การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนโคสปัตเตอริง

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

อดิศร บูรณวงศ์[1,3*], วัลภาภรณ์ พิมจ้อง[1], ศิริวัชร์ อาลักษณสุวรรณ[2,3] และ นิรันดร์ วิทิตอนันต์[1,3]

Adisorn Buranawong[1,3*], Wanlapaporn Phimjong[1], Siriwat Alaksanasuwan[2] and Nirun Witit-anun[1,3]

[1] *ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา*

[2] *ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนครศรีอยุธยา*

[3] *ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ สำนักพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (สบว.)*

สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) กระทรวงศึกษาธิการ (ศธ.)

[1] *Physics Department, Faculty of Science, Burapha University*

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

[3] *Thailand 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) ด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนโคสปัตเตอริงบนแผ่นซิลิกอน 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 จากการวิเคราะห์ภาคตัดขวางพบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างแบบคอลัมนาร์ นอกจากนี้โครงสร้างจุลภาค ความหนา ตลอดจนองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางยังคงมีการเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน

คำสำคัญ : ฟิล์มบาง, ไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์, อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน, รีแอคทีฟ โคสปัตเตอริง

*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 stilled 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 การเคลือบแข็งบนอุปกรณ์นี้ในลักษณะของฟิล์มบาง ข้อดีของฟิล์มบาง คือ การใช้ปริมาณสารเคลือบน้อย ไม่ส่งผลต่อรูปร่างและลักษณะของอุปกรณ์ จากงานวิจัยในช่วงที่ผ่านมาพบว่า กลุ่มของสารเคลือบที่เหมาะสมสำหรับใช้ในการแก้ปัญหาเรื่องนี้ คือ สารประกอบไนไตรด์ที่ประกอบด้วยธาตุ 2 ชนิด (binary nitride) ซึ่งสารประกอบดังกล่าวมีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่โดดเด่น เช่น การเพิ่มสมบัติทางแสง สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา สมบัติเชิงกล สมบัติทางเคมี และสมบัติไตรโบโลยี 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) เซอร์โครเนียมไนไตรด์ (ZrN) เป็นต้น อย่างไรก็ตามฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์มีข้อเสียคือ เมื่อใช้งานตัดเจาะไปแล้ว ถ้าอุณหภูมิในการใช้งานสูงกว่า 600 ^{O}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 ไทเทเนียมอลูมิเนียมไนไตรด์ (TiAlN) ไทเทเนียมวานาเดียมไนไตรด์ (TiVN) ไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ (TiZrN) และ ไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ (TiCrN) เป็นต้น ทั้งนี้ พบว่า ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์มีข้อดีกว่าฟิล์มชนิดอื่น คือ มีค่าความแข็งสูงประมาณ 4000 HV มีความต้านทานการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงถึง 1000 ^{O}C และ มีสัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำเท่ากับ 0.3 (Wang *et al.,* 2010) ดังนั้นจึงมีการนำฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์มาศึกษากันอย่างแพร่หลายทั้งในด้านการวิจัยและพัฒนา อีกทั้งในการเคลือบชิ้นส่วนอุปกรณ์ ตัด เจาะ กัด กลึง ในอุตสาหกรรมอีกด้วย

โดยทั่วไปแล้วฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์สามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น รีแอคทีฟแมกนีตรอนโคสปัตเตอริง (Hsu *et al.,* 2013) การเคลือบโดยใช้ลำไอออนช่วย (Lee *et al.,* 2001) หรือ คาโทดิกอาร์ค (Chen *et al.,* 2013) เป็นต้น จากวิธีเคลือบที่ยกตัวอย่างมาทั้งหมดพบว่าการเคลือบด้วยวิธี รีแอคตีฟโคสปัตเตอริงเป็นวิธีหนึ่งที่ได้รับความนิยมสูงสุด เพราะสามารถเคลือบลงบนวัสดุรองรับขนาดใหญ่แล้วมีความสม่ำเสมอและยังยึดเกาะได้ดี (Thampi *et al.,* 2016) ซึ่งการเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริงนั้นเป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่ามีตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับการเคลือบอยู่มากมาย 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 ดังนั้นจึงทำให้ยังมีผู้สนใจศึกษาค้นคว้าและวิจัย ความรู้เกี่ยวกับฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์จนถึงปัจจุบัน อย่างไรก็ตามในประเด็นผลของอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มบางยังมีไม่มากนัก ทำให้การศึกษาและวิจัยเพื่อสร้างองค์ความรู้เกี่ยวกับการเตรียม โครงสร้างผลึกตลอดจนสมบัติของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ในประเด็นนี้ยังคงมีความน่าสนใจอยู่

บทความวิจัยนี้เป็นการรายงานผลการเตรียม และศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนโคสปัตเตอริง โดยศึกษาผลของเงื่อนไขในการเคลือบ คือ อัตราไหลการแก๊สไนไตรเจนที่มีต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง ได้แก่ โครงสร้างผลึก ขนาดผลึก โครงสร้างจุลภาค ภาคตัดขวาง ความหนา และองค์ประกอบธาตุ

วิธีดำเนินการวิจัย

ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ในงานวิจัยครั้งนี้เตรียมด้วยวิธีดีซีรีแอคตีฟแมกนีตรอนโคสปัตเตอริงจากเครื่องเคลือบในสุญญากาศที่ออกแบบและสร้างโดยห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศและฟิล์มบาง ภาควิชาฟิสิกส์ 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%) ทำหน้าที่เป็นแก๊สสปัตเตอร์ และ แก๊สไนโตรเจน (N_2) (99.995%) ทำหน้าที่เป็นแก๊สไวปฏิกิริยา โดยควบคุมการจ่ายแก๊สที่ใช้ในกระบวนการเคลือบด้วยเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลแก๊สของ MKS รุ่น type247D ระบบเครื่องสูบสุญญากาศของเครื่องเคลือบประกอบด้วยเครื่องสูบแบบแพร่ไอโดยใช้เครื่องสูบกลโรตารีเป็นเครื่องสูบท้าย สำหรับความดันภายในห้องเคลือบ

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

วัสดุรองรับที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ แผ่นซิลิกอน ขนาด 0.5 x 0.5 cm^2 สำหรับขั้นตอนการทำความสะอาดก่อนเคลือบ เริ่มจาก แช่ซิลิกอนในสารละลายอะซิโตน จากนั้นแช่ในสารละลายไอโซโพรพานอล โดยทำการล้างด้วยเครื่องอัตราโซนิค ในแต่ละขั้นตอน ขั้นตอนละ 10 นาที การเคลือบเริ่มจากลดความดันในห้องเคลือบให้เท่ากับ 2.0 x 10^{-5} mbar ด้วยระบบเครื่องสูบสุญญากาศ จากนั้นปล่อยแก๊สอาร์กอน เข้าห้องเคลือบกำหนดให้อัตราการไหลแก๊สอาร์กอนเท่ากับ 20.0 sccm ปล่อยแก๊สไนโตรเจนค่าต่างๆ โดยควบคุมความดันรวมขณะเคลือบคงที่เท่ากับ 5.0 x 10^{-3} mbar สำหรับการเคลือบกำหนดให้กระแสไฟฟ้าในการสปัตเตอร์เป้าไทเทเนียมเท่ากับ 900 mA และ ค่ากระแสไฟฟ้าในการสปัตเตอร์เป้าโครเมียมเท่ากับ 300 mA ใช้เวลาการเคลือบฟิล์มแต่ละเงื่อนไขนาน 60 นาที ในงานวิจัยนี้ทำการแปรค่าอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเป็น 3 ค่า คือ 4, 8 และ 12 sccm ตามลำดับ โดยมีเงื่อนไขในการเคลือบแสดงในตารางที่ 1

สำหรับการศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางทั้งหมดที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้ คือ โครงสร้างผลึกศึกษาด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer) ของ Bruker รุ่น D8 ตรวจวัดแบบ 2θ-scan ด้วยมุมตกกระทบเฉียงของรังสีเอกซ์ (Grazing incident angle) เท่ากับ 2^O โดยสแกนมุม 2θ จาก 20^O ถึง 80^O โครงสร้างจุลภาค ภาคตัดขวาง และ ความหนา ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อีมิสชัน (Field Emission SEM) ของ Hitashi รุ่น s4700 สุดท้าย องค์ประกอบทางเคมีศึกษาด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์สเปคโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) ของ EDAX ซึ่งต่อพ่วงอยู่กับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ LEO รุ่น1450VP

ตารางที่ 1 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์

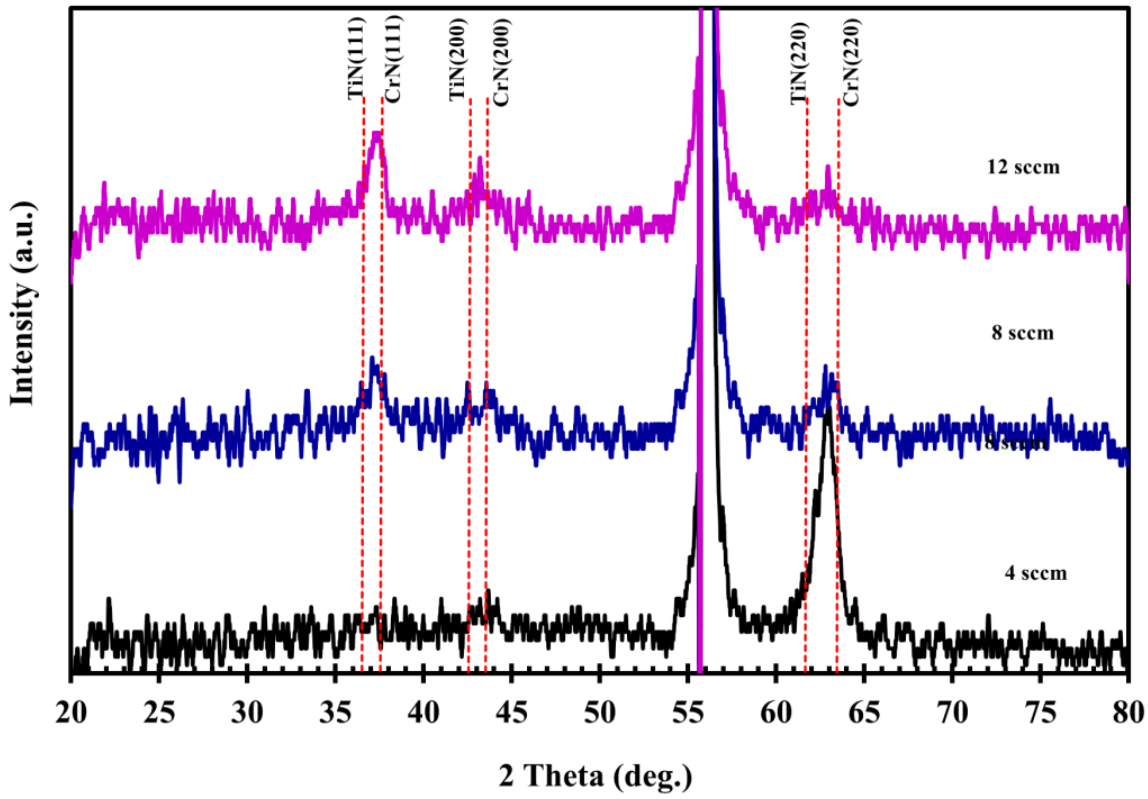
เงื่อนไข	รายละเอียด
เป้าสารเคลือบ	ไทเทเนียม และ โครเมียม
ความดันพื้น	2.0 x 10^{-5} mbar
ความดันรวมขณะเคลือบ	5.0 x 10^{-3} mbar
อัตราการไหลแก๊สอาร์กอน	20 sccm
อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน	4, 8, 12 sccm
กระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียม	900 mA
กระแสไฟฟ้าของเป้าโครเมียม	300 mA
ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ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

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบบนแผ่นซิลิกอนด้วยเทคนิค XRD พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงในภาพที่ 1 จากรูปพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้มีการเปลี่ยนแปลงไปตามค่าอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน โดยที่อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 4 sccm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เฉพาะที่มุม 62.90^{O} ปรากฏเป็นพีคเด่นชัดเจน เมื่อนำมุมเลี้ยวเบนที่ได้ไปเปรียบเทียบกับมาตรฐาน JCPDS พบว่ามุมเลี้ยวเบนอยู่ระหว่างโครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์มาตรฐาน (JCPDS NO: 87-0633) และโครงสร้างโครเมียมไนไตรด์มาตรฐาน (JCPDS NO: 77-0047) แสดงว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ระนาบ (220) เมื่อเพิ่มอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเป็น 8 sccm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 37.21^{O},43.05^{O} และ 63.04^{O} โดยฟิล์มบางที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียม โครเมียม ไนไตรด์ ระนาบ (111), (200) และ (220) ตามลำดับ มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นโดมฐานกว้าง และยังพบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุมการเลี้ยวเบนมุมเดิมอยู่ สุดท้ายเมื่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นเป็น 12 sccm พบว่าที่มุมการเลี้ยวเบนเท่ากับ 37.21^{O} มีความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เพิ่มขึ้น แต่ที่มุมการเลี้ยวเบนอื่นยังมีลักษณะเป็นโดมฐานกว้าง ทั้งนี้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ยังคงแสดงโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์เช่นกัน

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

ในส่วนของขนาดผลึกซึ่งคำนวณจากจากสมการของ Scherrer พบว่ามีค่าในช่วง 11.35 - 22.35 nm ทั้งนี้ค่าขนาดผลึกที่คำนวณได้มีการเปลี่ยนแปลง สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เมื่อแปรค่าอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน สำหรับค่าคงที่แลตทิซที่คำนวณจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เคลือบได้มีค่าอยู่ระหว่าง 4.133 – 4.197 Å หากพิจารณาค่าคงที่นี้จะสังเกตได้ว่ามีค่าอยู่ระหว่างค่าคงที่แลตทิซมาตรฐานของโครเมียมไนไตรด์ และ ไทเทเนียมไนไตรด์ ซึ่งมีค่าเป็น 4.148 Å และ 4.238 Å ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 2 จากผลการคำนวณนี้ยืนยันได้ว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์



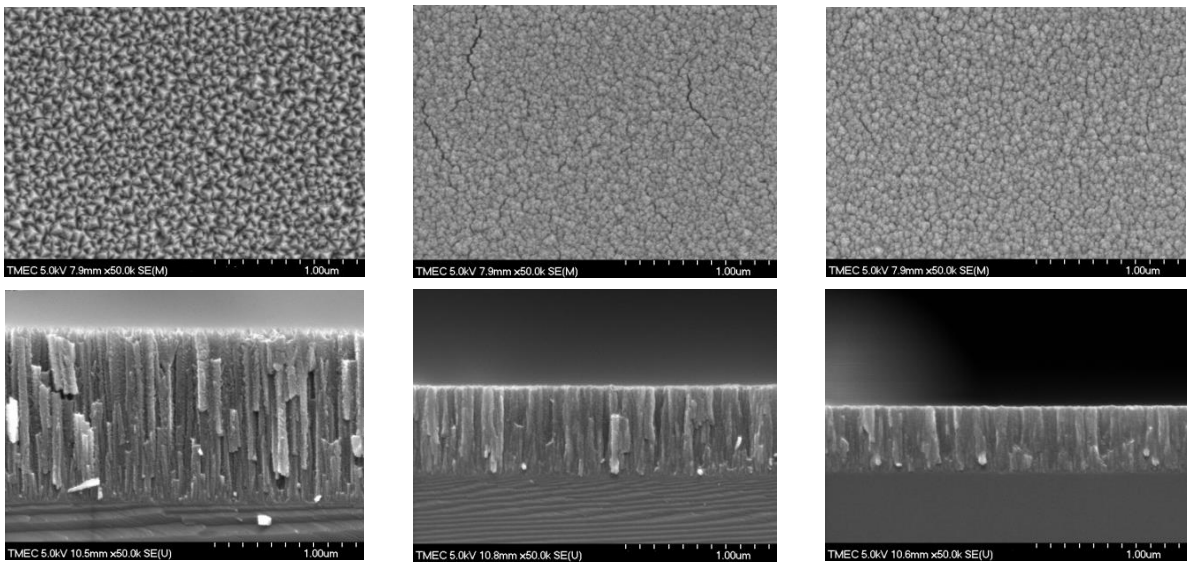
ภาพที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนต่าง ๆ

ตารางที่ 2 ขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์เมื่อแปรค่าอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน

อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน (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	4.1 33	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 พบว่ามีโครงสร้างแบบคอลัมนาร์และมีลักษณะค่อนข้างแน่นขึ้นเมื่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ทั้งนี้ลักษณะคอลัมนาร์ที่พบในฟิล์มบางจะสอดคล้องกันกับแบบจำลองโครงสร้างโซนที่เป็นแบบ Zone T (Smith, 1995) สำหรับความหนาของฟิล์มบางมีค่าลดลงจาก 1230 nm เป็น 480 nm ดังแสดงในตารางที่ 3 สาเหตุเนื่องจากเมื่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นทำให้อะตอมของธาตุไนโตรเจนมีการแตกตัวมากขึ้นแล้วไปฟอร์มตัวเป็นสารประกอบไนไตรด์ที่บริเวณหน้าเป้าสารเคลือบ เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า “target poisoning” ซึ่งทำให้การสปัตเตอริงสารเคลือบให้หลุดออกมาจากเป้าสารเคลือบไทเทเนียมและโครเมียมทำได้ยากขึ้น ทำให้อัตราการเคลือบลดลงจนมีผลให้ความหนาของฟิล์มบางลดลงไปในที่สุด (Safi, 2000)



4 sccm 8 sccm 16 sccm

ภาพที่ 2 โครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนต่าง ๆ

ตารางที่ 3 ความหนาและองค์ประกอบธาตุของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์เมื่อแปรค่าอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน

อัตราการไหล	ความหนา	องค์ประกอบธาตุ (At%)		
แก๊สไนโตรเจน (sccm)	(nm)	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 เนื่องจากเมื่อเพิ่มอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนนั้นเป็นการเพิ่มจำนวนอะตอมของไนโตรเจน ซึ่งเข้าไปทำฟอร์มตัวกับอะตอมของสารเคลือบเพิ่มมากขึ้น จนส่งผลให้มีปริมาณธาตุไนโตรเจนที่ฟอร์มตัวอยู่ในฟิล์มบางที่เคลือบได้มีปริมาณเพิ่มมากขึ้นไปด้วย สอดคล้องกับงานวิจัยของ Lin *et al*. (2010) ที่ทำการทดลองแปรค่าอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน แล้วพบว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้มีปริมาณธาตุไนโตรเจนเพิ่มขึ้นไปตามการเพิ่มอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการเคลือบ

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้สามารถเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์บนแผ่นซิลิกอนด้วยวิธีรีแอกทีฟดีซีแมกนีตรอนโคสปัตเตอริงได้เมื่อแปรค่าอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าฟิล์มบางที่เคลือบด้วยอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 4sccm แสดงโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ระนาบ (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 ในส่วนของโครงสร้างจุลภาคพบว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้มีโครงสร้างแบบคอลัมนาร์และมีลักษณะค่อนข้างแน่นขึ้น ในขณะที่ความหนาของฟิล์มบางมีค่าลดลงจาก 1230 nm เป็น 480 nm สุดท้ายจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค 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.