

บทที่ 1

บทนำ

เป็นเวลากว่า 10 ปีมาแล้ว ที่ได้มีการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการเตรียมฟิล์มบางของสารที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเพอร์รอฟสไกต์ (Perovskite structure) โดยเฉพาะฟิล์มของสารที่มีองค์ประกอบหลักเป็นเลดเซอร์โคเนตติตาเนต (Lead zirconate titanate, PZT) จากกระบวนการของโซล-เจล (Sol-gel process) เนื่องจากสาร PZT จัดเป็นสารจำพวกเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric materials) เหมาะสมกับการใช้งานโดยเฉพาะในด้านอุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (Microelectronic devices) ^[1] เพราะสารซึ่งเตรียมขึ้นจากกระบวนการของโซล-เจล สามารถทำฟิล์มบางของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกบนแผ่นซับสเตรตชนิดต่าง ๆ เช่น แผ่นซับสเตรตซิลิกอน (Silicon substrate) ,แผ่นซับสเตรตแซฟไฟร์ (Sapphire substrate) และแผ่นซับสเตรตชนิดอื่นๆ เพื่อพัฒนาเทคโนโลยีทางด้านอุปกรณ์ของวงจรรวมอินทิเกรต (Integrated circuit, IC) ^[2] คุณสมบัติที่ทำให้ฟิล์มบางที่เป็นสาร PZT เป็นที่นิยมใช้งานอย่างแพร่หลาย ก็เนื่องมาจากการที่มีค่าสัมประสิทธิ์ทางไพโรอิเล็กทริก และเพียโซอิเล็กทริก (Pyroelectric and Piezoelectric coefficient) สูง ทั้งยังมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity, ϵ_r) รวมทั้งค่าเรมานันซ์โพลาไรเซชัน (Remanance polarization, P_r) ที่มีค่ามากอีกด้วย ตัวอย่างการนำฟิล์มของสาร PZT ไปประยุกต์ใช้งานด้านอุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ^[3-5] Surface acoustic wave (SAW), Pyroelectric detectors, Piezoelectric resonators, Nonvolatile memory (SRAM) และ Random access memory (RAM) เป็นต้น

การสร้างฟิล์มบางสาร PZT ในระยะแรก ^[6-8] เริ่มจากวิธีการของ Physical vapour deposition และ Metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) อย่างไรก็ตาม วิธีการดังกล่าว มีความซับซ้อน และต้องอาศัยการควบคุมองค์ประกอบทางเคมีของระบบที่มีหลายองค์ประกอบ (Multi-component system) เพื่อให้เนื้อฟิล์มที่เตรียมขึ้นมามีความสม่ำเสมอ (Homogeneity) จึงเป็นเหตุผลสำคัญที่ทำให้กระบวนการของโซล-เจล เริ่มเข้ามามีบทบาทสำคัญ เนื่องจากข้อได้เปรียบตรงที่มีความสม่ำเสมอการโมเลกุลในฟิล์มสูง มีอัตราในการสร้างฟิล์มได้มาก ทั้งยังมีต้นทุนในการผลิตต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการที่กล่าวมาข้างต้น

สำหรับขั้นตอนการพื้นฐานของการเตรียมฟิล์มโดยวิธีการของโซล-เจล จะเริ่มจากการเตรียมสารละลายตั้งต้นที่จะกลายเป็นเจล (Gel- precursor solution) หรือเรียกโดยย่อว่า “โซล” (Sols) สำหรับใช้กับเทคนิคที่เรียกว่า “สปิน-โคตติ้ง” (Spin-coating) หรืออีกเทคนิคหนึ่งคือ ดิปโคตติ้ง (Dipped-coating) เพื่อใช้ในการสร้างฟิล์มลงบนแผ่นซับสเตรต เปลี่ยน “โซล” ที่เคลือบบนผิวของแผ่นซับสเตรต ให้กลายเป็น “เจล” (Gels) และกลายเป็นฟิล์มของเซรามิกส์ PZT ด้วยขั้นตอนการให้ความร้อน 2 ขั้นตอนด้วยกันคือ เริ่ม

ให้ความร้อน (Pre-annealed) ด้วยฮีทเพลท (Hotplate) ณ อุณหภูมิประมาณ 300-450 °C และเผาฟิล์ม (Film annealing) ที่อุณหภูมิ 600-700 °C ตามความเหมาะสมขององค์ประกอบที่ใช้

นับตั้งแต่กลางทศวรรษที่ 80 เป็นต้นมา การเตรียม “โซล” ของ PZT^[9] ประกอบด้วยสารที่ให้สามองค์ประกอบหลักคือ Pb, Zr และ Ti จาก เลดอะซิเตต (Lead acetate), ไทเทเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (Titanium (iv)isopropoxide) และ เซอร์โคเนียมโพรพอกไซด์ (Zirconium (iv) propoxide) ด้วยตัวทำละลายที่ต่างกัน เช่น กรดอะซิติก (Acetic acid), 2-เมทอกซีเมทานอล (2-Methoxymethanol) และ โพรพานอลไดออล (Propanediol solutions) เป็นต้น ในระบบแรกที่ใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย จะให้ความร้อนกับสารจนถึงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นทั้งสามตัว ส่วนสองระบบหลังใช้การรีฟลักซ์ (Reflux) และการไฮโดรไลซ์บางส่วน (Partially hydrolysed) เพื่อเตรียม “โซล”

ฟิล์มที่เตรียมได้และไม่มีรอยแยกเกิดบนผิวของฟิล์ม (Crack free film) มีความหนาโดยเฉลี่ยประมาณ 0.1 μm ต่อชั้นของฟิล์มหนึ่งชั้น ถ้าต้องการฟิล์มที่มีความหนามากกว่านี้ จะต้องสร้างฟิล์มขึ้นหลาย ๆ ชั้น (Multiple-coating method)^[10] แต่การสร้างฟิล์มที่มีจำนวนชั้นมาก ๆ ทำให้เกิดตำหนิ (Defect) ของฟิล์มมากขึ้นตามไปด้วย อย่างไรก็ตาม ระบบของ “โซล” PZT ที่ใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย โลหะอัลคอกไซด์ (Metal alkoxide) ของไทเทเนียม (Ti) กับเซอร์โคเนียม (Zr) ตลอดจนถึงเลดอะซิเตต (Lead acetate) สามารถใช้สร้างฟิล์มให้มีความหนาตามต้องการ เพราะมีความหนาของฟิล์มต่อครั้งมากกว่า จึงใช้จำนวนครั้งในการสร้างฟิล์มน้อยกว่าเมื่อเทียบกับระบบที่ใช้ตัวทำละลายอื่น ๆ ซึ่งช่วยลดปัญหาการเกิดตำหนิของฟิล์มลงได้ ข้อเสียเพียงประการเดียวของระบบนี้คือ สารละลายของโลหะอัลคอกไซด์ที่ใช้ มีความไวต่อความชื้นในบรรยากาศค่อนข้างมาก แต่สามารถควบคุมได้ โดยต้องเตรียมสารละลายใน Glove box ที่มีแก๊สไนโตรเจน (N_2) เป่าอยู่ เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยากับความชื้น และการเกิดไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ขึ้น เนื่องจากจะทำให้ “โซล” เปลี่ยนสภาพกลายเป็นเจลก่อนการสร้างฟิล์ม

ฟิล์มของ PZT ที่มีความหนามากกว่า 1 μm ถูกสร้างและนำมาใช้ในวงจรของทรานสดิวซ์เซอร์ (Transducer) ในระบบโซนาร์ (Sonar) ด้วยรูปแบบวงจรอินทิเกรต (IC) ตามที่กล่าวไว้ข้างต้น จากรายงานการค้นคว้าที่ผ่านมา ระบบที่ใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย สามารถสร้างฟิล์มปราศจากรอยแยกความหนาสูงสุดประมาณ 12 μm โดยสร้างฟิล์มขึ้นหลาย ๆ ชั้นบนแผ่นซับสเตรท จนได้ความหนาตามต้องการ ปัญหาอีกประการที่พบในระหว่างการสร้างฟิล์ม คือมีการสูญเสียองค์ประกอบ Pb ไปบางส่วน เนื่องจากการทำปฏิกิริยาของ Pb กับแก๊ซออกซิเจน (O_2) ในบรรยากาศของการเผา ทำให้อัตราส่วนของ PZT ไม่เป็นไปตามต้องการ และส่งผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพโดยรวมอีกด้วย เพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวจึงมีผู้ทดลองเติมองค์ประกอบของ Pb ลงไปในอัตราส่วนจำนวนโมลเปอร์เซ็นต์ที่มากเกินไป (Excess content in mole percent) และผลของการศึกษาในเรื่องดังกล่าว สรุปได้ว่า สามารถช่วยให้มีอัตราส่วนขององค์ประกอบ PZT เป็นไปตามที่ต้องการ และไม่ปรากฏว่ามีผลกระทบต่อสมบัติทางกายภาพโดยรวมของ PZT จากการเติมองค์ประกอบ Pb เพิ่มเติมมากนัก

อย่างไรก็ตาม ข้อมูลการค้นคว้าในช่วงกว่า 2 ทศวรรษที่ผ่านมา เกี่ยวกับการศึกษาสมบัติของฟิล์มหนา PZT ยังปรากฏอยู่ค่อนข้างน้อย ทั้งในเรื่อง การศึกษาถึงขนาดผลึกใน PZT เมื่อเป็นฟิล์มเซรามิกส์, การเปลี่ยนแปลงเฟส (Phase transformation) ของ PZT ที่เตรียมขึ้นโดยกระบวนการของโซล-เจล ณ อุณหภูมิต่าง ๆ และศึกษาถึงผลของอัตราส่วน Zr/Ti ในบริเวณ Morphotropic boundary รวมถึงค่าอัตราส่วน c/a (c/a ratio) ซึ่งเป็นตัวบอกการเปลี่ยนเฟสจากรอมโบเฮดรอล (Rhombohedral phase) ไปเป็น เฟสเตตระโกนอล (Tetragonal) ซึ่งเป็นเฟสที่สารมีคุณสมบัติเป็นสารเพโรอิเล็กทริก ว่ามีค่ามากน้อยเพียงใด

การวิจัยนี้ จึงเตรียม $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ จากกระบวนการของโซล-เจล ในสามอัตราส่วน ช่วงใกล้บริเวณของ Morphology boundary และใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย สารประกอบของโลหะอัลค็อกไซด์ และตัวเชื่อมโยง (Linking agent) ระหว่างอะตอมของโลหะ ด้วยวิธีการของ Tu^[2]

สรุปวัตถุประสงค์ของการวิจัยได้ดังนี้

1. ศึกษาสมบัติทางกายภาพของสาร PZT ที่เตรียมจากกระบวนการของ โซล-เจล ด้วยอัตราส่วนของ Zr/Ti จำนวน 3 อัตราส่วนใกล้กับ Morphology boundary โดยใช้สารละลายอัลค็อกไซด์ของ Ti ที่ต่างกัน 2 ตัว คือ Titanium (iv) isopropoxide และ Tetraisopropyl orthotitanate^[11]
 - 1.1 ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction technique) เพื่อศึกษาโครงสร้าง, เฟส, ขนาดของผลึก (Crystalite size) และ อัตราส่วนของ c/a ของผงแคลไซน์ PZT ที่อุณหภูมิ 700, 800, 900, และ 1000 °C
 - 1.2 วิเคราะห์รูปร่างและหาขนาดอนุภาคของผงแคลไซน์ PZT ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) เทียบกับวิธีการวิเคราะห์ในข้อ 1.1
 - 1.3 ศึกษาผลอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาของสารที่มีต่ออุณหภูมิ ด้วยเครื่องมือ TG (Thermogravimetry) และ DTA (Differential thermal analysis) ช่วงอุณหภูมิ 65-700 °C
2. ศึกษาสมบัติทางกายภาพของฟิล์มหนา (Thick film PZT) ที่เตรียมจากกระบวนการของโซล-เจล เช่นเดียวกับข้อ 1 คือ
 - 2.1 หาค่าความหนาของแผ่นฟิล์ม (Film thickness) และลักษณะพื้นผิว (Surface character) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

2.2 ศึกษาโครงสร้างและเฟสของ PZT, ขนาดของผลึก (Crystallite size) ค่าอัตราส่วน c/a และ ความเครียด (Strain) ของฟิล์มด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction Technique)

3. วัดสมบัติทางไฟฟ้าของแผ่นฟิล์ม เช่น ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative Permittivity, ϵ_r), ค่าการสูญเสียทางไฟฟ้า (Loss tangent, $\tan \delta$) ที่ความถี่ช่วง 100 Hz - 20 kHz เปรียบเทียบกับเม็ดสาร PZT ที่เตรียมจากผงเจลแห้ง โดยใช้อัตราส่วนของ Zr/Ti เป็น 0.52/0.48 เช่นเดียวกับฟิล์ม