

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้กล่าวถึงทฤษฎี เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ซึ่งประกอบด้วย กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง การก่อเกิดฟิล์มบาง โครงสร้างของฟิล์มบาง การเคลือบฟิล์มบางด้วย วิธีสปีดเทอริง กระบวนการโกล์ดวิเศษารจ์ ระบบเคลือบแบบดีซีสปีดเทอริง ระบบเคลือบแบบ ดีซีแมกนีตรอนสปีดเทอริง ระบบเคลือบแบบอเนกาสานซ์แมกนีตรอนสปีดเทอริง การเคลือบ ฟิล์มบางด้วยวิธีอีพิตักเซียล และการศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มบาง ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

#### กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง

การเคลือบฟิล์มบาง (Thin Film) ในสาขาวิทยาศาสตร์ครั้งแรกทำโดย Bunsen และ Grove ในปี ค.ศ. 1852 โดยพื้นฐานแล้วแนวคิดเกี่ยวกับการเคลือบในสาขาวิทยาศาสตร์หรือการเคลือบฟิล์มบาง คือ การเรียงตัว (Fabricated) โดยการตกเคลือบ (Deposition) ของสารเคลือบในลักษณะอะตอมเดี่ยว บนวัสดุรองรับ (Substrate) จนเกิดเป็นชั้นของฟิล์มที่บางมาก ในระดับนาโนเมตรถึงไมโครเมตร จึงอาจกล่าวได้ว่า “ฟิล์มบาง (Thin Film) หมายถึง ชั้นของอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมที่จับรวมกัน เป็นชั้นบาง ๆ” อย่างไรก็ตามการระบุว่าฟิล์มใดเป็น “ฟิล์มบาง” นั้นอาจพิจารณาได้จากลักษณะการใช้งานว่าใช้สมบัติด้านใดของฟิล์ม กล่าวคือ ถ้าเป็นการใช้สมบัติเชิงผิว (Surface Properties) จะเรียก ฟิล์มนั้นว่า “ฟิล์มบาง” แต่ถ้าเป็นการใช้สมบัติเชิงปริมาตร (Bulk Properties) จะเรียกฟิล์มนั้นว่า “ฟิล์มหนา” ทั้งนี้จะเห็นว่า ฟิล์มเดียวกันนั้นอาจเป็นทั้ง “ฟิล์มบาง” หรือ “ฟิล์มหนา” ก็ได้ขึ้นกับ ลักษณะการใช้งานเป็นสำคัญ (Bunshah, 1994)

ปัจจุบันมีการนำฟิล์มบางมาประยุกต์ใช้ในงานด้านต่าง ๆ มากมาย เช่น งานด้าน อิเล็กทรอนิกส์ เช่น สารกึ่งตัวนำ ฟิล์มตัวนำ และฟิล์มตัวต้านทาน หรืองานด้านทัศนศาสตร์ เช่น เลนส์ กระจกสะท้อนแสง กระจกสะท้อนความร้อน เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถใช้วิธีการเคลือบ ฟิล์มบางในการเตรียมสารตัวอย่างสำหรับการศึกษาสมบัติทางกายภาพของวัสดุในรูปของ ฟิล์มบาง ซึ่งสมบัติบางอย่างไม่สามารถวัดได้เมื่ออยู่ในสภาพเป็นก้อน (Bulk) เพราะฉะนั้นข้อมูล เหล่านี้มีประโยชน์อย่างมากต่อการพัฒนาวัสดุเพื่อนำไปใช้ในอุตสาหกรรม

การเคลือบฟิล์มบางเป็นกระบวนการที่ทำให้สารเคลือบตกเคลือบลงบนผิววัสดุรองรับที่ต้องการ ซึ่งสามารถทำได้ทั้งกระบวนการทางเคมีหรือกระบวนการทางฟิสิกส์ โดยพื้นฐานแล้วกระบวนการเคลือบฟิล์มบางมีขั้นตอนสำคัญ 3 ขั้นตอน (Smith, 1995) ดังนี้คือ

1. การสร้างสารเคลือบ (Source) โดยทั่วไปแล้วสารเคลือบอาจอยู่ในรูปของ ของแข็ง ของเหลว ไอ หรือแก๊ส ก็ได้ แต่สารเคลือบขณะทำการเคลือบนั้นจำเป็นต้องอยู่ในรูปของไอระเหยเท่านั้น ซึ่งวิธีการที่ทำให้สารเคลือบกลายเป็นไอระเหยสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การให้ความร้อน หรือการระดมยิงด้วยอนุภาคที่มีพลังงานสูง เป็นต้น

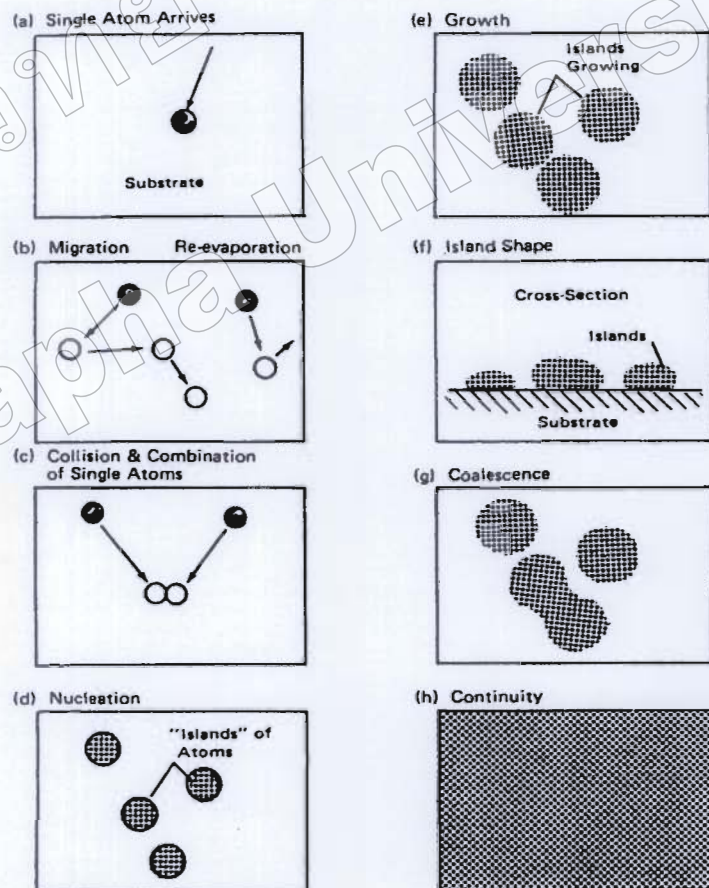
2. การเคลื่อนย้ายสารเคลือบมายังวัสดุรองรับ (Transport) ในภาวะสุญญากาศ ไอระเหยของสารเคลือบอาจจะมีการเคลื่อนที่เป็นเส้นตรง ไปยังวัสดุรองรับ หรืออาจจะเคลื่อนที่ไปในลักษณะของไหล ซึ่งจะทำให้ไอระเหยของสารเคลือบมีการชนกับอนุภาคอื่นภายในภาชนะสุญญากาศ นอกจากนี้ไอระเหยอาจจะเคลื่อนที่ไปยังวัสดุรองรับในลักษณะของพลาสมาก็ได้

3. การสะสมพอกพูน (Deposition) เป็นขั้นตอนการพอกพูนของสารเคลือบและโตขึ้นจนกลายเป็นชั้นของฟิล์มบางบนวัสดุรองรับ ขั้นตอนนี้จะขึ้นกับเงื่อนไขของวัสดุรองรับหรือการทำปฏิกิริยาของสารเคลือบกับวัสดุรองรับ ความสะอาดของผิววัสดุรองรับ ตลอดจนพลังงานที่ใช้ในการเคลือบ

### การก่อเกิดฟิล์มบาง

การเกิดฟิล์มบางจากกระบวนการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ Chapman (1980) ได้อธิบายไว้ดังนี้เมื่อสารเคลือบจากแหล่งกำเนิดสารเคลือบเคลื่อนที่มาถึงวัสดุรองรับ สารเคลือบที่กระทบผิววัสดุรองรับส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของอะตอมหรือโมเลกุล (ภาพที่ 2-1 (a)) โดยพลังงานพันธะ (Bonding Energy) ระหว่างอะตอมของสารเคลือบกับวัสดุรองรับและอุณหภูมิของวัสดุรองรับ จะเป็นตัวกำหนดความสามารถในการแพร่ (Diffusion) ของสารเคลือบบนผิววัสดุรองรับ อะตอมของสารเคลือบจะตกกระทบผิววัสดุรองรับในตำแหน่งที่เรียกว่าตำแหน่งการดูดซับ (Adsorption Site) ทำให้เกิดการเกาะติดหรือถ้ามีพลังงานมากพอก็อาจจะโคดข้ามกำแพงพลังงานไปยังบริเวณที่อยู่ติดกันหรือหลุดออกจากตำแหน่งนั้นไป (ภาพที่ 2-1 (b)) ในช่วงเวลาหนึ่งอะตอมสารเคลือบอาจเกิดการระเหยกกลับและเกิดการรวมตัวกันระหว่างอะตอมที่มีการแพร่ด้วยกัน เมื่ออะตอมของสารเคลือบรวมตัวกันอาจเกิดเป็นอะตอมคู่ (ภาพที่ 2-1 (c)) ซึ่งมีความเสถียรมากกว่าอะตอมเดี่ยว (Single Atom) ซึ่งการรวมตัวกันของอะตอมนั้นจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอะตอมเดี่ยวและอัตราเคลือบ (Deposition Rate) อะตอมคู่อาจรวมตัวกับอะตอมเดี่ยวอื่นแล้วกลายเป็นสามอะตอม (Triplets) หรือ สี่อะตอม (Quadruplets) หรืออื่น ๆ ลักษณะเช่นนี้เรียกว่า

สภาวะการเกิดนิวเคลียส (ภาพที่ 2-1 (d)) ทำให้ได้กลุ่มอะตอมกึ่งเสถียร (Quasi-Stable Islands) จากนั้นกลุ่มอะตอมจะเริ่มโตขึ้นเรียกว่า การโตเป็นกลุ่มก้อน (Island Growth) ขนาดของกลุ่มอะตอมจะใหญ่ขึ้น โดยมีจำนวนอะตอมเท่าเดิม หรือเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (ภาพที่ 2-1 (e) และ 2-1 (f)) การโตของกลุ่มอะตอมนี้จะเกิดขึ้นเรื่อย ๆ จนกระทั่งขอบของแต่ละกลุ่มอะตอมชนกัน เรียกว่า การรวมกันเป็นก้อนของกลุ่มอะตอม (Agglomeration หรือ Coalescence) (ภาพที่ 2-1 (g)) จากการศึกษาด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscopy (TEM) พบว่าขณะที่กลุ่มอะตอมรวมกันเป็นก้อน อะตอมจะมีพฤติกรรมคล้ายของเหลว (Liquid-Like Behaviour) และมีการจัดเรียงทิศทางในเชิงผลึกวิทยา (Crystallographic Orientation) ด้วย การรวมกันเป็นก้อนของกลุ่มอะตอมจะเกิดขึ้นจนกระทั่งเชื่อมต่อกันอย่างต่อเนื่อง (ภาพที่ 2-1 (h)) แต่ในบางกรณีการเชื่อมต่อกันอย่างต่อเนื่องจะเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์เมื่อฟิล์มมีความหนาโดยเฉลี่ยประมาณ  $0.04 - 0.05 \mu\text{m}$  ลักษณะผิวของฟิล์มบางขณะเกิดการรวมกลุ่มอะตอมจะดูคล้ายเนินเขาและหุบเขา



ภาพที่ 2-1 การก่อเกิดฟิล์มบาง (Chapman, 1980)



เมื่อพิจารณาการเกิดฟิล์มในสภาวะที่เป็นกลุ่มอะตอม (Island) พบว่าอาจเป็นกลุ่มของผลึกเดี่ยวหรือกลุ่มของผลึกคู่หรือมากกว่านั้น ซึ่งกลุ่มอะตอมเหล่านี้จะตกเคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นวัสดุหลายผลึก ทิศทางการจัดเรียงตัว (Orientation) ของแต่ละกลุ่มอะตอมนั้นจะเป็นแบบสุ่ม (Random) ทำให้ได้ฟิล์มบางที่มีโครงสร้างเป็นหลายผลึกด้วย แต่ถ้ากลุ่มอะตอมเหล่านั้นตกเคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นผลึกเดี่ยว การจัดเรียงตัวของฟิล์มก็จะมีลักษณะเป็นผลึกเดี่ยว และเรียกการเกิดฟิล์มแบบผลึกเดี่ยวประเภทนี้ว่า เอพิแทกซี (Epitaxy)

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

### โครงสร้างของฟิล์มบาง

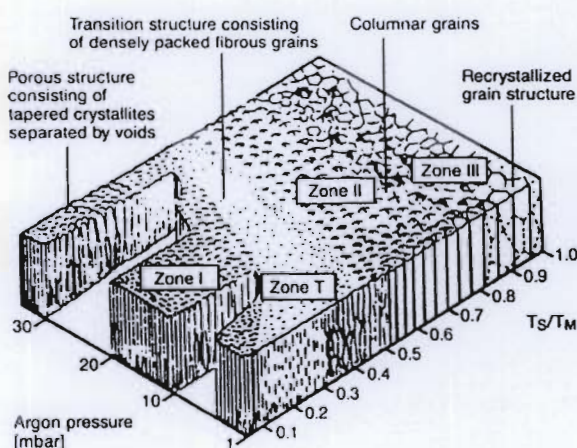
โครงสร้างของฟิล์มบางจะเป็นไปตามเงื่อนไขของอัตราส่วนระหว่างอุณหภูมิเคลือบกับอุณหภูมิหลอมเหลว ( $T/T_m$ ) ซึ่งแบ่งออกเป็น 4 ส่วน ตามลักษณะโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพ (ชีวารัตน์ ม่วงพัฒน์, 2544) ดังภาพที่ 2-2

1. บริเวณ I (Zone I) เป็นการเคลือบ ที่เกิดในช่วงอุณหภูมิต่ำ และความดันขณะเคลือบมีค่าสูง อะตอมที่อยู่บนผิววัสดุรองรับจะมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ต่ำ ทำให้เกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มเล็ก ๆ กระจัดกระจาย และเกิดเป็นโครงสร้างผลึกที่มีลักษณะเรียวยาวแหลมแบบ Tapers Crystallites จากนิวเคลียสที่มีปริมาณจำกัด ทำให้เกิดความหนาแน่นของโครงสร้างต่ำ มีช่องว่างขนาดความกว้างในระดับ 100 Å ที่  $T/T_m$  เท่ากับ 0 - 0.1 ที่ความดัน 1 mtorr ถ้าความดันสูง บริเวณนี้จะขยายกว้างสู่บริเวณที่มีอุณหภูมิสูงขึ้น และทำให้ขนาดของผลึกเพิ่มขึ้น ถ้า  $T/T_m$  เพิ่มขึ้น เนื่องจากที่ความดันสูงความหนาแน่นของแก๊สในภาชนะสุญญากาศมีมากขึ้น อนุภาคของสารเคลือบจะเคลื่อนที่ตกลงมาได้ยากขึ้น ทำให้อนุภาคของสารเคลือบตกลงมาได้น้อย และขณะที่ตกอาจรวมตัวกับอนุภาคอื่น ทำให้อนุภาคที่ตกลงมามีขนาดใหญ่ และมีเวลาในการเคลื่อนที่เพื่อฟอร์มตัวเป็นนิวเคลียสมากขึ้น จึงทำให้ช่องว่างระหว่างเกรนมีขนาดใหญ่เกิดขึ้น ลักษณะของฟิล์มบางที่ขรุขระมักจะเกิดจากความไม่สม่ำเสมอของการโตของนิวเคลียส โดยอุณหภูมิที่มีผลต่อการโตของฟิล์มมักจะมาจากไอออนที่ระดมยิงเป็นส่วนใหญ่

2. บริเวณ  $T$  (Zone  $T$ ) เป็นบริเวณต้นแบบสำหรับการเคลือบฟิล์มด้วยระบบสปัตเตอริงโดยที่ค่าของ  $T/T_m$  อยู่ในช่วง 0.1 - 0.5 ที่ความดันขณะเคลือบประมาณ 1 mtorr เกิดในช่วงระหว่างบริเวณ 1 และบริเวณ 2 อะตอมที่อยู่บนผิววัสดุรองรับจะมีปริมาณมากขึ้น และได้รับพลังงานจากการชนของอนุภาคสารเคลือบ ทำให้อุณหภูมิของวัสดุรองรับเพิ่มขึ้น ค่า Surface Mobility จะเพิ่มขึ้น และโครงสร้างในบริเวณ 1 ก็จะเข้าสู่บริเวณ  $T$  ซึ่งจะเริ่มมีเกรนยาว (Fibrous Grain) เต็มพื้นที่ และขอบเกรนมีความหนาแน่นสูงขึ้นจึงมีการแพร่ของอะตอมผ่านขอบเกรนที่ไม่แข็งแรงนั้นเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน จนกลายเป็นคอลัมน์นาร์ (Columnar) ต่อไป โดยปราศจากช่องว่างบริเวณที่ขอบ

3. บริเวณ 2 (Zone II) ที่บริเวณ 2 จะมีค่า  $T/T_m$  อยู่ระหว่าง 0.5 - 0.8 ที่ความดันขณะเคลือบประมาณ 1 mtorr จะเกิดการแพร่ที่รอยต่อระหว่างขอบเกรน จนเกิดเป็นโครงสร้างแบบคอลัมน์นาร์ที่เกิดจากการอยู่กันอย่างหนาแน่นของผลึกทั้งหลาย ขนาดของเกรนและความหนาของฟิล์มจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิในการเคลือบและอัตราการเคลือบเพิ่ม (มีผลต่อ Surface Mobility ของอะตอม) และขนาดของคอลัมน์นาร์จะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากการแพร่ที่บริเวณรอยต่อระหว่างขอบคอลัมน์นาร์

4. บริเวณ 3 (Zone III) บริเวณนี้อุณหภูมิสูงสุดและค่า  $T/T_m$  อยู่ระหว่าง 0.8 - 1.0 ที่ความดันขณะเคลือบประมาณ 1 mtorr การแพร่จะมีค่าสูง และส่งผลต่อโครงสร้างสุดท้าย โครงสร้างที่ได้จะเป็นเกรนที่มีด้านเท่ากันหมด ขนาดของ คอลัมน์นาร์ จะมีขนาดใหญ่ และความหนาแน่นเพิ่มขึ้นอย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิสูงอาจจะทำให้เกิดการจัดเรียงผลึกใหม่ (Recrystallization) เนื่องมาจากพลังงานสะสมของความเครียด (Stored Strain Energy) ที่เกิดขึ้นตั้งแต่ตอนเคลือบเกรนที่เกิดขึ้นในขั้นตอนนี้จะเปลี่ยนจาก คอลัมน์นาร์ เป็นผลึกเดี่ยว



ภาพที่ 2-2 โครงสร้างของการเกิดฟิล์มในรูปแบบต่าง ๆ (ชีวรัตน์ ม่วงพัฒน์, 2544)



## การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริง

การเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริง เป็นกระบวนการพอกพูนของชั้นฟิล์มบางที่เกิดจากสารเคลือบที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริง การเคลือบด้วยวิธีนี้เกิดขึ้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริงวิ่งเข้าชนวัสดุรองรับและมีการพอกพูนและ โดเป็นฟิล์มบางในที่สุด กระบวนการสปัตเตอริงคือการทำให้อะตอมหลุดจากผิวของวัสดุโดยการชนของอนุภาคพลังงานสูงแล้วมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและ โมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิวสารเคลือบ โดยอนุภาคที่วิ่งเข้าชนอาจเป็นกลางทางไฟฟ้าหรือมีประจุก็ได้ และเนื่องจากไอออนที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริงในการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริงจะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงกว่าวิธีการระเหยสารมาก ดังนั้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบวิ่งเข้ากระทบแผ่นวัสดุรองรับก็จะฝังตัวแน่นลงในเนื้อวัสดุที่ต้องการเคลือบมากกว่าวิธีระเหยสาร ดังนั้นการเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริงจะทำให้การยึดเกาะระหว่างสารเคลือบกับวัสดุรองรับดีกว่า (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนัสลา รัตนะ, 2547; Chapman, 1980)

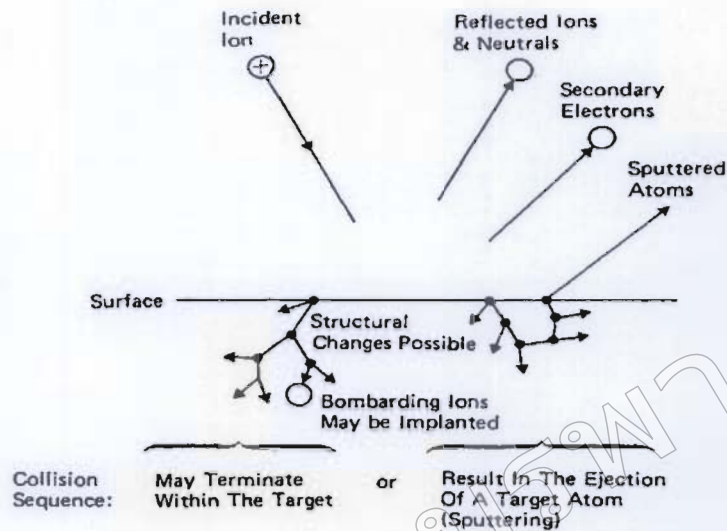
เมื่อผิวหน้าของวัสดุถูกระดมยิงด้วยอนุภาคพลังงานสูงจะทำให้เกิดการสีกกร่อนและมีอนุภาคที่ผิวหน้าของวัสดุนั้นหลุดมา เนื่องจากการชนของอนุภาคพลังงานสูงกับอนุภาคที่ผิวหน้า ปรากฏการณ์ที่อนุภาคผิวหน้าวัสดุหลุดออกมาเรียกว่า สปัตเตอริง (Sputter) หรือสปัตเตอริง (Sputtering) กระบวนการสปัตเตอริงนี้ถูกค้นพบครั้งแรกเมื่อ 100 กว่าปีที่ผ่านมาโดย Grove ซึ่งในขณะนั้นสปัตเตอริงเป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดความเสียหายกับคาโทดและกริดในหลอดดิสชาร์จ แต่ปัจจุบันมีการนำมาประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางเช่น การทำความสะอาดผิวหน้า (Surface Cleaning) การกัดเจาะ (Etching) การวิเคราะห์ชั้นผิวหน้าของวัสดุ (Surface Layer Analysis) และการเคลือบฟิล์มบาง

สำหรับแนวคิดเบื้องต้นเกี่ยวกับกระบวนการสปัตเตอริง อธิบายได้ดังนี้

1. อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ เมื่อวิ่งชนผิวหน้าวัสดุจะเกิดปรากฏการณ์ดังนี้

1.1 การสะท้อนที่ผิวหน้าของไอออน (Reflected Ion and Neutral) ไอออนอาจสะท้อนกลับจากผิวหน้าซึ่งส่วนใหญ่จะสะท้อนออกมาในรูปของอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้าอันเกิดจากการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ผิวเป้าสารเคลือบ

1.2 การปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Emission) จากการชนของไอออนอาจทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิจากเป้าสารเคลือบถ้าไอออนนั้นมีพลังงานสูงพอ



ภาพที่ 2-3 อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับพื้นผิววัสดุ (Chapman, 1980)

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

1.4 การเปลี่ยนโครงสร้างของผิวสารเคลือบ (Target Material Structural Rearrangements) การชนของไอออนบนผิวสารเคลือบทำให้เกิดการเรียงตัวของอะตอมที่ผิวสารเคลือบใหม่และเกิดความบกพร่องของผลึก (Lattice Defect) โดยเรียกการจัดตัวใหม่ของโครงสร้างผิวนี้นี้ว่า Altered Surface Layer

1.5 การสปีดเตอริง (Sputter) การชนของไอออนอาจทำให้เกิดกระบวนการชนกันแบบต่อเนื่องระหว่างอะตอมของเป้าอันทำให้เกิดการปลดปล่อยอะตอมจากเป้าสารเคลือบซึ่งเรียกว่ากระบวนการสปีดเตอริง

2. กระบวนการสปีดเตอริง เป็นกระบวนการที่อะตอมผิวหน้าของวัสดุถูกทำให้หลุดออกมาด้วยการชนของอนุภาคพลังงานสูง โดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและ โมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิววัสดุดังกล่าว กระบวนการนี้อ่อนภาคที่วิ่งเข้าชนอาจเป็นกลางทางไฟฟ้าหรือมีประจุก็ได้ ดังนั้นสิ่งที่จำเป็นในกระบวนการสปีดเตอริง คือ

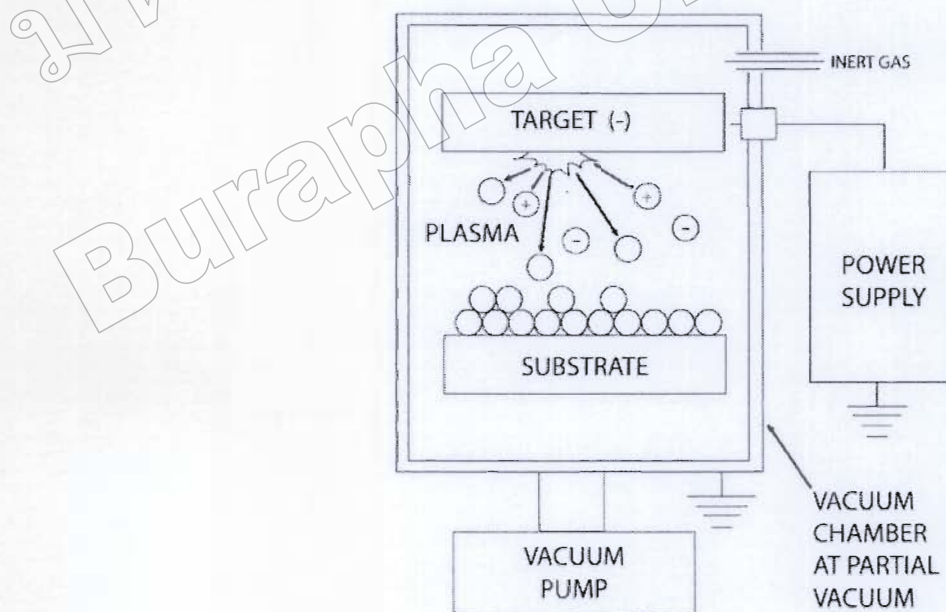
2.1 เป้าสารเคลือบ ทำหน้าที่เป็นเป้าให้อนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนจนมีการปลดปล่อยอะตอมของสารเคลือบลงเคลือบบนวัสดุรองรับ

2.2 อนุภาคพลังงานสูง ซึ่งวิ่งชนเป้าสารเคลือบ แล้วทำให้อะตอมของเป้าสารเคลือบหลุดออกมา ปกติอนุภาคพลังงานสูงนี้อาจเป็นกลางทางไฟฟ้า เช่น นิวตรอน หรืออะตอมของธาตุ



ต่าง ๆ แต่การทำให้อนุภาคที่เป็นกลางมีพลังงานสูงเกิน 10 eV เพื่อใช้ในกระบวนการสปัตเตอริงทำได้ค่อนข้างยาก วิธีการหนึ่งที่นิยมคือการเร่งอนุภาคประจุภายใต้สนามไฟฟ้า ซึ่งสามารถควบคุมระดับพลังงานไอออนตามต้องการ อิเล็กตรอนเป็นอนุภาคที่มีประจุชนิดหนึ่งที่ผลิตได้ง่ายและสามารถเร่งให้มีพลังงานสูงภายใต้สนามไฟฟ้าได้ แต่อิเล็กตรอนมีมวลน้อยกว่าอะตอมของสารเคลือบมากทำให้การถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัมต่ออะตอมสารเคลือบนั้นเป็นไปได้โดยไม่มีประสิทธิภาพและไม่สามารถทำให้กระบวนการสปัตเตอริงเกิดขึ้นได้ ตามทฤษฎีทางฟิสิกส์การชนกันระหว่าง 2 อนุภาคที่มีการส่งถ่ายพลังงานและโมเมนตัมดีที่สุดจะเกิดขึ้นเมื่อมวลของอนุภาคทั้งสองมีค่าเท่ากันดังนั้นเราจึงเลือกการเร่งไอออนของก๊าสในสนามไฟฟ้าเป็นอนุภาควัสดุเป่าสารเคลือบซึ่งให้อัตราการปลดปล่อยเป่าสารเคลือบสูงเพียงพอกับความต้องการ

2.3 การผลิตอนุภาคพลังงานสูง อนุภาคพลังงานสูงในระบบสปัตเตอริงนี้จะต้องถูกผลิตขึ้นอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้กระบวนการเคลือบสารเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องจนได้ความหนาฟิล์มบางตามต้องการ ทั้งนี้สามารถทำได้หลายวิธี เช่นการใช้ลำอนุภาคจากปืนไอออนที่มีปริมาณการผลิตไอออนในอัตราสูงหรือผลิตจากกระบวนการโกลว์ดีสชาร์จ เนื่องจากปืนไอออนมีราคาค่อนข้างสูงและให้ไอออนในพื้นที่แคบ กระบวนการสปัตเตอริงทั่วไปในระดับอุตสาหกรรมจึงนิยมใช้กระบวนการโกลว์ดีสชาร์จในการผลิตอนุภาคพลังงานสูง



ภาพที่ 2-4 ลักษณะของเครื่องเคลือบสุญญากาศด้วยวิธีสปัตเตอริง



3. ค่าyield ของสปัตเตอริง (Sputtering Yield:  $S$ ) คือ ค่าเฉลี่ยปริมาณการหลุดของอะตอมเป้าสารเคลื่อนต่อปริมาณการชนของไอออน 1 อนุภาค มีหน่วยเป็น อะตอมต่อไอออน โดยการวัดค่าyieldนี้ สามารถทำได้โดยการหาน้ำหนักหรือความหนาที่ลดลงของเป้าสารเคลื่อน หรือหาได้จากวัสดุทั้งหมดที่ถูกสปัตเตอริง หรืออาจหาได้จากการตรวจวัดสปัตเตอริงอะตอม (Sputter Atom) ขณะที่ยังฟุ้งกระจาย (พิเศษ ลิ้มสุวรรณ และธนัสสา รัตน์, 2547) ค่าyieldของกระบวนการสปัตเตอริงจะเปลี่ยนไปตามภาวะต่าง ๆ ดังนี้

3.1 เปลี่ยนแปลงตามพลังงานไอออน การชนของอนุภาค 2 อนุภาคในแนวเดียวกัน การถ่ายเทพลังงานระหว่างอนุภาคจะเป็นไปตามสมการที่ 2-1

$$\Delta E = \frac{4mM}{(m+M)^2} \quad (2-1)$$

เมื่อ  $\Delta E$  คือพลังงานที่ถ่ายเทระหว่างอนุภาค  
 $m$  คือมวลอะตอมที่ถูกชน  
 $M$  คือมวลของอะตอมที่วิ่งเข้าชน

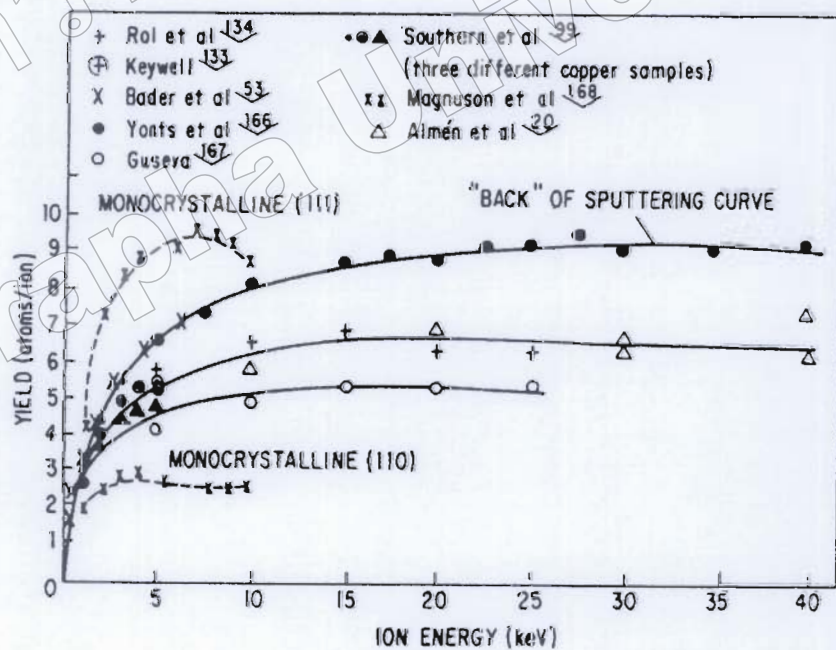
เมื่อพลังงานไอออนมีค่าต่ำมากค่าyieldจากกระบวนการสปัตเตอริง จะมีค่าเป็นศูนย์ เนื่องจากไม่สามารถเอาชนะแรงยึดเกาะระหว่างอะตอมบนเป้าสารเคลื่อนได้ เมื่อไอออนมีพลังงานสูงขึ้นเกินกว่า  $4H$  ( $H$  คือค่าพลังงานเฉลี่ยที่ใช้ในการกระเหิด 1 อะตอม จากผิวสารเคลื่อน) ถ้าพลังงานไอออนสูงมากพอในการทำให้เกิดกระบวนการชนอย่างต่อเนื่องระหว่างอะตอมสารเคลื่อนและเริ่มมีการปลดปล่อยอะตอมสารเคลื่อน เรียกพลังงานค่านี้ว่า พลังงานขีดเริ่ม (Threshold Energies) ซึ่งเปลี่ยนแปลงไประหว่างคู่การชนของอนุภาค (ตารางที่ 2-1)

เมื่อ ไอออนชนมีพลังงานสูงขึ้นyieldจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วแบบเอ็กซ์โพเนนเชียลในช่วงแรกและเปลี่ยนเป็นการเพิ่มแบบเชิงเส้นจากนั้นจึงมีการอิ่มตัว (Saturation) ของค่าyield เมื่อพลังงานไอออนมีค่าสูงมาก ทั้งนี้เนื่องจากไอออนพลังงานสูงมีโอกาสในการฝังตัวบนผิวเป้าสารเคลื่อนสูงขึ้นทำให้yieldของสารเคลื่อนมีค่าคงที่ จากนั้นจะมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มพลังงานไอออนให้สูงมากขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 2-5

ตารางที่ 2-1 พลังงานขีดเริ่มของเป้าสารเคลือบชนิดต่าง ๆ (Maissel & Glang, 1970)

|    | Ne  | Ar | Kr | Xe | Hg |    | Ne | Ar | Kr | Xe | Hg |
|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Be | 12  | 15 | 15 | 15 | -  | Mo | 24 | 24 | 28 | 27 | 32 |
| Al | 13  | 13 | 15 | 18 | 18 | Rh | 25 | 24 | 25 | 25 | -  |
| Ti | 22  | 20 | 17 | 18 | 25 | Pd | 20 | 20 | 20 | 15 | 20 |
| C  | 21  | 23 | 25 | 28 | 25 | Ag | 12 | 15 | 15 | 17 | -  |
| Cr | 22  | 22 | 18 | 20 | 23 | Ta | 25 | 26 | 30 | 30 | 30 |
| Fe | 22  | 20 | 25 | 23 | 25 | W  | 35 | 33 | 30 | 30 | 30 |
| Co | 20  | 25 | 22 | 22 | -  | Re | 35 | 35 | 25 | 30 | 35 |
| Ni | 23  | 21 | 25 | 20 | -  | Pt | 27 | 25 | 22 | 22 | 25 |
| Cu | 17  | 17 | 16 | 15 | 20 | Au | 20 | 20 | 20 | 18 | -  |
| Ge | 223 | 25 | 22 | 18 | 25 | Th | 20 | 24 | 25 | 25 | -  |
| Zr | 23  | 22 | 18 | 25 | 30 | U  | 20 | 23 | 25 | 22 | 27 |
| Nb | 27  | 25 | 26 | 32 | -  |    |    |    |    |    |    |

Boldface values are those for which the energy-transfer factor  $4m_1m_2/(m_1+m_2)^2$  is 0.9 or higher



ภาพที่ 2-5 อัตราของทองแดงที่ถูกชนด้วยไอออนจากแก๊สอาร์กอนที่พลังงานต่าง ๆ

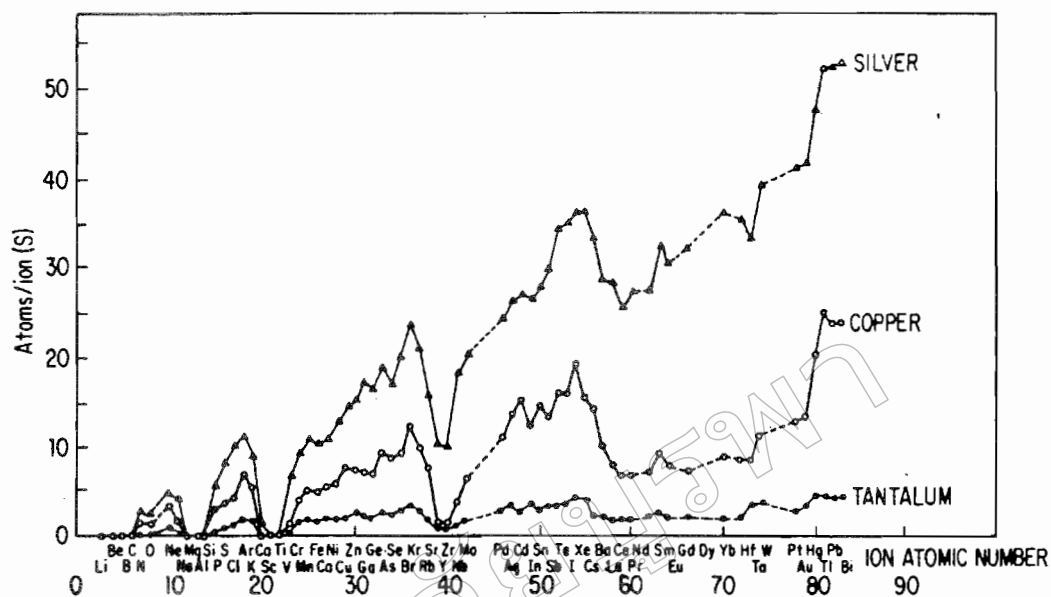
(Maissel & Glang, 1970)



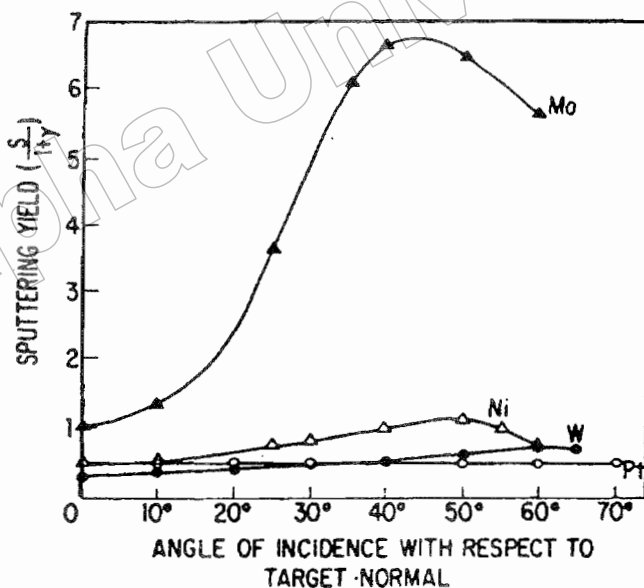
3.2 เปลี่ยนแปลงตามระนาบผลึกของผิวเป้าสารเคลือบ จากการทดลองพบว่าเมื่อใช้เป้าสารเคลือบที่เป็นผลึกเดี่ยวค่าyieldจะมีค่ามากที่สุดเมื่อไอออนชนเป้าในแนวระนาบที่มีอะตอมหนาแน่นที่สุด และมีค่าต่ำในระนาบที่มีอะตอมเบาบาง ในทองแดงซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ FCC (Face Centered Cubic) พบว่าการชนบนระนาบ (111) ซึ่งมีความหนาแน่นอะตอมสูงสุด yield จะมีค่าสูงสุดเมื่อใช้ค่าพลังงานไอออนในการชนค่าเดียวกัน ส่วนระนาบที่มีความหนาแน่นอะตอมต่ำ ไอออนมีแนวโน้มวิ่งฝังตัวในเป้าสารเคลือบมากขึ้น

3.3 เปลี่ยนแปลงตามชนิดของไอออนที่ชนเป้าสารเคลือบ ค่าyieldจากเป้าสารเคลือบชนิดเดียวกัน เมื่อใช้ไอออนต่างชนิดกันวิ่งชนจะมีค่าแตกต่างกันออกไป แม้สมการที่ 1 แสดงให้เห็นว่าการถ่ายเทพลังงานระหว่าง 2 อนุภาคที่ชนกันจะมีค่าสูงสุดเมื่อมวลของอะตอมทั้งสองมีค่าเท่ากัน แต่อะตอมบนเป้าสารเคลือบยึดเกาะกับอะตอมข้างเคียงจึงทำตัวเสมือนมีมวลยังผลสูงกว่ามวลของอะตอมเดี่ยวจึงพบว่าyieldมีค่าสูงขึ้นเมื่อใช้ไอออนที่มีมวลสูงกว่ามวลของอะตอมเป้าสารเคลือบ ภาพที่ 2-6 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าyieldพบว่ามีค่าสูงสุดเป็นช่วง ๆ ณ ตำแหน่งที่ใช้ไอออนจากแก๊สเฉื่อย คือแก๊ส Ne, Ar, Kr, และ Xe ซึ่งเป็นอะตอมที่มีอิเล็กตรอนครบ 8 ในวงนอกสุด สาเหตุของการเกิดจุดสูงสุดของค่าyieldเป็นช่วง ๆ นี้ยังไม่มีคำอธิบายที่ชัดเจน

3.4 เปลี่ยนแปลงตามมุมตกกระทบของไอออนบนเป้าสารเคลือบ จากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มมุมเอียงของการชนจากไอออนบนเป้าหมายขึ้นyieldจะมีค่าสูงขึ้นตามมุมที่เอียง เนื่องจากอะตอมสารเคลือบที่หลุดออกมาเปลี่ยนจาก การกระเจิงกลับ (Back Scattering) เป็นการกระเจิงไปข้างหน้า (Forward Scattering) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ต้องการจำนวนครั้งของการชนระหว่างอะตอมน้อยกว่าทำให้yieldสูงขึ้นจนถึงจุดหนึ่งซึ่งมีค่าสูงสุดที่องศาการเอียงมากกว่า  $45^\circ$  จากนั้นyieldจะมีค่าลดลงเมื่อมุมสูงขึ้น และเป็นศูนย์เมื่อมุมเอียงมีค่า  $90^\circ$  โดยขณะนั้นพื้นที่การชนเมื่อมองจากไอออนมีค่าเป็นศูนย์ ภาพที่ 2-7



ภาพที่ 2-6 การเปลี่ยนแปลงค่าyieldของเป้าทองแดง (Cu), เงิน (Ag) และแทนทาลัม (Ta) เมื่อใช้ไอออนพลังงาน 45 keV จากธาตุที่มีเลขอะตอมค่าต่าง ๆ (Maissel & Glang, 1970)



ภาพที่ 2-7 การเปลี่ยนแปลงของyieldเมื่อใช้ไอออนของปรอทพลังงาน 200 eV ชนเป้านิกเกิล (Ni), โมลิบดีนัม (Mo), ทังสเตน (W) และทองคำขาว (Pt) ที่มุมการตกกระทบค่าต่าง ๆ (วัดเทียบกับแนวขนตั้งฉากบนเป้า) (Maissel & Glang, 1970)



4. ความเร็วและพลังงานของอะตอมที่ถูกสปีดเตอร์หลุดออกจากผิวหน้าเป้าสารเคลือบ ด้วยวิธีการสปีดเตอร์มีพลังงานจลน์ค่อนข้างสูงและมากกว่าพลังงานของอะตอมที่หลุดออกด้วยวิธีการระเหยสารประมาณ 50 - 100 เท่า อะตอมมีการกระจายพลังงานแบบ Maxwellian โดยที่พลังงานส่วนใหญ่มีค่าต่ำกว่า 10 eV และอีกส่วนหนึ่งมีพลังงานระหว่าง 10 - 40 eV ถ้าไอออนที่ใช้มีพลังงานสูงขึ้น พลังงานเฉลี่ยของอะตอมจากสปีดเตอร์จึงจะมีค่าสูงขึ้นจนเมื่อไอออนที่วิ่งชนมีพลังงานเกิน 1 keV พลังงานเฉลี่ยของอะตอมจากการสปีดเตอร์จะไม่เพิ่มขึ้นและเป้าที่มีค่าอิเล็กตรอนสูงมีแนวโน้มทำให้พลังงานเฉลี่ยของอะตอมที่หลุดออกมามีค่าต่ำ เนื่องจากไอออนที่วิ่งชนเมื่อเฉลี่ยพลังงานให้กับอะตอมที่หลุดออกมาจำนวนมาก อะตอมแต่ละตัวจะรับพลังงานเฉลี่ยจากไอออนได้น้อยลง

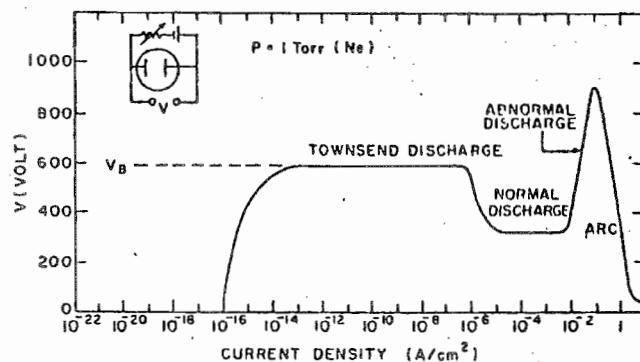
### กระบวนการโกลว์ดีสชาร์จ

พิเชษฐ ลิมสุวรรณ และธนัสถา รัตนะ (2547) ได้อธิบายกระบวนการโกลว์ดีสชาร์จไว้ดังนี้ เมื่อป้อนแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงให้กับขั้วอิเล็กโทรด 2 ขั้ว ที่วางห่างกันเป็นระยะ  $d$  ภายใต้ความดันประมาณ 1.33 mbar ของแก๊สนีออน พบว่าช่วงแรกที่เพิ่มแรงดันทางไฟฟ้าจะมีกระแสไหลในวงจรน้อยมาก กระแสส่วนนี้เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและไอออนของแก๊สที่เกิดขึ้นตลอดเวลาในบรรยากาศเนื่องจากการชนของรังสีคอสมิกและถูกรังไฟฟ้า สนามไฟฟ้า กระแสนี้จะมีค่าค่อนข้างคงที่เพราะอัตราการเกิดประจุขึ้นอยู่กับความเข้มของรังสี เมื่อศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นใกล้ค่าแรงดันไฟฟ้าทะลาย (Breakdown Voltage;  $V_B$ ) พลังงานของประจุที่ถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าจะมีค่าสูงขึ้นจนสามารถชนโมเลกุลของแก๊สทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนบวกและอิเล็กตรอนซึ่งถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าให้มีการชนและเกิดการไอออไนซ์เพิ่มขึ้น ส่วนของไอออนบวกจะถูกเร่งเข้าชนคาโทด จนเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron) เรียกกระบวนการช่วงนี้ว่า ทาวนด์เซนต์ดีสชาร์จ (Townsend Discharge)

เมื่อแรงดันไฟฟ้าเพิ่มขึ้นถึงแรงดันไฟฟ้าทะลายจะเกิดกระบวนการถล่ม (Avalanche) ทำให้ปริมาณไอออนบวกวิ่งเข้าชนคาโทดมากขึ้นและมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิมากขึ้น ซึ่งจะถูกร่งให้วิ่งเข้าหาอโนดขณะเดียวกันอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้ก็จะมีการชนกับโมเลกุลของแก๊สทำให้เกิดไอออนมากขึ้น สุดท้ายไอออนบวกที่เพิ่มขึ้นมากขึ้นนี้จะวิ่งเข้าชนคาโทดแล้วเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิเพิ่มขึ้นตามมาด้วย และชนโมเลกุลแก๊สทำให้เกิดผลผลิตไอออนเพิ่มขึ้น ทำให้กระแสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนมีปริมาณไอออนมากเพียงพอที่จะผลิตอิเล็กตรอนได้ในจำนวนคงที่ ช่วงนี้ระบบสามารถรักษาสภาพดีสชาร์จได้ด้วยตนเองโดยไม่ต้องอาศัยแหล่งกำเนิดจากรังสีภายนอกในการผลิตไอออน ช่วงนี้แก๊สภายในระบบจะเกิดการเรืองแสงขึ้น แรงดันไฟฟ้าระหว่าง

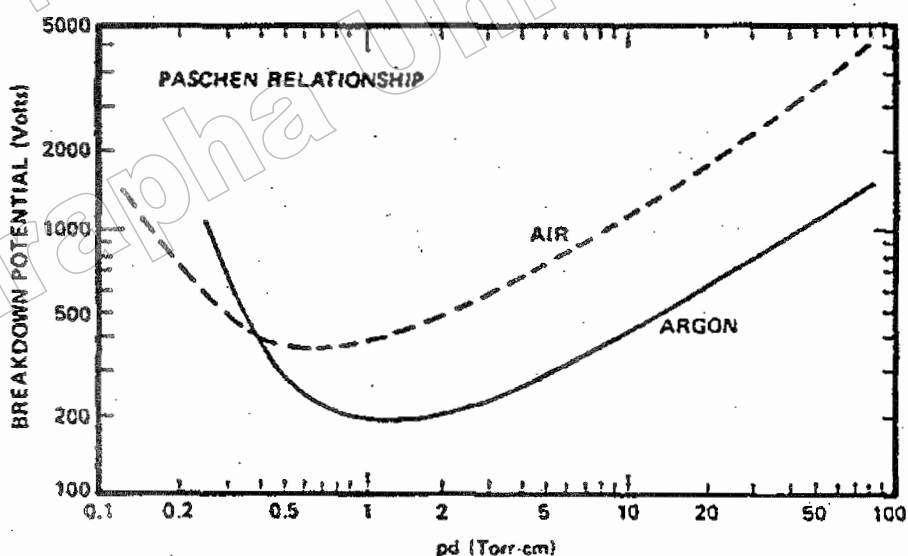
อิเล็กโตรดลดค่าลงและกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเรียก การเรืองแสงปกติ หรือ นอร์มอล โกลว์ (Normal Glow) สถานะนี้อัตราการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิต่ออัตราการชนของไอออน มีค่าค่อนข้างต่ำ คือประมาณ 0.1 สำหรับเป้าคาโทดที่ทำจากวัสดุทั่วไป โดยในช่วงเริ่มต้นของการเรืองแสงหรือโกลว์ การชนของไอออนบนคาโทดจะปรับตัวเองให้เกิดขึ้นในบางบริเวณ แนวการเรืองแสงอาจเลื่อนไปมาได้และการชนของไอออนบนคาโทด ไม่มีความสม่ำเสมอโดยจะมีความเข้มของบริเวณการเรืองแสงตามแนวขอบหรือมุมของคาโทดที่มีสนามไฟฟ้าสูงเพื่อรักษาสภาพการโกลว์ (Self-Sustaining) บางบริเวณไว้ เมื่อกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นตามแนวการชนของไอออนจะค่อย ๆ ขยายตัว เพิ่มพื้นที่จนครอบคลุมตลอดผิวคาโทด จนกระทั่งมีค่าความหนาแน่นกระแสเท่ากันตลอดโดยมีค่าแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดคงที่

หลังจากการชนของไอออนครอบคลุมพื้นที่ทั้งหมดของคาโทดแล้ว การเพิ่มกำลังไฟฟ้าเข้าสู่ระบบจะทำให้ทั้งแรงดันไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น เรียกว่า ช่วงการเรืองแสงผิดปกติ เปล่งแสงจ้าขึ้น หรือ แอบนอร์มอล โกลว์ (Abnormal Glow) เป็นช่วงที่ใช้กับระบบสเปกโตริง และอีกหลาย ๆ ระบบของกระบวนการเกี่ยวข้องกับ โกลว์ดีสชาร์จ ช่วงนี้ถ้าไม่ระบายความร้อนให้กับคาโทด เมื่อความหนาแน่นของกระแสของคาโทดเพิ่มขึ้นสูงประมาณ  $0.1 \text{ A/cm}^2$  ความร้อนที่เกิดจากการชนของไอออนบนคาโทดมีมากขึ้น จนเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนแบบเทอร์มิออนิก (Thermionic Electron Emission) เสริมกับการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิและติดตามด้วยกระบวนการกล่มอีกครั้งหนึ่ง ทำให้ความนำไฟฟ้าของแก๊สในระบบสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว แรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดตกลงมาจนกระทั่งกระแสไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นและเปล่งประกายจ้าของการอาร์ค (Arc Discharge) ภาพที่ 2-8



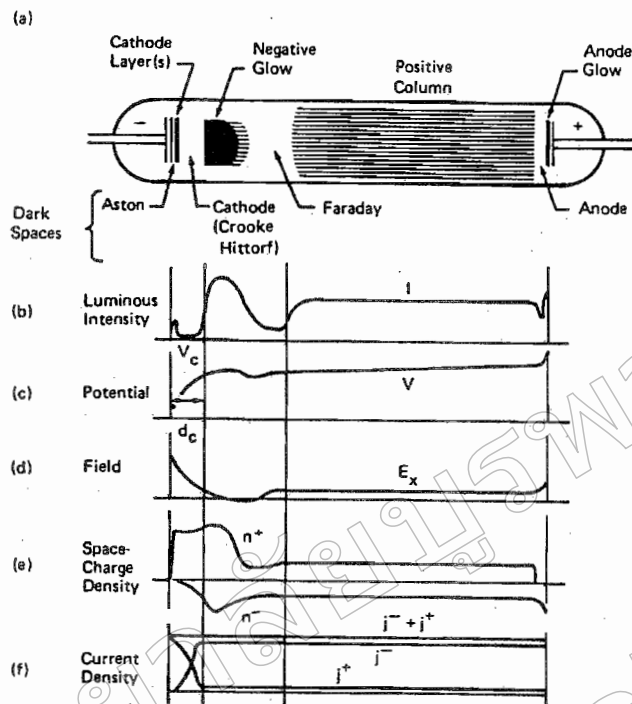
ภาพที่ 2-8 ความสัมพันธ์ของความหนาแน่นกระแสและแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดของกระบวนการเกิด ดีซี โกลว์ดีสชาร์จ ในหลอดสุญญากาศบรรจุแก๊สนีออน (Vossen & Kerns, 1978)

ค่าแรงดันไฟฟ้าที่ละลายในกระบวนการโกลว์ดีสชาร์จมีค่าเปลี่ยนแปลงไปกับระยะทาง  $d$  ระหว่างอิเล็กโทรดและระยะปลอดการชนระหว่างอิเล็กตรอนทุติยภูมิ และโมเลกุลของแก๊ส (ระยะปลอดการชนของอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะแปรผกผันกับความดัน และมีค่ามากกว่าระยะปลอดการชนของการชนกันเองระหว่างโมเลกุลแก๊ส) ปกติอิเล็กตรอนทุติยภูมิแต่ละตัวมีความสามารถในการผลิตไอออนบวกได้ระหว่าง 10 ถึง 20 ตัว เพื่อให้เกิดกระบวนการถล่มในช่วงของนอร์มอลโกลว์ ถ้าความดันต่ำเกินไป (ระยะปลอดการชนยาวขึ้น) หรือระยะทาง  $d$  มีค่าน้อยเกินไป อิเล็กตรอนทุติยภูมิจะไม่สามารถผลิตไอออนได้มากพอก่อนการชนกับอะโนด ถ้าความดันสูงเกินไป (ระยะปลอดการชนสั้นลง) หรือระยะ  $d$  มากเกินไป อิเล็กตรอนทุติยภูมิไม่สามารถเพิ่มพลังงานให้กับตัวเองในสนามไฟฟ้าได้มากพอสำหรับการชนเพื่อให้เกิดการชนพลังงาน จะถูกถ่ายทอดให้โมเลกุลแก๊สในรูปการกระตุ้น (Excite) ขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงขึ้นทำให้ไม่สามารถผลิตไอออนบวกได้มากเพียงพอเช่นกัน ดังนั้นทั้งสองกรณีจะต้องใช้แรงดันทางไฟฟ้าที่ละลายค่อนข้างสูง โดยมีจุดหนึ่งระหว่างนี้ที่ใช้ค่าแรงดันไฟฟ้าที่ละลายต่ำสุดตามกฎของปาเชน (Paschen's law) ซึ่งแสดงให้เห็นความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้าที่ละลายและผลคูณระหว่างความดันแก๊ส ( $P$ ) และระยะระหว่างอิเล็กโทรด ( $d$ ) (ภาพที่ 2-9)



ภาพที่ 2-9 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้าที่ละลายและผลคูณระหว่างความดัน ( $P$ ) และระยะระหว่างอิเล็กโทรด ( $d$ ) (Bunshah, 1994)





ภาพที่ 2-10 โกลว์ดิสชาร์จของหลอดนีออนยาว 50 cm ที่ความดัน 1.33 mbar (Chapman, 1980)

ในระบบสปัตเตอริงทั่วไปสภาวะของการเกิดโกลว์ดิสชาร์จจะกระทำในช่วงที่ผลคูณของความดันกับระยะห่างระหว่างอิเล็กโทรด ( $P \times d$ ) ซึ่งมีค่าต่ำกว่าจุดต่ำสุดของกราฟมาก (เนื่องจากการเคลือบฟิล์มที่ความดันต่ำทำให้ฟิล์มที่ได้มีคุณภาพดี การแทรกตัวของแก๊สในเนื้อฟิล์มน้อยและลดปริมาณสารปลอมปนในฟิล์ม) จึงต้องการแรงดันไฟฟ้าเริ่มต้นค่อนข้างสูง บางครั้งจึงมีความจำเป็นต้องใช้การเพิ่มความดันชั่วขณะเพื่อให้เริ่มการดิสชาร์จได้ที่แรงดันไฟฟ้าต่ำ

ส่วนต่าง ๆ ของกระบวนการโกลว์ดิสชาร์จ แสดงได้ดังภาพที่ 2-10 แต่ละส่วนอธิบายได้ดังนี้ ช่วงแรกคือช่วงมืดแอสตัน (Aston Dark Space) เป็นบริเวณที่อิเล็กตรอนถูกปล่อยจากคาโทดด้วยพลังงานต่ำประมาณ 1 eV ซึ่งไม่สามารถไอออไนซ์โมเลกุลแก๊สได้ ทำให้เกิดเป็นช่วงมืด ถัดจากผิวคาโทดบริเวณที่มีการเปล่งแสงออกมาด้วยความเข้มสูงมากเรียกว่า คาโทดโกลว์ (Cathode Glow) เป็นบริเวณที่ไอออนของแก๊สจากการดิสชาร์จ และไอออนของอะตอมสารเคลือบซึ่งถูกผลิตขึ้นบริเวณคาโทดมีการรวมตัวเป็นกลางกับอิเล็กตรอนใกล้ผิวคาโทดด้วยกระบวนการต่าง ๆ ทำให้เกิดแสงซึ่งเป็นความถี่เฉพาะของสารที่ทำคาโทดและของแก๊สที่ใช้ เช่นถ้าคาโทดเป็นทองแดงจะมีสีเขียว ทองคำมีสีส้มแดง แก๊สอาร์กอนมีสีน้ำเงินฟ้า และแก๊สไนโตรเจนมีสีม่วง เป็นต้น

ถัดจากคาโทด โกลว์เรียกว่าช่วงมืดครุคหรือช่วงมืดคาโทด (Crook or Cathode Dark Space) พลังงานของอิเล็กตรอนมีค่าสูงกว่าพลังงานในการไอออไนซ์โมเลกุลของแก๊สเมื่อถูกเร่งผ่านสนามไฟฟ้าในระยะปลอดการชนออกมา ทำให้บริเวณปลอดการชนนั้นไม่มีกระบวนการกระตุ้นหรือไอออไนซ์เกิดขึ้น การปลดปล่อยแสงจึงไม่เกิดในช่วงนี้และกลายเป็นบริเวณมืด ถัดจากระยะปลอดการชนออกไปอิเล็กตรอนทุกตัวจะสูญเสียพลังงานส่วนใหญ่โดยการไอออไนซ์โมเลกุลของแก๊ส ไอออนบวกที่เกิดขึ้นเคลื่อนที่ได้ช้ากว่าอิเล็กตรอนมาก ทำให้ระยะปลอดการชนของอิเล็กตรอนมีการสะสมของไอออนบวกอยู่มาก (Positive Space Charge) ศักย์ไฟฟ้าเกือบทั้งหมดตกคร่อมบริเวณคาโทดาร์คสเปซนี้ ทำให้สนามไฟฟ้าบริเวณนี้สูงขึ้นมากและมากเกินไปในการเร่งอิเล็กตรอนชนและไอออไนซ์โมเลกุลของแก๊สในเวลาถัดมาจึงทำให้ภายหลังการเกิดออร์มอล โกลว์ แรงดันไฟฟ้าที่ตกคร่อมขั้วอิเล็กโตรดมีค่าลดลงตามกราฟดังภาพที่ 2-8 ส่วนอิเล็กตรอนเมื่อเลยจากบริเวณที่ผลิตไอออนของคาร์คสเปซแล้วจะมีพลังงานลดต่ำลงมาก ดังนั้นพลังงานที่เหลือจึงเพียงใช้ในการกระตุ้นโมเลกุลของแก๊สและเกิดการเรืองแสงขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนจะเป็นอนุภาคที่เคลื่อนที่ได้เร็วแต่พลังงานที่เหลือน้อยมากรวมทั้งประจุบวกและประจุสะสมของไอออนทางด้านซ้ายมือในบริเวณคาร์คสเปซทำให้อิเล็กตรอนใช้เวลาในการเคลื่อนที่ผ่านช่วงเรืองแสงนี้นานขึ้นและเกิดการสะสมประจุลบบริเวณนี้จึงเรียกว่า เนกาทีฟ โกลว์ (Negative Glow)

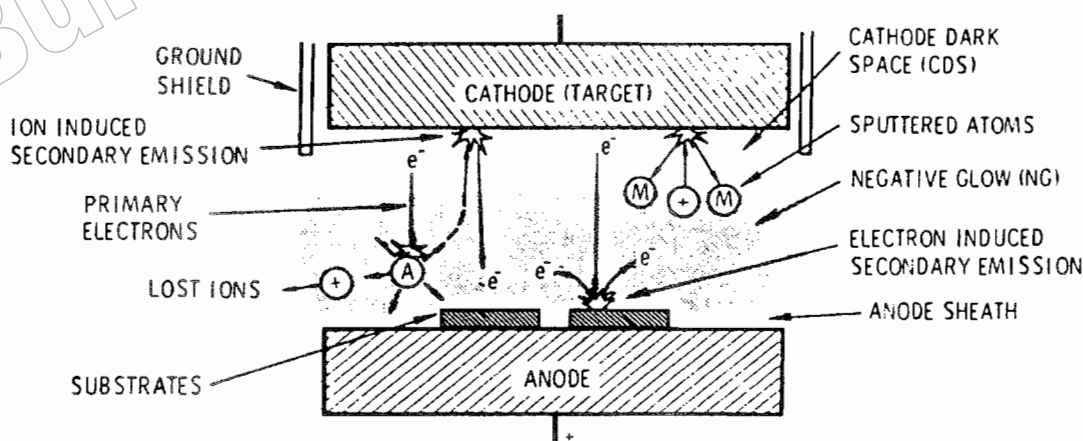
จากนั้นอิเล็กตรอนจะมีพลังงานลดลงจนไม่สามารถกระตุ้นโมเลกุลแก๊สให้เปลี่ยนไปอยู่ในระดับพลังงานสูงได้ ทำให้เกิดบริเวณมืดอีกช่วงหนึ่งเรียกว่า ช่วงมืดฟาราเดย์ (Faraday Dark Space) ถัดจากช่วงนี้กระบวนการที่เกิดขึ้นคล้ายกับการดิสชาร์จของทาวนด์ซึ่งมีปริมาณอิเล็กตรอนค่อนข้างคงที่ถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าค่าต่ำ ๆ ทำให้อิเล็กตรอนถูกเร่งเข้าสู่แอโนด และมีพลังงานสูงพอสำหรับการกระตุ้นโมเลกุลของแก๊สหรือไอออไนซ์และเกิดการเรืองแสงขึ้นที่บริเวณนี้อีกครั้งหนึ่ง อิเล็กตรอนซึ่งเคลื่อนที่เร็วจะถูกกวาดเข้าสู่แอโนดอย่างรวดเร็วทำให้พลาสมาบริเวณนี้มีประจุบวกสูงกว่าจึงเรียกว่า ลำเรืองแสงศักย์ไฟฟ้าบวก (Positive Glow Column)

เนื่องจากการรักษาสภาวะ โกลว์ดิสชาร์จขึ้นกับปริมาณของอิเล็กตรอนที่ถูกผลิตขึ้นบริเวณคาโทดจากการชนของไอออนที่ถูกผลิตบริเวณเนกาทีฟโกลว์ จึงพบว่าการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งแอโนดเพียงเล็กน้อยจะไม่มีผลต่อกระบวนการ โกลว์ดิสชาร์จ เมื่อเลื่อนแอโนดเข้าหาคาโทด จนพ้นช่วงมืดฟาราเดย์ เข้าสู่เนกาทีฟโกลว์จนถึงช่วงคาโทดาร์คสเปซ ทำให้ปริมาณไอออนที่ถูกผลิตจากอิเล็กตรอนทุกตัวมีปริมาณน้อยลง การรักษาสภาวะ โกลว์ดิสชาร์จไว้จำเป็นต้องใช้แรงดันไฟฟ้าที่สูงขึ้นซึ่งจะส่งผลถึงปริมาณไอออนที่ถูกผลิตสูงขึ้นด้วย การโกลว์ในลักษณะนี้จะเรียกว่า ออปสตรัค โกลว์ (Obstructed Glow) และเมื่อเลื่อนแอโนดเข้าใกล้คาโทดต่อมา

จนพื้นขอบของ คาโทด คาร์คสเปซ ซึ่งมีระยะสั้นกว่าระยะปลดการชนของอิเล็กตรอน จะไม่มีการผลิตไอออนเกิดขึ้นและกระบวนการดิสชาร์จไว้ได้ และถ้าหากมีสิ่งสกปรกบริเวณคาโทด การอาร์คอาจเกิดขึ้นได้โดยไม่เกิดการ โกลว์ดิสชาร์จก็ได้

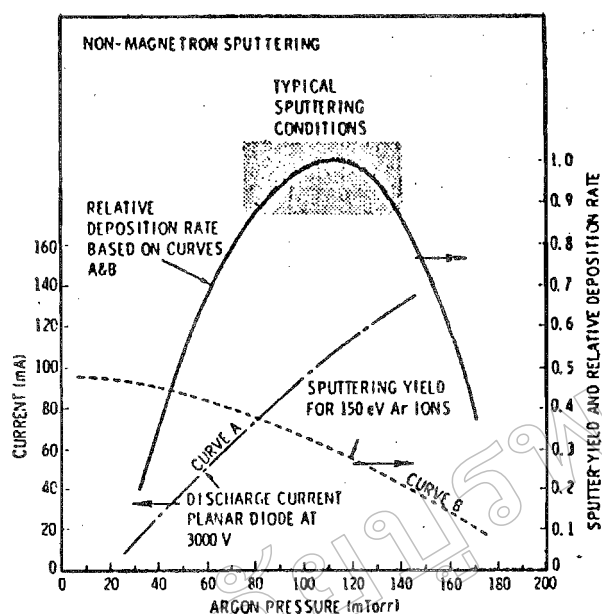
### ระบบเคลือบแบบดีซีสปัตเตอริง

ภาพที่ 2-11 แสดงระบบเคลือบแบบดีซีสปัตเตอริง อย่างง่ายที่สุด (พิเศษฐ ลัมสุวรรณ และธนัสถา รัตน์, 2547; Bunshah, 1982; Smith, 1995) ซึ่งประกอบด้วยคาโทด คือ แผ่นเป้าสารเคลือบและอานอด คือ ที่วางวัสดุรองรับหรือชิ้นงานที่ต้องการเคลือบ ปกติระยะระหว่างคาโทดและวัสดุรองรับจะอยู่ระหว่าง 4 - 10 cm เพื่อป้องกันการสูญเสียอะตอมสารเคลือบที่ผนังของภาชนะสุญญากาศ โดยทั่วไประยะคาร์คสเปซ อยู่ระหว่าง 1 - 4 cm โดยอานอดจะอยู่บริเวณเนกาทีฟโกลว์ ส่วนอุปกรณ์ทำงานจะอยู่ในช่วงแอนนอร์มอล โกลว์ดิสชาร์จ แก๊สที่ใช้เป็นแก๊สเฉื่อยซึ่งให้ยึดสูงและไม่ทำปฏิกิริยากับสารเคลือบ (ปกติใช้แก๊สอาร์กอน) ขณะเกิดโกลว์ดิสชาร์จที่ความดันค่าหนึ่ง กระบวนการไอออนในเซชันจะรักษาสภาพโกลว์ดิสชาร์จไว้ตราบที่ระยะคาร์คสเปซไม่มากกว่าระยะระหว่างคาโทดและอานอด เมื่อความดันลดลงหรือแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดสูงขึ้น ระยะปลดการชนของอิเล็กตรอนจะสูงขึ้น ทำให้ระยะคาร์คสเปซขยายตัวออกและแหล่งผลิตไอออนในระบบมีปริมาณน้อยกระแสลดลงและอะตอมที่ถูกสปัตเตอริงมีปริมาณลดลงตามปริมาณของไอออนและกระแสไฟฟ้าในระบบ ที่ความดันต่ำกว่า  $10^{-2}$  mbar ระยะคาร์คสเปซจะยาวกว่าระยะระหว่างอิเล็กโตรด และกระแสไฟฟ้าลดลงสู่ศูนย์ ทำให้กระบวนการผลิตไอออนสิ้นสุดลงและไม่มีอะตอมหลุดออกจากเป้าสารเคลือบเนื่องจากการสปัตเตอริงอีก



ภาพที่ 2-11 ระบบเคลือบแบบดีซีสปัตเตอริง (Bunshah, 1994)





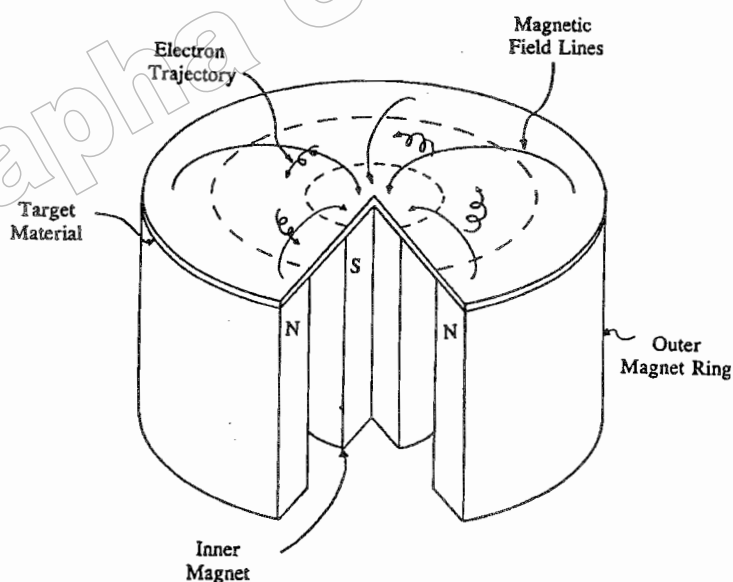
ภาพที่ 2-12 ผลของความดันในระบบที่มีผลต่ออัตราเคลือบ ค่าอิเล็กและกระแสไฟฟ้าในระบบสปัตเตอริงของนิเกิลที่ใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโตรดที่วางห่างกัน 4.5 cm (Vossen & Kerns, 1978)

ขณะที่ความดันสูงขึ้นระยะคาร์คสเปซจะหดสั้นลงบริเวณการผลิตไอออนมีปริมาณสูงขึ้นกระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรเพิ่มขึ้นและกระบวนการสปัตเตอริงเกิดขึ้นในอัตราสูงตามความดัน ดังภาพที่ 2-12 เส้นกราฟ A ขณะที่ความดันภายในระบบสูงขึ้นระยะปลดการชนระหว่างโมเลกุลของแก๊สมีค่าลดลง อะตอมสารเคลือบที่หลุดออกจากเป้าจะส่งผ่านเคลือบบนวัสดุรองรับได้ยากจากการชนกับโมเลกุลของแก๊สและสะท้อนกลับสู่เป้าสารเคลือบหรือสูญเสียสู่ผนังภาชนะสุญญากาศทำให้ค่าของอิเล็กจากการสปัตเตอริงมีค่าลดลง แต่เมื่อความดันสูงขึ้น ดังภาพที่ 2-12 เส้นกราฟ B ผลรวมระหว่างอิเล็กและกระแสไอออนจะทำให้อัตราการเคลือบมีค่าสูงสุดที่ความดันค่าหนึ่งทั้งนี้พบว่าการสปัตเตอริงนิเกิลเมื่อใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโตรดที่วางห่างกัน 4.5 cm ในแก๊สอาร์กอน การเคลือบจะหยุดที่ความดันมีค่าต่ำกว่า  $2.6 \times 10^{-4}$  mbar และที่ความดันสูงกว่า  $1.6 \times 10^{-5}$  mbar โดยอัตราการเคลือบจะมีค่าสูงสุดและลดลงเมื่อความดันสูงเกินค่านี้ ดังนั้นบริเวณที่เหมาะสมกับกระบวนการสปัตเตอริงคือบริเวณที่ให้อัตราการเคลือบสูงและประสิทธิภาพดีที่สุด จากภาพที่ 2-10 พบว่าความดันที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบคือ  $1.0 \times 10^{-5}$  mbar ความหนาแน่นกระแสประมาณ  $1.0 \text{ mA/cm}^2$  ด้วยอัตราการเคลือบ  $0.036 \text{ }\mu\text{m/min}$  ซึ่งเป็นอัตราการเคลือบที่ค่อนข้างต่ำในขณะที่ใช้แรงดันไฟฟ้าค่อนข้างสูง (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนัสถา รัตน์, 2547)

### ระบบเคลือบแบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

อัตราการเกิดสปัตเตอริงนั้นจะขึ้นกับผลคูณระหว่างอีลด์และปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบ ดังนั้นการเพิ่มอัตราการสปัตเตอริงนั้นนอกจากจะทำได้โดยการเพิ่มอีลด์แล้วยังทำได้โดยการเพิ่มปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ ซึ่งในระบบดีซีสปัตเตอริง ปกตินั้น ทำได้เพียงการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรด หรือเพิ่มความดัน ซึ่งจะมีขีดจำกัดสูงสุดที่ ความหนาแน่นกระแสประมาณ  $1 \text{ mA/cm}^2$  และความดันประมาณ  $1.33 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  นอกจากนี้ยังพบว่าในระบบดีซี สปัตเตอริง ทั่วไปอะตอมของแก๊สที่จะเกิดการไอออไนซ์มีค่าน้อยกว่า 1% นอกจากนี้ยังมีข้อเสียเมื่อความดันสูงขึ้นจะทำให้ปริมาณแก๊สที่แทรกตัวในฟิล์มบางที่ได้มีค่าสูงด้วย (พิเชษฐ ลิมสุวรรณ และธนัสสา รัตน์ะ, 2547)

ต่อมามีการพัฒนาระบบใหม่เรียกว่า ระบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง (พิเชษฐ ลิมสุวรรณ และธนัสสา รัตน์ะ, 2547; Bunshan, 1994; Smith, 1995) ซึ่งเป็นการใช้สนามแม่เหล็กช่วย โดยจ่ายสนามแม่เหล็กให้มีทิศทางกับผิวหน้าเป้าสารเคลือบและมีทิศตั้งฉากกับสนามไฟฟ้า ซึ่งจะช่วยให้ระยะทางเดินของอิเล็กตรอนให้ยาวขึ้น โดยอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้ง (ภาพที่ 2-13) ทำให้การไอออไนซ์เนื่องจากการชนระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมแก๊สเฉื่อยมีค่าสูงขึ้นซึ่งจะทำให้อัตราการสปัตเตอริงสูงขึ้นด้วย



ภาพที่ 2-13 การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก (Rickerby & Matthews, 1991)

ทั้งนี้จากการศึกษาการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก พบว่าถ้าอิเล็กตรอนมีทิศทางการเคลื่อนที่ตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก อิทธิพลของสนามแม่เหล็กจะทำให้อนุภาคประจุนั้นเคลื่อนที่ในแนววงกลม (ภาพที่ 2-14 (a)) ด้วยรัศมี

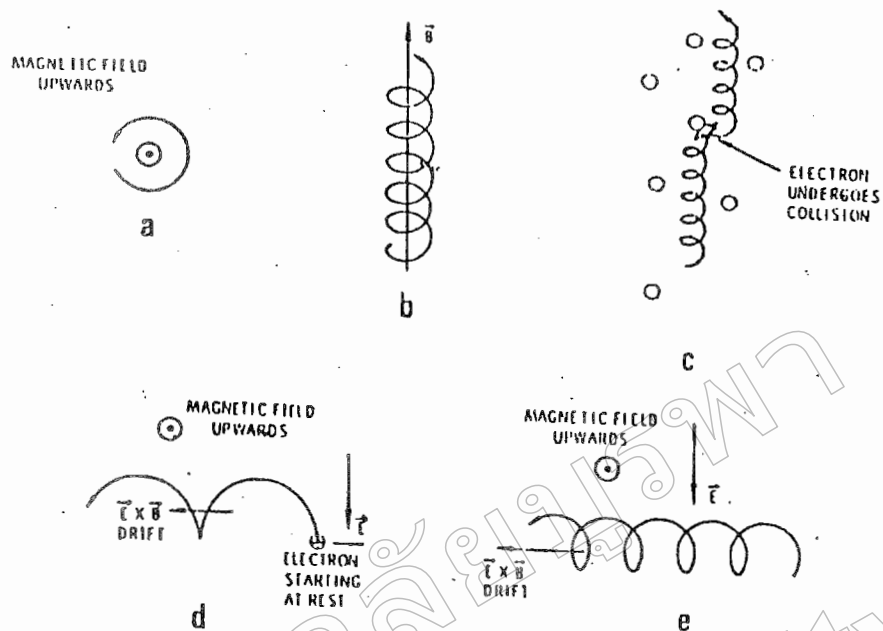
$$r = \frac{3.37 \sqrt{W}}{B} \quad (2-2)$$

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

ถ้าพลังงานเฉลี่ยของอิเล็กตรอนในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กมีค่า 10 eV และสนามแม่เหล็กมีค่าความเข้ม 100 gauss รัศมีการหมุนมีค่าเท่ากับ 0.1 cm ด้วยความถี่การหมุนเท่ากับ  $2.8 \times 10^6 \text{ Hz}$  ภาพที่ 2-14 (b) แสดงอิเล็กตรอนมีความเร็วส่วนหนึ่งในแนวขนานกับสนามแม่เหล็ก อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่หมุนควงรอบแนวสนามแม่เหล็กด้วยจำนวนเส้นแรงคงที่ค่าหนึ่งระหว่างนี้ ถ้าอิเล็กตรอนชนกับอะตอมแก๊ส ภาพที่ 2-14 (c) แนวการหมุนควงรอบสนามแม่เหล็กจะเปลี่ยนไป ถ้าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ภายในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าซึ่งมีทิศทางตั้งฉากกัน อำนาจของสนามทั้งสองนอกจากจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในแนวโค้งแล้วยังสามารถทำให้เกิดการเคลื่อนที่ในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าเรียกว่าการเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อน (Drift motion) มีค่าเท่ากับ

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

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



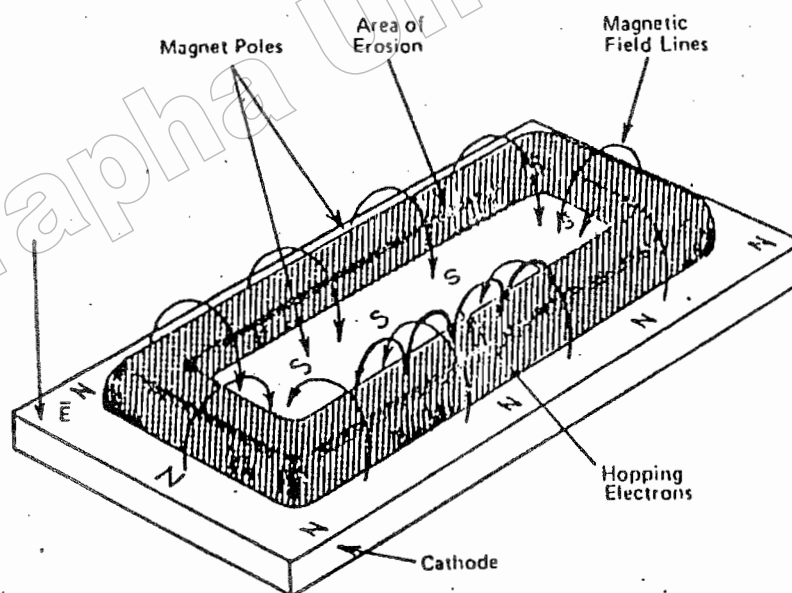
ภาพที่ 2-14 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่าง ๆ โดยที่ a, b, c เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็กอย่างเดียว ส่วน d และ e เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าร่วมกันในลักษณะต่าง ๆ (Bunshah, 1994)

กรณีสนามไฟฟ้าบริเวณแคโรลสเปซมีค่าประมาณ  $1,000 \text{ V/cm}$  และสนามแม่เหล็กมีค่าประมาณ  $100 \text{ gauss}$  จะให้ค่าความเร็วลอยเลื่อน (Drift Velocity) เท่ากับ  $107 \text{ m/s}$  ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างสูงกรณีพลังงานเริ่มต้นของอิเล็กตรอนมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับพลังงานที่ได้รับจากสนามไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะเป็นรูป Cycloid ดังภาพที่ 2-14 (d) ถ้าอิเล็กตรอนมีพลังงานเริ่มต้นสูงกว่าพลังงานที่ได้รับจากสนามไฟฟ้า การเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อน จะอยู่ในแนววงกลมซ้อนกันดังแสดงในภาพที่ 2-14 (e) พฤติกรรมที่ปรากฏต่ออิเล็กตรอนนี้จะเด่นชัดมาก ถึงแม้จะใช้สนามแม่เหล็กมีค่าน้อย ๆ ระหว่าง  $50 - 500 \text{ gauss}$  แต่จะมีผลในการเบี่ยงเบนแนวทางการเดินของไอออน (ซึ่งมีมวลสูงกว่าอิเล็กตรอนมาก) อย่างไม่เด่นชัด

ระบบสปีดเทอริงที่ใช้สนามแม่เหล็กช่วยเพิ่มปริมาณไอออนนั้น ถ้าสนามแม่เหล็กมีทิศทางขนานกับสนามไฟฟ้าจะเรียกว่า สนามตามยาว (Longitudinal Field) จะทำให้ประสิทธิภาพการเพิ่มไอออนไม่สูงนักแต่ไม่ทำให้แนวการเกิดโกลด์ดิสซาร์จเปลี่ยนแปลงไปและยังสามารถรักษาความสม่ำเสมอของฟิล์มบางไว้ได้ดี กรณีของสนามแม่เหล็กตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าเรียกว่า สนามตามขวาง (Transverse Field) โดยกระบวนการเพิ่มปริมาณไอออนเกิดขึ้นดังนี้ หลังจากที่



ไอออนบวกชนกับเป้าสารเคลือบและเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมา อิเล็กตรอนชุดที่สองจะเคลื่อนที่ในลักษณะเดียวกับภาพที่ 2-14 (d) ทำให้อิเล็กตรอนถูกกักอยู่ในบริเวณสนามแม่เหล็กใกล้คาโทด และเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อน ตามแนวผิวหน้าของคาโทด (ภาพที่ 2-15) ทำให้อิเล็กตรอนมีโอกาสนชนกับโมเลกุลแก๊สบริเวณผิวหน้าเป้าสารเคลือบมากขึ้นจนเพิ่มปริมาณไอออนสูงมากใกล้ผิวเป้าสารเคลือบ อิเล็กตรอนตัวใดที่ไม่ชน โมเลกุลของแก๊สจะเดินทางเป็นวงโค้งเข้าชนเป้าสารเคลือบและผลิตอิเล็กตรอนชุดที่สองมากขึ้นเป็นผลทำให้ไอออนถูกผลิตในปริมาณสูงมากและเกิดใกล้ผิวคาโทด ทำให้เกิดสเปซชาร์จจากไอออนบวกสูงที่ผิวคาโทด ซึ่งอาจสั้นกว่าระยะปลดการชน ใน คีซี สปีดเตอริงที่ความดันใช้งานมาก แรงเคลื่อนไฟฟ้าเกือบทั้งหมดจะตกคร่อมบริเวณนี้และมีค่าสนามไฟฟ้าสูงกว่าบริเวณดาร์คสเปซในคีซีสปีดเตอริง ขณะไม่มีสนามแม่เหล็กมากทำให้ความต้องการแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดของระบบแมกนีตรอนสปีดเตอริง ลดลงทั่วไปมีค่าประมาณ 300 - 800 V ถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับแมกนีตรอนทรงกระบอกจะเรียกว่า แมกนีตรอนสปีดเตอริงทรงกระบอก (Cylindrical Magnetron Sputtering) และถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับระบบคีซีสปีดเตอริงที่ใช้เป้าแบบแผ่นราบจะเรียกว่า พลาสมาแมกนีตรอนสปีดเตอริง (Planar Magnetron Sputtering)



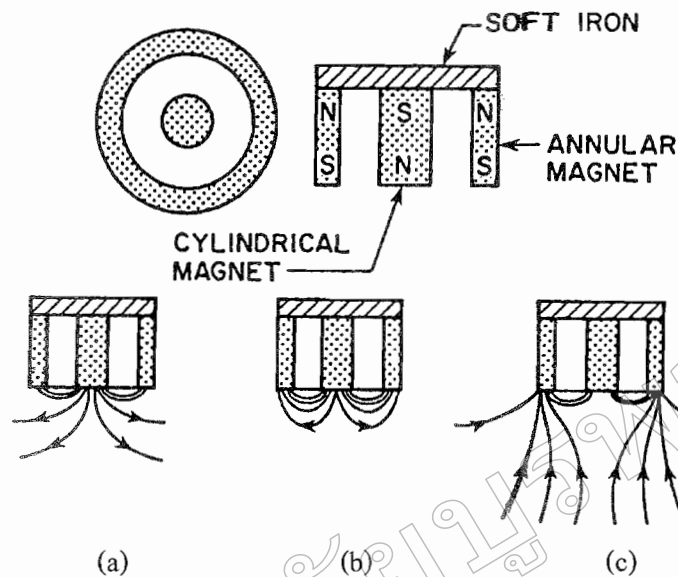
ภาพที่ 2-15 การจัดสนามแม่เหล็กและแนวการกักตัวของเป้าสารเคลือบในระบบพลาสมาแมกนีตรอนสปีดเตอริง (Chapman, 1980)

ประสิทธิภาพการเพิ่มไอออนที่สูงมากในระบบแมกนีตรอนและพลาสมาที่เกิดขึ้นจะเข้มข้นมากบริเวณเป้าสารเคลือบทำให้อัตราการสputteringของระบบนี้มีค่าสูง ขณะที่ความดันในระบบจะมีค่าต่ำแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดมีค่าเกือบคงที่ที่ทุกค่าของอัตราการสputtering แมกนีตรอนสputtering ทรงกระบอกทั่วไปมีอัตราการสputtering สูงกว่า  $1.0 \mu\text{m}/\text{min}$  และมีอัตราเคลือบสูงกว่า  $0.2 \mu\text{m}/\text{min}$  ความหนาแน่นกระแสที่ผิวคาโทด ประมาณ  $20.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$  แรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดมีค่าระหว่าง  $300 - 800 \text{ V}$  ที่ความดันประมาณ  $5.33 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  ประสิทธิภาพการเคลือบสูงขึ้นกว่า 10 เท่าตัว นอกจากนี้ยังสามารถขยายสเกลใช้กับระบบสputtering ขนาดใหญ่ได้ง่ายเมื่อออกแบบใช้งานร่วมกับไดรฟ์ไอออนสputtering ระบบสามารถเคลือบได้ที่ความดันต่ำถึง  $10^{-5} \text{ mbar}$

### ระบบเคลือบแบบอเนกประสงค์แมกนีตรอนสputtering

ในการเคลือบฟิล์มบางถ้าระดมยิงไอออนระหว่างการเกิดฟิล์มจะเป็นการเปลี่ยนแปลงฟิล์มหลายอย่างเช่น พฤติกรรมการเกิดนิวเคลียส (Nucleation Behaviour) สัณฐานวิทยา (Morphology) องค์ประกอบ (Composition) ทิศทางการจัดเรียงตัว และสมบัติเชิงกล เป็นต้น ในกรณีแมกนีตรอน สputtering ไอออนที่ใช้ในการระดมยิงวัสดุรองรับจะมาจากประจุไฟฟ้าที่อยู่รอบวัสดุรองรับ ซึ่งทำได้โดยการจ่ายศักย์ลบประมาณ  $1 - 500 \text{ V}$  ให้กับวัสดุรองรับ อย่างไรก็ตาม ใดๆก็ดี ความหนาแน่นกระแสที่ฟิล์มหรือผิวหน้าของวัสดุรองรับ สำหรับ ระบบดีซี แมกนีตรอน ปกติจะมีค่าต่ำประมาณ  $0.05 - 0.10$  ไอออน/อะตอมสารเคลือบ แต่การใช้งานจริงต้องมีค่าสูงกว่านี้ (Rohde & Munz, 1991)

สำหรับการเคลือบแข็ง (Hard coating) ฟิล์มบางที่ต้องการนั้นจะต้องมีช่องว่าง (Voids) ในเนื้อฟิล์มน้อยที่สุด ซึ่งจะทำให้ฟิล์มบางที่ได้นั้นมีความทนต่อการกัดกร่อน (Corrosion) และทนต่อการขัดสี (Wear Resistance) มากยิ่งขึ้น โดยการลดช่องว่างในเนื้อฟิล์มนี้สามารถทำได้โดยการเพิ่มความต่างศักย์ไบแอสให้กับวัสดุรองรับ แต่ก็จะทำให้เกิดความเค้นและความบกพร่อง (Defects) ภายในเกรน (Grain) ของฟิล์มมากขึ้นเมื่อความต่างศักย์ไบแอสเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งจะทำให้คุณภาพของฟิล์มและการยึดติดของฟิล์มกับวัสดุรองรับลดลง ปัญหานี้สามารถแก้ไขได้โดยการเพิ่มความหนาแน่นของกระแสไอออน (อัตราส่วนของไอออน/อะตอมสารเคลือบ) ซึ่งสามารถทำได้โดยใช้ระบบเคลือบแบบอเนกประสงค์ แมกนีตรอน สputtering (Unbalanced Magnetron Sputtering) (Rohde & Munz, 1991; Sproul, 1992)

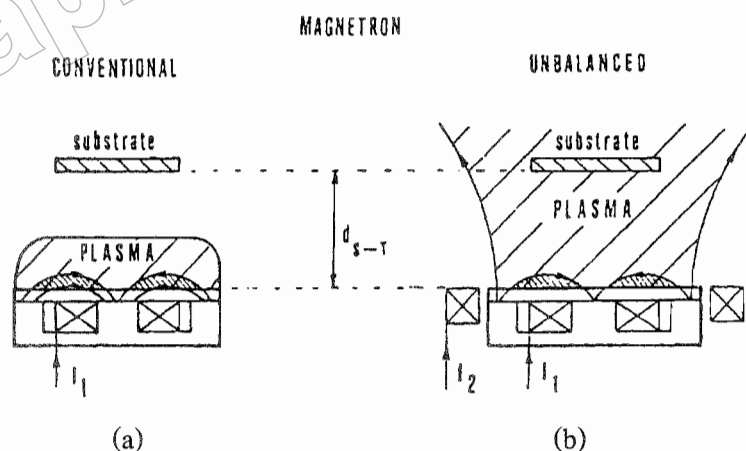


ภาพที่ 2-16 ลักษณะเส้นแรงแม่เหล็กของระบบอันบาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอร์  
(Rickerby & Matthews, 1991)

ระบบอันบาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอร์ ได้รับการคิดค้นและตีพิมพ์เผยแพร่โดย Window และ Savvides ครั้งแรกในปี ค.ศ.1986 โดยทั้งสองพบว่าการติดตั้งแม่เหล็กที่คาโทดของระบบสปัตเตอร์ปกติ นั้น ถ้าหากทำให้ความเข้มของสนามแม่เหล็กด้านใดด้านหนึ่งมากหรือน้อยกว่าอีกด้านหนึ่งแล้วสนามแม่เหล็กที่คาโทดจะมีลักษณะไม่สมมาตร ทำให้ปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนหรือระดมยิงวัสดุรองรับนั้นมีปริมาณเพิ่มขึ้นมากกว่าปกติ ซึ่งจะมีผลต่อคุณภาพของฟิล์ม โดยตรงการจัดแม่เหล็กของระบบนี้อาจแบ่งเป็น 3 แบบ คือความเข้มสนามของแม่เหล็กที่ด้านในมากกว่าด้านนอก (ภาพที่ 2-16 (a)) หรือกลับกัน (ภาพที่ 2-16 (c)) หรือใกล้เคียงกัน (ภาพที่ 2-16 (b))

ถ้าจัดแม่เหล็กตามภาพที่ 2-16 (a) ไอออนที่ระดมยิงวัสดุรองรับจะมีค่าต่ำ (อัตราส่วนไอออน/ อะตอมสารเคลือบประมาณ 0.25 : 1) ส่วนการจัดแม่เหล็กตามภาพที่ 2-16 (c) ไอออนที่ระดมยิงวัสดุรองรับจะมีค่าเพิ่มมากขึ้นทำให้อัตราส่วนไอออน/ อะตอมสารเคลือบมีค่าสูงขึ้นคือประมาณ 2 : 1 (เมื่อใช้ความต่างศักย์ไบแอสต่ำ) ปัจจุบันมีนักวิจัยหลายกลุ่มที่นำแนวคิดนี้ไปประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลาย ซึ่งมีทั้งที่ใช้แม่เหล็กแบบถาวรและแม่เหล็กไฟฟ้า จากการศึกษาของ Musil และ Kadlec ที่ระบบเคลือบใช้อันบาลานซ์ฟลันาร์แมกนีตรอนเดี่ยวและขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้า 2 ขด เคลือบไททานเนียมไนไตรด์ที่ระยะเป้าสารเคลือบและวัสดุรองรับประมาณ 200.0 mm โดยใช้ความต่างศักย์ไบแอสในช่วง -5 ถึง -100 V พบว่าสามารถทำให้ได้ความหนาแน่นกระแสสูงถึง  $6.0 \text{ mA/cm}^2$  ซึ่งสูงมากพอสำหรับใช้ในงานอุตสาหกรรม (Munz, 1991)

หากพิจารณาเปรียบเทียบระบบสปัตเตอริงทั้ง 3 ระบบจะพบว่าในกรณีระบบสปัตเตอริงปกติ นั้นอิเล็กตรอนที่เกิดจากการไอออไนซ์จะวิ่งไปจับที่อาโนดโดยไม่เกี่ยวข้องกับกระบวนการสปัตเตอริงเลย ดังนั้นเพื่อให้ระบบสปัตเตอริงมีประสิทธิภาพมากขึ้นจึงมีแนวคิดที่จะนำอิเล็กตรอนเหล่านี้เข้ามาช่วยในกระบวนการสปัตเตอริงซึ่งทำได้โดยการใช้สนามแม่เหล็กช่วยจึงเกิดระบบแมกนีตรอน สปัตเตอริง ซึ่งเป็นที่ใช้สนามแม่เหล็กช่วยทำให้เกิดอิเล็กตรอนบริเวณหน้าคาโทดเพิ่มขึ้นเนื่องจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะมีส่วนช่วยทำให้กระบวนการสปัตเตอริงคงอยู่อย่างต่อเนื่องจากอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้งทำให้เกิดการ ไอออไนซ์อะตอมแก๊สเฉื่อยสูงขึ้น นอกจากนี้สนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้ายังทำให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบมีลักษณะเป็นการชนแบบซ้ำ ๆ ต่อเนื่องกันทำให้เกิดอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมาในปริมาณมากขึ้นซึ่งทำให้เกิดการสปัตเตอริงมากตามไปด้วย แต่ก็ยังมีอิเล็กตรอนบางส่วนที่มีพลังงานสูงซึ่งสามารถจะหลุดออกจากอำนาจของสนามแม่เหล็กนี้ได้ซึ่งจะวิ่งเข้าหาขั้วอาโนดโดยทันที สำหรับในระบบอัมบาลานซ์ แมกนีตรอน สปัตเตอริง นั้นอิเล็กตรอนพลังงานสูงที่หลุดออกจากสนามแม่เหล็กจะถูกยึดไว้ด้วยเส้นแรงแม่เหล็กส่วนเกินของระบบแล้วเคลื่อนที่เป็นทางโค้งไปตามเส้นแรงแม่เหล็กเข้าชนกับอะตอมของแก๊สเฉื่อยและเกิดการ ไอออไนซ์เป็นพลาสมาชุดที่สองบริเวณผิวหน้าของวัสดุรองรับทำให้ความหนาแน่นกระแสที่วัสดุรองรับมีค่าสูงมากกว่าในระบบแมกนีตรอน สปัตเตอริง ปกติมาก (ประมาณ  $5.0 - 10.0 \text{ mA/cm}^2$  ปกติมีค่าน้อยกว่า  $1.0 \text{ mA/cm}^2$ ) โดยพลาสมาที่เกิดขึ้นนี้จะมีส่วนช่วยในการเคลือบฟิล์มที่เรียกว่า Ion-Assisted Deposition ซึ่งจะให้ฟิล์มบางที่ได้มีความหนาแน่นสูงและมีการยึดติดดีมาก (Munz, 1991)



ภาพที่ 2-17 ลักษณะพลาสมาของระบบสปัตเตอริง (Munz, 1991)

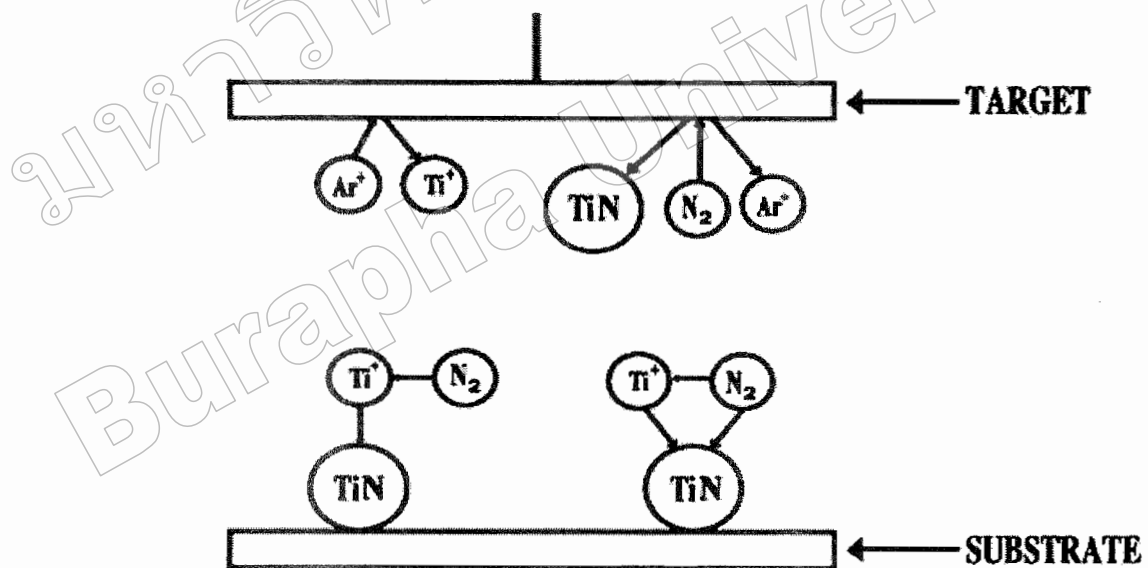
(a) ระบบบาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอริง

(b) ระบบอัมบาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอริง



### การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีรีแอคทีฟสเปตเตอริง

สำหรับกระบวนการรีแอคทีฟสเปตเตอริง (Reactive Sputtering) มติ ห่อประชุม (2548) ได้อธิบายไว้ว่า เป็นกระบวนการสเปตเตอริงที่มีการป้อนแก๊สไวปฏิกิริยา (Reactive Gas) เข้าสู่ระบบ เพื่อให้เกิดสารประกอบของฟิล์มตกเคลือบบนชิ้นงานหรือวัสดุรองรับ การสเปตเตอริงที่มีเป้าสารเคลือบเป็นโลหะบริสุทธิ์ โดยการป้อนแก๊สไวปฏิกิริยา จะทำให้เกิดสารประกอบต่าง ๆ ของโลหะได้ เช่น การป้อนแก๊สไนโตรเจนอาจทำให้เกิดโลหะไนไตรด์ ถ้าป้อนแก๊สอะเซทิลีน ( $C_2H_2$ ) หรือ มีเทน ( $CH_4$ ) อาจเกิดเป็นสารประกอบของโลหะคาร์ไบด์ เป็นต้น โดยปกติความดันแก๊สไวปฏิกิริยาที่ใช้ค่อนข้างต่ำจนไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาในสภาวะปกติ อย่างไรก็ตามหากเพิ่มอัตราส่วนของไอออนไนซ์แก๊สไวปฏิกิริยาให้มีความสามารถในการทำปฏิกิริยากับโลหะได้สูงกว่าสภาวะปกติ โดยแก๊สไวปฏิกิริยา เช่น แก๊สไนโตรเจน ( $N_2$ ) อาจรวมตัวกันกับโลหะ เช่น ไททาเนียม (Ti) แล้วเกิดเป็นสารประกอบไททาเนียมไนไตรด์ (TiN) ตามภาพที่ 2-18 ได้เป็น 3 ลักษณะ ดังนี้



ภาพที่ 2-18 การเกิดปฏิกิริยารวมตัวกันเป็นสารประกอบระหว่างแก๊สไวปฏิกิริยากับอะตอมเป้าสารเคลือบในบริเวณต่าง ๆ (มติ ห่อประชุม, 2548)

1. แก๊สไวปฏิกิริยาเช่นแก๊สไนโตรเจนทำปฏิกิริยากับอะตอมไททาเนียมที่ผิวหน้าเป่าของสารเคลือบกลายเป็นสารประกอบไททาเนียมไนไตรด์แล้วถูกสปัตเตอร์ให้หลุดออกแล้วตกเคลือบลงบนแผ่นวัสดุรองรับ ปฏิกิริยาส่วนนี้เกิดขึ้นสูงเมื่อความดันย่อยของแก๊สไวปฏิกิริยาในระบบมีค่าสูง พบว่า ในการเคลือบไททาเนียมไนไตรด์บนฟิล์มเคลือบที่เป่าสารเคลือบ ส่วนที่มีอัตราการสปัตเตอร์ต่ำจะปรากฏฟิล์มของสีทองไททาเนียมบริเวณนั้น ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า Target Poisoning มีผลทำให้อัตราการเคลือบลดลง

2. แก๊สไวปฏิกิริยาเช่นแก๊สไนโตรเจนรวมตัวกับอะตอมไททาเนียมที่ถูกสปัตเตอร์ในระหว่างทางวิ่งสู่แผ่นวัสดุรองรับแล้วตกเคลือบบนแผ่นวัสดุรองรับ กระบวนการนี้ในทางทฤษฎีถือว่าเกิดได้น้อยมากเนื่องจากสถานะของการทำปฏิกิริยาไม่เหมาะสมตามกฎอนุรักษ์พลังงานและโมเมนตัม แต่เป็นไปได้ที่การรวมตัวของสารประกอบจะเกิดในช่วงนี้

3. แก๊สไวปฏิกิริยาเช่นแก๊สไนโตรเจนรวมตัวกับไททาเนียมบนผิววัสดุรองรับหรือชิ้นงาน การทำรีแอคทีฟ สปัตเตอร์ โดยทั่วไปความดันแก๊สไวปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการเกิดสารประกอบที่ต้องการมีค่าต่ำกว่าช่วงที่เกิดขบวนการโกลว์ดีสชาร์จ ในกระบวนการจึงใช้แก๊สไวปฏิกิริยากับแก๊สเฉื่อยทำให้รักษาสถานะโกลว์ดีสชาร์จไว้ได้ ในเวลาเดียวกันช่วยให้อัตราเคลือบสูงขึ้น ในการทำรีแอคทีฟ สปัตเตอร์ ยังมีสิ่งที่ต้องคำนึงถึงคือความดันย่อยของแก๊สไวปฏิกิริยาต้องมีค่าพอเหมาะกับการเกิดฟิล์มสารประกอบที่ต้องการ เช่น การเคลือบสารประกอบ Ferroferric Oxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ความดันแก๊สออกซิเจนที่ใช้ในรีแอคทีฟ สปัตเตอร์ ถูกจำกัดในช่วงความดันแคบมาก ถ้าความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนมากเกินไปจะเกิดสารประกอบของ Ferric Oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ถ้าน้อยเกินไปจะเกิดสารประกอบ Ferrous Oxide ( $\text{FeO}$ ) หรือฟิล์มของเหล็ก ( $\text{Fe}$ )

## การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง

ลักษณะเฉพาะต่าง ๆ ของฟิล์มบางสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยหลายเทคนิค งานวิจัยนี้ศึกษา  
ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้

1. การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ลักษณะเฉพาะอย่างหนึ่งของฟิล์มบางคือ  
โครงสร้างผลึก ซึ่งวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ กมล เอี่ยมพนากิจ  
(2547) อธิบายไว้ดังนี้ การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับการแยกแยะ โครงสร้างของสาร  
เคลือบ โดยอาศัยการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้กับฐานข้อมูล JCPDS (Joint  
Committee on Powder Diffraction Standard) เทคนิค XRD ใช้หลักการของการเลี้ยวเบนของคลื่น  
โดยพบว่ารังสีเอกซ์เลี้ยวเบนได้เมื่อให้ตกกระทบผลึก ซึ่ง Bragg ได้เสนอแนวคิดว่าถ้าพิจารณาผลึก  
ว่าประกอบด้วยชั้น (Layer) หรือ ระนาบ (Plane) ของอะตอม (ภาพที่ 2-19) ซึ่งสามารถสะท้อน  
คลื่นที่ตกกระทบโดยมุมที่ตกกระทบเท่ากับมุมสะท้อน คลื่นที่สะท้อนออกจากระนาบต่าง ๆ จะมี  
ความเข้มสูง ถ้ารังสีเอกซ์ 1 และ 2 ตกกระทบทำมุม  $\theta$  กับระนาบของผลึก A และ B สนามไฟฟ้าของ  
รังสีเอกซ์จะก่อให้เกิดแรงกระตุ้นประจุทำบนอิเล็กตรอนที่ P กับ Q ให้สั่นด้วยความถี่เดียวกับรังสี  
เอกซ์ที่ตกกระทบ และอิเล็กตรอนนั้นแผ่คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเป็นรังสีเอกซ์ออกไปทุกทิศทางแต่ใน  
ทิศทาง 1' และ 2' ซึ่งเสมือนรังสีเอกซ์สะท้อนออกจากระนาบของผลึกไปแทรกสอดแบบเสริมกัน  
(In Phase) พิจารณา

$$\delta = n\lambda \quad (2-4)$$

เมื่อ  $\delta$  คือ ความแตกต่างของระยะที่คลื่นเดินทาง

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่น

$n$  คือ จำนวนเต็มใด ๆ

จากภาพที่ 2-19

$$\delta = SQ + QT = 2SQ \quad (2-5)$$

จากรูปตรีโกณมิติพื้นฐาน

$$\delta = 2PQ \sin \theta \quad (2-6)$$

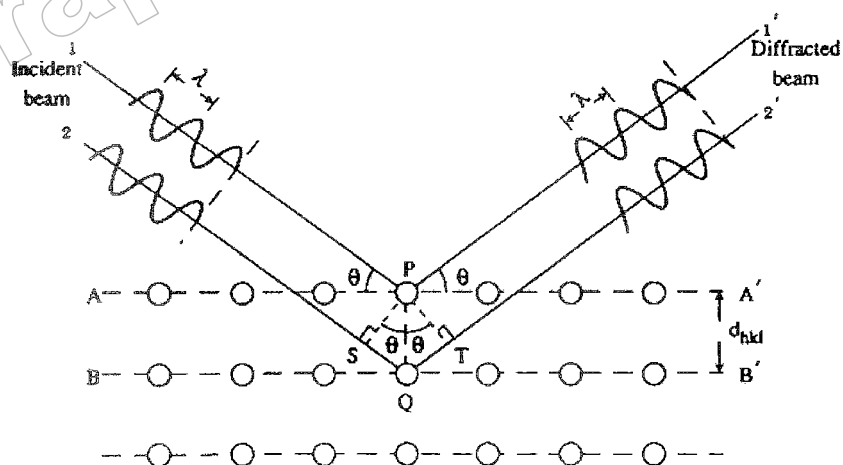
โดย  $PQ$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ  $d_{hkl}$

$$\delta = 2d \sin \theta \quad (2-7)$$

จากสมการ (2-4) เท่ากับ (2-7) จะได้

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2-8)$$

เรียกสมการที่ (2-8) นี้ว่า กฎของแบรกก์ (Bragg's law) โดยที่  $\lambda$  เป็นความยาวคลื่น  $n$  เป็นลำดับของการสะท้อน  $d_{hkl}$  เป็นระยะห่างระหว่างระนาบ ( $h k l$ ) และ  $\theta$  เป็นมุมตกกระทบและมุมสะท้อนเมื่อวัดจากแนวระนาบที่กำลังพิจารณาในภาพที่ 2-19 เป็นแบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ อะตอมเรียงตัวเป็นระเบียบโดยมีระยะห่างระหว่างอะตอมใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ( $\sim 10^{-10}$  m) จะทำหน้าที่เป็นเสมือน เกรตติ้งเลี้ยวเบนแต่เป็นเกรตติ้งเลี้ยวเบนแบบ 3 มิติ



ภาพที่ 2-19 แบบจำลองการเรียงตัวของอะตอม (กมล เอี่ยมพนากิจ, 2547)

สัญญาณที่ตรวจจับได้จะแสดงออกมาในรูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสี (Diffraction Pattern) ความเข้มของสัญญาณขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยด้วยกันเช่น โครงสร้างของวัสดุ ปริมาตรของวัสดุที่แผ่รังสี (Volume of Irradiated Material) รูปทรงของการหักเห (Diffraction Geometry) และการวางชิ้นงาน (Sample Alignments) เป็นต้น

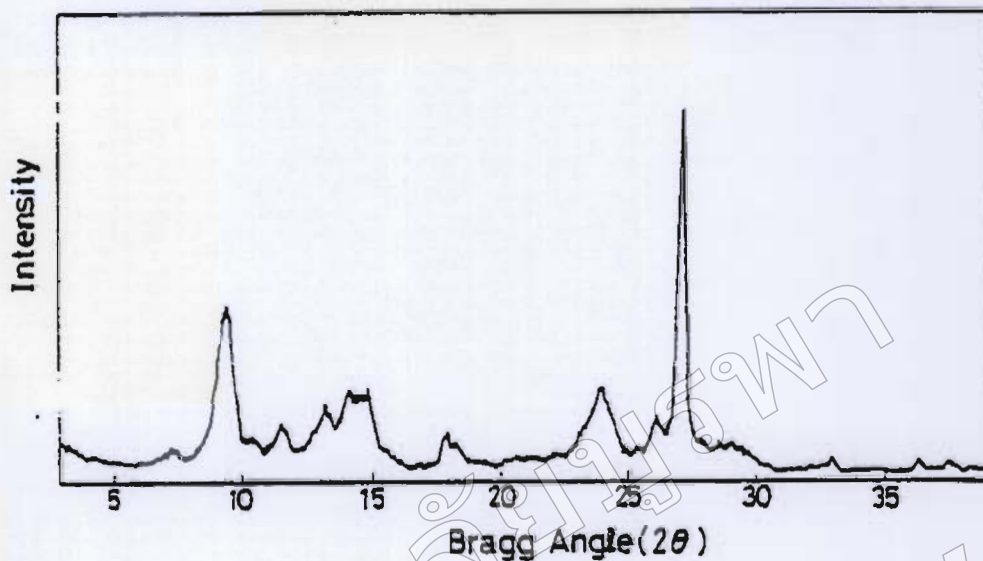
ตำแหน่งของพีก ที่มีค่ามากที่สุดสามารถบอกถึงขนาดและรูปร่างของหน่วยเซลล์ได้ในขณะที่ความกว้างให้หาค่าขนาด การจัดเรียงตัว (Orientation) และความเครียด (Strain) ภายในเกรนของวัสดุหลายผลึก กรณีของการศึกษาขนาดของผลึกจากรายงานการวิจัยของ Kim, Hahn, Oh, and Kim (2002) ได้ทำการศึกษขนาดของผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ที่อบฟิล์มบางด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ โดยอาศัย Scherrer equation ดังสมการที่ 2-9

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-9)$$

เมื่อ  $L$  คือ ขนาดของผลึกฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์  
 $k$  คือ ค่าคงที่เท่ากับ 0.94  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ( $\text{CuK}\alpha = 1.5406$ )  
 $\beta$  คือ ความกว้างครึ่งหนึ่งของพีกที่มีค่าความเข้มสูงสุด  
 $\theta$  คือ ครึ่งหนึ่งของมุมตรงจุดศูนย์กลางพีก

บางครั้งตำแหน่งของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่วัดได้อาจเลื่อนไปด้วยค่ามุมที่สูงขึ้นเนื่องจากผลของความเค้นคงค้าง (Residual Stress) ในผิวสารเคลือบนั้นเอง ส่วนความเข้มของสัญญาณที่ได้อาจไม่เป็นไปตามค่ามาตรฐาน JCPDS เพราะเกิดการการจัดเรียงตัวในทิศทางที่ชอบ (Preferred Orientation) ของอะตอมในฟิล์ม นอกจากนี้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ยังสามารถให้ข้อมูลที่บอกถึงส่วนผสมทางเคมีของเฟส (Phase Composition) และค่าพารามิเตอร์ของแลตทิซ (Lattice Parameter)





ภาพที่ 2-20 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุที่มีความเข้มผลึก  
(Yoshiaki Kato, 1990)



(a)



(b)

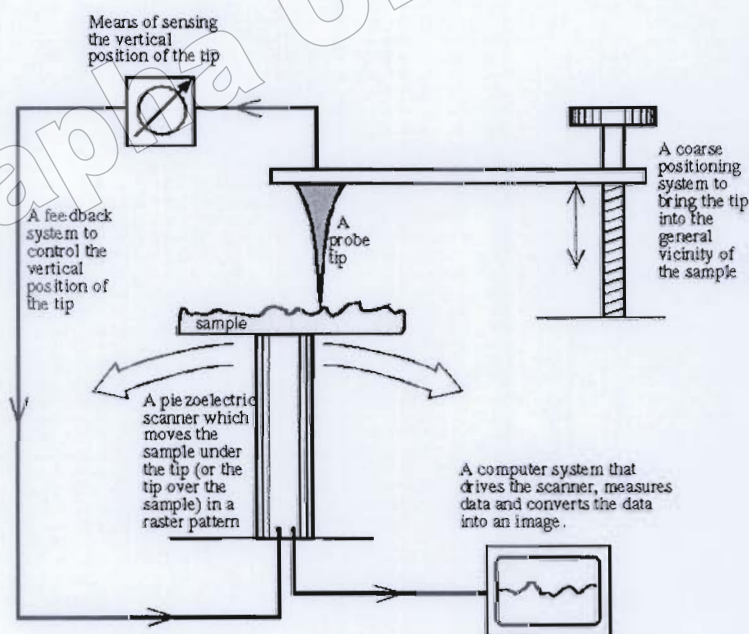


(c)

ภาพที่ 2-21 เครื่อง X-ray Diffractometer

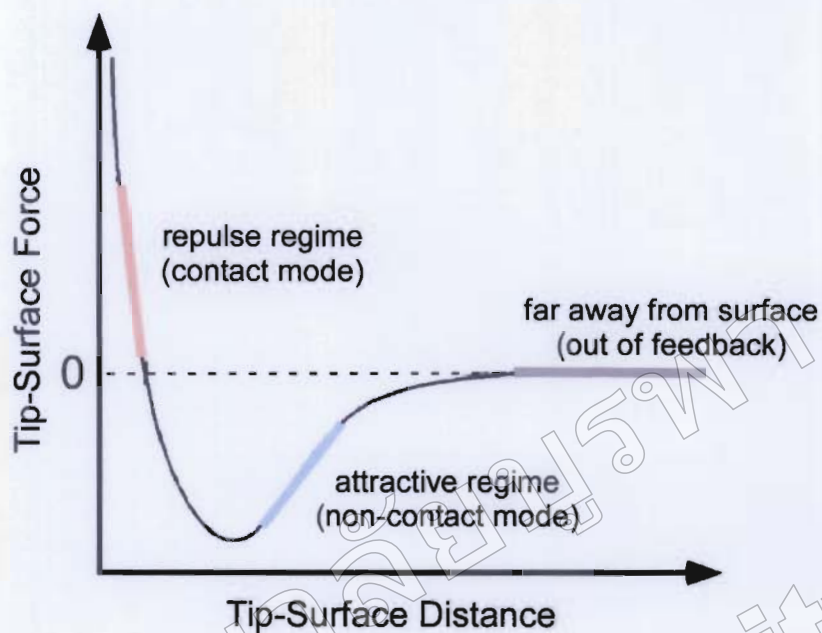
(a) เครื่อง X-ray Diffractometer (b) จอภาพแสดงผล (c) หัววัด

2. การศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยเทคนิคAFM ลักษณะเฉพาะสำคัญอีกอย่างหนึ่งของฟิล์มบางคือความหนาและลักษณะพื้นผิว เทคนิคที่นิยมใช้ในการศึกษาความหนาและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางในระดับนาโน คือ Atomic Force Microscopy (AFM) ซึ่ง จตุพร วุฒิกนกกาญจน์ (2542) ได้อธิบายหลักการทำงานของเครื่อง AFM ไว้ดังนี้ เทคนิค Atomic Force Microscopy เป็นการสร้างภาพของผิววัสดุจากแรงกระทำระหว่างผิววัสดุกับตัวตรวจวัดที่ทำจากเข็มขนาดเล็ก (Probe Tip) และเป็นเทคนิคหนึ่งในกลุ่มของ Scanning Probe Microscopy (SPM) ซึ่งเป็นกลุ่มเทคนิคที่สามารถใช้ในการศึกษาสภาพพื้นผิวของวัสดุประเภทต่าง ๆ ได้ หลักการพื้นฐานคือ การใช้เข็มตรวจวัดขนาดเล็กที่ทำจากซิลิคอนไนไตรด์ (Silicon Nitride;  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) เคลื่อนที่กวาด (Scan) ทั่วบริเวณต่าง ๆ ของผิววัสดุ โดยมีตัวเพียโซอิเล็กทริกสแกนเนอร์ (Piezoelectric Scanner) เป็นตัวควบคุม สภาพผิวที่แตกต่างกันไปก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกับเข็มตรวจวัดแตกต่างกันไป โดยตัวคานามีเข็มเกาะติดอยู่จะมีการโค้งงอ (Bending) ปริมาณการโค้งงอนี้สามารถตรวจวัดได้โดยใช้โฟโตดีเทคเตอร์ (Photo Detector) ดังภาพที่ 2-22 ภาพที่ได้จากเทคนิคนี้สอดคล้องตามสภาพพื้นผิวในแต่ละบริเวณที่ตรวจสอบสิ่งที่ทำให้คานามีเข็มเกาะอยู่เกิดการโค้งงอขึ้นก็คือ แรงกระทำระหว่างอะตอมซึ่งอาจเป็นแรงดึงดูดหรือแรงผลักก็ได้ขึ้นอยู่กับระยะห่างระหว่างอะตอมกับพื้นผิว ดังแสดงในภาพที่ 2-23



ภาพที่ 2-22 องค์ประกอบหลักของเครื่องมือ Scanning Probe Microscope

(อดิสร บุรณวงศ์, 2551)



ภาพที่ 2-23 ลักษณะของแรงกระทำระหว่างอะตอมที่เกิดขึ้นในระยะห่างระหว่างวัตถุต่าง ๆ (อดิศร บุรณวงศ์, 2551)



ภาพที่ 2-24 เครื่อง AFM แบบ Multimode (อดิศร บุรณวงศ์, 2551)



ภาพที่ 2-24 แสดงให้เห็นถึงเครื่อง Atomic Force Microscope รุ่น NanoScope IIIa บริเวณตรงกลางเป็นบริเวณที่ใช้วางชิ้นงาน โดยมีเข็มวัดวางอยู่ด้วย ส่วนที่บริเวณด้านบนของเครื่องมือมีกล้องจุลทรรศน์วิดีโอ (Video Microscope) ติดตั้งไว้เพื่อใช้สำหรับดูตำแหน่งของเข็มที่จะทำการวางลงบนบริเวณต่าง ๆ บนผิว ภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์วิดีโอนี้จะแสดงทางจอโทรทัศน์ นอกจากนี้ในบริเวณด้านบน มีแหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์และโฟโตดีเทคเตอร์ที่ใช้วัดการโค้งงอของคานยื่น

การเก็บข้อมูลด้วยเทคนิค AFM แบ่งออกเป็น 4 ลักษณะ (Mode) คือ

2.1 Contact Mode เป็นการศึกษาสภาพผิวชิ้นงานโดยการขยับให้เข็มไกล (Slide) ไปบนผิวงานซึ่งทำให้มีแรงผลักเกิดขึ้น เนื่องจากเข็มกับผิวงานอยู่ใกล้กันมาก แรงผลักนี้จะเปลี่ยนแปลงไปตามสภาพผิว ซึ่งทำให้มีการโก่งงอ (Deflection) ของคานยื่น (Cantilever) ที่มีเข็มยึดเกาะอยู่ที่ปลาย โดยปริมาณการโก่งงอจะเปลี่ยนแปลงสอดคล้องเป็นไปตามลักษณะของผิวงาน

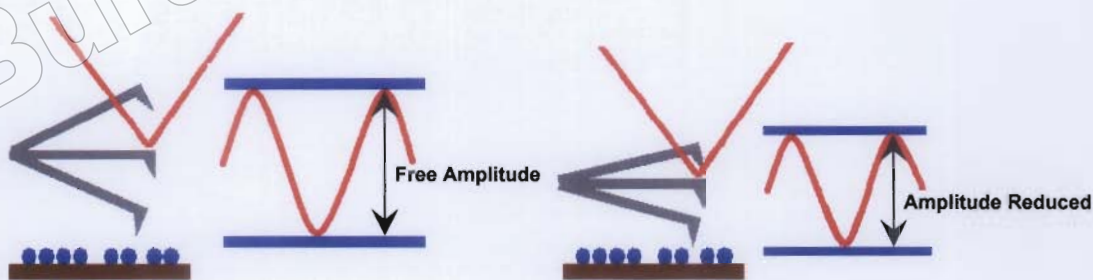
เทคนิคแบบ Contact Mode นี้มีข้อเสียคือ การลากให้เข็มตรวจวัดเคลื่อนที่ไถลข้ามไปยังบริเวณต่าง ๆ บนผิวงาน อาจทำให้พื้นผิววัสดุที่ศึกษาต่างไปจากสภาพเดิมที่แท้จริง หรืออาจเกิดความเสียหายขึ้นแก่ผิวงานได้ เช่น ภายใต้สภาวะบรรยากาศปกติซึ่งมีอากาศและความชื้นในอากาศ อาจเกิดหยดน้ำหรือสิ่งสกปรกบนผิวงาน ซึ่งเมื่อเข็มวัดเคลื่อนที่ไปสัมผัสกับผิวที่มีชั้นบาง ๆ ของหยดน้ำและสิ่งสกปรกดังกล่าว ทำให้มีแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิตและแรงดึงดูดให้ตัวคานที่มีเข็มยึดอยู่ที่ปลายเคลื่อนที่ลงมาสัมผัสกับชั้นดังกล่าว ทำให้แรงระหว่างเข็มกับผิวงานที่เกิดขึ้นโดยรวมเปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้ ยังอาจทำให้ผิวงานถูกทำลาย เช่น เกิดการฉีกขาดจากการลากเข็มไปบนผิวงาน

2.2 Non-Contact Mode เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าว จึงมีการพัฒนาเทคนิคแบบ Non-contact mode ขึ้นมา โดยในที่นี้ ตัวเข็มปลายแหลมจะถูกยกขึ้นมาให้มีระยะห่างเหนือผิวงานสูงมากขึ้น คือประมาณ 10 - 100 Å จึงไม่มีปัญหาเรื่องการทำลายโครงสร้างผิวงานโดยในกรณีนี้แรงกระทำระหว่างตัวคานที่มีเข็มปลายแหลมยึดเกาะอยู่กับผิวงานจะเป็นลักษณะแรงดึงดูดซึ่งเปลี่ยนแปลงไปตามรูปทรงของสภาพผิวงานเช่นเดียวกัน

วิธีนี้มีข้อจำกัดเกี่ยวกับความละเอียดของภาพที่ได้ คือ แรงดึงดูดประเภทแวนเดอร์วาลส์ (Van Der Waals) ที่เกิดขึ้นในกรณีนี้เป็นแรงที่อ่อนกว่าเมื่อเทียบกับแรงผลักที่เกิดขึ้นในกรณีของ Contact Mode ดังนั้นการตรวจสอบอาจไว (Sensitive) ต่อสิ่งแปลกปลอมที่อยู่บนผิวงาน เช่น หยดน้ำที่เกาะอยู่บนผิว

2.3 Tapping Mode เป็นเทคนิคที่รวมลักษณะการวัดแบบ Contact Mode และ Non-Contact Mode เข้าด้วยกัน กล่าวคือ ยังคงให้มีการสัมผัสกันระหว่างเข็มกับผิวงานในระยะที่ใกล้กันมาก เหมือนกับกรณีของ Contact Mode เพื่อให้เกิดภาพที่ชัดเจน ขณะเดียวกันก็ยังมี การสั่นหรือขยับเข็มปลายแหลมให้เคลื่อนที่ขึ้นลงไปพร้อม ๆ กับการเคลื่อนที่สแกนไปยังบริเวณต่าง ๆ บนผิวงาน ดังนั้นจึงเป็นการหลีกเลี่ยงปัญหาการลากไถลเข็มปลายแหลม ซึ่งจะทำให้เกิดการทำลายสภาพของผิวงานได้ เหมือนใน Contact Mode

ภาพที่ 2-25 แสดงการสั่นของคานในสภาวะอิสระหรือตอนเริ่มต้นที่ยังไม่เกิดการสัมผัสและขยับเคลื่อนที่ไปบนผิวงาน จะเห็นว่าแอมพลิจูดยังสูงอยู่เมื่อเทียบกับแอมพลิจูดที่เกิดจากการสั่นของคานเมื่อมีการแตะสัมผัส (Tapping) ลงบนผิวงาน เนื่องจากการสัมผัสกันนั้นจะมีการสูญเสียพลังงานของการสั่น ทำให้แอมพลิจูดของการสั่น (Oscillation Amplitude) ลดลงซึ่งค่าที่ลดลงนี้ ใช้เป็นตัววัดและบอกถึงลักษณะของสภาพพื้นผิวที่มีความสูงต่ำแตกต่างกันไป เช่นเมื่อเข็มตรวจวัดเคลื่อนที่ผ่านบริเวณผิวงานที่มีความนูนสูงขึ้นมา ตัวคานจะมีพื้นที่หรือแอมพลิจูดในการสั่นลดลง ในทางตรงข้าม เมื่อเข็มปลายแหลมเคลื่อนที่ผ่านบริเวณผิวที่มีการขยุบตัวหรือมีความลึกลงไปตัวคานจะมีพื้นที่ในการสั่นเพิ่มขึ้น และมีแอมพลิจูดสูงขึ้น (เข้าใกล้แอมพลิจูดสูงสุด ในสภาวะที่ยังไม่มีการทำการสแกน) แอมพลิจูดของการสั่นที่เปลี่ยนแปลงไปถูกวัดโดยแอมพลิจูดดีเทกเตอร์ (Amplitude Detector) แล้วส่งไปยังตัวควบคุม ซึ่งจะวัดสัญญาณพร้อมปรับระยะระหว่างเข็มกับ ผิวงานเพื่อรักษาค่าแอมพลิจูดของการสั่นให้คงที่ต่อไป จนกว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงของ แอมพลิจูดของการสั่นตามสภาพพื้นผิวในบริเวณถัดไป



ภาพที่ 2-25 ลักษณะการสั่นของคานที่มีเข็มติด

(อดิศร นูรณวงศ์, 2551)

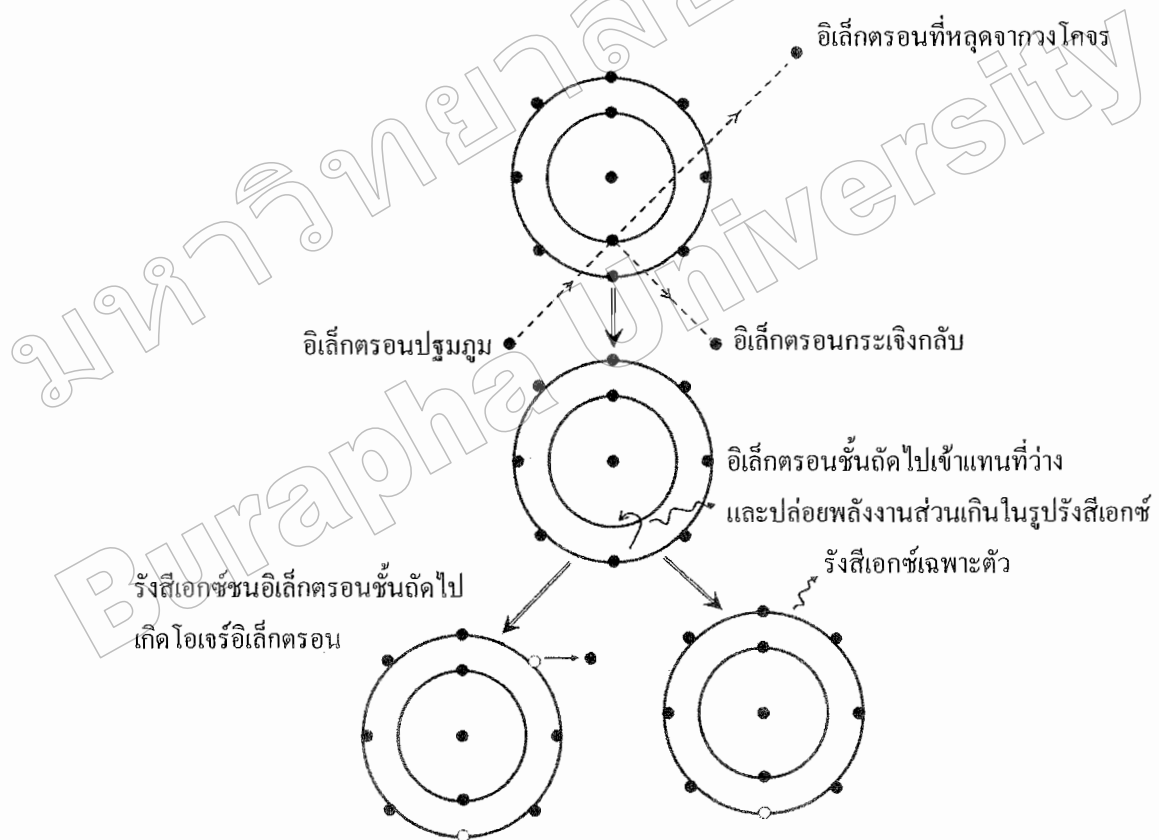
2.4 Force modulation mode สำหรับพื้นผิวของวัสดุที่มีองค์ประกอบหลายเฟส พบว่าเทคนิค AFM แบบ Force Modulation Mode เป็นที่นิยมใช้มาก โดยเทคนิคนี้เป็นการวัดและสร้างภาพของพื้นผิวชิ้นงานที่มีความแตกต่างของความแข็งแรง (Stiffness) ในแต่ละเฟสสูงกรณีนี้ตัวเข็มจะสแกนไปในลักษณะที่มีการสั่นในแนวตั้งฉากกับผิววัสดุด้วยแอมพลิจูดเล็กน้อย แต่มีความเร็วในการสั่นสูงกว่าการเคลื่อนที่สแกนของเข็ม และเมื่อตัวเข็มสัมผัสกับผิววัสดุจะเกิดแรงต้านจากผิวของวัสดุที่เกิดจากการสั่นทำให้ตัวคานงอ และถ้าหากแรงที่ทำให้ตัวคานสั่นลงที่พื้นผิวบริเวณที่แข็งกว่าจะทำให้เกิดการต้านต่อการสั่นในแนวตั้งของตัวคานมากกว่า และจึงทำให้ตัวคานงอมากกว่า ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงของแอมพลิจูดที่เกิดจากการโค้งงอของตัวคานจึงนำมาใช้วัดเปรียบเทียบความแข็งที่บริเวณต่าง ๆ ของผิวงาน

หลักการของวิธี Tapping Mode กับ Force Modulation Mode คล้ายกันที่มีการสั่นของเข็มในแนวตั้งพร้อมกับมีการสแกนไปในพื้นผิวชิ้นงาน อย่างไรก็ตามทั้ง 2 เทคนิค จะมีความแตกต่างกัน คือ ในกรณี Force Modulation Mode จะสั่นด้วยความเร็วสูงกว่า (สูงกว่าความเร็วในการสแกน) และการวัดแอมพลิจูดที่เกิดจากการบิดงอของคาน เป็นการวัดเนื่องจากผลของแรงต้านการสั่น เมื่อมีการสัมผัสของเข็มกับผิวงาน ในขณะที่ Tapping Mode จะเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงแอมพลิจูดของการสั่นของคานที่เปลี่ยนแปลงไป (ลดลง) เนื่องมาจากมีการสูญเสียพลังงานไปเมื่อมีการสัมผัสผิวงานที่มีระดับความสูงต่ำแตกต่างกัน

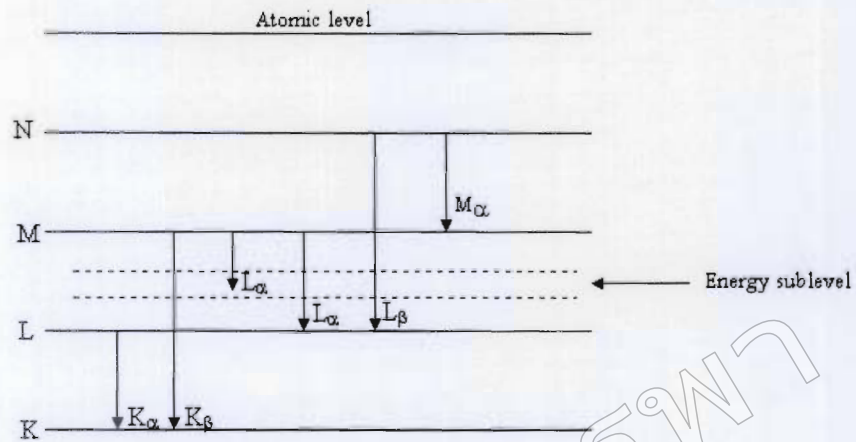
3. การศึกษาองค์ประกอบธาตุทางเคมีด้วยเทคนิค EDX ลักษณะเฉพาะอีกประการหนึ่งที่สำคัญของฟิล์มบางคือ องค์ประกอบธาตุทางเคมี เทคนิคที่ใช้ในการศึกษาองค์ประกอบธาตุทางเคมี คือ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ซึ่ง วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา (2543) ได้อธิบายหลักการการทำงานของเครื่องไว้ดังนี้ เมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม เช่น ชั้น K หรือ L แล้วเกิดการถ่ายโอนพลังงานให้แก่อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนชั้นในที่ได้รับพลังงานดังกล่าวมีพลังงานสูงขึ้นเกินพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นโคจร จึงหลุดออกมาจากวงโคจรและทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นโคจร จากนั้นอะตอมที่อยู่ในสถานะถูกระตุ้นลดระดับพลังงานลงสู่สภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น ( $10^{-15}$  วินาที) โดยอิเล็กตรอนของวงจรรชั้นถัดออกไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงจรถัดขึ้นที่เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน ด้วยการปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปของรังสีเอกซ์ แล้วอิเล็กตรอนจะเข้าแทนที่ พลังงานส่วนเกินนี้มีพลังงานเท่ากับความต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะชั้นโคจรของอิเล็กตรอนและเฉพาะของธาตุ จึงมีค่าพลังงานเฉพาะค่า เรียกรังสีชนิดนี้ว่า “รังสีเอกซ์เฉพาะตัว” ดังแสดงในภาพที่ 2-26 และภาพที่ 2-27



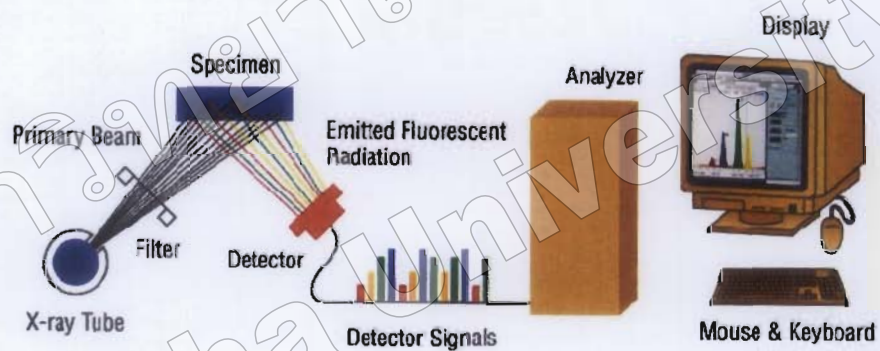
ในระบบการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์แบบ EDX หัววัดรังสีที่นิยมใช้ในปัจจุบัน คือ หัววัดรังสีแบบ Si (Li) ซึ่งเหมาะสำหรับการวัดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่มีพลังงานในช่วง 1 ถึง 30 keV หรือหัววัดชนิดเจอร์มาเนียมความบริสุทธิ์สูง (High Purity Germanium; HPGe) ซึ่งสามารถวัดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวได้ช่วงกว้าง คือ 3 ถึง 200 keV โดยหัววัดรังสีเอกซ์ทั้งสอง 2 แบบ จะเปลี่ยนพลังงานของรังสีให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าในรูปของศักย์ไฟฟ้า โดยขนาดของสัญญาณไฟฟ้าที่ทางออกของหัววัดจะเป็นปฏิภาคโดยตรงกับพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบบนหัววัด จากนั้นวงจรขยายแบบช่องเดี่ยวหรือหลายช่องจะเก็บสัญญาณไฟฟ้าจากหัววัดในหน่วยความจำที่อยู่ภายในเครื่อง และแสดงผลวิเคราะห์บนจอภาพในรูปของสเปกตรัม พร้อมทั้งผลวิเคราะห์เชิงปริมาณและคุณภาพ โดยโปรแกรมสำเร็จรูปดังภาพที่ 2-28 และภาพที่ 2-29



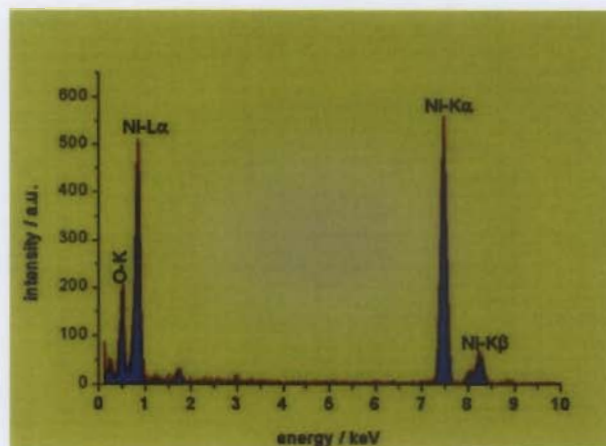
ภาพที่ 2-26 การกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวโดยใช้ลำอิเล็กตรอน  
(วีระศักดิ์ อุทุมภิกษเดชา และคณะ, 2543)



ภาพที่ 2-27 การเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่ระดับพลังงานของชั้น โกลรต่าง ๆ  
(วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา และคณะ, 2543)



ภาพที่ 2-28 องค์ประกอบหลักของเครื่องมือ Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX)  
(อมรรัตน์ คำบุญ , 2551)



ภาพที่ 2-29 ตัวอย่างการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุทางเคมีด้วยเทคนิค EDX

4. การวัดสี สี เป็นลักษณะทางกายภาพที่เห็นได้แต่ไม่สามารถบอกปริมาณได้ชัดเจน เนื่องจากการมองเห็นและเปรียบเทียบความเข้มสีด้วยสายตา (Visual Colorimetry) มีความถูกต้องและแม่นยำต่ำ ต่อมาได้มีการนำตัวไวแสง (Photo sensor) มาใช้แทนการเปรียบเทียบด้วยสายตา เครื่องมือที่ใช้ตัวไวแสงมีชื่อว่า “Photoelectric Colorimeter” อาศัยความสามารถในการดูดกลืนแสงหรือปล่อยแสงที่มีความยาวคลื่น (Spectrum) ต่างกัน หลังจากนั้นได้พัฒนาเครื่องมือที่สามารถวัดความเข้มแสงช่วงความยาวคลื่นแคบๆ อย่างต่อเนื่องได้ตามความต้องการและใช้ตัวไวแสงที่มีประสิทธิภาพสูงเครื่องมือดังกล่าวถูกเรียกว่า “สเปกโตรโฟโตมิเตอร์” (Spectrophotometer)

การวัดสีมีหลายระบบ ทัศนัย ทองทิพย์พรหม (2550) ได้อธิบายไว้ดังนี้ สำหรับ Spectrophotometer ที่สามารถวัดสีของวัตถุออกมาเป็นตัวเลขได้ โดยที่วัดปริมาณการสะท้อนแสงของวัตถุเทียบกับมาตรฐานอ้างอิงที่เป็น Reflectance Curve วัตถุที่มีสีแตกต่างกันจะมี Reflectance Curve ต่างกันวัตถุที่มีสีต่างกันเมื่อสะท้อนแสงของสีนั้นออกมาก็มีความยาวคลื่นต่างกัน โดยที่ สีน้ำเงิน มีความยาวคลื่นที่ 430-460 nm สีเขียวมีความยาวคลื่นที่ 500-580 nm สีแดงมีความยาวคลื่นที่ 620-780 nm ระบบการวัดสีในเครื่อง Spectrophotometer มีอยู่หลายระบบดังนี้

4.1 ระบบ Munsell เป็นระบบที่ได้มีการพัฒนามาก่อนการนำเครื่องมือวัดสีมาใช้ในการวัดสี โดยการใช้สายตาและอาศัยสมบัติของการมองเห็นสีคือ Hue, Lightness และ Chroma ซึ่งต้องอาศัยประสบการณ์ความคิดของมนุษย์ในการวัดสี ระบบนี้จัดเป็นระบบที่ตรงกับที่สายตามนุษย์มองเห็นสีแตกต่างกันเป็นช่วงที่เท่า ๆ กัน

4.2 ระบบ Tristimulus Value ค่าที่หาได้ออกมาเป็น X, Y, Z โดยค่านี้ระบุเป็นค่าสีแดง สีเขียว และสีน้ำเงิน ตามลำดับ แต่ค่าที่ได้ยังขาดความสัมพันธ์ระหว่างกันของสีที่มองเห็น จึงไม่สามารถที่นำมาใช้ประโยชน์อะไรได้มาก

4.3 ระบบ CIE Chromaticity coordinate เป็นวิธีการที่สามารถระบุความหมายของสีได้ชัดเจนขึ้น ซึ่งค่าที่ได้เป็น

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

โดยที่ค่า x และ y เป็นค่าที่ระบุความเป็นสี ส่วนความสว่างของสีเป็นค่า Y แต่วิธีการวัดสีโดยวิธีการนี้ไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในการบอกค่าความแตกต่างของสีได้ดี

4.4 ระบบ CIE  $L^*a^*b^*$  เป็นวิธีการวัดสีโดยกำหนดเป็นค่าปริภูมิสี (Color Space)

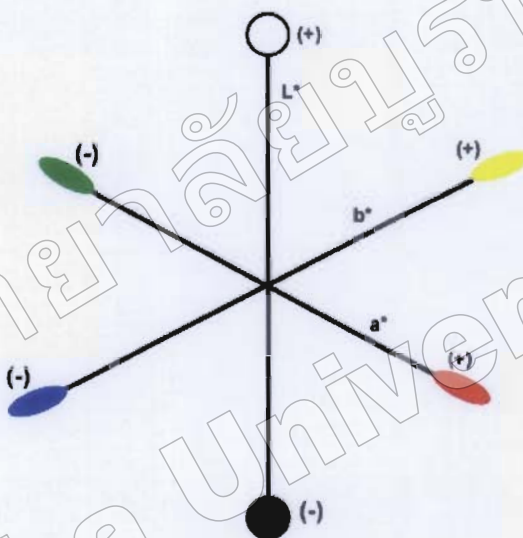
ขึ้นมา ดังรูปที่ 2-30 โดยกำหนดให้  $L^*$  เป็นค่าความสว่าง (Lightness) มีค่าอยู่ระหว่าง 0 - 100

แกน  $a^*$  ที่เป็น + สีจะเบนไปในทิศทางสีแดง

แกน  $a^*$  ที่เป็น - สีจะเบนไปในทิศทางสีเขียว

แกน  $b^*$  ที่เป็น + สีจะเบนไปในทิศทางสีเหลือง

แกน  $b^*$  ที่เป็น - สีจะเบนไปในทิศทางสีน้ำเงิน



ภาพที่ 2-30 ค่าปริภูมิสีระบบ CIE  $L^*a^*b^*$  (Gharaibeh et al., 2007)



ภาพที่ 2-31 เครื่อง Spectrophotometer Untra scan XE

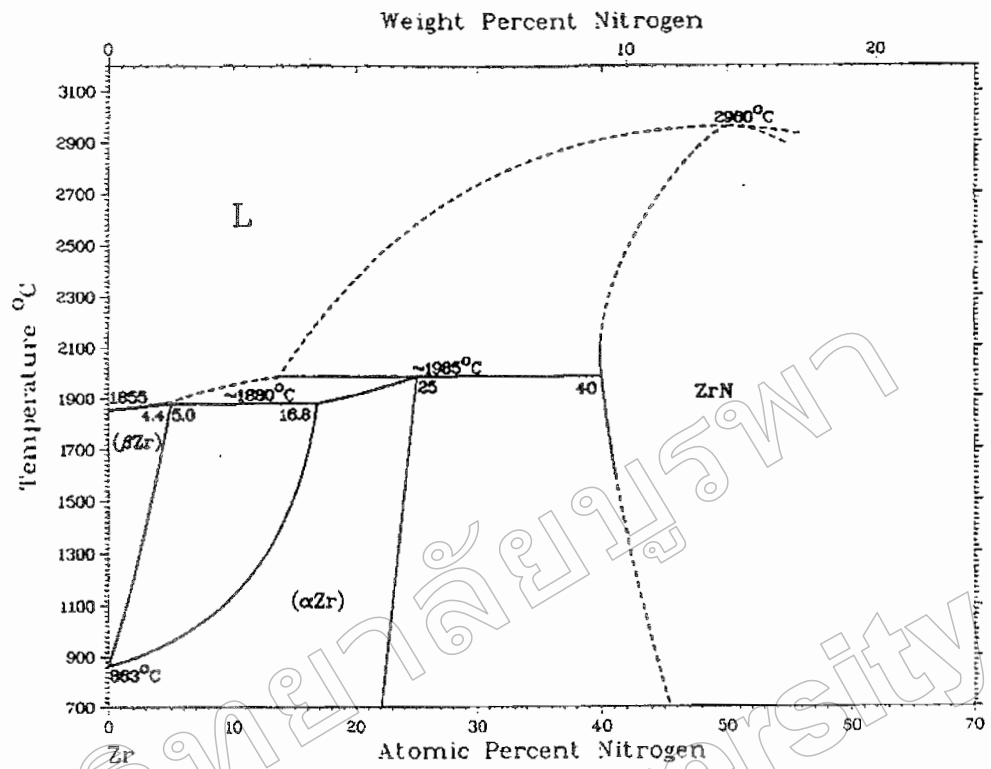
## ฟิล์มเซอร์โคเนียมไนไตรด์

เซอร์โคเนียมไนไตรด์เป็นสารประกอบของธาตุทรานซิชันหมู่ 4 (IVB) ซึ่งมีสมบัติที่เหมาะสมสำหรับประยุกต์ใช้ในงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ เนื่องจาก มีความแข็งแรงสูงประมาณ 4000 H<sub>r</sub> (Holleck, 1986) สีทองสวยงาม จึงมีการประยุกต์ใช้เซอร์โคเนียมไนไตรด์เพื่อเคลือบสวยงาม เคลือบแข็ง ตัวอย่างเช่น อุตสาหกรรมเครื่องประดับ นาฬิกาข้อมือ ที่ใช้เซอร์โคเนียมไนไตรด์เคลือบผิวเพื่อเพิ่มความสวยงาม หรืออุปกรณ์ เครื่องมือทางอุตสาหกรรม ใช้เซอร์โคเนียมไนไตรด์เคลือบผิวป้องกันการสึกหรอ เพื่อยืดอายุการใช้งาน เป็นต้น นอกจากนี้ สารประกอบเซอร์โคเนียมไนไตรด์ยังได้รับการอนุมัติจาก FDA (Federal Drug Administration) ให้สามารถใช้กับเครื่องมือแพทย์และอุตสาหกรรมอาหารได้

กฎของเฮก (The Hägg Rule) ได้ระบุว่าโครงสร้างของโลหะทรานซิชัน ไฮไดรด์ (Hydrides) คาร์ไบด์ (Carbides) ไนไตรด์ (Nitrides) และ โบไรด์ (Borides) สามารถหาได้จากการคำนวณอัตราส่วนของรัศมีอะตอมของธาตุเหล่านี้กับโลหะทรานซิชัน จากนั้นเปรียบเทียบกับค่า 0.59 (Sundgren & Hentzell, 1986) หากมีค่าน้อยกว่า 0.59 จะเกิดโครงสร้างอย่างง่าย แต่ถ้ามีค่ามากกว่า 0.59 จะเกิดรูปแบบโครงสร้างที่ซับซ้อน ซึ่งตามกฎของเฮกแล้ว เซอร์โคเนียมไนไตรด์ (ZrN) มีโครงสร้างผลึกแบบโซเดียมคลอไรด์ (NaCl)

เซอร์โคเนียมไนไตรด์ ที่มีโครงสร้างผลึกแบบโซเดียมคลอไรด์ คือสารประกอบที่ประกอบด้วยอะตอมเซอร์โคเนียมบรรจุอยู่ที่ตำแหน่งแลตทิซของเอฟซีซี (fcc) และอะตอมไนโตรเจนแทรกอยู่ระหว่างตำแหน่งของอะตอมเซอร์โคเนียม (Octahedral Site) (Chou, Yu, & Huang, 2002) โดยฟิล์มเซอร์โคเนียมไนไตรด์มีค่ามอดูลัสของยัง (Young's Modulus) มากถึง 460 GPa (Török, Perry, Chollet, & Sproul, 1987) มีสีทองและค่าคงที่แลตทิซ (Lattice Parameter) เท่ากับ 4.584 Å (Musil & Wolfe, 1993) จุดหลอมเหลวของฟิล์มเซอร์โคเนียมไนไตรด์เท่ากับ 2980 °C และมีสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำประมาณ 13.6  $\mu\Omega$  cm (Jin & Maruno, 1991) อย่างไรก็ตาม โครงสร้างและลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์จะขึ้นอยู่กับเทคนิคและเงื่อนไขในการเตรียมฟิล์ม โดยไดอะแกรมของเฟสเซอร์โคเนียมไนไตรด์แสดงดังภาพที่ 2-32





ภาพที่ 2-32 โคอะแกรมของเฟสเซอร์โคเนียมไนไตรด์ (Groudeva-Zotova, Kaltoven, & Sebal, 1993)

## งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Budke, Krempel-Hesse, Maidhof, and Schüssler (1999) ศึกษาความคงทนต่อการกัดกร่อนและการเปลี่ยนแปลงสีของเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีแอคทีฟดีซีสไปดเตอร์ริง เพื่อนำไปใช้ในการพัฒนาการเคลือบแข็งในอุตสาหกรรมสุภภัณฑ์ โดยทดลองเคลือบฟิล์มเซอร์โคเนียมไนไตรด์บนเหล็กที่มีความหยาบผิวเท่ากับ  $0.6 \mu\text{m}$  และซิลิกอนที่มีความหยาบผิวเท่ากับ  $0.05 \mu\text{m}$  แล้วนำมาทดสอบกับน้ำร้อนที่ไม่มีประจุที่อุณหภูมิ  $80^\circ\text{C}$  นาน 8 ชั่วโมงวิเคราะห์ด้วย XPS, TEM, Spectrophotometer หลังการทดสอบการกัดกร่อน พบว่า สีเหลืองทองของเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบบนซิลิกอนเปลี่ยนแปลงไปน้อยมากจนแทบสังเกตด้วยตาไม่เห็น ต่างจากสีที่เคลือบบนเหล็กกล้าที่มีสีและลักษณะของพื้นผิวเปลี่ยนไปจนสังเกตได้ชัด ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้เป็นผลจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทั้งนี้ฟิล์มเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่ให้สีเหลืองทองนั้นจะทนต่อการกัดกร่อนได้ดี

Ramana et al. (2000) ศึกษาการเตรียมฟิล์มเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ด้วยวิธีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสไปดเตอร์ริง ที่ความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนต่าง ๆ กัน เพื่อศึกษองศาประกอบของฟิล์มความหนาและความแข็ง ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, Photon elastic backscattering (Photon elastic backscattering spectrometry involving  $^{14}\text{N}(p, p)^{14}\text{N}$  reaction) และ J-H model จากการศึกษาพบว่าที่ความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนในช่วง 7-14 % พบระนาบ (111) เป็น preferred orientation ขณะที่ความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนในช่วง 14-28 % พบระนาบ (200) เป็น preferred orientation ฟิล์มมีสีทอง เมื่อความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นความสว่างของสีเซอร์โคเนียมไนไตรด์ลดลง

Nose, Zhou, Honbo, Yokota, and Saji (2001) ศึกษาสีของฟิล์มไทเทเนียมและเซอร์โคเนียมเมื่อแปรค่าความดันแก๊สย่อยไนโตรเจนและอาร์กอน วัดสีของฟิล์มและแสดงด้วยปริมาณ x และ y ที่บ่งบอกสี และ Y บ่งบอกความสว่าง ตามมาตรฐานระบบสี CIE-Lab จากการศึกษาพบว่า (1) สีของเซอร์โคเนียมไนไตรด์ไวต่อความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนมากกว่า สีของไทเทเนียมไนไตรด์ (2) สีทองของเซอร์โคเนียมไนไตรด์ มีความสว่างมากที่สุดในช่วงการเคลือบที่ความดันสูงกว่า  $0.3 \text{ Pa}$  ในทางกลับกัน สีทองของไทเทเนียมไนไตรด์ มีความสว่างมากที่สุดพบที่ความดันต่ำกว่า  $0.15 \text{ Pa}$  เท่านั้น (3) เซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ มีสีคล้ายทองแต่ค่อนข้างซีดกว่าเล็กน้อย และมีสว่างเหมือนกับทองบริสุทธิ์ 24-กะรัต ส่วนไทเทเนียมไนไตรด์ก็สามารถเคลือบให้มีสีทอง โดยสีจะเหมือนทองมากกว่าเซอร์โคเนียมไนไตรด์ แต่ความสว่างจะน้อยกว่าเล็กน้อยเมื่อเทียบกับทองบริสุทธิ์ 24-กะรัต (4) ปริมาณออกซิเจนในไทเทเนียมไนไตรด์ เพิ่มขึ้นเมื่อความดันย่อยแก๊สอาร์กอนเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นแนวโน้มที่สอดคล้องกับการสะท้อนความสว่างและความต้านทานไฟฟ้าของวัสดุต่อความดันย่อยแก๊สอาร์กอน

Benia, Guemmaz, Schmerber, Mosser, and Parlebas (2002) ศึกษาสมบัติของ เซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่มีอัตราส่วนองค์ประกอบทางเคมีที่ไม่เหมาะสม (non-stoichiometric) ที่เตรียมด้วยวิธีแอคทีฟดิซิแมกนีตรอนสปัตเตอริง อัตราไหล่แก๊สไนโตรเจนมีผลต่อโครงสร้าง สมบัติทางแสงและไฟฟ้าเป็นตัวแปรสำคัญที่ทำให้เกิด เซอร์โคเนียมไนไตรด์แบบ non-stoichiometric การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มใช้เทคนิคต่าง ๆ ดังนี้คือ RBS, XRD, Reflectometry และ Four Point Probe จากผลการทดลองพบว่า อัตราเคลือบลดลงเมื่ออัตราไหล่ แก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น เซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่อัตราไหล่ของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 4 sccm ฟิล์มมี ลักษณะโครงสร้างแบบ โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำสุด และฟิล์มมีสีทอง เมื่ออัตราไหล่แก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ฟิล์มจะกลายเป็นออสถุานและมีแนวโน้มเป็นออสถุานมาก ขึ้นโดยมีลักษณะโปร่งแสงและไม่นำไฟฟ้า อย่างไรก็ตาม อัตราไหล่ของแก๊สไนโตรเจน 9 sccm อัตราส่วนของอะตอมเซอร์โคเนียมต่อไนโตรเจน เข้าใกล้ 1.33 และฟิล์มจะแสดงสมบัติและ ลักษณะของเฟส  $Zr_3N_4$

Niyomsoan, Grant, Olson, and Mishra (2002) ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสีเซอร์โคเนียม ไนไตรด์ ( $ZrN$ ) และไทเทเนียมไนไตรด์ ( $TiN$ ) ที่ได้จากอัตราส่วนอะตอมของโลหะทรานซิชันกับ ไนโตรเจนและอาจมีออกซิเจนปนอยู่ด้วย การเตรียมฟิล์มบางนี้ใช้วิธี Cathodic Arc ฟิล์มที่เป็น stoichiometric ได้จากการแปรค่าอัตราไหล่แก๊สไนโตรเจนกับความดันรวมในห้องเคลือบ และ ควบคุมความหนาฟิล์มที่ 0.5 ไมโครเมตร ปริมาณของออกซิเจนมีความสัมพันธ์กับสีของฟิล์มคือ การสะท้อนของสเปกตรัมจากฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ( $ZrN$ ) และไทเทเนียมไนไตรด์ ( $TiN$ ) โดยวัดจากช่วงความถี่ที่ตามองเห็นโดยบอกค่าสีในระบบ  $L^*a^*b^*$  การเพิ่มของอะตอมโลหะ ทรานซิชันกับไนโตรเจนทำให้การสะท้อนสีของฟิล์มมีความสว่างลดลงเข้าสู่สีเหลืองที่ขุ่นเรื่อย ๆ การเปลี่ยนแปลงของปริมาณสารสัมพันธ์ไม่เปลี่ยนแปลง แต่สีของไทเทเนียมไนไตรด์ ( $TiN$ ) มีการ เปลี่ยนแปลงชัดกว่าสีของเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ( $ZrN$ ) การเปลี่ยนแปลงของปริมาณออกซิเจนใน ฟิล์มมีผลต่อการเปลี่ยนสีเหมือนกับการเปลี่ยนแปลงของปริมาณไนโตรเจน ดังนั้นออกซิเจนที่พบ ในฟิล์มได้ทำหน้าที่คล้ายกับไนโตรเจน คือสามารถจับตัวกับอิเล็กตรอนอิสระของโลหะทรานซิชัน

Hu, Li, and Fang (2003) ศึกษาหาลักษณะของผลึกที่เหมาะสมและสภาพต้านทานไฟฟ้า สำหรับฟิล์มเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ( $ZrN_x$ ) ที่เหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้กับอุปกรณ์ อิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งได้ทำการศึกษาผลของอัตราไหล่ของแก๊ส  $N_2 : (N_2 + Ar)$  และอุณหภูมิวัสดุ รองรับที่มีต่อสมบัติของฟิล์มที่เคลือบบนกระจกด้วยวิธีแอคทีฟ ดิซิ สปัตเตอริง จากการตรวจสอบ ในช่วงอัตราไหล่ของแก๊ส 4-24 % ฟิล์มแสดงโครงสร้างแบบเฟสซึโซเดียมคลอไรด์ (fcc NaCl) โดยที่อัตราไหล่ของแก๊ส ( $N_2$ ) ในช่วง 5-12 % แสดงระนาบ (1 1 1) และ (2 0 0) ในช่วง 12-24 % จะ

แสดงระนาบ (1 1 1) เท่านั้น และในช่วงอัตราไหลของแก๊สมากกว่า 24% จะมีลักษณะโครงสร้างเป็นออสถินฐาน และสภาพต้านทานไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นในช่วงอัตราการไหลของแก๊ส 5-24% ทั้งนี้ยังสามารถควบคุมแนวโน้มของผลของสภาพต้านทานไฟฟ้าได้โดยการเปลี่ยนอุณหภูมิวัสดุรองรับ

Liu and Yang (2003) ได้เตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์โดย วิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง เพื่อศึกษาอัตราส่วนอะตอม เฟส Texture และสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ โดยศึกษาพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่มีผลต่อการเกิดฟิล์ม คือ อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน กำลังไฟฟ้า ระยะห่างระหว่างเป้ากับวัสดุรองรับและการไบแอสวัสดุรองรับ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค Four-Point- Probe, EPMA และ XRD พบว่าแต่ละพารามิเตอร์ไม่เพียงแต่ส่งผลต่อผลึกเท่านั้น ยังมีผลต่อ Texture และการเจือปนของออกซิเจนในฟิล์มบางด้วย ซึ่งการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของธาตุในฟิล์มก็จะแตกต่างกันตามพารามิเตอร์ที่ใช้ นอกจากนี้การเกิดฟิล์มเซอร์โคเนียมไนไตรด์แบบ Zr-Rich, Stoichiometric และ N-Rich นั้น เป็นผลมาจากการแปรค่าอัตราไหลไนโตรเจนหรือการไบแอสศักย์ไฟฟ้าแก่วัสดุรองรับ ซึ่งช่วงของการเกิดเฟสของฟิล์มเซอร์โคเนียมไนไตรด์ แบบ Stoichiometric จะแคบมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำที่สุด และ (2 0 0) Texture Coefficient มีค่าสูงสุด ทั้งนี้ยังเกิดเฟส  $Zr_2N$  ของฟิล์มเซอร์โคเนียมไนไตรด์ปรากฏอยู่ด้วย จากการแปรค่าการไบแอสศักย์ไฟฟ้าแก่วัสดุรองรับ

Ben, Guemmaz, Schmerber, Mosser, and Parlebas (2004) งานวิจัยนี้ศึกษาฟิล์มเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงโดยกำหนดอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน ตั้งแต่ 1-9 sccm เพื่อวัดค่าของสภาพความต้านทานไฟฟ้า, บันทึกรูปแบบของ XRD, RBS และการสะท้อนแสง ฟิล์มที่ได้มีลักษณะโครงสร้างผลึกโดยที่ไนโตรเจนได้เข้าไปทำให้เกิดสมบัติทางแสง จากแบบจำลองการสะท้อนแสงตามแบบจำลองของ Drude เป็นการทดสอบสำหรับตัวอย่างฟิล์มเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ที่เป็นแบบ Stoichiometric และ Sub-Stoichiometric ในตัวอย่างฟิล์มเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เป็นแบบ Over-Stoichiometric จะต้องขยายแบบจำลองของ Drude ในงานนี้ได้พิจารณาฟิล์มเซอร์โคเนียมไนไตรด์แบบ Stoichiometric เพื่อเปรียบเทียบดัชนีทางแสง  $n$  และ  $k$  โดยอนุมานว่าพารามิเตอร์ที่กำหนดนั้นได้ค่าแสงพอดี ตามที่ได้ศึกษาบทความงานวิจัย นอกจากนี้งานวิจัยได้กำหนด “ความต้านทานแสง” เทียบกับตัวอย่างของงานวิจัยอื่น “ความต้านทานไฟฟ้า” ศึกษาด้วยวิธี Four-Point-Probe และได้เห็นว่าการรวมตัวระหว่างเส้นโค้งทั้งสองยืนยันได้ว่าแบบจำลองเส้นโค้งจากการสะท้อนนี้พอดีกับการรวมตัวของสารประกอบ

Augera, Araiza, Falcony, Sánchez, and Albella (2007) ศึกษาชั้นเคลือบเซอรโคเนียมไนไตรด์ ที่เคลือบด้วยวิธีอาร์เอฟสปีดเตอริง โดยใช้อัตราไหลของแก๊ส  $\text{Ar}/\text{N}_2$  ที่แตกต่างกัน (5:1, 5:5, 1:5) ภายหลังการเคลือบนำชั้นเคลือบที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ  $500^\circ\text{C}$  ในบรรยากาศออกซิเจนเพื่อทดสอบความเสถียรของชั้นเคลือบ และการเกิดออกไซด์ไนไตรด์ (Oxynitride) ในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี ความหยาบผิว โครงสร้าง ตลอดจนสมบัติเชิงกลและไตรโบโลยีของชั้นเคลือบที่ได้จากการเคลือบและชั้นเคลือบที่ผ่านการอบอ่อน วัดด้วย EDS, AFM, XRD, Nanoindentation และ pin-on-disk ตามลำดับซึ่งพารามิเตอร์ในการเคลือบจะเป็นตัวกำหนดอัตราเคลือบ โครงสร้างผลึกและความหยาบผิว ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อสมบัติเชิงกลและไตรโบโลยีของชั้นเคลือบ จากการทดลองพบว่าสมบัติเชิงกลและไตรโบโลยีที่ดีที่สุดตลอดจนอัตราการเกิดฟิล์มสูงสุดจะเกิดขึ้นกับฟิล์มที่เคลือบภายใต้เงื่อนไขของอัตราไหลแก๊ส  $\text{Ar}:\text{N}_2$  เท่ากับ 5 sccm : 1 sccm ชั้นเคลือบที่ไม่ผ่านการอบอ่อนมีการสึกหรอต่ำ แต่เมื่อนำไปผ่านการอบอ่อน พบว่าชั้นเคลือบมีความแข็งเพิ่มขึ้น ทำให้ชั้นเคลือบนี้เหมาะสำหรับนำไปใช้เป็นชั้นป้องกัน

Fragiel et al. (2008) ศึกษาการเตรียมฟิล์มเซอรโคเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีอีแควติฟอันบาลานซ์แมกนีตรอนสปีดเตอริงที่ความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนแตกต่างกันบนสแตนเลส และทดสอบสมบัติเชิงกลของฟิล์ม ด้วยเทคนิคนาโนอินเดนเทชัน (Nanoindentation) โดยใช้หัวกดเบิร์กโควิช (Berkovich Indenter) ทำการทดสอบด้วยแรงกดตั้งแต่ 120 – 9,000  $\mu\text{N}$  และทดสอบความทนต่อการสึกหรอของผิวฟิล์มด้วยเทคนิค Ball-On-Disc Tribometer ภายใต้แรงกดปกติ 2 N พบว่าความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนมีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อความแข็งและสอดคล้องกับค่า Young's Modulus ของฟิล์ม และยังพบว่าความเพิ่มขึ้นของความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนจาก  $1 \times 10^{-4}$  Torr ถึง  $10 \times 10^{-4}$  Torr โดยค่าความแข็งและค่า Young's Modulus จะลดลงจาก 26 ถึง 20 GPa และ 360 ถึง 280 GPa ตามลำดับ ผลจากเทคนิค Nanoindentation ยังพบว่าชั้นของออกไซด์ (หนาประมาณ 10 nm) เกิดอยู่บนผิวของฟิล์มเซอรโคเนียมไนไตรด์ด้วย ทั้งนี้เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มจึงเป็นกลไกสำคัญในการกำหนดสมบัติเชิงกล