

การเตรียมพื้นผิวทองแดงสำหรับการเคลือบผิวแบบเรียงตัวชั้นเดียวด้วยออกตะดีเคนทีออล
Copper Surface Treatment for Octadecanethiol Self-Assembled Monolayers Coating

พรพร กองสมบัติ^{1*} และสุรเทพ เขียวหอม²
Pacharaporn Kongsumrit^{1*} and Soorathep Kheawhom²

บทคัดย่อ

วิธีการเคลือบผิวแบบเรียงตัวชั้นเดียวด้วยออกตะดีเคนทีออล (ODT) บนพื้นผิวทองแดงมีสองขั้นตอนสำคัญ คือ การเตรียมพื้นผิวทองแดง และการนำไปแช่ในสารละลาย ODT เข้มข้น 0.01 M ในไอโซโพรพานอล งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อหาวิธีการเตรียมพื้นผิวทองแดงที่เหมาะสมก่อนการเคลือบด้วย ODT โดยเปรียบเทียบการเตรียมผิวทองแดงด้วยวิธีออกซิเจนพลาสมา กับวิธีอื่นๆ ได้แก่ แช่ด้วยกรดไฮโดรคลอริก แช่ใน HNO_3 , HCl , H_2O_2 และตามด้วย HNO_3 สารละลายปิรันยา และ H_3PO_4 ทดสอบด้วย contact angle SEM surface roughness tester AFM และ potentiostats ใน 0.5 M NaCl ผลแสดงว่า การเตรียมผิวทองแดงด้วยวิธีออกซิเจนพลาสมาให้พื้นผิวที่มีสมบัติความไม่ชอบน้ำมากที่สุด มีมุมสัมผัส 154.94° และมีประสิทธิภาพของการป้องกันการกัดกร่อนสูงที่สุดเท่ากับ 99.62% พื้นผิวที่เตรียมโดยการแช่ด้วยกรดไฮโดรคลอริก แช่ใน H_2O_2 , HCl และออกซิเจนพลาสมามีความขรุขระประมาณ $0.02 \mu\text{m}$ ส่วนพื้นผิวของวิธีแช่ใน HNO_3 สารละลายปิรันยา และ H_3PO_4 มีความขรุขระมากกว่า $0.2 \mu\text{m}$ สรุปว่าออกซิเจนพลาสมาเป็นวิธีการเตรียมฟิล์มซึ่งมีพื้นผิวเรียบที่สุด และให้การป้องกันการกัดกร่อนที่ดี

คำสำคัญ : การเคลือบผิวแบบเรียงตัวชั้นเดียว ออกตะดีเคนทีออล ออกซิเจนพลาสมา

Abstract

The method to prepare octadecanethiol (ODT) SAMs on copper surface involves two important steps. Copper surface is activated and then immersed in 0.01 M ODT in isopropanol. The aim of this present study is to investigate the effect of copper surface activation method. We investigated oxygen plasma treatment and compared with other existing methods including polishing surface with emery paper, immersing in HNO_3 , HCl , H_2O_2 , H_2O_2 and then HNO_3 , piranha solution and H_3PO_4 . The passivating films obtained were then characterized by using contact angle test, SEM, surface roughness tester, AFM and potentiostats measurement in 0.5 M NaCl. The results show that the film prepared by oxygen plasma treatment, yields the highest hydrophobic feature

¹ อ. ดร., สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ วิทยาเขตพัทลุง พัทลุง 93110

² นิสิตปริญญาตรี สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ วิทยาเขตพัทลุง พัทลุง 93110

* Corresponding author : e-mail: thawatchai@tsu.ac.th Tel. 074-693974 ext. 2135

with contact angle of 154.94° and the highest inhibition efficiency of 99.62%. The surface treatment methods using polishing, H_2O_2 , HCl, and oxygen plasma produce smooth passivating films with surface roughness around $0.02 \mu\text{m}$. In comparison, the treatment methods using HNO_3 , piranha solution and H_3PO_4 produce rough passivating films with surface roughness about $0.2 \mu\text{m}$. In conclusion, the oxygen plasma treatment is excellent method to produce a smooth passivating film with high protection efficiency.

Keywords : Self-Assembled Monolayer, Octadecanethiol (ODT), Oxygen Plasma

คำนำ

โลหะทองแดงมีความสำคัญมากในอุตสาหกรรม เช่น ใช้ผลิตท่อในเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนและระบบหล่อเย็น เป็นต้น เนื่องจากมีสมบัติการนำความร้อนและนำไฟฟ้าที่ดี และราคาถูก อย่างไรก็ตาม ทองแดงจะไม่ทนต่อการเกิดออกไซด์และการกัดกร่อน โดยเฉพาะในสภาพแวดล้อมที่มีความชื้น หรือมีไอออนคลอไรด์ วิธีการป้องกันพื้นผิวทองแดงจากการเกิดออกไซด์ หรือการกัดกร่อนวิธีหนึ่งซึ่งง่ายและมีประสิทธิภาพสูงคือ การเคลือบผิวแบบเรียงตัวชั้นเดียวของโมเลกุลสารอินทรีย์ (self-assembled monolayers; SAMs) H.Y Ma, et al [2] ได้ศึกษาสมบัติการป้องกันการกัดกร่อนของชั้นฟิล์มบนพื้นผิวทองแดงโดยเปรียบเทียบความยาวสายโซ่ของสาร SAMs ในกลุ่มอัลเคนทiol (alkanethiol) คือ 1-octadecanethiol ($C_{18}H_{37}SH$) 1-dodecanethiol ($C_{12}H_{25}SH$) และ 1-hexanethiol ($C_6H_{13}SH$) ผลปรากฏว่าสายโซ่ของสาร SAMs ในกลุ่มอัลเคนทiol (alkanethiol) ที่ยาวกว่าสามารถป้องกันการกัดกร่อนได้ดีกว่า ดังนั้น การป้องกันการกัดกร่อนโดยการเคลือบผิวแบบเรียงตัวชั้นเดียวด้วยออกไซด์อัลเคนทiol บนพื้นผิวทองแดงจึงน่าสนใจ เพราะว่ามีสารกลุ่มทiol (thiol group) สามารถประยุกต์ใช้กับงานที่หลากหลายง่ายในการเตรียม และมีความเสถียร อีกทั้งยังสามารถป้องกันพื้นผิวทองแดงจากการกัดกร่อนของสารเคมี และยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

วิธีการเคลือบผิวแบบเรียงตัวชั้นเดียวด้วยสารออกแกโนทiol บนพื้นผิวทองแดง ประกอบด้วยสองขั้นตอนสำคัญคือ การเตรียมพื้นผิวทองแดง และการนำไปใช้ในสารละลายออกแกโนทiol โดยหลายงานวิจัยจะเน้นการเปรียบเทียบชนิดของสารเคลือบผิว เช่น Y.S. Tan et al [3] ศึกษาเปรียบเทียบชนิดสารและตำแหน่งที่เกาะของโมเลกุล benzenethiol ($X-C_6H_4-SH$) แต่อย่างไรก็ตามการศึกษาวិธีการเตรียมพื้นผิวมีน้อยมาก ดังนั้นวัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือ ศึกษาการเปรียบเทียบวิธีการเตรียมพื้นผิวทองแดงด้วยออกซิเจนพลาสมา กับวิธีการเตรียมผิวในอีกหลายๆงานวิจัยที่ผ่านมา เช่น การเตรียมผิวด้วยการกัดด้วยกรดซัลฟูริก แหในกรดไนตริก แหในกรดไฮโดรคลอริก แหในไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แหในไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และตามด้วยแหในกรดไนตริก แหในสารละลายปิรันยา และแหในกรดฟอสฟอริก เป็นต้น เนื่องจากการทำออกซิเจนพลาสมาจะไม่ทิ้งกากของเสียที่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม การทำออกซิเจนพลาสมาประกอบด้วย ส่วนที่เป็นขั้วไฟฟ้าที่ต่อกับแหล่งจ่ายไฟ (power supply electrodes) และส่วนที่เป็นฉนวน (dielectric) เพื่อป้องกันการไหลของกระแสไฟฟ้าข้ามขั้วไฟฟ้า เมื่อจ่ายไฟก็จะเกิดอิเล็กตรอนพลังงานสูงทำให้ออกซิเจนเกิดการแตกตัวเป็นออกซิเจนไอออนและโอโซน ซึ่งโอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แข็งแรงจะเข้าทำปฏิกิริยาที่พื้นผิวทองแดง ทำให้ทองแดงเปลี่ยนเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) และงานวิจัยนี้จะวิเคราะห์สมบัติความชอบน้ำและไม่ชอบน้ำ ความขรุขระของพื้นผิว ลักษณะของชั้นเคลือบ และประสิทธิภาพการป้องกันการกัดกร่อนด้วยวิธีข้างต้น

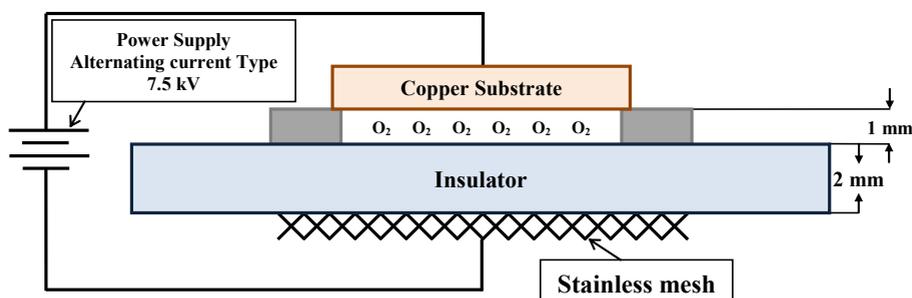
จากงานประชุมวิชาการระดับชาติครั้งที่ 22 ปี 2555

อุปกรณ์และวิธีการ

การเคลือบผิวแบบเรียงตัวชั้นเดียวด้วยออกไซด์เคโนทีออล

วิธีการเคลือบผิวทองแดงแบบเรียงตัวชั้นเดียวด้วยออกไซด์เคโนทีออลประกอบด้วยสองขั้นตอนที่สำคัญคือ ขั้นตอนแรกคือการเตรียมพื้นผิวทองแดง และขั้นตอนที่สองคือนำไปแช่ในสารละลายออกไซด์เคโนทีออลเข้มข้น 0.01 M ในไอโซโพรพานอล นาน 2 ชั่วโมง จากนั้นนำไปล้างด้วยไอโซโพรพานอล และทำให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน ซึ่งขั้นตอนการเตรียมผิวในงานวิจัยมี 8 วิธีดังนี้

1. นำแผ่นทองแดงบริสุทธิ์ ~99% หน้า 1 มิลลิเมตร มาขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 240, 600, 1000, 1500 และ 2000 ตามลำดับ จากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำกลั่นและตามด้วยอะซิโตน และทำให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน
2. นำแผ่นทองแดงที่ผ่านการขัดด้วยกระดาษทราย (วิธีที่ 1) มาแช่ในสารละลาย HNO_3 เข้มข้น 7M นาน 30 วินาที จากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำกลั่นและตามด้วยอะซิโตน และทำให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน
3. นำแผ่นทองแดงที่ผ่านการขัดด้วยกระดาษทราย (วิธีที่ 1) มาแช่ในสารละลาย HCl เข้มข้น 10% นาน 10 นาที จากนั้นนำไปล้างด้วยไอโซโพรพานอล และทำให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน
4. นำแผ่นทองแดงที่ผ่านการขัดด้วยกระดาษทราย (วิธีที่ 1) มาแช่ในสารละลาย H_2O_2 เข้มข้น 30% นาน 6 ชั่วโมง จากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำกลั่นและตามด้วยอะซิโตน และทำให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน
5. นำแผ่นทองแดงที่ผ่านการขัดด้วยกระดาษทราย (วิธีที่ 1) มาแช่ในสารละลาย H_2O_2 เข้มข้น 30% ที่อุณหภูมิ 100°C นาน 15 นาที แล้วนำไปแช่ในสารละลาย HNO_3 เข้มข้น 7 M นาน 1 นาที จากนั้นนำไปล้างด้วยไอโซโพรพานอลและทำให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน
6. นำแผ่นทองแดงที่ผ่านการขัดด้วยกระดาษทราย (วิธีที่ 1) มาแช่ในสารละลายปีรันยา (piranha solution; 5:1 concentrated $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) ที่อุณหภูมิ 100°C นาน 10 นาที จากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำกลั่นและทำให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน
7. นำแผ่นทองแดงที่ผ่านการขัดด้วยกระดาษทราย (วิธีที่ 1) มาแช่ในสารละลาย H_3PO_4 เข้มข้น 68% นาน 10 นาที แล้วนำไปล้างด้วยน้ำกลั่น และนำไปแช่ในสารละลาย HNO_3 เข้มข้น 7 M นาน 30 วินาที จากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำกลั่น และทำให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน
8. นำแผ่นทองแดงที่ผ่านการขัดด้วยกระดาษทราย (วิธีที่ 1) มาทำออกซิเจนพลาสมาด้วยเครื่องมือแสดงในภาพที่ 1 โดยการป้อนแรงดันไฟฟ้าระหว่างแผ่นทองแดง และตาข่ายสแตนเลส จะทำให้เกิดไอซอนและคอปเปอร์ออกไซด์ที่ความดัน -400 mmHg Pg นาน 20 นาที



ภาพที่ 1 แผนภาพเครื่องมือที่ใช้ในการการเตรียมผิวด้วยวิธีออกซิเจนพลาสมา

เครื่องมือและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

เครื่องวัดมุมสัมผัส (contact angle) Model no. 2500702, Tanteq Inc., Schaumburg, Germany โดยหยด deionized (DI) water ขนาด 1 μ L ลงบนพื้นผิวตัวอย่างและวัดภายใต้สภาพบรรยากาศปกติ เพื่อทดสอบสมบัติความชอบน้ำและไม่ชอบน้ำของพื้นผิว

กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (scanning electron microscope analysis; SEM) JSM-5800 LV และกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (atomic force microscope analysis; AFM) Nano scope IV with tapping mode Si-Probe ใช้เพื่ออธิบายลักษณะของชั้นเคลือบ

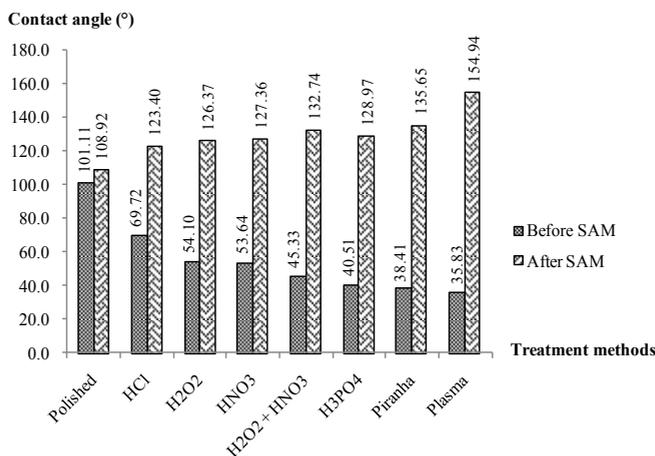
เครื่องทดสอบความขรุขระของพื้นผิว (surface roughness tester) Mitutoyo SurfTest SJ-201P ใช้ 5 μ m standard detector และ measurement range 0.8 mm เพื่อทดสอบความขรุขระของพื้นผิว

การศึกษา potentiodynamic polarization จะใช้อิเล็กโทรดสามขั้ว ที่อุณหภูมิห้อง (25°C) โดยแผ่นทองแดงที่ยังไม่เคลือบและแผ่นทองแดงที่เคลือบแล้วเป็นขั้วทำงาน platinum (Pt) เป็นขั้วตรงข้าม silver-silver chloride (Ag/AgCl) เป็นขั้วอ้างอิง และ potential range ในการศึกษาอยู่ในช่วง -1.0 ถึง +1.4 V เมื่อเทียบกับ Ag / AgCl ในสารละลาย NaCl เข้มข้น 0.5 M

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

ผลทดสอบการวัดมุมสัมผัส

จากภาพที่ 2 แสดงค่ามุมสัมผัสของพื้นผิวที่เตรียมด้วยวิธีต่างๆ ทั้งก่อนและหลังการเคลือบผิว จะเห็นได้ว่า วิธีการเตรียมผิวซึ่งให้ค่ามุมสัมผัสก่อนการเคลือบผิวต่ำจะส่งผลให้ค่ามุมสัมผัสหลังการเคลือบผิวมีค่าสูงแสดงให้เห็นว่าวิธีการเตรียมผิวซึ่งให้ค่ามุมสัมผัสต่ำ ออกตะติเคนที่ออกสามารถเข้าเกาะกับพื้นผิวทองแดงได้ดี เนื่องจากกลไกการเข้าเกาะของออกตะติเคนที่ออกจะใช้หมู่ไทโอเลต thiolate(-SH) ทำปฏิกิริยากับ CuO และหมู่ไทโอเลตนี้มีสภาพชอบน้ำ ดังนั้นหมู่ไทโอเลตจะเข้าเกาะกับพื้นผิวที่ชอบน้ำ (ค่ามุมสัมผัสต่ำ) ได้ดี เมื่อหมู่ไทโอเลตเข้าเกาะกับพื้นผิวทองแดงแล้วหมู่ที่เหลืออยู่ในโครงสร้างโมเลกุลของออกตะติเคนที่ออกจะมีสภาพไม่ชอบน้ำ ดังนั้นพื้นผิวที่ออกตะติเคนที่ออกเข้าเกาะอย่างสม่ำเสมอจะมีสภาพไม่ชอบน้ำ (มุมสัมผัสสูง)



ภาพที่ 2 เปรียบเทียบค่ามุมสัมผัสของการเตรียมผิวด้วยวิธีต่าง ๆ ก่อนและหลังการเคลือบผิวแบบเรียงตัวชั้นเดียวด้วยออกตะติเคนที่ออก

จากงานประชุมวิชาการระดับชาติครั้งที่ 22 ปี 2555

ผลทดสอบความขรุขระของพื้นผิว

จากผลของค่าความขรุขระของพื้นผิว สามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มคือ กลุ่มแรกคือ การเตรียมผิวด้วยวิธีแซนในกรดไนตริก แซนในไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และตามด้วยกรดไนตริก แซนในสารละลายปิรันยา และแซนในกรดฟอสฟอริกจะให้พื้นผิวที่มีความขรุขระมากกว่ากลุ่มที่สองคือ การเตรียมผิวด้วยการขัดด้วยกระดาษทราย แซนในไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แซนในกรดไฮโดรคลอริก และออกซิเจนพลาสมา ซึ่งมีค่าความขรุขระของพื้นผิวเท่ากับ $0.02 \mu\text{m}$ (ตารางที่ 1)

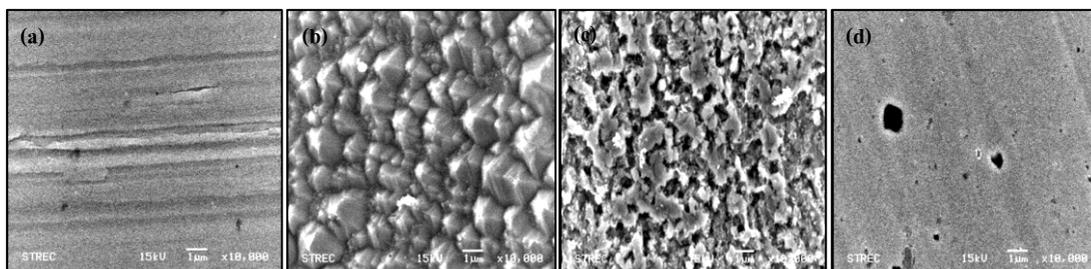
ตารางที่ 1 เปรียบเทียบค่าความขรุขระของพื้นผิวที่เตรียมด้วยวิธีต่างๆ สำหรับการเคลือบผิวแบบเรียงตัวชั้นเดียวด้วยออกไซด์เคโนทีออล

ตัวอย่าง	Roughness (μm)
Polished	0.02
7 M HNO_3	0.29
10% HCl	0.02
30% H_2O_2	0.02
30% H_2O_2 + 7 M HNO_3	0.69
Piranha Solution	0.20
68% H_3PO_4	0.23
Plasma -400 mmHg Pg 20 min	0.02

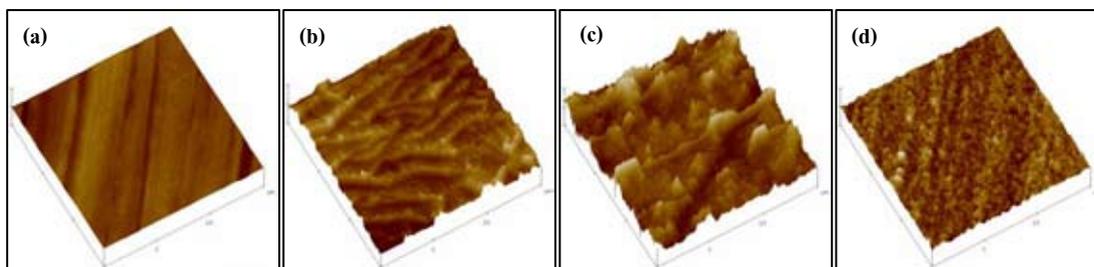
ผลการวิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

ภาพที่ 3 แสดงภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ในภาพที่ 3(b) จะเห็นว่าการเตรียมผิวด้วยการแซนในกรดไนตริกเข้มข้น 7 M จะปรากฏโครงสร้างสามมิติขนาด $1 \mu\text{m}$ ที่มีลักษณะผลึกคล้าย orthorhombic ทั้งนี้เนื่องจากกลไกการเกิด CuO บนพื้นผิวนั้นจะเกิดผ่านการเกิด $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ก่อน แล้ว $\text{Cu}(\text{OH})_2$ จะเปลี่ยนเป็น CuO บนพื้นผิวทองแดง ซึ่ง $\text{Cu}(\text{OH})_2$ มีลักษณะผลึกขนาดใหญ่คล้ายลักษณะ orthorhombic ในขณะที่ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ เปลี่ยนเป็น CuO ยังคงทิ้งลักษณะผลึกคล้าย orthorhombic อยู่ หลังจากนั้นออกไซด์เคโนทีออลจึงเข้าเกาะกับ CuO บนพื้นผิวทองแดงส่งผลให้ออกไซด์เคโนทีออลที่เข้าเกาะจะเป็นฟิล์มซึ่งเกิดจากโมเลกุลออกไซด์เคโนทีออลหลายๆ โมเลกุลเข้าเกาะ ส่วนภาพที่ 3(c) เป็นการเตรียมผิวด้วยการแซนในสารละลายปิรันยาซึ่งให้ผิวค่อนข้างหยาบคล้ายกลีบดอกบัว แต่มีขนาดเล็กกว่าขนาดผลึกที่พบในการเตรียมผิวด้วยกรดไนตริก ลักษณะคล้ายกลีบดอกบัวที่พบบนพื้นผิวมีขนาดเล็กกว่า $1 \mu\text{m}$ แต่ไม่ปรากฏผลึกบนพื้นผิว ทั้งนี้เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในสารละลายปิรันยาจะออกซิไดซ์ทองแดงพร้อมกับการเข้าทำปฏิกิริยาของกรดซัลฟิวริกบนพื้นผิวทองแดงจึงปรากฏผลึกที่ไม่สมบูรณ์ของ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ เปลี่ยนเป็น CuO อย่างรวดเร็ว หลังจากนั้นออกไซด์เคโนทีออลจึงเข้าเกาะบนพื้นผิวทองแดง พื้นผิวที่ได้จึงเป็นการเข้าเกาะของออกไซด์เคโนทีออลแบบหลายๆ โมเลกุลหลายๆ ชั้น แต่อย่างไรก็ตามความขรุขระจะน้อยกว่าพื้นผิวที่ได้จากการเตรียมผิวด้วยกรดไนตริก ส่วนการเตรียมผิวด้วยออกซิเจนพลาสมาความดัน

-400 mmHg Pg นาน 20 นาที ดังภาพที่ 3(d) จะให้ผิวที่เรียบกว่าสองกรณีที่แล้ว เพราะกลไกการเกิด CuO ที่พื้นผิวจะเกิดโดยไม่ผ่านกลไกการเกิด Cu(OH)₂ ซึ่งมีผลึกขนาดใหญ่ ดังนั้น ออกตะติเคนที่อลสามารถเข้าเกาะบนพื้นผิวที่ค่อนข้างเรียบและมีจำนวนโมเลกุลที่น้อยและบางกว่ากรณีอื่นๆ ส่วนภาพที่ 4 เป็นภาพจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมซึ่งช่วยแสดงให้เห็นความแตกต่างระหว่างพื้นผิวทองแดง (ภาพที่ 4(a)) กับพื้นผิวที่เตรียมด้วยออกซิเจนพลาสมา (ภาพที่ 4(d)) ได้ชัดเจนขึ้น



ภาพที่ 3 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของการเตรียมผิวทองแดงด้วยวิธีต่างๆ ภายหลังการเคลือบผิวแบบเรียงตัวชั้นเดียวด้วยออกตะติเคนที่อล (a) bare copper (b) nitric acid (c) piranha solution (d) plasma -400 mmHg Pg 20 min.



ภาพที่ 4 ภาพจากกล้องกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมของการเตรียมผิวทองแดงด้วยวิธีต่างๆ ภายหลังการเคลือบผิวแบบเรียงตัวชั้นเดียวด้วยออกตะติเคนที่อล (a) bare copper (b) nitric acid (c) piranha solution (d) plasma -400 mmHg Pg 20 min.

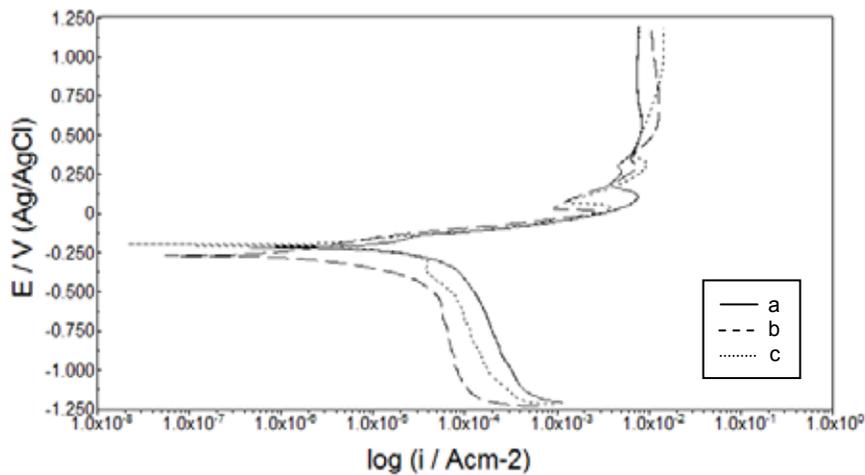
ผลการทดสอบความสามารถป้องกันการกัดกร่อน

จาก potentiodynamic polarization curves (ภาพที่ 5) แล้วใช้วิธี Tafel extrapolation ก็จะได้ค่า corrosion potential (E_{corr}) และ the corrosion current densities ดังตารางที่ 2 โดยค่า corrosion potential ของทองแดงที่ยังไม่เคลือบผิว และทองแดงที่ถูกเคลือบผิวด้วยออกตะติเคนที่อลซึ่งเตรียมผิวทองแดงด้วยการแช่ในสารละลายปี-รันยา และการทำออกซิเจนพลาสมาความดัน -400 mmHg Pg นาน 20 นาที มีค่าเท่ากับ -0.218 -0.270 และ -0.201 V เมื่อเทียบกับ Ag/AgCl ตามลำดับ และหลังจากนั้นนำไปคำนวณหาค่าประสิทธิภาพการป้องกันการกัดกร่อน (corrosion inhibition efficiencies; IE) ของวิธีการเตรียมผิวทองแดงต่างๆ สำหรับการเคลือบผิวแบบเรียงตัวชั้นเดียวด้วยออกตะติเคนที่อล ตามสูตรในสมการที่ 1

จากงานประชุมวิชาการระดับชาติครั้งที่ 22 ปี 2555

$$IE(\%) = \frac{(i_{corr} - i'_{corr}) \times 100}{i_{corr}} \quad (1)$$

เมื่อ i_{corr} และ i'_{corr} คือค่า corrosion current densities ของทองแดงที่ยังไม่ได้เคลือบผิวและทองแดงที่ถูกเคลือบผิวด้วยออกไซด์เคโนทืออล ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าค่าประสิทธิภาพการป้องกันการกัดกร่อนของทองแดงที่ถูกเคลือบผิวด้วยออกไซด์เคโนทืออลซึ่งเตรียมผิวทองแดงด้วยการแช่ในสารละลายปิรันยาดีเทียบเท่ากับการทำออกซิเจนพลาสมาความดัน -400 mmHg P_g นาน 20 นาที ซึ่งมีค่าเท่ากับ 99.09% และ 99.62% ตามลำดับ



ภาพที่ 5 Potentiodynamic polarization curves ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.5 M ของการเตรียมผิวด้วยวิธีต่างๆ สำหรับการเคลือบผิวแบบเรียงตัวชั้นเดียวด้วยออกไซด์เคโนทืออล (a) bare copper (b) piranha solution (c) plasma -400 mmHg P_g 20 min.

ตารางที่ 2 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการป้องกันการกัดกร่อนของวิธีการเตรียมผิวทองแดงต่างๆ สำหรับการเคลือบผิวแบบเรียงตัวชั้นเดียวด้วยออกไซด์เคโนทีออล

ตัวอย่าง	E_{corr} (V) vs. Ag/AgCl	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Inhibition Efficient (%)
Bare Copper	-0.218	17.81	-
Polished	-0.205	7.87	55.83
7 M HNO ₃	-0.217	0.52	97.08
10% HCl	-0.189	2.11	88.17
30% H ₂ O ₂	-0.212	1.89	89.39
30% H ₂ O ₂ + 7 M HNO ₃	-0.229	0.78	95.61
Piranha Solution	-0.270	0.16	99.09
68% H ₃ PO ₄	-0.228	0.54	96.96
Plasma -400 mmHg Pg 20 min	-0.201	0.07	99.62

สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาสรุปได้ว่าวิธีการเตรียมผิวด้วยการขัดด้วยกระดาษทราย แชนไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แชนไครดไฮโดรคลอริก และออกซิเจนพลาสมาจะให้ผิวที่ค่อนข้างเรียบที่มีความขรุขระเท่ากับ 0.02 μm ในขณะที่การเตรียมผิวด้วยการแชนไครดไนตริก แชนไครดละลายปิรันยา และแชนไครดฟอสฟอริก แต่ให้ผิวที่มีความหยาบมากกว่า ออกซิเจนพลาสมาเป็นวิธีที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมพื้นผิวทองแดงสำหรับการเคลือบผิวแบบเรียงตัวชั้นเดียวด้วยออกไซด์เคโนทีออล เพราะให้สมบัติความไม่ชอบน้ำมากที่สุดที่มุมสัมผัส 154.94° และให้ประสิทธิภาพการป้องกันการกัดกร่อนที่ดีที่สุดคือ 99.62%

คำขอบคุณ

ขอขอบคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์และบัณฑิตวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ช่วยเหลือในด้านเครื่องมือ อีกทั้งยังเป็นแหล่งความรู้ทางการศึกษาสำหรับงานวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- [1] Wang, P., C. Liang, et al. (2009). Protection of copper corrosion by modification of dodecanethiol self-assembled monolayers prepared in aqueous micellar solution. **Electrochimica Acta**. **55** (3), 878-883.
- [2] Ma, H. Y., C. Yang, et al. (2003). Electrochemical characterization of copper surface modified by nalkanethiols in chloride-containing solutions. **Applied Surface Science**. **218** (1-4), 144-154.
- [3] Tan, Y. S., M. P. Srinivasan, et al. (2006). Effects of ring substituents on the protective properties of self-assembled benzenethiols on copper. **Corrosion Science**. **48** (4), 840-862.
- [4] Appa Rao, B. V., M. Y. Iqbal, et al. (2010). Electrochemical and surface analytical studies of the self assembled monolayer of 5-methoxy-2-(octadecylthio)benzimidazole in corrosion protection of copper. **Electrochimica Acta**. **55**(3), 620-631.
- [5] Tremont, R., H. De Jesús-Cardona, et al. (2000). 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane as a Cu corrosion inhibitor in KCl solution. **Journal of Applied Electrochemistry**. **30**(6), 737-743.
- [6] Kwang, J. K., W. B. Thomas, et al. (2004). **Advanced Heat Exchangers Using Tunable Nanoscale-Molecular Assembly**. The University of Nevada Reno.
- [7] Myung M. Sung, Y. K. (2001). Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Clean Copper Surfaces. **Bulletin of the Korean Chemical Society**. **22**(7), 748-752.
- [8] Koo, J.-R., S.-W. Pyo, et al. (2005). Self Assembled Monolayer for Molecular Electronics. **Japanese Journal of Applied Physics**. **44**(1B), 566-569.
- [9] Sinapi, F., I. Lejeune, et al. (2007). Comparative protective abilities of organothiols SAM coatings applied to copper dissolution in aqueous environments. **Electrochimica Acta**. **52**(16), 5182-5190.
- [10] Quan, Z., S. Chen, et al. (2001). Protection of copper corrosion by modification of self-assembled films of Schiff bases with alkanethiol. **Corrosion Science**. **43**(6), 1071-1080.
- [11] B V Appa Raoa, K. C. K., Md Yakub Iqbal, B Sreedhar. (2009). Corrosion protection of copper by self assembled monolayers. **Indian Journal of Chemical Technology**. **16**, 25-31.