

การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมีและการถ่ายโอน
กราฟีนลงบนวัสดุฐานรองรับ

นายวิชเวช หิรัญยะวะสิต

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2557

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A PARAMETRIC STUDY OF GRAPHENE SYNTHESIS BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION
AND GRAPHENE TRANSFER ON SUBSTRATES

Mr. Witchawate Hiranyawasit



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Mechanical Engineering
Department of Mechanical Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic Year 2014
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมีและการถ่ายโอน กราฟีนลงบนวัสดุฐานรองรับ
โดย	นายวิชเวช หิรัญยะวะสิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเครื่องกล
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วีระยุทธ ศรีธรรวานิช

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. บัณฑิต เอื้ออาภรณ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. กุณจินี มณีรัตน์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วีระยุทธ ศรีธรรวานิช)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อลงกรณ์ พิมพ์พิณ)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร. บุตรา บุญเลี้ยง)

วิชเวช หิรัญยะวะสิต : การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมีและการถ่ายโอน กราฟีนลงบนวัสดุฐานรองรับ (A PARAMETRIC STUDY OF GRAPHENE SYNTHESIS BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION AND GRAPHENE TRANSFER ON SUBSTRATES) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร. วีระยุทธ ศรีธรรวานิช, 82 หน้า.

วิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมี (Chemical Vapor Deposition, CVD) เป็นวิธีการหลักในการสังเคราะห์กราฟีนคุณภาพสูง (ขนาดใหญ่ มีความต้านทานแผ่นต่ำและมีความโปร่งใสสูง) สำหรับการประยุกต์ใช้งานด้านอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อคุณภาพของกราฟีนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการ CVD 2 ปัจจัย คือ อัตราการไหลของแก๊สมีเทน และประเภทของวัสดุฐานรองรับ (Substrate) โดยได้ทำการสังเคราะห์โดยใช้อัตราการไหลของแก๊สมีเทน ที่ 40, 60 และ 80 sccm และวัสดุฐานรองรับ 3 ประเภท คือ นิกเกิลฟิล์ม คอปเปอร์ฟิล์ม และ คอปเปอร์ฟอยล์ จากผลการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์ และวิธีการรามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy) พบว่าการสังเคราะห์กราฟีนที่ใช้อัตราการไหลของแก๊สมีเทนที่ 60 sccm และวัสดุฐานรองรับประเภทคอปเปอร์ฟอยล์นั้นมีคุณภาพดีที่สุดในส่วนที่ 2 ได้ทำการศึกษาการถ่ายโอน (Transfer) กราฟีนที่สังเคราะห์ขึ้นไปยังวัสดุฐานรองรับประเภท ซิลิคอนไดออกไซด์ และ Polydimethylsiloxane (PDMS) โดยใช้วิธีการในการถ่ายโอนที่ได้ปรับปรุงขึ้น ซึ่งจากการศึกษาพบว่าสามารถถ่ายโอนกราฟีนได้สำเร็จด้วยวิธีการซ้อน และวิธีการใช้แอสแตมป์ PDMS ในการถ่ายโอนแบบแห้ง โดยวัดความต้านทานแผ่น (sheet resistance) ได้ประมาณ $1,000 \Omega/\square$ นอกจากนี้ทางคณะวิจัยยังได้พัฒนาวิธีการใหม่ในการถ่ายโอนกราฟีนไปบน PDMS ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความยืดหยุ่นได้ประสบความสำเร็จโดยใช้ SU-8 เป็นตัวช่วยในการยึดเกาะ โดยวัดค่าความต้านทานแผ่นได้ $1,139 \Omega/\square$ สุดท้ายได้พัฒนาขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากกราฟีนหลายชั้น โดยผลการตรวจสอบคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากกราฟีน 1, 2 และ 3 ชั้น พบว่ามีค่าต้านทานแผ่น เป็น 850.49, 389.78 และ $294.61 \Omega/\square$ ตามลำดับและมีค่าความโปร่งแสงเป็น 98%, 93% และ 90% ตามลำดับ

ภาควิชา วิศวกรรมเครื่องกล ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา วิศวกรรมเครื่องกล ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ปีการศึกษา 2557

5570372821 : MAJOR MECHANICAL ENGINEERING

KEYWORDS: GRAPHENE, CHEMICAL VAPOR DEPOSITION, TRANSFER PROCESS, 82 RESISTANCE

WITCHAWATE HIRANYAWASIT: A PARAMETRIC STUDY OF GRAPHENE SYNTHESIS BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION AND GRAPHENE TRANSFER ON SUBSTRATES. ADVISOR: ASST. PROF. WERAYUT SRITURAVANICH, pp.

Chemical vapor deposition (CVD) is the major method to synthesize high-quality graphene (i.e. large size, low resistance and high transparency) for electronics applications. In this research, 2 factors that affect the quality of the CVD-grown graphene have been investigated: the flow rate of methane gas and the substrate type whereas 3 different flow rates of methane gas: 40, 60, 80 sccm and 3 substrate types: nickel film, copper film and copper foil were used. According to the results from optical microscopy and raman spectroscopy, it was found that the graphene synthesized using the methane flow rate of 60 sccm and the copper foil substrate had the best quality whereas the synthesized graphene mostly consisted of uniform monolayer graphene with large grain sizes. In the second part, the transfer of the synthesized graphene films onto silicon dioxide and polydimethylsiloxane (PDMS) substrates by using improved transfer methods have been studied. It was found that graphene could be successfully transferred onto silicon dioxide substrates by the scooping up method and the method that utilized PDMS stamp with dry transfer whereas the sheet resistance was approximately $1,000 \Omega/\square$. Furthermore, a new method for graphene transfer onto flexible PDMS substrates has been successfully developed by utilizing SU-8 as an adhesion layer whereas the measured sheet resistance was $1,139 \Omega/\square$. Finally, electrodes fabricated from multi-layer graphene have been developed. The measured sheet resistances were 850.49, 389.78 and $294.61 \Omega/\square$, respectively whereas the measured transparency were 98%, 93% and 90%, respectively.

Department: Mechanical Engineering Student's Signature

Field of Study: Mechanical Engineering Advisor's Signature

Academic Year: 2014

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือในทุกๆด้านจากท่านอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ของผู้วิจัย ผศ.ดร.วีระยุทธ ศรีสุระวานิช ซึ่งได้มอบโอกาส ความรู้รวมทั้งคำแนะนำต่างๆในการทำงานวิจัย อีกทั้งยังช่วยอบรมสั่งสอน ให้กำลังใจและช่วยผลักดันให้ผู้วิจัยทำงานวิจัยมาถึงจุดหมายและสำเร็จด้วยดี

โดยงานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากโครงการขับเคลื่อนการวิจัยกองทุนรัชดาภิเษก สมโภช Special Task Force for Activating Research (STAR) ภายใต้กลุ่มการวิจัยเทคโนโลยี การสร้างระดับจุลภาคและนาโน (GSTAR 56-005-21-002)

ขอขอบพระคุณอาจารย์ ผศ.ดร.อลงกรณ์ พิมพ์พิน ที่ช่วยให้คำปรึกษาและข้อเสนอแนะ ที่เป็นประโยชน์อย่างสูงในด้านการศึกษา ความคิดและการทำงานวิจัย

ตลอดระยะเวลา 3 ปี ที่ผ่านมา ผู้วิจัยขอขอบคุณ เพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ประจำ ห้องปฏิบัติการวิจัยนาโนเทคโนโลยี ที่คอยช่วยเป็นกำลังใจ ให้คำปรึกษาและความสนุกสนานให้ การทำงานวิจัย

และท้ายที่สุดขอขอบคุณพ่อแม่และครอบครัวที่คอยให้การเลี้ยงดูและสนับสนุนในการศึกษาต่อและคอยช่วยเหลือในทุกๆด้านมาโดยตลอด ทำให้ผู้วิจัยมีแรงที่จะขับเคลื่อนในการทำ วิจัยและไม่ย่อท้อต่อปัญหาอุปสรรคต่างๆที่เกิดขึ้น

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ระเบียบขั้นตอนของงานวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ปรีทัศน์วรรณกรรม	4
2.1 กราฟีนและคุณสมบัติของกราฟีน.....	4
2.1.1 สัณฐานวิทยาและโครงสร้าง (Morphology and Structure).....	4
2.1.2 คุณสมบัติทางกล (Mechanical Properties).....	5
2.1.3 คุณสมบัติทางแสง (Optical Properties).....	7
2.1.4 คุณสมบัติทางไฟฟ้า (Electrical Properties).....	8
2.2 การสังเคราะห์กราฟีน	10
2.2.1 การสังเคราะห์กราฟีนโดยวิธีการ Mechanical Cleavage Method	11
2.2.2 การสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีทางเคมี.....	12
2.2.3 การสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการ Mechanical Exfoliation.....	12

2.2.4 การสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมีบนชั้นนิกเกิล	13
2.2.5 การสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมีบนคอปเปอร์.....	18
2.3 วิธีการถ่ายโอนกราฟีน.....	19
2.4.1 การถ่ายโอนกราฟีนโดยการกัดและการซ้อนด้วยวัสดุฐานรองรับ.....	19
2.4.2 การถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้ PMMA เป็นตัวช่วยในการถ่ายโอน	20
2.4.3 วิธีการถ่ายโอนกราฟีนโดยตรงโดยใช้เครื่องรีดทางความร้อน	20
2.4.4 วิธีการถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้แสดมบ์พอลิเมอร์ในการถ่ายโอน	21
2.4 การตรวจสอบคุณสมบัติของกราฟีน.....	22
2.4.1 การตรวจสอบจำนวนชั้นของกราฟีน	22
2.4.2 การตรวจสอบความต้านทานแผ่น	23
2.5 การนำไปประยุกต์ใช้งาน.....	24
2.6 สรุปรงานวิจัยที่ศึกษา.....	26
บทที่ 3 การสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมี	27
3.1 การสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการเคลือบด้วยไอเคมีและปัจจัยที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์กราฟีน.....	27
3.2 การทดลองและสังเคราะห์กราฟีนที่เงื่อนไขต่างๆ	29
3.2.1 การเตรียมแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์	29
3.2.2 การเคลือบนิกเกิลฟิล์มและคอปเปอร์ฟิล์ม	30
3.2.3 การตัดคอปเปอร์ฟอยล์.....	32
3.2.4 ปัจจัยต่างๆในการสังเคราะห์กราฟีน	33
3.3 ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลอง	34
3.3.1 การตรวจสอบกราฟีนด้วยวิธีการรามานสเปกโตรสโคปี.....	34
3.3.2 การตรวจสอบกราฟีนด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง	36

3.4 สรุปบท	40
บทที่ 4 การถ่ายโอนกราฟีนลงบนวัสดุฐานรองรับ	42
4.1 การถ่ายโอนกราฟีนลงบนซิลิคอนไดออกไซด์.....	42
4.1.1 การถ่ายโอนกราฟีนด้วยวิธีการซ้อน	42
4.1.1.1 การเตรียมแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์	42
4.1.1.2 กระบวนการถ่ายโอนกราฟีน	44
4.1.1.3 การวัดค่าความต้านทานแผ่น.....	47
4.1.2 การถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้ແສຕມປ໌ PDMS เป็นตัวช่วยในการถ่ายโอน	48
4.1.2.1 วิธีการสร้างແສຕມປ໌ PDMS.....	48
4.1.2.2 การถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้ແສຕມປ໌ PDMS และการลอก PMMA แบบแห้ง ...	49
4.1.2.3 การถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้ແສຕມປ໌ PDMS และการลอก PMMA แบบเปียก .	54
4.2 การถ่ายโอนกราฟีนลงบน PDMS.....	57
4.2.1 การถ่ายโอนกราฟีนโดยการรีดด้วยความร้อน	57
4.2.2 การถ่ายโอนกราฟีนลงบน PDMS โดยการซ้อน.....	59
4.2.3 การถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้ SU-8 เป็นชั้นช่วยในการยึดเกาะ	62
4.3 สรุปบท	64
บทที่ 5 การวัดค่าความต้านทานแผ่นและความโปร่งแสงจากกราฟีนหลายชั้น.....	65
5.1 ขั้นตอนการทดลอง	65
5.2 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	67
5.3 สรุปบท	69
บทที่ 6 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	70
6.1 สรุปผลการวิจัย.....	70
6.2 ข้อเสนอแนะในการวิจัยในอนาคต.....	71

ญ

หน้า

รายการอ้างอิง 72

ภาคผนวก..... 75

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ 82



สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 ค่าความต้านทานและค่าความโปร่งแสงของกราฟีนโดยวิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกันโดย Zhu et al., (2010) [5]	11
ตารางที่ 2.2 สรุปผลค่าตัวแปรต่างๆของอแกนิคโซลาร์เซลล์โดยใช้โลหะต่างๆ เป็นขั้วแคโทด Park et al., (2012) [23].....	25
ตารางที่ 3.1 ผลการสังเคราะห์กราฟีนที่ตรวจสอบด้วยวิธีการรามานและกล้องจุลทรรศน์.....	41
ตารางที่ 4.1 ค่าความต้านทานของกราฟีนจากการถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้ແສຕມປໍ PDMS และการลอก PMMA ทั้งแบบแห้งและแบบเปียกที่เงื่อนไขต่างๆ.....	56
ตารางที่ 5.1 สรุปผลการวัดค่าความต้านทานแผ่นและความโปร่งแสงของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากราฟีนหลายชั้น.....	68

สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 2.1 แผนภาพโครงสร้างผลึกของกราฟีนที่เป็นแบบรังผึ้งโดย Fuhrer., (2010) [4]	4
รูปที่ 2.2 รอยย่นของกราฟีนจากวิธีการจำลองของ Monte Carlo โดย Zhu et al., (2010) [5]	5
รูปที่ 2.3 (a) รูปจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแผ่นกราฟีนที่ถูกบ่นลงในหลุมวงกลม (b) แผนภาพนาโนอินเด้นเตชัน (Nanoindentation) โดย Zhu et al., (2010) [5]	6
รูปที่ 2.4 (a) ภาพความโปร่งแสงของกราฟีนและกราฟีนที่มี 2 ชั้น (b) ภาพจากกล้องจุลทรรศน์ แสดงให้เห็นความโปร่งแสงของแผ่นกราฟีนตามจำนวนชั้นโดย Zhu et al., (2010) [5]	7
รูปที่ 2.5 การวัดความต้านทานภายใต้สภาวะโง่ตัวโดย Kim et al., (2009) [6].....	8
รูปที่ 2.6 ค่าความต้านทานภายใต้สภาวะการยึดตัวโดย Kim et al., (2009) [6]	9
รูปที่ 2.7 ขั้นตอนการสังเคราะห์กราฟีน (1) ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันได้กราฟไฟต์ออกไซด์ (2) การใช้คลื่นความถี่สูงในน้ำทำให้ชั้นของกราฟไฟต์ออกไซด์หลุดลอกได้กราฟีนออกไซด์ Park and Ruoff (2009) [14].....	12
รูปที่ 2.8 a) วัสดุตั้งต้น (กราฟไฟต์) b) กราไฟต์กระจายตัวในสารละลาย c) ใช้ Ultra Sonication เพื่อให้กราฟีนแยกออกมาจากชั้นของกราฟไฟต์ d) กราฟีนกระจายตัวหลังจากนำเข้าเครื่องหมุนเหวี่ยง Bonaccorso and Sun (2014) [17].....	13
รูปที่ 2.9 แผนภาพของอิเล็กตรอนบีมอิวาโปเรเตอร์ ใช้การยิงอิเล็กตรอนเข้าไปชนกับโลหะที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มให้ระเหยกลายเป็นไอไปเกาะกับวัสดุฐานรองรับโดย Yu et al., (2014) [18]	14
รูปที่ 2.10 ไดอะแกรมของการสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมี R. Muñoz and C. Gómez-Aleixandre., (2013) [19]	14
รูปที่ 2.11 วิธีการสังเคราะห์และถ่ายโอนกราฟีน a) กระบวนการสังเคราะห์กราฟีนบนชั้นของนิกเกิล b) กระบวนการกัดในสารละลาย FeCl ₃ และถ่ายโอนโดยใช้ PDMS c) กระบวนการกัดในสารละลาย HF/BOE โดยกราฟีนจะลอยอยู่บนสารละลาย Kim et al., (2009) [6]	15
รูปที่ 2.12 a) ภาพของกราฟีนที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นบนชั้นของนิกเกิลและนิกเกิลฟอยด์ (รูปเล็ก) b) แสดงภาพความหนาของชั้นกราฟีนที่แตกต่างกัน Kim et al., (2009) [6].....	16
รูปที่ 2.13 a) กราฟีนที่สังเคราะห์ลงบนนิกเกิล (1,1,1) และ b) ภาพจากกล้องจุลทรรศน์, c) รามานสเปกตรัมของกราฟีนที่ถูกสังเคราะห์ลงบนนิกเกิล(1,1,1) d) กราฟีนที่ถูก polycrystalline	

นิกเกิล e) ภาพจากกล้องจุลทรรศน์และ f) แสดงรามานสเปกตรัมของกราฟีนที่ถูกสังเคราะห์ลงบน polycrystalline นิกเกิล โดย Zhang et al., (2013) [3]..... 17

รูปที่ 2.14 a) สภาพการละลายของคาร์บอนในนิกเกิล b) ความสม่ำเสมอของกราฟีนที่สังเคราะห์ได้บนนิกเกิล c), การตรวจสอบกราฟีนด้วยวิธีการรามาน d) สภาพการละลายของคาร์บอนในคอปเปอร์ b) ความสม่ำเสมอของกราฟีนที่สังเคราะห์ได้บนคอปเปอร์ f), การตรวจสอบกราฟีนด้วยวิธีการรามานโดย Zhang et al., (2013) [3]..... 18

รูปที่ 2.15 (a) ขนาดของกราฟีนที่ถูกสังเคราะห์ลงบนนิกเกิลฟิล์ม/ซิลิคอนไดออกไซด์/ซิลิคอนไดออกไซด์/ซิลิคอน จะจมลงในสารละลาย FeCl₃ หลังจากกัदनิกเกิลแล้ว โดยที่ซิลิคอนไดออกไซด์/ซิลิคอน จะจมลงในสารละลาย โดย Kim et al., (2009) [6]..... 19

รูปที่ 2.16 แผนภาพแสดงขั้นตอนการถ่ายโอนโดยใช้ PMMA โดย Zhang et al., (2013) [3]..... 20

รูปที่ 2.17 (A) กราฟีนบนคอปเปอร์ฟอยล์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการ CVD (B) นำมาประกบกันเป็นแบบแซนด์วิช แล้วนำไปเข้าเครื่องรีดทางความร้อน (C) นำกระดาษกับ PET ออก จากนั้นนำไปกัตคอปเปอร์ (D) กราฟีน/วัสดุฐานรองรับ Martins et al., (2013) [20]..... 21

รูปที่ 2.18 แผนภาพการถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้แอสทมป์พอลิเมอร์ในการถ่ายโอนโดย Song et al., (2013) [21] 22

รูปที่ 2.19 กราฟรามานสเปกโตรสโคปีของกราฟีนโดย Kim et al., (2009) [6]..... 22

รูปที่ 2.20 แผนภาพการวัดค่าความต้านทานโดยใช้วิธี four-point probe..... 24

รูปที่ 2.21 แผนภาพของออร์แกนิกโซลาร์เซลล์ Park et al., 2012 [23]..... 25

รูปที่ 3.1 แผนภาพอย่างง่ายของเครื่อง CVD 27

รูปที่ 3.2 ไดอะแกรมขั้นตอนการสังเคราะห์กราฟีน 28

รูปที่ 3.3 ก) แผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ ข) ปากกา Diamond Tip ค) ซีนซิลิคอนไดออกไซด์ขนาดประมาณ 1.5 x 1.5 ตารางเซนติเมตร 29

รูปที่ 3.4 (ก) เครื่องสปัตเตอร์ริงโคตเตอร์ ขณะทำงาน (ข) หลังจากเคลือบด้วยนิกเกิลเสร็จแล้ว (ค) ห้องเคลือบและการเก็บชิ้นงานที่ถูกเคลือบด้วยนิกเกิลฟิล์ม 31

รูปที่ 3.5 (ก) วิธีการตัดคอปเปอร์ฟอยล์เพื่อไม่ให้เกิดความเสียหายกับกราฟีนที่อยู่บนคอปเปอร์ฟอยล์(ข) คอปเปอร์ฟอยล์ที่ตัดเรียบร้อยแล้ว 32

รูปที่ 3.6 กราฟีนที่สังเคราะห์แล้วบนวัสดุฐานรองรับ 3 ชนิด ด้วยความเร็วในการไหลของแก๊ส มีเทนที่ต่างกัน 3 เงื่อนไข (ก) 40 sscm (ข) 60 sscm (ค) 80 sscm โดยคอปเปอร์ฟอยล์ ติดอยู่กับแผ่นกระจกใสเพื่อป้องกันการพังอ 33

รูปที่ 3.7 ผลการตรวจสอบกราฟีนด้วยวิธีการรามานเปคโตรสโคปีบนนิกเกิลฟิล์ม..... 35

รูปที่ 3.8 ผลการตรวจสอบกราฟีนด้วยวิธีการรามานเปคโตรสโคปีบนคอปเปอร์ฟิล์ม 35

รูปที่ 3.9 ผลการตรวจสอบกราฟีนด้วยวิธีการรามานเปคโตรสโคปีบนคอปเปอร์ฟอยล์..... 36

รูปที่ 3.10 นิกเกิลฟิล์มที่อัตราส่วนแก๊สผสม (ก) (CH₄:H₂:40:10), (ข) (CH₄:H₂:60:10), (ค) (CH₄:H₂:80:10) จากบนลงล่างตามลำดับ โดยใช้กำลังขยายของวัตถุเลนส์ขนาด (100X) 37

รูปที่ 3.11 คอปเปอร์ฟิล์มที่อัตราส่วนแก๊สผสม (ก) (CH₄:H₂:40:10), (ข) (CH₄:H₂:60:10), (ค) (CH₄:H₂:80:10) จากบนลงล่างตามลำดับ โดยใช้กำลังขยายของวัตถุเลนส์ขนาด (100X) 38

รูปที่ 3.12 คอปเปอร์ฟอยล์ที่อัตราส่วนแก๊สผสม (ก) (CH₄:H₂:40:10), (ข) (CH₄:H₂:60:10), (ค) (CH₄:H₂:80:10) จากบนลงล่างตามลำดับ โดยใช้กำลังขยายของวัตถุเลนส์ขนาด (100X) 39

รูปที่ 4.1 (ก) แผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ (ข) ปากกา Diamond Tip-Head (ค) แผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ตามขนาดที่ต้องการ 43

รูปที่ 4.2 เครื่องเย่าสารที่ใช้ความถี่สูง 43

รูปที่ 4.3 แผนภาพการถ่ายโอนกราฟีนลงบนแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ด้วยวิธีการซ้อน 45

รูปที่ 4.4 ภาพก่อนการกัดคอปเปอร์ฟอยล์ (ภาพบน) หลังจากกัดคอปเปอร์ฟอยล์แล้ว (ภาพล่าง) .. 46

รูปที่ 4.5 การถ่ายโอน PMMA/กราฟีน ลงบนแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ (ภาพซ้าย) และกราฟีนที่อยู่บนซิลิคอนไดออกไซด์ (ภาพขวา)..... 46

รูปที่ 4.6 การเตรียมการวัดค่าความต้านทานแผ่นของกราฟีน 47

รูปที่ 4.7 PDMS ที่มีขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร 49

รูปที่ 4.8 แผนภาพการถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้แสดมภ์ PDMS และการลอก PMMA แบบแห้ง..... 51

รูปที่ 4.9 การติดคอปเปอร์ฟอยด์ลงบน PDMS หลังจากการสปินโคต PMMA แล้ว..... 52

รูปที่ 4.10 คอปเปอร์ฟอยด์ก่อน (ซ้าย) และหลังกัด (ขวา) 52

รูปที่ 4.11 การจัดอุปกรณ์ในการถ่ายโอนกราฟีนโดยการลอก PMMA แบบแห้งและมีไหลลด
น้ำหนัก..... 53

รูปที่ 4.12 กราฟีนและ PMMA ที่อยู่บนกระจกปิดสไลด์	53
รูปที่ 4.13 แผนภาพการถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้แอสตัมป์ PDMS และการลอก PMMA แบบเปียก.....	55
รูปที่ 4.14 แผนภาพการใช้วิธีรีดด้วยความร้อนในการถ่ายโอนกราฟีน.....	58
รูปที่ 4.15 การกักคอปเปอร์ฟอยล์บน PDMS ในสารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต.....	59
รูปที่ 4.16 แผนภาพการถ่ายโอนกราฟีนลงบน PDMS ด้วยวิธีการซ้อน	60
รูปที่ 4.17 กราฟีนที่ถูกถ่ายโอนลงบน PDMS และแถมซิลเวอร์เพลสทั้ง 4 มุม	61
รูปที่ 4.18 การวัดค่าความต้านทานกราฟีนเบื้องต้นบน PDMS.....	62
รูปที่ 4.19 แผนภาพการถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้ SU-8 เป็นชั้นช่วยในการยึดเกาะ	63
รูปที่ 4.20 PMMA/กราฟีน บน PDMS ที่เคลือบด้วย SU-8	64
รูปที่ 5.1 ภาพขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากกราฟีน 1 ชั้น	65
รูปที่ 5.2 ภาพขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากกราฟีน 2 ชั้น.....	66
รูปที่ 5.3 ภาพขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากกราฟีน 3 ชั้น.....	66
รูปที่ 5.4 ภาพจำลองการวัดค่าความโปร่งแสง.....	67
รูปที่ 5.5 ค่าความโปร่งแสงของกราฟีน 1, 2 และ 3 ชั้นในช่วงความยาวคลื่น 450 – 1,000 นาโนเมตร.....	68
รูปที่ ก.1 วัสดุที่มีลักษณะบางและเรียบโดยมีจุดสัมผัส 4 จุด บนเส้นขอบของวัสดุ van der Pauw 1958 [22].....	76
รูปที่ ก.2 การวัดค่าความต้านทานบนวัสดุที่มีความสมมาตร โดยมีจุด 2 จุดอยู่บนเส้นสมมาตร van der Pauw 1958 [22]	76
รูปที่ ข.1 เครื่องสปินโคตติง โดยมีคอปเปอร์ฟอยล์ที่เตรียมทำการสปินโคตติง PMMA.....	79
รูปที่ ข.2 เครื่องพลาสมาคลื่นเนออร์.....	79
รูปที่ ข.3 (ก) สารซิลิโคนอีลาสโตเมอร์เบสและซิลิโคนอีลาสโตเมอร์เคียวริงเอเยนท์ (ข) แม่พิมพ์ขนาด 5 เซนติเมตร x 5 เซนติเมตรที่มีความลึก 500 μm (ค) แอสตัมป์ PDMS ที่สร้างได้	80
รูปที่ ข.4 เครื่องรีดด้วยความร้อนที่สามารถปรับค่าอุณหภูมิได้	81

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

กราฟีน (Graphene) เป็นวัสดุนาโนที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างยิ่งจากนักวิทยาศาสตร์โดยถูกคาดหวังว่าจะเป็นวัสดุแห่งอนาคตที่จะเข้ามามีบทบาทสำคัญกับชีวิตมนุษย์ในอนาคต กราฟีนเป็นอีกอัญรูปหนึ่งของธาตุคาร์บอน เช่นเดียวกับ เพชรและกราฟไฟต์ กราฟีนนอกจากจะมีความแข็งแรงมากที่สุดแล้ว ยังมีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าได้ดี มีอิเล็กตรอนโมบิลิตี้ (Electron Mobility) ที่สูง มีความยืดหยุ่นสูง และ โปร่งแสง จากคุณสมบัติที่น่าสนใจเหล่านี้จึงทำให้มีงานวิจัยเกี่ยวกับกราฟีนเป็นจำนวนมากในช่วงเวลาเพียงไม่กี่ปีที่ผ่านมาในการศึกษาและวิจัยในการประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การประยุกต์ใช้งานด้านอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ทรานซิสเตอร์ และ เซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น

ในปี ค.ศ. 2004 นักวิทยาศาสตร์ชาวรัสเซียและอังกฤษได้ทำการแยกกราฟีนออกมาจากแผ่นกราฟไฟต์ได้สำเร็จเป็นครั้งแรก [1] ซึ่งทำให้ทราบว่าวัสดุดังกล่าวสามารถอยู่ในความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิห้องได้อย่างมีเสถียรภาพ หลังจากนั้นจึงมีการศึกษาคุณสมบัติและการประยุกต์ใช้งานของวัสดุนี้กันอย่างแพร่หลาย โครงสร้างของกราฟีนนั้นประกอบด้วยคาร์บอนที่เรียงตัวกันเป็นรูปหกเหลี่ยมเรียงกันโดยมีความหนาเพียงอะตอมเดียวหรือประมาณ 0.34 นาโนเมตร (nanometer) เป็นวัสดุที่มีเพียง 2 มิติ [2] แตกต่างจากวัสดุที่ได้เคยค้นพบมาก่อน โดยลักษณะทางกายภาพนั้น กราฟีนมีคุณสมบัติโปร่งแสง มีความต้านทานต่ำ มีน้ำหนักต่อพื้นที่เบา มีความแข็งแรงมาก และยังสามารถบิดหรือโค้งงอโดยไม่ทำให้โมเลกุลเกิดความเสียหาย [3]

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 สังเคราะห์แผ่นกราฟีนด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมี (Chemical Vapor Deposition, CVD) และตรวจวัดคุณสมบัติต่างๆของกราฟีนที่สังเคราะห์ขึ้น คือ ความโปร่งแสง (Transparency) และความต้านทานแผ่น (Sheet Resistance)

1.2.2 ถ่ายโอนกราฟีนที่สังเคราะห์ได้ไปยังวัสดุฐานรองรับอื่นๆ ได้แก่ แผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ PDMS และกระจกปิดสไลด์

1.2.3 สร้างขั้วไฟฟ้าจากกราฟีนหลายชั้น

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 สังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมี

1.3.2 สังเคราะห์กราฟีนให้มีขนาดพื้นที่ 0.5x0.5 ตารางเซนติเมตร

1.3.3 ถ่ายโอนกราฟีนลงบน PDMS และแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์

1.3.4 วัดค่าความโปร่งแสงและความต้านทานแผ่น

1.4 ระเบียบขั้นตอนของงานวิจัย

1.4.1 การทบทวนวรรณกรรมเกี่ยวกับกราฟีน

ศึกษาข้อมูลต่างๆเกี่ยวกับกราฟีน เช่น ประวัติความเป็นมา ลักษณะทางกายภาพ การสังเคราะห์ การถ่ายโอนไปยังวัสดุอื่นๆ ข้อดี ข้อเสียและแนวทางการพัฒนา

1.4.2 การสังเคราะห์กราฟีน

เตรียมวัสดุฐานรองรับ (Substrate) เพื่อรองรับการสังเคราะห์กราฟีน ซึ่งใช้วิธีการเคลือบผิวแบบไอเคมี โดยใช้ไนกเกิลฟิล์ม คอปเปอร์ฟิล์ม และ คอปเปอร์ฟอยล์เป็นวัสดุฐานรองรับ ซึ่งสังเคราะห์โดยใช้แก๊สมีเทน (CH_4) และแก๊สไฮโดรเจน (H_2) ในอัตราส่วนการไหลของ $\text{CH}_4:\text{H}_2$ ต่างๆ คือ 40 sccm : 10 sccm, 60 sccm : 10 sccm และ 80 sccm : 10 sccm

1.4.3 การตรวจสอบคุณสมบัติของกราฟีนที่สังเคราะห์ขึ้น

ตรวจสอบกราฟีนที่ได้โดยการใช้วิธีรามาน (Raman Spectroscopic) และ กล้องจุลทรรศน์ (Optical Microscopes) เพื่อหาอัตราส่วนผสมของแก๊สที่ดีที่สุด โดยที่กราฟีนที่มีประสิทธิภาพดี ต้องมีความหนาเพียงชั้นเดียว (Monolayer) และติดกันเป็นแผ่นขนาดใหญ่

1.4.4 สรุปผลการทดลองกราฟีนที่มีประสิทธิภาพ ควรใช้อัตราส่วนผสมแก๊สเป็นเท่าใดและใช้วัสดุฐานรองรับเป็นอะไร

1.4.5 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวกับการถ่ายโอนกราฟีน

ศึกษาข้อมูลเกี่ยวกับการถ่ายโอน (Transfer) กราฟีน เช่น วิธีการถ่ายโอนวัสดุฐานรองรับที่นำมาใช้ในการถ่ายโอน โดยหาวิธีการที่สามารถถ่ายโอนแล้วได้กราฟีนที่มีคุณภาพดีที่สุด

1.4.6 การถ่ายโอนกราฟีนลงบนวัสดุฐานรองรับ

นำกราฟีนมาถ่ายโอนลงบนวัสดุฐานรองรับที่สามารถโค้งงอได้ แล้วนำไปวัดค่าความโปร่งแสง (Transparency) และความต้านทาน (Resistance)

1.4.7 สรุปผลงานวิจัยและหาข้อเสนอแนะ

1.4.8 จัดทำรูปเล่มวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

งานวิจัยนี้เป็นศึกษาปัจจัยเพื่อพัฒนากระบวนการสังเคราะห์และการถ่ายโอนกราฟีนเพื่อให้ได้กราฟีนที่มีคุณภาพสูง มีความต้านทานที่ต่ำและมีขนาดใหญ่เป็นแผ่นสม่ำเสมอ ซึ่งสามารถผลิตออกมาได้ง่าย มีค่าใช้จ่ายที่ต่ำสามารถถ่ายโอนไปยังวัสดุฐานรองรับอื่นๆได้

บทที่ 2

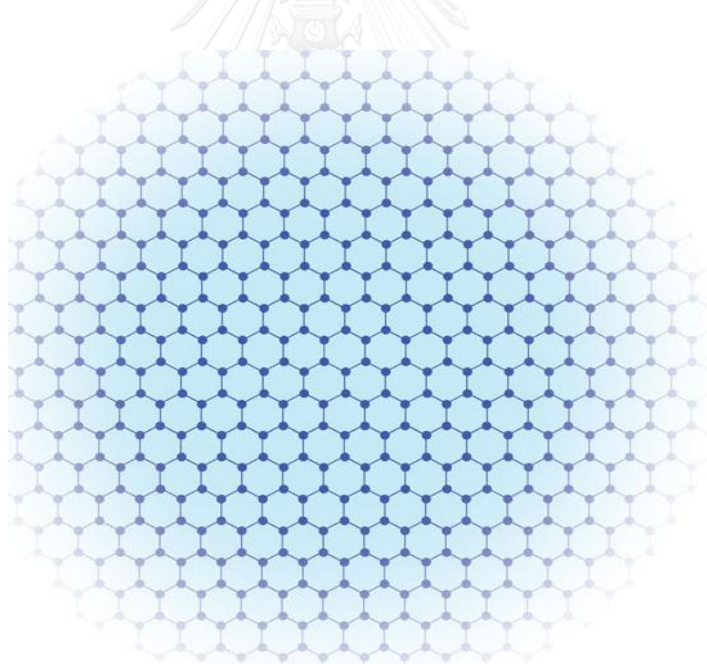
ปริทัศน์วรรณกรรม

ในบทนี้จะทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับกราฟีน ตั้งแต่คุณสมบัติต่างๆของกราฟีนและวิธีการตรวจสอบคุณสมบัติเหล่านั้น รวมทั้งวิธีการต่างๆ ในการสังเคราะห์กราฟีน โดยจะเน้นที่วิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีการเคลือบไอเคมี (Chemical Vapor Deposition) ซึ่งเป็นวิธีการหลักในการสังเคราะห์กราฟีนคุณภาพสูงขนาดใหญ่ จากนั้นจะทบทวนวรรณกรรมเกี่ยวกับวิธีการต่างๆ ในการถ่ายโอนกราฟีนไปยังวัสดุฐานรองรับเพื่อการใช้งานและการประยุกต์ใช้งานกราฟีน

2.1 กราฟีนและคุณสมบัติของกราฟีน

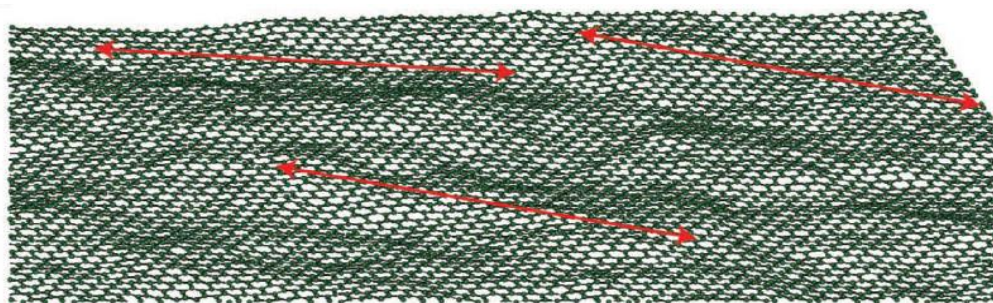
2.1.1 สันฐานวิทยาและโครงสร้าง (Morphology and Structure)

กราฟีนนั้นมีลักษณะเป็นผลึกคล้ายรังผึ้งประกอบด้วยผลึกย่อยๆ 2 ผลึกขนาดเท่าๆ กันของคาร์บอนอะตอม ที่ยึดกันด้วยพันธะ σ [4] ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แผนภาพโครงสร้างผลึกของกราฟีนที่เป็นแบบรังผึ้งโดย Fuhrer., (2010) [4]

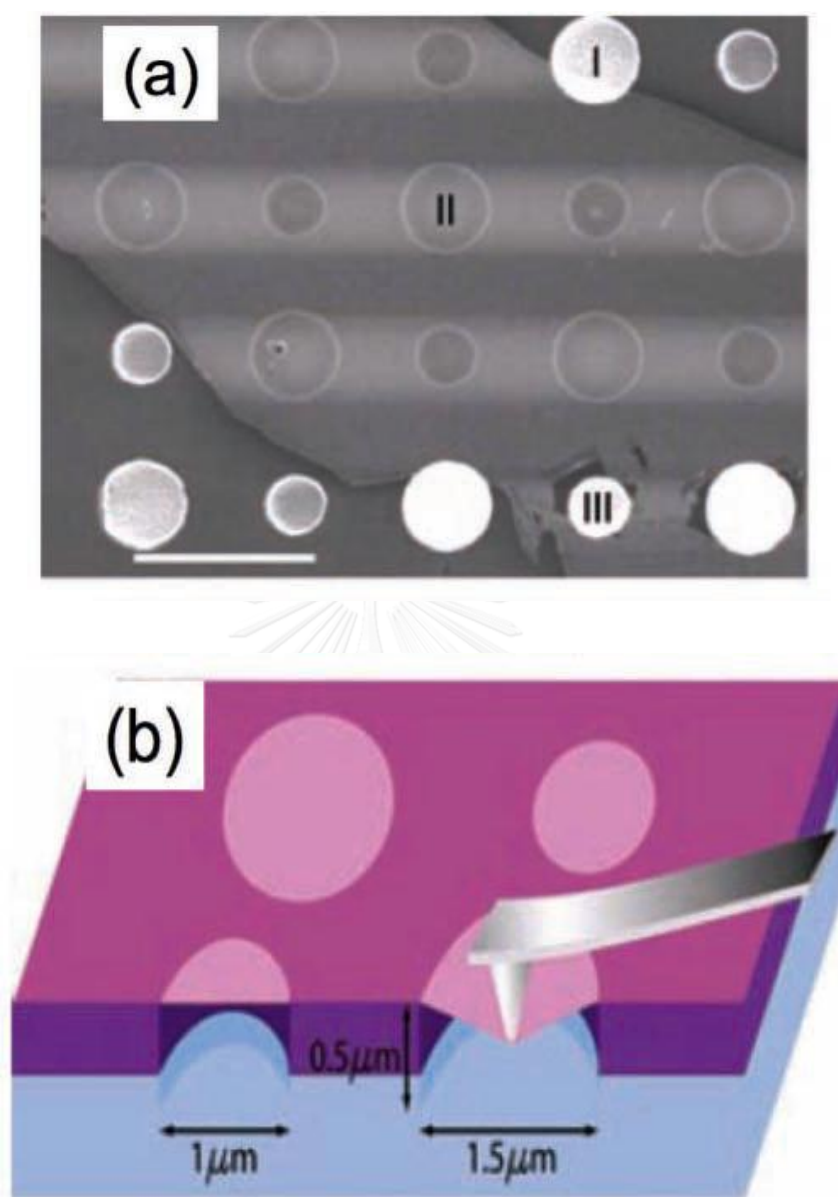
กราฟีนมีรอยย่น (Ripples) ในการศึกษาโดยอาศัยแบบจำลองของ Monte Carlo และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) โดย Zhu et al., (2010) [5] ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 2.2 ประมาณค่าได้ว่ามี มิติด้านข้าง (Lateral Dimension) ประมาณ 8 ถึง 10 นาโนเมตรและมีความสูงประมาณ 0.7 ถึง 1 นาโนเมตร



รูปที่ 2.2 รอยย่นของกราฟีนจากวิธีการจำลองของ Monte Carlo โดย Zhu et al., (2010) [5]

2.1.2 คุณสมบัติทางกล (Mechanical Properties)

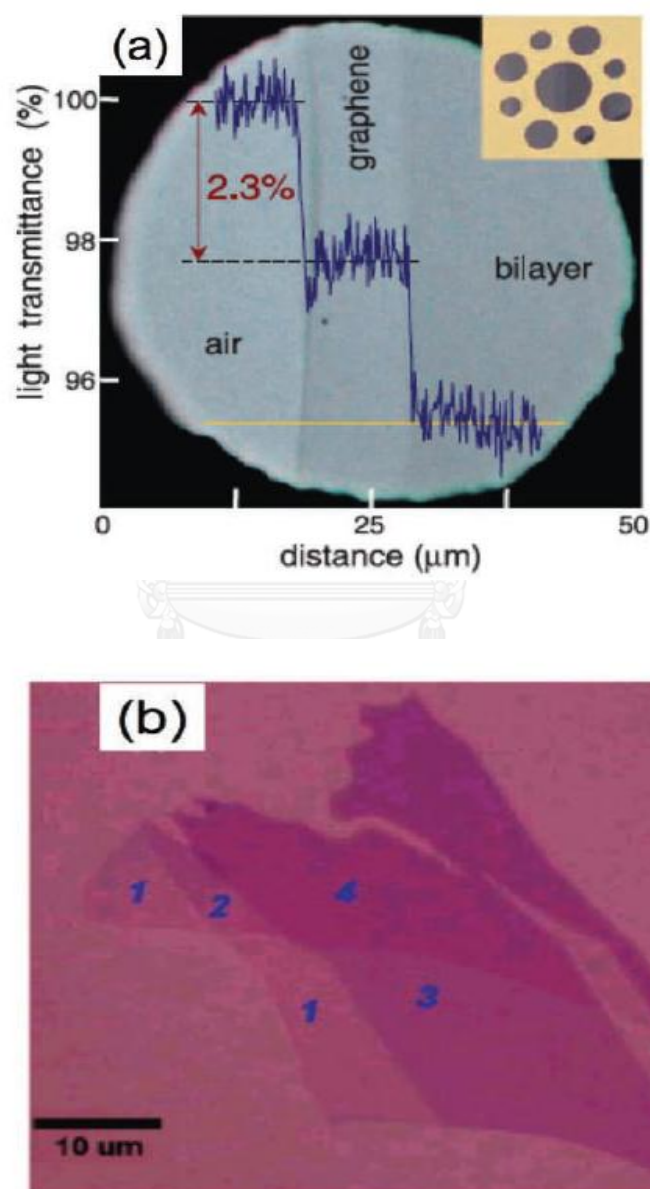
คุณสมบัติทางกลของกราฟีนชั้นเดียวรวมถึงค่าโมดูลัสของยัง (Young's Modulus) และความแข็งแรงของการแตกหัก (Fracture Strength) ได้รับการตรวจสอบโดยระเบียบวิธีเชิงวิเคราะห์ (Numerical Method) [5] โดยค่าโมดูลัสของยังของชั้นกราฟีนบางๆ สามารถตรวจสอบได้โดยการวัดแรง-การเคลื่อนที่ (Force-Displacement) โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope, AFM) วัดแผ่นกราฟีนที่ถูกลากไว้บนหลุม ตามรูปที่ 2.3 (a) ซึ่งคุณสมบัติความยืดหยุ่นและความแข็งแรงของการแตกหักภายใน (Intrinsic Breaking Strength) ของกราฟีนชั้นเดียวถูกวัดโดยใช้วิธีนาโนอินเด้นเตชัน (Nanoindentation) ตามรูปที่ 2.3 (b) ซึ่งเป็นเทคนิคสำหรับการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกลของวัสดุที่มีขนาดเล็ก โดยค่าที่วัดได้นั้น มีค่าโมดูลัสของยังประมาณ 1 เทระปาสคาล (TPa) และความแข็งแรงของการแตกหักประมาณ 130 จิกะปาสคาล (GPa)



รูปที่ 2.3 (a) รูปจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแผ่นกราฟีนที่ถูกปั้นลงในหลุมวงกลม (b) แผนภาพนาโนอินเด้นเตชั่น (Nanoindentation) โดย Zhu et al., (2010) [5]

2.1.3 คุณสมบัติทางแสง (Optical Properties)

การส่งผ่านแสง (Optical Transmittance, T) และการสะท้อนแสง (Reflectance, R) ของกราฟีน [5] ในการวัดพบว่าความทึบแสงของกราฟีนแต่ละชั้นจะอยู่ที่ประมาณ 2.3 เปอร์เซ็นต์ โดยที่รูปที่ 2.4 (a) แสดงให้เห็นว่ากราฟีนมีค่าความโปร่งแสงประมาณ 97.7 เปอร์เซ็นต์ และจะลดลงตามอัตราส่วนคงที่ตามจำนวนชั้นที่มากขึ้น

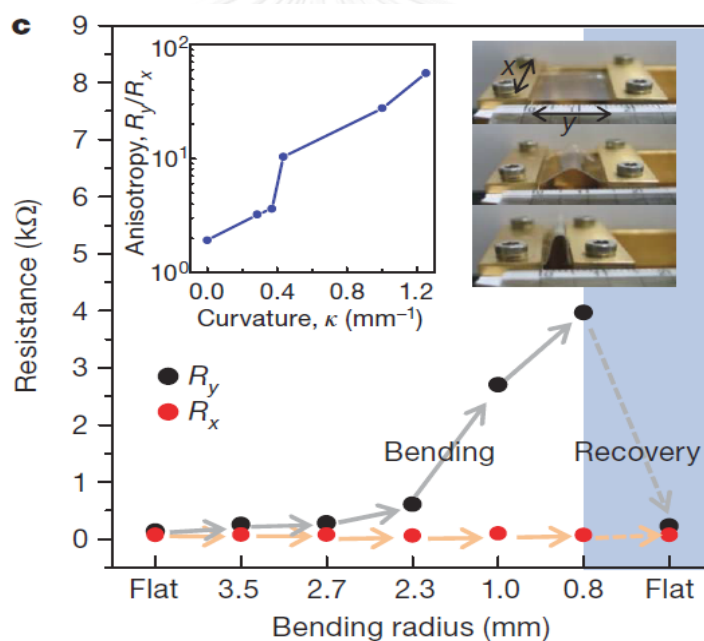


รูปที่ 2.4 (a) ภาพความโปร่งแสงของกราฟีนและกราฟีนที่มี 2 ชั้น (b) ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แสดงให้เห็นความโปร่งแสงของแผ่นกราฟีนตามจำนวนชั้นโดย Zhu et al., (2010) [5]

2.1.4 คุณสมบัติทางไฟฟ้า (Electrical Properties)

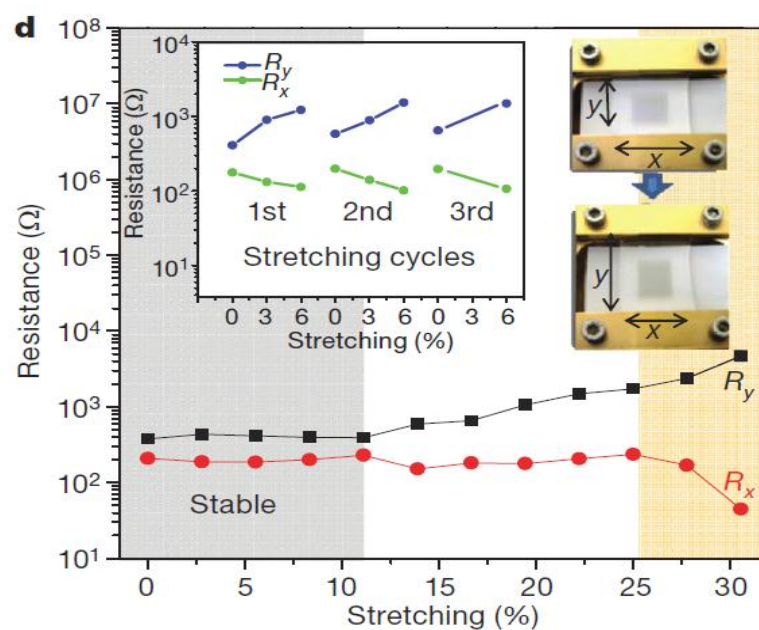
กราฟีนเป็นวัสดุที่สามารถนำไฟฟ้าได้ค่อนข้างดี อีกทั้งยังมีความโปร่งแสงและสามารถยืดหยุ่นได้ โดยค่าความต้านทานแผ่นของกราฟีนที่ถูกสังเคราะห์โดยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมีนั้น จะมีค่าอยู่ประมาณ 200-800 Ω/\square โดยที่ค่ากราฟีนทั่วไปที่สังเคราะห์จากกระบวนการอื่นจะมีค่าตั้งแต่ 1,000 Ω/\square ขึ้นไป ในการใช้งานจะนำกราฟีนที่สังเคราะห์ได้อย่างสมบูรณ์แล้วมาถ่ายโอนลงบนวัสดุฐานรองรับที่มีความยืดหยุ่น เช่น PDMS PET เป็นต้น

ในการทดสอบความยืดหยุ่นแข็งแรงของกราฟีนได้มีการทดลองโค้งตัวแผ่นกราฟีน พบว่าค่าความต้านทานของกราฟีนจะเพิ่มขึ้นเมื่อกราฟีนโค้งตัวแต่เมื่อกลับสู่สภาพเดิมค่าความต้านทานก็จะลดลงมาที่ค่าเดิมก่อนการโค้งตัวดังแสดงในรูปที่ 2.5 ซึ่งแสดงให้เห็นว่ากราฟีนมีความยืดหยุ่นและแข็งแรงสูงไม่เสียหายแม้เกิดการโค้งตัว



รูปที่ 2.5 การวัดความต้านทานภายใต้สภาวะโค้งตัวโดย Kim et al., (2009) [6]

ในกรณีการวัดค่าความต้านทานของกราฟีนเมื่อถูกยืดตัวดังแสดงในรูปที่ 2.6 แสดงให้เห็นว่าค่าความต้านทานค่อนข้างจะคงที่ เมื่อเกิดการยืดตัวประมาณ 5-10 เปอร์เซ็นต์ แต่ถ้ายืดเกินกว่าค่านี้ค่าความต้านทานจะเริ่มสูงขึ้น



รูปที่ 2.6 ค่าความต้านทานภายใต้สภาวะการยืดตัวโดย Kim et al., (2009) [6]

2.2 การสังเคราะห์กราฟีน

การสังเคราะห์กราฟีนนั้นมีหลากหลายวิธี ยกตัวอย่างเช่น วิธีการ Chemical Exfoliation ซึ่งเป็นวิธีการใช้สารเคมีในการแยกแกรไฟต์เป็นชั้นบางๆ วิธีการนี้สามารถสร้างกราฟีนออกไซด์ปริมาณมากได้ แต่ไม่สามารถสร้างกราฟีนที่บางมากๆ ได้จึงทำให้ไม่โปร่งแสง นอกจากนี้กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีคุณสมบัติการนำไฟฟ้าที่ไม่ดี วิธีการ Mechanical Cleavage Method เป็นวิธีการแรกที่ใช้สร้างกราฟีนชั้นเดียวขึ้นเป็นครั้งแรก [1] โดยวิธีนี้ใช้สก็อตเทปในการแยกแกรไฟต์ออกเป็นชั้นๆจนได้เป็นแผ่นกราฟีนบางๆได้ ทั้งนี้วิธีการนี้สามารถสร้างกราฟีนที่มีคุณภาพสูงที่สุด แต่กราฟีนที่สร้างได้มีขนาดเล็กเพียงไม่กี่สปีไมครอนและยังไม่สามารถสร้างกราฟีนในปริมาณมากๆได้ เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการลอกทางกล (Mechanical Exfoliation) โดยแยกแกรไฟต์โดยทำการ Sonication แกรไฟต์ในตัวทำละลายในเครื่อง Ultrasonicator หรือ เครื่อง shear mixer เช่น Dimethylformamide (DMF) และ N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) วิธีการนี้สามารถสร้างเกล็ดของกราฟีน (graphene flake) ที่บางมีคุณภาพสูงได้และสามารถเพิ่มปริมาณการผลิตได้อีกด้วย แต่กราฟีนที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กเมื่อนำมาสร้างเป็นฟิล์มจะมีคุณสมบัติการนำไฟฟ้าที่แย่ง วิธีการสุดท้าย คือ วิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมี (Chemical Vapor Deposition, CVD) Mattevi et al., 2011, H. Zhou et al., 2013, A. J. Strudwick et al., 2015, [7-12] ซึ่งเป็นวิธีการที่สามารถสังเคราะห์กราฟีนขนาดใหญ่มีคุณภาพสูงและมีความโปร่งแสงมากจึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์

ทั้งนี้กราฟีนที่เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์นั้นต้องมีความต้านทานแผ่นที่ต่ำและมีความโปร่งแสงมาก ซึ่งคุณสมบัติของกราฟีนฟิล์มที่สังเคราะห์และขึ้นรูปเป็นฟิล์มด้วยวิธีการต่างๆนั้นแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ค่าความต้านทานและค่าความโปร่งแสงของกราฟีนโดยวิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน โดย Zhu et al., (2010) [5]

Graphene film	Resistance/Conductance	Transmittance (wavelength)
Spin coating of reduced graphene oxide –SiO ₂ composite	0.45 Scm ⁻¹ (28nm thick)	95% (550 nm)
Spin coating of reduced graphene oxide	10 ² –10 ³ Ωcm ⁻¹	80% (550 nm)
Dip-coating of graphene oxide followed by reduction	550 Scm ⁻¹ (10nm thick)	70.7% (1000 nm)
Vacuum filtration of graphene oxide suspension, followed by reduction	4.3 × 10 ⁴ Ωcm ⁻¹	73% (550 nm)
LB assembly of graphene oxide followed by reduction	1.9 × 10 ⁷ Ωcm ⁻¹	95.4% (650 nm)
Spray coating of chemically modified graphene oxide suspension at pH 10	2 × 10 ⁷ Ωcm ⁻¹	96% (600–1000 nm)
LB assembly of chemically modified graphene	8 × 10 ³ Ωcm ⁻¹	83% (1000 nm)
Liquid-liquid assembly of graphene platelets	100 Ωcm ⁻¹	70% (500 nm)
Spin assisted self-assembly of reduced graphene oxide	1.1 × 10 ⁴ Ωcm ⁻¹	87% (550 nm)
Vacuum filtration of graphene platelets made by sonication of graphite in n-methyl-2-pyrrolidone (NMP)	3 × 10 ³ Ωcm ⁻¹	75% (550 nm)
Spray deposition of graphene platelets made by sonicating graphite in dimethylformamide (DMF)	5 × 10 ³ Ωcm ⁻¹	90%
CVD grown graphene on Ni followed by transfer	280 Ωcm ⁻¹	76% (550 nm)
CVD grown graphene on Cu followed by transfer	350 Ωcm ⁻¹	90% (550 nm)
CVD grown graphene on Ni followed by transfer	200 Ωcm ⁻¹	85% (550 nm)
CVD grown graphene on Ni followed by transfer	770 Ωcm ⁻¹	90% (500–1000 nm)

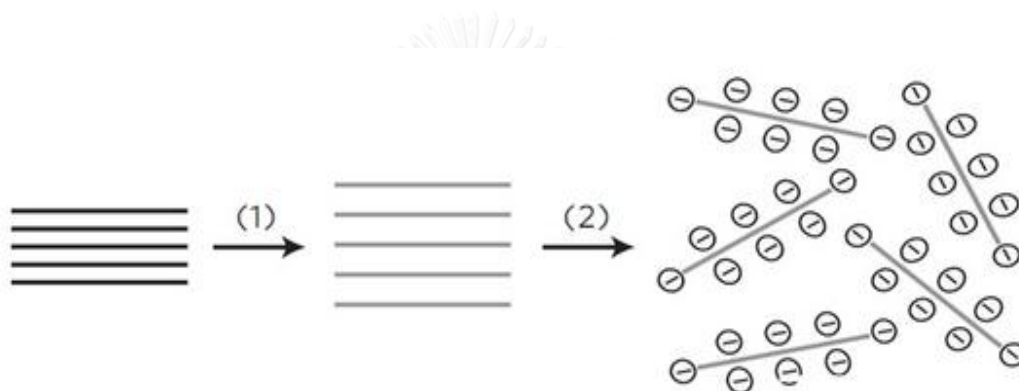
จากตารางที่ 2.1 จะแสดงให้เห็นวิธีการสังเคราะห์กราฟีนแบบต่างๆ ซึ่งวิธีการที่สามารถสังเคราะห์กราฟีนที่มีความต้านทานที่ต่ำและมีความโปร่งใส นั้นคือวิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมี (Chemical Vapor Deposition, CVD) บนโลหะเช่น นิกเกิล(Ni) และคอปเปอร์(Cu)

2.2.1 การสังเคราะห์กราฟีนโดยวิธีการ Mechanical Cleavage Method

กราฟีนชั้นเดียวถูกพบครั้งแรกโดยใช้วิธีการ Mechanical Cleavage Method [1] หรือที่เรียกว่า วิธีการสกร๊อตเทปในวิธีการนี้กราฟีนจะถูกแยกออกมาจากผลึกของแกรไฟต์โดยใช้เทปกาว หลังจากลอกแกรไฟต์จะได้กราฟีนที่มีความหนาหลายชั้นติดอยู่บนเทป หลังจากนั้นสามารถนำเทปที่มีกราฟีนติดอยู่ไปทำการติดบนวัสดุฐานรองรับและทำการกัดเทปกาวออกโดยใช้อะซิโตน ซึ่งกราฟีนมีขนาดตั้งแต่ระดับนาโนเมตรไปจนถึงหลายสิบล้านไมโครเมตร แต่วิธีการนี้จะสังเคราะห์กราฟีนที่มีขนาดใหญ่ได้ยาก ซึ่งวิธีการแยกทางกลอีกวิธีการหนึ่งเป็นการสังเคราะห์กราฟีนหลายชั้นโดย Jayasena and Subbiah.,2011 [13] โดยวิธีการนี้จะใช้ผลึกของเพชรที่มีความคมมากและมีลักษณะเป็นลิ่ม ทั้งนี้แกรไฟต์ที่ใช้ในการทดลองนั้นจะถูกแยกเป็นกราฟีนโดยใช้การสั่นแบบอัลตราโซนิครอบๆลิ่ม โดยคุณสมบัติของกราฟีนที่สังเคราะห์จากกระบวนการนี้มีขนาดเพียงไม่กี่ไมครอนและความหนาประมาณ 10 นาโนเมตร การสั่นที่นำมาประยุกต์ใช้นั้นมีส่วนสำคัญที่จะลดข้อบกพร่องในการตัดและยังลดขนาดของผลึกของกราฟีน

2.2.2 การสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีทางเคมี

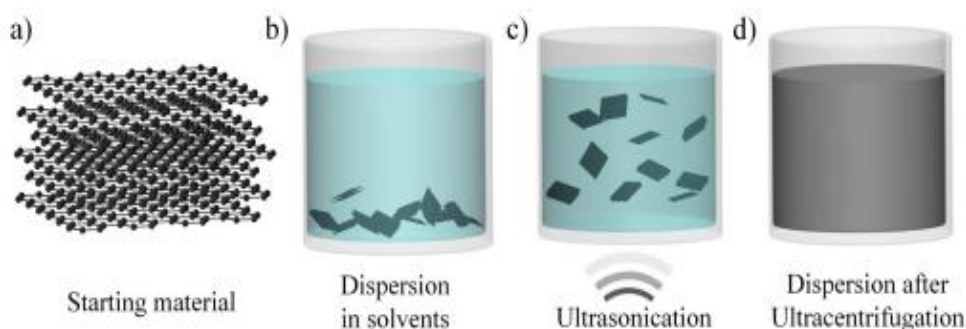
การสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีทางเคมี Park and Ruoff., 2009, Shin et al., 2012 [14, 15] นั้นเป็นวิธีการที่รู้จักกันดีในการสังเคราะห์กราฟีนแบบเป็นเศษ โดยเริ่มต้นจะนำกรดแก่หรือตัวออกซิแดนท์ มาทำแกรไฟต์ให้เป็นแกรไฟต์ออกไซด์ Dikin et al., 2007 [16] ซึ่งกลุ่มของออกไซด์ จะเข้าไปแทรกและเกาะที่ผิวของแกรไฟต์เพื่อเป็นการลดแรง van der Waals ระหว่างชั้นของแกรไฟต์ เมื่อถูกกระตุ้นโดยใช้ sonication แกรไฟต์ออกไซด์จะหลุดออกมาเป็นกราฟีนออกไซด์ดังรูปที่ 2.7 ซึ่งมีคุณสมบัติละลายน้ำได้ดี โดยจะนำมาทำเป็น reduced graphene oxide ซึ่งสามารถรองได้ โดยนำไปประยุกต์ใช้เป็นฟิล์มบางที่นำไฟฟ้า แต่วิธีการนี้กราฟีนที่สังเคราะห์ได้จะมี defect ที่เกิดจากปฏิกิริยาทางเคมีจึงมีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าได้ไม่ดี



รูปที่ 2.7 ขั้นตอนการสังเคราะห์กราฟีน (1) ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันได้กราฟไฟต์ออกไซด์ (2) การใช้คลื่นความถี่สูงในน้ำทำให้ชั้นของกราฟไฟต์ออกไซด์หลุดลอกได้กราฟีนออกไซด์ Park and Ruoff (2009) [14]

2.2.3 การสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการ Mechanical Exfoliation

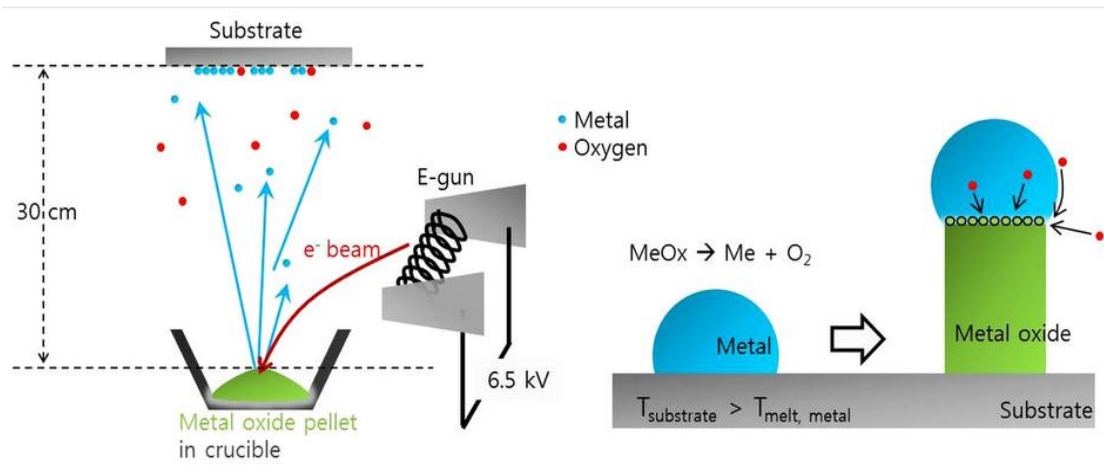
วิธีการ Mechanical Exfoliation โดย Bonaccorso and Sun 2014 [17] มีขั้นตอนดังรูปที่ 2.8 เป็นการสังเคราะห์กราฟีน โดยแยกแกรไฟต์ออกจากกันในสารละลายอินทรีย์ที่มี Surface Energy ใกล้เคียงกับแกรไฟต์ โดยวิธีการนี้สามารถแยกกราฟีนโดยการนำแกรไฟต์ใส่ลงในสารละลายแล้วนำไปทำการ sonication ในอ่างอัลตราซาวด์เป็นเวลาหลายชั่วโมงหรืออาจมีการจ่ายความต่างศักย์ด้วย หลังจากแกรไฟต์กระจายตัวในสารละลายแล้วจึงนำไปเข้าเครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge) จนได้เกล็ดของกราฟีนที่มีขนาดเล็กและมีความบาง ซึ่งกราฟีนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการนี้มีคุณภาพสูงแต่มีขนาดค่อนข้างเล็ก



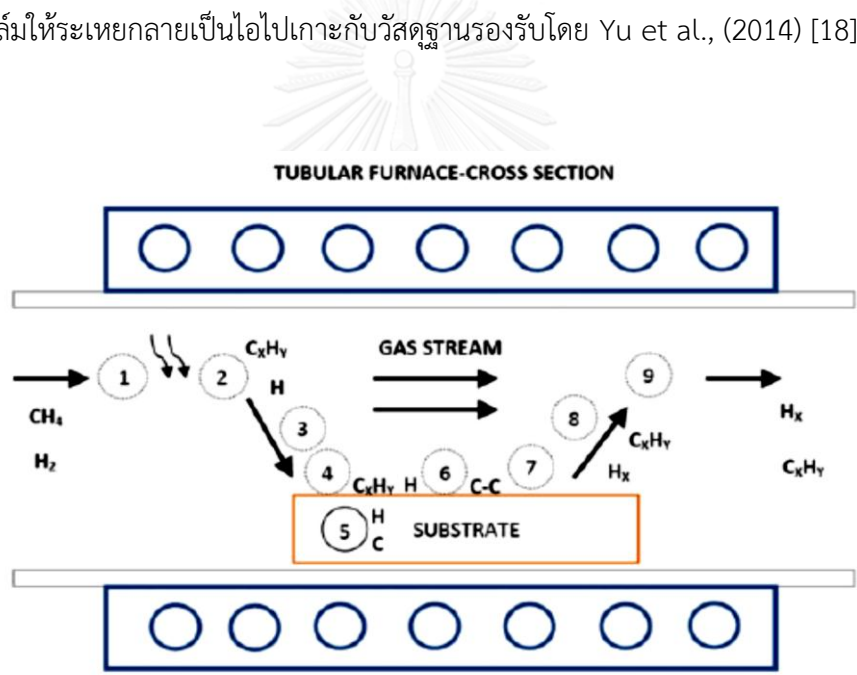
รูปที่ 2.8 a) วัสดุตั้งต้น (กราไฟต์) b) กราไฟต์กระจายตัวในสารละลาย c) ใช้ Ultra Sonication เพื่อให้กราฟีนแยกออกจากชั้นของกราไฟต์ d) กราฟีนกระจายตัวหลังจากนำเข้าสู่เครื่องหมุนเหวี่ยง Bonaccorso and Sun (2014) [17]

2.2.4 การสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมีบนชั้นนิกเกิล

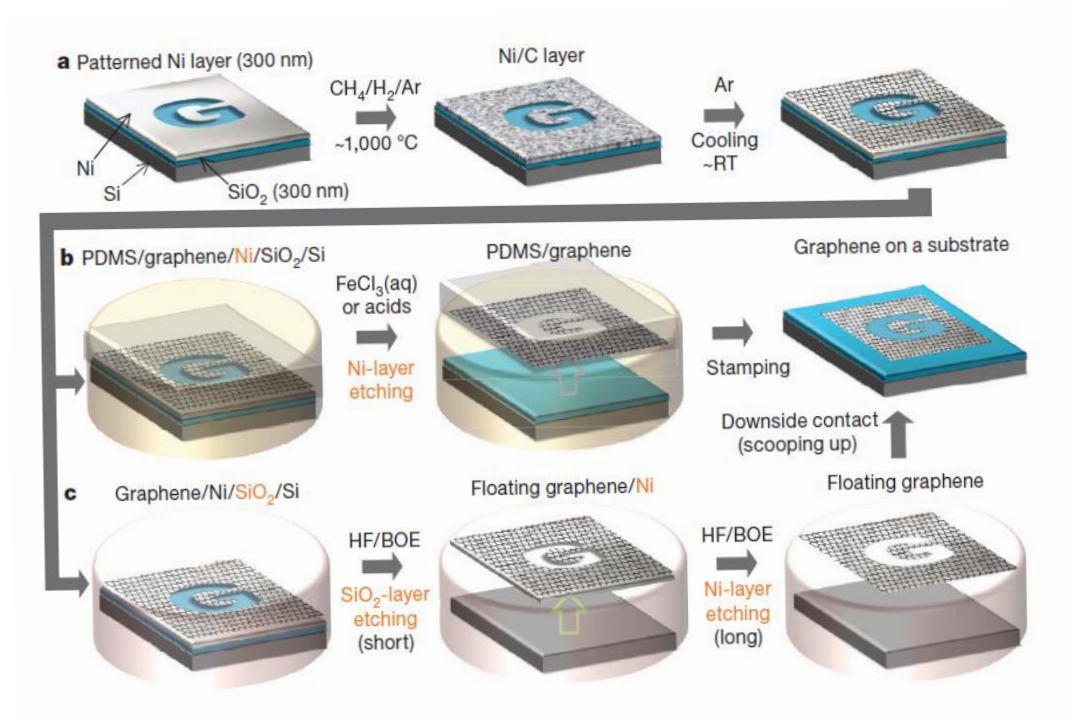
วิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมี เป็นวิธีการที่ใช้แก๊สจำพวกไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon) มาทำปฏิกิริยากับนิกเกิลหรือโลหะทรานซิชันอื่นๆ เพื่อสร้างชั้นของแกรไฟต์บางๆได้ แต่อย่างไรก็ตามผลึกที่ได้จะเป็นผลึกของแกรไฟต์ขนาดใหญ่ ซึ่งสามารถแก้ปัญหาได้โดยการใช้ชั้นนิกเกิลที่บางลง โดยทำการเคลือบนิกเกิลที่มีความหนาประมาณ 300 นาโนเมตรลงบนแผ่น ซิลิคอนไดออกไซด์/ซิลิคอน โดยใช้วิธีอีเล็กตรอนบีมอีวาโปเรเตอร์ (Electron-beam Evaporator) ดังรูปที่ 2.9 หลังจากได้ชั้นของนิกเกิลแล้ว จะนำชิ้นงานที่ได้มาเข้าสู่เครื่องเคลือบผิวแบบไอเคมีดังรูปที่ 2.10 โดยมีวิธีการสังเคราะห์กราฟีนเป็นไปตามรูปที่ 2.11a โดยให้ความร้อนประมาณ 1,000 องศาเซลเซียส ผ่านแก๊สที่มีส่วนผสมของมีเทน ไฮโดรเจนและอาร์กอนเข้าไปภายในระบบ พอปล่อยทิ้งไว้ให้เย็นตัวจะเกิดชั้นของกราฟีนขึ้นบนผิวของนิกเกิล ทั้งนี้ถ้าชั้นของนิกเกิลมีความหนามากกว่า 300 นาโนเมตร จะทำให้กราฟีนที่สังเคราะห์ได้มีจำนวนชั้นมากกว่า 1 ชั้น หลังจากนั้นในการใช้งานกราฟีนจำเป็นต้องถ่ายโอนกราฟีนไปบนวัสดุฐานรองรับที่ต้องการดังรูปที่ 2.11b โดยวิธีการนี้ประยุกต์ใช้ PDMS เป็นตัวถ่ายโอน โดยการนำ PDMS มาเคลือบบนกราฟีนรอให้แห้ง หลังจากนั้นนำไปกัดชั้นของนิกเกิลในสารละลาย $FeCl_3$ หลังจากนั้นกราฟีนจะติดออกมากับ PDMS แล้วทำการถ่ายโอนไปยังวัสดุฐานรองรับที่ต้องการต่อไป ส่วนวิธีการ 2.11c จะเป็นการกัดให้กราฟีนลอยบนสารละลายแทน โดยใช้ BOE ในการกัดนิกเกิลและซิลิคอนไดออกไซด์ หลังจากนั้น กราฟีนจะลอยบนสารละลาย BOE แล้วนำวัสดุฐานรองรับมาซ้อนกราฟีนเพื่อถ่ายโอนไปบนวัสดุฐานรองรับที่ต้องการ



รูปที่ 2.9 แผนภาพของอิเล็กตรอนบีมอีวาโปเรเตอร์ ใช้การยิงอิเล็กตรอนเข้าไปชนกับโลหะที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มให้ระเหยกลายเป็นไอไปเกาะกับวัสดุฐานรองรับโดย Yu et al., (2014) [18]

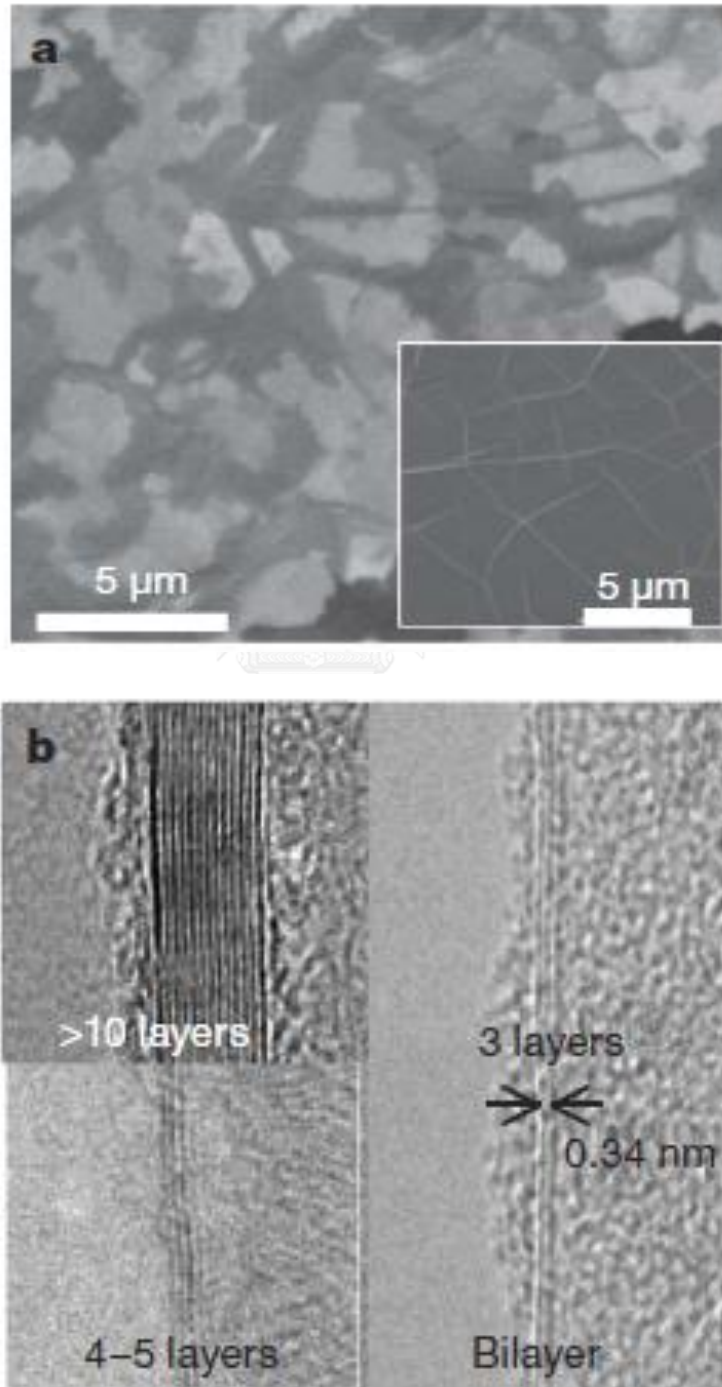


รูปที่ 2.10 ไดอะแกรมของการสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมี R. Muñoz and C. Gómez-Aleixandre., (2013) [19]



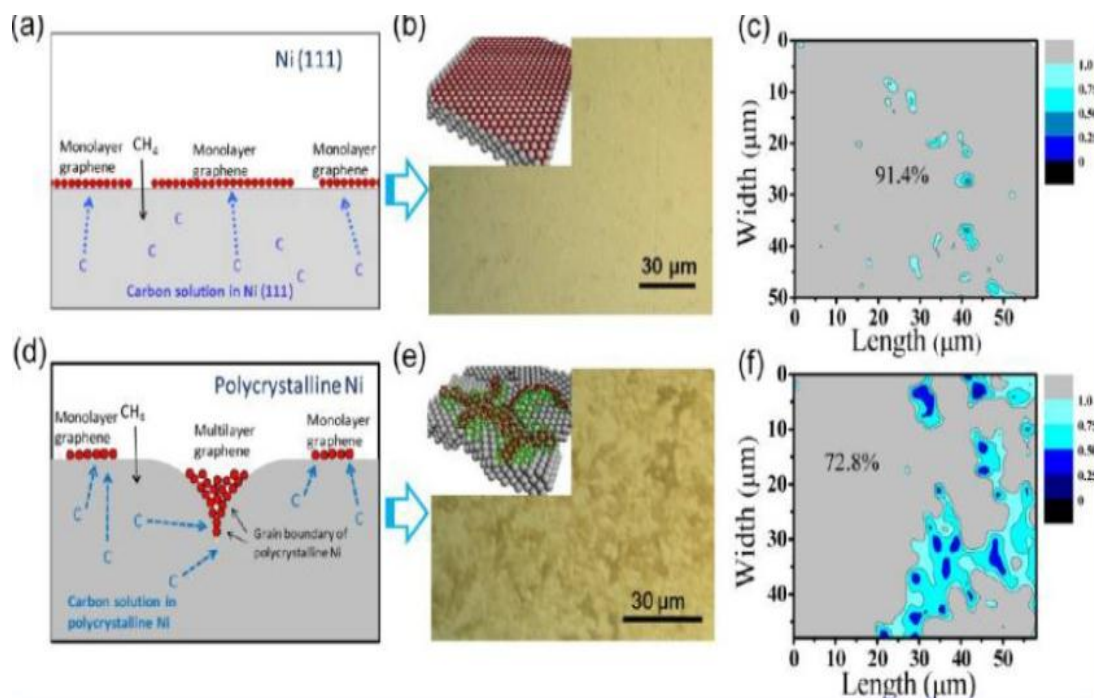
รูปที่ 2.11 วิธีการสังเคราะห์และถ่ายโอนกราฟีน a) กระบวนการสังเคราะห์กราฟีนบนชั้นของนิกเกิล b) กระบวนการกักในสารละลาย FeCl₃ และถ่ายโอนโดยใช้ PDMS c) กระบวนการกักในสารละลาย HF/BOE โดยกราฟีนจะลอยอยู่บนสารละลาย Kim et al., (2009) [6]

ตรวจสอบกราฟีนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมีบนชั้นนิกเกิลโดยการส่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านนั้นให้ผลลัพธ์ตามรูปที่ 2.12 เป็นภาพขนาดของกราฟีนและจำนวนชั้นที่สังเคราะห์บนชั้นของนิกเกิล



รูปที่ 2.12 a) ภาพของกราฟีนที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นบนชั้นของนิกเกิลและนิกเกิลฟอยด์ (รูปเล็ก) b) แสดงภาพความหนาของชั้นกราฟีนที่ต่างกันไป Kim et al., (2009) [6]

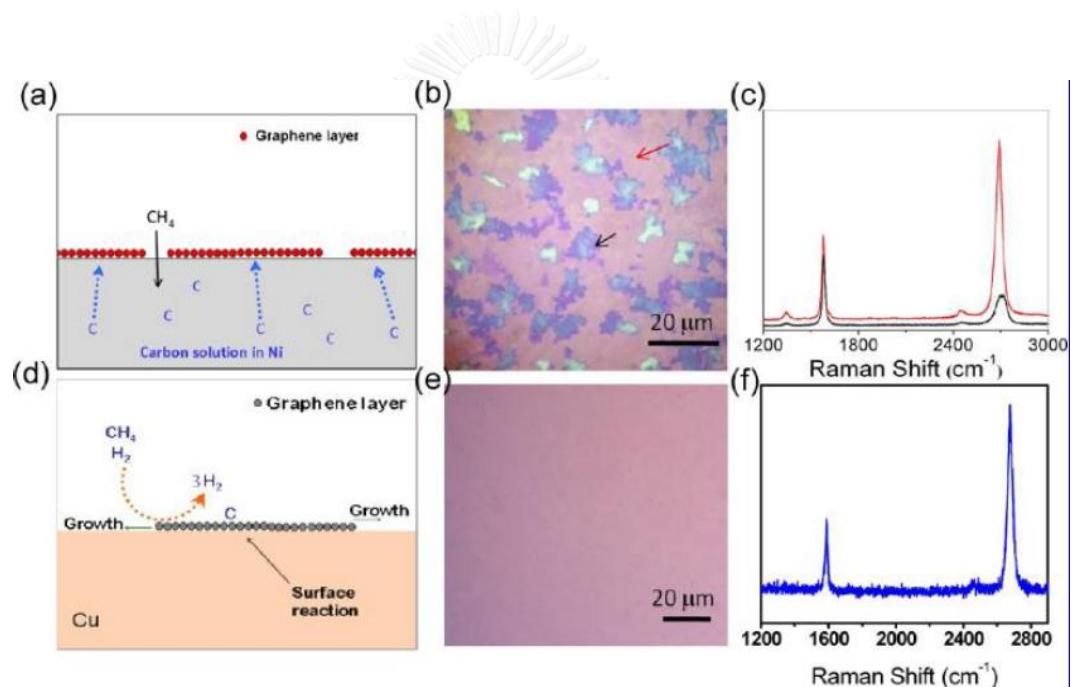
โดยการสังเคราะห์กราฟีนลงบนนิกเกิลฟิล์มนั้น จะเกิดกราฟีนที่เป็นโมโนเลเยอร์ได้ยาก เนื่องจากความสม่ำเสมอของนิกเกิลฟิล์มที่เกิดจากการเคลือบนั้นไม่เรียบนัก ต้องใช้ปัจจัยในการควบคุมในการสังเคราะห์ที่มีความซับซ้อนและแม่นยำมาก เนื่องจากโลหะนิกเกิลมีความสามารถในการละลายคาร์บอนสูง (Solubility of Carbon) ทำให้คาร์บอนสามารถละลายและเกาะอยู่บนผิว นิกเกิลได้ดี กราฟีนที่สังเคราะห์ได้จึงมีความหนาหลายชั้น (Multilayer) ซึ่งสามารถแก้ปัญหาได้โดยการใช้ นิกเกิล (1,1,1) ที่มีผิวเรียบ พบว่าผลการสังเคราะห์ กราฟีนลงบนนิกเกิล (1,1,1) จะได้กราฟีนที่มีความหนาเพียงชั้นเดียวเพิ่มขึ้นสูงถึง 91.4% ดังแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 a) กราฟีนที่สังเคราะห์ลงบนนิกเกิล (1,1,1) และ b) ภาพจากกล้องจุลทรรศน์, c) รามานสเปกตรัมของกราฟีนที่ถูกสังเคราะห์ลงบนนิกเกิล(1,1,1) d) กราฟีนที่ถูก polycrystalline นิกเกิล e) ภาพจากกล้องจุลทรรศน์และ f) แสดงรามานสเปกตรัมของกราฟีนที่ถูกสังเคราะห์ลงบน polycrystalline นิกเกิล โดย Zhang et al., (2013) [3]

2.2.5 การสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมีบนคอปเปอร์

การสังเคราะห์กราฟีนบนคอปเปอร์นั้น จะเหมือนกับวิธีการที่ใช้สังเคราะห์กราฟีนบนนิกเกิล ซึ่งกราฟีนที่สังเคราะห์บนคอปเปอร์นั้นหากเปรียบเทียบกับกราฟีนที่สังเคราะห์บนนิกเกิลพบว่ากราฟีนมีความสม่ำเสมอ ความเรียบมากกว่า และจำนวนชั้นของกราฟีนบนคอปเปอร์ฟอยล์นั้นได้เป็นกราฟีนแบบชั้นเดียว ดังแสดงในรูปที่ 2.14 เนื่องจากความสามารถในการละลาย (Solubility) ของคาร์บอนในคอปเปอร์นั้นมีค่าน้อยมาก ทำให้การยึดเกาะของคาร์บอนอะตอมบนคอปเปอร์ฟิล์มนั้นเรียบสม่ำเสมอและเป็นชั้นเดียวมากกว่า ทั้งนี้กราฟีนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการนี้เป็นกราฟีนขนาดใหญ่ มีคุณภาพสูงและมีความโปร่งแสงมากจึงเหมาะที่จะนำมาประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์



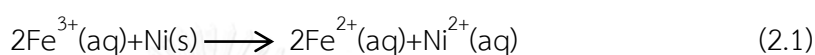
รูปที่ 2.14 a) สภาพการละลายของคาร์บอนในนิกเกิล b) ความสม่ำเสมอของกราฟีนที่สังเคราะห์ได้บนนิกเกิล c) การตรวจสอบกราฟีนด้วยวิธีการรามาน d) สภาพการละลายของคาร์บอนในคอปเปอร์ b) ความสม่ำเสมอของกราฟีนที่สังเคราะห์ได้บนคอปเปอร์ f) การตรวจสอบกราฟีนด้วยวิธีการรามานโดย Zhang et al., (2013) [3]

2.3 วิธีการถ่ายโอนกราฟีน

หลังจากสังเคราะห์กราฟีนได้แล้วนั้น ต่อไปจะเป็นวิธีการถ่ายโอนกราฟีนไปยังวัสดุฐานรองรับที่ต้องการ ซึ่งมีวิธีการหลักในการถ่ายโอนกราฟีนด้วยกัน 4 วิธีดังต่อไปนี้

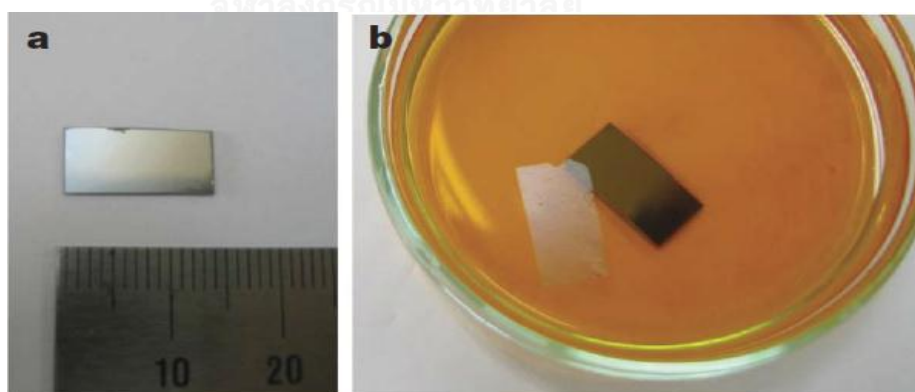
2.4.1 การถ่ายโอนกราฟีนโดยการกัดและการซ้อนด้วยวัสดุฐานรองรับ

การกัดชั้นของนิกเกิลออกโดยใช้ FeCl_3 จำนวน 1 โมล และถ่ายโอนกราฟีนไปยังวัสดุฐานรองรับอื่น เช่น ซิลิคอนไดออกไซด์ PDMS เป็นต้น ซึ่งโดยปกติจะใช้ HNO_3 ในการแยกนิกเกิลออก แต่มีผลเสียซึ่งจะทำให้เกิดฟองอากาศและเกิดความเสียหายต่อกราฟีน สมการเคมีในการกัดนิกเกิลด้วย FeCl_3 เป็นตามสมการที่ 2.1



กระบวนการทางเคมีนี้เป็นการกัดชั้นนิกเกิลอย่างช้าๆและมีประสิทธิภาพโดยที่ไม่เกิดแก๊สและตกตะกอน โดยที่ใช้เวลาไม่นานนัก กราฟีนจะแยกตัวออกมาและลอยอยู่บนผิวของสารละลายซึ่งสามารถนำไปถ่ายโอนไปยังวัสดุฐานรองรับอื่นๆได้

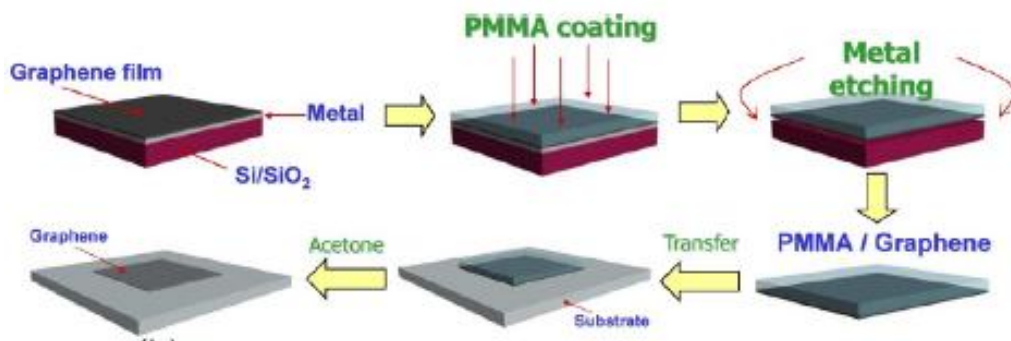
การกัดโดยใช้บัพเฟอร์ออกไซด์ (BOE) หรือไฮโดรเจนฟลูออไรด์ (HF) โดย Kim et al., 2009 [6] ดังรูปที่ 2.15 โดยกัดชั้นของซิลิคอนไดออกไซด์ก่อน ปล่อยให้ซีกหักชั้นของนิกเกิลจะโดนกัดออกโดยที่นิกเกิลและกราฟีนจะลอยอยู่บนสารละลายก่อน หลังจากนั้นสารละลายจะค่อยๆกัดชั้นนิกเกิลออก ซึ่งสามารถทำการถ่ายโอนไปยังวัสดุฐานรองรับอื่นๆได้



รูปที่ 2.15 (a) ขนาดของกราฟีนที่ถูกสังเคราะห์ลงบนนิกเกิลฟิล์ม/ซิลิคอนไดออกไซด์/ซิลิคอน (b) แสดงกราฟีนที่ลอยอยู่บนสารละลาย FeCl_3 หลังจากกัดนิกเกิลแล้ว โดยที่ซิลิคอนไดออกไซด์/ซิลิคอน จะจมลงในสารละลาย โดย Kim et al., (2009) [6]

2.4.2 การถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้ PMMA เป็นตัวช่วยในการถ่ายโอน

โดยขั้นแรกจะทำการเคลือบ PMMA ลงบนกราฟีนก่อนเพื่อช่วยให้กราฟีนเกาะกันเป็นแผ่นเวลานำไปกัดโลหะตามรูป 2.16 หลังจากนั้นนำไปกัดในสารละลายเพื่อกัดโลหะออก ก็จะได้ PMMA และกราฟีน หลังจากนั้นถ่ายโอนไปบนวัสดุฐานรองรับที่ต้องการและกำจัด PMMA ทิ้งโดยการนำไปแช่ไว้ในอะซิโตน (Acetone)

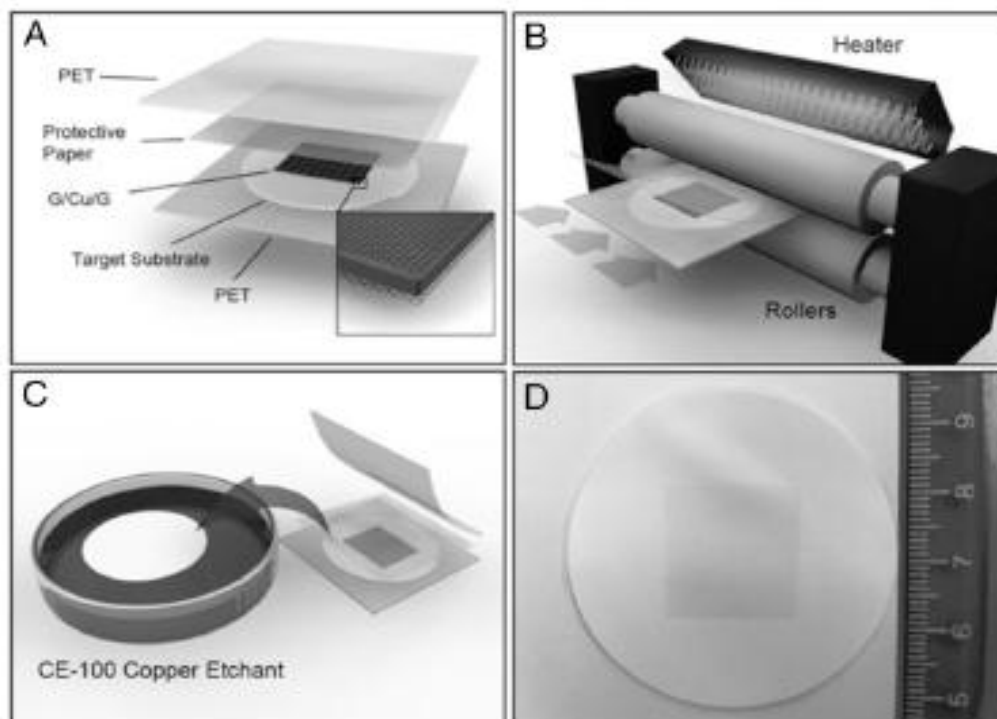


รูปที่ 2.16 แผนภาพแสดงขั้นตอนการถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้ PMMA โดย Zhang et al., (2013)

[3]

2.4.3 วิธีการถ่ายโอนกราฟีนโดยตรงโดยใช้เครื่องรีดทางความร้อน

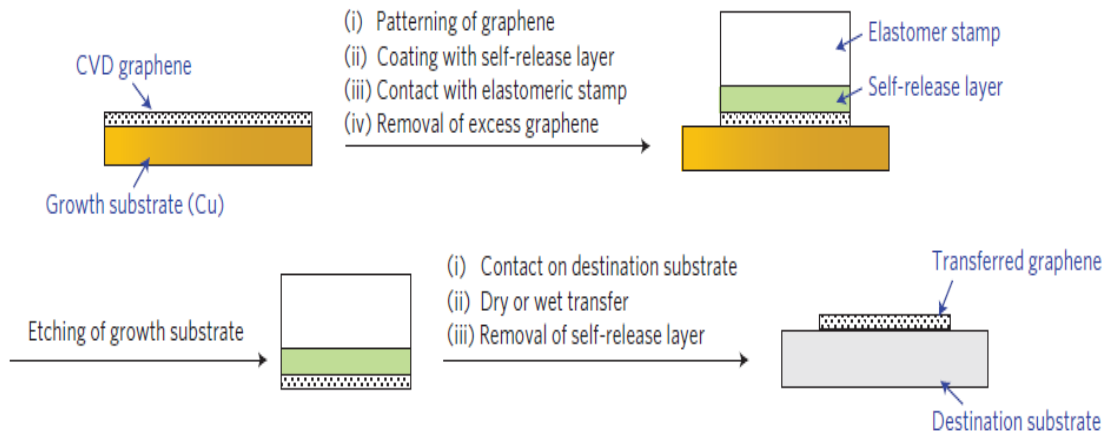
วิธีการนี้ใช้เครื่องรีดด้วยความร้อน (Laminator) ที่มีลักษณะเป็นเหมือนลูกกลิ้งในการถ่ายโอนกราฟีน จากรูปที่ 2.17 ซึ่งขั้นแรกจะเตรียมชิ้นงานก่อนเข้าเครื่อง โดยการเตรียมอุปกรณ์เป็นชั้นๆ จากบนลงล่างคือ PET/Protective Paper/(G/Cu/G)/Target Substrate/PET หลังจากนั้นนำเข้าเครื่องรีดด้วยความร้อน ให้วัสดุฐานรองรับเกิดการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass Transition) ก็จะทำให้กราฟีนติดอยู่กับวัสดุฐานรองรับ จากนั้นนำไปกัดในสารละลายเพื่อกำจัดคอปเปอร์ สุดท้ายก็จะได้ กราฟีนที่ติดกับวัสดุฐานรองรับที่ต้องการ เช่น PET เทพรอน พาราฟิล์ม เป็นต้น



รูปที่ 2.17 (A) กราฟีนบนคอปเปอร์ฟอยด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการ CVD (B) นำมาประกบกันเป็นแบบแซนด์วิช แล้วนำไปเข้าเครื่องรีดทางความร้อน (C) นำกระดาษกับ PET ออก จากนั้นนำไปกัดคอปเปอร์ (D) กราฟีน/วัสดุฐานรองรับ Martins et al., (2013) [20]

2.4.4 วิธีการถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้แอสมัมป์พอลิเมอร์ในการถ่ายโอน

วิธีการนี้เป็นการถ่ายโอนที่สามารถจัดแนวของกราฟีนได้โดยการใช้แอสมัมป์พอลิเมอร์ (Elastomer Stamp) เช่น Polydimethylsiloxane (PDMS) เป็นต้น เป็นตัวกลางในการถ่ายโอน โดยมีวิธีการดังต่อไปนี้ เริ่มจากนำกราฟีนที่สังเคราะห์จากวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมีบนโลหะคอปเปอร์มาทำการเคลือบชั้นที่เรียกว่า Self-Release Layer (SLR) เป็นชั้นที่ช่วยยึดเกาะกับกราฟีน หลังจากนั้นนำสแตมป์พอลิเมอร์มาติดไปบนชั้น SLR โดยสแตมป์พอลิเมอร์ที่นำมาติดจะมีขนาดเล็กกว่าคอปเปอร์เพื่อให้คอปเปอร์กับ สแตมป์พอลิเมอร์ นั้นมีการติดกันอย่างสมบูรณ์ แล้วทำการกัดชั้นที่เกินมาของกราฟีนออก หลังจากนั้นนำไปกัดชั้นคอปเปอร์แล้วทำการถ่ายโอนไปยังวัสดุฐานรองรับที่ต้องการ หลังจากนั้นกำจัดชั้นของ SLR ออกดังแสดงในรูปที่ 2.18

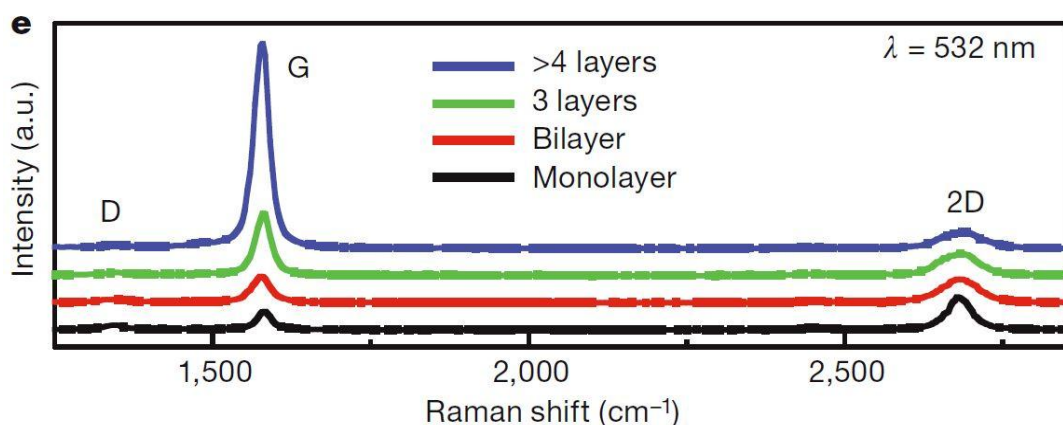


รูปที่ 2.18 แผนภาพการถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้แสตมป์พอลิเมอร์ในการถ่ายโอนโดย Song et al., (2013) [21]

2.4 การตรวจสอบคุณสมบัติของกราฟีน

2.4.1 การตรวจสอบจำนวนชั้นของกราฟีน

เครื่องรามานสเปกโตรสโคปีนั้นเป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์วัตถุ โดยอาศัยหลักการกระเจิงของแสงที่มีความถี่ตั้งแต่ UV ถึง Near Infrared ทำให้โมเลกุลได้รับหรือสูญเสียพลังงาน ซึ่งสัญญาณแสงที่ได้แสดงถึงคุณสมบัติต่างๆของวัตถุ เช่น องค์ประกอบ พันธะเคมี โครงสร้าง เฟส ขนาด เป็นต้น ดังนั้นจึงมีการนำวิธีการวัดรามานสเปกโตรสโคปีนั้นมาใช้ในการตรวจสอบจำนวนชั้นของกราฟีนที่สังเคราะห์ขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.19 กราฟรามานสเปกโตรสโคปีของกราฟีนโดย Kim et al., (2009) [6]

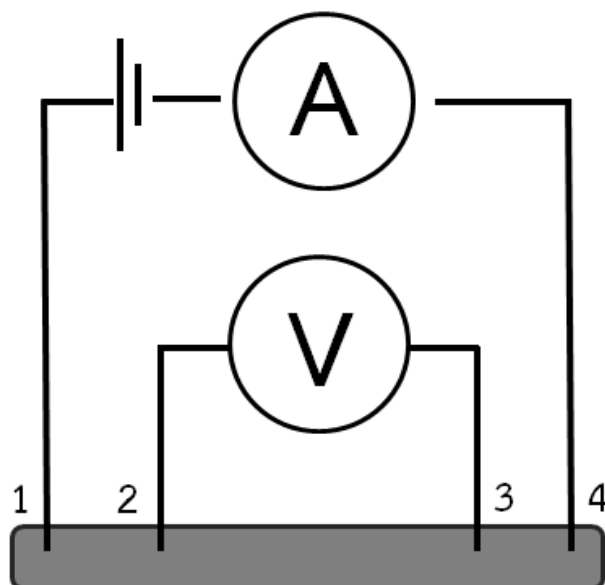
โดยที่คุณลักษณะเฉพาะของกราฟีนนั้นสามารถสังเกตได้จากค่า Intensity ที่ G Peak ที่ตำแหน่ง 1580 cm^{-1} และค่า Intensity ที่ 2D Peak ที่ตำแหน่ง 2700 cm^{-1} ดังรูปที่ 2.17 ทั้งนี้หากกราฟีนที่สังเคราะห์ได้มีความหนาเพียงหนึ่งชั้น หรือหนาเท่ากับหนึ่งอะตอม จะพบว่าค่า Intensity ที่ 2D Peak นั้นจะสูงเป็น 2 เท่าโดยประมาณของค่า Intensity ที่ G Peak และหากกราฟีนที่สังเคราะห์ได้มีความหนา 2 ชั้น พบว่าค่า Intensity ที่ G Peak และที่ 2D Peak จะมีค่าใกล้เคียงกัน และหากกราฟีนมีจำนวนชั้นมากขึ้นค่า Intensity ที่ G Peak เมื่อเทียบกับค่า Intensity ที่ 2D Peak จะมีค่ามากขึ้นตามจำนวนชั้นที่เพิ่มขึ้น

2.4.2 การตรวจสอบความต้านทานแผ่น

ความต้านทานแผ่นเป็นค่าความต้านทานของฟิล์มบางที่มีความหนาที่สม่ำเสมอ โดยเป็นที่ยอมรับที่ใช้ตรวจสอบคุณสมบัติของวัสดุที่สร้างโดยสารกึ่งตัวนำ ผิวนเคลือบด้วยโลหะและผิวนเคลือบด้วยแก้ว เป็นต้น ความต้านทานแผ่นมีจุดเด่น คือ สามารถเปรียบเทียบคุณสมบัติทางไฟฟ้าโดยไม่ขึ้นกับขนาดของฟิล์ม ทั้งนี้สภาพต้านทาน (Resistivity) ρ ($\Omega\text{-cm}$) สามารถหาได้จากผลคูณของความต้านทานแผ่น (Sheet Resistance) R_s กับ ความหนาของฟิล์ม d ดังสมการที่ 2.1

$$\rho = R_s \times d \quad (2.1)$$

ในการวัดค่าความต้านทานแผ่นสามารถทำได้โดยการวัดด้วยวิธี four-point probe ดังแสดงในรูปที่ 2.20 เพื่อให้ได้ค่าที่แม่นยำมากขึ้น โดยทั่วไปจะจ่ายกระแสไฟฟ้าไปยัง 2 probes และใช้ probes อีก 2 probe ที่เหลือวัดความต่างศักย์ไฟฟ้าโดยเครื่องวัดโวลต์มิเตอร์ โดยทั่วไปจะเรียง probe เป็นเส้นตรง สำหรับวิธีการเรียง probe เป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมเรียกว่า Van Der Pauw Squares [22]



รูปที่ 2.20 แผนภาพการวัดค่าความต้านทานโดยใช้วิธี four-point probe

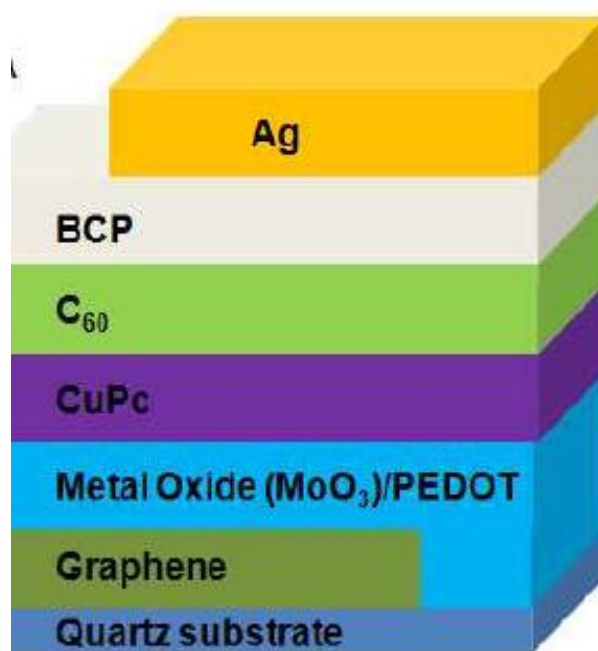
โดยในวิธีการวัดค่าความต้านทานตามวิธี van der Pauw มีเงื่อนไขในการใช้งานในการวัดความต้านทานแผ่นดังต่อไปนี้

ตัวอย่างที่นำมาทดลองต้องเรียบและมีความหนาสม่ำเสมอ ไม่มีรู มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน และมีคุณสมบัติเท่ากันทุกทิศทาง จุดสัมผัสทั้ง 4 จุดต้องอยู่ที่มุมของตัวอย่างที่นำมาทดลองและพื้นที่ของจุดสัมผัสกันในแต่ละจุดต้องมีขนาดเล็กกว่าพื้นที่ทั้งหมดของตัวอย่างที่นำมาทดลอง

2.5 การนำไปประยุกต์ใช้งาน

ในปัจจุบันกราฟีนที่สังเคราะห์ได้กำลังมีการค้นคว้าและพัฒนาเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ทำ CPU ในเครื่องคอมพิวเตอร์ให้มีความเร็วมากขึ้น ใช้เป็นชิ้นส่วนของเครื่องบินเนื่องจากมีอัตราส่วนของความแข็งแรงต่อน้ำหนักสูง การสร้างหน้าจอสัมผัส เซนเซอร์ตรวจจับแก๊ส เซลล์แสงอาทิตย์ ทรานซิสเตอร์ที่สามารถทำงานในความถี่สูงๆ และออร์แกนิกโซลาเซลล์ เป็นต้น ยกตัวอย่างเช่น การทำออร์แกนิกโซลาเซลล์ให้มีต้นทุนที่ต่ำลงทั้งในส่วนวัสดุและกระบวนการสร้างในส่วนของขั้วไฟฟ้า (Electrode) นิยมใช้ Indium Tin Oxide (ITO) ทำเป็นขั้ว anode ซึ่งเป็นต้นทุนคิดเป็นสัดส่วนสูงถึง 30% ของต้นทุนในการสร้างโซลาเซลล์ เนื่องด้วย ITO มีราคาแพงเนื่องจาก Indium มีปริมาณที่จำกัด นอกจากนี้ ITO ยังมีข้อเสียที่เปราะและไม่ทนกับ

สภาวะเป็นกรดและต่างในระหว่างการสร้าง ในช่วง 4-5 ปีที่ผ่านมาได้มีการศึกษาวิจัยเพื่อนำกราฟีนมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าชนิดโปร่งแสงเนื่องด้วยกราฟีนมีราคาถูก โปร่งแสง นำไฟฟ้าได้ดี มีความยืดหยุ่น และมีความทนทานต่อสารเคมีสูง โดยการนำกราฟีนมาแทนที่ ITO ในออร์แกนิกโซลาร์เซลล์ดังรูปที่ 2.21 โดยนำกราฟีนมาสร้างเป็นขั้ว anode และใช้โลหะต่างๆมาทำเป็นขั้ว cathode มีค่าตามตารางที่ 2.2



รูปที่ 2.21 แผนภาพของออร์แกนิกโซลาร์เซลล์ Park et al., 2012 [23]

ตารางที่ 2.2 สรุปผลค่าตัวแปรต่างๆของออร์แกนิกโซลาร์เซลล์โดยใช้โลหะต่างๆ เป็นขั้วแคโทด Park et al., (2012) [23]

anode	HTL	cathode	work function (eV)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
graphene	PEDOT	Ca/Al	2.9	0.99	0.47	0.25	0.12
graphene	PEDOT	Mg/Al	3.7	5.01	0.48	0.23	0.56
graphene	PEDOT	Al	4.2	4.42	0.42	0.26	0.47
graphene	PEDOT	Ag	4.3	3.85	0.39	0.25	0.37
graphene	PEDOT	Au	5.3	2.64	0.18	0.26	0.12
graphene	MoO ₃ (20 nm)	Mg/Al	3.7	6.42	0.41	0.28	0.72

2.6 สรุปงานวิจัยที่ศึกษา

จากงานวิจัยในเบื้องต้นผู้วิจัยได้ทำการศึกษาคุณสมบัติต่างๆ ของกราฟีน เช่น โครงสร้าง คุณสมบัติทางกล ทางแสง ทางไฟฟ้า เป็นต้น กราฟีนนั้นมีลักษณะการเรียงตัวกันเป็นรูปร่างหกเหลี่ยมรังผึ้งของอะตอมคาร์บอน โดยมีความหนาเพียงแค่ชั้นเดียวและกราฟีนนั้นมีค่าโมดูลัสของยังประมาณ 1 เทระปาสคาล (TPa) และความแข็งแรงของการแตกหักประมาณ 130 จิกะปาสคาล (GPa) อีกทั้งยังมีค่าความต้านทานแผ่นประมาณ $1000 \Omega/\square$ โดยส่วนสำคัญของกราฟีนนั้นมีความโปร่งแสงถึง 97.7 เปอร์เซ็นต์และยังสามารถยืดหยุ่นได้ประมาณ 5 เปอร์เซ็นต์โดยค่าความต้านทานไม่เปลี่ยนแปลง

การสังเคราะห์กราฟีนนั้นสามารถทำได้หลากหลายวิธี เช่น Micromechanical Exfoliation, Exfoliation of Graphite in Solvents, วิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมี เป็นต้น โดยวิธีการต่างๆ มีข้อดีและข้อเสียที่ต่างกัน เช่น วิธีการ Micromechanical Exfoliation จะสังเคราะห์ กราฟีนออกมาเป็นแผ่นเล็กๆ หรือวิธีการ Exfoliation of Graphite in Solvents จะสังเคราะห์ได้ทีละน้อยๆ เนื่องจากกราฟีนที่ทางผู้วิจัยต้องการมีขนาดใหญ่ มีค่าความต้านทานแผ่นที่ต่ำและมีค่าความโปร่งแสงสูง ทำให้เลือกวิธีการสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมีซึ่งสังเคราะห์ กราฟีนลงบนโลหะ เช่น นิกเกิล คอปเปอร์ เป็นต้น ซึ่งจะได้ค่าความต้านทานที่ได้ประมาณ $200-350 \Omega/\square$ และมีค่าความโปร่งแสงประมาณ 85-90 เปอร์เซ็นต์

การถ่ายโอนกราฟีนนั้นจะเป็นการถ่ายโอนกราฟีนจากวัสดุที่ทำกรสังเคราะห์กราฟีนไปยังวัสดุอื่นๆ เช่น แผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ PDMS เป็นต้น เนื่องจากกราฟีนนั้นต้องสังเคราะห์บนโลหะเท่านั้น โดยมีวิธีการต่างๆ เช่น การซ้อน การใช้เครื่องรีดด้วยความร้อน การถ่ายโอนโดยใช้ PMMA เป็นตัวช่วย วิธีการใช้ยางเป็นชั้นช่วยในการถ่ายโอน เป็นต้น ซึ่ง PMMA นั้นจะเป็นตัวช่วยสำคัญในการถ่ายโอนกราฟีนเพราะ PMMA จะช่วยยึดชั้น ของกราฟีนให้ติดเป็นแผ่นในขั้นตอนการกัดในสารละลายและวิธีการใช้ยางเป็นชั้นช่วยนั้นจะช่วยให้จัดแนวของกราฟีนได้ ซึ่งวิธีการอื่นๆไม่สามารถทำได้

การตรวจสอบคุณสมบัติของกราฟีนโดยใช้การตรวจสอบจากรามานสเปกโตรสโคปี ทำให้ทราบจำนวนชั้นของกราฟีนที่สังเคราะห์และตรวจสอบค่าความต้านทานโดยใช้วิธี Van Der Pauw Squares

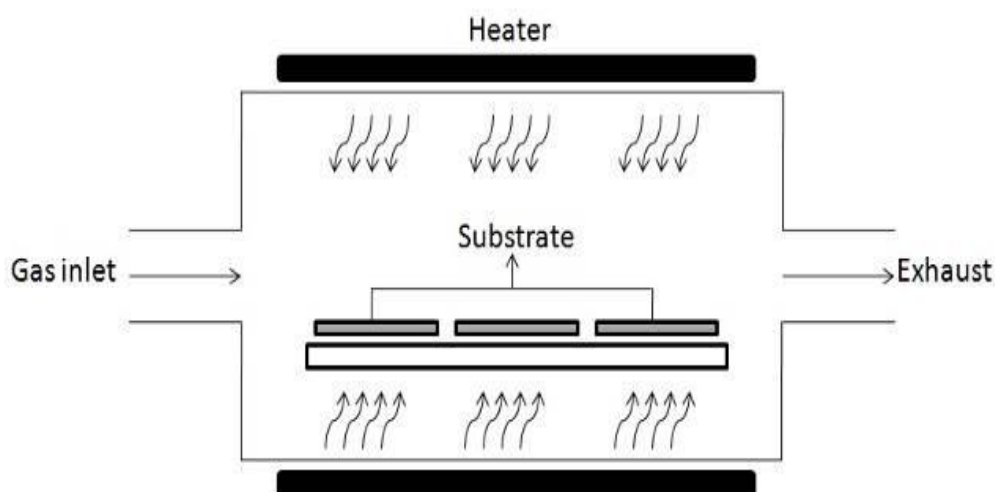
บทที่ 3

การสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมี

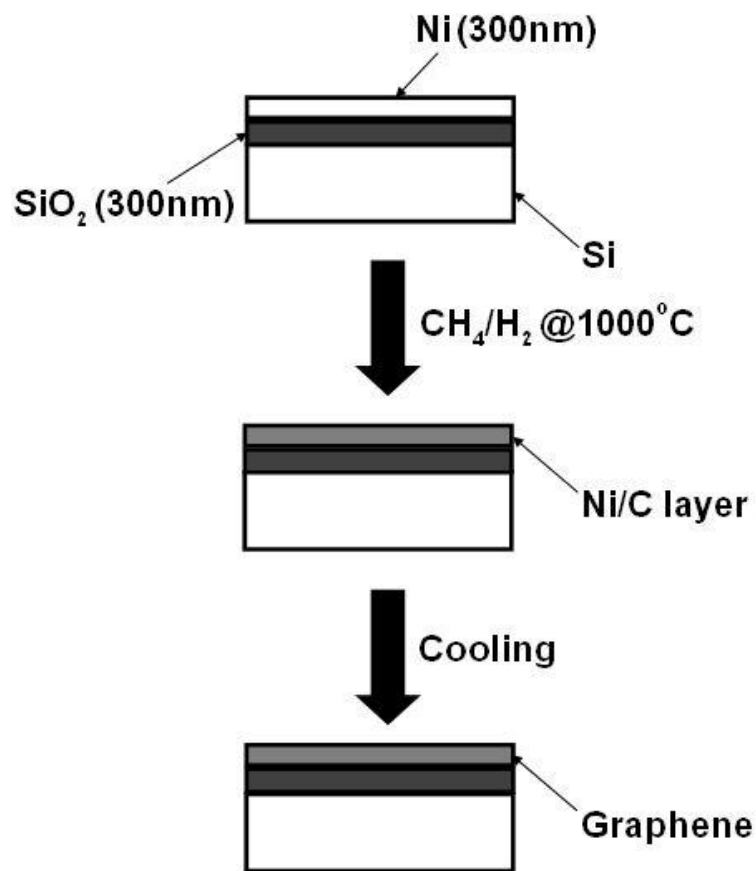
จากการทบทวนวรรณกรรมทำให้ทราบว่าวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมีนั้นสามารถใช้สังเคราะห์กราฟีนที่มีขนาดใหญ่ มีความโปร่งแสงและมีค่าความต้านทานที่ต่ำ เมื่อเทียบกับวิธีการสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการอื่นๆ โดยในบทที่ 3 นี้จะศึกษากระบวนการในการสังเคราะห์ กราฟีนด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมีโดยศึกษาปัจจัยหลัก 2 ปัจจัยที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์กราฟีน คือ วัสดุฐานรองรับในการสังเคราะห์กราฟีน เช่น คอปเปอร์ นิกเกิล เป็นต้น และอัตราส่วนผสมของแก๊สผสมระหว่างมีเทนและไฮโดรเจน ซึ่งจะส่งผลต่อจำนวนชั้นของกราฟีนที่สังเคราะห์ได้และคุณสมบัติของกราฟีน โดยภายหลังการสังเคราะห์กราฟีนได้ทำการตรวจสอบคุณสมบัติของกราฟีนที่สังเคราะห์ขึ้น เช่น การตรวจสอบจำนวนชั้นของกราฟีนและความสมบูรณ์ของกราฟีนที่สังเคราะห์ได้

3.1 การสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการเคลือบด้วยไอเคมีและปัจจัยที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์กราฟีน

กระบวนการเคลือบผิวทางเคมี (CVD) โดย Kim et al., (2009) [6] เป็นวิธีการที่ใช้สร้างฟิล์มบางที่มีความบริสุทธิ์สูงสามารถทำได้โดยปล่อยแก๊สที่เราต้องสังเคราะห์ผ่านท่อควอตซ์ ดังรูปที่ 3.1 โดยในการสังเคราะห์ กราฟีนใช้แก๊สมีเทนผสมกับไฮโดรเจนโดยมีอัตราความเร็วในการไหลของแก๊สในหน่วย SCCM (Stand Cubic Centimeters per Minute) จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิให้สูงประมาณ 1,000 องศาเซลเซียสเพื่อให้แก๊สมีเทนแตกตัวเป็นอะตอมของคาร์บอนและไฮโดรเจน จากนั้นลดอุณหภูมิลงจนถึงอุณหภูมิห้องเพื่อให้คาร์บอนลงมาเกาะตัวบนชิ้นงานที่เราต้องการเคลือบและเรียงตัวกันเป็นกราฟีน ดังแสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.1 แผนภาพอย่างง่ายของเครื่อง CVD



รูปที่ 3.2 ไดอะแกรมขั้นตอนการสังเคราะห์กราฟีน

ปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อการสร้างกราฟีนให้มีความสม่ำเสมอเป็นแผ่นเดียวกันและมีความหนาเพียงหนึ่งอะตอมมี 2 ปัจจัยดังนี้

1. ชนิดของวัสดุฐานรองรับ

ผิวของวัสดุฐานรองรับมีผลต่อการยึดเกาะของโมเลกุลคาร์บอน โดยความสามารถในการละลายของคาร์บอน (Solubility of Carbon) ในวัสดุฐานรองรับแต่ละชนิดนั้นแตกต่างกัน ถ้าใช้วัสดุฐานรองรับชนิดที่คาร์บอนสามารถละลายตัวได้ดี จะก่อให้เกิดกราฟีนที่หนา เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงคาร์บอนสามารถละลายเข้าไปในวัสดุฐานรองรับนั้นได้ดี เมื่ออุณหภูมิลดลงคาร์บอนบางส่วนที่ไม่สามารถละลายได้จะลอยขึ้นมาบนพื้นผิวของวัสดุฐานรองรับทำให้เกิดเป็นชั้นกราฟีนที่หนา จากเหตุผลดังกล่าวทำให้วัสดุฐานรองรับที่คาร์บอนสามารถละลายเข้าไปได้ดีเมื่อสังเคราะห์กราฟีนจะได้กราฟีนที่ซ้อนทับกันหลายชั้น ส่วนวัสดุฐานรองรับที่คาร์บอนละลายเข้าไปได้น้อยจะสามารถสร้างกราฟีนได้จำนวนชั้นที่น้อยกว่า

2. อัตราส่วนของแก๊สผสมระหว่างมีเทนกับไฮโดรเจน หากอัตราส่วนระหว่างมีเทนกับไฮโดรเจนน้อยหรือมากเกินไป อาจก่อให้เกิดการสังเคราะห์ที่ไม่พอดีซึ่งทำให้แผ่นกราฟีนที่สังเคราะห์ได้นั้นไม่สม่ำเสมอ มีหลายชั้นหรืออาจไม่ติดกันเป็นแผ่น

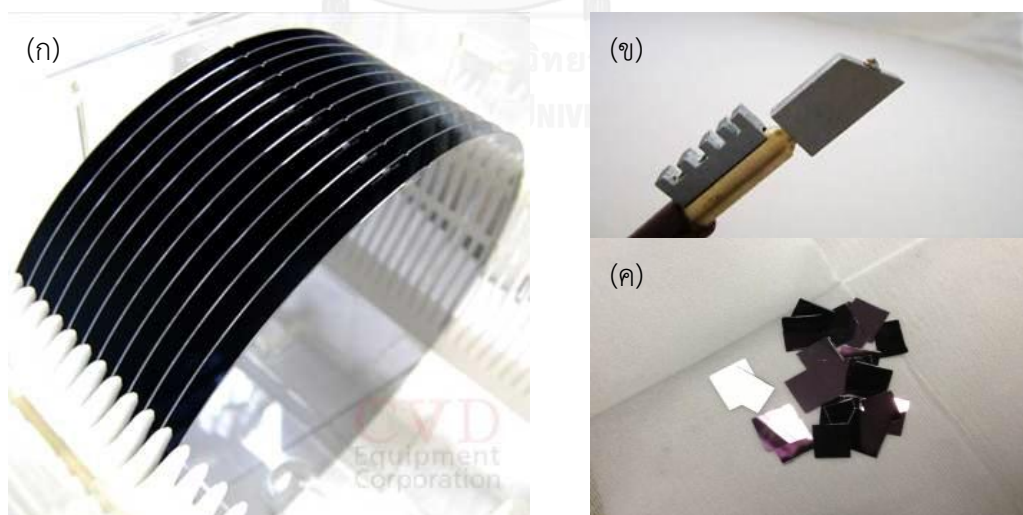
โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองโดยใช้วัสดุฐานรองรับทั้งหมด 3 ชนิด คือ นิกเกิลฟิล์ม, คอปเปอร์ฟิล์ม และ คอปเปอร์ฟอยล์ โดย นิกเกิล/คอปเปอร์ฟิล์ม นั้นเตรียมโดยการเคลือบฟิล์มดังกล่าวบนแผ่น ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ส่วนคอปเปอร์ฟอยล์นั้นเลือกใช้ คอปเปอร์ฟอยล์ (Alfa Aesar, Item No. 13382) ที่มีความหนา 25 ไมครอนซึ่งนำไปตัดให้ได้ขนาดที่ต้องการก่อนนำไปใช้ในขั้นตอนการสังเคราะห์กราฟีน

3.2 การทดลองและสังเคราะห์กราฟีนที่เงื่อนไขต่างๆ

ในการทดลองนี้จะเตรียมแผ่นซิลิกอนไดออกไซด์โดยตัดมาตามขนาดที่ต้องการ หลังจากนั้นนำไปสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมีและตรวจสอบกราฟีนที่สังเคราะห์ได้

3.2.1 การเตรียมแผ่นซิลิกอนไดออกไซด์

แผ่นซิลิกอนไดออกไซด์ที่เลือกใช้มีลักษณะดังรูปที่ 3.3ก) นำมาตัดให้ได้ขนาดที่ต้องการด้วยปากกาตัดหัวเพชร รูปที่ 3.3ข) โดยเตรียมซิลิกอนไดออกไซด์ขนาด 1.5 เซนติเมตรx1.5 เซนติเมตร ดังรูปที่ 3.3ค)



รูปที่ 3.3 ก) แผ่นซิลิกอนไดออกไซด์ ข) ปากกา Diamond Tip ค) ชิ้นซิลิกอนไดออกไซด์ขนาดประมาณ 1.5 x 1.5 ตารางเซนติเมตร

หลังจากนั้นนำแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ที่ตัดเตรียมไว้แล้วมาทำความสะอาด เพื่อให้การเคลือบฟิล์มนั้นยึดติดได้ดีและสม่ำเสมอ ทำได้โดยนำซิลิคอนไดออกไซด์ไปแช่ในอะซิโตนซึ่งใส่ไว้ในบีกเกอร์ในเครื่อง Sonicator ประมาณ 20 นาที แล้วจึงนำไปล้างด้วยสารละลายไอพื่อ (Isopropyl Alcohol) และน้ำปราศจากไอออนแล้วเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน จะได้ซิลิคอนไดออกไซด์ที่ผิวผ่านการทำความสะอาดแล้ว

3.2.2 การเคลือบนิกเกิลฟิล์มและคอปเปอร์ฟิล์ม

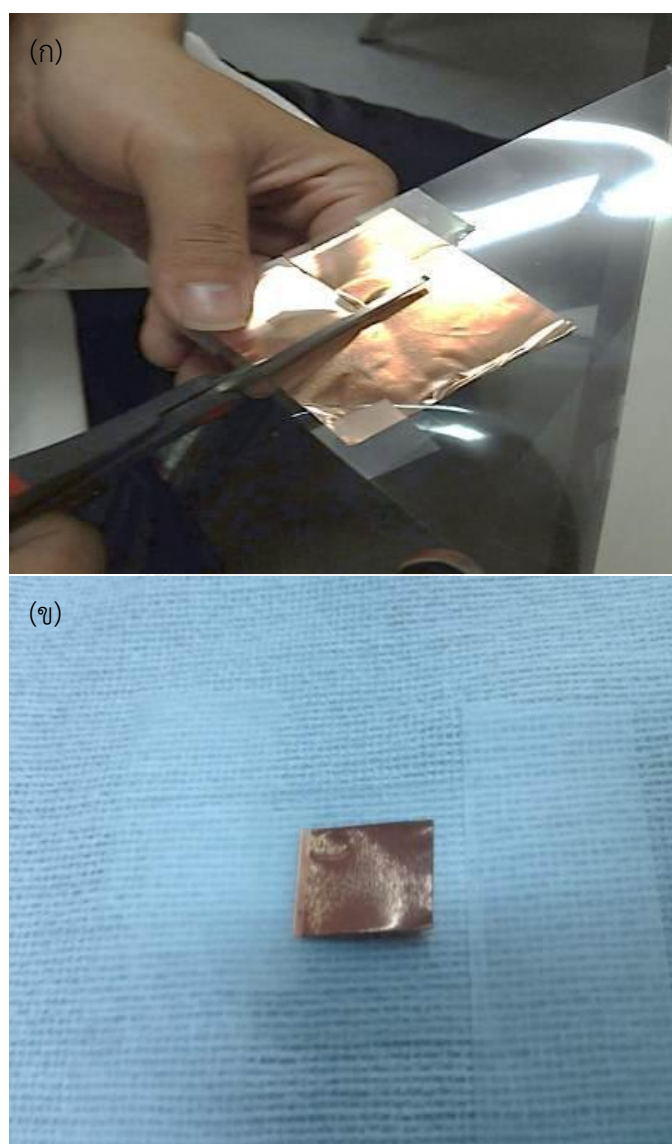
ขั้นตอนการนำซิลิคอนไดออกไซด์ที่ผ่านการทำความสะอาดแล้วไปเคลือบ นิกเกิล/คอปเปอร์ฟิล์ม ที่มีความหนาประมาณ 200-300 nm ด้วยเครื่องสปัตเตอริงโคตเตอร์ (Sputtering Coater) ที่ NECTEC (National Electronics and Computer Technology Center) โดยเครื่องสปัตเตอริงโคตเตอร์ มีลักษณะดังรูปที่ 3.4 โดยมีขั้นตอนดังนี้ เริ่มจากลดความดันให้ต่ำลงจนถึงความดัน 7.6×10^{-6} torr จากนั้นทำความสะอาดวัสดุฐานรองรับด้วยพลาสมาเพื่อกำจัดอนุภาคที่เกาะอยู่บนแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์เพื่อให้การเคลือบฟิล์มติดได้ดีขึ้น แล้วทำการเคลือบฟิล์มโดยใช้กำลัง 100 W ภายใต้อัตราความดันในการสปัตเตอริง (Sputtering) ที่ 8.3×10^{-3} torr



รูปที่ 3.4 (ก) เครื่องสปีดเทอริงโคตเตอร์ ขณะทำงาน (ข) หลังจากเคลือบด้วยนิกเกิลเสร็จแล้ว (ค) ห้องเคลือบและการเก็บชิ้นงานที่ถูกเคลือบด้วยนิกเกิลฟิล์ม

3.2.3 การตัดคอปเปอร์ฟอยล์

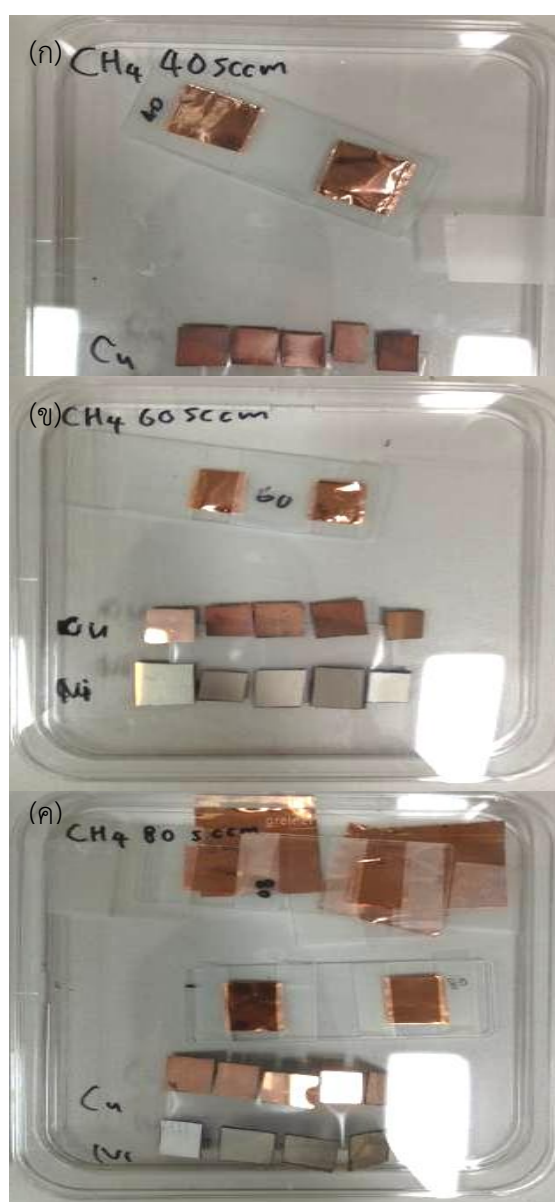
การตัดคอปเปอร์ฟอยล์นั้นมีความสำคัญ เนื่องจากคอปเปอร์ฟอยล์มีความบางมากจึงทำให้เกิดการยับหรือย่นได้ง่าย เพื่อให้ได้ขนาดที่ต้องการนั้นจำเป็นต้องใช้โพลีเอทิลีนเทเรพทาเลทฟิล์ม (PET Film) เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการยับขณะตัด โดยการติดประกบไว้ที่ด้านบนและล่างของคอปเปอร์ฟอยล์ดังรูปที่ 3.5 หากไม่ใช้โพลีเอทิลีนเทเรพทาเลทฟิล์ม ขณะตัดจะทำให้คอปเปอร์ฟอยล์ยับและงอตามรอยตัดซึ่งจะทำให้เกิดความเสียหายแก่กราฟีน



รูปที่ 3.5 (ก) วิธีการตัดคอปเปอร์ฟอยล์เพื่อไม่ให้เกิดความเสียหายกับกราฟีนที่อยู่บนคอปเปอร์ฟอยล์
(ข) คอปเปอร์ฟอยล์ที่ตัดเรียบร้อยแล้ว

3.2.4 ปัจจัยต่างๆในการสังเคราะห์กราฟีน

ปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการสังเคราะห์กราฟีน ในการทดลองได้ทำการสังเคราะห์กราฟีนที่เงื่อนไขต่างๆ โดยกำหนดเงื่อนไขซึ่งประกอบด้วยวัสดุฐานรองรับที่ต่างกัน 3 ชนิดคือ นิกเกิลฟิล์ม คอปเปอร์ฟิล์ม และ คอปเปอร์ฟอยล์ และความเร็วในการไหลของ แก๊สมีเทน และ แก๊สไฮโดรเจน ในหน่วย SCCM คือ (CH₄:H₂:40:10), (CH₄:H₂: 60:10), (CH₄:H₂:80:10) ดังรูปที่ 3.6



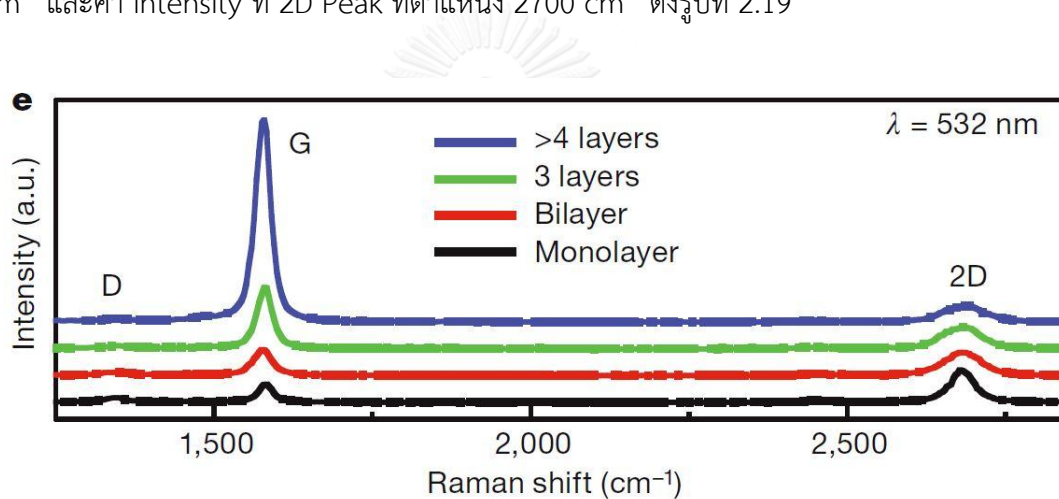
รูปที่ 3.6 กราฟีนที่สังเคราะห์แล้วบนวัสดุฐานรองรับ 3 ชนิด ด้วยความเร็วในการไหลของแก๊สมีเทนที่ต่างกัน 3 เงื่อนไข (ก) 40 sccm (ข) 60 sccm (ค) 80 sccm โดยคอปเปอร์ฟอยล์ ติดอยู่กับแผ่นกระจกใสเพื่อป้องกันการพับงอ

3.3 ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลอง

หลังจากสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมีแล้วนำมาทำการตรวจสอบคุณสมบัติและจำนวนชั้นของกราฟีนโดยใช้วิธีการรามานสเปกโตรสโคปีและกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง

3.3.1 การตรวจสอบกราฟีนด้วยวิธีการรามานสเปกโตรสโคปี

การตรวจสอบการสังเคราะห์กราฟีนว่ากราฟีนบนวัสดุฐานรองรับและตรวจสอบจำนวนชั้นของกราฟีนที่สังเคราะห์ได้ สามารถตรวจสอบด้วยวิธีการรามานสเปกโตรสโคปี Kim et al., 2009 [6] ซึ่งในการตรวจสอบกราฟีนนั้นสามารถสังเกตได้จากค่า Intensity ที่ G Peak ที่ตำแหน่ง 1580 cm^{-1} และค่า Intensity ที่ 2D Peak ที่ตำแหน่ง 2700 cm^{-1} ดังรูปที่ 2.19

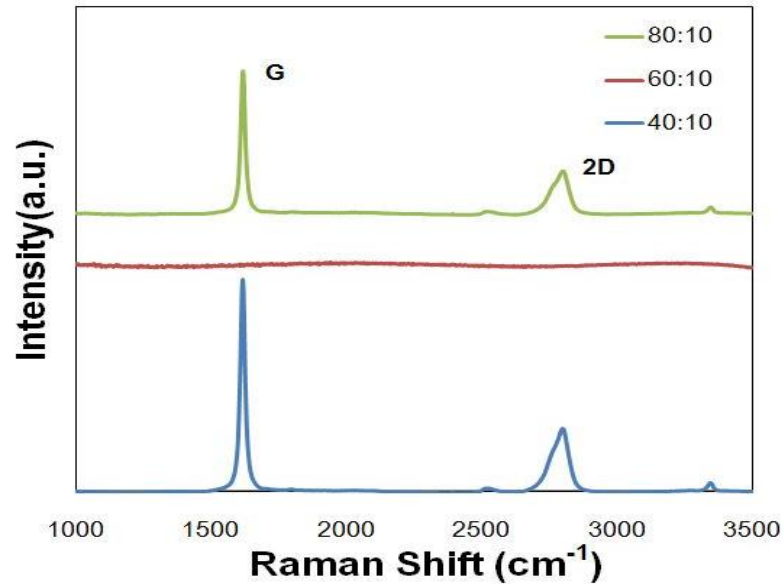


รูปที่ 2.19 กราฟรามานสเปกโตรสโคปีของกราฟีนโดย Kim et al., (2009) [6]

สำหรับกราฟีนที่มีความหนาเพียงหนึ่งชั้น จะพบว่าค่า Intensity ที่ 2D Peak นั้นจะสูงเป็น 2 เท่าของค่า Intensity ที่ G Peak โดยประมาณ และหากกราฟีนที่สังเคราะห์ได้มีความหนา 2 ชั้น พบว่าค่า Intensity ที่ G Peak และค่า Intensity ที่ 2D Peak จะมีค่าใกล้เคียงกัน และหากกราฟีนมีจำนวนชั้นมาก ค่า intensity ที่ G Peak จะสูงกว่าค่า Intensity ที่ 2D Peak มากขึ้นตามจำนวนชั้นที่เพิ่มขึ้น

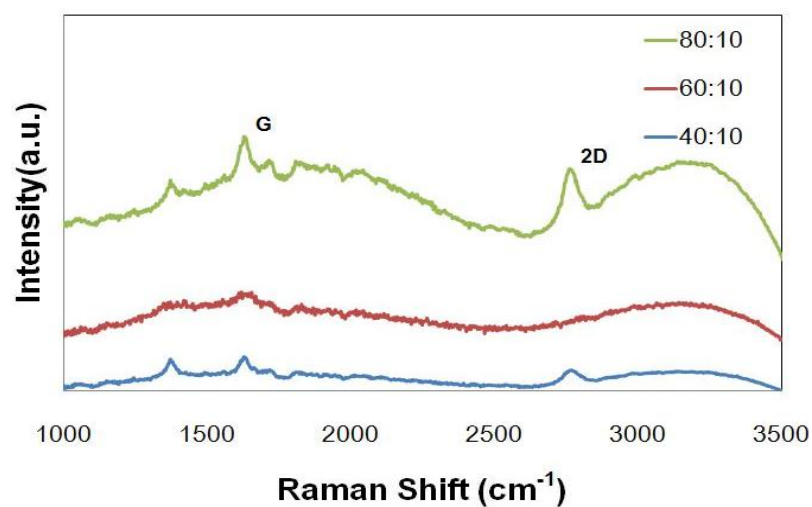
เมื่อนำกราฟีนที่สังเคราะห์ได้จากทั้ง 9 เงื่อนไข ไปตรวจสอบด้วยวิธีการรามานสเปกโตรสโคปีซึ่งได้ผลออกมาเป็นดังนี้

กราฟีนที่สังเคราะห์ลงบนนิกเกิลฟิล์มที่อัตราส่วนผสมแก๊สระหว่างมีเทนต่อไฮโดรเจนเป็น 40:10, 60:10, และ 80:10 ตามลำดับ โดยจำนวนชั้นของกราฟีนที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นกราฟีนหลายชั้น, ไม่มีกราฟีนและกราฟีนหลายชั้น ตามลำดับ ดังรูปที่ 3.7



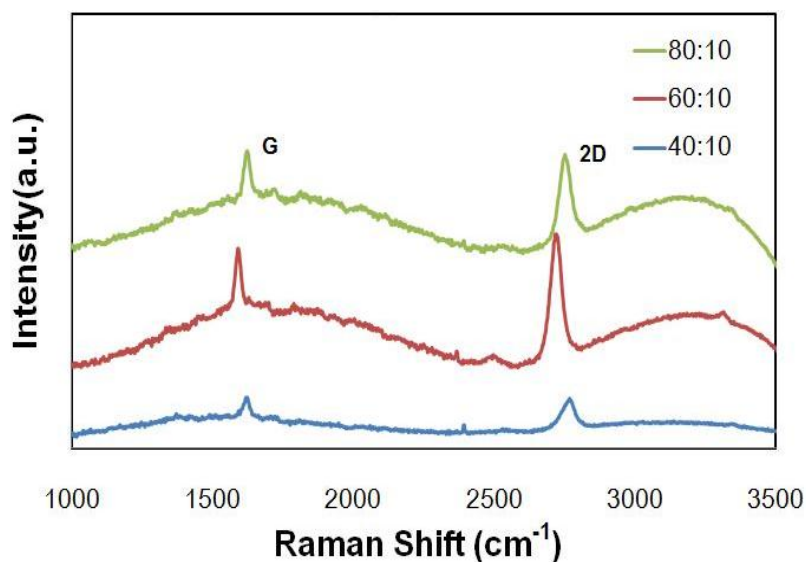
รูปที่ 3.7 ผลการตรวจสอบกราฟีนด้วยวิธีการรามานเปคโตรสโคปีบนนิกเกิลฟิล์ม

กราฟีนที่สังเคราะห์ลงบนคอปเปอร์ฟิล์มที่อัตราส่วนผสมแก๊สระหว่างมีเทนต่อไฮโดรเจนเป็น 40:10, 60:10, และ 80:10 ตามลำดับ โดยจำนวนชั้นของกราฟีนที่สังเคราะห์ได้คือ หลายชั้น, ไม่มีกราฟีนและหลายชั้น ตามลำดับ ดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 ผลการตรวจสอบกราฟีนด้วยวิธีการรามานเปคโตรสโคปีบนคอปเปอร์ฟิล์ม

กราฟีนที่สังเคราะห์ลงบนคอปเปอร์ฟอยล์ที่อัตราส่วนผสมแก๊สระหว่างมีเทนต่อไฮโดรเจน เป็น 40:10, 60:10, และ 80:10 ตามลำดับ โดยกราฟีนที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็น กราฟีนชั้นเดียว ทั้งหมด ดังรูปที่ 3.9

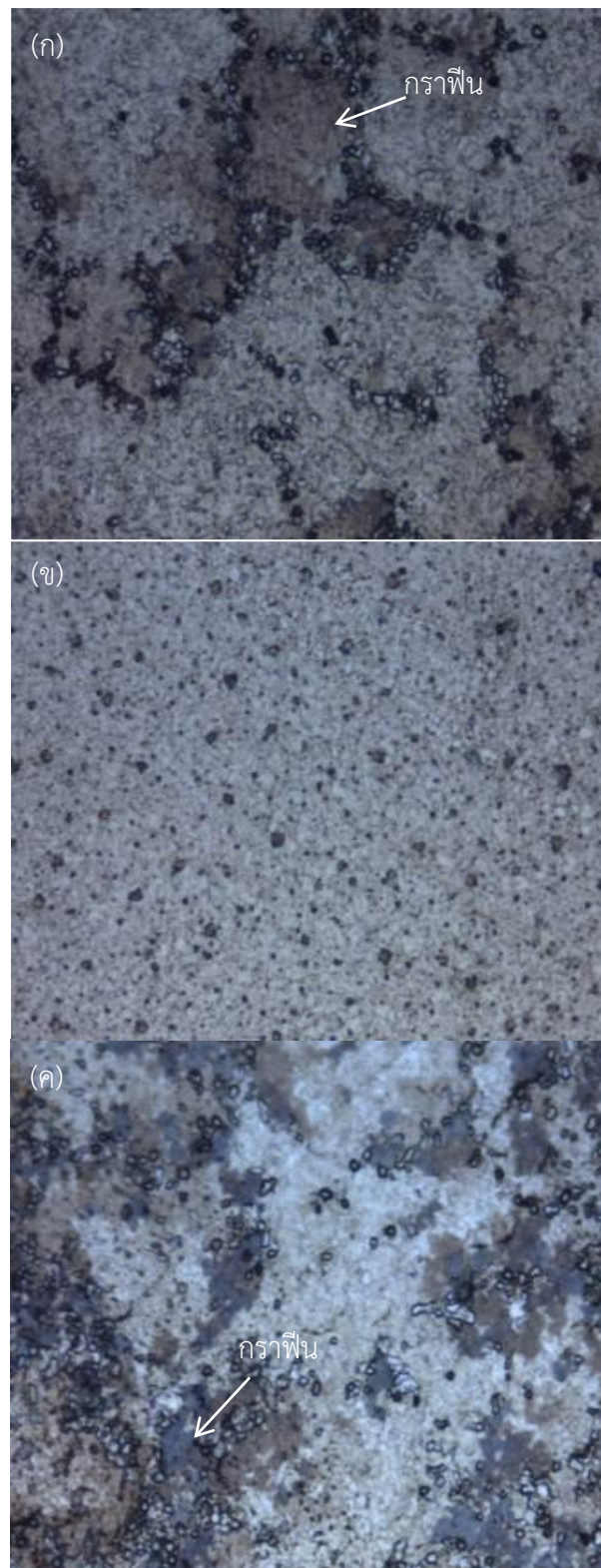


รูปที่ 3.9 ผลการตรวจสอบกราฟีนด้วยวิธีการรามานสเปกโตรสโคปีบนคอปเปอร์ฟอยล์

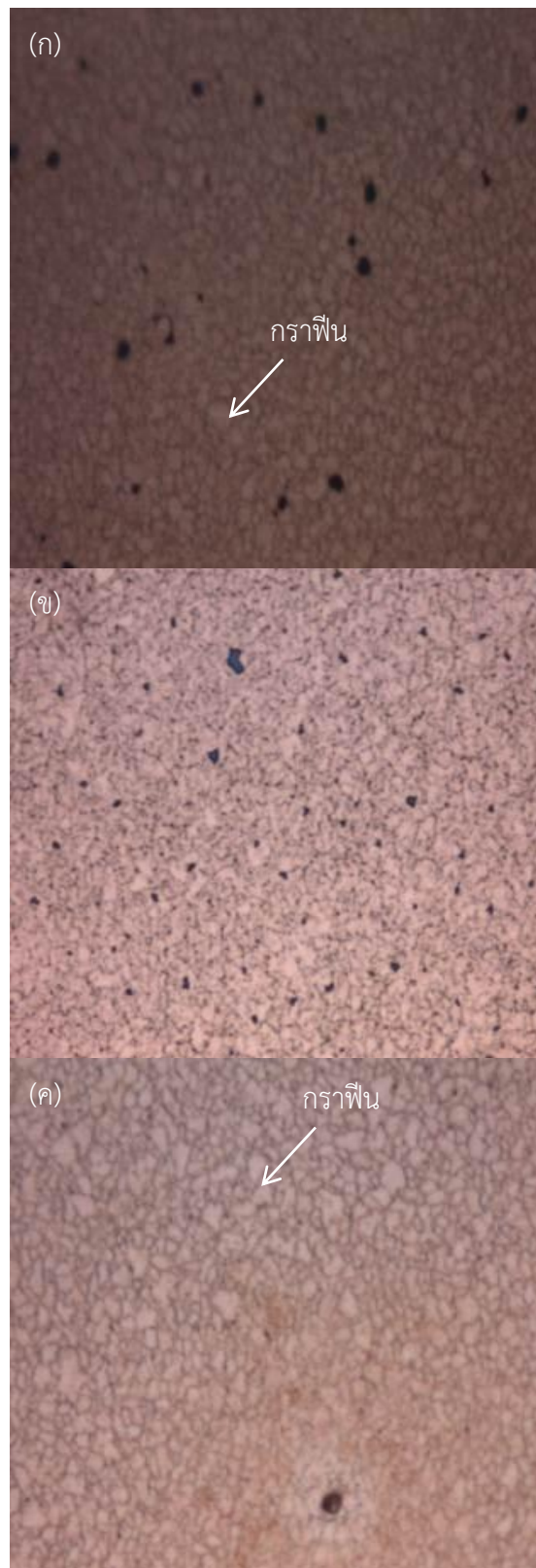
จากในกราฟรามานสเปกโตรสโคปีดังรูปที่ 3.7-3.9 กราฟอาจจะมีความไม่เรียบเนื่องจาก โลหะที่นำมาทำการเคลือบอาจเกิดจากความสกปรก ความไม่เรียบของผิวโลหะ หรือเกิดจากคลื่นรบกวนที่เกิดจากตัวเครื่องรามานสเปกโตรสโคปี

3.3.2 การตรวจสอบกราฟีนด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง

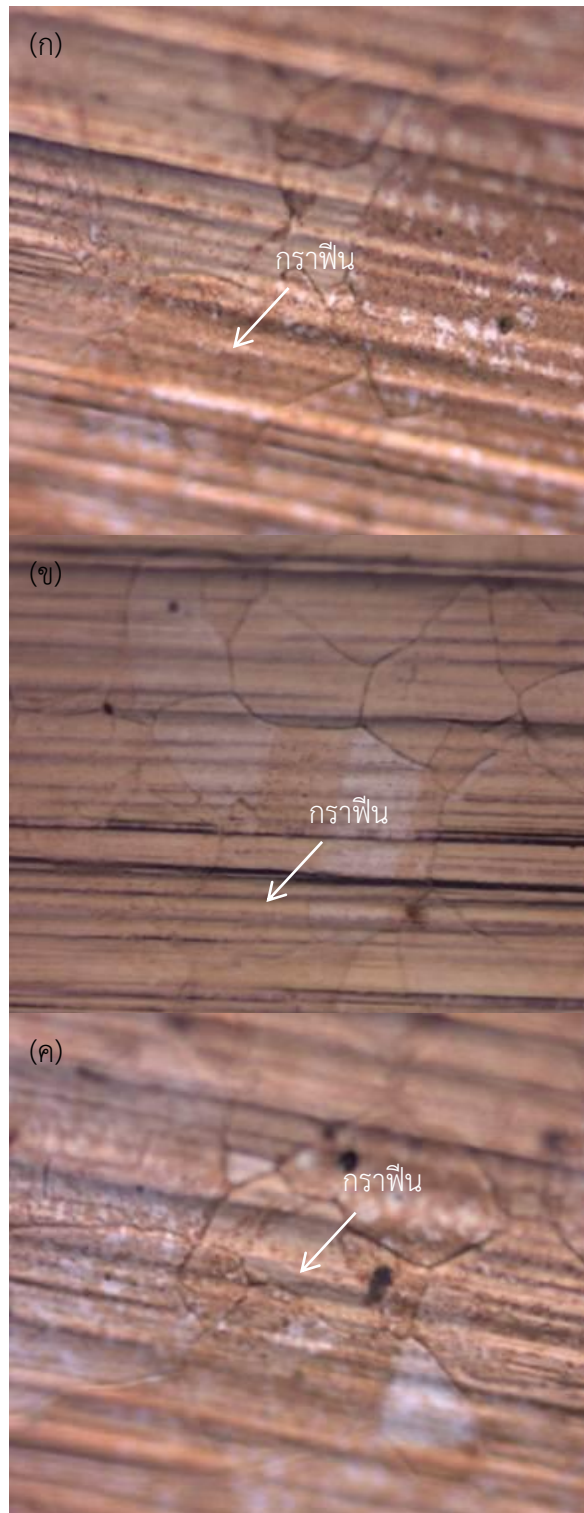
การตรวจสอบกราฟีนด้วยกล้องจุลทรรศน์เป็นการตรวจสอบว่ากราฟีนที่สังเคราะห์นั้นมีลักษณะเป็นอย่างไร เช่น ขนาดของเกรน พื้นผิว ความสม่ำเสมอ (Uniformity) เป็นต้น โดยได้ทำการตรวจสอบกราฟีนที่สังเคราะห์ได้ในแต่ละเงื่อนไข ซึ่งมีลักษณะผิวของนิกิลฟิล์ม, คอปเปอร์ฟิล์ม และ คอปเปอร์ฟอยล์ ดังแสดงในรูปที่ 3.10, 3.11, 3.12 ตามลำดับ



รูปที่ 3.10 นิกเกิลฟิล์มที่อัตราส่วนแก๊สผสม (ก) ($\text{CH}_4:\text{H}_2:40:10$), (ข) ($\text{CH}_4:\text{H}_2:60:10$), (ค) ($\text{CH}_4:\text{H}_2:80:10$) จากบนลงล่างตามลำดับ โดยใช้กำลังขยายของวัตถุเลนส์ขนาด (100X)



รูปที่ 3.11 คอปเปอร์ฟิล์มที่อัตราส่วนแก๊สผสม (ก) ($\text{CH}_4:\text{H}_2:40:10$), (ข) ($\text{CH}_4:\text{H}_2:60:10$), (ค) ($\text{CH}_4:\text{H}_2:80:10$) จากบนลงล่างตามลำดับ โดยใช้กำลังขยายของวัตถุเลนส์ขนาด (100X)



รูปที่ 3.12 คอปเปอร์พอยล์ที่อัตราส่วนแก๊สผสม (ก) ($\text{CH}_4:\text{H}_2:40:10$), (ข) ($\text{CH}_4:\text{H}_2:60:10$), (ค) ($\text{CH}_4:\text{H}_2:80:10$) จากบนลงล่างตามลำดับ โดยใช้กำลังขยายของวัตถุเลนส์ขนาด (100X)

จากการทดลองสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมีโดยใช้วัสดุฐานรองรับในการสร้างกราฟีนและใช้อัตราส่วนผสมของแก๊สระหว่างมีเทนและไฮโดรเจนที่แตกต่างกัน ซึ่งพบว่ากราฟีนที่สังเคราะห์ลงบนคอปเปอร์ฟอยล์ที่ได้กราฟีนที่มีเกรนขนาดใหญ่ แผ่นกราฟีนมีลักษณะต่อเนื่อง สม่ำเสมอ อย่างไรก็ตามหากพิจารณาจากค่า Intensity ที่ได้จากการวัดด้วยรามานสเปกโตรสโคปีพบว่าในกราฟีนที่สังเคราะห์บนคอปเปอร์ฟอยล์ที่อัตราส่วนผสมแก๊ส (CH₄:H₂:60:10) sccm นั้นมีค่า Intensity สูงที่สุด จึงเป็นมีความเป็นไปได้ว่าเงื่อนไขดังกล่าวจะสามารถสังเคราะห์กราฟีนเป็นกราฟีนชั้นเดียวที่ต่อเนื่องครอบคลุมทั้งแผ่นคอปเปอร์ฟอยล์มากกว่าในอีก 2 เงื่อนไข ดังนั้นในการทดลองต่อไปจึงเลือกใช้ในกราฟีนที่สังเคราะห์บนคอปเปอร์ฟอยล์ที่อัตราส่วนผสมแก๊ส (CH₄:H₂:60:10) sccm

3.4 สรุปบท

การสังเคราะห์กราฟีนด้วยเงื่อนไขทั้งหมดที่ได้กล่าวมานั้นประกอบกับการตรวจสอบด้วยวิธีการรามานสเปกโตรสโคปี และส่องดูด้วยกล้องจุลทรรศน์ สามารถสรุปผลการสังเคราะห์กราฟีนและคุณภาพในการสังเคราะห์ของแต่ละวัสดุฐานรองรับที่อัตราส่วนแก๊สผสมต่างๆ ได้ดังตารางที่ 3.1 ซึ่งผลที่ได้พบว่าการสังเคราะห์กราฟีนบนคอปเปอร์ฟอยล์ที่อัตราแก๊สผสม (CH₄:H₂:60:10) sccm ให้ผลลัพธ์ที่ดีที่สุดคือ กราฟีนที่สังเคราะห์ได้มีความหนาเพียงชั้นเดียวและติดเป็นแผ่นสม่ำเสมอ โดยจะนำกราฟีนที่ได้จากการสังเคราะห์ในเงื่อนไขที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นซึ่งมีประสิทธิภาพสูงสุคนำไปผ่านกระบวนการถ่ายโอน (Transfer Process) ลงบนวัสดุฐานรองรับที่ต้องการเพื่อนำไปใช้งานต่อไป

ตารางที่ 3.1 ผลการสังเคราะห์กราฟีนที่ตรวจสอบด้วยวิธีการรามานและกล้องจุลทรรศน์

อัตราส่วนแก๊ส วัสดุฐานรองรับ	CH ₄ :H ₂ :40 sccm: 10 sccm	CH ₄ :H ₂ :60 sccm: 10 sccm	CH ₄ :H ₂ :80 sccm: 10 sccm
นิกเกิลฟิล์ม	เกรนของกราฟีนมี ขนาดเล็กมาก สังเคราะห์กราฟีน ได้หลายชั้น	ไม่มีกราฟีน	เกรนของกราฟีนมี ขนาดเล็กมาก สังเคราะห์กราฟีนได้ หลายชั้น
คอปเปอร์ฟิล์ม	เกรนของกราฟีนมี ขนาดเล็กมาก สังเคราะห์กราฟีน ได้ 2 ชั้น	ไม่มีกราฟีน	เกรนของกราฟีนมี ขนาดเล็กมาก สังเคราะห์กราฟีนได้ 2 ชั้น
คอปเปอร์ฟอยล์	เกรนของกราฟีนมี ขนาดใหญ่ สังเคราะห์กราฟีน ได้เป็นแบบชั้นเดียว	เกรนของกราฟีนมี ขนาดใหญ่ สังเคราะห์กราฟีนได้ เป็นแบบชั้นเดียว	เกรนของกราฟีนมี ขนาดใหญ่ สังเคราะห์กราฟีนได้ เป็นแบบชั้นเดียว

บทที่ 4

การถ่ายโอนกราฟีนลงบนวัสดุฐานรองรับ

ภายหลังการศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลในการสังเคราะห์กราฟีนทำให้ทราบเงื่อนไขในการสังเคราะห์กราฟีนที่เหมาะสมแล้วนั้น ในบทนี้จะศึกษาการถ่ายโอนกราฟีนที่สังเคราะห์บนคอปเปอร์ฟอยล์ลงบนวัสดุฐานรองรับที่ต้องการ โดยทางผู้วิจัยได้ทำการศึกษาวิธีการถ่ายโอนกราฟีนต่างๆที่ได้พบทวนในบทที่ 2 เพื่อหาข้อจำกัดของแต่ละวิธีและปรับปรุงวิธีการถ่ายโอนกราฟีนให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น โดยทำการศึกษาการถ่ายโอนลงบนวัสดุฐานรองรับ 2 ประเภท คือ ซิลิคอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นวัสดุแข็งเกร็งและ PDMS ที่เป็นวัสดุที่มีความยืดหยุ่นโดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1 การถ่ายโอนกราฟีนลงบนซิลิคอนไดออกไซด์

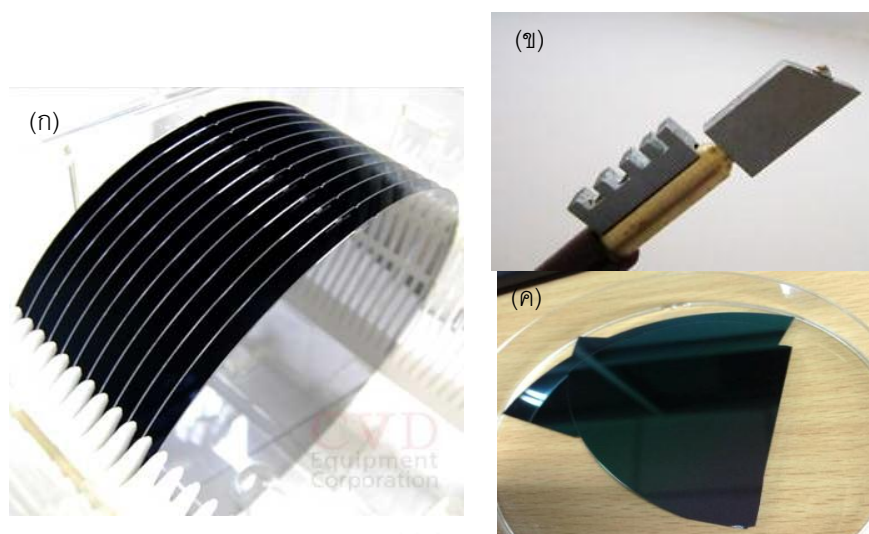
วิธีการนี้จะเป็นการถ่ายโอนกราฟีนลงบนแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ โดยเตรียมแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ตามขนาดที่ต้องการ หลังจากนั้นถ่ายโอนกราฟีนแล้วนำไปวัดหาค่าความต้านทานแผ่น

4.1.1 การถ่ายโอนกราฟีนด้วยวิธีการซ้อน

วิธีการนี้เป็นการถ่ายโอนกราฟีนด้วยวิธีการซ้อน Zhang et al., (2013) [3] โดยนำวัสดุฐานรองรับ เช่น แผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ กระดาษปิดสไลด์ เป็นต้น มาทำการซ้อนกราฟีนที่ผ่านการกัดคอปเปอร์แล้ว ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมวัสดุฐานรองรับและขั้นตอนในการถ่ายโอนกราฟีนดังต่อไปนี้

4.1.1.1 การเตรียมแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์

นำแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์มาตัดให้ได้ขนาดตามที่ต้องการด้วยปากกาหัวเพชร ตามรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 (ก) แผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ (ข) ปากกา Diamond Tip-Head (ค) แผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ตามขนาดที่ต้องการ

นำแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ที่ตัดไว้มาทำความสะอาด โดยแช่ในอะซิโตนที่ใส่ในเครื่อง Sonicator ประมาณ 20 นาที แล้วจึงนำไปล้างด้วยไอพรีเอ (Isopropyl Alcohol) และน้ำปราศจากไอออนและเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน จะได้ซิลิคอนไดออกไซด์ที่ผิวผ่านการทำความสะอาดแล้วพร้อมนำไปใช้งาน

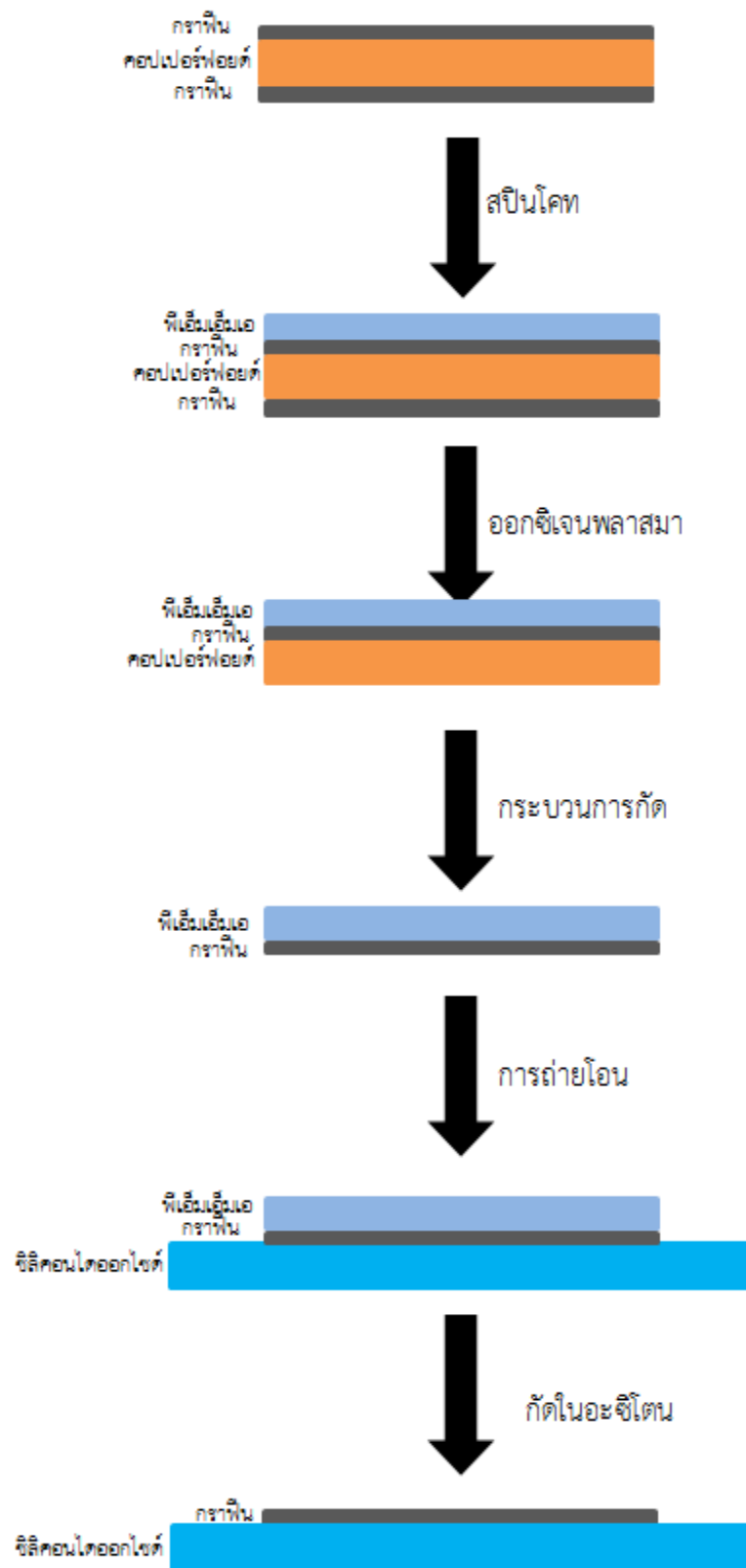


รูปที่ 4.2 เครื่องเขยาสารที่ใช้ความถี่สูง

4.1.1.2 กระบวนการถ่ายโอนกราฟีน

การถ่ายโอนกราฟีนด้วยวิธีการเคลือบ PMMA โดยวิธีการซ้อน Zhang et al., 2013 [3] เป็นการนำคอปเปอร์ฟอยล์มาเคลือบด้วย PMMA ใบบนกราฟีนด้านที่ต้องการด้วยวิธีการสปินโคทติง (Spin Coating) เพื่อให้ PMMA เป็นชั้นรอง (Supporting Layer) เพื่อไม่ให้กราฟีนเสียหายในขั้นตอนการกัดคอปเปอร์ฟอยล์ ดังในรูปที่ 4.3

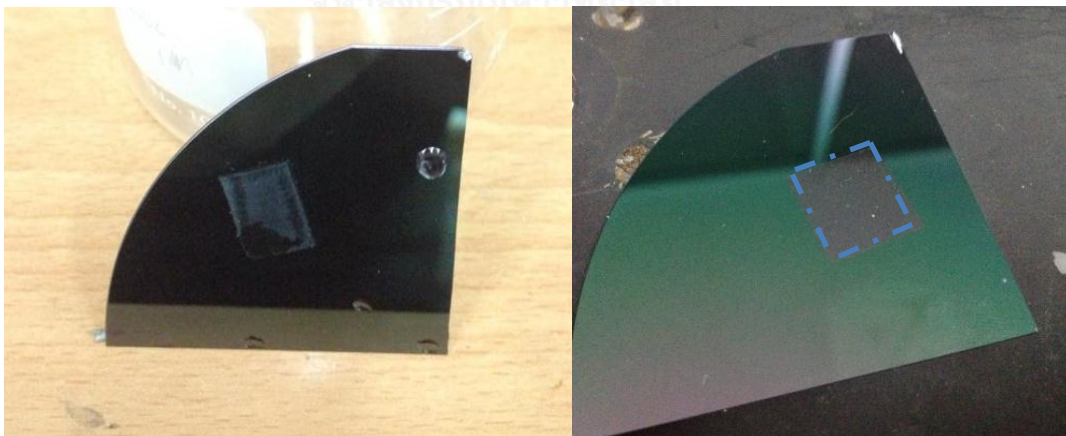
โดยมีขั้นตอนดังนี้ เริ่มจากเคลือบ PMMA ลงบนกราฟีนที่ติดอยู่บนคอปเปอร์ฟอยล์ด้วยเครื่อง Spin Coater โดยใช้ความเร็ว 500 rpm เป็นเวลา 15 วินาที และตามด้วยความเร็ว 4,000 rpm เป็นเวลา 45 วินาที ทั้งนี้เนื่องจากการสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีเคลือบผิวด้วยไอเคมีนั้นจะได้กราฟีนบนคอปเปอร์ฟอยล์ทั้ง 2 ด้าน เพื่อป้องกันไม่ให้กราฟีนจากทั้ง 2 ด้านติดกันเมื่อคอปเปอร์ฟอยล์ถูกกัดออก จึงจำเป็นต้องกำจัดกราฟีนด้านที่ไม่ต้องการออกโดยใช้วิธีการออกซิเจนพลาสมาในการกัดกราฟีนเป็นเวลาประมาณ 2-3 นาที จากนั้นจึงนำชิ้นงาน PMMA/กราฟีน/คอปเปอร์ฟอยล์ วางลอยบนสารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (Ammonium Per Sulfate: $[(NH_4)_2S_2O_8]$) ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยให้ด้านที่เป็นคอปเปอร์ฟอยล์คว่ำลงเพื่อกัดคอปเปอร์ฟอยล์ออกดังรูปที่ 4.4 ทั้งไว้ประมาณ 3-6 ชั่วโมงจะได้กราฟีนซึ่งติดอยู่กับ PMMA จากนั้นนำแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ที่ได้ทำเตรียมไว้แล้วลงไปซ้อน PMMA/กราฟีน ขึ้นจากสารละลาย แล้วทำความสะอาดด้วยการล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน แล้วนำมาพักทิ้งไว้ประมาณ 40 ถึง 50 นาที เพื่อให้หน้าที่เกาะอยู่บนกราฟีนระเหยออกไป แล้วนำไปกำจัด PMMA ออกด้วยอะซิโตน โดยแช่ไว้ประมาณ 1 ถึง 24 ชั่วโมง แล้วล้างทำความสะอาดด้วยน้ำปราศจากไอออน เป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ถึง 24 ชั่วโมง กราฟีนที่ถ่ายโอนอย่างสมบูรณ์แล้วจะมีลักษณะดังรูปที่ 4.5 ซึ่งหลังจากนั้นจะนำไปทำการวัดค่าความต้านทานแผ่นต่อไป



รูปที่ 4.3 แผนภาพการถ่ายโอนกราฟีนลงบนแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ด้วยวิธีการซ้อน



รูปที่ 4.4 ภาพก่อนการกัดคอปเปอร์ฟอยล์ (ภาพบน) หลังจากกัดคอปเปอร์ฟอยล์แล้ว (ภาพล่าง)



รูปที่ 4.5 การถ่ายไอออน PMMA/กราฟีน ลงบนแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ (ภาพซ้าย) และกราฟีนที่อยู่บนซิลิคอนไดออกไซด์ (ภาพขวา)

4.1.1.3 การวัดค่าความต้านทานแผ่น

การวัดค่าความต้านทานแผ่นสามารถวัดได้โดยวิธี Van Der Pauw Squares มีการเตรียมการวัด โดยกำหนดตำแหน่งที่ 1, 2, 3, 4 บนแต่ละมุมของแผ่นกราฟีนและทาด้วยซิลเวอร์เพสต์ (Silver Paste) เพื่อให้การสัมผัสกันระหว่างเครื่องวัดกับกราฟีนในการวัดความต้านทานนั้นดีขึ้น ซึ่งมีวิธีการทำดังรูปที่ 4.6

ปล่อยกระแสไฟฟ้าที่จุด 3 และ 4 (I_{34}) ประมาณ $100 \mu\text{A}$ และวัดความต่างศักย์ระหว่างจุด 1, 2 (V_{12}) ปล่อยกระแสไฟฟ้าที่จุด 4 และ 1 (I_{41}) ประมาณ $100 \mu\text{A}$ และวัดความต่างศักย์ระหว่างจุด 2, 3 (V_{23})



รูปที่ 4.6 การเตรียมการวัดค่าความต้านทานแผ่นของกราฟีน

จากนั้นนำค่าความต่างศักย์ที่ตำแหน่ง 1, 2 (V_{12}) และที่ตำแหน่ง 2, 3 (V_{23}) และค่ากระแสไฟฟ้าที่จุด 3, 4 (I_{34}) และที่จุด 4, 1 (I_{41}) มาคำนวณค่าความต้านทานแผ่นตามสมการที่ 4 ในภาคผนวก ก จะได้ค่าความต้านทานแผ่นตามสมการที่ 5 ในภาคผนวก ก

กราฟินที่ถ่ายโอนลงบนแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์นั้นจะวัดค่าความต้านทานแผ่นได้ 850.49 Ω/\square การถ่ายโอนกราฟินโดยวิธีการซ้อนสามารถถ่ายโอนกราฟินได้อย่างสมบูรณ์ และสามารถวัดค่าความต้านทานแผ่นได้ทุกครั้งที่ทำกรทดลอง โดยวิธีการนี้เป็นวิธีการถ่ายโอนที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด โดยกราฟินที่ถ่ายโอนด้วยวิธีการนี้มีความต้านทานแผ่นที่ต่ำ เมื่อเทียบกับค่าความต้านทานแผ่นของกราฟินทั่วไป อยู่ที่ประมาณ 1,000 Ω/\square สามารถทำการทดลองซ้ำแล้วมีค่าความต้านทานแผ่นใกล้เคียงกัน แต่มีข้อเสียตรงที่ไม่สามารถจัดวางกราฟินให้ตรงตำแหน่งตามที่ต้องการได้

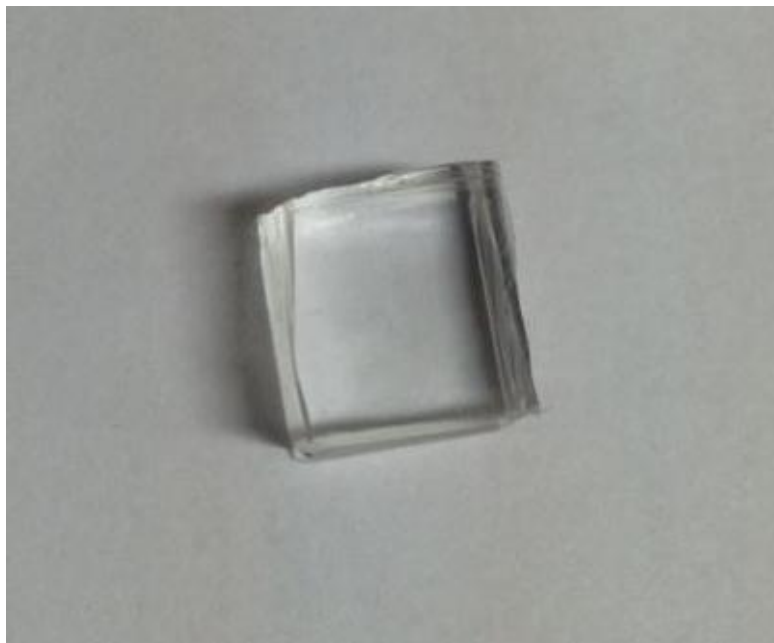
4.1.2 การถ่ายโอนกราฟินโดยใช้แสดมภ์ PDMS เป็นตัวช่วยในการถ่ายโอน

กราฟินที่ถ่ายโอนโดยวิธีการซ้อนนั้นสามารถถ่ายโอนได้สมบูรณ์และสามารถวัดค่าความต้านทานแผ่นได้ทุกครั้งที่ทำกรทดลอง โดยที่วิธีการนี้เป็นวิธีการถ่ายโอนที่ง่ายที่สุดและมีค่าความต้านทานแผ่นที่ต่ำที่สุด แต่มีข้อเสียตรงที่ไม่สามารถจัดวางกราฟินให้ตรงตำแหน่งตามที่ต้องการได้ ดังนั้นการคิดวิธีในการแก้ปัญหาี้ โดยการนำ PDMS มาเป็นตัวช่วยในการถ่ายโอน Song et al., (2013) [21] เพื่อให้สามารถจัดวางกราฟินได้โดยแบ่งออกเป็น 2 วิธีคือ กราฟินที่ถ่ายโอนโดยใช้ PDMS เป็นตัวช่วยในการถ่ายโอนแบบแห้งและแบบเปียกนั้น

4.1.2.1 วิธีการสร้างแสดมภ์ PDMS

การสร้างแสดมภ์ PDMS นั้นมีขั้นตอนดังนี้ เริ่มจากการผสมสารซิลิโคนอีลาสโตเมอร์เบส (Silicone Elastomer Base) และซิลิโคนอีลาสโตเมอร์เคียวริงเอเจนท์ (Silicone Elastomer Curing Agent) ในอัตราส่วน 10: 1 โดยมวลตามลำดับ โดยสารละลายของสารผสมนี้เป็นของเหลว จากนั้นคนสารทั้ง 2 ชนิดให้เป็นเนื้อเดียวกัน นำมาเทลงบนแม่พิมพ์อะลูมิเนียม ที่มีขนาด 5 เซนติเมตร x 5 เซนติเมตร ที่มีความลึกประมาณ 500 ไมโครเมตร แล้วนำไปเข้าเครื่องทำสุญญากาศเพื่อกำจัดฟองอากาศ แล้วนำ แสดมภ์ PDMS ไปวางบนเตาความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อให้ แสดมภ์ PDMS แข็งตัวจากนั้นแกะ แสดมภ์ PDMS ออกจากแม่พิมพ์ โดยใช้ไม้บรรทัดค่อยๆ ลอกออกมา

แต่เนื่องจากแม่พิมพ์ที่ทำขึ้นตอนแรกมีความหนาน้อยเกินไปทำให้นำมาใช้งานไม่ได้ จึงทำ แสตมป์ PDMS ที่มีขนาด 1 เซนติเมตร x 1 เซนติเมตรและมีความหนา 0.5 เซนติเมตรในการทดลอง นี้ ตามรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 PDMS ที่มีขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร

4.1.2.2 การถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้แสตมป์ PDMS และการลอก PMMA แบบแห้ง

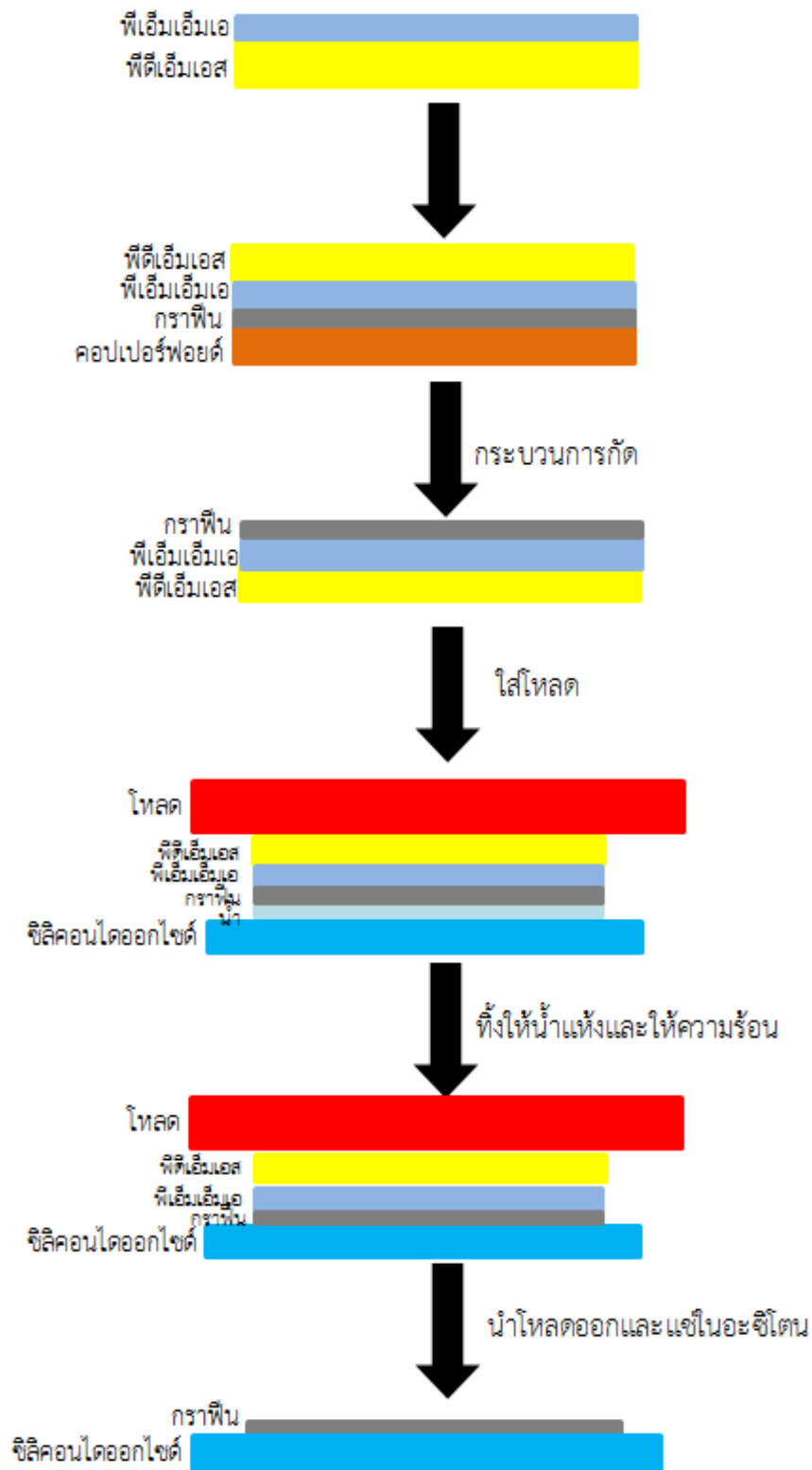
วิธีการถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้แสตมป์ PDMS และการลอก PMMA แบบแห้งเป็นวิธีการที่พัฒนาขึ้นโดย Song et al., 2013 [21] นั้นเป็นการแก้ปัญหาการถ่ายโอนกราฟีนแบบซ้อนที่ไม่สามารถจัดวางกราฟีนให้ตรงตำแหน่งตามที่ต้องการได้ซึ่ง ทั้งนี้วิธีดังกล่าวยังมีประเด็นที่ต้องปรับปรุง เช่น การยึดเกาะของชิ้นงาน (PMMA/กราฟีน/คอปเปอร์ฟอยล์) กับแสตมป์ PDMS และการยึดเกาะของกราฟีนบนวัสดุฐานรองรับ (ซิลิคอนไดออกไซด์) เป็นต้น

ดังนั้นทางผู้วิจัยจึงได้เสนอวิธีการในการปรับปรุงประเด็นดังกล่าวโดยเพิ่มขั้นตอน 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนการหยด PMMA ลงไปบนแสตมป์ PDMS เพื่อให้ยึดเกาะของชิ้นงาน (PMMA/กราฟีน/คอปเปอร์ฟอยล์) ได้ดีขึ้นและ ขั้นตอนการใส่โหลดน้ำหนักลงบนแสตมป์ PDMS กับวัสดุฐานรองรับ เพื่อให้กราฟีนติดกับวัสดุฐานรองรับได้ดียิ่งขึ้น

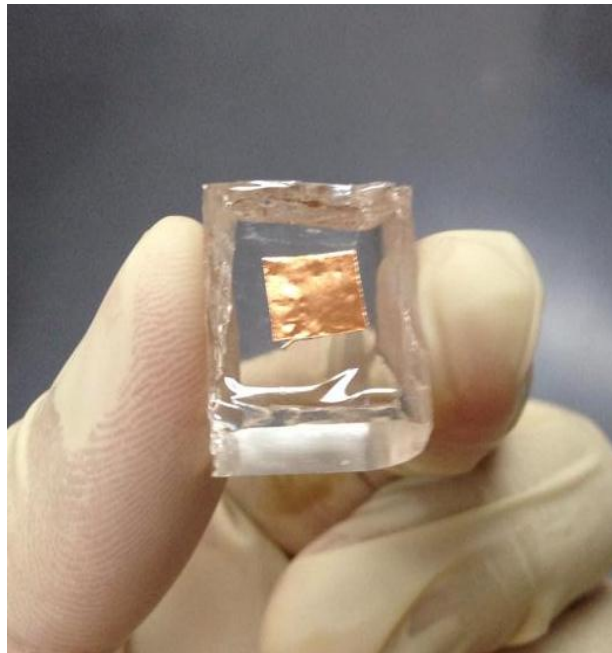
ขั้นตอนการทดลองแสดงดังในรูปที่ 4.8 โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้ ทำการสร้างสแตมป์ PDMS โดยตัดแบ่งให้มีขนาด 1 เซนติเมตร x 1 เซนติเมตรและมีความหนา 0.5 เซนติเมตร จากนั้นทำการสปินโค้ต PMMA ลงไปบนสแตมป์ PDMS ที่ความเร็ว 500 rpm เป็นเวลา 1 นาที หลังจากนั้นติดแผ่นคอปเปอร์ฟอยล์ที่มีกราฟีน ขนาดประมาณ 0.5 เซนติเมตร x 0.5 เซนติเมตร ลงบนสแตมป์ PDMS ดังรูปที่ 4.9 แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2-3 นาที จากนั้นนำไปกัดในสารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตเป็นเวลา 4-6 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน (DI water) จะได้ลักษณะตามรูปที่ 4.10

นำกราฟีนบนสแตมป์ PDMS ไปติดกับแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ โดยที่ยังมีน้ำแทรกอยู่ระหว่างสแตมป์ PDMS กับแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ แล้วนำโหลดมาทับไว้ด้านบนดังรูปที่ 4.11 รอให้น้ำแห้งเองภายใต้อุณหภูมิห้อง เพื่อให้กราฟีนยึดเกาะแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ได้ดีขึ้น นำชิ้นงานไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้ PMMA ที่ทำการเคลือบไว้ หลอมละลาย จากนั้นนำสแตมป์ PDMS ออก แล้วรอให้แผ่นซิลิคอนไดออกไซด์เย็นตัวลงดังรูปที่ 4.12

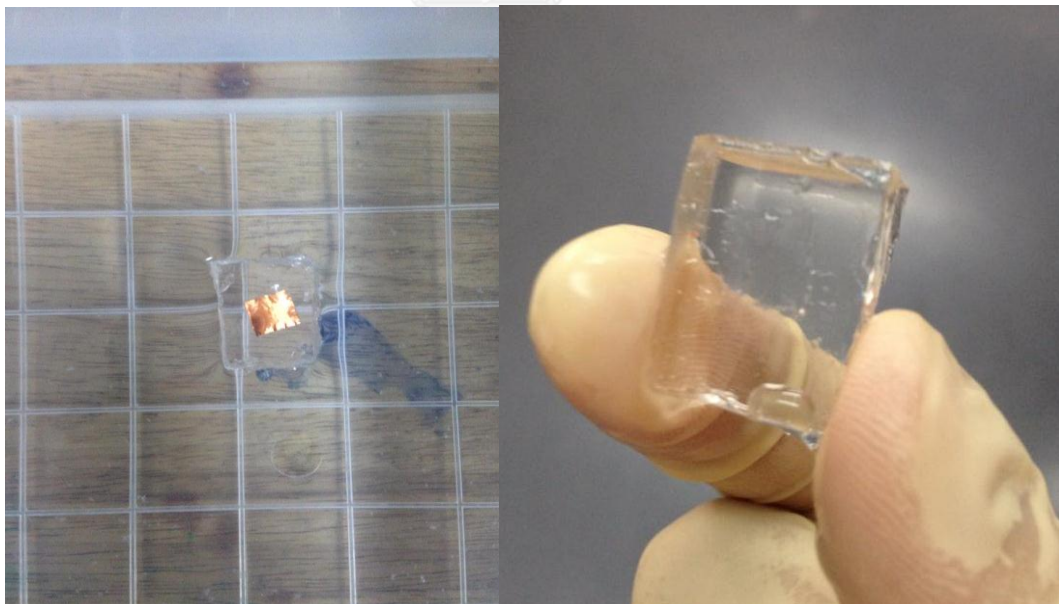
นำแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ไปแช่ในอะซิโตนเพื่อกำจัด PMMA ออก โดยได้ลองเวลาในการกัด PMMA เป็น 5 นาที 10 นาที 15 นาที 20 นาที 30 นาที 1 ชั่วโมง 3 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง เพื่อหาค่าเวลาที่เหมาะสมในการกัด PMMA แล้วล้างด้วย IPA, น้ำปราศจากไอออน และเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน แล้วนำไปวัดค่าความต้านทานต่อไป เพื่อเป็นการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของวิธีการที่ได้ปรับปรุงจึงทำการทดลองโดยตัดขั้นตอนการใส่โหลดน้ำหนักรวมและขั้นตอนการหยด PMMA บนสแตมป์ PDMS แล้วตรวจสอบค่าความต้านทานของกราฟีนที่ถ่ายโอนด้วยวิธีการที่แตกต่างกันดังกล่าว



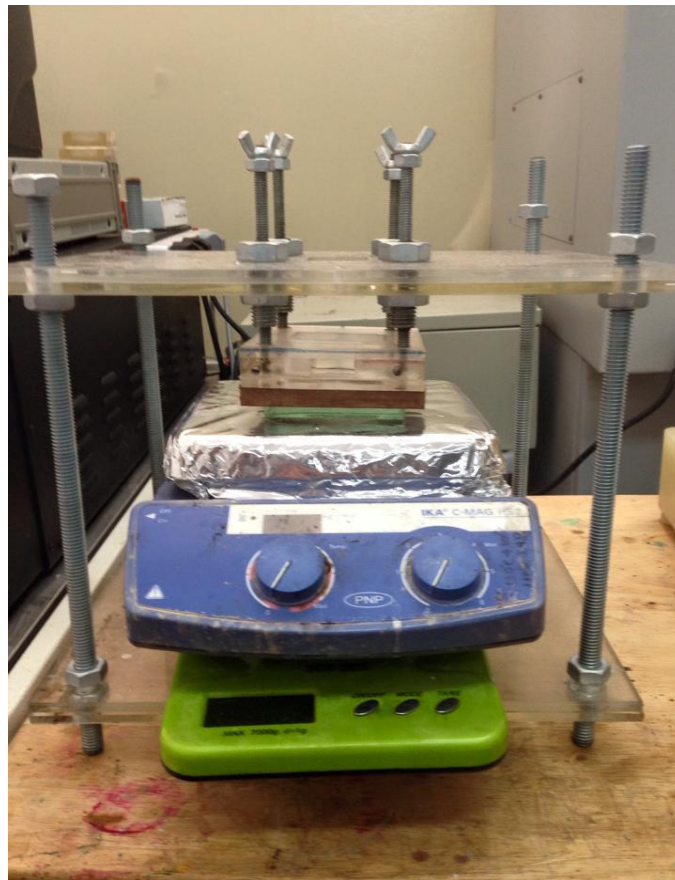
รูปที่ 4.8 แผนภาพการถ่ายไอออนกราฟีนโดยใช้แสดมภ์ PDMS และการลอก PMMA แบบแห้ง



รูปที่ 4.9 การติดคอปเปอร์ฟอยด์ลงบน PDMS หลังจากการสปินโคต PMMA แล้ว

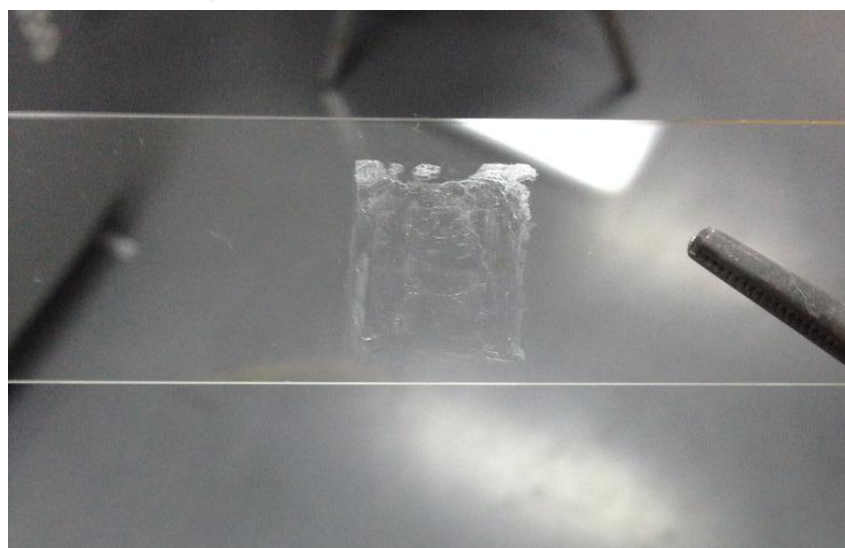


รูปที่ 4.10 คอปเปอร์ฟอยด์ก่อน (ซ้าย) และหลังกัด (ขวา)



รูปที่ 4.11 การจัดอุปกรณ์ในการถ่ายโอนกราฟีนโดยการลอก PMMA แบบแห้งและมีไหลตน้ำหนัก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

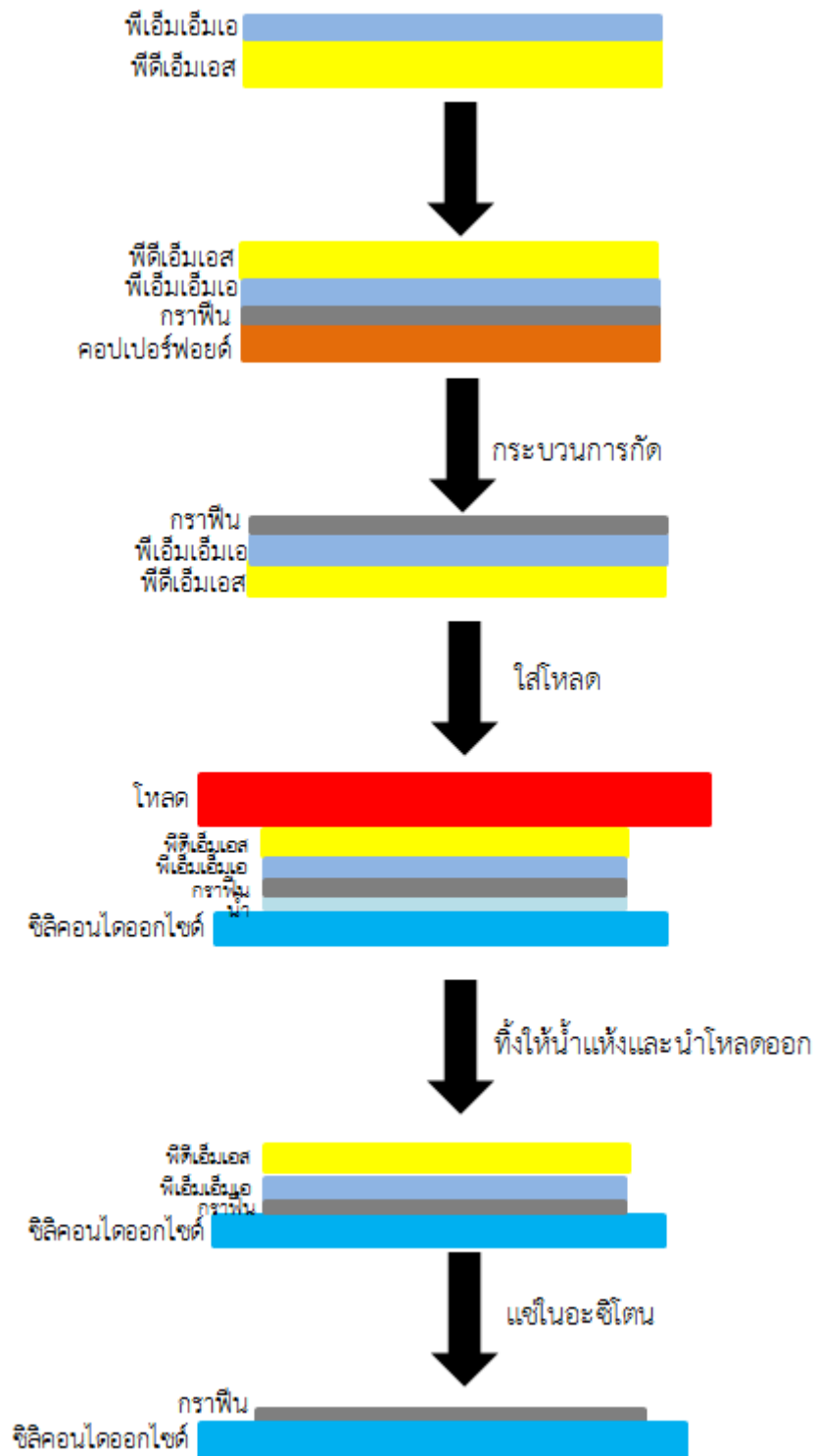


รูปที่ 4.12 กราฟีนและ PMMA ที่อยู่บนกระจกปิดสไลด์

4.1.2.3 การถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้แอสมป์ PDMS และการลอก PMMA แบบเปียก

วิธีการนี้ Song et al., 2013 [21] แตกต่างการถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้แอสมป์ PDMS และการลอก PMMA แบบแห้ง ตรงที่ไม่ต้องใช้ความร้อนในการถ่ายโอนและมีเงื่อนไขในการถ่ายโอนเหมือนกับการถ่ายโอนแบบแห้ง ทั้งนี้ในขั้นตอนการลอกดังรูปที่ 4.13 แทนที่จะใช้ความร้อนเพื่อลอกแอสมป์ PDMS แบบแห้ง ในขั้นตอนการลอกแบบเปียกจะใช้น้ำซึ่งงานที่ได้ไปแช่ในอะซิโตนเพื่อกำจัด PMMA ออก โดยได้ลองเวลาในการกัด PMMA เป็น 5 นาที 10 นาที 15 นาที 20 นาที 30 นาที 1 ชั่วโมง 3 ชั่วโมงและ 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการดึง PDMS ออก นำแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ที่กัด PMMA เรียบร้อยแล้ว ไปล้าง IPA, DI water และเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน แล้วนำไปวัดค่าความต้านทานต่อไป





รูปที่ 4.13 แผนภาพการถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้แอสมพ์ PDMS และการลอก PMMA แบบเปียก

หลังจากถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้วิธีสแตมป์ PDMS และการลอก PMMA แบบแห้งและแบบเปียก นำไปวัดหาค่าความต้านทานดังแสดงในตารางที่ 4.1 โดยการถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้สแตมป์ PDMS และการลอก PMMA แบบแห้งนั้นสามารถถ่ายโอนได้ค่อนข้างสมบูรณ์ ทั้งนี้การเพิ่มขึ้นตอนการหยด PMMA ทำให้ PMMA/กราฟีน/คอปเปอร์ฟอยล์ยึดเกาะกับสแตมป์ PDMS ได้ดียิ่งขึ้น โดยในขั้นตอนการกีดคอปเปอร์ฟอยล์ไม่มีการหลุดลอกเกิดขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มขึ้นตอนการใส่ไหล่น้ำหนักทำให้กราฟีนยึดเกาะกับวัสดุฐานรองรับได้ดียิ่งขึ้นซึ่งทำให้ค่าความต้านทานของกราฟีนมีค่าต่ำสุด ส่วนการถ่ายโอนด้วยเงื่อนไขอื่น ๆ นั้นมีประสิทธิภาพที่ต่ำกว่า โดยเฉพาะอย่างยิ่งการถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้สแตมป์ PDMS และการลอก PMMA แบบเปียกไม่สามารถถ่ายโอนกราฟีนได้ประสบความสำเร็จ โดยอาจจะเกิดจากปัญหาจากการยึดเกาะของกราฟีนกับวัสดุฐานรองรับไม่ดีเลยทำให้เกิดการหลุดลอกและค่าความต้านทานที่วัดได้มีค่าสูงเกินขีดจำกัดของเครื่องอ่าน

ตารางที่ 4.1 ค่าความต้านทานของกราฟีนจากการถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้สแตมป์ PDMS และการลอก PMMA ทั้งแบบแห้งและแบบเปียกที่เงื่อนไขต่างๆ

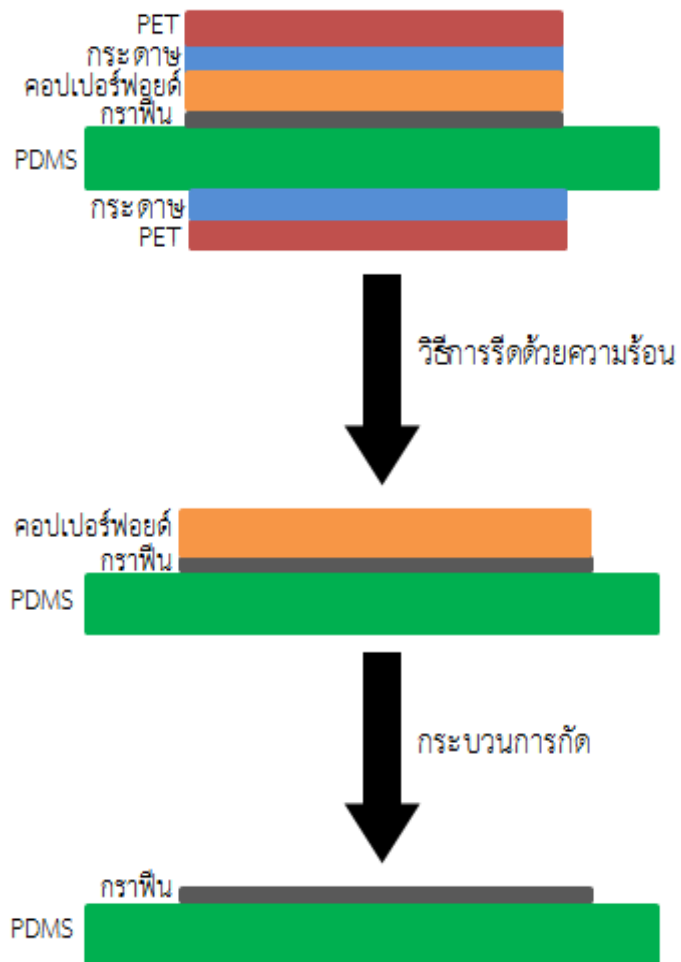
วิธีการถ่ายโอน	หยด PMMA		ไม่หยด PMMA	
	มีไหล่น้ำหนัก	ไม่มีไหล่น้ำหนัก	มีไหล่น้ำหนัก	ไม่มีไหล่น้ำหนัก
การลอก PMMA แบบแห้ง	1427.69 Ω/\square	40-100 k Ω	20-30 k Ω	มากกว่า 100 k Ω
การลอก PMMA แบบเปียก	ค่าสูงเกินขีดจำกัดของเครื่องวัด	ค่าสูงเกินขีดจำกัดของเครื่องวัด	ค่าสูงเกินขีดจำกัดของเครื่องวัด	ค่าสูงเกินขีดจำกัดของเครื่องวัด

4.2 การถ่ายโอนกราฟีนลงบน PDMS

การถ่ายโอนกราฟีนลงบน PDMS ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความโปร่งใสและสามารถยืดหยุ่นได้ เป็นวัสดุที่นิยมใช้ทำ microfluidic devices ดังนั้นการถ่ายโอนลงบน PDMS จึงเป็นประเด็นที่น่าสนใจ อย่างไรก็ตาม PDMS เป็นวัสดุที่มีค่า surface energy ที่ต่ำจึงทำให้วัสดุชนิดต่างๆ รวมทั้งกราฟีนไม่สามารถยึดเกาะได้ดี ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาวิธีการถ่ายโอน 3 วิธี คือ 1.การถ่ายโอนกราฟีนโดยการรีดด้วยความร้อน 2.การถ่ายโอนกราฟีนลงบน PDMS โดยการซ้อน 3.การถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้ SU-8 เป็นชั้นช่วยในการยึดเกาะ

4.2.1 การถ่ายโอนกราฟีนโดยการรีดด้วยความร้อน

การถ่ายโอนกราฟีนด้วยวิธีการรีดด้วยความร้อน [20] เป็นการรีดโดยให้ความร้อนเพื่อให้กราฟีนนั้นติดแน่นอยู่กับ PDMS ซึ่งมีวิธีการทำดังนี้ เริ่มจากการกำจัดกราฟีนที่ไม่ต้องการบนคอปเปอร์ฟอยล์ด้วยวิธีการออกซิเจนพลาสมา ประมาณ 2-3 นาที เพื่อป้องกันไม่ให้ออกซิเจนจากทั้ง 2 ด้านติดกันเมื่อคอปเปอร์ฟอยล์ถูกกัดออก จากนั้นนำ PET ฟิล์ม, กระจก, PDMS, กราฟีนบนคอปเปอร์ฟอยล์มาวางซ้อนกันดังต่อไปนี้ (PETbottom/Paper/PDMS/กราฟีน/Copperfoil /Paper/PETtop) แล้วนำไปเข้าเครื่องรีดที่อุณหภูมิประมาณ 150 องศาเซลเซียสดังรูปที่ 4.14 จะได้กราฟีน/คอปเปอร์ฟอยล์ติดอยู่บน PDMS (PDMS/กราฟีน/Copper foil) จากนั้นนำไปแช่ในสารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตที่ความเข้มข้น 0.1 โมลลาร์ เพื่อกัดคอปเปอร์ฟอยล์ออกทิ้งไว้ประมาณ 3 ถึง 6 ชั่วโมง จะได้กราฟีนที่อยู่บน PDMS ดังรูปที่ 4.15 จากนั้นนำไปทำความสะอาดโดยล้างด้วย IPA, DI water และเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน



รูปที่ 4.14 แผนภาพการใช้วิธีการรีดด้วยความร้อนในการถ่ายโอนกราฟีน

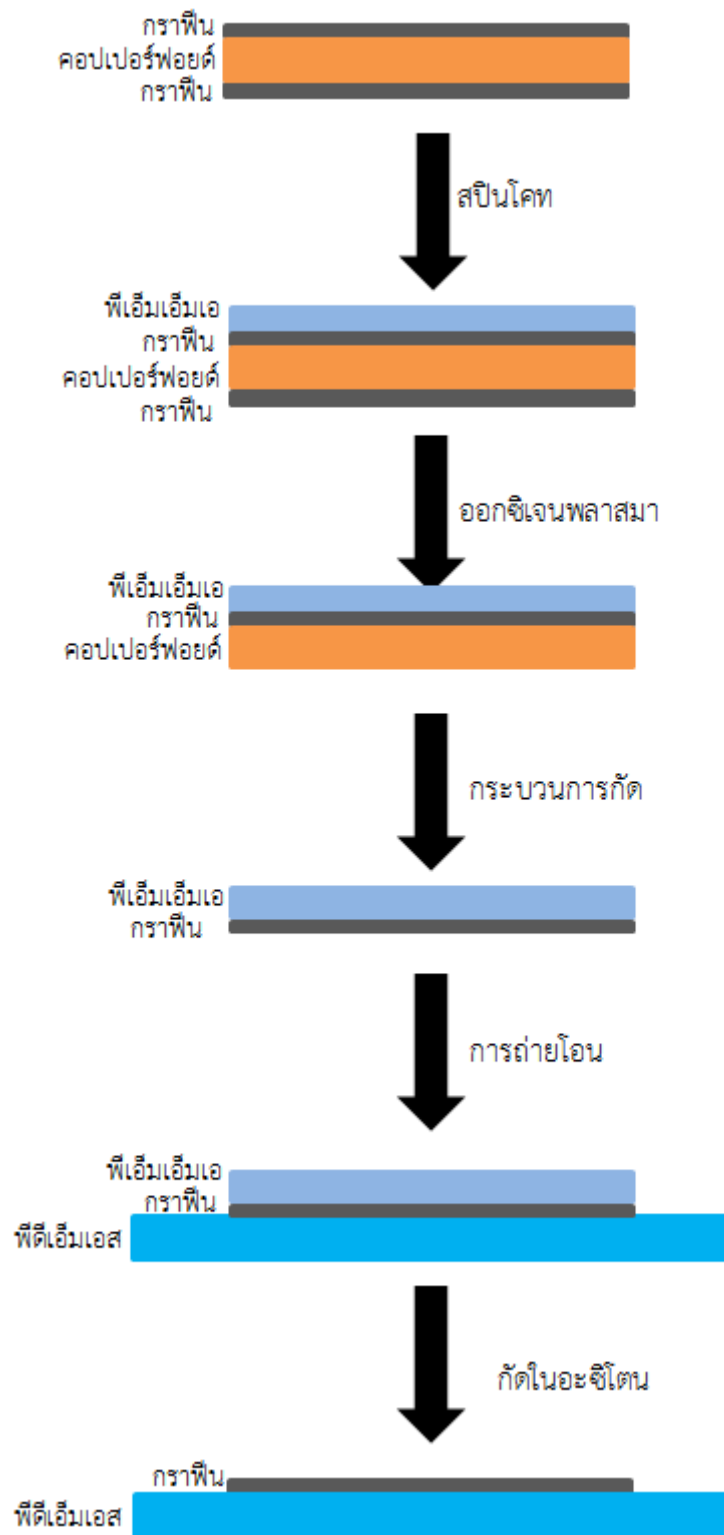


รูปที่ 4.15 การกักคอปเปอร์ฟอยล์บน PDMS ในสารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต

วิธีการถ่ายโอนกราฟีนโดยการรีดด้วยความร้อน ยังไม่สามารถถ่ายโอนกราฟีนได้อย่างสมบูรณ์ เนื่องจากกราฟีนไม่ยอมยึดติดกับผิวของ PDMS เพราะ PDMS มี Surface Energy ที่ต่ำจึงไม่ยอมให้วัสดุอื่นๆมายึดเกาะ หรืออาจเกิดจากแรงในการรีดหรืออุณหภูมิของเครื่องรีดด้วยความร้อนไม่เพียงพอ หรืออาจเกิดจากผิวของ PDMS เองที่มีความยืดหยุ่นสูง

4.2.2 การถ่ายโอนกราฟีนลงบน PDMS โดยการซ้อน

ในวิธีการนี้ทางผู้วิจัยได้ประยุกต์ใช้วิธีการถ่ายโอนกราฟีนด้วยวิธีการซ้อนของ Zhang et al., (2013) [3] โดยใช้แผ่น PDMS ซ้อนกราฟีนจากสารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต เพื่อถ่ายโอนกราฟีนลงบน PDMS โดยมีขั้นตอนดังต่อไปนี้ดังรูปที่ 4.16 นำ PDMS ที่ผ่านการผสมและเข้าตู้สุญญากาศเสร็จแล้ว มาเทลงบนแม่พิมพ์ ทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้ PDMS เริ่มแข็งตัว แต่ยังคงมีความเหนียวอยู่ ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสต่อไปอีกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำ กราฟีนบนคอปเปอร์ฟอยล์ที่ได้มาแช่ในสารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตที่ความเข้มข้น 0.1 โมลลาร์ เพื่อกักคอปเปอร์ฟอยล์ออก ทิ้งไว้ประมาณ 3 ถึง 6 ชั่วโมง นำ PDMS มาซ้อนกราฟีนแล้วล้างทำความสะอาดด้วยน้ำปราศจากไอออน เป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก็จะได้กราฟีนบน PDMS ดังรูปที่ 4.17



รูปที่ 4.16 แผนภาพการถ่ายไอออนกราฟีนลงบน PDMS ด้วยวิธีการซ้อน



รูปที่ 4.17 กราฟีนที่ถูกถ่ายโอนลงบน PDMS และเติมซิลเวอร์เพสทั้ง 4 มุม

การถ่ายโอนกราฟีนลงบน PDMS โดยวิธีการซ้อนสามารถถ่ายโอนได้แต่ยังไม่สมบูรณ์และกราฟีนเสียหายเนื่องจากพื้นผิวของ PDMS มีคุณสมบัติที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) เวลานำ PDMS ไปซ้อนกราฟีนน้ำจะมีลักษณะเป็นก้อนกลม ทำให้กราฟีนยับได้ นอกจากนี้ PDMS เป็นวัสดุที่มี Surface Energy ต่ำกราฟีนจึงยึดเกาะกับผิวของ PDMS ได้ไม่ดี ดังนั้นในขั้นตอนการวัดค่าความต้านทานซึ่งต้องเติมซิลเวอร์เพสเพื่อทำเป็นขั้วไฟฟ้าในการวัดค่าความต้านทานจะหลุดลอกง่าย จึงทำให้ค่าความต้านทานสูงกว่าปกติ โดยเบื้องต้นได้ทำการวัดค่าความต้านทานของกราฟีนบน PDMS ได้ดังรูปที่ 4.18

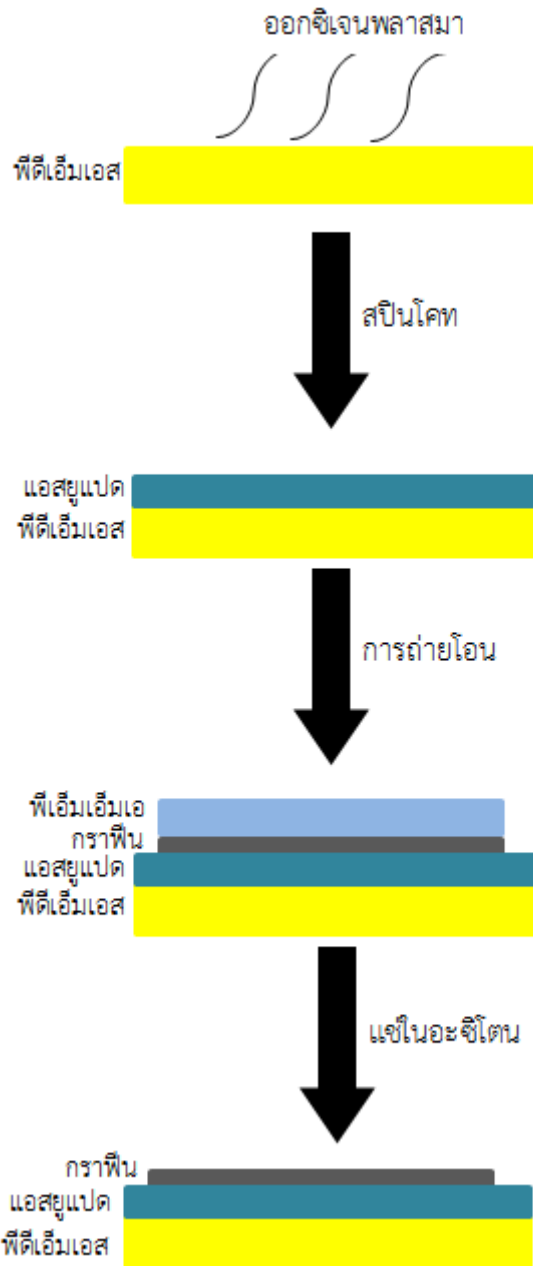


รูปที่ 4.18 การวัดค่าความต้านทานกราฟีนเบื้องต้นบน PDMS

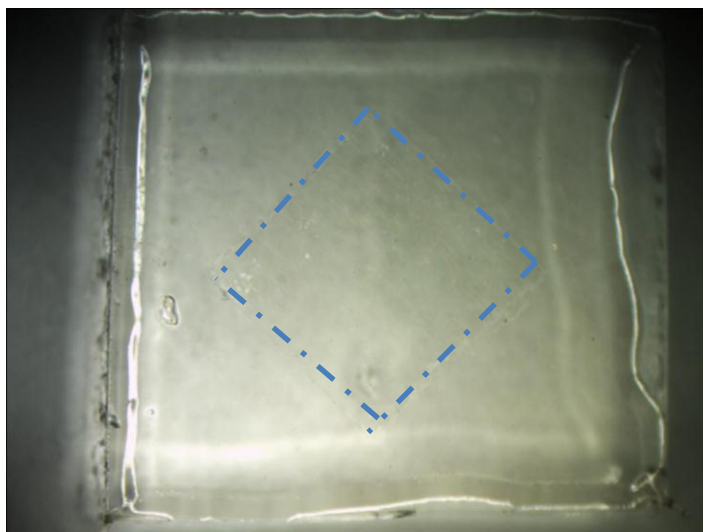
4.2.3 การถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้ SU-8 เป็นชั้นช่วยในการยึดเกาะ

วิธีการนี้ผู้วิจัยเป็นคนคิดค้นขึ้นมาเอง ซึ่งการถ่ายโอนวิธีนี้จะเป็นการถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้ SU-8 เพื่อช่วยในการยึดเกาะเพื่อถ่ายโอนไปบน PDMS ทั้งนี้ SU-8 เป็นพอลิเมอร์ไวแสงที่เมื่อทำปฏิกิริยากับแสงแล้วจะเกิดการแข็งตัว (polymerization) ซึ่งจะนำมาเคลือบผิวของ PDMS เพื่อช่วยให้กราฟีนยึดเกาะได้ดีขึ้นและสามารถประยุกต์ใช้กราฟีนบน PDMS เพื่อพัฒนาเป็นอุปกรณ์ที่ยืดหยุ่นได้

โดยวิธีการนี้มีขั้นตอนดังรูปที่ 4.19 โดยเริ่มจากการนำ PDMS ไปทำออกซิเจนพลาสมาเป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นสปินโค้ตด้วย SU-8 ที่ความเร็ว 5,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 นาที ฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 5 นาที นำไปอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 15 นาที นำ PDMS ที่มี SU-8 เคลือบที่ผิวแล้วไปทำออกซิเจนพลาสมาเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นจึงนำ PDMS ที่ได้ไปซ้อน PMMA/กราฟีน ที่ลอยอยู่บนสารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 นาที ทิ้งไว้ให้เย็นตามรูปที่ 4.20 แล้วนำไปกัด PMMA ด้วยอะซิโตนเป็นเวลา 30 นาที ล้างทำความสะอาดด้วย IPA, DI water และเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน



รูปที่ 4.19 แผนภาพการถ่ายไออนกราฟีนโดยใช้ SU-8 เป็นชั้นช่วยในการยึดเกาะ



รูปที่ 4.20 PMMA/กราฟีน บน PDMS ที่เคลือบด้วย SU-8

จากผลการทดลองพบว่าวิธีการถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้ SU-8 เป็นขั้นช่วยในการยึดเกาะนี้สามารถถ่ายโอนกราฟีนลงบน PDMS ได้อย่างสมบูรณ์ โดยเมื่อวัดค่าความต้านทานแผ่นโดยใช้วิธี Van Der Pauw Squares ดังที่ได้กล่าวไปข้างต้น ได้ค่าความต้านทานแผ่นอยู่ที่ $1,138.75 \Omega/\square$ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการถ่ายโอนไปบนวัสดุแข็งเกร็ง เช่น ซิลิคอนไดออกไซด์

4.3 สรุปบท

ในบทที่ 4 ได้ทำการศึกษาวิธีการถ่ายโอนกราฟีนลงบนวัสดุฐานรองรับ 2 ประเภท คือ แผ่นซิลิคอนไดออกไซด์และ PDMS โดยในการถ่ายโอนไปบนซิลิคอนไดออกไซด์พบว่า วิธีการถ่ายโอนกราฟีนโดยวิธีการซ้อนเป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุด โดยกราฟีนที่ถ่ายโอนด้วยวิธีดังกล่าวมีความต้านทานต่ำที่สุด ที่ประมาณ $850.49 \Omega/\square$ ในส่วนของการถ่ายโอนกราฟีนไปบน PDMS นั้นวิธีการถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้ SU-8 เป็นขั้นช่วยในการยึดเกาะและใช้วิธีการซ้อนสามารถถ่ายโอนกราฟีนได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงที่สุดโดยมีค่าความต้านทานแผ่นที่ $1,138.75 \Omega/\square$ ทั้งนี้เป็นเพราะ SU-8 ช่วยในการยึดเกาะระหว่างกราฟีนและ PDMS นอกจากนี้ยังทำให้ผิวของ PDMS แข็งขึ้นและไม่ทำให้กราฟีนเกิดการเสียหายได้โดยง่ายจึงสามารถวัดค่าความต้านทานได้ดี

บทที่ 5

การวัดค่าความต้านทานแผ่นและความโปร่งแสงจากกราฟีนหลายชั้น

ในบทนี้จะทำการศึกษาการประยุกต์ใช้กราฟีนโดยสร้างเป็นขั้วไฟฟ้าจากกราฟีนหลายชั้นและตรวจสอบคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าที่สร้างขึ้นโดยการตรวจวัดค่าความต้านทานแผ่นและความโปร่งแสงของขั้วไฟฟ้าที่สร้างขึ้น โดยจะเตรียมขั้วไฟฟ้าจากกราฟีน 1, 2 และ 3 ชั้น โดยใช้วิธีการซ้อนที่ได้ศึกษาในบทที่ 4 เพื่อถ่ายโอนกราฟีนลงบนกระจกปิดสไลด์

5.1 ขั้นตอนการทดลอง

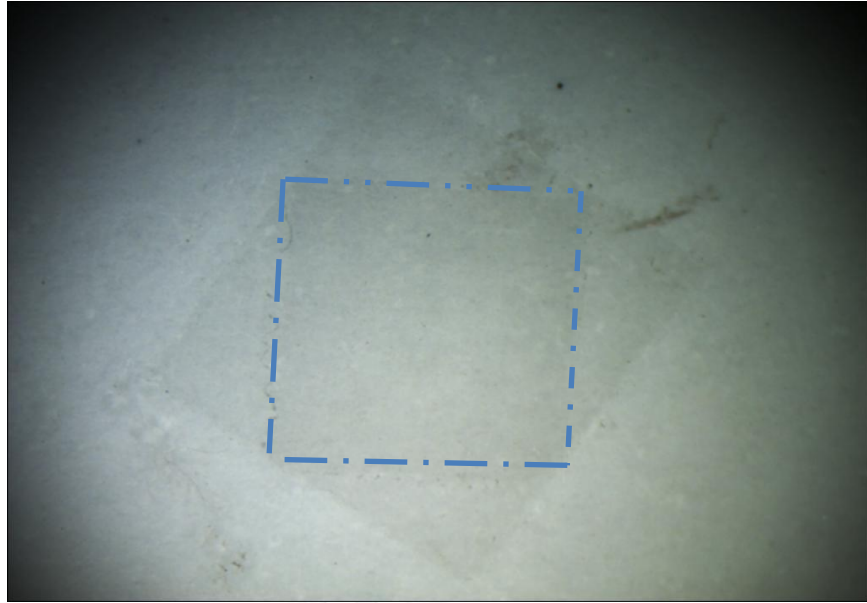
ขั้นตอนแรกเป็นการเตรียมกระจกปิดสไลด์ โดยกระจกปิดสไลด์นั้นมีลักษณะเป็นกระจกใส มีราคาถูก โดยนำแผ่นกระจกปิดสไลด์ที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน มาทำความสะอาดผิวของกระจก โดยใช้วิธีการกัดแบบปิรันยา (Piranha Etching)

วิธีการเริ่มจากการนำแผ่นกระจกปิดสไลด์มาใส่ลงในจานแก้ว หลังจากนั้นตวงกรดซัลฟิวริก (Carlo Erba) 5 ส่วน ผสมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Carlo Erba) 1 ส่วนลงในจานแก้ว หลังจากนั้นรอเป็นเวลาประมาณ 30 นาที นำกระจกปิดสไลด์ มาล้างด้วยอะซิโตน IPA น้ำกลั่นและเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน แล้วจึงนำไปใช้งาน

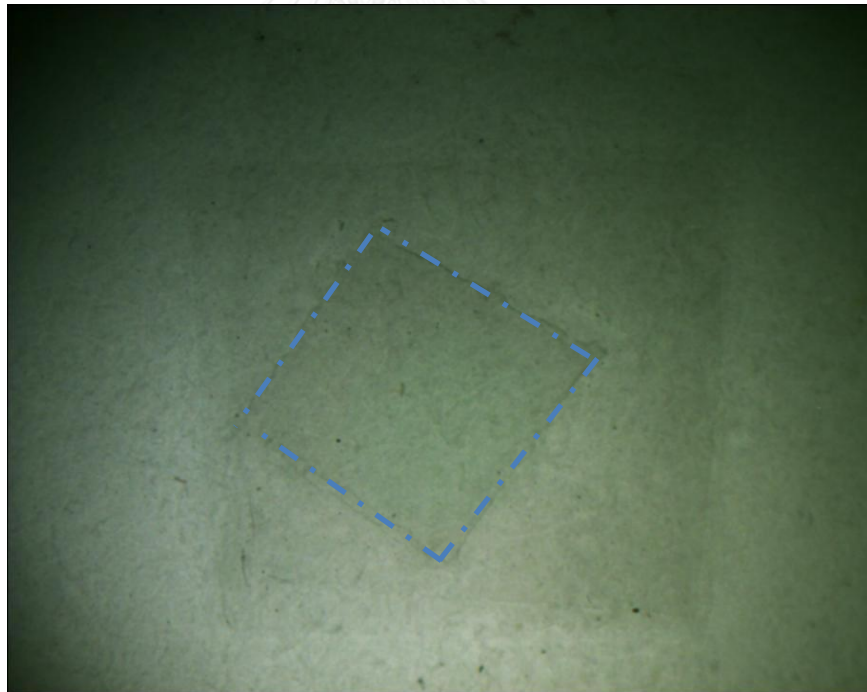
หลังจากที่เตรียมกระจกปิดสไลด์เสร็จเรียบร้อยแล้ว เราจะทำการถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้วิธีการซ้อน ซึ่งแบ่งออกเป็นกราฟีน 1 ชั้น 2 ชั้นและ 3 ชั้นโดยใช้วิธีการซ้อนกราฟีน ดังรูปที่ 5.1-5.3



รูปที่ 5.1 ภาพขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากกราฟีน 1 ชั้น

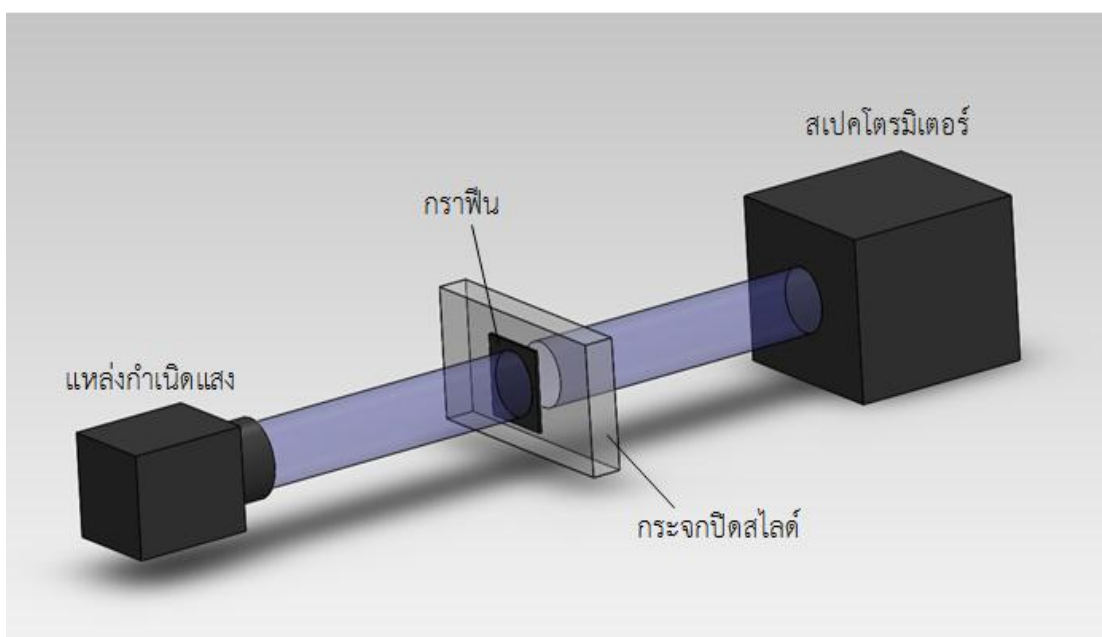


รูปที่ 5.2 ภาพชั่วไฟฟ้าที่สร้างจากกราฟิน 2 ชั้น



รูปที่ 5.3 ภาพชั่วไฟฟ้าที่สร้างจากกราฟิน 3 ชั้น

หลังจากนั้นนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมเสร็จเรียบร้อยแล้วไปวัดค่าความโปร่งแสงในช่วงความยาวคลื่น 450 – 1,000 นาโนเมตรโดยใช้เครื่อง Spectrometer (SM442 Spectrometer, Spectral Products) โดยมีภาพจำลองการทดลองดังแสดงในรูปที่ 5.4

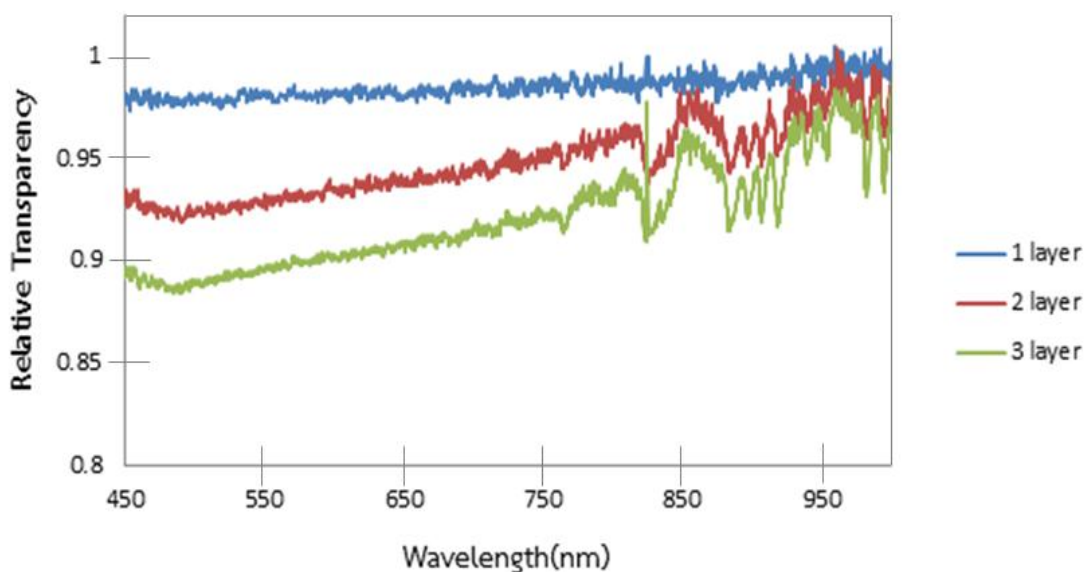


รูปที่ 5.4 ภาพจำลองการวัดค่าความโปร่งแสง

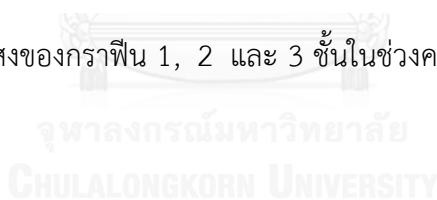
5.2 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ในส่วนของการทดลอง เราจะนำขั้วไฟฟ้าที่ทำหยาฟิน 1, 2 และ 3 ชั้นมาทำการวัดค่าความต้านทานแผ่นด้วยวิธีการ Van Der Pauw squares ที่ได้อธิบายไว้ในบทที่ 2 และ 4 และวัดค่าความโปร่งแสง โดยวัดค่าความต้านทานแผ่นของขั้วไฟฟ้าที่ทำจากกรรพิน 1 ชั้นได้ 850.49 Ω/\square ความต้านทานแผ่นของขั้วไฟฟ้าที่ทำจากกรรพิน 2 ชั้นได้ 389.78 Ω/\square และความต้านทานแผ่นของขั้วไฟฟ้าที่ทำจากกรรพิน 3 ชั้นได้ 294.61 Ω/\square

ค่าความโปร่งแสงที่วัดค่ามาจากกราฟีนเทียบกับกระจกปิดสไลด์ ซึ่งผลการทดลองจะแสดงตามรูปที่ 5.5 ค่าความโปร่งแสงของกราฟีน 1, 2 และ 3 ชั้น เป็น 98, 94 และ 90 เปอร์เซ็นต์ที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร โดยกราฟที่มีลักษณะเป็นคลื่นช่วงความยาวคลื่นช่วงท้ายเกิดจากคุณสมบัติของหลอดไฟที่ใช้ฉายแสงในขั้นตอนการวัดค่าความโปร่งแสงและค่าความต้านทานแผ่นดังตารางที่ 5.1



รูปที่ 5.5 ค่าความโปร่งแสงของกราฟีน 1, 2 และ 3 ชั้นในช่วงความยาวคลื่น 450 - 1,000 นาโนเมตร



ตารางที่ 5.1 สรุปผลการวัดค่าความต้านทานแผ่นและความโปร่งแสงของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากกราฟีนหลายชั้น

ขั้วไฟฟ้า	ความต้านทานแผ่น (Ω/\square)	ความโปร่งแสง (เปอร์เซ็นต์)
กราฟีน 1 ชั้น	850.49	98
กราฟีน 2 ชั้น	389.78	93
กราฟีน 3 ชั้น	294.61	90

5.3 สรุปบท

ในบทนี้ได้ทำการศึกษาการสร้างขั้วไฟฟ้าจากกราฟีนหลายชั้น รวมทั้งการตรวจสอบคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าที่สร้างขึ้น โดยการวัดความต้านทานและความโปร่งแสงของขั้วไฟฟ้างกล่าว โดยเมื่อขั้วไฟฟ้ามีจำนวนชั้นของกราฟีนมากขึ้นก็จะมีค่าความต้านทานลดลง แต่ในขณะเดียวกันก็มีความโปร่งใสลดลงด้วย โดยจากการทดลองพบว่าค่าความต้านทานแผ่นของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากกราฟีน 1, 2 และ 3 ชั้น มีค่าความต้านทานแผ่น 850.49, 389.78, 294.61 Ω/\square และค่าความโปร่งแสงเป็น 98, 93, 90 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ



บทที่ 6

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

6.1 สรุปผลการวิจัย

ในปัจจุบันกราฟีนได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก กราฟีนเป็นวัสดุที่มีความหนาเพียง 1 อะตอม โดยมีลักษณะเรียงกันของคาร์บอนเป็นแบบรังผึ้ง ซึ่งกราฟีนนั้นมีข้อดี เช่น ความแข็งแรง โปร่งแสง สามารถทนทานต่อสารเคมี และยืดหยุ่นได้ เป็นต้น อีกทั้งยังมีการพยายามพัฒนากราฟีนไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ เช่น ใช้พัฒนาเป็นส่วนประกอบของเครื่องบินหรือยานอวกาศเนื่องจากมีอัตราส่วนของความแข็งแรงต่อน้ำหนักสูง ใช้พัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ประเภทยืดหยุ่น เซนเซอร์ ประเภทต่างๆ ชั่วไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น

โดยงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์กราฟีน เนื่องจากกราฟีนที่เป็นที่ต้องการนั้นต้องมีค่าความต้านทานต่ำ โปร่งแสงและมีขนาดใหญ่ วิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมีเป็นวิธีการที่สามารถสังเคราะห์กราฟีนคุณภาพสูงนี้และได้ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมี โดยใช้การตรวจวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงและวิธีการรามานสเปกโตรสโคปี โดยได้ศึกษาวัสดุฐานรองรับและอัตราส่วนผสมของแก๊สมีเทนและแก๊สไฮโดรเจน ผลการศึกษาพบว่ากราฟีนที่สังเคราะห์บนคอปเปอร์นั้นสามารถสังเคราะห์กราฟีนได้เป็นกราฟีนชั้นเดียว แต่ในส่วนของนิกเกิลนั้นจะได้กราฟีนที่มีหลายชั้น โดยอัตราส่วนของแก๊สมีเทนกับไฮโดรเจนที่เหมาะสมคือ มีเทน 60 sccm ต่อไฮโดรเจน 10 sccm

หลังจากที่สังเคราะห์กราฟีนเรียบร้อยแล้ว ทางผู้วิจัยได้ทำการศึกษาวิธีการในการถ่ายโอนกราฟีนไปยังวัสดุฐานรองรับอื่นๆ ได้แก่ แผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ กระจกปิดสไลด์ และ PDMS โดยได้ศึกษาวิธีการที่เคยมีมาเพื่อหาข้อจำกัดและปรับปรุงวิธีการเหล่านั้นให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น โดยวิธีการถ่ายโอนกราฟีนนั้นมี 4 วิธีคือ การถ่ายโอนกราฟีนโดยวิธีการซ้อนสามารถถ่ายโอนกราฟีนได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่มีข้อเสียคือไม่สามารถจัดแนวของ กราฟีนได้ การถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้ PDMS แล้วลอก PMMA ด้วยวิธีการแบบแห้งและแบบเปียก มีข้อดีคือสามารถจัดแนวของกราฟีนได้ การถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้ SU-8 เป็นชั้นช่วยในการยึดเกาะและการถ่ายโอนโดยการรีดด้วยความร้อน

วิธีการถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้ PDMS เป็นตัวช่วยในการถ่ายโอนแบบแห้งทางผู้วิจัยได้เพิ่มขั้นตอน 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนการเพิ่ม PMMA และขั้นตอนการใส่โพลดในกระบวนการถ่ายโอนส่งผลให้การถ่ายโอนกราฟีนมีประสิทธิภาพสูงมากขึ้น กราฟีนที่ถ่ายโอนด้วยวิธีการที่ปรับปรุงนี้มีค่าความต้านทานที่ต่ำกว่าค่าความต้านทานของกราฟีนที่ถ่ายโอนด้วยวิธีการจากงานวิจัยในอดีต ส่วน

การถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้ PDMS เป็นตัวช่วยในการถ่ายโอนแบบเปียก พบว่ายังไม่สามารถถ่ายโอนกราฟีนได้ประสบความสำเร็จเนื่องจาก PDMS ติดแน่นกับวัสดุฐานรองรับ

วิธีการหนึ่งที่ทางผู้วิจัยได้ทำการคิดค้นขึ้นมาคือวิธีการถ่ายโอนโดยใช้ SU-8 เป็นชั้นช่วยในการยึดเกาะเป็นอีก ซึ่งวิธีการนี้เป็นการถ่ายโอนกราฟีนลงบน PDMS ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความโปร่งใสและสามารถยืดหยุ่นได้ แต่เนื่องจาก PDMS เป็นวัสดุที่มีค่า Surface Energy ต่ำจึงทำให้วัสดุรวมทั้งกราฟีนไม่สามารถยึดเกาะได้ ผู้วิจัยจึงนำ SU-8 มาช่วยในการยึดเกาะ PDMS ก่อนจะทำการถ่ายโอนกราฟีนลงบน PDMS ทำให้ถ่ายโอนกราฟีนประสบความสำเร็จ โดยกราฟีนที่ถ่ายโอนมีค่าความต้านทานแผ่น $1138.75 \Omega/\square$

สุดท้ายทางผู้วิจัยได้ศึกษาการนำกราฟีนมาพัฒนาเป็นขั้วไฟฟ้าโดยสร้างจากกราฟีน 1, 2, และ 3 ชั้น ในการสร้างขั้วไฟฟ้าได้ประยุกต์ใช้วิธีการถ่ายโอนโดยวิธีการซ้อนซึ่งเป็นวิธีการที่ดีที่สุดมาประยุกต์ใช้ โดยที่ได้ทำการซ้อนกราฟีนเป็น 1, 2 และ 3 ชั้น หลังจากนั้นนำขั้วไฟฟ้าที่สร้างขึ้นไปตรวจสอบคุณสมบัติโดยการวัดค่าความต้านทานแผ่นของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากกราฟีน 1, 2, และ 3 ชั้น เป็น 850.49, 389.78, 294.61 Ω/\square ตามลำดับ และมีค่าความโปร่งแสงเป็น 98, 93, 90 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ

6.2 ข้อเสนอแนะในการวิจัยในอนาคต

1. พัฒนาการถ่ายโอนกราฟีนโดยใช้แอสแตมป์ PDMS และการลอก PMMA แบบแห้งและแบบเปียกซึ่งยังมีข้อบกพร่องในขั้นตอนการลอก PMMA ทำให้กราฟีนเสียหาย โดยอาจเพิ่มอุณหภูมิในการทดลองหรือเปลี่ยนเวลาในการกัด PMMA

2. นำวิธีการสร้างขั้วไฟฟ้าจากกราฟีนหลายชั้นไปประยุกต์ใช้ในออกแกนิกโซลาเซลล์

รายการอ้างอิง

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, *et al.*, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, pp. 666-669, 2004.
- [2] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nature Materials*, vol. 6, pp. 183-191, 2007.
- [3] Y. Zhang, L. Zhang, and C. Zhou, "Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications," *Accounts of Chemical Research*, vol. 46, pp. 2329-2339, 2013.
- [4] M. S. Fuhrer, "Graphene: Ribbons piece-by-piece," *Nature Materials*, vol. 9, pp. 611-612, 2010.
- [5] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, *et al.*, "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 3906-24, 2010.
- [6] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, *et al.*, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes," *Nature*, vol. 457, pp. 706-710, 2009.
- [7] C. Mattevi, H. Kim, and M. Chhowalla, "A review of chemical vapour deposition of graphene on copper," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 3324-3334, 2011.
- [8] H. Zhou, W. J. Yu, L. Liu, R. Cheng, Y. Chen, X. Huang, *et al.*, "Chemical vapour deposition growth of large single crystals of monolayer and bilayer graphene," *Nature Communications*, vol. 4, 2013.
- [9] A. J. Strudwick, N. E. Weber, M. G. Schwab, M. Kettner, R. T. Weitz, J. R. Wünsch, *et al.*, "Chemical Vapor Deposition of High Quality Graphene Films from Carbon Dioxide Atmospheres," *ACS Nano*, vol. 9, pp. 31-42, 2015.
- [10] A. N. Obraztsov, "Chemical vapour deposition: Making graphene on a large scale," *Nature Nanotechnology* vol. 4, pp. 212-213, 2009.

- [11] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, *et al.*, "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils," *Science*, vol. 324, pp. 1312-1314, 2009.
- [12] W. Liu, H. Li, C. Xu, Y. Khatami, and K. Banerjee, "Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition," *Carbon*, vol. 49, pp. 4122-4130, 2011.
- [13] B. Jayasena and S. Subbiah, "A novel mechanical cleavage method for synthesizing few-layer graphenes," *Nanoscale Research Letters*, vol. 6, p. 95, 2011.
- [14] S. Park and R. S. Ruoff, "chemical methods for the production of graphenes," *Nature Nanotechnology*, vol. 4, p. 217, 2009.
- [15] D. Shin, S. Bae, C. Yan, J. Kang, J. Ryu, J.-H. Ahn, *et al.*, "Synthesis and applications of graphene electrodes," *Carbon Letters*, vol. 13(1), pp. 1-16, 2012.
- [16] D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, *et al.*, "Preparation and characterization of graphene oxide paper," *Nature*, vol. 488, p. 457, 2007.
- [17] F. Bonaccorso and Z. Sun, "Solution processing of graphene, topological insulators and other 2d crystals for ultrafast photonics " *OSA Publishing*, vol. 4, pp. 63-78, 2014.
- [18] H. K. Yu and J.-L. Lee, "Growth mechanism of metal-oxide nanowires synthesized by electron beam evaporation: A self-catalytic vapor-liquid-solid process," *Scientific Reports*, vol. 4, 2014.
- [19] R. Muñoz and C. Gómez-Aleixandre, "Review of CVD Synthesis of Graphene," *Chemical Vapor Deposition*, vol. 19, pp. 297-322, 2013.
- [20] L. G. P. Martins, Y. Song, T. Zeng, M. S. Dresselhaus, J. Kong, and P. T. Araujo, "Direct transfer of graphene onto flexible substrates," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 110, pp. 17762-17767, 2013.
- [21] J. Song, F.-Y. Kam, R.-Q. Png, W.-L. Seah, J.-M. Zhuo, G.-K. Lim, *et al.*, "A general method for transferring graphene onto soft surfaces," *Nature Nanotechnology*, vol. 8, pp. 356-362, 2013.

- [22] L. J. van der Pauw, "A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape," *Philips Technical Review*, vol. 20, pp. 220-224, 1958.
- [23] H. Park, P. R. Brown, V. Bulović, and J. Kong, "Graphene As Transparent Conducting Electrodes in Organic Photovoltaics: Studies in Graphene Morphology, Hole Transporting Layers, and Counter Electrodes," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 133-140, 2012.





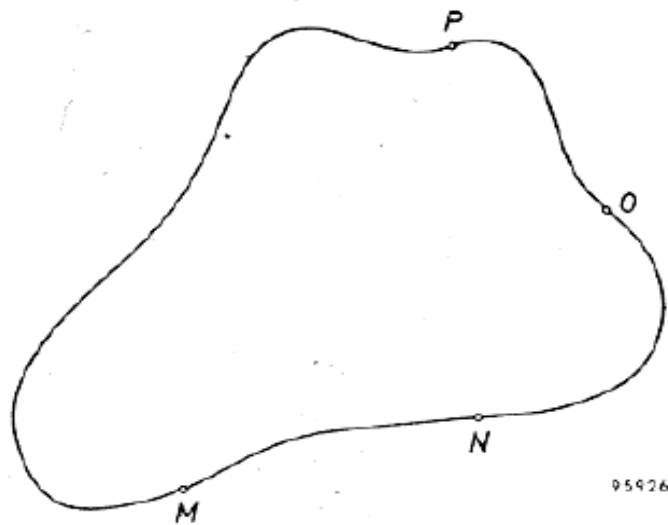
ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

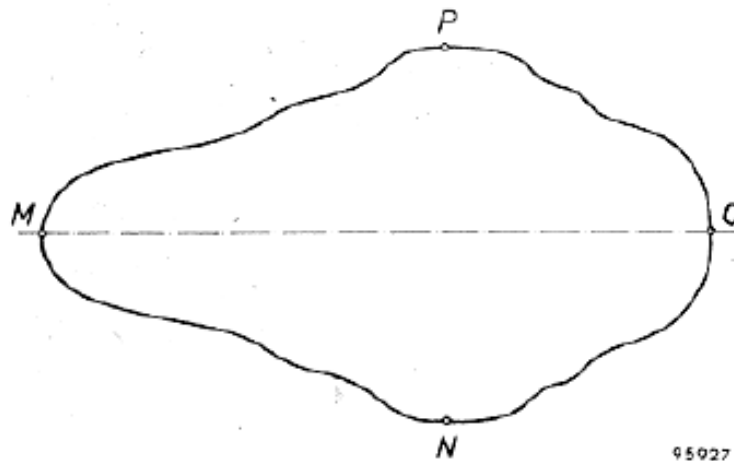
ภาคผนวก ก

ทฤษฎีการวัดค่าความต้านทานแผ่น

วิธี Van Der Pauw Squares มีทฤษฎีคร่าวๆดังนี้ โดยนำวัสดุที่มีลักษณะบางและเรียบและไม่มีรูบนวัสดุโดยนำมาติดจุดสัมผัสกัน 4 จุด คือ M, N, O และ P ที่ขอบของวัสดุที่เตรียมมา ดังรูปที่ ก.1 และรูปทรงแบบสมมาตรดังรูปที่ ก.2



รูปที่ ก.1 วัสดุที่มีลักษณะบางและเรียบโดยมีจุดสัมผัส 4 จุด บนเส้นขอบของวัสดุ van der Pauw 1958 [22]



รูปที่ ก.2 การวัดค่าความต้านทานบนวัสดุที่มีความสมมาตร โดยมีจุด 2 จุดอยู่บนเส้นสมมาตร van der Pauw 1958 [22]

ในส่วนนี้จะอธิบายถึงทฤษฎีในการวัดความต้านทานแผ่น โดยมีการจ่ายกระแสไฟ $i_{M,N}$ โดยกระแสจะไหลจากจุด M และออกที่จุด N ตามรูปที่ ก.1 สามารถวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าได้จากสมการ 1

$$R_{MN,OP} = \frac{V_P - V_O}{i_{MN}}$$

ในทำนองเดียวกัน

$$R_{NO,PM} = \frac{V_M - V_P}{i_{NO}}$$

เมื่อ $R_{MN,OP}$ คือความต้านทานที่จุด M,N $R_{NO,PM}$ คือความต้านทานที่จุด N,O V_P คือ ความต่างศักย์ที่จุด P V_O คือความต่างศักย์ที่จุด O i_{MN} คือกระแสที่ไหลจาก M ไป N V_M คือความต่างศักย์ที่จุด M V_P คือความต่างศักย์ที่จุด P และ i_{NO} คือกระแสที่ไหลจาก N ไป O

โดยการวัดแบบใหม่นี้มาจากทฤษฎีระหว่าง $R_{MN,OP}$ และ $R_{NO,PM}$ ซึ่งได้ความสัมพันธ์อย่างง่าย ๆ คือ

$$\exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_{MN,OP}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_{NO,PM}\right) = 1 \quad (1)$$

เมื่อ d คือความหนาของวัสดุและ ρ คือ ค่าความต้านทานของวัสดุ

ในกรณีที่วัสดุในมีลักษณะที่สมมาตรกัน โดยจุด M และจุด O อยู่บนเส้นสมมาตร ขณะที่ N และ P จัดวางในแนวสมมาตรตามแนวเส้น(รูปที่ ก.2) ดังนั้น

$$R_{MN,OP} = R_{NO,PM} \quad (2)$$

จากความสัมพันธ์ของทฤษฎี passive four poles จะได้ความสัมพันธ์คือ $R_{PM,NO} = R_{NO,PM}$ (มีการสับเปลี่ยนของกระแสและความต่างศักย์) จากรูปทรงที่สมมาตรจะทำให้ $R_{MN,OP} = R_{PM,NO}$ จากสมการ 2; ρ สามารถหาค่าอย่างง่ายได้จาก 3

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R_{MN,OP} \quad (3)$$

เพราะฉะนั้น

$$R_s = \frac{\rho}{d} = \frac{\pi}{\ln 2} R_{MN,OP} \quad (4)$$

เมื่อ R_S คือค่าความต้านทานแผ่น

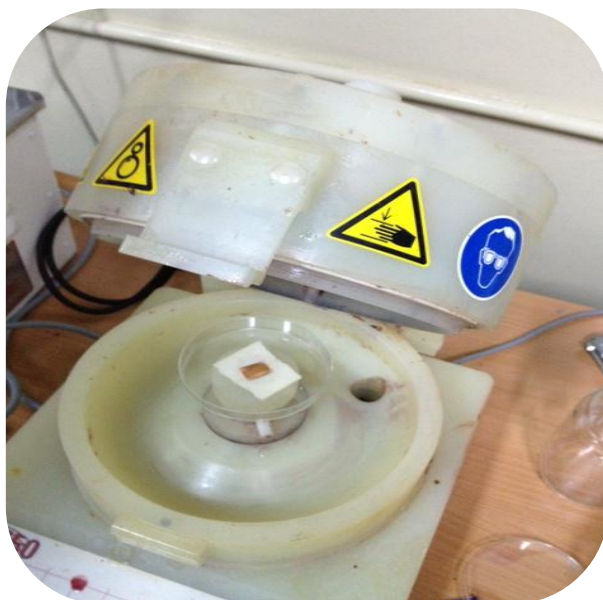
โดยในกรณีนี้การวัดค่าเพียงครั้งเดียวก็เพียงพอแล้ว หลังจากนั้นนำไปวัดค่าความต้านทานแผ่นตามวิธีของ van der Pauw ดังสมการที่ 5

$$R_S = \frac{\pi}{\ln(2)} \left(\frac{\frac{V_{1,2}}{I_{3,4}} + \frac{V_{2,3}}{I_{4,1}}}{2} \right) \quad (5)$$

เมื่อ R_S คือค่าความต้านทานแผ่น (Ω/\square) $V_{1,2}$ คือความต่างศักย์ระหว่างตำแหน่ง 1, 2 (V) $V_{2,3}$ คือความต่างศักย์ระหว่างตำแหน่ง 2, 3 (V) $I_{3,4}$ คือกระแสที่ไหลที่ตำแหน่ง 3, 4 (A) และ $I_{4,1}$ คือกระแสที่ไหลที่ตำแหน่ง 4, 1 (A)

ภาคผนวก ข

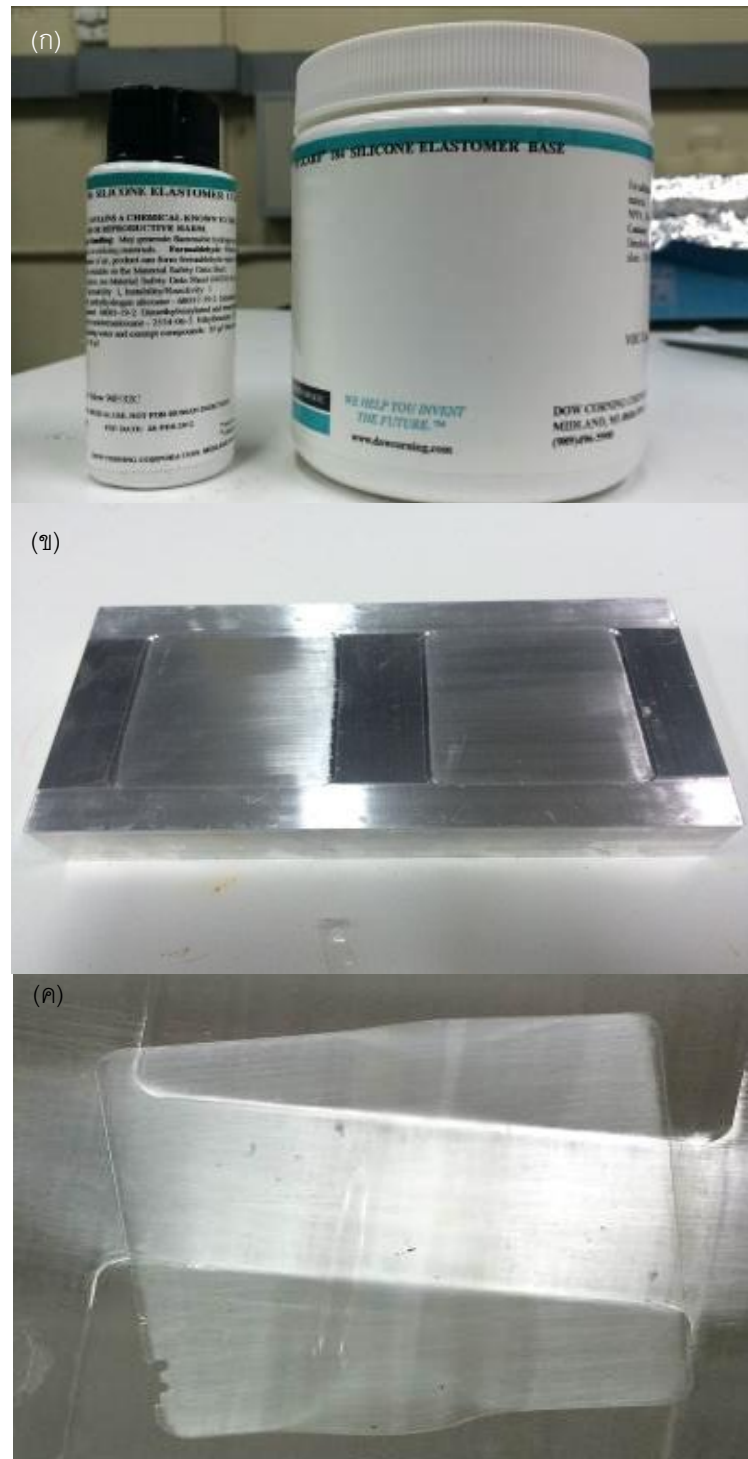
เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย



รูปที่ ข.1 เครื่องสปินโคตติง โดยมีคอปเปอร์ฟอยล์ที่เตรียมทำการสปินโคตติง PMMA



รูปที่ ข.2 เครื่องพลาสมาคลื่นเนอร์



รูปที่ ข.3 (ก) สารซิลิโคนอีลาสโตเมอร์เบสและซิลิโคนอีลาสโตเมอร์เคียวริงเอเจนท์ (ข) แม่พิมพ์ขนาด 5 เซนติเมตร x 5 เซนติเมตรที่มีความลึก 500 μm (ค) แสตมป์ PDMS ที่สร้างได้



รูปที่ ข.4 เครื่องวัดด้วยความร้อนที่สามารถปรับค่าอุณหภูมิได้



ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายวิชเวช หิรัญยะวะสิต เกิดเมื่อวันที่ 12 มกราคม พ.ศ.2533 ที่จังหวัดสุพรรณบุรี สำเร็จการศึกษาปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ปีการศึกษา 2554 และได้เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยในปีการศึกษา 2555

