บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ในปัจจุบันนี้มีการประยุกต์ใช้กระบวนการทางพลาสมาเพื่อปรับปรุงพื้นผิวอย่างกว้างขวาง ดังนั้นจึงมีเทคนิคมากมายถูกพัฒนาขึ้น ซึ่งเทคนิคแมกนีตรอนสปัตเตอริงแบบจ่ายไฟกระแสตรงเป็นห้วงแบบรีแอกทีฟ (reactive pulsed dc magnetron sputtering) ก็เป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับความนิยมอย่างมาก เนื่องจากเทคนิคนี้จะให้ฟิล์มที่มีคุณภาพดี มีอัตราการตกสะสมสูง กระบวนการตกสะสมฟิล์มมีเสถียรภาพยาวนาน (very long-term process stability) อีกทั้งเทคนิคนี้ยังสามารถเคลือบฟิล์มของวัสดุได้หลากหลาย โดยเฉพาะฟิล์มบางของวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric material) เพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่มีประสิทธิภาพสูง พารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับพลาสมา (plasma parameters) ในระหว่างการตกสะสมฟิล์มด้วยระบบแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงจึงเป็นสิ่งสำคัญ เพื่อที่จะวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่ได้กับคุณสมบัติของกระบวนการทางพลาสมา [1] ดังนั้นเทคนิคสเปกโทสโกปีแบบเปล่งแสง (optical emission spectroscopy) จึงถูกนำมาใช้เพื่อการวัดองค์ประกอบทางเคมีของพลาสมา การวินิจฉัยพลาสมา (plasma diagnostics) เช่น อุณหภูมิของอิเล็กตรอน และการควบคุมกระบวนการพลาสมา [2]

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

เทคนิคสเปกโทสโกปีแบบเปล่งแสงหรือเรียกสั้นๆว่า เทคนิค OES เป็นเทคนิควิเคราะห์ที่ไม่รบกวนและไม่ทำปฏิกิริยากับพลาสมา สามารถใช้งานได้ง่ายและมีความรวดเร็วในการตรวจวัด โดยเทคนิคนี้จะอยู่บนพื้นฐานของการบันทึกแสงที่ถูกปล่อยออกมาจากพลาสมา เนื่องจากการคายพลังงานของอนุภาคที่ถูกกระตุ้น (ระดับพลังงานสูงกว่า) ในอู่วิเคราะห์ จากการชนกันของอนุภาคในพลาสมากับอิเล็กตรอน สู่ระดับชั้นพลังงานที่ต่ำกว่า โดยการปล่อยพลังงานออกมาในรูปโฟตอนของแสง ซึ่งพลังงานที่ถูกปล่อยออกมานี้จะมีค่าเฉพาะของแต่ละชนิดของอนุภาค จากการวิเคราะห์พลังงานของโฟตอนสามารถแสดงองค์ประกอบของพลาสมาได้ นอกจากนี้การวัด OES ยังสามารถ

วิเคราะห์หาอุณหภูมิอิเล็กตรอนเพื่อที่จะศึกษาผลกระทบของพารามิเตอร์ที่เป็นตัวควบคุมกระบวนการพลาสมาได้อีกด้วย [1,2]

เนื่องจากการพัฒนาของวัสดุทางการแพทย์กำลังได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน โดยเฉพาะการเคลือบสารประกอบซึ่งมีคุณสมบัติทางชีวภาพที่ดีบนผิวของวัสดุที่เป็นโลหะ แล้วจากนั้นจึงนำใส่เข้าไปในร่างกายมนุษย์ ซึ่งวัสดุชีวภาพที่กำลังได้รับความสนใจอย่างมากได้แก่ ไทเทเนียมไนไตรด์ (titanium nitrite; TiN) และไฮดรอกซีอะพาไทต์ (hydroxyapatite; HA) เนื่องจากไทเทเนียมไนไตรด์นอกจากจะเป็นเซรามิกที่มีคุณสมบัติเชิงกลและเชิงไฟฟ้าที่ดีแล้ว ยังมีคุณสมบัติทางชีวภาพที่ดีอีกด้วย โดยมีคุณสมบัติที่สามารถเข้ากับเนื้อเยื่อในร่างกายได้ดี (biocompatibility) และสามารถทนต่อการต้านทานต่อการกัดกร่อนสูงอีกด้วย ส่วนไฮดรอกซีอะพาไทต์ก็เป็นเซรามิกชีวภาพที่มีองค์ประกอบโครงสร้างเหมือนกับกระดูกมนุษย์ ซึ่งชั้นของไฮดรอกซีอะพาไทต์จะช่วยให้ได้รับการยอมรับจากเนื้อเยื่อโดยรอบ ดังนั้นเมื่อรวมไทเทเนียมไนไตรด์กับไฮดรอกซีอะพาไทต์เป็นฟิล์มเดียวกัน อาจช่วยให้ได้ฟิล์มที่มีคุณสมบัติที่ดีขึ้นทั้งในเชิงกลและเชิงชีวภาพร่วมกัน [3]

ด้วยเหตุนี้จุดมุ่งหมายของงานจึงเป็นการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับตกสะสมฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ และฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์-ไฮดรอกซีอะพาไทต์ ด้วยระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริงแบบจ่ายไฟกระแสตรงเป็นห้วงแบบรีแอกทีฟ โดยการใช้เทคนิค OES เพื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบทางเคมีของพลาสมาและอุณหภูมิอิเล็กตรอน ต่อความดันสปัตเตอริง ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ดิสชาร์จ (discharge voltage) duty cycle และปริมาณของก๊าซไนโตรเจนในระบบ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

- เพื่อศึกษาคุณลักษณะของแหล่งกำเนิดแมกนีตรอนสปัตเตอริงแบบจ่ายไฟกระแสตรงเป็นห้วงที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง
- เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์โดยตรวจสอบด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีแบบเปล่งแสง
- เพื่อศึกษาสมบัติของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์และฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์-ไฮดรอกซีอะพาไทต์

1.3 การตรวจเอกสาร

A. Belkind และ Z. Zhao (2000) ได้ศึกษาการใช้แหล่งจ่ายไฟกระแสตรงแบบเป็นห้วง สำหรับกระบวนการรีแอกทีฟสปัตเตอริงของวัสดุไดอิเล็กทริกส์ ที่ความถี่พัลซ์และduty cycles ที่ไม่ทำให้เกิดการอาร์คในระหว่างการตกสะสมและยังให้อัตราการตกสะสมสูงด้วย โดยในการศึกษานี้จะวิเคราะห์ผลกระทบของความถี่ on-time และoff-time ในระหว่างกระบวนการตกสะสม พบว่าความถี่พัลซ์และduty cycles ที่เหมาะสมจะอยู่ในช่วง 20-350 kHz และ 0.5-0.9 ตามลำดับ นอกจากนี้ pulsing parameters เช่น duty cycle และ off-time มีผลกับรูปแบบของศักย์ไฟฟ้า, อัตราการตกสะสม, ความร้อนที่วัสดุรองรับ และคุณสมบัติของฟิล์มบาง เป็นต้น

D. Carter และคณะ (2002) ได้ศึกษาพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในกระบวนการตกสะสมด้วยเทคนิคสปัตเตอริงแบบจ่ายไฟกระแสตรงเป็นห้วงแบบรีแอกทีฟ สำหรับฟิล์มอลูมิเนียมออกไซด์ พบว่า reverse voltage pulsing ที่แคโทดมีผลต่อการสลายตัวประจุที่สะสมบนเป้าสารเคลือบ (poisoned target) และช่วยลดหรือกำจัดการอาร์คที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการสปัตเตอริงแบบรีแอกทีฟ ส่วน voltage reverse ในช่วง off-pulse ควรมีค่าประมาณ 10%-20% ของค่าเฉลี่ยศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริง (sputtering voltage) อีกทั้งวิธีหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดที่ให้อัตราการตกสะสมสูงและได้ฟิล์มไดอิเล็กทริกที่มีคุณภาพดี ทำได้โดยการเขียนกราฟ hysteresis ระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่เป้าสารเคลือบ (target voltage; volt) กับอัตราการไหลของรีแอกทีฟก๊าซ (reactive gas flow; sccm) ที่กำลังไฟฟ้าคงที่

Jia-Hong Huang และคณะ (2004) ศึกษาผลกระทบของอัตราการไหลของไนโตรเจนต่อโครงสร้างและคุณสมบัติของ nanocrystalline ของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยระบบอันบาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอริง (unbalanced magnetron sputtering) ที่อัตราการไหลของไนโตรเจนตั้งแต่ 0.25-1.75 sccm อัตราการไหลของอาร์กอนคงที่ที่ 15 sccm ความดันขณะสปัตเตอริงคงที่ที่ 1 mtorr พบว่าอัตราการตกสะสมลดลงเมื่ออัตราการไหลของไนโตรเจนเพิ่มขึ้น เนื่องจากอัตราการตกสะสมสัมพันธ์กับจำนวนอะตอมของไทเทเนียมที่ไปยังวัสดุรองรับ ส่วนความแข็งกับความเค้นของฟิล์มไม่สัมพันธ์กับอัตราการไหลของไนโตรเจน

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Andre M. Daltrini และคณะ (2007) ได้ศึกษาพารามิเตอร์ของพลาสมาด้วยเทคนิค planar probe และเทคนิค OES พบว่าการวัดด้วยเทคนิค OES สามารถคำนวณพารามิเตอร์ของพลาสมาบางตัวได้ และสามารถให้ผลได้เหมือนกับเทคนิค planar probe และเพื่อที่จะวิเคราะห์อุณหภูมิของอิเล็กตรอน จะใช้ความเข้มแสงของอาร์กอนที่ความยาวคลื่น 750.4 nm และ 425.9 nm เนื่องจากมีพลังงานในการกระตุ้นจากสถานะพื้นเป็น 13.48 eV และ 14.74 eV ตามลำดับ ซึ่งทั้งสองมีผลกระทบของ quenching และ radiation trapping ต่ำ รวมทั้ง their upper levels (2p1 และ 3p1 ตามลำดับ) มี small cross section สำหรับการกระตุ้นจากสถานะกึ่งเสถียร ดังนั้นการเปรียบเทียบของความเข้มแสงของพวกมันจึงถูกใช้เพื่อคำนวณ effective temperature ของอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูง โดนอุณหภูมิจะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ Ar 425.9 nm/Ar 750.4 nm เป็นหลัก เนื่องจากความแตกต่างในพลังงานเริ่มต้นของการกระตุ้น (สูงกว่า 1 eV)

V. Hoffmann และคณะ (2008) ศึกษาการวัดศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าในการดิสชาร์จแบบเรืองแสง (glow discharge) ของแบบต่อเนื่อง (continuous) และแบบเป็นห้วง (pulsed) ของทั้ง RF และ DC พบว่าการวัดทางไฟฟ้าเป็นเครื่องมือที่สำคัญสำหรับศึกษาลักษณะเฉพาะของการดิสชาร์จแบบเรืองแสง และถูกพิสูจน์ว่าเป็นประโยชน์สำหรับความหลากหลายของการศึกษาเบื้องต้นและการควบคุมพารามิเตอร์ในกระบวนการดิสชาร์จแบบเรืองแสง โดยพารามิเตอร์หลักที่มีผลต่อการดิสชาร์จได้แก่ ศักย์ไฟฟ้า กระแสไฟฟ้า ความดัน อัตราการไหลของก๊าซ อุณหภูมิและชนิดของวัสดุตั้งต้น เป็นต้น เมื่อเขียนกราฟระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้า หรือกำลังกับศักย์ไฟฟ้า จะสามารถประมาณ breakdown voltage และสามารถบ่งบอกกระบวนการที่เกิดขึ้นในการดิสชาร์จ ส่วน I-V characteristic ของ pulsed dc discharge พบว่ากราฟจะไม่โค้งเหมือนกรณี continuous dc และเมื่อ duty cycle เพิ่มขึ้น กระแสจะลดลง

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

P. Jamroz และ W. Zyrnicki (2008) ได้ศึกษาสเปกโทสโกปีของกระบวนการจำแนก titanium isopropoxide ในพลาสมาความดันต่ำของไนโตรเจนและไฮโดรเจนที่ความถี่ 100 kHz พบว่าพารามิเตอร์ของพลาสมานั้นเป็นสิ่งสำคัญที่จะใช้ศึกษากระบวนการพลาสมา ซึ่งจะทำให้ได้ข้อมูลของฟิล์มบาง โดยการวินิจฉัยพลาสมานั้นแสดงให้เห็นว่าเป็นประโยชน์อย่างมาก สำหรับที่จะช่วยให้เข้าใจกระบวนการตกสะสมได้ ดังนั้นเทคนิค OES จึงนิยมนำมาใช้เพื่อศึกษากระบวนการตกสะสมของฟิล์ม นอกจากนี้ยังพบว่าความเข้มแสงที่ถูกปล่อยออกมาของ active species นั้นไวต่อการ

เปลี่ยนแปลงในองค์ประกอบของก๊าซในพลาสมาและอุณหภูมิของแคโทด อีกทั้งการดิสชาร์จแบบเรืองแสงในก๊าซผสมระหว่างไนโตรเจนกับอาร์กอนนั้นถูกศึกษาโดยเทคนิค OES และพารามิเตอร์ของพลาสมาเช่น อุณหภูมิอิเล็กตรอน มักจะถูกพิจารณา

Tung-Sheng Yeh และคณะ (2008) ได้ศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มบางไททาเนียมไนไตรด์ที่ถูกตกสะสมโดยกระบวนการแมกนีตรอนสปัตเตอริงกระแสตรงเป็นห้วง ที่อัตราส่วนก๊าซผสม N_2/Ar เป็น 1/10 คืออัตราการไหลของ N_2 และ Ar คือ 4 และ 40 sccm ตามลำดับ ความดันที่ใช้คือ 0.13-0.65 Pa อุณหภูมิของวัสดุรองรับคือ 300 ^{0}C และกำลังในการสปัตเตอริงคือ 400 W ส่วนความถี่, reverse time, duration และduty cycle คือ 60 kHz, 5 μs, 11 μs และ70% ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ฟิล์มพบว่าเมื่อความดันขณะสปัตเตอริงลดลงจะทำให้อัตราการตกสะสมและความแข็งของฟิล์มเพิ่มขึ้น รวมทั้งการเรียงตัวของระนาบของฟิล์ม (prefer-orientation) เปลี่ยนจาก (111) เป็น (200) แต่ขนาดของ columnar จะลดลง ส่วนขนาดของ grain จะเพิ่มขึ้น เมื่อความดันขณะสปัตเตอริงเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่ม diffraction peak width ของ XRD patterns นอกจากนี้ความดันขณะสปัตเตอริงไม่เพียงแต่มีผลกระทบต่อการจัดเรียงตัวของของระนาบของฟิล์มและอัตราการตกสะสมเท่านั้น แต่ยังมีผลกระทบต่อทั้งคุณสมบัติทางไฟฟ้าและคุณสมบัติเชิงกลด้วย รวมทั้งการทดลองนี้ยังได้ทำการเปรียบเทียบระหว่างระบบกระแสตรงต่อเนื่องกับระบบกระแสตรงเป็นห้วง พบว่าระบบกระแสตรงเป็นห้วง ให้ฟิล์มที่มีคุณสมบัติที่ดีกว่า มีความแข็งสูงกว่า และมีกระบวนการตกสะสมที่ค่อนข้างคงที่อีกด้วย

A. Kolpakova และคณะ (2011) ได้ทำการศึกษาระบบพลาสมาที่มีอุณหภูมิและความดันต่ำโดยใช้เทคนิค OES ในช่วงความยาวคลื่น 200-1100 nm สำหรับการแสดงการวัดสเปกตรัมที่ถูกปล่อยออกมาและการแยกแยะเส้นสเปกตรัมโดยใช้โปรแกรม spectrum analyzer เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างคุณสมบัติของกระบวนการพลาสมาและลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่ได้ในระหว่างการตกสะสมด้วยระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริง เพื่อได้ฟิล์มบางที่มีคุณภาพสูง

Rudu Alexandru Rosu และคณะ (2012) ได้ทำการศึกษาการตกสะสมของไทเทเนียมและไฮดรอกซีอะพาไทต์-based biocompatible composite โดยเทคนิค reactive plasma spraying พบว่าจากคุณสมบัติที่ดีของทั้งไทเทเนียมไนไตรด์และไฮดรอกซีอะพาไทต์ ถ้านำมารวมกันน่าจะให้วัสดุที่มี

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

คุณสมบัติที่ดี เนื่องจากไทเทเนียมไนไตรด์ เป็นเซรามิกที่มีความเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อในร่างกาย (biocompatible ceramic) ซึ่งมีความแข็งสูง มีคุณสมบัติที่สามารถเข้ากับเนื้อเยื่อกระดูกในร่างกายได้ดี (biocompatibility) อีกทั้งยังมีคุณสมบัติในการต้านทานต่อการกัดกร่อนสูงอีกด้วย ส่วนไฮดรอกซีอะพาไทต์ก็เป็นเซรามิกชีวภาพที่มีองค์ประกอบโครงสร้างเหมือนกับกระดูกมนุษย์ ดังนั้นชั้นของไฮดรอกซีอะพาไทต์จะช่วยให้ได้รับการยอมรับจากเนื้อเยื่อโดยรอบ เมื่อรวมไทเทเนียมไนไตรด์กับไฮดรอกซีอะพาไทต์เป็นฟิล์มเดียวกันอาจช่วยให้ได้ฟิล์มที่มีคุณสมบัติที่ดีขึ้นทั้งในเชิงกลและเชิงชีวภาพร่วมกัน

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved