

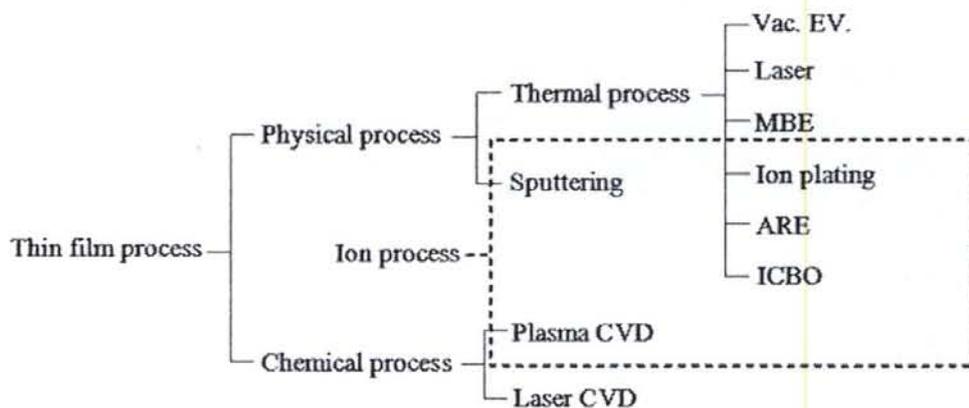
บทที่ 2 หลักการและทฤษฎี

การทำวิจัยครั้งนี้จะต้องเตรียมฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์เพื่อนำมาศึกษาและวิเคราะห์ผลของฟิล์มที่เตรียมให้ได้สมบัติต่าง ๆ ตามต้องการ ซึ่งในการวิจัยจะต้องทราบถึงข้อมูลเชิงวิชาการ หลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง สำหรับเป็นแนวทางของงานวิจัยและสามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์ผลของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง

การเคลือบฟิล์มบางเป็นกระบวนการที่ทำให้ธาตุหรือสารประกอบจากเป้าสารเคลือบ (Target) เคลือบบนผิววัสดุรองรับ (Substrate) จะเกิดเป็นชั้นของฟิล์มที่บางมาก จึงกล่าวได้ว่า ฟิล์มบาง (Thin Film) หมายถึงชั้นของอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมที่จับรวมตัวเป็นชั้นบาง ๆ โดยจะมีเทคนิคในการขึ้นรูปฟิล์มบาง (Methods of Film Fabrication) ในหลายลักษณะ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับเทคโนโลยีและความต้องการในส่วนของปริมาณและคุณภาพของฟิล์มบางที่เตรียมนั้น สำหรับเทคโนโลยีในการขึ้นรูปฟิล์มบางนั้นแบ่งออกกว้าง ๆ ได้ 2 วิธีคือ

1. **วิธีทางเคมี (Chemical Techniques)** เป็นการเคลือบที่อาศัยการแตกตัวของสารเคมีในสภาพของก๊าซและเกิดปฏิกิริยาเคมีกลายเป็นสารใหม่ตกเคลือบบนวัสดุรองรับซึ่งรวมถึงการพ่นสเปรย์ไพโรลิซิส (Spray Pyrolysis) วิธี CVD (Chemical Vapor Deposition) และวิธีโซลเจล
2. **วิธีทางกายภาพ (Physical Techniques)** เป็นการเคลือบที่อาศัยการทำให้อะตอมของสารเคลือบหลุดออกจากผิวแล้วฟุ้งกระจายหรือวิ่งเข้าไปจับและยึดติดกับผิวของวัสดุรองรับซึ่งรวมถึงการใช้ความร้อน (Thermal) และอิเล็กตรอนในการระเหยฟิล์มบาง (Electron Beam Evaporation) วิธีการสปัตเตอร์ริง (Sputtering) แบบ ดีซี (Direct current: DC) และ อาร์เอฟ (Radio Frequency: RF) และไอออนบีมสปัตเตอร์ริง (Ion Beam Sputtering) รวมถึงวิธีการใช้แสงเลเซอร์ในการขึ้นรูปฟิล์มบาง (Laser Ablation)



รูปที่ 2.1 ประเภทของกระบวนการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ [13]

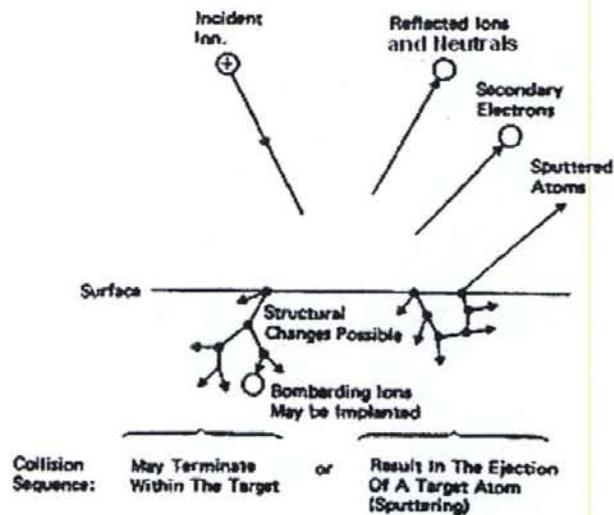
ในส่วนองวิธีทางกายภาพ (Physical techniques) สามารถแบ่งออกเป็น 2 วิธีหลัก ๆ ดังต่อไปนี้

1. การเคลือบฟิล์มโดยวิธีระเหยสาร เป็นกระบวนการพอกพูนของชั้นฟิล์มบางของสารเคลือบที่ทำให้ระเหยซึ่งเกิดขึ้นในสุญญากาศ โดยการให้ความร้อนที่มากพอที่จะทำให้สารเคลือบกลายเป็นไอซึ่งไอสารเคลือบนี้จะพุ่งไปกระทบกับวัสดุ ที่มีอุณหภูมิเหมาะสมก็จะเกิดการควบแน่นของสารเคลือบและพอกพูนโตเป็นชั้นของฟิล์มบางต่อไป ข้อเสียของการเคลือบวิธีนี้คือแรงยึดติดระหว่างสารเคลือบและวัสดุรองรับจะไม่สูง นอกจากนี้ฟิล์มบางที่ได้ อาจมีการปนเปื้อนของสารที่ใช้ทำภาชนะสารเคลือบได้ ถ้าภาชนะบรรจุสารเคลือบมีจุดหลอมเหลวต่ำหรือใกล้เคียงกับสารเคลือบ
2. การเคลือบวิธีสปัตเตอร์ริง เป็นกระบวนการพอกพูนของชั้นฟิล์มบางของสารเคลือบจากกระบวนการสปัตเตอร์ริง ซึ่งการเคลือบด้วยวิธีนี้จะเกิดขึ้นเมื่ออะตอมสารเคลือบจากกระบวนการสปัตเตอร์ริงวิ่งชนวัสดุรองรับและมีการพอกพูนเป็นฟิล์มบาง เนื่องจากไอออนที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอร์ริงของการเคลือบฟิล์มบางจะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงกว่าวิธีการระเหยสารมาก ดังนั้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบวิ่งเข้ากระทบแผ่นวัสดุรองรับก็ฝังตัวแน่นลงในเนื้อวัสดุที่ต้องการเคลือบมากกว่าวิธีระเหยสาร ดังนั้นการเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง จะทำให้การยึดเกาะระหว่างสารเคลือบกับวัสดุรองรับดีกว่า

2.1.1 ปรากฏการณ์สปัตเตอร์ริง [14]

สปัตเตอร์ริง คือปรากฏการณ์ที่ผิวหน้าวัสดุถูกกระดมยิง (Bombarded) ด้วยอนุภาคพลังงานสูง จากการชนของอนุภาคพลังงานสูงกับอนุภาคที่ผิวหน้าจะเกิดการถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัมกัน จนทำให้เกิดการสึกกร่อนและมีอนุภาคที่ผิวหน้าของวัสดุหลุดออกมา กระบวนการสปัตเตอร์ริงนี้อนุภาคที่วิ่งเข้าชนอาจเป็นกลางทางไฟฟ้าหรือมีประจุก็ได้ ถ้าพิจารณาอันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบขณะที่ไอออนพลังงานสูงวิ่งชนผิวหน้าวัสดุสามารถเกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ ดังนี้

1. การสะท้อนที่ผิวหน้าของไอออน (Reflected Ions and Neutrals) ไอออนอาจสะท้อนกลับจากผิวหน้าซึ่งส่วนใหญ่จะสะท้อนออกมาในรูปของอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้าอันเกิดจากการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ผิวเป้าสารเคลือบ
2. การปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Emission) จากการชนของไอออนอาจทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิจากเป้าสารเคลือบ ถ้าไอออนที่เข้าชนนั้นมีพลังงานสูงพอ
3. การฝังตัวของไอออน (Ion Implantation) ไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบนั้นอาจฝังตัวลงในเนื้อของเป้าสารเคลือบ โดยความลึกของการฝังตัวจะแปรผันโดยตรงกับพลังงานไอออน
4. การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผิวเป้าสารเคลือบ (Target Material Structural Rearrangement) บางครั้งการชนของไอออนบนผิวเป้าสารเคลือบอาจทำให้เกิดการเรียงตัวของอะตอมที่ผิวเป้าสารเคลือบใหม่ และเกิดความบกพร่องของโครงสร้างผลึก (Lattice Defect) เราเรียกการจัดเรียงตัวใหม่ของโครงสร้างผิวหน้านี้ว่า Altered Surface Layers
5. ในกระบวนการสปัตเตอร์ริง (Sputtering) การชนของไอออนอาจทำให้เกิดกระบวนการชนแบบต่อเนื่องระหว่างอะตอมของสารเคลือบ ปรากฏการณ์ดังกล่าวแสดงได้ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ [14]

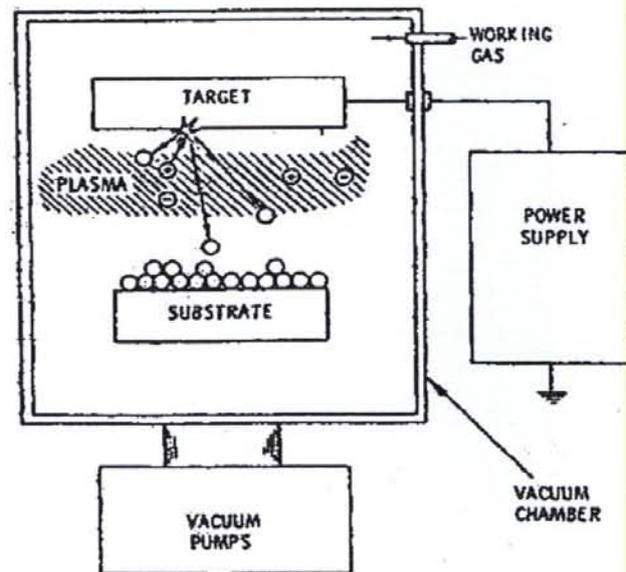
จากข้อมูลทางปรากฏการณ์สปีดเตอริงที่กล่าวมาแล้วนั้น สามารถสรุปได้ว่าสิ่งจำเป็นพื้นฐานในกระบวนการสปีดเตอริงจะประกอบด้วย

1. เป้าสารเคลือบ ทำหน้าที่เป็นเป้าสำหรับให้อนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนจนมีการปลดปล่อยอะตอมของเป้าสารเคลือบลงบนวัสดุรองรับ

2. อนุภาคพลังงานสูง (High Energy Particles) ซึ่งจะวิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบแล้วทำให้อะตอมของเป้าสารเคลือบหลุดออกมาอนุภาคพลังงานสูงนี้อาจเป็นกลางทางไฟฟ้า เช่น นิวตรอน หรืออะตอมของธาตุต่าง ๆ แต่การทำให้อนุภาคที่เป็นกลางทางไฟฟ้ามีพลังงานสูงเพื่อให้เหมาะกับการนำไปใช้ในกระบวนการสปีดเตอริง (มากกว่า 10 eV) นั้นทำได้ยาก จึงจำเป็นต้องใช้อนุภาคที่มีประจุโดยต้องเร่งอนุภาคนั้นภายใต้สนามไฟฟ้า วิธีนี้สามารถควบคุมระดับพลังงานไอออนได้ตามที่ต้องการ อิเล็กตรอนเป็นอนุภาคที่มีประจุชนิดหนึ่งที่เกิดได้ง่ายและสามารถเร่งให้มีพลังงานสูงภายใต้สนามไฟฟ้าได้ แต่อิเล็กตรอนมีมวลน้อยกว่าอะตอมของเป้าสารเคลือบมาก ตามทฤษฎีทางฟิสิกส์การชนกันระหว่างอนุภาคที่มีการส่งถ่ายพลังงานและโมเมนตัมที่ดีที่สุดจะเกิดขึ้นเมื่อมวลของอนุภาคทั้งสองมีค่าเท่ากัน ดังนั้นจึงเลือกใช้ไอออนบวกแทนซึ่งมีมวลมากกว่าของอิเล็กตรอนเร่งในสนามไฟฟ้าเพื่อให้อนุภาคที่มีพลังงานสูงสำหรับวิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบซึ่งสามารถให้อัตราการปลดปล่อยสารเคลือบจากเป้าสารเคลือบสูงเพียงพอตามต้องการ

3. ในกระบวนการสปีดเตอริงนี้จำเป็นต้องผลิตอนุภาคพลังงานสูงอย่างต่อเนื่อง ซึ่งมีด้วยกันหลายวิธีเช่น การผลิตอนุภาคพลังงานสูงจากปืนไอออน (Ion Gun) หรือ อนุภาคพลังงานสูงที่เกิดจากกระบวนการ โกลว์ดีสชาร์จ (Glow Discharge) ซึ่งเป็นกระบวนการที่นิยมใช้กันในปัจจุบัน

จากความรู้ดังกล่าวจึงได้มีการสร้างเครื่องเคลือบสุญญากาศด้วยวิธีสปัตเตอร์ขึ้น เพื่อนำมาใช้ประโยชน์ ในด้านการศึกษา วิจัย และพัฒนาเทคโนโลยีต่าง ๆ ในรูปที่ 2.3 แสดงลักษณะเครื่องเคลือบสุญญากาศ ด้วยวิธีสปัตเตอร์

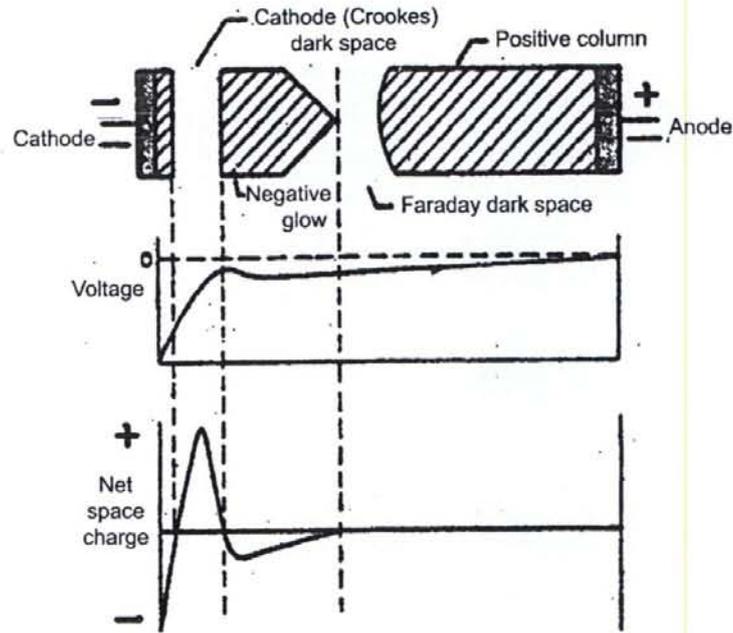


รูปที่ 2.3 กระบวนการเคลือบภายใต้สุญญากาศด้วยวิธีสปัตเตอร์ [15]

2.1.2 กระบวนการโกลว์ดิสชาร์จ (Glow Discharge)

ในการผลิตอนุภาคที่มีพลังงานสูงนั้นวิธีที่นิยมและใช้กันมาก ได้แก่ กระบวนการ โกลว์ดิสชาร์จซึ่งในการวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยได้ใช้เทคนิคนี้เช่นกัน โดยในกระบวนการ โกลว์ดิสชาร์จจะเกิดขึ้นโดยการป้อนแรงดันไฟฟ้าให้ขั้วอิเล็กโทรดทั้ง 2 ขั้ว ภายใต้ความดันบรรยากาศที่ต่ำ ($10^{-3} - 10^{-1}$ ทอร์) เมื่อเริ่มต้นความดันไฟฟ้าน้อย กระแสไฟฟ้าจะเกิดจากอิเล็กตรอนและไอออนบวก ซึ่งได้จากการแตกตัวก๊าซ เนื่องจากเกิดการชนกันเองหรือถูกชนโดยรังสีคอสมิก อิเล็กตรอนจะวิ่งเข้าหาขั้วบวก (Anode) และไอออนบวกจะวิ่งเข้าหาขั้วลบ (Cathode) ซึ่งทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหลผ่านระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองแต่กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนี้จะมีค่าต่ำมาก เมื่อทำการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดจนถึงแรงดันพังทลาย (Breakdown Voltage) พลังงานของประจุจะถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าจนมีค่าสูงขึ้น สามารถชนกับโมเลกุลของก๊าซเฉื่อยที่อยู่ในแชมเบอร์ ทำให้โมเลกุลของก๊าซเกิดการแตกตัวเป็นอิเล็กตรอนและไอออนบวก เรียกว่าการไอออไนซ์ของก๊าซ โดยไอออนบวกจะวิ่งเข้าหาขั้วคาโทดที่ติดเป่าสารเคลือบไว้ด้านบน ทำให้อิเล็กตรอนชุดที่สองและอะตอมที่ผิวหน้าของเป่าสารเคลือบถูกชนหลุดออกมาจากเป่าสารเคลือบด้วยการถ่ายเทโมเมนตัม โดยอะตอมของเป่าสารเคลือบที่ถูกชนจะฟุ้งกระจายภายในระบบสุญญากาศ ซึ่งพร้อมที่จะตกลงบนแผ่นรองรับส่วนอิเล็กตรอนก็จะเคลื่อนที่เข้าสู่ขั้วแอโนดและทำให้เกิดการไอออไนซ์

ก๊าซอย่างต่อเนื่อง ทำให้กระแสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนมีปริมาณไอออนมากพอที่จะผลิตอิเล็กตรอนได้ในจำนวนคงที่เพื่อรักษาสภาวะโกลด์ดิสชาร์จต่อไป หลังจากการไอออไนซ์ของก๊าซ ไอออนซึ่งมีมวลมากกว่าอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ได้ช้ากว่าทำให้บริเวณขั้วคาโทดมีประจุบวกเกาะกลุ่มกัน (Positive Space Charge) เกิดขึ้นสูง ส่วนอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่สู่อานอดอย่างรวดเร็วจึงทำให้สนามไฟฟ้าบริเวณขั้วคาโทดมีค่าสูง ศักย์ไฟฟ้าส่วนใหญ่ตกคร่อมบริเวณนี้ เกือบทั้งหมดพื้นจากบริเวณนี้สนามไฟฟ้าจะมีค่าต่ำ อิเล็กตรอนหลังการไอออไนซ์หลาย ๆ ครั้งใกล้คาโทดจะสูญเสียพลังงานไปมากไม่สามารถเพิ่มพลังงานให้กับตัวเองภายใต้สนามไฟฟ้าที่ต่ำนี้เพื่อให้มีพลังงานสูงเพียงพอที่จะไอออไนซ์ก๊าซครั้งต่อไปได้ จึงเคลื่อนที่เข้าหาขั้วอานอด โดยระหว่างนี้อาจทำได้เพียงกระตุ้น (Excited) อะตอมของก๊าซเท่านั้น เมื่ออะตอมของก๊าซที่อยู่ในสถานะกระตุ้นกลับสู่กราวด์สเตทจะปลดปล่อยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าออก จึงเกิดเป็นสีต่างๆ ตามชนิดของก๊าซเรียกว่า เกิดโกลด์ดิสชาร์จ ส่วนไอออนบวกที่วิ่งเข้าสู่คาโทดจะเกิดการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่คาโทดให้เป็นกลางทางไฟฟ้า และกลับจากสถานะไอออนสู่กราวด์สเตท โดยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของอะตอมของก๊าซจากภาวะไอออนสู่กราวด์สเตทนี้ มีความถี่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ตทำให้เกิดเป็นบริเวณมืด และบริเวณมืดนี้เกิดขึ้นในช่วงระยะปลอดการชนจากผิวคาโทดโดยเป็นระยะปลอดการชนเฉลี่ย (Mean Free Path) ระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมของก๊าซ โดยระยะของแถบมืด จะเปลี่ยนแปลงไปตามความดันบรรยากาศภายใน และแรงดันไฟฟ้าที่จ่ายให้ระหว่างขั้วอิเล็กโตรด พบว่าผลคูณระหว่างความดันกับระยะของแถบมืดมีค่าคงที่ เมื่อความดันลดลงแถบมืดจะมีระยะยาวขึ้น ทำให้การผลิตไอออนในระบบมีปริมาณน้อยลง กระแสลดลง ดังนั้นอะตอมที่ถูกสปีดเตอริงจะมีปริมาณลดลงด้วย แต่เมื่อความดันเพิ่มขึ้น แถบมืดจะมีค่าลดลง การผลิตไอออนมีปริมาณสูงขึ้น กระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรเพิ่มขึ้นทำให้ขบวนการสปีดเตอริงสูงขึ้นตามความดันก๊าซ ขณะที่ความดันก๊าซในระบบสูงขึ้น ระยะปลอดการชนจะมีค่าลดลง อะตอมของสารเคลื่อนที่ที่หลุดออกจากเป่าสารเคลื่อนที่จะถูกส่งผ่านลงเคลื่อนบนแผ่นรองรับได้ยากขึ้น เนื่องจากการชนกันกับ โมเลกุลของก๊าซและเคลื่อนที่ย้อนกลับสู่เป่าสารเคลื่อนที่หรือสูญเสียสู่ผนังแชมเบอร์ ทำให้ค่าyieldของการสปีดเตอริงมีค่าลดลงเมื่อมีความดันสูงขึ้น ดังนั้นอัตราการเกิดสปีดเตอริงจะขึ้นอยู่กับความดันก๊าซ และแรงดันไฟฟ้าที่จ่ายให้กับขั้วอิเล็กโตรด แรงดันไฟฟ้าทั้งหมดในขบวนการ โกลด์ดิสชาร์จ จะมีค่าเปลี่ยนแปลงไปกับระยะทาง d ระหว่างขั้วอิเล็กโตรด และระยะปลอดการชนระหว่างอิเล็กตรอนชุดที่สองกับโมเลกุลของก๊าซ (ระยะปลอดการชนจะแปรผกผันกับความดันก๊าซ) ถ้าความดันก๊าซต่ำเกินไปหรือระยะทาง d มีค่าน้อยเกินไป อิเล็กตรอนชุดที่สองจะไม่สามารถผลิตไอออนให้มากพอก่อนการชนกับอานอด ถ้าความดันก๊าซสูงเกินไป หรือระยะทาง d มากเกินไป อิเล็กตรอนชุดที่สองจะไม่สามารถเพิ่มพลังงานให้กับตัวเองในสนามไฟฟ้าได้มากพอในการไอออไนซ์ก๊าซ ดังนั้น ทั้งสองกรณีนี้จะต้องใช้แรงดันไฟฟ้าทั้งหมดที่มีค่าค่อนข้างสูง พิจารณาลักษณะการโกลด์ดิสชาร์จดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ลักษณะการ โกลว์ดิสชาร์จระหว่างขั้วอิเล็กโทรด [15]

2.1.3 ระบบการเคลือบฟิล์มแบบ ดีซี สปีดเตอริง และ ดีซี แมกนีตรอนสปีดเตอริง

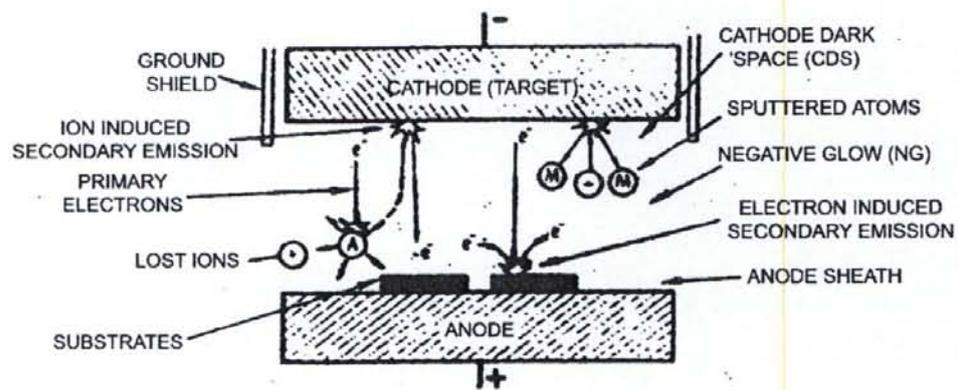
ในที่นี้จะขอกกล่าวถึงการเคลือบฟิล์มในระบบสปีดเตอริงแบบ ดีซี ที่ใช้แมกนีตรอน และแบบที่ไม่ใช้แมกนีตรอน เพื่อให้ทราบถึงหลักการของกลไกการเคลือบฟิล์ม ซึ่งระบบ ดีซี แมกนีตรอนสปีดเตอริงเป็นระบบเดียวกันกับที่ผู้ทดลองได้ใช้ในการทำวิจัย โดยมีรายละเอียดแสดงดังต่อไปนี้

2.1.3.1 ระบบการเคลือบฟิล์มแบบ ดีซี สปีดเตอริง

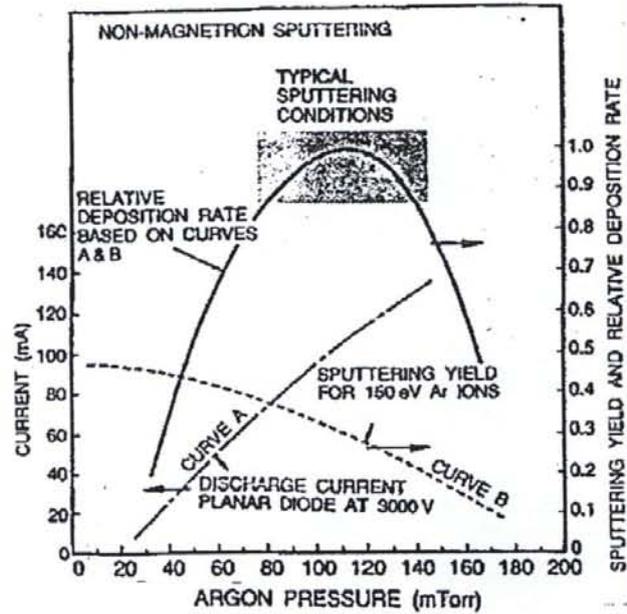
ระบบ ดีซี สปีดเตอริง แบบง่ายแสดงดังรูปที่ 2.5 ในระบบจะประกอบด้วยขั้วคาโทด ซึ่งกรณีนี้ก็คือเป่าสารเคลือบ และขั้วแอโนดคือที่วางวัสดุรองรับหรือชิ้นงานที่ต้องการเคลือบ ปกติระยะห่างระหว่างขั้วคาโทดและวัสดุรองรับจะอยู่ในช่วง 4.0 – 10.0 เซนติเมตร เพื่อเป็นการป้องกันการสูญเสียอะตอมของสารเคลือบออกด้านข้างหรือเคลือบลงบนผนังของภาชนะสุญญากาศ โดยทั่วไประยะคาร์คสเปซ อยู่ระหว่าง 1.0 – 4.0 เซนติเมตร โดยขั้วแอโนดจะอยู่บริเวณเนกาทีฟโกลว์ ส่วนอุปกรณ์ทำงานอยู่ในช่วงแอนออร์มอลโกลว์ ก๊าซที่ใช้เป็นก๊าซเฉื่อยซึ่งให้อิเล็กตรอนสูงและไม่ทำปฏิกิริยากับเป่าสารเคลือบ ขณะเกิดโกลว์ดิสชาร์จที่ความดันค่าหนึ่ง กระบวนการไอออไนซ์จะรักษาสภาพการ โกลว์ดิสชาร์จไว้ตราบที่ระยะคาร์คสเปซไม่มากกว่าระยะระหว่างคาโทดกับแอโนด เมื่อความดันลดลงหรือแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดสูงขึ้น ระยะปลดการชนของอิเล็กตรอนสูงขึ้นทำให้ระยะคาร์คสเปซขยายตัวออก และแหล่งผลิตไอออนในระบบจะมีปริมาณน้อย กระแสไฟฟ้าจะลดลง ทำให้อะตอมที่ถูกสปีดเตอริงมีปริมาณน้อยลงตามปริมาณของไอออนและกระแสไฟฟ้าในระบบ ที่ความดันต่ำกว่า 10^{-2} ทอร์ ระยะคาร์คสเปซจะยาวกว่าระยะระหว่างอิเล็กโทรดและกระแสไฟฟ้าลดลงสู่ศูนย์ ทำให้กระบวนการผลิตไอออนสิ้นสุดลง และไม่มียอะตอมหลุดออกจากเป่าสารเคลือบเนื่องจากการสปีดเตอริงอีก ในขณะที่ความดันสูงขึ้น

ระยะคาร์คสเปซจะหดสั้นลง บริเวณที่มีการผลิตไอออนมีปริมาณสูงขึ้นกระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรเพิ่มขึ้นและอัตราการสปัตเตอริงเกิดขึ้นในอัตราสูงตามความดัน เส้นกราฟ A ของรูปที่ 2.6 ขณะความดันภายในระบบสูงขึ้นระยะปลอดการชนระหว่างโมเลกุลของก๊าซมีค่าลดลง อะตอมของสารเคลือบที่หลุดออกจากเป้าจะส่งผ่านและเคลือบลงบนวัสดุรองรับได้ยาก เนื่องจากมีการชนกันกับโมเลกุลของก๊าซและสะท้อนกลับสู่เป้าสารเคลือบหรือสูญเสียสู่ผนังภาชนะสุญญากาศ ทำให้ค่าyield จากการสปัตเตอริงมีค่าลดลง แต่เมื่อความดันสูงขึ้นเส้นกราฟ B ของรูปที่ 2.6 ผลรวมระหว่างค่าyield และกระแสไอออนจะทำให้อัตราการเคลือบมีค่าสูงสุดที่ความดันค่าหนึ่ง จากรูปจะเห็นว่า การสปัตเตอริงนี้เกิดเมื่อใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 โวลต์ ระหว่างขั้วอิเล็กโตรดที่วางห่างกัน 4.5 เซนติเมตร ในก๊าซอาร์กอนการเคลือบจะหยุดที่ความดันมีค่าต่ำกว่า 20 มิลลิทอร์ และที่ความดันสูงกว่า 120 มิลลิทอร์ โดยอัตราการเคลือบจะมีค่าสูงสุดและลดลงเมื่อความดันสูงเกินค่านี้ ดังนั้นบริเวณที่เหมาะสมกับการสปัตเตอริงคือบริเวณที่ให้อัตราการเคลือบสูงและมีประสิทธิภาพดีที่สุด ซึ่งจากรูปที่ 2.6 ความดันที่เหมาะสมคือ 75 มิลลิทอร์ ความหนาแน่นกระแส 1.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (mA/cm^2) ด้วยอัตราการเคลือบ 0.036 ไมโครเมตรต่อนาที (μ/min) ซึ่งเป็นอัตราเคลือบค่อนข้างต่ำ แต่ใช้แรงดันไฟฟ้าค่อนข้างสูง

ในระบบสปัตเตอริงทั่วไปจะมีการออกแบบโดยต่อขั้วอานโกลงกราวด์ร่วมกับแฮมเบอร์และให้ขั้วคาโทดมีศักย์ไฟฟ้าเป็นลบ โดยแยกขั้วคาโทดกับผิวของแฮมเบอร์ด้วยฉนวน เรียกว่า กราวด์ชีลด์ (Ground Shield) จะมีลักษณะเป็นผนังโลหะหุ้มรอบ ๆ ขอบของขั้วคาโทด โดยจะต้องจัดระยะระหว่างขั้วคาโทดกับกราวด์ชีลด์ให้สั้นกว่าระยะคาร์คสเปซ ดังนั้นแม่ศักย์ไฟฟ้าของกราวด์ชีลด์จะเท่ากับอานโดการ โกลว์ดิสชาร์จและสปัตเตอริงจะไม่สามารถเกิดกับคาโทดในบริเวณที่มีกราวด์ชีลด์หุ้มอยู่ทำให้สามารถควบคุมบริเวณที่ต้องการสปัตเตอริงได้



รูปที่ 2.5 ระบบการเคลือบฟิล์มแบบ คีซี สปัตเตอริง [14]



รูปที่ 2.6 ผลของความดันในระบบที่มีผลต่ออัตราเคลือบ ค่าyield และกระแสไฟฟ้า ในระบบสปัตเตอร์ของนิเกิลที่ใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 โวลต์ ระหว่างขั้วอิเล็กโทรด ที่วางห่างกัน 4.5 เซนติเมตร [14]

2.1.3.2 ระบบเคลือบฟิล์มแบบ ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอร์

เนื่องจากอัตราการสปัตเตอร์นั้นจะขึ้นกับผลคูณระหว่างyield และปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบ ดังนั้นการเพิ่มอัตราการสปัตเตอร์ อาจทำได้ สองวิธี คือ โดยการเพิ่มyield หรือ โดยการเพิ่มปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบ ในระบบ ดีซี สปัตเตอร์ ทำได้เพียงการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโทรด หรือเพิ่มความดัน ซึ่งจะมีขีดจำกัดสูงสุดที่ความหนาแน่นกระแสประมาณ 1 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความดันประมาณ 100 มิลลิทอร์ นอกจากนี้ในระบบ ดีซี สปัตเตอร์ ทั่วไปอะตอมของก๊าซที่เกิดการไอออไนซ์มีค่าน้อยกว่า 1 % และเมื่อความดันสูงขึ้นจะทำให้ปริมาณก๊าซแทรกตัวในฟิล์มบางที่ได้มีค่าสูงด้วย ทำให้มีการพัฒนาระบบการเคลือบฟิล์มแบบใหม่ขึ้นมาคือระบบ ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอร์ โดยใช้สนามแม่เหล็กช่วยทำให้เกิดการไอออไนซ์มากขึ้น โดยจะจ่ายสนามแม่เหล็กให้มีทิศทางานกับผิวหน้าเป้าสารเคลือบและมีทิศตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าซึ่งจะช่วยเพิ่มระยะทางเดินของอิเล็กตรอนให้ยาวขึ้น โดยอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้งเข้าชนกับอะตอมของก๊าซเฉื่อยมากขึ้น เมื่อก๊าซเกิดการไอออไนซ์มากขึ้นจะทำให้อัตราการสปัตเตอร์สูงขึ้นด้วย จากทฤษฎีพบว่าถ้าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ภายใต้สนามแม่เหล็ก โดยมีทิศทางที่ตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก สนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นวงกลมแต่ถ้าอิเล็กตรอนทำมุม θ กับสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่แบบหมุนควง ทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนสามารถอธิบายได้ตามสมการ (2.1)

$$\vec{F}_c = q\vec{v} \times \vec{B} \tag{2.1}$$

โดยที่มีรัศมีของการหมุนวงเป็น

$$r = \frac{m_c \sin \theta}{Be}$$

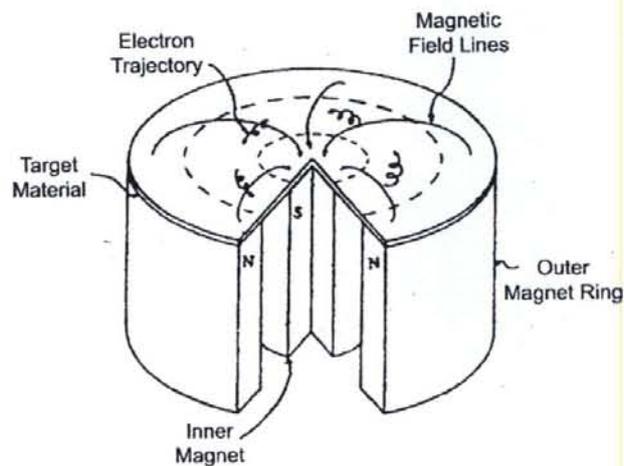
หรือ

$$r = \frac{3.37(w)^{\frac{1}{2}}}{B} \quad (2.2)$$

เมื่อ

W คือ พลังงานของอิเล็กตรอนในหน่วย eV

B คือ ความเข้มของสนามแม่เหล็กในหน่วยเกาส์หมุนด้วยความถี่ไซโคลตรอน ν เท่ากับ 2.8×10^6 Hz



รูปที่ 2.7 การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก [14]

อิเล็กตรอนมีความเร็วส่วนหนึ่งในแนวขนานกับสนามแม่เหล็ก และจะเคลื่อนที่หมุนวงรอบแนวสนามแม่เหล็กระหว่างนี้ถ้าอิเล็กตรอนชนกับอะตอมของก๊าซ แนวการหมุนวงรอบสนามแม่เหล็กจะเปลี่ยนไปถ้าอิเล็กตรอนเคลื่อนในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าซึ่งมีทิศตั้งฉากกัน อำนาจของสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กนอกจากจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในแนวโค้งแล้วยังสามารถทำให้เกิดการเคลื่อนที่ในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า เรียกว่า การเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อน (Drift Motion) ความเร็วนี้มีค่าเท่ากับ

$$V = \frac{10^8 E}{B} \quad (2.3)$$

เมื่อ V คือความเร็วลอยเลื่อน (เซนติเมตรต่อวินาที)

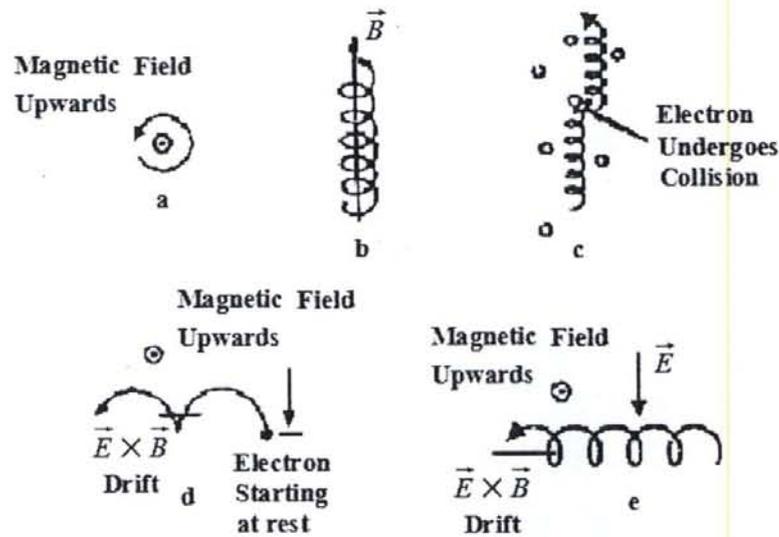
E คือ สนามไฟฟ้า (โวลต์ต่อเซนติเมตร)

B คือ ความเข้มของสนามแม่เหล็ก (เกาส์)

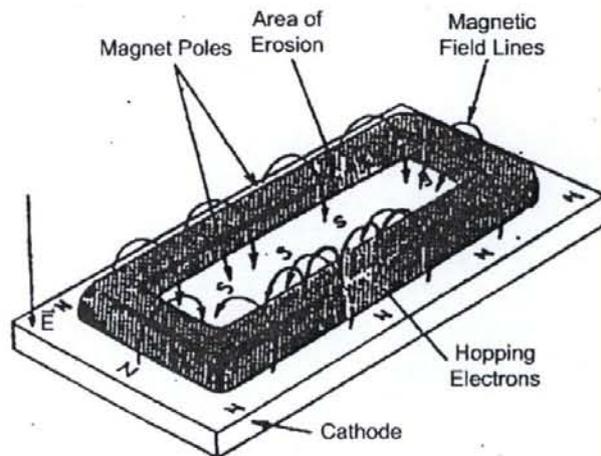
กรณีสนามไฟฟ้าบริเวณคาร์คสเปซมีค่าประมาณ 1,000 โวลต์ต่อเซนติเมตร และสนามแม่เหล็ก 100 เกาส์ จะให้ความเร็วลอยเลื่อนเท่ากับ 10^7 เมตรต่อวินาที ซึ่งมีค่าค่อนข้างสูง กรณีพลังงานเริ่มต้นของอิเล็กตรอนมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับพลังงานที่ได้รับจากสนามไฟฟ้าการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะเป็นรูป

ไซคลอยด์ (Cycloid) ดังรูปที่ 2.8 (d) แต่ถ้าอิเล็กตรอนมีพลังงานเริ่มต้นสูงกว่าพลังงานที่ได้รับจากสนามไฟฟ้า การเคลื่อนที่จะเป็นแบบวงกลมซ้อนกันดังรูปที่ 2.8 (e) พฤติกรรมที่ปรากฏต่ออิเล็กตรอนนี้จะเด่นชัดมากแม้จะใช้สนามแม่เหล็กมีค่าน้อย ๆ แต่จะเบี่ยงเบนแนวทางเดินของไอออนบวกไม่เด่นชัดนักเนื่องจากไอออนบวกมีมวลมากกว่าอิเล็กตรอน ระบบสปิตเตอร์ที่ใช้สนามแม่เหล็กเพื่อช่วยเพิ่มปริมาณไอออนนั้น ถ้าสนามแม่เหล็กมีทิศทางขนานกับสนามไฟฟ้า เรียกว่า สนามตามยาว จะทำให้ประสิทธิภาพการเพิ่มไอออนไม่สูงนักแต่ไม่ทำให้แนวการเกิดโกลด์ดิซาร์จเปลี่ยนแปลงไปและยังสามารถรักษาความสม่ำเสมอของฟิล์มบางไว้ได้ดี กรณีสนามแม่เหล็กตั้งฉากกับสนามไฟฟ้า เรียกว่า สนามตามขวาง ทำให้เกิดกระบวนการเพิ่มไอออนเกิดขึ้น โดยที่หลังจากไอออนบวกชนกับเป้าสารเคลือบแล้วจะเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนลำดับสองออกมา อิเล็กตรอนลำดับสองจะเคลื่อนที่ในลักษณะไซคลอยด์ทำให้ถูกกักอยู่ในสนามแม่เหล็กโกลด์ดิซาร์จและเคลื่อนที่ลอยเลื่อนไปตามแนวผิวหน้าของคาโทด ดังรูปที่ 2.9 ทำให้อิเล็กตรอนมีโอกาสชนกับอะตอมของก๊าซบริเวณผิวหน้าเป้าสารเคลือบได้มากขึ้น จนเพิ่มปริมาณไอออนสูงมาก อิเล็กตรอนที่ไม่ชนกับอะตอมของก๊าซจะเดินทางเป็นวงโค้งเข้าชนเป้าสารเคลือบและผลิตอิเล็กตรอนลำดับสองมากขึ้นเป็นผลทำให้ไอออนถูกผลิตเป็นปริมาณมาก และเป็นไอออนที่อยู่ใกล้ผิวคาโทดทำให้เกิดเป็นบริเวณที่มีประจุบวกหนาแน่น (space charge) ซึ่งอาจสั้นกว่าระยะปลอดการชนของก๊าซ ในระบบ ดีซี สปิตเตอร์ที่ความดันใช้งานมาก แรงเคลื่อนไฟฟ้าเกือบทั้งหมดจะตกคร่อมบริเวณนี้ และมีค่าสนามไฟฟ้าสูงกว่าบริเวณคาร์คสเปซในระบบ ดีซี สปิตเตอร์มากทำให้ความต้องการแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดของระบบ แมกนีตรอน สปิตเตอร์ มีค่าลดลงโดยมีค่าประมาณ 300 - 800 โวลต์ กรณีใช้สนามแม่เหล็กทรงกระบอกจะเรียกว่า แมกนีตรอน สปิตเตอร์ ทรงกระบอก และถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับระบบ ดีซี สปิตเตอร์ ที่ใช้เป้าแบบแผ่นราบจะเรียกว่า พลาเนอร์ แมกนีตรอน สปิตเตอร์

ระบบ แมกนีตรอน สปิตเตอร์ ไอออนและพลาสมาบริเวณหน้าเป้าจะมีความหนาแน่นมากทำให้อัตราการสปิตเตอร์ขณะที่ใช้ความดันต่ำและแรงดันไฟฟ้าเกือบคงที่ ที่ทุกค่าของอัตราการสปิตเตอร์ แมกนีตรอน สปิตเตอร์ ทรงกระบอกทั่วไปมีอัตราการสปิตเตอร์สูงกว่า 1.0 ไมโครเมตรต่ออนาที และมีอัตราเคลือบสูงกว่า 0.2 ไมโครเมตรต่ออนาที ความหนาแน่นกระแสที่ขั้วคาโทดประมาณ 20.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร แรงดันไฟฟ้ามีค่าระหว่าง 300 - 800 โวลต์ ที่ความดัน 5.33×10^{-3} มิลลิบาร์ ซึ่งแสดงถึงการเพิ่มประสิทธิภาพของการเคลือบสูงกว่า 10 เท่า นอกจากนี้ยังสามารถขยายสเกลใช้กับระบบสปิตเตอร์ขนาดใหญ่ได้ง่าย อาจจะมีข้อเสีย คือ แรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดมีค่าต่ำ จึงมีข้อจำกัดในการเคลือบวัสดุบางชนิดที่ต้องการแรงดันไฟฟ้าสูงเพื่อควบคุมคุณภาพฟิล์ม ส่วนข้อดีคือระบบนี้สามารถควบคุมอิเล็กตรอนส่วนใหญ่ให้อยู่ในกรอบของสนามแม่เหล็กจึงมีอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาและวิ่งเข้าสู่วัสดุรองรับปริมาณน้อยลดปัญหาความร้อนบนวัสดุรองรับเนื่องจากการชนของอิเล็กตรอนได้มาก



รูปที่ 2.8 การเคลื่อนที่ของอนุภาค โดยที่ a, b และ c เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็ก d และ e เป็นการเคลื่อนที่ของประจุในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าในลักษณะต่าง ๆ [14]



รูปที่ 2.9 การจัดสนามแม่เหล็กและแนวการกักเป้าสารเคลือบในระบบเคลือบฟิล์มพลาสมาแมกนีตรอน สปีดเตอร์ริง [14]

2.1.4 ค่าyieldของการสปีดเตอร์

ในระบบการสปีดเตอร์นั้นตัวแปรที่จะบอกถึงความสามารถในการหลุดของอะตอมเป้าสารเคลือบซึ่งเรียกว่า ค่าyieldของการสปีดเตอร์ (Sputter Yields) หรือหมายถึง ค่าเฉลี่ยของการหลุดออกของอะตอมที่ผิวเป้าสารเคลือบเนื่องจากการเข้าชนของไอออน ที่สามารถกำหนดเป็นค่าเฉลี่ยของจำนวนอะตอมที่หลุดออกจากผิวเป้าสารเคลือบต่อค่าเฉลี่ยของจำนวนไอออนที่ตกกระทบเป้าสารเคลือบ ทำให้มีหน่วยเป็นอะตอมต่อไอออน ดังตารางที่ 2.1 แสดงค่าyieldของการสปีดเตอร์ กระบวนการสปีดเตอร์ริงมีสาเหตุมาจาก

อันตรกิริยาระหว่างอนุภาคที่มาตกกระทบกับอะตอมที่ผิวเป้าสารเคลือบ ดังนั้นค่าขีดของการสปัตเตอร์จะขึ้นอยู่กับตัวแปร ดังต่อไปนี้

2.1.4.1 พลังงานของไอออนที่ตกกระทบเป้าสารเคลือบ

ในขณะที่พลังงานของไอออนมีค่าต่ำมาก ค่าขีดของการสปัตเตอร์มีค่าเป็นศูนย์ เนื่องจากไม่สามารถเอาชนะแรงยึดเกาะระหว่างอะตอมบนเป้าสารเคลือบได้เมื่อพลังงานของไอออนตกกระทบมีค่าสูงขึ้นจนถึงค่าหนึ่ง เรียกว่า พลังงานเทรชโฮลด์ (Sputtering Threshold Energy) จะทำให้เกิดขบวนการชนอย่างต่อเนื่องและเริ่มมีการปลดปล่อยอะตอมจากเป้าสารเคลือบ และพบว่าค่าพลังงานเทรชโฮลด์จะเปลี่ยนแปลงไปอย่างรวดเร็วหากเกิดมีสิ่งเปราะเปื้อนที่บริเวณพื้นผิวคาโทด หลังจากเริ่มมีการปลดปล่อยอะตอมจากผิวเป้าสารเคลือบแล้ว ค่าขีดจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อมีการเพิ่มพลังงานของไอออน และจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ ค่าพลังงานที่เหมาะสมของไอออนจะทำให้ค่าขีดของการสปัตเตอร์จะมีค่าสูงสุดในบริเวณที่พลังงานไอออนมีค่าสูงอยู่ช่วงหนึ่ง (10 – 100 keV) แต่เมื่อพลังงานไอออนมีค่าสูงมากขึ้นอีกจะทำให้ค่าขีดมีค่าลดลง อันเนื่องมาจากเกิดการฝังตัวของไอออนบนผิวเป้าสารเคลือบเพิ่มขึ้นนั่นเอง

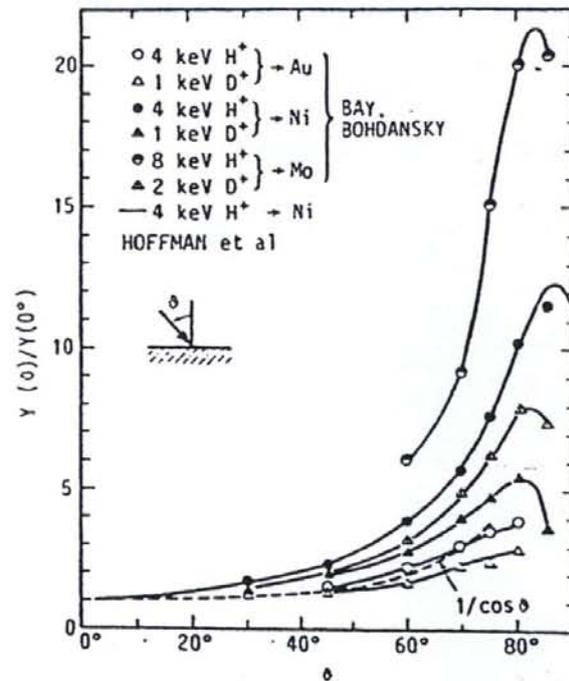
2.1.4.2 วัสดุที่ใช้ทำเป้าสารเคลือบและชนิดของไอออนที่ตกกระทบ

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าขีดของการสปัตเตอร์กับค่าเลขอะตอมของเป้าสารเคลือบได้ดังรูปที่ 2.9 ซึ่งในการชนกันตรง ๆ ระหว่างของ 2 อนุภาคจะมีการถ่ายเทพลังงานระหว่างอนุภาค ดังสมการ

$$\text{การถ่ายเทพลังงานระหว่างอนุภาคต่อพลังงานก่อนชน} = \frac{4mM}{(m + M)^2} \quad (2.4)$$

เมื่อ m คือ มวลของอนุภาคที่ถูกชน
 M คือ มวลของอนุภาคที่เข้าชน

จากสมการ (2.3) แสดงให้เห็นว่าการถ่ายเทพลังงานระหว่าง 2 อนุภาค ที่เกิดการชนกันตรง ๆ จะมีค่าสูงสุด เมื่อมวลของอะตอมทั้งสองมีค่าเท่ากัน แต่อะตอมบนเป้าสารเคลือบยึดเกาะกับอะตอมข้างเคียง จึงทำตัวเสมือนมีมวลประสิทธิภาพสูงกว่ามวลของอะตอมเป้าสารเคลือบ ดังนั้น ค่าขีดจะมีค่าสูงขึ้น เมื่อใช้ไอออนที่มีมวลสูงกว่ามวลของอะตอมเป้าสารเคลือบพุ่งเข้า พิจารณารูปที่ 2.10 จะเห็นว่าการเปลี่ยนแปลงค่าขีดของการสปัตเตอร์นี้พบว่ามีค่าสูงสุดเป็นช่วง ๆ ณ ตำแหน่งเลขอะตอมของธาตุทองแดง (Cu) เงิน (Ag) และ ทอง (Au) ส่วนสาเหตุของการเกิดจุดสูงสุดของค่าขีดเป็นช่วง ๆ นี้ยังไม่มีคำอธิบายที่กระจ่าง



รูปที่ 2.11 ค่าyieldของการสปีดเตอร์ที่สัมพันธ์กับค่ามุมตกกระทบของไอออนที่เข้าชน [16]

2.1.5 อะตอมสปีดเตอร์

2.1.5.1 ลักษณะของอะตอมสปีดเตอร์

การเคลือบฟิล์มในระบบสปีดเตอร์นั้นสารเคลือบส่วนใหญ่ที่หลุดออกมาจากเป้าสารเคลือบโดยปกติจะเป็นกลางทางไฟฟ้าและเป็นอะตอมเดี่ยว แต่จะมีสปีดเตอร์อะตอมบางส่วนที่ถูกไอออนไนซ์โดยอะตอมที่ถูกสปีดเตอร์มีอยู่ไม่กี่เปอร์เซ็นต์ ซึ่งถือน้อยกว่าที่ตกอยู่บนพื้นที่ที่เกิดการดิซชาร์จทางไฟฟ้าอยู่ภายในระบบสปีดเตอร์ Woodyard และ Cooper ได้ศึกษาลักษณะของอะตอมทองแดง ที่ถูกสปีดเตอร์ภายใต้การเข้าชนของไอออนของก๊าซอาร์กอนที่พลังงาน 100 อิเล็กตรอน โวลต์ โดยใช้เครื่อง Mass Spectrometer พบว่า 95 เปอร์เซ็นต์ ของอะตอมที่ถูกสปีดเตอร์จะเป็นอะตอมเดี่ยวของทองแดง และส่วนที่เหลืออีก 5% จะเป็นโมเลกุลของทองแดง ภายใต้การเข้าชนของไอออนที่มีพลังงานสูง ๆ พบว่า สปีดเตอร์อะตอมจะรวมตัวกันเป็นกลุ่มโมเลกุลใหญ่ Herzog ได้แสดงให้เห็นว่าอะตอมที่ถูกสปีดเตอร์ที่หลุดจากเป้าที่ทำด้วย Al เมื่อถูกชนด้วยไอออนของก๊าซอาร์กอนพลังงาน 12 keV จะรวมตัวกันเป็นกลุ่มอะตอมของ Al₃ และถ้าเปลี่ยนเป็นไอออนของซีซอน จะได้กลุ่มอะตอมเป็น Al₃ สำหรับเป้าที่ทำจากอัลลอยด์ ลักษณะที่ถูกสปีดเตอร์จะมีลักษณะคล้าย ๆ กันกับของเป้าที่เป็นอะตอมเดี่ยว (Single Atom) เมื่ออยู่ภายใต้การตกกระทบของไอออนที่มีพลังงานต่ำ และจะมีลักษณะเป็นกลุ่มอะตอม เมื่อไอออนที่เข้าชนมีพลังงานสูงมากกว่า 10 keV

2.1.5.2 ความเร็วและพลังงานของสปิตเตอร์อะตอม

อะตอมที่ได้จากวิธีสปิตเตอร์นั้นจะมีค่าพลังงานจลน์ค่อนข้างสูงและมากกว่าพลังงานของอะตอมที่หลุดออกมาด้วยวิธีการระเหยสาร (Evaporation) ประมาณ 50-100 เท่า โดยที่อะตอมมีการกระจายค่าพลังงานแบบ Maxwellian พลังงานส่วนใหญ่มีค่าต่ำกว่า 10 อิเล็กตรอน โวลต์ และอีกส่วนหนึ่งมีค่าพลังงานระหว่าง 10 – 40 อิเล็กตรอน โวลต์ ถ้าไอออนที่ใช้ชนมีค่าพลังงานสูงขึ้น พลังงานเฉลี่ยของอะตอมจากสปิตเตอร์จะมีค่าสูงขึ้นด้วย จนเมื่อไอออนที่วิ่งเข้าชนมีพลังงานเกิน 1 keV พลังงานเฉลี่ยของอะตอมจากการสปิตเตอร์จะไม่เพิ่มขึ้นอีก และเป่าสารเคลือบที่ทำให้ค่าอิเล็กต์สูงจะมีแนวโน้มทำให้พลังงานเฉลี่ยของอะตอมมีค่าต่ำ เนื่องจากไอออนที่วิ่งเข้าชนต้องเฉลี่ยพลังงานให้กับอะตอมที่หลุดออกจำนวนมาก อะตอมแต่ละตัวจะรับพลังงานเฉลี่ยจากไอออนได้น้อยลง

2.2 กลไกการเกิดฟิล์มบาง

การเคลือบฟิล์มด้วยวิธีสปิตเตอร์นั้นสารเคลือบที่ตกกระทบผิวรองรับส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของอะตอมหรือโมเลกุล และเกิดการฟอर्मตัวจนพอกพูนเป็นชั้นฟิล์มบางขึ้น ในช่วงเวลานั้นการฟอर्मตัวของฟิล์มบางจะมีปัจจัยหลายอย่าง เช่น พลังงานจลน์ของอะตอมสารเคลือบ พลังงานพันธะระหว่างอะตอมสารเคลือบ (Bonding Energy) กับวัสดุรองรับและอะตอมสารเคลือบด้วยกัน อุณหภูมิของวัสดุรองรับ (Substrate Temperature) และตำแหน่งของอะตอมสารเคลือบที่ตกกระทบ การเกิดและการโตของฟิล์มบาง สามารถแบ่งออกเป็นลำดับขั้นได้ดังนี้

1. อะตอมจากเป่าสารเคลือบที่ถูกชนด้วยโมเมนตัมสูงของไอออนบวก จะหลุดออกและเคลื่อนที่ด้วยพลังงานจลน์ผ่านระบบสุญญากาศ ที่มีอนุภาคของก๊าซ และพลาสมาบรรจุอยู่
2. เมื่ออะตอมตกลงมาที่ผิวแผ่นรองรับ อะตอมที่ตกลงมาจะมีพลังงานที่ได้รับจากโมเมนตัมในการชน ทำให้อะตอมมีความสามารถในการเคลื่อนที่ (Surface Mobility) ซึ่งเป็นตัวที่ช่วยให้อะตอมสามารถเคลื่อนที่ไปบนผิวแผ่นรองรับได้ เพื่อหาตำแหน่งที่เหมาะสมกับการเกิดนิวเคลียส
3. หลังจากทีอะตอมเคลื่อนที่ไปบนผิวรองรับ อะตอมจะเกิดการรวมตัวเป็นนิวเคลียสได้หลายรูปแบบดังนี้

3.1 เกิดปฏิกิริยากับผิวแผ่นรองรับ โดยอะตอมที่ตกลงมาเกิดพันธะเคมีกับผิวแผ่นรองรับอะตอมต่ออะตอม ถ้าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมกับผิวแผ่นรองรับแข็งแรง การเคลื่อนตัวของอะตอมที่ผิวหน้าจะมีค่าต่ำ ทำให้เกิดเป็นนิวเคลียสและอะตอมอื่นบนผิวจะสามารถเข้ามารวมตัวกับนิวเคลียสที่เกิดขึ้นแล้ว เพื่อลดแรงตึงผิว (Surface tension) ระหว่างฟิล์มเคลือบกับแผ่นรองรับ

3.2 ถ้าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมกับแผ่นรองรับมีค่าต่ำ อะตอมก็มีค่า Surface Mobility สูง ทำให้สามารถเคลื่อนที่มารวมตัวกัน ณ ตำแหน่งที่เหมาะสมต่อการเกิดนิวเคลียส คือเป็นตำแหน่งที่สามารถสร้างพันธะได้แข็งแรงกว่า โดยตำแหน่งที่เหมาะสมต่อการเกิด

นิวเคลียสนั้น ได้แก่ ลักษณะพื้นผิวที่ไม่ต่อเนื่องหรือรอยขีด ความบกพร่องของระนาบบนผิว แผ่นรองรับ อะตอมแปลกปลอมบนผิวแผ่นรองรับ บริเวณที่มีประจุบนผิวแผ่นรองรับที่เป็นฉนวน พื้นผิวที่มีความแตกต่างทางเคมีหรือเรียงตัวของผลึกที่แตกต่างออกไป เป็นต้น

3.3 เกิดนิวเคลียส จากการที่อะตอมเคลื่อนที่ไปชนกับอนุภาคอื่นที่เคลื่อนที่และอยู่บนผิวแผ่นรองรับ และฟอร์มตัวกันเป็นนิวเคลียสที่เสถียร

เมื่ออะตอมเกิดการรวมตัวกันเป็นนิวเคลียสแล้ว ถ้าทำการเคลือบต่อไปก็จะมีจำนวนนิวเคลียสต่อพื้นที่ หรือความหนาแน่นของนิวเคลียสมากขึ้น ซึ่งนิวเคลียสจะเริ่มเชื่อมต่อกันเป็นฟิล์ม และครอบคลุมพื้นที่ผิวทั้งหมดให้เป็นเนื้อเดียวกัน ความหนาแน่นของนิวเคลียสจะขึ้นอยู่กับลักษณะพื้นผิวของแผ่นรองรับ หรือลักษณะการเรียงตัวของผลึกของผิวแผ่นรองรับสามารถเพิ่มความหนาแน่นของนิวเคลียสที่เคลือบลงบนแผ่นรองรับได้ด้วยการเพิ่มอุณหภูมิเคลือบ เพิ่มอัตราการเคลือบ เปลี่ยนแปลงส่วนผสมทางเคมีของผิว เพิ่มการชนเพื่อเพิ่มความบกพร่องในระนาบหรือเพื่อให้ผิวแผ่นรองรับขรุขระ เป็นต้น

4. กลไกการโตของนิวเคลียสแบ่งออกเป็น 3 ประเภท โดยแยกตามความแตกต่างของการเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมสารเคลือบและแผ่นรองรับ

4.1 กลไกการเกิดการ โตแบบชั้นต่อชั้น

4.2 กลไกการเกิดนิวเคลียสแบบ 3 มิติ (Three Dimension Volmer-Weber) เกิดขึ้นเนื่องจากค่า Surface Energy ของชิ้นงานกับวัสดุเคลือบแตกต่างกันและโตขึ้นทุกทิศทาง

4.3 กลไกการเกิดนิวเคลียส โดยการฟอร์มตัวกันระหว่างชั้นของแผ่นรองรับกับวัสดุเคลือบ ส่วนใหญ่มักเกิดกับการเคลือบฟิล์มโลหะบนแผ่นรองรับโลหะ ที่อุณหภูมิค่า Surface Mobility ก็ต่ำด้วย ในเงื่อนไขการ โตของนิวเคลียสจะขึ้นอยู่กับเทอร์โมไดนามิกกับ Surface Energy ของผิวงานนั้น

พิจารณาการเกิดนิวเคลียสแบบ 3 มิติ พบว่าเมื่อเกิดการ สะสมของอะตอมที่แพร่ไปบนผิวแผ่นรองรับ และเริ่มเกาะตัวกันเป็นนิวเคลียส การ โตของนิวเคลียสในแนวนอนจะมีแรงยึดเหนี่ยวทางพันธะเคมีกับผิวที่เรียกว่า Wetting Growth เช่น ทองบนคาร์บอน อลูมินา ซิลิกอนออกไซด์และโพลีเมอร์ การ โตและการรวมตัวกันของนิวเคลียสสามารถลดช่องว่างระหว่างรอยต่อหรือความ ไม่ต่อเนื่องของ โครงสร้างที่รอยต่อของแผ่นรองรับ ได้ เพราะเกิดแรงยึดเหนี่ยวทางพันธะเคมีระหว่างนิวเคลียสและวัสดุที่เป็นแผ่นรองรับ

กรณีที่มีแรงยึดเหนี่ยวทางพันธะเคมีเล็กน้อยระหว่างแผ่นรองรับกับนิวเคลียส จะเกิดการ โตอีกแบบต่างหากที่เรียกว่า ลำดับชั้นการ โตของเกรนแบบ Island-Channel-Continuous Film ก่อนจะรวมตัวกัน นิวเคลียสจะมีพฤติกรรมคล้ายของเหลว คือสามารถหมุนและจัดเรียง โครงผลึกได้เอง การเกาะตัวกันเป็นกลุ่มของนิวเคลียสเกิดขึ้น เมื่ออุณหภูมิของนิวเคลียสมีค่าสูงพอที่จะเกิดการแพร่ของอะตอม และการจัดเรียงตัวเป็นนิวเคลียสแบบ “Ball Up” ที่มีพื้นที่ผิวสัมผัสน้อยที่สุด ถ้ามีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมเคลือบกับผิวแผ่นรองรับสูง จะมีอัตราการแพร่ต่ำหรือเกิดการฟอร์มตัวเป็นสารประกอบที่แผ่นรองรับ

โครงสร้างของฟิล์มบางจะเป็นไปตามเงื่อนไขของ T/T_m (อุณหภูมิเคลือบ/อุณหภูมิหลอมเหลว) ซึ่งแบ่งออกเป็น 4 ส่วน ตามลักษณะโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพ ดังรูปที่ 2.12

บริเวณ 1 (Zone I)

เป็นการเคลือบ ที่เกิดในช่วงอุณหภูมิต่ำ และความดันก๊าซขณะเคลือบมีค่าสูง อะตอมที่อยู่บนผิวแผ่นรองรับจะมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ต่ำ ทำให้เกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มเล็กๆ กระจุกกระจาย และเกิดเป็นโครงสร้างผลึกที่มีลักษณะเรียวยาวแหลมแบบ Tapers Crystallites จากนิวเคลียสที่มีปริมาณจำกัด ทำให้เกิดความหนาแน่นของโครงสร้างต่ำ มีช่องว่างขนาดความกว้างในระดับร้อยอังสตรอม ที่ T/T_m เท่ากับ 0 - 0.1 ที่ความดัน 1 มิลลิทอร์ ถ้าความดันก๊าซสูง บริเวณนี้จะขยายกว้างสู่บริเวณที่มีอุณหภูมิสูงขึ้น และทำให้ขนาดของผลึกเพิ่มขึ้น ถ้า T/T_m เพิ่มขึ้น เนื่องจากที่ความดันสูงความหนาแน่นของก๊าซในแชมเบอร์มีมากขึ้น อนุภาคจะเคลื่อนที่ตกลงมาได้ยากขึ้น ทำให้อนุภาคของผิวเคลือบตกลงมาได้้น้อย และขณะที่ตกอาจรวมตัวกับอนุภาคอื่น ทำให้อนุภาคที่ตกลงมามีขนาดใหญ่ และมีเวลานานขึ้นในการเคลื่อนที่เพื่อฟอร์มตัวเป็นนิวเคลียส จึงทำให้ช่องว่างระหว่างเกรนมีขนาดใหญ่เกิดขึ้น

ผิวเคลือบที่ขรุขระมักจะเกิดจากความไม่สม่ำเสมอของการ โดของนิวเคลียส โดยอุณหภูมิที่มีผลต่อการ โดของฟิล์มมักจะมาจาก Ion Bombardment เป็นส่วนใหญ่

บริเวณ T (Zone T)

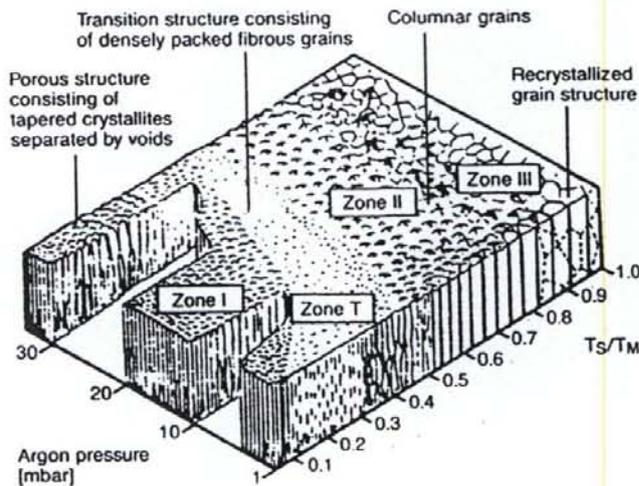
เป็นบริเวณต้นแบบสำหรับการเคลือบฟิล์มด้วยระบบสปัตเตอร์โดยที่ T/T_m อยู่ในช่วง 0.1 - 0.5 ที่ความดันก๊าซระหว่างเคลือบ 1 มิลลิทอร์ เกิดอยู่ในช่วงระหว่างบริเวณ 1 และบริเวณ 2 อะตอมที่อยู่บนผิวแผ่นรองรับจะมีปริมาณมากขึ้น และได้รับพลังงานการชน อุณหภูมิของแผ่นรองรับจะเพิ่มขึ้น ค่า Surface Mobility ก็เพิ่มขึ้น และโครงสร้างในบริเวณ 1 ก็จะเข้าสู่บริเวณ T ซึ่งจะเริ่มมีเกรนยาว (Fibrous Grain) เต็มพื้นที่ และขอบเกรนมีความหนาแน่นสูงขึ้นมาก จึงมีการแพร่ของอะตอมผ่านขอบเกรนที่ไม่แข็งแรงนั้นเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน จนกลายเป็น Columnar ต่อไป โดยปราศจากช่องว่างบริเวณที่ขอบ

บริเวณ 2 (Zone II)

ที่บริเวณ 2 จะมีค่า T/T_m อยู่ระหว่าง 0.5 - 0.8 ที่ความดันก๊าซระหว่างเคลือบ 1 มิลลิทอร์ จะเกิดการแพร่ที่รอยต่อระหว่างขอบเกรน จนเกิดเป็นโครงสร้าง Columnar ที่เกิดจากการอยู่กันอย่างหนาแน่นของผลึกทั้งหลาย ขนาดของเกรนและความหนาของฟิล์มจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิในการเคลือบและอัตราการเคลือบเพิ่ม (มีผลต่อ Surface Mobility ของอะตอม) และขนาดของ Columnar จะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากการแพร่ที่บริเวณรอยต่อระหว่างขอบ Columnar

บริเวณ 3 (zone III)

บริเวณนี้อุณหภูมิสูงสุด T/T_m อยู่ระหว่าง 0.8 - 1.0 ที่ความดันก๊าซระหว่างเคลือบ 1 มิลลิทอร์ การแพร่จะมีค่าสูง และส่งผลต่อโครงสร้างสุดท้าย โครงสร้างที่ได้จะเป็นเกรนที่มีด้านเท่ากันหมด ขนาดของ Columnar จะมีขนาดใหญ่ และความหนาแน่นเพิ่มขึ้นอย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิสูงอาจจะทำให้เกิดผลึกใหม่ (Recrystallization) เนื่องจากพลังงานสะสมของความเครียด (Stored Strain Energy) ที่เกิดขึ้นตั้งแต่ตอนเคลือบ เกรนที่เกิดขึ้นในชั้นตอนนี้จะเปลี่ยนจาก Columnar เป็นผลึกเดี่ยว



รูปที่ 2.12 โครงสร้างของการเกิดฟิล์มในรูปแบบต่าง ๆ [15]

2.3 สมบัติพื้นฐานของไททาเนียมไดออกไซด์

กระจกสะอาดด้วยตัวเองที่เตรียมด้วยการเคลือบด้วยฟิล์มบางมีชั้นฟิล์มที่สำคัญ คือ ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีได้หลายเฟส ทั้งนี้เฟสแต่ละเฟสจะให้สมบัติของฟิล์มที่ต่างกันออกไป ซึ่งจะขึ้นอยู่กับเทคนิคและเงื่อนไขการเตรียมฟิล์ม โดยไททาเนียมไดออกไซด์มีสมบัติพื้นฐานตามตารางที่ 2.1 คือ มีความหนาแน่นในช่วง $3830-4240 \text{ kg/m}^3$ จุดหลอมเหลว ประมาณ $1870 \text{ }^\circ\text{C}$ และจุดเดือดประมาณ $2927 \text{ }^\circ\text{C}$ ความแข็งในช่วง $1960-7845 \text{ Mpa}$ ดัชนีหักเหมีค่าในช่วง $2.5-2.9$ โดยขึ้นอยู่กับโครงสร้าง และค่าช่องว่างพลังงาน ประมาณ $3.0-3.2 \text{ eV}$ [2] และพบว่า TiO_2 ที่ได้จากการเตรียมที่มีเฟสอนาเทส (Anatase phase) มีสมบัติที่เป็นโฟโตคะตะลิซิสภายใต้แสงอาทิตย์และแสงจากหลอดไฟฟ้า ซึ่งจะเป็นตัวช่วยในการทำปฏิกิริยาระหว่างไอน้ำและสารอินทรีย์ทำให้สารอินทรีย์มีโมเลกุลที่เล็กลงหรือช่วยทำลายเชื้อโรคที่มาจับเกาะอยู่บนกระจก และมีสมบัติที่เป็นไฮโดรฟิลิกหรือฟิล์มชอบน้ำ ซึ่งทำให้น้ำที่จับเกาะมีมุมสัมผัสต่ำ ทำให้น้ำที่มาจับเกาะระเหยไปอย่างรวดเร็วและนำเอาฝุ่นละอองและสิ่งสกปรกออกไปด้วย ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าไททาเนียมไดออกไซด์มีสมบัติที่สำคัญในการนำมาใช้เคลือบเป็นฟิล์มบนกระจกเพื่อใช้เป็นกระจกที่ทำความสะอาดตัวเอง

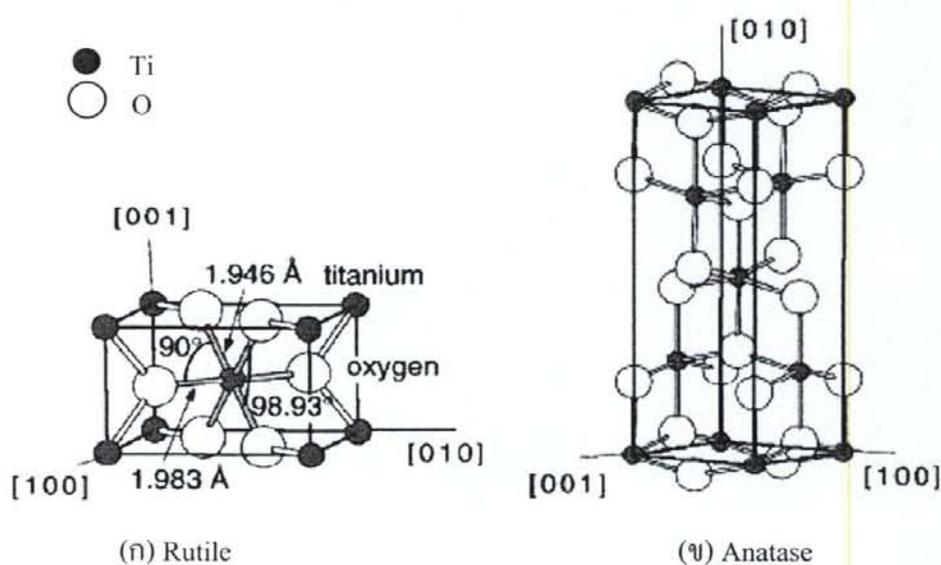
ไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีอยู่ในธรรมชาติมีรูปแบบของผลึกอยู่ 3 รูปแบบได้แก่ คือ

1. รูไทล์ (Rutile) มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล สามารถโม่บดให้หมีเสถียรภาพมากได้ที่อุณหภูมิสูงๆ ชนิดของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในอุตสาหกรรม ส่วนมากจะเป็นแบบรูไทล์ เกือบทุกโรงงาน เช่น โรงงานสี โรงงานทำเครื่องสำอาง โรงงานทำอาหาร และบางครั้งพบในหินอัคนี
2. อนาเทส (Anatase) มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล สามารถโม่บดให้หมีเสถียรภาพมากได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่ารูไทล์ ผลึกชนิดนี้นิยมใช้ในกระบวนการใช้แสงขั้นสูง
3. บรูคไคต์ (Brookite) เป็นผลึกที่พบในแร่เท่านั้น มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์ทอโรมบิก (Orthorhombic)

ทั้งรูไทล์และอนาเทส มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ผลึกทั้งสองแบบถือว่าเป็นแบบธรรมดาที่พบได้ทั่วไป เพราะสามารถเกิดขึ้นได้ง่าย ในรูปที่ 2.13 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของไททาเนียมไดออกไซด์ ทั้ง 2 แบบ

ตารางที่ 2.1 สมบัติพื้นฐานของไททาเนียมไดออกไซด์ทั้ง 3 เฟส

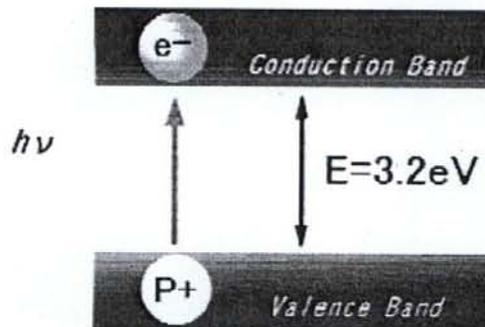
Properties	Rutile	Anatase	Brookite
Crystalline form	Tetragonal system	Tetragonal system	Orthogonal system
Density (g/cm ³)	4.27	3.90	4.13
Refractive index	2.72	2.52	2.63
Mohs' hardness	7.0-7.5	5.5-6.0	5.5-6.0
Permittivity	114	48	78
Melting point (°C)	1825	Transformation to rutile	Transformation to rutile



รูปที่ 2.13 โครงสร้างโมเลกุลของไททาเนียมไดออกไซด์แบบ (ก) Rutile และ (ข) Anatase [17]

2.4 ประโยชน์ของไททาเนียมไดออกไซด์

ไททาเนียมไดออกไซด์ เป็นสารกึ่งตัวนำที่นิยมนำมาใช้มากในการเป็นตัวกระตุ้นแสง เพราะค่าช่องว่างพลังงานมีค่าประมาณ 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังรูป 2.14 ซึ่งค่านี้ใกล้เคียงกับค่าพลังงานกระตุ้นของรังสีอัลตราไวโอเล็ต (~380 นาโนเมตร) ซึ่งตัวของมันมีสมบัติพิเศษสามารถดูดซับแสง และการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนได้ดี ไม่ถูกแสงทำลาย ไม่ละลายน้ำทำให้น่ากลับมาใช้ใหม่ได้ มีเสถียรภาพทางเคมีสูง มีความคงตัวไม่เปลี่ยนรูปเมื่อเกิดปฏิกิริยา ทั้งยังไม่เป็นพิษและมีราคาถูก สำหรับสารกึ่งตัวนำอื่น ๆ เช่น แคลเมียม (II) ซัลไฟด์และสังกะสีออกไซด์ (ซิงค์ (II) ออกไซด์) ก็มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับไททาเนียมไดออกไซด์ แต่ไม่นิยมนำมาใช้เนื่องจากมีความเป็นพิษ เช่น ไอออนของสังกะสีพบว่าเป็นพิษสูง และสังกะสีออกไซด์ นั้นเกิดการกัดกร่อนจากปฏิกิริยาการให้แสง ส่วนแคลเมียม (II) ซัลไฟด์มีพิษเมื่อเกิดการกัดกร่อนจากปฏิกิริยาการให้แสง



รูปที่ 2.14 ช่องว่างพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์ [18]

สารประกอบไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารเคมีที่เกี่ยวข้องกับชีวิตประจำวัน โดยเฉพาะในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับเครื่องอุปโภคบริโภคที่ใช้ในชีวิตประจำวัน เช่น การผลิตสี กระจก พลาสติก ผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติ เซรามิก เส้นใยในลอน หมึกพิมพ์ อุปกรณ์สุขภัณฑ์ และเครื่องสำอางเป็นต้น ซึ่งผลิตภัณฑ์ดังกล่าวมีส่วนผสมของไททาเนียมไดออกไซด์เพื่อเป็นการเพิ่มคุณภาพ ประเทศไทยต้องการไททาเนียมไดออกไซด์ประมาณ 20,000 ตันต่อปีเพื่อนำไปใช้ในอุตสาหกรรมดังกล่าว ในขณะที่กลุ่มประเทศในเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ (ASEAN) มีแนวโน้มต้องการไททาเนียมไดออกไซด์สูงขึ้นถึงประมาณ 98,000 ตันต่อปีในปี 2538

วัตถุดิบตั้งต้นที่สำคัญสำหรับการผลิตไททาเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ แร่รูไทล์ และแร่อิลเมนไนต์ (ilmenite) แร่เหล่านี้เป็นองค์ประกอบที่สำคัญของเปลือกโลก พบมากในประเทศออสเตรเลีย มาเลเซีย ญี่ปุ่น แคนาดา ฟินแลนด์ แชมเบีย อินเดีย นอร์เวย์ โปรตุเกส เซเนกัล ศรีลังกา อาร์เจนตินา อียิปต์ บราซิล

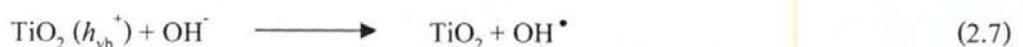
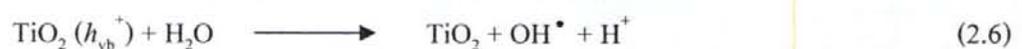
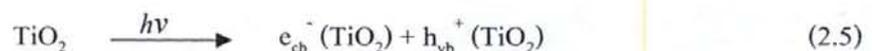
คองโก สเปน แอฟริกาใต้ และรัสเซีย สำหรับประเทศไทยพบแร่โอลิเมนไนต์มากแถบภาคใต้ ซึ่งเป็นแหล่งแร่ดีบุกมาก่อน เช่น ภูเก็ต พังงา กระบี่ สงขลาและยะลา

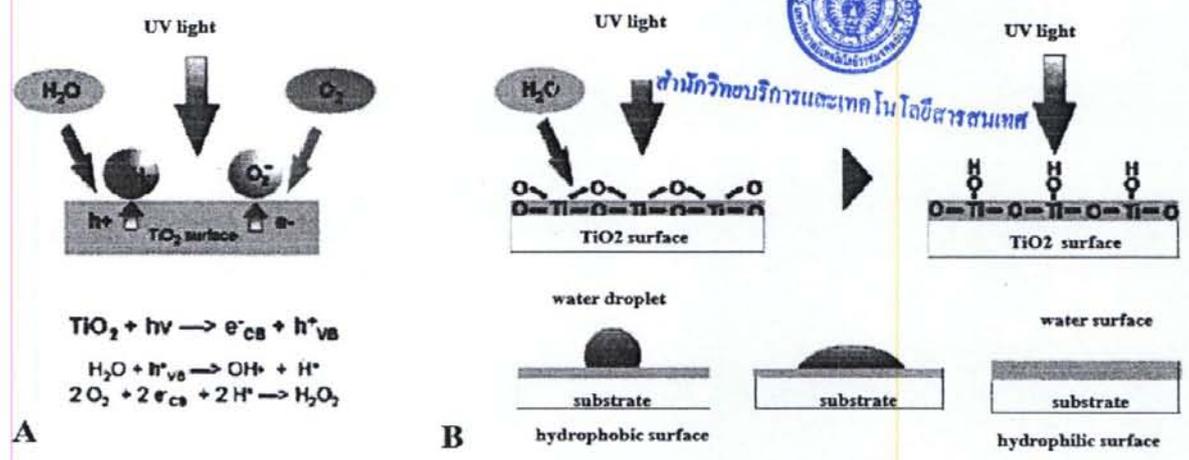
แร่โอลิเมนไนต์มีสูตรทางเคมีเป็น FeTiO_3 หรือ FeTiO_2 ซึ่งอาจเรียกได้ว่าเป็น “กากแร่” ที่ได้หลังจากการแยกเอาดีบุกออกมาแล้ว แร่โอลิเมนไนต์มีสีดำเป็นมันวาว ผลึกมักเป็นรูปหกเหลี่ยมมีคุณสมบัติเป็นแม่เหล็กตามปกติมีโลหะอื่นปนอยู่บ้าง เช่น แมกนีเซียม (Mg), แมงกานีส (Mn) และโครเมียม (Cr) เป็นต้น แร่นี้จะมีคุณค่ามหาศาลต่อการพัฒนาเศรษฐกิจของประเทศ ถ้าหากสามารถแยกไททานเนียมไดออกไซด์ออกมาได้โดยใช้ต้นทุนต่ำ

2.5 ปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิซิสในไททานเนียมไดออกไซด์

ไททานเนียมไดออกไซด์มีคุณสมบัติพิเศษ คือ จะไม่แสดงประจุใด ๆ ขณะยังไม่ได้รับการเหนี่ยวนำ แต่หากถูกเหนี่ยวนำโดยสิ่งแวดล้อมจะทำให้แสดงประจุชนิดเดียวกันกับสิ่งแวดล้อมซึ่งแตกต่างจากคอลลอยด์ตามธรรมชาติที่จะมีประจุเป็นลบ ยกตัวอย่างเช่น ถ้าหากใส่ไททานเนียมไดออกไซด์ลงไปในน้ำที่มีค่า pH ต่ำ ๆ ซึ่งในน้ำจะมีประจุบวกอยู่มาก ทำให้ไททานเนียมไดออกไซด์ถูกเหนี่ยวนำเป็นบวก ละถ้าหากใส่ลงไปในน้ำที่มี pH สูง ๆ ซึ่งในน้ำจะมีประจุลบอยู่มาก ไททานเนียมไดออกไซด์ก็จะถูกเหนี่ยวนำเป็นประจุลบ ด้วยลักษณะสมบัติเช่นนี้จึงทำให้ไททานเนียมไดออกไซด์ช่วยในการกำจัดมลภาวะในน้ำเสีย โดยโลหะหนักหรือสารอินทรีย์ที่เจือปนอยู่ในน้ำเสียจะถูกดูดซับอยู่บนผิวของโฟโตแคตตาไลต์ซิส นอกจากการกำจัดสารอินทรีย์และโลหะหนักโดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันแล้ว สารมลพิษอื่นๆ ทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์อาจถูกกำจัดจากสารละลายด้วยการดูดซับไว้ที่ผิวของโฟโตคะตะลิซิส

กระบวนการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต เพื่อกระตุ้นอิเล็กตรอนบริเวณแถบวาเลนซ์ (Valence Band) ของอนุภาคไททานเนียมไดออกไซด์ ส่งผลให้ไททานเนียมไดออกไซด์เกิดสถานะที่ถูกกระตุ้น เป็นผลให้อิเล็กตรอน (e^-) ถูกกระตุ้นจากบริเวณแถบคอนดักชัน (Conduction Band) และเกิดโฮล (h^+) ซึ่งเป็นช่องว่างที่ไม่มีอิเล็กตรอน บริเวณแถบวาเลนซ์ ดังสมการ





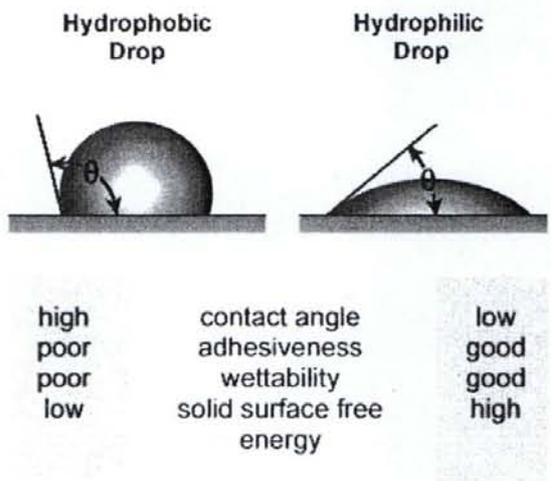
รูปที่ 2.15 กระบวนการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ [19]

ไฮดรอกซิลจะทำปฏิกิริยากับน้ำและหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group: OH⁻) ดังรูปที่ 2.15 เพื่อทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัลที่สามารถไปทำให้โมเลกุลของสารอินทรีย์ที่ละลายอยู่แตกตัวออก กลายเป็นน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ และผลิตภัณฑ์อินทรีย์อื่นๆ ในที่สุดอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาสามารถช่วยลดปริมาณโลหะหนักบางชนิดที่ละลายอยู่ในน้ำเสียได้ด้วย เพื่อรักษาความสมดุลย์ทางไฟฟ้า (Electroneutrality) ดังนั้นปฏิกิริยาทั้งสองจะเกิดควบคู่กันไปทันที คือสารอินทรีย์ถูกกำจัดโดยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสออกซิเดชัน ในขณะที่โลหะหนักถูกกำจัดโดยปฏิกิริยารีดักชัน โดยความสามารถของอิเล็กตรอนและไฮดรอกซิลที่จะทำปฏิกิริยารีดอกซ์เปลี่ยนแปลงให้เหมาะสมได้โดยใช้ค่า pH ให้เหมาะสม

ปัจจัยที่มีผลกระทบต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส คือการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนกับไฮดรอกซิล (Electron/Hole Recombination) โดยปกติแล้วความสัมพันธ์ของอัตราการรวมตัวกันใหม่ กับปริมาณอิเล็กตรอนและไฮดรอกซิลจะเพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรง กล่าวคือ ถ้าปฏิกิริยารีดักชันสามารถเกิดได้อย่างรวดเร็วซึ่งหมายถึง ปริมาณอิเล็กตรอนที่แถบการนำของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์มีมากจะมีผลทำให้การรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนกับไฮดรอกซิลมีอัตราลดลง และประสิทธิภาพของปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากไฮดรอกซิลสามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันได้มากขึ้น ในทางกลับกันถ้าไฮดรอกซิลที่ว่างของแถบวาเลนซ์ถูกบรรจุด้วยอิเล็กตรอนให้เต็มอย่างรวดเร็วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน จะมีผลทำให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยารีดักชันเพิ่มขึ้น ผลลัพธ์โดยรวมแล้วคือว่า เมื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะจะเป็นการส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์ อย่างไรก็ตามสิ่งที่สนับสนุนการเพิ่มของกระบวนการย้อนกลับเป็นความซับซ้อนยุ่งยาก เพราะ โดยปกติแล้วปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดผ่านไฮดรอกซิลเรดิคัลเท่านั้น

2.6 สภาพชอบน้ำ (Hydrophilic)

ไททาเนียมไดออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตเมื่อสัมผัสกับน้ำจะได้หมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลนี้จะช่วยให้ไททาเนียมไดออกไซด์มีสมบัติการชอบน้ำ (Hydrophilic) ดังรูปที่ 2.16 เมื่อไททาเนียมไดออกไซด์ไปเคลือบบนกระจกเป็นฟิล์มบางจะทำให้หน้าที่มาสัมผัสเกิดการฟอร์มตัวเป็นชั้นฟิล์มของน้ำบางๆ โดยจะไม่เกิดการจับตัวเป็นหยด ลักษณะดังกล่าวจึงมีการนำมาใช้งานกับกระจกห้องน้ำหรือกระจกบังลมหน้าและหลังของรถยนต์เพื่อป้องกันการเกิดฝ้า เป็นต้น



รูปที่ 2.16 แสดงสภาพไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) และสภาพชอบน้ำ (Hydrophilic) ตามลำดับ [18]