บทที่ 1
บทนำ

ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

การปรับปรุงผิววัสดุเพื่อให้มีสมบัติตามต้องการทำได้หลายวิธี แนวทางหนึ่งที่นิยมคือการเคลือบผิววัสดุด้วยสารเคลือบที่มีสมบัติเหมาะสมตามต้องการ เช่น เคลือบเพื่อให้ผิวของวัสดุมีความแข็งคงทน หรือ มีสีสันสวยงาม ตลอดจนเพื่อใช้ประโยชน์ในงานอื่น ๆ การเคลือบผิววัสดุสำหรับอุตสาหกรรมการเคลือบในประเทศไทยส่วนใหญ่ใช้วิธีการเคลือบด้วยวิธี อิเล็กโตรเพลตติง (Electroplating) แต่วิธีนี้ใช้สารเคมีในการเคลือบทำให้มีสารละลายเคมีเหลือใช้หลังการเคลือบเป็นจำนวนมาก ซึ่งนอกจากยากต่อการกำจัดแล้วยังทำให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย (สุรสิงห์ ไชยคุณ, นิรันดร์ วิทิตอนันต์, สกุล ศรีญาณลักษณ์ และจักรพันธ์ ถาวรธิรา, 2540) ทำให้มีการวิจัยและพัฒนา การเคลือบใหม่ทดแทนการเคลือบในสุญญากาศ (Vacuum Deposition) โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การเคลือบในสุญญากาศด้วยวิธีทางฟิสิกส์ (Physical Vapor Deposition; PVD) เนื่องจากชั้นเคลือบที่ได้มีคุณภาพสูงกว่าการเคลือบด้วยวิธีอิเล็กโตรเพลตติง นอกจากนี้การเคลือบวิธีนี้ไม่มีการใช้สารเคมีในกระบวนการเคลือบจึงไม่ทำให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมซึ่งเป็นจนอาจกล่าวได้ว่าการเคลือบในสุญญากาศด้วยวิธีทางฟิสิกส์เป็นการเคลือบที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม (Environmental Friendly) ซึ่งเป็นกระบวนการเคลือบที่ภาคอุตสาหกรรมสนใจในปัจจุบัน

การเคลือบในสุญญากาศด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์ แบ่งได้หลายวิธี ได้แก่ การเคลือบแบบระเหยสาร (Evaporation) การเคลือบแบบสปัตเตอริง (Sputtering) และการเคลือบแบบไอออนเพลตติง (Ion Plating) แต่ละวิธีก็มีข้อดี-ข้อเสียแตกต่างกันไป อย่างไรก็ดีการเคลือบแบบสปัตเตอริงมีข้อดีคือเป็นการเคลือบที่มีประสิทธิภาพสูง สามารถควบคุมกระบวนการเกิดฟิล์มบางได้ดี ทั้งในด้านความหนาและองค์ประกอบ ให้ชั้นเคลือบที่มีการยึดติดดีมาก ทั้งยังสามารถเคลือบผิววัสดุได้หลายประเภท การสูญเสียในกระบวนการเคลือบมีน้อยมาก (พิเชษฐ์ ลิ้มสุวรรณ, 2551) การเคลือบแบบสปัตเตอริงนี้เกิดขึ้นที่ความดันต่ำประมาณ 10^{-3} - 10^{-1} mbar โดยอาศัยการดิสชาร์จไฟฟ้าทำให้แก๊สแตกตัวเป็นไอออน จากนั้นไอออนจะถูกเร่งให้วิ่งเข้าชนแผ่นเป้าสารเคลือบ (Target) ซึ่งต่อขั้วลบของแหล่งกำเนิดไฟฟ้าแรงสูง ทั้งนี้อนุภาคของเป้าสารเคลือบที่ถูกชนด้วยไอออนของแก๊สจะหลุดออกมาและวิ่งด้วยความเร็วสูงเข้าชนและพอกพูน (Deposition) เป็นชั้นของฟิล์มบางเคลือบบนวัสดุรองรับ (Substrate) ในทุกทิศทาง (Bunshah, 1994) เนื่องจากพลังงานของอนุภาคสารเคลือบที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริงนี้สูงมาก เมื่อตกกระทบผิววัสดุรองรับจะฝังตัวลงในเนื้อของวัสดุ

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

รองรับทำให้การยึดเกาะของฟิล์มที่ต้องการเคลือบดีมาก และที่สำคัญสารเคลือบและวัสดุที่ต้องการเคลือบอาจเป็นโลหะหรืออโลหะก็ได้ สำหรับวงการอุตสาหกรรมนั้นได้มีการนำวิธีการเคลือบแบบสปัตเตอริงไปใช้ในกระบวนการผลิตอุปกรณ์ เครื่องมือและวัสดุต่าง ๆ ทั้งแบบชั้นเดียวหรือแบบหลายชั้น อาจเป็นฟิล์มของสารชนิดเดียว โลหะเจือ (Alloy) หรือสารประกอบ สำหรับสมบัติของฟิล์มบางแต่ละชนิดจะขึ้นอยู่กับลักษณะของการใช้งานเป็นสำคัญ (สุรสิงห์ ไชยคุณ, นิรันดร์ วิทิตอนันต์, สกุล ศรีญาณลักษณ์ และจักรพันธ์ ถาวรธิรา, 2540)

สำหรับชั้นเคลือบหรือฟิล์มบางที่ภาคอุตสาหกรรมให้ความสนใจพบว่าในช่วงเวลาที่ผ่านมาอุตสาหกรรมเริ่มสนใจชั้นเคลือบของธาตุในกลุ่มทรานซิชัน เนื่องจากมีสมบัติที่โดดเด่นหลายประการเช่น มีค่าความแข็งสูง มีความเสถียรทั้งทางด้านเคมีและความร้อน และมีสีสันสวยงาม เช่น ไททาเนียมไนไตรด์ (Titanium Nitride ; TiN) เป็นเซรามิคที่มีความเสถียรทางเคมี มีความแข็งมากประมาณ 2000 HV มีสัมประสิทธิ์ความเสียดทานผิวสัมผัสต่ำ (สุรศักดิ์ สุรินทร์พงษ์, 2544) ทนอุณหภูมิสูง (Taek-Soo Kim, Sang-Shik Park, & Byong-Taek Lee, 2005) สามารถนำไฟฟ้าได้ที่สำคัญมีสีทองสวยงาม(Nose, Zhou, Honbo, Yokota, & Saji, 2001) หรือ โครเมียมไนไตรด์ (Cromium nitride ; CrN) เป็นโลหะทรานซิชันที่มีความแข็งสูง(Bertrand, Savall, & Meunier, 1997) ทนการขัดสี การกัดกร่อน (Sue & Chang, 1995) ทนอุณหภูมิสูง และต้านการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง อีกทั้งยังมีค่าสัมประสิทธิ์การเสียดทานต่ำ (Zenghu et al., 2003)

ทั้งนี้เซอร์โคเนียมไนไตรด์ (Zirconium nitride ; ZrN) เป็นธาตุทรานซิชันอีกชนิดหนึ่งที่ได้รับความสนใจ เนื่องจากเป็นฟิล์มบางที่มีสีทองเหมาะสำหรับใช้ในกลุ่มอุตสาหกรรมการเคลือบสวยงาม (Decorative Coating) (Budke, Krempel-Hesse, Maidhof, & Schüssler, 1999) อีกทั้งยังมีสมบัติเด่นทางกายภาพหลายประการ เช่น มีความแข็งสูงประมาณ 4000 H_r (Holleck, 1986) ทนการกัดกร่อนและขัดสีดี (Van Leavan, Alias, & Brown, 1992; Wiiala, Penttinen, & Korhonen, 1990) มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำประมาณ 13.6 $\mu\Omega$ cm ที่อุณหภูมิ 300 K (Wang, Akbar, Chen, & Patton, 1995) นอกจากนี้ยังมีเสถียรภาพทางความร้อน (ΔH = - 87.3 kcal/mol) ดีกว่า ไททาเนียมไนไตรด์ (ΔH = - 80.4 kcal/mol) (Yanagisawa, Sasaki, Miyake, & Abe, 2000; Takeyama, Noya, & Sakanishi, 2000) ทำให้ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ได้รับความสนใจในการประยุกต์เป็นชั้นป้องกันการแพร่ (Diffusion Barriers) ในอุตสาหกรรมไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (Östling et al., 1986; Elbaum, Wittmer, Ting, & Cuomo, 1983) นอกจากนี้เซอร์โคเนียมยังเป็นธาตุทรานซิชันที่มีจุดหลอมเหลวสูงประมาณ 1852 ^{o}C มีค่าความดันไอต่ำประมาณ 0.00168 Pa ที่อุณหภูมิ 1852 ^{o}C อย่างไรก็ดีเซอร์โคเนียมเป็นธาตุไวปฏิกิริยาจึงง่ายต่อการปนเปื้อนของออกซิเจนและคาร์บอน

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

ทำให้การเคลือบฟิล์มเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่มีคุณภาพสูงทำได้ยากเมื่อเปรียบเทียบกับการเคลือบฟิล์มไททาเนียมไนไตรด์หรือฟิล์มโครเมียมไนไตรด์

การเตรียมฟิล์มเซอร์โคเนียมไนไตรด์นั้นสามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธี Chemical Vapor Deposition (CVD) วิธีพัลส์เลเซอร์ (Pulse Laser) (Lee, Kawasaki, Yoshimoto, Kumagai, & Koinuma, 1994) วิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง (DC Magnetron Sputtering) (Jin & Maruno, 1991; Dauchot, Edart, Wautelet, & Hecq, 1995) วิธีไอออน เพลตติง (Ion Plating) (Chou, Yu, & Huang, 2002) และวิธีสปัตเตอริงแบบลำไอออน (Ion Beam Sputtering) (Pichon et al., 1999) อย่างไรก็ดี การเคลือบด้วย วิธีรีแอคตีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง เป็นวิธีการเคลือบฟิล์มบางวิธีหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากสามารถเคลือบได้ที่อุณหภูมิห้อง อีกทั้งยังสามารถควบคุมอัตราเคลือบและสมบัติของฟิล์มบางได้ง่ายไม่ยุ่งยากมากนัก ซึ่งทำให้ การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริงเป็นวิธีที่เหมาะสำหรับนำไปประยุกต์หรือขยายไปสู่การเคลือบชิ้นงานขนาดใหญ่ในระดับอุตสาหกรรมได้ง่ายอีกด้วย (Auger, Araiza, Falcony, Sanchez, & Albella, 2007)

ทั้งนี้เป็นที่ทราบกันดีในกลุ่มวิจัยด้านเทคโนโลยีฟิล์มบางว่าสมบัติของฟิล์มที่เคลือบได้มักจะแปรเปลี่ยนไปตามเงื่อนไขการเคลือบ แม้เคลือบด้วยเครื่องเคลือบเดียวกันแต่ถ้าเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขการเคลือบสมบัติของฟิล์มที่ได้ก็จะเปลี่ยนไป ดังนั้นการศึกษาถึงความสัมพันธ์และเงื่อนไขการเคลือบที่มีต่อสมบัติของฟิล์มต่าง ๆ จึงยังคงมีความจำเป็นต่อไป

สำหรับการเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคตีฟสปัตเตอริงจากงานวิจัยของ Benia et al. (2002) พบว่า ฟิล์มเซอร์โคเนียมไนไตรด์ มีโครงสร้างผลึกแบบ เอฟซีซีโซเดียมคลอไรด์ (FCC NaCl) และสีของฟิล์มเปลี่ยนไปตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่ใช้เคลือบโดยพบว่าสีและความสว่างของฟิล์มที่เคลือบได้ลดลงเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น โดยที่งานวิจัยของ Niyomsom et al. (2002) พบว่าสีและความสว่างของฟิล์มลดลงเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น นอกจากนี้งานวิจัยของ Daiane et al. (2011) พบว่าเวลาเคลือบมีผลต่อลักษณะทางกายภาพของฟิล์ม คือเมื่อเวลาเคลือบเพิ่มขึ้นฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้นตามเวลาที่ใช้เคลือบ รวมไปถึงเฟสของฟิล์มได้เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาเคลือบอีกด้วย จากรายละเอียดต่างๆ ข้างต้นผู้วิจัยสนใจศึกษาวิจัยการเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคตีฟดีซีสปัตเตอริง โดยฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมดนำไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ศึกษาพื้นผิวและความหนาด้วยเทคนิค AFM องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เคลือบได้ศึกษาด้วยเทคนิค EDX และวัดสีด้วยเครื่อง Spectrophotometer เพื่อใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในงานวิจัยและพัฒนาด้านการเคลือบสวยงามสำหรับภาคอุตสาหกรรมต่อไป

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาการเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคตีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

2. เพื่อศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนและเวลาในการเคลือบต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย

ทำให้ทราบขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ด้วยวิธีรีแอคตีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง และทราบลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางที่เคลือบได้โดยการวิเคราะห์ด้วย XRD, AFM, EDX และ Spectrophotometer เพื่อนำมาสรุปหาความสัมพันธ์ของเงื่อนไขการเคลือบที่มีต่อสีและโครงสร้างของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ เพื่อใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับการวิจัยต่อไป

ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาเทคนิคขั้นตอนกระบวนการเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ด้วยเทคนิค รีแอคตีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยศึกษาอัตราไหลแก๊สในกระบวนการเคลือบและเวลาในการเคลือบของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ในส่วนการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มโดยใช้เทคนิค XRD เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก ใช้เทคนิค AFM ศึกษาลักษณะพื้นผิวและความหนา เทคนิค EDX ศึกษาองค์ประกอบธาตุทางเคมี และวัดสีด้วยเครื่อง Spectrophotometer

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University