AMM-203

การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมีและการถ่ายโอนกราฟีนลงบนวัสดุฐานรองรับ

A Parametric Study of Graphene Synthesis by Chemical Vapor Deposition and Graphene Transfer on substrates

วิชเวช หิรัญยะวะสิต[1], ธีรพล คงสุนทร[1], สิรจิตร์ คมฤทธิ์[1], ณภัทร แซ่ลิ่ม[2], ธนิษฐ์ บุญยศ[2],
อลงกรณ์ พิมพ์พิณ[1], วีระยุทธ ศรีธุระวานิช[1]*

[1] ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330

[2] ภาควิชาวิศวกรรมนาโน คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330

*ติดต่อ : โทรศัพท์ 02-218-6586 โทรสาร 02-218-2889 E-mail werayut.s@chula.ac.th

บทคัดย่อ

กราฟีน หรือ ชั้นของอะตอมของคาร์บอนที่หนาเพียงอะตอมเดียว ได้รับความสนใจจากนักวิทยาศาสตร์เป็นอย่างมาก เนื่องจากกราฟีนเป็นวัสดุโปร่งแสง มีความต้านทานต่ำ มีความแข็งแกร่งที่สุด และยืดหยุ่นบิดงอได้ โดยทั่วไปกราฟีนที่มีขนาดใหญ่และมีคุณภาพสูงสามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมี (Chemical Vapor Deposition, CVD) [1] ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ในการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการ CVD และการถ่ายโอนกราฟีนเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานต่อไป อนึ่งการสังเคราะห์ กราฟีนด้วยวิธีการ CVD นั้นทำได้โดยการผ่านแก๊สมีเทน (CH_4) และแก๊สไฮโดรเจน (H_2) ในอัตราส่วนที่เหมาะสม ผ่านท่อควอทซ์ซึ่งบรรจุวัสดุฐานรองรับ (substrate) ไว้ภายใต้อุณหภูมิสูงประมาณ 1,000°C ก็จะได้กราฟีนบนวัสดุฐานรองรับ ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์กราฟีน 2 ตัวคืออัตราการไหลของแก๊สมีเทน (CH_4) และแก๊สไฮโดรเจน (H_2) และชนิดของวัสดุฐานรองรับที่แตกต่างกัน 3 ชนิด คือ ฟิล์มนิกเกิล (Nickel Film) ฟิล์มคอปเปอร์ (Copper Film) และ ฟอยล์คอปเปอร์ (Copper Foil) ซึ่งภายหลังการตรวจวัดคุณสมบัติของกราฟีนที่สังเคราะห์ขึ้น พบว่าอัตราการไหลของ CH_4:H_2 ที่ 60 sccm:10 sccm และวัสดุฐานรองรับประเภทฟอยล์คอปเปอร์ เป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุด โดยกราฟีนที่สังเคราะห์ได้ส่วนใหญ่จะประกอบด้วยกราฟีนชั้นเดียวและมีขนาดใหญ่ ในการประยุกต์ใช้กราฟีนที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นจำเป็นต้องมีการถ่ายโอนไปยังวัสดุฐานรองรับที่ต้องการ โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาวิธีการถ่ายโอน 2 วิธี วิธีแรกเป็นการใช้ poly(methyl methacrylate) (PMMA) [2] เคลือบบนกราฟีนเพื่อใช้เป็นชั้นรองรับในขั้นตอนการถ่ายโอนไปบนวัสดุฐานรองรับ และวิธีที่ 2 เป็นการถ่ายโอนกราฟีนลงบนวัสดุฐานรองรับประเภทโพลิเมอร์โดยตรงโดยการรีดร้อนด้วยเครื่องลามิเนเตอร์ [3] ซึ่งพบว่าวิธีการแรกสามารถถ่ายโอนกราฟีนได้สำเร็จ โดยกราฟีนที่ถ่ายโอนไปบนซิลิกอนไดออกไซด์วัดความต้านทานแผ่น (Sheet Resistance) R_s ได้ 1,180 Ω/□ กราฟีนที่สังเคราะห์และถ่ายโอนได้อย่างสมบูรณ์ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลากหลาย เช่น ทำเป็นอิเล็กโทรดในออร์แกนิคโซลาเซลล์ และทรานซิสเตอร์ที่สามารถทำงานในความถี่สูงๆ เป็นต้น

คำหลัก: กราฟีน, วิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมี, การถ่ายโอน, ความต้านทานแผ่น

Abstract

Graphene, a one-atom thick layer of carbon atoms, attracts lots of attention from scientists due to its transparency, low resistance, extraordinary strength, and flexibility. Generally, large-area and high-quality graphene can be synthesized by Chemical Vapor Deposition (CVD). Herein, this research aims to study factors that affect graphene synthesis using CVD and transfer of graphene for subsequent utilization. Synthesis of graphene by CVD process is done by flowing an appropriate ratio of CH_4 and H_2 gases through a quartz tube in which a target substrate is placed under a temperature of around 1,000°C. Subsequently, graphene on the target substrate is obtained. In this work, two factors that affect graphene synthesis: gas flow rates of CH_4:H_2 and type of target substrate (nickel film, copper film and copper foil) were studied. After measuring the quality of the synthesized graphenes, it was found that the condition using the gas flow rates of CH_4:H_2 = 60 sccm:10 sccm and copper foil as the target substrate was the best whereas the obtained graphene was mostly composed of large single-layer of graphene. To utilize the CVD graphene, it requires a transfer of graphene to a desired substrate. In this work, two methods of graphene transfer were studied. The first method utilizes poly(methyl methacrylate) (PMMA) [2] to coat graphene as a supporting layer in transfer process. The second method is to directly transfer graphene onto a polymer substrate by hot rolling in a laminator [3]. It was found that the first method successfully transferred graphene onto a silicon dioxide substrate where the measured sheet resistance R_s was 1,180 Ω/□. The successfully transferred graphene can be used in various applications such as transparent electrodes in organic solar cells and high frequency transistors.

***Keywords**:* Graphene, Chemical Vapor Deposition, Transfer process, Sheet resistance.

1. บทนำ

อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ในปัจจุบันกำลังจะถูกพลิกโฉมใหม่ด้วยวัสดุแห่งอนาคตที่ เรียกว่า “Graphene” ซึ่งกราฟีนนั้นคืออัญรูปหนึ่งของธาตุคาร์บอนเช่นเดียวกับเพชรและแกรไฟต์ ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่า เพชรเป็นสิ่งที่แข็งแกร่งที่สุดในโลก แต่เมื่อเร็วๆนี้กราฟีนได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้นเพราะนอกจากจะมีความแข็งแกร่งมากกว่าเพชรแล้ว ยังมีคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีกว่า ซิลิคอน (Silicon) ที่ใช้ในอุปกรณ์คอมพิวเตอร์ส่วนใหญ่ มีความยืดหยุ่นสูง นักวิทยาศาสตร์จึงให้ความสนใจกับกราฟีนเป็นอย่างมาก

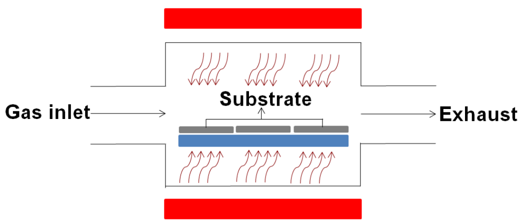
โดยในปี ค.ศ.2004 โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวอังกฤษและรัสเซีย ได้ทำการแยกกราฟีนออกมาจากแผ่นแกรไฟต์ได้สำเร็จเพราะในธรรมชาตินั้น จะไม่สามารถเจอกราฟีนได้โดยตรง แต่จะเจอกราฟีนซ้อนทับอยู่กันเป็นชั้นๆที่รู้จักกันดีคือ แกรไฟต์ หรือไส้ดินสอนั่นเอง โดยโครงสร้างของกราฟีนนั้นจะเป็นคาร์บอนเรียงตัวกันเป็นรูปหกเหลี่ยมรังผึ้งแต่มีความหนาเพียงอะตอมเดียวหรือประมาณ 0.34 นาโนเมตร และยังเป็นวัสดุแรกที่มีเพียง 2 มิติเท่านั้น โดยลักษณะทางกายภาพนั้น กราฟีนเป็นวัสดุโปร่งแสง มีความต้านทานต่ำ มีน้ำหนักต่อพื้นที่เบา มีความแข็งแกร่งมาก และยังสามารถบิดหรือโค้งงอได้ โดยไม่ทำให้โครงสร้างเกิดความเสียหาย และด้วยความสามารถในการนำไฟฟ้าได้อย่างดีเยี่ยมจึงทำให้กราฟีนได้รับความสนใจอย่างมากโดยมีการปรับแต่งโดยการเติมสารเคมีหรือการใช้สนามไฟฟ้าเพื่อให้สามารถใช้งานได้อย่างกว้างขวาง เช่น ใช้เป็นชิ้นส่วนของเครื่องบิน

เซลล์แสงอาทิตย์ ทรานซิสเตอร์ที่สามารถทำงานในความถี่สูงๆ

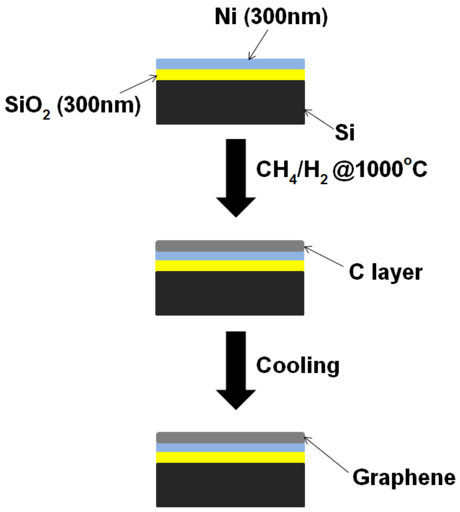
2.การสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมี

2.1 กระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมี

กระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมี (CVD) [4-6] เป็นวิธีการที่ใช้สร้างฟิล์มบางที่มีความบริสุทธิ์สูง สามารถทำได้โดยปล่อยแก๊สที่เราต้องสังเคราะห์ผ่านท่อควอตซ์ ดังรูปที่ 1 โดยในการสังเคราะห์กราฟีนเราใช้แก๊ซมีเทน (CH_4) ผสมกับไฮโดรเจน (H_2) โดยมีอัตราการไหลในหน่วย sccm (stand cubic centimeters per minute) จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิให้สูงประมาณ 1,000 องศาเซลเซียสแก๊ซมีเทนจะแตกตัวแล้วเมื่อลดอุณหภูมิลงจนถึงอุณหภูมิห้องจะทำให้เกิดการสังเคราะห์กราฟีนขึ้นบนวัสดุฐานรองรับ (substrate) ซึ่งนิยมใช้วัสดุประเภทโลหะ เช่น นิกเกิล ทองแดง เป็นต้น ดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 1 แผนภาพอย่างง่ายของเครื่อง CVD



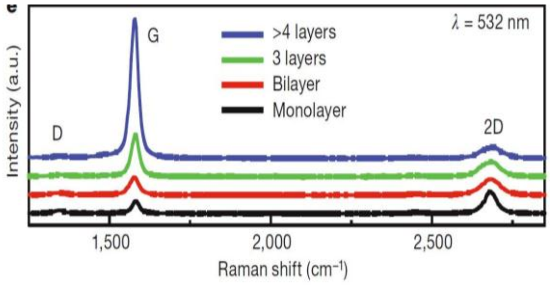
รูปที่ 2 ไดอะแกรมขั้นตอนการสังเคราะห์กราฟีน

2.2 ปัจจัยต่าง ๆในการสังเคราะห์กราฟีน

ที่ผ่านมาได้มีการศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อคุณภาพของกราฟีนที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมี เช่น ชนิดของวัสดุฐานรองรับ ทิศทางของระนาบผลึกของคอปเปอร์ อัตราการไหลของแก๊ส และ อัตราความเร็วในการลดอุณหภูมิ เป็นต้น [7-9] งานวิจัยนี้ได้ออกแบบการทดลองเพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการสร้างกราฟีนที่มีคุณภาพสูง โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์กราฟีน 2 ตัว คืออัตราการไหลของ แก๊สมีเทน (CH_4) และแก๊สไฮโดรเจน (H_2) ที่อัตราส่วน(CH_4:H_2) = (80:10), (60:10) และ (40:10) ในหน่วย sccm และชนิดของวัสดุฐานรองรับที่แตกต่างกัน 3 ชนิด คือ ฟิล์มนิกเกิล (nickel film) ฟิล์มคอปเปอร์ (copper film) และ ฟอยล์คอปเปอร์ (copper foil) โดยฟิล์มนิกเกิลและฟิล์มคอปเปอร์นั้นเตรียมโดยปลูกฟิล์มบางลงบนแผ่นซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ส่วนฟอยล์คอปเปอร์นั้นเลือกใช้เป็นฟอยล์คอปเปอร์ของ Alfa Aesar ที่หนา 25 ไมโครเมตร (Alfa Aesar, Item No. 13382)

2.3 การตรวจสอบกราฟีนด้วยวิธีการ Raman Spectroscopy และกล้องจุลทรรศน์

วิธีการ Raman Spectroscopy นั้นเป็นเทคนิคในการศึกษาและตรวจสอบคุณสมบัติต่างๆของสสาร เช่น ประเภทพันธะ ความยาวพันธะ และมุมพันธะ เป็นต้น ซึ่งอาศัยหลักการชนแบบไม่ยืดหยุ่นระหว่างโฟตอนกับโมเลกุลของสารดังนั้นจึงนิยมใช้วิธีการ Raman Spectroscopy ในการตรวจสอบว่ากราฟีนนั้นติดอยู่บนวัสดุฐานรองรับหรือไม่และกราฟีนที่สังเคราะห์ได้นั้นมีความหนาเท่าใด ซึ่งในการตรวจสอบกราฟีนว่ามีจำนวนกี่ชั้นนั้น สามารถตรวจสอบจากอัตราส่วนของค่าความเข้มแสงที่ตำแหน่ง G Peak (1586 cm^{-1}) ต่อค่าความเข้มแสงที่ตำแหน่ง 2D Peak (2686 cm^{-1}) ดังรูปที่ 3 [10]

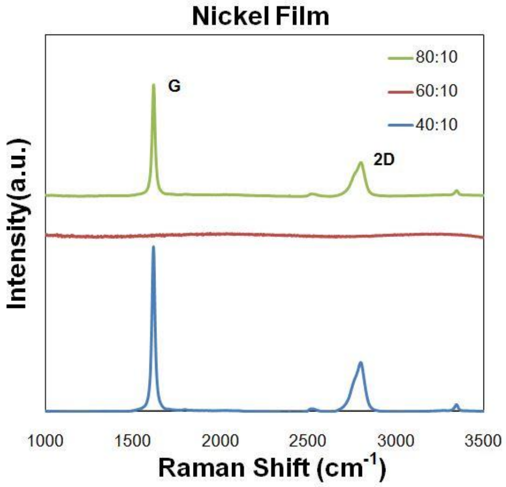


รูปที่ 3 Spectroscopic ของกราฟีนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอเคมี [10]

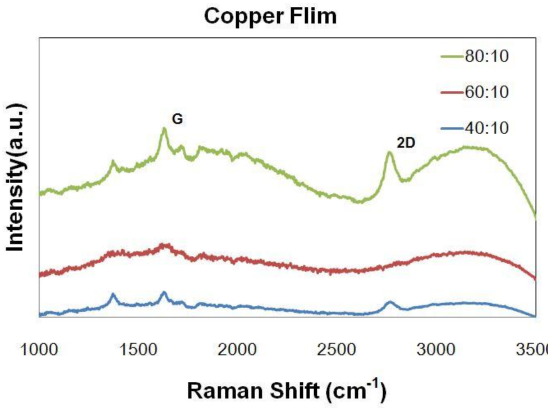
โดยหากกราฟีนที่สังเคราะห์ได้มีความหนาเพียงหนึ่งชั้น จะพบว่าค่าความเข้มแสงที่ตำแหน่ง 2D Peak นั้นจะสูงเป็น 2 เท่าของค่าความเข้มแสงที่ตำแหน่ง G Peak โดยประมาณ และหากกราฟีนที่สังเคราะห์ได้มีความหนา 2 ชั้น พบว่าค่าความเข้มแสงที่ตำแหน่ง G Peak และที่ตำแหน่ง 2D Peak จะมีค่าใกล้เคียงกัน และหากกราฟีนมีจำนวนชั้นมากกว่า 3 ชั้นค่าความเข้มแสงที่ตำแหน่ง G Peak จะสูงกว่าค่าความเข้มแสงที่ตำแหน่ง 2D Peak มากขึ้นตามจำนวนชั้นที่เพิ่มขึ้น เมื่อนำกราฟีนที่สังเคราะห์ได้จากทั้ง 9 เงื่อนไข ไปตรวจสอบด้วยวิธีการ Raman Spectroscopy ซึ่งได้ผลออกมาเป็นดังนี้ ซึ่งจะเห็นได้ว่ากราฟีนที่สังเคราะห์ขึ้นบนฟิล์มคอปเปอร์และฟอยล์คอปเปอร์มีลักษณะเป็นกราฟีนชั้นเดียว ตามรูปที่ 5 และรูปที่ 6 แต่กราฟีนที่สังเคราะห์บนฟิล์มนิกเกิลจะมีหลายชั้น ตามรูปที่ 4 โดยที่รูปที่ 5 และ 6 กราฟไม่เป็นเส้นตรงเหมือนรูปที่ 3 และ 4 อาจจะเป็นผลมาจาก background noise และ การสอดแทรก (interference) ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการวัด นอกจากนี้เมื่อตรวจสอบภายใต้กล้องจุลทรรศน์พบว่าการฟีนที่สังเคราะห์บนฟอยล์คอปเปอร์นั้นสม่ำเสมอกว่าบนฟิล์มคอปเปอร์ทั้งนี้อาจจะมาจากการที่ฟอยล์คอปเปอร์นั้นมีพื้นผิวที่เรียบกว่า นอกจากนี้ในกรณีของกราฟีนที่สังเคราะห์บนฟอยล์คอปเปอร์ยังพบว่าที่อัตราการไหลของแก๊ส (CH_4:H_2) = (60 sccm :10 sccm) นั้น กราฟีนมีขนาดของผลึกที่ใหญ่ที่สุดซึ่งจะทำให้มีคุณสมบัติการนำไฟฟ้าดีที่สุดด้วย

2.4 ผลการตรวจสอบ

จากการตรวจสอบกราฟีนที่สังเคราะห์ด้วยเงื่อนไขทั้งหมดที่ได้กล่าวมาแล้วนั้นด้วยวิธีการ Raman Spectroscopy และกล้องจุลทรรศน์สามารถสรุปได้ว่าการสังเคราะห์กราฟีนบนฟอยล์คอปเปอร์ที่อัตราแก๊สผสม (CH_4:H_2) = (60 sccm :10 sccm) ให้ผลลัพธ์ที่ดีที่สุดกล่าวคือ กราฟีนที่สังเคราะห์ด้วยเงื่อนไขดังกล่าวมีความหนาเพียงชั้นเดียว มีขนาดของผลึกใหญ่ที่สุดและครอบคลุมได้อย่างสม่ำเสมอ โดยในขั้นตอนต่อไปจะนำกราฟีนที่ได้จากการสังเคราะห์ในเงื่อนไขนี้ไปทำการถ่ายโอน (transfer) ลงบนวัสดุฐานรองรับที่ต้องการ เช่น แผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ และ polydimethylsiloxane (PDMS)

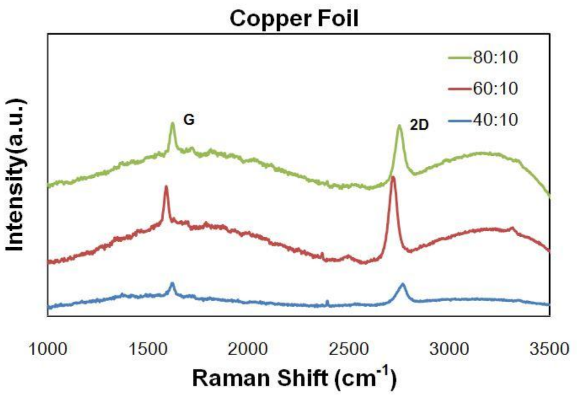


รูปที่ 4 แสดงการตรวจสอบกราฟีนด้วย Raman Spectroscopy บนฟิล์มนิกเกิล



รูปที่ 5 แสดงการตรวจสอบกราฟีนด้วย Raman Spectroscopy บนฟิล์มคอปเปอร์

AMM-203



รูปที่ 6 แสดงการตรวจสอบกราฟีนด้วย Raman Spectroscopy บนฟอยล์คอปเปอร์

3. กระบวนการถ่ายโอนกราฟีน

ในการใช้งานกราฟีนจำเป็นต้องถ่ายโอนการฟีนไปบนวัสดุฐานรองรับที่ต้องการ โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาขั้นตอนในการถ่ายโอนกราฟีนลงบนวัสดุฐานรองรับ แผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ และ PDMS โดยทางคณะวิจัยได้ทำการทดลองถ่ายโอนกราฟีนซึ่งมี 2 วิธี วิธีแรกเป็นการใช้ PMMA [2] เคลือบบนกราฟีนเพื่อใช้เป็นชั้นรองรับในขั้นตอนการถ่ายโอนไปบนวัสดุฐานรองรับ และวิธีที่ 2 เป็นการถ่ายโอนกราฟีนลงบนวัสดุฐานรองรับประเภทโพลิเมอร์โดยตรงโดยการรีดด้วยความร้อนในเครื่องลามิเนเตอร์ [3]

3.1 การถ่ายโอนกราฟีนด้วยวิธีการเคลือบกราฟีนด้วย PMMA

วิธีการนี้เป็นการนำกราฟีนที่อยู่บนฟอยล์คอปเปอร์มาเคลือบด้วย PMMA ด้วยวิธีการสปินโคตติ้ง (spin coating) เพื่อให้กราฟีนนั้นติดแน่นเป็นแผ่นอยู่กับ PMMA ในขั้นตอนการกัด จากนั้นจึงถ่ายโอนไปบนวัสดุฐานรองรับที่ต้องการ

3.1.1 การเตรียมวัสดุฐานรองรับในการถ่ายโอนกราฟีน

(i) ซิลิคอนไดออกไซด์

โดยนำแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์บนซิลิคอนมาตัดให้ได้ขนาดตามที่ต้องการด้วยปากกาหัวเพชร จากนั้นนำไปทำความสะอาด โดยการแช่ในอะซิโตนแล้วสั่นด้วยเครื่อง sonicator ความถี่สูงประมาณ 20 นาที จึงนำไปล้างด้วยไอพีเอ (Isopropyl Alcohol) และน้ำตามลำดับ แล้วเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน

(ii) PDMS

PDMS เป็นโพลิเมอร์จำพวกซิลิโคนที่มีความโปร่งแสง ยืดหยุ่นและสามารถยืดหรือโค้งงอได้ โดยงานวิจัยนี้เลือกใช้ PDMS ที่มีความหนาประมาณ 500 ไมโครเมตร เพราะเป็นความหนาที่สามารถโค้งงอหรือยืดได้โดยง่าย ซึ่งวิธีการเตรียม PDMS นั้นทำโดยการผสมสารซิลิโคนอีลาสโตเมอร์เบส (silicone elastomer base) และซิลิโคนอีลาสโตเมอร์เคียวริง เอเยนท์ (silicone elastomer curing agent) ในอัตราส่วน 10: 1 โดยมวล คนสารทั้ง 2 ชนิดให้เข้ากัน แล้วเทลงบนแม่พิมพ์อลูมิเนียมที่มีขนาด 5 cm x 5 cm และลึกประมาณ 500 ไมโครเมตร จากนั้นไล่ฟองอากาศด้วยเครื่องสูญญากาศ และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ประมาณ 45 นาทีเพื่อให้ PDMS แข็งตัว จึงแกะออกจากแม่พิมพ์

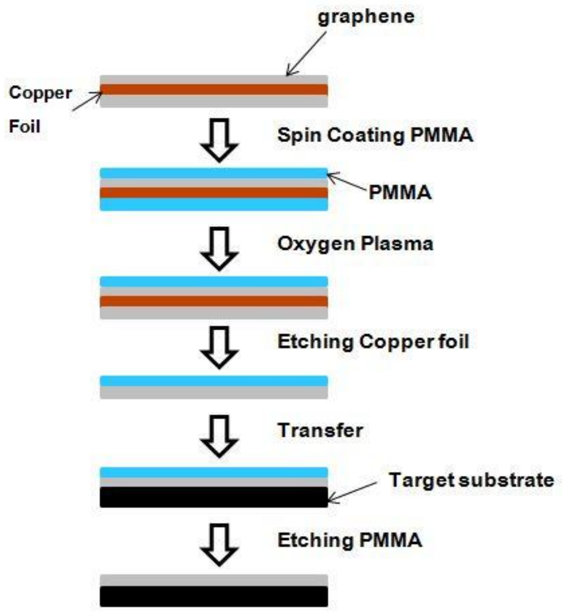
3.1.2 การทดลองถ่ายโอน

ในการทดลองนั้นมีขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 7 โดยเริ่มด้วยการเคลือบผิวกราฟีนด้วย PMMA ด้วยเครื่อง spin coater ด้วยความเร็วรอบ 4000 rpm เนื่องจากกราฟีนที่สังเคราะห์ได้บนฟอยล์คอปเปอร์นั้นจะเกิดขึ้นบนทั้ง 2 ด้านของฟอยล์ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องกำจัดการฟีนด้านหนึ่งออกด้วยเครื่องออกซิเจนพลาสม่า ประมาณ 2-3 นาที เพื่อป้องกันไม่ให้กราฟีนจากทั้ง 2 ด้านติดกันเมื่อฟอยล์คอปเปอร์ถูกกัดออก หลังจากนั้นปล่อยฟอยล์คอปเปอร์ด้านที่ไม่มีกราฟีนคว่ำลงในสารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (ammonium per sulfate: $[(NH_4)S_2O_8]$) ที่ความเข้มข้น 0.1 โมล เพื่อกัดฟอยล์คอปเปอร์ออก ทิ้งไว้ประมาณ 3-6 ชั่วโมงจะได้กราฟีนซึ่งติดอยู่กับ PMMA ลอยอยู่บนสารละลาย แล้วนำแผ่นซิลิคอนไดออกไซด์หรือ PDMS ที่ได้ทำเตรียมไว้แล้วลงไปช้อน PMMA/กราฟีนขึ้นจากสารละลาย ทำความสะอาดด้วยการล้างด้วยน้ำ แล้วนำมาพักทิ้งไว้ประมาณ 40 - 50 นาที

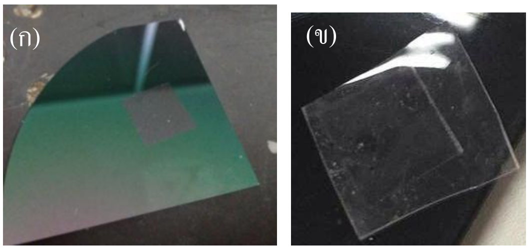
เพื่อให้น้ำแห้ง จากนั้นนำไปกำจัด PMMA ออกด้วยอะซิโตน โดยแช่ไว้ประมาณ 1 ถึง 24 ชั่วโมง ทำความสะอาดด้วยน้ำ เป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ถึง 24 ชั่วโมง

3.1.3 ผลการทดลอง

หลังจากทำการถ่ายโอนกราฟีนลงบนวัสดุฐานรองรับที่ต้องการแล้ว เช่น แผ่นซิลิคอนไดออกไซด์ PDMS ก็ได้เป็นแผ่นกราฟีนอย่างสมบูรณ์ โดยที่ไม่มี PMMA เหลืออยู่ แล้วนำไปตรวจวัดความต้านทานแผ่นต่อไป



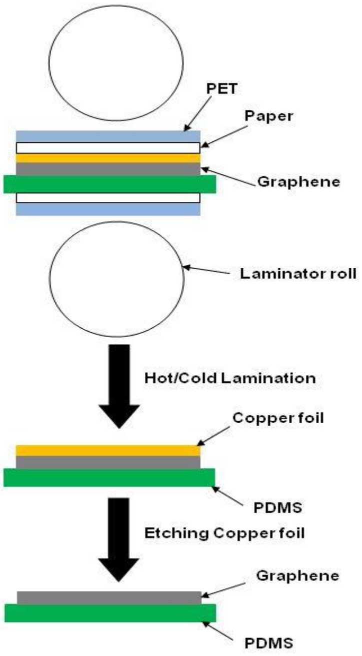
รูปที่ 7 กระบวนการถ่ายโอนกราฟีนด้วยวิธีการเคลือบ PMMA [2]



รูปที่ 8 ภาพกราฟีนบน (ก) ซิลิคอนไดออกไซด์ (ข) PDMS หลังจากกำจัด PMMA ออกแล้ว

3.2 การถ่ายโอนกราฟีนด้วยวิธีการรีดด้วยความร้อน

วิธีการนี้ใช้การรีดโดยให้ความร้อน [3] เพื่อให้กราฟีนนั้นติดกับ PDMS ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้ เริ่มด้วยการกำจัดกราฟีนบนด้านที่ไม่ต้องการออกโดยเครื่องออกซิเจนพลาสม่า เพื่อป้องกันไม่ให้กราฟีนจากทั้ง 2 ด้านติดกันเมื่อฟอยล์คอปเปอร์ถูกกัดออก แล้วนำฟิล์ม PET, กระดาษ, PDMS (วัสดุฐานรองรับ), ฟอยล์คอปเปอร์ที่เคลือบด้วยกราฟีนมาวางซ้อนกัน ดังในรูปที่ 9 หลังจากนั้นนำไปเข้าเครื่องรีดที่อุณหภูมิประมาณ 150 องศาเซลเซียส หลังจากรีดเสร็จนำไปแช่ในสารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตที่ความเข้มข้น 0.1 โมล เพื่อกัดฟอยล์คอปเปอร์ออก ทิ้งไว้ประมาณ 3 - 6 ชั่วโมง จะได้กราฟีนบน PDMS



รูปที่ 9 กระบวนการถ่ายโอนกราฟีนโดยวิธีการรีดด้วยความร้อน

3.2.2 ผลการทดลอง

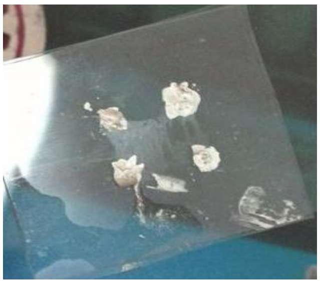
หลังจากทำการถ่ายโอนกราฟีนลงบนPDMS ด้วยวิธีการรีดทางความร้อนนั้น จากรูปที่ 10 จะเห็นว่ากราฟีนที่อยู่บน PDMS ไม่ค่อยสมบูรณ์นัก เป็นผลทำให้วัดค่าความต้านทานได้ค่อนข้างสูง โดยมีค่าประมาณ 160 กิโลโอม ซึ่งอาจเป็นเพราะ PDMS มี

ลักษณะยืดหยุ่นอาจจะทำให้กราฟีนเสียหายจากการที่ PDMS เคลื่อนที่และนอกจากนี้ PDMS ยังมี surface energy ที่ต่ำจึงทำให้กราฟีนไม่ติดกับ PDMS ได้ดีเท่าที่ควร จึงอาจจะทำให้เกิด defect ทำให้ความต้านทานมีค่าสูงมากตามไปด้วย

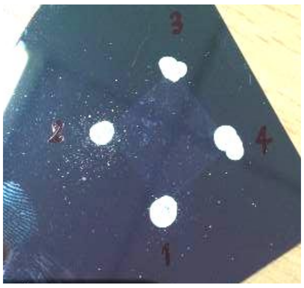
4. การวัดคุณสมบัติของกราฟีน

4.1 การวัดค่าความต้านทานแผ่น

การวัดค่าความต้านทานแผ่นสามารถวัดได้โดยวิธี Van Der Pauw Squares [11] โดยมีการเตรียมการวัดดังรูปที่ 11 โดยกำหนดตำแหน่งที่ 1, 2, 3, 4 บนแต่ละมุมของแผ่นกราฟีนและทาด้วยซิลเวอร์เพสท์ (silver paste) เพื่อให้การสัมผัสกันระหว่างเครื่องวัดมัลติมิเตอร์กับกราฟีนในการวัดความต้านทานนั้นดีขึ้น จากนั้นจึงทำการวัดโดยเริ่มด้วยการปล่อยกระแสไฟฟ้าที่จุด 3 และ 4 (I_{34}) ประมาณ 100 μA และวัดความต่างศักย์ระหว่างจุด 1, 2 (V_{12}) จากนั้นปล่อยกระแสไฟฟ้าที่จุด 4 และ 1 (I_{41}) ประมาณ 100 μA และวัดความต่างศักย์ระหว่างจุด 2, 3 (V_{23}) จากนั้นจึงคำนวนค่าความต้านทานแผ่น ดังสมการที่ 1 จะได้ค่าความต้านทานแผ่น (sheet resistance) ดังแสดงในตารางที่ 4.1



รูปที่ 10 กราฟีนที่ถูกถ่ายโอนลงบน PDMS และแต้มซิลเวอร์เพสทั้ง 4 มุม



รูปที่ 11 การเตรียมการวัดค่าความต้านทานแผ่นของกราฟีน

$$\rho(\Omega) = \frac{\pi}{\ln(2)}\left(\frac{\frac{v_{1,2}}{I_{3,4}} + \frac{v_{2,3}}{I_{4,1}}}{2}\right) \quad (1)$$

ρ คือ ค่าความต้านทานแผ่น (Ω/□)
$v_{1,2}$ คือ ความต่างศักย์ระหว่างตำแหน่ง 1, 2 (V)
$v_{2,3}$ คือ ความต่างศักย์ระหว่างตำแหน่ง 2, 3 (V)
$I_{3,4}$ คือ กระแสที่ให้ที่ตำแหน่ง 3, 4 (A)
$I_{4,1}$ คือ กระแสที่ให้ที่ตำแหน่ง 4, 1 (A)

4.2 ผลการวัดค่าความต้านทานแผ่น

ตารางที่ 4.1 แสดงข้อมูลวิเคราะห์และค่าความต้านทานแผ่น (Sheet Resistance)

$\frac{v_{1,2}}{I_{3,4}}(\Omega)$	$\frac{v_{2,3}}{I_{4,1}}(\Omega)$	$\rho(\Omega)$
1.53x10^2	3.51 x10^2	1142.91
1.65 x10^2	3.63 x10^2	1195.93
1.63 x10^2	3.62 x10^2	1189.47
1.64 x10^2	3.63 x10^2	1194.05
1.63 x10^2	3.63 x10^2	1192.63
1.74 x10^2	3.63 x10^2	1217.89
1.61 x10^2	3.58 x10^2	1176.17
1.60 x10^2	3.64 x10^2	1187.59
1.57 x10^2	3.59 x10^2	1169.04
1.47 x10^2	3.54 x10^2	1135.64

จากผลการวัดข้างต้นได้ค่าความต้านทานแผ่นเฉลี่ย ρ = 1,180 (Ω/□)

5.สรุปผล

ทางคณะวิจัยได้ทำการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์กราฟีน 2 ปัจจัยคือ อัตราส่วนผสมระหว่างก๊าซมีเทนกับก๊าซไฮโดนเจนและชนิดของวัสดุฐานรองรับ โดยสามารถสรุปได้ว่าอัตราการไหลของมีเทนกับไฮโดรเจนที่ 60 sccm :10 sccm และวัสดุฐานรองรับคือฟอลย์คอปเปอร์ เป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์กราฟีนชั้นเดียวและมีขนาดใหญ่ ในส่วนการถ่ายโอนกราฟีนไปยังวัสดุฐานรองรับที่สนใจคือ แผ่นซิลิคอนไดออกไซด์และPDMS ได้ศึกษาวิธีการถ่ายโอน 2 วิธี คือ วิธีการถ่ายโอนโดยการเคลือบกราฟีนด้วย PMMA และวิธีการถ่ายโอนโดยวิธีการรีดด้วยความร้อน ซึ่งวิธีการเคลือบผิวด้วย PMMA นั้นสามารถถ่ายโอนการฟีนได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยกราฟีนที่ถ่ายโอนด้วยวิธีดังกล่าวไปบนซิลิคอนไดอ็อกไซด์วัดค่าความต้านทานแผ่นได้ 1,180 (Ω/□) ซึ่งสามารถไปประยุกต์ใช้ต่อไปได้ เช่น ทำเป็นอิเล็กโทรดในออร์แกนิคโซลาเซลล์ และทรานซิสเตอร์ที่สามารถทำงานในความถี่สูงๆ เป็นต้น

6. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ Prof. Seokwoo Jeon และ Houng Kyung Kim ของภาควิชา Material Science and Engineering, Korean Advanced Institute of Science and Technology (KAIST) ที่ช่วยเหลือในการสังเคราะห์กราฟีนและให้คำแนะนำในการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากโครงการขับเคลื่อนการวิจัยกองทุนรัชดาภิเษกสมโภช Special Task Force for Activating Research (STAR) ภายใต้กลุ่มการวิจัยเทคโนโลยีการสร้างระดับจุลภาคและนาโน (GSTAR 56-005-21-002)

7.เอกสารอ้างอิง

[1] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J.R. Potts and R.S. Ruoff, “Graphene and Graphene Oxide : Synthesis, Properties,and Applications,” *Advanced Materials,* 2010, *22,* 3906–3924.

[2] Y. Zhang, L. Zhang, and C. Zhou, “Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications,” *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(10), 2329–2339.

[3] 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 of the United States of America*, 2013, 110(44), 17762-17767.

[4] C. Mattevi, H. Kim and M. Chhowalla. “A reviewof chemical vapour deposition of graphene on copper,” *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 3324-3334

[5] H. Zhou, W.J. Yu, L. Liu, R. Cheng, Y. Chen, X. Huang, Y. Liu, Y. Wang, Y. Huang and X. Duan, “Chemical vapour deposition growth of large single crystals of monolayer and bilayer graphene,” *Nature Communications*, 2013, 4:2096, 1-8.

[6] W. Liu, H. Li, C. Xu, Y. Khatami, K. Banerjee, “Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition,” *Carbon,* 2011, 49(13), 4122-4130

[7] J.D. Wood, S.W. Schmucker, A.S. Lyons, E. Pop, J.W. Lyding, “Effects of polycrys-talline Cu substrate on graphene growth by chemical vapor deposition,” NanoLett. (2011) 11 4547–4554.

[8] K. Hayashi, S. Sato, M. Ikeda, C. Kaneta, N. Yokoyama, “Selective graphene for-mation on copper twin crystals,” J. Am. Chem. Soc. (2012) 134,12492–12498.

[9] J. Tian, B. Hua, Z. Weia, Y. Jina, Z. Luo, M. Xia, Q. Pan, Y. Liud, “Surface structure deduced differences of copper foil and film for graphene

CVD growth," *Applied Surface Science*, (2014) 300, 73–79.

[10] K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.H. Ahn, P. Kim, J.Y. Choi and B.H. Hong. "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes," *Nature,* 2009, 457, 706-710.

[11] J.L. Tomaino, A.D. Jameson, J.W. Kevek, M.J. Pual, A.M. Van Der Zande, R.A. Barton, P. L. McEuen, E.D. Minot, and Y.S. Lee. "Terahertz Imaging and Time-Domain Spectroscopy of Large Area Single-Layer," *Optics Express*, 2011, 19, 141-146.