



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: การออกแบบและผลิตไบโอเซ็นเซอร์ชิปโดยใช้อิเล็กโทรดที่ทำ
จากวัสดุฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร

Design and fabrication of microfluidic chip integrated with
diamond-like carbon (DLC) electrodes for biosensing applications

โดย ดร. นภัสภ์ ไตรโรจน์

30 พฤษภาคม พ.ศ. 2556

สัญญาเลขที่ MRG5380031

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: การออกแบบและผลิตไบโอเซ็นเซอร์ชิปโดยใช้อิเล็กโทรดที่ทำ
จากวัสดุฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร

Design and fabrication of microfluidic chip integrated diamond-like
carbon (DLC) electrodes for biosensing applications

ชื่อผู้วิจัย

ดร. นภัสส์ ไตรโรจน์

สังกัด

ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า
คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยขอนแก่น

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

และ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่จาก
สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

รายละเอียดโครงการ

Project Code: MRG5380031

Project Title: Design and fabrication of microfluidic chip integrated with diamond-like carbon (DLC) electrodes for biosensing applications

ชื่อโครงการ การออกแบบและผลิตไบโอเซ็นเซอร์ชิปโดยใช้อิเล็กโทรดที่ทำจากวัสดุฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร

Investigator: Dr. Napat Triroj

Department of Electrical Engineering

Faculty of Engineering

Khon Kaen University

ชื่อนักวิจัย ดร. นภัฏ ไตรโรจน์

ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า

คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยขอนแก่น

E-mail Address: napat@elec.kku.ac.th, napat.tang@gmail.com

Project Period: 2 years

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์คือทำการสร้าง microfluidic three-electrode electrochemical biosensor chip โดยมีฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเป็นขั้วทำงาน สำหรับการตรวจวัดทางชีวภาพและการแปลงสัญญาณจากปฏิกิริยาเคมีให้เป็นสัญญาณทางไฟฟ้า ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรถูกเตรียมด้วยเทคนิคการตกสะสมไอระเหยทางเคมีของแก๊สมีเทนและไฮโดรเจนที่คลื่นความถี่วิทยุ (RF-PECVD) ลงบนกระจกสไลด์และแผ่นซิลิกอน ซึ่งได้ทำการเจือไนโตรเจนลงในฟิล์มเพื่อเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้า การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้นใช้เทคนิคดังนี้ (1) Raman spectroscopy เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์ม (2) UV/Visible spectroscopy สำหรับการหาค่าช่องว่างในแถบพลังงาน (3) การวัดมุมที่ผิวสัมผัสระหว่างฟิล์มและหยดน้ำเพื่อตรวจสอบสมบัติความชอบน้ำบนพื้นผิวของฟิล์ม (4) attenuated total reflectance-Fourier transform infrared (ATR-FTIR) สำหรับการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของฟิล์ม และ (5) การทดสอบด้วยเทคนิค cyclic voltammetry กับสารรีดอกซ์มาตรฐาน $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ เพื่อศึกษาปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นระหว่างอิเล็กโทรดและสารรีดอกซ์ สำหรับ polydimethylsiloxane (PDMS) microfluidic three-electrode cell chip ที่สร้างขึ้นประกอบด้วย ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเป็น working electrode เงินเป็น reference electrode และ ทองเป็น counter electrode โดยได้เชื่อมต่อ glucose oxidase บนพื้นผิวของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรอิเล็กโทรดภายในชิปด้วยพันธะโควาเลนต์ โดยใช้ EDC/NHS ซึ่งผลการตรวจวิเคราะห์น้ำตาลกลูโคสได้แสดงให้เห็นว่า microfluidic chip ที่สร้างขึ้นสามารถตรวจจับกลูโคสแบบ mediator-free ได้

Abstract

This work aims to construct a prototype microfluidic chip-based electrochemical sensor system that employs diamond-like carbon (DLC) electrodes as the working electrodes used for biosensor probing and electronic transduction of chemical reactions. DLC thin films are prepared on glass slides and silicon substrates by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD) using a gas mixture of methane and hydrogen. Doping the films with nitrogen has also been performed in order to improve the electrical conductivity. Certain physical and electrochemical properties of the films are obtained using the following characterization techniques: (1) Raman spectroscopy to investigate the film structures, (2) UV/Visible spectroscopy to determine the optical band gap energies, (3) contact angle measurements to evaluate the surface hydrophilicity of the films, (4) attenuated total reflectance-Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy to acquire the information of chemical functional groups presented on the films' surfaces, and (5) cyclic voltammetry measurements with a standard redox species ($\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$) to study the electrode kinetics. The polydimethylsiloxane (PDMS) microfluidic three-electrode cell chip comprises of a DLC working electrode, a silver reference electrode, and a gold counter electrode. On-chip immobilization of glucose oxidase (GOx) at the DLC surfaces is realized through a covalent linkage through EDC/NHS chemistry. The results indicate that a mediator-free amperometric detection of glucose can be achieved with this device.

Keywords

Diamond-like carbon; Thin film characterizations; Microfluidic chip; Electrochemical measurements;
Glucose sensors

Executive Summary

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

Point-of-care testing (POCT) refers to medical diagnosis at or near site of patient care. This new paradigm for biochemical analysis incorporated with microfluidic technology offers high sensitivity and portability for immediate real-time detection compared to traditional central laboratory testing. Thus, research interests are directed toward the development of lab-on-a-chip (LOC) devices or the so-called micro-total analysis systems (μ -TAS) that integrate an entire laboratory onto a single chip. The chip-based devices are constructed through planar microelectronic fabrication technology. For bioelectrochemical analysis, the devices are composed of microelectrode systems as molecular interfaces and signal transducers for biosensor probing in a microfluidic chip format. A biosensor is a device used to detect the presence of a target analyte. The electrodes generate electrical signals and detect responses of biochemical reactions. Generally, the measured electrical signal is proportional to the concentration of the analyte under investigation. The measured responses from biomolecules rely on the interfacial conditions between the electrode and the biosensor. One major challenge toward the development of biosensor microsystem is the ability to establish satisfactory electrical communication between the probe biomolecules, particularly redox proteins, and the signal transduction unit (electrode). Most biorecognition elements in biosensors undergo denaturation and lose their activities upon contact with conventional inorganic flat electrodes such as noble metals. This derives from drastic interfacial interactions and altered environment which induce changes in the native conformation of biomolecules. Hence, main requirements for the electrode materials incorporated in a chip-based format are the compatibility with microelectronic processing methods, and high stability upon immobilization of biosensors. Gold is the electrode material that is widely used for the fabrication of electrodes in chip-based biosensor devices. Generally, gold electrodes are linked to biosensors via self-assembled monolayers of thiols and disulphides. Nevertheless, the stability of the interfacial

bond between the metal and the self-assembled monolayers has been proved to be poor in the presence of oxidizing agents. Besides, at relatively low potential, electrochemical desorption of thiols and disulphides immobilized on metal electrodes can occur. These drawbacks hinder the stability of noble metal electrodes used in biosensing applications. On the other hands, diamond-like carbon (DLC) is known as a biocompatible material. Surface immobilization of biosensors to DLC electrodes is carried out by cross-linking with coupling agents to create the amide (peptide) bonds at the surface of DLC electrodes. The strength of the covalent bond at the DLC electrode/biosensor interface provides an important advantage over noble metal electrodes. Thus, employment of DLC electrodes in miniaturized biosensor platforms would lead to prolonged bio-probe stability, as well as improved electronic transduction of the biosensor-electrode systems.

2. วัตถุประสงค์

2.1. To develop a miniaturized biosensor platform with fully-integrated DLC microelectrode electrochemical cells embedded in a microfluidic chip by utilizing planar microfabrication technology.

2.2. To study the electrochemical responses of DLC microelectrodes embedded in microfluidic environment by performing electrochemical measurements such as cyclic voltammetry.

2.3. To verify the functionality of the device for the detection of a specific biomolecular target which may include one of the followings: a particular DNA sequence, glucose, hydrogen peroxide, or pathogenic proteins.

3. ระเบียบวิธีวิจัย

3.1. Electrochemical measurement apparatus set-up

- 3.1.1. Design and construct a probe station for low-level electrical measurements of chip-based devices.
- 3.1.2. Construct a low-noise potentiostat and use LabVIEW program to control the instrument.

3.2. Investigation of the electrochemical responses of doped-DLC thin film electrodes

- 3.2.1. Prepare impurity-doped DLC thin films (i.e. nitrogen-doped DLC) on a glass substrate by thin film deposition using radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD) or sputter deposition
- 3.2.2. Measure the electrical conductivity of doped DLC thin films
- 3.2.3. Perform electrochemical measurements with a standard redox species to observe the electrochemical responses of doped-DLC thin film electrodes

3.3. Microfluidic chip fabrication

- 3.3.1. Design the microfabrication process line for device fabrication
- 3.3.2. Design photomasks using L-edit or CAD software
- 3.3.3. Pattern DLC thin films onto a glass substrate via photolithography and thin film deposition
- 3.3.4. Integrate Ag/AgCl thin film reference electrodes into the microelectrode cells
- 3.3.5. Fabricate PDMS microchannel slabs by soft lithographic technique
- 3.3.6. Assemble the PDMS microchannel and the glass substrate containing the electrode pattern to get a microfluidic electrode chip.

3.4. System calibration with a standard redox species in an electrolyte

- 3.4.1. Perform cyclic voltammetry by varying the potential scan rates and the concentrations of analyte.
- 3.4.2. Observe the voltammetric responses: the peak current density, the separation of the peak potentials, and the formal redox potential
- 3.4.3. Compare the results with the theoretical values

3.5. Biosensor functionalization onto the electrode surface and electrochemical measurements of biomolecular reactions

- 3.5.1. Immobilize biosensor units onto the electrode surface by cross-linking chemistry
- 3.5.2. Perform cyclic voltammetry by varying the concentrations of the target species in solution, observe the voltammetric responses, and analyze the data.

4. แผนการดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการในแต่ละช่วง 6 เดือน

	Activities
Year 1: Month 1 – 6	- Probe station and LabVIEW controlled potentiostat system set-up for low-level electrochemical measurements in a chip format - Preparation of impurity-doped DLC thin films and investigation of their electrical conductivity - Design of microfabrication process line for device fabrication, and photomask design for the electrode pattern and microchannel networks
Year 1: Month 7 – 12	- Investigation of the electrochemical responses of doped-DLC thin film electrodes - Device fabrication at Thai Microelectronics Center (TMEC) - Electrochemical measurements of a standard redox species for system calibration - Research paper write-up
Year 2: Month 1 – 6	- Device fabrication at Thai Microelectronics Center (TMEC) - Electrode system functionalization with biosensors and electrochemical measurements of specific biomolecular target analytes
Year 2: Month 7 – 12	- Electrode system functionalization with biosensors and electrochemical measurements of specific biomolecular target analytes - Experimental data analysis - Research paper write-up

5. ผลงาน/หัวข้อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติในแต่ละปี

ปีที่ 1: ชื่อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์: Microfluidic chip integration of diamond-like carbon microelectrodes as a miniaturized electrochemical sensing platform

ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์: Microelectronic Engineering (IF-2008: 1.583)

ปีที่ 2: ชื่อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์: Biomolecular signal detection using a microfluidics-based diamond-like carbon microelectrode system

ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์: IEEE Sensors Journal (IF-2008: 1.610)

6. งบประมาณโครงการ (ตามระยะเวลาโครงการที่ได้เสนอรับทุน โดยงบประมาณไม่เกิน 240,000 บาท/ปี)

	ปีที่ 1	ปีที่ 2	รวม
1. หมวดค่าตอบแทน			
- ค่าตอบแทนหัวหน้าโครงการ	120,000	120,000	240,000
2. หมวดค่าวัสดุ			
- สารเคมีและก๊าซที่ใช้ในการผลิต (เช่น photoresists, PDMS, solutions used in microfabrication processes, redox species, electrolytes, methane, nitrogen, biochemical solutions and samples)	50,000	50,000	100,000
- วัสดุที่ใช้เป็นส่วนประกอบในการผลิตชิปและใช้การทดลองทางไฟฟ้าเคมี (เช่น glass substrates, Si wafers, microtubes, sputtering targets, evaporation materials, glassy carbon electrode, Ag/AgCl reference electrode, platinum electrode)	30,000	30,000	60,000
- วัสดุที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ (เช่น wafer tweezers, laboratory glassware, target crucibles, sample boxes, lab gloves, deionized (DI) water filters, disposable syringes and needles, pipettes)	15,000	15,000	30,000
- วัสดุที่ใช้ในสำนักงาน (เช่น ตลับหมึกพิมพ์เลเซอร์ขาวดำ, กระดาษพิมพ์)	5,000	5,000	10,000
3. หมวดค่าใช้สอย			
- ค่าใช้จ่ายและค่าเดินทางในการทำวิจัยที่ศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (TMEC)	20,000	20,000	40,000
รวมงบประมาณโครงการ	240,000	240,000	480,000

หมายเหตุ: ค่าอุปกรณ์เครื่องมือวัด (probe station) ที่ระบุในข้อเสนอโครงการที่ยื่นเสนอไปเมื่อเดือนกรกฎาคม 2552 นั้น ขณะนี้ได้รับการสนับสนุนจากกองทุนวิจัย คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น เพื่อสร้างเครื่องมือวัดนี้ ดังนั้นค่าใช้จ่ายที่เกี่ยวข้องกับการสร้างอุปกรณ์เครื่องมือวัดจึงไม่รวมอยู่ในงบประมาณโครงการที่เสนอในครั้งนี้

รายละเอียดโครงการ

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย): การออกแบบและผลิตไบโอเซ็นเซอร์ชิปโดยใช้อิเล็กโทรดที่ทำจาก
วัสดุฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร

(ภาษาอังกฤษ): Design and fabrication of microfluidic chip integrated with
diamond-like

carbon (DLC) electrodes for biosensing applications

ชื่อหัวหน้าโครงการ (ภาษาไทย): นางสาว นภัสส์ ไตรโรจน์

(ภาษาอังกฤษ): Miss Napat Triroj

(ตำแหน่งวิชาการ): อาจารย์

ระยะเวลาดำเนินงาน: 2 ปี

เวลาทำงานวิจัยในโครงการประมาณสัปดาห์ละ 20 ชั่วโมง

สถานที่ติดต่อ:

ที่ทำงาน	ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
โทรศัพท์	043-202-353 ต่อ 115
โทรสาร	
e-mail	napat@elec.kku.ac.th

ชื่อนักวิจัยที่ปรึกษา (ภาษาไทย): นาย วิทยา อมรกิจบำรุง

(ภาษาอังกฤษ): Mr. Vittaya Amornkitbamrung

(ตำแหน่งวิชาการ): รองศาสตราจารย์

สถานที่ติดต่อ: ศูนย์วิจัยนาโนเทคโนโลยีบูรณาการ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยขอนแก่น

โทรศัพท์	043-203-359
โทรสาร	043-203-359
e-mail	vittaya@kku.ac.th

ชื่ออธิการบดี หรือผู้รับมอบอำนาจให้ลงนามแทนอธิการบดี

นาย สมนต์ สกลไชย

การเปิดบัญชีโครงการ

ชื่อบัญชีโครงการ ทองเมืองน้อย	นางสาว นกัศน์ ไตรโรจน์ / นางสาว ปานหทัย บัวศรี / นาง นงเยาว์
เลขที่บัญชี	551-415428-6
ธนาคาร	ไทยพาณิชย์
สาขา	มหาวิทยาลัยขอนแก่น
ผู้มีอำนาจส่งจ่าย	1. นางสาว นกัศน์ ไตรโรจน์ (หัวหน้าโครงการ) 2. นางสาว ปานหทัย บัวศรี (อาจารย์ในภาควิชา) 3. นาง นงเยาว์ ทองเมืองน้อย (เจ้าหน้าที่การเงินในภาควิชา)
เงื่อนไขการส่งจ่าย:	ลงนามไม่น้อยกว่าสองในสาม โดยหนึ่งในสองต้องเป็นหัวหน้าโครงการ

สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ	i
รายละเอียดโครงการ	ii
บทคัดย่อภาษาไทย	iii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	iv
คำสำคัญ	v
Executive Summary	vi
สารบัญ	xiv
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	2
1.3 ระเบียบวิธีวิจัย	3
บทที่ 2 การสร้างระบบวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า	4
2.1 การสร้าง Faraday cage และ probe station	4
2.2 การสร้างระบบวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า	9
2.3 การตรวจสอบระบบวัด cyclic voltammetry	15

บทที่ 3	การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์โดยเทคนิค RF-PECVD	16
3.1	การดำเนินการวิจัยการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร	16
3.2	ผลการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร	21
3.3	สรุปผลการทดลอง	35
บทที่ 4	การผลิตเซลล์อิเล็กโทรดในไมโครฟลูอิดิกส์ชิปสำหรับการตรวจจับสารชีวภาพ	36
4.1	วิธีดำเนินการผลิตเซลล์อิเล็กโทรดในไมโครฟลูอิดิกส์ชิปสำหรับการตรวจจับสารชีวภาพ	36
4.2	ผลการวัดสมบัติของอิเล็กโทรดที่ทำจากฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรและการตรวจจับกลูโคสใน microfluidic chip	45
4.3	สรุปผลการทดลอง	57
บทที่ 5	บทสรุป	58
	เอกสารอ้างอิง	60
	การใช้ประโยชน์เชิงวิชาการ	63
	ภาคผนวก	65

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

การพัฒนาอุปกรณ์ไบโอเซ็นเซอร์ในปัจจุบันได้มุ่งเน้นไปที่อุปกรณ์ขนาดเล็ก สำหรับใช้ในการตรวจวัดสารชีวภาพโดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical biosensor chip) ในปัจจุบันได้มีการประยุกต์ใช้เทคโนโลยี microfluidics หรือ ท่อ ที่มีขนาด (กว้าง ยาว สูง) ด้านใดด้านหนึ่งน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร เพื่อใช้ในการผ่าน สารที่ต้องการทดสอบไปยังอิเล็กโทรด เนื่องจากสามารถทำให้การควบคุมสภาวะ แวลลุ่มของระบบวัดมีเสถียรภาพ และทำให้การตรวจวิเคราะห์สารชีวโมเลกุล สามารถทำได้ด้วยความรวดเร็วและแม่นยำมากยิ่งขึ้น ใน microfluidic electrochemical biosensor chip ประกอบไปด้วยอิเล็กโทรดเซลล์ (three-electrode electrochemical cell) คือ (1) working electrode ซึ่งเป็นอิเล็กโทรด ที่ทำการเชื่อมต่อทางเคมีกับไบโอเซ็นเซอร์ (2) Ag/AgCl reference electrode และ (3) counter electrode หลักการทำงานของระบบตรวจวัดสารทางชีวภาพ (electrochemical biosensor system) ทำได้โดยการวัดสัญญาณเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน (redox reactions) ระหว่างสารทดสอบกับ อิเล็กโทรด ซึ่ง working electrode ควรมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดี มีช่วง แรงดันในการตรวจวัดกว้าง (wide potential window) ทนต่อการกัดกร่อนใน สารเคมี และรักษาประสิทธิภาพการทำงานของ biosensor (Schnupp et al., 1998)

ได้มีการพบว่า working electrode ที่ทำจากวัสดุประเภท noble metal เช่น ทองคำ (Au) และ แพลทตินัม (Pt) เมื่อทำการเชื่อมต่อกับไบโอเซ็นเซอร์ จะ ทำให้ผลของการวัดสัญญาณที่เกิดขึ้นมีความไม่แน่นอน เนื่องจากสารชีวภาพในไบโอเซ็นเซอร์ จะเกิดการเสื่อมสภาพจากการเปลี่ยนแปลงสภาวะแวดล้อมอย่างเฉียบพลันเมื่อสัมผัสกับพื้นผิวของอิเล็กโทรดที่เป็นวัสดุจำพวกสารอนินทรีย์ (inorganic materials) อีกทั้งในระหว่างการตรวจวัด อาจเกิดการสลายของพันธะ thiol หรือ disulphide ที่ใช้ในการเชื่อมต่อ noble metal electrode กับไบโอเซ็นเซอร์ (Yang et al., 2002) งานวิจัยนี้จึงต้องการที่จะหาวัสดุชนิดอื่นที่สามารถ

นำมาใช้เป็น working electrode และทำให้การเชื่อมต่อกับไบโอเซ็นเซอร์ได้อย่างมีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น

วัสดุคาร์บอนคล้ายเพชร (diamond-like carbon: DLC) เป็นวัสดุที่มีสมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่ดี ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้เพื่อเป็น working electrode ใน microfluidic electrochemical biosensor chip ได้ เนื่องจาก (1) เป็นวัสดุที่สามารถเข้ากันได้ดีกับสารชีวภาพ (biocompatibility) ซึ่งไม่ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของไบโอเซ็นเซอร์ (2) การเชื่อมต่อไบโอเซ็นเซอร์กับอิเล็กโทรดจะเกิดจากพันธะโควาเลนต์ซึ่งมีความแข็งแรง จึงทำให้รักษาประสิทธิภาพของ biosensor และรักษาเสถียรภาพในการตรวจวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าได้เป็นอย่างดี (3) มีสมบัติทางกายภาพที่ดี เช่น ทนต่อการกัดกร่อน มีลักษณะโปร่งแสง และมีพื้นผิวที่มีความเสถียร (4) สามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำ และสามารถควบคุมสมบัติทางไฟฟ้าได้โดยการเจือสาร (doping) เช่น boron หรือ nitrogen (Choia et al., 2007; Zeng et al., 2002) วัสดุคาร์บอนคล้ายเพชรจึงเหมาะแก่การผลิตโดยใช้กระบวนการทางไมโครอิเล็กทรอนิกส์ งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์คือทำการศึกษาประสิทธิภาพของวัสดุคาร์บอนคล้ายเพชรในการใช้เป็น working electrode ใน microfluidic electrochemical biosensor chip

1.2. วัตถุประสงค์ของโครงการ

1.2.1 ศึกษาและวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์ขึ้น

1.2.2 ทดสอบประสิทธิภาพของอิเล็กโทรดที่เป็นฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรใน microfluidic chip โดยใช้เทคนิค cyclic voltammetry ในการวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจากสารมาตรฐาน (standard redox species)

1.2.3 ทดสอบประสิทธิภาพของ microfluidic biosensor chip ในการตรวจจับสารชีวภาพ เช่น glucose

1.3 ระเบียบวิธีวิจัย

- 1.3.1 สร้าง potentiostat system สำหรับการวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยเทคนิค cyclic voltammetry และเขียน LabVIEW เพื่อใช้ในการควบคุม
- 1.3.2 สังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยวิธี radio frequency plasma enhanced chemical vapour deposition (RF-PECVD) และศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้าของ DLC thin films
- 1.3.3 ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอิเล็กโทรดที่ทำจาก DLC thin films
- 1.3.4 ศึกษาเทคนิคทางเคมีที่ใช้ในการเชื่อมต่อไบโอเซ็นเซอร์กับอิเล็กโทรด
- 1.3.5 ทำการสร้าง three-electrode microfluidic chip โดยมีฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเป็น working electrode
- 1.3.6 ทำการวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้ากับ standard redox species ด้วยวิธี cyclic voltammetry เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรอิเล็กโทรดใน microfluidic chip
- 1.3.7 นำ microfluidic biosensor chip ไปทดสอบการตรวจจับไบโอโมเลกุล เช่น glucose
- 1.3.8 วิเคราะห์ผลการทดลองและสรุปผล

บทที่ 2

การสร้างระบบวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า

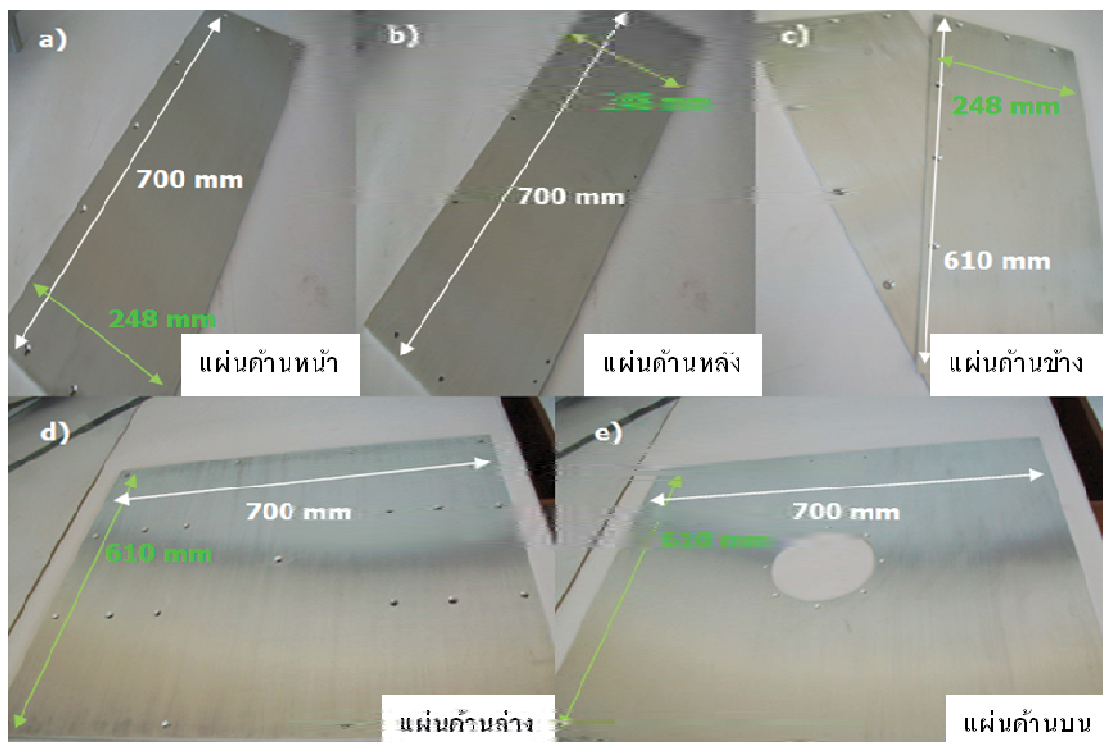
2.1 การสร้าง Faraday cage และ probe station

2.1.1 กล่องป้องกันสัญญาณรบกวนทางไฟฟ้า (Faraday cage)

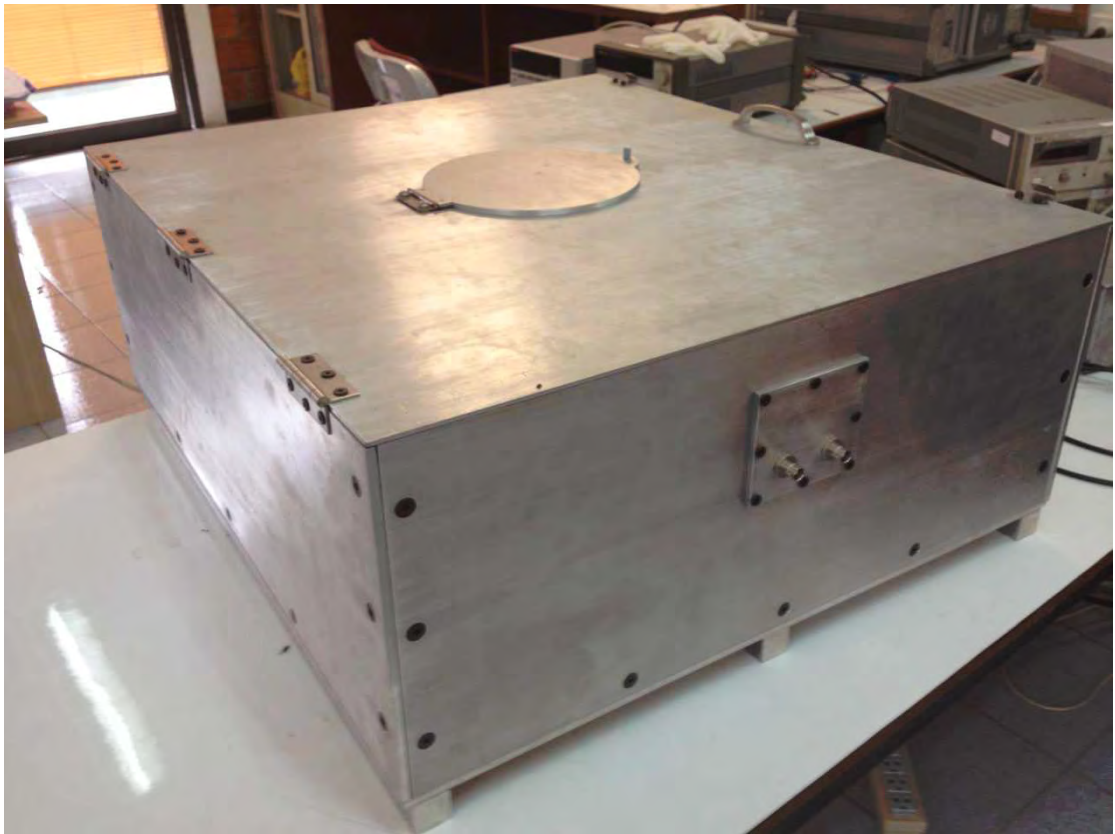
Faraday cage โดยทั่วไปทำจากวัสดุประเภทโลหะที่บดแสง เช่น ทองแดง หรือ อะลูมิเนียม ทั้งนี้ผู้วิจัยเลือกใช้อะลูมิเนียมสำหรับโครงสร้างของ Faraday cage เนื่องจาก สมบัติความเป็นตัวนำที่ดี ราคาถูก และน้ำหนักเบา การตัดแผ่นอะลูมิเนียมใช้ milling machine (ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น) ดังแสดงในภาพที่ 2.1 ให้ได้ตามขนาดที่ออกแบบไว้ โดยแผ่นที่ถูกตัดแล้วมีลักษณะดังภาพที่ 2.2 เมื่อทำการประกอบ Faraday cage โดยการใช้แท่ง อะลูมิเนียมสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด (1x1 นิ้ว) ในการยึดแผ่นอะลูมิเนียมเข้าด้วยกันและเพิ่มความแข็งแรงให้โครงสร้าง จะมีลักษณะดังภาพที่ 2.3 แผ่นด้านข้างทั้ง 2 แผ่นมีการ เจาะรูเพื่อใส่ BNC adapter เพื่อการเชื่อมต่อสัญญาณไฟฟ้าโดย BNC cable กับ อุปกรณ์เครื่องมือวัดภายนอก และแผ่นฝาปิดด้านบนมีการเจาะช่องซึ่งมีขนาดเท่ากับ sample holder ซึ่งได้นำแผ่นอะคริลิกใสใส่เข้าไปในช่อง และมีแผ่นอะลูมิเนียมวงกลม ที่สามารถเปิดปิดได้อีกชั้นดังแสดงในภาพที่ 2.4 โดยช่องที่มีฝาปิดนี้ใช้เป็นที่สังเกต ความเรียบร้อยของ probing กับตัวอย่างหรืออุปกรณ์ที่ทำการทดสอบ



ภาพที่ 2.1 milling machine



ภาพที่ 2.2 แผ่นอลูมิเนียมสำหรับประกอบเป็น Faraday cage



ภาพที่ 2.3 Faraday cage

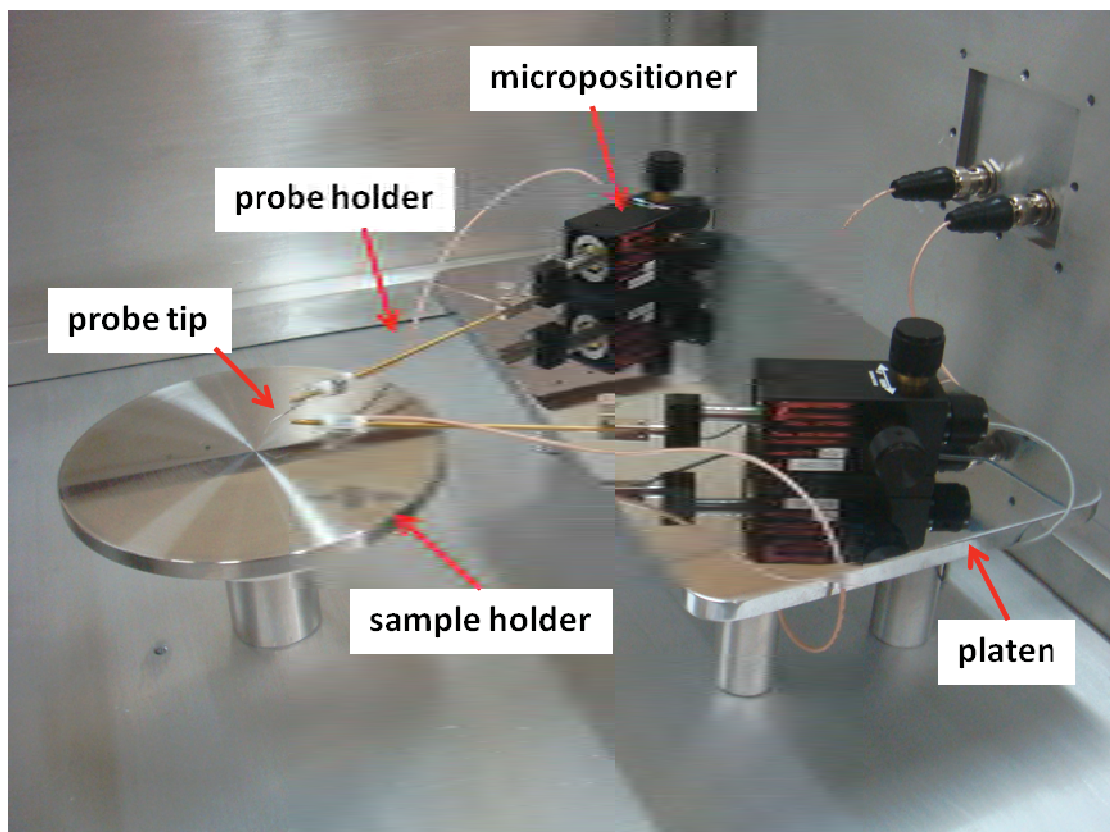


ภาพที่ 2.4 ฝาเปิดด้านบน

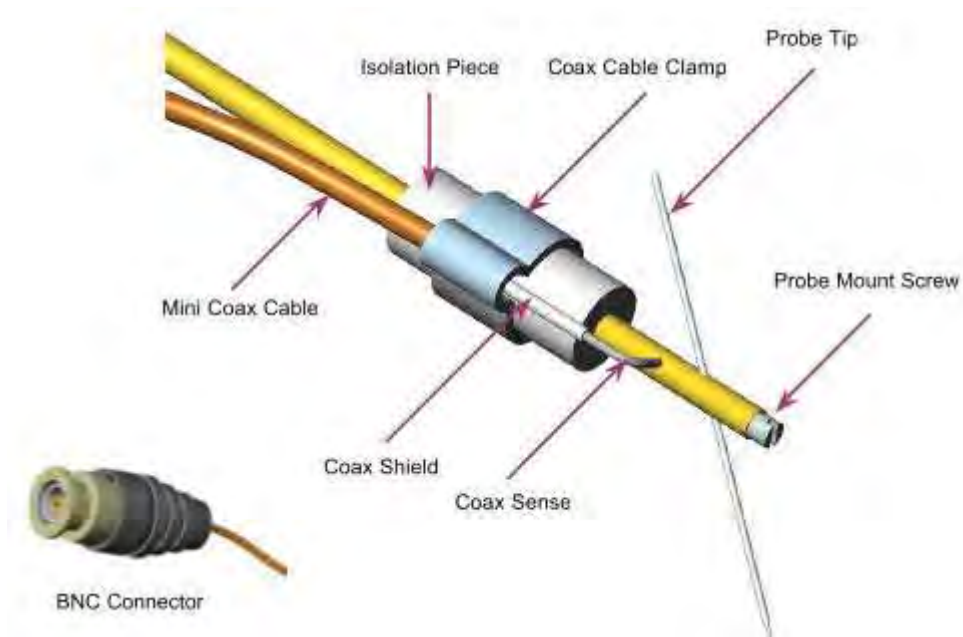
2.1.2 โครงสร้างภายใน (probe station)

โครงสร้างภายในประกอบด้วย 3 ส่วนหลักคือ

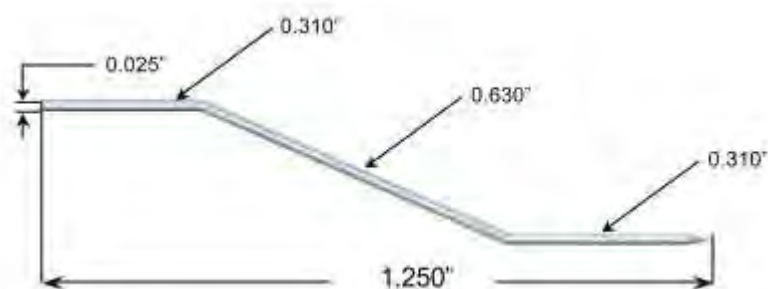
2.1.2.1 Micropositioner (Lucas Signatone Corporation Model S725) ดังแสดงในภาพที่ 2.5 ใช้ควบคุมตำแหน่งหรือทิศทางของการวางเข็มขนาดเล็ก (probe tip) แบบ 3 ทิศทาง บนชิ้นงานตัวอย่างที่มีขนาดความกว้าง/ยาวตั้งแต่ $12.7\ \mu\text{m}$ เป็นต้นไป และสามารถปรับทิศทางด้านกว้าง-ยาวได้ถึง $0.5'' \times 0.5''$ มีจุดเชื่อมต่อกับ probe tip holder (Signatone Model U-S-1-TB: 4.75'' Universal-cut/bend to size, Screw lock-tip at 45° angle, Straight, Teflon isolation w/BNC termination) ดังแสดงในภาพที่ 2.6 เพื่อใช้ยึดกับ tungsten probe tip (Signatone Model SE-TZ: tip diameter = $5\ \mu\text{m}$) ดังแสดงในภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.5 อุปกรณ์ภายใน probe station



ภาพที่ 2.6 Probe tip holder (Signatone Model U-S-1-TB) [3]

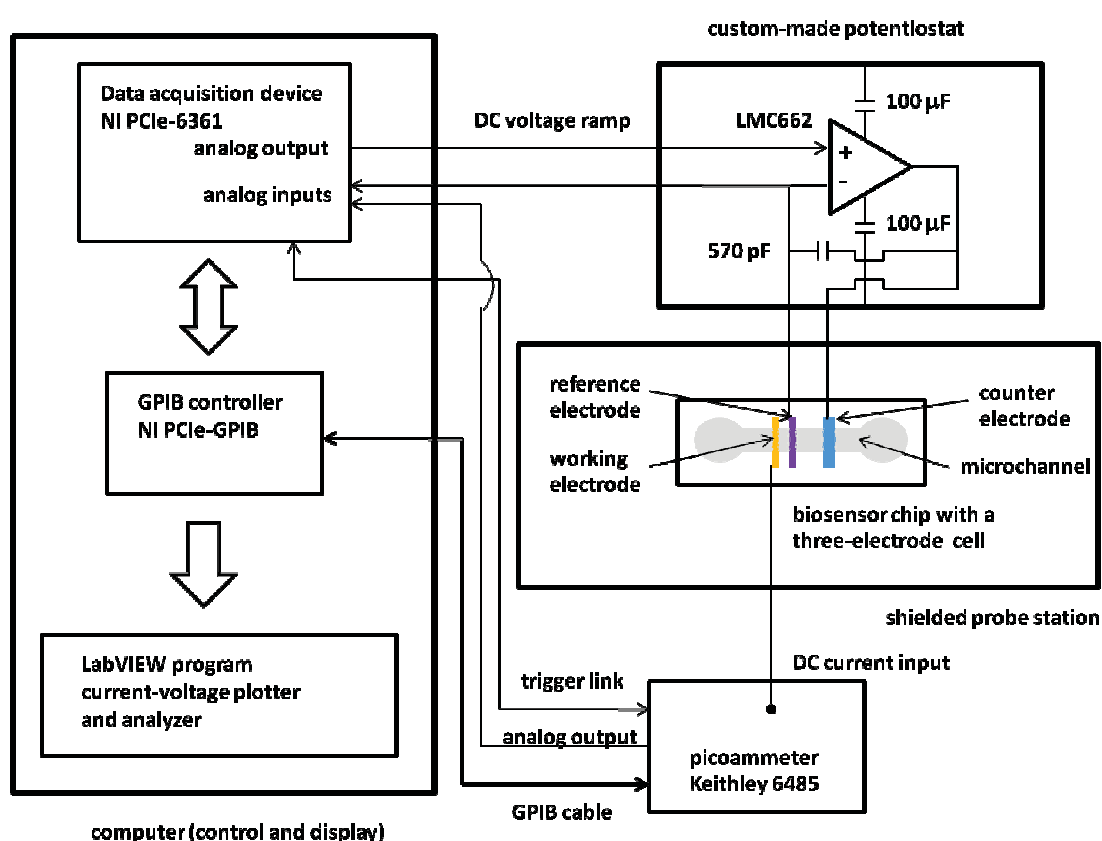


ภาพที่ 2.7 Tunsten probe tip (Signatone Model SE-TZ) [3]

2.1.2.2 Platen ดังแสดงในภาพที่ 2.5 เป็นส่วนที่ให้ micropositioner ยึดเกาะอย่างมั่นคง เนื่องจาก micropositioner ที่เลือกใช้มีฐานเป็นแม่เหล็ก platen ที่สร้างขึ้นทำจากเหล็กชุบด้วยโครเมียมเพื่อป้องกันการผุกร่อน และสามารถดูดติดกับฐานของ micropositioner ได้

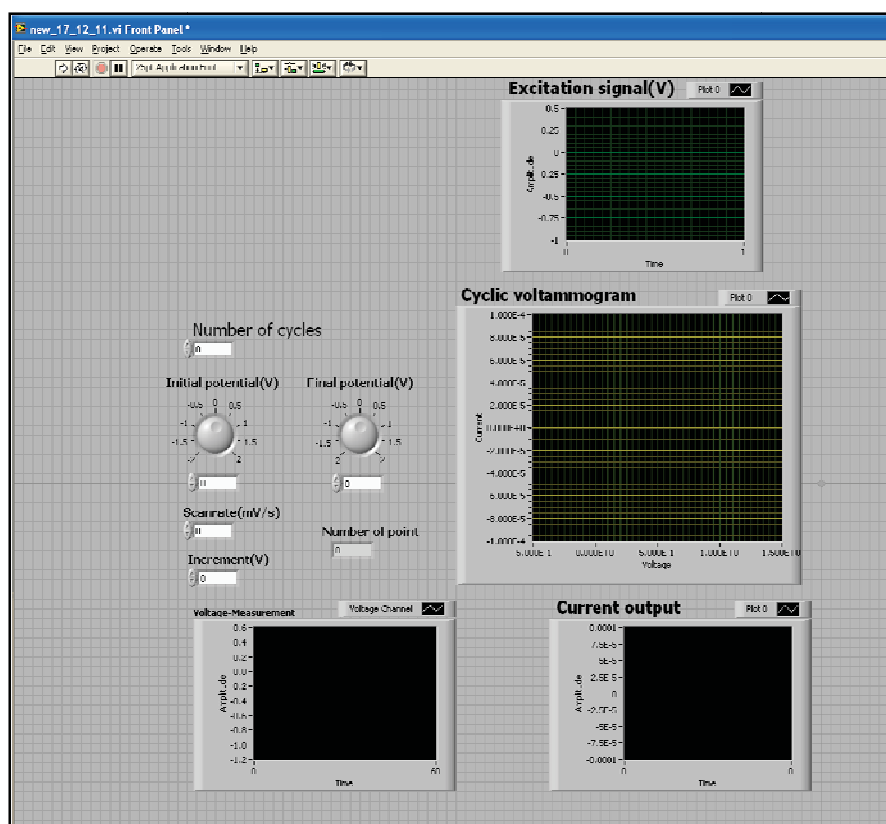
2.1.2.3 Sample holder ดังแสดงในภาพที่ 2.5 ประกอบด้วย 3 ส่วนคือ ส่วนฐานที่ใช้รองรับชิ้นงานที่ต้องการทดสอบทำจาก stainless steel ซึ่งมีสมบัตินำไฟฟ้าได้ดี ในระเบียบวิธีการวัดสัญญาณไฟฟ้าในบางกรณีจะใช้ส่วนนี้ในการเชื่อมต่อสัญญาณไฟฟ้า (electrical connection) ระหว่างชิ้นงานที่ต้องการทดสอบกับ probe ได้ อีกทั้ง stainless steel มีความทนทานต่อการกัดกร่อน จึงสามารถป้องกันการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีกับชิ้นงานทดสอบ ได้ฐานวางชิ้นงานมีส่วนที่เป็นฉนวนทำจากแท่ง Teflon เพื่อแยกการเชื่อมต่อทางไฟฟ้าจากฐานวางชิ้นงานกับตัวกล่อง เพลอะลูมิเนียมเป็นส่วนที่ยึดกับแท่ง Teflon เพื่อปรับระดับความสูงของ sample holder ให้มีความเหมาะสมต่อการใช้งาน

2.2 การสร้างระบบวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า



ภาพที่ 2.8 อุปกรณ์และเครื่องมือที่เป็นส่วนประกอบของระบบวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค cyclic voltammetry

ภาพที่ 2.8 แสดงอุปกรณ์และเครื่องมือที่เป็นส่วนประกอบของระบบวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค cyclic voltammetry ซึ่งประกอบไปด้วย data acquisition device (DAQ NI PCIe-3631) ทำการจ่ายค่าแรงดันกระแสตรง เป็นแบบ ramp ไปที่ potentiostat ซึ่งมีส่วนประกอบหลักคือ low-input-bias-current (2 fA) op-amp (LMC 662, National Semiconductor Corporation) potentiostat circuit จะทำการปรับเปลี่ยนค่าของแรงดันระหว่าง working electrode และ reference electrode picoammeter (Keithley 6485) จะทำการวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่าง working electrode และ redox species ในสารทดสอบ (กระแสไฟฟ้าไหลจาก counter electrode ไปยัง working electrode) trigger signal จาก DAQ จะทำการกำหนดเวลาเริ่มการทำงานและการอ่านค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้โดยใช้ GPIB (National Instrument PCI-GPIB) หรือ analog output ของ picoammeter ค่าแรงดันระหว่าง working electrode และ reference electrode และกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จาก working electrode จะถูกนำมา plot กราฟ และจะถูกนำไปวิเคราะห์เพื่อหาค่า parameter ที่สำคัญเช่น anodic/cathodic peak current และ formal redox potential เป็นต้น



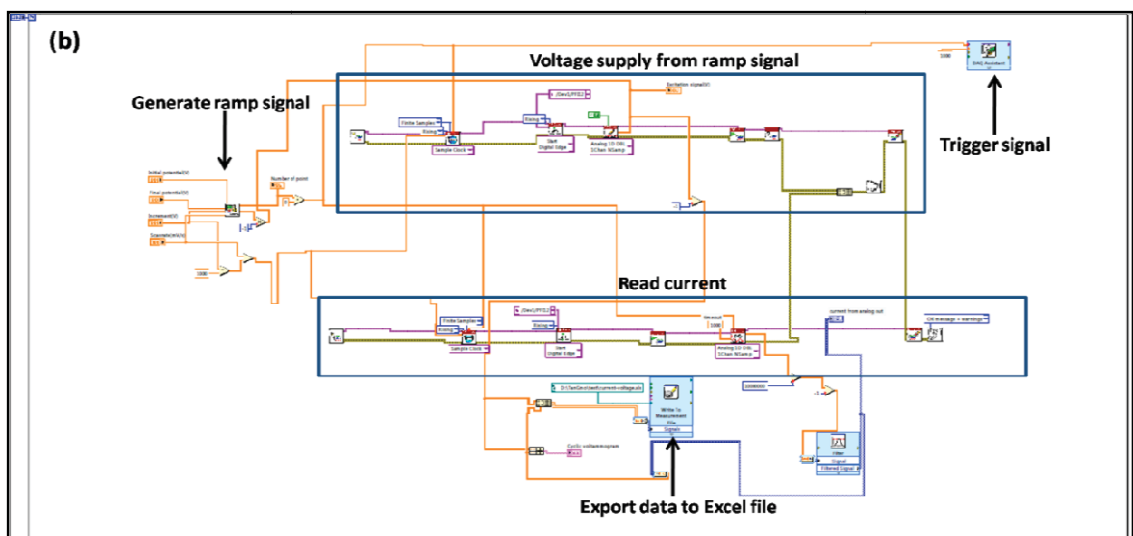
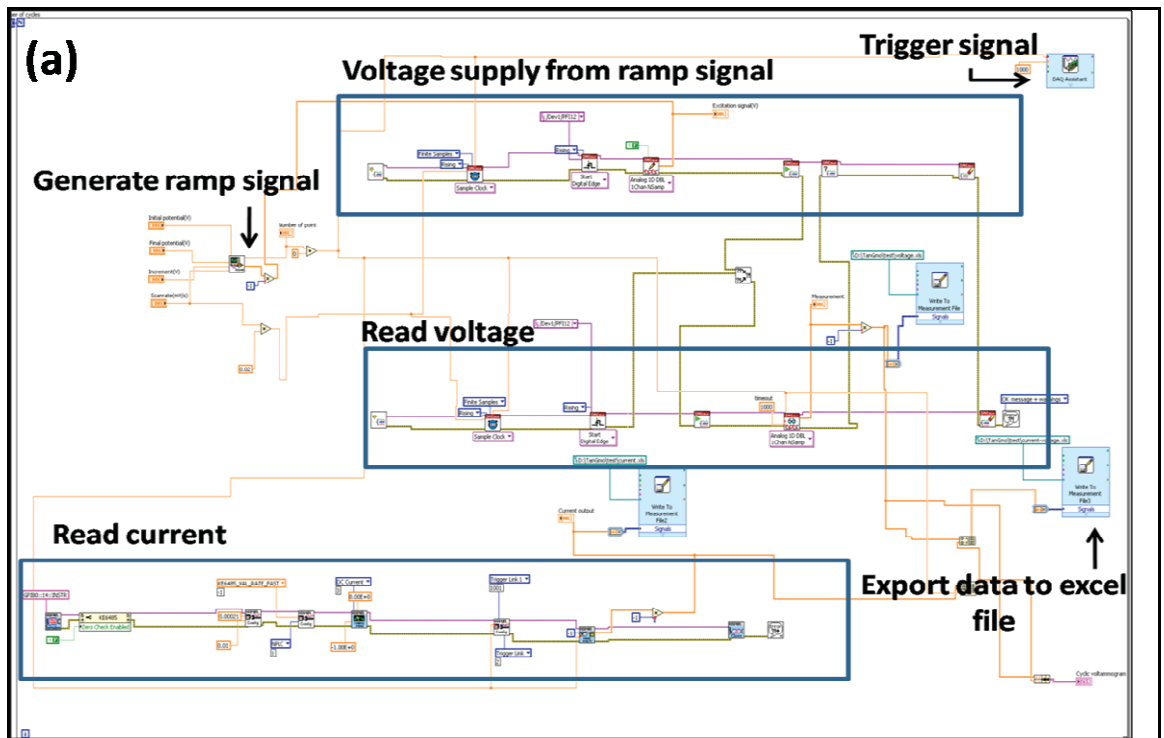
ภาพที่ 2.9 Main front panel ของระบบการทำงานของการวัดเทคนิค cyclic voltammetry ด้วยโปรแกรม LabVIEW

การควบคุมการทำงานของการทำงานการวัดด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry โดยโปรแกรม LabVIEW จะควบคุมตัวแปรต่างๆผ่านทาง main front panel ของโปรแกรม ดังแสดงในภาพที่ 2.9 คือ

1. Number of cycles เป็นการกำหนดจำนวนรอบที่ต้องการสแกน โดยออกแบบไว้ให้ 1 รอบ มี 3 สัญญาณ ramp (hold ไว้ประมาณ 5 วินาที)
2. Initial potential คือ ค่าแรงดันเริ่มต้นที่ต้องการสแกน
3. Final potential คือ ค่าแรงดันสุดท้ายในการสแกน
4. Scan rate เป็นค่าความเร็วในการสแกน มีหน่วยเป็น mV/s
5. Increment คือ การกำหนดค่าแรงดันที่ต้องการให้เพิ่มขึ้น ในการสแกนแต่ละจุดของช่วงแรงดันที่ต้องการสแกนทั้งหมด

การแสดงผลข้อมูลผ่านหน้าจอ Front panel จะแสดงในรูปของกราฟ ดังนี้

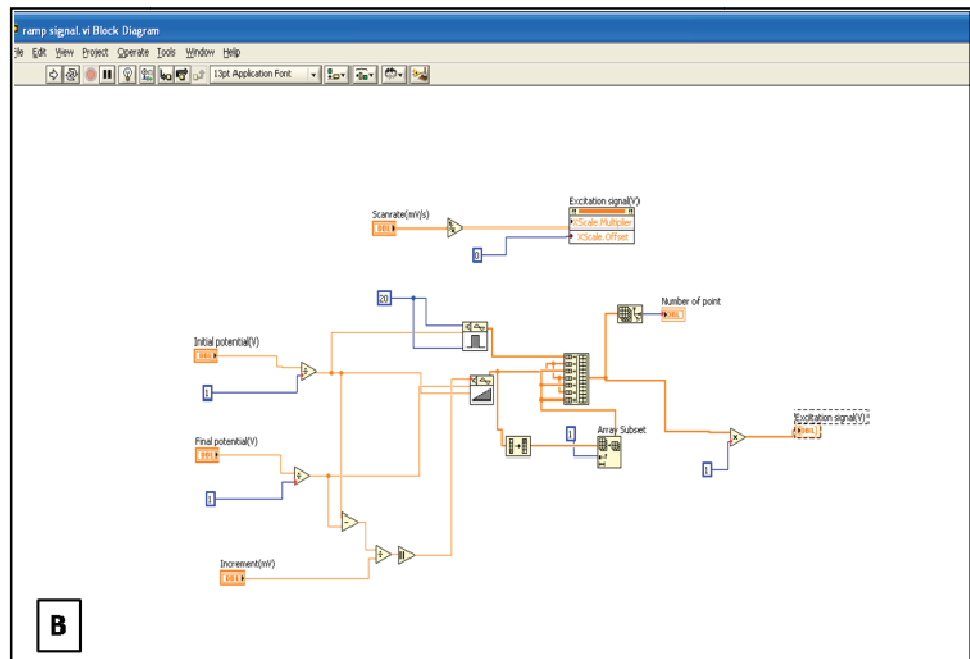
1. Excitation signal แสดงกราฟข้อมูลของสัญญาณ ramp ที่เป็น input
2. Cyclic voltammogram แสดงสัญญาณของค่ากระแสและแรงดันที่เปรียบเทียบกันระหว่างขั้ว RE และ WE
3. Voltage measurement แสดงสัญญาณของค่าแรงดันที่เปรียบเทียบกันระหว่างขั้ว RE และ WE
4. Current output แสดงสัญญาณของค่ากระแสที่วัดได้จากขั้ว WE



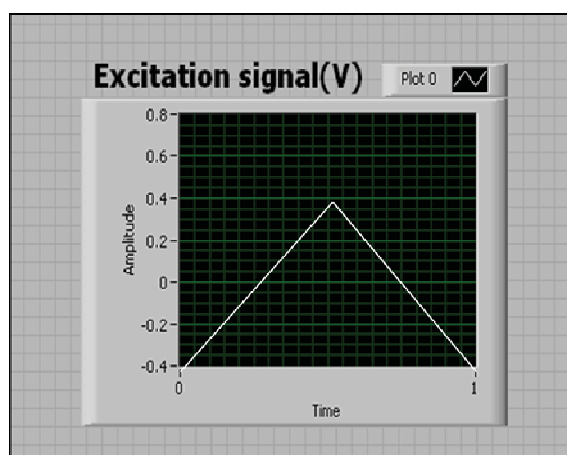
ภาพที่ 2.10 Block diagrams ในโปรแกรม LabVIEW ของระบบการทำงานของการทำงานของการวัดเทคนิค Cyclic voltammetry (a) ใช้ GPIB ในการอ่านค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้จาก picoammeter (b) ใช้ analog input ในการอ่านค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้จาก picoammeter

ในส่วนการทำงานของโปรแกรม LabVIEW จะถูกออกแบบไว้ใน Block diagram ดังแสดงในภาพที่ 2.10 ดังนี้

1. ส่วนของ Generate ramp signal ซึ่งมีรายละเอียดดังแสดงในภาพที่ 2.11 เพื่อทำการสร้างสัญญาณ ramp ดังแสดงในภาพที่ 2.12



ภาพที่ 2.11 การออกแบบโปรแกรม LabVIEW สำหรับการสร้างสัญญาณ ramp

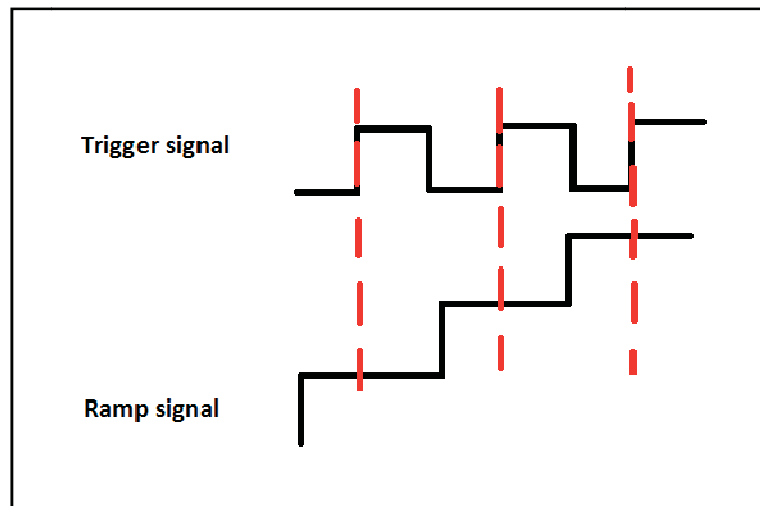


ภาพที่ 2.12 สัญญาณ ramp ที่สร้างขึ้น

2. Voltage supply from ramp signal จะรับค่าแรงดันจาก Generate ramp signal เพื่อจ่ายให้แก่วงจร potentiostat
3. Trigger signal เป็นตัวสร้างสัญญาณ Trig เพื่อให้ระบบทำงานพร้อมกัน โดยเวลาที่จะทำการ trig จะคำนวณจาก

$$t = \frac{\text{increment} \times 1000}{\text{scan rate} \times 2}$$

ลักษณะความสัมพันธ์ในการทำงานของสัญญาณ Trig และสัญญาณ ramp แสดงดังภาพที่ 2.13

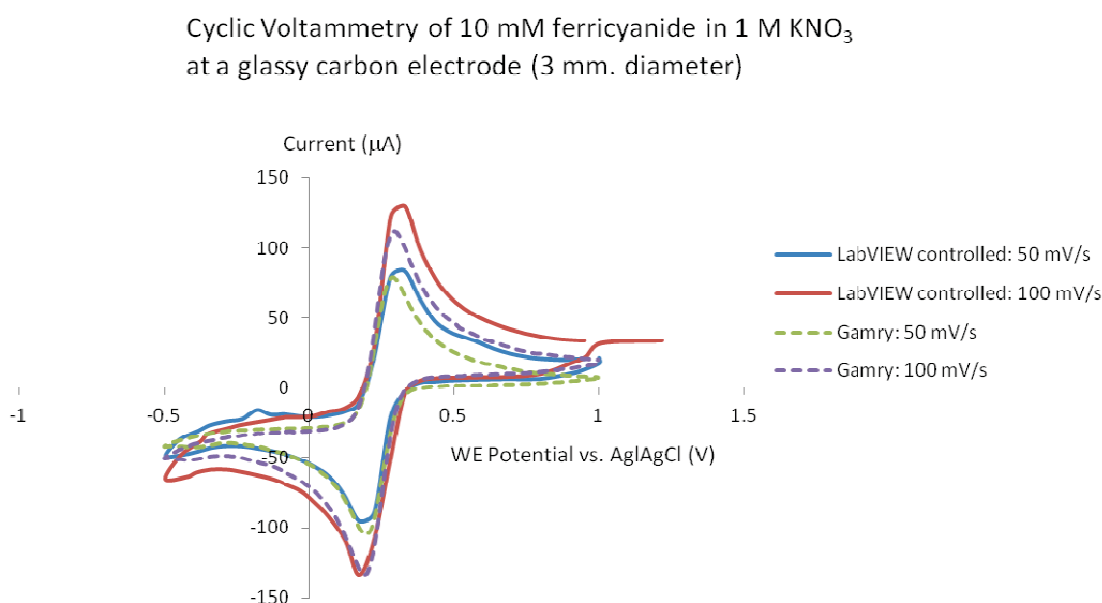


ภาพที่ 2.13 ลักษณะความสัมพันธ์ในการทำงานของสัญญาณ Trig และสัญญาณ ramp

4. Read voltage จะบันทึกค่าแรงดันที่เปรียบเทียบกันระหว่างขั้ว RE และ WE
5. Read current จะบันทึกค่ากระแสบริเวณขั้ว WE ที่อ่านได้จาก picoammeter
6. Export data to excel file ข้อมูลจะถูกบันทึกและส่งออกในรูปแบบของ excel file

2.3 การตรวจสอบระบบวัด cyclic voltammetry

การตรวจสอบระบบวัด cyclic voltammetry ที่สร้างขึ้น ทำได้โดยการเปรียบเทียบผลการวัดกับเครื่อง potentiostat (Gamry Reference 3000™ Potentiostat/Galvanostat/ZRA) ที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น โดยใช้ glassy carbon electrode (Bioanalytical Systems, Inc., 3.0 mm diameter) ทำการวัด cyclic voltammetry ของสารรีดอกซ์มาตรฐาน (10 mM ferricyanide in 1 M KNO₃) พบว่าตำแหน่งและค่าของ formal redox potentials และ cathodic/anodic peak currents ที่วัดได้โดยใช้ potential scan rates ที่ 50 mV/s และ ที่ 100 mV/s จากระบบวัดทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกันมาก ดังแสดงในภาพที่ 2.14



ภาพที่ 2.14 ผลการวัด Cyclic Voltammetry จากทั้ง 2 ระบบ
(LabVIEW controlled potentiostat vs. Gamry Reference 3000™
Potentiostat/Galvanostat/ZRA)

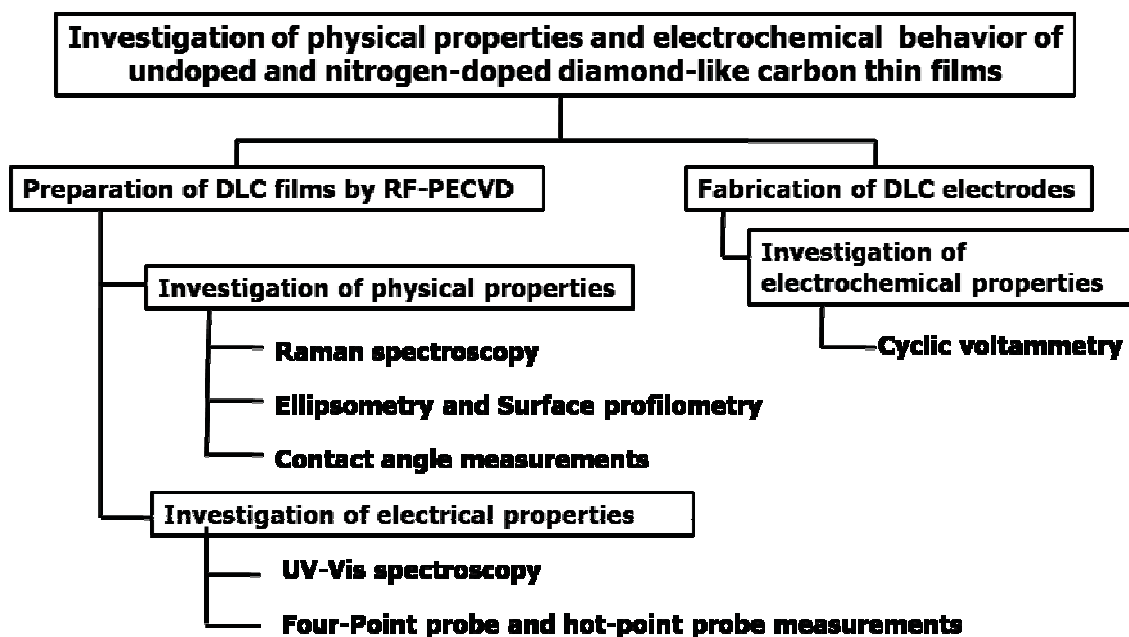
บทที่ 3

การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์โดยเทคนิค

RF-PECVD

3.1 การดำเนินการวิจัยการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

คาร์บอนคล้ายเพชรเป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติทางเคมีไฟฟ้าเหมาะสมกับการนำมาประยุกต์ใช้เป็นอิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากทนต่อการกัดกร่อนทางเคมี มีช่วงกว้างแรงดันที่กว้าง (wide potential window) (Zeng et al., 2002) และยังสามารถควบคุมสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรได้จากเงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์ม โดยใช้วิธีการเจือสารเพื่อให้มีสมบัติเป็น p-type หรือ n-type ได้ (Zeng et al., 2002; Choia et al., 2007) หัวข้อนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิคการตกสะสมไอทางเคมีด้วยพลาสมาที่คลื่นความถี่วิทยุ (RF-PECVD) ลงบนวัสดุฐานรองที่เป็นกระจกสไลด์และแผ่นซิลิกอน โดยมีการเจือในโตรเจนในฟิล์มเพื่อเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้า แล้วทำการเปรียบเทียบกับฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ผ่านการเจือสาร จากนั้นวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค Raman spectroscopy วัดความหนาของฟิล์มด้วยเทคนิค ellipsometer และ surface profiler แล้ววัดมุมที่ผิวสัมผัสของฟิล์ม ซึ่งแสดงให้เห็นถึงสมบัติทางกายภาพที่เกิดขึ้นบริเวณผิวฟิล์ม หาค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มด้วยเทคนิค four-point probe และวิเคราะห์ค่าช่องว่างแถบพลังงานด้วยเทคนิค UV/Vis spectroscopy ซึ่งจะแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเมื่อฟิล์มถูกเจือด้วยไนโตรเจน การวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค cyclic voltammetry กับสารรีดอกซ์ $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ แสดงให้เห็นถึงความเกี่ยวข้องระหว่างสมบัติทางกายภาพและพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร โดยมีวิธีการดำเนินวิจัยดังแสดงในภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 แผนผังขั้นตอนการดำเนินการวิจัยการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มคาร์บอน คล้ายเพชร (ฟิล์มที่ไม่ผ่านการเจือสาร และฟิล์มที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน)

3.1.1 การสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

การสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรใช้เทคนิค RF-PECVD โดยมี ขั้วไฟฟ้าเป็นแบบแผ่นกลมคู่ขนาน (capacitive parallel plates) ที่มีระยะห่าง 2 เซนติเมตร ซึ่งการสังเคราะห์ฟิล์มจะใช้วัสดุฐานรอง (substrates) เป็นกระจกสไลด์ แผ่นซิลิกอนเปล้า และแผ่นซิลิกอนที่เคลือบอะลูมิเนียมด้วยวิธี sputtering ก่อนทำการ สังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร ออกไซด์บนพื้นผิวของ substrates จะถูกกำจัดออก โดยการใช้ argon plasma ซึ่งมีเงื่อนไขคือ base pressure 2×10^{-5} torr, pressure 350 mtorr, Ar flow rate 41.7 sccm, power 60 W, DC bias -350 V ใช้เวลา 15 นาที สำหรับการทดลองนี้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรด้วย 2 เงื่อนไข คือ ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ผ่านการเจือสาร (undoped DLC) โดยใช้ CH_4 เท่ากับ 8.78% ของแก๊สทั้งหมดที่ใช้เป็นสารตั้งต้น (CH_4 , H_2) และฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน (N-doped DLC) โดยใช้ N_2 เท่ากับ 5% และ CH_4 เท่ากับ 8.34% ของแก๊สทั้งหมดที่ใช้เป็นสารตั้งต้น (CH_4 , H_2 , N_2) ดังแสดงในตารางที่ 3.1

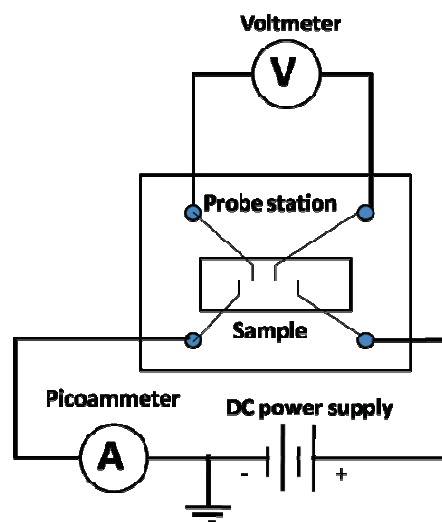
ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร

เงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร	ฟิล์มที่ไม่ผ่านการเจือสาร (undoped DLC)	ฟิล์มที่ถูกเจือไนโตรเจน (N-doped DLC)
Base pressure (mbar)	2.0×10^{-2}	2.1×10^{-2}
CH ₄ flow rate (sccm)	3.1	3.1
H ₂ flow rate (sccm)	32.2	32.2
N ₂ flow rate (sccm)	-	1.86
Operating pressure (mbar)	3.3	3.8
DC bias (V)	-427	-427
Deposition time (min)	120	120
Substrate temperature (°C)	200	200

3.1.2 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการ RF-PECVD จะถูกนำไปทำการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มด้วย Raman spectrometer (model: Thermo Scientific , DXR SmartRaman: excitation source: Ar⁺ wavelength = 532 nm) เพื่อศึกษาตำแหน่งของ peak intensity ที่แสดงถึงความเป็นคาร์บอนคล้ายเพชรของฟิล์ม และการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเมื่อผ่านการเจือสาร จากนั้นทำการวัดความหนาและค่าดัชนีหักเหของฟิล์มด้วย ellipsometer (model: Gaertner Scientific Corporation รุ่น L115S300) และ surface profiler (model: Tencor: P10) แล้วทำการวัดมุมสัมผัสที่ผิวของฟิล์มเพื่อศึกษาสมบัติความชอบน้ำหรือไม่ชอบน้ำที่เกิดขึ้นบนพื้นผิว ด้วยเครื่องวัดมุมที่ผิวสัมผัส (FTA 1000 Drop shape Instrument B Frame system) การหาความต้านทานแผ่นทำด้วยวิธีการ four-point probe เพื่อหา

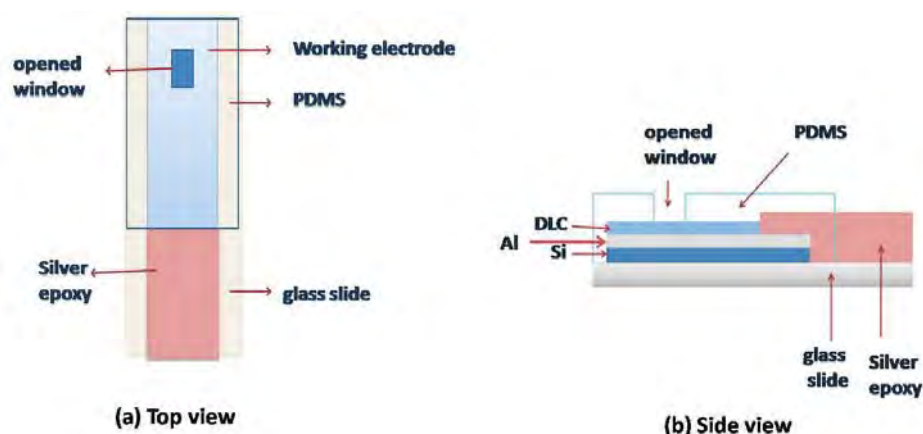
ค่าความต้านทานไฟฟ้า (resistivity) ซึ่งระบบวัดด้วยเทคนิค four-point probe ประกอบด้วย DC power supply (Hewlett Packard E3631A) multimeter (Hewlett Packard 34401A) และ picoammeter (Keithley 6485) ตัวอย่างที่วัดจะอยู่ใน probe station วัดสัญญาณผ่าน probe tip (Signatone, USA) ดังแสดงในภาพที่ 3.2 การหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ทำได้โดยใช้เครื่อง UV-Visible spectrometer (model: Shimadzu: UV-1800) มีแหล่งกำเนิดแสงในช่วงที่ตามองเห็นและช่วงอัลตราไวโอเลต โดยใช้ความยาวคลื่นในช่วง 190-1100 nm



ภาพที่ 3.2 ระบบวัดด้วยเทคนิค four-point probe

3.1.3 การเตรียมอิเล็กโทรดจากฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

การเตรียมอิเล็กโทรดที่ใช้ในการวัดสัญญาณทางไฟฟ้าจากฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์ลงบนแผ่น silicon ที่มี sputtered aluminum (Al) เคลือบอยู่ แล้วใช้ silver epoxy เป็นส่วนเชื่อมต่อทางไฟฟ้าของอิเล็กโทรด และปิดทับด้วย polydimethylsiloxane (PDMS) เพื่อเปิดพื้นที่ผิวของฟิล์มที่ต้องการให้สัมผัสกับสารละลาย (opened window) ดังแสดงในภาพที่ 3.3



ภาพที่ 3.3 ลักษณะอิเล็กโทรดที่ทำจากฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร (a) Top view
(b) Side view

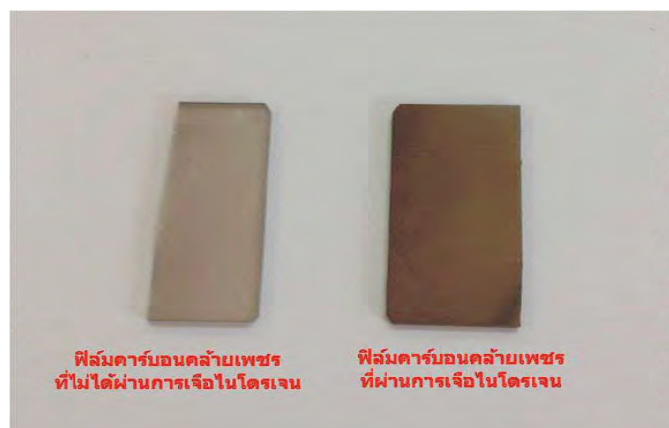
3.1.4 การวัดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือและไม่เจือไนโตรเจน

การวัดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าทำการวัดด้วยเทคนิค cyclic voltammetry ด้วยเครื่อง potentiostat (Gamry Reference 3000™ Potentiostat/Galvanostat/ZRA) ในสารละลาย 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ (Sigma-Aldrich, USA) ที่อยู่ใน 1 M KNO_3 (Sigma-Aldrich, USA) โดยมีฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) platinum wire เป็นขั้วไฟฟ้ารวม (counter electrode) และ Ag/AgCl in 3 M NaCl (model RE-5B, Bioanalytical Systems, Inc., USA) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) เริ่มทำการ scan จากแรงดัน 1 V ไปยังแรงดัน -0.5 V และกลับมาที่แรงดัน 1 V โดยใช้ความเร็วในการ scan เท่ากับ 20 50 100 200 และ 500 mV/s เพื่อศึกษาปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างอิเล็กโทรดกับสารละลาย

โดยค่า peak current ที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิค cyclic voltammetry จะคำนวณเป็นค่ากระแสในหนึ่งหน่วยพื้นที่ (current density) แล้วทำการเปรียบเทียบผลกับ glassy carbon ซึ่งเป็นอิเล็กโทรดมาตรฐาน ที่ scan rate 100 mV/s

3.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกสังเคราะห์โดยเทคนิค RF-PECVD ทั้ง 2 เจือไนโตรเจน แสดงดังภาพที่ 3.4 ซึ่งพบว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนมีสีเข้มกว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสาร



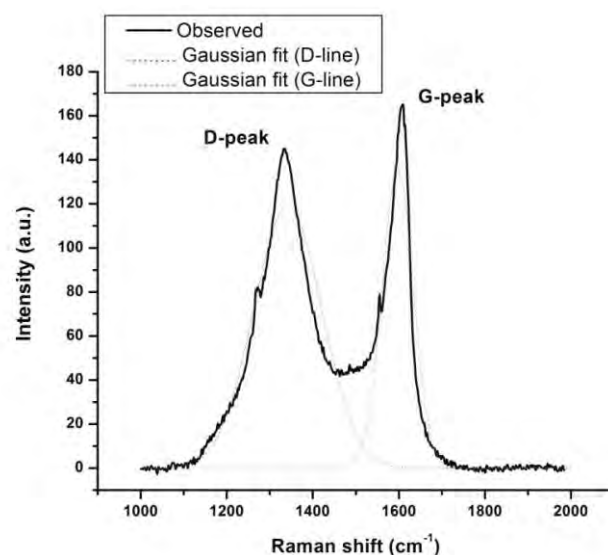
ภาพที่ 3.4 ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นบน glass slide (ซ้าย) undoped DLC (ขวา) N-doped DLC

ทั้งนี้ได้นำฟิล์มทั้งสองประเภทมาทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพโดยการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค Raman spectroscopy การวัดดัชนีหักเหของแสงและความหนาของฟิล์มด้วยเทคนิค ellipsometer และ surface profiler การตรวจสอบสมบัติทางพื้นผิวโดยการวัดมุมที่เกิดขึ้นระหว่างหยดน้ำและผิวของฟิล์มด้วยการวัด contact angle การวัดสมบัติทางไฟฟ้าโดยการหาความต้านทานไฟฟ้าด้วยเทคนิค four-point probe และใช้ UV-Vis spectroscopy ในการวัดการดูดกลืนแสงเพื่อนำมาหาค่าช่องว่างพลังงาน และการวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้เทคนิค cyclic voltammetry ทั้งนี้เพื่อทำการเปรียบเทียบและวิเคราะห์สมบัติที่เปลี่ยนไปของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรหลังจากการเจือด้วยไนโตรเจน ซึ่งมีผลการทดลองดังต่อไปนี้

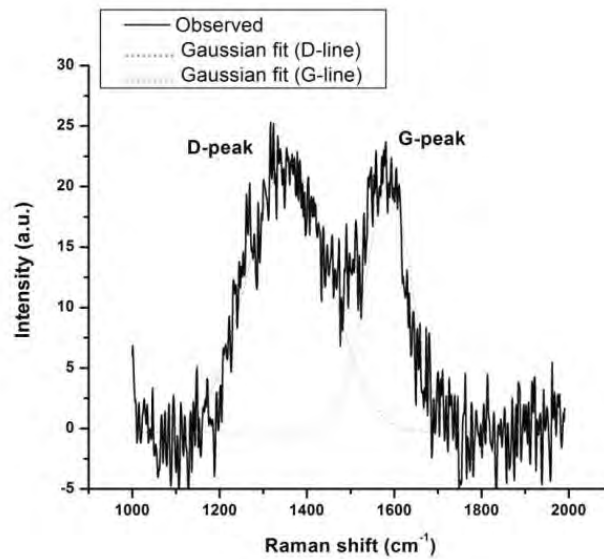
3.2.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

(1) ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิค Raman spectroscopy

หลังจากการสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิค RF-PECVD ได้นำฟิล์มมาทำการวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้เครื่อง Raman spectrometer (DXR SmartRaman: excitation source: Ar^+ wavelength = 532 nm) ซึ่งทำการสแกนในช่วงเลขคลื่น 1000-2000 cm^{-1} ผลการวัด Raman spectra ได้ถูกนำมาทำ deconvolution โดยใช้ Gaussian function เพื่อทำการจำแนกออกเป็น 2 พีค (D-peak และ G-peak) ดังแสดงในภาพที่ 3.5 และ 3.6



ภาพที่ 3.5 Raman spectrum ของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสาร (undoped DLC)



ภาพที่ 3.6 Raman spectrum ของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน (N-doped DLC)

เมื่อทำการวิเคราะห์ Raman spectra โดยพิจารณาจากตำแหน่งของ Raman shift ค่า full width at half maximum (FWHM) พื้นที่ใต้กราฟในแต่ละพีค (area) ความสูงของกราฟ (intensity) และอัตราส่วนของความสูงของกราฟ (intensity ratio: I_D/I_G) ดังแสดงในตารางที่ 3.2 โดยทั่วไปตำแหน่งของ G-peak และ D-peak ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรจะอยู่ที่ตำแหน่งประมาณ 1360 cm^{-1} (D-peak) และ 1580 cm^{-1} (G-peak) (Ferrari et al., 2000) ทั้งนี้เมื่อพิจารณาจากตำแหน่งของ G-peak และ D-peak ที่ได้ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับตำแหน่งดังกล่าว แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่สังเคราะห์ได้เป็นฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้เจือและเจือด้วยไนโตรเจน พบว่าเมื่อเจือไนโตรเจนลงในฟิล์ม ตำแหน่งของ D-peak เลื่อนจาก 1341.9 cm^{-1} เป็น 1358.2 cm^{-1} FWHM เพิ่มขึ้นจาก 158.21 cm^{-1} เป็น 188.6 cm^{-1} ในส่วนของ G-peak ตำแหน่งจะเลื่อนจาก 1597.4 cm^{-1} เป็น 1587.8 cm^{-1} FWHM เพิ่มขึ้นจาก 71.1 cm^{-1} เป็น 105.6 cm^{-1} และอัตราส่วนของ I_D/I_G เพิ่มขึ้นจาก 0.86 เป็น 1.10 ซึ่งการที่อัตราส่วน I_D/I_G มีค่าเพิ่มมากขึ้น จะส่งผลให้มีโครงสร้าง sp^2 hybridization มากขึ้นจากการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างเมื่อผ่านการเจือไนโตรเจน ซึ่งจะมีผลทำให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานและค่าความต้านทานของฟิล์มลดลง (Ferrari et al., 2003)

ตารางที่ 3.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรโดยใช้ Raman spectroscopy

	undoped DLC		N-doped DLC	
	D-peak	G-peak	D-peak	G-peak
Raman shift (cm⁻¹)	1341.9	1597.4	1358.2	1587.8
FWHM (cm⁻¹)	158.21	71.1	188.6	105.6
Area	23674.8	12311.12	5448.4	2782.3
Intensity	I _D =119.4	I _G =138.14	I _D =23.1	I _G =21.0
Intensity ratio (I_D/I_G)	0.86		1.10	

(2) ผลการวัดค่าความหนาและดัชนีหักเหของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิค step profilometry และ ellipsometry

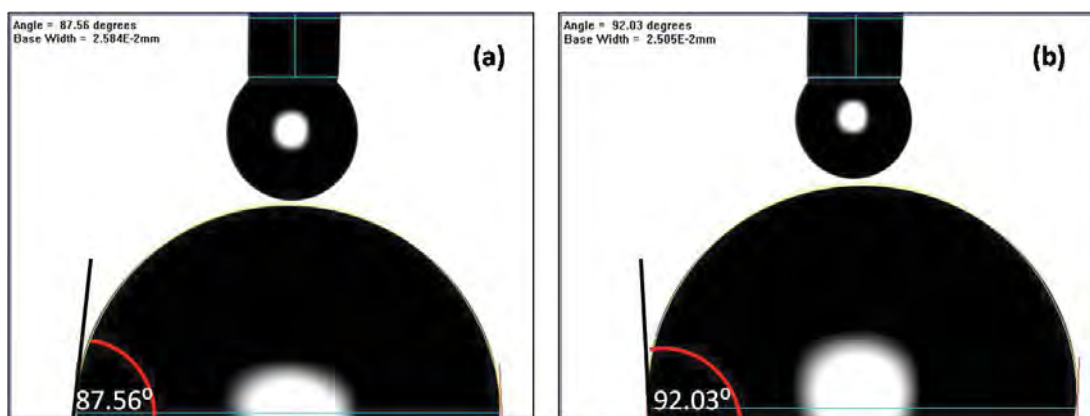
ผลจากการวัดความหนาและค่าดัชนีหักเหของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร ด้วยเทคนิค step profilometry และ เทคนิค ellipsometry แสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ผลการวัดค่าความหนาและดัชนีหักเหของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิค step profilometry และ ellipsometry

เทคนิคที่ใช้วัด	ตัวอย่าง	ความหนา	ดัชนีหักเห
step profilometry	undoped DLC	294.73 nm	-
	N-doped DLC	274.67 nm	-
ellipsometry	undoped DLC	333.07 nm	2.5238
	N-doped DLC	314.65 nm	1.5383

จากตารางที่ 3.3 ผลการวัดความหนาของทั้งสองเทคนิคมีความคลาดเคลื่อนจากกันเล็กน้อย ซึ่งเมื่อทำการเปรียบเทียบค่าจะพบว่าฟิล์มเมื่อผ่านการเจือด้วยไนโตรเจนแล้วจะมีความหนาน้อยกว่าฟิล์มที่ไม่ได้ผ่านการเจือสาร อาจเนื่องมาจากในระหว่างการสังเคราะห์ฟิล์ม บางส่วนของไนโตรเจนไอออนเกิดการชนกระแทกกับผิวของฟิล์มและทำให้ผิวของฟิล์มถูกการกัดกร่อน (Choia et al., 2007) ทั้งนี้เมื่อทำการพิจารณาค่าดัชนีหักเหของแสงระหว่างฟิล์มทั้งสองชนิดพบว่า ฟิล์มที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนมีค่าดัชนีหักเหของแสงลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบหรือโครงสร้างของวัสดุได้เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งจากงานวิจัยของ Evtukh (2008) พบว่าเมื่อทำการเจือไนโตรเจนในฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรจะส่งผลให้ค่าดัชนีหักเหของฟิล์มลดลง

(3) ผลการทดสอบสมบัติความชอบน้ำและไม่ชอบน้ำของพื้นผิวฟิล์มด้วยการวัด contact angle

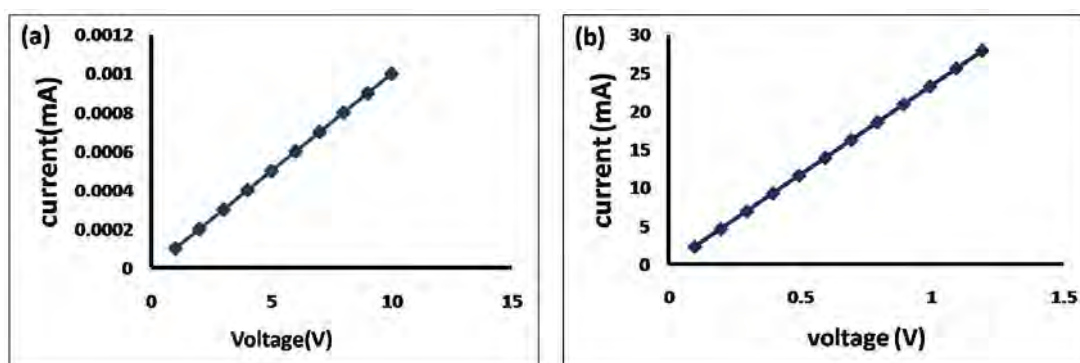


ภาพที่ 3.7 การวัดมุมที่ผิวสัมผัสระหว่างผิวของฟิล์มและหยดน้ำของ (a) undoped DLC films และ (b) N-doped DLC films

ผลการทดสอบสมบัติความชอบน้ำและไม่ชอบน้ำของพื้นผิวฟิล์มโดยการวัดมุมที่ผิวสัมผัสระหว่างผิวของฟิล์มและหยดน้ำแสดงในภาพที่ 3.7 ซึ่งพบว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจนมีค่ามุมที่ผิวสัมผัสระหว่างฟิล์มและหยดน้ำเท่ากับ 87.56° และฟิล์มที่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจนมีค่ามุมที่ผิวสัมผัสระหว่างฟิล์มและหยดน้ำเท่ากับ 92.03° ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจนจะมีความไม่ชอบน้ำที่ผิวของฟิล์มมากกว่าฟิล์มที่ไม่ผ่านการเจือสาร อาจเนื่องมาจากบนพื้นผิวฟิล์มมีการสร้างพันธะ C-N หรือ $C\equiv N$ ซึ่งทำให้พื้นผิวของฟิล์มมีสมบัติความไม่ชอบน้ำที่เพิ่มขึ้น (Endrino et al., 2008)

(4) ผลการหาค่าความต้านทานไฟฟ้าด้วยเทคนิค four-point probe

การหาค่าความต้านทานไฟฟ้า (resistivity) ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรจะคำนวณดังสมการที่ 2.3-2.4 ซึ่งใช้ค่าความหนาของฟิล์มจากการวัดด้วยเทคนิค step profilometry (ความหนาของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสาร มีค่าเท่ากับ 294.73 nm และฟิล์มที่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจน มีค่าเท่ากับ 274.67 nm) และใช้ค่าความต้านทานแผ่น (sheet resistance) จากการวัดด้วยเทคนิค four-point probe ซึ่งการหาค่า sheet resistance จะใช้ค่ากระแสและแรงดันที่ได้จากการวัด 4-point probe ดังแสดงในภาพที่ 3.8 (a) และ (b) ในการคำนวณ ค่าที่คำนวณได้แสดงในตารางที่ 3.4



ภาพที่ 3.8 กราฟแสดงค่ากระแสไฟฟ้าและแรงดันที่วัดได้จากเทคนิค four-point probe ของ (a) undoped DLC films และ (b) N-doped DLC films

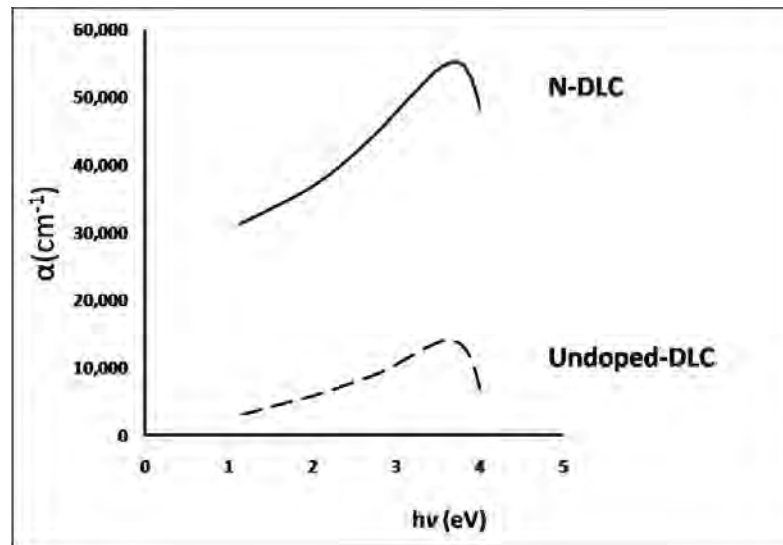
ตารางที่ 3.4 ผลการหาค่าความต้านทานแผ่นและค่าความต้านทานไฟฟ้าด้วยเทคนิค four-point probe

	Undoped DLC	N-doped DLC
Sheet resistance ($\Omega/\square$)	3.31×10^5	2.14×10^2
Resistivity ($\Omega\cdot\text{cm}$)	9.76	5.87×10^{-3}

จากผลการทดลองพบว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจนมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้นโดยมีค่า resistivity เท่ากับ $5.87 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าค่า resistivity ของฟิล์มที่ไม่ได้เจือสาร (resistivity = $9.76 \Omega\cdot\text{cm}$) ประมาณ 10^3 เท่า ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของ sp^2 hybridization ในโครงสร้างจึงทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มลดลง (Ferrari et al., 2003) ซึ่งฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนจะมีสมบัติเป็น n-type semiconductor (Silva et al., 1995) ซึ่งทำให้ระดับของ Fermi energy เข้าใกล้ conduction band energy มากยิ่งขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ข้ามไปยังชั้น conduction band ได้ง่ายขึ้น มีผลให้ฟิล์มที่เจือไนโตรเจนสามารถนำไฟฟ้าได้ดีขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากในโครงสร้างของฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้นมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของไนโตรเจนเหลืออยู่จึงทำให้ฟิล์มมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (Choi et al., 2007; Silva et al., 1997)

(5) ผลการหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (energy band gap: E_g) จากการวัด UV-Visible spectroscopy

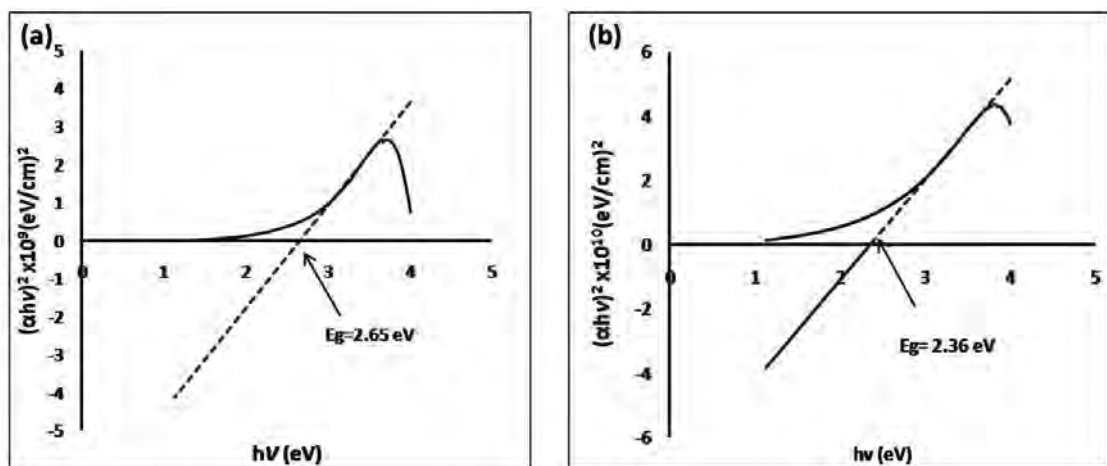
ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนที่วัดได้จากเครื่อง UV-Vis spectrometer (model: Shimadzu รุ่น UV-1800) ซึ่งทำการวัดที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 310-1100 nm ได้ถูกนำมาวิเคราะห์โดยค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (α) มีความสัมพันธ์กับค่าพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ดังแสดงในภาพที่ 3.9



ภาพที่ 3.9 สัมประสิทธิ์การดูดกลืน (α) ของ undoped DLC films (dashed line) และของ N-doped DLC films (solid line)

เมื่อทำการพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (α) จากภาพที่ 3.9 พบว่าสำหรับฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไนโตรเจนมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนมากกว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสารเนื่องมาจากสีของฟิล์มที่มีความเข้มมากกว่าดังแสดงในภาพที่ 3.4 นอกจากนี้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไนโตรเจนมีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วเทียบกับการเปลี่ยนแปลงของค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสาร ทั้งนี้ลักษณะการเปลี่ยนแปลงของค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนอาจแสดงถึงลักษณะของ direct transition หรือ indirect transition โดยการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วมักเกิดขึ้นกับวัสดุที่มีโครงสร้างแบบ crystalline ซึ่งในการหาค่า energy band gap (Tauc gap) มักจะใช้การคำนวณแบบ direct allowed transition และการเปลี่ยนแปลงอย่างช้าๆมักเกิดขึ้นกับวัสดุที่มีโครงสร้างแบบ amorphous ซึ่งมักจะใช้การคำนวณแบบ indirect allowed transition ในการหาค่า energy band gap (Tauc gap) (Fukuda, 1998; Orton, 2004) จากการวิเคราะห์ผล Raman spectra ทำให้ทราบว่าการเจือไนโตรเจนในฟิล์มมีผลทำให้เกิดโครงสร้างแบบ sp^2 hybridization มากขึ้น หรือมีความเป็น disordered ที่ลดลง จึงทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์มคาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจนมีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วเมื่อเทียบกับการเปลี่ยนแปลงของค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสาร

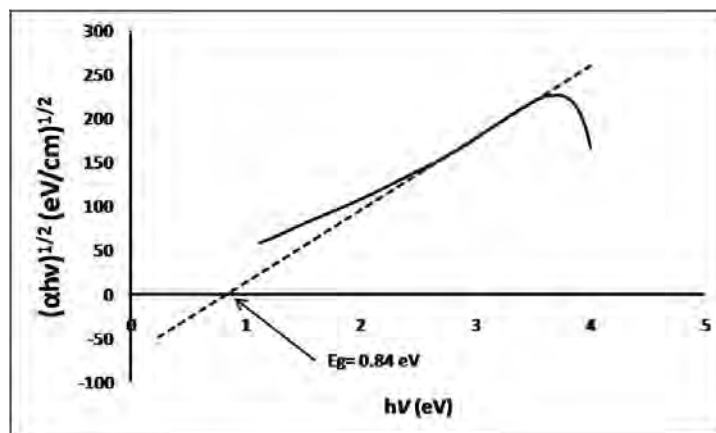
เมื่อทำการหาค่าช่องว่างในแถบพลังงานแบบ direct allowed transition ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรทั้งที่ไม่ได้เจือและเจือด้วยไนโตรเจนด้วยการหาจุดตัดบนแกนพลังงานของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร จาก Tauc plot ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $h\nu$ กับ $(\alpha h\nu)^2$ ดังแสดงในภาพที่ 3.10 (a) และ 3.10 (b) ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสารมีค่าช่องว่างในแถบพลังงานประมาณ 2.65 eV และฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไนโตรเจนมีค่าช่องว่างในแถบพลังงานประมาณ 2.36 eV ซึ่งค่าช่องว่างในแถบพลังงานมีค่าลดลงหลังการเจือฟิล์มด้วยไนโตรเจน ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างและระดับชั้นพลังงานของฟิล์ม โดยเมื่อทำการเจือไนโตรเจนลงในฟิล์ม จะทำให้โครงสร้างของฟิล์มมี sp^2 hybridization มากขึ้น (Ferrari et al., 2003) และระดับชั้นพลังงานแคบลง มีผลให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ข้ามชั้นพลังงานได้ง่ายขึ้น



ภาพที่ 3.10 การหาค่าช่องว่างในแถบพลังงานด้วยจุดตัดบนแกนพลังงานแบบ direct allowed transition จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $h\nu$ กับ $(\alpha h\nu)^2$ ของ (a) undoped DLC films และ (b) N-doped DLC films

เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ผ่านการเจือสารมีการเปลี่ยนแปลงอย่างช้าๆ ดังแสดงในภาพที่ 3.8 ซึ่งบ่งบอกถึงความเป็น disordered ที่มากในโครงสร้าง จึงได้ทำการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสารแบบ indirect allowed transition จาก Tauc plot ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $h\nu$ กับ $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ดังแสดงในภาพที่ 3.11 ค่าช่องว่าง

แถบพลังงานที่ได้คือ 0.84 eV ตารางที่ 3.5 แสดงผลการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานสำหรับฟิล์มทั้งสองประเภท



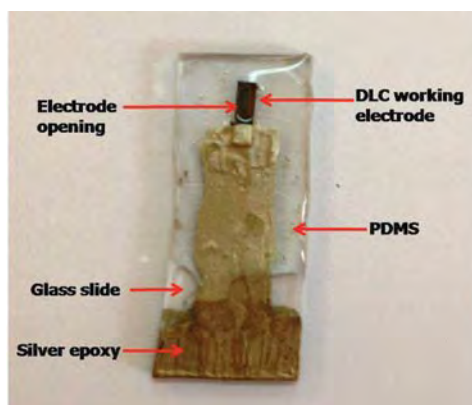
ภาพที่ 3.11 การหาค่าช่องว่างในแถบพลังงานด้วยจุดตัดบนแกนพลังงานของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสารจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $h\nu$ กับ $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (แบบ indirect allowed transition)

ตารางที่ 3.5 ผลการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจาก Tauc plot

	Undoped DLC films	N-doped DLC films
Direct band gap	2.65 eV	2.36 eV
Indirect band gap	0.84 eV	-

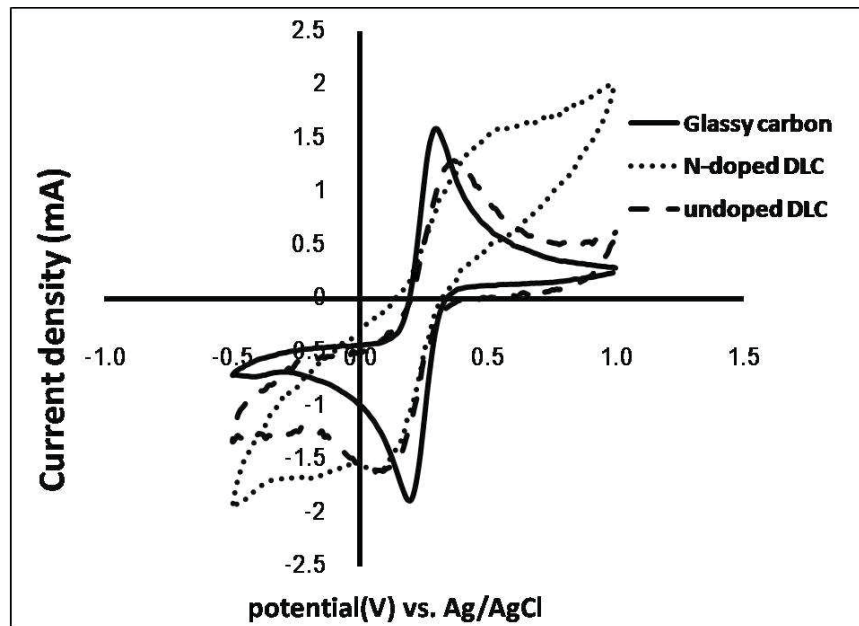
3.2.2 ผลการวิเคราะห์ปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือและไม่เจือไนโตรเจน

ภาพที่ 3.12 แสดงฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ได้ทำการสร้างขึ้น ซึ่งพื้นที่ผิวของอิเล็กโทรดที่ทำจากฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสาร (undoped DLC films) มีค่าเท่ากับ 1.526 mm^2 และพื้นที่ผิวของอิเล็กโทรดที่ทำจากฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน (N-doped DLC films) มีค่าเท่ากับ 1.618 mm^2



ภาพที่ 3.12 ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรอิเล็กโทรดที่ได้ทำการสร้างขึ้น

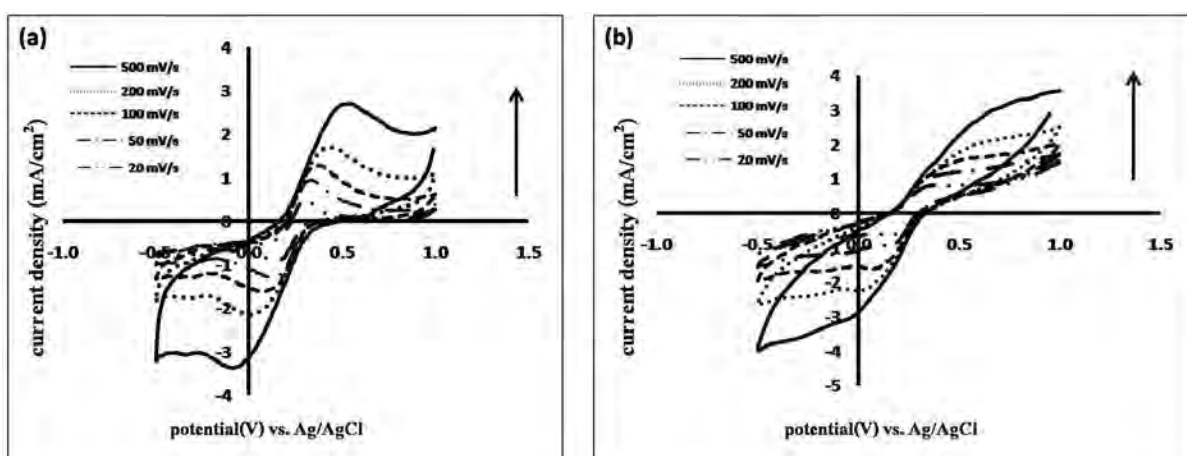
การทดสอบปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของอิเล็กโทรดที่ทำจากฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร โดยใช้เทคนิค cyclic voltammetry ด้วยเครื่อง potentiostat (Gamry Reference 3000™ Potentiostat/Galvanostat/ZRA) ที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ซึ่งการทดลองนี้จะใช้ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสารและฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจนเป็น working electrode Ag/AgCl (model RE-5B, BASi) เป็น reference electrode และ platinum wire เป็น counter electrode ซึ่งทำการทดสอบด้วย $10 \text{ mM K}_3\text{Fe(CN)}_6$ ในสารละลาย 1 M KNO_3 ที่ scan rate 20 50 100 200 และ 500 mV/s ทำการสแกนจาก 1 V ไปถึง -0.5 V และกลับไปที่ 1 V เพื่อศึกษาความสามารถในการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างอิเล็กโทรดและสารรีดอกซ์



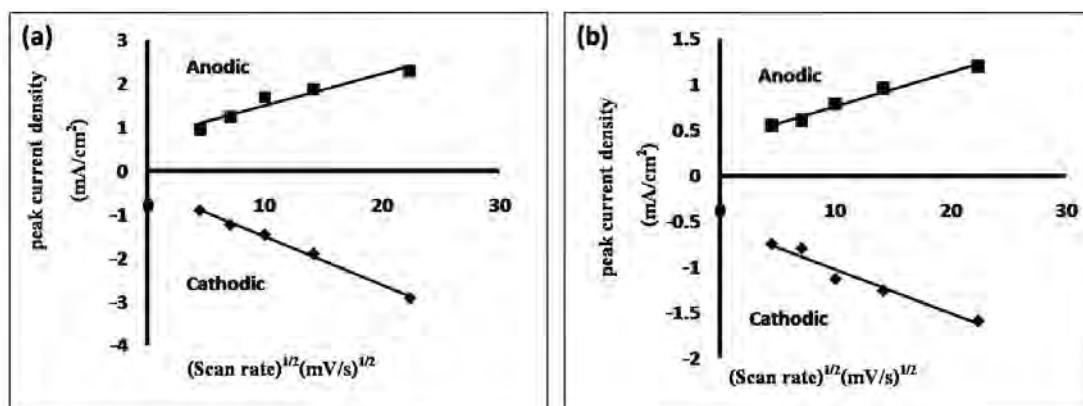
ภาพที่ 3.13 cyclic voltammograms เปรียบเทียบระหว่าง glassy carbon (solid line) กับ undoped DLC films (dashed line) และ N-doped DLC films (dotted line) ทดสอบด้วยสารละลาย 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ ใน 1 M KNO_3 ที่ scan rate 100 mV/s

จากภาพที่ 3.13 เมื่อทำการเปรียบเทียบผลการวัด cyclic voltammetry ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรทั้งที่ผ่านการเจือไนโตรเจนและไม่ได้ผ่านการเจือสารกับผลที่ได้จาก glassy carbon electrode ที่ scan rate 100 mV/s ค่า formal redox potential (E°) ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสารและของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไนโตรเจนมีค่าเท่ากับ 204.4 mV และ 304.1 mV ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.6 ซึ่งอยู่ในช่วงเดียวกันกับค่า formal redox potential (E°) ที่วัดได้จาก glassy carbon electrode ซึ่งมีค่าเท่ากับ 244.4 mV แสดงว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์ขึ้นทั้งสองเงื่อนไขสามารถตรวจวัดปฏิกิริยารีดอกซ์มาตรฐานในสารทดสอบได้ การที่ค่า current density ที่วัดได้ยังอยู่ในระดับเดียวกันแสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์ขึ้นซึ่งมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับ glassy carbon electrode อย่างไรก็ตามค่า peak potential separation (ΔE_p) ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสารและของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไนโตรเจน (329.6 mV และ 469.6 mV ตามลำดับ) ดังแสดงในตารางที่ 3.6 ซึ่งมีค่ามากกว่าค่า peak potential separation (ΔE_p) ของ glassy carbon electrode ($\Delta E_p = 89.8$ mV) อยู่มากแสดงให้เห็นว่า electrode reaction เป็นแบบ

quasi-reversible หรือปฏิกิริยากึ่งผันกลับได้ ซึ่งมีอัตราการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่ช้ากว่าเมื่อเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาแบบ reversible หรือปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ เนื่องจากค่า peak potential separation มีความสัมพันธ์กับอัตราเร็วในการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน (electron transfer rate constant) ที่พื้นผิวของอิเล็กโทรด (Heinze, 1984) ดังนั้นฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์ขึ้นจึงมีอัตราการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่ช้ากว่าของ glassy carbon electrode ภาพที่ 3.14 แสดงผลการวัด cyclic voltammetry จากฟิล์มทั้งสองเงื่อนไข เมื่อทำการเปลี่ยนค่า potential scan rates



ภาพที่ 3.14 cyclic voltammetric data ของ 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ ใน 1 M KNO_3 โดยใช้ working electrodes ที่ทำจาก (a) undoped DLC films และ (b) N-doped DLC films เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงค่า potential scan rates



ภาพที่ 3.15 ความสัมพันธ์ระหว่าง peak current density กับรากที่สองของ scan rates ของ (a) undoped DLC electrode และ (b) N-doped DLC electrode

ตารางที่ 3.6 สรุปผลการทดสอบโดยเทคนิค cyclic voltammetry ของ undoped DLC electrode และ N-doped DLC electrode ด้วยสารทดสอบ 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ ใน 1 M KNO_3

Potential scan rate, v (mV/s)	20		50		100		200		500	
	Undoped-DLC	N-doped-DLC	Undoped-DLC	N-doped-DLC	Undoped-DLC	N-doped-DLC	Undoped-DLC	N-doped-DLC	Undoped-DLC	N-doped-DLC
Peak potential separation, ΔE_p (mV)	139.7	189.7	200.3	199.8	329.6	469.6	419.5	539.4	629.3	649.3
Cathodic peak current density, I_{pc} (mA/cm ²)	0.90	0.75	1.24	0.80	1.47	1.14	1.91	1.26	2.93	1.59
Anodic peak current density, I_{pa} (mA/cm ²)	0.95	0.55	1.24	0.60	1.68	0.78	1.86	0.95	2.29	1.20
Ratio of peak currents, I_{pa}/I_{pc}	1.04	0.73	1.00	0.75	1.15	0.69	0.98	0.75	0.78	0.75
Formal redox potential, E° (mV)	229.4	284.1	229.4	274.3	204.4	304.1	219.4	269.3	224.3	324.1

ภาพที่ 3.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า peak current density และรากที่สองของ scan rate ที่มีลักษณะเป็นเส้นตรง ซึ่งแสดงให้เห็นว่า electrode reaction เป็นแบบ linear diffusion-limited transport ของ redox species สู่พื้นผิวของอิเล็กโทรด ดังแสดงตามความสัมพันธ์ของสมการ Randle-Sevick จากตารางที่ 3.6 ค่า current density ของ N-doped DLC electrode มีค่าน้อยกว่าค่า current density ของ undoped DLC electrode อยู่เล็กน้อย (การคิดค่า current density จะหัก background current ออก) และค่า peak potential separation (ΔE_p) ของ N-doped DLC electrode มีค่ามากกว่า ΔE_p ของ undoped DLC electrode เนื่องจากการที่พื้นผิวของฟิล์มที่เจือไนโตรเจนมีความไม่ชอบน้ำสูงกว่า จึงทำให้พลังงานผิว (surface energy) มีค่าน้อย (Jongwannasiri et al., 2012) redox species เกิดการดูดซับกับพื้นผิวอิเล็กโทรดได้น้อยกว่า จึงทำให้การอัตราเร็วในการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่พื้นผิวของอิเล็กโทรดเป็นไปได้ช้ากว่า อีกทั้งค่า I_{pa}/I_{pc} ของ undoped DLC electrode มีค่า

ใกล้เคียง 1 มากกว่าของ N-doped DLC electrode ซึ่งการที่ค่าอัตราส่วนของ peak current มีค่าเท่ากับ 1 แสดงว่าการดูดซับของ redox species ที่พื้นผิวอิเล็กโทรดเป็นแบบ reversible (Tiroj et al., 2006; Wopschall et al., 1967) ทั้งนี้สังเกตได้ว่าฟิล์มที่เจือในโตรเจนถึงแม้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีกว่า แต่มีประสิทธิภาพในการวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าด้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มที่ไม่ผ่านการเจือสาร เนื่องมาจากสมบัติทางพื้นผิวของฟิล์มเป็น rate limiting step ในการเกิด electrode reaction

3.3 สรุปผลการทดลอง

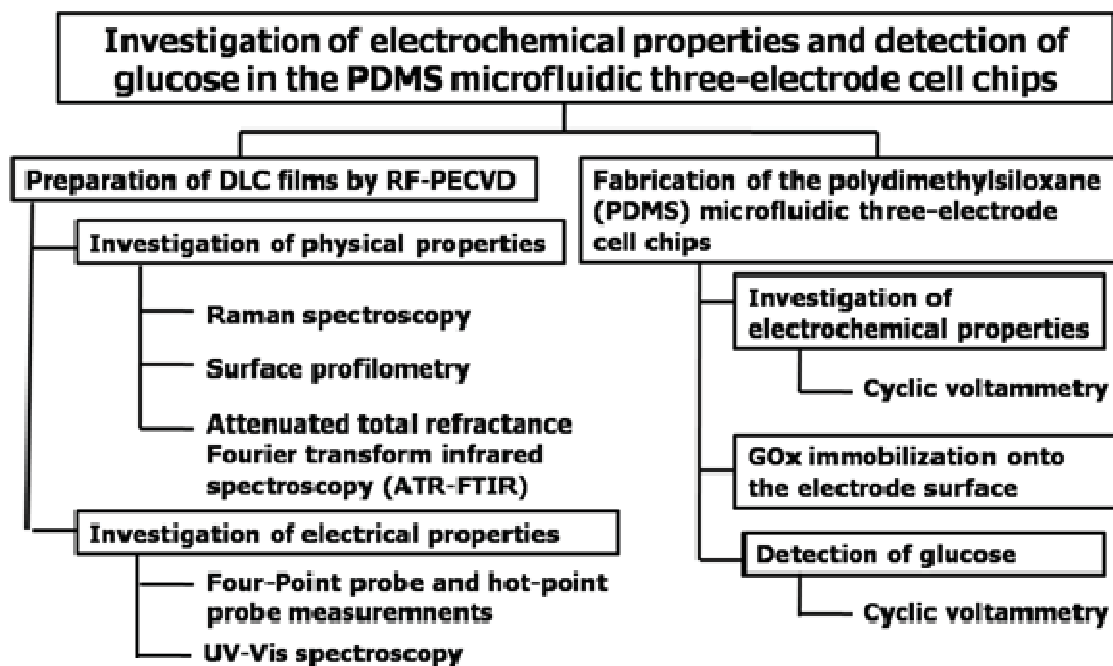
จากฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีการตกสะสมไอทางเคมีด้วยพลาสมาที่คลื่นความถี่วิทยุลงบนกระจกสไลด์และแผ่นซิลิกอนที่เป็นวัสดุฐานรอง เมื่อเปรียบเทียบระหว่างฟิล์มที่เจือด้วยไนโตรเจนและไม่ได้เจือด้วยไนโตรเจน โดยเมื่อฟิล์มผ่านการเจือด้วยไนโตรเจน จะมีผลทำให้โครงสร้างภายในของฟิล์มเปลี่ยนไป จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy ซึ่งพบว่าค่า I_D/I_G มีค่ามากขึ้น ส่งผลให้มีค่า sp^2 hybridization มากขึ้น จึงทำให้ค่าของว่างแถบพลังงานของฟิล์มมีค่าลดลง และฟิล์มมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีกว่าฟิล์มที่ไม่ได้เจือสาร และจากการตรวจสอบสมบัติความชอบน้ำ ไม่ชอบน้ำบนพื้นผิว พบว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจนมีความไม่ชอบน้ำบนพื้นผิวฟิล์ม อาจเกิดจากการมีพันธะของ C-N หรือ $C\equiv N$ บนพื้นผิวฟิล์ม จึงทำให้เมื่อนำมาประยุกต์ใช้เป็นอิเล็กโทรดในการวัดด้วยเทคนิค cyclic voltammetry การเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรอิเล็กโทรดที่เจือไนโตรเจนจะเกิดขึ้นได้ไม่ดีเท่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสาร ถึงแม้จะมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีกว่าก็ตาม ดังนั้นจึงต้องปรับปรุงเงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์ม เพื่อให้ได้ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไนโตรเจนแล้วสามารถเกิดปฏิกิริยาในการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนกับสารรีดอกซ์ได้ดียิ่งขึ้น

บทที่ 4

การผลิตเซลล์อิเล็กโทรดในไมโครฟลูอิดิกส์ชิปสำหรับการตรวจจับสารชีวภาพ

4.1 วิธีดำเนินการผลิตเซลล์อิเล็กโทรดในไมโครฟลูอิดิกส์ชิปสำหรับการตรวจจับสารชีวภาพ

ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรมีสมบัติความเป็นวัสดุที่สามารถเข้ากันได้ดีกับสารชีวภาพและความมีเสถียรภาพทางเคมี ซึ่งทำให้รักษาประสิทธิภาพการทำงานของไบโอเซ็นเซอร์ (Schnupp et al., 1998; Maalouf et al., 2006) อีกทั้งเมื่อสัมผัสกับอากาศยังทำให้เกิดการออกซิไดส์ได้ง่าย ทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนบนพื้นผิว (Yang M et al., 2011) จึงสามารถเชื่อมต่อกับไบโอโมเลกุลได้ด้วยพันธะโควาเลนต์ที่แข็งแรงผ่านหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของฟิล์ม หัวข้อนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิค RF-PECVD ลงบนวัสดุฐานรองที่เป็นกระจกสไลด์และแผ่นซิลิกอน แล้วทำการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางไฟฟ้าของฟิล์ม จากนั้นจึงสร้าง polydimethylsiloxane (PDMS) microfluidic three-electrode cell chip ที่มีฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเป็นอิเล็กโทรด เพื่อวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค cyclic voltammetry กับสารรีดอกซ์ $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ และทำการเชื่อมต่อกับ glucose oxidase เพื่อตรวจจับน้ำตาลกลูโคส โดยมีวิธีการดำเนินการวิจัยดังแสดงในภาพที่ 4.1



ภาพที่ 4.1 แผนผังขั้นตอนวิธีดำเนินการผลิตเซลล์อิเล็กโทรดในไมโครฟลูอิดิกส์ชิป สำหรับการตรวจจับสารชีวภาพ

4.1.1 การสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

การสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรใช้เทคนิค RF-PECVD เช่นเดียวกับการสังเคราะห์ฟิล์มในบทที่ 3 โดยระบบ RF-PECVD เป็นแบบขั้วไฟฟ้าแผ่นกลมคู่ขนาน (capacitive parallel plates) ที่มีระยะห่าง 2 เซนติเมตร ซึ่งการสังเคราะห์ฟิล์มจะใช้วัสดุฐานรองเป็นกระจกสไลด์ แผ่นซิลิกอนเปล้า และแผ่น silicon ที่มี sputtered titanium (Ti) เคลือบอยู่ สำหรับการทดลองนี้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร โดยใช้ CH_4 เท่ากับ 20% ของแก๊สดังตั้งต้นทั้งหมด (CH_4 , H_2) ซึ่งอัตราส่วนของ CH_4 มีค่าเพิ่มมากกว่าการทดลองในบทที่ 3 เพื่อลด hydrogen termination บนพื้นผิวของฟิล์ม และเป็นการเพิ่ม carbon dangling bonds บนพื้นผิวของฟิล์มซึ่งช่วยในการสร้างพันธะโควาเลนต์เมื่อทำการเชื่อมต่อกับไบโอโมเลกุล เงื่อนไขการสังเคราะห์ฟิล์มแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 เงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรสำหรับการเชื่อมต่อกับ biosensor

เงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร	
Base pressure (mbar)	3.3×10^{-5}
CH ₄ flow rate (sccm)	8.05
H ₂ flow rate (sccm)	32.2
Operating pressure (mbar)	0.64
DC bias (V)	-440
Deposition time (min)	41
Substrate temperature (°C)	106

4.1.2 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

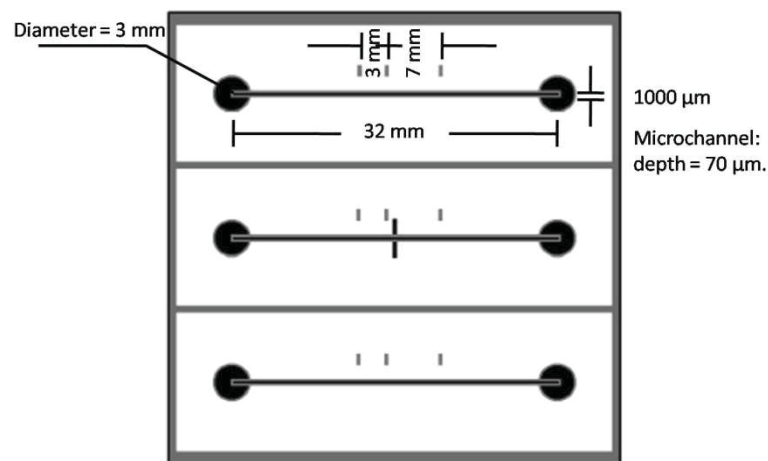
ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี RF-PECVD จะถูกนำไปทำการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มด้วย Raman spectrometer (model: Jobin Yvon รุ่น T64000) มีแหล่งกำเนิดแสงเป็น Ar⁺ ความยาวคลื่น 514.5 nm เพื่อศึกษาตำแหน่งของ peak intensity ที่แสดงถึงความเป็นคาร์บอนคล้ายเพชรของฟิล์ม ทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวฟิล์มด้วย ATR-FTIR (model: Thermo Scientific รุ่น Nicolet Is10 FT-IR spectrometer) จากนั้นทำการวัดความหนาด้วย surface profiler (model: Tencor: P10) และใช้เทคนิค four-point probe ในการหาค่า sheet resistance และ resistivity ตัวอย่างที่วัดจะอยู่ใน probe station วัดสัญญาณผ่าน probe tip และหาค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์ม จากการวัดด้วยเครื่อง UV-Visible spectroscopy (model: Shimadzu: UV-1800)

4.1.3 การสร้าง polydimethylsiloxane (PDMS) microfluidic three-electrode cell chip

ส่วนประกอบของ PDMS microfluidic three-electrode cell chip แบ่งออกได้เป็น 2 ส่วน คือ ส่วนของ microchannel และส่วนฐานสำหรับวางขั้วไฟฟ้า โดยมีกระบวนการสร้างดังนี้

(1) ส่วนที่เป็น microchannel

สำหรับส่วนที่เป็น microchannel ออกแบบโดยใช้โปรแกรม L-Edit (Tanner EDA, USA) ซึ่งท่อมีความกว้าง 1000 μm ความยาว 32 mm และความสูง 70 μm บริเวณโหลดสารเข้าออกมีลักษณะกลมอยู่ที่ปลาย microchannel ทั้งสองด้าน มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 mm ดังแสดงในภาพที่ 4.2 แล้วใช้ Kapton tape (Ted Pella, USA) ติดลงบนกระจกสไลด์เป็นแม่พิมพ์ที่ใช้หล่อ PDMS ให้เป็น microchannel ซึ่ง Kapton tape เป็นวัสดุ polyimide film ที่มี silicone adhesive หนานุ่มมีได้ในช่วง -196°C ถึง $+400^{\circ}\text{C}$

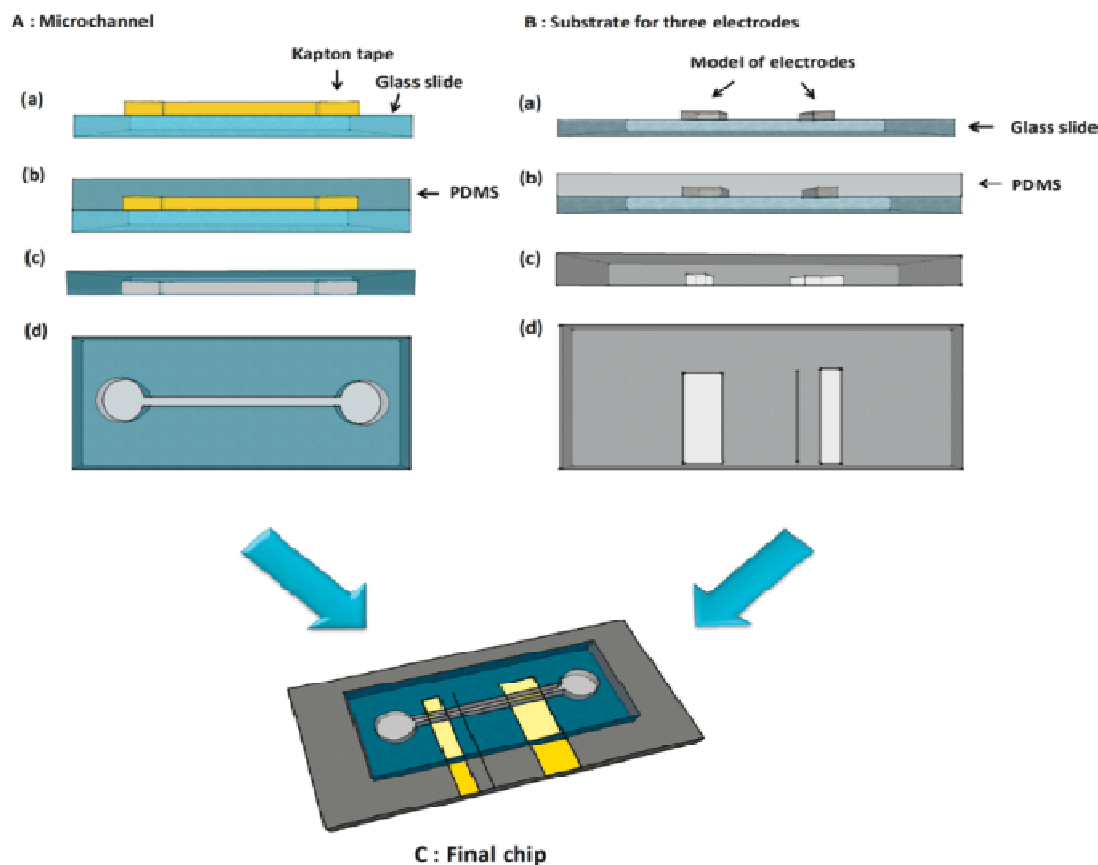


ภาพที่ 4.2 ลักษณะของ microchannel ที่ออกแบบด้วยโปรแกรม L-edit

(2) ส่วนที่เป็นฐานสำหรับวางขั้วไฟฟ้าทั้งสามขั้ว

ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการสร้าง PDMS microfluidic three-electrode cell chip ประกอบด้วย (1) ฟิล์มบางคาร์บอนเคลือบเพชรเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) (2) ฟิล์มทองเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม (counter electrode) โดยการเคลือบลงบน titanium ที่มี silicon เป็นวัสดุฐานรอง (titanium มีความหนา 30 นาโนเมตร) ด้วยวิธีการ sputtering ด้วยเครื่อง sputter coater (model: Polaron SC500) และ (3) เส้นลวดเงินเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) โดยทั้งหมดจะรวมอยู่ใน PDMS ที่ใช้เป็นฐานในการสร้าง ซึ่งขั้วไฟฟ้าทำงานจะวางห่างจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิง 3 mm และขั้วไฟฟ้าร่วมวางห่างจากขั้วไฟฟ้าทำงาน 10 mm การวางขั้วไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าอ้างอิงให้มีระยะห่างระหว่างกันน้อยจะเป็นการช่วยลดความต้านทานที่ไม่สามารถกำจัดออกไปได้ในสารละลาย (uncompensated solution resistance) (Triroj et al., 2006)

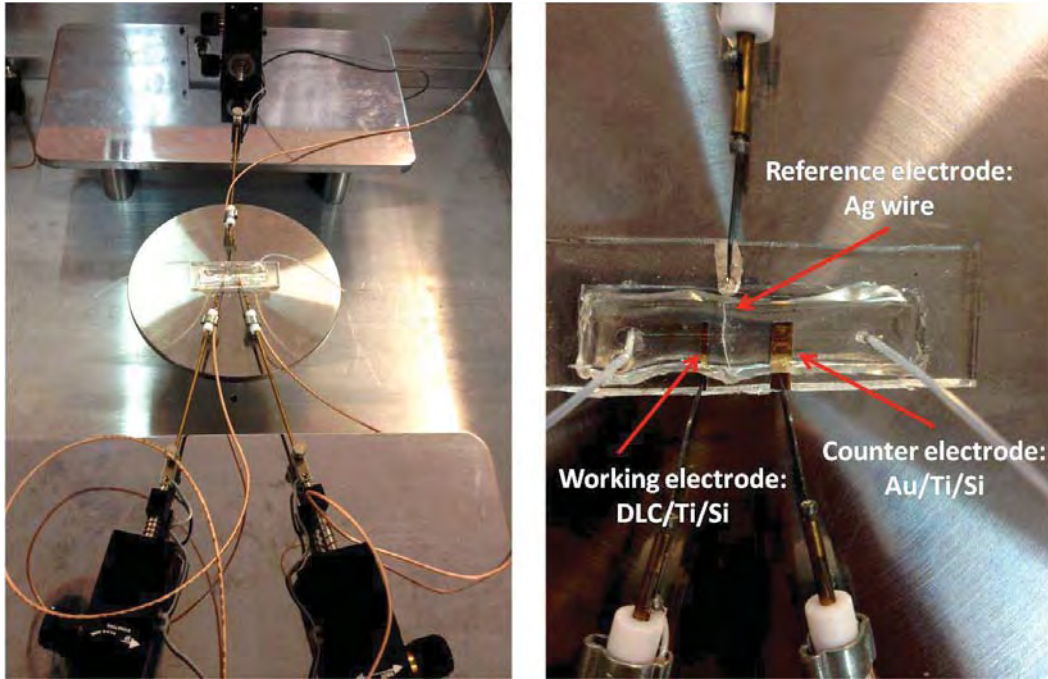
ในการเชื่อมส่วนที่เป็น microchannel และส่วนที่เป็นฐานสำหรับวางขั้วไฟฟ้าเข้าด้วยกันจะใช้ PDMS เป็นตัวเชื่อมประสานเพื่อให้ทั้งสองส่วนยึดติดกันโดยการให้ความร้อนแก่ PDMS เพื่อให้แข็งตัว แทนการใช้ออกซิเจนพลาสมาในการทำให้ยึดติด ซึ่งหลักการของออกซิเจนพลาสมาจะเปลี่ยนสภาพพื้นผิวจากพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำ (ไม่มีขั้ว) ให้กลายเป็นพื้นผิวที่ชอบน้ำ (มีขั้ว) เพื่อให้เกิดการยึดติดเมื่อนำมาประกบกัน เนื่องจากพื้นผิวฟิล์มคาร์บอนเคลือบเพชรสามารถถูกกัดกร่อนได้ด้วยออกซิเจนพลาสมา (Massi et al., 2003) และการใช้ PDMS ในการเชื่อมประสานจะทำให้เกิดความแข็งแรงในการยึดติดมากกว่าการใช้ออกซิเจนพลาสมา (Eddings et al., 2008; Rezai et al., 2011) ในการทดลองจึงใช้ PDMS ในการเชื่อมต่อส่วนของ microchannel และส่วนของฐานรองเข้าด้วยกัน โดยขั้นตอนการสร้างชิปและชิปที่ได้จะแสดงในภาพที่ 4.3



ภาพที่ 4.3 ขั้นตอนการทำ chip (a) ส่วนของ microchannel (b) ส่วนของฐานรอง (c) การประกบ chip

4.1.4 การวัดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เป็นอิเล็กโทรดภายในชิป

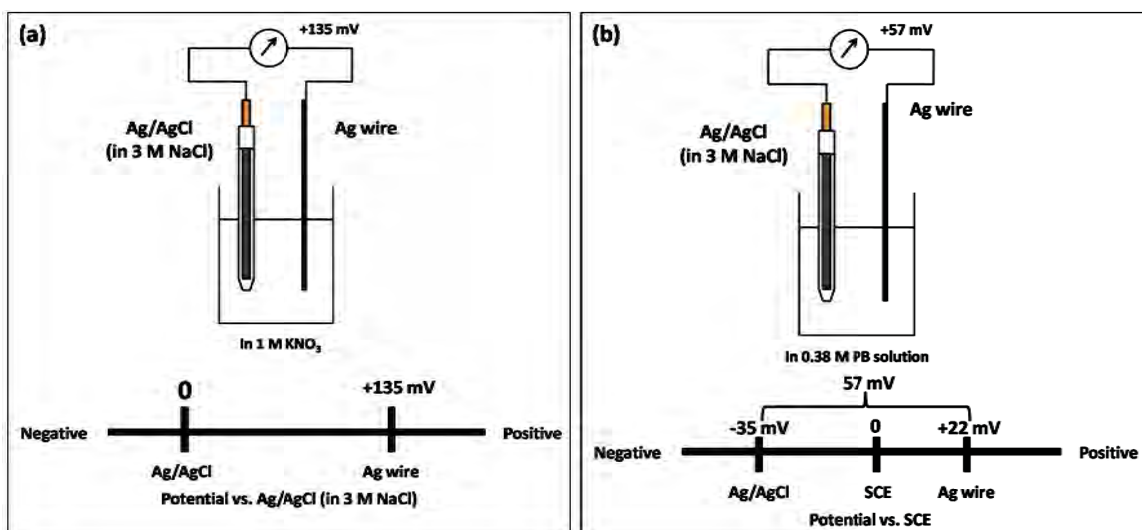
ทำการวัดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค cyclic voltammetry ที่ควบคุมโดยโปรแกรม LabVIEW ดังแสดงในภาพที่ 4.4 ในสารละลาย 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ ที่อยู่ใน 1 M KNO_3 (KNO_3 ผสมใน DI water) โดยมีฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) ทองเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม (counter electrode) และเส้นลวดเงินเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) เริ่มทำการ scan จากแรงดัน 0.7 V ไปยังแรงดัน -0.3 V และกลับไปที่แรงดัน 0.7 V โดยใช้ scan rate 50, 100, 200 และ 500 mV/s เพื่อศึกษาปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างอิเล็กโทรดกับสารละลาย



ภาพที่ 4.4 ลักษณะการวัดสัญญาณจากชิปที่ได้สร้างขึ้น โดยใช้ probe tips สัมผัสกับบริเวณ electrical contact pads

4.1.5 ค่า Formal redox potential ของลวดเงิน (Ag wire) ที่ใช้เป็น reference electrode

เมื่อวัดความต่างศักย์ของเส้นลวดเงินเทียบกับ Ag/AgCl (3 M NaCl) เป็น reference electrode มาตรฐาน ในสารละลาย 1 M KNO_3 ซึ่งเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในการทดลองด้วยเทคนิค cyclic voltammetry ค่าความต่างศักย์ที่ได้คือ +135 mV (versus Ag/AgCl) ดังนั้นเมื่อต้องการแปลงค่าความต่างศักย์ที่วัดเทียบกับเส้นลวดเงิน ให้มาเทียบกับ Ag/AgCl จะต้องทำดังนี้ $\text{potential (versus Ag/AgCl)} = \text{potential (versus Ag)} + 135 \text{ mV}$ ดังแสดงตามภาพที่ 4.5 (a) และเมื่อวัดความต่างศักย์ของเส้นลวดเงินเทียบกับ Ag/AgCl (3 M NaCl) ในสารละลาย 0.38 M phosphate buffer (PB solution) ซึ่งเป็นสารละลายที่ใช้ในการตรวจวัดน้ำตาลกลูโคส ค่าความต่างศักย์ที่ได้เท่ากับ +57 mV (versus Ag/AgCl) และเมื่อต้องการเทียบค่าความต่างศักย์กับ saturated calomel electrode (SCE) เพื่อเปรียบเทียบผลกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง จะต้องแปลงดังนี้ $\text{potential (versus SCE)} = \text{potential (versus Ag)} + 57 \text{ mV} - 35 \text{ mV}$ ดังแสดงตามภาพที่ 4.5 (b)



ภาพที่ 4.5 การหาค่า formal potential ของลวดเงิน (a) ในสารละลาย 1 M KNO_3 เทียบกับ Ag/AgCl (3 M NaCl) (b) ในสารละลาย 0.38 M PB solution เทียบกับ SCE

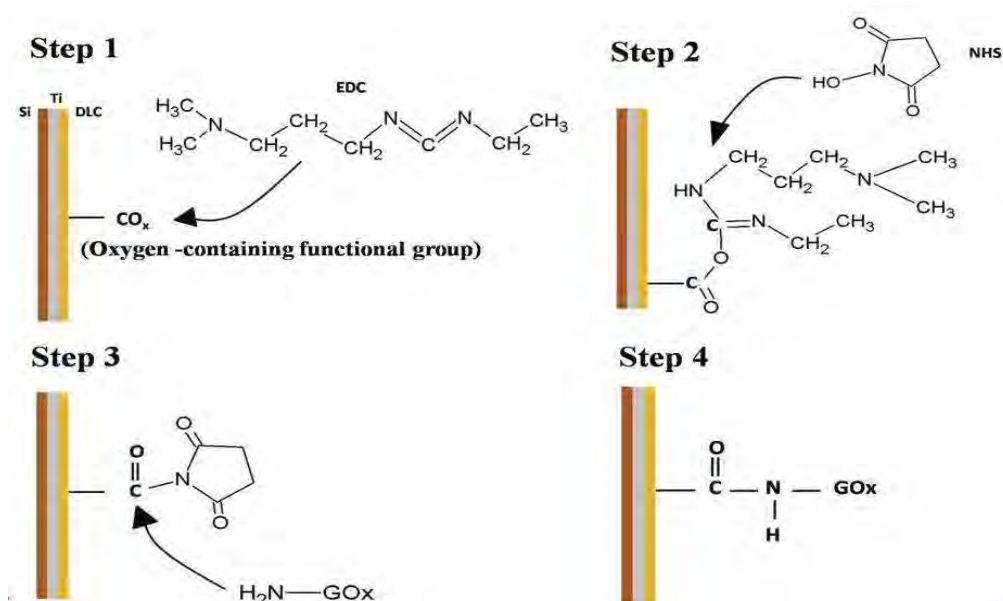
4.1.6 การตรวจวัดน้ำตาลกลูโคสของ polydimethylsiloxane (PDMS) microfluidic three-electrode cell chip ที่มีฟิล์มคาร์บอนเคลือบเพชร เป็นอิเล็กโทรด

(1) กระบวนการและสารเคมีที่ใช้ในการเชื่อมต่อ glucose oxidase บนพื้นผิวฟิล์มคาร์บอนเคลือบเพชร

สารเคมีที่ใช้: glucose oxidase (GOx) จาก *Aspergillus niger* (E.C. 1.1.3.4, type II, $\geq 15,000$ units/g), N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC), N-Hydroxysuccinimide (NHS), D-(+)-glucose, and phosphate buffer (PB, pH = 7.4) จาก Sigma-Aldrich

กระบวนการเชื่อมต่อเอนไซม์กลูโคสออกซิเดสใน three electrode microfluidic chip แสดงในภาพที่ 4.6 โดยที่บนพื้นผิวของคาร์บอนเคลือบเพชรอิเล็กโทรดมีหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนเกิดขึ้นจากการสัมผัสกับอากาศ จึงทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชัน CO_x โดยเริ่มจากทำความสะอาดภายใน microchannel ด้วย DI water แล้วไหลสารละลายที่ประกอบด้วย 0.2 M EDC และ 0.05 M NHS เข้าสู่ microchannel แล้วทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง

ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อให้สารละลาย EDC/NHS ที่เป็นตัว coupling agents ไปกระตุ้นหมู่ฟังก์ชัน CO_x ให้ทำปฏิกิริยากับหมู่ฟังก์ชันเอมีน จากนั้นโหลดสารละลาย GOx (5 mg/ml) ที่อยู่ในสารละลาย 0.38 M phosphate buffer เข้าสู่ microchannel แล้วทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อให้เกิดการเชื่อมต่อดัวยพันธะโควาเลนต์ amide ระหว่างผิวอิเล็กโทรดกับหมู่ฟังก์ชัน amine ของ glucose oxidase หลังจากครบ 1 ชั่วโมงแล้วจึงทำความสะอาดด้วยสารละลาย phosphate buffer และใช้งานทันที หรือถ้าหากยังไม่ได้ใช้งาน จะต้องโหลดสารละลาย phosphate buffer ใส่ใน microchannel และแช่ไว้ในอุณหภูมิ 4°C



ภาพที่ 4.6 Covalent coupling of enzymes onto the electrode

(2) การตรวจวัดกลูโคสในสารทดสอบ

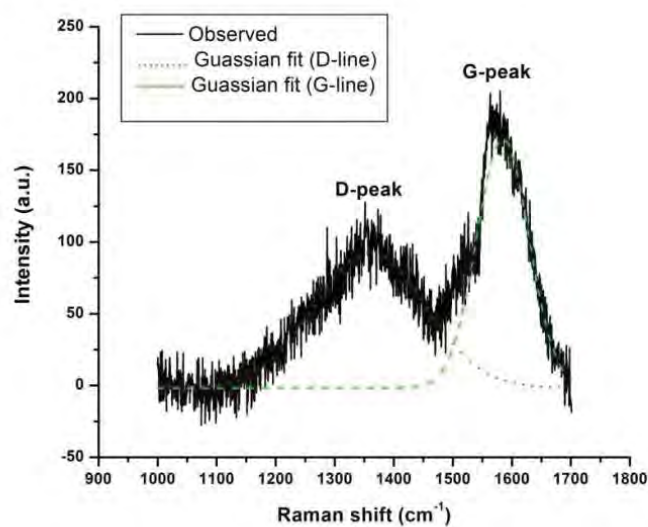
ทำการวัดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค cyclic voltammetry ด้วยการโหลดสารละลายกลูโคส (ผสมทิ้งไว้ 48 ชั่วโมง) ความเข้มข้น 0, 0.5, 1, 2 และ 4 mM ที่ผสมในสารละลาย phosphate buffer ความเข้มข้น 0.38 M เข้าไปใน chip ที่ประกอบด้วยฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่เชื่อมต่อกับ GOx แล้ว เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) ทองเป็นขั้วไฟฟ้ารวม (counter electrode) และลวดเงินเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) เริ่มทำการ scan จากแรงดัน 0 V ไปยังแรงดัน -0.8 V และกลับไปที่แรงดัน 0 V โดยใช้ scan rate 50, 100, 200 และ 500 mV/s เพื่อศึกษาปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างอิเล็กโทรดกับสารละลาย

4.2 ผลการวัดสมบัติของอิเล็กโทรดที่ทำจากฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรและการตรวจจับกลูโคสใน microfluidic chip

4.2.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

(1) ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิค Raman spectroscopy

หลังจากการสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร ได้นำฟิล์มมาทำการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค Raman spectrometer (model: Jobin Yvon รุ่น T64000) ซึ่งทำการสแกนในช่วงเลขคลื่น $1000-1700\text{ cm}^{-1}$ ผลการวัด Raman spectrum ได้ถูกนำมาทำ deconvolution โดยใช้ Gaussian function เพื่อทำการจำแนกออกเป็น 2 พีค (D-peak และ G-peak) ดังแสดงในภาพที่ 4.7



ภาพที่ 4.7 Raman spectrum ของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร

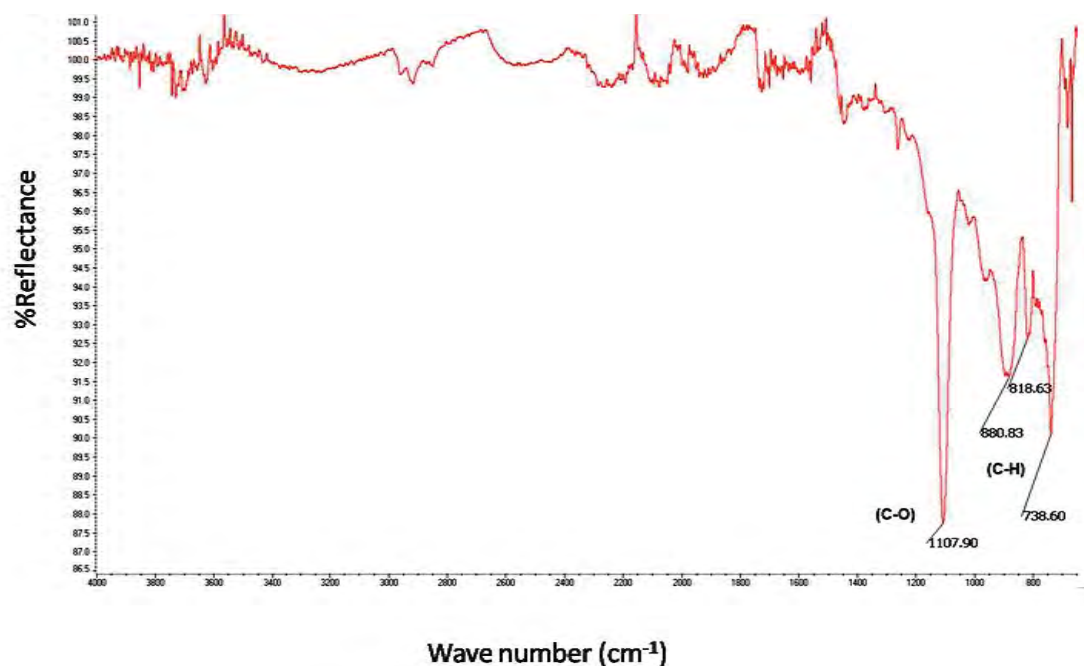
ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรโดยใช้ Raman spectroscopy

	D-peak	G-peak
Raman shift (cm⁻¹)	1360.3	1584.6
FWHM (cm⁻¹)	187.2	87.6
Area	22192.5	19180.7
Intensity	I _D =94.6	I _G =174.6
Integral intensity ratio (I_D/I_G)	0.37	

จากตารางที่ 4.2 เมื่อพิจารณาดำแหน่งของ G-peak (1584.6 cm⁻¹) ซึ่งมีเลขคลื่นที่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับของแกรไฟต์บริสุทธิ์ (G-peak: Raman shift = 1580 cm⁻¹) และค่า intensity ratio (0.37) สรุปได้ว่าฟิล์มที่ได้จากการสังเคราะห์เป็น amorphous diamond-like carbon ซึ่งมี sp² hybridization เป็นองค์ประกอบส่วนมาก (Irmer G, Dorner-Reisel, 2005)

(2) ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectrometry

ภาพที่ 4.8 แสดงการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวฟิล์มด้วยเทคนิค ATR-FTIR (model: Thermo Scientific รุ่น Nicolet Is10 FT-IR spectrometer) ซึ่งทำการสแกนในช่วง $800\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$



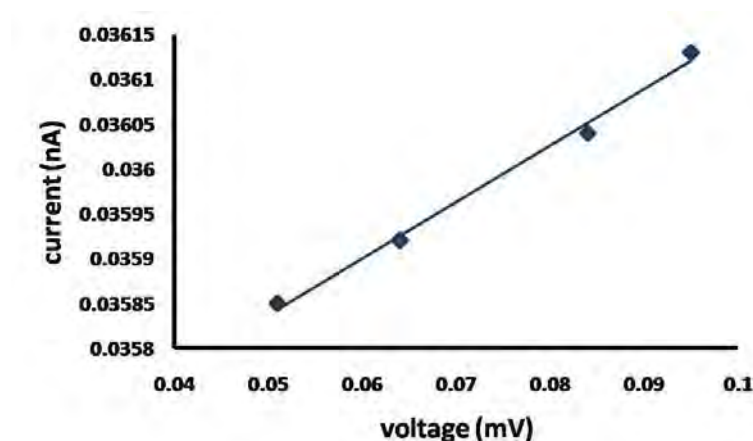
ภาพที่ 4.8 %Reflectance spectrum ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ATR-FTIR

จากภาพที่ 4.8 ได้แสดง peak ของพันธะ C-H ซึ่งจะเกิด peak ในช่วง $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ และ peak ของพันธะ C-O เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 1107.90 cm^{-1} ซึ่งอยู่ในช่วง $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ เป็นช่วงที่แสดงหมู่ฟังก์ชัน C-O (Colthup et al., 1990) แสดงให้เห็นว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเกิดการออกซิไดซ์เมื่อสัมผัสกับอากาศ จึงทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนขึ้นบนผิวฟิล์ม (Yang M et al., 2011) ซึ่งจะเป็นผลดีต่อการเชื่อมต่อไบโอโมเลกุลด้วยพันธะโควาเลนต์กับหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจน เพื่อทำให้เกิดพันธะ amide

$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad | \\ (-\text{C}-\text{N}-) \end{array}$$
 ในการเชื่อมต่อกับ glucose oxidase บนพื้นผิวของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร

(3) ผลการวัดความหนาของฟิล์มด้วย step profiler และค่าความต้านทานแผ่นด้วยเทคนิค four-point probe

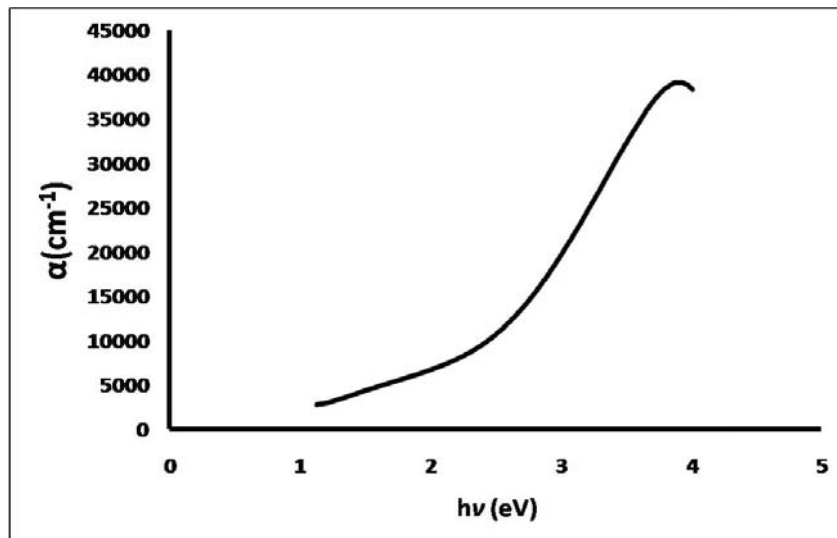
ค่ากระแสไฟฟ้าและแรงดันที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิค four-point probe ซึ่งแสดงในภาพที่ 4.9 และค่าความหนาของฟิล์มจากการวัดด้วยเทคนิค step profiler (film thickness = 140.33 nm) ได้ถูกนำมาใช้ในการคำนวณหาค่า sheet resistance และ resistivity ซึ่งมีค่าเท่ากับ $9.25 \times 10^6 \text{ } \Omega/\square$ และ $1.29 \times 10^2 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$ ตามลำดับ



ภาพที่ 4.9 กราฟแสดงค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จากเทคนิค four-point probe

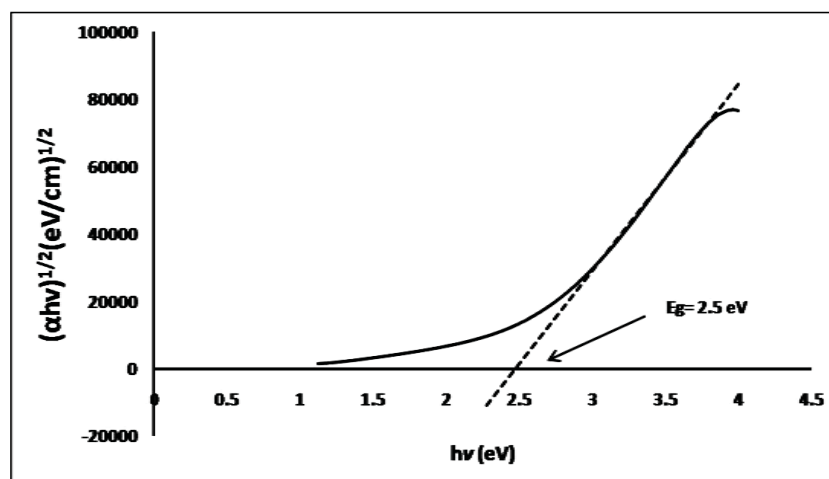
(4) ผลการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจากการวัด UV-Visible spectroscopy

ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนที่วัดได้จากเครื่อง UV-Vis spectrometer (model: Shimadzu รุ่น UV-1800) ซึ่งทำการวัดที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 310-1100 nm ได้ถูกนำมาวิเคราะห์โดยค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (α) มีความสัมพันธ์กับค่าพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ดังแสดงในภาพที่ 4.10



ภาพที่ 4.10 สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

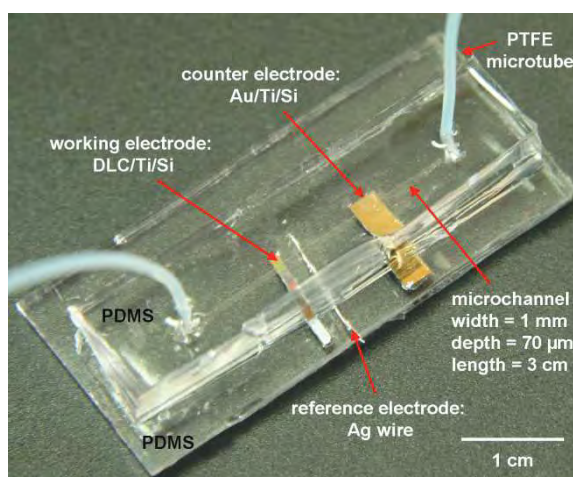
เมื่อทำการหาค่าช่องว่างในแถบพลังงานแบบ indirect allowed transition จาก Tauc plot ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $h\nu$ กับ $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ดังแสดงในภาพที่ 5.11 ค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ได้คือ 2.5 eV



ภาพที่ 4.11 การหาค่าช่องว่างในแถบพลังงานด้วยจุดตัดบนแกนพลังงานของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $h\nu$ กับ $(\alpha h\nu)^{1/2}$ แบบ indirect allowed transition

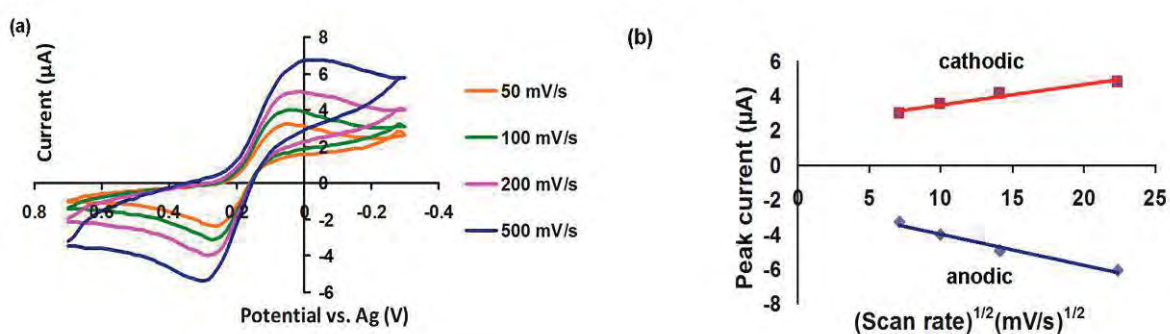
4.2.2 ผลการวิเคราะห์ผลการวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนเคลือบเพชรอิเล็กโทรดใน microfluidic chip

ภาพที่ 4.12 แสดง PDMS microfluidic three-electrode cell chip ที่ได้ทำการสร้างขึ้นซึ่งมี microchannel volume เท่ากับ $2.24 \mu\text{L}$ สำหรับ three-electrode cell มีฟิล์มคาร์บอนเคลือบเพชรเป็น working electrode ซึ่งมีพื้นที่ผิวของอิเล็กโทรดเท่ากับ 1 mm^2 Ag wire เป็น reference electrode และ sputtered Au films เป็น counter electrode ซึ่งมีพื้นที่ผิวของอิเล็กโทรดเท่ากับ 3 mm^2 เมื่อทำการไหลทดสอบเข้า microchannel พบว่าไม่มีการรั่วไหลของสารทดสอบซึ่งแสดงว่าการยึดติดกันของ PDMS substrates มีความแข็งแรง



ภาพที่ 4.12 The PDMS microfluidic three-electrode cell chip

การทดสอบปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้ากับสารทดสอบคือ $10 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ใน 1 M KNO_3 ทำการวัดโดยใช้ระบบวัด cyclic voltammetry ที่ควบคุมด้วยโปรแกรม LabVIEW ที่ scan rate 50 100 200 และ 500 mV/s โดยทำการสแกนจาก 0.7 V ไปถึง -0.3 V และกลับมาที่ 0.7 V เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของ electrode cell ในการตรวจวัดสารรีดอกซ์ใน microfluidic chip ผลการวัด cyclic voltammetry แสดงในภาพที่ 4.13 และในตารางที่ 4.3



ภาพที่ 4.13 ผลการวัด cyclic voltammetry ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ใช้เป็น working electrode ใน microfluidic chip (a) cyclic voltammogram ของ 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ ใน 1 M KNO_3 (b) ความสัมพันธ์ระหว่าง peak current density กับรากที่สองของ scan rates

ตารางที่ 4.3 สรุปผลการทดสอบโดยการวัด cyclic voltammetry ที่ค่า scan rate ต่างๆของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ใช้เป็น working electrode ใน microfluidic chip มีสารทดสอบคือ 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ ใน 1 M KNO_3

Potential scan rate, v (mV/s)	50	100	200	500
Peak potential separation, (ΔE_p) (mV)	224.49	244.90	265.31	326.53
Cathodic peak current, I_{pc} (μA)	2.99	3.55	4.14	4.81
Anodic peak current, I_{pa} (μA)	3.26	4.01	4.95	6.04
Ratio of peak currents, I_{pa}/I_{pc}	1.09	1.13	1.19	1.25
Formal redox potential, $E^{\circ'}$ (mV)	159.18	148.98	138.78	128.57

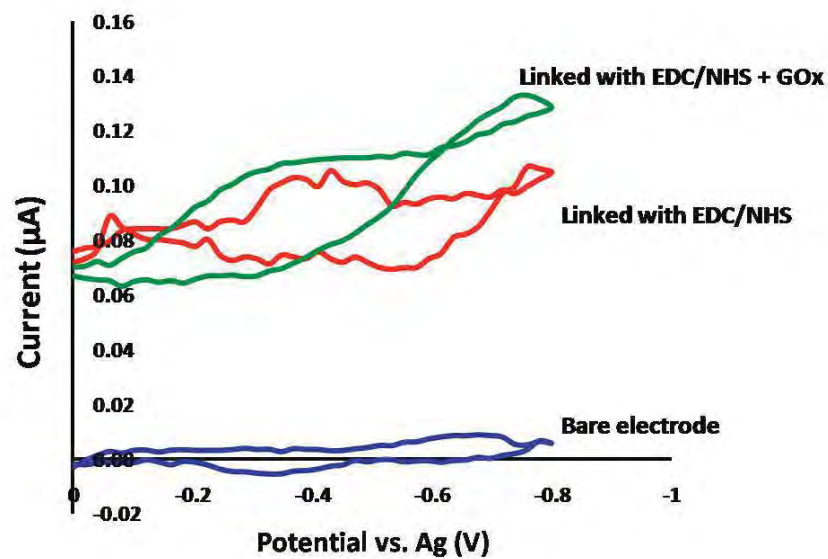
จากภาพที่ 4.13 และตารางที่ 4.3 ค่า formal redox potential (E°) มีค่าเท่ากับ 143.88 mV (versus Ag) เมื่อทำการแปลงค่า formal redox potential ให้อยู่ใน Ag/AgCl scale จะมีค่าเท่ากับ 278.88 mV (versus Ag/AgCl) ซึ่งพบว่ามีความใกล้เคียงกับค่า formal redox potential ที่วัดได้จาก glassy carbon electrode (244.4 mV versus Ag/AgCl) ค่า peak potential separation (ΔE_p) จากการทดลองจะมีค่าแปรผันตาม scan rate ที่เพิ่มมากขึ้น โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบ quasi-reversible (Heinze, 1984) จากความสัมพันธ์ระหว่างค่า peak current density และรากที่สองของ scan rate ที่มีลักษณะเป็นเส้นตรง แสดงให้เห็นว่า electrode reaction เป็นแบบ linear diffusion-limited transport ของ redox species สู่พื้นผิวของอิเล็กโทรด ดังแสดงตามความสัมพันธ์ของสมการ Randle-Sevick

4.2.3 ผลการวิเคราะห์การตรวจวัด glucose ใน PDMS microfluidic three-electrode cell chip ที่มีฟิล์มคาร์บอนเคลือบเพชรเป็นอิเล็กโทรด

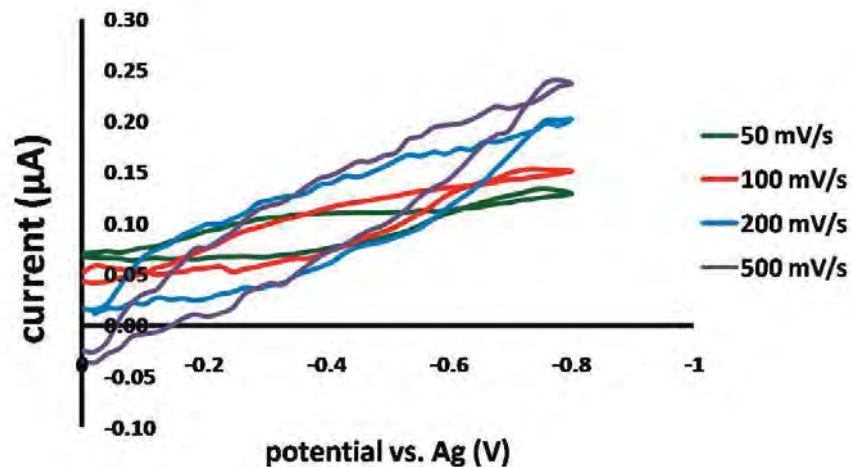
การทดสอบการเชื่อมต่อระหว่างอิเล็กโทรดและไบโอเซ็นเซอร์ทำได้โดยการเปรียบเทียบค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้เมื่อทำการปรับสภาพพื้นผิวของอิเล็กโทรด (electrode functionalization) โดยทำการวัด cyclic voltammetry ที่ scan rate 50 mV/s ใน electrolyte คือ 0.38 M phosphate buffer solution ดังแสดงในภาพที่ 4.14 สำหรับอิเล็กโทรดที่ไม่ได้ทำการปรับสภาพพื้นผิว (bare electrode) ค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าน้อยมากซึ่งอยู่ในระดับต่ำกว่า 0.01 μ A เมื่อทำการปรับสภาพพื้นผิวของอิเล็กโทรดด้วย EDC/NHS coupling agents (linked with EDC/NHS) ค่ากระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของสภาพพื้นผิวของอิเล็กโทรด และเมื่อทำการเชื่อมต่อกับ glucose oxidase (linked with EDC/NHS + GOx) กระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และลักษณะของ cyclic voltammogram มีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนโดยสามารถเห็นการเริ่มก่อตัวของ reduction peak และ oxidation peak ที่ electrode potential เท่ากับ -0.35 V (versus Ag) หรือเท่ากับ -0.33 V (versus SCE) ซึ่งมีค่าเข้าใกล้ค่า formal redox potential ของ FAD/FADH₂ ($E^\circ = -0.43$ versus SCE) (Wang Y, Yao, 2012) ซึ่งเป็น redox center ของ glucose oxidase ภาพที่ 4.15 แสดงผลการวัด cyclic voltammetry ของ DLC electrode ที่ทำการเชื่อมต่อกับ glucose oxidase โดยใช้ EDC/NHS coupling agents ทำการทดสอบใน 0.38 M phosphate buffer solution ที่ scan rate 50-500 mV/s ซึ่งค่ากระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อทำการเพิ่มความเร็วของ scan rate แสดงให้เห็นถึง diffusion-controlled

reaction แต่เมื่อใช้ potential scan rate ที่สูงกว่า 50 mV/s cyclic voltammogram มีลักษณะของ background current (charging current) เด่นชัด นั่นคือไม่สามารถบ่งบอกตำแหน่งของ reduction peak และ oxidation peak ได้ ทั้งนี้เนื่องจากความสัมพันธ์เชิงเส้นของ charging current กับค่า scan rate ซึ่งในขณะเดียวกัน peak current ที่เกิดขึ้นจาก redox reaction จะมีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับรากที่สองของ scan rate (Bard, Faulkner, 1980) ดังนั้นเมื่อใช้ scan rate ที่มีค่าสูงจะทำให้ background current มีค่ามากกว่า peak current อยู่มากจนทำให้ไม่สามารถสังเกตเห็น peak current ได้

สำหรับการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนโดยตรง (direct electron transfer) ระหว่าง glucose oxidase กับ electrode จะสามารถเห็น reduction peak และ oxidation peak ที่ชัดเจน (Yang X et al., 2012; Wang Y, Yao, 2012) เนื่องมาจากการเชื่อมต่อทางไฟฟ้าระหว่างพื้นผิวของอิเล็กโทรดกับ redox center ของเอนไซม์ด้วยพันธะโควาเลนต์ที่มีประสิทธิภาพ ผลจากการวัด cyclic voltammetry ของ glucose oxidase electrode ใน microfluidic chip สามารถสรุปได้ว่าการเชื่อมต่อโดยใช้ EDC/NHS coupling agents สามารถตรึง glucose oxidase บางส่วนบน DLC electrode ได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากมี redox peak current ปรากฏขึ้นบน cyclic voltammogram เมื่อใช้ scan rate ที่มีค่าต่ำ แต่ถึงกระนั้นการตรึงเอนไซม์บางส่วนอาจทำให้ redox center ของเอนไซม์ไม่ได้ทำการเชื่อมต่อทางไฟฟ้ากับพื้นผิวของอิเล็กโทรด redox peak current ที่ปรากฏขึ้นจึงมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับ background current



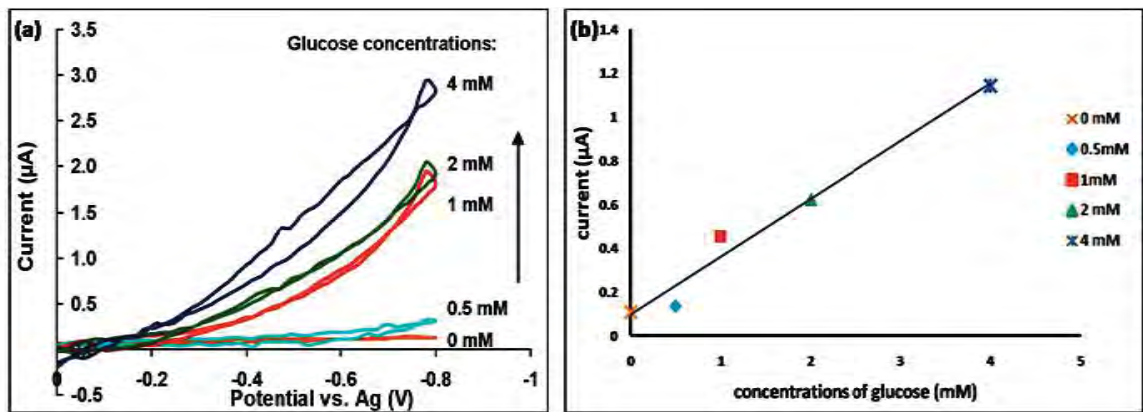
ภาพที่ 4.14 ผลการทดสอบการเชื่อมต่อระหว่างอิเล็กโทรดและไบโอเซ็นเซอร์โดยการวัด cyclic voltammetry ที่ scan rate 50 mV/s ใน 0.38 M phosphate buffer solution



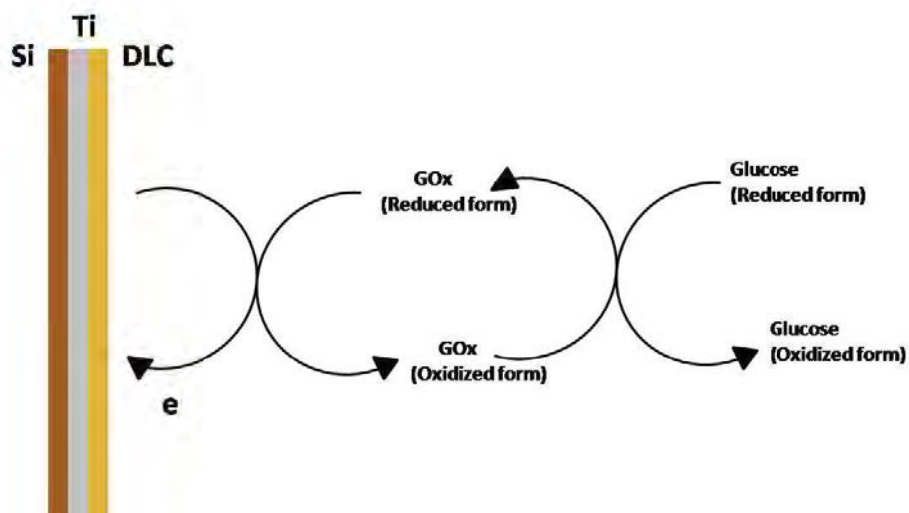
ภาพที่ 4.15 ผลการวัด cyclic voltammetry ของ DLC electrode ที่ทำการเชื่อมต่อกับ glucose oxidase โดยใช้ EDC/NHS coupling agents ทำการทดสอบใน 0.38 M phosphate buffer solution ที่ scan rates 50-500 mV/s

เมื่อทำการตรวจวัด glucose ใน 0.38 M phosphate buffer solution ที่ scan rate 50 mV/s โดยทำการเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของ glucose (0 - 4 mM) ใน 0.38 M phosphate buffer solution ดังแสดงในภาพที่ 4.16(a) พบว่ากระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อทำการเพิ่มค่าความเข้มข้นของน้ำตาลกลูโคสในสารทดสอบ กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าที่วัดได้และความเข้มข้นของน้ำตาลกลูโคสที่ electrode potential เท่ากับ -0.45 V (versus Ag) ซึ่งเป็น redox potential ของ FAD/FADH₂ (-0.43 V versus SCE) แสดงในภาพที่ 4.16(b) ซึ่งการเพิ่มขึ้นของค่ากระแสไฟฟ้ามีแนวโน้มเป็นแบบเชิงเส้นในช่วงความเข้มข้นของน้ำตาลกลูโคสที่ใช้ทดสอบ การเพิ่มขึ้นของกระแสไฟฟ้าเมื่อทำการเพิ่ม glucose เกิดจากการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างเอนไซม์กับอิเล็กโทรด (electrode reaction) และ จากปฏิกิริยาของเอนไซม์ (enzymatic reaction)

สำหรับการตรวจวิเคราะห์น้ำตาลกลูโคสแบบ first generation ซึ่งถ้าในสารที่ทำการทดสอบมีออกซิเจน (O₂) โมเลกุลอยู่ด้วย การตรวจวัด glucose อาศัยการตรวจวัดการลดลงของ O₂ ที่แรงดันประมาณ -0.4 V (versus SCE) โดย O₂ ทำการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนกับ glucose oxidase (reduced form: GOx (FADH₂) ทำให้ได้ glucose oxidase (oxidized form: GOx (FAD) และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) ดังนั้นเมื่อทำการเพิ่มค่าความเข้มข้นของ glucose จะทำให้ค่าความเข้มข้นของ O₂ ในสารทดสอบมีค่าลดลง ซึ่งจะเห็นได้จากการที่ค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของค่าความเข้มข้นของ glucose แต่จากผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 4.16 (a-b) ค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าเพิ่มขึ้นตามค่าความเข้มข้นของ glucose ซึ่งหมายถึงออกซิเจนในสารทดสอบไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน หรืออีกนัยหนึ่งคือการตรวจวัด glucose เป็นแบบไม่อาศัยตัวกลางในการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างเอนไซม์กับอิเล็กโทรด (mediator-free glucose detection) (Wu, Qu, 2006) ภาพที่ 4.17 แสดงปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นระหว่างการตรวจวัดกลูโคส



ภาพที่ 4.16 (a) ผลการวัด cyclic voltammetry เมื่อทำการตรวจวัดน้ำตาลกลูโคสใน 0.38 M phosphate buffer solution ที่ scan rate 50 mV/s (b) ความสัมพันธ์ระหว่าง กระแสไฟฟ้าที่วัดได้และความเข้มข้นของน้ำตาลกลูโคสที่ electrode potential เท่ากับ -0.45 V (versus Ag)



ภาพที่ 4.17 Detection of glucose

4.3 สรุปผลการทดลอง

ฟิล์มที่ได้สังเคราะห์ขึ้นในการทดลองนี้ได้แสดงความเป็นคาร์บอนคล้ายเพชรที่มี sp^2 hybridization เป็นองค์ประกอบส่วนมาก บนพื้นผิวมีหมู่ฟังก์ชัน C-O ที่เกิดจากการออกซิไดซ์กับออกซิเจนในอากาศ จึงเป็นผลดีต่อการเชื่อมต่อดัวยพันธะโควาเลนต์ ค่า resistivity มีค่าเท่ากับ $1.29 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ และค่าช่องว่างแถบพลังงานมีค่าเท่ากับ 2.5 eV สำหรับ microfluidic electrochemical biosensor chip ที่ได้ทำการสร้างขึ้น โดยมีฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเป็น working electrode ที่ฝังอยู่ภายในชิป จากการทดสอบปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค cyclic voltammetry กับสารรีดอกซ์คือ 10 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ในสารละลาย 1 M KNO_3 พบว่าการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบ quasi-reversible การเปลี่ยนแปลงของค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้เมื่อทำการเชื่อมต่ออิเล็กโทรดกับกลูโคส glucose oxidase โดยใช้ EDC/NHS coupling agents พบว่าสามารถทำการตรึง glucose oxidase บางส่วนบน DLC electrode ได้อย่างมีประสิทธิภาพ เมื่อทำการตรวจวัดน้ำตาลกลูโคสพบว่าค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าเพิ่มขึ้นตามค่าความเข้มข้นของ glucose ซึ่งแสดงถึงออกซิเจนในสารทดสอบไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน หรือการตรวจจับ glucose เป็นแบบ mediator-free detection จากผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่า PDMS microfluidic three-electrode cell chip ที่มีฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเป็นอิเล็กโทรดสามารถตรวจวัดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำตาลกลูโคสได้

บทที่ 5

บทสรุป

probe station system ได้ถูกออกแบบและผลิตขึ้น ซึ่งมีส่วนประกอบหลักคือ กล่องป้องกันสัญญาณรบกวน (Faraday cage) และ โครงสร้างภายใน (probe station) และทำการเชื่อมต่อกับระบบเครื่องมือวัดและประมวลผลที่ควบคุมโดยโปรแกรม LabVIEW ซึ่งสามารถทำการวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยใช้เทคนิค cyclic voltammetry โดยมีการเปรียบเทียบผลการทดลองจากเครื่องมือที่สร้างขึ้นกับระบบวัดที่ผลิตจากแหล่งผลิตเฉพาะ ซึ่งผลจากการวัดโดยใช้เครื่องมือที่สร้างขึ้นมีค่าใกล้เคียงกับผลที่วัดได้จากระบบวัดมาตรฐาน ดังนั้น probe station system ที่สร้างขึ้นจึงสามารถนำไปใช้ในงานวิจัยอื่นๆได้ในอนาคต เช่น งานทางด้านวัสดุศาสตร์ และ การวัดและวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

จากจุดมุ่งหมายของงานวิจัยนี้คือเพื่อสร้าง microfluidic electrochemical biosensor chip ในการตรวจวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจากสารชีวภาพ ซึ่งได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยวิธีการตกสะสมไอทางเคมีด้วยพลาสมาที่คลื่นความถี่วิทยุ เพื่อใช้เป็นอิเล็กโทรดสำหรับการเชื่อมต่อกับไบโอเซ็นเซอร์ภายในชิป และได้ตรวจสอบสมบัติของฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้น เพื่อนำมาใช้เป็นอิเล็กโทรด โดยได้ทำการทดลองดังนี้ (1) การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์โดยเทคนิค RF-PECVD และ (2) การผลิตเซลล์อิเล็กโทรดในไมโครฟลูอิดิกส์ชิปสำหรับการตรวจจับสารชีวภาพ

การทดลองในหัวข้อแรกคือ การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้า และ สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์โดยเทคนิค RF-PECVD เมื่อทำการเจือสารลงในฟิล์ม ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ทั้งทางกายภาพ และทางไฟฟ้า แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไนโตรเจน ได้แก่ ค่าช่องว่างแถบพลังงานแคบลงและความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น แต่อย่างไรก็ตามบนพื้นผิวของฟิล์มที่ผ่านการเจือสารมีความไม่ชอบน้ำมากกว่าฟิล์มที่ไม่ได้ผ่านการเจือสาร จึงส่งผลให้ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างสารรีดอกซ์และอิเล็กโทรดของฟิล์มที่เจือด้วยไนโตรเจนมีอัตราเร็วที่ช้ากว่าของฟิล์มที่ไม่ได้

ผ่านการเจือสาร ดังนั้นสมบัติทางพื้นผิวของอิเล็กโทรดจึงมีส่วนสำคัญในการบ่งบอกประสิทธิภาพการทำงานของอิเล็กโทรด

การทดลองในหัวข้อที่สอง การผลิตเซลล์อิเล็กโทรดในไมโครฟลูอิดิกส์ชิปสำหรับการตรวจจับสารชีวภาพ โดยได้ทำการสร้าง microfluidic electrochemical biosensor chip ซึ่งภายในชิปมีฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเป็น working electrode การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค cyclic voltammetry กับสารรีดอกซ์มาตรฐานแสดงให้เห็นถึงปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นเป็นแบบ quasi-reversible เมื่อทำการตรึง glucose oxidase enzyme โดยใช้ EDC/NHS coupling agents บนพื้นผิวฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเพื่อใช้เป็น glucose sensor ผลที่ได้จากการตรวจวัดน้ำตาลกลูโคสได้แสดงให้เห็นว่า microfluidic chip ที่สร้างขึ้นสามารถตรวจจับกลูโคสแบบ mediator-free amperometric detection ได้

ผลที่ได้จากการทดลองในทั้งสองหัวข้อของงานวิจัยนี้ สามารถที่จะนำไปพัฒนาต่อโดยการปรับปรุงเงื่อนไขที่ใช้ในการสังเคราะห์เพื่อให้ได้อิเล็กโทรดที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น มีสมบัติทางพื้นผิวที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ รวมทั้งสามารถทำการเชื่อมต่อกับ biosensor ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- Bard AJ, Faulkner LR. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Application**. New York: Wiley; 1980.
- Choia BG, Kima WS, Honga YH, Yoona JW, Yib SC, Choc CK, et al. Effect of the addition of nitrogen gas and annealing on the electrical properties of DLC films deposited by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD). **J Ceram Process Res**. 2007; 8(6): 411-16.
- Colthup NB, Daly LH, Wiberley SE. **Introduction to infrared and raman spectroscopy**. Boston: Academic press; 1990.
- Eddings MA, Johnson MA, Gale BK. Determining the optimal PDMS-PDMS bonding technique for microfluidic devices. **Journal of Microelectronics and Microengineering**. 2008; 18.
- Endrino JL, Marco JF, Allen M, Poolcharuansin P, Phani AR, Albella JM, et al. Functionalization of hydrogen-free diamond-like carbon films using open-air dielectric barrier discharge atmospheric plasma treatments. **Appl Surf Sci**. 2008; 254: 5323-28.
- Evtukh AA. Electric conductivity of nitrogen-doped diamond-like carbon films pool-frenkeland forwler-nordheim mechanisms. **Ukrainian Journal of Physics**. 2008; 53: 983-90.
- Ferrari AC, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Phys Rev B**. 2000; 61(20): 14095-107.
- Ferrari AC, Rodil SE, Robertson J. Interpretation of infrared and raman spectra of amorphous carbon nitrides. **Phys Rev B**. 2003; 67: 1-20.
- Fukuda M. **Optical semiconductor devices**. Canada: Wiley; 1998.
- Heinze J. Cyclic voltammetry – Electrochemical Spectroscopy. *Angew Chem*. 1984; 23(11): 831-47.

- Irmer G, Dorner-Reisel A. Micro-Raman studies on DLC coatings. **Adv Eng Mater.** 2005; 7: 694-705.
- Jongwannasiri C, Moolsradoo N, Khantachawana A, Kaewtatip P, Watanabe S. The comparison of biocompatibility properties between Ti alloys and fluorinated diamond-like carbon films. **Adv Mater Sci Eng.** 2012
- Maalouf R, Soldatkin A, Vittori O, Sigaud M, Saikali Y, Chebib H, et al. Study of different carbon materials for amperometric enzyme biosensor development. **Mat Sci Eng C.** 2006; 26(2-3): 564-67.
- Massi M, Ocampo MJ, Maciel HS, Grigorov K, Otani C, Santos LV, Mansano RD. Plasma etching of DLC films for microfluidic channels. **Microelectr J.** 2003; 34: 635-38.
- Orton J. **The story of semiconductors.** New York: Oxford University Press; 2004.
- Rezai P, Selvaganapathy PR, Wohl GR. Plasma enhanced bonding of polydimethylsiloxane (PDMS) with parylene. **Transducer'11 —IEEE.** 2011 June 5 - June 9; Beijing, China.
- Schnupp R, Kühnhold R, Temmel G, Burte E, Ryssel H. Thin carbon films as electrodes for bioelectronic applications. **Biosens Bioelectron.** 1998; 13(7-8): 889-94.
- Silva SRP, Clay KJ, Speakman SP, Amaratunga GAJ. Diamond-like carbon thin film deposition using a magnetically confined r.f.PECVD system. **Diam Relat Mater.** 1995; 4(7): 977-83.
- Silva SRP, Robertson J, Amaratunga GAJ, Rafferty B, Brown LM, Schwan J, et al. Nitrogen modification of hydrogenated amorphous carbon films. **J. Appl. Phys.** 1997; 81(6): 2626-34.
- Tirotj N, Lapierre-Devlin MA, Kelley SO, Beresford R. Microfluidic three-electrode cell array for low-current electrochemical detection. **IEEE Sens J.** 2006; 6(6): 1395-402.

Wang Y, Yao Y. Direct electron transfer of glucose oxidase promoted by carbon nanotubes is without value in certain mediator-free applications. **Microchim Acta**. 2012; 176: 271-77.

Wopschall R. H, Shain I. Effects of adsorption of electroactive species in stationary electrode polarography. **Anal. Chem.** 1967; 39(13): 1514-27.

Wu J, Qu Y. Mediator-free amperometric determination of glucose based on direct electron transfer between glucose oxidase and an oxidized boron-doped diamond electrode. **Anal Bioanal Chem**. 2006; 385: 1330-35.

Yang M, Marino MJ, Bojan VJ, Eryilmaz OL, Erdemir A, Kim SH. Quantification of oxygenated species on a diamond-like carbon (DLC) surface. **App Surf Sci**. 2011; **257**: 7633-38.

Yang W, Auciello O, Butler JE, Cai W, Carlisle JA, Gerbi JE, et al. DNA-modified nanocrystalline diamond thin-films as stable, biologically active substrates. **Nat Mater**. 2002; 1: 253-57.

Yang X, Bai J, Wang Y, Jiang X, He X. Hydrogen peroxide and glucose biosensor based on silver nanowires synthesized by polyol process. **Analyst**. 2012; 137: 4362-67.

Zeng A, Liu E, Tan SN, Zhang S, Gao J. Cyclic voltammetry studies of sputtered nitrogen doped diamond-like carbon film electrodes. **Electroanal**. 2002; 14(15-16): 1110-15.

การใช้ประโยชน์เชิงวิชาการ

1.1 การวิจัย

การเผยแพร่ผลงานวิจัยใน

International Journal:

- 1) R. Saensak, N. Faibut, S. Porntheeraphat, B. Paosawatanyong, V. Amornkitbamrung, and **N. Triroj**, "Voltammetric Responses of On-Chip Glucose Oxidase Immobilized Diamond-Like Carbon Electrodes," *Procedia Engineering*, vol. 47, pp374-377, 2012.

National Journal:

- 1) R.Saensak and **N. Triroj**, "Investigation of Physical Properties and Electrochemical Behavior of Nitrogen-Doped Diamond-Like Carbon Thin Films," *KKU Engineering Journal*. (accepted 2013)

Conference presentations and proceedings:

- 1) **N. Triroj** and R. Saensak, "Electrochemical Microfluidic Cell Integrated with Diamond-Like Carbon Electrode for Enzymatic Glucose Detection," 2013 International Symposium on Physics and Mechanics of New Materials and Underwater Applications (PHENMA 2013), Kaohsiung, Taiwan, June 2013.
- 2) R. Saensak, N. Faibut, S. Porntheeraphat, B. Paosawatanyong, V. Amornkitbamrung, and **N. Triroj**, "Voltammetric Responses of On-Chip Glucose Oxidase Immobilized Diamond-Like Carbon Electrodes," The 26th European Conference on Solid-State Transducers (Eurosensors 2012), Krakow, Poland, September 2012.

- 3) R. Saensak and **N. Triroj**, "Raman Spectroscopy Analysis of RF-PECVD Diamond-Like Carbon Films for the Investigation of Improved Electrical Conductivity Through Nitrogen Doping," The 34th Electrical Engineering Conference (EECON-34), Pattaya, Chonburi, Thailand, November-December 2011.

1.2 การเรียนการสอน

probe station system ที่ผลิตขึ้นถูกนำไปใช้ในการเรียนการสอนในระดับปริญญาตรี วิชา 182346 Semiconductor Devices ซึ่งนักศึกษา มีการแบ่งกลุ่มทำ projects เพื่อทำการวัดและวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุและอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำ

1.3 การผลิตบัณฑิต

บัณฑิตระดับปริญญาโท 1 คน

ภาคผนวก

การเผยแพร่ผลงานวิจัย

International Journal:

- 1) R. Saensak, N. Faibut, S. Porntheeraphat, B. Paosawatanyong, V. Amornkitbamrung, and **N. Triroj**, "Voltammetric Responses of On-Chip Glucose Oxidase Immobilized Diamond-Like Carbon Electrodes," *Procedia Engineering*, vol. 47, pp374-377, 2012.

National Journal:

- 1) R. Saensak and **N. Triroj**, "Investigation of Physical Properties and Electrochemical Behavior of Nitrogen-Doped Diamond-Like Carbon Thin Films," *KKU Engineering Journal*. (accepted 2013)

Conference presentations and proceedings:

- 1) **N. Triroj** and R. Saensak, "Electrochemical Microfluidic Cell Integrated with Diamond-Like Carbon Electrode for Enzymatic Glucose Detection," 2013 International Symposium on Physics and Mechanics of New Materials and Underwater Applications (PHENMA 2013), Kaohsiung, Taiwan, June 2013.
- 2) R. Saensak, N. Faibut, S. Porntheeraphat, B. Paosawatanyong, V. Amornkitbamrung, and **N. Triroj**, "Voltammetric Responses of On-Chip Glucose Oxidase Immobilized Diamond-Like Carbon Electrodes," The 26th European Conference on Solid-State Transducers (Eurosensors 2012), Krakow, Poland, September 2012.
- 3) R. Saensak and **N. Triroj**, "Raman Spectroscopy Analysis of RF-PECVD Diamond-Like Carbon Films for the Investigation of Improved Electrical Conductivity Through Nitrogen Doping," The 34th Electrical Engineering Conference (EECON-34), Pattaya, Chonburi, Thailand, November-December 2011.

Proc. Eurosensors XXVI, September 9-12, 2012, Kraków, Poland

Voltammetric Responses of On-Chip Glucose Oxidase Immobilized Diamond-Like Carbon Electrodes

R. Saensak^a, N. Faibut^b, S. Porntheeraphat^c, B. Paosawatyanong^d,
V. Amornkitbamrung^b, and N. Triroj^{a,*}

^aDepartment of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

^bDepartment of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

^cThai Microelectronic Center (TMEC) National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC),
Chachoengsao 24000, Thailand

^dDepartment of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

Abstract

This work reports the fabrication and electrochemical characterization of the polydimethylsiloxane (PDMS) microfluidic three-electrode cell chip utilizing diamond-like carbon (DLC) films as a working electrode for amperometric biosensing applications. The DLC films are prepared by a radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD) technique with CH₄ as a carbon precursor gas. Raman spectroscopy is employed to characterize the film structures. Cyclic voltammetry is used to investigate the responses of a standard redox species (K₃Fe(CN)₆ in KNO₃) at the three-electrode system. Immobilization of glucose oxidase at the DLC surfaces is attempt through a covalent linkage. Preliminary results indicate that a mediator-free amperometric detection of glucose can be achieved with this device.

© 2012 Elsevier Ltd....Selection and/or peer-review under responsibility of the Symposium Cracoviense Sp. z o.o.

Keywords: diamond-like carbon; microfluidic chip; cyclic voltammetry; glucose oxidase electrodes; mediator-free glucose detection

1. Introduction

Biocompatibility and chemically stability of diamond-like carbon electrodes are attractive as probing interfaces for biomolecular detection [1, 2]. Successful contact and efficient communication between the probe biosensors and the electrodes can be achieved through effective immobilization techniques. It is known that DLC films exposed to air are easily oxidized, and the oxygen-containing functional groups

* Corresponding author. Tel.: +66 43 202 353 ext. 115; fax: +66 43 202 836.

E-mail address: napat@elec.kku.ac.th; napatr@kku.ac.th

are formed on the surface [3]. The oxygen-containing functional groups are useful for immobilization of biosensors at the electrode surface through covalent bonding.

In this study, DLC thin films are deposited on Si substrates by radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD) using a gas mixture of CH_4 and H_2 . Raman spectroscopy is used to characterize the film structures. The DLC electrode on Si substrates is subsequently integrated in a polydimethylsiloxane (PDMS) microfluidic three-electrode cell chip. Cyclic voltammetry of a redox couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ is carried out to investigate the electrode responses in the cell. An amperometric enzyme electrode is prepared by immobilization of glucose oxidase onto the surface of DLC electrode via cross-linking agents. The functionality of the DLC electrodes for on-chip biosensing is verified by a mediator-free amperometric detection of glucose in a phosphate buffer solution.

2. Experimental

RF-PECVD with a gas mixture of CH_4 (gas flow rate = 8.05 sccm) and H_2 (gas flow rate = 32.2 sccm) is employed to prepare DLC films on Si substrates ($25 \Omega\cdot\text{cm}$) using Ti as an adhesion layer. The base pressure and the operating pressure are 2.5×10^{-5} and 4.8×10^{-1} torr, respectively. During the deposition, the DC bias is set at -440 V using the power of 56 W, and the substrate temperature is kept at 106 °C. The film thickness of 140 nm is obtained after 40 min deposition time. Raman spectrometer (Jobin Yvon T64000) with Ar^+ excitation source (wavelength = 514.5 nm) is used to study the DLC film structures and the data is analyzed by LabSpec software (version 3.03t).

The DLC electrode is then inserted in a PDMS microfluidic chip [4]. The microchannel used as the electrochemical cell has a depth of 70 μm and the overall volume of 2.24 μL . As shown in Fig. 1, the three-electrode chip consists of a DLC working electrode (1 mm^2), a Ag wire reference electrode, and a sputtered Au on Si counter electrode (3 mm^2).

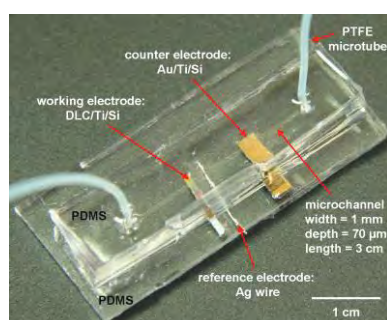


Fig. 1. Fabrication result of the PDMS microfluidic three-electrode cell chip

Cyclic voltammetry (CV) of 10 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 1 M KNO_3 is employed to study electrode responses in the cell. The solution is loaded to the microchannel using a syringe. The potential is swept from 0.7 V to -0.3 V and back to 0.7 V at scan rates ranging from 50 - 500 mV/s.

The following reagents are used for covalent coupling of enzymes onto the electrode: glucose oxidase (GOx) from *Aspergillus niger* (E.C. 1.1.3.4, type II, $\geq 15,000$ units/g), N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC), N-Hydroxysuccinimide (NHS), D-(+)-glucose, and phosphate buffer (PB, pH = 7.4) from Sigma-Aldrich. To prepare an enzyme electrode, a newly fabricated three-electrode microfluidic chip is flushed with deionized (DI) water and loaded with a solution containing EDC (0.2 M) and NHS (0.05 M) for 1 h at room temperature. Subsequently, GOx (5 mg/mL) in 0.1 M

phosphate buffer is loaded into the channel to react with the monolayer on the electrode surface. After the incubation at room temperature for 1 h, the microchannel is rinsed with PB solution and used immediately or stored at 4 °C in PB solution when not in use.

Prior to the glucose detection experiments, glucose solution is allowed to mutarotate for 48 h. Mediator-less amperometric detection of glucose is performed using cyclic voltammetry measurements of various concentrations of glucose in 0.1 M PB solution. The potential is swept from 0 to -0.8 V and back to 0 V with the scan rate of 50 mV/s.

3. Results and discussion

By fitting the experimental Raman data using Gaussian function, a D-peak at 1357.3 cm^{-1} and a G-peak at 1594.5 cm^{-1} are obtained as shown in Fig. 2. Raman spectra analysis of the sample is provided in Table 1. The integral intensity ratio (I_D/I_G) of the two bands is 0.37. It can also be seen that the G-peak is shifted toward higher wave numbers compared with pure graphite (1580 cm^{-1}). These results indicate that our films are typical amorphous diamond-like carbon with a relatively high content of carbon in the sp^2 hybridization state [5].

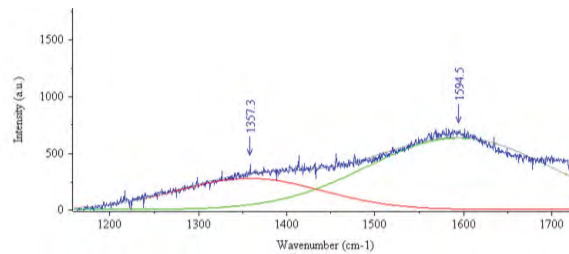


Fig. 2. Raman spectra of the prepared DLC films

Table 1: Analysis of the Raman spectra

	Raman shift	FWHM	Area	Intensity	The integral intensity ratio (I_D/I_G)
D-peak	1357.3 cm^{-1}	164.8 cm^{-1}	100066	$I_D = 275.8$	0.37
G-peak	1594.5 cm^{-1}	204.3 cm^{-1}	270434	$I_G = 635.2$	

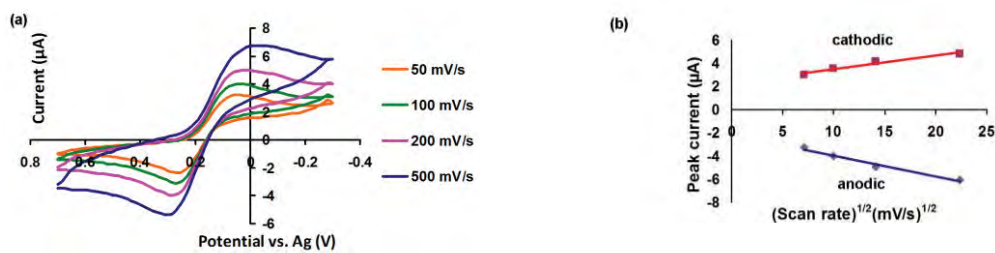


Fig. 3. Electrochemical measurements of an on-chip DLC working electrode. (a) Cyclic voltammograms of 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ in 1 M KNO_3 at various scan rates; (b) Plot of cathodic and anodic peak currents versus square root of the scan rates.

The formal redox potential (E°) measured from the cyclic voltammograms shown in Fig. 3a is 143.88 mV versus Ag reference electrode. Converting to Ag/AgCl scale, the resulting formal redox potential is 278.88 mV, comparable to what reported in the literature (240 mV) [6]. When increasing the scan rate,

the peak potential separation (ΔE_p) is also increased. Fig. 3b shows the plot of cathodic and anodic peak currents versus square root of the scan rates. The cyclic voltammetric results suggest that the electrode responses in the cell are subjected to quasi-reversible charge transfer under linear diffusion.

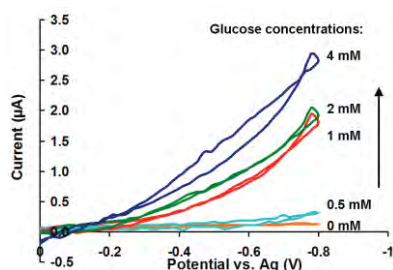


Fig. 4. Cyclic voltammetry results showing on-chip amperometric detection of glucose in 0.1 M phosphate buffer solution at the potential scan rate of 50 mV/s.

The cyclic voltammograms of a mediator-free amperometric detection of glucose are illustrated in Fig. 4. Upon adding of glucose from 0 to 4 mM, an increase in the current response is observed. The results indicate that electron transfer occurs between GOx and the electrode surface such that glucose determinations are feasible [7].

4. Conclusion

Cyclic voltammetry results of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ obtained from a DLC electrode embedded in the PDMS microfluidic chip demonstrate that the electrode responses in the cell are subjected to quasi-reversible charge transfer under linear diffusion. Immobilization of GOx at the DLC surfaces is achieved through EDC/NHS cross-linking agents. The increase of the current response with increasing glucose concentration suggests successful contact between the probed enzyme and the electrode.

Acknowledgment

This work is supported by the Thailand Research Fund (contract number MRG5380031), Office of the Higher Education Commission, Thailand Graduate Institute of Science and Technology (contract number TG-44-12-53-071M), and Khon Kaen University.

References

- [1] Schnupp R, Kühnhold R, Temmel G, Burte E, Ryssel H. Thin carbon films as electrodes for bioelectronic applications. *Biosens Bioelectron* 1998; **13**: 889-894.
- [2] Maalouf R, Soldatkin A, Vittori O, Sigaud M, Saikali Y, Chebib H, Loir AS, Garrelie F, Donnet C, Jaffrezie-Renault N. Study of different carbon materials for amperometric enzyme biosensor development. *Mater Sci Eng C* 2006; **26**: 564-567.
- [3] Yang M, Marino MJ, Bojan VJ, Eryilmaz OL, Erdemir A, Kim SH. Quantification of oxygenated species on a diamond-like carbon (DLC) surface. *App Surf Sci* 2011; **257**: 7633-7638.
- [4] Triroj N, Saensak R, Faibut N, Porntheeraphat P, Paosawatyanong B, Amornkitbamrung V. Non-Lithographic fabrication and electrochemical characterization of microfluidic chips incorporated with RF-PECVD Diamond-Like Carbon Electrodes. (In preparation)
- [5] Irmer G, Dorner-Reisel A. Micro-Raman studies on DLC coatings. *Adv Eng Mater* 2005; **7**: 694-705.
- [6] Gao Y, Chen X, Gupta S, Gillis KD, Gangopadhyay S. Magnetron sputtered diamond-like carbon microelectrodes for on-chip measurement of quantal catecholamine release from cells. *Biomed Microdevices* 2008; **10**: 623-629.
- [7] Wu J, Qu Y. Mediator-free amperometric determination of glucose based on direct electron transfer between glucose oxidase and an oxidized boron-doped diamond electrode. *Anal Bioanal Chem* 2006; **385**: 1330-1335.

วิศวกรรมสาร มข.

กองบรรณาธิการวิศวกรรมสาร มข. คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

โทรศัพท์ 043-362145 ต่อ 603 หรือ 088-5573770 โทรสาร 043-362142

Email: kku.enjournal@gmail.com <http://www.en.kku.ac.th/enjournal/>

แบบประเมินบทความ

บทความ วิจัย 021/13

เรื่อง การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน

● ผลการพิจารณาบทความ

- ☐ มีความเหมาะสมที่จะตีพิมพ์ โดยไม่มีการแก้ไข
- ☒ มีความเหมาะสมที่จะตีพิมพ์ โดยมีการแก้ไข (โปรดแนบรายละเอียดการแก้ไข)
- ☐ มีความเหมาะสมที่จะตีพิมพ์ โดยมีการแก้ไข และยินดีเป็นผู้พิจารณาอีกครั้งก่อนการตีพิมพ์ (โปรดแนบรายละเอียดในการแก้ไข)
- ☐ ไม่มีความเหมาะสมที่จะตีพิมพ์ โดยมีรายละเอียดในข้อเสนอแนะ
- ☐ เหมาะสมที่จะเป็นบทความทางวิชาการ

● รายละเอียดข้อเสนอแนะ ประเด็นที่ให้ผู้เขียนมีการแก้ไข

โดยทั่วไปดี แก้ไขเล็กน้อยในส่วนคำและรูปแบบ

การตัดคำ ชื่อรูปที่ 2 ชื่อรูปที่ 3 ไม่ตรงกับรูป

การอภิปรายผลการทดลอง ในคำบรรยายควรอ้างอิงรูปที่ ? ของการทดลอง ตารางผลการทดลองที่? ให้ชัดเจน

วิศวกรรมสาร มข.

กองบรรณาธิการวิศวกรรมสาร มข. คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

โทรศัพท์ 043-362145 ต่อ 603 หรือ 088-5573770 โทรสาร 043-362142

Email: kku.enjournal@gmail.com <http://www.en.kku.ac.th/enjournal/>

แบบประเมินบทความ

บทความ วิจัย 021/13

เรื่อง การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน

● ผลการพิจารณาบทความ

- ☐ มีความเหมาะสมที่จะตีพิมพ์ โดยไม่มีการแก้ไข
- ☒ มีความเหมาะสมที่จะตีพิมพ์ โดยมีการแก้ไข (โปรดแนบรายละเอียดการแก้ไข)
- ☐ มีความเหมาะสมที่จะตีพิมพ์ โดยมีการแก้ไข และยินดีเป็นผู้พิจารณาอีกครั้งก่อนการตีพิมพ์ (โปรดแนบรายละเอียดในการแก้ไข)
- ☐ ไม่มีความเหมาะสมที่จะตีพิมพ์ โดยมีรายละเอียดในข้อเสนอแนะ
- ☐ เหมาะสมที่จะเป็นบทความทางวิชาการ

● รายละเอียดข้อเสนอแนะ ประเด็นที่ให้ผู้เขียนมีการแก้ไข

เนื้อหาเข้มข้น สมควรได้รับการตีพิมพ์

วิธีการ Characterize วัสดุเหมาะสม

วิธีการสังเคราะห์วัสดุ : ควรอธิบายเพิ่มเติมเล็กน้อยว่า carbon มาจากวัสดุตั้งต้นได้อย่างไร โดยจะแสดงสมการทางเคมี $\text{CH}_4 + \dots \longrightarrow \text{C} + \dots$



การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน

Investigation of Physical Properties and Electrochemical Behavior of Nitrogen-Doped Diamond-Like Carbon Thin Films

รัตนกร แสนศักดิ์¹⁾ และ นภัศร์ ไตรโรจน์¹⁾*

Rattanakorn Saensak¹⁾ and Napat Triroj¹⁾*

¹⁾ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น 40002

Received

Accepted

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติของวัสดุคาร์บอนคล้ายเพชรเพื่อนำมาใช้เป็นอิเล็กโทรดสำหรับงานด้านเคมีไฟฟ้า ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรถูกเตรียมโดยเทคนิคการตกตะกอนไอทางเคมีด้วยพลาสมาที่คลื่นความถี่วิทยุลงบนวัสดุฐานรองที่เป็นกระจกใสและแผ่นซิลิกอน โดยมีการเจือไนโตรเจนในฟิล์มเพื่อการลดค่าความต้านทานไฟฟ้า เมื่อทำการเปรียบเทียบกับฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ผ่านการเจือสาร ฟิล์มที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนมีค่าความต้านทานไฟฟ้าลดลงประมาณกำลังสามเท่า ผลจากการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค Raman spectroscopy และผลจากการวิเคราะห์ค่าช่องว่างแถบพลังงานด้วยเทคนิค UV/Visible spectroscopy แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างที่ส่งผลให้ฟิล์มที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนมีค่าช่องว่างแถบพลังงานลดลง การวัดมุมที่ผิวสัมผัสของฟิล์มที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนแสดงให้เห็นถึงค่าความไม่ชอบน้ำที่เพิ่มขึ้น ผลจากการวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค cyclic voltammetry กับสารรีดอกซ์ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางกายภาพและพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

คำสำคัญ : คาร์บอนคล้ายเพชร การตกตะกอนไอเคมีด้วยพลาสมาที่คลื่นความถี่วิทยุ การเจือด้วยไนโตรเจน ค่าช่องว่างแถบพลังงาน การวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า

* Corresponding author. Tel.: +66-43-202-353 ext. 115; fax: +66-43-202-836

Email address: napat@elec.kku.ac.th; napatr@kku.ac.th

Abstract

This work reports characterizations of diamond-like carbon (DLC) films used as electrodes for electrochemical applications. DLC thin films are prepared on glass slides and silicon substrates by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD) using a gas mixture of methane and hydrogen. In addition, the DLC films are doped with nitrogen in order to reduce electrical resistivity. Compared to the undoped DLC films, the electrical resistivity of nitrogen-doped (N-doped) DLC films is decreased by three orders of magnitude. Raman spectroscopy and UV/Vis spectroscopy analyses show the structural transformation in N-doped DLC films that causes the reduction of band gap energy. Contact angle measurement at N-doped DLC films indicates increased hydrophobicity. The results obtained from the cyclic voltammetry measurements with $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redox species exhibit the correlation between the physical properties and electrochemical behavior of DLC films.

Keywords : Diamond-like carbon (DLC), Radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD), Nitrogen doping, Energy band gap, Electrochemical measurements

1. บทนำ

วัสดุคาร์บอนคล้ายเพชร (diamond-like carbon: DLC) เป็นคาร์บอนอสัณฐานที่มีโครงสร้างของการจับตัวกันของคาร์บอนอะตอมแบบ sp^3 hybridization และ sp^2 hybridization และอาจมีไฮโดรเจนผสมอยู่ในโครงสร้าง การสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรสามารถทำได้โดยใช้เทคนิค sputtering [1], electron-beam evaporation [2] และ radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD) [3] ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรมักถูกนำไปใช้ในการเคลือบผิววัสดุ เช่น การเคลือบหัวอ่าน หัวเขียนและแผ่นมีเดียในอุตสาหกรรมฮาร์ดดิสก์เนื่องจากมีความแข็งที่ทนต่อการขีดข่วน [4] ทั้งนี้ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรถูกจัดอยู่ในวัสดุประเภทสารกึ่งตัวนำ โดยมีสมบัติทางไฟฟ้า อาทิเช่น ค่าช่องว่างแถบพลังงาน (band gap energy: E_g) และ ค่าความต้านทานไฟฟ้า (electrical resistivity) มีความสัมพันธ์กับอัตราส่วนประกอบระหว่าง sp^3 hybridization และ sp^2 hybridization [5] และความเข้มข้นของสารเจือ (doping

concentration) [1, 3] ภายในโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งขึ้นอยู่กับเงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์ม

วัสดุคาร์บอนคล้ายเพชรเป็นวัสดุที่มีสมบัติทางเคมีและสมบัติทางไฟฟ้าที่เหมาะสมกับการนำมาประยุกต์ใช้เป็นอิเล็กโทรด โดยมีงานวิจัยของ Zeng et al. พบว่าอิเล็กโทรดที่ทำจากฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือถูกด้วยไนโตรเจนโดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีการ sputtering มีสมบัติทางเคมีไฟฟ้าเทียบเท่ากับ glassy carbon electrode [1] นอกจากนี้ยังพบว่าอัตราส่วนของ sp^3 hybridization ในโครงสร้างของ nitrogen-doped amorphous carbon (a-C:N) ที่สูงขึ้นจะมีผลทำให้ความเร็วของอัตราการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างอิเล็กโทรดกับสารรีดอกซ์ลดลง [6] งานวิจัยของ Tanaka et al. ได้ทำการสังเคราะห์ nitrogen-doped hydrogenated amorphous carbon (a-C:N:H) ด้วยวิธีการ microwave-assisted plasma-enhanced chemical vapor deposition แล้วทำการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอิเล็กโทรด a-C:N:H พบว่าอิเล็กโทรด a-C:N:H มีช่วงแรงดันที่กว้าง ทนต่อการกัดกร่อนของสาร และมีอัตราเร็วในการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่ใกล้เคียงกับ boron-doped diamond electrode [7]

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางกายภาพและพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของอิเล็กโทรด โดยใช้เทคนิคการตกสะสมไอทางเคมีด้วยพลาสมาที่คลื่นความถี่วิทยุ หรือ radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD) ในการสังเคราะห์ฟิล์มบางลงบนวัสดุฐานรองที่เป็นกระจกใสและซิลิกอน โดยทำการเจือไนโตรเจนเพื่อเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้า หลังจากนั้นได้ทำการตรวจสอบสมบัติของฟิล์ม โดยการวิเคราะห์โครงสร้างการจับตัวของคาร์บอนอะตอมด้วยเทคนิค Raman spectroscopy การวัดความหนาด้วยเทคนิค surface profiler การทดสอบสมบัติของพื้นผิวโดยการวัด contact angle การวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าจากเทคนิคการวัด four-point probe การวิเคราะห์ค่า band gap energy โดยเทคนิค UV-Visible spectroscopy และนำอิเล็กโทรดที่ทำจากฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรมาทำการตรวจสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค cyclic voltammetry ในสารละลายรีดอกซ์ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ของสมบัติทางกายภาพและพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรของฟิล์มที่เจือด้วยไนโตรเจนและฟิล์มที่ไม่ผ่านการเจือสาร

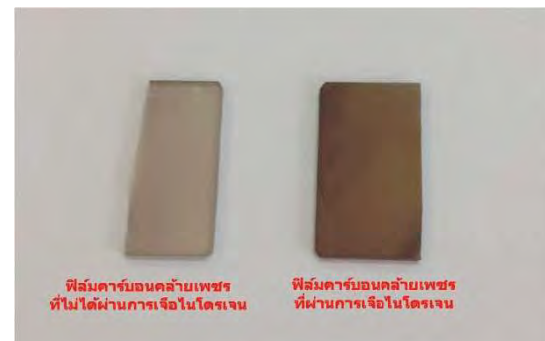
2. วิธีการวิจัย

การสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรโดยใช้วิธี RF-PECVD โดยการกระตุ้นให้เกิดการแตกตัวอยู่ในสถานะพลาสมาด้วยสนามไฟฟ้า เกิดเป็นโมเลกุลหรืออะตอมของสารตั้งต้น ซึ่งแพร่ไปยังวัสดุฐานรองและสร้างพันธะทางเคมีกับอะตอมของวัสดุฐานรองเกิดเป็นฟิล์มบางขึ้น โดยระบบ RF-PECVD ที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นกลมคู่ขนาน (capacitive parallel plates) ที่มีระยะห่าง 2 cm โดยทำการสังเคราะห์ฟิล์มลงบนวัสดุฐานรองคือ กระจกใส

แผ่นซิลิกอนเปล่า และแผ่นซิลิกอนที่เคลือบอะลูมิเนียมด้วยวิธี sputtering การสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรประกอบด้วย 2 เงื่อนไข คือ ฟิล์มที่ไม่ผ่านการเจือสารและฟิล์มที่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจน ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 เงื่อนไขสำหรับการสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร

Conditions	Undoped DLC	N-doped DLC
Base pressure (mbar)	2.0×10^{-2}	2.1×10^{-2}
CH_4 flow rate (sccm)	3.1	3.1
H_2 flow rate (sccm)	32.2	32.2
N_2 flow rate (sccm)	-	1.86
Operating pressure (mbar)	3.3	3.8
DC bias (V)	-427	-427
Deposition time (min)	120	120
Substrate temperature ($^{\circ}\text{C}$)	200	200



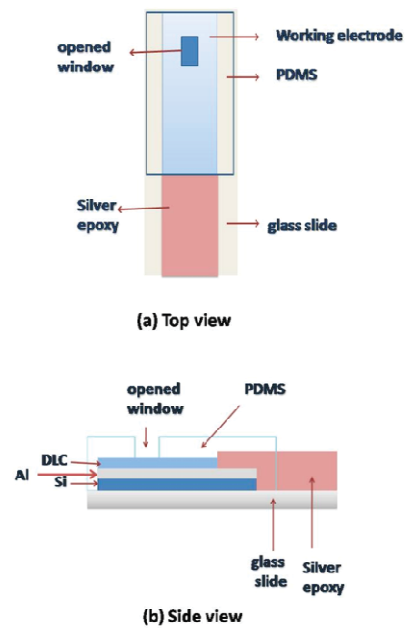
รูปที่ 1 ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นบน glass slide (ซ้าย) ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือไนโตรเจน (undoped DLC) (ขวา) ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ผ่านการเจือไนโตรเจน (N-doped DLC)

จากรูปที่ 1 แสดงลักษณะของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกสังเคราะห์โดยเทคนิค RF-PECVD ทั้ง 2 เจือปน ซึ่งพบว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกเจือปนด้วยไนโตรเจนมีสีเข้มกว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือปน

การวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มใช้ Raman spectrometer (DXR SmartRaman: excitation source: Ar^+ wavelength = 532 nm) การวัดความหนาของฟิล์มทำได้โดยใช้ surface profiler (Tencor: P10) การวัดมุมสัมผัสผิวของฟิล์มเพื่อศึกษาสมบัติความชอบน้ำหรือไม่ชอบน้ำที่เกิดขึ้นบนพื้นผิว ใช้เครื่องวัดมุมที่ผิวสัมผัส (FTA 1000 Drop shape Instrument B Frame system) การหาค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มทำได้โดยเทคนิคการวัด four-point probe การวิเคราะห์ค่า band gap energy ของฟิล์มใช้ UV-Visible spectrometer (Shimadzu: UV-1800)

เมื่อตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและทางไฟฟ้าของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรแล้ว ได้ทำการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอิเล็กโทรด โดยทำการเตรียมอิเล็กโทรดที่ใช้ในการวัดสัญญาณทางไฟฟ้าด้วยฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์ลงบนแผ่นซิลิกอนที่มีอะลูมิเนียมเคลือบอยู่ โดยใช้ silver epoxy เป็นส่วนเชื่อมต่อทางไฟฟ้าของอิเล็กโทรด ดังแสดงในรูปที่ 2

อิเล็กโทรดที่ทำจากฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรได้ถูกนำไปใช้เป็นขั้วทำงาน (working electrode) สำหรับการวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยเทคนิค cyclic voltammetry โดยใช้สารละลาย 10 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ใน 1 M KNO_3 แพลทตินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม (counter electrode) และ Ag/AgCl (Bioanalytical Systems, Inc., USA) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) เริ่มทำการ scan จากแรงดัน 1 V ไปยังแรงดัน -0.5 V และกลับมาที่แรงดัน 1 V และทำการเปรียบเทียบค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการวัด

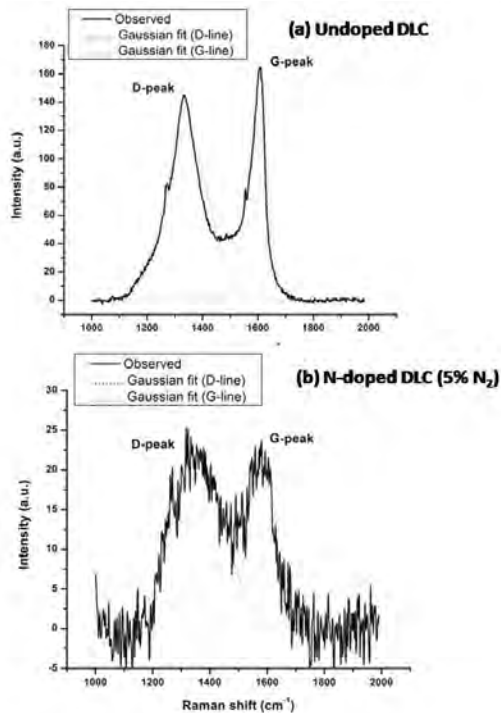


รูปที่ 2 ลักษณะอิเล็กโทรดที่ทำจากฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร (a) Top view และ (b) Side view ของอิเล็กโทรดที่ทำการสร้างขึ้น

3. ผลการวิจัยและอภิปราย

3.1. การวิเคราะห์โครงสร้างฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วย Raman spectroscopy

ทำการสแกนในช่วงเลขคลื่น $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ ผลการวัด Raman spectra ได้ถูกนำมาทำ deconvolution โดยใช้ Gaussian function เพื่อทำการจำแนกออกเป็น 2 พีค (D-peak และ G-peak) ดังแสดงในรูปที่ 3(a) และ 3(b) โดยทั่วไปสำหรับฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรตำแหน่งของ D-peak จะเกิดขึ้นที่ 1360 cm^{-1} และ G-peak จะเกิดขึ้นที่ 1580 cm^{-1} [8]



รูปที่ 3 Raman spectra ของ (a) Undoped DLC และ (b) N-Doped DLC (5% N₂)

ตารางที่ 2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรโดยใช้ Raman spectroscopy

Undoped DLC		N-doped DLC	
D-peak		D-peak	
Raman shift	1341.9 cm ⁻¹	Raman shift	1358.2 cm ⁻¹
FWHM	158.2 cm ⁻¹	FWHM	188.6 cm ⁻¹
Area	23674.8	Area	5448.4
Intensity (I _D)	119.4	Intensity (I _D)	23.1
G-peak		G-peak	
Raman shift	1597.4 cm ⁻¹	Raman shift	1587.8 cm ⁻¹
FWHM	71.1 cm ⁻¹	FWHM	105.6 cm ⁻¹
Area	12311.1	Area	2782.3
Intensity (I _G)	138.1	Intensity (I _G)	21.0
The intensity ratio (I _D /I _G) = 0.86		The intensity ratio (I _D /I _G) = 1.10	

จากตารางที่ 2 ฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้นแสดงลักษณะความเป็นคาร์บอนคล้ายเพชรโดยมีตำแหน่งของ D-peak และ G-peak ที่ใกล้เคียงกับค่าที่กล่าวไว้ข้างต้น เมื่อทำการเจือไนโตรเจนลงในฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรพบว่าตำแหน่งของ D-peak เลื่อนจาก 1341.9 cm⁻¹ เป็น 1358.2 cm⁻¹ full width at half maximum (FWHM) เพิ่มขึ้นจาก 158.2 cm⁻¹ เป็น 188.6 cm⁻¹ และตำแหน่ง G-peak จะเลื่อนจาก 1597.4 cm⁻¹ เป็น 1587.8 cm⁻¹ FWHM เพิ่มขึ้นจาก 71.1 cm⁻¹ เป็น 105.6 cm⁻¹ สำหรับอัตราส่วนของ I_D/I_G เพิ่มขึ้นจาก 0.86 เป็น 1.10 ซึ่งการที่ I_D/I_G มีค่าเพิ่มขึ้น แสดงว่าเมื่อทำการเจือด้วยไนโตรเจน โครงสร้างภายในเกิดการเปลี่ยนแปลงโดยมีโครงสร้างแบบ sp² hybridization มากขึ้น จากกระบวนการที่ทำให้เกิดแกรไฟต์ในโครงสร้าง (graphitization) [9, 10]

3.2. การวัดความหนาของฟิล์มด้วยเทคนิค surface profiler

การหาความหนาของฟิล์มด้วยเทคนิค surface profilometry ชิ้นงานที่นำมาวัดจะต้องมีส่วนของฟิล์มที่ปลูกลงวัสดุฐานรองเป็นลักษณะขั้นบันได เพื่อให้เกิดระดับของความหนาของฟิล์ม ในการวัดจะใช้เข็มลากไปบนพื้นผิว แล้วทำการเปลี่ยนค่าของกระแสไฟฟ้าเป็นค่าคุณสมบัติผิว ซึ่งแปลเป็นกราฟที่แสดงถึงความหนาของฟิล์ม ความหนาของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ผ่านการเจือสารมีค่าเท่ากับ 294.733 nm และความหนาของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไนโตรเจนมีค่าเท่ากับ 274.67 nm เมื่อทำการเจือด้วยไนโตรเจนพบว่า ความหนาของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรจะมีค่าลดลงเล็กน้อย อาจเนื่องมาจากในระหว่างการผลิตฟิล์มไนโตรเจนอะตอมได้เกิดการชนกระแทกที่พื้นผิวของฟิล์ม [3] ส่งผลให้ความหนาของฟิล์มที่เจือด้วยไนโตรเจนมีค่า

น้อยกว่าความหนาของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ผ่านการเจือสาร

3.3. การทดสอบสมบัติความชอบน้ำ ไม่ชอบน้ำบนพื้นผิวของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

การทดสอบสมบัติความชอบน้ำ ไม่ชอบน้ำของผิวฟิล์มโดยการวัดมุมที่ผิวสัมผัส สำหรับฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสารวัดค่ามุมที่ผิวสัมผัสได้ 88.47° และฟิล์มที่เจือด้วยไนโตรเจนวัดมุมที่ผิวสัมผัสได้ 94.54° ค่ามุมที่ผิวสัมผัสที่เพิ่มขึ้นแสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่ทำการเจือด้วยไนโตรเจนมีความไม่ชอบน้ำมากกว่าฟิล์มที่ไม่ได้ผ่านการเจือสาร ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการมีพันธะ C-N (carbon-nitrogen single bond) หรือ $C\equiv N$ (carbon-nitrogen triple bond) บนพื้นผิวฟิล์ม ซึ่งทำให้พื้นผิวของฟิล์มมีสมบัติความไม่ชอบน้ำที่เพิ่มขึ้น [11]

3.4. การวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิค four-point probe

การวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรจะใช้ค่าความหนาของฟิล์มจากการวัดด้วยเทคนิค surface profilometry และค่าความต้านแผ่น จากการวัดด้วยเทคนิค four-point probe เพื่อนำมาคำนวณหาค่าความต้านทานไฟฟ้า ดังแสดงในสมการที่ 1 และ 2

$$R_S = \frac{\pi}{\ln(2)} \times \frac{V}{I} \quad (1)$$

$$\rho = R_S \times t \quad (2)$$

โดย R_S คือ ค่าความต้านทานแผ่น ($\Omega/\square$)
 ρ คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้า ($\Omega\cdot\text{cm}$)
 t คือ ค่าความหนาของฟิล์ม (cm) V คือ แรงดัน (V)
 และ I คือ กระแสไฟฟ้า (A) ค่าความต้านทานไฟฟ้า

ของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจนมีค่าเท่ากับ $5.87 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ผ่านการเจือสาร (ค่าความต้านทานมีค่าเท่ากับ $9.76 \Omega\cdot\text{cm}$) ซึ่งหลังจากผ่านการเจือสารค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มมีค่าลดลงประมาณกำลังสามเท่า เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของ sp^2 hybridization ในโครงสร้างทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มลดลง [5] ซึ่งฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนจะมีสมบัติเป็น n-type semiconductor [9] ทำให้ระดับของ Fermi energy เข้าใกล้ conduction band energy มากยิ่งขึ้น และส่งผลให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ข้ามไปยังชั้น conduction band ได้ง่ายขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากในโครงสร้างของฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้นมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของไนโตรเจนเหลืออยู่จึงทำให้ฟิล์มมีค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ลดลง [3]

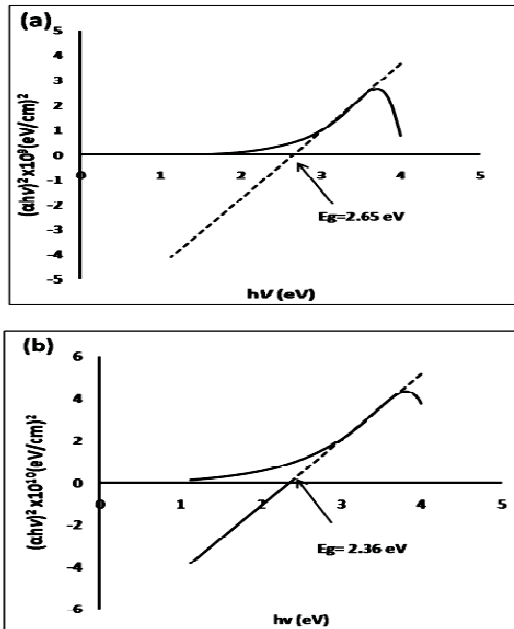
3.5. การวัดค่าช่องว่างของแถบพลังงาน (band gap energy) ของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร

จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-Visible spectroscopy เพื่อหาค่า E_g จากความสัมพันธ์ของสมการ

$$ah\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

ดังแสดงในรูปที่ 4 ค่า E_g สามารถหาได้จากจุดตัดบนแกน x ของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(ah\nu)^2$ กับค่าพลังงานโฟตอน ($h\nu$) แบบ direct allowed transition ด้วยวิธีการของ Tuac plot [12] ค่าช่องว่างของแถบพลังงานของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสารมีค่าเท่ากับ 2.65 eV ดังแสดงในรูปที่ 4(a) และค่าช่องว่างของแถบพลังงานของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไนโตรเจนมีค่าเท่ากับ 2.36 eV ดังแสดงในรูปที่ 4(b) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อ

ทำการเจือไนโตรเจนลงในฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรจะทำให้ E_g ลดลง ทั้งนี้เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรทำให้เกิดโครงสร้างการจับตัวของคาร์บอนอะตอมแบบ sp^2 hybridization ที่เพิ่มมากขึ้น [5]

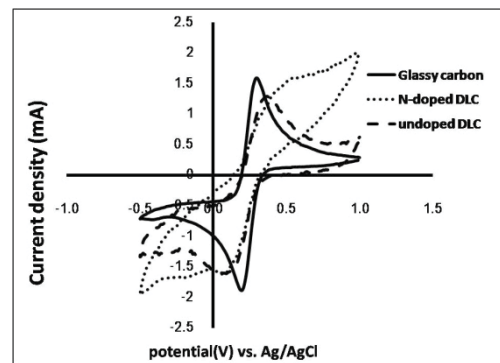


รูปที่ 4 การหาจุดตัดบนแกนพลังงาน เพื่อคำนวณหาค่าช่องว่างในแถบพลังงาน (E_g) (a) undoped DLC และ (b) N-Doped DLC (5% N_2)

3.6. การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยวิธี cyclic voltammetry

ผลการวัด cyclic voltammetry ดังแสดงในรูปที่ 5 และตารางที่ 3 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรกับ glassy carbon electrode จากการทดลองค่า E' ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรทั้งสองเงื่อนไขอยู่ในช่วงเดียวกันกับค่า E' ของ glassy carbon electrode แสดงว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถตรวจวิเคราะห์ปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ และการที่ค่า current

density ที่วัดได้อยู่ในระดับเดียวกันแสดงถึงประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้นใกล้เคียงกับ glassy carbon electrode อย่างไรก็ตามค่า ΔE_p ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรมีค่ามากกว่าค่า ΔE_p ของ glassy carbon electrode มาก แสดงให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยาแบบ quasi-reversible ซึ่งค่า ΔE_p มีความสัมพันธ์กับความเร็วในการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน (electron transfer rate constant) ซึ่งถ้าค่า ΔE_p มีค่ามากแสดงให้เห็นว่าอัตราเร็วในการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างอิเล็กโทรดกับสารรีดอกซ์เกิดขึ้นได้ช้า [13] ดังนั้นจากผลการวัด cyclic voltammetry แสดงให้เห็นว่าการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างอิเล็กโทรดและสารรีดอกซ์ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเป็นไปได้ช้ากว่าการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่ glassy carbon electrode



รูปที่ 5 Cyclic voltammogram เปรียบเทียบระหว่าง glassy carbon กับฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร ทำการทดสอบในสารละลาย 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ ใน 1 M KNO_3 ที่ scan rate 100 mV/s

เมื่อเปรียบเทียบผลการวัด cyclic voltammetry ระหว่างฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรทั้งสองเงื่อนไข พบว่าค่า peak current density ที่วัดได้จากฟิล์มที่เจือด้วยไนโตรเจนมีค่าน้อยกว่าค่า peak current density ที่วัดได้จากฟิล์มที่ไม่ผ่านการเจือสาร (การคิดค่า peak current ทำได้โดยการหักค่า background current ออกจากค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้) อีกทั้งค่า I_{pa}/I_{pc} ของฟิล์มที่เจือด้วยไนโตรเจนที่มีค่าน้อยกว่า 1 แสดงให้เห็นถึงการดูดซับของสารรีดอกซ์บริเวณผิวของฟิล์มเกิดขึ้นได้ยากกว่าของฟิล์มที่ไม่ผ่านการเจือสารซึ่งมีค่า I_{pa}/I_{pc} ใกล้เคียง 1 [14] ทั้งนี้เนื่องมาจากการที่พื้นผิวของฟิล์มที่เจือไนโตรเจนมีความไม่ชอบน้ำที่สูงกว่า จึงส่งต่อการดูดซับของสารรีดอกซ์ที่พื้นผิวของฟิล์มและการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างสารรีดอกซ์และอิเล็กโทรด ซึ่งแสดงให้เห็นได้จากค่า ΔE_p ของฟิล์มที่เจือด้วยไนโตรเจนที่มีค่ามากกว่าค่า ΔE_p ของฟิล์มที่ไม่ได้ผ่านการเจือสาร ซึ่งส่งผลให้ความเร็วในการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ลดลง [13] จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไนโตรเจนถึงแม้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีกว่า แต่มีประสิทธิภาพในการวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าด้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มที่ไม่ผ่านการเจือสารเนื่องจากสมบัติที่ผิวของฟิล์มส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารรีดอกซ์กับอิเล็กโทรด [9, 11, 15]

ตารางที่ 3 แสดงผลการทดสอบการวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยเทคนิค cyclic voltammetry ของ glassy carbon กับฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร ในสารละลายรีดอกซ์ (10 mM $K_3Fe(CN)_6$ ใน 1 M KNO_3) ที่ scan rate 100 mV/s

Potential scan rate, v (mV/s)	100		
	Undoped DLC	N-doped DLC	Glassy carbon
Peak potential separation, ΔE_p (mV)	329.6	469.6	89.8
Cathodic peak current density, I_{pc} (mA/cm ²)	1.47	1.14	1.92
Anodic peak current density, I_{pa} (mA/cm ²)	1.68	0.78	1.96
Ratio of peak currents, I_{pa}/I_{pc}	1.15	0.69	1.02
Formal redox potential, $E^{0'}$ (mV)	204.4	304.1	244.4

4. สรุป

จากฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีการตกตะกอนไอทางเคมีด้วยพลาสมาที่คลื่นความถี่วิทยุลงบนกระจกสไลด์และแผ่นซิลิกอนที่เป็นวัสดุฐานรอง เมื่อเปรียบเทียบระหว่างฟิล์มที่เจือด้วยไนโตรเจนและไม่ได้เจือด้วยไนโตรเจน โดยเมื่อฟิล์มผ่านการเจือด้วยไนโตรเจน จะมีผลทำให้โครงสร้างภายในของฟิล์มเปลี่ยนไป จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy ซึ่งพบว่าค่า I_D/I_G มีค่ามากขึ้น ส่งผลให้มีค่า sp^2 hybridization มากขึ้น จึงทำให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มมีค่าลดลง และฟิล์มมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีกว่าฟิล์มที่ไม่ได้เจือสาร และจากการตรวจสอบสมบัติความชอบน้ำ ไม่ชอบน้ำบนพื้นผิว พบว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจนมีความไม่ชอบน้ำบนพื้นผิวฟิล์ม อาจเกิดจากการมีพันธะของ C-N หรือ $C\equiv N$ บนพื้นผิวฟิล์ม จึงทำให้เมื่อนำมาประยุกต์ใช้เป็นอิเล็กโทรดในการวัดด้วยเทคนิค cyclic voltammetry การเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรอิเล็กโทรดที่เจือไนโตรเจนจะเกิดขึ้นได้ดีเท่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสาร ดังนั้นจึงต้องปรับปรุงเงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์มเพื่อให้ได้ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่มีสมบัติทางพื้นผิวที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน อีกทั้งมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีเหมาะแก่การวัดสัญญาณไฟฟ้าระดับต่ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมี

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะนักวิจัยขอขอบคุณ นายณฤทธิ์ ฝ่ายบุตร และ รศ. ดร. วิทยา อมรกิจบำรุง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น นางสาวอริญญา แซ่เฮ้ง และ ผศ. ดร. บุญโชติ เผ่าสวัสดิ์ยรรยง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในการให้ความอนุเคราะห์สำหรับ

เครื่องมืออุปกรณ์ในการทำวิจัย ดร. ศุภนิช พรธีระภัทรและนายวิน บรรจงปรุ ศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ ในการเตรียมวัสดุฐานรองสำหรับสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร และขอขอบคุณทุนสนับสนุนจากโครงการทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย (TGIST) สัญญาับทุนเลขที่ TGIST 01-53-071 G และทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ จากสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และมหาวิทยาลัยขอนแก่น สัญญาับทุนเลขที่ MRG5380031

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Zeng A, Liu E, Tan SN, Zhang S, Gao J. Cyclic voltammetry studies of sputtered nitrogen doped diamond-like carbon film electrodes. *Electroanal.* 2002; 14(15-16): 1110-15.
- [2] Rebollo-Plata B, Lozada-Morales R, Palomino-Merino R, Dávila-Pintle JA, Portillo-Moreno O, Zelaya-Angel O, et al. Amorphous carbon thin films prepared by electron-gun evaporation. *AZojomo.* 2005; 1.
- [3] Choia BG, Kima WS, Honga YH, Yoona JW, Yib SC, Choc CK, et al. Effect of the addition of nitrogen gas and annealing on the electrical properties of DLC films deposited by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-

- PECVD). *J Ceram Process Res.* 2007; 8(6): 411-16.
- [4] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. *Mater Sci Eng.* 2002; 37: 129-281.
- [5] Ferrari AC, Rodil SE, Robertson J. Interpretation of infrared and raman spectra of amorphous carbon nitrides. *Phys Rev B.* 2003; 67: 1-20.
- [6] Zang A, Bilek M MM, David RM, Lay PA. Semiconductor properties and redox responses at a-C:N thin film electrochemical electrodes. *Diam Relat Mater.* 2009; 18: 1211-17.
- [7] Tanaka Y, Furuta M, Kuriyama K, Kuwabara R, Katsuki Y, Kondo T, Fujishima A, Honda K. Electrochemical properties of N-doped hydrogenated amorphous carbon films fabricated by plasma-enhanced chemical vapor deposition methods. *Electrochim Acta.* 2011; 56: 1172-81.
- [8] Ferrari AC, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys Rev B.* 2000; 61(20): 14095-107.
- [9] Silva SRP, Clay KJ, Speakman SP, Amaratunga GAJ. Diamond-like carbon thin film deposition using a magnetically confined r.f.PECVD system. *Diam Relat Mater.* 1995; 4(7): 977-83.
- [10] Bai H. L, Jiang E. Y. Improvement of the thermal stability of amorphous carbon films by incorporation of nitrogen. *Thin Solid Films.* 1999; 353: 157-165.
- [11] Endrino JL, Marco JF, Allen M, Poolcharuansin P, Phani AR, Albella JM, et al. Functionalization of hydrogen-free diamond-like carbon films using open-air dielectric barrier discharge atmospheric plasma treatments. *Appl Surf Sci.* 2008; 254: 5323-28.
- [12] Roy RK, Deb B, Bhattacharjee B, Pal AK. Synthesis of diamond-like carbon film by novel electrodeposition route. *Thin Solid Films.* 2002; 422: 92-97.
- [13] Heinze J. Cyclic voltammetry – Electrochemical Spectroscopy. *Angew Chem.* 1984; 23(11): 831-47.
- [14] Triroj N, Lapierre-Devlin MA, Kelley SO, Beresford R. Microfluidic three-electrode cell array for low-current electrochemical detection. *IEEE Sens J.* 2006; 6(6): 1395-402.
- [15] Li J, Cassell A, Delzeit L, Han J, Meyyappan M. Novel three-dimensional electrodes: electrochemical properties of carbon nanotube ensembles. *Journal of Phys Chem B.* 2002; 106: 9299-305.

**2013 International Symposium on
"Physics and Mechanics of New Materials and Underwater Applications" (PHENMA 2013)
Kaohsiung, Taiwan, June 5-8, 2013**



No. 04m4 PHENMA of May 5, 2013

Dr. N. Triroj,
Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University
Khon Kaen, Thailand

Dear Dr. N. Triroj:

This is to extend to you the invitation to take part in 2013 International Symposium on
"Physics and Mechanics of New Materials and Underwater Applications" (PHENMA2013, 5-8
June, 2013, Kaohsiung, Taiwan). We confirm herewith you that **your paper**

Napat Triroj, Rattanakorn Saensak, "**ELECTROCHEMICAL MICROFLUIDIC CELL INTEGRATED
WITH DIAMOND-LIKE CARBON ELECTRODE FOR ENZYMATIC GLUCOSE DETECTION**"

has been accepted for oral presentation.

The PHENMA is organized by National Kaohsiung Marine University (Kaohsiung, Taiwan),
Southern Federal University (Rostov-on-Don, Russia), and Khon Kaen University (Khon Kaen,
Thailand) under auspices of Taiwanese and Russian industrial companies. The symposium
will present final results of NSC-RFBR joint proposal No. 10-08-13300-RT_omi; 99-2923-E-
022-001-MY3 and results of studies in advanced materials, their synthesis and processing,
characterizations, research methods, and, in particular, underwater technology and
applications.

Contact Person: Prof. S. H. Chang, Dept. of Microelectronics Engineering, National Kaohsiung
Marine University, Kaohsiung, Taiwan, Telephone: 886-7-3617141 ext. 3352, e-mail:
phenma2013@pie.com.tw (copy to: stephenshchang@me.com)

A stylized handwritten signature in black ink, likely belonging to Prof. I. A. Parinov.

Symposium Chair, Prof. I. A. Parinov

A handwritten signature in black ink, likely belonging to Prof. S. H. Chang.

Symposium Chair, Prof. S. H. Chang

Fwd: FW: Eurosenors 2012 Decision Notification - Paper 2112

จาก: **Napat Triroj** (napat.tang@gmail.com) ผู้ส่งรายนี้อยู่ใน [รายการที่ติดต่อ](#) ของคุณ
ส่งเมื่อ: 27 พฤษภาคม 2556 11:23:07
ถึง: Rattanakorn Sansak (kirua_55@hotmail.com)

----- Forwarded message -----

From: **Rattanakorn Saensak** <kirua_55@hotmail.com>
Date: Sat, May 26, 2012 at 7:40 AM
Subject: FW: Eurosenors 2012 Decision Notification - Paper 2112
To: อาจารย์ณภัส ไตรโรจน์ <napat.tang@gmail.com>

> Subject: Eurosenors 2012 Decision Notification - Paper 2112
> From: eurosenors@e-papers.org
> Date: Fri, 25 May 2012 11:40:44 -0700
> To: kirua_55@hotmail.com
> CC: eurosenors@e-papers.org
>
> Dear Rattanakorn Saensak,
>
> Congratulations !
>
> Your paper number 2112 entitled "Voltammetric Responses of on-Chip Glucose Oxidase Immobilized Diamond-Like Carbon Electrodes", has been accepted for presentation at The 26th EUROSENSORS Conference, to be held in Krakow, Poland from 9-12 September 2012. We look forward to your participation and presentation at Eurosenors 2012.
>
> The full Conference schedule will be available on the Eurosenors 2012 web site very soon. Be sure to check the conference web site (http://symposium.pl/index.php?a=konferencja_pokaz&id=23) often as important information is posted regularly on this site. If there are additional co-authors for this paper, please make sure to inform them of this decision.
>
> Remember that you must adhere to the following requirements:
> 1. In order to guarantee inclusion in the conference program one author must be registered by Jun 22, 2012 23:59 (GMT -0700), the pre-registration deadline.
> 2. Your completed Elsevier copyright form must be received by Jun 22, 2012 23:59 (GMT -0700). The form and instructions can be found at <http://eurosenors2012.e-papers.org/ESR/copyright.php>
> 3. Your full paper in PDF format must be submitted no later than Jun 22, 2012 23:59 (GMT -0700) at this web site: <http://eurosenors2012.e-papers.org/>. Your paper must comply with the specifications

outlined on the web site. Due to publication deadlines, no time extensions will be granted.

> 4. Your username to log into your author account is: r.saensak

> 5. If you have forgotten your password, click on the "Forgot your Password?" link located in the log-in box of the submission web site (<http://euroensors2012.e-papers.org/>).

>

> IMPORTANT PROCEDURE: Make sure to EMBED ALL FONTS in your PDF file. Otherwise consistent display & layout of your PDF file can be compromised.

>

> Please accept our thanks for submitting your abstract to Euroensors 2012. We look forward to seeing you in Krakow, for an interesting and exciting Conference.

>

> Sincerely,

>

> Andrzej Dziedzic

> International Program Committee Chair

> The 26th EUROSENSORS Conference

>

--

Napat Triroj, Ph.D.

Lecturer

Department of Electrical Engineering

Faculty of Engineering

Khon Kaen University

Khon Kaen 40002, Thailand

email: napat@elec.kku.ac.th

office: 66-43-202-353 ext. 115

การวิเคราะห์รามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เตรียมด้วยวิธี RF-PECVD เพื่อศึกษาสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้นเมื่อผ่านการเจือด้วยไนโตรเจน

Raman spectroscopy analysis of RF-PECVD diamond-like carbon films for the investigation of improved electrical conductivity through nitrogen doping

รตนกร แสนศักดิ์¹ และ นภัสส์ ไตรโรจน์^{1,*}

¹ ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น, ขอนแก่น 40002, ประเทศไทย

*Corresponding author: napat@elec.kku.ac.th; napatr@kku.ac.th

บทคัดย่อ

ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่มีสมบัติทั้งทางกายภาพและทางเคมีที่ดีซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้งานในการวัดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีได้ งานวิจัยนี้ใช้เทคนิคการตกสะสมไอทางเคมีของก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซมีเทนด้วยพลาสมาที่คลื่นความถี่วิทยุเพื่อการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรลงบนวัสดุฐานรองที่เป็นกระจกสไลด์และซิลิกอน โดยมีการเจือไนโตรเจนเพื่อเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์ม ค่าความหนาของฟิล์มจากการวัดโดยเทคนิค ellipsometry และค่าความต้านทานแผ่นที่ได้จากการวัด four-point probe ถูกนำมาใช้ในการคำนวณหาการนำไฟฟ้า โดยฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไนโตรเจนมีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ $1.48 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ และฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ผ่านการเจือสารมีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ $1.09 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ผลที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มด้วยเทคนิค Raman spectroscopy แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างอะตอมซึ่งส่งผลต่อความสามารถในการนำไฟฟ้าเมื่อฟิล์มถูกเจือด้วยไนโตรเจน

คำสำคัญ: คาร์บอนคล้ายเพชร, ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือไนโตรเจน, การตกสะสมไอทางเคมีด้วยพลาสมาที่คลื่นความถี่วิทยุ

Abstract

Diamond-like carbon (DLC) films are considered as semiconductor materials which possess excellent physical and chemical properties for electrochemical applications. In this report, DLC thin films are prepared on glass slides and silicon substrates by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD) using a gas mixture of hydrogen and methane. Doping the films with nitrogen is carried out in order to improve the electrical conductivity of

the films. The film thickness measured by ellipsometry and the sheet resistance obtained from four-point probe measurements are used to calculate the electrical conductivity. The conductivity of the N-doped DLC is $1.48 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ while the conductivity of the undoped DLC is $1.09 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Raman spectroscopy analysis shows the effect of structural transformation in DLC films on the change in electrical property when the films are doped with nitrogen.

Keywords: Diamond-like carbon (DLC), nitrogen doped diamond-like carbon, radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD)

1. บทนำ

คาร์บอนคล้ายเพชร (diamond-like carbon: DLC) เป็นคาร์บอนอสัณฐานชนิดหนึ่งที่มีโครงสร้างการจับตัวของคาร์บอนอะตอมแบบผสมระหว่าง sp^3 hybridization และ sp^2 hybridization การสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรสามารถทำได้หลายวิธี เช่น sputtering [1], electron-beam evaporation [2] และ radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD) [3] เป็นต้น ทั้งนี้โครงสร้างของคาร์บอนคล้ายเพชรขึ้นอยู่กับวิธีการและเงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์ม

สมบัติของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรโดยทั่วไป มีความแข็ง มีความเสียดทานต่ำ มีความโปร่งแสง และทนต่อการกัดกร่อนทางเคมี [4] อีกทั้งคาร์บอนคล้ายเพชรมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ [5] ซึ่งมีช่องว่างพลังงาน (energy band gap) สัมพันธ์กับสัดส่วนของ sp^3 hybridization และ sp^2 hybridization ในโครงสร้าง [6] ได้มีการพบว่าเมื่อทำการเจือสาร

ด้วยไนโตรเจน [1, 3, 5] และนิกเกิล [7] จะทำให้ฟิล์ม DLC มีการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น ดังนั้นจึงได้เริ่มมีการใช้วัสดุคาร์บอนคล้ายเพชรเป็นอิเล็กโทรดในการวัดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี [1]

อย่างไรก็ตามการเจือสารในฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรอาจมีผลให้โครงสร้างการจับตัวของคาร์บอนอะตอมเปลี่ยนแปลงไป งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เปลี่ยนไปกับการนำไฟฟ้าของฟิล์มเมื่อผ่านการเจือสาร คณะนักวิจัยได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรโดยกระบวนการ RF-PECVD ลงบนกระจกสไลด์และซิลิกอนซึ่งใช้เป็นวัสดุฐานรองพร้อมทั้งทำการเจือไนโตรเจน เพื่อเปรียบเทียบลักษณะโครงสร้างและค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์ม เทคนิค ellipsometry ได้ถูกนำมาใช้ในการหาค่าความหนาของฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้น ผลจากการวัด four-point probe ได้ถูกนำมาใช้ในการคำนวณหาค่าความต้านทานแผ่น (sheet resistance) และผลจากการวัด Raman spectroscopy ได้ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างการจับตัวของคาร์บอนอะตอม ทั้งนี้การศึกษความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของวัสดุ DLC และการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าจะสามารถนำมาใช้เป็นแนวทางในการสังเคราะห์ฟิล์มเพื่อให้ได้โครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าตามที่ต้องการ

2. การทดลอง

ตารางที่ 1 เงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร

Conditions	Undoped DLC	N-doped DLC
Base pressure (mbar)	2.0×10^{-2}	2.1×10^{-2}
CH ₄ flow rate (sccm)	3.1	3.1
H ₂ flow rate (sccm)	32.2	32.2
N ₂ flow rate (sccm)	-	1.86
Operating pressure (mbar)	3.3	3.8
DC bias (V)	-427	-427
Deposition time (min)	120	120
Substrate temperature (°C)	200	200

ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยอาศัยการตกสะสมไอทางเคมีด้วยพลาสมาที่คลื่นความถี่วิทยุลงบนกระจกสไลด์และซิลิกอนซึ่งใช้เป็นวัสดุฐานรอง ในระบบ RF-PECVD มีขั้วไฟฟ้าเป็นแบบแผ่นกลมคู่ขนาน (capacitive parallel plates) [8] โดยใช้เงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่แตกต่างกัน ประกอบด้วยฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไนโตรเจน (N-doped DLC) โดยใช้

ไนโตรเจนเป็นอัตราส่วน 5% ของอัตราการใช้ของแก๊สที่ใช้ทั้งหมด และฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ผ่านการเจือสาร (undoped DLC) ดังแสดงในตารางที่ 1

เมื่อทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรแล้ว นำฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่มีซิลิกอนเป็นวัสดุฐานรองไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วย Raman spectrometer (DXR SmartRaman: excitation source: Ar⁺ wavelength = 532 nm) โดยศึกษา peak intensity เพื่อแสดงให้เห็นลักษณะความเป็นคาร์บอนคล้ายเพชรของฟิล์ม และวัดความหนาด้วย ellipsometer (Gaertner Scientific Corporation L115S300) จากนั้นนำฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่มีกระจกสไลด์เป็นวัสดุฐานรอง มาทำการวัดหาค่าความต้านทานแผ่น ด้วยวิธีการ four-point probe แล้วนำค่าความต้านทานแผ่นที่ได้และค่าความหนาของฟิล์มไปคำนวณหาค่าความต้านทานไฟฟ้า (resistivity) และค่าการนำไฟฟ้า (conductivity) ตามลำดับ โดยการคำนวณค่าความต้านทานแผ่น ค่าความต้านทานไฟฟ้า และค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง สามารถคำนวณได้จากสมการ [9]

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} \quad (1)$$

$$\rho = R_s \times t \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3)$$

โดยที่ R_s คือ ค่าความต้านทานแผ่น ($\Omega / \square$)

ρ คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้า ($\Omega \cdot \text{cm}$)

σ คือ ค่าการนำไฟฟ้า ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

t คือ ค่าความหนาของฟิล์ม (cm)

V คือ แรงดัน (V)

I คือ กระแส (A)

3. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

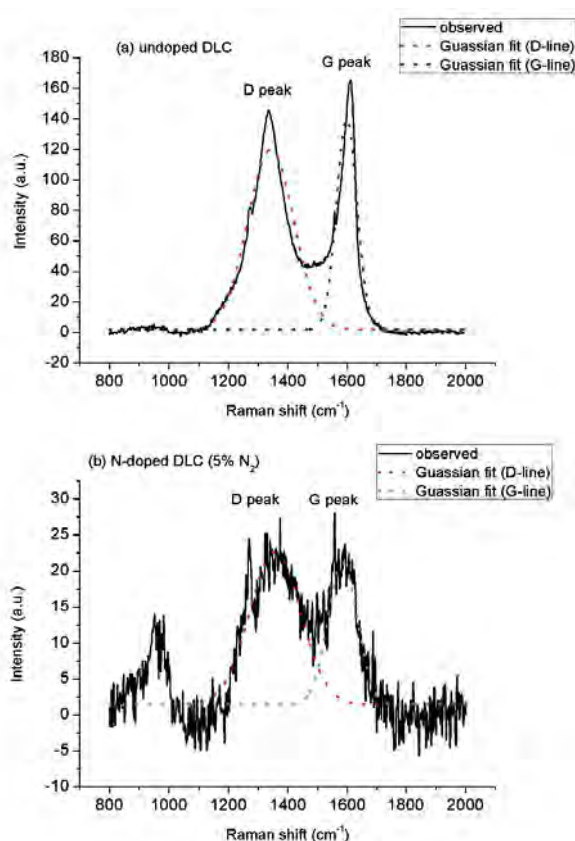
3.1 การวัดค่าความหนาของฟิล์มโดยเทคนิค ellipsometry

ความหนาของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือไนโตรเจนมีค่าเท่ากับ 314.65 nm. และความหนาของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ผ่านการเจือสาร มีค่าเท่ากับ 333.07 nm การที่ความหนาของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรมีค่าลดลงเมื่อทำการเจือไนโตรเจน เนื่องจากบางส่วนของไนโตรเจนอะตอมได้ทำการกักตรอนฟิล์มในระหว่างการสังเคราะห์ ด้วยลักษณะการชนกระแทกที่พื้นผิวของฟิล์ม [3] ส่งผลให้ความหนาของฟิล์มที่ได้น้อยกว่าฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ผ่านการเจือสาร

3.2 การวัดค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร โดยเทคนิค four-point probe

จากการคำนวณหาการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรโดยใช้ผลการทดลองจากการวัด four-point probe และการคำนวณจากสมการ (1) – (3) จะได้ว่าฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไนโตรเจนจะมีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ $1.48 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ และฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ผ่านการเจือสารมีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ $1.09 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไนโตรเจนมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีกว่าฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ผ่านการเจือสาร เนื่องจากเมื่อวัสดุ DLC ถูกเจือด้วยไนโตรเจนจะมีสมบัติเป็น n-type semiconductor [10] และ Fermi energy เข้าใกล้ conduction band มากยิ่งขึ้น มีผลทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านไปยังชั้นของ conduction band ได้ง่าย จึงทำให้ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไนโตรเจนมีสมบัติในการนำไฟฟ้าที่ดี

3.3 Raman spectroscopy ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร



รูปที่ 1 Raman spectra ของ (a) undoped DLC และ (b) N-doped DLC (5% N₂)

ตารางที่ 2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรโดยใช้รามานสเปกโตรสโคปี

Undoped DLC		N-doped DLC	
D-peak		D-peak	
Raman shift	1342 cm ⁻¹	Raman shift	1357 cm ⁻¹
FWHM	154.89 cm ⁻¹	FWHM	171.62 cm ⁻¹
Area	22967.91	Area	4550.02
Intensity (I _D)	118.32	Intensity (I _D)	21.15
G-peak		G-peak	
Raman shift	1598 cm ⁻¹	Raman shift	1583 cm ⁻¹
FWHM	69.05 cm ⁻¹	FWHM	99.24 cm ⁻¹
Area	11969.98	Area	2446.00
Intensity (I _G)	138.32	Intensity (I _G)	19.67
The intensity ratio (I _D /I _G) = 0.86		The intensity ratio (I _D /I _G) = 1.08	

ผลจากการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรโดยวิธีรามานสเปกโตรสโคปี ดังรูปที่ 1 แสดงให้เห็นถึงลักษณะความเป็นคาร์บอนคล้ายเพชรของฟิล์ม ซึ่งโดยปกติตำแหน่งของ D peak และ G peak ที่เกิดขึ้นจะอยู่ที่ตำแหน่งประมาณ 1360 cm⁻¹ และ 1580 cm⁻¹ ตามลำดับ [11] ค่าที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรในตารางที่ 2 แสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการเจือไนโตรเจนในฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรจะทำให้ตำแหน่งของ D-peak เลื่อนจาก 1342 cm⁻¹ เป็น 1357 cm⁻¹ full width at half maximum (FWHM) เพิ่มขึ้นจาก 154.89 cm⁻¹ เป็น 171.62 cm⁻¹ ในส่วนของ G-peak ตำแหน่งจะเลื่อนจาก 1598 cm⁻¹ เป็น 1583 cm⁻¹ FWHM เพิ่มขึ้นจาก 69.05 cm⁻¹ เป็น 99.24 cm⁻¹ และอัตราส่วนของ I_D/I_G เพิ่มขึ้นจาก 0.86 เป็น 1.08 ซึ่งการที่ I_D/I_G มีค่าเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้มีโครงสร้างของ sp² hybridization มากขึ้น ซึ่งส่งผลให้ optical band gap หรือ energy band gap ลดลง [6] จึงทำให้ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรมีความสามารถในการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจากการที่เจือไนโตรเจนลงไป

4. สรุป

จากการสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรโดยอาศัยการตกตะกอนไอทางเคมีด้วยพลาสมาที่คลื่นความถี่วิทยุลงบนกระจกสไลด์และซิลิกอนซึ่งใช้เป็นวัสดุฐานรอง เมื่อทำการเจือไนโตรเจนในฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรจะส่งผลให้ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรมีความหนาลดลง และจากการวิเคราะห์ผลด้วยวิธี Raman spectroscopy และการวัด four-point probe แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างอะตอมของวัสดุคาร์บอนคล้ายเพชรมีผลต่อความสามารถในการนำไฟฟ้าของฟิล์ม ซึ่งผลจากการศึกษาในครั้งนี้จะเป็นแนวทางในการพัฒนากระบวนการผลิตฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรเพื่อให้ได้ฟิล์มที่มี

โครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าที่เหมาะสมกับการยุคใช้เป็นอิเล็กทรอนิกส์
สำหรับการวัดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะนักวิจัยขอขอบคุณ นายณฤทธิ์ ฝ่ายบุตร และ รศ. ดร. วิทยา
อมรกิจบำรุง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
นางสาวอรุณญา แซ่เฮ้ง และ ผศ. ดร. บุญโชติ เผ่าสวัสดิ์ยรรยง ภาควิชา
ฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในการให้ความ
อนุเคราะห์สำหรับเครื่องมืออุปกรณ์ในการทำวิจัย และขอขอบคุณทุน
สนับสนุนจากโครงการทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
ไทย (TGIST) สัญญารับทุนเลขที่ TGIST 01-53-071 G

เอกสารอ้างอิง

- [1] A.P. Zeng, E. Liu, S.N. Tan, S. Zhang, and J. Gao, "Cyclic Voltammetry Studies of Sputtered Nitrogen Doped Diamond-like Carbon Film Electrodes", *Electroanalysis*, vol.14,no.15-16, pp.1110-1115, 2002.
- [2] B. Rebollo-Plata, R. Lozada-Morales, R. Palomino-Merino, J. A. Dávila-PintLe, O.Portillo-Moreno, O. Zelaya-Angel and S. Jiménez-Sandoval, "Amorphous Carbon Thin Films Prepared by Electron-Gun Evaporation", *AZojomo*, vol 1, November 2005.
- [3] B.G. Choia, W.S. Kima, Y.H. Honga, J.-W. Yoona, S.C. Yib, C.K. Choc, and K.B. Shima, "Effect of the addition of nitrogen gas and annealing on the electrical properties of DLC films deposited by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD)", *Journal of Ceramic Processing Research*. vol. 8, pp. 411-416, 2007.
- [4] J. Robertson, "Diamond-like carbon," *Pure and Apply Chemistry*, vol. 66, pp.1789-1796, 1994.
- [5] M. Furuta, Y.Tanaka, K. Kuriyama, R. Kuwahara, A. Fujishima, and K. Honda, "Fabrication of novel impurity semiconductor based on DLC and its electrochemical properties," *214th Meeting of ECS — The Electrochemical Society 2008 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan*, October 12 - October 17, 2008, Honolulu, HI
- [6] A. C. Ferrari, S. E. Rodil, and J. Robertson, "Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides," *The American Physical Society*, vol. 67, pp. 1-20, 2003.

- [7] R. Maalouf, H. Chebib, Y. Saikali, O. Vittori, M. Sigaud, F. Garrelie, C. Donnet, and N. Jaffrezic-Renault, "Characterization of different diamond-like carbon electrodes for biosensor design," *Talanta*, vol 72, pp. 310-314, 2007.
- [8] C. Piromjit, "Preparation of diamond-like carbon films by radio frequency vapor deposition," Master Thesis, Khon Kaen University, Khon Kaen, Thailand, 2005.
- [9] F.M. Smiths, "Measurement of sheet resistivity with the four point probe," *The bell system technology journal*, vol.37, pp. 711-718, 1958.
- [10] S.R.P. Silva, K.J. Clay, S.P. Speakman, and G.A.J. Amaratunga, "Diamond-like carbon thin film deposition using a magnetically confined r.f.PECVD system," *Diamond and Related Materials*, vol. 4, pp. 977-983, 1995.
- [11] A.C. Ferrari and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", *Physical Review B*, vol. 61, pp.14095-14107, 2000.

ประวัติผู้เขียนบทความ



นางสาวรัตนกร แสนศักดิ์ สำเร็จการศึกษา
วศ.บ. สาขาวิศวกรรมไฟฟ้า จาก
มหาวิทยาลัยขอนแก่น ปัจจุบันกำลังศึกษา
ระดับปริญญาโท สาขาวิศวกรรมไฟฟ้า
มหาวิทยาลัยขอนแก่น



ดร. นัทธ ไตรโรจน์ สำเร็จการศึกษาระดับ
ปริญญาเอก สาขาวิศวกรรมไฟฟ้าจาก Brown
University ประเทศสหรัฐอเมริกา ปัจจุบันเป็น
อาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า
มหาวิทยาลัยขอนแก่น
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง: Microelectronic fabrication,
Electrochemical sensors, Semiconductor material
and device characterization