



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการใช้พลาสมาเพื่อตัดแปรสมบัติเชิงผิวของพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ
ที่ใช้เป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร

โดย ดร. ชนกพร ไชยวงศ์ และคณะ

กันยายน 2558

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการใช้พลาสมาเพื่อดัดแปรสมบัติเชิงผิวของพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่ใช้
เป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร

ผู้วิจัย

สังกัด

- ดร. ชนกพร ไชยวงศ์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- รศ. ดร. วีรวรรณ บุญญวรรณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
และมหาวิทยาลัยเชียงใหม่

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5380224

ชื่อโครงการ : การใช้พลาสมาเพื่อดัดแปรสมบัติเชิงผิวของพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่ใช้เป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร

ชื่อนักวิจัยและสถาบัน : ดร. ชนกวร ไชยวงศ์ ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

อีเมล : cchwng@gmail.com

ระยะเวลาดำเนินโครงการ : 6 มิถุนายน 2553 – 30 กันยายน 2558

บทคัดย่อ : พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid) หรือ PLA เป็นพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ที่สำคัญชนิดหนึ่งที่ถูกนำมาใช้เป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร PLA ผลิตจากวัตถุดิบที่ได้จากพืชที่สามารถปลูกทดแทนได้ ได้แก่ ข้าวโพด มันสำปะหลัง และอ้อย เป็นต้น PLA มีสมบัติเชิงกลที่ดี โส และชอบน้ำ (hydrophilic) ซึ่งทำให้ PLA มีความต้านทานต่อน้ำและความชื้นต่ำ การประยุกต์ใช้พลาสมาเพื่อดัดแปรสมบัติเชิงผิวของ PLA เป็นทางเลือกที่จะสามารถใช้ได้เมื่อกระบวนการผลิตพอลิเมอร์เสร็จสิ้นลง จึงไม่จำเป็นต้องมีการเปลี่ยนแปลงกระบวนการผลิตพอลิเมอร์ซึ่งอาจทำให้ต้นทุนสูงขึ้น

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้พลาสมาของเฮกซะเมทิลไดไซลอกเซน (hexamethyldisiloxane) หรือ HMDSO [สูตรโครงสร้าง $(\text{CH}_3)_2\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_2$] ที่เกิดจากการใช้คลื่นวิทยุโดยมีก๊าซอาร์กอนและก๊าซออกซิเจนเป็นก๊าซพาหะนำไอระเหยของ HMDSO ผ่านเข้าไปในภาชนะสุญญากาศที่สร้างพลาสมา เพื่อสร้างฟิล์มบางเคลือบบน PLA ฟิล์มบางที่ได้จากการใช้อาร์กอนเป็นก๊าซพาหะมีลักษณะเหมือนพอลิเมอร์ กล่าวคือประกอบด้วย $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ ฟิล์มที่ได้นี้สามารถเพิ่มความสามารถในการสกัดกั้นน้ำของ PLA ได้อย่างดี โดยทำให้ได้อัตราการส่งผ่านไอน้ำ (water vapor transmission rate – WVTR) ของ PLA ลดลงอย่างชัดเจน สำหรับฟิล์มที่ได้จากการใช้ก๊าซออกซิเจนเป็นก๊าซพาหะนั้น ไม่ทำให้ WVTR ของ PLA ลดลง ฟิล์มที่ได้มีลักษณะเหมือนซิลิกอนออกไซด์ ซึ่งมีองค์ประกอบเป็น SiO_x การที่ฟิล์มไม่สามารถทำให้ WVTR ของ PLA ลดลงได้นี้เป็นผลมาจากการเกิดรอยแตกบนฟิล์มที่เกิดจากความเค้นตกค้าง (residual stress) ในฟิล์ม ซึ่งเป็นสิ่งที่เกิดขึ้นได้เมื่อฟิล์มและฐานรอง (substrate) มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน (thermal expansion coefficient) แตกต่างกัน นอกจากก๊าซพาหะจะมีผลต่อองค์ประกอบและโครงสร้างของฟิล์มแล้ว กำลังของคลื่นวิทยุที่ใช้ก็มีผล

ต่อลักษณะของฟิล์ม ทั้งนี้การใช้กำลังวิทยุเพิ่มขึ้นเมื่อใช้อาร์กอนเป็นก๊าซพาหะ จะทำให้ WVTR ของ PLA มีค่ามากขึ้นกว่าเมื่อใช้กำลังคลื่นวิทยุต่ำ เมื่อใช้กำลังคลื่นวิทยุสูงจะทำให้ไอออนในพลาสมามีพลังงานสูงขึ้นและเกิดการชนกับฟิล์มที่เกิดขึ้นบน PLA จึงอาจทำให้เกิดการสปัตเตอร์ริง (sputtering) และเกิดข้อบกพร่อง (defect) ในฟิล์ม ซึ่งจะเพิ่มพื้นที่ผิวในการส่งผ่านไอน้ำ จึงส่งผลให้ WVTR เพิ่มขึ้น การใช้ก๊าซพาหะที่แตกต่างกันนอกจากจะทำให้ได้ฟิล์มที่มีองค์ประกอบต่างกันแล้ว ยังมีผลต่อความหนาของฟิล์มที่ได้อีกด้วย โดยการใช้ก๊าซอาร์กอนเป็นพาหะจะทำให้ได้ฟิล์มที่หนามากกว่าเมื่อใช้ก๊าซออกซิเจนเป็นก๊าซพาหะ เมื่อพิจารณาสเปกตรัมของการเปล่งแสงของพลาสมา พบว่าการแตกตัวของ HMDSO ในก๊าซอาร์กอนและก๊าซออกซิเจนมีความแตกต่างกัน เมื่อใช้ก๊าซอาร์กอนเป็นก๊าซพาหะนั้นจะทำให้เกิดการแตกตัวของพันธะใน HMDSO มากกว่าเมื่อใช้ก๊าซออกซิเจนเป็นพาหะ และพลาสมาประกอบด้วยอนุภาคต่างๆ เป็นจำนวนมากกว่า ด้วยเหตุนี้การเกิดฟิล์มบางของ HMDSO จึงมีอัตราการตกสะสม (deposition rate) ของฟิล์มสูงกว่า จากผลการวิจัยที่ได้กล่าวมาแล้วสรุปได้ว่าการสร้างฟิล์มบางของ HMDSO บน PLA สามารถลด WVTR ได้ โดยมีเงื่อนไขว่าฟิล์มบางควรจะมีลักษณะเป็นเหมือนพอลิเมอร์ (polymer-like) เพื่อไม่ให้เกิดการการไม่เหมาะสมเชิงกล (mechanical mismatch) ที่เป็นสาเหตุให้เกิดความเค้นตึงซึ่งอาจนำไปสู่ความเสียหายในฟิล์มและพอลิเมอร์ได้ นอกจากนี้ยังต้องพิจารณาถึงสมบัติของพลาสมาที่ใช้อีกด้วย

ในการวิจัยเพื่อศึกษาสมบัติของฟิล์มออร์กาโนซิลิกอนที่เกิดจากกระบวนการพลาสมาพอลิเมอไรเซชัน (plasma polymerization) โดยใช้ ออกซิเจนเป็นก๊าซพาหะ โดยใช้ศักย์ไฟฟ้า -3 กิโลโวลต์ และเปลี่ยนความถี่ของศักย์ไฟฟ้าระหว่าง 100-500 เฮิร์ตซ์ และใช้ศักย์ไฟฟ้า -3 กิโลโวลต์ร่วมกับคลื่นวิทยุกำลัง 20 วัตต์ พบว่าฟิล์มที่ได้จากกระบวนการทั้งสอง มีโครงสร้างเหมือนซิลิกา (SiO_x) โดยฟิล์มที่ได้จากการใช้ศักย์ไฟฟ้า -3 กิโลโวลต์มีดัชนีหักเหที่ความยาวคลื่น 632.8 นาโนเมตรอยู่ระหว่าง 1.479-1.687 โดยดัชนีหักเหมีค่าเพิ่มขึ้นตามความถี่ของศักย์ไฟฟ้า และฟิล์มมีผิวเรียบ ส่วนฟิล์มที่ได้จากการใช้ศักย์ไฟฟ้า -3 กิโลโวลต์ร่วมกับคลื่นวิทยุ มีดัชนีหักเหที่ความยาวคลื่น 632.8 นาโนเมตรอยู่ระหว่าง 1.435-1.588 และผิวฟิล์มมีความขรุขระ

คำหลัก : เฮกซะเมทิลไดไซลออกเซน พลาสมาพอลิเมอไรเซชัน พอลิแลกติกแอซิด อัตราการส่งผ่านไอน้ำ

Abstract

Project Code : MRG5380224

Project Title : Plasma surface modification of biodegradable polymers for food packaging

Investigator : Dr. Chanokporn Chaiwong

E-mail address : cchwng@gmail.com

Project Period : 6 June 2010 - 30 September 2015

Abstract : Poly(lactic acid) (PLA) is one of biodegradable polymers that has been increasingly used as disposable food packaging material due to the concerns in waste management of non-degradable petroleum-based polymers. PLA can be produced from renewable resources such as corns, casavas, and sugar canes. On the contrary, petroleum-base polymers are based on non-renewable fossil resources. It is therefore obvious that PLA is a promising polymeric material to replace petroleum-based polymers to alleviate environmental concerns. However, the pending availability of PLA raises important question regarding its inherent permeation property. It is known that PLA has high water vapor transmission rate (WVTR) that many restrict their potential application in food packaging sector. Since the permeation of water vapor through materials is related to surface properties, some form of surface modification is needed to solve the problem.

Plasma polymerization is a single-step process to deposit thin films with high degree of cross-linking and pinhole-free on various substrates. Hexametyldisiloxane (HMDSO : $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$) is one of the monomers being used to produce thin films via plasma polymerization process. In this work we deposited HMDSO onto PLA substrates in oxygen atmosphere and argon atmosphere using a RF plasma reactor. The films deposited in argon contained polymeric structure in the form of $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ and could significantly improve the WVTR of PLA. The SiO_x -like structure of HMDSO films was obtained when deposition was carried out in oxygen. Mechanical mismatch between the film and the substrate resulted in the film failure i.e. cracking and delamination. As a consequence, PLA lost its barrier

performance to water vapor substantially. Studies on the effect of the discharge power of the reactor showed that rough surface with coarse texture was obtained when the deposition was done in argon at high discharge powers. Smoother surface was obtained when oxygen was used as a carrier gas.

The study on plasma polymerization process of HMDSO in O₂ was also carried out using a multicusp plasma reactor. The plasma was generated by means of either pulsed voltage of -3 kV with frequencies ranging from 100 to 500 Hz or a combined pulsed voltage and radio frequency. The organosilicon films obtained from both processes had SiO_x-like structure as confirmed by the indices of refraction which were in the range of that of silicon oxide. The surface topography of the films were greatly affected by the polymerization processes. Smoother films were obtained when only pulsed voltage was applied to generate the plasma. The impact of energetic ions could induce annular structures in the film's surface.

Keywords : hexamethyldisiloxane, plasma polymerization, poly (lactic) acid, water vapor transmission rate

ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ในช่วงทศวรรษที่ผ่านมาได้มีความพยายามที่จะนำพอลิเมอร์สลายตัวได้ทางชีวภาพ (biodegradable polymer) มาใช้แทนพลาสติกจากปิโตรเลียมที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ เพื่อลดปัญหาสิ่งแวดล้อม พอลิเมอร์สลายตัวได้ที่สำคัญชนิดหนึ่งที่ถูกนำมาใช้เพื่อเป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร ได้แก่ พอลิแลคติกแอซิด (PLA) ซึ่งผลิตจากวัตถุดิบที่ได้จากพืชซึ่งสามารถปลูกทดแทนได้ PLA มีความต้านทานต่อน้ำหรือความชื้นต่ำ ทำให้การนำไปประยุกต์ใช้บรรจุอาหารมีค่อนข้างจำกัด การดัดแปรสมบัติการสกัดกั้นของ PLA ซึ่งมีความเกี่ยวข้องโดยตรงกับสมบัติเชิงผิวของ PLA เช่น ความขรุขระ ความเป็นรูพรุน และพลังงานพื้นผิว จึงเป็นสิ่งที่จำเป็นต้องมีการศึกษา เพื่อให้สามารถนำ PLA ไปใช้งานได้หลากหลายยิ่งขึ้น

การดัดแปรสมบัติเชิงผิวของ PLA สามารถทำได้โดยกระบวนการทางพลาสมา โดยอันตรกิริยาระหว่างพลาสมากับ PLA สามารถทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันใหม่ หรือเกิดฟิล์มบางของวัสดุเคลือบผิวของ PLA ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้สร้างพลาสมาจากไอระเหยของเฮกซะเมทิลไดไซลอกเซน (hexametyldisiloxane - HMDSO) เพื่อสร้างฟิล์มบางบน PLA สำหรับดัดแปรอัตราการส่งผ่านไอน้ำ (water vapor transmission rate – WVTR) และการทดสอบ/วิเคราะห์สมบัติการสกัดกั้นไอน้ำ ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม ผลจากการใช้ก๊าซพาหะที่มีผลต่อลักษณะของฟิล์ม ผลของตัวแปรของพลาสมา ทั้งนี้จะทำให้การประยุกต์กระบวนการใช้พลาสมาเพื่อสามารถกระทำได้เมื่อกระบวนการผลิต PLA เสร็จสิ้นลงโดยไม่จำเป็นต้องมีการเปลี่ยนแปลงกระบวนการผลิต PLA นอกจากนี้ การพัฒนาสมบัติของ PLA ให้มีความหลากหลายและตอบสนองต่อการนำ PLA ไปใช้บรรจุอาหารที่มีลักษณะแตกต่างกัน จะช่วยให้สามารถนำ PLA มาใช้ทดแทนพอลิเมอร์ที่ได้จากปิโตรเลียม ซึ่งจะช่วยลดปัญหาที่เกิดขึ้นกับสิ่งแวดล้อมได้ด้วย

บททวนวรรณกรรม

พอลิเมอร์ที่ใช้เป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารนั้น ควรจะสามารถเก็บรักษาอาหารไว้ในสภาพและเวลาที่เหมาะสมตามความประสงค์ของผู้ผลิต ดังนั้น จึงต้องใช้พอลิเมอร์ที่มีสมบัติแตกต่างกันกับอาหารชนิดต่าง ๆ [1] สมบัติที่สำคัญของพอลิเมอร์ที่จะต้องคำนึงถึง ได้แก่ สมบัติการสกัดกั้นน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ ออกซิเจน นอกจากนี้ยังต้องคำนึงถึงสมบัติชนิดอื่นด้วย เช่น ความยืดหยุ่น ความแข็งแรง และการเกิดปฏิกิริยาระหว่างพอลิเมอร์กับอาหารที่บรรจุ เป็นต้น ดังนั้นการดัดแปรสมบัติของพอลิเมอร์ให้เป็นตามที่ต้องการ จึงต้องพิจารณาถึงผลกระทบต่อสมบัติชนิดอื่นด้วยเพื่อให้สามารถนำพอลิเมอร์ไปใช้ได้หลากหลายและเกิดประโยชน์สูงสุด

การใช้พลาสมาเพื่อดัดแปรสมบัติของวัสดุ เป็นวิธีการที่เป็นที่สนใจและมีการศึกษาเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก พลาสมาสามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติของวัสดุได้หลากหลาย อันเป็นผลมาจากอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคในพลาสมา เช่น อิเล็กตรอน อนุมูลอิสระ ไอออน และโฟตอนกับอะตอมหรือโมเลกุลของวัสดุ สำหรับพอลิเมอร์ผลจากอันตรกิริยาที่สำคัญที่เกิดขึ้น ได้แก่ chain scission และ cross-linking [2-5] มีผลให้พันธะในสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์เปลี่ยนไป กล่าวคือ chain scission เป็นการแตกหักของพันธะ ส่วน cross-linking เป็นการเกิดพันธะใหม่ขึ้น chain scission และ cross-linking เป็นกลไกสำคัญที่ทำให้หมู่ฟังก์ชันใหม่ขึ้นในพอลิเมอร์ทั้งที่เกิดขึ้นภายในสายโซ่พอลิเมอร์ ระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ และเกิดพันธะระหว่างอนุภาคในพลาสมา กับพอลิเมอร์

ได้มีรายงานการใช้พลาสมาในการดัดแปรผิวของพอลิเมอร์หลายชนิด ซึ่งผลที่ได้แตกต่างกันไปขึ้นกับชนิดของพลาสมา เครื่องกำเนิดพลาสมา และตัวแปรของพลาสมา Vasquez –Borucki และคณะ [6] พบว่า โพลีเอทิลีน เทเรฟทาเลท (polyethylene terephthalate, PET) ที่ผ่านการใช้พลาสมาของไฮโดรเจนดัดแปรผิว มีสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (permeation coefficient) ของก๊าซออกซิเจน ไนโตรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจนลดลง ผลของ XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) แสดงให้เห็นว่าออกซิเจนใน PET ลดลง 30% ทำให้หมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบลดลง โดยพลาสมาของไฮโดรเจนทำให้เกิดการแตกหักของสายโซ่พอลิเมอร์ที่ผิวของ PET และเกิด cross-linking ขึ้น Liu และคณะ [7] ได้รายงานว่า การใช้พลาสมาของอากาศทำให้ผิวของพอลิไอมิด (polyimide, PI) พอลิเทตระฟลูออโรเอทิลีน (polytetrafluoroethylene, PTFE) และ PLA มีความขรุขระมากขึ้น และมีความชอบน้ำมากขึ้น การวิเคราะห์ผิวของพอลิเมอร์ด้วย XPS แสดงให้เห็นว่าผิวของพอลิเมอร์มีปริมาณออกซิเจนเพิ่มขึ้น Tu และคณะ [8] รายงานว่า PTFE มีความชอบน้ำมากขึ้นเนื่องจากมีหมู่ฟังก์ชันที่มีความชอบน้ำเกิดขึ้น เช่น C-H, C-N และ C=O เมื่อผ่านการปรับปรุงผิวด้วยพลาสมาของก๊าซผสมระหว่างอะเซทิลีน (C_2H_4) กับ N_2 แต่สัมประสิทธิ์การซึมผ่านของไอน้ำ (water vapour permeation coefficient) ลดลง โดยที่ผิวของ PTFE มีความเรียบมากขึ้น ช่องว่างและรูพรุนที่ผิวลดลง การทดลองของ Tran และคณะ [9] โดยใช้พลาสมาของออกซิเจน ปรับปรุงผิวของโพลีอะคริโลไนไทรล์ (polyacrylonitrile, PAN) พบว่า PAN มีความชอบน้ำและสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของไอน้ำสูงขึ้น Marias และคณะ [10] ใช้พลาสมาของ CF_4 ปรับปรุงผิวของ PE พบว่า CF_4 เพิ่มความไม่ชอบน้ำและลดสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของไอน้ำให้กับ PE ผิวของ PE ขรุขระขึ้น และพบว่ามีสารประกอบ CF_x เกิดขึ้นที่ผิวของ PE Hirotsu [11] และคณะ ได้ใช้พลาสมาของ hexamethyl disiloxane (HMDSO, $C_6H_{18}SiO_2$) ปรับปรุงผิวของพอลิเมอร์เบลนด์ของ poly(L-lactic acid)/poly(buthylene succinate) พบว่า HMDSO ทำให้ผิวของพอลิเมอร์เบลนด์ไม่ชอบน้ำและเมื่อนำชิ้นงานไปผ่านพลาสมาของออกซิเจน ก็ทำให้มีความไม่ชอบน้ำมากยิ่งขึ้น ซึ่งผลที่ได้เกิดขึ้นเนื่องจากผิวของพอลิเมอร์ที่เกิด polymerization โดย HMDSO มีความขรุขระมากขึ้นจากการ etching ด้วยพลาสมาของออกซิเจน จากรายงานการวิจัยที่ได้กล่าว

มา จะเห็นว่าผิวของพอลิเมอร์สามารถถูกเปลี่ยนแปลงสมบัติได้ด้วยการใช้พลาสมา ซึ่งพลาสมาต่างชนิดกันทำให้เกิดผลต่างกันนอกจากนี้ตัวแปรของพลาสมาที่ใช้ก็มีผลต่อสมบัติของผิวของพอลิเมอร์ด้วย

การใช้พลาสมาเพื่อดัดแปรผิวของพอลิเมอร์อีกเทคนิคหนึ่งที่มีการศึกษา คือ การให้ศักย์ไฟฟ้าสูงที่เป็นลบแก่ชิ้นงานที่อยู่ในพลาสมา เทคนิคนี้เรียกว่า plasma immersion ion implantation (PIII) ไอออนบวกในพลาสมาจะถูกเร่งโดยความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นระหว่างพลาสมา กับชิ้นงาน [12; 13] ทำให้ไอออนบวกเหล่านั้นมีพลังงานสูงขึ้นโดยพลังงานของไอออนเหล่านี้จะขึ้นกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้และสถานะประจุของไอออน ไอออนจะสามารถฝังลงไปในพื้นที่ลึกกว่าผิว (sub-surface layer) ของพอลิเมอร์ได้ เทคนิคนี้จึงทำให้เกิดการดัดแปรทั้งที่ผิวและ sub-surface layer ด้วย กระบวนการที่ไอออนสูญเสียพลังงานให้แก่อะตอมหรือโมเลกุลในพอลิเมอร์นั้น อาจทำให้เกิดอนุมูลอิสระเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากการเกิดพันธะใหม่ หรือ การเกิด carbonization [14; 15] ได้มีการใช้เทคนิคนี้เพื่อดัดแปรพอลิเมอร์หลายชนิด เช่น Fu และคณะ [16] ได้ศึกษาผลของพลาสมาของโลหะร่วมกับ PIII ที่มีต่อ PTFE พบว่า ผิวของ PTFE มีความชอบน้ำมากขึ้น และเกิดพันธะระหว่างโลหะกับ C และ F ที่ผิวของ PTFE รวมทั้งโลหะถูกฝังเข้าไปใน sub-surface layer อีกด้วย Chaiwong [17] พบว่า ผิวของพอลิคาร์บอเนต (polycarbonate, PC) ที่ผ่านกระบวนการ PIII จะสามารถยึดเกาะกับฟิล์มไททาเนียมไนไตรด์ได้ดีขึ้น ทั้งนี้เป็นผลมาจากการเกิดหมู่ฟังก์ชันใหม่ที่ผิวของ PC และเกิดพันธะระหว่างโลหะกับโมเลกุลในสายโซ่พอลิเมอร์ นอกจากนี้การที่ไอออนมีพลังงานสูงอาจทำให้เกิดการละลายที่ผิว [18] โดยทั่วไป การใช้ PIII จะมีจุดมุ่งหมายเพื่อดัดแปรสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ที่ใช้ในทางการแพทย์หรือเครื่องมือต่าง ๆ การนำเทคนิคนี้มาใช้กับพอลิเมอร์สำหรับบรรจุภัณฑ์อาหารจึงเป็นแนวทางใหม่ที่จะดัดแปรสมบัติที่เกี่ยวข้องกับการเก็บรักษาอาหารดังได้กล่าวข้างต้น

เนื่องจากตัวแปรของพลาสมา ได้แก่ จำนวนไอออน จำนวนอิเล็กตรอน หรือจำนวนอนุมูลอิสระรวมถึงพลังงานของอนุภาคในพลาสมา เป็นสิ่งที่มีผลต่ออันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างพลาสมา กับวัสดุ การผลิตพลาสมาด้วยเงื่อนไขของอุปกรณ์ที่ต่างกันทำให้ได้ตัวแปรของพลาสมาแตกต่างกันไปด้วย [19] โดยทั่วไป กระบวนการผลิตพลาสมาเพื่อใช้ดัดแปรสมบัติของวัสดุที่ใช้กันแพร่หลาย คือ การใช้คลื่นวิทยุ คลื่นไมโครเวฟ และการใช้ความต่างศักย์สูง ในช่วงเวลาที่ผ่านมา การศึกษาเกี่ยวกับเงื่อนไขการผลิตพลาสมาได้รับความสนใจเพิ่มขึ้นเพื่อเชื่อมโยงกับการดัดแปรที่เกิดขึ้นบนวัสดุ Magga [20] และคณะ ได้ศึกษาผลของพลาสมาของไนโตรเจนที่มีต่อพอลิคาร์บอเนต (PC) โดยการแปรค่าความถี่ของของความต่างศักย์ที่ให้แก่ขั้ว (electrode) ของเครื่องกำเนิดพลาสมาแบบห้วง (AC-pulsed plasma) การใช้ค่า duty factor ต่ำจะทำให้เกิด anomalous glow discharge ระหว่างขั้ว และมีความหนาแน่นของไนโตรเจนที่อยู่ในสถานะถูกกระตุ้นมากกว่าการใช้ duty factor สูง ดังนั้น ผิวของพอลิคาร์บอเนตที่ใช้ duty factor ต่ำจะมีความชอบน้ำมากกว่าการใช้ duty factor สูง เนื่องจากมีการเกิดอันตรกิริยามากกว่า การแปรค่าความถี่ของก๊าซในเครื่องกำเนิดพลาสมาแบบ capacitively coupled discharge ที่รายงาน

โดย Barni และคณะ[21] แสดงให้เห็นว่าการเกิด etching และการกระตุ้น (activation) รวมทั้งปริมาณของฟลูออรีน และซัลเฟอร์บนผิวของ PET ขึ้นอยู่กับการแตกตัวของก๊าซ SF₆ เมื่อใช้ความดันต่ำ PET จะมีความชอบน้ำ มีความขรุขระมากและมีปริมาณฟลูออรีนน้อย เนื่องจากที่ความดันต่ำ อัตราการเกิดไอออนในเซชันของก๊าซสูงกว่า เมื่อความดันสูง และ mean free path ของอนุภาคในพลาสมามีค่ามาก ไอออนและที่อนุภาคพลาสมาจึงสูญเสียพลังงานจนเนื่องจากการชนน้อยเมื่อเคลื่อนที่ผ่าน sheath ไปยังผิว PET ผิวของ PET จึงขรุขระและถูกกระตุ้น จึงมีความชอบน้ำมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Kim และคณะ [22] ซึ่งศึกษาผลของความดันก๊าซที่มีต่อ จำนวนและพลังงานของไอออนในพลาสมาของ CO₂ ที่ผลิตด้วยวิธี inductively coupled plasma (ICP) และอันตรกิริยาของพลาสมาที่เกิดขึ้นกับ PC

Kim และคณะ [23] ได้รายงานไว้ว่า ตัวแปรพลาสมาที่ได้จากการผลิตด้วยกระบวนการต่างกันมีผลต่อสมบัติของฟิล์มพอลิเมอร์ โดยใช้ก๊าซผสมของ C₃H₈ และ CF₄ เพื่อสร้างฟิล์มพอลิเมอร์ที่เจือด้วยฟลูออรีนลงบนซิลิกอน กระบวนการผลิตพลาสมาที่ใช้ได้แก่ ICP, capacitively coupled plasma (CCP) , pulsed plasma และ glow discharge การสร้างพลาสมาด้วย ICP ทำให้ได้ความหนาแน่นพลาสมาสูง มีไอออนของ CF₂⁺ และ CF₃⁺ จำนวนมาก ซึ่งไอออนขนาดใหญ่เหล่านี้ไม่เกิดการแตกสลาย (dissociation) เมื่อถูกเร่งผ่าน plasma sheath เนื่องจากพลาสมาจาก ICP มีโพเทนเชียลต่ำ ทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันที่ไม่ชอบน้ำบนฟิล์มพอลิเมอร์ที่ได้มากกว่า กระบวนการอื่น และได้ฟิล์มที่มีผิวขรุขระมากกว่า การเจือฟลูออรีนลงบนผิวของ PC โดย Chinellato และคณะ [24] โดยการใช้พลาสมาของก๊าซผสม SF₆ กับ Ar แสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนของก๊าซผสมมีผลต่อความไม่ชอบน้ำ และอัตราการซึมผ่านของน้ำของ PC ความขรุขระและอัตราการซึมผ่านของน้ำของ PC ซึ่งเกี่ยวข้องกับการเกิด etching และการเกิดหมู่ฟังก์ชันใหม่เนื่องจากอนุภาคพลาสมาที่เกิดขึ้นเมื่ออัตราส่วนของก๊าซเปลี่ยนแปลง Kim และคณะ [25] ได้ใช้พลาสมาของ CO₂ จาก ICP เพื่อตัดแปรผิวของ PLA พบว่าเกิดพันธะของหมู่ฟังก์ชันใหม่ที่ทำให้โครงสร้างของ PLA เนื่องจากการชนของไอออน การเกิด etching ดังที่ได้กล่าวมานี้จะเห็นว่าตัวแปรของพลาสมามีความเกี่ยวข้องกับการตัดแปรผิวที่เกิดขึ้น กระบวนการที่เกิดขึ้นขึ้นอยู่กับพลังงานของอนุภาค จำนวนอนุภาค และชนิดของอนุภาค

วัตถุประสงค์

- เพื่อศึกษาผลของพลาสมาของก๊าซที่มีผลต่อสมบัติการสกัดกัน (barrier property)
- เพื่อศึกษาการเกิดฟิล์มบางจากกระบวนการพลาสมาพอลิเมอไรเซชันของ HMDSO ในก๊าซพาหะต่างชนิดกัน เพื่อใช้เป็นชั้นสำหรับสกัดกันการส่งผ่านไอน้ำ

- เพื่อพัฒนากระบวนการดัดแปรสมบัติของ PLA โดยไม่ต้องเปลี่ยนแปลงกระบวนการผลิต กระบวนการที่พัฒนาขึ้นจากการวิจัยนี้สามารถประยุกต์ใช้กับพอลิเมอร์ที่ผ่านการผลิตแล้ว ซึ่งเป็นข้อได้เปรียบของการดัดแปรวัสดุโดยใช้พลาสมา
- เพื่อศึกษาผลของการเคลือบฟิล์มบางโดยกระบวนการทางพลาสมาที่มีผลต่อสมบัติของ PLA
- เพื่อศึกษาผลของตัวแปรของพลาสมาที่มีต่อสมบัติของฟิล์มบางที่ได้จากกระบวนการทางพลาสมา
- เพื่อศึกษากลไกการดัดแปรผิวของ PLA ที่เกิดจากกระบวนการทางพลาสมา

ระเบียบวิธีวิจัย

วัสดุที่ใช้

- ฟิล์ม PLA หนา 30 ไมโครเมตร

โมโนเมอร์ที่ใช้สร้างฟิล์ม HMDSO

- สารละลาย HMDSO

อุปกรณ์ที่ใช้สร้างพลาสมา

- เครื่องกำเนิดพลาสมาโดยใช้คลื่นวิทยุ (RF)
- เครื่องกำเนิดพลาสมาแบบ multicusp และเครื่องกำเนิดความต่างศักย์สูงแบบห่วง

อุปกรณ์ที่ใช้วิเคราะห์สมบัติของชิ้นงาน

- เครื่องวัด WVTR (PermetranTM C3/31)
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
- กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM)
- x-ray photoelectron spectroscopy (XPS)
- อิลิปโซมิเตอร์

การทดลองนี้ได้แบ่งเป็น 2 ตอน โดยจะกล่าวถึงวิธีทดลองและผลการทดลองของแต่ละตอนดังต่อไปนี้

ตอนที่ 1 การสร้างฟิล์มบาง HMDSO บน PLA โดยใช้เครื่องกำเนิดพลาสมาแบบใช้คลื่นวิทยุและการวัดสมบัติต่าง ๆ

วิธีทดลอง

1. การเตรียมตัวอย่าง PLA

PLA ที่ใช้เป็นฟิล์มหนาประมาณ 30 μm จากบริษัท Bi-Ax International ประเทศแคนาดา โดยฟิล์มนี้ ถูกตัดให้มีขนาด 5 cm x 12 cm จากนั้นเซ็ดด้วยเอทานอลทั้งสองด้านและเก็บไว้ในโถแก้วกันชื้นก่อนนำไปทำการทดลองต่อไป

2. สารละลายเฮกซะเมทิลไดไซลอกเซน (HMDSO)

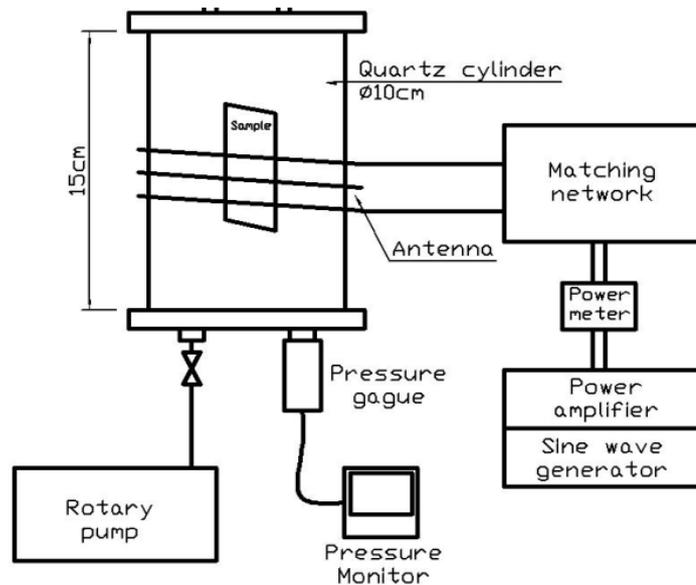
สารละลาย HMDSO เป็นสารที่ซื้อจากบริษัท Sigma Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา ใช้โดยไม่ผ่านกระบวนการใดๆ

3. การสร้างฟิล์มบางของ HMDSO บนฟิล์ม PLA โดยใช้เครื่องกำเนิดพลาสมาแบบใช้คลื่นวิทยุ

การสร้างฟิล์มบางของ HMDSO ด้วยกระบวนการพลาสมาพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยใช้เครื่องกำเนิดพลาสมาแบบใช้คลื่นวิทยุ (RF discharge) ซึ่งทำงานที่ความถี่ 13.56 MHz แผนภาพเครื่องกำเนิดพลาสมาแสดงดังรูปที่ 1 กำลังของคลื่นวิทยุจากแหล่งกำเนิดกำลัง (power supply) จะถูกส่งผ่านไปยัง matching network และผ่านไปยังแอนเทนนา (antenna) โดย matching network จะทำหน้าที่ปรับอิมพีแดนซ์ของแอนเทนนาให้เท่ากับอิมพีแดนซ์ของพลาสมา

ในการทดลองนี้จะสร้างฟิล์มบางของ HMDSO โดยนำไอระเหยของ HMDSO เข้าสู่เครื่องกำเนิดพลาสมาผสมกับก๊าซพาหะ (carrier gas) ก๊าซพาหะที่ใช้คือ Ar และ O_2 ทั้งนี้เพื่อศึกษาสมบัติของฟิล์ม HMDSO ที่ได้จากการใช้ก๊าซพาหะแตกต่างกันด้วย

ขวดแก้วบรรจุสารละลาย HMDSO จะถูกอุ่นให้มีอุณหภูมิประมาณ 45 $^{\circ}\text{C}$ โดยใช้ water bath ก๊าซพาหะจะถูกปล่อยเข้ามาในขวดแก้วนี้และส่งเข้าไปในเครื่องกำเนิดพลาสมาพร้อมกับไอของ HMDSO ผ่านทาง วาล์วเข็ม (needle valve) โดยอัตราการไหลของก๊าซพาหะจะถูกปรับไว้ที่ 1 ลิตร/นาที ความดันของก๊าซพาหะร่วมกับ HMDSO จะมีค่าประมาณ 100 mTorr ในเครื่องกำเนิดพลาสมา



รูปที่ 1 แผนภาพเครื่องกำเนิดพลาสมาที่ใช้ในการทดลอง

พลาสมาของก๊าซพาหะและ HMDSO จะถูกผลิตโดยใช้กำลังคลื่นวิทยุ 10 W, 30 W, 40 W, 50 W และ 60 W โดยใช้เวลา 10 นาที นอกจากใช้ PLA เป็นฐานรอง (substrate) แล้ว ยังใช้ซิลิกอนเวเฟอร์เป็นฐานรองเพื่อใช้สำหรับนำไปวัดความหนาของฟิล์มด้วย

ก่อนการเคลือบฟิล์มบน PLA จะใช้พลาสมาก๊าซ Ar สำหรับสเป็คเตอร์ผิวของ PLA เพื่อทำความสะอาดและกำจัดสิ่งตกค้างบนผิวของ PLA โดยจะใช้ความดันของ Ar เท่ากับ 30 mTorr และใช้กำลัง RF เท่ากับ 30 W เป็นเวลา 10 นาที

ในระหว่างเคลือบฟิล์มจะมีการวัดสเปกตรัมเปล่งแสง (emission spectrum) ของพลาสมาโดยใช้สเปกโตรมิเตอร์ s2000 (Ocean Optics Inc., USA) วัดในช่วงความยาวคลื่น 200 nm - 800 nm

4. การวัดสมบัติของ PLA ก่อนและหลังการเคลือบฟิล์ม HMDSO

4.1 การวัด WVTR ใช้เครื่องมือ Permetran™ C3/31 (Modern Controls Inc., USA) ซึ่งอยู่ที่ภาควิชาเทคโนโลยีการบรรจุ คณะอุตสาหกรรมเกษตร มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ทำการวัด WVTR โดยใช้กระบวนการ cup method ASTM E96-93 ที่อุณหภูมิ 25°C ความชื้นสัมพัทธ์ 100% กระบวนการวัดมีดังต่อไปนี้

- ตัดตัวอย่าง PLA ให้เป็นวงกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 70 mm (ขนาดเท่ากับเส้นผ่านศูนย์กลางของถ้วยที่ใช้ในการวัด) จากนั้นนำไปปิดไว้บนถ้วยที่บรรจุซิลิกาเจลปริมาณ 10 g เอาไว้ แล้วใช้ขี้ผึ้ง (wax) ผนึกรอบถ้วยให้สนิท ลักษณะของถ้วยที่ปิดผนึกแล้วแสดงดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 แผนภาพแสดงลักษณะของถ้วยที่ใช้สำหรับวัด WVTR

- จากนั้นชั่งมวลถ้วยแล้วนำไปใส่ในเครื่อง Permetran โดยตั้งค่าพารามิเตอร์ตามที่ได้อ่านไว้แล้ว นำถ้วยไปชั่งและบันทึกผลการทดลองทุกวันเป็นเวลา 1 สัปดาห์ เขียนกราฟระหว่างมวลของถ้วยกับเวลา หาความชัน (slope) ของกราฟ แล้วหา WVTR ได้จากสมการ

$$WVTR = \frac{\text{slope}}{\text{film area}} \quad (1)$$

โดยที่ film area มีค่า 28.27 cm²

4.2 การวิเคราะห์ผิวของตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope: SEM) เครื่อง SEM ที่ใช้คือ Jeol JSM-59 10 LV (Jeol, Japan) ที่ศูนย์บริการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

4.3 การวิเคราะห์สัณฐานของตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (atomic force microscope: AFM) ใช้เครื่อง AFM Nanoscope III (Digital Instrument, USA) ที่ศูนย์เครื่องมือกลาง ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ทำงานในโหมด tapping ในอัตราการสแกน 1 Hz และ sampling rate เป็น 256/line

4.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบของฟิล์มด้วย x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) ใช้เครื่อง XPS Kratos Axis DLD Ultra (Kratos Analytical, UK) ที่ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ โดยสเปกตรัมของ XPS จะถูกเทียบกับธาตุคาร์บอนในระดับพลังงาน C1s ที่ 284.6 eV เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของสเปกตรัม

4.5 ความหนาของฟิล์มได้จากการใช้เครื่อง ellipsometer α -SE Spectroscopic Ellipsometer (J.A. Woollam, USA) ที่ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ โดยใช้แบบจำลอง ฟิล์มบางบนซิลิกอนในการหาความหนาของฟิล์ม

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองตอนที่ 1

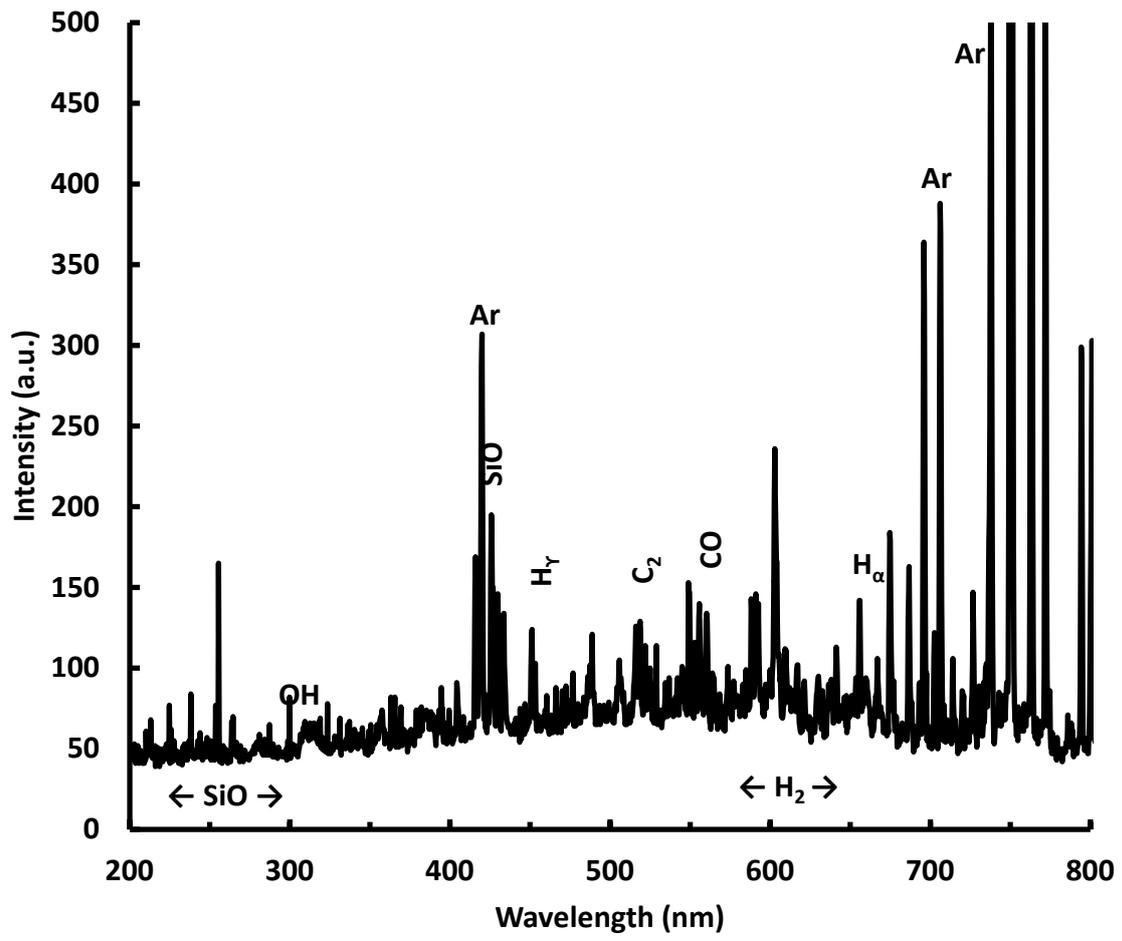
1. ผลและการวิเคราะห์สเปกตรัมการเปล่งแสงของพลาสมา

สเปกตรัมการเปล่งแสงของพลาสมาของ HMDSO กับ Ar และ HMDSO กับ O₂ ที่กำลังคลื่นวิทยุ 30 W แสดงดังรูปที่ 3 โดยมีตำแหน่งของเส้นสเปกตรัมและสปีซีส์ของพลาสมาแสดงไว้ในตารางที่ 1

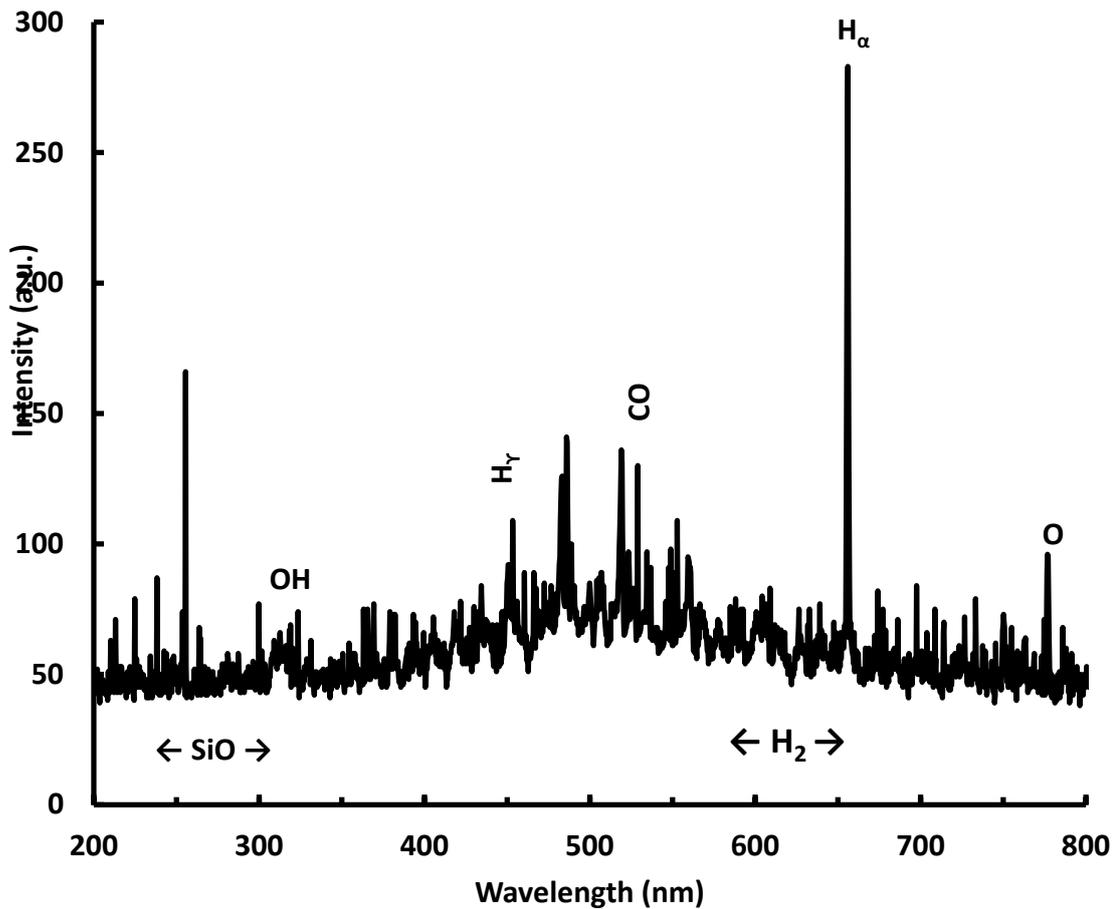
ตารางที่ 1 เส้นสเปกตรัมของพลาสมา HMDSO และสปีซีส์ของพลาสมา

สปีซีส์ของพลาสมา	ความยาวคลื่น (nm)
SiO	216 – 293 (เส้นหลัก)
SiH	424 (เส้นรอง)
H ₂	414
H _α , H _β , H _γ	586 – 670
C ₂	656.3, 486.1, 434.0
CO	512.9 – 516.5
OH	281 – 309
O	777

ในการแตกตัวของ HMDSO นั้น จะเกิดการแตกหักของพันธะระหว่าง Si-C ซึ่งมีพลังงานพันธะต่ำ เมื่อเกิดการชนกับอิเล็กตรอนจึงทำให้เกิดการหลุดออกของหมู่ CH₃ หลุดออกจากโครงสร้างของ HMDSO ดังจะเห็นได้จากการเปล่งแสงของ H, H₂ และ C₂ นอกจากนี้ยังมีการแตกหักของพันธะ Si-O-Si ซึ่งทำให้เกิดการเปล่งแสงของ SiO ที่ความยาวคลื่น 216 – 293 nm ในการใช้ก๊าซพาหะแตกต่างกัน จะทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างก๊าซพาหะกับพันธะที่แตกหักเหล่านี้ ทั้งนี้ SiO, C และ H จะมีบทบาทสำคัญในการสร้างฟิล์ม ทั้งในด้านองค์ประกอบและโครงสร้างที่ได้



รูปที่ 3 (ก)



รูปที่ 3 (ข)

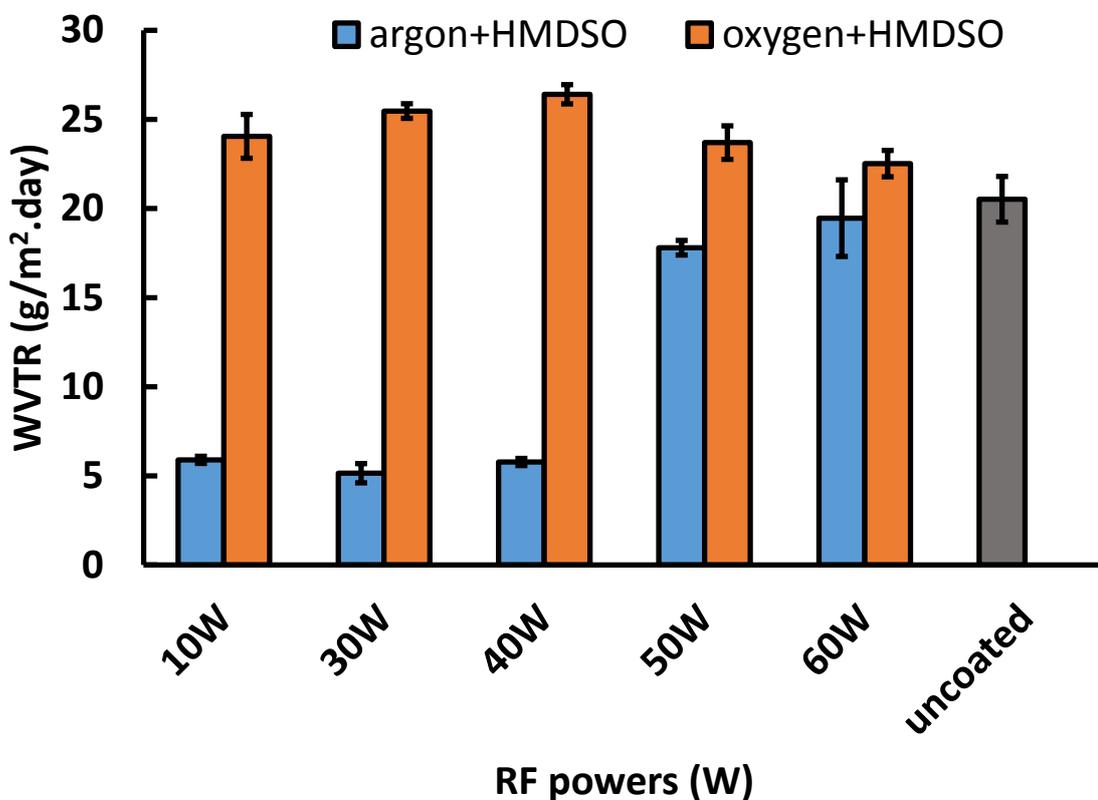
รูปที่ 3 (ก) สเปกตรัมการเปล่งแสงของพลาสมา Ar กับ HMDSO (ข) สเปกตรัมการเปล่งแสงของพลาสมา O₂ กับ HMDSO สเปกตรัมทั้งสองได้จากการใช้กำลังคลื่นวิทยุ 30 W

เมื่อใช้อาร์กอนเป็นก๊าซพาหะ (Ar/HMDSO) จะเห็นว่าสเปกตรัมประกอบด้วยเส้นที่เกิดจากการเปล่งแสงของสปีซีของไฮโดรเจนชัดเจน นอกจากนี้ยังมีการเปล่งแสงของหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl : OH) และ CO การเกิด OH และ CO เป็นผลจากอันตรกิริยาระหว่างอะตอมของออกซิเจนที่ตกค้างจากไอน้ำในระบบกับสปีซีที่มีคาร์บอนหรือไฮโดรเจนที่เกิดจากการเกิด dissociation ของ HMDSO

เมื่อใช้ออกซิเจนเป็นก๊าซพาหะ (O₂/HMDSO) จะเห็นเส้นการเปล่งแสงจากไฮโดรเจนอย่างชัดเจน และพบการเปล่งแสงของออกซิเจนที่ 777 nm การที่มีออกซิเจนในระบบนี้ทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนกับ Si-O หรือ Si-O-Si ในระบบและเกิดโครงสร้างของฟิล์มแบบ SiO₂

2. การวัด WVTR

ผลการวัด WVTR แสดงดังรูปที่ 4 เมื่อใช้อาร์กอนเป็นก๊าซพาหะ (Ar/HMDSO) โดยใช้กำลังคลื่นวิทยุเป็น 10 W, 30 W และ 40 W จะได้ฟิล์มที่ลด WVTR ของ PLA ลงอย่างมาก แต่เมื่อเพิ่มกำลังคลื่นวิทยุเป็น 50 W และ 60 W กลับทำให้ WVTR เพิ่มขึ้น แต่ไม่ได้มีค่ามากกว่าค่า WVTR ของ PLA ที่ไม่ผ่านการเคลือบฟิล์มใดๆ แสดงให้เห็นว่าฟิล์ม Ar/HMDSO จะทำให้ประสิทธิภาพในการสกัดกั้นไอน้ำของ PLA เพิ่มขึ้น ในทางตรงข้าม การใช้ ออกซิเจนเป็นก๊าซพาหะ (O₂/HMDSO) ส่งผลให้ WVTR ของ PLA เพิ่มขึ้นและมีค่ามากกว่า PLA ที่ไม่ถูกเคลือบฟิล์ม



รูปที่ 4 ผลการวัด WVTR ของฟิล์ม Ar/HMDSO และ O₂/HMDSO ที่สังเคราะห์โดยใช้กำลังคลื่นวิทยุต่างๆ

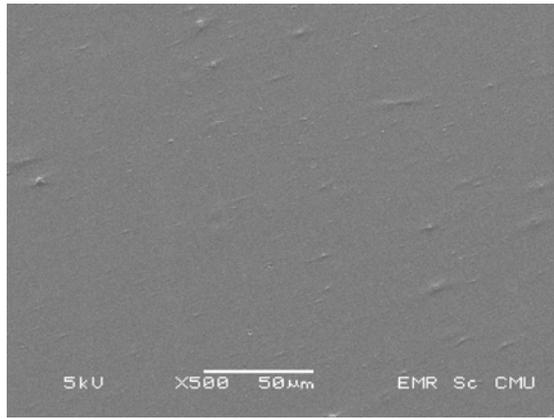
ในกระบวนการ plasma polymerization ฟิล์มที่เกิดจากกระบวนการนี้เป็นผลจากอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคในพลาสมากับฐานรอง (substrate) ซึ่งประกอบด้วย การตกสะสม (deposition) ของอนุภาคของโมโนเมอร์บนฐานรอง และการชนของไอออนหรืออนุภาคของโมโนเมอร์ในพลาสมากับฟิล์มบางที่เกิดบนฐานรองแล้ว กล่าวได้ว่า การเพิ่มขึ้นของ WVTR ในตัวอย่าง Ar/HMDSO ที่ใช้กำลังคลื่นวิทยุมากขึ้นเป็นผลมาจากการชนของอนุภาคพลังงานสูงในพลาสมากับฟิล์มที่เกิดขึ้นแล้ว จึงเกิด sputtering ขึ้น และอาจเกิดช่องว่าง (void)

หรือ pinhole ในฟิล์ม รวมทั้งทำให้ฟิล์มมีความขรุขระมากขึ้น ดังนั้น WVTR จึงมีค่าสูงขึ้นเพราะพื้นที่ผิวสัมผัสกับไอน้ำมีค่ามากขึ้น ปรากฏการณ์การเพิ่มขึ้นของพลังงานของอนุภาคในพลาสมาสามารถอธิบายได้ดังนี้คือ เมื่อเพิ่มกำลัง RF ความหนาแน่นของพลาสมา (plasma density) จะเพิ่มขึ้นเนื่องจากการชนกันของอิเล็กตรอนอิสระและอนุภาคที่เป็นกลาง (neutral) ที่ขึ้น จึงเกิด ionization และ dissociation เพิ่มขึ้น ความหนาแน่นของพลาสมาที่เพิ่มขึ้นนี้จะทำให้กำลัง RF ส่วนใหญ่ถูกดูดกลืนที่ skin depth ของพลาสมา อิเล็กตรอนบางส่วนที่มีพลังงานสูงจะเคลื่อนที่ผ่าน skin depth ในเวลาสั้น จึงมีเวลาเกิดอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าของ RF ใต้น้อย แต่อิเล็กตรอนเหล่านี้ยังสามารถเกิดการชนกับอนุภาคอื่นๆ ภายนอก skin depth ได้อยู่ จึงเกิดสปิตซ์ที่อยู่ในสภาวะถูกกระตุ้นเป็นจำนวนมาก ทั้งนี้เนื่องจาก mean free path ของอิเล็กตรอนลดลง จึงทำให้ความหนาแน่นของพลาสมาเพิ่มขึ้น แม้ว่าพลังงานจากคลื่นวิทยุจะถูกดูดกลืนลดลงในพลาสมาก็ตาม เมื่อพลาสมาที่มีความหนาแน่นมากขึ้นศักย์พลาสมา (plasma potential) จะลดลงเพื่อรักษาสภาพ quasineutrality เอาไว้ โดยจะมีการเพิ่มขึ้นมากของศักย์ของ DC-sheath รอบชิ้นงานในพลาสมา ไอออนที่เคลื่อนที่ผ่าน sheath จึงมีพลังงานสูงขึ้นและมีการชนกับฟิล์มที่เกิดขึ้นก่อนหน้านั้น กล่าวได้ว่าในกระบวนการ polymerization นี้ จะเกิดทั้งการตกสะสม (deposition) และ sputtering ไปพร้อมๆกัน การเกิด sputtering จะเป็นปัจจัยที่ทำให้ผิวฟิล์มที่ตกสะสมไปก่อนหน้านั้นมีความขรุขระมากขึ้นได้ ดังผลกระทบบต่อ WVTR

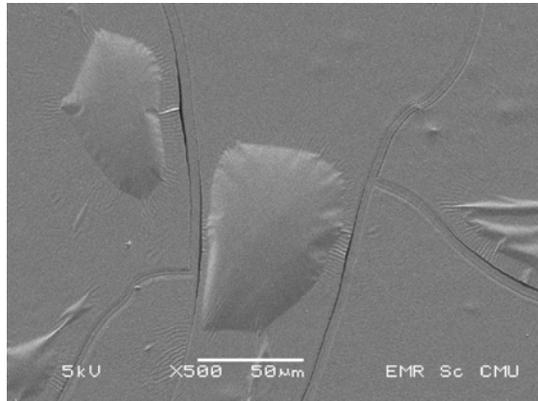
ในกรณีของการใช้ออกซิเจนเป็นก๊าซพาหะ (O_2 /HMDSO) จากสเปกตรัมของพลาสมาในรูปที่ 3 ซึ่งใช้ออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในการแตกตัวของก๊าซในพลาสมา คาดว่าควรจะมีฟิล์มแบบ SiO_2 -like ที่มีความหนาแน่นสูงและช่วยลด WVTR แต่ผลกลับเป็นตรงข้าม ฟิล์มเหล่านี้ทำให้ WVTR เพิ่มขึ้นมากกว่า PLA ที่ไม่ได้เคลือบฟิล์ม ซึ่งจะได้อภิปรายถึงสาเหตุในหัวข้อถัดไป

3. การตรวจสอบสภาพผิวของชิ้นงานด้วย SEM

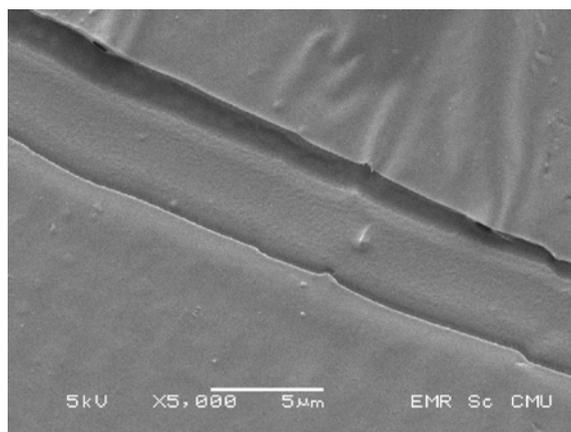
เมื่อตรวจสอบสภาพผิวของชิ้นงานด้วย SEM พบความแตกต่างของฟิล์ม Ar/HMDSO และ O_2 /HMDSO ซึ่งเป็นสาเหตุของความแตกต่างของ WVTR ของฟิล์มทั้งสอง ดังแสดงในรูปที่ 5 กล่าวคือ ฟิล์ม Ar/HMDSO มีลักษณะเรียบ ส่วนฟิล์ม O_2 /HMDSO จะมีรอยแตกปรากฏอยู่ นอกจากนี้ยังเกิดการลอกออกจากฐานรองและเกิดการผิดรูป (deformation) ของฐานรอง สิ่งเหล่านี้เป็นปัจจัยที่ทำให้ WVTR ของชิ้นงานมีค่าเพิ่มขึ้น เป็นที่ทราบกันว่าการเกิดรอยแตกและลอกออกของฟิล์มบางบนฐานรองนั้นเป็นผลมาจากความเค้นตกค้าง (residual stress) ในฟิล์ม ความเค้นตกค้างประกอบด้วย 2 ส่วนคือ intrinsic stress และ thermal stress ในการทดลองนี้ thermal stress จะไม่มีผลต่อความเค้นตกค้างในฟิล์ม เพราะการเคลือบฟิล์มทำที่อุณหภูมิห้อง (ประมาณอุณหภูมิห้อง) ส่วน intrinsic stress เป็นความเค้นที่เกิดจากการเติบโตของโครงสร้างของฟิล์ม เป็นความเค้นที่ไม่สามารถหลีกเลี่ยงได้ ในกรณีของฟิล์ม O_2 /HMDSO บน PLA โครงสร้างของฟิล์มเป็นแบบ SiO_x -like ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีสมบัติเชิงกลแตกต่างจาก PLA มาก กล่าวคือ ฟิล์ม SiO_x -like



รูปที่ 5 (ก)



รูปที่ 5 (ข)



รูปที่ 5 (ค)

รูปที่ 5 ลักษณะของฟิล์ม (ก) Ar/HMDSO (ข) O₂/HMDSO และ (ค) รอยแตกบนฟิล์ม O₂/HMDSO

จะมีความแข็งแรง (toughness) มากกว่า PLA จึงเกิดความเค้นขึ้นในบริเวณ interface และเกิดความเค้นกด (compressive stress) ขึ้นในฟิล์ม ดังจะเห็นได้จากการเกิด buckling [26-28] ซึ่งมี strain energy density สูง การเกิดรอยแตกเป็นผลมาจากอัตราการปลดปล่อยพลังงาน (energy release rate) ของ buckling เหล่านี้ กล่าวได้ว่าการสร้างฟิล์ม SiO_x-like ที่แข็งมากบนฐานรอง PLA ที่เป็นพอลิเมอร์ซึ่งอ่อนกว่า จะทำให้เกิดความเค้นตกค้างจากการไม่เข้ากันของสมบัติเชิงกล จากรายงานของ Körner และคณะ [29] ฟิล์ม O₂/HMDSO สามารถมีความเค้นตกค้างสูงถึง -487 MPa เมื่อเคลือบบน PET ความเค้นนี้ส่งผลให้เกิด buckling จาก compressive stress และเมื่อ strain energy ในส่วนที่เกิด buckling มีค่ามาก ก็จะทำให้เกิดรอยแตกได้ ซึ่งรอยแตกและการเกิด buckling ในฟิล์มจะเพิ่มขึ้นที่ผิวสัมผัสกับไอน้ำจึงทำให้ไอน้ำแพร่ผ่านฟิล์มและ PLA ได้มากกว่าในกรณีที่ไม่มียอยแตกเกิดขึ้น

4. การวิเคราะห์ด้วย XPS

ได้นำตัวอย่าง Ar/HMDSO และ O₂/HMDSO ที่ใช้กำลังคลื่นวิทยุ 10 W และ 30 W ไปวิเคราะห์องค์ประกอบและพันธะในฟิล์มโดยใช้ XPS องค์ประกอบของฟิล์มแสดงดังตารางที่ 2

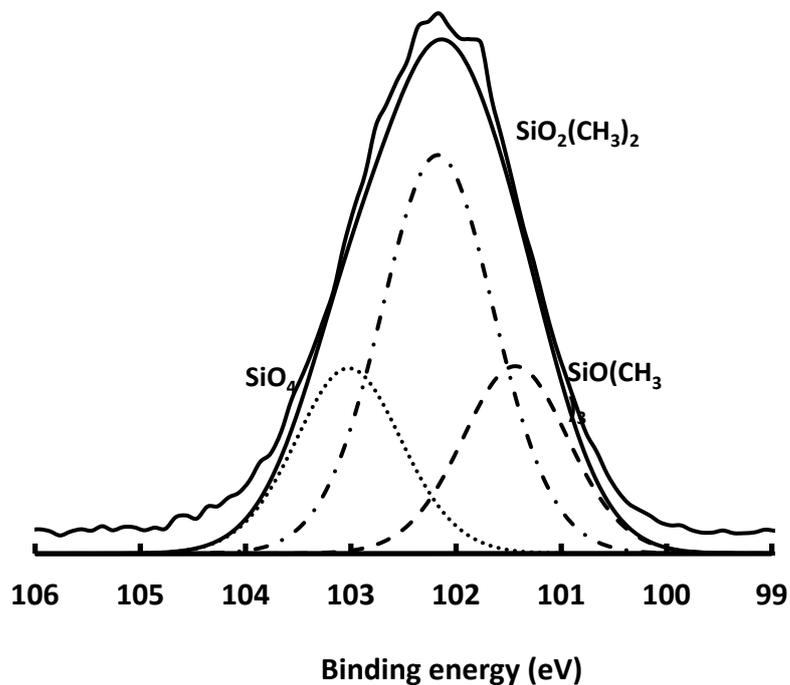
ตารางที่ 2 องค์ประกอบของฟิล์มจากการวิเคราะห์ด้วย XPS

ก๊าซพาหะ	กำลังคลื่นวิทยุ (W)	ความเข้มข้นเชิงอะตอม (%)		
		Si	C	O
Ar	10	19.69	48.58	31.72
Ar	30	16.54	61.41	22.32
O ₂	10	27.94	6.50	65.96
O ₂	30	27.49	3.15	69.36

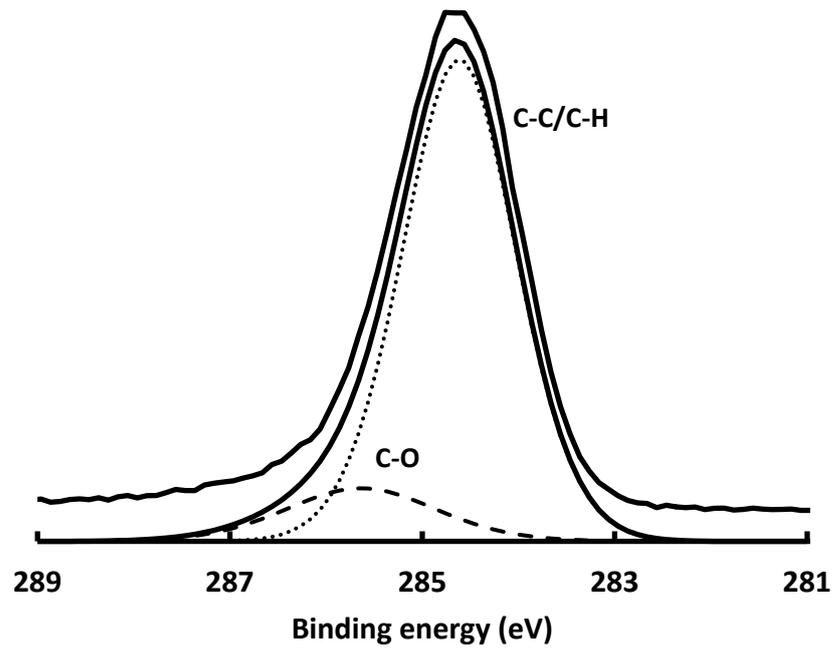
จะเห็นว่าฟิล์ม Ar/HMDSO มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในปริมาณสูง ส่วน O₂/HMDSO มีคาร์บอนน้อยและมีซิลิกอนกับออกซิเจนเป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่ แสดงให้เห็นว่าการใช้ออกซิเจนเป็นก๊าซพาหะในการสร้างฟิล์มของ HMDSO จะทำให้ได้ฟิล์มที่มีลักษณะของการ cross-linking สูง และฟิล์มมีความเป็น SiO_x มากกว่าการใช้อาร์กอนเป็นก๊าซพาหะในการสร้างฟิล์ม การสูญเสียคาร์บอนในฟิล์ม O₂/HMDSO เป็นผลจาก preferential etching ของก๊าซออกซิเจนและการเกิด oxidation ในพลาสมา [30, 31] นอกจากนี้เมื่อเพิ่มกำลังของคลื่นวิทยุ ส่วนประกอบที่เป็น organic ของ HMDSO จะเกิดการแตกหักจากพันธะของมันและการที่มี

ออกซิเจนเป็นจำนวนมากในระบบจะทำให้เกิด oxidation ของส่วนประกอบเหล่านี้ กลายเป็น CO หรือ CO₂ ซึ่งไม่มีส่วนในการเกิดฟิล์ม

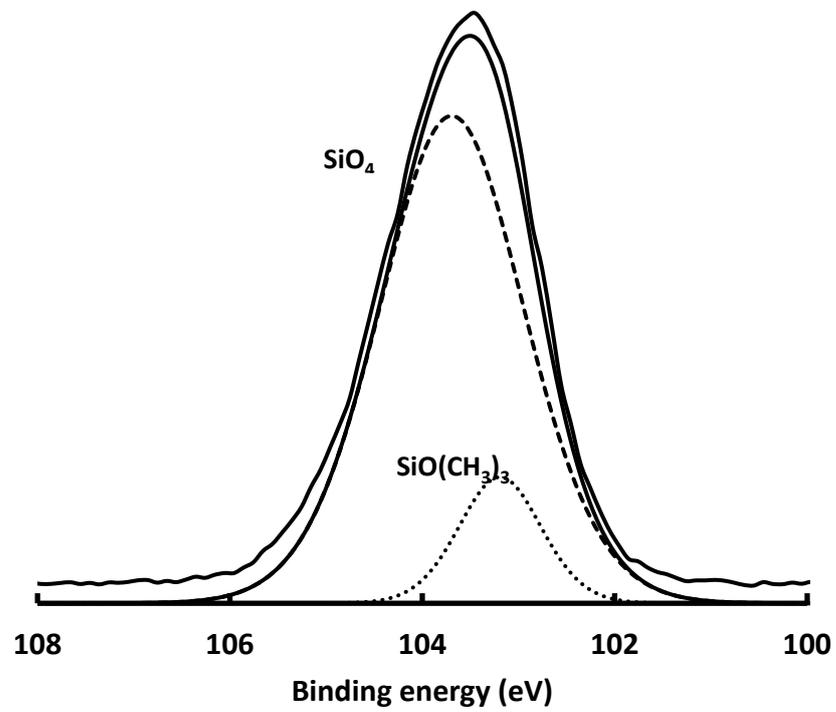
จากการวิเคราะห์สเปกตรัมของ XPS ของฟิล์ม Ar/HMDSO และ O₂/HMDSO ที่ใช้กำลัง RF 30 W ดังแสดงในรูปที่ 6 สเปกตรัมของ Si2p ของ Ar/HMDSO ประกอบด้วยพันธะ SiO₂(CH₃)₂, SiO(CH₃)₃ และ SiO₄ โดยพีคของ SiO₂(CH₃)₂ มีความเข้มสูงที่สุด ซึ่งเป็นลักษณะของ polydimethyl siloxane : PDMS) โดย SiO(CH₃)₃ เป็นผลมาจากการเกิด oxidation ของ PDMS ส่วนพีค C1s ประกอบด้วยพันธะ C-C/C-H เป็นหลัก และมี C-O อยู่ด้วยเล็กน้อย ส่วนฟิล์ม O₂/HMDSO พีคของ Si2p ประกอบด้วย SiO₄ เป็นหลัก และมีพีคที่มีความเข้มต่ำของ SiO(CH₃)₃ ด้วย โดย SiO₄ นี้เป็นสิ่งที่แสดงให้เห็นว่ามีการเกิด oxidation ของฟิล์มอย่างสมบูรณ์เมื่อใช้ O₂ เป็นก๊าซพาหะในการสร้างฟิล์ม นอกจากนี้ยังมีการเกิด oxidation ของ methyl group ซึ่งทำให้ปรากฏหมู่ฟังก์ชัน COOH/COOR ในสเปกตรัม C1s ของ O₂/HMDSO โดยพีคหลักของ C1s คือ C-C/C-H และมีองค์ประกอบ C-O ด้วย จากการวิเคราะห์พันธะเคมีในฟิล์มทำให้สามารถกล่าวได้ว่า เมื่อใช้ Ar เป็นก๊าซพาหะฟิล์มจะมีลักษณะเป็นออร์แกนิก SiO_xC_yH_z ส่วนการใช้ O₂ เป็นก๊าซพาหะจะเกิดฟิล์มที่มีลักษณะ SiO_x-like



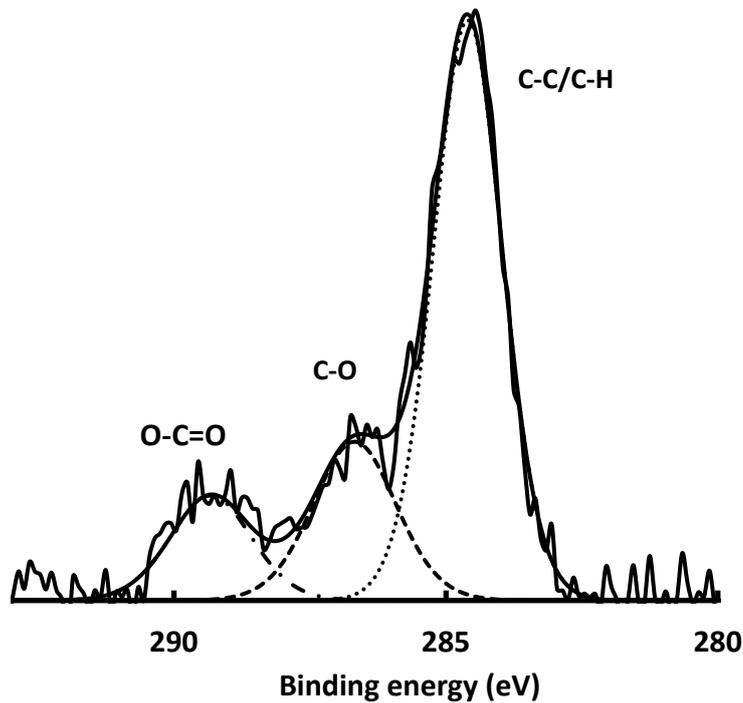
รูปที่ 6 (ก)



รูปที่ 6 (ข)



รูปที่ 6 (ค)

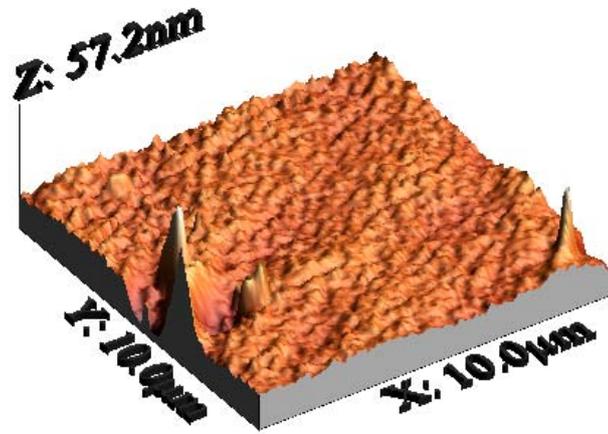


รูปที่ 6 (ง)

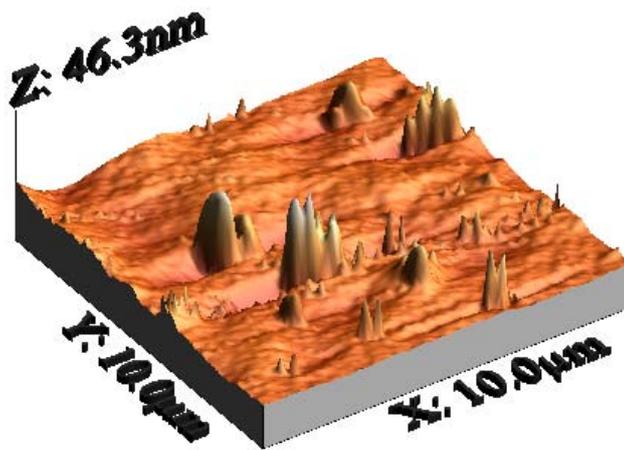
รูปที่ 6 สเปกตรัมจาก XPS ของฟิล์มที่เคลือบโดยใช้กำลัง RF 30 W (ก) Si2p ของ Ar/HMDSO (ข) C1s ของ Ar/HMDSO (ค) Si2p ของ O₂/HMDSO และ (ง) C1s ของ O₂/HMDSO

5. การวิเคราะห์พื้นผิวด้วย AFM

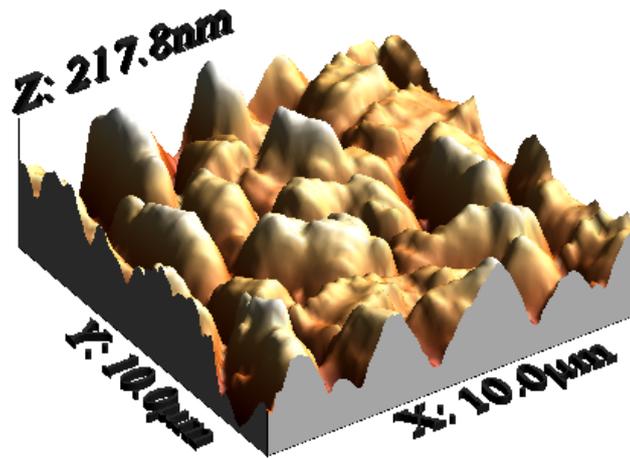
ผลการวิเคราะห์พื้นผิวของ PLA และฟิล์ม HMDSO ที่เคลือบโดยใช้กำลัง RF และก๊าซพาหะทั้ง 2 ชนิด แสดงดังรูปที่ 7 ชิ้นงาน PLA มีลักษณะค่อนข้างเรียบ โดยมีค่าความขรุขระ (roughness) 2.99 nm เมื่อเคลือบฟิล์ม Ar/HMDSO ที่ 10 W จะมีค่าความขรุขระเพิ่มขึ้น และเมื่อใช้กำลัง RF 50 W ก็จะได้ฟิล์มที่ขรุขระมากขึ้นอีก ทั้งนี้เป็นผลจากการตกกระทบของไอออนพลังงานสูงที่เคลื่อนที่ผ่าน DC-sheath voltage ซึ่งจะมีค่ามากขึ้นเมื่อความหนาแน่นพลาสมาสูงขึ้นที่ 50 W การที่ฟิล์มมีความขรุขระมากขึ้นจะเพิ่มพื้นที่ผิวสำหรับการส่งผ่านไอน้ำ จึงส่งผลให้ WVTR เพิ่มขึ้นดังที่ได้กล่าวไว้ในการวัด WVTR ส่วนฟิล์ม O₂/HMDSO ที่ใช้กำลัง RF 10 W และ 50 W จะมีความขรุขระและความขรุขระนี้จะลดลงเมื่อเพิ่มกำลัง RF การที่ฟิล์มมีผิวเรียบขึ้นเมื่อใช้กำลัง RF สูง เป็นผลจากการเกิด etching จากสปิชีส์ของออกซิเจนในพลาสมา ดังจะเห็นจาก emission spectrum ที่ได้กล่าวมาข้างต้น



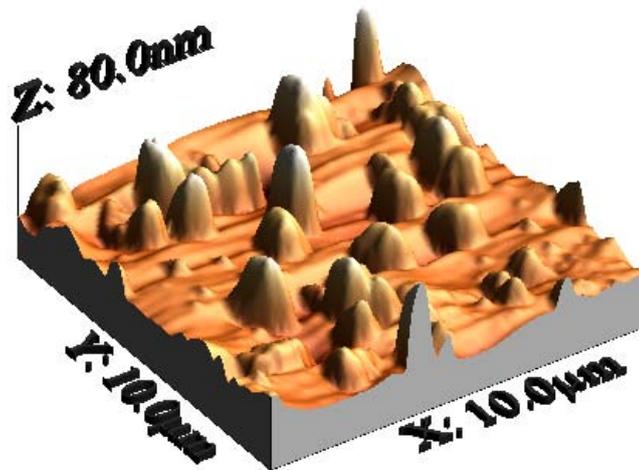
รูปที่ 7 (ก)



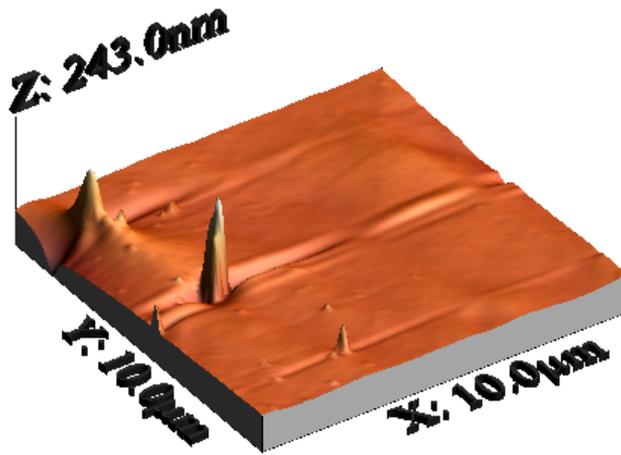
รูปที่ 7 (ข)



รูปที่ 7 (ค)



รูปที่ 7 (ง)



รูปที่ 7 (จ)

รูปที่ 7 ภาพจาก AFM ของชิ้นงาน (ก) PLA ที่ไม่ได้เคลือบฟิล์ม (ข) ฟิล์ม Ar/HMDSO ใช้ RF 10W (ค) ฟิล์ม Ar/HMDSO ใช้ RF 50 W (ง) ฟิล์ม O₂/HMDSO ใช้ RF 10W และ (จ) ฟิล์ม O₂/HMDSO ใช้ RF 50 W

6. การวัดความหนาของฟิล์ม

ความหนาของฟิล์มวัดจากฟิล์มที่ใช้ซิลิกอนเป็นฐานรอง ผลการวัดแสดงดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ความหนาของฟิล์มที่อยู่บนฐานรองซิลิกอน

กำลังคลื่นวิทยุ (W)	ความหนา (nm)	
	Ar/HMDSO	O ₂ /HMDSO
10	95.6 ± 0.5	51.6 ± 0.2
20	164.7 ± 0.7	43.5 ± 0.8
30	188.7 ± 0.9	54.5 ± 0.2
40	131.3 ± 0.3	51.9 ± 0.3
50	172.1 ± 0.9	88.6 ± 0.9
60	167.4 ± 0.4	66.0 ± 0.3

จะเห็นว่าฟิล์มที่ใช้ Ar เป็นก๊าซพาหะมีความหนามากกว่าเมื่อใช้ O₂ เป็นก๊าซพาหะ และฟิล์ม O₂/HMDSO มีรอยแตกดั่งที่ใต้กล่าวข้างต้น แม้จะมีความหนาน้อยกว่าฟิล์ม Ar/HMDSO แสดงว่าฟิล์มมีความเค้นสูงมาก

ตอนที่ 2 การสร้างฟิล์มบางของ HMDSO โดยใช้เครื่องกำเนิดพลาสมาแบบ multicusp และความต่างศักย์สูงโดยใช้ออกซิเจนเป็นก๊าซพาหะ

วิธีทดลอง

1. การเตรียมวัสดุฐานรอง (substrate)

วัสดุฐานรองที่ใช้มี 2 ชนิด ได้แก่

- แผ่นซิลิกอน เพื่อนำไปใช้ในการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (atomic force microscopy)
 - กระจกสไลด์ เพื่อนำไปใช้ในการวิเคราะห์ด้วย spectroscopic ellipsometry
- การทำความสะอาดวัสดุฐานรอง

1.1 แผ่นซิลิกอน

- 1.1.1 ล้างแผ่นซิลิกอนด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 นาที โดยใช้อะซิโตนเป็นสารละลายสำหรับล้าง
- 1.1.2 ล้างแผ่นซิลิกอนด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 5 นาที โดยใช้เอทิลแอลกอฮอล์เป็นสารละลายสำหรับล้าง เพื่อล้างอะซิโตนออกจากแผ่นซิลิกอน
- 1.1.3 นำแผ่นซิลิกอนใส่ลงน้ำกลั่น แล้วล้างด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 5 นาที
- 1.1.4 เป่าแผ่นซิลิกอนให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน (N₂)

1.2 กระจกสไลด์

- 1.2.1 แช่กระจกสไลด์ในน้ำยาทำความสะอาด Decon 90 ความเข้มข้น 5% อย่างน้อย 2 ชั่วโมง ขณะแช่ไม่ควรวางกระจกสไลด์ซ้อนกัน เพราะจะทำให้สารละลายสัมผัสกับพื้นผิวได้น้อย
- 1.2.2 ล้างกระจกสไลด์โดยให้น้ำกลั่นไหลผ่านด้านละ 30 วินาที
- 1.2.3 เป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน (N₂)

2. สารละลายเฮกซะเมทิลไดไซลอกเซน (HMDSO)

สารละลาย HMDSO เป็นสารที่ซื้อจากบริษัท Sigma Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา ใช้โดยไม่ผ่านกระบวนการใดๆ

3. การสร้างฟิล์มบางของ HMDSO บนแผ่นซิลิกอนและกระจกสไลด์โดยใช้เครื่องกำเนิดพลาสมาแบบ multicusp

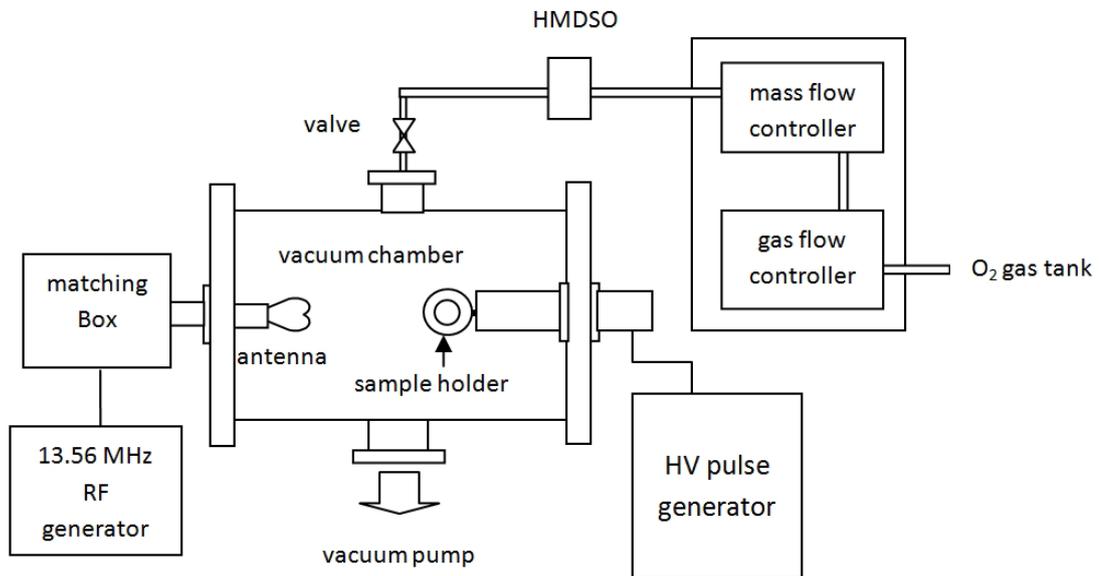
การสังเคราะห์ฟิล์มแบ่งเป็นสองวิธีได้แก่

3.1 ใช้ศักย์ไฟฟ้าลบแบบห้วง (HV) -3 kV โดยการต่อแหล่งกำเนิดความต่างศักย์สูงเข้ากับแท่นวางตัวอย่าง ทำการสังเคราะห์ฟิล์ม โดยใช้ค่าความถี่ของความต่างศักย์เป็น 100 Hz, 200 Hz, 300 Hz, 400 Hz และ 500 Hz ตามลำดับ

3.2 ใช้ศักย์ไฟฟ้าลบแบบห้วง (HV) -3 kV ร่วมกับคลื่นวิทยุ (RF) ความถี่ 13.56 MHz กำลัง 20 W ทำการสังเคราะห์โดยใช้ค่าความถี่ของความต่างศักย์เป็น 100 Hz, 200 Hz, 300 Hz, 400 Hz และ 500 Hz ตามลำดับ และสังเคราะห์ฟิล์มโดยใช้เฉพาะความถี่คลื่นวิทยุเพื่อใช้เปรียบเทียบผลการทดลอง

ในการทดลองนี้จะสร้างฟิล์มบางของ HMDSO โดยนำไอระเหยของ HMDSO เข้าสู่เครื่องกำเนิดพลาสมาผสมกับก๊าซพาหะ (carrier gas) ก๊าซพาหะที่ใช้คือออกซิเจน ทั้งนี้เพื่อศึกษาสมบัติของฟิล์ม HMDSO ที่ได้จากกระบวนการเกิดพลาสมาที่แตกต่างกัน

ขวดแก้วบรรจุสารละลาย HMDSO จะถูกอุ่นให้มีอุณหภูมิประมาณ 55-60 °C โดยใช้ water bath ก๊าซพาหะจะถูกปล่อยเข้ามาในขวดแก้วนี้และส่งเข้าไปในเครื่องกำเนิดพลาสมาพร้อมกับไอของ HMDSO ผ่านทางวาล์วเข็ม (needle valve) โดยความดันของก๊าซพาหะร่วมกับ HMDSO จะมีค่าประมาณ 1.6×10^{-1} Torr ในเครื่องกำเนิดพลาสมา เครื่องกำเนิดพลาสมาที่ใช้ในการทดลองแสดงดังรูปที่ 8 และรูปที่ 9



รูปที่ 8 แผนภาพเครื่องกำเนิดพลาสมาที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ 9 เครื่องกำเนิดพลาสมาที่ใช้ในการทดลอง

ภาชนะสุญญากาศทำมาจากโลหะ มีการติดตั้งแม่เหล็กแบบกลีบมะเฟือง (multicusp) ดังแสดงในรูปที่ 9 เพื่อเพิ่มความสม่ำเสมอในการกระจายตัวในแนวรัศมีของพลาสมา โดยเครื่องกำเนิดพลาสมาสามารถสร้างพลาสมาเพื่อให้เกิดพลาสมาพอลิเมอร์ไอโซไซแนลได้ 2 ลักษณะ คือ

- ใช้ศักย์ไฟฟ้าลบแบบห้วง

ความต่างศักย์สูงทำให้เกิดสนามไฟฟ้าเป็นผลให้ก๊าซเกิดการไอออไนเซชัน การสร้างพลาสมาด้วยวิธีนี้จะใช้เครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้าลบแบบห้วงดังแสดงในรูปที่ 9 ต่อเข้ากับแท่นวางตัวอย่างภายในภาชนะสุญญากาศ ปลดปล่อยก๊าซหรือไอระเหยของสารที่ต้องการสร้างพลาสมาเข้าไปในภาชนะสุญญากาศ การทดลองครั้งนี้ใช้ความต่างศักย์ -3 kV ความต่างศักย์สูงที่ให้เข้าไปจะทำให้เกิดสนามไฟฟ้าดึงอิเล็กตรอนอิสระ และอิเล็กตรอนจากอะตอมของก๊าซ ทำให้ก๊าซแตกตัวเป็นไอออน โดยความต่างศักย์สูงจะให้เข้าไปเป็นช่วง หรือ pulse คือการให้และหยุดสลับกัน ขึ้นอยู่กับค่าความถี่ที่ใช้ ช่วงที่ให้ความต่างศักย์สูงเข้าไปจะเกิดกระบวนการที่เรียกว่า sub-plantation ไอออนที่อยู่ในพลาสมามีพลังงานสูง ทำให้สามารถเข้าไปชนตัวอย่างได้ลึกกว่าส่วนช่วงที่หยุดให้ความต่างศักย์จะเกิดกระบวนการ deposition ไอออนจะมีพลังงานต่ำมาก จึงเข้าไปชนได้ไม่ลึกเท่าช่วงที่ให้ความต่างศักย์สูง

- ใช้ความถี่คลื่นวิทยุ

คลื่นวิทยุทำให้อนุภาคของก๊าซแตกตัวเป็นไอออน การสร้างพลาสมาด้วยวิธีนี้จะใช้แหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุดังแสดงในรูปที่ 9 ให้กำลังแก่ antenna ที่อยู่ในภาชนะสุญญากาศ โดย antenna จะเหนี่ยวนำให้เกิดสนามไฟฟ้า ทำให้อิเล็กตรอนอิสระชนกับอนุภาคของก๊าซ ทำให้แตกตัวเป็นไอออนเกิดเป็นพลาสมา การศึกษานี้สร้างพลาสมาขึ้นด้วยการให้คลื่นวิทยุกำลัง 20 W ความถี่ 13.56 MHz มี matching network ทำ

หน้าที่ปรับอิมพีแดนซ์ขาออกของแหล่งกำเนิดความถี่คลื่นวิทยุให้สอดคล้องกับอิมพีแดนซ์ของพลาสมา ตัวแปรต่างๆในการทดลองแสดงในตารางที่ 4 และตารางที่ 5

ตารางที่ 4 ตัวแปรและเงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์มด้วยการใช้ศักย์ไฟฟ้าลบแบบห้วง (HV)

ความถี่ (Hz)	100	200	300	400	500
อัตราการไหลของก๊าซออกซิเจน (sccm)	7	7	7	7	7
ความต่างศักย์ (kV)	-3	-3	-3	-3	-3
ความกว้างของของศักย์ไฟฟ้า (μ s)	21	20	22	21	22
อุณหภูมิห้อง ($^{\circ}$ C)	25	22	25.5	23.5	23
อุณหภูมิน้ำ ($^{\circ}$ C)	ควบคุมให้อยู่ในระหว่าง 55-60				
เวลา (นาที)	120	120	120	120	120

ตารางที่ 5 ตัวแปรและเงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์มด้วยการใช้ศักย์ไฟฟ้าลบแบบห้วงร่วมกับความถี่คลื่นวิทยุ (HV ร่วมกับ RF)

ความถี่ (Hz)	เฉพาะ RF	100	200	300	400	500
อัตราการไหลของก๊าซออกซิเจน (sccm)	7.8	7	7.8	7.8	7.8	7.8
ความต่างศักย์ (kV)	-	-3	-3	-3	-3	-3
กำลังคลื่นวิทยุ (W)	20	20	20	20	20	20
ความกว้างของห้วงศักย์ไฟฟ้า (μ s)	-	30	20	20	20	20
อุณหภูมิห้อง ($^{\circ}$ C)	25	25	22.5	22.5	24	24
อุณหภูมิน้ำ ($^{\circ}$ C)	ควบคุมให้อยู่ในระหว่าง 55-60					
เวลา (นาที)	120	120	120	120	120	120

4. การวัดสมบัติของฐานรองก่อนและหลังการเคลือบฟิล์ม HMDSO

4.1 การวิเคราะห์สัญญาณของตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (atomic force microscope: AFM) ใช้เครื่อง AFM Nanoscope III (Digital Instrument, USA) ที่ศูนย์เครื่องมือกลาง ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ทำงานในโหมด tapping ในอัตราสแกน 1 Hz และ sampling rate เป็น 256/line

4.2 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของตัวอย่างโดยใช้เครื่อง ellipsometer α -SE Spectroscopic Ellipsometer (J.A. Woollam, USA) ที่ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

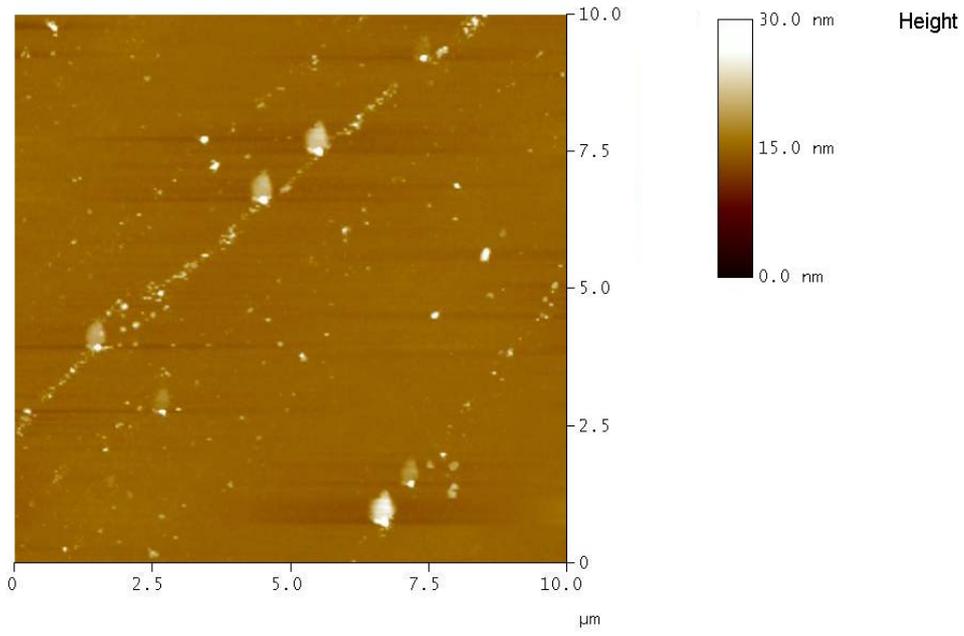
ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองตอนที่ 2

1. การวิเคราะห์สัญญาณของตัวอย่างด้วย AFM

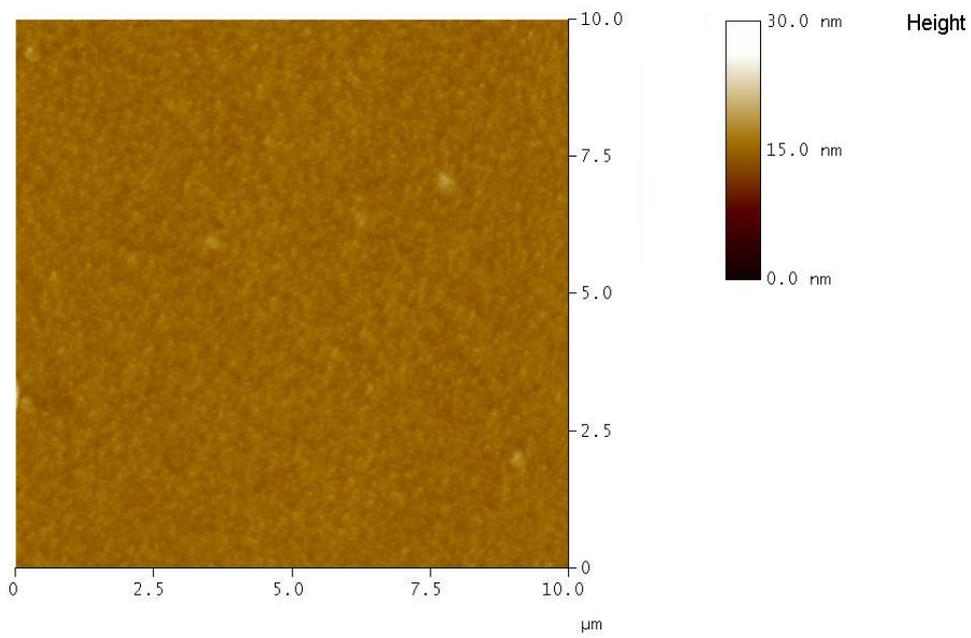
นำฟิล์มที่ได้มาวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (atomic force microscope : AFM) โดยสแกนในพื้นที่ $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ และนำผลที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Nanoscope III 5.12r3

1.1 ฟิล์มที่ได้จากการใช้ศักย์ไฟฟ้าลบแบบห้วง

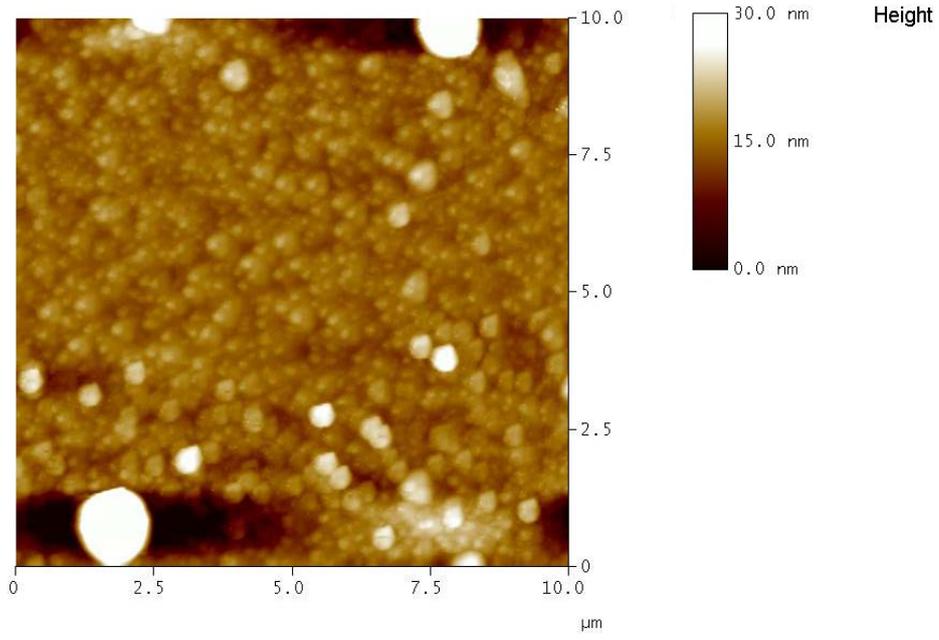
จากการวิเคราะห์ฟิล์มที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยศักย์ไฟฟ้าลบแบบห้วง -3 kV พบว่าผิวฟิล์มมีลักษณะค่อนข้างเรียบ ฟิล์มมีลักษณะเป็นเกรนเมื่อใช้ความถี่ของความต่างศักย์ 200 Hz และ 400 Hz ลักษณะสัญญาณนิตยาของแผ่นซิลิกอนเปล่าและฟิล์มที่สังเคราะห์ด้วยการใช้ศักย์ไฟฟ้าลบแบบห้วงแสดงในรูปที่ 10 (ก)-(ง)



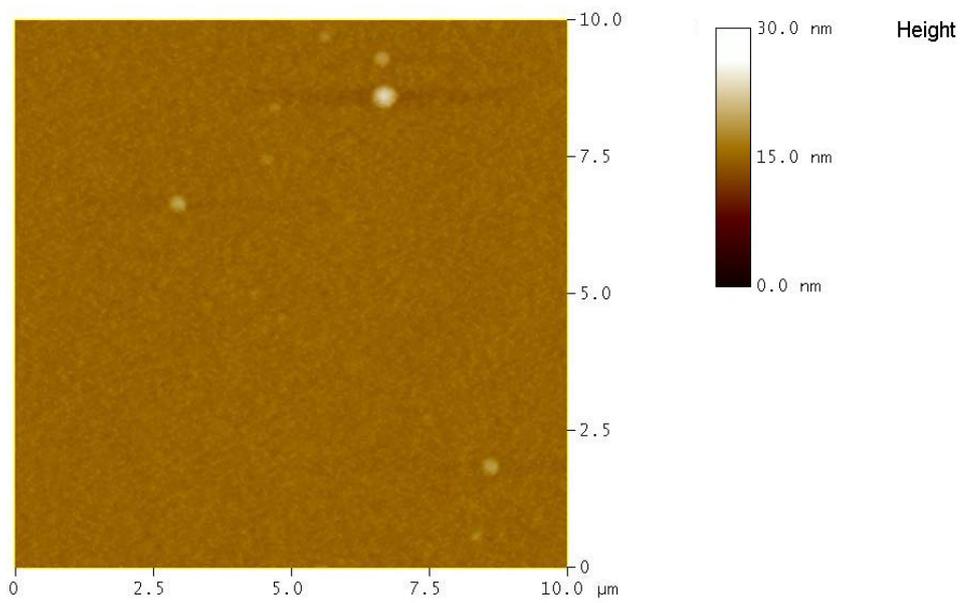
รูปที่ 10 (ก)



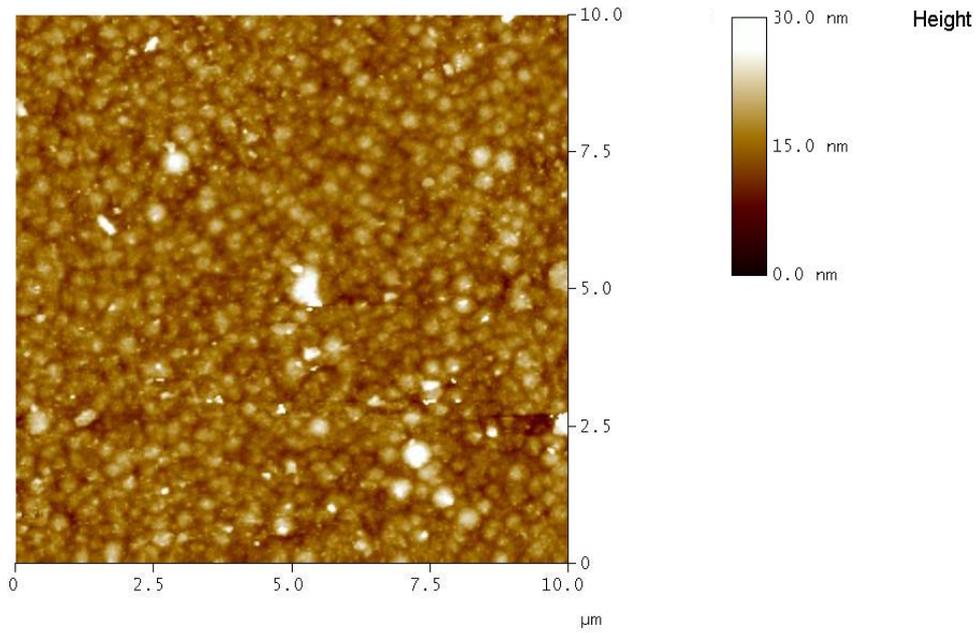
รูปที่ 10 (ข)



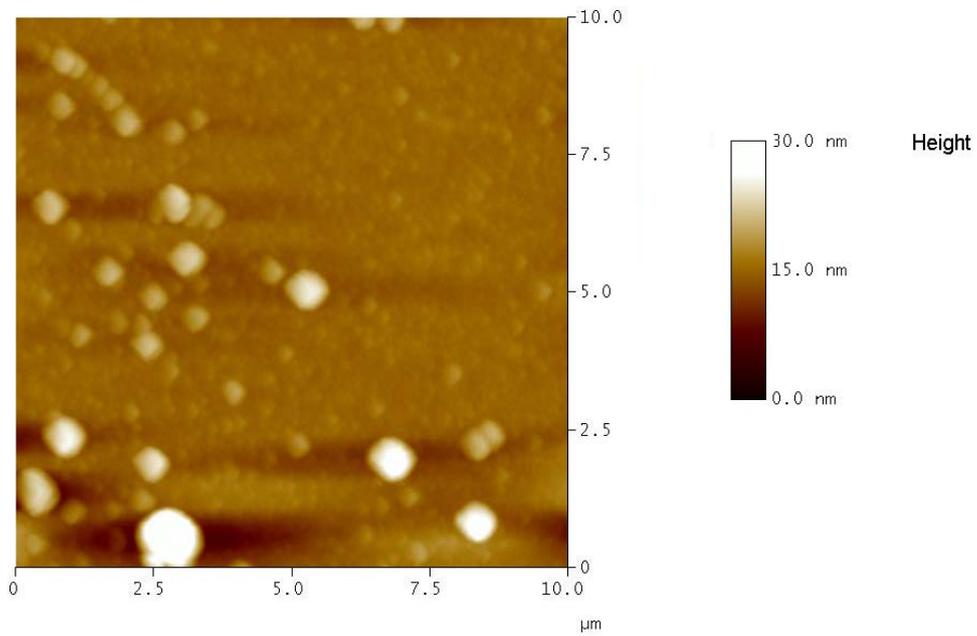
รูปที่ 10 (ค)



รูปที่ 10 (ง)



รูปที่ 10 (จ)

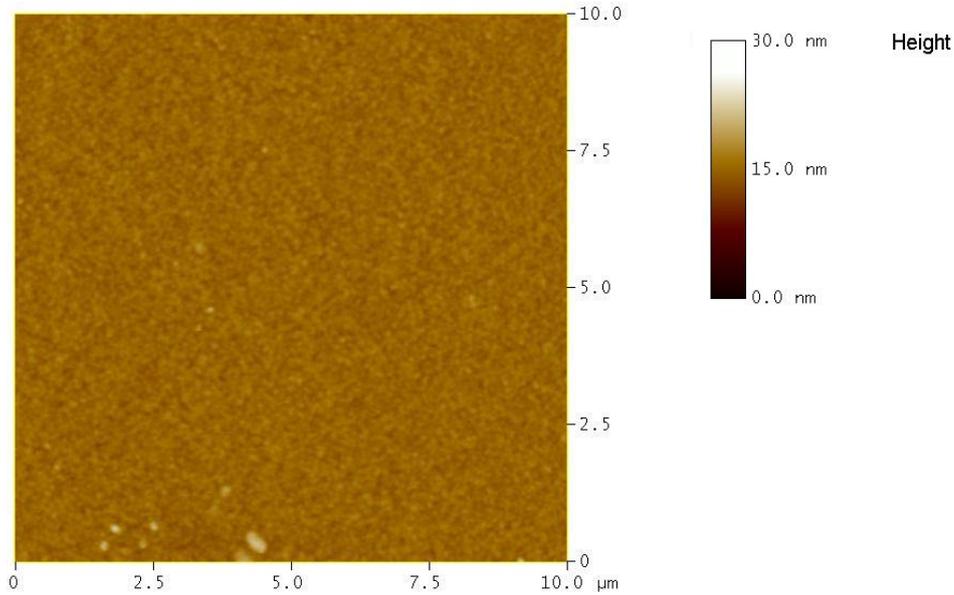


รูปที่ 10 (ข)

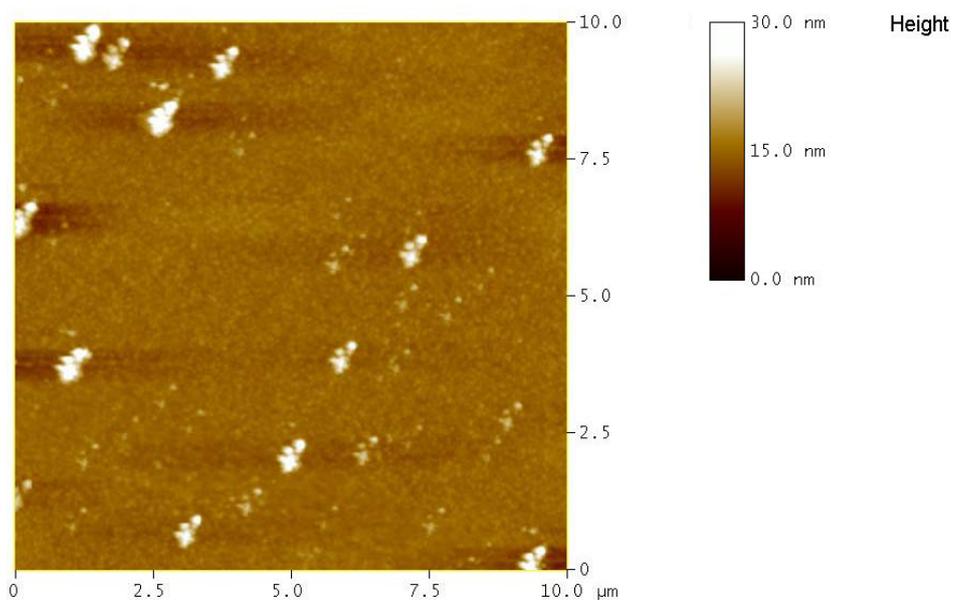
รูปที่ 10 ภาพจาก AFM แสดงพื้นผิวของชิ้นงานจากการสังเคราะห์ด้วย HV (ก) แผ่นซิลิกอนที่ไม่ได้เคลือบฟิล์ม (ข) ความถี่ 100 Hz (ค) ความถี่ 200 Hz (ง) ความถี่ 300 Hz (จ) ความถี่ 400 Hz (ฉ) ความถี่ 500 Hz

1.2 พิล์มที่ได้จากการใช้ศักย์ไฟฟ้าลบแบบห้วงร่วมกับคลื่นวิทยุ

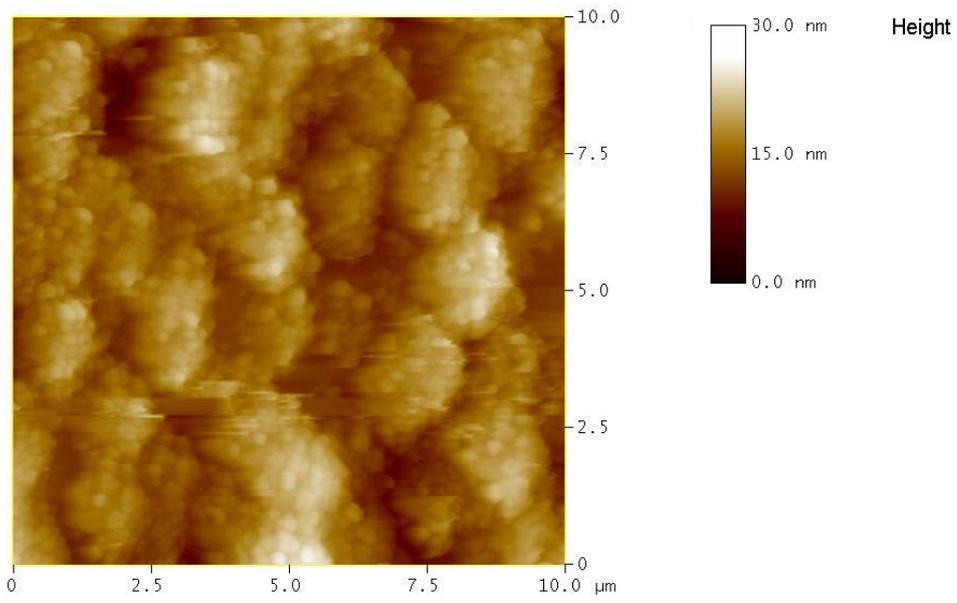
เมื่อใช้เฉพาะความถี่คลื่นวิทยุในการสังเคราะห์ฟิล์ม จะได้ฟิล์มที่มีผิวเรียบ ดังแสดงในรูปที่ 11 (ก)
เมื่อใช้ศักย์ไฟฟ้าลบแบบห้วงความถี่ 100 Hz ร่วมกับคลื่นวิทยุ จะได้ฟิล์มที่เรียบ และจะมีลักษณะขรุขระมากขึ้นเมื่อเพิ่มความถี่ของศักย์ไฟฟ้าลบ ดังแสดงในรูปที่ 11 (ข) – (จ)



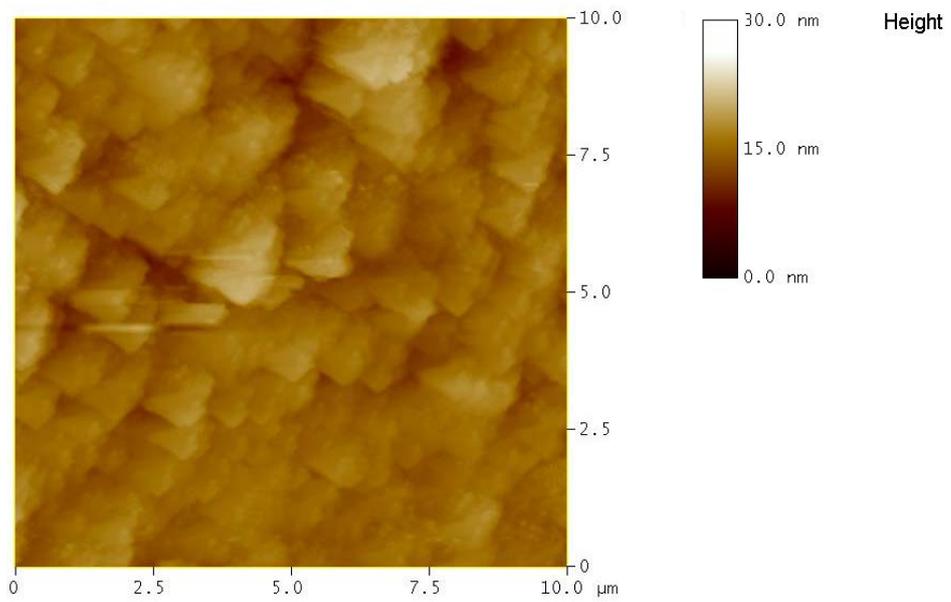
รูปที่ 11 (ก)



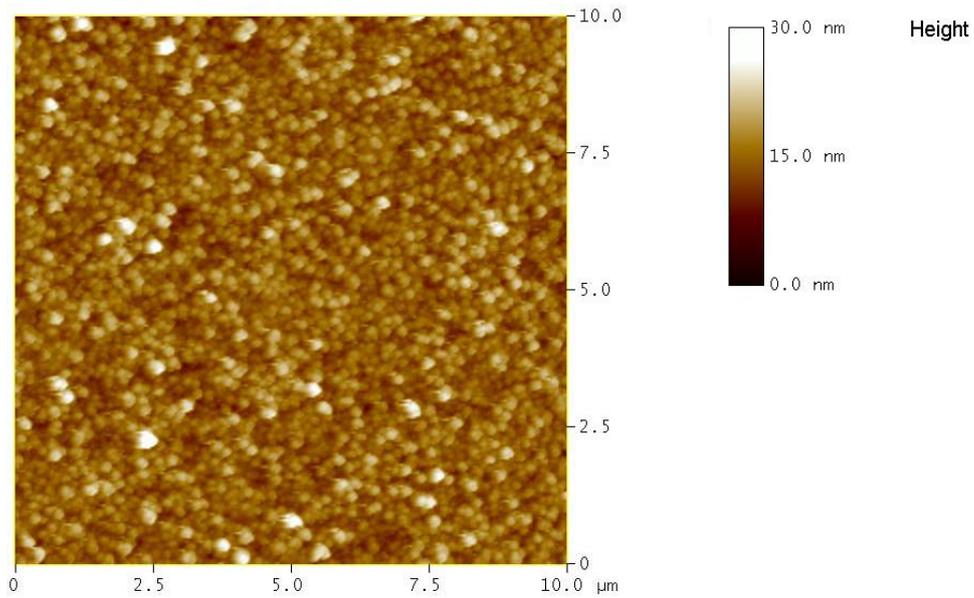
รูปที่ 11 (ข)



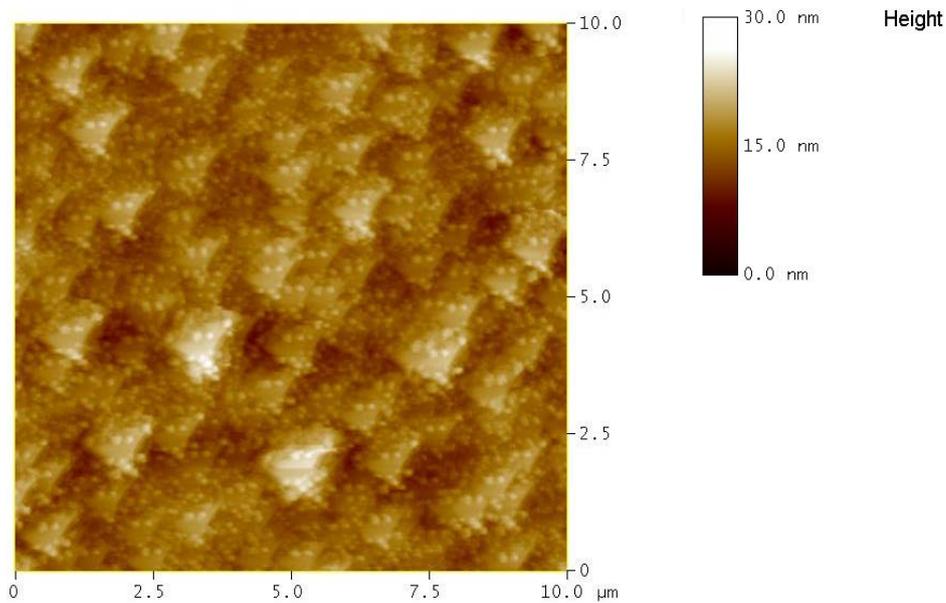
รูปที่ 11 (ค)



รูปที่ 11 (ง)



รูปที่ 11 (จ)



รูปที่ 11 (ฉ)

รูปที่ 11 ภาพจาก AFM แสดงพื้นผิวของชิ้นงานจากการสังเคราะห์ด้วย HV ร่วมกับ RF (ก) ใช้เฉพาะ RF (ข) ความถี่ 100 Hz (ค) ความถี่ 200 Hz (ง) ความถี่ 300 Hz (จ) ความถี่ 400 Hz (ฉ) ความถี่ 500 Hz

1.3 ความขรุขระของฟิล์ม

ความขรุขระของฟิล์มได้จากการวิเคราะห์ข้อมูลจาก AFM โดยใช้โปรแกรม Nanoscope III 5.12r3 ได้ค่าดังแสดงในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ความขรุขระของฟิล์มที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วย HV และ HV ร่วมกับ RF ที่ความถี่ต่างๆ

วิธีสังเคราะห์ฟิล์ม	HV	HV ร่วมกับ RF
ความถี่ของความต่างศักย์ (Hz)	ความขรุขระ \pm SD (nm)	
แผ่นซิลิกอน / ใช้เฉพาะ RF	0.394 \pm 0.099	2.367 \pm 0.297
100	0.595 \pm 0.042	5.220 \pm 2.019
200	1.297 \pm 0.184	138.800 \pm 24.293
300	0.778 \pm 0.078	57.544 \pm 20.730
400	2.112 \pm 0.275	22.689 \pm 2.871
500	0.363 \pm 0.113	31.250 \pm 8.251

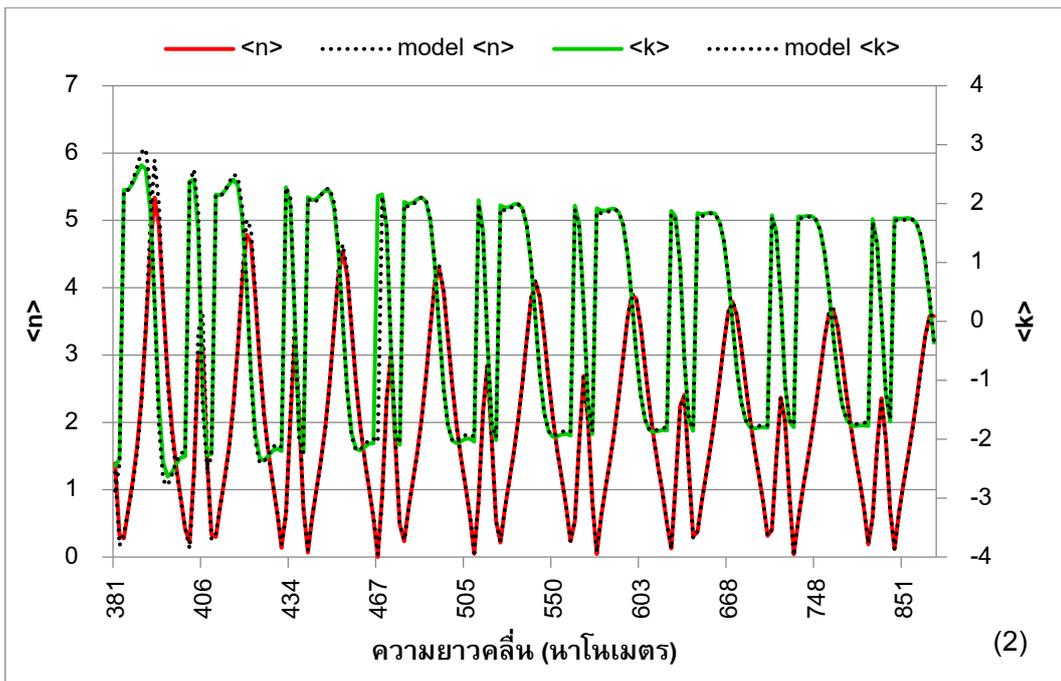
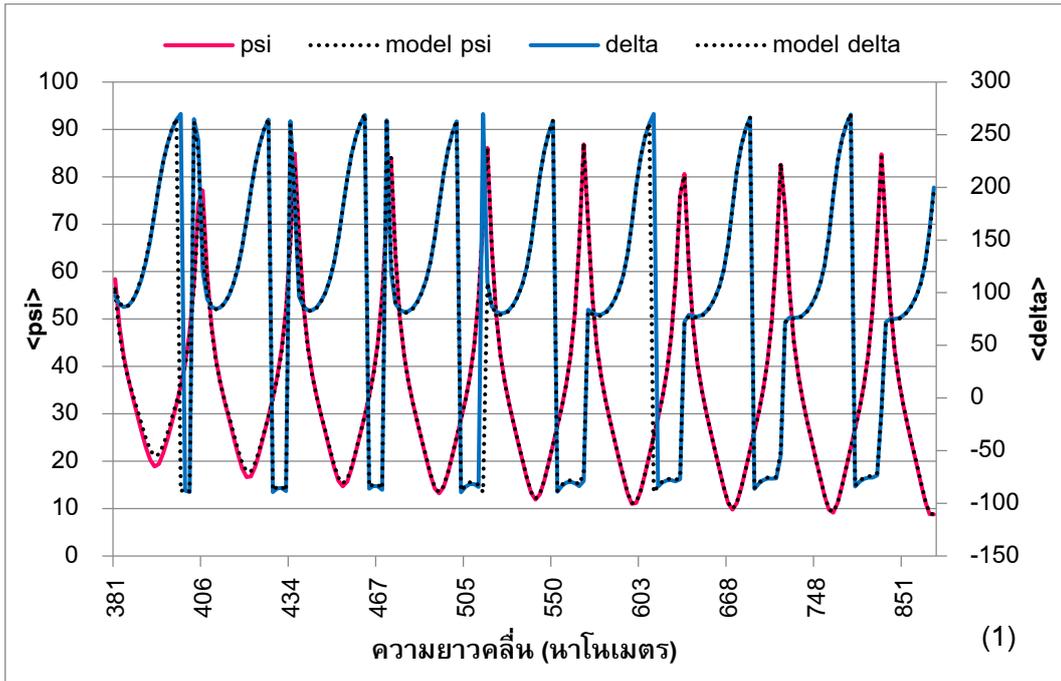
จากตารางที่ 6 พบว่าการสังเคราะห์ฟิล์มด้วยศักย์ไฟฟ้าลบแบบห้วงจะได้ฟิล์มที่เรียบกว่า ส่วนฟิล์มที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยความต่างศักย์สูงศักย์ไฟฟ้าลบแบบห้วงร่วมกับความถี่คลื่นวิทยุกำลัง 20 W มีความขรุขระมากกว่า

2. สมบัติทางแสงของฟิล์มจาก spectroscopic ellipsometer

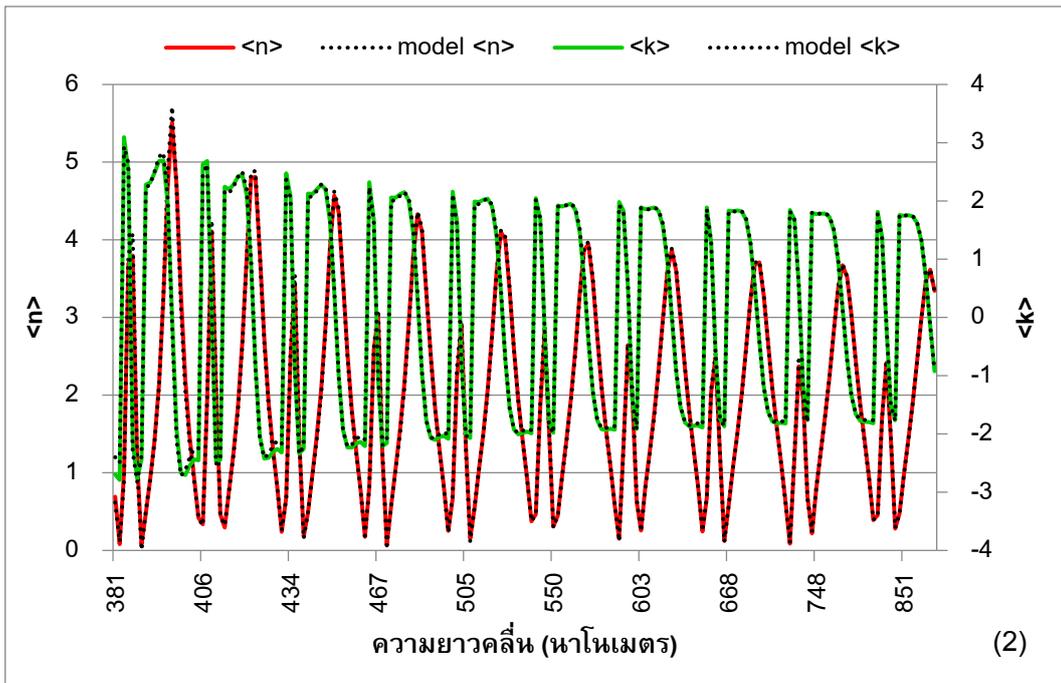
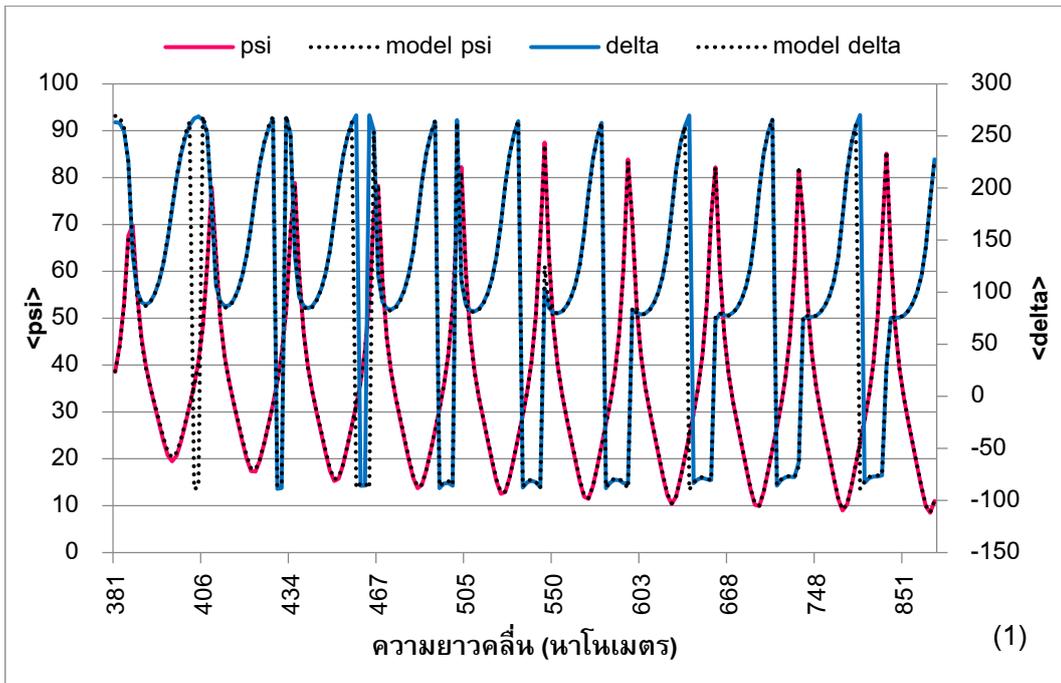
นำฟิล์มที่ได้มาวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์มด้วยเครื่องมือ ellipsometer และนำผลที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม CompleteEASE

2.1 ฟิล์มที่ได้จากการใช้ศักย์ไฟฟ้าลบแบบห้วง

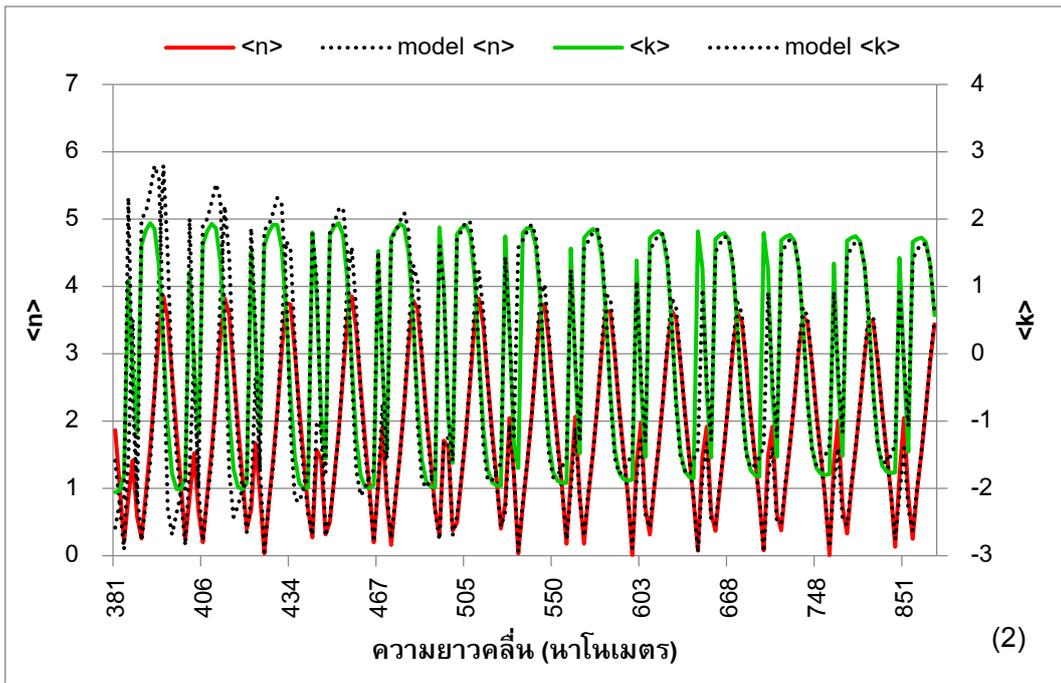
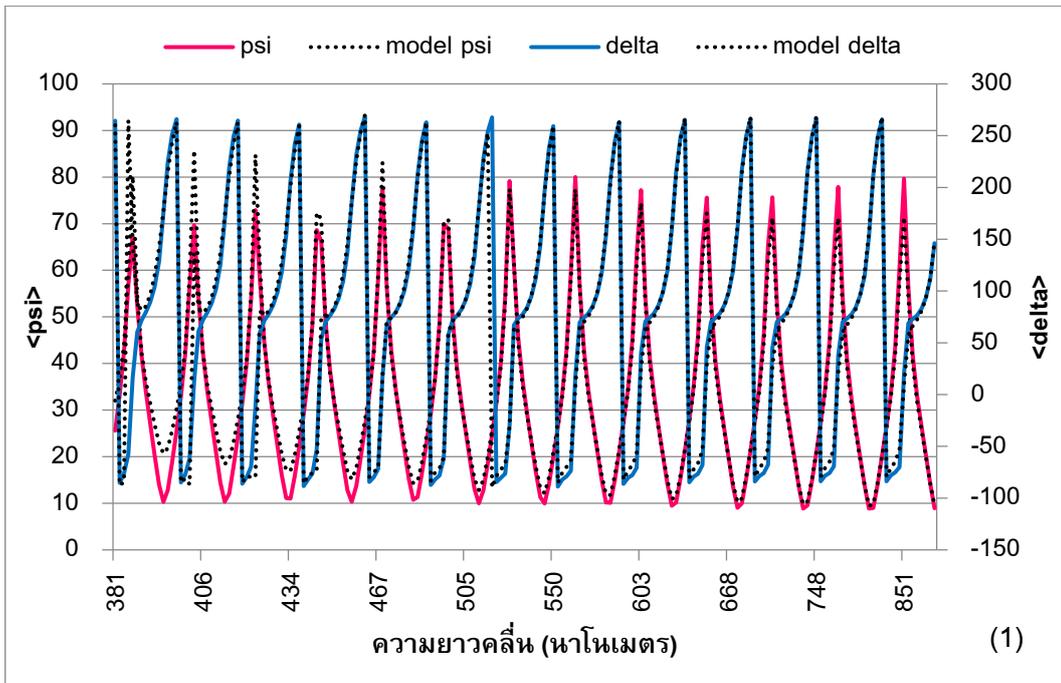
จากการวิเคราะห์ โดยใช้แบบจำลองฟิล์มโปร่งใสบนแผ่นซิลิกอน ได้ค่า ψ , Δ , ดัชนีหักเห (n) และ extinction coefficient (k) ดังแสดงในรูปที่ 12 (ก)-(ง)



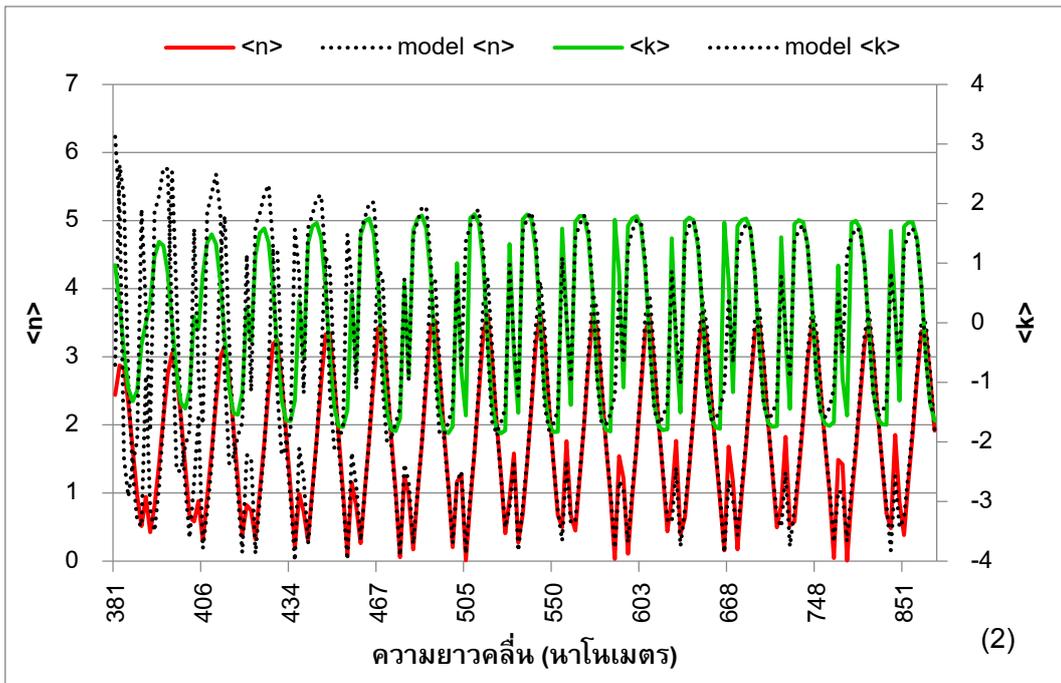
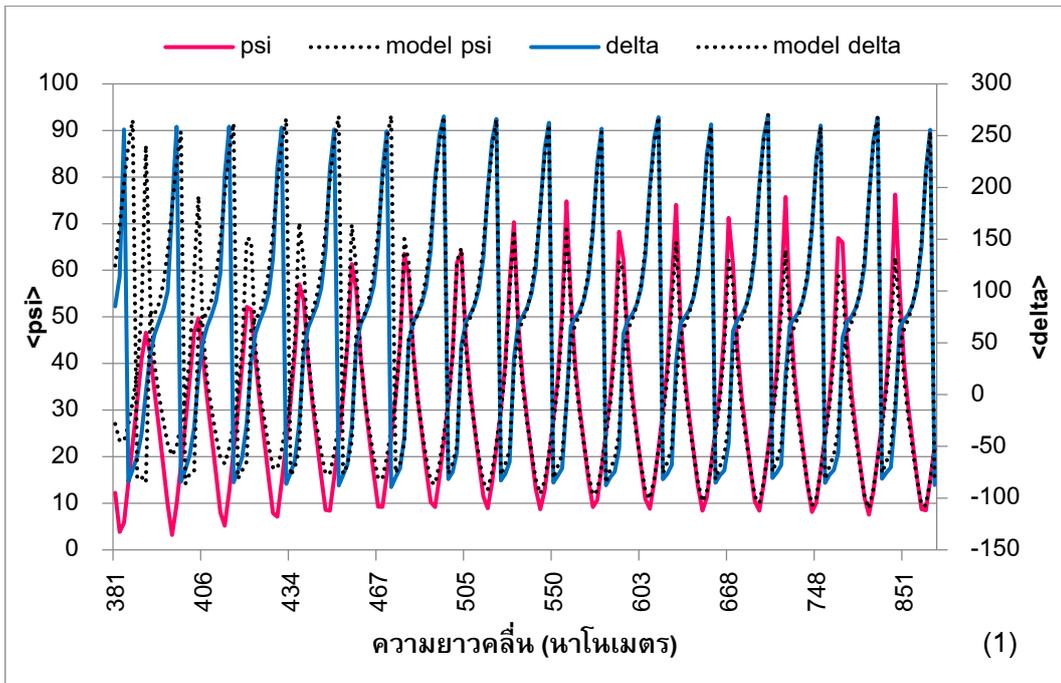
รูปที่ 12 (ก)



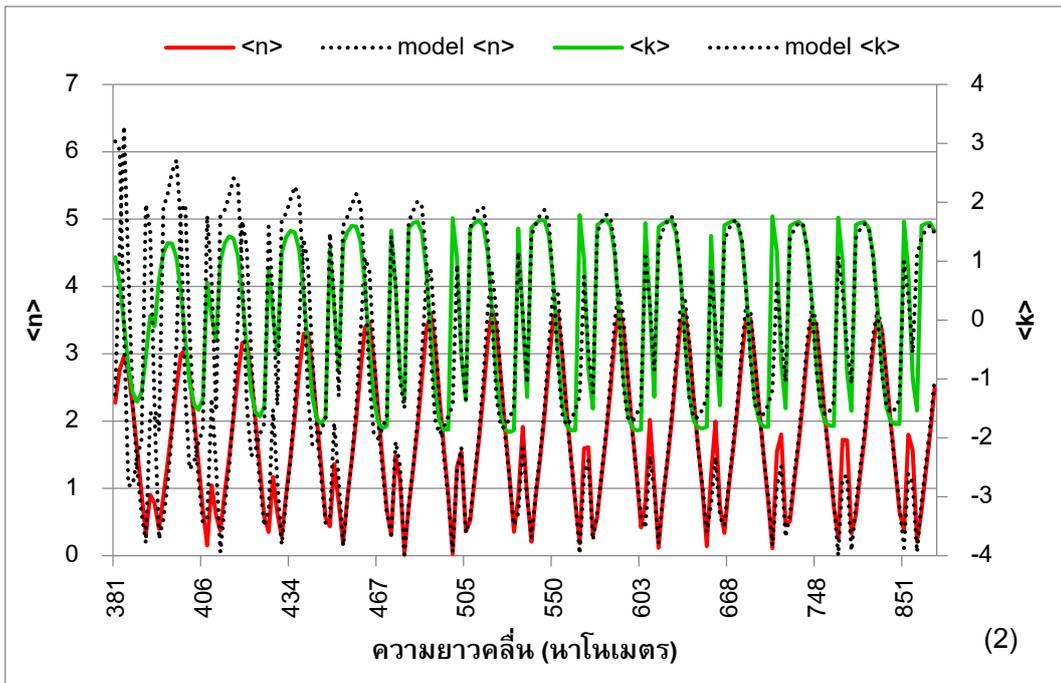
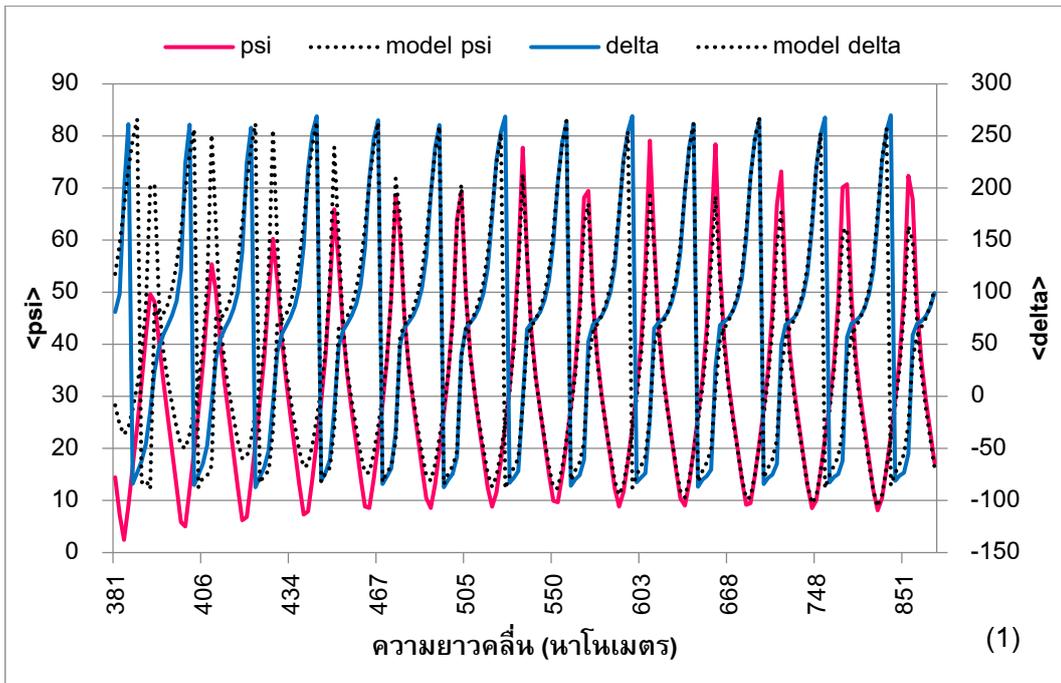
รูปที่ 12 (ข)



รูปที่ 12 (ค)



รูปที่ 12 (ง)

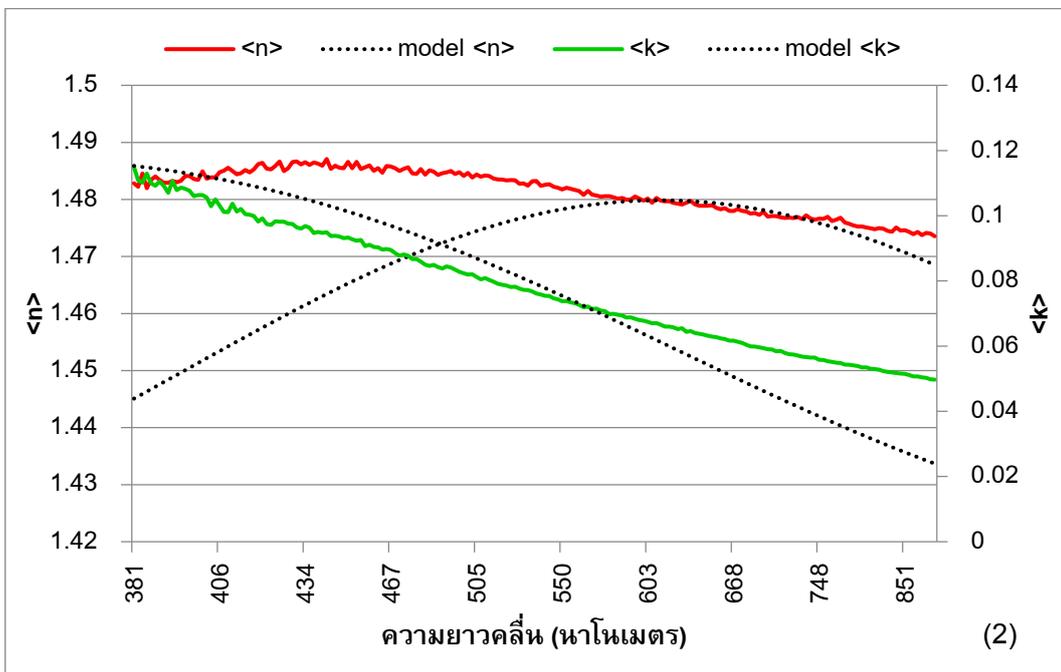
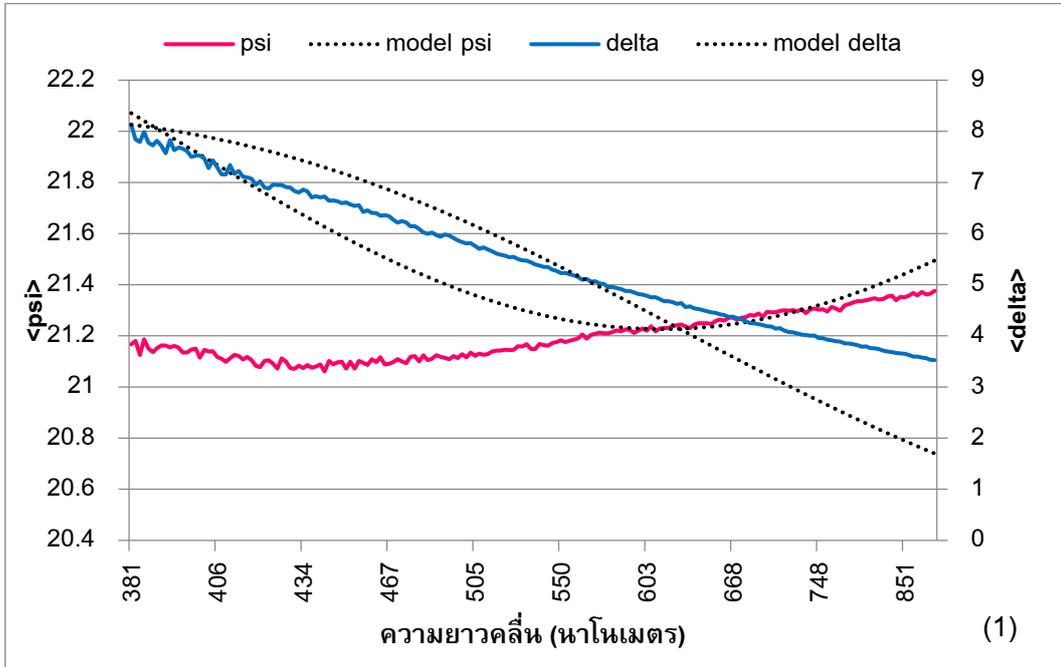


รูปที่ 12 (จ)

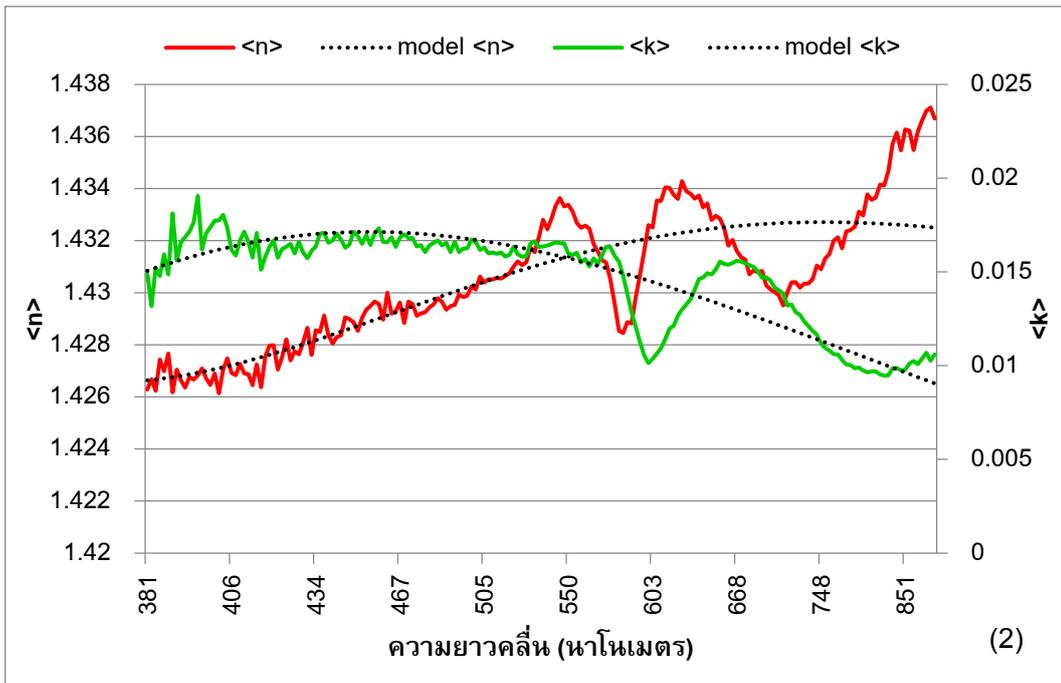
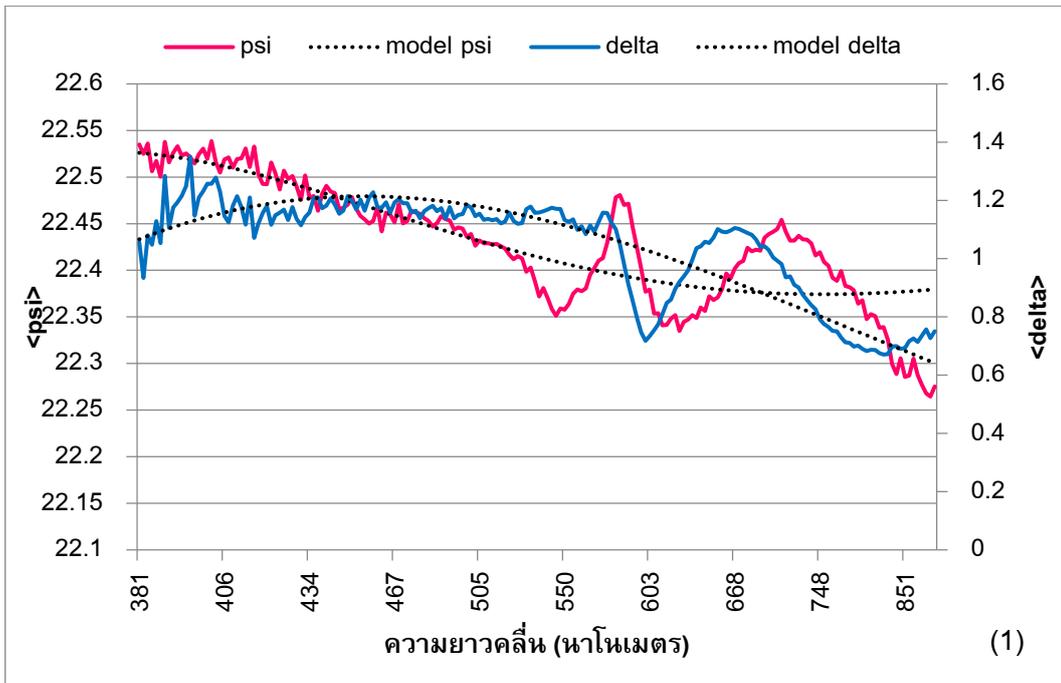
รูปที่ 12 กราฟจาก ellipsometer แสดงสมบัติทางแสงของพื้นผิวชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วย HV (ก) ความถี่ 100 Hz (ข) ความถี่ 200 Hz (ค) ความถี่ 300 Hz (ง) ความถี่ 400 Hz (จ) ความถี่ 500 Hz

2.2 फिल्मที่ได้จากการใช้ศักย์ไฟฟ้าลบแบบห้วงร่วมกับความถี่คลื่นวิทยุ

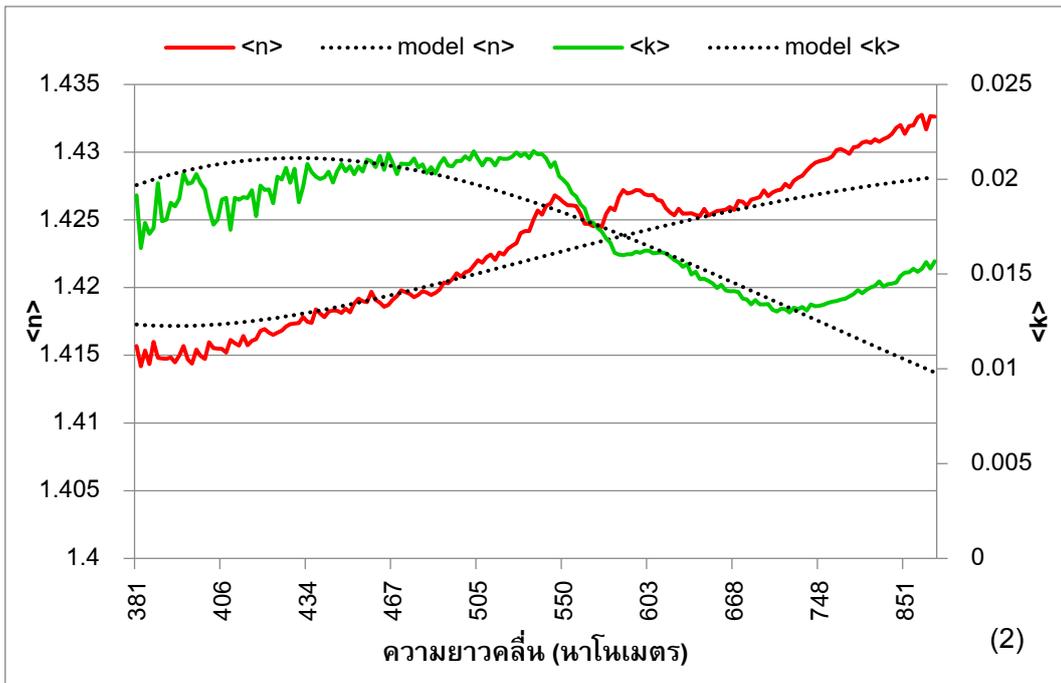
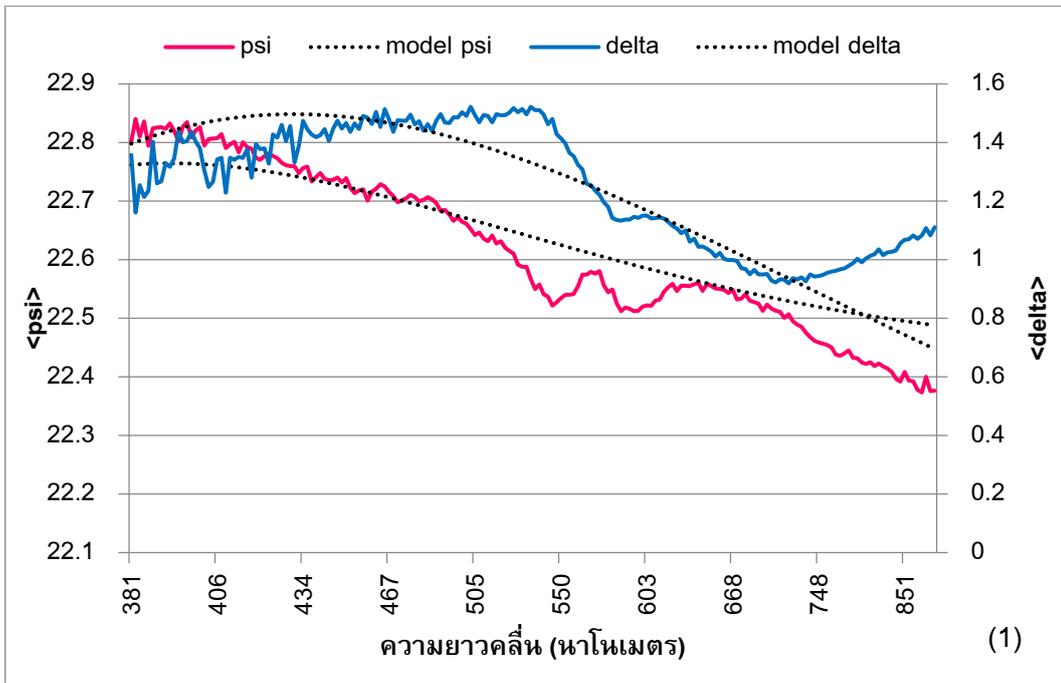
จากการวิเคราะห์ โดยใช้แบบจำลองฟิล์มโปร่งใสบนแผ่นแก้วที่มีการสะท้อนจากด้านหลัง ได้ค่า ψ , δ , ดัชนีหักเห (n) และ extinction coefficient (k) ดังแสดงในรูปที่ 13 (ก) – (จ)



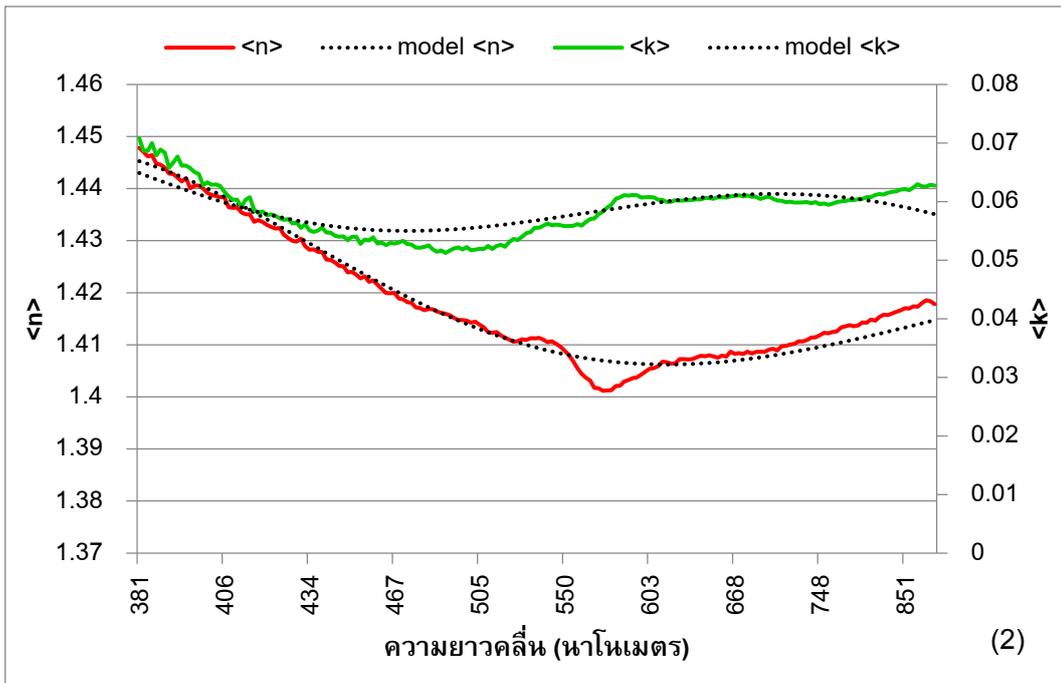
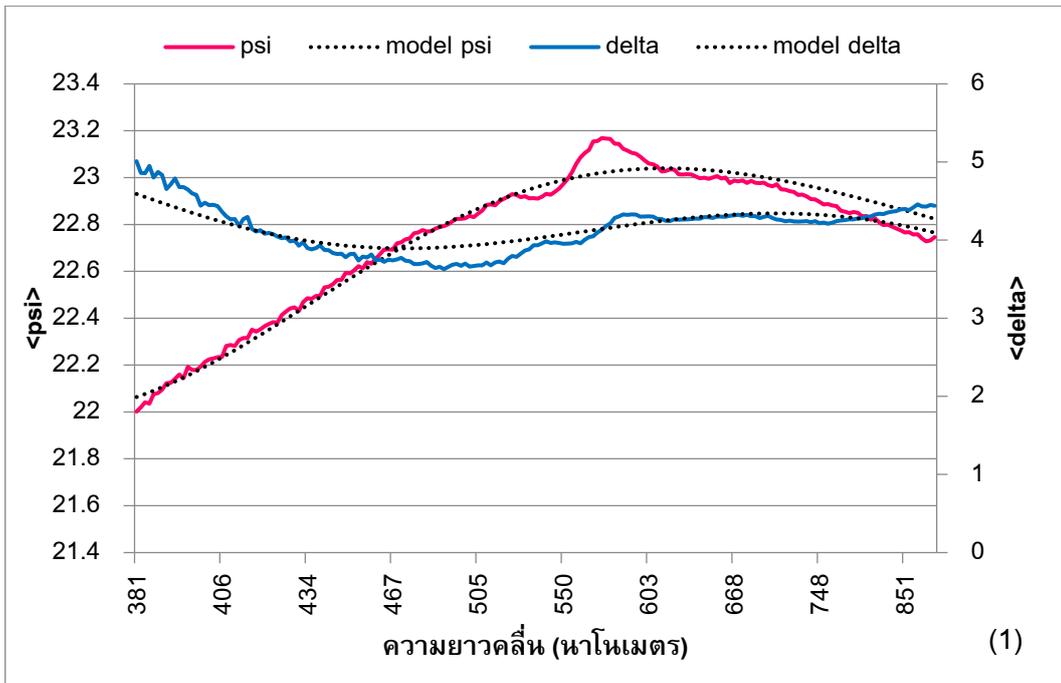
รูปที่ 13 (ก)



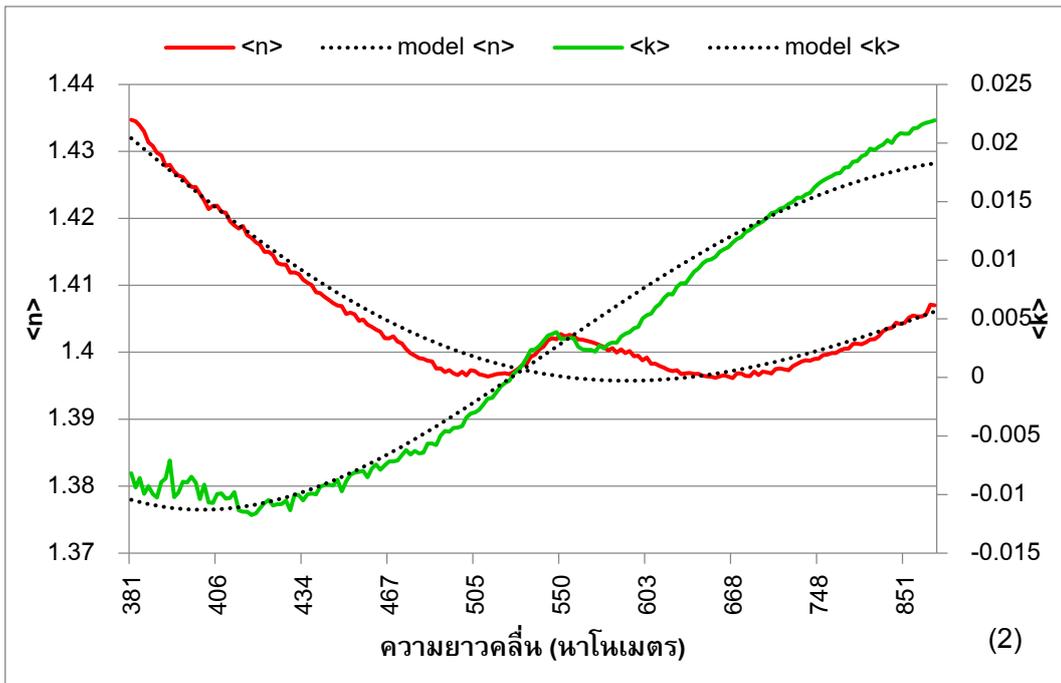
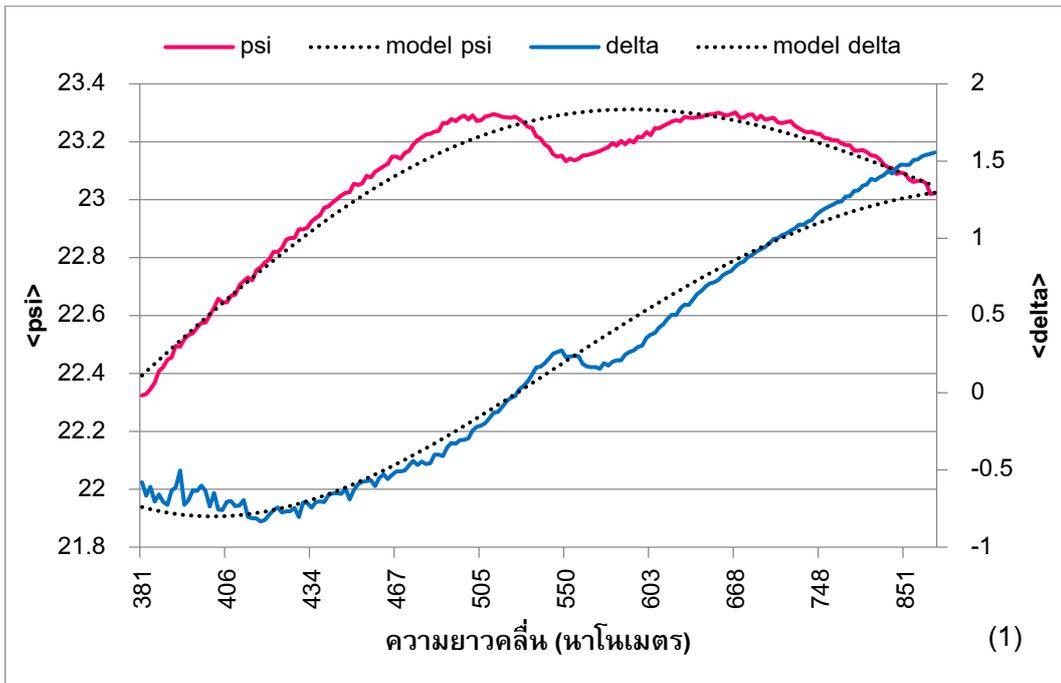
รูปที่ 13 (ข)



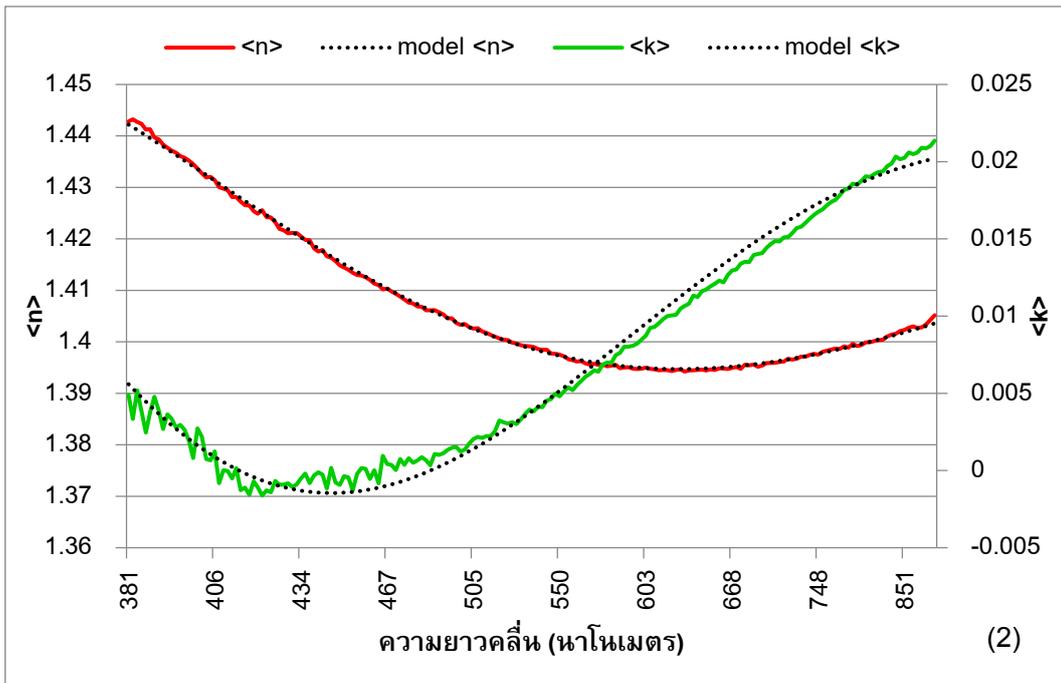
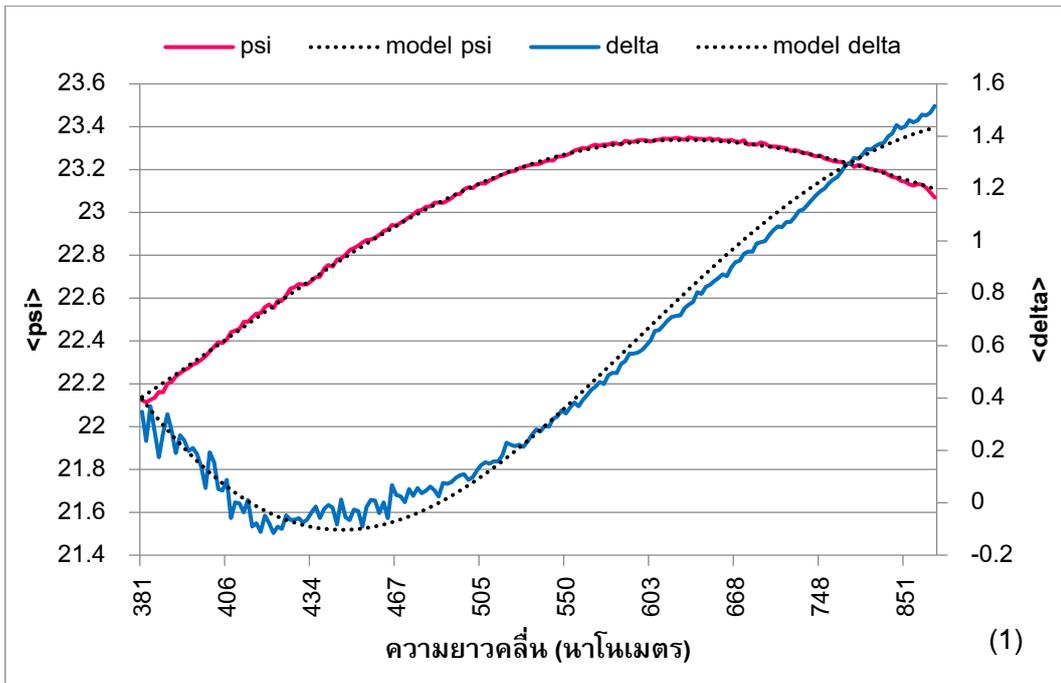
รูปที่ 13 (ค)



รูปที่ 13 (ง)



รูปที่ 13 (จ)



รูปที่ 13 (จ)

รูปที่ 13 กราฟจาก ellipsometer แสดงสมบัติทางแสงของพื้นผิวชั้นงานที่สังเคราะห์ด้วย HV ร่วมกับ RF (ก) ใช้เฉพาะ RF (ข) ความถี่ 100 Hz (ค) ความถี่ 200 Hz (ง) ความถี่ 300 Hz (จ) ความถี่ 400 Hz (ฉ) ความถี่ 500 Hz

2.3 ความหนาและดัชนีหักเหของฟิล์ม

จากการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์มที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยศักย์ไฟฟ้าลบแบบห้วง (HV) -3 kV บนแผ่นซิลิกอน โดยใช้โปรแกรม CompleteEASE วิเคราะห์โดยใช้แบบจำลองฟิล์มโปร่งใสบนแผ่นซิลิกอน ได้สมบัติของฟิล์มดังแสดงในตารางที่ 7

ตารางที่ 7 สมบัติทางแสงของฟิล์มที่ได้จากกระบวนการพลาสมาพอลิเมอร์ไอโซเซชันโดยใช้ HV ที่ความถี่ต่างๆ

แบบจำลอง	Si with Transparent Film				
ฟิล์ม	SiO ₂				
ฐานรอง	Si				
ความถี่ (Hz)	100	200	300	400	500
ความคลาดเคลื่อนกำลังสอง (MSE)	17.825	14.400	102.990	169.921	170.582
ความหนา ± SD (nm)	2315.85 ±3.53	2731.71 ±3.37	3140.44 ±26.78	3742.16 ±49.15	3011.10 ±42.35
ดัชนีหักเห(n) ที่ความยาวคลื่น 632.8 nm	1.494	1.479	1.599	1.687	1.658

จากตารางที่ 7 พบว่าฟิล์มที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วย HV เป็นฟิล์ม SiO₂ ความหนาอยู่ในช่วง 2300 - 3700 nm ดัชนีหักเหที่ความยาวคลื่น 632.8 nm มีค่าอยู่ระหว่าง 1.479 – 1.658 โดยเมื่อความถี่ของความต่างศักย์เพิ่มขึ้นทำให้ความหนาและดัชนีหักเหของฟิล์มเพิ่มขึ้นตามไปด้วย

ฟิล์มจากการสังเคราะห์ด้วย HV -3 กิโลโวลต์ ร่วมกับ RF 20 W ที่สังเคราะห์บนกระจกสไลด์ ทำการวิเคราะห์โดยใช้แบบจำลองฟิล์มโปร่งใสบนแผ่นแก้วที่มีการสะท้อนจากด้านหลัง โดยในการทดลองครั้งนี้มีชิ้นงานควบคุมคือใช้เฉพาะ RF 20 W ในการสร้างฟิล์ม ซึ่งได้ฟิล์มที่แตกต่างจากการสังเคราะห์ด้วย HV ร่วมกับ RF ดังแสดงในตารางที่ 8

ตารางที่ 8 สมบัติทางแสงของฟิล์มที่ได้จากการกระบวนการพลาสมาพอลิเมอไรเซชันโดยใช้ HV ร่วมกับ RF ที่ความถี่ต่างๆ

แบบจำลอง	Glass with transparent Film (with Backside reflection)					
ฟิล์ม	SiO	Cauchy Film				
ฐานรอง	Glass					
ความถี่ (Hz)	เฉพาะ RF	100	200	300	400	500
ความคลาดเคลื่อนกำลังสอง (MSE)	9.827	0.986	1.396	1.533	1.499	0.460
ความหนา ± SD (nm)	104.01 ±7.62	86.57 ±1.84	48.72 ±4.16	62.64 ±0.48	140.54 ±3.03	131.97 ±1.06
A	-	1.52 ±0.0011	1.49 ±0.0094	1.3 ±0.0048	1.491 ±0.002	1.484 ±0.0008
B	-	0.00057 ±0.000581	-0.00743 ±0.001613	0.06381 ±0.00198	-0.00117 ±0.000836	-0.00238 ±0.000294
C	-	-0.00009 ±0.000072	0.00099 ±0.000204	-0.00394 ±0.000209	-0.00043 ±0.000223	0.00088 ±0.000049
ดัชนีหักเห (n) ที่ความยาวคลื่น 632.8 nm	1.583	1.521	1.511	1.435	1.486	1.484

จากตารางที่ 8 พบว่าฟิล์มที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วย HV ร่วมกับ RF เป็นฟิล์ม Cauchy โดยฟิล์ม Cauchy คือฟิล์มที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างดัชนีหักเหของฟิล์ม (n) กับความยาวคลื่น (λ) ดังสมการ (2)

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^3} \quad (2)$$

โดย A คือ พารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการประมาณค่าแอมพลิจูดของวัสดุ

B และ C คือพารามิเตอร์ที่ให้อารมณ์หรือความโค้งของดัชนีหักเหเทียบกับความยาวคลื่น

ความหนาของฟิล์มอยู่ในช่วง 50 – 140 nm ดัชนีหักเหของฟิล์มที่ความยาวคลื่น 632.8 nm มีค่าอยู่ในช่วง 1.435 -1.588 โดยความถี่ของความต่างศักย์เพิ่มขึ้นทำให้ความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้น แต่ดัชนีหักเหของฟิล์มมีค่าลดลง

ดัชนีหักเหของฟิล์มที่ได้จากวิธีการทั้งสองอยู่ในช่วงของฟิล์มที่มีโครงสร้างเป็นซิลิกา (SiO_x) [32] การที่โครงสร้างของฟิล์มมีลักษณะเช่นนี้เนื่องจากพันธะ Si-C และ C-H ในสารประกอบ HMDSO จะถูกทำลายได้ง่ายกว่าในสภาวะพลาสมา โดยพลังงานพันธะของ Si-O (8.3 อิเล็กตรอนโวลต์) มีค่าสูงกว่าพลังงานพันธะของ Si-C (4.6 อิเล็กตรอนโวลต์) และ C-H (3.5 อิเล็กตรอนโวลต์) ดังนั้นจึงเหลือพันธะ Si-O-Si ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างฟิล์มที่ได้ [33]

การสังเคราะห์ฟิล์มด้วย HV จะได้ฟิล์มที่มีความหนามากกว่า โดยเมื่อเพิ่มความถี่ของความต่างศักย์สูงขึ้นจะทำให้ฟิล์มมีความหนามากขึ้นด้วย ซึ่งอาจเกิดจากการชนของไอออนพลังงานสูง และมีการเกิด sputtering ขึ้น ส่วนฟิล์มที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วย HV ร่วมกับ RF มีความหนาน้อยกว่าวิธีแรก ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการ sputtering และเกิดการ implantation ไปพร้อมๆกัน

นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของฟิล์มได้โดยใช้ความสัมพันธ์ดังแสดงในสมการ (3)

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \quad (3)$$

และได้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของฟิล์มดังตารางที่ 9

ตารางที่ 9 ดัชนีหักเหและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของฟิล์มที่ความยาวคลื่น 632.8 nm ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ HV และ HV ร่วมกับ RF ที่ความถี่ต่างๆ

วิธีสังเคราะห์ฟิล์ม	HV		HV ร่วมกับ RF	
ความถี่ของความต่างศักย์ (Hz)	ดัชนีหักเห	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก	ดัชนีหักเห	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก
เฉพาะ RF	-	-	1.588	2.522
100	1.494	2.232	1.521	2.313
200	1.479	2.187	1.511	2.283
300	1.599	2.557	1.435	2.059
400	1.687	2.846	1.486	2.208
500	1.658	2.749	1.484	2.202

ดัชนีหักเหของฟิล์มมีค่าลดลงเนื่องจากการเกิดรูพรุน (porosity) หรือส่วนบกพร่อง (defect) ขึ้นในฟิล์มดังจะเห็นได้จากสัญญาณวิยาของฟิล์ม เมื่อใช้ศักย์ไฟฟ้าลบแบบห้วงความถี่สูงฟิล์มจะมีความขรุขระมากกว่าเมื่อใช้ศักย์ไฟฟ้าลบแบบห้วงความถี่ต่ำ

การทดลองสังเคราะห์ฟิล์มออร์กาโนซิลิกอนด้วยไอของ HMDSO และออกซิเจนจากวิธีการพลาสมาพอลิเมอไรเซชันโดยใช้ศักย์ไฟฟ้าลบแบบห้วง และใช้ศักย์ไฟฟ้าลบแบบห้วงร่วมกับความถี่คลื่นวิทยุ พบว่าฟิล์มที่สังเคราะห์ได้เป็นฟิล์มใส มีโครงสร้างเป็นซิลิกาและมีลักษณะของพื้นผิวที่แตกต่างกัน ปรากฏลักษณะเป็นเกรนบนผิวฟิล์ม โดยเกรนชัดเจนขึ้นเมื่อความถี่ของศักย์ไฟฟ้าลบแบบห้วงเพิ่มขึ้น การสังเคราะห์โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าลบแบบห้วงจะได้ฟิล์มหนามากกว่า และเมื่อเพิ่มความถี่ของศักย์ไฟฟ้าลบแบบห้วงจะทำให้ความหนาของฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้น ดัชนีหักเหที่ความยาวคลื่น 632.8 nm อยู่ระหว่าง 1.479-1.687 การสังเคราะห์โดยใช้การใช้ออกซิเจนร่วมกับความถี่คลื่นวิทยุจะได้ฟิล์มที่มีความขรุขระมากกว่า ดัชนีหักเหของฟิล์มที่ความยาวคลื่น 632.8 nm อยู่ในช่วง 1.435-1.588

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ฟิล์มบางที่ได้จากกระบวนการ plasma polymerization ของ HMDSO จะมีโครงสร้างและองค์ประกอบขึ้นอยู่กับก๊าซพาหะที่ใช้น้ำไอระเหยของ HMDSO เข้าไปในเครื่องกำเนิดพลาสมาแบบใช้คลื่นวิทยุ การใช้ O_2 เป็นก๊าซพาหะจะทำให้ได้ฟิล์มที่มีลักษณะคล้ายกับซิลิกา (SiO_x -like) ซึ่งเมื่อสร้างฟิล์มลงบน PLA แล้ว ฟิล์มจะเกิดรอยแตกและลอกออกจาก PLA เนื่องจากมีความไม่เข้ากันเชิงกลระหว่างฟิล์มและ PLA ซึ่งเป็นผลให้ฟิล์มมีความเค้นตกค้างสูงจนเกิดความเสียหายในที่สุด จึงไม่สามารถลด WVTR ของ PLA ได้ ฟิล์มที่ใช้ Ar เป็นก๊าซพาหะจะสามารถลด WVTR ของ PLA ได้ดีมาก เนื่องจากเป็นฟิล์มที่มีลักษณะคล้ายพอลิเมอร์จึงไม่เกิดความไม่เข้ากันเชิงกลกับ PLA ยึดเกาะกับ PLA ได้ดี ลักษณะโครงสร้างของฟิล์มที่ได้ยังขึ้นกับเงื่อนไขในการสร้างพลาสมา กล่าวคือ การใช้กำลัง RF สูง จะส่งผลให้เกิด sheath รอบๆชิ้นงานและไอออนในพลาสมาเคลื่อนที่ผ่าน sheath นี้ทำให้พลังงานสูง จึงอาจทำให้เกิดสเปคโตรัมบนผิวฟิล์ม และเกิดข้อบกพร่องขึ้นได้

เมื่อต้องการลด WVTR ของ PLA หรือพอลิเมอร์ชนิดอื่น ควรใช้ฟิล์มบางที่มีลักษณะคล้ายกับพอลิเมอร์เคลือบบน PLA เพื่อลดความไม่เข้ากันเชิงกลของฟิล์มและพอลิเมอร์ ฟิล์ม HMDSO ที่สังเคราะห์โดยใช้ความถี่สูงและใช้ O_2 เป็นก๊าซพาหะจะมีลักษณะเป็น SiO_x -like เช่นเดียวกัน โดยพิจารณาจากการวิเคราะห์ดัชนีหักเหของฟิล์มอยู่ในย่านเดียวกับซิลิกา

ในการวิจัยเพื่อศึกษาสมบัติของฟิล์มออร์กาโนซิลิกอนที่เกิดจากกระบวนการพลาสมาพอลิเมอไรเซชัน (plasma polymerization) โดยใช้ ออกซิเจนเป็นก๊าซพาหะ โดยใช้ศักย์ไฟฟ้า -3 กิโลโวลต์ และเปลี่ยนความถี่ของ

ศักย์ไฟฟ้าระหว่าง 100-500 เวิร์ตซ์ และใช้ศักย์ไฟฟ้า -3 กิโลโวลต์ร่วมกับคลื่นวิทยุกำลัง 20 วัตต์ พบว่าฟิล์มที่ได้จากกระบวนการทั้งสอง มีโครงสร้างเหมือนซิลิกา (SiO_x) โดยฟิล์มที่ได้จากการใช้ศักย์ไฟฟ้า -3 กิโลโวลต์ มีดัชนีหักเหที่ความยาวคลื่น 632.8 นาโนเมตรอยู่ระหว่าง 1.479-1.687 โดยดัชนีหักเหมีค่าเพิ่มขึ้นตามความถี่ของศักย์ไฟฟ้า และฟิล์มมีผิวเรียบ ส่วนฟิล์มที่ได้จากการใช้ศักย์ไฟฟ้า -3 กิโลโวลต์ร่วมกับคลื่นวิทยุ มีดัชนีหักเหที่ความยาวคลื่น 632.8 นาโนเมตรอยู่ระหว่าง 1.435-1.588 และผิวฟิล์มมีความขรุขระ

ข้อเสนอแนะ

- การวัดความเค้นตกค้างบนฟิล์มจะทำให้ทราบความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรของพลาสมากับการเกิดฟิล์มได้ดีขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] K. Petersen, P. Væggemose Nielsen, G. Bertelsen, M. Lawther, M.B. Olsen, N.H. Nilsson, G. Mortensen, Trends in Food Science & Technology 10 (1999) 52-68.
- [2] P.D. Townsend, J.C. Kelly, N.E.W. Hartley, Ion Implantation, Sputtering and their Applications, London, Academic Press Inc. (London) Ltd., 1976.
- [3] M. Nastasi, J.W. Mayer, J.K. Hirvonen, Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications, New York, Cambridge University Press, 1996.
- [4] T. Seguchi, H. Kudoh, M. Sugimoto, Y. Hama, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 151 (1999) 154-160.
- [5] E.H. Lee, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 151 (1999) 29-41.
- [6] S. Vasquez-Borucki, C.A. Achete, W. Jacob, Surface and Coatings Technology 138 (2001) 256-263.
- [7] C. Liu, N. Cui, N.M.D. Brown, B.J. Meenan, Surface and Coatings Technology 185 (2004) 311-320.

- [8] C.-Y. Tu, Y.-C. Wang, C.-L. Li, K.-R. Lee, J. Huang, J.-Y. Lai, *European Polymer Journal* 41 (2005) 2343-2353.
- [9] T.D. Tran, S. Mori, M. Suzuki, *Thin Solid Films*
SPSM 18 - The 18th Symposium on Plasma Science for Materials - SPSM 18 515 (2007) 4148-4152.
- [10] S. Marais, Y. Hirata, C. Cabot, S. Morin-Grognon, M.-R. Garda, H. Atmani, F. Poncin-Epaillard, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 868-879.
- [11] T. Hirotsu, M. Castillo, K. Nakayama, S. Tsuruta, H. Suzuki, *Thin Solid Films*
SPSM 18 - The 18th Symposium on Plasma Science for Materials - SPSM 18 515 (2007) 4125-4129.
- [12] M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, in, *Principles of plasma discharges and materials processing*, New York, 1994.
- [13] A. Anders (Ed.) *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*, New York, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [14] A. Kondyurin, P. Volodin, J. Weber, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 251 (2006) 407-412.
- [15] R.K.Y. Fu, et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*
Ion Implantation Technology - Proceedings of the 15th International Conference on Ion Implantation Technology 237 (2005) 417-421.
- [16] R.K.Y. Fu, Y.F. Mei, G.J. Wan, G.G. Siu, P.K. Chu, Y.X. Huang, X.B. Tian, S.Q. Yang, J.Y. Chen, *Surface Science* 573 (2004) 426-432.
- [17] C. Chaiwong, *Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition of Titanium Nitride Thin Films on Polymeric Materials*, Sydney, The University of Sydney, 2008, 122.

- [18] K.H. Wong, M. Zinke-Allmang, W.K. Wan, J.Z. Zhang, P. Hu, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 243 (2006) 63-74.
- [19] G. G. Lister, Journal of Physics D: Applied Physics, 25 (1992) 1649-1680.
- [20] Y. Magga, C. Derail, F. Guerton, A. Ponche, N. Soulem, Surface and Coatings Technology 203 (2009) 1573-1579.
- [21] R. Barni, C. Riccardi, E. Selli, M. R. Massafra, B. Marcandalli, F. Orsini, G. Poletti, L. Meda, Plasma Processes and Polymers 2 (2005) 64-72.
- [22] H. Kim, S.J. Jung, Y. H. Han, H. Y. Lee, J. N. Kim, D.S. Jang, J.J. Lee, Thin Solid Films 516 (2008) 3530-3533.
- [23] Y. Kim, K. Kim, Y. Lee, Surface and Coatings Technology 203 (2009) 3129-3135.
- [24] A. C. Chinellato, S. E. Vidotti, M. B. Moraes, L. A. Pessan, Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics 46 (2007) 1165-1177.
- [25] M. C. Kim, T. Masuoka, Reactive & Functional Polymers 69 (2009) 287-292.
- [26] Z. Suo, J.W. Hutchinson, Int. J. of Fracture 43 (1990) 1.
- [27] H.M. Jensen, I. Sheinman, Int. J. of Fracture 110 (2001) 371.
- [28] M. -W. Moon, H.M. Jensen, J.W. Hutchinson, K.H. Oh, A.G. Evans, J. Mech. And Phys. Of Solids 50 (2002) 3373.
- [29] L. Körner, A. Sonnenfeld, R. Heuberger, J. H. Waller, Y. Leterrier, J.A.E. Manson, Ph. R. von Rohr, J. Phys D.: Appl. Phys. 43 (2010) 114301
- [30] A. Walkiewicz-Pietrzykowska, J.P. Espinós, A. R. González, J. Vac. Sci. Technol. A24 (2006) 988.
- [31] G.F. Leu, A. Brockhaus, J. Engemann, Surf. Coat. Technol. 174-175 (2003) 928.
- [32] E. San Andrés, A. del Prado, I. Mártil, G. González, F. L. Martínez, D. Bravo, F. J. López, M. Fernández, Vacuum 67 (2002) 525-529.

[33] T. Lin, C. Lee, J. of Alloy Compd. 542 (2012) 11-16.

ผลการดำเนินงานวิจัย

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

- C. Chaiwong, P. Rachtanapun, S. Sarapirom, D. Boonyawan, Plasma Polymerization of Hexametyldisiloxane : Investigation of the Effect of carrier Gas Related to the Film Properties, Surface and Coating Technology 229 (2013) 12-17.

การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

- C. Chaiwong, P. Rachtanapun, S. Tunma, Surface Modification and Permeability study of Poly (lactic acid) Film Induce by HMDSO Plasma. เสนอในการประชุม Twelfth International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE 2010) ที่เมือง Garmisch – Partenkirchen ประเทศสหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมนี เมื่อ 12-18 กันยายน 2553
- P. Nimmanpipug, C. Chaiwong, P. Rachtanapun, S. Sarapirom, D. Boonyawan, Atomistic Dynamics Simulation of water Permittivity Change in Plasma Polymerized HMDSO film on PLA เสนอในการประชุมวิชาการนานาชาติ 14th Asian Chemical Congress 2011 (14 ACC) ที่กรุงเทพฯ เมื่อ 5-8 กันยายน 2554
- C. Chaiwong, P. Rachtanapun, S. Sarapirom, D. Boonyawan, Plasma Polymerization of Hexametyldisiloxane : Investigation of the Effect of carrier Gas Related to the Film Properties เสนอในการประชุมวิชาการนานาชาติ 11th International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation and Deposition ที่เมือง Harbin สาธารณรัฐประชาชนจีน เมื่อ 8-12 กันยายน 2554