

การสร้างโครงสร้างระดับนาโนโดยวิธีอะโนไดซ์เซชันและอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี
บนพื้นผิวไทเทเนียม

นายสรายุทธ แสงผล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล
คณะวิศวกรรมศาสตร์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2555

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

FABRICATION OF NANO-STRUCTURES BY ANODIZATION
AND ELECTRON BEAM LITHOGRAPHY ON TITANIUM SURFACES

Mr. Sarayuth Sawaengphon

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Mechanical Engineering

Department of Mechanical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2012

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การสร้างโครงสร้างระดับนาโน

โดยวิธีอะโนไดซ์เซชันและอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี

บนพื้นผิวไทเทเนียม

โดย

นายสรายุทธ แสงผล

สาขาวิชา

วิศวกรรมเครื่องกล

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

อาจารย์ ดร.วีระยุทธ ศรีธรรวานิช

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโท

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.บุญสม เลิศธีรวัฒน์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ไพโรจน์ สิงห์ถนัดกิจ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(อาจารย์ ดร.วีระยุทธ ศรีธรรวานิช)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อลงกรณ์ พิมพ์พิณ)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ทันตแพทย์ ดร.วีรัชย์ สิงห์ถนัดกิจ)

สรายุทธ แสงผล : การสร้างโครงสร้างระดับนาโนโดยวิธีอะโนไดซ์เซชันและอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟีบนพื้นผิวไทเทเนียม. (FABRICATION OF NANO-STRUCTURES BY ANODIZATION AND ELECTRON BEAM LITHOGRAPHY ON TITANIUM SURFACES) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก:อ.ดร.วีระยุทธ ศรีธรรวานิช, 94 หน้า.

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาและปรับปรุงกระบวนการอะโนไดซ์เซชันและทดสอบวิธีการอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟีในการสร้างโครงสร้างระดับนาโน ในส่วนของกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน ได้สังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียมและแท่งไทเทเนียม โดยได้ทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการสร้างท่อนาโน ได้แก่ ชนิดของขั้วแคโทด ความเร็วในการปั่นกวาสารละลาย รูปร่างของแผ่นไทเทเนียม ระยะเวลา และค่าความต่างศักย์ในการอะโนไดซ์เซชัน นอกจากนี้ยังได้ทำการปรับปรุงการหลุดลอกของท่อนาโนโดยการลดความเร็วในการปั่นกวาสารและการอบภายหลังกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน โดยกระบวนการอะโนไดซ์เซชันในงานวิจัยนี้ ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยเอทิลีนไกลคอล แอมโมเนียมฟลูออไรด์ ร้อยละ 0.38 และน้ำ ร้อยละ 1.79 โดยมวล จากการศึกษาพบว่าสามารถใช้ไทเทเนียมซึ่งมีราคาถูกเป็นขั้วแคโทดแทนแพลตินัมได้ โดยใช้ขั้วแคโทดแบบแผ่นในการสร้างท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียม และขั้วแคโทดแบบวงกลมในการสร้างท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียม ผลการตรวจวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าที่ความต่างศักย์ 20, 40 และ 60 โวลต์ สามารถสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนบนไทเทเนียมแบบแผ่น โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ย 34.57 ± 3.30 , 65.33 ± 4.25 และ 98.97 ± 5.66 นาโนเมตร ตามลำดับ สำหรับบนแท่งไทเทเนียมมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนโดยเฉลี่ย 32.79 ± 3.06 , 63.30 ± 6.32 และ 97.76 ± 5.80 นาโนเมตร ตามลำดับ ในส่วนของวิธีการอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี ได้สาธิตการสร้างโครงสร้างรูที่เรียงตัวเป็นแถว (hole array) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 300 นาโนเมตร ที่มีการเรียงตัวแบบสี่เหลี่ยมจัตุรัสห่างกัน 600 นาโนเมตรบนฟิล์ม PMMA

ภาควิชา.....วิศวกรรมเครื่องกล.....ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชา.....วิศวกรรมเครื่องกล.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา.....2555.....

5370356621 : MAJOR MECHANICAL ENGINEERING

KEYWORDS:FABRICATION/ TITANIUM/ NANOTUBE/ ANODIZATION/ ELECTRON BEAM LITHOGRAPHY

SARAYUTH SAWAENGPON :FABRICATION OF NANO-STRUCTURES BY ANODIZATION AND ELECTRON BEAM LITHOGRAPHY ON TITANIUM SURFACES. ADVISOR :WERAYUT SRITURAVANICH, Ph.D., 94 pp.

This research aims to study and improve the anodization process and demonstrate the electron beam lithography of nano-structures. In anodization process, titanium dioxide nanotubes were synthesized on titanium plate and titanium rod surface. The important factors of anodization process were investigated, cathode materials, magnetic stirrer speed, titanium plate shapes, anodization time and voltage. The self-peeling of titanium dioxide nanotubes was also improved by reducing magnetic stirrer speed and post-baking. Titanium dioxide nanotubes were anodized in Ethylene glycol solution containing Ammonium fluoride (NH₄F) 0.38 wt% and deionized water (H₂O) 1.79 wt% with various constant potentials at 20, 40 and 60V. In this study, titanium was found to be a low-cost cathode replacing the platinum cathode. Titanium sheet cathode was employed in anodization process of titanium plate and titanium ring-shaped cathode was employed in anodization process of titanium rod. The morphology of titanium dioxide nanotubes was observed in a scanning electron microscope. The results showed that the average diameters of titanium dioxide nanotubes on titanium plates were 34.57±3.30, 65.33±4.25 and 98.97±5.66 nanometers and the average diameters of titanium dioxide nanotube on titanium rod were 32.79±3.06, 63.30±6.32 and 97.76±5.80 nanometers, respectively. In electron beam lithography process, the fabrication of a 2D square hole array was demonstrated on PMMA (Polymethylmethacrylate) layer. The hole diameter and pitch of the fabricated hole array were approximately 300 nanometers and 600 nanometers, respectively.

Department :..... Mechanical Engineering Student's Signature

Field of Study :..... Mechanical Engineering Advisor's Signature

Academic Year :..... 2012

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้รับทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์สำหรับนิสิต จากบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือจากท่านอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ อาจารย์.ดร.วิระยุทธ ศรีธรรวานิช ที่ให้ได้ความรู้ คำปรึกษา ตลอดจนคำแนะนำในการศึกษาวิจัย และการดำเนินชีวิตในด้านต่างๆ ขอกราบขอบพระคุณท่านอาจารย์เป็นอย่างสูงที่ช่วยอบรมสั่งสอน และผลักดันให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงตามเป้าหมายเป็นไปด้วยดี

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อลงกรณ์ พิมพ์พิณ ที่ช่วยเหลือและ แนะนำความรู้ในการทำวิจัย รวมถึงผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สันหพศ จันทรานุกวัฒน์ ที่ช่วย อนุเคราะห์ให้ยืมเครื่องกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรงที่มีกำลังสูงมาใช้ในงานวิจัย

ตลอดระยะเวลา 3 ปีที่ผ่านมา ในห้องปฏิบัติการเครื่องกลไฟฟ้าจุลภาคและนาโน เทคโนโลยี ภาควิชาวิศวกรรมเครื่อง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ผู้วิจัยได้รับคำแนะนำ ความช่วยเหลือ เอื้อเฟื้อเผื่อแผ่เป็นอย่างดีจาก นายเกริกฐากร พันธุ์พัฒนกุล และ นายเอกยุทธ ว่องวิระยุทธ รวมถึง พี่นักศึกษาปริญญาเอก พี่เกษม ต้นชนะศิริวงศ์ ที่คอยให้คำปรึกษาตลอดการทำงาน ผ่านอุปสรรคจน งานสำเร็จลุล่วง

ท้ายที่สุด ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่คอยเลี้ยงดู ให้คำแนะนำ ให้คำปรึกษา และการสนับสนุนในด้านต่างๆ ไม่ย่อท้อต่ออุปสรรค จนมีกำลังใจในการทำงานให้ประสบ ผลสำเร็จ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญภาพ	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
1.4 ระเบียบขั้นตอนของงานวิจัย	2
บทที่ 2 ปรีทัศน์วรรณกรรมและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 ไทเทเนียมและไทเทเนียมไดออกไซด์	3
2.2 การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์	4
2.3 กระบวนการอะโนไดซ์เซชัน	6
2.4 กลไกการเกิดไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนด้วยวิธีอะโนไดซ์เซชัน [6]	7
2.5 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน	10
2.6 การควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโน	13
2.7 กระบวนการอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี	13
บทที่ 3 กระบวนการสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียม	16
3.1 ขั้นตอนและอุปกรณ์ที่ใช้สังเคราะห์	16
3.1.1 การเตรียมแผ่นไทเทเนียม	18
3.1.2 การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์	21
3.1.3 การอะโนไดซ์เซชัน	22
3.1.4 การอบ	24
3.1.5 การทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง	25
3.1.6 การตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM	27

3.2	การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสร้างท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียม	28
3.2.1	การศึกษาชนิดของโลหะที่ใช้เป็นขั้วแคโทด [32].....	28
3.2.2	การศึกษาผลของการใช้เครื่องปั่นกวนสารละลาย	35
3.2.3	การศึกษารูปร่างแผ่นไทเทเนียมที่เหมาะสม	36
3.2.4	การศึกษาระยะเวลาที่ใช้ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน	40
3.3	กระบวนการสร้างท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียมแบบสมบูรณ์	41
3.4	สรุปผล	48
บทที่ 4	กระบวนการสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียม.....	49
4.1	ขั้นตอนการสังเคราะห์.....	49
4.1.1	การเตรียมแท่งไทเทเนียม	50
4.1.2	การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์	54
4.1.3	การอะโนไดซ์เซชัน	54
4.1.4	การทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง	56
4.1.5	การอบ	57
4.2	การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสร้างท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียม.....	58
4.2.1	การหาค่าของชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์บนแท่งไทเทเนียม	58
4.2.2	การศึกษาระยะเวลาที่ใช้ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน	60
4.2.3	การศึกษาผลการกัดด้วยสารเคมี	61
4.3	กระบวนการสร้างท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียมแบบสมบูรณ์.....	62
4.4	สรุปผล	69
บทที่ 5	กระบวนการสร้างโครงสร้างระดับนาโนด้วยวิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี	70
5.1	ขั้นตอนการสร้างโครงสร้างด้วยวิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี.....	71
5.1.1	การเตรียมฐานรองSubstrate	72
5.1.2	การเคลือบ PMMA	73
5.1.3	การอบ Prebake	74
5.1.4	การฉายแสง	74
5.1.5	การกำจัดด้วย Developer	74
5.1.6	การระเหยสิ่งตกค้างและทำให้แห้ง.....	75
5.1.7	การอบ Postbake.....	75

5.2 การสร้าง Hole array ด้วยวิธีอิเล็กตรอนบีมกราฟิ์.....	76
5.3 ผลการสร้าง Hole array ด้วยวิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟิ์.....	78
5.4 สรุปผล	79
บทที่ 6 สรุปผลการศึกษา	81
รายการอ้างอิง	83
ภาคผนวก	87
ภาคผนวก ก เจื่อนใจในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันที่มีผลต่อการสร้างท่อนาโน บนแผ่นไทเทเนียม.....	88
ภาคผนวก ข เจื่อนใจในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันที่มีผลต่อการสร้างท่อนาโน บนแท่งไทเทเนียม	92
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	94

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติเฉพาะของโลหะไทเทเนียม [1].....	3
ตารางที่ 3.1 เปรียบเทียบสภาพการนำไฟฟ้าของไทเทเนียมกับพลาสติกนัม	34
ตารางที่ 3.2 เปรียบเทียบการเกิดท่อนาโนกับระยะเวลาที่ใช้ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน.....	40
ตารางที่ 3.3 สรุปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียมโดยเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน	47
ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโน โดยเฉลี่ยบนแท่งไทเทเนียม ที่ถูกกัดด้วยสารเคมีและไม่ถูกกัดด้วยสารเคมี.....	61
ตารางที่ 4.2 สรุปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียมโดยเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน.....	68
ตารางที่ 5.1 ความแตกต่างของวิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟีกับอะโนไดซ์เซชัน	70
ตารางที่ 5.2 อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการอบ Prebake สำหรับ PMMA	74
ตารางที่ 5.3 อัตราส่วน MIBK กับ IPA ที่ใช้ในการกำจัด PMMA	75
ตารางที่ 5.4 อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการอบ Postbake สำหรับ PMMA.....	75

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 2.1 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ [2]	4
ภาพที่ 2.2 อนุภาคนาโนจากวิธีการซอลเจล [3]	5
ภาพที่ 2.3 เส้นใยนาโนจากการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต [4]	5
ภาพที่ 2.4 ท่อนาโนจากกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน [5]	5
ภาพที่ 2.5 แผนภาพแสดงส่วนประกอบในการอะโนไดซ์เซชัน	6
ภาพที่ 2.6 รูปแบบการเกิดชั้นออกไซด์ของ TiO ₂ บนแผ่นไทเทเนียม	7
ภาพที่ 2.7 รูปแบบการเกิดรูจากไอออน F ⁻ ในระหว่างการอะโนไดซ์เซชัน	7
ภาพที่ 2.8 ผลของกระแสไฟฟ้า ทำให้รูมีขนาดใหญ่และหนาแน่นมากขึ้น	8
ภาพที่ 2.9 ช่องว่างระหว่างรูเกิดขึ้นในขณะที่รูถูกกัดลึกลงไปเรื่อยๆ	8
ภาพที่ 2.10 รูปแบบลักษณะการเกิดเป็นท่อนาโนของ TiO ₂	9
ภาพที่ 2.11 ส่วนประกอบของอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี [28]	14
ภาพที่ 3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโน	17
ภาพที่ 3.2 แผ่นไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการตัด	18
ภาพที่ 3.3 แผ่นไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการตัด	18
ภาพที่ 3.4 การทำความสะอาดแผ่นไทเทเนียมด้วย Acetone และ IPA	19
ภาพที่ 3.5 ภาพ SEM ของแผ่นไทเทเนียมก่อนกัดและหลังกัดด้วยสารเคมี	20
ภาพที่ 3.6 ภาพที่ใช้บรรจุสารละลายอิเล็กโทรไลต์	21
ภาพที่ 3.7 การจัดวางอุปกรณ์ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน	22
ภาพที่ 3.8 การต่อขั้วไฟฟ้าในกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน	23
ภาพที่ 3.9 เครื่องกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง	23
ภาพที่ 3.10 เตาอบ	24
ภาพที่ 3.11 การหลุดลอกของชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ผ่านการอบ	24
ภาพที่ 3.12 เครื่องล้างทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง	25
ภาพที่ 3.13 เปรียบเทียบก่อนและหลังการทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง	26
ภาพที่ 3.14 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด FEI รุ่น INSPECT S50	27
ภาพที่ 3.15 โลหะพลาตินัมที่ใช้เป็นขั้วแคโทด	28
ภาพที่ 3.16 แผนภาพแสดงการเปรียบเทียบการใช้ไทเทเนียมและพลาตินัมเป็นขั้วแคโทด	29

ภาพที่ 3.17 ลักษณะการเรียงตัวชิดกันของท่อนาโน.....	30
ภาพที่ 3.18 ภาพ SEM เปรียบเทียบความสูงของท่อที่ความต่างศักย์ 60 โวลต์ ขั้วแคโทดต่างกัน โดย (ก) ไทเทเนียม (ข) พลาตินัม	31
ภาพที่ 3.19 ภาพ SEM เปรียบเทียบผลของการใช้ไทเทเนียมและพลาตินัมเป็นขั้วแคโทด.....	32
ภาพที่ 3.20 เปรียบเทียบความสูงเฉลี่ยของท่อนาโนจากผลของการใช้ขั้วแคโทดที่แตกต่างกัน	33
ภาพที่ 3.21 เปรียบเทียบขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของท่อนาโน จากผลของการใช้ขั้วแคโทด ที่แตกต่างกัน.....	33
ภาพที่ 3.22 เปรียบเทียบผลของการใช้เครื่องปั่นกวนสารละลาย โดย (ก) ใช้เครื่องปั่นกวนสารละลาย (ข) ไม่ใช้เครื่องปั่นกวนสารละลาย.....	35
ภาพที่ 3.23 แผ่นไทเทเนียมขนาดกว้าง 2 เซนติเมตร ยาว 3.5 เซนติเมตร	36
ภาพที่ 3.24 แผ่นไทเทเนียมกว้าง 2 เซนติเมตร ยาว 3.5 เซนติเมตร ที่ผ่านกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน	37
ภาพที่ 3.25 การเกิด Flow separation	38
ภาพที่ 3.26 เปรียบเทียบรูปร่างแผ่นไทเทเนียมบริเวณที่จุ่มในสารละลายอิเล็กโตรไลต์.....	38
ภาพที่ 3.27 แผ่นไทเทเนียมขนาดกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 6 เซนติเมตร	39
ภาพที่ 3.28 แผ่นไทเทเนียมขนาดกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 6 เซนติเมตร ที่ผ่านกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน	39
ภาพที่ 3.29 กระบวนการสร้างท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียมแบบสมบูรณ์.....	41
ภาพที่ 3.30 แผ่นไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน ที่ความต่างศักย์ 60, 40 และ 20 โวลต์	42
ภาพที่ 3.31 แผ่นไทเทเนียมที่ถูกทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง ที่ความต่างศักย์ 60, 40 และ 20 โวลต์	42
ภาพที่ 3.32 ภาพ SEM แสดงท่อนาโนขนาดแตกต่างกันที่ความต่างศักย์ 20, 40 และ 60 โวลต์.....	44
ภาพที่ 3.33 ภาพ SEM แสดงการวัดขนาดของท่อนาโน ที่ความต่างศักย์ 20, 40 และ 60 โวลต์.....	46
ภาพที่ 4.1 แท่งไทเทเนียม	49
ภาพที่ 4.2 การทำความสะอาดแท่งไทเทเนียมด้วย Acetone และ IPA.....	50
ภาพที่ 4.3 การเป่าแท่งไทเทเนียมให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน.....	50
ภาพที่ 4.4 แท่งไทเทเนียมก่อนและหลังกัด้วยสารเคมี	51
ภาพที่ 4.5 ภาพ SEM กำลังขยาย 1,000 เท่าของแท่งไทเทเนียมก่อนและหลังกัด้วยสารเคมี	52

ภาพที่ 4.6 ภาพ SEM กำลังขยาย 5,000 เท่าของแท่งไทเทเนียมก่อนและหลังกัดด้วยสารเคมี	53
ภาพที่ 4.7 ขั้วแคโทดรูปวงกลมจากแผ่นไทเทเนียม	54
ภาพที่ 4.8 การจัดวางอุปกรณ์ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันบนแท่งไทเทเนียม	55
ภาพที่ 4.9 การจับยึดแท่งไทเทเนียมในการทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง	56
ภาพที่ 4.10 ทิศทางการวางแท่งไทเทเนียมในเตาอบ.....	57
ภาพที่ 4.11 ชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์บนแท่งไทเทเนียมที่บางกว่าในบริเวณอื่นๆ	58
ภาพที่ 4.12 บริเวณที่ชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์บนแท่งไทเทเนียมหลุดลอก.....	59
ภาพที่ 4.13 การไหลวนของของไหลผ่านวัตถุทรงกระบอก [33]	59
ภาพที่ 4.14 แท่งไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการอะโนไดซ์เซชันโดยใช้เครื่องปั่นกวนสารละลาย ด้วยความเร็วต่ำ 60 รอบต่อนาที	60
ภาพที่ 4.15 กระบวนการสร้างท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียมแบบสมบูรณ์	62
ภาพที่ 4.16 ภาพ SEM กำลังขยาย 10,000 เท่า ของแท่งไทเทเนียมหลังผ่านการอะโนไดซ์เซชัน ที่ความต่างศักย์ 20, 40 และ 60 โวลต์ ตามลำดับ	64
ภาพที่ 4.17 ภาพ SEM กำลังขยาย 50,000 เท่า ของแท่งไทเทเนียมหลังผ่านการอะโนไดซ์เซชัน ที่ความต่างศักย์ 20, 40 และ 60 โวลต์ ตามลำดับ	66
ภาพที่ 4.18 ภาพ SEM แสดงการวัดขนาดของท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียม ที่ความต่างศักย์ 20, 40 และ 60 โวลต์	68
ภาพที่ 5.1 ขั้นตอนการสร้างโครงสร้างด้วยวิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี	71
ภาพที่ 5.2 แผ่นซิลิกอนที่ผ่านการเคลือบด้วยไทเทเนียม	72
ภาพที่ 5.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์ม PMMA กับความเร็วรอบในการปั่น	73
ภาพที่ 5.4 กระบวนการสร้าง Hole array บนฟิล์ม PMMA	77
ภาพที่ 5.5 ภาพ SEM แสดงโครงสร้าง Hole array บนฟิล์ม PMMA	78
ภาพที่ 5.6 ภาพ SEM แสดงขนาดและระยะห่างของ Hole array บนฟิล์ม PMMA	79

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ในปัจจุบัน โลหะไทเทเนียมถือเป็นวัสดุที่ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในศาสตร์หลายแขนง เนื่องจากคุณสมบัติของวัสดุที่ทนต่อการกัดกร่อนและสามารถเข้ากันได้ดีกับอวัยวะของมนุษย์ ยิ่งไปกว่านั้นชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์บนไทเทเนียมก็กำลังเป็นที่น่าสนใจด้วยเช่นกัน เพราะสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น การทำเซ็นเซอร์แก๊ส วัสดุที่สามารถทำความสะอาดได้ด้วยตัวเอง การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบท่อขนาดเล็กระดับนาโนเมตร เพื่อใช้ในกระบวนการศึกษาพฤติกรรมของสเต็มเซลล์หรือเซลล์ต้นกำเนิด รวมทั้งใช้เป็น ส่วนประกอบสำหรับเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ หรือการใช้เป็นวัสดุทำลายเชื้อแบคทีเรียโดยการฉายแสง UV เนื่องจากมีคุณสมบัติเป็นสารที่เร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้

กระบวนการในการสร้างโครงสร้างนาโนนั้นมีหลากหลายวิธี แต่วิธีการที่สามารถสร้างได้บนพื้นผิวบริเวณกว้างจะนิยมใช้วิธีการอะโนไดซ์เซชัน (Anodization) ภายใต้สภาวะและเงื่อนไขที่เหมาะสมจะทำให้เกิดไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนบนพื้นผิวของแผ่นไทเทเนียม โดยออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะเป็นท่อขนาดเล็กระดับนาโนเมตรเรียงตัวชิดกันอย่างเป็นระเบียบ รวมถึงเทคนิคการสร้างโครงสร้างนาโนด้วยวิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี (Electron Beam Lithography) เพื่อพัฒนาโครงสร้างในระดับนาโนเมตร

งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ในการศึกษาและปรับปรุงกระบวนการอะโนไดซ์เซชันในการสร้างโครงสร้างระดับนาโน ในส่วนของกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน ได้สังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียมและแท่งไทเทเนียม โดยได้ทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการสร้างท่อนาโน ได้แก่ ชนิดของขั้วแคโทด การใช้เครื่องปั่นกวนสารละลาย รูปร่างของแผ่นไทเทเนียม ระยะเวลาและความต่างศักย์ที่ใช้ในการอะโนไดซ์เซชัน นอกจากนี้ยังได้ทำการปรับปรุงกระบวนการสร้างไทเทเนียมแบบท่อนาโนในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันให้มีคุณสมบัติที่เหมาะสม ซึ่งมีปัญหาการหลุดลอกของท่อนาโนภายหลังกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน นอกจากนี้ยังมีวัตถุประสงค์ในการทดสอบวิธีการอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟีในการสร้างโครงสร้างระดับนาโน ซึ่งสามารถสร้างโครงสร้างได้ตามที่ต้องการ

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการอะโนไดซ์เซชันในการสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียมและแท่งไทเทเนียม
2. ปรับปรุงกระบวนการสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันให้มีคุณสมบัติที่เหมาะสม
3. ทดสอบการสร้างโครงสร้างระดับนาโนด้วยวิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้รับความรู้ความเข้าใจในวิธีการสร้าง วัสดุ อุปกรณ์ที่ใช้ ปัญหาและแนวทางการแก้ไข รวมถึงสามารถสร้าง โครงสร้างขนาดเล็กในระดับนาโนด้วยกระบวนการอะโนไดซ์เซชันและ อิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี

1.4 ระเบียบขั้นตอนของงานวิจัย

1. ศึกษาข้อมูลเกี่ยวกับวิธีการสร้างโครงสร้างระดับนาโนบนพื้นผิวไทเทเนียม
2. วิเคราะห์ ปรับปรุง และพัฒนาการสร้างเบื้องต้น โดยใช้วัสดุ อุปกรณ์ที่สามารถหาได้ง่าย โดยวิธีกระบวนการสร้างที่ไม่ซับซ้อน
3. ออกแบบการทดลองเพื่อกำหนดขอบเขตของงาน และหาปัจจัยที่เหมาะสมในการสร้าง
4. ทดสอบหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่ทำให้เกิด โครงสร้างระดับนาโนตามที่ออกแบบ
5. สรุปผลการทดลองและหาแนวทางการพัฒนาปรับปรุงจากผลการทดลอง

บทที่ 2

ปรีทัศน์วรรณกรรมและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไทเทเนียมและไทเทเนียมไดออกไซด์

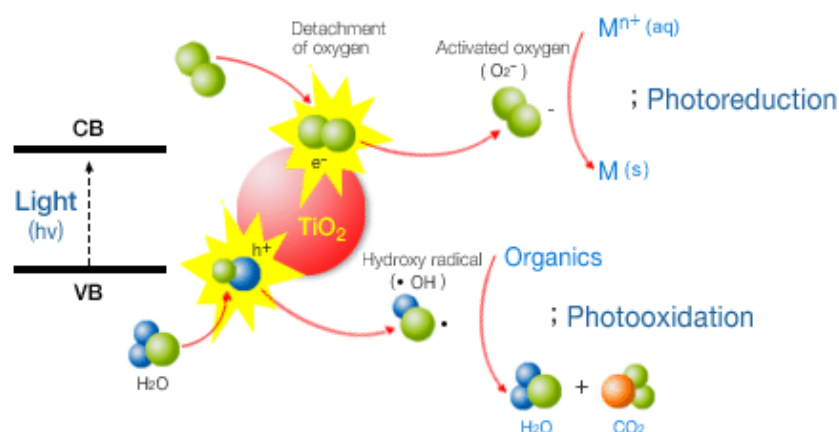
ไทเทเนียม (Ti) คือ โลหะที่แข็งแรงแต่น้ำหนักเบา เป็นธาตุที่อยู่ในหมู่ทรานซิชัน พบในชั้นเปลือกโลกที่ทับถมกันทั่วไป ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของรูไทล์และอิลเมนไนต์ เป็นโลหะทนไฟ สภาพการนำความร้อนต่ำ มีความหนาแน่นต่ำ มีความแข็งแรงต่อน้ำหนักมากกว่าโลหะประเภทอื่นๆ โดยมีความแข็งแรงเท่ากับเหล็กกล้า แต่น้ำหนักเบากว่า 45% ดังตาราง 2.1 และยังมีคุณสมบัติที่ทนทานต่อการกัดกร่อนจากน้ำทะเลสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในหลายประเภท เช่น ส่วนประกอบของปีกเครื่องบิน ระบบผลิตน้ำจืดจากน้ำทะเล อุปกรณ์กีฬาประเภทต่างๆ ไทเทเนียมยังถูกนำมาใช้ทางการแพทย์ เนื่องจากเป็นธาตุที่มีคุณสมบัติเข้ากันได้ดีกับอวัยวะของมนุษย์ เช่น เครื่องมือทางด้านทันตกรรม รากฟันเทียม กระดูกเทียม

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติเฉพาะของโลหะไทเทเนียม [1]

คุณสมบัติของไทเทเนียม	
ความหนาแน่น	4.506 g/cm ³
จุดหลอมเหลว	1668 °C
จุดเดือด	3287 °C
ความต้านทานไฟฟ้า	0.420 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ ที่อุณหภูมิ 20 °C
การนำความร้อน	21.9 W/(m·k)

ส่วนใหญ่สารประกอบที่พบจะเป็นในรูปไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) มีคุณสมบัติเป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalyst) ดังภาพ 2.1 มีประสิทธิภาพสามารถสลายสารอินทรีย์ให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำเมื่อได้รับรังสีอัลตราไวโอเลต (UV) จึงสามารถใช้กำจัดเชื้อรา ไวรัส แบคทีเรีย อีกทั้งยังนิยมใช้ในการสร้างสารเม็ดสีขาว เป็นส่วนผสมในยาสีฟัน สีทาอาคาร เป็นสารที่ปลอดภัย เป็นส่วนผสมของเครื่องสำอางค์ ลิปสติก ครีมกันแดด แป้ง สบู่ ในรูปสารประกอบอื่นที่พบ ได้แก่ ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl₄) เป็นส่วนประกอบของหมอกควัน

และตัวเร่งปฏิกิริยา และ ไทเทเนียมไตรคลอไรด์ (TiCl_3) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการผลิต Polypropylene หรือ PP ที่ใช้ในการผลิตกระเป๋า แฟ้มเอกสาร กล่องบรรจุเอกสาร

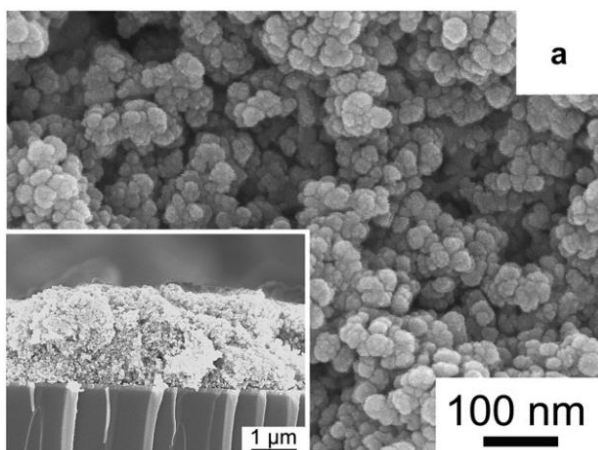


ภาพที่ 2.1 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ [2]

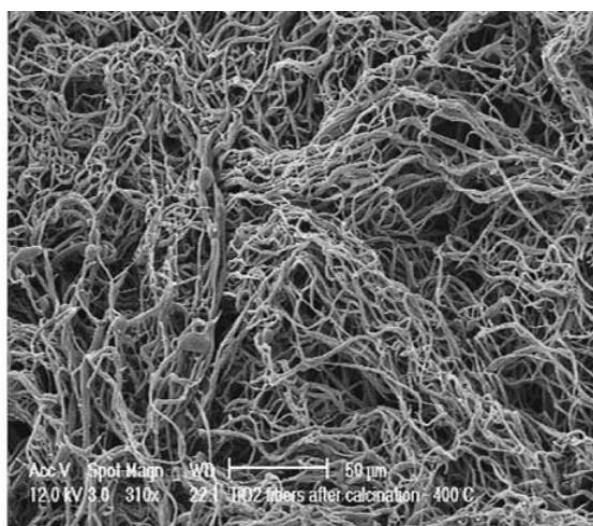
2.2 การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์

วัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีการนำมาใช้อย่างแพร่หลาย คุณลักษณะเด่นคือสามารถสังเคราะห์ให้อยู่ในรูปขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร มีวิธีในการสังเคราะห์หลายวิธี แต่ละวิธีก่อให้เกิดไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแตกต่างกัน เช่น อนุภาคนาโนจากวิธีการซอลเจล โดยใช้ไทเทเนียมไอโซพรอกไซด์เป็นสารตั้งต้น เมื่อเกิดการควบแน่นและน้ำถูกแยกจนเกิดเป็นซอลและเจล นำไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส จะเกิดเป็นอนุภาคนาโนขนาดเล็กประมาณ 20 นาโนเมตร ดังภาพ 2.2 หรือเส้นใยนาโนจากการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต ด้วยการใส่ไทเทเนียมเป็นสารตั้งต้นผสมกับพอลิเมอร์ที่ช่วยลดแรงตึงผิว ให้ความต่างศักย์ 20 กิโลโวลต์ ของเหลวจะถูกฉีดผ่านเข็มขนาดเล็ก จากนั้นนำไปให้ความร้อน เพื่อระเหยพอลิเมอร์ที่ช่วยลดแรงตึงผิว จนเหลือแต่โครงสร้างเส้นใยนาโน ดังภาพ 2.3 และท่อนาโนจากกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน โดยการใช้ขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว คือ แอโนด และแคโทด จุ่มลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เมื่อจ่ายกระแสไฟ จะเกิดปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมี ทำให้ขั้วแอโนดเกิดเป็นชั้นออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นท่อนาโน ดังภาพ

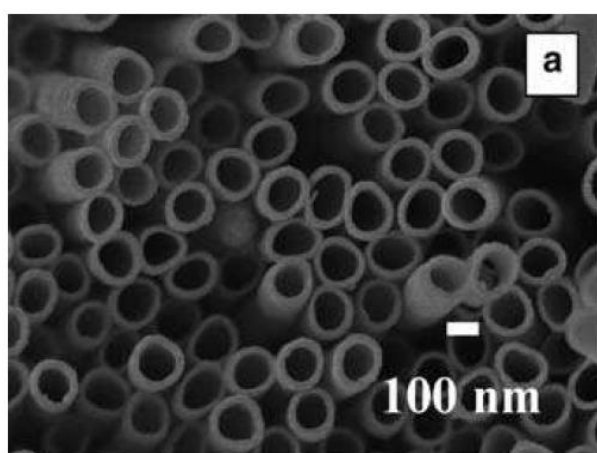
2.4



ภาพที่ 2.2 อนุภาคนาโนจากวิธีการซอลเจล [3]



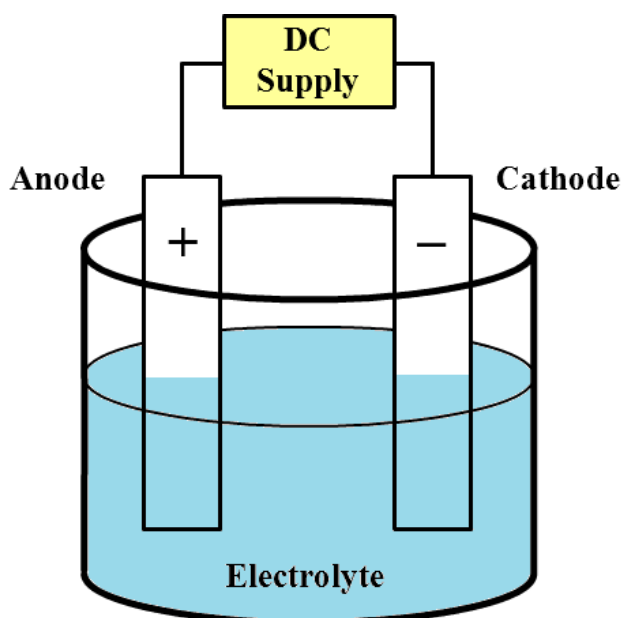
ภาพที่ 2.3 เส้นใยนาโนจากการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต [4]



ภาพที่ 2.4 ท่อนาโนจากกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน [5]

2.3 กระบวนการอะโนไดซ์เซชัน

การอะโนไดซ์เซชัน(Anodization) เป็นกระบวนการทางไฟฟ้าเคมีที่เปลี่ยนแปลงพื้นผิวของโลหะให้มีโครงสร้างแข็งแรงมากขึ้น เป็นการป้องกันการผุกร่อนของโลหะได้ โดยการทำให้โลหะเกิดออกไซด์ที่เสถียรบริเวณพื้นผิวของโลหะที่ขั้วแอโนดโดยการใช้วิธีการอิเล็กโทรไลซิส ออกไซด์ของโลหะ ทำให้โครงสร้างที่บริเวณพื้นที่ผิวของโลหะ มีลักษณะเป็นรูพรุนที่มีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตรเกิดขึ้น ซึ่งเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวของวัสดุ ช่วยให้คุณสมบัติการแลกเปลี่ยนความร้อนและมวลสารที่สัมผัสกับพื้นผิวมีประสิทธิภาพสูงขึ้น ด้วยการใช้โลหะที่ต้องการทำให้เกิดออกไซด์ต่อกับเครื่องกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรงที่ขั้วแอโนดหรือขั้วบวก ส่วนขั้วแคโทดหรือขั้วลบ นิยมใช้แท่งหรือแผ่นแพลตตินัม (Platinum) เนื่องจากมีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าที่ดี และทนต่อการกัดกร่อน ขั้วทั้งสองลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังภาพ 2.5 เมื่อให้ความต่างศักย์ระหว่างขั้วทั้งสอง อิเล็กตรอนจะวิ่งจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไปสู่ขั้วบวก ทำให้โลหะทำปฏิกิริยากับไอออนของออกซิเจนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เกิดเป็นชั้นออกไซด์ของโลหะ จากนั้นอิเล็กตรอนจะเคลื่อนผ่านแหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรงแล้วกลับสู่ขั้วลบ ซึ่งทำเป็นบริเวณที่ทำปฏิกิริยากับไอออนของไฮโดรเจน เกิดเป็นฟองแก๊สไฮโดรเจน

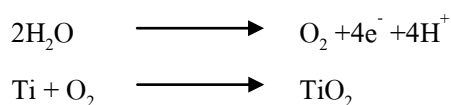


ภาพที่ 2.5 แผนภาพแสดงส่วนประกอบในการอะโนไดซ์เซชัน

2.4 กลไกการเกิดไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนด้วยวิธีอะโนไดซ์เซชัน [6]

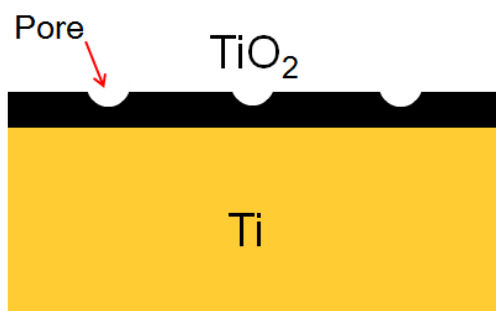
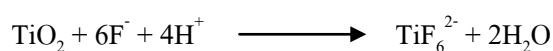
ปัจจัยพื้นฐานที่สำคัญของกลไกการเกิด TiO_2 แบบท่อนาโนมี 5 ขั้นตอน ดังต่อไปนี้

ขั้นตอนที่ 1 ชั้นออกไซด์ของ TiO_2 เกิดขึ้นบนพื้นผิวของ Ti จากการทำปฏิกิริยาของ Ti กับ O^{2-} ที่แตกตัวเป็นไอออนจากน้ำ หลังจากที่เกิดออกไซด์ชั้นแรก O^{2-} จะแทรกตัวผ่านชั้นออกไซด์ทำปฏิกิริยากับพื้นผิวไทเทเนียม ที่ชั้นระหว่าง Ti กับชั้น TiO_2 ดังภาพ 2.6 เกิดเป็น TiO_2



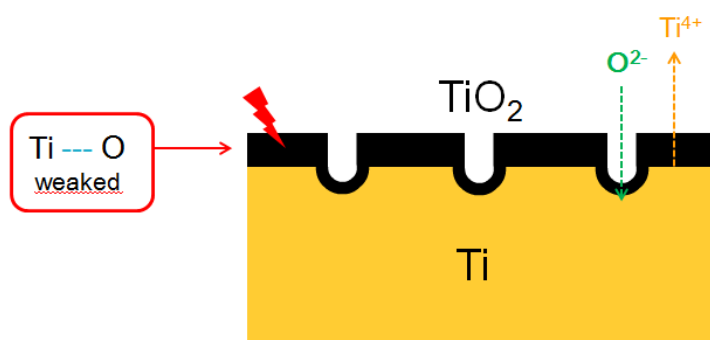
ภาพที่ 2.6 รูปแบบการเกิดชั้นออกไซด์ของ TiO_2 บนแผ่นไทเทเนียม

ขั้นตอนที่ 2 ชั้น TiO_2 ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของ Ti จะถูกกัดออกด้วยไอออน F^- อย่างรวดเร็ว แต่อัตราการกัดจะแตกต่างกันในแต่ละบริเวณ ขึ้นอยู่กับความเค้น (Stress) ของชั้นออกไซด์ ทำให้เกิดรูขนาดเล็กจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ในขณะที่ Ti จะเกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนจากกระแสไฟฟ้าที่ใส่เข้าไป แตกตัวเป็นไอออน Ti^{4+} ที่ชั้นระหว่างไทเทเนียมกับออกไซด์ ดังภาพ 2.7



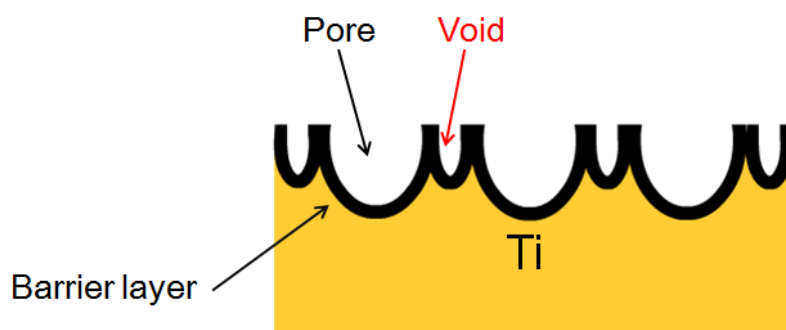
ภาพที่ 2.7 รูปแบบการเกิดรูจากไอออน F^- ในระหว่างการอะโนไดซ์เซชัน

ขั้นตอนที่ 3 เกิดการสลายตัวของออกไซด์ที่บริเวณระหว่างชั้นออกไซด์กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากกระแสไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปทำให้พันธะระหว่าง Ti-O อ่อนแรงลง ไอออนบวกของ Ti^{4+} จึงละลายลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ส่วนไอออนลบ O^{2-} ทำปฏิกิริยากับไทเทเนียม ที่ชั้นระหว่าง Ti กับชั้น TiO_2 เกิดเป็น TiO_2 ขึ้นใหม่ โดยรูที่เกิดขึ้นจะมีขนาดใหญ่และหนาแน่นขึ้นเรื่อยๆ จากการเจาะชั้นออกไซด์ลงไปที่ด้านล่างที่เป็นชั้น Barrier ดังภาพ 2.8



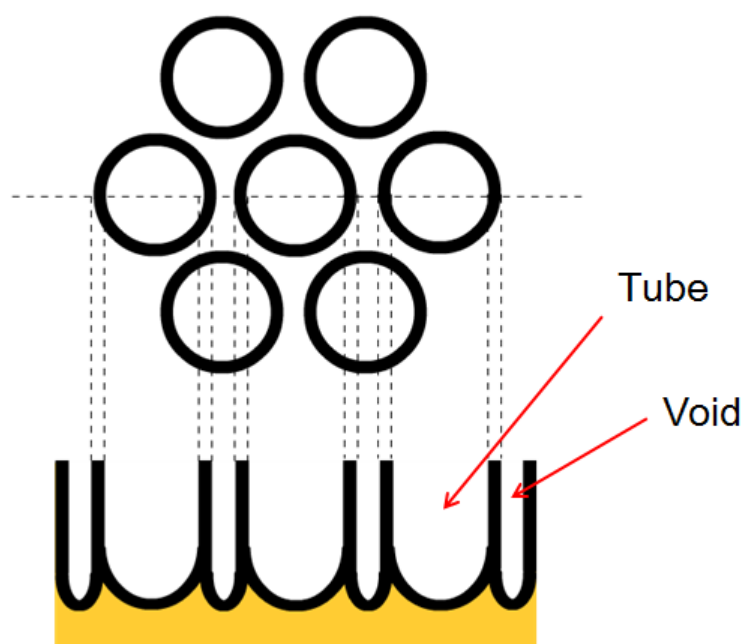
ภาพที่ 2.8 ผลของกระแสไฟฟ้า ทำให้รูมีขนาดใหญ่และหนาแน่นมากขึ้น

ขั้นตอนที่ 4 ปฏิกิริยาเคมีกัด TiO_2 ด้วยกรด HF เกิดขึ้นพร้อมๆ กับการสร้างชั้น TiO_2 ในระหว่างการทำอะโนไดซ์เซชัน ซึ่งเป็นปัจจัยที่มีความสำคัญต่อการเกิดท่อนาโน โดยอัตราการเกิด TiO_2 ที่ชั้นระหว่าง Ti กับ TiO_2 ต้องมีความสัมพันธ์ที่เท่ากันกับอัตราการถูกกำจัดออกของ TiO_2 บริเวณด้านใต้ของรู (Pore) ดังนั้นความหนาของชั้น Barrier จะคงที่ไม่เปลี่ยนแปลงไป ในขณะที่รูถูกกัดลึกลงไปเรื่อยๆ สนามไฟฟ้าใน Ti จะเพิ่มขึ้น เริ่มเกิดช่องว่าง (Void) ระหว่างรู ดังภาพ 2.9



ภาพที่ 2.9 ช่องว่างระหว่างรูเกิดขึ้นในขณะที่รูถูกกัดลึกลงไปเรื่อยๆ

ขั้นตอนที่ 5 กระบวนการเกิดและกำจัดออกของ TiO_2 ดำเนินต่อไปเรื่อยๆจนสมบูรณ์ ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างรู (Void) และรูก็ถูกพัฒนาโครงสร้างจนเป็นท่อ (Tube) ดังภาพ 2.10 กระบวนการถึงจุดสมดุล ชั้นความหนาผนังของท่อจะไม่เปลี่ยนแปลง แม้จะใช้เวลาในการอะโนไดซ์เซชันต่อไปก็ตาม ดังนั้นความเข้มข้นของสารละลายและความต่างศักย์ที่ใช้ จึงเป็นตัวแปรสำคัญที่ทำให้กลไกการเกิด TiO_2 แบบท่อนาโนดำเนินต่อไปได้อย่างสมบูรณ์



ภาพที่ 2.10 รูปแบบลักษณะการเกิดเป็นท่อนาโนของ TiO_2

2.5 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน

ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันเพื่อสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนที่ผ่านมา มีการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกันหลายประเภท ในช่วงแรกมักใช้สารละลายที่มีค่า pH และความหนืดต่ำ ทำให้อัตราการกัดชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์สูง ทำให้ลักษณะของท่อที่ได้มีขนาดไม่ค่อยสม่ำเสมอ และมีความสูงไม่มากนัก ต่อมาการศึกษาและพัฒนาด้วยการใช้สารละลายที่มีค่า pH และความหนืดที่สูงกว่า คือ เอทิลีนไกลคอล ทำให้อัตราการกัดชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ช้าลง ขนาดของท่อมีความใกล้เคียงสม่ำเสมอมากขึ้น และใช้สร้างท่อได้มีความสูงมากขึ้นได้ สามารถจำแนกชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีการใช้ศึกษาได้ดังนี้

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ HF

ในปี ค.ศ.2001 Gong และคณะ [7] เป็นกลุ่มแรกๆที่รายงานถึงกระบวนการสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียมด้วยกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน โดยการใช้ความต่างศักย์คงที่ ในสารละลายที่ประกอบด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) พบว่าสามารถสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนได้ที่มีความสูง 500 นาโนเมตร

กระบวนการอะโนไดซ์เซชันบนแผ่นไทเทเนียมถูกทำขึ้นในกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี ที่ความต่างศักย์คงที่ โดยการใช้พลาตินัมเป็นขั้วแคโทด ทำที่อุณหภูมิห้อง ด้วยการใช้เครื่องปั่นกวาสารละลาย แผ่นไทเทเนียมถูกอะโนไดซ์ในสารละลายของน้ำที่ประกอบด้วย HF เข้มข้น 0.5 โดยมวล ด้วยความต่างศักย์คงที่ 3, 5, 10 และ 20 โวลต์ [8-12] ที่ความต่างศักย์ต่างๆ พบว่าลักษณะของชั้นฟิล์มที่เกิดขึ้นคล้ายกับรูเหมือนกับการทำบนแผ่นอลูมิเนียม [13] ขนาดของรูโดยประมาณ 15 – 30 นาโนเมตร แต่ที่ความต่างศักย์ 10 โวลต์ พบว่าสามารถสร้างให้เกิดท่อรูปทรงกระบอก จึงมีการใช้ความต่างศักย์ 10, 14 และ 20 โวลต์ ในการอะโนไดซ์เซชัน ได้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อโดยประมาณ 22, 53 และ 76 นาโนเมตร ตามลำดับ และความสูงของท่อ 200, 260 และ 400 นาโนเมตร หลังจากการอะโนไดซ์เซชันเป็นเวลา 45 นาที การใช้ความต่างศักย์ที่มากเกินไป หรือ มากกว่า 23 โวลต์ ไม่เกิดโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโน แต่เกิดเป็นรูที่มีตำแหน่งแบบสุ่มบนพื้นผิวไทเทเนียม เพื่อศึกษาถึงประสิทธิภาพของการสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโน แผ่นไทเทเนียมถูกนำมาชั่งน้ำหนักก่อนและหลังกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน [14] ในสารละลายของน้ำที่มี HF เป็นส่วนประกอบร้อยละ 0.5 โดยมวล ด้วยความต่างศักย์คงที่ 20 โวลต์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าน้ำหนักของแผ่นไทเทเนียมลดลงโดยเฉลี่ย $8.3 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ ความสูงของท่อ 250 นาโนเมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ 100 นาโนเมตร

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{HNO}_3/\text{HF}$

Ruan และคณะ [15] ทำการอะโนไดซ์เซชันแผ่นไทเทเนียมโดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยกรดบอริก (H_3BO_3) ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร กรดไนตริก 2.5% และ กรดไฮโดรฟลูออริก 1% ด้วยความต่างศักย์ 20 โวลต์ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าสามารถสร้างท่อนาโนโดยมีขนาดไม่สม่ำเสมอตั้ง 10 ถึง 120 นาโนเมตร โดยมีความหนาของผนังท่อประมาณ 20 นาโนเมตร และความสูง 560 นาโนเมตร

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$

Vitiello [16, 17] ใช้แผ่นไทเทเนียมในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร กรดไฮโดรฟลูออริก 0.15 เปอร์เซ็นต์โดยมวล สามารถสร้างท่อนาโนความสูง 500 นาโนเมตร โดยการเพิ่มความต่างศักย์ 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จนถึง 20 โวลต์ ตามด้วยใช้ความต่างศักย์คงที่ 20 โวลต์ อีก 2 ชั่วโมง Macak และคณะ [18] ได้ใช้กระบวนการเดียวกันสร้างท่อนาโนความสูง 500 นาโนเมตร บนฟิล์มไทเทเนียมที่ถูกปลูกบนแผ่นซิลิกอนด้วยวิธีการ Sputtering

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{HF}$

Zwilling และคณะ [19, 20] ใช้ไทเทเนียมและไทเทเนียมอัลลอย (Ti-6Al-4V) อะโนไดซ์เซชันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยกรดโครมิก ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร และ กรดไฮโดรฟลูออริก ความเข้มข้น 0.095 โมลต่อลิตร โดยใช้ระยะห่างระหว่างขั้ว 4 เซนติเมตร พบว่าความต่างศักย์ส่งผลต่อขนาดของท่อ และขนาดของท่อบนไทเทเนียมมีขนาดเล็กกว่าบนไทเทเนียมอัลลอย TA6V

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NH}_4\text{F}$

Tsuchiya และคณะ [21] ใช้แผ่นไทเทเนียมบริสุทธิ์ 99.6% หนา 0.1 มิลลิเมตร อะโนไดซ์เซชันในสารละลายที่ประกอบด้วยกรดอะซิติก (CH_3COOH) ความเข้มข้น 0.2% ของน้ำ ผสมกับ แอมโมเนียมฟลูออไรด์ 0.5% ด้วยความต่างศักย์คงที่ตั้งแต่ 10 – 120 โวลต์ พบว่าที่ความต่างศักย์ 30 โวลต์ สามารถสร้างท่อได้ขนาด 10 นาโนเมตร สูง 200 นาโนเมตร ที่ความต่างศักย์ 50 - 120 โวลต์ พบว่าทำให้โครงสร้างเสียหาย เนื่องจากใช้ความต่างศักย์ที่มากเกินไป

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มี H_3PO_4/HF , H_3PO_4/NH_4F

แผ่นไทเทเนียมถูกอะโนไดซ์ที่ความต่างศักย์คงที่ 10 โวลต์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในสารละลายกรดฟอสฟอริกที่ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ที่ประกอบด้วยความเข้มข้นของสารประกอบฟลูออไรด์ร้อยละ 0.1 – 0.4 โดยมวล ผลที่ได้พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อมีขนาดโดยเฉลี่ย 50 นาโนเมตร การปรับปรุงความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกที่ใช้พบว่าที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.3 โดยมวล สามารถใช้สร้างให้เกิดไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อและรู ที่ความต่างศักย์ 1 – 25 โวลต์ โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางตั้งแต่ 15 – 120 นาโนเมตร และมีความสูง 20 นาโนเมตร ถึง 1.1 ไมครอนได้

ด้วยการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่า pH 4.5 [22] ประกอบด้วยกรดฟอสฟอริกความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร โซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลต่อลิตร และกรดไฮโดรฟลูออริกความเข้มข้นร้อยละ 0.5 โดยมวล อะโนไดซ์แผ่นไทเทเนียมที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าสามารถสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนได้ แต่ลักษณะไม่ค่อยสม่ำเสมอ รูปร่างหน้าตัดของแต่ละท่อบิดเบี้ยวและมีขนาดที่ไม่เท่ากัน โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ย 100 นาโนเมตร ความสูง 10 ไมครอน [23]

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ Ethylene glycol/ NH_4F

มีศึกษาถึงการเพิ่มค่า pH และความหนืดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ พบว่าสารละลายที่มีค่า pH และความหนืดที่มากกว่า ทำให้อัตราการกัดชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ช้าลง [24] จึงสามารถสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนได้สูงมากขึ้นที่ 7 ไมครอน โดยมีอัตราการสร้างชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์โดยเฉลี่ย 0.25 ไมครอนต่อชั่วโมง

ในปี ค.ศ. 2007 มีการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่า pH และค่าความหนืดที่มากกว่า โดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นสารตั้งต้น Paulose และคณะ [25] สามารถสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์โดยการอะโนไดซ์เซชัน ในสารละลายเอทิลีนไกลคอล ที่มีแอมโมเนียมฟลูออไรด์ (NH_4F) ความเข้มข้นตั้งแต่ 0.1 – 0.5 % โดยมวล และน้ำ 1 – 4 % โดยใช้ความต่างศักย์ 20, 40, 50, 50 และ 65 โวลต์ เป็นเวลา 17 ชั่วโมง พบว่าความสูงของท่อเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแอมโมเนียมฟลูออไรด์ถึง 0.3% โดยมวล และน้ำ 0.2% โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ย 45, 70, 90, 105 และ 135 นาโนเมตร ตามลำดับ มีการโดยเปรียบเทียบระหว่างการอะโนไดซ์ในสารละลายใหม่กับสารละลายที่ใช้แล้ว พบว่า การอะโนไดซ์ในสารละลายที่ใช้แล้วมีแนวโน้มทำให้ได้ความสูงของท่อนาโนมากกว่า ลักษณะของท่อที่ได้ค่อนข้างมีความสม่ำเสมอ รูปร่างพื้นที่หน้าตัดเป็นวงกลม และมีขนาดแต่ละท่อค่อนข้างใกล้เคียงกันมากกว่าการใช้ฟอสฟอริกและไฮโดรฟลูออริกเป็นสารตั้งต้น

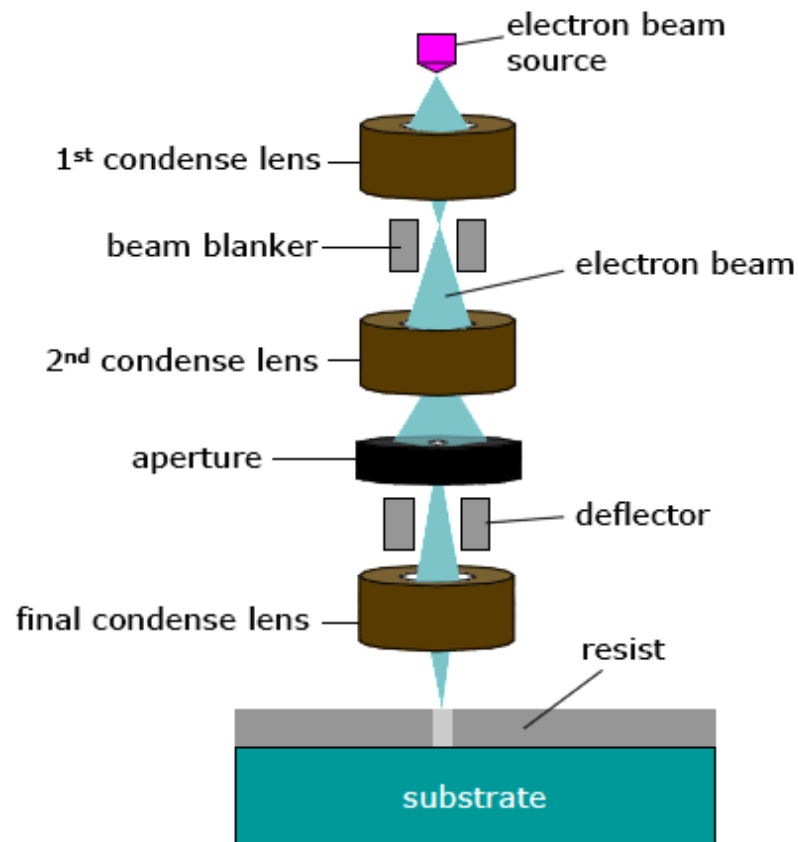
ในเวลาต่อมาได้มีการปรับปรุงความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วยเอทิลีนไกลคอล ที่มีแอมโมเนียมฟลูออไรด์ (NH_4F) ความเข้มข้น 0.38 % โดยมวล และน้ำ 1.79 % โดยมวล [26] พบว่าสามารถใช้สร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนได้ที่มีความต่างศักย์ 20, 40, 60, 80, 100 และ 120 โวลต์ โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อโดยเฉลี่ยตั้งแต่ 40 – 200 นาโนเมตร

2.6 การควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโน

จากงานวิจัยของ Jung Park และคณะ [27] ทำการสังเคราะห์ TiO_2 แบบท่อนาโนขนาด 15 – 100 นาโนเมตร เพื่อศึกษาถึงพฤติกรรมของสเต็มเซลล์ โดยใช้เทคนิคอะโนไดซ์เซชันในสารละลายกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตรผสมกับกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ความเข้มข้นร้อยละ 0.3 โดยมวล ใช้โลหะแพลตินัม (Pt) เป็นขั้วลบและใช้แผ่นไทเทเนียม (99.6%) เป็นขั้วบวก โดยให้ความต่างศักย์คงที่ที่แตกต่างกัน 6 ค่า คือ 1 V , 2.5 V , 5 V , 10 V , 15 V และ 20 V พบว่าความต่างศักย์ส่งผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโน โดยขนาดของท่อนาโนจะแปรผันตามความต่างศักย์ เมื่อความต่างศักย์สูงขึ้น ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนจะยิ่งมากขึ้น

2.7 กระบวนการอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี

อิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี (Electron Beam Lithography) เป็นวิธีการหนึ่งในการสร้างโครงสร้างขนาดเล็กระดับนาโนเมตร โดยใช้คอมพิวเตอร์ในการควบคุมลำอนุภาคอิเล็กตรอนที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ลงสู่พื้นผิวของวัตถุ ดังภาพ 2.11 เพื่อสร้างลวดลายโครงสร้างลงบนฟิล์มที่ไวต่ออนุภาคอิเล็กตรอน เช่น PMMA (Polymethylmethacrylate) ทำให้เกิดร่องรอยการเปลี่ยนแปลงบนพื้นผิวที่เคลือบไว้ที่ละจุด จากนั้นจึงนำชิ้นงาน ไปจุ่ม developer เพื่อกำจัดส่วนที่ไม่ต้องการออก สุดท้ายก็จะได้โครงสร้างนาโนตามแบบที่กำหนดไว้ เนื่องจากอิเล็กตรอนมีความยาวคลื่นที่สั้น ทำให้การสร้างโครงสร้างนาโนที่เกิดขึ้นนี้จึงมีความแม่นยำสูง และสามารถใช้ได้กับหลากหลายพื้นผิววัสดุอีกด้วย



ภาพที่ 2.11 ส่วนประกอบของอิเล็กทรอนิกส์บีมลิโทกราฟี [28]

Matthew J. D. และคณะ [29] ทำการศึกษาถึงลักษณะการจัดเรียงตัวของโครงสร้างนาโนต่อพฤติกรรมของสเต็มเซลล์ โดยการสร้างโครงสร้างนาโนเป็นรูบนพอลิเมอร์ PMMA (Polymethylmethacrylate) ด้วยการใช้อิเล็กทรอนิกส์บีมลิโทกราฟีสร้างรูขนาด 120 นาโนเมตร ลึก 100 นาโนเมตร บนพื้นที่ 1 ตารางเซนติเมตร ด้วยระยะห่างจากจุดศูนย์กลางของรูหนึ่งถึงอีกรูหนึ่งประมาณ 300 นาโนเมตร ให้มีการจัดเรียงตัวของรูที่แตกต่างกัน 5 แบบ คือ

1. สี่เหลี่ยมจัตุรัส (Square)
2. หกเหลี่ยม (Hexagonal)
3. สี่เหลี่ยมด้านไม่เท่าแบบสุ่ม โดยมีระยะเคลื่อนจากตำแหน่งปกติไม่เกิน 50 นาโนเมตร (DSQ50)
4. สี่เหลี่ยมด้านไม่เท่าแบบสุ่ม โดยมีระยะเคลื่อนจากตำแหน่งปกติไม่เกิน 20 นาโนเมตร (DSQ20)
5. แบบสุ่ม (Random)

เมื่อเวลาผ่านไป 28 วัน พบว่าการจัดเรียงตัวของรูปแบบสี่เหลี่ยมด้านไม่เท่าแบบสุ่มที่มีระยะเคลื่อนจากตำแหน่งปกติไม่เกิน 50 นาโนเมตร เหมาะสมต่อการเจริญเติบโตของกลุ่มเซลล์กระดูกมากที่สุด

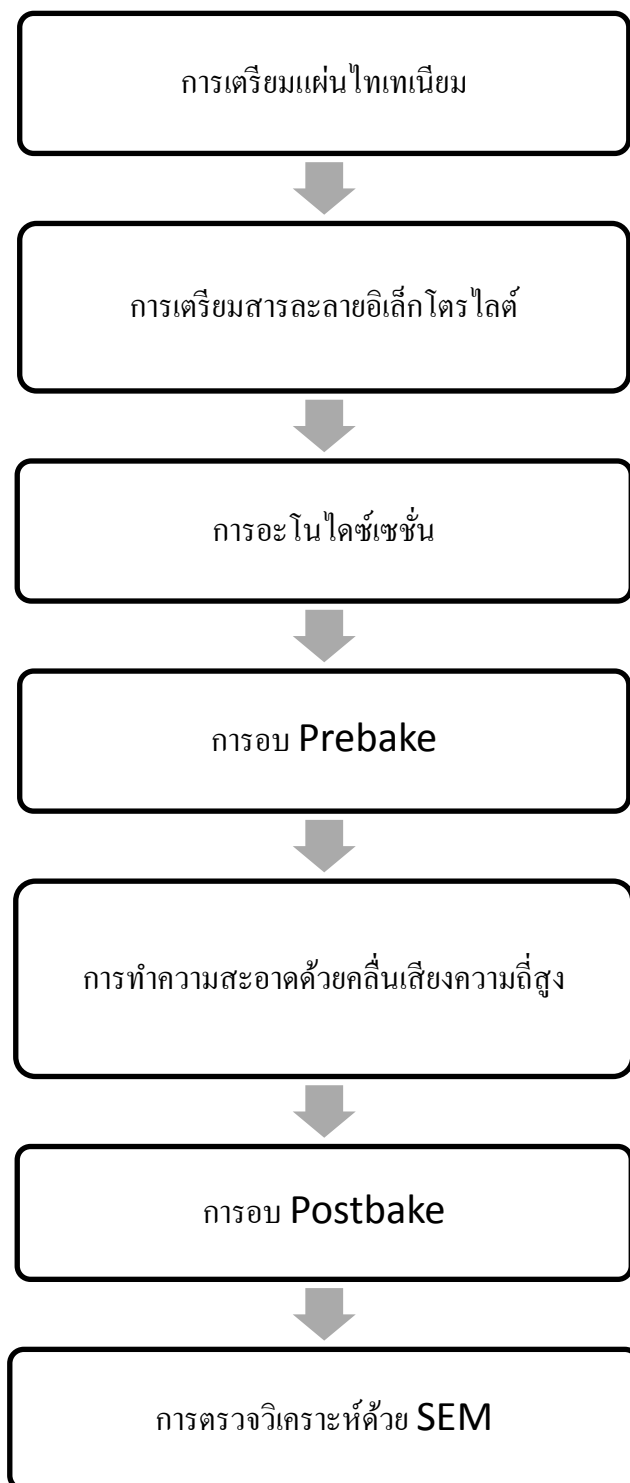
บทที่ 3

กระบวนการสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียม

กระบวนการสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนในการทบทวนปริทัศน์วรรณกรรมที่มีผ่านมา มีความแตกต่างกันทั้งประเภทของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ระยะเวลาที่ใช้ วัสดุ อุปกรณ์ การใช้หรือไม่ใช้เครื่องปั่นกวนสารละลาย ขาดรายละเอียดที่เพียงพอต่อการติดตั้ง การจัดวาง ระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า อุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน ระยะเวลาที่ใช้ในการทำ ความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง ทำให้ไม่สามารถใช้เปรียบเทียบกันได้ ดังนั้นการรวบรวมวิธี และกระบวนการที่ใช้สำหรับสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโน โดยแจกแจงรายละเอียดที่ ชัดเจน สามารถทดลองซ้ำได้ และปรับปรุงเงื่อนไขให้เหมาะสมกับสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์ แบบท่อนาโน โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการสร้างท่อนาโน ได้แก่ ชนิดของขั้วแคโทด การ ใช้เครื่องปั่นกวนสารละลาย รูปร่างแผ่นไทเทเนียม ระยะเวลาและความต่างศักย์ที่ใช้ในการอะโน ไดซ์เซชัน จึงเป็นประโยชน์ต่อการนำไปใช้ศึกษาและพัฒนาต่อไปในอนาคต

3.1 ขั้นตอนและอุปกรณ์ที่ใช้สังเคราะห์

การสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียม มีกระบวนการหลาย ขั้นตอน ตั้งแต่ขั้นตอนการเตรียมแผ่นไทเทเนียม การอะโนไดซ์เซชัน การอบ Prebake การทำความสะอาดในเครื่องล้างทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง (Ultrasonic cleaner) การอบ Postbake ในกระบวนการสร้างพบว่ามีความแปรหลายประเภทที่มีผลต่อลักษณะของท่อนาโน ทั้งขนาดของแผ่น ไทเทเนียม ชนิดของวัสดุในขั้วแคโทด ระยะเวลาที่ใช้ในการทำทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่ สูงปัจจัยเหล่านี้ส่งผลกระทบโดยตรงต่อลักษณะทางกายภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนา โน เช่น ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลาง ความเท่ากันของแต่ละท่อ การหลุดลอกของชั้นไทเทเนียมได ออกไซด์จากแผ่นไทเทเนียม กระบวนการในการทดลองหาตัวแปรที่เหมาะสม โดยการปรับปรุงให้ มีเงื่อนไขที่เหมาะสมยิ่งขึ้น ด้วยการลดระยะเวลาที่ใช้ในกระบวนการลง เพื่อเพิ่มปริมาณการสร้าง ให้มากขึ้น จึงเป็นส่วนสำคัญที่จะช่วยให้สามารถสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนที่ สามารถนำไปใช้งานได้ในเวลาที่ยรวดเร็วและมีราคาถูก โดยสามารถสรุปกระบวนการ ดังภาพ 3.1



ภาพที่ 3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโน

3.1.1 การเตรียมแผ่นไทเทเนียม

แผ่นไทเทเนียมบริสุทธิ์ 99.53% ความหนา 0.2 มิลลิเมตร นำมาตัดแบ่งเป็นชิ้นขนาดตาม
ต้องการ ดังภาพ 3.2



ภาพที่ 3.2 แผ่นไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการตัด

เนื่องจากในกระบวนการตัดโดยใช้กรรไกรทำให้เกิดแรงเฉือนจนแผ่นไทเทเนียมบิดงอ จึง
ต้องทำการดัดให้แผ่นไทเทเนียมมีลักษณะค่อนข้างตรงดังภาพ 3.3



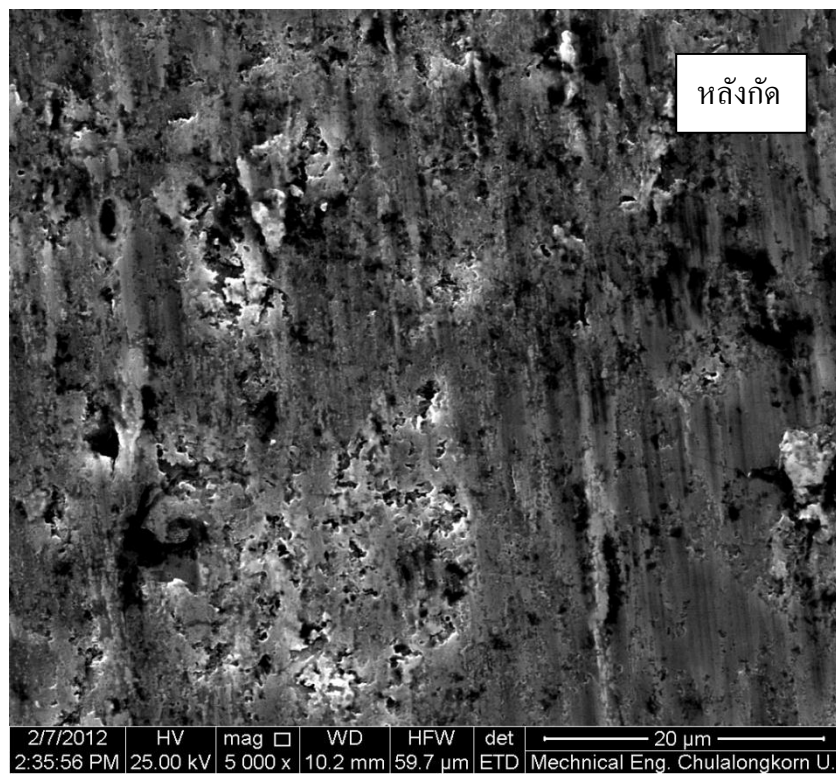
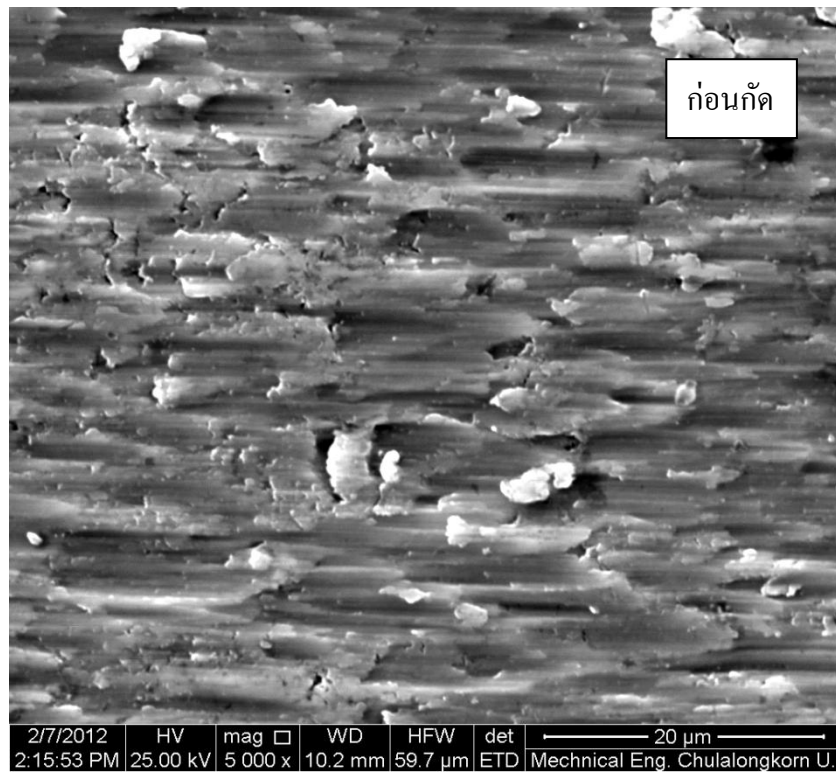
ภาพที่ 3.3 แผ่นไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการดัด

จากนั้นนำแผ่นไทเทเนียมที่ผ่านการตัดแล้วไปทำความสะอาดใน Acetone และ IPA แล้วเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจนดังภาพ 3.4



ภาพที่ 3.4 การทำความสะอาดแผ่นไทเทเนียมด้วย Acetone และ IPA

นำแผ่นไทเทเนียมที่ผ่านการทำความสะอาดไปเข้าสู่กระบวนการขัดด้วยสารเคมีประกอบด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ความเข้มข้น 48% กรดไนตริก (HNO_3) ความเข้มข้น 65% และน้ำปราศจากไอออน (Deionized Water) ในอัตราส่วน 1:2:2 เป็นเวลา 15 วินาที [25] แล้วนำขึ้นมาจุ่มในน้ำทันที เพื่อช่วยทำความสะอาดและปรับพื้นผิวไทเทเนียมให้มีความเรียบในระดับที่เล็กกว่าดังภาพ 3.5 หลังจากนั้นล้างด้วย IPA แล้วเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน จึงสามารถนำไปใช้งานได้



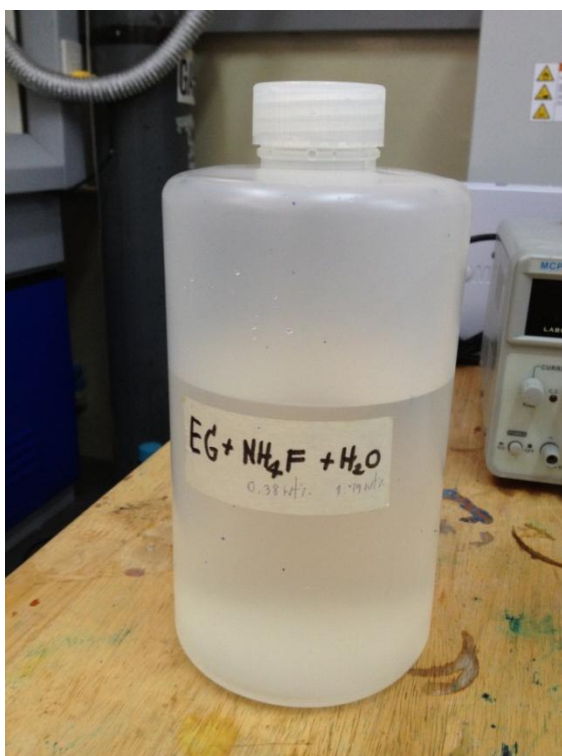
ภาพที่ 3.5 ภาพ SEM ของแผ่นไทเทเนียมก่อนกัดและหลังกัดด้วยสารเคมี

3.1.2 การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์

สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นส่วนประกอบสำคัญที่ใช้ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันในงานศึกษาที่ผ่านมาพบว่าการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีเอทิลีนไกลคอลเป็นสารตั้งต้นซึ่งมีค่า pH และความหนืดที่สูงกว่าทำให้อัตราการกัดชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นไปอย่างช้าๆ [24] โครงสร้างของท่อนาโนที่เกิดขึ้น จึงมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อที่ค่อนข้างใกล้เคียงกันและสม่ำเสมอมากกว่า สามารถสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนได้ด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วย

- เอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol)
- แอมโมเนียมฟลูออไรด์แบบผง (NH_4F)
- น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)

ในอัตราส่วน เอทิลีนไกลคอล 100 กรัม ต่อ แอมโมเนียมฟลูออไรด์ 0.38 กรัม และน้ำปราศจากไอออน 1.79 กรัม [26] เพื่อป้องกันไม่ให้ความเข้มข้นของสารละลายที่ผสมแต่ละครั้งแตกต่างกัน จึงควรผสมครั้งละปริมาณมากๆ แล้วจึงรินแบ่งออกมาใช้งานในแต่ละครั้งโดยต้องเก็บสารละลายที่ผสมแล้วไว้ในภาชนะที่ทำจากพลาสติกดังภาพ 3.6

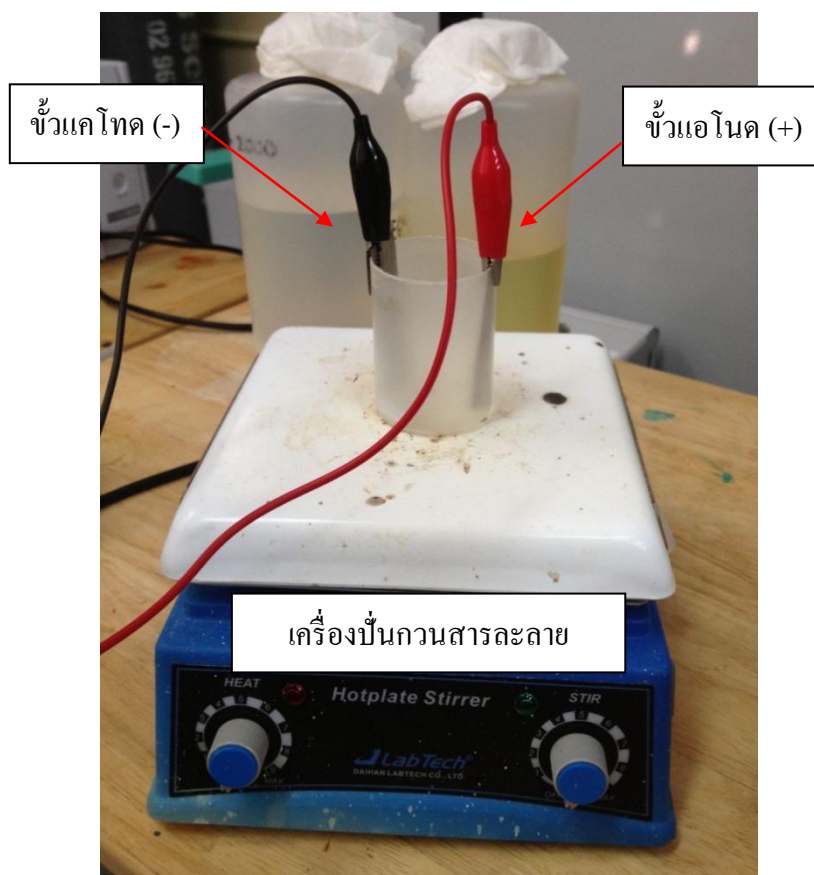


ภาพที่ 3.6 ภาชนะที่ใช้บรรจุสารละลายอิเล็กโทรไลต์

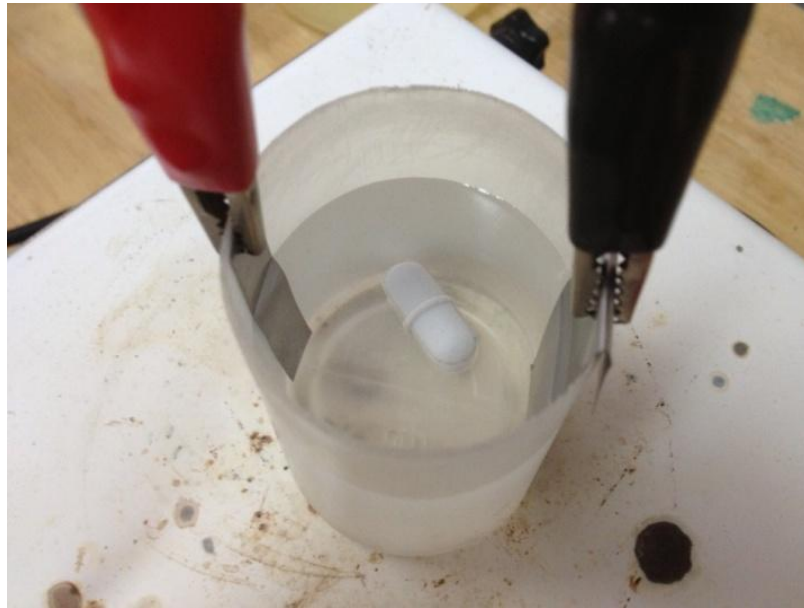
3.1.3 การอะโนไดซ์เซชัน

การจัดวางอุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันในงานวิจัยที่ผ่านมา มักไม่แสดงรายละเอียด และรูปที่แสดงถึงวิธีการในการยึดจับของขั้วไฟฟ้า วัสดุและขนาดของภาชนะ ระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า ความเร็วของเครื่องปั่นกวนสารละลาย ทำให้การศึกษาและทดลองซ้ำได้ผลที่คลาดเคลื่อน เนื่องจากมีปัจจัยของการจัดวางอุปกรณ์ต่างๆที่ไม่ชัดเจน ทำให้ไม่สามารถควบคุมปัจจัยที่แน่นอนได้

การอะโนไดซ์เซชันทำในภาชนะที่เป็นพลาสติก ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 เซนติเมตร วางอยู่บนเครื่องปั่นกวนสารละลาย (Magnetic Stirrer) ยี่ห้อ LabTech รุ่น lms-1003 ปรับที่ระดับ 3 ปั่นด้วยความเร็วรอบประมาณ 380 รอบต่อนาที ดังภาพ 3.7 ใช้แผ่นไทเทเนียมที่ต้องการสังเคราะห์ให้เกิดไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนานาโนต่อกับขั้วแอโนด ที่ขั้วแคโทดจะใช้โลหะพลาตินัม เนื่องจากมีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าที่ดีและทนต่อการกัดกร่อนสูง ดังภาพ 3.8 แต่ในการศึกษาพบว่าสามารถใช้แผ่นไทเทเนียมที่มีราคาถูกกว่าทดแทนได้ ในหัวข้อ 3.2.1



ภาพที่ 3.7 การจัดวางอุปกรณ์ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน



ภาพที่ 3.8 การต่อขั้วไฟฟ้าในกระบวนอะโนไดซ์เซชัน

ขั้วบวกและขั้วลบถูกต่อเข้ากับเครื่องกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง (Agilent E3649A) ที่สามารถปรับค่าความต่างศักย์ได้ ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันจะใช้ค่าความต่างศักย์คงที่ ดังภาพ 3.9



ภาพที่ 3.9 เครื่องกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง

3.1.4 การอบ

การอบเป็นการให้ความร้อน เพื่อช่วยให้วัสดุแห้ง ลดการเกิด Stiction หรือ การที่ของเหลวติดอยู่กับโครงสร้าง ทำให้โครงสร้างเสียหาย รวมทั้งลด Stress บนพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน ทำให้การยึดเกาะระหว่างชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์กับแผ่นไทเทเนียมดียิ่งขึ้นทำในเตาอบที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส ดังภาพ 3.10 ซึ่งการอบจะทำทั้งก่อนการทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูงเป็นเวลา 30 นาที [26] และหลังการทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูงเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อเพิ่มความแข็งแรง ไม่ให้ชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์หลุดลอกง่ายดังภาพ 3.11

สำหรับการใช้งานจะต้องเปิดเตาอบก่อนที่จะใช้งานเป็นเวลาไม่ต่ำกว่า 1 ชั่วโมง เพื่อให้อุณหภูมิภายในเตาอบคงที่ตามที่ต้องการ ในระยะแรกอุณหภูมิภายในเตาอบจะพุ่งสูงเกินกว่าค่าที่ตั้งไว้ จึงต้องรอสักพักเพื่อให้อุณหภูมิกลับมาคงที่ตามที่ตั้ง



ภาพที่ 3.10 เตาอบ



ภาพที่ 3.11 การหลุดลอกของชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ผ่านการอบ

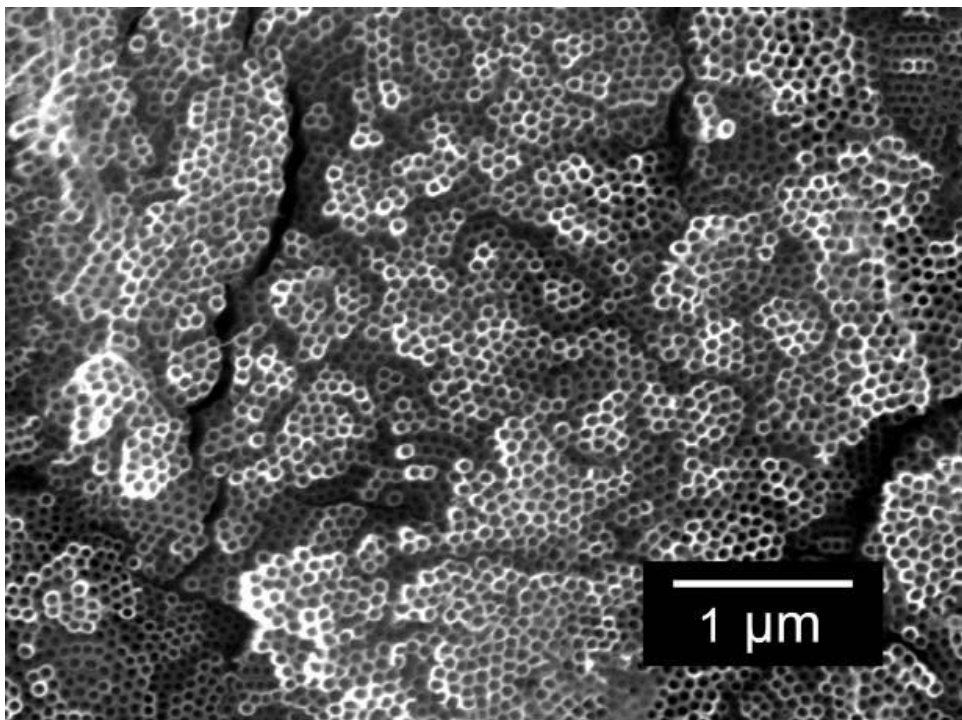
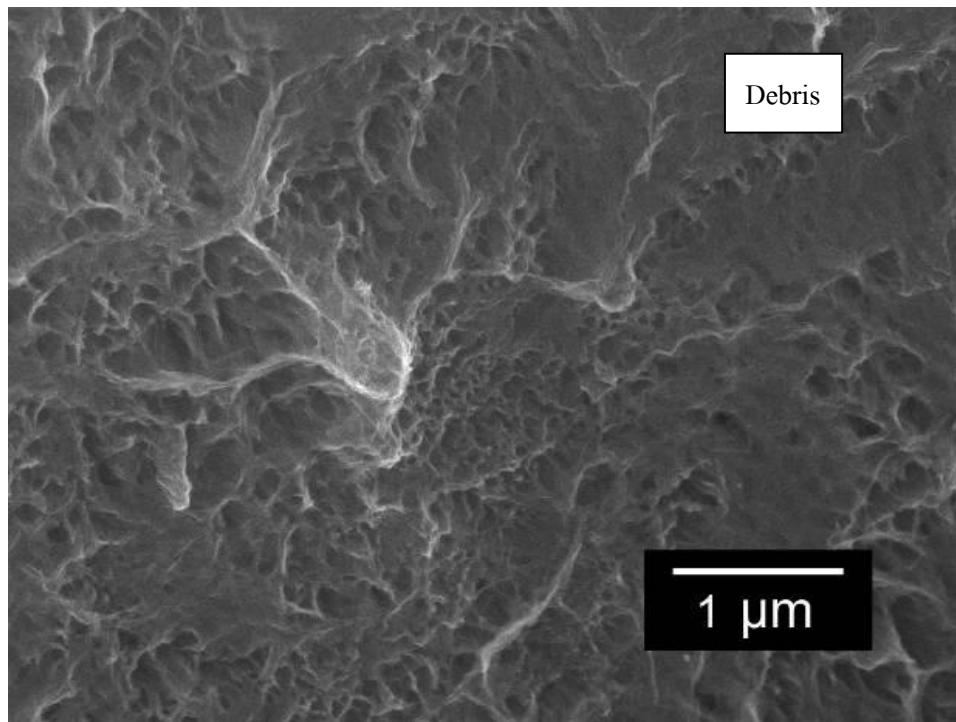
3.1.5 การทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง

หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการอะโนไดซ์เซชันแล้ว เมื่อนำมาส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) จะพบว่ามีชั้นฟิล์มที่เป็นเศษสิ่งตกค้างเรียกว่า Debris ซ้อนทับอยู่บนท่อนาโนซึ่งสามารถกำจัดได้โดยการนำไปทำความสะอาดในน้ำด้วยเครื่องทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง (Ultrasonic cleaner) ในงานวิจัยที่ผ่านมา มีการใช้ระยะเวลาในการทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูงที่แตกต่างกัน เช่น 30 วินาที [26] 1 นาที [30] รวมทั้งบางงานวิจัยไม่มีการแสดงถึงระยะเวลาที่ใช้ [31] เนื่องจากมีการใช้เครื่องอัลตราโซนิกที่มียี่ห้อและรุ่นไม่เหมือนกัน ทำให้แหล่งกำเนิดความถี่ไม่เท่ากัน

สำหรับเครื่องอัลตราโซนิกที่ใช้ในการศึกษา คือ ยี่ห้อ Ney Ultrasonik 28H ดังภาพ 3.12 โดยมีคุณสมบัติให้ความถี่ในช่วง 44000 – 48000 Hz ซึ่งพบว่าต้องใช้ระยะเวลาประมาณ 30 นาที จึงสามารถกำจัดชั้น Debris ได้หมด เปรียบเทียบก่อนและหลัง ดังภาพ 3.13



ภาพที่ 3.12 เครื่องล้างทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง



ภาพที่ 3.13 เปรียบเทียบก่อนและหลังการทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง

3.1.6 การตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดหรือ Scanning Electron Microscope (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่มีกำลังขยายสูง โดยใช้ลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงในการตรวจสอบวัตถุแทนแสงที่ใช้ในกล้องจุลทรรศน์ทั่วไป เนื่องจากอนุภาคอิเล็กตรอนมีความยาวของคลื่นที่สั้นกว่าแสงมากถึง 100,000 เท่า ทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนสามารถให้กำลังขยายที่มากกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบปกติเป็นอย่างมาก สามารถส่องดูโครงสร้างวัตถุที่มีขนาดเล็กได้ในระดับนาโนเมตร โดยการใช้แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน แล้วเร่งความเร็วอิเล็กตรอนด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นควบคุมลำแสงอิเล็กตรอนโดยผ่านเลนส์รวมอิเล็กตรอนให้เป็นลำแสง ซึ่งสามารถปรับขนาดให้ใหญ่หรือเล็กได้ ยังมีขนาดเล็ก ความคมชัดของภาพก็ยิ่งมากขึ้น เมื่อลำอิเล็กตรอนไปตกกระทบกับพื้นผิวของวัตถุ จะทำให้เกิดการสะท้อนของอิเล็กตรอน ซึ่งจะมีอุปกรณ์ในการตรวจจับและแปลงเป็นสัญญาณเพื่อนำไปสร้างเป็นภาพ

โดยในการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโน จะใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของ FEI รุ่น INSPECT S50 ดังภาพ 3.14



ภาพที่ 3.14 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด FEI รุ่น INSPECT S50

3.2 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสร้างท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียม

3.2.1 การศึกษาชนิดของโลหะที่ใช้เป็นขั้วแคโทด [32]

ขั้วแคโทด หรือ ขั้วลบ ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน มีหน้าที่ให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านเพื่อให้ครบวงจร ตามปกติแล้วจะใช้โลหะพลาตินัมเป็นวัสดุ ดังภาพ 3.15 เนื่องจากมีการนำไฟฟ้าที่ดี และทนต่อการกัดกร่อน ฟลูออไรด์ไอออนที่เป็นส่วนประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไม่สามารถกัดได้ จึงไม่ทำให้ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ลดลง แต่เนื่องจากราคาของพลาตินัมที่แพงกว่าทองคำมาก และมีปริมาณพื้นที่น้อยเมื่อเทียบกับราคา จึงไม่เหมาะกับการนำมาตัดแปลงใช้เป็นขั้วแคโทดที่มีขนาดหรือรูปร่างต่างๆ เมื่อมีการใช้รูปร่างของขั้วแอโนดที่เปลี่ยนแปลงไป เช่น การสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียมทรงกระบอกในบทที่ 4 ขั้วแอโนด คือ แท่งไทเทเนียมทรงกระบอก ขั้วแคโทดที่ใช้ควรมีลักษณะที่ขนานกันกับรูปร่างของขั้วแอโนด เพื่อให้สนามไฟฟ้ากระทำในทิศทางตั้งฉากมากที่สุด จึงต้องใช้ขั้วแคโทดล้อมรอบขั้วแอโนด ซึ่งต้องใช้วัสดุที่มีขนาดพื้นที่มาก การใช้พลาตินัมที่มีแผ่นใหญ่ที่มีราคาแพงมากๆ จึงไม่เหมาะสม



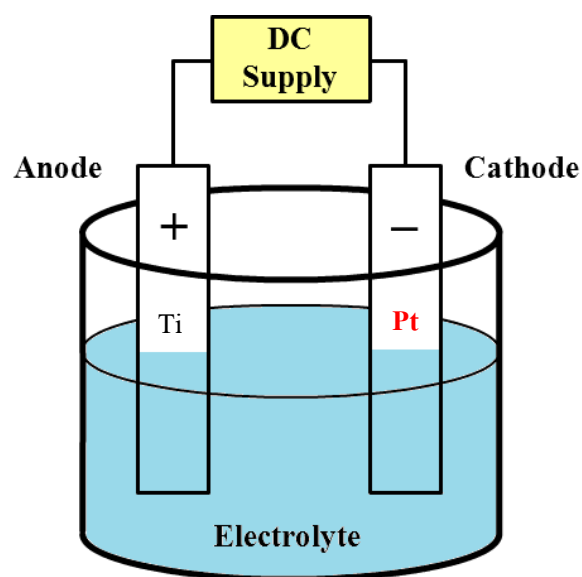
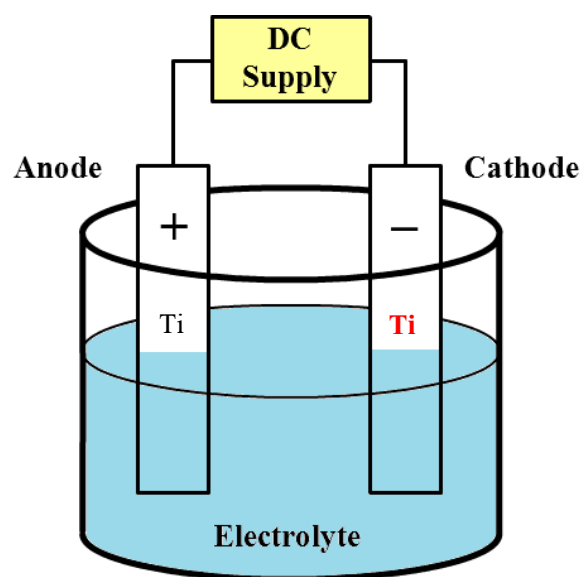
ภาพที่ 3.15 โลหะพลาตินัมที่ใช้เป็นขั้วแคโทด

ดังนั้นการศึกษาเพื่อใช้โลหะอื่นทดแทนพลาตินัมในราคาที่ถูกกว่า และสามารถตัดแปลงรูปร่างของขั้วให้เหมาะสมกับรูปร่างของขั้วแอโนด จึงเป็นทางเลือกที่ดี แผ่นไทเทเนียมที่มีราคาถูกกว่า และสามารถตัดแปลงเป็นรูปร่างและขนาดต่างๆ ได้ จึงถูกเลือกนำมาใช้เป็นวัสดุ เพื่อศึกษาถึง

ผลที่ได้ระหว่างการใช้พลาตินัมและไทเทเนียมเป็นขั้วแคโทด จึงทำการอะโนไดซ์เซชันที่ความต่างศักย์ 20, 30, 40, 50 และ 60 โวลต์ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อเปรียบเทียบความสูงและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโน ดังภาพ 3.16

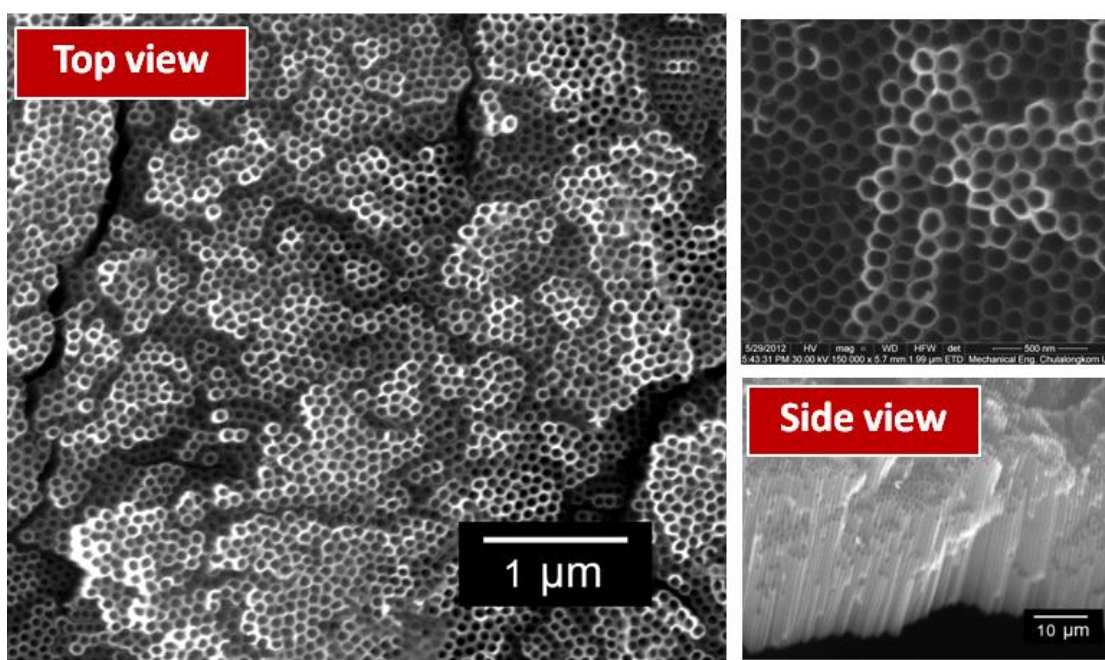
ที่ขั้วแอโนด ใช้แผ่นไทเทเนียมขนาดเล็กกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 2 เซนติเมตร โดยจุ่มในสารละลายยาว 1 เซนติเมตร

ที่ขั้วแคโทด ใช้แผ่นไทเทเนียมเปรียบเทียบกับการใช้พลาตินัม ที่ขนาด 2.5 x 2.5 เซนติเมตร



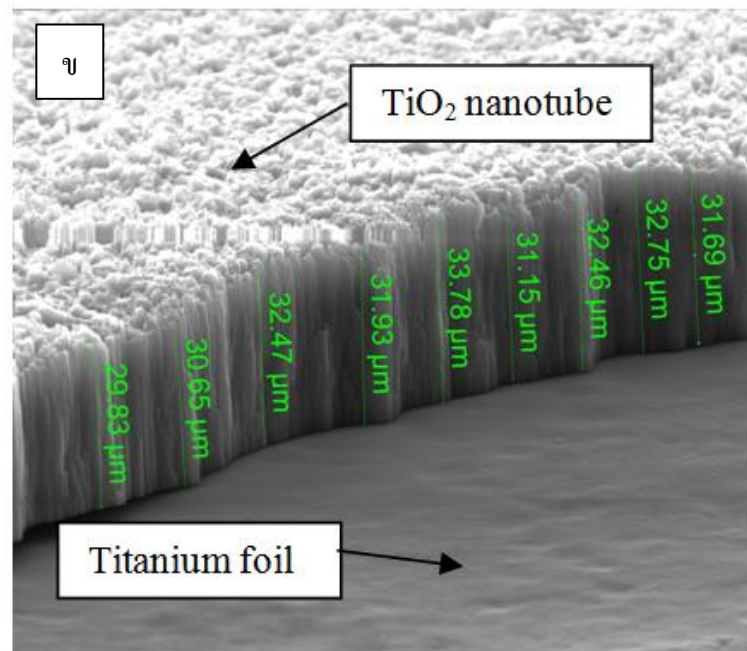
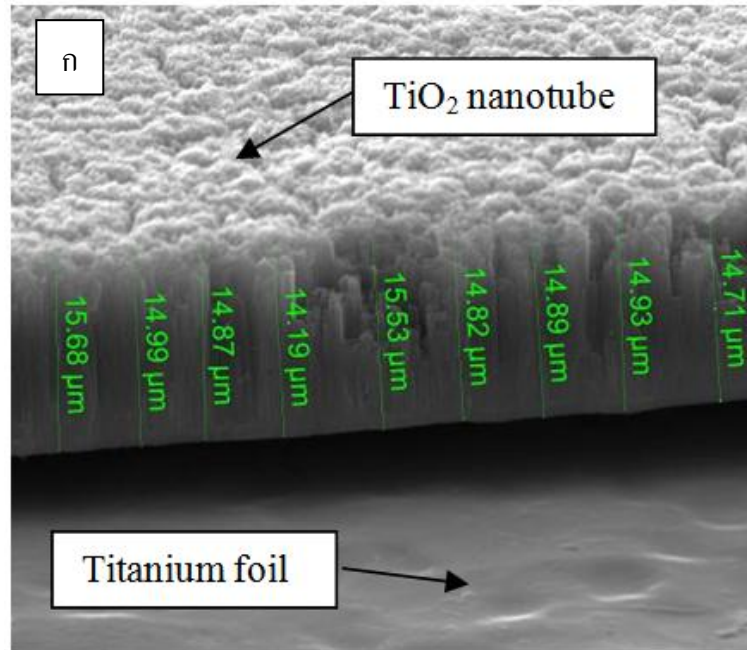
ภาพที่ 3.16 แผนภาพแสดงการเปรียบเทียบการใช้ไทเทเนียมและพลาตินัมเป็นขั้วแคโทด

จ่ายกระแสไฟด้วยเครื่องกำเนิดกระแสตรงโดยใช้ความต่างศักย์คงที่ 20, 30, 40, 50 และ 60 โวลต์ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยใช้เครื่องปั่นกวนสารละลายด้วยความเร็ว 380 รอบต่อนาที เพื่อให้สารละลายมีความเข้มข้นอย่างสม่ำเสมอ นำชิ้นงานที่ได้ไปทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูงเป็นเวลา 30 นาที เมื่อนำไปส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าทั้งการใช้ไทเทเนียมและพลาสติกเป็นขั้วแคโทด สามารถสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนได้ ลักษณะเป็นท่อที่เรียงตัวชิดกัน ดังภาพ 3.17

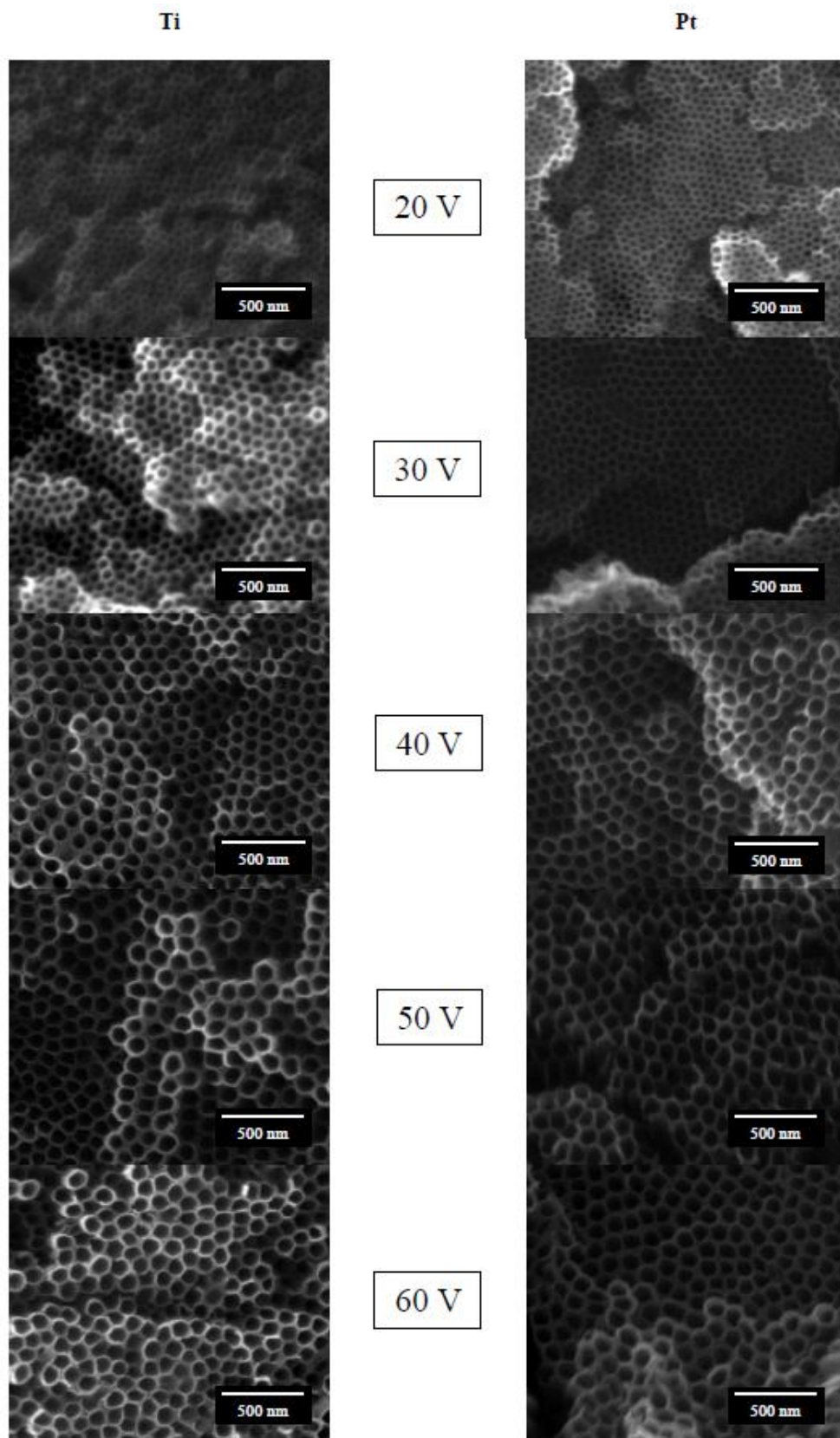


ภาพที่ 3.17 ลักษณะการเรียงตัวชิดกันของท่อนาโน

ผลการส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าทั้งการใช้ไทเทเนียมและพลาสติกเป็นขั้วแคโทด เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ที่ใช้ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน มีผลทำให้ทั้งความสูงและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางแตกต่างกัน โดยที่ความต่างศักย์สูง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนจะมีขนาดใหญ่กว่าเมื่อเทียบกับการใช้ความต่างศักย์ที่ต่ำกว่า รวมทั้งยังมีแนวโน้มทำ ความสูงของท่อนาโนเพิ่มสูงขึ้นอีกด้วย ดังภาพ 3.18 และ 3.19

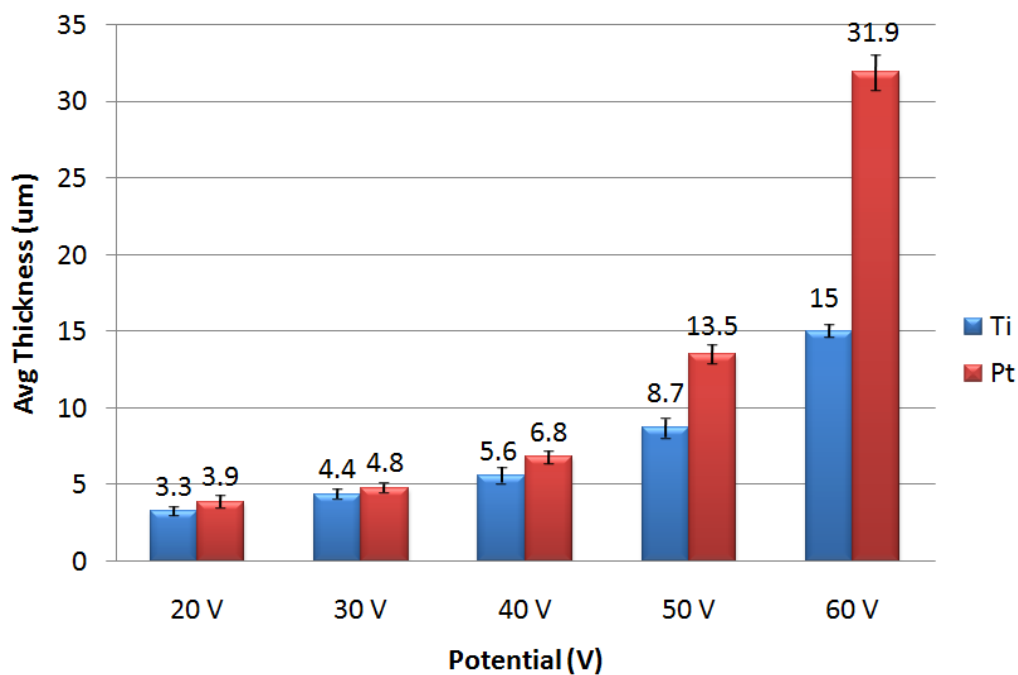


ภาพที่ 3.18 ภาพ SEM เปรียบเทียบความสูงของท่อที่มีความต่างศักย์ 60 โวลต์
ขั้วแคโทดต่างกัน โดย (ก) ไทเทเนียม (ข) พลาตินัม

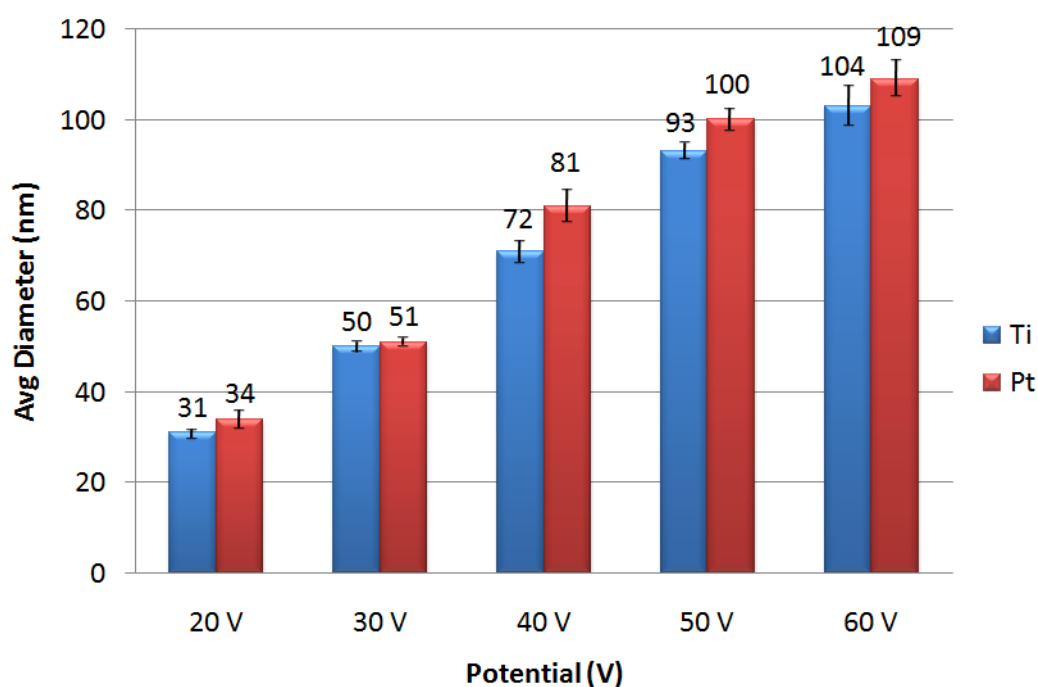


ภาพที่ 3.19 ภาพ SEM เปรียบเทียบผลของการใช้ไทเทเนียมและแพลตินัมเป็นขั้วแคโทด

จากผลการทดลองเปรียบเทียบผลของการใช้ขั้วแคโทดต่างชนิดกันระหว่างไทเทเนียมกับพลาตินัมสามารถสรุปความสูงโดยเฉลี่ยของท่อนาโนและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย ได้ดังภาพ 3.20 และ 3.21



ภาพที่ 3.20 เปรียบเทียบความสูงเฉลี่ยของท่อนาโนจากผลของการใช้ขั้วแคโทดที่แตกต่างกัน



ภาพที่ 3.21 เปรียบเทียบขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของท่อนาโนจากผลของการใช้ขั้วแคโทดที่แตกต่างกัน

จะเห็นได้ว่าการเพิ่มความต่างศักย์ทำให้ทั้งความสูงและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโน มีแนวโน้มที่ใหญ่ขึ้นทั้งการใช้ไทเทเนียมหรือพลาตินัมเป็นขั้วแคโทด

การใช้พลาตินัมเป็นขั้วแคโทด ความสูงของท่อและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมีแนวโน้มที่มีขนาดใหญ่กว่าการใช้ไทเทเนียมเป็นขั้วแคโทด ยิ่งความต่างศักย์สูงมากเท่าไรหรืขนาดยิ่งแตกต่างกันมากขึ้น จากภาพ 3.20 ที่ความต่างศักย์ 20, 30, และ 40 โวลต์ พบว่า การใช้ไทเทเนียมเป็นขั้วแคโทด ความสูงโดยเฉลี่ยของท่อนาโนที่ได้มีแนวโน้มใกล้เคียงกันกับการใช้พลาตินัมเป็นขั้วแคโทด แต่เมื่อใช้ความต่างศักย์สูงที่ 50 โวลต์ และ 60 โวลต์ จะพบว่าความสูงของท่อนาโนแตกต่างกันค่อนข้างมาก โดยที่ความต่างศักย์ 60 โวลต์ ความสูงเฉลี่ยของท่อนาโนโดยการใช้ไทเทเนียมเป็นขั้วแคโทด มีความสูงเฉลี่ย 15 ไมครอน ในขณะที่การใช้พลาตินัมเป็นขั้วแคโทด จะได้ความสูงของท่อนาโนเฉลี่ย 31.9 ไมครอน ซึ่งแตกต่างกันถึง 2 เท่า

ในส่วนของคุณภาพเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ย จากภาพ 3.21 พบว่า การใช้พลาตินัมเป็นขั้วแคโทด ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนมีแนวโน้มใหญ่กว่าเช่นกัน ที่ความต่างศักย์ต่ำ 20 โวลต์และ 30 โวลต์ พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยไม่ค่อยแตกต่างกันมากนัก แต่ที่ความต่างศักย์ 40, 50 และ 60 โวลต์พบว่ามีความแตกต่างของคุณภาพเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยที่มากกว่า การใช้ความต่างศักย์ต่ำๆ ไม่เกิน 10 นาโนเมตร ทั้งนี้เนื่องจากพลาตินัมเป็นโลหะที่สามารถนำไฟฟ้าได้ดีกว่าไทเทเนียม ดังตาราง 3.1 และไม่ถูกกัดกร่อนในสารละลายที่มีไอออนของฟลูออไรด์เป็นส่วนประกอบ ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไม่เปลี่ยนแปลงมาก จึงทำให้ได้ผลที่มีแนวโน้มดังกล่าว

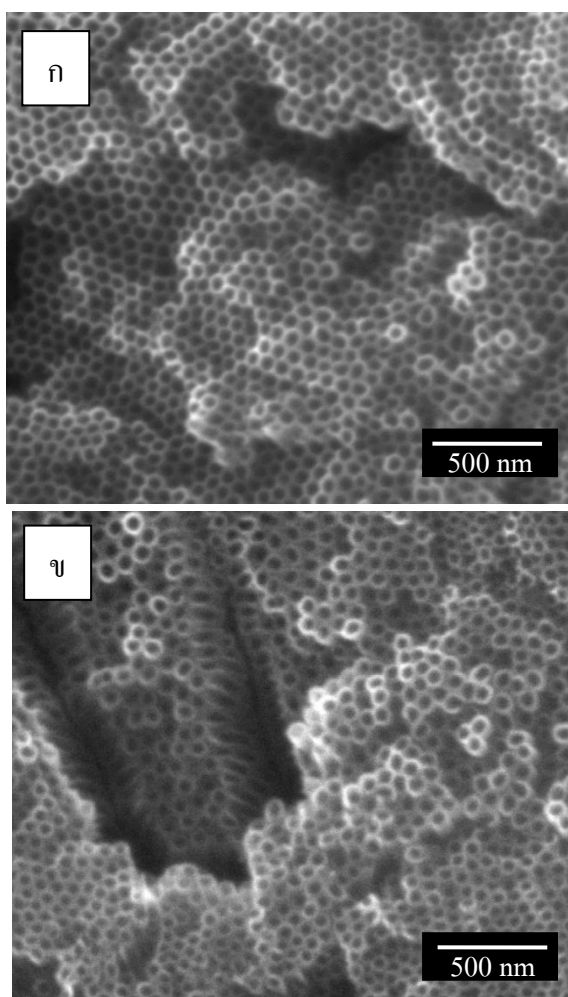
ตารางที่ 3.1 เปรียบเทียบสภาพการนำไฟฟ้าของไทเทเนียมกับพลาตินัม

Electrical Conductivity at 20 °C (S/m)	
Titanium	2.38×10^6
Platinum	9.43×10^6

การใช้ไทเทเนียมเป็นขั้วแคโทดแทนพลาตินัม ให้ผลของคุณภาพเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนโดยเฉลี่ยที่ใกล้เคียงกัน โดยมีขนาดเล็กกว่าเล็กน้อย เราจึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้สำหรับการศึกษาการเจริญเติบโตของเซลล์ได้ เนื่องจากการเจริญเติบโตของเซลล์จะขึ้นอยู่กับขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อเป็นสำคัญ

3.2.2 การศึกษาผลของการใช้เครื่องปั่นกวนสารละลาย

ในการศึกษาจากผลงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าในกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน มีทั้งการใช้และไม่ใช้เครื่องปั่นกวนสารละลาย [22,26] แต่ไม่ได้กล่าวถึงผลของการใช้เครื่องปั่นกวนสารละลายว่าส่งผลอย่างไรต่อคุณลักษณะของท่อนาโน จึงทดลองเปรียบเทียบโดยการใช้แผ่นไทเทเนียมขนาดกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 2 เซนติเมตร ต่อกับขั้วแอโนด ส่วนขั้วแคโทดใช้แผ่นไทเทเนียมเช่นกัน ให้ความต่างศักย์คงที่ 30 โวลต์ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบระหว่างการใช้เครื่องปั่นกวนสารละลายกับการไม่ใช้เครื่องปั่นกวนสารละลาย ผลที่ได้ดังภาพ 3.22 พบว่าการใช้เครื่องปั่นกวนสารละลายช่วยให้เส้นผ่านศูนย์กลางของท่อมีขนาดใกล้เคียงกันมากกว่าการไม่ใช้เครื่องปั่นกวนสารละลาย เนื่องจากการปั่นกวนสารละลายเป็นการทำให้การกระจายตัวของสารประกอบในสารละลายสม่ำเสมอและทั่วถึง ส่งผลให้ความเข้มของสนามไฟฟ้าในแต่ละบริเวณมีความสม่ำเสมอมากขึ้น



ภาพที่ 3.22 เปรียบเทียบผลของการใช้เครื่องปั่นกวนสารละลาย โดย

(ก) ใช้เครื่องปั่นกวนสารละลาย

(ข) ไม่ใช้เครื่องปั่นกวนสารละลาย

3.2.3 การศึกษารูปร่างแผ่นไทเทเนียมที่เหมาะสม

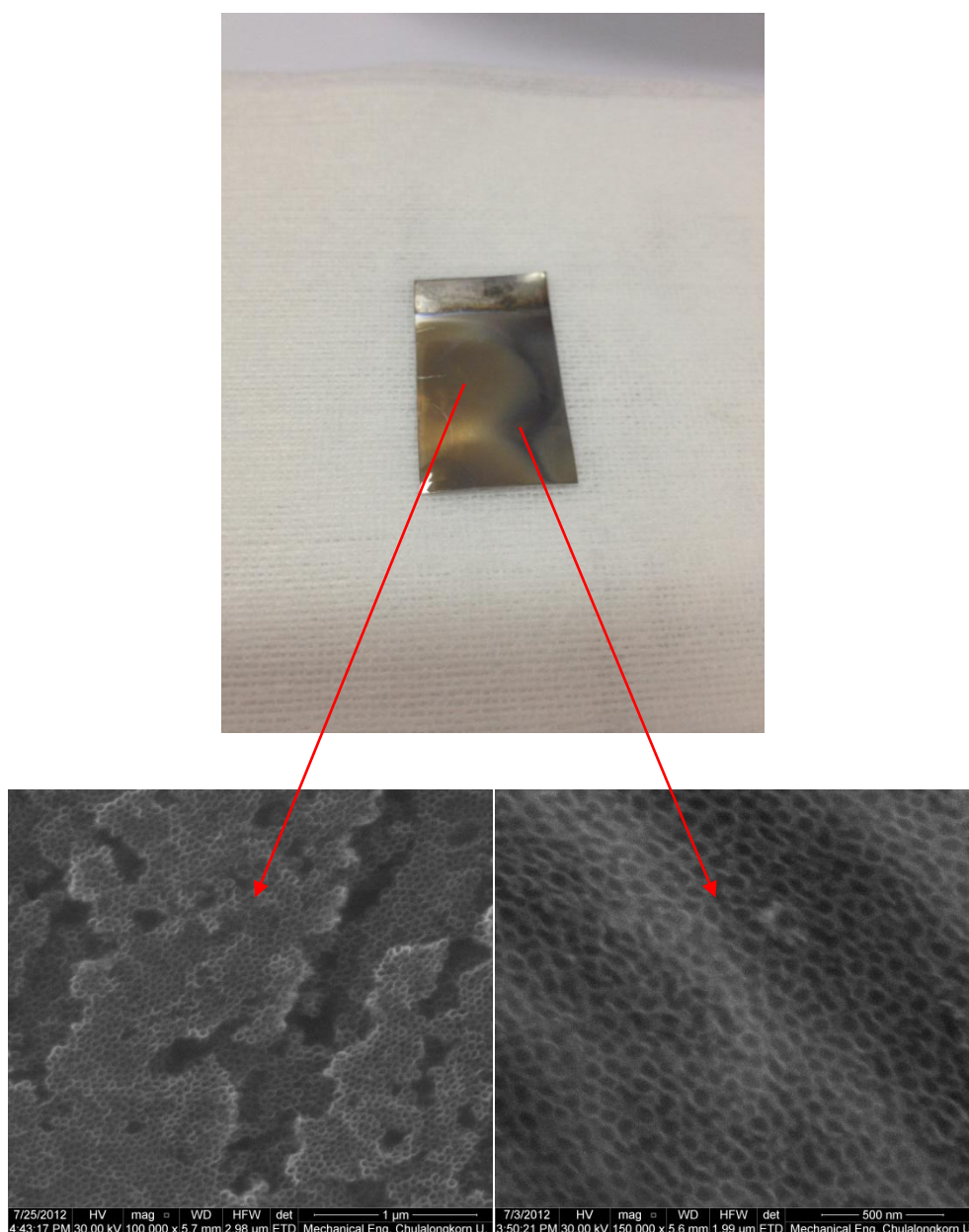
ในการทดลองที่ผ่านมาช่วงแรกจะใช้แผ่นไทเทเนียมขนาดเล็ก กว้าง 1 เซนติเมตรยาว 2 เซนติเมตร โดยจุ่มลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ยาว 1 เซนติเมตร เหลือเป็นส่วนให้ขั้วไฟฟ้ายึดจับอีก 1 เซนติเมตร เป็นผลอ้างอิงในการทดลองเบื้องต้น ซึ่งสามารถนำไปใช้ศึกษาการเลี้ยงเซลล์ได้ที่แผ่นที่มีขนาดกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 1 เซนติเมตร ต่อมาพบว่าต้องใช้จำนวนแผ่นไทเทเนียมที่ผ่านการสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนเป็นจำนวนมาก ด้วยจำนวนอุปกรณ์ที่สามารถทำได้ครั้งละแผ่น และระยะเวลาจำกัด ทำให้การสังเคราะห์บนแผ่นไทเทเนียมที่มีขนาดเล็กไม่เหมาะสม ดังนั้นการใช้แผ่นไทเทเนียมที่มีขนาดใหญ่กว่า เพื่อสังเคราะห์ได้ครั้งละหลายๆ จึงเป็นทางเลือกที่ดี

ในเบื้องต้นเมื่อคำนวณจากระยะเวลาและความเหมาะสม จึงการออกแบบให้สามารถสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียม ที่สามารถนำไปตัดแบ่งใช้ได้ 4 ชิ้น โดยมีขนาดแต่ละชิ้นกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 1 เซนติเมตร ด้วยการใช้แผ่นไทเทเนียมที่มีขนาดกว้าง 2 เซนติเมตร ยาว 3.5 เซนติเมตร ดังภาพ 3.23 จุ่มในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ยาว 2 เซนติเมตรทำให้ได้พื้นที่ที่ถูกอะโนไดซ์ทั้งหมดกว้าง 2 เซนติเมตร ยาว 2 เซนติเมตร สามารถตัดแบ่งได้ 4 แผ่นเล็กๆ



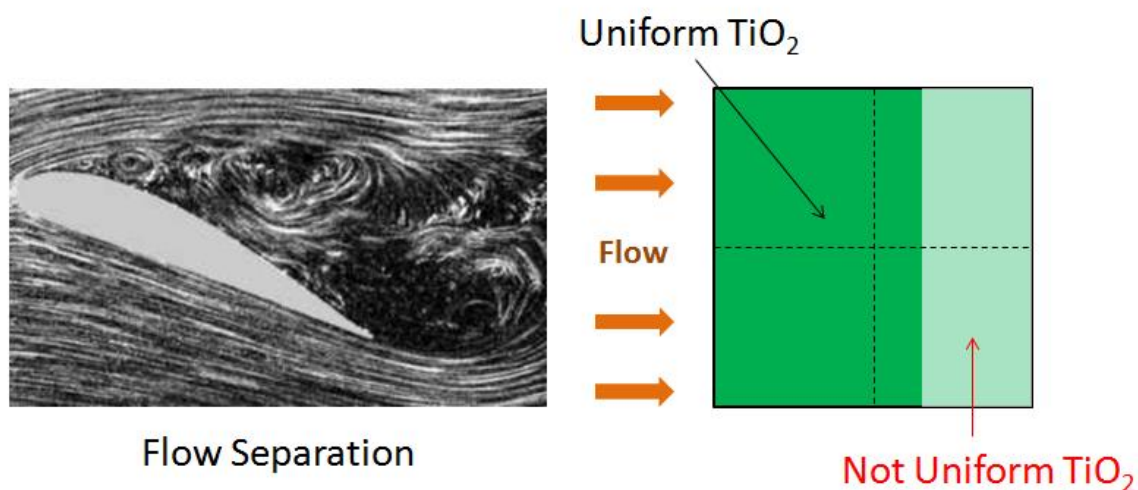
ภาพที่ 3.23 แผ่นไทเทเนียมขนาดกว้าง 2 เซนติเมตร ยาว 3.5 เซนติเมตร

เมื่อผ่านกระบวนการอะโนไดซ์เซชันแล้ว พบว่าชั้นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นมีลักษณะไม่สม่ำเสมอ โดยด้านหนึ่งจะมีความหนาแน่นกว่าด้านหนึ่งดังภาพ 3.24 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเผยให้เห็นถึงความแตกต่างของลักษณะท่อนาโนทางด้านที่มีฟิล์มหนาเกิดขึ้นเกิดชัดเจนเราจะเห็นลักษณะการเรียงตัวของท่อนาโนที่สมบูรณ์ ในขณะที่อีกด้านหนึ่งมีฟิล์มบางๆ ลักษณะที่เกิดขึ้นมีคล้ายรูพรุนขนาดไม่สม่ำเสมอ



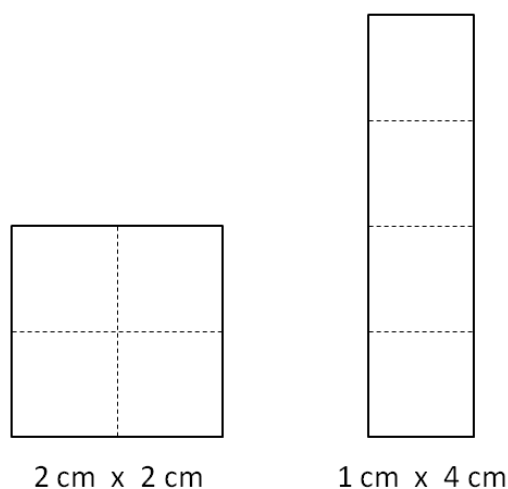
ภาพที่ 3.24 แผ่นไทเทเนียมกว้าง 2 เซนติเมตร ยาว 3.5 เซนติเมตร
ที่ผ่านกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน

เมื่อวิเคราะห์จากผลที่เกิดขึ้น พบว่าสาเหตุอาจจะเกิดจาก Flow separation คล้ายกับกรณีที่เกิดขึ้นในปีกเครื่องบิน ดังภาพ 3.25 เนื่องจากแผ่นไทเทเนียมมีความกว้างมากเกินไป ทำให้การไหลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไม่ราบเรียบที่ด้านขวา ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสร้างชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์แตกต่างกัน



ภาพที่ 3.25 การเกิด Flow separation

ดังนั้นจึงแก้ปัญหาด้วยการลดความกว้างของแผ่นไทเทเนียมลง จาก 2 เซนติเมตร เหลือ 1 เซนติเมตร เพื่อให้มีโอกาสที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์จะไหลได้ราบเรียบมากทั่วทั้งแผ่นมากยิ่งขึ้น โดยที่แผ่นไทเทเนียมสามารถตัดแบ่งเป็น 4 ชิ้นได้และมีพื้นที่เท่าเดิม จึงใช้การเพิ่มความยาวของส่วนที่จุ่มลงสารละลายอิเล็กโทรไลต์จาก 2 เซนติเมตร เป็น 4 เซนติเมตร ดังภาพ 3.26



ภาพที่ 3.26 เปรียบเทียบรูปร่างแผ่นไทเทเนียมบริเวณที่จุ่มในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

เพื่อให้มีส่วนยึดจับกับขั้วไฟฟ้า แผ่นไทเทเนียมจึงถูกตัดเป็นแผ่นสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาดกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 6 เซนติเมตร โดยให้มีส่วนที่จุ่มลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ยาว 4 เซนติเมตร และส่วนที่อยู่บนสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 2 เซนติเมตร เป็นส่วนที่ใช้ต่อกับขั้วไฟฟ้า ดังภาพ 3.27



ภาพที่ 3.27 แผ่นไทเทเนียมขนาดกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 6 เซนติเมตร

เมื่อนำแผ่นไทเทเนียมขนาดกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 6 เซนติเมตร ไปผ่านกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน โดยถูกจุ่มลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ยาว 4 เซนติเมตร พบว่าการลดความกว้างของแผ่นไทเทเนียมช่วยลดการเกิด Flow separation ทำให้ลักษณะของชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นมีความหนาแน่นสม่ำเสมอว่าการใช้แผ่นไทเทเนียมรูปร่างเดิม ดังภาพ 3.28



ภาพที่ 3.28 แผ่นไทเทเนียมขนาดกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 6 เซนติเมตร
ที่ผ่านกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน

3.2.4 การศึกษาระยะเวลาที่ใช้ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน

ในงานวิจัยที่ผ่านมา ระยะเวลาที่ใช้ในการอะโนไดซ์เซชันสำหรับทุกความต่างศักย์คือ 3 ชั่วโมง [26] ด้วยจำนวนเครื่องมือและเวลาที่จำกัด ทำให้ไม่เหมาะกับการทำตัวอย่างในปริมาณมากๆ การศึกษาการลดระยะเวลาที่ใช้ลง จึงเป็นตัวแปรหนึ่งที่มีความสำคัญ ซึ่งที่ผ่านมาเราทราบว่า ระยะเวลาที่ใช้ในการทำอะโนไดซ์เซชันส่งผลโดยตรงต่อความสูงของท่อนาโน โดยความสูงของท่อนาโนแปรผันตามระยะเวลาที่ใช้ หากใช้เวลานาน ความสูงของท่อนาโนก็ยิ่งมากขึ้นไปด้วย ซึ่งการที่มีชั้นความสูงมากเกินไปอาจเป็นสาเหตุให้เกิดการหลุดลอกของชั้นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ได้เช่นกัน เนื่องจากชั้นฟิล์มยิ่งหนา ยิ่งเกิด Stress มาก แต่หากใช้ระยะเวลาในการอะโนไดซ์เซชันน้อยเกินไป ก็อาจจะทำให้กระบวนการสร้างท่อนาโนไม่สมบูรณ์ได้เช่นกัน เราจึงทดสอบโดยการ ใช้ระยะเวลาในการอะโนไดซ์เซชันที่แตกต่างกัน คือ 1 ชั่วโมง 2 ชั่วโมง และ 3 ชั่วโมง ที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ 40 โวลต์ และ 60 โวลต์ โดยใช้แผ่นไทเทเนียมขนาดกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 6 เซนติเมตร จุ่มลงในสารละลายยาว 4 เซนติเมตร ผลการศึกษารูปได้ดัง ตาราง 3.2

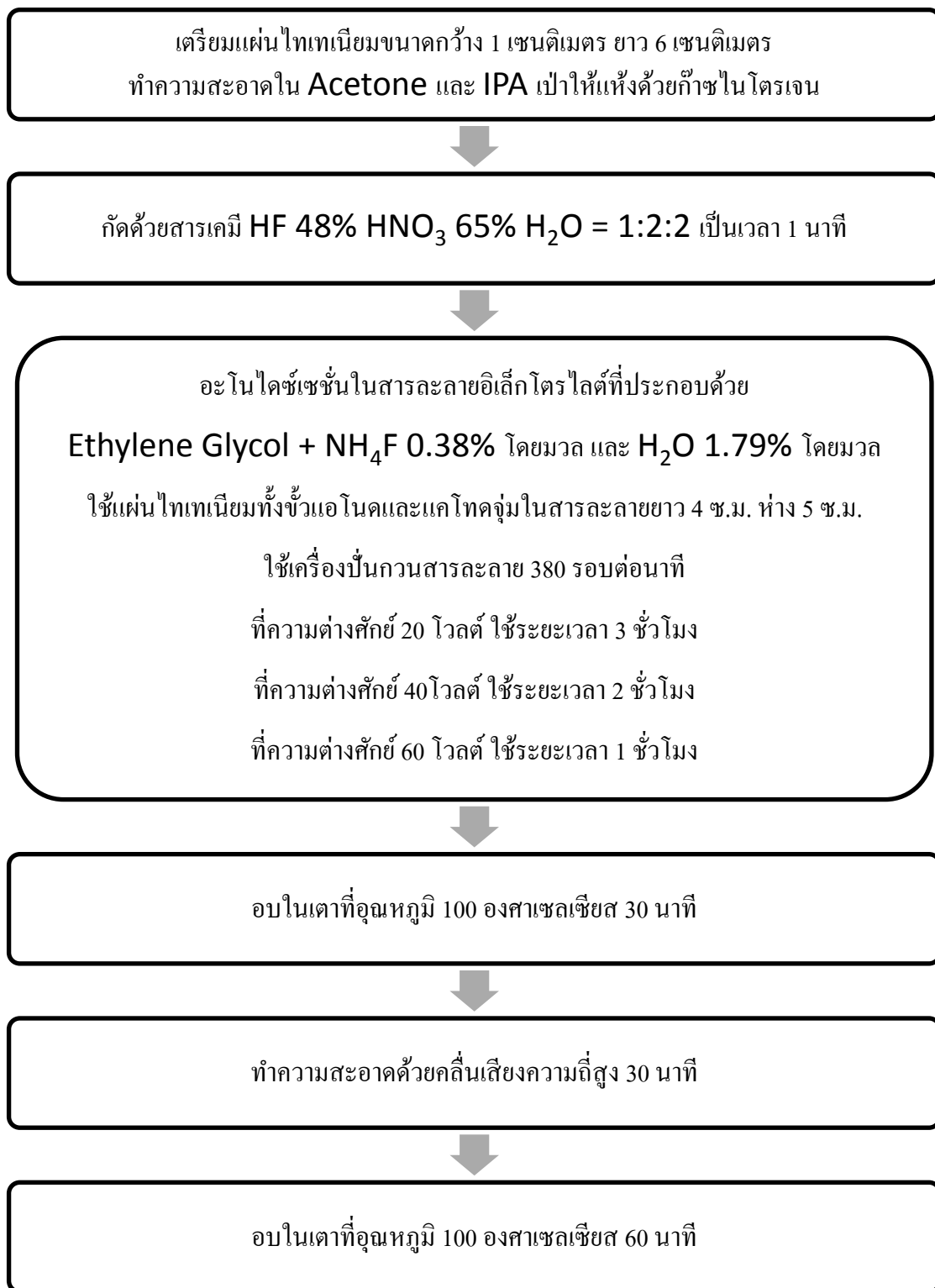
ตารางที่ 3.2 เปรียบเทียบการเกิดท่อนาโนกับระยะเวลาที่ใช้ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน

ระยะเวลาที่ใช้ใน กระบวนการ อะโนไดซ์เซชัน (ชั่วโมง)	ความต่างศักย์ (โวลต์)		
	20	40	60
1	เกิด TiO_2 ไม่สม่ำเสมอ	เกิด TiO_2 ไม่สม่ำเสมอ	เกิด TiO_2 สม่ำเสมอ
2	เกิด TiO_2 ไม่สม่ำเสมอ	เกิด TiO_2 สม่ำเสมอ	เกิด TiO_2 สม่ำเสมอ
3	เกิด TiO_2 สม่ำเสมอ	เกิด TiO_2 สม่ำเสมอ	เกิด TiO_2 สม่ำเสมอ

จะเห็นได้ว่าที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ ไม่สามารถลดระยะเวลาในการอะโนไดซ์เซชันได้ จึงจำเป็นต้องทำที่ 3 ชั่วโมง ตามเดิม ส่วนที่ความต่างศักย์ 40 โวลต์ สามารถลดระยะเวลาลงมาได้เหลือ 2 ชั่วโมง และที่ความต่างศักย์ 60 โวลต์ สามารถลดระยะเวลาลงมาได้ที่ 1 ชั่วโมง โดยที่ยังเกิดไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนสม่ำเสมอทั่วบริเวณแผ่นไทเทเนียม

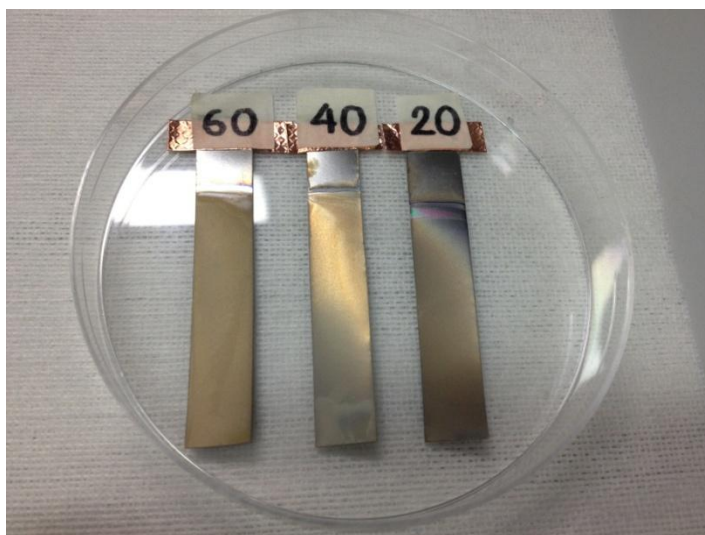
3.3 กระบวนการสร้างท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียมแบบสมบูรณ์

จากขั้นตอนการศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการสร้างท่อนาโน ทำให้สามารถสรุปกระบวนการสร้างท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียมเพื่อนำไปใช้งาน ได้ดังภาพ 3.29

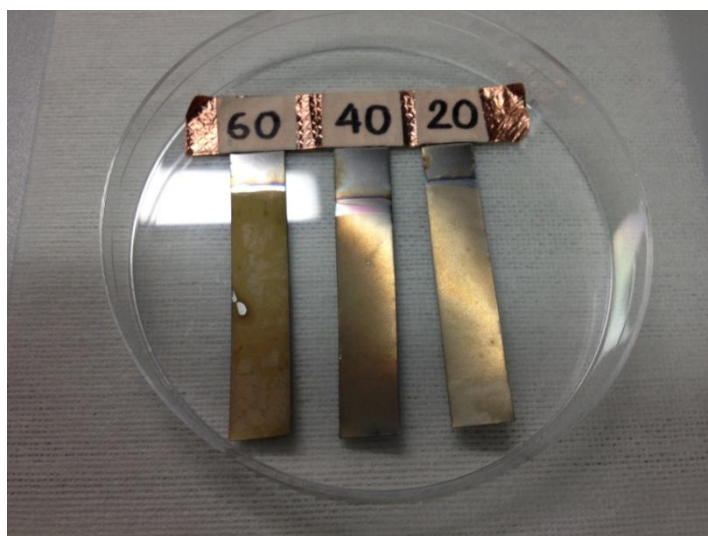


ภาพที่ 3.29 กระบวนการสร้างท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียมแบบสมบูรณ์

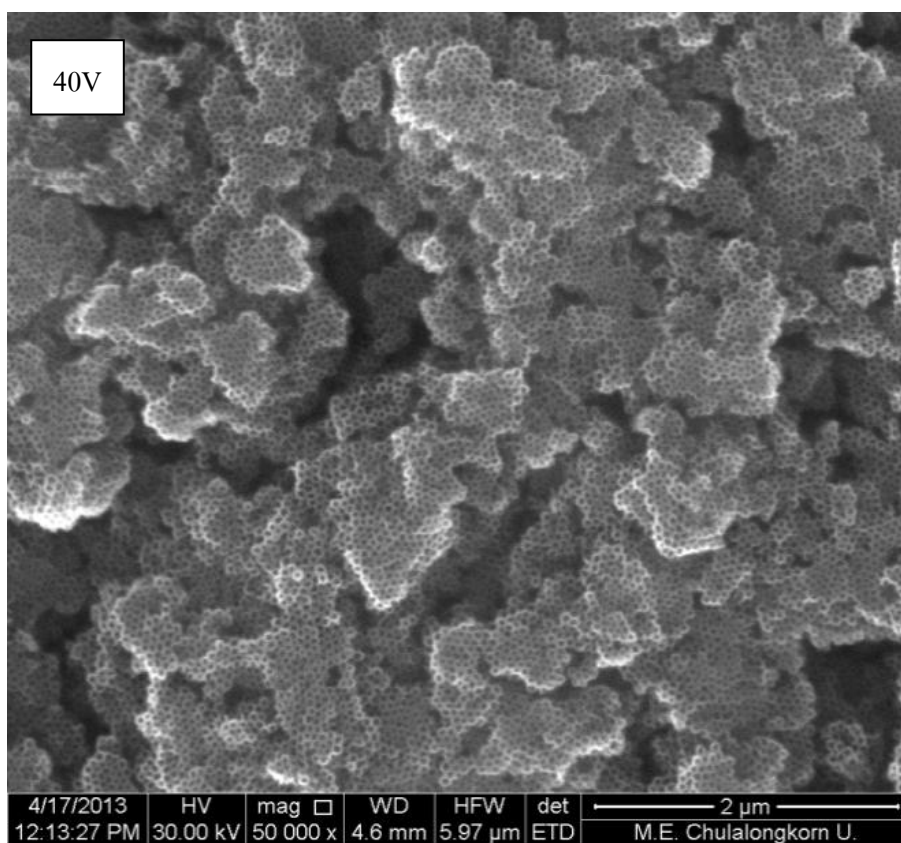
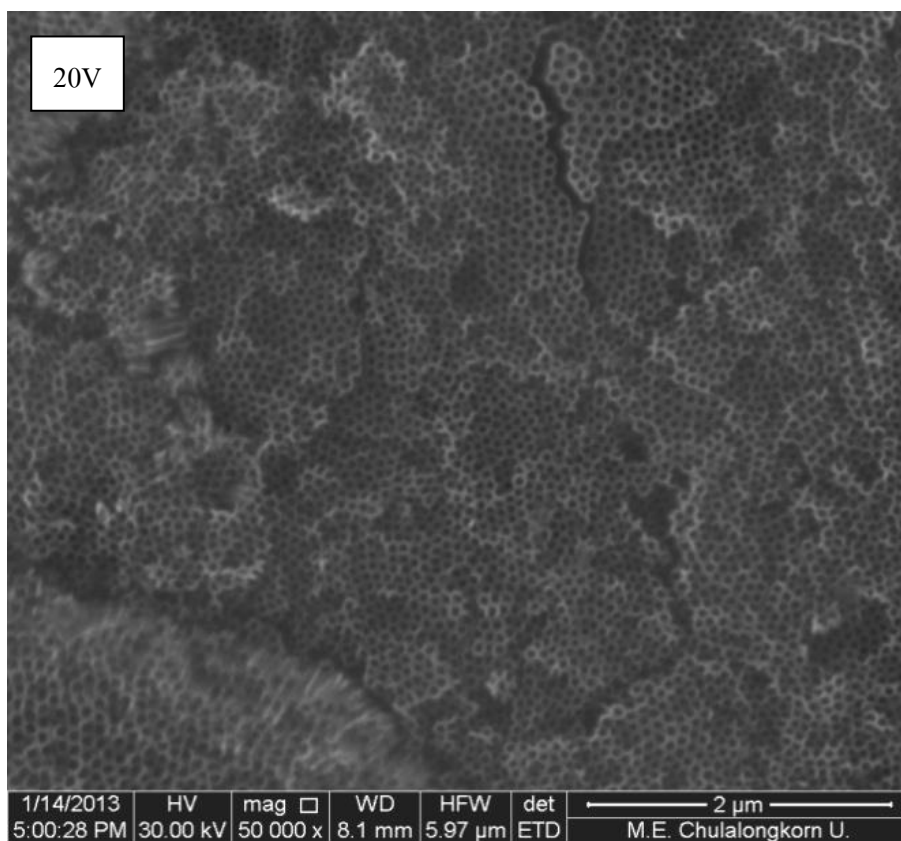
แผ่นไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการอะโนไดซ์เซชันที่ความต่างศักย์ 60, 40 และ 20 โวลต์ สามารถแสดงได้ ดังภาพ 3.30 เมื่อนำไปผ่านกระบวนการทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง พบว่าที่ความต่างศักย์ 60 โวลต์มีการหลุดลอกเพียงเล็กน้อย ซึ่งสามารถนำไปใช้ได้ ดังภาพ 3.31

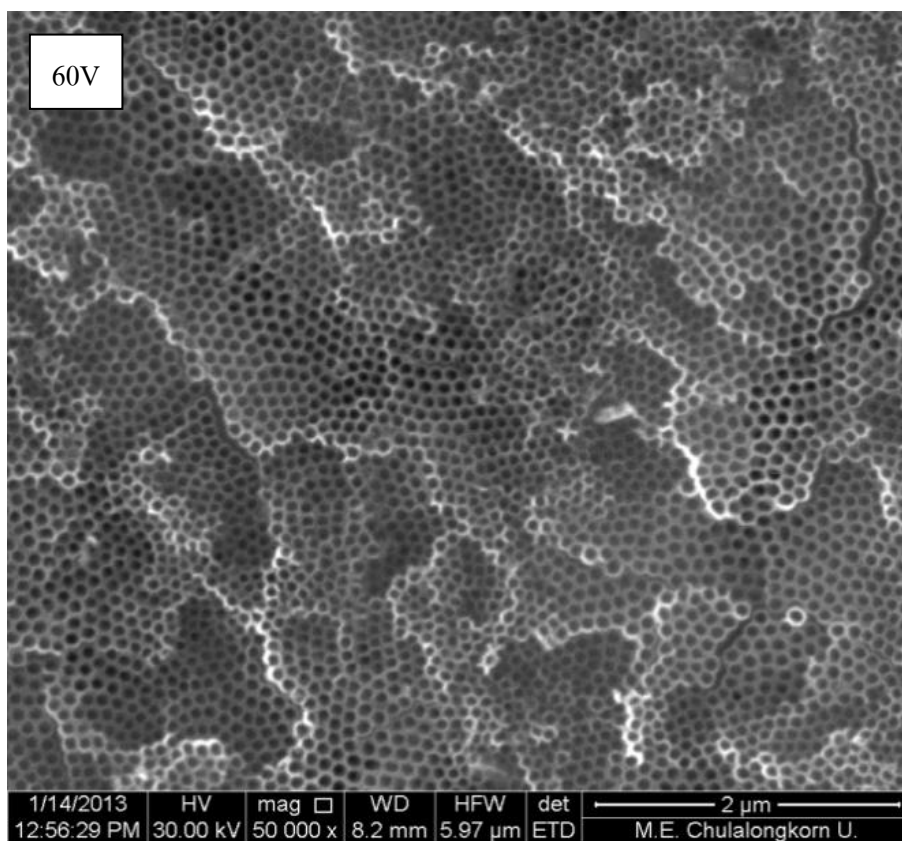


ภาพที่ 3.30 แผ่นไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการอะโนไดซ์เซชันที่ความต่างศักย์ 60, 40 และ 20 โวลต์

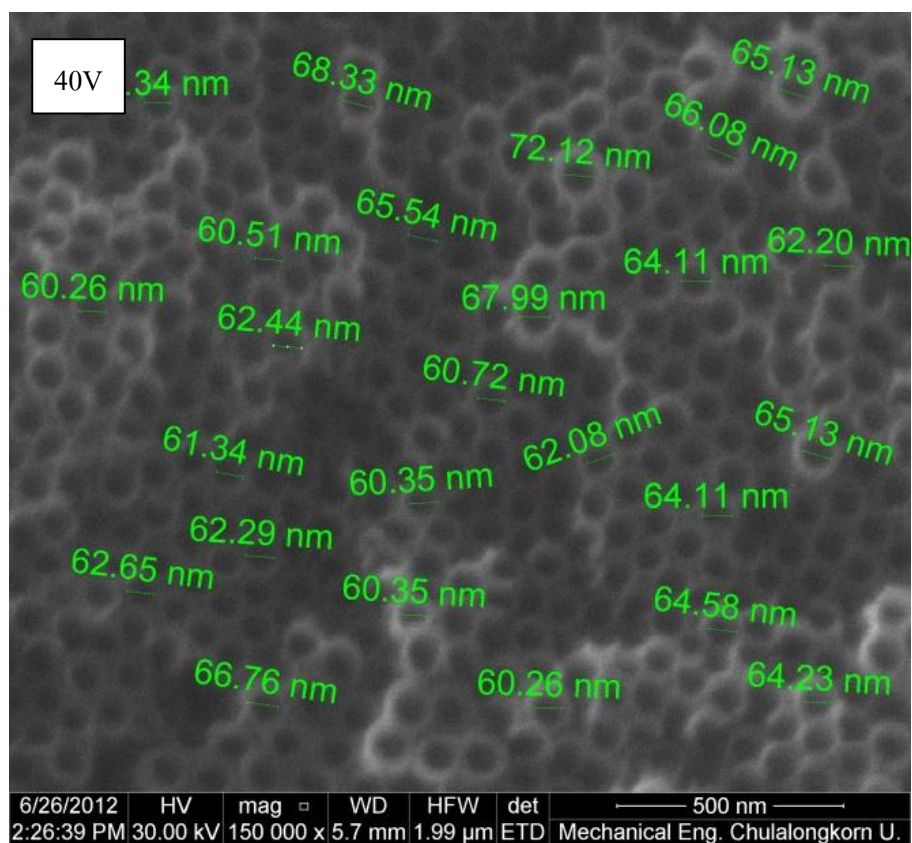
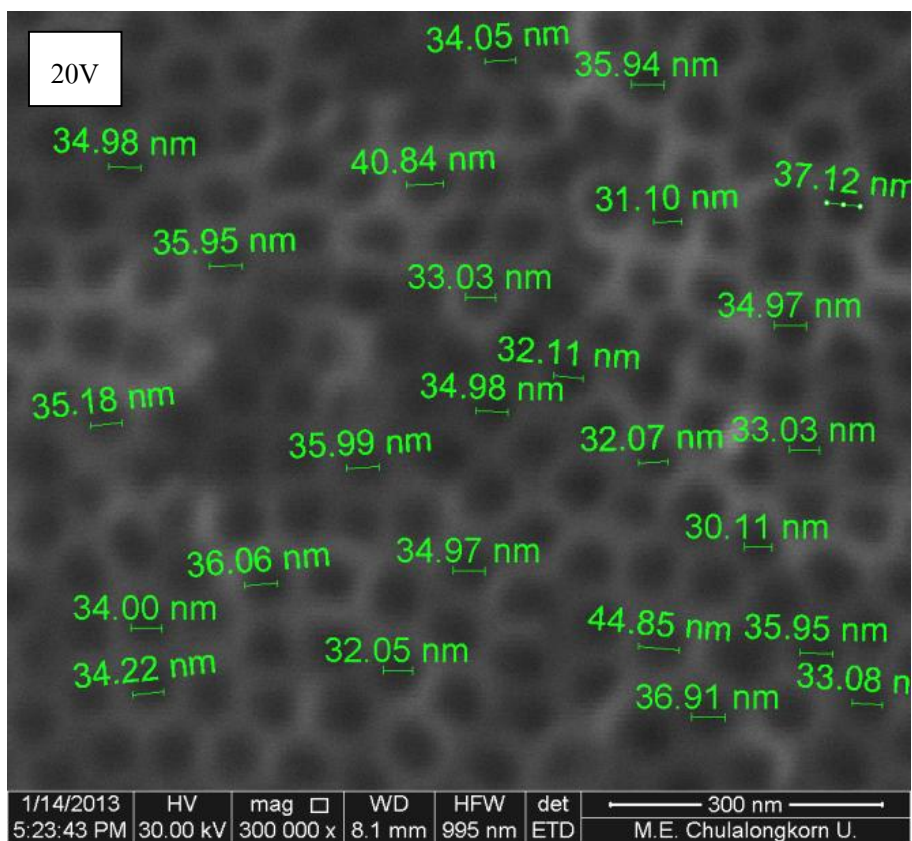


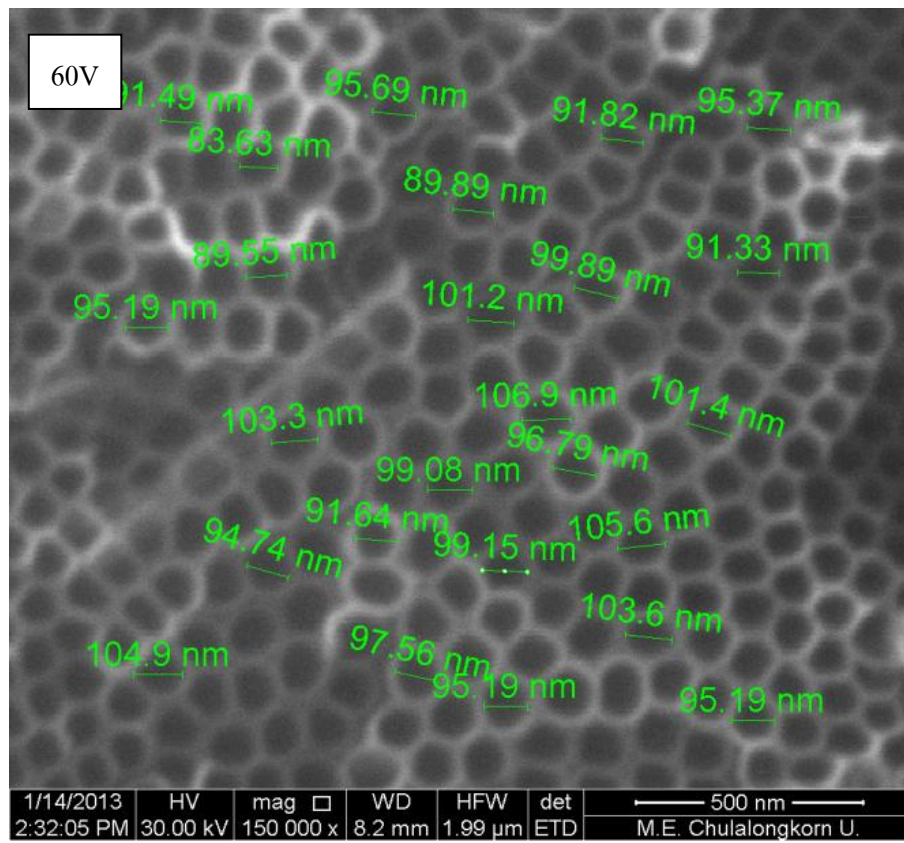
ภาพที่ 3.31 แผ่นไทเทเนียมที่ถูกทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูงที่ความต่างศักย์ 60, 40 และ 20 โวลต์





ภาพที่ 3.32 ภาพ SEM แสดงท่อนาโนขนาดแตกต่างกันที่ความต่างศักย์ 20, 40 และ 60 โวลต์





ภาพที่ 3.33 ภาพ SEM แสดงการวัดขนาดของท่อนาโน ที่ความต่างศักย์ 20, 40 และ 60 โวลต์

จากภาพ 3.32 เป็นภาพที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าที่ความต่างศักย์ 20, 40 และ 60 โวลต์สามารถสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนที่มีขนาดของแต่ละท่อค่อนข้างใกล้เคียงกัน เกิดขึ้นทั่วบริเวณแผ่นไทเทเนียม เมื่อทำการวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโน โดยวัด 5 บริเวณ บริเวณละ 25 จุด ดังภาพ 3.33 สามารถสรุปขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานได้ดัง ตาราง 3.3

ตารางที่ 3.3 สรุปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียมโดยเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

ความต่างศักย์ (โวลต์)	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโน โดยเฉลี่ยบนแผ่นไทเทเนียม ขนาด 1x6 เซนติเมตร (นาโนเมตร)	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโน โดยเฉลี่ยบนแผ่นไทเทเนียม ขนาด 1x2 เซนติเมตร (นาโนเมตร)
20	34.57±3.30	30.98±1.04
40	65.33±4.25	72.21±2.50
60	98.97±5.66	103.69±4.62

เมื่อเปรียบเทียบขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนโดยเฉลี่ยบนแผ่นไทเทเนียมขนาด 1x6 เซนติเมตร กับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนโดยเฉลี่ยบนแผ่นไทเทเนียมขนาด 1x2 เซนติเมตร พบว่าที่ความต่างศักย์ 20, 40 และ 60 โวลต์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยมีค่าที่ใกล้เคียงกัน แตกต่างกันไม่เกิน 6 นาโนเมตร แต่ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานมีแนวโน้มที่แตกต่างกัน พบว่าเมื่อขนาดพื้นที่ของแผ่นไทเทเนียมมีขนาดใหญ่ขึ้น ทำให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานมีแนวโน้มมากขึ้นด้วย เนื่องจากแผ่นไทเทเนียมที่มีขนาดใหญ่กว่าอาจทำให้ความเข้มของสนามไฟฟ้า การไหลเวียนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ไม่ดีเท่ากับการใช้แผ่นไทเทเนียมที่มีขนาดเล็กกว่า

3.4 สรุปผล

ในบทนี้ได้กล่าวถึงรายละเอียด วิธีการ และเทคนิคที่ใช้ในการสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียมตั้งแต่ขั้นตอนการเตรียมแผ่นไทเทเนียม การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ การอะโนไดซ์เซชัน การอบ การทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง และการตรวจวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยมีการศึกษาถึงปัจจัยต่างๆที่ส่งผลต่อท่อนาโน ตั้งแต่การศึกษาชนิดของโลหะที่ใช้เป็นขั้วแคโทด พบว่าสามารถใช้ไทเทเนียมแทนแพลตินัมได้ ซึ่งผลการศึกษานี้ทำให้สามารถลดต้นทุนในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันได้อย่างมีนัยยะสำคัญ โดยการใช้ไทเทเนียมซึ่งมีราคาถูกเป็นขั้วแคโทดแทนแพลตินัม การใช้เครื่องปั่นกวนสารละลายทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนใกล้เคียงกัน รูปร่างของแผ่นไทเทเนียมที่เหมาะสมสำหรับการทำในปริมาณมากๆ คือกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 6 เซนติเมตร โดยจุ่มในสารละลาย 4 เซนติเมตร และระยะเวลาที่ใช้ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันที่เหมาะสมสำหรับความต่างศักย์ 20 โวลต์ คือ 3 ชั่วโมง ความต่างศักย์ 40 โวลต์ คือ 2 ชั่วโมง ความต่างศักย์ 60 โวลต์ คือ 1 ชั่วโมง โดยให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนโดยเฉลี่ย 34.57 ± 3.30 , 65.33 ± 4.25 และ 98.97 ± 5.66 นาโนเมตร ตามลำดับ

บทที่ 4

กระบวนการสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียม

จากปรีทัศน์วรรณกรรม ทำให้ทราบว่ากระบวนการสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียมที่มีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อแตกต่างกัน ส่งผลโดยตรงต่อการเจริญเติบโตของเซลล์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงประยุกต์วิธีการอะโนไดซ์เซชันเพื่อสร้างท่อนาโนมาใช้กับแท่งไทเทเนียมที่มีลักษณะคล้ายกับรากฟันเทียม เพื่อช่วยการเจริญเติบโตและการยึดเกาะของเซลล์ที่ดีขึ้น โดยในบทนี้จะได้ศึกษาและปรับปรุงกระบวนการอะโนไดซ์เซชันในการสร้างท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียม โดยการศึกษาปัจจัย เช่น การใช้เครื่องปั่นกวนสารละลาย รูปร่างของแผ่นไทเทเนียม และระยะเวลาในการอะโนไดซ์เซชัน และพบว่าในกรณีของแท่งไทเทเนียมภายหลังการสร้างท่อนาโนท่อนาโน มีการหลุดลอกได้ง่ายจึงได้ทำการศึกษาและปรับปรุงเพื่อลดการหลุดลอกดังกล่าว

4.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์

ในขั้นตอนการสังเคราะห์ท่อนาโนด้วยกระบวนการอะโนไดซ์เซชันบนแท่งไทเทเนียม จะใช้รูปแบบขั้นตอนการเตรียม วิธีการอะโนไดซ์เซชัน ที่คล้ายคลึงกับบทที่ 3 เนื่องจากวัสดุที่ใช้เป็นไทเทเนียมเหมือนกัน เพียงแต่มีลักษณะรูปร่างที่แตกต่างกัน โดยแท่งไทเทเนียมที่ใช้จะมีลักษณะรูปทรงกระบอก 3 มิติ ทำจากวัสดุไทเทเนียมอัลลอย (Ti4AL6V) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 มิลลิเมตร ยาว 15 มิลลิเมตร ดังภาพ 4.1



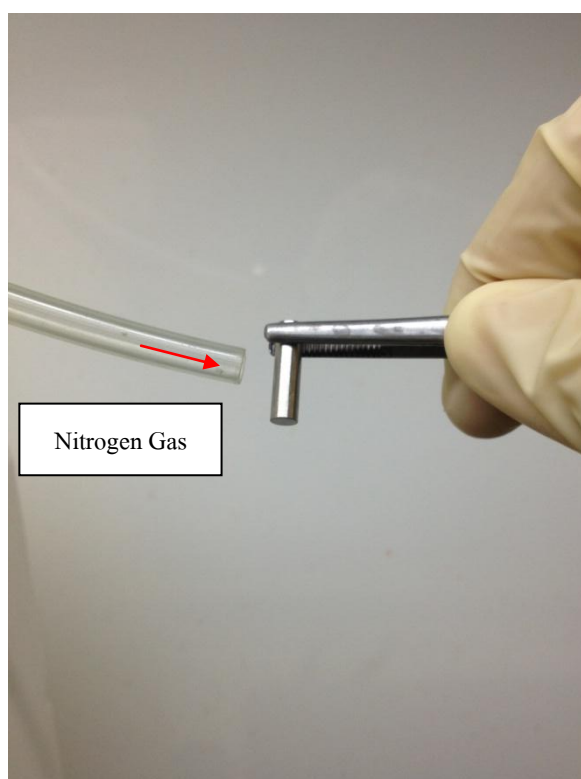
ภาพที่ 4.1 แท่งไทเทเนียม

4.1.1 การเตรียมแท่งไทเทเนียม

เริ่มจากการนำแท่งไทเทเนียมไปทำความสะอาดด้วย Acetone และ IPA ดังภาพ 4.2 แล้วเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน ซึ่งจะทำได้เร็ว เนื่องจากไม่มีความชื้นในการเป่า ดังภาพ 4.3

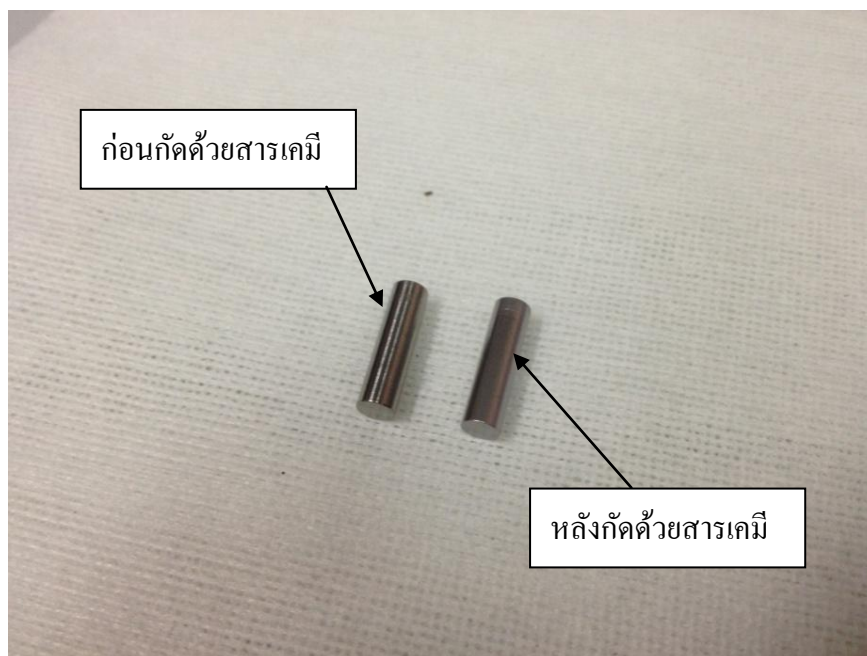


ภาพที่ 4.2 การทำความสะอาดแท่งไทเทเนียมด้วย Acetone และ IPA



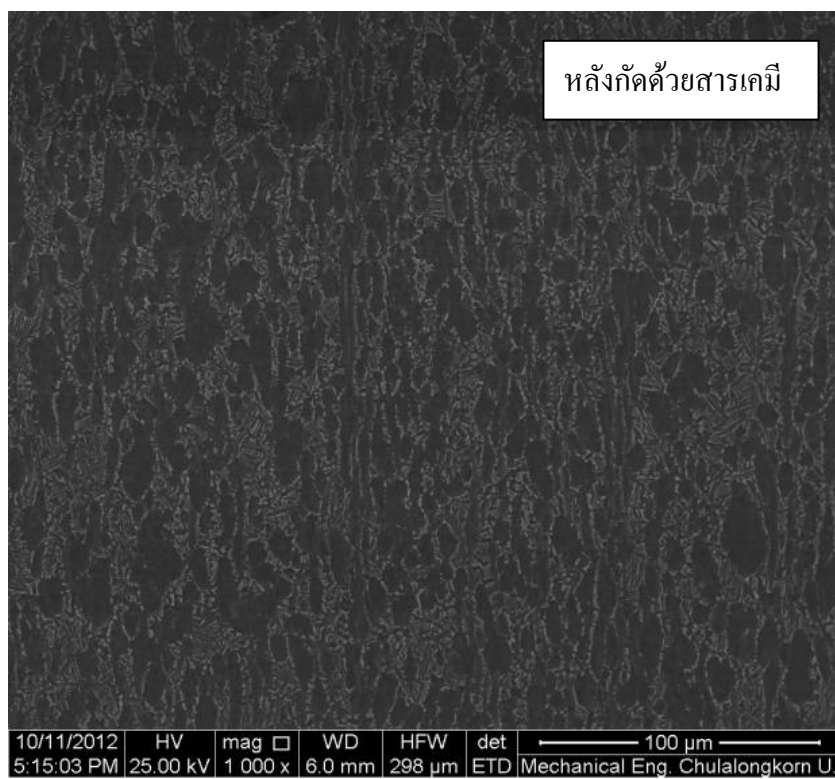
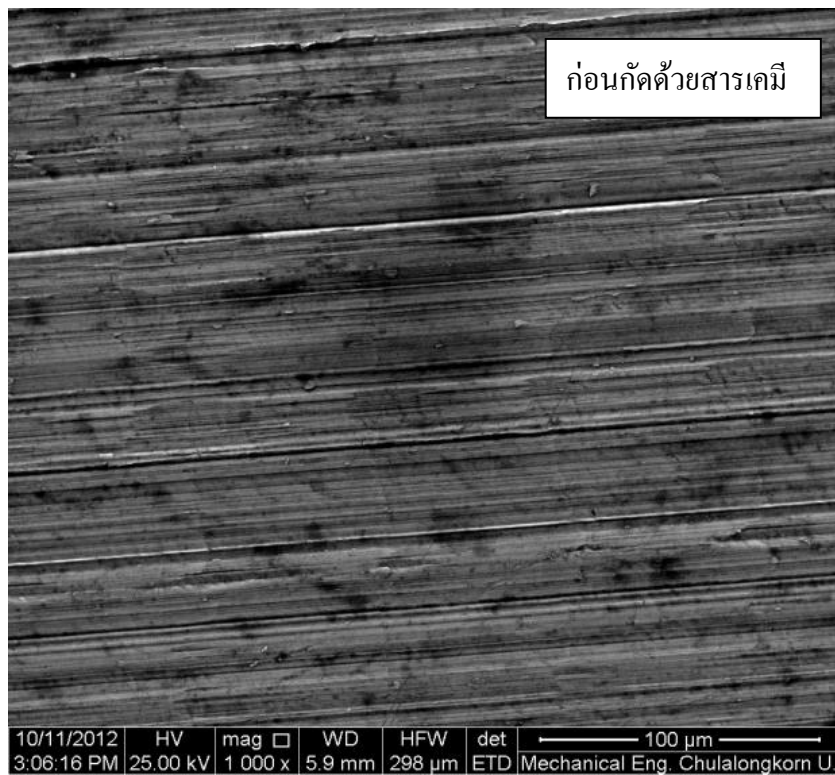
ภาพที่ 4.3 การเป่าแท่งไทเทเนียมให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน

จากนั้นจึงนำไปกัดเพื่อปรับสภาพพื้นผิวด้วยสารเคมีที่ประกอบด้วย HF 48% HNO₃ 65% และ H₂O ในอัตราส่วน 1:2:2 เป็นเวลา 1 นาที ดังภาพ 4.4

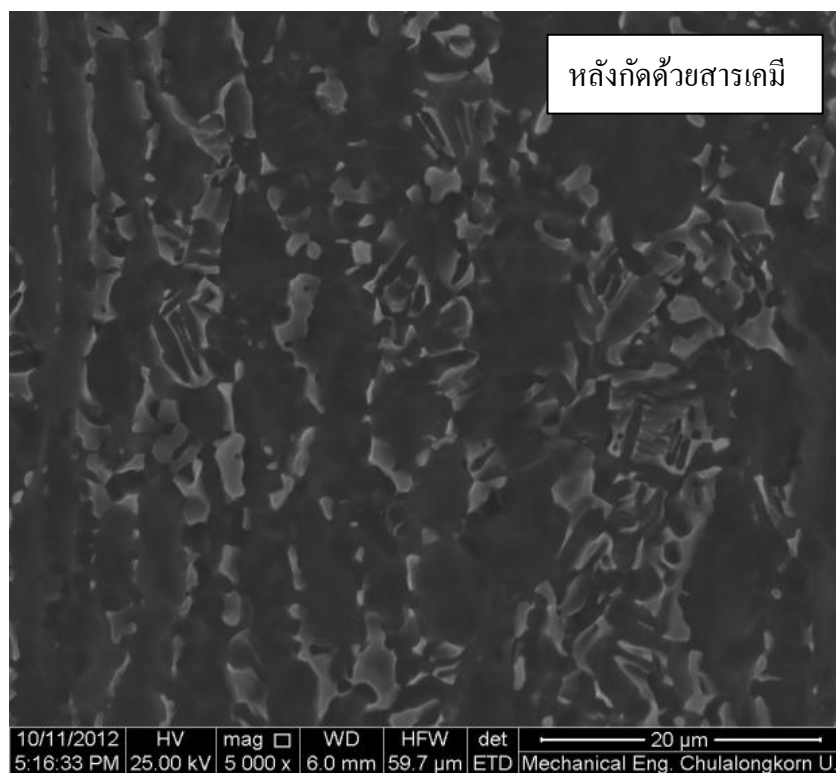
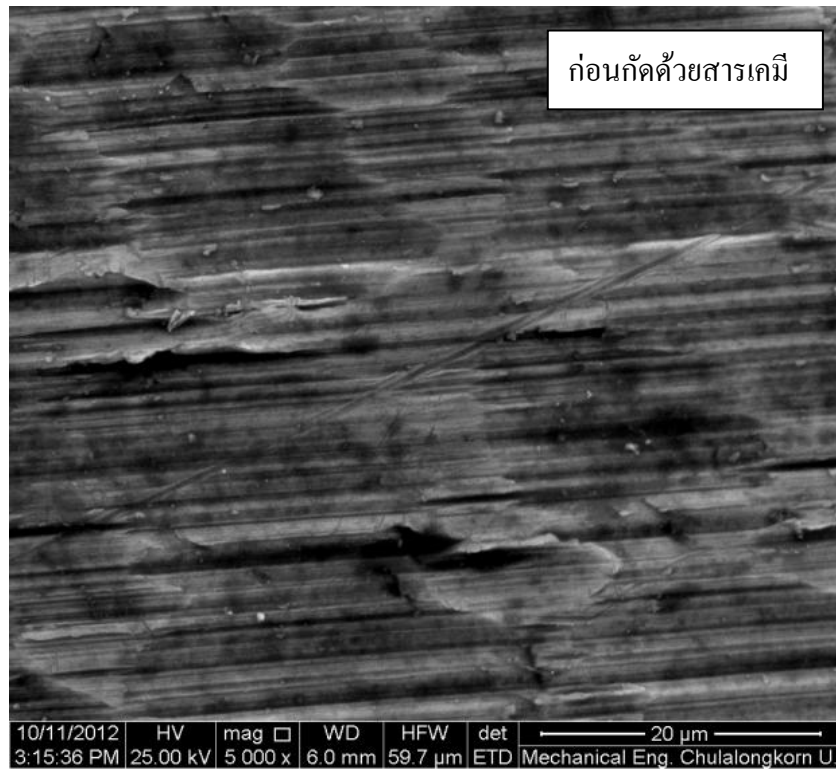


ภาพที่ 4.4 แท่งไทเทเนียมก่อนและหลังกัดด้วยสารเคมี

เมื่อนำแท่งไทเทเนียมทั้งก่อนและหลังการกัดด้วยสารเคมี มาส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เพื่อเปรียบเทียบลักษณะของพื้นผิว พบว่าการกัดแท่งไทเทเนียมด้วยสารเคมีช่วยปรับสภาพพื้นผิวของแท่งไทเทเนียมให้มีความเรียบในระดับที่เล็กลงมากขึ้น ดังภาพ 4.5 และ 4.6



ภาพที่ 4.5 ภาพ SEM กำลังขยาย 1,000 เท่าของแท่งไทเทเนียมก่อนและหลังกัด้วยสารเคมี



ภาพที่ 4.6 ภาพ SEM กำลังขยาย 5,000 เท่าของแท่งไทเทเนียมก่อนและหลังกัดด้วยสารเคมี

4.1.2 การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เหมือนกันกับในบทที่ 3 ประกอบด้วย

- เอทิลีน ไกลคอล (Ethylene Glycol)
- แอมโมเนียมฟลูออไรด์แบบผง (NH_4F)
- น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)

ในอัตราส่วน เอทิลีน ไกลคอล 100 กรัม ต่อ แอมโมเนียมฟลูออไรด์ 0.38 กรัม และน้ำปราศจากไอออน 1.79 กรัม

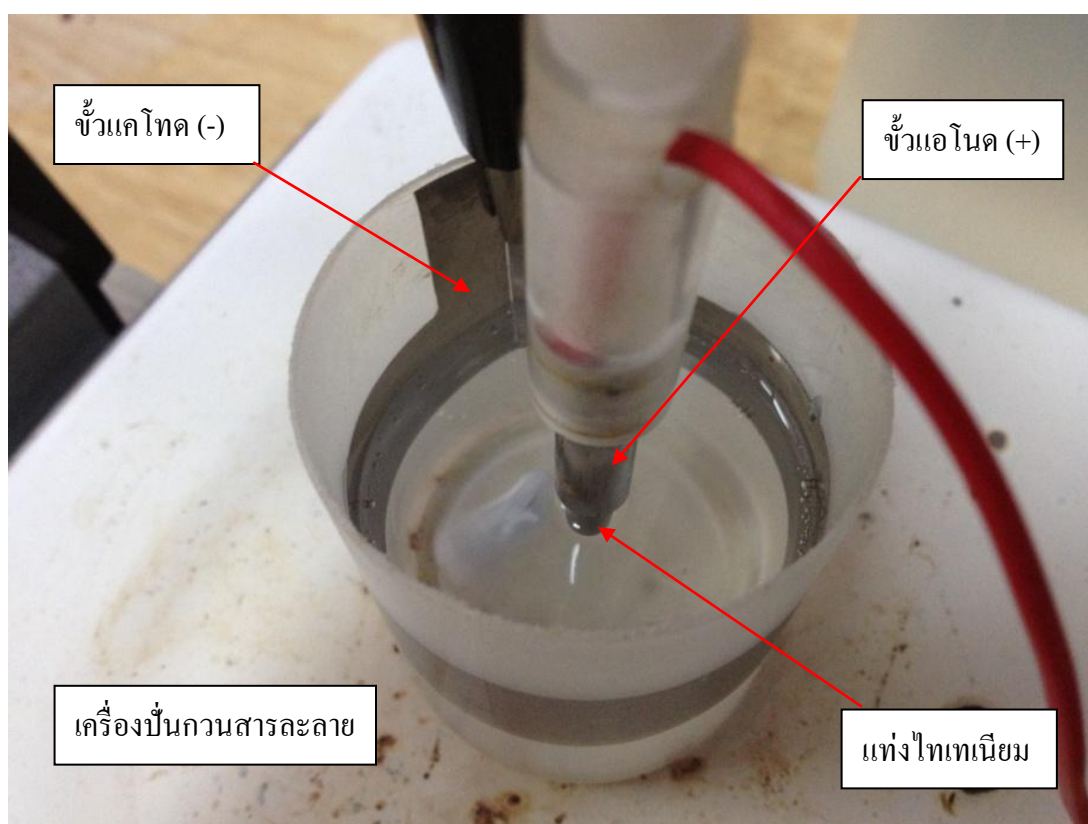
4.1.3 การอะโนไดซ์เซชัน

ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันสำหรับแท่งไทเทเนียมจะมีความแตกต่างกับการทำบนแผ่นไทเทเนียม เพื่อให้ได้ผลที่ดีที่สุดขั้วแคโทดที่ใช้ต้องจัดให้อยู่ในทิศทางขนานกับขั้วแอโนด ซึ่งแท่งไทเทเนียมมีรูปทรงเป็นทรงกระบอก ดังนั้นขั้วแคโทดที่ใช้จึงต้องมีลักษณะเป็นวงกลมล้อมรอบขั้วแอโนด เพื่อให้แต่ละบริเวณระหว่างขั้วขนานกันมากที่สุด ส่งผลให้มีการกระจายสนามไฟฟ้าที่สม่ำเสมอซึ่งเราจะใช้ไทเทเนียมเป็นวัสดุ ดังภาพ 4.7 เพราะมีราคาถูกกว่าพลาตินัม และสามารถตัดเป็นรูปร่างที่ต้องการได้



ภาพที่ 4.7 ขั้วแคโทดรูปวงกลมจากแผ่นไทเทเนียม

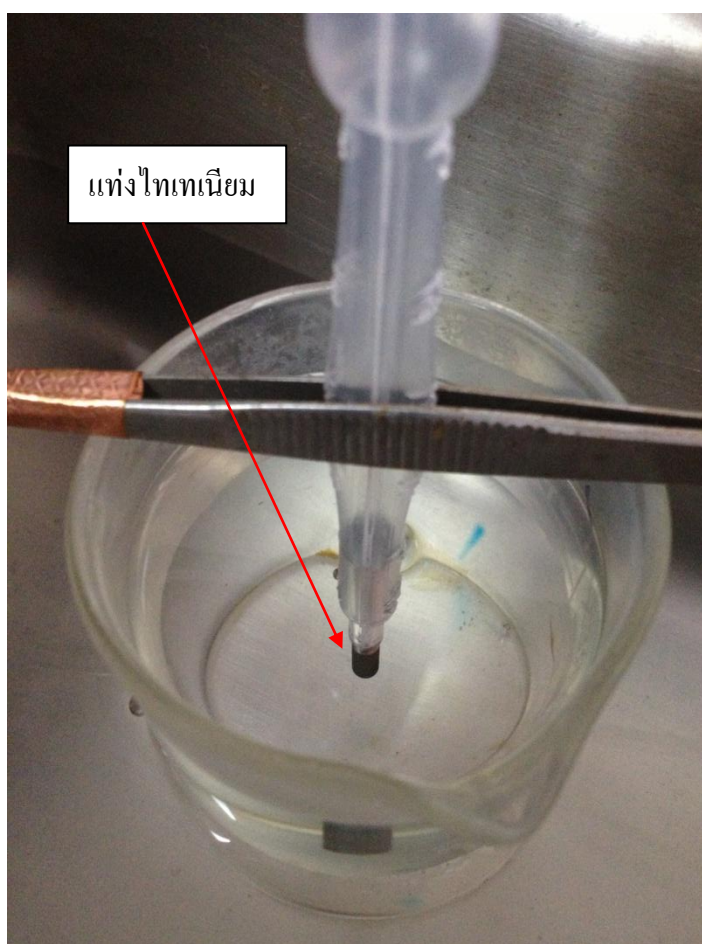
การจัดวางอุปกรณ์ประกอบด้วยบีกเกอร์พลาสติกเป็นภาชนะ วางอยู่บนเครื่องปั่นกวน สารละลายความเร็วรอบ 380 รอบต่อนาที ภายในล้อมรอบเป็นวงกลมด้วยขั้วแคโทดจากแผ่นไทเทเนียม ที่ขั้วแอโนดใช้อุปกรณ์ยึดจับแท่งไทเทเนียมให้อยู่ตรงกลาง ห่างจากขั้วแคโทดประมาณ 2.5 เซนติเมตร โดยรอบ จุ่มลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ประมาณ 1 เซนติเมตร ต่อขั้วไฟฟ้าทั้งแคโทดและแอโนดกับเครื่องกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรงโดยให้ความต่างศักย์คงที่ ดังภาพ 4.8



ภาพที่ 4.8 การจัดวางอุปกรณ์ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันบนแท่งไทเทเนียม

4.1.4 การทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง

การทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูงเป็นการกำจัดชั้นฟิล์ม Debris ที่ซ่อนทับท่อนานาโน เหมือนกับกรณีของการอะโนไดซ์เซชันบนแผ่นไทเทเนียม แต่มีข้อควรระวังในขั้นตอนนี้ ต้องไม่ให้ส่วนใดส่วนหนึ่งของแท่งไทเทเนียมสัมผัสโดยตรงกับภาชนะที่ใส่ลงไปในการทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง เพราะการสัมผัสกับภาชนะโดยตรง จะทำให้เกิดการสันสะเทือนมากกว่าปกติ ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดการเสียหายและหลุดลอกของชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังนั้นในขั้นตอนนี้ จึงต้องหาอุปกรณ์มาช่วยยึดจับแท่งไทเทเนียมดังภาพ 4.9 โดยจะใช้ระยะเวลาในการทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูงเป็นเวลา 30 นาที



ภาพที่ 4.9 การจับยึดแท่งไทเทเนียมในการทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง

4.1.5 การอบ

การอบเป็นการช่วยเพิ่มความแข็งแรงและการยึดเกาะเช่นเดียวกันกับการอบบนแผ่นไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน โดยการอบทำในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ทั้งก่อนและหลังการทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง โดยใช้ระยะเวลาอบก่อนทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง 30 นาที และใช้เวลาอบหลังจากทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูงเป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งมีข้อควรระวังในทิศทางการวางแท่งไทเทเนียมในเตาอบ ไม่ควรวางแท่งไทเทเนียมในแนวนอน เพราะจะทำให้ส่วนที่อยู่ด้านล่างสัมผัสกับพื้นเตาอบโดยตรง ทำให้ได้รับความร้อนมากกว่าบริเวณอื่นๆ การกระจายความร้อนบนแท่งไทเทเนียมไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นจึงควรวางแท่งไทเทเนียมในเตาอบในแนวตั้ง เพื่อให้ได้รับความร้อนอย่างทั่วถึงและเท่ากันในทุกๆด้าน ดังภาพ 4.10



ภาพที่ 4.10 ทิศทางการวางแท่งไทเทเนียมในเตาอบ

4.2 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสร้างท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียม

4.2.1 การหลุดลอกของชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์บนแท่งไทเทเนียม

การสร้างท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียมด้วยวิธีการอะโนไดซ์เซชัน ปัญหาหลักๆที่พบคือการหลุดลอกของชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์หลังการทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง เนื่องจากรูปทรงของแท่งไทเทเนียมที่มีลักษณะเป็นทรงกระบอก ทำให้มี Stress บนพื้นผิวที่สูงกว่าชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์บนแผ่นไทเทเนียมแบบเรียบๆ จึงมีการแตกและหลุดลอกได้ง่ายกว่า จึงทดลองอะโนไดซ์เซชันแท่งไทเทเนียมที่ความต่างศักย์ 60 โวลต์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าที่ด้านหนึ่งของแท่งไทเทเนียมจะมีลักษณะเป็นริ้วของชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่บางกว่าบริเวณอื่นๆ ดังภาพ 4.11



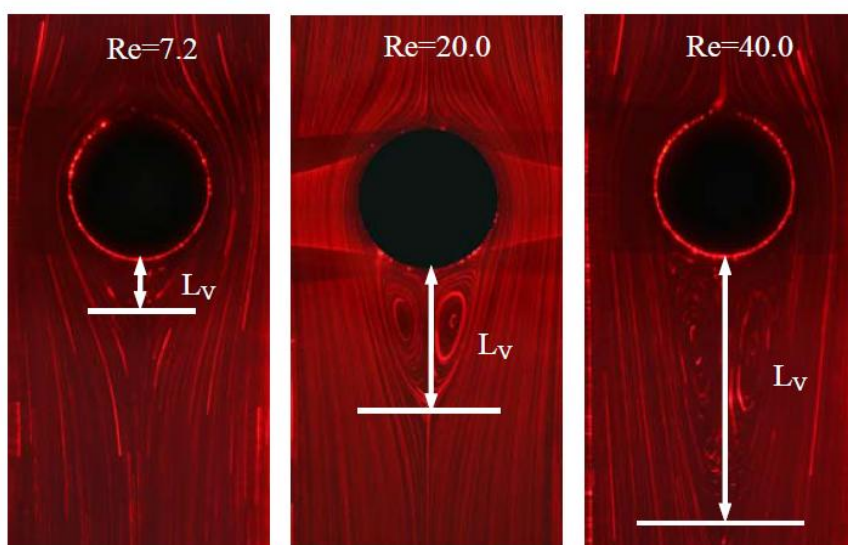
ภาพที่ 4.11 ชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์บนแท่งไทเทเนียมที่บางกว่าในบริเวณอื่นๆ

เมื่อนำแท่งไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการอะโนไดซ์เซชันที่ได้ไปทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง พบว่าบริเวณริ้วของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่บางกว่า จะเกิดการแตกและหลุดลอก ดังภาพ 4.12 โดยที่บริเวณอื่นๆไม่เกิดการหลุดลอก



ภาพที่ 4.12 บริเวณที่ขึ้นไทเทเนียมไดออกไซด์บนแท่งไทเทเนียมหลุมดอก

เมื่อทำการวิเคราะห์จากผลที่เกิดขึ้นพบว่าสาเหตุน่าจะเกิดมาจากความเร็วของการปั่นกวาดสารละลายที่มากเกินไป ทำให้ลักษณะการไหลของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ไม่สม่ำเสมอรอบแท่งไทเทเนียม จากงานวิจัยของ Ribeiro และคณะ [33] ในการทดสอบการไหลของของไหลผ่านวัสดุรูปทรงกระบอกพบว่าค่าเรย์โนลด์์นัมเบอร์ ส่งผลต่อรูปแบบการไหลวนที่ด้านหลังของวัตถุที่ไหลผ่าน โดยการเปรียบเทียบค่าเรย์โนลด์์นัมเบอร์ที่ 7.2, 20 และ 40 พบว่าที่ค่าเรย์โนลด์์นัมเบอร์ 40 ระยะของกระแสการไหลวนหลังวัตถุมากกว่าที่ค่าเรย์โนลด์์นัมเบอร์ 20 และ 7.2 ดังภาพ 4.13



ภาพที่ 4.13 การไหลวนของของไหลผ่านวัตถุทรงกระบอก [33]

เนื่องจากค่าเรย์โนลด์์นัมเบอร์ขึ้นอยู่กับความเร็วเฉลี่ยของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ การลดความเร็วเฉลี่ยของสารละลายลง ทำให้ค่าเรย์โนลด์์นัมเบอร์ลดลง เราจึงทดลองลดความเร็วในการหมุนของเครื่องปั่นกวนสารละลายในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันลงมาที่ระดับค่าที่ 60 รอบต่อนาที พบว่าช่วยให้การไหลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีความราบเรียบมากยิ่งขึ้น ทำให้ไม่เกิดริ้วของชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่บางกว่าบริเวณอื่นๆ ดังภาพ 4.14 เมื่อนำไปผ่านกระบวนการทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูงก็ไม่พบความเสียหายหรือการหลุดลอกของไทเทเนียมไดออกไซด์บนแท่งไทเทเนียม



ภาพที่ 4.14 แท่งไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการอะโนไดซ์เซชันโดยใช้เครื่องปั่นกวนสารละลายด้วยความเร็วต่ำ 60 รอบต่อนาที

4.2.2 การศึกษาระยะเวลาที่ใช้ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน

ระยะเวลาที่ใช้ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันบนแผ่นไทเทเนียมขนาดกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 6 เซนติเมตร จากหัวข้อ 3.2.4 พบว่าระยะที่เหมาะสมสำหรับความต่างศักย์ 20 โวลต์ คือ 3 ชั่วโมง ความต่างศักย์ 40 โวลต์ 2 ชั่วโมง และความต่างศักย์ 60 โวลต์ 1 ชั่วโมง สำหรับในแท่งไทเทเนียมซึ่งมีพื้นที่บริเวณพื้นผิวน้อยกว่าแบบแผ่นมาก การลดระยะเวลาที่ใช้ในการอะโนไดซ์เซชันลง จะทำให้สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียมได้รวดเร็วและมีจำนวนชั้นที่มากขึ้นได้ จึงทดลองลดระยะเวลาในการอะโนไดซ์เซชันลงเหลือ 1 ชั่วโมง ทุกความต่างศักย์ คือ 20, 40 และ 60 โวลต์ พบว่าที่ระยะเวลานี้ เพียงพอต่อการสร้างชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียมได้อย่างสมบูรณ์

4.2.3 การศึกษาผลการกัดด้วยสารเคมี

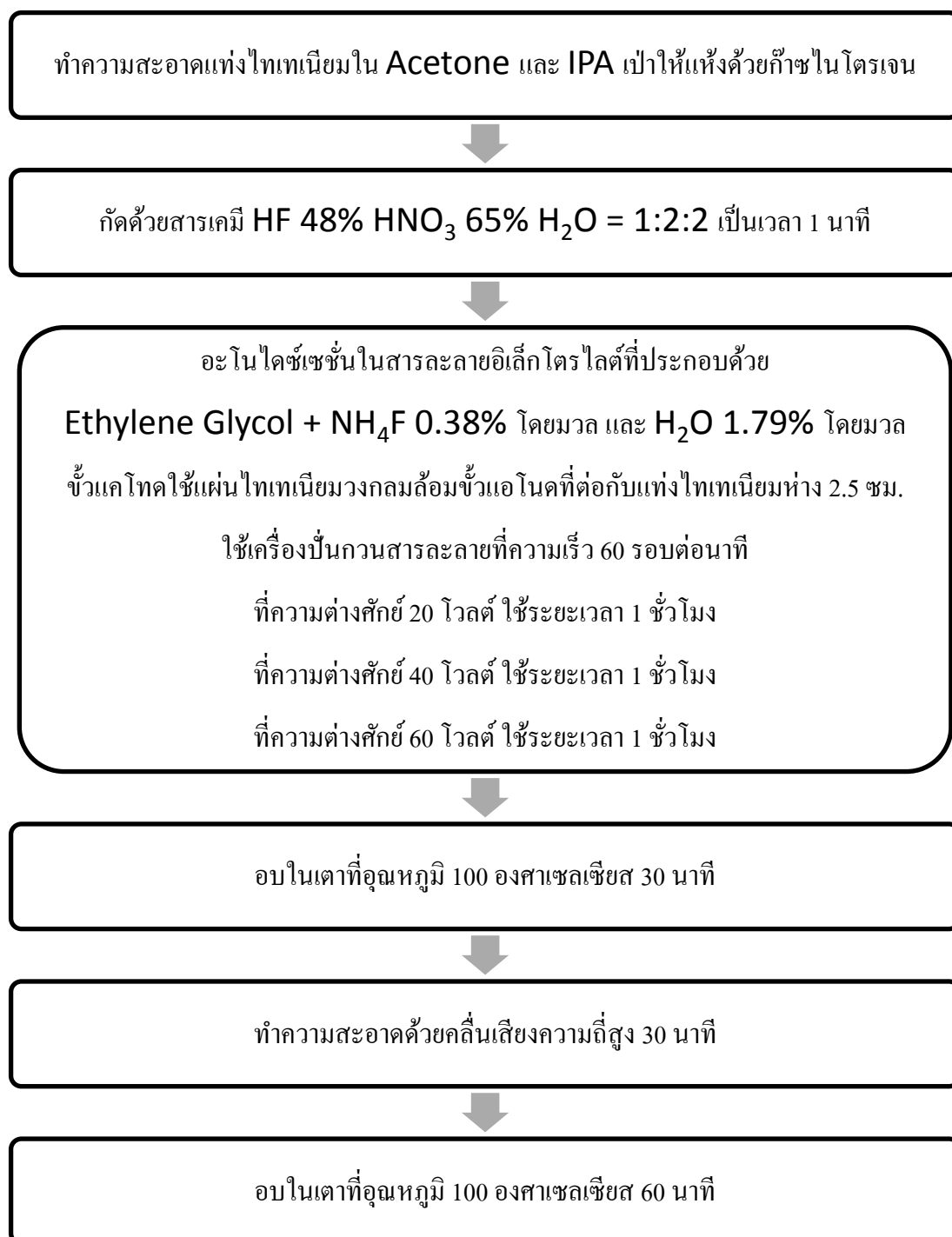
การกัดด้วยสารเคมีเป็นกระบวนการช่วยปรับสภาพพื้นผิวให้มีความเรียบมากขึ้น การทดสอบโดยการอะโนไดซ์เซชันเปรียบเทียบระหว่างแท่งไทเทเนียมที่ผ่านการกัดด้วยสารเคมีและแท่งไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านการกัดด้วยสารเคมี โดยใช้ความต่างศักย์ 40 โวลต์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อนำชิ้นงานที่ได้มาวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน โดยการวัด 5 บริเวณ บริเวณละ 25 จุด รอบแท่งไทเทเนียม ดังตาราง 4.1 พบว่าขนาดของท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียมที่ผ่านการกัดด้วยสารเคมีในแต่ละบริเวณมีค่าที่ค่อนข้างใกล้เคียงกัน คือ 65.16, 64.19, 61.38, 59.28 และ 66.58 นาโนเมตร ในขณะที่ขนาดของท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียมที่ไม่ถูกกัดด้วยสารเคมีมีค่าที่ค่อนข้างแตกต่างกันในแต่ละบริเวณ คือ 61.93, 71.59, 61.77, 77.01 และ 63.61 นาโนเมตร รวมทั้งเมื่อพิจารณาถึงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน พบว่าแท่งไทเทเนียมที่ผ่านการกัดด้วยสารเคมีมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานน้อยกว่า ซึ่งหมายถึงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนมีค่าใกล้เคียงกันมากกว่าการไม่ถูกกัดด้วยสารเคมี ดังนั้นจึงสามารถกล่าวได้ว่า การกัดแท่งไทเทเนียมด้วยสารเคมีก่อนนำไปใช้ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันเป็นการช่วยปรับสภาพพื้นผิวให้มีความเรียบในรูปแบบเดียวกันมากขึ้น ทำให้เกิดท่อนาโนที่มีลักษณะและขนาดที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งให้ผลที่ดีกว่าการไม่ได้กัดแท่งไทเทเนียมด้วยสารเคมี

ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนโดยเฉลี่ยบนแท่งไทเทเนียมที่ถูกกัดด้วยสารเคมีและไม่ถูกกัดด้วยสารเคมี

บริเวณที่	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนโดยเฉลี่ยบนแท่งไทเทเนียม (นาโนเมตร)	
	กัดด้วยสารเคมี	ไม่กัดด้วยสารเคมี
1	65.16±5.99	61.93±7.51
2	64.19±6.77	71.59±13.53
3	61.38±5.42	61.77±7.42
4	59.28±4.42	77.01±11.09
5	66.58±6.32	63.61±7.00
รวม	63.30±6.32	67.18±11.30

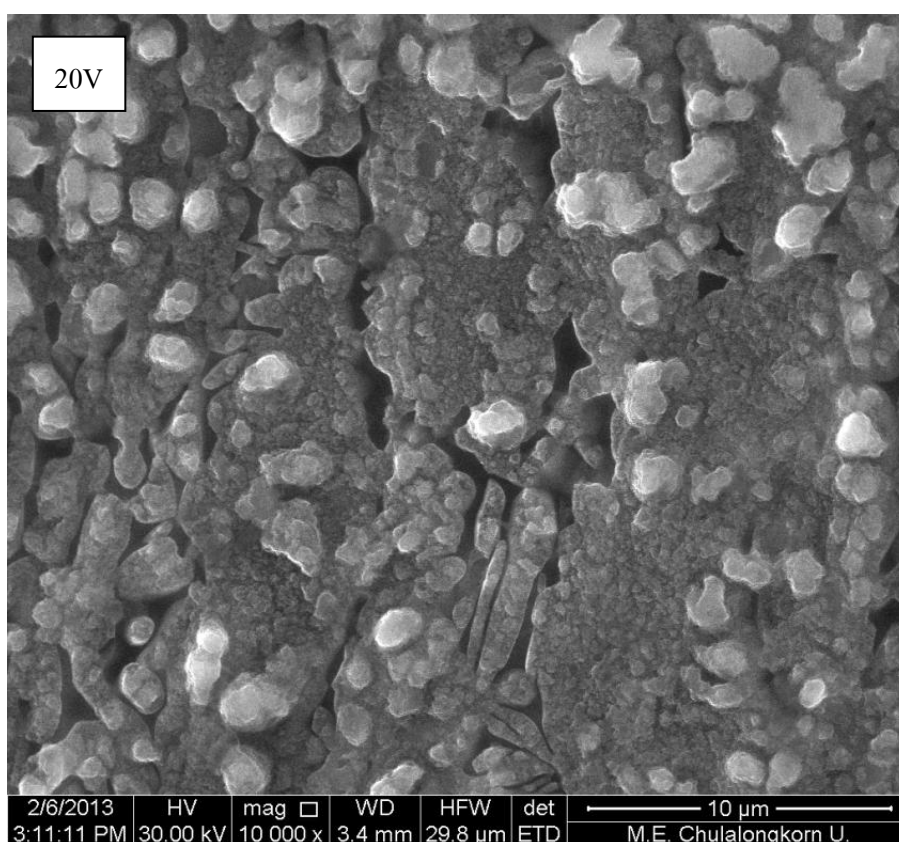
4.3 กระบวนการสร้างท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียมแบบสมบูรณ์

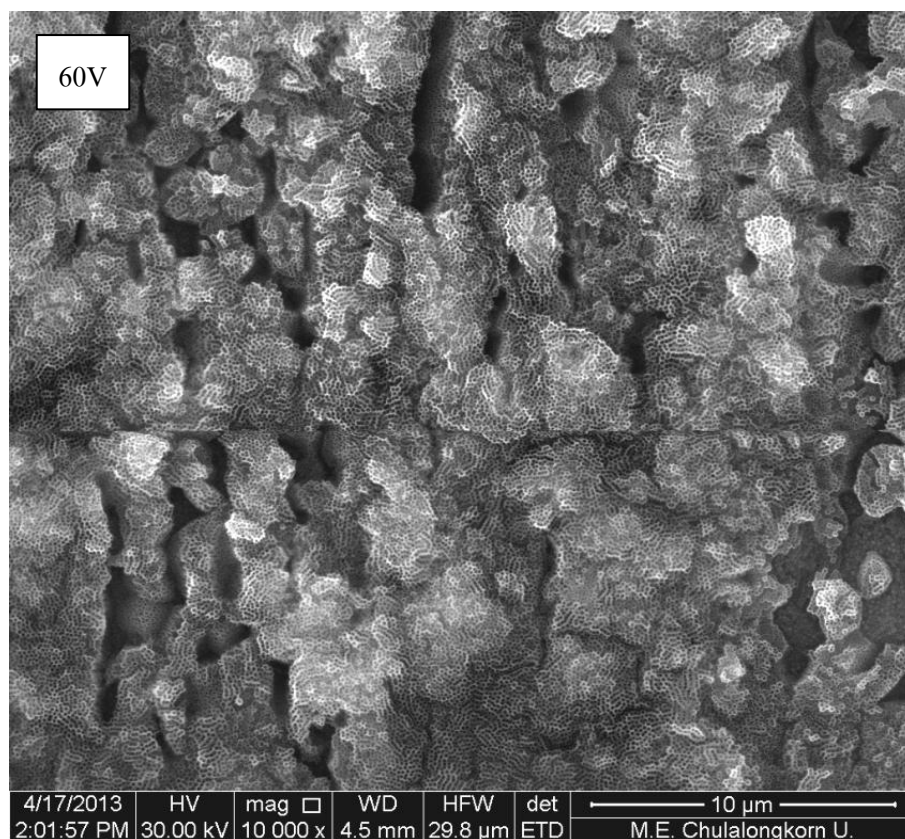
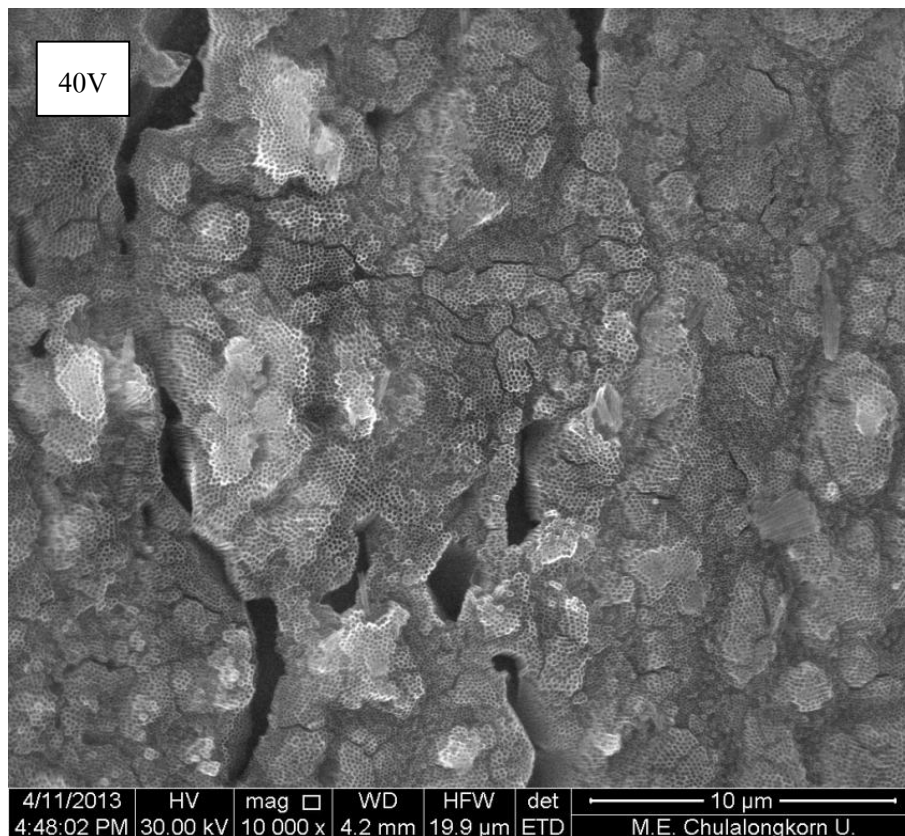
จากขั้นตอนการศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการสร้างท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียม ทำให้สามารถสรุปกระบวนการสร้างท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียมเพื่อนำไปใช้งาน ได้ดังภาพ 4.15



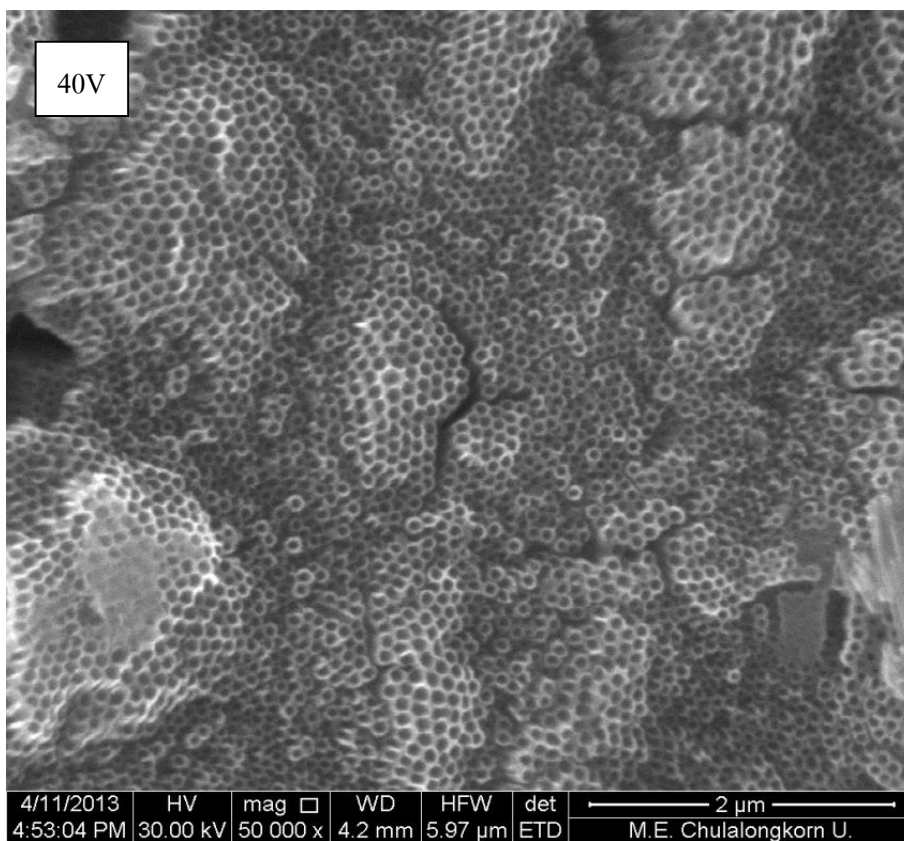
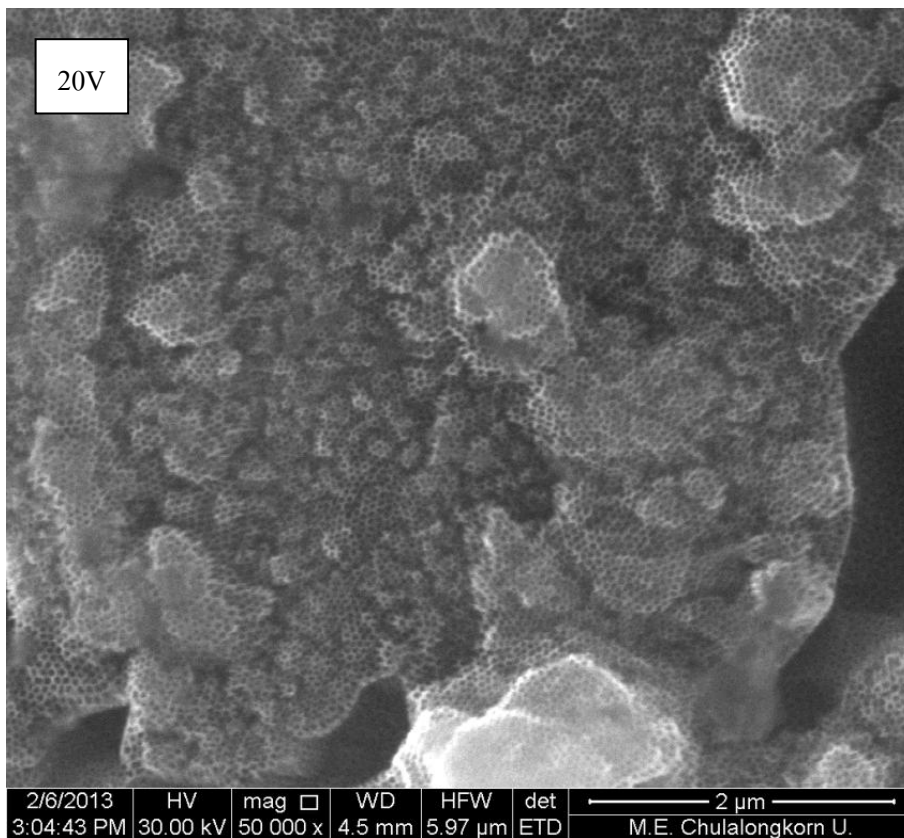
ภาพที่ 4.15 กระบวนการสร้างท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียมแบบสมบูรณ์

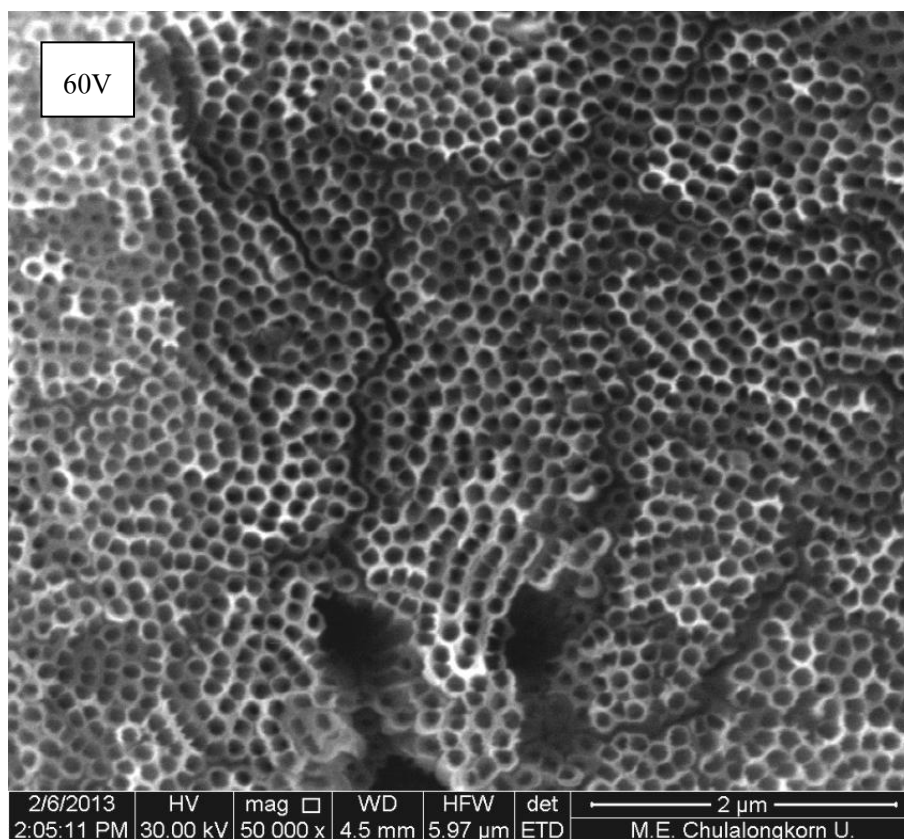
เมื่อผ่านกระบวนการสร้างท่อนาโนแบบสมบูรณ์ ที่ความต่างศักย์ 20, 40 และ 60 โวลต์ แท่งไทเทเนียมจะถูกมาส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เพื่อตรวจสอบและวัดขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนดังภาพ 4.16 และ 4.17 พบว่าเกิดชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนอยู่ทั่วบริเวณพื้นผิวแท่งไทเทเนียม แต่สิ่งที่แตกต่างกับการทำบนแผ่นไทเทเนียม คือ รอยแยกที่เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากแท่งไทเทเนียมเป็นวัตถุทรงกระบอก ผิวโค้ง จึงเกิดรอยแยกได้ง่ายกว่า





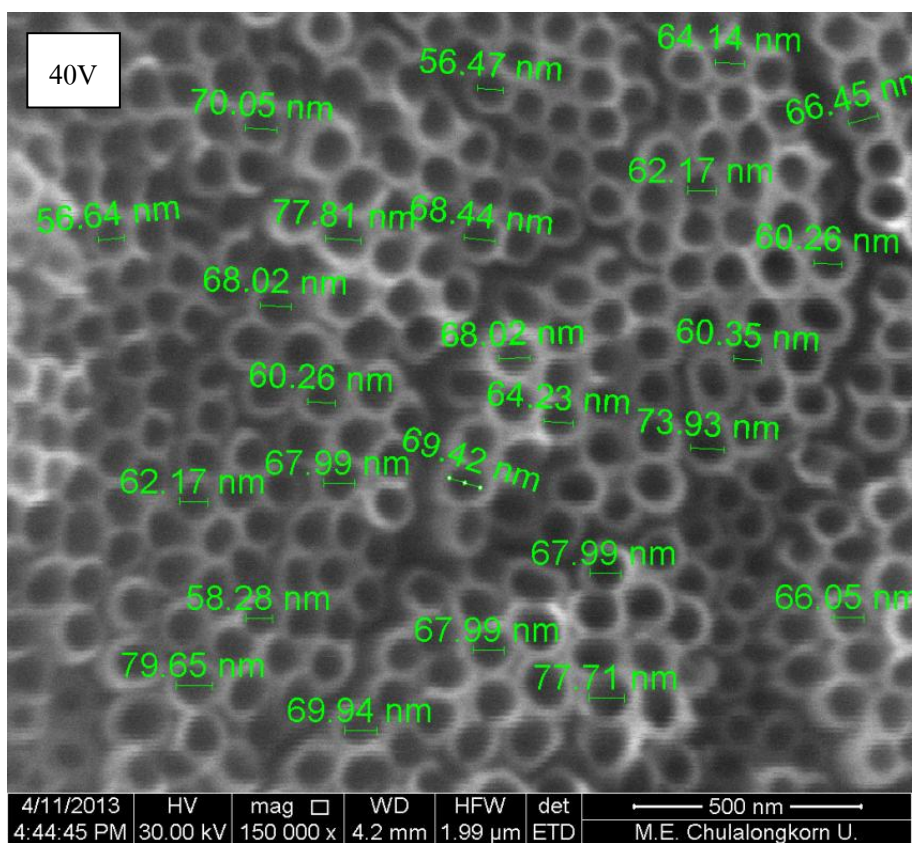
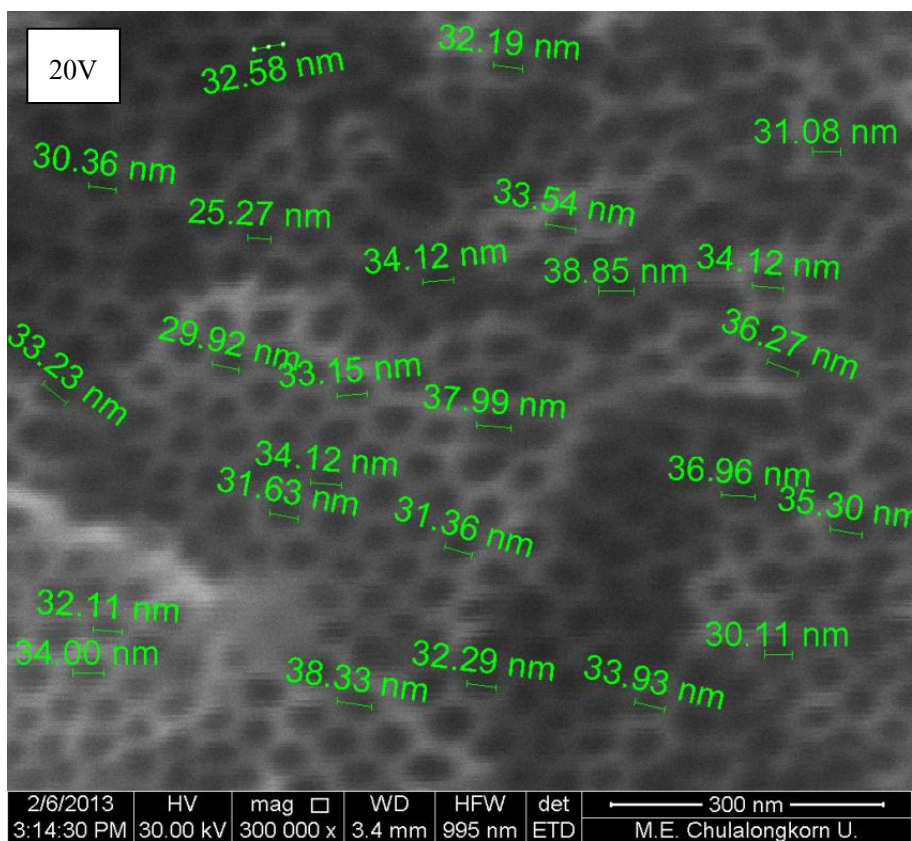
ภาพที่ 4.16 ภาพ SEM กำลังขยาย 10,000 เท่า ของแท่งไทเทเนียมหลังผ่านการอะโนไดซ์เซชัน ที่ความต่างศักย์ 20, 40 และ 60 โวลต์ ตามลำดับ

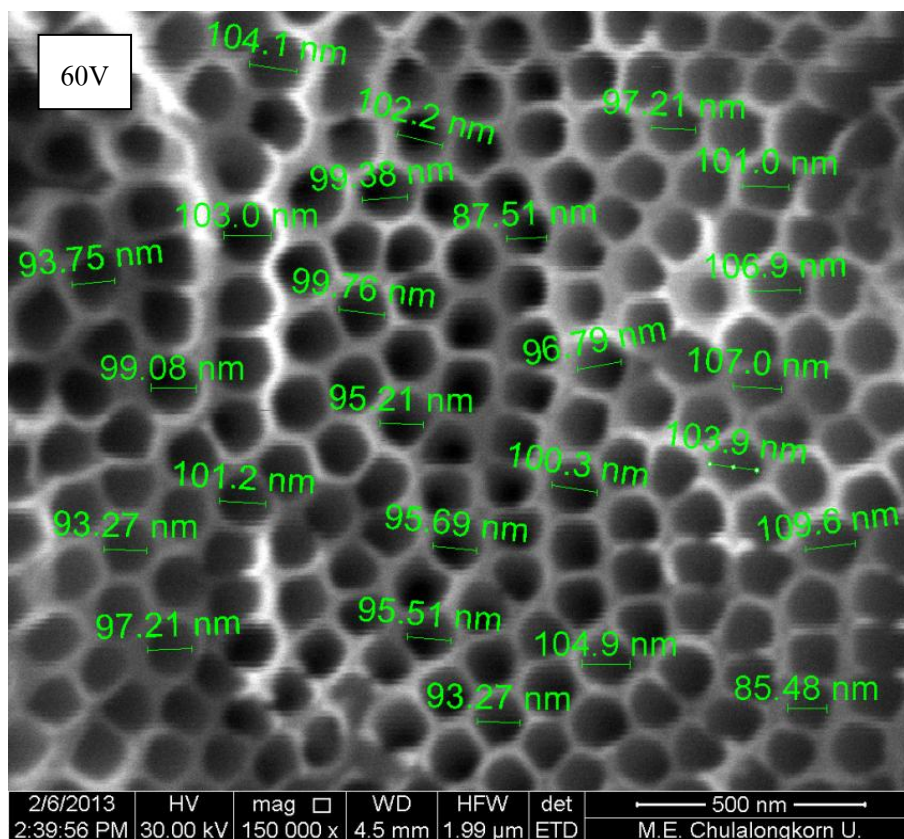




ภาพที่ 4.17 ภาพ SEM กำลังขยาย 50,000 เท่า ของแท่งไทเทเนียมหลังการอะโนไดซ์เซชัน ที่ความต่างศักย์ 20, 40 และ 60 โวลต์ ตามลำดับ

เมื่อทำการวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนพบว่า การเพิ่มความต่างศักย์มีแนวโน้มทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังภาพ 4.18 การวัดใช้การวัดรอบๆบริเวณแท่งไทเทเนียม 5 บริเวณ บริเวณละ 25 จุด





ภาพที่ 4.18 ภาพ SEM แสดงการวัดขนาดของท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียม
ที่ความต่างศักย์ 20, 40 และ 60 โวลต์

สามารถสรุปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียมและค่าเบี่ยงเบน
มาตรฐานได้ดัง ตาราง 4.2

ตารางที่ 4.2 สรุปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียมโดยเฉลี่ย
และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

ความต่างศักย์ (โวลต์)	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนโดย เฉลี่ยบนแท่งไทเทเนียม (นาโนเมตร)
20	32.79±3.06
40	63.30±6.32
60	97.76±5.80

พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียมโดยเฉลี่ยที่ความต่างศักย์ 20, 40 และ 60 โวลต์ มีขนาด 32.79 ± 3.06 , 63.30 ± 6.32 และ 97.76 ± 5.80 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งมีขนาดใกล้เคียงกันกับการทำบนแผ่นไทเทเนียมขนาดกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 6 เซนติเมตร

4.4 สรุปผล

ในบทนี้กล่าวถึงวิธีการสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนด้วยวิธีการอะโนไดซ์ เซชัน โดยประยุกต์และปรับปรุงกระบวนการมาจากการสร้างท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียมในบทที่ 3 โดยมีการใช้ขั้วแคโทดวงกลมที่ทำจากไทเทเนียมล้อมรอบขั้วแอโนดที่ต่อกับแท่งไทเทเนียม ศึกษาการลดระยะเวลาที่ใช้ในการอะโนไดซ์เซชัน พบว่าการลดเวลาเหลือ 1 ชั่วโมง ที่ความต่างศักย์ 20, 40 และ 60 โวลต์ เพียงพอต่อการสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียม ได้ ศึกษาการลดความเร็วของเครื่องปั่นกวนสารละลาย เพื่อช่วยให้การไหลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผ่านแท่งไทเทเนียมราบเรียบมากยิ่งขึ้น ทำให้ชั้นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์บนแท่งไทเทเนียม มีความสม่ำเสมอ ไม่เกิดการหลุดลอกหลังจากทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง รวมทั้งการเปรียบเทียบขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนโดยเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของ ชั้นงานบนแท่งไทเทเนียมที่ผ่านการกัดด้วยสารเคมีกับไม่กัดด้วยสารเคมี พบว่าการกัดด้วยสารเคมี ช่วยให้ขนาดของท่อนาโนมีความใกล้เคียงกันมากขึ้น เมื่อนำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสร้างท่อ นาโนมากำหนดรูปแบบ วิธีการ และเงื่อนไขที่เหมาะสม ทำให้สามารถสร้างท่อนาโนบนแท่ง ไทเทเนียมที่ความต่างศักย์ 20, 40 และ 60 โวลต์ โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยและค่า เบี่ยงเบนมาตรฐาน 32.79 ± 3.06 , 63.30 ± 6.32 และ 97.76 ± 5.80 นาโนเมตร ตามลำดับ

บทที่ 5

กระบวนการสร้างโครงสร้างระดับนาโนด้วยวิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี

วิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี เป็นวิธีที่ใช้ในสร้างโครงสร้างที่มีขนาดเล็ก ด้วยการควบคุมลำอิเล็กตรอนที่มีความยาวคลื่นสั้นกว่าแสงหลายเท่า ลงบนชั้นฟิล์มที่มีความไวต่ออิเล็กตรอน เช่น PMMA หรือ Polymethyl methacrylate เมื่อ PMMA ได้รับพลังงานอิเล็กตรอนจะเกิดการทำลายโครงสร้างของพอลิเมอร์ เมื่อนำไปล้างออกในสารละลาย Developer บริเวณที่ถูกอิเล็กตรอนยิงก็จะสลายไป PMMA ส่วนที่เหลืออยู่จึงเกิดเป็นรูปร่างโครงสร้างตามที่ออกแบบไว้

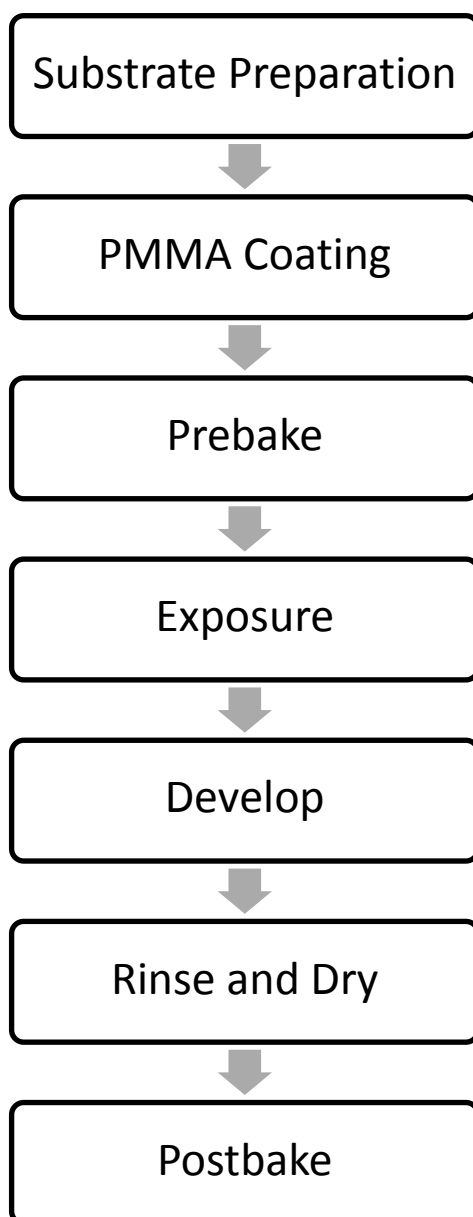
ความแตกต่างของกระบวนการสร้างโครงสร้างระดับนาโนด้วยวิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟีกับการอะโรไนโดซ์เซชัน ทำให้เกิดข้อดี ข้อเสียแตกต่างกัน วิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟีสามารถสร้างลวดลายได้หลากหลาย มีความละเอียดที่สูงกว่า แต่แพงและเป็นการสร้างโครงสร้างได้ที่ละจุด จึงช้า และไม่เหมาะกับการทำปริมาณมากๆ ในขณะที่วิธีการอะโรไนโดซ์เซชัน สามารถสร้างโครงสร้างได้เฉพาะรูปแบบที่อนาโน การคุมรายละเอียดไม่ดี แต่ราคาถูก และสามารถสร้างโครงสร้างได้พร้อมๆกันในทุกบริเวณ ดังตาราง 5.1

ตารางที่ 5.1 ความแตกต่างของวิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟีกับอะโรไนโดซ์เซชัน

หัวข้อ	วิธีการสร้างโครงสร้างระดับนาโน	
	อิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี	อะโรไนโดซ์เซชัน
โครงสร้าง	สามารถสร้างลวดลายได้หลากหลายรูปแบบ	เฉพาะที่อนาโน
ความละเอียด	การควบคุมดีกว่า	การควบคุมไม่ดี
ราคา	แพงกว่า	ถูกกว่า
การผลิต	สร้างโครงสร้างได้ที่ละจุด ช้าและไม่เหมาะกับการทำปริมาณมากๆ	สร้างโครงสร้างได้พร้อมๆกัน จึงเร็วกว่า และเหมาะกับการทำปริมาณมากกว่า

5.1 ขั้นตอนการสร้างโครงสร้างด้วยวิธีอิเล็กทรอนิกส์บีมลิโทกราฟี

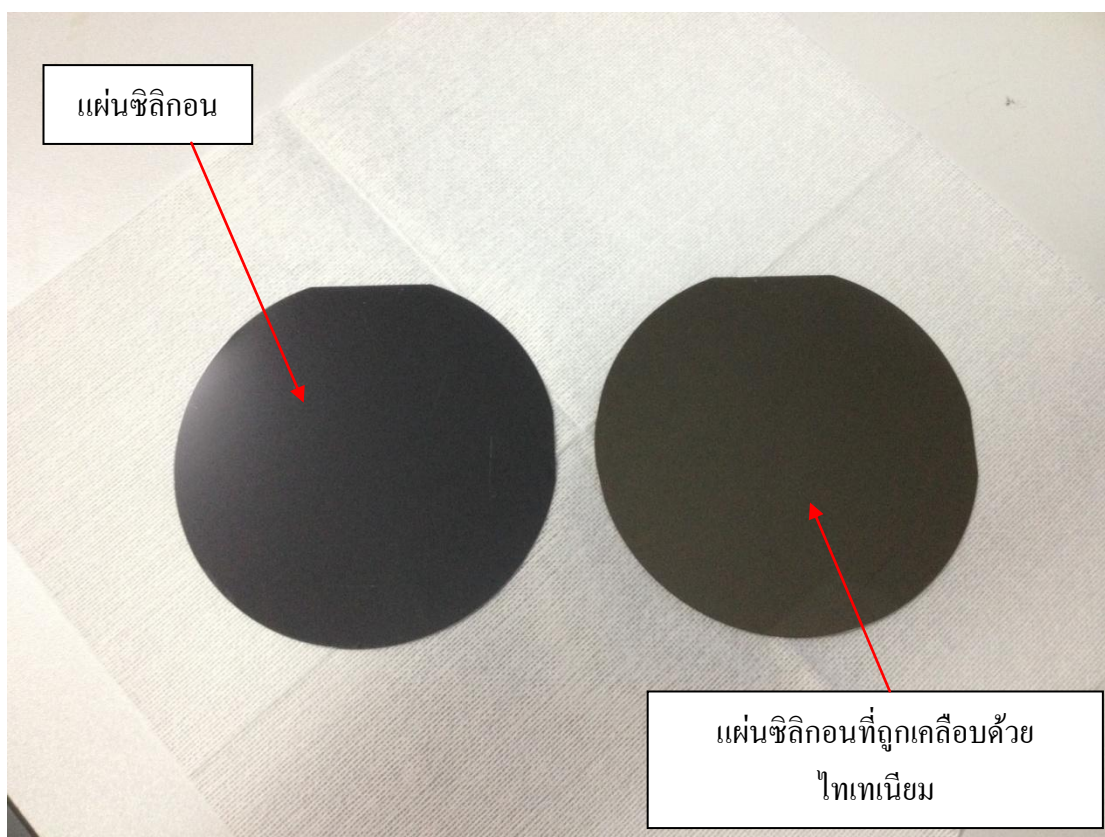
ขั้นตอนการสร้างโครงสร้างขนาดเล็กด้วยวิธีอิเล็กทรอนิกส์บีมลิโทกราฟีเป็นวิธีที่มีมาตรฐานอยู่แล้ว โดยขั้นตอนประกอบด้วย การเตรียมวัสดุฐานรองSubstrate การเคลือบ PMMA การอบ Prebake เพื่อเพิ่มการยึดเกาะ การฉายแสงด้วยอิเล็กทรอนิกส์เพื่อสร้างลวดลายให้เกิดขึ้นบนชั้นฟิล์ม PMMA การล้างกำจัด PMMA ส่วนที่ถูกอิเล็กทรอนิกส์ยิง การระเหยสิ่งตกค้างและทำให้แห้ง และการอบ Postbake เพื่อกำจัดความชื้นในขั้นตอนสุดท้าย ดังภาพ 5.1



ภาพที่ 5.1 ขั้นตอนการสร้างโครงสร้างด้วยวิธีอิเล็กทรอนิกส์บีมลิโทกราฟี

5.1.1 การเตรียมฐานรองSubstrate

Substrate หรือวัสดุฐานรอง เพื่อให้โครงสร้างยึดเกาะมักใช้แผ่นซิลิกอนเป็น Substrate สามารถเคลือบพื้นผิวแผ่นซิลิกอนเป็นชั้นของวัสดุที่ต้องการได้ เช่น การเคลือบไทเทเนียมด้วยวิธีการ Sputtering ดังภาพ 5.2 การเตรียมแผ่น Substrate เริ่มจากการทำความสะอาดกำจัดสิ่งสกปรกด้วย Piranha clean ประกอบด้วยกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) กับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ทำความสะอาดใน O_2 plasma แล้วเป่าให้แห้งก่อนนำมาใช้งาน

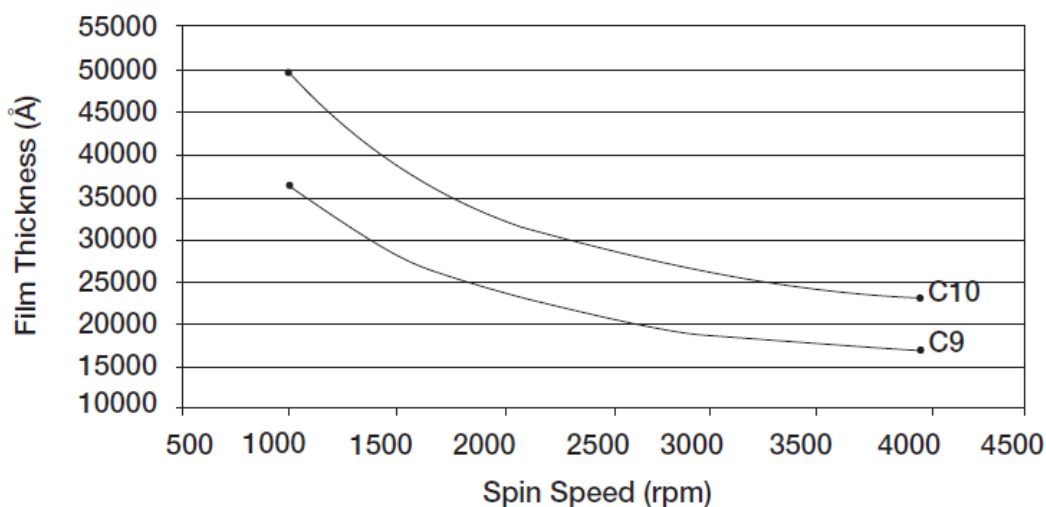


ภาพที่ 5.2 แผ่นซิลิกอนที่ผ่านการเคลือบด้วยไทเทเนียม

5.1.2 การเคลือบ PMMA

PMMA คือ พอลิเมอร์ที่มีความไวต่ออนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ในกระบวนการสร้างโครงสร้างขนาดเล็กๆ ด้วยวิธีอิเล็กทรอนิกส์บีมลิโทกราฟีจึงถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายเป็นวัสดุ เนื่องจากสามารถให้ความละเอียดสูง การควบคุมรายละเอียดทำได้ค่อนข้างดีในระดับต่ำกว่าไมครอน ไวต่ออนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ รังสีเอ็กซ์เรย์ และแสงอัลตราไวโอเล็ตที่มีความเข้มข้นสูงๆ ยึดเกาะได้ดีกับวัสดุพื้นผิวส่วนใหญ่ สามารถสร้างโครงสร้างซับซ้อนที่มีการซ้อนทับหลายชั้นได้

การเคลือบ PMMA ลงบนแผ่น Substrate ทำให้ได้โดยการหยด PMMA ในปริมาณ 5 – 8 มิลลิลิตร บนแผ่นซิลิกอนขนาด 150 มิลลิเมตร สามารถกำหนดชั้นความหนาของ PMMA ได้ จากความเร็วรอบในการหมุนของเครื่องปั่นดังภาพ 5.3 แสดงความสัมพันธ์ของชั้นความหนาของฟิล์ม PMMA กับความเร็วรอบ ยิ่งใช้ความเร็วรอบในการหมุนมาก ชั้นฟิล์ม PMMA ก็ยิ่งบางมากขึ้น



ภาพที่ 5.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์ม PMMA กับความเร็วรอบในการปั่น

5.1.3 การอบ Prebake

การอบ Prebake เป็นการให้ความร้อนหลังจากเคลือบฟิล์ม PMMA ก่อนที่จะนำไปฉายแสง เพื่อช่วยเพิ่มการยึดเกาะระหว่างชั้นฟิล์ม PMMA กับแผ่น Substrate ให้ติดแน่นยิ่งขึ้น โดยใช้ความ อุณหภูมิและเวลา ดังตาราง 5.2

ตารางที่ 5.2 อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการอบ Prebake สำหรับ PMMA

ประเภท	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	เวลา (นาที)
แผ่นความร้อน Hotplate	180	1 – 1.5
เตาอบ	170	30

5.1.4 การฉายแสง

การฉายแสงในวิธีอิเล็กทรอนิกส์บีมลิโทกราฟีคือใช้ลำอิเล็กตรอนยิงลงบนชั้นฟิล์ม PMMA ชั้น PMMA ที่ถูกฉายแสงด้วยอิเล็กตรอนจะอ่อนลง และสามารถละลายได้ในสารละลาย Developer ในขณะที่ส่วนอื่นที่ไม่ถูกอิเล็กตรอน จะแข็งจนกระทั่งไม่สามารถละลาย เกิดเป็นโครงสร้าง ลวดลายที่ต้องการ โดยการกำหนดความเข้มของอิเล็กตรอนที่ยิงบน PMMA ในปริมาณเหมาะสม จะให้ลักษณะ โครงสร้างที่เกิดขึ้นมีความละเอียดแม่นยำที่ดี ซึ่งความเข้มของการฉายลำอิเล็กตรอน บน PMMA อยู่ในช่วง $50 - 500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

5.1.5 การกำจัดด้วย Developer

การกำจัดด้วย Developer เป็นการกำจัด PMMA ที่ถูกฉายด้วยลำอิเล็กตรอน โดยสารเคมีที่ใช้คือ MIBK หรือ Methyl Isobutyl Ketone ผสมกับ IPA ในอัตราส่วนที่แตกต่างกันตามลักษณะ ของงานที่เชื่อว่ามีความละเอียดมากน้อยแค่ไหน ดังตาราง 5.3

ตารางที่ 5.3 อัตราส่วน MIBK กับ IPA ที่ใช้ในการกำจัด PMMA

ส่วนผสม MIBK:IPA	ความละเอียด
1:1	สูง
1:2	สูงมาก
1:3	สูงที่สุด
MIBK	ต่ำ

5.1.6 การระเหยสิ่งตกค้างและทำให้แห้ง

ชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการกำจัด PMMA ด้วย Developer แล้ว อาจจะมีสิ่งตกค้างบางส่วนที่ล้างออกไม่หมด เพื่อกำจัดสิ่งตกค้างที่เหลืออยู่ สามารถทำได้โดยการจุ่มชิ้นงานในสารละลาย MIBK กับ IPA ในอัตราส่วน 1:3 แล้วจุ่มในน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) ทันทีก่อน แล้วเป่าด้วยก๊าซไนโตรเจนเพื่อให้ชิ้นงานแห้ง

5.1.7 การอบ Postbake

การอบ Postbake เป็นการให้ความร้อนเพื่อกำจัดสารละลาย Developer สารละลายที่ใช้ระเหย และความชื้นจาก PMMA ที่อาจหลงเหลืออยู่ เป็นขั้นตอนกำจัดสิ่งที่ยังหลงเหลืออยู่ในขั้นสุดท้าย โดยใช้อุณหภูมิและเวลาดังตาราง 5.4

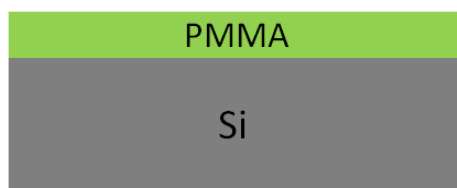
ตารางที่ 5.4 อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการอบ Postbake สำหรับ PMMA

ประเภท	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	เวลา (นาที)
แผ่นความร้อน Hotplate	100	1 – 1.5
เตาอบ	95	30

5.2 การสร้าง Hole array ด้วยวิธีอิเล็กตรอนบีมกราฟิ

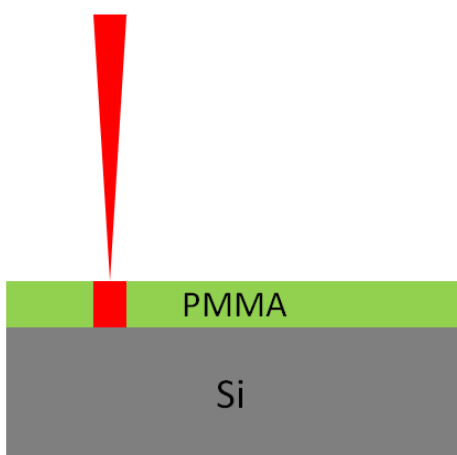
ในการสร้างโครงสร้างระดับนาโนด้วยวิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟีเพื่อใช้ศึกษาปฏิสัมพันธ์ของเซลล์ ในเบื้องต้นได้ออกแบบลักษณะโครงสร้างเป็นแบบ Hole array บนฟิล์ม PMMA ลักษณะเป็นหลุมเรียงกันในรูปแบบสี่เหลี่ยม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 250 นาโนเมตร ระยะห่างระหว่างหลุม 600 นาโนเมตร โดยบริษัท Raith เป็นผู้ทำการสร้างให้

กระบวนการสร้างเริ่มจากการเคลือบชั้นฟิล์ม PMMA บนแผ่นซิลิกอน แล้วนำไปอบ Prebake เพื่อให้ชั้นฟิล์ม PMMA ยึดเกาะกับแผ่นซิลิกอนได้ดีขึ้น จากนั้นจึงฉายแสงด้วยอนุภาคอิเล็กตรอน ที่ความเข้ม $110\mu\text{C}/\text{cm}^2$ แล้วกำจัดออกด้วยสารละลาย Developer ที่ประกอบด้วย IPA ผสมกับ MIBK เมื่อนำชิ้นงานที่ได้มาส่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน พบว่าลักษณะของฟิล์ม PMMA ที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะเป็นหลุมเรียงกัน โดยสามารถสรุปกระบวนการได้ ดังภาพ 5.4



เคลือบฟิล์ม PMMA บนแผ่น
ซิลิกอน นำไปอบ Prebake

Electron Beam



ฉายแสงด้วยอิเล็กตรอนที่ความเข้ม
 $110\mu\text{C}/\text{cm}^2$ เพื่อสร้างลวดลาย



ชั้นฟิล์ม PMMA ที่ถูกอิเล็กตรอนยิง
โครงสร้างจะอ่อนลง

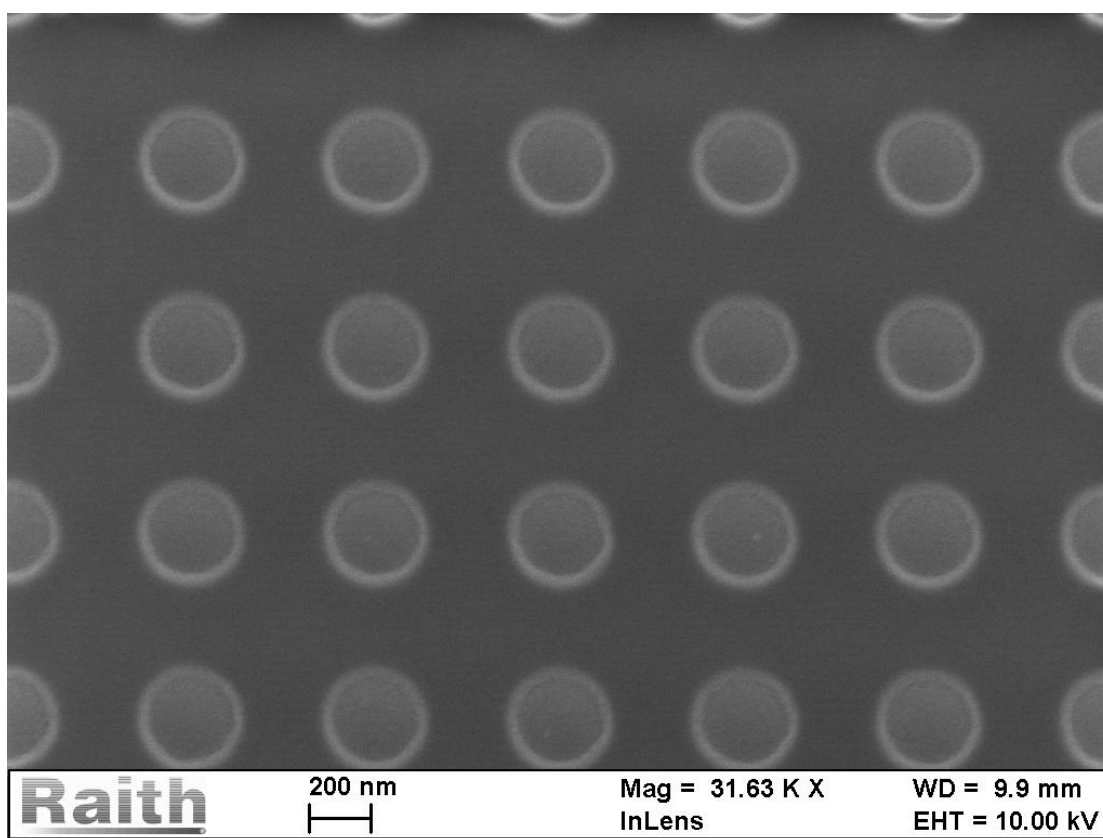


จุ่มในสารละลาย Developer เพื่อกำจัด
PMMA ส่วนที่ถูกอิเล็กตรอนยิง
PMMA ส่วนที่เหลืออยู่จะมีลักษณะ
โครงสร้างเป็น Hole array

ภาพที่ 5.4 กระบวนการสร้าง Hole array บนฟิล์ม PMMA

5.3 ผลการสร้าง Hole array ด้วยวิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี

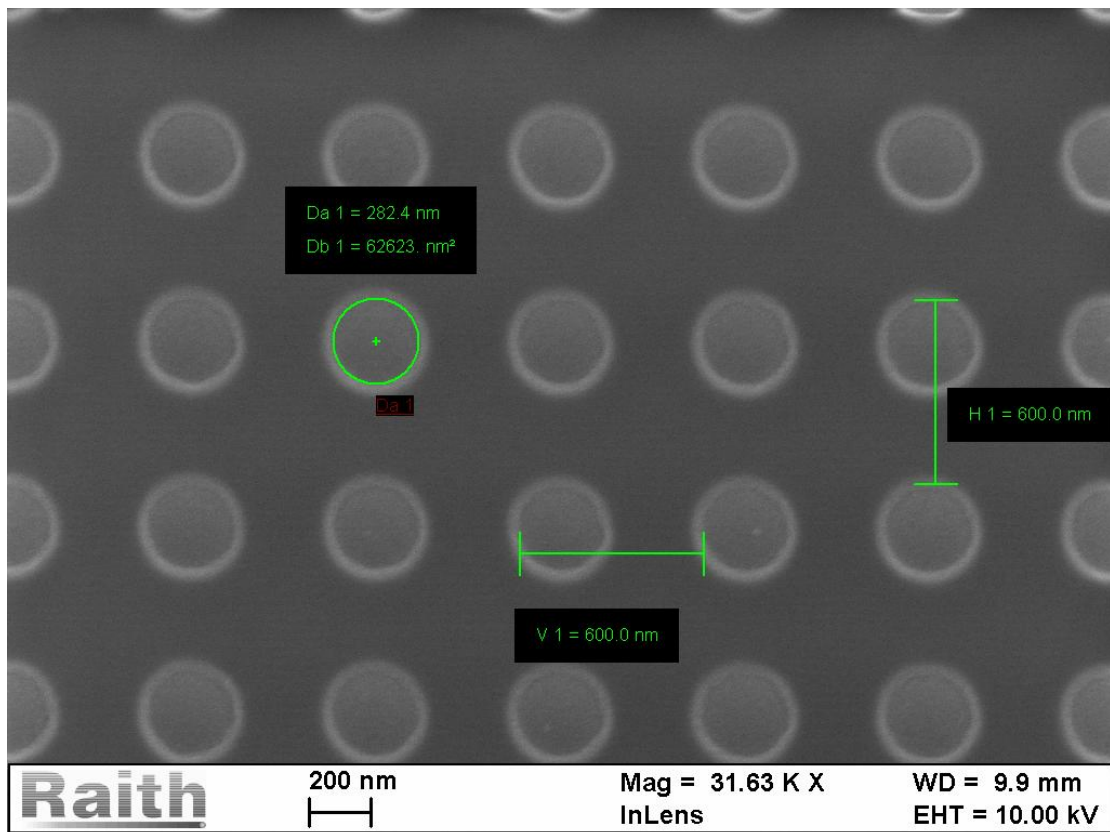
ชิ้นงานที่ผ่านการสร้าง Hole array ด้วยวิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี ถูกนำมาส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน เพื่อตรวจสอบลักษณะโครงสร้างที่เกิดขึ้น ผลที่ได้พบว่า วิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟีสามารถใช้สร้างโครงสร้างบนฟิล์ม PMMA แบบ Hole array ได้ตามที่ออกแบบไว้ ลักษณะโครงสร้างเป็นรูวงกลมเรียงตัวกันในรูปแบบสี่เหลี่ยม ดังภาพ 5.5



ภาพที่ 5.5 ภาพ SEM แสดงโครงสร้าง Hole array บนฟิล์ม PMMA

จากภาพ 5.6 เมื่อทำการวัดระยะห่างระหว่างรู พบว่ามีระยะห่าง 600 นาโนเมตร ตามที่ได้ออกแบบไว้ แต่เมื่อวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรู พบว่ามีขนาดประมาณ 282.4 นาโนเมตร ซึ่งคลาดเคลื่อนจากขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่ออกแบบไว้ที่ 250 นาโนเมตร เนื่องจาก Proximity Effect เป็นปรากฏการณ์เมื่อทำการควบคุมอนุภาคของอิเล็กตรอนให้เข้ามาชิดกัน เส้นทางของอิเล็กตรอนจะเลี้ยวเบน ไม่เคลื่อนที่ในทิศทางเส้นตรง ทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนในการสร้างโครงสร้างขนาดเล็กได้ ซึ่งสามารถแก้ไขได้โดยการลดความเข้ม (Dose) ของอิเล็กตรอนที่ใช้ใน

กระบวนการฉายแสงเพื่อสร้างโครงสร้าง และออกแบบขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางให้มีขนาดเล็กกว่าขนาดจริงที่ต้องการ เพื่อชดเชยความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นจากปรากฏการณ์ดังกล่าว



ภาพที่ 5.6 ภาพ SEM แสดงขนาดและระยะห่างของ Hole array บนฟิล์ม PMMA

5.4 สรุปผล

การสร้างโครงสร้างระดับนาโนด้วยวิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟีเป็นวิธีหนึ่งที่สามารถใช้สร้างโครงสร้างขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรได้ด้วยการใช้อิเล็กตรอนยิงบนฟิล์ม PMMA ที่มีความไวต่ออนุภาคอิเล็กตรอน เพื่อสร้างลวดลายรูปแบบต่างๆ ในการสาธิตการสร้างโครงสร้างระดับนาโนด้วยวิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี เบื้องต้น ได้ออกแบบโครงสร้าง Hole array บนฟิล์ม PMMA ที่มีการเรียงตัวเป็นแบบสี่เหลี่ยม ซึ่งสามารถนำไปใช้ศึกษาปฏิสัมพันธ์กับเซลล์ได้ แต่กระบวนการควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ยังมีความคลาดเคลื่อนจากปรากฏการณ์ Proximity effect ซึ่งสามารถปรับปรุงได้ด้วยการลดความเข้มของอิเล็กตรอนที่ยิงบนฟิล์ม PMMA และออกแบบขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางให้มีขนาดเล็กลงเพื่อชดเชยให้ได้ขนาดที่ต้องการ

เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน พบว่าข้อดีของวิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี คือสามารถสร้าง โครงสร้างเป็นรูปแบบที่มีความหลากหลาย โดยมีการกำหนดขนาดและตำแหน่งที่ต้องการได้ แต่เนื่องจากเป็นกระบวนการที่ต้องทำทีละจุด จึงช้าและไม่เหมาะกับการทำในปริมาณ มากๆ และหากใช้วิธีการนี้สร้าง โครงสร้างที่ขนาดเล็กกว่าระดับ 100 นาโนเมตร รูปร่างที่ได้อาจมี ความคลาดเคลื่อนมาก เนื่องจากปรากฏการณ์ Proximity effect ซึ่งเป็นข้อเสียของวิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี

บทที่ 6

สรุปผลการศึกษา

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาและปรับปรุงกระบวนการที่ใช้สร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนด้วยวิธีอะโนไดซ์เซชันบนแผ่นไทเทเนียมและแท่งไทเทเนียม รวมทั้งสาธิตการสร้างโครงสร้าง Hole array ที่มีการเรียงตัวแบบสี่เหลี่ยมบนฟิล์ม PMMA ด้วยวิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี

กระบวนการอะโนไดซ์เซชันเพื่อสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียม งานวิจัยที่ผ่านมา มักจะมีรายละเอียดการตั้งติดตั้งอุปกรณ์และเงื่อนไขที่ใช้ในการทดลองที่ไม่ชัดเจน อีกทั้งมีความแตกต่างทั้งในเรื่องชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ชนิดของขั้วแคโทด ระยะเวลาที่ใช้ในการอะโนไดซ์เซชัน ระยะเวลาที่ใช้ในการทำ ความสะอาดด้วยคลื่นเสียง ความถี่สูง การใช้เครื่องปั่นกวนสารละลาย งานวิจัยนี้จึงรวบรวมและปรับปรุงกระบวนการอะโนไดซ์เซชันเพื่อสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนให้มีเงื่อนไขที่เหมาะสม แสดงถึงรายละเอียดการทดลอง สามารถนำไปทำซ้ำเพื่อเปรียบเทียบผลการทดลองได้ ตั้งแต่ขั้นตอนการเตรียมแผ่นไทเทเนียม การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ การอะโนไดซ์เซชัน การอบ การทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง และการตรวจวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยมีการศึกษาถึงปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อท่อนาโน ตั้งแต่การศึกษาชนิดของโลหะที่ใช้เป็นขั้วแคโทด พบว่าสามารถใช้ไทเทเนียมที่มีราคาถูกกว่าแทนแพลตินัมได้ โดยที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางลดลงเล็กน้อย การใช้เครื่องปั่นกวนสารละลายทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนมีความใกล้เคียงและสม่ำเสมอมากขึ้น สามารถเพิ่มพื้นที่ของแผ่นไทเทเนียมที่เหมาะสมสำหรับการทำในปริมาณมากๆ คือกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 6 เซนติเมตร โดยมีส่วนจุ่มอยู่ในสารละลาย 4 เซนติเมตร และสามารถลดระยะเวลาที่ใช้ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันจากเดิม 3 ชั่วโมง โดยที่สามารถสร้างท่อนาโนได้เหมาะสมที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ คือ 3 ชั่วโมง ความต่างศักย์ 40 โวลต์ คือ 2 ชั่วโมง ความต่างศักย์ 60 โวลต์ คือ 1 ชั่วโมง โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนโดยเฉลี่ย 34.57 ± 3.30 , 65.33 ± 4.25 และ 98.97 ± 5.66 นาโนเมตร ตามลำดับ

สำหรับการสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียม ได้นำการศึกษาวิธีการอะโนไดซ์เซชันบนแผ่นไทเทเนียมมาปรับปรุงและประยุกต์เพื่อใช้บนแท่งไทเทเนียม โดยมีการปรับปรุงการใช้ขั้วแคโทดจากเดิมที่เป็นแบบแผ่นวางขนานกับขั้วแอโนด มาเป็นไทเทเนียมรูปวงกลมล้อมรอบขั้วแอโนดที่ต่อกับแท่งไทเทเนียม เพื่อให้ขั้วไฟฟ้าทั้งสองขนานกัน ทำให้สนามไฟฟ้ากระทำในทิศทางที่ตั้งฉากกัน ศึกษาการหลุดลอกของชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสร้างท่อนาโนในกรณีแท่งไทเทเนียมพบว่ามีความหนาของชั้นฟิล์มที่ไม่สม่ำเสมอบางส่วนอาจจะ

เนื่องมาจากการไหลของสารละลายผ่านแท่งทำให้เกิดการไหลวนของสารละลายรอบๆแท่งไทเทเนียม เมื่อนำไปทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง ทำให้บริเวณนั้นเกิดการหลุดลอก ซึ่งสามารถแก้ไขได้โดยการลดความเร็วของเครื่องปั่นกวนสารละลาย ให้ปั่นกวนด้วยความเร็วต่ำที่ 60 รอบนาที่ เป็นผลให้สารละลายไม่ไหลวนรอบแท่งไทเทเนียมและทำให้ชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์รอบแท่งไทเทเนียมมีความสม่ำเสมอมากขึ้น อีกทั้งศึกษาการลดระยะเวลาที่ใช้ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันบนแท่งไทเทเนียมซึ่งมีพื้นที่ผิวน้อยกว่าบนแผ่นไทเทเนียมมาก ทำให้สามารถลดระยะเวลาให้เหลือ 1 ชั่วโมงได้ที่ความต่างศักย์ 20, 40 และ 60 โวลต์ โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน 32.79 ± 3.06 , 63.30 ± 6.32 และ 97.76 ± 5.80 นาโนเมตรตามลำดับ

ในส่วนของการสร้างโครงสร้างระดับนาโนด้วยวิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี มีการสาธิตการสร้างโครงสร้าง Hole array บนฟิล์ม PMMA ที่มีการเรียงตัวเป็นแบบสี่เหลี่ยม ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 250 นาโนเมตร ระยะห่างระหว่างรู 600 นาโนเมตร แต่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่สร้างได้ยังมีความคลาดเคลื่อนกับขนาดที่ได้ออกแบบไว้ประมาณ 30 นาโนเมตร โดยสามารถสร้างได้ที่ประมาณ 282.4 นาโนเมตร ซึ่งเป็นผลมาจากปรากฏการณ์ Proximity effect แต่สามารถปรับปรุงได้ด้วยการลดความเข้มของอิเล็กตรอนที่ยิงบนฟิล์ม PMMA และออกแบบขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางให้มีขนาดเล็กลงเพื่อชดเชยให้ได้ขนาดที่ต้องการ

เมื่อเปรียบเทียบวิธีการสร้างโครงสร้างระดับนาโนระหว่างการใช้อิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟีกับวิธีการอะโนไดซ์เซชัน พบว่าข้อดีของวิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี คือสามารถสร้างโครงสร้างเป็นรูปแบบที่มีความหลากหลาย โดยมีการกำหนดขนาดและตำแหน่งที่ต้องการได้ แต่เนื่องจากเป็นกระบวนการที่ต้องทำทีละจุด จึงช้าและไม่เหมาะกับการทำในปริมาณมากๆ และหากใช้วิธีการนี้สร้างโครงสร้างที่ขนาดเล็กกว่าระดับ 100 นาโนเมตร รูปร่างที่ได้อาจมีความคลาดเคลื่อนมากเนื่องจากปรากฏการณ์ Proximity effect ซึ่งเป็นข้อเสียของวิธีอิเล็กตรอนบีมลิโทกราฟี

รายการอ้างอิง

- [1] Matthew J. Titanium: A Technical Guide. 2nd edition. USA: ASM International, 2000.
- [2] M. Alvarez et al. 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) photodegradation using $\text{anM}^{n+}/\text{ZrO}_2$ photocatalyst: XPS, UV-vis, XRD characterization. Applied Catalysis B: Environmental 2007, Issues 1-2.
- [3] Chuang H-Y, Chen D-H. Fabrication and photoelectrochemical study of $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ nanoparticle thin film electrode. Int J hydro ener 2001 : 9487-9495.
- [4] Madhugiri S., Sun B., Smirniotis P. G., Ferraris J. P., Balkus Jr. K. J. Electrospun mesoporous titanium dioxide fibers. Microporous and Mesoporous Materials 2004 : 77-83.
- [5] Prakasam HE, Shankar K, Paulose M, Grimes CA. A new benchmark for TiO_2 nanotube array growth by anodization. J Phys Chem C 2007:7235-7241.
- [6] Wilaiwan C. 2007. Fabrication of TiO_2 nanotube arrays by anodization and its applications in photoreduction chromium (VI). Chulalongkorn University.
- [7] Gong D, Grimes CA, Varghese OK, Hu W, Singh RS, Chen Z, Dickey EC. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. J Mater Res 2001:3331-3334.
- [8] Woo-Jin L, Alhoshan M, Smyrl WH. Titanium dioxide nanotube arrays fabricated by anodizing processes electrochemical properties. J Electrochem Soc 2006.
- [9] Perathoner S, Passalacqua R, Centi G, Su DS, Weinberg G. Photoactive titania nanostructured thin films: synthesis and characteristics of ordered helical nanocoil array. Catal Today 2007:3-13.
- [10] Bai J, Zhou B, Li L, Liu Y, Zheng Q, Shao J, Zhu X, Cai W, Liao J, Zou L. The formation mechanism of titania nanotube arrays in hydrofluoric acid electrolyte. J Mater Sci 2008:1880-1884.

- [11] Quan X, Yang S, Ruan X, Zhao H. Preparation of titania nanotubes and their environmental applications as electrode. Environ Sci Technol 2005:3770–3775.
- [12] Zhao J, Wang X, Chen R, Li L. Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. Solid State Commun 2005:705–710.
- [13] Thompson GE, Furneaux RC, Wood GC, Richardson JA, Goode JS. Nucleation and growth of porous anodic films on aluminum. Nature 1978:433–435.
- [14] Woo-Jin L, Alhoshan M, Smyrl WH. Titanium dioxide nanotube arrays fabricated by anodizing processes electrochemical properties. J Electrochem Soc 2006:499.
- [15] Ruan C, Paulose M, Varghese OK, Grimes CA. Enhanced photoelectrochemical response in highly ordered TiO₂ nanotube-arrays anodized in boric acid containing electrolyte. Sol Energy Mater Sol Cells 2006:1283–1295.
- [16] Vitiello RP, Macak JM, Ghicov A, Tsuchiya H, Dick LFP, Schmuki P. N-Doping of anodic TiO₂ nanotubes using heat treatment in ammonia. Electrochem Commun 2006:544–548.
- [17] Prida VM, Hernandez-Velez M, Pirota KR, Menendez A, Vazquez M. Synthesis and magnetic properties of Ni nanocylinders in self-aligned and randomly disordered grown titania nanotubes. Nanotechnol 2005:2696–2702.
- [18] Macak JM, Tsuchiya H, Berger S, Bauer S, Fujimoto S, Schmuki P. On wafer TiO₂ nanotube-layer formation by anodization of Ti-films on Si. Chem Phys Lett 2006:421–42567.
- [19] Zwilling V, Aucouturier M, Darque-Ceretti E (1999). Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach. Electrochim Acta 1999:921–929.

- [20] Zwilling V, Darque-Ceretti E, Boutry-Forveille A, David D, Perrin MY, Aucouturier M. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. Surf Interface Anal 1999:629–637.
- [21] Tsuchiya H, Macak JM, Taveira L, Balaur E, Ghicov A, Sirotna K, Schmuki P. Self-organized TiO₂ nanotubes prepared in ammonium fluoride containing acetic acid electrolytes. Electrochem Commun 2005:576–580.
- [22] Bauer S, Kleber S, Schmuki P. TiO₂ nanotubes: tailoring the geometry in H₃PO₄/HF electrolytes. Electrochem Commun 2006:1321–1325.
- [23] Ghicov A, Tsuchiya H, Macak JM, Schmuki P. Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes. Electrochem Commun 2005:505–509.
- [24] Cai Q, Paulose M, Varghese OK, Grimes CA. The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. J Mater Res 2005:230–236.
- [25] Paulose M, Shankar K, Yoriya S, Prakasam HE, Varghese OK, Mor GK, Latempa TJ, Fitzgerald A, Grimes CA. Anodic growth of highly ordered TiO₂ nanotube arrays to 134 nm in length. J Phys Chem 2006:16179–16184.
- [26] Tayirjan T. Isimjan. 2011. Fabrication Modification and application of visible light responsive TiO₂ nanotubes. University of Western Ontario, London, Canada.
- [27] Jung Park, Sebastian Bauer, Klaus von der Mark and Patrik Schmuki. Nanosize and vitality: TiO₂ nanotube diameter directs cell fate. Nano letters 2007:1686-91.
- [28] Alongkorn P., Werayut S. Review on Micro- and Nanolithography Techniques and Their Applications. Engineering Journal Vol 16 2012.
- [29] Matthew J. D. et al. The control of human mesenchymal cell differentiation using nanoscale symmetry and disorder. Nature Materials 2007:997 – 1003.

- [30] Raja KS, Misra M, Paramguru K. Formation of self-ordered nanotubular structure of anodic oxide layer on titanium. Electrochim Acta 2005:154–165.
- [31] Sebastian Bauer, Sebastian Kleber, Patrik Schmuki. TiO₂ nanotubes: Tailoring the geometry in H₃PO₄/HF electrolytes. Electrochemistry Communications 2006:1321–1325.
- [32] Sarayuth S., Weerachai S., Alongkorn P. and Werayut S., A-Low-Cost Fabrication Process of TiO₂ Nanotube Using Titanium Cathode. The 3rd TSME International Conference on Mechanical Engineering, Thailand, 2012.
- [33] V.M. Ribeiro, P.M. Coelho, F.T. Pinho and M.A. Alves. Laminar Flow Past a Confined Cylinder. Conferência Nacional em Mecânica de Fluidos 2009.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

เงื่อนไขในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันที่มีผลต่อการสร้างท่อนานาโนบนแผ่นไทเทเนียม

ในการศึกษาและปรับปรุงเงื่อนไขที่เหมาะสมในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันบนแผ่นไทเทเนียมมีหลายการทดสอบ ทั้งชนิดของขั้วแคโทด ขนาดของแผ่นไทเทเนียม การปั่นกววน สารละลาย ระยะเวลาและความต่างศักย์ที่ใช้ในการอะโนไดซ์เซชัน ในส่วนนี้จึงเป็นการรวบรวมเงื่อนไขของการทดลองที่ส่งผลต่อการสร้างท่อนาโน เพื่อให้สามารถสืบค้นได้สะดวกยิ่งขึ้น

ก.1 ชนิดของขั้วแคโทด

แผ่นไทเทเนียมขนาดกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 2 เซนติเมตร ทำความสะอาดด้วย Acetone, IPA และเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน กัดด้วยสารเคมีที่ประกอบด้วย HF 48%, HNO₃ 65% และ H₂O ในอัตราส่วน 1:2:2 เป็นเวลา 15 วินาที จุ่มแผ่นไทเทเนียมยาว 1 เซนติเมตรที่ต่อกับขั้วแอโนดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยเอทิลีนไกลคอล NH₄F ร้อยละ 0.38 และน้ำร้อยละ 1.79 โดยมวล ที่ขั้วแคโทดมีการเปรียบเทียบระหว่างการใส่ไทเทเนียมและพลาตินัมขนาดกว้าง 2.5 เซนติเมตร ยาว 2.5 เซนติเมตร ทำการอะโนไดซ์เซชันด้วยความต่างศักย์คงที่ 20,30,40,50 และ 60 โวลต์ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยใช้เครื่องปั่นกววนสารละลายความเร็ว 380 รอบต่อนาที หลังการจากกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน อบ Prebake ด้วยอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง 30 นาที อบ Postbake ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ผลที่ได้ถูกตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าสามารถใช้ไทเทเนียมเป็นขั้วแคโทดแทนพลาตินัมได้ โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงของท่อนาโนน้อยกว่าการใช้พลาตินัมเป็นขั้วแคโทด ดังตาราง

ความต่างศักย์ (โวลต์)	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนโดยเฉลี่ย (นาโนเมตร)	
	ขั้วแคโทด:ไทเทเนียม	ขั้วแคโทด:พลาตินัม
20	30.98±1.04	33.97±2.17
30	50.97±1.24	50.98±0.83
40	72.21±2.50	81.47±3.74
50	92.77±1.88	99.63±2.50
60	103.69±4.62	108.85±4.16

ความต่างศักย์ (โวลต์)	ความสูงของท่อนาโนโดยเฉลี่ย (ไมโครเมตร)	
	ขั้วแคโทด:ไทเทเนียม	ขั้วแคโทด:พลาตินัม
20	3.30±0.31	3.95±0.42
30	4.41±0.33	4.77±0.30
40	5.58±0.52	6.81±0.44
50	8.70±0.61	13.52±0.64
60	14.96±0.44	31.86±1.19

ก.2 การใช้เครื่องปั่นกวนสารละลาย

แผ่นไทเทเนียมขนาดกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 2 เซนติเมตร ทำความสะอาดด้วย Acetone, IPA และเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน กัดด้วยสารเคมีที่ประกอบด้วย HF 48%, HNO₃ 65% และ H₂O ในอัตราส่วน 1:2:2 เป็นเวลา 15 วินาที จุ่มแผ่นไทเทเนียมยาว 1 เซนติเมตรที่ต่อกับขั้วแอโนดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยเอทิลีนไกลคอล NH₄F ร้อยละ 0.38 และน้ำร้อยละ 1.79 โดยมวล ที่ขั้วแคโทดใช้แผ่นไทเทเนียม ทำการอะโนไดซ์เซชันด้วยความต่างศักย์คงที่ 30 โวลต์ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยเปรียบเทียบการใช้เครื่องปั่นกวนสารละลายความเร็ว 380 รอบต่อนาทีกับไม่ใช้การปั่นกวนสารละลาย หลังการจากกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน อบ Prebake ด้วยอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง 30 นาที อบ Postbake ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ผลที่ได้ถูกตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าการใช้เครื่องปั่นกวนสารละลายช่วยให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนมีความใกล้เคียงกันมากขึ้น

ก.3 รูปร่างแผ่นไทเทเนียมที่เหมาะสม

เพื่อเพิ่มปริมาณพื้นที่การสร้างท่อนาโน จึงมีการศึกษาการเพิ่มขนาดแผ่นไทเทเนียม โดยมีการเปรียบเทียบแผ่นไทเทเนียม 3 รูปร่าง 1x2 เซนติเมตร, 2x3.5 เซนติเมตร และ 1x6 เซนติเมตร ทำความสะอาดด้วย Acetone, IPA และเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน กัดด้วยสารเคมีที่ประกอบด้วย HF 48%, HNO₃ 65% และ H₂O ในอัตราส่วน 1:2:2 เป็นเวลา 15 วินาที จุ่มแผ่นไทเทเนียมรูปร่าง 1x2 เซนติเมตร ในสารละลายยาว 1 เซนติเมตร, รูปร่าง 2x3.5 เซนติเมตร ในสารละลายยาว 2 เซนติเมตร และรูปร่าง 1x6 เซนติเมตร ในสารละลายยาว 4 เซนติเมตร ที่ต่อกับขั้วแอโนดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยเอทิลีนไกลคอล NH₄F ร้อยละ 0.38 และน้ำ

ร้อยละ 1.79 โดยมวล ที่จั่วแคโทดใช้แผ่นไทเทเนียม ทำการอะโนไดซ์เซชันด้วยความต่างศักย์คงที่ 30 โวลต์ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยใช้เครื่องปั่นกวนสารละลายความเร็ว 380 รอบต่อนาที หลังการจากกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน อบ Prebake ด้วยอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง 30 นาที อบ Postbake ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ผลที่ได้พบว่าเกิดท่อนาโนที่ไม่สม่ำเสมอบนแผ่นไทเทเนียมรูปร่าง 2x3.5 เซนติเมตร เนื่องจาก Flow separation เมื่อลดความกว้างของแผ่นไทเทเนียมลงเป็นรูปร่าง 1x6 เซนติเมตร พบว่ารูปร่างแบบนี้ช่วยลดการเกิด Flow separation ได้ทำให้เกิดท่อนาโนที่มีความหนาทั่วทั้งแผ่น

ก.4 ระยะเวลาและความต่างศักย์ในการอะโนไดซ์เซชันบนแผ่นไทเทเนียม

เพื่อศึกษาการลดระยะเวลาที่ใช้ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันบนแผ่นไทเทเนียม แผ่นไทเทเนียมขนาดกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 6 เซนติเมตร ทำความสะอาดด้วย Acetone, IPA และเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน กัดด้วยสารเคมีที่ประกอบด้วย HF 48%, HNO₃ 65% และ H₂O ในอัตราส่วน 1:2:2 เป็นเวลา 15 วินาที จุ่มแผ่นไทเทเนียมยาว 4 เซนติเมตรที่ต่อกับขั้วแอโนดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยเอทิลีนไกลคอล NH₄F ร้อยละ 0.38 และน้ำร้อยละ 1.79 โดยมวล ที่จั่วแคโทดใช้แผ่นไทเทเนียม ทำการอะโนไดซ์เซชันด้วยความต่างศักย์คงที่ 20, 40 และ 60 โวลต์ ใช้เครื่องปั่นกวนสารละลายความเร็ว 380 รอบต่อนาที เปรียบเทียบระยะเวลาที่ใช้ในการอะโนไดซ์เซชัน 1, 2 และ 3 ชั่วโมง หลังการจากกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน อบ Prebake ด้วยอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง 30 นาที อบ Postbake ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ผลที่ได้พบว่าที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ ไม่สามารถลดระยะเวลาอะโนไดซ์เซชันได้ แต่ที่ 40 และ 60 โวลต์ สามารถลดระยะเวลาลงมาได้ที่ 2 และ 1 ชั่วโมงตามลำดับ โดยที่ยังเกิดท่อนาโนสม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่นไทเทเนียม

ก.5 สรุปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียมแบบสมบูรณ์

แผ่นไทเทเนียมขนาดกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 6 เซนติเมตร ทำความสะอาดด้วย Acetone, IPA และเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน กัดด้วยสารเคมีที่ประกอบด้วย HF 48%, HNO₃ 65% และ H₂O ในอัตราส่วน 1:2:2 เป็นเวลา 15 วินาที จุ่มแผ่นไทเทเนียมยาว 4 เซนติเมตรที่ต่อกับขั้วแอโนดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยเอทิลีนไกลคอล NH₄F ร้อยละ 0.38 และน้ำร้อยละ 1.79 โดยมวล ที่ขั้วแคโทดใช้แผ่นไทเทเนียม ทำการอะโนไดซ์เซชันด้วยความต่างศักย์คงที่ 20, 40 และ 60 โวลต์ เป็นเวลา 3, 2 และ 1 ชั่วโมง ตามลำดับ ใช้เครื่องปั่นกวนสารละลายความเร็ว 380 รอบต่อนาที หลังการจากกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน อบ Prebake ด้วยอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง 30 นาที อบ Postbake ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ผลการตรวจวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสามารถวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานได้ดังตาราง

ความต่างศักย์ (โวลต์)	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนโดยเฉลี่ย บนแผ่นไทเทเนียมขนาด 1x6 เซนติเมตร (นาโนเมตร)
20	34.57±3.30
40	65.33±4.25
60	98.97±5.66

ภาคผนวก ข

เงื่อนไขในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันที่มีผลต่อการสร้างท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียม

ในการศึกษาและปรับปรุงเงื่อนไขที่เหมาะสมในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันบนแท่งไทเทเนียม มีการประยุกต์วิธีการและเงื่อนไขมาจากการสร้างท่อนาโนบนแผ่นไทเทเนียม ซึ่งมีการปรับปรุงการใช้ขั้วแคโทดรูปร่างวงกลมที่ทำจากไทเทเนียมล้อมรอบขั้วแอโนด โดยมีการแก้ปัญหาเรื่องการหลุดลอกของท่อนาโน การลดระยะเวลาที่ใช้ในการอะโนไดซ์เซชัน ในส่วนนี้จึงเป็นการรวบรวมเงื่อนไขของการทดลองที่ส่งผลต่อการสร้างท่อนาโน เพื่อให้สามารถสืบค้นได้สะดวกยิ่งขึ้น

ข.1 การหลุดลอกของท่อนาโนบนแท่งไทเทเนียม

แท่งไทเทเนียมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 มิลลิเมตร ทำความสะอาดด้วย Acetone, IPA และเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน กัดด้วยสารเคมีที่ประกอบด้วย HF 48%, HNO₃ 65% และ H₂O ในอัตราส่วน 1:2:2 เป็นเวลา 1 นาที จุ่มแท่งไทเทเนียมยาว 1 เซนติเมตรที่ต่อกับขั้วแอโนดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยเอทิลีนไกลคอล NH₄F ร้อยละ 0.38 และน้ำร้อยละ 1.79 โดยมวล ที่ขั้วแคโทดใช้แผ่นไทเทเนียมรูปร่างวงกลมล้อมรอบขั้วแอโนด ทำการอะโนไดซ์เซชันด้วยความต่างศักย์คงที่ 60 โวลต์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้เครื่องปั่นกวนสารละลายความเร็ว 380 รอบต่อนาที หลังการจากกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน อบ Prebake ด้วยอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที ทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง 30 นาที อบ Postbake ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ผลที่ได้ถูกตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าที่ด้านหนึ่งของแท่งไทเทเนียมมีความหนาของท่อนาโนที่บางกว่าบริเวณอื่นๆ เนื่องจากมีการปั่นกวนสารละลายที่เร็วเกินไป ทำให้การไหลของสารละลายที่ผ่านแท่งไทเทเนียมด้านหลังไม่ราบเรียบสม่ำเสมอ เมื่อทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูงทำให้เกิดการหลุดลอกที่ตำแหน่งนี้ ซึ่งแก้ไขได้ด้วยการลดความเร็วของการปั่นกวนสารละลายให้เหลือ 60 รอบต่อนาที ผลที่ได้พบว่าท่อนาโนมีความหนาสม่ำเสมอทั่วทั้งแท่งไทเทเนียม

ข.2 ระยะเวลาและความต่างศักย์ในการอะโนไดซ์เซชันบนแท่งไทเทเนียม

เนื่องจากแท่งไทเทเนียมมีพื้นที่ผิวน้อยกว่าแผ่นไทเทเนียมขนาด 1x6 เซนติเมตร การลดระยะเวลาที่ใช้ในกระบวนการอะโนไดซ์เซชันบนแท่งไทเทเนียมจึงถูกศึกษา แท่งไทเทเนียมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 มิลลิเมตร ทำความสะอาดด้วย Acetone, IPA และเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน กัดด้วยสารเคมีที่ประกอบด้วย HF 48%, HNO₃ 65% และ H₂O ในอัตราส่วน 1:2:2 เป็น

เวลา 1 นาที จุ่มแท่งไทเทเนียมยาว 1 เซนติเมตรที่ต่อกับขั้วแอโนดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยเอทิลีนไกลคอล NH_4F ร้อยละ 0.38 และน้ำร้อยละ 1.79 โดยมวล ที่ขั้วแคโทดใช้แผ่นไทเทเนียมรูปวงกลมล้อมรอบขั้วแอโนด ทำการอะโนไดซ์เซชันด้วยความต่างศักย์คงที่ 20, 40, 60 โวลต์ ใช้เครื่องปั่นกวนสารละลายความเร็ว 60 รอบต่อนาที เปรียบเทียบระยะเวลาที่ใช้ในการอะโนไดซ์เซชัน 1, 2 และ 3 ชั่วโมง หลังการจากกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน อบ Prebake ด้วยอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง 30 นาที อบ Postbake ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ผลที่ได้พบว่าที่ความต่างศักย์ 20, 40 และ 60 โวลต์ สามารถลดระยะเวลาในการอะโนไดซ์เซชันลงมาได้ที่ 1 ชั่วโมง โดยที่ยังเกิดท่อนานอสมาเสมอทั่วทั้งแท่งไทเทเนียม

ข.3 สรุปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของท่อนานอบนแท่งไทเทเนียมแบบสมบูรณ์

แท่งไทเทเนียมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 มิลลิเมตร ทำความสะอาดด้วย Acetone, IPA และเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน กัดด้วยสารเคมีที่ประกอบด้วย HF 48%, HNO_3 65% และ H_2O ในอัตราส่วน 1:2:2 เป็นเวลา 1 นาที จุ่มแท่งไทเทเนียมยาว 1 เซนติเมตรที่ต่อกับขั้วแอโนดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยเอทิลีนไกลคอล NH_4F ร้อยละ 0.38 และน้ำร้อยละ 1.79 โดยมวล ที่ขั้วแคโทดใช้แผ่นไทเทเนียมรูปวงกลมล้อมรอบขั้วแอโนด ทำการอะโนไดซ์เซชันด้วยความต่างศักย์คงที่ 20, 40 และ 60 โวลต์ ใช้เครื่องปั่นกวนสารละลายความเร็ว 60 รอบต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังการจากกระบวนการอะโนไดซ์เซชัน อบ Prebake ด้วยอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ทำความสะอาดด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง 30 นาที อบ Postbake ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ผลการตรวจวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สามารถวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานได้ดังตาราง

ความต่างศักย์ (โวลต์)	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนานอบนแท่งไทเทเนียม (นาโนเมตร)
20	32.79±3.06
40	63.30±6.32
60	97.76±5.80

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายสรายุทธ แสงวงผล เกิดวันที่ 7 พฤษภาคม พ.ศ. 2530 สำเร็จการศึกษาระดับประถมศึกษาจากโรงเรียนอนุบาลวัดอ่างทอง อำเภอเมือง จังหวัดอ่างทอง ระดับมัธยมศึกษาตอนต้นจากโรงเรียนอ่างทองปัทมโรจน์วิทยาคม อำเภอเมือง จังหวัดอ่างทอง ระดับมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนเตรียมอุดมศึกษา เขตปทุมวัน จังหวัดกรุงเทพมหานคร วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมการบินและอวกาศ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย