

ผลของกระแสสเปตเตอริงต่อโครงสร้างของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ ที่เคลือบด้วยรีแอคทีฟดีซีอานบาลานซ์แมกนีตรอนสเปตเตอริง

Effect of Sputtering Current on the Structure of Vanadium Nitride Thin Films Deposited by Reactive DC Unbalanced Magnetron Sputtering

จงรัก บ่อทรัพย์ อติศร บุรณวงศ์ สุรสิงห์ ไชยคุณ และ นิรันดร์ วิทิตอนันต์*

Jongrak Borsup, Adisorn Buranawong, Surasing Chaikhun and Nirun Witit-anun*

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University

Received : 11 June 2017

Accepted : 1 September 2017

Published online : 13 September 2017

บทคัดย่อ

ฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ถูกเคลือบบนแผ่นซิลิกอนด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีอานบาลานซ์แมกนีตรอนสเปตเตอริง เพื่อศึกษาผลของกระแสสเปตเตอริงในช่วง 300 – 700 mA ต่อโครงสร้างฟิล์มที่เคลือบได้ โดยโครงสร้างผลึก ความหนา ความหยาบผิว ลักษณะพื้นผิวและองค์ประกอบทางเคมี ถูกศึกษาด้วยเทคนิค XRD, AFM, FE-SEM และ EDS ตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มวาเนเดียมไนไตรด์ที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกแบบ fcc ระนาบ (111), (200), (220) และ (311) ความหนาและขนาดผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นตามกระแสสเปตเตอริงที่เพิ่มขึ้น ส่วนค่าคงที่แลตทิซมีค่าในช่วง 4.120–4.123 Å ฟิล์มที่เตรียมได้มีวาเนเดียมและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบในอัตราส่วนต่าง ๆ แปรตามค่าของกระแสสเปตเตอริง ทั้งนี้จากผลการวิเคราะห์ภาคตัดขวางด้วยเทคนิค FE-SEM แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เตรียมได้มีโครงสร้างแบบคอลัมน์

คำสำคัญ : ฟิล์มบาง วาเนเดียมไนไตรด์ กระแสสเปตเตอริง รีแอคทีฟดีซีอานบาลานซ์แมกนีตรอนสเปตเตอริง

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

Abstract

Vanadium nitride thin films were deposited on Si by reactive DC unbalanced magnetron sputtering method. The effect of sputtering current, in the range of 300 – 700 mA, on the structure of the as-deposited films was investigated. The crystal structure, thickness, roughness, surface morphology and chemical composition were characterized by XRD, AFM, FE-SEM and EDS, respectively. The results showed that the as-deposited films had fcc structure with (111), (200), (220) and (311) planes. The thickness and crystal size increase with increasing of the sputtering current. The lattice constant was in the range of 4.120–4.123 Å. The as-deposited films compose of vanadium and nitrogen in different ratios, depending on the sputtering current. Cross section analysis by FE-SEM technique showed a compact columnar structure of the as-deposited films.

Keywords : thin film, vanadium nitride, sputtering current, reactive DC unbalanced magnetron sputtering

บทนำ

ในช่วงเวลาที่ผ่านมาภาคอุตสาหกรรมและกลุ่มวิจัยต่างๆ ได้ให้ความสนใจฟิล์มบางไนไตรด์ของธาตุทรานซิชัน เช่น ไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) โครเมียมไนไตรด์ (CrN) และ เซอร์โคเนียมไนไตรด์ (ZrN) เพิ่มขึ้นเป็นลำดับ เนื่องจากฟิล์มกลุ่มนี้มีสมบัติที่ดีย่อมหลายประการ เช่น มีจุดหลอมเหลวสูง ทนการขีดขูดขีด ชัดสีและกัดกร่อนดี มีเสถียรภาพทางเคมีและความร้อนดี มีความแข็งแรงสูง (Lim, Park, & Kang, 2000; Shi *et al.*, 2013) จึงมีการนำฟิล์มบางไนไตรด์ของธาตุทรานซิชันเหล่านี้ไปประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวาง เช่น ใช้เคลือบอุปกรณ์ทางแสง (Gueddaoui, Schmerber, Abes, Guemmaz, & Parlebas, 2006) หรือ ใช้เป็นชั้นป้องกันการขีดขูดขีด (Fateh, Fantalvo, & Mitterer, 2008) หรือ ใช้เคลือบชิ้นส่วนอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (Qu, Zhou, Chen, Xie, Ru, & Li, 2006) และตัวเร่งปฏิกิริยา (Oyama, 1999) เป็นต้น

ฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์จัดเป็นฟิล์มไนไตรด์ของธาตุทรานซิชันอีกชนิดหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจ เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวและความแข็งแรงสูง มีสมบัติไดอิเล็กตริกที่ดี มีสมบัติความเสียดทานต่ำที่อุณหภูมิสูงเนื่องจากเกิดขึ้นของออกไซด์ที่ผิวซึ่งช่วยลดแรงเสียดทานที่เรียกว่า การหล่อลื่นตัวเอง (Self-Lubricants) (Lugscheider, Knotek, Bobzin, & Barwulf, 2000) ที่สำคัญวาเนเดียมไนไตรด์ยังจัดเป็นสารประกอบทนไฟ (Refractory Compound) มีอุณหภูมิทรานซิชัน (Transition Temperature) ในช่วง 2 ถึง 9 K ซึ่งแปรค่าตามปริมาณไนโตรเจนและความเครียดค้างในฟิล์ม (Liu *et al.*, 2014) นอกจากสมบัติเชิงกลที่ดีเยี่ยมแล้ว ฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ยังมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีมากจึงเริ่มมีการนำไปใช้ทำขั้วไฟฟ้าของแบตเตอรี่ลิเทียมแบบชาร์จซ้ำ (Rechargeable Lithium Batteries) (Sun & Fu, 2008)

การเตรียมฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ทำได้หลายวิธี ซึ่งวิธีดั้งเดิมต้องให้ความร้อนในกระบวนการที่อุณหภูมิสูง ในช่วง 1100 - 1350 °C (D'Anna *et al.*, 2002) หรือ วิธีเคลือบแบบใช้ลำไอออนช่วย (Ion Beam Assisted Deposition) (Ma, Huang, & Chen, 2000) หรือ วิธีระเหยด้วยเลเซอร์แบบพัลส์ (Pulsed Laser Ablation) (D'Anna *et al.*, 2002) หรือ วิธีระเหยด้วยลำอิเล็กตรอนแบบรีแอคทีฟ (Reactive Electron Beam Evaporation) (Wiklund, Casas, & Stavlid, 2006) และ วิธีรีแอคทีฟแมกเนตรอนสปัตเตอริง (Reactive Magnetron Sputtering) (Glaser *et al.*, 2007) อย่างไรก็ตามการเตรียมฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกเนตรอนสปัตเตอริงได้รับความนิยมมากที่สุดเมื่อเทียบกับวิธีอื่น เนื่องจากวิธีนี้สามารถเตรียมฟิล์มได้ที่อุณหภูมิห้อง อีกทั้งอะตอมสารเคลือบและไอออนปริมาณมากที่เกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบซึ่งระดมยิง (Bombard) ไปยังชั้นฟิล์มที่กำลังฟอร์มตัวบนวัสดุรองรับจนทำให้เกิดความร้อนที่ฟิล์ม (Thornton, 1978) ยังมี

ส่วนช่วยในการจัดเรียงโครงสร้างผลึกของฟิล์ม (Okimura, 2001) ที่สำคัญการปรับโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มที่ได้จากวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปคโตรริงยังทำได้ง่าย โดยการเปลี่ยนเงื่อนไขการเตรียม เช่น ความดัน อัตราไหลแก๊สกำลังไฟฟ้า ฯลฯ ทำให้การเตรียมฟิล์มด้วยวิธีนี้เหมาะสำหรับการขยายสู่ชิ้นงานขนาดใหญ่ระดับอุตสาหกรรม

โดยทั่วไปแล้วสมบัติของฟิล์มที่เตรียมได้มักสัมพันธ์กับลักษณะเฉพาะของฟิล์มเช่น โครงสร้างผลึก ความหนา และลักษณะพื้นผิว ฯลฯ ดังนั้นการปรับเปลี่ยนลักษณะเฉพาะของฟิล์มเพียงเล็กน้อยก็อาจทำให้สมบัติของฟิล์มเปลี่ยนไป การศึกษาเกี่ยวกับฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ในช่วงที่ผ่านมาส่วนใหญ่เน้นศึกษาเกี่ยวกับสมบัติเชิงกล ไฟฟ้าและแม่เหล็ก แต่การศึกษาผลของพารามิเตอร์ของการเตรียมเช่น ความดัน อัตราไหลแก๊ส กำลังไฟฟ้า การไบแอส การให้ความร้อน ฯลฯ ต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มยังมีไม่มาก ทำให้การศึกษผลของพารามิเตอร์การเตรียมต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มจึงยังคงมีความสำคัญและจำเป็นต้องศึกษาต่อไป บทความวิจัยนี้เป็นรายงานผลการเตรียมฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์บนแผ่นซิลิกอนที่อุณหภูมิห้องด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีอันทาลานซ์แมกนีตรอนสเปคโตรริง เพื่อศึกษาผลของกระแสสเปคโตรริงต่อโครงสร้างผลึก ความหนา ลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มเพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานต่อไป

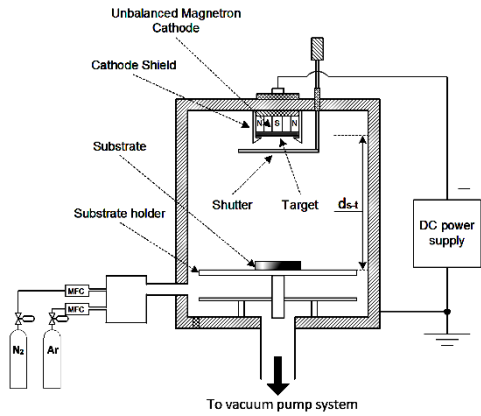
วิธีดำเนินการวิจัย

ฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์เตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีอันทาลานซ์แมกนีตรอนสเปคโตรริงจากเครื่องเคลือบในสุญญากาศระบบสเปคโตรริง (ภาพที่ 1) ติดตั้งไปวาเนเดียม (99.95%) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5.0 cm ที่แคโทดพร้อมแหล่งจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรงขนาด 3 A 1000 V ระบบเครื่องสุญญากาศประกอบด้วยเครื่องสูบบางแบบแปรไอ โดยมีเครื่องสูบลูโรตารีเป็นเครื่องสูบท้าย ความดันในห้องเคลือบวัดด้วยมาตรวัดความดันของ PFEIFFER ชนิด Compact Full Range Gauge รุ่น PKR251 พร้อมส่วนแสดงผลรุ่น TPG262 การเคลือบใช้แก๊ส 2 ชนิด ได้แก่ แก๊สอาร์กอน (99.999%) เป็นแก๊สสเปคโตรริง (Sputter Gas) และ แก๊สไนโตรเจน (99.995%) เป็นแก๊สไวปฏิกิริยา (Reactive Gas) โดยการจ่ายแก๊สในการเคลือบควบคุมด้วยเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลแก๊สของ MKS รุ่น type247D

การเคลือบเริ่มจากนำวัสดุรองรับ (แผ่นซิลิกอน) ซึ่งทำความสะอาดโดยการล้างด้วยอะซิโตนและไอโซโพรพานอลในเครื่องล้างอัลตราโซนิกนาน 10 นาทีและเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน ติดตั้งในห้องเคลือบ จากนั้นลดความดันในห้องเคลือบให้เท่ากับ 5.0×10^{-5} mbar (Base Pressure; P_b) แล้วปล่อยแก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจนเข้าห้องเคลือบโดยกำหนดอัตราไหลแก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจนให้คงที่เท่ากับ 20.0 sccm และ 2.0 sccm ทั้งนี้ระหว่างเคลือบควบคุมความดันรวมขณะเคลือบให้คงที่เท่ากับ 5.0×10^{-3} mbar (Working Pressure; P_w) ด้วยการปรับวาล์วสุญญากาศ งานวิจัยนี้กำหนดให้กระแสสเปคโตรริง ซึ่งอ่านค่าได้จากแหล่งจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรงของเครื่องเคลือบเป็นตัวแปรในการศึกษา โดยฟิล์มแต่ละชุดใช้เวลาเคลือบนาน 60 นาที สำหรับเงื่อนไขการเตรียมฟิล์มสรุปในตารางที่ 1

ฟิล์มที่ได้นำไปศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้ (1) โครงสร้างผลึก ศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction; XRD) ของ Bruker รุ่น D8 โดยตรวจวัดแบบ 2 θ -scan ในโหมดฟิล์มบาง (Thin Film Mode) ด้วยมุมตกกระทบเฉียง เท่ากับ 2 $^{\circ}$ (2) ขนาดผลึก คำนวณตามสมการของ Scherrer (3) ลักษณะพื้นผิวและความหยาบผิว ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscopy; AFM) ของ SEIKO Instrument รุ่น SPA400 (4) ลักษณะพื้นผิว ความหนาและโครงสร้างจุลภาค ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscopy; FE-SEM) ของ Hitachi รุ่น s4700 และ (5) องค์ประกอบทางเคมี ศึกษาด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS) ของ EDAX ซึ่งต่อพ่วงอยู่กับกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ของ LEO รุ่น 1450VP

ตารางที่ 1 เงื่อนไขการเตรียมฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์



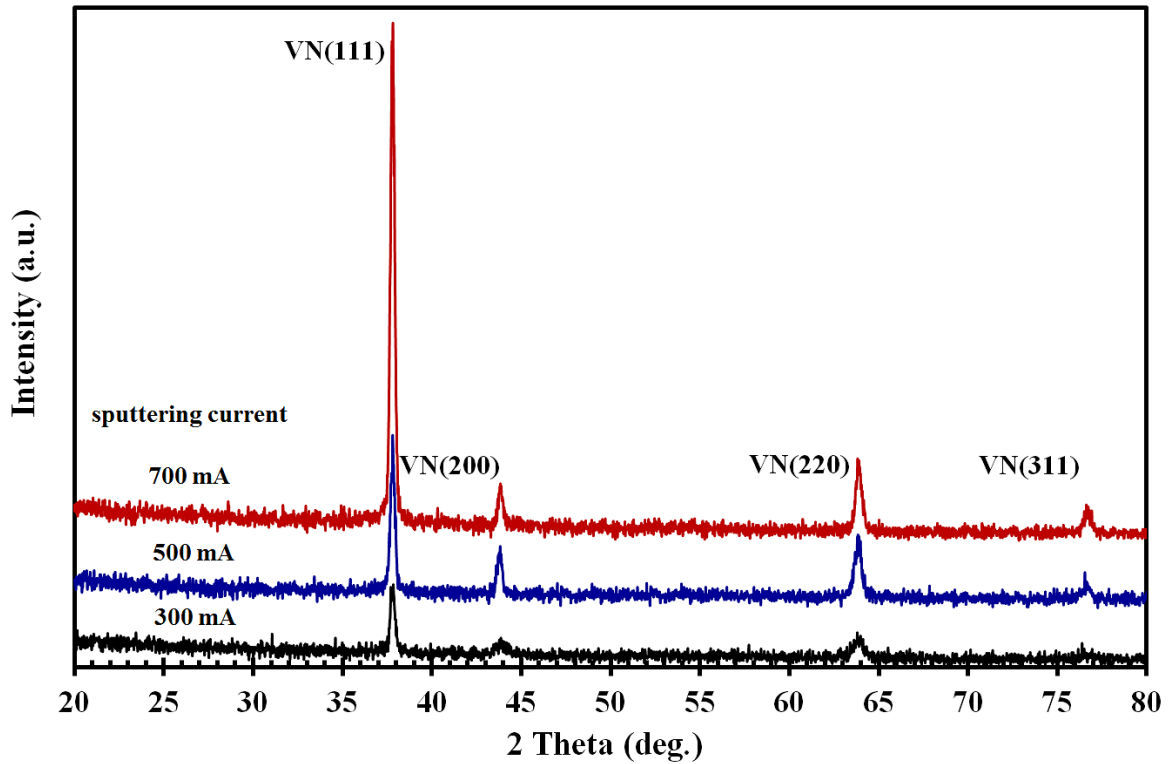
ภาพที่ 1 ไดอะแกรมของเครื่องเคลือบ
ในสุญญากาศที่ใช้ในงานวิจัย

พารามิเตอร์	รายละเอียด
เป้าสารเคลือบ	วาเนเดียม (V) (99.95%)
วัสดุรองรับ	ซิลิกอน
ระยะระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ	10 cm
ความดันพื้น	5.0×10^{-5} mbar
ความดันรวมขณะเคลือบ	5.0×10^{-3} mbar
อัตราไหลแก๊สอาร์กอน	20.0 sccm
อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	2.0 sccm
กระแสสปีดเตอริง	300, 500, 700 mA
เวลาในการเคลือบ	60 min

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

ฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ถูกเคลือบบนแผ่นซิลิกอนด้วยวิธีแอคติฟิเคชันบาลานซ์แมกนีตรอนสปีดเตอริงเมื่อแปรค่ากระแสสปีดเตอริงและคุมพารามิเตอร์อื่น เช่น อัตราไหลแก๊ส ความดันพื้น ความดันรวมและเวลาการเคลือบให้คงที่ พบว่าฟิล์มที่ได้มีความหนาเพิ่มขึ้นตามกระแสสปีดเตอริง (ตารางที่ 2) โดยที่กระแสสปีดเตอริงเท่ากับ 300 mA ฟิล์มที่ได้มีความหนาเท่ากับ 443 nm และเพิ่มขึ้นเป็น 1412 nm เมื่อกระแสสปีดเตอริงเพิ่มขึ้นเป็น 700 mA เนื่องจากเมื่อกระแสสปีดเตอริงเพิ่มขึ้นไอออนของแก๊สอาร์กอนจากพลาสมาในกระบวนการเคลือบมีการระดมยิงไปที่ผิวหน้าของเป้าสารเคลือบ (วาเนเดียม) เพิ่มมากขึ้น เป็นผลให้อะตอมของวาเนเดียมถูกสปีดเตอริงออกมาฟอร์มตัวกับอะตอมของไนโตรเจนแล้วตกเคลือบลงบนผิวหน้าของวัสดุรองรับเพิ่มมากขึ้น จึงเป็นผลให้ความหนาของฟิล์มที่เตรียมได้มีค่าเพิ่มขึ้นตามกระแสสปีดเตอริง

โครงสร้างผลึกของฟิล์มที่เตรียมได้จากการศึกษาด้วยเทคนิค XRD แสดงในภาพที่ 2 ซึ่งเป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ได้เมื่อแปรค่ากระแสสปีดเตอริงในช่วง 300 - 700 mA พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มีมุมประมาณ 37.80° , 43.78° , 63.82° และ 76.54° คล้ายกันทุกเงื่อนไขการเคลือบ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบวาเนเดียมไนไตรด์ ระนาบ (111), (200), (220) และ (311) ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 89-5265 โดยฟิล์มที่เตรียมได้เมื่อใช้กระแสสปีดเตอริงเท่ากับ 300 mA ความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีค่าค่อนข้างต่ำและยังไม่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มีมุม 76.54° แต่เมื่อกระแสสปีดเตอริงเพิ่มขึ้นเป็น 500 และ 700 mA พบว่าความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทุกระนาบมีค่าเพิ่มขึ้น และปรากฏรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่มีมุม 76.54° ทั้งนี้ความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้นตามกระแสสปีดเตอริง ส่วนหนึ่งเนื่องจากฟิล์มที่เตรียมได้มีความหนาเพิ่มขึ้น และอีกส่วนหนึ่งเนื่องจากฟิล์มมีความเป็นผลึกมากขึ้น เพราะเมื่อกระแสสปีดเตอริงเพิ่มขึ้นจะทำให้อะตอมสารเคลือบที่เกิดขึ้นวิ่งเข้าชนวัสดุรองรับในลักษณะของการระดมยิง (Bombard) มากขึ้นจนทำให้เกิดความร้อนสะสมที่วัสดุรองรับจนมีอุณหภูมิสูงขึ้นกว่าอุณหภูมิห้อง ความร้อนที่เกิดขึ้นนี้เทียบได้กับการให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับ (Substrate Heating) ระหว่างการเคลือบฟิล์ม (Thornton, 1978) เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Plasma Heating Effect ซึ่งมีส่วนช่วยในการจัดเรียงตัวของผลึกและส่งผลให้ฟิล์มที่เตรียมได้มีความเป็นผลึก (Crystallinity) มากขึ้น (Okimura, 2001)



ภาพที่ 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เตรียมได้ เมื่อแปรค่ากระแสสputtering

ตารางที่ 2 ค่าความหนา ความหยาบผิว ขนาดผลึก ค่าคงที่แลตทิซและองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เตรียมได้

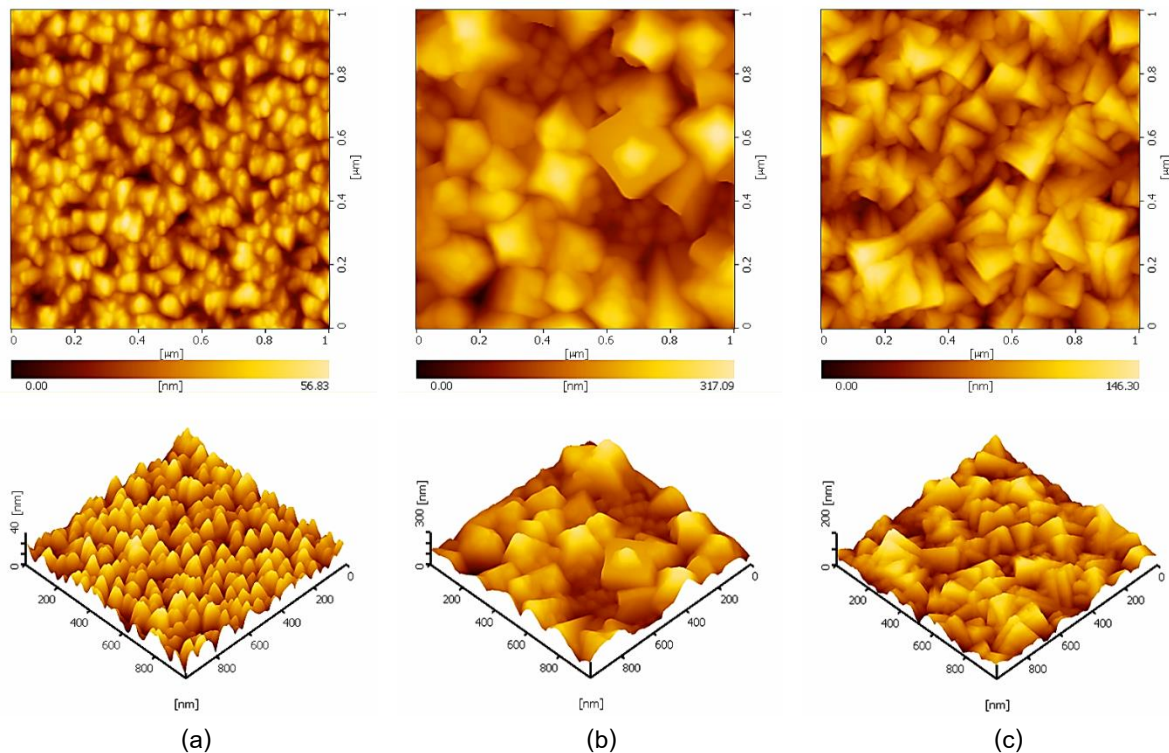
กระแสไฟฟ้า (mA)	ความหนา (nm)	ความหยาบผิว (nm)	ขนาดผลึก (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)	องค์ประกอบทางเคมี (at%)		
					V	N	V:N
300	443	9	58	4.120	39.0	61.0	0.6
500	959	37	62	4.123	44.3	55.7	0.8
700	1412	26	76	4.120	46.0	54.0	0.9

ขนาดผลึกของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ที่เตรียมได้ ซึ่งคำนวณจากสมการของ Scherrer ในงานวิจัยนี้ พบว่าเมื่อกระแสสputtering เพิ่มขึ้น ขนาดผลึกที่ระนาบ (111) มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 58 nm เป็น 76 nm (ตารางที่ 2) เนื่องจากกระแสสputtering ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้อะตอมวาเนเดียมจากเป้าสารเคลือบถูกสputtering ออกมาในปริมาณมาก และเมื่อรวมกับอะตอมไนโตรเจนฟอร์มตัวเป็นอะตอมสารเคลือบ (วาเนเดียมไนไตรด์) แล้ววิ่งเข้าชนวัสดุรองรับในลักษณะระดมยิงจนเกิดความร้อนที่วัสดุรองรับ (Thornton, 1978) ซึ่งทำให้อะตอมของสารเคลือบมีความสามารถในการเคลื่อนไหว (Mobility) สูงขึ้นโอกาสในการรวมตัวกันเป็นผลึกที่มีขนาดใหญ่จึงเพิ่มขึ้นตามค่าของกระแสสputtering ที่เพิ่ม

ส่วนค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เตรียมได้ พบว่ามีค่าอยู่ในช่วง 4.120 – 4.123 Å (ตารางที่ 2) (ค่าเฉลี่ยเท่ากับ 4.121 Å) ใกล้เคียงกับค่าคงที่แลตทิซของสารประกอบวาเนเดียมไนไตรด์ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 89-5265 ซึ่งมีค่าเท่ากับ 4.130 Å โดยค่าที่ได้ในงานวิจัยนี้มีค่าน้อยกว่าค่ามาตรฐานตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 89-5265 เป็นผลมาจากความเค้นคงค้าง (Residual Stress) ที่เกิดขึ้นในระหว่างการฟอร์มตัวของฟิล์ม (Vyas, Shen, Zhou & Li, 2008)

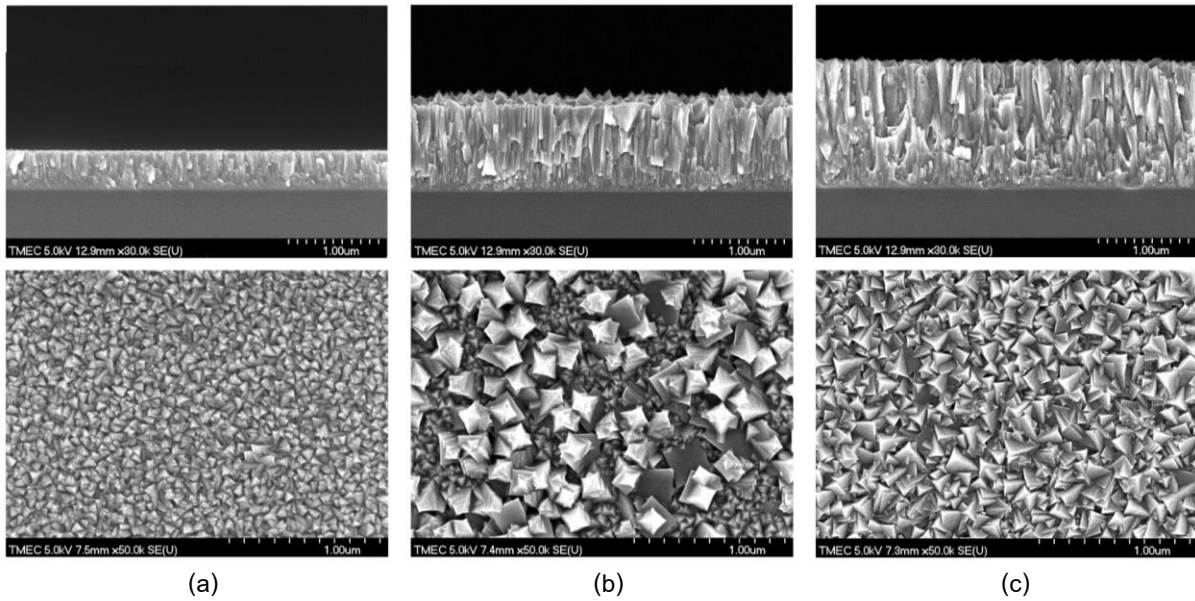
สำหรับองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เตรียมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่ามีฟิล์มมีวาเนเดียม (V) และไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบหลักในอัตราส่วนต่าง ๆ เมื่อกระแสสเปคโตรอิเล็กโทรลิซิสเพิ่มขึ้นปริมาณวาเนเดียมมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 39.0 at% เป็น 46.0 at% ขณะที่ไนโตรเจนลดลงจาก 61.0 at% เป็น 54.0 at% โดยอัตราส่วนของวาเนเดียมต่อไนโตรเจน (V:N) ของฟิล์มที่เตรียมได้มีค่าในช่วง 0.6 – 0.9 ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นตามกระแสสเปคโตรอิเล็กโทรลิซิส ทั้งนี้จะเห็นได้ว่าฟิล์มที่เตรียมได้ทั้งหมดในงานวิจัยนี้เกือบเป็นแบบ Stoichiometric (ตารางที่ 2)

ภาพที่ 3 แสดงลักษณะพื้นผิวแบบ 2D และ 3D ของฟิล์มวาเนเดียมไนไตรด์ที่ได้จากการศึกษาด้วยเทคนิค AFM พบว่าฟิล์มที่เตรียมได้เมื่อใช้กระแสสเปคโตรอิเล็กโทรลิซิสต่ำ (300 mA) เกรนของฟิล์มจากการฟอร์มตัวของอะตอมสารเคลือบที่ได้ส่วนใหญ่มีลักษณะเป็นรูปสี่เหลี่ยมคล้ายปิระมิดขนาดใกล้เคียงกันกระจายสม่ำเสมอบนผิวหน้าฟิล์มที่ค่อนข้างเรียบมีความหยาบผิวต่ำ (9 nm) แต่เมื่อกระแสสเปคโตรอิเล็กโทรลิซิสเพิ่มขึ้นเป็น 500 mA อะตอมสารเคลือบที่วิ่งเข้าชนวัสดุรองรับในลักษณะการระดมยิงจะทำให้เกิดความร้อนสะสมขึ้นที่ชั้นฟิล์ม (Thornton, 1978) ส่งผลให้ความสามารถในการเคลื่อนที่ (Mobility) ของอะตอมสารเคลือบเพิ่มขึ้น ทำให้อะตอมสารเคลือบมีโอกาสเคลื่อนมาจับตัวรวมกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ซ้อนทับบนเกรนขนาดเล็กที่อยู่ด้านล่าง เกิดเป็นร่องลึกระหว่างเกรนค่าความหยาบผิวของฟิล์มจึงมีค่ามากที่สุด (37 nm) สุดท้ายเมื่อเพิ่มกระแสสเปคโตรอิเล็กโทรลิซิสขึ้นเป็น 700 mA พบว่าเกรนของฟิล์มที่เคลือบได้มีลักษณะเป็นรูปสามเหลี่ยมปริมาณมีขนาดปานกลางใกล้เคียงกันกระจายอยู่ทั่วผิวหน้าของฟิล์ม และความหยาบผิวของฟิล์มที่ได้มีค่าปานกลาง (26 nm) จากผลการศึกษานี้สรุปว่า ลักษณะพื้นผิวและขนาดเกรนของฟิล์มที่เคลือบได้มีการเปลี่ยนแปลงไปตามกระแสสเปคโตรอิเล็กโทรลิซิสที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ สอดคล้องกับวิจัยของ Liu et al. (2017) ที่รายงานว่าพลังงานของอะตอมสารเคลือบจากเทคนิคแมกนีตรอนสเปคโตรอิเล็กโทรลิซิสจะแปรค่าไปตามกระแสสเปคโตรอิเล็กโทรลิซิสที่ใช้ในการเคลือบซึ่งส่งผลอย่างมากต่อลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางที่เคลือบได้



ภาพที่ 3 ลักษณะพื้นผิวแบบ 2D และ 3D ของฟิล์มที่เตรียมได้เมื่อแปรค่ากระแสสเปคโตรอิเล็กโทรลิซิส

(a) 300 mA, (b) 500 mA, (c) 700 mA



ภาพที่ 4 ภาคตัดขวางและโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่เตรียมได้เมื่อแปรค่ากระแสสลับเตอริง

(a) 300 mA, (b) 500 mA, (c) 700 mA

ภาพที่ 4 แสดงภาคตัดขวางและโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ จากการศึกษาดัวยเทคนิค FE-SEM พบว่า โครงสร้างจุลภาค ลักษณะพื้นผิวและเกรนของฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงไปตามกระแสสลับเตอริงที่ใช้ในการเคลือบ ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM โดยที่กระแสสลับเตอริงเท่ากับ 300 mA ผิวหน้าฟิล์มมีลักษณะเป็นรูปเหลี่ยมคล้ายปิรามิดขนาดเล็กใกล้เคียงกันกระจายอยู่ทั่วผิวหน้าของฟิล์ม เมื่อกระแสสลับเตอริงเพิ่มขึ้นเป็น 500 mA พบว่าเกรนของฟิล์มเป็นแบบผสม โดยเกรนที่เป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่จะซ้อนทับอยู่บนเกรนขนาดเล็ก สุดท้ายเมื่อกระแสสลับเตอริงเพิ่มขึ้นเป็น 700 mA พบว่าลักษณะเกรนของฟิล์มมีรูปร่างเป็นแบบปิรามิดขนาดเล็กใกล้เคียงกันกระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์ม เนื่องจากอะตอมสารเคลือบปริมาณมากที่เกิดขึ้นแล้ววิ่งเข้าชนฟิล์มในลักษณะการระดมยิงทำให้เกรนของฟิล์มที่กำลังฟอร์มตัวเป็นชั้นฟิล์มที่มีลักษณะเกรนเป็นก้อนขนาดใหญ่ แต่อาจยังยึดติดกันไม่ดีหลุดออกไปจนเหลือแต่เกรนที่มีขนาดปานกลางใกล้เคียงดังแสดงในรูปที่ 4 สำหรับภาคตัดขวางของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ที่เตรียมได้พบว่าฟิล์มมีโครงสร้างแบบคอลัมน์ (Columnar) ทั้งหมดสอดคล้องกับรายงานของ Zhang *et al.* (2003) ซึ่งอธิบายว่าลักษณะพื้นผิวและเกรนของฟิล์มที่เตรียมได้จากวิธีแมกนีตรอนสปัตเตอริงจะขึ้นกับการแปรค่าพารามิเตอร์ของการเคลือบที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้สามารถเตรียมฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์บนแผ่นซิลิกอนด้วยวิธีแอคทีฟดีซีอินบาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอริงได้ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อศึกษาผลของกระแสสลับเตอริงที่มีผลต่อโครงสร้างผลึก ความหนา ความหยาบผิว โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRD, AFM, FE-SEM และ EDS ตามลำดับ ฟิล์มบางที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกแบบ fcc ระนาบ (111), (200), (220) และ (311) มีค่าคงที่แลตทิซในช่วง 4.120 – 4.123 Å ส่วนขนาดผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 58 nm เป็น 76 nm จากการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและความหยาบผิวด้วยเทคนิค AFM พบว่าเมื่อกระแสสลับเตอริงเพิ่มขึ้นเกรนของฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงจากลักษณะปิรามิดขนาดเล็กไปเป็นปิรามิดขนาดใหญ่

โดยมีความหนาแน่นอยู่ในช่วง 9 – 37 nm ทั้งนี้เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มที่เตรียมได้ทั้งหมดมีวาเนเดียมและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบในอัตราส่วนต่าง ๆ ซึ่งแปรค่าตามกระแสสเปคโตริง และจากผลการวิเคราะห์ภาคตัดขวางด้วยเทคนิค FE-SEM แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เตรียมได้มีโครงสร้างแบบคอลัมน์นาฬิกาทุกเงื่อนไข ส่วนโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มพบว่าเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นและความหนาของฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 443 nm เป็น 1412 nm

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจาก งบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนจากรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ 2558 มหาวิทยาลัยบูรพา ผ่านสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ (สัณญาเลขที่ 70/2558 รหัสโครงการ 177561)

เอกสารอ้างอิง

- D'Anna, E., Cristoforo, A.D., Fernández, M., Leggieri, G., Luches, A., Majni, G., Mengucci, P. and Nanai, L. (2002). Excimer laser reactive deposition of vanadium nitride thin films. *Applied Surface science*, 186, 496-501.
- Fateh, N., Fantalvo, G.A. and Mitterer, C. (2008). Tribological properties of reactive magnetron sputtered V_2O_5 and VN- V_2O_5 coatings. *Tribology Letters*, 30(1), 21-26.
- Glaser, A., Surnev, S., Netzer, F.P., Fateh, N., Fontalvo, G.A. and Mitterer, C. (2007). Oxidation of vanadium nitride and titanium nitride coating. *Surface Science*, 601, 1153-1159.
- Gueddaoui, H., Schmerber, G., Abes, M., Guemmez, M. and Parlebas, J.C. (2006). Effects of experimental parameters on the physical properties of non-stoichiometric sputtered vanadium nitrides films. *Catalysis Today*, 113, 270-274.
- Lim, J.W., Park, J.S. and Kang, S.W. (2000). Kinetic Modeling of Film Growth Rates of TiN Films in Atomic Layer Deposition. *Journal of Applied Physics*, 87, 4632-4634.
- Liu, X., Huibin, L., Meng, H., Kuijuan, J., Guozhen, Y., Hao, N. and Kun, Z. (2014). Epitaxial growth of vanadium nitride thin films by laser molecule beam epitaxy. *Materials Letters*, 123, 38-40.
- Liu, Y.M., Han, R.Q., Liu, F., Pei, Z.I. and Sun, C. (2017). Sputtering gas pressure and target power dependence on the microstructure and properties of DC-magnetron sputtered AlB_2 -type WB_2 films. *Journal of Alloys and Compounds*, 703, 188-197.
- Lugscheider, E., Knotek, O., Bobzin, K. and Barwulf, S. (2000). Tribological properties, phase generation and high temperature phase stability of tungsten- and vanadium-oxides deposited by reactive MSIP-PVD process for innovative lubrication applications. *Surface and Coatings Technology*, 133-134, 362-368.
- Ma, C.H., Huang, J.H. and Chen, H. A. (2000). Study of preferred orientation of vanadium nitride and zirconium nitride coatings on silicon prepared by ion beam assisted deposition. *Surface and Coatings Technology*, 133-134, 289-94.

- Okimura, K., (2001). Low temperature growth of rutile TiO₂ films in modified rf magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 135, 286-290.
- Oyama, S.T. (1992) Kinetics of ammonia decomposition on vanadium nitride. *Journal of Catalysis*, 133(2), 358-369.
- Qu, X.P., Zhou, M., Chen, T., Xie, Q., Ru, G.P., and Li, B.Z. (2006). Study of ultrathin vanadium nitride as diffusion barrier for copper interconnect. *Microelectronic Engineering*, 83(2), 236-240.
- Shi, P.Z., Wang, J., Tian, C.X., Li, Z.G., Zhang, G.D., Fu, D.J., Yang, B., et al. (2013). Structure, mechanical and tribological properties of CrN thick coatings deposited by circular combined tubular arc ion plating. *Surface and Coatings Technology*, 288, S534-S537.
- Sun, Q. and Fu, Z. W. (2008). Vanadium nitride as a novel thin film anode material for rechargeable lithium batteries. *Electrochimica Acta*, 54, 403-409.
- Thornton, J.A., (1978). Substrate heating in cylindrical magnetron sputtering sources. *Thin Solid Films*, 54(1), 23-31.
- Vyas, A., Shen, Y.G., Zhou, Z.F., and Li, K.Y. (2008). Nano-structured CrN/CNx multilayer films deposited by magnetron sputtering. *Composites Science and Technology*, 68, 2922-2929.
- Wiklund, U., Casas, B. and Stavlid, N. (2006). Evaporated vanadium nitride as a friction material in dry sliding against stainless steel. *Wear*, 261, 2-8.
- Zhang, S., Deen, S., Youngqing, F. and Hejun, D. (2003). Recent advances of superhard nanocomposited coatings: a review. *Surface and Coatings Technology*, 167, 113-119.