

บทที่ 4

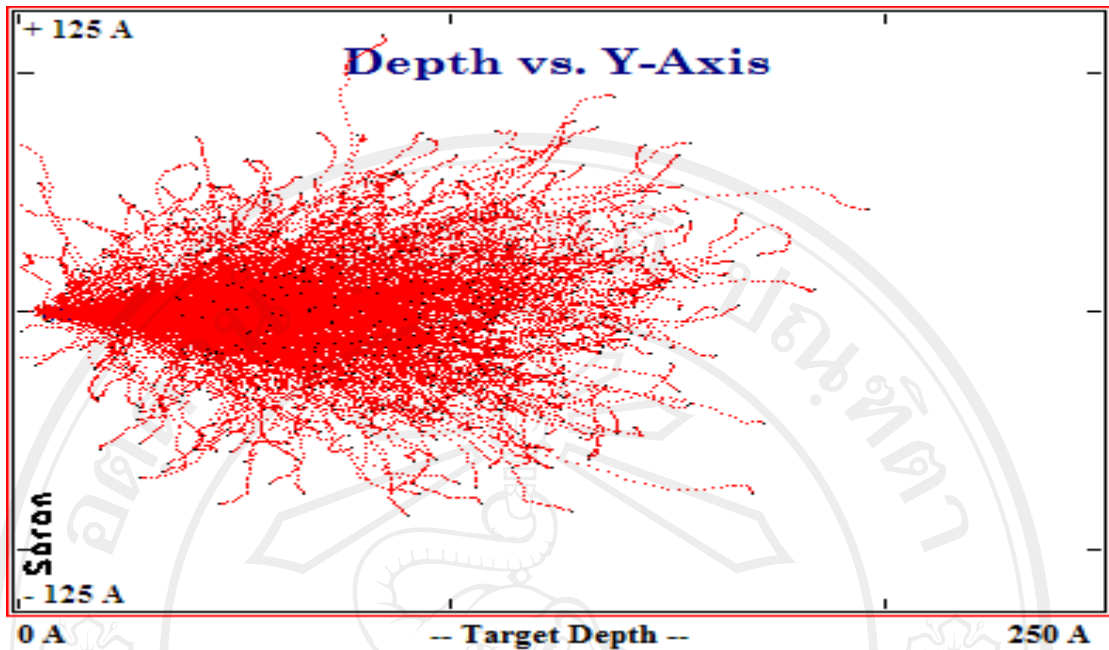
ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 ผลจากการ sputter ด้วยอาร์กอนก่อนการสังเคราะห์ฟิล์ม

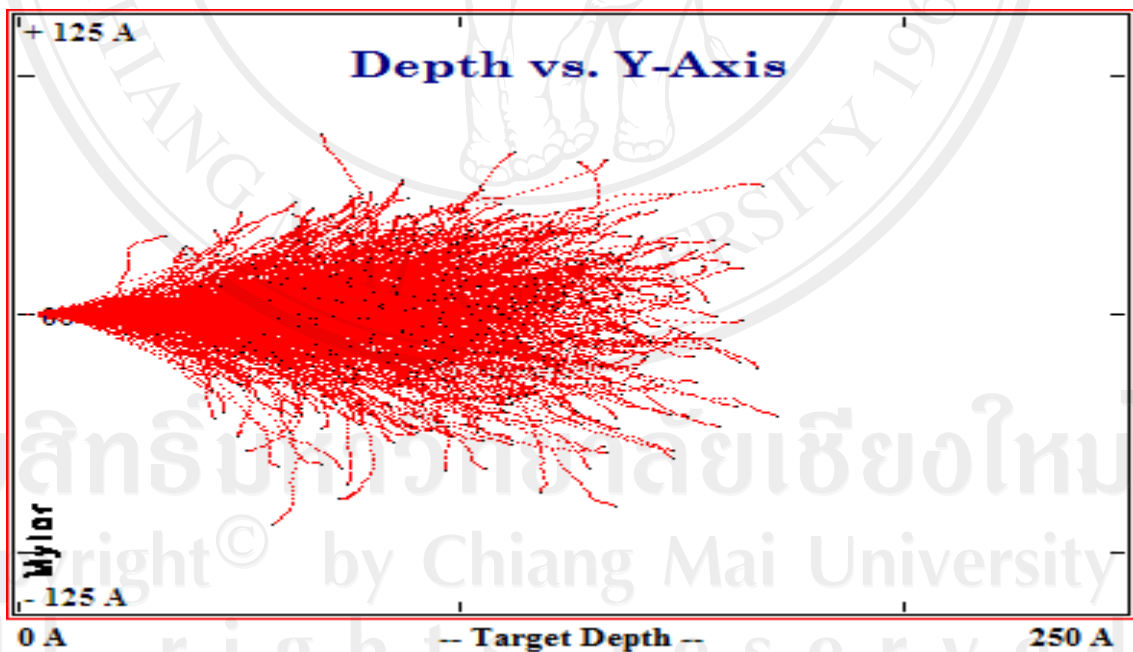
เมื่อทำการ sputter ด้วยพลาสมาของอาร์กอน ด้วยศักย์ไฟฟ้าไบแอส -2.4 kV เป็นเวลา 5 นาที แล้วนำฟิล์มบรรจุภัณฑ์ทั้ง 2 ชนิดมาตรวจสอบพบว่าลักษณะทางกายภาพเช่น สี และความใส ไม่มีการเปลี่ยนแปลงแต่อย่างใด เนื่องจากอาร์กอนเป็นก๊าซที่ไม่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา และเมื่อใช้โปรแกรม SRIM ตรวจสอบการทำอันตรกิริยาระหว่างไอออนกับฟิล์มบรรจุภัณฑ์ทั้ง 2 ชนิด โดยกำหนดเงื่อนไขของไอออนคือ

- อาร์กอนพลังงาน 2.4 kV มุมตกกระทบตั้งฉากกับผิวจำนวน 1000 ไอออน ในส่วนเงื่อนไขของเป้าจะมี 2 กรณีคือ
 - กรณีแรกใช้พลาสติก PVDC (Saran) มีความหนาแน่น 1.69 g/cm^3 มีอัตราส่วนองค์ประกอบของธาตุ C H Cl (2 : 2 : 2)
 - กรณีที่สองพลาสติก PET (Mylar) มีความหนาแน่น 1.40 g/cm^3 มีอัตราส่วนองค์ประกอบของธาตุ C H O (10 : 8 : 4)

โดยเส้นทางเดินของไอออนภายในฟิล์มบรรจุภัณฑ์ทั้ง 2 ชนิดได้แสดงในรูปที่ 4.1 และ 4.2 ปรากฏว่าไอออนวิ่งผ่านเข้าไปในชั้นของฟิล์มบรรจุภัณฑ์ทั้ง 2 ชนิดได้ลึกที่สุดประมาณ 18 nm ซึ่งถือว่าน้อยมากเมื่อเทียบกับความหนาของฟิล์ม ซึ่งสอดคล้องกับการผลจากการทดลองที่ฟิล์มไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพเมื่อทำการ sputter ด้วยอาร์กอน



รูปที่ 4.1 แบบจำลองการวิ่งเข้าชนฟิล์ม PVDC โดยโปรแกรม SRIM ของไอออนของอาร์กอน
พลังงาน -2.4 kV จำนวน 1000 ไอออน



รูปที่ 4.2 แบบจำลองการวิ่งเข้าชนฟิล์ม PET โดยโปรแกรม SRIM ของไอออนของอาร์กอน
พลังงาน -2.4 kV จำนวน 1000 ไอออน

4.2 อัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน

ในการทดลองนี้ศึกษาถึงผลของเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร ต่ออัตราการซึมผ่านก๊าซออกซิเจน โดยที่

4.2.1 ผลของเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรต่ออัตราการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนของฟิล์ม PET และ PVDC

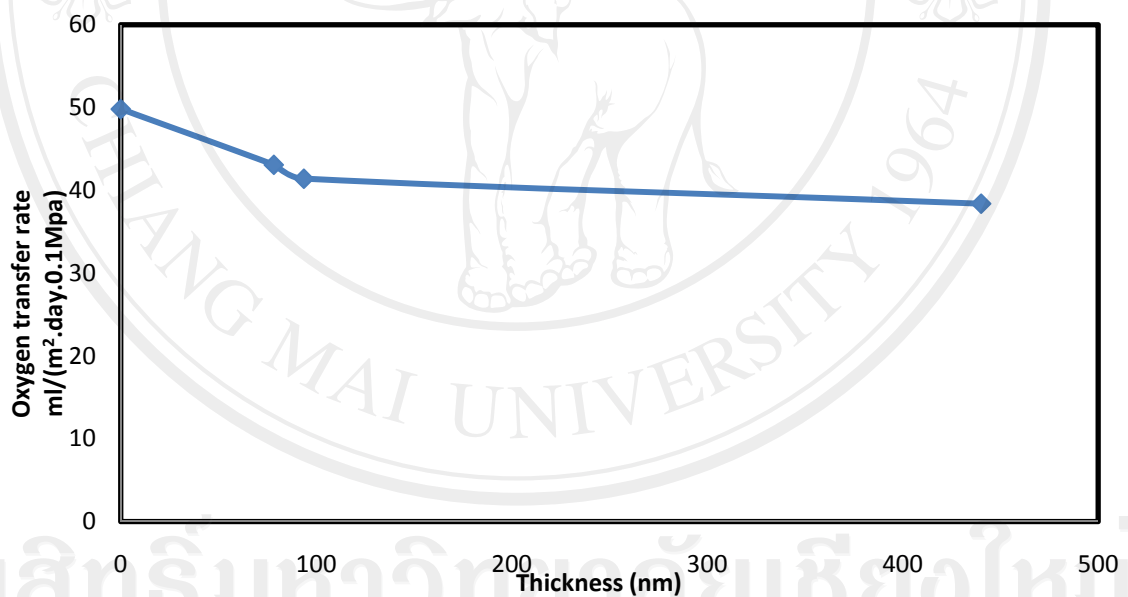
เมื่อเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์ม อัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนมีแนวโน้มที่ลดลง โดยที่ฟิล์มบรรจุภัณฑ์ PET มีอัตราการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนลดลง 21.2% และมีแนวโน้มคงที่เมื่อเพิ่มเวลามากขึ้นเช่นเดียวกับในกรณีของฟิล์ม PVDC โดยฟิล์มบรรจุภัณฑ์ PVDC มีอัตราการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนลดลง 22.9% และมีแนวโน้มคงที่เมื่อเพิ่มเวลามากขึ้นดังแสดงใน ตารางที่ 4.1 จากผลการทดลองในการแปรค่าเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์ม โดยเวลาที่เพิ่มขึ้นเป็นการเพิ่มจำนวน dose (จำนวนไอออนต่อพื้นที่) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sakudo et al. (2006) ซึ่งสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรบนด้านในของขวด PET ขนาด 500 ml โดยแปรค่า dose โดยที่ค่า dose มีค่ามาก ($1.0 \times 10^{16} - 3.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) อัตราการซึมผ่านของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์นั้นมีความคงที่ นอกจากนี้ Ikeyama et al. (2007) ได้ทำการแปรค่าเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรบนฟิล์ม PET เป็น 20 60 และ 300 วินาที โดยที่เวลา 60 และ 300 วินาที มีอัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนใกล้เคียงกันมาก คือ 3.06 และ 2.13 $\text{ml}/(\text{m}^2 \text{ day } 0.1\text{MPa})$ และเมื่อวัดอัตราการซึมผ่านของก๊าซไนโตรเจนที่เวลา 60 และ 300 วินาที ได้ค่าที่เท่ากัน คือ 0.61 $\text{ml}/(\text{m}^2 \text{ day } 0.1\text{MPa})$

ตารางที่ 4.1 อัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของฟิล์ม PVDC และ PET ที่เวลาสังเคราะห์ฟิล์ม 0 5 10 และ 15 นาที

Processing time	Oxygen transmission rate ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ day } 0.1\text{MPa}$)	
	PVDC	PET
0 (uncoated)	49.824	185.512
5	43.087	158.618
10	41.405	147.764
15	38.392	146.202

4.2.2 ผลของความหนาของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรต่ออัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของฟิล์ม PVDC

กราฟระหว่างความหนาของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์บน PVDC กับอัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนแสดงดังรูปที่ 4.3 โดยเมื่อเพิ่มความหนาของฟิล์มให้มากขึ้น อัตราการซึมผ่านของก๊าซมีแนวโน้มคงที่ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Boutroy et al. (2006) ได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ผิวด้านในของขวด PET ได้ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่มีความหนา 50, 80 และ 175 nm โดยที่ความหนา 80 และ 175 nm อัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนมีแนวโน้มคงที่ เนื่องจากชั้นฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เกิดขึ้นถักขึ้นมาจากชั้นของฟิล์มบรรจุภัณฑ์ส่วนใหญ่จะเป็นชั้นของ sp^2 ซึ่งมีความหนาแน่นไม่มากนัก และมีโครงสร้างที่ไม่แข็งแรงจึงส่งผลไม่มากต่อการลดลงของอัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน จากข้อมูลข้างต้นทำให้ได้เวลาในการสังเคราะห์ฟิล์มที่เหมาะสมที่สุดคือ 5 นาที เพราะเป็นเวลาที่ความหนาไม่ผลต่อการลดลงของอัตราการซึมผ่านของก๊าซมากที่สุด



รูปที่ 4.3 กราฟระหว่างอัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของฟิล์ม PVDC กับความหนาของฟิล์ม

4.2.3 ผลของศักย์ไฟฟ้าไบโแอสในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรต่ออัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของฟิล์ม PET และ PVDC

ในกรณีที่เพิ่มศักย์ไฟฟ้าไบโแอสในการสังเคราะห์ฟิล์ม อัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนมีแนวโน้มที่ลดลง โดยที่ฟิล์มบรรจุภัณฑ์ PET โดยค่าศักย์ไฟฟ้าไบโแอส -7 kV จะมีค่าอัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนลดลงมากที่สุดคือ 29.4 % สำหรับฟิล์มบรรจุภัณฑ์ PVDC อัตราการซึมผ่าน

ของก๊าซออกซิเจนมีแนวโน้มที่ลดลงมากที่สุดที่ค่าศักย์ไฟฟ้าไบโแอส -7 kV เช่นเดียวกับฟิล์มบรรจุภัณฑ์ PET โดยมีค่าอัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนลดลง 65.3 % ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งผลการทดลองต่างจากงานวิจัยของ Yoshida et al. (2003) ที่สังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรโดยใช้ก๊าซอะเซทิลีนเป็นต้นกำเนิดพลาสติกบนฟิล์ม PET โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าไบโแอส -9 kV ปรากฏว่าได้ค่าอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนลดลง 50 เท่า ซึ่งอาจเป็นเพราะเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้าแรงสูงสามารถรับกระแสได้มากโดยเงื่อนไขที่ศักย์ไฟฟ้าไบโแอส -9 kV มีกระแสไหลผ่านถึง 7 A แต่ในงานวิจัยนี้กระแสที่ไหลผ่านเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้าแรงสูงมีประมาณ 0.3 A ซึ่งเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้าแรงสูงก็ทนกระแสได้เพียง 1 A เท่านั้น ทำให้งานของ Yoshida มีปริมาณไอออนต่อพื้นที่มากกว่างานวิจัยนี้ทำให้ส่งผลต่อการลดลงของอัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนที่แตกต่างกัน และเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้ามากขึ้น อัตราการซึมผ่านของก๊าซจะมีแนวโน้มคงที่ ซึ่งเกิดจากฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรและฟิล์มบรรจุภัณฑ์มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (thermal expansion coefficient) ที่ต่างกันซึ่งความร้อนจะสูงขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้าไบโแอสมากขึ้น (Chhowalla et al., 1997) โดยฟิล์มบรรจุภัณฑ์จะมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนมากกว่า ทำให้เกิด compressive stress สังเกตได้จากฟิล์มจะมีการม้วนตัวโดยหันด้านที่สังเคราะห์ฟิล์มออก จึงอาจส่งผลให้ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์ได้เกิดรอยแตก (Nakahigashi, 2004) จึงทำให้อัตราการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนที่ศักย์ไฟฟ้าไบโแอส -10 และ -15 kV เพิ่มขึ้นจากกรณีศักย์ไฟฟ้าไบโแอส -5 และ -7 kV

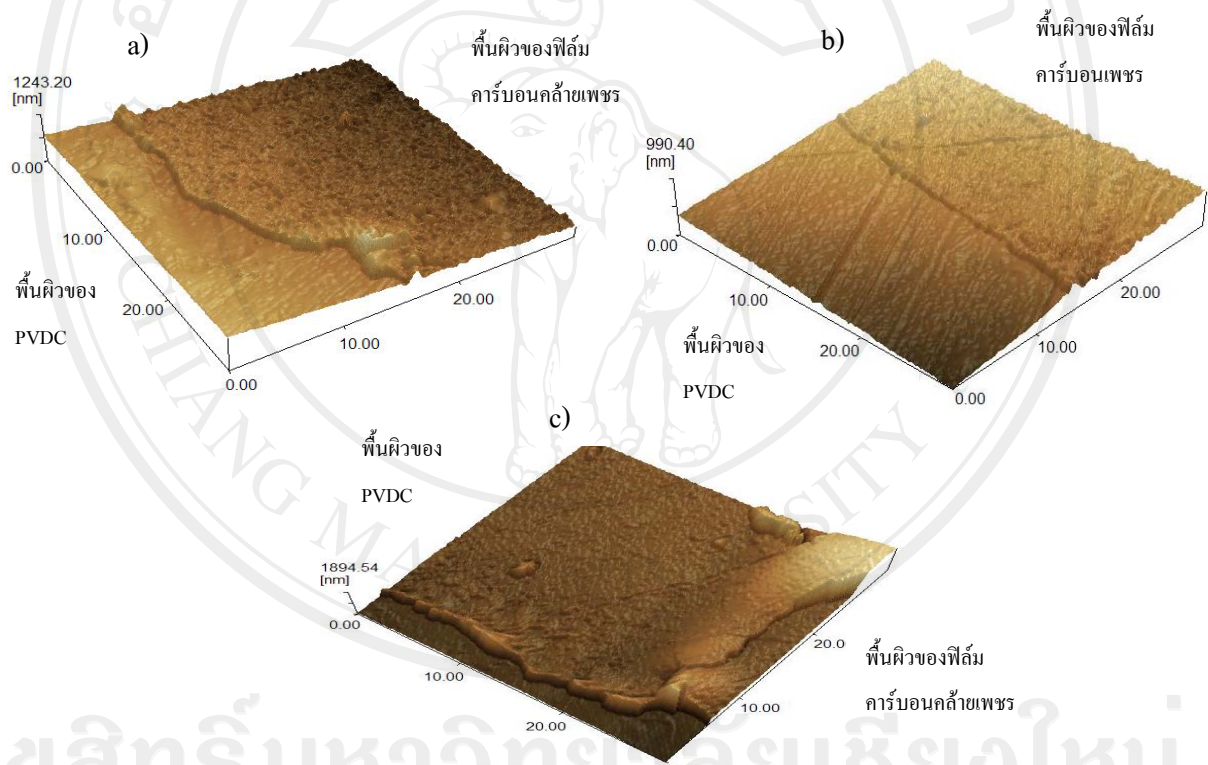
ตารางที่ 4.2 อัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของฟิล์ม PVDC และ PET ที่ศักย์ไฟฟ้าไบโแอส 0 -5 -7 -10 และ -15 kV

Bias voltage (kV)	Oxygen transmission rate (cm ³ /m ² day 0.1MPa)	
	PVDC	PET
0 (uncoated)	49.83	185.51
-5	17.48	136.09
-7	17.31	130.89
-10	23.02	155.29
-15	23.27	159.91

4.3 ความหนาของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

4.3.1 ผลจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscope, AFM)

จากรูปที่ 4.4 เป็นภาพจาก AFM ของพื้นผิวฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกสังเคราะห์บน PVDC ที่เวลา 5 10 และ 15 นาที จะเห็นว่าลักษณะของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร จะมีลักษณะไปราบเรียบและไม่เป็นระเบียบ เมื่อเทียบกับส่วนที่ได้ถูกสังเคราะห์ฟิล์ม มีการแยกชั้นกันอย่างชัดเจน และมีความหนาเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์ม

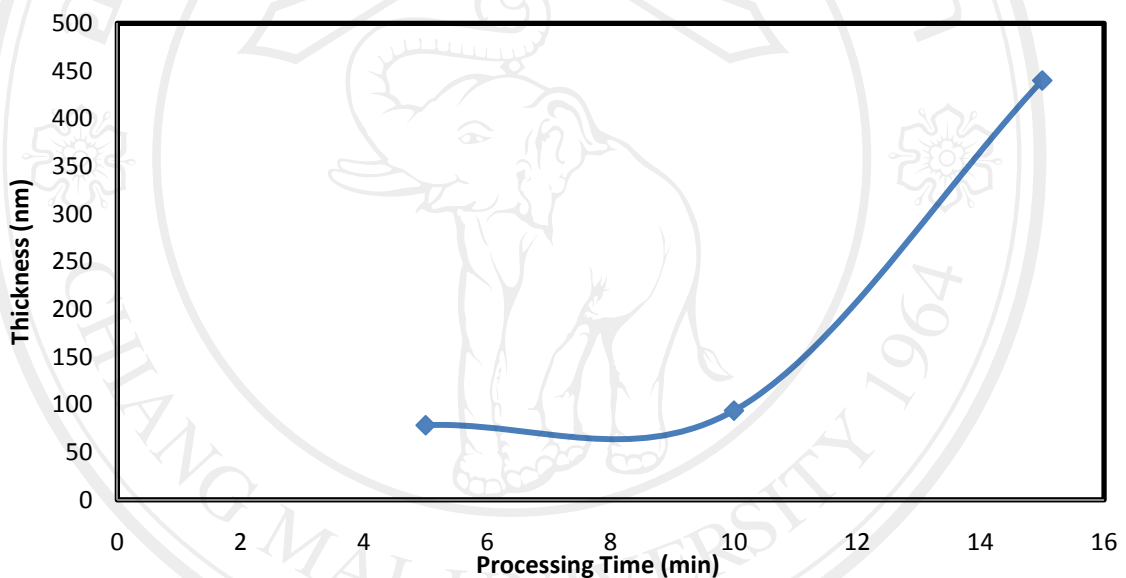


รูปที่ 4.4 ภาพจาก AFM แสดงลักษณะของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์บน PVDC

a) เวลาสังเคราะห์ฟิล์ม 5 นาที, b) เวลาสังเคราะห์ฟิล์ม 10 นาที และ c) เวลาสังเคราะห์ฟิล์ม 15 นาที

เมื่อเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์มความหนาของฟิล์มเพชร DLC มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นแต่ไม่เป็นเส้นตรงดังแสดงในรูปที่ 4.5 ซึ่งต่างจากงานวิจัยของ Boutroy et al. (2006) ได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ผิวด้านในของขวด PET โดยใช้ก๊าซอะเซทิลีนได้อัตราการเกิดฟิล์มที่คงที่คือ 60 nm/s ซึ่งอาจเป็นเพราะความหนาแน่นของพลาสติกในงานวิจัยนี้มีความแตกต่าง

จากของ Boutroy มากเพราะ Boutroy ใช้คลื่นไมโครเวฟในการสร้างพลาสมาใช้กำลัง 350 W และมีอัตราการไหลของก๊าซ 160 sccm ทำให้ได้พลาสมาที่มีความหนาแน่นสูง ทำให้เกิดการสังเคราะห์ฟิล์มที่สม่ำเสมอมากกว่าในงานวิจัยนี้ ซึ่งมีความหนาแน่นของพลาสมาต่ำกว่ามาก และในการวัดด้วย AFM นั้นค่อนข้างจะมีความคลาดเคลื่อนสูงเนื่องจากช่วงรอยต่อของฟิล์มบริเวณผิวที่สังเคราะห์และไม่สังเคราะห์ฟิล์ม มีความลาดชันค่อนข้างน้อยและช่วงการสแกนของ AFM ก็แคบมากคือช่วงสแกนที่กว้างที่สุดสามารถทำได้เพียง $25 \times 25 \mu\text{m}$ ซึ่งอาจไม่ใช่จุดสูงสุดหรือต่ำสุดที่แท้จริง



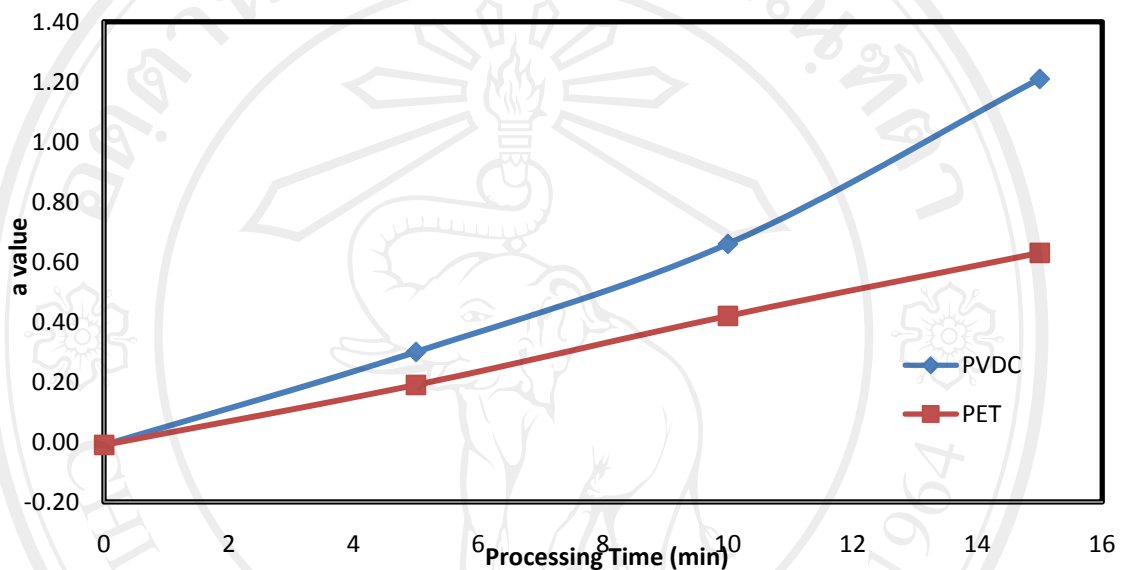
รูปที่ 4.5 กราฟระหว่างความหนาและเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์มบนฟิล์ม PVDC

4.4 การเปลี่ยนสีของฟิล์ม

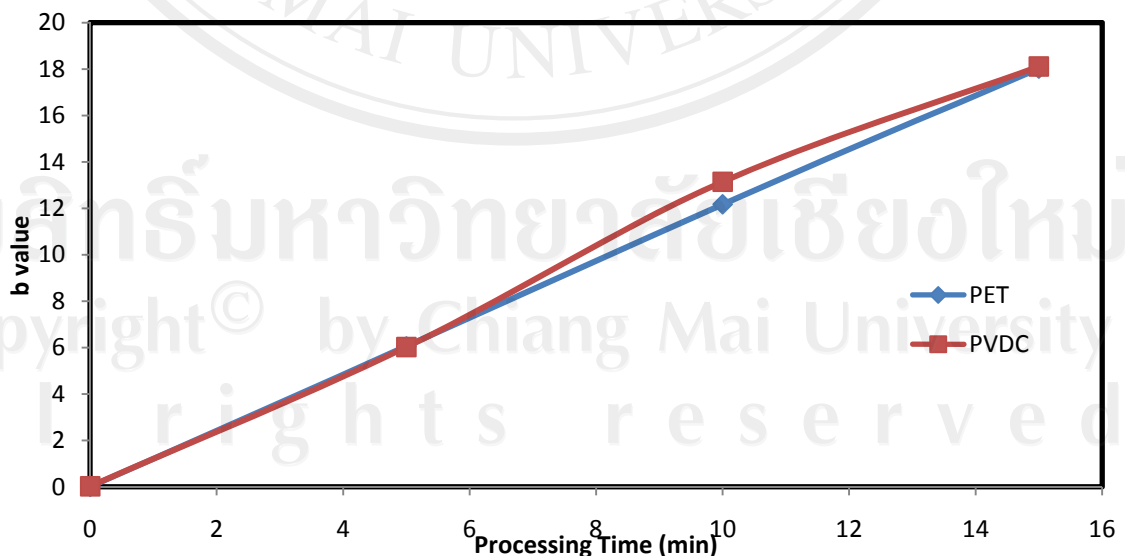
4.4.1 ผลของเวลาในการสังเคราะห์ด้วยฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร กับการเปลี่ยนสีของฟิล์ม

เมื่อพิจารณาจากค่า L ซึ่งจะบ่งบอกถึงค่าความสว่างของฟิล์ม โดยค่า L จะมีค่าตั้งแต่ 0-100 โดยถ้ายังมีค่ามากแสดงว่าวัสดุนั้นมีความสว่างมาก ส่วนค่า a จะแสดงค่าสีเขียวและแดง โดยค่า a เป็นลบจะแสดงว่าสีของฟิล์มมีความใกล้เคียงสีเขียวถ้าเป็นบวกแสดงว่ามีความใกล้เคียงสีแดง ค่า b จะแสดงค่าสีฟ้าและเหลืองของฟิล์ม โดยค่า b มีค่าเป็นลบแสดงว่าสีของฟิล์มมีความใกล้เคียงสีฟ้า ถ้าเป็นบวกแสดงว่าสีของฟิล์มมีความใกล้เคียงสีเหลือง จากรูปที่ 4.6 และ 4.7 จะเห็นว่าค่า a และค่า b ของฟิล์มทั้ง 2 ชนิดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์ม และมีความสัมพันธ์กับ

เวลาในการสังเคราะห์ฟิล์มเป็นเส้นตรง ซึ่งสีของฟิล์มที่สังเคราะห์ได้เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์ม ฟิล์มที่ได้จะเป็นสีน้ำตาลออกเหลืองมากขึ้นซึ่งสอดคล้องกับค่า a และค่า b ที่เพิ่มขึ้น อาจจะกล่าวได้ว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์มมากขึ้นฟิล์มบรรจุภัณฑ์จะสามารถสะท้อนแสงสีแดงและสีเหลืองได้ดีขึ้น โดยฟิล์ม PVDC มีค่า a มากกว่าฟิล์ม PET สำหรับค่า b นั้น ถือได้ว่าไม่มีความแตกต่างกันระหว่างฟิล์มทั้ง 2 ชนิด

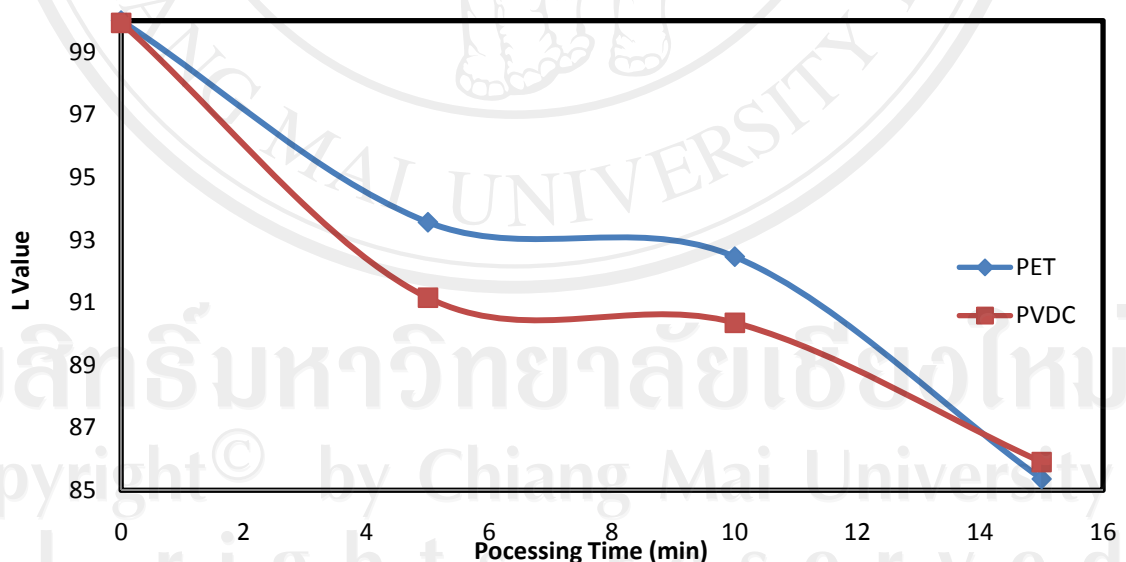


รูปที่ 4.6 กราฟระหว่างค่า a กับระยะเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ำยเพชรบนฟิล์ม PVDC และ PET

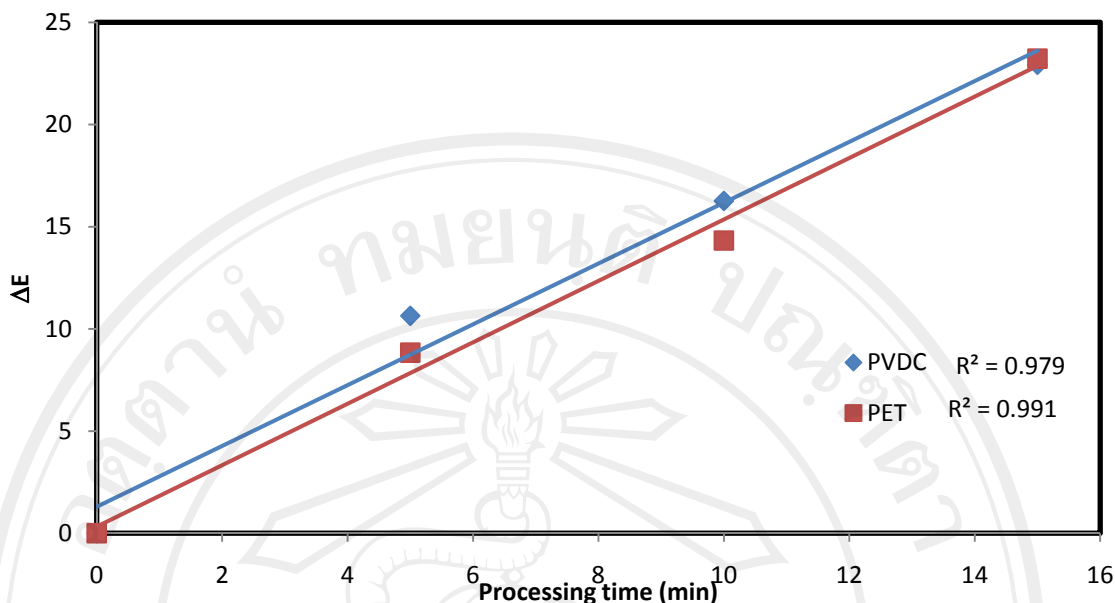


รูปที่ 4.7 กราฟระหว่างค่า b กับระยะเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ำยเพชรบนฟิล์ม PVDC และ PET

ส่วนค่า L ที่มีแนวโน้มลดลงแสดงว่ามีความสว่างลดลง และเมื่อนำค่า L ของฟิล์มบรรจุภัณฑ์ PVDC มาเขียนกราฟเทียบกับเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์มจะได้กราฟดังรูปที่ 4.12 แล้วมาเปรียบเทียบกับกราฟของความหนาของฟิล์มคาร์บอนคล้ำเพชรในรูปที่ 4.8 จะเห็นได้ว่าค่า L และค่าความหนา มีความสอดคล้องกัน โดยยิ่งถ้ามีความหนามากค่า L ก็จะมีค่าน้อยลงเนื่องจากมีความทึบแสงมากขึ้น จึงสอดคล้องกับความหนาที่เพิ่มขึ้น Ikeyyama et al. (2007) ได้ทำการวัดเปอร์เซ็นต์การผ่านของแสงที่ผ่านฟิล์ม PET ที่ถูกสังเคราะห์ด้วยฟิล์มคาร์บอนคล้ำเพชรด้วยระยะเวลาในการสังเคราะห์ 20 60 และ 300 วินาที สอดคล้องกับค่า L ในงานวิจัยนี้ โดยถ้าเพิ่มระยะเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์มเปอร์เซ็นต์การผ่านของแสงจะลดลงที่ทุกความยาวคลื่นแสง โดยความทึบแสงของฟิล์มคาร์บอนคล้ำเพชรยังเกี่ยวข้องกับปริมาณของไฮโดรเจนที่อยู่ในฟิล์ม โดยหากฟิล์มที่สังเคราะห์ได้มีความทึบแสงมากหมายถึงมีปริมาณของไฮโดรเจนมาก (Grill, 1999) และเมื่อนำค่า L a และ b มาคำนวณหาค่าการเปลี่ยนสีโดยรวมของฟิล์ม (ΔE) และนำมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์กับเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์ม ดังแสดงในรูปที่ 4.9 ปรากฏว่าได้ความสัมพันธ์ที่ค่อนข้างเป็นเส้นตรง



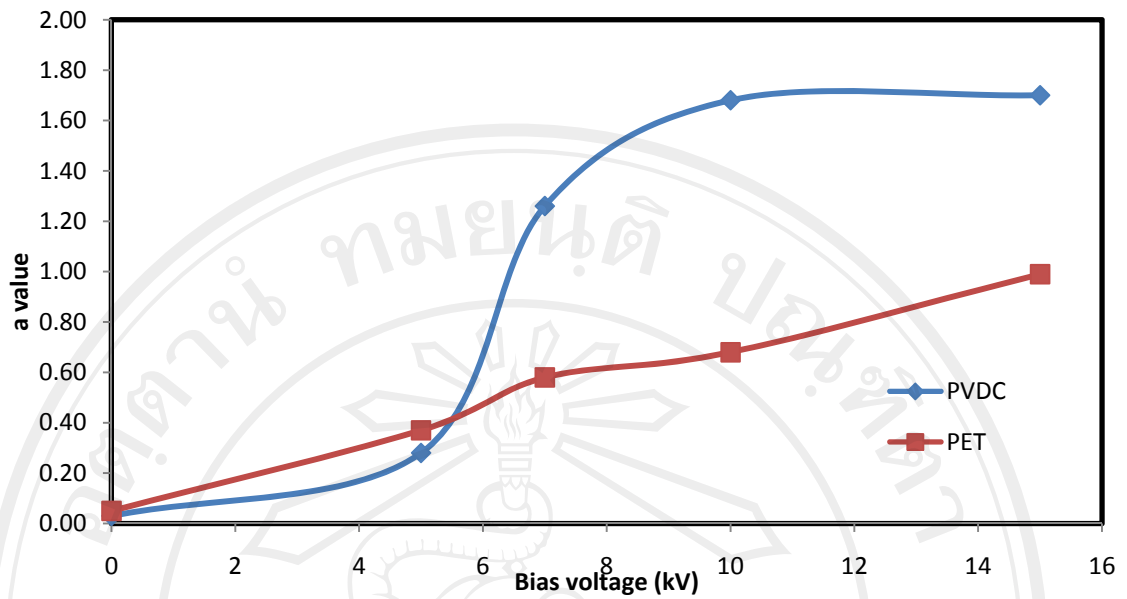
รูปที่ 4.8 กราฟระหว่างค่า L กับระยะเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ำเพชรบนฟิล์ม PVDC และ PET



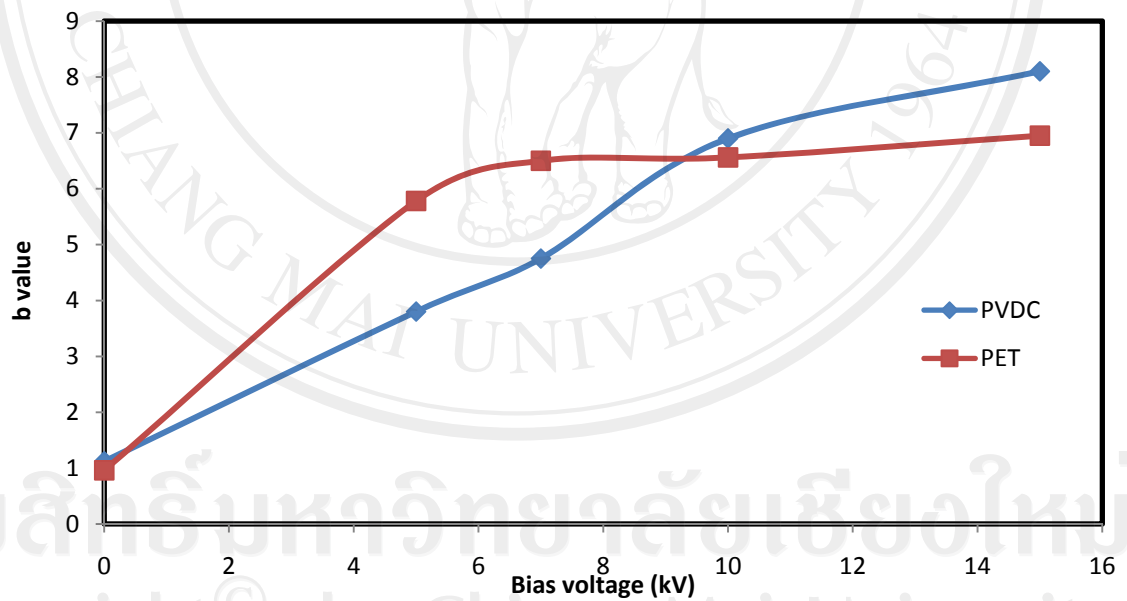
รูปที่ 4.9 กราฟระหว่างค่า ΔE กับระยะเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรบนฟิล์ม PET และ PVDC

4.4.2 ผลของศักย์ไฟฟ้าไบโแอสในการสังเคราะห์ด้วยฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร กับการเปลี่ยนสีของฟิล์ม

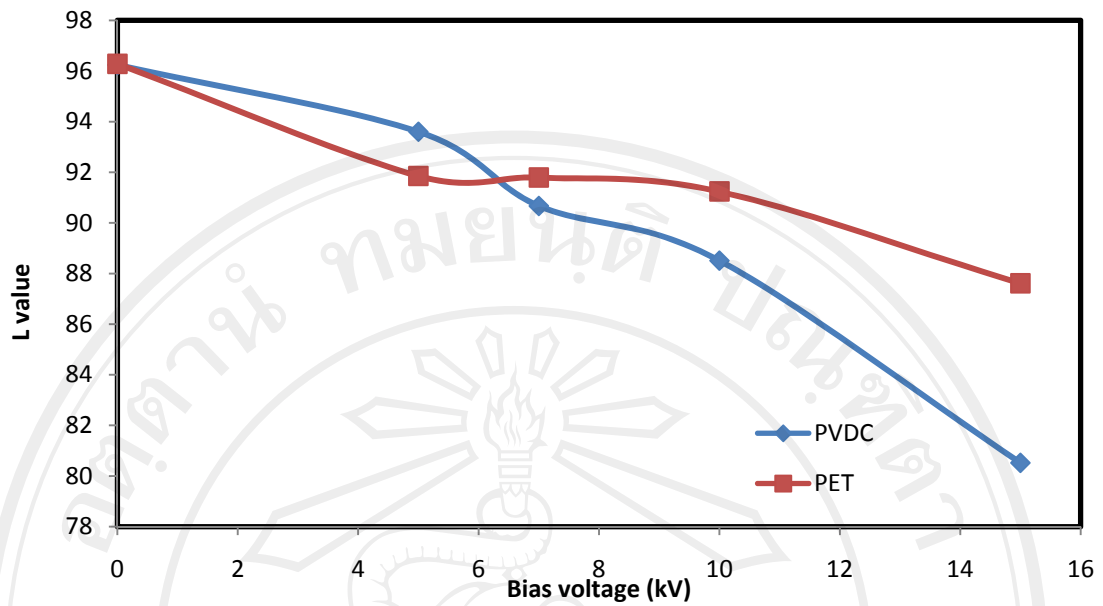
เมื่อพิจารณาค่า a ของฟิล์มบรรจุภัณฑ์ทั้ง 2 ชนิด พบว่ามีแนวโน้มคงที่สำหรับฟิล์ม PVDC โดยเริ่มคงที่ที่ศักย์ไฟฟ้าไบโแอสประมาณ -10 kV และมีแนวโน้มมากขึ้นสำหรับฟิล์ม PET ดังแสดงในรูปที่ 4.10 ซึ่งโดยภาพรวมแล้วที่ศักย์ไฟฟ้าไบโแอสสูงๆฟิล์ม PVDC จะเปลี่ยนเป็นสีแดงไปมากกว่าฟิล์ม PET สำหรับค่า b ฟิล์ม PVDC มีแนวโน้มที่จะมีค่า b ที่มากขึ้นแต่ของฟิล์ม PET มีแนวโน้มคงที่ตั้งแต่ศักย์ไฟฟ้าไบโแอสประมาณ -7 kV ดังแสดงในรูปที่ 4.11 โดยสีฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ได้มีความคล้ายคลึงกับงานวิจัยของ Shirakura et al. (2006) คือมีสีเหลืองแกมน้ำตาล ซึ่งศักย์ไฟฟ้าไบโแอสที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลต่อการลดลงของ optical band gap (Baydogan et al., 2003) แต่การที่ optical band gap ลดลงก็จะทำให้ปริมาณ sp^2 เพิ่มขึ้น (Jungnikel et al., 1994 ; Chen et al., 1998 and Waidmann et al., 2001) โดยค่า optical band gap ของ sp^2 มีค่าประมาณ 3.0-2.5 eV ซึ่งพลังงานนี้จะอยู่ในช่วงของแสงสีเหลือง จึงทำให้ฟิล์มที่สังเคราะห์ได้มีสีเหลืองแกมน้ำตาล สำหรับค่า L ฟิล์มทั้ง 2 ชนิดมีแนวโน้มค่า L ที่ลดลงนั่นคือมีความสว่างที่ลดลงเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าไบโแอส แต่เป็นการลดลงที่ไม่คงที่ ดังแสดงในรูปที่ 4.12 และเมื่อพิจารณารูปที่ 4.13 ซึ่งแสดงค่าการเปลี่ยนสีโดยรวมของฟิล์ม (ΔE) ก็จะมีค่ามากขึ้นและไม่คงที่เช่นเดียวกับค่า L



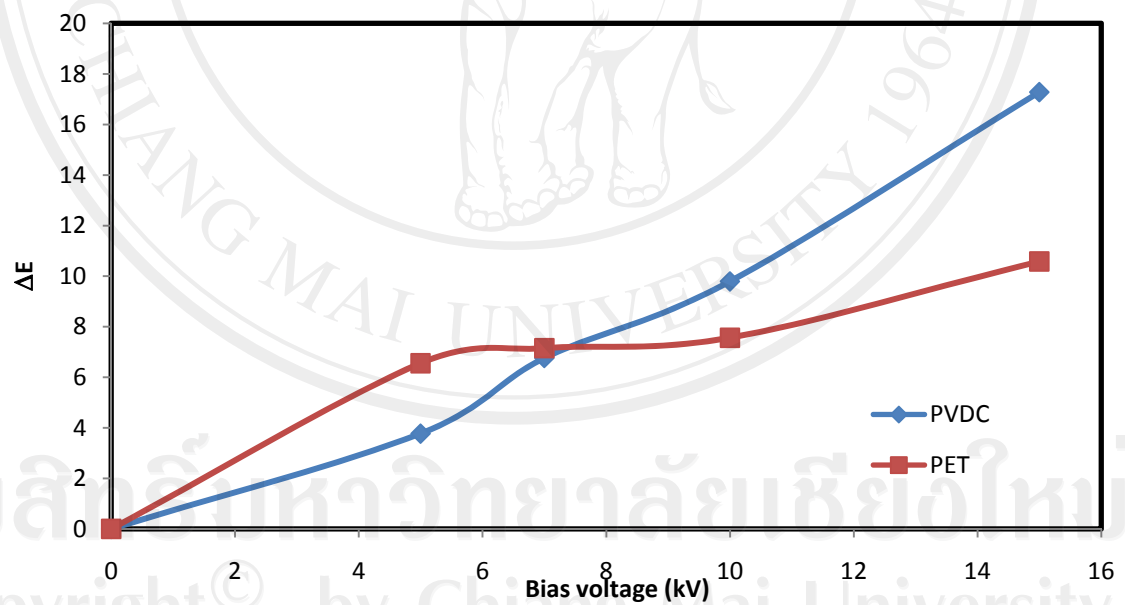
รูปที่ 4.10 กราฟระหว่างค่า a กับศักย์ไฟฟ้าไบแอสในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรบนฟิล์ม PVDC และ PET



รูปที่ 4.11 กราฟระหว่างค่า b กับศักย์ไฟฟ้าไบแอสในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรบนฟิล์ม PVDC และ PET



รูปที่ 4.12 กราฟระหว่างค่า L กับศักย์ไฟฟ้าไบแอสในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรบนฟิล์ม PVDC และ PET

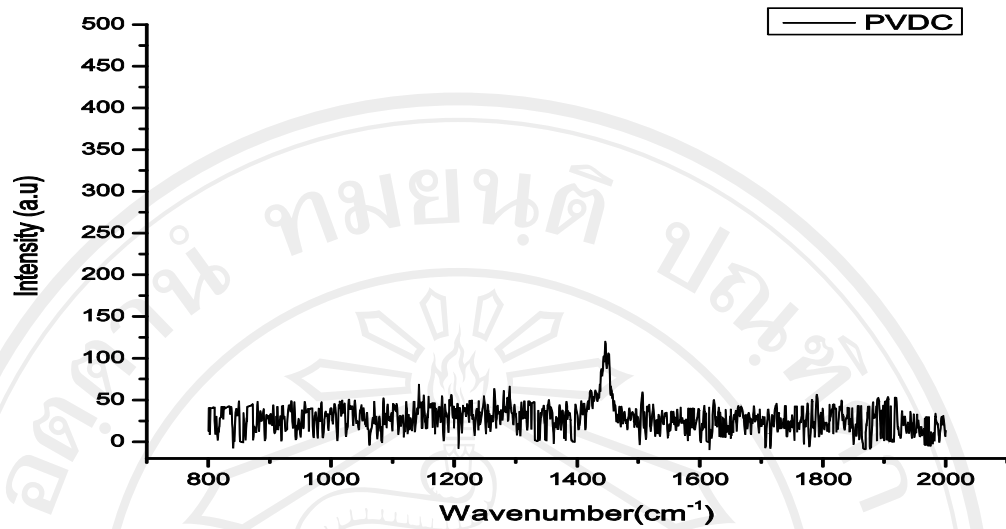


รูปที่ 4.13 กราฟระหว่างค่า ΔE กับศักย์ไฟฟ้าไบแอสในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรบนฟิล์ม PET และ PVDC

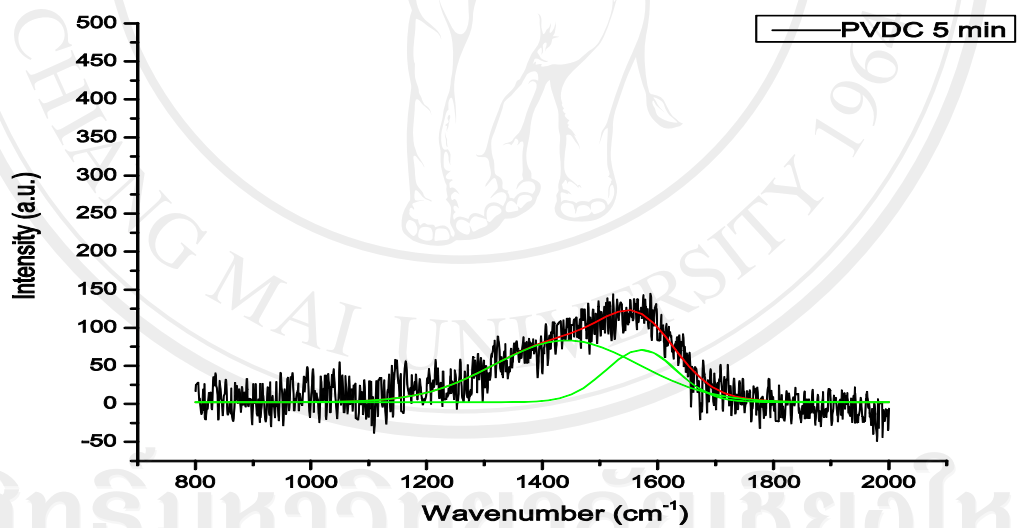
4.5 Raman spectroscopy

4.5.1 Raman spectroscopy ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่แปรค่าเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์ม

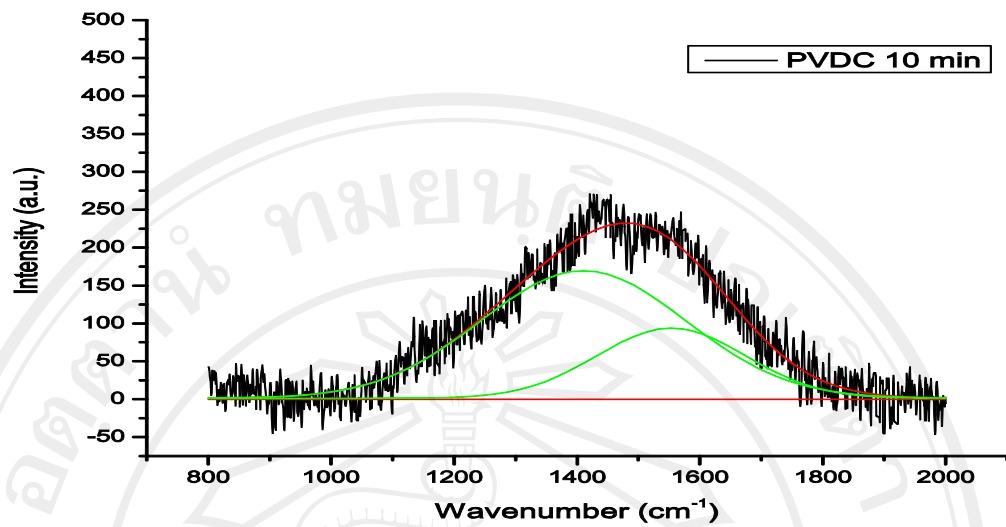
จาก Raman spectroscopy ในรูปที่ 4.14 เป็น Raman spectroscopy ของฟิล์ม PVDC ที่ยังไม่มีการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรลงบนผิว ผลที่ได้คือไม่เกิด peak ใดๆที่บ่งบอกว่าเกิดฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรขึ้นบนผิว ในขณะที่รูปที่ 4.15 – 4.17 เป็น Raman spectroscopy ของฟิล์มบรรจุภัณฑ์ PVDC ที่ได้ถูกสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เวลา 5, 10 และ 15 นาทีลงบนผิวแล้ว เกิด D peak และ G peak เป็นการยืนยันได้ว่าฟิล์มที่สังเคราะห์ได้เป็นฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร ฟิล์มบรรจุภัณฑ์ PVDC จะเห็นว่าเมื่อเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์มมากยิ่งอัตราการเพิ่ม intensity ของ D peak และ G peak จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นโดยการเพิ่มขึ้นของฟลักทั้งสองจะแสดงถึงความหนาของฟิล์มที่เพิ่มขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างเวลาการสังเคราะห์ฟิล์ม 5 นาทีกับ 10 นาทีจะเห็นว่าค่า intensity ของฟลักทั้งสองมีความแตกต่างกันน้อยกว่ากับกรณีที่เปรียบเทียบระหว่างกรณีที่เวลาสังเคราะห์ฟิล์ม 10 นาทีกับ 15 นาที ซึ่งสอดคล้องกับความหนาที่มากขึ้นอย่างมากที่เวลาสังเคราะห์ฟิล์ม 15 นาที และเมื่อพิจารณาความกว้างของ G peak จะเห็นว่ามีความกว้างมากขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์ม โดยที่เวลาสังเคราะห์ฟิล์ม 10 และ 15 นาทีจะมีความกว้างใกล้เคียงกันซึ่งความกว้างของ G peak จะบอกถึง grain size ของคาร์บอนโดยความกว้างของ G peak ที่มีค่ามากจะหมายถึง grain size ของคาร์บอนมีขนาดเล็ก (Schwan et al., 1996) แต่เมื่อพิจารณาความกว้างของ D peak จะเห็นว่าค่อนข้างคงที่ โดยตำแหน่งของ D peak, G peak , ค่า I_D/I_G และ $\%sp^3$ ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์บนฟิล์ม PVDC ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.3 โดยตำแหน่งของ G peak และค่า I_D/I_G จะส่งผลต่อปริมาณของ $\%sp^3$ โดยตำแหน่งของ G peak และค่า I_D/I_G ที่มีค่ามากจะได้ค่า $\%sp^3$ ที่น้อย (Tsai, 2008) และ G peak ที่เลื่อนไปยังเลขคลื่นที่มีค่ามากจะส่งผลต่อการลดลงของ $\%sp^3$ เช่นกัน (Tamor et al., 1994) ซึ่งจะเห็นว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์มค่า $\%sp^3$ ของฟิล์มทั้ง 2 ชนิดมีค่าที่ไม่คงที่โดยมีการเปลี่ยนแปลงในช่วงที่ไม่กว้างมากนัก



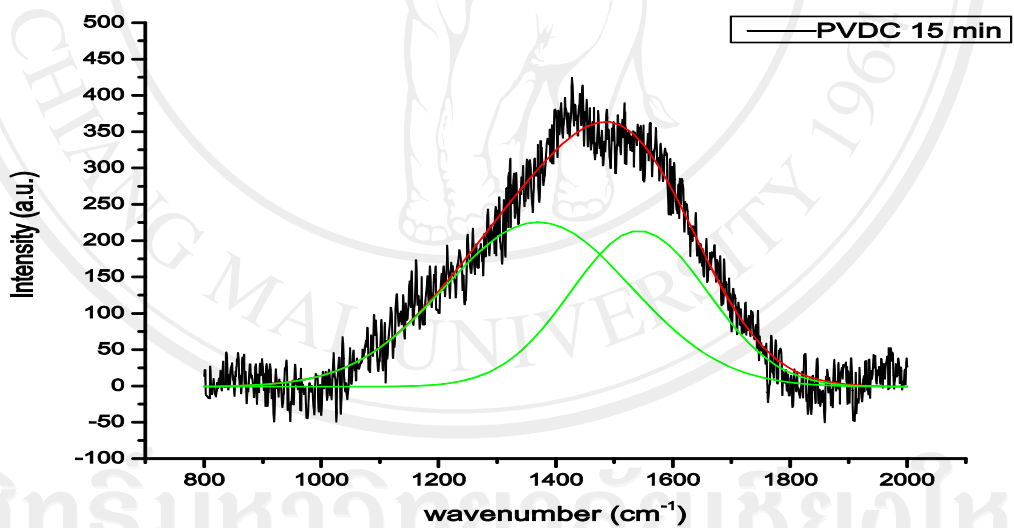
รูปที่ 4.14 Raman spectroscopy ของฟิล์ม PVDC



รูปที่ 4.15 Raman spectroscopy ของฟิล์ม PVDC ที่เวลาสังเคราะห์ฟิล์ม 5 นาที



รูปที่ 4.16 Raman spectroscopy ของฟิล์ม PVDC ที่เวลาสังเคราะห์ฟิล์ม 10 นาที

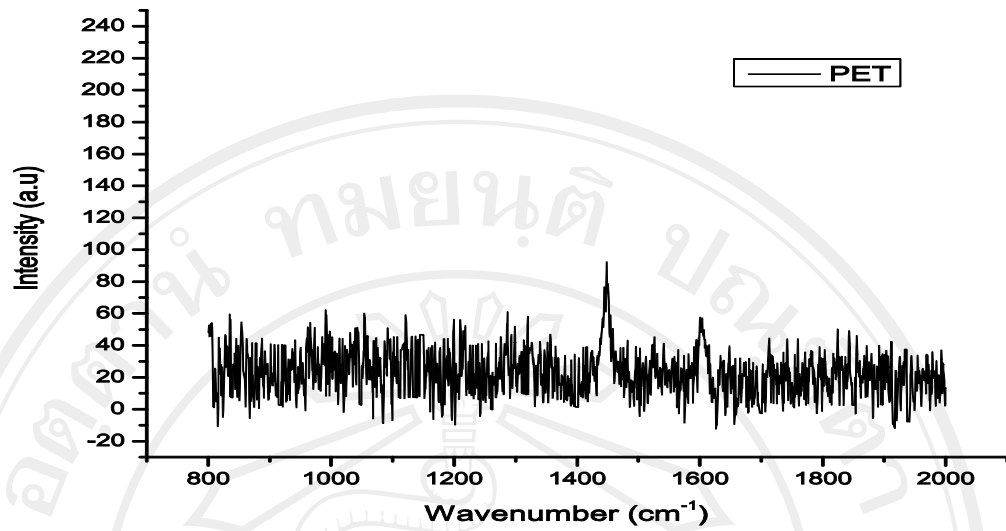


รูปที่ 4.17 Raman spectroscopy ของฟิล์ม PVDC ที่เวลาสังเคราะห์ฟิล์ม 15 นาที

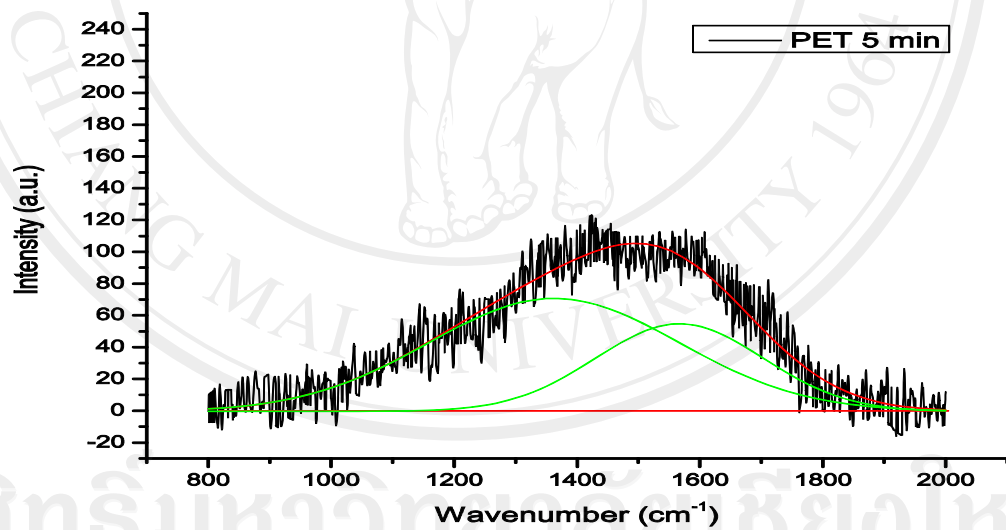
ตารางที่ 4.3 แสดงตำแหน่งของพีคและอัตราส่วน I_D/I_G ของฟิล์ม PVDC ที่เวลาสังเคราะห์ฟิล์ม 5 10 และ 15 นาที

Polymer	D peak position (cm^{-1})	G peak position (cm^{-1})	I_D/I_G	%sp ³
PVDC	-	-	-	-
PVDC 5 min	1442.2	1571.1	1.2	35
PVDC 10 min	1410.1	1553.1	1.8	32
PVDC 15 min	1369.7	1541.9	1	47

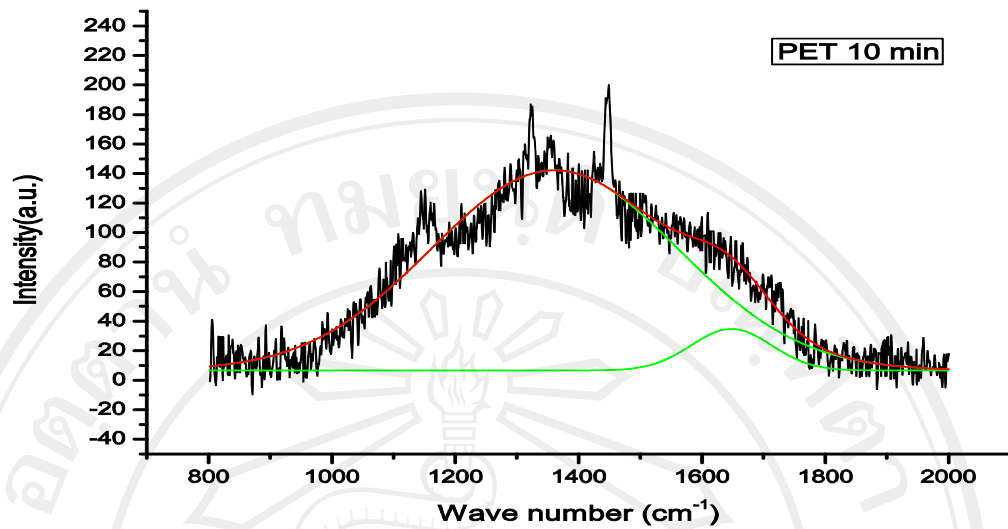
จาก Raman spectroscopy ในรูปที่ 4.18 เป็น Raman spectroscopy ของฟิล์ม PET ที่ยังไม่มี การสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรลงบนผิว ผลที่ได้คือไม่เกิด peak ใดๆที่บ่งบอกว่าเกิดฟิล์ม คาร์บอนคล้ายเพชรขึ้นบนผิว ในขณะที่รูปที่ 4.19 – 4.21 เป็น Raman spectroscopy ของฟิล์มบรรจุ ภัณฑ์ PET ที่ได้ถูกสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เวลา 5, 10 และ 15 นาทีลงบนผิวแล้ว เกิด D peak และ G peak เป็นการยืนยันได้ว่าฟิล์มที่สังเคราะห์ได้เป็นฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร ฟิล์ม บรรจุภัณฑ์ PET จะเห็นว่าเมื่อเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์มมากยิ่งอัตราการเพิ่ม intensity ของ D peak จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่ G peak จะค่อนข้างคงที่ เมื่อพิจารณาความกว้างของ G peak จะเห็นว่าจะมี ความกว้างลดลงขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์ม โดยที่เวลาสังเคราะห์ฟิล์ม 10 และ 15 นาที จะมีความกว้างใกล้เคียงกันซึ่งหมายถึง grain size ของคาร์บอนมีขนาดใกล้เคียงกันเล็ก ส่วนความ กว้างของ D peak จะมีค่ามากขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์ฟิล์มซึ่งความกว้างของ D peak จะ บอกถึงความไม่เป็นระเบียบของฟิล์ม โดยหาก G peak มีความกว้างมากจะหมายถึงฟิล์มที่ สังเคราะห์ได้มีความไม่เป็นระเบียบมาก (Gago et al., 1999) โดยตำแหน่งของ D peak, G peak , ค่า I_D/I_G และ %sp³ ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์บนฟิล์ม PET ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.4 จะเห็นว่า D peak จะมีการเลื่อนตำแหน่งน้อยกว่า G peak และค่า %sp³ ของฟิล์มทั้ง 2 ชนิดมีค่าที่ไม่ คงที่โดยมีการเปลี่ยนแปลงในช่วงที่ไม่กว้างมากนัก



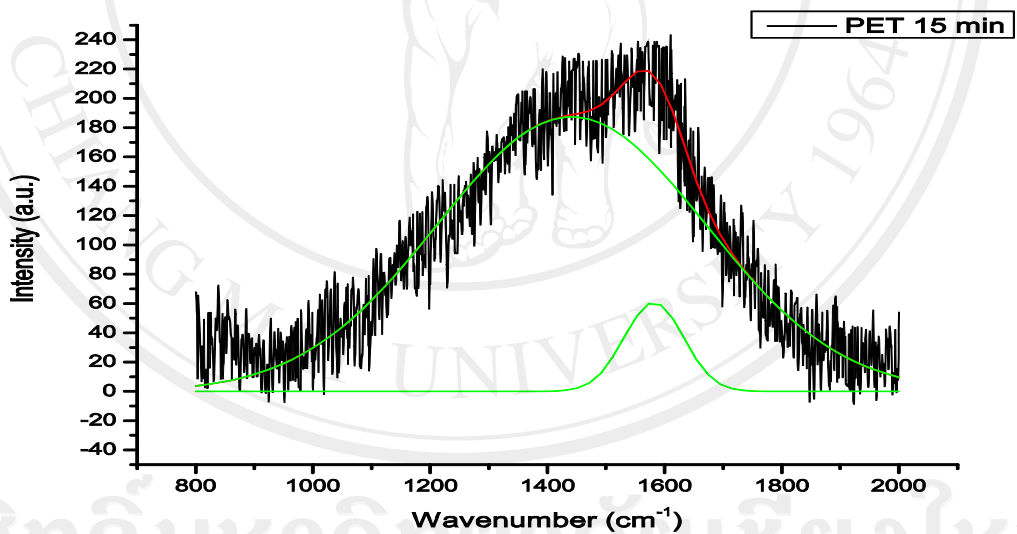
รูปที่ 4.18 Raman spectroscopy ของฟิล์ม PET



รูปที่ 4.19 Raman spectroscopy ของฟิล์ม PET ที่เวลาสังเคราะห์ฟิล์ม 5 นาที



รูปที่ 4.20 Raman spectroscopy ของฟิล์ม PET ที่เวลาสังเคราะห์ฟิล์ม 10 นาที



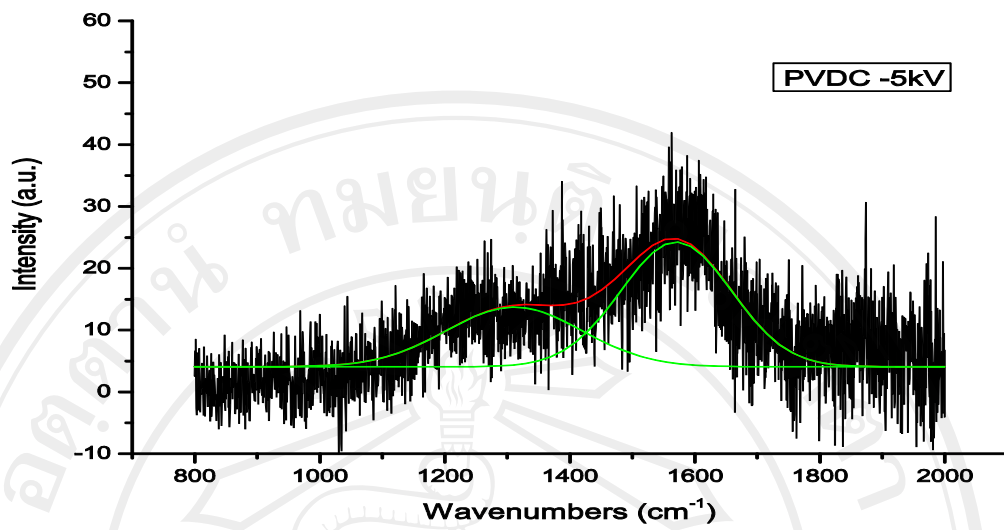
รูปที่ 4.21 Raman spectroscopy ของฟิล์ม PET ที่เวลาสังเคราะห์ฟิล์ม 15 นาที

ตารางที่ 4.4 แสดงตำแหน่งของพีคและอัตราส่วน I_D/I_G ของฟิล์ม PET ที่เวลาสังเคราะห์ฟิล์ม 5 10 และ 15 นาที

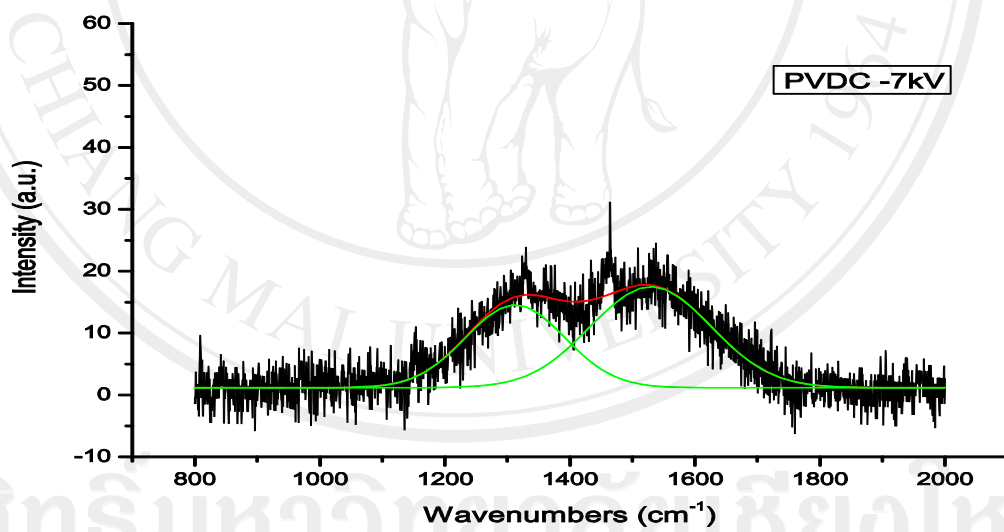
Polymer	D peak position (cm^{-1})	G peak position (cm^{-1})	I_D/I_G	%sp ³
PET	-	-	-	-
PET 5 min	1362.6	1566.4	1.3	35
PET 10 min	1361.0	1647.8	4.8	10
PET 15 min	1441.0	1581.5	3.1	25

4.5.2 Raman spectroscopy ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่แปรค่าศักย์ไฟฟ้าไบโแอสในการสังเคราะห์ฟิล์ม

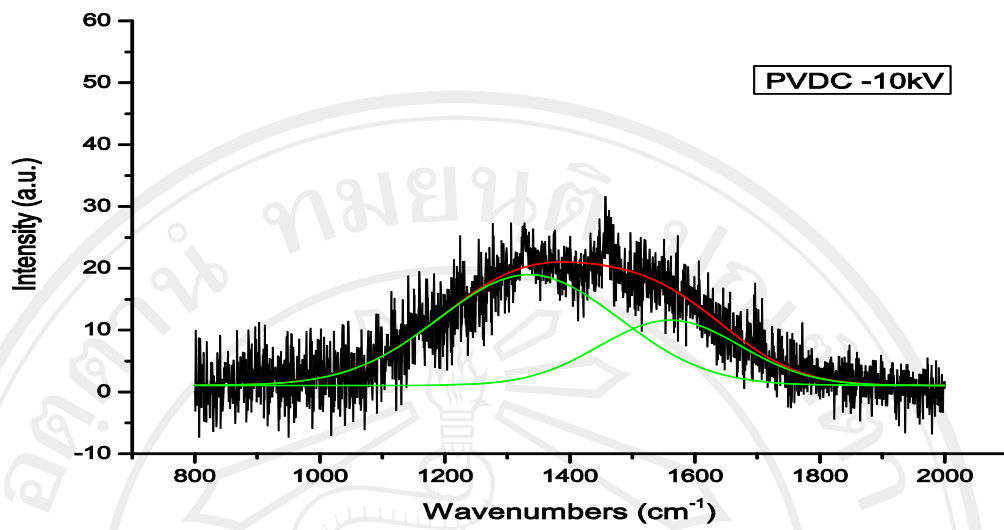
จาก Raman spectroscopy ของฟิล์ม PVDC ที่ศักย์ไฟฟ้าไบโแอส -5, -7, -10 และ -15 kV ตามลำดับเมื่อใช้การกระจายแบบ Gaussian เพื่อหาพีคพบว่า เกิด D peak และ G peak ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.22 – 4.25 เป็นการยืนยันว่าฟิล์มที่สังเคราะห์ได้เป็นฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร โดยความเข้มของ D peak จะมีแนวโน้มมากขึ้นเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าไบโแอส ส่วน G peak นั้นจะค่อนข้างคงที่และความกว้างของ D peak จะมีค่ามากขึ้นเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าไบโแอสซึ่งหมายถึงฟิล์มมีโครงสร้างที่ไร้ระเบียบมากขึ้น และจะเห็นว่าตำแหน่งของ D peak จะมีค่าคงที่กว่าตำแหน่งของ G peak (Ferrari and Robertson, 2004) ส่วนความกว้างของ G peak จะมีความกว้างไม่ต่างกันมากนักที่ศักย์ไฟฟ้าไบโแอส -5 -7 และ -10 kV และที่ศักย์ไฟฟ้าไบโแอส -15 kV จะมีความกว้างของ G peak แคบที่สุดซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yukimura et al. (2003) ซึ่งทำการเปรียบเทียบความกว้างของ G peak ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ศักย์ไฟฟ้าไบโแอส -2 กับ -15 kV โดยจะได้ความกว้างของ G peak ลดลงที่ศักย์ไฟฟ้าไบโแอส -15 kV ซึ่งหมายถึง grain size ของคาร์บอนที่เล็กลง เมื่อพิจารณาว่า I_D/I_G จะมีแนวโน้มลดลงดังแสดงในตารางที่ 4.5 โดยจะเห็นว่าเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าไบโแอสส่งผลให้มี %sp³ ลดลง โดยค่า %sp³ จะขึ้นกับค่า I_D/I_G และตำแหน่งของ G peak ซึ่งหากค่าทั้ง 2 นี้มีค่ามากจะทำให้ %sp³ มีค่าลดลง ซึ่งสอดคล้องกับหลายงานวิจัย (Wang et al., 2007; Thierry et al., 2004; Tsai et al., 2007) ซึ่งเป็นผลมาจาก relaxation stage ด้วยเหตุนี้อัตราการซึมผ่านของก๊าซที่ศักย์ไฟฟ้าสูงๆ จึงเริ่มคงที่ เพราะมีความคล้ายเพชรมากขึ้นลงทำให้ความหนาแน่นของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรมีค่าลดลง อัตราการซึมผ่านของก๊าซจึงมีแนวโน้มที่คงที่



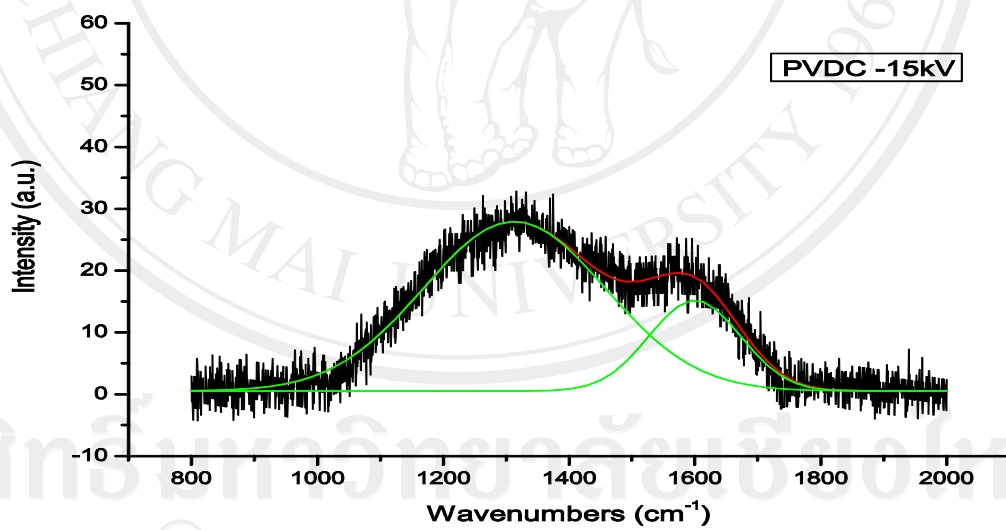
รูปที่ 4.22 Raman spectroscopy ของฟิล์ม PVDC สักย์ไฟฟ้าไบแอส -5 kV



รูปที่ 4.23 Raman spectroscopy ของฟิล์ม PVDC สักย์ไฟฟ้าไบแอส -7 kV



รูปที่ 4.24 Raman spectroscopy ของฟิล์ม PVDC สักย์ไฟฟ้าไบแอส -10 kV

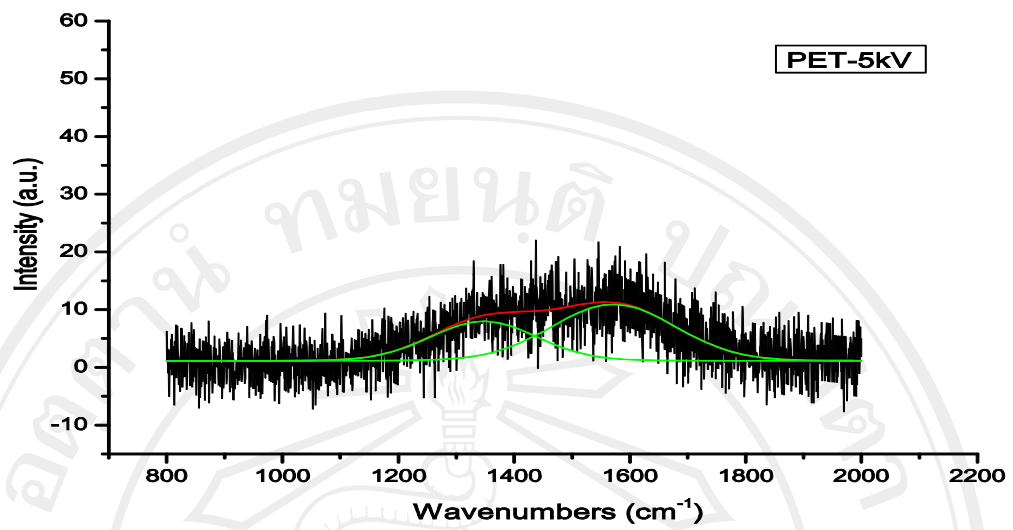


รูปที่ 4.25 Raman spectroscopy ของฟิล์ม PVDC สักย์ไฟฟ้าไบแอส -15kV

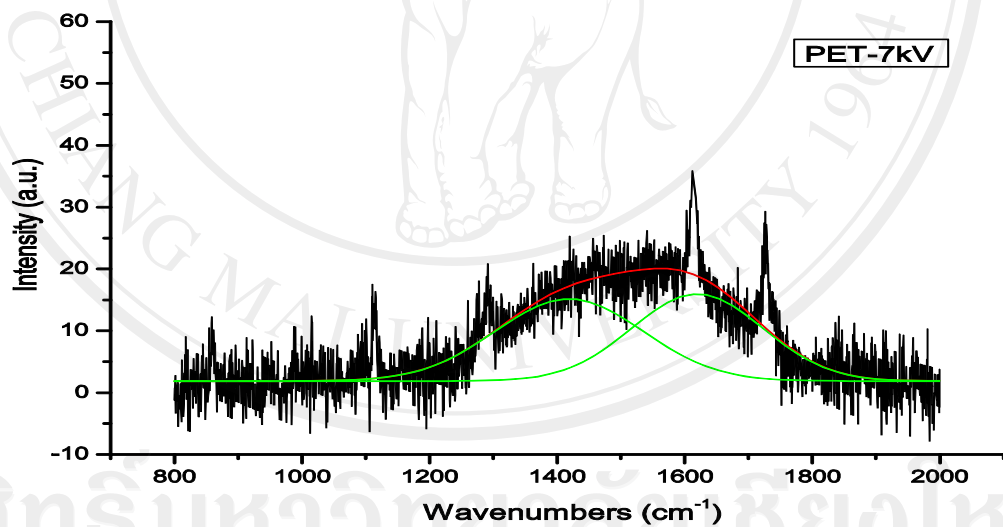
ตารางที่ 4.5 แสดงตำแหน่งของพีคและอัตราส่วน I_D/I_G ของฟิล์ม PVDC ที่ศักย์ไฟฟ้าไบโแอส -5 -7 -10 และ -15 kV

Polymer	D peak position (cm^{-1})	G peak position (cm^{-1})	I_D/I_G	%sp ³
PVDC -5 kV	1310.9	1569.9	0.5	50
PVDC -7 kV	1312.3	1529.3	0.8	47
PVDC -10 kV	1334.5	1560.4	1.7	36
PVDC -15 kV	1312.9	1599.7	1.9	20

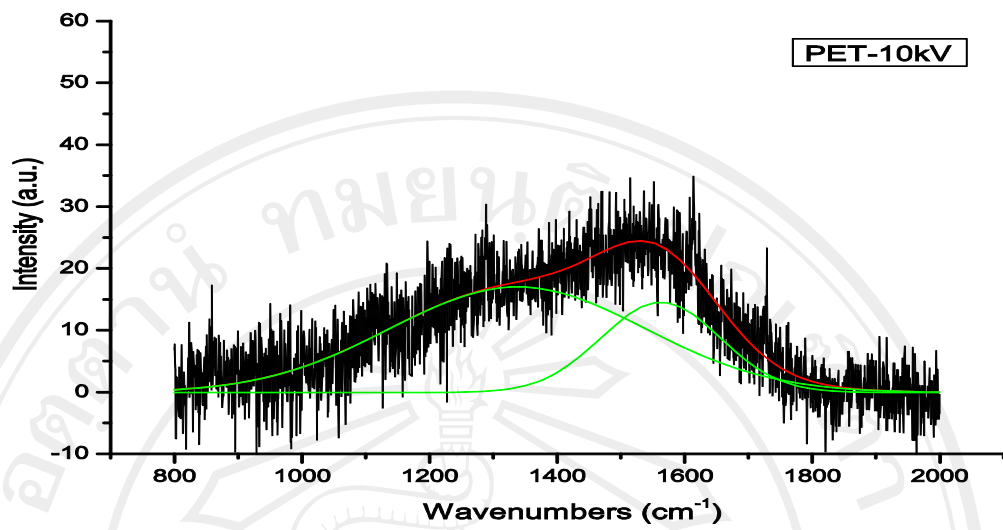
พิจารณา Raman spectroscopy ของฟิล์ม PET ที่ศักย์ไฟฟ้าไบโแอส -5, -7, -10 และ -15 kV ตามลำดับเมื่อใช้การกระจายแบบ Gaussian เพื่อหาพีคพบว่า เกิด D peak และ G peak ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.26 – 4.29 เป็นการยืนยันว่าฟิล์มที่สังเคราะห์ได้เป็นฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร โดยความเข้มของ D peak จะมีแนวโน้มมากขึ้นเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าไบโแอส ส่วน G peak นั้นจะเพิ่มขึ้นในช่วงแรก แต่พอศักย์ไฟฟ้าไบโแอสสูงขึ้นก็จะคงที่ และความกว้างของ D peak จะมีค่ามากขึ้นเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าไบโแอสซึ่งหมายถึงฟิล์มมีโครงสร้างที่ไร้ระเบียบมากขึ้นเช่นเดียวกับในกรณีของฟิล์ม PVDC แต่ตำแหน่งของ D peak จะมีค่าที่น้อยกว่าในกรณีของฟิล์ม PVDC ส่วนความกว้างของ G peak จะมีความกว้างไม่ต่างกันมากนักที่ศักย์ไฟฟ้าไบโแอส -5 -7 และ -10 kV และที่ศักย์ไฟฟ้าไบโแอส -15 kV จะมีความกว้างของ G peak แคบที่สุดเช่นเดียวกับกรณีของ PVDC ซึ่งหมายถึง grain size ของคาร์บอนที่เล็กลง เมื่อพิจารณาค่า I_D/I_G จะมีแนวโน้มลดลงดังแสดงในตารางที่ 4.6 โดยจะเห็นว่าเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าไบโแอสส่งผลให้มี %sp³ ลดลง โดยค่า %sp³ จะขึ้นกับค่า I_D/I_G และตำแหน่งของ G peak ซึ่งหากค่าทั้ง 2 นี้มีค่ามากจะทำให้ %sp³ มีค่าลดลง เช่น ซึ่งเป็นผลมาจาก relaxation stage ด้วยเหตุนี้อัตราการซึมผ่านของก๊าซที่ศักย์ไฟฟ้าสูงๆ จึงเริ่มคงที่ เพราะมีความคล้ายเพชรมากขึ้นทำให้ความหนาแน่นของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรมีค่าลดลง อัตราการซึมผ่านของก๊าซจึงมีแนวโน้มที่คงที่



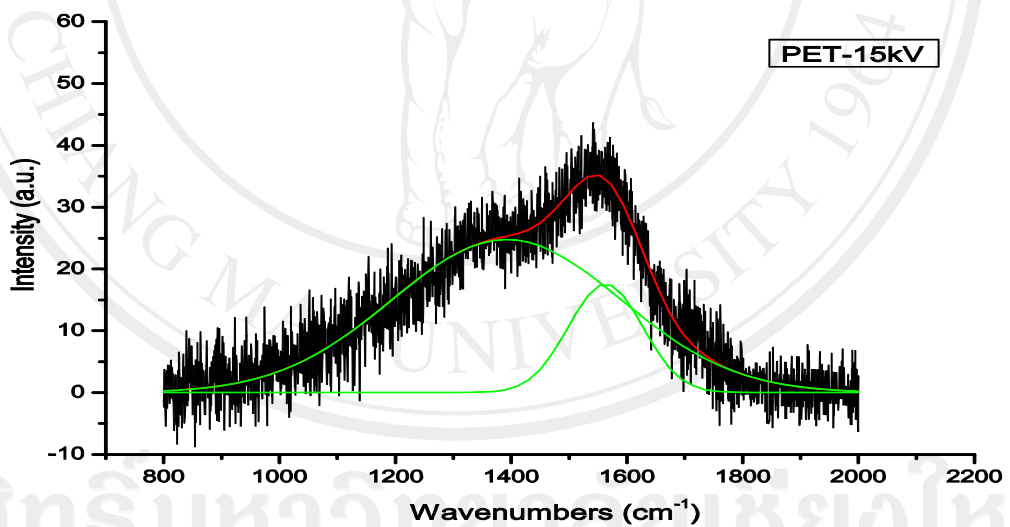
รูปที่ 4.26 Raman spectroscopy ของฟิล์ม PET ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -5 kV



รูปที่ 4.27 Raman spectroscopy ของฟิล์ม PET ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -7 kV



รูปที่ 4.28 Raman spectroscopy ของฟิล์ม PET สักย์ไฟฟ้าไบแอส -10 kV



รูปที่ 4.29 Raman spectroscopy ของฟิล์ม PET สักย์ไฟฟ้าไบแอส -15 kV

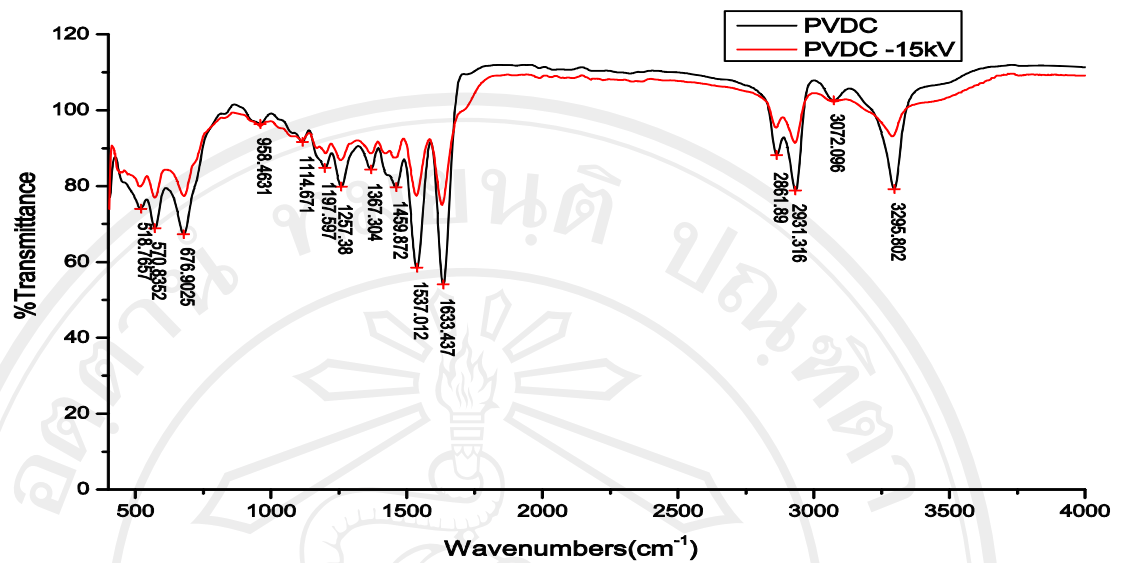
ตารางที่ 4.6 แสดงตำแหน่งของพีคและอัตราส่วน I_D/I_G ของฟิล์ม PET ที่ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -5 -7 -10 และ -15 kV

Polymer	D peak position (cm^{-1})	G peak position (cm^{-1})	I_D/I_G	%sp ³
PET -5 kV	1347	1571.5	0.7	47
PET -7 kV	1418.6	1619.7	0.9	40
PET -10 kV	1338	1562.3	1.2	38
PET -15 kV	1391.8	1562.8	1.4	30

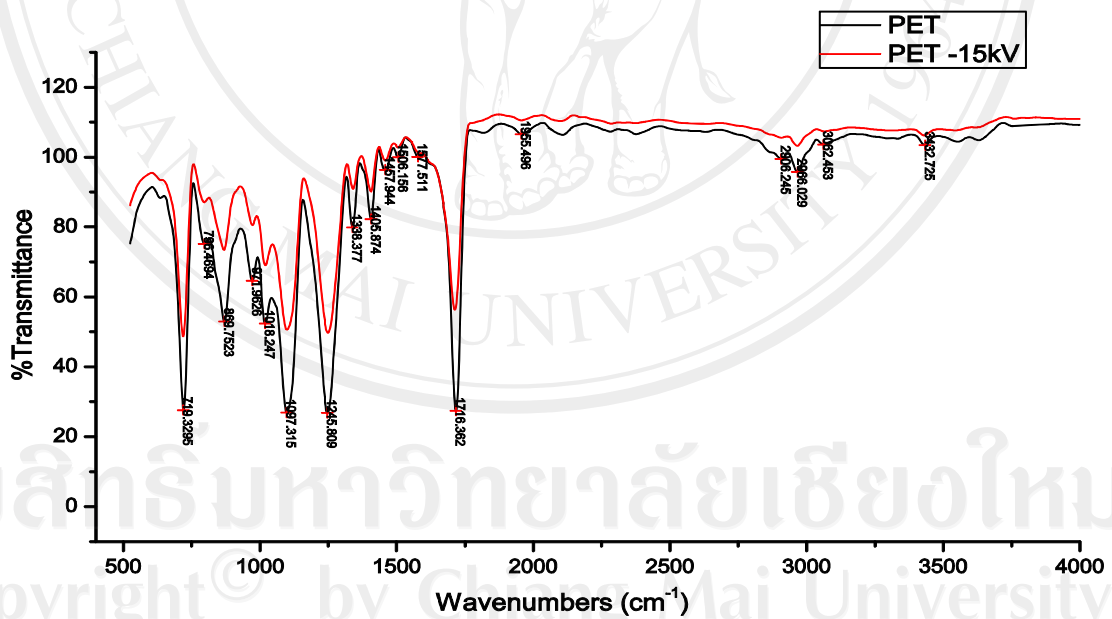
4.6 Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR)

ผลของ FT-IR ของฟิล์ม PVDC ก่อนและหลังสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรแสดงในรูปที่ 4.30 แหน่งของพีคทั้งหมดไม่มีการเปลี่ยนแปลง โดยพีคที่สำคัญของ PVDC ได้แก่ 531 , 600 , 653 , 688 cm^{-1} คือ C-Cl, 2929 , 2944 , 2984 , 3000 cm^{-1} คือ H-C-H (Bower and Maddams, 1989) โดยเมื่อทำการสังเคราะห์ฟิล์มแล้ว %transmittance จะเพิ่มในทุกพีคที่ปรากฏ แต่ในส่วนที่ไม่มีพีค เช่น ในช่วง $1700 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ จะมี %transmittance ของฟิล์มที่ถูกสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรต่ำกว่าตอนที่ยังไม่ได้มีการสังเคราะห์ฟิล์ม ซึ่งเกิดจากการตั้งค่า base line ที่ไม่ตรงกันในช่วงขั้นตอนการวัด

ในส่วนของฟิล์ม PET ก่อนและหลังสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรแสดงในรูปที่ 4.31 โดยพีคที่สำคัญของฟิล์ม PET ได้แก่ 1715 cm^{-1} คือ C = O stretching, 2908 , 2973 cm^{-1} คือ aliphatic C-H stretching และ 3076 cm^{-1} คือ aromatic C-H stretching (Garbassi et al., 1994) ปรากฏว่าเมื่อทำการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรลงบนผิวแล้วไม่พบการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของพีคแต่อย่างใดแต่มี %transmittance เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับกรณีของฟิล์ม PVDC ซึ่งความแตกต่างระหว่างพีคของฟิล์มบรรจุภัณฑ์ทั้ง 2 ชนิดนี้คือ ฟิล์ม PVDC จะมีพันธะของ C-Cl ส่วนฟิล์ม PET จะมีพันธะของ C = O

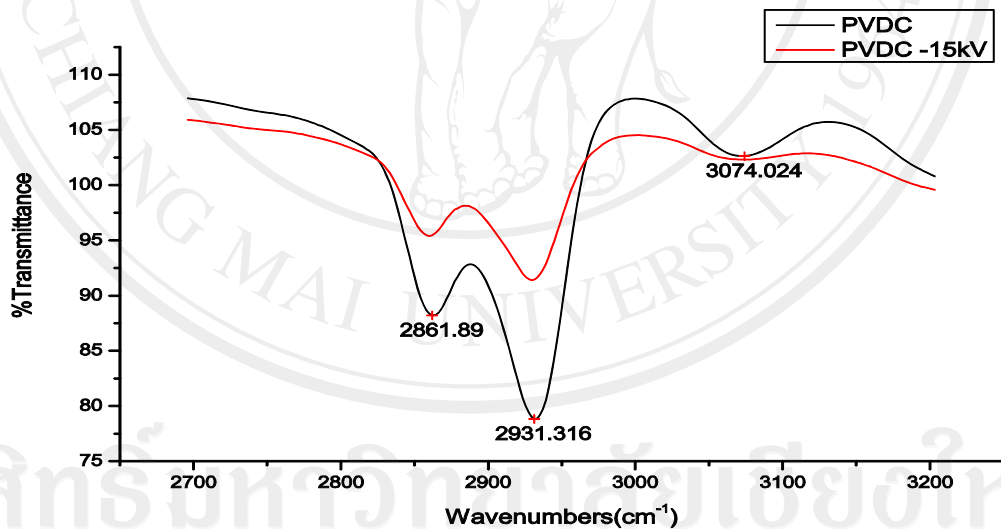


รูปที่ 4.30 เปรียบเทียบ FT-IR ของฟิล์ม PVDC ก่อนและหลังถูกสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าไบเอส -15 KV

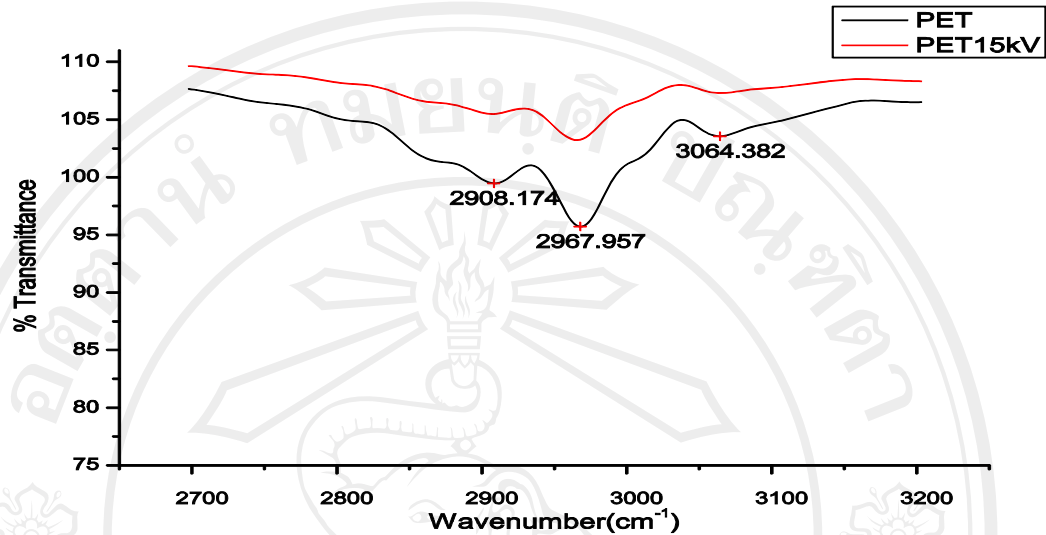


รูปที่ 4.31 เปรียบเทียบ FT-IR ของฟิล์ม PET ก่อนและหลังถูกสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าไบเอส -15 KV

เมื่อพิจารณา FT-IR ในช่วงเลขคลื่น 2700 – 3200 ของฟิล์มทั้ง 2 ชนิดซึ่งแสดงในรูปที่ 4.32 และ 4.33 โดยเลขคลื่นช่วงนี้อยู่ในช่วงโหมดการสั่นของพันธะ C-H ซึ่งตำแหน่งและชนิดของพันธะในฟิล์มบรรจุภัณฑ์ทั้ง 2 ชนิดแสดงในตารางที่ 4.7 เมื่อพิจารณากรณีของฟิล์ม PVDC จะเห็นว่าเมื่อทำการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรแล้วตรวจสอบไม่พบการสร้างพันธะใหม่ แต่ค่า %transmittance จะเพิ่มขึ้น ยกเว้นตำแหน่งที่ 3074 cm^{-1} ซึ่งมีค่าเท่าเดิมอันเนื่องมาจาก การตั้งเส้น base line ที่ไม่เท่ากันในขั้นตอนการวัด ในส่วนกรณีของฟิล์ม PET ก็ตรวจสอบไม่พบการสร้างพันธะใหม่เช่นกันและมี %transmittance เพิ่มขึ้นซึ่งหมายถึงพันธะของ C-H ถูกทำลายโดยไอออน (Liu et al., 2002) เพราะตัวอย่างที่นำไปวัดได้ใช้ศักย์ไฟฟ้าในการสังเคราะห์ฟิล์มสูงคือ -15 kV และฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรมีความบางมากเมื่อเทียบกับฟิล์มบรรจุภัณฑ์ทำให้ผลการวัดที่ได้เป็นฟีดที่เกิดจากตัวฟิล์มบรรจุภัณฑ์เท่านั้น และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างฟิล์ม PVDC และ PET จะเห็นว่าฟิล์ม PET มี %transmittance สูงกว่า PVDC ซึ่งหมายความว่าฟิล์ม PET ตรวจสอบพบพันธะ C-H ได้น้อยกว่า PVDC



รูปที่ 4.32 เปรียบเทียบ FT-IR ของฟิล์ม PVDC ก่อนและหลังถูกสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าไบเอส -15 KV ในช่วง $2700 - 3200\text{ cm}^{-1}$



รูปที่ 4.33 เปรียบเทียบ FT-IR ของฟิล์ม PET ก่อนและหลังถูกสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -15 ในช่วง 2700 – 3200 cm⁻¹

ตารางที่ 4.7 โหมดการสั่นของพันธะ C-H (Chupong, 2003)

PVDC		PET	
Bonding Type	Position	Bonding Type	Position
sp ³ -CH ₃ symmetric	2861.7	sp ³ -CH	2906.0
sp ³ -CH asymmetric	2928.4	sp ³ -CH ₃ asymmetric	2970.7
sp ² -CH aromatic	3080.3	sp ² -CH aromatic	3069.0