

การสร้างอาร์เรย์ของอนุภาคนาโนเพื่อใช้เป็นแม่แบบสำหรับฐานรองรับ  
เซอร์เฟสเอ็นฮานซ์รามานสเปกโทรสโกปีประสิทธิภาพสูง

FABRICATION OF NANOPARTICLE ARRAY AS TEMPLATE FOR  
HIGH-PERFORMANCE SURFACE-ENHANCED RAMAN  
SPECTROSCOPY SUBSTRATE



โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุนาโน

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ปีการศึกษา 2559  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

FABRICATION OF NANOPARTICLE ARRAY AS TEMPLATE FOR  
HIGH-PERFORMANCE SURFACE-ENHANCED RAMAN  
SPECTROSCOPY SUBSTRATE



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
BACHELOR OF ENGINEERING  
IN NANOMATERIAL ENGINEERING  
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2016

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
โครงการพิเศษ

หัวข้อโครงการพิเศษ การสร้างอาร์เรย์ของอนุภาคนาโนเพื่อใช้เป็นแม่แบบสำหรับฐาน  
รองรับเซอร์เฟสเอ็นฮานซ์รามานสเปกโทรสโกปีประสิทธิภาพสูง  
Special Project Title FABRICATION OF NANOPARTICLE ARRAY AS TEMPLATE  
FOR HIGH-PERFORMANCE SURFACE-ENHANCED RAMAN  
SPECTROSCOPY SUBSTRATE  
นักศึกษา นางสาว เงินตรา สุขีวะ  
รหัสประจำตัว 56110005  
ปริญญา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
ภาควิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุนาโน  
ปีการศึกษา 2559  
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.วินัดดา วงศ์วิริยะพันธ์  
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร.ฉวีวรรณ ททรัพย์เจริญกุล  
ดร.อรรณพ คล้าชื่น

คณะกรรมการสอบโครงการพิเศษ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.ดารินี พรหมโยธิน ผศ.ดร.ทศพล เมลืองนนท์ ผศ.ดร.วินัดดา วงศ์วิริยะพันธ์	

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังอนุมัติให้  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุนาโน  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุธี ชุตินิพัทธ์

หัวหน้าภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

วันที่..... 28 ..... เดือน..... พฤษภาคม..... พ.ศ. 2560

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงการพิเศษเรื่อง	การสร้างอาร์เรย์ของอนุภาคนาโนเพื่อใช้เป็นแม่แบบสำหรับฐานรองรับ เซอร์เฟสเอ็นฮานซ์รามานสเปกโทรสโกปีประสิทธิภาพสูง
นักศึกษา	นางสาวจินตรา สุชีวะ
ประจำตัว	56110005
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมวัสดุนาโน
พ.ศ.	2559
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.วินัดดา วงศ์วิริยะพันธ์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ดร.ฉวีวรรณ ทรัพย์เจริญกุล ดร.อรรณพ คล้าชื่น

### บทคัดย่อ

เซอร์เฟสเอ็นฮานซ์รามานสเปกโทรสโกปี เป็นเทคนิคที่เพิ่มสัญญาณรามานที่พื้นผิวโดยอาศัยปรากฏการณ์เซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ที่เกิดบริเวณพื้นผิวของฐานรองรับซึ่งมีผลต่อความเข้มของสนามไฟฟ้าที่เป็นปัจจัยต่อประสิทธิภาพของสัญญาณรามาน ลักษณะฐานรองรับที่ดีควรมีความขรุขระและมีขนาดอนุภาคสม่ำเสมอและมีช่องว่างระหว่างอนุภาคที่เหมาะสมในระดับนาโนเมตร ปัจจุบันพบปัญหาของฐานรองรับที่ไม่สามารถควบคุมขนาดและช่องว่าง ทำให้เกิดความเข้มของสนามไฟฟ้าที่ไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงพัฒนาวิธีการสร้างพื้นผิวที่มีความเป็นระเบียบสม่ำเสมอ และมีประสิทธิภาพในการเพิ่มสัญญาณของเซอร์เฟสเอ็นฮานซ์รามานสเปกโทรสโกปี โดยการสร้างด้วยแม่แบบของอนุภาคพอลิสไตรีนที่มีความสม่ำเสมอของพื้นผิว มีขนาดของอนุภาค และช่องว่างระหว่างอนุภาคที่สามารถควบคุมได้ และเพิ่มสนามไฟฟ้าด้วยการเคลือบทอง ในงานวิจัยนี้แบ่งเป็น 4 ขั้นตอน ขั้นตอนที่ 1 การเตรียมฟิล์มบางของอนุภาคพอลิสไตรีนแบบชั้นเดียวด้วยวิธีการเคลือบแบบลากพา พบว่าเงื่อนไขที่เหมาะสมในการจัดเรียงตัวอนุภาคพอลิสไตรีนคือ ความเร็วที่ใช้ในการเคลือบที่ 0.33 มิลลิเมตรต่อวินาที มุมที่ใช้ในการเคลือบ 75 องศา มีการสั่นฐานรองรับขณะการเคลือบ และพื้นผิวใบปาดที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ ซึ่งสามารถสร้างฟิล์มบางของอนุภาคพอลิสไตรีนแบบชั้นเดียว ที่มีความเป็นระเบียบ และมีความสม่ำเสมอของพื้นผิว ขั้นตอนที่ 2 การเคลือบแม่แบบอาร์เรย์อนุภาคนาโนโดยวิธีการสปีดเทอริงที่ความหนาของอนุภาคทอง 5 นาโนเมตร และขั้นตอนที่ 3 การศึกษาประสิทธิภาพของฐานรองรับสำหรับใช้งานในเซอร์เฟสเอ็นฮานซ์รามานสเปกโทรสโกปี โดยสารที่ใช้ทดสอบคือเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น  $10^{-3}$  โมลาร์ นอกจากนี้เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของอนุภาคกับค่าแฟคเตอร์การขยายสัญญาณของฐานรองรับ ได้ทำการทดลองเพิ่มระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิสไตรีนด้วยเทคนิคการกัดด้วยไอออนปฏิกิริยา พบว่าเวลาในการทำปฏิกิริยาที่นานขึ้น ทำให้ระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิสไตรีนเพิ่มขึ้น แต่ค่าแฟคเตอร์การขยาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สัญญาณของฐานรองรับลดลง ในงานวิจัยนี้เงื่อนไขของฐานรองรับที่เพิ่มประสิทธิภาพของสัญญาณรบกวนได้ดีที่สุด คือฐานรองรับที่ใช้แบบแม่ของอนุภาคพอลิสไตรีนเคลือบทองที่มีระยะห่างระหว่างอนุภาค 43.33 นาโนเมตรซึ่งเป็นเงื่อนไขที่ไม่มีการลดขนาดด้วยเทคนิคการกัดด้วยไอออนปฏิกิริยาและค่าแพคเตอร์การขยายสัญญาณของฐานรองรับนี้เท่ากับ  $2.83 \times 10^7$  โดยให้ประสิทธิภาพที่ดีขึ้นกว่าฐานรองรับซิลิกอนเคลือบทอง และซิลิกอนเคลือบอาร์เรย์ของอนุภาคพอลิสไตรีน 27.21 และ 7.11 เท่าตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าสามารถประดิษฐ์ฐานรองรับเซอร์เฟซเอ็นฮานซ์รามานสเปกโทสโกปีที่มีประสิทธิภาพที่สูงขึ้นได้โดยใช้อาร์เรย์ของอนุภาคพอลิสไตรีนด้วยเทคนิคการเคลือบแบบลากพา และเคลือบด้วยทองด้วยเทคนิคสปีเตอร์ริง ซึ่งมีความสม่ำเสมอของพื้นผิวและสามารถควบคุมระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิสไตรีนได้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<b>Special project</b>	Fabrication of Nanoparticle Array as Template for High-Performance Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrate
<b>Student</b>	Nguentra Sucheewa
<b>Student ID</b>	56110005
<b>Degree</b>	Bachelor of Engineering
<b>Program</b>	Nanomaterial Engineering
<b>Year</b>	2015
<b>Special Project Advisor</b>	Assistant Prof. Dr. Winadda Wongwiriyan
<b>Special Project Co-Advisor</b>	Dr. Chaweewan Sapcharoekun Dr. Annop Klamchuen

## Abstract

Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) is a technique to enhance Raman signal on the surface by employing surface plasmon resonance on the substrate surface. The surface plasmon resonance directly relates to the intensity of electric field (Hot spots) which is an important factor to the intensity of Raman signal. The ideal SERS substrate should have controllable roughness, particles size and nano-scale particle gap. Currently, the non-uniform electric field intensity due to the uncontrollable particle size and gap is a drawback in SERS technique. In this study, the high-performance SERS substrate has been developed by using the template based on well-ordered surface and controllable nanogaps of polystyrene nanoparticle (PS NP), and enhancing the electric field with Au coating. This study consists of four parts. The first part is preparation of the PS monolayer by convective deposition method on Si wafer. It was found that the deposition speed of 0.33 mm/min, the blade angle of 75 degrees, with substrate vibration and hydrophobic blade was the optimal condition for fabricating the well-ordered and uniform PS monolayer. The second part is coating 5 nm of Au particle on the PS NP array using DC sputtering. The third part is the investigation of SERS efficiency using the fabricated Au-coated PS NP array as a SERS substrate and  $10^{-3}$  M methylene blue as a test sample. Moreover, to study the effect of the gap between PS NPs on the SERS enhancement factor, the nanogap between PS NPs was increased by reducing PS NP size via reaction

ion etching (RIE). The longer reaction time, the wider nanogaps of PS NPs. However, the SERS enhancement factor decreased upon the wider nanogaps. Under the experimental conditions in this study, the SERS substrate based on Au-coated PS NP array without RIE etching with the nanogap of 43.33 nm exhibited the highest performance with the highest enhancement factor of  $2.83 \times 10^7$ , enabled approximately 27.21 and 7.11-fold improvements compared to that of Au-coated Si wafer and PS NP array-coated Si wafer, respectively. The above results show that the high-performance SERS substrate was successfully fabricated by using the template based on the well-ordered surface and controllable nanogaps of PS monolayer deposited by convective deposition method, and Au coating by DC sputtering.



# กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้ ดำเนินงานได้อย่างราบรื่นและประสบความสำเร็จ ได้ด้วยคำแนะนำ และการให้ความช่วยเหลือจากหลายๆ ฝ่าย ขอขอบคุณอาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.วินิตดา วงศ์วิริยะพันธ์ และอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร.ฉวีวรรณ ทรัพย์เจริญกุลและ ดร.อรรรณพ คล้ำชื่น ที่ดูแลและเอาใจใส่ ทำให้การดำเนินงานเป็นไปได้อย่างดี ขอขอบคุณ ผศ.ดร.ตารินี พรหมโยธิน ประธานกรรมการและ ผศ.ดร.ทศพล เมลืองนนท์ กรรมการสอบโครงการพิเศษที่ได้กรุณาให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์ในการทำวิจัย ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ ภายในห้องปฏิบัติการวัสดุคาร์บอน วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี พระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ระดับนาโน, ห้องปฏิบัติการระบบอุปกรณ์นาโน ศูนย์นาโน เทคโนโลยีแห่งชาติสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ซึ่งได้ช่วยอำนวยความสะดวก ในด้านการใช้เครื่องมือ และอุปกรณ์การทดลองต่าง ๆ และคอยให้ความช่วย ตลอดจนให้กำลังใจในการทำงาน ทำให้การดำเนินงานวิจัยครั้งนี้สำเร็จไปได้ด้วยดี และสุดท้ายขอขอบคุณพระคุณของ มารดา ครอบครัว และสิ่งศักดิ์สิทธิ์ทั้งหลายที่ได้คอยคุ้มครองให้มีความปลอดภัย ปราศจากอุปสรรค โรคร้ายไข้เจ็บ อุบัติเหตุที่อาจเป็นอันตรายต่อชีวิตและ ทำให้เกิดอุปสรรคต่อการทำงาน

เงินตรา สุชีวะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	III
กิตติกรรมประกาศ.....	V
สารบัญ.....	VI
สารบัญตาราง.....	IX
สารบัญภาพ.....	XII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย .....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย .....	2
1.3 สมมุติฐานของงานวิจัย .....	2
1.4 กรอบแนวคิดในการออกแบบงานวิจัย.....	3
1.5 ขอบเขตการดำเนินงานวิจัย .....	3
1.6 แผนการดำเนินการวิจัย .....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย .....	5
2.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย .....	5
2.1.1 ลักษณะเด่นของอนุภาคพอลิस्टาไทรน.....	5
2.1.2 การจัดเรียงตัวของพอลิस्टาไทรนแบบชั้นเดียว.....	6
2.1.2.1 การจัดเรียงตัวแบบใกล้ชิดแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal Close-packed) .....	7
2.1.2.2 การจัดเรียงตัวแบบใกล้ชิดแบบสแควร์โกนอล (Square Close-packed) .....	7
2.1.3 กระบวนการที่ใช้ในการจัดเรียงตัวของพอลิस्टาไทรนแบบชั้นเดียว.....	8
2.1.3.1 กระบวนการหมุนเคลือบ (Spin Coating).....	8
2.1.3.2 กระบวนการจุ่มเคลือบ (Dip Coating) .....	8
2.1.3.3 กระบวนการปาดเคลือบในแนวราบ (Blade Coating).....	9
2.1.4 พารามิเตอร์ที่มีผลต่อเทคนิคการปาดเคลือบในแนวราบ .....	11
2.1.4.1 แรงตึงผิว.....	11
2.1.4.2 แรงยึดติด (Cohesive force) .....	11

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.1.4.3 แรงเชื่อมแน่น (Adhesive force).....	11
2.1.5 ปรากฏการณ์แรงตึงผิว.....	11
2.1.5.1 การเกิดหยดของเหลว (droplet).....	11
2.1.5.2 คาพิลลาริตี.....	11
2.1.6 เทคนิคคอนเวกทีฟแอสเซมบลี (Convective Assemble) .....	12
2.1.7 กระบวนการกัดด้วยไอออนปฏิกิริยา Reactive ion etching (RIE).....	13
2.1.8 กระบวนการสปีดเตอริง.....	14
2.1.9 Surface Enhance Raman spectroscopy .....	14
2.1.10 Enhancement factor (EF).....	16
<b>บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....</b>	<b>18</b>
3.1 สารเคมี.....	18
3.2 วัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	19
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	22
3.4 ขั้นตอนการทำการทดลอง.....	25
3.4.1 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิस्टาโรลแบบชั้นเดียว โดยวิธีการเคลือบแบบลากพา.....	26
3.4.2 การศึกษาการลดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการกัดด้วยไอออนปฏิกิริยา เพื่อเพิ่ม ระยะห่างระหว่างอนุภาค.....	29
3.4.3 การศึกษาการเคลือบอนุภาคทองด้วยเทคนิคสปีดเตอริง.....	30
3.4.4 การศึกษาการประยุกต์ใช้งานเป็นฐานรองรับเซอร์เฟสเอ็นฮานซ์รามาน สเปกโทรสโกปี และการประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์เพิ่มสัญญาณรามาน.....	31
<b>บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล.....</b>	<b>33</b>
4.1 ฟิล์มบางของอนุภาคพอลิस्टาโรลแบบชั้นเดียวด้วยวิธีการเคลือบแบบลากพา.....	33
4.1.1 ผลของความเร็วที่ใช้ในการเคลือบแบบลากพาต่อการเคลือบอนุภาค พอลิस्टาโรล.....	33
4.1.2 ผลของมุมที่ใช้ในการเคลือบต่อการเคลือบอนุภาคพอลิस्टาโรล.....	35
4.1.3 ผลของการสั่นวัสดุฐานรองรับต่อการเคลือบของอนุภาคพอลิस्टาโรล.....	37

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.1.4 ผลของสมบัติความไม่ชอบน้ำของใบปาดต่อการเคลือบของอนุภาค พอลิस्टาเร็น.....	38
4.2 ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาการเพิ่มระยะห่างระหว่างอนุภาคโดยการล่อนาอนุภาค ด้วยเทคนิคการกัดด้วยไอออนปฏิกิริยากับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา .....	40
4.3 การศึกษาการเคลือบอนุภาคทองลงบนแม่แบบของอนุภาคพอลิस्टาเร็น ด้วยเครื่องตีซี สปีดเตอริง .....	41
4.4 การประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เซอร์เฟสเอ็นฮานซ์รามานสเปกโทรสโกปี.....	44
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและแนวทางการพัฒนาต่อไป.....	49
บรรณานุกรม.....	50
ภาคผนวก.....	52
ประวัติผู้เขียน.....	55



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อ VIII ศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 แสดงแผนการดำเนินงานในช่วงต่างๆ ในแต่ละเดือน.....	4
2.1 ตารางเปรียบเทียบกระบวนการที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางของพอลิซิลิโคนแบบชั้นเดียว.....	10
3.1 แสดงเงื่อนไขความเร็วที่ใช้ในการเคลือบและการควบคุมของการเคลือบอาร์เรย์พอลิซิลิโคนด้วยเทคนิคการเคลือบแบบลากพา.....	27
3.2 แสดงเงื่อนไขมุมที่ใช้ในการเคลือบของใบแคและการควบคุมปัจจัยอื่นของเทคนิคการเคลือบแบบลากพา.....	28
3.3 แสดงเงื่อนไขการสั่นและไม่มีการสั่นฐานรองรับและการควบคุมปัจจัยอื่นของเทคนิคการเคลือบแบบลากพา.....	28
3.4 แสดงเงื่อนไขสมบัติใบปาดไม่ชอบน้ำและการควบคุมปัจจัยอื่นของเทคนิคการเคลือบแบบลากพา.....	28
3.5 แสดงเงื่อนไขที่ใช้ในการลดขนาดของอนุภาคพอลิซิลิโคนที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆ.....	30
3.6 ฐานรองรับที่นำมาทดสอบประสิทธิภาพการวัดด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี.....	32



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 โครงสร้างทางเคมีของสไตรีน และพอลีสไตรีน .....	5
2.2 แสดงลักษณะสองมิติในลักษณะของ Bulk และ Particle .....	6
2.3 แสดงลักษณะการจัดเรียงของอนุภาคทรงกลมแบบ Hexagonal close-packed .....	7
2.4 แสดงลักษณะการจัดเรียงของอนุภาคทรงกลมแบบ Square Close-packed .....	7
2.5 แสดงภาพ (a) เครื่องการหมุนเคลือบที่มีเครื่องปั๊มสุญญากาศ (b) ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางด้วยกระบวนการหมุนเคลือบ .....	8
2.6 แสดงขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางด้วยกระบวนการจุ่มเคลือบ (a) สารละลายที่มีอนุภาคกับวัสดุฐานที่ต้องการเคลือบ (b) วัสดุฐานกำลังจุ่มลงในสารละลาย (c) วัสดุฐานกำลังยกออกจากสารละลาย (d) วัสดุฐานยกออกจากในสารละลายแล้ว .....	9
2.7 แสดงหลักการของฟิล์มบางที่ได้จากการปาดเคลือบในแนวราบของทั้งสองชนิดเคลือบ (a) Doctor Blade และ (b) Convective Blade .....	10
2.8 ปรัชญาการค้ำพิลลาริตีระหว่างผิวสัมผัสของน้ำกับแก้ว และปรอทกับแก้ว .....	12
2.9 รูปเครื่องปาดเคลือบแบบ Convective Blade (a) Doctor Blade (b) พารามิเตอร์ต่างๆ .....	13
2.10 รูปแสดงขั้นตอนการทำ Reactive ion etching (RIE) (a) โดยใช้อนุภาคทรงกลมพอลีสไตรีนในการเป็นแม่แบบ (b) จากนั้นทำการปรับขนาดด้วยการกัด RIE .....	13
2.11 แบบจำลองกลไกการเกิดฟิล์มของโลหะทอง จากกระบวนการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง ..	14
2.12 localized surface plasmon resonance (LSPR) .....	15
2.13 แสดงแบบจำลองของความเข้มสนามไฟฟ้า (a) ความเข้มต่ำของสนามไฟฟ้าที่กระจายตัวรอบๆ พื้นผิวของอนุภาคโลหะ (b) ความเข้มสูงของสนามไฟฟ้าที่บริเวณช่องว่างระหว่งอนุภาคโลหะถูกเรียกว่า hot spot .....	16
3.1 แผ่นกระจก (a) สำหรับใช้เป็นใบปาด .....	19
3.2 เครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic cleaner) .....	19
3.3 เครื่องสปัตเตอร์ริงชนิดไฟฟ้ากระแสตรง (Leica, EM ACE600) .....	20
3.4 เครื่องปาดเคลือบในแนวราบ (Blade coater) .....	20
3.5 เครื่องสั่นแนวราบในขณะการปาดเคลือบ (Vibration Machine) .....	21
3.6 เครื่องการกัดด้วยไอออนปฏิกิริยา (Reaction Ion etching, RIE) .....	21
3.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FEI, Versa 3D) .....	22
3.8 กล้องจุลทรรศน์เชิงแสง (Olympus, DP2) .....	22
3.9 แสดงพื้นที่ของพอลีสไตรีนที่ถูกเติมเต็มบนวัสดุฐาน (Coverage Area) และ พื้นที่ของอนุภาคพอลีสไตรีนแบบชั้นเดียวที่ปกคลุมบนวัสดุฐาน (Monolayer Area) .....	23

# สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
3.10 แสดงการประมวลผลภาพ (a) ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์เชิงแสงที่เลือกเข้ามาใน โปรแกรมอิมเมจเจ (b) ภาพถ่ายสีขาว-ดำที่ผ่าน Image -->Type --> 8 bit.....	24
3.11 แสดงขั้นตอนการประมวลผลในโหมด Threshold (a) ขั้นตอนการเลือกโหมด Threahold (b) แสดงพื้นที่ Coverage ในโหมด threshold (c) แสดงพื้นที่ monolayer ในโหมด threshold.....	24
3.12 แสดงเครื่องรามาานสเปกโตรสโคปี (NTEGRA spectra, NT-MDT).....	25
3.13 แสดงขั้นตอนการทดลองในการจัดเรียงอนุภาคพอลิस्टไทรินโดยวิธีการคอนเวกทีป สำหรับ แม่แบบเพื่อประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เพิ่มสัญญาณรามาาน .....	25
3.14 แสดงขั้นตอนการทดลองในการจัดเรียงอนุภาคพอลิस्टไทรินโดยวิธีการเคลือบแบบ ลากพา...	29
3.15 แสดงขั้นตอนการทดลองการลดขนาดของอนุภาคพอลิस्टไทรินด้วยเทคนิค RIE .....	30
3.16 แสดงขั้นตอนการทดลองเมื่อนำวัสดุฐานที่มีแม่แบบของอนุภาคพอลิस्टไทรินที่เพิ่มระยะห่าง ระหว่างอนุภาคพอลิस्टไทริน และเคลือบแม่แบบด้วยอนุภาคทองที่ความหนา 5 นาโนเมตร.....	31
4.1 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์เชิงแสง (Optical Microscope, OM) แสดงลักษณะพื้นผิวของ ฐานรองรับที่ถูกเคลือบด้วยอนุภาคพอลิस्टไทรินที่ความเร็วที่ใช้ในการเคลือบ (a) 0.11 (b) 0.13 (c) 0.16 (d) 0.22 และ (e) 0.33 มิลลิเมตรต่อวินาทีตามลำดับ.....	34
4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ฟิล์มบางที่ปกคลุมบนวัสดุฐาน (Coverage area) กับ ความเร็วที่ใช้ในการเคลือบ (Deposition speed) 0.11 0.13 0.16 0.22 และ 0.33 มิลลิเมตร ต่อวินาทีตามลำดับ.....	34
4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ฟิล์มบางที่ปกคลุมบนวัสดุฐาน (Coverage area) กับมุมที่ ใช้ในการเคลือบ (Blade angle) 35 45 55 65 และ 75 องศาตามลำดับ .....	36
4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ฟิล์มบางที่ปกคลุมบนวัสดุฐาน (Coverage area) กับไม่มี การสั่นฐานรองรับและการสั่นตามลำดับ.....	37
4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ฟิล์มบางที่ปกคลุมบนวัสดุฐาน (Coverage area) กับ พื้นผิวใบปาดที่มีสมบัติชอบน้ำและไม่ชอบน้ำตามลำดับ .....	38
4.6 (a) แสดงลักษณะของสารละลายเมื่อทำการหยดสารละลายที่บริเวณด้านหน้าใบปาด (b) ใบ ปาดที่มีสมบัติชอบน้ำ (c) ใบปาดที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ .....	39
4.7 การเปรียบเทียบรามานสเปกตรัมของสารละลายตัวอย่างเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น $10^{-3}$ โมลาร์ บนฐานรองรับต่างๆ.....	45

## สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.8 การเปรียบเทียบค่า Enhancement factor (EF) ของแต่ละฐานรองรับ.....	45
4.9 แสดงการวัดซ้ำรามานสเปกตรัมของสารละลายตัวอย่างเมทิลีนบลูของฐานรองรับ Au-PS(43)-Si.....	46



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

กระบวนการประกอบขึ้นได้ในตัวเอง (Self-assemble) คือกระบวนการที่โมเลกุลสามารถจัดเรียงเป็นระเบียบได้ด้วยตัวเอง [1] นอกจากนี้ยังมีการจัดเรียงตัวกันของอนุภาคอย่างใกล้ชิดในรูปแบบต่างๆ เช่น การจัดเรียงของอนุภาคแบบเฮกซะโกนอล หรือการจัดเรียงของอนุภาคแบบสแควร์โกนอล [2] โดยการจัดเรียงตัวของอนุภาคในรูปแบบข้างต้นนี้ สามารถประกอบขึ้นเองได้ ถ้าการจัดเรียงอนุภาคที่เกิดขึ้น ถูกจัดเรียงเป็นแบบชั้นเดียว (Monolayer) ซึ่งรูปแบบการจัดเรียงของอนุภาคที่เกิดขึ้นสามารถนำไปสร้างเป็นแม่แบบ (Template) เพื่อนำไปสร้างเป็นลวดลายให้กับโครงสร้างต่างๆ เช่น ลวดนาโน (Nanowire) [3], แท่งนาโน (Nanorod) [4], นาโนพิลลา (Nanopillar) และท่อนาโน (Nanotube) [5] โดยลวดลายที่ถูกสร้างขึ้น จะขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาค โดยขนาดของอนุภาคที่ได้จะต้องมีขนาดที่เท่าๆกัน และอนุภาคที่เกิดขึ้นจะต้องมีรูปแบบเหมือนกัน เพื่อให้ได้ลวดลายของแม่แบบที่มีความเป็นระเบียบ และสม่ำเสมอ โดยปกติอนุภาคที่ถูกนำมาสร้างเป็นแม่แบบ จะใช้อนุภาคไมโครพอลิสไตรีน หรืออนุภาคไมโครซิลิกา แต่อนุภาคไมโครซิลิกามีความสามารถในการกระจายตัวในสารละลายน้อยกว่าอนุภาคไมโครพอลิสไตรีน [6] ดังนั้นอนุภาคไมโครพอลิสไตรีนจึงถูกนำมาใช้ในการสร้างเป็นแม่แบบ เนื่องจากการกระจายในสารละลายที่ดีกว่า

การจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิสไตรีนแบบชั้นเดียวสามารถถูกสร้างขึ้นได้หลากหลายวิธีเช่นวิธีการจุ่มเคลือบ [7], วิธีการหมุนเหวี่ยง [8] และวิธีการลากพาสารละลาย (Convective deposition) [9] โดยวิธีการจุ่มเคลือบมีความจำเป็นต้องใช้สารละลายในปริมาณมาก นอกจากนี้ยังเหลือสารละลายคงค้างเป็นของเสียเป็นปริมาณมากอีกด้วย วิธีการหมุนเหวี่ยงมีความจำเป็นต้องใช้สารละลายปริมาณปานกลาง และยังมีความจำเป็นต้องใช้ระบบปั๊มเข้ามาช่วยในการยึดติดกับตัวอย่าง แต่วิธีการลากพาสารละลายจะใช้ปริมาณสารละลายในปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับสองวิธีข้างต้น พร้อมทั้งสารละลายที่ใช้อยู่ถูกใช้จนหมดไม่เหลือเป็นสารละลายตกค้าง และวิธีการนี้เป็นวิธีที่ค่อนข้างง่าย มีต้นทุนต่ำอีกด้วย ดังนั้นวิธีการลากพาสารละลายจึงถูกนิยมนำมาใช้เป็นวิธีในการจัดเรียงอนุภาคพอลิสไตรีนแบบชั้นเดียว

นอกจากนี้การจัดเรียงอนุภาคพอลิสไตรีนแบบชั้นเดียวที่ได้ ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เพิ่มสัญญาณรามาน โดยอาศัยหลักการ Localized Surface Plasmon Resonance คืออนุภาคโลหะขนาดนาโนเมตรเกิดการสั่นของอิเล็กตรอนบนพื้นผิวอนุภาคโลหะ [10] โดยการสั่นของอิเล็กตรอนจะสร้าง Hot-spot ซึ่งเป็นบริเวณที่สนามไฟฟ้าเกิดการซ้อนทับกัน (Coupling) ทำให้บริเวณนี้มีพลังงานความเข้มสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้น [11]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้นอนุภาคพอลิเมอร์แบบชั้นเดียวที่ควบคุมระยะห่างระหว่างอนุภาคเพื่อเพิ่มความเข้มสนามไฟฟ้า จะสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นแม่แบบของฐานรองรับในเพิ่มสัญญาณรามานในเทคนิคเซอร์เฟสเอ็นฮานซ์รามานสเปกโทรสโกปีได้ โดยทั่วไป อนุภาคโลหะที่นำมาใช้ส่วนใหญ่เป็นโลหะมีตระกูล (Noble metal) [12] เช่น เงิน (Ag) หรือ ทอง (Au) และกระบวนการที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางของอนุภาคโลหะมีตระกูล มีหลากหลายกระบวนการ แต่กระบวนการสputtering นิยมนำมาใช้เนื่องจากเป็นวิธีการที่ง่าย ไม่ใช้ความร้อนในการทำปฏิกิริยา ฟิล์มบางที่ได้ยังมีความเป็นระเบียบ และสามารถควบคุมความหนาของฟิล์มได้

ทั้งนี้ในงานวิจัยนี้จะพัฒนาวิธีการสร้างพื้นผิวที่มีความเป็นระเบียบ สม่ำเสมอ และมีประสิทธิภาพในการเพิ่มสัญญาณของเซอร์เฟสเอ็นฮานซ์รามานสเปกโทรสโกปี โดยการสร้างด้วยแม่แบบของอนุภาคพอลิเมอร์แบบชั้นเดียวที่มีความสม่ำเสมอของพื้นผิวโดยมีขนาดของอนุภาค และช่องว่างระหว่างอนุภาคที่สามารถควบคุมได้ โดยเตรียมฟิล์มบางชั้นเดียวของพอลิเมอร์ด้วยวิธีการเคลือบแบบลากพาสารละลาย และทำการควบคุมช่องว่างโดยการกัดอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคออกซิเจนพลาสมา และนอกจากนี้จะนำไปเคลือบทองด้วยเทคนิคสputtering เพื่อเป็นฐานรองรับเพิ่มสัญญาณของเซอร์เฟสเอ็นฮานซ์รามานสเปกโทรสโกปี

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อสร้างพื้นผิวที่มีความเป็นระเบียบ สม่ำเสมอ และมีประสิทธิภาพในการเพิ่มสัญญาณของเซอร์เฟสเอ็นฮานซ์รามานสเปกโทรสโกปีโดยใช้อาร์เรย์อนุภาคพอลิเมอร์เป็นแม่แบบ

1. การศึกษาการเตรียมฟิล์มบางของอนุภาคพอลิเมอร์แบบชั้นเดียวด้วยวิธีการเคลือบแบบลากพา (Convective deposition)
2. การศึกษาเพิ่มระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคการกัดด้วยไอออนปฏิกิริยา (Reactive Ion Etching, RIE) โดยใช้แก๊สออกซิเจนในการเกิดปฏิกิริยากับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา
3. การศึกษาการเคลือบอนุภาคทองลงบนแม่แบบของอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการสputtering ไฟกระแสตรง (DC sputtering)
4. การประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เซอร์เฟสเอ็นฮานซ์รามานสเปกโทรสโกปี

## 1.3 สมมุติฐานของงานวิจัย

ความเร็วที่เหมาะสมและการสั้นของวัสดุฐานขณะเคลือบเป็นตัวแปรสำคัญในการสร้างฟิล์มบางชั้นเดียวของพอลิเมอร์ด้วยวิธีการเคลือบแบบลากพาสารละลาย ความเร็วที่เหมาะสม จะทำให้เกิดอัตราการแห้งของน้ำจากสารละลายได้เร็วและและการสั้นของวัสดุฐานขณะเคลือบที่เหมาะสมจะทำให้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อนุภาคในสารละลายเกิดการเคลื่อนที่อย่างสม่ำเสมอ ทำให้เกิดการเรียงตัวของอนุภาคแบบฟิล์มบางชั้นเดียวอย่างต่อเนื่องได้

การกักด้วยไอออนปฏิกิริยา ด้วยออกซิเจนพลาสมา จะทำให้โครงสร้างของสายโซ่หลัก (back bone) แตกสลาย เกิดการดีพอลิเมอไรเซชัน ทำให้ขนาดอนุภาคพอลิไสตรีนลดลง และสามารถปรับระยะห่างระหว่างอนุภาคได้

การนำอาร์เรย์อนุภาคพอลิไสตรีนที่เรียงตัวอย่างสม่ำเสมอมาเป็นแม่แบบ ทำการเคลือบอนุภาคทองด้วยกระบวนการสปัตเตอร์ริง ซึ่งทำให้เกิดอนุภาคพอลิไสตรีนถูกอนุภาคทองเคลือบตามลักษณะพื้นผิวของอนุภาคพอลิไสตรีน

การทดสอบฐานรองรับสำหรับเซอร์เฟสเอ็นฮานซ์รามานสเปกโทสโกปี จะทำให้สนามแม่เหล็กที่เกิดขึ้นระหว่างอนุภาคมีความเข้มที่สม่ำเสมอและเพิ่มสัญญาณรามาน

#### 1.4 กรอบแนวคิดในการออกแบบงานวิจัย

การเคลือบแบบลากพาสาร์ละลายเป็นเทคนิคที่มีความเป็นไปได้ที่จะทำได้ฟิล์มบางชั้นเดียวของอนุภาคพอลิไสตรีน โดยมีตัวแปรที่สำคัญ คือความเร็วที่ใช้ในการเคลือบ และการสั้นของฐานวัสดุฐานขณะการปาดเคลือบสารละลาย มุมที่ใช้ในการปาดเคลือบของใบปาด ลักษณะพื้นผิวของใบปาดที่มีสมบัติชอบน้ำและที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ เป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิไสตรีน การกักอนุภาคพอลิไสตรีนด้วยเทคนิคการกักด้วยไอออนปฏิกิริยา เพื่อเพิ่มระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิไสตรีน เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพในการควบคุมระยะห่างระหว่างอนุภาคในระดับนาโนเมตร โดยอาร์เรย์ของอนุภาคพอลิไสตรีน สามารถใช้เป็นแม่แบบสำหรับเป็นฐานรองรับในเทคนิคเซอร์เฟสเอ็นฮานซ์รามานสเปกโทสโกปี

#### 1.5 ขอบเขตการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาการจัดเรียงตัวของพอลิไสตรีนโดยวิธีการเคลือบแบบลากพาสาร์ละลาย ด้วยตัวแปรที่สำคัญคือความเร็วที่ใช้ในการปาดเคลือบ การสั้นของวัสดุฐานในขณะการปาดเคลือบ มุมที่ใช้ในการปาดเคลือบของใบปาด และลักษณะพื้นผิวของใบปาดที่มีสมบัติชอบน้ำและที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ โดยความเร็วที่ใช้ในการเคลือบคือ 0.33, 0.22, 0.16, 0.13 และ 0.11 มิลลิเมตรเมตรต่อวินาที และทำการวิเคราะห์ผลของการจัดเรียงอนุภาคพอลิไสตรีน และความต่อเนื่องของฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์เชิงแสง พร้อมทั้งประมวลภาพด้วยโปรแกรม Image J
2. ศึกษากระบวนการออกซิเจนพลาสมาที่เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพลาสมาคือ 0 15 50 100 และ 150 วินาที เพื่อศึกษาการเพิ่มระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิไสตรีน และทำการวิเคราะห์ผลของการลดลงขนาดและระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิไสตรีนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และประมวลภาพด้วยโปรแกรม Image J
3. การเคลือบอนุภาคทองด้วยกระบวนการสปัตเตอร์ริง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. ศึกษาการเพิ่มขึ้นของสัญญาณรามาน กับการเพิ่มระยะห่างระหว่างของอนุภาคพอลีสไตรีน เพื่อการประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์เพิ่มสัญญาณรามาน

## 1.6 แผนการดำเนินการวิจัย

แผนงานวิจัยแบ่งออกเป็น 4 ส่วน

1. การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง (Literature review)
2. ศึกษาการจัดเรียงตัวของพอลีสไตรีนโดยวิธีการเคลือบแบบลากพา ด้วยตัวแปรที่สำคัญคือ ความเร็วที่ใช้ในการปาดเคลือบ มุมที่ใช้ในการเคลือบ พื้นผิวใบปาดที่มีสมบัติชอบน้ำ และไม่ชอบน้ำ การสั่นและไม่มีสั่นฐานรองรับ
3. ศึกษากระบวนการกักตดด้วยไอออนปฏิกิริยา โดยลดขนาดของอนุภาคพอลีสไตรีนแบบ เพื่อเพิ่มระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลีสไตรีน
4. เพื่อศึกษากระบวนการสเปกโตรริงด้วยทอง และการประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เพิ่มสัญญาณรามานโดยมีรายละเอียดของระยะเวลาการดำเนินงานดังต่อไปนี้

ตารางที่ 1.1 แสดงแผนการดำเนินงานในช่วงต่างๆ ในแต่ละเดือน

แผนดำเนินการ	สิงหาคม - กันยายน พ.ศ. 2559	ตุลาคม - ธันวาคม พ.ศ. 2559	มกราคม - มีนาคม พ.ศ. 2559	เมษายน - พฤษภาคม พ.ศ. 2559
การทบทวนวรรณกรรม				
การจัดเรียงอนุภาคพอลีสไตรีนด้วยวิธีการเคลือบแบบลากพา				
ศึกษากระบวนการ RIE				
ศึกษาการเพิ่มสัญญาณรามาน				

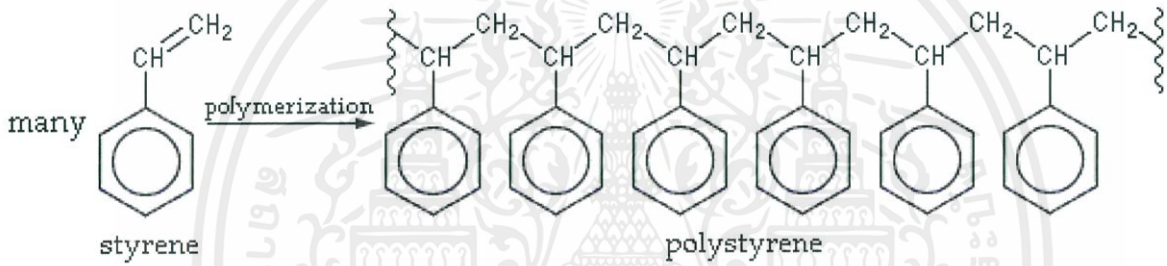
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

### 2.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

#### 2.1.1 ลักษณะเด่นของอนุภาคพอลิสไตรีน

พอลิสไตรีน (Polystyrene) คือพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่เกิดมาจากการเรียงต่อกันเป็นสายยาวของมอนอเมอร์ของสไตรีน โดยสูตรโครงสร้างทางเคมีของสไตรีนคือ  $(C_8H_8)$  และเมื่อนำมาต่อกันเป็นสายโซ่ยาวจะถูกเรียกว่าพอลิสไตรีน โดยสูตรโครงสร้างเคมีของพอลิสไตรีนคือ  $(C_8H_8)_n$  แสดงดังภาพที่ 2.1



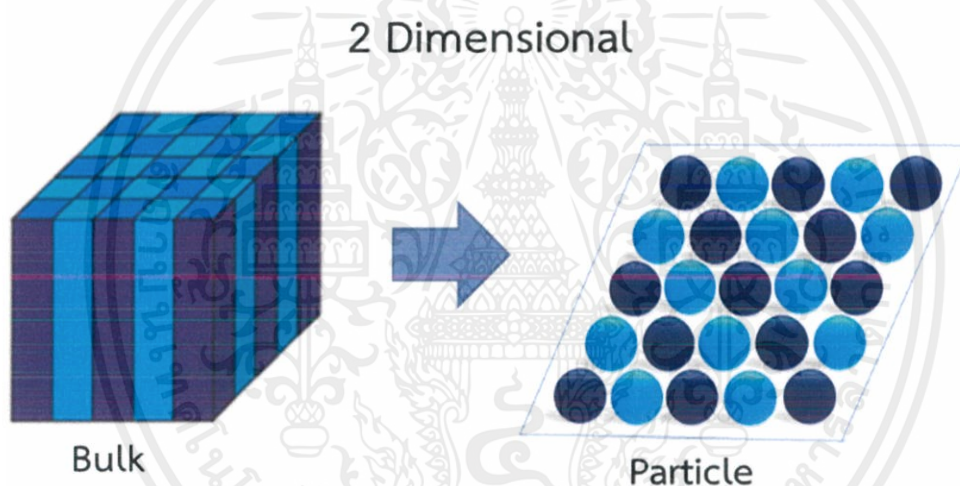
ภาพที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของสไตรีน และพอลิสไตรีน

พอลิสไตรีนจะมีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก คือเมื่อให้อุณหภูมิแก่อนุภาค อนุภาคจะถูกหลอมเป็นของเหลวได้ และเมื่อกลับสู่อุณหภูมิห้อง อนุภาคจะสามารถกลับมาแข็งตัว พอลิสไตรีนที่บริสุทธิ์จะใสไม่มีสี แต่สามารถทำเป็นสีต่างๆ ได้ และขนาดของอนุภาคพอลิสไตรีนยังสามารถสังเคราะห์ให้ได้ขนาดตามที่ต้องการได้ง่าย ซึ่งโดยส่วนใหญ่มักจะผลิตในรูปของทรงกลม ที่มีขนาดแตกต่างกันไป นอกจากนี้พอลิสไตรีนยังนำไปใช้เป็นวัสดุใช้แทนภาชนะได้เช่น แก้ว หรือโฝมใส่อาหารที่ใช้แล้วทิ้ง เป็นต้น หรือยังใช้เป็นวัสดุที่ใช้หีบห่อบรรจุภัณฑ์เช่น บรรจุภัณฑ์กันกระแทกสำหรับใส่ขวดไวน์ เป็นต้น ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้นำอนุภาคพอลิสไตรีนที่มีลักษณะเป็นทรงกลมมาสร้างแม่แบบ หรือแม่พิมพ์ขึ้นมา โดยศึกษาลักษณะการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิสไตรีนแบบชั้นเดียว (Polystyrene monolayer)

### 2.1.2 การจัดเรียงตัวของพอลิस्टาไทรินแบบชั้นเดียว

เป็นกระบวนการที่โมเลกุลของพอลิस्टาไทรินเกิดการวางตัวเข้าด้วยกันอย่างเป็นระเบียบด้วยตนเอง เพื่อก่อเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียร โดยไม่เกิดเป็นพันธะโควาเลนต์ระหว่างกันถูก ซึ่งกระบวนการนี้ถูกเรียกว่า กระบวนการประกอบตัวเอง(Self-assemble) โดยกระบวนการดังกล่าวสามารถแบ่งเป็นรูปแบบการจัดเรียงตัวของโมเลกุลได้ 3 แบบ แบบแรกเป็นการจัดเรียงของอนุภาคในระบบ 1 มิติ แบบที่สองเป็นการจัดเรียงของอนุภาคในระบบ 2 มิติ และแบบสุดท้ายเป็นการจัดเรียงของอนุภาคในระบบ 3 มิติ ซึ่งโดยส่วนใหญ่อนุภาคที่ถูกนำมาใช้จัดเรียง จะมีลักษณะเป็นรูปทรงเรขาคณิตเช่น ทรงกลม และสี่เหลี่ยม เป็นต้น

การจัดเรียงของอนุภาคทรงกลมในระบบ 2 มิติคือ การจัดเรียงตัวของอนุภาคแบบชั้นเดียว โดยโมเลกุลจะเกิดกระบวนการประกอบเข้ากันเอง มีพื้นผิวที่ดูดซับโมเลกุลที่ถูกจัดเรียงประกอบเข้ากันในลักษณะสองมิติ (2-dimensional) วัสดุมีความกว้าง และความยาว แต่ไม่มีความลึกดังภาพที่ 2.2

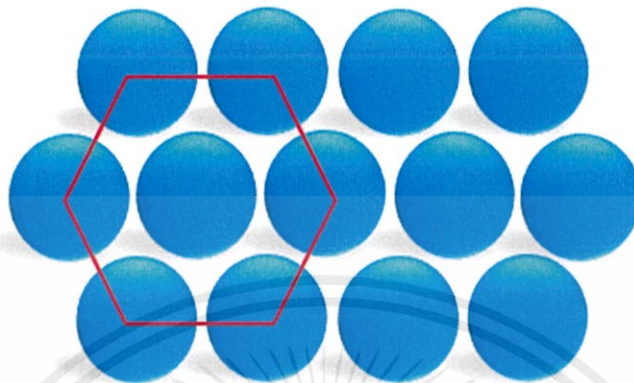


ภาพที่ 2.2 แสดงลักษณะสองมิติในลักษณะของ Bulk และ Particle

ลักษณะของการจัดเรียงตัวของอนุภาคทรงกลมพอลิस्टาไทรินแบบชั้นเดียว ที่มีการจัดเรียงอนุภาคทรงกลมแบบใกล้ชิด (Close-packing) สามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด โดยแต่ละชนิดจะมีอนุภาคทรงกลมจัดเรียงกันอย่างหนาแน่นมากที่สุด ซึ่งจะเห็นได้ว่าลักษณะการจัดเรียงตัวของอนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ สม่่าเสมอ

### 2.1.2.1 การจัดเรียงตัวแบบใกล้ชิดแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal Close-packed)

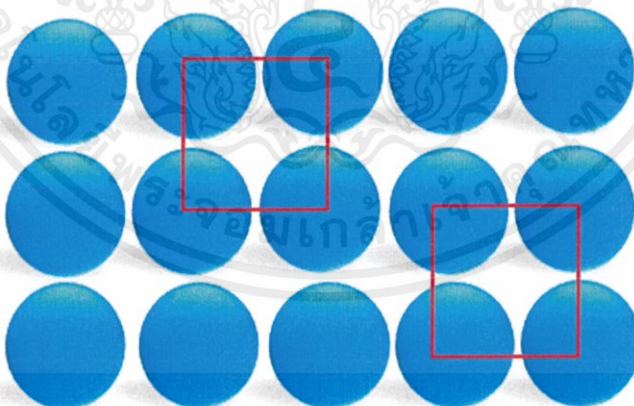
คือรูปแบบการจัดเรียงตัวของอนุภาคทรงกลมที่สนใจมีอนุภาคทรงกลมล้อมรอบอนุภาคที่สนใจอยู่ 6 อนุภาคทรงกลมจึงเรียกว่าจัดเรียงตัวแบบใกล้ชิดแบบเฮกซะโกนอล ซึ่งจะจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ และจัดเรียงตัวแบบใกล้ชิดกับแสดงดังภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 แสดงลักษณะการจัดเรียงของอนุภาคทรงกลมแบบ Hexagonal close-packed

### 2.1.2.2 การจัดเรียงตัวแบบใกล้ชิดแบบสแควร์โกนอล (Square Close-packed)

คือรูปแบบการจัดเรียงตัวของอนุภาคทรงกลมที่มีลักษณะเรียงต่อกันเป็นสี่เหลี่ยมจัตุรัส จึงเรียกว่าจัดเรียงตัวแบบใกล้ชิดแบบสแควร์โกนอล ซึ่งจะจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ และจัดเรียงตัวแบบใกล้ชิดกับ ดังภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 แสดงลักษณะการจัดเรียงของอนุภาคทรงกลมแบบ Square Close-packed

จากการศึกษาการจัดเรียงอนุภาคทรงกลมแบบใกล้ชิด (Close-packing) ของอนุภาคพอลีสไตรีน พบว่าลักษณะการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลีสไตรีนสามารถเกิดได้ทั้งสองแบบ Hexagonal Close-packed และ Square Close-packed ซึ่งการจัดเรียงตัวในลักษณะทั้งสองแบบนี้ สามารถเกิดได้ทั้งสองแบบในการเกิดการประกอบกันตัวเอง

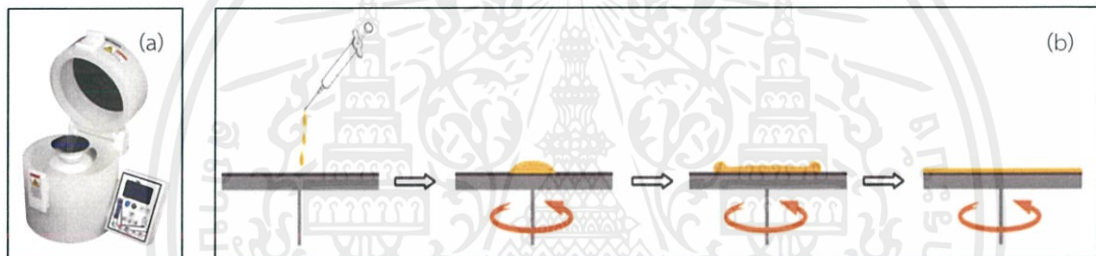
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.3 กระบวนการที่ใช้ในการจัดเรียงตัวของพอลิไสไตรีนแบบชั้นเดียว

การจัดเรียงตัวของพอลิไสไตรีนแบบชั้นเดียว คือการเกิดการประกอบกันตัวเองของอนุภาคพอลิไสไตรีน ซึ่งมีรูปแบบการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิไสไตรีนเป็นแบบชั้นเดียวเท่านั้น ในส่วนกระบวนการสร้างการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิไสไตรีนแบบชั้นเดียวในปัจจุบันมีดังนี้

#### 2.1.3.1 กระบวนการหมุนเคลือบ (Spin Coating)

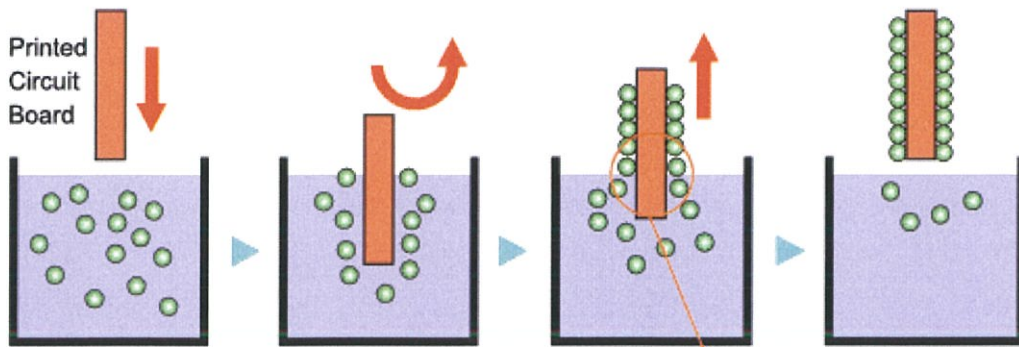
การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเป็นกระบวนการหนึ่งที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง ซึ่งทำโดยการหยดสารละลายที่ต้องการเคลือบลงบนจุดศูนย์กลางของวัสดุฐานที่ต้องการจะเคลือบ จากนั้นวัสดุฐานจะหมุนเหวี่ยงด้วยความเร็ว โดยกระบวนการนี้มีความจำเป็นต้องใช้เครื่องปั๊มสุญญากาศในการยึดติดวัสดุฐาน กับเครื่องเหวี่ยงความเร็วสูงดังภาพที่ 2.5(a.) ลักษณะของความเร็วในการปั่นเหวี่ยงที่ทำให้เกิดความเร่งสู่ศูนย์กลาง จะทำให้สารเคลือบกระจายไปทั่วแผ่นวัสดุฐานจนเกิดเป็นฟิล์มบางดังภาพที่ 2.5(b.) ปัจจัยที่มีผลต่อความหนาของฟิล์มบางขึ้นอยู่กับความเร็วรอบที่ใช้ในการหมุน เวลาที่ใช้ในการหมุน และปริมาณของสารละลาย



ภาพที่ 2.5 แสดงภาพ (a) เครื่องการหมุนเคลือบที่มีเครื่องปั๊มสุญญากาศ (b) ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางด้วยกระบวนการหมุนเคลือบ[8]

#### 2.1.3.2 กระบวนการจุ่มเคลือบ (Dip Coating)

การเคลือบแบบจุ่มเคลือบ เป็นกระบวนการเคลือบวัสดุฐานอีกวิธีหนึ่ง ซึ่งเป็นวิธีการที่ง่าย ราคาถูก นิยมใช้ในการเคลือบผิววัสดุต่างๆ มากมาย โดยกระบวนการนี้มีความจำเป็นต้องใช้ปริมาณสารละลายเป็นปริมาณมาก นอกจากนี้ยังเหลือสารละลายเป็นจำนวนมาก ขั้นตอนการทำจะเริ่มจากการจุ่มวัสดุฐาน (Substrate) ลงไปในสารละลายที่เป็นสารเคลือบ จากนั้นยกวัสดุฐานออกจากสารละลาย โดยปัจจัยที่มีผลต่อความหนาของฟิล์มบาง จะขึ้นอยู่กับอัตราในการจุ่ม และความหนืดของสารเคลือบ



ภาพที่ 2. 6 แสดงขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางด้วยกระบวนการจุ่มเคลือบ (a) สารละลายที่มีอนุภาคกับวัสดุฐาน ที่ต้องการเคลือบ (b) วัสดุฐานกำลังจุ่มลงในสารละลาย (c) วัสดุฐานกำลังยกออกจากสารละลาย (d) วัสดุฐานยกออกจากในสารละลายแล้ว [7]

### 2.1.3.3 กระบวนการปาดเคลือบในแนวราบ (Blade Coating)

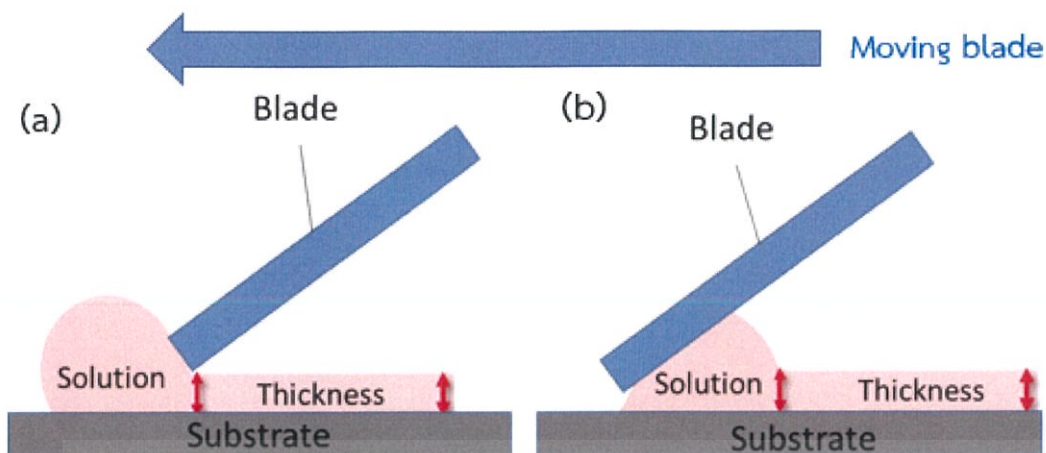
กระบวนการปาดเคลือบในแนวราบ เป็นกระบวนการหนึ่งที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางที่สามารถสร้างฟิล์มบางที่มีพื้นที่ขนาดใหญ่ได้ โดยใช้สารละลายในปริมาณที่น้อยมาก หลักการของการปาดเคลือบในแนวราบ คือการวางวัสดุฐานไว้ในแนวนอน พร้อมทั้งวางใบปาดที่ใช้ในการปาดทำมุมต่างๆ กับวัสดุฐาน จากนั้นนำสารละลายใส่ไว้บริเวณด้านหน้า หรือด้านหลังของตัวใบมีดปาด แล้วทำการเคลื่อนที่ใบมีดปาด หรือเครื่องที่วัสดุฐาน ซึ่งกระบวนการปาดเคลือบในแนวราบนั้นสามารถแบ่งลักษณะการปาดเคลือบออกเป็น 2 ชนิด คือ

#### 1. Doctor Blade

คือการเคลือบโดยการผลักดันสารละลายที่สามารถกำหนดความหนาจากระยะห่างระหว่างวัสดุฐานกับปลายมีดปาด ซึ่งหลักการของการเคลือบโดยการผลักดันสารละลายในแนวราบแบบดอทเตอร์เบต เป็นการปิดกั้นสารละลาย โดยให้สารละลายไหลผ่านบริเวณช่องว่างระหว่างวัสดุฐานกับปลายมีดปาดแสดงดังภาพที่ 2.7(a)

#### 2. Convective Blade

คือการเคลือบโดยการลากพาสารละลายที่สามารถกำหนดความหนาจากขนาดอนุภาคทรงกลมที่ลอยอยู่ในสารละลาย ซึ่งหลักการของการเคลือบโดยการลากพาสารละลายในแนวราบแบบคอนเวกทีฟเบต คือการลากพาสารละลาย โดยให้สารละลายเกิดการก่อตัวกันเป็นฟิล์มบางขึ้นตามขนาดของอนุภาคทรงกลมแสดงดังภาพที่ 2.7(b)



ภาพที่ 2.7 แสดงหลักการของฟิล์มบางที่ได้จากการปาดเคลือบในแนวราบของทั้งสองชนิดเคลือบ  
(a) Doctor Blade และ (b) Convective Blade

จากกระบวนการที่ใช้ในการจัดเรียงตัวของพอลิस्टาไทรินแบบชั้นเดียว เมื่อนำกระบวนการข้างต้นมาเปรียบเทียบ จะได้ข้อมูลดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตารางเปรียบเทียบกระบวนการที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางของพอลิस्टาไทรินแบบชั้นเดียว

Method	Solution	Ambient Condition	Cost
Spin Coating	100 $\mu\text{L}$	Hard process (Vacuum pump)	High
Dip Coating	1000 $\mu\text{L}$	Hard process (Clean room)	High
Blade Coating	10 $\mu\text{L}$	Easy process (Room temperature)	Low

จากตารางข้างต้นทำให้ทราบว่ากระบวนการที่จะนำไปใช้ในการเตรียมฟิล์มบางของพอลิस्टาไทรินแบบชั้นเดียว คือกระบวนการเคลือบโดยการลากพาสาร์ เนื่องจากใช้ปริมาณของสารละลายในปริมาณที่ต่ำที่สุด อีกทั้งกระบวนการนี้มีความสะดวกมากกว่าคือ ไม่มีความจำเป็นต้องใช้เครื่องปั๊มสุญญากาศแบบในกระบวนการหมุนเคลือบ (Spin Coating) หรือไม่มีความจำเป็นต้องใช้ห้องสะอาด (Clean room) แบบในกระบวนการจุ่มเคลือบ (Dip Coating) โดยวิธีการที่น่าสนใจ คือวิธีการเคลือบโดยการลากพาสาร์ เนื่องจากการเกิดกระบวนการประกอบตัวเอง (Self-assemble) ของฟิล์มบางพอลิस्टาไทรินแบบทรงกลมนั้น สามารถจัดเรียงตัวพอลิस्टาไทรินแบบชั้นเดียวได้ง่าย และสามารถสร้างความสม่ำเสมอของฟิล์มบางได้ดี และยังให้การจัดเรียงตัวโดยมีอนุภาคใกล้ชิดกันมากที่สุด (Close-packing) เพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นแม่พิมพ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.1.4 พารามิเตอร์ที่มีผลต่อเทคนิคการปาดเคลือบในแนวราบ

### 2.1.4.1 แรงตึงผิว

เป็นคุณสมบัติของพื้นผิวของของเหลว ซึ่งเป็นแรงที่เกิดขึ้นบริเวณผิวของของเหลวที่สัมผัสกับของแข็ง หรือของเหลวอื่น โดยจะมีพลังงานเพียงพอต่อการยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล แรงที่เกิดขึ้นจะมีความสัมพันธ์กับแรงยึดติด (Cohesive force) และแรงเชื่อมแน่น (Adhesive force) ก่อให้เกิดลักษณะคล้ายแผ่นบางๆ ที่สามารถต้านแรงดึงได้เล็กน้อย มีทิศทางขนานกับผิวของเหลว และตั้งฉากกับเส้นขอบที่ของเหลวสัมผัส เมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากขึ้นจะทำให้ความตึงผิวของของเหลวลดลง

### 2.1.4.2 แรงยึดติด (Cohesive force)

คือแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของของเหลวชนิดเดียวกันแรงนี้สามารถรับความเค้นดึง (tensile stress) ได้เล็กน้อย

### 2.1.4.3 แรงเชื่อมแน่น (Adhesive force)

คือแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของของเหลวกับสารชนิดอื่น เช่น น้ำกับแก้ว หรือปรอทกับแก้ว เป็นต้น

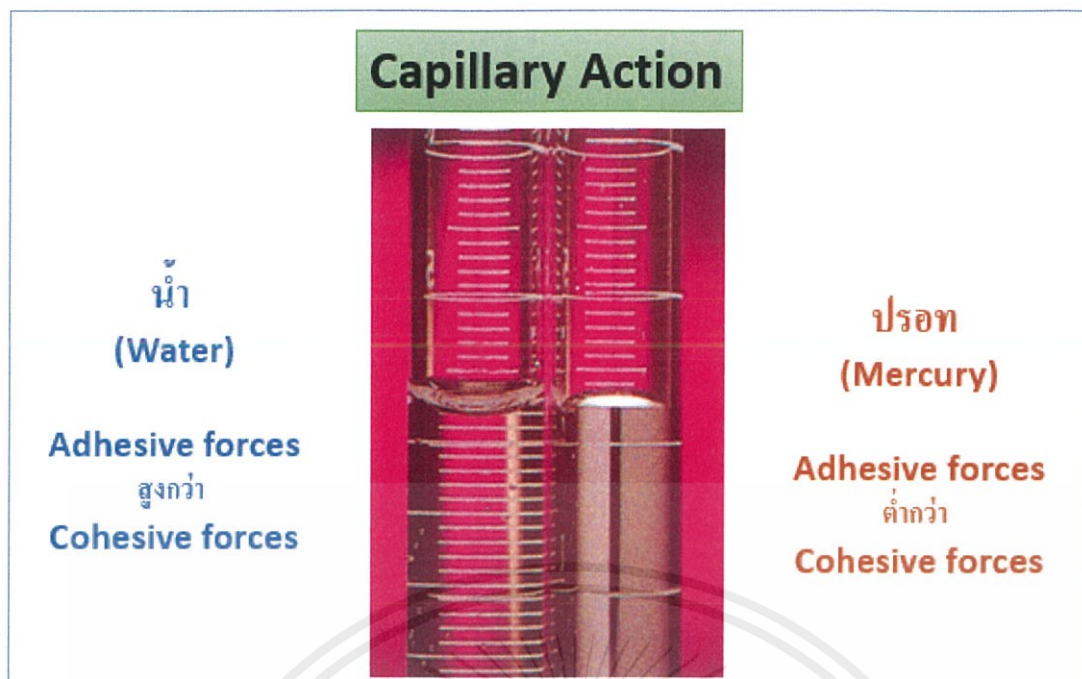
## 2.1.5 ปรากฏการณ์แรงตึงผิว

### 2.1.5.1 การเกิดหยดของเหลว (droplet)

คือกระบวนการที่เกิดขึ้นกับของเหลวที่มีขนาดเล็ก และอยู่อย่างอิสระ เช่น เม็ดของของเหลวในบรรยากาศ, เม็ดของเหลวที่เกิดจากหัวฉีดที่ฉีดของเหลวออกมาเป็นละอองที่มีขนาดเล็ก, เม็ดของเหลวที่เกาะตามใบไม้ ซึ่งอิทธิพลของแรงตึงผิวจะพยายามปรับรูปร่างให้เม็ดของของเหลวมีลักษณะเป็นรูปทรงกลม เพื่อให้แรงดันในหยดของเหลวมากขึ้น และทำให้เกิดแรงต้านแรงตึงผิว จึงเป็นผลให้หยดของเหลวคงสภาพอยู่ได้อย่างสมดุล

### 2.1.5.2 คาพิลลาริตี

คือปรากฏการณ์เมื่อของไหลที่สัมผัสกับวัตถุแล้วมีลักษณะสูงขึ้น หรือต่ำลง โดยมีเหตุผลมาจากอิทธิพลของแรงยึดติด และแรงเชื่อมแน่น เช่น บริเวณที่น้ำสัมผัสกับผิวแก้ว จะมีระดับน้ำสูงขึ้นเล็กน้อย เพราะแรงยึดติดระหว่างโมเลกุลของน้ำ กับโมเลกุลของแก้วมีมากกว่าแรงเชื่อมแน่นระหว่างโมเลกุลของน้ำ แต่ถ้าเป็นบริเวณที่ปรอทสัมผัสกับผิวแก้ว ระดับปรอทจะต่ำลงเล็กน้อย เนื่องจากแรงเชื่อมแน่นระหว่างโมเลกุลของปรอทมีมากกว่าแรงยึดติดระหว่างโมเลกุลของปรอท กับโมเลกุลของแก้ว ดังแสดงภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.8 ปรากฏการณ์คาพิลลารีที่ระหว่างผิวสัมผัสของน้ำกับแก้ว และปรอทกับแก้ว

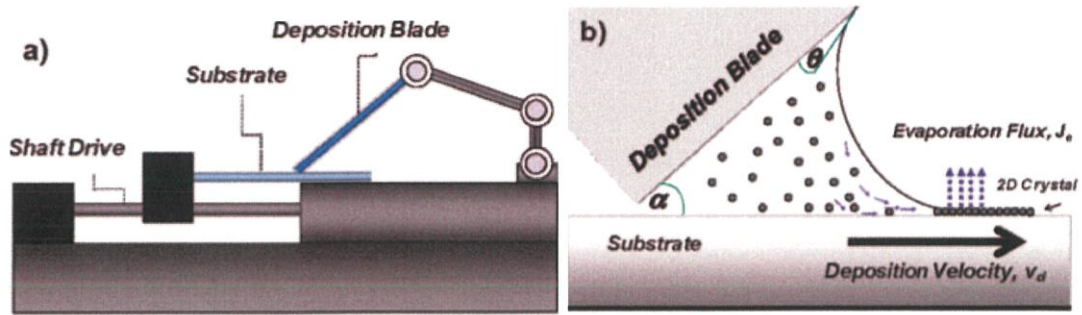
### 2.1.6 เทคนิคคอนเวกทีฟแอสเซมบลี (Convective Assemble)

กลไกการเกิดการจัดเรียงพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคการปาดเคลือบในแนวราบแบบคอนเวกทีฟที่โด่ดั่งภาพที่ 2.9(a) เป็นกลไกของการเกิดกระบวนการประกอบตัวเอง (Self-assemble) ของสารละลายที่มีอนุภาคบรรจุอยู่ในนั้น ประกอบกับการระเหยของสารละลายทำให้เกิดคอนเวกทีฟแอสเซมบลี (Convective assemble) โดยอนุภาคที่แขวนลอยจะมีการจัดเรียงตัว และการประกอบตัวเองดังภาพที่ 2.9(b) จากงานวิจัยของ Dimitrov and Nakayama ได้ศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆ เช่น มุมระหว่างใบมีดปาดกับวัสดุฐาน, ความเร็วที่ใช้ในการปาดเคลือบ, สมบัติของใบมีดปาดเช่น ความชอบน้ำ(hydrophilic) หรือความไม่ชอบน้ำ(hydrophobic) และเปอร์เซ็นต์ของแข็ง โดยนำข้อมูลที่ได้มาสร้างเป็นสมการ เพื่ออธิบายผลของการเกิดการจัดเรียงตัว โดยมีสมการ (2) ดังนี้

$$V_c = V_d = \frac{\beta J_e \phi}{0.605d(1-\phi)} \quad (2)$$

โดยที่	$\beta$	คือ ค่าคงที่
	$d$	คือ ความสูงของอนุภาคในสารละลาย
	$\phi$	คือ เปอร์เซ็นต์ของแข็ง
	$J_e$	คือ อัตราการระเหย
	$v_c$	คือ อัตราการเกิด crystal
	$v_d$	คือ อัตราการทับถม

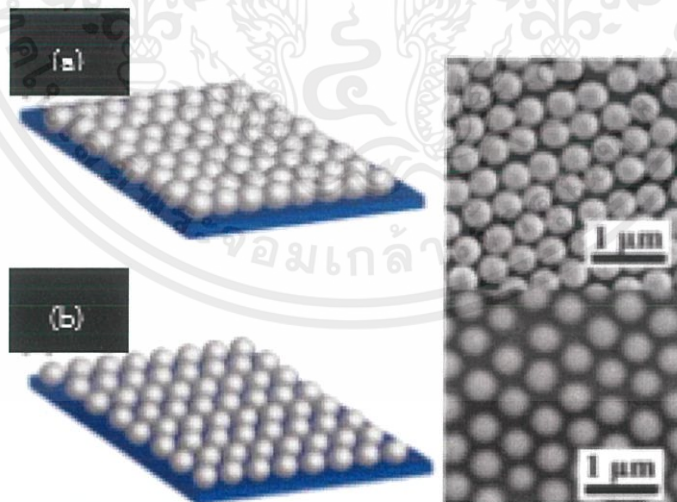
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.9 รูปเครื่องปาดเคลือบแบบConvective Blade (a) Doctor Blade (b) พารามิเตอร์ต่างๆ

### 2.1.7 กระบวนการกัดด้วยไอออนปฏิกิริยา Reactive ion etching (RIE)

เป็นกระบวนการสร้างจากใหญ่ไปเล็ก (Top-down fabrication) โดยเป็นกระบวนการสร้างที่เริ่มจากโครงสร้างขนาดใหญ่ และใช้การวางรูปแบบสร้างให้เป็นโครงสร้างที่มีขนาดเล็กลง ซึ่งในงานวิจัยนี้แก๊สที่ถูกนำมาใช้ในการกัดเซาะโครงสร้างอนุภาคพอลิस्टาเร็นคือ แก๊สออกซิเจนซึ่งถูกเรียกว่า ออกซิเจนพลาสมา ( $O_2$  plasma) ตัวอย่างเช่น เมื่อใช้แก๊สที่มีพลังงานสูงในการกัดเซาะโครงสร้างให้เป็นแม่พิมพ์บนพื้นผิวซิลิกอน เช่น การใช้อนุภาคทรงกลมของพอลิस्टาเร็น เพื่อควบคุมขนาดและระยะห่างระหว่างอนุภาคทรงกลมของพอลิस्टาเร็น เพื่อเป็นแม่พิมพ์แสดงดังภาพที่ 2.10

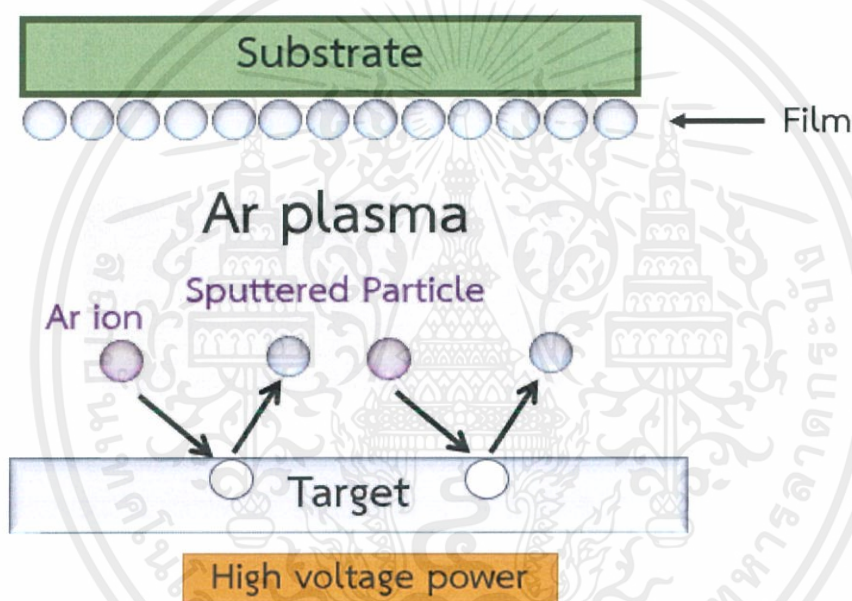


ภาพที่ 2.10 รูปแสดงขั้นตอนการทำ Reactive ion etching (RIE) (a) โดยใช้อนุภาคทรงกลมพอลิस्टาเร็นในการเป็นแม่แบบ (b) จากนั้นทำการปรับขนาดด้วยการกัด RIE

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.8 กระบวนการสปีดเตอริง

กระบวนการเคลือบโดยไอเชิงฟิสิกส์ (physical vapor deposition process: PVD) เป็นกระบวนการสร้างฟิล์มภายใต้ระบบสุญญากาศ ซึ่งอาศัยการถ่ายเทพลังงานจลน์ หรือโมเมนตัมของก๊าซอาร์กอนในสถานะพลาสมา (ไอออนของก๊าซ  $Ar^+$ ) ที่ให้พลังงานด้วยการกระตุ้นด้วยค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า และเหนี่ยวนำให้เกิดการชน (Bombardment) กับผิวหน้าของวัสดุที่ต้องการเคลือบ (Target) ในงานวิจัยนี้จะใช้โลหะทอง (Gold Target) เป็นวัสดุเคลือบ โดยกลุ่มก้อนของโลหะทองเมื่อได้รับพลังงานจะเกิดการแตกพันธะ และหลุดออก เรียกว่า Sputtered Atom จากนั้น Atom ของทองจะไปเกิดการทับถมบนวัสดุฐานรองฝั่งตรงข้าม โดยเป็นลักษณะของไฟฟ้า กระแสตรง (Direct Current, DC) เหนี่ยวนำไอออนของก๊าซซึ่งเป็นไอออนบวกให้ลงมาชนกับ ผิวหน้าของโลหะทอง แสดงได้ดังภาพที่ 2.11



ภาพที่ 2.11 แบบจำลองกลไกการเกิดฟิล์มของโลหะทอง จากกระบวนการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีสปีดเตอริง

### 2.1.9 Surface Enhance Raman spectroscopy

เทคนิคการวิเคราะห์สัญญาณรามานเป็นเทคนิคที่สามารถบอกลักษณะเฉพาะของสารชีวเคมีหรือสารชีวโมเลกุลที่เกิดจากการกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่นของโฟตอนที่มากกระตุ้น โดยทำการวิเคราะห์สารชีวโมเลกุล และชีวเคมีที่มาดูดซับในบริเวณพื้นผิว แต่เนื่องจากสารเคมีโมเลกุล และชีวโมเลกุลส่วนมากมีสัญญาณการกระเจิงของรามานต่ำ จึงได้มีการศึกษา และพัฒนาการขยายสัญญาณรามาน โดยในปี ค.ศ.1974 Fleischmann และคณะ สามารถขยายสัญญาณรามานของสสารที่สนใจได้มาก

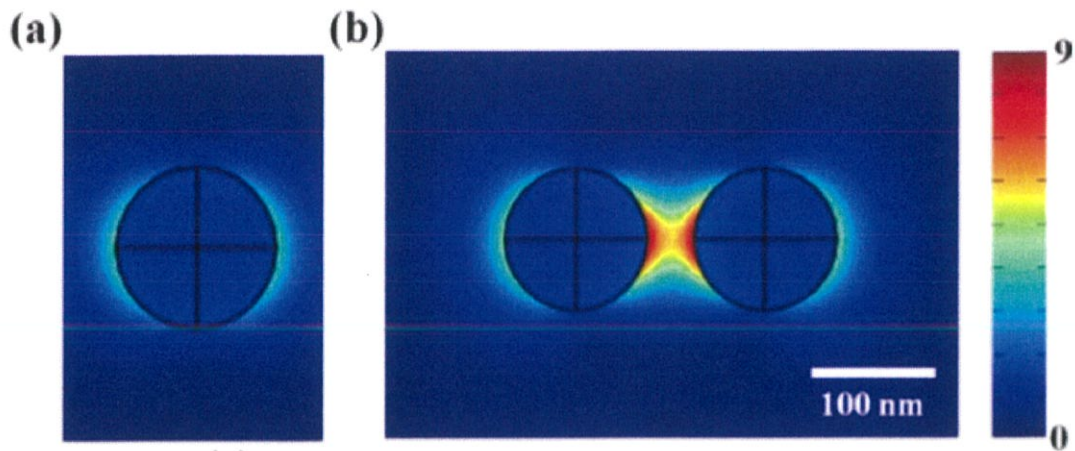
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถึง 6 เท่า [19] โดยวัสดุที่ถูกนำมาเตรียมเป็นฐานรองรับ SERS เป็นโลหะมีตระกูลเช่น เงิน(Ag) ทอง (Au) และทองแดง(Cu) [22] ซึ่งกลไกในการเพิ่มสัญญาณที่พื้นผิวนั้นแบ่งออกเป็น 2 แบบคือ การเพิ่มสัญญาณทางแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic Enhancement, EM) และการเพิ่มสัญญาณทางเคมี (Chemical Enhancement, CM) ซึ่งการเพิ่มสัญญาณทางแม่เหล็กไฟฟ้านั้นขึ้นอยู่กับความขรุขระของพื้นผิวโลหะในระดับนาโนเมตรที่เล็กกว่าความยาวคลื่นของแสงที่มากกระตุ้น (Incident Light) ส่งผลให้เกิดการสั่นของอนุภาคโลหะเมื่อมีแสงมากระตุ้นซึ่งถูกเรียกว่าคลื่นพลาสมอน (Surface plasmon) เป็นการขยายแอมพลิจูดของแสงที่กระเจิงออกจากพื้นผิวของอนุภาคโลหะซึ่งเกิดการสั่นพ้องขึ้นของอนุภาคโลหะถูกเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Surface plasmon resonance (SPR) เมื่อเกิดปรากฏการณ์ SPR ทำให้การสั่นของอิเล็กตรอนบนพื้นผิวของอนุภาคโลหะระหว่างอนุภาคโลหะด้วยกันโดยที่ถูกควบคุมให้มีระยะห่างระหว่างอนุภาคที่เหมาะสม จะทำให้เกิดปรากฏการณ์ localized surface plasmon resonance (LSPR) ซึ่งการสั่นของอิเล็กตรอนบนพื้นผิวอนุภาคโลหะสามารถสร้าง Hot-spot แสดงดังภาพที่ 2.13 ซึ่งเป็นบริเวณที่มีความเข้มข้นแม่เหล็กซึ่งเกิดการซ้อนทับกัน (Coupling) ของอิเล็กตรอนที่แทรกสอดแบบเสริมกัน จึงทำให้บริเวณนี้มีความเข้มข้นไฟฟ้าที่สูงแสดงดังภาพที่ 2.12



ภาพที่ 2.12 localized surface plasmon resonance (LSPR)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.13 แสดงแบบจำลองของความเข้มสนามไฟฟ้า (a) ความเข้มต่ำของสนามไฟฟ้าที่กระจายตัวรอบๆ พื้นผิวของอนุภาคโลหะ (b) ความเข้มสูงของสนามไฟฟ้าที่บริเวณช่องว่างระหว่างอนุภาคโลหะถูกเรียกว่า hot spot [20]

จากปรากฏการณ์ดังกล่าวสามารถพัฒนาการสร้าง SERS-Substrate ที่สามารถให้สัญญาณรามานออกมาได้ดีด้วยการควบคุมระยะห่างระหว่างอนุภาคโลหะ โดยอาศัยแม่แบบอนุภาคพอลิस्टาเร็นที่จัดเรียงตัวกันแบบชั้นเดียว

#### 2.1.10 Enhancement factor (EF)

เป็นการคำนวณประสิทธิภาพของวัสดุฐานรองรับ SERS จากสมการ [21]

$$EF = \frac{I_{sers}}{I_{ref}} \times \frac{N_{ref}}{N_{sers}} \dots \dots \dots (2)$$

โดยที่  $I_{sers}$ : Intensity on SERS substrate

$I_{ref}$ : Intensity on Si substrate

$N_{sers}$ : Number of molecule under LASER spot

$N_{ref}$ : Number of molecule sample

ซึ่งการคำนวณค่า  $N_{sers}$  จากสมการ  $\frac{\text{Spot size}}{\text{Monolayer of Methylene blue}}$

Spot size :  $10^{-6}$  m

Monolayer of methylene blue : 2 nm

ดังนั้นจะได้ค่า  $N_{sers}$  เท่ากับ  $2.5 \times 10^5$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่า  $N_{\text{ref}}$  คำนวณจาก  $\frac{[MB][Avogadro\ constant][Volume\ of\ droplet][Spot]}{\pi r^2}$

โดยที่ [MB]: ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู (โมลาร์)

[Avogadro constant]: ค่าคงที่เลขอะโวกาโด  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

[Volume of droplet]: ปริมาณสารละลายเมทิลีนบลู 3  $\mu\text{l}$

[Spot]: ขนาดของเลเซอร์  $10^{-6} \text{ m}$

r: รัศมีวงกลมของสารละลายที่หยดลงบนวัสดุฐานรองรับ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการจัดเรียงอนุภาคพอลิไทรินแบบชั้นเดียว โดยวิธีการเคลือบแบบลากพา (Convective coating) สำหรับเป็นแม่แบบเพื่อประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์เพิ่มสัญญาณรามาน โดยมีขั้นตอนการวิจัย แบ่งออกเป็น 4 ส่วนดังนี้

1. การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการจัดเรียงตัวพอลิไทรินแบบชั้นเดียวด้วยวิธีการเคลือบแบบลากพา ทำการศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆ ดังนี้
  - (2) ความเร็วที่ใช้ในการปาดเคลือบ (Deposition speed, mm/sec)
  - (3) การสั่นของวัสดุฐานในขณะที่ทำการปาดเคลือบ (Vibration machine)
  - (4) องศาของมุมที่ใช้ในการปาดของใบปาด (Blade Angle, Degree)
  - (5) สมบัติของพื้นผิวใบปาดที่มีความชอบน้ำ และไม่ชอบน้ำ (Hydrophilic blade and hydrophobic blade)
2. การศึกษาการเพิ่มระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิไทรินโดยการลดขนาดของอนุภาคด้วยเทคนิคการกัดด้วยไอออนปฏิกิริยา (Reactive ion etching, RIE)
3. การศึกษาการเคลือบอนุภาคทองลงบนอนุภาคพอลิไทรินด้วยกระบวนการสปัตเตอร์ไฟฟ้ากระแสตรง (DC sputtering)
4. การทดสอบการประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์เซอร์เฟสเอ็นฮานซ์รามานสเปกโทรสโกปี

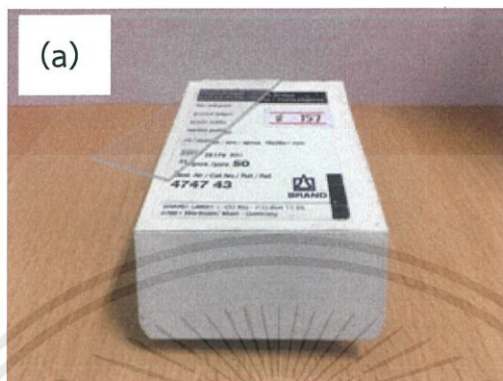
#### 3.1 สารเคมี

1. สารละลายคอลลอยด์พอลิไทรินในน้ำ (Polymer Microsphere in water) ขนาด 1 ไมโครเมตร (Thermo Scientific Particle)
2. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water, DI water)
3. อะซีโตน (Acetone,  $C_3H_6O$ )
4. เอทานอล (Ethanol,  $C_2H_5OH$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2 วัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. แผ่นซิลิกอนเวเฟอร์ ชนิดพี ระนาบผลึก (100) สำหรับใช้เป็นวัสดุฐานรองรับ
2. แผ่นกระจกขนาดขนาด 76.2x25.4x1 ลูกบาศก์มิลลิเมตร (BRAND) แสดงดังภาพที่ 3.1(a) สำหรับใช้เป็นใบปาด



ภาพที่ 3.1 แผ่นกระจก (a) สำหรับใช้เป็นใบปาด

3. เครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic cleaner) ที่ความถี่ 40 kHz (Citizen scales, CUB 10)



ภาพที่ 3.2 เครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic cleaner)

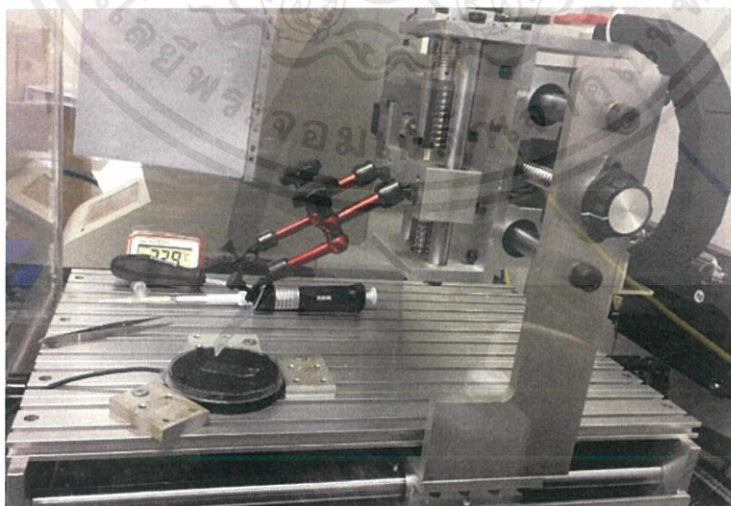
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. เครื่องสเป็คเตอรืงประเภทไฟฟ้ากระแสตรง สำหรับเคลือบผิวตัวอย่าง (DC Sputter Coater) (Leica, EM ACE600) ดังแสดงภาพที่ 3.3



ภาพที่ 3.3 เครื่องสเป็คเตอรืงชนิดไฟฟ้ากระแสตรง (Leica, EM ACE600)

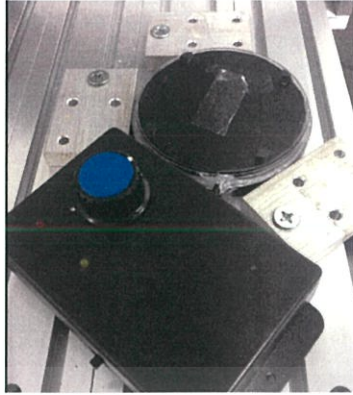
5. เครื่องปาดเคลือบในแนวราบ (Blade coater) ดังแสดงภาพที่ 3.4



ภาพที่ 3.4 เครื่องปาดเคลือบในแนวราบ (Blade coater)

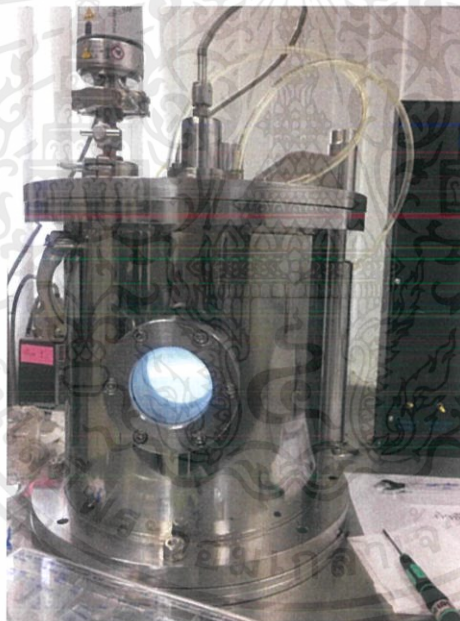
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. เครื่องสั่นแนวราบในขณะการปาดเคลือบ (Vibration Machine) ดังแสดงภาพที่ 3.5



ภาพที่ 3.5 เครื่องสั่นแนวราบในขณะการปาดเคลือบ (Vibration Machine)

7. เครื่องการกัดด้วยไอออนปฏิกิริยา (Reaction Ion etching, RIE) ดังแสดงภาพที่ 3.6



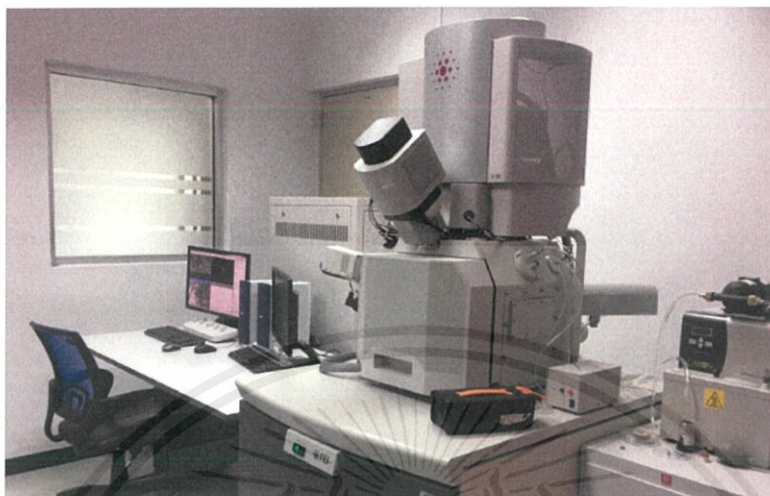
ภาพที่ 3.6 เครื่องการกัดด้วยไอออนปฏิกิริยา (Reaction Ion etching, RIE)

8. ปากคีบ (Forceps)
9. ไมโครปิเปตขนาด 2-20 ไมโครลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field emission scanning electron microscope, FE-SEM) (FEI, Versa 3D)



ภาพที่ 3.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FEI, Versa 3D)

2. กล้องจุลทรรศน์เชิงแสง (Optical Microscope, OM) (Olympus, DP2) กำลังขยาย 50X

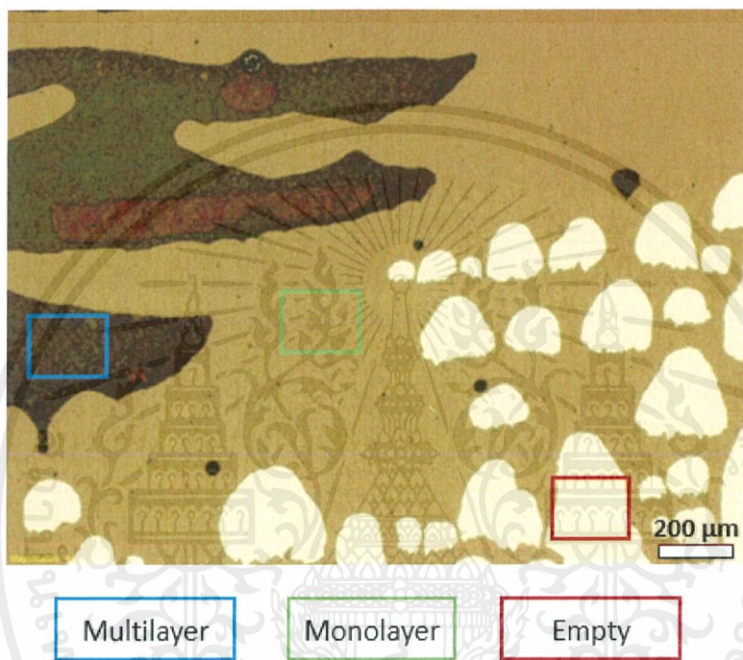


ภาพที่ 3.8 กล้องจุลทรรศน์เชิงแสง (Olympus, DP2)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. โปรแกรมอิมเมจเจ (Image J Processing) ซึ่งเป็นโปรแกรมประเภท Freeware สำหรับใช้ในการวัดลักษณะการจัดเรียงตัวของพอลิโอสไตรีน โดยแบ่งลักษณะการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิโอสไตรีนดังนี้

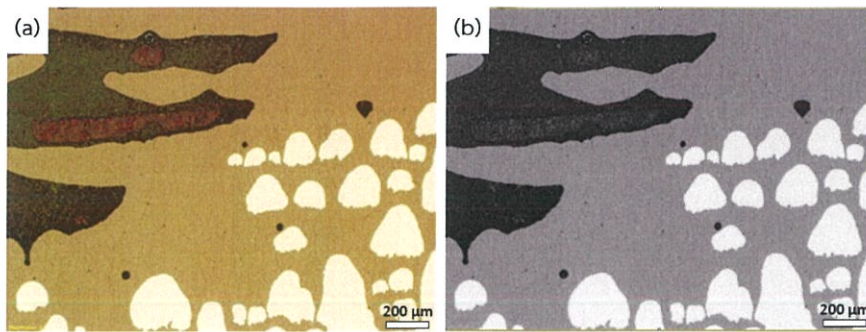
1. พื้นที่ของอนุภาคพอลิโอสไตรีนที่ปกคลุมพื้นผิวของวัสดุฐาน (Coverage Area) คือในบริเวณพื้นที่ของ Multilayer รวมกับพื้นที่ monolayer
2. พื้นที่ของอนุภาคพอลิโอสไตรีนแบบชั้นเดียวที่ปกคลุมบนวัสดุฐาน (Monolayer Area) ดังแสดงในภาพที่ 3.9



ภาพที่ 3.9 แสดงพื้นที่ของพอลิโอสไตรีนที่ถูกเติมเต็มบนวัสดุฐาน (Coverage Area) และ พื้นที่ของอนุภาคพอลิโอสไตรีนแบบชั้นเดียวที่ปกคลุมบนวัสดุฐาน (Monolayer Area)

ลักษณะพื้นที่ของการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิโอสไตรีนดังกล่าวถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมอิมเมจเจ โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. เลือกภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์เชิงแสง โดยภาพที่เลือกเข้ามาในโปรแกรมจะถูกแสดงดังภาพที่ 3.10(a) ซึ่งเป็นภาพสี และเลือกบริเวณเมนูบาร์ Image --> Type --> 8 bit ซึ่งภาพที่ได้จะถูกเปลี่ยนเป็นภาพสีขาว-ดำ ภาพที่ได้จะถูกแสดงภาพที่ 3.10(b)



ภาพที่ 3.10 แสดงการประมวลผลภาพ (a) ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์เชิงแสงที่เลือกเข้ามาใน โปรแกรม อิมเมจเจ (b) ภาพถ่ายสีขาว-ดำที่ผ่าน Image -->Type --> 8 bit

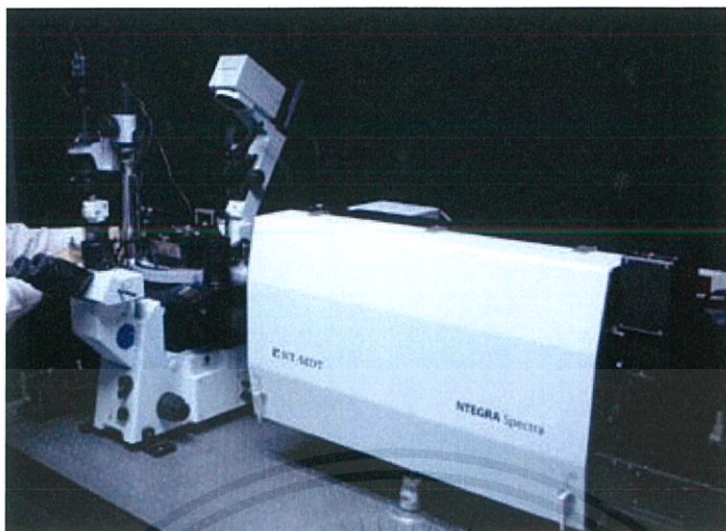
2. เมนูบาร์ เลือก Image --> Adjust --> Threshold... ซึ่งจะถูกแสดงดังภาพที่ 3.9(a) และจะปรากฏพื้นที่สีแดงที่ปกคลุมบนพื้นที่ของ coverage ดังภาพที่ 3.10(b) และสามารถเลือกพื้นที่สีแดงให้ปกคลุมในบริเวณพื้นที่ monolayer แสดงดังภาพที่ 3.10(c) ซึ่งจะปรากฏเปอร์เซ็นต์พื้นที่สีแดงออกมา



ภาพที่ 3.11 แสดงขั้นตอนการประมวลผลในโหมด Threshold (a) ขั้นตอนการเลือกโหมด Threshold (b) แสดงพื้นที่ Coverage ในโหมด threshold (c) แสดงพื้นที่ monolayer ในโหมด threshold

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4. เครื่องรามานนสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy) (NTEGRA spectra, NT-MDT)



ภาพที่ 3.12 แสดงเครื่องรามานนสเปกโตรสโคปี (NTEGRA spectra, NT-MDT)

### 3.4 ขั้นตอนการทำการทดลอง

ในขั้นการทำการทดลองนั้นจะทำการศึกษาการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิซิสไตรีนโดยวิธีการคอนเวกทีป สำหรับเป็นแม่แบบ เพื่อประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เพิ่มสัญญาณรามาน โดยสามารถแบ่งขั้นตอนของการทำการทดลอง (แสดงดังภาพที่ 3.10) โดยเริ่มจากการเตรียมสารละลาย และวัสดุฐานดังต่อไปนี้



ภาพที่ 3.13 แสดงขั้นตอนการทดลองในการจัดเรียงอนุภาคพอลิซิสไตรีนโดยวิธีการคอนเวกทีป สำหรับแม่แบบเพื่อประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เพิ่มสัญญาณรามาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นตอนการทำความสะอาดวัสดุฐาน และการเตรียมสารละลาย

1. นำแผ่นซิลิกอนมาทำความสะอาดพื้นผิวโดยเครื่องเครื่องอัลตราโซนิกใน เอทานอล, อะซีโตน และน้ำปราศจากไอออนอย่างละ 15 นาที และนำไปเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน
2. นำสารละลายพอลิไซด์รีนขนาด 1 ไมโครเมตร มาทำการกระจายตัวของอนุภาคพอลิไซด์รีน โดยทำการสั่นสารละลายด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที

### 3.4.1 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิไซด์รีนแบบชั้นเดียว โดยวิธีการเคลือบแบบลากพา

#### 3.4.1.1 วัตถุประสงค์การทดลอง

ศึกษาปัจจัยของการเคลือบแบบลากพาที่มีผลต่อการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิไซด์รีน ได้แก่ ความเร็วที่ใช้ในการเคลือบ (Deposition speed, mm/min) การสั่นของวัสดุฐานในขณะการปาดเคลือบ (Vibration mode) มุมที่ใช้ในการปาดของใบปาด (Blade angle, Degree) และลักษณะพื้นผิวของใบปาดที่มีสมบัติชอบน้ำ และที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophilic blade and hydrophobic blade) เพื่อให้ได้การจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิไซด์รีนแบบชั้นเดียว ในลักษณะที่มีความต่อเนื่องของฟิล์ม และฟิล์มมีอนุภาคอยู่ใกล้ชิดกันมากที่สุด ทั้งนี้ถ้าฟิล์มบางมีการจัดเรียงของพอลิไซด์รีนแบบชั้นเดียวที่ดี จะเป็นประโยชน์ต่อการสร้างเป็นแม่แบบบนวัสดุฐานที่มีคุณภาพ

#### 3.4.1.2 สมมุติฐานการทดลอง

ปัจจัยที่มีผลต่อการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิไซด์รีน ได้แก่

1. ความเร็วที่ใช้ในการเคลือบ คือถ้าความเร็วที่ใช้ในการเคลือบมาก จะส่งผลให้อัตราการทับทบของอนุภาคพอลิไซด์รีนลงบนฐานรองรับช้า จึงส่งผลให้การจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิไซด์รีนลดลง ในทางตรงข้ามถ้าความเร็วที่ใช้ในการเคลือบน้อย จะส่งผลให้อัตราการทับทบของอนุภาคพอลิไซด์รีนลงบนฐานรองรับสูง จึงส่งผลให้การจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิไซด์รีนลดลง
2. การสั่นฐานรองรับ คือถ้ามีการสั่นฐานรองรับขณะทำการเคลือบ จะส่งผลให้อัตราการระเหยสารละลายเพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้การจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิไซด์รีนเพิ่มขึ้น
3. การใช้มุมของใบปาด คือถ้าเพิ่มมุมของใบปาด จะส่งผลให้ความโค้งของสารละลายเพิ่มขึ้น ทำให้อนุภาคพอลิไซด์รีนมีพลังงานเพิ่มขึ้น และส่งผลให้อัตราการระเหยเพิ่มขึ้น จึงทำให้การจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิไซด์รีนเพิ่มขึ้น ในทางตรงข้ามถ้าลดมุมของใบปาด จะส่งผลให้ความโค้งของสารละลายลดลง อนุภาคพอลิไซด์รีนมีพลังงานลดลง ซึ่งเป็นผลให้อัตราการระเหยลดลง จึงทำให้การจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิไซด์รีนลดลง
4. ลักษณะพื้นผิวของใบปาดที่มีสมบัติชอบน้ำ และที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ ถ้าใช้ใบปาดที่มีสมบัติชอบน้ำ ทำให้สารละลายที่อยู่ระหว่างด้านหน้าใบปาดและฐานรองรับ สามารถไหลผ่านออกมาทางด้านหลังใบปาดได้ ซึ่งจะส่งผลให้ความเข้มข้นของสารละลายที่อยู่ระหว่างด้านหน้าใบปาด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และฐานรองรับลดลง ทำให้การจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิไสไตรีนลดลง แต่ถ้าใช้ใบปาดที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ ทำให้สารละลายที่อยู่ระหว่างด้านหน้าใบปาดและฐานรองรับ ไม่สามารถไหลผ่านออกมาทางด้านหลังใบปาดได้ ซึ่งจะส่งผลให้ความเข้มข้นของสารละลายที่อยู่ระหว่างด้านหน้าใบปาดและฐานรองรับเพิ่มขึ้น ทำให้การจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิไสไตรีนเพิ่มขึ้น

ขั้นตอนการทดลอง (แสดงดังภาพที่ 3.11)

(1) นำแผ่นกระจกที่ใช้เป็นวัสดุแทนใบปาด และแผ่นซิลิกอนที่ใช้เป็นวัสดุแทนฐานรองรับ มาทำความสะอาดตามขั้นตอนการทำทำความสะอาดวัสดุฐาน

(2) นำวัสดุฐานจากข้อที่ 1 ที่ผ่านขั้นตอนการทำความสะอาดแล้ว ไปวางบนเครื่องปาดเคลือบในแนวราบ และนำใบปาดไปใส่ไว้บริเวณที่ใส่มีดปาด แล้วตั้งค่าความเร็วที่ใช้ในการปาดเคลือบโดยใช้มุมที่ใช้ในการปาดเคลือบที่ 45 องศา และนำสารละลายพอลิไสไตรีนที่ผ่านกระบวนการกระจายตัวแล้ว ไปหยดลงในบริเวณด้านหน้าของใบมีดปาดในปริมาณ 10 ไมโครลิตร ซึ่งเงื่อนไขที่ใช้ในการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิไสไตรีนมีดังนี้

1. ผลของความเร็วที่ใช้ในการเคลือบต่อการเคลือบอนุภาคพอลิไสไตรีนบนวัสดุฐานรองรับดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงเงื่อนไขความเร็วที่ใช้ในการเคลือบและการควบคุมของการเคลือบอาร์เรย์พอลิไสไตรีนด้วยเทคนิคการเคลือบแบบลากพา

ความเร็วที่ใช้ในการเคลือบ (Deposition speed)	0.11-0.33 มิลลิเมตรต่อนาที
การสั่นฐานรองรับ (Vibration)	ไม่มีการสั่นฐานรองรับ
ปริมาตรสารละลาย (Volume)	10 ไมโครลิตร
พื้นผิวใบปาด	มีสมบัติชอบน้ำ
มุมที่ใช้ในการเคลือบ (Blade Angle)	45 องศา

2. ผลของมุมที่ใช้ในการเคลือบต่อการเคลือบอนุภาคพอลิไสไตรีนบนวัสดุฐานรองรับดังตารางที่ 3.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.2 แสดงเงื่อนไขมุมที่ใช้ในการเคลือบของใบแต่และการควบคุมปัจจัยอื่นของเทคนิคการเคลือบแบบลากพา

ความเร็วที่ใช้ในการเคลือบ	0.33 มิลลิเมตรต่อนาที
การสั่นฐานรองรับ	ไม่มีการสั่นฐานรองรับ
ปริมาตรสารละลาย	10 ไมโครลิตร
พื้นผิวใบปาด	มีสมบัติชอบน้ำ
มุมที่ใช้ในการเคลือบ	35 45 55 65 และ 75 องศา

3. ผลของการสั่นวัสดุฐานรองรับขณะทำการเคลือบต่อการเคลือบของอนุภาคพอลิسترินบนฐานรองรับ ดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 แสดงเงื่อนไขการสั่นและไม่มีการสั่นฐานรองรับและการควบคุมปัจจัยอื่นของเทคนิคการเคลือบแบบลากพา

ความเร็วที่ใช้ในการเคลือบ	0.33 มิลลิเมตรต่อนาที
การสั่นฐานรองรับ	การสั่น/การไม่มีการสั่นฐานรองรับ
ปริมาตรสารละลาย	10 ไมโครลิตร
พื้นผิวใบปาด	มีสมบัติชอบน้ำ
มุมที่ใช้ในการเคลือบ	75 องศา

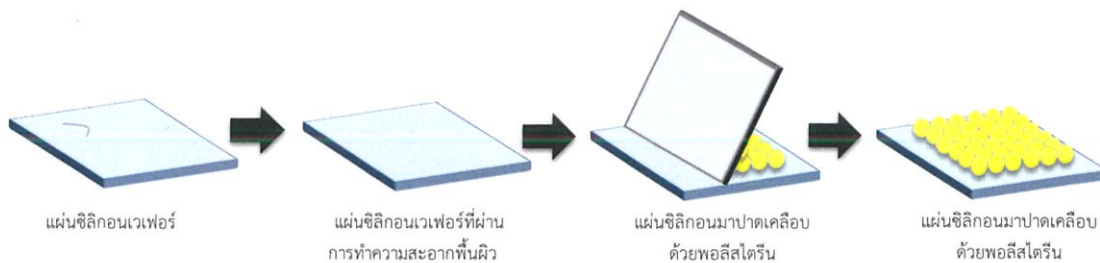
4. ผลของสมบัติการไม่ชอบน้ำของใบปาดต่อการเคลือบของอนุภาคพอลิسترินบนฐานรองรับ ดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 แสดงเงื่อนไขสมบัติใบปาดไม่ชอบน้ำและการควบคุมปัจจัยอื่นของเทคนิคการเคลือบแบบลากพา

ความเร็วที่ใช้ในการเคลือบ	0.33 มิลลิเมตรต่อนาที
การสั่นฐานรองรับ	การสั่นฐานรองรับ
ปริมาตรสารละลาย	10 ไมโครลิตร
พื้นผิวใบปาด	ที่มีสมบัติชอบน้ำ/ที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ
มุมที่ใช้ในการเคลือบ	75 องศา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(3) นำไปวัดผลด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) และกล้องจุลทรรศน์เชิงแสง (OM) เพื่อวิเคราะห์ความต่อเนื่องของฟิล์ม และความหนาของฟิล์มบางของอนุภาคพอลิस्टไทริน และการจัดเรียงตัวของพอลิस्टไทริน



ภาพที่ 3.14 แสดงขั้นตอนการทดลองในการจัดเรียงอนุภาคพอลิस्टไทรินโดยวิธีการเคลือบแบบลากพา

### 3.4.2 การศึกษาการลดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการกัดด้วยไอออนปฏิกิริยา เพื่อเพิ่มระยะห่างระหว่างอนุภาค

#### 3.4.2.1 วัตถุประสงค์การทดลอง

ศึกษากระบวนการออกซิเจนพลาสมา เพื่อลดขนาดของอนุภาคของอนุภาคพอลิस्टไทริน และเพิ่มระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิस्टไทริน โดยการศึกษาเงื่อนไขของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เพื่อให้ได้ข้อมูลพื้นฐาน การลดขนาดของอนุภาค และการเพิ่มระยะห่างระหว่างอนุภาคของพอลิस्टไทริน

#### 3.4.2.2 สมมุติฐานการทดลอง

การลดขนาดของอนุภาคพอลิस्टไทรินด้วยเทคนิคการกัดด้วยไอออนปฏิกิริยา โดยไอออนที่เกิดจากการแตกตัวของแก๊สที่มีพลังงานสูงจะเกิดการกัดเซาะโครงสร้างของอนุภาคพอลิस्टไทริน จึงทำให้ขนาดของอนุภาคพอลิस्टไทรินลดลง ดังนั้นถ้าระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดการกัดด้วยไอออนเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ขนาดของอนุภาคพอลิस्टไทรินลดลง เพื่อเพิ่มระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิस्टไทริน

#### 3.4.2.3 ขั้นตอนการทดลอง (ดังแสดงในภาพที่ 3.12)

- (1) นำวัสดุฐานแผ่นกระจกที่ปาดเคลือบด้วยอนุภาคพอลิस्टไทรินแบบชั้นเดียวแล้ว (จากหัวข้อ 3.4.1.3) มาลดขนาดด้วยเทคนิคการกัดด้วยไอออนปฏิกิริยา โดยอาศัยแก๊สออกซิเจน โดยมีเงื่อนไขดังตารางที่ 3.5

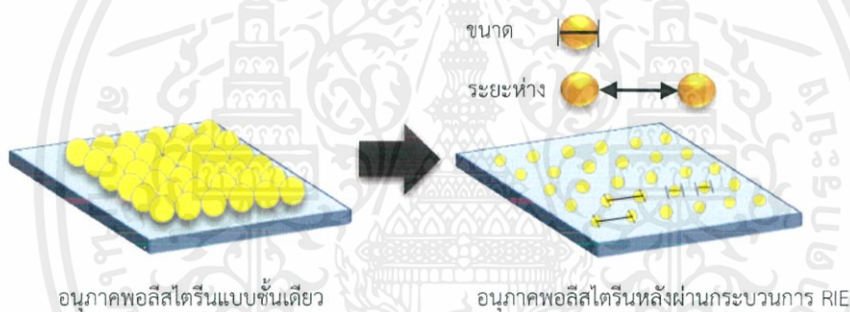
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.5 แสดงเงื่อนไขที่ใช้ในการลดขนาดของอนุภาคพอลิस्टาโรนที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆ

ความดัน (Pressure, mbar)	$1 \times 10^{-1}$ มิลลิบาร์
อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจน ( $O_2$ flow, sccm)	20 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที
กำลังไฟฟ้า (Power, watt)	150 วัตต์
เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (Etching time, sec)	0 50 100 150 และ 200 วินาที

(2) นำวัสดุฐานไปเคลือบด้วยทอง เพื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM)

(3) นำภาพที่ได้ไปผ่านโปรแกรม ImageJ Processing แสดงผลการวัดขนาด และระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิस्टาโรน นำข้อมูลที่ได้มาเปรียบเทียบระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา กับการลดลงของขนาดอนุภาคพอลิस्टาโรน หรือการเพิ่มขึ้นของระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิस्टาโรน ดังแสดงในภาพที่ 3.14



ภาพที่ 3.15 แสดงขั้นตอนการทดลองการลดขนาดของอนุภาคพอลิस्टาโรนด้วยเทคนิค RIE

### 3.4.3 การศึกษาการเคลือบอนุภาคทองด้วยเทคนิคสปีดเตอริง

#### 3.4.3.1 วัตถุประสงค์ของการทดลอง

ศึกษาการเคลือบอนุภาคทองด้วยเครื่อง DC sputtering coater ลงบนแม่แบบของอนุภาคพอลิस्टาโรนที่ควบคุมขนาดและระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิस्टาโรน

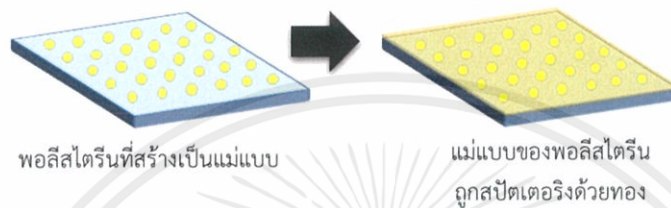
#### 3.4.3.2 สมมุติฐานการทดลอง

เทคนิคสปีดเตอริงสามารถเคลือบฟิล์มได้ตามรูปร่างของฐานรองรับ (Step coverage) ดังนั้นจะสามารถเคลือบอนุภาคทองได้อย่างสม่ำเสมอบนอนุภาคพอลิस्टาโรนซึ่งเป็นทรงกลม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4.3.3 ขั้นตอนการทดลอง

- (1) นำวัสดุฐานแผ่นแม่แบบของพอลิस्टาไร์นที่ทำกรลดขนาดในหัวข้อ 3.4.2 ไปเคลือบทองด้วยเทคนิคสปัตเตอร์ริง โดยเงื่อนไขที่ใช้ในการเคลือบคือ ความดัน  $5 \times 10^{-3}$  mbar และควบคุมความหนาของทอง 5 นาโนเมตร เพื่อนำไปศึกษาการเพิ่มขึ้นของสัญญาณรามาน และศึกษาโครงสร้างการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิस्टาไร์นแบบชั้นเดียว
- (2) นำตัวอย่างที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM)



ภาพที่ 3.16 แสดงขั้นตอนการทดลองเมื่อนำวัสดุฐานที่มีแม่แบบของอนุภาคพอลิस्टาไร์นที่เพิ่มระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิस्टาไร์น และเคลือบแม่แบบด้วยอนุภาคทองที่มีความหนา 5 นาโนเมตร

### 3.4.4 การศึกษาการประยุกต์ใช้งานเป็นฐานรองรับเซอร์เฟสเอ็นฮานซ์รามานสเปกโทรสโกปี และการประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์เพิ่มสัญญาณรามาน

#### 3.4.4.1 วัตถุประสงค์ของการทดลอง

เพื่อทดสอบประสิทธิภาพการนำอาร์เรย์อนุภาคพอลิस्टาไร์นเคลือบด้วยทองไปใช้งานเป็นฐานรองรับ เพื่อเพิ่มสัญญาณรามาน

#### 3.4.4.2 สมมุติฐานการทดลอง

ฐานรองรับเซอร์เฟสเอ็นฮานซ์รามานสเปกโทรสโกปี ที่ใช้เป็นอุปกรณ์เพิ่มสัญญาณรามานนั้นอาศัยอนุภาคโลหะ โดยสมมุติฐานมี 2 ส่วน

1. อาร์เรย์อนุภาคพอลิस्टาไร์นแบบชั้นเดียว ที่มีระยะห่างระหว่างอนุภาคสม่ำเสมอ จะทำให้สัญญาณรามานลดลง
2. อาร์เรย์ของพอลิस्टาไร์นที่เคลือบทอง จะทำให้สัญญาณรามานเพิ่มขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 3.4.4.3 ขั้นตอนการทดลอง

(1) ฐานรองรับที่นำมาใช้ทดสอบการวัดด้วยเทคนิค SERS แสดงดังตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 ฐานรองรับที่นำมาทดสอบประสิทธิภาพการวัดด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี

ฐานรองรับ	สัญลักษณ์
แผ่นซิลิกอนเปล่า	Bare-Si
แผ่นซิลิกอนเคลือบด้วยทอง	Au-Si
แผ่นซิลิกอนเคลือบด้วยอาร์เรย์อนุภาคพอลิสไตรีนไม่ถูกกัด มีความกว้าง 43.33 นาโนเมตรและเคลือบด้วยทอง	Au-PS(43)-Si
แผ่นซิลิกอนเคลือบด้วยอาร์เรย์อนุภาคพอลิสไตรีนถูกกัด 50 วินาที มีความกว้าง 56.88 นาโนเมตรและเคลือบด้วยทอง	Au-PS(56)-Si
แผ่นซิลิกอนเคลือบด้วยอาร์เรย์อนุภาคพอลิสไตรีนถูกกัด 100 วินาที มีความกว้าง 73.24 นาโนเมตรและเคลือบด้วยทอง	Au-PS(73)-Si
แผ่นซิลิกอนเคลือบด้วยอาร์เรย์อนุภาคพอลิสไตรีนถูกกัด 150 วินาที มีความกว้าง 105.18 นาโนเมตรและเคลือบด้วยทอง	Au-PS(105)-Si
แผ่นซิลิกอนเคลือบด้วยอาร์เรย์อนุภาคพอลิสไตรีนถูกกัด 200 วินาที มีความกว้าง 120.02 นาโนเมตรและเคลือบด้วยทอง	Au-PS(120)-Si

(2) เตรียมสารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น  $10^{-3}$  โมลาร์

(3) หยดสารละลายเมทิลีนบลูปริมาณ 2 ไมโครลิตร ลงบนฐานรองรับ รอจนสารละลายแห้ง แล้วนำไปทดสอบด้วยเทคนิค SERS

(4) ในการทดสอบด้วยเทคนิค SERS ใช้เลเซอร์ที่มีความยาวคลื่น 632 นาโนเมตร โดยใช้เวลาในการเก็บสัญญาณ (Exposure time) 30 วินาที

(5) นำกราฟสัญญาณรามานที่ได้มาหาค่าแฟกเตอร์การขยายสัญญาณรามาน (Enhancement factor) โดยสัญญาณที่นำมาคำนวณคือสัญญาณรามานชิฟ  $1623 \text{ cm}^{-1}$

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

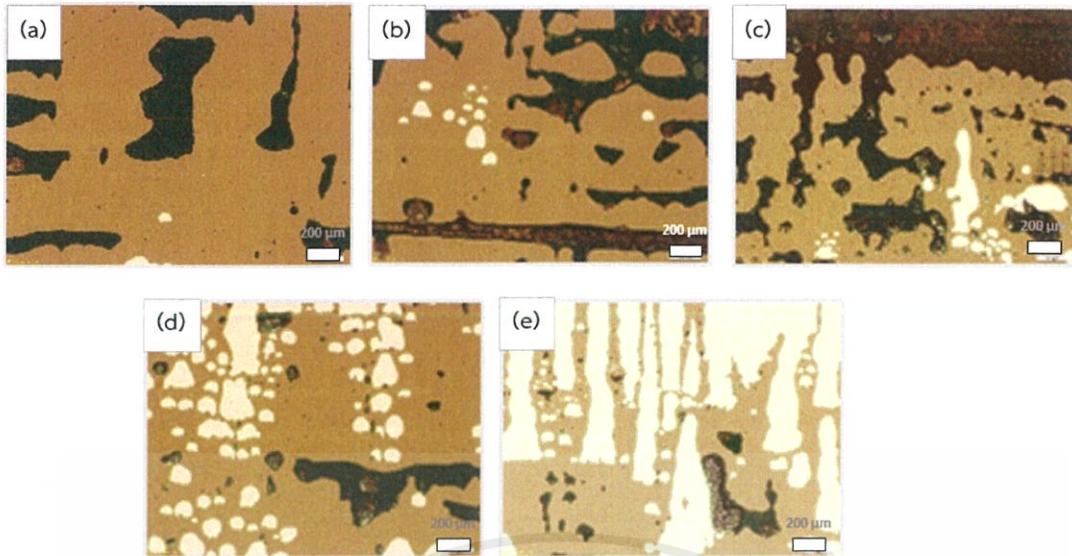
ในงานวิจัยนี้จะแบ่งการศึกษาออกเป็น 4 ขั้นตอนหลัก ประกอบด้วย

1. การเตรียมอาร์เรย์ของอนุภาคพอลิสไตรีนแบบชั้นเดียวด้วยวิธีการเคลือบแบบลากพา (Convective deposition)
2. การศึกษาเพิ่มระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิสไตรีนด้วยเทคนิคการกัดด้วยไอออนปฏิกิริยา (Reactive Ion Etching, RIE) โดยใช้แก๊สออกซิเจนในการเกิดปฏิกิริยา
3. การศึกษาการเคลือบแม่แบบของอนุภาคพอลิสไตรีนด้วยกระบวนการสปัตเตอร์ไฟฟ้ากระแสตรง (DC sputtering)
4. การประยุกต์ใช้เป็นฐานรองรับสำหรับเทคนิคเซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสเปกโทรสโกปี (Surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)

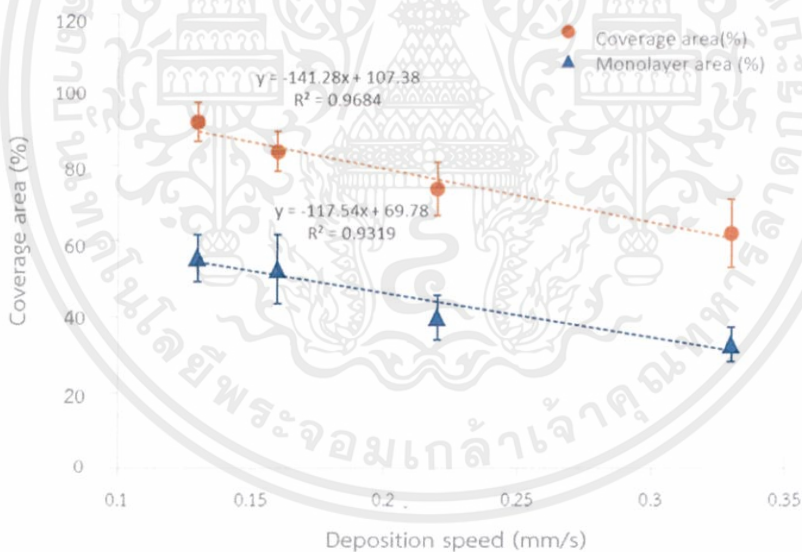
#### 4.1 การเตรียมอาร์เรย์ของอนุภาคพอลิสไตรีนแบบชั้นเดียวด้วยวิธีการเคลือบแบบลากพา

##### 4.1.1 ผลของความเร็วที่ใช้ในการเคลือบแบบลากพาต่อการเคลือบอนุภาคพอลิสไตรีนบนวัสดุฐานรองรับ

ศึกษาลักษณะพื้นผิวของฐานรองรับที่ถูกเคลือบด้วยอนุภาคพอลิสไตรีน โดยทำการศึกษาความเร็วที่ใช้ในการเคลือบ 0.11-0.33 มิลลิเมตรต่อนาที และควบคุมปัจจัยอื่นที่มีผลต่อการจัดเรียงตัวอนุภาคพอลิสไตรีนดังแสดงในตารางที่ 3.1



ภาพที่ 4.1 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์เชิงแสง (Optical Microscope, OM) แสดงลักษณะพื้นผิวของฐานรองรับที่ถูกเคลือบด้วยอนุภาคพอลิสไตรีนที่ความเร็วที่ใช้ในการเคลือบ (a) 0.11 (b) 0.13 (c) 0.16 (d) 0.22 และ (e) 0.33 มิลลิเมตรต่อวินาทีตามลำดับ



ภาพที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ฟิล์มบางที่ปกคลุมบนวัสดุฐาน (Coverage area) กับความเร็วที่ใช้ในการเคลือบ (Deposition speed) 0.11 0.13 0.16 0.22 และ 0.33 มิลลิเมตรต่อวินาทีตามลำดับ

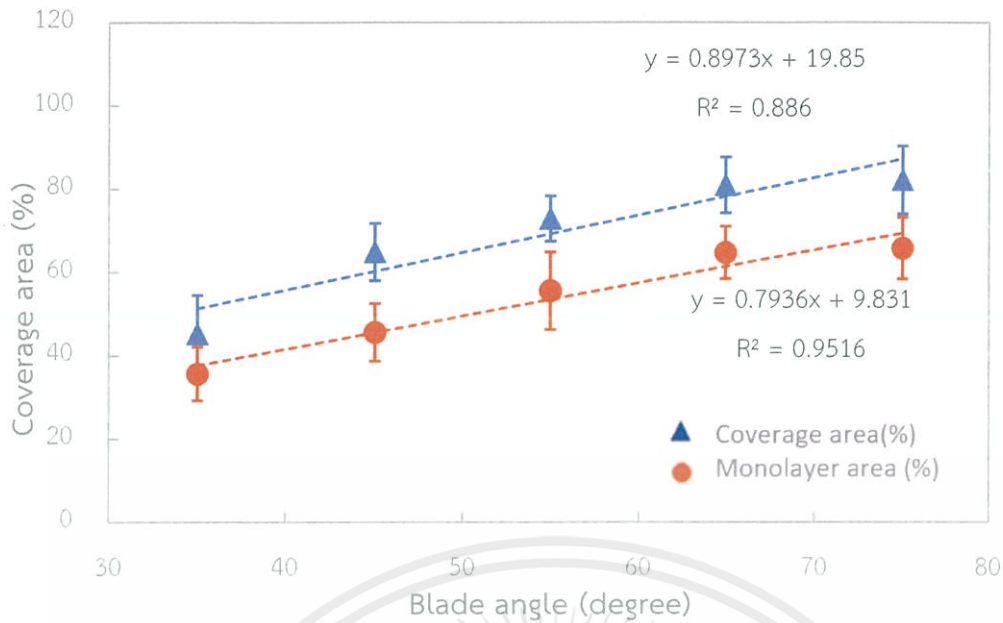
จากรูปที่ 4.1 แสดงภาพถ่ายจาก OM เพื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวของฐานรองรับที่ถูกเคลือบด้วยอนุภาคพอลิสไตรีนที่ความเร็วที่ใช้ในการเคลือบต่างๆ ดังนี้ 0.11, 0.13, 0.16, 0.22 และ 0.33 มิลลิเมตรต่อวินาที พบว่าที่ความเร็วที่ใช้ในการเคลือบต่างกัน ทำให้อนุภาคพอลิสไตรีนเคลือบบนพื้นผิวของฐานรองรับแตกต่างกัน โดยสามารถแบ่งลักษณะสีของภาพถ่ายออกเป็น 3 ลักษณะคือ 1) เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พื้นที่ที่มีอนุภาคพอลิไสไตรีนปกคลุมแบบชั้นเดียว (Monolayer) 2) พื้นที่ที่มีอนุภาคพอลิไสไตรีนปกคลุมแบบหลายชั้น (Multilayer) และพื้นที่ว่างที่ไม่มีอนุภาคพอลิไสไตรีนปกคลุม (Empty) นอกจากนี้พื้นที่ที่มีอนุภาคพอลิไสไตรีนที่ถูกเคลือบบนฐานรองรับ สามารถศึกษาลักษณะความต่อเนื่องของฟิล์มบนฐานรองรับ (Continuous film) โดยที่ความเร็วที่ใช้ในการเคลือบ 0.11 มิลลิเมตรต่อวินาที เป็นความเร็วที่ใช้ในการเคลือบที่น้อยที่สุด พบว่าส่วนใหญ่อนุภาคพอลิไสไตรีนมีการจัดเรียงตัวแบบชั้นเดียว และมีการปกคลุมพื้นผิวบนฐานรองรับอย่างต่อเนื่อง ในขณะที่ลักษณะการปกคลุมเป็นแบบ multilayer และ empty พบน้อยมาก แต่ที่ความเร็วที่ใช้ในการเคลือบ 0.33 มิลลิเมตรต่อวินาที ซึ่งเป็นความเร็วที่ใช้ในการเคลือบที่มากที่สุด พบว่าส่วนใหญ่อนุภาคพอลิไสไตรีนมีการจัดเรียงตัวแบบชั้นเดียว แต่มีการปกคลุมพื้นผิวบนฐานรองรับอย่างไม่ต่อเนื่อง โดยพบลักษณะการปกคลุมเป็นแบบ multilayer น้อยมาก แต่ลักษณะการปกคลุมเป็นแบบ empty มาก

เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วที่ใช้ในการเคลือบต่างๆ กับพื้นที่ฟิล์มบางที่ปกคลุมบนวัสดุฐาน (Coverage area) และพื้นที่ของฟิล์มบางที่มีอนุภาคพอลิไสไตรีนแบบชั้นเดียวปกคลุมบนวัสดุฐาน (Monolayer area) จึงทำการวิเคราะห์ภาพถ่ายจากภาพที่ 4.1 โดยแสดงดังภาพที่ 4.2 ใช้โปรแกรม ImageJ เพื่อวิเคราะห์หาข้อมูลพื้นที่เชิงปริมาณ ซึ่งพบว่าความสัมพันธ์ระหว่าง %พื้นที่ฟิล์มกับความเร็วที่ใช้ในการเคลือบ มีความสัมพันธ์เป็นแบบเส้นตรงดังสมการ  $y = -117.54x + 69.78$  และ  $y = -141.28x + 107.38$  ของ Monolayer area และ Coverage area ตามลำดับ โดยที่เมื่อเพิ่มความเร็วที่ใช้ในการเคลือบ ทำให้ทั้งพื้นที่ฟิล์มบางที่ปกคลุมวัสดุฐาน และพื้นที่ของฟิล์มบางที่มีอนุภาคพอลิไสไตรีนแบบชั้นเดียวปกคลุมบนวัสดุฐานลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากความเร็วที่ใช้ในการเคลือบแปรผันตรงกับอัตราการระเหย (Evaporation rate) ของตัวทำละลาย ส่งผลให้อัตราการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิไสไตรีนแบบชั้นเดียวเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Prevo และ Velev[9] ทั้งนี้ความเร็วที่ใช้ในการเคลือบจึงเป็นปัจจัยสำคัญต่อการเพิ่มพื้นที่การจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิไสไตรีนแบบชั้นเดียว

#### 4.1.2 ผลของมุมที่ใช้ในการเคลือบต่อการเคลือบอนุภาคพอลิไสไตรีนบนวัสดุฐานรองรับ

การศึกษาลักษณะพื้นผิวของฐานรองรับที่ถูกเคลือบด้วยอนุภาคพอลิไสไตรีนโดยทำการศึกษามุมที่ใช้ในการเคลือบระหว่าง 35 – 75 องศา และควบคุมปัจจัยอื่นที่มีผลต่อการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิไสไตรีนแสดงดังตารางที่ 3.2

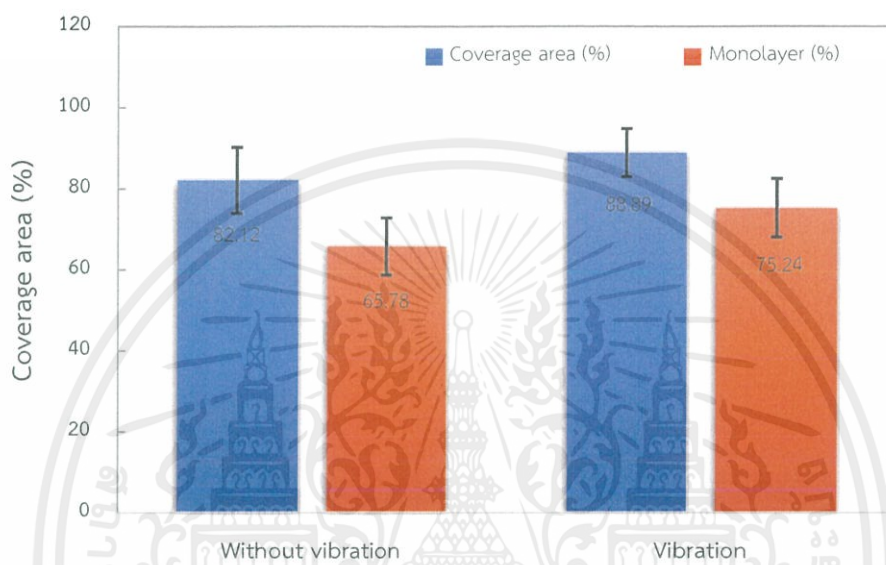


ภาพที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ฟิล์มบางที่ปกคลุมบนวัสดุฐาน (Coverage area) กับมุมที่ใช้ในการเคลือบ (Blade angle) 35 45 55 65 และ 75 องศาตามลำดับ

จากภาพที่ 4.3 ทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงมุมที่ใช้ในการเคลือบที่ 35, 45, 55, 65 และ 75 องศา โดยเลือกใช้เงื่อนไขความเร็วในการเคลือบที่ 0.33 มิลลิเมตรต่อวินาที โดยเมื่อเพิ่มมุมที่ใช้ในการเคลือบจาก 35 เป็น 75 ทำให้ทั้งพื้นที่ฟิล์มบางที่ปกคลุมวัสดุฐาน และพื้นที่ของฟิล์มบางที่มีอนุภาคพอลิสไตรีนแบบชั้นเดียวปกคลุมบนวัสดุฐานเพิ่มขึ้นแบบเส้นตรง ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์พื้นที่ฟิล์มกับมุมที่ใช้ในการเคลือบเป็นความสัมพันธ์แบบเส้นตรงดังสมการ  $y = 0.7936x + 9.831$  และ  $y = 0.8973x + 19.85$  ของ Monolayer area และ Coverage area ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าที่ความเร็วที่ใช้ในการเคลือบสูง ซึ่งได้พื้นที่ฟิล์มบางที่ปกคลุมวัสดุฐาน และพื้นที่ของฟิล์มบางที่มีอนุภาคพอลิสไตรีนแบบชั้นเดียวปกคลุมบนวัสดุฐานน้อย (จากการทดลองที่ 4.1.1) สามารถเพิ่มพื้นที่ฟิล์มบางที่ปกคลุมบนวัสดุฐาน และพื้นที่ของฟิล์มบางที่มีอนุภาคพอลิสไตรีนแบบชั้นเดียวปกคลุมบนวัสดุฐาน โดยเพิ่มมุมที่ใช้ในการเคลือบให้มากขึ้น เป็นผลมาจากเมื่อมุมที่ใช้ในการเคลือบเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ สารละลายมี Meniscus curve เพิ่มขึ้น ทำให้บริเวณความโค้งของสารละลายมีอัตราการไหลของอนุภาคเพิ่มขึ้น (Particle flux) จึงทำให้มีการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิสไตรีนที่ดีขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Kumnorkaew และคณะ[13] ทั้งนี้มุมที่ใช้ในการเคลือบจึงเป็นอีกปัจจัยสำคัญต่อการเพิ่มพื้นที่การจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิสไตรีนแบบชั้นเดียว

#### 4.1.3 ผลของการสั่นวัสดุฐานรองรับขณะทำการเคลือบต่อการเคลือบของอนุภาค พอลิไทรินบนฐานรองรับ

จากหัวข้อที่ 4.1.2 ได้ทำการศึกษามุมที่ใช้ในการเคลือบ ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญในการเพิ่มพื้นที่การจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิไทริน จึงเลือกใช้มุมที่ใช้ในการเคลือบที่ 75 องศาเพื่อทำการศึกษามลของการสั่นและไม่สั่นวัสดุฐานรองรับขณะทำการเคลือบโดยควบคุมปัจจัยอื่นที่มีผลต่อการจัดเรียงตัวอนุภาคพอลิไทรินดังตารางที่ 3.3



ภาพที่ 4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ฟิล์มบางที่ปกคลุมบนวัสดุฐาน (Coverage area) กับไม่มีการสั่นฐานรองรับและการสั่นตามลำดับ

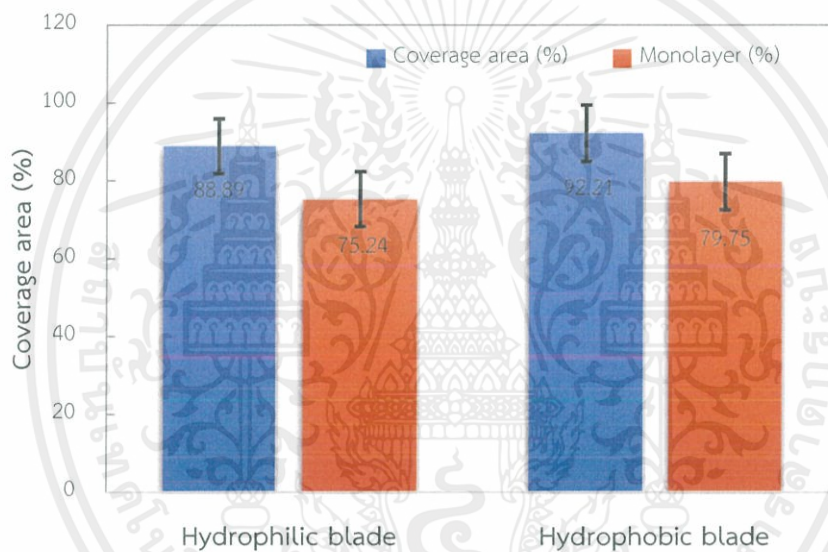
จากรูปที่ 4.4 พบว่าเมื่อใช้มุมที่ใช้ในการเคลือบที่ 75 องศาและความเร็วที่ใช้ในการเคลือบ 0.33 มิลลิเมตรต่อวินาที โดยทำการศึกษาการสั่นและไม่สั่นฐานรองรับขณะทำการเคลือบ ซึ่งจากกราฟพบว่าเมื่อไม่ทำการสั่นฐานรองรับขณะทำการเคลือบ มีพื้นที่ฟิล์มบางที่ปกคลุมบนวัสดุฐานเป็น 82.12 เปอร์เซ็นต์และมีพื้นที่ของฟิล์มบางที่มีอนุภาคพอลิไทรินแบบชั้นเดียวปกคลุมบนวัสดุฐานเป็น 65.78 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่อทำการสั่นฐานรองรับขณะทำการเคลือบ มีพื้นที่ฟิล์มบางที่ปกคลุมบนวัสดุฐานเพิ่มขึ้นเป็น 88.89 เปอร์เซ็นต์และมีพื้นที่ของฟิล์มบางที่มีอนุภาคพอลิไทรินแบบชั้นเดียวปกคลุมบนวัสดุฐานเพิ่มขึ้นเป็น 75.24 เปอร์เซ็นต์

จะเห็นได้ว่าการสั่นฐานรองรับขณะทำการเคลือบ ทำให้เปอร์เซ็นต์พื้นที่ฟิล์มบางที่ปกคลุมบนวัสดุฐาน และพื้นที่ของฟิล์มบางที่มีอนุภาคพอลิไทรินแบบชั้นเดียวปกคลุมบนวัสดุฐานมากกว่าการไม่ทำการสั่นฐานรองรับขณะทำการเคลือบ ซึ่งเป็นผลมาจากเมื่อทำการสั่นฐานรองรับขณะทำการเคลือบ จะทำให้อัตราการระเหย (Evaporation rate) เพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิไทรินเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Muangnapoh และคณะ[14] ที่พบว่าการเอกลำนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปเผยแพร่ขึ้นด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพิ่มการสั่นฐานรองรับขณะทำการเคลือบ สามารถเกิดการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิस्टไทรินแบบชั้นเดียวได้ดีขึ้น โดยที่สามารถใช้ความเร็วสูงในการเคลือบได้

#### 4.1.4 ผลของสมบัติการชอบน้ำของใบปาดต่อการเคลือบของอนุภาคพอลิस्टไทรินบนฐานรองรับ

ในขั้นตอนนี้ทำการศึกษาลักษณะพื้นผิวของฐานรองรับที่ถูกเคลือบด้วยอนุภาคพอลิस्टไทรินโดยทำการศึกษาลักษณะของใบปาดคือลักษณะใบปาดที่มีสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilic blade) และใบปาดที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic blade) และควบคุมปัจจัยอื่นที่มีผลต่อการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิस्टไทรินดังตารางที่ 3.4

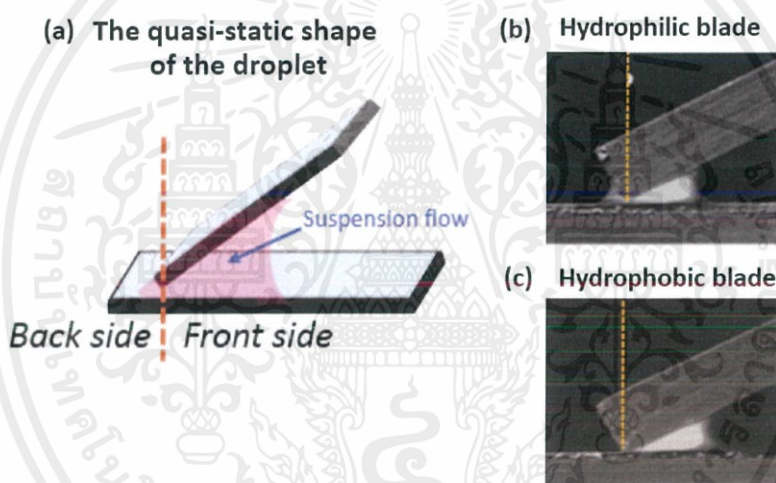


ภาพที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ฟิล์มบางที่ปกคลุมบนวัสดุฐาน (Coverage area) กับพื้นผิวใบปาดที่มีสมบัติชอบน้ำและไม่ชอบน้ำตามลำดับ

จากผลการทดลองที่ทำการศึกษาลักษณะของใบปาดที่มีสมบัติชอบน้ำ และลักษณะใบปาดที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ ที่มีผลต่อลักษณะการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิस्टไทรินบนฐานรองรับ ซึ่งถูกแสดงผลการทดลองดังกราฟภาพที่ 4.5 พบว่าการใช้ใบปาดที่มีสมบัติชอบน้ำ มีพื้นที่ฟิล์มบางที่ปกคลุมบนวัสดุฐาน 88.89 เปอร์เซ็นต์และมีพื้นที่ของฟิล์มบางที่มีอนุภาคพอลิस्टไทรินแบบชั้นเดียวปกคลุมบนวัสดุฐาน 75.24 เปอร์เซ็นต์ และในการใช้ใบปาดที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ มีพื้นที่ฟิล์มบางที่ปกคลุมบนวัสดุฐานเพิ่มขึ้นเป็น 92.21 เปอร์เซ็นต์ และมีพื้นที่ของฟิล์มบางที่มีอนุภาคพอลิस्टไทรินแบบชั้นเดียวปกคลุมบนวัสดุฐานเพิ่มขึ้นเป็น 79.75 เปอร์เซ็นต์ จะเห็นได้ว่าการใช้ใบปาดที่มีลักษณะแบบไม่ชอบน้ำมีพื้นที่ฟิล์มบางที่ปกคลุมวัสดุฐาน และพื้นที่ของฟิล์มบางที่มีอนุภาคพอลิस्टไทรินแบบชั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เดียวปกคลุมบนวัสดุฐานมากกว่าการใช้ใบปาดที่มีลักษณะแบบชอบน้ำ ซึ่งใบปาดที่มีลักษณะไม่ชอบน้ำ ส่งผลโดยตรงต่อลักษณะการไหลของสารละลายที่บริเวณด้านหน้าและด้านหลังใบปาด โดยมีลักษณะการเคลื่อนที่ของสารละลายดังนี้คือ เมื่อทำการหยุดสารละลายลงบริเวณระหว่างฐานรองรับกับใบปาด ซึ่งใบปาดกับฐานรองรับมีระยะห่างที่ตั้งค่าไว้ประมาณ 1 มิลลิเมตร (เพื่อไม่ให้ใบปาดสัมผัสกับฐานรองรับในการป้องกันความเสียหายของพื้นผิวฐานรองรับ) ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างด้านหน้าใบปาดและด้านหลังใบปาด จึงทำให้สารละลายสามารถเคลื่อนที่จากบริเวณด้านหน้าใบปาดไปยังด้านหลังใบปาดได้แสดงดังภาพที่ 4.6(a) [13] โดยใบปาดที่มีลักษณะแบบชอบน้ำ จะส่งผลให้สารละลายเคลื่อนที่ไปยังด้านหน้าและด้านหลังของใบปาด หรือเกิดการไหลของสารละลายในบริเวณด้านหน้าและด้านหลังของใบปาด แสดงดังภาพที่ 4.6(b) และใบปาดที่มีลักษณะแบบไม่ชอบน้ำ ส่งผลให้สารละลายไม่สามารถเคลื่อนที่ไปยังด้านหลังใบปาดได้ แต่สารละลายสามารถเคลื่อนที่ที่อยู่ในบริเวณด้านหน้าใบปาดได้ หรือเกิดการไหลของสารละลายในบริเวณด้านหน้าอย่างเดียว แสดงดังภาพที่ 4.6(c)



ภาพที่ 4.6 (a) แสดงลักษณะของสารละลายเมื่อทำการหยุดสารละลายที่บริเวณด้านหน้าใบปาด (b) ใบปาดที่มีสมบัติชอบน้ำ (c) ใบปาดที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ [13]

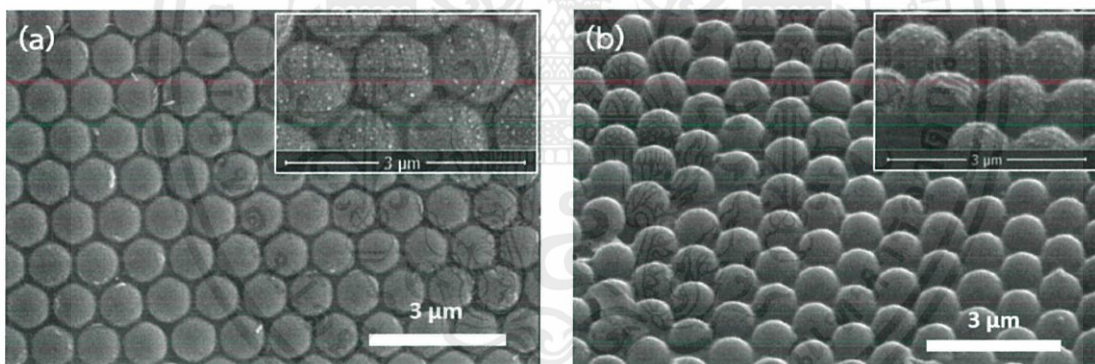
จะเห็นได้ว่าลักษณะการไหลของสารละลายระหว่างใบปาดที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำและใบปาดที่มีสมบัติชอบน้ำต่างกัน ซึ่งลักษณะการเคลื่อนที่ของสารละลายบริเวณด้านหลังใบปาดมีความสำคัญต่อการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิस्टาไทริน ซึ่งจะถูกพิจารณาจากความเข้มข้นของสารละลายที่ส่งผลโดยตรงต่อการเพิ่มพื้นที่การจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิस्टาไทรินแบบชั้นเดียว[9] โดยเมื่อเปรียบเทียบการเคลื่อนที่ของสารละลายใบปาดที่มีสมบัติแบบไม่ชอบน้ำที่บริเวณด้านหน้าใบปาดจะมีความเข้มข้นของสารละลายสูง เนื่องจากสารละลายสามารถเคลื่อนที่ได้เฉพาะบริเวณด้านหน้าใบปาดเพียงอย่างเดียว แต่ใบปาดที่มีสมบัติชอบน้ำจะมีความเข้มข้นของสารละลายต่ำ เนื่องจากสารละลายสามารถเคลื่อนที่ได้ทั้งด้านหน้าและด้านหลังใบปาด ดังนั้นใบปาดที่มีสมบัติแบบไม่ชอบน้ำจึงมีความเข้มข้นของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารละลายสูงกว่าใบปาดที่มีสมบัติชอบน้ำ ส่งผลให้ที่ความเข้มข้นของสารละลายสูง การจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิस्टาไรีนแบบชั้นเดียวดีขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Kumnorkaew และคณะ[13] ทั้งนี้พื้นผิวใบปาดที่มีสมบัติแบบไม่ชอบน้ำจึงเป็นอีกปัจจัยสำคัญต่อการเพิ่มพื้นที่การจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิस्टาไรีนแบบชั้นเดียว

## 4.2 การเคลือบแม่แบบของอนุภาคพอลิस्टาไรีนด้วยเครื่อง DC Sputter Coater

การศึกษาแม่แบบของอนุภาคพอลิस्टาไรีนที่ถูกเคลือบอนุภาคทองด้วยเครื่อง DC Sputter โดยนำแม่แบบที่ผ่านกระบวนการเพิ่มระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิस्टาไรีนที่  $56.88 \pm 12.52$  นาโนเมตร และขนาดอนุภาคพอลิस्टาไรีนที่  $992.69 \pm 18.55$  นาโนเมตรด้วยเทคนิค RIE จากหัวข้อที่ 4.2 แล้วนำแม่แบบที่ได้ไปเคลือบด้วยอนุภาคนาโนทอง (Gold Nanoparticle, Au NPs) โดยควบคุมความหนาของอนุภาคนาโนทองที่ประมาณ 5 นาโนเมตร ซึ่งทำการควบคุมความดัน  $5 \times 10^{-3}$  มิลลิบาร์ จากนั้นนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ลักษณะการเคลือบของอนุภาคทองเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการเพิ่มประสิทธิภาพของวัสดุฐานรับรอรามาด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี ภาพที่ 4.8 แสดงภาพ SEM ของลักษณะพื้นผิวของแม่แบบอนุภาคพอลิस्टาไรีนที่ถูกเคลือบด้วยอนุภาคทอง



ภาพที่ 4.7 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของแม่แบบอนุภาคพอลิस्टาไรีนที่ถูกเคลือบด้วยอนุภาคทอง (a) ภาพถ่ายด้านข้าง (cross section) (b) ภาพถ่ายเอียงมุม 40 องศา ( $40^\circ$  tilt-view)

จากการเคลือบอนุภาคทองด้วยเครื่อง DC Sputtering Coater พบว่าลักษณะการเคลือบของอนุภาคทองมีลักษณะเป็นอนุภาคกระจายตัวอยู่บนอนุภาคพอลิस्टาไรีน ซึ่งภาพถ่าย SEM ที่เอียงมุม 40 องศา จะเห็นได้ว่าอนุภาคทองถูกเคลือบอยู่บนอนุภาคพอลิस्टาไรีนกระจายตัวอยู่ทั่วทั้งพื้นผิวของอนุภาคพอลิस्टาไรีน

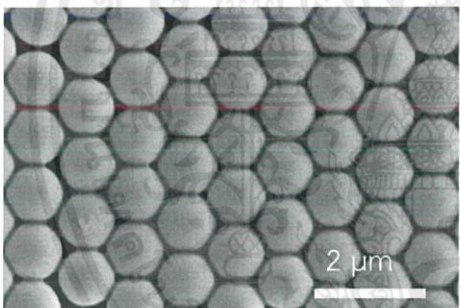
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 4.3 การเพิ่มระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิสไตรีนด้วยเทคนิคการกัดด้วยไอออน

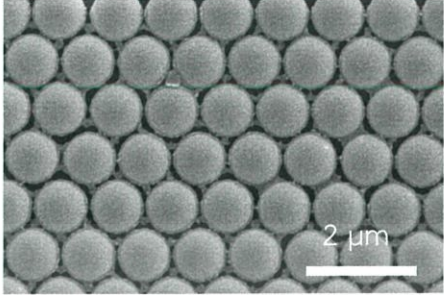
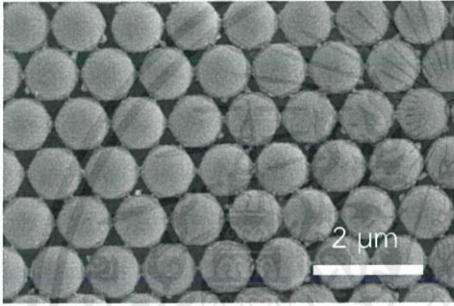
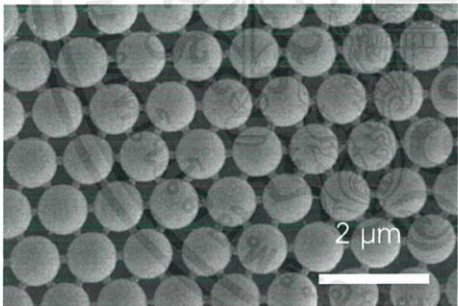
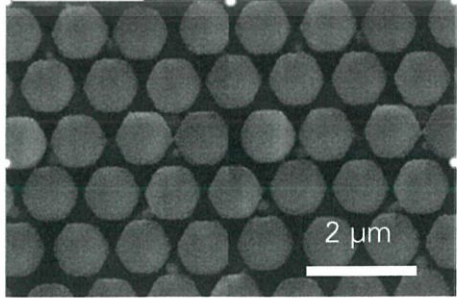
#### ปฏิกิริยา

ในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาการเพิ่มระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิสไตรีนด้วยด้วยเทคนิคการกัดด้วยไอออนปฏิกิริยา (Reactive ion etching) โดยใช้แก๊สออกซิเจนในการเกิดปฏิกิริยาพลาสมา ซึ่งจะทำการศึกษาเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในช่วง 0 - 200 วินาที และทำการควบคุมปัจจัยดังแสดงในตารางที่ 3.5

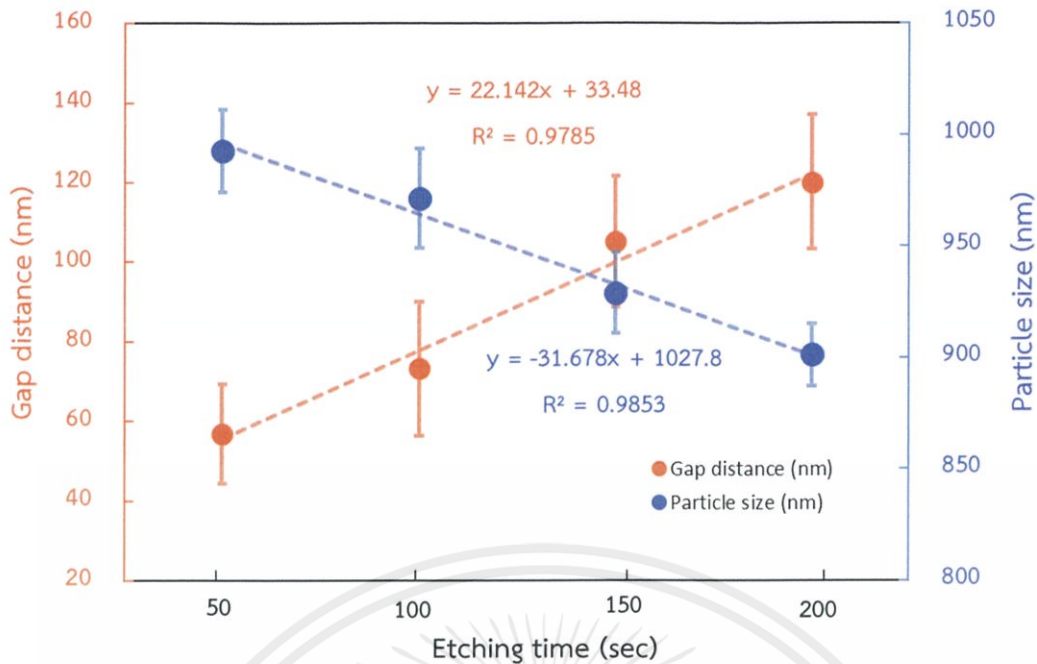
ตารางที่ 4.1 แสดงรูปภาพ SEM ของอนุภาคพอลิสไตรีนหลังจากกระบวนการ RIE ที่เวลาต่างๆ กับขนาดของอนุภาคและระยะห่างระหว่างอนุภาคที่เปลี่ยนแปลงไป

เวลาที่ใช้ในการ ทำปฏิกิริยา (วินาที)	รูปภาพ SEM ที่กำลังขยาย 35000 เท่า	ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)	ระยะห่างระหว่าง อนุภาค (นาโนเมตร)
0		$1019.34 \pm 0.01$	$43.33 \pm 15.45$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เวลาที่ใช้ในการ ทำปฏิกิริยา (วินาที)	รูปภาพ SEM ที่กำลังขยาย 35000 เท่า	ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)	ระยะห่างระหว่าง อนุภาค (นาโนเมตร)
50		$992.69 \pm 18.55$	$56.88 \pm 12.52$
100		$971.45 \pm 22.33$	$73.24 \pm 16.78$
150		$929.02 \pm 18.18$	$105.18 \pm 20.44$
200		$901.24 \pm 13.93$	$120.02 \pm 26.86$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการลดลงของขนาดอนุภาคพอลิस्टาไร์น (Diameter, nm) และการเพิ่มระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิस्टาไร์น (Gap distance, nm) กับระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (Etching time, sec)

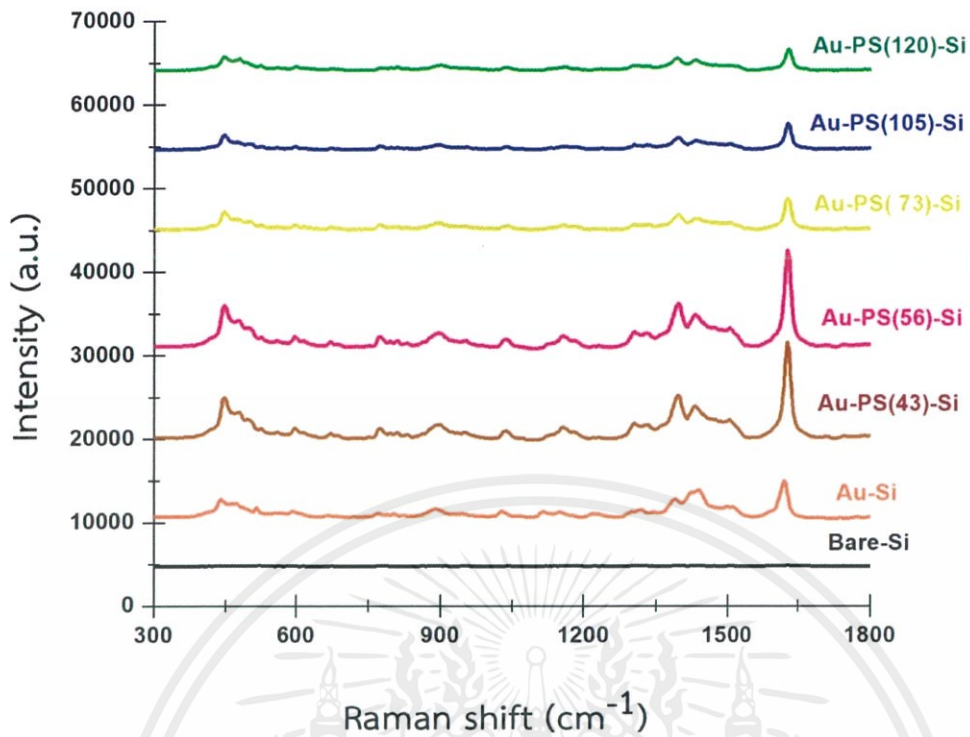
จากการสร้างแม่แบบของอนุภาคพอลิस्टาไร์นที่ได้จากเทคนิคการปลดเคลือบแบบลากพา อนุภาคพอลิस्टาไร์นที่มีการเคลือบทองแล้ว มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $1019.34 \pm 0.01$  นาโนเมตร ซึ่งอนุภาคพอลิस्टาไร์นถูกจัดเรียงตัวกันแบบใกล้ชิดที่สุด (Close-packing) จากการทดลองการลดขนาดและเพิ่มระยะห่างระหว่างอนุภาคโดยใช้กระบวนการกัดด้วยไอออนปฏิกิริยา โดยใช้แก๊สออกซิเจนในการทำปฏิกิริยาซึ่งทำการศึกษาเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา พบว่าที่เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 50 วินาที มีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $992.69 \pm 18.55$  นาโนเมตรและระยะห่างระหว่างอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $56.88 \pm 12.52$  นาโนเมตร ที่เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 100 วินาที พบว่ามีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $971.45 \pm 22.33$  นาโนเมตรและระยะห่างระหว่างอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $73.24 \pm 16.78$  นาโนเมตรที่เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 150 วินาที พบว่ามีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $929.02 \pm 18.18$  นาโนเมตรและระยะห่างระหว่างอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $105.18 \pm 20.44$  นาโนเมตร ที่เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 200 วินาที พบว่ามีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $901.24 \pm 13.93$  นาโนเมตรและระยะห่างระหว่างอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $120.04 \pm 26.86$  นาโนเมตร และจากรูปภาพ SEM อนุภาคพอลิस्टาไร์นเคลือบด้วยทองแล้ว พบว่ามีฟิล์มบางเคลือบลงบนอนุภาคพอลิस्टาไร์น โดยอนุภาคพอลิस्टาไร์นมีลักษณะโครงสร้างอัญฐานที่เปลี่ยนแปลงไป โดยอนุภาคพอลิस्टาไร์นมีขนาดอนุภาคลดลง และมีระยะห่างระหว่างอนุภาคเพิ่มขึ้น ซึ่งจะขึ้นอยู่กับระยะเวลาที่ใช้

ในการทำปฏิกิริยา พร้อมทั้งนำข้อมูลจากตารางที่ 4.6 ไปเขียนกราฟเพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

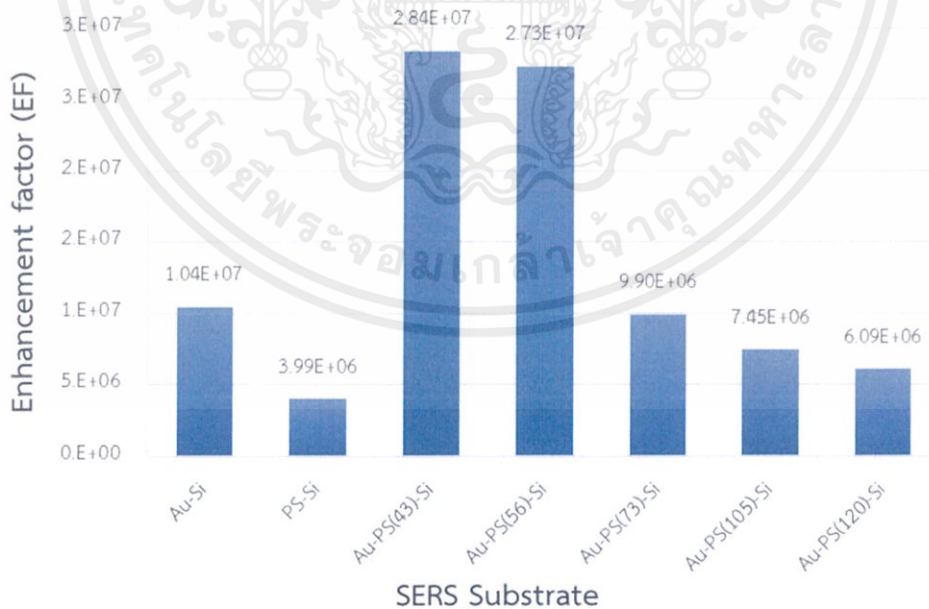
ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับขนาดและระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิสไตรีนได้ถูกแสดงดังภาพที่ 4.7 พบว่าเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทำให้ขนาดของอนุภาคลดลง และระยะห่างระหว่างอนุภาคเพิ่มขึ้น จากอนุภาคพอลิสไตรีนเริ่มต้นมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $1019.34 \pm 0.01$  นาโนเมตร ถูกใช้เป็นแม่แบบโดยอนุภาคพอลิสไตรีนจัดเรียงตัวกันแบบใกล้ชิดที่สุด (Close-packing) แต่เมื่อนำแม่แบบของอนุภาคพอลิสไตรีนไปผ่านกระบวนการกัดด้วยไอออนปฏิกิริยา พบว่าระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีผลต่อการลดลงของขนาดอนุภาคพอลิสไตรีนและการเพิ่มขึ้นของระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิสไตรีน ส่งผลให้แม่แบบของอนุภาคพอลิสไตรีนมีการจัดเรียงตัวกันในลักษณะไม่ชิดที่สุด (Non-close-packing) เป็นผลมาจากกระบวนการกัดด้วยไอออนปฏิกิริยา ซึ่งกระบวนการเกิดปฏิกิริยาพลาสมาของโมเลกุลแก๊สออกซิเจนที่มีพลังงานสูงในการกัดเซาะโครงสร้างของอนุภาคพอลิสไตรีน ดังนั้นระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจึงเป็นผลโดยตรงกับการลดขนาดและเพิ่มระยะห่างของอนุภาคพอลิสไตรีน ส่งผลให้กระบวนการดังกล่าวสามารถควบคุมขนาดและระยะห่างของอนุภาคพอลิสไตรีนได้จากระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ A. Valsesia และคณะ [15] ที่ทำการศึกษากระบวนการพลาสมาเพื่อนำไปสร้างแม่พิมพ์ของอนุภาคพอลิสไตรีน

#### 4.4 การประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เซอร์เฟสเอ็นฮานซ์รามานสเปกโทรสโกปี

นำอาร์เรย์ของอนุภาคพอลิสไตรีนที่ถูกควบคุมระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิสไตรีนแล้ว นำไปเคลือบด้วยอนุภาคทอง จากหัวข้อที่ 4.3 ไปใช้เป็นฐานรองรับเพื่อวิเคราะห์สารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น  $10^{-3}$  โมลาร์ ด้วยเทคนิคเซอร์เฟสเอ็นฮานซ์รามานสเปกโทรสโกปี โดยตัวอย่างที่นำมาใช้เป็นฐานรองรับต่างจากตารางที่ 4.1 มาทำการเปรียบเทียบรามานสเปกตรัมของสารละลายตัวอย่างเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น  $10^{-3}$  โมลาร์

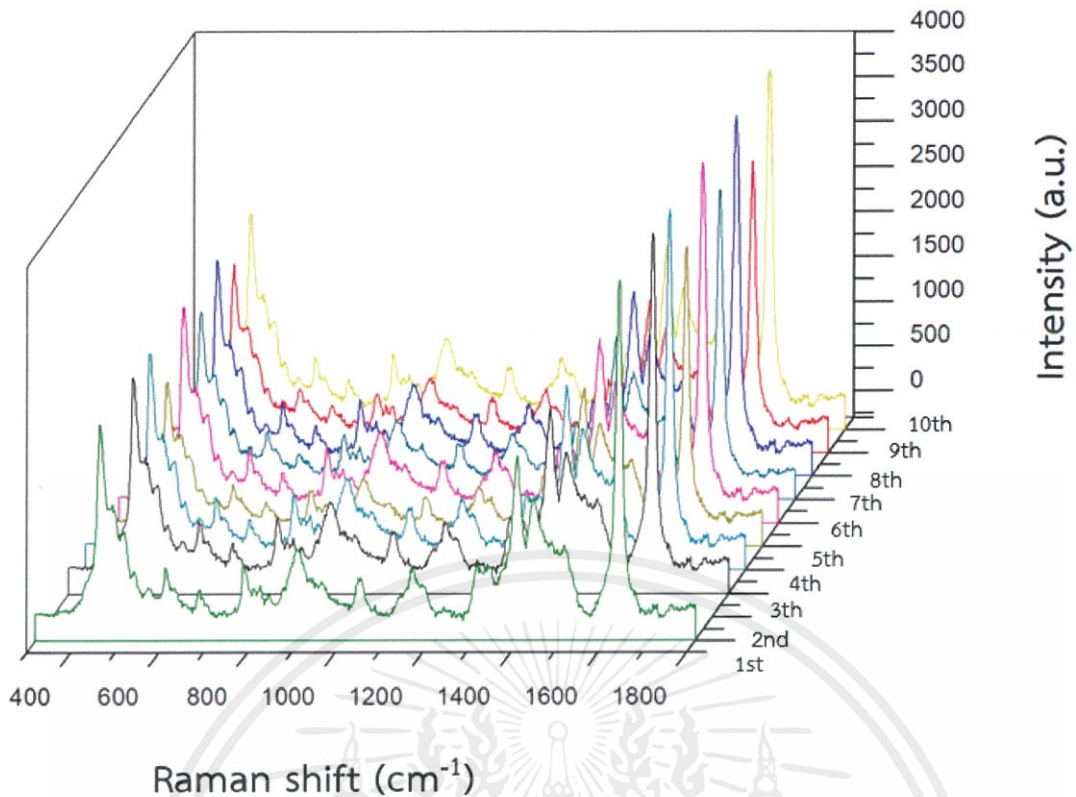


ภาพที่ 4.7 การเปรียบเทียบรามานสเปกตรัมของสารละลายตัวอย่างเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น  $10^{-3}$  โมลาร์ บนฐานรองรับต่างๆ



ภาพที่ 4.8 การเปรียบเทียบค่า Enhancement factor (EF) ของแต่ละฐานรองรับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

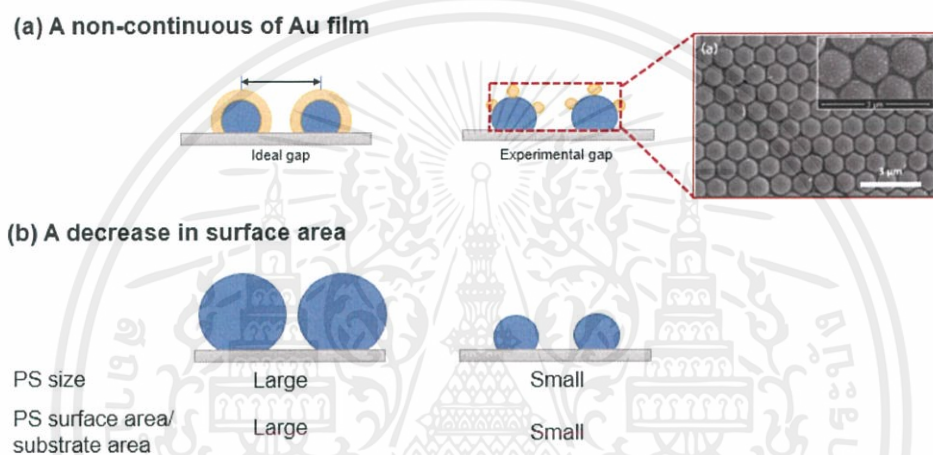


ภาพที่ 4.9 แสดงการวัดรามานสเปกตรัมของสารละลายตัวอย่างเมทิลีนบลูของฐานรองรับ Au-PS(43)-Si

นำฐานรองรับชนิดต่างๆ ไปทดสอบประสิทธิภาพการวิเคราะห์เมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น  $10^{-3}$  โมลาร์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี เมื่อเปรียบเทียบความเข้มของสัญญาณรามานระหว่างฐานรองรับแผ่นซิลิกอนเคลือบด้วยอาร์เรย์อนุภาคพอลิสไตรีนไม่ถูกกัดมีความกว้าง 43.33 นาโนเมตร ที่เคลือบทอง ฐานรองรับแผ่นซิลิกอนเคลือบด้วยอาร์เรย์อนุภาคพอลิสไตรีนถูกกัดมีความกว้าง 56.88 73.24 105.18 และ 120.02 นาโนเมตรที่เคลือบทอง ฐานรองรับซิลิกอนเคลือบด้วยทอง และ ฐานรองรับซิลิกอนเปล่า พบว่าฐานรองรับที่มีระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิสไตรีนที่เคลือบทอง และ ฐานรองรับซิลิกอนเคลือบด้วยทองปรากฏพีคของรามานสเปกตรัมของสารละลายเมทิลีนบลูที่ตำแหน่ง  $1396$   $1441$  และ  $1623$   $\text{cm}^{-1}$  อย่างชัดเจนซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Rodríguez-Torres และคณะ[16] และ Gui-Na Xiaoa[17] ในขณะที่ฐานรองรับแผ่นซิลิกอนเปล่าไม่พบพีคของสารละลายเมทิลีนบลู ซึ่งหมายความว่าฐานรองรับที่เคลือบทองสามารถเพิ่มสัญญาณรามานได้ดังแสดงในแสดงดังภาพที่ 4.9

เมื่อเปรียบเทียบค่า Enhancement factor (EF) ที่ความเข้มของสัญญาณรามานที่สูงที่สุดคือ  $1623$   $\text{cm}^{-1}$  ของแต่ละฐานรองรับ พบว่าเมื่อฐานรองรับที่มีความกว้างของอาร์เรย์อนุภาคพอลิสไตรีนที่  $43.33$   $56.88$   $73.24$   $105.18$  และ  $120.02$  นาโนเมตร มีค่า EF เท่ากับ  $2.84 \times 10^7$   $2.73 \times 10^7$   $9.09 \times 10^6$   $7.45 \times 10^6$  และ  $6.09 \times 10^6$  ซึ่งมีค่าลดลงตามลำดับ เนื่องจากระยะห่างของอนุภาคโลหะที่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อยู่ในระดับนาโน (Nanogap) ทำให้เกิดการสั่นของอิเล็กตรอนบนพื้นผิวที่ส่งเสริมกัน เป็นการช่วยขยายแอมพลิจูดของแสงที่มากกระทบเกิดปรากฏการณ์ Surface Plasmon Resonance (SPR) บริเวณพื้นผิวได้ดีขึ้น ทำให้ความเข้มของสัญญาณรามานได้สูง ถูกเรียกว่า “Hot spot” [18] แต่การเคลือบทองลงบนอาร์เรย์อนุภาคพอลิไซด์รีนนั้นมีลักษณะเป็นอนุภาค ไม่ได้มีลักษณะเป็นฟิล์มบางดังแสดงในภาพที่ 4.10(a) ซึ่งสัญญาณรามานที่ได้นั้นอาจจะเกิดจากอนุภาคทองมากกว่าระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิไซด์รีน สำหรับในกรณีที่ฐานรองรับที่มีระยะห่างระหว่างอนุภาคพอลิไซด์รีนน้อย สามารถให้สัญญาณรามานที่สูงนั้นอาจเกิดขนาดของอนุภาคพอลิไซด์รีนที่มีขนาดใหญ่ ทำให้พื้นที่ผิวพอลิไซด์รีนต่อพื้นที่ฐานรองรับ (PS surface area/substrate area) มีปริมาณที่สูง จึงสามารถเพิ่มสัญญาณรามานได้ดีดังแสดงในภาพที่ 4.10(b)



ภาพที่ 4.10 แสดงการอธิบายความเป็นไปได้ของการลดลงของค่า EF (a) ความไม่ต่อเนื่องการเคลือบทอง (b) การลดลงของพื้นที่ผิว

ฐานรองรับซิลิกอนเคลือบด้วยทองมีค่า EF เท่ากับ  $2.73 \times 10^7$  จะเห็นได้ว่าฐานรองรับที่เคลือบทองลงบนอาร์เรย์อนุภาคพอลิไซด์รีนไม่ถูกกักที่มีความกว้าง 43.33 นาโนเมตรมีค่า EF สูงกว่าฐานรองรับซิลิกอนเคลือบด้วยทอง ดังนั้นการสร้างอาร์เรย์อนุภาคพอลิไซด์รีนมีประสิทธิภาพในการเพิ่มสัญญาณรามานได้ดีกว่า ฐานรองรับที่มีการสร้างอาร์เรย์อนุภาคพอลิไซด์รีนแสดงดังภาพที่ 4.10

เมื่อนำฐานรองรับที่มีการสร้างอาร์เรย์อนุภาคพอลิไซด์รีนที่มีความกว้าง 43.33 นาโนเมตรมาทำการวัดซ้ำสเปกตรัมรามานของสารละลายเมทิลีนบลูจำนวน 10 ตำแหน่ง พบว่ามีค่าร้อยละเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์เท่ากับ 24.30 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งค่ามาตรฐานของ %RSD ที่ได้จะต้องมีค่าน้อยกว่า 20 เปอร์เซ็นต์[21] แต่ค่าที่ได้จากฐานรองรับในงานวิจัยนี้อาจจะทำการวัดซ้ำในจำนวนที่น้อยเกินไปจึงทำให้ค่า %RSD สูงกว่าค่ามาตรฐานดังแสดงในภาพที่ 4.11 ดังนั้นในงานวิจัยนี้สามารถสร้างฐานรองรับแผ่นที่เคลือบอาร์เรย์อนุภาคพอลิไซด์รีนไม่ถูกกักที่มีความกว้าง 43.33 นาโนเมตรและเคลือบทองที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สามารถเพิ่มสัญญาณรบกวนได้สูง และมีการกระจายตัวของสัญญาณรบกวนสม่ำเสมอ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ฐานรองรับเซิร์ฟเวอร์เฟสเอ็นฮานซ์รามาณสเปกโทรสโกปี



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สรุปผลการทดลองและแนวทางการพัฒนาต่อไป

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการสร้างอาร์เรย์ของอนุภาคนาโนเพื่อใช้เป็นแม่แบบสำหรับฐานรองรับเซอร์เฟสเอ็นฮานซ์รามานสเปกโทรสโกปีประสิทธิภาพสูง ในขั้นตอนแรกทำการเตรียมอาร์เรย์อนุภาคพอลิस्टาไร์น โดยศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมอาร์เรย์อนุภาคพอลิस्टาไร์นแบบชั้นเดียวด้วยวิธีการเคลือบแบบลากพาได้แก่ ความเร็วที่ใช้ในการเคลือบ มุมที่ใช้ในการเคลือบ การสั่นวัสดุฐานรองรับขณะทำการเคลือบ และสมบัติของน้ำ ซึ่งสามารถสรุปผลการทดลองทั้งหมดได้ดังนี้

- (1) พบว่าความเร็วที่ใช้ในการเคลือบ 0.11 มิลลิเมตรต่อวินาที เป็นความเร็วที่ใช้ในการเคลือบที่ช้าที่สุด มีพื้นที่ที่มีการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิस्टาไร์นแบบชั้นเดียวมากที่สุด และมีการปกคลุมพื้นผิวบนฐานรองรับอย่างต่อเนื่อง แต่ที่ความเร็วที่ใช้ในการเคลือบ 0.33 มิลลิเมตรต่อวินาที ซึ่งเป็นความเร็วที่ใช้ในการเคลือบที่เร็วที่สุด ส่วนใหญ่มีการจัดเรียงตัวของอนุภาคพอลิस्टาไร์นแบบชั้นเดียว แต่มีการปกคลุมพื้นผิวบนฐานรองรับอย่างไม่ต่อเนื่อง
- (2) เมื่อเพิ่มมุมที่ใช้ในการเคลือบจาก 35 เป็น 75 องศา สามารถสร้างอาร์เรย์ของอนุภาคพอลิस्टาไร์นที่มีพื้นที่ปกคลุมบนวัสดุฐาน และพื้นที่ของอาร์เรย์อนุภาคพอลิस्टาไร์นแบบชั้นเดียวปกคลุมบนวัสดุฐานมากขึ้น
- (3) การสั่นฐานรองรับขณะทำการเคลือบ ทำให้พื้นที่อาร์เรย์ของอนุภาคพอลิस्टาไร์น และพื้นที่อาร์เรย์ของอนุภาคพอลิस्टาไร์นแบบชั้นเดียวปกคลุมบนวัสดุฐานมากกว่าการไม่ทำการสั่นฐานรองรับขณะทำการเคลือบ
- (4) การใช้ใบปาดที่มีพื้นผิวแบบไม่ชอบน้ำ ทำให้เปอร์เซ็นต์พื้นที่ฟิล์มบางที่ปกคลุมบนวัสดุฐาน และพื้นที่ของฟิล์มบางที่มีอนุภาคพอลิस्टาไร์นแบบชั้นเดียวปกคลุมบนวัสดุฐานมากกว่าการใช้พื้นผิวใบปาดที่มีสมบัติชอบน้ำ

ซึ่งเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมอาร์เรย์อนุภาคพอลิस्टาไร์นคือ ความเร็วที่ใช้ในการเคลือบ 0.33 มิลลิเมตรต่อวินาที มุมที่ใช้ในการเคลือบ 75 องศา มีการสั่นฐานรองรับ และพื้นผิวใบปาดที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ

หลังจากเตรียมอาร์เรย์อนุภาคพอลิस्टาไร์นที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบแบบลากพาแล้ว นำอาร์เรย์พอลิस्टาไร์นมาผ่านกระบวนการเพิ่มระยะห่างระหว่างอนุภาคด้วยกระบวนการกัดด้วยไอออนปฏิกิริยา (Reactive Ion Etching, RIE) พบว่าระยะห่างระหว่างอนุภาคเพิ่มขึ้น และขนาดของอนุภาคพอลิस्टาไร์นลดลง เมื่อใช้เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

การเคลือบทองลงบนฐานรองรับต่างๆ ด้วยเทคนิคสเปกโตรริงไฟกระแสตรง (DC sputtering) ที่ความหนา 5 นาโนเมตร พบว่าการเคลือบทองลงบนอาร์เรย์อนุภาคพลีสเตอร์รีนมีลักษณะเป็นอนุภาค ไม่ได้มีลักษณะเป็นฟิล์มบางที่มีความต่อเนื่องบนอนุภาคพลีสเตอร์รีน

หลังจากการเคลือบทองลงบนฐานรองรับแล้ว นำฐานรองรับต่างๆมาทดสอบกับสารละลายเมทิลลิโนลิวที่ความเข้มข้น  $10^{-3}$  โมลาร์ ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี พบว่าการสร้างอาร์เรย์อนุภาคพลีสเตอร์รีนมีค่า Enhancement factor (EF) สูงกว่าฐานรองรับที่ไม่มีอาร์เรย์อนุภาคพลีสเตอร์รีน และฐานรองรับที่มีค่า EF สูงที่สุดคือฐานรองรับแผ่นซิลิกอนที่เคลือบอาร์เรย์อนุภาคพลีสเตอร์รีนกว้าง 43.33 นาโนเมตรและเคลือบทองซึ่งมี EF เท่ากับ  $2.83 \times 10^7$  แต่การเคลือบทองของอาร์เรย์อนุภาคพลีสเตอร์รีนมีลักษณะเป็นอนุภาค จึงไม่สามารถอธิบายผลที่ได้ว่าเป็นผลมาจากระยะห่างระหว่างอนุภาคพลีสเตอร์รีน ซึ่งคำอธิบายที่สามารถเป็นไปได้คือ ขนาดของอนุภาคพลีสเตอร์รีนที่มีขนาดใหญ่ ทำให้พื้นที่ผิวพลีสเตอร์รีนต่อพื้นที่ฐานรองรับ (PS surface area/substrate area) มีปริมาณที่สูง จึงสามารถเพิ่มสัญญาณรามานได้ดี

ทั้งนี้งานวิจัยได้พัฒนาฐานรองรับเซอร์เฟสเอ็นฮานซ์รามานสเปกโทรสโกปีที่มีประสิทธิภาพสูง และมีความสม่ำเสมอของพื้นผิว นอกจากนี้ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการเป็นแม่พิมพ์หรือตัวปั๊มสำหรับงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์หรือเซ็นเซอร์ต่างๆ ได้ โดยวิธีที่ใช้ในการสร้างแม่แบบของอนุภาคพลีสเตอร์รีนในงานวิจัยนี้เป็นวิธีที่ง่าย ต้นทุนต่ำ และใช้สารละลายในปริมาณน้อย และสามารถพัฒนาต่อยอดไปสู่ภาคอุตสาหกรรมได้ นอกจากนี้แนวทางการพัฒนา และปรับปรุงในงานวิจัยนี้คือ การเคลือบทองที่มีความต่อเนื่องของพื้นผิวอาร์เรย์พลีสเตอร์รีน เพื่อศึกษาผลของความกว้างของอาร์เรย์อนุภาคพลีสเตอร์รีนที่มีผลต่อการเพิ่มสัญญาณรามาน

## บรรณานุกรม

- [1] D. Raimundo, "Self-assembled polystyrene micro-spheres applied for photonic crystals and templates fabrication," *Proceedings- ...*, vol. 1, no. 3, pp. 39–43, 2004.
- [2] Y. Huang, P. Kannan, L. Zhang, Y. Rong, L. Dai, and T. Chen, "Close-packed Assemblies of Discrete Tiny Silver Nanoparticles on Triangular Gold Nanoplates as High Performance SERS Probe," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 94849–94854, 2015.
- [3] J. Huang, D. Ma, and K. Xu, "Growth and morphology modulation of needle-like silicon nanowires for SERS application," *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Met. Mater. Eng.*, vol. 44, no. 11, pp. 2692–2697, 2015.
- [4] R. Khan, J.-H. Yun, K.-B. Bae, and I.-H. Lee, "Enhanced photoluminescence of ZnO nanorods via coupling with localized surface plasmon of Au nanoparticles," *J. Alloys Compd.*, vol. 682, pp. 643–646, 2016.
- [5] C. Hou, G. Meng, Z. Huang, B. Chen, C. Zhu, and Z. Li, "Ordered arrays of vertically aligned Au-nanotubes grafted with flocky Au/Ag-nanospikes based on electrodeposition and subsequent redox reaction," *Electrochem. commun.*, vol. 60, pp. 104–108, 2015.
- [6] S. H. Chan, "A review on solubility and polymerization of silica," *Geothermics*, vol. 18, no. 1–2, pp. 49–56, 1989.
- [7] D. Nagao, R. Kameyama, H. Matsumoto, Y. Kobayashi, and M. Konno, "Single- and multi-layered patterns of polystyrene and silica particles assembled with a simple dip-coating," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 317, no. 1–3, pp. 722–729, 2008.
- [8] S. Arutinov G. and Brichkin and V. Razumov, "Self-Assembling of polystyrene microsphere monolayers by spin-coating," *Nanotechnologies Russ.*, vol. 5, pp. 67–72, 2010.
- [9] B. G. Prevo and O. D. Velev, "Controlled, Rapid Deposition of Structured Coatings from Micro- and Nanoparticle Suspensions," *Langmuir*, vol. 20, no. 6, pp. 2099–2107, 2004.
- [10] L. Long *et al.*, "Localized surface plasmon resonance improved lasing performance of Ag nanoparticles/organic dye random laser," *J. Alloys Compd.*, vol. 693, pp. 876–881, 2017.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [11] M. Chirumamilla, A. Gopalakrishnan, A. Toma, R. P. Zaccaria, and R. Krahne, "Plasmon resonance tuning in metal nanostars for surface enhanced Raman scattering," *Nanotechnology*, vol. 25, no. 23, p. 7, 2014.
- [12] S. Cong *et al.*, "Noble metal-comparable SERS enhancement from semiconducting metal oxides by making oxygen vacancies.," *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 7800, 2015.
- [13] P. Kumnorkaew, Y. K. Ee, N. Tansu, and J. F. Gilchrist, "Investigation of the deposition of microsphere monolayers for fabrication of microlens arrays," *Langmuir*, vol. 24, no. 21, pp. 12150–12157, 2008.
- [14] T. Muangnapoh, A. L. Weldon, and J. F. Gilchrist, "Enhanced colloidal monolayer assembly via vibration-assisted convective deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 18, 2013.
- [15] A. Valsesia, T. Meziani, F. Bretagnol, P. Colpo, G. Ceccone, and F. Rossi, "Plasma assisted production of chemical nano-patterns by nano-sphere lithography: application to bio-interfaces," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 8, pp. 2341–2347, 2007.
- [16] M. del P. Rodríguez-Torres, L. A. Díaz-Torres, and S. Romero-Servin, "Heparin assisted photochemical synthesis of gold nanoparticles and their performance as SERS substrates," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 15, no. 10, pp. 19239–19252, 2014.
- [17] Y.-X. Li *et al.*, "Surface-enhanced Raman scattering activities of gold nanocap arrays and hollow gold nanocap particles," *Spectrosc. Lett.*, vol. 49, no. 6, pp. 413–419, 2016.
- [18] S.-Y. Ding *et al.*, "Nanostructure-based plasmon-enhanced Raman spectroscopy for surface analysis of materials," *Nat. Rev. Mater.*, p. 16021, 2016.
- [19] M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan, "Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 26, no. 2, pp. 163–166, 1974.
- [20] X. Zhang, Y. L. Chen, R.-S. Liu, and D. P. Tsai, "Plasmonic photocatalysis," *Reports Prog. Phys.*, vol. 76, no. 4, p. 46401, 2013.

- [21] Y. Lin, C. E. Bunker, K. A. S. Fernando, and J. W. Connell, "Aqueously dispersed silver nanoparticle-decorated boron nitride nanosheets for reusable, thermal oxidation-resistant surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) devices," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 2, pp. 1110–1117, 2012.
- [22] G.K.A. grawal, *et al.*, "Biomarker discovery and applications for foods and beverages: Proteomics to nanoproteomics," *Journal of Proteomics.*, p. 74-92, 2013.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก

การคำนวณ Enhancement factor (EF)

$$\text{จากสมการ (1) } EF = \frac{I_{\text{sers}}}{I_{\text{ref}}} \times \frac{N_{\text{ref}}}{N_{\text{sers}}}$$

โดยที่ค่า  $N_{\text{sers}}$  เท่ากับ  $2.5 \times 10^5$  สามารถศึกษารายละเอียดในบทที่ 2

$$\begin{aligned} N_{\text{ref}} \text{ คำนวณจาก } & \frac{[\text{MB}][\text{Avogado constant}][\text{Volume of droplet}][\text{Spot size}]}{\pi r^2} \\ \text{จะได้ } N_{\text{ref}} &= \frac{[10^{-3} \text{ M}][6.02 \times 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}][3 \times 10^{-6} \text{ l}][10^{-6} \text{ m}^2]}{\pi(1.5 \times 10^{-3} \text{ m})^2} \\ \text{ดังนั้น } N_{\text{ref}} &= 2.55 \times 10^{10} \\ \text{เพราะฉะนั้น} &= \frac{N_{\text{ref}}}{N_{\text{sers}}} = 2.50 \times 10^5 \end{aligned}$$

ในส่วนของ  $I_{\text{sers}}$ : Intensity on SERS substrate

$I_{\text{ref}}$ : Intensity on Si substrate

$I_{\text{sers}}$  และ  $I_{\text{ref}}$  คือ Raman shift ของสารละลายตัวอย่างเมทิลีนบลู ที่ตำแหน่ง  $1623 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งจากการสร้างกราฟรามานสเปกตรัมของสารละลายตัวอย่างเมทิลีนบลูแสดงในภาพที่ 4.9 พบว่า

$I_{\text{sers}}$  มีความเข้มของสัญญาณรามานที่ตำแหน่ง raman shift  $1623 \text{ cm}^{-1}$  คือ  $11555.34 \text{ a.u.}$

$I_{\text{ref}}$  มีความเข้มของสัญญาณรามานที่ตำแหน่ง raman shift  $1623 \text{ cm}^{-1}$  คือ  $101.78 \text{ a.u.}$

$$\text{เพราะฉะนั้น } \frac{I_{\text{sers}}}{I_{\text{ref}}} = 113.53$$

$$\text{ดังนั้น } EF = \frac{I_{\text{sers}}}{I_{\text{ref}}} \times \frac{N_{\text{ref}}}{N_{\text{sers}}} = 2.84 \times 10^7$$

# ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล : เงินตรา สุชีวะ  
วัน เดือน ปี เกิด : 21 มิถุนายน 2537  
ที่อยู่ปัจจุบัน : 88/257 ม.7 หมู่บ้านกฤษณาพระราม5-กาญจนภิเษก ถนนตลิ่งชัน-  
สุพรรณบุรี แขวงบางคูเวียง เขตบางกรวย นนทบุรี 11130  
ช่องทางติดต่อสื่อสาร : E-mail: Crazystep1@outlook.com  
เบอร์โทรศัพท์ : 089-922-1944  
กิจกรรมพิเศษ : ปิงปอง ว่ายน้ำ และบาสเกตบอล  
ประวัติการศึกษา : ชั้นประถมศึกษา โรงเรียนบุญคุ้มราษฎร์บำรุง จังหวัดปทุมธานี  
ชั้นมัธยมศึกษา โรงเรียนธรรมศาสตร์คลองหลวงวิทยาคม  
จังหวัดปทุมธานี  
ชั้นปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุภา  
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
กรุงเทพมหานคร  
ประวัติการทำงานวิจัย 1. ฝึกงาน ณ ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์  
และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ในช่วงเดือนมิถุนายน – สิงหาคม 2558  
2. ฝึกงาน ณ ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์  
และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ในช่วงเดือนมิถุนายน – สิงหาคม 2559

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้