

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

ในปัจจุบันการผ่าตัดเกี่ยวกับกระดูก ผู้ป่วยที่เข้ารับการผ่าตัดต้องมีการค่าใช้จ่ายต่างๆ มากมาย เช่น ค่าห้องผ่าตัด ค่าปฐมพยาบาล ค่ายา และค่าใช้จ่ายที่เกี่ยวข้องกับวัสดุที่ใช้ในการรักษาหรือแทนที่กระดูกของผู้ป่วยที่เข้ารับการผ่าตัด ซึ่งในปัจจุบันกระดูกส่วนใหญ่ที่มีการแตกหักมากที่สุดจะอยู่บริเวณกระดูกหน้าแข้ง และกระดูกที่รับแรงต่างๆ ส่วนใหญ่เกิดเนื่องจากอุบัติเหตุทางรถยนต์และการเล่นกีฬา [1] โดยวัสดุที่จะนำมาใช้แทนที่กระดูกส่วนต่างๆ เหล่านี้ส่วนใหญ่จะทำจากโลหะ ซึ่งโลหะที่ใช้แทนที่กระดูกและมีการใช้งานอยู่ในปัจจุบันมีอยู่ 3 ชนิด คือ Stainless steel, Cobalt-chromium และ Titanium รวมไปถึงโลหะผสมของไทเทเนียม [2,3] ซึ่ง Stainless steel นั้นจะมีราคาถูกที่สุด ตามด้วย Cobalt-chromium และ Titanium ซึ่งมีราคาสูงขึ้นตามลำดับ และ Stainless steel ยังเป็นโลหะที่มีราคาถูก หาง่าย และประเทศไทยสามารถผลิตได้เอง [4] โดยเฉพาะ Stainless steel ชนิด AISI 316L ที่มีการใช้งานทางด้านศัลยกรรมกันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากคุณสมบัติทนการกัดกร่อนที่ดี [5,6] และมีความสามารถเข้ากับเนื้อเยื่อได้ [7,8] แต่อย่างไรก็ดีคุณภาพของ Stainless steel ที่ใช้แทนที่กระดูกนั้น ถือว่ามีคุณภาพต่ำที่สุดในบรรดาโลหะทั้ง 3 ชนิด เนื่องจากมีความแข็งและความแข็งแรงต่ำ [9] และเมื่ออยู่ในร่างกายเป็นเวลานานๆ จะเกิดการปลดปล่อยไอออนของโลหะ Chromium, Nickel และ Molybdenum เข้าสู่ร่างกาย [10] ซึ่งไอออนของโลหะเหล่านี้เป็นพิษต่อเนื้อเยื่อที่ไอออนของโลหะเหล่านี้สัมผัส และเป็นสาเหตุของการเกิดมะเร็ง [11-15] ซึ่งในกรณีของ Cobalt-chromium ก็มีลักษณะการปลดปล่อยไอออนของโลหะออกมาเช่นเดียวกับ Stainless steel [16] ทำให้เมื่อเทียบกับโลหะทั้ง 3 ชนิด แล้วจะพบว่า Titanium มีคุณสมบัติที่ดีเยี่ยมในเรื่องทนการกัดกร่อน ทนแรงขีดข่วน มีความสามารถเข้ากับเนื้อเยื่อได้ดีและไม่เกิดการปลดปล่อยไอออนของโลหะเข้าสู่ร่างกายเหมือน Stainless steel และ Cobalt-chromium [17-19] และเมื่อโลหะ Titanium เกิดปฏิกิริยา Oxidation ที่บริเวณของผิวจะทำให้เกิดเป็นออกไซด์ของ Titanium (TiO_2) ซึ่งจะช่วยเพิ่มความสามารถในการเกิดเซลล์กระดูกบนผิวของ Titanium ได้ [20-28] ดังนั้น Titanium จึงจัดเป็นโลหะที่มีคุณภาพดีที่สุดในใช้ในการแทนที่กระดูก แต่อย่างไรก็ดี Titanium เป็นโลหะที่มีราคาสูงกว่าโลหะชนิดอื่นๆ และที่สำคัญไปกว่านั้นประเทศไทยไม่สามารถทำการผลิตโลหะ Titanium ได้เอง โดยราคาของโลหะ Titanium นั้นขึ้นอยู่กับกลไก

ทางเศรษฐกิจ โดยต้องมีการนำเข้าจากต่างประเทศ ซึ่งส่งผลให้ผู้ป่วยที่เข้ารับการผ่าตัดกระดูกที่มีรายได้น้อยไม่สามารถเข้ารับการผ่าตัดได้ และเป็นปัจจัยหนึ่งในการขาดดุลทางเศรษฐกิจของประเทศไทย โดยการเคลือบผิว Titanium บน Stainless steel นั้นสามารถทำได้หลายวิธี เช่น Plasma coating [29], PVD [30], Sol-gel coating [31] และ magnetron sputtering [32] ซึ่งวิธี magnetron sputtering นั้นเป็นวิธีที่เป็นที่นิยมใช้ในการเคลือบเป็นอย่างมาก ซึ่งอาศัยการเคลือบเชิงฟิสิกส์ โดยอาศัยหลักการทำให้ก๊าซแตกตัวเป็นไอออนอิสระในสถานะสุญญากาศแล้ววิ่งเข้าไปชนเป้าที่เป็นโลหะที่จะทำการเคลือบ เพื่อให้โลหะที่จะทำการเคลือบหลุดและตกลงบนผิวของชิ้นงานที่จะทำการเคลือบด้วยโมเมนต์ที่เหลือจากการชน

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะศึกษาเปรียบเทียบความสามารถในการเกิด Hydroxyapatite บนผิวฟิล์ม Titanium และ Titanium dioxide ที่เคลือบบนผิวของ 316L stainless steel ด้วยวิธี magnetron sputtering เพื่อเลือกชนิดฟิล์ม Titanium ที่เหมาะสมเพื่อใช้ทำกระดูกเทียมจาก stainless steel ที่เคลือบด้วยฟิล์ม Titanium และยังเป็นการเพิ่มมูลค่าของ Stainless steel ให้สูงขึ้น และยังเป็นอีกทางเลือกหนึ่งของอุตสาหกรรมเวชภัณฑ์ในการผลิตกระดูกเทียมที่ทำจาก Stainless steel และลดการนำเข้าโลหะ Titanium ในส่วนของเวชภัณฑ์ลง ซึ่งจะช่วยลดการขาดดุลทางเศรษฐกิจของประเทศไทยในการนำเข้าโลหะ Titanium เพื่อใช้งานทางด้านการแพทย์ได้

1.2 งานวิจัยที่ผ่านมา

F.J. Gil และคณะ [22] ได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของผิวไททาเนียมที่ผ่านกระบวนการ alkali treatment ด้วย 0.5M NaOH ที่อุณหภูมิ 60°C ในเวลา 24 ชั่วโมง และ heat treatment ที่อุณหภูมิ 600°C ในเวลา 1 ชั่วโมง จุ่มแช่ในเลือดเทียม (simulated body fluid, SBF) pH 7.40 ที่อุณหภูมิ 37 °C ผลการทดลองพบว่าเมื่อเวลาผ่านไป 2 – 3 วันจะเริ่มมีนิวเคลียสของ Apatite บนผิวของไททาเนียม และยังพบอีกว่าเมื่อจุ่มแช่ไททาเนียมใน SBF เป็นเวลามากกว่า 4 วันจะเกิดแบคทีเรียชนิด colony bacilli และ colony cocci ใน SBF อีกด้วย

Bojian Liang และคณะ [26] ได้ทำการศึกษาการใช้โลหะไททาเนียมที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการ anodic oxidation treatment ในร่างกายของกระต่ายญี่ปุ่นสีขาวน้ำหนักระหว่าง 2.8 ถึง 3.50 กิโลกรัม โดยใช้ H₂SO₄ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ โดยใช้ข้อมูลที่ได้เปรียบเทียบกับผลการทดลองที่ใช้โลหะไททาเนียมอีก 2 ชนิด คือ โลหะไททาเนียมที่ผ่านกระบวนการ alkali กับ heat treatment และ โลหะไททาเนียมที่ผ่านกระบวนการ heat treatment โดยไม่ผ่าน alkali treatment ผลการทดลองพบว่า โลหะไททาเนียมที่ผ่านกระบวนการ anodic treatment นั้นมีความแข็งแรงในการยึดติดกับกระดูกโดยตรงสูงกว่าโลหะไททาเนียมอีก 2 ชนิด (โลหะไททาเนียมที่ผ่านกระบวนการ alkali กับ heat treatment และไททาเนียมที่ผ่านกระบวนการ heat treatment โดยไม่ผ่าน alkali treatment)

Xiao-Xiang Wang และคณะ [27] ได้ศึกษาการเกิด Apatite ในเลือดเทียม (simulated body fluid) บนผิวของไททาเนียมที่ผ่านกระบวนการ thermal treatment และ anodic oxidation treatment ที่สภาวะต่างๆ พบว่าอุณหภูมิที่ทำให้เกิด Apatite บนผิวของไททาเนียมที่ผ่านกระบวนการ thermal treatment มากที่สุดอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 400 – 500°C ในเวลา 1 ชั่วโมง และอิเล็กโทรไลต์ที่ทำให้เกิด Apatite บนผิวของไททาเนียมที่ผ่านกระบวนการ anodic oxidation treatment มากที่สุดคือ H_2SO_4 ที่ความต่างศักย์ 10 V ในเวลา 1 ชั่วโมง และกระบวนการ treatment ที่ทำให้เกิด Apatite บนผิวของไททาเนียมมากที่สุดคือ thermal treatment

Shigeru Nishiguchi และคณะ [28] ได้ทำการศึกษาการใช้โลหะไททาเนียมชนิดต่างๆ (Ti pure, Ti6Al4V, Ti6Al2Nb1Ta และ Ti15Mo5Zr3Al) ที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการ alkali treatment และ heat treatment ในร่างกายของสุนัขพันธุ์เล็กเพศเมียอายุ 14 ปี น้ำหนักประมาณ 10-12 กิโลกรัม เพื่อศึกษาความเข้ากันได้ของกระดูกเทียมจากไททาเนียมกับร่างกายของสุนัข ผลการทดลองพบว่า โลหะไททาเนียมทุกชนิดที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการ Treatment เลยเมื่ออยู่ในร่างกายของสุนัขเป็นเวลานานจะทำให้เกิดชั้นเนื้อเยื่อต่างๆ แทรกตัวอยู่ระหว่างโลหะไททาเนียมกับกระดูก และโลหะ Ti pure กับ Ti15Mo5Zr3Al ที่ผ่านกระบวนการ Treatment แล้วมีความสามารถยึดติดกับกระดูกได้โดยตรงและมีความแข็งแรงสูง โดย Ti15Mo5Zr3Al มีความแข็งแรงในการยึดติดกับกระดูกสูงกว่า Ti pure เล็กน้อย

H. Takadama และคณะ [33] ได้ศึกษากระบวนการเกิดสารประกอบ apatite บนผิวของไททาเนียม [34] ได้ศึกษากลไกการเกิดสารประกอบ apatite บนผิวไททาเนียมที่ผ่านกระบวนการ alkali treatment ในเลือดเทียม (simulated body fluid, SBF) พบว่าสารประกอบ apatite นั้นจะมีขั้นตอนการเกิดดังนี้ เริ่มต้นจากผิวของ alkali titanium treatment มีการแลกเปลี่ยนไฮดรอกไซด์ (Na^+) กับ H_3O^+ ของสารละลาย SBF เกิดเป็นหมู่ Ti-OH (titanol group) ซึ่งมีประจุเป็นลบจะเกิดการรวมกับ Ca^{2+} ในสารละลาย SBF และเกิดเป็น amorphous calcium titanate ซึ่งมีประจุเป็นบวก หลังจากจะเกิดการรวมกับ PO_4^{3-} ในสารละลาย SBF และเกิดเป็น amorphous calcium phosphate ซึ่งเมื่อเวลาผ่านไปจะมีการรวมกับไฮดรอกไซด์ของ Ca^{2+} และ PO_4^{3-} ตามลำดับอีกครั้งจนสัดส่วนของ Ca/P เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ และเกิดกลายเป็นสารประกอบ apatite ในที่สุด

C. Ergun และคณะ [35] ได้ศึกษาการแพร่ของ hydroxyapatite บนผิวของโลหะ 2 ชนิด คือ 316L Stainless steel และ CoCrMo ที่ความดัน 200 MPa และอุณหภูมิ 850, 1000 และ 1100 °C พบว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1000°C ที่ความดันเดียวกัน hydroxyapatite จะมีความสามารถแพร่ผ่านโลหะ 316L stainless steel ได้น้อยกว่า CoCrMo และที่อุณหภูมิตั้งแต่ 1000°C ขึ้นไป ความสามารถในการแพร่ผ่านโลหะทั้ง 2 ชนิดของสารประกอบ hydroxyapatite ที่ความดันเดียวกัน มีค่าเท่ากัน แต่เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับผลการทดลองอื่นที่สภาวะการทดลองเดียวกัน (อุณหภูมิ

1100°C) ของโลหะไททาเนียม พบว่าโลหะไททาเนียมมีค่าความสามารถในการแพร่ของ hydroxyapatite ดีกว่าโลหะ 316L stainless steel และ CoCrMo

Teruyuki Ikeda และคณะ [36] ได้ศึกษาการเคลือบ Titanium บนผิวของ SUS304L Stainless steel ที่มีผิวเป็นหลุม 2 ลักษณะ คือ มีลักษณะเป็นแท่ง, ผิวที่มีลักษณะคล้ายดอกบัว และผิวเรียบ ด้วยวิธี vapor deposition จากการทดลองพบว่าผิวที่ให้ความสามารถในการยึดเกาะ (tensile testing) ระหว่าง SUS304L กับ Titanium ดีที่สุดคือ ผิวที่มีลักษณะเป็นแท่ง, ผิวเรียบ และผิวที่มีลักษณะคล้ายดอกบัว เนื่องจากผิวที่มีลักษณะคล้ายดอกบัวจะทำให้ Titanium ไม่สามารถเข้าไปในเนื้อผิวได้ลึกเท่ากับผิวที่มีลักษณะเป็นแท่ง และยังทำให้มีอากาศติดอยู่ข้างในทำให้การยึดติดระหว่าง Titanium กับ Stainless นั้นมีค่าน้อยที่สุด

M.H. Fathi และคณะ [37] ได้ศึกษาการกัดกร่อนของ AISI 316L Stainless steel 3 ชนิด โดยชนิดแรกเคลือบด้วยสารประกอบ Hydroxyapatite ชนิดที่สองเคลือบด้วย Titanium และชนิดสุดท้ายเคลือบด้วยชั้นแรกเป็น Titanium ชั้นที่สองคือ Hydroxyapatite ด้วยวิธี Physical vapor deposition ในสารละลาย Ringer ที่อุณหภูมิ 37°C พบว่า AISI 316L Stainless steel ชนิดสุดท้ายถูกกัดกร่อนน้อยที่สุด, ชนิดที่เคลือบด้วย Hydroxyapatite และ ชนิดที่เคลือบด้วย Titanium ตามลำดับ

D. Siva Rama Krishna และคณะ [38] ได้ศึกษาผิวของ AISI 316L Stainless steel ที่เคลือบด้วย Titanium ด้วยวิธี magnetron sputtering technique หลังจากนั้นจะนำไปผ่านกระบวนการ thermal oxidation treatment ผิวที่ถูกเคลือบ โดยพบว่าเมื่อทำการเคลือบผิว AISI 316L Stainless steel ด้วย Titanium แล้วทำให้คุณสมบัติของ Stainless steel ดีขึ้น โดยสามารถลดสัมประสิทธิ์แรงเสียดทาน และเพิ่มความสามารถทนต่อแรงขีดข่วนของผิว AISI 316L Stainless steel ได้

1.3 วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาเปรียบเทียบความสามารถในการเกิด Hydroxyapatite บนผิวของ 316L Stainless steel ที่ถูกเคลือบด้วย Titanium และ Titanium dioxide ที่สภาวะต่างๆ โดยวิธี magnetron sputtering

1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้จะทำการศึกษาเปรียบเทียบความสามารถในการเกิด Hydroxyapatite บนผิวของ 316L Stainless steel ที่ถูกเคลือบด้วย Titanium และ Titanium dioxide ด้วยวิธี sputtering ภายใต้สภาวะของพลังงานที่ใช้เคลือบผิว หลังจากนั้นจะทำการปรับปรุงผิวของ 316L Stainless steel ที่ชุบเคลือบด้วย Titanium และ Titanium dioxide ด้วยกระบวนการทางความร้อน

(Thermal Oxidation) และจะทำการวิเคราะห์ลักษณะของพื้นผิวโดย BET และ SEM และทำการวิเคราะห์หาเฟสของ Titanium และ Hydroxyapatite ด้วย XRD

1.5 ประโยชน์ของงานวิจัย

ผลที่ได้จากงานวิจัยนี้สามารถนำไปใช้เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนา Stainless steel ที่เหมาะสมที่สามารถใช้กับร่างกายได้อย่างมีประสิทธิภาพและมีราคาถูกได้ เพื่อช่วยเหลือผู้ป่วยกระดูกที่มีรายได้น้อยให้สามารถได้เข้ารับการผ่าตัดเกี่ยวกับกระดูกได้ และยังสามารถเป็นทางเลือกหนึ่งในการผลิตเชิงอุตสาหกรรมเวชภัณฑ์เกี่ยวกับกระดูก เพื่อลดภาระการนำเข้า Titanium จากต่างประเทศได้

บทที่ 2

ทฤษฎี

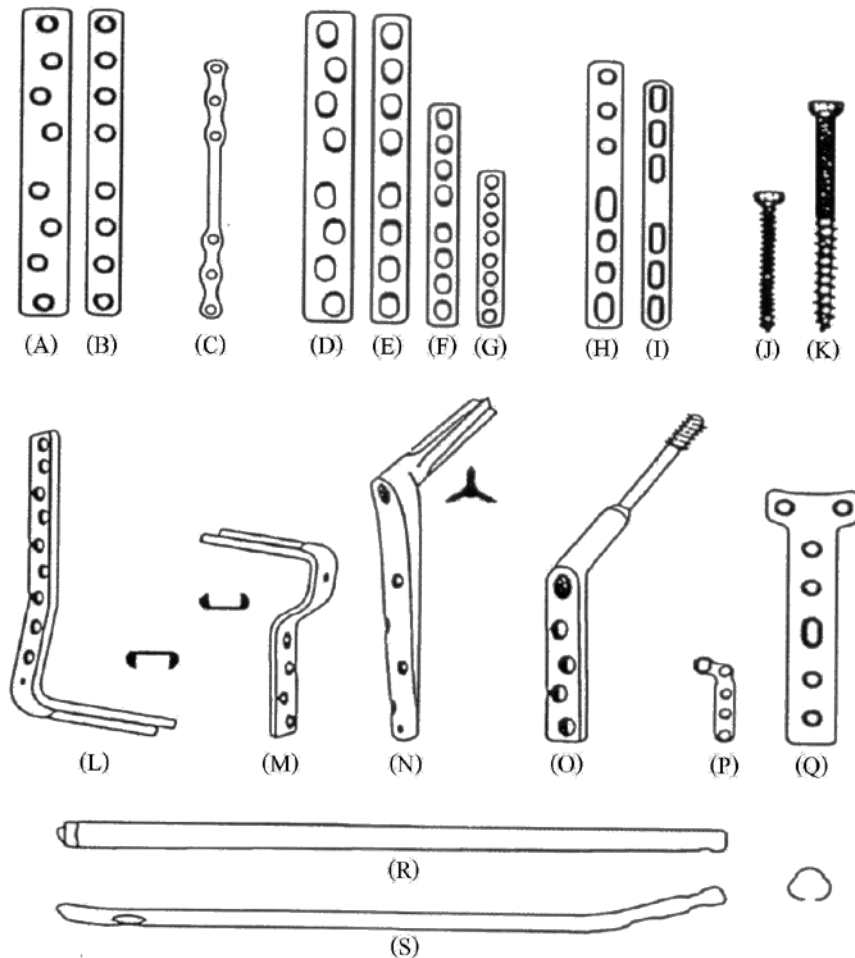
2.1 วิวัฒนาการของกระดูกเทียม

การนำโลหะมาใช้ซ่อมแซม และทดแทนชิ้นส่วนของกระดูกที่เกิดความเสียหายในร่างกายได้ถูกค้นพบครั้งแรกจากการจดบันทึกของ Petronius ในปี ค.ศ. 1565 โดยกล่าวถึงการนำเอาแผ่นทองคำมาปิดช่องเพดานปากที่แตก หลังจากนั้นอีก 100 ปี Hieronymus Fabricius ได้อธิบายวิธีการใช้ลวดทองคำ เหล็กและบรอนซ์ในการเย็บต่อกระดูก ต่อมาศัลยแพทย์ Lapeyode และ Sicre ได้ประสบความสำเร็จในการผ่าตัดโดยปราศจากปัญหาการติดเชื้อจากการใช้ลวดทองเหลืองเย็บต่อกระดูก หลังจากนั้น Hansmann ได้เริ่มทำ internal fixation และทำการรักษารอยแตกในกระดูกโดยใช้แผ่นเหล็กเคลื่อนนิเกิลที่ถูกเจาะรูไว้สำหรับใช้สกรูยึด การก้าวหน้าด้าน internal fixation เกิดขึ้นภายหลังจากการค้นพบรังสีเอ็กซ์ โดยได้มีการนำเอารังสีเอ็กซ์มาใช้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงรอยแตกของกระดูกภายหลังการผ่าตัดใส่ internal fixation เข้าไป ต่อมาได้เริ่มนำเอาเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) มาใช้ทำกระดูกเทียม (Prostheses) หลังจากนั้นโลหะผสมของ Cobalt-Chromium Molybdenum-Carbon ได้เริ่มถูกนำมาใช้ทำกระดูกเทียมในอีก 10 ปีต่อมา ในช่วงตอนต้นของทศวรรษที่ 1960 ได้มีการนำเอาโลหะไทเทเนียมและโลหะผสมของไทเทเนียมมาใช้ทำเป็นกระดูกเทียม เนื่องจากความเยื่อใยต่อปฏิกิริยาในร่างกายทำให้ได้รับความนิยมเพิ่มมากขึ้นจนถึงปัจจุบัน [39]

ชิ้นส่วนกระดูกเทียมได้มีการพัฒนาไปอย่างมาก ในครึ่งหลังของศตวรรษที่ 20 โดยเฉพาะในกระดูกสะโพกเทียม เนื่องจากได้มีการเพิ่มชิ้นส่วนเบ้ารับ (acetabular cup) ที่บริเวณข้อต่อให้กับกระดูกสะโพกเทียม นอกจากนี้ศัลยแพทย์ Charnley และคณะยังได้นำกาวกระดูก (bone cement) มาใช้ยึดชิ้นส่วนโลหะให้ติดกับกระดูกต้นขา (femoral) เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการยึดเกาะกับกระดูกได้มากขึ้น [39]

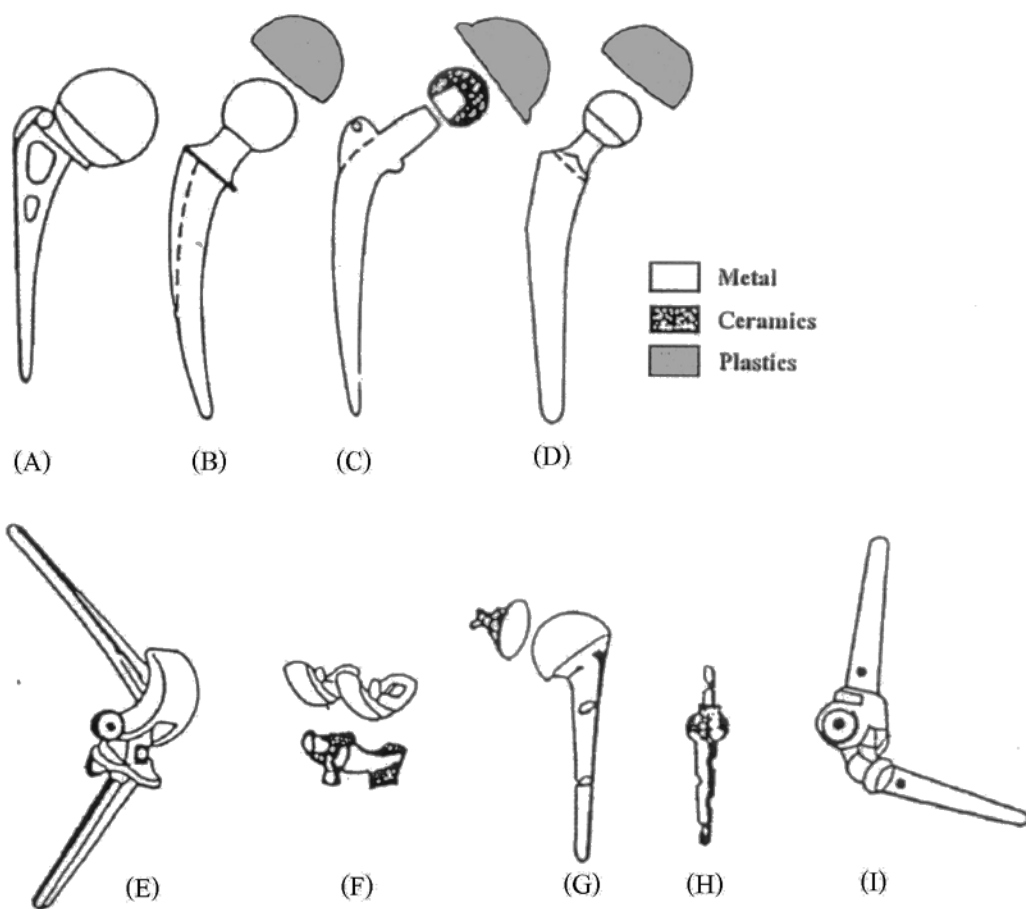
ในปัจจุบันนิยมใช้ชิ้นส่วนกระดูกเทียมที่เคลือบผิวด้วยไฮดรอกซีอะปาทาइटแทนการใช้กาวกระดูก (Bone cement) เนื่องจากสามารถจัดปัญหาที่จะต้องทำให้ชิ้นส่วนกระดูกเทียมมีขนาดพอดีกับโพรงกระดูกที่จะนำไปใส่ นอกจากนี้การใช้กาวกระดูกจะสร้างความเจ็บปวดให้กับร่างกายจากการเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนขณะที่กาวเริ่มแข็งตัว ซึ่งจะทำให้เนื้อเยื่อบริเวณโดยรอบตายลงและยังมีสารก่อมะเร็งหลุดออกมาในระหว่างที่มีการเกิดกระบวนการโพลิเมอไรเซชันอีกด้วย กาวกระดูกนี้เมื่อกองอยู่ในร่างกายเป็นเวลานานจะเกิดการเสื่อมสภาพ ทำให้เกิดการหลวมตัวระหว่างกระดูก [40]

วัสดุที่ใช้ในการรักษากระดูกนั้นมียู่ 2 ชนิดหลักๆ คือ Internal fixation และ Prostheses โดยความแตกต่างระหว่าง Internal fixation กับ Prostheses คือ Internal fixation ใช้ซ่อมแซมกระดูกที่มีการแตกหัก ส่วน prostheses มักใช้ทดแทนข้อต่อกระดูกที่มีความเสียหาย [37] ลักษณะของอุปกรณ์ Internal fixation จะเป็นดังรูปที่ 2.1 และ Prostheses จะเป็นดังรูป 2.2 ส่วนการนำไปใช้งานของ Internal fixation กับ Prostheses จะเป็นดังรูปที่ 2.3 – 2.5



- | | |
|--|---|
| (A) และ (B) Round hold bone plates | (M) Hip plate |
| (C) Classical Sherman bone plate | (N) Jewett nail plate |
| (D) ถึง (G) Dynamic compression plates | (O) Two-component dynamic hip screw plate |
| (H) Compression bone plate | (P) Miniature L- plate |
| (I) Classical Bagby compression bone plate | (Q) T – plate |
| (J) Cortical bone screw | (R) Straight Kuntsher intramedullary femoral nail |
| (K) Cancellous bone screw | (S) Intramedullary tibia nail |
| (L) Candyar angle blade plate | |

รูปที่ 2.1 ตัวอย่าง Internal Fixation [41]



(A) Classical Moore hip endoprosthesis

(B) Muller total hip prosthesis

(C) Weber total hip prosthesis

(D) Muller total hip prosthesis

(E) Hinge-like knee joint prosthesis

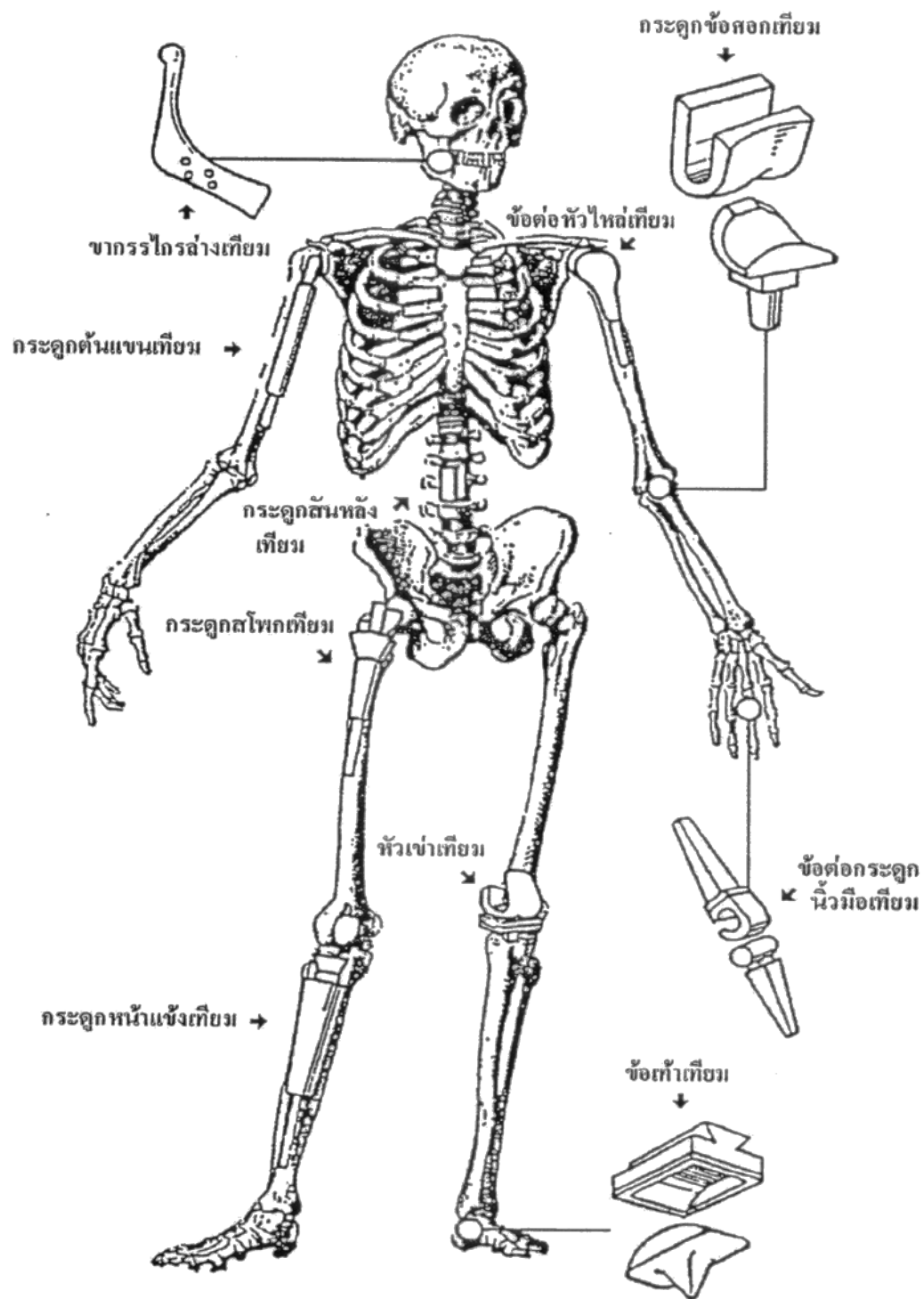
(F) Sliding knee joint prosthesis

(G) Total shoulder joint prosthesis

(H) Total finger joint prosthesis

(I) Total elbow joint prosthesis

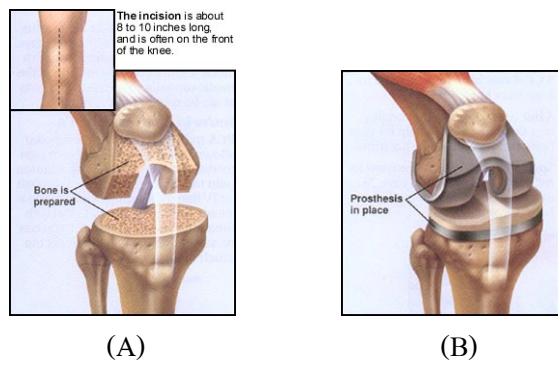
รูปที่ 2.2 ตัวอย่าง Joint prostheses [41]



รูปที่ 2.3 ตัวอย่างการใช้งานของกระดูกและข้อต่อเทียมส่วนต่างๆ ของร่างกาย [42]



รูปที่ 2.4 ตัวอย่างการใช้งานกระดูกเทียมและข้อต่อเทียมบริเวณช่วงแขน [43]



รูปที่ 2.5 (A) ก่อนใส่กระดูกเทียม (B) หลังใส่กระดูกเทียม [44]

2.2 สารประกอบไฮดรอกซีอพาไทท์

2.2.1 ประวัติความเป็นมา สารประกอบอพาไทท์จัดเป็นกลุ่มแร่ชนิดหนึ่ง ถูกตั้งชื่อโดย Werner ในปี 1790 มีสูตรทางเคมีคือ $M_{10}(ZO_4)_6X_{36}$ เมื่อ

$M = \text{Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, etc.}$

$Z = \text{P, V, As, S, Si, Ge, CO}_3, \text{ etc.}$

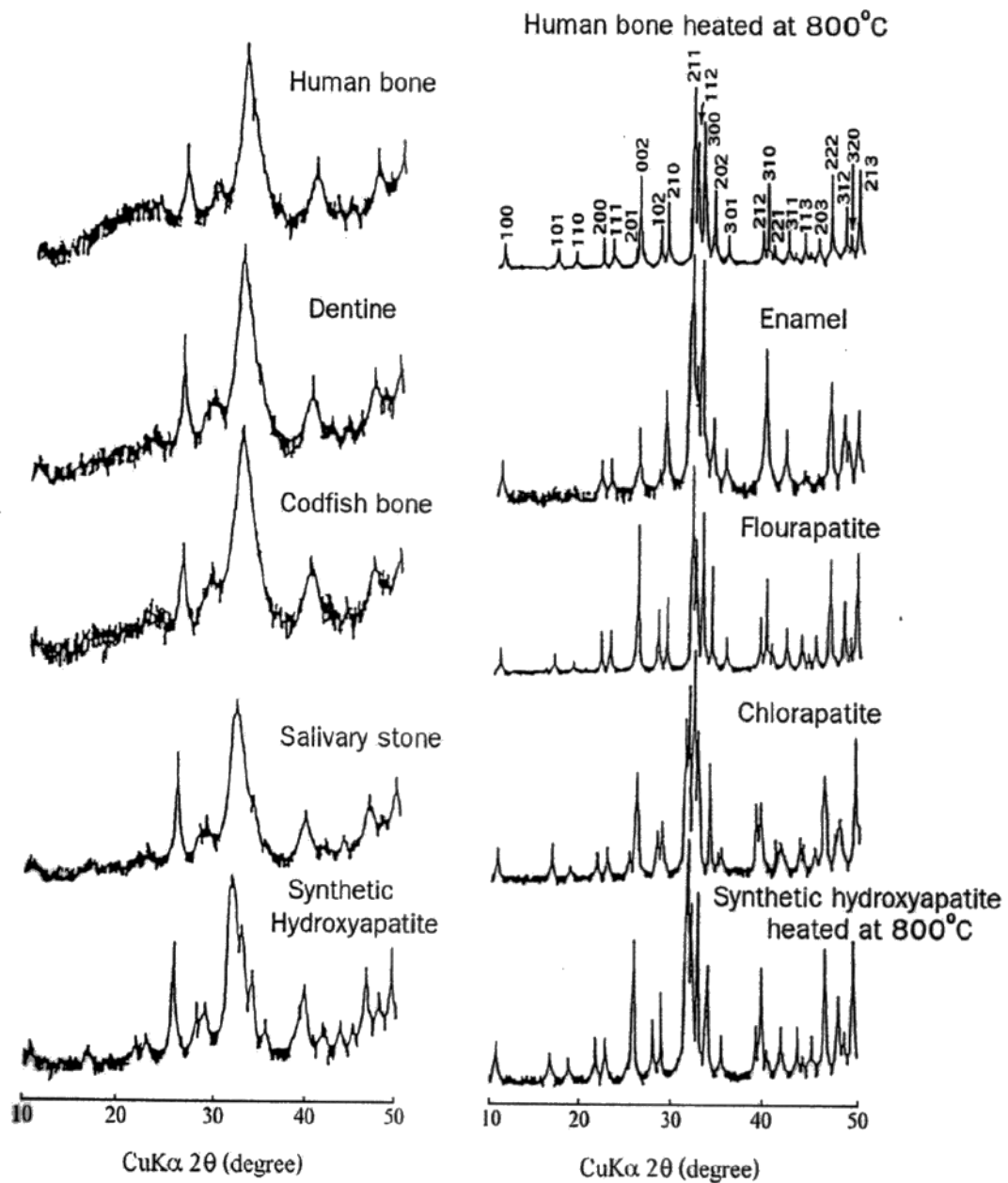
$X = \text{F, Cl, OH, O, Br, CO}_3, \text{ vacancy, etc.}$

กลุ่มแร่ของสารประกอบอพาไทท์ที่พบในธรรมชาติมักพบในหินอัคนี (igneous rock) โดยเฉพาะใน pegmatites และ metamorphosed limestones

สารประกอบของอพาไทท์จะมีหลายชนิดด้วยกัน ประกอบด้วยฟลูออราอพาไทท์ คลอราอพาไทท์ คาร์บอนาอพาไทท์ และไฮดรอกซีอพาไทท์ ซึ่งสารประกอบอพาไทท์เหล่านี้มีโครงสร้างไม่แตกต่างกันและคล้ายกับโครงสร้างของกระดูกและฟัน ดังรูปที่ 2.6 โดยเป็นการเปรียบเทียบกราฟเอ็กซ์เรย์แสดงโครงสร้างของสารประกอบอพาไทท์ชนิดต่างๆ และโครงสร้างของกระดูกและฟัน [45]

สารประกอบของแคลเซียมฟอสเฟตจะมีอัตราส่วน Ca/P อยู่ในช่วงตั้งแต่ 0.5 ถึง 2.0 สามารถสังเคราะห์ได้โดยการผสมแคลเซียมออกไซด์กับฟอสเฟตออกไซด์ ภายใต้สภาวะที่เป็นกรดหรือด่าง ตารางที่ 2.1 แสดงอัตราส่วน Ca/P ของสารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตชนิดต่างๆ ที่สามารถสังเคราะห์ได้จากวิธีการทางเคมี สารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตที่มีอัตราส่วน Ca/P สูงจะตกผลึกในสารละลายต่าง ส่วนพวกที่มีอัตราส่วน Ca/P ต่ำจะตกผลึกในสารละลายกรด โดยสารประกอบไฮดรอกซีอพาไทท์มีสูตรทางเคมีคือ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ มีอัตราส่วน Ca/P เท่ากับ 1.67 จัดเป็นทั้งสารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตและเป็นสารประกอบของอพาไทท์ ซึ่งสารประกอบไฮดรอกซีอพาไทท์จะถูกเตรียมได้ในสารละลายที่มีสภาวะเป็นกลางหรือด่างเท่านั้น ดังนั้นจึงเกิดการละลายได้เล็กน้อยในน้ำกลั่น อย่างไรก็ตามอัตราการละลายของสารประกอบไฮดรอกซีอพาไทท์จะขึ้นอยู่กับรูปร่าง ปริมาตรรูพรุน ขนาดเกรน ความบริสุทธิ์ และการมีรอยบกพร่องหรือการมีความเครียดในโครงสร้าง [45]

สารประกอบไฮดรอกซีอพาไทท์มีประโยชน์ในการทำนุ เป็นส่วนผสมในสารเรืองแสง เป็นตัวดูดซับในการทำโครมาโตกราฟี และใช้ในงานทางการแพทย์ เช่น อุดรูพรุนในกระดูก ช่อมแซมขากระดูก ทำฟันปลอม เป็นส่วนประกอบในกระดูกและข้อต่อเทียมต่างๆ [45]



รูปที่ 2.6 กราฟเอ็กซ์เรย์ของกระดูกและสารประกอบอพาไทต์ชนิดต่างๆ [45]

ตารางที่ 2.1 สารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตชนิดต่างๆ [45]

Ca/P	ชื่อ	ตัวย่อ	สูตรเคมี
2.00	Tetracalcium phosphate (Hilgenstockite)	TeCP (TTCP)	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$
1.67	Hydroxyapatite Amorphous calcium phosphate	HAp ACP	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_{10-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
1.50	Tricalcium phosphate (α, β, γ)	TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
1.33	Octacalcium phosphate	OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1.00	Dicalcium phosphate dehydrate (Brushite)	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1.00	Dicalcium phosphate (Monetite)	DCP	CaHPO_4
1.00	Calcium pyrophosphate (α, β, γ)	CPP	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
0.70	Heptacalcium phosphate (Tromelite)	HCP	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$
0.67	Tetracalcium dihydrogen phosphate	TDHP	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$
0.50	Monocalcium phosphate monohydrate	MCPM	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0.50	Calcium metaphosphate (α, β, γ)	CMP	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$

สารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์สามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น Wet Method, Dry Method, Hydrothermal Method, Alkoxide Method และ Flux Method แต่วิธีที่นิยมมากที่สุดคือ Wet Method ซึ่งเป็นการเตรียมจากปฏิกิริยาระหว่างแคลเซียมไฮดรอกไซด์และฟอสเฟตไฮดรอกไซด์ในสารละลายต่างจะได้ตะกอนของสารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เรียกว่า amorphous calcium phosphate (ACP) ดังนั้น เพื่อให้ได้เฉพาะผลึกของไฮดรอกซีอะพาไทต์ จำเป็นต้องนำไปบ่มในสารละลายที่ถูกควบคุม pH เป็นเวลานาน การเกิดไฮดรอกซีอะพาไทต์จากปฏิกิริยาระหว่างเกลือของแคลเซียมกับเกลือของฟอสเฟตดังสมการที่ 2-1



โดยปกติสารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite : HAp) จะมีขนาดอยู่ในช่วง 45 ถึง 125 μm และร้อยละ 70 ของทั้งหมดจะมีขนาดอยู่ในช่วง 75 ถึง 125 μm

2.2.2 กลไกการเกิดไฮดรอกซีอะพาไทต์บนผิวไทเทเนียม [33, 34, 46]

เมื่อนำไทเทเนียมแช่ไว้ในเลือดเทียม (Simulated body fluid, SBF) ซึ่งมีความเข้มข้นของไอออนต่างๆ ใกล้เคียงกับเลือดในร่างกายมนุษย์ที่อุณหภูมิ 37°C พิจารณาจากตารางที่ 2.2 ในสถานะที่เป็นเบสหรือเป็นกลางขึ้นไป โซเดียมไททานเตจจะรวมตัวกับหมู่ไฮดรอกซี (OH^-) ในน้ำเกิดเป็นฟิล์มคอลลอยด์ที่เต็มไปด้วยหมู่ไททานอล (Ti-OH) ซึ่งจะทำให้ผิวของไทเทเนียมเต็มไปด้วยประจุลบ ต่อจากนั้นหมู่ไททานอลจะรวมตัวกับไอออนของแคลเซียมซึ่งเป็นประจุบวก (Ca^{2+})

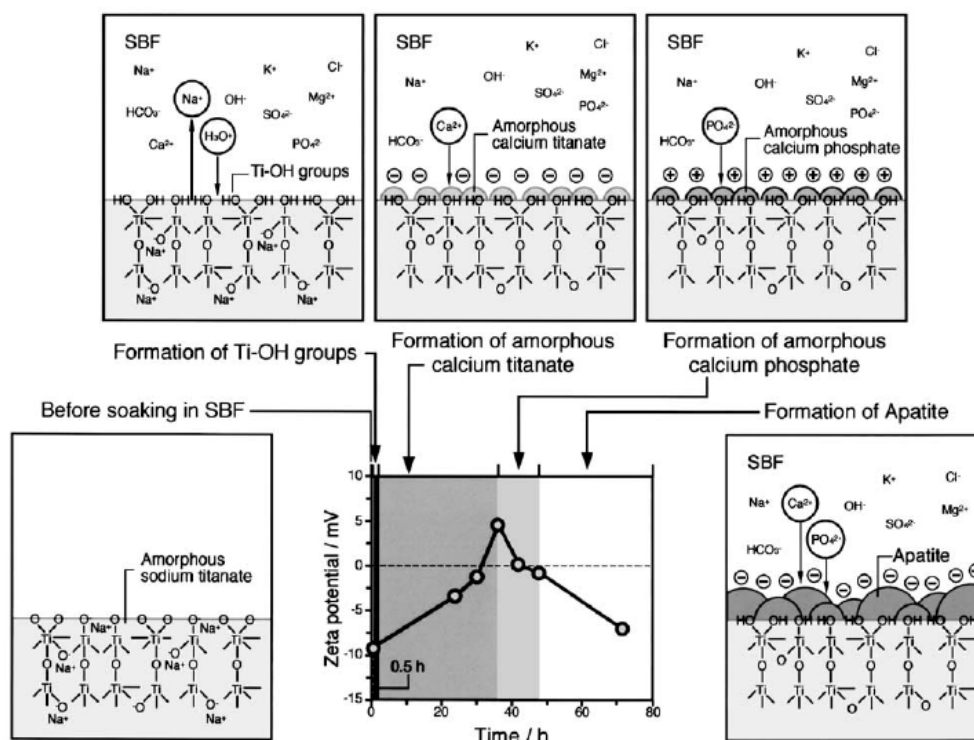
กลายเป็นแคลเซียมไททานเต ซึ่งไอออนของแคลเซียมในแคลเซียมไททานเตจะรวมตัวสร้างพันธะกับไอออนของฟอสเฟตในเลือดเทียม เกิดเป็นแคลเซียมฟอสเฟตที่เป็นแบบอสัณฐาน ซึ่งมีอัตราส่วนของไอออนของแคลเซียมต่อไอออนของฟอสเฟต (Ca/P) ต่ำ เมื่อแช่ไว้เป็นเวลานานมากขึ้น อัตราส่วนของไอออนของแคลเซียมต่อไอออนของฟอสเฟตจะเพิ่มขึ้น เกิดเป็นผลึกของอพาไทต์ ซึ่งมีความเสถียร และมีอัตราส่วนของไอออนของแคลเซียมต่อไอออนของฟอสเฟตใกล้เคียงกับเลือดภายในร่างกายมนุษย์ คือ ประมาณ 1.67 และเกิดเป็นชั้นของอพาไทต์ (bonelike apatite layer) ปกคลุมอยู่บนผิวของไทเทเนียม โดยกลไกการเกิดแสดงดังรูปที่ 2.7 และรูปที่ 2.8 แสดงการเกิดอพาไทต์บนผิวของไทเทเนียม 3 ชนิด (Amorphous titanium, Anatase titanium และ Rutite titanium)

ตารางที่ 2.2 ความเข้มข้นไอออนของ human blood plasma, SBF และ m-SBF [46]

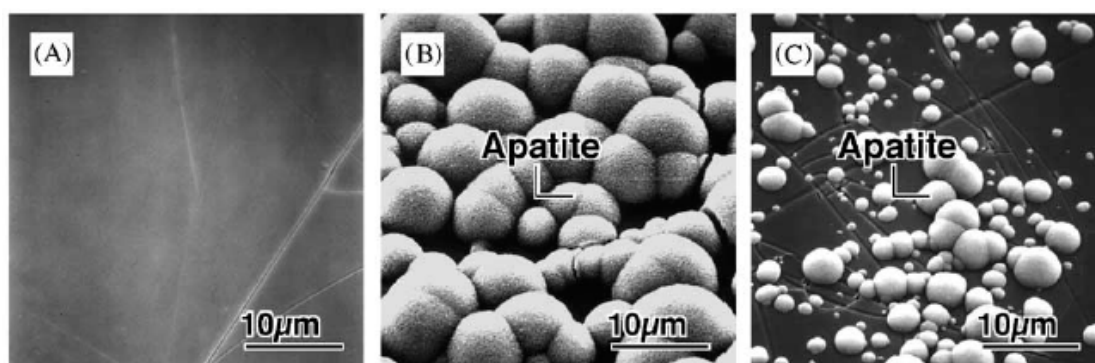
	Concentration (mM)							
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
Blood plasma	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5
SBF ^a	142.0	5.0	1.5	2.5	148.8	4.2	1.0	0.5
m-SBF ^b	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	10.0	1.0	0.5

^a Buffered at pH 7.40 with tris-hydroxymethylaminomethane and 1M HCl.

^b Buffered at pH 7.40 with 2-(4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazinyl)ethane sulfonic acid and 1M NaOH.



รูปที่ 2.7 แสดงกลไกการเกิดอพาไทต์บนผิวไทเทเนียม [46]



รูปที่ 2.8 ภาพ SEM บนผิวของไทเทเนียมหลังจากแช่ใน SBF 7 วัน (A) amorphous, (B) Anatase และ (C) Rutite [46]

2.3 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอร์ [47,48,49,50]

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอร์เป็นกระบวนการที่อะตอมผิวหน้าของวัสดุถูกระดมยิง (bombarded) ด้วยอนุภาคพลังงานสูงจะทำให้เกิดการสึกกร่อนและมีอนุภาคที่ผิวหน้าของวัสดุนั้นหลุดออกมา เนื่องจากการชนของอนุภาคพลังงานสูงกับอนุภาคที่ผิวหน้า โดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิววัสดุดังกล่าว ปรากฏการณ์การหลุดของอนุภาคที่ผิวหน้าวัสดุหลุดออกมานี้เรียกว่า สปัตเตอร์ (sputter) หรือ สปัตเตอร์ (sputtering)

กระบวนการสเปกโตรริงนี้ถูกค้นพบครั้งแรกเมื่อ 100 กว่าปีที่ผ่านมาโดย Grove ซึ่งในขณะนั้น สเปกโตรริงเป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดความเสียหายกับคาโทดและกริดในหลอดดิซาร์จแต่ ปัจจุบันมีการนำกระบวนการนี้มาประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางเช่น การทำความสะอาดผิวหน้า (surface cleaning) การกัดเซาะ (etching) การวิเคราะห์ชั้นผิวหน้าของวัสดุ (surface layer analysis) และการเคลือบฟิล์มบาง

2.3.1 หลักการเบื้องต้นเกี่ยวกับสเปกโตรริง

2.3.1.1 อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ

ขณะที่ไอออนพลังงานสูงวิ่งชนผิวหน้าวัสดุจะเกิดปรากฏการณ์ต่างๆ ดังนี้

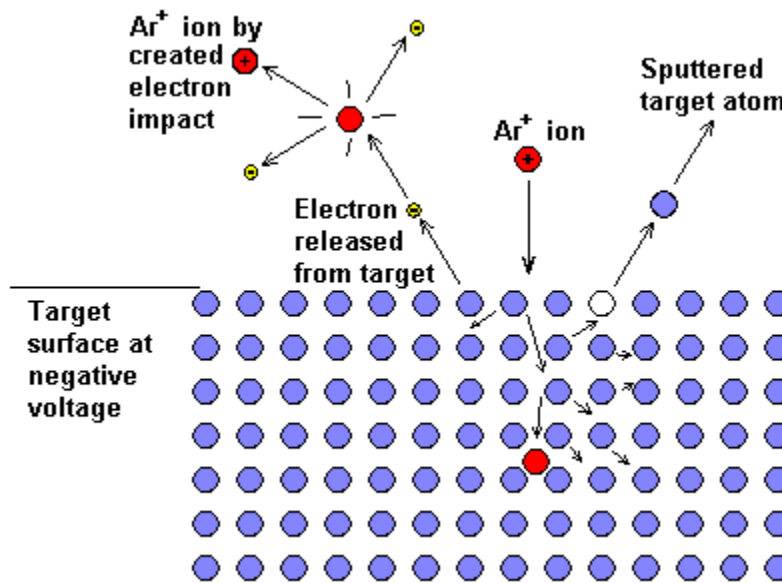
1. การสะท้อนที่ผิวหน้าของไอออน (reflected ions and neutrals) ไอออนอาจสะท้อนกลับจากผิวหน้าซึ่งส่วนใหญ่จะสะท้อนออกมาในรูปของอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้าอันเกิดจากการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ผิวเป้าสารเคลือบ

2. การปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron emission) จากการชนของไอออน อาจทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิจากเป้าสารเคลือบ ถ้าไอออนนั้นมีพลังงานสูงพอ

3. การฝังตัวของไอออน (ion implantation) ไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบนั้น ไอออนอาจฝังตัวลงในสารเคลือบ โดยความลึกของการฝังตัวจะแปรผันโดยตรงกับพลังงานไอออน ซึ่งมีค่าประมาณ 10 อังสตรอม/พลังงานไอออน 1 keV สำหรับไอออนของแก๊สอาร์กอนที่ฝังตัวในแผ่นทองแดง

4. การเปลี่ยนโครงสร้างของผิวสารเคลือบ การชนของไอออนบนผิวสารเคลือบใหม่และเกิดความบกพร่องของโครงสร้างผลึก (lattice defect) เรียกการจัดตัวใหม่ของโครงสร้างผิวหน้านี้ว่า altered surface layers

5. การสเปกโตรริง การชนของไอออนอาจทำให้เกิดกระบวนการชนแบบต่อเนื่องระหว่างอะตอมของเป้าอันทำให้เกิดการปลดปล่อยอะตอมจากเป้าสารเคลือบ ซึ่งเรียกว่ากระบวนการสเปกโตรริง



รูปที่ 2.9 อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ [51]

2.3.1.2 กระบวนการเกิดการสปัตเตอร์

กระบวนการสปัตเตอร์เป็นกระบวนการที่อะตอมของผิวหน้าวัสดุถูกทำให้หลุดออกมาด้วยการชนของอนุภาคพลังงานสูง โดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิววัสดุกล่าว กระบวนการนี้อนุภาคที่วิ่งเข้าชนอาจเป็นกลางทางไฟฟ้าหรือมีประจุก็ได้ ดังนั้นสิ่งที่จำเป็นในกระบวนการสปัตเตอร์ มีดังนี้

1. เป้าสารเคลือบ (target) ทำหน้าที่เป็นเป้าให้อนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนจนมีการปลดปล่อยอะตอมของสารเคลือบลงเคลือบบนวัสดุรองรับ
2. อนุภาคพลังงานสูง ทำหน้าที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบแล้วทำให้อะตอมของเป้าสารเคลือบหลุดออกมา ปกติอนุภาคพลังงานสูงนี้อาจเป็นการทางไฟฟ้า เช่น นิวตรอน หรืออะตอมของธาตุต่างๆ แต่การทำให้อนุภาคที่เป็นกลางมีพลังงานสูงเกิน 10 eV เพื่อใช้ในกระบวนการสปัตเตอร์ทำได้ยาก วิธีการหนึ่งที่เป็นที่นิยมคือ การเร่งอนุภาคประจุภายใต้สนามไฟฟ้า ซึ่งสามารถควบคุมระดับพลังงานไอออนได้ตามต้องการ อิเล็กตรอนเป็นอนุภาคที่มีประจุชนิดหนึ่งที่ผลิตได้ง่ายและสามารถเร่งให้มีพลังงานสูงภายใต้สนามไฟฟ้าได้ แต่อิเล็กตรอนมีมวลน้อยกว่าอะตอมของสารเคลือบมาก ทำให้การถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัมต่ออะตอมของสารเคลือบเป็นไปอย่างไม่มีประสิทธิภาพและไม่สามารถทำให้กระบวนการสปัตเตอร์เกิดขึ้นได้ ตามทฤษฎีทางฟิสิกส์การชนระหว่างอนุภาค 2 อนุภาคที่มีการส่งถ่ายพลังงานและโมเมนตัมดีที่สุดจะเกิดขึ้นเมื่อมวลของอนุภาคทั้งสองมีค่าเท่ากัน ดังนั้นเราจึงเลือกการเร่งไอออนของแก๊สในสนามไฟฟ้าเป็นอนุภาควิ่งชนเป้าสารเคลือบซึ่งให้อัตราการปลดปล่อยเป้าสารเคลือบสูงเพียงพอกับความต้องการ

3. การผลิตอนุภาคพลังงานสูง อนุภาคพลังงานสูงในระบบสปัตเตอรืนี้จะต้องถูกผลิตขึ้นอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้กระบวนการเคลือบสารเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องจนได้ความหนาฟิล์มบางตามต้องการ ทั้งนี้สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การใช้ลำอนุภาคจากปืนไอออน (ion gun) ที่มีปริมาณการผลิตไอออนในอัตราสูงหรือผลิตจากกระบวนการโกลว์ดิสชาร์จ (glow discharge) เนื่องจากปืนไอออนมีราคาค่อนข้างสูงและให้ไอออนในพื้นที่แคบๆ กระบวนการสปัตเตอรืทั่วไปในระดับอุตสาหกรรมจึงนิยมใช้กระบวนการโกลว์ดิสชาร์จในการผลิตอนุภาคพลังงานสูง

2.3.1.3 ค่ายิลด์ของสปัตเตอรื (sputtering yield : S)

ค่ายิลด์ของกระบวนการสปัตเตอรื คือ ค่าเฉลี่ยปริมาณการหลุดของอะตอมเป้าสารเคลือบต่อปริมาณการชนของไอออน 1 อนุภาค มีหน่วยเป็น อะตอมต่อไอออน โดยการวัดค่ายิลด์นี้สามารถทำได้โดยการหาน้ำหนักหรือความหนาที่ลดลงของเป้าสารเคลือบ หรือหาได้จากวัสดุทั้งหมดที่ถูกสปัตเตอรื หรืออาจหาได้จากการตรวจวัดสปัตเตอรือะตอม (sputter atom) ขณะที่ยังฟุ้งกระจาย ค่ายิลด์ของกระบวนการสปัตเตอรืจะเปลี่ยนไปตามภาวะต่างๆ ดังนี้

1. พลังงานไอออน (Ion Energy) การชนตรงของอนุภาค 2 อนุภาคและการถ่ายเทพลังงานระหว่างอนุภาคจะเป็นไปตามสมการ (2.1)

$$\Delta E = \frac{4mM}{(m+M)^2} \quad (2.1)$$

เมื่อ ΔE คือ พลังงานที่ถ่ายเทระหว่างอนุภาค

m คือ มวลอะตอมที่ถูกชน

M คือ มวลอะตอมที่วิ่งเข้าชน

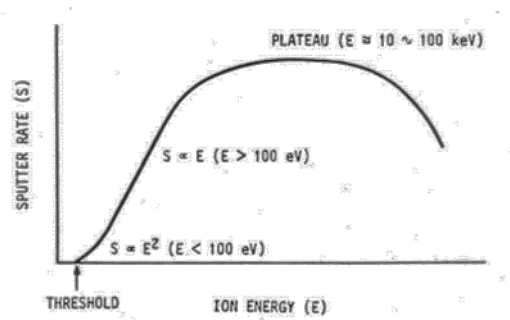
เมื่อพลังงานไอออนมีค่าต่ำมากค่ายิลด์จากกระบวนการสปัตเตอรืจะมีค่าเป็นศูนย์ เนื่องจากไม่สามารถเอาชนะแรงยึดเกาะระหว่างอะตอมบนเป้าสารเคลือบได้ เมื่อไอออนมีพลังงานสูงขึ้นเกินกว่า 4 eV (H คือค่าพลังงานเฉลี่ยที่ใช้ในการกระเหิด 1 อะตอม จากผิวของสารเคลือบ) ถ้าพลังงานไอออนสูงมากพอในการทำให้เกิดกระบวนการชนอย่างต่อเนื่องระหว่างอะตอมสารเคลือบและเริ่มมีการปลดปล่อยอะตอมสารเคลือบ เรียกพลังงานค่านี้ว่า พลังงานขีดเริ่ม (threshold energies) ซึ่งเปลี่ยนแปลงไประหว่างคู่การชนของอนุภาค (ตารางที่ 2.3)

ทั้งนี้เมื่อไอออนที่เข้าชนมีพลังงานสูงขึ้นยิลด์จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วแบบเอ็กซ์โพเนนเชียลในช่วงแรกและเปลี่ยนเป็นการเพิ่มแบบเชิงเส้นในเวลาต่อมา จากนั้นจึงมีการอิ่มตัว (saturation) ของค่ายิลด์ดังแสดงในรูปที่ 2.10 เมื่อพลังงานไอออนมีค่าสูงมาก ทั้งนี้เนื่องจากไอออนพลังงานสูงมีโอกาสในการฝังตัวบนผิวเป้าสารเคลือบสูงขึ้นทำให้ยิลด์ของสารเคลือบมีค่าคงที่ จากนั้นจะมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มพลังงานไอออนให้สูงมากขึ้น [52] ดังแสดงในรูปที่ 2.11

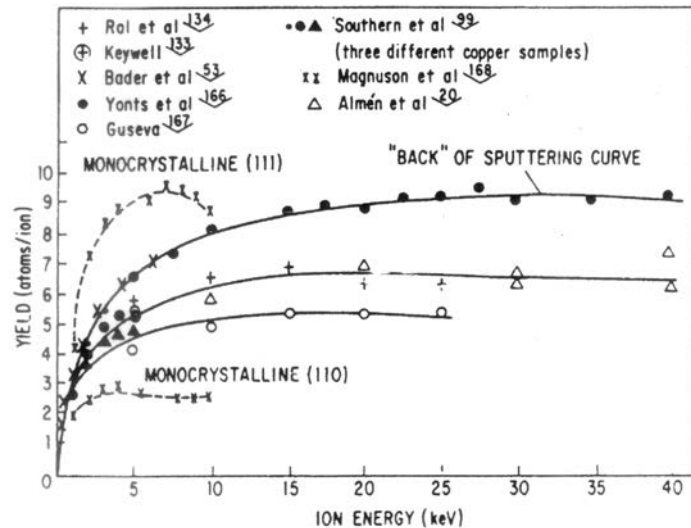
ตารางที่ 2.3 พลังงานขีดเริ่มของเป้าสารเคลือบชนิดต่างๆ [52]

	Ne	Ar	Kr	Xe	Hg		Ne	Ar	Kr	Xe	Hg
Be	12	15	15	15		Mo	24	24	28	27	32
Al	13	13	15	18	18	Rh	25	24	25	25	
Ti	22	20	17	18	25	Pd	20	20	20	15	20
C	21	23	25	28	25	Ag	12	15	15	17	
Cr	22	22	18	20	23	Ta	25	26	30	30	30
Fe	22	20	25	23	25	W	35	33	30	30	30
Co	20	25	22	22		Re	35	35	25	30	35
Ni	23	21	25	20		Pt	27	25	22	22	25
Cu	17	17	16	15	20	Au	20	20	20	18	
Ge	223	25	22	18	25	Th	20	24	25	25	
Zr	23	22	18	25	30	U	20	23	25	22	27
Nb	27	25	26	32							

Boldface values are those for which the energy-transfer factor $4m_1m_2/(m_1+m_2)^2$ is 0.9 or higher



รูปที่ 2.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานไอออนและอัตราการสputtering [52]



รูปที่ 2.11 ยิลด์ของทองแดงที่ถูกชนด้วยไอออนจากแก๊สอาร์กอนที่พลังงานต่างๆ [53]

2. เปลี่ยนแปลงตามระนาบผลึกของผิวเป้าสารเคลือบ จากการทดลองพบว่าเมื่อใช้เป้าสารเคลือบที่เป็นผลึกเดี่ยวค่ายิลด์จะมีค่ามากที่สุดเมื่อไอออนชนเป้าในแนวระนาบที่มีอะตอมหนาแน่นที่สุด และมีค่าต่ำในระนาบที่มีอะตอมเบาบาง ในทองแดงซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ FCC (face centered cubic) พบว่าการชนบนระนาบ (111) ซึ่งมีความหนาแน่นอะตอมสูงสุดยิลด์จะมีค่าสูงสุดเมื่อใช้ค่าพลังงานไอออนในการชนค่าเดียวกัน ส่วนระนาบที่มีความหนาแน่นอะตอมต่ำ ไอออนมีแนวโน้มวิ่งฝังตัวในเป้าสารเคลือบมากขึ้น [54]

3. เปลี่ยนแปลงตามชนิดของไอออนที่ชนเป้าสารเคลือบ ค่ายิลด์จากเป้าสารเคลือบชนิดเดียวกัน เมื่อใช้ไอออนต่างชนิดกันวิ่งชนจะมีค่าแตกต่างกันออกไป แม้สมการ (2.1) จะแสดงให้เห็นว่าการถ่ายเทพลังงานระหว่าง 2 อนุภาคที่ชนกันจะมีค่าสูงสุดเมื่อมวลของอะตอมทั้งสองมีค่าเท่ากัน แต่อะตอมบนเป้าสารเคลือบยึดเกาะกับอะตอมข้างเคียงจึงทำตัวเสมือนมีมวลยังผลสูงกว่ามวลของอะตอมเดี่ยว พบว่ายิลด์มีค่าสูงขึ้นเมื่อใช้ไอออนที่มีมวลสูงกว่ามวลของอะตอมเป้าสารเคลือบ รูปที่ 2.12 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่ายิลด์พบว่ามีค่าสูงสุดเป็นช่วงๆ ณ ตำแหน่งที่ใช้ไอออนจากแก๊สเฉื่อย คือแก๊ส Ne, Ar, Kr, และ Xe ซึ่งเป็นอะตอมที่มีอิเล็กตรอนครบ 8 ในวงนอกสุด สาเหตุของการเกิดจุดสูงสุดของค่ายิลด์เป็นช่วงๆ นี้ยังไม่มีคำอธิบายที่ชัดเจน ในขณะเดียวกันในปี ค.ศ. 1959 Laegreid และ Wehner [47] ได้ทำการประมาณค่ายิลด์ในสภาวะความดันต่ำดังสมการที่ (2.2) และรูปที่ 2.13 แสดงยิลด์กับเลขอะตอมของ impingment ของ Ar^+ , Ne^+ และ Hg^+ กับตารางที่ 2.4 แสดงสเปกตรัมยิลด์

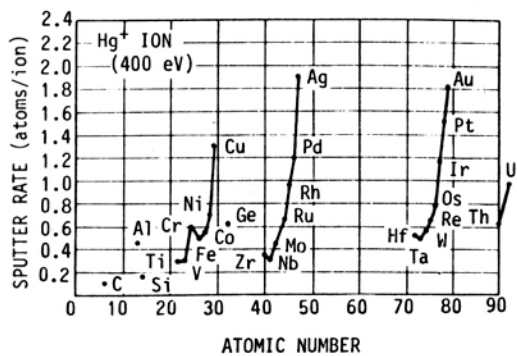
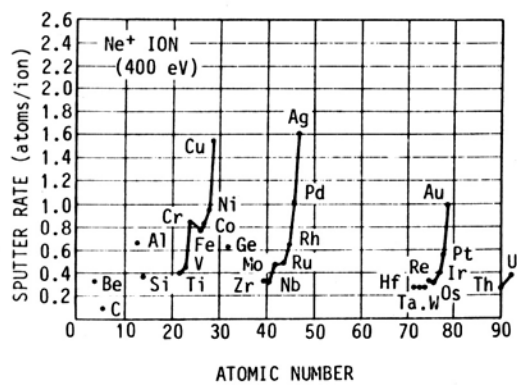
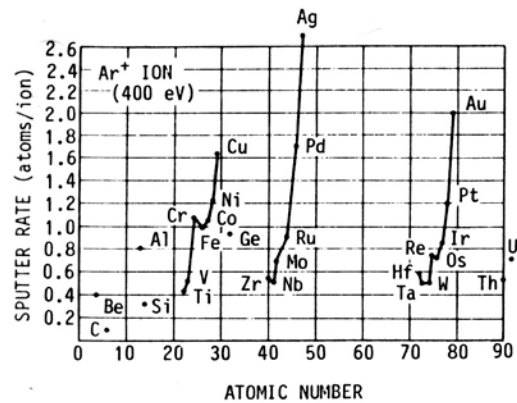
$$S = 10^5 (W/At) \quad (2.2)$$

เมื่อ S คือ สปีดเตอริงยีสต์

W คือ น้ำหนักของเป้าสารเคลือบที่หายไปขณะทำการสปีดเตอริงเป็นเวลา t

t คือ เวลา

A คือ เลขอะตอมของวัสดุที่จะใช้เคลือบ



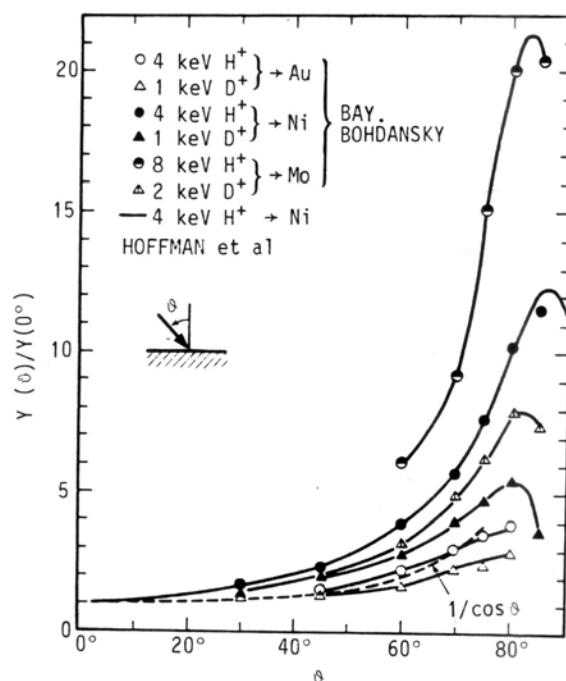
รูปที่ 2.13 ความสัมพันธ์ระหว่างสปีดเตอริงยีสต์ และเลขอะตอมของ impingment ของ

Ar⁺, Ne⁺ และ Hg⁺ [53]

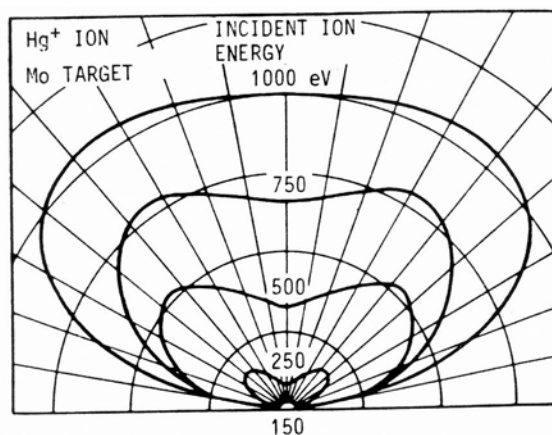
ตารางที่ 2.4 สเปกโตรมิเตอร์ [55]

เป้าสารเคลือบ (Target)	Ne ⁺				Ar ⁺			
	100 (eV)	200 (eV)	300 (eV)	600 (eV)	100 (eV)	200 (eV)	300 (eV)	600 (eV)
Be	0.012	0.10	0.26	0.56	0.074	0.18	0.29	0.80
Al	0.031	0.24	0.43	0.83	0.11	0.35	0.65	1.24
Si	0.034	0.13	0.25	0.54	0.07	0.18	0.31	0.53
Ti	0.08	0.22	0.30	0.45	0.081	0.22	0.33	0.58
V	0.06	0.17	0.36	0.55	0.11	0.31	0.41	0.70
Cr	0.18	0.49	0.73	1.05	0.30	0.67	0.87	1.30
Fe	0.18	0.38	0.62	0.97	0.20	0.53	0.76	1.26
Co	0.084	0.41	0.64	0.99	0.15	0.57	0.81	1.36
Ni	0.22	0.46	0.65	1.34	0.28	0.66	0.95	1.52
Cu	0.26	0.84	1.20	2.00	0.48	1.10	1.59	2.30
Ge	0.12	0.32	0.48	0.82	0.22	0.50	0.74	1.22
Zr	0.054	0.17	0.27	0.42	0.12	0.28	0.41	0.75
Nb	0.051	0.16	0.23	0.42	0.068	0.25	0.40	0.65
Mo	0.10	0.24	0.34	0.54	0.13	0.40	0.58	0.93
Ru	0.078	0.26	0.38	0.67	0.14	0.41	0.68	1.30
Rh	0.081	0.36	0.52	0.77	0.19	0.55	0.86	1.46
Pd	0.14	0.59	0.82	1.32	0.42	1.00	1.41	2.39
Ag	0.27	1.00	1.30	1.98	0.63	1.58	2.20	3.40
Hf	0.057	0.15	0.22	0.39	0.16	0.35	0.48	0.83
Ta	0.056	0.13	0.18	0.30	0.10	0.28	0.41	0.62
W	0.038	0.13	0.18	0.32	0.068	0.29	0.40	0.62
Re	0.04	0.15	0.24	0.42	0.10	0.37	0.56	0.91
Os	0.032	0.16	0.24	0.41	0.057	0.36	0.56	0.95
Ir	0.069	0.21	0.30	0.46	0.12	0.43	0.70	1.17
Pt	0.12	0.31	0.44	0.70	0.20	0.63	0.95	1.56
Au	0.20	0.56	0.84	1.18	0.32	1.07	1.65	2.43
U	0.063	0.20	0.30	0.52	0.14	0.35	0.59	0.97

4. เปลี่ยนแปลงตามมุมตกกระทบของไอออนบนเป้าสารเคลือบ [56, 57] ทั้งนี้จากการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มมุมเอียงของการชนจากไอออนบนเป้าหมายมากขึ้นอิเล็กตรอนจะมีค่าสูงขึ้นตามมุมที่เอียงเนื่องจากอะตอมเป้าสารเคลือบที่หลุดออกมาเปลี่ยนจากการกระเจิงกลับ (back scattering) เป็นการกระเจิงไปข้างหน้า (forward scattering) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ต้องการจำนวนครั้งของการชนระหว่างอะตอมน้อยกว่าทำให้อิเล็กตรอนขึ้นจนถึงจุดหนึ่งซึ่งมีค่าสูงสุดที่องศาการเอียงมากกว่า 45° จากนั้นอิเล็กตรอนจะมีค่าลดลงเมื่อมุมสูงขึ้น และเป็นศูนย์เมื่อมุมเอียงมีค่า 90° โดยขณะนั้นพื้นที่การชนเมื่อมองจากไอออนมีค่าเป็นศูนย์ รูปที่ 2.14 – 2.15



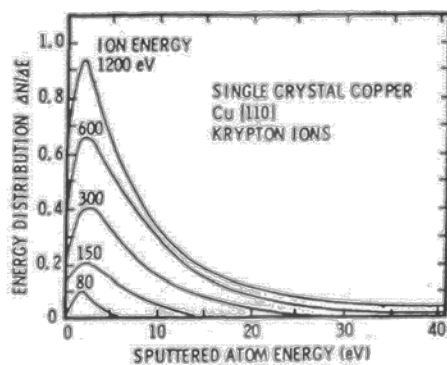
รูปที่ 2.14 สเปกตรัมอิเล็กตรอนและมุมตกกระทบของไอออนพลังงานสูง [58]



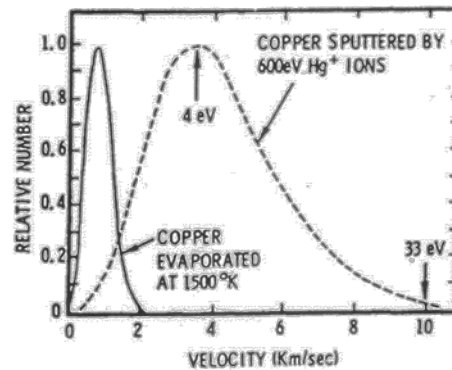
รูปที่ 2.15 มุมตกกระทบ และอนุภาคของสเปกตรัมจากเป้าสารเคลือบหลายผลึก [57]

2.3.1.4 ความเร็วและพลังงานของอะตอมที่ถูกสปีดเตอร์ [59]

อะตอมที่หลุดออกจากผิวหน้าเป้าสารเคลือบด้วยวิธีการสปีดเตอร์มีพลังงานจลน์ค่อนข้างสูง และมากกว่าพลังงานของอะตอมที่หลุดออกด้วยวิธีการระเหยสารประมาณ 50-100 เท่า อะตอมจะมีการกระจายพลังงานแบบ Maxwellian โดยที่พลังงานส่วนใหญ่มีค่าต่ำกว่า 10 eV และอีกส่วนหนึ่งมีพลังงานระหว่าง 10-40 eV ถ้าไอออนที่ใช้มีพลังงานสูง พลังงานเฉลี่ยของอะตอมจากสปีดเตอร์จะมีค่าสูงขึ้นจนเมื่อไอออนที่วิ่งชนมีพลังงานเกิด 1 keV พลังงานเฉลี่ยของอะตอมจากการสปีดเตอร์จะไม่เพิ่มขึ้นและเป้าที่มีค่ายึดสูงมีแนวโน้มทำให้พลังงานเฉลี่ยของอะตอมที่หลุดออกมามีค่าต่ำ เนื่องจากไอออนที่วิ่งชนเมื่อเฉลี่ยพลังงานให้กับอะตอมที่หลุดออกมาจำนวนมาก อะตอมแต่ละตัวจะรับพลังงานเฉลี่ยจากไอออนได้น้อยลง (รูปที่ 2.16 และ รูปที่ 2.17)



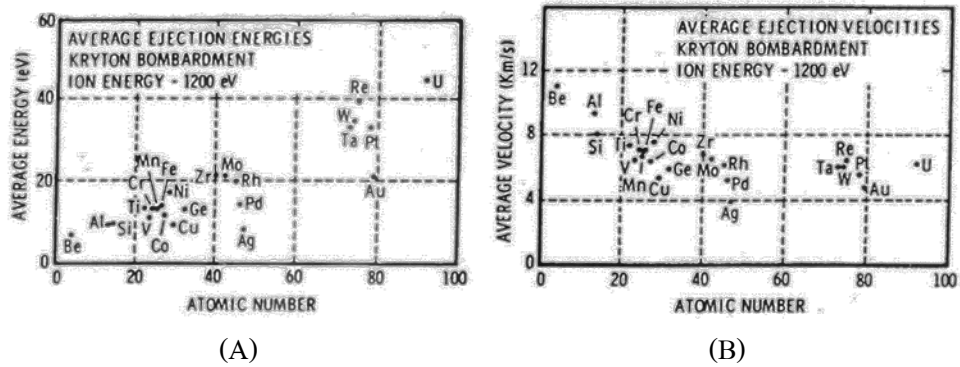
(A)



(B)

รูปที่ 2.16 (A) การกระจายค่าพลังงานของอะตอมทองแดงที่ถูกสปีดเตอร์จากไอออนของแก๊ส Kr ที่พลังงานต่างๆ

(B) เปรียบเทียบการกระจายค่าความเร็วของอะตอมทองแดงที่ได้จากการระเหยสารและจากการสปีดเตอร์ [48]



รูปที่ 2.17 (A) พลังงานเฉลี่ยของอะตอมสารเคลือบที่มีค่าเลขอะตอมต่างๆ เมื่อถูกชนด้วยไอออนของ Kr พลังงาน 1200 eV ที่พลังงานต่างๆ
(B) ความเร็วเฉลี่ยของอะตอมสารเคลือบที่มีค่าเลขอะตอมต่างๆ เมื่อถูกชนด้วยไอออนของ Kr พลังงาน 1200 eV [48]

2.3.2 โกลว์ดิสชาร์จ [47,48]

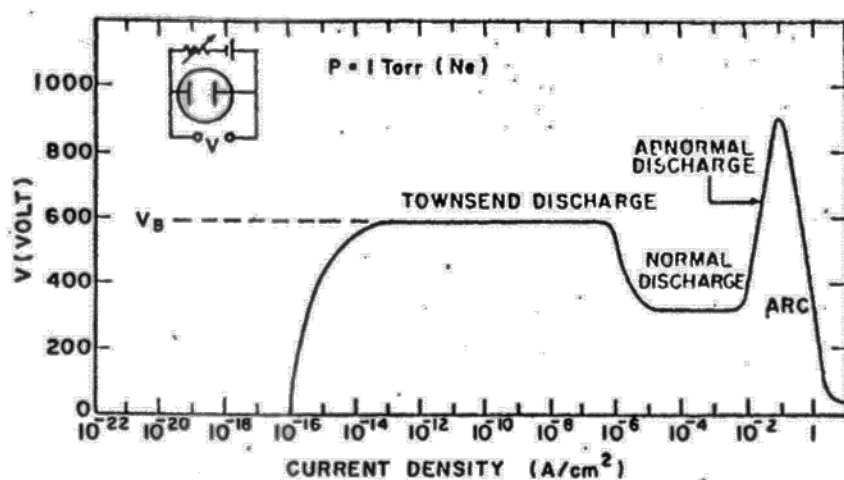
เมื่อป้อนแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงให้กับขั้วอิเล็กโทรด 2 ขั้ว ที่วางห่างกันเป็นระยะ d ภายใต้ความดันประมาณ 1.33 mbar ของแก๊สเฉื่อย พบว่าช่วงแรก que เพิ่มแรงดันไฟฟ้าจะมีกระแสไหลในวงจรมีน้อยมาก กระแสส่วนนี้เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและไอออนของแก๊สที่เกิดขึ้นตลอดเวลาในบรรยากาศเนื่องจากการชนของรังสีคอสมิก และถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้า กระแสนี้มีค่าค่อนข้างคงที่เพราะอัตราการเกิดประจุขึ้นกับความเข้มของรังสี เมื่อศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นใกล้ค่าแรงดันไฟฟ้าทะลาย (breakdown voltage : V_B) พลังงานของประจุที่ถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าจะมีค่าสูงขึ้นจนสามารถชนโมเลกุลของแก๊สให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนบวกและอิเล็กตรอนซึ่งจะถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าให้มีการชนและเกิดการไอออไนซ์เพิ่มขึ้น ส่วนของไอออนบวกจะถูกเร่งเข้าชนคาโทดจนเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สอง เรียกกระบวนการช่วยนี้ว่า ทาวนเซนต์ ดิสชาร์จ (Townsen discharge) ในเวลาต่อมาเมื่อแรงดันไฟฟ้าเพิ่มถึงศักย์ไฟฟ้าทะลายก็จะเกิดกระบวนการถล่ม (avalanche) ทำให้ปริมาณไอออนบวกวิ่งเข้าชนคาโทดมากขึ้นและมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมามากขึ้นด้วยซึ่งจะถูกเร่งให้วิ่งเข้าหาแอโนดขณะเดียวกันอิเล็กตรอนชุดที่สองนี้ก็จะชนกับโมเลกุลของแก๊สทำให้เกิดไอออนออกมามากขึ้น ซึ่งสุดท้ายไอออนบวกที่เพิ่มมากขึ้นก็จะวิ่งเข้าชนคาโทดแล้วเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองเพิ่มขึ้นตามมาด้วยและชนโมเลกุลแก๊สทำให้เกิดผลผลิตไอออนเพิ่มขึ้น ทำให้กระแสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนมีปริมาณไอออนมากเพียงพอที่จะผลิตอิเล็กตรอนได้ในจำนวนคงที่ ช่วยนี้ระบบสามารถรักษาสภาพดิสชาร์จได้ด้วยตัวเองโดยไม่ต้องอาศัยแหล่งกำเนิดรังสีจากภายในการผลิตไอออนช่วยนี้แก๊สสลายในระบบเกิดการเรืองแสงแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดลดค่าลงและกระแสเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว เรียกการเรืองแสงปกติหรือออร์มอลโกลว์ (normal glow) สถานะนี้อัตราการปลดปล่อย

อิเล็กตรอนชุดที่สองต่ออัตราการชนของไอออนมีค่าค่อนข้างต่ำ (ประมาณ 0.1) สำหรับเป้าคาโทดที่ทำจากวัสดุทั่วไป โดยในช่วงเริ่มต้นของการเรืองแสงหรือโกลว์ การชนของไอออนบนคาโทดจะปรับตัวเองให้เกิดขึ้นในบางบริเวณ แนวการเรืองแสงอาจเลื่อนไปมาได้และการชนของไอออนบนคาโทดไม่มีความสม่ำเสมอโดยจะมีความเข้มของบริเวณการเรืองแสงตามแนวขอบ หรือมุมของคาโทดที่มีสนามไฟฟ้าสูงเพื่อรักษาสภาพการโกลว์ (self-sustaining) บางบริเวณไว้ เมื่อกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นแนวการชนของไอออนจะค่อยๆ ขยายตัวเพิ่มพื้นที่จนครอบคลุมตลอดผิวคาโทด จนกระทั่งมีความหนาแน่นกระแสเท่ากันตลอดโดยมีค่าแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดคงที่

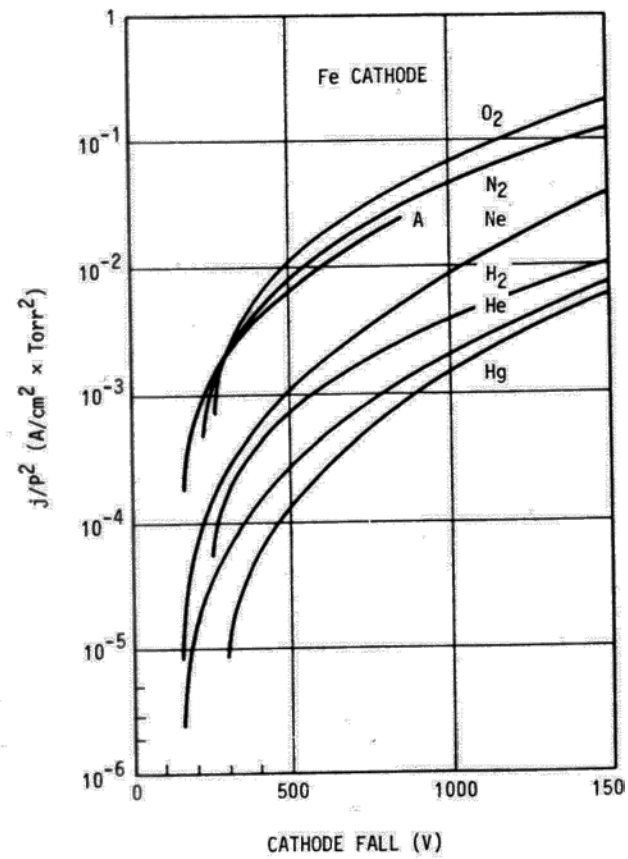
หลังจากการชนของไอออนครอบคลุมพื้นที่ทั้งหมดของคาโทดแล้วการเพิ่มกำลังไฟฟ้าเข้าสู่ระบบจะทำให้ทั้งแรงดันไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นเรียกว่า ช่วงการเรืองแสงผิดปกติ การเปล่งแสงจ้าขึ้นหรือแอบนอร์มอลโกลว์ (abnormal glow) ซึ่งเป็นช่วงที่ใช้กับระบบสเปกโตริงและอื่นๆ ระบบของกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับโกลว์ดีสชาร์จ ในช่วงนี้ถ้าไม่มีการระบายความร้อนให้กับคาโทด เมื่อความหนาแน่นกระแสของคาโทดเพิ่มสูงขึ้นประมาณ 0.1 A/cm^2 ความร้อนที่เกิดจากการชนของไอออนบนผิวคาโทดจะเกิดขึ้นมากจนเกิดกระบวนการปลดปล่อย

อิเล็กตรอนแบบเทอร์มิออนิกเสริมกับการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองและติดตามด้วย

กระบวนการถล่มอีกครั้งหนึ่ง ทำให้ความนำไฟฟ้าของแก๊สในระบบสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว แรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดตกลงมาก ขณะที่กระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นสูงและเปล่งประกายจ้าของการอาร์ค (arc discharge) ดังแสดงในรูปที่ 2.18 รูปที่ 2.19 และตารางที่ 2.5



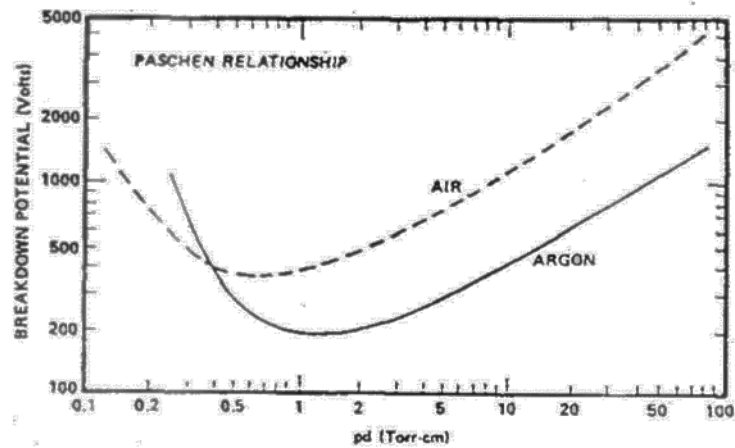
รูปที่ 2.18 ความสัมพันธ์ของความหนาแน่นกระแสและแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดของกระบวนการเกิด ดีซี โกลว์ดีสชาร์จ ในหลอดสุญญากาศบรรจุแก๊สนีออน [48]



รูปที่ 2.19 ค่า Cathode fall ของ abnormal glow discharge [47]

ตารางที่ 2.5 แสดง normal glow และ abnormal glow discharge ของแก๊สแต่ละชนิด [47]

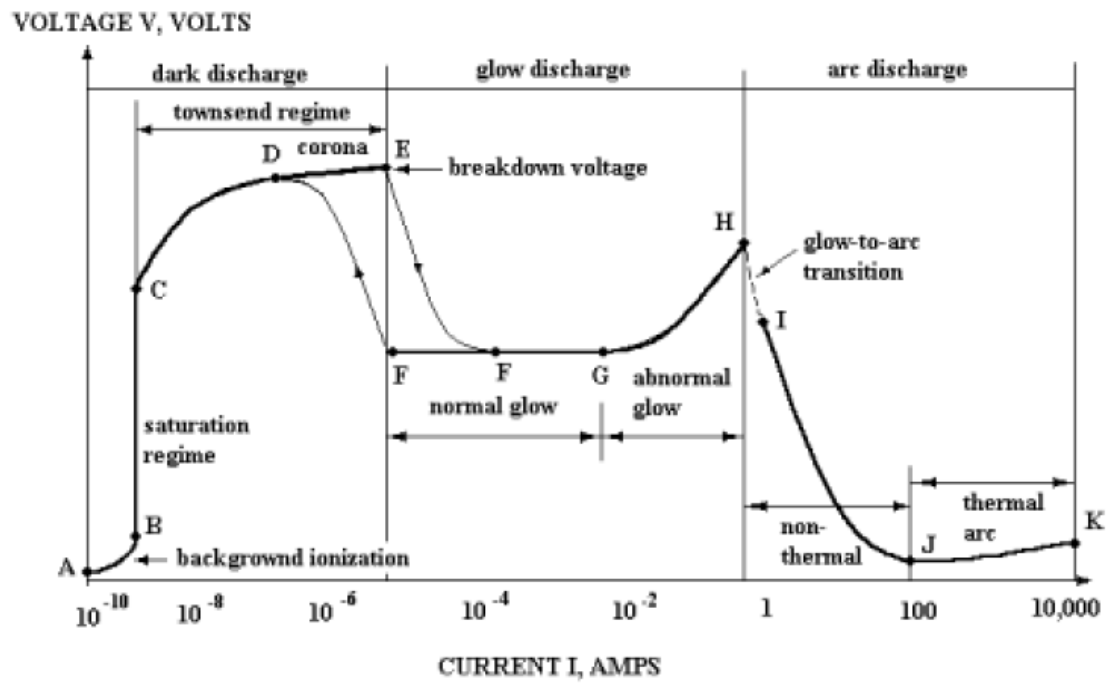
Gas	Normal Glow	Abnormal Glow Discharge		
		500 V	1000 V	2000 V
H_2	0.9	0.46	0.25	0.2
He	1.3	0.8	0.6	0.5
N_2	0.4	0.17	0.1	0.1
Hg	0.3	0.2	0.12	-
O_2	0.3	0.1	0.07	0.07
A	0.25	0.07	-	-



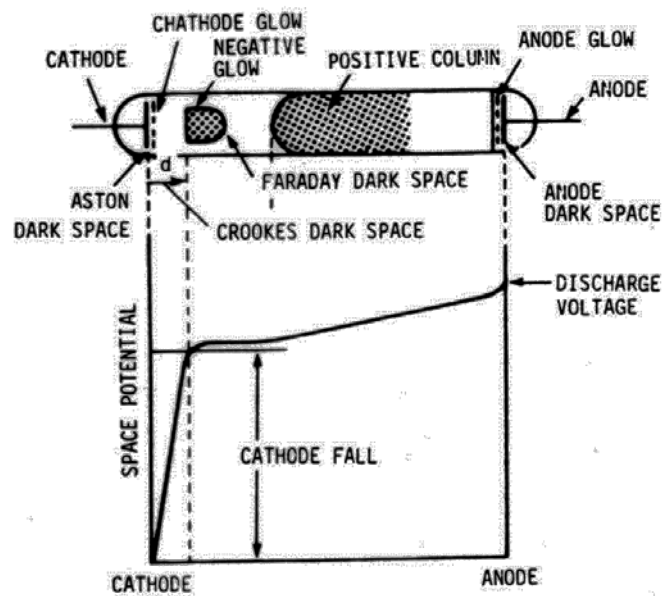
รูปที่ 2.20 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้าทะลุและผลคูณระหว่างความดัน (p) และระยะระหว่างอิเล็กโทรด (d) [48]

ค่าแรงดันไฟฟ้าทะลุในกระบวนการโวลต์ดิสชาร์จมีค่าเปลี่ยนแปลงไปกับระยะทาง d ระหว่างอิเล็กโทรด และระยะปลอดการชนระหว่างอิเล็กตรอนชุดที่สองและโมเลกุลของแก๊ส (ระยะทางปลอดการชนของอิเล็กตรอนชุดที่สองนี้แปรผกผันกับความดันแก๊สและมีย่านค่ามากกว่าระยะปลอดการชนกันเองระหว่างโมเลกุลแก๊ส) ปกติอิเล็กตรอนชุดที่สองแต่ละตัวควรมีความสามารถในการผลิตไอออนบวกได้ระหว่าง 10 ถึง 20 ตัว เพื่อให้เกิดกระบวนการถล่มในช่วงของนอร์มอลโกลว์ ถ้าความดันแก๊สต่ำเกินไป (ระยะปลอดการชนยาวขึ้น) หรือ ระยะทาง d มีค่าน้อยเกินไป อิเล็กตรอนชุดที่สองจะไม่สามารถผลิตไอออนได้มากพอก่อนการชนกับอะโนด ถ้าความดันแก๊สสูงเกินไป (ระยะปลอดการชนสั้นลง) หรือระยะ d มากเกินไปอิเล็กตรอนชุดที่สองไม่สามารถเพิ่มพลังงานให้กับตัวเองในสนามไฟฟ้าได้มากพอสำหรับการไอออไนซ์แก๊ส เมื่อเกิดการชนพลังงานจะถูกถ่ายทอดให้โมเลกุลแก๊สในรูปการกระตุ้น (excite) ขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงขึ้นทำให้ไม่สามารถผลิตไอออนบวกได้มากเพียงพอ ดังนั้นทั้งสองกรณีจะต้องใช้แรงดันไฟฟ้าทะลุที่มีค่าค่อนข้างสูงโดยมีจุดหนึ่งระหว่างนี้ที่ใช้ค่าแรงดันไฟฟ้าทะลุต่ำที่สุดตามกฎของปาสเชน (Paschen's law) ซึ่งแสดงให้เห็นความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้าทะลุและผลคูณระหว่างความดันแก๊ส (p) และระยะห่างระหว่างอิเล็กโทรด (d) ดังแสดงในรูปที่ 2.20

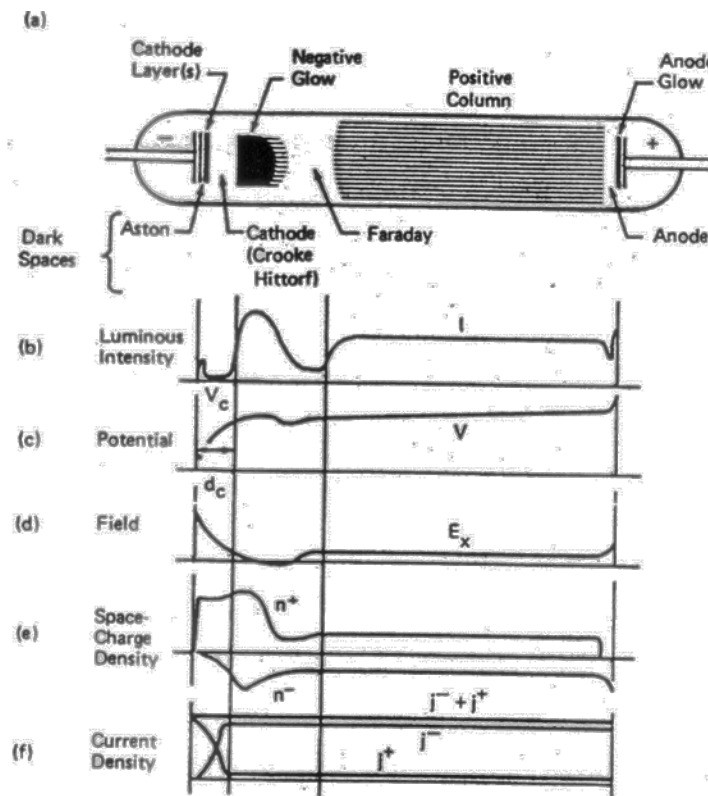
ในระบบสปัตเตอริงทั่วไปสภาวะของการเกิดโวลต์ดิสชาร์จมักจะกระทำในช่วงที่ผลคูณของความดันกับระยะห่างระหว่างอิเล็กโทรด (pd) ซึ่งมีค่าต่ำกว่าจุดต่ำสุดของกราฟมาก (เนื่องจากการเคลือบฟิล์มที่ความดันต่ำทำให้ฟิล์มที่ได้มีคุณภาพดี การแทรกตัวของแก๊สในเนื้อฟิล์มน้อยและลดปริมาณสารปลอมปนในฟิล์ม) จึงต้องการแรงดันไฟฟ้าเริ่มต้นค่อนข้างสูง บางครั้งจึงมีความจำเป็นต้องใช้การเพิ่มความดันชั่วขณะเพื่อให้เริ่มการดิสชาร์จได้ที่แรงดันไฟฟ้าต่ำ



รูปที่ 2.21 ช่วงคัสซาร์จต่างๆ [60]



รูปที่ 2.22 โกลว์คัสซาร์จ [47]



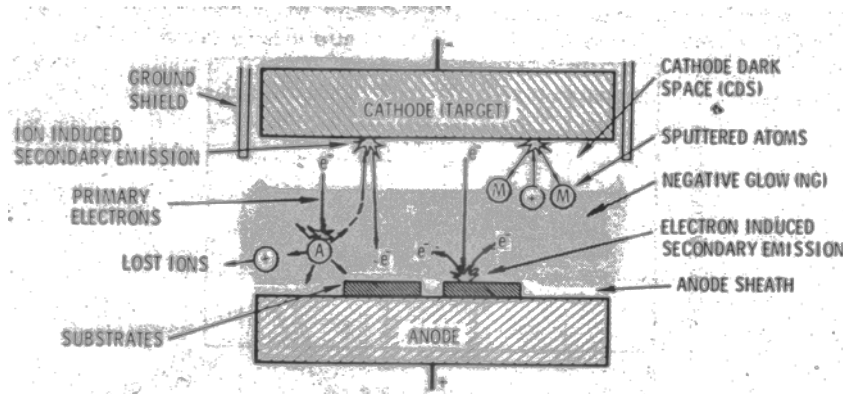
รูปที่ 2.23 โกลด์ิสชาร์จ ของหลอดแก๊สนีออนยาว 50 cm ที่ความดัน 1.33 mbar [49]

รูปที่ 2.21 ถึง 2.23 แสดงส่วนต่างๆ ของกระบวนการโกลด์ิสชาร์จ ซึ่งในแต่ละส่วนอธิบายได้ดังนี้ ช่วงแรกคือ ช่วงมืดแอสตัน (Aston dark space) เป็นบริเวณที่อิเล็กตรอนถูกปล่อยออกจากคาโทด ด้วยพลังงานต่ำประมาณ 1 eV ซึ่งไม่สามารถไอออไนซ์โมเลกุลของแก๊สได้ทำให้เกิดเป็นช่วงมืดขึ้น ถัดออกมาจากผิวคาโทดเป็นบริเวณที่มีการเปล่งแสงออกมาด้วยความเข้มสูงมาก เรียกว่าคาโทดโกลว์ (cathode glow) เป็นบริเวณที่ไอออนของแก๊สจากการดิสชาร์จ และไอออนของอะตอมสารเคลือบซึ่งถูกผลิตขึ้นบริเวณคาโทดมีการรวมตัวเป็นกลางกับอิเล็กตรอนใกล้ผิวคาโทด ด้วยกระบวนการต่างๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยแสงซึ่งเป็นความถี่เฉพาะของสารที่ทำคาโทดและของแก๊สที่ใช้ เช่น เมื่อคาโทดเป็นทองแดงการเรืองแสงของคาโทดโกลว์จะมีสีเขียว ทองคำมีสีส้มแดง ไททาเนียมมีสีม่วง แก๊สอาร์กอนมีสีน้ำเงินฟ้า และแก๊สไนโตรเจนมีสีม่วงแดงเป็นต้น ถัดจากคาโทดโกลว์ เรียกว่าช่วงมืดครุค หรือช่วงมืดคาโทด (crook or cathode dark space) พลังงานของอิเล็กตรอนมีค่าสูงกว่าพลังงานในการไอออไนซ์โมเลกุลของแก๊สเมื่อถูกเร่งผ่านสนามไฟฟ้าในระยะทางเฉลี่ยตลอดการชนออกมา ทำให้บริเวณปราศจากการชนนั้นไม่มีกระบวนการกระตุ้นหรือไอออไนเซชันเกิดขึ้น การปลดปล่อยแสงจึงไม่เกิดขึ้นในช่วงนี้และกลายเป็นบริเวณมืด เลยระยะตลอดการชนออกไปอิเล็กตรอนชุดที่สองจะสูญเสียพลังงานส่วนใหญ่โดยการไอออไนซ์โมเลกุลของแก๊สและไอออนบวกที่เกิดขึ้นเคลื่อนที่ได้ช้ากว่าอิเล็กตรอนมาก ทำให้ระยะตลอดการชนของ

อิเล็กตรอนมีการสะสมของไอออนบวกอยู่มาก (positive space charge) ศักย์ไฟฟ้าเกือบทั้งหมดตกคร่อมบริเวณคาโทดคาร์คสเปซนี้ทำให้สนามไฟฟ้าบริเวณนี้สูงขึ้นมากและมากเกินไปในการเร่งอิเล็กตรอนชนและไอออนไนซ์โมเลกุลของแก๊สในเวลาถัดมา จึงทำให้ภายหลังการเกิดออร์มอลโกลว์แรงดันไฟฟ้าที่ตกคร่อมขั้วอิเล็กโทรดมีค่าลดลงตามกราฟใน รูปที่ 2.18 ส่วนอิเล็กตรอนเมื่อเลยจากบริเวณผลิตไอออนของคาร์คสเปซแล้วจะมีพลังงานลดลงมาก ดังนั้นพลังงานที่เหลือจึงเพียงใช้ในการกระตุ้นโมเลกุลของแก๊สและเกิดการเรืองแสงขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนจะเป็นอนุภาคที่เคลื่อนที่ได้เร็วแต่พลังงานที่เหลือน้อยมากรวมทั้งประจุบวกจากประจุสะสมของไอออนด้านซ้ายมือในบริเวณคาร์คสเปซทำให้อิเล็กตรอนใช้เวลาในการเคลื่อนที่ผ่านช่วงเรืองแสงนี้นานขึ้นและเกิดการสะสมประจุลบบริเวณนี้จึงเรียกบริเวณนี้ว่า เนกาทีฟโกลว์ (negative glow) หลังจากนั้นอิเล็กตรอนจะมีพลังงานลดลงมากจนไม่สามารถแม้แต่จะกระตุ้นโมเลกุลของแก๊สให้เปลี่ยนไปอยู่ในระดับพลังงานสูงขึ้นได้ทำให้เกิดบริเวณมืดอีกช่วง เรียกว่า ช่วงมืดฟาราเดย์ (Faraday dark space) ถัดจากช่วงนี้กระบวนการที่เกิดขึ้นจะคล้ายกับการดีสชาร์จของทาวนด์แซนด์ ซึ่งมีปริมาณอิเล็กตรอนค่อนข้างคงที่ถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าค่าต่ำๆ ทำให้อิเล็กตรอนถูกเร่งเข้าสู่แอโนดและมีพลังงานสูงพอสำหรับการกระตุ้นโมเลกุลของแก๊สหรือไอออนไนซ์แก๊สได้และเกิดการเรืองแสงขึ้นที่บริเวณนี้อีกครั้ง อิเล็กตรอนซึ่งเคลื่อนที่เร็วจะถูกกวาดเข้าสู่แอโนดโดยเร็วทำให้สภาวะพลาสมาบริเวณนี้มีประจุบวกสูงกว่าจึงเรียกว่า ลำเรืองแสงศักย์ไฟฟ้าบวก (positive glow column)

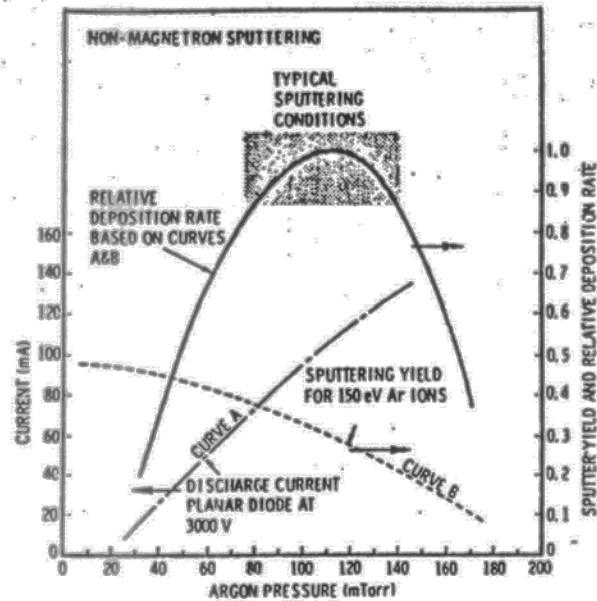
เนื่องจากการรักษาสภาวะโกลว์ดีสชาร์จขึ้นกับปริมาณของอิเล็กตรอนที่ถูกผลิตขึ้นบริเวณคาโทดจากการชนของไอออนที่ถูกผลิตบริเวณเนกาทีฟโกลว์ จึงพบว่าการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งแอโนดเพียงเล็กน้อยจะไม่มีผลต่อกระบวนการโกลว์ดีสชาร์จ และเมื่อเลื่อนแอโนดเข้าหาคาโทดจนพ้นช่วงมืดฟาราเดย์และเข้าสู่เนกาทีฟโกลว์จนเข้าสู่ช่วงคาโทดคาร์คสเปซ ทำให้ปริมาณไอออนที่ถูกผลิตจากอิเล็กตรอนชุดที่สองมีปริมาณน้อยลง การรักษาสภาพโกลว์ดีสชาร์จไว้จำเป็นต้องใช้แรงดันไฟฟ้าที่สูงขึ้นในการเร่งไอออนเข้าชนคาโทดด้วยพลังงานสูงและเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองปริมาณสูงขึ้นซึ่งจะส่งผลถึงปริมาณไอออนที่ถูกผลิตสูงขึ้นด้วย การโกลว์ลักษณะนี้เรียกว่า obstructed glow เมื่อเลื่อนแอโนดเข้าใกล้คาโทดต่อมาจนพ้นขอบของคาโทดคาร์คสเปซ ซึ่งมีระยะทางสั้นกว่าระยะทางปลดปล่อยการชนของอิเล็กตรอนจะไม่มีการผลิตไอออนเกิดขึ้นและกระบวนการโกลว์ดีสชาร์จจะสิ้นสุดลง แม้จะเพิ่มแรงดันไฟฟ้าขึ้นอีกก็จะไม่สามารถคงสภาพโกลว์ดีสชาร์จไว้ได้ และถ้าหากมีสิ่งสกปรกบริเวณคาโทดก็อาจเกิดการอาร์คขึ้นได้โดยไม่เกิดการโกลว์ดีสชาร์จได้

2.3.3 ระบบเคลือบแบบ ดีซี สเป็คเตอริง [47,48,49]



รูปที่ 2.24 ระบบสเป็คเตอริงแบบ ดีซี สเป็คเตอริง [48]

ระบบเคลือบแบบ ดีซี สเป็คเตอริงแบบง่ายที่สุดสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.24 ซึ่งประกอบด้วย คาโทด คือ แผ่นเป้าสารเคลือบและอโนดใช้เป็นทิวางวัสดุรองรับหรือชิ้นงานที่ต้องการเคลือบ ปกติระยะระหว่างคาโทดและวัสดุรองรับจะอยู่ระหว่าง 4-10 cm เพื่อป้องกันการสูญเสียอะตอมสารเคลือบออกด้านข้างหรือผนังของภาชนะสุญญากาศ โดยทั่วไประยะคาร์คสเปจะอยู่ระหว่าง 1.0-4.0 cm โดยอโนดจะอยู่บริเวณเนกาทีฟโวลต์ ส่วนอุปกรณ์ทำงานจะอยู่ในช่วงแอมบอร์มอล โวลต์ดิสชาร์จ แก๊สที่ใช้เป็นแก๊สเฉื่อยซึ่งให้ฮิลด์สูงและไม่ทำปฏิกิริยากับสารเคลือบ (ปกติใช้แก๊ส อาร์กอน) ขณะเกิดโวลต์ดิสชาร์จที่ความดันค่าหนึ่ง กระบวนการไอออไนเซชันจะรักษาสภาพโวลต์ ดิสชาร์จไว้ตราบที่ระยะคาร์คสเปขไม่มากกว่าระยะห่างระหว่างคาโทดและอโนดเมื่อความดัน ลดลงหรือแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดสูงขึ้น ระยะปลดการชนของอิเล็กตรอนจะสูงขึ้น ทำให้ ระยะคาร์สเปขขยายตัวออกและแหล่งผลิตไอออนในระบบมีปริมาณน้อย กระแสลดลงและอะตอม ที่ถูกสเป็คเตอ์มีปริมาณลดลงตามปริมาณของไอออนและกระแสไฟฟ้าในระบบที่ความดันต่ำกว่า 10^{-2} mbar ระยะคาร์คสเปจะยาวกว่าระยะระหว่างอิเล็กโทรด และกระแสไฟฟ้าลดลงสู่ศูนย์ ทำให้ กระบวนการผลิตไอออนสิ้นสุดลงและ ไม่มีอะตอมหลุดออกจากเป้าสารเคลือบเนื่องจากการ สเป็คเตอ์อีก



รูปที่ 2.25 ผลของความดันในระบบที่มีผลต่ออัตราเคลือบ ค่าอิเล็กและกระแสไฟฟ้าในระบบ สปีดเตอริงของนิเกิลที่ใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดที่วางห่างกัน 4.5 cm [49]

ขณะที่ความดันสูงขึ้นระยะคาร์คสเปซจะหดสั้นลง บริเวณการผลิตไอออนมีปริมาตรสูงขึ้น กระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรเพิ่มขึ้น และกระบวนการสปีดเตอริงเกิดขึ้นในอัตราสูงตามความดัน ดังรูปที่ 2.25 เส้นกราฟ A ขณะที่ความดันภายในระบบสูงขึ้นระยะปลอดการชนระหว่างโมเลกุลของแก๊สมีค่าลดลง อะตอมสารเคลือบที่หลุดออกจากเป้าจะส่งผ่านเคลือบบนวัสดุรองรับได้ยาก จากการชนกับ โมเลกุลของแก๊สและสะท้อนกลับสู่เป้าสารเคลือบหรือสูญเสียสู่ผนังภาชนะสุญญากาศ ทำให้ค่าของอิเล็กจากการสปีดเตอริงมีค่าลดลง แต่เมื่อความดันสูงขึ้น ดังรูปที่ 2.25 เส้นกราฟ B แสดงผลรวมระหว่างอิเล็กและกระแสไอออนจะทำให้อัตราการเคลือบมีค่าสูงสุดที่ความดันค่าหนึ่ง ทั้งนี้พบว่าการสปีดเตอริงนิเกิลเมื่อใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดที่วางห่างกัน 4.5 cm ในแก๊สอาร์กอน การเคลือบจะหยุดที่ความดันมีค่าต่ำกว่า 2.6×10^{-4} mbar และที่ความดันสูงกว่า 1.6×10^{-5} mbar โดยอัตราเคลือบจะมีค่าสูงสุดและลดลงเมื่อความดันสูงเกินค่านี้ ดังนั้นบริเวณที่เหมาะสมกับกระบวนการสปีดเตอริง คือ บริเวณที่ให้อัตราเคลือบสูงและประสิทธิภาพดีที่สุด จากรูป 2.25 พบว่าความดันที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบคือ 1.0×10^{-5} mbar ความหนาแน่นกระแสประมาณ 1.0 mA/cm^2 ด้วยอัตราเคลือบ $0.036 \text{ } \mu\text{m/min}$ ซึ่งเป็นอัตราเคลือบที่ค่อนข้างต่ำในขณะที่ใช้แรงดันไฟฟ้าค่อนข้างสูง

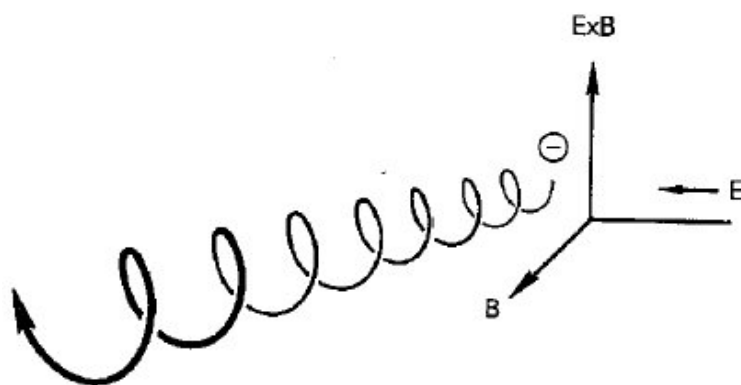
ระบบสปีดเตอริงทั่วไปจะต่ออาโนดลงกราวด์รวมกับภาชนะสุญญากาศและให้คาโทดมีศักย์ไฟฟ้าลบ โดยแยกขั้วคาโทดและผิวของภาชนะสุญญากาศด้วยฉนวน เรียกว่า กราวด์ชีลด์ (ground shield) กราวด์ชีลด์จะมีลักษณะเป็นผนังโลหะหุ้มรอบๆ ขอบของคาโทด โดยจะต้องจัด

ระยะระหว่างคาโทดและกรวดซิลด์ให้สั้นกว่าระยะคาร์ดสเปซ ดังนั้นแม้ว่าศักย์ไฟฟ้าของกรวดซิลด์จะเท่ากับอานอค การโกลว์ดีสชาร์จและสปัตเตอริงจะไม่สามารถเกิดกับคาโทดในบริเวณที่มีกรวดซิลด์หุ้มอยู่ทำให้สามารถควบคุมบริเวณที่ต้องการสปัตเตอริงได้

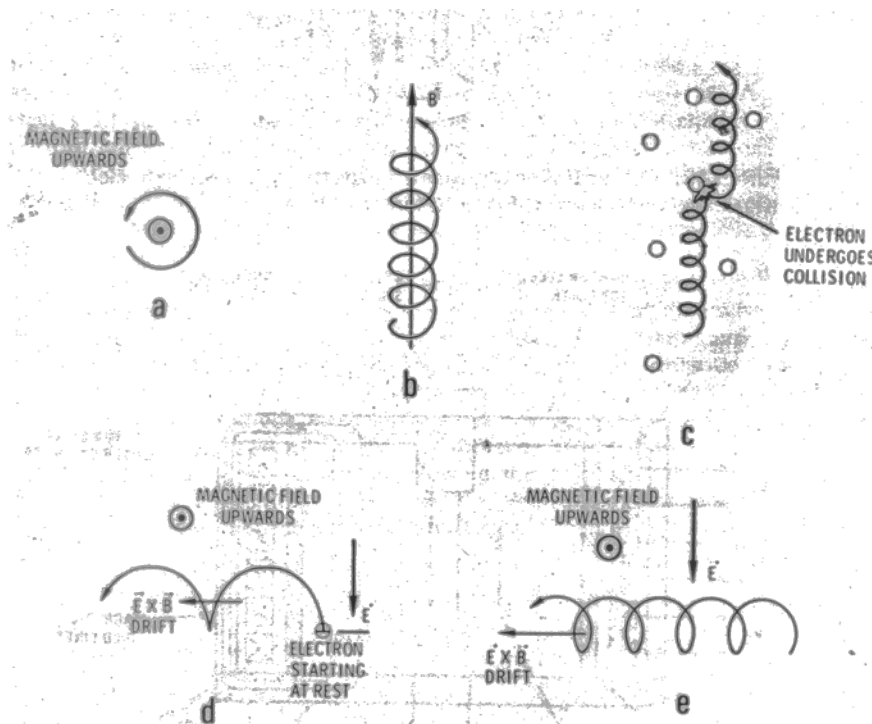
2.3.4 ระบบเคลือบแบบ ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง [47,48,49,61]

อัตราการเกิดสปัตเตอริงนั้นจะขึ้นกับผลคูณระหว่างอิเล็กและปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบ ดังนั้นการเพิ่มอัตราการสปัตเตอริงนั้นนอกจากจะทำได้โดยการเพิ่มอิเล็กแล้วยังทำได้โดยการเพิ่มปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบ ซึ่งในระบบ ดีซี สปัตเตอริง ปกตินั้นทำได้เพียงการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรด หรือเพิ่มความดัน ซึ่งจะมีขีดจำกัดสูงสุดที่ความหนาแน่นกระแสประมาณ 1 mA/cm^2 และความดันประมาณ $1.33 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ นอกจากนี้ยังพบว่าในระบบดีซี สปัตเตอริง ทั่วไปอะตอมของแก๊สที่จะเกิดการไอออไนซ์มีค่าน้อยกว่า 1% และยังมีข้อเสียเมื่อความดันสูงขึ้นจะทำให้ปริมาณแก๊สที่แทรกตัวในฟิล์มบางที่ได้มีค่าสูงด้วย

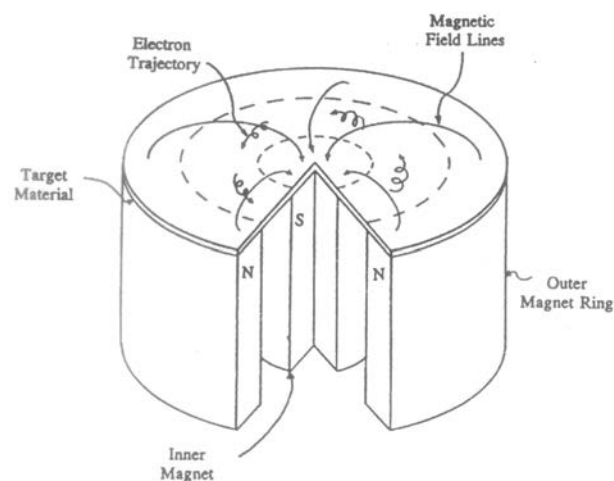
ต่อมามีการพัฒนาระบบใหม่เรียกว่า ระบบ ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง ซึ่งเป็นการใช้สนามแม่เหล็กช่วย โดยจ่ายสนามแม่เหล็กให้มีทิศทางกับผิวหน้าเป้าสารเคลือบและมีทิศตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าซึ่งจะช่วยเพิ่มระยะทางเดินของอิเล็กตรอนให้ยาวขึ้น โดยอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้ง (รูปที่ 2.26 รูปที่ 2.27 และรูปที่ 2.28) ทำให้การไอออไนซ์เนื่องจากการชนระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมแก๊สเฉื่อยมีค่าสูงขึ้น ซึ่งจะทำให้อัตราการสปัตเตอริงสูงขึ้นด้วย



รูปที่ 2.26 ทฤษฎีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านสนามแม่เหล็ก [61]



รูปที่ 2.27 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่างๆ โดยที่
a, b, c เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็กอย่างเดียว
d, e เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าร่วมกันในลักษณะต่างๆ [48]



รูปที่ 2.28 การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก [49]

จากการศึกษาการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก พบว่าถ้าอิเล็กตรอนมีทิศทางการเคลื่อนที่ตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก อิทธิพลของสนามแม่เหล็กจะทำให้อนุภาคประจุนั้นเคลื่อนที่ในแนววงกลม (รูปที่ 2.26 ถึงรูปที่ 2.28) ด้วยรัศมี

$$r = \frac{3.37(W)^{1/2}}{B} \quad (2.3)$$

เมื่อ W คือ พลังงานของอิเล็กตรอนในหน่วย eV

B คือ ความเข้มสนามแม่เหล็กในหน่วย gauss

หมุนด้วยความถี่ไซโคลตรอน $\nu = 2.8 \times 10^6$ Hz

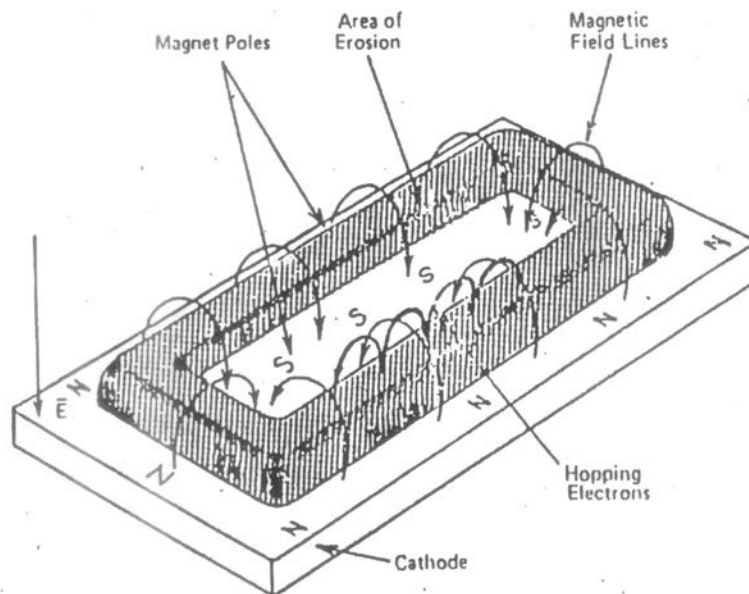
ถ้าพลังงานเฉลี่ยของอิเล็กตรอนในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กมีค่า 10 eV และสนามแม่เหล็กมีความเข้ม 100 gauss รัศมีการหมุนมีค่าเท่ากับ 0.1 cm ด้วยความถี่การหมุนเท่ากับ 2.8×10^8 Hz รูปที่ 2.27b แสดงอิเล็กตรอนมีความเร็วส่วนหนึ่งในแนวขนานกับสนามแม่เหล็กอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่หมุนควงรอบแนวสนามแม่เหล็กด้วยจำนวนเส้นแรงคงที่ค่าหนึ่ง ระหว่างนี้ถ้าอิเล็กตรอนชนกับอะตอมของแก๊ส รูปที่ 2.27c แนวการหมุนควงรอบสนามแม่เหล็กจะเปลี่ยนไป ถ้าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ภายในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าซึ่งมีทิศทางตั้งฉากกันอำนาจของสนามทั้งสองนอกจากจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในแนวโค้งแล้วยังสามารถทำให้เกิดการเคลื่อนที่ในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าเรียกว่า drift motion มีค่าเท่ากับ

$$V_E = \frac{10^8 E}{B} \quad (2.4)$$

เมื่อ E คือ สนามไฟฟ้าหน่วยเป็น V/cm

B คือ ความเข้มสนามแม่เหล็กในหน่วย gauss

กรณีสนามไฟฟ้าบริเวณคาร์แคสเปซมีค่าประมาณ 1,000 V/cm และสนามแม่เหล็ก 100 gauss จะให้ค่า drift velocity เท่ากับ 10^7 m/s ซึ่งเป็นค่าที่สูงกรณีพลังงานเริ่มต้นของอิเล็กตรอนมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับพลังงานที่ได้รับจากสนามไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะเป็นรูป cycloid ดังรูปที่ 2.27d ถ้าอิเล็กตรอนมีพลังงานสูงกว่าพลังงานที่ได้รับจากสนามไฟฟ้า การเคลื่อนที่แบบ drift motion จะอยู่ในแนววงกลมซ้อนกันดังแสดงในรูปที่ 2.27e พฤติกรรมที่ปรากฏต่ออิเล็กตรอนนี้จะเด่นชัดมาก ถึงแม้จะใช้สนามแม่เหล็กที่มีค่าน้อยๆ ระหว่าง 50-500 gauss ก็ตาม แต่จะมีผลในการเบี่ยงเบนแนวทางการเคลื่อนที่ของไอออน (ซึ่งมีมวลสูงกว่าอิเล็กตรอนมาก) อย่างไม่เด่นชัด



รูปที่ 2.29 การจัดสนามแม่เหล็กและแนวการกักตร้อนของเป้าสารเคลือบ ในระบบฟลานาร์แมกนีตรอน สปีดเตอริง [49]

ระบบสปีดเตอริงที่ใช้สนามแม่เหล็กช่วยเพิ่มปริมาณไอออนนั้น ถ้าสนามแม่เหล็กมีทิศทางขนานกับสนามไฟฟ้าจะเรียกว่า สนามตามยาว (longitudinal field) จะทำให้ประสิทธิภาพการเพิ่มไอออนไม่สูงนัก แต่ไม่ทำให้แนวการเกิดโคจรดิสชาร์จเปลี่ยนแปลงไปและยังสามารถรักษาความสม่ำเสมอของฟิล์มบางไว้ได้ดี กรณีของสนามแม่เหล็กตั้งฉากกับสนามไฟฟ้า เรียกว่า สนามตามขวาง (transverse field) โดยกระบวนการเพิ่มปริมาณไอออนเกิดขึ้นดังนี้ หลังจากที่ไอออนบวกชนกับเป้าสารเคลือบและเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมา อิเล็กตรอนชุดที่สองจะเคลื่อนที่ในลักษณะเดียวกับรูป 2.27d ทำให้อิเล็กตรอนถูกกักอยู่ในบริเวณสนามแม่เหล็กใกล้คาโทด และ drift ตามแนวผิวหน้าของคาโทด (รูปที่ 2.29) ทำให้อิเล็กตรอนมีโอกาสชนกับโมเลกุลแก๊สบริเวณผิวหน้าเป้าสารเคลือบมากขึ้น จนเพิ่มปริมาณไอออนสูงมากใกล้ผิวเป้าสารเคลือบ อิเล็กตรอนตัวใดที่ไม่ชนโมเลกุลของแก๊สจะเดินทางเป็นวงโค้งเข้าชนเป้าสารเคลือบและผลิตอิเล็กตรอนชุดที่สองมากขึ้นเป็นผลทำให้อิออนถูกผลิตในปริมาณสูงมากและเกิดใกล้ผิวคาโทด ทำให้เกิดสเปซชาร์จจากไอออนบวกสูงที่ผิวคาโทด ซึ่งอาจสั้นกว่าระยะปลอดการชนใน ดิซี สปีดเตอริงที่ความดันใช้งานมาก แรงเคลื่อนไฟฟ้าเกือบทั้งหมดจะตกคร่อมบริเวณนี้และมีค่าสนามไฟฟ้าสูงกว่าบริเวณคาร์สเปซใน ดิซี สปีดเตอริง ขณะไม่มีสนามแม่เหล็กมากทำให้ความต้องการแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโทรดของระบบแมกนีตรอนสปีดเตอริงลดลง โดยทั่วไปมีค่าประมาณ 300-800 V ถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับแมกนีตรอนทรงกระบอกจะเรียกว่า แมกนีตรอนสปีดเตอริงทรงกระบอก (cylindrical magnetron sputtering) และถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับระบบ ดิซี

สปีดเตอริงที่ใช้เป้าแบบแผ่นราบจะเรียกว่า พลาสมาแมกนีตรอนสปีดเตอริง (planar magnetron sputtering)

ประสิทธิภาพการเพิ่มไอออนที่สูงมากในระบบแมกนีตรอนและพลาสมาที่เกิดขึ้นจะเข้ม มาก บริเวณเป้าสารเคลือบทำให้อัตราการสปีดเตอริงของระบบนี้มีค่าสูง ขณะที่ความดันในระบบจะมีค่าต่ำลง แรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดมีค่าเกือบคงที่ที่ทุกค่าของอัตราการสปีดเตอริง แมกนีตรอนสปีดเตอริงทรงกระบอกทั่วไปมีอัตราการสปีดเตอริงสูงกว่า $1.0 \mu\text{m}/\text{min}$ และมีอัตราเคลือบสูงกว่า $0.2 \mu\text{m}/\text{min}$ ความหนาแน่นกระแสที่ผิวคาโทด ประมาณ $20.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ แรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดมีค่าระหว่าง $300\text{-}800 \text{ V}$ ที่ความดันประมาณ $5.33 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ ซึ่งแสดงถึงการเพิ่มประสิทธิภาพการเคลือบสูงขึ้นกว่า 10 เท่าตัว นอกจากนี้ยังสามารถขยายสเกลใช้กับระบบสปีดเตอริงขนาดใหญ่ได้ง่ายเมื่อออกแบบใช้งานร่วมกับไตรโอดสปีดเตอริง ระบบสามารถเคลือบได้ที่ความดันต่ำถึง 10^{-5} mbar ส่วนข้อเสียของระบบแมกนีตรอน สปีดเตอริง คือ แรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดมีค่าต่ำ จึงมีข้อจำกัดในการเคลือบวัสดุบางชนิดที่ต้องการแรงดันไฟฟ้าสูงเพื่อควบคุมคุณภาพฟิล์มแต่มีข้อได้เปรียบที่ระบบแมกนีตรอนสปีดเตอริงนี้สามารถควบคุมอิเล็กตรอนส่วนใหญ่ให้อยู่ภายในกรอบสนามแม่เหล็กจึงมีอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาและวิ่งเข้าสู่ตัวสุรรองรับปริมาณน้อยจึงลดปัญหาความร้อนบนตัวสุรรองรับเนื่องจากการชนของอิเล็กตรอนลงได้อย่างมาก

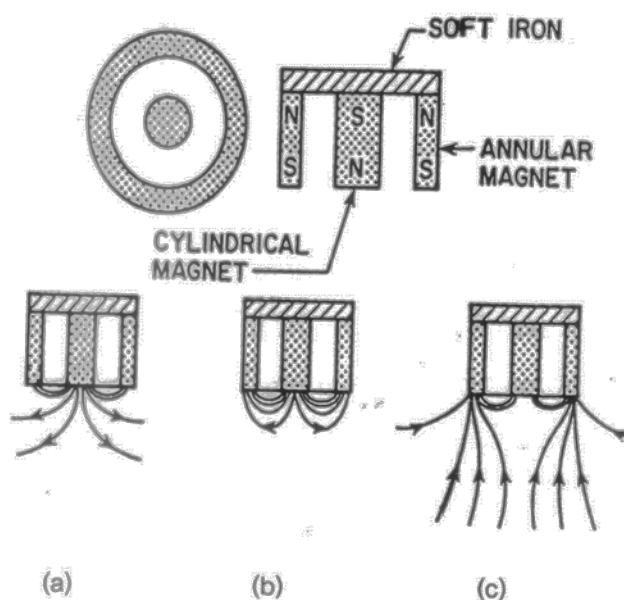
2.3.5 ระบบเคลือบแบบ อันบาลานซ์ แมกนีตรอน สปีดเตอริง [47,48,49,62]

การเคลือบฟิล์มบางนั้นพบว่า การระดมยิงไอออนระหว่างการก่อเกิดฟิล์มจะเป็นการเปลี่ยนแปลงฟิล์มหลายอย่างเช่น พฤติกรรมการเกิดนิวเคลียส (nucleation behavior) สัณฐานวิทยา (morphology) องค์ประกอบ (composition) ทิศทางการจัดเรียงตัว (arrangement direction) และสมบัติเชิงกลเป็นต้น เช่น ในกรณีแมกนีตรอน สปีดเตอริง ไอออนที่ใช้ในการระดมยิงตัวสุรรองรับจะมาจากประจุไฟฟ้าที่อยู่รอบตัวสุรรองรับ ซึ่งทำได้โดยการจ่ายศักย์ลบประมาณ $1\text{-}500 \text{ V}$ ให้กับตัวสุรรองรับ อย่างไรก็ตามความหนาแน่นกระแสที่ฟิล์มหรือผิวหน้าของตัวสุรรองรับสำหรับระบบ ดีซีแมกนีตรอน สปีดเตอริง ปกติจะมีค่าต่ำประมาณ $0.05\text{-}0.10$ ไอออน/อะตอมสารเคลือบ แต่การใช้งานจริงต้องมีค่าสูงกว่านี้

สำหรับการเคลือบแข็ง (hard coating) ฟิล์มบางที่ต้องการนั้นจะต้องมีช่องว่าง (voids) ในเนื้อฟิล์มน้อยที่สุด ซึ่งจะทำให้ฟิล์มบางที่ได้มีความทนต่อการกัดกร่อน (corrosion) และทนต่อการขัดสี (wear resistance) มากยิ่งขึ้น โดยการลดช่องว่างในเนื้อฟิล์มนี้สามารถทำได้โดยการเพิ่มความต่างศักย์ไปแอสให้กับตัวสุรรองรับ แต่ก็จะทำให้เกิดความเค้นและความบกพร่อง (defects) ภายในเกรน (grain) ของฟิล์มมากขึ้น เมื่อความต่างศักย์ไปแอสเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งจะทำให้คุณภาพของฟิล์มและการยึดติดของฟิล์มกับตัวสุรรองรับลดลง ปัญหานี้สามารถแก้ไขได้โดยการเพิ่มความหนาแน่นของ

กระแสไอออน (อัตราส่วนของไอออน/อะตอมของสารเคลือบ) ซึ่งสามารถทำได้โดยใช้ระบบเคลือบแบบอานาลานซ์ แมกนีตรอน สปีดเตอริง (unbalance magnetron sputtering)

ระบบอานาลานซ์ แมกนีตรอน สปีดเตอริง ได้รับการคิดค้นและตีพิมพ์เผยแพร่โดย Windows และ Savvides ครั้งแรกในปี ค.ศ. 1986 โดยทั้งสองพบว่าการติดตั้งแม่เหล็กที่คาโทดของระบบสปีดเตอริงปกติ นั้น ถ้าหากทำให้ความเข้มของสนามแม่เหล็กด้านใดด้านหนึ่งมากกว่าหรือ น้อยกว่าอีกด้านหนึ่งแล้วสนามแม่เหล็กที่คาโทดจะมีลักษณะไม่สมมาตร ทำให้ปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนหรือระดมยิงวัสดุรองรับนั้นมีปริมาณเพิ่มขึ้นมากกว่าปกติ ซึ่งจะมีผลต่อคุณภาพของฟิล์มโดยตรงการจัดแม่เหล็กของระบบนี้อาจแบ่งเป็น 3 แบบ คือ ความเข้มสนามของแม่เหล็กด้านในมากกว่าด้านนอก (รูปที่ 2.30a) หรือกลับกัน (รูปที่ 2.30c) หรือใกล้เคียงกัน (รูปที่ 2.30b)

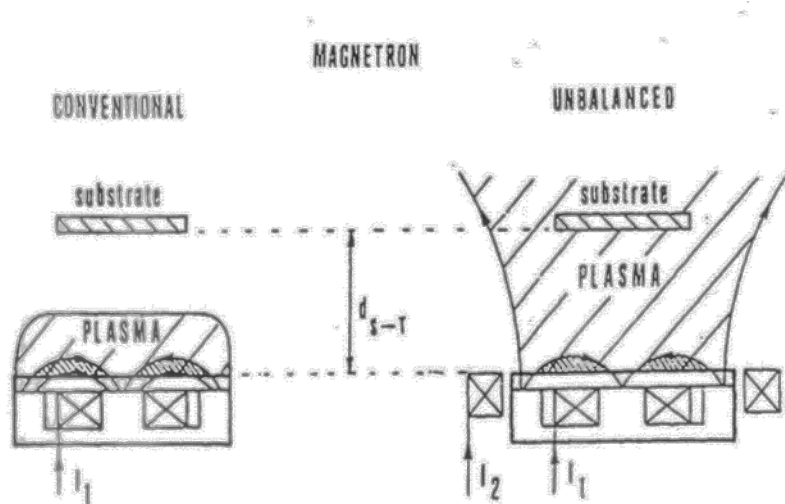


รูปที่ 2.30 ลักษณะเส้นแรงแม่เหล็กของระบบอานาลานซ์ แมกนีตรอน สปีดเตอริง [49]

ถ้าใช้การจัดแม่เหล็กตามรูปที่ 2.30a ไอออนที่ระดมยิงวัสดุรองรับจะมีค่าต่ำ (อัตราส่วนไอออน/อะตอมสารเคลือบประมาณ 0.25:1) ส่วนการจัดแม่เหล็กตามรูปที่ 2.30c ไอออนที่ระดมยิงวัสดุรองรับจะมีค่าเพิ่มมากขึ้นทำให้อัตราส่วนไอออน/อะตอมของสารเคลือบมีค่าสูงขึ้นประมาณ 2:1 (เมื่อใช้ความต่างศักย์ไบแอสต่ำ) ปัจจุบันมีนักวิจัยหลายกลุ่มที่นำแนวคิดนี้ไปประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลาย ซึ่งมีทั้งที่ใช้แม่เหล็กแบบถาวรและแม่เหล็กไฟฟ้า จากการศึกษาของ Musil และ Kadlec ที่ระบบเคลือบอานาลานซ์พลาสมาแมกนีตรอนเดี่ยวและขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้า 2 ขด เคลือบไททานเนียมไนไตรด์ที่ระยะเป้าสารเคลือบและวัสดุรองรับประมาณ 200.0 mm โดยใช้ความต่างศักย์

ไบแอตในช่วง -5 ถึง -100 V พบว่าสามารถทำให้ได้ความหนาแน่นกระแสสูงถึง 6.0 mA/cm^2 ซึ่งสูงมากพอสำหรับใช้ในงานอุตสาหกรรม

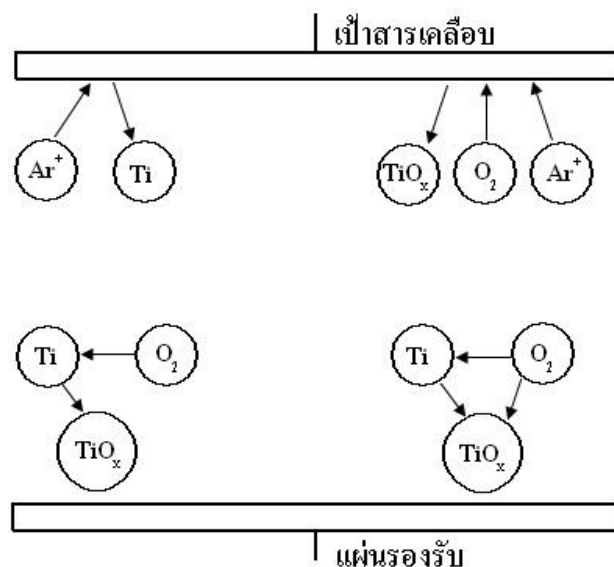
หากพิจารณาเปรียบเทียบระบบสปัตเตอริงทั้ง 3 ระบบจะพบว่าในกรณีระบบสปัตเตอริงปกติ นั้น อิเล็กตรอนที่เกิดจากการไอออไนซ์จะวิ่งไปจับที่อาโนดโดยไม่เกี่ยวข้องกับกระบวนการสปัตเตอริงเลย ดังนั้นเพื่อให้ระบบสปัตเตอริงมีประสิทธิภาพมากขึ้นจึงมีแนวคิดที่จะนำอิเล็กตรอนเหล่านี้เข้ามาช่วยในกระบวนการสปัตเตอริงซึ่งทำได้โดยการใช้สนามแม่เหล็กช่วย จึงเกิดระบบแมกนีตรอน สปัตเตอริง ซึ่งที่ใช้สนามแม่เหล็กช่วยทำให้เกิดอิเล็กตรอนบริเวณหน้าคาโทดเพิ่มขึ้น เนื่องจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะมีส่วนช่วยทำให้กระบวนการสปัตเตอริงคงอยู่อย่างต่อเนื่อง และจากอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้ง จึงทำให้เกิดการไอออนไนซ์อะตอมของแก๊สเฉื่อยสูงขึ้น นอกจากนี้สนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้ายังทำให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบมีลักษณะเป็นการชนแบบซ้ำๆ ต่อเนื่องกันทำให้เกิดอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมาในปริมาณมากขึ้นซึ่งทำให้เกิดการสปัตเตอริงมากตามไปด้วย แต่ก็ยังมีอิเล็กตรอนบางส่วนที่มีพลังงานสูงซึ่งสามารถจะหลุดออกจากอำนาจของสนามแม่เหล็กนี้ได้ซึ่งจะวิ่งเข้าหาขั้วอาโนดโดยทันที สำหรับระบบอัมบาลานซ์ แมกนีตรอน สปัตเตอริง นั้นอิเล็กตรอนพลังงานสูงที่หลุดออกจากสนามแม่เหล็กจะถูกยึดไว้ด้วยเส้นแรงแม่เหล็กส่วนเกินของระบบแล้วเคลื่อนที่เป็นทางโค้งไปตามเส้นแรงแม่เหล็กเข้าชนกับอะตอมของแก๊สเฉื่อยและเกิดการไอออไนซ์เป็นพลาสมาชุดที่สองบริเวณผิวหน้าของวัสดุรองรับทำให้ความหนาแน่นกระแสที่วัสดุรองรับมีค่าสูงมากกว่าในระบบแมกนีตรอน สปัตเตอริง ปกติมาก (ประมาณ $5.0\text{-}10.0 \text{ mA/cm}^2$ ปกติจะมีค่าน้อยกว่า 1.0 mA/cm^2) โดยพลาสมาที่เกิดขึ้นนี้จะมีส่วนช่วยในการเคลือบฟิล์มที่เรียกว่า ion-assisted deposition ซึ่งจะให้ฟิล์มบางที่ได้นั้นมีมีความหนาแน่นสูงและมีการยึดติดดีมาก ดังแสดงในรูปที่ 2.31 เปรียบเทียบลักษณะพลาสมาของระบบสปัตเตอริง 2 ชนิด (a) ระบบบาลานซ์แมกนีตรอน สปัตเตอริง (b) ระบบอัมบาลานซ์แมกนีตรอน สปัตเตอริง



รูปที่ 2.31 ลักษณะพลาสมาของระบบสปัตเตอริง [49]

2.3.6 รีแอคทีฟสปัตเตอริง (reactive sputtering) [47,48,49,63]

รีแอคทีฟสปัตเตอริง คือ ขบวนการสปัตเตอริงที่ป้อนแก๊สไวปฏิกิริยาเข้าสู่ระบบ เพื่อให้เกิดการประกอบของฟิล์มเคลือบบนชิ้นงานหรือแผ่นรองรับการสปัตเตอริงที่มีเป้าสารเคลือบเป็นโลหะบริสุทธิ์ โดยการป้อนแก๊สไวปฏิกิริยา (reactive gas) อาจทำให้เกิดสารประกอบต่างๆ ของโลหะได้ เช่น การป้อนแก๊สไนโตรเจน อาจทำให้เกิดโลหะไนไตรด์ ป้อนแก๊สออกซิเจน อาจทำให้เกิดโลหะออกไซด์ ป้อนแก๊สอะเซทิลีน (C_2H_2) หรือ (CH_4) อาจเกิดเป็นสารประกอบโลหะคาร์ไบด์ การป้อนแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ เป็นต้น โดยปกติความดันแก๊สไวปฏิกิริยาที่มีค่าค่อนข้างต่ำจนไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาในสภาวะปกติอย่างไรก็ตามคาดกันว่า อิเล็กตรอนในพลาสมาที่มีส่วนในการกระตุ้น หรือไอออนไนซ์แก๊สไวปฏิกิริยาให้มีความสามารถในการทำปฏิกิริยากับโลหะได้สูงกว่าสภาพปกติมาก โดยแก๊สไวปฏิกิริยา เช่น แก๊สออกซิเจน (O_2) อาจรวมตัวกับอะตอมโลหะ เช่น ไททาเนียม (Ti) แล้วเกิดเป็นสารประกอบไททาเนียมออกไซด์ (TiO_x) ได้เป็น 3 ลักษณะ ตามรูปที่ 2.32 ดังนี้



รูปที่ 2.32 การเกิดปฏิกิริยารวมตัวเป็นสารประกอบแก๊สไวปฏิกิริยากับอะตอมเป้าสารเคลือบในบริเวณต่างๆ [47]

2.3.6.1 แก๊สไวปฏิกิริยา เช่น แก๊สออกซิเจนทำปฏิกิริยากับอะตอมไททาเนียมที่ผิวหน้าเป้าสารเคลือบเป็นสารประกอบไททาเนียมออกไซด์ แล้วถูกสปัตเตอริงให้หลุดออกเคลือบลงบนแผ่นรองรับ ปฏิกิริยาส่วนนี้เกิดขึ้นสูงเมื่อความดันย่อยของแก๊สไวปฏิกิริยาในระบบมีค่าสูง พบว่าในการเคลือบไททาเนียมออกไซด์ เมื่อป้อนแก๊สออกซิเจนที่มีปริมาณเพียงพอในการเกิดไททาเนียมออกไซด์บนฟิล์มเคลือบที่เป้าสารเคลือบ ส่วนที่มีอัตราการสปัตเตอริงต่ำจะปรากฏฟิล์มสีทองของ

ไททาเนียมบริเวณนั้นปรากฏการณ์นี้เรียกว่า target poisoning มีผลทำให้อัตราการเคลือบลดลง เนื่องจากอัตราในการสปีดเตอร์ไททาเนียมออกไซด์มีค่าต่ำกว่าอัตราของการสปีดเตอร์โลหะไททาเนียม

2.3.6.2 แก๊สไวปฏิกิริยา เช่น แก๊สออกซิเจนรวมตัวกับอะตอมไททาเนียมที่ถูกสปีดเตอร์ในระหว่างทางวิ่งสู่แผ่นรองรับแล้วลงเคลือบบนแผ่นรองรับ ขบวนการนี้ในทางทฤษฎีถือว่าเกิดได้น้อยมาก เนื่องจากสถานะของการทำปฏิกิริยาไม่เหมาะสมตามกลไกของพลังงานและโมเมนตัม แต่เป็นไปได้ว่าการรวมตัวของสารประกอบจะเกิดขึ้นในช่วงนี้

2.3.6.3 แก๊สไวปฏิกิริยา เช่น แก๊สออกซิเจนรวมตัวกับไททาเนียมบนผิวรองรับหรือชิ้นงาน การทำรีแอคทีฟสปีดเตอร์ริงโดยทั่วไปความดันของแก๊สไวปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับการเกิดสารประกอบที่ต้องการมีค่าต่ำกว่าช่วงที่เกิดขบวนการโกลด์ดิซซาร์จ ในขบวนการจึงใช้แก๊สไวปฏิกิริยาผสมกับแก๊สเฉื่อย ทำให้รักษาสภาวะโกลด์ดิซซาร์จไว้ได้ในเวลาเดียวกันช่วยให้ยึดจากตัวสปีดเตอร์สูงขึ้นด้วยการทำรีแอคทีฟสปีดเตอร์ริง ยังมีสิ่งที่ต้องคำนึงถึงคือความดันย่อยของแก๊สไวปฏิกิริยาต้องมีค่าพอเหมาะกับการเกิดฟิล์มสารประกอบที่ต้องการ เช่น การเคลือบสารประกอบ ferroferric oxide (Fe_2O_4) ความดันแก๊สออกซิเจนที่ใช้ในรีแอคทีฟสปีดเตอร์ริงถูกจำกัดอยู่ในช่วงแคบมากถ้าความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนมากเกินไป จะเกิดสารประกอบของ ferric oxide (Fe_2O_3) ถ้าน้อยเกินไปจะเกิดสารประกอบ ferrous oxide (FeO) หรือฟิล์มของเหล็ก (Fe)

บทที่ 3

แนวทางการดำเนินงานวิจัย

3.1 บทนำ

งานวิจัยนี้จะทำการศึกษาเปรียบเทียบความสามารถในการเกิด Hydroxyapatite บนผิวของ 316L Stainless steel ที่ถูกเคลือบด้วย Titanium และ Titanium dioxide ด้วยวิธี sputtering ภายใต้สถานะของพลังงานที่ใช้เคลือบผิว หลังจากนั้นจะทำการปรับปรุงผิวของ 316L Stainless steel ที่ชุบเคลือบด้วย Titanium และ Titanium dioxide ด้วยกระบวนการทางความร้อน (Thermal Oxidation) และจะทำการวิเคราะห์ลักษณะของพื้นผิวโดย BET และ SEM และทำการวิเคราะห์หาเฟสของ Titanium และ Hydroxyapatite ด้วย XRD

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 3.2.1 เครื่องแก้ว เช่น ปีกเกอร์, Volumetric Flask
- 3.2.2 แท่งแก้วคน
- 3.2.3 ปิเปตและไมโครปิเปต
- 3.2.4 แท่งแม่เหล็ก (Magnetic bar)
- 3.2.5 Magnetic stirrer และ Hot plate
- 3.2.6 บิวเรต
- 3.2.7 pH-meter
- 3.2.8 เครื่องชั่งละเอียด
- 3.2.9 BET
- 3.2.10 XRD
- 3.2.11 SEM
- 3.2.12 EDX
- 3.2.13 ตู้อบ
- 3.2.14 เทอร์โมมิเตอร์
- 3.2.15 หลอดแก้ววัดความถ่วงจำเพาะของเหลว (Hydrometer)
- 3.2.16 DC Unbalance Magnetron Sputtering
- 3.2.17 Tube furnace
- 3.2.18 Incubator

3.3 สารเคมี

- 3.3.1 ก๊าซออกซิเจน 99.999% ของบริษัท TIG
- 3.3.2 ก๊าซอาร์กอน 99.999% ของบริษัท TIG
- 3.3.2 แผ่น Stainless Steel เกรด 316L ของบริษัท Thainox จำกัด
- 3.3.3 แผ่น Titanium 99.99% ของบริษัท KJ
- 3.3.4 น้ำ DI
- 3.3.5 NaHCO_3
- 3.3.6 KCl
- 3.3.7 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- 3.3.8 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 3.3.9 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 3.3.10 NaCl
- 3.3.11 Na_2SO_4
- 3.3.12 Ethanol 99.9 %
- 3.3.13 Acetone

3.4 เครื่องสเป็คเตอรืงที่ใช้ในการทดลอง



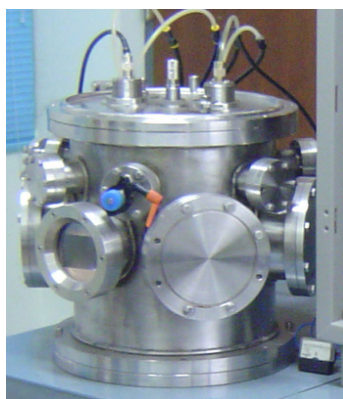
รูปที่ 3.1 เครื่องดีซี อันบาลานซ์ แมกนีตรอน สเป็คเตอรืง

เครื่องสปีดเตอร์ริงที่ใช้ในการศึกษานี้เป็นระบบเคลือบแบบ ดีซี อันบาลานซ์ แมกนีตรอน สปีดเตอร์ริง ออกแบบและสร้างขึ้นโดยห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศและฟิล์มบาง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา (รูปที่ 3.1) มีส่วนประกอบสำคัญ 6 ส่วน คือ

1. ระบบเครื่องสูบลสุญญากาศ
2. ภาชนะสุญญากาศ
3. คาโทดและเป้าสารเคลือบ
4. ระบบน้ำหล่อเย็น
5. ระบบควบคุม
 - 5.1 ระบบจ่ายไฟฟ้า
 - 5.2 ระบบป้องกันแก๊ส

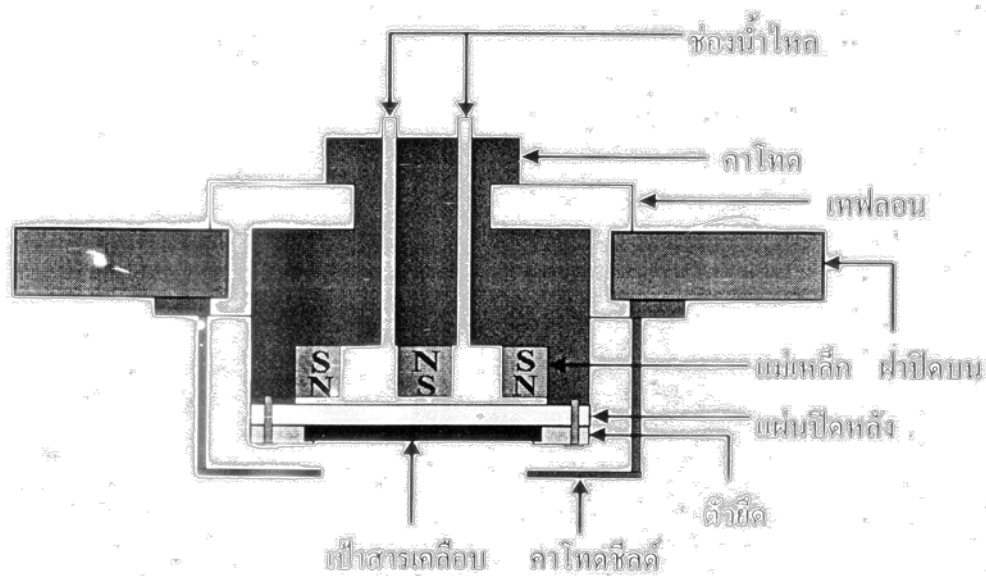
3.4.1 ระบบเครื่องสูบลสุญญากาศ ทำหน้าที่สูบลอากาศออกจากภาชนะสุญญากาศ ประกอบด้วย rotary pump ของบริษัท Edwards รุ่น E2M8 (2 state) และ diffusion pump ของบริษัท Balzers รุ่น Oil Diffusion Pump DIF 063L โดย rotary pump สามารถสูบลอากาศออกจากภาชนะสุญญากาศ จากความดันบรรยากาศจนถึง 10^{-2} mbar และ diffusion pump สามารถสูบลอากาศออกจากภาชนะสุญญากาศ จากความดัน 10^{-2} mbar จนถึง 10^{-6} mbar ในส่วนระบบวัดความดัน ประกอบด้วย หัววัดแบบเพนนิ่งคือ รุ่น TR010 เพื่อใช้วัดความดันในช่วงความดันบรรยากาศถึง 10^{-2} mbar หัววัดแบบเพนนิ่งคือ รุ่น IKR050 เพื่อใช้วัดความดันในช่วง 10^{-2} - 10^{-7} mbar และใช้หน่วยควบคุมและแสดงผลรุ่น TPG300 ซึ่งเป็นของบริษัท Balzers ทั้งหมด

3.4.2 ภาชนะสุญญากาศสำหรับเคลือบฟิล์มบางทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (รูปที่ 3.2) ฝาปิดของภาชนะสุญญากาศมีช่องสำหรับใส่คาโทด และช่องป้องกันแก๊ส ด้านข้างภาชนะสุญญากาศมีหน้าต่างสำหรับใส่หัววัดความดันทั้ง 2 ชนิด ส่วนช่องเปิดสู่ระบบสุญญากาศอยู่ด้านข้างโดยต่อกับเครื่องสูบลแบบ Oil Diffusion Pump



รูปที่ 3.2 ภาชนะสุญญากาศสำหรับเคลือบฟิล์ม

3.4.3 คาโทดและเป้าสารเคลือบ โครงสร้างส่วนใหญ่เป็นเหล็กกล้าไร้สนิมยกเว้นเทฟลอนซึ่งเป็นฉนวนไฟฟ้าและแผ่นปิดหลัง (backing plate) ตัวคาโทดมีลักษณะเป็นทรงกระบอก มีคาโทดชีลด์ (cathode shield) ครอบไว้อีกชั้นหนึ่งเพื่อให้การสปัตเตอร์เกิดบริเวณเป้าสารเคลือบเท่านั้น ส่วนบนของคาโทดมีทางน้ำไหลผ่านเข้า-ออก เพื่อใช้หล่อเย็นตัวคาโทดและเป้าสารเคลือบ มีแผ่นปิดหลังติดอยู่ด้านหลังของเป้าสารเคลือบ (ด้านหน้าแม่เหล็ก) เพื่อป้องกันการรั่วซึมของน้ำหล่อเย็น ในส่วนของตัวแม่เหล็กจะวางแม่เหล็กที่แกนกลางและรอบนอกของคาโทด มีลักษณะเป็นวงแหวน เพื่อสร้างสนามแม่เหล็กให้มีลักษณะไม่สมมาตร (unbalance) ขึ้น (รูปที่ 3.3) แสดงลักษณะภายในของคาโทดของระบบเคลือบ



รูปที่ 3.3 ลักษณะภายในของคาโทดของระบบเคลือบ

3.4.4 ระบบน้ำหล่อเย็น ใช้สำหรับการหล่อเย็นคาโทด เป้าสารเคลือบ ซึ่งประกอบด้วยเครื่องทำความเย็นและถังน้ำขนาด 6,300 cm³ คอมเพรสเซอร์ เครื่องควบคุมอุณหภูมิ ส่วนการไหลเวียนของน้ำหล่อเย็นจะใช้กำลังจากเครื่องสูบน้ำขนาด 125W

3.4.5 ระบบจ่ายกำลังไฟฟ้า จะเป็นแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงแรงสูงแบบฟูลเวฟ สามารถปรับความต่างศักย์ได้ 0-700 V กระแสไฟฟ้า 0-2 A ใช้ในการจ่ายกำลังไฟฟ้าให้แก่ตัวคาโทด เพื่อทำให้เกิดการโคลดิสชาร์จขึ้น

3.4.6 ระบบป้อนแก๊ส ประกอบด้วยวาล์ว 2 ทางของ nupro รุ่น SS-DSV51 ทำหน้าที่เปิด-ปิดการป้อน แก๊สเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ และ mass flow controller ที่ควบคุมการทำงานโดย ผ่านตัว

control unit ทำหน้าที่เป็นตัวควบคุมปริมาณของแก๊สที่ปล่อยเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ โดยแก๊สอาร์กอนและออกซิเจนที่เข้าสู่ระบบจะถูกป้อนจากถังแก๊สผ่านวาล์ว 2 ทางไปยัง mass flow controller ก่อนเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศบริเวณคาโทดซีลด์ (เป็นการปล่อยแก๊สใต้คาโทดซีลด์) ทำให้แก๊สอาร์กอนที่ป้อนเข้าสู่ระบบฟุ้งกระจายอยู่บริเวณด้านหน้าของเป้าสารเคลือบอย่างทั่วถึง ส่วนแก๊สออกซิเจนจะไหลเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศบริเวณแท่นรองชิ้นงาน เพื่อที่สามารถทำปฏิกิริยากับอะตอมของสารเคลือบที่ตกไปยังชิ้นงานที่ได้ดียิ่งขึ้น

3.5 การเคลือบ Titanium Dioxide ด้วยวิธีสปัตเตอริง

3.5.1 วัสดุและอุปกรณ์

1. เครื่องดีซี แมกซ์นีตรอนสปัตเตอริง (DC Magnetron Sputtering ของมหาวิทยาลัยบูรพา)
2. กีมคิบ Stainless Steel
3. แผ่น Stainless Steel เกรด 316L จากหัวข้อ 3.1

3.5.2 สารเคมี

1. เป้า Titanium ความบริสุทธิ์ 99.99% (บริษัท เคเจ จำกัด)
2. แก๊สออกซิเจน 99.999% (บริษัท ทีไอจี จำกัด)
3. แก๊สอาร์กอน 99.999% (บริษัท ทีไอจี จำกัด)

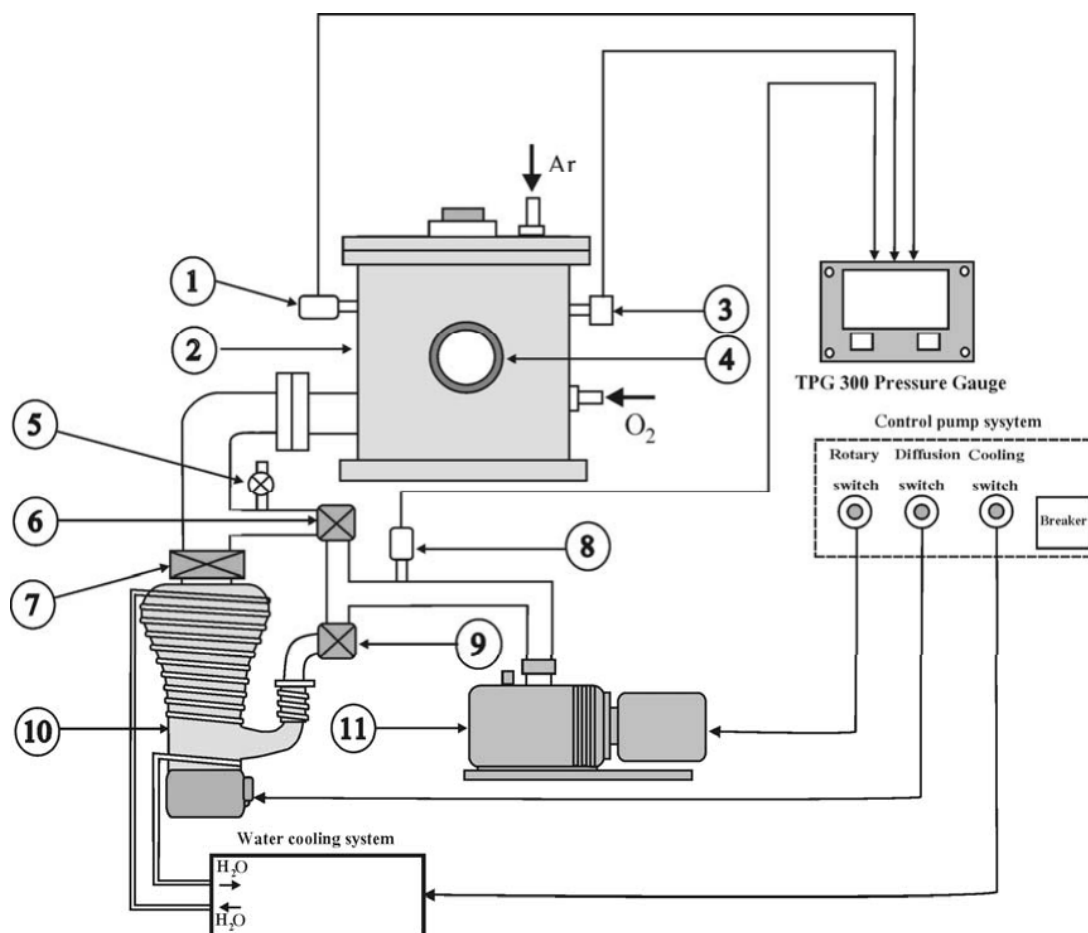
3.5.3 ขั้นตอนการเคลือบฟิล์ม

ในหัวข้อนี้จะอธิบายถึงกระบวนการสร้างสภาวะสุญญากาศในภาชนะสุญญากาศ โดยใช้ระบบปั๊มสุญญากาศเพื่อให้มีความดันที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีสปัตเตอริง และอธิบายถึงขั้นตอนของการเคลือบฟิล์ม Titanium Dioxide ด้วย D.C. Magnetron Sputtering โดยมีรายละเอียดดังนี้

3.5.3.1 การสร้างสภาวะสุญญากาศในภาชนะสุญญากาศ

ก่อนการเคลือบฟิล์มในภาชนะสุญญากาศด้วยวิธีสปัตเตอริง จำเป็นต้องทำความดันในภาชนะสุญญากาศให้อยู่ในสภาวะสุญญากาศที่ระดับ high vacuum (10^{-3} – 10^{-7} mbar) เพื่อที่จะลดการปนเปื้อนของฟิล์มที่เคลือบได้ อันเนื่องมาจากการมีแก๊สอื่นๆ (residual gas) ปนอยู่ในภาชนะสุญญากาศ โดยในการสร้างสภาวะสุญญากาศจะใช้ระบบปั๊มสุญญากาศที่ประกอบด้วย rotary pump และ diffusion pump ที่ต่อเข้ากับภาชนะสุญญากาศด้วยท่อและมีวาล์วควบคุมการปิด-เปิดดังแสดงในรูปที่ 3.4 โดยในตอนต้นจะใช้ rotary pump เพื่อลดความดันในภาชนะสุญญากาศจากความดันบรรยากาศเป็นความดันต่ำประมาณ 10^{-2} mbar ซึ่งสามารถอ่านค่าความดันที่ได้จากหัววัดแบบพิ

รานิ ต่อมาจะใช้ diffusion pump เพื่อลดความดันในภาชนะสุญญากาศจาก 10-2 mbar ให้ลดลงอยู่ในช่วงความดัน 10⁻⁵–10⁻⁷ mbar โดยสามารถอ่านค่าความดันที่ได้จากหัววัดแบบเพนนิ่ง



รูปที่ 3.4 ไดอะแกรมแสดงระบบปั๊มสุญญากาศ ของระบบเคลื่อนสปีดเตอริง

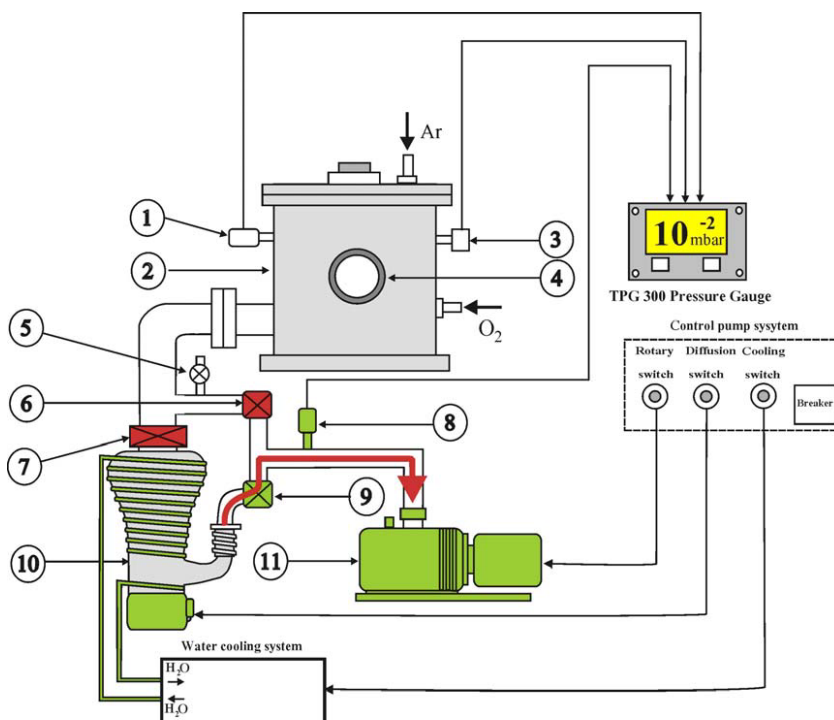
1. pirani gauge 4. window 7. plate valve 10. diffusion pump
2. vacuum chamber 5. vent valve 8. pirani gauge 11. rotary pump
3. penning gauge 6. roughing valve 9. backing valve

สำหรับขั้นตอนการสร้างภาวะสุญญากาศ มีรายละเอียดดังนี้

1. ตรวจสอบเช็ค roughing valve (หมายเลข 6), backing valve (หมายเลข 9) และ plate valve (หมายเลข 7) ให้อยู่ในสภาพปิดทั้งหมด

2. เปิดสวิตช์ main breaker เพื่อจ่ายไฟฟ้าให้แกระบบต่างๆ ของเครื่องสปีดเตอริง เช่น ระบบวัดความดันและระบบควบคุมการทำงานของระบบปั๊มสุญญากาศ เป็นต้น หลังจากนั้นเปิดสวิตช์ rotary เพื่อให้ rotary pump (หมายเลข 11) เริ่มทำงาน

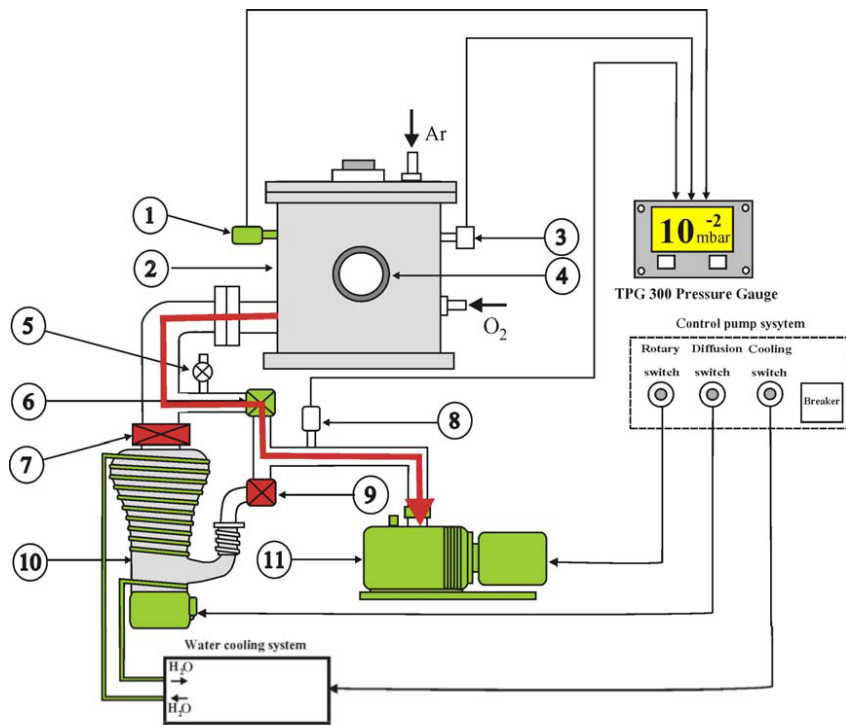
3. ทำการปั๊มอากาศออกจาก diffusion pump ด้วย rotary pump โดยเปิด backing valve เพื่อให้ rotary pump ปั๊มอากาศออกจาก diffusion pump (หมายเลข 10) จนความดันใน diffusion pump เมื่ออ่านจาก pirani gauge (หมายเลข 8) มีค่าน้อยกว่า 10-2 mbar (เป็นความดันที่ diffusion pump สามารถทำงานได้) พร้อมทั้งเปิดสวิตช์ diffusion เพื่อให้ heater ของ diffusion pump ทำงาน เพื่อเริ่มกระบวนการคั่นน้ำมัน ซึ่งจะใช้เวลาประมาณ 20 นาที โดยรายละเอียดสามารถแสดงใน รูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 ไดอะแกรมแสดงการปั๊มอากาศออกจาก diffusion pump โดยใช้ rotary pump

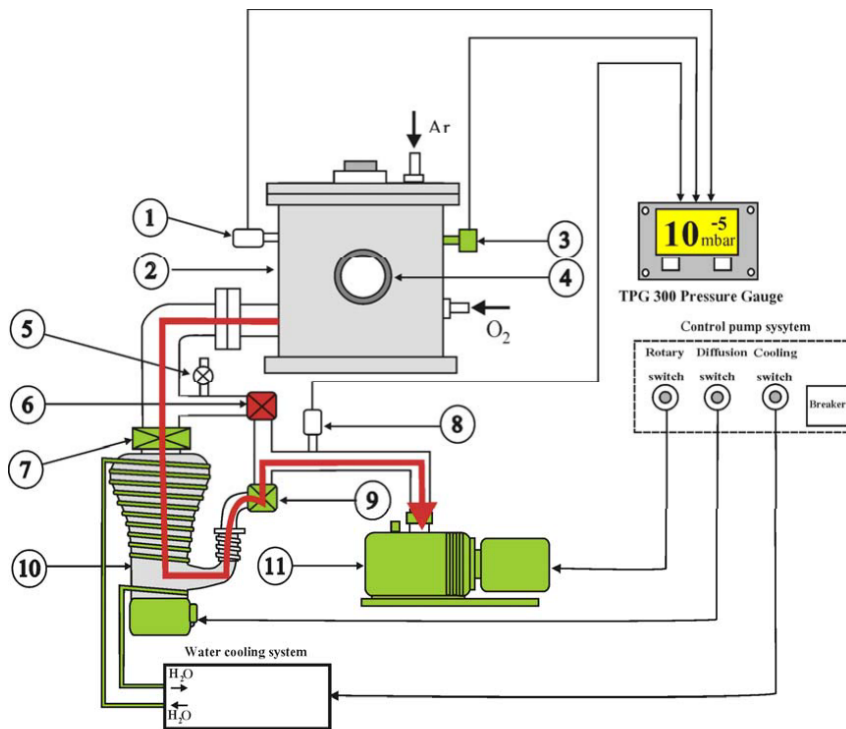
4. ในระหว่างการคั่นน้ำมัน นำชิ้นงานที่ต้องการเคลือบไปวางในภาชนะสุญญากาศ โดยก่อนวางชิ้นงานต้องตรวจสอบความดันภายในภาชนะสุญญากาศว่ายังคงอยู่ในสภาวะเป็นสุญญากาศหรือไม่ถ้าพบว่าเป็นสุญญากาศ ก็ทำการเปิด vent valve เพื่อให้อากาศเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ จนความดันในภาชนะสุญญากาศเท่ากับความดันบรรยากาศ จึงจะสามารถทำการเปิดฝาครอบภาชนะสุญญากาศออก หลังจากนั้นนำชิ้นงานที่ต้องการเคลือบไปวางไว้ในภาชนะสุญญากาศ ปิดฝาครอบและปิด vent valve ให้สนิท

5. ทำการสร้างสภาวะสุญญากาศขั้นต้นในภาชนะสุญญากาศด้วย rotary pump โดยการปิด backing valve แล้วเปิด roughing valve เพื่อให้ rotary pump ปั๊มอากาศออกจากภาชนะสุญญากาศ จนความดันในภาชนะสุญญากาศที่อ่านจาก pirani gauge (หมายเลข 1) มีค่าประมาณ 10-2 mbar ดังแสดงตามรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 ไดอะแกรมการสร้างสภาวะสุญญากาศขั้นต้นในภาชนะสุญญากาศ

6. เมื่อคัมน้ำมันจนครบ 20 นาที จะเริ่มทำการสร้างสภาวะสุญญากาศในภาชนะสุญญากาศ ด้วย diffusion pump โดยทำการปิด roughing valve แล้วเปิด backing valve แทน หลังจากนั้นทำการเปิด plate valve เพื่อให้ diffusion pump สูบอากาศออกจากภาชนะสุญญากาศเพื่อทำความดันในภาชนะสุญญากาศให้อยู่ในระดับ high vacuum หรืออยู่ในช่วง 10^{-5} - 10^{-6} mbar ดังแสดงตามรูปที่ 3.7



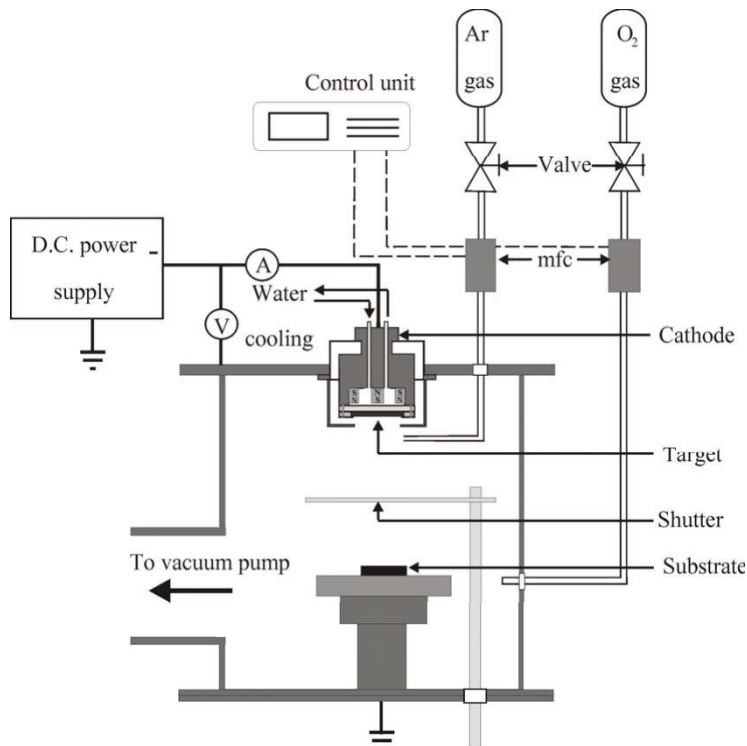
รูปที่ 3.7 ไดอะแกรมการสร้างสภาวะ high vacuum ในภาชนะสุญญากาศ

7. เปิดสวิตช์ cooling diffusion เพื่อนำน้ำจากระบบหล่อเย็น (water cooling system) ไประบายความร้อนที่บริเวณผิวของ diffusion pump จากนั้นรอนจนกระทั่งความดันในภาชนะสุญญากาศมีค่าประมาณ 1.0×10^{-5} mbar ซึ่งกำหนดให้เป็นค่าความดันต่ำสุด (base pressure) ก่อนเริ่มกระบวนการเคลือบฟิล์มบาง Titanium Dioxide

3.5.3.2. ขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบาง Titanium Dioxide

การเคลือบฟิล์มบาง Titanium Dioxide ในภาชนะสุญญากาศด้วยเครื่อง D.C. Unbalance Magnetron Sputtering ของงานวิจัยนี้ ดังแสดงในรูปที่ 3.1 มีหลักการที่สำคัญพอสรุปได้ดังนี้ คือจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงเข้ากับระบบเคลือบโดยต่อขั้วศักย์ไฟฟ้าลบเข้ากับขั้วคาโทด และต่อขั้วศักย์ไฟฟ้าบวกหรือต่อลงดิน (ground) เข้ากับภาชนะสุญญากาศ ซึ่งเป้า Titanium (Target) จะถูกติดตั้งกับขั้วคาโทด โดยด้านบนของคาโทดจะต่อกับระบบไหลเวียนน้ำเย็นเพื่อใช้ระบายความร้อนที่เกิดขึ้นบริเวณคาโทดจากการสปัตเตอร์ของไอออนอาร์กอนที่บริเวณผิวหน้าของเป้า ส่วนชิ้นงาน (Substrate) จะถูกวางบนแผ่นรองรับที่ติดตั้งบนแท่นวางที่สามารถเคลื่อนที่ขึ้นลงได้ ตัวชัตเตอร์ (shutter) จะใช้สำหรับกั้นระหว่างชิ้นงานกับเป้าสารเคลือบ เพื่อป้องกันการเคลือบผิวชิ้นงานในระหว่างกระบวนการทำความสะอาดหน้าเป้า (PreSputtering) นอกจากนี้อุปกรณ์ควบคุม (Control unit) ที่เชื่อมต่อกับตัวควบคุมอัตราการไหลเชิงมวล (mass flow controller, MFC) ที่ใช้บังคับการทำงานของ MFC เพื่อควบคุมอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนและออกซิเจนที่เข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ โดย

ค่าอัตราการไหลของแก๊สจะมีหน่วยเป็นมาตรฐานลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที (Standard cubic centimeter per minute at STP, sccm) โดยไดอะแกรมระบบเคลือบแบบ D.C.reactive Magnetron Sputtering สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 3.8 และสภาวะที่ใช้สำหรับเตรียมฟิล์มบาง Titanium Dioxide แสดงในตารางที่ 3.1



รูปที่ 3.8 ไดอะแกรมระบบเคลือบแบบ DC reactive Magnetron Sputtering
ตารางที่ 3.1 สภาวะที่ใช้สำหรับเคลือบฟิล์มบาง Titanium Dioxide

อัตราการไหล (sccm)	ความดันรวม	เวลาที่ใช้เคลือบ	กระแส	ระยะระหว่างตัวอย่างกับ
Ar:O ₂	(mbar)	(min)	(mA)	เป้าสารเคลือบ (cm)
1:2	5.0E-3	90	500	6.5
1:3	5.0E-3	90	500	6.5
1:4	5.0E-3	90	500	6.5
0.5:4	5.0E-3	90	500	6.5

ขั้นตอนในการเคลือบฟิล์มบาง Titanium Dioxide มีรายละเอียดดังนี้

1. นำชิ้นงานที่ต้องการเคลือบ คือ แผ่น Stainless Steel เกรด 316L จากหัวข้อ 3.1 มาวางไว้บนแผ่นรองรับชิ้นงาน (holder) โดยมีระยะห่างจากเป้าสารเคลือบถึงที่วางชิ้นงาน (target to substrate) เป็น 6.5 cm ปิดชุดเตอร์หน้าเป้า Titanium เพื่อป้องกันการเคลือบก่อนกำหนดแล้วปิดฝาภาชนะสุญญากาศให้สนิท

2. สร้างสถานะสุญญากาศในภาชนะสุญญากาศตามขั้นตอนในหัวข้อ 3.3.3.1 จนความดันในภาชนะสุญญากาศมีค่าประมาณ 1.0×10^{-5} mbar ซึ่งจะใช้เป็นค่าความดันฐาน (Base pressure, Bp) ของระบบก่อนที่จะทำการเคลือบฟิล์ม บันทึกค่าความดัน Bp ที่วัดได้
3. กำหนดค่าอัตราการไหลแก๊สอาร์กอนและแก๊สออกซิเจนที่ปล่อยเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศเพื่อใช้ในการกระบวนการเคลือบ โดยป้อนค่าผ่านหน่วยควบคุม (control unit)
4. ทำการปล่อยแก๊สอาร์กอนเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ ตามค่าที่กำหนดไว้
5. เปิดน้ำหล่อเย็นให้ไหลเวียนเพื่อระบายความร้อนแก่ส่วนต่างๆ ของเครื่องเคลือบ ได้แก่ คาโทดเป้าสารเคลือบและเพลทวาล์ว (plate value)
6. ป้อนศักย์ไฟฟ้าลบให้แก่คาโทด จนกระทั่งเกิดกระบวนการโกลว์ดีสชาร์จขึ้นในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน โดยชัตเตอร์ยังคงปิดกั้นระหว่างคาโทดกับชิ้นงาน เพื่อให้คราบสกปรกที่เกาะหน้าเป้าหลุดออกไป โดยไม่มีการเคลือบเกิดขึ้นบนชิ้นงาน (preSputtering) ซึ่งใช้เวลาประมาณ 5 นาทีโดยก่อนเริ่มทำการเคลือบฟิล์ม Titanium Dioxide จะต้องบันทึกค่าศักย์ไฟฟ้า (V_{pre}) และค่ากระแสไฟฟ้า (I_{pre}) จากโวลต์มิเตอร์และแอมป์มิเตอร์ที่ติดตั้งอยู่กับระบบเคลือบตามลำดับ
7. เริ่มกระบวนการเคลือบฟิล์ม Titanium Dioxide โดยทำการปล่อยแก๊สออกซิเจนเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศตามค่าที่กำหนดไว้ หลังจากปล่อยแก๊สออกซิเจนเข้าสู่ระบบประมาณ 30 วินาทีทำการเปิดชัตเตอร์ที่ปิดหน้าเป้า Titanium ออก เพื่อเริ่มกระบวนการเคลือบฟิล์มลงบนชิ้นงาน พร้อมทั้งบันทึกค่าศักย์ไฟฟ้าขณะเคลือบ (V) ค่ากระแสไฟฟ้าขณะเคลือบ (I) และความดันขณะเคลือบ P_{coat} โดยกำหนดไว้ที่ 5.0×10^{-3} mbar
8. ทำการเคลือบฟิล์ม ตามเวลา (t) ที่กำหนด
9. หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการเคลือบฟิล์ม ปิดแหล่งจ่ายไฟ ปิดชัตเตอร์ ปิดแก๊สอาร์กอนและออกซิเจน และเปิดอากาศเข้าไปในภาชนะสุญญากาศตามลำดับ หลังจากนั้นรอประมาณ 5 นาทีแล้วจึงเปิดภาชนะสุญญากาศออก เพื่อนำชิ้นงานออกจากภาชนะสุญญากาศ แล้วเก็บไว้ในภาชนะดูดความชื้น (Desiccator)

3.6 การปรับปรุงผิวฟิล์มบาง Titanium Dioxide

3.6.1 การปรับปรุงผิวฟิล์มบาง Titanium Dioxide ด้วยวิธีทางความร้อน (Thermal Treatment)

การปรับปรุงผิวฟิล์มบาง Titanium Dioxide ด้วยวิธีทางความร้อน (Thermal Treatment) เพื่อต้องการให้ผิวของฟิล์มมีการจัดเรียงตัวเป็นผลึก Titanium Dioxide ที่มีเฟสรูไทล์ (Rutile Phase) ที่เสถียร

3.6.1.1 วัสดุอุปกรณ์

1. เตาเผาไฟฟ้า ยี่ห้อ CARBOLITE รุ่น CTF 12/65/550

3.6.1.2 วิธีทำ Thermal Treatment

1. นำ Stainless Steel เกรด 316L ที่ถูกเคลือบด้วยฟิล์มบาง Titanium Dioxide จากหัวข้อ 3.3 ไปให้

ความร้อนในเตาเผาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยควบคุมอัตราให้ความร้อน 5 °Cmin⁻¹

2. จากนั้นปิดเครื่องให้ความร้อน และทิ้งชิ้นงานไว้ในเตาเผาเพื่อให้เย็นในบรรยากาศเตาเผาอย่างช้าๆ (Furnace cooled)

3. เมื่อชิ้นงานเย็นแล้ว นำมาฉีดล้างด้วย ultra-clean water 3 ครั้ง แล้ววางชิ้นงานลงบนกระดาษกรอง ภายในภาชนะดูดความชื้น (Desiccator)

3.6.2 การปรับปรุงผิวฟิล์มบาง Titanium Dioxide ด้วยวิธีทางเคมีโดยเบสแก่ (Alkali Treatment)

การปรับปรุงผิวฟิล์มบาง Titanium Dioxide ด้วยวิธีทางเคมีโดยใช้เบสแก่ (Alkali Treatment) มีจุดประสงค์เพื่อทำให้ผิวของฟิล์มบาง Titanium Dioxide มีประจุเป็นลบ

3.6.2.1 วัสดุและอุปกรณ์

1. ภาชนะแก้วมีฝาปิดขนาด 50 ml

2. ตู้อบสารเคมีแบบใช้อากาศร้อน (Hot Air Oven) ยี่ห้อ Oven Dinder รุ่น FD53/E2

3.6.2.2 สารเคมี

1. 10M NaOH ของบริษัท APS

2. Ultra-clean water

3.6.2.3. วิธีทำ Alkali Treatment

1. นำ Stainless Steel เกรด 316L ที่ถูกเคลือบด้วยฟิล์มบาง Titanium Dioxide จากหัวข้อ 3.3 วางไว้ในภาชนะแก้วมีฝาปิดขนาด 50 ml หลังจากนั้นเติมสารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10M ปริมาตร 10 ml ลงไป แล้วปิดฝา

2. นำไปให้ความร้อนในตู้อบสารเคมีแบบใช้อากาศร้อน (Hot Air Oven) ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3. นำตัวอย่างออกจากตู้อบ แล้วจึงนำไปวางไว้ในตู้ดูดควัน เพื่อป้องกันไอระเหยของสารเคมีขณะเปิดฝา แล้วจึงเปิดฝาดูออก จากนั้นใช้คีมคีบที่ทำจาก Stainless

Steel คีบชิ้นงานไว้แล้วล้างสารเคมีออกด้วยน้ำ ultra-pure water 3 ครั้งอย่างเบาๆ แล้ววางชิ้นตัวอย่างลงบนกระดาษกรอง ภายในภาชนะดูดความชื้น (Desiccator)

3.7 การเตรียมสารละลาย Simulated Body Fluid (SBF)

ในงานวิจัยนี้จะจำลองการเกิดกระดูก (ในที่นี้จะหมายถึง Hydroxyapatite, HAp) บนผิวของฟิล์ม

Titanium Dioxide ที่เคลือบอยู่บนผิวของ Stainless Steel เกรด 316L เมื่อนำไปแช่ในสารละลาย Simulated Body Fluid (SBF) ที่มีความเข้มข้นของไอออนใกล้เคียงกับพลาสมา (plasma) ในเลือดของมนุษย์

3.7.1 วัสดุและอุปกรณ์

1. บีกเกอร์ ขนาด 2000 ml
2. ขวดที่ทำด้วยโพลีเอททิลีน (Ethylene bottle) ขนาด 2000 ml
3. ขวดที่ทำด้วยโพลิสไตรีน (Polystyrene bottle) ขนาด 30 ml
4. ขวดวัดปริมาตร ขนาด 2000 ml
5. อ่างน้ำร้อน (Water bath)
6. pH meter
7. Magnetic stirrer
8. แท่งแก้ว
9. กระดาษกรอง
10. ตู้เพาะเชื้อ (Incubator) ยี่ห้อ Sanyo Gallenkamp รุ่น SG97/07/110

3.7.2. สารเคมี

1. Sodium chloride (NaCl) ของบริษัท Merck
2. Sodium Hydrogen Carbonate (NaHCO₃) ของบริษัท Ajax Finechem
3. Potassium chloride (KCl) ของบริษัท Ajax Finechem
4. di-Potassium hydrogen phosphate trihydrate (K₂HPO₄·3H₂O) ของบริษัท CARLO ERBA
5. Magnesium chloride (MgCl₂·6H₂O) ของบริษัท Ajax Finechem
6. 1N hydrochloric acid (1N-HCl) ของบริษัท J.T. Baker
7. Calcium Chloride (CaCl₂) ของบริษัท APS
8. Sodium Sulphate (Na₂SO₄) ของบริษัท Ajax Finechem
9. Tris-Hydroxymethylmethylamine (NH₂C(CH₂OH)₃) ของบริษัท APS
10. Ultra-pure water (น้ำ D.I. ที่ผลิตได้ใหม่)

11. 7% Hydrochloric acid (7%HCl) ของบริษัท J.T. Baker

3.7.3 ขั้นตอนการเตรียมสารละลาย SBF

1. ล้างขวดและภาชนะ สำหรับเตรียมและใส่สารละลาย SBF ทุกชนิดในข้อ 3.5.1 ยกเว้นกระดวยกรอง และตุ้พะเชื้อ ตามขั้นตอนดังนี้

ก. ล้างด้วยน้ำสบู่ โดยที่ต้องใช้ฟองน้ำใหม่ในการเตรียมแต่ละครั้ง และล้างด้วยน้ำที่มี pH ประมาณ 7

ข. กลั้วภาชนะด้วยกรด 7%HCl แล้วล้างด้วยน้ำเปล่าอีกครั้ง

ค. ทำซ้ำข้อ ก. ถึง ข้อ ข. 3 ครั้ง

ง. กลั้วภาชนะด้วยน้ำกลั่น 5 ครั้ง

จ. คว่ำให้แห้งบนกระดวยกรอง

2. ใส่ ultra-pure water ลงไปในบีกเกอร์ (Polyethylene beaker) ขนาด 2000 ml แล้วปิดภาชนะด้วย Watch glass ควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ที่ 37°C

3. ละลายสารเคมีทุกชนิดตามตารางที่ 3.2 ยกเว้นสารละลายบัฟเฟอร์ คือ สารละลาย 1N-HCl และสาร $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ โดยเติมสารเคมีทีละชนิดตามลำดับ และมีการคนด้วย magnetic stirrer ตลอดเวลา

4. ควบคุมอุณหภูมิของสารละลายในภาชนะที่อุณหภูมิ $37\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ด้วยอ่างน้ำร้อน และควบคุม pH ให้คงที่ประมาณ 7.4 โดยใช้สารละลายบัฟเฟอร์ คือ สารละลาย 1N-HCl และสาร $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ โดยค่อยๆ เติมทีละสารละลายบัฟเฟอร์อย่างระมัดระวัง จนกระทั่งสารละลายบัฟเฟอร์หมดพอดี จะต้องได้ pH คงที่ที่ 7.4 ที่อุณหภูมิ 37°C

5. ถ่ายสารละลายจากบีกเกอร์โพลีเอทที่ล้นลงในขวดวัดปริมาตร เติม ultra-pure water ลงไปในบีกเกอร์โพลีเอทที่ล้น เพื่อล้างสารละลาย SBF ที่ล้างลงในขวดวัดปริมาตร

6. เติม ultra-pure water จนทำให้สารละลายมีปริมาตรทั้งหมด 2000 ml แล้วจึงเขย่าให้เข้ากัน (อุณหภูมิขณะวัดปริมาตรคงที่ใน water bath ประมาณ 20°C)

7. ถ่ายสารละลายจากขวดวัดปริมาตรลงในขวดโพลีเอทที่ล้น แล้วเก็บไว้ที่อุณหภูมิควบคุมประมาณ $4-5^{\circ}\text{C}$ (ถ้ามีตะกอนเกิดขึ้นในสารละลาย สารละลายนั้นจะไม่สามารถนำมาใช้ได้ และควรเตรียมสารใหม่)

8. ขวดวัดปริมาตรที่ใช้แล้วต้องเติมสารละลายกรด HCl ความเข้มข้น 7% ลงไปประมาณ 30 มิลลิลิตร แล้วเติม ultra-pure water จนเต็มขวดแล้วปิดฝาเพื่อเก็บไว้

ใช้ครั้งต่อไป (การใช้ครั้งต่อไป ก่อนที่จะใช้ต้องล้างด้วยน้ำ ultra-pure water มากกว่า 10 ครั้งขึ้นไป)

9. ภาชนะชนิดอื่นๆ ล้างด้วยน้ำธรรมดา คั่วไว้ให้แห้ง และเก็บไว้ใช้เฉพาะเตรียมสารละลาย SBF เท่านั้น (ภาชนะที่ใช้ครั้งแรกต้องเป็นภาชนะใหม่ที่ยังไม่เคยถูกใช้งานมาก่อน และการเตรียมสารละลาย SBF ทุกครั้ง ต้องทำการล้างภาชนะดังกล่าวไว้แล้วข้างต้น)

3.7.4 การแช่ตัวอย่างในสารละลาย Simulate Body Fluid (SBF) การแช่ชิ้นงานในสารละลาย SBF ซึ่งประกอบด้วย ชิ้นงานที่ไม่ผ่านกระบวนการ Treatment, ชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการ Thermal Treatment และชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการ Alkali Treatment เพื่อทำการจำลองการเกิดกระดูก มีขั้นตอนดังนี้

1. นำชิ้นงานตัวอย่างไปแช่ในสารละลาย SBF ปริมาตร 30 ml ภายในภาชนะที่ทำจากโพลีสไตรีน (polystyrene)
2. เก็บชิ้นงานตัวอย่างที่ถูกแช่ในสารละลาย SBF ในตู้เพาะเชื้อ (Incubator) ที่อุณหภูมิ 37 °C เป็นเวลา 7 วัน
3. นำตัวอย่างออกจากสารละลาย SBF และล้างด้วย ultra-pure water แล้วผึ่งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง (~25 °C) หลังจากนั้นเก็บตัวอย่างไว้ในภาชนะดูดความชื้น (Desiccator)

3.8 การศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ทั้งก่อนและหลังการ Treatment และคุณสมบัติของสารประกอบ Hydroxyapatite (HAp) บนผิวฟิล์มแต่ละชนิด

ฟิล์มบาง Titanium Dioxide, ฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่ถูก Thermal Treatment หรือ Alkali Treatment และสารประกอบ Hydroxyapatite (HAp) ที่เกิดขึ้นบนผิวฟิล์มแต่ละชนิดจะถูกนำไปทดสอบด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ ดังนี้

1. ศึกษาคุณสมบัติด้านผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์ X-ray diffractometer (XRD) ยี่ห้อ Bruker รุ่น A8 โดยมีสภาวะในการทดสอบ คือ ใช้ Cu-K α เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ กำหนดให้มุมวัดอยู่ในช่วง 20-40 องศา และใช้พลังงาน 40kV, 30mA สแกนที่อัตราเร็ว 0.3°min⁻¹ โดยสเปกตรัมที่วัดได้จะบันทึกอยู่ในรูปแบบของ X-ray diffraction pattern โดยอ่านค่ามุม 2 θ ที่ตำแหน่งความเข้มสูงโดยเปรียบเทียบกับมาตรฐานอ้างอิงของแฟ้ม JCPDS

2. ทำการวิเคราะห์ผิวฟิล์ม Titanium Dioxide โดยละเอียดในระดับนาโน (Nano-scale) ด้วยเครื่อง Atomic Force Microscopy (AFM) ยี่ห้อ Veeco รุ่น Nano Scope IV โดยใช้หัวเข็มซิลิกอน เพื่อศึกษาลักษณะพื้นผิว พร้อมทั้งหาค่าความหนาของฟิล์มที่ได้หลังการ

Sputtering

3. ทำการวิเคราะห์ด้วย Scanning Electron Microscope (SEM) ยี่ห้อ LEO รุ่น 1450VP เพื่อศึกษามorphology ของฟิล์มในระดับไมโคร (micro-scale)

4. ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วย Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) ยี่ห้อ LEO รุ่น 1450VP

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ในส่วนของการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองนี้ จะเป็นการศึกษาคุณลักษณะของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่สังเคราะห์ด้วย DC Unbalance Magnetron Sputtering บน 316L Stainless Steel เพื่อใช้เป็นกระดูกเทียม โดยจะทำการเคลือบที่อัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนต่างๆ ทั้งก่อนและหลัง Thermal Treatment หรือ Alkali Treatment หลังจากนั้นจะทำการวิเคราะห์หา คุณลักษณะของสารประกอบ Hydroxyapatite (HAp) ที่เกิดขึ้นหลังจากจุ่มชิ้นงานตัวอย่างในสารประกอบ Simulated Body Fluid (SBF) เป็นเวลา 7 วัน

4.1 การศึกษาคุณลักษณะของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่สังเคราะห์โดย DC Unbalance Magnetron Sputtering

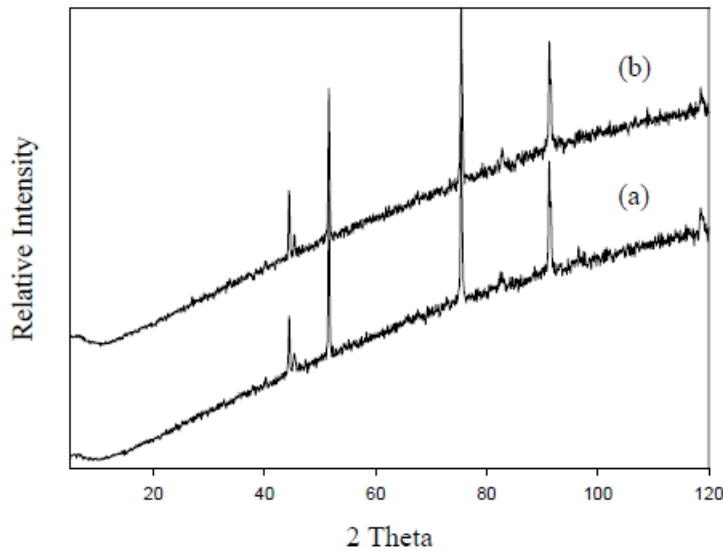
จากการสังเคราะห์ฟิล์มบาง Titanium Dioxide บนผิวของ 316L Stainless Steel ด้วย DC Unbalance Magnetron Sputtering โดยไม่มีการให้ความร้อนกับระบบ ที่อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนเท่ากับ 1:2, 1:3, 1:4 และ 0.5:4 (sccm) พบว่ามีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1.1 โครงสร้าง (structure) ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide และ 316L Stainless Steel

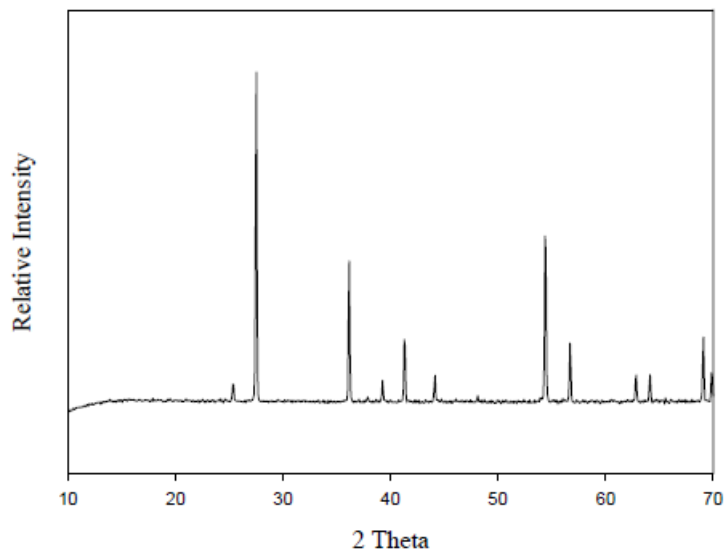
การศึกษาโครงสร้างของฟิล์มบาง Titanium Dioxide และ 316L Stainless Steel สามารถศึกษาได้จากเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Analysis, XRD) ซึ่งเทคนิคนี้ได้มีการนำมาใช้เพื่อแยกแยะ โครงสร้างของสารต่างๆ [69] โดยการวิเคราะห์จะอาศัยการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของชิ้นงานตัวอย่างกับมาตรฐาน JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิด มีรูปแบบโครงสร้างของผลึกที่แตกต่างกัน และระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมที่จัดเรียงกันอย่างเป็นระเบียบ ก็แตกต่างกันไปด้วย ขึ้นอยู่กับขนาดและประจุของอะตอมของ สารประกอบแต่ละชนิด ซึ่งจะมีรูปแบบ (XRD Pattern) เฉพาะตัวของสารนั้นผลการวิเคราะห์ XRD Pattern ซึ่งสแกนในช่วง 2θ เท่ากับ $50-120^\circ$ ของ Stainless Steel เกรด 316L ซึ่งใช้เป็นวัสดุรองรับ (Substrate) ในงานวิจัยนี้สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.1(a) ซึ่งจะเห็นได้ว่า มีพีคอยู่ที่บริเวณ 2θ ประมาณ 44.5, 45.0, 75.48 และ 91.32° ใดๆก็ดี เมื่อพิจารณา XRD Pattern ในช่วงสแกน 2θ ดังกล่าว ของชิ้นงาน (Substrate) หลังจากผ่านการเคลือบด้วยฟิล์มบาง Titanium Dioxide ด้วยเทคนิค DC Unbalance Magnetron Sputtering ที่อัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนเท่ากับ 1:2 (sccm) จะพบว่ามีพีคขึ้นที่ตำแหน่ง

เดียวกับของชิ้นงานก่อนผ่านการเคลือบผิวดังแสดงในรูปที่ 4.1(b) ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับฟิสิกมาตรฐานของ Titanium Dioxide เฟส Rutile ดังรูปที่ 4.2 แล้วควรมีฟิสิกหลักขึ้นที่ 2θ เท่ากับ 27.5, 36.1, 39.3, 41.3, 44.1, 54.4, 56.7, 62.8, 64.1, 69.1 และ 69.9 ดังนั้น XRD Pattern ของชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิวด้วย Titanium Dioxide ในช่วง 2θ ดังกล่าวไม่สามารถพบฟิสิกของ Titanium Dioxide ได้จากผลการวิเคราะห์ดังกล่าว เกิดจากฟิสิกของ substrate มีความเข้ม (Relative Intensity) สูงมากกว่า ฟิสิกของฟิล์มบาง Titanium Dioxide มาก จึงเป็นผลทำให้ไม่สามารถสังเกตเห็นฟิสิกของ Titanium Dioxide ได้ และจาก XRD Pattern ของ Titanium Dioxide ดังแสดงในรูปที่ 4.2 จะพบว่าบริเวณ 2θ เท่ากับ 20-40 เป็นบริเวณที่มีความเข้มของฟิสิกของ Titanium Dioxide เฟส Rutile สูงที่สุด และถ้า 2θ เท่ากับ 40 ขึ้นไปจะเป็นบริเวณที่แสดงฟิสิกของ 316L Stainless Steel ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.1(a) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะทำการวิเคราะห์ฟิสิกของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เคลือบอยู่บน 316L Stainless Steel ด้วยเครื่อง XRD ที่บริเวณ 2θ เท่ากับ 20-40 เท่านั้น ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของฟิล์มบางที่ผ่านการเคลือบด้วย DC Unbalance Magnetron Sputtering ที่อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนเท่ากับ 1:2, 1:3, 1:4 และ 0.5:4 (sccm) ดังแสดงในรูปที่ 4.3 พบว่าเป็นฟิล์มของ Titanium Dioxide และมีการจัดเรียงโครงสร้างผลึกเป็นเฟส Rutile ทั้งหมด ซึ่งจากรายงานงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าการเตรียมฟิล์ม Titanium Dioxide ด้วยเทคนิค DC Unbalance Magnetron Sputtering จะได้ฟิล์ม Titanium Dioxide เฟส Amorphous และเฟส Anatase ซึ่งหากต้องการให้ฟิล์ม Titanium Dioxide ที่มีการจัดเรียงโครงสร้างผลึกเป็นเฟส Rutile ต้องนำฟิล์มที่เตรียมได้ไปผ่านกระบวนการ Treatment เช่น Thermal Treatment ที่อุณหภูมิสูงกว่า 600°C ขึ้นไปภายในบรรยากาศ เพื่อความร้อนที่จะไปทำให้อะตอมภายในโครงสร้างของฟิล์มมีการสั่นมากขึ้น และสามารถจัดเรียงตัว (Orientation) ไปในทางโครงสร้างที่เป็นระเบียบมากขึ้น ซึ่งการจัดเรียงโครงสร้างของ Titanium Dioxide เฟส Rutile นั้นเป็นการจัดเรียงโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของ Titanium Dioxide และเป็นเฟสที่เหมาะสมต่อการเหนี่ยวนำ (Induce) ให้เกิดการประกอบ Hydroxyapatite (HAp) เนื่องจากการจัดเรียงอะตอมของ Titanium Dioxide เฟส Rutile นั้นใกล้เคียงกับการจัดเรียงอะตอมของ HAp จึงส่งผลให้ง่ายต่อการเกิด HAp บนผิวของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เกิดจากกระบวนการ Sputtering [25] แสดงให้เห็นว่า การสังเคราะห์ฟิล์มภายใต้สภาวะที่ใช้ในงานวิจัยนี้ สามารถได้ฟิล์ม Titanium Dioxide ที่มีการจัดเรียงโครงสร้างผลึกเป็นเฟส Rutile โดยไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการ Treatment นอกจากนี้ จากการวิเคราะห์ XRD Pattern ดังแสดงในรูปที่ 4.3 จะพบว่าการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนที่ใช้เคลือบไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของฟิล์ม Titanium Dioxide ที่ได้ ทั้งนี้สามารถพิจารณาได้จากความสูงและความกว้างของฟิสิก ซึ่งพบว่าในทุกอัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนมี XRD Patterns คล้ายคลึงกัน และจาก XRD Pattern ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เตรียมได้นั้น พบว่ามีการจัดเรียงโครงสร้างในระนาบ (110) เพียงระนาบเดียว ซึ่งสอดคล้องกับผล

การทดลองของ Ramamoorthy และ Vanderbilt ที่พบว่าโครงสร้างผลึก Titanium Dioxide ระนาบ (110) เป็นระนาบที่มีพลังงานต่ำที่สุด โดยสามารถสังเกตได้จากที่บริเวณ 2θ เท่ากับ 27.5 และเมื่อพิจารณาความกว้างส่วนฐานของพีค จะพบว่าพีคที่วิเคราะห์ได้ยังมีฐานที่ค่อนข้างกว้าง ซึ่งหมายถึงโครงสร้างของฟิล์มบาง Titanium Dioxide เฟส Rutile ที่สังเคราะห์ได้ มีการจัดเรียงโครงสร้างที่เป็นผลึกยังไม่สมบูรณ์ ยังมีบางส่วนจัดเรียงโครงสร้างแบบอสัณฐาน (Amorphous) [44]

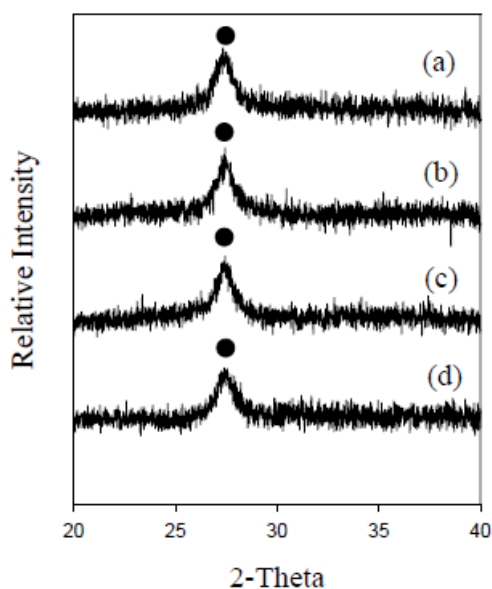


รูปที่ 4.1 XRD Pattern: (a) 316L Stainless Steel ที่ยังไม่ผ่านการเคลือบผิว (b) 316L Stainless Steel ที่ผ่านการเคลือบผิวด้วย Titanium Dioxide โดยใช้อัตราการใช้ของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน 1:2 (sccm)



รูปที่ 4.2 XRD Pattern มาตรฐานของ Titanium Dioxide เฟส Rutile

นอกจากนี้ จากการวิเคราะห์ XRD Pattern ดังแสดงในรูปที่ 4.3 จะพบว่าการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนที่ใช้เคลือบ ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของฟิล์ม Titanium Dioxide ที่ได้ ทั้งนี้สามารถพิจารณาได้จากความสูงและความกว้างของพีค ซึ่งพบว่าในทุกอัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนมี XRD Patterns คล้ายคลึงกัน และจาก XRD Pattern ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เตรียมได้นั้น พบว่ามีการจัดเรียงโครงสร้างในระนาบ (110) เพียงระนาบเดียว ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Ramamoorthy และ Vanderbilt ที่พบว่าโครงสร้างผลึก Titanium Dioxide ระนาบ (110) เป็นระนาบที่มีพลังงานต่ำที่สุด โดยสามารถสังเกตพีคได้ที่บริเวณ 2θ เท่ากับ 27.5 และเมื่อพิจารณาความกว้างส่วนฐานของพีค จะพบว่าพีคที่วิเคราะห์ได้ยังมีฐานที่ค่อนข้างกว้าง ซึ่งหมายถึงโครงสร้างของฟิล์มบาง Titanium Dioxide เฟส Rutile ที่สังเคราะห์ได้ มีการจัดเรียงโครงสร้างที่เป็นผลึกยังไม่สมบูรณ์ ยังมีบางส่วนจัดเรียงโครงสร้างแบบอสัณฐาน (Amorphous) [44]

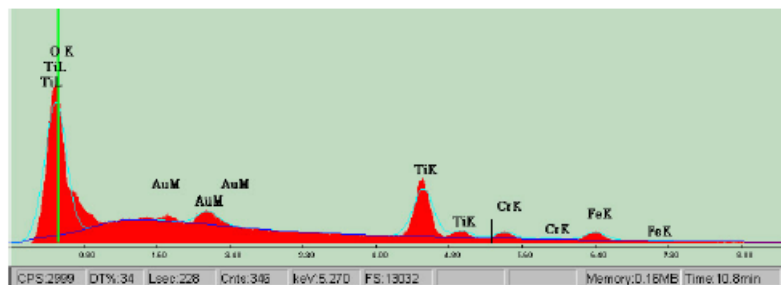


รูปที่ 4.3 XRD Pattern ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide เคลือบด้วย DC Unbalance Magnetron Sputtering ที่อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน: (a) 1:2, (b) 1:3, (c) 1:4 และ (d) 0.5:4 sccm (•: TiO₂-Rutile ระนาบ (110))

4.1.2 การวิเคราะห์ฟิล์มบาง Titanium Dioxide ด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

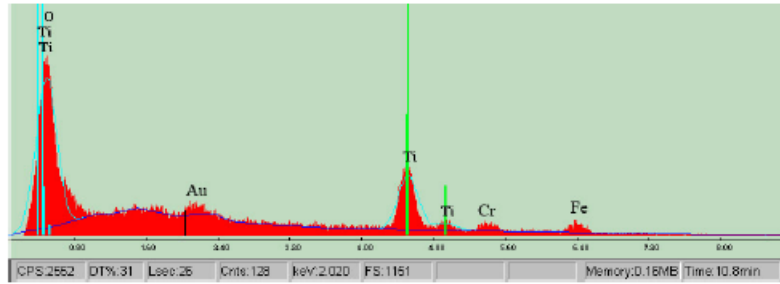
หลักการทำงานของ Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) คือ เมื่อกระตุ้นตัวอย่างด้วยกลุ่มพลังงาน (โฟตอน) ที่เหมาะสม จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัว (Characteristic x-ray) ของธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่าง ซึ่งรังสีเอกซ์เฉพาะตัวนี้จะมีค่าพลังงานเฉพาะที่แตกต่างกันตามชนิดของธาตุ การวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยเทคนิค EDX ทำได้โดยวัดความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น ซึ่งขึ้นอยู่กับ

องค์ประกอบของแต่ละตัวอย่าง [70] โดยในงานวิจัยนี้จะใช้ EDX เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุในฟิล์มบาง Titanium Dioxide เพื่อเป็นการยืนยันผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ว่าเป็น Titanium Dioxide โดยใช้เครื่อง EDX ยี่ห้อ LEO รุ่น 1450VP ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ดังแสดงในรูปที่ 4.4 จะสังเกตได้ว่าฟิล์มที่ได้จากการเคลือบที่อัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนต่างๆ จะมีองค์ประกอบคือ ธาตุ Titanium (Ti) และออกซิเจน (O) โดยจากรูปยังจะสามารถสังเกตเห็นธาตุทอง (Au) ซึ่งเกิดจากเทคนิคการวิเคราะห์ เนื่องจากตัวอย่างที่นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EDX นั้นจำเป็นต้องมีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ ดังนั้นจึงต้องมีการเคลือบทองก่อนการวิเคราะห์ จึงทำให้ผลการวิเคราะห์สามารถสังเกตเห็น spectrum ของทองได้ นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ EDX ยังสามารถสังเกตเห็น spectrum ของ chromium (Cr) และ เหล็ก (Fe) ซึ่งเป็นธาตุองค์ประกอบของ 316L Stainless Steel ที่ใช้เป็นวัสดุรองรับ (Substrate) เนื่องจากฟิล์มที่เตรียมได้เป็นฟิล์มที่มีขนาดบาง จึงอาจทำให้รังสีเอ็กซ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ สามารถทะลุชั้นฟิล์มบางไปถึง substrate ได้ นอกจากนี้ เมื่อทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Quantitative Analysis) ด้วยเทคนิค EDX ดังแสดงในรูปที่ 4.5 จะพบว่าปริมาณของออกซิเจนต่อ Titanium จะเข้าใกล้ 2:1 เมื่อเพิ่มสัดส่วนของออกซิเจนที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์ม Titanium Dioxide ซึ่งมีผลสอดคล้องกับผลการทดลองของ Bally และคณะ [65]

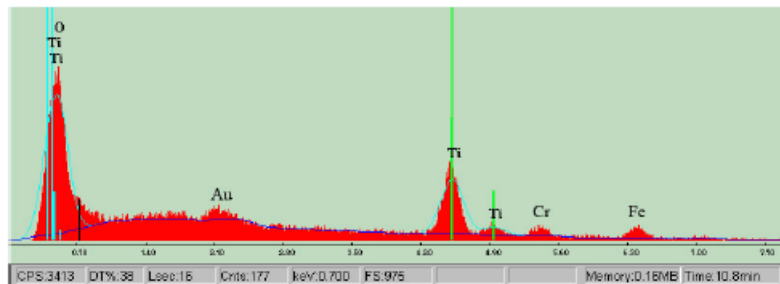


(a)

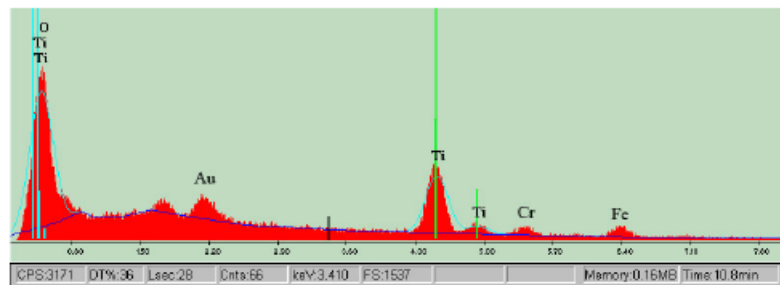
รูปที่ 4.4 EDX spectrum ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide เคลือบด้วย DC Unbalance Magnetron Sputtering ที่อัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน: (a) 1:2, (b) 1:3, (c) 1:4 และ (d) 0.5:4 sccm



(b)

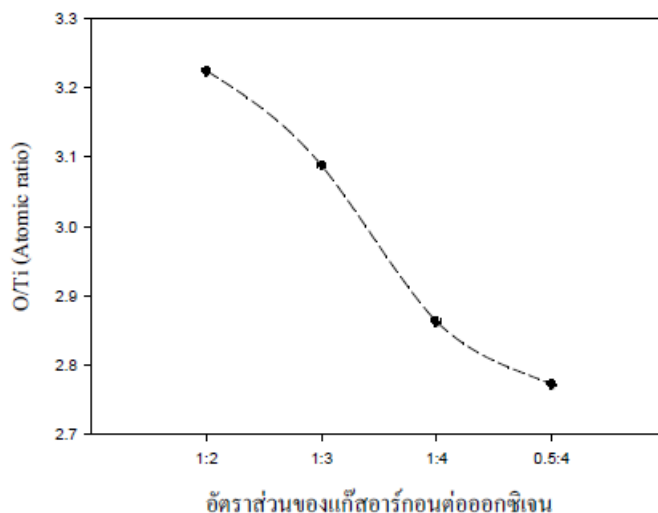


(c)



(d)

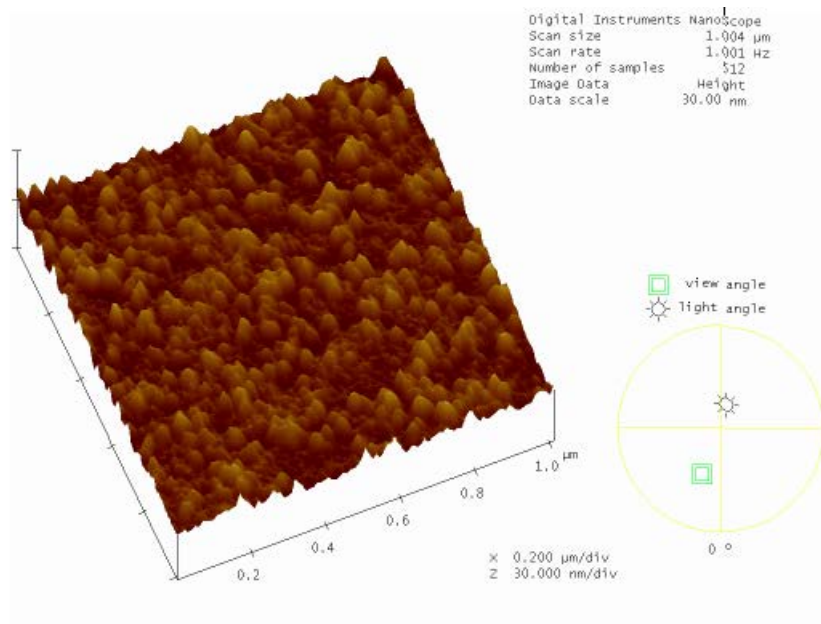
รูปที่ 4.4 (ต่อ) EDX spectrum ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide เคลือบด้วย DC Unbalance Magnetron Sputtering ที่อัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน: (a) 1:2, (b) 1:3, (c) 1:4 และ (d) 0.5:4 sccm



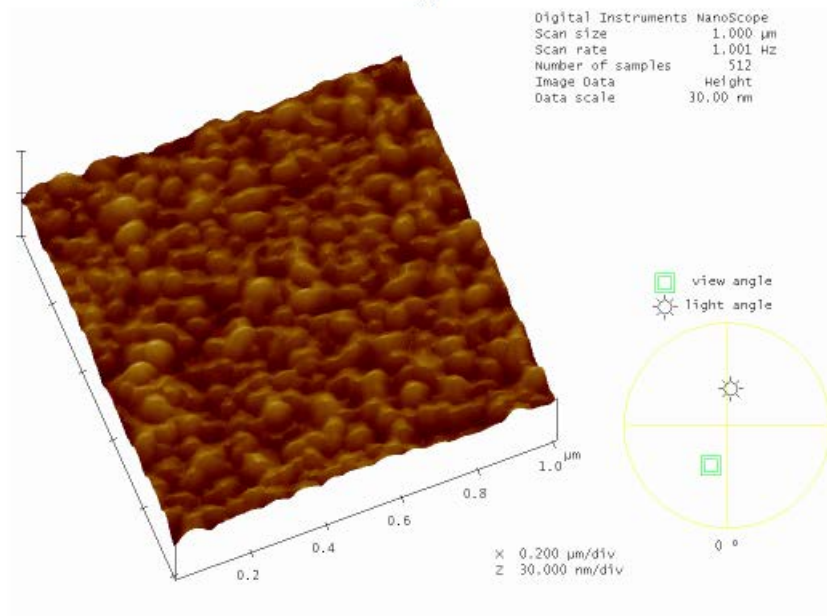
รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่าง สัดส่วนอะตอม (Atomic Ratio) ของออกซิเจน ต่อ Titanium จาก Quantitative Analysis ด้วย EDX และอัตราส่วนของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์มบาง Titanium Dioxide ด้วย DC Unbalance Magnetron Sputtering

4.1.3 การวิเคราะห์ฟิล์มบาง Titanium Dioxide ด้วยเทคนิค Atomic Force Microscopy (AFM)

การวิเคราะห์ฟิล์มบาง Titanium Dioxide ด้วยเครื่อง Atomic Force Microscopy (AFM) จะเป็นการวิเคราะห์ลักษณะของผิวฟิล์ม ซึ่ง AFM เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ที่อาศัยหลักการผลัดกันระหว่างอะตอมของหัวเข็ม ซึ่งมีเพียงอะตอมเดียว กับอะตอมของผิวฟิล์ม [71] ซึ่งเครื่อง AFM ที่ใช้ในงานวิจัยครั้งนี้มียี่ห้อ Veeco รุ่น Nano Scope IV หัวเข็มซิลิกอน เป็นเครื่อง AFM ที่ถูกใช้ในงานวิจัยครั้งนี้ ซึ่งจะทำให้การสแกนพื้นที่ $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ จากการวิเคราะห์ผลด้วย AFM ดังแสดงในรูปที่ 4.6 (a) และ (b) พบว่าเมื่อเคลือบฟิล์มบาง Titanium Dioxide ด้วยอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อแก๊สออกซิเจนลดลง หรือออกซิเจนที่ใช้ในการเคลือบมีสัดส่วนที่มากขึ้น จะทำให้ฟิล์มมีขนาดเกรนใหญ่ขึ้น เนื่องจากปริมาณของ sputter gas (Ar) น้อยลงเป็นผลทำให้ไอออนพลังงานสูงที่เกิดจากการไอออนไนซ์ของแก๊สอาร์กอนเข้าชน (bombarded) เป้า Titanium ได้ในปริมาณที่น้อยลง ส่งผลให้อะตอมของ Titanium หลุดออกมาจากเป้า Titanium ได้น้อยลงเช่นกัน และระหว่างการตกลงเคลือบของ Titanium บนผิวของวัสดุรองรับ (substrate) จะสามารถเจอกับ reactive gas ซึ่งก็คือแก๊สออกซิเจนที่พร้อมเข้าทำปฏิกิริยาในปริมาณมาก จึงเป็นผลทำให้ Titanium 1 อะตอม จะสามารถทำพันธะกับออกซิเจนได้หลายอะตอมเกิดเป็นกลุ่มก้อนโมเลกุลขนาดใหญ่ เมื่อตกเคลือบบนผิวของ Substrate จึงส่งผลให้ฟิล์มบางของ Titanium Dioxide ที่เคลือบด้วยอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนน้อยลง มีขนาดเกรนที่ใหญ่ขึ้น [72]



(a)

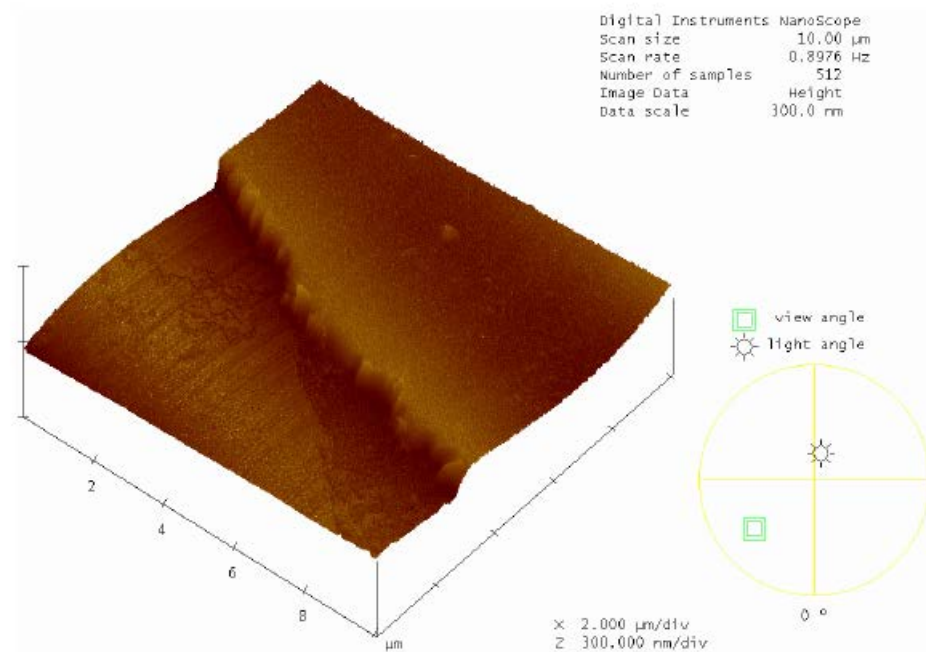


(b)

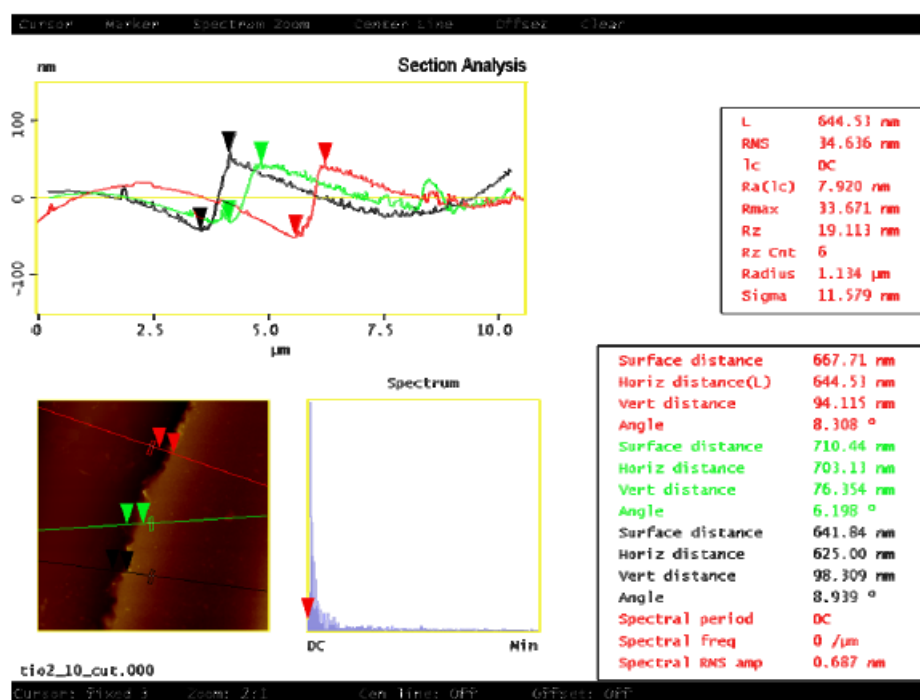
รูปที่ 4.6 AFM Nanograph ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เคลือบด้วย DC Unbalance Magnetron Sputtering ที่อัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน: (a) 1:2 และ (b) 0.5:4 sccm

จากการวิเคราะห์ความหนาด้วยเครื่อง AFM ซึ่งใช้หัวเข็มของ AFM ลากผ่านระหว่างบริเวณที่มีฟิล์มและบริเวณไม่มีฟิล์ม ดังแสดงในรูปที่ 4.7-4.8 พบว่าฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เคลือบด้วยอัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนปริมาณต่างๆ จะมีความหนาอยู่ในช่วง 90-140 nm ดังแสดงในรูปที่ 4.9 โดยจะมีความหนามากที่สุดเมื่อสังเคราะห์ด้วยอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน

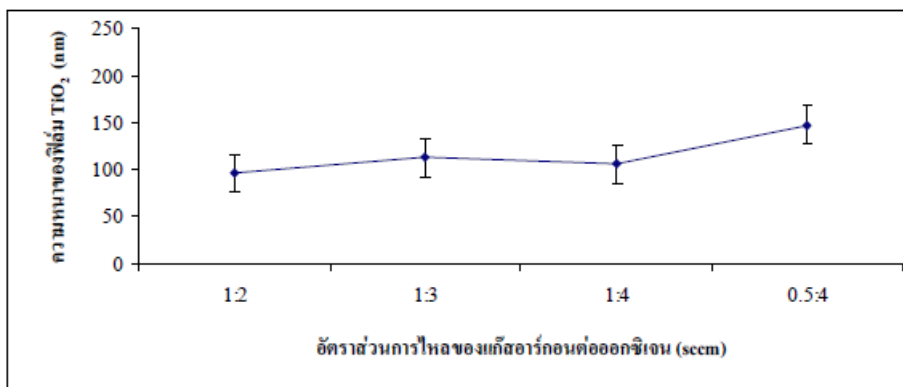
ต่อออกซิเจนเท่ากับ 0.5:4 (sccm) เนื่องจาก เมื่อเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น จะทำให้การ deposit ของฟิล์ม Titanium Dioxide เป็นไปอย่างหลวมๆ



รูปที่ 4.7 AFM Nanograph ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide บริเวณที่วัดความหนา ที่เคลือบด้วย DC Unbalance Magnetron Sputtering ที่อัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน 1:2 sccm



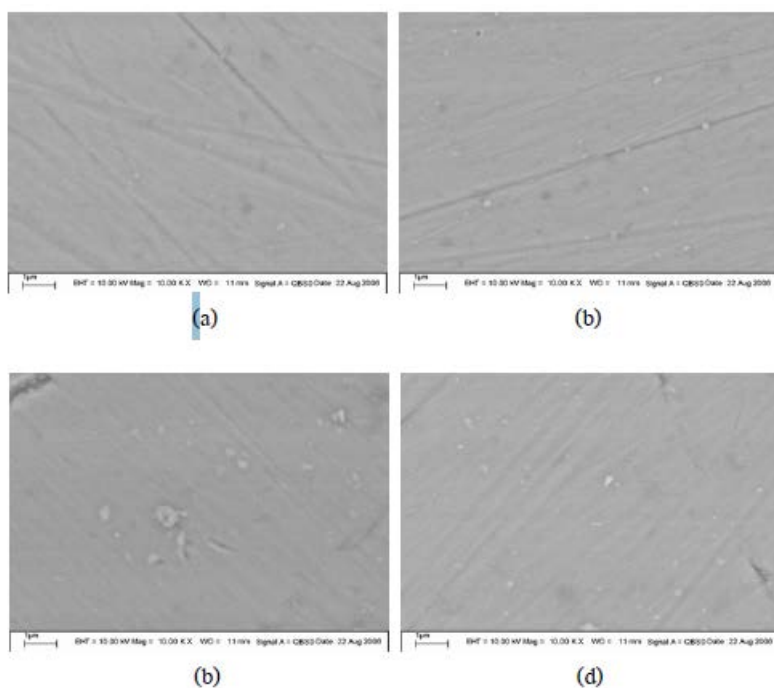
รูปที่ 4.8 การวิเคราะห์ห้ความหนาของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เคลือบด้วย DC Unbalance Magnetron Sputtering ที่อัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน 1:2 sccm ด้วย AFM



รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน และความหนาของฟิล์ม Titanium Dioxide (nm) ที่สังเคราะห์ได้

4.1.4 การวิเคราะห์ลักษณะของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ด้วย Scanning Electron Microscopy (SEM)

การวิเคราะห์ลักษณะของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ด้วย SEM นั้น อาศัยหลักการเร่งอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดด้วยศักย์ไฟฟ้าค่าสูง (ประมาณ 5-30 kV) ซึ่งลำอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะถูกโฟกัสด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า และทำให้ลำอิเล็กตรอน (probe diameter) มีขนาดเล็กลง เมื่อตกกระทบชิ้นงานจะเกิดการปลดปล่อยพลังงานออกมาหลายรูปแบบ เช่น backscatter electron, secondary electron, augerelectron, continuous X-ray และ characteristic X-ray เป็นต้น ซึ่งใน SEM จะอาศัยสัญญาณจากsecondary electron ที่ออกมาจากบริเวณผิวของชิ้นงานเท่านั้น หลังจากนั้นสัญญาณจาก secondaryelectron จะถูกส่งเข้าสู่กระบวนการประมวลผลออกมาเป็นรูป ซึ่ง SEM ที่ใช้วิเคราะห์ลักษณะผิวของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ครั้งนี้ ยี่ห้อ LEO รุ่น 1450VP รูปที่ 4.10 แสดงการวิเคราะห์ลักษณะผิวของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ด้วย SEM ก่อนทำการ Treatment พบว่าฟิล์มที่สังเคราะห์ได้จากเทคนิค DC Unbalance Magnetron Sputtering ภายใต้สภาวะที่ทำการทดลอง และที่อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนเท่ากับ 1:2, 1:3, 1:4 และ 0.5:4 (sccm) นั้นมีลักษณะเหมือนกันคือ มีผิวเรียบ และไม่มีรอยแตกร้าว ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์มบาง Titanium Dioxide ไม่ส่งผลกับลักษณะของฟิล์มในระดับไมโครสเกล (Micro scale)

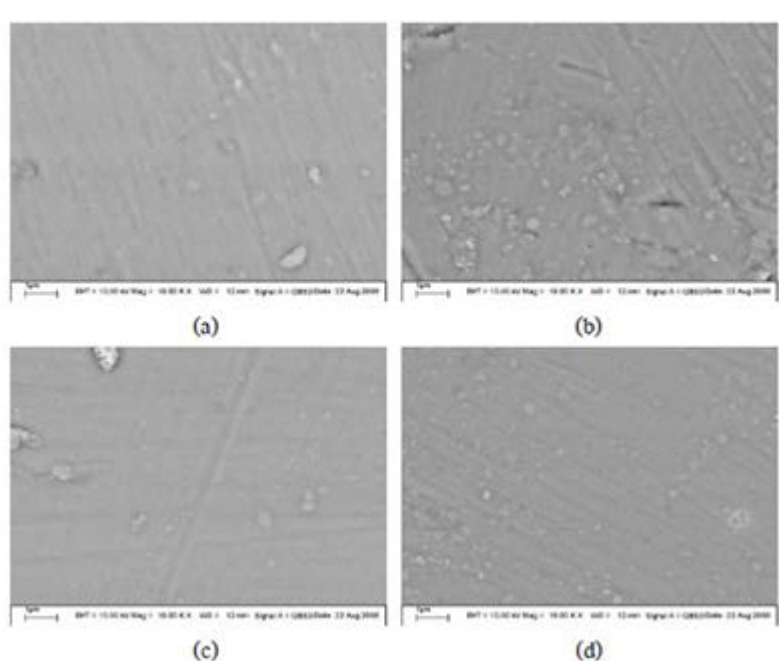


รูปที่ 4.10 SEM Micrograph ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เคลือบด้วย DC Unbalance Magnetron Sputtering ที่อัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน: (a)1:2, (b)1:3, (c)1:4 และ (d)0.5:4 sccm

4.2 การศึกษาคุณลักษณะของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่สังเคราะห์โดยDC Unbalance Magnetron Sputtering หลังผ่านการ Treatment

ในงานวิจัยนี้จะทำการ Treatment ฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค DC Unbalance Magnetron Sputtering ที่อัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน 1:2, 1:3, 1:4 และ 0.5:4 (sccm) ด้วยกัน 2 วิธี คือ Thermal Treatment หรือ Alkali Treatment

4.2.1 การวิเคราะห์ลักษณะของฟิล์มบาง Titanium Dioxide หลังผ่านการ Thermal Treatment ด้วย Scanning Electron Microscopy Thermal Treatment เป็นกระบวนการที่ให้ความร้อนกับฟิล์มในอุณหภูมิสูง ซึ่งความร้อนที่ให้อาจจะไปทำให้อะตอมภายในโครงสร้างของฟิล์มมีการสั่นมากขึ้นและสามารถจัดเรียงตัว (Rearrangement) ไปในทางโครงสร้างที่เป็นระเบียบมากขึ้น โดยในงานวิจัยนี้จะให้ความร้อนกับฟิล์มในเตาเผา (Annealing) ที่อุณหภูมิ 600°C โดยมีอัตราการให้ความร้อน 5°C/min เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นจะทำให้ฟิล์มเย็นลงในเตาเผา (Furnace Cooled) ซึ่งลักษณะของฟิล์มบาง Titanium Dioxide หลังจากผ่านการ Thermal Treatment สามารถแสดงในรูปที่ 4.11

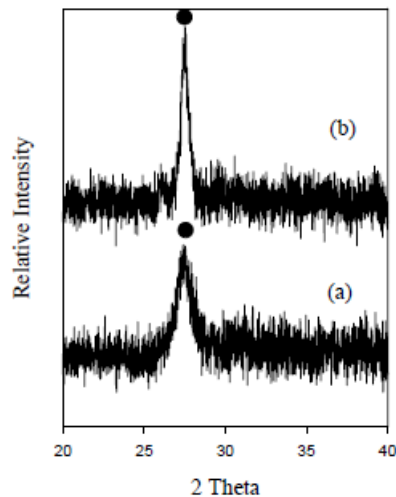


รูปที่ 4.11 SEM Micrograph ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เคลือบด้วย DC Unbalance Magnetron Sputtering ที่อัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน: (a)1:2, (b)1:3, (c)1:4 และ (d)0.5:4 sccm หลังผ่านการ Thermal Treatment

จากการวิเคราะห์ลักษณะของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ด้วย SEM ดังแสดงในรูปที่ 4.11 พบว่าผิวฟิล์มหลังจากผ่านกระบวนการ Thermal Treatment แล้วจะมีลักษณะที่แตกต่างไปจากเดิมนั่นคือฟิล์มมีลักษณะหยาบขึ้นกว่าเดิม แต่ผิวของฟิล์มก็ยังไม่เกิดการแตกร้าว ซึ่งโดยทั่วไปการให้ความร้อนกับฟิล์มเพื่อให้เกิดการจัดเรียงโครงสร้างของฟิล์มที่เป็นผลึกมากขึ้น อาจส่งผลทำให้เกิด Stress บนผิวของฟิล์มได้ ทั้งนี้การที่ผิวฟิล์มหลังจากผ่านกระบวนการ Thermal Treatment แล้วไม่เกิดการแตกร้าว นั้น อาจเนื่องมาจากฟิล์มที่สังเคราะห์ได้จากงานวิจัยนี้มีขนาดบางมาก

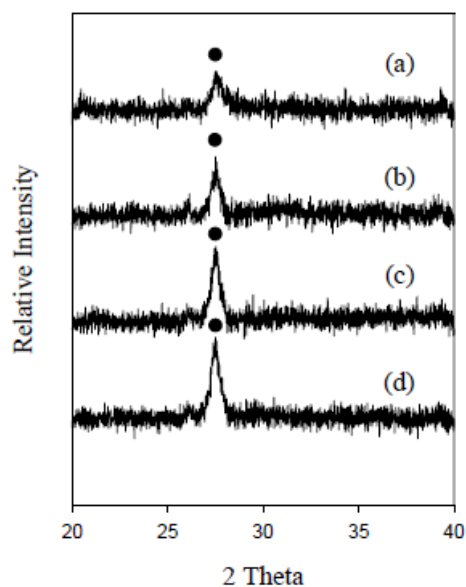
4.2.2 โครงสร้าง (Structure) ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide หลังผ่านกระบวนการ Thermal Treatment

จากการศึกษา XRD Pattern ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide หลังผ่านกระบวนการ Thermal Treatment พบว่าฟีกของ Titanium Dioxide เฟส Rutile ที่มีการจัดเรียงตัวในระนาบ (110) มีความสูงเพิ่มขึ้น (Sharp) ดังแสดงในรูปที่ 4.12 (b) ซึ่งเกิดจากความร้อนที่ให้อุณหภูมิในการทำ Thermal Treatment นั้นไปทำให้ส่วนที่เป็น Amorphous ในฟิล์มเกิดการจัดเรียงตัวเป็นผลึกมากขึ้น จึงทำให้สามารถตรวจวัดความเข้มของ X-ray ได้มากขึ้น ซึ่งเป็นผลทำให้ฟีกสูงชันนั่นเอง



รูปที่ 4.12 XRD Pattern ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เคลือบด้วย DC Unbalance Magnetron Sputtering ที่อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน 0.5:4 sccm: (a) ก่อน และ (b) หลัง Thermal Treatment ที่ขยายสเกลแล้ว (•: TiO₂-Rutile ระนาบ (110))

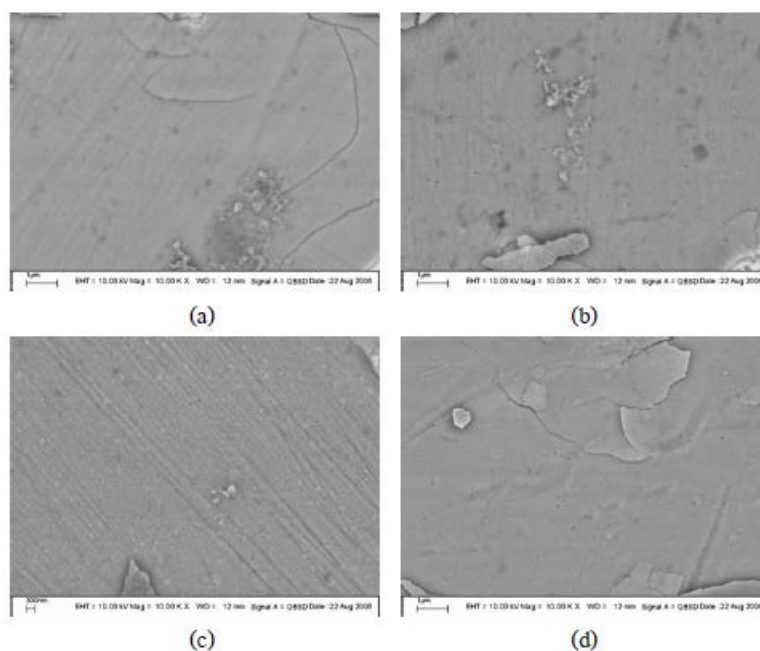
จากการศึกษาโครงสร้างด้วย XRD ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.13 พบว่าความสูงของพีคจะเพิ่มขึ้น เมื่ออัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนลดลง (ออกซิเจนมากขึ้น) ทั้งนี้เนื่องจากการเคลือบฟิล์มบาง Titanium Dioxide เกิดจากอะตอมของ Titanium ที่หลุดจาก target เข้าทำปฏิกิริยากับอะตอมของออกซิเจน โดยการเคลือบฟิล์มที่อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนมากขึ้น Titanium จะสามารถสร้างพันธะกับอะตอมของออกซิเจนได้มากขึ้น ซึ่งโครงสร้างบางส่วนของฟิล์มบาง Titanium Dioxide จะมีการจัดเรียงโครงสร้างผลึกเป็นเฟส Rutile ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วข้างต้น และบางส่วนของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ก็มีการจัดเรียงตัวเป็นเฟส Amorphous ซึ่งหลังจากฟิล์มถูกให้ความร้อน ฟิล์มบางส่วนที่มีการจัดเรียงตัวเป็นเฟส Amorphous ก็จะสามารถเกิดการจัดเรียงโครงสร้างเป็นผลึกมากขึ้น แต่สำหรับฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เตรียมได้จากอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนปริมาณน้อย จำเป็นต้องใช้ออกซิเจนจากบรรยากาศ โดยอาศัยหลักการแพร่ผ่านของออกซิเจนผ่านผิวฟิล์มเข้าไป เพื่อให้โครงสร้างของฟิล์มมีความสมบูรณ์มากขึ้น [44] ส่งผลให้พีคของฟิล์ม Titanium Dioxide ที่สังเคราะห์ด้วยออกซิเจนปริมาณน้อยมีความเข้มพีคต่ำ ดังแสดงในรูปที่ 4.13 (a)



รูปที่ 4.13 XRD Pattern ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide เคลือบด้วย DC Unbalance Magnetron Sputtering ที่อัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน: (a)1:2, (b)1:3, (c)1:4 และ(d)0.5:4 sccm หลังผ่านการ Thermal Treatment (•: TiO₂-Rutile ระนาบ (110))

4.2.3 การวิเคราะห์ลักษณะของฟิล์มบาง Titanium Dioxide หลังผ่านการ Alkali Treatment ด้วย Scanning Electron Microscopy

การทำ Alkali Treatment เป็นกระบวนการปรับปรุงผิวด้วยสารเคมีที่มีฤทธิ์เป็นเบส และมีความเข้มข้นสูงซึ่งสารเคมีที่นิยมใช้คือ Sodium Hydroxide (NaOH) โดยในงานวิจัยนี้จะแช่ฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เคลือบได้จาก DC Unbalance Magnetron Sputtering ที่อัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน: 1:2, 1:3, 1:4 และ 0.5:4 (sccm) ในสารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10M ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งจากผลการทดลอง พบว่าฟิล์มบาง Titanium Dioxide หลังผ่านกระบวนการ Alkali Treatment ฟิล์ม Titanium Dioxide จะมีลักษณะเป็นรอยแตก ดังแสดงใน รูปที่ 4.14 (a)-(d) ซึ่งอาจเกิดจากการที่ชั้นของฟิล์ม Titanium Dioxide ซึ่งมีขนาดบางมากเกิดการละลายในสารละลายเบสเข้มข้น (10M NaOH) ไปบางส่วน จึงทำให้เห็นเป็นลักษณะรอยแตก ดังที่กล่าวไว้ข้างต้น

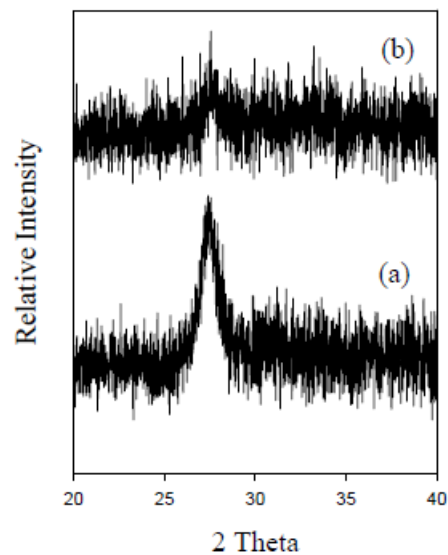
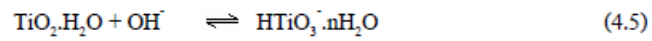
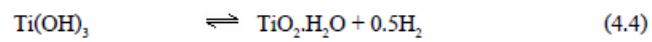
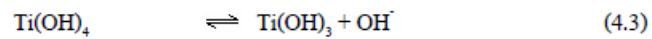
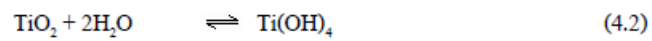


รูปที่ 4.14 SEM Micrograph ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เคลือบด้วย DC Unbalance Magnetron Sputtering ที่อัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน: (a)1:2, (b)1:3, (c)1:4 และ (d)0.5:4 sccm หลังผ่านการ Alkali Treatment

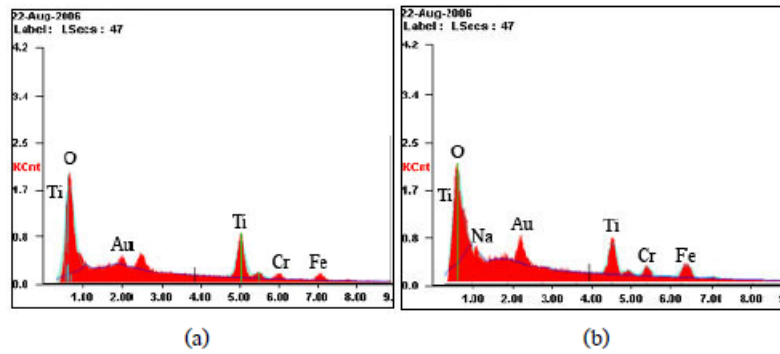
4.2.4 โครงสร้าง (Structure) ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide หลังผ่านกระบวนการ Alkali Treatment

จากการศึกษา XRD Pattern ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide หลังผ่านกระบวนการ Alkali Treatment พบว่าฟิสิกของ Titanium Dioxide เฟส Rutile ที่มีการจัดเรียงตัวในระนาบ (110) จะมีความสูงลดลง ดังแสดงในรูปที่ 4.15(a) เมื่อเทียบกับ XRD Pattern ของฟิล์มที่ยังไม่ผ่านกระบวนการ Alkali Treatment ดังแสดงในรูปที่ 4.15(b) ทั้งนี้เนื่องจากฟิล์มบางส่วนถูกละลายด้วยสารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10M แล้วเกิดเป็นสารประกอบ Sodium Titanate ที่มีการจัดเรียงตัวแบบ Amorphous Phase [73] ซึ่งสามารถยืนยันได้จากผลของ EDX ดังแสดงในรูปที่ 4.16(b) เมื่อเปรียบเทียบกับรูปที่ 4.16(a) ซึ่งจะพบธาตุ Sodium บนผิวฟิล์ม โดยการเกิดขึ้นของสารประกอบ Sodium Titanate จะทำให้ผิวของฟิล์ม Titanium Dioxide มีประจุเป็นลบ ซึ่งกลไกการเกิดถูกเสนอขึ้นในปี 1993 โดย Healy และ Ducheyne [74] ดังสมการที่ (4.2) - (4.5) โดย Titanium Dioxide (TiO_2) เมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำ จะเกิดสมดุลกับ $\text{Ti}(\text{OH})_4$ และ $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ก็จะมีสมดุลกับ $\text{Ti}(\text{OH})_3$ และ OH^- ดังแสดงในสมการที่ (4.3) หลังจากนั้น $\text{Ti}(\text{OH})_3$ ที่เกิดขึ้นจะเกิดสมดุลกับ Hydrated ของ TiO_2 ($\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ดังแสดงในสมการที่ (4.4) หลังจากเกิดการเข้าทำปฏิกิริยาของหมู่ Hydroxyl จาก NaOH จะทำให้ $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ กลายเป็น HTiO_3 ซึ่งมีประจุลบ และจะถูกทำให้เสถียรโดยประจุ Na^+ จาก NaOH ดังแสดงในสมการที่ (4.5) ซึ่ง

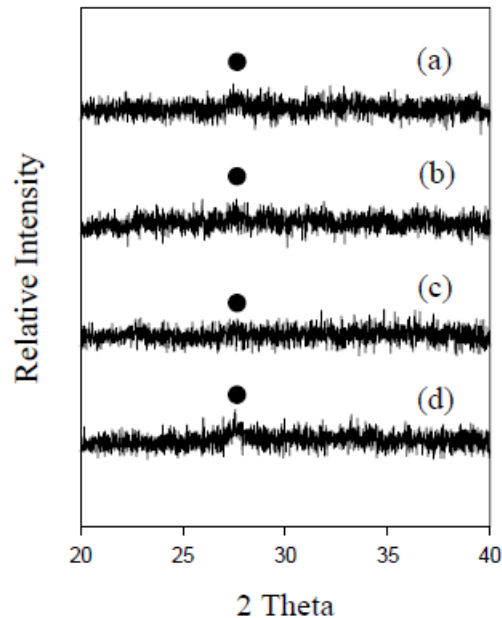
HTiO₃·nH₂O จะกลายเป็น Sodium Titanate ที่มีความเสถียรที่มีสูตรทางเคมีคือ Na₂Ti₅O₁₁



รูปที่ 4.15 XRD Pattern ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เคลือบด้วย DC Unbalance Magnetron Sputtering ที่อัตราการใช้แก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน 0.5:4 sccm: (a) ก่อน และ (b) หลัง Alkali Treatment ที่ขยายสเกลแล้ว (*: TiO₂-Rutile ระนาบ (110))



รูปที่ 4.16 EDX spectrum ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เคลือบด้วย DC Unbalance Magnetron Sputtering ที่อัตราการใช้แก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน 0.5:4 sccm: (a) ก่อน และ (b) หลัง Alkali Treatment



รูปที่ 4.17 XRD Pattern ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เคลือบด้วย DC Unbalance Magnetron Sputtering ที่อัตราส่วนการใช้แก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน: (a)1:2, (b)1:3, (c)1:4 และ (d)0.5:4 sccm หลังผ่านการ Alkali Treatment (●: TiO_2 -Rutile ระนาบ (110))

นอกจากนี้ จากการศึกษาผลของการทำ Alkali Treatment ที่มีต่อโครงสร้างของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้อัตราการใช้แก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน: 1:2, 1:3, 1:4 และ 0.5:4 (sccm) โดยการวิเคราะห์ XRD Patterns ดังรูปที่ 4.17 พบว่าความเป็นผลึกของ Titanium Dioxide นั้นลดลง ในทุกอัตราการใช้แก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน ทั้งนี้เนื่องจากฟิล์ม Titanium

Dioxide ที่เตรียมได้ที่สภาวะต่างๆ ถูกละลายใน NaOH เข้มข้น 10M และกลายเป็น Amorphous ซึ่งกลไกการละลายได้กล่าวไว้แล้วข้างต้น

4.3 การเกิดสารประกอบ Hydroxyapatite (HAp) บนผิวฟิล์ม

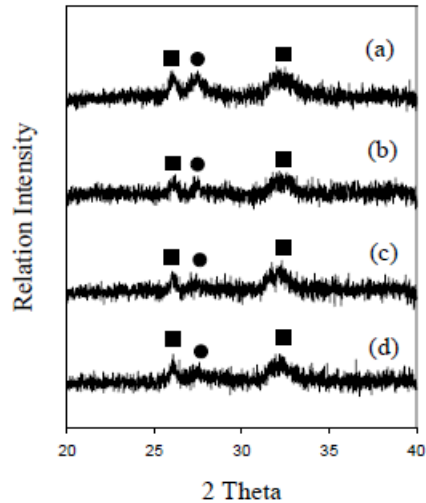
หลังจากได้ฟิล์มที่เกิดจากกระบวนการ Sputtering และทำการ Treatment ฟิล์มแล้ว ฟิล์มที่ได้ทั้งหมดจะถูกจุ่มลงในสารละลาย Simulate Body Fluid (SBF) ที่อุณหภูมิ 37°C เป็นเวลา 7 วัน เพื่อเปรียบเทียบการเกิดสารประกอบ Hydroxyapatite (HAp) บนผิวฟิล์มแต่ละชนิด

4.3.1 การวิเคราะห์ลักษณะของ HAp บนฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่สังเคราะห์ได้ที่อัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนต่างๆ

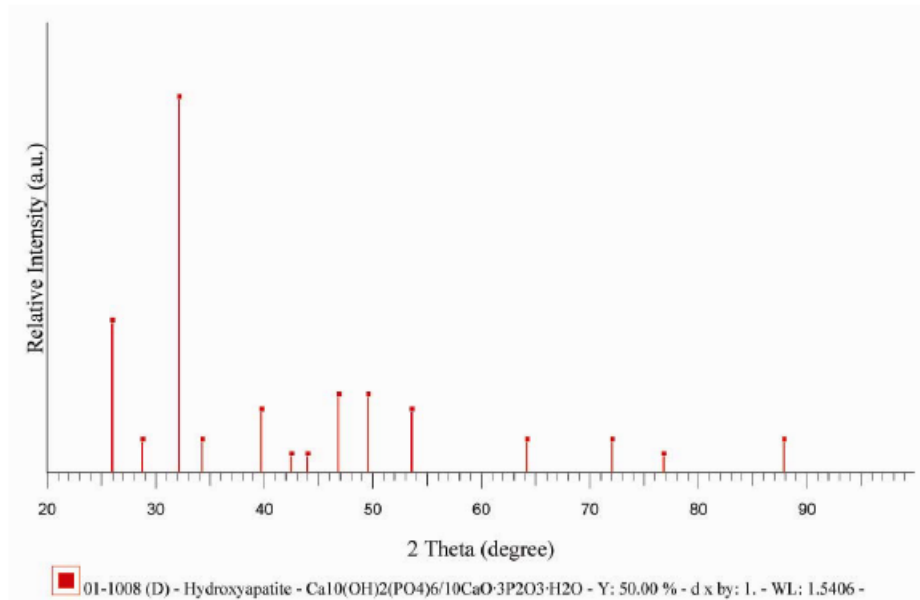
ในหัวข้อนี้จะทำการศึกษาการเกิด Hydroxyapatite (HAp) บนผิวฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่สังเคราะห์ได้ที่อัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนต่างๆ และไม่ได้ผ่านกระบวนการ Treatment

4.3.1.1 โครงสร้างของ Hydroxyapatite (HAp) บนฟิล์มบาง Titanium Dioxide

จากการศึกษา XRD Pattern ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เคลือบด้วย DC Unbalance Magnetron Sputtering ที่อัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน 1:2, 1:3, 1:4 และ 0.5:4 (sccm) หลังจากจุ่มแช่ในสารละลาย SBF เป็นเวลา 7 วัน ดังแสดงในรูปที่ 4.18 พบว่ามีสารประกอบ Hydroxyapatite เกิดขึ้นบนผิวของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เตรียมด้วยสภาวะต่างๆ โดยพิจารณาจากพีคที่เกิดขึ้น ที่บริเวณ 2θ ประมาณ 26.0 และ 32.1 ซึ่งเป็นพีคของ HAp โดยสามารถทำการเปรียบเทียบกับ XRD Pattern มาตรฐาน จากฐานข้อมูลของโปรแกรม EVA (บริษัท Bruker) ดังแสดงในรูปที่ 4.19 หรือเปรียบเทียบกับมาตรฐานของ JCPDS หมายเลข 9-0432



รูปที่ 4.18 XRD Pattern ของฟิล์ม Titanium Dioxide ที่อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน: (a) 1:2, (b) 1:3, (c) 1:4 และ (d) 0.5:4 sccm หลังจากจุ่มในสารละลาย SBF (■: HAp, ● : TiO_2 -Rutile ระบุ (110))



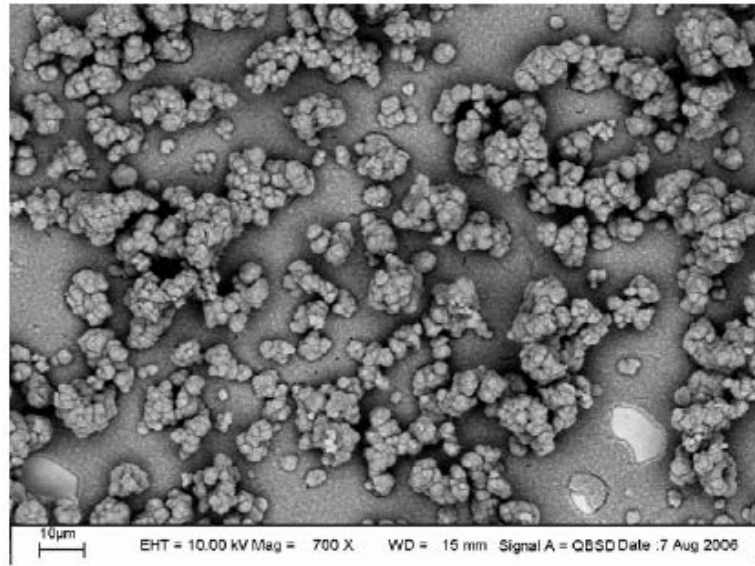
รูปที่ 4.19 XRD Pattern มาตรฐานของสารประกอบ Hydroxyapatite (HAp)

อย่างไรก็ดีจากการวิเคราะห์ XRD Pattern ของ HAp ที่เกิดบนฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เตรียมด้วยอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนสถานะต่างๆ พบว่ามีลักษณะคล้ายคลึงกัน เนื่องจากฟิล์มบางที่เตรียมได้ที่สถานะต่างๆ มีโครงสร้างใกล้เคียงกัน ดังที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.1.1 ทั้งนี้เนื่องจากในกระบวนการ Sputtering การเกิดฟิล์มบน Substrate ที่มีโครงสร้างใกล้เคียงกัน ย่อมส่งผลทำให้ฟิล์มที่สังเคราะห์ในสถานะเดียวกัน มีโครงสร้างที่เหมือนกัน และจากการวิเคราะห์การจัดเรียงโครงสร้างของ HAp ด้วย XRD Patterns พบว่าพีคบริเวณ 2θ เท่ากับ 26 มีความแหลมคม

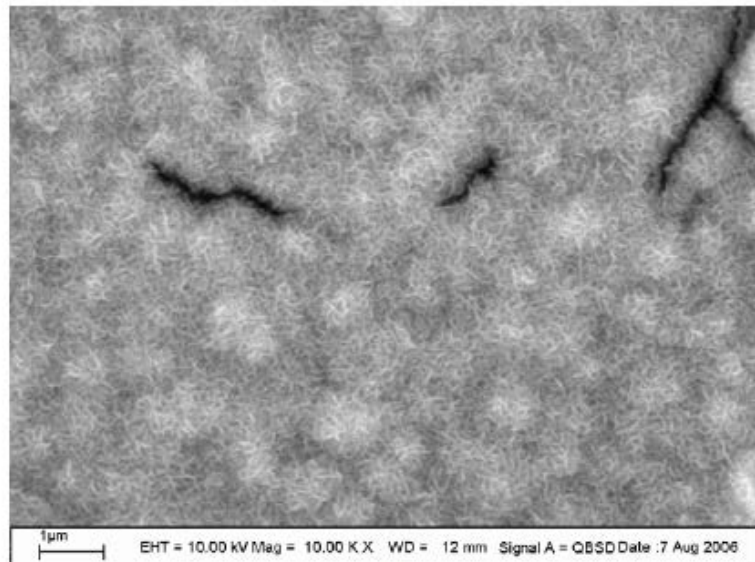
และมีความสูงใกล้เคียงกับพีคของ Titanium Dioxide เฟส Rutile ที่มีการจัดเรียงระนาบ (110) แต่ที่พีคบริเวณ 2 θ เท่ากับ 32 ซึ่งเป็นพีคหลักของ HAp มีลักษณะของฐานที่กว้าง และมีความสูงใกล้เคียงกับพีคที่ 2 θ เท่ากับ 26 ไม่มาก เมื่อเปรียบเทียบกับ XRD Pattern มาตรฐานของ HAp ดังแสดงในรูปที่ 4.19 ซึ่งควรมีอัตราส่วนของพีคหลักต่อพีครองประมาณ 1:2 ทั้งนี้อาจเป็นเพราะ HAp ที่เกิดขึ้นในเวลาเพียง 7 วันมีโครงสร้างที่เป็นผลึกยังไม่สมบูรณ์ ซึ่งการเกิดเป็นโครงสร้างผลึกของ HAp ที่สมบูรณ์นั้นอาจต้องใช้เวลาในการเกิดนานกว่า 7 วัน

4.3.1.2 ลักษณะพื้นผิวของ Hydroxyapatite (HAp) บนฟิล์มบาง Titanium Dioxide

ลักษณะพื้นผิวของ Hydroxyapatite ที่เกิดขึ้นบนฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน: 1:2, 1:3, 1:4 และ 0.5:4 (sccm) ในงานวิจัยครั้งนี้จะวิเคราะห์โดย SEM ซึ่งผลการวิเคราะห์สามารถแสดงดังรูปที่ 4.20-4.23 จาก SEM Micrograph ของ HAp ที่เกิดบนฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่สภาวะการเตรียมฟิล์มต่างๆดังแสดงในรูปที่ 4.20-4.23 พบว่ามีกลุ่มก้อนของ HAp เกิดอยู่บนชั้นของ HAp ที่มีลักษณะคล้ายฟิล์มอีก 2 ชั้น โดย HAp ที่มีลักษณะคล้ายฟิล์มจะมีลักษณะเป็นเม็ดๆ เรียงตัวกันอย่างหนาแน่นคล้ายฟิล์มปกคลุมผิวของฟิล์มบาง Titanium Dioxide และในแต่ละเม็ด จะมีลักษณะคล้ายเส้นเกาะกันอย่างหนาแน่น โดย HAp ที่เกิดบนฟิล์มบาง Titanium Dioxide ทุกสภาวะการเตรียมมีลักษณะเหมือนกันเนื่องจากโครงสร้างของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่ใช้เป็น substrate นั้นมีโครงสร้างที่เหมือนกันดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.3.1.1 ซึ่งอาจกล่าวได้ว่า ฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เตรียมด้วย DC Magnetron Sputtering ที่อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนที่แตกต่างกันไม่ได้ส่งผลถึงการเกิด HAp บนผิวของฟิล์ม และจากการวิเคราะห์ Quantitative จากเทคนิค EDX ดังแสดงในรูปที่ 4.24-4.27 จะพบว่า HAp สามารถปกคลุมผิวของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ได้ทุกส่วน โดยมีการปกคลุมในลักษณะเป็นชั้นๆ ซึ่งในแต่ละชั้นจะมี Atomic ration (Ca/P) ต่างๆกัน ซึ่ง HAp ที่มีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนมีค่า Ca/P เข้าใกล้ 1.67 มากที่สุด ซึ่งเป็นสัดส่วนที่ควรจะเป็นของสารประกอบ HAp โดยกลไกการเกิด HAp ได้อธิบายไว้ในบทที่ 2 หัวข้อที่ 2.4 นอกจากนี้ ถ้าเวลาที่ใช้ในการเกิด HAp มากขึ้นสัดส่วนของ Ca/P ก็จะสามารถเข้าใกล้ 1.67 ได้มากขึ้น

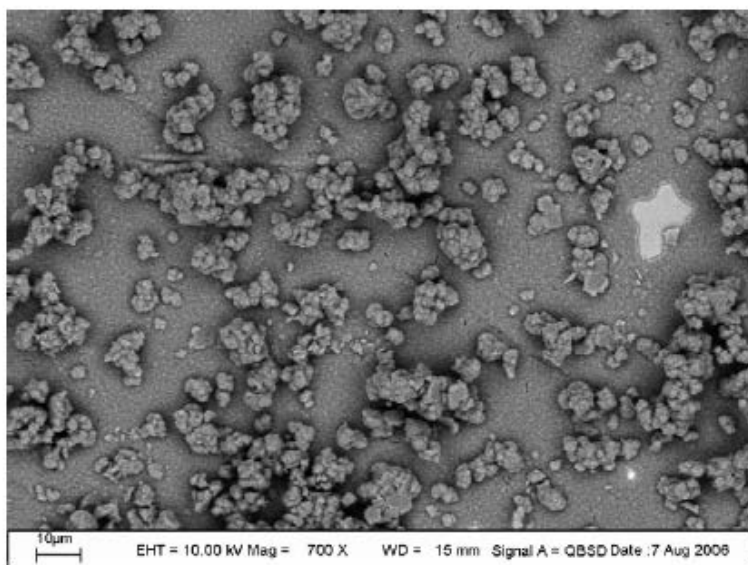


(a)

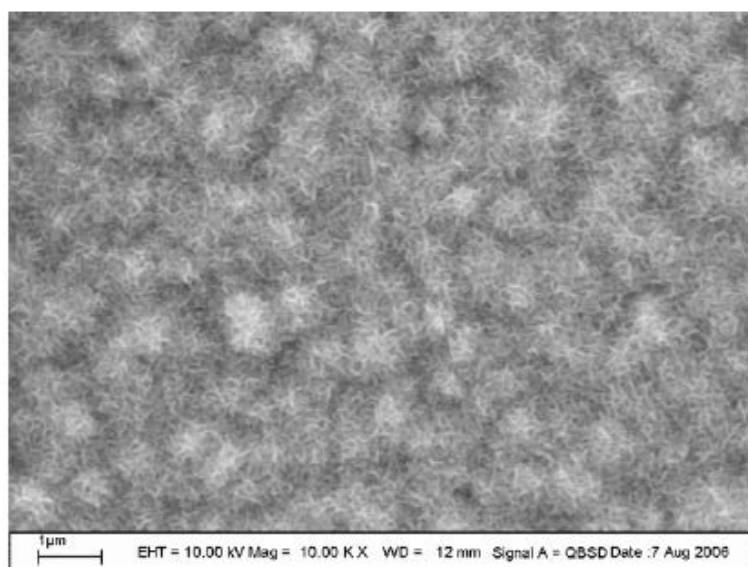


(b)

รูปที่ 4.20 SEM Micrographs ของ HAp ที่เกิดบนฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เตรียมด้วยอัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน 1:2 (sccm): (a) ขยาย 700 เท่า และ (b) ขยาย 10000 เท่า

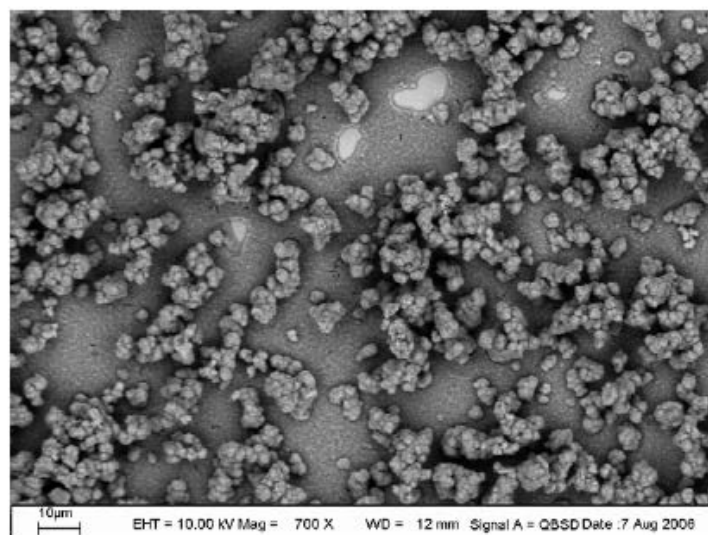


(a)

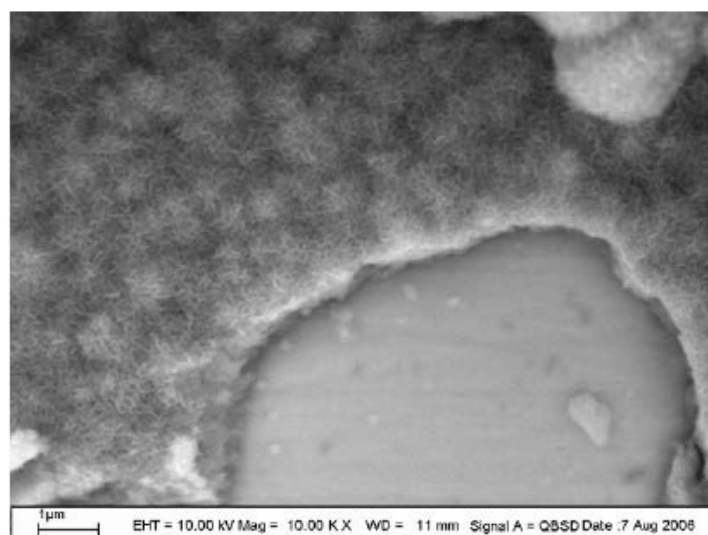


(b)

รูปที่ 4.21 SEM Micrographs ของ HAp ที่เกิดบนฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เตรียมด้วยอัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน 1:3 (sccm): (a) ขยาย 700 เท่า และ (b) ขยาย 10000 เท่า

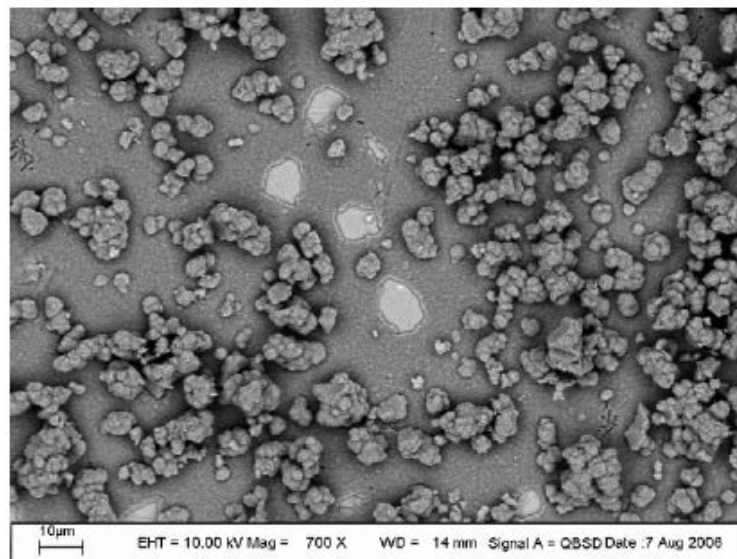


(a)

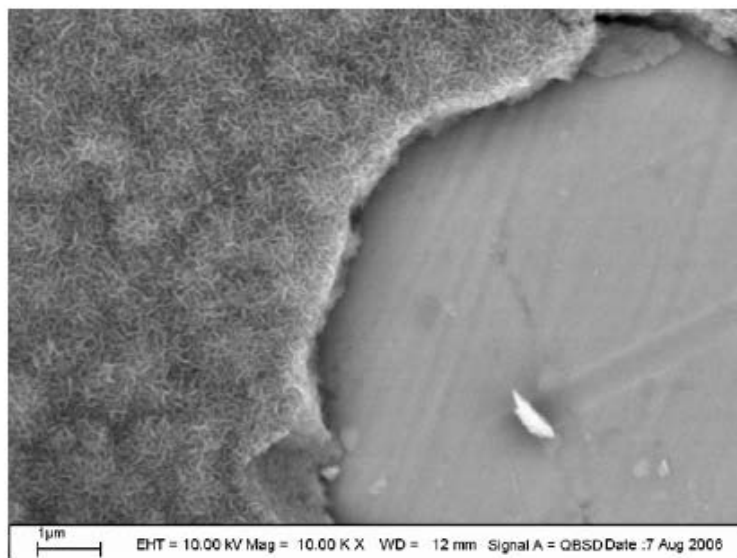


(b)

รูปที่ 4.22 SEM Micrographs ของ HAp ที่เกิดบนฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เตรียมด้วยอัตราส่วน
การไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน 1:4 (sccm): (a) ขยาย 700 เท่า และ (b) ขยาย
10000 เท่า

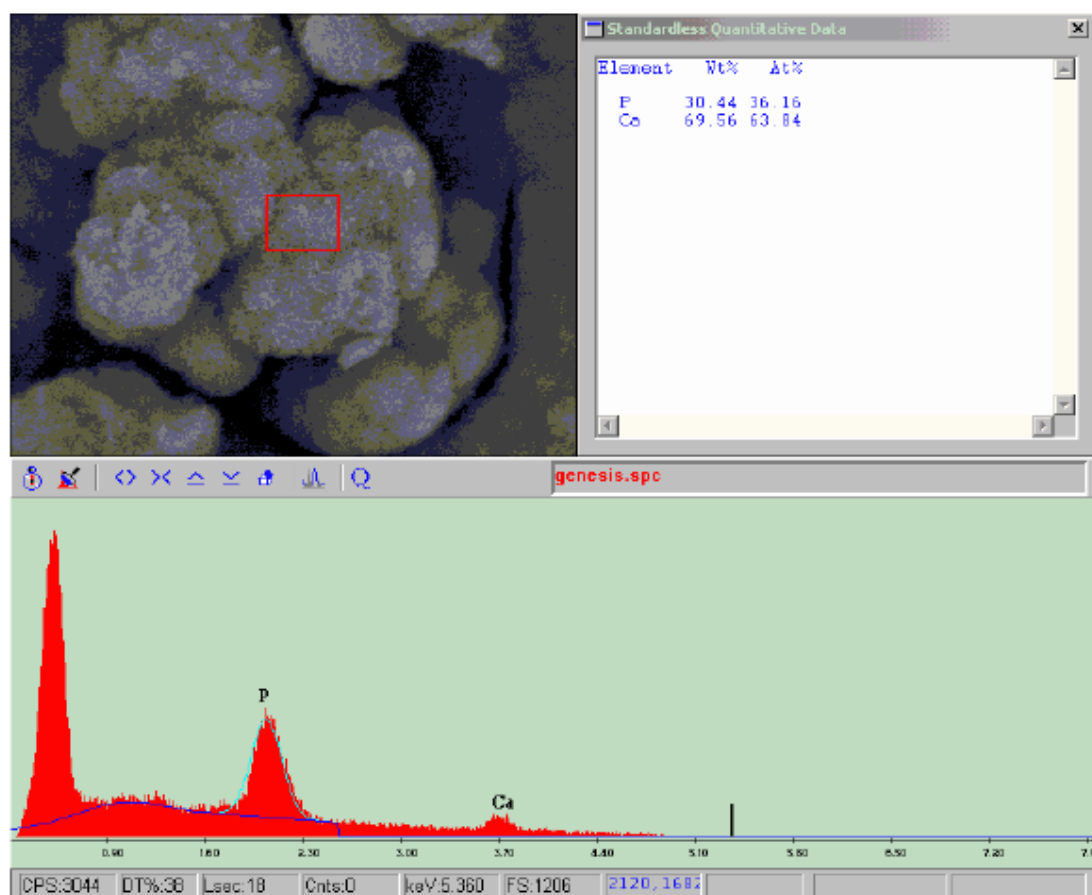


(a)

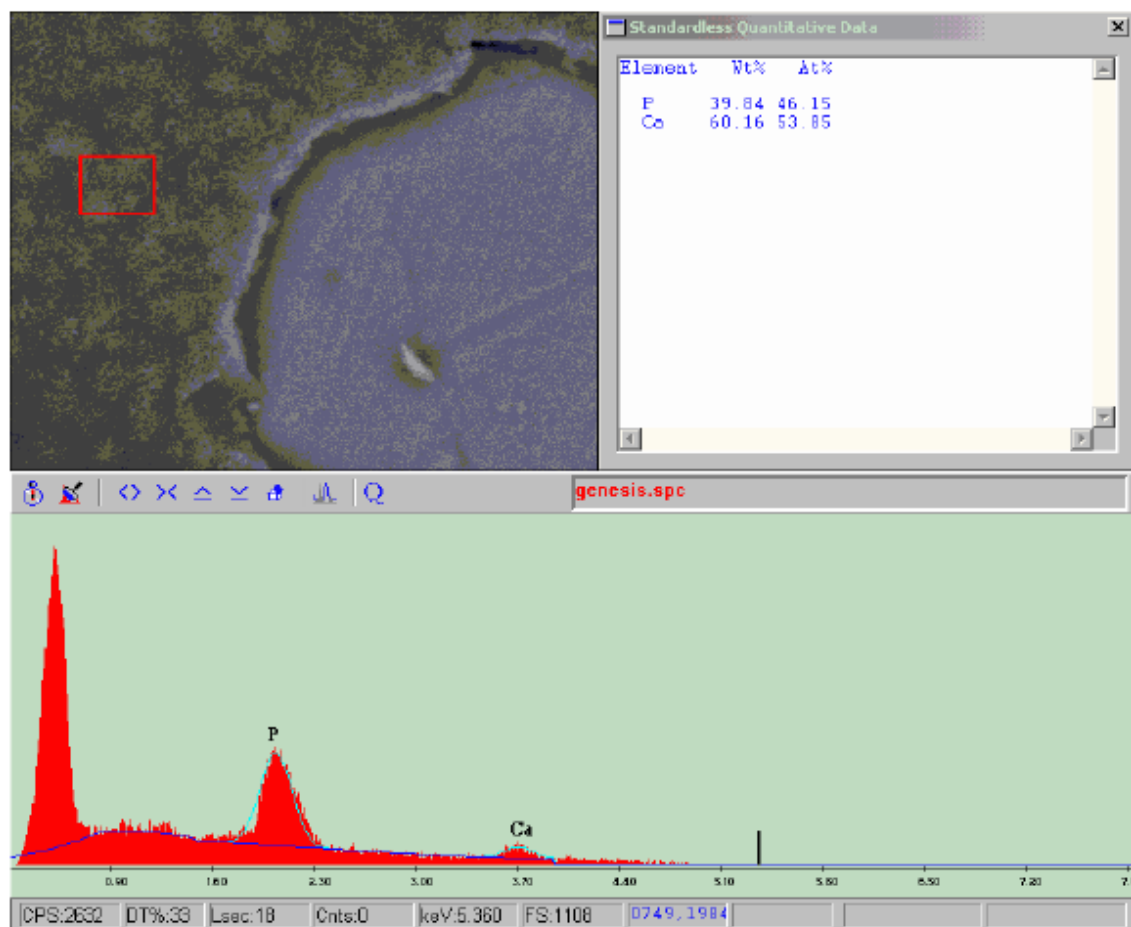


(b)

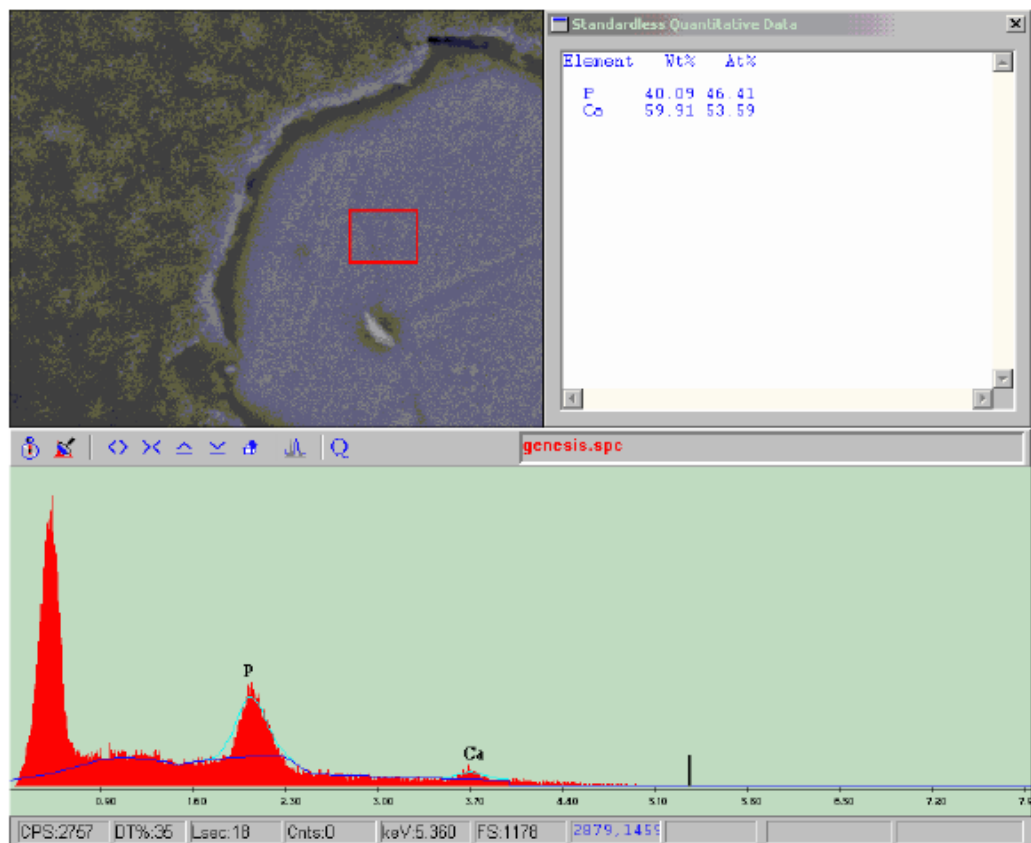
รูปที่ 4.23 SEM Micrographs ของ HAp ที่เกิดบนฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เตรียมด้วยอัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน 0.5:4 (sccm): (a) ขยาย 700 เท่า และ (b) ขยาย 10000 เท่า



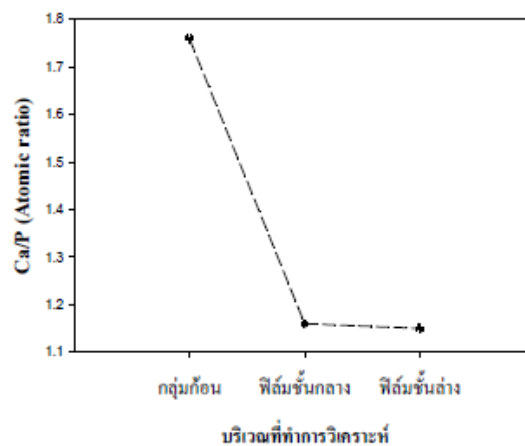
รูปที่ 4.24 EDX Quantitative Analysis ของกลุ่มก้อน HAp ที่เกิดบนฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เตรียมด้วยอัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน 0.5:4 (sccm)



รูปที่ 4.25 EDX Quantitative Analysis ของฟิล์ม HAp ที่อยู่ด้านล่างกลุ่มก้อน HAp ที่เกิดบนฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เตรียมด้วยอัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน 0.5:4 (sccm)



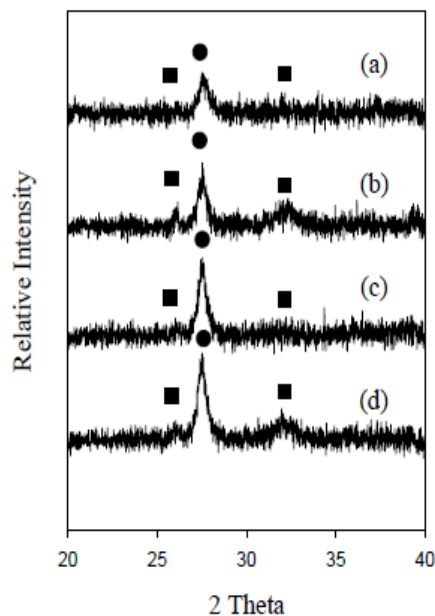
รูปที่ 4.26 EDX Quantitative Analysis ของฟิล์ม HAp ชั้นล่างสุดที่เกิดบนฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เตรียมด้วยอัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน 0.5:4 (sccm)



รูปที่ 4.27 ความสัมพันธ์ของ Ca/P (Atomic ratio) และบริเวณที่ทำการ Quantitative Analysis ของ HAp ที่เกิดบนฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เตรียมด้วยอัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนเท่ากับ 0.5:4 (sccm)

4.3.2 ผลของการ Treatment ฟิล์มที่มีต่อการเกิด Hydroxyapatite (HAp)

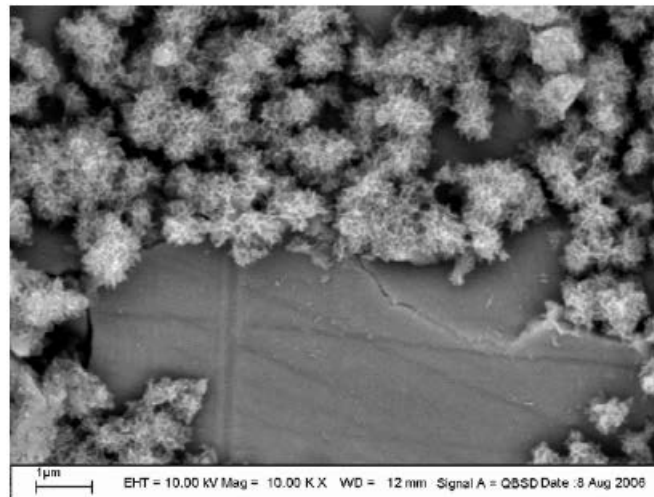
ดังที่กล่าวไว้แล้วข้างต้น ฟิล์ม Titanium Dioxide ที่ได้จากการ Sputtering จะถูก Treatment ด้วยกัน 2 วิธีคือ Thermal Treatment หรือ Alkali Treatment ซึ่งหลังผ่านการ Treatment แล้วจะถูกจุ่มลงในสารละลาย SBF เพื่อศึกษาเปรียบเทียบการเกิด HAp บนฟิล์มแต่ละชนิด 4.3.2.1 โครงสร้างของ HAp บนฟิล์มบาง Titanium Dioxide หลังการทำ Thermal Treatment หลังจากฟิล์ม Titanium Dioxide ผ่านกระบวนการ Thermal Treatment ที่อุณหภูมิ 600°C โดยมีอัตราให้ความร้อน $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และถูกจุ่มใน SBF ที่อุณหภูมิ 37°C เป็นเวลา 7 วัน เมื่อนำตัวอย่างไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD ผลการวิเคราะห์สามารถแสดงในรูปที่ 4.28 พบว่ามีฟิสิกของ Titanium Dioxide เฟส Rutile และฟิสิกของ HAp ปรากฏอยู่ ซึ่งสามารถบอกได้ว่าชั้นของ HAp สามารถเกิดได้บนฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่ผ่านกระบวนการ Thermal Treatment โดยฟิสิกของ HAp ที่เกิดขึ้นมีความเข้มฟิสิกที่ต่ำกว่าฟิสิกของ Titanium Dioxide ที่ผ่านกระบวนการ Thermal Treatment ซึ่งอาจเกิดจาก HAp มีการจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างผลึกในปริมาณน้อย นอกจากนี้เมื่อทำการวิเคราะห์ลักษณะฟิสิกของ HAp ในฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เตรียมจากอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนต่างๆ หลังผ่าน Thermal Treatment พบว่าฟิสิกของ HAp ที่เกิดบนฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เตรียมจากอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน 1:3 (sccm) มีลักษณะของฟิสิก HAp ที่ชัดเจนที่สุด แสดงว่า HAp ที่เกิดบนฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เตรียมจากอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน 1:3 (sccm) นี้มีโครงสร้างที่เป็นผลึกมากที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 4.28(b) เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เตรียมจากอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนอื่นๆ อาจเนื่องมาจากเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการเกิด HAp บนผิวฟิล์ม Titanium Dioxide ที่ผ่านการ Thermal Treatment



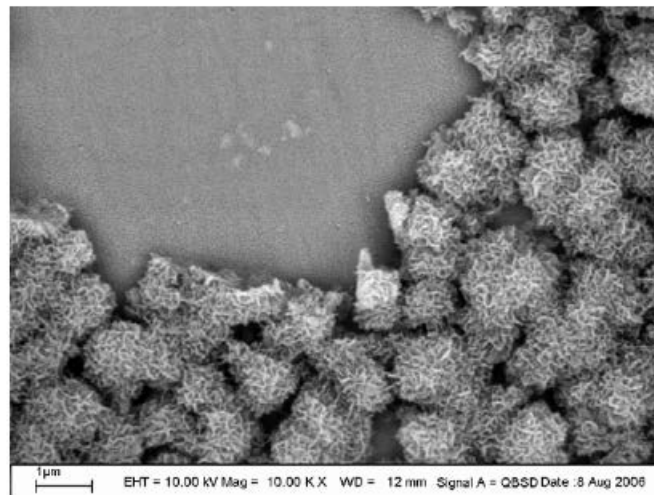
รูปที่ 4.28 XRD Patterns ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน: (a)1:2, (b)1:3, (c)1:4 และ (d)0.5:4 ที่ผ่าน Thermal Treatment และจุ่มในสารละลาย SBF (■ : HAp, ● : TiO_2 -Rutile)

4.3.2.2 ลักษณะของ HAp บนฟิล์มบาง Titanium Dioxide หลังการทำ Thermal Treatment

จากการวิเคราะห์ HAp ที่เกิดบนฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เตรียมจากอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน: 1:2, 1:3, 1:4 และ 0.5:4 (sccm) ด้วย SEM Micrograph ดังแสดงในรูปที่ 4.29 พบว่า HAp ที่เกิดบนฟิล์มบาง Titanium Dioxide หลังกระบวนการ Thermal Treatment มีลักษณะเป็นเม็ดๆ เรียงกันอยู่อย่างหลวมๆ ซึ่งอาจเกิดจากการที่ฟิล์มบาง Titanium Dioxide หลังผ่านกระบวนการ Thermal Treatment นั้นมี Stress หลงเหลืออยู่บนผิวฟิล์ม ซึ่งโดยทั่วไปการเกิด Stress บนผิวของ substrate จะส่งผลทำให้การเกิดฟิล์มบนผิวของ substrate นั้นจะต้องใช้พลังงานที่สูงขึ้น ทำให้ HAp เกิดขึ้นได้ยาก และเป็นเหตุทำให้ HAp ที่เกิดบนผิวฟิล์มบาง Titanium Dioxide หลังกระบวนการ Thermal Treatment มีปริมาณน้อยลงนอกจากนี้จากการเปรียบเทียบ SEM Micrographs ของ HAp ที่เกิดบนฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เตรียมจากอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนต่างๆ พบว่า HAp ที่เกิดบนผิวของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เตรียมจากอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน 1:3 (sccm) มีลักษณะเป็นเม็ดที่มีขนาดใหญ่ และหนาแน่นที่สุด ซึ่งสามารถแสดงดังรูปที่ 4.29(b) ซึ่งเป็นการยืนยันผลของ XRD ในหัวข้อ 4.3.2.1 โดยสภาพดังกล่าวอาจเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเกิด HAp สำหรับฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่ผ่านกระบวนการ Thermal Treatment

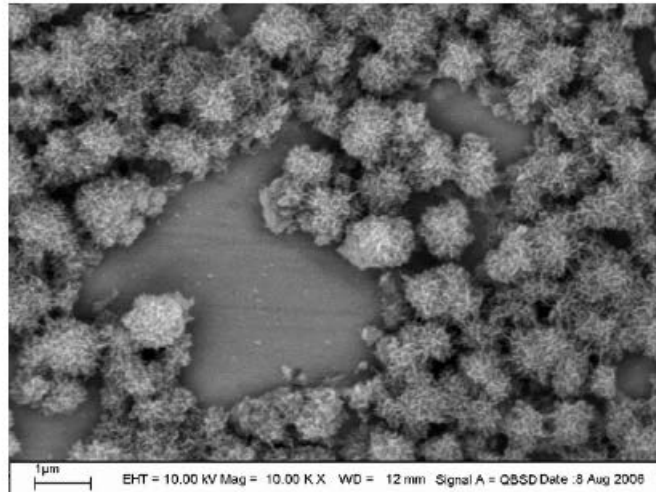


(a)

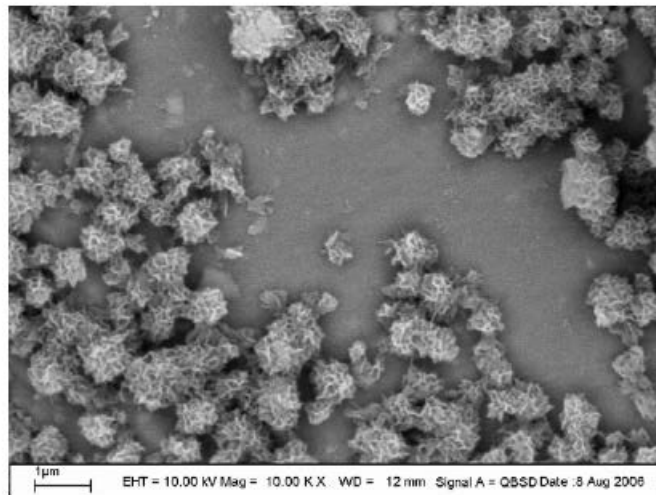


(b)

รูปที่ 4.29 SEM Micrographs ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่อัตราคาร์บอนต่อออกซิเจน: (a) 1:2, (b) 1:3, (c) 1:4 และ (d) 0.5:4 ที่ผ่าน Thermal Treatment และจุ่มในสารละลาย SBF



(c)



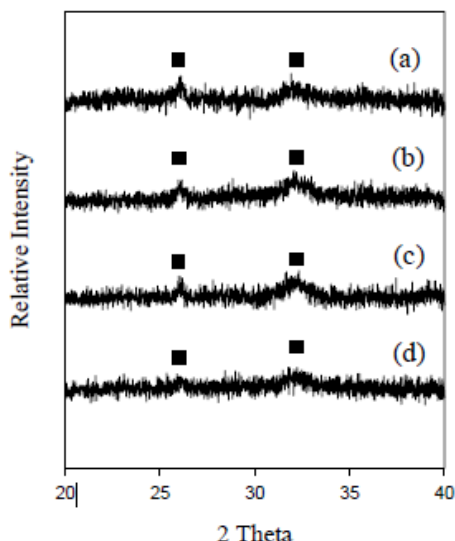
(d)

รูปที่ 4.29 (ต่อ) SEM Micrographs ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน
 ค่อยออกซิเจน: (a) 1:2, (b) 1:3, (c) 1:4 และ (d) 0.5:4 ที่ผ่าน Thermal Treatment และจุ่ม
 ในสารละลาย SBF

4.3.2.3 โครงสร้างของ HAp บนฟิล์มบาง Titanium Dioxide หลังผ่านกระบวนการ Alkali Treatment

จากการศึกษา XRD Patterns ของฟิล์ม Titanium Dioxide ที่ผ่านกระบวนการ Alkali Treatment ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปจุ่มในสารละลาย SBF ที่อุณหภูมิ 37°C เป็นเวลา 7 วัน มีผลการทดลอง แสดงดังรูปที่ 4.30 ซึ่งพบว่ามีการเกิดของ HAp ขึ้นบน Titanium Dioxide ฟิล์มที่ทุกสภาวะการเคลือบ แต่อย่างไรก็ดีฟิสิกของ HAp ที่ได้จะมีความสูงค่อนข้างต่ำ ทั้งนี้เนื่องจากฟิล์ม Titanium Dioxide ที่เตรียมได้จากวิธี Sputtering นั้นมีขนาดบางมาก ประกอบกับการถูกละลายไปใน NaOH ที่มีความเข้มข้น 10M และกลายเป็น Sodium Titanate ซึ่งมีการจัดเรียง

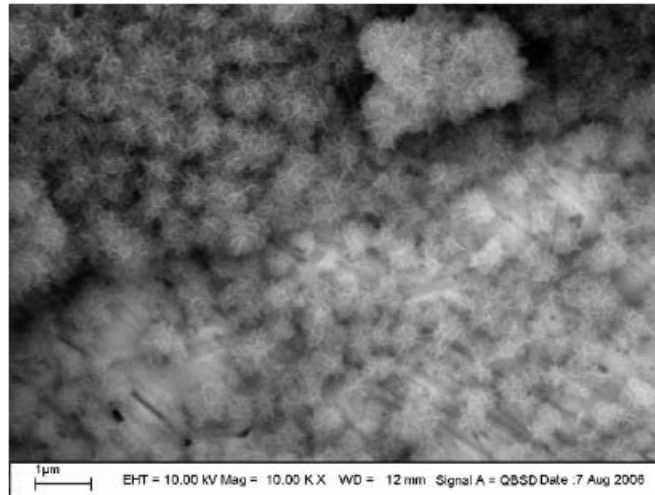
โครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน (Amorphous) ซึ่งเป็นการจัดเรียงโครงสร้างที่ไม่เหมาะต่อการเกิด HAp แต่อย่างไรก็ดี HAp ยังสามารถเกิดบนฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน (Amorphous) ได้ เนื่องจากการกลายเป็น Sodium Titanate บริเวณผิวฟิล์ม Titanium Dioxide จึงส่งผลให้เกิดฟิสิกของ HAp แต่ฟิสิกมีความสูงไม่มากนัก



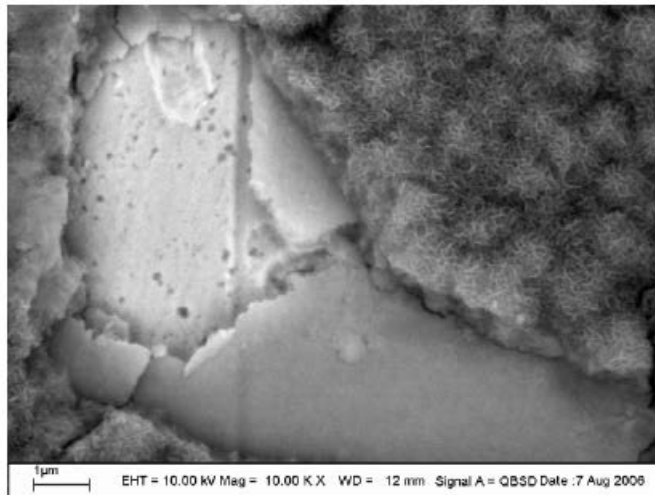
รูปที่ 4.30 XRD Pattern ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่อัตราส่วนไฮดรอกไซด์แก๊สต่อออกซิเจน: (a)1:2, (b)1:3, (c)1:4 และ (d)0.5:4 ที่ผ่าน Alkali Treatment และจุ่มในสารละลาย SBF (■: HAp)

4.3.2.4 ลักษณะของ HAp บนฟิล์มบาง Titanium Dioxide หลังการ Alkali Treatment

จากการศึกษาด้วย SEM ดังแสดงในรูปที่ 4.31 (a)-(b) พบว่ามี HAp เกิดขึ้นในลักษณะที่เหมือนกันแสดงว่าการทำ Alkali Treatment ฟิล์มที่เตรียมด้วยอัตราไฮดรอกไซด์แก๊สต่อออกซิเจนที่แตกต่างกันไม่ได้ส่งผลถึงการเกิด HAp บนผิวฟิล์ม Titanium Dioxide ที่เตรียมด้วยวิธี Sputtering ซึ่งแสดงลักษณะของ HAp บนฟิล์มที่สังเคราะห์ด้วยสัดส่วนแก๊สต่อออกซิเจนต่างๆ กัน และผ่านการ Alkali Treatment คล้ายกัน คือ HAp จะมีลักษณะเป็นเม็ดๆ เรียงชิดๆ กันโดยกลไกการเกิด HAp ได้กล่าวไว้ในบทที่ 2 หัวข้อ 2.2.5

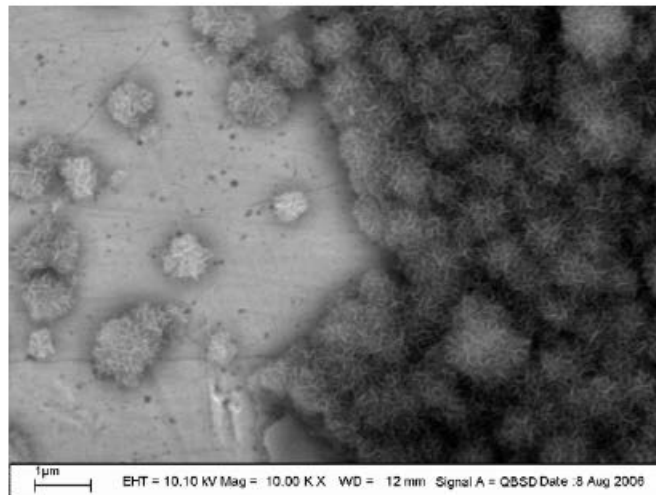


(a)

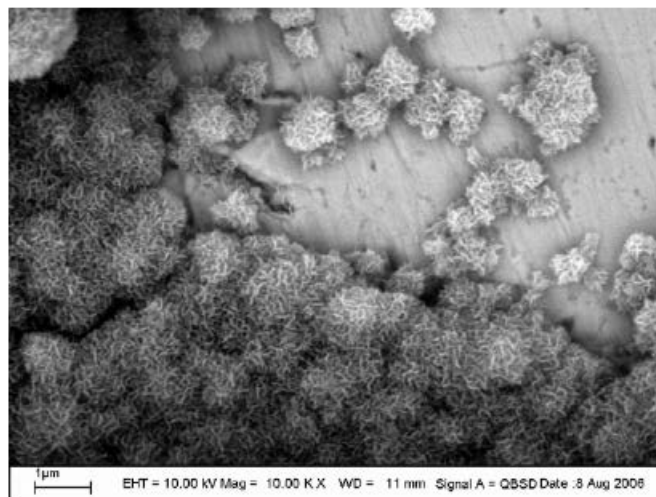


(b)

รูปที่ 4.31 SEM Micrographs ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่อัตราคาร์บอนต่อออกซิเจน: (a)1:2, (b)1:3, (c)1:4 และ (d)0.5:4 ที่ผ่าน Alkali Treatment และจุ่มในสารละลาย SBF



(c)



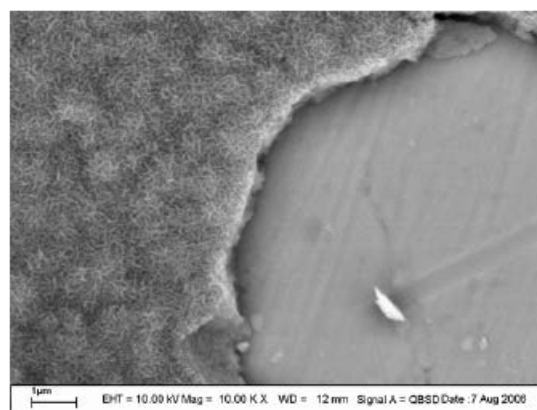
(d)

รูปที่ 4.31 (ต่อ) SEM Micrographs ของฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่อัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน: (a)1:2, (b)1:3, (c)1:4 และ (d)0.5:4 ที่ผ่าน Alkali Treatment และจุ่มในสารละลาย SBF

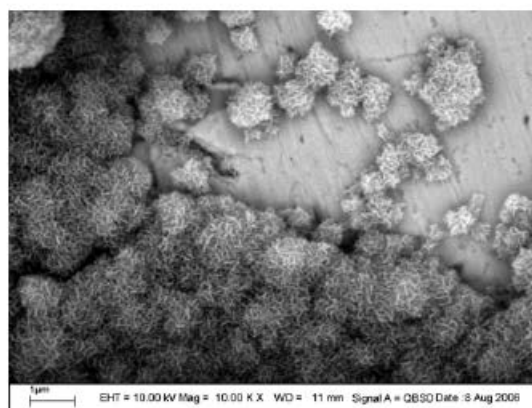
4.4 การเปรียบเทียบการเกิดสารประกอบ Hydroxyapatite (HAp) บนผิวฟิล์มแต่ละชนิด

ในหัวข้อนี้จะทำการเปรียบเทียบผลการเกิด HAp ในฟิล์มทั้ง 3 ชนิด โดยจะยกมาเปรียบเทียบเฉพาะฟิล์มที่เคลือบด้วยอัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนเป็น 0.5:4 (sccm) เนื่องจากผลของฟิล์มที่เคลือบด้วยสภาวะอื่นๆ ให้ผลเช่นเดียวกันเมื่อทำการเปรียบเทียบความสามารถในการเกิด HAp บนฟิล์มที่เคลือบด้วยอัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนเป็น 0.5:4 ทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ ฟิล์มที่ไม่ผ่านการ Treatment, ฟิล์มที่ผ่านการ Thermal Treatment และฟิล์มที่ผ่านกระบวนการ Alkali Treatment ดังแสดงในรูปที่ 4.32 พบว่าผิวฟิล์มที่มี

ความสามารถเกิด HAp ได้ดีที่สุด คือ ฟิล์ม Titanium Dioxide ที่ไม่ผ่านกระบวนการ Treatment โดย HAp ที่เกิดขึ้นมีลักษณะหนาแน่น คล้ายฟิล์ม และมีความ uniform ส่วนการเกิด HAp บนฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่ผ่านกระบวนการ Treatment พบว่า HAp ที่เกิดบนผิวฟิล์มที่ผ่านกระบวนการ Alkali Treatment นั้นมีลักษณะหนาแน่นคล้าย HAp ที่เกิดบนผิวฟิล์มที่ยังไม่ได้ Treatment แต่มีลักษณะไม่ค่อย uniform ส่วนฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่ผ่านกระบวนการ Thermal Treatment มีลักษณะการเกิด HAp อย่างหลวมๆ และไม่ uniform เช่นกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.32(c) แต่เนื่องจากฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่ผ่านกระบวนการ Alkali Treatment ผิวฟิล์มบางส่วนจะเกิดการละลายในสารละลาย NaOH เข้มข้น 10M และเกิดรอยแตกบนผิวฟิล์ม ซึ่งหากนำไปใช้งานภายในร่างกายเป็นเวลานาน อาจก่อให้เกิดการปลดปล่อย Metal Ion และเกิดผลเสียต่อร่างกายดังที่กล่าวไว้ในบทที่ 1 จากงานวิจัยที่ผ่านมา การทำ Thermal Treatment มีวัตถุประสงค์เพื่อให้ Titanium Dioxide เกิดการเปลี่ยนเฟสจาก amorphous หรือ Anatase กลายเป็นเฟส Rutile เนื่องจากเป็นเฟสที่เหมาะสมต่อการเกิด HAp [75] แต่เนื่องจากในงานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์ฟิล์มบาง Titanium Dioxide เฟส Rutile ได้โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการ Thermal Treatment ดังนั้นผลจากการทำ Thermal Treatment จึงทำให้ฟิล์มเกิด Stress มากขึ้น และเป็นผลทำให้ยากต่อการเกิด HAp บนผิวของฟิล์มนั้น ส่วนการทำ Alkali Treatment มีวัตถุประสงค์เพื่อ เพิ่มปริมาณประจุลบบนผิวของ Titanium Dioxide [76] แต่เนื่องจากในงานวิจัยนี้ฟิล์มที่สังเคราะห์ได้มีขนาดบางมาก จึงอาจทำให้ในขณะทำ Alkali Treatment ฟิล์ม Titanium Dioxide จะถูกละลายใน NaOH ที่มีความเข้มข้น 10M ซึ่งเป็นผลทำให้ฟิล์ม บางส่วนถูกทำลาย และเมื่อเกิด HAp บนผิวฟิล์มก็จะไม่สามารถเกิดได้อย่าง Homogeneous จากการวิเคราะห์สัดส่วนอะตอมของ Calcium และ Phosphorus (Ca/P) ของสารประกอบ HAp ที่เกิดบนฟิล์มแต่ละชนิด ด้วยเทคนิค Quantitative EDX Analysis ดังแสดงในรูปที่ 4.33 พบว่าสารประกอบ HAp ที่เกิดบนฟิล์ม Titanium Dioxide มีค่า Ca/P ใกล้เคียง 1.67 มากที่สุด ซึ่งเป็นสัดส่วนของ HAp เนื่องจากไม่มีผลของ Stress จากการทำ Thermal Treatment และไม่มีผลของการจัดเรียงโครงสร้างแบบอสัณฐาน (Amorphous) จากการทำ Alkali Treatment ต่อการเกิด HAp บนฟิล์ม Titanium

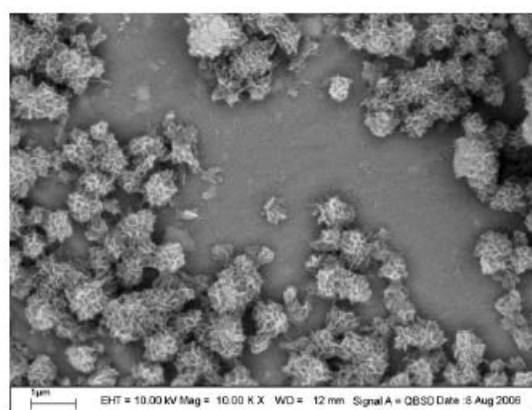


(a)



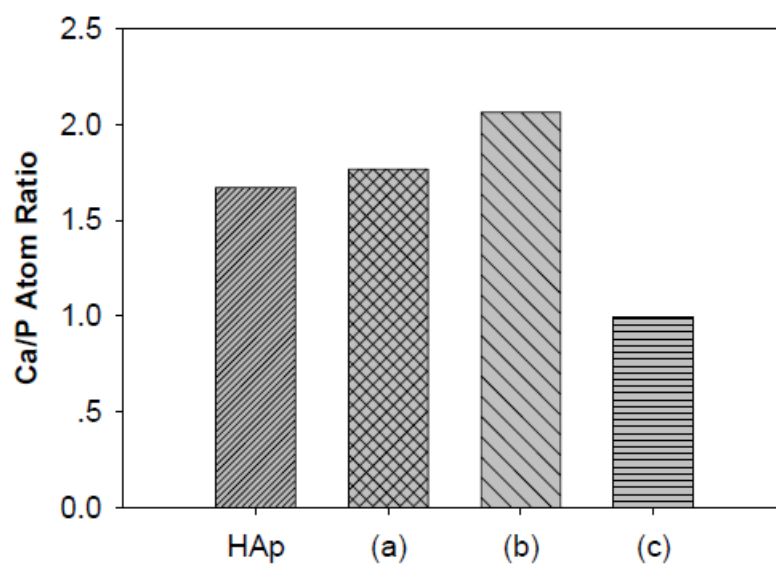
(b)

รูปที่ 4.32 SEM Micrographs ของ Hydroxyapatite ที่เกิดบนผิวของฟิล์ม Titanium Dioxide ที่อัตรา
การไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน 0.5:4 (sccm) 3 ชนิด: (a) non-treated film, (b)
Alkali-treated film และ (c) Thermal-treated film



(c)

รูปที่ 4.32 (ต่อ) SEM Micrographs ของ Hydroxyapatite ที่เกิดบนผิวของฟิล์ม Titanium Dioxide ที่
อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน 0.5:4 (sccm) 3 ชนิด: (a) non-treated
film, (b) Alkali-treated film และ (c) Thermal-treated film



รูปที่ 4.32 Quantitative EDX Analysis ของ Hydroxyapatite ที่เกิดบนผิวของฟิล์ม Titanium Dioxide ที่อัตราส่วนไพลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน 0.5:4 (sccm) 3 ชนิด: (a) non-treated film, (b) Alkali-treated film และ (c) Thermal-treated film

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้สามารถเคลือบฟิล์มบาง Titanium Dioxide บนผิวของ 316L Stainless Steel โดยใช้อัตรา
การไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนเท่ากับ 1:2, 1:3, 1:4 และ 0.5:4 (sccm) ได้ฟิล์มที่มีลักษณะ
เรียบไม่แตกร้าว มีความหนาอยู่ในช่วง 90-140 nm และพบว่าฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เตรียม
ได้ทุกสภาวะมีการจัดเรียงโครงสร้างแบบ Tetragonal เฟส Rutile ในระนาบ (110) ซึ่งเป็นเฟสที่
เหมาะสมสำหรับการเกิดสารประกอบ Hydroxyapatite (HAp) หลังจากฟิล์มที่เตรียมได้ถูก
Treatment ด้วย Thermal treatment หรือ Alkali Treatment พบว่าหลังจาก Thermal treatment ฟิล์ม
จะมีการจัดเรียงในลักษณะที่มีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้น และหลังจากฟิล์มผ่านการ Alkali treatment
พบว่าฟิล์มเกิดรอยแตกร้าวขึ้น เนื่องจากฟิล์มบางส่วนถูกละลายในตัวทำละลาย NaOH เข้มข้น 10M
เกิดเป็นสารประกอบ Sodium Titanate และมีการจัดเรียงตัวแบบ Amorphous จากการวิเคราะห์ HAp
ที่เกิดบนผิวของฟิล์มแต่ละชนิดหลังจากจุ่มในสารละลาย Simulate Body Fluid (SBF) พบว่าฟิล์มที่
ไม่ผ่านการ Treatment ที่ทุกอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจน จะเกิด HAp มากที่สุด และ
ฟิล์มที่ผ่าน Thermal treatment เกิด HAp น้อยที่สุด ซึ่งเป็นผลจากการเกิด Stress บนผิวฟิล์ม ส่วน
ฟิล์มที่ผ่าน Alkali treatment นั้นเกิด HAp ในลักษณะหนาแน่นเป็นส่วนๆ เนื่องจากฟิล์มบางส่วน
ถูกละลายไป ส่วนการวิเคราะห์สัดส่วนอะตอมของ Calcium และ Phosphorus (Ca/P) พบว่า HAp ที่
เกิดบนฟิล์มที่ไม่ผ่านการ Treatment มีค่า Ca/P มีค่าเข้าใกล้ 1.67 มากที่สุด ซึ่งเป็นสัดส่วนของ HAp
ที่ควรจะเป็น ดังนั้นฟิล์มบาง Titanium Dioxide ที่เหมาะสมสำหรับการเกิด HAp ในงานวิจัยนี้ คือ
ฟิล์มที่เตรียมได้จาก DC Unbalance Magnetron Sputtering ที่ไม่ผ่านการ Treatment โดยสภาวะที่
เหมาะสมในการเตรียม คือ ใช้อัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนเท่ากับ 1:2 (sccm)
เนื่องจากมีราคาถูกที่สุด

5.2 ข้อเสนอแนะ

การเตรียมฟิล์มบาง Titanium Dioxide ด้วย DC Unbalance Magnetron Sputtering ควรมีการ
เปลี่ยนตัวแปรอื่นๆ เช่น อัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนในช่วงอื่นๆ ความดัน
พลังงาน หรือเทคนิคการเคลือบ เช่น การ Bias ขณะเคลือบ เป็นต้น ส่วนการ Treatment ควรศึกษา
วิธีอื่นๆ เช่น Anodic treatment หรือวิธีใหม่ๆ เพื่อปรับปรุงผิวฟิล์มที่เตรียมได้ให้เหมาะต่อการ
ก่อให้เกิด HAp ที่มีประสิทธิภาพดีที่สุด และประหยัดที่สุด

เอกสารอ้างอิง

- [1] <http://www.moph.go.th/stat2civil.php> [Online June 29, 2005]
- [2] Williams, J. **Materials Science** 22(1987)3421.
- [3] Greene N.D., Jones D.A., **J. Mater.** 1(1966)345.
- [4] <http://www.isit.or.th> [Online June 29, 2005]
- [5] Oldfield J.W., Todd B., **Desalination** 124(1999)75.
- [6] Olivares R., Rodill S.E., Arzate H., **Surfuace Coating Technology** 758 (2004) 177-178.
- [7] Fini M., Aldini N.N., Torricell P., Giavaresi G., Borsari V., Lenger H., Bernauer J., Giardino R., Chiesa R., Cigada A., **Biomaterials** 24(2003)4929.
- [8] Disegi J.A., Eschbach L., **Injury** 31(2004)4.
- [9] Sun Y., Bell T., **Wear** 218(1998)34.
- [10] Lei MK, Zhu XM, **J. Materials Science : Mater Med** 5(1994)596-600.
- [11] Vahey JW, Simonian PT, Conrad EU, **J Orthod Dentofacial Orthop** 24(1995)319-324.
- [12] Arvideon K, Cottler-Fox M, Friberg V, **Scand J Dent Res** 95(1986)356-363.
- [13] Jacobsen N, Hensten-Pettersen A, **Eur J orthodon** 11(1989)254-264.
- [14] Lin Sun Z, Wataha JC, Hanks CT, **J. Biomed Mater Res** 34(1997)29-37.
- [15] Tracana RB, Pereira ML, Abrece AM, Sousa JP, Carvalho GS, **J. Mater Sci : Mater Med** 6(1995)56-61.
- [16] Ducheyne P, Healy KE, **J. Biomed Mater Res** 22(1988)1137-63.
- [17] Adell R, Lekholm U, Rockler B, Branemark PI, **J. Oral Surg** 10(1981)387-416.
- [18] Albrektsson T, Branemark PI, Hansson HA, **Lindstrom, Acta Orthop Scand** 52(1981)155-170.
- [19] Goransson A., Jansson E., Tengvall P, Wennerberg A., **Biomaterials** 24(2003)197-205.
- [20] Tadashi Kokubo, Hyun-Min Kim, Masakazu Kawashita, **Biomaterials** 24(2003)2161-2175.
- [21] Feng Q.L., Cui F.Z., Wang H., Kim T.N., Kim J.O., **J. Crystal Growth** 210(2000)735-740.
- [22] Gil F.J., Padros A., Manero J.M., Aparicio C., Nilsson M., **J.A. Planell, Material Science and Engineering C**22(2002)53-60.
- [23] Ishizawa H, Ogino M, **J. Biomed Mater** 29(1995)65-72.
- [24] Ishizawa H, Ogino M, **J. Biomed Mater** 29(1995)1071-9.

- [25] Bangcheng Yang, Masaiki Uchida, Hyun-Min Kim, Xingdong Zhang, Tadashi Kokubo, **Biomaterials** **25(2004)1003-1010**.
- [26] Bojian Liang, Shunsuke Fujibayashi, Masashi Neo, Jiro Tamura, Hyun-Min Kim, Masaki Uchida, Tadashi Kokubo, Takashi Nakamura, **Biomaterials** **24(2003)4959-4966**.
- [27] Xiao-Xiang Wang, Wei Yan, Satoshi Hayakawa, Kanji Tsuru, Akiyoshi Osaka, **Biomaterials** **24(2003)4631-4637**.
- [28] Shigru Nishiguchi, Hirofumi Kato, Hiroshi Fujita, Masanori Oka, Hyun-Min Kim, Tadashi Kokubo, Takashi Nakamura, **Biomaterials** **22(2001)2525-2533**.
- [29] Misaelides P., Hatzidimitriou A., Noli F., Pogrebnjak A.D., Tyurin Y.N., Kosionidis S., **J. Surface and Coatings Technology** **180-181(2004)290-296**.
- [30] Hucmg S.W., Ng M.W., Samandi Mi, Brandt M., **Wear** **252(2002)566-579**.
- [31] Balamurugan A., Kannan S., Rajeswari S., **Materials Letters** **(2005)**.
- [32] Singh K., Limaye P.K., Soni N.L., Grover A.K., Agrawal R.G., Suri A.K., **wear** **258(2005)1813-1824**.
- [33] Takadama H, Kim HM, Kokubo T, Nakamura T, **J. Biomed Material** **55(2001)185-93**.
- [34] Takadama H, Kim HM, Kokubo T, Nakamura T, **J. Biomed Material** **57(2001)441-8**.
- [35] C. Ergun, R.H. Doremus, W.A. Lanford, **Acta materialia** **52(2004)4767-72**.
- [36] Teruyuki Ikeda, Hideo Nakajima, **material letters** **58(2004)3807-11**.
- [37] M.H. Fathi, M. Salehi, A. Saatchi, V. Mortazavi, S.B. Moosavi, **dental materials** **19(2003)188-198**.
- [38] D. Siva Rama Krishna, Y. Sun, **applied surface science** **(2005)**.
- [39] A.C. Fraker, **ASM** **13(1987)1324-5**.
- [40] Aoki H., **Science and Medical Applications of Hydroxyapatite**, JAAS, Tokyo, 1991, 164-172.
- [41] Pohler O.E.M., **ASM** **7(1984)670-671**.
- [42] Fontana M.G., **Corrosion Engineering**, McGraw-Hill, New York, 1981, 401.
- [43] http://www.export.stryker.com/index/st_pag_patients-home/st_pag_patients-shoulder/st_pag_patients-shoulder-replacement.htm [Online July 07, 2005]
- [44] http://www.sportsmedicinenoorth.com/knee/knee_replacement.htm [Online July 07, 2005]

- [45] Aoki H., **SCIENCE AND Medical Application of Hydroxyapatite**, JAAS, Tokyo, 1991, 1-98.
- [46] Tadashi Kokubo, Hyun-Min Kim, Masakazu Kawashita, **J. Biomaterials** **24(2003)2161-75**.
- [47] Kiyotaka Wasa, Shigeru Hayakawa, **Handbook of Sputter Deposition Technology**, Noyes Publications, New Jersey, USA, 1992.
- [48] Rointan F. Bunshah, **Deposition Technologies for Films and Coatings**, Noyes Publications, New Jersey, USA, 1982.
- [49] นิรันดร์ วิฑิตอนันต์, การวัดความหนาของฟิล์มล้ทองคำซึ่งเคลือบบนแผ่นแก้วด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์, ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2542.
- [50] โชคชัย หาญชาติ, พิเชษฐ ถิมสุวรรณ, จงรักษ์ บุญเล็ง, การเคลือบฟิล์มบางโลหะด้วยวิธี ดีซีพลาสมาแมกนีตรอน สเป็คเตอรืง, การประชุมวิชาการทางวิศวกรรมไฟฟ้าครั้งที่ 20, 2540.
- [51] http://www.alacritas-consulting.com/sputtering_process.gif [Online February 26,2006].
- [52] Stuart, R.V. and Wehner, G.K., **J. Appl. Phys.****33(1962)2345**.
- [53] Sigmund. P., **Phys. Rev.** **184(1969)383**.
- [54] Massey, H.S.W., Burhop, E.H.A., **Electronics and Ionic Impact Phenomena**, Oxford Univ. New York, 1955, vol. 7.
- [55] Laegreid, N., Wehner, G.K., **J. Appl. Phys.**, **32(1961)365**.
- [56] Wehner, G.K., **J. Appl. Phys.**, **30(1959)1762**.
- [57] Wehner, G.K., Rosenberg, D.L., **J. Appl. Phys.**, **31(1960)177**.
- [58] Anderson, H.H., Bay, H.L., **Sputtering by Particle Bombardment**, Springer Verlag, Berlin, 1981, 202.
- [59] Okutani, T. Shikata, M., Ichimura, S., Shimizu, R., **J. Appl. Phys.**, **51(1980)2884**.
- [60] <http://home.earthlink.net/~chutko/sputter.htm> [Online February 26,2006].
- [61] W.M. Posadowski, **Thin Solid Film**, **85(1999)343-344**.
- [62] Leng Y.X., Chen J.Y., Wang J., Wan G.J., Sun H., Yang P., Huang N., **Surf. & Coat. Tech.**, **Article in Press (2005)**.
- [63] Song P.K., Irie Y., Shigesato Y., **Thin Solid Films** **496(2006)121-125**.
- [64] Hyun-Min Kim, Teruyuki Himeno, Tadashi Kokubo, Takashi Nakamura, **Biomaterials** **26(2005) 4366-43**

- [65] Bally, A.R., Hones, P., Sanjines, R., Schmid, P.E. and Levy, F., 1998, “Mechanical and Electrical Properties of FCC TiO_{1+x} Thin Film Prepared by r.f. Reactive Sputtering”, Surface and Coatings Technology, Vol. 108, p. 166.
- [66] Ergun, C., Doremus, R.H. and Lanford, W.A., 2004, “Interface Reaction/Diffusion in Hydroxyapatite-Coated SS316L and CoCrMo alloys”, Acta materialia , Vol. 52, p.4767.
- [67] Ikeda, T., and Nakajima, H., 2004, “Titanium Coating of Lotus-Type Porous Stainless Steel by Vapour Deposition Technique”, Materials Letters, Vol. 58, p. 3807.
- [68] D. Siva Rama Krishna, D. and Sun, Y., 2005, “Effect of Thermal Oxidation Conditions on Tribological Behaviour of Titanium Films on 316L Stainless Steel”, Surface and Coatings Technology, Vol. 198, p. 447.
- [69] Thornton, Bragg’s law [Online], Available: <http://hyperphysics.phyastr.gsu.edu/hbase/quantum/bragg.html> [2006, June 14].
- [70] ศศิพันธุ์ คณะวิรัตน์, การวิเคราะห์ธาตุโดยการวาวรังสีเอกซ์ [Online], Available: <http://www.oaep.go.th/physics/xrf/xrf01.html> [2006, August 12]
- [71] Albrecht, General concept and defining characteristics of AFM [Online], Available: <http://stm2.nrl.navy.mil/how-afm/how-afm.html> [2006, August 10]
- [72] Kim, S.W., Choi, Y.L., Song, Y.S., Lee, D.Y., and Lee, S.J., 2001, “Influence of Sputtering Parameters on Microstructure and Morphology of TiO₂ Thin Films”, Materials Letters, Vol. 57, p. 343.
- [73] Davis, D., 1987, Metals Handbook., Corrosion, ASM International, Handbook Committee, Vol. 13.
- [74] Healy, K.E. and Ducheyne, P., 1993, “Passive Dissolution Kinetic of Titanium in Vitro”, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, Vol 4, p.117.
- [75] Kasuga, T., Kondo, H., and Nogami, M., 2002, “Apatite Formation on TiO₂ in Simulated Body Fluid”, Journal of Crystal Growth, Vol. 235, p.235.
- [76] Gang, W., 2001, Apatite Forming Ability of Alkali-Treated Titanium Oxide Coated Pure Titanium in Simulated Body Environment, Master of Engineering Thesis, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Queen’s University, Canada.



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphysLow-temperature deposition of (1 1 0) and (1 0 1) rutile TiO₂ thin films using dual cathode DC unbalanced magnetron sputtering for inducing hydroxyapatitePrasertsak Kasemanankul^{a,*}, Nirun Witit-Anan^{b,1}, Surasing Chaikyakun^{b,1}, Pichet Limsuwan^a, Virote Boonamnuayvitaya^a^a King Mongkut's University of Technology Thonburi, 126 Pracha-utit Road, Bangkok, Bangkok 10140, Thailand^b Burapha University, 169 Long-Hard Bangsae Road, Saensook, Muang, Chonburi 20131, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 November 2008

Received in revised form 17 May 2009

Accepted 7 June 2009

Keywords:

Apatite

Sputtering

Titanium dioxide

Deposition

Rutile

ABSTRACT

Thin films of both (1 1 0) and (1 0 1) rutile titanium dioxide (TiO₂) were synthesized using a dual cathode DC unbalanced magnetron sputtering at low temperature with various substrate bias voltages (V_{sb}) ranging between 0 and –150 V. The TiO₂ film prepared with V_{sb} = 0 underwent heat treatment after deposition. It was observed that the (1 1 0) rutile phase was deposited on the film with V_{sb} below –50 V. Furthermore, the film showed high crystallinity after the heat treatment. However, when using V_{sb} above –50 V, the phase of film shifted to (1 0 1) due to the formation of high-energy particles on the surface. For *in vitro* testing, the samples were immersed in simulated body fluid (SBF) for 7 days. The heat-treated (1 1 0) rutile shows a poor distribution of hydroxyapatite (HA) formation, generally causing the stress effect. The film was prepared with V_{sb} = 50 V and observed to form higher crystallinity of HA.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Thin films of titanium dioxide (TiO₂) or titania are widely used in optical-interference coatings [1], protective layers [2], coatings for catalyst applications [3], and biocompatibility of bone implants [4]. Titanium dioxide exists in both crystalline and amorphous forms, mainly existing in three crystalline polymorphs, namely: anatase, rutile and brookite. Anatase and rutile have tetragonal structures, whereas brookite is orthorhombic in nature. Both the anatase and the rutile phases exhibit excellent biocompatibility properties on their surfaces through *in vivo* and *in vitro* studies [5]. Moreover, the rutile phase is the most stable thermodynamically and has higher corrosion resistance than anatase [6]. Therefore, the rutile phase is suitable for implant materials. There are many methods for the preparation of TiO₂ films, such as chemical vapor deposition [7], ion beam-assisted deposition [8], reactive evaporation [9], spray pyrolysis, sol–gel processes [10], and sputtering [11]. In particular, a magnetron sputtering technique seems to be the most favorable method. Nevertheless, most of the TiO₂ films prepared by the above-mentioned methods are either amorphous or anatase so that the films have to be heated to high temperatures, about 600 °C and above, to obtain rutile crystalline nature [12]. Generally, high temperatures change the mechanical properties of the rutile phase

and cause some residual stress inside [13]. Therefore, it is necessary to investigate an alternative method that is able to successfully synthesize thin rutile TiO₂ crystalline films at low temperatures without further heat treatment.

In this work, we propose a dual cathode DC unbalanced magnetron sputtering operated with substrate bias voltages (V_{sb}) ranging from 0 to –150 V at low temperature. To compare the heat treatment effect, the rutile TiO₂ film coated without V_{sb} underwent further heat treatment. All samples were tested for the formation of a bone-like apatite layer on the surfaces by immersing the samples in SBF [14]. The hydroxyapatite formations on heated and unheated films were compared. The rutile TiO₂ films and the bioactive layer were analyzed using a scanning electron microscope (SEM) associated with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), atomic force microscopy (AFM) and thin film X-ray diffraction (TF-XRD).

2. Experimental

2.1. Sample preparation

Well-cleaned 316L stainless steel substrates, 10 mm × 10 mm × 1 mm in size (provided by Thainox Company, Thailand) were used. The dual cathode DC unbalanced magnetron sputtering apparatus is a laboratory-constructed one. The dual cathodes are a working cathode and an enhancing plasma cathode as shown in Fig. 1. The target is metallic titanium disc (99.97% purity, Kurt J. Lesker) with 54 mm diameter. Argon gas (Ar, 99.999% purity; TIG, Thailand) and oxygen gas (O₂, 99.999%; TIG, Thailand) were used for sputtering and reactive gases respectively. The flow rates were separately controlled by mass flow controllers (MKS type 247D) with constant flow rates of 1.0 and 4.0 sccm. Before sputtering, the chamber was evacuated to a base pressure lower than 0.001 Pa (1.0 × 10^{−5} mbar) and pre-sputtered for 5 min to

* Corresponding author. Tel.: +66 2 872 5253; fax: +66 2 428 3534.
E-mail address: Kasemanankul.p@gmail.com (P. Kasemanankul).

¹ Tel.: +66 38 745 900x3084.

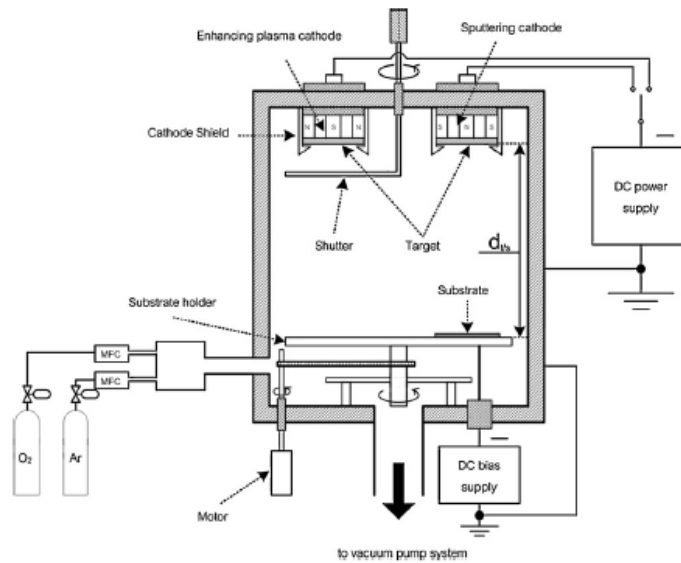


Fig. 1. Dual cathode dc unbalanced magnetron sputtering diagram.

clear out impure gases from the chamber and remove other foreign elements on the titanium disc surface respectively. During sputtering, the sputter pressure and power were controlled at 0.5 Pa ($5.0 \times 10^{-3} \text{ mbar}$) and 250 W . The substrate bias voltages (V_b) were varied at 0 , -50 , -100 , and -150 V respectively. The coating time was 120 min and the distance from the target to the substrate (d_1) was 80 mm . The films without V_b underwent further heat treatment by heating the films to 600°C at a rate of 5°C min^{-1} in an electrical furnace for 1 h and furnace cooled.

2.2. In vitro testing

The samples were immersed in 30 mL of anacellular SBF [14] with ion concentrations nearly equal to those in human blood plasma (Na^+ 142.0 , K^+ 5.0 , Mg^{2+} 1.5 , Ca^{2+} 2.5 , Cl^- 147.8 , HCO_3^- 4.2 , HPO_4^{2-} 1.0 , SO_4^{2-} 0.5 mM). The SBF was prepared by dissolving reagent-grade chemicals of CaCl_2 (APS), $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Carloerba), KCl (Ajax Finechem), NaCl (Merck), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ajax Finechem), NaHCO_3 (Ajax Finechem) and Na_2SO_4 (Ajax Finechem) in ultra-pure water, and buffering with a pH of 7.40

using tris(hydroxymethyl)-aminomethane (APS) and 1 M HCl (J.T. Baker) at 37°C . Each sample was soaked at 37°C for 7 days . After the given immersion period, the samples were removed from the SBF, gently washed with the ultra-pure water, and dried at room temperature.

2.3. Characterization

The surfaces of the films before and after immersion in SBF were analyzed using a X-ray diffractometer with a thin-film mode (TF-XRD, RINT-2100, Rigaku) adjusted with $\text{CuK}\alpha$ radiation, 40 kV , 20 mA at a step rate of $2\theta = 2^\circ \text{ min}^{-1}$ and a 1° glancing angle against the incident beam. Also, the surface morphologies and composition were studied by scanning electron microscopy associated with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM and EDX; LEO, 1450VP). Atomic force microscopy (AFM, Veeco, Nano Scope IV) with a silicon probe was used for the observation of grain size, surface roughness, and film thicknesses with a scan size of $0.5 \mu\text{m}^2$.

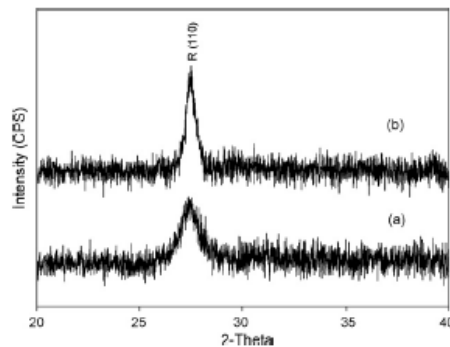


Fig. 2. XRD patterns of rutile TiO_2 films coated on 316L-SS subjected to (a) unheated treatment and (b) heated treatment.

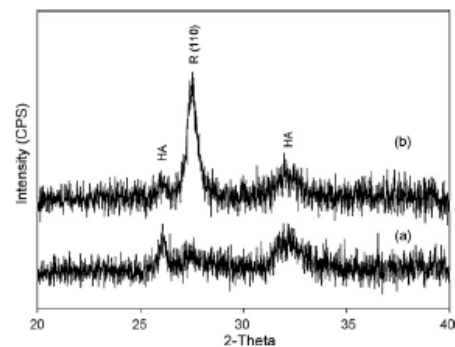


Fig. 3. XRD patterns of hydroxyapatite formed on (a) unheated-rutile and (b) heated-rutile film.

3. Results and discussion

3.1. Deposition of rutile TiO_2 and further heat treatment

Generally, TiO_2 films deposited without substrate heating by DC sputtering are anatase [12]. Shibata et al. [15] studied the influence of a heating probe and bias voltage in reactive magnetron. They reported that the anatase phase grows from the reaction between neutral Ti and neutral O_2 or O_2^- , and the rutile is a result of the reaction between decelerated Ti^+ or activated Ti and O_2^- . In this work, the electrons generated during the sputtering of working cathode could be trapped in an unbalanced magnetic field (UMF), which results in plasma being directed onto the substrate surface and relatively low-voltage ion bombardment of the growing film surface due to self-bias potential [16]. With the enhancing plasma cathode, the plasma radius or Larmor radius was decreased [17]. The electrons in the plasma could bombard Ti atom into Ti^+ or activated Ti. Therefore, the rutile film in Fig. 2a was observed. In addition, the TiO_2 film with heat treatment in Fig. 2b shows a narrower peak with higher intensity, implying a higher crystallinity, compared with the unheated treatment samples (Fig. 2a). This can be ascribed to sufficient energy that helps to promote atomic diffusion and rearrangement [13] in the case of films that have undergone heat treatment.

3.2. HA formation on unheated and heated treated rutile TiO_2 films

After the samples were soaked in SBF at 37°C for 7 days, the XRD patterns, shown in Fig. 3, showed the formation of hydroxyapatite (HA) peaks as well as the rutile TiO_2 peaks for both unheated and heat treated samples. The rutile TiO_2 peak intensity was smaller than it was before soaking. This might be due to the formation of TiO_2 hydrogel layer in SBF, which proposed in [18].

The SEM micrographs of HA formed under heated and unheated samples are shown in Fig. 4. A denser and more continuous HA film was observed on the unheated treated film (Fig. 4a). In contrast, a discontinuous film with poor distribution was observed on the heated treated film due to the heat treatment inducing a residual stress and causing difficulty in HA formation (Fig. 4b).

3.3. Deposition of rutile TiO_2 films with various V_{sb}

We may conclude that HA cannot be formed homogeneously on TiO_2 film deposited with sputtering and further heat treatment. So, we applied substrate bias voltages (V_{sb}) during the sputtering in the next study. Fig. 5 shows XRD patterns of TiO_2 films deposited at conditions of V_{sb} of 0, -50 , -100 , and -150 V. It demonstrates that the rutile phase of TiO_2 films corresponding to the (110) plane can be observed for V_{sb} below -50 V. Furthermore, the rutile (110) plane changed to a (101) plane with the increase of V_{sb} above -50 V. However, the rutile TiO_2 film deposited with higher V_{sb} shows lower XRD intensity, which implies a lower crystallinity, compared to the others. This results are in good agreement with that of Song et al. [19]. They reported that the crystal structure and crystallinity of the sputter-deposited films are affected by the kinetic energy of particles, such as sputtered atoms or other high-energy particles, bombarding the growing film surface. The kinetic energy of sputtered Ti atoms could enhance the surface migration of Ti atoms on the film surface, whereas the bombardment of the high-energy particles should damage and degrade the film's crystallinity. In addition, the (101) rutile TiO_2 phase is formed when the acceleration of Ti^+ is larger, which affects the surface mobility of Ti^+ on the substrate [15].

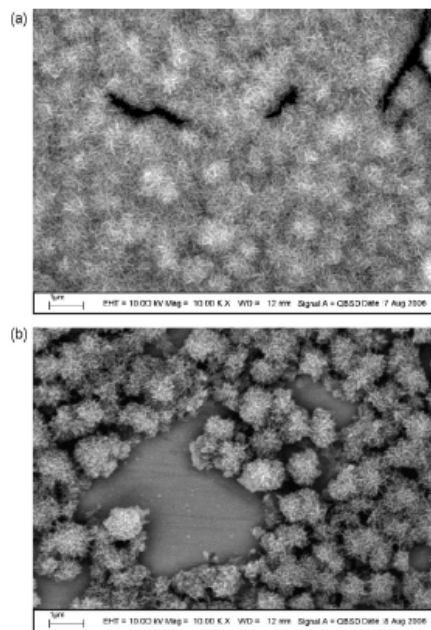


Fig. 4. SEM micrographs of hydroxyapatite formed on (a) unheated-rutile and (b) heated-rutile film.

The AFM analysis as shown in Fig. 6 also supported the above results. The surface morphologies of films with an observation area of $0.5\ \mu\text{m}^2$ demonstrates that a film density increases and grain size decreases with increasing of V_{sb} due to the surface migration from high-energy sputtered-atom bombarded. However, the root mean square (rms) roughness of the surface and film thickness decreases with increasing of V_{sb} as shown in Fig. 7. These results correlate well with the XRD patterns where the decreasing of V_{sb} shows the strongest peak of rutile TiO_2 .

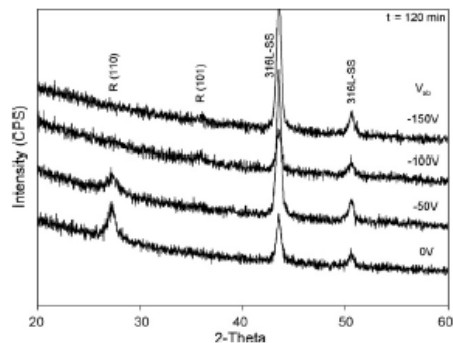


Fig. 5. XRD patterns of hydroxyapatite formed on (a) unheated-rutile and (b) heated-rutile film.

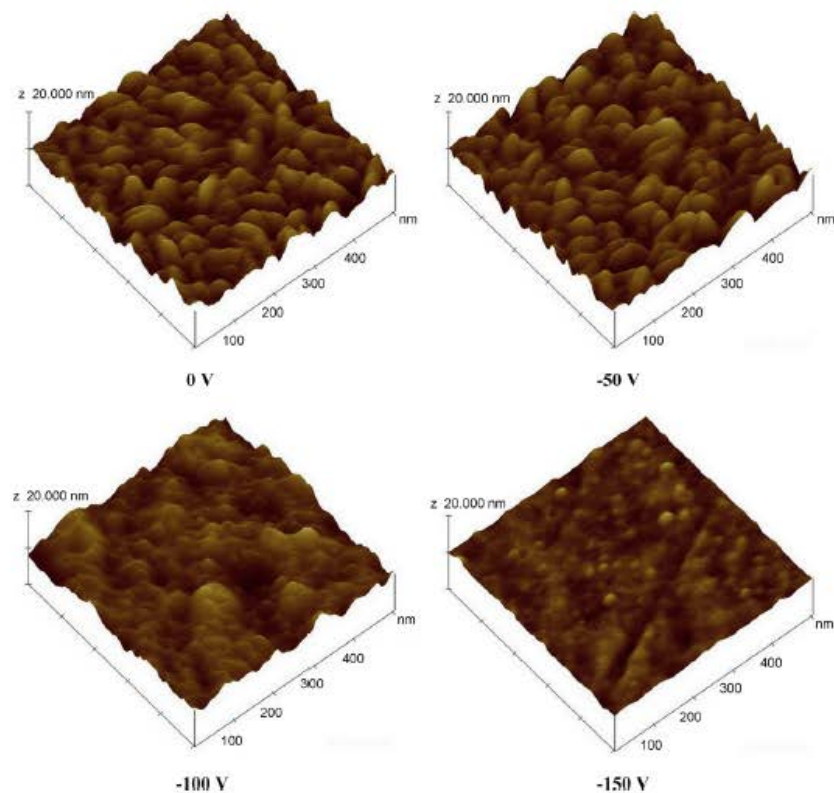


Fig. 6. AFM images of rutile TiO_2 films coated on 316L-SS with various V_{ds} .

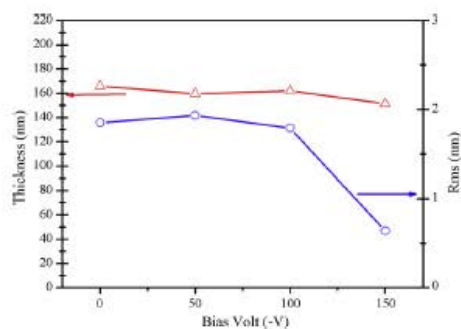


Fig. 7. Root mean square (rms) roughness and thickness of rutile TiO_2 films coated on 316L-SS with various V_{ds} .

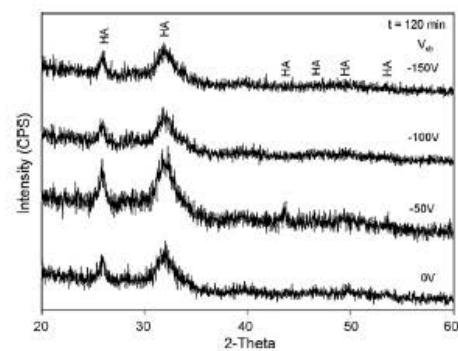


Fig. 8. XRD patterns of hydroxyapatite formed on various V_{ds} rutile TiO_2 films.

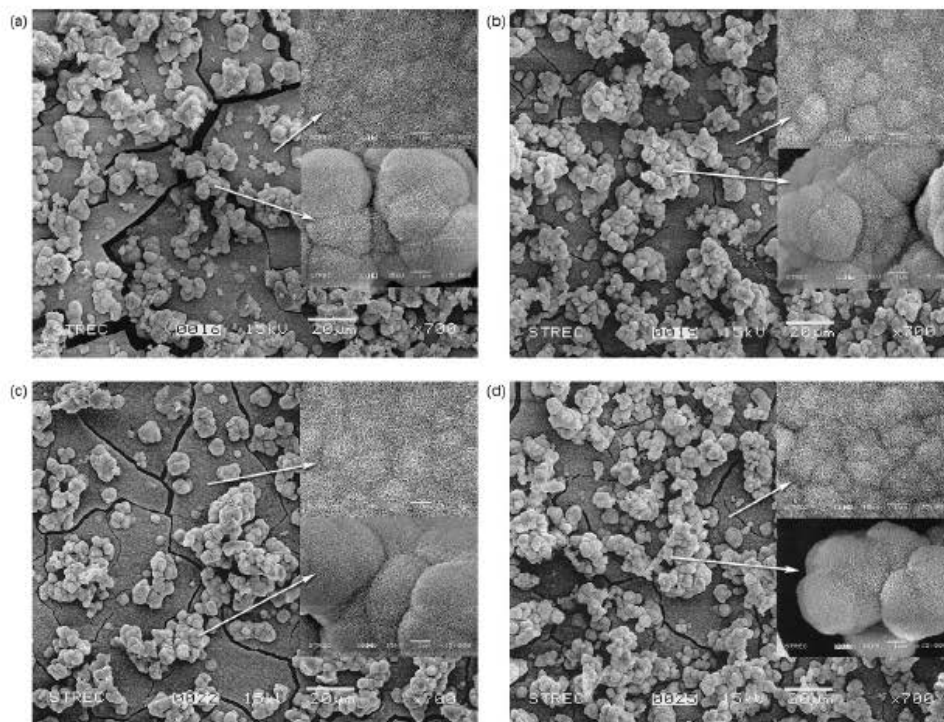


Fig. 9. SEM micrographs of hydroxyapatite formed on various V_{sb} rutile TiO_2 films: (a) 0 V, (b) –50 V, (c) –100 V, and (d) –150 V.

3.4. HA formation on rutile TiO_2 films synthesized with various V_{sb}

After the samples were soaked in SBF at a constant temperature of 37 °C for 7 days, the XRD patterns emerged, as Fig. 8 shows that the peaks of the HA formation on rutile TiO_2 films. The HA formation on rutile films coated with V_{sb} of –50 V shows an intense representing higher crystallinity of HA than others. Recently, Ramamoorthy et al. [20] applied a First-principle DFT to calculate the surface energy of rutile and they reported that the (110) rutile TiO_2 had a lower surface energy and a more stable surface than (101) rutile TiO_2 . However, the (101) rutile TiO_2 shows a close superposition of hydrogen-bonding groups in the (0001) HA crystals [5]. As was shown in Fig. 5, the rutile phase of TiO_2 films corresponding to the (110) plane can be observed for V_{sb} below –50 V and the rutile (110) plane changing to a (101) plane with the increase of V_{sb} above –50 V. Therefore we may conclude that V_{sb} of –50 V is a suitable condition of rutile TiO_2 preparation for HA formation. At V_{sb} of –50 V, the balanced properties of a lower surface energy of (110) rutile TiO_2 and the close superposition of hydrogen bonding with (0001) HA of (101) rutile TiO_2 can be obtained.

The SEM micrographs of the rutile TiO_2 films after being soaked in SBF for 7 days at 37 °C are shown in Fig. 9. Globules of HA with sizes of several micrometers are evident. Each globule is actually an aggregate of numerous tiny flakes uniting together. Furthermore, a quantitative EDX analysis of the HA deposited on

various rutile films were compared based on a Ca/P ratio of about 1.67.

4. Conclusion

The thin rutile TiO_2 films have been deposited by dual cathode DC unbalanced magnetron sputtering with the enhancement of UMF. The increase of substrate bias voltage (V_{sb}) has caused surface mobility of Ti^+ on the substrate so that the rutile TiO_2 of (110) plane was shifted to (101) rutile TiO_2 . However, further heat treatment of the sample had no effect on the (110) rutile TiO_2 plane shift, but increased the crystallinity of (110) rutile. From *in vitro* testing, the HA was observed on all samples. Nevertheless, the growth of HA was not homogeneously formed on the rutile TiO_2 film that had undergone further heat treatment. A denser and higher crystallinity of HA was observed only on a sample synthesized with V_{sb} of –50 V. We consider that this may be due to the balanced properties of low surface energy of (110) rutile and close superposition of hydrogen-bonding groups in (0001) HA crystals on (101) rutile.

Acknowledgments

This work was supported by Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP) and Thainox Steel Co., Ltd.

References

- [1] A. Brudnik, M. Bucko, M. Radecka, A. Trenitzek-Zajac, K. Zakrzewska, *Vacuum* 82 (2008) 936–941.
- [2] A.J. Perry, H.K. Pulker, *Thin Solid Films* 124 (1985) 323–333.
- [3] M. Uzunova-Bujnova, D. Dimitrov, D. Radev, A. Bojinova, D. Todorovsky, *Materials Chemistry and Physics* 110 (2008) 291–298.
- [4] C.M. Lin, S.K. Yen, *Materials Science & Engineering C* 26 (2006) 54–64.
- [5] M. Uchida, H.-M. Kim, T. Kokubo, S. Fujibayashi, T. Nakamura, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 64 (2003) 164–170.
- [6] U. Diebold, *Surface Science Reports* 48 (2003) 53–229.
- [7] H. Sun, C. Wang, S. Pang, X. Li, Y. Tao, H. Tang, M. Liu, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 1440–1443.
- [8] S.H. Woo, C.K. Hwangbo, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 8250–8257.
- [9] D. Wang, B. Yu, J. Hao, W. Liu, *Materials Letters* 62 (2008) 2036–2038.
- [10] M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di Paola, E. Garcia-Lopez, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3802–3807.
- [11] P.K. Song, Y. Irie, S. Ohno, Y. Sato, Y. Shigesato, *Japanese Journal of Applied Physics* 43 (2004) L442–L445.
- [12] S.B. Amor, L. Guedri, G. Baud, M. Jacquet, M. Ghedira, *Materials Chemistry and Physics* 77 (2003) 903–911.
- [13] W.D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, John Wiley & Sons, Inc., USA, 2007.
- [14] T. Kokubo, H. Takadama, *Biomaterials* 27 (2006) 2907–2915.
- [15] A. Shibata, K. Okimura, Y. Yamamoto, K. Matubara, *Japanese Journal of Applied Physics* 32 (1993) 5666–5670.
- [16] B. Window, N. Savvides, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 4 (1986) 453–456.
- [17] B. Chapman, *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*, Wiley, New York, 1980 (Chapter 6).
- [18] H.M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo, T. Nakamura, *Journal of Biomedical Materials Research* 32 (1996) 409–417.
- [19] P.K. Song, Y. Irie, Y. Shigesato, *Thin Solid Films* 496 (2006) 121–125.
- [20] M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt, R.D. King-Smith, *Physical Review B* 49 (1994) 16721–16727.