## การสังเคราะห์ฟิล์มโบรอนไนไตรด้วยไอเคมีพลาสมาจากกรดบอริกและไนโตรเจน Synthesis of Boron Nitride Film by Plasma Chemical Vapor Deposition from Boric Acid and Nitrogen

<u>เสริมศักดิ์ อยู่เย็น,</u> ทรงพล แต่งสี

สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เลขที่ 1 ซอยฉลองกรุง 1 ลาดกระบัง กรุงเทพ 10520 E-mail: kysoemsa@staff.kmitl.ac.th, เบอร์โทรศัพท์ 02-329-8350-1, เบอร์โทรสาร 02-329-8352

## บทคัดย่อ

ฟิล์มโบรอนในไตรเป็นฟิล์มที่มีคุณสมบัติในการหล่อลื่นตัวเองได้ถูกทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีไอเคมี พลาสมา โดยใช้กรดบอริกซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและมีราคาถูก เริ่มต้นด้วยการเคลือบผิว ขั้วบวกด้านตรงข้ามกับตัวอย่างที่ต้องการสังเคราะห์ฟิล์ม ด้วยวิธีการหมุน และนำไปอบอ่อนเป็นเวลา 1 10 และ 15 นาที ด้วยอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส แล้ววิเคราะห์ปริมาณโบรอนไตรออกไซด์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์สารด้วยอิน ฟาเรด (FTIR) จากนั้นจึงนำตัวอย่างและผิวที่เคลือบแล้วไปทำการสังเคราะห์ด้วยไอเคมีพลาสมาของไนโตรเจน โดยใช้กำลังไฟฟ้ากระแสตรงแบบพัลซ์ขนาด 300 ถึง 500 วัตต์ เป็นเวลา 1 ถึง 10 นาที ซึ่งจากการวิเคราะห์ สเปคตรัมของโบรอนไนไตรด้วย FTIR ประกอบกับการวิเคราะห์การสะท้อนของโบรอนไนไตรด้วยรังสีเอ็กซ์ (XRD) รวมทั้งอัตราส่วนที่เหมาะสมของโบรอนกับไนโตรเจนเมื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์อิเลคตรอน (EPMA) พบว่า การเคลือบผิวสารตั้งต้นแล้วอบอ่อนเป็นเวลา 1 นาทีขึ้นไปเพียงพอสำหรับการเตรียมผิว ขณะที่กำลังไฟฟ้าที่ เหมาะสมและเวลาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์คือ 400 วัตต์ และ 5 นาที ตามลำดับ *คำหลัก:* โบรอนไนไตร. การหล่อลื่นตัวเอง. ไอเคมี. พลาสมา

#### Abstract

A boron nitride film, which is a self-lubrication film, was deposited by means of pulsed plasma chemical vapor deposition. Boron trioxide prepared from boric acid was coated on a positive pole by spin coating and annealing technique. The annealing was at 170°C for 1, 10 and 15 min. The pure iron plate sample was placed on a negative pole. Pulsed discharge was done under nitrogen to generate plasma in the range of 300 to 500 watt for 1 to 10 minutes. Boron nitride film was characterized by using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy while the crystal structure was evaluated by using x-ray diffraction (XRD). The stoichiometry (Boron/Nitrogen) ratio was measured by using electron probe microanalysis (EPMA). It was found that the annealing time in the preparation process was enough after 1 minute. Boron nitride film was mostly found in the condition when the pulsed discharge power was 400 watt for 5 minutes.

Keywords: Boron nitride, self-lubrication, chemical vapor deposition, plasma

สังเคราะห์สามารถทำได้โดยการควบคุมกำลังไฟฟ้า และเวลาที่จ่ายไฟ อีกทั้งวิธีการสังเคราะห์ฟิล์มโดยใช้ ไอเคมีพลาสมานั้น สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการ ยึดเหนี่ยวฟิล์มโดยทำการสังเคราะห์ฟิล์มที่ขั้วลบได้

## 

การสังเคราะห์ฟิล์มโบรอนในไตร แบ่งแยกเป็น 2 ส่วนกล่าวคือขั้นตอนการเตรียมสารตั้งต้นโดยใช้กรด บอริก และขั้นตอนการสังเคราะห์ฟิล์มโบรอนไนไตร โดยแต่ละส่วนอธิบายได้ดังนี้

## 2.1 การเตรียมโบรอนไตรออกไซด์

การเตรียมโบรอนไตรออกไซด์ สามารถทำได้โดย ใช้ กรดบอริก 3.3 กรัม ละลายน้ำกลั่น 80 มิลลิลิตร แล้วนำสารละลายที่ได้ ทำการเคลือบขั้วบวกโดยใช้ เทคนิค การเคลือบแบบหมุน ขั้วที่เคลือบแล้วนำไปอบ ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ถึง 15 นาที และทำการตรวจหาโบรอนไตรออกไซด์ ด้วย เครื่องมือวิเคราะห์การดูดซึมสารด้วยอินฟาเรด (FTIR)



รูปที่ 1 แบบจำลองการสังเคราะห์ฟิล์ม

#### 2.2. การสังเคราะห์ฟิล์ม

นำแผ่นเหล็กบริสุทธิ์ (>99.5%, JMS, Japan) ขนาด 0.5 x 10 x 10 มิลลิเมตรไปทำความสะอาด ด้วยวิธีอัลตราโซนิค แล้วนำไปวางบนขั้วลบในห้อง

## 1. บทนำ

ฟิล์มโบรอนไนไตร (BN) เริ่มได้รับความนิยมมาก ขึ้นเนื่องจากมีคุณสมบัติเฉพาะทางกายภาพและ คุณสมบัติทางกล โดยเฟสที่สำคัญและนิยมนำมา ประยุกต์ใช้งานคือเฟส sp<sup>3</sup> ซึ่งมีการยึดเหนี่ยวอะตอม แบบคิวบิก (c-BN) เช่นเดียวกับเพชร และการยึด เหนี่ยวอะตอมแบบหกเหลี่ยม sp<sup>2</sup> (h-BN) เช่นเดียวกับกราไฟต์ คุณสมบัติที่สำคัญของ c-BN คือ ี้มีความเป็นฉนวนที่ดี และมีความต้านทานไฟฟ้าสูง [1] รวมทั้งมีคุณสมบัติในความเป็นแม่เหล็ก [2] ในขณะที่ h-BN นั้น แต่ละชั้นของ BN ยึดติดกันด้วยแรง Van ทำให้เกิดการเลื่อนได้ง่าย อันเป็น Walls der คุณสมบัติสำคัญของของการหล่อลื่น[3] การสังเคราะห์ ฟิล์มBN สามารถทำได้โดยใช้สารตั้งต้นที่มี องค์ประกอบของ โบรอน กับ ในโตรเจน เช่น ในโตรเจนกับแอมโมเนีย โดยมีอุณหภูมิในการ สังเคราะห์สูงกว่า 1,100 องศาเซลเซียส [3] อุณหภูมิ ในการสังเคราะห์สามารถต่ำกว่า 750 องศาเซลเซียส ได้หากทำการสังเคราะห์โดยใช้ควอตไฟเบอร์ [4] และ สามารถทำให้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ฟิล์ม BN ต่ำ กว่า 350 องศาเซลเซียส ได้หากใช้วิธีไอเคมี โดยใช้ ความถี่วิทยุเป็นตัวสังเคราะห์โบเรนกับแอมโมเนีย นอกจากนี้ยังมีการ ภายใต้แกสในโตรเจน [5] สังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นเป็นแอมโมเนียผสมกับน้ำ ในรูปของสารละลายไดโบเรน [6] หรือใช้สารละลาย อิ่มตัวของกรดบอริกกับสารเมทานอลบริสุทธิ์ [7] ซึ่ง อุณหภูมิสังเคราะห์เมื่อต่ำลง จะทำให้สามารถ ประยุกต์ใช้ฟิล์มที่ได้หลากหลายขึ้นทั้งอุตสาหกรรม สารกึ่งตัวนำและวัสดุวิทยา อย่างไรก็ดี การสังเคราะห์ เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า 250 องศาเซลเซียส ทำให้อัตรา การเกิดฟิล์มลดลง นอกจากนี้ยังจำเป็นต้องเตรียม ตัวอย่างทดสอบหลายขั้นตอนซึ่งต้องใช้เวลาเพิ่มมาก ขึ้น ดังนั้น การสังเคราะห์ฟิล์ม BN โดยใช้กรดบอริก เป็นสารตั้งต้นภายใต้ไอเคมีของในโตรเจนพลาสมาจึง เกิดขึ้น เนื่องจากการควบคุมอุณหภูมิในการ

## AMM-271

ทำการติดตั้งขั้วบวกที่ได้เคลือบโบรอน สุญญากาศ ไตรออกไซด์ไว้ดังรูปที่ 1 โดยให้มีระยะห่างระหว่างขั้ว ทั้งสองเป็นระยะ 2 มิลลิเมตร จากนั้นทำให้ความดัน ในห้องสุญญากาศลดลงเหลือ 20 ปาสคาล แล้วใส่แกส ในโตรเจนให้ระบบมีความดันที่ กิโลปาสคาล 2 หลังจากนั้นปรับให้มีอัตราการไหลของในโตรเจน 20 ลูกบาศก์เซนติเมตรมาตรฐานต่อนาที จึงทำการปล่อย กระแสเพื่อกระตุ้นให้เกิดพลาสมาของในโตรเจน โดย ทำการเปลี่ยนกระแสในระดับ 300 400 และ 500 วัตต์ เป็นเวลา 3 5 และ 10 นาที นำผลที่ได้มาวิเคราะห์ โบรอนในไตรด้วย FTIR รุ่น Horiba FT-720 โดยใช้ บรรยากาศเป็นสัญญาณพื้นหลัง จากนั้นทำการ วิเคราะห์การสะท้อนของโบรอนในไตรด้วยรังสีเอ็กซ์ โดยใช้ Rigaku Cu-Kα radiation 120 kV 30 mA ที่ อุณหภูมิห้อง และทำการวิเคราะห์ปริมาณโบรอนกับ

ในโตรเจน โดยใช้เครื่องวิเคราะห์อิเลคตรอน JEOL JXA-8530F 15 kV 3 A บนหัววัดขนาด เส้นผ่าศูนย์กลาง 50 ไมโครมิเตอร์



รูปที่ 2 ผลจากการเตรียมโบรอนไตรออกไซด์เมื่อ วิเคราะห์ด้วย FTIR

# 3. บทวิจารย์ 3.1 ผลจากการเตรียมโบรอนไตรออกไซด์

เมื่อได้ทำการเคลือบแบบหมุนด้วยสารละลายกรด บอริกซึ่งอยู่ในรูปออโธบอริก และทำการอบอ่อนนั้น โมเลกุลของน้ำ ที่อยู่ในสารละลายกรดบอริกจะระเหย ออกและเปลี่ยนรูปเป็นกรดเมตาบอริก ซึ่งจะเกิดขึ้นที่ อุณหภูมิตั้งแต่ 100 องศาเซลเซียส โดยเมื่ออุณภูมิสูง เกิน 170 องศาเซลเซียส กรดเมตาบอริกจะเปลี่ยนรูป ของส่วนผสมของไหลแบบหนึดจากออกโซบอรินิค

(HBO<sub>2</sub>) ไปเป็นโบรอนไตรออกไซด์ (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) แล้วลด การเปลี่ยนรูปลงเมื่ออุณหภูมิสูงเกิน 200 องศา เซลเซียส [8] หลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 170 องศา เซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที่ 10 นาที่ และ 15 นาที่ แล้วนำไปวิเคราะห์สเปคตรัมของโบรอนไนไตร ด้วย FTIR จากรูปที่ 2 พบว่ามี 2 กรณีมีการดูดซับเป็นแนว กว้าง ที่ความยาวคลื่นระหว่าง 1400 และ 1500 cm<sup>-1</sup> ที่เป็นโหมดการสั่นสะเทือน ของการเปลี่ยนรูปเชิงมุม ระหว่างโบรอนกับออกซิเจน (B-O stretching) ซึ่งมี ความสัมพันธ์กับการดูดซับ ที่เกิดจากการบิดตัวนอก ระนาบระหว่าง โบรอน ออกซิเจน และ ไฮโดรเจน (B-O-H out of plane bending) [9] ที่ความยาวคลื่น 680 cm<sup>-1</sup> รวมทั้งการดูดซับการยืดตัวระหว่างโบรอน ้กับไฮโดรเจนที่ความยาวคลื่น 900 cm<sup>-1</sup> [10] ดังนั้น ในการเตรียมโบรอนไตรออกไซด์ หลังจากทำการ เคลือบแบบหมุนแล้ว การอบอ่อนด้วยอุณหภูมิ 170 ้องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที เพียงพอในการ เตรียมโบรอนไตรออกไซด์



## 3.2 ผลจากการสังเคราะห์ด้วยพลาสมา

ฟิล์มที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยพลาสมา เมื่อนำ ไปวิเคราะห์สเปคตรัมด้วย FTIR จากรูปที่ 3 พบว่ามี การดูดซับออกซิเจน ที่เกิดจากการบิดนอกระนาบของ

## **AMM-271**

โบรอน ออกซิเจน และไฮโดรเจน (B-O-H out of plane bending) ที่ความยาวคลื่น 680 cm<sup>-1</sup> อย่างไรก็ การดูดซับที่ความยาวคลื่น cm<sup>-1</sup> 770 ดี อัน การเกิดการบิดนอกระนาบของโบรอน เนื่องมาจาก ในโตรเจน และโบรอน (B-O-B out of plane bending) และที่ความยาวคลื่น 1,370 cm<sup>-1</sup> ที่เกิดจาก การบิดนอกระนาบ ของโบรอนกันในโตรเจน พาเ เฉพาะตัวอย่าง ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยพลาสมาขนาด 400 วัตต์ เป็นเวลา 5 นาที ซึ่งการดูดซับที่ความยาว คลื่นดังกล่าว เป็นการดูดซับเนื่องจากการสั่นสะเทือน ของ h-BN [6] การสังเคราะห์ด้วยพลาสมาขนาดที่ น้อยกว่า 400 วัตต์ และเวลาน้อยกว่า 5 นาที พลังงาน ที่ใช้ และปริมาณของในโตรเจนอาจไม่เพียงพอที่จะทำ ให้เกิดการสังเคราะห์โบรอนในไตรได้ ในทางกลับกัน การสังเคราะห์ด้วยพลาสมาที่มีขนาดมากกว่า 400 วัตต์ เป็นเวลามากกว่า 5 นาที ถึงแม้ปริมาณของ ในโตรเจนจะมากเพียงพอ แต่พลังงานที่ใช้สูงจนทำให้ เกิดการกระจายของพลาสมา ปกคลุมผิวตัวอย่าง



รูปที่ 4 ผลจากการสังเคราะห์ด้วยพลาสมาเมื่อ วิเคราะห์ด้วย XRD

ป้องกันไม่ให้เกิดการสังเคราะห์ฟิล์มโบรอนได้ [10] ฟิล์มโบรอนที่สังเคราะห์ได้ เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วย XRD โดยอ้างอิงจากบัตรหมายเลข JCPDS: 34-0421 พบการสะท้อนของ h-BN ที่ 20 = 26.7° ซึ่งตรงกับ ระนาบผลึก h-BN (002) ซึ่งเป็นระนาบที่สำคัญของ h-BN นอกจากนี้ยังพบการสะท้อนที่ 20= 41.5° ของ ระนาบผลึก h-BN (100) และระนาบผลึก 20= 73.25° ของ h-BN (104) ส่วนการสะท้อนที่มุมอื่นๆเป็นผลมา จากโลหะตัวอย่าง ที่นำมาใช้ได้แก่ Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> และสารตั้งต้นที่ใช้ได้แก่ B and FeB. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ซึ่งเกิด เนื่องจากผลผลิตของโบรอน กับออกซิเจนและ ออกไซด์ของเหล็ก [11] อัตราส่วนของโบรอนกับ ในโตรเจนเมื่อวัดโดย EPMA พบว่ามีอัตราส่วน ประมาณ 2 (50.325/25.6745) ซึ่งที่อัตราส่วนนี้ สามารถนำไปใช้ เป็นตัวต้านทานชนิดพี ซึ่งดีกว่า โบรอนไนไตรที่มีอัตราส่วนน้อยกว่า [12]

### 4. สรุปและข้อเสนอแนะ

ฟิล์มโบรอนในไตรได้ถูกทำการสังเคราะห์ ้ด้วยวิธีไอเคมีพลาสมา โดยใช้กรดบอริกเป็นสารตั้งต้น โดยใช้ในการเคลือบผิวขั้วบวกด้านตรงข้ามกับ ้ตัวอย่างที่ต้องการสังเคราะห์ฟิล์มด้วยวิธีการหมุน และ นำไปอบอ่อน ซึ่งพบว่าการอบอ่อนเป็นเวลา 1 นาที ด้วยอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เพียงพอสำหรับการ เตรียมโบรอนไตรออกไซด์จากนั้น จึงนำตัวอย่างและ ้ผิวที่เคลือบแล้วไปทำการสังเคราะห์ด้วยไอเคมี พลาสมาของในโตรเจน โดยใช้กำลังไฟฟ้ากระแสตรง แบบพัลซ์ โดยพบว่าการใช้กำลังไฟฟ้าขนาด 400 วัตต์ เป็นเวลา 5 นาที สามารถสังเคราะห์ฟิล์มโบรอน ในไตรได้ ถึงแม้จะพบว่าอัตราส่วนของโบรอนกับ ในโตรเจนเหมาะสมในการใช้เป็นตัวต้านทานได้ดี แต่ คุณสมบัติที่สำคัญของโบรอนในไตรคือความสามารถ ในการหล่อลื่นด้วยตัวเอง ดังนั้นจึงควรมีการทดสอบ คุณสมบัติทางด้านการหล่อลื่น เช่นค่าสัมประสิทธิ์ ความเสียดทานของฟิล์มเพิ่มเติม

#### 5. เอกสารอ้างอิง

 David, R. F. (1994). Deposition and characterization of diamond, silicon carbide and gallium nitride thin films, *Journal of Crystal Growth*, Vol.137, Issues 1-2, March 1994, pp. 161-169.
 Deng, J., Wang, B., Tan, L., Yan, H., Chen, G.
 (2000). The growth of cubic boron nitride films by RF reactive sputter, *Thin Solid Films*, Vol. 368,

#### **AMM-271**

No. 2, pp. 312-314.

[3] Zhang,W. S., Zheng, J. G., Bruck,E. Si, P. Z.
Geng, D.Y. and Zhang, Z. D. (2010) Preparation of a SiC/Cristobalite-AIPO<sub>4</sub> multi-layer protective coating on Carbon/Carbon composites and resultant oxidation kinetics and mechanism. *Journal of Materials Science and Technology*. 26 (2010) pp.1051-1026.

[4] Zheng, Y. and Wang, S. (2011) Synthesis of boron nitride coatings on quartz fibers: Thickness control and mechanism research. *Apply Surface Science*. 257 (2011) pp.10752-10757.

[5] Deb, B. Bhattacharjee, B. Ganguli, A.

Chaudhuri, S. and Pal, A. K. (2002) Boron nitride films synthesized by RF plasma CVD of borane– ammonia and nitrogen. *Materials Chemistry and Physics.* 76 (2002) 130-136.

[6] Anutgan,T. A. Anutgan,M. Ozdemir,O. Atilgan,
I. and Katircioglu, B. (2008) Effect of heat treatment on the stress and structure evolution of plasma deposited boron nitride thin films. *Surface Coating and Technology* 202 [13] (2008) pp.3058-3066.

[7] Rehana, I., Muhammad, D., Ahmed, S. and Akhter,J. I. (2007) Preparation and Characterization of Boron Thin Film on Iron Substrate: *Journal of Materials Science and*

Technology. 23 (2007) pp.481-486.

[8] Kocakusak,S, Koroglu, H. J. and Tolun,R.
(1998) Drying of wet boric acid by microwave heating. *Chemical Engineering Process.* 37(1998) pp.197-201.

[9] Mekki, M. B. Mestres, N. Pascual, J. Polo, M. C. and Andujar, J. L. (1999) Infrared and Raman analysis of plasma CVD boron nitride thin films. *Diamond and Related Materials* 8 (1999) pp.398-401. [10] Yooyen, S., Kawamura, T., Kotake, S. and Suzuki, Y. (2010) Formation of Iron Carbide Nanorod by Pulsed Plasma Chemical Vapor Deposition. *Journal of Physics: Conference Series* 258 (2010) pp.12012-12017
[11] Oku,T. Narita, I. and Tokoro,H. (2006) Synthesis and magnetic property of boron nitride nanocapsules encaging iron and cobalt nanoparticles *Journal of Physics Chemical and Solids* 67 (2006) pp.1152-1156.
[12] Bousetta, M. Lu, A. and Bensaoula, A. (1996) Electrical Properties of Boron Nitride Thin Films

Grown by Neutralized Nitrogen ion Assisted Vapor Deposition. *Apply Physics Letter.* 68 (1996) pp.622-624