

Research Article

การเปรียบเทียบสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มไฮโดรเจนอะมอร์ฟัสคาร์บอนที่ถูกเตรียมโดยคลื่นวิทยุแบบพัลส์ และต่อเนื่อง

Comparison of the structural properties of a-C:H films prepared by pulsed and continuous RF

วรรณวิษา บุตรชารี¹ อาทิตย์ จิ่งสูงเนิน^{2*} อุกฤษฏ์ ฤทธิหงส์³ และ สรายุทธ ตันมี³

Wanwisa Butcharee¹, Artit Chingsungnoen^{2*}, Ukit Rittihong³ and Sarayut Tunmee³

¹ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม อ.กันทรวิชัย จ.มหาสารคาม 44150 ประเทศไทย

² หน่วยวิจัยเทคโนโลยีพลาสมา ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม อ.กันทรวิชัย จ.มหาสารคาม 44150 ประเทศไทย

³ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) อ.เมือง จ.นครราชสีมา 30000 ประเทศไทย

¹ Department of Physics, Faculty of Science, Mahasarakham University, Kantharawichai District, Maha Sarakham 44150, Thailand

² Technological Plasma Research Unit, Department of Physics, Faculty of Science, Mahasarakham University, Kantharawichai District, Maha Sarakham 44150, Thailand

³ Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), Mueang District, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

*E-mail: artit.c@msu.ac.th

Received: 19/08/2020; Revised: 12/10/2020; Accepted: 07/12/2020

บทคัดย่อ

ฟิล์มไฮโดรเจนอะมอร์ฟัสคาร์บอน (a-C:H) ถูกเคลือบลงบนแผ่นซิลิกอน (Si) โดยใช้วิธีอาร์เอฟ-พีโอซีวีดี (RF-PECVD) ที่กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุ 100 W ได้ทำการเปรียบเทียบสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H ที่เคลือบในโหมดพัลส์ (pulsed-wave, PW) และโหมดต่อเนื่อง (continuous-wave, CW) การเคลือบฟิล์มในโหมดพัลส์ที่ความถี่ 1 Hz และรอบการทำงาน 10% ใช้เวลาการเคลือบ 30 min ขณะที่การเคลือบฟิล์มในโหมดต่อเนื่องใช้เวลาการเคลือบ 3 min ใช้แก๊สอาร์กอน (Ar) และแก๊สอะเซทิลีน (C₂H₂) ในอัตราส่วน 1:10 sccm เป็นแก๊สตั้งต้นในการเคลือบฟิล์ม ได้ทำการวิเคราะห์สัดส่วน I_D / I_G โดยใช้เทคนิครามาน (Raman spectroscopy) วิเคราะห์ปริมาณ sp^2 (%) โดยใช้เทคนิคเคมซาล์ฟ (near edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS) วิเคราะห์ปริมาณ sp^3 (%) โดยใช้เทคนิคเอกซ์พีเอส (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) และวิเคราะห์ความหนา ความขรุขระ และความ

หนาแน่นของฟิล์ม โดยใช้เทคนิคเอกซเรย์อาร์อาร์ (X-ray reflectivity, XRR) ผลการทดลองพบว่าการใช้กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุในโหมดพัลส์สามารถเคลือบฟิล์ม a-C:H ที่มีสัดส่วน I_D / I_G เท่ากับ 0.76 มีปริมาณ sp^2 และ sp^3

เท่ากับ 59.3% และ 33.2 % ฟิล์มมีความหนา 53.0 nm และมีความหนาแน่น 2.1 g/cm³ ในขณะที่การใช้กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุในโหมดต่อเนื่องให้ฟิล์ม a-C:H ที่มีสัดส่วน I_D / I_G เท่ากับ 0.57 มีปริมาณ sp^2 และ sp^3 เท่ากับ 62.5% และ 29.5% ฟิล์มมีความหนา 54.5 nm และมีความหนาแน่น 2.0 g/cm³ ดังนั้นที่กําลังไฟฟ้าและเวลา RF on เท่ากัน การเคลือบฟิล์ม a-C:H โดยใช้โหมดพัลส์ให้ฟิล์มที่มีสมบัติเชิงโครงสร้างเหมือนเพชรมากกว่าการใช้โหมดต่อเนื่อง

คำสำคัญ: ฟิล์มไฮโดรเจนอะมอร์ฟัสคาร์บอน, ความถี่วิทยุโหมดต่อเนื่อง, ความถี่วิทยุโหมดพัลส์, อาร์เอฟ-พีอีซีวีดี, สมบัติเชิงโครงสร้าง

Abstract

Hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) films were grown on silicon substrates by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD) with the RF power of 100 W. The structural properties of a-C:H films prepared by using RF in continuous-wave (CW) and pulsed-wave (PW) modes were compared. The pulse frequency of 1 Hz and a duty cycle of 10% were used for PW mode. The deposition time for CW and PW modes were set as 3 and 30 minutes, respectively. A mixture of argon and acetylene (1:10) was used as a precursor gas and carbon source, respectively. Raman spectroscopy was used to characterize I_D / I_G . Near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy was used to identify sp^2 content, while the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to analyze sp^3 contents. Density, roughness, and thickness of the films were evaluated by X-ray reflectivity (XRR). The experimental results show that the a-C:H film prepared by using the RF in PW mode gives the I_D / I_G ratio of 0.76, sp^2 and sp^3 contents of 59.3% and 33.2 %, with the thickness of 53.0 nm and density of 2.1 g/cm³. While the RF on in CW mode gives the I_D / I_G ratio of 0.57, sp^2 and sp^3 contents of 62.5% and 29.5 %, with the thickness of 54.5 nm and density of 2.0 g/cm³. Therefore, with the same RF power and RF on time, the a-C:H film prepared using PW mode gives the structural properties better than using CW mode.

Keywords: hydrogenated amorphous carbon film, RF continuous-wave (CW) mode,

RF pulsed-wave (PW) mode, RF-PECVD, structural properties

บทนำ

ในช่วงสองทศวรรษที่ผ่านมาฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร (diamond-like carbon, DLC) ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากจากกลุ่มนักวิจัยและภาคอุตสาหกรรม เนื่องจากฟิล์ม DLC มีคุณสมบัติที่โดดเด่นหลายประการ เช่น มีความแข็งสูง (high hardness) สัมประสิทธิ์แรงเสียดทานต่ำ (low coefficient of friction) มีความต้านทานการสึกหรอสูง (high wear resistance) มีความเฉื่อยทางเคมีสูง (high chemical inertness) และสามารถป้องกันการซึมผ่านของแก๊ส (high gas barrier) ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ฟิล์ม DLC ได้รับความสนใจและมีการนำไปใช้งานอย่างกว้างขวาง (Yamamoto et al., 2005) ทั้งในอุตสาหกรรมชิ้นส่วนยานยนต์ อุตสาหกรรมทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ อุตสาหกรรมเคลือบผิวโลหะ อุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์อาหาร และวัสดุทางการแพทย์ ฯลฯ (Ozeki et al., 2009)

โครงสร้างทางเคมีของฟิล์ม DLC จะเป็นตัวกำหนดสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์ม เช่น ความแข็ง ความลื่น สภาพนำไฟฟ้า การดูดกลืนแสง เป็นต้น (Robertson, 2002) โดยฟิล์ม DLC เกิดจากการผสมกันของคาร์บอนที่มีไฮบริดเคชันแบบ sp^2 และ sp^3 จึงถูกจัดอยู่ในกลุ่มคาร์บอนอสัณฐาน (amorphous carbon) ที่มีความเป็นระเบียบในระยะสั้น (short range order) โดยคาร์บอน sp^2 จะเป็นตัวกำหนดสมบัติการนำไฟฟ้าและความลื่น ขณะที่คาร์บอน sp^3 จะเป็นตัวกำหนดสมบัติเชิงกลและความเฉื่อยทางเคมี ดังนั้นฟิล์ม DLC ที่มีอัตราส่วนของ sp^2 / sp^3 ต่ำ จะแสดงสมบัติเชิงกลที่ดี มีความแข็งสูง (Li et al., 2002) ฟิล์มไฮโดรจิเนตเตดอะมอร์ฟัสคาร์บอน (hydrogenated amorphous carbon) หรือเรียกสั้น ๆ ว่า ฟิล์ม a-C:H คือ ฟิล์ม DLC ชนิดหนึ่งที่มีปริมาณไฮโดรเจน (hydrogen content) ประมาณ 20 ถึง 50% (Casiraghi et al., 2005) ซึ่งแม้ว่าการมีอะตอมไฮโดรเจนผสมอยู่จะทำให้ความแข็งของฟิล์มลดลง แต่อะตอมไฮโดรเจนก็มีส่วนช่วยให้ฟิล์ม a-C:H มีความลื่นสูง (ultralow friction) จึงนิยมนำไปประยุกต์ใช้เคลือบชิ้นงานเพื่อลดการสึกหรอและเป็นชั้นป้องกัน (protective layer) โครงสร้างทางเคมีของฟิล์ม DLC สามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิครามาน เทคนิคเนกซาฟ เทคนิคเอกซ์พีเอส (Zhou, et al., 2017) และเทคนิคเอกซ์อาร์อาร์ โดยเทคนิครามานสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับคลัสเตอร์ของแกรไฟต์และโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบของฟิล์ม DLC โดยพิจารณาจากลักษณะพีคดี (disorder graphitic peak, D peak) และพีคจี (graphitic peak, G peak) ของสเปกตรัมรามาน อัตราส่วนพื้นที่ใต้พีคดีต่อพีคจี (I_D / I_G) นั้นมีความสัมพันธ์กับอัตราส่วนของ sp^2 / sp^3 (Ferrari and Robertson, 2000) ส่วนเทคนิคเอกซ์พีเอสสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับความเข้มข้นพันธะ sp^3 ได้จากสัดส่วนพื้นที่ใต้พีคของ sp^3 ต่อพื้นที่ใต้กราฟของคาร์บอน C 1s (Dos Santos et al., 2015) นอกจากนี้ ได้มีการนำเทคนิคเนกซาฟมาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์ม DLC (Tunmee et al., 2015; Zhou, et al., 2017) เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ได้รับการยอมรับว่าสามารถคำนวณความเข้มข้นของพันธะ sp^2 ในโครงสร้างอสัณฐานของฟิล์ม DLC ได้อย่างแม่นยำ ในขณะที่เทคนิคเอกซ์อาร์อาร์สามารถตรวจวัดความหนาและความหนาแน่นของฟิล์มได้อย่างมีประสิทธิภาพ

การเคลือบฟิล์ม DLC สามารถทำได้หลายเทคนิคเช่น การใช้ลำไอออน (ion beam) การสปัตเตอริง (sputtering) การอาร์คในสุญญากาศ (vacuum arc) การตกสะสมโดยใช้พัลส์เลเซอร์ (pulsed laser deposition) และ

การใช้พลาสมาช่วยในการตกสะสมของไอเชิงเคมี (plasma enhanced chemical vapor deposition) หรือเรียกสั้น ๆ ว่า พีอีซีวีดี (Robertson, 2002; Fan et al., 2011) ซึ่งเงื่อนไขและเทคนิคการเคลือบฟิล์มมีอิทธิพลอย่างมากต่อคุณสมบัติของฟิล์ม DLC เช่น ความแข็ง และ โมดูลัสยืดหยุ่น ซึ่งเทคนิคอาร์เอฟ-พีอีซีวีดี คือการใช้กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุ (13.56 MHz) กระตุ้นอิเล็กตรอนให้ชนกับโมเลกุลของแก๊สและแตกตัวเป็นพลาสมา ซึ่งเหมาะสำหรับการเคลือบฟิล์ม DLC ลงบนชิ้นงานที่มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า เนื่องจากอิเล็กตรอนสามารถตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าที่มีความถี่สูงได้ดี จึงช่วยลดการสะสมของประจุบนผิวชิ้นงานและทำให้เกิดการเคลือบได้อย่างต่อเนื่อง แม้ว่าพลาสมาที่เกิดจากการใช้เทคนิคอาร์เอฟ-พีอีซีวีดี จะมีอุณหภูมิไม่สูงมากนัก (low temperature plasma) แต่การที่ชิ้นงานถูกระดมชนด้วยไอออนและอิเล็กตรอนอย่างต่อเนื่องระหว่างการเคลือบฟิล์ม จะทำให้ชิ้นงานมีอุณหภูมิสูงขึ้นและอาจส่งผลเสียกับชิ้นงานที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ เช่น พอลิเมอร์ (G. Zhang et al., 2011) การเคลือบฟิล์ม a-C:H ในโหมดพัลส์ จะช่วยลดการสะสมความร้อนที่ชิ้นงาน ซึ่งจะสามารถนำไปประยุกต์ใช้เคลือบฟิล์ม a-C:H ลงบนบรรจุภัณฑ์อ่อนตัว (flexible packaging) หรือ บรรจุภัณฑ์อาหาร (food packaging) เพื่อป้องกันการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน และช่วยให้อายุการเก็บรักษา (shelf life) ของอาหารยาวนานขึ้น เป็นต้น

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจเปรียบเทียบสมบัติเชิงโครงสร้างระดับจุลภาคของฟิล์ม a-C:H ที่เคลือบลงบนแผ่นซิลิกอนในโหมดพัลส์และต่อเนื่อง โดยใช้เทคนิครามาน เนคซาฟ เอกซ์พีเอส และเอกซ์อาร์อาร์ ในการวิเคราะห์ ซึ่งผลลัพธ์ที่ได้จากงานวิจัยนี้จะเป็นประโยชน์ในการพัฒนาเทคนิคการเคลือบและคุณสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H ลงบนพอลิเมอร์สำหรับอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์อาหารของประเทศไทยต่อไป

วิธีการทดลอง

การเตรียมแผ่นฐานและการเคลือบฟิล์ม

งานวิจัยนี้ได้ใช้แผ่นซิลิกอนชนิดพี (p-type) ขนาด 1 cm^2 หนา $380\text{ }\mu\text{m}$ ระบาย (100) เป็นแผ่นฐาน ก่อนนำชิ้นงานเข้าห้องสุญญากาศ ได้ทำความสะอาดเพื่อขจัดคราบไขมัน สิ่งสกปรก และฝุ่นละอองขนาดเล็ก ด้วยการสั่นในสารละลายอะซิโตน (acetone, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) เป็นเวลา 10 min จากนั้นสั่นในสารละลายเมทานอล (methanol, CH_3OH) 2 รอบ รอบละ 10 min สุดท้ายสั่นในน้ำปราศจากไอออน (deionized water, DI) อีก 3 รอบ รอบละ 10 min และเป่าให้แห้งด้วยลมร้อน

ระบบอาร์เอฟ-พีอีซีวีดี ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นคู่ขนาน โดยชิ้นงานถูกติดตั้งไว้ที่ขั้วล่างซึ่งถูกต่อเข้ากับแหล่งจ่ายไฟฟ้าความถี่วิทยุ (RF) 13.56 MHz (Seren, R1001) และมีน้ำหล่อเย็นที่อุณหภูมิในช่วง 15°C ถึง 20°C เพื่อช่วยในการระบายความร้อนที่เกิดขึ้นระหว่างการตกสะสมฟิล์ม ขณะที่ขั้วบนถูกต่อลงกราวด์ ดังรูปที่ 1 บั้มสกอลล์ (scroll vacuum pump) และปั๊มเทอร์โบโมเลกูลาร์ (turbomolecular pump) ถูกใช้เพื่อสร้างสภาวะสุญญากาศ

โดยมีความดันฐาน (base pressure) อยู่ที่ 2×10^{-5} torr และสามารถควบคุมความดันขณะทำงาน (working pressure) โดยใช้วาล์วเพนดูลัม (pendulum valve) ก่อนการเคลือบฟิล์ม ได้ปรับปรุงพื้นผิวของแผ่นซิลิกอนด้วยพลาสมา

ไนโตรเจน (N_2 plasma) ที่อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน (99.995%) 20 sccm กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุ (RF power) 80 W เป็นเวลา 10 s และทำการเคลือบฟิล์ม a-C:H ด้วยวิธีอาร์เอฟ-พริชี่วีดีโดยใช้ส่วนผสมของแก๊สอาร์กอน (99.995%) และแก๊สอะเซทิลีน (99.995%) ที่อัตราการไหลของแก๊สเป็น 1:10 sccm ความดันขณะทำงานถูกปรับให้คงที่ 0.75 mtorr กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบ 100 W การเคลือบฟิล์มในโหมดต่อเนื่องจะใช้เวลาในการตกสะสม 3 min ขณะที่การเคลือบฟิล์มในโหมดพัลส์ ใช้เวลาในการตกสะสม 30 min ใช้ความถี่พัลส์ (pulse frequency) 1 Hz และรอบการทำงาน (duty cycle) 10% ซึ่งสอดคล้องกับช่วงเวลาที่จ่ายกำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุ (RF on) 0.1 s และช่วงเวลาที่หยุดจ่ายกำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุ (RF off) 0.9 s ดังนั้นเวลาในการตกสะสมในโหมดพัลส์ 30 min จึงสอดคล้องกับเวลาที่ RF on 3 min เท่ากับเวลาที่ใช้ในการเคลือบในโหมดต่อเนื่อง

การวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์ม

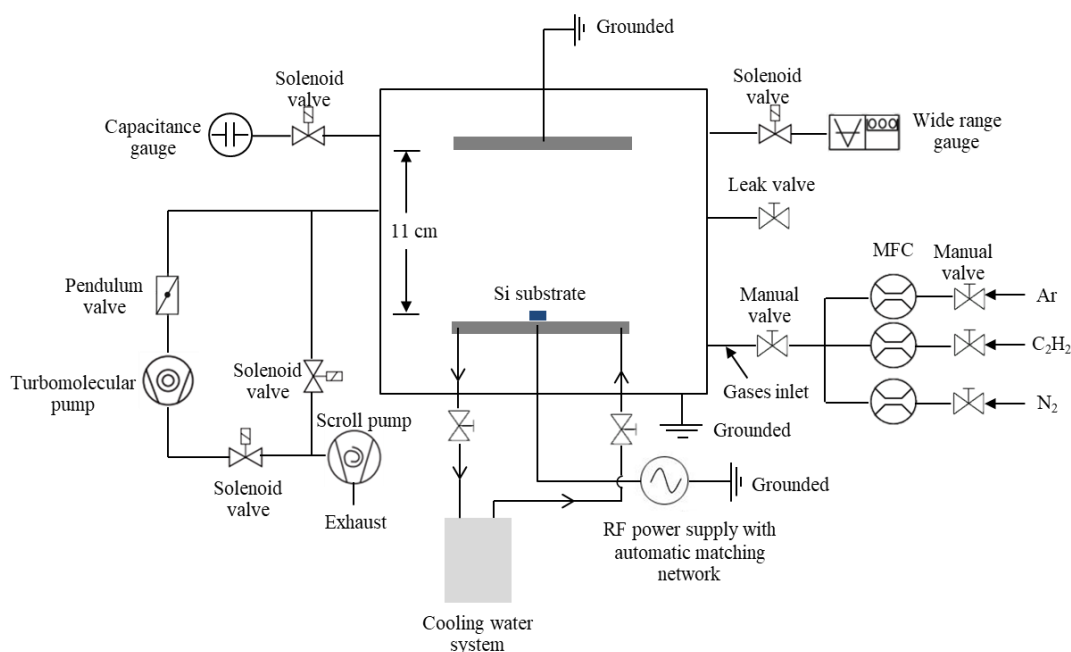
เทคนิคการวิเคราะห์สเปกตรัมรามาน คือ เทคนิคเบื้องต้นที่ใช้ประเมินลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของฟิล์ม DLC ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ใช้เครื่องรามาน (Bruker, SENTERRA) ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) จังหวัดนครราชสีมา ในการตรวจวิเคราะห์ โดยการสุ่มตำแหน่งในการวัด 3 จุดต่อหนึ่งชิ้นงาน สเปกตรัมรามานถูกวัด ณ อุณหภูมิห้องโดยใช้แสงจากอาร์กอนเลเซอร์ (Ar laser) ความยาวคลื่น 532 nm กำลังแสงเลเซอร์ 12.5 mW และใช้เวลาในการเก็บข้อมูล (integration time) 20 s ความละเอียดของหัววัด (detector) $3\text{-}5\text{ cm}^{-1}$ และทำการสแกนในช่วงเลขคลื่น (wavenumber) $800\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ ลักษณะพีคที่ได้จากสเปกตรัมรามานจะถูกปรับเส้นโค้งแบบเกาส์เซียน (Gaussian) ด้วยโปรแกรม origin pro เพื่อวิเคราะห์หาตำแหน่งสูงสุด (peak position) ความกว้างที่ค่าความสูงครึ่งหนึ่งของยอดพีค (FWHM) และพื้นที่ใต้พีค (peak area)

โครงสร้างพันธะของฟิล์ม a-C:H ยังถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคเนคซาฟ ณ ระบบลำแสงแสงที่ BL3.2Ua&b สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) จังหวัดนครราชสีมา สเปกตรัมคาร์บอน K-edge ถูกวัดในโหมด total electron yield (TEY) มุมตกกระทบ 55° (magic angle) โดยใช้พลังงานโฟตอนในช่วง 270 ถึง 330 eV ที่ความละเอียด energy step 0.1 eV นอกจากนี้ตำแหน่งพีคของคาร์บอน K-edge ถูกเทียบกับตำแหน่งพีคสูงสุดของตัวอย่าง highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) ที่ตำแหน่งการสั่นพ้องของพันธะ $\pi^* 284.6\text{ eV}$ ซึ่งเป็นตำแหน่งอ้างอิงพลังงานของคาร์บอนที่มีไฮบริดเซชันแบบ sp^2 (Lenardi et al., 1999)

นอกจากนี้โครงสร้างพันธะของฟิล์ม a-C:H ยังถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคเอกซ์พีเอส ที่สถานีการทดลองเดียวกันกับเทคนิคเนคซาฟ โดยใช้รังสีเอกซ์ย่านพลังงานต่ำ (soft X-ray) 650 eV ยังเข้าใส่ผิวหน้าชิ้นงาน เพื่อวิเคราะห์พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจากผิวชิ้นงานของคาร์บอน C 1s (350-370 eV) ความละเอียดในการสแกนพลังงาน energy step 0.1 eV สเปกตรัม C 1s ในฟิล์ม a-C:H ประกอบด้วยพันธะ $C-C(sp^3)$,

$C=C(sp^2)$, $C-O$ และ $C=O$ ถูกแยกด้วยการปรับเส้นโค้งแบบเกาส์เซียน (Lei et al., 2019; Nakajima et al., 2013; Rittihong et al., 2020; Zemek et al., 2018)

ความหนา ความหนาแน่น และความขรุขระของฟิล์ม a-C:H ถูกวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการสะท้อนรังสีเอกซ์ หรือเรียกย่อ ๆ ว่า เทคนิคเอกซ์อาร์อาร์ (Bruker, D8 Advance) ที่มีแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์จากเป้าทองแดง (Cu-K α) ความยาวคลื่น 1.541 Å ซึ่งตั้งอยู่ที่ศูนย์เครื่องมือกลางคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม โดยรูปแบบการสั่น (oscillation pattern) ที่เกิดจากการแทรกสอดกันของลำรังสีเอกซ์ที่สะท้อนบริเวณรอยต่อและผิวฟิล์ม (fringe interference pattern) ของฟิล์ม a-C:H ถูกจำลองโดยใช้โปรแกรม Leptos 7.8



รูปที่ 1 แผนผังระบบอาร์เอฟ-พีโอซีวีดี สำหรับเคลือบฟิล์ม a-C:H

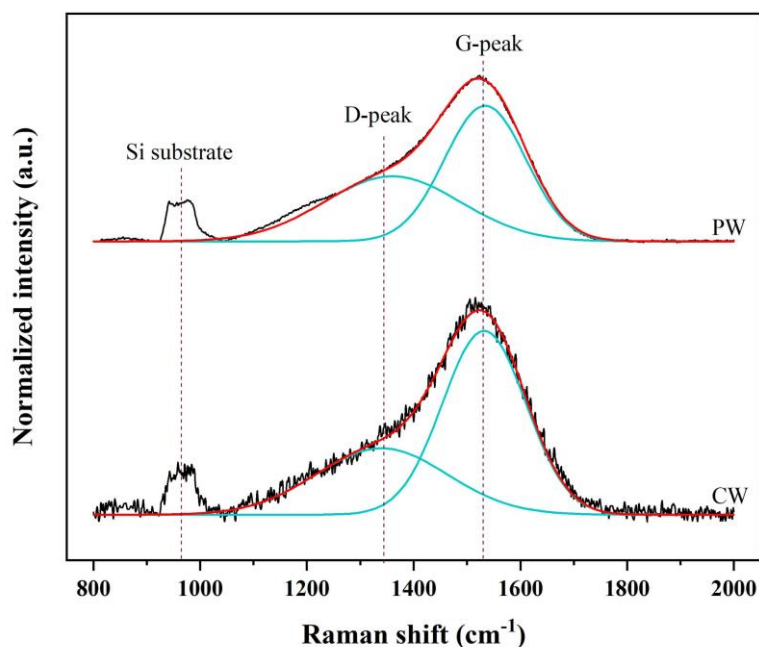
ผลการทดลอง

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน

เมื่อทำการเปรียบเทียบเส้นสเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H ในช่วงเลขคลื่น 800 cm^{-1} ถึง 2000 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการตกสะสมที่ก่อดังไฟฟ้า 100 W ในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ ตามรูปที่ 2 พบว่าฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมดต่อเนื่อง ปรากฏพิกัดที่ตำแหน่งเลขคลื่น $1340 \pm 0.00 \text{ cm}^{-1}$ และปรากฏพิกัดที่ตำแหน่งเลขคลื่น $1531 \pm 1.15 \text{ cm}^{-1}$ ขณะที่ฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมดพัลส์ ปรากฏพิกัดที่ตำแหน่งเลขคลื่น $1357 \pm 5.57 \text{ cm}^{-1}$ และปรากฏพิกัดที่ตำแหน่งเลขคลื่น $1533 \pm 1.15 \text{ cm}^{-1}$ โดยพิกัดเกิดจากการดูดกลืนพลังงานของพันธะคาร์บอนในคลัส

เตอร์ที่มีโครงสร้างแบบ sp^2 และทำให้เกิดการสั่นแบบยืด-หดของพันธะ (stretching vibrations) ทั้งในแบบโซ่ (chains) และแบบวงแหวนอะโรมาติก (aromatic rings) (Ferrari, 2004) และฟิสิกส์เกิดจากการดูดกลืนพลังงาน

ของพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีการจัดเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ (disorder) ของพันธะ sp^2 และเกิดการสั่นของวงแหวนอะโรมาติกในโหมด บริททิง (breathing mode) เท่านั้น (Ferrari, 2004) นอกจากนี้ฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมทั้งสองโหมดยังปรากฏฟิสิกส์ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 950 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับฟิสิกส์ของแผ่นฐานซิลิกอน (Han et al., 2012; Schwan et al., 1996) อัตราส่วนพื้นที่ใต้ฟิสิกส์ต่อพื้นที่ใต้ฟิสิกส์ (I_D / I_G) จากสเปกตรัมรามานจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณพันธะคาร์บอน sp^3 (%) ในโครงสร้างของฟิล์มคาร์บอนเหมือนเพชร โดยทั่วไปแล้วถ้าสัดส่วน I_D / I_G มีค่าน้อยลงจะแสดงถึงสัดส่วนคลัสเตอร์ของคาร์บอนที่มีโครงสร้าง sp^3 มากขึ้น (Han et al., 2012) และถ้าหากยอดฟิสิกส์มีการเลื่อนตำแหน่งไปทางเลขคลื่นมากขึ้นจะมีแนวโน้มที่สัดส่วนคลัสเตอร์ของคาร์บอนที่มีโครงสร้าง sp^3 มีค่ามากขึ้น (Ferrari & Robertson, 2001) และค่าความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของยอดฟิสิกส์สามารถเชื่อมโยงกับขนาดคลัสเตอร์ (cluster diameter) ของแกรไฟต์ (Ferrari and Robertson, 2000) คือ เมื่อความกว้างของยอดฟิสิกส์มาก ขนาดเกรนของกลุ่มแกรไฟต์จะมีขนาดเล็กลง (Schwan et al., 1996) ซึ่งในงานวิจัยนี้ฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมในโหมดต่อเนื่องให้สัดส่วน I_D / I_G ประมาณ 0.57 ± 0.02 และความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของฟิสิกส์มีค่าเป็น $185 \pm 2.31\text{ cm}^{-1}$ ขณะที่ ฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมในโหมดพัลส์จะให้สัดส่วน I_D / I_G ประมาณ 0.76 ± 0.05 และความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของฟิสิกส์มีค่าเป็น $182 \pm 3.46\text{ cm}^{-1}$ แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคนี้เป็นเพียงเทคนิคที่ใช้สำหรับตรวจสอบคุณสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มเบื้องต้นเท่านั้น ซึ่งการตรวจสอบคุณสมบัติของฟิล์มโดยละเอียดต้องเปรียบเทียบกับเทคนิคอื่น ๆ ร่วมด้วย ซึ่งจะอธิบายในหัวข้อถัดไป



รูปที่ 2 สเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-ฟิสิวิดีในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเนกซาฟ (NEXAFS)

ปริมาณพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีโครงสร้างแบบ sp^2 ของฟิล์ม a-C:H ถูกตรวจวิเคราะห์โดยละเอียดโดยใช้เทคนิคเนกซาฟ รูปที่ 3 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนของคาร์บอน K-edge ในช่วงพลังงานโฟตอน 270 eV ถึง 330 eV สเปกตรัมของฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ถูกปรับเทียบกับตำแหน่งสูงสุดของ HOPG ซึ่งใช้เป็นตำแหน่งอ้างอิงของพันธะคาร์บอน π^* จากรูปจะเห็นได้ว่าสเปกตรัมคาร์บอน K-edge ของทั้ง 2 ตัวอย่างมีรูปร่างที่คล้ายคลึงกัน แสดงให้เห็นเป็น 2 โครงสร้างหลักคือ การสั่นพ้องของ pre-edge ระหว่างพลังงานโฟตอน 270 eV ถึง 289 eV ซึ่งถูกจัดให้อยู่ในสถานะ π^* และการสั่นพ้องของ post-edge ที่พลังงานโฟตอนระหว่าง 290 eV ถึง 330 eV ซึ่งถูกจัดให้อยู่ในสถานะ σ^* (Rittihong et al., 2020; Tunmee et al., 2015) ซึ่งในโครงสร้างทั้งสองนี้สามารถแยกสเปกตรัมคาร์บอน K-edge ออกเป็น 7 องค์ประกอบย่อยประกอบด้วยสถานะการสั่นพ้องของ $\pi^*(C=C)$ $\pi^*(C-H)$ $\sigma^*(C-H)$ $\pi^*(C=O)$ $\sigma^*(C-C)$ $\sigma^*(C=C)$ และ $\sigma^*(C\equiv C)$ ซึ่งสอดคล้องกับตำแหน่งพลังงานโฟตอน 284.64, 286.03, 287.39, 288.33, 289.12, 292.59 และ 302.19 eV ตามลำดับ สำหรับฟิล์มที่ตกสะสมด้วยโหมดต่อเนื่อง และที่ตำแหน่ง 284.59, 286.07, 287.41, 288.33, 289.12, 292.50 และ 302.19 eV ตามลำดับ สำหรับฟิล์มที่ตกสะสมในโหมดพัลส์ การปรากฏสถานะการสั่นพ้องที่ตำแหน่งพลังงานโฟตอน 284.64 eV และ 284.59 eV ของฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์เกี่ยวข้องโดยตรงกับการเปลี่ยนสถานะ $C1s \rightarrow \pi^*(C=C)$ หรือ sp^2 ในโครงสร้างของฟิล์ม ขอบการ

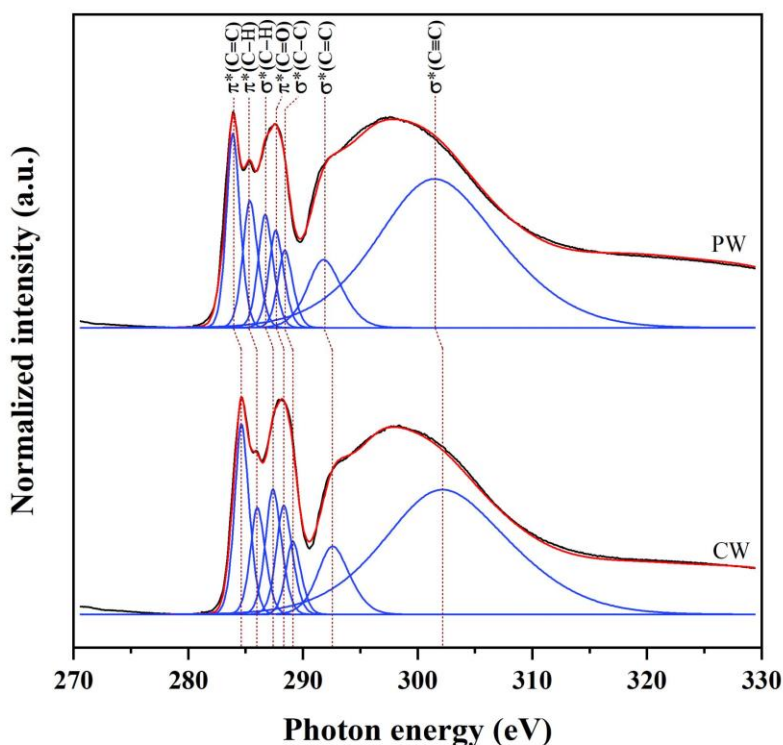
ดูดกลืนระหว่าง 288 eV และ 330 eV เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนสถานะ $C1s \rightarrow \sigma^*$ ของพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีโครงสร้างแบบ sp sp^2 และ sp^3 (Abbas et al., 2005; Chunjaemsri et al., 2020; Lenardi et al., 1999) สเปกตรัมคาร์บอน K-edge เกี่ยวข้องกับปริมาณ sp^2 ในฟิล์มซึ่งถูกประเมินจากการปรับเส้นโค้ง (curve fitting) ภายใต้พื้นที่ใต้เส้นโค้งของการสั่นพ้อง pre-edge $\pi^*(C=C)$ และปริมาณ sp^2 ถูกคำนวณโดยการเปรียบเทียบกับสเปกตรัมเนคซาฟของตัวอย่าง HOPG ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 1 (Lenardi et al., 1999)

$$f_{sp^2} = \frac{I_{sam}^{\pi^*} / I_{sam}(\Delta E)}{I_{ref}^{\pi^*} / I_{ref}(\Delta E)} \quad (1)$$

เมื่อ $I_{sam}^{\pi^*}$ และ $I_{ref}^{\pi^*}$ คือ พื้นที่ใต้เส้นโค้งฟิสิก $\pi^*(C=C)$ ของฟิล์ม a-C:H และวัสดุอ้างอิง HOPG ตามลำดับ $I_{sam}(\Delta E)$ และ $I_{ref}(\Delta E)$ คือ พื้นที่ใต้เส้นโค้งของสเปกตรัมที่อยู่ระหว่าง 289.0 eV ถึง 330.0 eV

โดยการปรับเส้นโค้ง สเปกตรัมคาร์บอน K-edge จะถูกลบพื้นหลังโดยใช้ฟังก์ชัน arctangent พร้อมกับการยกขอบการดูดกลืนไปที่ 290 eV (Abbas et al., 2005; Outka and Stöhr, 1988) ซึ่งจากการคำนวณหาปริมาณ sp^2 (%) ตามสมการที่ 1 แล้ว พบว่า ปริมาณ sp^2 (%) ที่ได้จากฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมดต่อเนื่องมีค่าประมาณ 62.5% ขณะที่ปริมาณ sp^2 (%) ที่ได้จากการตกสะสมฟิล์มในโหมดพัลส์มีค่าประมาณ 59.3% ปริมาณ sp^2 (%) ที่น้อยกว่าสอดคล้องโดยตรงกับปริมาณ sp^3 (%) ที่มากกว่า เนื่องจากฟิล์ม DLC ที่ปริมาณ sp^3 (%) สูงจะ

มีความหนาแน่นสูงตามไปด้วย ส่งผลให้มีสมบัติเชิงกลที่ดี ดังนั้นฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมดพัลส์จึงน่าจะมีสมบัติเป็นฟิล์มคาร์บอนเหมือนเพชรที่ดีกว่าโหมดต่อเนื่อง แต่อย่างไรก็ตามจะต้องพิจารณาผลการตรวจสอบสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มด้วยเทคนิคเอกซเรย์เอซ และเอกซอาร์อาร์ เพื่อหาปริมาณ sp^2 sp^3 และความหนาแน่นของฟิล์ม a-C:H ตามลำดับต่อไป



รูปที่ 3 สเปกตรัมเนกซาฟการดูดกลืนของคาร์บอน K-edge ของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พรีซีวดี ในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์

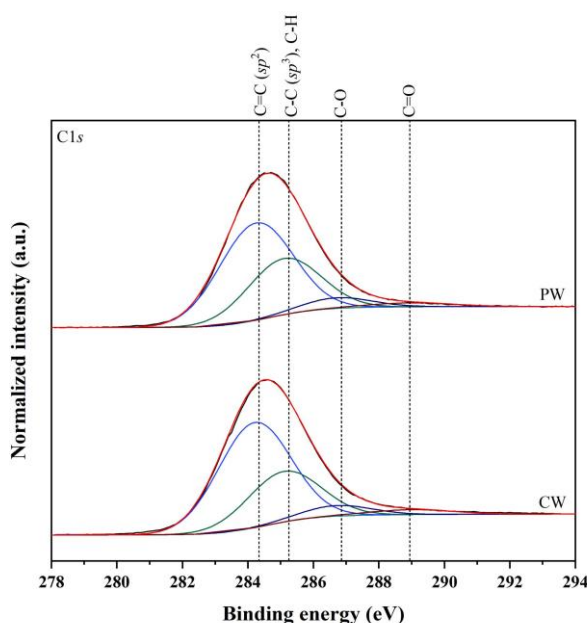
ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซ์พีเอส (XPS)

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมด้วยกำลังไฟฟ้า 100 W ในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ ด้วยเทคนิคเอกซ์พีเอส แสดงได้ดังรูปที่ 4 ซึ่งแสดงการกระจายตัวตามพลังงานของอิเล็กตรอนที่กระเจิงออกมาจากคาร์บอน C 1s ในช่วงพลังงานยึดเหนี่ยว 278 eV ถึง 294 eV ซึ่งเส้นสเปกตรัมได้รับการลบพื้นหลังโดยใช้ฟังก์ชัน Shirley เป็นเส้นฐาน ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าฟิล์มประกอบด้วยคาร์บอนเป็นหลัก พีกสูงสุดของสเปกตรัม C 1s ปรากฏที่พลังงานยึดเหนี่ยว 284.2 eV ซึ่งประกอบไปด้วยพีกย่อย 4 พีกที่พลังงานยึดเหนี่ยว 284.2, 285.1, 286.7 และ 289 eV ที่สอดคล้องกับพลังงานยึดเหนี่ยวของพันธะ $C=C(sp^2)$, $C-C(sp^3)$ หรือ $C-H$, $C-O$ และ $C=O$ ตามลำดับ (Lesiak et al., 2018; Rittihong et al., 2020; Zemek et al., 2018) ในกรณี

ของแกรไฟต์ พันธะ $C=C(sp^2)$ จะปรากฏยอดพีกที่ตำแหน่ง 284.2 eV ขณะที่เพชร พันธะ $C-C(sp^3)$ จะปรากฏที่ตำแหน่ง 285.1 eV (Chen et al., 2019) พันธะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจนซึ่งมีอยู่เล็กน้อยอาจเกิดจากออกซิเจนที่หลงเหลืออยู่ (residue gases) ภายในระบบสุญญากาศเข้าไปสร้างพันธะกับอะตอมคาร์บอนระหว่างการ

ตกสะสม ปริมาณพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีโครงสร้างแบบ sp^2 และ sp^3 ของฟิล์ม a-C:H สามารถหาได้จากพื้นที่ใต้กราฟของ $C=C(sp^2)$ และ $C-C(sp^3)$ ต่อพื้นที่ใต้กราฟของสเปกตรัม $C\ 1s$ ซึ่งในงานวิจัยนี้ ปริมาณ sp^2 (%) และ sp^3 (%) ที่ได้จากการตกสะสมฟิล์มในโหมดต่อเนื่องมีค่าเท่ากับ 61.3 % และ 29.5% ตามลำดับ ขณะที่ปริมาณ sp^2 (%) และ sp^3 (%) ที่ได้จากการตกสะสมฟิล์มในโหมดพัลส์มีค่าเท่ากับ 58.1% และ 33.2% ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปริมาณ sp^2 (%) ที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคเอกซ์พีเอสสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิคเอนกซาฟ คือ ฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมในโหมดพัลส์จะมีปริมาณ sp^2 (%) ที่น้อยกว่าการใช้โหมดต่อเนื่อง ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณ sp^3 (%) ของฟิล์มที่ตกสะสมโดยใช้โหมดพัลส์ที่มีค่ามากกว่าการใช้โหมดต่อเนื่อง ดังนั้นฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมโดยใช้กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุในโหมดพัลส์จะให้สมบัติเชิงโครงสร้างที่มีความคล้ายเพอร์มามากกว่าโหมดต่อเนื่อง

เนื่องจากปริมาณพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีโครงสร้างแบบ sp^3 จะส่งผลโดยตรงต่อความหนาแน่นของฟิล์ม a-C:H (Zhou, et al., 2017) ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการตรวจวิเคราะห์ความหนา ความหนาแน่น และความขรุขระของฟิล์มเพิ่มเติมด้วยเทคนิคเอกซ์อาร์อาร์ ดังจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป



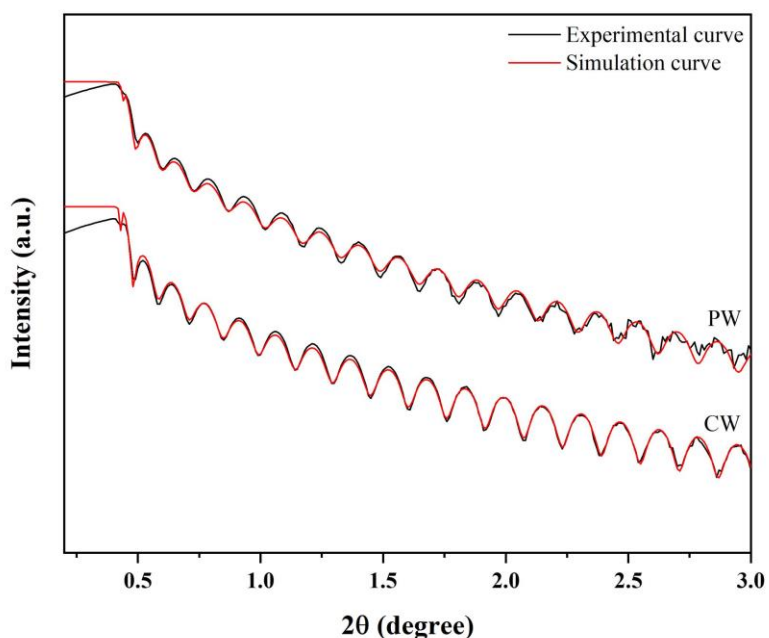
รูปที่ 4 สเปกตรัมเอกซ์พีเอสจาก $C\ 1s$ ของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พรีซีวดีโน โหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซ์อาร์อาร์ (XRR)

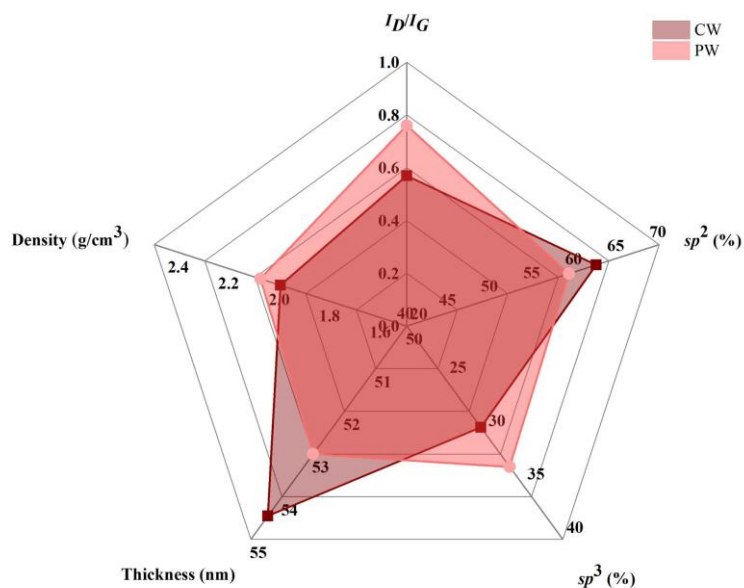
เทคนิคเอกซ์อาร์อาร์สามารถตรวจวิเคราะห์โครงสร้างของชั้นฟิล์ม (thin layered structures) พื้นผิว (surfaces) และลักษณะของรอยต่อ (interfaces) ของชั้นฟิล์ม โดยการใช้ผลของการหักเหและสะท้อนกลับหมดของ

รังสีเอกซ์ (total external reflection of X-rays) ผ่านชั้นฟิล์ม ซึ่งสามารถตรวจวิเคราะห์ได้ทั้งแบบฟิล์มชั้นเดียว (single layer structure) และฟิล์มหลายชั้น (multilayer structures) ดังนั้นการวัดการสะท้อนรังสีเอกซ์จึงต้องทำในช่วงมุมตกกระทบน้อยๆ (grazing incidence angles) ใกล้ ๆ มุมวิกฤต (around the critical angle) (Zhang et al., 1999)(Chen et al., 2019) รังสีเอกซ์ส่วนหนึ่งจะมีการสะท้อนที่บริเวณรอยต่อระหว่างชั้นฟิล์มซึ่งเป็นตำแหน่งที่ความหนาแน่นอิเล็กตรอนมีการเปลี่ยนแปลง ลำรังสีเอกซ์ที่สะท้อนบริเวณรอยต่อและผิวฟิล์มจะเกิดการแทรกสอดกันทำให้เห็นรูรอยการแทรกสอดทั้งแบบเสริมและแบบหักล้าง เกิดเป็นรูปแบบการสั่นที่มีความสัมพันธ์กับความหนา ความหนาแน่น และความขรุขระของฟิล์ม (Terada et al., 2001)

ลักษณะรูรอยการแทรกสอดของฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ (เส้นสีดำ) และผลการจำลองข้อมูลของเส้นโค้งเอกซ์อาร์อาร์ด้วยโปรแกรม Leptos 7.8 ในช่วงมุมตกกระทบ 0.2° ถึง 3° (เส้นสีแดง) แสดงไว้ในรูปที่ 5 ซึ่งสามารถพิจารณาการแทรกสอดออกเป็น 3 บริเวณ ดังนี้ 1) ค่ามุมวิกฤตของการลดลงช่วงแรก จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่าความหนาแน่นของฟิล์ม 2) คาบเวลาของการสั่น (oscillation period) จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่าความหนาของฟิล์มชั้นบนสุด 3) แอมพลิจูดของการสั่น (oscillation amplitude) และความชันของการลดลงของความเข้มรังสีเอกซ์จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความขรุขระของผิวฟิล์ม (surface roughness) และความขรุขระบริเวณรอยต่อของฟิล์ม (interface roughness) (Kojima et al., 1999; Yasaka, 2010) ผลการวิเคราะห์กราฟเอกซ์อาร์อาร์ ตามรูปที่ 5 พบว่าฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมดต่อเนื่องมีความหนา 55.5 nm มีความหนาแน่น 2.0 g/cm^3 และมีความขรุขระเฉลี่ย 0.6 nm ในขณะที่ฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมดพัลส์ที่มีความหนาอยู่ที่ 53.0 nm มีความหนาแน่น 2.1 g/cm^3 และมีความขรุขระเฉลี่ย 0.8 nm โดยตัวแปรสำคัญที่สัมพันธ์กับโครงสร้างของฟิล์ม คือ ความหนาแน่น จากผลการวิเคราะห์เอกซ์อาร์อาร์นี้จะเห็นว่าฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมดพัลส์มีความหนาแน่นมากกว่าฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมในโหมดต่อเนื่อง ซึ่งสอดคล้องกับผลการวัดปริมาณ sp^2 (%) ที่น้อยกว่าโดยใช้เทคนิคเคมซาล์ฟ และปริมาณ sp^3 (%) ที่มากกว่าจากเทคนิคเอกซ์พีเอส ดังแสดงในรูปที่ 6 โดยค่าสัดส่วน I_D / I_G ที่วิเคราะห์ได้จากสเปกตรัมรามานจะขึ้นอยู่กับการปนเปื้อนคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีโครงสร้างแบบ sp^2 ที่ตอบสนองโดยตรงต่อการกระตุ้นด้วยแสงเลเซอร์ที่มีความยาวคลื่นในช่วงที่ตามองเห็นได้ (visible light) ซึ่งปริมาณคลัสเตอร์ sp^2 (%) อาจจะไม่ขึ้นกับปริมาณคลัสเตอร์ sp^3 (%) (Casiraghi et al., 2005) ดังนั้นค่าสัดส่วน I_D / I_G ของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมได้จากเงื่อนไขการตกสะสมที่ไม่ต่างกันมาก อาจจะทำให้แนวโน้มที่ไม่สัมพันธ์กับปริมาณ sp^2 (%) และ sp^3 (%) ที่วัดได้จากเทคนิคอื่น ๆ



รูปที่ 5 รูปแบบการสั่นจากการสะท้อนรังสีเอกซ์ของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พีโอซีวีดีในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์



รูปที่ 6 ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วน I_D / I_G ปริมาณ sp^2 และ sp^3 ความหนาและความหนาแน่นของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พีโอซีวีดีในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์

วิจารณ์และสรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการเปรียบเทียบสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมโดยใช้กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุ 100 W ในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน เนคชาฟ เอกซ์พีเอส และเอกซ์อาร์อาร์ พบว่าการใช้กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุในโหมดพัลส์ให้ฟิล์ม a-C:H ที่มีสัดส่วน I_D / I_G เท่ากับ 0.76 ปริมาณ sp^2 และ sp^3 เท่ากับ 59.3% และ 33.2% ตามลำดับ ฟิล์มมีความหนา 53.0 nm และมีความหนาแน่น เท่ากับ 2.1 g/cm^3 ในขณะที่การใช้กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุในโหมดต่อเนื่องให้ฟิล์ม a-C:H ที่มีสัดส่วน I_D / I_G เท่ากับ 0.57 ปริมาณ sp^2 และ sp^3 เท่ากับ 62.5% และ 29.5% ตามลำดับ ฟิล์มมีความหนา 54.5 nm และมีความหนาแน่น เท่ากับ 2.0 g/cm^3 ดังนั้นที่กำลังไฟฟ้าและเวลา RF on เท่ากัน ฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมดพัลส์มีความหนาแน่นมากกว่าฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมในโหมดต่อเนื่อง ซึ่งสอดคล้องกับผลการวัดปริมาณ sp^2 (%) ที่น้อยกว่า โดยใช้เทคนิคเนคชาฟ และปริมาณ sp^3 (%) ที่มากกว่าจากเทคนิคเอกซ์พีเอส

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับความอนุเคราะห์ในการตรวจวัดสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มจากสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) จังหวัดนครราชสีมา และศูนย์เครื่องมือกลางคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

เอกสารอ้างอิง

- Abbas, G. A., Roy, S. S., Papakonstantinou, P., & McLaughlin, J. A. (2005). Structural investigation and gas barrier performance of diamond-like carbon based films on polymer substrates. *Carbon*, 43(2), 303–309. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.09.016>
- Casiraghi, C., Piazza, F., Ferrari, A. C., Grambole, D., & Robertson, J. (2005). Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, 14(3–7), 1098–1102. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.10.030>
- Chen, L., Wang, J., Shang, L., Lu, Z., Wu, Z., & Zhang, G. (2019). Gas phase lubrication on diamond-like carbon film: Tribochemical reactions under isobutane condition. *Tribology International*, 133(September 2018), 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.01.004>
- Chunjaemsri, T., Chanlek, N., Sukkha, U., Nakajima, H., Rujirawat, S., Yimnirun, R., & Kidkhunthod, P. (2020). Synchrotron-based NEXAFS analysis of thermal-treated diamond-like carbon films. *Radiation Physics and Chemistry*, 175, 108271. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.04.021>

- Dos Santos, F. C., Harb, S. V., Menu, M. J., Turq, V., Pulcinelli, S. H., Santilli, C. V., & Hammer, P. (2015). On the structure of high performance anticorrosive PMMA-siloxane-silica hybrid coatings. *RSC Advances*, 5(129), 106754–106763. <https://doi.org/10.1039/c5ra20885h>
- Fan, M., Andrade, G. F. S., & Brolo, A. G. (2011). A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry. *Analytica Chimica Acta*, 693(1–2), 7–25. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.03.002>
- Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20), 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/physrevb.61.14095>
- Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2001). Origin of the 1150 – cm^{-1} Raman mode in nanocrystalline diamond. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 63(12), 2–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.121405>
- Ferrari, A. C. (2004). Diamond-like carbon for magnetic storage disks. *Surface and Coatings Technology*, 180, 190–206. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.146>
- Han, L., Liu, D., Chen, X., Yang, L., & Zhao, Y. (2012). The deposition of a thick tetrahedral amorphous carbon film by argon ion bombardment. *Applied Surface Science*, 258(10), 4794–4800. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.01.100>
- Kojima, I., Boquan, L., & Fujimoto, T. (1999). Structural characterization of thin films by grazing incidence X-ray reflectivity. *Journal of the National Institute of Materials and Chemical Research*, 7(6), 335–346.
- Lei, Y., Jiang, J., Wang, Y., Bi, T., & Zhang, L. (2019). Structure evolution and stress transition in diamond-like carbon films by glancing angle deposition. *Applied Surface Science*, 479, 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.063>
- Lenardi, C., Piseri, P., Briois, V., Bottani, C. E., Li Bassi, A., & Milani, P. (1999). Near-edge X-ray absorption fine structure and Raman characterization of amorphous and nanostructured carbon films. *Journal of Applied Physics*, 85(10), 7159–7167. <https://doi.org/10.1063/1.370527>
- Lesiak, B., Kövér, L., Tóth, J., Zemek, J., Jiricek, P., Kromka, A., & Rangan, N. (2018). C sp^2/sp^3 hybridisations in carbon nanomaterials – XPS and (X)AES study. *Applied Surface Science*, 452, 223–231. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.269>
- Li, L., Zhang, H., Zhang, Y., Chu, P. K., Tian, X., Xia, L., & Ma, X. (2002). Structural analysis of arc deposited diamond-like carbon films by Raman and X-ray photoelectron spectroscopy. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 94(1), 95–101. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00079-X)

- Nakajima, H., Tong-On, A., Sumano, N., Sittisard, K., Rattanasuporn, S., Euaruksakul, C., & Songsiririthigul, P. (2013). Photoemission spectroscopy and photoemission electron microscopy beamline at the Siam Photon Laboratory. *Journal of Physics: Conference Series*, 425(13), 132020. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/425/13/132020>
- Outka, D. A., & Stöhr, J. (1988). Curve fitting analysis of near-edge core excitation spectra of free, adsorbed, and polymeric molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 88(6), 3539–3554. <https://doi.org/10.1063/1.453902>
- Ozeki, K., Nagashima, I., Ohgoe, Y., Hirakuri, K. K., Mukaibayashi, H., & Masuzawa, T. (2009). Gas barrier properties of diamond-like carbon films coated on PTFE. *Applied Surface Science*, 255(16), 7286–7290. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.03.082>
- Rittihong, U., Akasaka, H., Euaruksakul, C., Tomidokoro, M., Kamonsuttipaijit, N., Nakajima, H., Supruangnet, R., Rojviriya, C., Chingsungnoen, A., Poolcharuansin, P., Ohtake, N., & Tunmee, S. (2020). Synchrotron-based spectroscopic analysis of diamond-like carbon films from different source gases. *Radiation Physics and Chemistry*, 173, 108944. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108944>
- Robertson, J. (2002). Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37(4–6), 129–281. [https://doi.org/10.1016/s0927-796x\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/s0927-796x(02)00005-0)
- Schwan, J., Ulrich, S., Batori, V., Ehrhardt, H., & Silva, S. R. P. (1996). Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics*, 80(1), 440–447. <https://doi.org/10.1063/1.362745>
- Terada, S., Murakami, H., & Nishihagi, K. (2001). Thickness and density measurement for new materials with combined X-ray technique. *Proceedings of the IEEE International Symposium on Semiconductor Manufacturing Conference (IEEE Cat. No. 01CH37160)*, (pp. 125–130). <https://doi.org/10.1109/ASMC.2001.925630>
- Tunmee, S., Supruangnet, R., Nakajima, H., Zhou, X., Arakawa, S., Suzuki, T., Kanda, K., Ito, H., Komatsu, K., & Saitoh, H. (2015). Study of synchrotron radiation near-edge X-ray absorption fine-structure of amorphous hydrogenated carbon films at various thicknesses. *Journal of Nanomaterials*, 16(1), 1-7. <https://doi.org/10.1155/2015/276790>
- Yasaka, M. (2010). X-ray thin-film measurement techniques V. X-ray reflectivity measurement. *The Rigaku Journal*, 26(2), 1-9.
- Yamamoto, S., Kodama, H., Hasebe, T., Shirakura, A., & Suzuki, T. (2005). Oxygen transmission of transparent diamond-like carbon films. *Diamond and Related Materials*, 14(3–7), 1112–1115. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.10.025>

- Zemek, J., Houdkova, J., Jiricek, P., & Jelinek, M. (2018). Surface and in-depth distribution of sp² and sp³ coordinated carbon atoms in diamond-like carbon films modified by argon ion beam bombardment during growth. *Carbon*, 134, 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.03.072>
- Zhang, G., Chen, Q., Xu, W., Pan, F., & Miao, B. (2011). Influence on the properties of PET coated diamond-like carbon film for different preparing condition by PECVD. *Applied Mechanics and Materials*, 80, 104–107. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.80-81.104>
- Zhang, Q., Yoon, S. F., Rusli, Ahn, J., Yang, H., & Bahr, D. (1999). Study of hydrogenated diamond-like carbon films using x-ray reflectivity. *Journal of Applied Physics*, 86(1), 289–296. <https://doi.org/10.1063/1.370792>
- Zhou, X. L., Suzuki, T., Nakajima, H., Komatsu, K., Kanda, K., Ito, H., & Saitoh, H. (2017). Structural analysis of amorphous carbon films by spectroscopic ellipsometry, RBS/ERDA, and NEXAFS. *Applied Physics Letters*, 110(20). <https://doi.org/10.1063/1.4983643>
- Zhou, X. L., Tunmee, S., Suzuki, T., Phothongkam, P., Kanda, K., Komatsu, K., Kawahara, S., Ito, H., & Saitoh, H. (2017). Quantitative NEXAFS and solid-state NMR studies of sp³/(sp² + sp³) ratio in the hydrogenated DLC films. *Diamond and Related Materials*, 73, 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.09.026>