



# รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์  
ที่เตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟสปัตเตอริงจากเป้าสารเคลือบแบบโมเสค

Effect of Nitrogen Gas Flow Rate on Structure of Titanium Chromium Nitride  
Thin Film Prepared by Reactive Sputtering from Mosaic Targets

สุรสิงห์ ไชยคุณ  
นิรันดร์ วิทิตอนันต์

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้  
จากเงินอุดหนุนจากรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)  
ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559  
มหาวิทยาลัยบูรพา

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์  
ที่เตรียมด้วยวิธีแอคทีฟสปัตเตอร์ริงจากเป้าสารเคลือบแบบโมเสค

Effect of Nitrogen Gas Flow Rate on Structure of Titanium Chromium Nitride  
Thin Film Prepared by Reactive Sputtering from Mosaic Targets

สุรสิงห์ ไชยคุณ  
นิรันดร์ วิทิตอนันต์

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยบูรพา

# บทสรุปสำหรับผู้บริหาร

## (Executive Summary)

ข้าพเจ้า รองศาสตราจารย์ ดร.สุรสิงห์ ไชยคุณ รับทุนสนับสนุนโครงการวิจัยจากมหาวิทยาลัยบูรพา ประเภทงบประมาณเงินรายได้ จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) มหาวิทยาลัยบูรพา ในหัวข้อโครงการวิจัย เรื่อง “ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ที่เตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟสปัตเตอร์ริงจากเป้าสารเคลือบแบบโมเสค” (Effect of Nitrogen Gas Flow Rate on Structure of Titanium Chromium Nitride Thin Film Prepared by Reactive Sputtering from Mosaic Targets) สัญญาเลขที่ 34/2559 (เพิ่มเติม) ได้รับงบประมาณรวมทั้งสิ้น 405,000.00 บาท (สี่แสนห้าพันบาทถ้วน) ระยะเวลาดำเนินงาน 1 ปี (ระหว่างวันที่ 1 ตุลาคม 2558 ถึง 30 กันยายน 2559)

### บทคัดย่อ

ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ (TiCrN) เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟสปัตเตอร์ริงจากเป้าสารเคลือบแบบโมเสค เพื่อศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนและระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบต่อโครงสร้างของฟิล์ม โดยลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่เคลือบได้ศึกษาด้วยเทคนิค XRD, AFM, EDS และ FE-SEM ผลการศึกษาพบว่า ฟิล์มที่เคลือบได้เป็นสารละลายของแข็งของ (Ti,Cr)N โครงสร้างของฟิล์มแปรตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนและระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ (1) สำหรับกรณีแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน พบว่าขนาดผลึกมีค่าในช่วง 41.4 – 69.6 nm และค่าคงที่แลตทิซมีค่าในช่วง 4.169 – 4.179 Å. ความหนาของฟิล์มมีค่าลดลงจาก 336 nm เป็น 283 nm เมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ฟิล์มที่เคลือบได้มีไทเทเนียม โครเมียมและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบในอัตราส่วนต่าง ๆ แปรตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มเป็นแบบคอลลัมน์และมีลักษณะแน่นขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน และ (2) สำหรับกรณีแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ พบว่าขนาดผลึกมีค่าในช่วง 35.7 – 65.7 nm ส่วนค่าคงที่แลตทิซมีค่าในช่วง 4.169 – 4.229 Å. ความหนาของฟิล์มมีค่าลดลงจาก 500 nm เป็น 292 nm เมื่อเพิ่มแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ ฟิล์มที่เคลือบได้มีไทเทเนียม โครเมียมและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบในอัตราส่วนต่าง ๆ แปรตามระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มเป็นแบบคอลลัมน์และมีลักษณะแน่นขึ้นเมื่อเพิ่มระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ

## Output / Outcome

1. ผลงานตีพิมพ์: การประชุมวิชาการระดับนานาชาติ จำนวน 1 บทความ (บทความ) (บทความ)

Witit-anun, N., Buranawong, A. & Chaikhun, S. (2017). Effect of Nitrogen Flow Rate on Structure of TiCrN Thin Films Prepared from Mosaic Target by Reactive DC Unbalanced Magnetron Sputtering. In *The 13<sup>th</sup> International Conference on Ecomaterials (ICEM13)*, (p. 138). Bangkok. King Mongkut's University of Technology Thonburi (Thailand).

2. ผลงานตีพิมพ์: วารสารวิชาการระดับชาติ จำนวน 1 บทความ (เรื่องเต็ม - TCI กลุ่ม 1)

Witit-anun, N., Buranawong, A. & Chaikhun, S. (2017). Effect of Nitrogen Flow Rate on Structure of TiCrN Thin Films Prepared from Mosaic Target by Reactive DC Unbalanced Magnetron Sputtering. *Phranakhon Rajabhat Research Journal (Science and Technology)*, 13(1), 38-49.

## ข้อเสนอแนะ

1. ฟิล์มบางในงานวิจัยนี้เป็นฟิล์มบางของสารประกอบ 3 ชนิด (Ternary Coating) เพียง 1 ชั้น จากเป้าสารเคลือบแบบโมเสค ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อสมบัติเชิงกลของฟิล์มที่เคลือบได้ระดับหนึ่งเท่านั้น ทั้งนี้แนวทางหนึ่งในการเพิ่มประสิทธิภาพของฟิล์มอาจทำได้โดยการเพิ่มธาตุชนิดที่ 4 (Quaternary Coating) หรือเคลือบฟิล์มให้มีลักษณะเป็นระบบฟิล์มหลายชั้น (Multi-layer) ซึ่งจะทำให้ชั้นเคลือบที่ได้มีประสิทธิภาพมากขึ้น

2. เครื่องเคลือบที่ใช้มีขนาดเล็กสำหรับใช้ในงานวิจัยเป็นหลัก ทำให้สามารถเคลือบชิ้นงานได้ครั้งละหนึ่งชิ้น ทั้งนี้หากต้องการใช้งานจริงเชิงอุตสาหกรรมจำเป็นต้องมีการเคลือบอย่างต่อเนื่องและได้จำนวนมากในการเคลือบแต่ละครั้ง ดังนั้นจึงควรมีการปรับปรุงหรือพัฒนาเครื่องเคลือบที่มีขนาดใหญ่ขึ้นเพื่อเป็นการศึกษาต้นแบบสำหรับอุตสาหกรรม

3. การเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคสเปคโตรอิเล็กโตรเคมีฟิล์มบางของสารประกอบชนิดต่าง ๆ เป็นการเคลือบที่ให้ฟิล์มคุณภาพสูง แต่ยังมีข้อจำกัดบางอย่าง เช่น การเคลือบเพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่มีสมบัติเหมือนเดิมทุกครั้งจำเป็นต้องมีการควบคุมพารามิเตอร์ที่ใช้ในกระบวนการเคลือบอย่างรัดกุม เนื่องจากการเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคสเปคโตรอิเล็กโตรเคมีการเปลี่ยนแปลงพารามิเตอร์ที่ใช้ในการเคลือบเล็กน้อยก็อาจส่งผลกระทบต่อลักษณะทางกายภาพ โครงสร้างและสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มที่เคลือบได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการศึกษาผลกระทบของพารามิเตอร์หรือเงื่อนไขต่าง ๆ ที่มีต่อสมบัติของฟิล์มเพิ่มเติม เช่น เวลาการเคลือบ ตำแหน่ง ระยะห่างจากหน้าเป้าสารเคลือบถึงวัสดุรองรับ การไบแอสชิ้นงาน การให้ความร้อนขณะเคลือบ ความดันพื้นฐาน ความดันรวมขณะเคลือบ เป็นต้น

**ชื่อโครงการวิจัย:** ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟสปีดเตอริงจากเป่าสารเคลือบแบบโมเสค

**นักวิจัย:** รศ.ดร.สุรสิงห์ ไชยคุณ  
ผศ.ดร.นิรันดร์ วิทิตอนันต์  
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

## บทคัดย่อ

ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ (TiCrN) เคลือบด้วยวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปีดเตอริงจากเป่าสารเคลือบแบบโมเสค เพื่อศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนและระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป่าสารเคลือบต่อโครงสร้างของฟิล์ม โดยลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่เคลือบได้ศึกษาด้วยเทคนิค XRD, AFM, EDS และ FE-SEM ผลการศึกษาพบว่า ฟิล์มที่เคลือบได้เป็นสารละลายของแข็งของ (Ti,Cr)N โครงสร้างของฟิล์มแปรตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนและระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป่าสารเคลือบ (1) สำหรับกรณีแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน พบว่าขนาดผลึกมีค่าในช่วง 41.4 – 69.6 nm และค่าคงที่แลตทิซมีค่าในช่วง 4.169 – 4.179 Å. ความหนาของฟิล์มมีค่าลดลงจาก 336 nm เป็น 283 nm เมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ฟิล์มที่เคลือบได้มีไทเทเนียม โครเมียมและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบในอัตราส่วนต่าง ๆ แปรตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มเป็นแบบคอลัมน์นาร์และมีลักษณะแน่นขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน และ (2) สำหรับกรณีแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป่าสารเคลือบ พบว่าขนาดผลึกมีค่าในช่วง 35.7 – 65.7 nm ส่วนค่าคงที่แลตทิซมีค่าในช่วง 4.169 – 4.229 Å. ความหนาของฟิล์มมีค่าลดลงจาก 500 nm เป็น 292 nm เมื่อเพิ่มแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป่าสารเคลือบ ฟิล์มที่เคลือบได้มีไทเทเนียม โครเมียมและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบในอัตราส่วนต่าง ๆ แปรตามระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป่าสารเคลือบ โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มเป็นแบบคอลัมน์นาร์และมีลักษณะแน่นขึ้นเมื่อเพิ่มระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป่าสารเคลือบ

**คำสำคัญ:** ฟิล์มบาง ไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ เป่าสารเคลือบแบบโมเสค อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ระยะวัสดุรองรับถึงเป่าสารเคลือบ ดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปีดเตอริง

**Research Title:** Effect of Nitrogen Gas Flow Rate on Structure of Titanium Chromium Nitride Thin Film Prepared by Reactive Sputtering from Mosaic Targets

**Researcher:** Assoc.Prof.Dr.Surasing Chaikun

Asst.Prof.Dr.Nirun Witit-anun

Department of Physics, Faculty of Sciences, Burapha University

## Abstract

Titanium chromium nitride (TiCrN) thin films were deposited by reactive DC magnetron sputtering method from mosaic target. The effect of the N<sub>2</sub> gas flow rate and the substrate-to-target distance on the films' structure was investigated. The as-deposited films were characterized by XRD, AFM, EDS and FE-SEM. The results showed that, all the as-deposited films were formed as a (Ti,Cr)N solid solution. The structure of the as-deposited films varied with the N<sub>2</sub> gas flow rates and the substrate-to-target distances. (1) In case of varied the N<sub>2</sub> gas flow rate, the crystal size of all plane were in the range of 41.4 – 69.6 nm. The lattice constants were in the range of 4.169 – 4.179 Å. The thickness decreased from 336 nm to 283nm with increasing the N<sub>2</sub> gas flow rate. The chemical composition, Ti Cr and N contents, in the as-deposited films were varied with the N<sub>2</sub> gas flow rate. The as-deposited films showed compact columnar and dense morphology as a result of increasing the N<sub>2</sub> gas flow rate. (2) In case of varied the substrate-to-target distances, the crystal size of all plane were in the range of 35.7 – 65.7 nm. The lattice constants were in the range of 4.169 – 4.229 Å. The thickness decreased from 500 nm to 292nm with increasing the substrate-to-target distances. The chemical composition, Ti Cr and N contents, in the as-deposited films were varied with the substrate-to-target distances. The as-deposited films showed compact columnar and dense morphology as a result of increasing the substrate-to-target distances.

**Keywords:** thin film, titanium chromium nitride, mosaic target, N<sub>2</sub> gas flow rate, substrate-to-target distances, DC reactive magnetron sputtering

## กิตติกรรมประกาศ

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ของโครงการวิจัยเรื่อง “ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟสปัตเตอร์จากเป้าสารเคลือบแบบโมเสค” (Effect of Nitrogen Gas Flow Rate on Structure of Titanium Chromium Nitride Thin Film Prepared by Reactive Sputtering from Mosaic Targets) ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัย จากงบประมาณเงินรายได้ จากเงินอุดหนุนจากรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ 2559 มหาวิทยาลัยบูรพา ผ่านสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ (สัญญาเลขที่ 34/2559-เพิ่มเติม)

โครงการวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงลงได้ด้วยดี โดยความช่วยเหลือจากหลายฝ่าย ซึ่งคณะผู้วิจัยต้องขอขอบคุณไว้ ณ ที่นี้เป็นอย่างสูงได้แก่ มหาวิทยาลัยบูรพาที่ให้การสนับสนุนงบประมาณของโครงการวิจัยนี้ ทำให้คณะผู้วิจัยได้มีโอกาสเริ่มต้นดำเนินการวิจัยและประสบความสำเร็จในที่สุด คณะผู้วิจัยขอขอบคุณบุคลากรและเจ้าหน้าที่ของ งานส่งเสริมการวิจัย มหาวิทยาลัยบูรพา สำหรับความช่วยเหลือในการติดต่อประสานงานตลอดระยะเวลาการดำเนินงาน ท้ายที่สุดขอขอบคุณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพาที่สนับสนุนด้านสถานที่ อุปกรณ์และเครื่องมือในการดำเนินการวิจัยด้วยดีตลอดมา

สุรสิงห์ ไชยคุณ

นิรันดร์ วิทิตอนันต์

# สารบัญ

	หน้า
บทสรุปสำหรับผู้บริหาร (Executive Summary)	i
บทคัดย่อ	iii
ABSTRACT	iv
กิตติกรรมประกาศ	v
สารบัญ	vi
สารบัญตาราง	viii
สารบัญภาพ	ix
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตการศึกษา	3
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 การเคลือบฟิล์มบาง	4
2.2 การก่อเกิดฟิล์มบาง	6
2.3 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปีดเทอริง	8
2.4 ระบบเคลือบแบบดีซีสปีดเทอริง	10
2.5 ระบบเคลือบแบบดีซีแมกนีตรอนสปีดเทอริง	12
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	15
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง	
3.1 วัสดุและเครื่องมือ	17
3.2 เครื่องเคลือบฟิล์มบางระบบรีแอคทีฟดีซีสปีดเทอริง	18
3.3 การเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์	19
3.4 การวิเคราะห์ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์	20
3.5 แนวทางการทดลอง	21



# สารบัญ

	หน้า
บทที่ 4 ผลและอภิปรายผล	
4.1 ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	23
4.2 ผลของระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ	32
บทที่ 5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผล	39
5.2 ข้อเสนอแนะ	41
เอกสารอ้างอิง	42
ภาคผนวก	44
ภาคผนวก ก ผลผลิตของโครงการ	45
ภาคผนวก ข ประวัตินักวิจัย	63

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3-1	เงื่อนไขการเคลือบเมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	21
3-1	เงื่อนไขการเคลือบเมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	22
4-1	ค่าแลตทิซ ขนาดผลึก ความหนาของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	24
4-2	ความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	28
4-3	องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	31
4-4	ค่าแลตทิซ ขนาดผลึก ความหนาของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ	33
4-5	ความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ	36
4-6	องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ	38

# สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2-1	ประเภทของกระบวนการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ	4
2-2	การก่อเกิดฟิล์มบาง	7
2-3	อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับผิววัสดุ	9
2-4	ไดอะแกรมของเครื่องเคลือบสุญญากาศแบบดีซีสปัตเตอร์ริง	10
2-5	ผลของความดันในระบบที่มีผลต่ออัตราเคลือบ ค่ายึดและกระแสไฟฟ้าในระบบสปัตเตอร์ริงของนิเกิลที่ใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดที่วางห่างกัน 4.5 cm	11
2-6	การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก	12
2-7	การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่างๆ โดย a , b , c เป็นการเคลื่อนที่ของประจุในสนามแม่เหล็กอย่างเดียว ส่วน d และ e เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าร่วมกันในลักษณะต่างๆ	12
2-8	การจัดสนามแม่เหล็กและแนวการกักตร้อนของเป้าสารเคลือบในระบบพลาสมาแมกนีตรอน สปัตเตอร์ริง	14
3-1	ไดอะแกรมและลักษณะของเครื่องเคลือบในสุญญากาศระบบสปัตเตอร์ริงที่ใช้ในงานวิจัย	18
3-2	ลักษณะของเป้าสารเคลือบแบบโมเสคของไทเทเนียมและโครเมียม	18
4-1	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน	24
4-2	ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน	25
4-3	เปรียบเทียบค่าคงที่แลตทิซและมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน	25
4.4	ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	26
4.5	ลักษณะพื้นผิวแบบ 2 มิติ และ 3 มิติ ของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	29
4.6	องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่ได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	31
4.7	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ	33
4.8	ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ	34

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
4-9	เปรียบเทียบค่าคงที่แลตทิซและมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ	34
4-10	ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM เมื่อแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ	35
4-11	ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM เมื่อแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ	37
4-12	องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่ได้เมื่อแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ	38

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ปัจจุบันการเคลือบผิววัสดุเป็นกระบวนการสำคัญในหลายวงการ ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธีทั้งจากกระบวนการทางเคมีและกระบวนการทางฟิสิกส์ แต่การเคลือบด้วยกระบวนการทางเคมีจำเป็นต้องใช้สารละลายเคมีเป็นส่วนประกอบหลักซึ่งมักมีสารละลายเคมีเหลือใช้จำนวนมากที่ยากต่อการกำจัดและทำให้เกิดปัญหามลพิษต่อสิ่งแวดล้อม แต่การเคลือบด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์ซึ่งเกิดขึ้นภายใต้ภาวะสุญญากาศ นอกจากจะไม่ก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมแล้วชั้นเคลือบหรือฟิล์มที่ได้ยังมีคุณภาพสูงอีกด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเคลือบแข็ง (Hard Coating) บนเครื่องมือหรืออุปกรณ์ตัดเจาะ เช่น ดอกสว่าน ด้วยเทคนิค PVD (Physics Vapor Deposited) เนื่องชั้นเคลือบที่ได้มีคุณภาพสูง ทำให้ มีการศึกษา วิจัย ชั้นเคลือบในลักษณะของฟิล์มบางเพื่อนำมาเคลือบพื้นผิววัสดุซึ่งพบว่ามีเหมาะสมอย่างยิ่งเพราะตอบโจทย์ในประเด็นการปรับปรุงลักษณะพื้นผิวให้มีความแข็งเพิ่มมากขึ้น ที่สำคัญชั้นเคลือบที่มีลักษณะเป็นฟิล์มบางที่มีความหนาของชั้นเคลือบน้อยมากทำให้ขนาดของชิ้นงานไม่เปลี่ยนแปลงมากเกินไป อีกทั้งยังใช้สารเคลือบในปริมาณน้อยยังช่วยให้ประหยัดเวลาและมีค่าใช้จ่ายในการสารเคลือบไม่สูงมากนัก

การปรับปรุงผิววัสดุโดยการเคลือบเพื่อให้ผิวของวัสดุมีสมบัติตามต้องการของกลุ่มนักวิจัยและภาคอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเคลือบแข็งด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง (sputtering) ซึ่งเป็นวิธีเคลือบที่สามารถควบคุมโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มได้ง่าย ทั้งยังสามารถขยายกระบวนการสู่ระดับอุตสาหกรรมได้ไม่ยุ่งยากมากนัก ที่สำคัญการเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง ยังเป็นการเคลือบที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยช่วงแรกของการวิจัยการเคลือบแข็งนิยมใช้ฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ เนื่องจากมีสมบัติดีหลายด้าน เช่น มีสัมประสิทธิ์การเสียดทานต่ำ มีเสถียรภาพทางเคมีและความร้อนดี (Liu, Duh, Chung, & Wang, 2005) มีความแข็งสูงประมาณ 20 GPa (Chu, Shum, & Shen, 2006) จึงนิยมนำมาใช้เคลือบเครื่องมืออุปกรณ์ตัดเจาะและเครื่องจักรกลในภาคอุตสาหกรรม (Cunha, Andritschky, Rebouta, & Pischow, 1999) อย่างไรก็ตามฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ยังมีข้อจำกัดคือฟิล์มเสื่อมสภาพเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูงเกิน 500 °C เนื่องจากการเกิดออกซิเดชันแล้วฟิล์มหลุดทำให้ความแข็งลดลง (Shum, Tam, Li, Zhou, & Shen, 2004) การแก้ปัญหาแนวทางหนึ่ง คือ การเพิ่มอะตอมของธาตุบางชนิดเช่น โครเมียม (Cr) ในโครงสร้างหลักของไทเทเนียมไนไตรด์ ซึ่งจะทำให้ได้สารประกอบไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ (TiCrN) ซึ่งมีความทนทานต่อไทเทเนียมไนไตรด์มาก โดยมีความแข็งสูงมาก ทั้งยังสามารถต้านการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงได้ด้วย ทำให้ไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ได้รับความสนใจจากกลุ่มวิจัยและภาคอุตสาหกรรมเพิ่มขึ้น

การเตรียมฟิล์มบางแข็งของไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ด้วยวิธีสปัตเตอร์อาจแบ่งได้ 4 แนวทาง คือ (1) การเคลือบด้วยเป้าแบบเซกเมนต์ (segment target) (Kim et al, 2013) หรือ (2) การเคลือบด้วยเป้าแบบโมเสค (mosaic target) (Fanghua, Nan, Lun, & Geyang, 2005) หรือ (3) การเคลือบด้วยเป้าแบบอัลลอยด์ (alloy target) (Liu, Duh, Chung, & Wang, 2005) และ (4) การเคลือบแบบเป้าร่วม (co-target) (Wuhrer & Yeung, 2004) แต่ละวิธีก็มีข้อดี-ข้อเสียต่างกันไป แต่วิธีที่ไม่ยุ่งยากและน่าสนใจคือการเคลือบโดยใช้เป้าแบบโมเสค เนื่องจากการเคลือบวิธีนี้ใช้เป้าสารเคลือบเพียงชุดเดียว การควบคุมหรือแปรค่าอัตราส่วนของอะตอมสารเคลือบในเนื้อฟิล์มทำได้โดยปรับเปลี่ยนขนาดหรืออัตราส่วนของสารเคลือบที่นำมาใช้ทำเป้าสารเคลือบ ที่สำคัญใช้คาโทดและภาคจ่ายไฟสำหรับใช้ในกระบวนการเคลือบเพียงชุดเดียว ทำให้การเคลือบด้วยเป้าแบบโมเสคน่าสนใจอย่างยิ่ง เพราะเป็นวิธีที่ประหยัดสะดวก ไม่ยุ่งยาก ซับซ้อน ไม่ต้องตัดแปรอุปกรณ์หรือเครื่องมือ

โดยทั่วไปแล้วสมบัติของฟิล์มที่เคลือบได้มักสัมพันธ์กับลักษณะเฉพาะของฟิล์มเช่น โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ความหนาและลักษณะพื้นผิว ฯลฯ ดังนั้นการปรับเปลี่ยนลักษณะเฉพาะของฟิล์มเพียงเล็กน้อยก็อาจทำให้สมบัติของฟิล์มเปลี่ยนไป การศึกษาเกี่ยวกับฟิล์มวาเนเดียมไนไตรด์ในช่วงที่ผ่านมาส่วนใหญ่เน้นศึกษาเกี่ยวกับสมบัติเชิงกล ไฟฟ้าและแม่เหล็ก แต่การศึกษาถึงผลของเงื่อนไขการเคลือบเช่น กำลังไฟฟ้า การไบแอส อัตราไหลแก๊ส หรือการให้ความร้อน ฯลฯ ต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มยังมีน้อยมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งผลของอัตราไหลแก๊สที่ใช้เคลือบต่อโครงสร้างของฟิล์ม ดังนั้นการศึกษาค้นคว้าถึงผลของการเคลือบต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่เคลือบได้ จึงยังคงมีความสำคัญและจำเป็นที่ต้องศึกษาวิจัยต่อไป

รายงานวิจัยนี้เป็นรายงานผลการศึกษาค้นคว้าการเตรียมฟิล์มบางแข็งของไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ด้วยวิธีสปัตเตอร์ที่อุณหภูมิห้องจากเป้าแบบโมเสค โดยเน้นศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่ใช้เคลือบต่อโครงสร้างของฟิล์มที่ได้ เช่น โครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิว องค์ประกอบธาตุ และความแข็ง เป็นต้น ทั้งนี้ผู้วิจัยเชื่อว่าผลของงานวิจัยนี้จะเป็นแนวทางหนึ่งในการพัฒนาองค์ความรู้ ความเข้าใจ ในการเคลือบฟิล์มบาง ซึ่งสามารถใช้เป็นข้อมูลเบื้องต้นสำหรับการนำไปใช้ในกระบวนการเคลือบฟิล์มบางแข็งในเชิงอุตสาหกรรมให้มีคุณภาพที่ดีขึ้น รวมไปถึงสามารถนำองค์ความรู้ที่ได้จากงานวิจัยนี้ไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่อไป

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาค้นคว้าการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ด้วยวิธีสปัตเตอร์จากเป้าแบบโมเสค
2. เพื่อศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมด้วยวิธีสปัตเตอร์จากเป้าแบบโมเสค

### 1.3 ขอบเขตการศึกษา

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ด้วยวิธีแอคทีฟแมกนีตรอน สเปดเตอร์ริงจากเป้าแบบโมเสค บนแผ่นซิลิกอน และ กระจก โดยตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้คืออัตราไหล แก๊สไนโตรเจน และระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ สำหรับลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง ที่เคลือบได้ที่ศึกษาคือ โครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิว และองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค XRD, AFM และ EDX ตามลำดับ

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

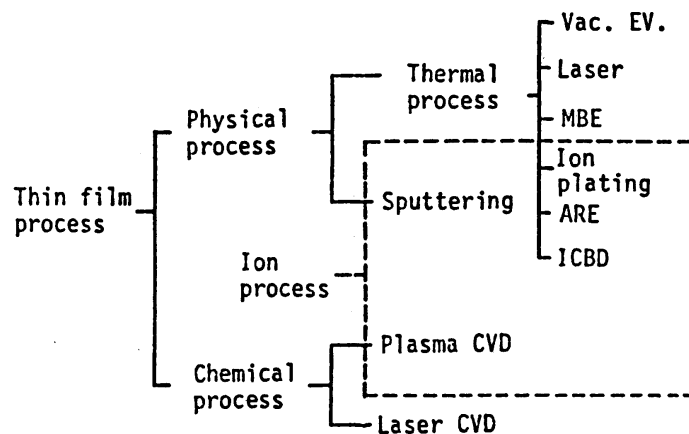
#### 2.1 การเคลือบฟิล์มบาง

การเคลือบในสุญญากาศหรือการเคลือบฟิล์มบาง คือ การเรียงตัว (Fabricated) โดยการตกเคลือบ (Deposition) ของสารเคลือบในลักษณะอะตอมเดี่ยวบนวัสดุรองรับ (Substrate) จนเกิดเป็นชั้นของฟิล์มที่บางในระดับนาโนเมตร ทั้งนี้ “ฟิล์มบาง (Thin Film) หมายถึง ชั้นของอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมที่จับรวมกันเป็นชั้นบาง ๆ” ปัจจุบันมีการนำฟิล์มบางมาประยุกต์ใช้ในงานด้านต่าง ๆ มากมาย โดยพื้นฐานแล้วกระบวนการเคลือบฟิล์มบางมีขั้นตอนสำคัญ 3 ขั้นตอน (Smith, 1995) ดังนี้คือ

1. การสร้างสารเคลือบ (Source) ทั้งนี้สารเคลือบอาจอยู่ในรูปของ ของแข็ง ของเหลว ไอ หรือแก๊ส แต่สารเคลือบขณะทำการเคลือบนั้นจำเป็นต้องอยู่ในรูปของไอ ซึ่งวิธีการที่ทำให้สารเคลือบกลายเป็นไอระเหยสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การให้ความร้อนหรือการระดมยิงด้วยอนุภาคที่มีพลังงานสูง เป็นต้น

2. การเคลื่อนย้ายสารเคลือบมายังวัสดุรองรับ (Transport) ในภาวะสุญญากาศไอระเหยของสารเคลือบอาจจะมีการเคลื่อนที่เป็นเส้นตรง ไปยังวัสดุรองรับ หรืออาจจะเคลื่อนที่ไปในลักษณะของไหล ซึ่งจะ ทำให้ไอระเหยของสารเคลือบมีการชนกับอนุภาคอื่นภายในภาชนะสุญญากาศ นอกจากนี้ไอระเหยอาจจะเคลื่อนที่ไปยังวัสดุรองรับในลักษณะของพลาสมาก็ได้

3. การสะสมพอกพูน (Deposition) เป็นขั้นตอนการพอกพูนของสารเคลือบและโตขึ้นจนกลายเป็นชั้นของฟิล์มบางบนวัสดุรองรับ ขั้นตอนนี้จะขึ้นกับเงื่อนไขของวัสดุรองรับหรือการทำปฏิกิริยาของสารเคลือบกับวัสดุรองรับ ความสะอาดของผิววัสดุรองรับ ตลอดจนพลังงานที่ใช้ในการเคลือบ



ภาพที่ 2-1 ประเภทของกระบวนการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ (Wasa & Hayakawa, 1992)



การเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ แบ่งเป็น 2 กลุ่ม (Wasa & Hayakawa, 1992) (ภาพที่ 2-1) ได้แก่

1. การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการทางเคมี (Chemical Process) เป็นการเคลือบที่อาศัยการแตกตัวของสารเคมีในสภาพของแก๊สแล้วเกิดปฏิกิริยาเคมีกลายเป็นสารใหม่ (New Species) ตกเคลือบบนวัสดุรองรับ เช่น วิธี Plasma CVD และ วิธี Laser CVD เป็นต้น

2. การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์ (Physical Process) เป็นการเคลือบที่อาศัยการทำให้อะตอมของสารเคลือบหลุดออกจากผิวแล้วฟุ้งกระจายหรือวิ่งเข้าไปจับและยึดติดกับผิวของวัสดุรองรับ เช่น วิธีระเหยสาร (Evaporation) และ วิธีสปัตเตอร์ริง (Sputtering) เป็นต้น

โดยการเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์นั้นอาศัยการทำให้อะตอมสารเคลือบหลุดจากผิวของสารตั้งต้นแล้วฟุ้งกระจายไปยึดติดผิววัสดุรองรับแล้วพอกพูนเป็นชั้นของฟิล์มบางในที่สุด สามารถแบ่งได้เป็น 2 วิธีหลักๆ (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนิษฐา รัตนะ, 2547; Wasa & Hayakawa, 1992) คือ

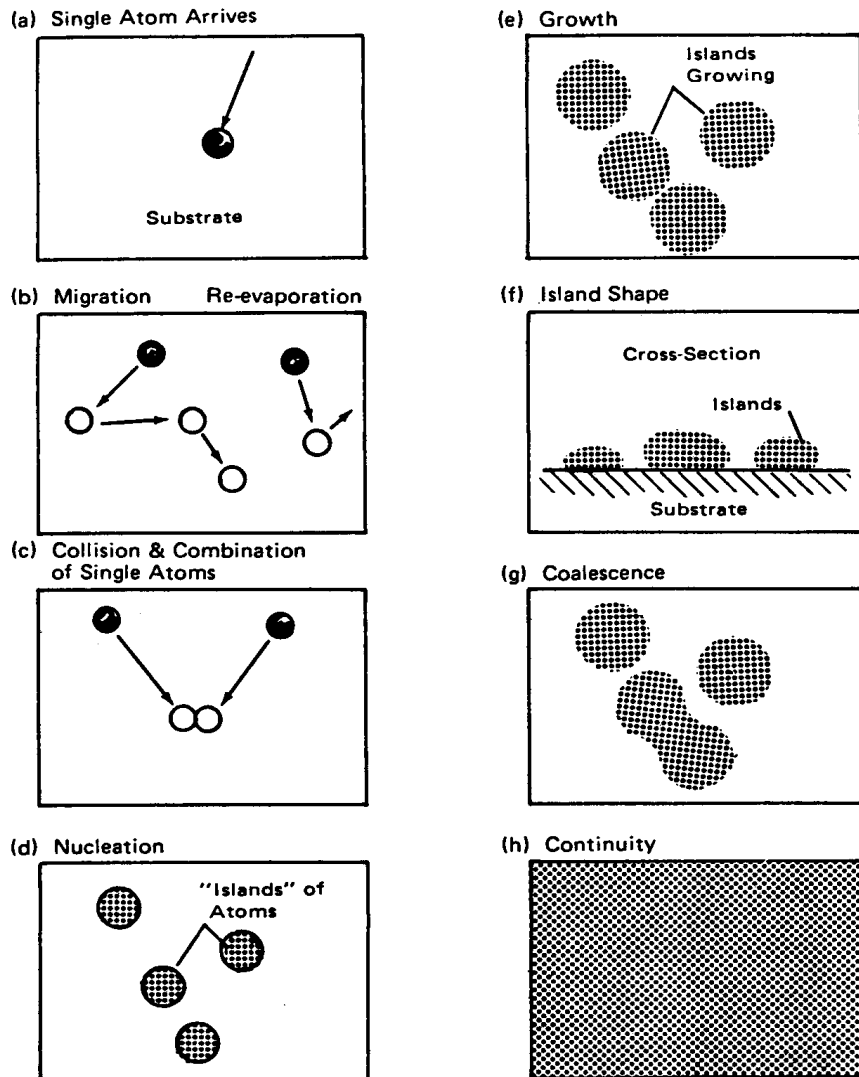
1. การเคลือบด้วยวิธีระเหยสาร (Evaporation) เป็นการพอกพูนของชั้นฟิล์มบางของสารเคลือบที่ทำให้ระเหยซึ่งเกิดขึ้นในสุญญากาศ ทำได้โดยการให้ความร้อนที่มากพอที่จะทำให้สารเคลือบกลายเป็นไอซึ่งไอของสารเคลือบนี้จะฟุ้งไปกระทบกับวัสดุรองรับที่มีอุณหภูมิเหมาะสมก็จะเกิดการควบแน่นของสารเคลือบและพอกพูนโตเป็นชั้นของฟิล์มบางต่อไป การให้ความร้อนในการระเหยสารเคลือบทำได้หลายวิธีแต่วิธีที่นิยมใช้และไม่ยุ่งยากคือการให้ความร้อนแก่ภาชนะบรรจุสารเคลือบด้วยวิธีทางไฟฟ้านอกจากนี้ยังมีวิธีอื่น เช่น การให้ความร้อนจากตัวต้านทาน (Resistive Heating) การระเหยแบบวาบแสง (Flash Evaporation) การระเหยด้วยเลเซอร์ (Laser Evaporation) การระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน (Electron Beam Evaporation) การระเหยด้วยการอาร์ค (Arc Evaporation) การให้ความร้อนด้วยคลื่นความถี่วิทยุ (Radio Frequency Heating) การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีนี้นิยมใช้เคลือบสารไดอิเล็กทริก (Dielectric) เช่น แมกนีเซียมไดฟลูออไรด์ ( $MgF_2$ ) หรือ ออกไซด์ (Oxide) ของโลหะที่มีสมบัติโปร่งใสบนวัตถุที่ต้องการเคลือบ เช่น เลนส์กล้องถ่ายรูป แวนตาและกระจกเลเซอร์ ฯลฯ สำหรับข้อเสียของการเคลือบวิธีนี้คือแรงยึดติดระหว่างสารเคลือบและวัสดุรองรับจะไม่สูงนักจึงต้องอาศัยกระบวนการอบด้วยความร้อนหรือวิธีอื่นช่วยให้การยึดเกาะของสารเคลือบดีขึ้น นอกจากนี้ฟิล์มบางที่ได้ อาจมีการปนเปื้อนของสารที่ใช้ทำภาชนะบรรจุสารเคลือบได้ ถ้าภาชนะบรรจุสารเคลือบมีจุดหลอมเหลวต่ำหรือใกล้เคียงกับสารเคลือบ

2. การเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง (Sputtering) เป็นการพอกพูนของชั้นฟิล์มบางของสารเคลือบที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอร์ริง การเคลือบด้วยวิธีนี้เกิดขึ้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอร์ริงวิ่งเข้าชนวัสดุรองรับและมีการพอกพูนเป็นฟิล์มบางในที่สุด กระบวนการสปัตเตอร์ริง คือ การทำให้อะตอมหลุดจากผิวของวัสดุโดยการชนของอนุภาคพลังงานสูงโดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิวสารเคลือบ เนื่องจากไอออนที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอร์ริงจะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงกว่าวิธีการระเหยสารมาก ดังนั้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบวิ่งเข้ากระทบแผ่นวัสดุรองรับก็จะฝังตัวแน่นลงในเนื้อวัตถุที่ต้องการเคลือบมากกว่าวิธีระเหยสาร ดังนั้นการเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง จะทำให้การยึดเกาะระหว่างสารเคลือบกับวัสดุรองรับดีกว่า

## 2.2 การก่อเกิดฟิล์มบาง

การเกิดฟิล์มบางจากกระบวนการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ Chapman (1980) ได้อธิบายไว้ดังนี้ เมื่อสารเคลือบจากแหล่งกำเนิดสารเคลือบเคลื่อนที่มาถึงวัสดุรองรับ สารเคลือบที่กระทบผิววัสดุรองรับส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของอะตอมหรือโมเลกุล (ภาพที่ 2-2 (a)) โดยพลังงานพันธะ (Bonding Energy) ระหว่างอะตอมของสารเคลือบกับวัสดุรองรับและอุณหภูมิของวัสดุรองรับ จะเป็นตัวกำหนดความสามารถในการแพร่ (Diffusion) ของสารเคลือบบนผิววัสดุรองรับ อะตอมของสารเคลือบจะตกกระทบผิววัสดุรองรับในตำแหน่งที่เรียกว่าตำแหน่งการดูดซับ (Adsorption Site) ทำให้เกิดการเกาะติดหรือถ้ามีพลังงานมากพอก็อาจกระโดดข้ามกำแพงพลังงานไปยังบริเวณที่อยู่ติดกันหรือหลุดออกจากตำแหน่งนั้นไป (ภาพที่ 2-2 (b)) ในช่วงเวลาหนึ่งอะตอมสารเคลือบอาจเกิดการระเหยกลับและเกิดการรวมตัวกันระหว่างอะตอมที่มีการแพร่ด้วยกัน เมื่ออะตอมของสารเคลือบรวมตัวกันอาจเกิดเป็นอะตอมคู่ (ภาพที่ 2-2 (c)) ซึ่งมีความเสถียรมากกว่าอะตอมเดี่ยว (Single Atom) ซึ่งการรวมตัวกันของอะตอมนั้นจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอะตอมเดี่ยวและอัตราเคลือบ (Deposition Rate) อะตอมคู่อาจรวมตัวกับอะตอมเดี่ยวอื่นแล้วกลายเป็นสามอะตอม (Triplets) หรือ สี่อะตอม (Quadruplets) หรืออื่น ๆ ลักษณะเช่นนี้เรียกว่า สภาวะการเกิดนิวเคลียส (ภาพที่ 2-2 (d)) ทำให้ได้กลุ่มอะตอมกึ่งเสถียร (Quasi-Stable Islands) จากนั้นกลุ่มอะตอมจะเริ่มโตขึ้นเรียกว่า การโตเป็นกลุ่มก้อน (Island Growth) ขนาดของกลุ่มอะตอมจะใหญ่ขึ้น โดยมีจำนวนอะตอมเท่าเดิม หรือเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (ภาพที่ 2-2 (e) และ 2-2 (f)) การโตของกลุ่มอะตอมนี้เกิดขึ้นเรื่อย ๆ จนกระทั่งขอบของแต่ละกลุ่มอะตอมชนกัน เรียกว่า การรวมกันเป็นก้อนของกลุ่มอะตอม (Agglomeration หรือ Coalescence) (ภาพที่ 2-2 (g)) จากการศึกษาด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscopy (TEM) พบว่าขณะที่กลุ่มอะตอมรวมกันเป็นก้อนอะตอมจะมีพฤติกรรมคล้ายของเหลว (Liquid-Like Behaviour) และมีการจัดเรียงทิศทางในเชิงผลึกวิทยา (Crystallographic Orientation) ด้วย การรวมกันเป็นก้อนของกลุ่มอะตอมจะเกิดขึ้นจนกระทั่งเชื่อมต่อกันอย่างต่อเนื่อง (ภาพที่ 2-2 (h)) การเชื่อมต่อกันอย่างต่อเนื่องจะเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์เมื่อฟิล์มมีความหนาโดยเฉลี่ยประมาณ 0.04 - 0.05  $\mu\text{m}$  ลักษณะผิวของฟิล์มบางขณะเกิดการรวมกลุ่มอะตอมจะดูคล้ายเนินเขาและหุบเขา เมื่อพิจารณาการเกิดฟิล์มในสภาวะที่เป็นกลุ่มอะตอม (Island) พบว่าอาจเป็นกลุ่มของผลึกเดี่ยวหรือกลุ่มของผลึกคู่หรือมากกว่านั้น ซึ่งกลุ่มอะตอมเหล่านี้จะตกเคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นวัสดุหลายผลึก ทิศทางการจัดเรียงตัว (Orientation) ของแต่ละกลุ่มอะตอมนั้นจะเป็นแบบสุ่ม (Random) ทำให้ได้ฟิล์มบางที่มีโครงสร้างเป็นหลายผลึกด้วย แต่ถ้ากลุ่มอะตอมเหล่านั้นตกเคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นผลึกเดี่ยว การจัดเรียงตัวของฟิล์มก็จะมีลักษณะเป็นผลึกเดี่ยว และเรียกรวมการเกิดฟิล์มแบบผลึกเดี่ยวประเภทนี้ว่า เอพิแทกซี (Epitaxy)

ถ้าอะตอมที่ผิวของวัสดุรองรับมีพลังงานเพียงพอ อะตอมเหล่านั้นจะเคลื่อนที่เพื่อเลือกเข้าไปอยู่ในตำแหน่งที่มีพลังงานต่ำกว่าเสมอ ทั้งนี้ความสามารถในการเคลื่อนที่ (Mobility) ของอะตอมจะเพิ่มขึ้น ถ้าอุณหภูมิที่ผิววัสดุรองรับสูงขึ้น นอกจากนี้การลดอัตราเคลือบยังสามารถช่วยให้การโตของผลึกเกิดได้ดียิ่งขึ้น เพราะอะตอมมีเวลาในการโตมากพอ ดังนั้นถ้าอุณหภูมิของวัสดุรองรับสูงและมีอัตราเคลือบต่ำจะได้ฟิล์มที่มีขนาดของเกรนใหญ่ขึ้น มีข้อบกพร่องในเกรนน้อยลงและได้ฟิล์มที่มีความหนาพอสำหรับการเชื่อมต่อกันอย่างสมบูรณ์ ในทางกลับกันถ้าอุณหภูมิวัสดุรองรับต่ำแต่อัตราเคลือบสูงก็จะให้ผลลักษณะเดียวกัน



ภาพที่ 2-2 การก่อเกิดฟิล์มบาง (Chapman, 1980)

## 2.3 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริง

การเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริงเป็นการพอกพูนของสารเคลือบจากกระบวนการสปัตเตอริง โดยการเคลือบเกิดขึ้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริงวิ่งเข้าชนวัสดุรองรับและพอกพูนโตเป็นฟิล์มบาง กระบวนการสปัตเตอริงคือการทำให้อะตอมหลุดจากผิวของวัสดุโดยการชนของอนุภาคพลังงานสูงแล้วมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิวสารเคลือบ โดยอนุภาคที่เข้าชนมีพลังงานสูง ดังนั้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบวิ่งกระทบวัสดุรองรับจะฝังลงในเนื้อวัสดุ ทำให้การยึดเกาะดีมาก (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และ ธนัสภา รัตน์, 2547; Chapman, 1980)

เมื่อผิวหน้าของวัสดุถูกระดมยิงด้วยอนุภาคพลังงานสูงจะทำให้เกิดการสึกกร่อนและมีอนุภาคที่ผิวหน้าของวัสดุนั้นหลุดมา เนื่องจากการชนของอนุภาคพลังงานสูงกับอนุภาคที่ผิวหน้า ปรากฏการณ์ที่อนุภาคผิวหน้าวัสดุหลุดออกมานี้เรียกว่า สปัตเตอริง (Sputter) หรือสปัตเตอริง (Sputtering) กระบวนการสปัตเตอริงนี้ถูกค้นพบครั้งแรกเมื่อ 100 กว่าปีที่ผ่านมาโดย grove ซึ่งในขณะนั้นสปัตเตอริงเป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดความเสียหายกับคาโทดและกริดในหลอดดิสชาร์จแต่ปัจจุบันมีการนำมาประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางเช่น การทำความสะอาดผิวหน้า (Surface Cleaning) การกัดเซาะ (Etching) การวิเคราะห์ชั้นผิวหน้าของวัสดุ (Surface Layer Analysis) และการเคลือบฟิล์มบาง

สำหรับแนวคิดเบื้องต้นเกี่ยวกับกระบวนการสปัตเตอริง (ภาพที่ 2-3) อธิบายได้ดังนี้

1. อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ เมื่อวิ่งชนผิวหน้าวัสดุจะเกิดปรากฏการณ์ดังนี้

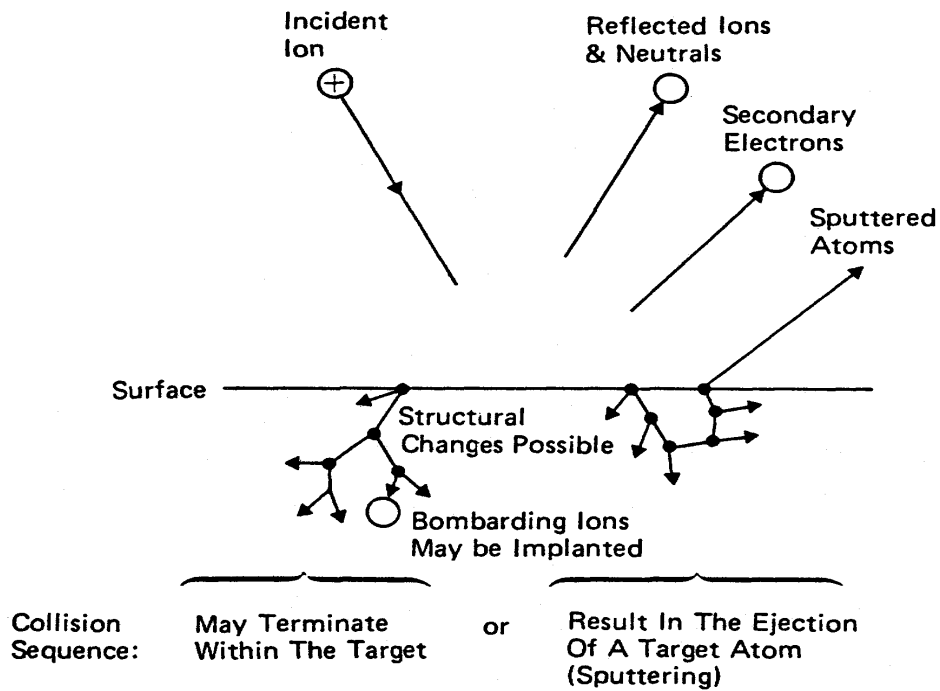
1.1 การสะท้อนที่ผิวหน้าของไอออน (Reflected Ion and Neutral) ไอออนอาจสะท้อนกลับจากผิวหน้าซึ่งส่วนใหญ่จะสะท้อนออกมาในรูปของอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้าอันเกิดจากการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ผิวเป้าสารเคลือบ

1.2 การปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สอง (Secondary Electron Emission) จากการชนของไอออนอาจทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองจากเป้าสารเคลือบถ้าไอออนนั้นมีพลังงานสูงพอ

1.3 การฝังตัวของไอออน (Ion Implantation) ไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบนั้นอาจฝังตัวลงในสารเคลือบ โดยความลึกของการฝังตัวจะแปรผันโดยตรงกับพลังงานไอออน ซึ่งมีค่า 10 อังสตรอม/พลังงานไอออน 1 keV สำหรับไอออนของแก๊สอาร์กอนที่ฝังตัวในทองแดง

1.4 การเปลี่ยนโครงสร้างของผิวหน้าเป้าสารเคลือบ (Target Material Structural Rearrangements) การชนของไอออนบนผิวสารเคลือบทำให้เกิดการเรียงตัวของอะตอมที่ผิวสารเคลือบใหม่และเกิดความบกพร่องของผลึก (Lattice Defect) โดยเรียกการจัดตัวใหม่ของโครงสร้างผิวหน้านี้อีกว่า Altered Surface Layer

1.5 การสปัตเตอริง (Sputter) การชนของไอออนอาจทำให้เกิดกระบวนการชนกันแบบต่อเนื่องระหว่างอะตอมของเป้าอันทำให้เกิดการปลดปล่อยอะตอมจากเป้าสารเคลือบซึ่งเรียกว่า กระบวนการสปัตเตอริง



ภาพที่ 2-3 อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับผิววัสดุ (Chapman, 1980)

2. กระบวนการสปัตเตอริง เป็นกระบวนการที่อะตอมผิวหน้าของวัสดุถูกทำให้หลุดออกมาด้วยการชนของอนุภาคพลังงานสูง โดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิววัสดุดังกล่าว กระบวนการนี้อ่อนภาคที่วิ่งเข้าชนอาจเป็นกลางทางไฟฟ้าหรือมีประจุก็ได้ตั้งนั้นสิ่งที่จำเป็นในกระบวนการสปัตเตอริง คือ

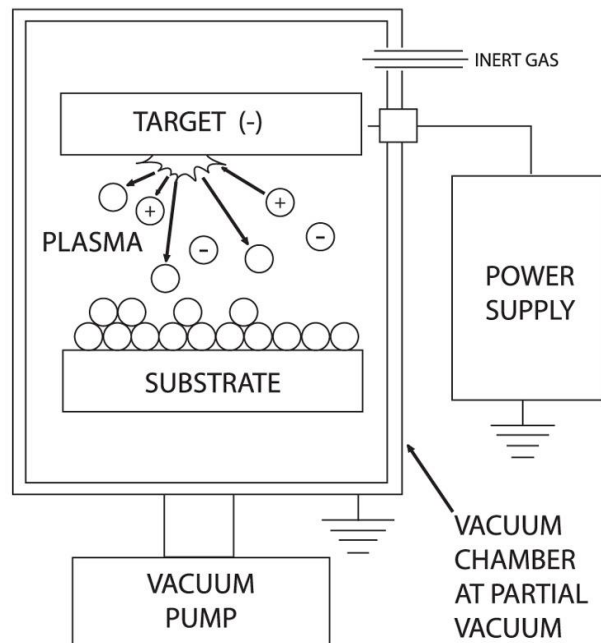
2.1 เป้าสารเคลือบ ทำหน้าที่เป็นเป้าให้อนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนจนมีการปลดปล่อยอะตอมของสารเคลือบลงเคลือบบนวัสดุรองรับ

2.2 อนุภาคพลังงานสูง ซึ่งวิ่งชนเป้าสารเคลือบ แล้วทำให้อะตอมของเป้าสารเคลือบหลุดออกมา ปกติอนุภาคพลังงานสูงนี้อาจเป็นกลางทางไฟฟ้า เช่น นิวตรอน หรืออะตอมของธาตุต่าง ๆ โดยการเร่งไอออนของแก๊สในสนามไฟฟ้าเป็นอนุภาควิ่งชนเป้าสารเคลือบซึ่งให้อัตราการปลดปล่อยเป้าสารเคลือบสูงเพียงพอกับความต้องการ

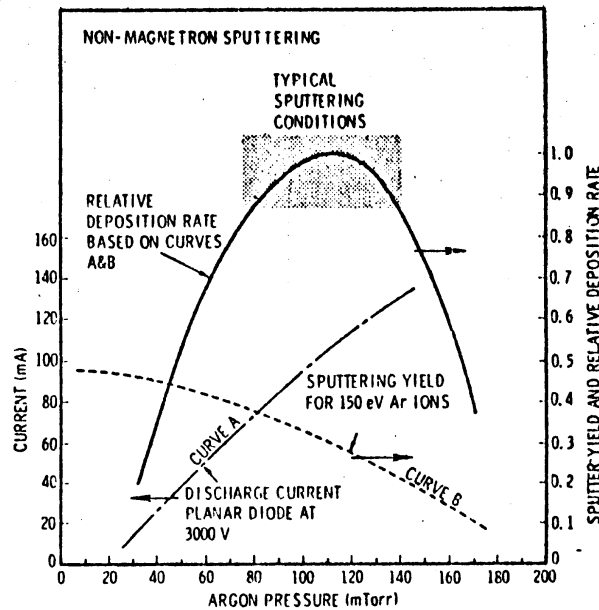
2.3 การผลิตอนุภาคพลังงานสูง อนุภาคพลังงานสูงในระบบสปัตเตอริงนี้จะต้องถูกผลิตขึ้นอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้กระบวนการเคลือบเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องจนได้ความหนาฟิล์มบางตามต้องการ ซึ่งทำได้หลายวิธี เช่น ใช้ลำอนุภาคจากป็นไอออนที่มีปริมาณการผลิตไอออนในอัตราสูง หรือจากกระบวนการโกลว์ดิสชาร์จ เนื่องจากป็นไอออนมีราคาค่อนข้างสูงและให้อิออนในพื้นที่แคบ กระบวนการสปัตเตอริงทั่วไปในระดับอุตสาหกรรมจึงนิยมใช้กระบวนการโกลว์ดิสชาร์จในการผลิตอนุภาคพลังงานสูง

## 2.4 ระบบเคลือบแบบดีซีสปัตเตอริง

ระบบเคลือบแบบดีซีสปัตเตอริง อย่างง่าย แสดงได้ดัง ภาพที่ 2-5 (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนัฎฐา รัตน์, 2547; Bunshah, 1994; Smith, 1995) ซึ่งประกอบด้วยคาโทด คือ แผ่นเป้าสารเคลือบและแอโนด คือที่วางวัสดุรองรับหรือชิ้นงานที่ต้องการเคลือบ ปกติจะห่างกันประมาณ 4 cm - 10 cm เพื่อป้องกันการสูญเสียอะตอมสารเคลือบที่ผนังของภาชนะสุญญากาศ ทั้งนี้โดยทั่วไปแล้วระยะดาร์คสเปซ อยู่ระหว่าง 1 cm - 4 cm โดยแอโนดจะอยู่บริเวณเนกาทีฟโกลว์ ส่วนอุปกรณ์ทำงานจะอยู่ในช่วงแอมบอร์มอลโกลว์ ดิสชาร์จ แก๊สที่ใช้เป็นแก๊สเฉื่อยซึ่งให้ยึดสูงและไม่ทำปฏิกิริยากับสารเคลือบ (ปกติใช้แก๊สอาร์กอน) ขณะเกิดโกลว์ดิสชาร์จ กระบวนการไอออไนเซชันจะรักษาสภาพโกลว์ดิสชาร์จไว้ที่ระยะดาร์คสเปซไม่มากกว่าระยะระหว่างคาโทดและแอโนด เมื่อความดันลดลงหรือแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดสูงขึ้น ระยะปลดการชนของอิเล็กตรอนจะสูงขึ้น ทำให้ระยะดาร์คสเปซขยายตัวออกและแหล่งผลิตไอออนในระบบมีปริมาณน้อย กระแสลดลงและอะตอมที่ถูกสปัตเตอริงมีปริมาณลดลงตามปริมาณของไอออนและกระแสไฟฟ้าในระบบ ที่ความดันต่ำกว่า  $10^{-2}$  mbar ระยะดาร์คสเปซจะยาวกว่าระยะระหว่างอิเล็กโทรด และกระแสไฟฟ้าลดลงสู่ศูนย์ ทำให้กระบวนการผลิตไอออนสิ้นสุดลงและไม่มีอะตอมหลุดออกจากเป้าสารเคลือบเนื่องจากการสปัตเตอริงอีก



ภาพที่ 2-4 ไดอะแกรมของเครื่องเคลือบสุญญากาศแบบดีซีสปัตเตอริง



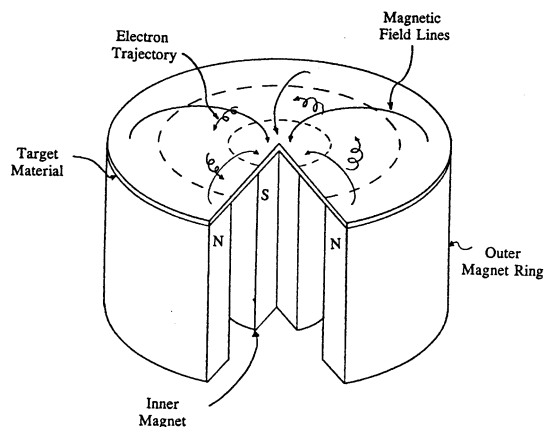
ภาพที่ 2-5 ผลของความดันในระบบที่มีผลต่ออัตราเคลือบ ค่าyield และกระแสไฟฟ้าในระบบสปัตเตอร์ของนิเกิลที่ใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโตรดที่วางห่างกัน 4.5 cm (Vossen & Kerns, 1978)

ขณะที่ความดันสูงขึ้นระยะคาร์คสเปจจะหดสั้นลงบริเวณการผลิตไอออนมีปริมาณสูงขึ้น กระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรเพิ่มขึ้นและกระบวนการสปัตเตอร์เกิดขึ้นในอัตราสูงตามความดัน ดังแสดงในภาพที่ 2-5 เส้นกราฟ A ขณะที่ความดันภายในระบบสูงขึ้นระยะปลอดการชนระหว่างโมเลกุลของแก๊สมีค่าลดลง อะตอมสารเคลือบที่หลุดออกจากเป้าจะส่งผ่านเคลือบบนวัสดุรองรับได้ยากจากการชนกับโมเลกุลของแก๊สและสะท้อนกลับสู่เป้าสารเคลือบหรือสูญเสียสู่ผนังภาชนะสุญญากาศทำให้ค่าของyield จากการสปัตเตอร์มีค่าลดลง แต่เมื่อความดันสูงขึ้น ดังภาพที่ 2-5 เส้นกราฟ B ผลรวมระหว่างyield และกระแสไอออนจะทำให้อัตราการเคลือบมีค่าสูงสุดที่ความดันค่าหนึ่งทั้งนี้พบว่าการสปัตเตอร์นิเกิลเมื่อใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโตรดที่วางห่างกัน 4.5 cm ในแก๊สอาร์กอน การเคลือบจะหยุดที่ความดันมีค่าต่ำกว่า  $2.6 \times 10^{-4}$  mbar และที่ความดันสูงกว่า  $1.6 \times 10^{-5}$  mbar โดยอัตราเคลือบจะมีค่าสูงสุดและลดลงเมื่อความดันสูงเกินค่านี้ ดังนั้นบริเวณที่เหมาะสมกับกระบวนการสปัตเตอร์คือบริเวณที่ให้อัตราการเคลือบสูงและประสิทธิภาพดีที่สุด จากภาพที่ 2-10 พบว่าความดันที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบคือ  $1.0 \times 10^{-5}$  mbar ความหนาแน่นกระแสประมาณ  $1.0 \text{ mA/cm}^2$  ด้วยอัตราเคลือบ  $0.036 \text{ } \mu\text{m/min}$  ซึ่งค่อนข้างต่ำในขณะที่ใช้แรงดันไฟฟ้าค่อนข้างสูง (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธันสกา รัตน์ะ, 2547)

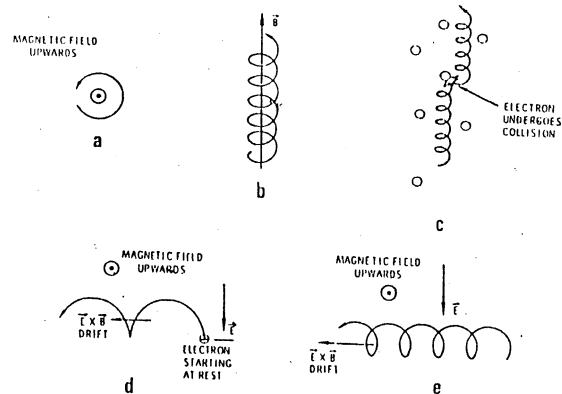
## 2.5 ระบบเคลือบแบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

อัตราการเกิดสปัตเตอริงนั้นจะขึ้นกับผลคูณระหว่างอีลด์และปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบ ดังนั้นการเพิ่มอัตราการสปัตเตอริงนั้นนอกจากจะทำได้โดยการเพิ่มอีลด์แล้วยังทำได้โดยการเพิ่มปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ ซึ่งในระบบดีซีสปัตเตอริง ปกตินั้น ทำได้เพียงการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรด หรือเพิ่มความดัน ซึ่งจะมีขีดจำกัดสูงสุดที่ ความหนาแน่นกระแสประมาณ  $1 \text{ mA/cm}^2$  และความดันประมาณ  $1.33 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  นอกจากนี้ยังพบว่าในระบบ ดีซี สปัตเตอริง ทั่วไปอะตอมของแก๊สที่จะเกิดการไอออไนซ์มีค่าน้อยกว่า 1% นอกจากนี้ยังมีข้อเสียเมื่อความดันสูงขึ้นจะทำให้ปริมาณแก๊สที่แทรกตัวในฟิล์มบางที่ได้มีค่าสูงด้วย (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธันสถา รัตน์, 2547)

ต่อมาได้มีการพัฒนาระบบใหม่คือ ระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธันสถา รัตน์, 2547; Bunshan, 1994; Smith, 1995) ซึ่งเป็นการใช้สนามแม่เหล็กช่วย โดยจ่ายสนามแม่เหล็กให้มีทิศทางกับผิวหน้าเป้าสารเคลือบและมีทิศตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าซึ่งจะช่วยเพิ่มระยะทางเดินของอิเล็กตรอนให้ยาวขึ้น โดยอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้ง (ภาพที่ 2-6) ทำให้การไอออไนซ์เนื่องจากการชนระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมแก๊สเฉื่อยมีค่าสูงขึ้นซึ่งจะทำให้อัตราการสปัตเตอริงสูงขึ้นด้วย



ภาพที่ 2-6 การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก (Bunshah, 1994)



ภาพที่ 2-7 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่างๆ

โดย a , b , c เป็นการเคลื่อนที่ของประจุในสนามแม่เหล็กอย่างเดียว ส่วน d และ e เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าร่วมกันในลักษณะต่างๆ (Bunshah, 1994)



ทั้งนี้จากการศึกษาการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก พบว่าถ้าอิเล็กตรอนมีทิศทางการเคลื่อนที่ตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก อิทธิพลของสนามแม่เหล็กจะทำให้อนุภาคประจุนั้นเคลื่อนที่ในแนววงกลม (ภาพที่ 2-7 (a)) ด้วยรัศมี

$$r = \frac{3.37 \sqrt{W}}{B} \quad (2-2)$$

เมื่อ  $W$  คือพลังงานของอิเล็กตรอนในหน่วย eV  
 $B$  คือความเข้มสนามแม่เหล็กในหน่วย gauss หมุนด้วยความถี่ไซโคลตรอน  
 $\nu = 2.8 \times 10^6$  Hz

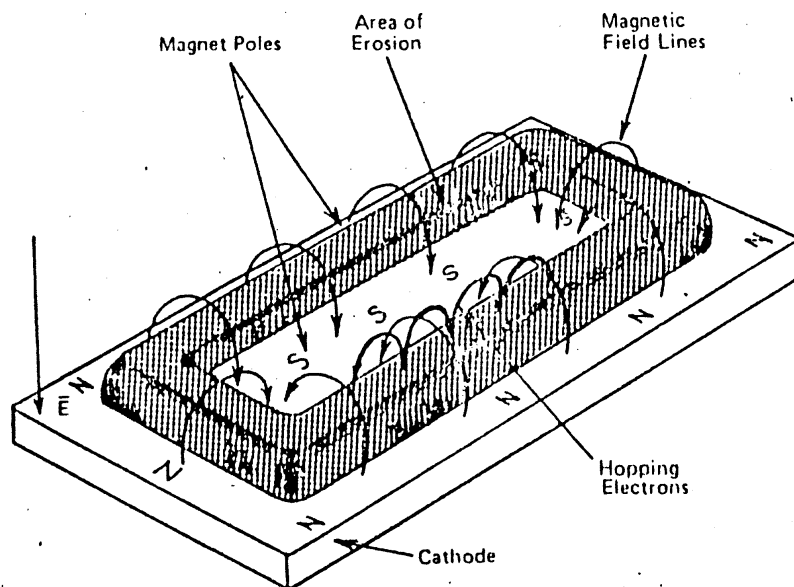
ถ้าพลังงานเฉลี่ยของอิเล็กตรอนในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กมีค่า 10 eV และสนามแม่เหล็กมีค่าความเข้ม 100 gauss รัศมีการหมุนมีค่าเท่ากับ 0.1 cm ด้วยความถี่การหมุนเท่ากับ  $2.8 \times 10^8$  Hz ภาพที่ 2-7 (b) แสดงอิเล็กตรอนมีความเร็วส่วนหนึ่งในแนวขนานกับสนามแม่เหล็กอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่หมุนควงรอบแนวสนามแม่เหล็กด้วยจำนวนเส้นแรงคงที่ค่าหนึ่งระหว่างนี้ถ้าอิเล็กตรอนชนกับอะตอมแก๊ส ภาพที่ 2-7 (c) แนวการหมุนควงรอบสนามแม่เหล็กจะเปลี่ยนไป ถ้าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ภายในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าซึ่งมีทิศทางการตั้งฉากกัน อำนาจของสนามทั้งสองนอกจากจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในแนวโค้งแล้วยังสามารถทำให้เกิดการเคลื่อนที่ในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า เรียกว่าการเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อน (Drift motion) มีค่าเท่ากับ

$$V_E = \frac{10^8 E}{B} \quad (2-3)$$

เมื่อ  $E$  คือสนามไฟฟ้าหน่วยเป็น V/ cm  
 $B$  คือความเข้มสนามแม่เหล็กในหน่วย gauss

กรณีสนามไฟฟ้าบริเวณคาร์คสเปซมีค่าประมาณ 1,000 V/ cm และสนามแม่เหล็กมีค่าประมาณ 100 gauss จะให้ค่าความเร็วลอยเลื่อน (Drift Velocity) เท่ากับ 107 m/ s ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างสูงกรณีพลังงานเริ่มต้นของอิเล็กตรอนมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับพลังงานที่ได้รับจากสนามไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะเป็นรูป Cycloid ดังภาพที่ 2-7 (d) ถ้าอิเล็กตรอนมีพลังงานเริ่มต้นสูงกว่าพลังงานที่ได้รับจากสนามไฟฟ้า การเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อน จะอยู่ในแนววงกลมซ้อนกันดังแสดงในภาพที่ 2-7 (e) พฤติกรรมที่ปรากฏต่ออิเล็กตรอนนี้จะเด่นชัดมาก ถึงแม้จะใช้สนามแม่เหล็กมีค่าน้อย ๆ ระหว่าง 50 - 500 gauss แต่มีผลในการเบี่ยงเบนแนวทางการเดินของไอออน (ซึ่งมีมวลสูงกว่าอิเล็กตรอนมาก) อย่างไม่เด่นชัด

ระบบสปัตเตอริงที่ใช้สนามแม่เหล็กช่วยเพิ่มปริมาณไอออนนั้น ถ้าสนามแม่เหล็กมีทิศทางขนานกับสนามไฟฟ้าเรียกว่า สนามตามยาว (Longitudinal Field) ทำให้ประสิทธิภาพการเพิ่มไอออนไม่สูงนักแต่ไม่ทำให้แนวการเกิดโกลด์ดิสชาร์จเปลี่ยนไปและยังสามารถรักษาความสม่ำเสมอของฟิล์มบางไว้ได้ดี กรณีของสนามแม่เหล็กตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าเรียกว่า สนามตามขวาง (Transverse Field) กระบวนการเพิ่มปริมาณไอออนเกิดขึ้นดังนี้หลังจากที่ไอออนบวกชนกับเป้าสารเคลือบและเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมา อิเล็กตรอนชุดที่สองจะเคลื่อนที่ตามภาพที่ 2-7 (d) ทำให้อิเล็กตรอนถูกกักในบริเวณสนามแม่เหล็กใกล้คาโทดและเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อนตามแนวผิวหน้าของคาโทด (ภาพที่ 2-8) ทำให้อิเล็กตรอนมีโอกาสชนกับโมเลกุลแก๊สบริเวณผิวหน้าเป้าสารเคลือบมากขึ้นจนเพิ่มปริมาณไอออนสูงมากใกล้ผิวเป้าสารเคลือบ อิเล็กตรอนที่ไม่ชนโมเลกุลของแก๊สจะเดินทางเป็นวงโค้งเข้าชนเป้าสารเคลือบและผลิตอิเล็กตรอนชุดที่สองมากขึ้น เป็นผลให้ไอออนถูกผลิตในปริมาณสูงและเกิดโกลด์ดิสชาร์จ ทำให้เกิดสเปซชาร์จจากไอออนบวกสูงที่ผิวคาโทด ซึ่งสั้นกว่าระยะปลดการชน ใน ดีซี สปัตเตอริงที่ความดันสูง แรงเคลื่อนไฟฟ้าเกือบทั้งหมดจะตกคร่อมบริเวณนี้และมีค่าสนามไฟฟ้าสูงกว่าบริเวณดาร์คสเปซใน ดีซี สปัตเตอริง ขณะไม่มีสนามแม่เหล็กมากทำให้ความต้องการแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดของระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริง ลดลงทั่วไปมีค่าประมาณ 300 - 800 V ถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับแมกนีตรอนทรงกระบอกจะเรียกว่า แมกนีตรอนสปัตเตอริงทรงกระบอก (Cylindrical Magnetron Sputtering) และถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับระบบดีซี สปัตเตอริงที่ใช้เป้าแบบแผ่นราบจะเรียกว่า พลาเนียร์แมกนีตรอนสปัตเตอริง (Planar Magnetron Sputtering)



ภาพที่ 2-8 การจัดสนามแม่เหล็กและแนวการกักคร่อนของเป้าสารเคลือบในระบบพลาเนียร์แมกนีตรอน สปัตเตอริง (Chapman, 1980)

## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Aouadi et al. (2004) เคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างผลึกระดับนาโน ด้วยวิธี Ion Beam Assist Deposition บนซิลิกอนและเหล็กกล้าไร้สนิมแบบให้ความร้อนระหว่างเคลือบ เท่ากับ 150 และ 400 °C ความเข้มข้นของไทเทเนียมและโครเมียมในฟิล์มบางด้วยการควบคุมอัตราการระเหยในกระบวนการเคลือบ จากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปศึกษาโครงสร้างผลึก องค์ประกอบทางเคมี สมบัติทางแสงและสมบัติเชิงกลด้วยเทคนิค X-ray Diffraction, X-ray Photoelectron Spectroscopy, Spectroscopic Ellipsometry, Nanoindentation และ Wear พบว่าฟิล์มบางที่เคลือบที่อุณหภูมิเท่ากับ 150 °C เกิดเป็น Solid Solution ในขณะที่อุณหภูมิเท่ากับ 400 °C เป็นแบบนาโนคอมโพสิต จากการวัดค่าคงที่ทางแสงด้วยเทคนิค Spectroscopic Ellipsometry พบว่า องค์ประกอบธาตุและเฟสมีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่าคงที่ทางแสงที่วัดได้ สำหรับความแข็งที่วัดจากเทคนิค Nanoindentation ก็มีค่าขึ้นอยู่กับองค์ประกอบธาตุในฟิล์มบาง โดยฟิล์มบางที่เป็นแบบนาโนคอมโพสิตจะแข็งที่สุดซึ่งมีความแข็งเท่ากับ 30 GPa และ ค่ามอดูลัสยืดหยุ่นเท่ากับ 300 GPa ในส่วนสมบัติด้านไทรโบโลยีพบว่าเมื่อทำการศึกษาดูด้วย Ball-On-Disk Tribometer บนฟิล์มบางที่ไม่เคลือบบนเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 440 C โดยใช้ load เท่ากับ 50 N จำนวน 1.5 ล้านครั้ง ด้วยความเร็วรอบเป็น 180 rpm ฟิล์มบางที่เคลือบที่อุณหภูมิสูงจะไม่เกิดรอยสึกหรอ

Uglov et al. (2008) ทำการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ด้วยวิธี คาโทดิก อาร์ค ในบรรยากาศของไนโตรเจนพร้อมกับใช้ไอออนของโลหะระดมยิงไปยังวัสดุรองรับในระหว่างการเคลือบไปด้วย โดยในการเคลือบจะใช้การผสมผสานที่มีเข้มข้นต่างๆ กันของไทเทเนียมและโครเมียม จากการทดลองพบว่าองค์ประกอบของธาตุแต่ละชนิดจะกระจายตัวไปทั่วฟิล์มบาง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางมีทั้งโครงสร้างผลึกแบบ Solid Solution เพียงอย่างเดียว และ solid solution ผสมกับโครงสร้าง TiN ทั้งนี้ องค์ประกอบของธาตุและองค์ประกอบของเฟสในฟิล์มบางจะมีความเสถียรจนถึง 800 °C ในส่วนของอุณหภูมิในการอบอ่อนสูงนั้นส่งผลโดยตรงต่อความเป็นผลึกในกระบวนการ Solid Solution โดยทำให้เกิดโครงสร้างผลึก CrN และ FeCr นอกจากนี้ยังพบว่าการจัดเรียงตัวใหม่ของโครเมียมในฟิล์มบางส่งผลให้ค่าคงที่แลตทิซในโครงสร้างผลึกเพิ่มขึ้น

Vishnyakov et al. (2006) ทำการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ลงบนซิลิกอนด้วยวิธีการใช้ลำไอออนช่วย จากนั้นนำฟิล์มบางที่เคลือบที่ได้ไปศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค Rutherford Backscattering Spectroscopy, X-ray Diffraction, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Cross-sectional Transmission Electron Microscopy และ Nanoindentation Testing ตามลำดับ จากงานวิจัยพบว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้มีโครงสร้างอยู่ในรูปแบบเดียวกับ TiN ระบาย (111) แบบ FCC ผลการวิเคราะห์จากเทคนิค XPS พบว่ามีออกซิเจนอยู่ในฟิล์มบางจำนวนเล็กน้อย นอกจากนี้ยังพบว่าความแข็งกับมีความสัมพันธ์กับองค์ประกอบของธาตุในฟิล์มบาง โดยความแข็งมีค่าสูงสุดเท่ากับ 30 GPa เมื่อมีปริมาณธาตุไทเทเนียมเท่ากับ 15 % โครเมียมเท่ากับ 35 % ซึ่งสาเหตุที่มีความแข็งสูงสุดเนื่องจากการ

กระจายตัวของ การเกิด Dislocation ที่มีพลังงานสูง นอกจากนี้พบว่าจะเกิดโครงสร้าง  $\text{Cr}_2\text{N}$  เสมอ เมื่อปริมาณอะตอมไนโตรเจนน้อย โดยการใช้ลำไอออนช่วยในการเพิ่มอะตอมไนโตรเจนนั้นทำให้เกิด CrN

Samapisut, Tipparach, Heness, and McCredie (2012) ได้ทำการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์แบบ Multilayer ด้วยวิธีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์แบบคู่ (Dual DC Magnetron Sputtering) ลงบนกระจกสไลด์ โดยทำการศึกษาผลของเงื่อนไขในการเคลือบคือ กำลังไฟฟ้าที่ให้กับหัวแมกนีตรอนของเป้าสารเคลือบไทเทเนียมและโครเมียม อีกทั้งอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ที่มีต่อลักษณะทางผลึกวิทยาและโครงสร้างจุลภาค หลังจากเคลือบฟิล์มบางแล้วนำไปศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค XRD และ FE-SEM ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าฟิล์มบางมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิกและมีเฟสผสมของ  $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$  ซึ่งมีค่าคงที่แลตทิซ  $a = b = c = 4.238 \text{ \AA}$  และมีโครงสร้างผลึกเป็น  $\text{TiCrN}_2$  ค่าคงที่แลตทิซ  $a = b = c = 4.1835 \text{ \AA}$  เมื่อเคลือบโดยใช้กำลังไฟฟ้ากับเป้าสารเคลือบไทเทเนียมและโครเมียมตามลำดับ ส่วนผลของอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนพบว่าฟิล์มบางมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์ทอโรมบิกเข้าไปอยู่ในโครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง โดยมีค่าคงที่แลตทิซ  $a = 2.962 \text{ \AA}$   $b = 4.130 \text{ \AA}$  และ  $c = 2.875 \text{ \AA}$  สำหรับโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางนั้นมีค่าขนาดเกรนประมาณ 100 – 200 nm และความหนาของฟิล์มบางแบบ Multilayer ที่ประกอบด้วยชั้นฟิล์มบาง Cr, CrN และ TiCrN มีค่าประมาณ 1  $\mu\text{m}$ , 0.5  $\mu\text{m}$  และ 2  $\mu\text{m}$  ตามลำดับ

Paksunchai, Denchitcharoen, Chaiyakun, and Limsuwan (2012) ได้เคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ( $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ) ที่มีองค์ประกอบของธาตุแตกต่างกัน โดยทำการแปรค่ากระแสไฟฟ้าที่ให้กับเป้าโครเมียมตั้งแต่ 0.4 - 1.0 A ลงบนวัสดุรองรับ คือ ซิลิกอนระนาบ (100) และกระจกสไลด์ด้วยเทคนิครีแอคทีฟอานบาลานซ์แมกนีตรอนโคสปัตเตอร์ โดยไม่มีการให้ความร้อนและสก็ไบแอสกับวัสดุรองรับในระหว่างการเคลือบ เพื่อศึกษาผลของกระแสไฟฟ้าที่ให้กับเป้าสารเคลือบที่มีต่อโครงสร้างผลึกและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง ในการเคลือบฟิล์มบางบนวัสดุรองรับจะใช้เป้าสารเคลือบไทเทเนียมและโครเมียมภายใต้สภาวะบรรยากาศแก๊สอาร์กอนและไนโตรเจน หลังจากนั้นนำฟิล์มบางที่เคลือบได้ไปศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางศึกษาด้วยเทคนิค AFM และ FE-SEM ตามลำดับ นอกจากนี้วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุในฟิล์มบางด้วยเทคนิค EDS จากการทดลองพบว่าฟิล์มบางเกิดเป็นแบบ Solid Solution โดยมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ fcc NaCl และปริมาณธาตุโครเมียม (x) ที่อยู่ในฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.46 เป็น 0.81 เมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าที่ให้กับเป้าสารเคลือบขนาดผลึกซึ่งคำนวณจากสมการของ Scherrer มีค่าโดยประมาณอยู่ระหว่าง 12 -13 nm จากเทคนิค AFM แสดงให้เห็นว่า เมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าที่ให้กับเป้าโครเมียม ความหยาบผิวมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 3 nm เป็น 7 nm ซึ่งสอดคล้องกับความหนาที่เพิ่มขึ้นจาก 400 nm เป็น 900 nm นอกจากนี้ ภาคตัดขวางของฟิล์มบางแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของฟิล์มมีการจัดเรียงตัวแบบคอลัมน์

## บทที่ 3

### อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

#### 3.1 วัสดุและเครื่องมือ

เครื่องมือในงานวิจัยนี้แบ่งเป็น 3 ส่วนคือ ดังนี้

##### 1. การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ (TiCrN)

1.1 เครื่องเคลือบสุญญากาศ เป็นระบบเคลือบแบบรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

1.2 วัสดุที่ใช้ในการทดลอง

1.2.1 เป้าสารเคลือบ (Target) ชนิดโมเสคของไทเทเนียม (Ti) และ โครเมียม (Cr)

1.2.2 วัสดุรองรับ (Substrate) ประกอบด้วย กระจกสไลด์ ซิลิกอน

1.2.3 แก๊ส (Gas) ประกอบด้วยแก๊ส 2 ชนิดคือ

- แก๊สอาร์กอนความบริสุทธิ์ 99.999%

- แก๊สไนโตรเจนความบริสุทธิ์ 99.995%

##### 2. การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์

2.1 X-Ray Diffractometer ศึกษาโครงสร้างผลึก ใช้เครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD), Bruker รุ่น D8

2.2 Atomic Force Microscope ศึกษาลักษณะพื้นผิว ใช้เครื่อง Atomic Force Microscope (AFM), Park systems EX 100

2.3 Scanning Electron Microscopy ศึกษาโครงสร้างจุลภาค ความหนา และภาคตัดขวาง ใช้เครื่อง Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE- SEM), Hitachi, S-4700

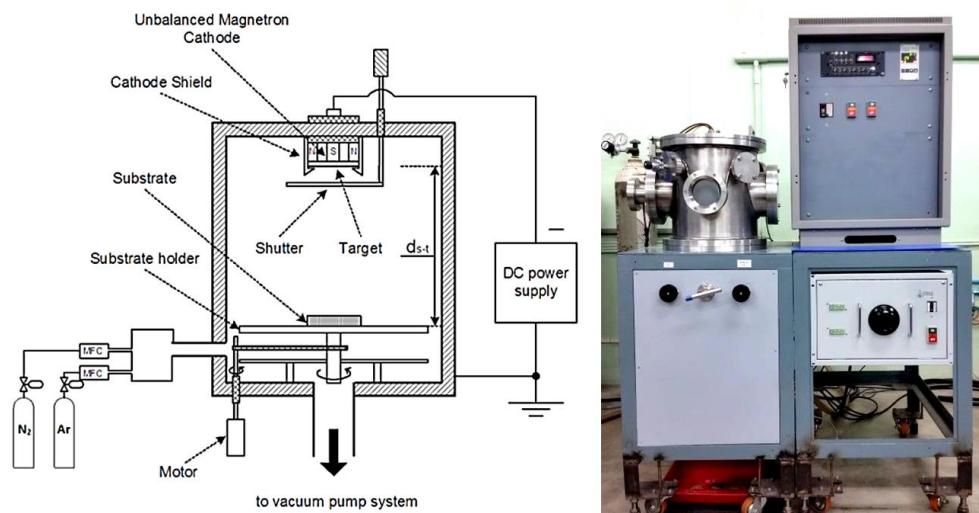
2.4 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ศึกษาองค์ประกอบของธาตุของฟิล์ม ใช้ เครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) ของ EDAX ซึ่งต่อพ่วงอยู่กับกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ของ LEO รุ่น 1450VP

### 3.2 เครื่องเคลือบฟิล์มบางระบบรีแอคทีฟตีชีสปีดเตอริง

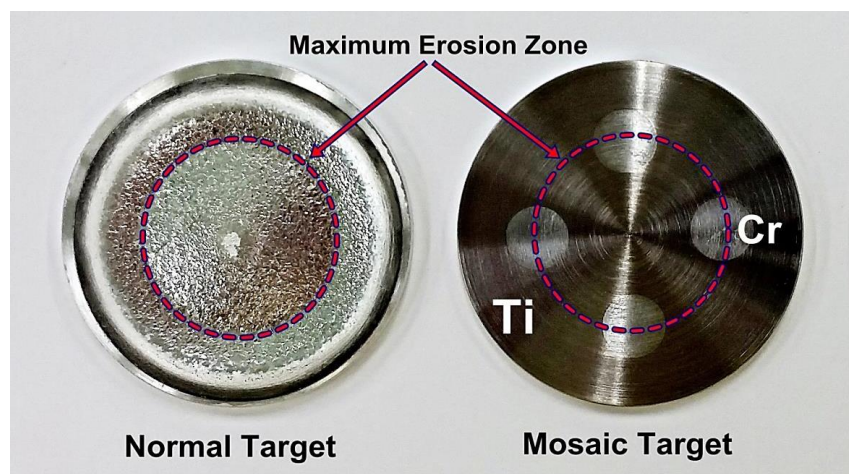
ฟิล์มบางในงานวิจัยนี้เตรียมจากเครื่องเคลือบระบบตีชีแมกนีตรอนสปัตเตอริง (ภาพที่ 3-1) ด้วยเทคนิครีแอคทีฟสปัตเตอริง ส่วนประกอบของเครื่องเคลือบในงานวิจัยนี้ประกอบไปด้วย 2 ส่วนดังนี้

1. ระบบสุญญากาศ: ห้องเคลือบทรงกระบอกขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 31.0 cm ความสูง 31.0 cm ระบบเครื่องสูบล้างสุญญากาศประกอบด้วย เครื่องสูบบางแพรวไอและมีเครื่องสูบลูกโรตารีเป็นเครื่องสูบล้าง วัตความดันด้วยมาตรวัดความดัน PFEIFFER ประกอบด้วยส่วนแสดงผลรุ่น TPG262 และมาตรวัดความดันชนิด Compact Full Range Gauge รุ่น PKR251

2. ระบบเคลือบ: เป็นแมกนีตรอนคาโทด ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 5.0 cm ติดตั้งเป้าสารเคลือบแบบโมเสคของไทเทเนียมและโครเมียม (ภาพที่ 3-2) ระบายความร้อนด้วยน้ำ พร้อมภาคจ่ายไฟฟ้าแรงสูง กระแสตรง การเคลือบใช้แก๊สอาร์กอน (99.999%) เป็นแก๊สสปัตเตอริง และแก๊สไนโตรเจน (99.999%) เป็นแก๊สไวปฏิกิริยา โดยควบคุมการจ่ายแก๊สด้วย Mass Flow Controller ของ MKS type247D



ภาพที่ 3-1 ไดอะแกรมและลักษณะของเครื่องเคลือบในสุญญากาศระบบสปัตเตอริงที่ใช้ในงานวิจัย



ภาพที่ 3-2 ลักษณะของเป้าสารเคลือบแบบโมเสคของไทเทเนียมและโครเมียม

### 3.3 การเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์

การเคลือบฟิล์มในงานวิจัยนี้ มีรายละเอียดดังนี้ แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงถูกติดตั้งเข้ากับระบบเคลือบโดยต่อศักย์ไฟฟ้าลบเข้ากับขั้วคาโทดและต่อศักย์ไฟฟ้าบวกกับภาชนะสุญญากาศ เป้าสารเคลือบติดตั้งที่ขั้วคาโทด และต่อกับระบบน้ำเย็นเพื่อระบายความร้อนที่เกิดขึ้นการสปัตเตอร์ของไอออนอาร์กอนที่บริเวณผิวหน้าเป้าสารเคลือบ ส่วนวัสดุรองรับถูกวางบนแผ่นรองรับที่ติดตั้งบนแท่นวางที่สามารถเคลื่อนที่ขึ้นลงได้ และอุปกรณ์ Control Unit ที่เชื่อมต่อกับ Mass Flow Controller (MFC) ใช้บังคับการทำงานของเครื่องควบคุมการปล่อยแก๊สอย่างละเอียด เพื่อควบคุมอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนและไนโตรเจนที่เข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ โดยค่าอัตราการไหลของแก๊สมีหน่วยเป็น Standard Cubic Centimeter per Minute at STP (sccm)

สำหรับขั้นตอนในการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์มี 3 ขั้นตอนซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

1. การสร้างสภาวะสุญญากาศ : เริ่มจากนำวัสดุรองรับ (substrate) หรือชิ้นงานที่ต้องการเคลือบเข้าห้องเคลือบ โดยวางบนแท่นวางชิ้นงานซึ่งสามารถปรับระยะห่างของวัสดุรองรับให้ห่างจากหน้าเป้าสารเคลือบ ( $d_{s,t}$ ) ได้ตามต้องการ เลื่อนชัตเตอร์มาปิดระหว่างวัสดุรองรับและเป้าสารเคลือบ จากนั้นเป็นการสร้างสภาวะสุญญากาศโดย ลดความดันภายในห้องเคลือบให้ได้ความดันพื้น ( $P_b$ ) เท่ากับ  $5 \times 10^{-5}$  mbar

2. การเคลือบฟิล์มบาง : ขั้นนี้เป็นการเคลือบชิ้นงานตามที่ต้องการภายหลังการทำความสะอาดหน้าเป้าโดยการ pre-sputtering แล้ว โดยเริ่มจากการจ่ายแก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจนเข้าห้องเคลือบเพื่อทำการเคลือบ ในขั้นนี้หากต้องการควบคุมความดันรวมขณะเคลือบ ( $P_t$ ) สามารถทำได้โดยการปรับวาล์วสุญญากาศสูงของเครื่องเคลือบเพื่อเพิ่มหรือลดอัตราการสูบของเครื่องสูบ เพื่อให้ได้ความดันตามต้องการ (ปกติกำหนดให้เท่ากับ  $5 \times 10^{-3}$  mbar) จากนั้นจึงจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรงให้แก่คาโทดทั้ง 2 ชุดเพื่อสร้าง สารเคลือบจากกระบวนการโกลด์ติสซาร์จ (ชัตเตอร์ยังปิดอยู่ ขั้นนี้สามารถกำหนดกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการเคลือบโดยการแปรค่ากระแสหรือความต่างศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้แก่คาโทด ซึ่งสามารถควบคุมกระแสไฟฟ้าให้คงที่ หรือศักย์ไฟฟ้าให้คงที่ได้ขึ้นกับเงื่อนไขในการทดลอง) เมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้แก่คาโทดและกระแสคาโทดที่วัดได้ไม่เปลี่ยนแปลง จึงเริ่มการเคลือบฟิล์มบาง โดยเปิดชัตเตอร์ที่ปิดหน้าเป้าสารเคลือบออก เพื่อเริ่มกระบวนการเคลือบฟิล์มลงบนวัสดุรองรับ พร้อมบันทึกค่ากระแสไฟฟ้า (I) ค่าศักย์ไฟฟ้า (V) และค่าความดันรวม ( $P_t$ ) ขณะเคลือบ หลังเสร็จสิ้นกระบวนการเคลือบฟิล์มตามระยะเวลาที่กำหนด (t) ปิดแหล่งจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรง ปิดการจ่ายแก๊สที่ใช้เคลือบแล้วปล่อยอากาศเข้าภาชนะสุญญากาศ เพื่อนำวัสดุรองรับออก

3. การวิเคราะห์ฟิล์มบางเบื้องต้น : ขั้นนี้เป็นการนำชิ้นงานที่เคลือบแล้วออกจากเครื่องเคลือบแล้วพิจารณาลักษณะทางกายภาพและสีของฟิล์มที่เคลือบได้ด้วยตาเปล่าก่อนส่งไปวิเคราะห์เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะด้านอื่นๆ ต่อไป

### 3.4 การวิเคราะห์ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์

การวิเคราะห์ฟิล์มในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ ประกอบด้วย ลักษณะทางกายภาพ โครงสร้างผลึก ความหนา ลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาค และองค์ประกอบธาตุทางเคมี ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

#### 1. การศึกษาโครงสร้างผลึก

1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ โดยนำฟิล์มที่เคลือบบนแผ่นซิลิกอนนั้น มาทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer เพื่อหาโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เกิดขึ้น โดยจะใช้  $\text{Cu-K}\alpha$  เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ใน Mode Low Angle กำหนด มุมวัดอยู่ในช่วง  $20^\circ - 80^\circ$  สเปกตรัมที่วัดได้จะบันทึกอยู่ในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เปรียบเทียบ ค่ามุม  $2\theta$  ที่ตำแหน่งความเข้มสูงสุดกับมาตรฐานอ้างอิงของแฟ้ม JCPDS เพื่อหารูปแบบโครงสร้างผลึก ของฟิล์มบางที่เคลือบได้ต่อไป

1.2 การหาขนาดผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ สำหรับการหาขนาดผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ หาได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เคลือบได้จากเครื่อง X-Ray Diffractometer โดยใช้สมการของ Scherrer

1.3 การหาค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ หาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้จากเครื่อง X-Ray Diffractometer โดยใช้สมการ การหาระยะห่างระหว่างระนาบผลึกของฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบเฟซเซนเตอร์คิวบิก

#### 2. การศึกษาโครงสร้างจุลภาค ความหนาและลักษณะพื้นผิว

2.1 ลักษณะพื้นผิวและความหยาบผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ศึกษาด้วยเทคนิค AFM โดยนำฟิล์มบางที่เคลือบบนแผ่นซิลิกอนไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Atomic Force Microscope

2.2 การหาความหนา โครงสร้างจุลภาค ภาคตัดขวาง และลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ด้วยเทคนิค FE-SEM โดยนำฟิล์มบางที่เคลือบบนแผ่นซิลิกอน ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FE-Scanning Electron Microscope

3. การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ด้วยเทคนิค EDS ด้วยเครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectroscopy เพื่อศึกษาองค์ประกอบของธาตุทางเคมีบนฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ โดยอาศัยการเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์บนชิ้นงาน



### 3.5 แนวทางการทดลอง

งานวิจัยครั้งนี้ ผู้วิจัยได้เตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์บนกระจกสไลด์และแผ่นซิลิกอน โดยแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนและระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับและเป้าสารเคลือบ จากนั้นนำฟิล์มที่เคลือบได้ไปศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์ม โดยแบ่งเป็น 2 การทดลองดังนี้

#### การทดลองที่ 1 การศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

##### วิธีการทดลอง

1. การเคลือบฟิล์ม ขั้นตอนนี้เป็น การเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์บนกระจกสไลด์และแผ่นซิลิกอน โดยการแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน เพื่อศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ กำหนดให้อัตราไหลแก๊สอาร์กอนคงที่เท่ากับ 16.0 sccm กำลังไฟฟ้าสเปตเตอร์เท่ากับ 190 W โดยควบคุมความดันรวมขณะเคลือบให้คงที่เท่ากับ  $5 \times 10^{-3}$  mbar ใช้เวลาเคลือบนาน 30 นาที และแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน 4 ค่าคือ 4.0, 6.0, 8.0 และ 10.0 sccm (ตารางที่ 3-1)

2. การศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์ม โดยศึกษาโครงสร้างผลึก ขนาดผลึก ค่าคงที่แลตทิซ ความหนา ลักษณะพื้นผิว และองค์ประกอบทางเคมี

ตารางที่ 3-1 เงื่อนไขการเคลือบเมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

เงื่อนไข	รายละเอียด
เป้าสารเคลือบ	โมเสคของ Ti-Cr
วัสดุรองรับ	กระจกสไลด์ และแผ่นซิลิกอน
ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ (cm)	15
ความดันพื้น (mbar)	$5.0 \times 10^{-5}$
ความดันรวม (mbar)	$5.0 \times 10^{-3}$
อัตราไหลแก๊สอาร์กอน (sccm)	16.0
อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm)	4.0, 6.0, 8.0, 10.0
กำลังสเปตเตอร์ (W)	190
เวลาเคลือบ (min)	30

## การทดลองที่ 2 การศึกษาผลของระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ

### วิธีการทดลอง

1. การเตรียมฟิล์ม ชั้นนี้เป็นการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนโตรด์บนกระจกสไลด์ และแผ่นซิลิกอนโดยการแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ เพื่อศึกษาผลของระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบต่อโครงสร้างฟิล์ม กำหนดให้อัตราส่วนแก๊สอาร์กอนต่อแก๊สไนโตรเจนคงที่เท่ากับ 16.0 sccm : 6.0 sccm โดยควบคุมความดันรวมขณะเคลือบให้คงที่เท่ากับ  $5 \times 10^{-3}$  mbar กำลังไฟฟ้าสเปตเตอร์ริงเท่ากับ 190 W ใช้เวลาเคลือบนาน 30 นาที และแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบเท่ากับ 10 cm และ 15 cm (ตารางที่ 3-2)

2. การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่เตรียมได้ โดยศึกษาโครงสร้างผลึก ขนาดผลึก ค่าคงที่แลตทิซ ความหนา ลักษณะพื้นผิว และองค์ประกอบทางเคมี

ตารางที่ 3-2 เงื่อนไขการเคลือบเมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าเซอร์โคเนียม

เงื่อนไข	รายละเอียด
เป้าสารเคลือบ	โมเสคของ Ti-Cr
วัสดุรองรับ	กระจกสไลด์ และแผ่นซิลิกอน
ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ (cm)	10, 15
ความดันพื้น (mbar)	$5.0 \times 10^{-5}$
ความดันรวม (mbar)	$5.0 \times 10^{-3}$
อัตราไหลแก๊สอาร์กอน (sccm)	16.0
อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm)	6.0
กำลังสเปตเตอร์ริง (W)	190
เวลาเคลือบ (min)	30

# บทที่ 4

## ผลและอภิปรายผล

### 4.1 ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่ได้เมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนในช่วง 4.0 – 6.0 sccm มีผลการศึกษาซึ่งประกอบด้วยลักษณะ โครงสร้างผลึก ค่าคงที่แลตทิซ ขนาดผลึก ลักษณะพื้นผิว ความหนา ความหยาบ โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบธาตุ มีผลการศึกษาดังนี้

#### 1. โครงสร้างผลึก

ภาพที่ 4-1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากเทคนิค XRD ของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ได้เปลี่ยนไปตามค่าอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการเคลือบ โดยฟิล์มที่ได้เมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 4.0 sccm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $37.33^\circ$  และ  $62.99^\circ$  เพียง 2 พีค เมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเป็น 6.0, 8.0 และ 10.0 sccm พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบน รังสีเอกซ์เพิ่มเป็น 3 พีค คือ ระหว่างมุม  $37.24^\circ - 37.32^\circ$ ,  $43.28^\circ - 43.33^\circ$  และ  $62.83^\circ - 62.97^\circ$  โดยความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทุกพีคลดลงตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น

เมื่อเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ได้กับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) และโครเมียมไนไตรด์ (CrN) จากฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 87-0633 และ 77-0047 ตามลำดับ เพื่อใช้เป็นตำแหน่งอ้างอิง พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าอยู่ระหว่างรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์และโครเมียมไนไตรด์ทั้งหมด ทั้งนี้เมื่อพิจารณามุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้พบว่าเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้เลื่อนไปทางซ้ายของโครเมียมไนไตรด์ ชั้นนี้สรุปได้ว่าฟิล์มที่เคลือบได้นี้คือฟิล์มบางของไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ระนาบ (111), (200) และ (220) (ภาพที่ 4-1)

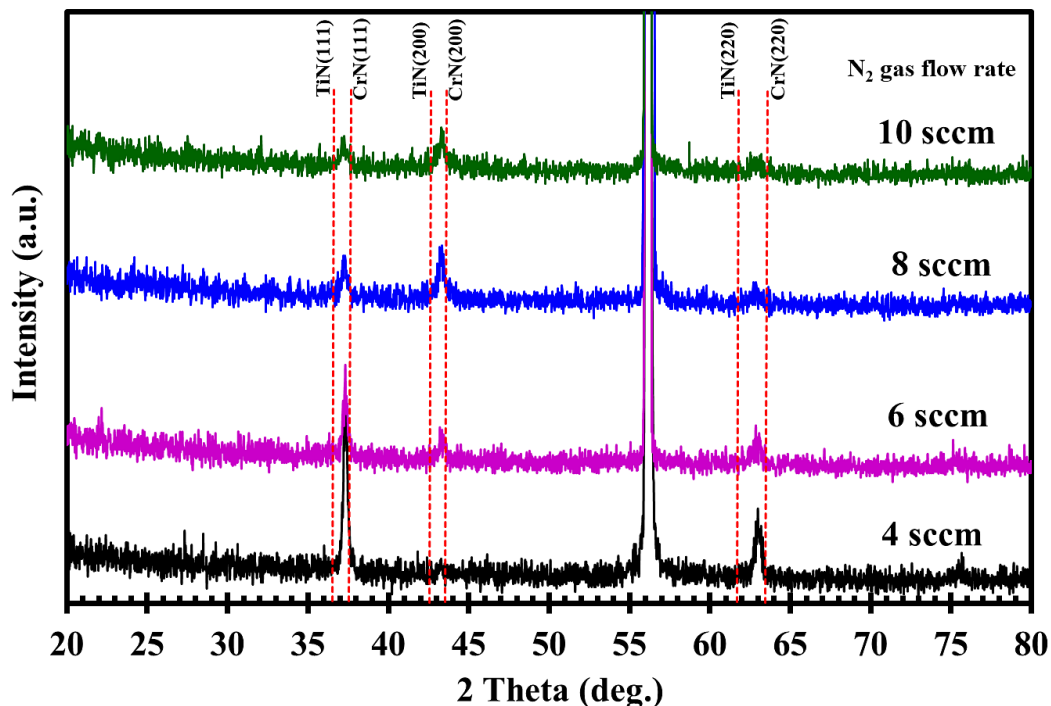
สำหรับค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ซึ่งคำนวณจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงในตารางที่ 4-1 พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าคงที่แลตทิซอยู่ในช่วง 4.168 Å - 4.176 Å ซึ่งเป็นค่าระหว่างค่าคงที่แลตทิซของไทเทเนียมไนไตรด์ (4.238 Å) และโครเมียมไนไตรด์ (4.148 Å) ตามฐานข้อมูล JCPDS (ภาพที่ 4-2) ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้กับค่าคงที่แลตทิซมาตรฐานของไทเทเนียมไนไตรด์ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 87-0633 พบว่าค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่ได้มีขนาดเล็กกว่าค่าคงที่แลตทิซของไทเทเนียมไนไตรด์ (แต่ใหญ่กว่าค่าคงที่แลตทิซของโครเมียมไนไตรด์)

เนื่องจากการแทนที่อะตอมของไทเทเนียม (รัศมีของอะตอมประมาณ 160 pm) ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าอะตอมของโครเมียม (รัศมีของอะตอมประมาณ 139 pm) ในโครงสร้างของโครเมียมไนไตรด์ทำให้ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าเพิ่มขึ้น เป็นผลให้ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้มุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้มีการเลื่อนไปทางซ้ายของมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครเมียมไนไตรด์ (ค่าของมุมเลี้ยวเบนต่ำลง) ดังแสดงในภาพที่ 4-3

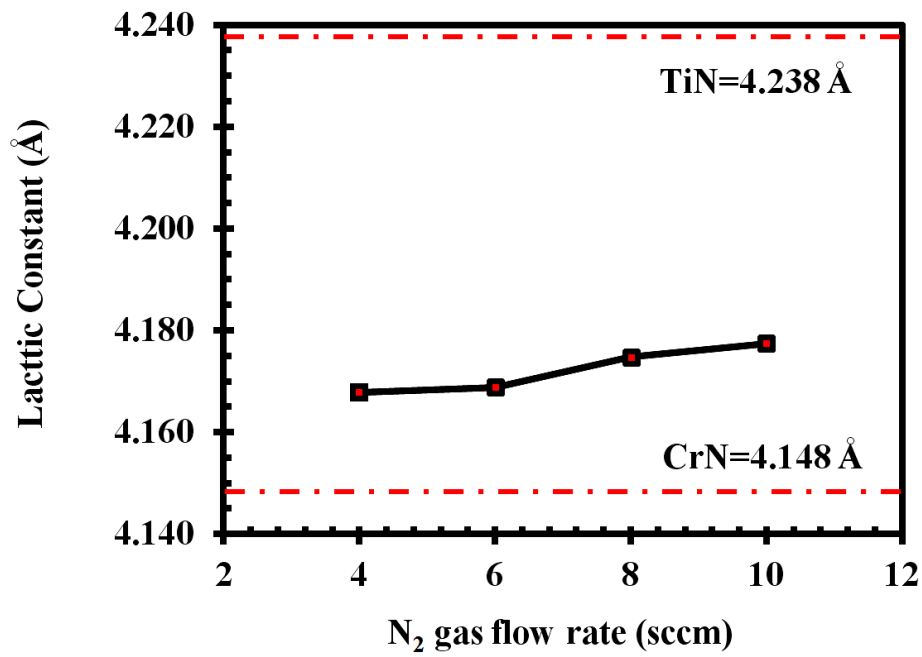
ส่วนขนาดผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์คำนวณด้วยสมการ Scherrer จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เคลือบได้ในภาพที่ 4-1 พบว่าเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นผลึกมีขนาดเล็กลงทุกระนาบ โดยผลึกที่ระนาบ (111) มีค่าลดลงจาก 67.1 nm เป็น 50.8 nm ขณะที่ระนาบ (200) และ (220) ผลึกมีขนาดลดลงจาก 69.8 nm เป็น 48.8 nm และ จาก 56.5 nm เป็น 41.4 nm ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4-1

ตารางที่ 4-1 ค่าแลตทิซ ขนาดผลึก ความหนาของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

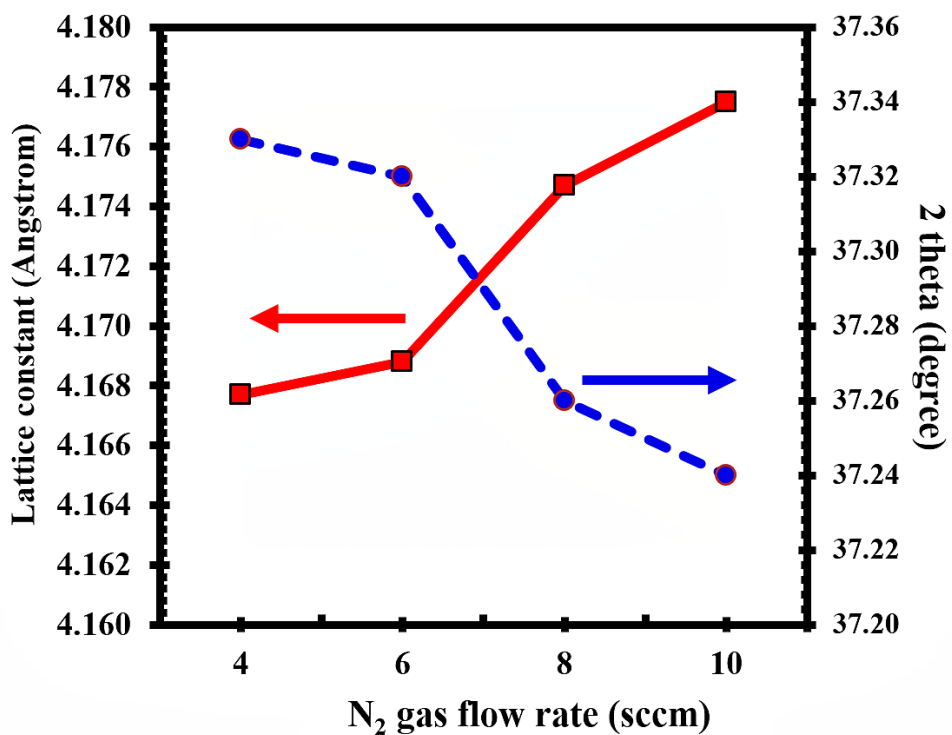
อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm)	Lattice constant (Å)			Crystal size (nm)		
	TiCrN(111)	TiCrN(200)	TiCrN(220)	TiCrN(111)	TiCrN(200)	TiCrN(220)
4	4.168	4.174	4.169	67.1	69.8	56.5
6	4.169	4.171	4.170	62.1	65.7	50.3
8	4.175	4.174	4.178	59.9	53.4	47.7
10	4.178	4.176	4.179	50.8	48.8	41.4



ภาพที่ 4-1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน



ภาพที่ 4-2 ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน



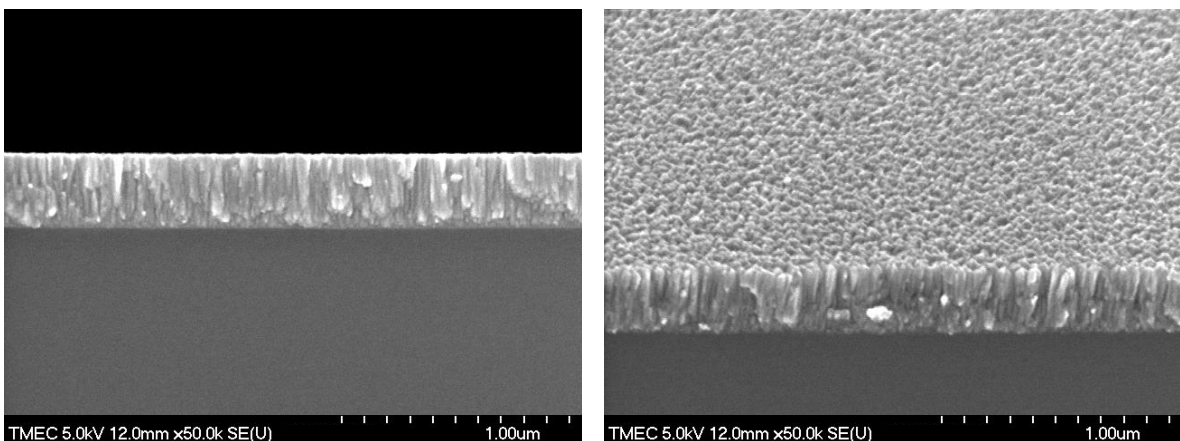
ภาพที่ 4-3 เปรียบเทียบค่าคงที่แลตทิซและมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน

## 2. โครงสร้างจุลภาค ลักษณะพื้นผิวและความหนา

ภาพที่ 4-4 แสดงโครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มบางที่เคลือบได้จากการศึกษาด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าเมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนในช่วง 4 - 6 sccm ลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของฟิล์มที่ได้มีการจัดเรียงตัวเป็นแบบแท่งในลักษณะคอลัมน์และมีช่องว่าง (Void) เล็กน้อย และฟิล์มมีแนวโน้มที่จะแน่นขึ้นตามอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น โดยที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนในช่วง 8 - 10 sccm เนื้อฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบแท่งลดลงเปลี่ยนเป็นฟิล์มที่มีลักษณะค่อนข้างทึบแน่นเพิ่มขึ้นซึ่งส่งผลให้ช่องว่างในเนื้อฟิล์มลดลงด้วย

ทั้งนี้เมื่อพิจารณาลักษณะพื้นผิวและขนาดเกรนของฟิล์มที่ได้จากการศึกษาด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าลักษณะพื้นผิวและขนาดเกรนของฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงตามค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น โดยฟิล์มที่เคลือบด้วยอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 4 sccm เกรนที่ผิวหน้าฟิล์มมีลักษณะเป็นแท่งแหลมรูปทรงปิรามิดกระจายสม่ำเสมอทั่วผิวหน้าของฟิล์ม ทำให้ผิวหน้ามีลักษณะขรุขระไม่ราบเรียบ และเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นพบว่าลักษณะผิวหน้าของฟิล์มมีความเรียบมากขึ้น โดยเกรนที่มีลักษณะเป็นยอดแหลมลดลง

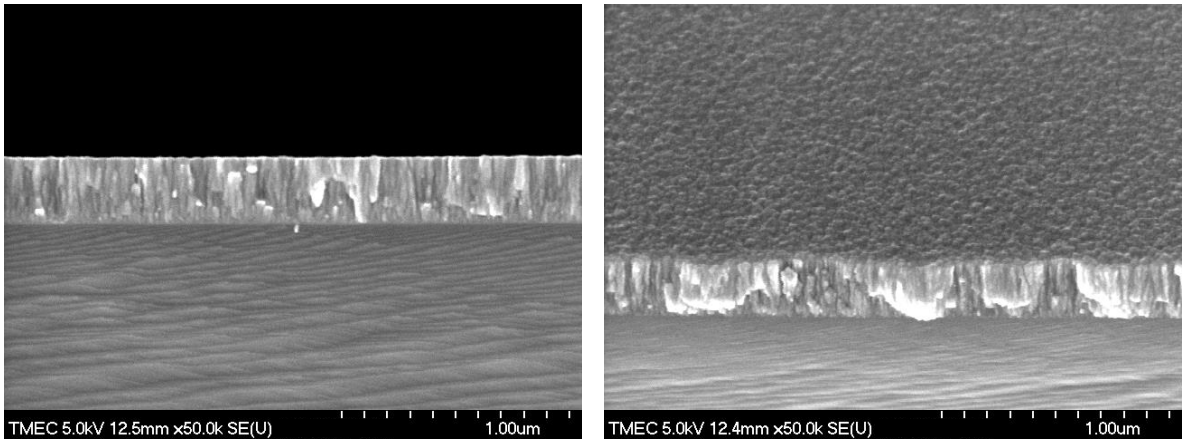
สำหรับความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้จากภาพแสดงภาคตัดขวางในภาพที่ 4-4 พบว่ามีแนวโน้มลดลงเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนสูงขึ้น เนื่องจากเมื่ออัตราไหลของแก๊สไนโตรเจนสูงจะทำให้เกิดสารประกอบไนไตรด์ที่หน้าเป้าสารเคลือบ (Target Poisoning) ทำให้เป้าสารเคลือบถูกสปัตเตอร์ได้ยากขึ้น ส่งผลให้อะตอมสารเคลือบตกลงวัสดุรองรับได้น้อยลงทำให้ฟิล์มมีความหนาลดลงตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น (ตารางที่ 4-2)



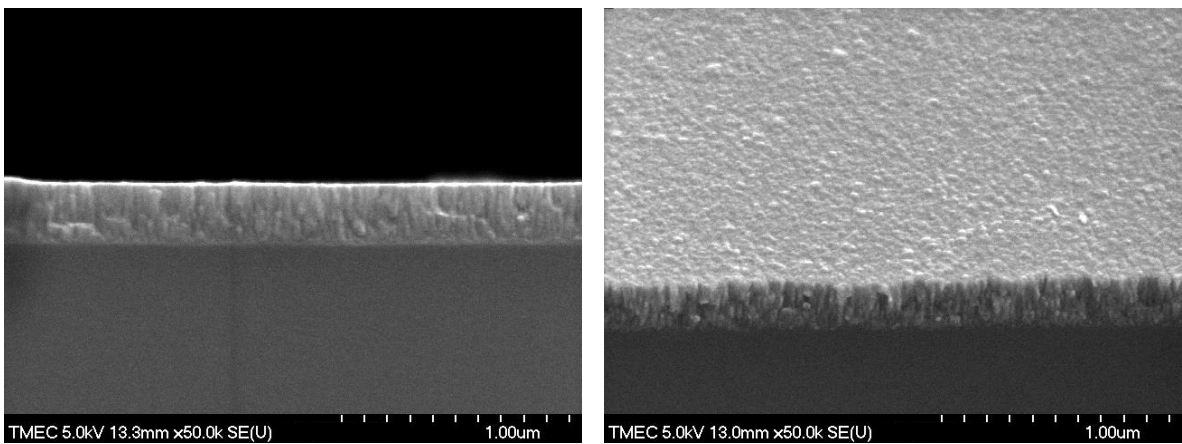
(a)

ภาพที่ 4-4 ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

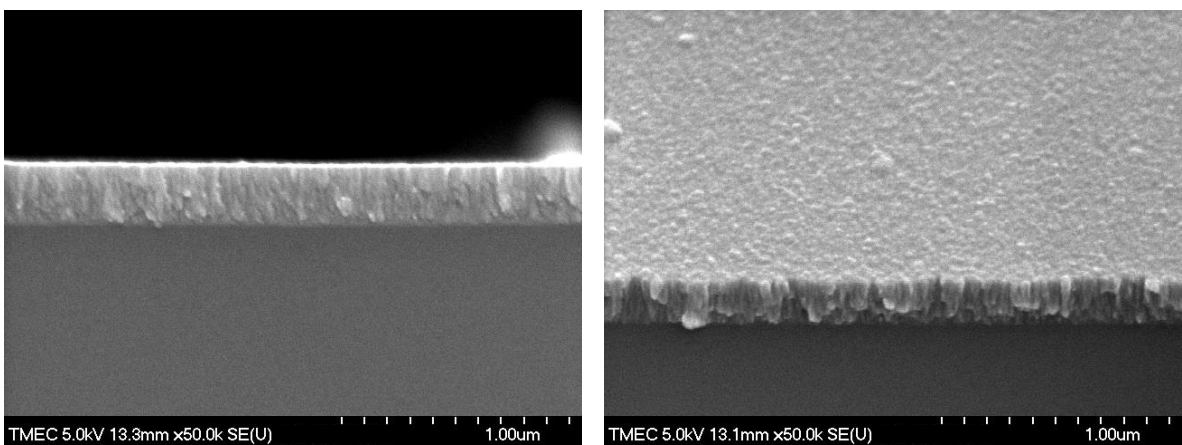
(a) 4.0 sccm, (b) 6.0 sccm, (c) 8.0 sccm, (d) 10.0 sccm



(b)



(c)



(d)

ภาพที่ 4-4 ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

(a) 4.0 sccm, (b) 6.0 sccm, (c) 8.0 sccm, (d) 10.0 sccm

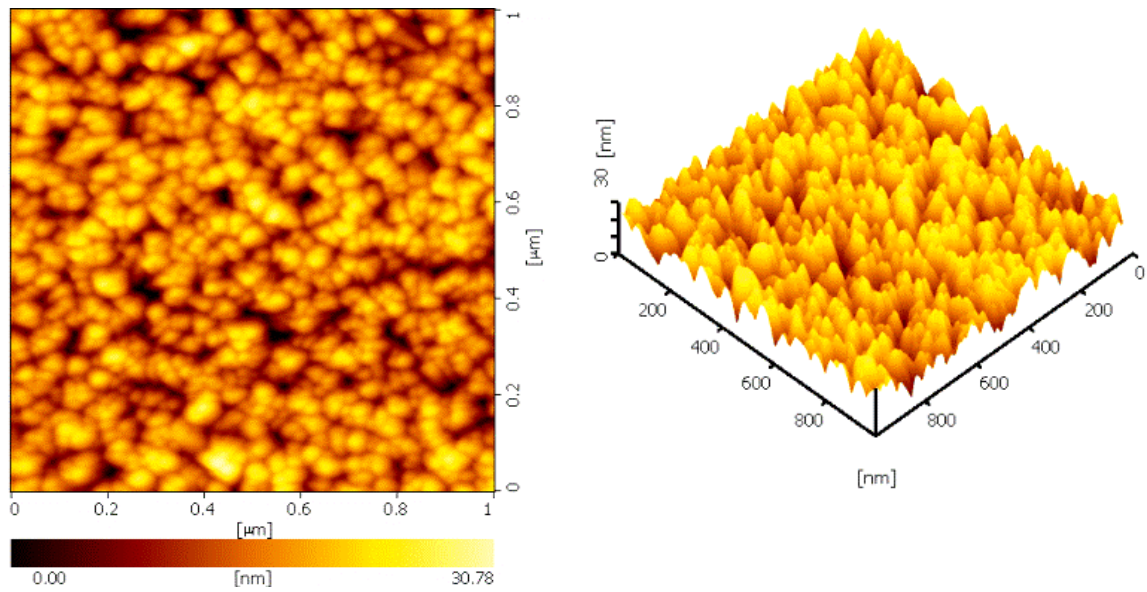
ภาพที่ 4-5 แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มที่เคลือบได้ด้วยอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่าง ๆ จากการศึกษาด้วยเทคนิค AFM พบว่าลักษณะพื้นผิวของฟิล์มเปลี่ยนไปตามอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้นสอดคล้องกับผลการศึกษาจากเทคนิค FE-SEM โดยที่อัตราไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 4.0 sccm เกรนของฟิล์มมีลักษณะเป็นแท่งเล็กแหลมกระจายทั่วผิวหน้าฟิล์ม ส่วนฟิล์มที่เคลือบด้วยอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 6.0 sccm เกรนของฟิล์มมีขนาดโตขึ้น ตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน และสุดท้ายเมื่ออัตราไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 10.0 sccm เกรนของฟิล์มมีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่

สำหรับความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น พบว่าความหนาฟิล์มมีค่าลดลงจาก 336 nm เป็น 283 nm ส่วนความหยาบผิวมีค่าลดลงจาก 4.8 nm เป็น 1.4 nm เนื่องจากเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนจะทำให้ปริมาณแก๊สไนโตรเจนในห้องเคลือบสูง ซึ่งในกรณีนี้จะเกิดทำให้เกิดสารประกอบไนไตรด์ที่หน้าเป้าสารเคลือบ ที่เรียกว่า Target Poisoning ซึ่งทำให้เป้าสารเคลือบถูกสปัตเตอร์ได้ยากขึ้น ส่งผลให้อะตอมของสารเคลือบเคลือบบนวัสดุรองรับน้อยลง ทำให้ความหนาฟิล์มมีค่าลดลงจาก 336 nm เป็น 283 nm ดังแสดงในตารางที่ 4-2 สำหรับความหยาบผิวของฟิล์มที่เคลือบได้พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนจาก 4.0 sccm เป็น 10.0 sccm ฟิล์มที่เคลือบได้มีความหยาบผิวลดลงจาก 4.8 nm เป็น 1.4 nm ดังตารางที่ 4-2 และภาพที่ 4-4

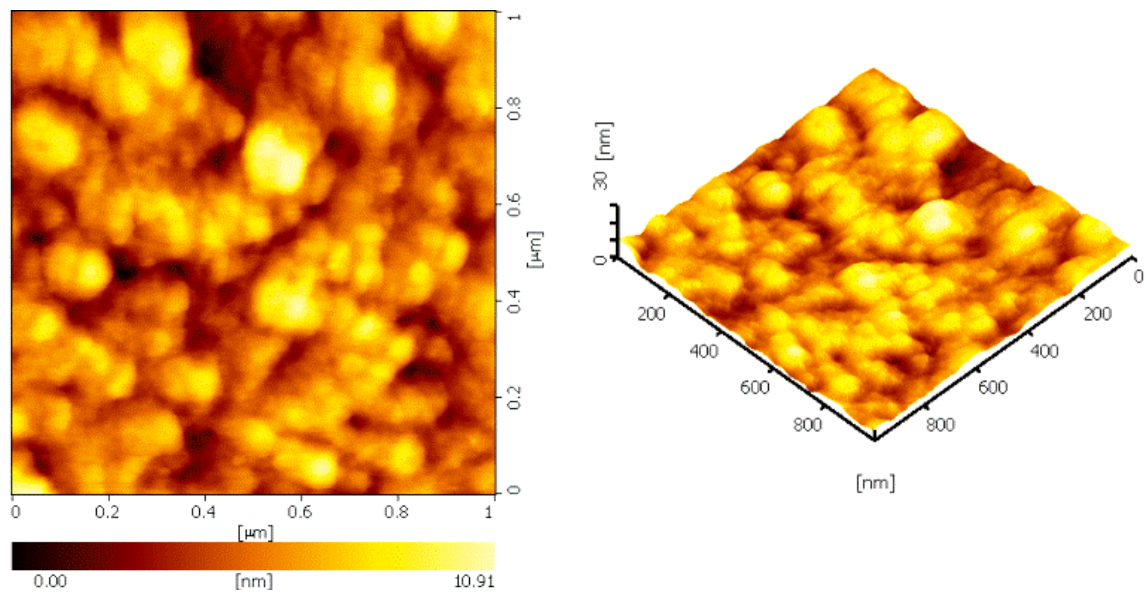
ตารางที่ 4-2 ความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm)	ความหนา (nm)	ความหยาบผิว (nm)
4.0	336	4.8
6.0	292	1.8
8.0	286	1.4
10.0	283	2.6



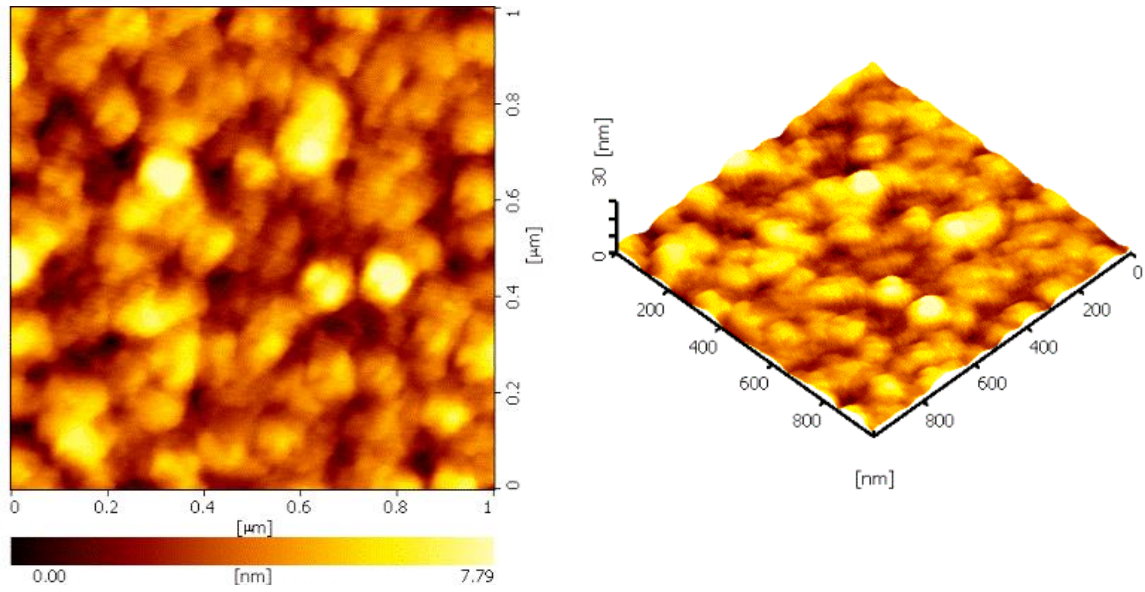


(a)

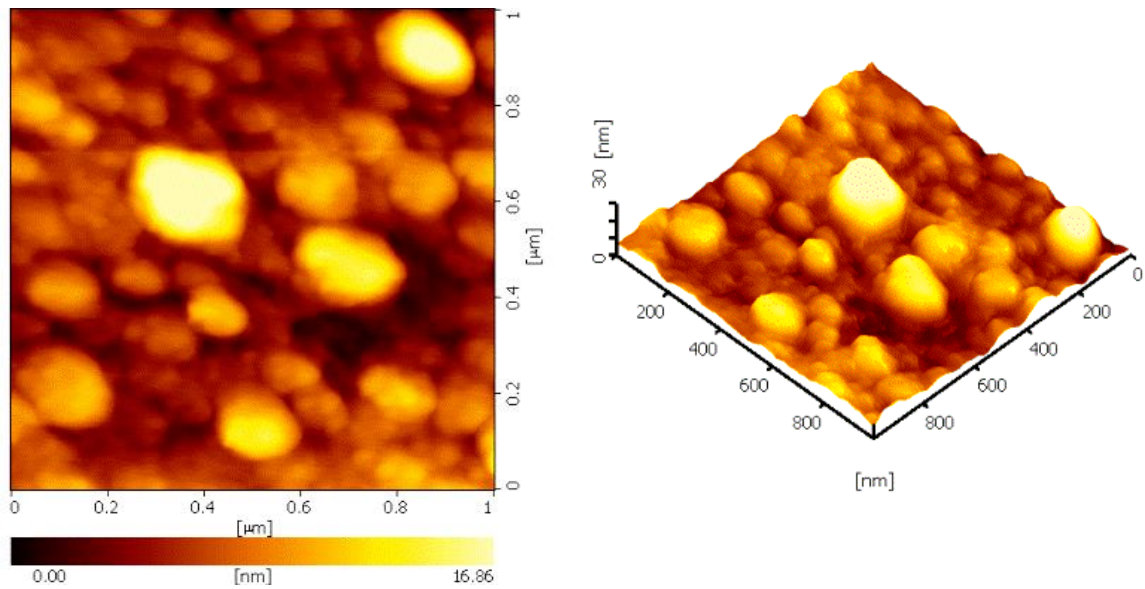


(b)

ภาพที่ 4-5 ลักษณะพื้นผิวแบบ 2 มิติ และ 3 มิติ ของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์  
ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน  
(a) 4.0 sccm, (b) 6.0 sccm, (c) 8.0 sccm, (d) 10.0 sccm



(c)



(d)

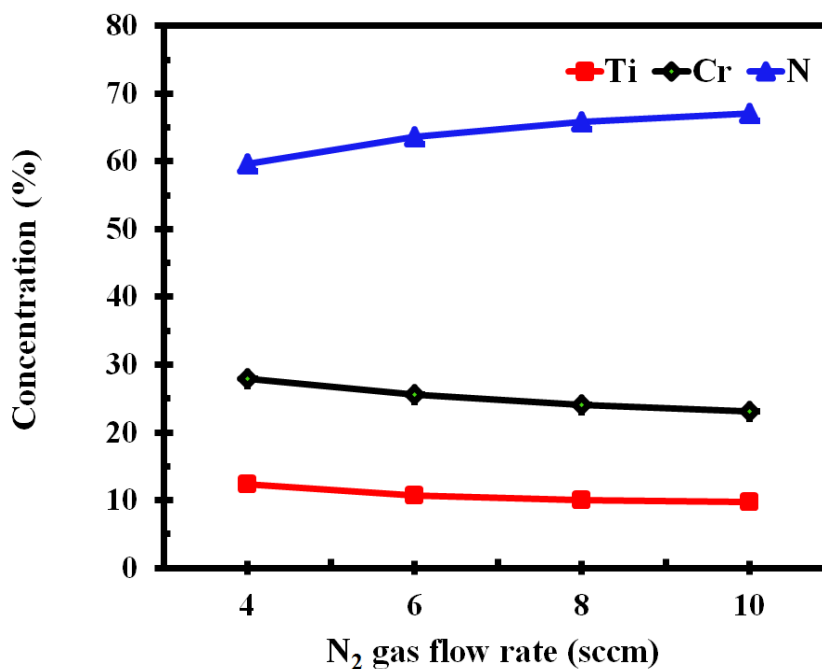
ภาพที่ 4-5 ลักษณะพื้นผิวแบบ 2 มิติ และ 3 มิติ ของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (a) 4.0 sccm, (b) 6.0 sccm, (c) 8.0 sccm, (d) 10.0 sccm

### 3. องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม

ภาพที่ 4-6 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ได้ในงานวิจัยนี้ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มที่ได้มีไทเทเนียม (Ti) โครเมียม (Cr) และไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนต่าง ๆ โดยเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 4 sccm ฟิล์มมีไทเทเนียม โครเมียม และไนโตรเจน เท่ากับ 12.36%, 27.97% และ 59.67% ตามลำดับ และมีค่าเท่ากับ 9.80%, 23.11% และ 67.09% ตามลำดับ เมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 10 sccm โดยมีอัตราส่วนระหว่างไทเทเนียมต่อโครเมียมค่อนข้างคงที่ประมาณ 0.41-0.44 ทั้งนี้จากผลการศึกษาพบว่าปริมาณไนโตรเจนในฟิล์มที่เคลือบได้เพิ่มขึ้นตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ปริมาณอะตอมของไนโตรเจนที่เข้าร่วมตัวในโครงสร้างของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4-3 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

อัตราไหลแก๊ส ไนโตรเจน (sccm)	องค์ประกอบ (at%)			x= Ti/(Ti+Cr)	y= N/(Ti+Cr)	องค์ประกอบ ของฟิล์ม (Ti <sub>x</sub> Cr <sub>1-x</sub> N <sub>y</sub> )
	Ti	Cr	N			
4	12.36	27.97	59.67	0.31	1.48	Ti <sub>0.31</sub> Cr <sub>0.69</sub> N <sub>1.48</sub>
6	10.71	25.60	63.69	0.29	1.75	Ti <sub>0.29</sub> Cr <sub>0.71</sub> N <sub>1.75</sub>
8	9.99	24.13	65.88	0.29	1.93	Ti <sub>0.29</sub> Cr <sub>0.71</sub> N <sub>1.93</sub>
10	9.80	23.11	67.09	0.30	2.04	Ti <sub>0.30</sub> Cr <sub>0.70</sub> N <sub>2.04</sub>



ภาพที่ 4-6 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่ได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

## 4.2 ผลของระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ

ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่ได้เมื่อใช้ระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบเท่ากับ 10.0 cm และ 15.0 cm ผลการศึกษาประกอบด้วย โครงสร้างผลึก ค่าคงที่แลตทิซ ขนาดผลึก ลักษณะพื้นผิว ความหนา ความหยาบ โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบธาตุ มีผลการศึกษาดังนี้

### 1. โครงสร้างผลึก

ภาพที่ 4-7 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากเทคนิค XRD ของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบในกระบวนการเคลือบ ผลการศึกษาพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ได้เปลี่ยนไปตามระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ โดยฟิล์มที่ได้เมื่อใช้ค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบเท่ากับ 10.0 cm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $37.04^\circ$ ,  $42.72^\circ$  และ  $62.57^\circ$  แต่เมื่อเพิ่มระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบเป็น 15.0 cm พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $37.32^\circ$ ,  $43.33^\circ$  และ  $62.97^\circ$  โดยความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทุกพีคลดลงตามระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบที่เพิ่มขึ้น

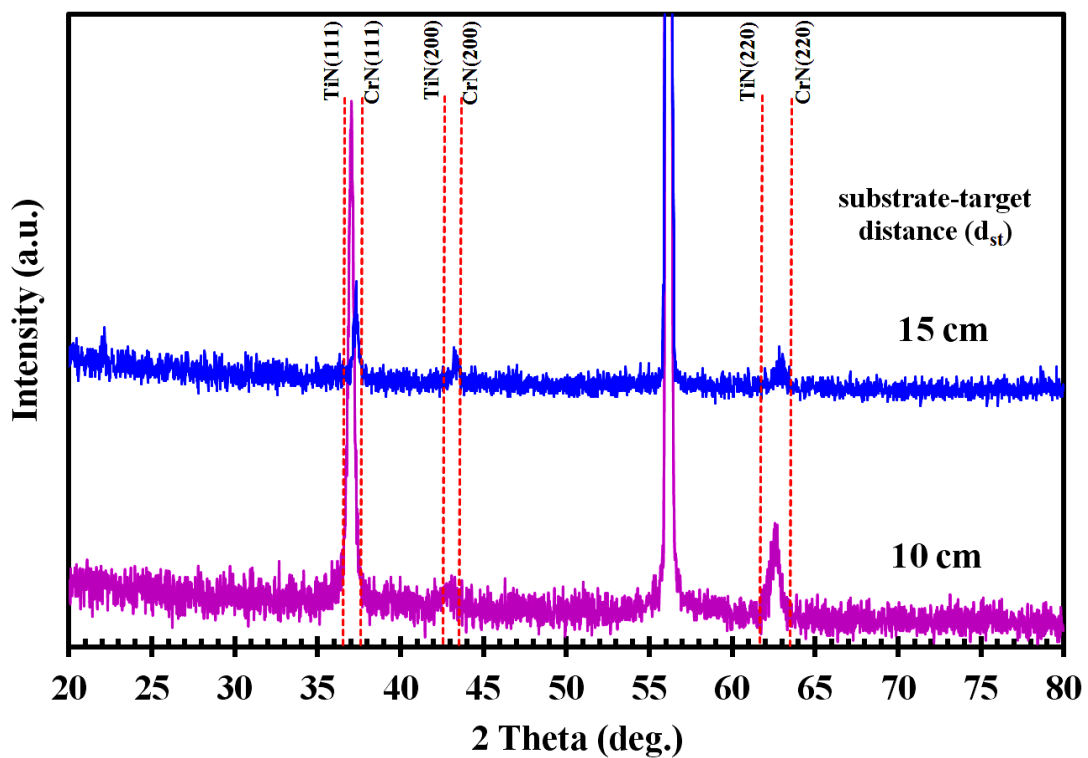
เมื่อเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ได้กับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) และโครเมียมไนไตรด์ (CrN) จากฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 87-0633 และ 77-0047 ตามลำดับ เพื่อใช้เป็นตำแหน่งอ้างอิง พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าอยู่ระหว่างรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์และโครเมียมไนไตรด์ทั้งหมด ทั้งนี้เมื่อพิจารณาของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้พบว่าเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้เลื่อนไปทางซ้ายของโครเมียมไนไตรด์ ขั้นนี้สรุปได้ว่าฟิล์มที่เคลือบได้นี้คือฟิล์มบางของไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ระบาย (111), (200) และ (220) (ภาพที่ 4-7)

สำหรับค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ซึ่งคำนวณจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงในตารางที่ 4-4 พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าคงที่แลตทิซอยู่ในช่วง 4.169 Å - 4.229 Å ซึ่งเป็นค่าระหว่างค่าคงที่แลตทิซของไทเทเนียมไนไตรด์ (4.238 Å) และโครเมียมไนไตรด์ (4.148 Å) ตามฐานข้อมูล JCPDS (ภาพที่ 4-8) ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้กับค่าคงที่แลตทิซมาตรฐานของไทเทเนียมไนไตรด์ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 87-0633 พบว่าค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่ได้มีขนาดเล็กกว่าค่าคงที่แลตทิซของไทเทเนียมไนไตรด์ (แต่ใหญ่กว่าค่าคงที่แลตทิซของโครเมียมไนไตรด์) เนื่องจากการแทนที่อะตอมของไทเทเนียม (รัศมีของอะตอมประมาณ 160 pm) ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าอะตอมของโครเมียม (รัศมีของอะตอมประมาณ 139 pm) ในโครงสร้างของโครเมียมไนไตรด์ทำให้ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าเพิ่มขึ้น เป็นผลให้ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้มุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้มีการเลื่อนไปทางซ้ายของมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครเมียมไนไตรด์ (ค่าของมุมเลี้ยวเบนต่ำลง) ดังแสดงในภาพที่ 4-9

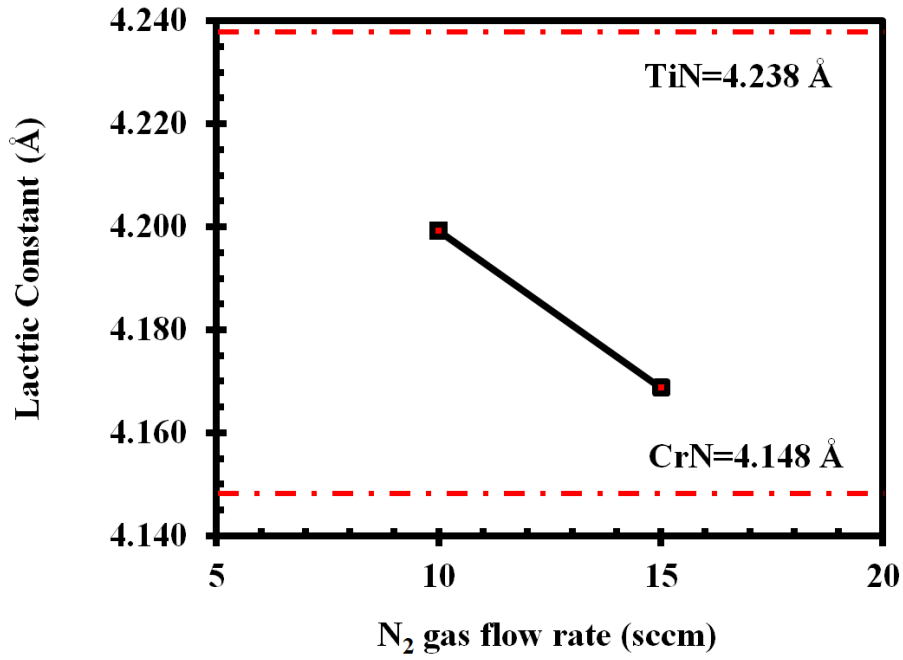
ส่วนขนาดผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์คำนวณด้วยสมการ Scherrer จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เคลือบได้ในภาพที่ 4-7 พบว่าเมื่อระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นทุกระนาบ โดยผลึกที่ระนาบ (111) มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 50.8 nm เป็น 62.1 nm ขณะที่ระนาบ (200) และ (220) ผลึกมีขนาดเพิ่มขึ้นจาก 36.3 nm เป็น 65.7 nm และ จาก 35.7 nm เป็น 50.3 nm ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4-4

ตารางที่ 4-4 ค่าแลตทิซ ขนาดผลึก ความหนาของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ

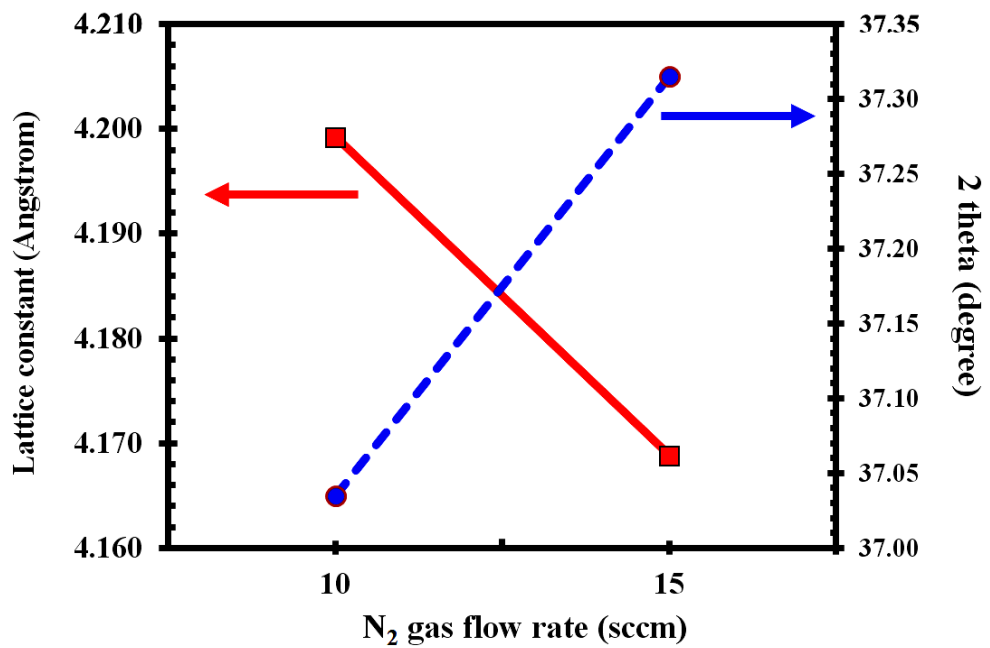
ระยะห่าง dst (cm)	Lattice constant (Å)			Crystal size (nm)		
	TiCrN(111)	TiCrN(200)	TiCrN(220)	TiCrN(111)	TiCrN(200)	TiCrN(220)
10	4.199	4.229	4.194	50.8	36.3	35.7
15	4.169	4.171	4.170	62.1	65.7	50.3



ภาพที่ 4-7 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ



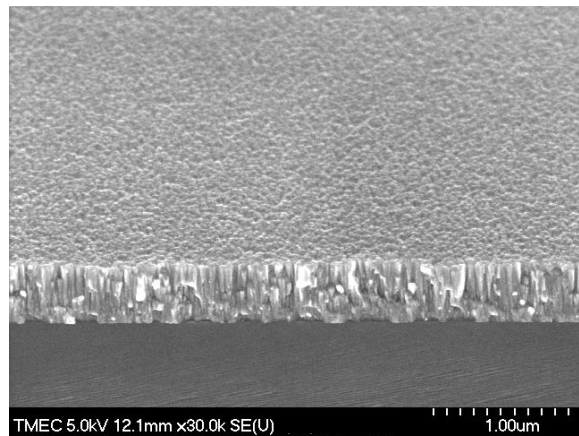
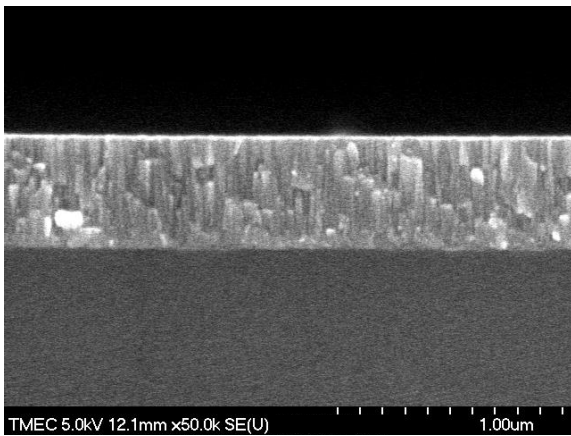
ภาพที่ 4-8 ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ



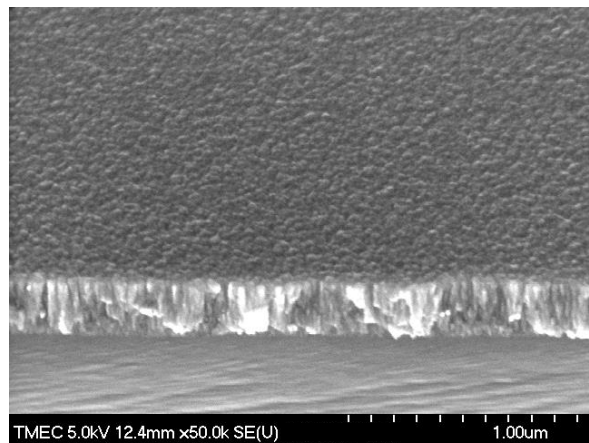
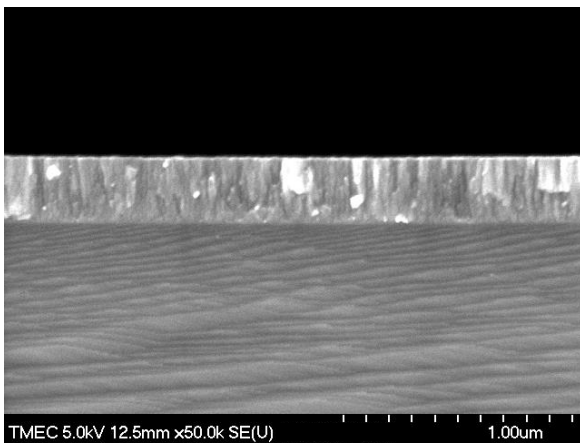
ภาพที่ 4-9 เปรียบเทียบค่าคงที่แลตทิซและมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ

## 2. โครงสร้างจุลภาค ลักษณะพื้นผิวและความหนา

ภาพที่ 4-10 แสดงโครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มบางที่เคลือบได้จากการศึกษาด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าที่ระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบเท่ากับ 10 cm และ 15 cm ลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของฟิล์มที่ได้มีการจัดเรียงตัวเป็นแบบแท่งในลักษณะคอลัมน์และมีช่องว่างในเนื้อฟิล์มเล็กน้อย และฟิล์มมีลักษณะแน่นขึ้นตามอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น โดยที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนในช่วง 8 – 10 sccm เนื้อฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบแท่งลดลงเปลี่ยนเป็นฟิล์มที่มีลักษณะค่อนข้างทึบแน่นเพิ่มขึ้นซึ่งส่งผลให้ช่องว่างในเนื้อฟิล์มลดลงด้วย



(a)



(b)

ภาพที่ 4-10 ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM เมื่อแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ (a) 10.0 cm, (b) 15.0 cm

ทั้งนี้เมื่อพิจารณาลักษณะพื้นผิวและขนาดเกรนของฟิล์มที่ได้จากการศึกษาด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าลักษณะพื้นผิวและขนาดเกรนของฟิล์มที่เคลือบได้ไม่เปลี่ยนแปลงตามระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ โดยเกรนที่ผิวหน้าของฟิล์มที่เคลือบได้มีลักษณะเป็นแท่งแหลมรูปทรงปิรามิดกระจายสม่ำเสมอทั่วผิวหน้าของฟิล์ม ทำให้ผิวหน้ามีลักษณะขรุขระไม่ราบเรียบ

สำหรับความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้จากภาพแสดงภาคตัดขวางในภาพที่ 4-10 พบว่ามีค่าลดลงเมื่อระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบเพิ่มขึ้น อัตราเคลือบมีค่าลดลงเมื่อระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบเพิ่มขึ้นเนื่องจากรอบของสารเคลือบที่เคลือบที่ถึงวัสดุรองรับในหน่วยเวลามีค่าลดลงตามระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบที่เพิ่มขึ้นทำให้ฟิล์มที่เคลือบได้มีความหนาลดลง (ตารางที่ 4-5)

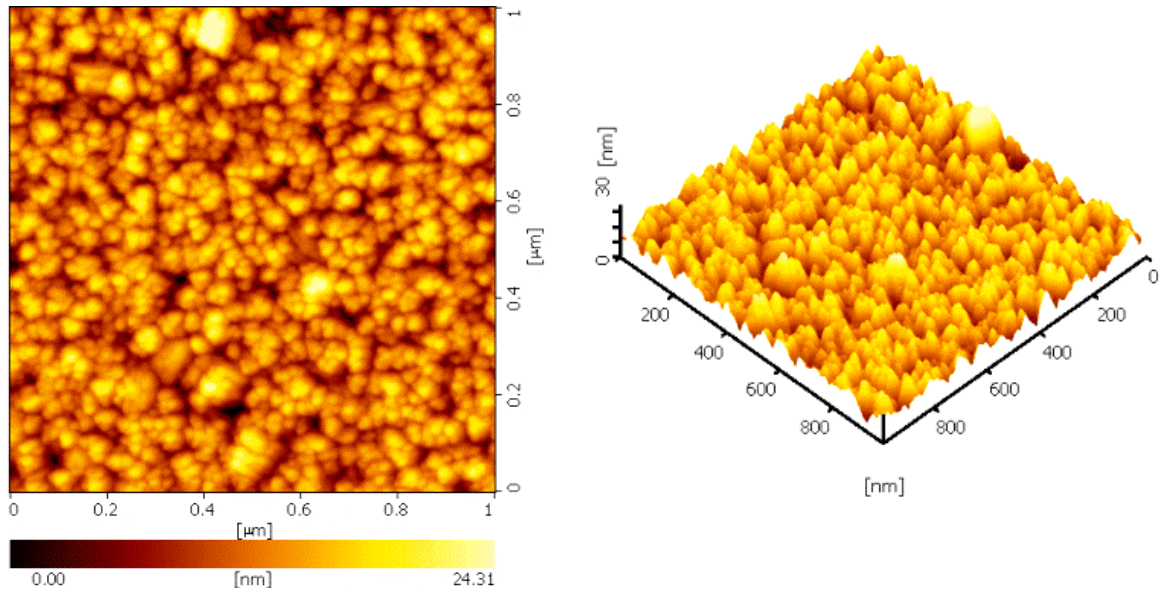
ภาพที่ 4-11 แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อใช้เมื่อระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบต่าง ๆ จากการศึกษาดูด้วยเทคนิค AFM พบว่าลักษณะพื้นผิวของฟิล์มที่เคลือบได้ไม่เปลี่ยนแปลงตามระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ โดยเกรนของฟิล์มมีลักษณะเป็นแท่งเล็กแหลมเรียวยาวกระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์ม ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาดูจากเทคนิค FE-SEM

สำหรับความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อค่าของระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบเพิ่มขึ้นพบว่าความหนาฟิล์มมีค่าลดลงจาก 500 nm เป็น 292 nm ส่วนความหยาบผิวมีค่าลดลงจาก 2.9 nm เป็น 1.4 nm เนื่องจากเมื่อระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบเพิ่มขึ้นอะตอมสารเคลือบที่ถูกสปัตเตอร์ออกมา ยังคงมีค่าคงที่ แต่จากการที่ระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบเพิ่มขึ้นทำให้อะตอมสารเคลือบที่มาถึงวัสดุรองรับในช่วงเวลาที่เท่ากันมีจำนวนน้อยลงตามระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบที่เพิ่มขึ้นทำให้ความหนาของฟิล์มมีค่าลดลง ดังตารางที่ 4-5 และภาพที่ 4-10

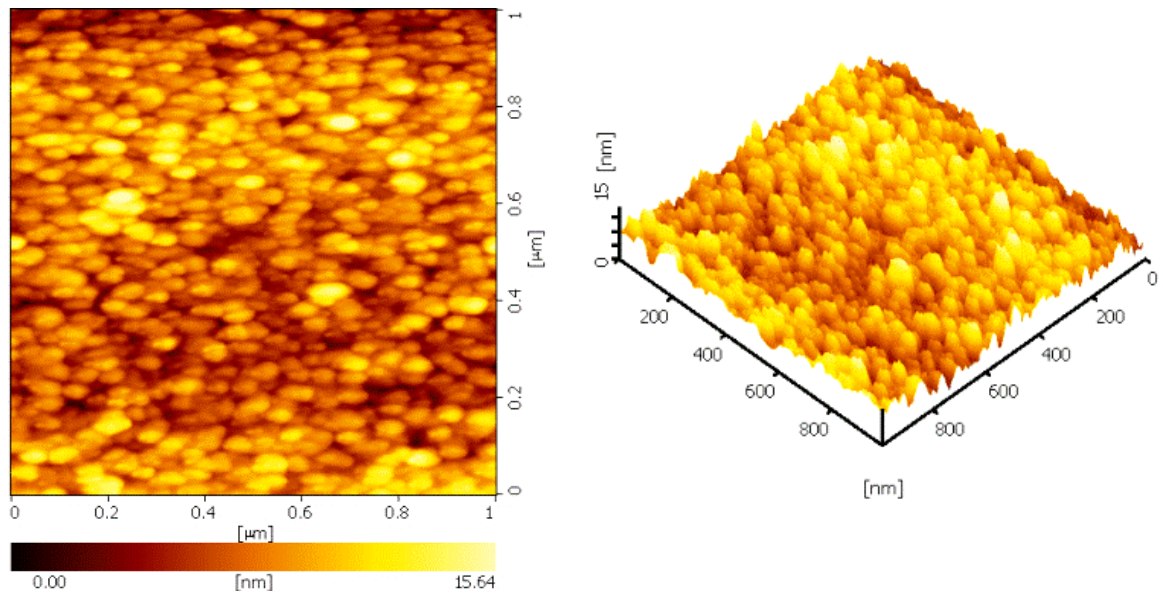
ตารางที่ 4-5 ความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ

ระยะห่าง dst (cm)	ความหนา (nm)	ความหยาบผิว (nm)
10	500	2.9
15	292	1.7





(a)



(b)

ภาพที่ 4-11 ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM เมื่อแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ

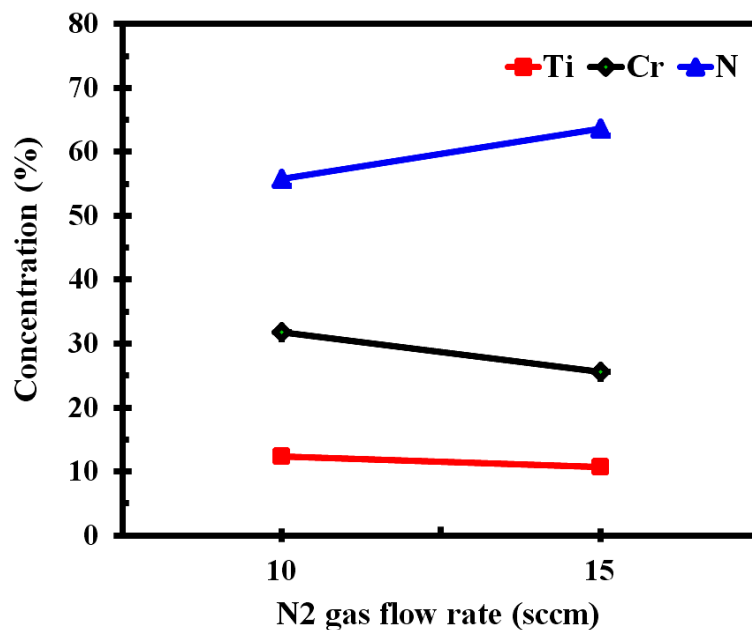
(a) 10.0 cm, (b) 15.0 cm

### 3. องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม

ภาพที่ 4-12 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนโตรดที่ได้ในงานวิจัยนี้ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมดมีไทเทเนียม (Ti) โครเมียม (Cr) และไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนต่าง ๆ เมื่อใช้ระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบเท่ากับ 10 cm ฟิล์มมีไทเทเนียม โครเมียมและไนโตรเจน เท่ากับ 12.43%, 31.75% และ 55.82% ตามลำดับ และมีค่าเท่ากับ 10.71%, 25.60% และ 63.69% เมื่อใช้ระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบเท่ากับ 15 cm โดยมีอัตราส่วนระหว่างไทเทเนียมต่อโครเมียมค่อนข้างคงที่ประมาณ 0.39-0.41 ทั้งนี้จากผลการศึกษาพบว่าปริมาณไนโตรเจนในฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าเพิ่มขึ้นตามระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ

ตารางที่ 4-6 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ

ระยะห่าง dst (cm)	องค์ประกอบ (at%)			x= Ti/(Ti+Cr)	y= N/(Ti+Cr)	องค์ประกอบ ของฟิล์ม (Ti <sub>x</sub> Cr <sub>1-x</sub> N <sub>y</sub> )
	Ti	Cr	N			
10	12.43	31.75	55.82	0.28	1.26	Ti <sub>0.31</sub> Cr <sub>0.72</sub> N <sub>1.26</sub>
15	10.71	25.60	63.69	0.29	1.75	Ti <sub>0.29</sub> Cr <sub>0.71</sub> N <sub>1.75</sub>



ภาพที่ 4-12 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่ได้เมื่อแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ

## บทที่ 5

### สรุปผลและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผล

ผลการศึกษาในงานวิจัยนี้ มี 2 ส่วน ได้แก่ ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน และผลของระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ ซึ่งมีผลโดยสรุปดังนี้

##### 1. ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

1.1 फिल्मที่เคลือบได้เป็นฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ระนาบ (111), (200) และ (220) โดยมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้อยู่ระหว่างมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) และโครเมียมไนไตรด์ (CrN) จากฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 87-0633 และ 77-0047 ตามลำดับ ทั้งนี้เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นพบว่าความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มมีค่าลดลงทุกระนาบ

1.2 สำหรับค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าในช่วง  $4.168 \text{ \AA} - 4.176 \text{ \AA}$  ส่วนขนาดผลึกของฟิล์มพบว่าเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นผลึกมีขนาดเล็กลงทุกระนาบ โดยผลึกที่ระนาบ (111) มีค่าลดลงจาก  $67.1 \text{ nm}$  เป็น  $50.8 \text{ nm}$  ขณะที่ระนาบ (200) และ (220) ผลึกมีขนาดลดลงจาก  $69.8 \text{ nm}$  เป็น  $48.8 \text{ nm}$  และ จาก  $56.5 \text{ nm}$  เป็น  $41.4 \text{ nm}$  ตามลำดับ

1.3 ความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน เมื่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นพบว่าความหนาฟิล์มมีค่าลดลงจาก  $336 \text{ nm}$  เป็น  $283 \text{ nm}$  ส่วนความหยาบผิวมีค่าลดลงจาก  $4.8 \text{ nm}$  เป็น  $1.4 \text{ nm}$

1.4 ลักษณะผิวหน้าของฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน และฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างแบบคอลัมน์นาร์ เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นพบว่าผิวหน้าและโครงสร้างแบบคอลัมน์นาร์ของฟิล์มมีลักษณะแน่นมากขึ้น

1.5 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม พบว่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนมีผลต่อองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ โดยปริมาณไนโตรเจนมีค่าเพิ่มขึ้นตามอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน ส่วนปริมาณโครเมียมและอะลูมิเนียมมีค่าลดลง

## 2. ผลของระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ

2.1 फिल्मที่เคลือบได้เป็นฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ระบาย (111), (200) และ (220) โดยมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้อยู่ระหว่างมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) และโครเมียมไนไตรด์ (CrN) จากฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 87-0633 และ 77-0047 ตามลำดับ ทั้งนี้เมื่อระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบเพิ่มขึ้นพบว่าความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มมีค่าลดลงทุกระนาบ

1.2 สำหรับค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าในช่วง 4.169 Å - 4.229 Å ส่วนขนาดผลึกของฟิล์มพบว่าเมื่อระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบเพิ่มขึ้นผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นทุกระนาบ โดยผลึกที่ระนาบ (111) มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 50.8 nm เป็น 62.1 nm ขณะที่ระนาบ (200) และ (220) ผลึกมีขนาดลดลงจาก 36.3 nm เป็น 65.7 nm และ จาก 35.7 nm เป็น 50.3 nm ตามลำดับ

1.3 ความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มที่เคลือบได้มีการเปลี่ยนแปลงไปตามระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ เมื่อระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบเพิ่มขึ้นพบว่าความหนาฟิล์มมีค่าลดลงจาก 500 nm เป็น 292 nm ส่วนความหยาบผิวมีค่าลดลงจาก 2.9 nm เป็น 1.7 nm

1.4 ระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบไม่มีผลต่อลักษณะผิวหน้าและโครงสร้างของฟิล์มที่เคลือบได้ โดยฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างแบบคอลัมน์สำหรับทุกระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ

1.5 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม พบว่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนมีผลต่อองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ โดยปริมาณไนโตรเจนมีค่าเพิ่มขึ้นตามอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน ส่วนปริมาณโครเมียมและอะลูมิเนียมมีค่าลดลง

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. फिल्मบางในงานวิจัยนี้เป็นฟิล์มบางของสารประกอบ 3 ชนิด (Ternary Coating) เพียง 1 ชั้น จากเป่าสารเคลือบแบบโมเสค ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อสมบัติเชิงกลของฟิล์มที่เคลือบได้ระดับหนึ่งเท่านั้น ทั้งนี้ แนวทางหนึ่งในการเพิ่มประสิทธิภาพของฟิล์มอาจทำได้โดยการเพิ่มธาตุชนิดที่ 4 (Quaternary Coating) หรือเคลือบฟิล์มให้มีลักษณะเป็นระบบฟิล์มหลายชั้น (Multi-layer) ซึ่งจะทำให้ชั้นเคลือบที่ได้มีประสิทธิภาพมากขึ้น

2. เครื่องเคลือบที่ใช้มีขนาดเล็กสำหรับใช้ในงานวิจัยเป็นหลัก ทำให้สามารถเคลือบชิ้นงานได้ครั้งละหนึ่งชิ้น ทั้งนี้หากต้องการใช้งานจริงเชิงอุตสาหกรรมจำเป็นต้องมีการเคลือบอย่างต่อเนื่องและได้จำนวนมากในการเคลือบแต่ละครั้ง ดังนั้นจึงควรมีการปรับปรุงหรือพัฒนาเครื่องเคลือบที่มีขนาดใหญ่ขึ้นเพื่อเป็นการศึกษาต้นแบบสำหรับอุตสาหกรรม

3. การเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิครีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปตเตอร์ริงฟิล์มบางของสารประกอบชนิดต่าง ๆ เป็นการเคลือบที่ให้ฟิล์มคุณภาพสูง แต่ยังมีข้อจำกัดบางอย่าง เช่น การเคลือบเพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่มีสมบัติเหมือนเดิมทุกครั้งจำเป็นต้องมีการควบคุมพารามิเตอร์ที่ใช้ในกระบวนการเคลือบอย่างรัดกุม เนื่องจากการเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคสเปตเตอร์ริงการเปลี่ยนแปลงพารามิเตอร์ที่ใช้ในการเคลือบเล็กน้อยก็อาจส่งผลกระทบต่อลักษณะทางกายภาพ โครงสร้างและสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มที่เคลือบได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการศึกษาผลกระทบของพารามิเตอร์หรือเงื่อนไขต่างๆ ที่มีต่อสมบัติของฟิล์มเพิ่มเติม เช่น เวลาการเคลือบ ตำแหน่ง ระยะห่างจากหน้าเป่าสารเคลือบถึงวัสดุรองรับ การไปแอสชิ้นงาน การให้ความร้อนขณะเคลือบ ความดันพื้นฐาน ความดันรวมขณะเคลือบ เป็นต้น

## เอกสารอ้างอิง

- พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนัสถา รัตน์ะ. (2547). การวิจัยและพัฒนาการเคลือบผิวโลหะด้วยวิธีสเปดเตอริงตามแผนปรับโครงสร้างอุตสาหกรรม ระยะที่ 2 รายงานการวิจัยประจำปี 2547. ของสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยร่วมกับสำนักงานเศรษฐกิจอุตสาหกรรม กรุงเทพฯ: ภาควิชาฟิสิกส์มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- Aouadi, S. M., Wong, K. C., Mitchell, K. A. R., Namavar, F., Tobin, E., Mihut, D. M. and Rohde, S. L. (2004). Characterization of titanium chromium nitride nanocomposite protective coatings. *Applied Surface Science*, 229, 387–394.
- Bunshah, R.F. (1994). *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* (2<sup>nd</sup> ed.). New Jersey, Noyes.
- Chapman, B. (1980). *Glow Discharge Processes*. New York, John Wiley & Sons.
- Chu, K., Shum, P.W. and Shen, Y.G. (2006). Substrate bias effects on mechanical and tribological properties of substitutional solid solution (Ti, Al)N films prepared by reactive magnetron sputtering. *Materials Science & Engineering B*, 131, 62-71.
- Cunha, L., Andritschky, M., Rebouta, L. And Pischow, K. (1999). Corrosion of crn and tialn coatings in chloride-containing atmospheres. *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 1152-1160.
- Fanghua, M., Nan, S., Lun, W. And Geyang Li. (2005). Effect of N<sub>2</sub> partial pressure on the microstructure and mechanical properties of reactively sputtered (Ti,Al)N coatings. *Materials Letters*, 59, 2210-2213.
- Kim, D.J., Kim, S.M., La, J.H., Lee, S.Y., Hong, Y.S. and Lee, M.H. (2013). Synthesis and Characterization of crzraln Films Using Unbalanced Magnetron Sputtering with Segment Targets. *Met.Mater.Int.* 19(6), 1295-1299.
- Liu, G.T., Duh, J.G., Chung, K.H. and Wang, J.H. (2005). Mechanical characteristics and corrosion behavior of (Ti,Al)N coatings on dental alloys. *Surface and Coatings Technology*, 200, 2100-2105.
- Paksunchai, C., Denchitcharoen S., Chaikyakun S and Limsuwan P. (2012). Effect of Sputtering Current on Structure and Morphology of (Ti<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)N Thin Films Deposited by Reactive Unbalanced Magnetron Co-sputtering. *Procedia Engineering*, 32, 875-881.

- Samapisut, S., Tipparach, U., Heness, G. and McCredie, G. (2012) Effect of Magnetron Discharge Power and N<sub>2</sub> Flow Rate for Preparation of TiCrN Thin Film. *Procedia Engineering*, 32, 1135-1138.
- Shum, P.W., Tam, W.C., Li, K.Y., Zhou, Z.F. and Shen, Y.G. (2004). Mechanical and tribological properties of titanium-aluminium-nitride films deposited by reactive close-field unbalance magnetron sputtering. *Wear*, 257, 1030-1040.
- Smith, D.L. (1995). *Thin-film deposition: principle and practice*. New York: McGraw-Hill.
- Uglov, V. V., Anishchik, V. M. , Zlotski, S. V., Feranchuk, I. D., Alexeeva, T. A., Ulyanenko, A., Brechbuehl, J. and Lazar, A. P. (2008). Composition and phase stability upon annealing of gradient nitride coatings. *Surface and Coatings Technology*, 202, 2389–2393.
- Vishnyakov, V. M., Bachurin V. I., Minnebaev, K. F., Valizadeh, R., Teer, D. G., Colligon, J. S., Vishnyakov, V. V. and Yurasov, V. E. (2006). Ion assisted deposition of titanium chromium nitride. *Thin Solid Films*, 497, 189 – 195.
- Vossen, J.L., & Kerns, W. (1978). *Thin Film Processes*. New York: Academic Press.
- Wasa, K., & Hayakawa, S. (1992). *Handbook of sputter deposition technology: principles, technology and applications*. New Jersey: Noyes.
- Wuhrer, R. and Yeung, W.Y. (2004). Grain refinement with increasing magnetron discharge power in sputtering deposition of nanostructure titanium aluminium nitride coatings. *Scripta Materialia*, 50, 813-818.

## ภาคผนวก



**ภาคผนวก ก**  
**ผลผลิตของโครงการ**

## ผลผลิตของโครงการ

- โครงการ** ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีสปัตเตอร์จากเป้าสารเคลือบแบบโมเสค
- แหล่งทุน** ทุนสนับสนุนการวิจัยจาก งบประมาณเงินรายได้ จากเงินอุดหนุนจากรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559 มหาวิทยาลัยบูรพา สัญญาเลขที่ 34/2559 (เพิ่มเติม)
- 

### ผลงานตีพิมพ์:

#### 1. การประชุมวิชาการระดับนานาชาติ จำนวน 1 บทความ (บทความย่อ)

Witit-anun, N., Buranawong, A. & Chaikhun, S. (2017). Effect of Nitrogen Flow Rate on Structure of TiCrN Thin Films Prepared from Mosaic Target by Reactive DC Unbalanced Magnetron Sputtering. In *The 13<sup>th</sup> International Conference on Ecomaterials (ICEM13)*, (p. 138). Bangkok. King Mongkut's University of Technology Thonburi (Thailand).


#### 2. ผลงานตีพิมพ์: วารสารวิชาการระดับชาติ จำนวน 1 บทความ (เรื่องเต็ม - TCI กลุ่ม 1)


Witit-anun, N., Buranawong, A. & Chaikhun, S. (2017). Effect of Nitrogen Flow Rate on Structure of TiCrN Thin Films Prepared from Mosaic Target by Reactive DC Unbalanced Magnetron Sputtering. *Phranakhon Rajabhat Research Journal (Science and Technology)*, 13(1), 38-49.

1. การประชุมวิชาการระดับนานาชาติ จำนวน 1 บทความ (บทความย่อ)


The 13<sup>th</sup> International Conference on Ecomaterials (ICEM13) Innovative Green Materials and Technologies for Sustainability under the Sufficiency Economy







# ICEM2017

 **November 19-23, 2017**  
**KMUTT Knowledge Exchange for Innovation Center (KX)**  
Khlongsan, **Bangkok, Thailand**  
<http://icem13.kmutt.ac.th>



ICEM2017  
The 13<sup>th</sup> International Conference on Ecomaterials





## Effect of Nitrogen Flow Rate on Structure of TiCrN Thin Films Prepared from Mosaic Target by Reactive DC Unbalanced Magnetron Sputtering

Nirun Witit-anun\*, Adisorn Buranawong and Surasing Chaikhun

*Vacuum Technology and Thin Film Research Laboratory, Department of Physics,  
Faculty of Science, Burapha University, Chonburi, 20131, Thailand*

*\*e-mail: nirun@buu.ac.th*

Titanium chromium nitride (TiCrN) thin films were deposited by reactive DC magnetron sputtering method from mosaic target. The effect of nitrogen gas flow rate on the structure of the TiCrN thin films in the range of 4 – 10 sccm were investigated. The crystal structure, microstructure, thickness, roughness and chemical composition were characterized by glancing angle X-ray diffraction (GAXRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), atomic force microscopy (AFM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) technique, respectively. The results showed that, all the as-deposited films were formed as a (Ti,Cr)N solid solution. The as-deposited films exhibited a nanostructure with a crystal size less than 70 nm. The crystal size of all plane were in the range of 41.4 – 69.6 nm. The lattice constants were in the range of 4.169 Å to 4.179 Å. The thickness decrease from 336 nm to 283nm with increasing the nitrogen gas flow rate. The chemical composition, Ti Cr and N contents, in the as-deposited films were varied with the nitrogen gas flow rate. The as-deposited films showed compact columnar and dense morphology as a result of increasing the nitrogen gas flow rate.

**Keywords** Reactive sputtering; Mosaic target; Nitrogen flow rate; TiCrN, Thin films



## Certificate of Poster Presentation

Presented to

***Nirun Witit-Anun, Adisorn Buranawong  
and Surasing Chaikhun***

Effect of Nitrogen Flow Rate on Structure of TiCrN Thin Films Prepared from  
Mosaic Target by Reactive DC Unbalanced Magnetron Sputtering

13<sup>th</sup> International Conference on Ecomaterials 2017

"Innovative Green Materials and Technologies  
for Sustainability under the Sufficiency Economy"

**19<sup>th</sup> - 23<sup>rd</sup> November 2017**

KMUTT Knowledge Exchange for Innovation Center (KX),  
Bangkok, Thailand

**Dr. Yoshikazu Shinohara**  
National Institute for Materials Science,  
National Research and Development Agency, Japan

**Assistant Professor Dr. Thiradet Jiarasuksakun**  
Dean of Faculty of Science,  
King Mongkut's University of Technology Thonburi

2. ผลงานตีพิมพ์: วารสารวิชาการระดับชาติ จำนวน 1 บทความ (เรื่องเต็ม - TCI กลุ่ม 1)



### บทความวิจัย

## EFFECT OF NITROGEN FLOW RATE ON STRUCTURE OF TiCrN THIN FILMS PREPARED FROM MOSAIC TARGET BY REACTIVE DC UNBALANCED MAGNETRON SPUTTERING

Nirun Witit-anun\*, Adisorn Buranawong, and Surasing Chaikhun

Vacuum Technology and Thin Film Research Laboratory (VTTF), Department of Physics,

Faculty of Science, Burapha University, Chonburi, 20131

\*E-mail: nirun@buu.ac.th

### ABSTRACT

Titanium chromium nitride (TiCrN) thin films were deposited by reactive DC magnetron sputtering method from mosaic target. The effect of nitrogen gas flow rate on the structure of the TiCrN thin films in the range of 4 – 10 sccm were investigated. The crystal structure, microstructure, thickness, roughness and chemical composition were characterized by glancing angle X-ray diffraction (GAXRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), atomic force microscopy (AFM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) technique, respectively. The results showed that, all the as-deposited films were formed as a (Ti,Cr)N solid solution. The as-deposited films exhibited a nanostructure with a crystal size less than 70 nm. The crystal size of all plane were in the range of 41.4 – 69.6 nm. The lattice constants were in the range of 4.169 Å to 4.179 Å. The thickness decrease from 336 nm to 382 nm with increasing the nitrogen gas flow rate. The chemical composition, Ti Cr and N contents, in the as-deposited films were varied with the nitrogen gas flow rate. The as-deposited films showed compact columnar and dense morphology as a result of increasing the nitrogen gas flow rate.

**Keywords:** Reactive sputtering, Mosaic target, Nitrogen flow rate, TiCrN, Thin films

## Introduction

In modern industrial, surface finishing by hard coating is an important process to protect machinery parts, cutting tools and forming tools against wear, corrosion, erosion and other unexpected damage, this results in an increase in lifetime compared to uncoated. So, the major challenges in thin films technology or surface engineering are to design and synthesis new materials which having a low coefficient of friction and low wear rate for a wide range of working environments.

The binary metal nitrides such as TiN, CrN and ZrN has been known as the first generation of PVD hard coating and widely used as protective coating for many industrial (Wang et al., 2000). Among these films, TiN has been extensively studied due to its high hardness, high thermal stability and good wear resistance as well as excellent corrosion resistance. However, mechanical properties of TiN film are degraded by oxidation at high temperature above 600 °C (Paksunchai et al., 2012). In order to overcome these problems and/or to improve properties of the Ti-based binary metal nitrides thin films, the Ti-based ternary metal nitride films such as TiAlN, TiZrN, TiVN and TiCrN have been developed (Witit-anun & Buranawong, 2017). Among these ternary nitrides films, the ternary TiCrN films have been attracted more attentions owing to its outstanding overall properties with high hardness, high temperature oxidation resistance and low friction coefficient (Witit-anun & Teekhaboot, 2016).

The TiCrN thin films can be prepared by various techniques. Among them, PVD techniques are the most popular methods to grow these ternary nitride thin films especially; sputtering method is the most suitable one due to low-temperature process, use of non-toxic gases and simple process (Shum et al., 2004). In this method, various targets can be used such as, multitarget, alloy target, segment target and mosaic target. The multitarget sputtering makes it possible to accurately control the composition of the deposited films by varying the sputtering current of each cathode, but this method almost cannot be used owing to its complexity at industrial facilities. So, the tendency in ternary nitride thin films deposition is to develop the method of magnetron sputtering from single target, such as alloy target or mosaic target (Golosov et al., 2012). The alloy target is made by casting or powder metallurgical technique. The mosaic target is made from holes filled by additional elements which enabling to vary coating composition through the number and position of holes.



However, it is common knowledge that thin films synthesis by a similar process in different laboratories, or indeed, in different systems of the same laboratory, have different properties. This is because different geometry and conditions give rise to different film structures, so the effect of deposition parameters on the structure and properties still important and necessary to investigated. Nowadays, the studies of the TiCrN film deposition technique have been focused on the influences of the deposition parameters on the properties and structure of TiCrN thin films. However, investigations of TiCrN film deposition from mosaic target are still limited.

In this research work, as a part of the ongoing effort to develop novel thin films for high temperature and hard coating applications, TiCrN thin films were synthesized by an unbalanced magnetron sputtering technique using mosaic target at room temperature, without external heating and biasing. The characteristics of the as-deposited films such as the crystalline structure, surface morphology, and microstructure were investigated as a function of the nitrogen gas flow rate.

#### Method

Thin films of TiCrN were deposited on Si-wafer substrates by reactive magnetron sputtering technique form a homemade DC unbalanced magnetron sputtering system. The cylindrical stainless steel vacuum chamber was 310 mm in diameter and 370 mm in height was used as coating chamber of the system. The feature and diagram of the coating system has shown in figure 1. The system is capable of creating a base pressure below  $5 \times 10^{-5}$  mbar in coating chamber by using diffusion pump backing with rotary pump. The pressure in the system was measured by PFEIFFER Pirani–Penning gauge combination (PKR 251 compact full range gauges) with TPG 262 control and measurement unit. The unbalanced magnetron cathode was mounted on the top plate of the coating chamber so the system could be done by sputtering down configuration. In order to setup the unbalanced magnetron cathode, the circular planar magnet of 65 mm diameter with 10 mm width was used as outer magnet and the magnetic rod of 10 mm diameter was used as center magnet, placed on the backing plate of the target. The maximum magnetic field strength at the outer and the center of the target surface are about 1000 G and 1400 G. A continuously variable dc power supply of 1000 V and 3 A was used as a power source for sputtering.

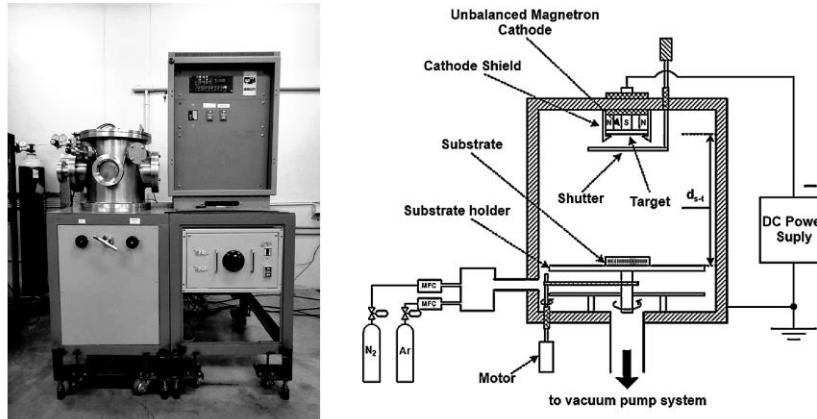


Figure 1 The feature and diagram of the coating system use in this work.

The sputtering target used was a mosaic target show in figure 2. The target matrix material is Ti (99.97%) and 4 holes positioned in the center of the erosion zone are filled with Cr (99.95%) inserts. This mosaic target is 54 mm diameter and a thickness of 3 mm held on a water-cooled magnetron cathode. The high purity processing gases, Ar (99.999%) and N<sub>2</sub> (99.999%) were used as the sputtering and reactive gases, respectively. MKS type247D mass flow controllers were used to control the flow rate of both the argon and nitrogen gases individually.

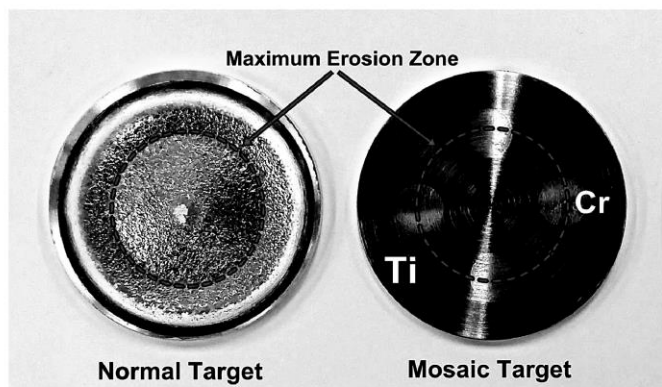


Figure 2 The feature and diagram of the coating system use in this work.

Before deposition of each TiCrN thin film, the coating chamber was evacuated to a base pressure of  $5 \times 10^{-5}$  mbar. The target was pre-sputtering under the Ar gas atmosphere for 10 minutes while the Si substrate was shielded by shutters in order to remove the contaminants on the target surface. The TiCrN films were deposited at different nitrogen gas flow rate from 4 sccm to 10 sccm, while deposition parameters such as sputtering power, substrate temperature and working pressure were constant. The deposition parameters used are summarized in Table 1.

The crystal structures and crystal size of the TiCrN thin films were characterized by X-ray Diffraction (XRD: BRUKER D8) using a Cu  $K_{\alpha}$  radiation ( $\lambda=0.154$  nm) and generator setting of 40 kV and 40 mA. The XRD patterns were acquired in a continuous mode, scanning speed of  $2^{\circ}/\text{min}$  and the grazing incidence angle of  $3^{\circ}$ . The phases of films were determined using Bragg's law and compared with the Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) files. The crystallite size calculated by Scherrer's equation. The surface morphology, and roughness of films were evaluated by Atomic Force Microscope (AFM: SEIKO SPA400) in a tapping mode with a silicon probe for observation of surface morphology and roughness with a scan size of  $1.0 \mu\text{m}^2$ . The thickness, microstructure, and cross-section structure were investigated by Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM: Hitachi s4700). The chemical composition of the as-deposited TiCrN thin films was determined by Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDS: EDAX) equipped on Scanning Electron Microscopy (SEM: LEO 1450VP).

**Table 1** Thin films deposition conditions

Parameters	Details
Sputtering target	Mosaic target of Ti (99.97%), Cr (99.95%)
Substrate temperature	room temperature
Substrate-target distances	15 cm
Base pressure	$5.0 \times 10^{-5}$ mbar
Working pressure	$5.0 \times 10^{-3}$ mbar
Sputtering power	190 W
Flow rate of Ar	16 sccm
Flow rate of $N_2$	4, 6, 8, 10 sccm
Deposition time	60 min

### Result and Discussion

TiCrN thin films were deposited on Si-wafer by reactive DC unbalanced magnetron sputtering at from mosaic target by various nitrogen gas flow rate and keeping the other deposition parameters such as sputtering powers, substrate temperature, and sputtering pressure as constant. Figure 3 show the variation of deposition rates, which determined from the thickness divided by the deposition time, as a function of the nitrogen gas flow rate. The results show a significant decreasing of the deposition rate with increasing the nitrogen gas flow rate. The deposition rate of the films decreased form 11.2 nm/min to 9.4 nm/min with increasing the nitrogen gas flow rate from 4 sccm to 10 sccm, because of exceed nitrogen gas are react with the surface of the target, and form the thin nitride layer on the target surface, which called target poisoning, that reduce the target sputter rate.

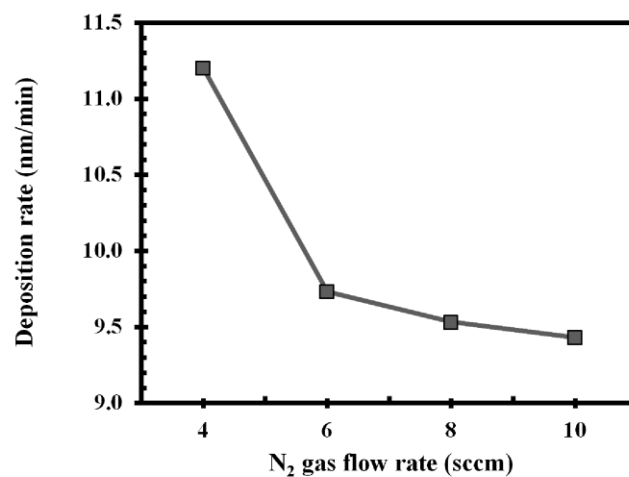


Figure 3 Effect of nitrogen gas flow rate on deposition rate of the as-deposited thin films.

The chemical composition of the as-deposited TiCrN thin films was analyzed by EDS technique as listed in table 2. In this work, it was found that as the nitrogen gas flow rate increased from 4 sccm to 10 sccm, the Ti and Cr content of the as-deposited TiCrN films decreased from 12.36 at.% to 9.80 at.% and 27.97 at.% to 23.11 at.%, respectively, while the N content increased from 59.67 at.% to 67.09 at.% as show in table 2. It also

shows the Ti content and N content defined as  $x = \text{Ti}/(\text{Ti} + \text{Cr})$  and  $y = \text{N}/(\text{Ti} + \text{Cr})$  and film composition  $\text{Ti}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}_y$  as a function of nitrogen gas flow rate. It was found that the Ti content almost constant about 0.29-0.31 for all nitrogen gas flow rate. In addition, the N content in all films also increased with increasing of nitrogen gas flow rate. The ratio of nitrogen to metals (y) was more than 1 revealing that all of the as-deposited films were over stoichiometry.

**Table 2** Chemical composition, Ti (x value) and N (y value), and film composition as a function of nitrogen gas flow rate.

$\text{N}_2$ flow rate (sccm)	Chemical composition (at.%)			$x = \text{Ti}/(\text{Ti} + \text{Cr})$ $y = \text{N}/(\text{Ti} + \text{Cr})$		Film composition ( $\text{Ti}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}_y$ )
	Ti	Cr	N			
4	12.36	27.97	59.67	0.31	1.48	$\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.69}\text{N}_{1.48}$
6	10.71	25.60	63.69	0.29	1.75	$\text{Ti}_{0.29}\text{Cr}_{0.71}\text{N}_{1.75}$
8	9.99	24.13	65.88	0.29	1.93	$\text{Ti}_{0.29}\text{Cr}_{0.71}\text{N}_{1.93}$
10	9.80	23.11	67.09	0.30	2.04	$\text{Ti}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}\text{N}_{2.04}$

Figure 4 shows the XRD patterns of the as-deposited TiCrN thin films deposited on Si-wafer substrates with different the nitrogen gas flow rate from 4 sccm to 10 sccm. The standard  $2\theta$  positions for the (111), (200) and (220) of the TiN and CrN structure were included for comparison purposes. The XRD peak position of the films showed a continuous shift from the CrN standard  $2\theta$  values with increasing of the nitrogen gas flow rate. As the nitrogen gas flow rate from 4 sccm to 10 sccm, the  $2\theta$  values for (111), (200) and (220) peak reflection of the TiCrN structure shifted toward the lower  $2\theta$  values.

This result suggested that the as-deposited thin films in this research work formed a solid solution of (Ti,Cr)N with the fcc NaCl phase. The result was found in other researcher, Lee et al. (2001) also found the fcc NaCl phase in (Ti,Cr)N film prepared by ion-plating method. A solid solution of the TiCrN films form whereby the Ti atoms were substituted by Cr atoms in the TiN structure. Since the atomic radius of Cr atom (0.1249 nm) is smaller than that of Ti atom (0.1445 nm) (Callister, 2007), it was found that the lattice constant of the TiCrN film, increased gradually with increasing nitrogen gas flow rate as show in figure 5. Moreover, the lattice constant of the TiCrN film which in range

of 4.169 Å to 4.179 Å was between that of TiN (4.238 Å; JCPDS No. 87-0633) and CrN (4.148 Å; JCPDS 77-0047), which confirms that the Cr atoms have already incorporated into the TiN lattice in this case.

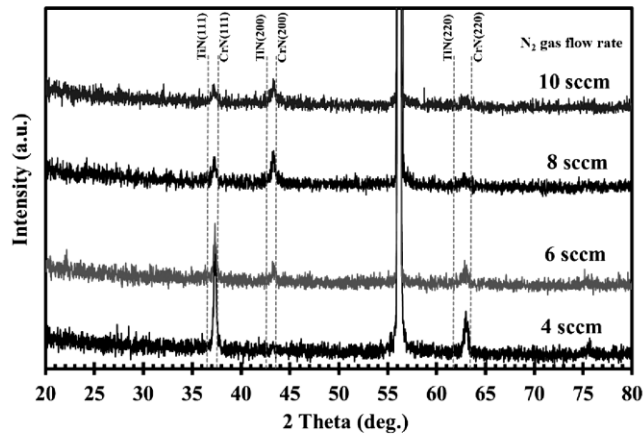


Figure 4 XRD patterns of TiCrN thin films deposited at difference nitrogen gas flow rate.

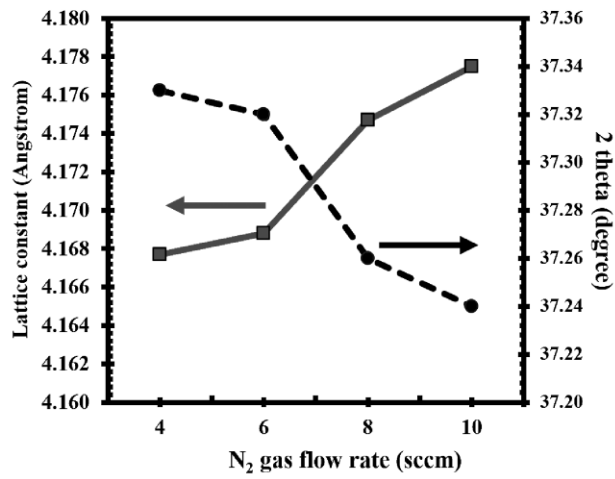


Figure 5 Lattice constant and 2θ of (111) peak as a function of nitrogen gas flow rate.

**Table 3** Crystal size, roughness and thickness of the TiCrN thin films as a function of nitrogen gas flow rate.

N <sub>2</sub> flow rate (sccm)	Crystal size (nm)	Roughness (nm)	Thickness (nm)
4	67.1	4.8	336
6	62.1	1.8	292
8	59.9	1.4	286
10	50.8	3.2	283

The crystal sizes of the as-deposited films as a function of nitrogen gas flow rate shown in table 3 were calculated from FWHM of XRD patterns with (111) peak using the Scherrer's equation, were decreased from 67.1 nm to 50.8 nm as increasing of nitrogen gas flow rate.

The AFM technique was used to study the surface morphology, roughness, of the as-deposited films. Figure 6 shows the AFM images of the TiCrN thin films as a function of nitrogen gas flow rate. The small grains with triangle shape spread across the surface were investigated at low nitrogen gas flow rate of 4 sccm (figures 6(a)). When the nitrogen gas flow rate was increased, the coalescence of grains tend to form the bigger as the nitrogen gas flow rate increased. The RMS roughness values which obtained from AFM images were significantly decreased from 4.8 to 1.4 nm as a function of nitrogen gas flow rate. It can be noticed that the evolution of surface morphology and surface roughness were dependence on the nitrogen gas flow rate.

Figure 7 shown the FE-SEM cross-sectional images of the TiCrN thin films with different nitrogen gas flow rate. The as-deposited TiCrN thin films show columnar structure which was grown continuously from the substrate to the top surface and correspond to the zone 2 of to the Thornton's structure zone model (SMZ). The columns are less defected and are often faceted at the surface. Furthermore, the microstructure of the films also shows dense and compact columnar.

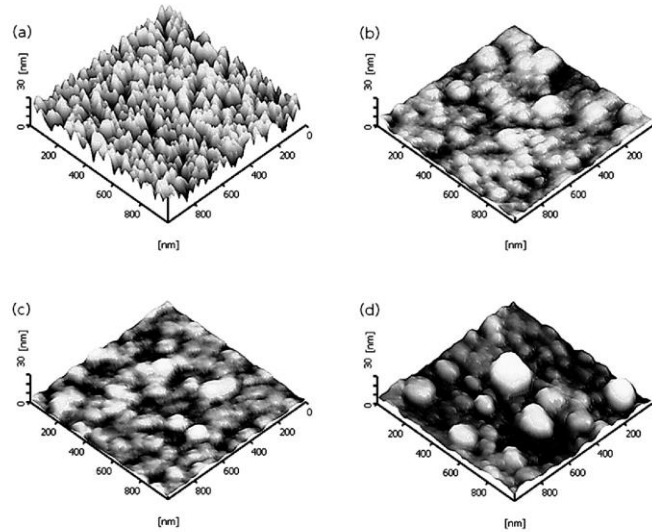


Figure 6 AFM images of the TiCrN films deposited at  
(a)  $N_2 = 4$  sccm, (b)  $N_2 = 6$  sccm, (c)  $N_2 = 8$  sccm, (d)  $N_2 = 10$  sccm,

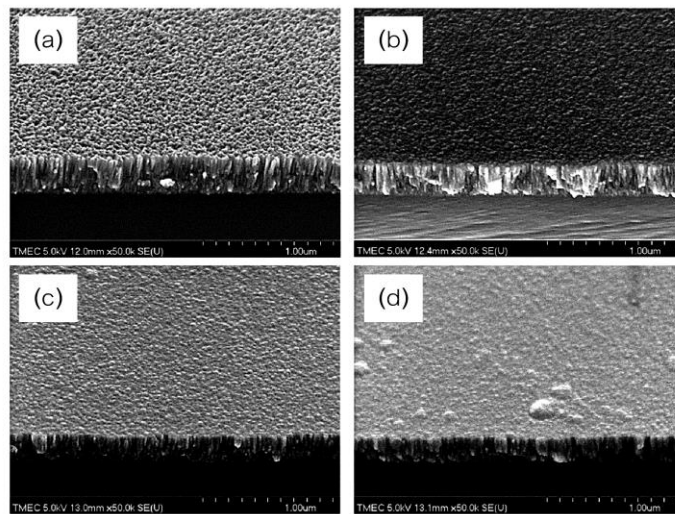


Figure 7 FE-SEM images of the TiCrN films deposited at  
(a)  $N_2 = 4$  sccm, (b)  $N_2 = 6$  sccm, (c)  $N_2 = 8$  sccm, (d)  $N_2 = 10$  sccm,



### Conclusion

The ternary nitride nanostructured TiCrN thin films were successfully deposited on Si-wafer by reactive DC magnetron sputtering method from mosaic target without external heating and biasing to the substrate. The as-deposited thin films formed solid solutions with the fcc NaCl phase at all nitrogen gas flow rate. The lattice constants of the as-deposited films gradually change with increasing the nitrogen gas flow rate. Crystal size and the thickness decreased with increasing the nitrogen gas flow rate. The chemical composition, Ti Cr and N contents, in the as-deposited films were varied with the nitrogen gas flow rate. The FE-SEM results revealed that the nitrogen gas flow rate affected the evolution of the microstructure. The cross section analysis showed compact columnar structure and dense morphology.

### Acknowledgement

This work was financially supported by the Research Grant of Burapha University through National Research Council of Thailand (Grant no. 34/2559 - extended).

### References

- Callister, W.D. (2007). **Materials science and engineering: an introduction**. 7<sup>th</sup> ed. New York: John Wiley & Sons.
- Golosoc, D.A., Melnikov, S.N. & Dostanko, A.P. (2012). Calculation of the elemental composition of thin films deposited by magnetron sputtering of mosaic targets. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**. 48(1), 52-59.
- Lee, K.H., Park, C.H., Yoon, Y.S. & Lee, J.J. (2001). Structure and properties of  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x)$  N coatings produced by the ion-plating method. **Thin Solid Films**. 385, 167-173.
- Paksunchai, C., Denchitcharoen, S., Chaiyakun, S. & Limsuwan, P. (2012). Effect of sputtering current on structure and morphology of  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x)$  N thin films deposited by reactive unbalanced magnetron co-sputtering. **Procedia Engineering**. 32, 875-881.
- Shum, P.W., Li, K.Y. & Shen, Y.G. (2004). Improvement of high-speed turning performance of Ti-Al-N coatings by using a pretreatment of high-energy ion implantation. **Surface and Coatings Technology**. 198, 414-419.

- Wang, W.L., Zhang, R.Q., Liao, K.J., Sun, Y.W. & Wang, B.B. (2000). Nucleation and growth of diamond films on aluminum nitride by hot filament chemical vapor deposition. **Diamond and Related Materials**. 9, 1660-1663.
- Witit-anun, N. & Teekhaboot, A. (2016). Effect of Ti sputtering current on structure of TiCrN thin films prepared by reactive DC magnetron co-sputtering. **Key Engineering Materials**. 675-676, 181-184.
- Witit-anun, N. & Buranawong, A. (2017). Effect of deposition time on structure of TiAlN thin films deposited by reactive DC magnetron co-sputtering. **Applied Mechanics and Materials**. 866, 318-321.

.....