

มหาวิทยาลัยบูรพา
Burapha University

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การคำนวณค่าคงที่แลตทิซ (Lattice Constants) และขนาดผลึก (Crystallite Size)

การคำนวณค่าคงที่แลตทิซ (Lattice Constants)

แลตทิซ ผลึกและหน่วยเซลล์

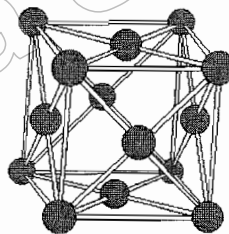
วัสดุต่าง ๆ มีโครงสร้างภายในแตกต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นกับรูปแบบการจัดอะตอมหรือไอออนในโครงสร้าง ถ้าอะตอมหรือไอออนในโครงสร้าง ถ้าอะตอมไอออนมีรูปแบบเฉพาะของการจัดตัว และซ้ำรูปแบบนั้นอย่างสม่ำเสมอทั้ง 3 มิติ ก็จะได้ โครงสร้างผลึก (crystal structure) วัสดุที่มีโครงสร้างผลึก ได้แก่ เซรามิกส์ โลหะ และโลหะผสมชนิดต่าง ๆ ในสภาพของแข็ง เป็นต้น ความหมายของผลึกอธิบายโดยง่าย

ผลึก (crystal) = แลตทิซ (lattice) + อะตอมมูลฐาน (basic atom)

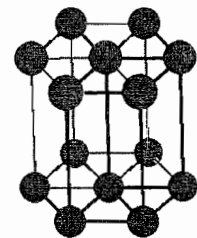
แลตทิซ คือ โครงข่าย 3 มิติ จุดตัดของโครงข่ายเรียกว่า จุดแลตทิซ (lattice point) สิ่งที่อยู่รอบจุดแลตทิซทุกจุดจะเหมือนกัน ตำแหน่งที่เป็นจุดแลตทิซ 1 จุด แทนอะตอม 1 อะตอม และเรียกอะตอมทั้งหมดที่อยู่ในโครงข่ายว่าอะตอมมูลฐาน ดังนั้น ผลึก ก็คือแลตทิซ ที่มีอะตอมเข้าไปอยู่อย่างสม่ำเสมอในรูปแบบใดรูปแบบหนึ่ง การซ้ำกันภายในหน่วยแลตทิซทำให้สามารถแบ่งแลตทิซออกเป็นหน่วยย่อยได้ หน่วยย่อยที่เล็กที่สุดที่ยังคงมีรูปแบบและสมบัติเช่นเดียวกันกับผลึก เรียกว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) สำหรับค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant) ของหน่วยเซลล์ บอกถึงขนาดและรูปร่างของหน่วยเซลล์นั้น



Body Centered Cubic; BCC

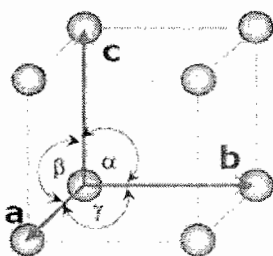


Face Centered Cubic; FCC



Hexagonal Close Packed; HCP

ภาพภาคผนวก ก-1 หน่วยเซลล์แบบต่าง ๆ



$\vec{a}$, $\vec{b}$, และ $\vec{c}$ เป็นเวกเตอร์ของหน่วยเซลล์

มีหน่วยเป็นอังสตรอม (Å) โดยที่ 1 Angstrom = 10^{-10} m.

α , β , γ เป็นมุมระหว่างเวกเตอร์

ภาพภาคผนวก ก-2 ค่าคงที่แลตทิซของหน่วยเซลล์

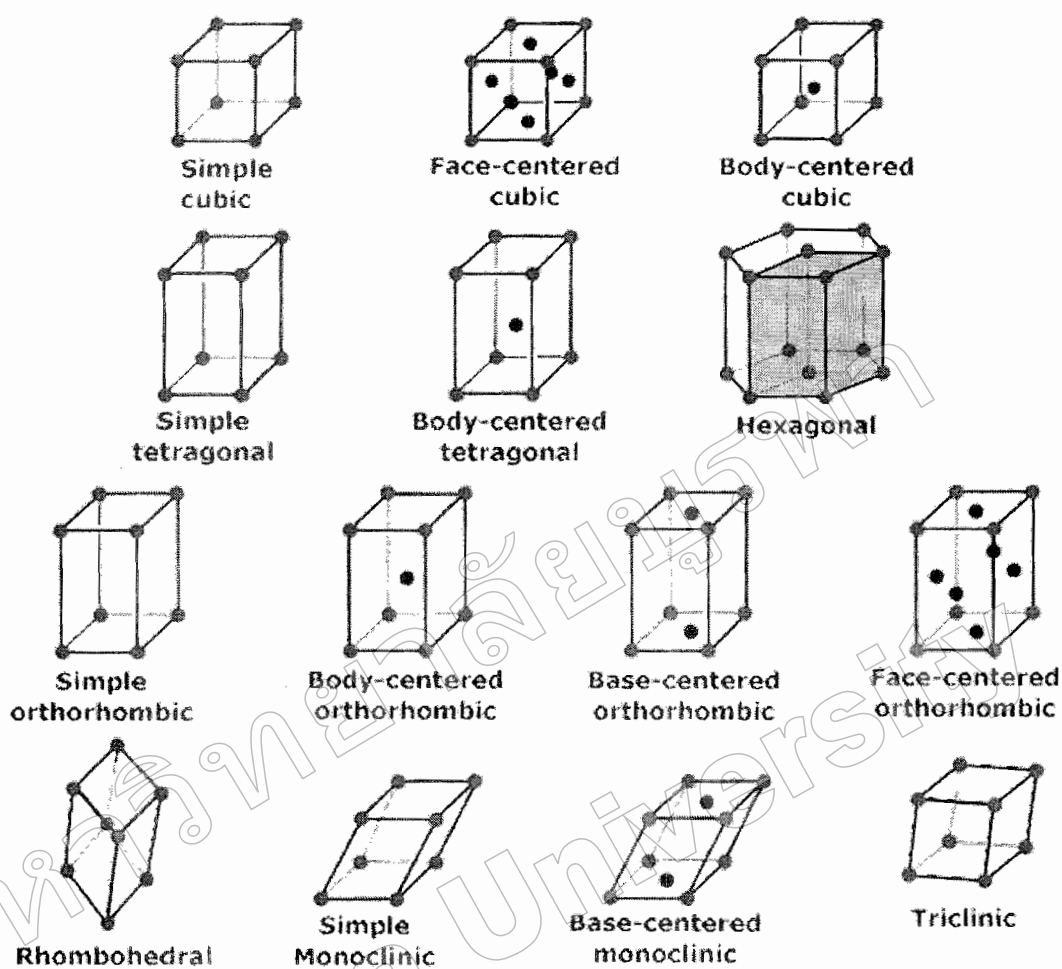
ระบบผลึกและแลตทิซบราวเส์

หน่วยเซลล์ของผลึกต่างชนิดกันมีค่าคงที่แลตทิซคนละชุดกัน จารกค่าที่เป็นไปได้ทั้งหมดของค่าคงที่แลตทิซ ทำให้จัดระบบผลึกได้ 7 ระบบ (ตารางที่ 1)

ตารางที่ ก-1 ระบบผลึกและค่าคงที่แลตทิซ

ระบบผลึก	แกน	มุมระหว่างแกน
คิวบิก	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
เตตระโกนอล	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ออร์โธโรมบิก	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
โมโนคลินิก	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
ไตรคลินิก	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
เฮกซะโกนอล	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
รอมโบฮีดรัล	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

ที่มา: Van Vlack, L.H., 1980, หน้า 73



ภาพภาคผนวก ก-3 หน่วยเซลล์ 14 แบบในแลตทิซบราวน์

สูตรคำนวณระยะห่างระนาบในระบผลึกแบบต่าง ๆ

คิวบิก (Cubic) :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (\text{ก-1})$$

เตตระโกนอล (Tetragonal) :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{ก-2})$$

ออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{ก-3})$$

เฮกซะโกนอล (Hexagonal) :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{ก-4})$$

รอมโบฮีดรัล (Rhombohedral) :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)} \quad (\text{ก-5})$$

โมโนคลินิก (Monoclinic) :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (\text{ก-6})$$

ไตรคลินิก (Triclinic) :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl) \quad (\text{ก-7})$$

สำหรับสมการของระบบไตรคลินิก ตัวแปรต่างๆ มีความสัมพันธ์กับเลตทิซพารามิเตอร์ดังนี้

$$V = abc\sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} \quad (\text{ปริมาตรของหน่วยเซลล์})$$

$$S_{11} = b^2 c^2 \sin^2 \alpha$$

$$S_{22} = a^2 c^2 \sin^2 \beta$$

$$S_{33} = a^2 b^2 \sin^2 \gamma$$

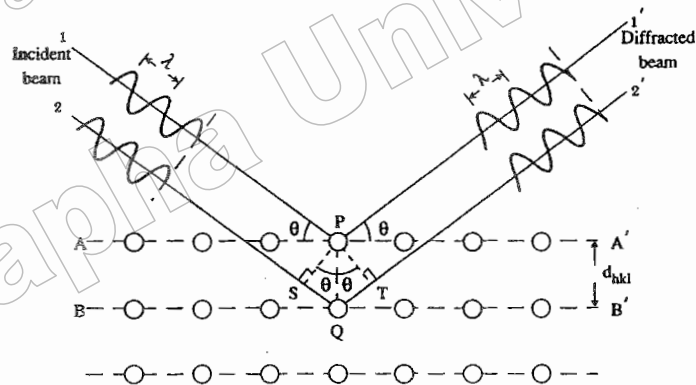
$$S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$$

$$S_{23} = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$$

$$S_{13} = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$$

เอกสารอ้างอิง: [Cullity, หน้า 501-502]

กฎของแบรกก์ (Bragg's law)



ภาพภาคผนวก ก-4 แบบจำลองการเรียงตัวของอะตอม

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

เมื่อ d_{hkl} เป็นระยะห่างระหว่างระนาบผลึก ($h k l$) (d -spacing)

θ เป็นมุมตกกระทบและมุมสะท้อน เมื่อวัดจากแนวระนาบ (ในหน่วย radians)

n ลำดับการสะท้อน

λ ความยาวคลื่น ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)

การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก

หมายเหตุ การแปลงมุมองศาเป็นเรเดียน ($1^\circ = \pi/180 \text{ rad}$)

ตอนที่ 1 การคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (d -spacing)

วิธีทำ จากสมการที่ (ก-8) จะได้ $d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$

ที่ระนาบ (111); $d_{111} = \frac{1.5406 \text{ \AA}}{2\sin(16.94^\circ)}$

$d_{111} = 2.644 \text{ \AA}$

ตอนที่ 2 การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ (Lattice Constants)

นำระยะห่างระหว่างระนาบผลึกจากตอนที่ 1 และ $h k l$ ไปแทนในสมการที่ (ก-2)

วิธีทำ จากสมการที่ (ก-1) $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$

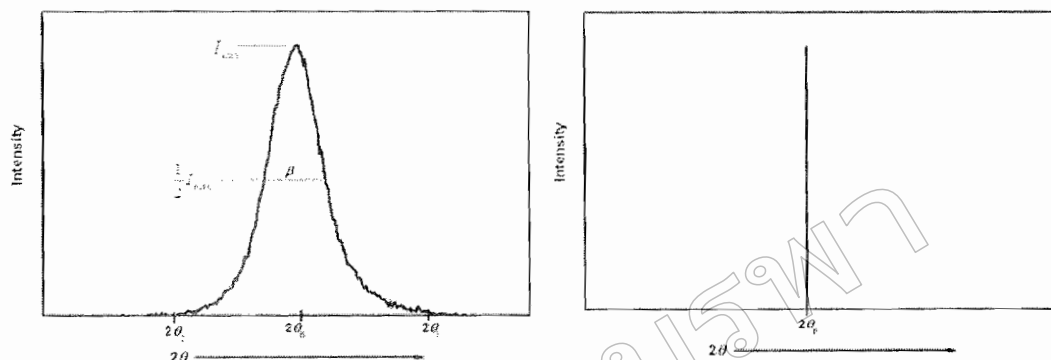
ที่ระนาบ (111) $a^2 = (h^2 + k^2 + l^2) \cdot d_{hkl}^2$

$a = (\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}) \cdot d_{hkl}$

$a = (\sqrt{3}) \cdot (2.644)$

$\therefore a = 4.579 \text{ \AA}$

การคำนวณหาขนาดผลึก (Crystallite size)



ภาพภาคผนวก ก-5 Effect of crystallite size on diffraction curves (schematic) (Cullity, 1978)

Seherrer Equation
$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_\beta} \quad (\text{ก-9})$$

เมื่อ L คือ ขนาดของผลึกฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ หน่วย นาโนเมตร (nm)

k คือ ค่าคงที่เท่ากับ 0.9

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ($\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$)

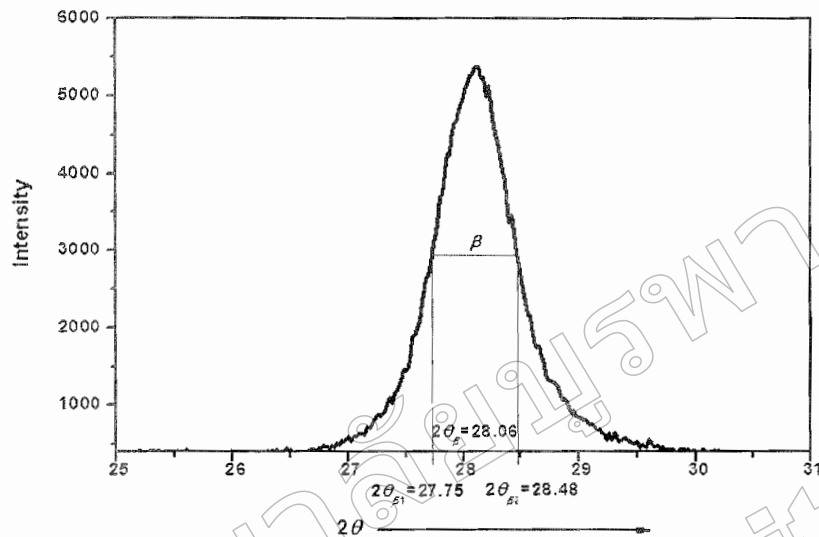
θ คือ ครึ่งหนึ่งของมุมตรงจุดศูนย์กลางฟิวด์ หน่วย เรเดียน

β คือ ความกว้างครึ่งหนึ่งของฟิวด์ที่มีค่าความเข้มสูงสุด

(Full width at half maximum; FWHM) ซึ่งคำนวณได้จากสมการ ก-14

$$\beta = \frac{2\theta_{\beta 2} - 2\theta_{\beta 1}}{2} \quad (\text{ก-10})$$

ตัวอย่าง ก-2 การคำนวณขนาดผลึก



ภาพภาคผนวก ก-6 การหาความกว้างครึ่งหนึ่งของพีคที่มีค่าความเข้มสูงสุด

วิธีคำนวณ หาค่า β จากสมการ ก-10

$$\beta = \frac{2\theta_{\beta 2} - 2\theta_{\beta 1}}{2}$$

$$\beta = \frac{34.13 - 33.65}{2} = 0.004 \text{ เรเดียน}$$

นำค่า β แทนในสมการ ก-9 จะได้

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_{\beta}} ; \cos \theta_{\beta} = 0.957 \text{ เรเดียน}$$

$$L = \frac{(0.9)(0.15406 \text{ nm})}{(0.004)(0.957)} = 34.5 \text{ nm}$$

ดังนั้น ผลึกมีขนาดเท่ากับ 34.5 nm

มหาวิทยาลัยบูรพา
Burapha University

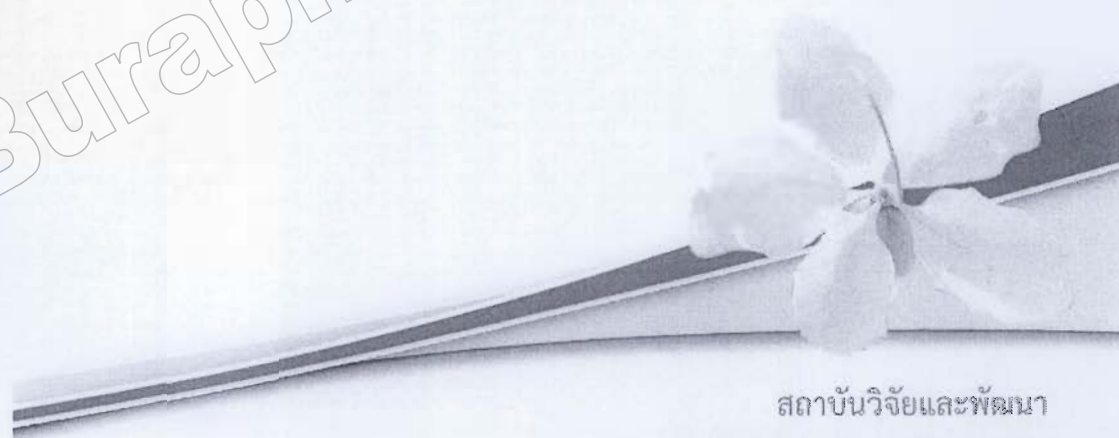
ภาคผนวก ข
ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่



รายงานสืบเนื่องจากการประชุมวิชาการระดับชาติ
ราชภัฏหมู่บ้านจอมบึงวิจัย ครั้งที่ 1

“สร้างสรรค์ภูมิปัญญา เพื่อพัฒนาสู่อาเซียน”

มหาวิทยาลัยราชภัฏหมู่บ้านจอมบึง
Burapha University



สถาบันวิจัยและพัฒนา
มหาวิทยาลัยราชภัฏหมู่บ้านจอมบึง



การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์
เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง

Preparation and Characterization of Zirconium Nitride Thin Film
Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering Method

รุ่งทิพา อู่สุวรรณ^{1,2} พัทธี ภักดีเสนาหา^{1,2} อาริรัตน์ สมหวังสกุล^{1,2} นิรันดร์ วิหิตอนันต์^{1,2}
อดิสร บุนนวงศ์^{1,2} อรรถพล เขยสุภกุล^{1,2} สุรสิงห์ ไชยคุณ^{1,2}

¹ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

²ห้องปฏิบัติการวิจัยพลาสมาสำหรับวิทยาศาสตร์พื้นผิว ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ (ThEP) สวทช.

บทคัดย่อ

ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ (ZrN) เคลือบบนแผ่นซิลิกอนและสแตนเลส ด้วยเทคนิครีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง เพื่อศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่มีต่อโครงสร้างของฟิล์ม โดยแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนในช่วง 0.5 sccm ถึง 3.0 sccm โครงสร้างผลึกของฟิล์มศึกษาด้วยเทคนิค XRD ความหนาและลักษณะพื้นผิวศึกษาด้วยเทคนิค AFM ผลการศึกษาพบว่า สีของฟิล์มที่เคลือบได้แปรไปตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนจากสีน้ำตาลอ่อน เหลืองทอง ทอง น้ำตาล ม่วง และเขียว ฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกแบบเพชเชนเคอร์คิวบิก (fcc) ที่ระนาบ (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) และ (3 1 1) ตรงกับฐานข้อมูล JCPDF หมายเลข 78-1420 ขนาดผลึกจากการสมการของ Scherrer มีค่าอยู่ในช่วง 6 nm ถึง 36 nm เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นความหนาและความหยาบผิวฟิล์มมีค่าลดลงจาก 325 นาโนเมตร เป็น 173 nm และ 0.87 nm เป็น 0.34 nm ตามลำดับ

Abstract

Zirconium nitride (ZrN) thin films were deposited on silicon wafer and stainless steel by reactive DC magnetron sputtering technique. The effect of the N_2 gas flow rates, in range of 0.5 sccm to 3.0 sccm, on the structure of the as deposited films was investigated. The crystal structure was characterized by XRD technique. The film's thickness and surface morphology were characterized by AFM technique. The results showed that the as-deposited film's color was varied with the N_2 gas flow rates from light brown, yellow gold, gold, brown, purple and green. The crystallite structure of the as-deposited films was face center cubic (fcc) with (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) and (3 1 1) plane with corresponding to JCPDF No. 78-1420. Crystal size from Scherrer's equation was in range of 6 nm to 36 nm. In addition, when the N_2 gas flow rates increased, the film's thickness and roughness was decreased from 325 nm to 173 nm and 0.87 nm to 0.34 nm, respectively.

คำสำคัญ : ฟิล์มบาง เซอร์โคเนียมไนไตรด์ สปัตเตอร์ริง รีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอร์ริง

Keywords : thin film, Zirconium nitride, sputtering, reactive magnetron sputtering

บทนำ

ทศวรรษที่ผ่านมาภาคอุตสาหกรรมเริ่มให้ความสนใจขึ้นเคลือบของธาตุในกลุ่มทรานซิชันโดยเฉพาะไทเทเนียม (Ti) เซอร์โคเนียมไนไตรด์ (Zr) และโครเมียม (Cr) เพิ่มขึ้นเป็นลำดับ เนื่องจากมีสมบัติเด่นหลายอย่าง เช่น มีความแข็งสูง มีความเสถียรทั้งทางด้านเคมีและความร้อน ที่สำคัญขึ้นเคลือบของสารประกอบไนไตรด์ของธาตุเหล่านี้มีสีลึกลับสวยงาม ทั้งนี้ฟิล์มเซอร์โคเนียมไนไตรด์ (ZrN) เป็นฟิล์มบางของธาตุทรานซิชันอีกชนิดหนึ่งที่กำลังได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง



เนื่องจากเป็นฟิล์มที่มีสีทองเหมาะสำหรับนำมาใช้ในงานเคลือบสวยงาม (decorative coating) (Budke et al., 1999) อีกทั้งยังมีสมบัติทางกายภาพดีเยี่ยมหลายประการ เช่น มีความแข็งแรงประมาณ 4000 Hr (Hollock et al., 1986) ทนการกัดกร่อนและขีดขีด (Van Leaven et al., 1992; Wilala et al., 1990) มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำประมาณ $13.6 \mu \Omega \text{ cm}$ ที่อุณหภูมิ 300 K (Wang et al., 1995) มีเสถียรภาพทางความร้อน ($\Delta H = -87.3 \text{ kcal/mol}$) ดีกว่าไทเทเนียมไนไตรด์ ($\Delta H = -80.4 \text{ kcal/mol}$) (Yanagisawa et al., 2000; Takeyama et al., 2000) ทำให้ฟิล์มเซอร์โคเนียมไนไตรด์ได้รับความสนใจนำมาประยุกต์ใช้เป็นชั้นป้องกันการแพร่ (diffusion barriers) ในอุตสาหกรรมไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (Ostling et al., 1986; Elbaum et al., 1983) แต่อย่างไรก็ดีเซอร์โคเนียมเป็นธาตุทรานซิชันที่มีจุดหลอมเหลวสูง ประมาณ 1852°C มีค่าความดันไอต่ำ ประมาณ 0.00168 Pa ที่อุณหภูมิ 1852°C อีกทั้งยังเป็นธาตุไวปฏิกิริยาจึงง่ายต่อการปนเปื้อนของออกซิเจนและคาร์บอน จึงเป็นการยากในการเคลือบฟิล์มเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่มีคุณภาพสูง เมื่อเปรียบเทียบกับเคลือบฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์หรือโครเมียมไนไตรด์

การเตรียมฟิล์มเซอร์โคเนียมไนไตรด์ทำได้หลายวิธี เช่น วิธีดีซีแมกนีตรอนสเปดเตอริง (Mitterer et al., 1998) วิธีรีแอคทีฟอาร์สเปดเตอริง วิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเปดเตอริง (Dauchot et al., 1995; Jin et al., 1991) วิธีไอออนเพลตติง (ion plating) (Chou et al., 2002) อย่างไรก็ตามการเคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปดเตอริงเป็นวิธีเคลือบฟิล์มบางที่ปลอดภัยเมื่อเทียบกับวิธีอื่น เนื่องจากกระบวนการเคลือบฟิล์มบางได้ที่อุณหภูมิห้อง อีกทั้งไอออนปริมาณมากที่เกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบซึ่งระดมยิง (bombardment) วัสดุรองรับยังช่วยปรับเปลี่ยนโครงสร้างของฟิล์มได้ ทำให้สามารถประยุกต์ไปสู่การเคลือบชิ้นงานขนาดใหญ่ในระดับอุตสาหกรรมได้ง่ายอีกด้วย

สำหรับงานวิจัยด้านเทคโนโลยีฟิล์มบางประเด็นปัญหาคือการวิจัยที่ยังคงมีความสำคัญและได้รับความสนใจอย่างต่อเนื่องคือการควบคุมโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มที่เคลือบได้ เนื่องจากโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มอาจแตกต่างกันถ้าใช้เทคนิคหรือวิธีการเคลือบ ตลอดจนเงื่อนไขการเคลือบที่ต่างกัน อย่างไรก็ตามการเตรียมฟิล์มเซอร์โคเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟอาร์สเปดเตอริงมีข้อได้เปรียบหลายด้าน โดยเฉพาะอย่างยิ่งการปรับเปลี่ยนโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มเนื่องจากสามารถทำได้โดยการปรับเปลี่ยนค่าต่างๆ ของเงื่อนไขการเคลือบ เช่น ความดันพื้น ความดันรวมขณะเคลือบ ความดันย่อยแก๊สออกซิเจน กำลังไฟฟ้า ระยะห่างจากเป้าสารเคลือบถึงวัสดุรองรับ ทำให้การศึกษาเงื่อนไขการเคลือบที่มีผลต่อโครงสร้างของฟิล์มเซอร์โคเนียมไนไตรด์ยังมีความสำคัญและได้รับความสนใจอย่างต่อเนื่อง

ทั้งนี้โครงสร้างและสมบัติของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปดเตอริงโดยการปรับในการเคลือบ เช่น การให้ความร้อนขณะเคลือบ การเพิ่มความดันค้ำค้ำของแก๊สอาร์กอนนั้น มีการศึกษารายงานมาบ้างแล้ว แต่ผลของตัวแปรหรือเงื่อนไขการเคลือบบางอย่าง เช่น ความดันย่อยแก๊สไนโตรเจน หรือ อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่ยังมีค่อนข้างจำกัดไม่แพร่หลายมากนัก บทความวิจัยนี้เป็นรายงานผลการเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเปดเตอริง เมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่างๆ บนแผ่นซิลิกอนและแผ่นสแตนเลสที่อุณหภูมิห้อง โดยฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมดจะนำไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ศึกษาลักษณะพื้นผิว ความหนาด้วยเทคนิค AFM เพื่อใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการวิจัยต่อไป

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่อ โครงสร้างผลึก ความหนาและลักษณะพื้นผิว ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยเทคนิครีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเปดเตอริง

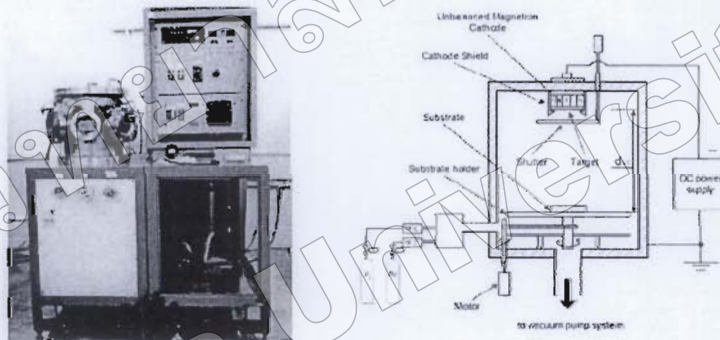
อุปกรณ์และวิธีการดำเนินการวิจัย

ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ในงานวิจัยนี้เตรียมด้วยเทคนิค รีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอน สเปดเตอริง จากเครื่องเคลือบในสุญญากาศระบบดีซีอันทาลานซ์แมกนีตรอนสเปดเตอริง (รูปที่ 1) มีห้องเคลือบทรงกระบอก เส้นผ่านศูนย์กลาง 353.0 mm สูง 370.0 mm ติดตั้งเป้าเซอร์โคเนียม (99.97%) เส้นผ่านศูนย์กลาง 50.0 mm ที่แคโทด พร้อมภาคจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรง การเคลือบใช้แก๊สอาร์กอน (99.999%) เป็นแก๊สสเปดเตอริง และใช้แก๊สไนโตรเจน (99.995%)



เป็นแก๊สไวปฏิกิริยา สำหรับเครื่องสุญญากาศของเครื่องเคลือบประกอบด้วยเครื่องสูบลมแบบเพอร์โอมิเครื่องสูบลมโรตารี เป็นเครื่องสูบลมที่ง่าย ในส่วนของความเร็วความดันใช้มาตรวัดความดันของ balzers รุ่น TPG300 โดยใช้หัววัดแบบพีรานิ รุ่น TPR010 และ หัววัดแบบเพนนิ่งรุ่น IKR050 การจ่ายแก๊สในกระบวนการเคลือบควบคุมด้วยเครื่องควบคุมอัตราไหล มวลแก๊สของ MKS รุ่น type247D

สำหรับขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์เริ่มจากนำวัสดุรองรับซึ่งประกอบด้วยกระจกใส (สำหรับสังเกตรูปร่าง) และแผ่นซีลิกอน (สำหรับตรวจสอบโครงสร้างผลึก) ที่ทำความสะอาดแล้วเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ โดย จัดให้ห่างจากหน้าปัดสารเคลือบเท่ากับ 15 cm ลดความดันในภาชนะสุญญากาศให้ได้ความดันพื้นเท่ากับ 5.0×10^{-5} mbar จากนั้นปล่อยแก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจนเข้าห้องเคลือบด้วยการควบคุมของเครื่องควบคุมอัตราไหลของแก๊ส โดยกำหนดให้อัตราไหลแก๊สอาร์กอนคงที่เท่ากับ 20 sccm และแปรอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 0.5 sccm 1.0 sccm 1.5 sccm 2.0 sccm 2.5 sccm และ 3.0 sccm การเคลือบใช้กระแสไฟฟ้าที่มีค่า 250 mA ซึ่งระยะเวลาการเคลือบฟิล์มบางแต่ละชุดเคลือบนาน 60 นาที ฟิล์มที่ได้นำไปศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer; XRD) ของ Rigaku รุ่น Rint 2000 โดยใช้ $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) ที่ 40 kV และ 30 mA ตรวจวัด แบบ 2 θ -scan ด้วยมุมตกกระทบเฉียง (Grazing incident angle) คงที่เท่ากับ 3° สแกน 2 θ จาก 20° ถึง 80° คำนวณ ขนาดผลึก (Crystal size) จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ตามสมการของ Scherrer ลดท่ายศึกษาลักษณะพื้นผิว ความหนาและความหนาผิว ด้วยเครื่องอะตอมมิกฟอร์ซไมโครสโคป (Atomic Force Microscope; AFM)



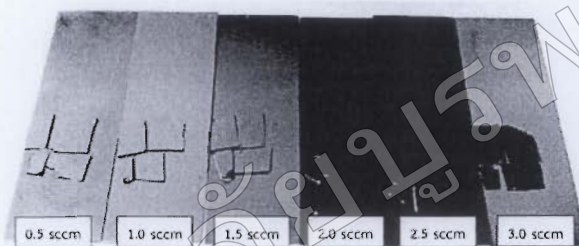
รูปที่ 1 โครงสร้างและลักษณะของเครื่องเคลือบในสุญญากาศในงานวิจัย

ผลการวิจัย

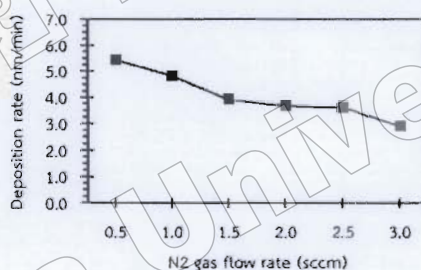
ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้บนแผ่นกระจกทั้งหมดทุกเงื่อนไขในงานวิจัยนี้ เมื่อสังเกตด้วยตาเปล่า พบว่าหน้าของฟิล์มมีลักษณะเรียบเนียนมีการสะท้อนแสงดี สีของฟิล์มที่เคลือบได้แปรไปตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน โดยให้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 0.5 sccm ฟิล์มที่เคลือบได้มีสีน้ำตาลอ่อน เมื่อให้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น สีของฟิล์มเปลี่ยนเป็นสีเหลืองทอง ทอง น้ำตาล ม่วงและเขียว (รูปที่ 2) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Nose et al. (2001) ทั้งนี้ Niyomsan et al. (2002) ได้อธิบายการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มในกลุ่มไนไตรด์ว่าสีของฟิล์มจะเปลี่ยนไปตามองค์ประกอบธาตุทางเคมีซึ่งส่งผลต่อปริมาณของอิเล็กตรอนอิสระในเนื้อฟิล์ม เนื่องจากอิเล็กตรอนอิสระในออบิเตอรัล d ของเซอร์โคเนียมจะเข้าไปรวมกับอะตอมของไนโตรเจน เพื่อฟอร์มตัวเป็นเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ทำให้ปริมาณอิเล็กตรอนอิสระในเนื้อฟิล์มที่มีอันตรกิริยา (interaction) กับแสงตกกระทบมีลดลง เป็นผลให้สีของฟิล์มเปลี่ยนไปเมื่อให้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น



สำหรับอัตราการเคลือบของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์เมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่างๆ (หากจากค่าความหนาฟิล์มหารด้วยเวลาที่ใช้ในการเคลือบฟิล์ม) ดังแสดงในรูปที่ 3 พบว่าเมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่ำเท่ากับ 0.5 sccm อัตราเคลือบมีค่าสูงประมาณ 5.4 nm/min และมีค่าลดลงเท่ากับ 2.9 nm/min เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นเท่ากับ 3.0 sccm ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ทำให้แก๊สไนโตรเจนในห้องเคลือบมีปริมาณมากขึ้น ทำให้แก๊สไนโตรเจนมีโอกาสรวมตัวกับอะตอมเซอร์โคเนียมบริเวณผิวหน้าเป้าสารเคลือบแล้วเกิดเป็นชั้นบางๆ ของสารประกอบเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ส่งผลให้อัตราการสปีดเตอร์สารเคลือบ (Zr) มีค่าลดลง เพราะอัตราการสปีดเตอร์ของสารประกอบเซอร์โคเนียมไนไตรด์ (ZrN) มีค่าต่ำกว่า โลหะเซอร์โคเนียม (Zr)



รูปที่ 2 ลักษณะและสีของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์เคลือบด้วยอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่างๆ



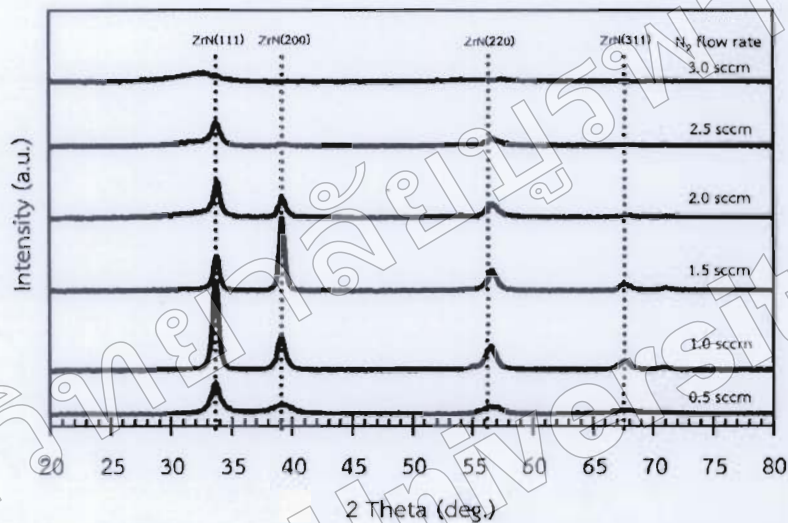
รูปที่ 3 อัตราเคลือบของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่างๆ

ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่ได้ทั้งหมดด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4 พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 33.83° , 39.10° , 56.24° และ 67.52° ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 78-1420 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเพชเชนเตอร์คิวบิก (fcc) ที่ระนาบ (111), (200), (220) และ (311) ทุกเงื่อนไขการเคลือบ ยกเว้นที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 3.0 sccm ที่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เฉพาะที่มุม 39.10° ซึ่งตรงกับเซอร์โคเนียมไนไตรด์ระนาบ (111)

โดยพบว่าเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 33.83° ซึ่งตรงกับเซอร์โคเนียมไนไตรด์ระนาบ (111) และมุม 39.10° ซึ่งตรงกับเซอร์โคเนียมไนไตรด์ระนาบ (200) มีค่าเพิ่มขึ้นแล้วลดลง โดยที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 1.0 sccm ความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ระนาบ (111) มีค่าสูงสุด ส่วนที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 1.5 sccm ความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (200) มีค่าสูงสุด และฟิล์มที่ได้มีสีทองแดงแสดงให้เห็นว่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนมีฟิล์มที่ได้เป็นแบบ stoichiometric สอดคล้อง

กับงานวิจัยของ Lamni et al., (2004) และ Benia et al., (2004) ขณะที่ความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่มุม 56.24° ซึ่งตรงกับเซอร์โคเนียมไดรด์ระนาบ (220) และมุม 67.52° ซึ่งตรงกับเซอร์โคเนียมไดรด์ระนาบ (311) มีการเปลี่ยนแปลงตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพียงเล็กน้อย

โดยขนาดผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้ จากสมการของ Scherrer พบว่ามีค่าในช่วง 6 – 36 nm ผลการทดลอง ในงานวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Benia et al., (2004) ซึ่งเคลือบฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไดรด์ด้วยวิธีอีพอกซ์ฟแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริง โดยแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน แล้วได้ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไดรด์ที่ระนาบ (111), (200), (220) และ (311)



รูปที่ 4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไดรด์ที่เคลือบด้วยอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่างๆ

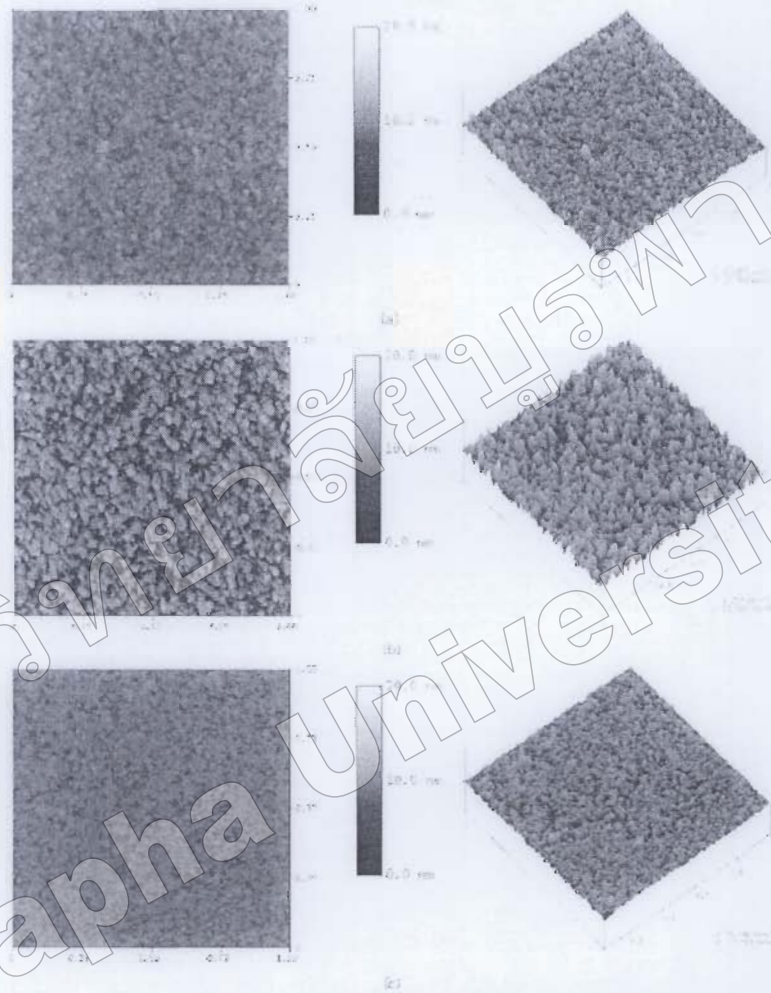


รูปที่ 5 แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์จากการศึกษาด้วยเทคนิค AFM พบว่าฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยอัตราไหล่งาสไนไตรด์เท่ากับ 0.5 sccm สารเคลือบที่พอร์มตัวเป็นฟิล์มบนผิวหน้า ของวัสดุรองรับมีลักษณะแหลมสูงคล้ายภูเขากระจายตัวไม่สม่ำเสมอ ขณะที่อัตราไหล่งาสไนไตรด์เท่ากับ 1.0 sccm สารเคลือบมีการรวมตัวกันเป็นกลุ่มแหลมสูงกระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์มทำให้พื้นผิวฟิล์มมีลักษณะคล้ายภูเขา (แหลมสูง) และหุบเขา (ร่องลึก) เมื่ออัตราไหล่งาสไนไตรด์เพิ่มขึ้นเป็นฟิล์ม 1.5 sccm พบว่าสารเคลือบจับตัวเป็นกลุ่มก้อนมีลักษณะกลมมน ขณะที่อัตราไหล่งาสไนไตรด์เพิ่มขึ้นเป็น 2.0 sccm - 3.0 sccm ลักษณะพื้นผิวฟิล์มเรียบขึ้นตามลำดับ

สำหรับความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ สรุปดังตารางที่ 1 เมื่ออัตราไหล่งาสไนไตรด์เพิ่มขึ้นพบว่าความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากเมื่อปริมาณแก๊สไนไตรด์ในห้องเคลือบเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มอัตราไหล่งาสไนไตรด์นั้น ทำให้อัตราการสปีดเตอร์ของเป้าสารเคลือบ (Zr) ลดลง ส่งผลให้ความหนาฟิล์มลดลงตามไปด้วย โดยความหนาฟิล์มลดลงจาก 325 nm เป็น 173 nm ขณะที่ความหยาบผิวของฟิล์มลดลงตามอัตราไหล่งาสไนไตรด์ที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากเมื่ออัตราไหล่งาสไนไตรด์ต่ำนั้น อัตราการสปีดเตอร์เป้าสารเคลือบ (Zr) ออกมาเป็นอะตอมของเซอร์โคเนียมมีค่าสูง จึงมีโอกาสทำปฏิกิริยากับอะตอมไนโตรเจนแล้วเป็นเซอร์โคเนียมไนไตรด์ (ZrN) สูงด้วย ทำให้สารเคลือบที่เกิดขึ้น (ZrN) ฝังบนผิวหน้าวัสดุรองรับและพอร์มตัวเป็นชั้นของฟิล์มบางที่ส่งผลให้ผิวหน้าฟิล์มมีความหยาบผิวสูง ประมาณ 0.87 nm แต่เมื่ออัตราไหล่งาสไนไตรด์เพิ่มขึ้น อัตราการสปีดเตอร์เป้าสารเคลือบ (Zr) มีค่าต่ำทำให้สารเคลือบ (ZrN) ที่เกิดขึ้นและไปถึงผิวหน้าวัสดุรองรับมีเวลาในการพอร์มตัวความหยาบผิวจึงลดลง โดยความหยาบผิวเฉลี่ยมีขนาดลดลงจาก 0.87 nm เป็น 0.34 nm ยกเว้นที่อัตราไหล่งาสไนไตรด์เท่ากับ 1.0 sccm พบว่าฟิล์มมีความหยาบผิวสูงสุด (ประมาณ 1.91 nm) เนื่องจากฟิล์มมีการเปลี่ยนโครงสร้างหลัก จากระนาบ (111) ที่ 1.0 sccm ไปเป็นระนาบ (200) ที่ 1.5 sccm

ตาราง 1 ผลของอัตราการไหล่งาสไนไตรด์ต่อลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์

อัตราไหล่งาสไนไตรด์ (sccm)	ความหนา (nm)	ความหยาบผิว (nm)	ขนาดผลึก (nm)	สีฟิล์ม
0.5	325	0.87	23	น้ำตาลอ่อน
1.0	288	1.91	36	เหลืองทอง
1.5	235	0.63	33	ทอง
2.0	220	0.53	33	น้ำตาลเข้ม
2.5	216	0.39	30	ม่วง
3.0	173	0.34	6	เขียว



รูปที่ 5 ลักษณะพื้นผิวจากเทคนิค AFM ของฟิล์มระบบเรซินอีพ็อกซี/โพลีเอไมด์เคลือบด้วยอัตราไหลแก๊สในสภาวะต่างๆ
(a) 0.5 sccm (b) 1.0 sccm (c) 1.5 sccm (d) 2.0 sccm (e) 2.5 sccm (f) 3.0 sccm



รูปที่ 6 ลักษณะพื้นผิวจากเทคนิค AFM ของฟิล์มบางเซมิคอนดักเตอร์ที่เคลือบด้วยฮิสตาโมนิกสไบนโดรเจนต่างๆ
(a) 0.5 sccm (b) 1.0 sccm (c) 1.5 sccm (d) 2.0 sccm (e) 2.5 sccm (f) 3.0 sccm



สรุปและอภิปรายผล

ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ในงานวิจัยนี้เตรียมด้วยเทคนิค รีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง บนแผ่นซิลิกอนและสแตนเลส ฟิล์มที่เคลือบได้มีลักษณะเรียบเนียน สีของฟิล์มที่ได้แปรตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนจากสัปดาห์ก่อน เหลืองทอง ทอง น้ำตาล ม่วง และ เขียว ผลจากเทคนิค XRD พบว่า ฟิล์มมีโครงสร้างผลึกแบบเฟซเซนเตอร์คิวบิก (fcc) ระนาบ (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) และ (3 1 1) ตรงกับฐานข้อมูล JCPDF หมายเลข 78-1420 สำหรับขนาดผลึกของฟิล์มบางจากการสมการของ Scherrer พบว่ามีค่าอยู่ในช่วง 6 nm ถึง 36 nm ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางที่เคลือบได้พบว่าเมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่ำพื้นผิวของฟิล์มมีลักษณะเป็นภูเขาสูงแหลม กระจ่ายตัวไม่สม่ำเสมอ เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นพื้นผิวของฟิล์มเปลี่ยนไปมีลักษณะกลมมนและเรียบขึ้นตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น ส่วนความหนาและความหยาบผิวพบว่าฟิล์มที่ได้มีความหนาอยู่ในช่วง 173 nm ถึง 325 nm สำหรับความหยาบผิวมีค่าอยู่ในช่วง 0.34 nm ถึง 0.87 nm ฟิล์มที่เคลือบภายใต้เงื่อนไขอัตราไหลแก๊ส Ar:N₂ เท่ากับ 20 sccm : 1.5 sccm พบว่า ฟิล์มมีสีทองเหมาะสำหรับนำไปใช้เป็นชั้นเคลือบสวยงาม (decorative coatings)

เอกสารอ้างอิง

- Benia, H.M.; Guemmas, M., Schmerber, G., Mossy, A., and Parlebas, J.C. 2004. Optical and electrical properties of sputtered ZrN compounds. *Catalysis Today*.
- Budke, E.; Krempel Hesse, J., Maidhof, H., and Schüssler, H. 1999. Decorative hard coatings with improved corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*.
- Chou, W.J.; Yu, G.P., and Huang, J.H. 2002. Bias effect of ion-plated zirconium nitride film on Si (100). *Thin Solid Films*.
- Dauchot, J.P.; Edart, E., Wautelet, M., and Hecq, M. 1995. Synthesis of zirconium nitride films monitored by *in situ* soft X-ray spectrometry. *Vacuum*.
- Ethaum, L.K., Wittmer, M., Ting, C.Y., and Cuomo, J.J. 1983. ZrN diffusion barrier in aluminum metallization schemes. *Thin Solid Films*.
- Holleck, H. 1986. Material selection for hard coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A*.
- Jin, P.; and Maruno, S. 1991. Evaluation of Internal Stress in Reactively Sputter-Deposited ZrN Thin Films. *The Japan Society of Applied Physics*.
- Lamni, R.; Martínez, E., Springer, S.G., Sanjines, R., Schmid, P.E., and Levy, F. 2004. Optical and electronic properties of magnetron sputtered ZrNx thin films. *Thin Solid Films*.
- Mitterer, C., Mayrhofer, P.H., Waldbauer, W., Kelesoglu, E., and Losbichler, P. 1998. The influence of the ion bombardment on the optical properties of TiN, and ZrN coatings. *Surface and Coatings Technology*.
- Niyomsoan, S.; Grant, W., Olson, D.L., and Mishra, B. 2002. Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films. *Thin Solid Films*.
- Mose, M.; Zhou, M., Honbo, E., Yokota, M., and Saji, S. 2001. Colorimetric properties of ZrN and TiN coatings prepared by DC reactive sputtering. *Surface and Coatings Technology*.
- Östling, M.; Nygren, S., Petersson, C.S., Norström, H., Buchta, R., Blom, H.O., and Berg, S. 1986. A comparative study of the diffusion barrier properties of TiN and ZrN. *Thin Solid Films*.



- Van Leavan, L., Alias, M.N. and Brown, R. 1992. Corrosion behavior of ion plated and implanted films. *Surface and Coatings Technology*.
- Wang, C.C.; Akbar, S.A., Chen, W., and Patton, V.D. 1995. Electrical properties of high-temperature oxides, borides, carbides, and nitrides. *Journal of Materials Science*.
- Wiala, U.K.; Penttinen, I.M. and Korhonen, A.S. 1990. Improved corrosion resistance of physical vapour deposition coated TiN and ZrN. *Surface and Coatings Technology*.
- Yanagisawa, H.; Sasaki, K., Miyake, H., and Abe, Y. 2000. Single-oriented growth of (111) Cu film on thin ZrN/Zr bilayered film for ULSI metallization. *Japanese Journal of Applied Physics*.