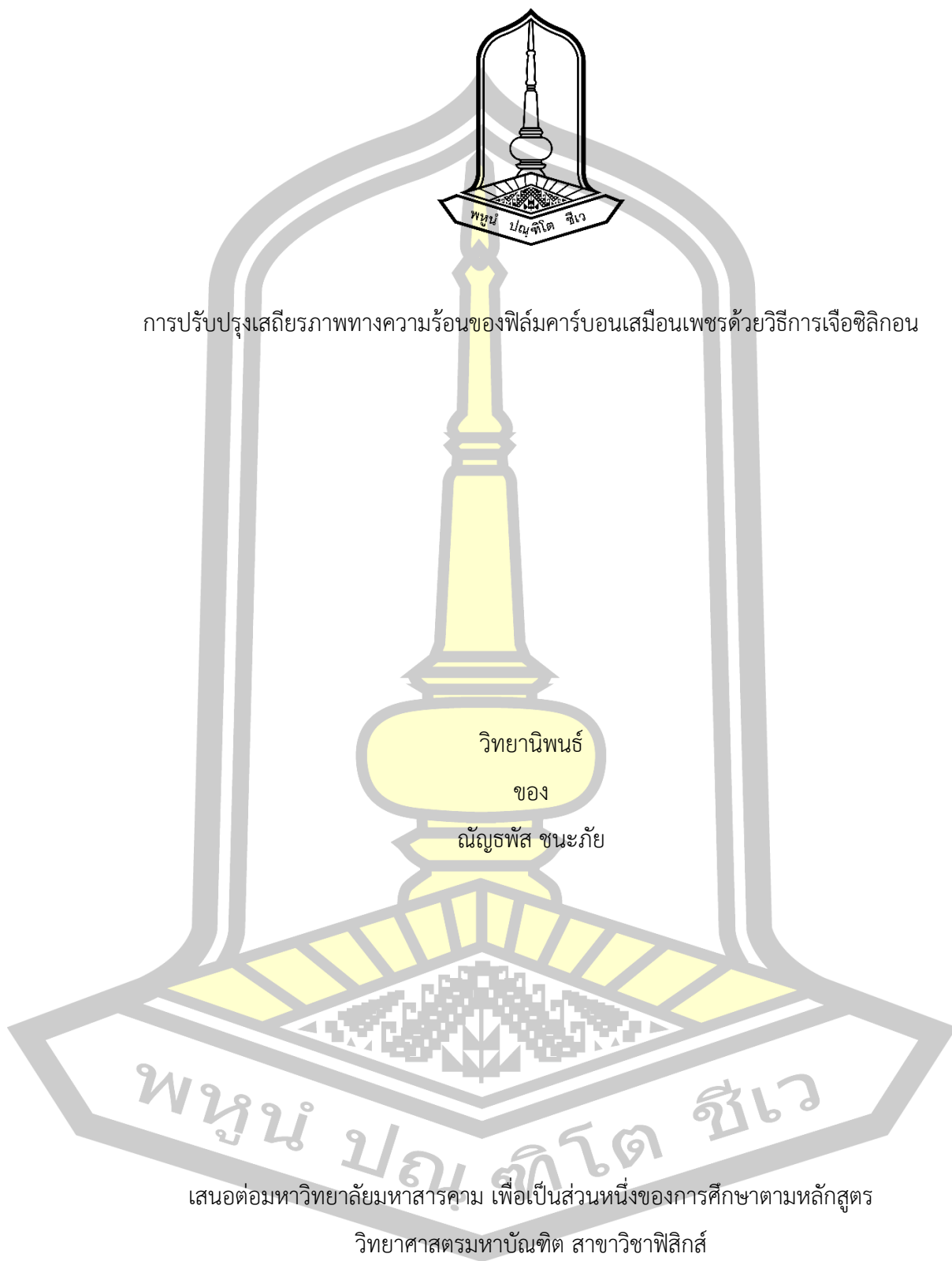




การปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรด้วยวิธีการเจือซิลิกอน

วิทยานิพนธ์

ของ

ณัฏฐพัส ชนระภัย

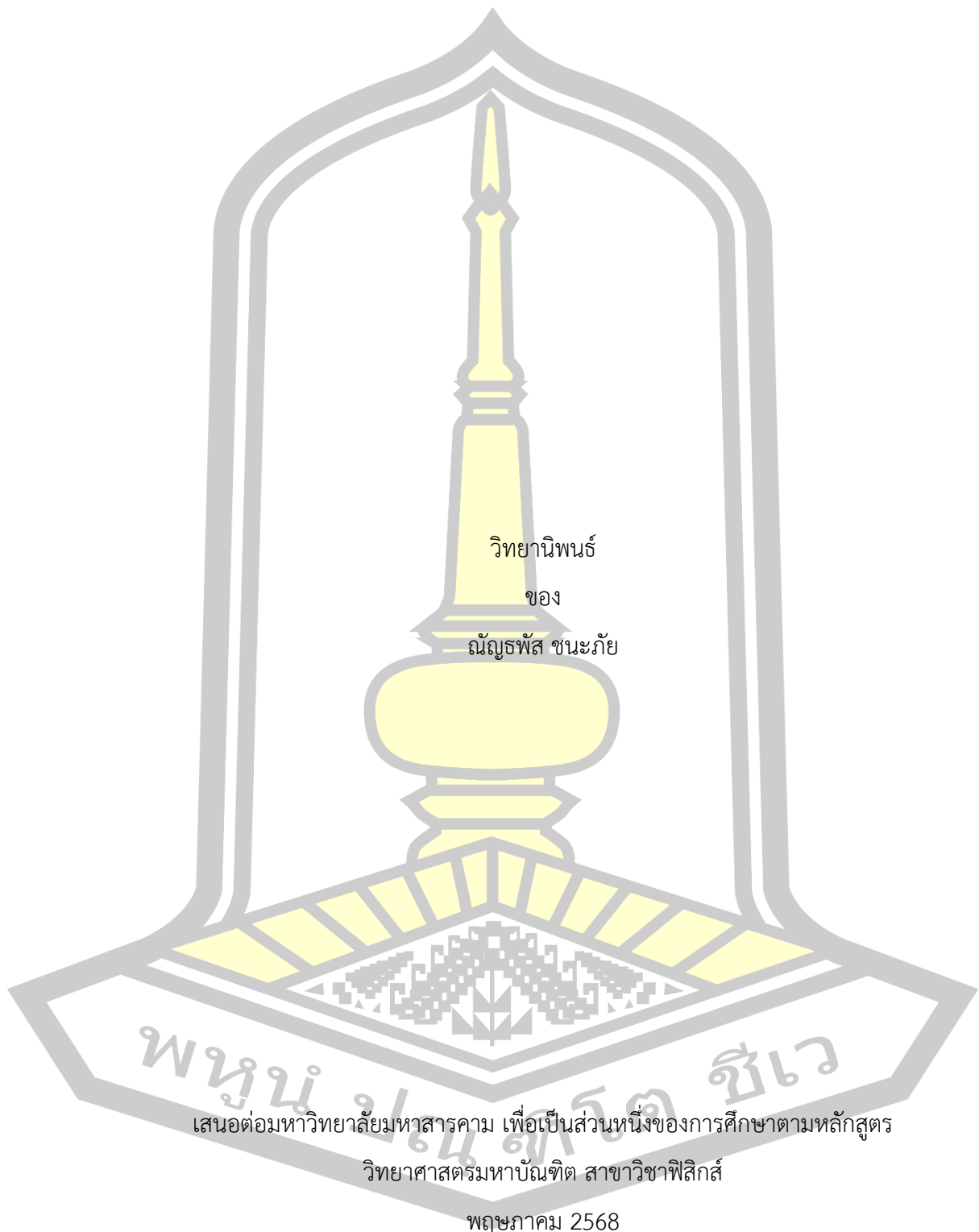
เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคาม เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

พฤษภาคม 2568

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

การปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรด้วยวิธีการเจือซิลิกอน



เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคาม เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

พฤษภาคม 2568

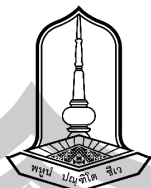
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

Improvement of the Thermal Stability of Diamond-Like Carbon Films by Silicon Doping

Nanthapat Chanapai

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for Master of Science (Physics)
May 2025

Copyright of Mahasarakham University



คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ได้พิจารณาวิทยานิพนธ์ของ นายณัฏฐพัส ชนะภัย แล้วเห็นสมควรรับเป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ประธานกรรมการ

(ผศ. ดร.วิรัตน์ เจริญบุญ)

อาจารย์ที่ปรึกษา

(ผศ. ดร.พิษณุ พูลเจริญศิลป์)

กรรมการ

(ผศ. ดร.อาทิตย์ ฉิ่งสูงเนิน)

กรรมการ

(ผศ. ดร.ประเมษฐ์ จันทร์เพ็ง)

กรรมการ

(อ. ดร.นิติศักดิ์ ปาสาจะ)

มหาวิทยาลัยอนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตร
มหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

(ศ. ดร.ไพโรจน์ ประมวล)

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ผศ. ดร.พลเดช เขาวรัตน์)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อเรื่อง	การปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรด้วยวิธีการเจือซิลิกอน
ผู้วิจัย	ณัฐพัช ชนะภัย
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พิษณุ พูลเจริญศิลป์
ปริญญา	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชา ฟิสิกส์
มหาวิทยาลัย	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ปีที่พิมพ์ 2567

บทคัดย่อ

ฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรเป็นวัสดุเคลือบผิวที่มีความแข็งแรงสูง มีแรงเสียดทานต่ำ และทนทานต่อการกัดกร่อน แต่การใช้งานที่อุณหภูมิสูงถูกจำกัดเนื่องจากความเสถียรทางความร้อนต่ำ เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 300°C โครงสร้างพันธะคาร์บอนแบบ sp^3 ในฟิล์มฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรจะเปลี่ยนเป็นพันธะคาร์บอนแบบ sp^2 (เกิดการกลายเป็นกราฟไฟต์) ส่งผลให้ฟิล์มสูญเสียความแข็งแรงและความต้านทานการสึกหรอ ดังนั้นการปรับปรุงความเสถียรทางความร้อนของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรจึงมีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการขยายขอบเขตการใช้งานในสภาวะอุณหภูมิสูง งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรด้วยวิธีการเจือซิลิกอน โดยใช้เทคนิคการตกตะกอนแบบไอเชิงกายภาพภายใต้การปรับเปลี่ยนปริมาณการเจือซิลิกอนและศึกษาอิทธิพลของการเจือซิลิกอนในฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรที่ส่งผลต่อโครงสร้างระดับจุลภาคและพฤติกรรมของฟิล์มเมื่อเผชิญกับอุณหภูมิสูง ด้วยวิธีการเจือซิลิกอนจะนำไปสู่การขยายขอบเขตของการประยุกต์ใช้งานฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรที่อุณหภูมิสูงได้อย่างมีประสิทธิภาพ ผลการวิเคราะห์โครงสร้าง พบว่า การเจือซิลิกอนช่วยปรับปรุงความเสถียรทางความร้อนของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรได้อย่างชัดเจน ฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรที่มีการเจือซิลิกอน (Si 4.66% Si 8.33% และ Si 11.13%) ก่อนการอบมีค่าอัตราส่วน I_D/I_G 0.22 0.22 และ 0.21 ตามลำดับ ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรบริสุทธิ์ มีค่าอัตราส่วน I_D/I_G 0.23 ซึ่งบ่งบอกถึงสัดส่วนพันธะคาร์บอนแบบ sp^3 ที่สูงขึ้นเมื่อมีซิลิกอนอยู่ในโครงสร้าง นอกจากนี้ยังส่งผลให้ค่าดัชนีหักเหและสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงมีแนวโน้มลดลงจาก 2.93 เป็น 2.80 และ 1.32 เป็น 1.30 ตามลำดับ เมื่อทำการอบฟิล์มที่อุณหภูมิสูง ฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรบริสุทธิ์มีค่า I_D/I_G เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจาก 0.21 ที่ 25°C ไปถึง 0.96 ที่ 500°C เพิ่มขึ้น 0.73 ซึ่งบ่งชี้ถึงการเพิ่มขึ้นของโครงสร้างกราฟไฟต์ ในขณะที่ฟิล์มที่เจือซิลิกอน โดยเฉพาะที่สัดส่วนซิลิกอน 11.13% มีค่า I_D/I_G

เพิ่มขึ้นจาก 0.21 ที่ 25°C ไปเป็น 0.67 ที่ 500°C เพิ่มขึ้นเพียง 0.48 แสดงให้เห็นว่าการเจือซิลิกอนช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มได้อย่างมีนัยสำคัญ ส่งผลให้ฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรที่เจือซิลิกอนสามารถรักษาโครงสร้างแบบเพชรไว้ได้แม้อุณหภูมิจะสูงกว่า 300°C

คำสำคัญ: ฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร การเจือซิลิกอน ความเสถียรทางความร้อน การกลายเป็นกราฟไฟต์



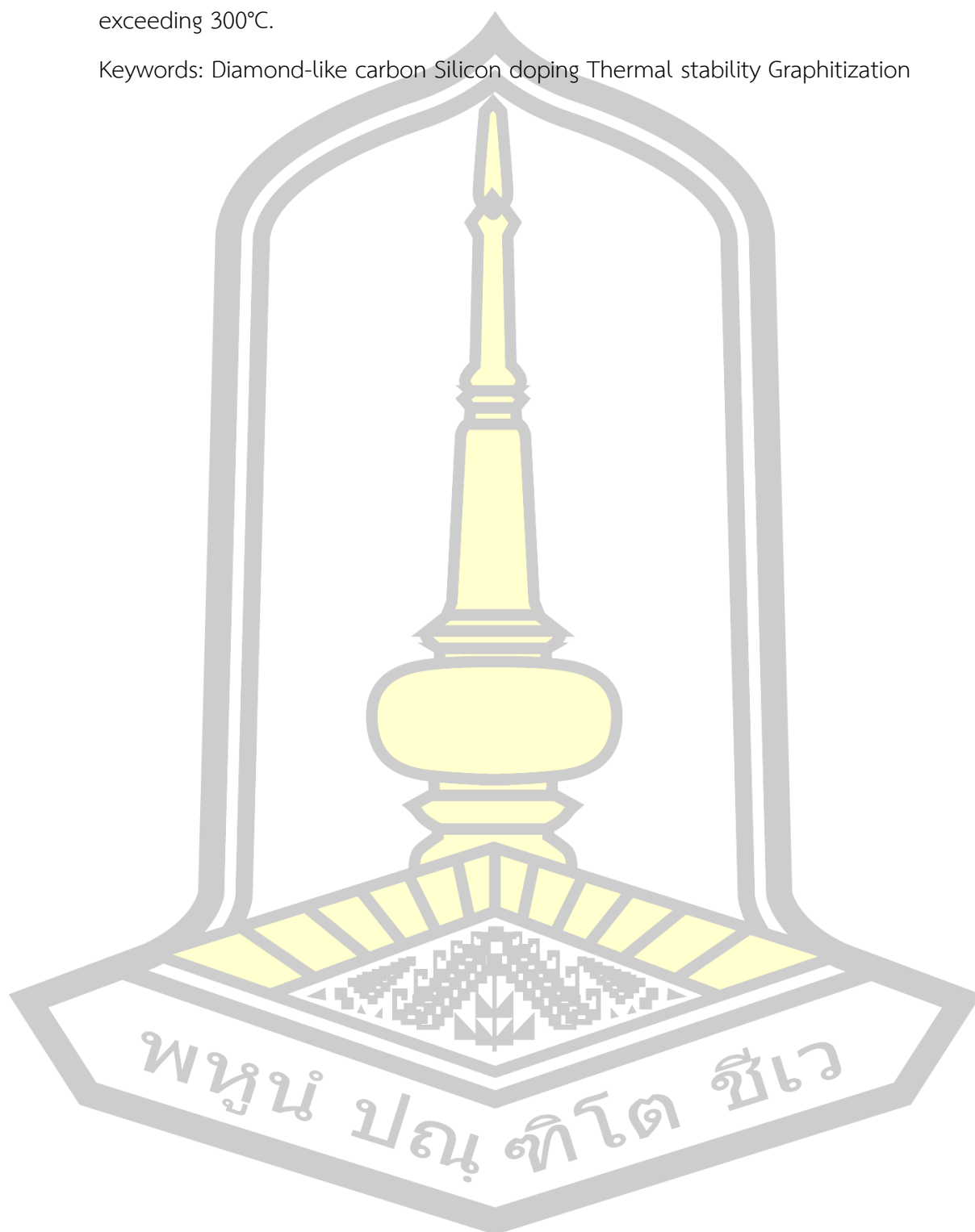
TITLE	Improvement of the Thermal Stability of Diamond-Like Carbon Films by Silicon Doping		
AUTHOR	Nanthapat Chanapai		
ADVISORS	Assistant Professor Phitsanu Poolcharuansin, Ph.D.		
DEGREE	Master of Science	MAJOR	Physics
UNIVERSITY	Mahasarakham University	YEAR	2024

ABSTRACT

Diamond-like carbon (DLC) films are widely used for their high hardness, low friction, and excellent corrosion resistance. However, their performance at high temperatures is limited due to poor thermal stability. When temperatures exceed 300°C, the sp^3 carbon bonds in DLC films transform into sp^2 bonds, resulting in graphitization and a significant loss of hardness and wear resistance. Therefore, improving the thermal stability of these films is essential for broadening their applications in high-temperature environments. This research aims to enhance the thermal stability of DLC films by introducing silicon doping through physical vapor deposition. The study investigates the effects of varying silicon content on the microstructure and high-temperature behavior of the films. Structural analysis reveals that silicon doping improves thermal stability. Before annealing, the silicon-doped films (with silicon concentrations of 4.66%, 8.33%, and 11.13%) exhibited I_D/I_G ratios of 0.22, 0.22, and 0.21, respectively, which are lower than the 0.23 observed in pure DLC films, indicating a higher proportion of sp^3 bonds when silicon is present. Additionally, the refractive index and extinction coefficient slightly decreased from 2.93 to 2.80 and 1.32 to 1.30, respectively. Upon high-temperature annealing, the pure DLC film's I_D/I_G ratio increased rapidly from 0.21 at 25°C to 0.96 at 500°C (an increase of 0.73), reflecting a significant transition toward a graphitic structure. In contrast, the silicon-doped film with 11.13% silicon saw an increase from 0.21 at 25°C to only 0.67 at 500°C (an increase of 0.48), demonstrating that silicon doping substantially enhances thermal stability. Consequently, the silicon-

doped DLC films can preserve their diamond-like structure even at temperatures exceeding 300°C.

Keywords: Diamond-like carbon Silicon doping Thermal stability Graphitization



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จสมบูรณ์ได้ด้วยความกรุณาและความช่วยเหลือจากบุคลากรหลายท่านเป็นอย่างดี ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณอย่างสูงเป็นอันดับแรกและสำคัญที่สุดต่อ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พิษณุ พูลเจริญศิลป์ ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษา ดร.ภูวนัย บุญหนัก และคุณมงคล สุวรรณโณ สำหรับคำชี้แนะในทุกๆ ปัญหาและกำลังใจที่มีให้ตลอดการศึกษาระดับปริญญาโท นอกจากนี้ยังได้ให้ความรู้ คำแนะนำ คำปรึกษา ความช่วยเหลือในการทำวิจัย ตรวจสอบข้อบกพร่องและแนะนำวิธีการแก้ไขปัญหด้วยความเอาใจใส่อย่างดียิ่งตลอดมา ทั้งยังนำเสนอประสบการณ์หรือแนวคิดที่ช่วยให้ข้าพเจ้าสามารถแก้ไขปัญหได้ตั้งแต่ต้นจนเสร็จสิ้นเรียบร้อย หากปราศจากการชี้แนะและการสนับสนุนอย่างสม่ำเสมอจากท่าน วิทยานิพนธ์ฉบับนี้คงไม่อาจสำเร็จได้ นอกจากนี้ ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณเป็นพิเศษต่อคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ได้แก่ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อาทิตย์ ฉิ่งสูงเนิน อาจารย์ ดร.นิติศักดิ์ ปาสาจะ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปรเมษฐ์ จันทรเพ็ง และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิรัตน์ เจริญบุญ ที่ได้สละเวลาในการให้คำแนะนำ และปรับปรุงวิทยานิพนธ์เล่มนี้ให้สมบูรณ์ ข้าพเจ้ารู้สึกขอบคุณเป็นอย่างยิ่งต่อสมาชิกของแผนก HOC development บริษัท เวสเทิร์น ดิจิตอล สตอเรจ เทคโนโลยีส์ (ประเทศไทย) จำกัด ที่คอยให้กำลังใจและช่วยเหลือข้าพเจ้าในการเตรียมอุปกรณ์และดำเนินการวิจัยในครั้งนี้ ขอขอบคุณสำหรับการสนับสนุนอย่างไม่ย่อท้อ คำแนะนำ และความเข้าใจที่ท่านทั้งหลายได้มอบให้ ท้ายที่สุด ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และรุ่นน้อง หน่วยวิจัยเทคโนโลยีพลาสมา ภาควิชาฟิสิกส์ที่มีส่วนเกี่ยวข้องที่ให้การช่วยเหลือ และคอยให้กำลังใจในการทำงานวิจัยและขอขอบคุณครอบครัวทุกคนสำหรับความรักอันไม่มีเงื่อนไข ความเข้าใจ และกำลังใจอันไม่เคยลดละ การสนับสนุนและความเชื่อมั่นที่ท่านมีต่อข้าพเจ้านั้นเป็นแรงผลักดันที่สำคัญยิ่ง และเป็นสิ่งล้ำค่าที่ทำให้ข้าพเจ้ามีแรงบันดาลใจในการก้าวต่อไปจนถึงความสำเร็จในครั้งนี้

ณัฏฐพัล ชนะภัย

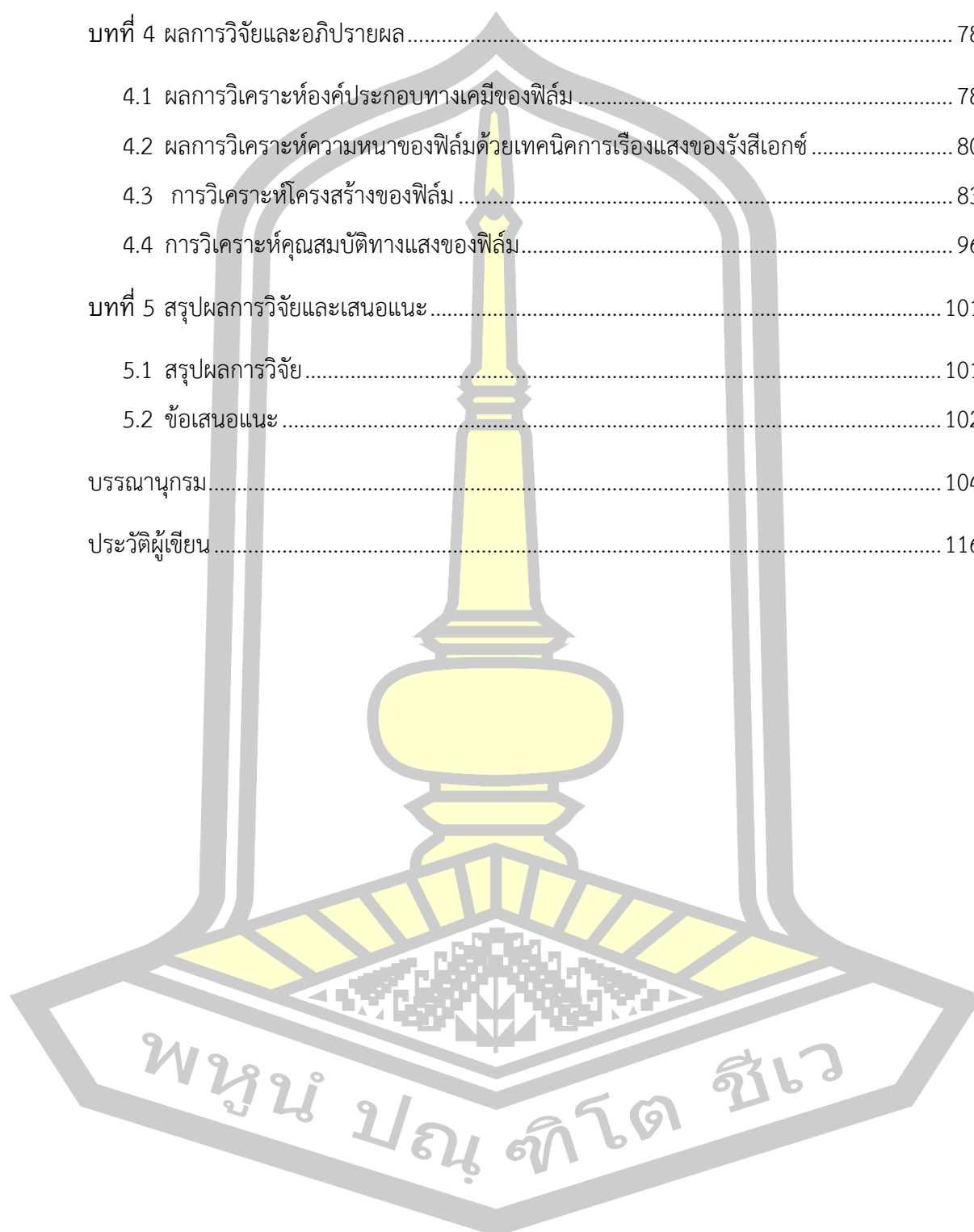
พพนัน ปณ จิตโต ชีเว

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ค
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูปภาพ.....	ณ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 จุดมุ่งหมายของการวิจัย.....	4
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	5
1.5 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	5
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องและปริทัศน์เอกสารข้อมูล.....	6
2.1 ทบทวนวรรณกรรมและเอกสารที่เกี่ยวข้อง	6
2.2 फिल्मคาร์บอนเสมือนเพชร.....	16
2.3 फिल्मเตตระฮีดรอลอะมอฟสคาร์บอน	25
2.4 การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการอาร์กในสถานะสุญญากาศ	28
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	34
3.1 ระบบสำหรับการเคลือบฟิล์มบาง.....	36
3.2 การเตรียมตัวอย่างสำหรับเคลือบฟิล์มบาง.....	39
3.3 แหล่งกำเนิดพลาสมาสำหรับการตกสะสมฟิล์มคาร์บอนและการเจือซิลิกอน	40
3.4 กระบวนการเคลือบฟิล์ม	47
3.5 การทดสอบความเสถียรทางความร้อนของฟิล์ม	48

3.6 วิธีการวิเคราะห์ตรวจสอบโครงสร้างและสมบัติของฟิล์ม	51
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล	78
4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม	78
4.2 ผลการวิเคราะห์ความหนาของฟิล์มด้วยเทคนิคการเรืองแสงของรังสีเอกซ์	80
4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์ม	83
4.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางแสงของฟิล์ม	96
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและเสนอแนะ	101
5.1 สรุปผลการวิจัย	101
5.2 ข้อเสนอแนะ	102
บรรณานุกรม	104
ประวัติผู้เขียน	116



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1.1 เครื่องที่ใช้ในงานวิจัย	5
ตารางที่ 2.1 แสดงการเปรียบเทียบคุณสมบัติของฟิล์ม DLC สำหรับวัสดุที่เป็นคาร์บอน	27
ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบของฟิล์มที่วัดด้วยเทคนิค XRF ของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC	79
ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์รามานสเปกตรัมของฟิล์ม DLC และ Si-DLC ก่อนอบด้วยความร้อน	85
ตารางที่ 4.3 ผลจากการวิเคราะห์สเปกตรัมรามานของฟิล์ม DLC ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน	88
ตารางที่ 4.4 ผลต่างของอัตราส่วน I_D/I_G ที่คำนวณจากค่าที่วัดได้ที่อุณหภูมิสูงเทียบกับที่อุณหภูมิต่ำของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC	94
ตารางที่ 4.5 ค่าดัชนีหักเหและค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของฟิล์มของฟิล์ม DLC และฟิล์ม Si-DLC ที่มีปริมาณซิลิกอนต่างกัน	97



สารบัญรูปภาพ

หน้า

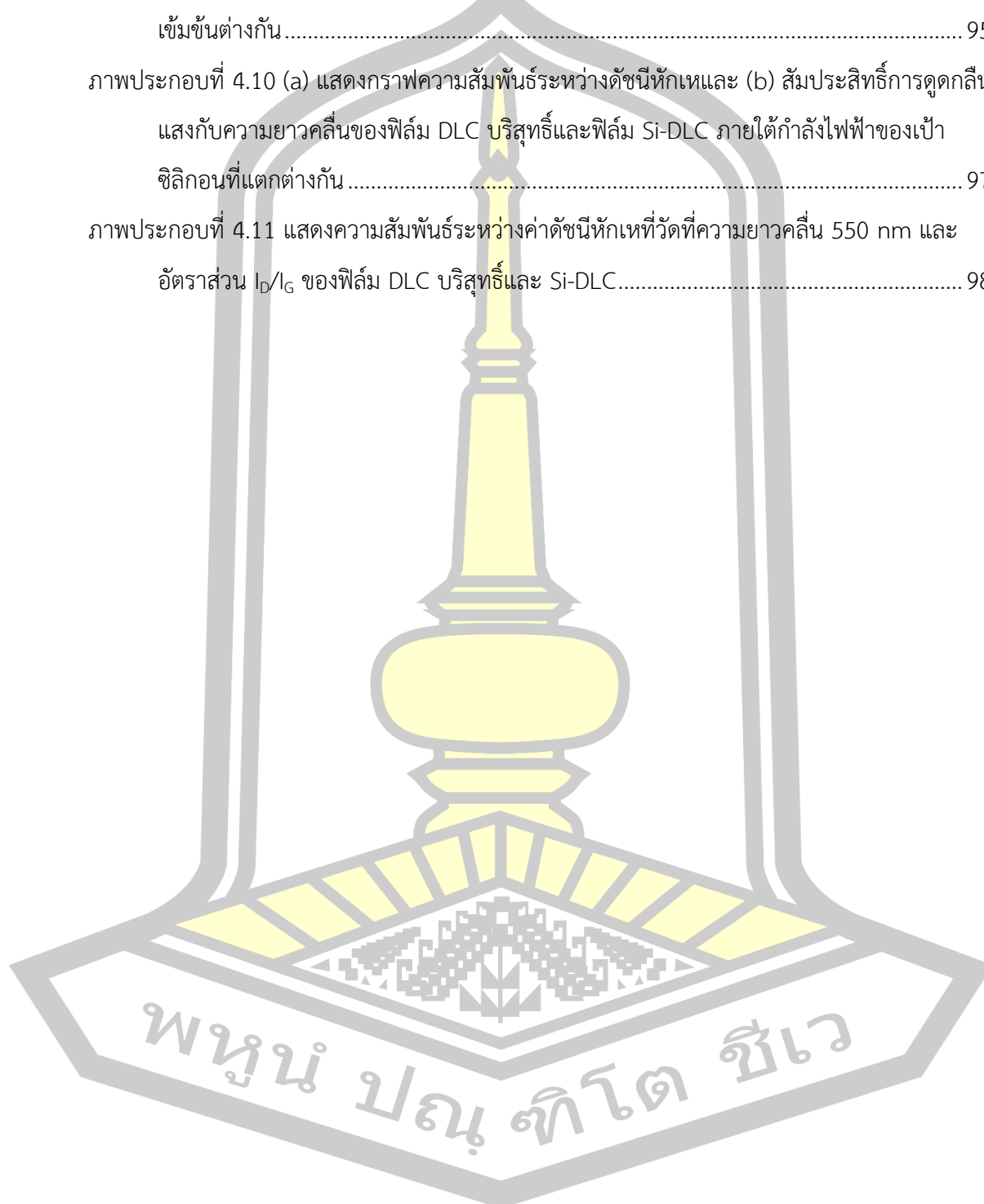
ภาพประกอบที่ 2.1 รามานสเปกตรัมของฟิล์ม DLC ที่ถูกอบภายใต้อุณหภูมิที่แตกต่างกัน (a) ยังไม่อบ (b) 200 °C (c) 400 °C และ (d) 600 °C [28].....	7
ภาพประกอบที่ 2.2 แผนผังแสดงการเกิดออกซิเดชันของกราฟไฟต์ (โครงสร้างพันธะคาร์บอน sp^2) ในฟิล์ม DLC ที่ผ่านการอบด้วยความร้อน (a) โครงสร้างก่อนการอบ (b) เริ่มเกิดการสร้างการออกซิเดชันซึ่งเกิดการสร้างพันธะกับอะตอมออกซิเจนภายในโครงสร้าง (c) การเพิ่มขึ้นของการเกิดออกซิเดชันของชั้นกราฟไฟต์ และ (d) การลดลงของโครงสร้างกราฟไฟต์เนื่องจากการออกซิเดชัน [27].....	9
ภาพประกอบที่ 2.3 อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของพีค D และ G จากการปรับเส้นโค้งของสเปกตรัมรามานตามฟังก์ชันของปริมาณซิลิกอนตั้งแต่ 0 at% ถึง 7.7 at.% [34].....	10
ภาพประกอบที่ 2.4 (a) ความเค้นตกค้าง และ (b) ความแข็งและค่าโมดูลัสยืดหยุ่นของฟิล์ม Si-DLC ตามฟังก์ชันของปริมาณซิลิกอนตั้งแต่ 0 at% ถึง 7.7 at.% [34]	11
ภาพประกอบที่ 2.5 (a) สัญญาณรามานสเปกตรัม (b) อัตราส่วน I_D/I_G ของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC (7.7 at.%) หลักจากการอบด้วยความร้อน ตามลำดับ (c) ค่าความแข็งของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC ก่อนและหลังการอบตามฟังก์ชันของปริมาณซิลิกอน และ (d) โครงสร้างจำลองระดับอะตอมของฟิล์ม Si-DLC [34].....	13
ภาพประกอบที่ 2.6 ค่าสัมประสิทธิ์เสียดทานเฉลี่ยของฟิล์ม Si-DLC ที่มีปริมาณซิลิกอนแตกต่างกันตามผลการทดสอบไตรโบโลยีที่อุณหภูมิต่างๆในอากาศ [34].....	13
ภาพประกอบที่ 2.7 การเพิ่มขึ้นของสัดส่วนของพันธะคาร์บอน sp^2 ตามฟังก์ชันของอุณหภูมิการอบด้วยความร้อนสำหรับฟิล์ม a-C:H และฟิล์ม a-C:H:SiO โดยอบเป็นเวลา 100 ps [35].....	14
ภาพประกอบที่ 2.8 (a) ความยาวพันธะคาร์บอน sp^3 (C-C) เฉลี่ยตามฟังก์ชันของปริมาณซิลิกอน และ (b) เพอร์เซ็นต์ของพันธะคาร์บอน sp^3 (C-C) ที่มีความเครียดสูง [35]	14
ภาพประกอบที่ 2.9 สัดส่วน I_D/I_G และตำแหน่งของพีค G ของฟิล์ม ta-C และที่มีปริมาณซิลิกอน 3.86 at.% การเคลือบฟิล์ม ta-C ที่เจือด้วยซิลิกอน (Si-ta-C) ก่อนและหลังการอบที่อุณหภูมิแตกต่างกัน [36]	15
ภาพประกอบที่ 2.10 ความแข็งของการเคลือบฟิล์มแบบคอมโพสิต Si/SiC/ta-C (Si-ta-C) หลังจากการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิแตกต่างกัน [36]	15

ภาพประกอบที่ 2.11 การไฮบริไดเซชันของพันธะคาร์บอน sp^3 sp^2 และ sp (ดัดแปลงจาก [37]) ..	17
ภาพประกอบที่ 2.12 แผนภาพเฟสโครงสร้างของฟิล์มอะมอร์ฟัสคาร์บอน [38].....	18
ภาพประกอบที่ 2.13 โครงสร้างทางเคมีของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร (ดัดแปลงมาจาก [48]).....	25
ภาพประกอบที่ 2.14 การแปรผันของสัดส่วนพันธะ sp^3 ความหนาแน่น ความเค้นอัด และช่องว่าง ทางแสงต่อพลังงานไอออนสำหรับฟิล์ม ta-C จากการศึกษาของ Fallon และคณะ [49]	26
ภาพประกอบที่ 2.15 การอาร์กในสุญญากาศ (ดัดแปลงจาก [59]).....	29
ภาพประกอบที่ 2.16 ไดอะแกรมแสดงการปลดปล่อยอนุภาคจากพื้นผิววัสดุของแคโทดิกอาร์ก30	
ภาพประกอบที่ 2.17 ไดอะแกรมของขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้าแบบดัดโค้ง 90 องศา [65]	33
ภาพประกอบที่ 3.1 แผนผังการดำเนินงานวิจัย	35
ภาพประกอบที่ 3.2 แผนผังแสดงระบบการเคลือบฟิล์ม	37
ภาพประกอบที่ 3.3 ภาพของระบบสุญญากาศสำหรับเคลือบฟิล์มบาง [66].....	37
ภาพประกอบที่ 3.4 ตัวอย่างที่ถูกใช้ในการทดลอง.....	39
ภาพประกอบที่ 3.5 หลักการทำงานของเครื่องกระตุ้นอาร์คแบบไร้ตัวกระตุ้น [68]	41
ภาพประกอบที่ 3.6 แผนภาพแหล่งกำเนิดกำเนิดสัญญาณพัลส์กระแสสูงสำหรับแหล่งกำเนิดพลาสมา แบบฟิล์มเตอร์แคโทดิกอาร์ก	42
ภาพประกอบที่ 3.7 รูปแบบสัญญาณพัลส์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการอาร์กจาก oscilloscope	43
ภาพประกอบที่ 3.8 แผนผังของส่วนประกอบของ PFN	44
ภาพประกอบที่ 3.9 แผนผังของหัวแมกนีตรอน.....	45
ภาพประกอบที่ 3.10 หัวแมกนีตรอนสปัตเตอริงที่ใช้สำหรับการเจือซิลิกอนลงในฟิล์ม DLC.....	46
ภาพประกอบที่ 3.11 แหล่งจ่ายไฟแบบ RF	47
ภาพประกอบที่ 3.12 แผนภาพของห้องเคลือบสำหรับการทดลอง	48
ภาพประกอบที่ 3.13 Oven temperature chamber [71]	49
ภาพประกอบที่ 3.14 การวางตัวอย่างเพื่อทำการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์ม.....	50
ภาพประกอบที่ 3.15 การติดตั้งตัวอย่างภายในเตาอบ.....	50
ภาพประกอบที่ 3.16 กระบวนการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิในการทดสอบ.....	51
ภาพประกอบที่ 3.17 แผนผังแสดงองค์ประกอบหลักของรามานสเปกโทรสโคป [72]	52
ภาพประกอบที่ 3.18 เครื่อง Raman spectrometer	54
ภาพประกอบที่ 3.19 หน้าต่างของโปรแกรม WIRE	55

ภาพประกอบที่ 3.20 การวางตัวอย่างในเครื่อง Raman spectrometer.....	55
ภาพประกอบที่ 3.21 เมาส์สำหรับปรับความความชัดของเลนส์ใกล้วัตถุ	56
ภาพประกอบที่ 3.22 ภาพหน้าจอแสดงผลจากเลนส์ใกล้วัตถุสำหรับการปรับโฟกัส ภาพด้านซ้ายยังไม่ได้โฟกัสลำแสงเลเซอร์ ภาพด้านขวาปรับโฟกัสของลำแสงเลเซอร์	56
ภาพประกอบที่ 3.23 การตั้งค่าพารามิเตอร์ในการวัด.....	57
ภาพประกอบที่ 3.24 การตั้งค่าช่วงในการวัด	58
ภาพประกอบที่ 3.25 การตั้งค่าพารามิเตอร์ acquisition	58
ภาพประกอบที่ 3.26 การตั้งชื่อไฟล์ในการวัด.....	59
ภาพประกอบที่ 3.27 การตั้งค่า timing.....	59
ภาพประกอบที่ 3.28 การตั้งค่า advanced	60
ภาพประกอบที่ 3.29 หน้าต่างของเครื่องที่กำลังวัดชิ้นงาน	60
ภาพประกอบที่ 3.30 กราฟจากการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค Raman spectroscopy	61
ภาพประกอบที่ 3.31 หน้าต่างโปรแกรม WIRE หลังจากกดเปิดกล้อง	61
ภาพประกอบที่ 3.32 หน้าต่างโปรแกรมสำหรับการวิเคราะห์สเปกตรัมรามาน.....	62
ภาพประกอบที่ 3.33 ขั้นตอนการเปิดไฟล์นามสกุล .wxd	63
ภาพประกอบที่ 3.34 สเปกตรัมรามานที่เปิดจากไฟล์นามสกุล .wxd	63
ภาพประกอบที่ 3.35 วิธีการทำ subtract baseline	64
ภาพประกอบที่ 3.36 วิธีการเลือก subtract baseline properties.....	65
ภาพประกอบที่ 3.37 วิธี Accept หลังจากเลือกการทำ subtract baseline.....	65
ภาพประกอบที่ 3.38 วิธีการฟิตข้อมูลของสเปกตรัมรามานด้วยโปรแกรม WIRE.....	66
ภาพประกอบที่ 3.39 หน้าจอแสดงผลหลังจากทำการฟิตข้อมูล	67
ภาพประกอบที่ 3.40 แผนภาพปรากฏการณ์เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ [76]	68
ภาพประกอบที่ 3.41 เครื่อง X-ray Fluorescence ที่ใช้ในงานวิจัย	69
ภาพประกอบที่ 3.42 (a) การจัดวางชุดทดลองของเครื่อง SE และ (b) ภาพของระบบ SE ที่ใช้สำหรับวัดค่าคงที่เชิงแสงของฟิล์ม [77].....	71
ภาพประกอบที่ 3.43 ผลการฟิตข้อมูลระหว่างข้อมูลค่าของแบบจำลองกับข้อมูลที่วัดได้จริง โดยเปรียบเทียบกับค่า Ψ และ Δ จากการทดลอง.....	72
ภาพประกอบที่ 3.44 แบบจำลองโครงสร้างของฟิล์มสำหรับใช้ฟิตข้อมูล	72

ภาพประกอบที่ 3.45 การวางชิ้นงานบนเครื่อง SE	73
ภาพประกอบที่ 3.46 แท็บ Measurement สำหรับระบบ M-2000 ซึ่งมีการปรับมุมตกกระทบ อัตโนมัติ การปรับตำแหน่งตัวอย่างอัตโนมัติ ระบบเลื่อนตัวอย่างอัตโนมัติ และเลนส์โฟกัส . 73	
ภาพประกอบที่ 3.47 วิธีตั้งค่าโหมดการวัด.....	74
ภาพประกอบที่ 3.48 วิธีเริ่มการวัดตัวอย่าง.....	75
ภาพประกอบที่ 3.49 แลหน้าต่าง Analysis เพื่อวิเคราะห์ข้อมูล	75
ภาพประกอบที่ 3.50 การเลือกไฟล์ข้อมูลที่จะทำการวิเคราะห์	76
ภาพประกอบที่ 3.51 วิธีการเลือกแบบจำลองที่ใช้ในการวิเคราะห์	76
ภาพประกอบที่ 3.52 การวิเคราะห์ข้อมูลจากการวัดด้วย SE	77
ภาพประกอบที่ 3.53 การนำเอาข้อมูลความหนาจากการตรวจวิเคราะห์ออกจากโปรแกรม	77
ภาพประกอบที่ 4.1 องค์ประกอบของธาตุในฟิล์ม DLC และฟิล์ม Si-DLC ที่เงื่อนไขต่างกัน.....	80
ภาพประกอบที่ 4.2 การเปรียบเทียบความหนาของ (a) ฟิล์มซิลิกอน และ (b) ฟิล์มคาร์บอนที่วัดได้จริง ด้วย XRF กับความหนาของฟิล์มคาร์บอนและซิลิกอนที่เป็นค่ามาตรฐาน	81
ภาพประกอบที่ 4.3 ความหนาของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC ที่มีความเข้มข้นของซิลิกอน ต่างกันด้วยเทคนิค XRF	82
ภาพประกอบที่ 4.4 สเปกตรัมรามานของฟิล์ม DLC และ Si-DLC ที่ตกสะสมด้วยกำลังไฟฟ้าของเป้า ซิลิกอนต่างกัน ณ อุณหภูมิห้อง.....	84
ภาพประกอบที่ 4.5 กราฟแบบคู่ของ (a) อัตราส่วน I_D/I_G (b) ตำแหน่งของพีค G และ (c) ความกว้าง เต็มที่ครึ่งค่าสูงสุดของพีค G ของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และ Si-DLC ที่ถูกเคลือบบนแผ่นซิลิกอน โดยมีความหนาอยู่ในช่วง 17 - 20 นาโนเมตร.....	87
ภาพประกอบที่ 4.6 (a) อัตราส่วน I_D/I_G และ (b) ตำแหน่งของพีค G ที่ได้จากการวิเคราะห์สเปกตรัม รามานที่อุณหภูมิต่างๆ	89
ภาพประกอบที่ 4.7 สเปกตรัมรามานของฟิล์ม (a) ฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ (b) ฟิล์ม Si-DLC1 (c) ฟิล์ม Si- DLC2 และฟิล์ม Si-DLC3 ที่ผ่านการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ	91
ภาพประกอบที่ 4.8 อัตราส่วน I_D/I_G ของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC หลังกระบวนการอบ ในช่วง อุณหภูมิ RT (25°C) ถึง 500°C	93

ภาพประกอบที่ 4.9 การเปรียบเทียบผลต่างของอัตราส่วน I_D/I_G ระหว่างอัตราส่วน I_D/I_G ที่อุณหภูมิสูง เทียบกับอัตราส่วน I_D/I_G ที่อุณหภูมิต่ำของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC ที่มีความ เข้มข้นต่างกัน.....	95
ภาพประกอบที่ 4.10 (a) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างดัชนีหักเหและ (b) สัมประสิทธิ์การดูดกลืน แสงกับความยาวคลื่นของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC ภายใต้กำลังไฟฟ้าของเป้า ซีลิกอนที่แตกต่างกัน.....	97
ภาพประกอบที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเหที่วัดที่ความยาวคลื่น 550 nm และ อัตราส่วน I_D/I_G ของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และ Si-DLC.....	98



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปัจจุบันเทคโนโลยีการเคลือบฟิล์มบางได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีบทบาทสำคัญในการพัฒนาและปรับปรุงคุณสมบัติของวัสดุให้เหมาะสมต่อการใช้งานในอุตสาหกรรมต่างๆ โดยฟิล์มบางเป็นชั้นวัสดุที่มีความบางระดับนาโนเมตรถึงไมโครเมตร ซึ่งสามารถควบคุมโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีให้เหมาะสมกับความต้องการเฉพาะด้าน ส่งผลให้วัสดุที่เคลือบฟิล์มบางมีสมบัติเชิงกล (mechanical) และสมบัติเชิงเคมี (chemical) ที่ยอดเยี่ยม [1] ทำให้ฟิล์มบางถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมที่ต้องการวัสดุที่มีคุณสมบัติพื้นผิวที่เหนือกว่า เช่น อุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์อาหาร ซึ่งใช้ฟิล์มบางเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการป้องกันการซึมผ่านของแก๊สและความชื้น ยืดอายุการเก็บรักษาผลิตภัณฑ์ อุตสาหกรรมยานยนต์และอากาศยาน ซึ่งใช้ฟิล์มบางในการเคลือบชิ้นส่วนที่ต้องการความทนทานต่อแรงเสียดทานและสภาวะแวดล้อมที่รุนแรง อุตสาหกรรมไมโครอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งใช้ฟิล์มบางในกระบวนการผลิตเซมิคอนดักเตอร์และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็กที่ต้องการความแม่นยำสูง เทคโนโลยีฟิล์มบางจึงถือเป็นนวัตกรรมที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพและความทนทานของวัสดุในอุตสาหกรรมต่างๆ อย่างมีนัยสำคัญ ช่วยลดต้นทุนด้านการซ่อมบำรุงและยืดอายุการใช้งานของอุปกรณ์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

ฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร (diamond-like carbon, DLC film) หรือฟิล์ม DLC เป็นวัสดุคาร์บอนอสัณฐานที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากมีคุณสมบัติที่เกิดจากการผสมผสานกันของความเป็นเพชรและกราไฟต์ ซึ่งส่งผลให้ฟิล์ม DLC มีคุณสมบัติที่โดดเด่นหลายอย่าง เช่น สมบัติเชิงกลที่ช่วยเพิ่มความแข็งแรง สมบัติด้านไตรโบโลยีที่สามารถลดค่าสัมประสิทธิ์เสียดทานของพื้นผิววัสดุ นอกจากนี้ยังมีความเฉื่อยทางเคมีที่ดีเยี่ยมทำให้มีความทนทานต่อการกัดกร่อนสูง โครงสร้างของฟิล์ม DLC อยู่ในสถานะกึ่งเสถียร (metastable) ซึ่งเกิดจากการรวมกันของ พันธะคาร์บอนแบบ sp^2 และ sp^3 โดยที่พันธะคาร์บอนแบบ sp^3 มีลักษณะคล้ายเพชร ช่วยเพิ่มความแข็งแรงและทนทานต่อการสึกหรอ ในขณะที่พันธะคาร์บอนแบบ sp^2 คล้ายกราไฟต์ ซึ่งมีคุณสมบัติช่วยลดแรงเสียดทานและเพิ่มความลื่นไหลของพื้นผิว ฟิล์ม DLC สามารถจำแนกออกเป็นหลายประเภทขึ้นอยู่กับสัดส่วนของพันธะ sp^2 ต่อ sp^3 ปริมาณไฮโดรเจนและองค์ประกอบของธาตุที่ถูกเจือเข้าไปในโครงสร้าง เป็นผลให้ฟิล์ม DLC มีคุณสมบัติที่ยอดเยี่ยม [2-4] โดยเฉพาะอย่างยิ่งฟิล์มเตตระฮีดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอน (tetrahedral amorphous carbon: ta-C) เป็นหนึ่งในฟิล์ม DLC ที่มีคุณสมบัติโดดเด่น โดยเฉพาะความแข็งแรงสูง ความหนาแน่นของฟิล์มสูง ความต้านทานต่อการกัดกร่อน และสัมประสิทธิ์แรงเสียด

ทานต่ำ ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้ขึ้นอยู่กับ พลังงานของไอออนคาร์บอนที่ใช้ในระหว่างกระบวนการตกสะสมเป็นฟิล์มบางเมื่อพลังงานไอออนเพิ่มขึ้นจะส่งผลต่อฟิล์ม ta-C ที่เกิดขึ้นจะมีสัดส่วนของพันธะคาร์บอนแบบ sp^3 สูงขึ้นทำให้มีลักษณะคล้ายเพชรมากขึ้น และมีความแข็งแรงทนทานเป็นพิเศษด้วย คุณสมบัติเหล่านี้ ฟิล์ม ta-C ได้รับความสนใจอย่างมากในการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมที่ต้องการวัสดุเคลือบแข็งที่บางเรียบและทนทาน โดยเฉพาะในอุตสาหกรรมฮาร์ดดิสก์ ซึ่งได้นำฟิล์มชนิดนี้มาใช้เป็นชั้นเคลือบแข็งป้องกันการกัดกร่อน เนื่องจากสามารถทำให้มีความหนาของฟิล์มบางระดับอังสตรอม (Å) ได้โดยที่ยังคงแสดงคุณสมบัติที่ดีเยี่ยม ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญสำหรับอุปกรณ์จัดเก็บข้อมูลที่ต้องการการปกป้องพื้นผิวระดับนาโนเมตร การที่ฟิล์ม ta-C สามารถคงความแข็งและทนทานได้แม้ที่ความหนาต่ำ ทำให้เป็นวัสดุที่มีศักยภาพสูงสำหรับการประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีขั้นสูงที่ต้องการความแม่นยำและความทนทานในระดับสูงสุด [5-7]

ปัจจุบันกระบวนการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC สามารถดำเนินการได้โดยใช้เทคนิคที่หลากหลายขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของฟิล์มที่ต้องการและลักษณะของการใช้งาน โดยเทคนิคที่ได้รับความนิยม ได้แก่ เทคนิคแมกนีตรอนสปัตเตอริง (magnetron sputtering) ซึ่งใช้พลาสมาในการพ่นอะตอมของวัสดุตั้งต้นออกมาเกาะบนพื้นผิว เทคนิคการเคลือบด้วยไอเคมีโดยอาศัยพลาสมา (plasma enhanced chemical vapor deposition: PECVD) ที่ใช้ปฏิกิริยาทางเคมีช่วยตกสะสมชั้นฟิล์มบาง [8] เทคโนโลยีแหล่งกำเนิดไอออนเชิงเส้น (linear ion source technology) ซึ่งสามารถผลิตไอออนได้ในปริมาณมากและมีความสม่ำเสมอสูง [9] และเทคนิคพัลส์ฟิลเตอร์คาโทดิกอาร์กในสุญญากาศ (pulse filtered cathodic vacuum arc: PFCA) เป็นหนึ่งในวิธีที่ให้คุณภาพของฟิล์ม ta-C ที่ดีกว่าเทคนิคอื่นๆ เนื่องจากพลาสมาที่เกิดขึ้นจากกระบวนการนี้เกือบทั้งหมดอยู่ในสถานะไอออนที่มีพลังงานสูงและมีความหลากหลายทางประจุ (charge state) ทำให้สามารถตกสะสมฟิล์มได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น จุดเด่นสำคัญของเทคนิค PFCA คือการที่สามารถผลิตฟิล์ม ta-C ที่มีความหนาแน่นสูง มีสัดส่วนของพันธะคาร์บอนแบบ sp^3 สูง [10], [11]

แม้ว่าฟิล์ม DLC จะมีคุณสมบัติที่โดดเด่นและถูกนำไปใช้ในหลากหลายอุตสาหกรรมแต่ยังคงมีข้อจำกัดที่สำคัญซึ่งอาจส่งผลต่อประสิทธิภาพในการใช้งาน ข้อจำกัดแรก คือ ความเค้นตกค้างสูง (high residual stress) ซึ่งอาจทำให้ฟิล์มเกิดการหลุดลอกหรือแยกตัวออกจากพื้นผิวของวัสดุที่เคลือบ การแก้ไขปัญหานี้สามารถทำได้โดยการเคลือบชั้นรองพื้น (interlayer coating) เพื่อช่วยเพิ่มการยึดเกาะของฟิล์ม DLC กับพื้นผิวชิ้นงานหรือใช้การเคลือบฟิล์มแบบหลายชั้น (multilayer coating) ซึ่งช่วยกระจายและลดความเค้นภายในชั้นฟิล์ม [12-14] อีกหนึ่งข้อจำกัดที่สำคัญคือ การเสื่อมสภาพของฟิล์ม DLC ที่อุณหภูมิสูงเกิน 300°C ซึ่งส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทำให้สูญเสียความสามารถในการป้องกันการกัดกร่อนและทำให้ฟิล์มสูญเสียความแข็งแรงไป เนื่องจากโครงสร้างของ

ฟิล์ม DLC จะเกิดการเปลี่ยนแปลงจากพันธะคาร์บอนแบบ sp^3 (ที่มีลักษณะเหมือนเพชร) ไปเป็นพันธะ คาร์บอนแบบ sp^2 (ที่มีลักษณะเหมือนกราไฟต์) กระบวนการนี้เรียกว่า การกลายเป็นกราไฟต์ (graphitization) ซึ่งส่งผลให้ฟิล์มสูญเสียคุณสมบัติเด่นในด้านความแข็งและความทนทานต่อการสึกหรอ [15], [16] เนื่องจากข้อจำกัดเหล่านี้ นักวิจัยหลายกลุ่มได้พยายามพัฒนาแนวทางในการแก้ไข ปัญหา เช่น การพัฒนาเทคนิคการเคลือบฟิล์มแบบหลายชั้นร่วมกับวัสดุที่มีความเสถียรทางความร้อน การเจือธาตุอื่นเข้าไปในฟิล์ม DLC เช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน ฟลูออรีน โลหะทรานซิชัน และซิลิกอน เพื่อแก้ไขข้อจำกัดในการใช้งานของฟิล์ม DLC ในอุณหภูมิสูง [17], [18] โดยเฉพาะการเจือซิลิกอน ซึ่งเป็นหนึ่งในสารเจือที่มีศักยภาพในการเพิ่มคุณสมบัติที่สำคัญให้กับฟิล์ม DLC ฟิล์ม DLC ที่มีการเจือซิลิกอนได้แสดงให้เห็นถึงการปรับปรุงสมบัติไตรโบโลยี (tribological property) เช่น ค่าสัมประสิทธิ์แรงเสียดทานต่ำและลดความเค้นตกค้าง ซึ่งช่วยเพิ่มการยึดเกาะของฟิล์มกับวัสดุรองรับได้ดีขึ้น นอกจากนี้ยังช่วยเสริมสมบัติเชิงกลทำให้ฟิล์มมีความทนทานต่อการสึกหรอได้ดีขึ้นในสภาวะที่ต้องเผชิญกับอุณหภูมิสูง โดยเฉพาะในกรณีที่อุณหภูมิสูงเกิน 300°C ซึ่งจะช่วยให้ฟิล์ม DLC ยังคงประสิทธิภาพได้ในระยะยาวโดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นกราไฟต์ที่ทำให้สูญเสียคุณสมบัติความแข็งและความทนทานต่อการกัดกร่อน [19], [20] การเจือซิลิกอนจึงเป็นหนึ่งในวิธีที่มีประสิทธิภาพในการพัฒนาฟิล์ม DLC โดยเฉพาะในด้านการปรับปรุงคุณสมบัติความเสถียรทางความร้อน (thermal stability) ของฟิล์มและยังช่วยเสริมความสามารถในการป้องกันการกัดกร่อนของฟิล์ม DLC ได้ดีขึ้น นักวิจัยหลายรายได้ทำการศึกษาผลกระทบจากการเจือซิลิกอน เช่น จากงานวิจัยของ Junho Choi และคณะ [21] ได้ศึกษาความเสถียรทางความร้อนและสมบัติทางไตรโบโลยีของฟิล์ม Si-DLC ที่เคลือบด้วยเทคนิค PBII&D โดยเจือ Si ในฟิล์มความเข้มข้นตั้งแต่ 0 ถึง 29 at.% และอบที่ 500°C ในอากาศ พบว่าฟิล์มที่มี Si 21 at.% มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและสมบัติเชิงกลน้อยที่สุดหลังการอบ และแสดงการสึกหรอน้อยพร้อมค่าแรงเสียดทานต่ำ ในขณะที่ฟิล์ม Si 29 at.% มีแรงเสียดทานสูงจากการเกิดรอยแตกบนพื้นผิวเนื่องจากลักษณะคล้าย SiC มากเกินไป ส่วนฟิล์ม Si 11 at.% มีค่าแรงเสียดทานต่ำสุดแต่มีการสึกหรอสูงเนื่องจากฟิล์มมีการแกรไฟต์ การเกิดชั้นซิลิกอนออกไซด์ที่หนาบนฟิล์ม Si-DLC อาจเป็นผลดีต่อการลดแรงเสียดทานและการสึกหรอ อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณซิลิกอนเพิ่มขึ้นเกินจุดที่เหมาะสมคุณสมบัติทางกลของฟิล์ม DLC เช่น ความแข็งและความยืดหยุ่น อาจได้รับผลกระทบในทางลบ ซิลิกอนในปริมาณที่มากเกินไปสามารถเปลี่ยนแปลงสัดส่วนการยึดเหนี่ยวแบบ sp^3 ภายในฟิล์ม ซึ่งนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของค่าสัมประสิทธิ์แรงเสียดทาน ค่าความแข็งและโมดูลัสยืดหยุ่นของฟิล์ม DLC จะลดลง

โดยทั่วไปฟิล์ม DLC ที่มีการเจือซิลิกอน (Si-DLC) มักจะมีความหนาตั้งแต่หลายร้อยนาโนเมตร ไปจนถึงระดับไมโครเมตรขึ้นอยู่กับเงื่อนไขของกระบวนการเคลือบและการใช้งานที่ต้องการ โดยฟิล์ม

ชนิดนี้นิยมใช้ในงานด้านโทรโบลีย์ ซึ่งเกี่ยวข้องกับแรงเสียดทาน การหล่อลื่น และการสึกหรอของวัสดุ โดยเฉพาะในอุปกรณ์ที่ต้องการลดแรงเสียดทานและเพิ่มความทนทาน เช่น ตลับลูกปืน อุปกรณ์เครื่องกล และชิ้นส่วนของเครื่องยนต์ที่ทำงานในสภาวะอุณหภูมิสูง นอกจากนี้ฟิล์ม Si-DLC ที่มีความหนาบางมาก (ระดับนาโนเมตรถึงไมโครเมตรต้นๆ) ยังได้รับความสนใจในอุตสาหกรรม ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (microelectronics) ซึ่งต้องการวัสดุที่มีความแข็งแรงสูง ทนต่อการสึกหรอและมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีในอุปกรณ์ขนาดเล็ก ฟิล์ม Si-DLC ถูกใช้เป็นชั้นป้องกันการสึกหรอบนโครงสร้างจุลภาคที่มีการเคลื่อนไหว เช่น หัวอ่าน/เขียนข้อมูลในฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์ ซึ่งต้องทำงานภายใต้แรงเสียดทานสูงและอาจเผชิญกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นระหว่างการทำงาน ข้อจำกัดที่สำคัญของฟิล์มเคลือบในฮาร์ดดิสก์คือ ความหนาที่ต้องบางมากเนื่องจากระยะห่างระหว่างหัวอ่านหัวเขียน (read/write head) และแผ่นดิสก์มีค่าเพียงไม่กี่นาโนเมตร ฟิล์ม Si-DLC สำหรับฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์มักมีความหนาเพียง 1-3 นาโนเมตร เพื่อให้สามารถปกป้องแผ่นดิสก์จากการสึกหรอ โดยไม่ส่งผลกระทบต่อการทำงานของอุปกรณ์ การพัฒนาฟิล์ม DLC ให้มีความเสถียรทางความร้อนมากขึ้นและสามารถรักษาสมบัติเชิงกลได้แม้ที่ความหนาบางมาก จึงเป็นปัจจัยสำคัญในการพัฒนาเทคโนโลยีฮาร์ดดิสก์รุ่นใหม่ [22-24]

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นไปที่การพัฒนาฟิล์มบางเตตระไฮดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอนด้วยเทคนิคพัลส์ฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์กในสภาวะสุญญากาศที่เจือซิลิกอนด้วยเทคนิคแมกนีตรอนสปัตเตอริง ที่มีความหนาไม่กี่นาโนเมตร เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการใช้งานของฟิล์มในสภาวะอุณหภูมิสูง รวมถึงศึกษาผลของปริมาณซิลิกอนต่อโครงสร้างของฟิล์มเตตระไฮดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอน

1.2 จุดมุ่งหมายของการวิจัย

เพื่อเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มเตตระไฮดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอนให้มีความทนทานและคงทนต่อสภาวะอุณหภูมิสูงด้วยการเจือซิลิกอนผ่านเทคนิคการตกสะสมแบบไอเชิงกายภาพ

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ในการศึกษานี้มีความสนใจศึกษาผลกระทบของการเจือซิลิกอนเข้าไปในฟิล์มเตตระไฮดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอนด้วยการตกสะสมด้วยไอเชิงกายภาพเพื่อเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์ม

1. สังเคราะห์ฟิล์มเตตระไฮดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอนด้วยวิธีการเคลือบแบบพัลส์ฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์กในสุญญากาศ
2. ทำการเจือซิลิกอนโดยใช้เทคนิคแมกนีตรอนสปัตเตอริง เพื่อศึกษาผลกระทบของการเจือซิลิกอนต่อคุณสมบัติทางความร้อนและโครงสร้างของฟิล์ม

3. ศึกษาลักษณะโครงสร้าง องค์ประกอบของฟิล์มที่ได้ โดยใช้เทคนิค Raman spectroscopy spectroscopic ellipsometry และ x-ray fluorescence spectroscopy

4. ศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของฟิล์มเตรสอีตรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอนที่เจือด้วยซิลิกอนเมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1. งานวิจัยนี้จะช่วยให้เราเข้าใจถึงผลกระทบของการเจือซิลิกอนต่อโครงสร้างและสมบัติทางความร้อนของฟิล์มเตรสอีตรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอน ซึ่งเป็นข้อมูลพื้นฐานสำคัญสำหรับการพัฒนาวัสดุที่มีประสิทธิภาพในสถานะที่มีอุณหภูมิสูง

2. ผลการศึกษจะช่วยปรับปรุงกระบวนการผลิตและออกแบบฟิล์มที่มีความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ ซึ่งเป็นประโยชน์โดยตรงในการประยุกต์ใช้งานในสถานะที่ต้องการวัสดุที่มีความคงทน

3. ฟิล์มที่พัฒนาขึ้นอาจถูกนำไปใช้ในงานที่ต้องการความทนทานต่ออุณหภูมิสูง

1.5 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

ตารางที่ 1.1 เครื่องที่ใช้ในงานวิจัย

รายการ	หมายเหตุ
Raman spectroscopy	ใช้สำหรับวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์ม (สัดส่วนของพันธะคาร์บอนแบบ sp^2 และ sp^3)
X-ray fluorescence spectroscopy	ตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีในฟิล์ม
Spectroscopic ellipsometry	ใช้สำหรับการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางแสงของฟิล์ม
Industrial ovens temperature chamber	ใช้เป็นห้องทดลองจำลองสภาวะอุณหภูมิสูงทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์ม

บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องและปริทัศน์เอกสารข้อมูล

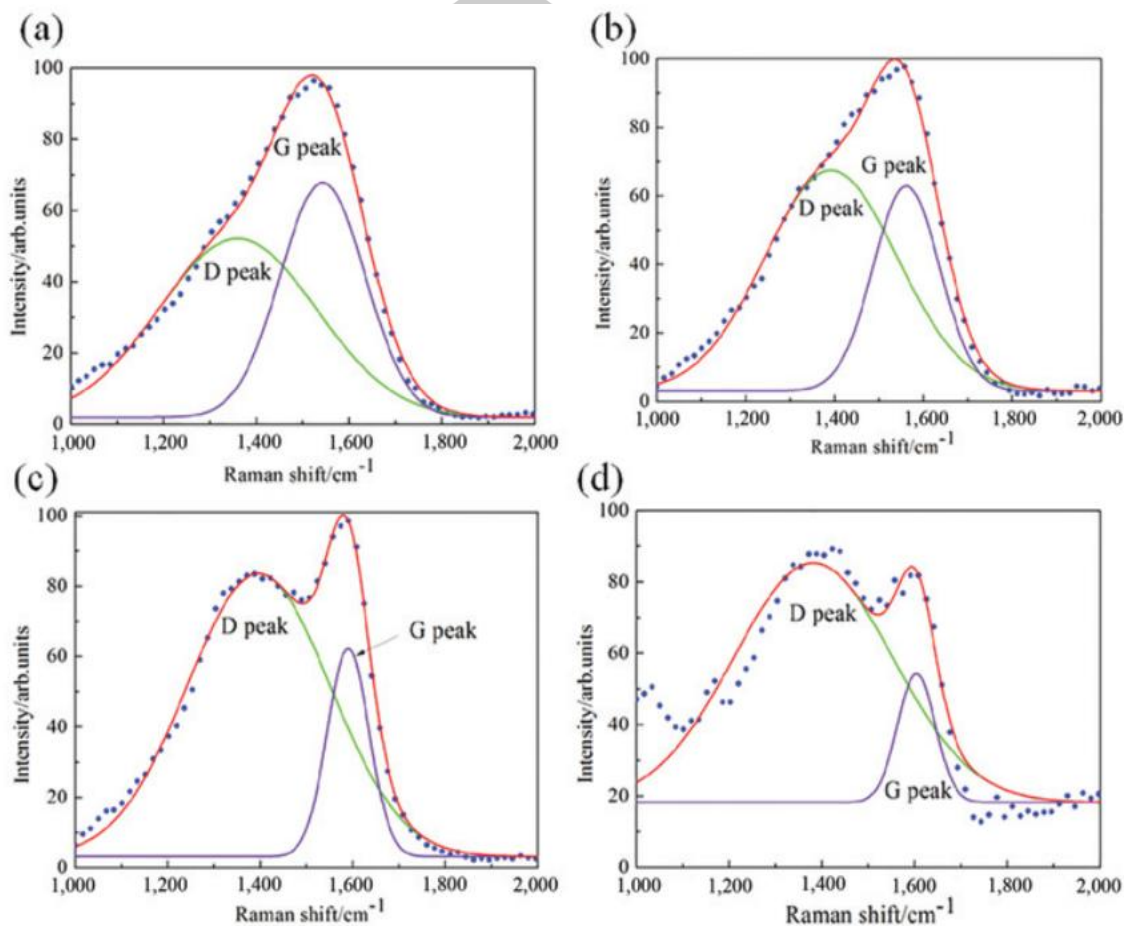
งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเตรียมฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรด้วยวิธีพัลส์ฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์กในสุญญากาศ ด้วยวิธีการเจือซิลิกอนเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของฟิล์มสำหรับใช้งานในสภาวะอุณหภูมิสูงเป็นเวลานาน บทนี้จะนำเสนอการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับการปรับปรุงคุณสมบัติทางความร้อนของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร ฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร การเสื่อมสภาพของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรที่อุณหภูมิสูง ฟิล์มเตตระฮีดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอนและเทคนิคการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีอาร์กพลาสมาในสุญญากาศ โดยแต่ละหัวข้อแสดงรายละเอียดดังนี้

2.1 ทบทวนวรรณกรรมและเอกสารที่เกี่ยวข้อง

ในช่วงไม่กี่ปีที่ผ่านมามีความพยายามในการพัฒนาข้อจำกัดการใช้งานฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรเพื่อประยุกต์ใช้งานในสภาพแวดล้อมที่มีอุณหภูมิสูงเพื่อรองรับการประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรม เช่น ตลับลูกปืนของเครื่องยนต์อากาศยาน อุปกรณ์ตัดความเร็วสูง ชิ้นส่วนยานยนต์ และอุปกรณ์บันทึกข้อมูลแม่เหล็ก เป็นต้น ความร้อนส่งผลให้โครงสร้างของฟิล์มเปลี่ยนแปลงจนสูญเสียคุณสมบัติทางกลและไตรโบโลยีที่อุณหภูมิสูง ดังนั้น งานวิจัยส่วนใหญ่จึงมุ่งเน้นไปที่การพัฒนาเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร เพื่อให้สามารถใช้งานในสภาพแวดล้อมที่มีอุณหภูมิสูงได้โดยยังคงรักษาคุณสมบัติที่ยอดเยี่ยมไว้ หัวข้อนี้จะกล่าวถึงงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่มุ่งศึกษาและพัฒนาเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร [25], [26]

จากการศึกษา Zeng [27] ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมของฟิล์ม DLC ที่มีความไวต่อออกซิเจนและโมเลกุลของน้ำ ซึ่งสามารถถูกออกซิไดซ์ได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกระบวนการออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง ซึ่งส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของฟิล์ม DLC โดย Zeng พบว่า เมื่อทำการวิเคราะห์ฟิล์ม DLC ด้วยการปรับเส้นโค้งของสัญญาณสเปกตรัมรามาน (Raman spectrum fitting) จะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงลักษณะของสัญญาณรามานเมื่ออุณหภูมิอบเพิ่มขึ้น โดยเริ่มตั้งแต่ยังไม่ผ่านการอบไปจนถึงที่อุณหภูมิ 600 °C ซึ่งสามารถสังเกตได้จากภาพประกอบที่ 2.1 เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น พบว่าพีค D และ G มีการเลื่อนขึ้นของเลขสเปกตรัมรามาน พร้อมกับอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของพีค D และ G (I_D/I_G) ที่เพิ่มขึ้นจาก 0.76 เป็น 1.86 ซึ่งเป็นค่าที่เปลี่ยนแปลงจากอุณหภูมิห้องไปจนถึง 600 °C การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวบ่งชี้ว่าปริมาณคลัสเตอร์ของพันธะคาร์บอน sp^2 เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการอบที่สูงขึ้นสะท้อนให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของฟิล์ม DLC ไปสู่โครงสร้างของกราฟาइट โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 400 °C พบว่าพันธะคาร์บอน sp^3 เริ่มเปลี่ยนเป็น sp^2 อย่างชัดเจน

ซึ่งเป็นสัญญาณของการกลายเป็นกราไฟต์อันเป็นผลมาจากอิทธิพลของอุณหภูมิสูงที่มีต่อเสถียรภาพทางโครงสร้างของฟิล์ม DLC



ภาพประกอบที่ 2.1 รามานสเปกตรัมของฟิล์ม DLC ที่ถูกอบภายใต้อุณหภูมิที่แตกต่างกัน (a) ยังไม่อบ (b) 200 °C (c) 400 °C และ (d) 600 °C [28]

นอกจากนี้การศึกษาของ Zeng ยังได้แสดงให้เห็นถึงกลไกของการเกิดออกซิเดชันและกระบวนการเปลี่ยนแปลงของฟิล์ม DLC ไปเป็นกราไฟต์ที่อุณหภูมิสูง โดยสามารถอธิบายได้เป็น 3 ขั้นตอนหลัก ตามภาพประกอบที่ 2.2 เป็นแบบจำลองโครงสร้างของกราไฟต์และกระบวนการออกซิเดชันที่เกิดขึ้นในฟิล์ม DLC เมื่อได้รับความร้อนสูง โดยสามารถอธิบายลำดับการเปลี่ยนแปลงได้ดังนี้

(a) โครงสร้างกราไฟต์เริ่มต้น ชั้นของอะตอมคาร์บอน (สีเทา) ถูกจัดเรียงกันในโครงสร้างกราไฟต์ที่มีไฮโดรเจน (สีขาว) เกาะอยู่ตามขอบของชั้น

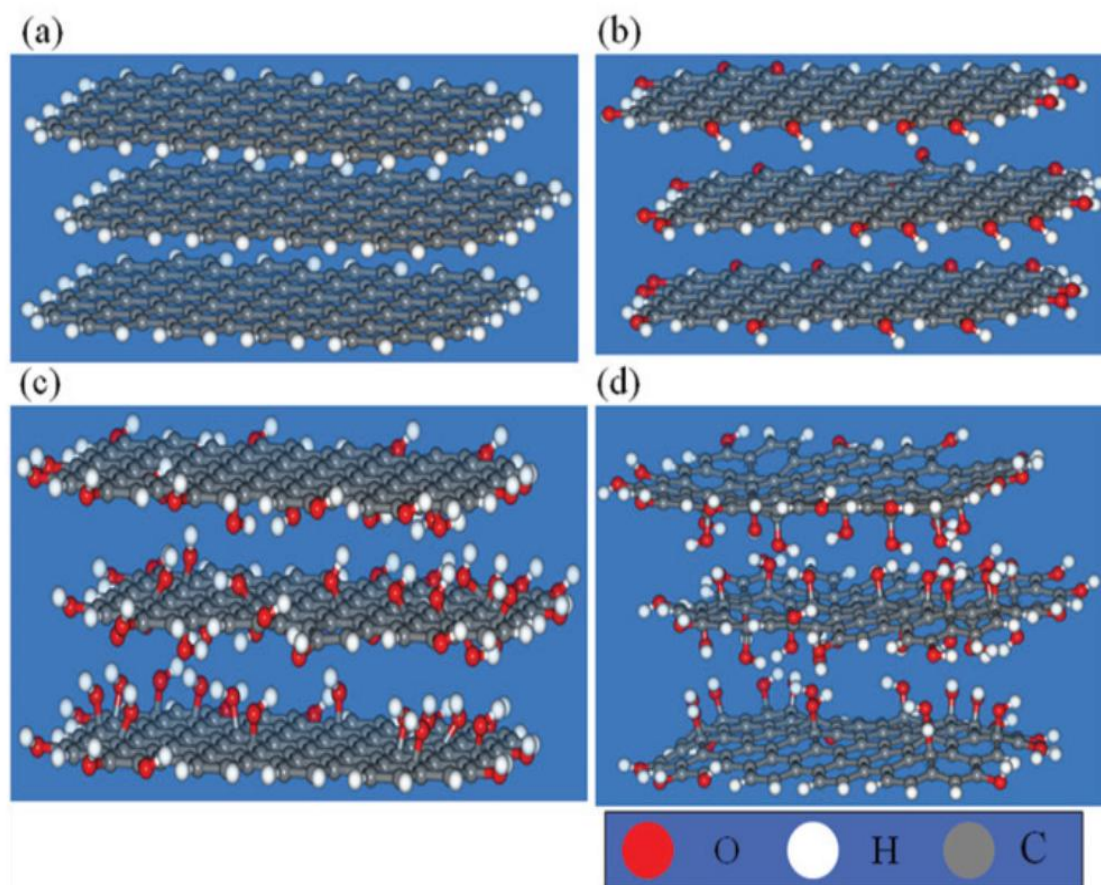
(b) กระบวนการ dehydrogenation การกำจัดอะตอมไฮโดรเจนออกจากพื้นผิวของกราไฟต์ เริ่มเกิดการทำปฏิกิริยากับออกซิเจน (สีแดง)

(c) การเกิดออกซิเดชันของพื้นผิวกราฟไฟต์ หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และออกซิเจนเริ่มจับกับอะตอมคาร์บอนในโครงสร้าง ทำให้เกิดกราฟไฟต์ออกไซด์

(d) การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของกราฟไฟต์ เมื่อมีออกซิเจนและหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมากขึ้นจากอากาศภายใต้อุณหภูมิสูงและแรงเสียดทาน ช่องว่างระหว่างชั้นกราฟไฟต์จะเพิ่มขึ้นแรงยึดเหนี่ยวระหว่างชั้นลดลงและชั้นกราฟไฟต์เริ่มแยกออกจากกัน ซึ่งนำไปสู่การเสื่อมสภาพของฟิล์ม DLC กระบวนการนี้แสดงให้เห็นว่าออกซิเดชันและไตรโบเคมีมีบทบาทสำคัญในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ DLC ไปเป็นกราฟไฟต์ออกไซด์ ซึ่งส่งผลต่อสมบัติและอายุการใช้งานของฟิล์ม DLC โดยเฉพาะในสถานะที่มีอุณหภูมิสูงและแรงเสียดทานสูง

โดยกลไกการเกิดออกซิเดชันและกระบวนการกลายเป็นกราฟไฟต์ที่อุณหภูมิสูงได้ดังนี้ คือ (1) dehydrogenation เป็นปฏิกิริยาทางเคมีที่เกี่ยวข้องกับการกำจัดไฮโดรเจนโดยปกติจะมาจากโมเลกุลอินทรีย์ (2) graphitization เป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงจากพันธะคาร์บอน sp^3 ไปเป็น sp^2 เมื่อฟิล์ม DLC ถูกอบด้วยความร้อน (3) การก่อตัวของชั้นกราฟไฟต์ออกไซด์บนพื้นผิวด้านบนของฟิล์ม DLC ที่ผ่านการอบ ซึ่งพื้นผิวด้านบนของฟิล์ม DLC จะถูกกำจัดออกโดยกลุ่มไฮดรอกซิล (hydroxyl group) ในอากาศภายใต้อุณหภูมิการอบสูงและความร้อนอันเนื่องมาจากแรงเสียดทาน การแยกออกออกซิเดทีฟของพันธะ C-C กับสารประกอบคาร์บอนิลจะเป็นตัวดำเนินการให้เกิดการสังเคราะห์สารอินทรีย์ เป็นขั้นตอนเริ่มต้นของการเกิดออกซิเดชัน อะตอมของคาร์บอนที่บริเวณขอบและข้อบกพร่องของกราฟไฟต์จะถูกออกซิไดซ์เป็นกราฟไฟต์ออกไซด์ได้ง่ายที่อุณหภูมิสูง โดยออกซิเจนกับหมู่ไฮดรอกซิลจะทำปฏิกิริยาทางเคมีกับพันธะ π ในกราฟไฟต์ เกิดเป็นพันธะ C-O ที่ขอบของชั้นกราฟไฟต์ เนื่องจากพันธะ C-O และกลุ่มไฮดรอกซิลที่ขอบของชั้นกราฟไฟต์จะทำให้มีการเพิ่มขึ้นของช่องว่างระหว่างชั้นกราฟไฟต์ ซึ่งจะช่วยให้เกิดการออกซิเดชันและการแทรกตัวของกลุ่มไฮดรอกซิลระหว่างชั้นของกราฟไฟต์ เนื่องจากปฏิกิริยาไตรโบเคมี กลุ่มไฮดรอกซิลจะค่อยๆ เคลื่อนที่ไปยังกึ่งกลางของชั้นกราฟไฟต์ ซึ่งจะทำให้ชั้นกราฟไฟต์ค่อยๆ แยกออกจากกันและลดแรงวันเดอร์วาลส์ระหว่างชั้นกราฟไฟต์ นำไปสู่การเสื่อมสภาพของฟิล์ม DLC ในที่สุด

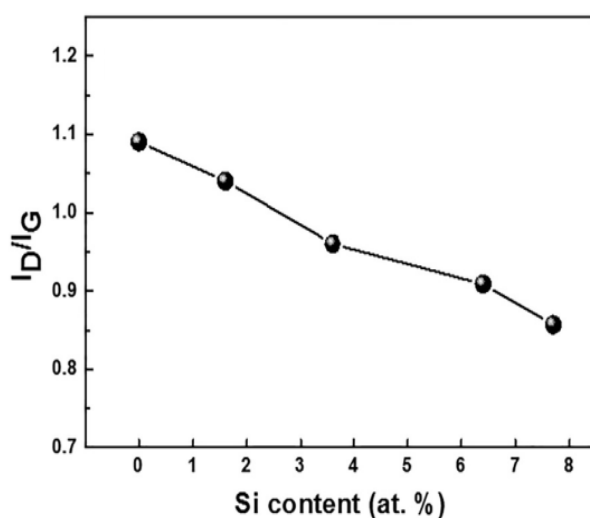
พูน ปณ จิต ชีเว



ภาพประกอบที่ 2.2 แผนผังแสดงการเกิดออกซิเดชันของกราไฟต์ (โครงสร้างพันธะคาร์บอน sp^2) ในฟิล์ม DLC ที่ผ่านการอบด้วยความร้อน (a) โครงสร้างก่อนการอบ (b) เริ่มเกิดการสร้างการออกซิเดชัน ซึ่งเกิดการสร้างพันธะกับอะตอมออกซิเจนภายในโครงสร้าง (c) การเพิ่มขึ้นของการเกิดออกซิเดชันของชั้นกราไฟต์ และ (d) การลดลงของโครงสร้างกราไฟต์เนื่องจากการออกซิเดชัน [27]

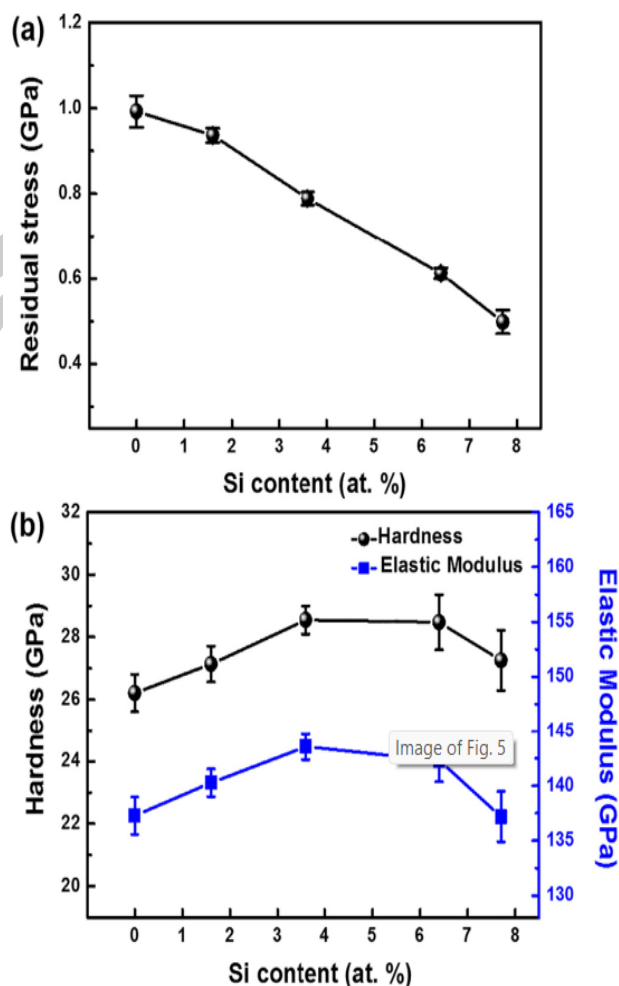
สำหรับแนวทางในการปรับปรุงความเสถียรทางความร้อนของฟิล์ม DLC สามารถทำได้โดยการใช้วิธีการเคลือบชั้นรองพื้น (interlayer coating) การเคลือบฟิล์มแบบหลายชั้น (multilayer films coating) ทั้งนี้การแก้ไขจำกัดนี้แนะนำให้ใช้วิธีการเจือสารหรือธาตุ (doping elements) เข้าไปในโครงสร้างของฟิล์ม DLC ซึ่งได้รับการยืนยันจากหลายงานวิจัย [16], [29] เนื่องจากจะช่วยปรับปรุงโครงสร้างของฟิล์ม DLC ที่เป็นปัจจัยหลักสำหรับการแสดงคุณสมบัติต่างๆของฟิล์มที่นอกเหนือจากสมบัติทางด้านความเสถียรทางความร้อนได้อีกด้วย [30] และหนึ่งในบรรดาสารเจือที่นิยมนำมาเจือเพื่อปรับปรุงความเสถียรทางความร้อนคือ ธาตุซิลิกอน ซึ่งเป็นธาตุที่ทำให้โครงสร้างคาร์บอน sp^3 มีความเสถียรมากขึ้น มีค่าสัมประสิทธิ์เสียดทานต่ำมาก และแสดงผลลัพธ์ที่ยอดเยี่ยมจากการใช้งานจำนวนมาก เนื่องจากความเค้นภายในที่ลดลงและมีการยึดเกาะที่ดีขึ้น [31], [32], [33] จากงานวิจัยของ Zhang และคณะ [34] ได้ศึกษาการเพิ่มความเสถียรทางความร้อนของฟิล์ม DLC ที่เจือด้วย

ซิลิกอน ด้วยระบบไฮบริดสเปตเตอร์ริง แบบ HiPIMS และ RF แมกนีตรอนสเปตเตอร์ริงโดยการปรับเปลี่ยนปริมาณของซิลิกอนที่ควบคุมด้วยกำลังของเป่าซิลิกอน เพื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาค คุณสมบัติทางกล ความเสถียรทางความร้อน และคุณสมบัติไดรฟ์โพลีที่อุณหภูมิสูงของฟิล์ม Si-DLC จากการศึกษาจะเห็นได้ว่า อัตราส่วน I_D/I_G ลดลงอย่างมากจาก 1.09 เป็น 0.86 เมื่อปริมาณของซิลิกอนถูกเจือเข้าไปในฟิล์ม DLC เพิ่มขึ้น ซึ่งบ่งบอกถึงการเพิ่มจำนวนคลัสเตอร์ของพันธะคาร์บอน sp^3 ภายในโครงสร้างของฟิล์ม ดังแสดงในภาพประกอบที่ 2.3



ภาพประกอบที่ 2.3 อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของพีค D และ G จากการปรับเส้นโค้งของสเปกตรัมรามานตามฟังก์ชันของปริมาณซิลิกอนตั้งแต่ 0 at% ถึง 7.7 at.% [34]

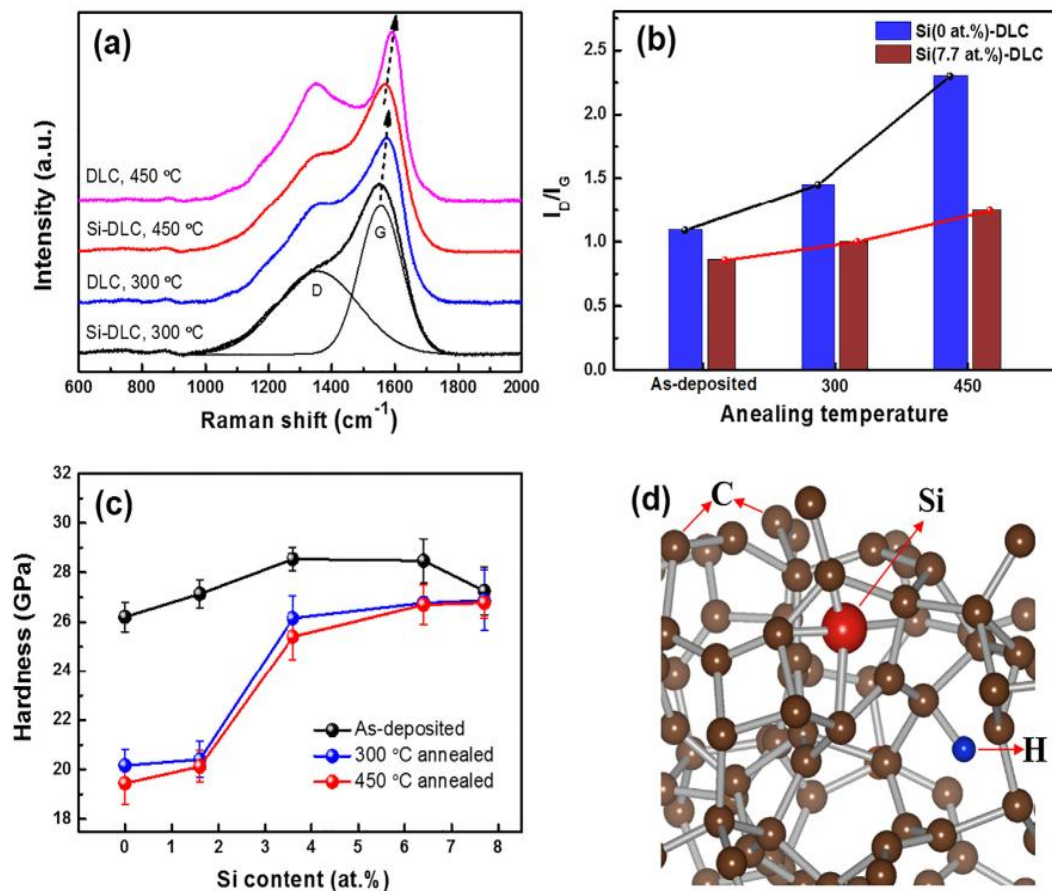
จากภาพประกอบที่ 2.4 (a) แสดงความเค้นตกค้างของฟิล์ม Si-DLC ตามฟังก์ชันของปริมาณซิลิกอน เนื่องด้วยการเพิ่มขึ้นของปริมาณซิลิกอนภายในโครงสร้างของฟิล์ม DLC สามารถช่วยลดความเค้นตกค้างภายในโครงสร้างของฟิล์มลงจาก 0.99 GPa ที่ 0 at.% เป็น 0.50 GPa ที่ 7.7 at.% สิ่งนี้สามารถอธิบายได้จากการที่โครงข่ายคาร์บอนมีความอ่อนแอเล็กน้อยเนื่องจากการแทนที่ด้วยอะตอมของซิลิกอนและการรวมตัวของอะตอมซิลิกอนภายในโครงสร้างจะช่วยลดความผิดปกติ (disorder) ภายในโครงสร้างหลัก (matrix) ของฟิล์มคาร์บอนอสัณฐานได้อย่างมีประสิทธิภาพ ส่งผลให้ความเค้นตกค้างลดลง



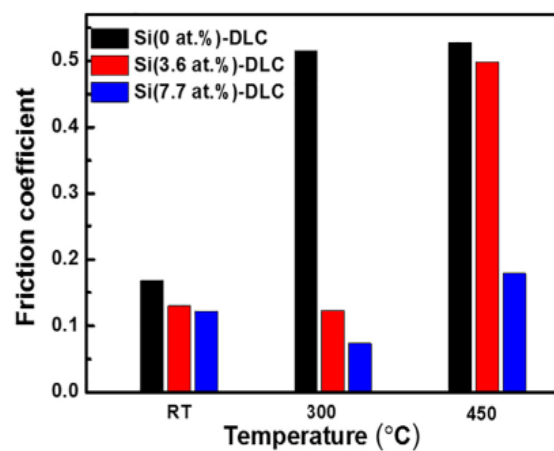
ภาพประกอบที่ 2.4 (a) ความเค้นตกค้าง และ (b) ความแข็งและค่าโมดูลัสยืดหยุ่นของฟิล์ม Si-DLC ตามฟังก์ชันของปริมาณซิลิกอนตั้งแต่ 0 at% ถึง 7.7 at.% [34]

และค่าโมดูลัสยืดหยุ่น (E) และความแข็ง (H) ของฟิล์ม Si-DLC ในภาพประกอบที่ 2.4 (b) แสดงพัฒนาการของค่า H และ E ของฟิล์ม Si-DLC โดยเป็นฟังก์ชันของปริมาณซิลิกอน ซึ่งการเพิ่มขึ้นของปริมาณซิลิกอน พบว่า ค่า H จะเพิ่มขึ้นในตอนต้นและได้ค่าความแข็งของฟิล์ม Si-DLC สูงสุด 28.6 ± 0.5 GPa ที่ 3.6 at.% หลังจากนั้นค่า H จะลดลงเล็กน้อยเป็น 27.3 ± 0.9 GPa ที่ 7.7 at.% สอดคล้องกับค่า E ที่มีค่าโมดูลัสยืดหยุ่นสูงสุด 143.6 ± 1.2 GPa ที่ปริมาณซิลิกอน 3.6 at.% อัตราส่วน sp^2/sp^3 และความเค้นตกค้างมีอิทธิพลอย่างมากต่อความแข็งของฟิล์ม DLC ซึ่งในรายงานนี้ อัตราส่วน sp^2/sp^3 ในฟิล์ม Si-DLC นั้นลดลงโดยการเจือซิลิกอนส่งผลให้ความแข็งของฟิล์มเพิ่มขึ้นเมื่อเจือซิลิกอนในปริมาณเล็กน้อยลงในฟิล์ม ในทางตรงกันข้ามการเพิ่มขึ้นของปริมาณซิลิกอนส่งผลให้ความเค้นตกค้างภายในลดลงอย่างมาก ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการลดลงของความแข็งของฟิล์ม Si-DLC

เมื่อนำฟิล์มที่เตรียมได้จากการทดลองไปทดสอบคุณสมบัติไทรโบโลยีที่อุณหภูมิสูงด้วยการอบด้วยความร้อนโดยทำการเปรียบเทียบฟิล์ม DLC บริสุทธิ์กับฟิล์ม Si-DLC จากภาพประกอบที่ 2.5 (a) แสดงผลของการวิเคราะห์ด้วยรามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC หลังการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 300 °C และ 450 °C ตามลำดับ พบว่าจะสามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณสเปกตรัมรามานของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC มีการเลื่อนขึ้นของตำแหน่งพีก D และ G โดยจะเห็นการเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดที่กราฟเส้นสีชมพูของพีก D และ G ของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ ซึ่งสื่อไปถึงการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของฟิล์มที่เกิดขึ้นเมื่อทำการปรับเส้นโค้งด้วยฟังก์ชันเกาส์เซียน (Gaussian function) สัดส่วนพื้นที่ใต้พีก D และพีก G (I_D/I_G) แสดงดังภาพประกอบที่ 2.5 (b) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นอัตราส่วน I_D/I_G ของทั้งฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และ Si-DLC จะเพิ่มขึ้น ซึ่งบ่งชี้ถึงการขยายตัวของคลัสเตอร์พันธะคาร์บอน sp^2 ภายในฟิล์ม ในขณะที่อัตราส่วน I_D/I_G ของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วมากกว่าฟิล์ม Si-DLC ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้ส่งผลให้ค่าความแข็งของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC ก่อนและหลังการอบดังที่แสดงในภาพประกอบที่ 2.5 (c) ตามฟังก์ชันของปริมาณซิลิกอน หลังจากการอบด้วยความร้อนจะเห็นว่า ความแข็งของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์จะลดลงอย่างมากเมื่อเทียบกับฟิล์ม Si-DLC อย่างไรก็ตาม การเจือซิลิกอนนำไปสู่การลดลงอย่างเห็นได้ชัดของการสูญเสียความแข็งแรงเนื่องจากการอบ ในขณะที่ยังคงความแข็งสูงในฟิล์มที่มีปริมาณซิลิกอนสูง จากผลลัพธ์ข้างต้นบ่งชี้ว่าการอบด้วยความร้อนหรือผลของความร้อนนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของฟิล์ม DLC ซึ่งนำไปสู่การการกลายเป็นโครงสร้างแบบกราไฟต์ (คลัสเตอร์พันธะคาร์บอน sp^2) ในภาพประกอบที่ 2.5 (d) เป็นการรวมอะตอมซิลิกอนเข้ากับโครงสร้างของฟิล์ม DLC นำไปสู่การเพิ่มขึ้นของจำนวนพันธะคาร์บอน sp^3 ซึ่งการมีอยู่ของอะตอมซิลิกอนทำให้โครงสร้างของคลัสเตอร์พันธะคาร์บอน sp^3 มีความเสถียร ซึ่งสามารถช่วยยับยั้งการกลายเป็นกราไฟต์ของฟิล์ม DLC เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากการเจือซิลิกอนเข้าไปในฟิล์ม DLC ยังพบว่า ค่าสัมประสิทธิ์เสียดทานลดลงอย่างมีนัยสำคัญโดยฟิล์ม Si-DLC ที่ 7.7 at.% มีค่าสัมประสิทธิ์เสียดทานเฉลี่ยต่ำกว่าในเงื่อนไขอื่น ๆ ที่อุณหภูมิสูง ดังภาพประกอบที่ 2.6 แสดงให้เห็นว่าการเจือซิลิกอนช่วยให้มีความเสถียรทางความร้อนและปรับปรุงประสิทธิภาพทางไทรโบโลยีของฟิล์ม DLC ให้ดีขึ้นที่อุณหภูมิสูง

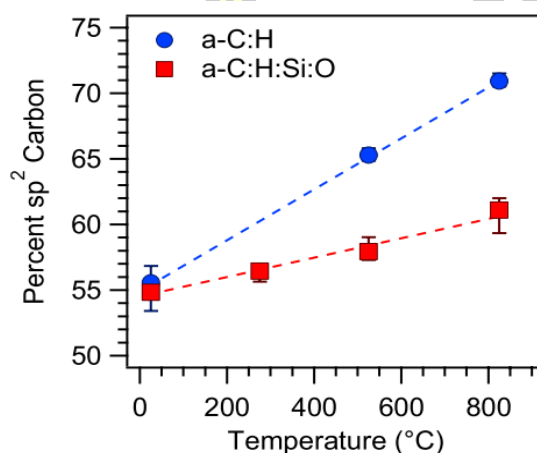


ภาพประกอบที่ 2.5 (a) สัญญาณรามาสเปกตรัม (b) อัตราส่วน I_D/I_G ของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC (7.7 at.%) หลังจากการอบด้วยความร้อน ตามลำดับ (c) ค่าความแข็งของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC ก่อนและหลังการอบตามฟังก์ชันของปริมาณซิลิกอน และ (d) โครงสร้างจำลองระดับอะตอมของฟิล์ม Si-DLC [34]



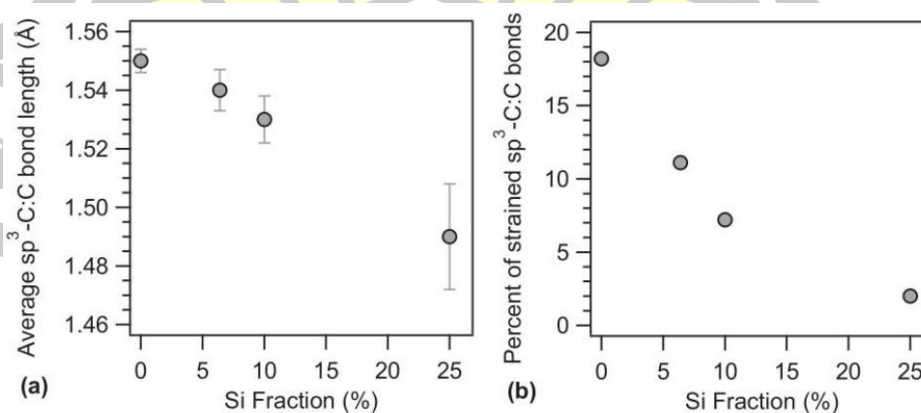
ภาพประกอบที่ 2.6 ค่าสัมประสิทธิ์เสียดทานเฉลี่ยของฟิล์ม Si-DLC ที่มีปริมาณซิลิกอนแตกต่างกันตามผลการทดสอบไทรโบโลยีที่อุณหภูมิต่างๆในอากาศ [34]

และจากการศึกษาของ J. Hilbert [35] ด้วยการสร้างแบบจำลอง molecular dynamics (MD) ของการเจือซิลิกอนเข้าไปในฟิล์ม DLC พบว่า เนื่องจากความแข็งแรงของพันธะสัมพันธ์กับความยาวพันธะนั้น พันธะที่มีความเครียดสูงจะมีความแข็งแรงต่ำ ซึ่งการเจือด้วยซิลิกอนจะช่วยลดความถี่ของการเกิดพันธะที่มีความเครียดสูงเหล่านี้ภายในโครงสร้างของฟิล์ม การเปลี่ยนแปลงของ sp^2 จะมีเปอร์เซ็นต์ที่ลดลงในฟิล์มที่มีการเจือซิลิกอนเมื่อเทียบกับฟิล์มที่ไม่ได้เจือ แสดงในภาพประกอบที่ 2.7



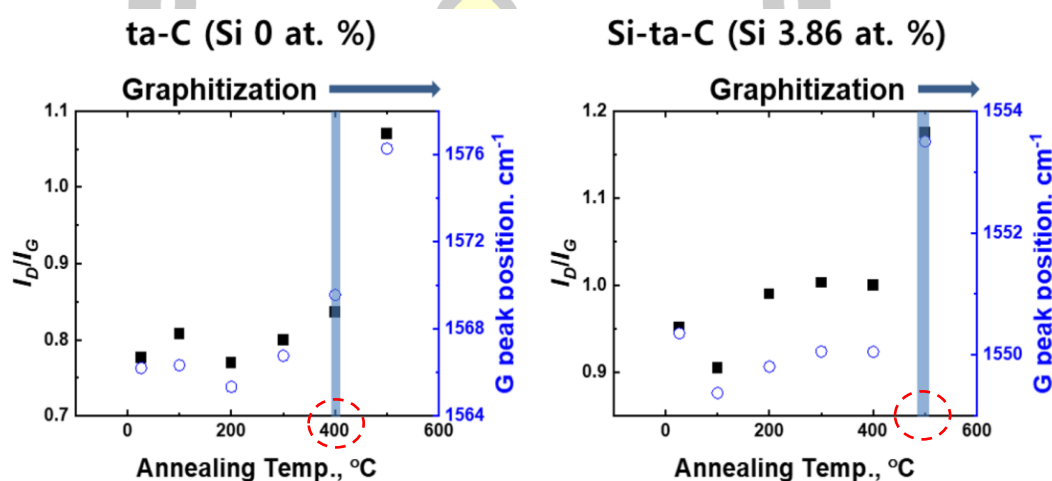
ภาพประกอบที่ 2.7 การเพิ่มขึ้นของสัดส่วนของพันธะคาร์บอน sp^2 ตามฟังก์ชันของอุณหภูมิการอบด้วยความร้อนสำหรับฟิล์ม a-C:H และฟิล์ม a-C:H:Si:O โดยอบเป็นเวลา 100 ps [35]

นอกจากนี้จากภาพประกอบที่ 2.8 (a) จะเห็นว่าความยาวของพันธะคาร์บอน sp^3 แบบ C-C มีแนวโน้มที่ความยาวพันธะเฉลี่ยลดลงเมื่อปริมาณสัดส่วนซิลิกอนเพิ่มขึ้น ความยาวพันธะที่ลดลงจะส่งผลให้ความยาวของพันธะมีความสมดุลและเสถียรมากขึ้น ซึ่งเป็นผลให้เปอร์เซ็นต์ของพันธะคาร์บอน sp^3 ที่มีความเครียดสูงลดลงตามไปด้วย และในภาพประกอบ 2.8 (b) เป็นการยืนยันว่าการเจือซิลิกอนช่วยลดความเครียดภายในพันธะ sp^3 ลงได้อย่างมีนัยสำคัญ

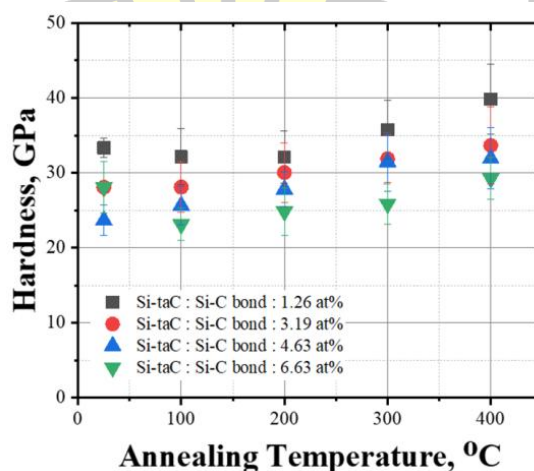


ภาพประกอบที่ 2.8 (a) ความยาวพันธะคาร์บอน sp^3 (C-C) เฉลี่ยตามฟังก์ชันของปริมาณซิลิกอน และ (b) เปอร์เซ็นต์ของพันธะคาร์บอน sp^3 (C-C) ที่มีความเครียดสูง [35]

นอกจากนี้จากการศึกษาของ Jang และคณะ [36] สามารถช่วยยืนยันได้ว่าการเจือซิลิกอนเข้าไปในฟิล์ม DLC การศึกษานี้ให้ข้อมูลเชิงลึกใหม่ๆ ในการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนและคุณสมบัติไทรโบโลยีของการเคลือบผิวแบบคอมโพสิต Si/SiC/ta-C (Si-ta-C) โดยการอธิบายผลกระทบของการเจือซิลิกอนต่อโครงสร้าง สมบัติเชิงกล และลักษณะทางไทรโบโลยีของการเคลือบฟิล์ม ta-C ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งสามารถช่วยปรับปรุงคุณสมบัติด้านความเสถียรทางความร้อนได้ ซึ่งจากภาพประกอบที่ 2.9 จะเห็นว่าอัตราส่วน I_D/I_G และตำแหน่งของพีค G จากเดิมที่จะเกิดกลายกลายเป็นกราฟไฟต์ที่อุณหภูมิ 400 °C แต่เมื่อเจือซิลิกอนเข้าไปในโครงสร้างของฟิล์มจะช่วยให้ฟิล์ม DLC มีเสถียรภาพทางความร้อนเพิ่มขึ้นและเกิดการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิ 500 °C นอกจากนี้ยังเห็นว่าฟิล์มสามารถรักษาคุณสมบัติทางด้านความแข็งแรงไว้ได้ที่อุณหภูมิสูงดังในภาพประกอบที่ 2.10



ภาพประกอบที่ 2.9 สัดส่วน I_D/I_G และตำแหน่งของพีค G ของฟิล์ม ta-C และที่ปริมาณซิลิกอน 3.86 at.% การเคลือบฟิล์ม ta-C ที่เจือด้วยซิลิกอน (Si-ta-C) ก่อนและหลังการอบที่อุณหภูมิต่างกัน [36]



ภาพประกอบที่ 2.10 ความแข็งแรงของการเคลือบฟิล์มแบบคอมโพสิต Si/SiC/ta-C (Si-ta-C) หลังจากการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน [36]

2.2 พิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร

ฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร (diamond-like carbon, DLC films) เป็นฟิล์มคาร์บอนที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน (amorphous structure) ซึ่งเกิดจากการไฮบริดเซชันของพันธะคาร์บอน sp sp^2 และ sp^3 พันธะเหล่านี้ที่อยู่ภายในโครงสร้างเป็นตัวกำหนดคุณสมบัติของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรที่มีความโดดเด่น เช่น ความแข็งสูง (high hardness) ความเฉื่อยทางเคมี (chemical inertness) แรงเสียดทานต่ำ (low friction) มีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (biocompatibility) สามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ดี (excellent corrosion) และมีความโปร่งใสทางแสง (optically transparent) เป็นต้น เนื่องด้วยคุณสมบัติเหล่านี้จึงทำให้ฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรได้รับความนิยมสำหรับนำไปประยุกต์ใช้งานในหลายอุตสาหกรรม

2.2.1 โครงสร้างของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร

ฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรเป็นฟิล์มบางที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน (amorphous structure) ซึ่งหมายความว่าอะตอมของคาร์บอนในฟิล์มไม่มีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบเหมือนกับโครงสร้างผลึก (crystalline structure) เช่น เพชรหรือกราไฟต์ อย่างไรก็ตาม ฟิล์ม DLC อยู่ในสถานะกึ่งเสถียร (metastable state) หมายถึง สถานะที่ฟิล์มมีความเสถียรในระดับหนึ่งภายใต้เงื่อนไขปกติ แต่ไม่ใช่สถานะที่เสถียรที่สุดตามหลักอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic equilibrium) นั่นคือ ถ้ามีปัจจัยภายนอกมากระตุ้น เช่น ความร้อนสูง หรือแรงทางกลอย่างรุนแรง ฟิล์มอาจเปลี่ยนไปอยู่ในโครงสร้างที่เสถียรมากกว่า เช่น กราไฟต์ ได้ โดยที่ฟิล์ม DLC ประกอบด้วยโครงสร้างคาร์บอนที่มี 3 รูปแบบของไฮบริดเซชัน ได้แก่ sp , sp^2 และ sp^3 ซึ่งแต่ละประเภทมีคุณสมบัติที่แตกต่างกัน ดังนี้

1. พันธะคาร์บอน sp^2

- มีโครงสร้างคล้ายกับ กราไฟต์ (graphite)
- อะตอมของคาร์บอนที่มีไฮบริดออร์บิทัลแบบ sp^2 จะมี วาเลนซ์อิเล็กตรอน 3 ตัว จากทั้งหมด 4 ตัวที่จัดเรียงในรูปแบบ ไตรโกนอล (trigonal planar) ซึ่งทำให้เกิดพันธะซิกมา (σ bond) ระหว่างอะตอมของคาร์บอนในระนาบเดียวกัน
- อิเล็กตรอนที่เหลืออีก 1 ตัวจะอยู่ใน $p\pi$ ออร์บิทัล และสามารถสร้างพันธะไพ (π bond) กับอะตอมคาร์บอนข้างเคียง ส่งผลให้เกิดโครงสร้างที่มีการนำไฟฟ้าได้ดีขึ้น
- เนื่องจากพันธะไพ (π bond) มีความแข็งแรงน้อยกว่าพันธะซิกมา ฟิล์มที่มีองค์ประกอบ sp^2 สูงจึงมีความแข็งแรงต่ำกว่าฟิล์มที่มี sp^3 สูง

2. พันธะคาร์บอน sp^3

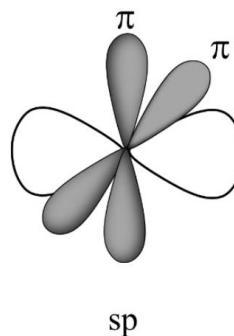
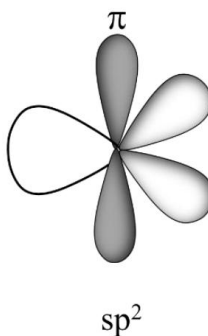
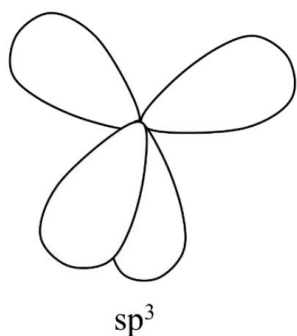
- มีโครงสร้างคล้ายกับเพชร (diamond-like structure)
- อะตอมของคาร์บอนที่มีไฮบริดออร์บิทัลแบบ sp^3 จะมีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 4 ตัว ซึ่งสามารถสร้างพันธะซิกมา (σ bond) ได้ทั้งหมดทำให้เกิดโครงสร้างแบบเตตระฮีดรอล (tetrahedral structure)
- โครงสร้างนี้ทำให้ฟิล์มมีความแข็งแรงสูง ความทนทานต่อการสึกหรอ และความเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี
- เนื่องจากพันธะซิกมา (σ bond) แข็งแรงกว่าพันธะไพ (π bond) ฟิล์มที่มีองค์ประกอบ sp^3 สูงจึงมีคุณสมบัติคล้ายเพชรและมีความแข็งแรงสูง

3. พันธะคาร์บอน sp

- มีโครงสร้างแบบเชิงเส้น (linear structure)
- อะตอมของคาร์บอนที่มีไฮบริดออร์บิทัลแบบ sp จะมีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 2 ตัว ที่ใช้สร้างพันธะซิกมาตามแนวแกน x และมีอิเล็กตรอนที่เหลืออีก 2 ตัวในพันธะไพ (π bond) ตามแนวแกน y และ z
- โครงสร้างนี้พบได้น้อยในฟิล์ม DLC แต่มีบทบาทสำคัญในการปรับปรุงคุณสมบัติทางไฟฟ้าและโครงสร้างโดยรวม

เพิ่มเติม: ความสัมพันธ์ของไฮบริดเซชันกับคุณสมบัติของฟิล์ม DLC

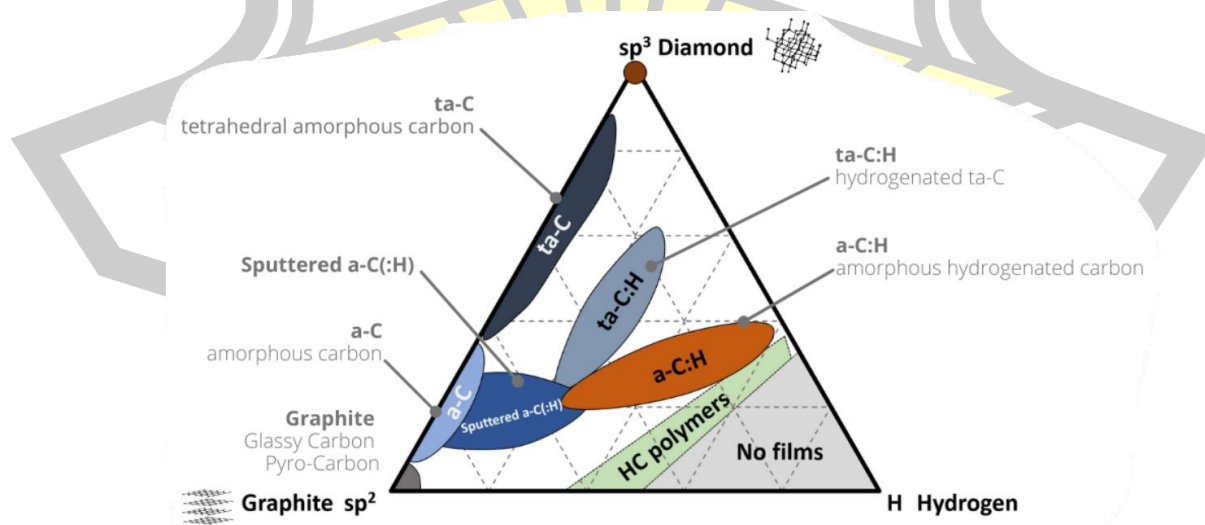
1. ฟิล์ม DLC ที่มีสัดส่วน sp^3 สูง จะมีความแข็งแรงและทนทานต่อการสึกหรอสูง
2. ฟิล์ม DLC ที่มีสัดส่วน sp^2 สูง จะมีสมบัติการหล่อลื่นที่ดีขึ้น ลดแรงเสียดทานและสามารถนำไฟฟ้าได้
3. องค์ประกอบ sp ซึ่งพบได้น้อย อาจช่วยเสริมโครงสร้างให้ยืดหยุ่นและปรับคุณสมบัติของฟิล์มให้เหมาะสมกับการใช้งานเฉพาะทาง



ภาพประกอบที่ 2.11 การไฮบริดเซชันของพันธะคาร์บอน sp^3 sp^2 และ sp (ดัดแปลงจาก [37])

จากที่กล่าวมาแล้วว่า พิล์มคาร์บอนเหมือนเพชรมีคุณสมบัติที่โดดเด่นอันเป็นผลมาจากการไฮบริดเซชันของพันธะคาร์บอนในรูปแบบ sp^3 , sp^2 และ sp ซึ่งส่งผลต่อโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของฟิล์มโดยตรง หนึ่งในคุณสมบัติสำคัญคือความแข็ง ซึ่งเกิดจากความแข็งแรงของพันธะซิกมา (σ bond) ที่มีอยู่ในโครงสร้างแบบ sp^3 ทำให้ฟิล์มสามารถทนต่อแรงกดและแรงเสียดทานได้ดี นอกจากนี้ ฟิล์มยังมีแถบช่องว่างพลังงานทางแสง (optical bandgap) ที่กว้างถึงประมาณ 5.5 eV ทำให้มีคุณสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า อีกทั้งยังมีค่าโมดูลัสสูงที่สุดในกลุ่มของวัสดุแข็ง ซึ่งหมายถึงความสามารถในการคงรูปร่างภายใต้แรงกดดันและสุดท้าย ฟิล์มชนิดนี้มีความหนาแน่นสูงเนื่องจากโครงสร้างที่อะตอมคาร์บอนจัดเรียงตัวกันอย่างแน่นหนา ทำให้ฟิล์มมีเสถียรภาพและความทนทานสูง เหมาะสำหรับการใช้งานในสภาพแวดล้อมที่มีความรุนแรง เช่น ในอุตสาหกรรมอากาศยานและอุปกรณ์เครื่องมือที่ต้องการวัสดุที่แข็งแรงและทนทาน

การจำแนกประเภทของสารสามารถจำแนกออกเป็น 4 ประเภท ตามสัดส่วนของพันธะคาร์บอนแบบ sp^2 ต่อ sp^3 และปริมาณไฮโดรเจนที่อยู่ภายในโครงสร้าง ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่กำหนดลักษณะพื้นฐานของฟิล์มคาร์บอนพื้นฐาน ความแตกต่างของการผสมพันธะ sp^2 และ sp^3 รวมถึงปริมาณไฮโดรเจน ส่งผลต่อโครงสร้างและคุณสมบัติของฟิล์ม DLC แต่ละชนิด หากฟิล์มมีปริมาณพันธะคาร์บอนแบบ sp^3 มาก จะมีคุณสมบัติที่คล้ายกับเพชร เช่น มีความแข็งสูงและทนต่อการสึกหรอได้ดี ในขณะที่ฟิล์มที่มีปริมาณพันธะคาร์บอนแบบ sp^2 สูง จะมีคุณสมบัติคล้ายกับกราไฟต์ ซึ่งส่งผลต่อการนำไฟฟ้าและการหล่อลื่นของฟิล์ม สัดส่วนของพันธะคาร์บอนเหล่านี้ขึ้นอยู่กับพารามิเตอร์ของกระบวนการตกสะสมฟิล์ม เช่น พลังงานไอออน ปริมาณไฮโดรเจน และปริมาณสารเจือปน ดังนั้นฟิล์ม DLC แต่ละชนิดสามารถจำแนกตามปริมาณของพันธะคาร์บอน sp^3 , sp^2 และปริมาณไฮโดรเจนภายในโครงสร้าง ซึ่งแสดงให้เห็นในภาพประกอบที่ 2.12 ซึ่งถูกนำเสนอโดย Robertson



ภาพประกอบที่ 2.12 แผนภาพเฟสโครงสร้างของฟิล์มอะมอร์ฟัสคาร์บอน [38]

จากภาพประกอบที่ 2.12 ไดอะแกรมรูปสามเหลี่ยมที่แสดงเฟสหรือประเภทต่าง ๆ ของคาร์บอนในรูปแบบของฟิล์มบาง ซึ่งสามารถแบ่งออกตามองค์ประกอบของคาร์บอนในรูปแบบ sp^2 (กราไฟต์) และ sp^3 (เพชร) รวมถึงปริมาณไฮโดรเจนที่มีอยู่ในโครงสร้าง โดยสามารถแยกชนิดของฟิล์ม DLC ออกเป็น 4 ชนิดตามปริมาณพันธะคาร์บอน sp^3 sp^2 และ H ได้ดังนี้ คือ

1. ฟิล์มอะมอร์ฟัสคาร์บอน (Amorphous carbon, a-C film) เป็นฟิล์มคาร์บอนอสัณฐานที่ปราศจากไฮโดรเจน ภายในโครงสร้างประกอบไปด้วยพันธะคาร์บอน sp^3 (C-C) ประมาณ 0 -5% มีปริมาณไฮโดรเจนน้อยกว่า 1% และมีความแข็งอยู่ในช่วง 10 – 20 GPa
2. ฟิล์มไฮโดรจิเนทอะมอร์ฟัสคาร์บอน (Hydrogenated amorphous carbon, a-C:H film) เป็นฟิล์มคาร์บอนอสัณฐานที่มีไฮโดรเจน ภายในโครงสร้างประกอบไปด้วยพันธะคาร์บอน sp^3 (C-C) ประมาณ 40 – 60% มีปริมาณไฮโดรเจนประมาณ 20 – 60% และมีความแข็งอยู่ในช่วง 10 – 20 GPa
3. ฟิล์มเตตระฮีดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอน (Tetrahedral amorphous carbon, ta-C film) เป็นฟิล์มคาร์บอนอสัณฐานที่ปราศจากไฮโดรเจน ภายในโครงสร้างประกอบไปด้วยพันธะคาร์บอน sp^3 (C-C) ประมาณ 80 – 88% มีปริมาณไฮโดรเจนภายในโครงสร้าง 0% และมีความแข็งอยู่ในช่วง 50 -80 GPa
4. ฟิล์มไฮโดรจิเนทเตตระฮีดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอน (tetrahedral hydrogenated amorphous carbon, ta-C:H film) เป็นฟิล์มคาร์บอนอสัณฐานที่มีไฮโดรเจน ภายในโครงสร้างประกอบไปด้วยพันธะคาร์บอน sp^3 (C-C) ประมาณ 70% ปริมาณไฮโดรเจนประมาณ 50% และมีความแข็ง 50 GPa [39]

2.2.2 การเสื่อมสภาพของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรภายใต้อุณหภูมิสูง

ฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรเป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติเด่นในด้านความแข็งแรง ความต้านทานการสึกหรอ และความเฉื่อยทางเคมี จึงถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมหลากหลาย เช่น ยานยนต์ อิเล็กทรอนิกส์ การแพทย์ และบรรจุภัณฑ์อาหาร อย่างไรก็ตาม ฟิล์ม DLC มีข้อจำกัดด้านความเสถียรทางความร้อน ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการใช้งานในสภาพแวดล้อมที่มีอุณหภูมิสูง อย่างไรก็ตาม ข้อจำกัดสำคัญของฟิล์ม DLC คือความทนทานต่ออุณหภูมิที่ค่อนข้างต่ำ เมื่ออุณหภูมิใช้งานสูงขึ้น ฟิล์ม DLC จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีที่ทำให้สมบัติการป้องกันสึกหรอลดลงอย่างรวดเร็ว งานวิจัยหลายชิ้นชี้ว่าที่อุณหภูมิสูงพันธะคาร์บอนแบบเพชร (sp^3) ภายในฟิล์มจะค่อยๆ เปลี่ยนไปเป็นพันธะแบบกราไฟต์ (sp^2) หรือเกิด การกลายเป็นกราไฟต์ (graphitization) ซึ่งนำไปสู่การเสื่อมสภาพของฟิล์ม DLC อย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ [40], [41] นอกจากนี้ อุณหภูมิที่สูงยังเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันและการสูญเสียไฮโดรเจนในฟิล์ม DLC ทำให้ประสิทธิภาพในการหล่อลื่นและการป้องกัน

การสีกลดลงจึงเป็นเหตุผลที่การศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิสูงต่อฟิล์ม DLC นั้นมีความสำคัญยิ่งสำหรับการพัฒนาการเคลือบผิวให้รองรับการใช้งานในสภาวะอุณหภูมิสูงได้อย่างมีประสิทธิภาพ

เมื่อฟิล์ม DLC ถูกให้ความร้อนถึงระดับหนึ่งจะเกิดกระบวนการเปลี่ยนแปลงภายในที่ส่งผลให้สมบัติต่างๆ ของฟิล์มเสื่อมถอยลงอย่างชัดเจน ดังนี้

1. การเปลี่ยนแปลงเชิงโครงสร้าง ที่อุณหภูมิสูงอะตอมของคาร์บอนในโครงข่ายของฟิล์ม DLC จะมีการปรับโครงสร้างใหม่จากเดิมที่มีการจัดเรียงตัวแบบ sp^3 ไปเป็นแบบ sp^2 มากขึ้น ซึ่งส่งผลให้ฟิล์มมีลักษณะเชิงโครงสร้างเข้าใกล้คาร์บอนรูปแบบแกรไฟต์มากขึ้นโดยเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงที่ประมาณ $300-400^{\circ}\text{C}$ [2] [15]การแปรสภาพนี้ทำให้ฟิล์มสูญเสียลักษณะความเป็นเพชรและกลายเป็นโครงสร้างคาร์บอนแบบไมโครคริสตัลไลน์หรือแบบ glassy carbon ซึ่งมีความแข็งและความทนทานต่ำกว่าเดิมอย่างมาก ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจนเกินขีดจำกัดหนึ่ง ฟิล์ม DLC จะไม่สามารถรักษาความแข็งและความทนการสึกหรอเหมือนเดิมไว้ได้ เนื่องจากโครงสร้างภายในได้เปลี่ยนไปเป็นแบบแกรไฟต์ที่อ่อนตัวกว่า
2. กระบวนการปลดปล่อยไฮโดรเจน (hydrogen evolution) ฟิล์ม DLC ประเภทฟิล์มคาร์บอนอสัณฐานที่มีไฮโดรเจนที่เจือปนสูง ($a\text{-C:H}$) จะเกิดการสูญเสียไฮโดรเจนออกจากโครงสร้างเมื่อได้รับความร้อน ปรากฏการณ์นี้เริ่มเกิดขึ้นตั้งแต่อุณหภูมิประมาณ $250-300^{\circ}\text{C}$ และทวีความรุนแรงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงเกิน 300°C ไฮโดรเจนที่ถูกขับออกมามีทั้งในรูปอะตอมไฮโดรเจนเดี่ยวและโมเลกุล (เช่น H_2 หรือ โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนเล็กๆ) ซึ่งการปลดปล่อยไฮโดรเจนนี้มักเกิดควบคู่กับการเปลี่ยนพันธะ sp^3 เป็น sp^2 ที่กล่าวถึงข้างต้น การที่พันธะ C-H แตกตัวและไฮโดรเจนสลายออกไปส่งผลให้โครงข่ายคาร์บอนในฟิล์มเกิดการจัดเรียงใหม่ (rehybridization) ส่งผลให้ฟิล์มมีความหนาแน่นลดลงและความเค้นตึงเปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้ การสูญเสียไฮโดรเจนยังกระทบต่อสมบัติการหล่อลื่นของ DLC (เพราะพื้นผิวที่ปราศจากไฮโดรเจนอาจเสียดสีกันมากขึ้น) และทำให้ฟิล์มเปราะขึ้นซึ่งเพิ่มโอกาสการเกิดรอยแตกร้าวภายในเมื่อใช้งานต่อเนื่อง
3. ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง (high-temperature oxidation) ในสภาวะแวดล้อมที่มีออกซิเจน เช่น อากาศ บทบาทของปฏิกิริยาออกซิเดชันจะมีความสำคัญอย่างยิ่งเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยออกซิเจนสามารถทำปฏิกิริยากับคาร์บอนในฟิล์ม DLC เกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) หรือคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซึ่งทำให้ฟิล์มบางลงและเกิดความพรุนมากขึ้น ที่อุณหภูมิสูงกว่า 300°C พบว่าฟิล์ม DLC ในบรรยากาศอากาศจะเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วและอาจหลุดลอกออกจากพื้นผิวได้ในเวลาอันสั้น เนื่องจากอัตราการสึกหรอเพิ่มขึ้นมากที่อุณหภูมิช่วงนี้ การเกิดออกซิเดชันที่ผิวฟิล์มยังส่งผลให้ชั้นผิวหน้า

มีความขรุขระมากขึ้นและเกิดออกไซด์ของคาร์บอนที่อ่อนตัว ปรากฏเป็นชั้นโอนย้าย (transfer layer) ของเศษผงคาร์บอนที่หลุดออกมาบนพื้นผิวเสียดสี นอกจากนี้ การออกซิเดชันและการกลายเป็นกราไฟต์ที่เกิดขึ้นพร้อมกันจะทำให้ความแข็งของฟิล์มลดลงอย่างมากที่อุณหภูมิสูง ส่งผลให้ฟิล์มรองรับแรงและทนต่อการขีดข่วนได้แยลง โดยภาพรวมแล้วปัจจัยทั้งการแปรสภาพเป็นกราไฟต์ ซึ่งการปลดปล่อยไฮโดรเจนและการเกิดออกซิเดชัน ล้วนเป็นกระบวนการเสื่อมสภาพหลักที่จำกัดขีดความสามารถของฟิล์ม DLC ในการใช้งานที่อุณหภูมิสูง [15], [42]

อุณหภูมิวิกฤตของฟิล์ม DLC ชนิดต่างๆ อย่างที่กล่าวถึงก่อนหน้านี้ฟิล์ม DLC มีหลายประเภท ขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมและองค์ประกอบของมัน ซึ่งแต่ละประเภทจะมีอุณหภูมิวิกฤต (critical temperature) ที่ฟิล์มเริ่มเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วแตกต่างกันไป ปัจจัยสำคัญที่กำหนดอุณหภูมิวิกฤตของ DLC คือ ปริมาณไฮโดรเจนและสัดส่วนพันธะ sp^3 ในฟิล์ม โดยทั่วไป ฟิล์ม a-C:H (มีไฮโดรเจนสูง) จะมีความเสถียรทางความร้อนต่ำกว่า ฟิล์ม ta-C (ไฮโดรเจนต่ำหรือไม่มีเลยและมี sp^3 สูง) ดังนี้

ฟิล์ม a-C:H ฟิล์มประเภทนี้มักเริ่มเสื่อมสภาพอย่างมีนัยสำคัญเมื่ออุณหภูมิใกล้เคียง $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ จากรายงานการทดลอง พบว่าฟิล์ม a-C:H ที่มีไฮโดรเจนประมาณ 40% และสัดส่วนคาร์บอน sp^3 ประมาณ 60% จะคงความเสถียรได้จนถึงช่วง $250\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ เท่านั้น เมื่อผ่านพ้นช่วงอุณหภูมินี้ไป พันธะ C-H ในฟิล์มจะเริ่มแตกตัวและปลดปล่อยไฮโดรเจน (ตามกระบวนการ hydrogen evolution) พร้อมกับเกิดการแปรสภาพของโครงสร้างคาร์บอนดังที่กล่าวไว้ ทำให้ความแข็งและคุณสมบัติการป้องกันสึกหรอลดลงอย่างรวดเร็ว ที่อุณหภูมิประมาณ $400\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ฟิล์ม a-C:H ส่วนใหญ่จะสูญเสียคุณสมบัติป้องกันการกัดกร่อนหรือสึกกร่อนไปมาก และหากอุณหภูมิสูงถึง $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ฟิล์มอาจเกิดการเสื่อมสลายจนไม่หลงเหลือความเป็นชั้นเคลือบที่มีประสิทธิภาพอีกเลย (โดยเฉพาะอย่างยิ่งในบรรยากาศที่มีออกซิเจน) ดังนั้นในการใช้งานทั่วไปฟิล์ม DLC แบบมีไฮโดรเจนมักถูกจำกัดการใช้งานไม่ให้เกิน $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในอากาศเพื่อป้องกันความเสียหายจากความร้อน

ฟิล์ม ta-C ฟิล์มประเภทนี้มีปริมาณไฮโดรเจนน้อยมากหรือไม่มีเลยและมีสัดส่วนพันธะ sp^3 สูง (มากกว่า $\sim 70\%$) จึงมีความใกล้เคียงกับเพชรในเชิงโครงสร้าง ด้วยเหตุนี้ ta-C จึงมีความเสถียรทางความร้อนสูงกว่า a-C:H อย่างชัดเจน สามารถทนต่ออุณหภูมิที่สูงกว่าโดยไม่เสื่อมสภาพในทันที มีรายงานว่าฟิล์ม ta-C คุณภาพสูง (ที่เตรียมโดยวิธีที่ให้พลังงานอนุภาคสูง เช่น เทคนิค FCVA หรือ Arc) สามารถคงสภาพได้จนถึงอุณหภูมิราว $500\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ก่อนที่จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอย่างมากยิ่งไปกว่านั้น การเติมซิลิคอนเพียงเล็กน้อยลงในฟิล์ม ta-C (ไม่ก่ืออะตอมเปอร์เซ็นต์) พบว่าสามารถเพิ่มอุณหภูมิวิกฤตให้สูงขึ้นไปถึงประมาณ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ได้ในบางกรณี เนื่องจากซิลิคอนช่วยยับยั้งการเกิดกราฟิติเซชันที่โครงสร้างพื้นผิว อย่างไรก็ตามอุณหภูมิที่กล่าวมานี้เป็นค่าสูงสุดในสภาวะ

แวดล้อมเฉื่อยหรือสุญญากาศ หากอยู่ในบรรยากาศอากาศที่มีออกซิเจน พิล์ม ta-C ก็จะเริ่มเกิดออกซิเดชันผิวหน้าตั้งแต่อุณหภูมิที่ต่ำกว่านี้มาก (ใกล้เคียง 350–400 °C) เช่นเดียวกับกรณีของ a-C:H ถึงกระนั้น โดยภาพรวม ta-C ยังมีขอบเขตการใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า a-C:H อย่างมาก และมักถูกเลือกใช้ในงานที่ต้องการความทนทานความร้อนสูงกว่า หรือในสภาวะสุญญากาศที่เป็นแก๊สเฉื่อยที่ปราศจากออกซิเจน [16], [36] ทั้งนี้ ปัจจัยอื่นๆ ที่ส่งผลต่ออุณหภูมิวิกฤตของฟิล์ม DLC ได้แก่ ความหนาของฟิล์ม ฟิล์มหนามากอาจสะสมความเค้นและเกิดรอยแตกได้ง่ายเมื่อร้อนเร็วและวัสดุพื้นผิวที่เคลือบ โดยพื้นผิวบางชนิดอาจเร่งหรือยับยั้งการแพร่ของไฮโดรเจนและออกซิเจนสู่วัสดุพื้นผิวที่เคลือบ อย่างไรก็ตาม ปัจจัยประกอบภายในฟิล์ม (sp^2/sp^3 และปริมาณไฮโดรเจน) ถือเป็นปัจจัยหลักที่กำหนดระดับอุณหภูมิที่ฟิล์มเริ่มเสื่อมสภาพอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งเป็นแนวทางให้สามารถเลือกชนิดของ DLC ให้เหมาะสมกับช่วงอุณหภูมิการใช้งานที่ต้องการได้

แนวทางป้องกันและเพิ่มความทนทานต่อความร้อนของ DLC เนื่องจากฟิล์ม DLC ทั่วไปมีขีดจำกัดการทนความร้อนอยู่ในระดับปานกลาง (200–300 °C ในอากาศสำหรับ a-C:H) การปรับปรุงฟิล์ม DLC ให้ทนทานต่ออุณหภูมิสูงขึ้นจึงเป็นหัวข้อวิจัยที่ได้รับความสนใจ. แนวทางที่ถูกนำมาใช้เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพและเพิ่มความทนความร้อนของฟิล์ม DLC มีดังต่อไปนี้

1. การเติมธาตุเพื่อปรับปรุงสมบัติของฟิล์ม (element doping) การเจือหรือเติมธาตุต่างๆ ลงในฟิล์ม DLC เป็นวิธีสำคัญในการปรับโครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม เพื่อเพิ่มความเสถียรที่อุณหภูมิสูง. ตัวอย่างการเติมธาตุที่ได้รับการศึกษามาก ได้แก่ ซิลิคอน (Si), ออกซิเจน (O), นิกเกิล (Ni) และ ไนโตรเจน (N) เป็นต้น. ซิลิคอน เป็นธาตุที่มีประสิทธิภาพสูงในการเพิ่มความทนความร้อนของ DLC รายงานหลายฉบับระบุว่า การเติม Si จะเข้าไปแทนที่ตำแหน่งคาร์บอนแบบ sp^2 ในโครงข่าย ทำให้เกิดพันธะ Si-C แบบ sp^3 ขึ้นมาแทนที่ ซึ่งช่วยยับยั้งการเกิดกราฟิติเซชัน เมื่อฟิล์มถูกให้ความร้อนผลที่ตามมาคือฟิล์ม a-C:H:Si หรือ Si-DLC สามารถรักษาความแข็งแรงและความต้านทานการสึกหรอไว้ได้ดีกว่า DLC ปรกติในช่วงอุณหภูมิกลาง (200–400 °C) ตามที่มีผู้วิจัยหลายกลุ่มรายงานไว้ [43] สำหรับไนโตรเจน การเติม N มักทำควบคู่กับ Si หรือธาตุอื่นเพื่อสร้างโครงสร้างร่วม (เช่น Si-N) ที่เสถียรทางความร้อนสูงภายในฟิล์ม ตัวอย่างที่โดดเด่นคือฟิล์มคอมโพสิต DLC/Si-N ซึ่งประกอบด้วยซิลิคอนประมาณ 11% และไนโตรเจน 18% ที่มีรายงานว่าสามารถทนความร้อนได้สูงกว่า 800 °C ในอากาศ (ทนจนถึงประมาณ 1100 °C โดยไม่มีการเสื่อมสลายทั้งหมด) และยังคงมีสมบัติการต้านทานการเสียดสีที่ดีที่ 500 °C [44] โดยสรุป การเจือหรือเติมธาตุที่เหมาะสมจะช่วยเสริมสร้างโครงสร้างของ DLC ให้ทนต่อความ

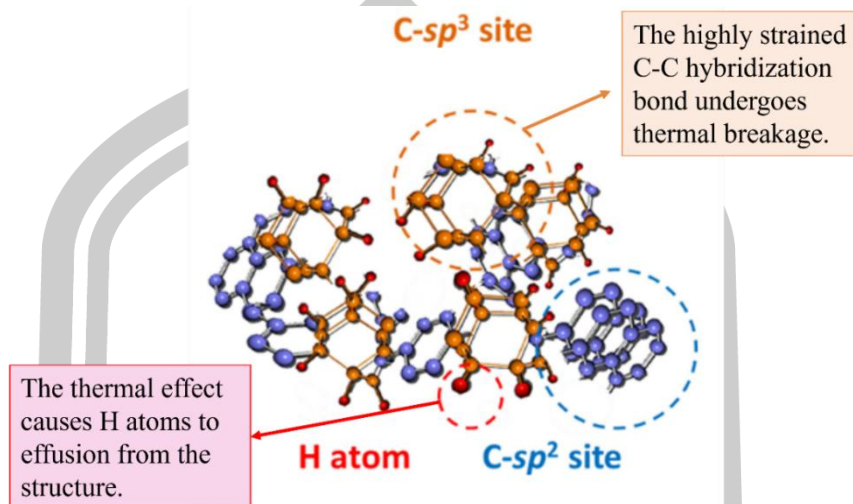
ร้อนมากขึ้นทั้งทางตรง เช่น ยับยั้งกราฟิติเซชัน และทางอ้อม เช่น เพิ่มการยึดเกาะ ลดความเค้น ทำให้ฟิล์มแน่นขึ้น

2. การใช้ชั้นเคลือบป้องกันความร้อน (thermal barrier overcoats) เป็นอีกวิธีหนึ่งในการปกป้องฟิล์ม DLC จากการเกิดออกซิเดชันและการเสื่อมสภาพเมื่อถูกความร้อนคือการเคลือบวัสดุป้องกันบนผิวฟิล์มชั้นนอกสุด วัสดุเคลือบเหล่านี้มักเป็นวัสดุเซรามิกที่ทนความร้อนและไม่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนง่าย เช่น ซิลิกอนไนไตรด์ (Si_3N_4) อะลูมินา (Al_2O_3) หรือซิลิกา (SiO_2) การเคลือบชั้นบางๆ ของเซรามิกดังกล่าวบนฟิล์ม DLC จะทำหน้าที่เป็นเกราะกั้นไม่ให้ออกซิเจนแพร่ผ่านไปทำปฏิกิริยากับเนื้อฟิล์มคาร์บอนด้านล่างและยังช่วยลดการแพร่ของอะตอมคาร์บอนออกมาสู่อากาศ เช่น การศึกษาการเคลือบอะลูมินาบางทับบนฟิล์ม ta-C ช่วยยับยั้งการเปลี่ยนพันธะ sp^3 ไปเป็น sp^2 ในฟิล์มได้อย่างมีประสิทธิภาพที่อุณหภูมิสูง เมื่อทดสอบที่ 400–500 °C พบว่าฟิล์มที่มีชั้น Al_2O_3 ปกคลุมสามารถรักษาความแข็งและความต้านทานการสึกหรอไว้ได้ดีกว่าฟิล์ม ta-C เปล่าๆ อย่างมาก จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปีชี้ให้เห็นว่าชั้นอะลูมินาช่วยป้องกันไม่ให้โครงสร้างภายในของ ta-C เปลี่ยนแปลงไป (sp^3 คงอยู่สูงกว่า) แม้ที่อุณหภูมิ 500 °C ในอากาศ [45]
3. โครงสร้างฟิล์มแบบหลายชั้น (multilayer DLC coatings) การออกแบบโครงสร้างฟิล์ม DLC ให้เป็นชั้นบางสลับกันหลายชั้น (multilayer) หรือทำเป็นชั้นไล่ระดับ (graded layer) เป็นอีกแนวทางหนึ่งที่ช่วยเพิ่มความทนทานของฟิล์มต่อความร้อนและการสึกหรอ ฟิล์มแบบหลายชั้นอาจประกอบด้วยชั้น DLC สลับกับชั้นวัสดุอื่น (เช่น ไนไตรต์ของโลหะ) หรือสลับระหว่างชั้น DLC ที่มีองค์ประกอบหรือโครงสร้างต่างกัน แนวคิดสำคัญคือการใช้ชั้นวัสดุที่มีความแข็งและเสถียรสูงคั่นอยู่ จะช่วยรองรับความเค้นความร้อนและป้องกันการเติบโตของรอยแตก (crack propagation) ภายในฟิล์ม เช่น การทำชั้นเคลือบสองชั้นแบบคูเพล็กซ์ (duplex) โดยเคลือบชั้นไนไตรต์โลหะ (เช่น CrN หรือ TiN) เป็นชั้นรองพื้นใต้ชั้น DLC พบว่าช่วยเพิ่มทั้งการยึดเกาะและความทนความร้อนของระบบเคลือบอย่างมาก ชั้น CrN สามารถทนความร้อนสูงและยึดติดกับเหล็กได้ดี ทำให้เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น DLC ชั้นบนจะไม่หลุดง่ายและได้รับการป้องกันบางส่วนจากการแทรกซึมของออกซิเจนจากพื้นผิวโลหะด้านล่างด้วย [46]
4. การควบคุมกระบวนการสะสมฟิล์ม (deposition process control) วิธีการสะสมฟิล์มมีผลโดยตรงต่อโครงสร้างจุลภาคและสัดส่วน sp^2/sp^3 ของ DLC ที่ได้มีการควบคุมเงื่อนไขการสะสมให้เหมาะสมสามารถทำให้ฟิล์มมีโครงสร้างแน่นและมีปริมาณพันธะ sp^3 สูง ซึ่ง

จะเพิ่มความทนทานต่อความร้อน เช่น การใช้พลังงานไอออนสูงในการสะสม (เช่น plasma bias และเทคนิคการอาร์คกำลังสูง) จะส่งผลให้คาร์บอนที่สะสมมีโอกาสจัดตัวเป็นพันธะแบบเพชรมากขึ้น (sp^3 มาก) และลดความพรุนหรือช่องว่างในเนื้อฟิล์ม ฟิล์มที่ความหนาแน่นสูงและมี sp^3 สูงจะต้านทานการเกิดกราฟิติเซชันได้ดีกว่าเมื่อถูกความร้อน เพราะโครงสร้างที่อัดแน่นไม่มีช่องว่างให้อะตอมเคลื่อนที่ปรับตัวง่ายๆ และพันธะเพชรต้องใช้พลังงานสูงกว่าในการสลายตัว [47] ยิ่งไปกว่านั้น ฟิล์มที่สะสมด้วยวิธีการที่ให้ความร้อนแก่ฟิล์มน้อยที่สุด (เช่น การสะสมที่อุณหภูมิห้องหรือต่ำ) สามารถลดความเค้นความร้อนตกค้างจะทำให้เมื่อใช้งานจริงฟิล์มไม่เกิดการขยายตัวต่างจากพื้นผิวมากนัก ดังนั้นการเลือกเทคนิคการสะสมเช่น filtered cathodic arc, pulsed laser deposition หรือ high-power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) ซึ่งขึ้นชื่อในการสร้างฟิล์ม DLC คุณภาพสูงอาจให้ฟิล์มที่ทนความร้อนได้ดีกว่าการสะสมแบบธรรมดา นอกจากนี้การอบชุบฟิล์มหลังสะสม (post-deposition annealing) ในสภาวะควบคุมก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ช่วยลดความเค้นและจัดโครงสร้างภายในฟิล์มให้เสถียรมากขึ้นก่อนนำไปใช้งานจริงที่อุณหภูมิสูง

5. การเลือกสภาวะแวดล้อมการใช้งานที่เหมาะสม แม้ว่าจะไม่ใช่การปรับปรุงตัวฟิล์มโดยตรง แต่การควบคุมบรรยากาศหรือสภาวะแวดล้อมในการใช้งานก็เป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่ออายุการใช้งานของฟิล์ม DLC ที่อุณหภูมิสูง ดังที่กล่าวไป การมีออกซิเจนจะเร่งการเสื่อมสภาพของ DLC อย่างมาก ดังนั้นหากเป็นไปได้การใช้ฟิล์ม DLC ในบรรยากาศเฉื่อย (เช่น อาร์กอน ไนโตรเจน และฮีเลียม) หรือในสุญญากาศจะช่วยยืดช่วงอุณหภูมิที่ฟิล์มสามารถทนได้ออกไปสูงกว่าในอากาศหลายเท่า (ในสุญญากาศ ฟิล์ม DLC สามารถทนได้ใกล้เคียงอุณหภูมิที่กำหนดโดยโครงสร้างภายในจริงๆ โดยไม่ถูกออกซิไดซ์เสียก่อน) ตัวอย่างเช่น ฟิล์ม DLC ที่ใช้งานในอากาศมักเสื่อมเร็วหลัง 200–300 °C เนื่องจากเกิดออกซิเดชันผิวอย่างรวดเร็วแต่หากใช้งานในสภาพไร้ออกซิเจน ฟิล์มอาจคงสมบัติได้จนถึง 500 °C หรือสูงกว่า นอกจากนี้การลดความชื้นในบรรยากาศก็มีส่วนช่วยเพราะไอน้ำสามารถกัดกร่อนฟิล์มได้ (ไฮโดรเจนใน DLC ทำปฏิกิริยากับน้ำได้) ด้วยเหตุนี้ ในบางงานที่หลีกเลี่ยงการใช้งานที่อุณหภูมิสูงไม่ได้จึงอาจมีการทำสภาพแวดล้อมให้เป็นแก๊สเฉื่อยหรือการซีลในระบบปิดไร้ออกซิเจน เพื่อรักษาฟิล์ม DLC ให้อยู่ในสภาพดี อย่างไรก็ตามในการใช้งานจริงบางครั้งไม่สามารถหลีกเลี่ยงอากาศได้ เช่น ชิ้นส่วนเครื่องยนต์ที่ทำงานที่อุณหภูมิสูง การพัฒนา DLC ที่ทนความร้อนสูงผ่านวิธีการต่างๆ ข้างต้นควบคู่ไปกับการ

ออกแบบระบบระบายความร้อนที่เหมาะสม จึงเป็นสิ่งจำเป็นเพื่อให้ฟิล์ม DLC ปฏิบัติหน้าที่ได้อย่างมีประสิทธิภาพและยาวนานในสภาวะการใช้งานที่สมบุกสมบัน

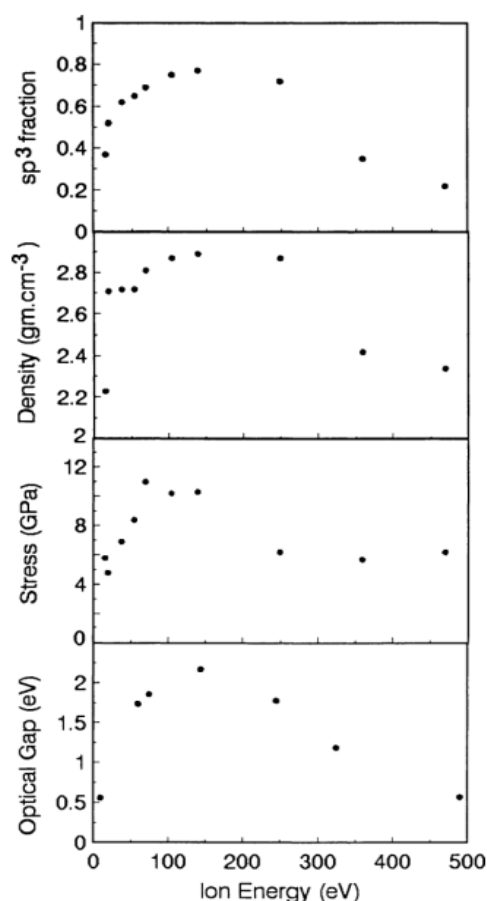


ภาพประกอบที่ 2.13 โครงสร้างทางเคมีของฟิล์มคาร์บอนเหมือนเพชร (ดัดแปลงมาจาก [48])

2.3 ฟิล์มเตตระฮีดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอน

ฟิล์มเตตระฮีดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอน (tetrahedral amorphous carbon, ta-C) เป็นวัสดุคาร์บอนชนิดหนึ่งที่มีโครงสร้างอะมอร์ฟัส (ไม่เป็นระเบียบ) ปราศจากไฮโดรเจนและมีลักษณะเด่นคือมีปริมาณพันธะคาร์บอน sp^3 สูง แสดงในตารางที่ 2.1 โดยฟิล์ม ta-C มีลักษณะเฉพาะที่สำคัญคือการจัดเรียงของอะตอมคาร์บอนในรูปแบบที่มีความคล้ายคลึงกับโครงสร้างเพชร ซึ่งทำให้มันมีคุณสมบัติที่มีความแข็งแรงและทนทานสูง คุณสมบัติเหล่านี้มักขึ้นอยู่กับพลังงานไอออนของคาร์บอนที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ โดยจากการศึกษาของ Fallon และคณะ [49] แสดงให้เห็นว่า สัดส่วนของพันธะ sp^3 มีความสัมพันธ์โดยตรงกับพลังงานไอออนของคาร์บอน ฟิล์ม ta-C ที่ได้จากเทคนิคฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์กมีสัดส่วนพันธะ sp^3 เป็นพารามิเตอร์หลักที่กำหนดคุณสมบัติต่างๆ ของฟิล์ม โดยค่าสูงสุดของสัดส่วนพันธะ sp^3 จะเกิดขึ้นเมื่อพลังงานไอออนของคาร์บอนมีค่าประมาณ 100 eV ในขณะที่ฟิล์มจะมีลักษณะใกล้เคียงกับพันธะคาร์บอน sp^2 มากขึ้นเมื่อพลังงานไอออนมีค่าสูงหรือต่ำกว่า 100 eV ตามที่แสดงในภาพประกอบที่ 2.14 ซึ่งแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานไอออน (ion energy) กับสมบัติต่างๆ ของฟิล์มคาร์บอนอะมอร์ฟัสที่อุดมด้วย sp^3 (ta-C) จากการศึกษานี้ของ Fallon และคณะ กราฟแรกแสดงให้เห็นว่าสัดส่วนของพันธะ sp^3 เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อพลังงานไอออนเพิ่มขึ้นในช่วงต่ำ (0–100 eV) และมีค่าสูงสุดที่ประมาณ 0.8 ก่อนจะลดลงที่พลังงานสูงขึ้น กราฟที่สองแสดงค่าความหนาแน่นของฟิล์ม ซึ่งมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามพลังงานไอออนและมีค่ามากกว่า 2.8 g/cm³ ในช่วงที่มีสัดส่วน sp^3 สูงสุด กราฟที่สามแสดงค่าความเค้นอัด (compressive stress) ซึ่งเพิ่มขึ้นพร้อมกับพลังงานไอออน โดยมีค่าสูงสุดมากกว่า 10 GPa ก่อนจะลดลงเมื่อพลังงาน

เกิน 100 eV สุดท้าย กราฟที่สี่แสดงค่าช่องว่างทางแสง (optical gap) ซึ่งเพิ่มขึ้นเมื่อพลังงานไอออนเพิ่มขึ้นและอยู่ในช่วงประมาณ 0.5–2 eV ข้อมูลเหล่านี้สะท้อนถึงอิทธิพลของพลังงานไอออนที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของฟิล์ม ta-C ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญในการควบคุมคุณสมบัติของวัสดุ แสดงให้เห็นถึงสัดส่วนพันธะ sp^3 ความหนาแน่น ความเค้น และช่องว่างทางแสงของฟิล์ม ta-C ที่มีการแปรผันตามพลังงานไอออนของคาร์บอน sp^3 นอกจากนี้จากการศึกษาของ Teo และคณะ [50] ชี้ให้เห็นว่าช่องว่างทางแสงของฟิล์ม ta-C ไม่เพียงขึ้นอยู่กับพลังงานไอออน แต่ยังได้รับผลกระทบจากข้อบกพร่องภายในฟิล์ม เช่น ความหยาบของพื้นผิว ซึ่งส่งผลต่อการดูดกลืนแสงของฟิล์มโดยตรง พบว่าช่องว่างทางแสงจะกว้างขึ้นเมื่อข้อบกพร่องในฟิล์มลดลง ตัวอย่างเช่น ฟิล์ม ta-C ที่เคลือบโดยใช้การอาร์กที่มีตัวกรองแบบตัว S (S-bend arcs) มีจำนวนอนุภาคไมโครในฟิล์มน้อยมาก ส่งผลให้ช่องว่างทางแสงกว้างขึ้นถึงประมาณ 3.3 eV [51] ซึ่งสะท้อนให้เห็นว่าพลังงานไอออนของคาร์บอนมีบทบาทสำคัญต่อโครงสร้างและสมบัติทางแสงของฟิล์ม ta-C



ภาพประกอบที่ 2.14 การแปรผันของสัดส่วนพันธะ sp^3 ความหนาแน่น ความเค้นอัด และช่องว่างทางแสงต่อพลังงานไอออนสำหรับฟิล์ม ta-C จากการศึกษาของ Fallon และคณะ [49]

ตารางที่ 2.1 แสดงการเปรียบเทียบคุณสมบัติของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรและวัสดุคาร์บอนชนิดอื่น โดยเปรียบเทียบในด้านสัดส่วนของพันธะ sp^3 (% sp^3) ปริมาณไฮโดรเจน (%H) ความหนาแน่น (density) ความแข็ง (hardness) เทคนิคการเคลือบฟิล์ม และแหล่งอ้างอิง จากข้อมูลในตารางพบว่า เพชรมีพันธะ sp^3 เป็น 100% และมีค่าความแข็งสูงสุดที่ 100 GPa ขณะที่กราไฟต์มีพันธะ sp^3 เป็น 0% ฟิล์ม a-C มีสัดส่วน sp^3 อยู่ระหว่าง 21–51% ความหนาแน่น 2.3–2.7 g/cm³ และค่าความแข็งอยู่ที่ 13–23 GPa โดยใช้เทคนิค HiPIMS ในการเคลือบ ส่วนฟิล์ม a-C:H แบ่งออกเป็นประเภท hard และ soft ซึ่งมีค่าความหนาแน่นและความแข็งแตกต่างกัน ฟิล์ม ta-C ซึ่งมีสัดส่วน sp^3 สูงมาก (80–88%) มีค่าความแข็งสูงถึง 80 GPa และใช้เทคนิค S-Bend FCVA ในการเคลือบ ฟิล์ม ta-C:H มี sp^3 70% และมีค่าความแข็ง 50 GPa โดยใช้เทคนิค RF plasma beam source นอกจากนี้ ยังมีการเปรียบเทียบกับวัสดุอื่น เช่น โพลีเอทิลีน (polyethylene) ซึ่งมี sp^3 เป็น 100% แต่ความหนาแน่นและความแข็งต่ำมาก เนื่องจากโครงสร้างของมันเป็นโซ่พอลิเมอร์ที่ยืดหยุ่น ไม่มีโครงสร้างผลึกสามมิติ และแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลอ่อนแอ ส่งผลให้มีความหนาแน่นต่ำ (0.92 g/cm³) และค่าความแข็งต่ำมาก (0.001 GPa) และ glassy C ที่มีความหนาแน่นต่ำกว่า a-C และมีค่าความแข็งเพียง 3 GPa ข้อมูลนี้แสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของฟิล์ม DLC และวัสดุคาร์บอนชนิดต่างๆ ซึ่งมีผลโดยตรงต่อคุณสมบัติทางกลและทางกายภาพของฟิล์มในการใช้งานที่แตกต่างกัน

ตารางที่ 2.1 แสดงการเปรียบเทียบคุณสมบัติของฟิล์ม DLC สำหรับวัสดุที่เป็นคาร์บอน

ชนิดของฟิล์ม	% sp^3	%H	Density (g/cm ³)	Hardness (GPa)	Technique	Ref.
Diamond	100	0	3.515	100	-	
Graphite	0	0	2.267	-	-	
a-C	21 - 51	0	2.3 - 2.7	13 - 23	HiPIMS	[52]
a-C:H hard	40	30 - 40	1.6 - 2.2	6 - 23	RF-PECVD	[53]
a-C:H soft	60	40 - 50	1.2 - 1.6	16 - 26	LF-PECVD	[54]
ta-C	80 - 88	0	3.26	80	S-Bend FCVA	[55]
ta-C:H	70	30	2.4	50	RF plasma beam source	[56]
Polyethylene	100	67	0.92	0.001	-	
Glassy C	0	0	1.3 - 1.55	3	-	

โดยจะเห็นว่าฟิล์ม ta-C เป็นฟิล์มที่ได้จากกระบวนการตกสะสมด้วยเทคนิค FCVA ซึ่งทำให้มีคุณสมบัติที่โดดเด่นและแตกต่างจากฟิล์ม DLC ชนิดอื่น ฟิล์ม ta-C ถูกสร้างขึ้นจากการตกสะสมของไอออนคาร์บอนที่มีพลังงานสูง ส่งผลให้มีโครงสร้างที่มีความหนาแน่นสูง ปราศจากโมเลกุลของไฮโดรเจน และมีสัดส่วนของพันธะ sp^3 สูงถึง 80% พันธะ sp^3 ที่สูงนี้ช่วยให้ฟิล์มมีค่าความแข็งสูง สามารถทนต่อการสึกหรอได้ดี และมีคุณสมบัติทางไตรโบโลยี (tribology) ที่ดีขึ้น เนื่องจากสมบัติทางไตรโบโลยีของฟิล์มขึ้นอยู่กับสัดส่วนของพันธะ sp^2 ภายในโครงสร้างของฟิล์ม และยังเป็นพันธะที่ส่งผลต่อคุณสมบัติเชิงแสงและเชิงไฟฟ้า [57] จากคุณสมบัติของฟิล์มจึงเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้ฟิล์ม ta-C จึงถูกนำไปใช้ในงานที่ต้องการชั้นเคลือบที่มีความแข็งสูงมาก เพื่อเพิ่มสมบัติทางไฟฟ้าและป้องกันการกัดกร่อน โดยเฉพาะในงานที่ต้องการความบางของฟิล์มในระดับต่ำมาก แต่ยังคงความทนทานและประสิทธิภาพสูง

2.4 การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการอาร์กในสภาวะสุญญากาศ

การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการตกสะสมด้วยไอเชิงกายภาพ (physical vapor deposition หรือ PVD) เป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมและมีหลากหลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีมีจุดเด่นและการประยุกต์ใช้ที่แตกต่างกันไป ตัวอย่างของเทคนิค PVD ได้แก่ การเคลือบฟิล์มบางแบบไอระเหยด้วยความร้อน (thermal evaporation) เป็นกระบวนการที่ใช้ความร้อนในการทำให้อัตุสเคลือบระเหยกายเป็นไอ ก่อนจะควบแน่นลงบนพื้นผิวของวัสดุเป้าหมาย การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการสปัตเตอริง (sputtering) อาศัยการชนของไอออนพลังงานสูงกับเป้าวัสดุที่ใช้เคลือบ ทำให้อนุภาคของวัสดุถูกพ่นออกมาและสะสมเป็นฟิล์มบางบนพื้นผิวของชิ้นงาน การเคลือบฟิล์มบางแบบระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน (electron beam evaporation) ใช้ลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงในการทำให้อัตุสเคลือบระเหย ซึ่งช่วยให้สามารถเคลือบวัสดุที่มีจุดหลอมเหลวสูงได้อย่างมีประสิทธิภาพ และการเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการอาร์กของขั้วแคโทด (cathodic arc deposition) ใช้การสร้างอาร์กไฟฟ้าบนพื้นผิวของวัสดุเป้าหมาย ทำให้เกิดการระเหยของวัสดุในรูปของพลาสมาและตกสะสมเป็นฟิล์มบางบนพื้นผิวของชิ้นงาน [58]

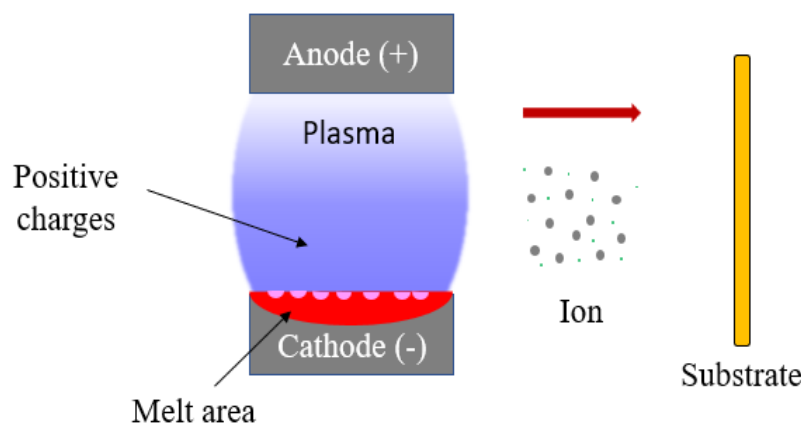
การตกสะสมฟิล์มบางด้วยไอจากการอาร์ก (arc vapor deposition) เป็นเทคนิคที่ใช้กระแสไฟฟ้าสูงและศักย์ไฟฟ้าต่ำในการสร้างอาร์กไฟฟ้าบนขั้วไฟฟ้า (cathode) ทำให้อัตุสของขั้วไฟฟ้าระเหยกกลายเป็นไอหรือเปลี่ยนสถานะเป็นพลาสมา วัสดุที่อยู่ในรูปของพลาสมานี้จะเคลื่อนที่ไปตกสะสมบนพื้นผิวของชิ้นงานภายใต้สภาวะสุญญากาศหรือความดันต่ำ ส่งผลให้เกิดการเคลือบฟิล์มบางที่มีคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีที่ดี เทคนิคการเคลือบฟิล์มบางด้วยการอาร์กสามารถใช้สร้างสารเคลือบที่เป็นโลหะ เซรามิก และวัสดุเชิงประกอบ (composite) ได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยกระบวนการนี้มีหลากหลายรูปแบบ เช่น

- แก๊สเซียสอาร์ก (Gaseous arcs): ใช้แก๊สเป็นตัวกลางในการสร้างอาร์ก
- แอโนดิกอาร์ก (Anodic arcs): อาศัยขั้วแอโนดเป็นแหล่งกำเนิดไอของวัสดุ
- แคโทดิกอาร์ก (Cathodic arc): ใช้ขั้วแคโทดเป็นต้นกำเนิดไอของวัสดุ

ในหัวข้อนี้จะมุ่งเน้นไปที่เทคนิค แคโทดิกอาร์ก ซึ่งเป็นหนึ่งในกระบวนการที่ได้รับความนิยม เนื่องจากสามารถสร้างฟิล์มบางที่มีความหนาแน่นสูง ยึดเกาะกับพื้นผิวได้ดี และเหมาะสำหรับการเคลือบที่ต้องการคุณสมบัติพิเศษ

2.4.1 กระบวนการเกิดแคโทดิกอาร์กในสุญญากาศ

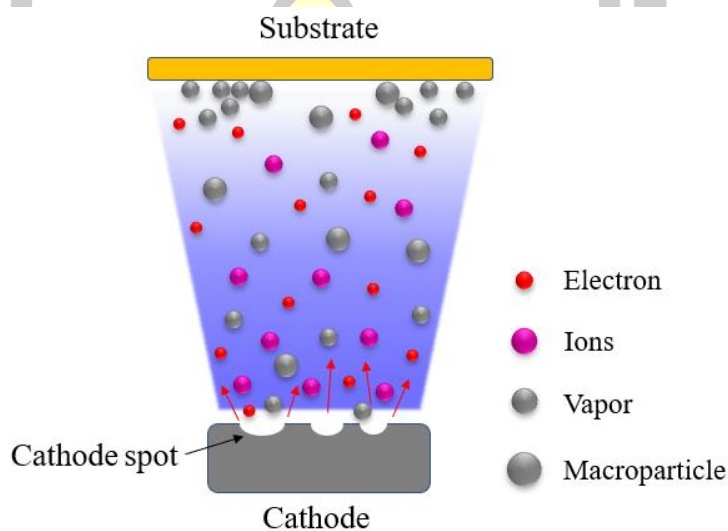
การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการอาร์กในสภาวะสุญญากาศ เป็นหนึ่งในเทคนิค PVD ที่ใช้พลังงานสูง โดยอาศัยการสร้างอาร์กไฟฟ้าบนขั้วแคโทด เพื่อให้วัสดุเป้าหมายระเหยกกลายเป็นไอหรือพลาสมาซึ่งเป็นการปลดปล่อยพลาสมาจากขั้วไฟฟ้าในสุญญากาศจะเกิดขึ้นเมื่อมีความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูงและแรงดันไฟฟ้าในการอาร์กต่ำ กระบวนการอาร์กทำให้เกิดการสีกกร่อนจากขั้วไฟฟ้า ซึ่งทำให้วัสดุหลอมเหลวและกลายเป็นไอของสารเคลือบที่เกิดขึ้นที่บริเวณผิวของขั้วแคโทด จากนั้นอนุภาคที่หลอมละลายจะเคลื่อนที่ผ่านสภาวะสุญญากาศไปยังพื้นผิวของวัสดุรองรับ (substrate) และตกสะสมเป็นฟิล์มบางๆ [59], [60] ดังภาพประกอบที่ 2.15 เทคนิคนี้สามารถนำมาใช้ในการตกสะสมฟิล์มบางที่เป็นโลหะ เซรามิก และฟิล์มคอมโพสิตได้



ภาพประกอบที่ 2.15 การอาร์กในสุญญากาศ (ดัดแปลงจาก [59])

กระบวนการอาร์กของขั้วแคโทดเริ่มต้นจากการกระตุ้นให้เกิดการอาร์กที่บริเวณผิวของขั้วแคโทด ซึ่งขั้วแคโทดทำมาจากวัสดุที่ต้องการเคลือบเมื่อกระแสไฟฟ้าสูงและแรงดันไฟฟ้าต่ำถูกนำไปใช้ จะเกิด arc spot หรือ cathode spot ซึ่งเป็นจุดเล็กๆ ขนาดเพียงไม่กี่ไมโครเมตรที่เปล่งแสงและปลดปล่อยอนุภาคพลังงานสูง จุดเหล่านี้มีอุณหภูมิสูงมาก และกระแสอาร์กที่ปล่อยประจุบนพื้นผิวของแคโทดจะเกิดขึ้นแบบสุ่มในตำแหน่งต่างๆ โดยมีความหนาแน่นของกระแสสูงถึงระดับ 10^{12}

A/m² และความหนาแน่นของพลังงานสูงถึง 10^{13} W/m² ทำให้บริเวณ arc spot มีอุณหภูมิสูงถึง 15,000°C มากเพียงพอที่จะทำให้วัสดุกลายเป็นไอพลาสมา ซึ่งเพียงพอที่จะทำให้วัสดุกลายเป็นไอพลาสมา ด้วยพลังงานที่สูงมาก กระบวนการอาร์กพลาสมาที่แคโทดจึงเกิดการไอออไนซ์ในระดับสูง (30-100%) [61], [62] ส่งผลให้พลาสมาส่วนใหญ่แตกตัวเป็นไอออนที่มีสถานะประจุต่างๆ และสามารถควบคุมการเกิดพลาสมาได้ง่าย อย่างไรก็ตาม ข้อเสียหลักของเทคนิคนี้คือ macroparticle หรือ droplet ซึ่งเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ที่ถูกปลดปล่อยออกมาพร้อมกับไอพลาสมา การเกิดอนุภาคขนาดใหญ่นี้เป็นผลมาจากการอาร์กอย่างต่อเนื่องที่ cathode spot ซึ่งทำให้เกิดการปลดปล่อยอนุภาคที่มีสถานะประจุต่างๆ รวมถึงคลัสเตอร์และอนุภาคที่เป็นกลาง ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อความเรียบและคุณภาพของฟิล์มเคลือบ [63]



ภาพประกอบที่ 2.16 ไดอะแกรมแสดงการปลดปล่อยอนุภาคออกจากพื้นผิววัสดุของแคโทดิกอาร์ก จากภาพประกอบที่ 2.16 เป็นแสดงการปลดปล่อยอนุภาคจากพื้นผิวของวัสดุในกระบวนการ แคโทดิกซึ่งเกิดขึ้นเมื่อมีการอาร์กที่ขั้วแคโทด ทำให้เกิด arc spot หรือ cathode spot บนพื้นผิวของแคโทด จุดเหล่านี้มีอุณหภูมิสูงและพลังงานหนาแน่น ส่งผลให้วัสดุเป้าหมายหลอมละลายและระเหยเป็นไอพลาสมา โดยองค์ประกอบของอนุภาคที่ปลดปล่อยออกมา ได้แก่ อิเล็กตรอน (electron) แสดงเป็นจุดสีแดง ถูกเร่งและปลดปล่อยจาก cathode spot ไอออน (ions) แสดงเป็นจุดสีม่วง ซึ่งเป็นอนุภาคที่ถูกไอออไนซ์จากวัสดุเป้า ไอระเหยของวัสดุ (material vapor) แสดงเป็นจุดสีเทา เกิดจากวัสดุที่ระเหยกลายเป็นไอและอนุภาคขนาดใหญ่ (macroparticle หรือ droplet) แสดงเป็นจุดสีเทาเข้ม ซึ่งเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ที่เกิดจากการสีก้อนของวัสดุเป้าและอาจส่งผลกระทบต่อความเรียบของฟิล์มที่สะสมบนพื้นผิวของวัสดุรองรับ

การเกิดอนุภาคขนาดใหญ่ในกระบวนการแคโทดิกอาร์กส่งผลเสียต่อประสิทธิภาพของชั้นเคลือบ โดยเฉพาะด้านการยึดติดของฟิล์มเคลือบที่ลดลง ซึ่งเป็นปัญหาสำคัญในงานเคลือบผิวด้วยเทคนิคนี้ โดยเฉพาะเมื่อใช้วัสดุที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ เช่น อลูมิเนียมเป็นวัสดุเป้า (target material) หากเกิดการอาร์กต่อเนื่องเป็นเวลานาน อาจทำให้มีการปลดปล่อยอนุภาคขนาดใหญ่หรือหยดโลหะออกมาเป็นจำนวนมาก และอาจส่งผลให้เป้าหลอมละลายจนทะลุอีกด้าน นอกจากนี้ หากระบบมีการระบายความร้อนไม่เพียงพอ อุณหภูมิที่สูงขึ้นอาจทำให้น้ำหล่อเย็นระเหยกลายเป็นไอน้ำและรั่วไหลเข้าสู่ระบบสุญญากาศ ซึ่งเป็นสิ่งที่ไม่พึงประสงค์ในการเคลือบฟิล์มบาง เพื่อแก้ไขปัญหานี้ มีการนำสนามแม่เหล็กมาใช้ควบคุมการเคลื่อนที่ของ arc spot เพื่อลดการอาร์กที่เกิดขึ้นบริเวณใดบริเวณหนึ่งเป็นเวลานาน นอกจากนี้ยังมีการออกแบบเป้าวัสดุให้เป็นทรงกระบอก เพื่อช่วยกระจาย arc spot ไปได้ทั่วทั้งพื้นผิวของเป้าได้ดียิ่งขึ้น อีกแนวทางหนึ่งที่ได้รับการพัฒนาคือการใช้ เทคนิคฟิลเตอร์คาโทดิกอาร์กในสุญญากาศ (filtered cathodic vacuum arc: FCVA) ซึ่งเป็นการติดตั้งตัวกรองเพื่อคัดแยก macroparticle ออกจากลำพลาสมาของสารเคลือบ ทำให้สามารถใช้วัสดุที่มีจุดหลอมเหลวต่ำเป็นเป้าได้โดยไม่กระทบต่อคุณภาพของฟิล์มเคลือบมากนัก ด้วยเทคนิคนี้ จึงสามารถปรับปรุงคุณสมบัติของฟิล์มเคลือบให้มีความเรียบเนียนและยึดเกาะกับพื้นผิววัสดุได้ดีขึ้น

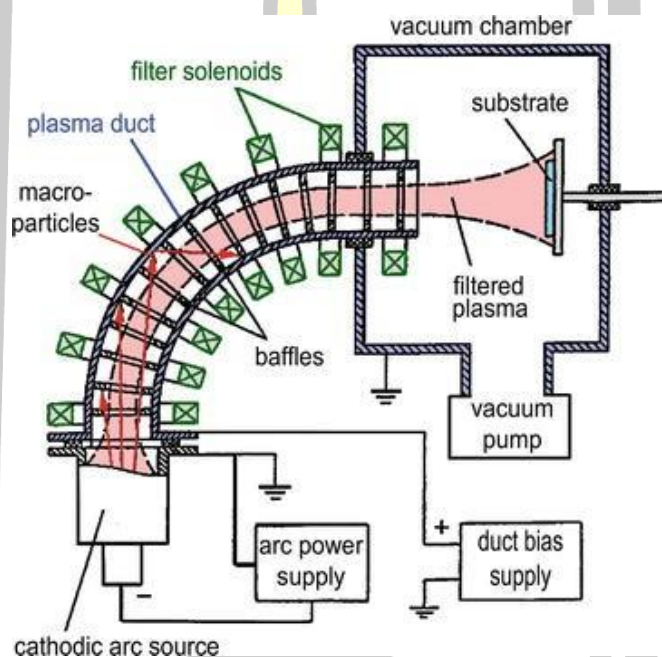
นอกจากนี้ในกระบวนการแคโทดิกอาร์กหากมีการฉีด แก๊สปฏิกิริยา (reactive gas) เข้าไปในระบบระหว่างกระบวนการอาร์ก แก๊สเหล่านี้จะเกิดอันตรกิริยากับไอออนที่ถูกปลดปล่อยออกมา เช่น การแยกตัว (dissociation) การแตกตัวเป็นไอออน (ionization) และ การกระตุ้น (excitation) เป็นต้น ส่งผลให้เกิดการตกสะสมเป็นฟิล์มสารประกอบ (compound film) บนพื้นผิววัสดุรองรับ (substrate) ซึ่งคุณสมบัติของฟิล์มเคลือบที่ได้จะถูกกำหนดโดยพลังงานของไอออนในพลาสมา ซึ่งในเทคนิคนี้มักมีพลังงานไอออนสูง ทำให้สามารถควบคุมโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มเคลือบได้อย่างมีประสิทธิภาพ ในปัจจุบัน เทคโนโลยีการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีแคโทดิกอาร์กถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิวเพื่อผลิต ฟิล์มที่มีความแข็งสูง (superhard coating) ซึ่งใช้สำหรับปกป้องพื้นผิวของเครื่องมือตัด (cutting tools) และช่วยยืดอายุการใช้งานของเครื่องมือเหล่านี้ นอกจากนี้ ยังสามารถสังเคราะห์สารเคลือบนาโนคอมโพสิต (nanocomposite coatings) เช่น TiN, CrN, AlCrTiN และ TiAlSiN ซึ่งมีคุณสมบัติที่ทนต่อการสึกหรอและการกัดกร่อนได้ดี อีกหนึ่งการประยุกต์ใช้ที่สำคัญของเทคนิคนี้คือ การสะสมไอออนของคาร์บอน เพื่อสร้างฟิล์มคาร์บอนที่มีลักษณะคล้ายเพชร (ฟิล์ม DLC) ซึ่งมีคุณสมบัติแข็งและทนทานสูง เนื่องจากไอออนที่มีพลังงานสูงถูกปลดปล่อยจากพื้นผิวแคโทดอะตอมเดี่ยวและอนุภาคขนาดเล็กจะถูกพ่นออกมา แต่เนื่องจากอาจมีการปนเปื้อนของอนุภาคขนาดใหญ่ (macroparticle) เทคนิคประเภทนี้จึงต้องมีตัวกรอง (filter) เพื่อกำจัดอนุภาคขนาดใหญ่ออกจากลำแสงพลาสมา ก่อนการตกสะสมลงบนวัสดุรองรับ โดยฟิล์ม DLC ที่ผ่านการกรอง ซึ่งได้จาก

เทคนิคนี้จะมีโครงสร้างที่อุดมไปด้วยพันธะ sp^3 ที่คล้ายกับเพชรสูงมาก ทำให้เรียกฟิล์มชนิดนี้ว่า ฟิล์มเตตระฮีดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอน (ta-C) ซึ่งมีความแข็งและคุณสมบัติทางกลที่ดีเยี่ยม

2.4.2 เทคนิคฟิลเตอร์คาโทดิกอาร์กในสุญญากาศ

อย่างที่ทราบกันดีว่าเทคนิคแคโทดิกอาร์กในสุญญากาศ เป็นกระบวนการที่ปลดปล่อยอนุภาคขนาดไมโครออกมาจากการยิงอาร์คที่ขั้วคาโทด ซึ่งอาจทำให้เกิดข้อบกพร่องในฟิล์มเคลือบที่เกิดขึ้นด้วยเหตุนี้จึงได้มีการพัฒนาเทคนิคที่ใช้ตัวกรอง เพื่อกำจัดอนุภาคขนาดไมโครเหล่านี้ ซึ่งเทคนิคนี้เรียกว่า เทคนิคฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์กในสุญญากาศ โดยตัวกรองที่ใช้ในกระบวนการนี้มีลักษณะและกลไกที่แตกต่างกันไป ขึ้นอยู่กับระยะเวลาในการพัฒนาและวัตถุประสงค์ของงานหลักที่ต้องการ คือ การกรองอนุภาคขนาดไมโครออกจากการเคลื่อนที่ไปยังวัสดุรองรับ เพื่อให้พลาสมา มีประสิทธิภาพสูงสุดในการตกสะสม ตัวกรองนี้มีบทบาทในการเป็นเส้นทางสำหรับพลาสมาที่จะเคลื่อนที่ไปยังวัสดุรองรับ ซึ่งจะใช้สนามแม่เหล็กเพื่อควบคุมอิเล็กตรอนและสนามไฟฟ้าเพื่อควบคุมไอออน อิเล็กตรอนจะถูกบังคับให้หมุนตามแนวเส้นแรงแม่เหล็กตามทิศทางของสนามแม่เหล็ก เนื่องจากรัศมีการหมุนของอิเล็กตรอนมีขนาดเล็กกว่ารัศมีของตัวกรองดังสมการ $r_c = mv_{\perp} / qB$ เป็นสมการที่ใช้การคำนวณรัศมีการหมุนของอนุภาคในสนามแม่เหล็ก จากสมการซึ่งอธิบายการเคลื่อนที่ของอนุภาคที่มีมวล (m) และความเร็วตามทิศทางตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก ($v_{\perp}$) ภายใต้สนามแม่เหล็ก (B) ที่มีความเข้มสนามแม่เหล็ก (q) คือ ประจุของอนุภาคที่เคลื่อนที่ ซึ่งจากสมการจะเห็นว่า รัศมีการหมุน (r_c) ของอนุภาคในสนามแม่เหล็ก การควบคุมการหมุนของอนุภาคในพลาสมาสามารถใช้การบังคับทิศทางของอนุภาคที่มีประจุ เช่น อิเล็กตรอนและไอออน ภายใต้สนามแม่เหล็ก ซึ่งมีผลต่อการควบคุมทิศทางและการเคลื่อนที่ของอนุภาคในกระบวนการต่างๆ เช่น การเคลือบผิวแบบแคโทดิกอาร์กในสุญญากาศ การควบคุมทิศทางของอนุภาคนี้นี้ทำให้สามารถแยกแยะระหว่างอิเล็กตรอนที่มีมวลน้อยและไอออนที่มีมวลมากกว่า ช่วยในการกรองอนุภาคที่ไม่ต้องการและปล่อยให้ไอออนเคลื่อนที่ไปยังวัสดุรองรับได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ การใช้สนามแม่เหล็กเพื่อควบคุมการหมุนของอนุภาคยังช่วยเพิ่มการไอออไนซ์ในพลาสมา ซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญในการปรับปรุงคุณภาพของฟิล์มเคลือบให้มีความเรียบและทนทานมากขึ้น โดยใช้ขดลวดโซลินอยด์แม่เหล็ก หรือ ขดลวดตัวกรอง (filter coil) ช่วยลดปริมาณอนุภาคขนาดไมโครในฟิล์ม ขดลวดตัวกรองที่ใช้นี้มักมีรูปแบบเป็นท่อทองแดงที่มีสนามแม่เหล็กตามแนวแกน ซึ่งช่วยให้อนุภาคขนาดไมโครถูกดีดออกจากกระแสวนและชนกับผนังของท่อตัวกรองขณะที่พลาสมาจะเคลื่อนที่ไปตามท่อตัวกรองและตกสะสมบนวัสดุรองรับ จากการวิจัยของ Yoon และ Han [64] พบว่า การใช้สนามแม่เหล็กที่มีความเข้ม 15 mT ช่วยเพิ่มการไอออไนซ์ของไอโลหะและอนุภาคขนาดไมโคร ซึ่งทำให้ผิวที่ได้จากการเคลือบมีความเรียบมากขึ้นและอัตราการตกสะสมต่ำขึ้น นอกจากนี้ในปัจจุบันยังมีการพัฒนาอาร์คสุญญากาศแบบแคโทดสำหรับใช้ในอุตสาหกรรม โดยมี

การติดตั้งขดลวดตัวกรองที่ใช้ในระบบการแคโทดิกอาร์กในสุญญากาศมีหลายประเภท ขึ้นอยู่กับ การออกแบบและวัตถุประสงค์ในการใช้งานต่างๆ โดยทั่วไปแล้วขดลวดตัวกรองจะใช้เพื่อควบคุมและ กรองอนุภาคขนาดไมโครที่ไม่ต้องการออกจากพลาสมา และช่วยในการบังคับทิศทางของอนุภาคที่มี ประจุให้ตกสะสมบนวัสดุรองรับอย่างมีประสิทธิภาพ ตัวอย่างของขดลวดตัวกรองที่ใช้ในงานนี้ เช่น ขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้าแบบ Knee-filter, S-duct filter และ 120 องศา (magnetic 120° bend filter) รวมถึงขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้าแบบ 90 องศา (magnetic 90° duct filter) ซึ่งการทดลองใน งานวิจัยนี้ได้ใช้ขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้าแบบ 90 องศาตามที่แสดงในภาพประกอบที่ 2.17



ภาพประกอบที่ 2.17 ไดอะแกรมของขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้าแบบดัดโค้ง 90 องศา [65]

พูน ปณ จิต ชีเว

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

สำหรับงานวิจัยนี้ได้เตรียมฟิล์มเตตระฮีดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอนด้วยวิธีฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์กในสุญญากาศและเจือซิลิกอนด้วยเทคนิคแมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยการปรับเปลี่ยนปริมาณการเจือซิลิกอนในฟิล์มบางคาร์บอนเหมือนเพชรที่ควบคุมการเจือด้วย ซึ่งมีขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยดังต่อไปนี้คือ เริ่มต้นด้วยการศึกษาการใช้งานระบบสุญญากาศ ศึกษาทฤษฎีหรืองานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มคาร์บอนเหมือนเพชรด้วยวิธีการเจือซิลิกอนและศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์ม ta-C ด้วยวิธีพัลส์ฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์กในสุญญากาศที่เจือซิลิกอนด้วยเทคนิคแมกนีตรอนสปัตเตอริง ตามด้วยการออกแบบการทดลองและเงื่อนไขการทดลอง เมื่อได้เงื่อนไขในการทดลองแล้วเราจะดำเนินการทดลองเคลือบฟิล์ม Si-DLC และนำตัวอย่างฟิล์มที่เตรียมได้นำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ ตามด้วยการสรุปผลและอภิปรายผลการทดลอง ซึ่งแสดงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยดังนี้

1. ศึกษาข้อมูลพื้นฐาน

- ทบทวนทฤษฎีและงานวิจัยเกี่ยวกับการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มคาร์บอนเหมือนเพชรผ่านการเจือซิลิกอน
- ศึกษาวิธีการสังเคราะห์ฟิล์ม ta-C ด้วยเทคนิคฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์กในสุญญากาศ
- ศึกษาการใช้งานระบบสุญญากาศ
- ศึกษากระบวนการเจือซิลิกอนด้วยเทคนิคแมกนีตรอนสปัตเตอริง

2. ออกแบบการทดลอง

- กำหนดเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเคลือบฟิล์ม DLC และฟิล์ม Si-DLC
- ปรับเปลี่ยนและควบคุมปริมาณการเจือซิลิกอนในฟิล์มคาร์บอนเหมือนเพชร

3. ดำเนินการทดลอง

- เคลือบฟิล์ม Si-DLC ตามเงื่อนไขที่กำหนด
- ตรวจสอบคุณสมบัติของฟิล์มที่เคลือบได้
- ทดสอบเสถียรภาพทางความร้อน (thermal Stability) ของฟิล์มด้วยเตาอบอุณหภูมิสูง
- ตรวจสอบคุณสมบัติของฟิล์มหลังการอบด้วยความร้อน

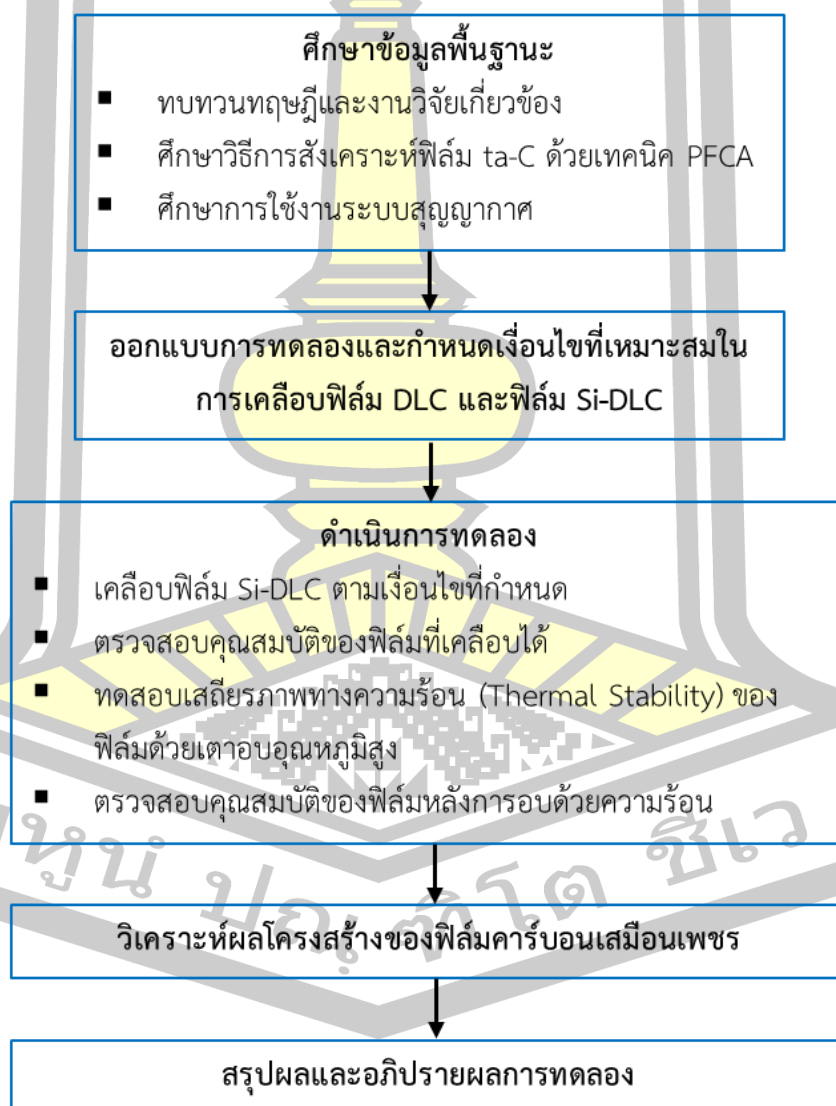
4. วิเคราะห์ผลโครงสร้างของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร

- นำตัวอย่างที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคด้วยเทคนิค Raman XRF และ SE
- ศึกษาโครงสร้างและคุณสมบัติของฟิล์มที่ได้
- วิเคราะห์ผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อน

5. สรุปผลและอภิปรายผลการทดลอง

- วิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการทดลอง
- สรุปผลและอภิปรายผลการทดลอง
- จัดทำรายงานผลการวิจัย

โดยสรุปขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยในรูปแบบของแผนผังดังภาพประกอบที่ 3.1



ภาพประกอบที่ 3.1 แผนผังการดำเนินงานวิจัย

3.1 ระบบสำหรับการเคลือบฟิล์มบาง

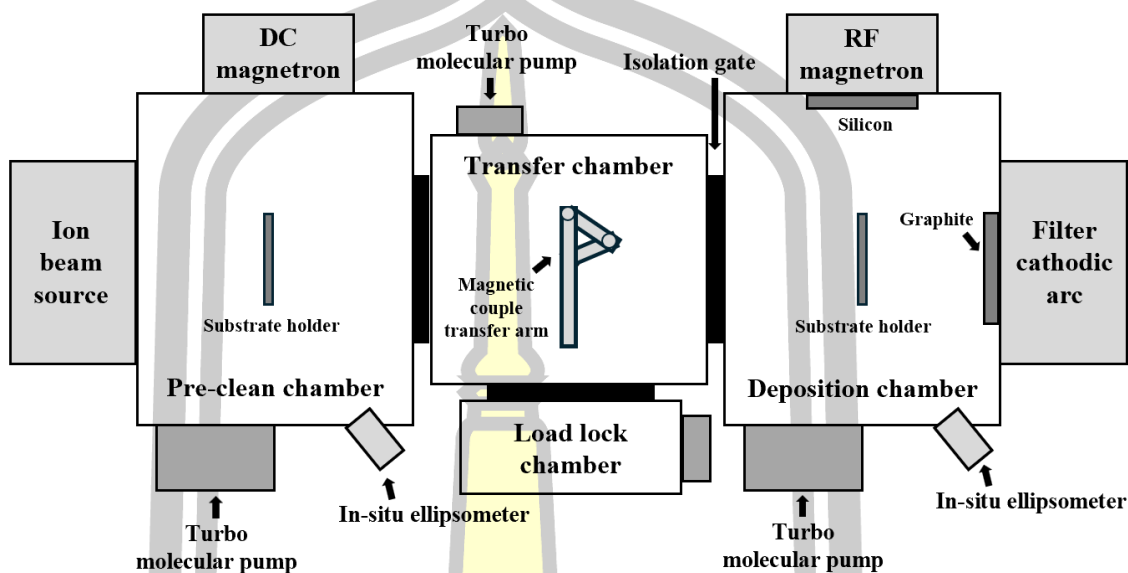
งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการเตรียมฟิล์มเตตระฮีดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอนที่เจือซิลิกอน โดยใช้เทคนิค pulse filtered cathodic vacuum arc (PFCVA) และ RF แมกนีตรอนสปัตเตอริงซึ่งเป็นกระบวนการตกสะสมฟิล์มบางที่ต้องดำเนินการภายใต้สภาวะสุญญากาศ (vacuum condition) เพื่อควบคุมคุณสมบัติของฟิล์มที่ได้อย่างแม่นยำ เนื่องจากการตกสะสมฟิล์มด้วยเทคนิคดังกล่าวต้องอาศัยสภาวะความดันต่ำ ระบบสุญญากาศจึงมีบทบาทสำคัญในการควบคุมสภาวะแวดล้อมภายในห้องเคลือบฟิล์ม เพื่อป้องกันการปนเปื้อนจากแก๊สหรืออนุภาคที่ไม่พึงประสงค์ ตลอดจนควบคุมอัตราการตกสะสมของฟิล์มให้เป็นไปตามที่ต้องการ ดังนั้น ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงโครงสร้างของระบบเคลือบฟิล์ม รวมถึงองค์ประกอบสำคัญของระบบสุญญากาศที่ใช้ในกระบวนการเตรียมฟิล์ม เพื่อให้เข้าใจถึงการทำงานและผลกระทบของเงื่อนไขต่างๆ ต่อคุณสมบัติของฟิล์มที่ได้

3.1.1 ระบบสุญญากาศ

ระบบสุญญากาศมีความสำคัญอย่างยิ่งในหลายกระบวนการการตกสะสมฟิล์มบาง ซึ่งในระบบสุญญากาศที่ใช้สำหรับการเตรียมฟิล์มฟิล์มเตตระฮีดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอนที่เจือซิลิกอน ระบบสุญญากาศแสดงในภาพประกอบที่ 3.2 ประกอบด้วย ภาชนะสุญญากาศ (vacuum chamber) จำนวน 4 ห้อง ได้แก่

1. ห้องโหลดตัวอย่าง (load lock chamber) ทำหน้าที่เป็นจุดเริ่มต้นของกระบวนการ โดยใช้สำหรับนำตัวอย่างเข้าและออกจากระบบสุญญากาศ ลดการปนเปื้อนและการเปลี่ยนแปลงความดันในห้องหลัก โดยช่วยรักษาสภาวะสุญญากาศตลอดกระบวนการช่วยลดเวลาการเคลือบ
2. ห้องเคลื่อนย้ายตัวอย่าง (transfer chamber) ทำหน้าที่เป็นจุดเชื่อมต่อระหว่าง load lock chamber กับห้องอื่นๆ ในระบบจะมีแขนกลอัตโนมัติ (automated robot arm) สำหรับการเคลื่อนย้ายตัวอย่างไปยังห้องเคลือบฟิล์มโดยไม่สูญเสียสภาวะสุญญากาศ
3. ห้องทำความสะอาดพื้นผิวก่อนเคลือบ (pre-clean chamber) ใช้สำหรับทำความสะอาดพื้นผิวของตัวอย่างก่อนกระบวนการตกสะสมฟิล์ม กระบวนการทำความสะอาดด้วยกระบวนการกัดด้วยลำไอออน (ion etching cleaning) เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อน เช่น ออกไซด์ ชั้นสารอินทรีย์หรือสิ่งเจือปนที่ไม่ต้องการและช่วยเพิ่มการยึดติดของฟิล์มกับพื้นผิวของตัวอย่างและปรับปรุงคุณสมบัติของฟิล์มที่ตกสะสม

4. ห้องเคลือบ (coating chamber) เป็นห้องหลักสำหรับกระบวนการตกสะสมฟิล์มเตตระอีตรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอนและสามารถทำงานร่วมกับ RF magnetron sputtering เพื่อเจือธาตุซิลิกอนลงในฟิล์ม



ภาพประกอบที่ 3.2 แผนผังแสดงระบบการเคลือบฟิล์ม



ภาพประกอบที่ 3.3 ภาพของระบบสุญญากาศสำหรับเคลือบฟิล์มบาง [66]

จากภาพประกอบที่ 3.2 แผนภาพแสดงระบบตกละสมฟิล์มที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ระบบประกอบด้วยภาชนะสุญญากาศ 4 ห้องแยกจากกัน ซึ่งแต่ละห้องมีปั๊มเทอร์โบโมเลกุล (turbomolecular pump) ของตัวเองเพื่อดูดอากาศออกจากระบบจนถึงระดับสุญญากาศสูงได้อย่างอิสระ เริ่มต้นระบบสุญญากาศจะถูกสูบล้างอากาศออกจากภาชนะสุญญากาศด้วยปั๊มโรตารี (rotary pump) เป็นอุปกรณ์ที่ใช้สร้างสุญญากาศในระดับต่ำซึ่งสามารถสูบล้างอากาศจนทำให้ความดันอยู่ในช่วงประมาณ 10^{-3} Torr ต่อมาจะใช้ปั๊มโรตารี ทำงานร่วมกับปั๊มเทอร์โบโมเลกุลเพื่อสร้างสถานะความดันต่ำที่อยู่ในช่วงประมาณ 10^{-8} torr สำหรับกระบวนการเคลือบฟิล์มบางความดันฐาน (base pressure) ภายในระบบแต่ละห้องจะมีเกจวัดความดันที่ติดตั้งอยู่ที่บริเวณด้านข้างของภาชนะสุญญากาศ คือ เกจพิรานี (Pirani gauge) สามารถวัดความดันได้ตั้งแต่ ความดันบรรยากาศ (≈ 760 Torr) จนถึงความดัน 10^{-4} Torr และเกจไอออไนเซชัน (ionization gauge) ใช้วัดความดันต่ำกว่า 1 mTorr มีประสิทธิภาพในการวัดความดันได้ตั้งแต่ 10^{-3} ถึง 10^{-9} Torr เกจนี้วัดความดันสมบูรณ์โดยการทำให้แก๊สแตกตัวเป็นไอออน การตอบสนองของเกจขึ้นอยู่กับชนิดของแก๊สที่มีอยู่ภายในระบบ ก่อนเริ่มกระบวนการตกละสมความดันพื้นฐานของระบบถูกลดลงจนต่ำกว่า 2×10^{-7} Torr โดยกระบวนการปั๊มอากาศทั้งหมดจะถูกควบคุมด้วยตัวควบคุมความดันอัตโนมัติ (automatic pressure controller, APC) และมีการควบคุมปริมาณการไหลของแก๊สผ่าน MFCs (mass flow controllers) ซึ่งใช้แก๊สอาร์กอน (Ar gas) เป็นแก๊สสำหรับกระบวนการสปัตเตอริง โดยอุปกรณ์และกระบวนการทั้งหมดภายในระบบนี้จะถูกควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ทั้งหมด

3.1.2 ห้องสำหรับการเคลือบฟิล์ม

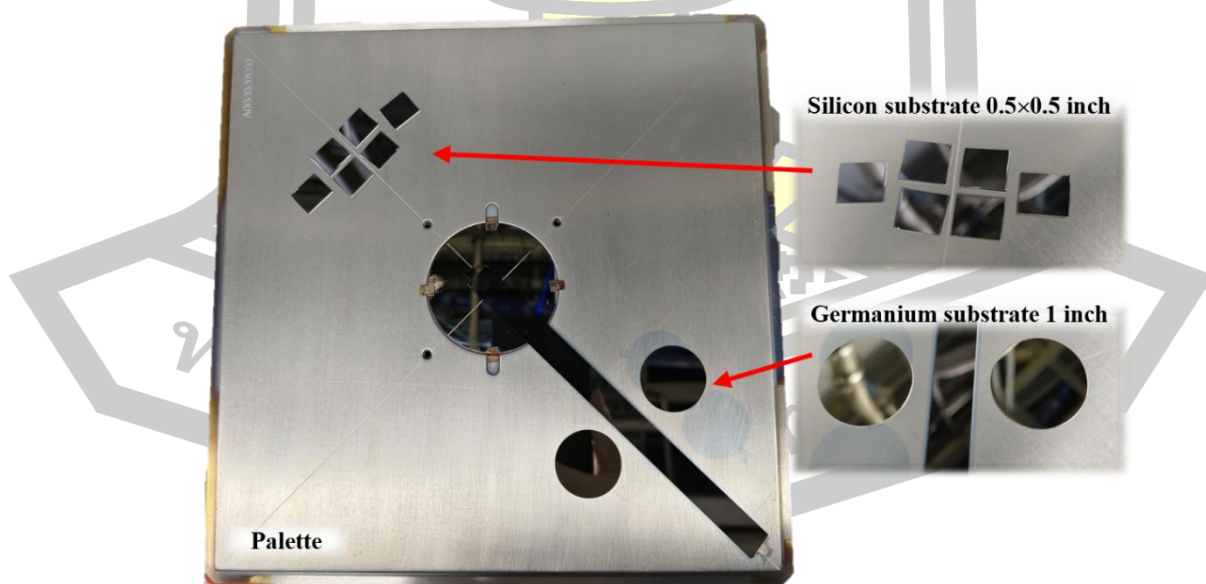
สำหรับกระบวนการตกละสมฟิล์มเตตระฮีดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอนที่เจือซิลิกอนใช้สำหรับการทดลองนี้ คือ ห้องเคลือบ ซึ่งภายในได้ติดตั้งอุปกรณ์ต่างๆ เพื่อรองรับกระบวนการตกละสมฟิล์มประกอบด้วย

1. แหล่งกำเนิดแมกนีตรอนสปัตเตอริงแบบ RF ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.3 นิ้ว โดยใช้ซิลิกอน (Si) ที่มีความบริสุทธิ์ 99.99% เป็นเป้าสปัตเตอริง
2. แหล่งกำเนิดฟิลเตอร์คาร์ไบด์อาร์ก เป็นแหล่งกำเนิดพลาสมาที่มีขั้วแคโทดเป็นแท่งกราไฟต์ (graphite) ความบริสุทธิ์ 99.999% ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 นิ้วซึ่งถูกใช้เป็นวัสดุสำหรับกระบวนการกำเนิดไอออนคาร์บอน และขั้วแอโนดจะเป็นวัสดุทองแดง แหล่งกำเนิดพลาสมานี้ได้ถูกพัฒนาให้มีประสิทธิภาพการใช้งานที่ดีขึ้นด้วยการเพิ่มระบบน้ำหล่อเย็นเพื่อทำให้เกิดกระบวนการอาร์กได้อย่างต่อเนื่องเป็นระยะเวลานาน อีกทั้งยังมีการนำขดลวดทองแดงที่ถูกดันโค้ง 90 องศาเพื่อทำหน้าที่สร้างสนามไฟฟ้าทำให้ลำของพลาสมาที่เกิด

จากการอาร์กเปียงเบนไปยังชิ้นงานและยังช่วยกรองอนุภาคระดับไมโครเมตรที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการอาร์ก

3.2 การเตรียมตัวอย่างสำหรับเคลือบฟิล์มบาง

ในการเคลือบฟิล์มบางจำเป็นต้องทำความสะอาดตัวอย่างเพื่อกำจัดคราบไขมัน ผุ่นละอองขนาดเล็ก และสิ่งสกปรกต่างๆ บนพื้นผิวของตัวอย่างก่อนการเคลือบฟิล์มบางทุกชนิด เนื่องจากหากพื้นผิวของตัวอย่างมีสิ่งสกปรกจะก่อให้เกิดข้อบกพร่องและมีอนุภาคเจือปนอยู่ในเนื้อฟิล์มซึ่งอาจเป็นเหตุให้ฟิล์มที่ตกสะสมมีการยึดเกาะกับตัวอย่างได้ไม่ดีและได้ฟิล์มที่มีคุณภาพต่ำ ซึ่งตัวอย่างที่จะใช้เป็นวัสดุรองรับสำหรับการทดลองนี้ คือ แผ่นซิลิกอน (Si) ชนิด P เจือด้วยโบรอน (p-type B doped) ขนาด 0.5×0.5 นิ้ว ความต้านทาน 1-20 $\Omega\cdot\text{cm}$ และมีความหนาประมาณ 650-700 μm และ แผ่นเจอร์เมเนียม (Ge) ชนิด N เจือด้วยแอนติโมนี (n-type Sb doped) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 นิ้ว ความต้านทาน 0.5-40 $\Omega\cdot\text{cm}$ และมีความหนาประมาณ 198-260 μm ซึ่งตัวอย่างสำหรับการทดลองนี้ถูกเก็บอยู่ในตู้เก็บตัวอย่างที่ควบคุมความสะอาด (clean storage cabinet) ตัวอย่างภายใต้สภาพแวดล้อมไนโตรเจนบริสุทธิ์ (Under pure nitrogen environment) และตั้งอยู่ภายในห้องสะอาด (cleanroom) โดยก่อนทำการเคลือบฟิล์มตัวอย่างจะถูกทำความสะอาดด้วยอะซิโตน (acetone) ไอโซโพรพานอล (isopropanol, IPA) เพื่อขจัดคราบน้ำมันและสิ่งสกปรกและทำความสะอาดด้วย น้ำ DI (deionized Water) เพื่อกำจัดไอออนที่ไม่ต้องการจามด้วยการเป่าแห้ง (drying) ด้วยไนโตรเจนบริสุทธิ์เพื่อป้องกันการเกิดคราบน้ำ



ภาพประกอบที่ 3.4 ตัวอย่างที่ถูกใช้ในการทดลอง

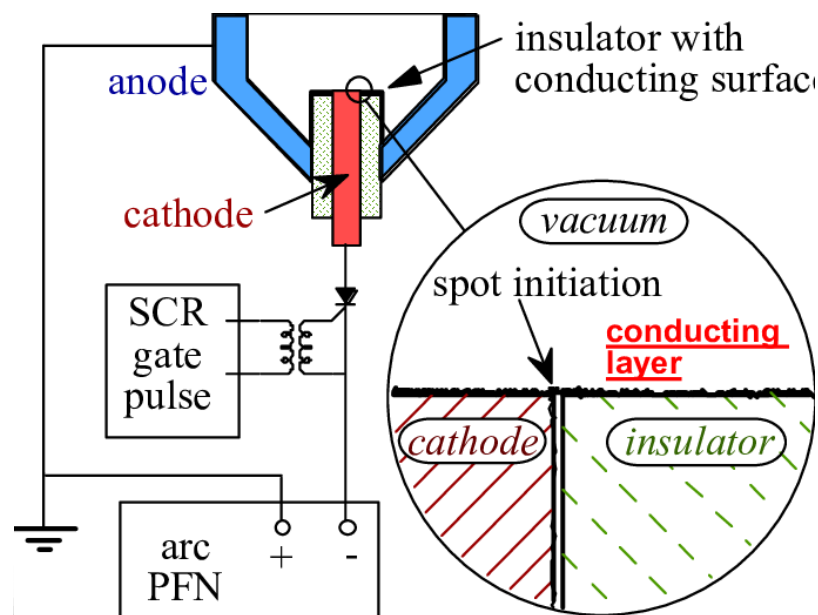
3.3 แหล่งกำเนิดพลาสมาสำหรับการตกสะสมฟิล์มคาร์บอนและการเจือซิลิกอน

ในงานวิจัยนี้ฟิล์มเตตระอีตรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอนถูกสังเคราะห์ด้วยเทคนิคพัลส์ฟิลเตอร์คาโทดิกอาร์กและเจือซิลิกอนด้วยเทคนิค RF แมกนีตรอนสปัตเตอริง ซึ่งมีส่วนประกอบและหลังการทำงานดังลาละเอียดต่อไปนี้

3.3.1 พัลส์ฟิลเตอร์คาโทดิกอาร์ก

แหล่งกำเนิดพลาสมาแบบฟิลเตอร์คาโทดิกอาร์กที่ใช้แหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าแบบพัลส์ถือเป็นแหล่งกำเนิดที่สามารถผลิตฟิล์ม DLC ที่มีคลัสเตอร์ sp^3 สูงและสร้างพลาสมาความหนาแน่นสูง โดยพารามิเตอร์สำคัญที่ส่งผลต่อการทำงานในโหมดพัลส์ ได้แก่ ความกว้างของพัลส์ (pulse width) และอัตราการทำงาน (duty cycle) ซึ่งมีบทบาทสำคัญ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีของการเคลือบวัสดุที่ไวต่ออุณหภูมิ เช่น แผ่นพลาสติก อย่างไรก็ตาม การใช้งานในโหมดพัลส์มักเผชิญกับปัญหาเรื่องการการกระตุ้นอาร์คหรือการทริกเกอร์ที่ต้องเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในทุกพัลส์ (1 ทริกเกอร์ = 1 พัลส์) เพื่อแก้ไขปัญหานี้ ในงานนี้จึงได้เลือกใช้แหล่งกำเนิดอาร์กในสุญญากาศแบบพัลส์ที่ไม่ต้องใช้ทริกเกอร์ในการกระตุ้นให้เกิดการอาร์กเชิงกล (mechanical trigger) ซึ่งเป็นระบบที่เรียกว่า การกระตุ้นอาร์คแบบไร้ตัวกระตุ้น (triggerless arc initiation)

สำหรับการตกสะสมฟิล์มคาร์บอนด้วยการอาร์กในสุญญากาศด้วยโหมดการจ่ายกระแสแบบพัลส์เป็นการใช้แนวคิดของ เส้นทางนำไฟฟ้าระหว่างขั้วแอโนดกับแคโทด เช่น การเคลือบคาร์บอนบนเซรามิก ซึ่งช่วยให้เกิดความร้อนแบบจูล (joule heating) ที่บริเวณรอยต่อของสารเคลือบและแคโทด จะส่งผลให้เกิดพลาสมาอย่างรวดเร็วเมื่อมีการจ่ายแรงดันไฟฟ้าไปยังขั้วแคโทด ซึ่งวิธีนี้ไม่ต้องใช้ขั้วกระตุ้น (trigger electrode) หรือเครื่องกำเนิดไฟฟ้าแบบพัลส์สำหรับกระตุ้นให้เกิดการอาร์ก วิธีนี้สามารถเปรียบเทียบได้กับการใช้รอยดินสอ (pencil mark) ที่ถูกฝนลงบนผิวเพื่อเกิดเป็นชั้นคาร์บอน ซึ่งช่วยให้เกิดแฟลชโอเวอร์ (flashover) เป็นลักษณะของการเกิดไฟฟ้าลัดวงจรบนพื้นผิวนวน จนทำให้เกิดไฟวาบขึ้น ส่งผลทำให้เกิดความร้อนบนวัสดุที่เป็นฉนวนในสถานะสุญญากาศได้ง่ายขึ้น รอยกราฟต์ที่มีคุณสมบัติเป็นสื่อไฟฟ้าเล็กน้อย จะเป็นตัวกำหนดเส้นทางที่มีความต้านทานต่ำที่สุด ทำให้สามารถกระตุ้นแฟลชโอเวอร์ได้โดยใช้แรงดันไฟฟ้าปานกลาง (ประมาณ 10 kV) [67]

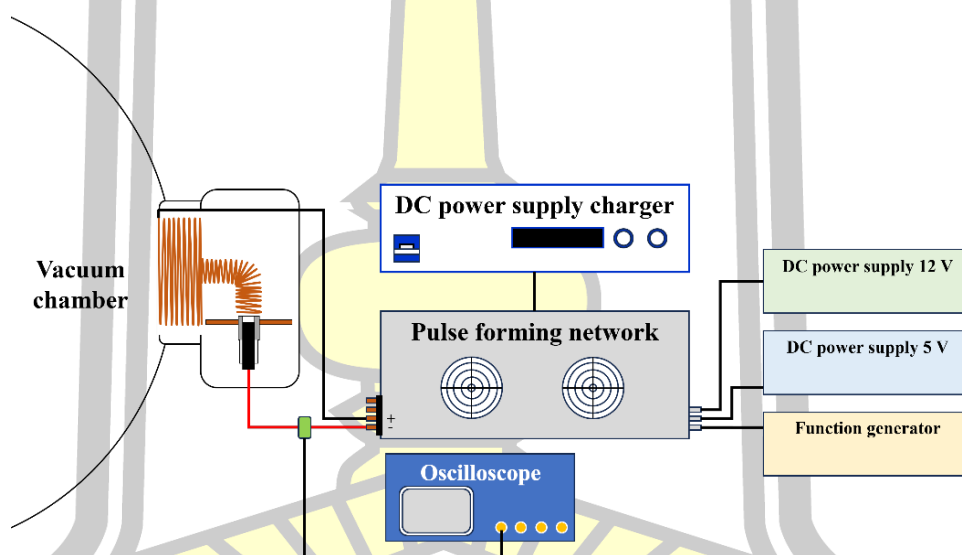


ภาพประกอบที่ 3.5 หลักการทำงานของการกระตุ้นอาร์คแบบไร้ตัวกระตุ้น [68]

จากภาพประกอบที่ 3.5 จะเห็นได้ว่าเมื่อกระแสไฟฟ้าจะไหลผ่านเส้นทางนำไฟฟ้าไปยังแคโทด ในจุดสัมผัสเพียงไม่กี่จุด พบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในจุดสัมผัสเหล่านี้สูงมาก (ประมาณ $j=1 \times 10^{11}$ A/m²) ส่งผลให้เกิดความหนาแน่นพลังงานสูง เมื่อพิจารณากระแสไฟฟ้าเริ่มต้นที่ 10 A และใช้ค่าความต้านทานของทั้งสแตนท์ที่อุณหภูมิห้อง พบว่ากำลังไฟฟ้าที่เกิดจากการให้ความร้อนแบบ จุลอยู่ที่ 0.7 W โดยพลังงานนี้จะกระจายอยู่ในปริมาตรที่เล็กมาก (ประมาณ 780 μm^3) ทำให้มีความ หนาแน่นของพลังงานสูงถึง 9×10^{14} W/m³ เนื่องจากการให้ความร้อนแบบจุลทำให้อุณหภูมิของวัสดุ สัมผัสสูงขึ้น ความต้านทานจำเพาะของโลหะจึงเพิ่มขึ้นตาม ซึ่งที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000 K ความ ต้านทานของโลหะอาจเพิ่มขึ้นถึง 10 เท่า และสูงยิ่งขึ้นไปเมื่อเกิดการเปลี่ยนเฟสของวัสดุ (ของแข็ง ของเหลว และวัสดุไดอิเล็กทริก) ทำให้ความหนาแน่นของพลังงานเพิ่มขึ้นถึง 10^{16} W/m³ ซึ่งเป็นค่าที่ ทราบกันดีว่าสามารถทำให้เกิดพลาสมาได้โดยการระเหิดของโลหะ พลาสมาโลหะสามารถเกิดขึ้นที่ขั้ว แคโทดได้แม้ใช้แรงดันไฟฟ้าต่ำ (เช่น 500 V) เนื่องจากพลังงานถูกกระจุกตัวอยู่ในปริมาตรที่เล็กมาก ในระดับจุลภาค ทำให้เกิดความร้อนสูงอย่างรวดเร็วและนำไปสู่กระบวนการไอออไนเซชันของวัสดุ ส่งผลให้เกิดพลาสมาได้อย่างมีประสิทธิภาพ [69], [70] ข้อดีของการใช้แนวคิดการกระตุ้นอาร์คแบบ ไร้ตัวกระตุ้น คือ ไม่ต้องใช้เครื่องกำเนิดพัลส์แรงดันสูง ไม่ต้องใช้ขั้วกระตุ้นพิเศษ อย่างไรก็ตาม วิธีนี้ จำเป็นต้องใช้สวิตช์ที่สามารถกำหนดจังหวะของการอาร์คได้อย่างแม่นยำ ซึ่งถูกเรียกว่า เครือข่ายที่ สร้างพัลส์ (pulsed forming network, PFN)

จากหลักการกระตุ้นให้เกิดการอาร์คแบบไร้ตัวกระตุ้นระบบได้ถูกออกแบบไว้ โดยประกอบด้วย แท่งกราไฟต์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 นิ้ว (6.35 mm) ตัวจับยึดแท่งกราไฟต์ ขั้วแอโนดซึ่งทำมา

จากวัสดุทองแดง และท่อเซรามิกใช้สำหรับแยกขั้วแคโทดกับแอโนดออกจากกัน ในกระบวนการนี้สามารถลดความต้านทานระหว่างแท่งกราฟไฟต์และขั้วแอโนดด้วยวิธีการใช้ดินสอสองปีฝน (รอยดินสอ) ที่บริเวณผิวของปลายท่อเซรามิกด้านที่จะใช้เป็นทิศทางการเคลือบ สามารถช่วยลดค่าความต้านทานต่ำกว่า 300 Ω ซึ่งเป็นค่าความต้านทานที่เหมาะสมสำหรับการเกิดอาร์คอยู่ในช่วง 300 - 800 Ω อย่างไรก็ตาม เมื่อระยะเวลาการทำงานเพิ่มขึ้น ค่าความต้านทานระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดจะสูงขึ้นเนื่องจากการสะสมของฟิล์มคาร์บอนบนเซรามิก ดังนั้น ควรทำความสะอาดเซรามิกทุกๆ 1,200 พัลส์ เพื่อให้ระบบทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ได้มีการใช้ขดลวดตัวกรองจากที่ได้กล่าวไปแล้วในข้างต้นเกี่ยวกับการใช้ขดลวดตัวกรองเพื่อกรองอนุภาคขนาดใหญ่ภายในฟิล์ม ซึ่งนำไปสู่ข้อบกพร่องบนพื้นผิวฟิล์ม เช่น หยดโลหะ (droplets) รูพรุน (pores) และรอยแหลมคม (spikes) ที่เกิดจากความขรุขระของผิว ข้อบกพร่องเหล่านี้ส่งผลกระทบโดยตรงต่อคุณสมบัติและคุณภาพของฟิล์มและอาจทำให้เกิดความล้มเหลวระหว่างการใช้งาน



ภาพประกอบที่ 3.6 แผนภาพแหล่งกำเนิดกำเนิดสัญญาณพัลส์กระแสสูงสำหรับแหล่งกำเนิดพลาสมาแบบฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์ก

จากภาพประกอบที่ 3.6 แสดงแผนผังของอุปกรณ์ที่มีการใช้งานร่วมกับแหล่งกำเนิดพลาสมาแบบฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์กจะเห็นได้ว่าการใช้แหล่งกำเนิดพลาสมาชนิดนี้จำเป็นต้องมีการใช้งานร่วมกันกับเครือข่ายสร้างสัญญาณพัลส์ หรือ PFN โดยการทำงานของแหล่งกำเนิดอาร์กในสุญญากาศจำเป็นต้องใช้พลังงานสูงในช่วงเวลาสั้นๆเพื่อกระตุ้นให้เกิดพลาสมาอย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งระบบ PFN มีบทบาทสำคัญในการจ่ายพลังงานนี้ ซึ่ง PFN ทำหน้าที่สะสมพลังงานจากแหล่งจ่ายไฟแรงดันสูงที่ใช้สำหรับชาร์จตัวเก็บประจุ (capacitor) และปล่อยออกมาเป็นพัลส์แรงสูงในช่วงเวลาสั้นๆเพื่อกระตุ้นให้เกิดการอาร์ก ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ระบบ PFN ที่ถูกออกแบบมาเพื่อทำงานร่วมกันกับ

แหล่งกำเนิดพลาสมาแบบฟิลเตอร์คาโทดิกอาร์ก เป็นวงจรไฟฟ้าที่เก็บพลังงานในตัวเก็บประจุและตัวเหนี่ยวนำ (inductance) และปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปแบบของสัญญาณไฟฟ้าที่มีรูปร่างเป็นแบบสี่เหลี่ยม (square pulse) เพื่อจ่ายพลังงานให้กับกระบวนการอาร์ก



ภาพประกอบที่ 3.7 รูปแบบสัญญาณพัลส์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการอาร์กจาก oscilloscope

โครงสร้างของ PFN ประกอบด้วย แหล่งจ่ายไฟแรงดันสูง DC (จ่ายได้สูงสุด 1000 V) รีเลย์ (relay) ไดโอด (diode) โครงข่ายของตัวเก็บประจุและตัวเหนี่ยวนำ (LC network) และซิลิคอนคอนโทรลเรคตีไฟเออร์ (silicon controlled rectifiers, SCR) เมื่อรีเลย์ปิด แหล่งจ่ายไฟจะชาร์จตัวเก็บประจุในเครือข่าย LC ขณะที่ไดโอดทำหน้าที่ป้องกันกระแสย้อนกลับ การปล่อยพลังงานถูกควบคุมโดย SCR ซึ่งจะกำหนดความถี่ของพัลส์ไฟฟ้าผ่านสัญญาณกระตุ้น (trigger signal) ที่ถูกส่งเข้ามาจากตัวสร้างสัญญาณพัลส์ (pulse generator) ระบบ PFN ที่ใช้นั้นอ้างอิงตาม Guillemin Type E network ซึ่งช่วยให้สัญญาณพัลส์ที่ปล่อยออกมามีความคมชัดและลดความผิดเพี้ยนของสัญญาณ โดยรูปทรงของสัญญาณพัลส์ถูกกำหนดด้วยจำนวนของตาข่าย (mesh) ในเครือข่ายและความกว้างของพัลส์จะขึ้นอยู่กับเวลาเดินทางของคลื่นในระบบ LC network การออกแบบ PFN มีความสำคัญอย่างยิ่ง โดยเฉพาะการจับคู่อิมพีแดนซ์ของ PFN กับ อิมพีแดนซ์ของโหลด (arc load) เพื่อให้สามารถถ่ายโอนพลังงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ หากอิมพีแดนซ์ของ PFN ไม่ตรงกับโหลดอาจส่งผลให้เกิดการสะท้อนกลับของพลังงานทำให้การอาร์กไม่เสถียร ดังนั้น PFN ถือเป็นองค์ประกอบสำคัญของแหล่งกำเนิดแบบพัลส์ฟิลเตอร์คาโทดิกอาร์ก ที่ช่วยให้สามารถสร้างพลาสมาความหนาแน่นสูงได้อย่างแม่นยำและมีเสถียรภาพ โดยสอดคล้องกับแนวคิดของ การกระตุ้นอาร์คแบบไร้ตัวกระตุ้นที่กล่าวไว้ก่อนหน้านี้ ซึ่งไม่ต้องใช้วงจรกระตุ้นแรงดันสูงเพิ่มเติม การเชื่อมโยงระหว่าง PFN กับระบบอาร์กแสดงให้เห็นถึง

ความสำคัญของการออกแบบวงจรที่เหมาะสม เพื่อให้สามารถจ่ายพลังงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ และช่วยลดปัญหาที่อาจเกิดขึ้น เช่น การสะท้อนพลังงานหรือความไม่เสถียรของอาร์กพลาสมา

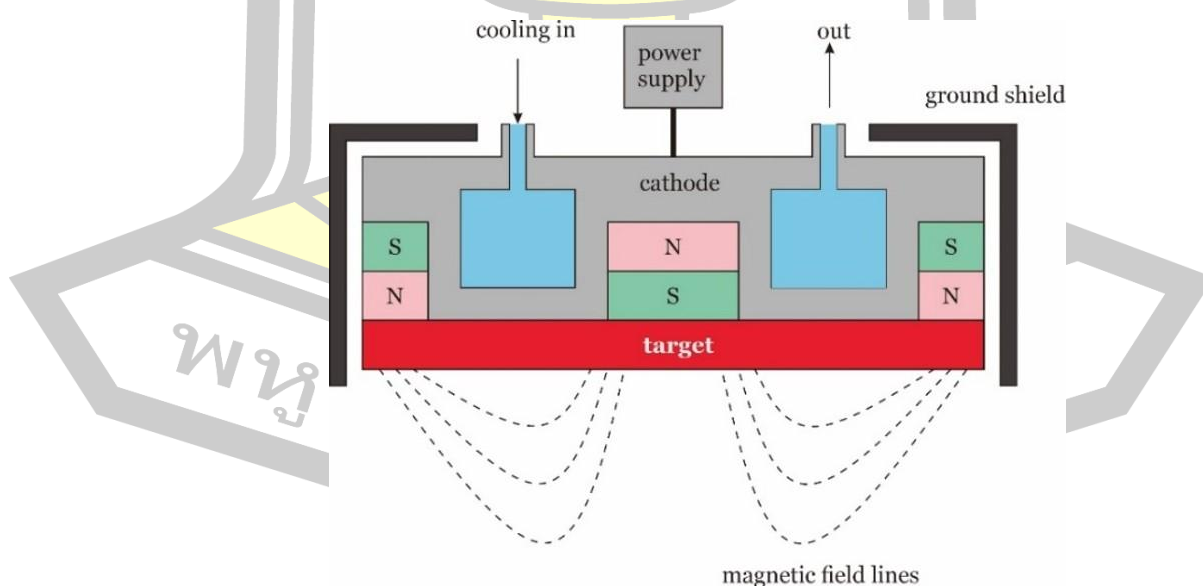


ภาพประกอบที่ 3.8 แผนผังของส่วนประกอบของ PFN

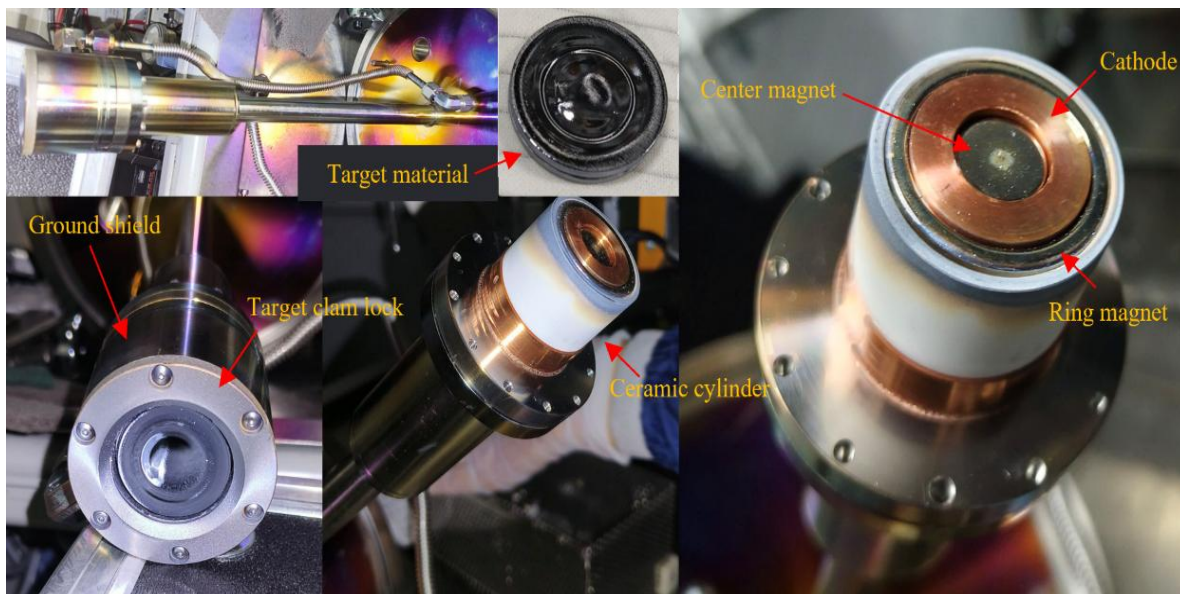
3.3.2 RF แมกนีตรอนสปัตเตอริง

แมกนีตรอนสปัตเตอริงเป็นเทคโนโลยีที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการเคลือบโลหะและวัสดุที่เป็นสารประกอบ โดยมีบทบาทสำคัญในกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์นวัตกรรม เช่น ดิสก์จัดเก็บข้อมูลแบบแม่เหล็ก หน้าจอแบน หน้าต่างอัจฉริยะ เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง และเครื่องมือตัด เป็นต้น สำหรับวิธีการเจือซิลิกอนในงานนี้ได้เลือกใช้การเจือซิลิกอนด้วยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง เป็นเทคนิคการเคลือบผิวที่ใช้หลังการของพลาสมาในการปลดปล่อยอะตอมจากผิวของวัสดุตั้งต้น (target) ไปสะสมลงบนพื้นผิวของวัสดุที่ต้องการเคลือบ โดยอาศัยการชนของไอออนพลังงานสูงภายใต้สถานะความดันต่ำ โดยใช้พลาสมาอาร์กอนเป็นตัวเร่งการสปัตเตอริงของอะตอมจากเป้าหมาย ซึ่งถูกกระตุ้นด้วยแหล่งจ่ายไฟ RF ที่ความถี่ 13.56 MHz สำหรับการการเจือซิลิกอน (silicon doping) ในกระบวนการตกสะสมฟิล์ม DLC ในงานนี้เป็นการเติมอะตอมของซิลิกอนลงไปในฟิล์มบาง DLC เพื่อช่วยปรับปรุงคุณสมบัติของฟิล์ม DLC ซึ่งช่วยปรับปรุงโครงสร้างหรือคุณสมบัติทางแสงของฟิล์ม เช่น การเพิ่มความโปร่งใสหรือช่วยเพิ่มความสามารถในการทนต่อการใช้งานที่อุณหภูมิสูง เทคนิคนี้จะต้องใช้แหล่งกำเนิดพลาสมาแบบแมกนีตรอนสปัตเตอริงภายในแหล่งกำเนิดแมกนีตรอน ประกอบด้วย 1. เป้าวัสดุ ทำหน้าที่เป็นสารตั้งต้นสำหรับการเคลือบหรือเป็นขั้วแคโทด โดยเป้าวัสดุที่ใช้ในกระบวนการนี้สามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภท ได้แก่ โลหะบริสุทธิ์ โลหะผสม และสารประกอบ โดยขนาดและรูปร่างของเป้าหมายขึ้นอยู่กับกระบวนการออกแบบแหล่งกำเนิดแมกนีตรอน (เช่น ทรงกลม ทรงสี่เหลี่ยม หรือทรงกระบอก) ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เป้าวัสดุซิลิกอน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.3 นิ้ว ซึ่งเป็นเป้าวัสดุขนาดเล็กกว่าปกติ (นิยมใช้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 นิ้ว) 2. แม่เหล็กถาวร (permanent magnet) เช่น NdFeB ซึ่งทำหน้าที่สร้างสนามแม่เหล็กที่จำเป็นต่อกระบวนการ อิเล็กตรอนถูกกักอยู่ในสนามแม่เหล็กโดยแรงลอเรนซ์ (Lorentz force) ลักษณะการใส่แม่เหล็กระหว่างวงด้านนอกกับบริเวณตรงกลางต้องใส่สลับขั้วระหว่างขั้วเหนือ (N) กับขั้วใต้ (S) เพื่อให้เกิดเส้นแรงแม่เหล็กจากขั้วเหนือไปยังขั้วใต้ออกให้เกิดกระแสไฟรูปร่างวงบนพื้นผิวของเป้าหมาย ซึ่งเรียกว่า เรซแทร็ก (race track) ทำให้เกิดไอออนเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ส่งผลให้แรงดันไฟฟ้าของเป้าหมายลดลงและอัตราการเคลือบเพิ่มขึ้นอีกทั้งยังช่วยให้สามารถทำงานที่ความดันต่ำ ซึ่งเพิ่มระยะทางวิ่งเฉลี่ยของอนุภาค 3. กราวด์ชีลด์ (ground shield) เป็นส่วนประกอบที่อยู่ด้านนอกสุด มีหน้าที่ป้องกันการระดมชนหรือ

การสัปดาห์เตอริงที่บริเวณด้านข้างของเป้าและบริเวณขอบของขั้วแคโทด ถัดมาเป็นส่วนที่ 4. บล็อกทองแดงทรงกระบอกกลาง (copper block) ทำหน้าที่เป็นอุปกรณ์สำหรับหล่อเย็นหัวแมกนีตรอนเพื่อระบายความร้อนให้กับโครงสร้างภายในหัวแมกนีตรอน เช่น เป้าวัสดุ และแม่เหล็กถาวรเนื่องจากหัวแมกนีตรอนจะถูกต่อเข้ากับแหล่งจ่ายไฟฟ้าที่มีการจ่ายศักย์ไฟฟ้าลบให้กับเป้าวัสดุ เพื่อให้อะตอมของก๊าซอาร์กอนที่ถูกฉีกเข้ามาบริเวณหน้าเป้าวัสดุภายใต้สภาวะความดันต่ำ ให้ก๊าซอาร์กอนเกิดการแตกตัวเป็นไอออนบวก (argon positive ion) และอิเล็กตรอนอิสระ (secondary free electron) และอิเล็กตรอนอิสระที่ยังเหลืออยู่ในระบบ (primary free electron) จะถูกกักอยู่ที่บริเวณผิวหน้าของเป้าวัสดุ โดยอาร์กอนไอออนที่มีประจุบวกเหล่านี้จะถูกเร่งเนื่องจากสนามไฟฟ้าให้เคลื่อนที่ด้วยพลังงานสูงเข้าระดมชน (bombard) กับพื้นผิวเป้าวัสดุ ซึ่งจะเกิดการถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัมให้กับอะตอมของเป้า ส่งผลให้อะตอมของเป้าหลุดออกเป็นอิสระ (sputtered atom) เรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการสัปดาห์เตอริง (sputtering process) ด้วยเหตุนี้กระบวนการสัปดาห์เตอริงจึงทำให้เกิดความร้อนสะสมเนื่องจากการชนของอาร์กอนไอออนแล้วถ่ายเทพลังงาน จึงจำเป็นต้องมีระบบน้ำหล่อเย็นสำหรับหัวแมกนีตรอน ซึ่งความร้อนที่เกิดขึ้นหากไม่มีระบบน้ำหล่อเย็นอาจส่งผลให้เป้า หัวแมกนีตรอนร้อนจนหลอมละลายและอาจทำให้แม่เหล็กเสียหายได้ เนื่องจากอุณหภูมิอาจสูงเกินอุณหภูมิคูรี (curie temperature) ซึ่งอาจส่งผลต่อการกักอิเล็กตรอนหรือรักษาสถานะของพลาสมาได้ 5. กระบอกเซรามิก (ceramic cylinder) ถูกใช้เป็นฉนวนเพื่อแยกขั้วแคโทดออกจากตัวแอโนด และ 6. ตัวล็อกเป้าวัสดุ (target clam lock) ทำหน้าที่เป็นตัวล็อกให้เป้าวัสดุติดกับทองแดงที่ใช้เป็นขั้วแคโทด



ภาพประกอบที่ 3.9 แผนผังของหัวแมกนีตรอน



ภาพประกอบที่ 3.10 หัวแมกนีตรอนสปีดเตอริงที่ใช้สำหรับการเจือซิลิกอนลงในฟิล์ม DLC

นอกจากนี้การใช้งานหัวแมกนีตรอนนี้จำเป็นต้องใช้งานร่วมกับ แหล่งจ่ายไฟแบบอาร์เอฟ (radio frequency power supply) ซึ่งมีบทบาทสำคัญในกระบวนการแมกนีตรอนสปีดเตอริง โดยเฉพาะสำหรับวัสดุเป้าหมายที่เป็นฉนวน เช่น ซิลิกอน (Si), ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2), หรือวัสดุออกไซด์ และไนไตรด์ มีความสามารถในการสร้างพลาสมาได้อย่างเสถียร ปรับอัตราการสปีดเตอริงได้อย่างแม่นยำและลดปัญหาการสะสมประจุ ทำให้กระบวนการเคลือบฟิล์มบางมีคุณภาพสูง แหล่งจ่ายไฟแบบอาร์เอฟเป็นระบบจ่ายพลังงานกระแสสลับความถี่สูง (13.56 MHz) ซึ่งอยู่ในย่านของคลื่นความถี่วิทยุ ไปยังอิเล็กโทรดของหัวแมกนีตรอนเพื่อสร้างพลาสมาและคงสภาพของพลาสมา ในกระบวนการตกสะสมซิลิกอน ด้วยเหตุนี้จึงทำให้เรียกเทคนิคการเคลือบแบบนี้ว่า RF แมกนีตรอนสปีดเตอริง (radio frequency magnetron sputtering) หลักการทำงานเบื้องต้นของการใช้งาน แหล่งจ่ายไฟ RF ร่วมกับหัวแมกนีตรอนคือ เป็นแหล่งจ่ายไฟฟ้าโดยที่เมื่อไฟฟ้ากระแสสลับ (alternating current) ที่มีความถี่สูงจะถูกส่งไปยังขั้วแคโทดของหัวแมกนีตรอนหรืออิเล็กโทรดสนามไฟฟ้ากระแสสลับนี้จะทำให้อิเล็กตรอนอิสระมีพลังงานสูงพอที่จะชนกับอะตอมของแก๊ส (เช่น อาร์กอน) ทำให้เกิดกระบวนการไอออไนเซชัน (ionization) กระบวนการนี้จะสร้าง ไอออนบวกของอาร์กอน (Ar^+) ที่จะเคลื่อนที่ไปชนกับเป้าวัสดุทำให้เกิดการสปีดเตอริง ขณะที่แหล่งจ่ายไฟ DC (direct current) เหมาะกับเป้าวัสดุที่เป็นโลหะ เนื่องจากวัสดุฉนวนไม่นำไฟฟ้า กระแสไฟฟ้าจึงไม่สามารถไหลผ่านเป้าโดยตรงได้ ซึ่งอาจทำให้พลาสมาดับลงในทางกลับกันแหล่งจ่ายไฟ RF สามารถสร้างสนามไฟฟ้ากระแสสลับที่เหนี่ยวนำให้เกิดการสั่นของอิเล็กตรอนส่งผลให้เกิดการแตกตัวของแก๊ส และสร้างไอออนได้อย่างต่อเนื่อง การทำงานร่วมกันกับหัวแมกนีตรอนจำเป็นต้องประกอบอุปกรณ์

ดังนี้ คือ แหล่งกำเนิด RF (RF generator) ทำหน้าที่เป็นอุปกรณ์ที่สร้างแรงดันไฟฟ้าสลับที่มีความถี่สูง และสามารถปรับเปลี่ยนกำลังไฟฟ้าได้ (0-1000 W) วงจรปรับค่าความต้านทาน (matching network) มีหน้าที่เป็นวงจรที่ปรับค่าความต้านทานของโหลด (พลาสมา) ให้เหมาะสมกับแหล่งจ่าย RF และป้องกันการสะท้อนของพลังงานไฟฟ้ากลับไปแหล่งจ่าย ส่วนสุดท้าย คือ โหลดหรืออุปกรณ์ไฟฟ้าที่ต่อเข้าไปกับวงจร (หัวแมกนีตรอน)



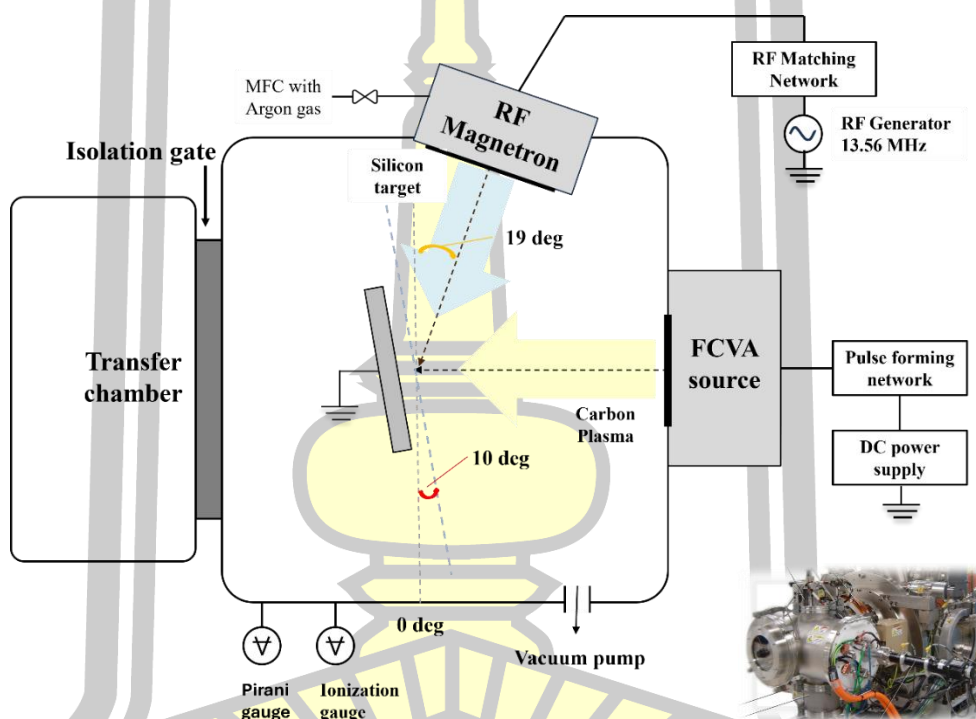
ภาพประกอบที่ 3.11 แหล่งจ่ายไฟแบบ RF

3.4 กระบวนการเคลือบฟิล์ม

ในงานวิจัยนี้ฟิล์มเตตระฮีดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอนถูกเคลือบลงบนแผ่นซิลิกอน ขนาด 0.5×0.5 นิ้ว และ เจอเมเนียม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 นิ้ว เมื่อเตรียมตัวอย่างเสร็จแล้วและนำตัวอย่างติดตั้งบนพาเลตต์แบบเรียบ (flat palette) ก่อนจะนำพาเลตต์แบบเรียบใส่เข้าไปในห้องโหลดตัวอย่างเมื่อปิดประตูแล้วกดปุ่มที่คอมพิวเตอร์ระบบจะสั่งให้ปั๊มทำการสูบล้างจนมีความดันต่ำกว่า 5×10^{-5} Torr หลังจากนั้น isolation gate จะเปิดออกเพื่อใช้แขนกลอัตโนมัติยกพาเลตต์เข้าไปยังห้องเคลือบ โดยตัวอย่างจะถูกวางไว้บนอุปกรณ์ยึดจับชิ้นงาน (fixture) ก่อนจะเริ่มกระบวนการตกสะสมภายในห้องเคลือบต้องมีความดันที่ต่ำกว่า 2×10^{-7} Torr ซึ่งเป็นค่าความดันฐานที่ถูกตั้งค่าไว้ในโปรแกรมการเคลือบ เมื่อความดันถึงเป้าหมายที่ตั้งค่าไว้แล้วอุปกรณ์ยึดจับชิ้นงานจะหมุนที่ความเร็ว 30 รอบต่อนาทีและเอียงไปที่มุม 0 องศาซึ่งเป็นมุมที่หันหน้าเข้าหาแหล่งกำเนิดฟิลเตอร์คาโทดิกอาร์กเป็นแนวเดียวกันและเริ่มกระบวนการตกสะสมฟิล์มคาร์บอนด้วยศักย์ไฟฟ้าในการอาร์กและขดลวด 950 V 900 V ตามลำดับ ในการอาร์กแต่ละครั้งมีความถี่ 1.28 Hz (อาร์ก 1 พัลส์ต่อ 1.28 วินาที) มีความดันขณะเคลือบประมาณ 3×10^{-7} Torr เมื่อฟิล์มได้ความหนาประมาณ 20 nm ระบบจะหยุดทำงานโดยคอมพิวเตอร์จะควบคุมกระบวนการตกสะสมตามที่ได้ตั้งค่าเงื่อนไขต่างๆในโปรแกรมการเคลือบและเคลื่อนย้ายพาเลตต์มายังห้องโหลดตัวอย่าง

สำหรับการเคลือบฟิล์มฟิล์มเตตระฮีดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอนที่เจือด้วยซิลิกอนมีขั้นตอนดำเนินการของกระบวนการตกสะสมคล้ายกับของฟิล์มเตตระฮีดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอนต่างกันที่เมื่อพาเลตต์ตัวอย่างถูกวางบนอุปกรณ์ยึดจับชิ้นงาน ตัวจับชิ้นงานจะเอียงมุมไปที่มุม 10 องศา เพื่อให้สามารถทำการเคลือบฟิล์มคาร์บอนและเจือซิลิกอนไปพร้อมกัน เนื่องจากกระบวนการเคลือบนี้มี

ตำแหน่งติดตั้งอุปกรณ์ที่คงที่ไม่สามารถปรับเปลี่ยนตำแหน่งของแหล่งกำเนิดได้ โดยในระหว่างกระบวนการเจือซิลิกอนจะมีการฉีดแก๊สอาร์กอนด้วยอัตราการไหล 25 sccm ที่ความดัน 4×10^{-4} Torr เพื่อใช้ในกระบวนการสปัตเตอริงของเป้าซิลิกอน และใช้การปรับเปลี่ยนกำลังไฟฟ้า (power) ที่จ่ายให้แก่เป้าซิลิกอน คือ 15 W 20 W และ 25 W ในขณะที่เงื่อนไขการตกสะสมคาร์บอนยังคงที่ คือ ศักย์ไฟฟ้าในการอาร์ก 950 V และศักย์ไฟฟ้าของขดลวด 900 V ความถี่ 1.28 Hz ซึ่งการตกสะสมของฟิล์มคาร์บอนและซิลิกอนดำเนินการพร้อมกันเพื่อให้เกิดการผสมกันระหว่างคาร์บอนกับซิลิกอน แสดงแผนผังของการตกสะสมฟิล์มดังกล่าวประกอบที่ 3.12



ภาพประกอบที่ 3.12 แผนผังของห้องเคลือบสำหรับการทดลอง

3.5 การทดสอบความเสถียรทางความร้อนของฟิล์ม

การดำเนินงานวิจัยนี้มีจุดประสงค์ในการเพิ่มความเสถียรทางความร้อนของฟิล์มเตตระฮีดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอน ดังนั้นในหัวข้อนี้เป็นการกล่าวถึงวิธีการทดสอบความเสถียรทางความร้อนของฟิล์ม การทดสอบความเสถียรทางความร้อน (thermal stability test) เป็นกระบวนการที่ใช้ตรวจสอบว่าวัสดุสามารถคงคุณสมบัติทางกายภาพและโครงสร้างของตนเองได้ภายใต้อุณหภูมิสูงเป็นระยะเวลาหนึ่ง การทดสอบนี้มีความสำคัญในการประเมินเสถียรภาพของวัสดุที่ถูกนำไปใช้งานในสถานะที่มีอุณหภูมิสูง เช่น ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ วัสดุเซรามิก ฟิล์มบาง และวัสดุโพลีเมอร์

การทดสอบความเสถียรทางความร้อนของฟิล์ม DLC จะดำเนินการด้วยการนำเอาชิ้นงานไปอบให้ความร้อนภายในเตาอบอุณหภูมิ (oven temperature chamber) ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3.13 ซึ่งสามารถให้ความร้อนอย่างสม่ำเสมอและแม่นยำ เพื่อจำลองสภาวะแวดล้อมการทำงานจริงของวัสดุ และสังเกตการเปลี่ยนแปลงของคุณสมบัติต่างๆ เช่น การเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างจุลภาค การสลายตัวของวัสดุ การเปลี่ยนแปลงของความหนา และการเสื่อมสภาพของสมบัติทางกล โดยก่อนจะนำตัวอย่างไปอบให้นำตัวอย่างไปวัดคุณสมบัติด้วยเทคนิคต่างๆ เพื่อดูการเปลี่ยนแปลงของฟิล์มที่เกิดขึ้นเนื่องจากความร้อน



ภาพประกอบที่ 3.13 Oven temperature chamber [71]

ขั้นตอนการทดสอบความเสถียรทางความร้อน

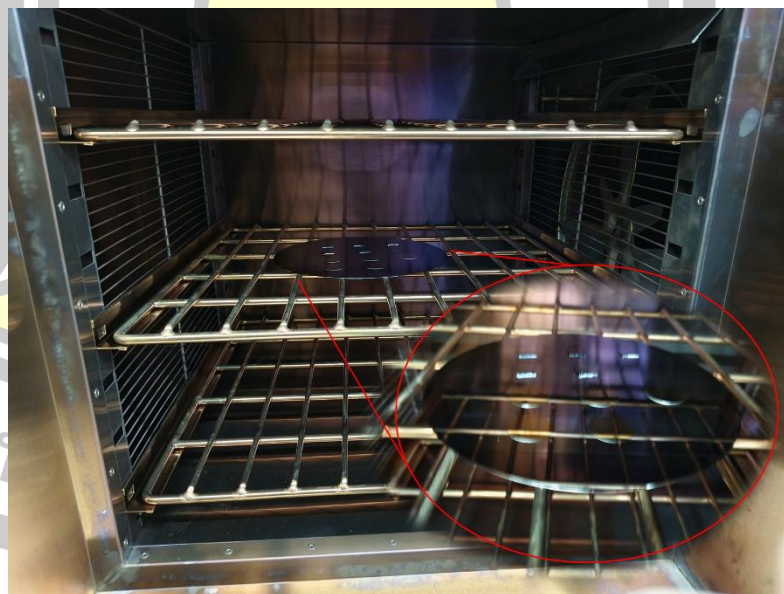
1. เตรียมตัวอย่างก่อนนำเข้าอบ โดยการทำทำความสะอาดตัวอย่างด้วยการเป่าด้วยลมไนโตรเจนบริสุทธิ์ และทำการตรวจสอบคุณสมบัติของฟิล์มก่อนนำไปอบให้เรียบร้อย
2. เมื่อเตรียมตัวอย่างเสร็จเรียบร้อยแล้วให้นำตัวอย่างไปติดตั้งบนชั้นสแตนท์ที่เป็นแผ่นซิลิกอนขนาด 8 นิ้ว ซึ่งสามารถทนความร้อนได้ประมาณ 1,400 องศาเซลเซียส

พูน ปณ จิต ชีเว



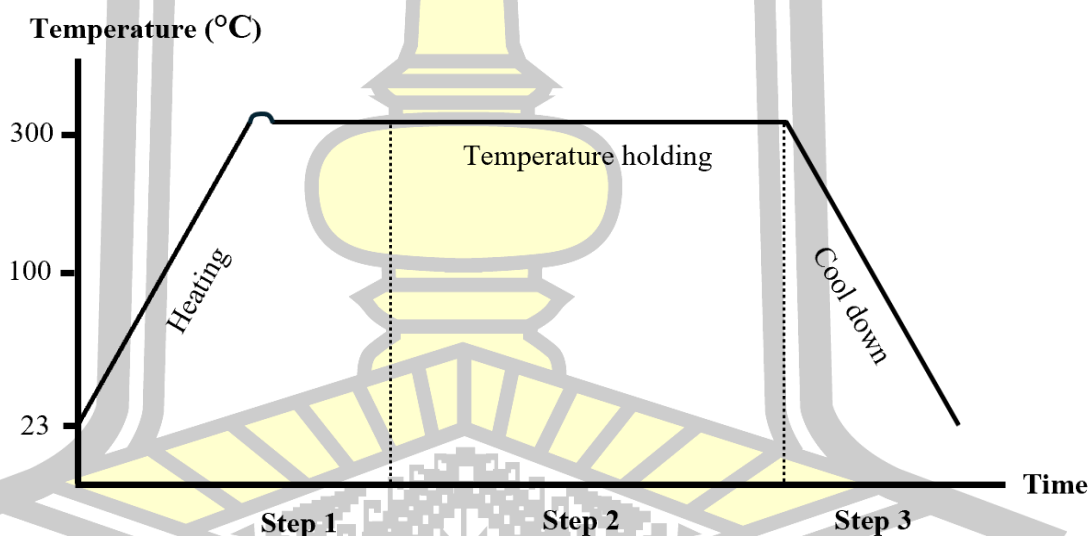
ภาพประกอบที่ 3.14 การวางตัวอย่างเพื่อทำการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์ม

3. นำตัวอย่างเข้าไปวางไว้บนตะแกรงภายในเตาอบ Oven เพื่อทำการทดสอบ
4. เปิดระบบควบคุมอุณหภูมิและกำหนดเงื่อนไขการทดสอบ โดยการตั้งค่าอุณหภูมิที่ต้องการทดสอบ (อุณหภูมิห้อง ถึง 500 องศาเซลเซียส) ใช้ระยะเวลาในการทดสอบ 1 ชั่วโมง
5. ตั้งค่าอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ (heating rate) ไว้ที่ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที
6. เริ่มกระบวนการให้ความร้อน เมื่อกระบวนการเสร็จสิ้นให้เปิด



ภาพประกอบที่ 3.15 การติดตั้งตัวอย่างภายในเตาอบ

ในภาพประกอบที่ 3.16 แสดงกราฟของกระบวนการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิในการทดสอบความเสถียรทางความร้อนของฟิล์ม DLC ซึ่งกระบวนการอบขึ้นงานด้วยตู้อบ Oven ตามกราฟในรูปแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิถูกควบคุมตามโปรแกรมที่กำหนดล่วงหน้า โดยแบ่งออกเป็นสองขั้นตอนหลัก ในขั้นตอนที่ 1 อุณหภูมิเริ่มต้นที่ประมาณ 23°C และเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องจนถึงประมาณ 300°C ด้วยอัตราการเพิ่มที่สม่ำเสมอ จากนั้นในขั้นตอนที่ 2 อุณหภูมิถูกควบคุมให้คงที่ที่ 300°C (ทดสอบที่ 150 200 250 300 400 และ 500°C) เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งเป็นเวลาที่เหมาะสมในการให้ฟิล์มเข้าสู่สภาวะสมดุลทางอุณหภูมิเพื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอย่างเพียงพอ โดยงานวิจัยหลายชิ้นที่ศึกษาความเสถียรทางความร้อนของ DLC มักใช้ช่วงเวลาอบตั้งแต่ 30 นาที ถึง 2 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ข้อมูลเปรียบเทียบในกลุ่มตัวอย่างต่างๆ และยังไม่ทำให้เกิดการลอกหลุดหรือออกซิเดชันรุนแรงพร้อมกับควบคุมขั้นตอนทดสอบให้อยู่ในช่วงเวลาที่ปฏิบัติได้จริงและหลีกเลี่ยงปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการ กระบวนการนี้ช่วยให้สามารถควบคุมอุณหภูมิได้อย่างแม่นยำและปรับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิให้เป็นไปอย่างราบรื่น เหมาะสำหรับการอบขึ้นงานที่ต้องการการควบคุมอุณหภูมิอย่างเคร่งครัดเพื่อให้ได้ผลลัพธ์ที่มีคุณภาพสูงสุด



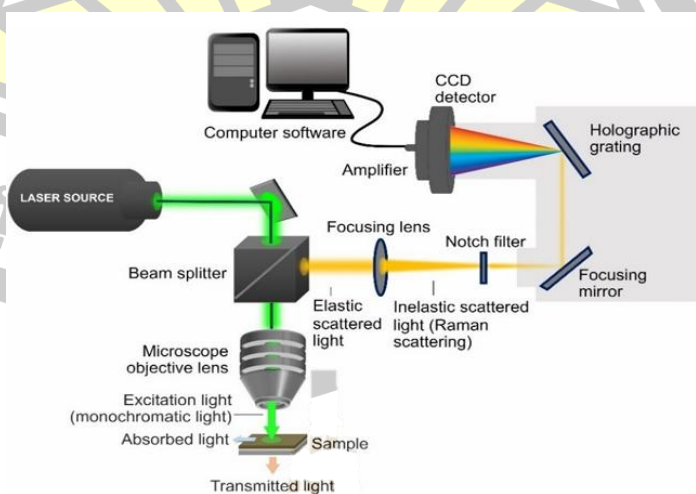
ภาพประกอบที่ 3.16 กระบวนการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิในการทดสอบ

3.6 วิธีการวิเคราะห์ตรวจสอบโครงสร้างและสมบัติของฟิล์ม

เพื่อให้เข้าใจโครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม DLC ที่เจือด้วยซิลิกอนมากยิ่งขึ้น ในงานวิจัยนี้จึงได้มีการใช้เทคนิคการวิเคราะห์หัตถวิเคราะห์ฟิล์ม ได้แก่ รามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) การเรืองแสงของรังสีเอกซ์ (XRF) และสเปกโทรสโกปีอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (SE) โดยหลักการพื้นฐานของเทคนิคการวิเคราะห์เหล่านี้จะอธิบายในหัวข้อย่อยต่อไป

3.6.1 รามานสเปกโทรสโกปี

รามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) เป็นเทคนิคสเปกโตรสโกปีที่ใช้แสงเลเซอร์ในการเร่งปฏิกิริยากับโฟนอน (vibrational modes) ในตัวอย่าง ซึ่งข้อดีของเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี คือไม่ทำลายตัวอย่าง (non-destructive) และไม่ต้องสัมผัสสารโดยตรง เพื่อใช้ศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก การตรวจวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการกระเจิงของแสงด้วยการยิงรังสีไปยังตัวอย่างด้วยลำแสงเลเซอร์ (laser beam) ที่มีความเข้มสูง เมื่อแสงเลเซอร์ตกกระทบกับตัวอย่างอนุภาคของแสงเข้าชนกับโมเลกุลของสารเกิดการแลกเปลี่ยนพลังงานกับโมเลกุลของสารหรือเรียกว่าเป็นการชนแบบไม่ยืดหยุ่น ซึ่งอาจเป็นไปได้ทั้งกรณีของโฟตอนได้รับพลังงานจากโมเลกุลหรือสูญเสียพลังงานให้กับโมเลกุล การชนกันของอนุภาคกับโมเลกุลจะทำให้เกิดการสั่นสะเทือนเป็นผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโพราไรเซชันขึ้นภายในโมเลกุล โดยการเปลี่ยนแปลงโพราไรเซชันของโมเลกุลจะถูกเปลี่ยนไปในระหว่างการสั่นสะเทือนส่งผลต่อสเปกตรัมรามาน ทำให้ตัวอย่างจะเกิดปรากฏการณ์การกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic scattering) หรือการกระเจิงแบบรามาน (Raman scattering) ของแสงเลเซอร์ที่มีความยาวคลื่นเดียว (monochromatic light) ซึ่งแสงที่กระเจิงออกมาจะมีความยาวคลื่นเปลี่ยนไป (shifted in energy) ที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงนี้เกิดจากการแลกเปลี่ยนพลังงานกับโมเลกุลในตัวอย่าง โดยทั่วไปการกระเจิงของแสงแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ Rayleigh scattering, Stokes scattering และ anti-Stokes scattering ซึ่งรังสีทั้ง 3 ชนิดจะถูกบังคับผ่านเลนส์ไปยังตัววิเคราะห์ที่ทำหน้าที่รับสัญญาณที่ส่งมา ซึ่งเป็นสัญญาณของ Stokes และ Anti-stokes scattering ท้ายที่สุดจะแปลงค่าสัญญาณออกมาในรูปแบบของสเปกตรัมรามาน



ภาพประกอบที่ 3.17 แผนผังแสดงองค์ประกอบหลักของรามานสเปกโทรสโกปี [72]

เนื่องจากสัญญาณรามานโดยทั่วไปจะอ่อนกว่าสัญญาณจาก Rayleigh scattering (ซึ่งเป็นการกระเจิงแบบยืดหยุ่นที่เข้มกว่า) จึงมีการออกแบบอุปกรณ์ต่างๆ ภายในเครื่องมือ เช่น notch filter, holographic grating, amplifier และตัวตรวจวัด CCD (CCD detector) เพื่อช่วยขยายและปรับสัญญาณรามานให้เหมาะสม ตามแผนภาพในภาพประกอบที่ 3.17

การตรวจวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปีสามารถใช้ตรวจวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้งของแข็ง ของเหลว และแก๊ส เส้นสเปกตรัมรามานที่แสดงค่าสัญญาณการสั่นจำเพาะของสัญญาณในตัวอย่างที่ถูกวัดค่าพลังงานการกระเจิงของแสง จึงเป็นประโยชน์ในการจำแนกสารตัวอย่างที่ไม่ทราบค่า โดยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปีมีความเหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ (amorphous structure) เช่น พิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร ในการวิเคราะห์ฟิล์ม DLC มักใช้ข้อมูลจากสเปกตรัมรามานดังแสดงใน เพื่อประเมินสัดส่วนการจัดเรียงพันธะ sp^2 เทียบกับ sp^3 อย่างคร่าวๆ แม้ว่า การวัดรามานโดยตรงจะไม่สามารถให้เปอร์เซ็นต์ sp^3 ที่แน่นอนได้อย่างตรงไปตรงมา (เพราะสัญญาณจากโครงสร้าง sp^2 เด่นชัดกว่าเนื่องจากมี Raman cross-section สูงกว่า) แต่มีตัวชี้วัดหลายอย่างจากสเปกตรัมที่เกี่ยวข้องกับปริมาณหรือการจัดกลุ่มของพันธะ sp^2 ซึ่งสัมพันธ์ทางอ้อมกับสัดส่วน sp^3 ของฟิล์ม โดยมีตัวชี้วัดที่สำคัญ ได้แก่ 1. สัดส่วนความเข้ม I_D/I_G (I_D/I_G ratio) คืออัตราส่วนระหว่างความเข้มของ D-band และ G-band ในสเปกตรัม มักใช้บ่งชี้ระดับความเป็นกราฟไฟต์ของฟิล์ม ค่า I_D/I_G ที่สูงขึ้นหมายถึงโครงสร้างแบบ sp^2 เพิ่มขึ้น (ฟิล์มมีลักษณะกราฟไฟต์มากขึ้น) ในขณะที่สัดส่วน sp^3 ลดลง กล่าวคือ เมื่อฟิล์ม DLC มีส่วนของโครงสร้าง sp^2 (เช่น วงแหวนอะโรมาติกหรือแผ่นร่างแหกราฟไฟต์เล็กๆ) มากขึ้นจากการเติบโตของพันธะคาร์บอนแบบกราฟไฟต์ ซึ่งจะเห็นสัดส่วน I_D/I_G เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน อย่างไรก็ตาม ในการตีความสัดส่วน I_D/I_G ต้องระวังปัจจัยอื่นด้วย เช่น ขนาดและการจัดกลุ่มของคลัสเตอร์ sp^2 ก็มีผลต่อความเข้ม D-band 2. ตำแหน่งของ G-band (G-band position) คือตำแหน่งของ Raman shift ที่พีก G ปรากฏ โดยปกติฟิล์ม DLC จะมีตำแหน่งพีก G อยู่ในช่วง $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งค่านี้สามารถเชื่อมโยงทางอ้อมเกี่ยวกับปริมาณพันธะ sp^3 ได้ จากงานวิจัยพบว่า เมื่อปริมาณพันธะ sp^3 (ลักษณะของเพชร) ในฟิล์มเพิ่มขึ้น ตำแหน่ง G-peak จะเลื่อนไปทางเลขคลื่นที่ต่ำลง ในทางกลับกันถ้าฟิล์มมีโครงสร้าง sp^2 มาก (กราฟไฟต์มากขึ้น) ตำแหน่ง G-peak มักจะปรากฏที่ตำแหน่งสูงขึ้นเข้าใกล้ 1580 cm^{-1} ซึ่งเป็นตำแหน่งปกติของกราฟไฟต์ และ 3. ความกว้างเต็มที่ครึ่งหนึ่งสูงสุดของ G-band (full width at half maximum of G-band, FWHM (G)) ความกว้างของพีก G เป็นตัวแปรที่ใช้พิจารณาโครงสร้างฟิล์ม โดยฟิล์มที่มีพันธะ sp^3 สูง มักจะแสดง G-peak ที่กว้าง (FWHM มาก) เนื่องจากโครงสร้างไร้

ระเบียบสูงและการกระจายของสภาวะการสั่นกว้าง ในทางกลับกัน พิล์มที่มีพันธะ sp^2 มากขึ้นหรือมีการจัดเรียงของคลัสเตอร์ sp^2 ดีขึ้น ความกว้างของ G-peak จะแคบลง ดังนั้นการสังเกต FWHM (G) ร่วมกับตำแหน่ง G-peak ช่วยยืนยันแนวโน้มปริมาณ sp^3 ในฟิล์ม ซึ่งฟิล์มที่มีความกว้างของ G-peak แคบและเลื่อนไปตำแหน่งสูงแสดงว่ามีแนวโน้ม sp^3 ต่ำ และ sp^2 สูง ในทางตรงข้ามหาก G-peak มีความกว้างมากขึ้นและตำแหน่งของ G-peak ต่ำลงจะบ่งชี้ถึงปริมาณพันธะ sp^3 สูงขึ้น [73-75]

3.6.1.1 การวิเคราะห์ฟิล์มด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี

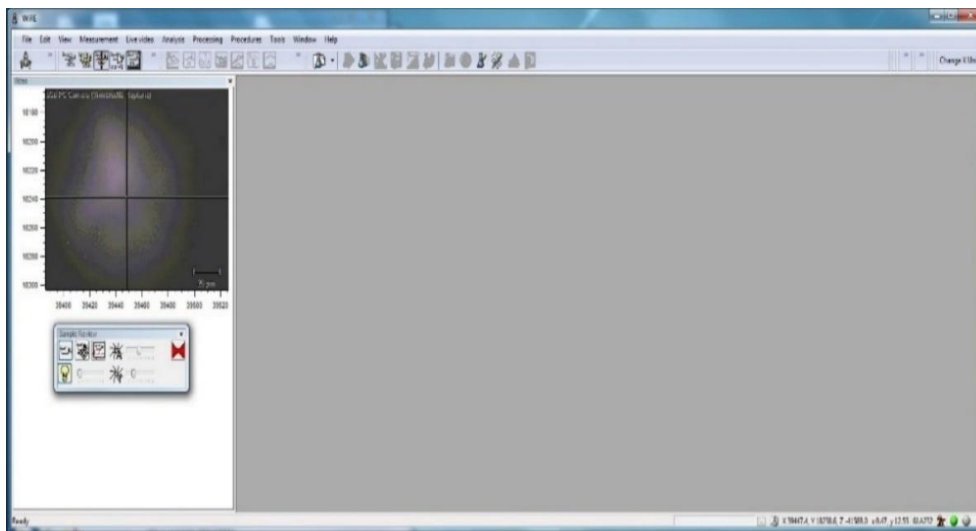
ข้อมูลที่ได้จากกระบวนการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี ได้เครื่องยี่ห้อ Renishaw InVia dispersive Raman microscope โดยให้เลือกใช้เลเซอร์ในการวิเคราะห์ตัวอย่างฟิล์ม DLC ที่ความยาวคลื่น 514 nm ในส่วนนี้จะป็นขั้นตอนการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่อง Raman spectrometer รวมถึงการวิเคราะห์ผลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ตัวอย่าง ดังรายละเอียดต่อไปนี้



ภาพประกอบที่ 3.18 เครื่อง Raman spectrometer

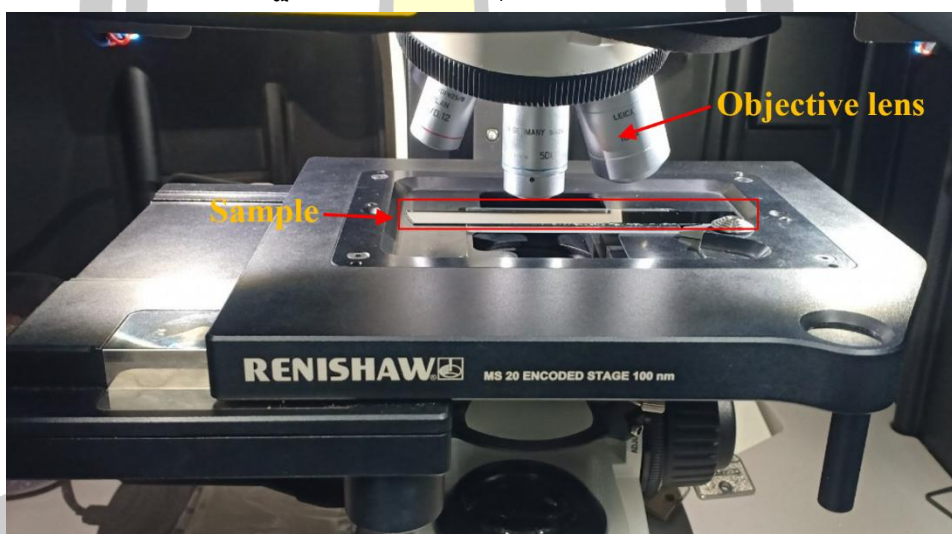
ขั้นตอนการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่อง Raman spectrometer

1. เปิดโปรแกรม WiRE สำหรับการวิเคราะห์ตัวอย่าง
2. เมื่อเปิดโปรแกรม WiRE แล้วจะแสดงหน้าต่างในลักษณะดังภาพประกอบที่ 3.19



ภาพประกอบที่ 3.19 หน้าต่างของโปรแกรม WIRe

3. นำตัวอย่างไปติดตั้งบนฐานวางตัวอย่าง (ระวางอย่าให้ชนเลนส์ใกล้วัตถุ) โดยจะเห็นเป็นจุดแสงเล็กๆบนชิ้นงานให้เลื่อนฐานวางตัวอย่างให้จุดแสงดังกล่าวตรงตำแหน่งที่ต้องการวิเคราะห์

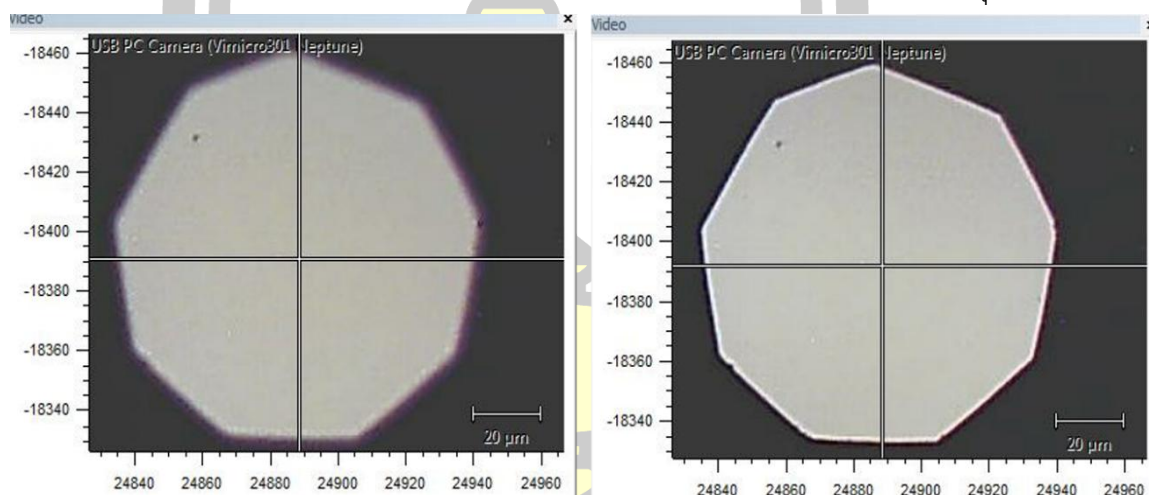


ภาพประกอบที่ 3.20 การวางตัวอย่างในเครื่อง Raman spectrometer

4. ทำการปรับโฟกัสของรูปภาพ โดยเริ่มจากเลนส์ 5X 20X และ 50X ตามลำดับจนเห็นว่าที่บริเวณขอบสีดำชัดเจนที่สุด โดยใช้ Trackball Mouse ให้ click ที่ปุ่มบน Trackball Mouse ตามความเร็วที่ต้องการและทำการหมุนเมาส์จนภาพบนจอคอมพิวเตอร์ชัดเจน

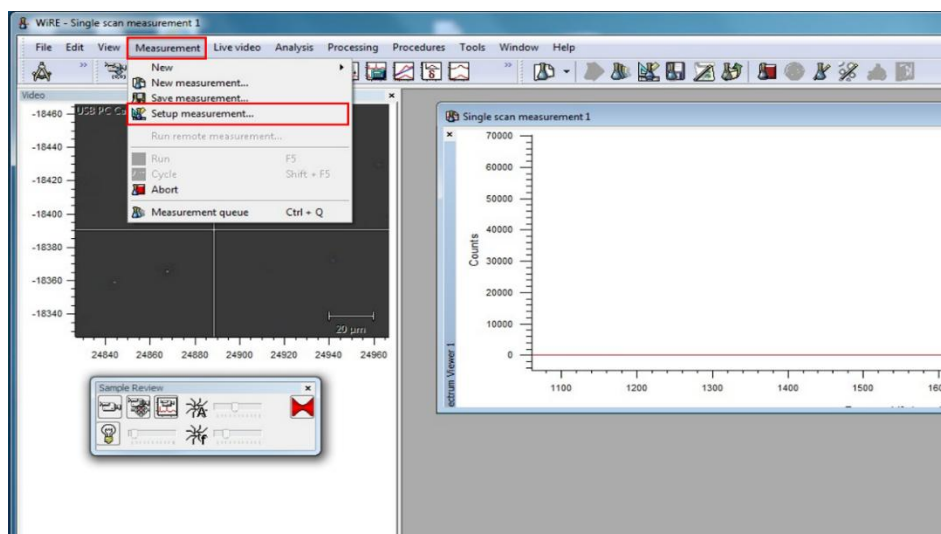


ภาพประกอบที่ 3.21 เมาส์สำหรับปรับความคมชัดของเลนส์ใกล้วัตถุ



ภาพประกอบที่ 3.22 ภาพหน้าจอแสดงผลจากเลนส์ใกล้วัตถุสำหรับการปรับโฟกัส ภาพด้านซ้ายยังไม่ได้โฟกัสลำแสงเลเซอร์ ภาพด้านขวาปรับโฟกัสของลำแสงเลเซอร์

5. การวิเคราะห์ตัวอย่างจะใช้เลนส์ที่กำลังขยาย 50 X เมื่อทำการปรับโฟกัสของแสงเลเซอร์ด้วยการดูภาพภาพเลนส์ใกล้วัตถุเสร็จแล้ว จะแสดงดังภาพ
6. ทำการตั้งค่าพารามิเตอร์ที่ต้องการวัด โดยไปที่ Measurement -> Setup Measurement ดังภาพประกอบที่ 3.23

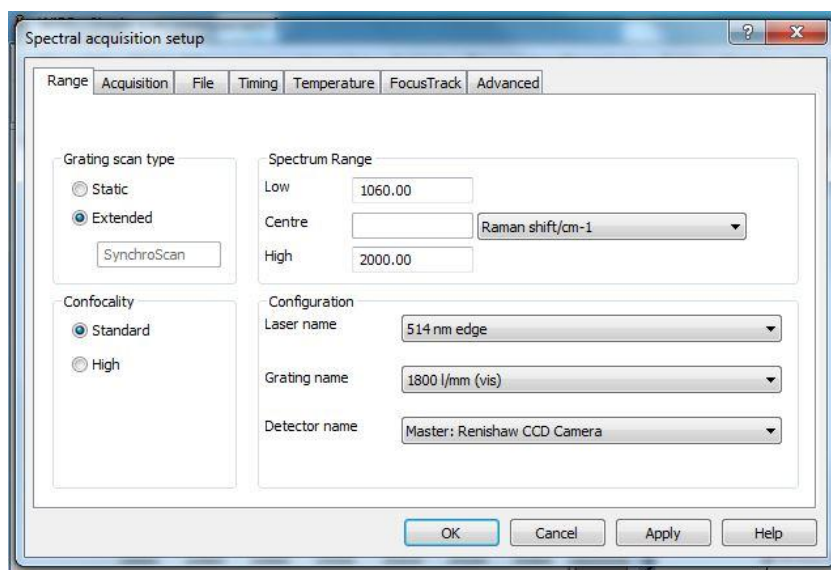


ภาพประกอบที่ 3.23 การตั้งค่าพารามิเตอร์ในการวัด

7. ตั้งค่า Range

- Grating scan type: Extended
- Confocality: Standard
- Spectrum range:
 - Low: $1,060 \text{ cm}^{-1}$
 - High: $2,000 \text{ cm}^{-1}$
- Configuration:
 - Laser name: 514 nm edge
 - Grating name: 1800 l/mm (vis)
 - Detector name: Master: Renishaw CCD Camera

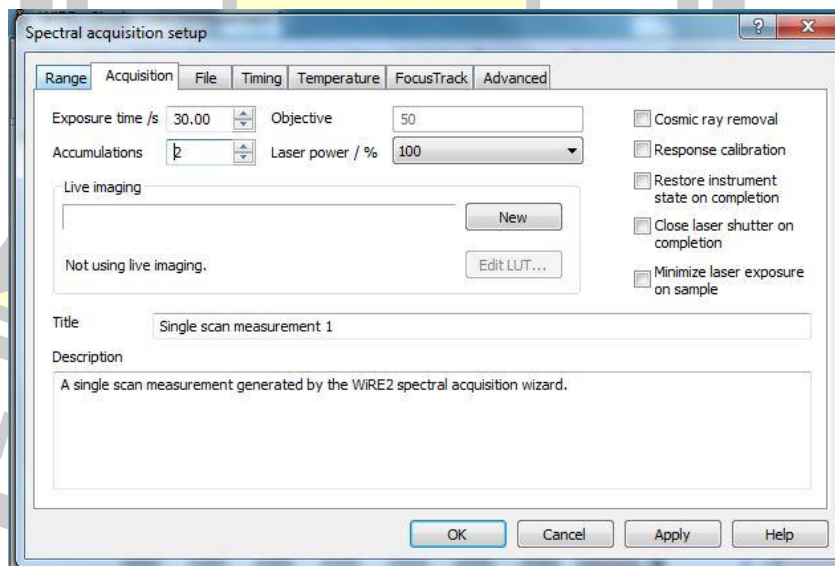
พูน ปณ ทิโต ชีเว



ภาพประกอบที่ 3.24 การตั้งค่าช่วงในการวัด

8. ตั้งค่า Acquisition

- Exposure time: 30 s
- Laser power: 100% (10.5 mW)
- Accumulations: 2
- Objective lens: 50X

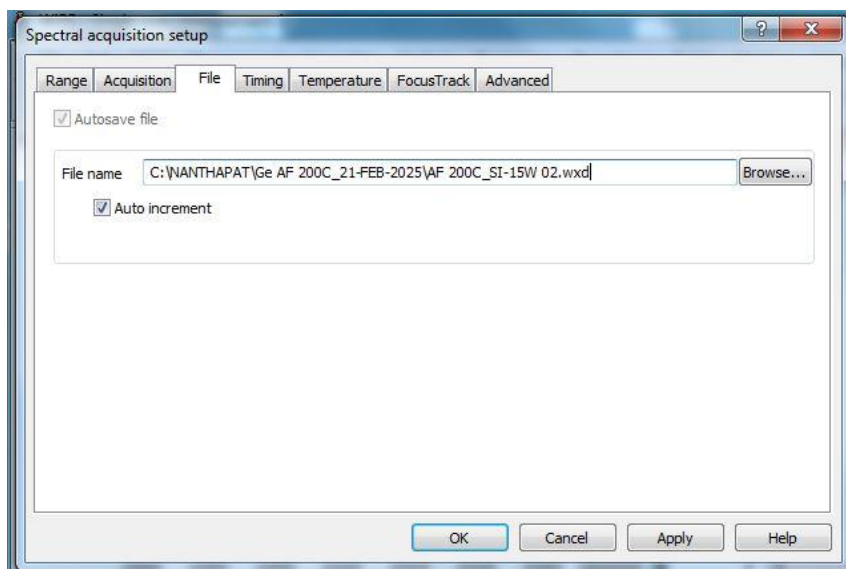


ภาพประกอบที่ 3.25 การตั้งค่าพารามิเตอร์ acquisition

9. ตั้งค่า File

- File name: ตั้งชื่อไฟล์

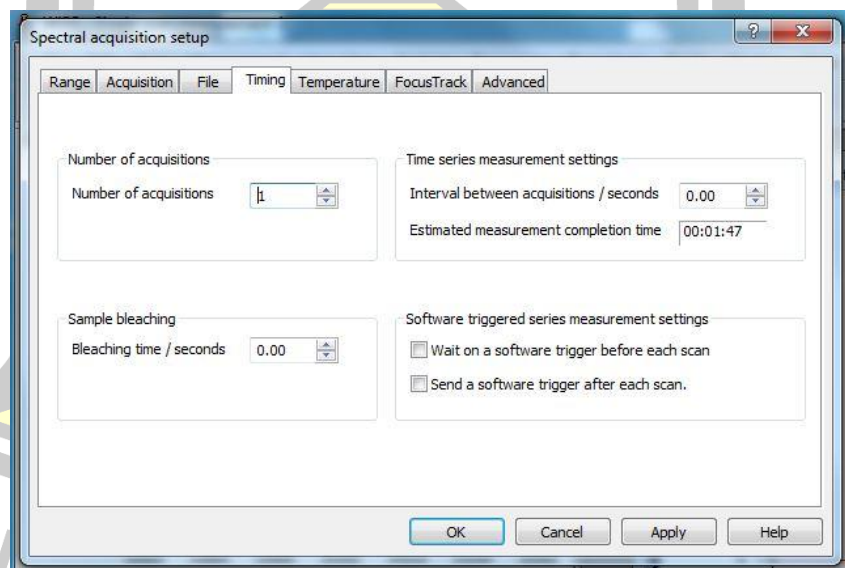
- Auto increment: ☒



ภาพประกอบที่ 3.26 การตั้งชื่อไฟล์ในการวัด

10. ตั้งค่า Timing

- Number of acquisitions: 1

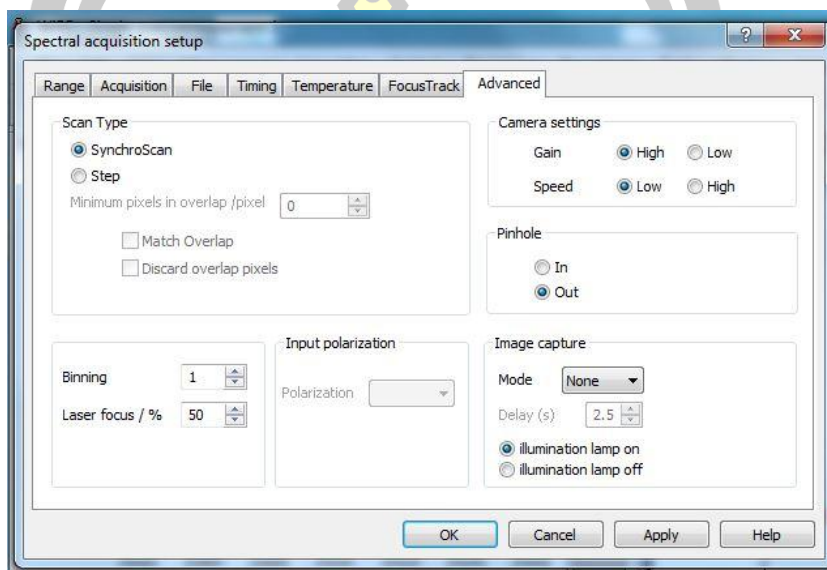


ภาพประกอบที่ 3.27 การตั้งค่า timing

11. ตั้งค่า Advanced

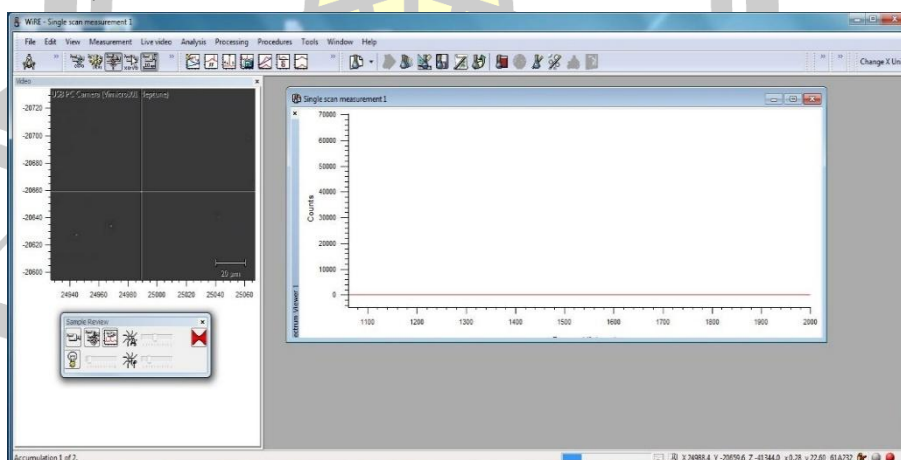
- Scan type: SynchroScan
- Camera settings:
 - Gain: High
 - Speed: Low

- Pinhole: Out
- Binning: 1
- Laser focus: 0 %
- Image capture:
 - Mode: None
 - Illumination lamp on



ภาพประกอบที่ 3.28 การตั้งค่า advanced

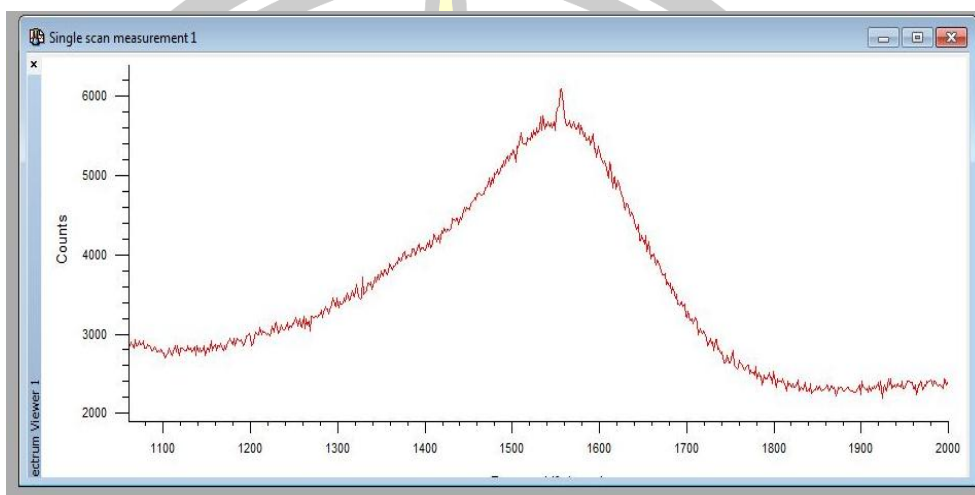
12. เริ่มทำการวิเคราะห์ตัวอย่าง ให้กดปุ่ม  เพื่อเริ่มการทำงานของเครื่อง Raman spectrometer



ภาพประกอบที่ 3.29 หน้าต่างของเครื่องที่กำลังวัดชิ้นงาน

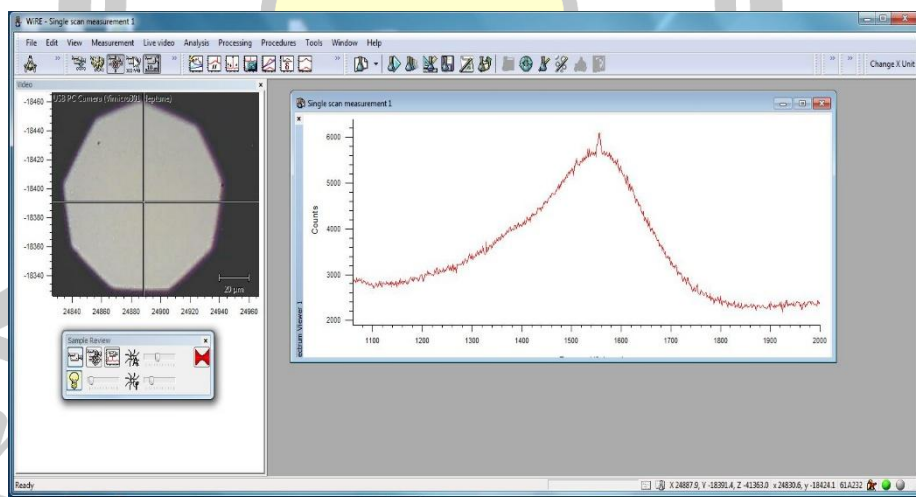
หมายเหตุ: เมื่อทำการวิเคราะห์ตัวอย่างเสร็จแล้วเครื่องจะทำการบันทึกค่าให้อัตโนมัติและเรียงชื่อไฟล์ตามลำดับ เช่น sample 1 ลำดับถัดไปจะเป็น sample 11, sample 12, sample 13 ไปเรื่อย ๆ หากต้องการเปลี่ยนชื่อไฟล์ ให้ไปตั้งค่าที่ Setup measurements -> File

13. เมื่อวัดเสร็จจะแสดงกราฟสเปกตรัมดังภาพประกอบที่ 3.30



ภาพประกอบที่ 3.30 กราฟจากการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค Raman spectroscopy

14. เมื่อทำการตรวจวิเคราะห์ตัวอย่างเสร็จแล้ว ให้กดปุ่ม  เปิดเลนส์กล้องวัตถุเพื่อปิดเลเซอร์ แสดงลักษณะหน้าต่างโปรแกรมดังภาพประกอบที่ 3.31



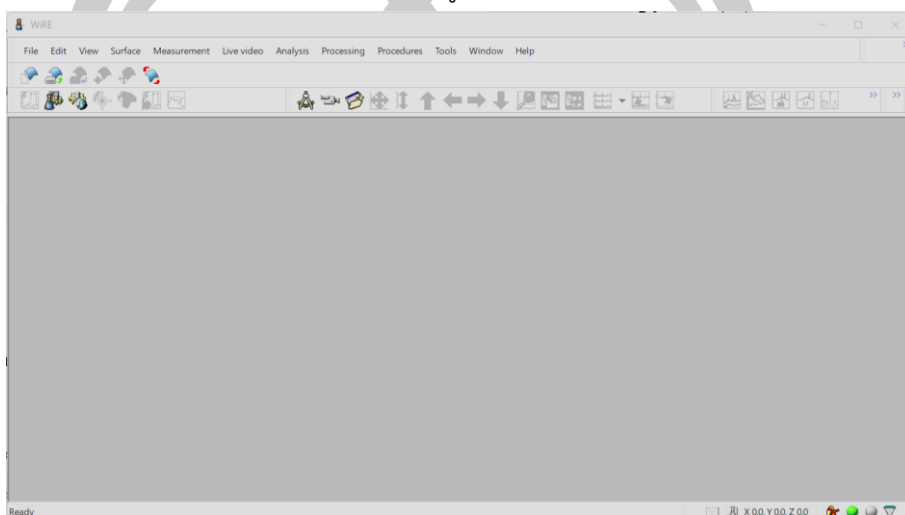
ภาพประกอบที่ 3.31 หน้าต่างโปรแกรม WiRE หลังจากกดเปิดกล้อง

15. ข้อมูลที่ได้หลังการวัดจะเป็นไฟล์นามสกุล .wxd ซึ่งจะสามารถนำสเปกตรัมรามานไปวิเคราะห์ได้ด้วยโปรแกรม WiRE เท่านั้น ในกรณีที่ต้องการข้อมูลเพิ่มเติมไปปรับเส้นโค้งด้วยโปรแกรม Origin สามารถบันทึกข้อมูลออกมาเป็นไฟล์นามสกุล .txt ได้เช่นกัน

จากการวิเคราะห์จะได้ข้อมูลการกระเจิงแสงสเปกตรัมของรามานและความเข้มของการกระเจิงแสงในรูปแบบข้อมูลในไฟล์นามสกุล .wxd ให้นำไฟล์ข้อมูลมาทำการปรับเส้นโค้งโดยการฟิตข้อมูล (Data fitting) ด้วยโปรแกรม WiRE

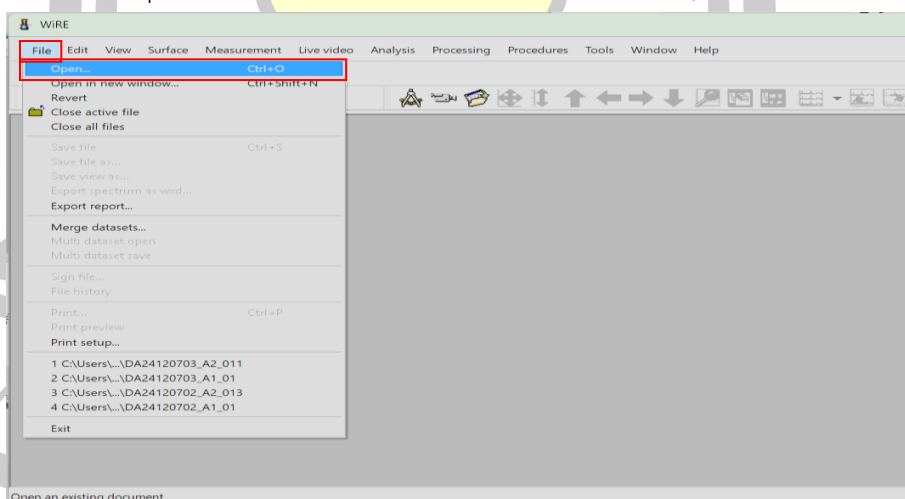
3.6.1.2 ขั้นตอนการวิเคราะห์สเปกตรัมรามาน

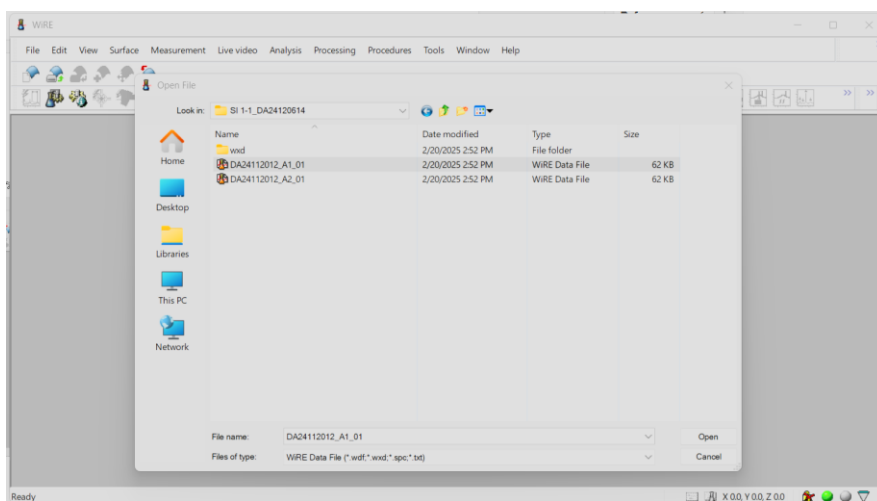
1. เปิดโปรแกรม WiRE เพื่อเริ่มต้นการฟิตข้อมูลจากรามานสเปกตรัม



ภาพประกอบที่ 3.32 หน้าต่างโปรแกรมสำหรับการวิเคราะห์สเปกตรัมรามาน

2. เปิดไฟล์นามสกุล .wxd ที่ต้องการฟิต ดังภาพ โดยไปที่ File > Open > เลือกไฟล์ > Open





ภาพประกอบที่ 3.33 ขั้นตอนการเปิดไฟล์นามสกุล .wxd

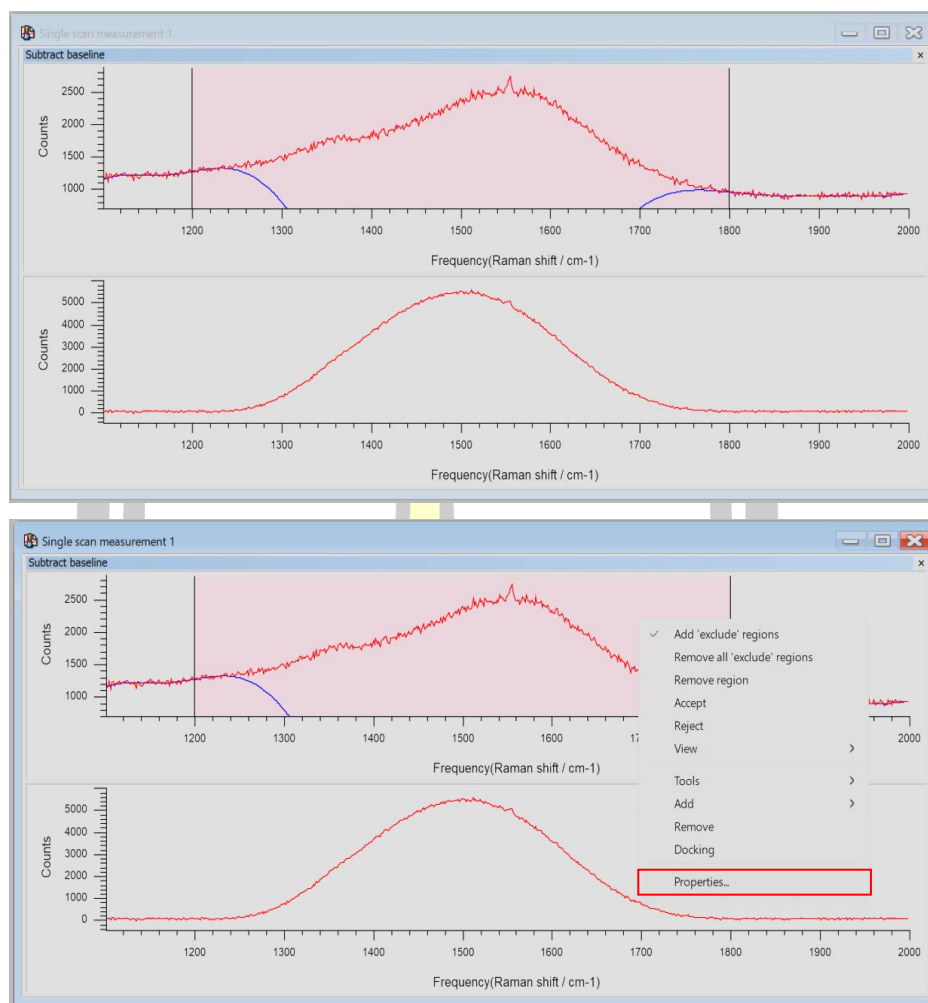
3. เมื่อเปิดขึ้นมาแล้วจะแสดงหน้า ดังนี้



ภาพประกอบที่ 3.34 สเปกตรัมรามานที่เปิดจากไฟล์นามสกุล .wxd

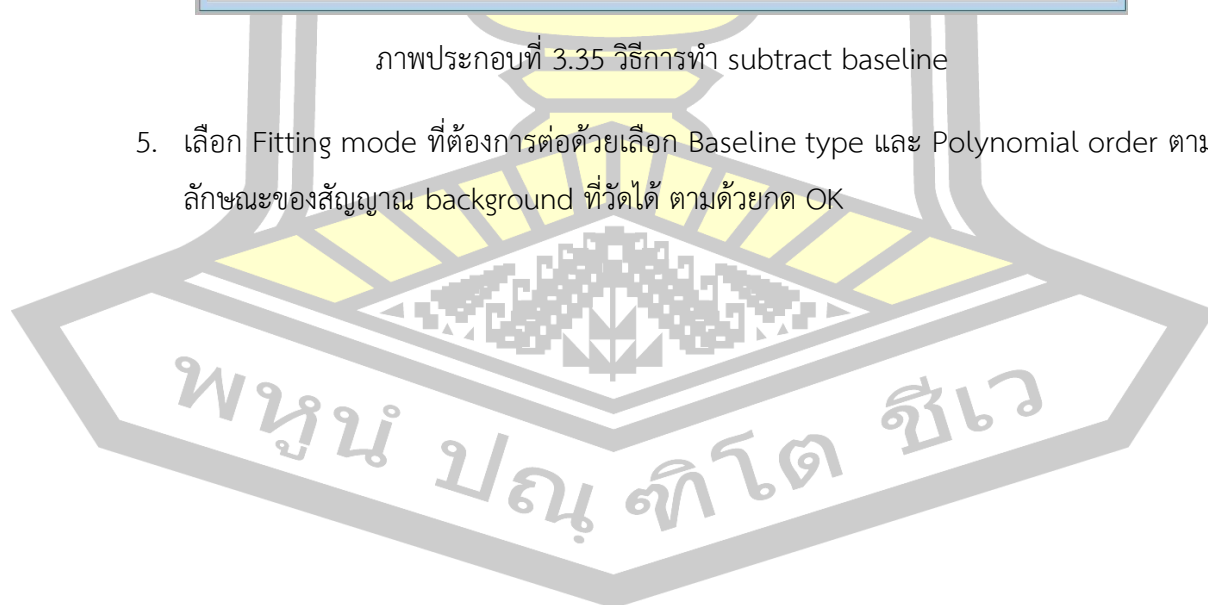
4. ทำการปรับ Baseline ของกราฟได้โดยไปที่  > click บริเวณกราฟเพื่อเลือกช่วงที่เกิดพีคของฟิล์ม > Right click > properties

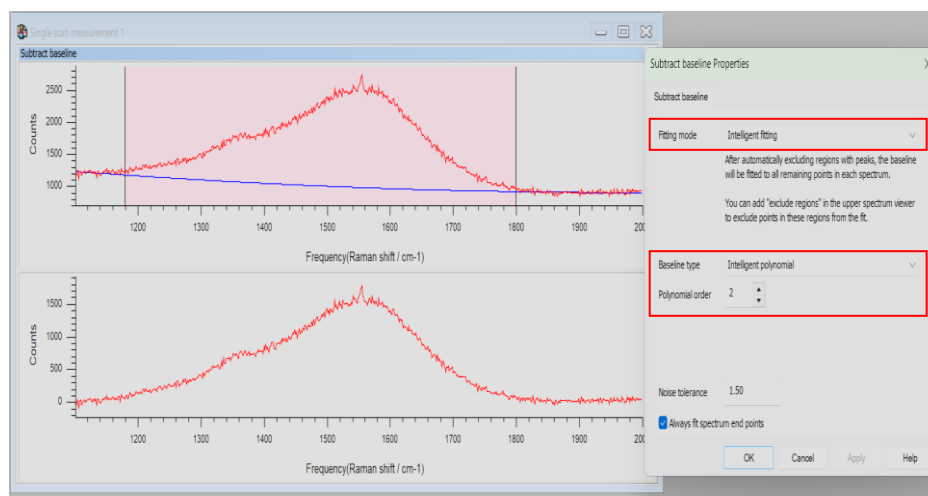
พูน ปณ ทิโต ชเว



ภาพประกอบที่ 3.35 วิธีการทำ subtract baseline

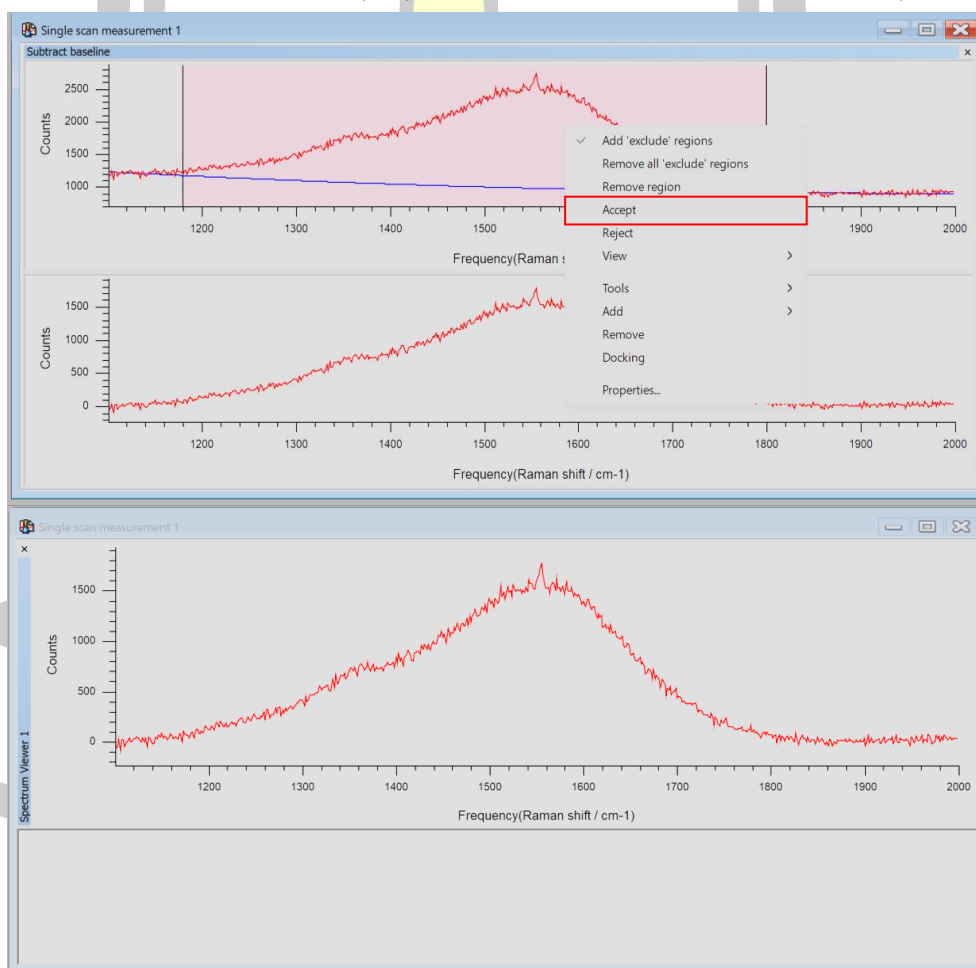
5. เลือก Fitting mode ที่ต้องการต่อด้วยเลือก Baseline type และ Polynomial order ตามลักษณะของสัญญาณ background ที่วัดได้ ตามด้วยกด OK





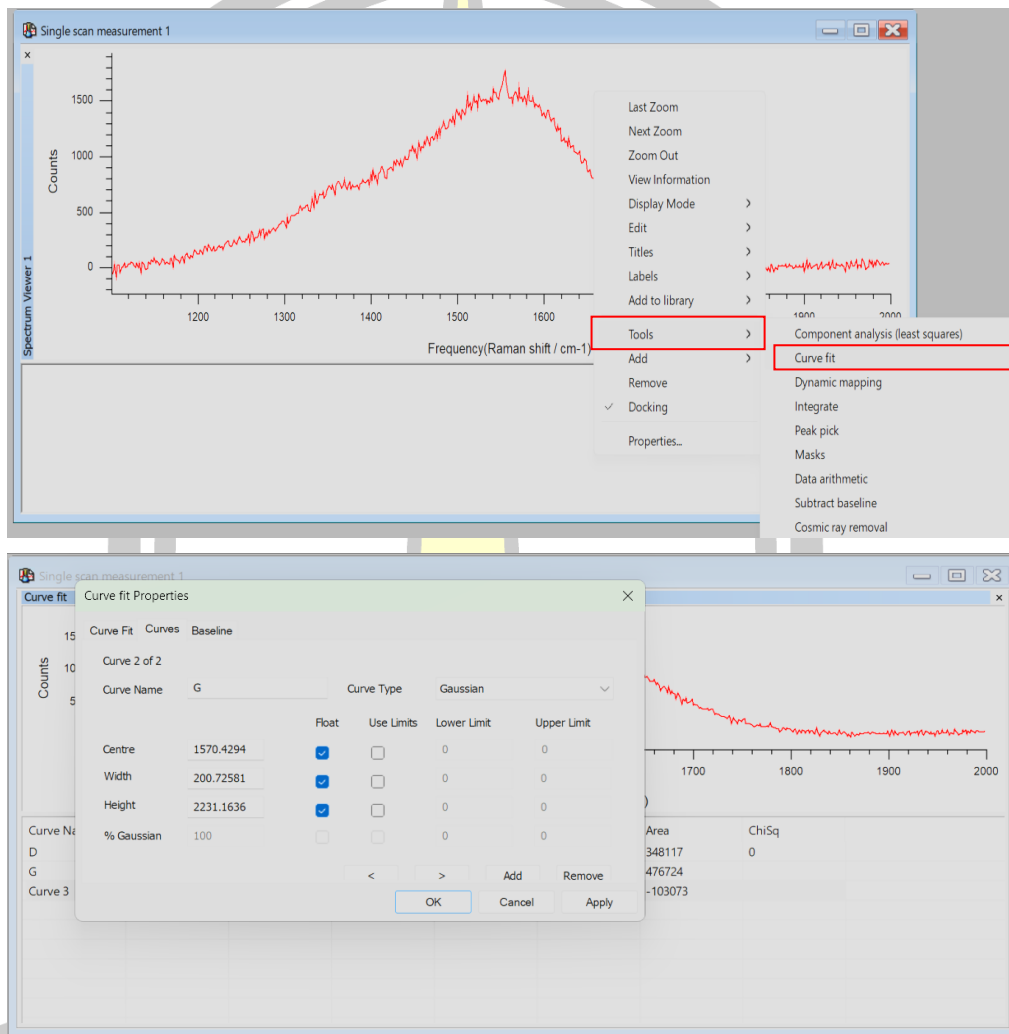
ภาพประกอบที่ 3.36 วิธีการเลือก subtract baseline properties

6. เมื่อเลือก subtract baseline properties ที่พอใจแล้ว ให้ Right click > Accept



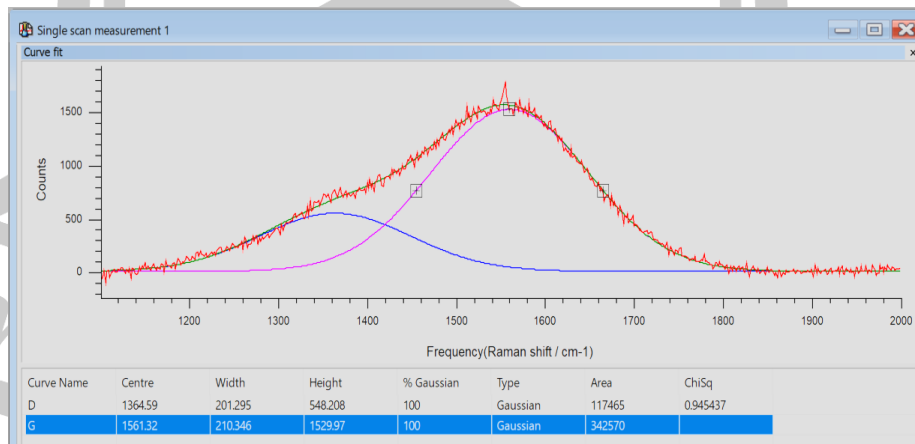
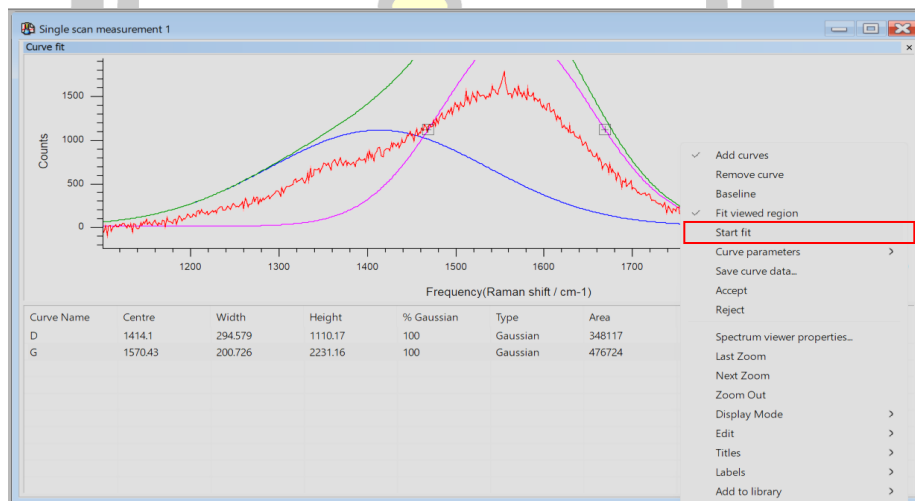
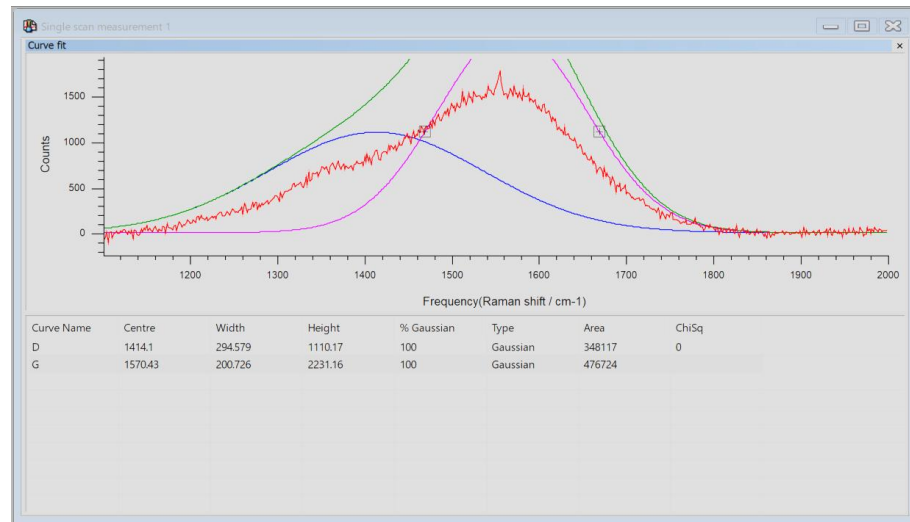
ภาพประกอบที่ 3.37 วิธี Accept หลังจากเลือกการทำ subtract baseline

7. หลังจาก subtract baseline เสร็จแล้ว ให้ Right click > Tool > Curve fit เพื่อทำการฟิตสเปกตรัม ตามด้วยการ Right click > Properties > ให้เลือกพารามิเตอร์ต่างๆ ที่เกี่ยวกับ Curve fit properties ที่ต้องการ เช่น ตำแหน่ง ความกว้าง ความสูง และ ชนิดของเส้นโค้ง โดยในงานนี้เลือกเป็นการปรับเส้นโค้งแบบ Gaussian ตามด้วยการกด OK



ภาพประกอบที่ 3.38 วิธีการฟิตข้อมูลของสเปกตรัมรามานด้วยโปรแกรม WIRE

8. เมื่อเลือก Curve fit properties ตามต้องการเสร็จแล้ว ให้ Right click > Start fit เพื่อเริ่มการฟิตสเปกตรัม หลังจากนั้นจะได้ข้อมูลเกี่ยวกับพีค D และ G ของฟิล์ม ดังภาพ

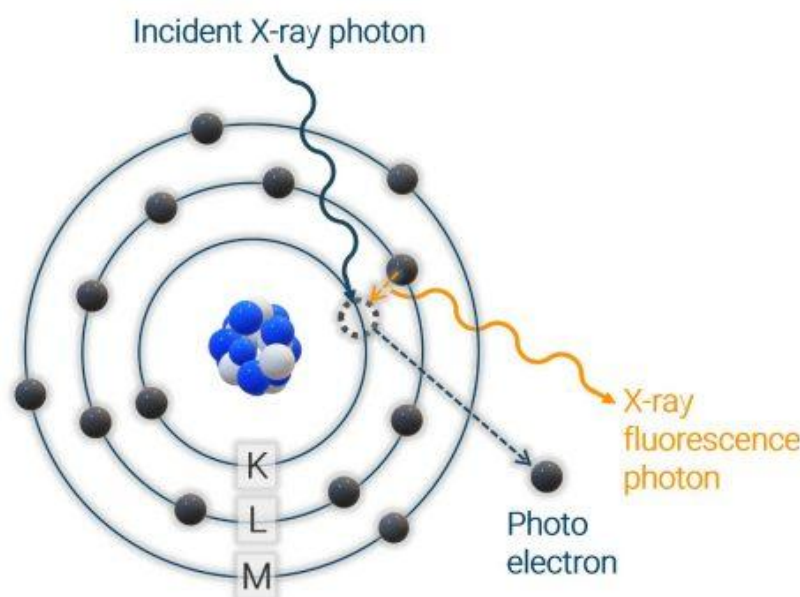


ภาพประกอบที่ 3.39 หน้าจอแสดงผลหลังจากทำการฟิตข้อมูล

9. เมื่อทำการปรับเส้นโค้งด้วยโปรแกรมเสร็จแล้ว จะได้ค่าข้อมูลต่างๆ เช่น ค่าตำแหน่งของพีค ค่าความกว้างพีคที่ครึ่งหนึ่งของเส้นโค้ง และค่าพื้นที่ใต้เส้นโค้ง ของพีค D และพีค G ซึ่งจะถูกนำไปคำนวณหาปริมาณสัดส่วนของ sp^2 และ sp^3 โดย Right click > Copy results

3.6.2 เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์

การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence, XRF) เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการกระตุ้นพลังงานของสารตัวอย่าง ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอมของสารตัวอย่างส่งผลให้เกิดการคายพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอ็กซ์ เรียกว่า ฟลูออเรสเซนซ์ โดยมีขั้นตอนพื้นฐาน ดังนี้ 1. เมื่อฉายรังสีเอ็กซ์พลังงานสูงไปกระตุ้นอะตอมของสารตัวอย่างทำให้อิเล็กตรอนจะกระเด็นออกจากวงโคจรชั้นในของอะตอม (เช่น ชั้น K หรือ L) ซึ่งทำให้เกิดช่องว่างขึ้นในชั้นอิเล็กตรอนนั้น 2. เมื่ออะตอมอยู่ในสภาวะถูกกระตุ้นที่ไม่เสถียรจึงดึงดูดให้อิเล็กตรอนจากชั้นพลังงานที่สูงกว่าตกลงมาเติมช่องว่างนั้น และ 3. เมื่ออิเล็กตรอนชั้นนอกตกลงสู่ชั้นในที่พลังงานต่ำกว่า พลังงานส่วนเกินจะถูกปลดปล่อยออกมาในรูปแบบโฟตอนที่เกิดเป็นสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่มีค่าพลังงานเฉพาะธาตุหรือมีความยาวคลื่นเฉพาะตัว จึงทำให้สามารถบ่งบอกได้ถึงชนิดธาตุในสารตัวอย่างและความเข้ม (intensity) ของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์สามารถบ่งบอกผลในเชิงปริมาณธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่างได้ ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3.40



ภาพประกอบที่ 3.40 แผนภาพปรากฏการณ์เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ [76]

ดังนั้น เทคนิค XRF จึงถูกใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุในวัสดุตัวอย่างได้โดยไม่ทำลายตัวอย่าง และใช้ได้กับตัวอย่างของแข็ง ของเหลว หรือผง ขึ้นอยู่กับเครื่องวิเคราะห์ ซึ่งในการวิเคราะห์สารตัวอย่างในเชิงปริมาณด้วยเทคนิค XRF นั้น สามารถทำได้โดยการสร้างกราฟปรับเทียบ (calibration curve) เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่วัดได้กับปริมาณความเข้มข้นของธาตุที่อยู่ในสารมาตรฐาน โดยกราฟนี้จะสร้างขึ้นมาจากสารมาตรฐานที่ทราบค่าความเข้มข้นของธาตุที่แน่นอน เมื่อต้องการหาปริมาณความเข้มข้นของธาตุในสารตัวอย่างจะสามารถนำค่า

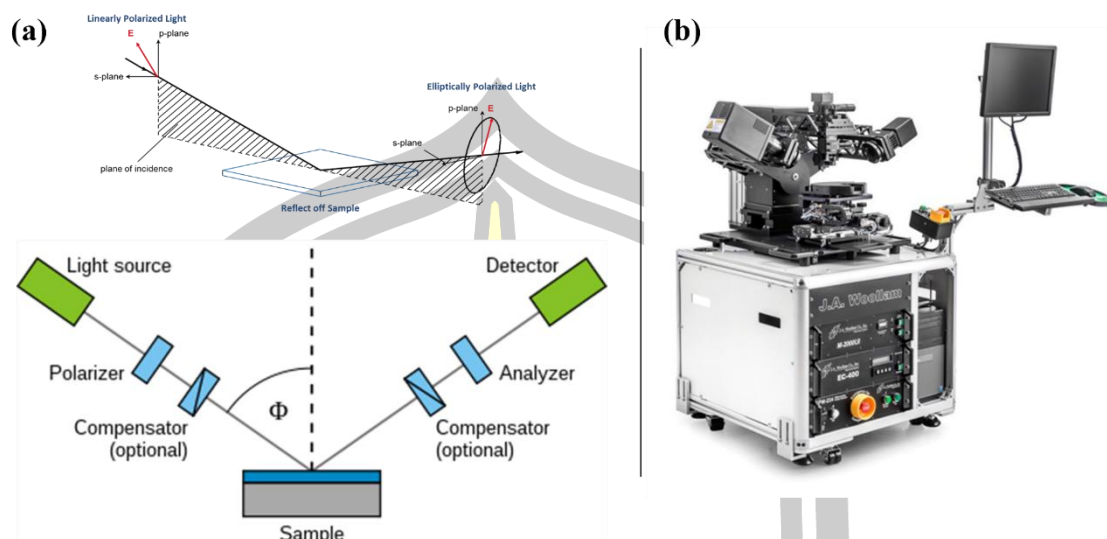
ความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ของสารตัวอย่างมาเทียบใน calibration curve ซึ่งจะทำให้ทราบค่าความเข้มข้นธาตุที่สนใจในสารตัวอย่างได้ ดังนั้นในการสร้างกราฟ calibration curve จึงจำเป็นต้องมีการเตรียมสารมาตรฐานเพื่อนำมาใช้เปรียบเทียบ ในการศึกษาได้ทำการวัดความหนาของฟิล์มด้วยเทคนิค XRF โดยความหนาของฟิล์มจะมีความสัมพันธ์กับค่าความเข้มของรังสีที่ตรวจพบ ทั้งนี้ได้มีการปรับเทียบเครื่อง XRF กับตัวอย่างมาตรฐาน (reference standard) ที่ทราบความหนาและองค์ประกอบทางธาตุอย่างถูกต้อง เพื่อให้ได้ผลการวัดที่มีความแม่นยำ ค่าความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์จะแสดงในหน่วย kilo counts per second (kcps) ซึ่งหมายถึงจำนวนโฟตอนที่ตรวจวัดได้พันครั้งต่อวินาที ค่า kcps ของพีคธาตุจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณความเข้มข้นของธาตุนั้นในตัวอย่าง กล่าวคือ ถ้าธาตุนั้นมีความเข้มข้นมากขึ้น ก็จะทำให้เกิดการปล่อยโฟตอนฟลูออเรสเซนซ์ออกมามากขึ้นตาม ทำให้ kcps สูงตามไปด้วย ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงนี้เป็นพื้นฐานสำคัญของการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วย XRF



ภาพประกอบที่ 3.41 เครื่อง X-ray Fluorescence ที่ใช้ในงานวิจัย

3.6.3 สเปกโทรสโกปีเอลลิปโซเมทรี

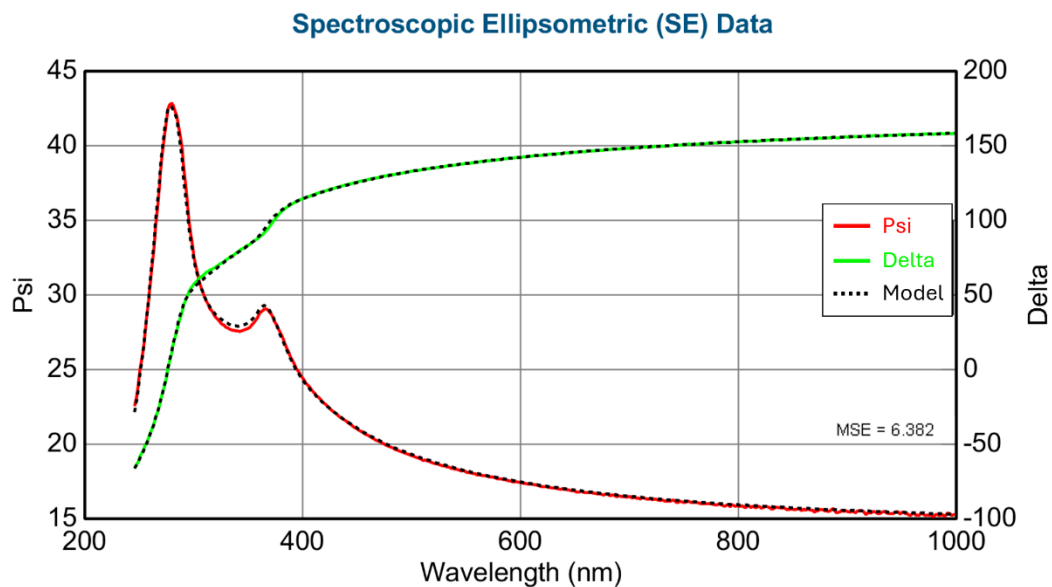
สเปกโทรสโกปีเอลลิปโซเมทรี (spectroscopic ellipsometry, SE) เป็นเทคนิคทางแสงที่มีความไวต่อพื้นผิวและไม่ทำลายตัวอย่าง (non-destructive) ใช้กับวัสดุหลากหลายชนิด เช่น เซมิคอนดักเตอร์ ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ เซลล์สุริยะ (photovoltaics) สารเคลือบทางแสง (optical coatings) เคมีพื้นผิว โลหะวิทยา และชิ้นส่วนทางชีวการแพทย์ เพื่อหาความหนาและค่าคงที่เชิงแสงของฟิล์มบาง เช่น ดัชนีหักเห (refractive Index, n) และค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (extinction coefficient, k) ทั้งในฟิล์มชั้นเดียว ฟิล์มที่มีการไล่ระดับ (graded layers) ชั้นฟิล์มที่มีลักษณะไม่สมมาตร (anisotropic layers) และโครงสร้างฟิล์มแบบหลายชั้น (multilayer film) หลักการทำงานเบื้องต้นของเทคนิค SE เป็นเทคนิควัดคุณสมบัติแสงของฟิล์มบางโดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงสถานะโพลาไรเซชันของแสงเมื่อสะท้อนจากผิวตัวอย่าง แสงที่ใช้จะถูกปรับโพลาไรซ์ (เช่น เป็นแสงโพลาไรซ์เชิงเส้น) และยิงตกกระทบที่ผิวฟิล์มบางในมุมหนึ่ง จากนั้นแสงสะท้อนจะมีสถานะโพลาไรซ์เปลี่ยนไป (กลายเป็นโพลาไรซ์วงรี) เนื่องจากความแตกต่างในการสะท้อนของแสงโพลาไรซ์ในแนว p (ขนานกับระนาบการตกกระทบ) และ s (ตั้งฉากกับระนาบการตกกระทบ) การเปลี่ยนแปลงสถานะโพลาไรซ์ของแสงที่เกิดจากปฏิสัมพันธ์กับโครงสร้างของวัสดุจะถูกตรวจวัดผ่านอัตราส่วนแอมพลิจูด (Ψ) และความต่างเฟส (Δ) ระหว่างแสงโพลาไรซ์ก่อนและหลังการสะท้อน/ส่งผ่าน ค่า Ψ และ Δ กับคุณสมบัติทางแสงของฟิล์ม ผลการวัดพื้นฐานของ SE คือคู่ค่าพารามิเตอร์ Ψ และ Δ ซึ่งอธิบายการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันของแสงสะท้อน โดยกำหนดให้ ρ เป็นอัตราส่วนเชิงซ้อนของค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนของแสงโพลาไรซ์ p และ s (คือ $\rho = r_p/r_s$) จะสามารถแสดง ρ ในรูปของ Ψ และ Δ ได้ดังสมการ $\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi) e^{i\Delta}$ ซึ่งหมายความว่า $\tan(\Psi)$ คืออัตราส่วนของขนาดความเข้มการสะท้อนของแสงโพลาไรซ์ p ต่อ s และ Δ คือความต่างเฟสระหว่างคลื่นแสงโพลาไรซ์ทั้งสองแนวหลังสะท้อน ค่า Ψ และ Δ ที่วัดได้นี้มีความสัมพันธ์โดยตรงกับคุณสมบัติทางแสงของชั้นฟิล์ม เช่น ค่าดัชนีหักเหเชิงซ้อนและความหนาของฟิล์มผ่านทางสมการสมการเฟรสเนล (Fresnel equations) ที่อธิบายการสะท้อนและการหักเหของแสงที่ผิววัสดุแต่ละชั้น ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงของ Ψ และ Δ ตามความยาวคลื่นจะสะท้อนถึงการกระจายตัวของดัชนีหักเห (n) และสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (k) ของฟิล์ม รวมถึงเกิดแถบสัญญาณการแทรกสอดที่สัมพันธ์กับความหนาฟิล์มที่ระดับความยาวคลื่นนั้นๆ



ภาพประกอบที่ 3.42 (a) การจัดวางชุดทดลองของเครื่อง SE และ (b) ภาพของระบบ SE ที่ใช้สำหรับวัดค่าคงที่เชิงแสงของฟิล์ม [77]

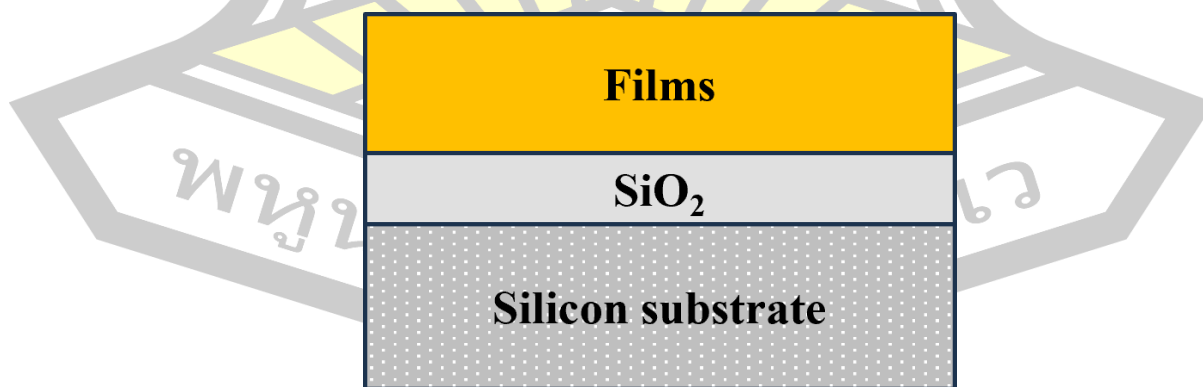
วิธีการวิเคราะห์ค่าพารามิเตอร์ทางแสง เนื่องจาก SE เป็นการวัดทางอ้อม (indirect) กล่าวคือไม่สามารถแปลงค่า Ψ และ Δ ที่วัดได้ให้เป็น n และ k ได้โดยตรงในกรณีทั่วไป จึงต้องสร้างแบบจำลองทางแสงของชั้นฟิล์มและปรับค่าพารามิเตอร์ในแบบจำลองจนการคำนวณสอดคล้องกับข้อมูลที่วัดได้ โดยมีขั้นตอนการวิเคราะห์คือ เลือกโครงสร้างแบบจำลองให้ตรงกับตัวอย่าง เช่น ชั้นฟิล์ม DLC บนซับสเตรตซิลิคอนที่อาจมีชั้นออกไซด์พื้นผิวบางๆ ตามด้วยการกำหนดสมการหรือฟังก์ชันการกระจายตัวของดัชนีหักเหของวัสดุแต่ละชั้นและใช้ซอฟต์แวร์คำนวณค่า Ψ และ Δ เพื่อฟิตข้อมูล (data fitting) ระหว่างข้อมูลของแบบจำลอง (simulated data) กับข้อมูลที่วัดได้จริง (raw data) โดยเปรียบเทียบกับค่า Ψ และ Δ จากการทดลอง จากนั้นปรับค่าพารามิเตอร์ เช่น ค่า n และ k หรือความหนาของฟิล์มไปเรื่อยๆ จนกระทั่งค่าแบบจำลองเข้ากันกับค่าที่วัดได้จากตัวอย่างภายในความคลาดเคลื่อนต่ำสุด ดังตัวอย่างในภาพประกอบที่ 3.43

พูน ปณ จิโต ชีเว



ภาพประกอบที่ 3.43 ผลการฟิตข้อมูลระหว่างข้อมูลค่าของแบบจำลองกับข้อมูลที่วัดได้จริง โดยเปรียบเทียบกับค่า Ψ และ Δ จากการทดลอง

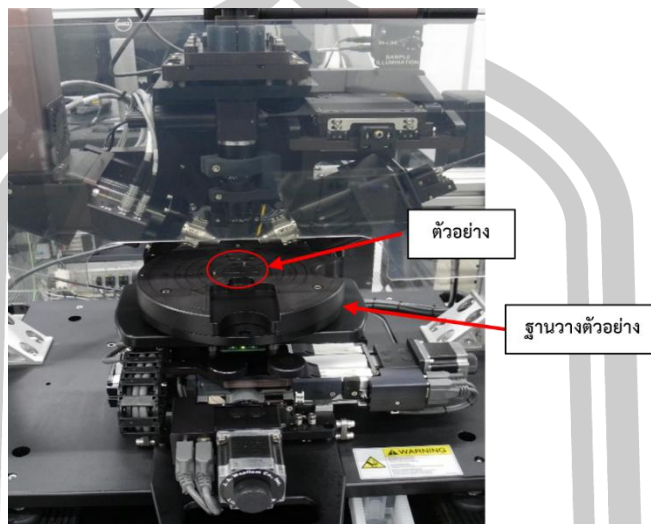
ในงานวิจัยนี้ใช้แบบจำลองเริ่มต้นที่ใช้จำลองค่าคงที่เชิงแสงของฟิล์ม DLC และ Si-DLC แสดงใน โดยพิจารณาฟิล์ม DLC ชั้นซิลิกอนออกไซด์ (SiO_2) และชั้นสเตรทซิลิกอน ซึ่งเป็นโครงสร้างที่น่าจะเหมาะสมที่สุดในการอธิบายลักษณะจริงของฟิล์มได้ ส่วนนำแสง (light source) สำหรับการวัด SE คือ หลอดซีนอน (xenon lamp) ซึ่งให้ช่วงความยาวคลื่น 250–1000 nm และใช้ โมโนโครเมเตอร์ (monochromators) อีสระ 2 ชุด ที่มุมสะท้อน 70° ในการสะท้อนลำแสงโพลาไรซ์ไปยังผิวตัวอย่าง และตรวจวัดลำแสงที่สะท้อนกลับ โดยทำการวัดที่อุณหภูมิ 25°C ค่าคงที่เชิงแสงของฟิล์มถูกคำนวณด้วยวิธีการฟิต (curve fit) โดยใช้แบบจำลองโครงสร้างของฟิล์มที่เตรียมได้ ดังภาพประกอบที่ 3.44



ภาพประกอบที่ 3.44 แบบจำลองโครงสร้างของฟิล์มสำหรับใช้ฟิตข้อมูล

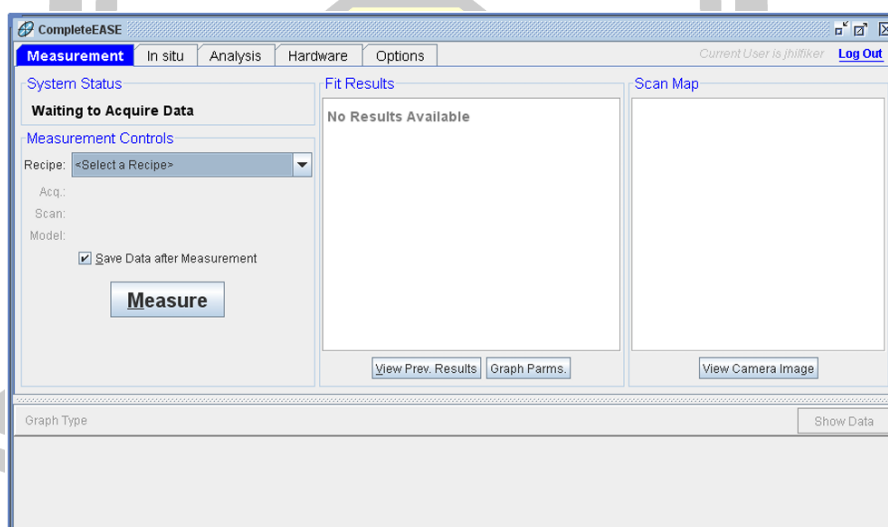
3.6.3.1 การวิเคราะห์ฟิล์มด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีเอลลิปโซเมทรี

1. นำตัวอย่างไปติดตั้งบนฐานวางชิ้นงานของเครื่อง SE



ภาพประกอบที่ 3.45 การวางชิ้นงานบนเครื่อง SE

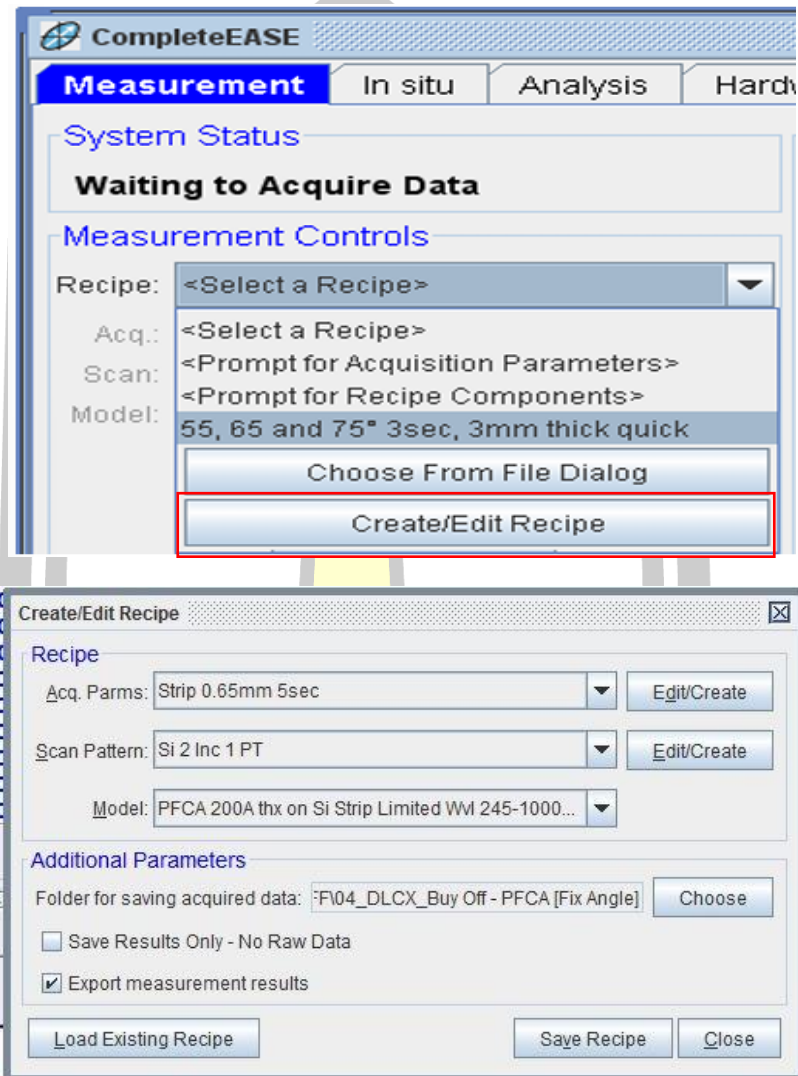
2. เปิดโปรแกรม CompleteEASE แล้วไปที่แท็บ Measurement



ภาพประกอบที่ 3.46 แท็บ Measurement สำหรับระบบ M-2000 ซึ่งมีการปรับมุมตกกระทบอัตโนมัติ การปรับตำแหน่งตัวอย่างอัตโนมัติ ระบบเลื่อนตัวอย่างอัตโนมัติ และเลนส์โฟกัส

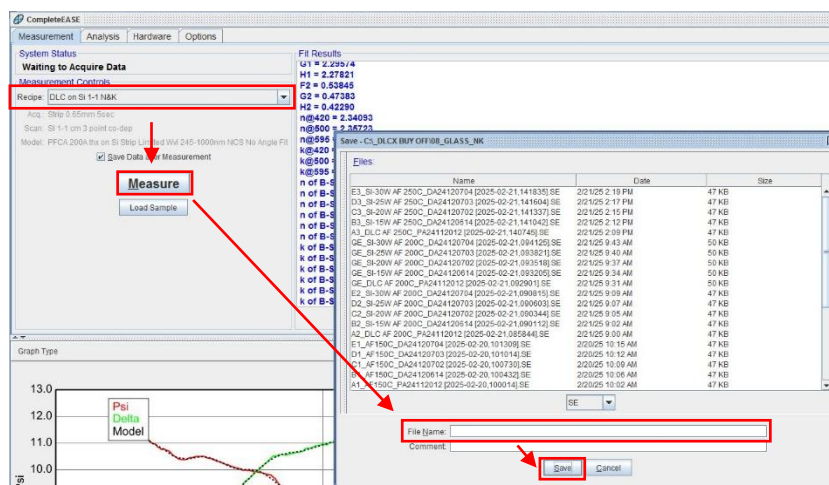
3. ตั้งค่าโหมดการวัด (measurement mode) ซึ่งสามารถทำได้โดย Recipe -> Create/Edit recipe -> ตั้งค่าแต่ละแถบ 1. Data acquisition (พารามิเตอร์ในการวัด) 2. Mapping

scan setting (ตำแหน่งในการวัด) และ 3. Modeling (แบบจำลองสำหรับการฟิตข้อมูลอัตโนมัติ) -> Save recipe



ภาพประกอบที่ 3.47 วิธีตั้งค่าโหมดการวัด

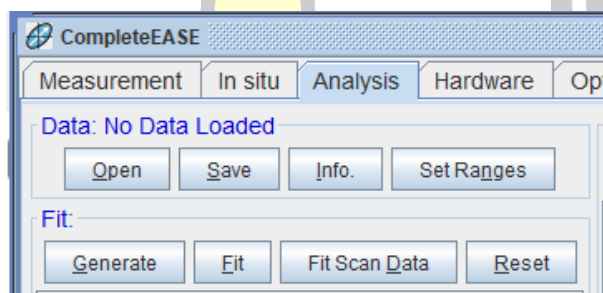
4. เริ่มการวัด โดยเลือก Recipe -> กดปุ่ม Measure -> ตั้งชื่อการวัด -> Save ระบบจะทำการปรับตำแหน่งตัวอย่างอัตโนมัติเพื่อให้แสงสะท้อนเข้าตัวรับอย่างถูกต้อง จากนั้นทำการรวบรวมข้อมูล เช่น ค่าพารามิเตอร์ Psi และ Delta



ภาพประกอบที่ 3.48 วิธีเริ่มการวัดตัวอย่าง

3.6.3.2 ขั้นตอนการวิเคราะห์ข้อมูลที่วัดได้จากเทคนิค SE

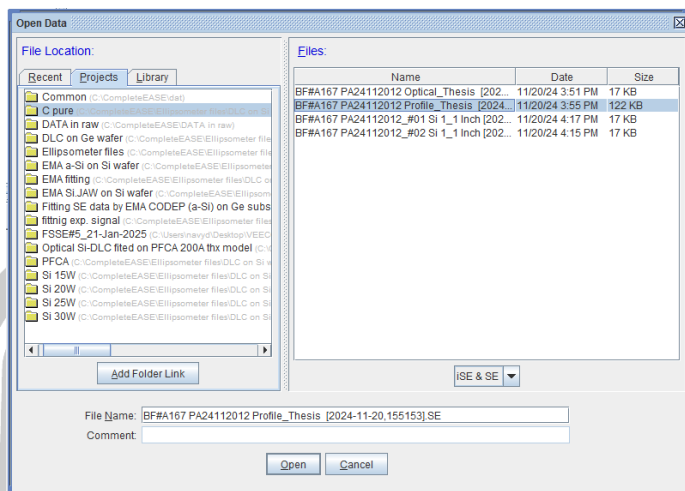
- นำข้อมูลเข้าสู่การวิเคราะห์โดยใช้โปรแกรม CompleteEASE หลังจากการวัดเสร็จสิ้น ข้อมูลที่ได้จะถูกส่งต่อไปยังโมดูลวิเคราะห์ (Analysis tab)



ภาพประกอบที่ 3.49 แถบหน้าต่าง Analysis เพื่อวิเคราะห์ข้อมูล

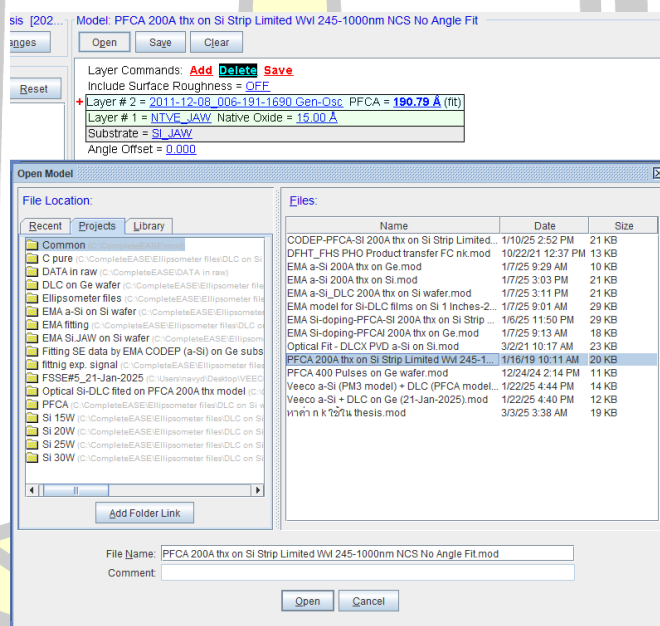
- ให้ทำการเปิดไฟล์ข้อมูลนามสกุล CompleteEASE Data ที่ต้องการวิเคราะห์ Open -> เลือกไฟล์ข้อมูล -> Open

พหุ ประถมศึกษา



ภาพประกอบที่ 3.50 การเลือกไฟล์ข้อมูลที่จะทำการวิเคราะห์

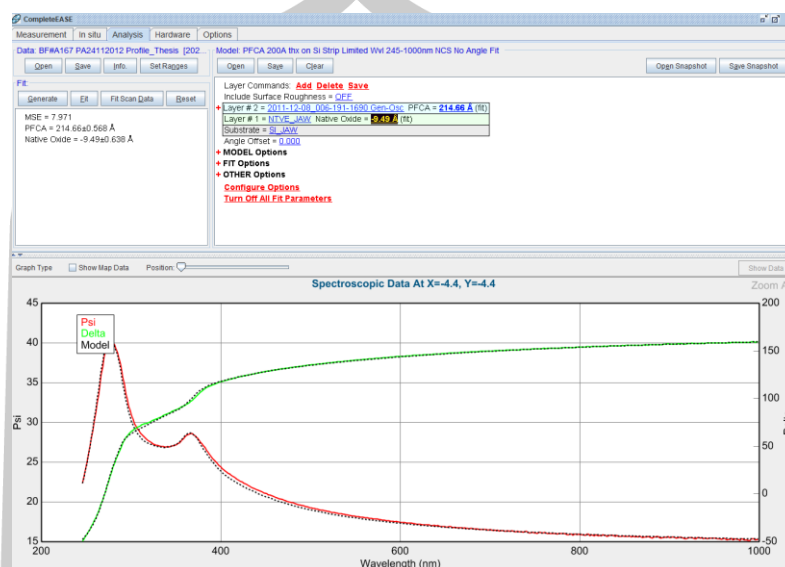
3. ทำการเลือก Model สำหรับใช้ฟิตข้อมูล ไปที่ Open -> เลือกไฟล์ Model -> Open



ภาพประกอบที่ 3.51 วิธีการเลือกแบบจำลองที่ใช้ในการวิเคราะห์

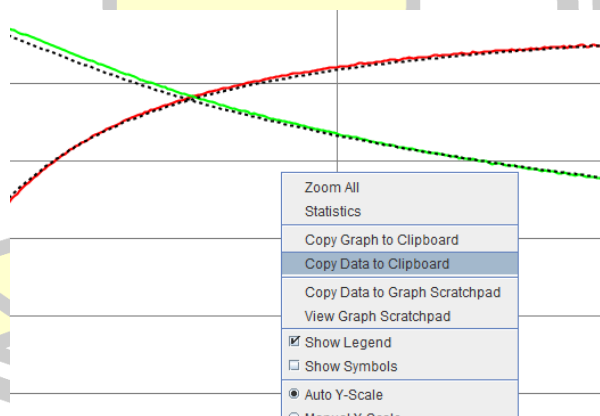
4. ใช้โมเดลที่เลือกไว้ใน การฟิตข้อมูลโดยการปรับพารามิเตอร์ให้โมเดลสอดคล้องกับข้อมูลที่วัดได้ โดยการกดที่ปุ่ม Fit โปรแกรมจะแสดงกราฟโดยเส้นของโมเดล (model curve) ครบถ้วนกับข้อมูลการวัด (Psi และ Delta) อย่างใกล้เคียงกัน โดยสามารถปรับเปลี่ยนพารามิเตอร์หรือเลือกโมเดลอื่นเพิ่มเติมได้ เพื่อให้ผลการฟิตมีความแม่นยำและสอดคล้องกับลักษณะจริงของตัวอย่าง การประเมินความแม่นยำของการฟิตโปรแกรมจะคำนวณค่า

mean square error (MSE) เพื่อประเมินความแม่นยำของการฟิตข้อมูล ค่า MSE ที่ต่ำ หมายความว่า การฟิตข้อมูลมีความแม่นยำสูง



ภาพประกอบที่ 3.52 การวิเคราะห์ข้อมูลจากการวัดด้วย SE

- เมื่อได้ข้อมูลที่พอใจแล้ว ให้คลิกขวาที่บริเวณกราฟและให้ไปที่ Copy Data to Clipboard เพื่อนำเอาข้อมูลความหนาออกไปใช้งานและนำไปวางในโปรแกรม Microsoft excel



ภาพประกอบที่ 3.53 การนำเอาข้อมูลความหนาจากการตรวจวิเคราะห์ออกจากโปรแกรม

บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มเตตระไฮดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอน (ta-C) โดยการเจือซิลิกอนผ่านเทคนิคการตกสะสมแบบไอเชิงกายภาพ (PVD) ซึ่งประกอบด้วย เทคนิคพัลส์ฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์ก (PFCA) สำหรับการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนเหมือนเพชร และ เทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง สำหรับการเจือซิลิกอน โดยควบคุมปริมาณซิลิกอนในฟิล์มผ่านการปรับกำลังไฟฟ้าของเป้าซิลิกอน จากการทดลองนี้จะศึกษาอิทธิพลของปริมาณซิลิกอนต่อโครงสร้างและคุณสมบัติของฟิล์ม DLC เพื่อประเมินผลกระทบต่อเสถียรภาพทางความร้อน รวมถึงคุณสมบัติเชิงกลและทางกายภาพของฟิล์มเคลือบ บทนี้จึงนำเสนอผลการศึกษาและการทดลองเกี่ยวกับการเคลือบฟิล์ม DLC และ Si-DLC ด้วยวิธีการตกสะสมแบบไอเชิงกายภาพ ดังรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม

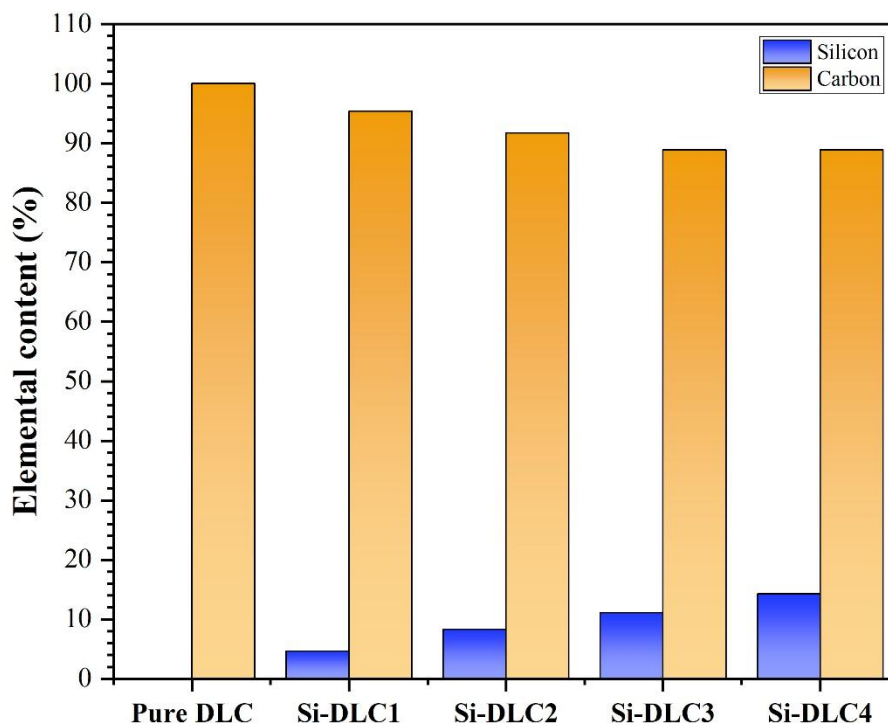
ในงานวิจัยได้ใช้เทคนิคการวัดรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบในฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม DLC ที่เจือซิลิกอน (Si) ในการทดลองนี้ ได้ใช้เครื่อง XRF เป็นระบบที่ถูกออกแบบมาให้มีตัวตรวจจับ (detector) ที่แยกออกจากกันสำหรับแต่ละช่วงพลังงานของธาตุต่างๆ แต่ละตัวตรวจจับสามารถปรับแต่งให้เหมาะกับช่วงพลังงานของธาตุนั้นๆ ได้ เช่น ตัวตรวจจับสำหรับธาตุเบาที่มีพลังงานรังสีต่ำอย่างคาร์บอนจะมีความไวและความละเอียดที่สูงในช่วงพลังงานต่ำ ในขณะที่ตัวตรวจจับสำหรับธาตุนั้นจะเหมาะกับธาตุพลังงานที่สูงกว่า สิ่งนี้ช่วยลดการทับซ้อนของสัญญาณระหว่างธาตุต่างๆ และปรับปรุงความแม่นยำในการวัด เช่น ในกรณีศึกษาฟิล์ม DLC ที่เจือซิลิกอน หากต้องการวัดทั้งสัญญาณจากซิลิกอน (Si) และคาร์บอน (C) โดยที่แต่ละธาตุมีพลังงานของ X-ray ที่แตกต่างกัน เครื่อง XRF แบบแยกตัวตรวจจับจะช่วยให้การวัดค่า kcps ของแต่ละธาตุมีความแม่นยำมากขึ้น โดยเฉพาะในกรณีที่สัญญาณของคาร์บอน (ธาตุเบา) อาจถูกบดบังหรือมีสัญญาณรบกวนจากสัญญาณของธาตุนั้นๆ ได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ใช้งานเครื่อง XRF นี้ในการวัดระดับความเข้มข้นของซิลิกอนที่เจือเข้าไปในฟิล์ม DLC โดยจะควบคุมปริมาณของซิลิกอนโดยการปรับกำลังไฟฟ้าที่ใช้ คือ 15 W 20 W และ 25 W ซึ่งถูกเชื่อมต่อเข้ากับขั้วแคโทดของหัวแมกนีตรอนสปัตเตอริงตามตารางที่ 4.1 ตัวอย่างเหล่านี้ถูกตั้งชื่อเป็น Si-DLC1 Si-DLC2 และ Si-DLC3 ที่วัดความหนาของฟิล์มด้วยเทคนิค XRF มีความหนาของฟิล์มอยู่ในช่วง 17-20 nm ซึ่งในการทดลองนี้การวัดองค์ประกอบของตัวอย่าง โดยค่าความเข้มของสัญญาณเรืองรังสี (kcps) ใช้บ่งบอกปริมาณของแต่ละธาตุที่ถูกตรวจพบ ซึ่งค่าความเข้มของสัญญาณเรืองรังสีของแต่ละธาตุถูกใช้ในการ

คำนวณเปอร์เซ็นต์องค์ประกอบเพื่อให้ได้ค่าความเข้มข้นของซิลิกอนและคาร์บอนที่อยู่ในฟิล์ม โดยคำนวณเปอร์เซ็นต์ของซิลิกอน (Si) จากค่า kcps โดยใช้สัดส่วนระหว่างซิลิกอนกับคาร์บอนที่ตรวจวัดได้ในฟิล์มที่เตรียมได้ พบว่า ในตัวอย่างฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ไม่มีซิลิกอนเจือปน (0.00%) และมีองค์ประกอบหลักเป็นคาร์บอน (100%) ขณะที่ในฟิล์ม Si-DLC 1 ซึ่งถูกเจือด้วยซิลิกอนโดยใช้กำลังไฟฟ้าที่ 15 W มีองค์ประกอบของซิลิกอนเพิ่มขึ้นเป็น 4.66% และทำให้เปอร์เซ็นต์ของคาร์บอนลดลงเหลือ 95.34% ส่วนในฟิล์ม Si-DLC 2 ที่ใช้กำลังไฟฟ้าสูงขึ้นเป็น 20 W พบองค์ประกอบของซิลิกอนเพิ่มขึ้นเป็น 8.33% ส่งผลให้คาร์บอนลดลงเหลือ 91.67% และฟิล์ม Si-DLC 3 พบปริมาณซิลิกอนมากที่สุด 11.13% และปริมาณมีคาร์บอน 88.87% ซึ่งถูกเจือซิลิกอนด้วยกำลังไฟฟ้า 20 W ซึ่งสอดคล้องกับหลักการที่ว่าเมื่อเพิ่มพลังงานในการเคลือบซิลิกอนลงในฟิล์ม DLC จะส่งผลให้ปริมาณซิลิกอนเพิ่มขึ้นตามลำดับ โดยการเพิ่มกำลังไฟฟ้าให้กับเป้าซิลิกอนส่งผลให้เปอร์เซ็นต์ของซิลิกอนภายในฟิล์ม DLC เพิ่มขึ้นเนื่องจากกำลังไฟฟ้าที่สูงขึ้นจะเป็นการเพิ่มอัตราการปลดปล่อยอะตอมออกจากเป้าซิลิกอนไปยังพื้นผิวของฟิล์มที่กำลังสะสมอยู่มากขึ้น ซึ่งเกิดจากการชนของอาร์กอนไอออนพลังงานสูงที่กระตุ้นให้ซิลิกอนหลุดออกมาในรูปของอนุภาคมากขึ้น นอกจากนี้กำลังไฟฟ้าที่สูงขึ้นยังทำให้พลาสมามีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น ส่งผลให้การสะสมซิลิกอนลงในฟิล์ม DLC เพิ่มขึ้นตามไปด้วย

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบของฟิล์มที่วัดด้วยเทคนิค XRF ของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC

Sample	Si target power (W)	Carbon	Silicon	Concentration by Si/C kcps ratio (%)	
		kcps	kcps	Si	C
Pure DLC	-	0.021	6.534	0.00	100
Si-DLC 1	15	0.307	6.273	4.66	95.34
Si-DLC 2	20	0.580	6.384	8.33	91.67
Si-DLC 3	25	0.819	6.539	11.13	88.87

พหุ ประจักษ์ ชเว

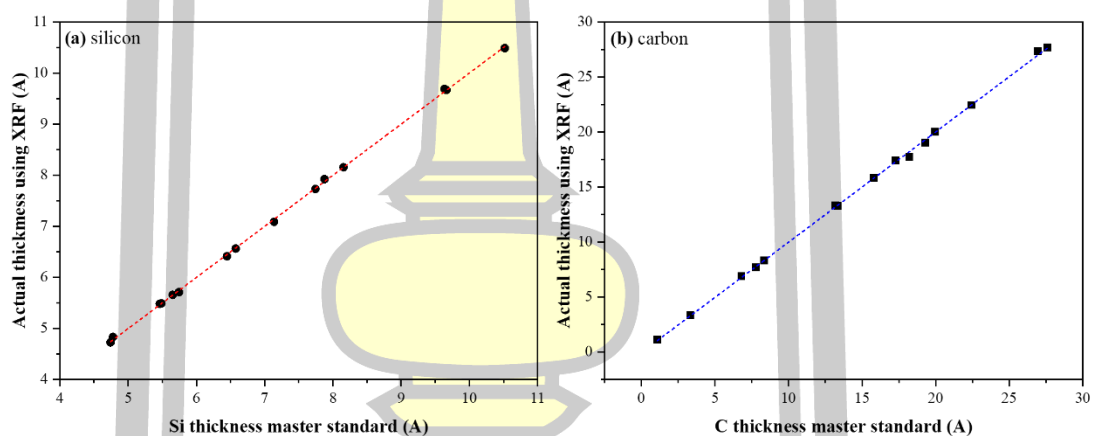


ภาพประกอบที่ 4.1 องค์ประกอบของธาตุในฟิล์ม DLC และฟิล์ม Si-DLC ที่เงื่อนไขต่างกัน

4.2 ผลการวิเคราะห์ความหนาของฟิล์มด้วยเทคนิคการเรืองแสงของรังสีเอกซ์

ในการศึกษาครั้งนี้ได้ทำการวัดความหนาของฟิล์มที่เคลือบลงบนซับสเตรทด้วยเทคนิคการเรืองแสงของรังสีเอกซ์ (XRF) ยี่ห้อ ซึ่งเป็นวิธีวิเคราะห์เชิงปริมาณและเชิงคุณภาพที่อาศัยหลักการกระตุ้นอะตอมของธาตุต่าง ๆ ในตัวอย่างให้ปลดปล่อยโฟตอน (photon) หรือรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence X-ray) ออกมา โดยแต่ละธาตุจะให้พลังงานลักษณะเฉพาะ (characteristic energy) ที่แตกต่างกัน ทำให้สามารถระบุชนิดและปริมาณของธาตุในฟิล์มได้ ในการวัดความหนา ฟิล์มที่มีธาตุที่ต้องการตรวจสอบ (เช่น Si หรือ C) จะถูกฉายด้วยลำรังสีเอกซ์จากแหล่งกำเนิดภายในเครื่อง XRF จากนั้นเครื่องจะตรวจวัดความเข้ม (intensity) ของโฟตอนที่ปลดปล่อยออกมา โดยความหนาของฟิล์มจะมีความสัมพันธ์กับค่าความเข้มของรังสีที่ตรวจพบ เมื่อฟิล์มบางมีความหนามากหรือน้อย สัญญาณรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ที่ได้ก็จะเปลี่ยนแปลงตามปริมาณมวลของธาตุในฟิล์มที่ถูกกระตุ้นในปริมาตรที่รังสีเอกซ์ตกกระทบ กล่าวคือ ฟิล์มที่หนาขึ้น (มีอะตอมของธาตุเป้าหมายมากขึ้น) จะปลดปล่อยโฟตอนฟลูออเรสเซนซ์ออกมามากขึ้น ขณะเดียวกันโฟตอนจากวัสดุต้นแบบด้านล่างจะถูกดูดกลืนหรือบังไปบางส่วน ฟิล์มหนาจึงให้สัญญาณของธาตุในฟิล์มเข้มข้นและสัญญาณของธาตุจาก

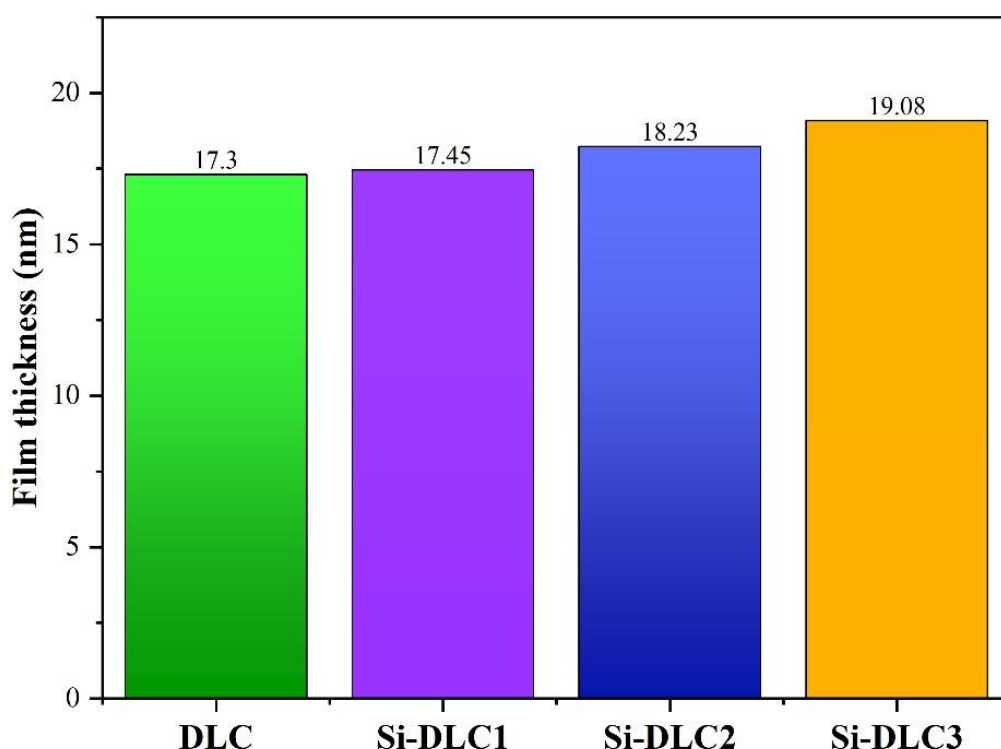
วัสดุฐานอ่อนลงเมื่อเทียบกับฟิล์มบาง [78] อย่างไรก็ตามสเปกตรัม XRF ที่วัดได้โดยตรงจะบอกองค์ประกอบธาตุในบริเวณที่รังสีตกกระทบเท่านั้น ไม่มีข้อมูลความหนาปรากฏออกมาโดยตรง จำเป็นต้องอาศัยการสรุปความหนาจากความเข้มสัญญาณ ภายใต้สมมติฐานว่าทราบชนิดวัสดุและโครงสร้างตัวอย่างที่ถูกต้องหรือทำการสอบเทียบกับตัวอย่างมาตรฐานที่ทราบความหนา ทั้งนี้ได้มีการสอบเทียบ (calibration) เครื่อง XRF กับตัวอย่างมาตรฐาน (reference standard) ที่ทราบความหนาและองค์ประกอบของธาตุอย่างถูกต้อง ซึ่งตัวอย่างมาตรฐานจะถูกวัดด้วยเทคนิคที่ทราบค่าความหนาที่ชัดเจน เช่น SEM และ XRR เพื่อให้ได้ผลการวัดที่มีความแม่นยำซึ่งการใช้เทคนิค XRF ในการวัดความหนาของฟิล์มจึงเป็นวิธีที่สะดวกและรวดเร็ว มีความเที่ยงตรงในระดับที่เหมาะสม โดยเฉพาะเมื่อทำการสอบเทียบกับตัวอย่างมาตรฐาน นอกจากนี้ยังสามารถระบุองค์ประกอบธาตุในฟิล์มได้ในคราวเดียวกัน จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการควบคุมกระบวนการผลิตและประเมินสมบัติของฟิล์มสำหรับงานวิจัยและงานอุตสาหกรรมต่างๆ



ภาพประกอบที่ 4.2 การปรับเทียบความหนาของ (a) ฟิล์มซิลิกอน และ (b) ฟิล์มคาร์บอนที่วัดได้จริงด้วย XRF กับความหนาของฟิล์มคาร์บอนและซิลิกอนที่เป็นค่ามาตรฐาน

จากภาพประกอบที่ 4.2 แสดงการปรับเทียบความหนาของฟิล์มซิลิกอนและคาร์บอน จากกราฟจะเห็นว่ามีการเปรียบเทียบความหนาฟิล์มซิลิกอนที่วัดได้จริงด้วยเทคนิค XRF (แกนตั้ง) กับค่าความหนามาตรฐาน (แกนนอน) ซึ่งในที่นี้ค่ามาตรฐานถูกกำหนดมาจากการวัดฟิล์มตัวอย่างคาร์บอนและฟิล์มซิลิกอนที่ทราบความหนาแน่นอน (standard samples) เพื่อนำมาใช้สอบเทียบเครื่อง XRF ในการวัดฟิล์มซิลิกอนจริง โดยเส้นตรงสีแดงและสีน้ำเงินในกราฟเป็นสมการความสัมพันธ์ระหว่างความหนาที่วัดได้กับความหนามาตรฐาน โดยจุดข้อมูลกระจายอยู่ใกล้กับเส้นตรงเหล่านี้และมีความชัน (slope) ใกล้เคียง 1 ซึ่งบ่งบอกว่าค่าความหนาที่วัดด้วย XRF มีความแม่นยำสูงเมื่อเทียบกับค่ามาตรฐาน ส่วนความแตกต่างหรือค่าความคลาดเคลื่อนที่สังเกตได้ (offset) อาจเกิดจากปัจจัยอย่าง

การดัดแปลงรังสีในชั้นฟิล์ม การซ้อนทับของสัญญาณวัสดุรองรับและสมมติฐานด้านความหนาแน่นของฟิล์ม อย่างไรก็ตาม การกระจายตัวที่แคบและเส้นตรงที่มีค่าความชันใกล้เคียง 1 แสดงถึงความเชื่อถือได้ของการสอบเทียบและเป็นหลักฐานว่าเครื่อง XRF ที่ในงานวิจัยนี้สามารถวัดความหนาฟิล์มซิลิคอนและคาร์บอนจริงได้ใกล้เคียงกับค่าที่คาดหวังจากมาตรฐาน



ภาพประกอบที่ 4.3 ความหนาของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC ที่มีความเข้มข้นของซิลิกอนต่างกันด้วยเทคนิค XRF

จากภาพประกอบที่ 4.3 กราฟแสดงความหนาของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ ซึ่งมีความหนาอยู่ที่ 17.3 nm และฟิล์มที่มีการเจือซิลิกอนสามระดับ ได้แก่ Si-DLC1 มีความหนา 17.45 nm (15 W) Si-DLC2 มีความหนา 18.23 (20 W) และฟิล์ม Si-DLC3 มีความหนา 19.08 nm (25 W) จะเห็นได้ชัดเจนว่าฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้นเมื่อกำลังไฟฟ้าของเป้าซิลิกอนที่ใช้ในการเคลือบสูงขึ้น (จาก DLC บริสุทธิ์>Si-DLC1>Si-DLC2>Si-DLC3) ซึ่งอาจเกิดจากหลายสาเหตุ ได้แก่ อัตราการสputtering (sputtering rate) ที่เพิ่มขึ้น เมื่อปรับกำลังไฟฟ้าของเป้าซิลิกอนให้สูงขึ้น ปริมาณไอออนหรืออะตอมซิลิกอนที่ถูกปลดปล่อยออกมาระหว่างกระบวนการเคลือบอาจมากขึ้น ส่งผลให้การตกสะสมรวมถึงการ

เจริญเติบโตของฟิล์ม (film growth) บนผิววัสดุมีอัตราสูงขึ้น ทำให้ฟิล์มที่ได้มีความหนามากกว่าในกรณีของการกำลังไฟฟ้าที่ต่ำหรือไม่มีการเจือซิลิกอน และการเปลี่ยนแปลงสภาพพลาสมาและพลังงานไอออน การเพิ่มกำลังไฟฟ้าไปยังเป้าซิลิกอนอาจส่งผลต่อสภาพพลาสมา (plasma condition) เช่น ความหนาแน่นของไอออนและพลังงานเฉลี่ยที่ไอออนตกกระทบผิวฟิล์ม การมีไอออนซิลิกอนร่วมกับไอออนคาร์บอนในพลาสมา อาจกระตุ้นหรือเพิ่มโอกาสการยึดเกาะของอนุภาคบนผิวฟิล์มให้สูงขึ้น จึงได้ความหนาฟิล์มมากขึ้นในระยะเวลาการเคลือบที่เท่ากัน สำหรับการวัดความหนาด้วยเทคนิค XRF ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ เป็นวิธีวิเคราะห์หองค์ประกอบและความหนาของฟิล์มโดยฉายรังสีเอกซ์พลังงานสูง กระตุ้นอะตอมภายในฟิล์มให้ปลดปล่อยรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ที่มีพลังงานจำเพาะของธาตุนั้น ๆ ซึ่งความเข้มของสัญญาณจะสัมพันธ์กับปริมาณมวลของธาตุในฟิล์มและสามารถนำไปเปรียบเทียบกับกราฟสอบเทียบ (calibration curve) ที่เตรียมจากฟิล์มมาตรฐานเพื่อแปลงเป็นค่าความหนาได้ วิธีนี้การวิเคราะห์ที่ไม่ทำลายตัวอย่างและวัดได้รวดเร็ว จึงนิยมใช้ในงานอุตสาหกรรมและงานวิจัยที่ต้องการตรวจสอบความหนาฟิล์มเคลือบอย่างต่อเนื่อง

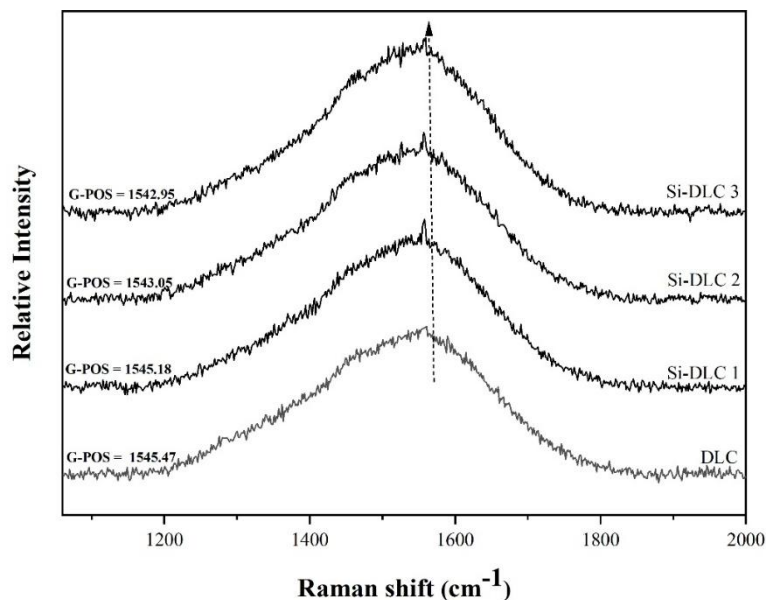
4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์ม

ในการศึกษานี้ เทคนิค Raman spectroscopy ยี่ห้อ Renishaw inVia™ InSpect confocal Raman microscope ถูกนำมาใช้เพื่อตรวจสอบและวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์ม DLC โดยใช้แสงเลเซอร์ที่มีความยาวคลื่น 514 nm ยังเข้าไปถึงตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ โดยมี กำลังของเลเซอร์ 10.5 mW ใช้เวลาเก็บข้อมูล 30 วินาทีต่อรอบ และทำการวัดซ้ำ 2 รอบ ในช่วง 1060 ถึง 2000 cm^{-1} การวิเคราะห์สเปกตรัมรามานดำเนินการโดยใช้ซอฟต์แวร์ WiRE 5.6 ทำการปรับเส้นโค้งของสเปกตรัม (curve fitting) และลบพื้นหลัง (subtract baseline) เพื่อตรวจสอบพารามิเตอร์สำคัญ ได้แก่ อัตราส่วน I_D/I_G (I_D/I_G ratio) ซึ่งใช้เป็นตัวบ่งชี้ปริมาณของพันธะคาร์บอน sp^2 ในฟิล์ม โดยค่า I_D/I_G ที่ต่ำหมายถึงฟิล์มมีพันธะ sp^3 สูงขึ้น ขณะที่ค่า I_D/I_G สูงแสดงถึงปริมาณพันธะ sp^2 ที่มากขึ้น โดยเฉพาะในรูปแบบของวงแหวนอะโรมาติก และหากไม่มี D-band ปรากฏในสเปกตรัม หมายถึงไม่มีโครงสร้างผลึกของ sp^2 ภายในฟิล์ม นอกจากนี้ ค่าความกว้างครึ่งหนึ่งของพีค G (FWHM of G peak) ถูกใช้เป็นตัวชี้วัดระดับโครงสร้างของคาร์บอนอสัณฐาน โดยค่า FWHM ที่ต่ำหมายถึงฟิล์มมีโครงสร้างที่เป็นระเบียบมากขึ้น ในขณะที่ค่า FWHM ที่สูงบ่งบอกถึงโครงสร้างที่มีความไม่เป็นระเบียบ (disordered carbon) เพิ่มขึ้น ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงความยาวและมุมของพันธะในฟิล์ม ตำแหน่งของพีค G (G peak position) ยังสามารถบ่งชี้ถึงการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างพันธะ sp^2 และ sp^3 ในฟิล์ม อย่างไรก็ตาม แม้ว่าฟิล์ม DLC ที่มีค่า I_D/I_G ต่ำจะมีปริมาณพันธะ sp^3 สูงขึ้น ซึ่งมักสัมพันธ์กับความแข็งและความหนาแน่นของฟิล์ม แต่การเพิ่มขึ้นของพันธะ sp^3 ไม่ได้หมายความว่าคุณสมบัติทางกลจะดีขึ้นเสมอไป ดังนั้น การใช้อัตราส่วน I_D/I_G เพียงอย่างเดียวอาจไม่เพียงพอใน

การอธิบายโครงสร้างของฟิล์มจำเป็นต้องใช้ค่า FWHM ของ G peak และตำแหน่งสูงสุดของพีค G มาช่วยในการวิเคราะห์เพิ่มเติม ซึ่งจะช่วยให้เข้าใจถึงโครงสร้างของฟิล์ม DLC และ Si-DLC ได้ดีขึ้น รวมถึงสามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงของฟิล์มภายใต้สภาวะอุณหภูมิสูง ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อเสถียรภาพทางความร้อนและสมบัติทางกลของฟิล์ม

4.3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มก่อนการอบด้วยความร้อน

ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์ม DLC และ Si-DLC โดยใช้เทคนิครามานสเปกโตรสโกปี เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและคุณสมบัติของฟิล์มก่อนนำไปทดสอบความเสถียรทางความร้อน การวิเคราะห์นี้มีความสำคัญในการทำความเข้าใจกลไกการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของฟิล์มภายใต้สภาวะอุณหภูมิสูง โดยการศึกษาสเปกตรัมรามานของตัวอย่างฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ Si-DLC1 Si-DLC2 และ Si-DLC3 หลังจากทำการวิเคราะห์ตัวอย่างเรียบร้อยแล้ว นำข้อมูลสเปกตรัมรามาน แสดงในภาพประกอบที่ 4.4 มาวิเคราะห์ด้วยการฟิตกราฟโดยใช้ได้ใช้กระบวนการปรับเส้นโค้ง (curve fitting) ด้วยฟังก์ชันเกาส์เซียน (Gaussian function) เพื่อแยกองค์ประกอบของพีค D และ G ซึ่งสะท้อนถึงการเปลี่ยนแปลงของพันธะคาร์บอน sp^2 และ sp^3 ในฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร ผลลัพธ์ของการวิเคราะห์ดังกล่าวแสดงไว้ในตารางที่ 4.2 ซึ่งใช้เปรียบเทียบแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC ที่อุณหภูมิห้อง ($25^{\circ}C$)



ภาพประกอบที่ 4.4 สเปกตรัมรามานของฟิล์ม DLC และ Si-DLC ที่ตกสะสมด้วยกำลังไฟฟ้าของเป้าซิลิกอนต่างกัน ณ อุณหภูมิห้อง

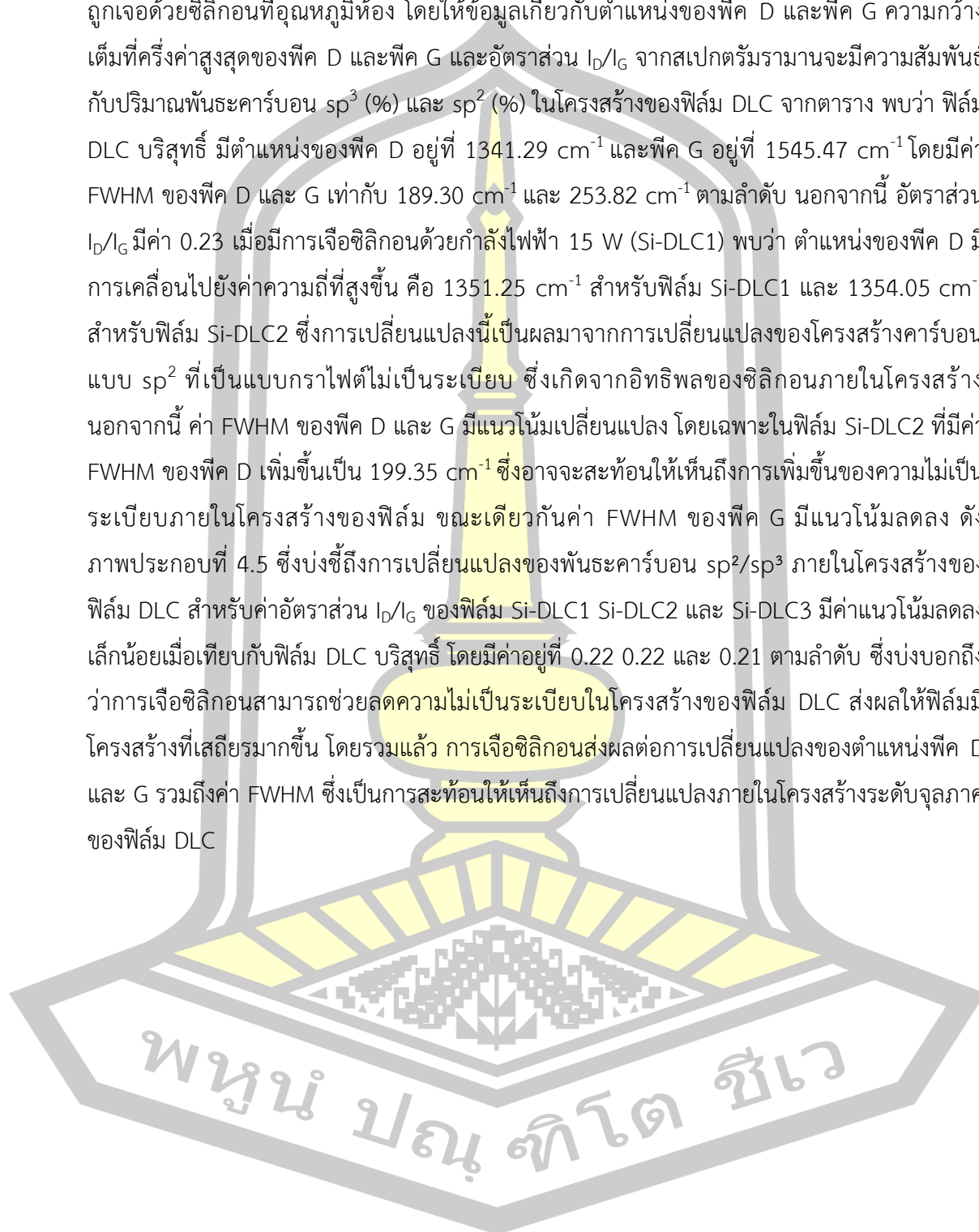
สำหรับฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรทั่วไปจะปรากฏพีคการสั่นของโครงสร้างคาร์บอน sp^2 อยู่ 2 รูปแบบ คือ พีค D (D-band หรือ D-peak) เป็นพีคที่จะปรากฏตำแหน่งของพีค D ในช่วง $1320-1462\text{ cm}^{-1}$ เกิดจากการดุดกิ้นพลังงานพันธะคาร์บอนที่มีโครงสร้างแบบ sp^2 เช่นเดียวกับพีคจี แต่จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อแกรไฟต์มีการจัดเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบหรือไม่สมบูรณ์ (disorder) และเกิดการสั่นในโหมด breathing mode ของพันธะ sp^2 ในวงแหวนอะโรมาติก และพีค G ที่จะปรากฏตำแหน่งของพีค G ในช่วง $1148-1580\text{ cm}^{-1}$ เกิดจากการดุดกิ้นพลังงานของพันธะคาร์บอนที่มีโครงสร้างของพันธะแบบ sp^2 ซึ่งเกิดจากโหมดการสั่นแบบยืด-หดของพันธะ C=C (stretching mode) ของอะตอมคาร์บอน sp^2 ที่ในทั้งวงแหวนอะโรมาติกและแบบโซ่ (chain)

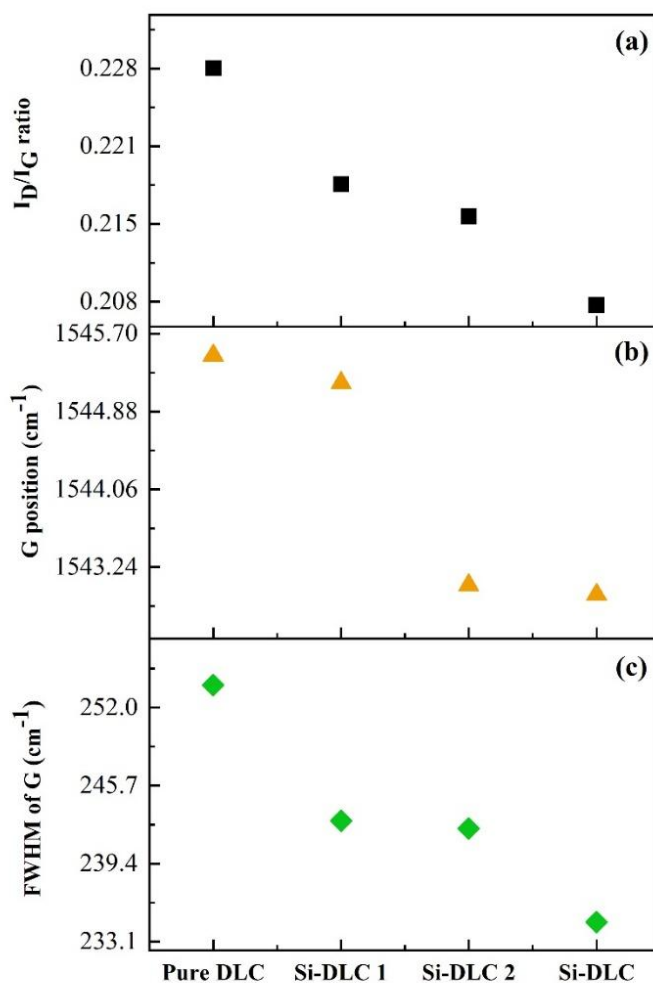
จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และ Si-DLC ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปีในการทดลองนี้ ได้ทำการวัดสเปกตรัมรามานของฟิล์มที่อุณหภูมิห้อง โดยบันทึกสัญญาณรามานของตัวอย่าง DLC บริสุทธิ์ Si-DLC1 Si-DLC2 และ Si-DLC3 ในช่วง $1060-2000\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสดงในภาพประกอบที่ 4.4 กราฟสเปกตรัมรามานที่ได้ประกอบด้วย แกนนอน (Raman shift, cm^{-1}) ซึ่งบ่งบอกถึงพลังงานหรือความยาวคลื่นของแสงที่กระเจิงจากตัวอย่าง และ แกนตั้ง (relative Intensity) ซึ่งแสดงความเข้มสัมพัทธ์ของสัญญาณรามาน จากกราฟสามารถสังเกตเห็น พีคหลักสองพีค ได้แก่ พีค D (disordered peak) ที่ประมาณ 1350 cm^{-1} ซึ่งสัมพันธ์กับโครงสร้างกราไฟต์ที่ไม่เป็นระเบียบ (sp^2) และสะท้อนถึงการมีอยู่ของคาร์บอนที่มีการจัดเรียงแบบอะมอร์ฟัส และ พีค G (graphitic peak) ที่ประมาณ 1580 cm^{-1} ซึ่งสัมพันธ์กับพันธะ sp^2 ในโครงสร้างกราไฟต์ที่สมมาตร และบ่งบอกถึงการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนในรูปของโครงสร้างกราไฟต์ การศึกษาสเปกตรัมรามานนี้ช่วยให้เข้าใจถึงการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างพันธะคาร์บอนภายในฟิล์ม DLC และ Si-DLC ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพและเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์ม

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์รามานสเปกตรัมของฟิล์ม DLC และ Si-DLC ก่อนอบด้วยความร้อน

Sample	D peak position (cm^{-1})	FWHM of D peak (cm^{-1})	G peak position (cm^{-1})	FWHM of G peak (cm^{-1})	I_D/I_G ratio
Pure DLC	1341.29	189.30	1545.47	253.82	0.23
Si-DLC 1	1351.25	191.22	1545.18	242.24	0.22
Si-DLC 2	1346.09	199.35	1543.05	242.25	0.22
Si-DLC 3	1354.05	202.61	1542.95	234.69	0.21

จากตารางที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์สเปกตรัมรามันของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม DLC ที่ถูกเจือด้วยซิลิกอนที่อุณหภูมิห้อง โดยให้ข้อมูลเกี่ยวกับตำแหน่งของพีค D และพีค G ความกว้างเต็มที่ครึ่งค่าสูงสุดของพีค D และพีค G และอัตราส่วน I_D/I_G จากสเปกตรัมรามันจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณพันธะคาร์บอน sp^3 (%) และ sp^2 (%) ในโครงสร้างของฟิล์ม DLC จากตาราง พบว่า ฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ มีตำแหน่งของพีค D อยู่ที่ 1341.29 cm^{-1} และพีค G อยู่ที่ 1545.47 cm^{-1} โดยมีค่า FWHM ของพีค D และ G เท่ากับ 189.30 cm^{-1} และ 253.82 cm^{-1} ตามลำดับ นอกจากนี้ อัตราส่วน I_D/I_G มีค่า 0.23 เมื่อมีการเจือซิลิกอนด้วยกำลังไฟฟ้า 15 W (Si-DLC1) พบว่า ตำแหน่งของพีค D มีการเคลื่อนไปยังค่าความถี่ที่สูงขึ้น คือ 1351.25 cm^{-1} สำหรับฟิล์ม Si-DLC1 และ 1354.05 cm^{-1} สำหรับฟิล์ม Si-DLC2 ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้เป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างคาร์บอนแบบ sp^2 ที่เป็นแบบกราฟไฟต์ไม่เป็นระเบียบ ซึ่งเกิดจากอิทธิพลของซิลิกอนภายในโครงสร้าง นอกจากนี้ ค่า FWHM ของพีค D และ G มีแนวโน้มเปลี่ยนแปลง โดยเฉพาะในฟิล์ม Si-DLC2 ที่มีค่า FWHM ของพีค D เพิ่มขึ้นเป็น 199.35 cm^{-1} ซึ่งอาจจะสะท้อนให้เห็นถึงการเพิ่มขึ้นของความไม่เป็นระเบียบภายในโครงสร้างของฟิล์ม ขณะเดียวกันค่า FWHM ของพีค G มีแนวโน้มลดลง ดังภาพประกอบที่ 4.5 ซึ่งบ่งชี้ถึงการเปลี่ยนแปลงของพันธะคาร์บอน sp^2/sp^3 ภายในโครงสร้างของฟิล์ม DLC สำหรับค่าอัตราส่วน I_D/I_G ของฟิล์ม Si-DLC1 Si-DLC2 และ Si-DLC3 มีค่าแนวโน้มลดลงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ โดยมีค่าอยู่ที่ 0.22 0.22 และ 0.21 ตามลำดับ ซึ่งบ่งบอกถึงว่าการเจือซิลิกอนสามารถช่วยลดความไม่เป็นระเบียบในโครงสร้างของฟิล์ม DLC ส่งผลให้ฟิล์มมีโครงสร้างที่เสถียรมากขึ้น โดยรวมแล้ว การเจือซิลิกอนส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของตำแหน่งพีค D และ G รวมถึงค่า FWHM ซึ่งเป็นการสะท้อนให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างระดับจุลภาคของฟิล์ม DLC





ภาพประกอบที่ 4.5 กราฟแบบคู่ของ (a) อัตราส่วน I_D/I_G (b) ตำแหน่งของพีค G และ (c) ความกว้างเต็มพีคสูงสุดของพีค G ของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และ Si-DLC ที่ถูกเคลือบบนแผ่นซิลิคอน โดยมีความหนาอยู่ในช่วง 17 - 20 นาโนเมตร

4.3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มหลังการอบด้วยความร้อน

ในการศึกษาครั้งนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์มที่มีการเติมซิลิคอน (Si-DLC) ที่กำลังไฟสำหรับการสเปกเตอร์หรือการเคลือบแตกต่างกัน คือ 15 W (Si-DLC1) 20 W (Si-DLC2) และ 25 W (Si-DLC3) จากนั้นจึงนำฟิล์มแต่ละชุดไปอบด้วยความร้อน (annealing) ที่อุณหภูมิ 150°C 200°C 250°C 300°C 400°C และ 500°C ตามลำดับ เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงเชิงโครงสร้างและสมบัติที่เกิดขึ้นในแต่ละอุณหภูมิ ซึ่งได้ผลการศึกษาดังรายละเอียดต่อไปนี้

4.3.2.1 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ที่อุณหภูมิสูง

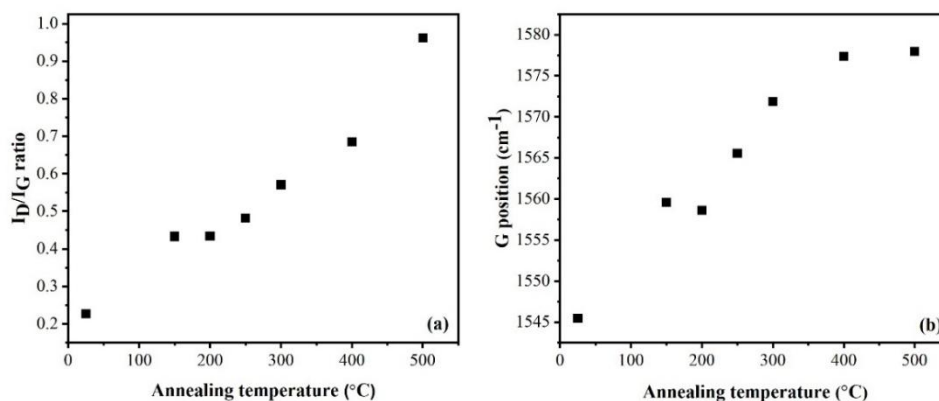
ผลจากการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่มีผลต่อโครงสร้างของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์แสดงผลการวิเคราะห์สเปกตรัมรามานดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ผลจากการวิเคราะห์สเปกตรัมรามานของฟิล์ม DLC ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

Temperature (°C)	D peak position (cm ⁻¹)	FWHM of D peak (cm ⁻¹)	G peak position (cm ⁻¹)	FWHM of G peak (cm ⁻¹)	I _D /I _G ratio
25	1341.29	189.30	1545.47	253.82	0.23
150	1379.21	222.27	1559.60	226.07	0.43
200	1372.48	217.68	1558.62	229.28	0.43
250	1387.20	237.84	1565.55	214.77	0.48
300	1397.89	240.57	1571.85	209.16	0.57
400	1408.27	255.926	1577.37	214.726	0.69
500	1422.18	265.683	1577.95	212.911	0.96

จากกราฟในภาพประกอบที่ 4.6 เป็นอัตราส่วน I_D/I_G และตำแหน่งของพีก G ที่ได้จากการวิเคราะห์สเปกตรัมรามาน โดยจะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิการอบฟิล์ม DLC เพิ่มขึ้นสัดส่วนความเข้มของพีก D ต่อ G มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นและตำแหน่งของพีก G ก็มีแนวโน้มที่จะเลื่อนสูงขึ้นไปยังเลขคลื่นที่มากกว่า กล่าวคือ ฟิล์ม DLC ที่อบด้วยอุณหภูมิสูงจาก 25°C ถึง 500°C จะแสดงอัตราส่วน I_D/I_G และตำแหน่งของพีก G สูงกว่าเมื่อเทียบกับฟิล์มที่ยังไม่ผ่านการอบ (25°C) หรืออบที่อุณหภูมิต่ำกว่า ซึ่งการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของพีก G และอัตราส่วน I_D/I_G ที่เห็นสามารถสะท้อนถึงโครงสร้างระดับจุลภาคและพันธะเคมีภายในฟิล์ม DLC ที่เปลี่ยนไปเมื่อได้รับความร้อนสูงขึ้น โดยทั่วไปอัตราส่วน I_D/I_G ที่สูงขึ้นหมายถึงการมีพันธะคาร์บอนแบบ sp² มากขึ้นหรือเกิดการก่อตัวของคลัสเตอร์คาร์บอน sp² ที่ใหญ่ขึ้น เนื่องจากการสั่นแบบยืดและหดของพันธะ (stretching vibrations) ทั้งในแบบโซ่ (chains) และแบบวงแหวนอะโรมาติก (aromatic rings) ของโครงสร้างหกเหลี่ยมของ sp² ซึ่งจะเด่นชัดขึ้นเมื่อมีโครงสร้างกราฟไฟต์มากขึ้น [79] ขณะที่ตำแหน่งของพีก G ที่เลื่อนสูงขึ้น หมายถึงโหมดการสั่นของพันธะ C-C แบบ sp² มีความถี่สูงขึ้น ซึ่งบ่งชี้ว่าพันธะ sp² เหล่านั้นมีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบขึ้นหรือมีลักษณะคล้ายกราฟไฟต์มากขึ้น ดังนั้นแนวโน้มที่เห็นคือฟิล์มกำลังเกิดการเปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างที่มีสัดส่วนพันธะ sp³ (แบบเพชร) สูง ไปสู่โครงสร้างที่มีสัดส่วนพันธะ sp² (แบบกราฟไฟต์) สูงกว่าเดิม ซึ่งก็คือเกิดกระบวนการกลายเป็นกราฟไฟต์ (graphitization) มากขึ้นภายในฟิล์ม กล่าวอีก

นัยหนึ่ง พิล์ม DLC เริ่มสูญเสียลักษณะโครงสร้างแบบคาร์บอนอะมอร์ฟัส (sp^3) และเปลี่ยนไปมีโครงสร้างแบบคาร์บอนกราฟิตที่เป็นระเบียบมากขึ้นเมื่อผ่านการอบที่อุณหภูมิสูงขึ้น แนวโน้มนี้ยังสอดคล้องกับการลดลงของความไร้ระเบียบในโครงข่าย sp^2 เนื่องจากคลัสเตอร์ sp^2 มีขนาดใหญ่และเป็นระเบียบขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น



ภาพประกอบที่ 4.6 (a) อัตราส่วน ID/IG และ (b) ตำแหน่งของพีก G ที่ได้จากการวิเคราะห์สเปกตรัมรามานที่อุณหภูมิต่างๆ

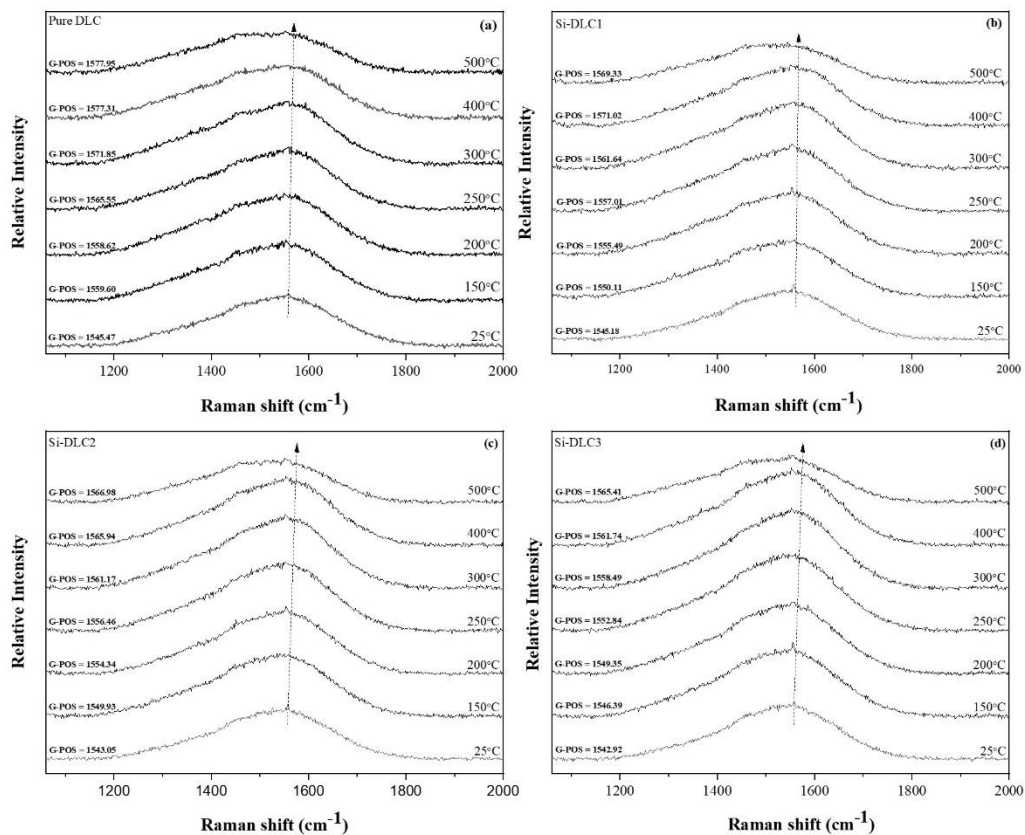
นอกจากนี้ค่าพารามิเตอร์ทั้งสอง (I_D/I_G และตำแหน่ง G) มีความสัมพันธ์กันอย่างใกล้ชิดในการบ่งชี้โครงสร้างภายในของฟิล์มคาร์บอน เนื่องจากทั้งคู่ขึ้นอยู่กับปริมาณและรูปแบบการจัดเรียงของพันธะ sp^2 โดยทั่วไป เมื่อโครงสร้างคาร์บอนเกิดการเปลี่ยนแปลงไปในทางที่มีการจัดกลุ่มของอะตอม sp^2 มากขึ้น (เช่น จากการอบความร้อน) ตำแหน่ง G มักจะเลื่อนไปเข้าใกล้ตำแหน่ง 1580 cm^{-1} (ซึ่งเป็นตำแหน่งพีก G ของกราฟไฟต์ผลึก) ในขณะเดียวกัน ค่าอัตราส่วน I_D/I_G ก็จะมีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากตำแหน่งของพีก D มีความเกี่ยวข้องกับโครงสร้าง sp^2 ที่ไม่เป็นระเบียบมีความเข้มข้นมากขึ้นกล่าวคือฟิล์มที่มีโครงสร้างกราฟไฟต์มากขึ้น (sp^2 สูง) จะให้พีก G ที่ตำแหน่งสูงขึ้นและมีสัดส่วนความเข้มของพีก D ต่อ G มากกว่า ทำให้ฟิล์มดังกล่าวจึงมีสเปกตรัมรามานคล้ายของกราฟไฟต์ ในทางกลับกัน หากฟิล์มมีโครงสร้างคาร์บอนที่อะมอร์ฟัสหรือมี sp^3 สูง ตำแหน่งของพีก G จะอยู่ที่ค่าต่ำกว่าประมาณ $1550\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ และค่า I_D/I_G จะต่ำเนื่องจากมีพีก D มีขนาดเล็ก ซึ่งบ่งชี้ลักษณะคาร์บอนแบบอะมอร์ฟัสหรือมีความคล้ายเพชรมากกว่า [80]

จากการทดสอบฟิล์ม DLC ด้วยการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิสูง แสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิการอบที่สูงขึ้นก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีในฟิล์ม DLC อย่างมีนัยสำคัญ โดยพันธะคาร์บอนแบบ sp^3 จะเปลี่ยนไปเป็นพันธะคาร์บอน sp^2 มากขึ้นเมื่อได้รับความร้อน การเพิ่มขึ้นของสัดส่วน sp^2 นี้หมายถึงฟิล์มกำลังเกิดกระบวนการกราฟิไทเซชัน กล่าวคือโครงสร้างภายในเปลี่ยนไปคล้ายคาร์บอนกราฟิตมากขึ้นจากเดิมที่เป็นคาร์บอนอะมอร์ฟัสในระดับจุลภาค อาจมีการก่อตัวของบริเวณ

โครงสร้างผลึกจุลภาคของกราฟาไฟต์ขนาดเล็กๆ กระจายอยู่ในเมทริกซ์ ส่งผลให้ฟิล์มที่เคยเป็นโครงสร้างแบบอะมอร์ฟัสมีลักษณะกึ่งผลึกมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนี้ผลจากการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างภายในดังกล่าวยังอาจส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพของฟิล์มอย่างชัดเจน ความแข็งและความทนต่อการสึกหรอของฟิล์มมีแนวโน้มลดลงเมื่อมีปริมาณ sp^2 สูงขึ้นเพราะโครงสร้างกราฟาไฟต์มีความแข็งแรงน้อยกว่าโครงสร้างเพชรอย่างมาก

4.3.2.2 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และ Si-DLC ที่อุณหภูมิสูง

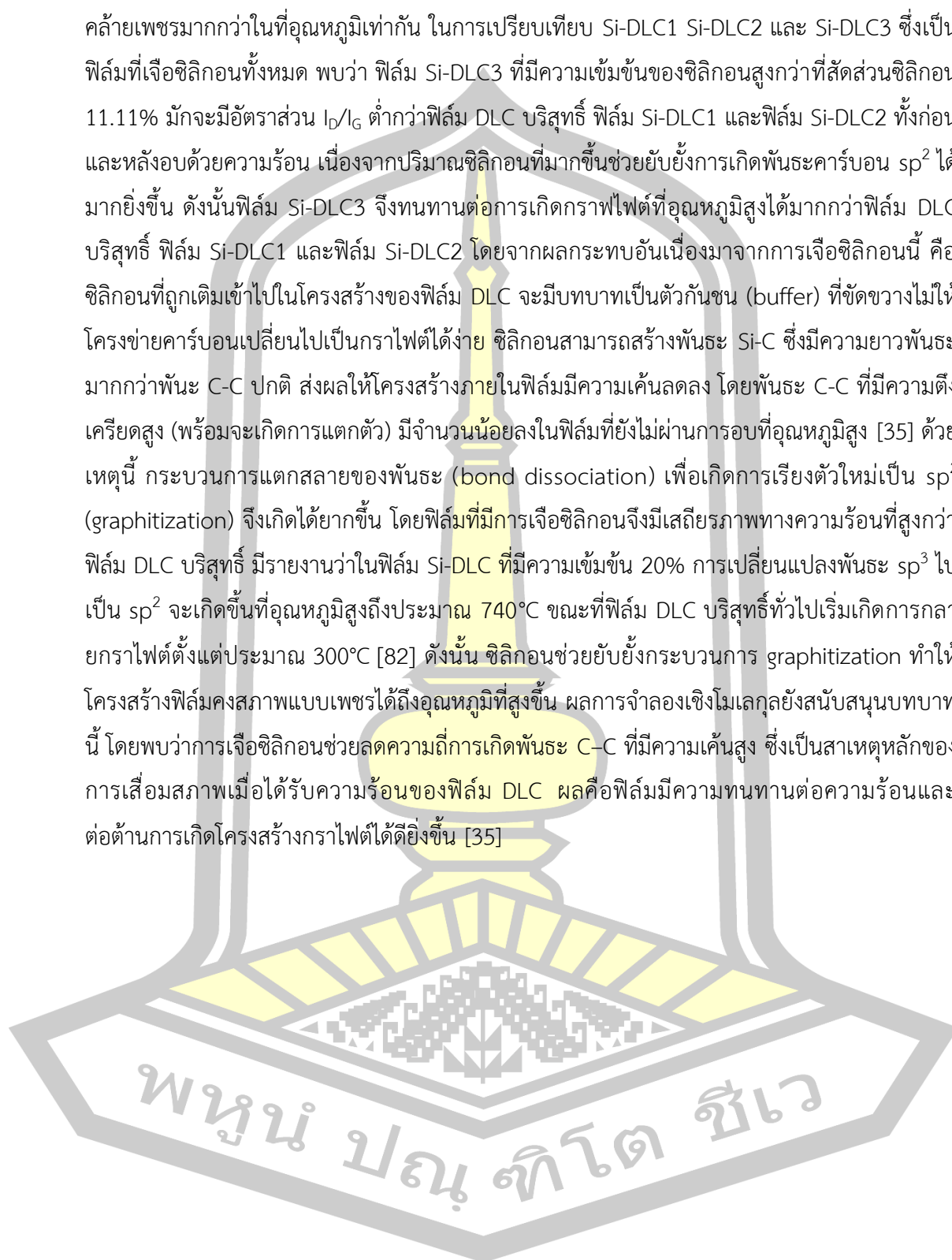
การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC หลังนำไปทดสอบความเสถียรทางความร้อนโดยการนำฟิล์มที่เจือไนซิล DLC บริสุทธิ์ Si-DLC1 Si-DLC2 และ Si-DLC3 เมื่อพิจารณาตามอุณหภูมิของกระบวนการอบ (thermal annealing) ในช่วง RT (25°C) ถึง 500°C และตรวจสอบด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปีหลังจากการอบเพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นภายในโครงสร้างของฟิล์มอันเป็นผลมาจากความร้อนจากการอบ ภาพประกอบที่ 4.7 (a) – (d) แสดงสเปกตรัมรามานของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ Si-DLC1 Si-DLC2 และ Si-DLC3 ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน โดยฟิล์มทั้งหมดถูกอบความร้อนภายใต้สภาวะบรรยากาศ (อากาศทั่วไป) เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง จากภาพประกอบที่ 4.7 พบว่า สเปกตรัมรามานของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์มที่เจือซิลิกอน (Si-DLC1 Si-DLC2 และ Si-DLC3) เมื่ออุณหภูมิการอบเพิ่มขึ้นจะสามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงของตำแหน่งพีค G เลื่อนไปยังความถี่ที่สูงขึ้น ซึ่งบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างของฟิล์มทั้ง 4 เจือไนซิลภายใต้อุณหภูมิที่สูงขึ้นโดยเมื่อฟิล์มอยู่ในสภาพแวดล้อมที่มีอุณหภูมิสูง ฟิล์มจะเริ่มกระบวนการกราฟาไฟเซชันที่เกิดการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้าง โดยที่ปริมาณหรือคลัสเตอร์คาร์บอนแบบ sp^2 จะมีจำนวนมากขึ้น ซึ่งจะสังเกตเห็นได้จากการเลื่อนของตำแหน่งพีค G ที่เลื่อนสูงขึ้น กล่าวคือการเลื่อนตำแหน่งของพีค G ไปยังความถี่ที่สูงขึ้นในสเปกตรัมรามานของฟิล์ม DLC มักเกิดจากการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างคาร์บอนเมื่อฟิล์มได้รับความร้อน ส่งผลให้พันธะ C-C แบบ sp^3 ค่อยๆ เปลี่ยนเป็น sp^2 ส่งผลให้เกิดคลัสเตอร์ sp^2 ที่มีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบมากขึ้น ซึ่งทำให้โหมดการสั่น E_{2g} (ที่เป็นตัวกำหนดพีค G) มีความถี่สูงขึ้น นอกจากนั้นความเค้นภายในฟิล์มที่ถูกปลดปล่อยหรือเปลี่ยนแปลงจากการอบก็อาจมีส่วนช่วยให้พันธะ C-C ในสภาพแวดล้อม sp^2 แข็งแรงขึ้น ส่งผลให้พีค G เลื่อนไปยังความถี่ที่สูงกว่าเดิม [81] โดยสัญญาณนี้ถือเป็นตัวบ่งชี้สำคัญว่าการกระจายตัวของ sp^2 ในฟิล์มเพิ่มขึ้นและมีการจัดเรียงตัวที่คล้ายกับกราฟาไฟต์มากขึ้น ซึ่งสัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของค่า I_D/I_G อย่างไรก็ตามการเจือซิลิกอนจะช่วยยับยั้งการเกิดกราฟาไฟเซชันได้ดีกว่าฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ โดยทำให้ในฟิล์ม Si-DLC1 และ Si-DLC2 มีค่าอัตราส่วน I_D/I_G ไม่สูงเท่ากับฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ที่อุณหภูมิเดียวกัน

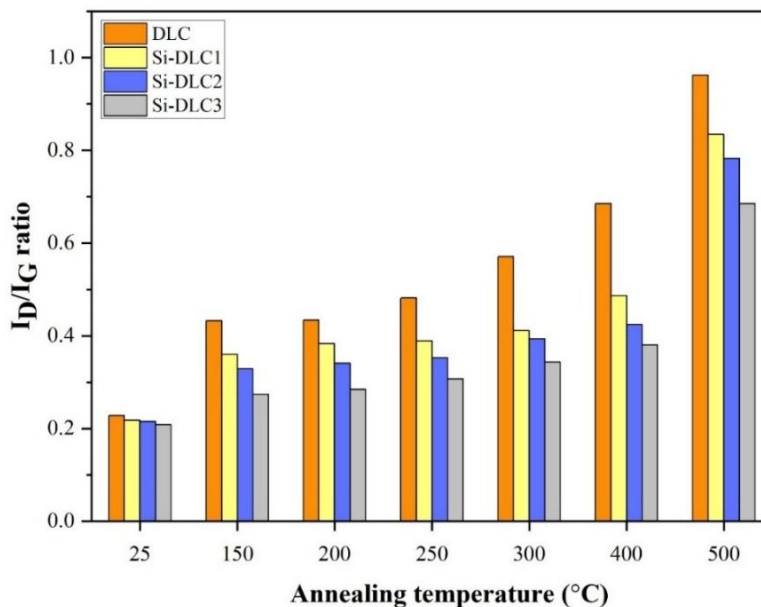


ภาพประกอบที่ 4.7 สเปกตรัมรามานของฟิล์ม (a) ฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ (b) ฟิล์ม Si-DLC1 (c) ฟิล์ม Si-DLC2 และฟิล์ม Si-DLC3 ที่ผ่านการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ

จากภาพประกอบที่ 4.8 แสดงแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วน I_D/I_G ของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และ Si-DLC หลังกระบวนการอบในช่วงอุณหภูมิ 25°C ถึง 500°C พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และ Si-DLC มีแนวโน้มของอัตราส่วน I_D/I_G สูงขึ้นตามอุณหภูมิซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากสถานะคล้ายเพชร (พันธะคาร์บอน sp^3) ไปเป็นโครงสร้างแบบของกราฟไฟต์ (พันธะคาร์บอน sp^2) เมื่อปริมาณหรือขนาดของคลัสเตอร์ของคาร์บอน sp^2 เพิ่มขึ้น ซึ่งสังเกตเห็นได้จากสัดส่วนการเพิ่มขึ้นของความเข้มของ D-band ต่อ G-band (I_D/I_G) ในสเปกตรัมรามานก็จะเพิ่มสูงขึ้นตามไปด้วย [82] เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบฟิล์ม DLC บริสุทธิ์กับฟิล์ม Si-DLC พบว่า ฟิล์ม DLC บริสุทธิ์มีแนวโน้มของอัตราส่วน I_D/I_G จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออบที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากเกิดเนื่องจากการกราฟไฟต์ขึ้นได้ง่ายกว่า ขณะที่ฟิล์มที่เจือซิลิกอน (Si-DLC) จะแสดงค่า I_D/I_G ต่ำกว่าในสภาวะการอบเดียวกัน เพราะซิลิกอนช่วยยับยั้งการเกิดโครงสร้าง sp^2 [83] จากงานวิจัยหลายชิ้นพบว่า การเจือซิลิกอนลงในฟิล์ม DLC จะทำให้ค่า I_D/I_G ของฟิล์มลดลงเมื่อเทียบกับฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ ซึ่งสะท้อนให้เห็นว่าฟิล์มที่มีซิลิกอนมีโครงสร้างที่ยังคงความเป็นแบบอะมอร์ฟัส

คล้ายเพชรมากกว่าในที่อุณหภูมิเท่ากัน ในการเปรียบเทียบ Si-DLC1 Si-DLC2 และ Si-DLC3 ซึ่งเป็นฟิล์มที่เจือซิลิกอนทั้งหมด พบว่า ฟิล์ม Si-DLC3 ที่มีความเข้มข้นของซิลิกอนสูงกว่าที่สัดส่วนซิลิกอน 11.11% มักจะมีอัตราส่วน I_D/I_G ต่ำกว่าฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ ฟิล์ม Si-DLC1 และฟิล์ม Si-DLC2 ทั้งก่อนและหลังอบด้วยความร้อน เนื่องจากปริมาณซิลิกอนที่มากขึ้นช่วยยับยั้งการเกิดพันธะคาร์บอน sp^2 ได้มากยิ่งขึ้น ดังนั้นฟิล์ม Si-DLC3 จึงทนทานต่อการเกิดกราฟไฟต์ที่อุณหภูมิสูงได้มากกว่าฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ ฟิล์ม Si-DLC1 และฟิล์ม Si-DLC2 โดยจากผลกระทบอันเนื่องมาจากการเจือซิลิกอนนี้ คือซิลิกอนที่ถูกเติมเข้าไปในโครงสร้างของฟิล์ม DLC จะมีบทบาทเป็นตัวกันชน (buffer) ที่ขัดขวางไม่ให้โครงข่ายคาร์บอนเปลี่ยนไปเป็นกราฟไฟต์ได้ง่าย ซิลิกอนสามารถสร้างพันธะ Si-C ซึ่งมีความยาวพันธะมากกว่าพันธะ C-C ปกติ ส่งผลให้โครงสร้างภายในฟิล์มมีความเค้นลดลง โดยพันธะ C-C ที่มีความตึงเครียดสูง (พร้อมจะเกิดการแตกตัว) มีจำนวนน้อยลงในฟิล์มที่ยังไม่ผ่านการอบที่อุณหภูมิสูง [35] ด้วยเหตุนี้ กระบวนการแตกสลายของพันธะ (bond dissociation) เพื่อเกิดการเรียงตัวใหม่เป็น sp^2 (graphitization) จึงเกิดได้ยากขึ้น โดยฟิล์มที่มีการเจือซิลิกอนจึงมีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูงกว่าฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ มีรายงานว่าในฟิล์ม Si-DLC ที่มีความเข้มข้น 20% การเปลี่ยนแปลงพันธะ sp^3 ไปเป็น sp^2 จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงถึงประมาณ 740°C ขณะที่ฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ทั่วไปเริ่มเกิดการกลายกราฟไฟต์ตั้งแต่ประมาณ 300°C [82] ดังนั้น ซิลิกอนช่วยยับยั้งกระบวนการ graphitization ทำให้โครงสร้างฟิล์มคงสภาพแบบเพชรได้ถึงอุณหภูมิที่สูงขึ้น ผลการจำลองเชิงโมเลกุลยังสนับสนุนบทบาทนี้ โดยพบว่าการเจือซิลิกอนช่วยลดความถี่การเกิดพันธะ C-C ที่มีความเค้นสูง ซึ่งเป็นสาเหตุหลักของการเสื่อมสภาพเมื่อได้รับความร้อนของฟิล์ม DLC ผลคือฟิล์มมีความทนทานต่อความร้อนและต่อต้านการเกิดโครงสร้างกราฟไฟต์ได้ดียิ่งขึ้น [35]





ภาพประกอบที่ 4.8 อัตราส่วน I_D/I_G ของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC หลังกระบวนการอบ ในช่วง อุณหภูมิ RT (25°C) ถึง 500°C

4.2.1.3 พฤติกรรมการกลายเป็นกราฟไฟต์ของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC ที่อุณหภูมิสูง

สำหรับพฤติกรรมการกลายเป็นกราฟไฟต์ของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC ที่มีปริมาณความเข้มข้นซิลิกอนต่างกัน 3 ค่า ได้แก่ Si-DLC1 Si-DLC2 และ Si-DLC3 มีปริมาณความเข้มข้นของซิลิกอนอยู่ที่ 4.66% 8.33% และ 11.13% ตามลำดับ ซึ่งการศึกษาการเจือซิลิกอนในฟิล์ม DLC นี้เพื่อยืดช่วงอุณหภูมิที่ฟิล์มยังคงสมบัติ sp^3 ไว้ได้ การเจือซิลิกอนในฟิล์ม DLC ทำให้เกิดฟิล์ม Si-DLC ซึ่งมีแนวโน้มทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงไปเป็นกราฟไฟต์ได้ดีขึ้น (higher thermal stability) กล่าวคือฟิล์ม Si-DLC สามารถคงสภาพพันธะ sp^3 ได้ที่อุณหภูมิสูงกว่าฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ เมื่อโครงสร้างฟิล์ม DLC เริ่มเปลี่ยนสภาพไปสู่กราฟไฟต์ จะเห็นสัญญาณชัดเจนจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโตรรามาน โดยอัตราส่วนความเข้มของ D-band ต่อ G-band (I_D/I_G) จะเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ สะท้อนว่าพันธะ sp^2 (ลักษณะกราฟไฟต์) มีปริมาณเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวจึงถูกใช้เป็นดัชนีบ่งชี้ว่าฟิล์มเข้าสู่สภาวะการกลายเป็นกราฟไฟต์ ซึ่งเป็นประเด็นสำคัญในการประเมินความทนทานต่อความร้อนและการใช้งานของฟิล์ม DLC และ Si-DLC ที่อุณหภูมิสูง ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงพฤติกรรมการกลายเป็นกราฟไฟต์ของฟิล์มจากการศึกษาโครงสร้างของฟิล์มด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี จากการใช้ผลต่างของอัตราส่วน I_D/I_G จากสเปกตรัมรามานเป็นตัวบ่งชี้การเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง

ของฟิล์ม DLC เมื่อเผาอบที่อุณหภูมิต่างๆ เทียบกับที่อุณหภูมิห้อง ดังตารางที่ 4.4 เนื่องจากอัตราส่วน I_D/I_G เป็นตัวชี้วัดที่สัมพันธ์กับสัดส่วนของพันธะคาร์บอน sp^2 ที่มักเกี่ยวข้องกับความเป็นระเบียบหรือกราฟไฟต์เทียบกับ sp^3 ที่เกี่ยวข้องกับความเสี่ยงและโครงสร้างคล้ายเพชร เมื่ออบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้น ฟิล์ม DLC มักจะเกิดกระบวนการ graphitization เปลี่ยนจาก sp^3 ไปเป็น sp^2 ทำให้ค่า I_D/I_G เพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับสเปกตรัมที่วัดได้ที่อุณหภูมิห้อง การเปรียบเทียบผลต่างของอัตราส่วน I_D/I_G ระหว่างแต่ละอุณหภูมิจะช่วยให้เห็นแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในฟิล์ม

โดยวิธีคิดในการใช้ผลต่างของอัตราส่วน I_D/I_G เป็นตัวชี้วัดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างนั้นเริ่มจากการวัดสเปกตรัมรามานที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิที่ต้องการศึกษา จากนั้นทำการ curve fitting เพื่อแยกพีค D และ G แล้วคำนวณค่าอัตราส่วน I_D/I_G สำหรับแต่ละเงื่อนไข เมื่อได้ค่าอัตราส่วน I_D/I_G สำหรับแต่ละอุณหภูมิแล้ว ให้คำนวณผลต่างของอัตราส่วน I_D/I_G ($\Delta I_D/I_G$) ที่อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นเทียบกับค่า I_D/I_G ที่อุณหภูมิห้อง ดังสมการต่อไปนี้

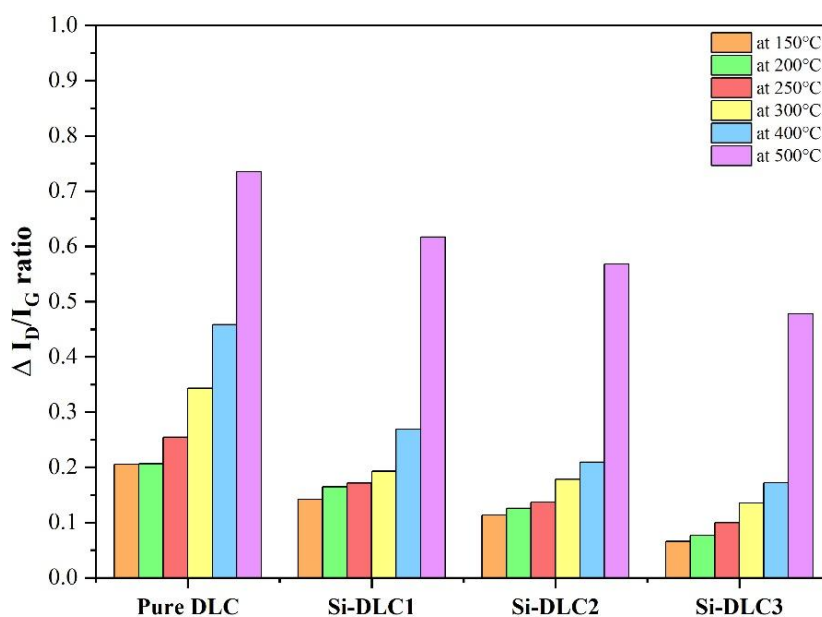
$$\Delta \left(\frac{I_D}{I_G} \right) = \left(\frac{I_D}{I_G} \right)_{\text{ที่อุณหภูมิสูง}} - \left(\frac{I_D}{I_G} \right)_{\text{ที่อุณหภูมิห้อง}}$$

ตารางที่ 4.4 ผลต่างของอัตราส่วน I_D/I_G ที่คำนวณจากค่าที่วัดได้ที่อุณหภูมิสูงเทียบกับที่อุณหภูมิห้องของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC

Sample	Delta 150C	Delta 200C	Delta 250C	Delta 300C	Delta 400C	Delta 500C
Pure DLC	0.21	0.21	0.25	0.34	0.46	0.73
Si-DLC1	0.14	0.16	0.17	0.19	0.27	0.62
Si-DLC2	0.11	0.13	0.14	0.18	0.21	0.57
Si-DLC3	0.07	0.08	0.10	0.14	0.17	0.48

การใช้ผลต่างของอัตราส่วน I_D/I_G ที่คำนวณจากค่าที่วัดได้ที่อุณหภูมิสูงเทียบกับที่อุณหภูมิห้องสามารถช่วยให้ระบุจุด threshold temperature คือ อุณหภูมิที่ฟิล์มเริ่มแสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอย่างมีนัยสำคัญ จาก sp^3 ไปสู่ sp^2 ซึ่งเป็นสัญญาณเริ่มต้นของกระบวนการกลายเป็นกราฟไฟต์ โดยสามารถระบุได้จากการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของอัตราส่วน I_D/I_G เมื่อเทียบกับค่าที่วัดที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งจากการศึกษานี้จะเห็นได้ว่าฟิล์ม DLC บริสุทธิ์มีค่า $\Delta I_D/I_G$ เริ่มต้นที่ 0.21 ในช่วง 150-200°C และค่อยๆ เพิ่มขึ้นเป็น 0.25 ที่ 250°C ก่อนที่จะเพิ่มขึ้นอย่างเด่นชัดเป็น 0.34 ที่ 300°C และเพิ่มขึ้นอย่าง

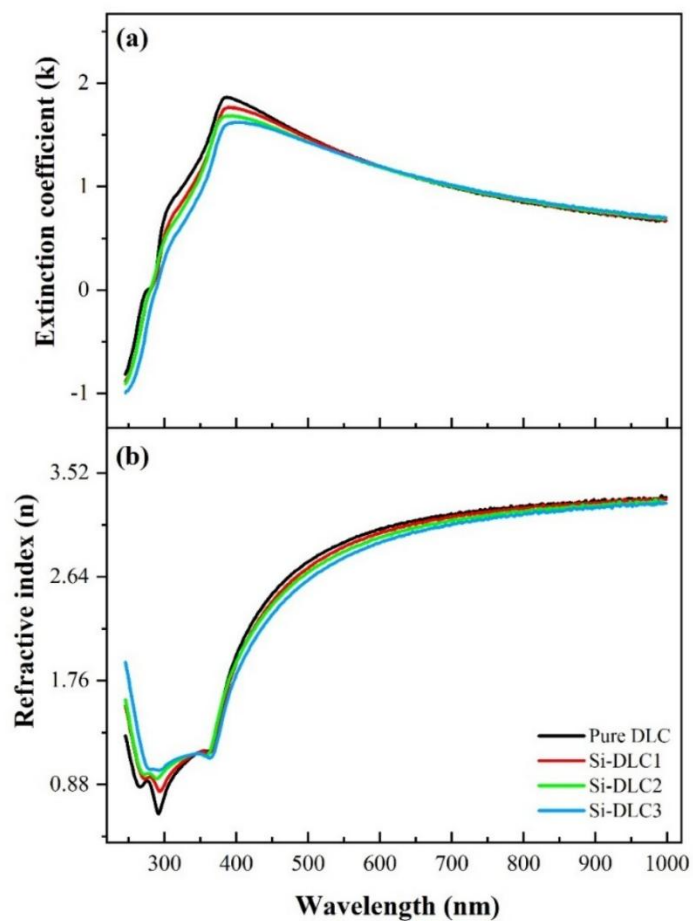
ต่อเนื่องเป็น 0.46 และ 0.73 ที่ 400°C และ 500°C ตามลำดับ ซึ่งสะท้อนว่าการกลายเป็นกราไฟต์ของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์เริ่มเกิดขึ้นอย่างมีนัยสำคัญตั้งแต่อุณหภูมิ 300°C เป็นต้นไป โดยเฉพาะช่วงอุณหภูมิ 400°C เป็นต้นไป ในขณะที่ฟิล์ม Si-DLC (Si-DLC1 Si-DLC2 และ Si-DLC3) ทั้งสามเงื่อนไขมีค่า $\Delta I_D/I_G$ ที่อุณหภูมิในช่วง 150-300°C ค่อนข้างต่ำกว่าฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ จนกระทั่งที่อุณหภูมิ 400°C ค่า $\Delta I_D/I_G$ ของฟิล์ม Si-DLC1 เพิ่มขึ้นอย่างมากจาก 0.19 ที่อุณหภูมิ 300°C เป็น 0.27 ที่ 400°C และเมื่อถึง 500°C ค่า $\Delta I_D/I_G$ จะเพิ่มขึ้นอย่างมากจาก 0.27 เป็น 0.62 ในฟิล์ม Si-DLC1 จาก 0.21 เป็น 0.57 ในฟิล์ม Si-DLC2 และ 0.17 เป็น 0.48 ในฟิล์ม Si-DLC3 บ่งชี้ว่าการเจือซิลิกอนช่วยยับยั้งการเกิดการกลายเป็นกราไฟต์ได้ดีกว่าฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ ส่งผลให้การกลายเป็นกราไฟต์เกิดขึ้นช้าลงหรือเริ่มเปลี่ยนโครงสร้างชัดเจนในช่วงที่อุณหภูมิสูงกว่าฟิล์มบริสุทธิ์ โดยสรุปจุด threshold temperature ของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์จะอยู่ราว 300–400°C ขณะที่ Si-DLC ทั้งสามชนิดมีแนวโน้มเริ่มเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนเมื่ออุณหภูมิเข้าใกล้หรือเกิน 400°C ขึ้นไป โดยการเปลี่ยนแปลงของค่า $\Delta I_D/I_G$ ถูกแสดงในภาพประกอบที่ 4.9



ภาพประกอบที่ 4.9 การเปรียบเทียบผลต่างของอัตราส่วน I_D/I_G ระหว่างอัตราส่วน I_D/I_G ที่อุณหภูมิสูงเทียบกับอัตราส่วน I_D/I_G ที่อุณหภูมิต่ำของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC ที่มีความเข้มข้นต่างกัน

4.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางแสงของฟิล์ม

การวัดคุณสมบัติทางแสงของฟิล์ม DLC และ Si-DLC เช่น ค่าดัชนีหักเห (refractive index; n) และค่าสัมประสิทธิ์การดูดแสง (extinction coefficient; k) ของฟิล์มในช่วงความยาวคลื่นต่างๆ ได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเทคนิคสเปกโตรสโคปีเอลลิปโซเมทรี (SE) เพื่อหาค่าคงที่ทางแสงดังกล่าวจากการใช้แบบจำลอง B-spline แทนโครงสร้างของฟิล์มในซอฟต์แวร์ CompleteEASE ของบริษัท J.A. Woollam Co., Inc. ซึ่งเป็นแบบจำลองทางแสงที่ถูกกำหนดให้มีชั้นวัสดุเรียงลำดับดังนี้ คือ ซิลิกอนซับสเตรท ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ที่เป็นชั้นออกไซด์โดยธรรมชาติที่เกิดจากซิลิกอนที่สัมผัสกับอากาศจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนปริมาณเล็กน้อยในอากาศ จนเกิดเป็นฟิล์มบางของ SiO_2 เคลือบอยู่บนผิวและฟิล์มคาร์บอน (DLC) และฟิล์มคาร์บอนที่ผสมกับอะมอร์ฟัสซิลิกอน (a-Si) โดยตั้งความละเอียดของโหนด (node resolution) ไว้ที่ 0.1 eV (ช่วง 1.242 ถึง 4.946 eV) เพื่อครอบคลุมการขยายความยาวคลื่นที่ต้องการ โดยให้ค่าความผิดพลาดเฉลี่ย (mean squared error; MSE) ต่ำกว่า 2.0 ทั้งนี้ ได้ทำการวัดพารามิเตอร์เอลลิปโซเมทรี ค่า Ψ (psi) และ Δ (delta) ในช่วงความยาวคลื่น 250 – 1000 nm ที่ถูกเตรียมภายใต้การเปลี่ยนแปลงกำลังไฟฟ้าของเป่าซิลิกอน ได้แก่ 0 W 15 W 20 W และ 25W จากภาพประกอบที่ 4.10 (a) และ (b) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างดัชนีหักเหและค่าสัมประสิทธิ์การดูดแสงกับความยาวคลื่นของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC ภายใต้ค่ากำลังไฟฟ้าของเป่าซิลิกอนที่แตกต่างกัน จากภาพสามารถสังเกตเห็นได้ว่า ค่าสัมประสิทธิ์การดูดแสงของฟิล์มที่เตรียมได้ในการทดลองนี้ทั้งสี่ชนิดจะเพิ่มขึ้นเมื่อความยาวคลื่นเพิ่มขึ้นจนถึงที่ความยาวคลื่นประมาณ 400 nm หลังจากนั้นจะมีค่าที่มีแนวโน้มลดลงอย่างชัดเจนเมื่อความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น ส่วนค่าดัชนีหักเหของฟิล์ม DLC ของฟิล์มทั้งสี่ชนิดมีแนวโน้มของค่าดัชนีหักเห (n) ลดลงเมื่อความยาวคลื่นเพิ่มขึ้นกล่าวคือ n จะมีค่าสูงที่สุดบริเวณความยาวคลื่นประมาณ 400 nm และลดลงเล็กน้อยที่ความยาวคลื่นประมาณ 700 nm ค่าดัชนีหักเหของฟิล์ม DLC มักอยู่ในช่วงค่อนข้างสูง (ประมาณ 2.0 ขึ้นไปในย่านแสงขาว) เนื่องจากโครงสร้างที่มีความหนาแน่นและสัดส่วนพันธะ sp^3 สูง (โครงสร้างคล้ายเพชร) [84] ค่าดัชนีหักเหและค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของฟิล์มของฟิล์ม DLC และฟิล์ม Si-DLC ที่วัดที่ความยาวคลื่น 550 nm ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4.5



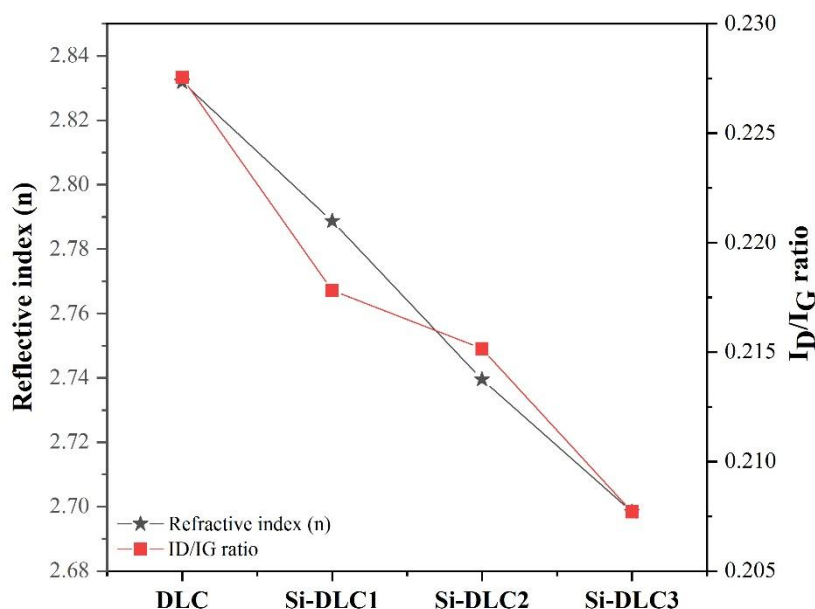
ภาพประกอบที่ 4.10 (a) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างดัชนีหักเหและ (b) สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับความยาวคลื่นของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และฟิล์ม Si-DLC ภายใต้กำลังไฟฟ้าของเป้าซิลิกอนที่แตกต่างกัน

ตารางที่ 4.5 ค่าดัชนีหักเหและค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของฟิล์มของฟิล์ม DLC และฟิล์ม Si-DLC ที่มีปริมาณซิลิกอนต่างกัน

Sample	Silicon concentration	Wavelength, $\lambda = 550$ nm	
		Reflective index	Extinction coefficient
Pure DLC	0.00%	2.93	1.32
Si-DLC1	4.66%	2.89	1.32
Si-DLC2	8.33%	2.84	1.31
Si-DLC3	11.13%	2.80	1.30

จากตารางที่ 4.5 สามารถเห็นได้ว่าดัชนีหักเหของแสงและสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์ม DLC และฟิล์ม Si-DLC อยู่ในช่วง 2.80-2.93 และ 1.30–1.32 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาที่ความยาวคลื่น 550 nm ซึ่งเป็นช่วงที่มักใช้ประโยชน์ในงานที่เกี่ยวข้องกับการใช้งานของฟิล์ม เช่น เคลือบป้องกันพื้นผิวในอุปกรณ์แสง (optical protective coatings) เคลือบด้านการสะท้อน (anti-reflective coatings) อุปกรณ์เซ็นเซอร์และโฟโตนิกส์ (optical sensors and photonic devices) จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเติมซิลิกอนลงในฟิล์ม DLC (Si-DLC) แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของค่าดัชนีหักเหแสงและค่าสัมประสิทธิ์การดูดแสงลดลงตามความเข้มข้นของซิลิกอนที่เพิ่มขึ้นแต่ไม่มากเมื่อเทียบกับ DLC บริสุทธิ์ โดยที่ฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ มีค่าดัชนีหักเหและค่าสัมประสิทธิ์การดูดแสงสูงสุด คือ 2.93 และ 1.32 ตามลำดับ โดยที่ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์มทั้งหมดแทบไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อปริมาณซิลิกอนเพิ่มขึ้น ซึ่งบ่งชี้ว่าการเจือซิลิกอนมีผลกระทบต่อความโปร่งใสของฟิล์มน้อยมาก เมื่อพิจารณา ค่าดัชนีหักเหของแสงของฟิล์มทั้งสี่ชนิด ซึ่งมีความสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณของพันธะ sp^3 ในฟิล์ม DLC

จากที่ได้กล่าวไว้ก่อนหน้านี้ ค่าดัชนีหักเหของแสงและอัตราส่วน I_D/I_G เป็นพารามิเตอร์สำคัญที่เกี่ยวข้องกับปริมาณพันธะ sp^3 และสมบัติเชิงกลของฟิล์ม DLC อย่างไรก็ตาม ความสัมพันธ์ระหว่างดัชนีหักเหของแสงและอัตราส่วน I_D/I_G ยังไม่ได้รับการศึกษาอย่างเป็นระบบ ดังนั้น ความสัมพันธ์นี้จะได้รับการศึกษาเพิ่มเติมและอภิปรายตามที่แสดงในภาพประกอบที่ 4.11

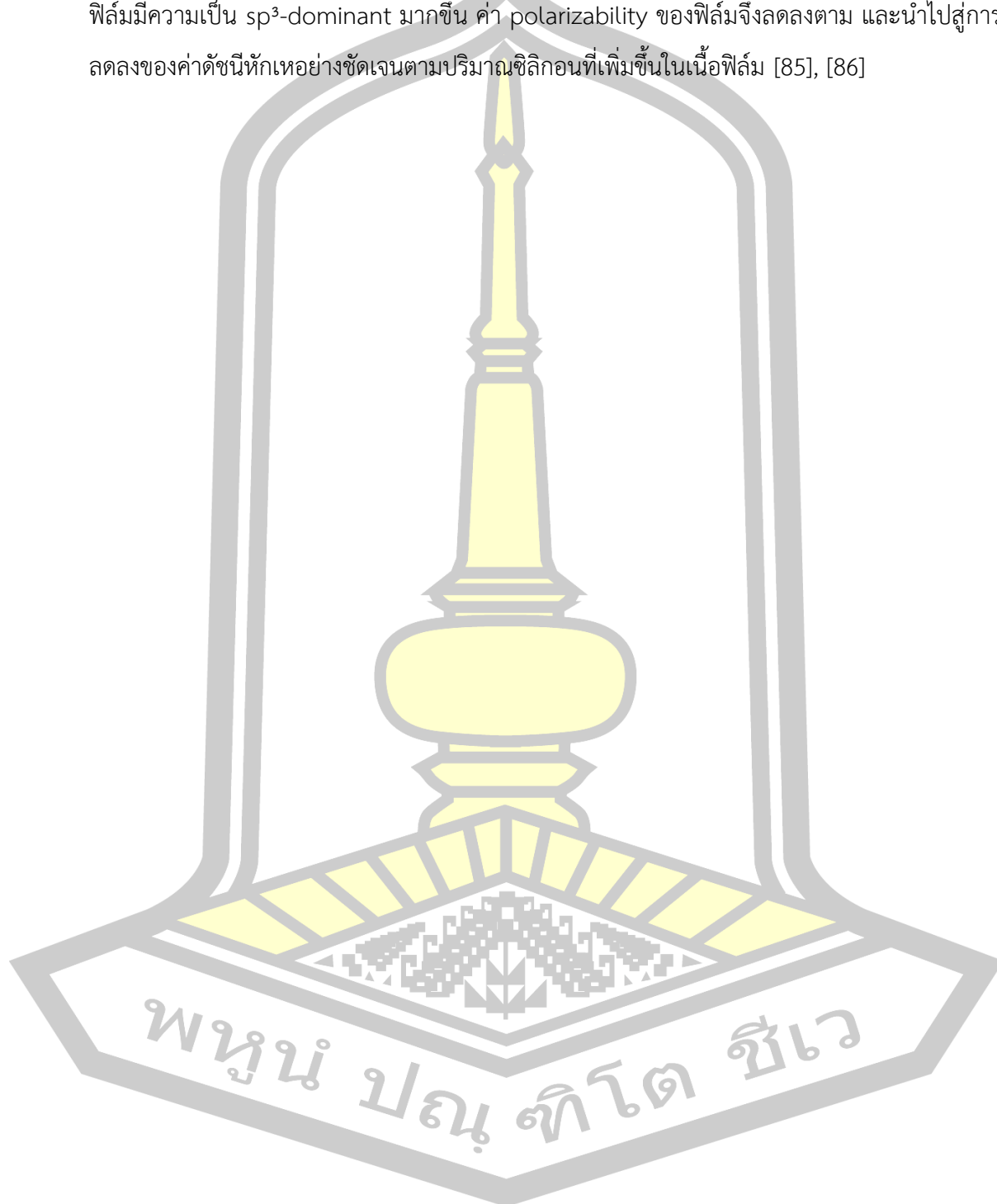


ภาพประกอบที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเหที่วัดที่ความยาวคลื่น 550 nm และอัตราส่วน I_D/I_G ของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และ Si-DLC

จากภาพประกอบที่ 4.11 จะเห็นได้ว่าดัชนีหักเหของแสงและอัตราส่วน I_D/I_G มีแนวโน้มลดลง สอดคล้องกันตามปริมาณซิลิกอน โดยค่าดัชนีหักเหของแสงสูงสุด (2.83) และค่าอัตราส่วน I_D/I_G สูงสุด (0.23) ถูกวัดได้ในเงื่อนไขเดียวกัน คือที่เงื่อนไขที่เป็นฟิล์ม DLC บริสุทธิ์และเมื่อปริมาณซิลิกอน เพิ่มขึ้นจาก 0% ถึง 11.13% (DLC ถึง Si-DLC3) จะส่งผลให้ดัชนีหักเหของแสงและอัตราส่วน I_D/I_G เพิ่มขึ้นลดลง ซึ่งพบว่าค่าดัชนีหักเหของแสงและอัตราส่วน I_D/I_G มีความสัมพันธ์กับโครงสร้างระดับจุลภาค สมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของฟิล์ม DLC ซึ่งขึ้นอยู่กับพารามิเตอร์ในการเคลือบ โดยเฉพาะเมื่อปริมาณซิลิกอนเพิ่มขึ้น ในกรณีนี้ ความสัมพันธ์ที่ชัดเจนระหว่างดัชนีหักเหของแสงและอัตราส่วน I_D/I_G เนื่องจากสามารถใช้ในการอนุมานโครงสร้างจุลภาคในแง่ของอัตราส่วน sp^2/sp^3 ความหนาแน่น และความแข็งของฟิล์ม DLC ซึ่งเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญที่สุดในการกำหนดสมบัติของฟิล์ม DLC เพื่อให้ได้ค่าที่สำคัญเหล่านี้ผ่านความสัมพันธ์ที่ได้ถูกกำหนดไว้ สามารถใช้วิธีวัดดัชนีหักเหของแสงหรืออัตราส่วน I_D/I_G ซึ่งเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ที่ค่อนข้างง่ายและไม่ทำลายตัวอย่าง โดยใช้เทคนิค SE และรามาน การใช้ความสัมพันธ์ที่กำหนดนี้จะสามารถลดจำนวนตัวอย่างที่ต้องใช้ในการทดลองได้ ซึ่งเป็นวิธีที่คุ้มค่าสำหรับการใช้งานในระดับอุตสาหกรรม

จากสเปกตรัมรามานดังที่กล่าวมาแล้วในเนื้อหาก่อนหน้านี้ค่าความเข้มของพีค D และ G ในสเปกตรัมรามาน ให้ข้อมูลถึงสัดส่วนของพันธะ sp^2 และ sp^3 ในฟิล์มคาร์บอน โดยทั่วไป ยิ่งสัดส่วนพันธะ sp^3 มากขึ้นจะทำให้อัตราส่วน I_D/I_G น้อยลง ซึ่งจากผลการการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานยังพบว่า ค่า FWHM ของพีค G มักจะสัมพันธ์กับความผิดปกติของโครงสร้าง (ความไม่เรียบหรือการบิดงอของพันธะ) โดยถ้า FWHM ของพีค G มีค่าน้อยจะหมายความว่าฟิล์มมีความผิดปกติน้อยกว่า (มีการจัดระเบียบมากขึ้น เนื่องจากเมื่อเติม Si เข้าไปช่วยลดความผิดปกติในโครงสร้าง ลดการรวมตัวของคลัสเตอร์กราฟไฟต์ทำให้โครงข่ายคาร์บอนมีความเรียงตัวที่กระชับขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับแนวโน้มของค่าดัชนีหักเหของแสงโดยที่ค่า n คือ ความเร็วของแสงในสุญญากาศหารด้วยความเร็วของแสงในวัสดุ นั้น แสดงว่าถ้าค่า n ลดลงแสงจะสามารถเดินทางเร็วขึ้นในวัสดุนั้น ซึ่งสัมพันธ์กับ polarizability หรือความสามารถของอิเล็กตรอนในวัสดุที่จะสั่นตามสนามไฟฟ้าของคลื่นแสงเนื่องจากความเป็นระเบียบมากขึ้นของ sp^2 หากพิจารณาจากอัตราส่วน sp^2/sp^3 ดังภาพประกอบที่ 4.11 เมื่อเติมซิลิกอนเพิ่มขึ้นสามารถอธิบายได้จากการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างพันธะคาร์บอนภายในฟิล์ม กล่าวคือ ฟิล์ม DLC ประกอบด้วยพันธะคาร์บอนแบบ sp^2 และ sp^3 โดยพันธะ sp^2 มีอิเล็กตรอนพาย (π -electrons) ซึ่งมี polarizability สูง ส่งผลให้ค่าดัชนีหักเหสูง ในขณะที่พันธะ sp^3 มีอิเล็กตรอนถูกตรึงแน่นในโครงสร้างเตตระฮีดรอล ทำให้ polarizability ต่ำและค่าดัชนีหักเหต่ำ เมื่อเติมซิลิกอน

ลงในฟิล์ม ซิลิกอนจะเข้าแทนที่พันธะ sp^2 ด้วยพันธะ Si-C ซึ่งเป็นลักษณะพันธะแบบ sp^3 และไม่สามารถสร้างพันธะ π ได้ ทำให้สัดส่วนของ sp^3 เพิ่มขึ้น ขณะที่ sp^2 ลดลง ส่งผลให้โครงสร้างของฟิล์มมีความเป็น sp^3 -dominant มากขึ้น ค่า polarizability ของฟิล์มจึงลดลงตาม และนำไปสู่การลดลงของค่าดัชนีหักเหอย่างชัดเจนตามปริมาณซิลิกอนที่เพิ่มขึ้นในเนื้อฟิล์ม [85], [86]



บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์ในการพัฒนาฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรให้มีสมบัติทางด้านความเสถียรทางความร้อนเพิ่มขึ้นเพื่อขยายขอบเขตการประยุกต์ใช้งานฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรในสภาพแวดล้อมที่มีอุณหภูมิสูงด้วยวิธีการเจือซิลิกอน โดยใช้วิธีสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรด้วยเทคนิคพัลส์ฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์กในสุญญากาศและเจือซิลิกอนด้วยเทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยได้มีการตรวจสอบความหนาและความเข้มข้นของซิลิกอนในฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอ็กซ์ ตามด้วยการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มทั้งก่อนและหลังการอบด้วยความร้อนด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรและฟิล์มที่เจือซิลิกอนอันเป็นผลอันเนื่องมาจากความร้อน โดยในงานนี้จะเน้นไปที่การศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรและฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรที่เจือซิลิกอนที่ความเข้มข้นต่างกันจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือด้วยการปรับกำลังไฟฟ้าของเป้าซิลิกอนที่ถูกตกสะสมด้วยเทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงที่อุณหภูมิสูง ซึ่งผลการทดลองสามารถแบ่งออกเป็น 2 ตอน ดังนี้

ตอนที่ 1 การเคลือบฟิล์มโดยการเปลี่ยนแปลงปริมาณความเข้มข้นของซิลิกอนในฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรจากการปรับเปลี่ยนกำลังไฟฟ้าของเป้าซิลิกอน ได้แก่ ฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ (0 W) ฟิล์ม Si-DLC1 (15 W) ฟิล์ม Si-DLC2 (20 W) และฟิล์ม Si-DLC3 (25 W) พบว่า ปริมาณของซิลิกอนที่ถูกเจืออยู่ในฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรอยู่ในช่วง 0 ถึง 11.13 เปอร์เซ็นต์ โดยการคิดจากอัตราส่วนความเข้มของการเรืองรังสีเอ็กซ์จากการตรวจวัดความเข้มของโฟตอนที่ปลดปล่อยออกมาในหน่วย kcps ของธาตุซิลิกอนกับคาร์บอนและวัดความหนาของฟิล์มมีความหนาอยู่ในช่วง 17.29 – 19.08 nm ซึ่งผลกระทบของการเจือซิลิกอนที่อุณหภูมิห้อง (25 °C) พบว่า การเจือซิลิกอนในฟิล์ม DLC ส่งผลให้ค่าอัตราส่วน I_D/I_G ลดลงอย่างต่อเนื่องจาก 0.228 ในฟิล์ม DLC บริสุทธิ์เป็น 0.218 0.215 และ 0.208 ในฟิล์ม Si-DLC1 ฟิล์ม Si-DLC2 และฟิล์ม Si-DLC3 ตามลำดับ ซึ่งบ่งบอกถึงการลดลงของปริมาณพันธะคาร์บอนแบบ sp^2 เป็นลักษณะโครงสร้างของกราฟิตและการเพิ่มขึ้นของสัดส่วนพันธะ sp^3 เป็นลักษณะโครงสร้างของเพชร ส่งผลให้ฟิล์มมีความคล้ายเพชรสูงขึ้น นอกจากนี้ค่า FWHM ของพีก G ที่แคบลงและตำแหน่งของพีก G ที่เลื่อนไปทางเลขคลื่นต่ำลงเมื่อปริมาณซิลิกอนเพิ่มขึ้นจาก 4.66 และ 11.13 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ สะท้อนให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในฟิล์มและความเค้นของฟิล์มที่ต่างไปเมื่อมีซิลิกอนเข้าไปเจือ ซึ่งโดยรวมแล้วแสดงให้เห็นว่าการเติมซิลิกอนช่วย

ปรับปรุงโครงสร้างของฟิล์ม DLC ให้มีความเป็นเพชรมากขึ้นและอาจส่งผลดีต่อสมบัติเชิงกลของฟิล์มอีกด้วย นอกจากนี้ การเจือซิลิกอนในฟิล์ม DLC ส่งผลให้แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของค่าดัชนีหักเหแสงและค่าสัมประสิทธิ์การดูดแสงลดลงตามความเข้มข้นของซิลิกอนที่เพิ่มขึ้นแต่ไม่มากเมื่อเทียบกับ DLC บริสุทธิ์ โดยที่ฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ มีค่าดัชนีหักเหและค่าสัมประสิทธิ์การดูดแสงสูงสุด คือ 2.93 และ 1.32 ตามลำดับ เนื่องจากความเป็นระเบียบมากขึ้นของ sp^2 ที่วัดที่ความยาวคลื่น 550 nm นอกจากนี้การเพิ่มสัดส่วนพันธะ sp^3 และลด sp^2 ส่งผลให้โครงสร้างฟิล์มมีลักษณะคล้ายเพชรมากขึ้นและทำให้แถบพลังงานกว้างขึ้นส่งเสริมความโปร่งแสงของฟิล์มทำให้ฟิล์มโปร่งแสงมากขึ้น

ตอนที่ 2 จากการทดสอบความเสถียรทางความร้อนของฟิล์มด้วยการอบในสภาวะบรรยากาศที่อุณหภูมิในช่วง 25°C ถึง 500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยตรวจสอบโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากอุณหภูมิด้วยการใช้เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี พบว่าอัตราส่วน I_D/I_G ของฟิล์ม DLC ทั้งแบบบริสุทธิ์และแบบเจือซิลิกอนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิอบในทุกช่วงอุณหภูมิและมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องตั้งแต่อุณหภูมิห้อง (25°C) จนถึง 500°C โดยฟิล์ม DLC บริสุทธิ์เกิดการเปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างคาร์บอน sp^3 ไปสู่ sp^2 ได้ง่ายและรวดเร็วกว่าฟิล์มที่มีการเจือซิลิกอนโดยสังเกตได้จากอัตราส่วน I_D/I_G ของฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ จาก 0.23 ที่อุณหภูมิห้อง เป็น 0.96 ที่ 500°C ซึ่งสะท้อนให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างของฟิล์ม เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของโครงสร้างแบบกราฟาइट (sp^2) และลดลงโครงสร้างแบบเพชร (sp^3) อย่างไรก็ตาม ฟิล์มที่เจือซิลิกอนในเงื่อนไข Si-DLC มีค่าอัตราส่วน I_D/I_G ต่ำกว่าฟิล์ม DLC บริสุทธิ์ในทุกช่วงอุณหภูมิ เช่นฟิล์ม Si-DLC3 (Si 11.13%) มีค่าอัตราส่วน I_D/I_G 0.21 ที่อุณหภูมิห้อง ในขณะที่อุณหภูมิ 500°C ฟิล์ม Si-DLC3 มีค่าอัตราส่วน I_D/I_G 0.67 ซึ่งมีค่าน้อยกว่าฟิล์ม DLC บริสุทธิ์อย่างมีนัยสำคัญ เมื่อพิจารณาผลต่างของอัตราส่วน I_D/I_G ที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเทียบกับอุณหภูมิห้อง พบว่าฟิล์ม DLC บริสุทธิ์มีผลต่างที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ 300°C เมื่อเทียบกับฟิล์ม Si-DLC ทั้งสามเงื่อนไขที่มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยและจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง $400-500^{\circ}\text{C}$ แสดงให้เห็นว่าการเจือซิลิกอนช่วยชะลอหรือยับยั้งการเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างกราฟาइटได้ดีกว่า ทำให้ฟิล์ม Si-DLC มีเสถียรภาพต่อความร้อนสูงกว่าและคงความเป็นเพชรได้มากกว่าฟิล์ม DLC บริสุทธิ์เมื่อผ่านการอบที่อุณหภูมิสูง

5.2 ข้อเสนอแนะ

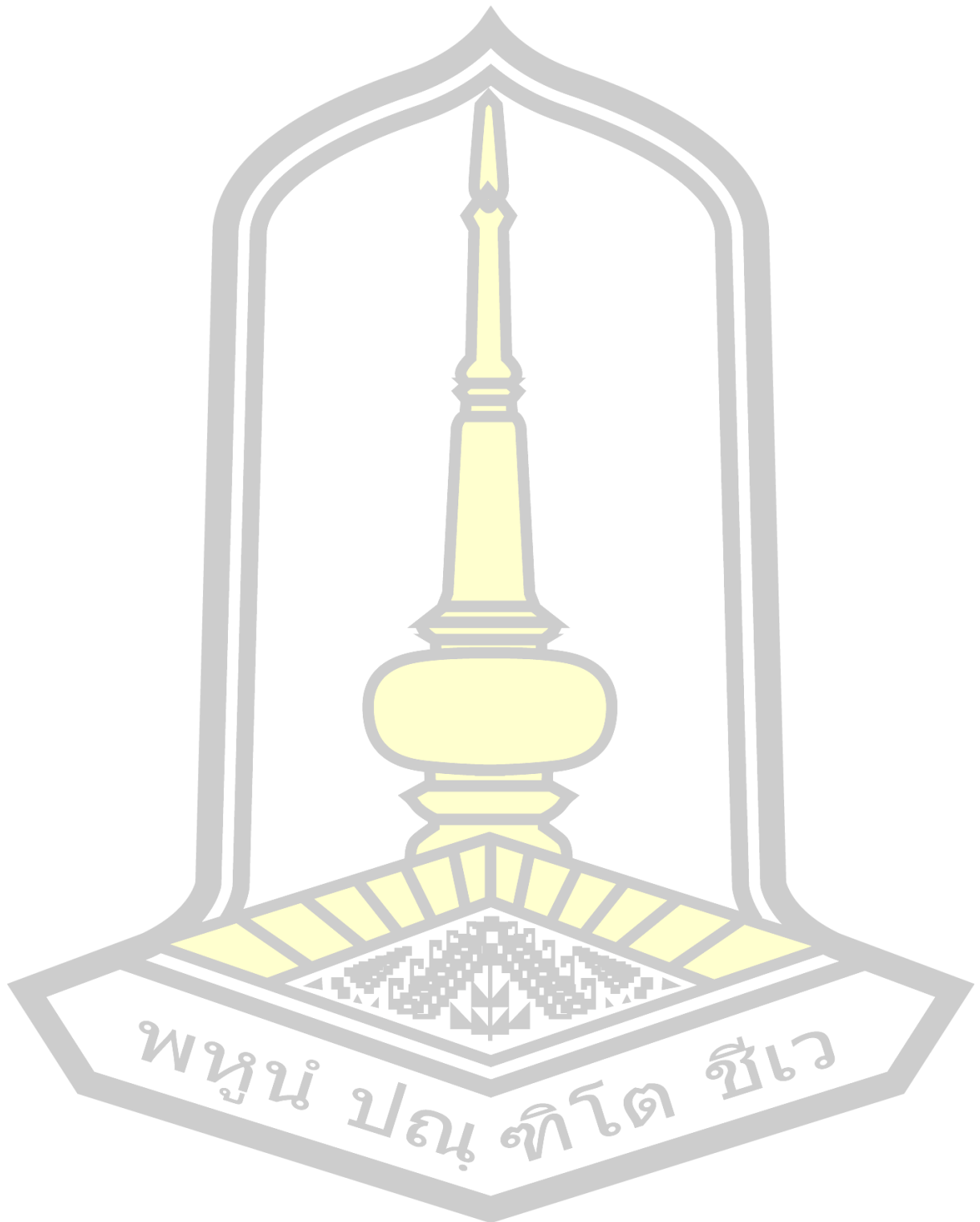
1. สำหรับการเจือซิลิกอนในการเคลือบฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคพัลส์ฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์กในสุญญากาศต้องมีการคำนึงถึงอัตราการเคลือบของซิลิกอนเนื่องจากเทคนิคเทคนิคพัลส์ฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์กในสุญญากาศเป็นเทคนิคการตกสะสมฟิล์มคาร์บอนที่มีอัตราการเคลือบที่ต่ำ หากไม่มีการคำนวณอัตราการเคลือบระหว่างซิลิกอนและคาร์บอนอาจส่งผลต่อฟิล์มที่ได้จากการสังเคราะห์นี้ ซึ่งวิธีการลดอัตราการเคลือบของซิลิกอน

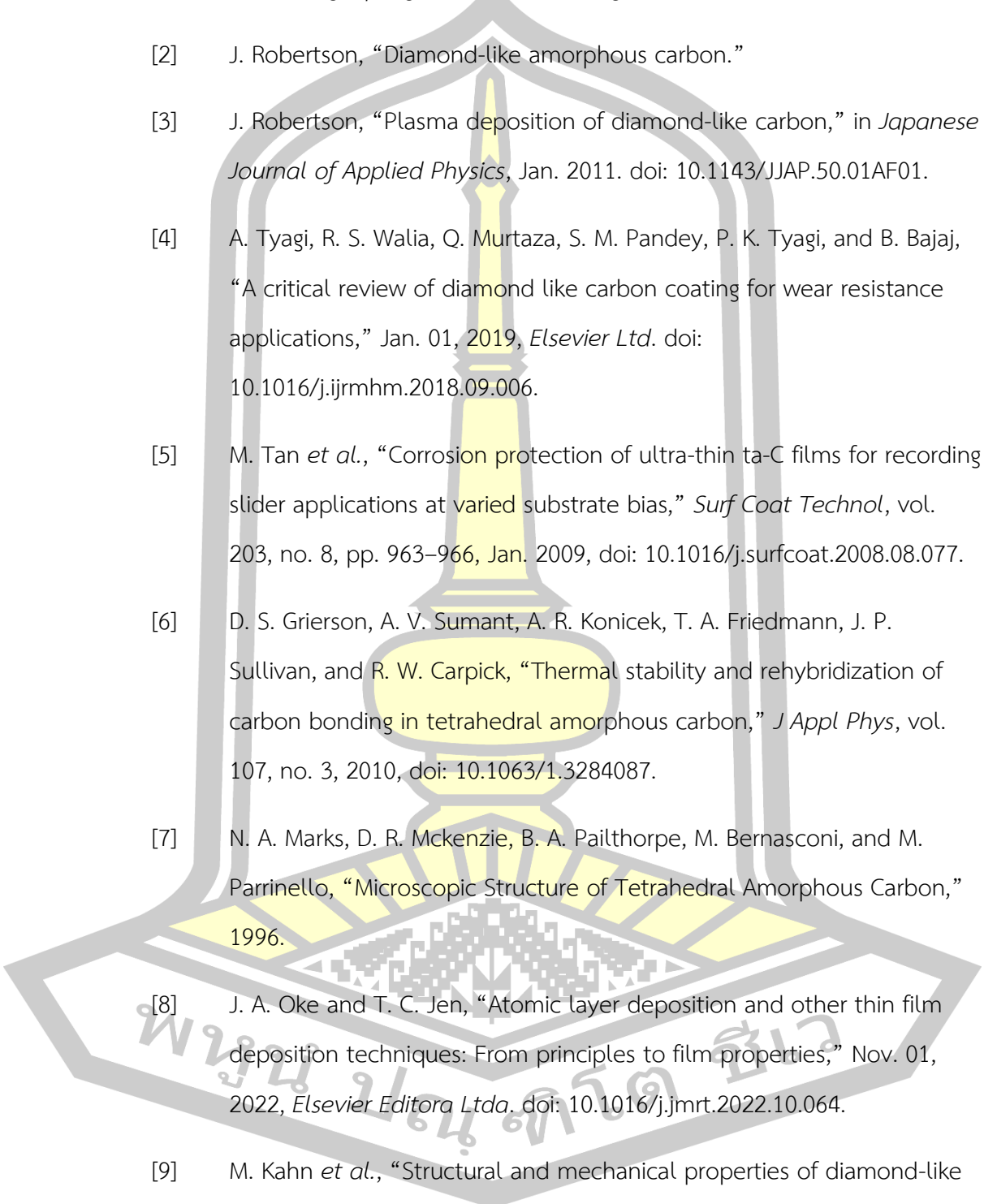
ที่ตกสะสมด้วยเทคนิคแมกนีตรอนสปีดเตอริงสามารถทำได้ด้วยวิธีการเพิ่มระยะห่างระหว่างเป้ากับขั้วสเตรทหรือการลดกำลังไฟฟ้าของเป้าซิลิกอนให้เหมาะสมกับอัตราการเคลือบฟิล์มคาร์บอน

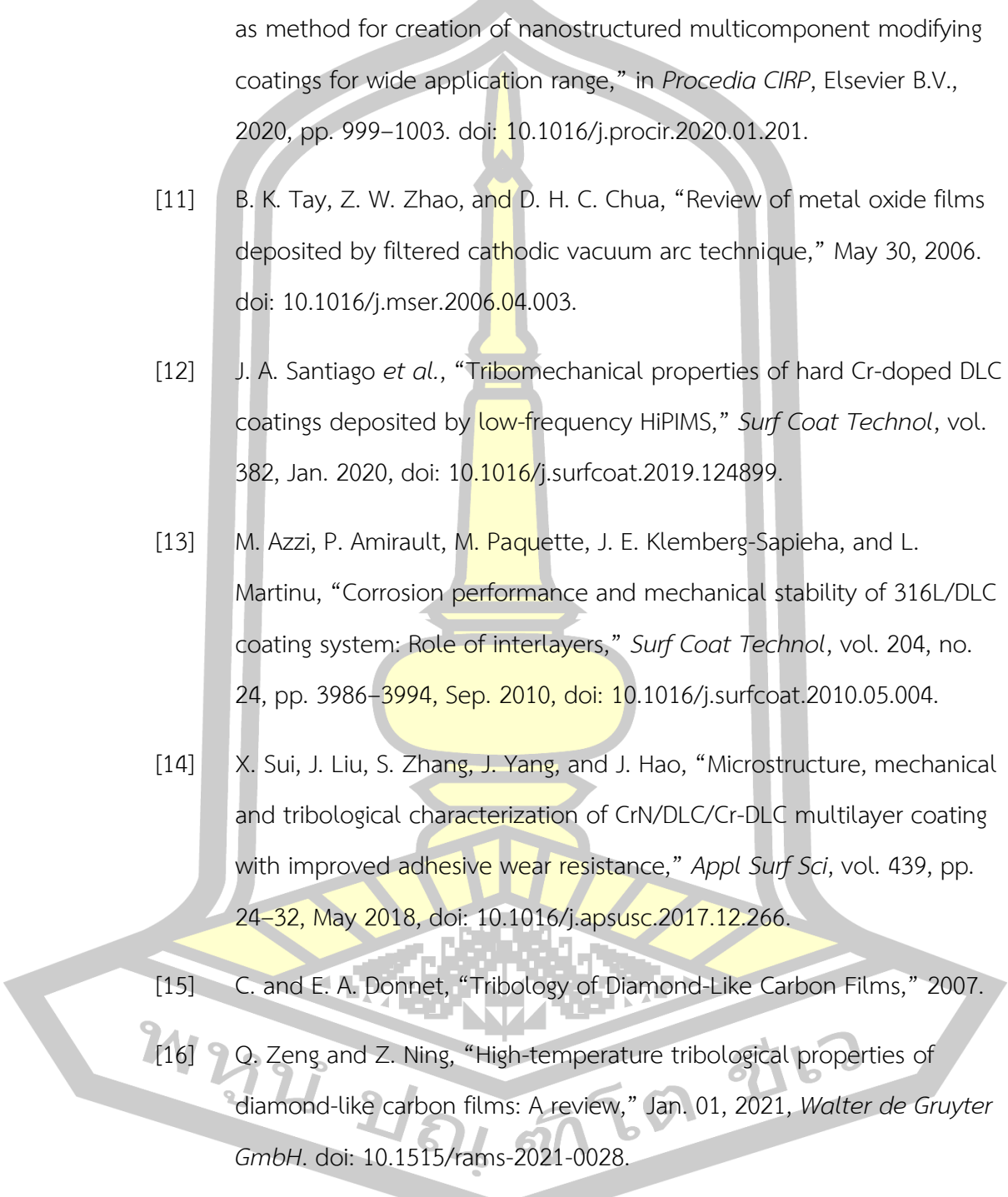
2. การเคลือบฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรด้วยเทคนิคพัลส์ฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์กในสุญญากาศ เป็นเทคนิคที่ปราศจากแก๊สในกระบวนการ เมื่อมีการเจือซิลิกอนที่อาจจำเป็นต้องใช้แก๊สอาร์กอนสำหรับกระบวนการสปีดเตอริงจะส่งผลต่อการลดลงของพลังงานไอออนคาร์บอนที่ได้ ซึ่งอาจส่งผลให้ฟิล์มที่เคลือบได้มีสมบัติที่แย่ลงกว่าเดิมอันเป็นผลมาจากการลดลงของพลังงานไอออนนี้ ดังนั้นควรมีวิธีการเพิ่มพลังงานไอออนคาร์บอนขณะมีการจ่ายแก๊สเข้าไปในกระบวนการเพื่อลดผลกระทบของความดันแก๊สนี้

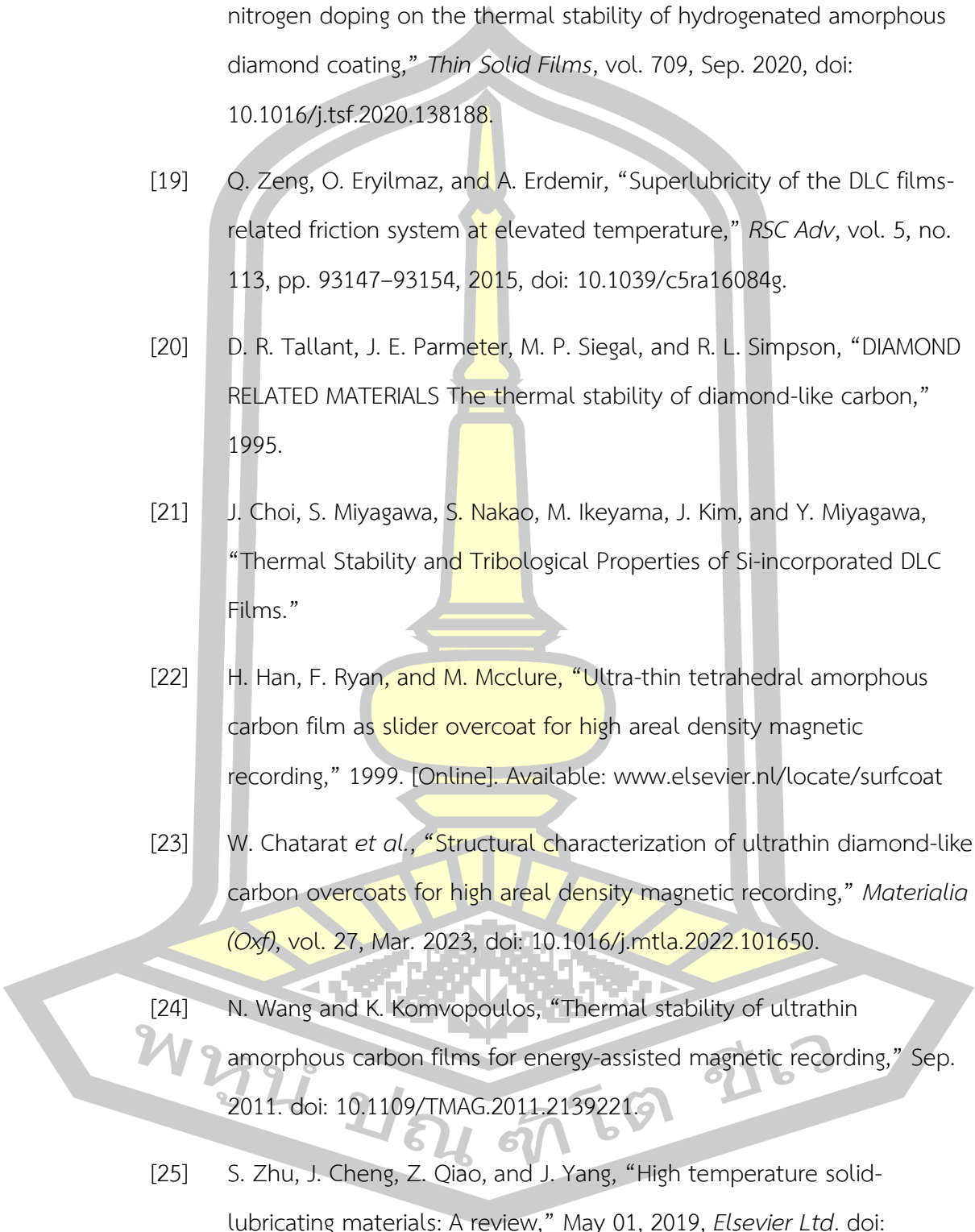


บรรณานุกรม

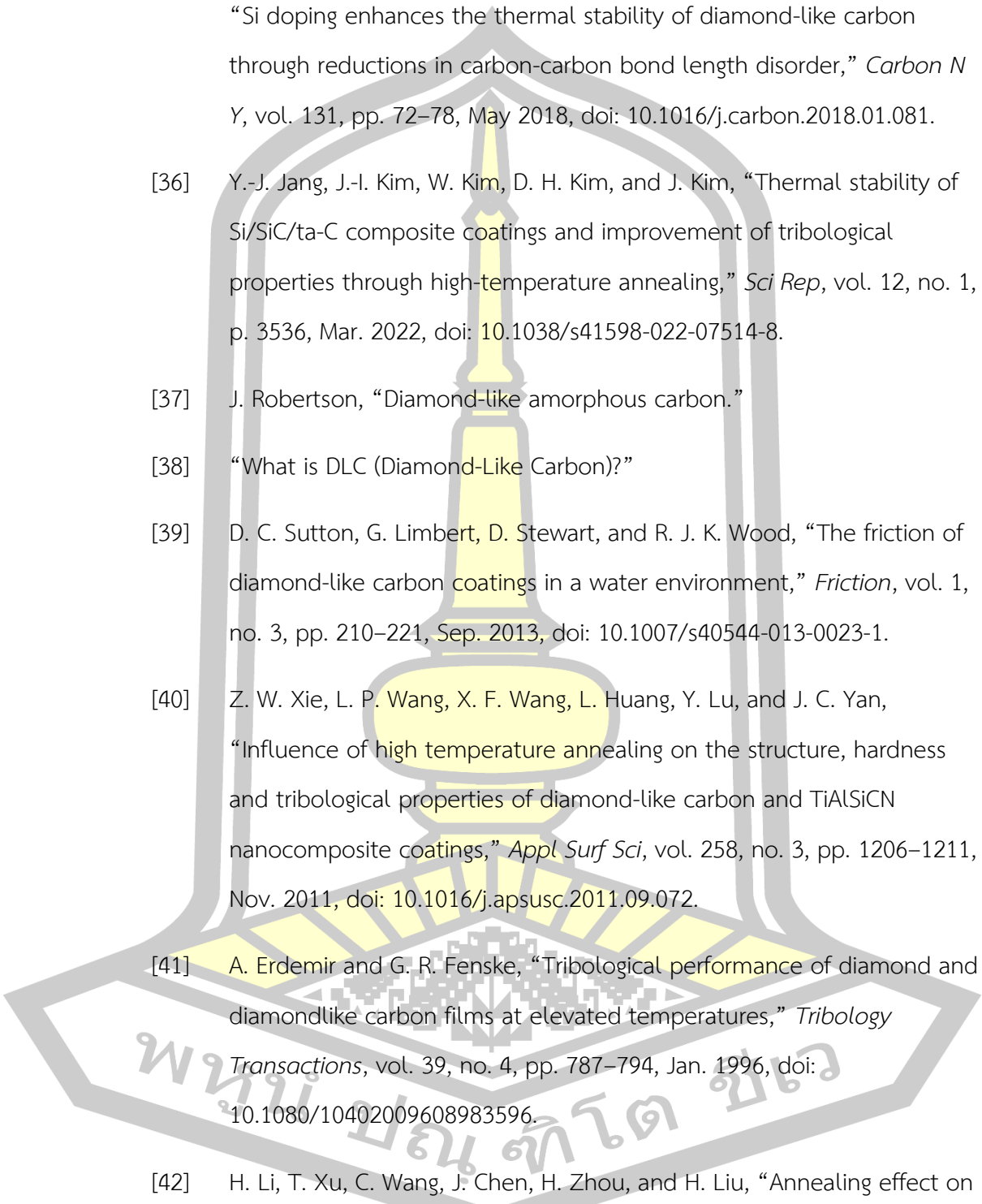


- 
- [1] H. and H. R. K. eds. Frey, “Handbook of Thin-Film Technology,” *Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg*, 2015.
- [2] J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon.”
- [3] J. Robertson, “Plasma deposition of diamond-like carbon,” in *Japanese Journal of Applied Physics*, Jan. 2011. doi: 10.1143/JJAP.50.01AF01.
- [4] A. Tyagi, R. S. Walia, Q. Murtaza, S. M. Pandey, P. K. Tyagi, and B. Bajaj, “A critical review of diamond like carbon coating for wear resistance applications,” Jan. 01, 2019, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.ijrmhm.2018.09.006.
- [5] M. Tan *et al.*, “Corrosion protection of ultra-thin ta-C films for recording slider applications at varied substrate bias,” *Surf Coat Technol*, vol. 203, no. 8, pp. 963–966, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.08.077.
- [6] D. S. Grierson, A. V. Sumant, A. R. Konicek, T. A. Friedmann, J. P. Sullivan, and R. W. Carpick, “Thermal stability and rehybridization of carbon bonding in tetrahedral amorphous carbon,” *J Appl Phys*, vol. 107, no. 3, 2010, doi: 10.1063/1.3284087.
- [7] N. A. Marks, D. R. McKenzie, B. A. Pailthorpe, M. Bernasconi, and M. Parrinello, “Microscopic Structure of Tetrahedral Amorphous Carbon,” 1996.
- [8] J. A. Oke and T. C. Jen, “Atomic layer deposition and other thin film deposition techniques: From principles to film properties,” Nov. 01, 2022, *Elsevier Editora Ltda.* doi: 10.1016/j.jmrt.2022.10.064.
- [9] M. Kahn *et al.*, “Structural and mechanical properties of diamond-like carbon films deposited by an anode layer source,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 24, pp. 6502–6507, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2009.03.213.

- 
- [10] A. Vereschaka, M. Volosova, N. Sitnikov, N. Andreev, F. Milovich, and J. Bublikov, "Filtered cathodic vacuum arc deposition (FCVAD) technology as method for creation of nanostructured multicomponent modifying coatings for wide application range," in *Procedia CIRP*, Elsevier B.V., 2020, pp. 999–1003. doi: 10.1016/j.procir.2020.01.201.
- [11] B. K. Tay, Z. W. Zhao, and D. H. C. Chua, "Review of metal oxide films deposited by filtered cathodic vacuum arc technique," May 30, 2006. doi: 10.1016/j.mser.2006.04.003.
- [12] J. A. Santiago *et al.*, "Tribomechanical properties of hard Cr-doped DLC coatings deposited by low-frequency HiPIMS," *Surf Coat Technol*, vol. 382, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.124899.
- [13] M. Azzi, P. Amirault, M. Paquette, J. E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu, "Corrosion performance and mechanical stability of 316L/DLC coating system: Role of interlayers," *Surf Coat Technol*, vol. 204, no. 24, pp. 3986–3994, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.05.004.
- [14] X. Sui, J. Liu, S. Zhang, J. Yang, and J. Hao, "Microstructure, mechanical and tribological characterization of CrN/DLC/Cr-DLC multilayer coating with improved adhesive wear resistance," *Appl Surf Sci*, vol. 439, pp. 24–32, May 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.12.266.
- [15] C. and E. A. Donnet, "Tribology of Diamond-Like Carbon Films," 2007.
- [16] Q. Zeng and Z. Ning, "High-temperature tribological properties of diamond-like carbon films: A review," Jan. 01, 2021, *Walter de Gruyter GmbH*. doi: 10.1515/rams-2021-0028.
- [17] H. Sun, L. Yang, H. Wu, and L. Zhao, "Effects of Element Doping on the Structure and Properties of Diamond-like Carbon Films: A Review," Apr. 01, 2023, *MDPI*. doi: 10.3390/lubricants11040186.

- 
- [18] J. Peng, M. Yang, J. Zeng, D. Su, J. Liao, and M. lung Yick, "Influence of nitrogen doping on the thermal stability of hydrogenated amorphous diamond coating," *Thin Solid Films*, vol. 709, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.tsf.2020.138188.
- [19] Q. Zeng, O. Eryilmaz, and A. Erdemir, "Superlubricity of the DLC films-related friction system at elevated temperature," *RSC Adv*, vol. 5, no. 113, pp. 93147–93154, 2015, doi: 10.1039/c5ra16084g.
- [20] D. R. Tallant, J. E. Parmeter, M. P. Siegal, and R. L. Simpson, "DIAMOND RELATED MATERIALS The thermal stability of diamond-like carbon," 1995.
- [21] J. Choi, S. Miyagawa, S. Nakao, M. Ikeyama, J. Kim, and Y. Miyagawa, "Thermal Stability and Tribological Properties of Si-incorporated DLC Films."
- [22] H. Han, F. Ryan, and M. McClure, "Ultra-thin tetrahedral amorphous carbon film as slider overcoat for high areal density magnetic recording," 1999. [Online]. Available: www.elsevier.nl/locate/surfcoat
- [23] W. Chatarat *et al.*, "Structural characterization of ultrathin diamond-like carbon overcoats for high areal density magnetic recording," *Materialia (Oxf)*, vol. 27, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.mtla.2022.101650.
- [24] N. Wang and K. Komvopoulos, "Thermal stability of ultrathin amorphous carbon films for energy-assisted magnetic recording," Sep. 2011. doi: 10.1109/TMAG.2011.2139221.
- [25] S. Zhu, J. Cheng, Z. Qiao, and J. Yang, "High temperature solid-lubricating materials: A review," May 01, 2019, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.triboint.2018.12.037.
- [26] A. P. Semenov, "Tribology at high temperatures," 1995.

- [27] Q. Zeng, "Thermally Induced Superlow Friction of DLC Films in Ambient Air," *High Temperature Materials and Processes*, vol. 37, no. 8, pp. 725–731, Aug. 2018, doi: 10.1515/htmp-2017-0045.
- [28] Q. Zeng, "Thermally Induced Superlow Friction of DLC Films in Ambient Air," *High Temperature Materials and Processes*, vol. 37, no. 8, pp. 725–731, Aug. 2018, doi: 10.1515/htmp-2017-0045.
- [29] L. Wang, Y. Liu, H. Chen, and M. Wang, "Modification Methods of Diamond Like Carbon Coating and the Performance in Machining Applications: A Review," Feb. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/coatings12020224.
- [30] J. C. Sánchez-López and A. Fernández, "Doping and Alloying Effects on DLC Coatings," 2008.
- [31] S. Camargo, A. Baia Neto, R. Santos, F. Freire, R. Carius, and F. Finger, "Improved high-temperature stability of Si incorporated a-C:H films," 1998.
- [32] X. Liu, J. Yang, J. Hao, J. Zheng, Q. Gong, and W. Liu, "A near-frictionless and extremely elastic hydrogenated amorphous carbon film with self-assembled dual nanostructure," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 34, pp. 4614–4617, Sep. 2012, doi: 10.1002/adma.201200085.
- [33] O. Wilhelmsson *et al.*, "Design of nanocomposite low-friction coatings," *Adv Funct Mater*, vol. 17, no. 10, pp. 1611–1616, Jul. 2007, doi: 10.1002/adfm.200600724.
- [34] T. F. Zhang, Z. X. Wan, J. C. Ding, S. Zhang, Q. M. Wang, and K. H. Kim, "Microstructure and high-temperature tribological properties of Si-doped hydrogenated diamond-like carbon films," *Appl Surf Sci*, vol. 435, pp. 963–973, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.11.194.

- 
- [35] J. Hilbert, F. Mangolini, J. B. McClimon, J. R. Lukes, and R. W. Carpick, "Si doping enhances the thermal stability of diamond-like carbon through reductions in carbon-carbon bond length disorder," *Carbon N Y*, vol. 131, pp. 72–78, May 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.01.081.
- [36] Y.-J. Jang, J.-I. Kim, W. Kim, D. H. Kim, and J. Kim, "Thermal stability of Si/SiC/ta-C composite coatings and improvement of tribological properties through high-temperature annealing," *Sci Rep*, vol. 12, no. 1, p. 3536, Mar. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-07514-8.
- [37] J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon."
- [38] "What is DLC (Diamond-Like Carbon)?"
- [39] D. C. Sutton, G. Limbert, D. Stewart, and R. J. K. Wood, "The friction of diamond-like carbon coatings in a water environment," *Friction*, vol. 1, no. 3, pp. 210–221, Sep. 2013, doi: 10.1007/s40544-013-0023-1.
- [40] Z. W. Xie, L. P. Wang, X. F. Wang, L. Huang, Y. Lu, and J. C. Yan, "Influence of high temperature annealing on the structure, hardness and tribological properties of diamond-like carbon and TiAlSiCN nanocomposite coatings," *Appl Surf Sci*, vol. 258, no. 3, pp. 1206–1211, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.09.072.
- [41] A. Erdemir and G. R. Fenske, "Tribological performance of diamond and diamondlike carbon films at elevated temperatures," *Tribology Transactions*, vol. 39, no. 4, pp. 787–794, Jan. 1996, doi: 10.1080/10402009608983596.
- [42] H. Li, T. Xu, C. Wang, J. Chen, H. Zhou, and H. Liu, "Annealing effect on the structure, mechanical and tribological properties of hydrogenated diamond-like carbon films," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 2153–2160, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2006.04.018.

- [43] B. Yang, Y. Zheng, B. Zhang, L. Wei, and J. Zhang, "The high-temperature tribological properties of Si-DLC films," *Surface and Interface Analysis*, vol. 44, no. 13, pp. 1601–1605, Dec. 2012, doi: 10.1002/sia.5094.
- [44] A. M. A. Melih, K. Yamada, and S. Watanabe, "Deposition and Thermal Stability of DLC/Si-N Composite Films Synthesized Using a Sputtering-PBII Hybrid System," *Materials Sciences and Applications*, vol. 10, no. 12, pp. 746–755, 2019, doi: 10.4236/msa.2019.1012054.
- [45] A. Alamgir *et al.*, "High-Temperature Oxidation Resistance and Tribological Properties of Al₂O₃/ta-C Coating," *Coatings*, vol. 12, no. 4, Apr. 2022, doi: 10.3390/coatings12040547.
- [46] M. Evaristo, F. Fernandes, and A. Cavaleiro, "Room and high temperature tribological behaviour of W-DLC coatings produced by DCMS and hybrid DCMS-HIPIMS configuration," *Coatings*, vol. 10, no. 4, Apr. 2020, doi: 10.3390/coatings10040319.
- [47] J. E. Parmeter, D. R. Tallant, and M. P. Siegal, "THERMAL STABILITY STUDIES OF DIAMOND-LIKE CARBON FILMS •."
- [48] ศรายุทธ ตันมี, "ความหลากหลายของฟิล์ม DLC ในภาคอุตสาหกรรม."
- [49] P. J. Fallon *et al.*, "Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy."
- [50] K. B. K. Teo, S. E. Rodil, J. T. H. Tsai, A. C. Ferrari, J. Robertson, and W. I. Milne, "Effect of graphitic inclusions on the optical gap of tetrahedral amorphous carbon films," *J Appl Phys*, vol. 89, no. 7, pp. 3706–3710, Apr. 2001, doi: 10.1063/1.1351863.

- [51] S. Xu and L. B. Cheah Tay, "Spectroscopic ellipsometry studies of tetrahedral amorphous carbon prepared by filtered cathodic vacuum arc technique."
- [52] V. Tiron *et al.*, "Overcoming the insulating materials limitation in HiPIMS: Ion-assisted deposition of DLC coatings using bipolar HiPIMS," *Appl Surf Sci*, vol. 494, pp. 871–879, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.07.239.
- [53] N. Ravi, V. L. Bukhovets, I. G. Varshavskaya, and G. Sundararajan, "Deposition of diamond-like carbon films on aluminium substrates by RF-PECVD technique: Influence of process parameters," *Diam Relat Mater*, vol. 16, no. 1, pp. 90–97, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.diamond.2006.04.001.
- [54] C. Chouquet *et al.*, "Structural and mechanical properties of a-C:H and Si doped a-C:H thin films grown by LF-PECVD," *Surf Coat Technol*, vol. 204, no. 9–10, pp. 1339–1346, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.09.016.
- [55] A. Libassi, A. C. Ferrari, V. Stolojan, B. K. Tanner, J. Robertson, and L. M. Brown, "Density, sp³ content and internal layering of DLC films by X-ray reflectivity and electron energy loss spectroscopy," 2000. [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/diamond
- [56] M. Weiler, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, V. S. Veerasamy, and J. Robertson, "Highly tetrahedral, diamond-like amorphous hydrogenated carbon prepared from a plasma beam source," *Appl Phys Lett*, vol. 64, no. 21, pp. 2797–2799, 1994, doi: 10.1063/1.111428.
- [57] J. B. Wu, J. J. Chang, M. Y. Li, M. S. Leu, and A. K. Li, "Characterization of diamond-like carbon coatings prepared by pulsed bias cathodic

- vacuum arc deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 2–4, pp. 243–247, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2007.06.134.
- [58] Synchrotron Thailand central lab, “การเคลือบฟิล์ม (Film deposition) .”
- [59] “Thin film deposition process.”
- [60] Synchrotron Thailand central lab, “Filtered cathodic vacuum arc deposition.”
- [61] “การตกตะกอนและเคลือบผิวด้วยวิธีการอาร์คของแคโทด.”
- [62] A. Anders, “Time-dependence of ion charge state distributions of vacuum arcs: An interpretation involving atoms and charge exchange collisions,” *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 33, no. 1 II, pp. 205–209, Feb. 2005, doi: 10.1109/TPS.2004.841804.
- [63] J. E. Daalder, “Components of cathode erosion in vacuum arcs,” 1976. [Online]. Available: <http://iopscience.iop.org/0022-3727/9/16/009>
- [64] J. S. Yoon and J. G. Han, “The ion current density and spectroscopic study in a straight magnetic filtering arc deposition system,” Oct. 1997. doi: doi:10.1016/S0257-8972(97)00348-4.
- [65] “CATHODIC ARC DEPOSITION OF FILMS.”
- [66] Veeco Instruments Inc., “NEXUS DLC-X Diamond-Like Carbon System.”
- [67] A. Anders, J. Schein, and N. Qi, “Pulsed vacuum-arc ion source operated with a ‘triggerless’ arc initiation method,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 71, no. 2 II, pp. 827–829, 2000, doi: 10.1063/1.1150305.
- [68] J. Schein *et al.*, “Low Mass Vacuum Arc Thruster System for Station Keeping Missions.”

- [69] S. E. Silvis, "Book Review," *Gastrointest Endosc*, vol. 36, no. 5, p. 551, Sep. 1990, doi: 10.1016/S0016-5107(90)71160-1.
- [70] A. Andr', A. Anders, I. G. Brown, R. A. Macgill, and M. R. Dickinson, "Triggerless' triggering of vacuum arcs," 1998. [Online]. Available: <http://iopscience.iop.org/0022-3727/31/5/015>
- [71] ESPEC Manufacturer, "Industrial Ovens Ultra-High Temperature Chamber."
- [72] Konkhunthot Natthaphong, "IMPROVEMENT IN TRIBOLOGY AND CORROSION RESISTANCE OF DIAMOND-LIKE CARBON FILM BY TITANIUM DOPING USING THE FILTERED CATHODIC VACUUM ARC TECHNIQUE," 2018.
- [73] G. Fiaschi, A. Rota, A. Ballestrazzi, D. Marchetto, E. Vezzalini, and S. Valeri, "A chemical, mechanical, and tribological analysis of DLC coatings deposited by magnetron sputtering," *Lubricants*, vol. 7, no. 4, Apr. 2019, doi: 10.3390/lubricants7040038.
- [74] W. G. Cui, Q. B. Lai, L. Zhang, and F. M. Wang, "Quantitative measurements of sp³ content in DLC films with Raman spectroscopy," *Surf Coat Technol*, vol. 205, no. 7, pp. 1995–1999, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.093.
- [75] "Measuring Diamond-like Carbon Films by Dispersive Raman Spectroscopy." [Online]. Available: www.thermo.com
- [76] Bruker, "X-Ray Fluorescence (XRF) Spectrometry." Accessed: Mar. 12, 2025. [Online]. Available: https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/xrf-spectrometers/how-does-xrf-work/_jcr_content/root/sections/section/sectionpar/twocolumns/content

ntpar-2/image.coreimg.82.472.jpeg/1739468382141/principles-xrf-spectrometry.jpeg

- [77] J.A. Woollam, “Ellipsometry Measurements.” Accessed: Mar. 12, 2025. [Online]. Available: <https://www.jawoollam.com>
- [78] W. Giurlani, E. Berretti, M. Innocenti, and A. Lavacchi, “Measuring the Thickness of Metal Films: A Selection Guide to the Most Suitable Technique,” MDPI AG, Aug. 2020, p. 12. doi: 10.3390/ciwc2020-06823.
- [79] A. C. Ferrari, “Diamond-like carbon for magnetic storage disks,” *Surf Coat Technol*, vol. 180–181, pp. 190–206, Mar. 2004, doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.146.
- [80] N. Khamnualthong, K. Siangchaew, and P. Limsuwan, “Thermal stability evaluation of diamond-like carbon coated by filtered cathodic arc on magnetic recording head application,” in *Advanced Materials Research*, 2013, pp. 1554–1557. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.622-623.1554.
- [81] A. C. Ferrari and J. Robertson, “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon.”
- [82] Z. Guo *et al.*, “Preparation and Performance Study of Si-DLC Based on Ion Deposition of Different Multiple Gradient Transition Layers,” *Coatings*, vol. 12, no. 7, Jul. 2022, doi: 10.3390/coatings12070882.
- [83] J. Wang, J. Pu, G. Zhang, and L. Wang, “Tailoring the structure and property of silicon-doped diamond-like carbon films by controlling the silicon content,” *Surf Coat Technol*, vol. 235, pp. 326–332, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.07.061.

- [84] “Part I Biocompatible Surfaces and Coatings: Functionality, and Engineering.” [Online]. Available: <http://books.rsc.org/books/edited-volume/chapter-pdf/1847441/bk9781837675555-00001.pdf>
- [85] C. Casiraghi, A. C. Ferrari, and J. Robertson, “Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons,” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 72, no. 8, Aug. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.085401.
- [86] Š. Meškinis, A. Vasiliauskas, M. Andrulevičius¹, D. Peckus, S. Tamulevičius, and K. Viskontas, “Diamond like carbon films containing Si: Structure and nonlinear optical properties,” *Materials*, vol. 13, no. 4, Feb. 2020, doi: 10.3390/ma13041003.



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	ณัฏฐพัศ ชนะภัย
วันเกิด	10 เมษายน พ.ศ. 2543
สถานที่เกิด	อำเภอโนนไทย จังหวัดนครราชสีมา
สถานที่อยู่ปัจจุบัน	48 หมู่ 3 ตำบลถนนโพธิ์ อำเภอโนนไทย จังหวัดนครราชสีมา
ตำแหน่งหน้าที่การงาน	-
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	-
ประวัติการศึกษา	- พ.ศ. 2562 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนบุญเหลือวิทยานุสรณ์ อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา - พ.ศ. 2566 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต (วท.บ.) สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม - พ.ศ. 2568 วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วท.ม.) สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

พูน ปณ จิต ชีเว