

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

แผ่นรองวงจรจัดอยู่ในสารเซรามิกยุคใหม่ (new ceramics) หรือเรียกอีกอย่างว่า สารเซรามิกก้าวหน้า (advanced ceramics) แผ่นรองวงจรเนื้ออลูมินามีวัตถุประสงค์อยู่ในประเภทสารออกไซด์ นั่นคือออกไซด์ของอลูมิเนียม (Al_2O_3) และจัดอยู่ในประเภทฟังก์ชันแนลเซรามิก (functional ceramics) ตามการจัดประเภทของจีนส่วนเซรามิก ซึ่งจัดได้สองประเภทเมื่อแยกตามความเกี่ยวข้องกับอุตสาหกรรมต่างๆ

ประเภทที่หนึ่งคือ ฟังก์ชันแนลเซรามิก (functional ceramics)

เช่น - “แผ่นรองวงจร (substrate)”

- ตัวเก็บประจุ (capacitor)
- วงจรเบ็ดเสร็จ (ICs packaging)
- แม่เหล็กอ่อนและแม่เหล็กถาวร (soft & permanent magnet)
- อุปกรณ์ไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric)
- ใยแก้วนำแสง (optic fiber)

ประเภทที่สองคือ เซรามิกโครงสร้าง (structural ceramics)

- เช่น
- วัสดุตัด (cutting tool)
 - ไบโอเซรามิก (bioceramic)
 - ชิ้นส่วนเตาเผา (kiln furniture)

เทคโนโลยีด้านแผ่นรองวงจรเป็นงานที่มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง มีการคิดค้นผลิตภัณฑ์ใหม่ ๆ เพื่อให้ได้แผ่นที่มีสมบัติดีขึ้นเพื่อให้ทันกับความต้องการได้วัสดุที่มากด้วยประสิทธิภาพมาใช้กับอุปกรณ์เครื่องมือทันสมัยต่างๆที่ก้าวหน้าไปตลอดเวลา และยังส่งผลต่อการพัฒนางานด้านอื่นที่มีความเกี่ยวข้องกันอยู่ เช่น เทคโนโลยีการขึ้นรูปแบบแผ่น การคิดแปลงปรับปรุงเครื่องมือของกระบวนการขึ้นรูปแบบแผ่น กระบวนการหลักในการขึ้นรูปชิ้นงานที่เป็นแผ่นบางคือกระบวนการค็อกเตอร์เบลค (Kerker, 1994; Hyatt, 1995; Mistler, 1995)

2.1 แผ่นรองวงจรเนื้ออลูมินา

Abraham (1996) กล่าวว่าตลาดใหญ่ที่สุดของเซรามิกเนื้ออลูมินาในส่วนของอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์คือการทำเป็นแผ่นรองวงจร มีทั้งประเภทแผ่นเดี่ยว (single layer) และแผ่นหลายชั้น (multilayer) สำหรับประกอบเป็นวงจร ICs (integrated circuits) และ LSIs (large scale integrated circuits) ซึ่งมีความหนาแน่นของวงจรเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ปัจจุบันมี VLSIs (very large scale integrated circuits) ที่มีทรานซิสเตอร์มากกว่าล้านตัวติดตั้งในแผ่นรองวงจรซึ่งใช้ในทางคอมพิวเตอร์ แผ่นรองวงจรที่ใช้ในทางอิเล็กทรอนิกส์จะต้องมีค่าคงตัวไดอิเล็กตริกต่ำ (low dielectric constant) เป็นฉนวนไฟฟ้า (high electrical resistivity) มีค่าการนำความร้อนสูง (high thermal conductivity) นอกจากนี้ยังต้องมีขนาดคงที่สม่ำเสมอเพื่อความไม่ผิดพลาดเมื่อนำไปพิมพ์วงจร (printing)

ตารางที่ 2.1 และ 2.2 ได้แสดงการทดลองของหลายๆท่านที่ได้ศึกษาการขึ้นรูปแผ่นเนื้ออลูมินาด้วยกระบวนการค็อกเตอร์เบลด ซึ่งแบ่งตามลักษณะการผลิตได้เป็นสองระบบคือ การผลิตในระบบน้ำ และการผลิตในระบบที่ใช้ตัวทำละลายชนิดอื่น

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.1 อัตราส่วนขององค์ประกอบต่างๆ ในการขึ้นรูปแผ่นของระบบที่ตัวทำละลายไม่ใช้น้ำ

สูตร	ชื่อสารเคมี, เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของทั้งหมด							หมายเหตุ
	อลูมินา	สารปรับปรุงสมบัติ (doped material)	สารช่วยการกระจายตัว (dispersant)	สารช่วยการยึดเกาะ (binder)	สารเพิ่มความยืดหยุ่น (plasticizer)	ตัวทำละลาย (solvent)	อื่นๆ	
1*	alumina, 100.00	magnesia, 0.25	mendahen fish oil, 1.70	polyvinyl butyral, 4.00	dioctyl phthalate, 3.60 polyethylene glycol, 4.30	trichloroethylene, 39.00 ethanol, 15.00	-	Shanefield, Mistler, 1974
2	alumina, 30.52	-	phosphate ester, 0.77	acrylic binder, 1.09 polyvinyl butyral, 3.62	dibutyl phthalate, 2.85 polyethylene glycol, 3.47	MEK/ethanol, 57.6	-	Chartier และ Boch, 1988
3	alumina, 53.20	-	-	polyvinyl butyral, 6.30	dibutyl phthalate, 3.10	toluene, 18.70 methyl ethyl ketone, 18.70	-	Lewis, Blackman, Ogden, Payne และ Francis, 1990
4	alumina, 60.00	-	phosphate ester, 0.30	methylmethacrylate, 15.00	butyl acrylate, 4.50	toluene, 20.00	benzoyl-peroxide, 0.12 (initiator)	Grader และ Zuri, 1993

หมายเหตุ : “ * ” แสดงว่าเป็น เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของผงอลูมินา

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

สูตร	ชื่อสารเคมี , เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของทั้งหมด							หมายเหตุ
	อลูมินา	สารปรับปรุงสมบัติ (doped material)	สารช่วยการกระจายตัว (dispersant)	สารช่วยการยึดเกาะ (binder)	สารเพิ่มความยืดหยุ่น (plasticizer)	ตัวทำละลาย (solvent)	อื่นๆ	
5*	alumina, 100.00	-	mendahen fish oil, 1.00	polyvinyl butyral, 3.00	dibutyl phthalate, 2.00 polyethylene glycol, 2.00 steric acid, 2.00	mineral spirits, 16.00 isopropanol, 8.00	-	Shanefield, 1995
6	alumina, 67.40	-	fish oil, 1.20	polyvinyl butyral, 2.70	mixed normal alkyl phthalate, 2.40 polyalkylene glycol, 2.90	anhydrous ethyl alcohol, 9.20 xylene, 14.20	-	Mistler, 1995
7	alumina, 64.88	-	fish oil, 1.30	polyvinyl butyral, 3.24	mixed normal alkyl phthalate, 2.43 poly alkylene glycol, 2.43	xylenes, 12.86 ethyl alcohol, 12.86	-	Anderson, Marra และ Mistler, 1997
8	alumina, 61.94	-	fish oil, 1.24	polyvinyl butyral, 3.09	mixed normal alkyl phthalate, 1.55 poly alkylene glycol, 1.55	xylenes, 15.31 ethyl alcohol, 15.31	-	Anderson, Marra และ Mistler, 1997

หมายเหตุ : "*" แสดงว่าเป็น เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของผงอลูมินา

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

สูตร	ชื่อสารเคมี , เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของทั้งหมด							หมายเหตุ
	อลูมินา	สารปรับปรุงสมบัติ (doped material)	สารช่วยการกระจายตัว (dispersant)	สารช่วยการยึดเกาะ (binder)	สารเพิ่มความยืดหยุ่น (plasticizer)	ตัวทำละลาย (solvent)	อื่นๆ	
9	alumina, 57.39	clay, 1.54 talcum, 2.78	fish oil, 2.47	polyvinyl butyral ,3.70	butylbenzyl phthalate, 3.09	xylenes, 14.51 ethyl alcohol, 14.51	-	Anderson, Marra และ Mistler, 1997

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.2 อัตราส่วนขององค์ประกอบต่างๆในการขึ้นรูปแผ่นของระบบที่ตัวทำละลายเป็นน้ำ

สูตร	ข้อสารเคมี , เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของทั้งหมด							หมายเหตุ
	อลูมินา	สารปรับปรุงสมบัติ (doped material)	สารช่วยการกระจายตัว (dispersant)	สารช่วยการยึดเกาะ (binder)	สารเพิ่มความยืดหยุ่น (plasticizer)	ตัวทำละลาย (solvent)	อื่นๆ	
1	alumina, 57.60	-	ammonium salt of polyacrylic acid, 1.00	polyacrylic acid, 3.75	polyethylene glycol, 3.75	water, 33.90	-	Ryu, Takahashi และ Suzuki, 1993
2*	alumina, 100.00	-	ammonium polyacrylate, 1.00	polyacrylate emulsion, 3.00	glycerin, 3.00	water, 24.00	-	Shanefield, 1995
3	alumina, 100.00	-	Darvan 821-A , 1-5% of powder	proteinaceous gelatin, 1-10% of powder	glycerol, 70-100% of binder	water, 20-40% total	XF-B41-52, 0.05-0.5% of powder (defoamer)	Kerkar, 1994
4*	alumina, 100.00	-	ammonium polycarbonic acid, 0.50	cerander(DBR1), 11.00	-	water, 33.30	-	บริษัท Isekyu

หมายเหตุ : “ * ” แสดงว่าเป็น เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของอลูมินา

กระบวนการดีออกเตอร์เบลคเป็นการขึ้นรูปจากสารแขวนลอยของผงเซรามิกและสารเติมแต่งที่ผสมกันอยู่ในตัวทำละลาย ลักษณะของกระบวนการมีบางส่วนคล้ายกับการขึ้นรูปด้วยกระบวนการหล่อแบบ (slip casting) อย่างไรก็ตามกระบวนการดีออกเตอร์เบลคโดยส่วนใหญ่จะเป็นระบบที่ไม่ใช้น้ำ เพราะเป็นกระบวนการที่มีขั้นตอนสำคัญคือการแห้งตัวด้วยกลไกการระเหย เพราะฉะนั้นจึงต้องใช้ตัวทำละลายที่ระเหยง่าย ในขณะที่กระบวนการหล่อแบบจะแห้งตัวด้วยกลไกหลักคือการดูดซับด้วยรูพรุนของแบบที่เป็นปูนพลาสเตอร์ เพราะฉะนั้นงานวิจัยส่วนใหญ่ที่ปรากฏในวารสารและรายงานการศึกษาต่างๆจะเป็นการขึ้นรูปแผ่นรองวงจรเน็ออลูมินาและรวมทั้งเน็ออลูมินาด้วยกระบวนการดีออกเตอร์เบลคเมื่อใช้ตัวทำละลายเป็นสารอินทรีย์เช่น แอลกอฮอล์ โทลูอิน ฯลฯ ตารางที่ 2.1 ได้ยกตัวอย่างของการทดลองไว้ ในประเทศไทยมีบริษัทที่ผลิตแผ่นรองวงจรเน็ออลูมินาอยู่เพียงแห่งเดียวคือ บริษัท Electro Ceramics (Thailand) ที่จังหวัดลำพูน ก็จะใช้ระบบที่ไม่ใช้น้ำเป็นหลัก ระบบที่ใช้น้ำจะมีข้อเสียบางประการเช่น

- เกิดฟองอากาศมากขณะบด และขจัดฟองได้ยาก
- แผ่นก่อนเผามีความเปราะมาก
- แผ่นมีความงอตัวสูง
- ควบคุมสภาพพื้นผิวได้ยาก
- ก่อให้เกิดกระบวนการโพลิเมอร์ไรเซชัน (polymerization) ของสารเติมแต่งบางตัว
- ต้องใช้สารเติมแต่งในปริมาณสูง
- การอบแห้งทำได้ยาก
- ขึ้นรูปแผ่นที่มีความหนาหลายๆได้ยาก
- เกิดรอยแตกได้ง่ายเมื่อมีวนแผ่น
- ลอกออกจากแผ่นรองรับพลาสติกได้ยาก
- แผ่นแตกหลังเผา

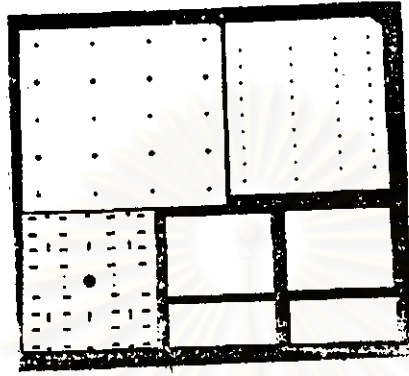
การทดลองที่ใช้ระบบน้ำแสดงในตารางที่ 2.2 จะเห็นว่ายังมีการใช้ระบบน้ำเป็นส่วนน้อย มีรายงานการศึกษาน้อยมากเมื่อเทียบกับการใช้ตัวทำละลายที่ระเหยง่ายอื่นๆ อย่างไรก็ตามในปัจจุบันหลายหน่วยงานเริ่มให้ความสำคัญกับการผลิตด้วยระบบน้ำ เพราะต้องคำนึงถึงการรักษาสภาพแวดล้อมและการลดค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิต ทั้งนี้เพราะการผลิตโดยใช้น้ำสามารถทำได้ง่าย ไม่มีพิษ ลดอันตรายที่อาจเกิดต่อผู้ปฏิบัติงาน ไม่ก่อให้เกิดมลภาวะ และมีราคาถูก การศึกษาในระบบที่ใช้น้ำจะให้ความสำคัญกับการเลือกชนิดสารช่วยการยึดเกาะที่สามารถใช้ในปริมาณน้อยแต่ยังสามารถช่วยให้ได้แผ่นก่อนเผาและหลังเผาที่มีสมบัติดี ไม่เกิด

รอยแตกราน มีความยืดหยุ่นดี เช่นในการทดลองของ Kerkar ในปี 1994 ใช้สารช่วยการยึดเกาะเป็น proteinaceous gelatin ซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของคอลลาเจน (collagen) ที่ได้จากเนื้อเยื่อประสาน (connective tissue) ของผิวหนังหรือกระดูกของสัตว์ สามารถขึ้นรูปแผ่นที่มีความยืดหยุ่นดีไม่แตกราน ขจัดน้ำออกได้ง่าย และนำเศษของแผ่นมาใช้ใหม่ได้เพราะขจัดสารเติมแต่งออกได้ง่าย และยังเป็นสารที่มีราคาถูก ส่วนการทดลองของ Ryu, Takahashi และ Suzuki ในปี 1993 ให้ความสำคัญกับสมบัติการไหลตัว มีการตรวจสอบหาค่าความหนืด ค่า zeta potential ค่า yield stress ที่ pH ต่างๆ เพื่อหา pH ที่เหมาะสมที่สุดที่จะทำให้ได้แผ่นที่มีสมบัติที่ดีที่สุด การทดลองครั้งนี้ใช้สารช่วยการยึดเกาะเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ มวลโมเลกุลสูงถึงประมาณ 100000

จากตารางที่ 2.1 การทดลองที่ 9 เป็นการทดลองเดียวที่ใช้ดินขาวและทัลคัมเป็นสารปรับปรุงสมบัติ เพราะอูมินาที่ใช้เป็นชนิดที่มีความบริสุทธิ์สูง ไม่มีองค์ประกอบที่จะทำให้เกิดเฟสของแก้วที่จะช่วยให้เกิดการชินเทอริงที่ดี ในขณะที่ส่วนใหญ่แล้วมักมีการระบุว่าในการขึ้นรูปแผ่นชนิดแผ่นหนา มักจะใช้อูมินาที่มีความบริสุทธิ์ประมาณ 96 เปอร์เซ็นต์และมักจะใช้อูมินาร่วมกับดินขาวและทัลคัมในการขึ้นรูปแผ่นชนิดแผ่นหนา (Southern, 1990) และในปี 1997 Anderson, Marra และ Mistler ทำการทดลองที่ 9 นี้ขึ้นและกล่าวว่า โดยปกติอูมินาที่มีโซดาต่ำเช่น A-152 SG ของบริษัท Alcoa ต้องใช้ร่วมกับดินขาวและทัลคัม อย่างไรก็ตามการทดลองที่ 9 ไม่ใช้การขึ้นรูปแผ่นโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ในการทำวิจัยครั้งนี้มีจุดมุ่งหมายหลักคือ การขึ้นรูปแผ่นชนิดแผ่นหนาโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย และการหาอัตราส่วนการเติมสารปรับปรุงสมบัติคือดินขาวและทัลคัม ซึ่งจะใช้ข้อมูลจากทั้งของระบบที่ใช้และไม่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายมาออกแบบการทดลอง

2.2 โครงสร้างวงจร

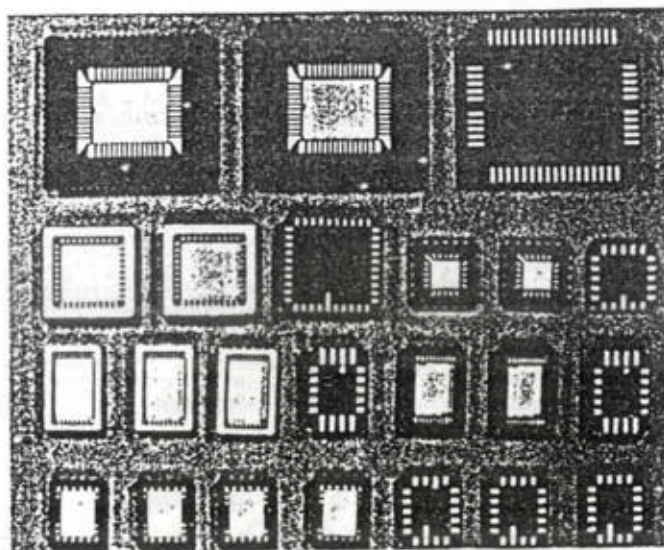
แผ่นรองวงจรที่ขึ้นรูปได้ต้องถูกนำไปผ่านกระบวนการซับซ้อนอีกหลายขั้นตอนก่อนจะออกมาเป็นผลิตภัณฑ์อิเล็กทรอนิกส์ในท้องตลาด สำหรับแผ่นรองวงจรทั่วไป เมื่อขึ้นรูปแผ่นได้ ขั้นตอนต่อไปคือตัดให้ได้ขนาด (blanking) และเจาะลวดตามต้องการ (hole or via generation) ด้วยแม่พิมพ์เจาะ (punch die) รูปที่ 2.1 แสดงแผ่นรองวงจรเนื้ออูมินาที่ผ่านสองขั้นตอนดังกล่าว



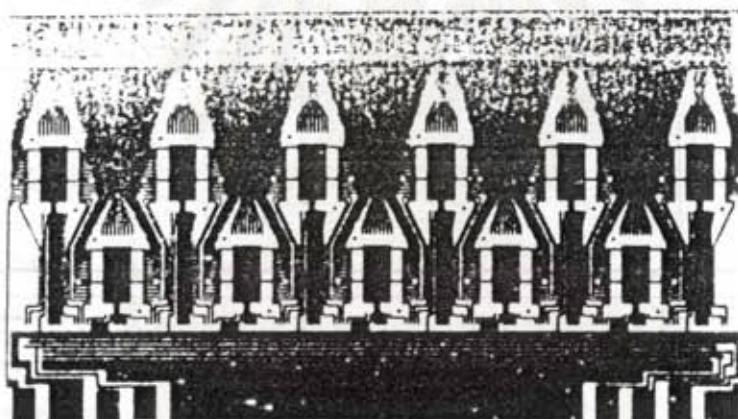
รูปที่ 2.1 แผนรองวงจรเนื้ออดุมินา
ที่มา : “เรื่องน่ารู้เกี่ยวกับอดุมินา” สมนึก ศิริสุนทร (2540)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

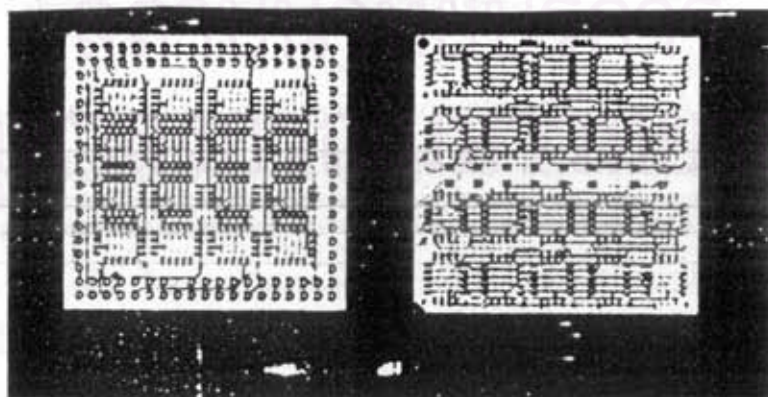
รูปที่ 2.2 แสดงชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้ในแผ่นรองวงจรเน็อลูมินา



(ก) chip carrier for semiconductor device



(ข) multilayer ceramic substrate of pin grid array type for large size computers use



(ค) thermal printer head for facsimil used high density alumina substrate

รูปที่ 2.2 แสดงวงจรเบ็ดเสร็จที่ใช้แผ่นรองวงจรเน็อลูมินา

2.3 แผ่นรองวงจรรณีอื่นๆ

นอกเหนือไปจากอลูมินาแล้วยังมีการผลิตแผ่นรองวงจรรณีอื่นๆอีกหลายชนิด ทั้งนี้เพื่อปรับปรุงให้ได้สมบัติที่ดีขึ้นและสามารถกำหนดให้เหมาะกับการใช้งานเฉพาะ ตัวอย่างของแผ่นรองวงจรรณีอื่นๆเปรียบเทียบกับสมบัติกับเนื้ออลูมินาแสดงดังในตารางที่ 2.3 (Sheppard, 1991)

ตารางที่ 2.3 เปรียบเทียบสมบัติของแผ่นรองวงจรรณีต่างๆ

สารเซรามิก	ค่าคงตัว ไดอิเล็กตริก (ที่ 1%MHz)	ความแข็งแรง (MPa)	ส.ป.ส.การขยาย ตัวทางความร้อน (20° - 200° C) ($10^{-7}/^{\circ}$ C)	การนำ ความร้อน (W (m.K))	อุณหภูมิ ซินเทอริง ($^{\circ}$ C)
alumina	9.4	280	65	25	1500
SiC (2% BeO)	42.0	420	37	270	2000
Si ₃ N ₄	7.0	350	23	33	1600
AlN	8.8	350	42	230	1900
BeO	6.8	250	68	290	2000
Mullite	6.5	200	40	7	1400
Borosilicate glass	4.0	137	30	2	800
Glass-ceramics	5.0	147	30	5	950
Silica + borosilicate	3.9	-	19	-	-
Cordierite + borosilicate	5.0	-	79	-	-

ที่มา : "surge in electronic materials continues" Sheppard (1991)

แผ่นรองวงจรรณีบางชนิดมีสมบัติบางอย่างดีกว่าเนื้ออลูมินามาก AlN มีค่าการนำความร้อนมากกว่าเมื่อใช้อลูมินาถึงประมาณ 9 เท่า มีสมบัติต่างๆดี ส่วนแผ่นรองวงจรรณีที่เป็นเนื้อแก้วเซรามิกก็มีค่าคงตัวไดอิเล็กตริกต่ำ แต่ความแข็งแรงก็ต่ำลงด้วย แผ่นรองวงจรรณีเหล่านี้จะใช้ในงานที่ต้องการความพิเศษมากๆ เช่น ใน แมนเฟรมของคอมพิวเตอร์ อย่างไรก็ตามแผ่นรองวงจรรณีอลูมินาก็ยังครองพื้นที่การผลิตมากที่สุดเมื่อเทียบกับชนิดอื่นๆ เพราะมีสมบัติโดยรวมอยู่ในขั้นดีเพียงพอกับการนำไปใช้ในงานประเภท low-performance packaging และ high-performance packaging บางชนิด และมีราคาไม่สูงเกินไป (Sheppard, 1991)

2.4 อลูมินาและสมบัติทั่วไป

“อลูมินา”หรือชื่อทางเคมีว่า อลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) เป็นแร่ธาตุที่พบมากในธรรมชาติ รองจากซิลิกา โดยมากจะพบในรูปของแร่บอกไซต์ (bauxite) และแลตเทอไรท์ (laterite) ซึ่งไม่ใช่อลูมินาบริสุทธิ์หากเป็นสารประกอบกับไฮดรอกไซด์ จากแร่ธาตุเหล่านี้นำมาผ่านกระบวนการสกัดได้เป็นอลูมินาที่ความบริสุทธิ์ต่างๆ (Southerm, 1990) เช่น

1. calcined alumina

ส่วนใหญ่จะได้จากการแคลไซน์ชั้นของอลูมิเนียมออกไซด์ที่อยู่ในรูปของ กิปไซต์ (gibbsite, $Al(OH)_3$) ที่ได้จากการบวนการบายเออร์ (Bayer process) โดยน้ำจะถูกขจัดออกไปที่อุณหภูมิประมาณ 180 องศาเซลเซียส และได้เป็นแอลฟาอลูมินา (α -alumina) ที่อุณหภูมิประมาณ 1150 องศาเซลเซียส และมักจะใช้ฟลูออไรด์เป็นสารแร่เติม (mineraliser) ซึ่งจะปลดปล่อยอุณหภูมิที่จะเกิดการเปลี่ยนเฟสเป็นแอลฟาอลูมินา และจะมีผลต่อรูปร่างผลึก ทำให้ได้ผลึกรูปร่างแผ่นซึ่งเกาะรวมกลุ่ม (agglomerate) กันได้ง่าย ส่วนสารเจือปนหลักคือโซดา (Na_2O) อาจมีสูงถึง 0.6 เปอร์เซ็นต์

อลูมินาประเภทนี้มักจะใช้ในอุตสาหกรรมวัสดุทนไฟ (refractory) แก้ว (glass) พอร์ซเลน (porcelain) และวัสดุที่เป็นฉนวนไฟฟ้า (electrical insulator) ตัวอย่างของอลูมินาประเภทนี้แสดงในตารางที่ 2.4

2. low-soda alumina

โซดาในอลูมินาส่งผลเสียต่อสมบัติทางไฟฟ้าเนื่องจากการเคลื่อนที่ของไอออนของไฮดรอกไซด์ในสนามไฟฟ้า นอกจากนี้ยังปลดความหนาแน่น ความแข็งแรง และความทนต่อสารเคมีถ้าหากเกิดไฮดรอกไซด์ เบตา อลูมินา ($Na_2O \cdot 11Al_2O_3$) ในขั้นตอนการเผา การขจัดโซดาทำได้โดยเติมสารบางตัวที่จะไปเกิดปฏิกิริยากับโซดาได้เป็นสารประกอบของเกลือที่ระเหยได้ง่ายในขั้นตอนแคลไซน์ชั้น หรือเป็นของแข็งที่กรองออกได้

อลูมินาประเภทนี้ใช้กันมากในอุตสาหกรรมหัวเทียนรถ (spark plug) วัสดุที่เป็นฉนวนไฟฟ้า (electrical insulator) ลูกบด (grinding media) และแผ่นรองวงจรไฟฟ้า (substrate)

เซรามิกที่ทำจากอลูมินาประเภทนี้จะเกิดการซินเทอริงแบบมีลิกวิดเฟส (liquid phase sintering) โดยการเติมฟลักซ์ประมาณ 5-15 เปอร์เซ็นต์ สำหรับแผ่นรองวงจรไฟฟ้าแบบแผ่นหนาซึ่งต้องการให้มอลูมินาอยู่ในช่วง 92-96 เปอร์เซ็นต์ มักจะใช้อลูมินาที่มีโซดาเข้าร่วมกับดินและออกไซด์ของอัลคาไลน์เอิร์ทบางตัว

ตัวอย่างของอลูมินาประเภทนี้แสดงในตารางที่ 2.4

3. reactive alumina

เป็นอลูมินาที่มีโซดาอยู่ในปริมาณต่ำมากเหมือนอลูมินาในข้อ 2 แต่มีสมบัติพิเศษเพิ่มมาคือมีขนาดอนุภาคเล็กมาก โดยมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง น้อยกว่าหรือเท่ากับ 1 ไมโครเมตร ซึ่งได้จากการบดแบบพิเศษ ทำให้สามารถซินเทอริงได้ที่อุณหภูมิต่ำ และได้ชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูง มีอลูมินามากกว่า 99.5 เปอร์เซ็นต์ การที่สามารถซินเทอริงได้ที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากจะลดค่าใช้จ่ายได้แล้วยังช่วยลดการโตของเกรน ทำให้ชิ้นงานมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น การเติมแมกนีเซียม (MgO) ประมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์จะช่วยปรับปรุงให้ชิ้นงานมีจุดโครงสร้างดีขึ้นเพราะจะไปยับยั้งการโตของเกรนได้

อลูมินาประเภทนี้ใช้กันมากในอุตสาหกรรมที่ต้องการได้ชิ้นงานที่มีความแข็งแรงสูง ทนทานต่อการขัดสีหรือสารเคมี สามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูง เช่น วัสดุตัด (cutting tool) ใต้น้ำร้อนเส้นด้าย (thread guides) อวัยวะเทียม (prosthetic) แผ่นรองวงจรชนิดแผ่นบาง (thin film)

ตัวอย่างของอลูมินาประเภทนี้แสดงในตารางที่ 2.4

4. high purity alumina

เป็นอลูมินาที่มีความบริสุทธิ์สูงมาก ได้จากการเตรียมด้วยวิธี bayer hydrate precursor สำหรับความบริสุทธิ์ 99.95 เปอร์เซ็นต์ และวิธี decomposition ของเกลืออลูมินา สำหรับความบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์ ใช้สำหรับงานที่ต้องการความบริสุทธิ์มากๆ ดังนั้น สารเจือปนอื่นๆนอกจากโซดาก็ต้องถูกขจัดออกด้วย งานประเภทนี้เช่นงานเชิงแสง (optical) ส่วนประกอบของหลอดไฟโซเดียม (translucent alumina envelope)

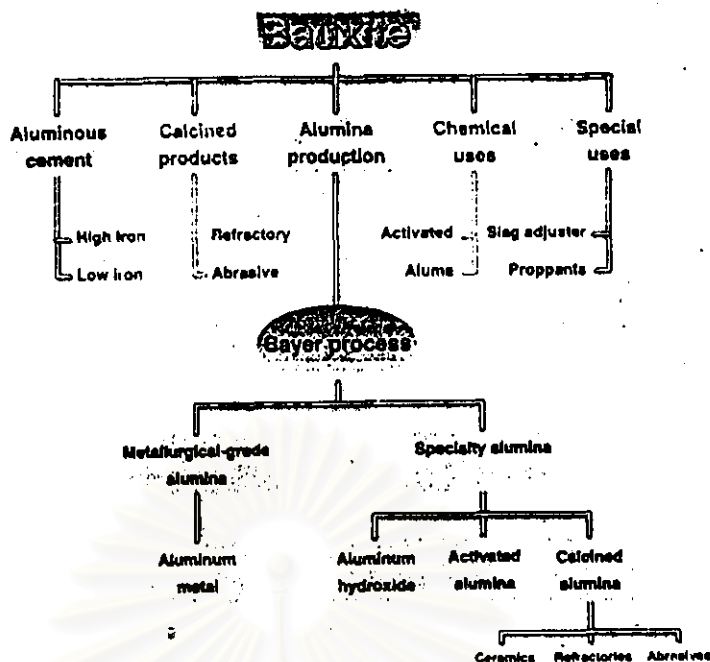
ตัวอย่างของอลูมินาประเภทนี้แสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ผลิตภัณฑ์อลูมินาประเภทต่างๆ

บริษัท	ชนิดของอลูมินา			
	calcined alumina	low-soda alumina	reactive alumina	high purity alumina
Alcoa	A-13, A-12	A-3500, A-4000, A-14, A-10, C-75	A-16SG, A-152SG, A-15SG, A-17, A-1000SG, A-3000FL	alumanux 39, alumanux 49
Alcan	C-1, C-71	-	-	-
Kaiser	C-70, C-1, C-5R	-	-	-
Sumitomo	A-12, A-21	AL-43, ACL-27	ALM-41, AES-11, AL-31	A-HPS30, A-HPT
Alcoa Chemie	CT-105, CT-19	CIB series : 3, 4, 5/6, 7	CT-1000SG, CT-3000SG	-
Vaw	103-60, 105	0625-25-10	-	-
Showa	A-14, A-12	AL-15H	L-45-1, AL-150SG, AL-160SG, AL-170SG	UA-5055
Martinswerk	PN, DX	ZS-6, ES-6, DS-6	CS-400M	-
Pechiney	GCT	-	-	-
Reynolds	-	-	-	RC-HP DBM
Baikowski	-	-	-	CR-6
Criceram	-	-	-	A6Z
Union Carbide	-	-	-	Linde A
Condea (Arco)	-	-	-	HPA

ที่มา : “เรื่องน่ารู้เกี่ยวกับอลูมินา” สมนึก ศิริสุนทร (2540)

อลูมินาที่ใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิกเป็นเพียงส่วนน้อยของผลผลิตที่ได้จากการสกัดแร่บอไซด์
 ไซท์ รูปที่ 2.3 แสดงผลผลิตจากการสกัดแร่บอไซด์



The Bayer process.

รูปที่ 2.3 ผลผลิตจากการสกัดแร่บอกไซต์

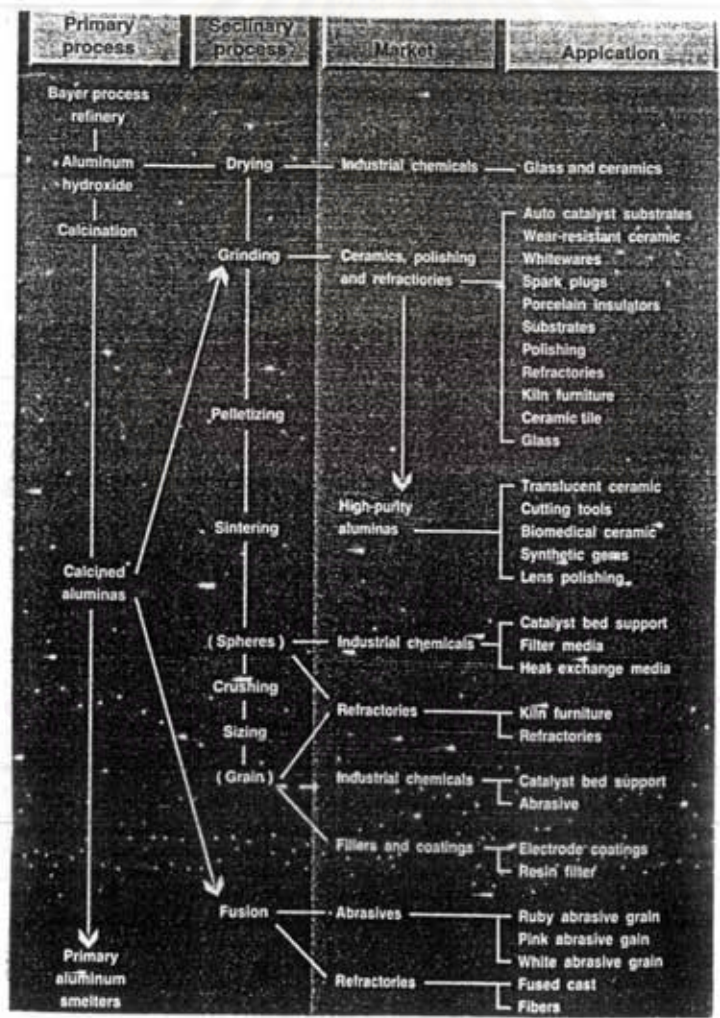
ที่มา : “เรื่องน่ารู้เกี่ยวกับอลูมินา” สมนึก ศิริสุนทร (2540)

โดยส่วนใหญ่จะสกัดอลูมินาจากแร่บอกไซต์ด้วยกระบวนการบายเออร์ (bayer process) เพื่อขจัดสารปนเปื้อนต่างๆพวก ซิลิกา ออกไซด์ของเหล็ก และ โททานีเย และท้ายสุดได้อลูมินาที่มีความบริสุทธิ์สูง มีออกไซด์ของโซเดียมเป็นสิ่งเจือปนที่สำคัญและเป็นตัวกำหนดเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของอลูมินาด้วย (Maczura, Francis และ Roesel, 1976) อลูมินาถูกนำไปใช้งานในหลายๆด้านรวมทั้งทางด้านเซรามิกด้วย เพราะมีความแข็งสูง ความแข็งแรง ความต้านทานการขีดสี ทนความร้อนสูง และทนต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิได้ดี มีค่าความต้านทานไฟฟ้า และมีค่าความแข็งแรงไดอิเล็กตริกสูง ตารางที่ 2.6 แสดงสมบัติบางประการของแอลฟาอลูมินา

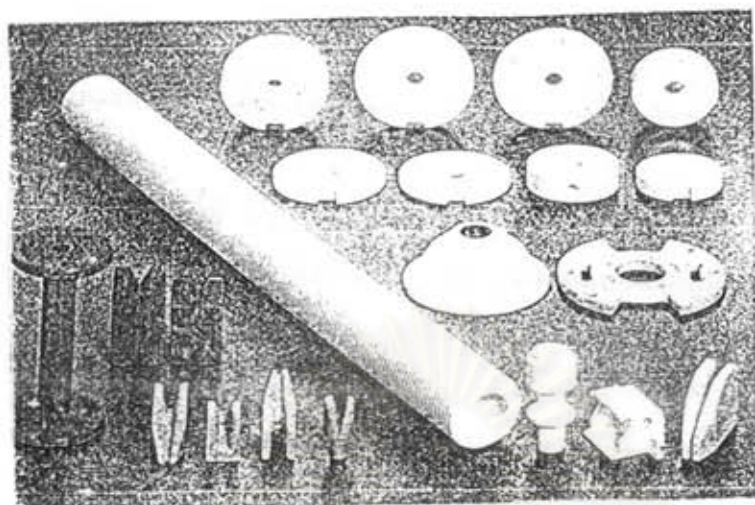
ในปัจจุบันนี้อุตสาหกรรมการผลิตอลูมินาทั้งหมดของทั่วโลกประมาณ 50 ล้านตันต่อปี ถูกใช้ในอุตสาหกรรมโลหะอลูมิเนียมประมาณ 90 เปอร์เซ็นต์ อีก 10 เปอร์เซ็นต์ที่เหลือจะกระจายอยู่ในอุตสาหกรรมอื่นๆเช่น ยาสีฟัน สี ผงซัก แผ่นขัด ตัวเร่งปฏิกิริยา และ เซรามิก เป็นต้น หากพิจารณาเฉพาะแอลฟาอลูมินา ได้มีการประมาณการใช้งานไว้ดังนี้ 20 เปอร์เซ็นต์สำหรับวัสดุขัด (abrasives) 25 เปอร์เซ็นต์สำหรับเซรามิก แผ่นรองวงจรรีเอเซอร์อลูมินาก็รวมอยู่ในประเภทนี้ 50 เปอร์เซ็นต์สำหรับวัสดุทนไฟ และ 5 เปอร์เซ็นต์สำหรับงานอื่นๆ (สมนึก ศิริสุนทร, 2540)

2.4.1 กระบวนการผลิตอลูมินา

อุตสาหกรรมเพื่อการผลิตอลูมินาจะใช้กระบวนการบายเออร์เป็นส่วนใหญ่อันเป็นการสกัดอลูมินาจากแร่บอกไซต์ Flock (1978) ได้อธิบายกระบวนการหลักๆ ในการสกัดดังนี้ นำแร่บอกไซต์จากแหล่งวัตถุดิบตามธรรมชาติซึ่งประกอบด้วย ไฮดรอกไซด์ อลูมินา ดินเคโอลิน ไฮดรอกไซด์ อีโรนออกไซด์ และโททานีมโคออกไซด์ ผ่านการย่อยในโซดาไฟ เพื่อละลายอลูมินาออกมาให้อยู่ในรูปสารละลาย จากนั้นกรองสารอื่นๆออกไป นำสารละลายที่ผ่านการกรองแล้วมาตกตะกอนได้เป็น อลูมิเนียมไตรไฮดรอกไซด์ ซึ่งเมื่อผ่านการแคลไซน์ก็จะได้อลูมินา เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย การควบคุมความแตกต่างของภาวะบางอย่างในขั้นตอนที่กล่าวมา จะทำให้สามารถผลิตอลูมินาที่มีความบริสุทธิ์ต่างๆได้ตามต้องการ อลูมินาจากกระบวนการบายเออร์ถูกนำไปใช้ในงานต่างๆมากมายแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 การใช้อลูมินาจากกระบวนการบายเออร์ในงานต่างๆ
ที่มา : "เรื่องน่ารู้เกี่ยวกับอลูมินา" สมนึก ศิริสุนทร (2540)



(ก) คิวนำร่องเส้นด้าย



(ข) ภาชนะเบ็ด (crucible)



(ค) ชิ้นส่วนในวงจรอิเล็กทรอนิกส์

รูปที่ 2.5 ผลิตภัณฑ์ของอลูมินาเซรามิก

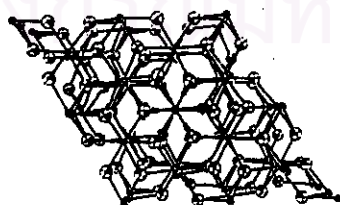
ที่มา : "เรื่องน่ารู้เกี่ยวกับอลูมินา" สมนึก สิริสุนทร (2540)

2.4.2 โครงสร้างของแอลฟาอลูมินา

อลูมินาที่ใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิกจะผ่านกระบวนการสกัดและแคลไซน์ชันจนได้เป็นแอลฟาอลูมินา ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ซึ่งเป็นหนึ่งในสารประกอบของอลูมิเนียม ไฮดรอกไซด์ และ ออกซิเจน นอกจากนี้ยังมีสารประกอบอื่นๆแสดงในตารางที่ 2.5 และแสดงโครงสร้างในรูปที่ 2.6

ตารางที่ 2.5 สารประกอบของอลูมิเนียม ไฮดรอกไซด์ และ ออกซิเจน

ชื่อแร่ธาตุ	องค์ประกอบทางเคมี	สูตรเคมี
gibbsite hydrargillite	Aluminum trihydroxide	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$
Bayerite	Aluminum trihydroxide	$\alpha\text{-Al(OH)}_3$
Nordstrandite	Aluminum trihydroxide	Al(OH)_3
Boehmite	Aluminum oxide hydroxide	$\gamma\text{-AlOOH}$
Diaspore	Aluminum oxide hydroxide	$\alpha\text{-AlOOH}$
Corundum	Aluminum oxide	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



รูปที่ 2.6 โครงสร้างแอลฟาอลูมินา

ที่มา : "alumina chemicals, science and technology handbook" Wefers (1990)

2.4.3 สมบัติของแอลฟาอลูมินา

แอลฟาอลูมินามีสมบัติหลายประการเมื่อเปรียบเทียบกับออกไซด์ตัวอื่น ๆ ทั้งสมบัติทางกล ทางความร้อน และทางไฟฟ้า แสดงในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 สมบัติของแอลฟาอลูมินา

สมบัติของแอลฟาอลูมินา	
ความแข็ง (hardness)	9.0 Moh's scale
จุดหลอมเหลว (melting point, °C)	2051 ± 9.7
จุดเดือด (boiling point, °C)	3530
การนำความร้อน	0.086 ที่ 25 °C
(thermal conductivity, cal / sec cm °C)	0.069 ที่ 100 °C
	0.038 ที่ 300 °C
สภาพต้านทานไฟฟ้า	1×10^{13} ที่ 500 °C (99.97 % Al ₂ O ₃)
(electrical resistivity, ohm-cm)	5×10^8 ที่ 800 °C (99.97 % Al ₂ O ₃)
ค่าคงตัวไดอิเล็กตริก	12.3
(dielectric constant)	
ความแข็งแรงเชิงดึง	26000 ที่ 30 °C (94%Al ₂ O ₃)
(tensile strength, psi)	9500 ที่ 1100 °C (94%Al ₂ O ₃)
ความแข็งแรงเชิงคด (bending strength, psi)	46000 ที่ 25 °C (94%Al ₂ O ₃)
	17000 ที่ 980 °C (94%Al ₂ O ₃)

ที่มา : "alumina as a ceramic material" โดย Gitzen (1970)

2.5 สารปรับปรุงสมบัติและสมบัติทั่วไป

สารปรับปรุงสมบัติ (doped material) คือสารที่เติมในระบบเพื่อให้เกิดสมบัติพิเศษบางประการ การเลือกชนิดของสารที่จะเติมจะขึ้นอยู่กับชนิดของอลูมินา เพราะอลูมินาบางชนิดต้องการฟลักซ์ที่จะช่วยลดอุณหภูมิเผา และช่วยให้เกิดการซินเทอริงแบบมีลิกวิดเฟส บางชนิดต้องการสารที่ช่วยควบคุมการโตของเกรน ดังรายละเอียดของอลูมินาแต่ละชนิดในหัวข้อ 2.4

2.5.1 กลไกการซินเทอริงแบบมีลิกวิดเฟส (liquid phase sintering)

หนทางเพื่อให้ได้ชิ้นงานที่มีสมบัติหลังเผาดี โดยใช้อุณหภูมิการซินเทอริงต่ำลงทำได้โดยการซินเทอริงเมื่อมีลิกวิดเฟส Kingery, Bowen และ Uhlmann (1991) ได้ศึกษากลไกของการซินเทอริงเมื่อมีลิกวิดเฟสและอธิบายว่ากลไกสำคัญ (driving force) คือแรงตึงผิว (surface tension) ของลิกวิดเฟสที่เกิดขึ้น สามารถแบ่งได้เป็นสามขั้นตอนหลักๆคือ

1. การจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาคทำให้ความหนาแน่นเพิ่มขึ้น
2. สารละลายของแก้วคกรวมตัวกันที่บริเวณรอยต่อของอนุภาค
3. อนุภาคเกาะตัวกัน (coalescence)

สารปรับปรุงสมบัติที่สำคัญที่ทำให้เกิดการซินเทอริงแบบมีลิกวิดเฟสคือ ดินขาวและฟลักซ์บางตัว Keyser (1965) อธิบายว่าเกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิกา (SiO_2) ในดินขาวและอลูมินาที่ 1600 องศาเซลเซียสและจะให้ลิกวิดเฟสที่เกิดจากการที่อลูมินาแพร่เข้าไปในควออร์ตซ์ (quartz) ทำให้เกิดผลึกของมัลไลต์

ส่วนการเติมสารปรับปรุงสมบัติโดยมีจุดมุ่งหมายเพื่อควบคุมการโตของเกรนแสดงในหัวข้อ 2.5.2

2.5.2 การเติมสารปรับปรุงสมบัติเพื่อควบคุมการโตของเกรน

การเติมสารปรับปรุงสมบัติเพื่อควบคุมการโตของเกรนของอลูมินาจะนิยมใช้แมกนีเซีย (MgO) (Burke, 1957; Marucusand และ Fine, 1972; Baik และ Moon, 1991; Geho และ Palmour, 1993; Bae และ Baik, 1994)

Dawihl และ Doerre (1964) กล่าวว่า การเติม แมกนีเซียมประมาณ 0.25 เปอร์เซ็นต์ จะทำให้เกิดเฟสของสปิเนล (spinel) ที่ 700 องศาเซลเซียส สปิเนลไม่ละลายในอลูมินาแต่ที่ 1700 องศาเซลเซียสจะละลายได้มากกว่า 50 เปอร์เซ็นต์โมล และจะพบสปิเนลที่บริเวณขอบเกรน

Berry และ Harmer (1986) สรุปสมมติฐานการเกิดปฏิกิริยาเมื่อเติมแมกนีเซียมไว้ว่า แมกนีเซียมลดการเคลื่อนที่ของเกรนและขอบเกรน (grain-boundary mobility, M_b)

Rodel และ Glaeser (1990) ศึกษาผลของแมกนีเซียมต่อตำแหน่ง การกระจายของรูพรุนและสรุปว่าแมกนีเซียมลดการเคลื่อนที่ของเกรนและขอบเกรน (grain-boundary mobility, M_b) และเพิ่มอัตราการแพร่ของระนาบผลึก ผลจากสองปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นก็จะไปปรับระยะและการกระจายของรูพรุนทำให้ไม่ต้องใช้สารเริ่มต้นที่มีขนาดและการกระจายของรูพรุนคงที่ก็สามารถได้งานที่มีความหนาแน่นสูงได้

2.5.3 การใช้สารปรับปรุงสมบัติในการผลิตแผ่นรองวงจรรชนิดแผ่นหนา

ในส่วนของอุตสาหกรรมแผ่นรองวงจรรไฟฟ้าได้มีความพยายามที่จะลดค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิต เนื่องจากอลูมินามีจุดหลอมเหลวสูงดังในตารางที่ 2.6 ดังนั้นในการซินเทอริง (sintering) ให้ได้ชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูงจึงต้องทำที่อุณหภูมิสูงด้วย โดยทั่วไปจะเติมสารปรับปรุงสมบัติ (doped material) ที่เหมาะสมกับลักษณะงาน

Southern (1990) อธิบายว่า เซรามิกที่ใช้อลูมินาที่มีโซดาต่ำ (low soda alumina) เป็นสารตั้งต้นต้องการการซินเทอริง ให้ได้ชิ้นงานที่ไม่มีรูพรุนด้วยกลไกการเกิดลิควิดเฟส (liquid phase sintering) โดยการเติมฟลักซ์ปริมาณ 5-15 เปอร์เซ็นต์ แผ่นรองวงจรรแบบแผ่นหนา (thick film) มักจะใช้ 92 - 96 เปอร์เซ็นต์อลูมินาร่วมกับคินขาวและออกไซด์ของอัลคาไลน์เอิร์ท และอลูมินาควรมีขนาดอนุภาคต่ำกว่า 3 ไมโครเมตร ในขณะที่แผ่นรองวงจรรแบบแผ่นบางจะใช้อลูมินาที่ความบริสุทธิ์มากๆและมีขนาดเล็กมากด้วย ส่วนมากจะใช้รีแอกทีฟ อลูมินา (reactive alumina)

ในปี 1997 Anderson, Marra และ Mistler ได้ทดลองขึ้นรูปแผ่นด้วยกระบวนการค็อกเตอร์เบลดโดยใช้รีแอกทีฟ อลูมินา ความบริสุทธิ์ 99.97 เปอร์เซ็นต์ คือ A-152 SG ของบริษัท Alcoa และเติมสารปรับปรุงสมบัติเป็นคินขาวและทัลคัม โดยให้เหตุผลว่า ในการทำแผ่นรองวงจรรชนิดแผ่นหนาด้วยอลูมินาที่ความบริสุทธิ์เกรนนี้จำเป็นต้องใช้ร่วมกับคินขาวและทัลคัมเพราะต้องการให้เกิดลิควิดเฟส เนื่องจากอลูมินามีความบริสุทธิ์สูงมากไม่มีสารเจือปน

ที่จะช่วยในการซินเทอริง ต่างจากอลูมินาเกรด A-16 SG ที่มีแมกนีเซียม ซิลิกา แคลเซียม ฯลฯ อยู่แล้วจึงไม่ต้องเติมสารปรับปรุงสมบัติอีก

Anjard (1992) กล่าวถึงแผ่นรองวงจรม้วนแบนหน้าว่าเป็นเวลากว่า 20 ปีที่การผลิตใช้หลักพื้นฐานคือ ทำชั้นของตัวนำลงบนแผ่นรองวงจรม้วนแบน ซึ่งโดยทั่วไปจะเป็นอลูมินา 96 เปอร์เซ็นต์ ส่วนแบบแผ่นบางจะใช้อลูมินาที่มีความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์หรือมากกว่า

แสดงว่าในการทำแผ่นรองวงจรม้วนแบนหน้านิยมใช้อลูมินาความบริสุทธิ์สูงร่วมกับสารปรับปรุงสมบัติคือดินขาวและทัลคัม เพื่อให้เกิดการซินเทอริงแบบมิลลิควิดเฟส

2.5.4 ดินขาวนิวซีแลนซ์และทัลคัม

ดินขาวนิวซีแลนซ์ ใช้มากในอุตสาหกรรมพอร์ซเลน (porcelain) เนื่องจากมีความขาวสูง และมีองค์ประกอบของอลูมินาสูงถึงประมาณ 35 เปอร์เซ็นต์ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความแข็งแรงสูง และทนความร้อนได้ดี

ทัลคัมเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ แมกนีเซียม ซิลิเกต มีโครงสร้างแบบชั้น (layer-like structure) มีสูตรทั่วไปเป็น $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Mg}_3(\text{OH})_2$ มีสมบัติทั่วไปคือ ไม่ละลายในน้ำ ความแข็งค่าเพียง 1 โมห์สเกล พื้นผิวมีสมบัติไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) โดยทั่วไปจะพบทัลคัมร่วมกับแร่ chlorite และ carbonates ในงานเซรามิกมักใช้ทัลคัมเป็นสารปรับปรุงสมบัติและใช้ในปริมาณน้อยเช่นในการทำ กระเบื้องปูพื้นและผนัง เครื่องครัว เครื่องสุขภัณฑ์ วัสดุเคลือบ และผลิตภัณฑ์อลูมินา

สาเหตุที่ใช้ทัลคัมเป็นสารปรับปรุงสมบัติเพราะมีแมกนีเซียมเป็นส่วนประกอบ และเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆที่สำคัญคือ ที่ 1450-1500 องศาเซลเซียส จะทำหน้าที่เป็นสาร fritting ในลิควิดเฟส (liquid phase) หรือในเฟสผลึก (crystallisation phase) ของอลูมินาเมื่อใช้ร่วมกับดินขาว (Grosjean, 1996)

สมบัติต่างๆของดินขาวนิวซีแลนซ์กับทัลคัมแสดงในตาราง 3.3

2.6 การขึ้นรูปด้วยกระบวนการด็อกเตอร์เบลด

2.6.1 ประวัติการวิจัยและพัฒนากระบวนการด็อกเตอร์เบลด

กระบวนการด็อกเตอร์เบลดหรือเรียกอีกอย่างว่า เทปคาสติง (tape casting) เป็นเทคนิคการขึ้นรูปที่สำคัญในการทำชิ้นงานเซรามิกที่มีลักษณะเป็นแผ่นบางเรียบ เช่นแผ่นรองวงจรไฟฟ้า (electrical substrate) ตัวเก็บประจุไฟฟ้า (multilayer capacitor) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักในตลาดของเซรามิกแผ่นใหม่ นอกจากนี้ยังมี plate electrode และ multilayer assemblies ฯลฯ มีหลักการพื้นฐานคือ มีการเตรียมผงเซรามิกในรูปสารแขวนลอย จากนั้นเทให้ไหลบนผิวเรียบผ่านแผ่นกั้นที่ควบคุมความหนาได้ตามต้องการ (Runk และ Andrejco, 1975)

กระบวนการด็อกเตอร์เบลดได้รับการพัฒนามากในอุตสาหกรรมสีและกระดาษ (Boch และ Chartier, 1988) ก่อนที่จะกลายมาเป็นวิธีขึ้นรูปแผ่นที่ดีที่สุดในปัจจุบัน ในช่วงสงครามโลกครั้งที่สอง Howatt เป็นผู้เริ่มพัฒนาเพื่อใช้ในการผลิตวัสดุพีโซอิเล็กทริก และ จดสิทธิบัตรในปี 1947 ถึง 1948 (Mistler, 1995) รายละเอียดของวิธีการต่างจากปัจจุบันในส่วนของการขจัดตัวทำละลาย ในวิธีการของ Howatt สลิตที่เตรียมได้จะถูกเทลงบนแผ่นปูนพลาสติกซึ่งวางอยู่บนอุปกรณ์ที่เคลื่อนที่ได้ จากนั้นนำเข้าเตาอบซึ่งจะขจัดน้ำจากส่วนผิวไปได้ประมาณ 75 เปอร์เซ็นต์ แผ่นงานจะถูกลอกออกมาผ่านตู้ขึ้นคอนการอบแห้งและการขึ้นเทอริงต่อไป ดังนั้นตัวทำละลายซึ่งส่วนมากจะใช้น้ำก็จะถูกขจัดออกไปจากการดูดซับของแผ่นปูนพลาสติกด้วยแรงคาพิลลารี และการระเหยในชั้นคอนการอบแห้ง

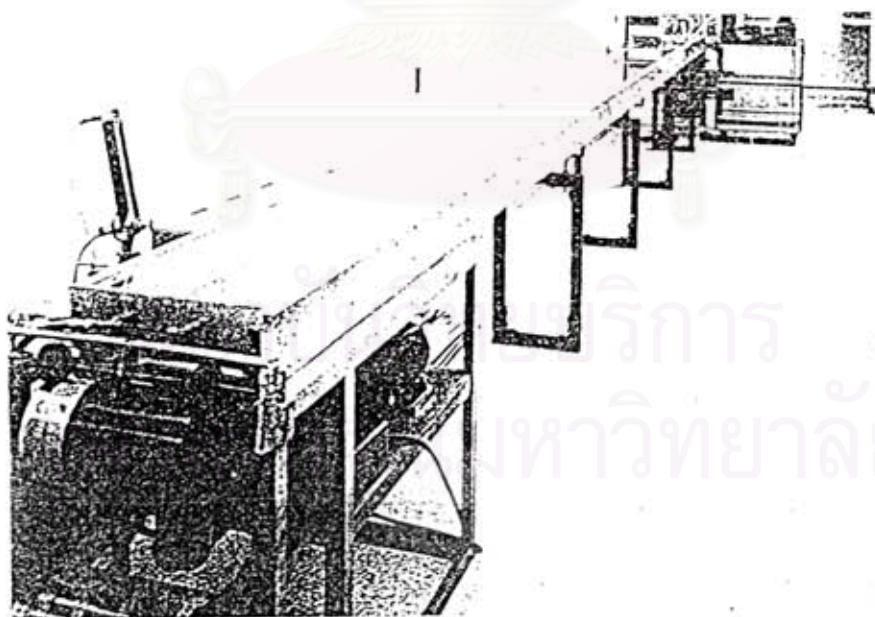
ลักษณะวิธีการโดยทั่วไปของกระบวนการด็อกเตอร์เบลดในยุคปัจจุบันจะพัฒนามาจากสิทธิบัตรของ Howatt ร่วมกับของ Park ซึ่งจดในช่วงกลางปี 1950 วิธีการของ Park เป็นการเตรียมสลิตในระบบที่ใช้ตัวทำละลายที่ไม่ใช้น้ำ เทบนแผ่นโพลีเมอร์ประเภทโพลีเอทิลีน (polyethylene) ที่วางบนอุปกรณ์ที่เคลื่อนที่ได้

มีรายงานเกี่ยวกับเทคนิคการขึ้นรูปแผ่นบางด้วยกระบวนการด็อกเตอร์เบลดตั้งแต่วางปี 1950 จากนั้นก็มีการศึกษาวิจัยและปรับปรุงเทคโนโลยีด้านนี้มาอย่างต่อเนื่องทั้งเทคนิคในกระบวนการ ควบคู่ไปกับชิ้นส่วนอุปกรณ์เพื่อให้เหมาะสมกับความต้องการใช้งานที่ซับซ้อนยิ่งขึ้น มีรายงานการศึกษาปรากฏทั้งในวารสารทางเซรามิก และสิทธิบัตรต่างๆ เช่นในสิทธิบัตรของสหรัฐอเมริกาหมายเลข 3953703 กล่าวว่า ในการอบแห้งควรทำในภาวะที่อากาศมีไอของตัวทำละลายอยู่เกือบจะอิ่มตัว

ส่วนสิทธิบัตรหมายเลข 5002710 ศึกษาการเติมกรดไขมันอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว 1-5 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักเพื่อลดปัญหาการแตกรานของแผ่นก่อนเผาในการขึ้นรูปแผ่นบาง

2.6.2 ลักษณะของกระบวนการค็อกเตอร์เบลด

เครื่องค็อกเตอร์เบลดจะแบ่งเป็นส่วนสำคัญได้แก่ อุปกรณ์ที่ควบคุมความหนาอันประกอบด้วย แผ่นควบคุมความหนา (blade) ช่องเทสลิป สเตลวัดความหนา ซึ่งประกอบเข้าด้วยกันและวางอยู่กับที่บนแผ่นรองรับพลาสติก (carrier film) ที่ติดตั้งอยู่บนอุปกรณ์ที่ทำให้แผ่นเคลื่อนที่ได้ แสดงในรูปที่ 2.7 เครื่องมือลักษณะนี้เป็นที่นิยมใช้งานมากกว่าประเภทที่อุปกรณ์ควบคุมความหนาเป็นสิ่งที่เคลื่อนที่ในขณะที่ส่วนของแผ่นรองรับพลาสติกติดตั้งอยู่กับที่ แผ่นรองรับอาจเป็นแผ่นแก้วหรือพลาสติกเนื้อต่างๆ ต้องเลือกใช้ให้เหมาะสมกับสารตั้งต้น



รูปที่ 2.7 แสดงเครื่องมือของกระบวนการค็อกเตอร์เบลด

2.6.3 ขั้นตอนของกระบวนการค็อกเตอร์เบลค

2.6.3.1. การเตรียมสเลอรี (slurry preparation)

สเลอรีประกอบด้วย ผงเซรามิก สารเติมแต่ง ตัวทำละลาย และสารปรับปรุงสมบัติเช่นคินขาวและทัลคัม สารเติมแต่งประกอบด้วยสารช่วยการกระจายตัว (dispersant) สารช่วยการยึดเกาะ (binder) สารเพิ่มความยืดหยุ่น (plasticizer) สารลดฟอง (defoamer) สารเติมแต่งเป็นหัวใจสำคัญในการเตรียมสเลอรีของกระบวนการค็อกเตอร์เบลค (Mistler, 1990) ต้องออกแบบการทดลองเพื่อหาอัตราส่วนและปริมาณที่เหมาะสมระหว่างสารเติมแต่งแต่ละประเภท ส่วนตัวทำละลายเป็นตัวแบ่งว่าเป็นการเตรียมสเลอรีในระบบน้ำหรือสารละลายอินทรีย์อื่นๆ รายละเอียดของสารเติมแต่งแสดงในหัวข้อที่ 2.6.4 เมื่อเตรียมวัตถุดิบแต่ละประเภทได้ที่อัตราส่วนและปริมาณเหมาะสมแล้ว ขั้นตอนต่อไปคือการบดซึ่งแบ่งเป็น การบดเพื่อการกระจายตัว (dispersant milling) และการบดเพื่อผสมเป็นเนื้อเดียวกัน (mixing)

1. การบดเพื่อการกระจายตัว (dispersant milling)

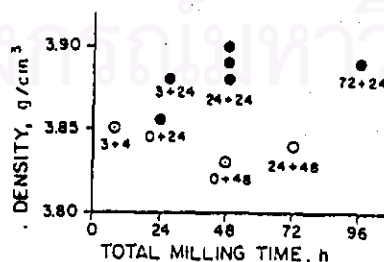
ลำดับขั้นในการเติมสารเติมแต่งแต่ละชนิดมีความสำคัญมาก Mistler (1995) และ Moreno (1992) กล่าวว่าในขั้นแรกควรบดผงสารตั้งต้น ตัวทำละลาย และ สารช่วยการกระจายตัวด้วยกันก่อนเพื่อให้อนุภาคมีการกระจายตัวที่ดี ขจัดเกาะตัวกันของอนุภาค และเพื่อให้สารช่วยการกระจายตัวได้ทำงานเต็มที่ ในขั้นตอนการบดเพื่อการกระจายตัวจะละลายสารช่วยการกระจายตัวในตัวทำละลายก่อน หลังจากนั้นเติมผงเซรามิกและใช้เวลาในการบดอยู่ในช่วง 4-24 ชั่วโมง

2. การบดผสม (mixing)

เมื่อได้สเลอรีที่มีการกระจายตัวที่ดีของอนุภาคในตัวทำละลาย พื้นผิวของอนุภาคมีสารช่วยการกระจายตัวกระจายอยู่อย่างเหมาะสมจากขั้นตอนที่ 1 ต่อไปจะเติมสารช่วยการยึดเกาะ และสารเพิ่มความยืดหยุ่น ส่วนมากจะเติมสารเพิ่มความยืดหยุ่นก่อนเพราะ สารช่วยการยึดเกาะมักจะละลายในสารเพิ่มความยืดหยุ่นดีกว่าในตัวทำละลาย การเติมตามลำดับขั้นตอนนี้จะช่วยให้สารช่วยการยึดเกาะละลายในระบบได้ดีขึ้น ในขั้นตอนนี้สเลอรีจะมีความหนืดมากขึ้น และเป็นการบดผสมให้องค์ประกอบทุกตัวผสมเป็นเนื้อเดียวกันเท่านั้น ไม่มีการบดให้อนุภาคเล็กลงได้อีก เวลาในการบดผสมจะขึ้นอยู่กับชนิดของสารเติมแต่ง

งานของ Shanefield และ Mistler ในปี 1974 ใช้โพลีไวนิลพิวทาลิต (PVB) เป็นสารช่วยการยึดเกาะและใช้โพลีเอทิลีนไกลคอล (PEG) เป็นสารเพิ่มความยืดหยุ่น ในการขึ้นรูปแผ่นในระบบตัวทำละลายอินทรีย์ และใช้เวลาบดในขั้นตอนที่สองนี้ 24 ชั่วโมง ในขณะที่การทดลองของ Shanefield เช่นกันในปี 1990 ในระบบน้ำ ใช้โพลีอะครีเลท อิมัลชัน เป็นสารช่วยการยึดเกาะ และ กลีเซอรินเป็นสารเพิ่มความยืดหยุ่น ใช้เวลาบด 2 ชั่วโมง ส่วนการทดลองของ Ryu และคณะ ในปี 1993 ใช้โพลีอะครีลิก แอซิด และ โพลีเอทิลีนไกลคอล เป็นสารช่วยการยึดเกาะและสารเพิ่มความยืดหยุ่นตามลำดับ ใช้เวลาในการบด 12 ชั่วโมง หลังจากบดในขั้นตอนเพื่อให้อนุภาคกระจายตัวเพียง 1 ชั่วโมง จะเห็นว่าเวลาในการบดขึ้นอยู่กับชนิดของสารเติมแต่ง หากเป็นสารโพลีเมอร์โมเลกุลสายยาวก็จะต้องใช้เวลาในการบดมากกว่าสารละลายโพลีอิลิกโพรไพลท์ เพราะสเตอริมิความหนืดเพิ่มขึ้นมากหลังจากเติมลงไปในระบบ ต้องบดจนกระทั่งสารละลายเป็นเนื้อเดียวกันอย่างสมบูรณ์ที่สุดเท่าที่จะทำได้

ในปี 1978 Mistler และคณะเสนอว่าเวลาในการบดทั้งสองขั้นตอนต้องมีความพอดีกัน ถ้ามามากหรือน้อยเกินไปส่วนทำให้เกิดผลเสียต่อสมบัติของแผ่นหลังเผา เช่นทำให้ความหนาแน่นลดลง สิ่งที่เกิดขึ้นถ้าใช้เวลาในการบดมากเกินไปยังไม่เป็นที่รู้แน่ชัด แต่หากน้อยเกินไปจะทำให้สารเจือปนเช่น Si และ Ca ที่อยู่ในอนุภาคน้ำและที่ปนเปื้อนมาจากลูกบด และหม้อบดกระจายตัวไม่ดี ทำให้ชิ้นงานมีรูพรุนมากและมีความหนาแน่นต่ำ เพราะทั้ง Si และ Ca เป็นตัวช่วยให้เกิดการซินเทอริง และพบว่าการเติมทัลคัมเพื่อเป็นแหล่งให้ Si จะได้ชิ้นงานที่มีความหนาแน่นดีกว่าเมื่อเติมผงของ SiO_2 โดยตรง เนื่องจากไม่สามารถกระจายตัวได้ดีเท่า Si จากทัลคัม Mistler และคณะยังได้แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของแผ่นหลังเผากับเวลาในการบด แสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของแผ่นหลังเผากับเวลาในการบดทั้งสองขั้นตอน ที่มา : "tape casting of ceramics" Mistler, Shanefield และ Runk (1978)

จากรูปแสดงว่าไม่ควรบดผสมเกิน 24 ชั่วโมง ส่วนการบดเพื่อให้อนุภาคกระจายตัวสามารถทำได้ถึง 72 ชั่วโมง แผ่นที่ได้มีความหนาแน่นใกล้เคียงกับแผ่นที่มาจากการบด 3 ชั่วโมงเมื่อใช้เวลาในการบดขั้นตอนที่สองเท่ากันคือ 24 ชั่วโมง ส่วนแผ่นที่ใช้เวลาในการบดขั้นตอนที่สอง 3 ชั่วโมงกับ 48 ชั่วโมง ได้แผ่นที่มีค่าความหนาแน่นต่ำไม่ว่าจะใช้เวลาในการบดขั้นตอนที่ 1 มากหรือน้อย แสดงว่าต้องทดลองหาเวลาที่เหมาะสมกับแต่ละการทดลองไป

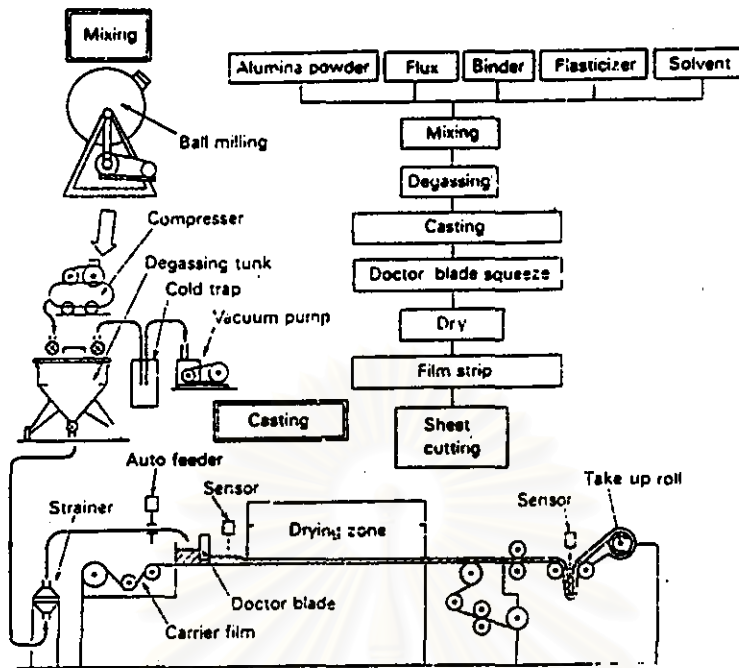
สเลอรีที่ได้จะต้องวัดสมบัติการไหลตัวต่อไป ควรมีการทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติต่างๆกับค่า pH เช่นความหนืดที่ pH ต่างๆ ค่า zeta potential ที่ pH ต่างๆ เป็นต้น โดยปกติการเติมสารเติมแต่งจะทำให้ค่า pH ที่เหมาะสมของอณูมินาสเลอรีเปลี่ยนไป Kerkar (1994) กล่าวว่า ค่า pH ที่เหมาะสมจะขึ้นอยู่กับชนิดของผงเซรามิก และสารช่วยการกระจายตัว ในบางกรณีสามารถเตรียมสเลอรีโดยไม่ใช้สารช่วยการกระจายตัวได้ เช่น อนุภาคของ อณูมินาในสเลอรีจะกระจายตัวได้ดีที่ pH ประมาณ 3 เมื่อไม่เติมสารช่วยการกระจายตัวเลย แต่ทั้งนี้ต้องคำนึงถึงสภาพเครื่องมือและความปลอดภัยของผู้ปฏิบัติงานด้วยเพราะสเลอรีที่มีสภาพเป็นกรดหรือด่างอย่างแรงอาจก่อให้เกิดความเสียหายต่อเครื่องมือและสุขภาพของผู้ปฏิบัติงานได้

3. การขจัดฟองอากาศ (deairing)

จะทำในสภาพสุญญากาศ และต้องระวังระดับความดันไม่ให้สูงเกินไป เพราะอาจจะสูญเสียสเลอรีปริมาณมากไปกับฟองอากาศ การขจัดฟองอากาศจะใช้เวลาอยู่ในช่วง 8 นาที ถึง 1 ชั่วโมง ขึ้นอยู่กับชนิดและสภาพของสเลอรี เมื่อได้สเลอรีที่ปราศจากฟองอากาศ และผ่านการกรองที่ประมาณ 250 mesh ก็จะพร้อมนำไปใช้ในการขึ้นรูปแผ่น

2.6.3.2 การทำแผ่น (tape fabrication)

ประกอบด้วย 3 ขั้นตอนสำคัญ คือการขึ้นรูปแผ่น (tape casting) การอบแห้ง (drying) การเผาขจัดสารอินทรีย์ต่างๆ (burnout of the organic components) และการซินเทอริง (sintering) รูปที่ 2.9 แสดงขั้นตอนการทำแผ่นด้วยกระบวนการค็อกเตอร์เบลค



รูปที่ 2.9 ขั้นตอนการทำแผ่นด้วยกระบวนการค็อกเตอร์เบลค

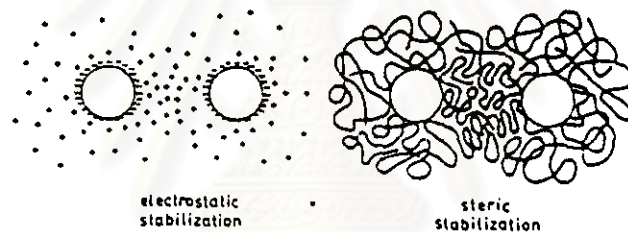
การขึ้นรูปแผ่นจะทดสอบในช่องทดสอบที่อยู่หลังแผ่นควบคุมความหนาที่ตั้งความหนาไว้ตามต้องการ เมื่อแผ่นรองรับพลาสติกที่อยู่ด้านล่างเคลื่อนที่ไปด้วยความเร็วที่กำหนด ก็จะพาสเลอร์ผ่านใบมีดได้แผ่นที่มีความหนาตามต้องการ การอบแห้งควรทำในภาวะที่ควบคุมได้ทั้งอุณหภูมิและความชื้น ภาวะที่ดีที่สุดคือได้แผ่นก่อนเผาผิวเรียบ ไม่แตกราน และสามารถลอกออกจากแผ่นรองรับพลาสติกได้อย่างสมบูรณ์ ในการขึ้นเทอริงต้องให้ความสำคัญในการเผาจัดสารเติมแต่ง ผลจากการวิเคราะห์ทางความร้อนจะทำให้รู้คุณสมบัติของสารเติมแต่งทำให้สามารถออกแบบรูปแบบการเผาที่ถูกต้องได้ทั้งอัตราการขึ้นอุณหภูมิ และการแช่อุณหภูมิ ทำให้สามารถหาภาวะที่เหมาะสมที่สุดได้

2.6.4 สารเติมแต่งและสมบัติทั่วไป

2.6.4.1 สารช่วยการกระจายตัว (dispersant)

กลไกที่ทำให้อนุภาคของผงเซรามิกกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในตัวทำละลายทั้งระบบที่ใช้เป็นตัวทำละลายและอื่นๆ เป็นได้ทั้งการเกิด electrostatic stabilization steric stabilization หรือ electrosteric stabilization

การเกิด electrical double layer อธิบายด้วยทฤษฎี DLVO, (B.Derjaguin L.Landau E.Verwey และ G.Overbeek) (Moreno, 1992) และจะมีบทบาทสำคัญในระบบที่ใช้น้ำมากกว่าระบบที่ใช้ตัวทำละลายอื่นๆ Derjaguin, Landau, Verwey และ Overbeek ได้ศึกษาผลของแรงผลักและแรงดึงดูดของอนุภาคที่ระยะทางต่างๆ ในระบบสเตรียซึ่งมีอนุภาคแขวนลอยอยู่ในสารละลาย แรงกระทำระหว่างอนุภาคจึงเป็นสิ่งสำคัญที่ต้องพิจารณา แรงที่สำคัญคือ แรงแรงแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งเป็นแรงอ่อนๆที่เกิดขึ้นระหว่างชั้นของประจุรอบๆอนุภาค โดยปกติประจุเหมือนกันจะเรียงตัวกันเป็นชั้นบางๆและมีชั้นของประจุตรงกันข้ามมาเกาะอยู่โดยรอบ ถัดไปจะเป็นชั้นบางๆของประจุชนิดแรกล้อมรอบอยู่อีกครั้ง ชั้นนอกจะมีความหนาแน่นของประจุน้อยลงไปเรื่อยๆ ชั้นนอกสุดเรียกว่าชั้นการแพร่กระจาย ด้วยหลักการนี้ทำให้สามารถเลือกสารที่เหมาะสมที่ช่วยให้เกิดการกระจายตัวได้โดยใช้หลักการที่ว่าประจุที่เหมือนกันจะผลักกัน แต่ประจุที่ต่างกันจะดูดกัน รูปที่ 2.10 แสดง electrostatic stabilization และ steric stabilization

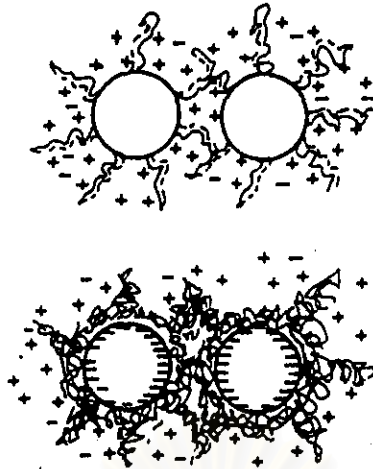


รูปที่ 2.10 แสดง electrostatic stabilization และ steric stabilization

ที่มา : "the function of polymers in the tape casting of alumina" Bohnlein-Maußและคณะ (1992)

ส่วนกลไก steric stabilization มีบทบาทสำคัญในระบบที่ใช้ตัวทำละลายอื่นๆ แสดงในรูปที่ 2.10 แรงผลักจะเพิ่มขึ้นเมื่อชั้นของสารช่วยการกระจายตัวที่ดูดซับอยู่บนผิวอนุภาคที่ต่างกันเคลื่อนที่เข้าใกล้กันจนทับซ้อนกัน (overlap) และผลักกัน

ส่วนกลไก electrosteric stabilization เป็นการทำงานร่วมกันของทั้งสองกลไกข้างต้น จะเกิดเมื่อใช้สารละลายโพลีอิเล็กโทรไลต์ซึ่งเป็นโพลีเมอร์สายยาวที่มีประจุด้วย โดยโพลีเมอร์โมเลกุลสายยาวเข้าไปทำปฏิกิริยากับพื้นผิวของอนุภาค ส่วนที่ทำให้เกิดแรงผลักคือส่วนที่เป็นสายยาวที่ขยายออกมาในส่วนของเหลว โดยในระยะทางสั้นๆ steric stabilization จะป้องกันการเกาะกันของอนุภาค ในขณะที่ electrostatic stabilization จะช่วยให้เกิดแรงผลักในระยะไกลออกไป แสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 กลไก electrosteric stabilization

ที่มา : “the role of slip additives in tape casting : part I -solvent and dispersant” Moreno (1992)

สารละลายโพลีอิเล็กโทรไลต์ เช่น สารละลายเกลือของ organic tannic acid humic acid และ polycarbonic acid

2.6.4.2 สารช่วยการยึดเกาะ (binder)

สารช่วยการยึดเกาะทำหน้าที่เพิ่มความแข็งแรงให้ชิ้นงานก่อนเผาเพื่อให้คงรูปอยู่ได้จนกว่าจะผ่านการเผา ในการขึ้นรูปแผ่นเพื่อทำแผ่นรองวงจรนั้น แผ่นก่อนเผาต้องผ่านหลายขั้นตอนคือ การอบแห้ง การตัดให้ได้ขนาดตามต้องการ การเจาะรู การออกแบบวงจร ถ้าแผ่นไม่มีความแข็งแรงพอก็จะแตกหักเสียหาย รอยแตกเพียงเล็กน้อยสามารถทำให้เกิดผลกระทบบที่สำคัญต่อสมบัติของแผ่นหลังเผาได้ ส่วนใหญ่สารที่ใช้จะเป็นสารโพลีเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลสูง การเลือกใช้สารช่วยการยึดเกาะต้องพิจารณาสมบัติหลายประการ

1. สมบัติที่ใช้พิจารณาเลือกสารช่วยการยึดเกาะ

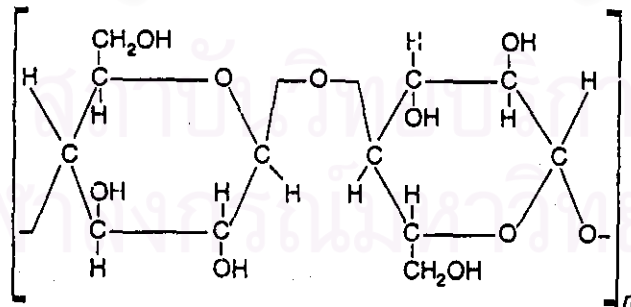
- 1.1 สามารถจัดออกได้ง่าย
- 1.2 ให้ความแข็งแรงก่อนเผาสูง
- 1.3 สามารถละลายเข้ากันได้ดีกับสารเติมแต่งชนิดอื่นๆ
- 1.4 ราคาถูก

สมบัติสำคัญที่สุดคือต้องถูกขจัดออกไปได้โดยง่ายที่อุณหภูมิต่ำ ๆ ไม่เหลือสารตกค้างไว้ในชิ้นงานหลังขั้นตอนการขึ้นเทอริงเมื่อรพุนปิดตัว หากโพลีเมอร์ที่ใช้สามารถขจัดเกาะกับอนุภาคได้ดีจะทำให้สามารถใช้สารนั้น ๆ ได้ในปริมาณน้อยซึ่งจะช่วยลดเวลาในขั้นตอนการเผาเพื่อขจัดสารช่วยการขจัดเกาะและช่วยประหยัดค่าใช้จ่ายได้ อันเป็นสมบัติประการที่สี่ เมื่อในระบบมีปริมาณเนื้อสารสูง ชิ้นงานก่อนเผาและหลังเผาก็จะมีความแข็งแรง และความหนาแน่นสูงตามไปด้วย ส่วนความสามารถของการละลายในระบบจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวทำละลาย

2. ชนิดของสารช่วยการขจัดเกาะ

2.1 อนุพันธ์ของเซลลูโลส (cellulose derivatives)

เซลลูโลสเป็นไฮโดรคาร์บอนธรรมชาติ มีสูตรทั่วไปเป็น $(C_6H_{10}O_5)_n$ มีมวลโมเลกุลอยู่ในช่วง 50000 ถึง 500000 เซลลูโลสเป็นหน่วยพื้นฐานของอนุพันธ์หลายชนิด เช่น เมทิลเซลลูโลส (methyl cellulose, MC) ไฮดรอกซีเอทิลเซลลูโลส (hydroxyethyl cellulose, HEC) คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส (carboxymethyl cellulose, CMC) สารช่วยการขจัดเกาะชนิดนี้ละลายในน้ำ และประพืดตัวเป็นสารโพลีอิเล็กโทรไลต์ แป้ง (starch) ยางธรรมชาติ (natural gum) และสารประกอบจากสาหร่ายบางชนิด (alginate) ก็รวมอยู่ในสารช่วยการขจัดเกาะชนิดนี้ โครงสร้างของเซลลูโลสแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 โครงสร้างของเซลลูโลส

ที่มา : "the role of slip additives in tape-casting technology:partII - binders and plasticizers" Moreno (1992)

2.2 สารประเภทโพลีไวนิล และอะคริลิก

สารช่วยการยึดเกาะที่นิยมใช้กับระบบน้ำมักเป็นโพลีเมอร์สายยาวเช่น โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol, PVA) เป็นโพลีเมอร์โมเลกุลสายยาวมีสูตรทั่วไปเป็น $[-CH_2-CH(OH)-]_n$ มีมวลโมเลกุลอยู่ในช่วง 13000-100000 สามารถละลายในน้ำได้ดีแต่ไม่ละลายในสารละลายอินทรีย์หลายชนิด มีการนำ PVA ไปใช้ในการขึ้นรูปด้วยกระบวนการค็อกเตอร์เบลค (Thompson, 1963) และ (Pauley และ Lockwood, 1967) Moreno (1992) กล่าวว่าสารช่วยการยึดเกาะที่นิยมใช้ที่สุดในการเตรียมสเลอรีเพื่อใช้ในกระบวนการค็อกเตอร์เบลคคือ โพลีไวนิลบิวทาลิต (PVB) ซึ่งจะใช้กับระบบที่ตัวทำละลายไม่เป็นน้ำ ตารางที่ 2.7 แสดงชนิดของสารช่วยการยึดเกาะประเภทโพลีไวนิล

ตารางที่ 2.7 ชนิดของสารช่วยการยึดเกาะประเภทโพลีไวนิล

ชื่อสาร	หมู่ข้างเคียง (side group)
ละลายน้ำ	
poly(vinyl acetate)	-COO-CH ₃
poly(vinyl alcohol)	-OH
poly(acrylamide)	-CONH ₂
poly(vinylpyrrolidone)	-NC ₄ H ₅ O
carboxylic polymer	-COOH
ละลายในของเหลว ที่ไม่มีขี้	
poly(vinyl butyral)	-O-C-O- HC ₃ H ₇
poly(methyl methacrylate)	-CH ₃ -COOCH ₃
poly(vinyl formol)	-O-CH ₂ -O-

ที่มา : "the role of slip additives in tape-casting technology:partII - binders and plasticizers" Moreno (1992)

ได้แสดงชนิดของสารช่วยการยึดเกาะของระบบที่ใช้ น้ำเป็นตัวทำละลาย (aqueous system) และระบบที่ใช้ตัวทำละลายเป็นสารอินทรีย์อื่นๆ (non-aqueous system) ในตารางที่ 2.8 และ 2.9 ตามลำดับ

ตารางที่ 2.8 สารช่วยการยึดเกาะ สารช่วยการกระจายตัว สารเพิ่มความยืดหยุ่น และ
ตัวทำละลายของระบบที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย (aqueous system)

ตัวทำละลาย	สารช่วยการยึดเกาะ
water	Acrylic polymer Acrylic polymer emulsion Ethylene oxide polymer Hydroxyethyl cellulose Methyl cellulose Poly(vinyl alcohol) Tris(isocyanate) Wax emulsions Acrylic copolymer latex Polyurethane Poly(vinyl acetate)dispersion
สารเพิ่มความยืดหยุ่น	สารช่วยการกระจายตัว
Benzyl butyl phthalate Dibutyl phthalate Ethyltoluene sulfoamides Glycerine Poly(alkylene)glycol Triethylene glycol Tri-n-butyl phosphate Poly(propylene glycol)	Complex glassy phosphate Condensed arylsulfonic acid (neutral sodium salt) Polyelectrolite of the ammonium salt type Nonionic octyl phenoxyethanol Sodium salt of poly(carboxylic acid) Polyoxyethylene nonylphenol ether

ที่มา : "tape casting: the basic process for meeting the needs of the electronics industry" Mistler (1990)

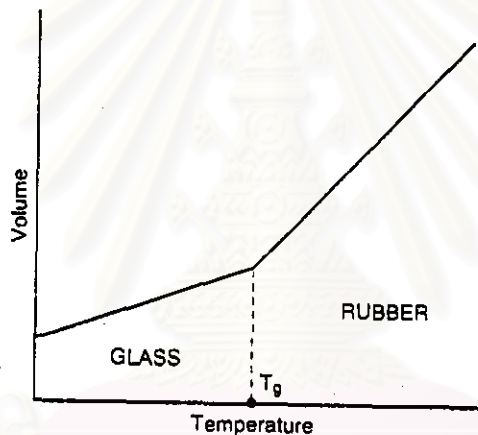
ตารางที่ 2.9 สารช่วยการยึดเกาะ สารช่วยการกระจายตัว สารเพิ่มความยืดหยุ่น และ ตัวทำละลายของระบบที่ใช้ตัวทำละลายเป็นสารอินทรีย์อื่น ๆ (non-aqueous system)

ตัวทำละลาย	สารช่วยการยึดเกาะ
Acetone	Cellulose acetate butyrate
Ethyl alcohol	Nitrocellulose
Benzene	Petroleum resins
Butanol	Poly(ethylene)
Diacetone	Polyacrylate esters
Isopropyl alcohol	Poly(methyl methacrylate)
Methyl isobutyl ketone	Poly(vinyl alcohol)
Toluene	Poly(vinyl butaryl)
Trichloroethylene	Poly(vinyl chloride)
Xylene	Vinyl chloride acetate
Tetrachloroethylene	Ethyl cellulose
Methanol	Poly(tetrafluoroethylene)
Cyclohexanone	Poly(α -methylstyrene)
Methyl ethyl ketone	
สารเพิ่มความยืดหยุ่น	สารช่วยการกระจายตัว
Benzyl butyl phthalate	Fatty acids(glyceryl trioleate)
Butyl stearate	Fish oil
Dibutyl phthalate	Synthetic surfactants (benzenesulfonic acid)
Dimethyl phthalate	Alkylaryl polyether alcohols
Methyl abietate	Ethyl ether of poly(ethylene glycol)
Mixed phthalate esters	Ethyl phenyl glycol
Poly(ethylene glycol)	Polyoxyethylene acetate
Poly(alkylene glycol)	Polyoxyethylene ester
(triethylene glycol hexoate)	Alkyl ether of poly (ethylene glycol)
Diocetyl phthalate	Oleic acid ethylene oxide adduct
Dipropylglycol dibenzoate	Sorbitan trioleate
	Phosphate ester

ที่มา : "tape casting: the basic process for meeting the needs of the electronics industry" Mistler (1990)

2.6.4.3 สารเพิ่มความยืดหยุ่น (plasticizer)

การเติมสารเพิ่มความยืดหยุ่นก็เพื่อให้ได้แผ่นที่ม้วนได้ มีความทนทาน ไม่แตกหักเสียหายระหว่างกระบวนการ เช่น ขั้นตอนการตากแห้ง การตัดเป็นแผ่น การเก็บชิ้นงาน ก่อนเผา สารเพิ่มความยืดหยุ่นเป็นตัวช่วยให้ตัวประสานทำงานได้ดีขึ้น เพราะสามารถช่วยลด ค่า T_g (glass transition temperature) ของสารช่วยการยึดเกาะลงมาที่อุณหภูมิห้องหรือต่ำกว่าได้ Shanefield (1995) แสดงผลการวัดค่า T_g ของโพลีเมอร์ด้วยวิธี TMA(thermomechanical analysis) ได้ผลดังรูปที่ 2.13

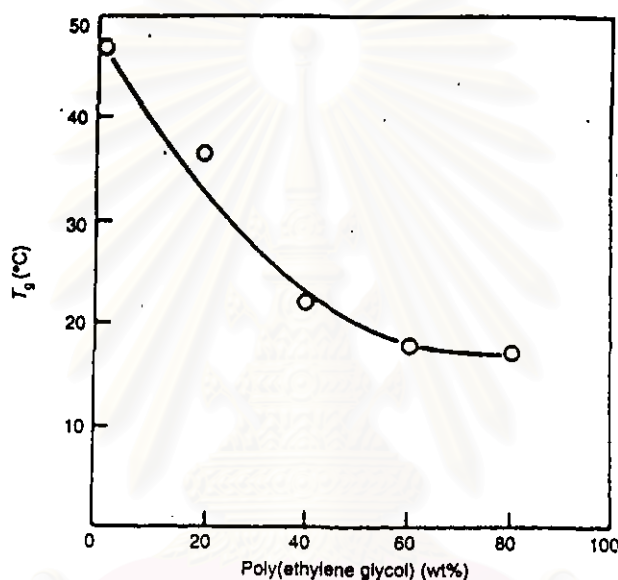


รูปที่ 2.13 ความสัมพันธ์ระหว่างการวิเคราะห์ด้วยวิธี TMA กับค่า T_g

ที่มา : "organic additives and ceramic processing" Shanefield (1995)

ที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_g โพลีเมอร์ประพฤติตัวแบบ "แก้ว (glassy)" เนื่องจากมีความแข็งและเปราะ แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า T_g โพลีเมอร์ประพฤติตัวแบบ "ยาง (rubbery)" เพราะโครงสร้างมีความยืดหยุ่น และจะทำให้ได้ชิ้นงานที่มีความยืดหยุ่นดีด้วย โดยทั่วไปแล้ว สารช่วยการยึดเกาะจะมีค่า T_g สูงกว่าอุณหภูมิห้องมาก ทำให้ที่อุณหภูมิห้องสารช่วยการยึดเกาะยังมีสภาพโครงสร้างแข็งและเปราะอยู่ ทำให้แผ่นงานที่ขึ้นรูปได้มีความยืดหยุ่นต่ำ (flexibility) ถึงแม้จะมีค่าความแข็งแรง (tensile strength) สูง การเติมสารเพิ่มความยืดหยุ่นลงไปจะช่วยลด T_g ลงมาอยู่ที่ประมาณอุณหภูมิห้อง ทำให้ได้ชิ้นงานที่มีความยืดหยุ่นดีขึ้น

หลักการของสารเพิ่มความยืดหยุ่นคือเพิ่มความสามารถในการเคลื่อนที่ของสายใยของสารช่วยการยึดเกาะ เพราะสารเพิ่มความยืดหยุ่นที่เติมลงไปจะไปจับสารช่วยการยึดเกาะบริเวณที่เป็นจุดเชื่อมโยงของสายใยต่างๆทำให้แรงยึดเกาะและความแข็งแรงพันธะระหว่างสายใยต่างๆลดลง ทำให้เคลื่อนที่ได้ดีขึ้นเพราะระยะทางระหว่างสายใยเพิ่มขึ้น และลดค่า T_g ลงมวลโมเลกุลของสารเพิ่มความยืดหยุ่นที่นิยมใช้กันโดยทั่วไปอยู่ในช่วง 300 ถึง 400 และควรมีจุดเดือดสูงกว่า 200 องศาเซลเซียสเป็นอย่างน้อย ผลการลดค่า T_g เมื่อเติมสารเพิ่มความยืดหยุ่นเป็นไปดังรูปที่ 2.14

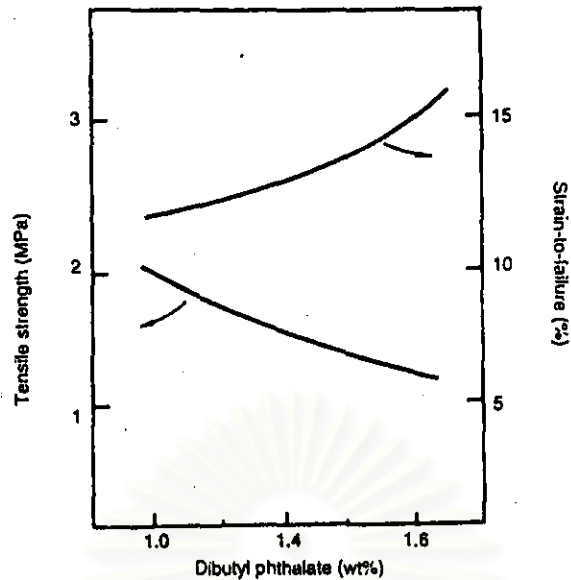


รูปที่ 2.14 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารเพิ่มความยืดหยุ่นกับค่า T_g เมื่อมีสารช่วยการยึดเกาะเป็น PVA

ที่มา : "the role of slip additives in tape-casting technology: part II - binders and plasticizers" Moreno (1992)

ข้อสำคัญที่ต้องให้ความสนใจนอกจากสารเพิ่มความยืดหยุ่นจะทำให้แผ่นมีความยืดหยุ่นแต่ในขณะเดียวกันก็จะลดความแข็งแรงของแผ่น เนื่องจากไปเพิ่มระยะระหว่างอนุภาค ดังนั้นจึงควรใช้ในปริมาณน้อยที่สุดที่จะเป็นไปได้ ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแรงของแผ่นกับปริมาณสารเพิ่มความยืดหยุ่นแสดงในรูปที่ 2.15

Hyatt (1986) กล่าวว่าสารเพิ่มความยืดหยุ่นที่นิยมใช้ในระบบที่ใช้ น้ำเป็นตัวทำละลายเช่น โพลีเอทิลีนไกลคอล (PEG) และ ไดออกทิลฟทาเลต (dioctylphthalate) เพราะสามารถละลายในน้ำได้ดี และสามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างของสารช่วยการยึดเกาะได้ดี และสามารถใช้ได้ดีกับ PVA



รูปที่ 2.15 ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแรงของแผ่นกับปริมาณสารเพิ่มความยืดหยุ่น

ที่มา : “the role of slip additives in tape-casting technology:partII - binders and plasticizers” Moreno (1992)

ได้แสดงชนิดของสารเพิ่มความยืดหยุ่นของระบบที่ใช้ น้ำเป็นตัวทำละลาย (aqueous system) และระบบที่ใช้ตัวทำละลายเป็นสารอินทรีย์อื่นๆ (non-aqueous system) ในตารางที่ 2.8 และ 2.9 ตามลำดับ

2.6.4.4 สารลดฟอง (defoamer)

สเลอรีที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายจะเกิดฟองอากาศมากกว่าและขจัดออกยากกว่าในระบบที่ใช้ตัวทำละลายเป็นสารอินทรีย์อื่นๆ หลักการทำงานของสารช่วยลดฟองคือไปลดแรงตึงผิวของฟองอากาศโดยจะเคลื่อนที่ไปอยู่ที่ผิวสัมผัสระหว่างของเหลวกับอากาศ อย่างไรก็ตามการทำงานของสารช่วยลดฟองยังไม่เป็นที่รู้แน่ชัด การเลือกใช้มักเป็นการลองผิดลองถูก (trial and error) (Shanefield, 1995) ว่าสารตัวใดจะเหมาะกับระบบที่เตรียมอยู่ที่สุด สารที่ใช้กันโดยทั่วไปคือ

- สารประกอบของแอลกอฮอล์มวลโมเลกุลไม่สูงมาก เช่น octanol
- ซิลิโคนมวลโมเลกุลต่ำ
- fluorocarbon

2.6.4.5 ตัวทำละลาย (solvent)

ตัวทำละลายมีผลอย่างมากต่อพฤติกรรมกระจายตัวของสารเซอแฟกแทนท์ (surfactant) ที่ใช้เป็นสารเติมแต่ง ซึ่งโครงสร้างจะแบ่งเป็นส่วนที่จะไปจับกับพื้นผิวอนุภาค กับส่วนที่จะยื่นออกมาในตัวทำละลาย ถ้าเป็นโพลีเมอร์ประเภทที่ละลายได้ดี ก็จะเกิดปฏิกิริยากับตัวทำละลายได้ดี ความสามารถในการดูดซับบนผิวอนุภาคก็จะขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาระหว่างกลุ่มยึดเกาะ (anchoring group) กับผิวของอนุภาค แต่ถ้าเป็นโพลีเมอร์ที่มีความสามารถในการละลายต่ำ ปฏิกิริยาระหว่างโพลีเมอร์กับตัวทำละลายก็จะต่ำและลดบทบาทลง และ ปฏิกิริยาระหว่างโพลีเมอร์กับโพลีเมอร์จะเพิ่มมากขึ้นจนอาจจะตกตะกอนได้ เพราะฉะนั้นการเลือกชนิดของตัวทำละลายจะต้องพิจารณาความสามารถในการละลายของโพลีเมอร์ที่จะใช้ โดยส่วนมากจะใช้สารอินทรีย์ เช่น แอลกอฮอล์ คีโตน หรือเป็นของผสมตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป

ปัจจุบันเริ่มให้ความสำคัญกับการใช้น้ำเป็นตัวทำละลายมากขึ้น เพราะต้องคำนึงถึงปัญหามลภาวะและสุขภาพของผู้ปฏิบัติงานที่เกิดขึ้นเนื่องจากการใช้ตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์ต่างๆ นอกจากนี้ยังมีราคาแพง น้ำเป็นตัวที่ใช้กันมาตั้งแต่เริ่มแรกและใช้ได้ดี และสามารถลดปัญหาเหล่านี้ได้ ตัวทำละลายบางตัวในระบบที่ไม่ใช้น้ำแสดงในตารางที่ 2.9

2.7 สมบัติของแผ่นรองวงจรจากแหล่งต่างๆ

ตารางที่ 2.10 สมบัติของแผ่นรองวงจรจากแหล่งต่างๆ

สมบัติของ แผ่นรองวงจร	บริษัท Electro Ceramics Thailand จังหวัด ลำพูน	Anderson, Marral และ Mistler(1997)	Anderson, Marral และ Mistler(1997)	Anderson, Marral และ Mistler(1997)
Al ₂ O ₃ (%)	96	94	99.5(0.5μm)	99.5(0.2μm)
sintering temperature (°C)	1500-1700	1550	1550	1500
water absorption (%)	0	-	-	-
bending strength (kg/cm ²)	3300	-	-	-
hardness (Mohs' scale)	9	-	-	-
fired bulk density (g/cm ³)	-	3.69	3.93	3.93
fraction of theoretical density (%)	-	95	98	98
fired shrinkage (%)				
cast direction	-	17.9	15.6	16.2
cross cast direction	-	17.9	16.1	16.7
thickness	-	16.0	14.7	19.4
porosity (%)	-	3.0	1.4	1.4
average surface grain size (μm)	-	2.2	1.36	0.98
surface finish, (R _a μm)	-	0.28	0.15	0.13
thermal conductivity (cal/cm sec °C at 20 °C)	0.04	-	-	-
electrical resistivity (Ω-cm)				
20 °C	>10 ¹⁵	-	-	-
100 °C	>10 ¹⁵	-	-	-
200 °C	>10 ¹⁴	-	-	-
300 °C	>10 ¹¹	-	-	-
volume resistivity(x10 ¹⁵ Ω-cm/cm)	-	8.712	8.512	11.595
dielectric constant (1 MHz and 25°C)	-	8.8	9.3	10.1
dissipation factor (1 MHz and 25°C)	-	0.002	0.002	0.001
loss index (1 MHz and 25°C)	-	0.018	0.019	0.010
coefficient of thermal expansion (/ °C)				
25-150 °C	3.4 x 10 ⁻⁶	-	-	-
150-400 °C	8.4 x 10 ⁻⁶	-	-	-
400-800 °C	9.1 x 10 ⁻⁶	-	-	-