I_D/I_G \sim 0.6-0.9$ มีสัดส่วน โครงสร้าง sp^3 ที่ประมาณ 40-50% ดังแสดงในตารางที่ 1.1 แต่อย่างไรก็ตามโครงสร้างแบบ sp^3 ที่ได้จากอัตราส่วน I_D/I_G ไม่ได้หมายถึงโครงสร้างแบบ sp^3 ระหว่างคาร์บอนเท่านั้น ซึ่งอาจจะเป็น sp^3-CH_2 หรือ sp^3-CH เป็นต้น ซึ่งต่างจากอัตราส่วน I_D/I_G ที่ได้จากการวิเคราะห์รามานสเปกโทรสโคปีจากฟิล์มประเภทเตตระฮีดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอน (ta-C) ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ฟิล์มที่สังเคราะห์ได้ไม่ได้มีความแข็งแรงมากนักแม้จะมีโครงสร้างแบบ sp^3 สูงก็ตาม

3.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติเชิงกลของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

3.3.1 ผลการวิเคราะห์ความแข็ง

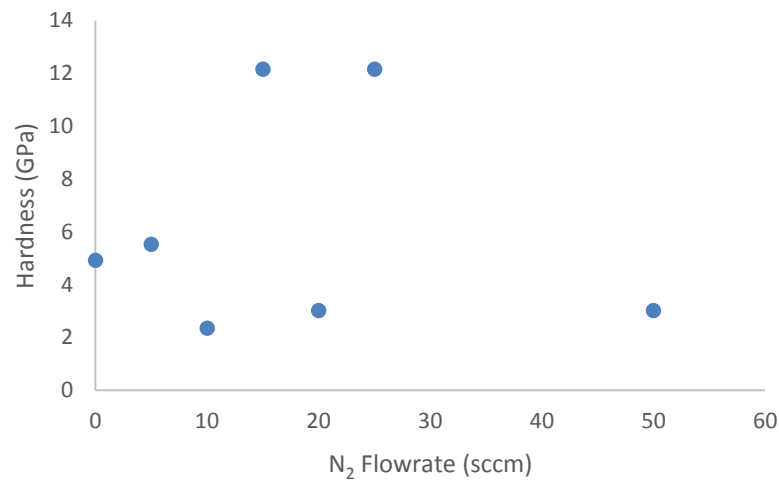
จากการวิเคราะห์ความแข็งของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรภายใต้เงื่อนไขอัตราการไหลของ N_2 ต่างกัน ที่อัตราการไหลของ CH_4 15 sccm กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ และอุณหภูมิวัสดุฐาน $300^\circ C$ ด้วยเทคนิคนาโนอินเดนเทนชัน ดังแสดงในตารางที่ 3.7 พบว่าความแข็งของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ทำการเจือธาตุไนโตรเจนนั้นให้ค่าความแข็งที่สูงกว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ทำการเจือธาตุไนโตรเจน เมื่อเทียบกับชิ้นงานเหล็ก H13 ที่ไม่ได้ทำการเคลือบฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร ซึ่งให้ความแข็งอยู่ที่ 3.38 GPa (ณัฐพงษ์, 2555) ซึ่งจากตารางที่ 1.1 แสดงให้เห็นว่าที่สัดส่วน sp^3 40% ความแข็งที่ได้มีค่าอยู่ในช่วง 10-20 GPa ซึ่งจากผล XPS พบว่าการโด๊ปไนโตรเจนจำทำให้สัดส่วน sp^3 ซึ่งเป็นเฟสที่ส่งผลให้ฟิล์มที่ได้มีความแข็งเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 3.7 ค่าความแข็งของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 แตกต่างกัน และ

ควบคุมอัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ อุณหภูมิวัสดุฐาน $300^\circ C$

N_2 (sccm)	CH_4 (sccm)	RF (Watt)	Temp ($^\circ C$)	Hardness (GPa)
0	15	200	300	4.9
5	15	200	300	5.5
10	15	200	300	2.3
15	15	200	300	12.1
20	15	200	300	3.0
25	15	200	300	12.1
50	15	200	300	3.0

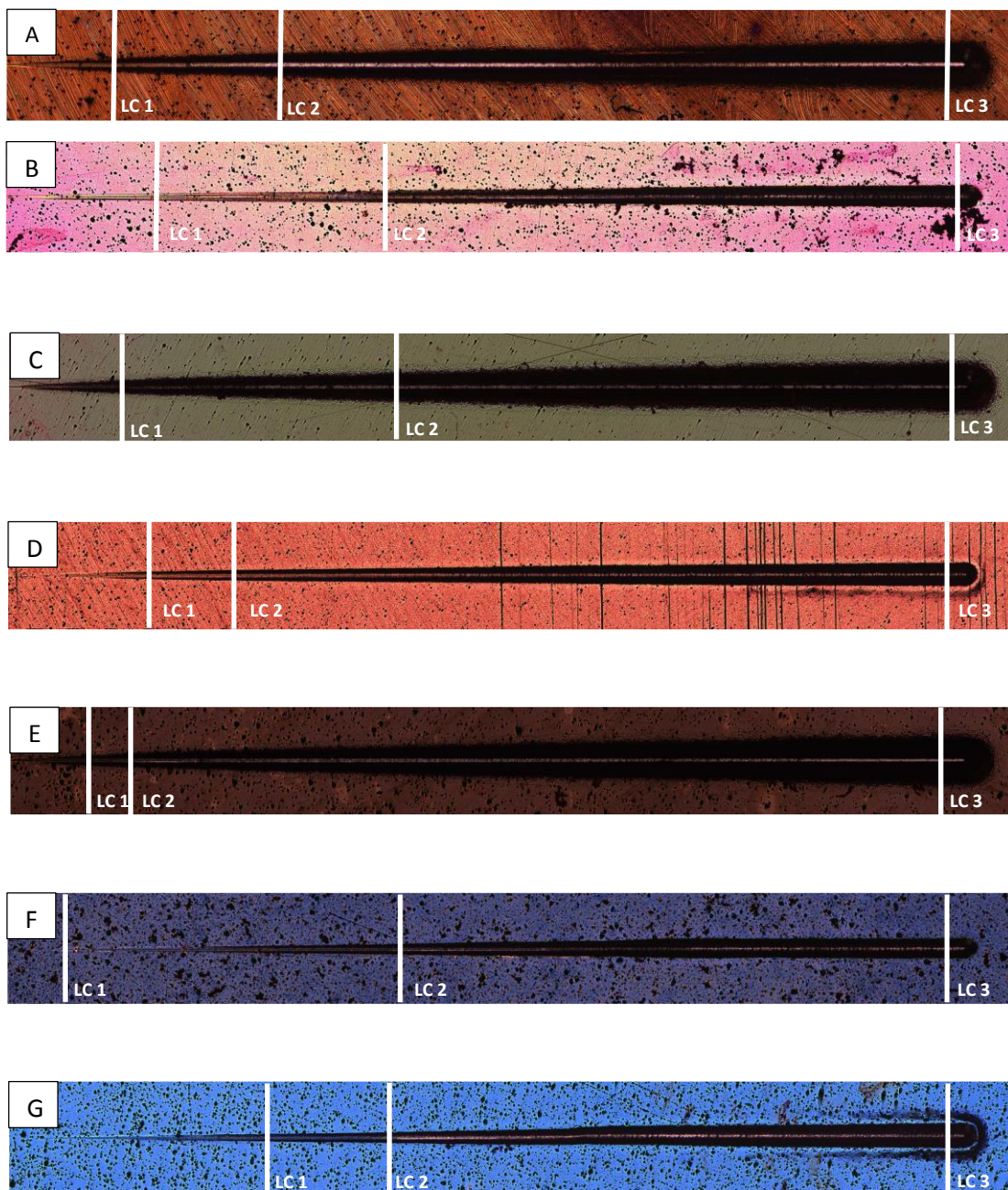
จากตารางที่ 3.7 สามารถนำมาพล็อตกราฟระหว่างความแข็งกับอัตราการไหลของ N_2 ที่แตกต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 3.55 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 15 sccm มีค่าความแข็งมากที่สุด



รูปที่ 3.55 ความแข็งของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N₂ ที่แตกต่างกัน ที่อัตราการไหลของ CH₄ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ อุณหภูมิวัสดุฐาน 300°C

3.3.2 ผลการวิเคราะห์แรงยึดเกาะ

การทดสอบสมบัติการเกาะยึด (Adhesion Strength) ของผิวเคลือบ โดยใช้เครื่อง Scratch testing machine เพื่อใช้เป็นตัวช่วยบอกรูปแบบการเสียหายของผิวเคลือบภายใต้แรงกดต่างๆ และความสามารถในการเกาะยึดระหว่างผิวเคลือบกับวัสดุพื้น ในการทดสอบจะเป็นการกำหนดให้เพิ่มแรงกดแบบเพิ่มขึ้น โดยที่ แรงเริ่มต้น (Begin load) เท่ากับ 0.99 N แรงระยะสุดท้าย (End load) เท่ากับ 99.99 N ความเร็วในการเคลื่อนที่เท่ากับ 10.09 mm/min และระยะทางเท่ากับ 10 mm โดยทำการวิเคราะห์พฤติกรรมของการเสียหายของฟิล์มประกอบด้วย แรงกดเริ่มต้น แรงกดที่ทำให้ผิวเคลือบเกิดการแตกและหลุดลอก (Lc1, Lc2) ซึ่งฟิล์มต่างเงื่อนไขการสังเคราะห์ให้ค่าแรงกดที่ทำให้ฟิล์มเสียหายต่างกัน ซึ่งการวิเคราะห์แรงยึดเกาะของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N₂ ต่างกัน อัตราการไหลของ CH₄ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ ด้วยเทคนิค scratch test แสดงในรูปที่ 3.56



รูปที่ 3.56 ความแข็งแรงของการยึดเกาะของฟิล์มคาร์บอนเคลือบเพชรที่ควบคุมอัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ อุณหภูมิวัสดุฐาน 300°C โดยอัตราการไหลของ N_2 ที่แตกต่างกัน (A) 0 sccm (B) 5 sccm (C) 10 sccm (D) 15 sccm (E) 20 sccm (F) 25 sccm และ (G) 50 sccm

ตารางที่ 3.8 ค่าแรงที่ใช้ในการทดสอบความแข็งแรงในการยึดเกาะของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ อัตราการไหลของ N_2 แตกต่างกัน และควบคุมอัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm กำลัง คลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ อุณหภูมิวัสดุฐาน 300°C

Load (N)	N_2 (sccm)						
	0	5	10	15	20	25	50
LC 1	N/A	N/A	N/A	15.36	N/A	N/A	N/A
Lc 2	11.5	16.35	12.6	24.43	8.85	6.97	11.74
Lc 3	31.59	40.1	41.11	N/A	13.4	42.03	40.16

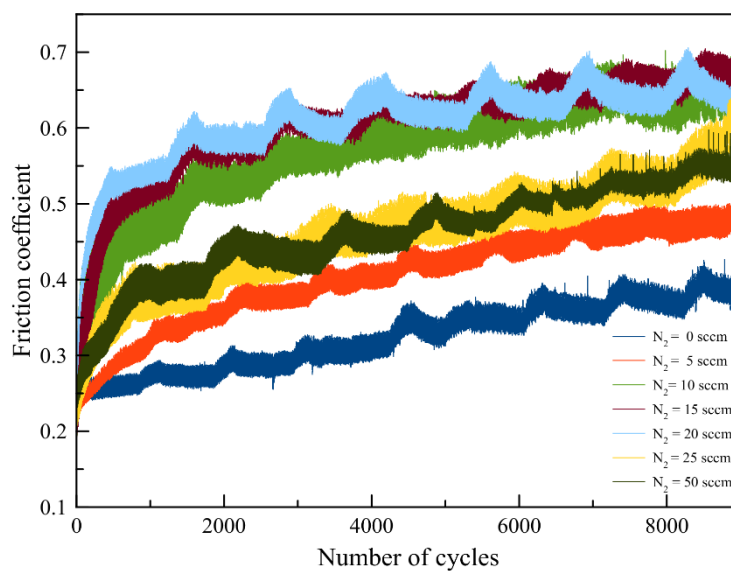
จากการทดสอบความแข็งแรงในการยึดเกาะของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรพบว่าที่อัตราการไหลของ N_2 15 sccm เกิดรอยแตก (crack) ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรก่อนที่ฟิล์มจะเริ่มกะเทาะ (delamination) หลุดออกมา ส่วนที่อัตราการไหล 0 5 10 20 25 และ 50 sccm นั้นไม่เกิดรอยแตกแต่ฟิล์มกลับกะเทาะหลุดออกเลย ซึ่งแสดงให้เห็นว่าที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ 15 sccm มีแรงยึดเกาะดีที่สุด

3.3.3 ผลการวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียหาย

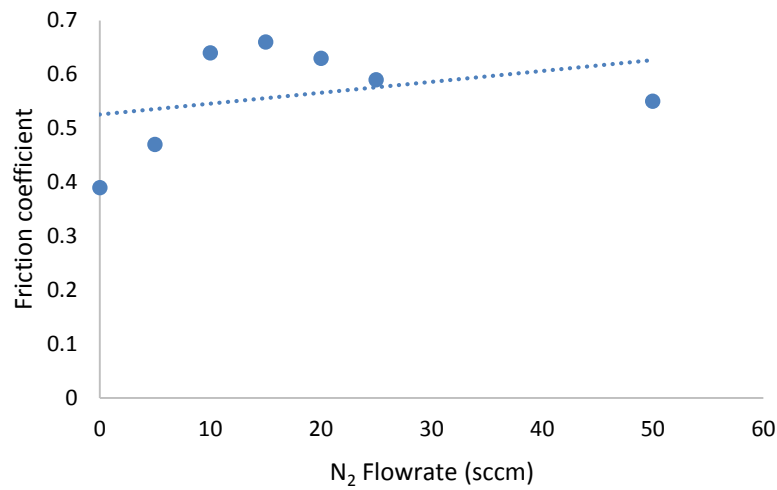
ผลการวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียหายของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ที่ต่างกัน อัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ อุณหภูมิวัสดุฐาน 300 °C ซึ่งในการทดลองนี้ได้ศึกษาผลของอัตราการไหลของ N_2 ที่มีผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ความเสียหาย ซึ่งที่จำนวนรอบของการทดสอบที่ 9,900 รอบ ซึ่งมีระยะทางทั้งหมดเท่ากับ 89.1 เมตร (รัศมีในการทดสอบเท่ากับ 4.5 มิลลิเมตร) มีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียหายดังแสดงในตารางที่ 3.10 และ รูปที่ 3.72 ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นถึงค่าสัมประสิทธิ์ความเสียหายที่เพิ่มขึ้นเมื่อได้มีการเจือธาตุไนโตรเจน และพบว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือธาตุไนโตรเจน ผิวหน้าของฟิล์มจะมีความขรุขระเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูป 3.54 e. เมื่อปริมาณของไนโตรเจนในฟิล์มมีค่ามากขึ้นเนื่องจากไนโตรเจนที่ไปจับกับคาร์บอนนั้นมีขนาดโตขึ้น และอาจเกิดเป็นคอลัมน์นา (Columnar) ดังแสดงในรูป 3.54 (d.) หรือนาโนรอด (Nano-rod) ดังแสดงในรูป 3.54 (f.) และ (g.) ซึ่งส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียหายนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย

ตารางที่ 3.9 สัมประสิทธิ์ความเสียดทานของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ต่างกัน และควบคุมอัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์

	N_2 Flowrate (sccm)						
	0	5	10	15	20	25	50
Friction coefficient	0.39	0.47	0.64	0.66	0.63	0.59	0.55

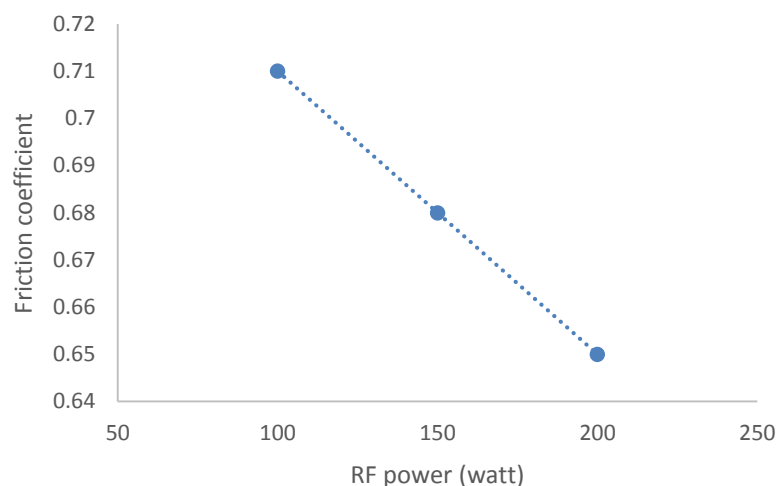


รูปที่ 3.57 สัมประสิทธิ์ความเสียดทานของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N_2 ต่างกัน อัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์



รูปที่ 3.58 ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N₂ ต่างกัน อัตราการไหลของ CH₄ ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์

ซึ่งจากรูปที่ 3.58 แสดงให้เห็นว่าการได้ปโนโตรเจนที่ปริมาณมากขึ้นนั้นส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานมีแนวโน้มที่สูงขึ้น เนื่องจากค่า I_p/I_G ที่เพิ่มขึ้นทำให้เกิดคาร์บอนที่เรียงตัวไม่เป็นระเบียบเพิ่มขึ้น และนอกจากนี้จากการวิเคราะห์ห้ด้วย SEM พบว่าพื้นผิวฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ได้มีลักษณะขรุขระ และเป็นแท่งนาโนรอด ดังแสดงในรูปที่ 3.54

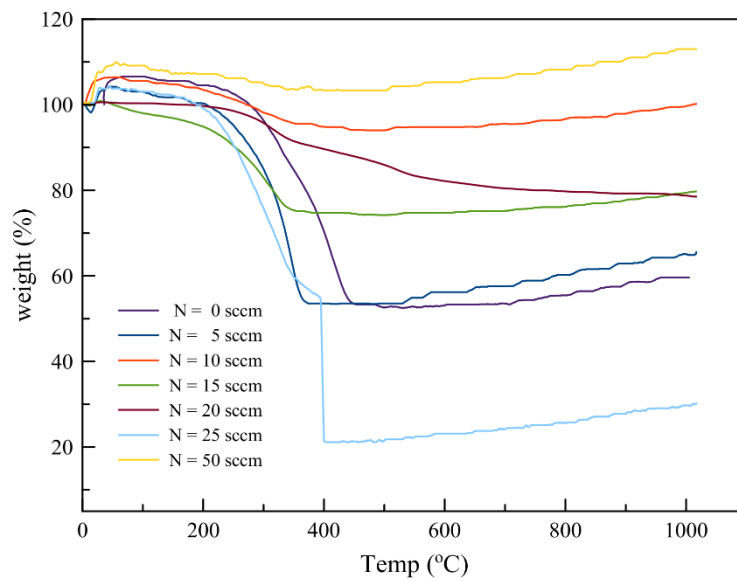


รูปที่ 3.59 สัมประสิทธิ์ความเสียดทานของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่อัตราการไหลของ N₂ และ CH₄ ที่ 15 sccm และ กำลังคลื่นความถี่วิทยุต่างกัน

ผลการวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียหายของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังคลื่นความถี่วิทยุต่างกัน อัตราการไหลของ N_2 และ CH_4 ที่ 15 sccm อุณหภูมิวัสดุฐาน $300^\circ C$ ซึ่งในการทดลองนี้ได้ศึกษาผลของอัตราการไหลของ N_2 ที่มีผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ความเสียหาย ซึ่งที่จำนวนรอบของการทดสอบที่ 9,900 รอบ ซึ่งมีระยะทางทั้งหมดเท่ากับ 89.1 เมตร (รัศมีในการทดสอบเท่ากับ 4.5 มิลลิเมตร) ดังแสดงในรูปที่ 3.59 พบว่าเมื่อกำลังของคลื่นความถี่วิทยุเพิ่มขึ้นค่าสัมประสิทธิ์ความเสียหายมีค่าลดลง ซึ่งมีลักษณะเดียวกันกับที่ได้อธิบายในรูปที่ 3.24 ซึ่งก็คือเมื่อกำลังของคลื่นความถี่วิทยุเพิ่มมากขึ้นทำให้โครงสร้างของคาร์บอนมีพลังงานมากขึ้นที่จะจัดเรียงโครงสร้างให้เป็นระเบียบมากขึ้น ทำให้ฟิล์มที่ได้มีสัมประสิทธิ์ความเสียหายลดลงดังกล่าว

3.3.4 ผลการวิเคราะห์ความต้านทานต่อความร้อน

จากผลการศึกษาความต้านทานความร้อนด้วยเทคนิค TGA (รูปที่ 3.60) ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้โด๊ปในโตรเจนพบว่าในช่วงแรก ประมาณ $0-50^\circ C$ น้ำหนักของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเนื่องมาจากการเกิดพันธะ H_2O ขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นในช่วง $50-250^\circ C$ น้ำหนักของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรจะลดลงเล็กน้อย เนื่องมาจากการระเหยไปของ H_2O แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในช่วง $250-400^\circ C$ น้ำหนักของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรจะลดลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งคาดว่าน่าจะเกิดจากการสลายตัวของพันธะระหว่าง C และไปจับกับ O_2 ในบรรยากาศที่ใช้ในการวิเคราะห์จนเกิดเป็น CO_2 แล้วระเหยออกไป หลังจากนั้นน้ำหนักของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรค่อนข้างจะคงที่หรือเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เนื่องเฟสออกไซด์ที่เสถียร แต่ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ได้โด๊ปด้วยไนโตรเจนจะช่วยชะลอปรากฏการณ์ในช่วงอุณหภูมิ $250-400^\circ C$ ให้เกิด CO_2 ลดลง ทำให้น้ำหนักของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรลดลงอย่างช้าๆอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้การโด๊ปไนโตรเจนอาจทำให้เกิดเฟส $\alpha-C_3N_4$, $\beta-C_3N_4$, C_2N หรือ CN_x ซึ่งเสถียรที่อุณหภูมิสูงมากกว่า



รูปที่ 3.60 ความต้านทานความร้อนของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่กำลังอัตราการไหลของ N_2 แตกต่างกัน และควบคุมอัตราการไหลของ CH_4 ที่ 15 sccm กำลังคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ อุณหภูมิวัสดุฐาน $300^\circ C$

บทที่ 4

บทสรุปและข้อเสนอแนะ

4.1 สรุปผล

4.1.1 จากการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรโดยการหาตัวแปรเบื้องต้นพบว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเกิดได้ดีที่สุดที่อัตราการไหลของแก๊สมีเทนที่ 15 sccm ที่อุณหภูมิวัสดุฐาน 300 °C และกำลังของคลื่นความถี่วิทยุมากกว่า 75 วัตต์

4.1.2 ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือธาตุไนโตรเจนเกิดพันธะระหว่าง C-N ที่กำลังของคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์

4.1.3 ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์ได้มีความหนาโดยเฉลี่ย 300 นาโนเมตร

4.1.4 ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้เจือธาตุไนโตรเจน มีค่าความแข็ง 4.92 GPa และค่าความแข็งของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือธาตุไนโตรเจน มีค่าความแข็งสูงสุดที่ 12.15 GPa

4.1.5 แรงยึดเกาะของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรไม่ได้ได้ปีไนโตรเจนความแข็งแรงในการยึดเกาะที่ต่ำกว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ได้ปีไนโตรเจน โดยลักษณะของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรไม่ได้ได้ปีไนโตรเจนเกิดการกระแทกหลุดออกมา แต่ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ได้ปีไนโตรเจนเกิดเพียงรอยแตก ในช่วงตำแหน่งการให้แรงเดียวกัน (LC 2)

4.1.6 หลังการวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักของฟิล์มตามอุณหภูมิด้วยเทคนิค TGA พบว่าฟิล์มที่ได้ปีด้วยไนโตรเจนที่ 15 sccm สูญเสียน้ำหนักมากที่สุดเพียง 25% ซึ่งน้อยกว่าฟิล์มที่ไม่ได้ปีไนโตรเจนที่สูญเสียน้ำหนักสูงสุดที่ 46.5%

4.2 ข้อเสนอแนะ

4.2.1. ควรศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการได้ปีไนโตรเจนที่ทำให้โครงสร้างของฟิล์มที่มีลักษณะเป็นนาโนรอด

4.2.2 ควรติดตั้งเครื่องแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าที่คงที่และระบบสำรองไฟฟ้าที่ส่งเข้าเครื่องพีอีซีวีดี เนื่องจากแหล่งจ่ายไฟของตึกที่ใช้ในการทำวิจัยนั้นมีความไม่คงที่ทำให้ระบบกำเนิดคลื่นความถี่วิทยุเกิดความไม่สม่ำเสมอ ซึ่งส่งผลให้ระบบอื่นๆเกิดความผิดปกติตามมา ดังต่อไปนี้ ระบบ

กำเนิดความร้อนที่ให้แก่วัสดุฐานไม่สามารถควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ตลอดช่วงการทำงานทดลองได้ ระบบหัวจ่ายแก๊สเข้าสู่ห้องทำปฏิกิริยาซึ่งค่าแก๊สที่ไหลผ่านมีค่าไม่คงที่

4.2.3 ควรมีบุคลากรหรือเจ้าหน้าที่ ที่มีความเข้าใจเกี่ยวกับระบบไฟฟ้า และคลื่นความถี่วิทยุ มาตรวจเช็คตามรอบการดูแลรักษา

4.2.4 ผู้ทำการวิจัยควรวางแผนการทดลองให้รอบคอบเพื่อไปถึงกรณีที่เครื่องเกิดปัญหาเป็นระยะเวลานานซึ่งส่งผลให้ไม่สามารถดำเนินการต่อไปได้ในระยะเวลาที่กำหนด

บรรณานุกรม

- ณัฐพงษ์ กลขุนทด (2555). พฤติกรรมการต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปรีดร้อนเกรด AISI H13 โดยการเคลือบผิวด้วยคาร์บอนที่มีคุณสมบัติคล้ายเพชร. วิทยานิพนธ์ตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมโลหการ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- ธีรวรรณ บุญญวรรณ (2546). เอกสารคำสอนฟิสิกส์ของพลาสมา, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 1-2.
- A, Anders (2010). “A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching”. *Thin Solid Films*.(518) 15 4087-4090
- A.A.R. Wood (1991). “Carbon and Graphite”. *Advanced Ceramic Materials*. 57-62.
- A, Erdemir., O, Eryilmaz., I, BNilufer., and G, Fenske (2000). “Effect of source gas chemistry on tribological performance of diamond-like carbon films”. *Diamond Relat. Mater.* 9 632-637.
- C, Heau., R, Fillit, F., Vaux, and F, Pascaretti (1999). *Surf. Coat. Technol.* 120–121 200.
- C, Jarms., H, Stock., and P, Mayr (1998). *Surf. Coat. Technol.* 108–109 206.
- C, Mitterer (2000). “Application of hard coatings in aluminium die casting - soldering, erosion and thermal fatigue behaviour”. *Surf. Coat. Technol.*, 125 233–239
- C1624 - 05 Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing
- C.E. Nebel., (2014). “3.14 – Surface Electronic Properties of Diamond”. *Comprehensive Hard Materials*. 339-364.
- D.S, Knight., and W.B, White (1988). “Characterization of diamond films by Raman spectroscopy”. *J. Mater.Res.* 4 385-393
- D, Sobol., *Die Cast. Eng.* 29 (11–12) (1985) 52.
- F, F Chen (1984). “Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion”. *Plasma Physics*, Plenum Press New York. (1) 1-13.

- H, Jehn., S, Hofmann., V, ckborn., W, Munz., and J, *Vac* (1986). *Sci. Technol.* A 4 (6) 2701.
- H, Ruiqiang, M, Shengli, C, K. Paul (2012), “Effects of Diamond-like Carbon Coatings with Different Thickness on Mechanical Properties and Corrosion Behavior of Biomedical NiTi Alloy”, *Rare Metal Materials and Engineering*.41 9
- H, Liang., L, Delian., C, xian., Y, Li., and C, Yuqing (2012). “The deposition of thick tetrahedral amorphous film by argon ion bombardment”. *Appl. Surf. Sci.* 258 4794-4800
- H.W. Kroto (1992), “Introduction”, *Carbon*, 30 (8) 1139-1141.
- H, Zhang., L, Liu., Y, Wang., H, Ma., and F, Liu. (2007). “Structure and Mechanical Performance of Nitrogen Doped Diamond-like Carbon Films”. *J. Mater. Sci. Technol.* 23 (4)
- J, C., C, Donnet., J. Fontaine., M. Belin., A. Grill., V. Patel., and C. Jahnes (2000). “Diamond-like carbon prepared by high density plasma”. *Diam. Relat. Matter.*, 9 (3-6) 638-642
- J, Fricke (2003). “Mechanical reconstruction of an industrial 915 MHz Microwave cavity plasma reactor system for chemical vapor deposition diamond processes”. Diploma thesis, Technische Fachhochschule Wiladu.
- J, Kim., and C, Lee (2003). “Dependence of the Physical Properties DLC Films by PECVD on the Ar Gas Addition”. *Journal of the Korean Physical Society*, 42 S956-S960
- J, Laimer., H, Karner., H, Stori., and P, Rodhammer (1993). *Mater. Sci. Forum* 140 142–493.
- J, Robertson., (2002). “Diamond-like amorphous carbon”. *Mater. Sci. Eng., R.* 37 129-281
- J.G.F Gerald., T. Hyde., R.G. Elliman., and B.L. Davies (2004). “Unconventional magnetic behavior in all carbon nano-foam”. *Research School of Physical Sciences and Engineering*.
- J.R, Davis (1996). “Carbon and Alloy Steels”. *ASM Specialty Handbook, Davis & Associates, Metals Park, OH*.
- J, Takadoum., J, Rauch., J, Cattenot., and N, Martin (2003). “Comparative study of mechanical and tribological properties of CN_x and DLC films deposited by PECVD technique”. *Surf. Coat. Technol.* 174 –175, 427–433

- K, Spear (1989). "Diamond – ceramic coating of the future". *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (2) 171-91
- L, Marcinauskas., and A, Grigonis (2007). "Surface and structural analysis of carbon coating produced by plasma jet CVD". *Matters. Sci.*, 12 (4)
- L, Wan., and R, Ergerton (1996). *Thin Solid Films*. 276 34
- M, Inagaki., F, Kang., M, Toyoda., and H, Konno (2014). "Chapter 2-Carbon Nanotubes: Synthesis and Formation". *Adv. Matter. Res.* 15-40
- Q, Wei., and J, Narayan (2000). "Superhard diamond like carbon: preparation, theory, and properties". *Int. Mater. Rev.* 45 133-164
- S, Li., W, Wu., X, Wang., F, Wang.,Y, Tang., and W, Sun. (2009). "Properties of N-doped Diamond-like Carbon Films Prepared by the PLD Method". *Plasma and Fusion Research: Rapid Communications*. 4 S1008
- S, Praver., K.W, Nugent., and D.N, Jamieson (1998). "The raman spectrum of amorphous diamond". *Diamond Relat. Mater.* 7 106-110.
- S, Praver., K.W, Nugent., D.N, Jamieson., J.O, Orwa., L.A, Bursil., and J.L, Peng (2000). "The Raman spectrum of nanocrystalline diamond". *Chem. Phys. Lett.* 332 93-97
- S, Rahman., M, Othman., and P, May (2012). "Raman and Photoluminescence Spectroscopy of Nanocrystalline Diamond Films grown by Hot Filament CVD" *Adv. Matter. Res.* 501 271-275
- S, Sarmid., K, Oeraman., B, Ismail., and S, Sakrani (2006). "Effect of Substrate Temperature on the Properties of Diamond-like Carbon Deposited by PECVD in Methane Atmosphere". *Proceedings of Annual Fundamental Scion Seminar*.
- S, Smith., S, Voight., H, Tompkins., A, Hooper., A, Talin., and J, Vella (2001). "Nitrogen-doped plasma enhanced chemical vapor deposited (PECVD) amorphous carbon: processes and properties". *Thin Solid Films*. 398 –399, 163–169
- W, Jareenboon., V, Amornkitbamrung.,and T, Burinprakhon. (2003). "Diamond like carbon Films from microwave plasma chemical vapor deposition". *KKU Res J (GS)3 : supplement*

W.C. Oliver, Measurement of hardness and elastic modulus by Instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, The University of Tennessee and Oak Ridge National Laboratory, Department of Materials Science and Engineering, Knoxville, Tennessee.

X, Yan., T, Xu., S, Yang., H, Liu., and Q, Xue (2004). "Characterization of hydrogenated diamond-like carbon films electrochemically deposited on a silicon substrate". J. Phys. D: Appl. Phys. 37 2416–2424

Y, Kima., S, Choa., W, Choib., B, Hongb., and D, Yoon (2003). "Dependence of the bonding structure of DLC thin films on the deposition conditions of PECVD method". Surf. Coat. Technol. 169 –170 291–294

ภาคผนวก
ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์

Comparison of DLC and N-doped DLC synthesized by RF-PECVD

Witit Janchocktawe^{1,a}, Vishnu Rachpech^{1,b}, Jessada Wannasin^{1,c}

¹Department of Mining and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand

^awenakawa@gmail.com, ^bvishnu@eng.psu.ac.th, ^cwannasin@msn.com

Keywords: Diamond-like carbon; Nitrogen-doped DLC; PECVD

Abstract. Diamond-like carbon (DLC) films and nitrogen doped DLC (NDLC) were deposited on glass slide and H13 steel by plasma-enhanced chemical vapor deposition using a commercial RF 13.56 MHz (RF-PECVD). The films have been prepared from CH₄ for DLC and CH₄+N₂ mixtures for NDLC. The deposition process was at 300°C under argon atmosphere for 120 min. Bonding energy and diamond like carbon characteristic of DLC and NDLC films have been characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy. Thermogravimetric Analyzer (TGA) was used to evaluate the thermal stability of the films which were scrapped off from a glass slide substrate. The mechanical properties was characterized, such as hardness by nano-indentation technique, scratch test by Rockwell diamond tip in progressive mode and friction coefficient have been measured in ambient air using a ball-on-disk tribometer.

Introduction

Diamond-like-carbon films (DLC) form a class of amorphous materials that combined high hardness, low friction coefficient, a high wear resistance to sliding surfaces even without any lubricants. DLC films can be deposited at low temperatures and high deposition rates by various techniques, including ion-beam deposition, plasma source ion implantation, DC and RF magnetron sputtering arc-physical vapor deposition (arc-PVD), plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) and laser ablation. The presence of some dopants (silicon, nitrogen, titanium, tungsten, and boron) may improve the durability of DLC films at elevated temperatures [1]. In this study, we explore the effects of addition of nitrogen into DLC to improve their thermal stability. Therefore, hardness, adhesion and friction coefficient of DLC films synthesized by PECVD system were investigated.

Experimental

DLC films were deposited using a pure CH₄, Ar and N₂ gas mixture by PECVD system. DLC and NDLC films have been deposited on glass slide and H13 steel, mirror polished substrates, (2.5 cm in diameter and 4 mm in thickness). Plasma of PECVD was created radio frequency (13.56 MHz) generator. The reactor has two parallel plate electrodes, the upper was showerhead type gases precursors distribution, the bottom one was substrate holder equipped heater and thermocouple K-type. The pumping unit is composed from a rotary pump and a turbomolecular pump to ensure high vacuum quality. Before deposition the substrates were ultrasonically cleaned in acetone. This substrate was etched in situ in argon plasma for 10 minutes. Films deposition conditions are showed in Table 1.

The films were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy using argon ion laser (532 nm) for characterization of CH and CN_x bonds. DLC and NDLC were examined under a scanning electron microscope (SEM). DLC and NDLC

were scrapped off the glass slide into powder for film measurement thermal stability of DLC and NDLC films were measured using Thermalgravimetric Analyzer (TGA) under oxygen atmosphere condition.

Hardness was measured by a Nano Hardness Tester (NHT) CSM Instrument. Berkovich pyramid diamond tip with 100 mN load was applied.

Scratch test was measured by a Revetest (RST) CSM Instrument. Rockwell diamond tip was used in a progressive mode from 0.9 N to 100 N.

Wear test was using a ball-on disk method was used for wear tests. An alumina ball of 6 mm diameter was used as a friction part. Loading of 2 N was applied. The sliding speed was set at 4 cm/s and the overall sliding distance was 280 m.

Table 1 Deposition conditions of DLC and NDLC films

Condition	DLC	NDLC
Base pressure (Pa)	$< 4.4 \times 10^{-2}$	$< 4.4 \times 10^{-2}$
Operating pressure (Pa)	4.1×10	7.3×10
CH ₄ flow rate (sccm)	15	15
Ar flow rate (sccm)	20	20
N ₂ flow rate (sccm)	-	15
Deposition time (min)	120	120
Substrate Temperature (°C)	300	300
Rf power (Watt)	200	200

Results and discussion

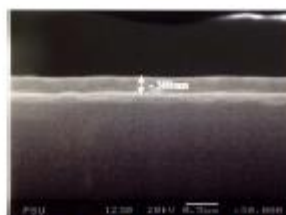


Figure. 1 SEM micrograph of the films.

Examination under a scanning electron microscopy (SEM), as shown in Figure 1, showed that the thickness of DLC and NDLC films were around 300 nm. The typical Raman spectra of DLC and NDLC films without baseline was shown in Figure 2. A broad peak with Raman shift was ranging from 1100 to 1700 cm^{-1} . D peak and G peak were around 1330-1350 cm^{-1} and 1580-1590 cm^{-1} , respectively. When the Raman spectra was fitted with Gaussian function, for DLC films D peak position was 1334 cm^{-1} , G peak was 1588 cm^{-1} and I_D/I_G was 0.70. For NDLC, the D peak position was 1349 cm^{-1} , G peak was 1580 cm^{-1} and I_D/I_G was 0.66. Robertson [2] reported that the sp^3 fraction have 40-50% of I_D/I_G in range -0.6-0.9. The decrease in I_D/I_G and the shift in their position to lower wavelengths were indicatives of less extended graphitic domains, which were attributed to an increase in the degree of disorder of the sp^2 bonds and an increase in the number of sp^3 bonds in the structure [3].

Raman spectra of CN films were similar to amorphous carbon (a-C) films. Although the characteristic peak due to covalent C=N bonds was observed at 2200 cm^{-1} in the visible Raman spectra of carbon nitride films with higher nitrogen content [4], it was not observed in our Raman spectrum. It may indicate that the nitrogen content is very low in nitrogen-doped DLC films.

The FTIR spectra shown in Figure 3 indicated that the region between $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ which corresponded to the C-H local vibrations and stretching modes. In DLC and NDLC films weak peaks appeared in the range of $2800\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$. The three peaks, approximately 2850 , 2920 and 2955 cm^{-1} corresponded to $\text{sp}^3\text{-CH}_2$ symmetric vibrational frequencies, $\text{sp}^3\text{-CH}_2$ or CH asymmetric vibrational frequencies and $\text{sp}^3\text{-CH}_3$ asymmetric vibrational frequencies [5, 6]. The FTIR spectrum of NDLC film was in the range of $1250\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$. The peaks at approximately 1600 , 1625 and 1682 cm^{-1} were assigned to the $\text{sp}^2\text{C=N}$ bonds and the one approximately 2100 cm^{-1} to CN bondings [7].

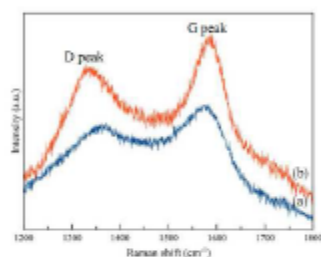


Fig. 2 Raman spectra of: (a) DLC film and (b) NDLC film.

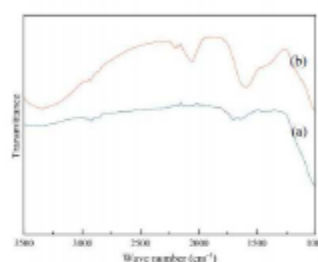


Fig. 3 FTIR spectra of: (a) DLC film and (b) NDLC film.

Thermal stability of DLC and NDLC films from Thermalgravimetric Analyzer (TGA) were shown in Figure 4. At the beginning Weight % of DLC films increased sharply due to the decomposition of the CH bond in the film and the reaction with the oxygen. After 100°C the weight% gradually decreased to about 50% and stable at -400°C . For NDLC film, weight% gradually decreased to 75% and stable after -300°C . It was found that at temperature lower than 400°C , DLC films decomposed at a slower rate. But at temperature higher than 400°C , the NDLC seem to be better thermal resistance. Because of the N-H bond that would be only found in NDLC is more thermal stable than C-H bond [8].

The friction and wear testing of DLC and NDLC samples were carried out in a ball-on-disk tribometer at room temperature under a 2 N load. The sliding speed was set to 4 cm/s and the overall sliding distance was 280 m (10,000 cycles). An alumina ball using as a friction partner with 6 mm diameter were used. Figure 5 showed the friction coefficient of DLC and NDLC samples. The friction coefficient of NDLC was higher than DLC and tended to increase until 10,000 cycles. The friction coefficient increased due to the formation of C_xN phase, which might obstruct the friction mechanism of amorphous carbon films [9].

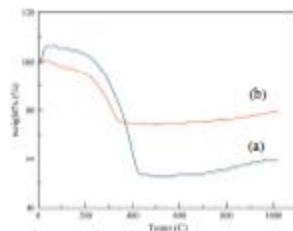


Figure. 4 Thermal stability of: (a) DLC and (b) NDLC by TGA analysis.

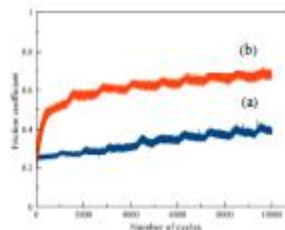


Figure. 5 Friction coefficient of a.) DLC and b.) NDLC

The hardness was measured by nano-indentation. The hardness of the NDLC film was 12.1 GPa. This was relatively higher than DLC (4.9 GPa). It should be noted here that the hardness value were very low in compare to DLC hardness of 30 GPa that reported by other researchers. It was probably because of too high indentation load for quite thin DLC films. The relatively higher hardness of N-doped DLC might come from high hardness CN which presented in the film [10].

Progressive mode with loading 0 to 100 N was used in the scratch test. In the DLC sample film was delaminated with load 11.7 N. For NDLC sample, film was cracked with load 16.4 N. The film on NDLC showed better adhesion properties than DLC. Scratch track at firstly cracking point were shown in Figure 6.

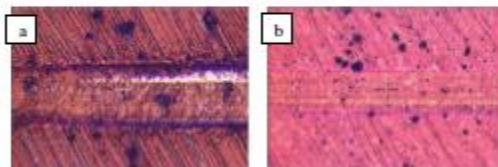


Figure.6 Optical micrograph of film after scratch test a.) DLC and b.) NDLC

Conclusion

DLC and N-doped DLC films were deposited on a glass slide and H13 steel substrates by RF-PECVD technique. The chemical bonding of the films were characterized by FTIR and Raman spectroscopy. FTIR results show the peak of DLC and NDLC at the wavelength between 2800-3000 cm^{-1} which corresponded to C-H bonding. Whereas, the C-N bonding which appeared in the range of 1250-2200 cm^{-1} was only found from N-doped DLC film. Raman spectra show, DLC films D peak position was 1334 cm^{-1} , G peak was 1588 cm^{-1} and I_D/I_G was 0.70, for NDLC D peak position was 1349 cm^{-1} , G peak was 1580 cm^{-1} and I_D/I_G was 0.66. Raman spectra of CN films was not observed in Raman spectrum. This might indicate that the nitrogen content was showed that the NDLC film could withstand high temperatures over DLC film at the temperature higher than 400°C. The result of hardness by nano-indentation showed that NDLC was relatively harder than DLC. The wear test by ball-on-disc showed higher friction coefficient of NDLC than DLC which might be due

to the formation of C_xN phase which obstruct the friction mechanism of amorphous carbon films. Our results indicated that NDLC was better than DLC, except its higher friction coefficient. We intend to focus our next work on this point.

Acknowledgements

This work was supported by Higher Education Research Promotion and National Research University Project of Thailand (Funding No. ENG 5400551g), office of the Higher Education Commission and the Materials Engineering Research Center (MERC), Department of Mining and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Thailand.

Reference

- [1] A. Erdemir, G.R. Fenske, *Tribol. Trans.* 39 (1996), 787.
- [2] J. Robertson (2002), *Matter. Sci. Eng.* 37 (2002), 129.
- [3] E. C. Oliveira, S. A. Cruz and P. H. L. Aguiar, *J. Braz. Chem. Soc.* 23 (9) (2012), 1657.
- [4] D. Marton, K.J. Boyd, J.W. Rabalis, *Int. J. Mod. Phys. B* 9 (1995) 3526.
- [5] C. Thomsen, S. Reich, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 5214.
- [6] T. Heitz, B. Drevillon, C. Godet, J.E. Bourée, *Phys. Rev. B* 58 (1998), 13957.
- [7] T. Szorenyi, C. Fuchs, E. Fogarassy, J. Hommet, F.L. Normand, *Surf. Coat. Technol.* 125 (2000), 308.
- [8] S. M. Smith, S. A. Voight, H. Tompkins, A. Hooper, A. A. Talin, J. Vella, *Thin Solid Film.* 398-399 (2001), 163.
- [9] T. Ohana, A. Goto, K.Y. amamoto, T. Nakamura, A. Tanaka, Y. Osawa, *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001), 1093.
- [10] J. Takadoum, J.Y. Rauch, J.M. Cattenot, N. Martin, *Surface and Coatings Technology* 174 – 175 (2003), 427.

Advanced Materials and Engineering Materials III

10.4028/www.scientific.net/AMR.893

Comparison of DLC and N-Doped DLC Synthesized by RF-PECVD

10.4028/www.scientific.net/AMR.893.528