



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลของปริมาณโครเมียมต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์
ที่เตรียมด้วยวิธีแอคทีฟแมกนีตรอนโคสไปตเตอริง

Effect of Chromium Contents on Structure of TiCrN Thin Film

Prepared by Reactive Magnetron Co-Sputtering Method

อดิศร บุรณวงศ์

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้
จากเงินอุดหนุนจากรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)
ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2560
มหาวิทยาลัยบูรพา

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลของปริมาณโครเมียมต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์
ที่เตรียมด้วยวิธีแอคทีฟแมกนีตรอนโคสปีดเตอริง
Effect of Chromium Contents on Structure of TiCrN Thin Film Prepared
by Reactive Magnetron Co-Sputtering Method

อดิศร บุรณวงศ์

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยบูรพา

บทสรุปสำหรับผู้บริหาร (Executive Summary)

ข้าพเจ้า ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อดิศร บูรณวงศ์ รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยบูรพา ประเภทงบประมาณเงินรายได้ จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) มหาวิทยาลัยบูรพา ในหัวข้อโครงการวิจัย เรื่อง “ผลของปริมาณโครเมียมต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมด้วยวิธีอีพิตอกซ์แมกนีตรอนโคสปีดเตอริง” (Effect of Chromium Contents on Structure of TiCrN Thin Film Prepared by Reactive Magnetron Co-Sputtering Method) สัญญาเลขที่ 28/2560 (เพิ่มเติม) ได้รับงบประมาณรวมทั้งสิ้น 400,000.00 บาท (สี่แสนบาทถ้วน) ระยะเวลาดำเนินงาน 1 ปี (ระหว่างวันที่ 1 ตุลาคม 2559 ถึง 30 กันยายน 2560)

บทคัดย่อ

ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ (TiCrN) เคลือบด้วยวิธีอีพิตอกซ์แมกนีตรอนโคสปีดเตอริง เพื่อศึกษาผลของปริมาณโครเมียมต่อโครงสร้างของฟิล์มที่เคลือบได้ โดย โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ลักษณะพื้นผิว ความหนาและองค์ประกอบทางเคมี ศึกษาด้วยเทคนิค XRD, FE-SEM และ EDX ตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มที่เคลือบได้เป็นสารละลายของแข็งของ (Ti,Cr)N โดยโครงสร้างของฟิล์มเปลี่ยนแปลงตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนและปริมาณโครเมียม (1) กรณีแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ขนาดผลึกของฟิล์มมีค่าในช่วง 14.9 – 31.7 nm และค่าคงที่แลตทิซมีค่าในช่วง 4.133 - 4.197 Å ส่วนความหนามีค่าลดลงจาก 1230 nm เป็น 480 nm เมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน สำหรับการวิเคราะห์ภาคตัดขวางแสดงพบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างแบบคอลัมน์และมึลักษณะแน่นมากขึ้นตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน องค์ประกอบทางเคมีในฟิล์มแปรค่าตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน และ (2) กรณีแปรค่าปริมาณโครเมียม ขนาดผลึกของฟิล์มมีค่าในช่วง 22.4 – 41.6 nm และค่าคงที่แลตทิซมีค่าในช่วง 4.136 - 4.223 Å ส่วนความหนามีค่าลดลงจาก 1689 nm เป็น 642 nm เมื่อเพิ่มปริมาณโครเมียม ภาคตัดขวางแสดงว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างแบบคอลัมน์และมึลักษณะแน่นมากขึ้นตามปริมาณโครเมียม ส่วนองค์ประกอบทางเคมีในฟิล์มแปรค่าตามปริมาณโครเมียม

Output / Outcome

1. การผลิตบุคลากร

โครงการวิจัยนี้มีนิสิต ระดับปริญญาตรี วท.บ.(ฟิสิกส์ประยุกต์) เข้าร่วม 1 คน ได้แก่

ชื่อ-นามสกุล นส.วัลภาภรณ์ พิมพ์จ้อง

หัวข้อโครงการ ผลของอัตราไหลในโตรเจนที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีอีพ็อกซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.อดิศร บุรณวงศ์

หน่วยงาน ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

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

อดิศร บุรณวงศ์, วัลภาภรณ์ พิมพ์จ้อง, ศิริวัชร อลักษณ์สุวรรณ และ นิรันดร์ วิทอนันต์. (2561).

การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีอีพ็อกซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง. วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา, 23(3), 1438-1447.

ข้อเสนอแนะ

1. ฟิล์มบางแข็งที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้เป็นฟิล์มบางของสารประกอบ 3 ชนิด (Ternary Coating) ซึ่งเป็นฟิล์มในลักษณะ 1 ชั้น (Layer) จากเป่าสารเคลือบแบบโคสปีดเตอริงเท่านั้น กรณีนี้อาจส่งผลกระทบต่อโครงสร้างและสมบัติเชิงกลของฟิล์มบางที่เตรียมได้ระดับหนึ่ง อย่างไรก็ตามในช่วงเวลาที่ผ่านไปเริ่มมีการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการเพิ่มประสิทธิภาพของฟิล์มบางแข็งโดยการเพิ่มธาตุเข้าไปในโครงสร้างของฟิล์มอีกหนึ่งชนิดทำให้ได้ฟิล์มบางแข็งของสารประกอบ 4 ชนิด (Quaternary Coating) รวมถึงการเคลือบฟิล์มให้มีลักษณะเป็นระบบฟิล์มหลายชั้น (Multi-layer) ซึ่งจะทำให้ชั้นเคลือบที่ได้มีประสิทธิภาพมากขึ้น

2. การเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคอีพ็อกซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงเป็นวิธีที่ให้ฟิล์มคุณภาพสูงแต่ยังมีข้อด้อยหรือข้อจำกัดบางอย่าง เช่น การเคลือบเพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่มีสมบัติเหมือนเดิมทุกครั้งจำเป็นต้องมีการควบคุมพารามิเตอร์ที่ใช้ในกระบวนการเคลือบอย่างรัดกุม เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงพารามิเตอร์ที่ใช้ในการเคลือบเล็กน้อยก็อาจส่งผลกระทบต่อลักษณะทางกายภาพ โครงสร้างและสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มที่เคลือบได้ ดังนั้นการศึกษามลกระทบของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่เกี่ยวกับการเคลือบต่อสมบัติของฟิล์มเพิ่มเติม เช่น เวลาการเคลือบ ตำแหน่ง ระยะห่างจากหน้าเป่าสารเคลือบถึงวัสดุรองรับ การไปแอสซิงงาน การให้ความร้อนขณะเคลือบ ความดันพื้นฐาน ความดันรวมขณะเคลือบ ฯลฯ ยังคงมีความจำเป็นในการศึกษาวิจัยต่อไป

3. จากงานวิจัยนี้จะเห็นได้ว่าแนวทางการแปรค่าปริมาณโครเมียมทำได้โดยการกำหนดระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป่าสารเคลือบตามแนวราบเป็นค่าต่าง ๆ สามารถกำหนดให้ปริมาณโครเมียมในฟิล์มที่ได้มีค่าแตกต่างกันไป ดังนั้นพารามิเตอร์นี้ยังมีความน่าสนใจสำหรับใช้เป็นแนวทางในการแปรค่าปริมาณธาตุในฟิล์มบางของสารประกอบ 3 ชนิด อื่นได้อีก

ชื่อโครงการวิจัย: ผลของปริมาณโครเมียมต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์
ที่เตรียมด้วยวิธีอีพิตอกซ์แมกนีตรอนโคสปีดเตอริง

นักวิจัย: ผศ.ดร.อดิศร บุรณวงศ์
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

บทคัดย่อ

ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ (TiCrN) เคลือบด้วยวิธีอีพิตอกซ์แมกนีตรอนโคสปีดเตอริง เพื่อศึกษาผลของปริมาณโครเมียมต่อโครงสร้างของฟิล์มที่เคลือบได้ โดย โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ลักษณะพื้นผิว ความหนาและองค์ประกอบทางเคมี ศึกษาด้วยเทคนิค XRD, FE-SEM และ EDX ตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มที่เคลือบได้เป็นสารละลายของแข็งของ (Ti,Cr)N โดยโครงสร้างของฟิล์มเปลี่ยนตาม อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนและปริมาณโครเมียม (1) กรณีแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ขนาดผลึกของฟิล์ม มีค่าในช่วง 14.9 – 31.7 nm และค่าคงที่แลตทิซมีค่าในช่วง 4.133 - 4.197 Å ส่วนความหนามีค่าลดลง จาก 1230 nm เป็น 480 nm เมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน สำหรับการวิเคราะห์ภาคตัดขวางแสดง พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างแบบคอลัมน์และมีลักษณะแน่นมากขึ้นตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน องค์ประกอบทางเคมีในฟิล์มแปรค่าตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน และ (2) กรณีแปรค่าปริมาณโครเมียม ขนาดผลึกของฟิล์มมีค่าในช่วง 22.4 – 41.6 nm และค่าคงที่แลตทิซมีค่าในช่วง 4.136 - 4.223 Å ส่วนความหนามีค่าลดลงจาก 1689 nm เป็น 642 nm เมื่อเพิ่มปริมาณโครเมียม ภาคตัดขวางแสดงว่าฟิล์ม ที่เคลือบได้มีโครงสร้างแบบคอลัมน์และมีลักษณะแน่นมากขึ้นตามปริมาณโครเมียม ส่วนองค์ประกอบ ทางเคมีในฟิล์มแปรค่าตามปริมาณโครเมียม

คำสำคัญ: ฟิล์มบาง ไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ปริมาณโครเมียม อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน
อีพิตอกซ์แมกนีตรอนโคสปีดเตอริง

Research Title: Effect of Chromium Contents on Structure of TiCrN Thin Film Prepared by Reactive Magnetron Co-Sputtering Method

Researcher: Asst.Prof.Dr. Adisorn Buranawong
Department of Physics, Faculty of Sciences, Burapha University

Abstract

Titanium chromium nitride (TiCrN) thin films were deposited by reactive DC magnetron co-sputtering method. The effect of the chromium contents on the as-deposited films' structure was investigated. The crystal structure, microstructure, surface morphology, thickness and elemental composition were characterized by XRD, FE-SEM and EDX technique, respectively. The results showed that the as-deposited films were (Ti,Cr)N solid solution. The structure of the as-deposited films varied with the chromium contents. (1) In case of varied the N₂ gas flow rate, the crystal size was in range of 14.9 – 31.7 nm, the lattice constant was in range of 4.133-4.197 Å. The thickness decreased from 1230 nm to 480 nm with increasing of the chromium contents. The cross section analysis showed compact columnar and dense morphology as increasing of the chromium contents. The elemental composition of the as-deposited films varied with the chromium contents. (2) In case of varied the chromium contents, the crystal size was in range of 22.4–41.6 nm, the lattice constant was in range of 4.136-4.223 Å. The thickness decreased from 1689 nm to 642 nm with increasing of the chromium contents. The cross section analysis showed compact columnar and dense morphology as increasing of the chromium contents. The elemental composition of the as-deposited films varied with the chromium contents.

Keywords: thin film, titanium chromium, chromium contents, N₂ gas flow rate, DC reactive co-sputtering

กิตติกรรมประกาศ

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ของโครงการวิจัยเรื่อง “ผลของปริมาณโครเมียมต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมด้วยวิธีแอคทีฟแมกนีตรอนโคสปัตเตอร์ริง” (Effect of Chromium Contents on Structure of TiCrN Thin Film Prepared by Reactive Magnetron Co-Sputtering Method) ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัย จาก งบประมาณเงินรายได้ จากเงินอุดหนุนจากรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ 2560 มหาวิทยาลัยบูรพา ผ่านสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ (สัญญาเลขที่ 28/2560-เพิ่มเติม)

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

อดิศร บุรณวงศ์

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 | 2 |
| | |
| บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | |
| 2.1 การเคลือบฟิล์มบาง | 3 |
| 2.2 การก่อเกิดฟิล์มบาง | 4 |
| 2.3 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปีดเทอริง | 6 |
| 2.4 ระบบเคลือบแบบดีซีสปีดเทอริง | 8 |
| 2.5 ระบบเคลือบแบบดีซีแมกนีตรอนสปีดเทอริง | 10 |
| 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 11 |
| | |
| บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง | |
| 3.1 วัสดุและเครื่องมือ | 13 |
| 3.2 เครื่องเคลือบฟิล์มบางระบบรีแอคทีฟดีซีสปีดเทอริง | 14 |
| 3.3 การเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ | 15 |
| 3.4 การวิเคราะห์ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ | 16 |
| 3.5 แนวทางการทดลอง | 17 |

สารบัญ

| | หน้า |
|-------------------------------|------|
| บทที่ 4 ผลและอภิปรายผล | |
| 4.1 ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน | 19 |
| 4.2 ผลของปริมาณโครเมียม | 25 |
| บทที่ 5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ | |
| 5.1 สรุปผล | 33 |
| 5.2 ข้อเสนอแนะ | 35 |
| เอกสารอ้างอิง | 36 |
| ภาคผนวก | |
| ภาคผนวก ก ผลผลิตของโครงการ | 38 |
| ภาคผนวก ข ประวัตินักวิจัย | 52 |

สารบัญตาราง

| ตารางที่ | | หน้า |
|----------|---|------|
| 3-1 | เงื่อนไขการเคลือบเมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน | 17 |
| 3-2 | เงื่อนไขการเคลือบเมื่อแปรค่าปริมาณโครเมียม | 18 |
| 4-1 | ค่าแลตทิซ ขนาดผลึก ของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน | 20 |
| 4-2 | ความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน | 22 |
| 4-3 | องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน | 24 |
| 4-4 | ค่าแลตทิซและขนาดผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าปริมาณโครเมียม | 29 |
| 4-5 | ความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าปริมาณโครเมียม | 36 |
| 4-6 | องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าปริมาณโครเมียม | 32 |

สารบัญภาพ

| ภาพที่ | | หน้า |
|--------|--|------|
| 2-1 | ประเภทของกระบวนการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ | 3 |
| 2-2 | การก่อเกิดฟิล์มบาง | 5 |
| 2-3 | อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับผิววัสดุ | 7 |
| 2-4 | ไดอะแกรมของเครื่องเคลือบสุญญากาศแบบดีซีสปัตเตอร์ริง | 8 |
| 2-5 | ผลของความดันในระบบที่มีผลต่ออัตราเคลือบ ค่ายึดและกระแสไฟฟ้าในระบบสปัตเตอร์ริงของนิเกิลที่ใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโตรดที่วางห่างกัน 4.5 cm | 9 |
| 2-6 | การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก | 10 |
| 2-7 | การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่างๆ โดย a , b , c เป็นการเคลื่อนที่ของประจุในสนามแม่เหล็กอย่างเดียว ส่วน d และ e เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าร่วมกันในลักษณะต่างๆ | 10 |
| 3-1 | ไดอะแกรมของเครื่องเคลือบที่ใช้ในงานวิจัย | 14 |
| 3-2 | เครื่องเคลือบระบบสปัตเตอร์ริงที่ใช้เคลือบในงานวิจัย | 14 |
| 4-1 | รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน | 21 |
| 4-2 | เปรียบเทียบค่าคงที่แลตทิซและมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน | 21 |
| 4.3 | ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มที่ได้จากเทคนิค FE-SEM เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน | 23 |
| 4.4 | องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่ได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน | 24 |
| 4.5 | รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าปริมาณโครเมียม | 27 |
| 4.6 | ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าปริมาณโครเมียม | 28 |
| 4.7 | เปรียบเทียบค่าคงที่แลตทิซและมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าปริมาณโครเมียม | 28 |
| 4.8 | ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มที่ได้จากเทคนิค FE-SEM เมื่อแปรค่าปริมาณโครเมียม | 30 |
| 4.9 | องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่ตำแหน่งต่าง ๆ | 32 |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

การปรับปรุงผิววัสดุโดยการเคลือบให้มีสมบัติตามต้องการกำลังได้รับความสนใจจากกลุ่มนักวิจัยและภาคอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเคลือบแข็ง (hard coating) ด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง (sputtering) ซึ่งเป็นวิธีเคลือบที่ให้ฟิล์มบางคุณภาพสูง สามารถควบคุมโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มได้ง่าย อีกทั้งยังขยายกระบวนการสู่ระดับอุตสาหกรรมได้ไม่ยุ่งยากนัก ที่สำคัญวิธีสปัตเตอร์ริงยังเป็นการเคลือบที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม (environmentally friendly) ทั้งนี้ช่วงแรกนิยมใช้ฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) เนื่องจากมีสมบัติดีหลายด้าน เช่น มีสัมประสิทธิ์การเสียดทานต่ำ มีเสถียรภาพทางเคมีและความร้อนดี (Liu, Duh, Chung, & Wang, 2005) มีความแข็งสูงประมาณ 20 GPa (Chu, Shum, & Shen, 2006) แต่ยังมีข้อจำกัดคือเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงเกิน 500 °C (Shum, Tam, Li, Zhou, & Shen, 2004) การแก้ปัญหาแนวทางหนึ่ง คือ การเพิ่มอะตอมของธาตุบางชนิดเช่น โครเมียม (Cr) ทำให้ได้สารประกอบไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ (TiCrN) ซึ่งมีคุณภาพดีกว่าไทเทเนียมไนไตรด์ เนื่องจากมีความแข็งสูง ด้านทานการสึกหรอดีและการเกิดออกซิเดชันสูงอีกด้วย (Lee, Park, Yoon, & Lee, 2001) ทำให้ไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ได้รับความสนใจจากกลุ่มวิจัยและภาคอุตสาหกรรมเพิ่มขึ้น ส่งผลให้มีการวิจัยเกี่ยวกับการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ด้วยเงื่อนไขและวิธีเตรียมที่แตกต่างกันเพิ่มขึ้น ซึ่งพบว่าฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิวและสมบัติที่ต่างกัน (Lee, Kim, Lee, & Kwon, 2001) แสดงให้เห็นว่ากระบวนการเคลือบและเงื่อนไขการเคลือบมีผลต่อสมบัติของฟิล์ม โดยการปรับค่าตัวแปรหรือเงื่อนไขที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ ทำให้ได้ฟิล์มที่มีโครงสร้างตามความต้องการตามลักษณะและรูปแบบการใช้งานได้หลากหลายยิ่งขึ้น

การเตรียมฟิล์มบางแข็งของไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ด้วยวิธีสปัตเตอร์ริงอาจแบ่งได้ 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 แต่วิธีหนึ่งที่น่าสนใจอย่างกว้างขวางคือการเคลือบโดยใช้การเคลือบแบบเป้าร่วม หรือ วิธีโคสปัตเตอร์ริง (co-sputtering) เนื่องจากมีข้อดีประการ เช่น ให้ฟิล์มที่มีความบริสุทธิ์สูง ควบคุมอัตราเคลือบของฟิล์มได้ง่าย สามารถเคลือบฟิล์มลงบนวัสดุรองรับได้หลายชนิด หรือปรับเปลี่ยนตัวแปรต่าง ๆ ในการเคลือบฟิล์ม เช่น ความดัน

อัตราการผลิตของแก๊สรีแอกทีฟ อุณหภูมิของวัสดุรองรับระหว่างเคลือบ ฯลฯ เพื่อให้ฟิล์มบางที่เคลือบได้ มีโครงสร้างผลึก และลักษณะพื้นผิวและสมบัติต่างๆ สำหรับใช้ปรับปรุงฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ในการเคลือบแข็งผิวชิ้นงานได้ อีกทั้งเทคนิคโคสปีดเตอริง เป็นการใส่เป่าสารเคลือบแบบแยกออกจากกันซึ่งประกอบไปด้วยเป่าสารเคลือบไทเทเนียมและโครเมียม ซึ่งมีตัวแปรที่ใช้ในกระบวนการเคลือบหลากหลาย ทำให้สามารถปรับเปลี่ยนโครงสร้างผลึกและสมบัติของฟิล์มบางให้เหมาะสมตามต้องการ

ทั้งนี้เป็นที่ทราบกันดีโดยทั่วไปสำหรับงานวิจัยด้านเทคโนโลยีฟิล์มบางว่าสมบัติของฟิล์มที่เคลือบได้ มักสัมพันธ์กับลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง เช่น โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ความหนาและลักษณะพื้นผิว ฯลฯ ดังนั้นการปรับเปลี่ยนลักษณะเฉพาะของฟิล์มเพียงเล็กน้อยก็อาจทำให้สมบัติของฟิล์มเปลี่ยนไป โดยการศึกษาเกี่ยวกับฟิล์มวาเนเดียมไนไตรด์ในช่วงที่ผ่านมาส่วนใหญ่เน้นศึกษาเกี่ยวกับสมบัติเชิงกล ไฟฟ้าและแม่เหล็ก แต่การศึกษาถึงผลของเงื่อนไขการเคลือบเช่น กำลังไฟฟ้า การไบแอส อัตราไหลแก๊ส หรือการให้ความร้อน ฯลฯ ต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มยังมีน้อยมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งผลของอัตราไหลแก๊สที่ใช้เคลือบต่อโครงสร้างของฟิล์ม ดังนั้นการศึกษาค้นคว้าถึงผลของเงื่อนไขการเคลือบต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่เคลือบได้ จึงยังคงมีความสำคัญและจำเป็นที่ต้องศึกษาวิจัยต่อไป

รายงานวิจัยนี้เป็นรายงานผลการศึกษาค้นคว้าเตรียมฟิล์มบางแข็งของไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ด้วยเทคนิครีแอกทีฟแมกนีตรอนโคสปีดเตอริงที่อุณหภูมิห้อง โดยเน้นศึกษาผลของปริมาณโครเมียมในฟิล์มต่อโครงสร้างของฟิล์มที่ได้ เช่น โครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิว และองค์ประกอบทางเคมี ทั้งนี้ผู้วิจัยเชื่อว่าผลของงานวิจัยนี้จะป็นแนวทางหนึ่งในการพัฒนาองค์ความรู้ ความเข้าใจ ในการเคลือบฟิล์มบางซึ่งสามารถใช้เป็นข้อมูลเบื้องต้นสำหรับการนำไปใช้ในกระบวนการเคลือบฟิล์มบางแข็งเชิงอุตสาหกรรมให้มีคุณภาพที่ดีขึ้น รวมไปถึงสามารถนำองค์ความรู้ที่ได้จากงานวิจัยนี้ไปประยุกต์ใช้ในงานด้านอื่น ๆ ของอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาผลของปริมาณโครเมียมต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมด้วยวิธีรีแอกทีฟแมกนีตรอนโคสปีดเตอริง

1.3 ขอบเขตการศึกษา

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาค้นคว้าเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์จากวิธีรีแอกทีฟแมกนีตรอนโคสปีดเตอริง บนแผ่นซิลิกอน ตัวแปรในการศึกษาคือปริมาณโครเมียมในฟิล์ม สำหรับลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่ศึกษาคือ โครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิว และองค์ประกอบทางเคมี ด้วยเทคนิค XRD, FE-SEM และ EDS ตามลำดับ

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

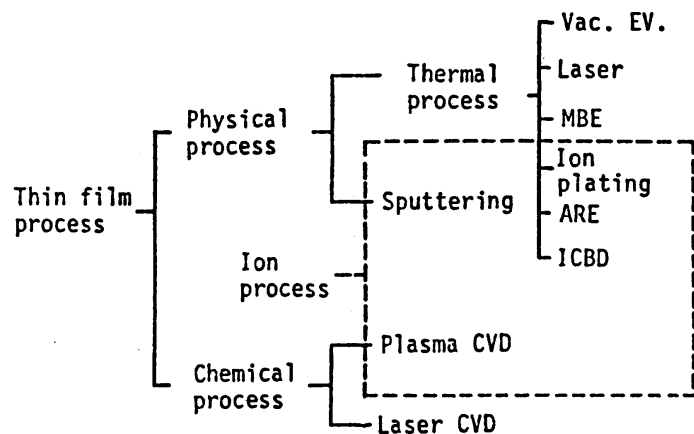
2.1 การเคลือบฟิล์มบาง

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 ซึ่งจะทำให้ไอระเหยของสารเคลือบมีการชนกับอนุภาคอื่นภายในภาชนะสุญญากาศ 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

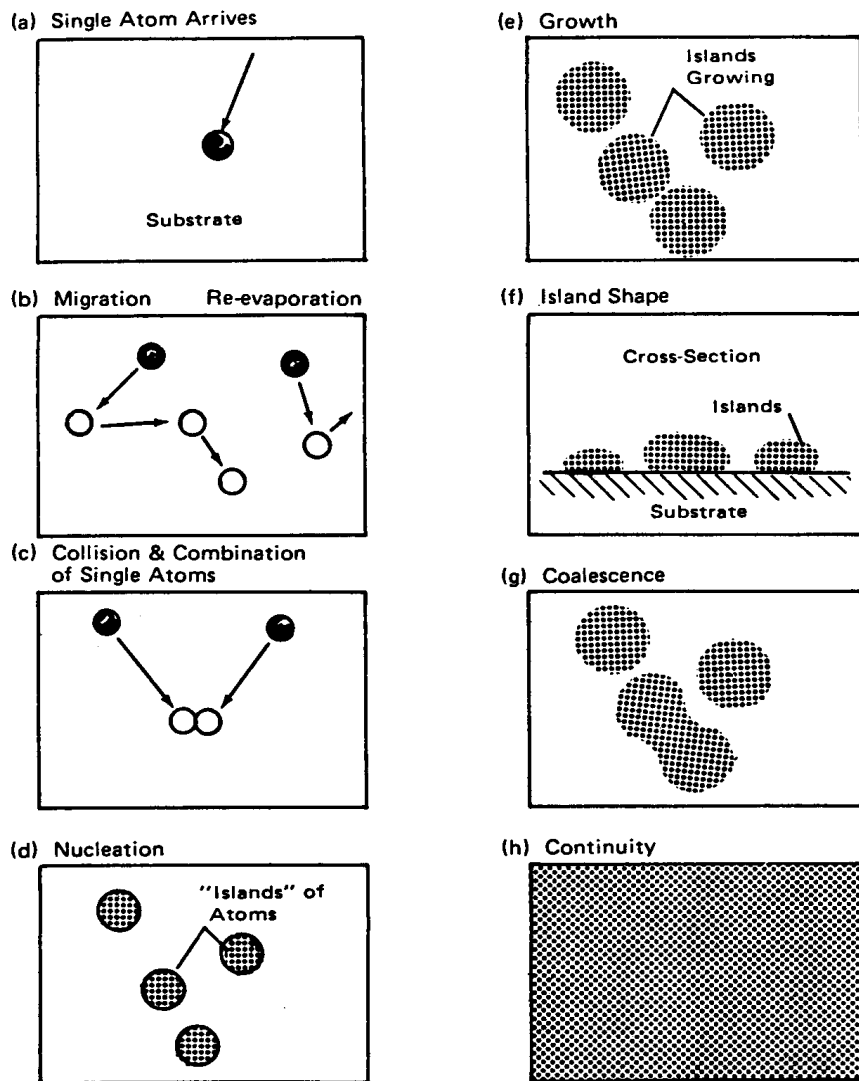
2. การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์ (Physical Process) เป็นการเคลือบที่อาศัยการทำให้อะตอมของสารเคลือบหลุดออกจากผิวแล้วฟุ้งกระจายหรือวิ่งเข้าไปจับและยึดติดกับผิวของวัสดุรองรับ เช่น วิธีระเหยสาร (Evaporation) และ วิธีสปัตเตอริง (Sputtering) เป็นต้น

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)) ในช่วงเวลาหนึ่งอะตอมของสารเคลือบอาจเกิดการระเหยกลับและเกิดการรวมตัวกันระหว่างอะตอมที่มีการแพร่ด้วยกัน 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) ด้วยการรวมกันเป็นก้อนของกลุ่มอะตอมจะเกิดขึ้นจนกระทั่งเชื่อมต่อกันอย่างต่อเนื่อง (ภาพที่ 2-2 (h)) การเชื่อมต่อกันอย่างต่อเนื่องจะเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์เมื่อฟิล์มมีความหนาโดยเฉลี่ยประมาณ 0.04 - 0.05 μm ลักษณะผิวของฟิล์มบางขณะเกิดการรวมกลุ่มอะตอมจะดูคล้ายเนินเขาและหุบเขา เมื่อพิจารณาการเกิดฟิล์มในสภาวะที่เป็นกลุ่มอะตอม (Island) พบว่าอาจเป็นกลุ่มของผลึกเดี่ยวหรือกลุ่มของผลึกคู่หรือมากกว่านั้น ซึ่ง

กลุ่มอะตอมเหล่านี้จะตกเคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นวัสดุหลายผลึก ทิศทางการจัดเรียงตัว (Orientation) ของแต่ละกลุ่มอะตอมนั้นจะเป็นแบบสุ่ม (Random) ทำให้ได้ฟิล์มบางที่มีโครงสร้างเป็นหลายผลึกด้วย แต่ถ้ายิ่งกลุ่มอะตอมเหล่านี้ตกเคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นผลึกเดี่ยว การจัดเรียงตัวของฟิล์มก็จะมีลักษณะเป็นผลึกเดี่ยว และเรียกการเกิดฟิล์มแบบผลึกเดี่ยวประเภทนี้ว่า 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 (Chapman, 1980)

เมื่อผิวหน้าของวัสดุถูกระดมยิงด้วยอนุภาคพลังงานสูงจะทำให้เกิดการสีกกร่อนและมีอนุภาคที่ผิวหน้าของวัสดุนั้นหลุดมา เนื่องจากการชนของอนุภาคพลังงานสูงกับอนุภาคที่ผิวหน้า ปรากฏการณ์ที่อนุภาคผิวหน้าวัสดุหลุดออกมาเรียกว่า 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

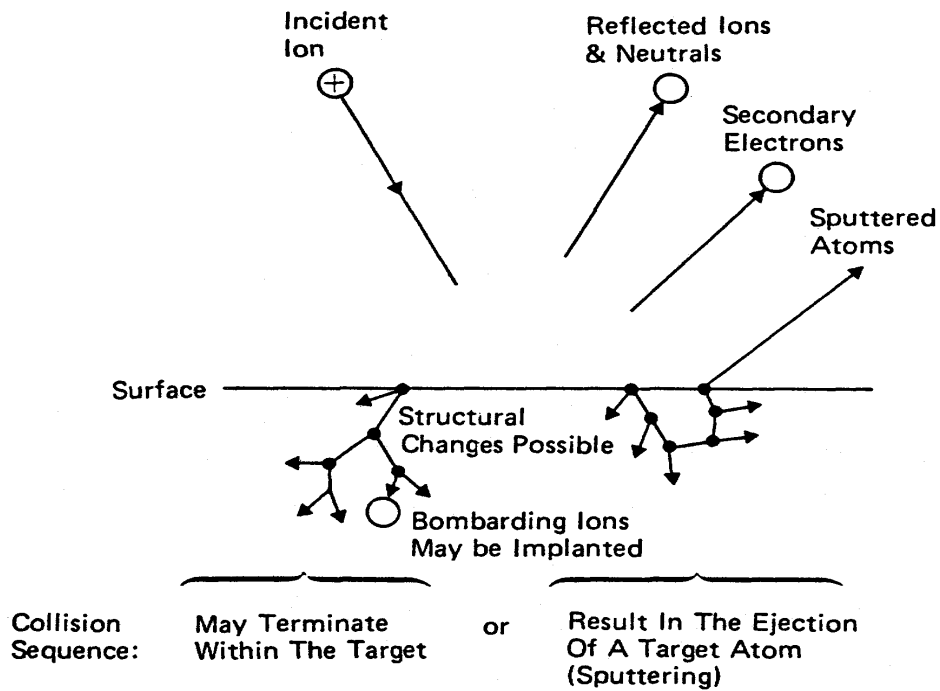
1.1 การสะท้อนที่ผิวหน้าของไอออน (Reflected Ion and Neutral) ไอออนอาจสะท้อนกลับจากผิวหน้าซึ่งส่วนใหญ่จะสะท้อนออกมาในรูปของอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้าอันเกิดจากการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ผิวเป้าสารเคลือบ

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) โดยเรียกการจัดตัวใหม่ของโครงสร้างผิวหน้านี้อา Alterd Surface Layer

1.5 การสปัตเตอริง (Sputter) การชนของไอออนอาจทำให้เกิดกระบวนการชนกันแบบต่อเนื่องระหว่างอะตอมของเป้าอันทำให้เกิดการปลดปล่อยอะตอมจากเป้าสารเคลือบซึ่งเรียกว่า กระบวนการสปัตเตอริง



ภาพที่ 2-3 อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับผิววัสดุ (Chapman, 1980)

2. กระบวนการสปัตเตอริง เป็นกระบวนการที่อะตอมผิวหน้าของวัสดุถูกทำให้หลุดออกมาด้วยการชนของอนุภาคพลังงานสูง โดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิววัสดุดังกล่าว กระบวนการนี้อุณหภูมิที่วิ่งเข้าชนอาจเป็นกลางทางไฟฟ้าหรือมีประจุก็ได้ ดังนั้นสิ่งที่จำเป็นในกระบวนการสปัตเตอริง คือ

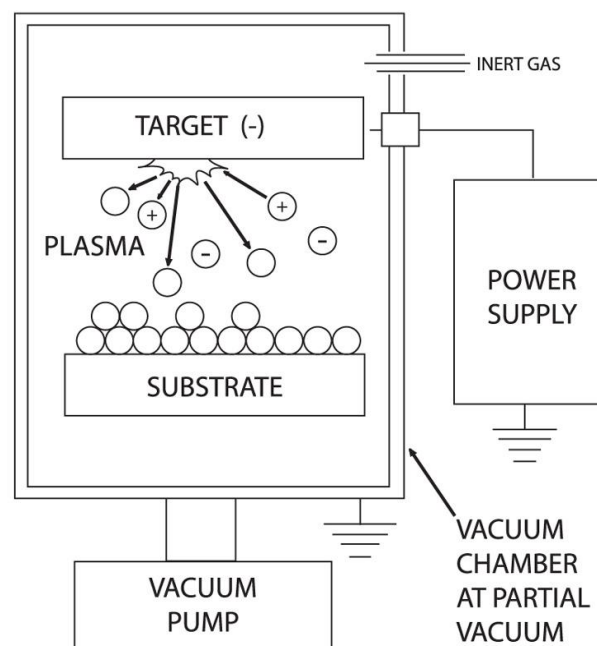
2.1 เป้าสารเคลือบ ทำหน้าที่เป็นเป้าให้อนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนจนมีการปลดปล่อยอะตอมของสารเคลือบลงเคลือบบนวัสดุรองรับ

2.2 อนุภาคพลังงานสูง ซึ่งวิ่งชนเป้าสารเคลือบ แล้วทำให้อะตอมของเป้าสารเคลือบหลุดออกมา ปกติอนุภาคพลังงานสูงนี้อาจเป็นกลางทางไฟฟ้า เช่น นิวตรอน หรืออะตอมของธาตุต่าง ๆ โดยการเร่งไอออนของแก๊สในสนามไฟฟ้าเป็นอนุภาควิ่งชนเป้าสารเคลือบซึ่งให้อัตราการปลดปล่อยเป้าสารเคลือบสูงเพียงพอกับความต้องการ

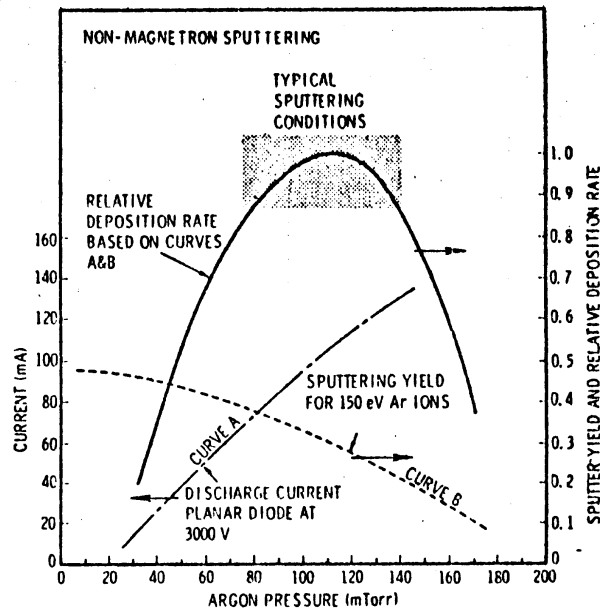
2.3 การผลิตอนุภาคพลังงานสูง อนุภาคพลังงานสูงในระบบสปัตเตอริงนี้จะต้องถูกผลิตขึ้นอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้กระบวนการเคลือบเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องจนได้ความหนาฟิล์มบางตามต้องการ ซึ่งทำได้หลายวิธี เช่น ใช้ลำอนุภาคจากป้อนไอออนที่มีปริมาณการผลิตไอออนในอัตราสูง หรือจากกระบวนการโกลว์ดิสชาร์จ เนื่องจากป้อนไอออนมีราคาค่อนข้างสูงและให้อิออนในพื้นที่แคบ กระบวนการสปัตเตอริงทั่วไปในระดับอุตสาหกรรมจึงนิยมใช้กระบวนการโกลว์ดิสชาร์จในการผลิตอนุภาคพลังงานสูง

2.4 ระบบเคลือบแบบดีซีสปัตเตอริง

ภาพที่ 2-4 แสดงระบบเคลือบแบบดีซีสปัตเตอริง (Bunshah, 1994; Smith, 1995) ประกอบด้วย คาโทด คือ แผ่นเป้าสารเคลือบและอโนด คือ ที่วางวัสดุรองรับหรือชิ้นงานที่ต้องการเคลือบ ปกติจะห่างประมาณ 4 cm - 10 cm เพื่อป้องกันการสูญเสียอะตอมสารเคลือบที่ผนังของภาชนะสุญญากาศ ทั้งนี้โดยทั่วไปแล้วระยะดาร์คสเปซ อยู่ระหว่าง 1 cm - 4 cm โดยอโนดจะอยู่บริเวณเนกาทีฟโพล ส่วนอุปกรณ์ทำงานจะอยู่ในช่วงแอบนอร์มอลโกล์วดิสชาร์จ แก๊สที่ใช้เป็นแก๊สเฉื่อยซึ่งให้ยึดสูงและไม่ทำปฏิกิริยากับสารเคลือบ (ปกติใช้แก๊สอาร์กอน) ขณะเกิดโกล์วดิสชาร์จ กระบวนการไอออไนเซชันจะรักษาสภาพโกล์วดิสชาร์จไว้ตราบที่ระยะดาร์คสเปซไม่มาก กว่าระยะระหว่างคาโทดและอโนด เมื่อความดันลดลงหรือแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดสูงขึ้น ระยะปลดการชนของอิเล็กตรอนจะสูงขึ้น ทำให้ระยะดาร์คสเปซขยายตัวออกและแหล่งผลิตไอออนในระบบมีปริมาณน้อยกระแสลดลงและอะตอมที่ถูกสปัตเตอริงมีปริมาณลดลงตามปริมาณของไอออนและกระแสไฟฟ้าในระบบที่ความดันต่ำกว่า 10^{-2} mbar ระยะดาร์คสเปซจะยาวกว่าระยะระหว่างอิเล็กโตรดและกระแสไฟฟาลดลงเป็นศูนย์ ทำให้การผลิตไอออนสิ้นสุดลงและไม่มีอะตอมหลุดออกจากเป้าสารเคลือบเนื่องจากการสปัตเตอริงอีก



ภาพที่ 2-4 ไดอะแกรมของเครื่องเคลือบสุญญากาศแบบดีซีสปัตเตอริง



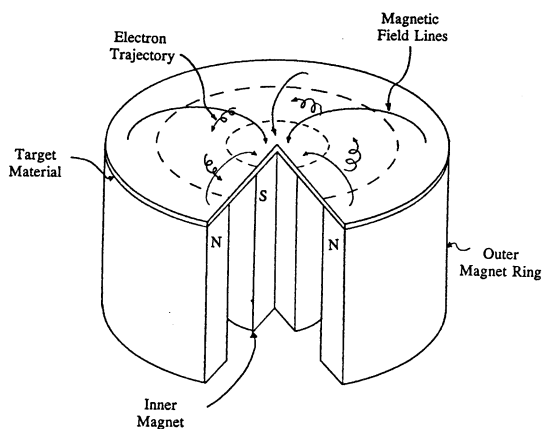
ภาพที่ 2-5 ผลของความดันในระบบที่มีผลต่ออัตราเคลือบ ค่าyield และกระแสไฟฟ้าในระบบสปัตเตอร์ของนิเกิลที่ใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโตรดที่วางห่างกัน 4.5 cm (Vossen & Kerns, 1978)

ขณะที่ความดันสูงขึ้นระยะการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะลดลงบริเวณการผลิตไอออนมีปริมาณสูงขึ้น กระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรเพิ่มขึ้นและกระบวนการสปัตเตอร์เกิดขึ้นในอัตราสูงตามความดัน ดังแสดงในภาพที่ 2-5 เส้นกราฟ A ขณะที่ความดันภายในระบบสูงขึ้นระยะการชนระหว่างโมเลกุลของแก๊สมีค่าลดลง อะตอมสารเคลือบที่หลุดออกจากเป้าจะส่งผ่านเคลือบบนวัสดุรองรับได้ยากจากการชนกับโมเลกุลของแก๊สและสะท้อนกลับสู่เป้าสารเคลือบหรือสูญเสียสู่ผนังภาชนะสุญญากาศทำให้ค่าของyield จากการสปัตเตอร์มีค่าลดลง แต่เมื่อความดันสูงขึ้น ดังภาพที่ 2-5 เส้นกราฟ B ผลรวมระหว่างyield และกระแสไอออนจะทำให้อัตราการเคลือบมีค่าสูงสุดที่ความดันค่าหนึ่งทั้งนี้พบว่าการสปัตเตอร์นิเกิลเมื่อใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโตรดที่วางห่างกัน 4.5 cm ในแก๊สอาร์กอน การเคลือบจะหยุดที่ความดันมีค่าต่ำกว่า 2.6×10^{-4} mbar และที่ความดันสูงกว่า 1.6×10^{-5} mbar โดยอัตราเคลือบจะมีค่าสูงสุดและลดลงเมื่อความดันสูงเกินค่านี้ ดังนั้นบริเวณที่เหมาะสมกับกระบวนการสปัตเตอร์คือบริเวณที่ให้อัตราการเคลือบสูงและประสิทธิภาพดีที่สุด จากภาพที่ 2-10 พบว่าความดันที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบคือ 1.0×10^{-5} mbar ความหนาแน่นกระแสประมาณ 1.0 mA/cm^2 ด้วยอัตราเคลือบ $0.036 \text{ } \mu\text{m/min}$ ซึ่งค่อนข้างต่ำในขณะที่ใช้แรงดันไฟฟ้าค่อนข้างสูง (Vossen & Kerns, 1978)

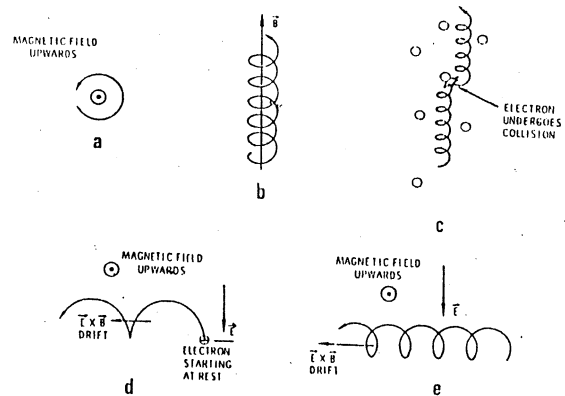
2.5 ระบบเคลือบแบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์

อัตราการเกิดสปัตเตอร์นั้นจะขึ้นกับผลคูณระหว่างอีลด์และปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบ ดังนั้นการเพิ่มอัตราการสปัตเตอร์นั้นนอกจากจะทำได้โดยการเพิ่มอีลด์แล้วยังทำได้โดยการเพิ่มปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ ซึ่งในระบบดีซีสปัตเตอร์ ปกติทำได้เพียงการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรด หรือเพิ่มความดัน ซึ่งจะมีขีดจำกัดสูงสุดที่ ความหนาแน่นกระแสประมาณ 1 mA/cm^2 และความดันประมาณ $1.33 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ นอกจากนี้ยังพบว่าในระบบ ดีซี สปัตเตอร์ ทั่วไปอะตอมของแก๊สที่จะเกิดการไอออไนซ์มีค่าน้อยกว่า 1% นอกจากนี้ยังมีข้อเสียเมื่อความดันสูงขึ้นจะทำให้ปริมาณแก๊สที่แทรกตัวในฟิล์มบางที่ได้มีค่าสูงด้วย (Bunshan, 1994)

ต่อมาได้มีการพัฒนาระบบใหม่คือ ระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอร์ (Bunshan, 1994; Smith, 1995) ซึ่งเป็นการใช้สนามแม่เหล็กช่วย โดยจ่ายสนามแม่เหล็กให้มีทิศทางกับผิวหน้าเป้าสารเคลือบและมีทิศตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าซึ่งจะช่วยเพิ่มระยะทางเดินของอิเล็กตรอนให้ยาวขึ้น โดยอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้ง (ภาพที่ 2-6) ทำให้การไอออไนซ์เนื่องจากการชนระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมแก๊สเฉื่อยมีค่าสูงขึ้นซึ่งจะทำให้อัตราการสปัตเตอร์สูงขึ้นด้วย



ภาพที่ 2-6 การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก (Bunshah, 1994)



ภาพที่ 2-7 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่างๆ โดย a , b , c เป็นการเคลื่อนที่ของประจุในสนามแม่เหล็กอย่างเดียว ส่วน d และ e เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าร่วมกันในลักษณะต่างๆ (Bunshah, 1994)

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Aouadi et al., (2004) ได้ทำการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ด้วยวิธี Ion beam assist deposition บนซิลิกอนและเหล็กกล้าไร้สนิม แบบให้ความร้อนระหว่างเคลือบเท่ากับ 150 และ 400 °C โดยควบคุมปริมาณความเข้มข้นของไทเทเนียมและโครเมียมในฟิล์มบางด้วยการควบคุมอัตราการระเหยในกระบวนการเคลือบ จากนั้นนำฟิล์มบางที่ได้ไปศึกษาโครงสร้างผลึก องค์ประกอบทางเคมี สมบัติทางแสงและสมบัติเชิงกลด้วยเทคนิค XRD, XPS, spectroscopic ellipsometry, nanoindentation และ wear testing ผลจากเทคนิค XRD, XPS พบว่าฟิล์มเคลือบที่อุณหภูมิเท่ากับ 150 °C เกิดเป็น solid solution ในขณะที่อุณหภูมิเท่ากับ 400 °C เป็นแบบนาโนคอมโพสิต จากการวัดค่าคงที่ทางแสงด้วยเทคนิค spectroscopic ellipsometry พบว่า องค์ประกอบธาตุและเฟสมีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่าคงที่ทางแสงที่วัดได้ สำหรับความแข็งที่วัดจากเทคนิค nanoindentation ก็มีค่าขึ้นอยู่กับองค์ประกอบธาตุในฟิล์มบาง โดยฟิล์มบางที่เป็นแบบนาโนคอมโพสิตจะแข็งที่สุดซึ่งมีความแข็งเท่ากับ 30 GPa และ ค่ามอดุลัสยืดหยุ่นเท่ากับ 300 GPa ส่วนสมบัติด้านไทรโบโลยีจากการศึกษาด้วย ball-on-disk tribometer บนฟิล์มบางที่ไม่เคลือบบนเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 440 C โดยใช้ load เท่ากับ 50 N จำนวน 1.5 ล้านครั้ง ด้วยความเร็วรอบเป็น 180 rpm ฟิล์มบางที่เคลือบที่อุณหภูมิสูงจะไม่เกิดรอยสึกหรอ

Vishnyakov et al., (2006) ทำการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ลงบนซิลิกอนด้วยวิธีการใช้ลำไอออนช่วย จากนั้นนำฟิล์มบางที่เคลือบได้ไปศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค Rutherford Backscattering Spectroscopy, X-ray Diffraction, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Cross-sectional Transmission Electron Microscopy และ nanoindentation testing ตามลำดับ จากงานวิจัยพบว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้มีโครงสร้างอยู่ในรูปแบบเดียวกับ TiN ระนาบ (111) แบบ FCC ผลการวิเคราะห์จากเทคนิค XPS พบว่ามีออกซิเจนอยู่ในฟิล์มบางจำนวนเล็กน้อย นอกจากนี้ยังพบว่าความแข็งก็มีความสัมพันธ์กับองค์ประกอบของธาตุในฟิล์มบาง โดยความแข็งมีค่าสูงสุดเท่ากับ 30 GPa เมื่อมีปริมาณธาตุไทเทเนียมเท่ากับ 15 % โครเมียมเท่ากับ 35 % ซึ่งสาเหตุที่มีความแข็งสูงสุดเนื่องจากการกระจายตัวของเกิดการเกิด dislocation ที่มีพลังงานสูง นอกจากนี้พบว่าจะเกิดโครงสร้าง Cr₂N เสมอ เมื่อปริมาณอะตอมไนโตรเจนน้อย โดยใช้ลำไอออนช่วยในการเพิ่มอะตอมไนโตรเจนนั้นทำให้เกิด CrN

Uglov et al., (2008) ทำการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ด้วยวิธีคาโทดิกอาร์คในบรรยากาศของไนโตรเจนพร้อมกับใช้ไอออนของโลหะระดมยิงไปยังวัสดุรองรับในระหว่างการเคลือบไปด้วย โดยในการเคลือบจะใช้การผสมพลาสมาที่มีเข้มข้นต่างๆ กันของไทเทเนียมและโครเมียม จากการทดลองพบว่าองค์ประกอบของธาตุแต่ละชนิดจะกระจายตัวไปทั่วฟิล์มบาง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางมีทั้งโครงสร้างผลึกแบบ solid solution เพียงอย่างเดียว และ solid solution ผสมกับโครงสร้าง TiN ทั้งนี้ องค์ประกอบของธาตุและองค์ประกอบของเฟสในฟิล์มบางจะมีความเสถียรจนถึง 800 °C ในส่วนของอุณหภูมิในการอบอ่อนสูงนั้นส่งผลโดยตรงต่อความเป็นผลึกในกระบวนการ solid solution โดยทำให้เกิด

โครงสร้างผลึก CrN และ FeCr นอกจากนี้ยังพบว่าการจัดเรียงตัวใหม่ของโครเมียมในฟิล์มบางส่งผลให้ค่าคงที่แลตทิซในโครงสร้างผลึกเพิ่มขึ้น

Wolfe et al., (2011) ได้อธิบายผลการสังเคราะห์และลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง (Ti,Cr)N ที่เคลือบบนเหล็กกล้าไร้สนิม AM355 ด้วย cathodic arc physical vapor deposition (PVD) โดยใช้หัวเคลือบหลายหัวเพื่อปรับปรุงความต้านทานการสึกกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิม ซึ่งในงานวิจัยศึกษาผลของกระแสไฟฟ้าที่ให้กับเป้าโครเมียมและการให้ศักย์ไบแอสกับวัสดุรองรับ ฟิล์มบางที่เคลือบได้นำไปศึกษาด้วยเทคนิค X-ray diffraction, scanning electron microscopy, electron probe microanalysis, scanning transmission electron microscopy, scratch adhesion testing และ erosion testing ตามลำดับ โดยพบว่าฟิล์มบางมีความหนาในระดับนาโนประกอบไปด้วยชั้นของ TiN และ CrN เป็นส่วนใหญ่ จากเทคนิค EPMA แสดงให้เห็นว่าเปอร์เซ็นต์อะตอมโครเมียมในฟิล์มบางเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าที่ให้กับเป้าโครเมียม แต่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่ม ศักย์ไบแอสกับวัสดุรองรับ ในส่วนของเทคนิค XRD และ STEM พบว่า ฟิล์มบางมีโครงสร้างผลึกอยู่หลายแบบประกอบไปด้วย โครงสร้างผลึกแบบ B1 NaCl โดยโครงสร้าง CrN เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าที่ให้กับเป้าโครเมียม ในขณะที่ปริมาณ macro particle เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าที่ให้กับเป้าโครเมียม และลดลงเมื่อเพิ่มศักย์ไบแอสกับวัสดุรองรับ ฟิล์มบางมีความแข็งอยู่ในช่วง 1700 – 2800 HV มีการยึดเกาะดีขึ้นเมื่ออัตราส่วนระหว่างโครเมียมต่อไทเทเนียมเพิ่มขึ้น โดยฟิล์มบางที่มีอัตราส่วนระหว่างโครเมียมต่อไทเทเนียมสูงสุดและศักย์ไบแอสกับวัสดุรองรับต่ำสุดจะมีความต้านทานการสึกกร่อนดีที่สุด

Paksunchai et al., (2012) ได้เคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ($Ti_{1-x}Cr_x$)N ที่มีองค์ประกอบของธาตุแตกต่างกัน โดยทำการแปรค่ากระแสไฟฟ้าที่ให้กับเป้าโครเมียมตั้งแต่ 0.4 - 1.0 A ลงบนวัสดุรองรับ คือ ซิลิกอนระนาบ (100) และ กระจกสไลด์ด้วยเทคนิค ริแอกทีฟ อันบาลานซ์ แมกนีตรอน โคสปีดเตอริง โดยไม่มีการให้ความร้อนและศักย์ไบแอสกับวัสดุรองรับในระหว่างการเคลือบ 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 เมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าที่ให้กับเป้าสารเคลือบ ขนาดผลึกซึ่งคำนวณจาก Scherrer formula มีค่าโดยประมาณอยู่ระหว่าง 12 -13 nm จากเทคนิค AFM แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าที่ให้กับเป้าโครเมียมทำให้ความหยาบผิวมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 3 เป็น 7 nm และความหนาเพิ่มขึ้นจาก 400 เป็น 900 nm นอกจากนี้จากภาคตัดขวางของฟิล์มบางแสดงถึงโครงสร้างที่มีความแน่นและมีลักษณะเป็นคอลัมน์

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) มี 2 ชนิด คือ ไทเทเนียม (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 Scanning Electron Microscopy ศึกษาโครงสร้างจุลภาค ความหนา และภาคตัดขวาง ใช้เครื่อง Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE- SEM), Hitachi, S-4700

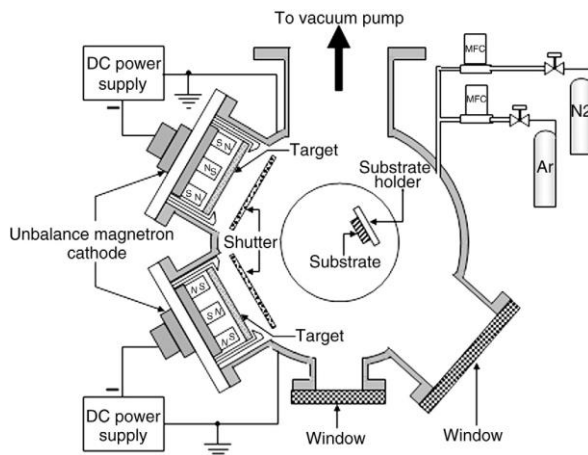
2.3 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ศึกษาองค์ประกอบของธาตุของฟิล์ม ใช้ เครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) ของ EDAX ซึ่งต่อพ่วงอยู่กับกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ของ LEO รุ่น 1450VP

3.2 เครื่องเคลือบฟิล์มบางระบบรีแอคทีฟทีซีเอสปิดเตอริง

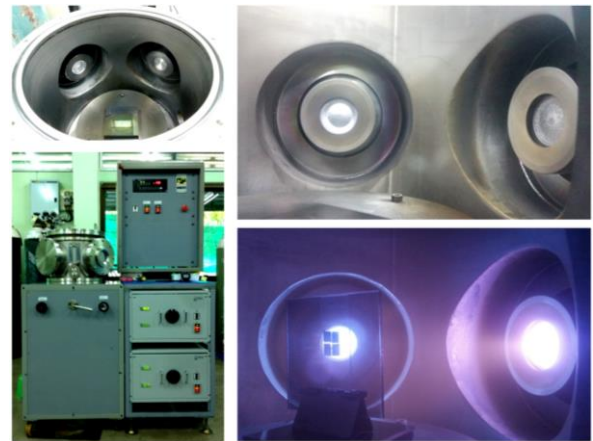
เครื่องเคลือบในวิจัยนี้เป็นระบบทีซีอีอนบาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอริง (ภาพที่ 3-1 และ ภาพที่ 3-2) ซึ่งมีส่วนประกอบสำคัญ 2 ส่วนดังนี้ คือ

1. ส่วนระบบสุญญากาศ ห้องเคลือบทรงกระบอกทำจากสแตนเลส มีขนาดเส้น31.0 cm ความสูง 31.0 cm ชุดระบบเครื่องสูบลสุญญากาศประกอบด้วย เครื่องสูบบแบบแปรไอแบบระบายความร้อนด้วยน้ำ และมีเครื่องสูบลโรตารี เป็นเครื่องสูบลท้าย วัดความดันด้วยมาตรวัดความดัน PFEIFFER ประกอบด้วย ส่วนแสดงผลรุ่น TPG262 และ มาตรวัดความดันชนิด Compact Full Range Gauge รุ่น PKR251

2. ส่วนระบบเคลือบ ประกอบด้วย แมกนีตรอนคาโทด ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 5 cm จำนวน 2 หัว ระบายความร้อนด้วยน้ำติดตั้งเป้าไททาเนียม (Ti) และโครเมียม (Cr) พร้อมภาคจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรง ใช้แก๊สอาร์กอนความบริสุทธิ์สูง (99.999%) เป็นแก๊สสปัตเตอริง ใช้แก๊สไนโตรเจนความบริสุทธิ์สูง (99.999%) เป็นแก๊สไวปฏิกิริยา ควบคุมการจ่ายแก๊สด้วย Mass Flow Controller ของ MKS type247D



ภาพที่ 3-1 ไดอะแกรมของเครื่องเคลือบ
ที่ใช้ในงานวิจัย



ภาพที่ 3-2 เครื่องเคลือบระบบสปัตเตอริง
ที่ใช้เคลือบในงานวิจัย

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 5×10^{-5} mbar

2. การเคลือบฟิล์มบาง : ขั้นนี้เป็นการเคลือบชิ้นงานตามที่ต้องการภายหลังการทำความสะอาดหน้าเป้าโดยการ pre-sputtering แล้ว โดยเริ่มจากการจ่ายแก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจนเข้าห้องเคลือบเพื่อทำการเคลือบ ในขั้นนี้หากต้องการควบคุมความดันรวมขณะเคลือบ (P_t) สามารถทำได้โดยการปรับวาล์วสุญญากาศสูงของเครื่องเคลือบเพื่อเพิ่มหรือลดอัตราการสูบของเครื่องสูบ เพื่อให้ได้ความดันตามต้องการ (ปกติกำหนดให้เท่ากับ 5×10^{-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 2θ 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 ผู้วิจัยได้เตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนโตรด์บนแผ่นซิลิกอน โดยแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนและปริมาณโครเมียมจากนั้นนำฟิล์มที่เคลือบได้ไปศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์ม โดยแบ่งเป็น 2 การทดลองดังนี้

การทดลองที่ 1 การศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

วิธีการทดลอง

1. การเคลือบฟิล์ม ขั้นตอนนี้เป็นการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนโตรด์บนแผ่นซิลิกอน โดยการแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน เพื่อศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนโตรด์ กำหนดให้อัตราไหลแก๊สอาร์กอนคงที่เท่ากับ 20.0 sccm โดยควบคุมความดันรวมขณะเคลือบให้คงที่เท่ากับ 5×10^{-3} mbar กระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียมและโครเมียมคงที่เท่ากับ 900 mA และ 300 mA ตามลำดับ ใช้เวลาเคลือบนาน 30 นาที และแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน 4 ค่าคือ 4.0, 8.0 และ 12.0 sccm (ตารางที่ 3-1)

2. การศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์ม โดยศึกษาโครงสร้างผลึก ขนาดผลึก ค่าคงที่แลตทิซ ความหนา โครงสร้างจุลภาค ภาคตัดขวาง และองค์ประกอบทางเคมี

ตารางที่ 3-1 เงื่อนไขการเคลือบเมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

| เงื่อนไข | รายละเอียด |
|---|------------------------|
| เป้าสารเคลือบ | ไทเทเนียม และ โครเมียม |
| วัสดุรองรับ | แผ่นซิลิกอน |
| ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ (cm) | 15 |
| ความดันพื้น (mbar) | 2.0×10^{-5} |
| ความดันรวม (mbar) | 5.0×10^{-3} |
| อัตราไหลแก๊สอาร์กอน (sccm) | 20.0 |
| อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm) | 4.0, 8.0, 12.0 |
| กระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียม (mA) | 900 |
| กระแสไฟฟ้าของเป้าโครเมียม (mA) | 300 |
| เวลาเคลือบ (min) | 60 |

การทดลองที่ 2 การศึกษาผลของปริมาณโครเมียม

วิธีการทดลอง

1. การเตรียมฟิล์ม ขั้นนี้เป็นการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนโตรดบนแผ่นซิลิกอน ในการทดลองนี้แปรค่าปริมาณโครเมียมโดยแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบตามแนวราบ ตั้งแต่ตำแหน่งที่ใกล้เป้าสารเคลือบไทเทเนียม (-8 cm) ผ่านกึ่งกลางระหว่างเป้าสารเคลือบทั้งสองเป้า (0 cm) ไปยังตำแหน่งที่ใกล้เป้าสารเคลือบโครเมียม (8 cm) เพื่อศึกษาผลของปริมาณโครเมียมต่อโครงสร้างฟิล์ม กำหนดให้อัตราไหลแก๊สอาร์กอนต่อไนโตรเจนคงที่เท่ากับ 30.0: 2.5 sccm โดยควบคุมความดันรวมขณะเคลือบให้คงที่เท่ากับ 5×10^{-3} mbar กระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียมและโครเมียมคงที่เท่ากับ 900 mA และ 300 mA ตามลำดับ ใช้เวลาเคลือบนาน 60 นาที และแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบตามแนวราบ 5 ค่า คือ -8, -4, 0, 4 และ 8 cm (ตารางที่ 3-2)
2. การศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์ม โดยศึกษาโครงสร้างผลึก ขนาดผลึก ค่าคงที่แลตทิซ ความหนา โครงสร้างจุลภาค ทัศนตัดขวาง และองค์ประกอบทางเคมี

ตารางที่ 3-2 เงื่อนไขการเคลือบเมื่อแปรค่าปริมาณโครเมียม

| เงื่อนไข | รายละเอียด |
|--|---------------------------------|
| เป้าสารเคลือบ | ไทเทเนียม และ โครเมียม |
| วัสดุรองรับ | แผ่นซิลิกอน |
| ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ (cm) | 15 |
| ระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบตามแนวราบ (cm) | -8, -4, 0, 4 และ 8 |
| ปริมาณโครเมียม (At%) | 0.11, 0.21, 0.45, 0.69 และ 0.93 |
| ความดันพื้น (mbar) | 2.0×10^{-5} |
| ความดันรวม (mbar) | 5.0×10^{-3} |
| อัตราไหลแก๊สอาร์กอนต่อไนโตรเจน (sccm) | 30.0 : 2.5 |
| กระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียม (mA) | 900 |
| กระแสไฟฟ้าของเป้าโครเมียม (mA) | 300 |
| เวลาเคลือบ (min) | 60 |

บทที่ 4

ผลและอภิปรายผล

4.1 ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่ได้เมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนในช่วง 4.0 – 12.0 sccm มีผลการศึกษาซึ่งประกอบด้วยลักษณะ โครงสร้างผลึก ค่าคงที่แลตทิซ ขนาดผลึก ลักษณะพื้นผิว ความหนา โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบธาตุ โดยมีผลการศึกษาดังนี้

1. โครงสร้างผลึก

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบบนแผ่นซิลิกอนด้วยเทคนิค XRD พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (ภาพที่ 4-1) จากภาพพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้มีการเปลี่ยนแปลงไปตามค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน โดยที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 4 sccm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เฉพาะที่มุม 62.90° ปรากฏเป็นพีกเด่นชัดเจน เมื่อนำมุมเลี้ยวเบนที่ได้ไปเปรียบเทียบกับมาตรฐาน JCPDS พบว่ามุมเลี้ยวเบนอยู่ระหว่างโครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์มาตรฐาน (JCPDS NO: 87-0633) และโครงสร้างโครเมียมไนไตรด์มาตรฐาน (JCPDS NO: 77-0047) ชั้นนี้สรุปได้ว่าฟิล์มที่เคลือบได้คือฟิล์มบางของไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ระนาบ (220) เมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเป็น 8 sccm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม $37.21^\circ, 43.05^\circ$ และ 63.04° โดยฟิล์มบางที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ระนาบ (111), (200) และ (220) ตามลำดับ มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นโดมฐานกว้าง และยังพบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุมการเลี้ยวเบนมุมเดิมอยู่ สุดท้ายเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นเป็น 12 sccm พบว่าที่มุมการเลี้ยวเบนเท่ากับ 37.21° มีความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้น แต่ที่มุมการเลี้ยวเบนอื่นยังมีลักษณะเป็นโดมฐานกว้าง ทั้งนี้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ยังคงแสดงโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์เช่นกัน

จากผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนมีผลต่อโครงสร้างผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้ โดยเมื่อที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนน้อยที่สุดที่ 4 sccm พบเฉพาะรูปแบบการเลี้ยวเบนของระนาบ (220) เท่านั้น ซึ่งเรียกว่า ระนาบนี้มีการจัดเรียงตัวเป็นแบบ prefer orientation สำหรับอัตราไหลแก๊สนี้ เมื่อเพิ่มอัตราการแก๊สไนโตรเจนจนมีค่ามากที่สุดถึง 12 sccm พบว่า มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของระนาบ (111) และ (200) เพิ่มขึ้น อีกทั้งความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่ระนาบ (111) มีค่าเพิ่มขึ้น โดยที่ระนาบ (111) มีการจัดเรียงตัวเป็นแบบ prefer orientation เนื่องจากมีความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบนี้มีค่าสูงที่สุดเมื่อเทียบกับระนาบการเลี้ยวเบนอื่น ๆ การที่ฟิล์มบางมีการฟอร์มตัว ที่ระนาบต่าง ๆ

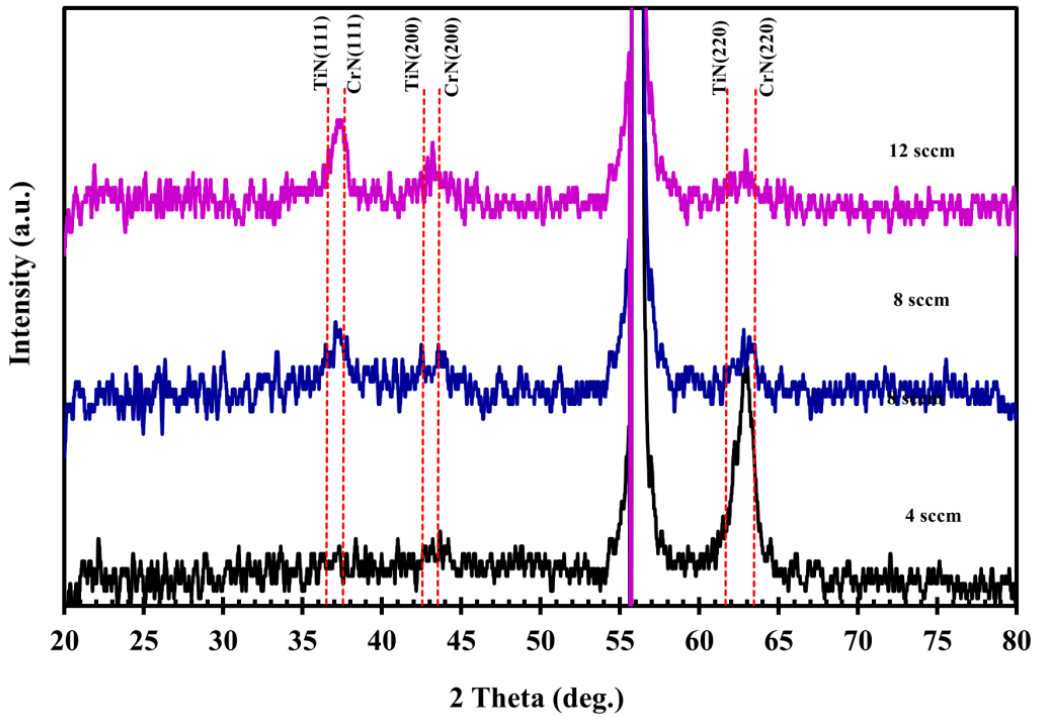
อาจมาจากพลังงานของสารเคลือบที่เปลี่ยนไปส่งผลต่อพลังงานในการจัดเรียงตัวของระนาบต่าง ๆ นอกจากนี้ในขณะการฟอร์มตัวเป็นฟิล์มบาง อะตอมสารเคลือบจะลดพลังงานพื้นผิว (surface energy) ให้มีค่าน้อยที่สุด ซึ่งพลังงานพื้นผิวนี้อาจควบคุมการจัดเรียงตัวของระนาบแบบ prefer orientation ระนาบต่าง ๆ (Pang et al., 2015)

สำหรับค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ซึ่งคำนวณจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงในตารางที่ 4-1 พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าคงที่แลตทิซอยู่ในช่วง 4.133 Å - 4.197 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 เห็นได้จากค่าของมุมเลี้ยวเบนต่ำลงจาก 37.90° เป็น 37.30° ดังแสดงในภาพที่ 4-2

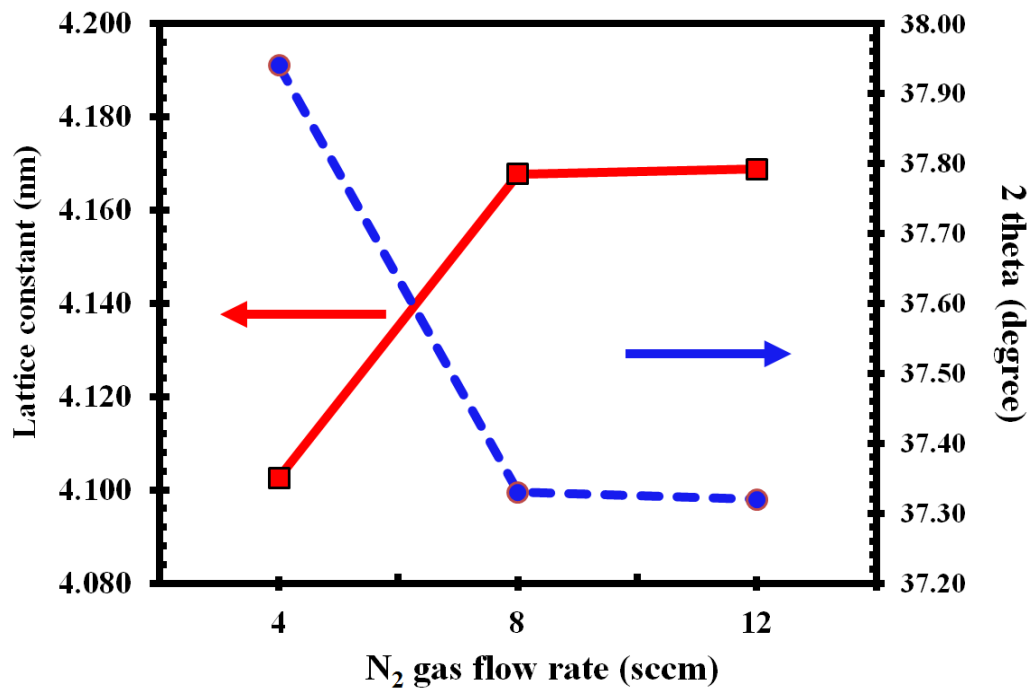
ส่วนขนาดผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์คำนวณด้วยสมการ Scherrer จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เคลือบได้ในภาพที่ 4-1 พบว่าขนาดผลึกที่คำนวณได้เปลี่ยนแปลงสอดคล้องกันกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ทั้งนี้เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ผลึกมีขนาดเพิ่มขึ้นทั้งระนาบ (111) และ (200) ในขณะที่ระนาบ (220) ผลึกมีขนาดเพิ่มขึ้นและลดลง โดยที่ระนาบ (111) และ (200) มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 19.7 nm เป็น 22.3 nm และ จาก 11.3 nm เป็น 13.7 nm ตามลำดับ ขณะที่ระนาบ และ (220) ผลึกมีขนาดเพิ่มขึ้นและลดลงอยู่ในช่วง 14.9 nm เป็น 20.0 nm ดังแสดงในตารางที่ 4-1

ตารางที่ 4-1 ค่าคงที่แลตทิซ ขนาดผลึก ของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

| อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm) | Lattice constant (Å) | | | Crystal size (nm) | | |
|--------------------------------|----------------------|------------|------------|-------------------|------------|------------|
| | TiCrN(111) | TiCrN(200) | TiCrN(220) | TiCrN(111) | TiCrN(200) | TiCrN(220) |
| 4 | - | - | 4.174 | - | - | 18.62 |
| 8 | 4.172 | 4.133 | 4.166 | 19.72 | 11.38 | 20.04 |
| 12 | 4.181 | 4.197 | 4.182 | 22.35 | 13.67 | 14.89 |



ภาพที่ 4-1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน



ภาพที่ 4-2 เปรียบเทียบค่าคงที่แลตทิซและมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน

2. โครงสร้างจุลภาค ลักษณะพื้นผิวและความหนา

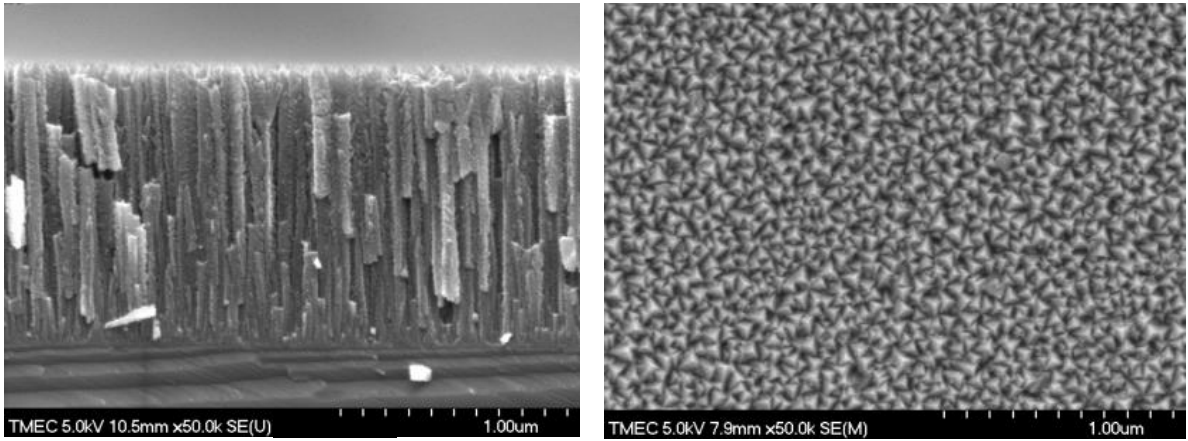
ภาพที่ 4-3 แสดงโครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มบางที่เคลือบได้ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าพื้นผิวและเกรนของฟิล์มบางเปลี่ยนไปตามอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน เมื่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 4 sccm พบว่าเกรนมีลักษณะเป็นเกล็ดเหลี่ยม กระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์มบาง และยังมีช่องว่างระหว่างเกรนอยู่รอบ ๆ เกรนทุกเกรน เมื่อเพิ่มอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเป็น 8 sccm เกรนมีลักษณะเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมอย่างเห็นได้ชัด โดยมีลักษณะกลมขนาดเล็กเกาะกันหนาแน่นบางพื้นที่ แต่ยังมีช่องว่างระหว่างเกรน สุดท้ายเมื่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มสูงสุดเป็น 12 sccm เกรนยังคงมีลักษณะและการจัดเรียงตัวแบบเดิม

สำหรับภาคตัดขวางฟิล์มบางที่เคลือบได้ดังแสดงในภาพที่ 4-3 พบว่า ที่อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 4 sccm ฟิล์มบางมีโครงสร้างภาคตัดขวางเป็นคอลัมน์าร์ โดยมีช่องว่างระหว่างเกรนอย่างเห็นได้ชัด และ พบว่ามีโครงสร้างแบบคอลัมน์าร์และมีลักษณะค่อนข้างแน่นขึ้นเมื่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจนมีค่าเท่ากับ 12 sccm ทั้งนี้ลักษณะคอลัมน์าร์ที่พบในฟิล์มบางจะสอดคล้องกันกับแบบจำลองโครงสร้างโซนที่เป็นแบบ Zone T (Smith, 1995)

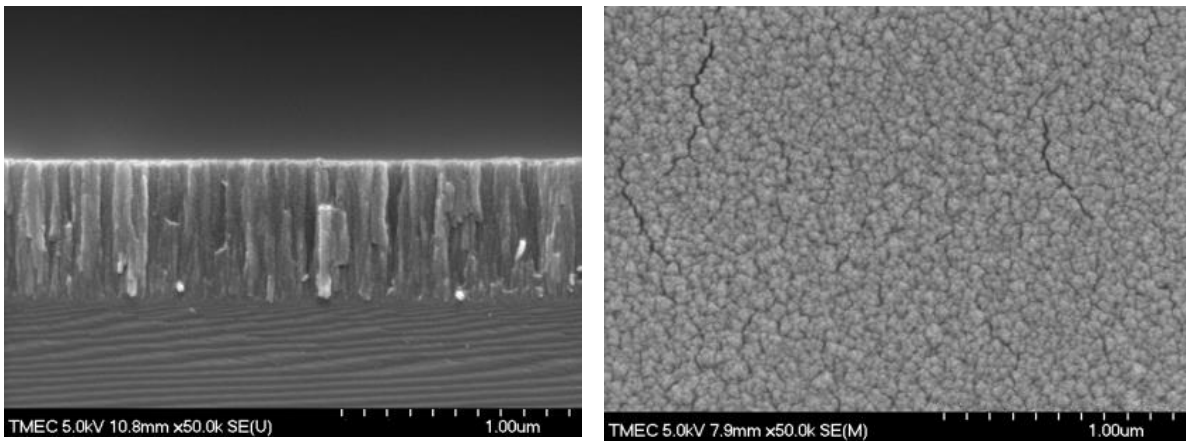
สำหรับความหนาของฟิล์มบางที่ได้จากภาคตัดขวาง พบว่าที่อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 4 sccm มีค่าเท่ากับ 1230 nm เมื่อเพิ่มอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 6 sccm ฟิล์มบางมีความหนาลดลงเป็น 610 nm และความหนา ยังคงลดลงจนมีค่าเท่ากับ 480 nm เมื่อเพิ่มอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 12 sccm ดังแสดงในตารางที่ 4-2 จากการทดลองสรุปได้ว่าเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนทำให้ฟิล์มบางมีความหนาลดลง สาเหตุเนื่องจากเมื่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นทำให้อะตอมของธาตุไนโตรเจนมีการแตกตัวมากขึ้นแล้วไปฟอร์มตัวเป็นสารประกอบไนไตรด์ที่บริเวณหน้าเป่าสารเคลือบ เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า “target poisoning” ส่งผลให้การสปีดเตอริงสารเคลือบให้หลุดออกมาจากเป่าสารเคลือบไทเทเนียมและโครเมียมทำได้ยากขึ้น ทำให้อัตราการเคลือบลดลงจนมีผลให้ความหนาของฟิล์มบางลดลงไปในที่สุด (Safi, 2000)

ตารางที่ 4-2 ความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

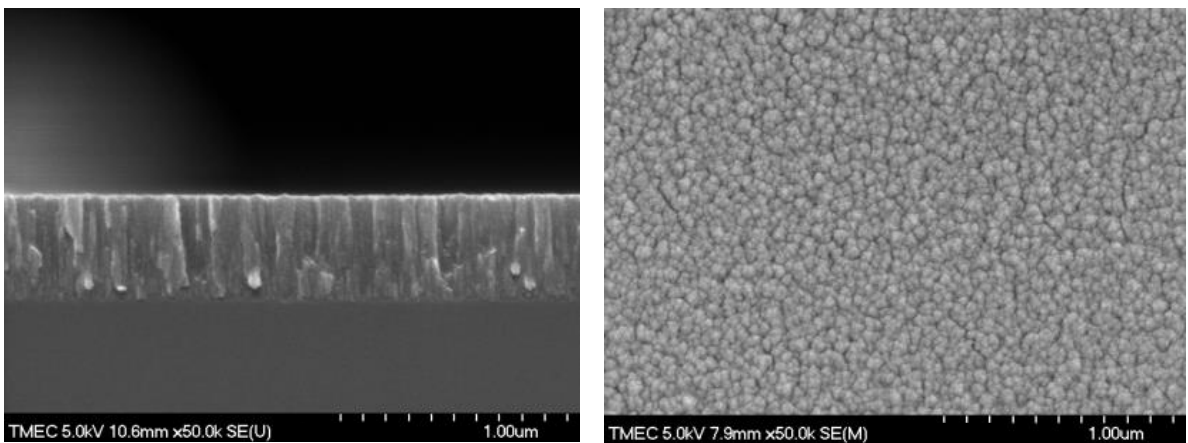
| อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm) | ความหนา (nm) |
|--------------------------------|-----------------|
| 4.0 | 1230 |
| 8.0 | 610 |
| 10.0 | 480 |



(a)



(b)



(c)

ภาพที่ 4-3 ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มที่ได้เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM
เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน
(a) 4.0 sccm, (b) 8.0 sccm, (c) 12.0 sccm

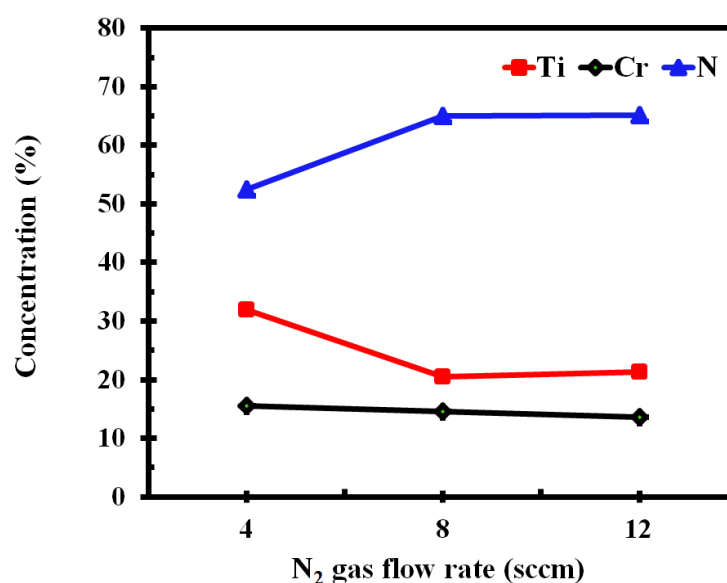
3. องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม

ภาพที่ 4-4 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนโตรดที่ได้ในงานวิจัยนี้ สำหรับองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางที่เคลือบได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มบางที่ได้ทั้งหมดมี ธาตุไทเทเนียม โครเมียม และ ไนโตรเจน เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนต่าง ๆ แปรตามค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ จากการวิเคราะห์พบว่า องค์ประกอบธาตุของฟิล์มบางที่เคลือบได้มีการเปลี่ยนแปลงดังนี้คือ ปริมาณธาตุไทเทเนียมลดลงจาก 31.87% เป็น 21.80 % เช่นเดียวกับ ปริมาณธาตุโครเมียมลดลงจาก 15.61 % เป็น 13.61 % ในขณะที่ปริมาณธาตุไนโตรเจนมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 52.47% เป็น 65.15% ตามลำดับ เมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนจาก 4 เป็น 12 sccm (ตารางที่ 4-3)

การที่ปริมาณไนโตรเจนในฟิล์มบางที่เคลือบได้มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนนั้นเป็นการเพิ่มจำนวนอะตอมของไนโตรเจน ซึ่งเข้าไปทำปฏิกิริยากับอะตอมของสารเคลือบเพิ่มมากขึ้น จนส่งผลให้มีปริมาณธาตุไนโตรเจนที่ฟอร์มตัวอยู่ในฟิล์มบางที่เคลือบได้มีปริมาณเพิ่มมากขึ้นไปด้วย สอดคล้องกับงานวิจัยของ Lin et al. (2010) ที่ทดลองแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน แล้วพบว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้มีปริมาณธาตุไนโตรเจนเพิ่มขึ้นไปตามการเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการเคลือบ

ตารางที่ 4-3 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

| อัตราไหลแก๊ส ไนโตรเจน (sccm) | องค์ประกอบ (At%) | | | x= Ti/(Ti+Cr) | y= N/(Ti+Cr) | องค์ประกอบ ของฟิล์ม (Ti _x Cr _{1-x} N _y) |
|------------------------------------|------------------|-------|-------|------------------|-----------------|---|
| | Ti | Cr | N | | | |
| 4 | 31.92 | 15.61 | 52.47 | 0.67 | 1.10 | Ti _{0.67} Cr _{0.33} N _{1.10} |
| 8 | 20.45 | 14.59 | 64.96 | 0.58 | 1.85 | Ti _{0.58} Cr _{0.42} N _{1.85} |
| 10 | 21.28 | 13.56 | 65.15 | 0.61 | 1.87 | Ti _{0.61} Cr _{0.39} N _{1.87} |



ภาพที่ 4-4 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่ได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

4.2 ผลของปริมาณโครเมียม

ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่มีปริมาณโครเมียมต่างๆ ซึ่งได้จากการแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบตามแนวราบตั้งแต่ -8 cm ถึง + 8 cm ผลการศึกษาประกอบด้วยโครงสร้างผลึก ค่าคงที่แลตทิซ ขนาดผลึก ลักษณะพื้นผิว ความหนา โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบธาตุ โดยมีผลการศึกษาดังนี้

1. โครงสร้างผลึก

ภาพที่ 4-5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากเทคนิค XRD ของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบตามแนวราบในกระบวนการเคลือบ ผลการศึกษาพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ได้เปลี่ยนแปลงไปตามระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบตามแนวราบ โดยฟิล์มที่ได้เมื่อใช้ค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบตามแนวราบเท่ากับ -8 cm (ปริมาณโครเมียม : x เท่ากับ 0.11) พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 36.96° , 42.78° , 62.18° และ 74.74° เมื่อนำมุมเลี้ยวเบนที่ได้ไปเปรียบเทียบกับมาตรฐาน JCPDS พบว่ามุมเลี้ยวเบนอยู่ระหว่างโครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์มาตรฐาน (JCPDS NO: 87-0633) และโครงสร้างโครเมียมไนไตรด์มาตรฐาน (JCPDS NO: 77-0047) สรุปได้ว่าฟิล์มที่เคลือบได้นี้คือฟิล์มบางของไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ระนาบ (111), (200), (220) และ (311) ตามลำดับ เมื่อระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบตามแนวราบเพิ่มขึ้นเป็น -4 cm ($x = 0.21$) พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 37.00° , 43.06° และ 62.60° ซึ่งฟิล์มที่ได้ยังคงมีโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ระนาบ (111), (200) และ (220) โดยรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 74.74° หายไป ความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 37.00° และ 43.06° มีค่าลดลง ในขณะที่ความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 62.80° มีค่าเท่าเดิม

สำหรับระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบตามแนวราบเป็น 0 cm (ตำแหน่งกึ่งกลางระหว่างเป้าสารเคลือบไทเทเนียมและโครเมียม) ปริมาณโครเมียมเท่ากับ 0.45 พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 37.58° , 43.38° และ 63.02° เมื่อนำมุมเลี้ยวเบนที่ได้ไปเปรียบเทียบกับมาตรฐาน JCPDS พบว่ามุมเลี้ยวเบนอยู่ระหว่างโครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์มาตรฐาน (JCPDS NO: 87-0633) และโครงสร้างโครเมียมไนไตรด์มาตรฐาน (JCPDS NO: 77-0047) ชั้นนี้สรุปได้ว่าฟิล์มที่เคลือบได้ยังคงเป็นฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ระนาบ (111), (200) และ (220) ตามลำดับ โดยความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 37.58° และ 63.02° ลดลง ในขณะที่มุม 43.38° มีค่าเพิ่มขึ้น

ที่ระยะเท่ากับ 4 cm ($x = 0.69$) พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 38.32° และ 44.0° เมื่อนำรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ได้กับไปเปรียบเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากฐานข้อมูล JCPDS พบว่าตรงกับธาตุโครเมียมมาตรฐาน เลขที่ 89-2871 และ 85-1336 ตามลำดับ โดยฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ hexagonal และ cubic ตามลำดับ สุดท้ายที่ระยะตามแนวราบเป็น 8 cm ($x = 0.83$) ไม่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ใดๆ แสดงว่าฟิล์มที่ได้จากการวางวัสดุรองรับในตำแหน่งนี้มีโครงสร้างผลึกเป็นอสัณฐาน (amorphous)

จากผลการศึกษาที่แสดงให้เห็นว่าปริมาณโครเมียมที่ได้จากการแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบตามแนวราบ มีผลต่อโครงสร้างผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้ โดยที่ปริมาณโครเมียมน้อยที่สุด ($x = 0.69$) ฟิล์มมีรูปแบบการเลี้ยวเบนตรงกับโครงสร้างของไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ระนาบ (111), (200), (220) และ (311) เมื่อปริมาณโครเมียมเพิ่มขึ้นถึง 0.45 % ความเป็นผลึกของฟิล์มที่ไต่ลดลงและถ้าปริมาณโครเมียมเพิ่มขึ้นจนมีค่าสูงสุดเท่ากับ 0.83 % ฟิล์มมีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน ในที่สุด (ภาพที่ 4-7) ทั้งนี้หากพิจารณาโครงสร้างผลึกไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์พบว่า ที่ระนาบ (200) มีความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สูงสุด ซึ่งเรียกว่ามีการจัดเรียงตัวเป็นแบบ prefer orientation เนื่องจากความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบนี้มีค่าสูงที่สุดเมื่อเทียบกับระนาบการเลี้ยวเบนอื่น ๆ การที่ฟิล์มบางมีการฟอร์มตัวที่ระนาบต่าง ๆ อาจมาจากพลังงานของสารเคลือบที่เปลี่ยนไปส่งผลต่อพลังงานในการจัดเรียงตัวของระนาบต่าง ๆ นอกจากนี้ในขณะการฟอร์มตัวเป็นฟิล์มบาง อะตอมสารเคลือบจะลดพลังงานพื้นผิว (surface energy) ให้มีค่าน้อยที่สุด ซึ่งพลังงานพื้นผิวนี้นี้จะควบคุมการจัดเรียงตัวของระนาบแบบ prefer orientation ระนาบต่าง ๆ (Pang et al., 2015)

ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ซึ่งคำนวณจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าปริมาณโครเมียมระหว่าง 0.11 – 0.45 % ฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าคงที่แลตทิซอยู่ในช่วง 4.165 Å - 4.223 Å ซึ่งเป็นค่าระหว่างค่าคงที่แลตทิซของไทเทเนียมไนไตรด์ (4.238 Å) และโครเมียมไนไตรด์ (4.148 Å) ตามฐานข้อมูล JCPDS (ภาพที่ 4-6) ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้กับค่าคงที่แลตทิซมาตรฐานของไทเทเนียมไนไตรด์ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 87-0633 พบว่าค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่ได้มีขนาดเล็กกว่าค่าคงที่แลตทิซของไทเทเนียมไนไตรด์ (แต่ใหญ่กว่าค่าคงที่แลตทิซของโครเมียมไนไตรด์) เนื่องจากการแทนที่อะตอมของไทเทเนียม (รัศมีของอะตอมประมาณ 160 pm) ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าอะตอมของโครเมียม (รัศมีของอะตอมประมาณ 139 pm) ในโครงสร้างของโครเมียมไนไตรด์ทำให้ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าเพิ่มขึ้น เป็นผลให้ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้มุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้มีการเลื่อนไปทางซ้ายของมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครเมียมไนไตรด์ (ค่าของมุมเลี้ยวเบนต่ำลง) ดังแสดงในภาพที่ 4-7 สำหรับปริมาณโครเมียมระหว่าง 0.69 – 0.83 % ฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าคงที่แลตทิซเท่ากับ 2.890 Å ซึ่งใกล้เคียงกับค่าของโครเมียม (2.884 Å) ดังแสดงในตารางที่ 4-4

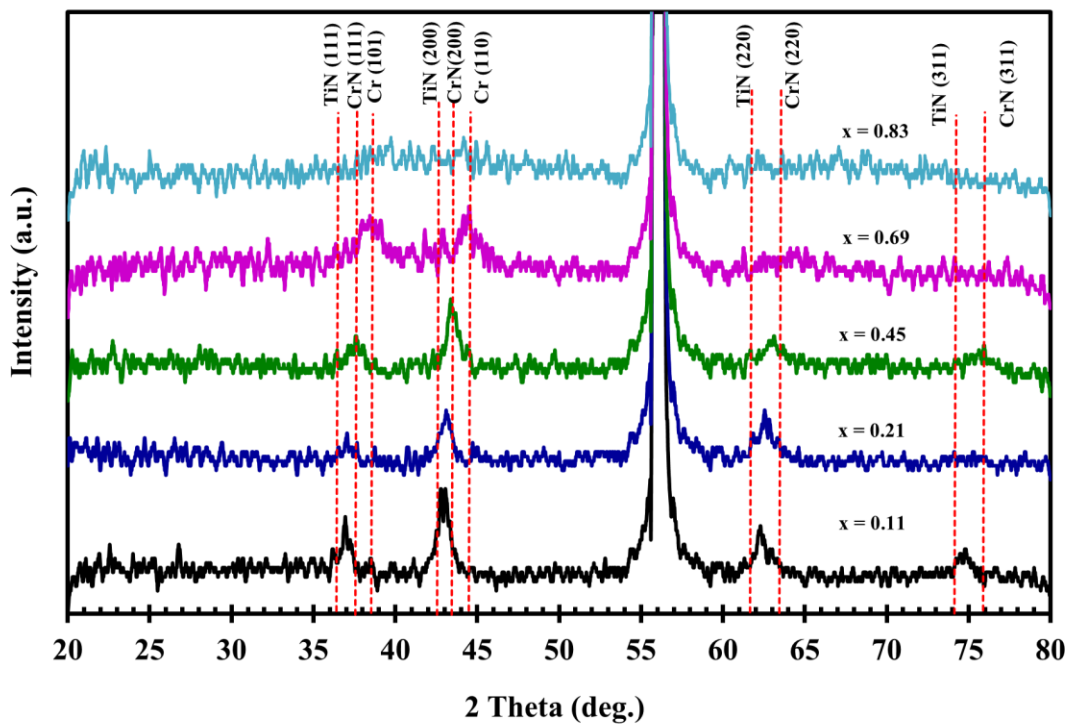
ส่วนขนาดผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบได้ คำนวณด้วยสมการ Scherrer จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เคลือบได้ในภาพที่ 4-5 พบว่าเมื่อปริมาณโครเมียมเพิ่มขึ้นจาก 0.11 เป็น 0.45 โดยผลึกที่ระนาบ (111) และ (220) มีค่าลดลงจาก 30.4 nm เป็น 24.0 nm และจาก 26.5 nm เป็น 22.4 nm ตามลำดับ ขณะที่ระนาบ (200) ผลึกมีขนาดอยู่ในช่วง 30.5 nm เป็น 41.6 nm สำหรับปริมาณโครเมียมตั้งแต่ 0.69 เป็น 0.83 มีขนาดผลึกอยู่ระหว่าง 18.5 – 19.0 nm ดังแสดงในตารางที่ 4-4

ตารางที่ 4-4 ค่าคงที่แลตทิซและขนาดผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าปริมาณโครเมียม

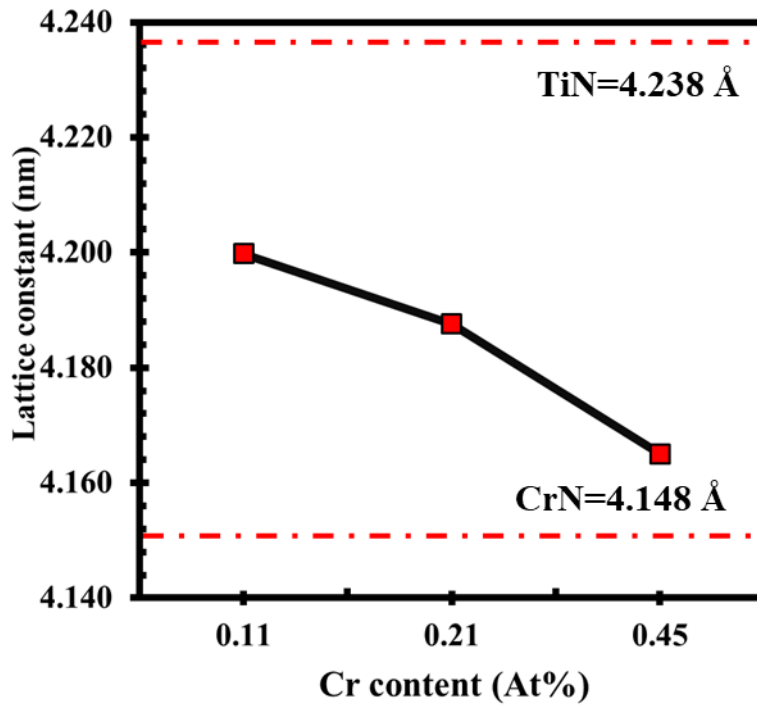
| ปริมาณโครเมียม (x) | Lattice constant (Å) | | | | | Crystal size (nm) | | |
|--------------------|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------------|-------------|-------------|
| | TiCrN (111) | TiCrN (200) | TiCrN (220) | TiCrN (311) | TiCrN (111) | TiCrN (200) | TiCrN (220) | TiCrN (311) |
| 0.11 | 4.200 | 4.223 | 4.213 | 4.221 | 30.4 | 41.6 | 26.5 | 15.6 |
| 0.21 | 4.188 | 4.190 | 4.198 | NA | 26.2 | 30.5 | 25.8 | NA |
| 0.45 | 4.136 | 4.165 | 4.168 | NA | 24.0 | 34.2 | 22.4 | NA |
| 0.69 | (*1) | (*1) | (*1) | (*1) | (*2) | (*2) | (*2) | (*2) |
| 0.83 | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA |

(*1) ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่มีโครงสร้างโครเมียมค่าเท่ากับ 2.890 Å

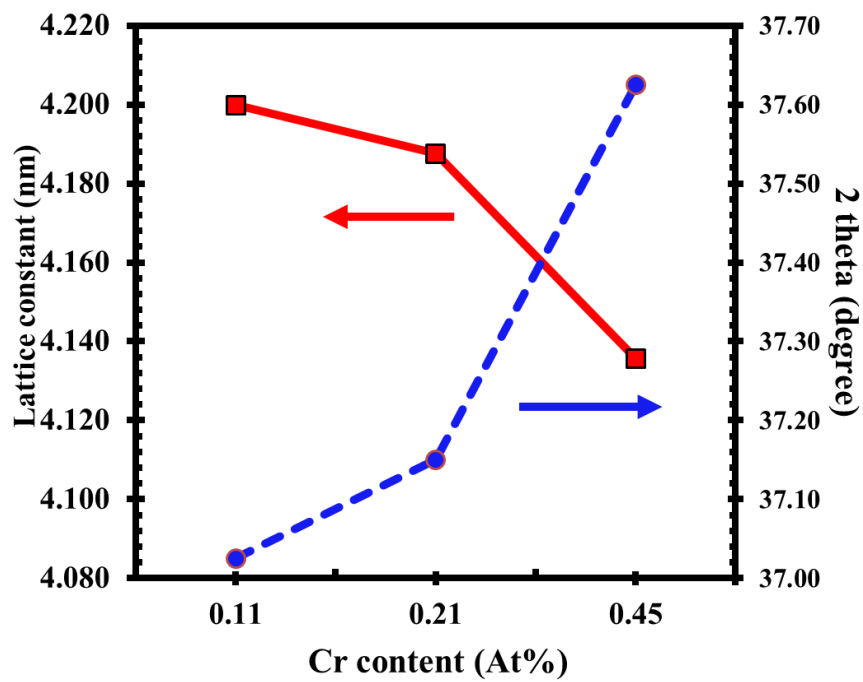
(*2) ขนาดผลึกของฟิล์มที่มีโครงสร้างโครเมียมมีค่าอยู่ระหว่าง 18.5 – 19.0 nm



ภาพที่ 4-5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าปริมาณโครเมียม



ภาพที่ 4-6 ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าปริมาณโครเมียม



ภาพที่ 4-7 เปรียบเทียบค่าคงที่แลตทิซและมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าปริมาณโครเมียม

2. โครงสร้างจุลภาค ลักษณะพื้นผิวและความหนา

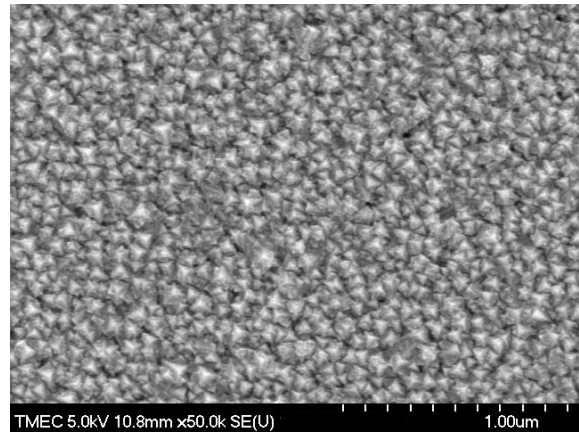
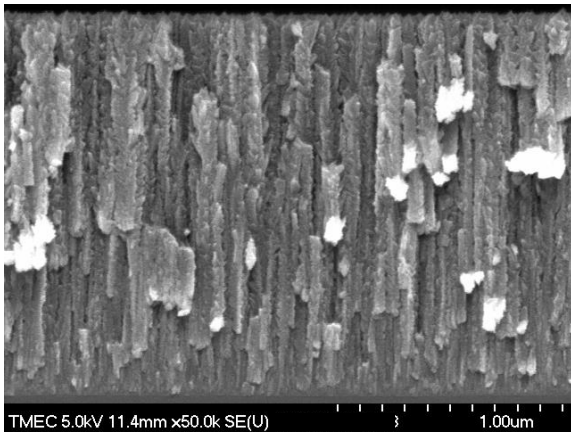
ภาพที่ 4-8 แสดงโครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มบางที่เคลือบได้ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าพื้นผิวและเกรนของฟิล์มบางเปลี่ยนไปตามปริมาณโครเมียม เมื่อปริมาณไนโตรเจนเท่ากับ 0.11 พบว่าเกรนมีลักษณะเป็นเกร็ดรูปทรงสามเหลี่ยม กระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์ม และยังมีช่องว่างระหว่างเกรนอยู่รอบ ๆ เกรนทุกเกรน เมื่อเพิ่มปริมาณโครเมียมเท่ากับ 0.21 เกรนยังมีลักษณะช่องว่างระหว่างเกรนเหมือนเดิม ที่ปริมาณโครเมียมเท่ากับ 0.45 เกรนมีลักษณะเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมอย่างเห็นได้ชัด โดยมีลักษณะเกรนเป็นเกร็ดกระจายตัวทั่วผิวหน้าของฟิล์ม ช่องว่างระหว่างเกรนลดลง เมื่อปริมาณโครเมียมเท่ากับ 0.63 พบว่า เกรนมีลักษณะเป็นเม็ดกลมวงกระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์มสุดท้ายเมื่อปริมาณโครเมียมมีค่าสูงสุดเท่ากับ 0.83 พบว่าเกรนยังเป็นเม็ดกลมขนาดใหญ่

สำหรับภาคตัดขวางฟิล์มบางที่เคลือบได้ดังแสดงในภาพที่ 4-8 พบว่า ที่ปริมาณโครเมียมเท่ากับ 0.11 ฟิล์มบางมีโครงสร้างภาคตัดขวางเป็นคอลัมน์นาร์ โดยมีช่องว่างระหว่างเกรนอย่างเห็นได้ชัด และพบว่ามีโครงสร้างแบบคอลัมน์นาร์และมีลักษณะค่อนข้างแน่นขึ้นเมื่อปริมาณโครเมียมเพิ่มขึ้นจนมีค่าเท่ากับ ทั้งนี้ลักษณะคอลัมน์นาร์ที่พบในฟิล์มบางจะสอดคล้องกันกับแบบจำลองโครงสร้างโซนที่เป็นแบบ Zone T (Smith, 1995)

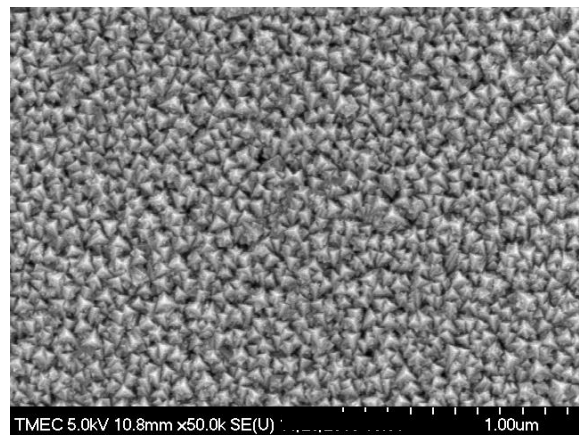
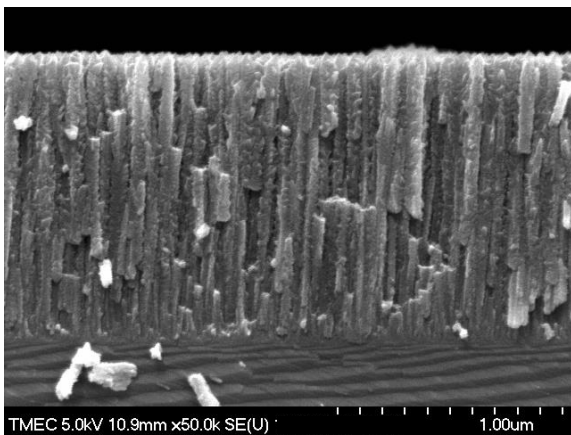
สำหรับความหนาของฟิล์มที่ได้จากภาคตัดขวาง พบว่าที่ปริมาณโครเมียมเท่ากับ 0.11 ฟิล์มมีความหนาเท่ากับ 1689 nm เมื่อเพิ่มปริมาณโครเมียมเท่ากับ 0.21 ฟิล์มมีความหนาลดลงเป็น 1301 nm และความหนาของฟิล์มยังคงลดลงจนมีค่าเท่ากับ 642 nm เมื่อเพิ่มปริมาณโครเมียมเท่ากับ 0.83 ดังแสดงในตารางที่ 4-2 จากการทดลองสรุปได้ว่าเมื่อเพิ่มปริมาณโครเมียมให้ฟิล์มมีความหนาลดลง สาเหตุเนื่องจากปริมาณโครเมียมที่แปรค่าในการทดลองนี้มาจากการแปรค่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบตามแนวราบ โดยปริมาณโครเมียมที่น้อยที่สุด มาจากตำแหน่งการวางวัสดุรองรับที่ตำแหน่งใกล้เป้าสารเคลือบไทเทเนียมซึ่งมีกระแสไฟฟ้าที่ให้กับเป้าสารเคลือบสูงถึง 900 mA ทำให้มีอัตราการสputteringสารเคลือบมากขึ้นส่งผลให้ฟิล์มมีความหนาที่สุด และเมื่อตำแหน่งการวางวัสดุเพิ่มขึ้นไปตามแนวราบทำให้ปริมาณสารเคลือบที่ไปฟอร์มตัวเป็นฟิล์มมีน้อยลงทำให้ฟิล์มค่อย ๆ บางลงในที่สุด

ตารางที่ 4-5 ความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าปริมาณโครเมียม

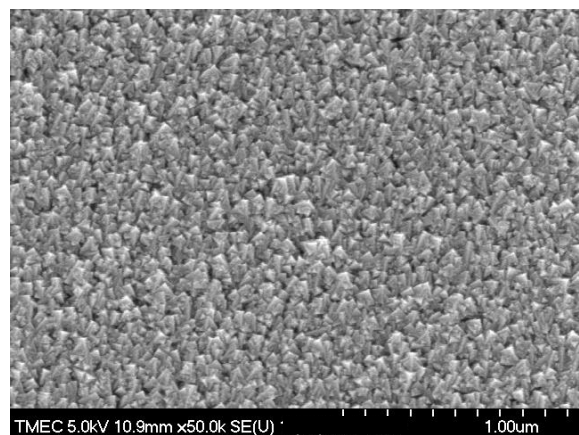
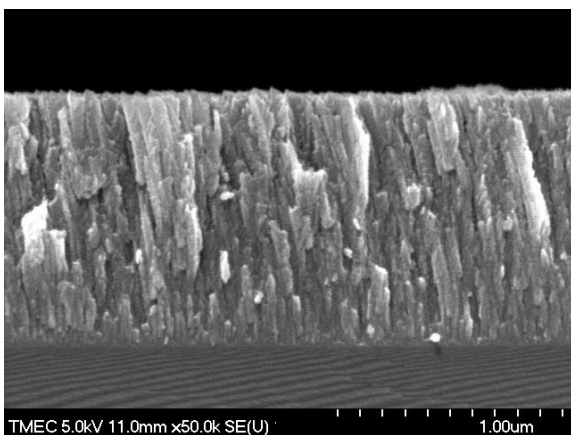
| ปริมาณโครเมียม (x) | ความหนา (nm) |
|-----------------------|-----------------|
| 0.11 | 1689 |
| 0.21 | 1301 |
| 0.45 | 1114 |
| 0.69 | 786 |
| 0.83 | 642 |



(a)



(b)

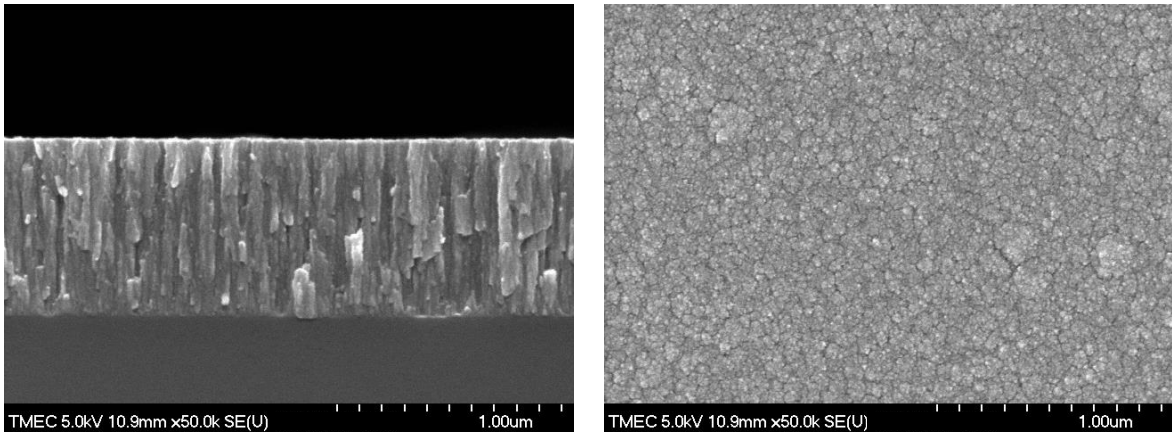


(c)

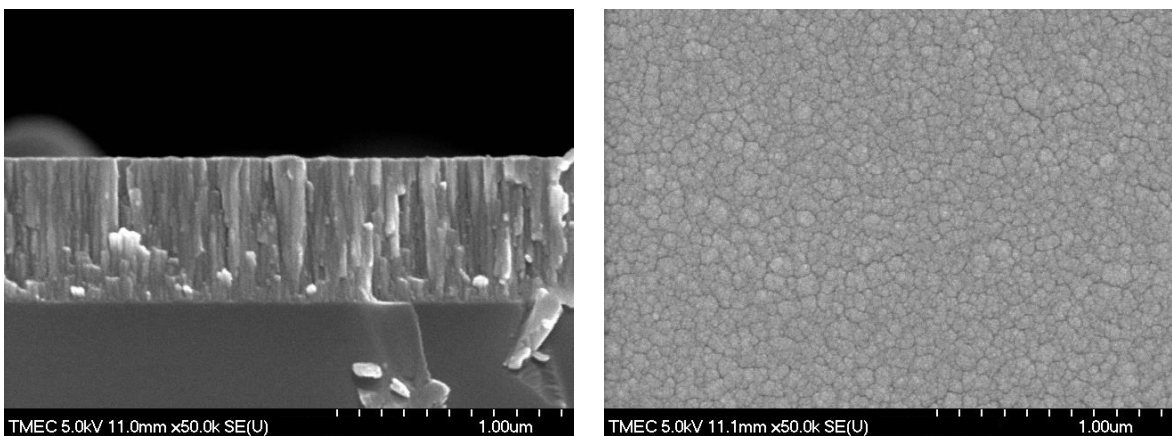
ภาพที่ 4-8 ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM

เมื่อแปรค่าปริมาณโครเมียม

(a) $x = 0.11$, (b) $x = 0.21$, (c) $x = 0.45$, (d) $x = 0.69$ และ (e) $x = 0.83$



(d)



(e)

ภาพที่ 4-8 ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM

เมื่อแปรค่าปริมาณโครเมียม

(a) $x = 0.11$, (b) $x = 0.21$, (c) $x = 0.45$, (d) $x = 0.69$ และ (e) $x = 0.83$

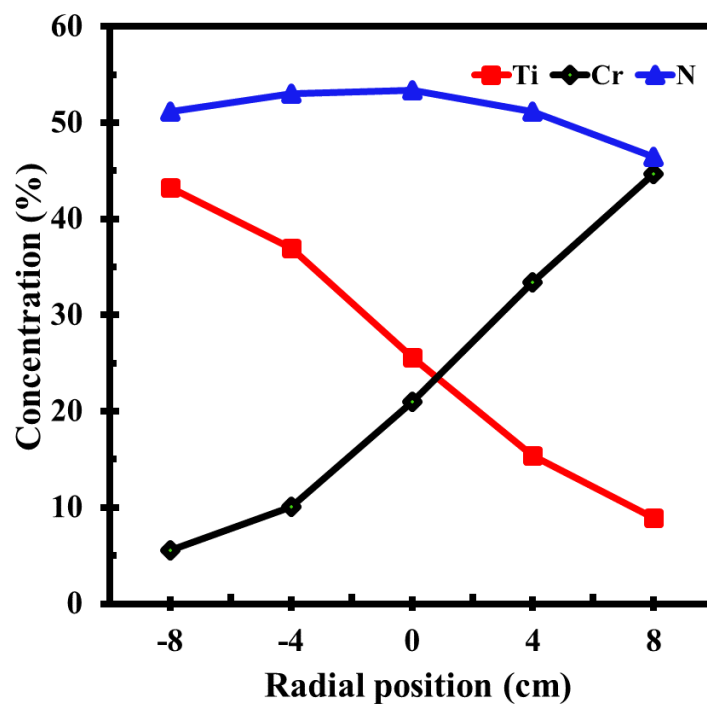
3. องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม

ตารางที่ 4-6 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ได้ในงานวิจัยนี้ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มทั้งหมดมีไทเทเนียม โครเมียมและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบในสัดส่วนต่าง ๆ ตามระยะระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบตามแนวราบ ที่ระยะ -8 cm ฟิล์มมีไทเทเนียม โครเมียมและไนโตรเจน เท่ากับ 43.26%, 5.55% และ 51.19 % ตามลำดับ เมื่อระยะระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบตามแนวราบเพิ่มขึ้นเป็นระยะ 8 cm โครเมียมมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 44.63 % ไทเทเนียมลดลงเป็น 8.96% ขณะที่ไนโตรเจนมีค่าอยู่ในช่วง 46.41–53.40 % หากพิจารณาองค์ประกอบของฟิล์มพบว่าปริมาณธาตุ (ค่า x) โครเมียมมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.11 เป็น 0.83 ปริมาณธาตุ (1-x) ของไทเทเนียมลดลงจาก 0.89 เป็น 0.17 ส่วนปริมาณธาตุ (y) ของไนโตรเจนมีค่าเพิ่มขึ้นและคงที่ในช่วง 0.87 ถึง 1.15 ผลในส่วนนี้สรุปได้ว่าสามารถแปรค่าปริมาณโครเมียมได้ด้วยการแปรค่าระยะระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบตามแนวราบ

การที่ปริมาณโครเมียมในฟิล์มบางที่เคลือบได้มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากผลของตำแหน่งการวางวัสดุรองรับตามแนวราบที่ระยะต่างๆ โดยตำแหน่งใกล้เป้าโครเมียม อัตราการเคลือบของอะตอมโครเมียมที่เข้าไปฟอร์มตัวมีค่าน้อย ทำให้มีปริมาณโครเมียมในฟิล์มน้อย แต่เมื่อระยะการวางวัสดุตามแนวราบเข้าใกล้เป้าโครเมียม นั้นเป็นการเพิ่มอัตราการเคลือบของอะตอมโครเมียม ทำให้จำนวนอะตอมของโครเมียมเข้าไปฟอร์มตัวกับอะตอมของสารเคลือบเพิ่มมากขึ้น จนส่งผลให้มีปริมาณโครเมียมที่ฟอร์มตัวอยู่ในฟิล์มบางที่เคลือบได้มีปริมาณเพิ่มมากขึ้นไปด้วย (ภาพที่ 4 - 11) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Li et al. (2010) ที่ทำการทดลองแปรค่าปริมาณธาตุของฟิล์มไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์โดยใช้วิธีการเดียวกัน แล้วพบว่าปริมาณธาตุในฟิล์มที่เคลือบได้มีเปลี่ยนแปลงไปตามระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบตามแนวราบ

ตารางที่ 4-6 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าปริมาณโครเมียม

| ระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบตามแนวราบ(cm) | องค์ประกอบธาตุ (At%) | | | 1-x= Ti/(Ti+Cr) | y= N/(Ti+Cr) | องค์ประกอบของฟิล์ม (Ti _{1-x} Cr _x N _y) |
|---|----------------------|-------|-------|--------------------|-----------------|---|
| | Ti | Cr | N | | | |
| - 8 | 43.26 | 5.55 | 51.19 | 0.89 | 0.87 | Ti _{0.89} Cr _{0.11} N _{0.87} |
| - 4 | 36.94 | 10.05 | 53.01 | 0.79 | 1.05 | Ti _{0.79} Cr _{0.21} N _{1.05} |
| 0 | 25.59 | 21.01 | 53.40 | 0.55 | 1.15 | Ti _{0.55} Cr _{0.45} N _{1.15} |
| 4 | 15.37 | 33.45 | 51.18 | 0.31 | 1.13 | Ti _{0.31} Cr _{0.69} N _{1.13} |
| 8 | 8.96 | 44.63 | 46.41 | 0.17 | 1.05 | Ti _{0.17} Cr _{0.83} N _{1.05} |



ภาพที่ 4-9 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่ตำแหน่งต่าง ๆ

บทที่ 5

สรุปผลและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผล

ผลการศึกษาในงานวิจัยนี้ มี 2 ส่วน ได้แก่ ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน และผลของปริมาณโครเมียม ซึ่งมีผลโดยสรุปดังนี้

1. ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

1.1 फिल्मที่เคลือบได้เป็นฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ระนาบ (111), (200) และ (220) โดยมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้อยู่ระหว่างมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) และโครเมียมไนไตรด์ (CrN) จากฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 87-0633 และ 77-0047 ตามลำดับ ทั้งนี้เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นพบว่าความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ระนาบ (111) และ ระนาบ (200) เพิ่มขึ้น แต่ระนาบ (220) มีค่าลดลง

1.2 สำหรับค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าในช่วง $4.133 \text{ \AA} - 4.197 \text{ \AA}$ ส่วนขนาดผลึกของฟิล์มพบว่าที่ระนาบ (111) และ (220) มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 19.7 nm เป็น 22.4 nm และ จาก 11.4 nm เป็น 31.7 nm ตามลำดับ ขณะที่ระนาบ (220) ผลึกมีผลึกมีขนาดเพิ่มขึ้นและลดลงอยู่ในช่วง 14.9 nm เป็น 20.0 nm

1.3 โครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน โดยโครงสร้างจุลภาคเปลี่ยนแปลงจากเกรนที่มีลักษณะเกร็ดเป็นเกรนกลม และฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างแบบคอลัมน์ โดยโครงสร้างแบบคอลัมน์ของฟิล์มมีลักษณะแน่นมากขึ้น เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น

1.4 ความหนาของฟิล์มที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นพบว่าความหนาฟิล์มมีค่าลดลงจาก 1230 nm เป็น 480 nm

1.5 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม พบว่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนมีผลต่อองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ โดยปริมาณไนโตรเจนมีค่าเพิ่มขึ้นตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ส่วนปริมาณไทเทเนียมและโครเมียมมีค่าลดลง

2. ผลของปริมาณโครเมียม

2.1 फिल्मที่เคลือบได้จะมีโครงสร้างผลึกเปลี่ยนไปตามปริมาณโครเมียม โดยปริมาณโครเมียม (x) ในช่วง 0.11 - 0.45 เป็นฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ระนาบ (111), (200), (220) และ (311) โดยมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้อยู่ระหว่างมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) และโครเมียมไนไตรด์ (CrN) จากฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 87-0633 และ 77-0047 ตามลำดับ ทั้งนี้เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นพบว่าความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ทุกระนาบมีค่าลดลง ส่วนปริมาณโครเมียม (x) เท่ากับ 0.69 และ 0.83 เป็นฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างเป็นโครเมียมและเป็นอัญฐาน ตามลำดับ

2.2 สำหรับค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้มีค่าในช่วง 4.136 Å - 4.223 Å ส่วนขนาดผลึกของฟิล์มพบว่าที่ระนาบ (111), (200) และ (220) มีค่าลดลงจาก 30.4 nm เป็น 24.0 nm จาก 41.6 nm เป็น 34.2 nm และ จาก 26.5 nm เป็น 22.4 nm ตามลำดับ ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่มีโครงสร้างโครเมียมค่าเท่ากับ 2.890 Å ส่วนขนาดผลึกมีค่าอยู่ระหว่าง 18.5 - 19.0 nm

2.3 โครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณโครเมียม โดยโครงสร้างจุลภาคเปลี่ยนแปลงจากเกรนที่มีลักษณะเกร็ดเป็นเกรนกลม และฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างแบบคอลัมน์ โดยโครงสร้างแบบคอลัมน์ของฟิล์มมีลักษณะแน่นมากขึ้น เมื่อปริมาณโครเมียมเพิ่มขึ้น

2.4 ความหนาของฟิล์มที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณโครเมียม เมื่อปริมาณโครเมียมเพิ่มขึ้นพบว่าความหนาฟิล์มมีค่าลดลงจาก 1689 nm เป็น 642 nm

2.5 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม พบว่าระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบตามแนวราบมีผลต่อองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ โดยปริมาณโครเมียมมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบตามแนวราบเข้าใกล้เป้าสารเคลือบโครเมียม ปริมาณไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ส่วนปริมาณไทเทเนียมมีค่าลดลง

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. फिल्मบางแข็งที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้เป็นฟิล์มบางของสารประกอบ 3 ชนิด (Ternary Coating) ซึ่งเป็นฟิล์มในลักษณะ 1 ชั้น (Layer) จากเป่าสารเคลือบแบบโคสปีเตอร์เท่านั้น กรณีนี้อาจส่งผลกระทบต่อโครงสร้างและสมบัติเชิงกลของฟิล์มบางที่เตรียมได้ระดับหนึ่ง อย่างไรก็ตามก็ตีช่วงเวลาที่ผ่านมาระยะนี้ การศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการเพิ่มประสิทธิภาพของฟิล์มบางแข็งโดยการเพิ่มธาตุเข้าไปในโครงสร้างของฟิล์มอีกหนึ่งชนิดทำให้ได้ฟิล์มบางแข็งของสารประกอบ 4 ชนิด (Quaternary Coating) รวมถึงการเคลือบฟิล์มให้มีลักษณะเป็นระบบฟิล์มหลายชั้น (Multi-layer) ซึ่งจะช่วยให้ชั้นเคลือบที่ได้มีประสิทธิภาพมากขึ้น

2. การเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิครีแอคทีฟแมกนีตรอนสปีเตอร์ริงเป็นวิธีที่ให้ฟิล์มคุณภาพสูงแต่ยังมีข้อด้อยหรือข้อจำกัดบางอย่าง เช่น การเคลือบเพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่มีสมบัติเหมือนเดิมทุกครั้งจำเป็นต้องมีการควบคุมพารามิเตอร์ที่ใช้ในกระบวนการเคลือบอย่างรัดกุม เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงพารามิเตอร์ที่ใช้ในการเคลือบเล็กน้อยก็อาจส่งผลกระทบต่อลักษณะทางกายภาพ โครงสร้างและสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มที่เคลือบได้ ดังนั้นการศึกษามลกระทบของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่เกี่ยวกับการเคลือบต่อสมบัติของฟิล์มเพิ่มเติม เช่น เวลาการเคลือบ ตำแหน่ง ระยะห่างจากหน้าเป่าสารเคลือบถึงวัสดุรองรับ การไปแอสซิงงาน การให้ความร้อนขณะเคลือบ ความดันพื้นฐาน ความดันรวมขณะเคลือบ ฯลฯ ยังคงมีความจำเป็นในการศึกษาวิจัยต่อไป

3. จากงานวิจัยนี้จะเห็นได้ว่าแนวทางการแปรค่าปริมาณโครเมียมทำได้โดยการกำหนดระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป่าสารเคลือบตามแนวราบเป็นค่าต่าง ๆ สามารถกำหนดให้ปริมาณโครเมียมในฟิล์มที่ได้มีค่าแตกต่างกันไป ดังนั้นพารามิเตอร์นี้ยังมีความน่าสนใจสำหรับใช้เป็นแนวทางในการแปรค่าปริมาณธาตุในฟิล์มบางของสารประกอบ 3 ชนิด อื่นได้อีก

เอกสารอ้างอิง

- 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* (2nd 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.
- Fanghua, M., Nan, S., Lun, W. And Geyang Li. (2005). Effect of N₂ 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.
- Lee, D. B., Kim, M. H., Lee, Y. C. and Kwon, S. C. (2001). High temperature oxidation of TiCrN coatings deposited on a steel substrate by ion plating. *Surface and Coatings Technology*, 141, 232-239.
- Lee, K. H., Park, C. H., Yoon, Y. S. and Lee, J. J. (2001). Structure and properties of (Ti_{1-x}Cr_x)N coatings produced by the ion-plating method. *Thin Solid Films*, 385, 167-173.
- Li, X., Li, C., Zhang, Y., Tang, H., Li, G. and Mo, C. (2010). Tribological properties of the Ti–Al–N thin films with different components fabricated by double-targeted co-sputtering. *Applied Surface Science*, 256, 4272–4279.
- Lin, Y.W., Huang, J.H. and Yu, G.P. (2010). Effect of nitrogen flow rate on properties of nanostructured TiZrN thin films produced by radio frequency magnetron. *Thin Solid Films*, 518(24), 7308-7311.

- 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., Chaiyakun S and Limsuwan P. (2012). Effect of Sputtering Current on Structure and Morphology of (Ti_{1-x}Cr_x)N Thin Films Deposited by Reactive Unbalanced Magnetron Co-sputtering. *Procedia Engineering*, 32, 875-881.
- Pang, X., Zhang, L. Yang, H., Gao, K. and Volinsky, A.A. (2015). Residual Stress and Surface Energy of Sputtered TiN Films. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24(3), 1185-1191.
- Safi, I. (2000). Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. *Surface and Coatings Technology*, 32, 203-219.
- 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.
- Wolfe, E.D., Gabriel, B. M. and Reedy, M. W. (2011). Nanolayer (Ti,Cr)N coatings for hard particle erosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, 205, 4569-4576.
- 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** ผลของปริมาณโครเมียมต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมด้วยวิธีอีพ็อกซีแมกนีตรอนโคสปีดเตอริง
- แหล่งทุน** ทุนสนับสนุนการวิจัยจาก งบประมาณเงินรายได้ จากเงินอุดหนุนจากรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2560 มหาวิทยาลัยบูรพา สัญญาเลขที่ 28/2560 (เพิ่มเติม)
-

1. การผลิตบุคลากร

โครงการวิจัยนี้มีนิสิต ระดับปริญญาตรี วท.บ.(ฟิสิกส์ประยุกต์) เข้าร่วม 1 คน ได้แก่

ชื่อ-นามสกุล นส.วัลภาภรณ์ พิมพ์จ้อง

หัวข้อโครงการงาน ผลของอัตราไหลไนโตรเจนที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีอีพ็อกซีแมกนีตรอนสปีดเตอริง

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.อดิศร บุรณวงศ์

หน่วยงาน ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

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

อดิศร บุรณวงศ์, วัลภาภรณ์ พิมพ์จ้อง, ศิริวัชร อักษรณสุวรรณ และ นิรันดร วิทิตอนันต์. (2561).

การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบ

ด้วยวิธีอีพ็อกซีแมกนีตรอนโคสปีดเตอริง. วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา, 23(3), 1438-1447.

ผลงานตีพิมพ์



การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนโคสปีดเตอริง

Preparation and Characterization of Titanium Chromium Nitride Thin Film Deposited by Reactive DC Magnetron Co-Sputtering Method

อดิศร บุรณวงศ์^{1,3*}, วลัยภรณ์ พิมจ้อง¹, สิริวัชร อักษรณสุวรรณ^{2,3} และ นรินทร์ วิทิตอนันต์^{1,3}

Adisorn Buranawong^{1,3*}, Wanlapaporn Phimjong¹, Siriwat Alaksanasuwan² and Nirun Witit-anun^{1,3}

¹ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

²ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนครศรีอยุธยา

³ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ สำนักพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (สบว.)

สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) กระทรวงศึกษาธิการ (ศธ.)

¹Physics Department, Faculty of Science, Burapha University

²Science Department, Faculty of Science and Technology, Phranakhon Si Ayutthaya Rajabhat University

³Thailand Center of Excellence in Physics, S&T Postgraduate Education and Research Development Office,

Commission on Higher Education, Ministry of Education

Received : 10 July 2018

Accepted : 28 September 2018

Published online : 3 October 2018

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เคลือบฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ (TiCrN) ด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนโคสปีดเตอริงบนแผ่นซิลิกอน เพื่อศึกษาผลของอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ความหนา และองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบาง จากนั้นทำการศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค XRD, FE-SEM และ EDS ตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มมีโครงสร้างเป็นไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ และโครงสร้างผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้แปรตามอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน ขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซมีค่าในช่วง 11.35 - 22.35 nm และ 4.133 - 4.197 Å ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ภาคตัดขวางพบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างแบบคอลัมน์ นอกจากนี้โครงสร้างจุลภาค ความหนา ตลอดจนองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางยังคงมีการเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน

คำสำคัญ : ฟิล์มบาง, ไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์, อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน, รีแอคทีฟ โคสปีดเตอริง

*Corresponding author. E-mail : adisornb@buu.ac.th

Abstract

Titanium Chromium Nitride (TiCrN) thin films were deposited on Si substrate by reactive DC magnetron co-sputtering method in this research to study the effect of N_2 gas flow rates on the crystal structure, microstructure, thickness and elemental composition. The films were characterized by XRD, FE-SEM and EDS techniques, respectively. The results showed that TiCrN structure of the films was obtained. The crystal structure of the as-deposited films was varied with N_2 gas flow rates. The crystal size and lattice constant were in the range of 11.35 - 22.35 nm and 4.133 - 4.197 Å, respectively. The columnar structure was investigated from the cross-section analysis. Moreover, the microstructure, thickness and elemental compositions of the as-deposited films were still changed with the N_2 gas flow rates.

Keywords : thin film, TiCrN, N_2 gas flow rates, reactive co-sputtering

บทนำ

ในปัจจุบันอุปกรณ์การตัด (cutting) การเจาะ (drilling) การกัด (milling) และ การขึ้นรูป (molding) เป็นอุปกรณ์หลักที่ใช้ในขั้นตอนกระบวนการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรม เมื่ออุปกรณ์นี้ใช้งานไปอาจเกิดความเสียหายอันเนื่องมาจากการขัดสีกับชิ้นงานที่สัมผัส หรือ การมีความร้อนสะสมเกิดขึ้นที่ผิวในระหว่างการทำงาน ส่งผลให้อุปกรณ์ดังกล่าวเกิดความเสียหายจนทำให้เสื่อมสภาพในที่สุด ซึ่งในการแก้ปัญหาเบื้องต้นทำได้โดยเปลี่ยนอุปกรณ์ อย่างไรก็ตามวิธีดังกล่าวมีข้อเสีย คือ จำเป็นต้องจัดซื้อหรือหาอะไหล่และจะต้องหยุดกระบวนการในการผลิตทำให้เสียเวลาอย่างมาก

แนวทางหนึ่งในการยืดอายุการใช้งานตลอดจนเพิ่มประสิทธิภาพของอุปกรณ์ คือ การเคลือบแข็งบนอุปกรณ์นี้ ในลักษณะของฟิล์มบาง ข้อดีของฟิล์มบาง คือ การใช้ปริมาณสารเคลือบน้อย ไม่ส่งผลต่อรูปร่างและลักษณะของอุปกรณ์ จากงานวิจัยในช่วงที่ผ่านมาพบว่า กลุ่มของสารเคลือบที่เหมาะสมสำหรับการแก้ปัญหาเรื่องนี้ คือ สารประกอบไนไตรด์ที่ประกอบด้วยธาตุ 2 ชนิด (binary nitride) ซึ่งสารประกอบดังกล่าวมีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่โดดเด่น เช่น การเพิ่มสมบัติทางแสง สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา สมบัติเชิงกล สมบัติทางเคมี และสมบัติไดรฟ์ไบโลยี ทำให้มีการนำมาประยุกต์ใช้ในด้านอุตสาหกรรมอย่างหลากหลายด้าน เช่น การขึ้นรูปชิ้นงานกัดที่มีความเร็วรอบสูง (high speed machining), อุปกรณ์ตัด เจาะ กัด และขึ้นรูป (tooling) และ อุปกรณ์จัดเก็บข้อมูลชนิดแม่เหล็ก (magnetic storage devices) (Zhang *et al.*, 2003)

ฟิล์มบางในกลุ่มนี้ประกอบไปด้วยหลายชนิด เช่น ไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) โครเมียมไนไตรด์ (CrN) เซอร์โคเนียมไนไตรด์ (ZrN) เป็นต้น อย่างไรก็ตามฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์มีข้อเสียคือ เมื่อใช้งานตัดเจาะไปแล้ว ถ้าอุณหภูมิในการใช้งานสูงกว่า 600 °C ฟิล์มบางจะเกิดออกซิเดชันกับออกซิเจนที่อยู่ในบรรยากาศ ทำให้ฟิล์มเสื่อมสภาพและหลุดลอกออกไปในที่สุด ดังนั้นจึงมีการได้พัฒนาฟิล์มบางสารประกอบไนไตรด์ที่ประกอบด้วยธาตุ 3 ชนิด (ternary nitride) ซึ่งสามารถทนการเกิดออกซิเดชันได้ที่อุณหภูมิในการทำงานสูงขึ้น และยังมีสมบัติที่เป็นจุดเด่นคือ เพิ่มอายุการใช้งาน เพิ่มประสิทธิภาพในการทำงาน เพิ่มสมบัติเชิงกลตลอดจนสมบัติทางเคมีได้ดีกว่าสารประกอบไนไตรด์ที่ประกอบด้วยธาตุ 2 ชนิด (Yong *et al.*, 2016)

สำหรับกลุ่มของฟิล์มบางที่ประกอบด้วยธาตุ 3 ชนิดนั้นเกิดจากการเพิ่มธาตุโลหะทรานซิชันเข้าไปในกระบวนการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ จนกลายเป็นฟิล์มบางชนิดต่าง ๆ เช่น ไทเทเนียมออกไซด์ (TiAlN) ไทเทเนียมวานาเดียมไนไตรด์ (TiVN) ไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ (TiZrN) และ ไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ (TiCrN) เป็นต้น ทั้งนี้พบว่า ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์มีข้อดีกว่าฟิล์มชนิดอื่น คือ มีค่าความแข็งสูงประมาณ 4000 HV มีความต้านทานการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงถึง 1000 °C และมีสัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำเท่ากับ 0.3 (Wang *et al.*, 2010) ดังนั้นจึงมีการนำฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์มาศึกษากันอย่างแพร่หลายทั้งในด้านการวิจัยและพัฒนา อีกทั้งในการเคลือบชิ้นส่วนอุปกรณ์ ตัด เจาะ กัด กลึง ในอุตสาหกรรมอีกด้วย

โดยทั่วไปแล้วฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์สามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น รีแอคทีฟแมกนีตรอนโคสปีดเตอริง (Hsu *et al.*, 2013) การเคลือบโดยใช้ลำไอออนช่วย (Lee *et al.*, 2001) หรือ คาโทดิกอาร์ค (Chen *et al.*, 2013) เป็นต้น จากวิธีเคลือบที่ยกตัวอย่างมาทั้งหมดพบว่าการเคลือบด้วยวิธี รีแอคทีฟโคสปีดเตอริงเป็นวิธีหนึ่งที่มีความนิยมสูงสุด เพราะสามารถเคลือบลงบนวัสดุรองรับขนาดใหญ่แล้วมีความสม่ำเสมอและยังยึดเกาะได้ดี (Thampi *et al.*, 2016) ซึ่งการเคลือบด้วยวิธีสปีดเตอริงนั้นเป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่ามีตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับการเคลือบอยู่มากมาย ซึ่งลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง เช่น โครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาค ความหนาและสมบัติของฟิล์มบางนั้นเกี่ยวข้องโดยตรงกับตัวแปรหรือเงื่อนไขในการเคลือบ ยกตัวอย่าง เช่น กระแสไฟฟ้าที่ให้กับเป้าสารเคลือบ (Chen *et al.*, 2013, Paksunchai *et al.*, 2014, Witit-Anun & Teekhaboot, 2016) และ อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน (Samapisut *et al.*, 2012) เป็นต้น ดังนั้นจึงทำให้ยังมีส่วนใ้ศึกษา ค้นคว้า และวิจัย ความรู้เกี่ยวกับฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์จนถึงปัจจุบัน อย่างไรก็ตามในประเด็นผลของอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มบางยังมีไม่มากนัก ทำให้การศึกษาและวิจัยเพื่อสร้างองค์ความรู้เกี่ยวกับการเตรียม โครงสร้างผลึก ตลอดจนสมบัติของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ในประเด็นนี้ยังคงมีความน่าสนใจอยู่

บทความวิจัยนี้เป็นการรายงานผลการเตรียม และศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนโคสปีดเตอริง โดยศึกษาผลของเงื่อนไขในการเคลือบ คือ อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนที่มีต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง ได้แก่ โครงสร้างผลึก ขนาดผลึก โครงสร้างจุลภาค ภาคตัดขวาง ความหนา และองค์ประกอบธาตุ

วิธีดำเนินการวิจัย

ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ในงานวิจัยครั้งนี้เตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนโคสปีดเตอริงจากเครื่องเคลือบในสุญญากาศที่ออกแบบและสร้างโดยห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศและฟิล์มบางภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ประกอบด้วย ห้องเคลือบทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 31.0 cm สูง 31.0 cm ติดตั้งเป้าสารเคลือบขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5.0 cm จำนวน 2 ชุด ได้แก่ ไทเทเนียม และ โครเมียม พร้อมภาคจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรงจำนวน 2 ชุด การเคลือบใช้แก๊ส 2 ชนิด ได้แก่ แก๊สอาร์กอน (Ar) (99.999%) ทำหน้าที่เป็นแก๊สสปีดเตอร์ และ แก๊สไนโตรเจน (N₂) (99.995%) ทำหน้าที่เป็นแก๊สไอปฏิกิริยา โดยควบคุมการจ่ายแก๊สที่ใช้ในกระบวนการเคลือบด้วยเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลแก๊สของ MKS รุ่น type247D ระบบเครื่องสุญญากาศของเครื่องเคลือบประกอบด้วยเครื่องสูบบางแบบแปรไอโดยใช้เครื่องสูบลอโรตารีเป็นเครื่องสูบท้าย สำหรับความดันภายในห้องเคลือบ

ตรวจวัดด้วยมาตรวัดความดันของ PFEIFFER ซึ่งใช้ส่วนแสดงผลรุ่น TPG262 และ มาตรวัดความดันชนิด Compact Full Range Gauge รุ่น PKR251

วัสดุรองรับที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ แผ่นซิลิกอน ขนาด $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ สำหรับขั้นตอนการทำความสะอาดก่อนเคลือบ เริ่มจาก แช่ซิลิกอนในสารละลายอะซิโตน จากนั้นแช่ในสารละลายไอโซโพรพานอล โดยทำการล้างด้วยเครื่องอัลตราโซนิก ในแต่ละขั้นตอน ขั้นตอนละ 10 นาที การเคลือบเริ่มจากลดความดันในห้องเคลือบให้เท่ากับ $2.0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ ด้วยระบบเครื่องสุญญากาศ จากนั้นปล่อยแก๊สอาร์กอน เข้าห้องเคลือบกำหนดให้อัตราการไหลแก๊สอาร์กอนเท่ากับ 20.0 sccm ปล่อยแก๊สไนโตรเจนค่าต่างๆ โดยควบคุมความดันรวมขณะเคลือบคงที่เท่ากับ $5.0 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ สำหรับการเคลือบกำหนดให้กระแสไฟฟ้าในการสับเตอร์เป้าไทเทเนียมเท่ากับ 900 mA และ ค่ากระแสไฟฟ้าในการสับเตอร์เป้าโครเมียมเท่ากับ 300 mA ใช้เวลาการเคลือบฟิล์มแต่ละเงื่อนไขนาน 60 นาที ในงานวิจัยนี้ทำการแปรค่าอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเป็น 3 ค่า คือ 4, 8 และ 12 sccm ตามลำดับ โดยมีเงื่อนไขในการเคลือบแสดงในตารางที่ 1

สำหรับการศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางทั้งหมดที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้ คือ โครงสร้างผลึก ศึกษาด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer) ของ Bruker รุ่น D8 ตรวจวัดแบบ 2 θ -scan ด้วยมุมตกกระทบเฉียงของรังสีเอกซ์ (Grazing incident angle) เท่ากับ 2 $^{\circ}$ โดยสแกนมุม 2 θ จาก 20 $^{\circ}$ ถึง 80 $^{\circ}$ โครงสร้างจุลภาค ภาคตัดขวาง และ ความหนา ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิชชัน (Field Emission SEM) ของ Hitashi รุ่น s4700 สูดทำย องค์ประกอบทางเคมีศึกษาด้วยเทคนิคเอกซเรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) ของ EDAX ซึ่งต่อพ่วงอยู่กับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ LEO รุ่น1450VP

ตารางที่ 1 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์

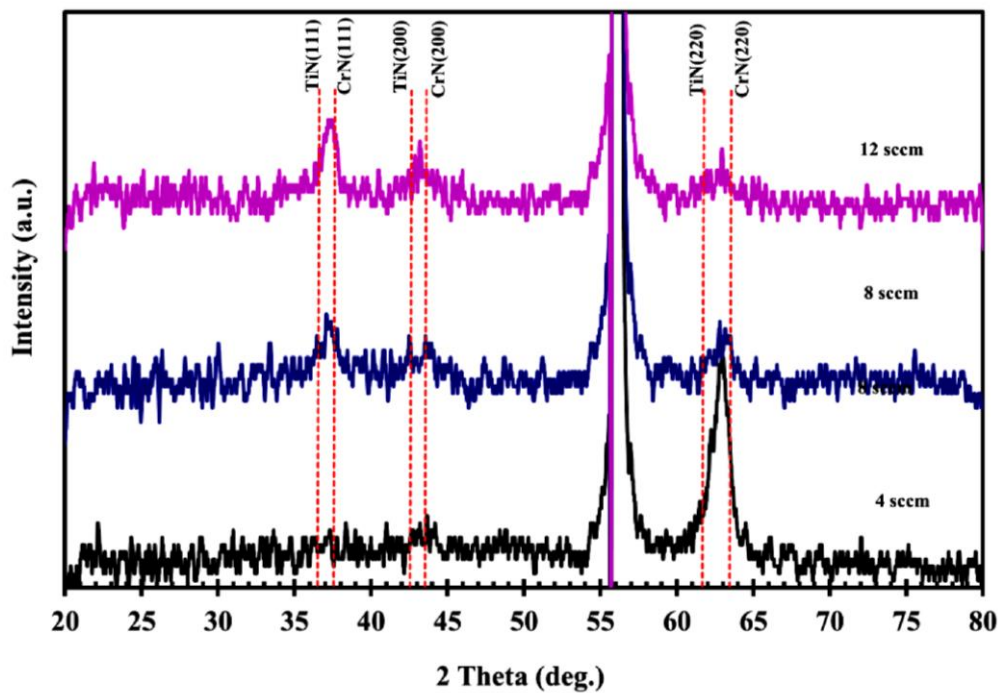
| เงื่อนไข | รายละเอียด |
|--|-----------------------------------|
| เป้าสารเคลือบ | ไทเทเนียม และ โครเมียม |
| ความดันพื้น | $2.0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ |
| ความดันรวมขณะเคลือบ | $5.0 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ |
| อัตราการไหลแก๊สอาร์กอน | 20 sccm |
| อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน | 4, 8, 12 sccm |
| กระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียม | 900 mA |
| กระแสไฟฟ้าของเป้าโครเมียม | 300 mA |
| ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ | 15 cm |
| เวลาที่ใช้ในการเคลือบ | 60 min |

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบบนแผ่นซิลิกอนด้วยเทคนิค XRD พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงในภาพที่ 1 จากรูปพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้มีการเปลี่ยนแปลงไปตามค่าอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน โดยที่อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 4 sccm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เฉพาะที่มุม 62.90° ปรากฏเป็นพีคเด่นชัดเจน เมื่อนำมุมเลี้ยวเบนที่ได้ไปเปรียบเทียบกับมาตรฐาน JCPDS พบว่ามุมเลี้ยวเบนอยู่ระหว่างโครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์มาตรฐาน (JCPDS NO: 87-0633) และโครงสร้างโครเมียมไนไตรด์มาตรฐาน (JCPDS NO: 77-0047) แสดงว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ระนาบ (220) เมื่อเพิ่มอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเป็น 8 sccm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม $37.21^\circ, 43.05^\circ$ และ 63.04° โดยฟิล์มบางที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ระนาบ (111), (200) และ (220) ตามลำดับ มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นโดเมนกว้าง และยังพบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุมการเลี้ยวเบนมุมเดิมอยู่สุดท้ายเมื่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นเป็น 12 sccm พบว่าที่มุมการเลี้ยวเบนเท่ากับ 37.21° มีความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้น แต่ที่มุมการเลี้ยวเบนอื่นยังมีลักษณะเป็นโดเมนกว้าง ทั้งนี้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ยังคงแสดงโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์เช่นกัน

จากผลการศึกษาชี้ให้เห็นว่าอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนมีผลต่อโครงสร้างผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้ โดยเมื่อที่อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนน้อยที่สุดที่ 4 sccm พบเฉพาะรูปแบบการเลี้ยวเบนของระนาบ (220) เท่านั้น ซึ่งเรียกว่าระนาบนี้มีการจัดเรียงตัวเป็นแบบ prefer orientation สำหรับอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนจนมีค่ามากที่สุดถึง 12 sccm พบว่า มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของระนาบ (111) และ (200) เพิ่มขึ้น อีกทั้งความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (111) มีค่าเพิ่มขึ้น โดยที่ระนาบ (111) มีการจัดเรียงตัวเป็นแบบ prefer orientation เนื่องจากมีความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบนี้มีค่าสูงที่สุดเมื่อเทียบกับระนาบการเลี้ยวเบนอื่น ๆ การที่ฟิล์มบางมีการพอร์มตัวที่ระนาบต่าง ๆ อาจมาจากพลังงานของสารเคลือบที่เปลี่ยนไปส่งผลต่อพลังงานในการจัดเรียงตัวของระนาบต่าง ๆ นอกจากนี้ในขณะการพอร์มตัวเป็นฟิล์มบาง อะตอมสารเคลือบจะลดพลังงานพื้นผิว (surface energy) ให้มีค่าน้อยที่สุด ซึ่งพลังงานพื้นผิวนี้จะควบคุมการจัดเรียงตัวของระนาบแบบ prefer orientation ระนาบต่าง ๆ (Pang *et al.*, 2015)

ในส่วนของขนาดผลึกซึ่งคำนวณจากจากการสมการของ Scherrer พบว่ามีค่าในช่วง 11.35 - 22.35 nm ทั้งนี้ค่าขนาดผลึกที่คำนวณได้มีการเปลี่ยนแปลง สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เมื่อแปรค่าอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนสำหรับค่าคงที่แลตทิซที่คำนวณจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เคลือบได้มีค่าอยู่ระหว่าง 4.133 - 4.197 Å หากพิจารณาค่าคงที่นี้จะสังเกตได้ว่ามีค่าอยู่ระหว่างค่าคงที่แลตทิซมาตรฐานของโครเมียมไนไตรด์ และ ไทเทเนียมไนไตรด์ ซึ่งมีค่าเป็น 4.148 Å และ 4.238 Å ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 2 จากผลการคำนวณนี้ยืนยันได้ว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์



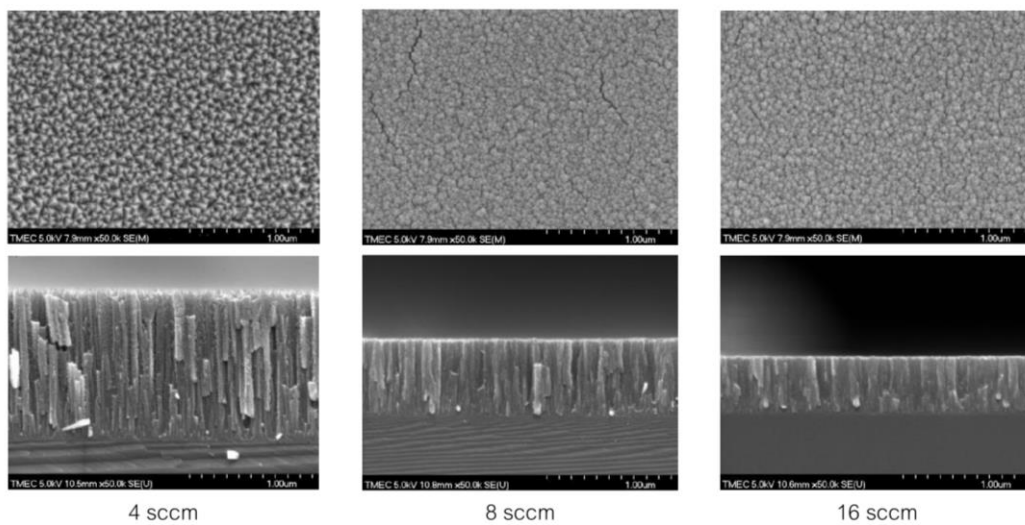
ภาพที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนต่าง ๆ

ตารางที่ 2 ขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์เมื่อแปรค่าอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน

| อัตราการไหล แก๊สไนโตรเจน (sccm) | ขนาดผลึก (nm) | | | ค่าคงที่แลตทิซ (Å) | | |
|---------------------------------------|---------------|-------------|-------------|--------------------|-------------|-------------|
| | TiCrN (111) | TiCrN (200) | TiCrN (220) | TiCrN (111) | TiCrN (200) | TiCrN (220) |
| 4 | - | - | 18.62 | - | - | 4.174 |
| 8 | 19.72 | 11.38 | 20.04 | 4.172 | 4.133 | 4.166 |
| 12 | 22.35 | 13.67 | 14.89 | 4.181 | 4.197 | 4.182 |

ภาพที่ 2 แสดงโครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มบางที่เคลือบได้ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าพื้นผิวและเกรนของฟิล์มบางเปลี่ยนไปตามอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน เมื่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 4 sccm พบว่าเกรนมีลักษณะเป็นเกล็ดเหลี่ยม กระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์มบาง และมีช่องว่างระหว่างเกรน เมื่อเพิ่มอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเป็น 8 sccm เกรนมีลักษณะกลมขนาดเล็กเกาะกันหนาแน่นบางพื้นที่ แต่ยังมีช่องว่างระหว่างเกรน เมื่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มสูงสุดเป็น 12 sccm เกรนยังคงมีลักษณะและการจัดเรียงตัวแบบเดิม

จากภาคตัดขวางฟิล์มบางที่เคลือบได้ดังแสดงในภาพที่ 2 พบว่ามีโครงสร้างแบบคอลัมน์และมึลักษณะค่อนข้างแน่นขึ้นเมื่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ทั้งนี้ลักษณะคอลัมน์ที่พบในฟิล์มบางจะสอดคล้องกันกับแบบจำลองโครงสร้างโซนที่เป็นแบบ Zone T (Smith, 1995) สำหรับความหนาของฟิล์มบางมีค่าลดลงจาก 1230 nm เป็น 480 nm ดังแสดงในตารางที่ 3 สาเหตุเนื่องจากเมื่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นทำให้อะตอมของธาตุไนโตรเจนมีการแตกตัวมากขึ้นแล้วไปฟอร์มตัวเป็นสารประกอบไนไตรด์ที่บริเวณหน้าปัสสารเคลือบ เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า "target poisoning" ซึ่งทำให้การสเปคโตรสโกปีของสารเคลือบให้หลุดออกมาจากปัสสารเคลือบไทเทเนียมและโครเมียมทำได้ยากขึ้น ทำให้อัตราการเคลือบลดลงจนมีผลให้ความหนาของฟิล์มบางลดลงไปในที่สุด (Safi, 2000)



ภาพที่ 2 โครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนต่าง ๆ

ตารางที่ 3 ความหนาและองค์ประกอบธาตุของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์เมื่อแปรค่าอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน

| อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm) | ความหนา (nm) | องค์ประกอบธาตุ (At%) | | |
|--------------------------------|--------------|----------------------|-------|-------|
| | | Ti | Cr | N |
| 4 | 1230 | 31.87 | 15.61 | 52.47 |
| 8 | 610 | 20.45 | 14.59 | 64.96 |
| 12 | 480 | 21.28 | 13.56 | 65.15 |

สำหรับองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางที่เคลือบได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้ทั้งหมดมี ธาตุไทเทเนียม โครเมียม และ ไนโตรเจน เป็นองค์ประกอบภายในชั้นฟิล์มบางที่เคลือบได้ในสัดส่วนต่าง ๆ ซึ่งเปลี่ยนไปตามค่าอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ จากการวิเคราะห์พบว่า องค์ประกอบธาตุของฟิล์มบางที่เคลือบได้มีการเปลี่ยนแปลงดังนี้คือ ปริมาณธาตุไทเทเนียมลดลงจาก 31.87% เป็น 21.80 % เช่นเดียวกับปริมาณธาตุโครเมียมลดลงจาก 15.61 % เป็น 13.61 % ในขณะที่ปริมาณธาตุไนโตรเจนมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 52.47% เป็น 65.15% ตามลำดับ เมื่อเพิ่มอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนจาก 4 เป็น 12 sccm (ตารางที่ 3)

การที่ปริมาณไนโตรเจนในฟิล์มบางที่เคลือบได้มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อเพิ่มอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนนั้น เป็นการเพิ่มจำนวนอะตอมของไนโตรเจน ซึ่งเข้าไปทำปฏิกิริยากับอะตอมของสารเคลือบเพิ่มมากขึ้น จนส่งผลให้มีปริมาณธาตุไนโตรเจนที่ฟอร์มตัวอยู่ในฟิล์มบางที่เคลือบได้มีปริมาณเพิ่มมากขึ้นไปด้วย สอดคล้องกับงานวิจัยของ Lin *et al.* (2010) ที่ทำการทดลองแปรค่าอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน แล้วพบว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้มีปริมาณธาตุไนโตรเจนเพิ่มขึ้นไปตามการเพิ่มอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการเคลือบ

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้สามารถเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนโตรเจนบนแผ่นซิลิกอนด้วยวิธีอีพ็อกซีพดีซีแมกนีตรอนโคสปีดเตอร์ริงได้เมื่อแปรค่าอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าฟิล์มบางที่เคลือบด้วยอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 4sccm แสดงโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมโครเมียมไนโตรดที่ระนาบ (220) ส่วนที่อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 8 sccm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (111) (200) และ (220) และมีความเป็นผลึกมากขึ้นเมื่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ขนาดผลึกเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน โดยมีค่าอยู่ระหว่าง มีค่าในช่วง 11.35 - 22.35 nm และค่าคงที่แลตทิซมีค่าอยู่ระหว่าง 4.133 – 4.197 Å ตามลำดับ สำหรับผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่า เกรนมีการเปลี่ยนจากลักษณะเกล็ดกลายเป็นลักษณะกลมตามอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน ในส่วนของโครงสร้างจุลภาคพบว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้มีโครงสร้างแบบคอลัมน์และมีความหนาแน่นขึ้น ในขณะที่ความหนาของฟิล์มบางมีค่าลดลงจาก 1230 nm เป็น 480 nm สอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมดมีอะตอมของธาตุไทเทเนียม โครเมียม และ ไนโตรเจน เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนที่แตกต่างกันตามอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน โดยปริมาณธาตุไนโตรเจนมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 52.47% เป็น 65.15% ในขณะที่ปริมาณธาตุโครเมียมลดลงจาก 15.61 % เป็น 13.61 % และปริมาณธาตุไทเทเนียมลดลงจาก 31.87% เป็น 21.80 % เช่นกัน

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากงบประมาณเงินรายได้ (เงินอุดหนุนจากรัฐบาล) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2560 (เพิ่มเติม) มหาวิทยาลัยบูรพา ผ่านสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ เลขที่สัญญา 28/2560 (เพิ่มเติม) คณะผู้วิจัยขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ในการทำวิจัยจนสำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดี

เอกสารอ้างอิง

- Anusha Thampi, V.V., Bendavid, A. and Subramanian, B. (2016). Nanostructured TiCrN thin films by Pulsed Magnetron Sputtering for cutting tool applications. *Ceramics International*, 42(8), 9940-9948.
- Chen, S., Luo, D. and Zhao, G. (2013). Investigation of the properties of $Ti_xCr_{1-x}N$ coatings prepared by cathodic arc deposition. *Physics Procedia*, 50, 163-168.
- Hsu, C.H., Lin, C.K., Huang, K.H. and Ou, K.L. (2013). Improvement on hardness and corrosion resistance of ferritic stainless steel via PVD-(Ti,Cr)N coatings. *Surface and Coatings Technology*, 231, 380-384.
- Lee, D.B., Kim, M.H., Lee, Y.C. and Kwon, S.C. (2001). High temperature oxidation of TiCrN coatings deposited on a steel substrate by ion plating. *Surface and Coatings Technology*, 141(2-3), 232-239.
- Lin, Y.W., Huang, J.H. and Yu, G.P. (2010). Effect of nitrogen flow rate on properties of nanostructured TiZrN thin films produced by radio frequency magnetron. *Thin Solid Films*, 518(24), 7308-7311.
- Paksunchai, C., Denchitcharoen, S. Chaiyakun, S. and Limsuwan, P. (2014). Growth and Characterization of Nanostructured TiCrN Films Prepared by DC Magnetron Co sputtering. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 1-9.
- Pang, X., Zhang, L. Yang, H., Gao, K. and Volinsky, A.A. (2016). Residual Stress and Surface Energy of Sputtered TiN Films. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24(3), 1185-1191.
- Safi, I. (2000). Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. *Surface and Coatings Technology*, 32, 203-219.
- Samapisut, S., Tipparach, U., Heness, G. and McCredie, G. (2012). Effect of Magnetron Discharge Power and N_2 Flow Rate for Preparation of TiCrN Thin Film. *Procedia Engineering*, 32, 1135-1138.
- Smith, D.L. (1995). *Thin-Film Deposition: Principle And Practice*. New York: McGrawHill.
- Wang, L., Zhang, G., Wood, R.J.K., Wang, S.C. and Xue, Q. (2010). Fabrication of CrAlN nanocomposite films with high hardness and excellent anti-wear performance for gear application. *Surface and Coatings Technology*, 204, 3517-3524.
- Witit-Anun, N. and 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.

- Yong, T., Bo, M., Bin, L., Wei, Y., Binhai, Y. and Longsheng, L. (2016). Influences of Sedimentation Time and Target Current Ratio on Wear Resistance of a Magnetron Sputtered TiAlN Coating. *Rare Metal Materials and Engineering*, 45(12), 3057-3061.
- Zhang, S., Sun, D., Fu, Y. and Du, H. (2003). Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review. *Surface and Coatings Technology*, 167, 113-119.

ภาคผนวก ข
ประวัตินักวิจัย

ประวัตินักวิจัย
นายอดิศร บุรณวงค์

หัวหน้าโครงการวิจัย

ข้อมูลส่วนตัว

ชื่อ-นามสกุล นายอดิศร บุรณวงค์
ตำแหน่งทางวิชาการ ผู้ช่วยศาสตราจารย์
ที่ทำงาน ห้องปฏิบัติการวิจัยพลาสติกสำหรับวิทยาศาสตร์พื้นผิว
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา
ต.แสนสุข อ.เมือง จ.ชลบุรี 20131.
โทรศัพท์/โทรสาร 038-103-084
E-mail adisornb@buu.ac.th



ประวัติการศึกษา

| ปริญญา | สถาบัน | ปี | สาขา |
|--------|---------------------------------------|------|---------|
| ปร.ด. | มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี | 2553 | ฟิสิกส์ |
| วท.ม. | มหาวิทยาลัยบูรพา | 2550 | ฟิสิกส์ |
| วท.บ. | มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ | 2546 | ฟิสิกส์ |

สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ

เทคโนโลยีสุญญากาศ, เทคโนโลยีฟิล์มบาง, ฟิล์มบางสารประกอบไนไตรด์, ฟิล์มบางแข็ง
