บทที่ 1
บทนำ

ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

การปรับปรุงผิววัสดุทำได้หลายวิธี แต่ที่กำลังได้รับความสนใจคือ การเคลือบผิววัสดุในลักษณะฟิล์มบาง (Thin Film) ซึ่งทำได้ทั้งจากกระบวนการทางเคมีและกระบวนการทางฟิสิกส์ แต่การเคลือบด้วยกระบวนการทางเคมีนั้น จำเป็นต้องใช้สารละลายเคมีเป็นส่วนประกอบหลัก ซึ่งหลังการเคลือบมักมีสารละลายเคมีที่เหลือใช้จำนวนมากซึ่งยากต่อการกำจัด อีกทั้งยังก่อให้เกิดปัญหามลพิษต่อสิ่งแวดล้อมด้วย แต่สำหรับการเคลือบด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์ ซึ่งเกิดขึ้นภายใต้ภาวะสุญญากาศนั้น นอกจากจะไม่ก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมแล้วยังให้ฟิล์มบางที่มีคุณภาพสูงกว่ากระบวนการทางเคมีอีกด้วย

การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์มีหลายวิธี แต่ละวิธีก็มีข้อดี-ข้อเสียต่างกัน แต่มีวิธีหนึ่งที่มีประสิทธิภาพในการเคลือบสูงคือ การเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริง (Sputtering) กระบวนการนี้เกิดขึ้นภายใต้ความดันต่ำประมาณ 10^{-3}-10^{-1} mbar และอาศัยการดิสชาร์จไฟฟ้าของแก๊สทำให้แตกตัวเป็นไอออน จากนั้นไอออนจะถูกเร่งให้วิ่งเข้าชนแผ่นเป้าสารเคลือบ (Target) ซึ่งต่ออยู่กับขั้วลบของแหล่งกำเนิดไฟฟ้าแรงสูง อนุภาคของเป้าสารเคลือบที่ถูกชนด้วยไอออนของแก๊สพลังงานสูงนั้นจะหลุดจากเป้าสารเคลือบและวิ่งออกมาด้วยความเร็วสูงเข้าชนและพอกพูน (Deposition) เป็นชั้นของฟิล์มบางเคลือบลงบนวัสดุรองรับ (Substrate) ในทุกทิศทาง และเนื่องจากพลังงานของอนุภาคสารเคลือบที่หลุดออกมาจากกระบวนการสปัตเตอริงนี้สูงมาก เมื่อตกกระทบบนวัสดุรองรับก็จะฝังตัวลงในเนื้อของวัสดุรองรับทำให้การยึดเกาะของฟิล์มที่เคลือบได้ดีมาก ข้อดีสำคัญของการเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริงคือวัสดุรองรับ อาจเป็นโลหะหรืออโลหะก็ได้ ขณะเดียวกันสารที่ต้องการเคลือบอาจเป็นโลหะหรืออโลหะก็ได้เช่นเดียวกัน ปัจจุบันในภาคอุตสาหกรรมมีการนำวิธีการเคลือบแบบสปัตเตอริงมาใช้ในกระบวนการผลิตอุปกรณ์ เครื่องมือและวัสดุต่าง ๆ มากมาย โดยฟิล์มบางที่ได้นั้นอาจเป็นแบบชั้นเดียวหรือแบบหลายชั้น อาจเป็นฟิล์มของสารชนิดเดียวหรือสารประกอบ และอาจมีลักษณะหรือขนาดแตกต่างกันไป ขึ้นอยู่กับลักษณะการใช้งานเป็นสำคัญ

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

การประยุกต์ใช้การเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริงสำหรับการเคลือบผิววัสดุในลักษณะของฟิล์มบาง เพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงผิวให้เหมาะสม อาจแยกเป็น 3 กลุ่ม คือ (1) กลุ่มชั้นเคลือบแสง (Optical Coating) เช่นการเคลือบฟิล์ม Al_2O_3 TiO_2 AlN บนกระจกแผ่นเรียบและอุปกรณ์ทางแสง (2) กลุ่มชั้นเคลือบสมบัติเฉพาะด้าน (Functional Coating) เช่น การเคลือบฟิล์มบาง TiO_2 บนกระจกแผ่นเรียบเพื่อให้มีสมบัติทำความสะอาดตัวเอง (Self-Cleaning Glass) ซึ่งสามารถกำจัดสิ่งสกปรกและทำให้น้ำไม่จับตัวเป็นหยดเมื่อสัมผัสแสงอัลตราไวโอเลต และ (3) กลุ่มชั้นเคลือบแข็ง (Hard Coating) เป็นการเคลือบเพื่อทำให้ผิวของวัสดุมีความแข็งมากขึ้น เพื่อยืดอายุการใช้งานให้นานขึ้น เช่น การเคลือบฟิล์มบาง TiZrN CrN และ ZrN บนเครื่องมือช่าง เป็นต้น

การเคลือบแข็งในลักษณะฟิล์มบางนิยมใช้เคลือบบนผิวเครื่องมือตัดเจาะต่าง ๆ ทางอุตสาหกรรม อีกทั้งยังได้รับความสนใจจากนักวิจัยและกลุ่มวิจัยทั่วโลกในช่วงทศวรรษที่ผ่านมา เนื่องจากเป็นการปรับปรุงพื้นผิวของเครื่องมือตัดเจาะให้มีความแข็ง ยืดอายุการใช้งาน ซึ่งช่วยลดต้นทุนในการผลิต และยังเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับเครื่องมือตัดเจาะอีกด้วย สำหรับลักษณะของฟิล์มบางที่มักนิยมใช้เคลือบแข็ง มักอยู่ในรูปของสารประกอบไนไตรด์ หรือ คาร์ไบน์ เช่น ไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN), เซอร์โคเนียมไนไตรด์ (ZrN) และ ไทเทเนียมคาร์ไบน์ (TiC) ฯลฯ โดยไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) เป็นชั้นเคลือบแข็งที่ได้รับความนิยมมากที่สุด ทั้งนี้ชั้นเคลือบ หรือฟิล์มบางที่เกิดจากสารประกอบของธาตุสองชนิดว่า ชั้นเคลือบของสารประกอบสองชนิด (Binary Coating) อย่างไรก็ดี ชั้นเคลือบของสารประกอบสองชนิดนั้นมีข้อจำกัดบางประการตามสมบัติเฉพาะตัวของชั้นเคลือบหรือฟิล์มนั้นๆ ทำให้มีการวิจัยและพัฒนาชั้นเคลือบชนิดใหม่ที่ประกอบด้วยธาตุสามชนิดเรียกว่า ชั้นเคลือบของสารประกอบสามชนิด (Ternary Coating) เช่น TiAlN, TiZrN และ TiCrN ซึ่ง ชั้นเคลือบของสารประกอบสามชนิดเหล่านี้สามารถแก้ปัญหาและทดแทนความต้องการในงานเฉพาะทางบางอย่างได้ดี อีกทั้งมักมีอายุการใช้งานที่ยาวนานกว่ากลุ่มชั้นเคลือบของสารประกอบสองชนิด เมื่อใช้งานในลักษณะเดียวกัน (Ramana, Kumar, David, & Saju, 2004)

ทั้งนี้ชั้นเคลือบแข็งของสารประกอบสามชนิดที่กำลังได้รับความสนใจจากกลุ่มวิจัยในการนำมาใช้เคลือบอุปกรณ์และเครื่องมือช่าง ในกลุ่ม Cutting Tools และ Mechanical Tools คือ ไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ (TiZrN) เนื่องจากทำงานได้ดีในช่วงอุณหภูมิ 600 °C – 800 °C ซึ่งเป็นช่วงที่ชั้นเคลือบไทเทเนียมไนไตรด์เสียความสามารถในการทำงาน เพราะอะตอมไทเทเนียม (Ti) ที่อยู่ในโครงสร้างของไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนในบรรยากาศกลายเป็น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งง่ายต่อการแยกตัวหลุดออกไปจากชั้นของฟิล์มบาง หรือชั้นเคลือบไปเรื่อย ๆ ตามเวลาและความร้อนที่เกิดขึ้น ทำให้อายุการใช้งานของฟิล์มหรือชั้นเคลือบ

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

ลดลง ดังนั้นเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพของฟิล์มบางหรือชั้นเคลือบ จึงได้มีการผสมเซอร์โคเนียม (Zr) เข้าไปในระหว่างกระบวนการเตรียมฟิล์มหรือชั้นเคลือบแข็ง ทำให้อะตอมของเซอร์โคเนียมเข้าไปแทนที่อะตอมไทเทเนียมที่อยู่ในโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไนไตรด์ จนกลายเป็นฟิล์มบางหรือชั้นเคลือบของไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ในที่สุด กรณีนี้จะช่วยเพิ่มความแข็งของชั้นเคลือบหรือฟิล์มบางนั้น ๆ ได้ จากการเกิดเป็นสารประกอบแบบสารละลายของแข็ง (Solid Solution) ของไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ซึ่งมีความสามารถในการต้านทานการสึกหรอได้ดี เนื่องจากเกิดชั้นออกไซด์ที่มีความเสถียรสูง ป้องกันพื้นผิวของชั้นเคลือบหรือฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ในระหว่างการใช้งานตัดเจาะ ต้านทานการเกิดออกซิเดชันได้ดี และเพิ่มประสิทธิภาพในการทำงานตัดเจาะ (Niu et al., 2008; Purushotham et al., 2003; Lugscheider et al., 1999) อีกทั้งไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์มีความแข็งประมาณ 2,700 ถึง 3,500 HV ซึ่งสูงกว่าไทเทเนียมไนไตรด์ ซึ่งมีความแข็งประมาณ 2,000 HV (Niu et al., 2008; Wang, Chang, Hsu, & Lin, 2000) ทำให้มีความทนทานและมีอายุการใช้งานที่ยาวนานกว่าไทเทเนียมไนไตรด์

ไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ เป็นชั้นเคลือบหรือฟิล์มบางกลุ่มไนไตรด์ที่เรียกว่า Ternary Nitride เนื่องจาก มีสาร 3 ชนิด ได้แก่ ไทเทเนียม เซอร์โคเนียม และ ไนโตรเจน เป็นองค์ประกอบ ทั้งนี้การเตรียมฟิล์มบางด้วยเทคนิคสปัตเตอริง สามารถใช้เป้าสารเคลือบในกระบวนการเคลือบได้ 2 แบบ คือ (1) การใช้เป้าสารเคลือบที่เป็นโลหะผสมของไทเทเนียมและเซอร์โคเนียม หรือเรียกว่า “เป้าอัลลอย” (Alloy Target) (Lin, Huang, & Yu, 2010) และ (2) การใช้เป้าสารเคลือบไทเทเนียมแยกจากเป้าสารเคลือบเซอร์โคเนียม หรือเรียกว่า “เป้าร่วม” (Co-Target) (Ramana, Kumar, David, & Saju, 2004; Wang, Chang, Hsu, & Lin, 2000) โดยแต่ละวิธีจะมีข้อแตกต่างกันไปตามลักษณะของเป้าและฟิล์มบางที่เตรียมได้ สำหรับเป้าสารเคลือบที่เป็นโลหะผสมนั้นมีข้อดี คือสามารถกำหนดให้องค์ประกอบของธาตุในฟิล์มบางเป็นไปตามที่ต้องการ แต่มีราคาค่อนข้างสูง และในกรณีที่ต้องการฟิล์มบางที่มีสัดส่วนต่าง ๆ กัน ต้องใช้เป้าสารเคลือบจำนวนมาก ขณะที่เป้าสารเคลือบแบบเป้าร่วมนั้นมีราคาถูกกว่า และสามารถปรับเปลี่ยนองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ในฟิล์มบางได้ตามเงื่อนไขในการเตรียมฟิล์มบาง

อย่างไรก็ดี การเตรียมฟิล์มไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ของ Lin et al. (2010) ซึ่งใช้เป้าแบบอัลลอย และ Ramana et al. (2004); Wang et al. (2000) ซึ่งใช้เป้าแบบร่วม ต้องมีการให้ความร้อนหรือศักย์ไบแอสแก่วัสดุรองรับขณะเคลือบ จึงจะได้ฟิล์มไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ตามต้องการ ดังนั้น หากสามารถเคลือบฟิล์มไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ได้ที่อุณหภูมิห้องโดยไม่ต้องไบแอส ก็จะช่วยลดขั้นตอนในกระบวนการเคลือบได้ ช่วงเวลาที่ผ่านมาห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศและฟิล์มบาง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

มหาวิทยาลัยบูรพา สามารถเคลือบฟิล์มบางแบบ Ternary Nitride ของฟิล์มบางอลูมิเนียมไทเทเนียมไนไตรด์ ($AlTi_3N$) ได้โดยไม่ต้องให้ความร้อนและไบแอส (Buranawong, Witit-anun, Chaiyakun, Pokaipisit, & Limsuwan, 2011) สำเร็จ จากรายละเอียดดังกล่าวข้างต้นผู้วิจัยสนใจศึกษาขั้นตอนและกระบวนการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ด้วยวิธีรีแอคตีฟโคสปัตเตอริง โดยตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ กระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียมและเวลาในการเคลือบฟิล์ม ทั้งนี้ระหว่างการศึกษาแต่ละขั้นตอนจะมีการศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่เคลือบได้ โดยศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ศึกษาลักษณะพื้นผิว ความหยาบผิว ความหนาด้วยเทคนิค AFM และศึกษาองค์ประกอบของธาตุทางเคมีด้วยเทคนิค EDX

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ด้วยวิธีรีแอคตีฟโคสปัตเตอริง
2. เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้
3. เพื่อศึกษาผลของกระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียมและเวลาในการเคลือบ ที่มีผลต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ทำให้ทราบขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ด้วยวิธีรีแอคตีฟโคสปัตเตอริงและทราบลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางที่เคลือบได้จากเทคนิค XRD, AFM และ EDX เพื่อนำมาสรุปหาความสัมพันธ์ของเงื่อนไขการเคลือบที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ เพื่อใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับการวิจัยต่อไป

ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้จะศึกษาเทคนิคขั้นตอนกระบวนการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ด้วยเทคนิครีแอคตีฟโคสปัตเตอริง โดยตัวแปรที่จะใช้ในการศึกษาคือ กระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียมและเวลาในการเคลือบ ส่วนการวิเคราะห์เพื่อหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางที่ได้นั้นใช้เทคนิค XRD เพื่อศึกษาเฟสและโครงสร้างผลึก ใช้เทคนิค AFM เพื่อศึกษาลักษณะพื้นผิว ความหนา และใช้เทคนิค EDX เพื่อศึกษาองค์ประกอบของธาตุทางเคมีของฟิล์มบางที่เคลือบได้

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University