

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้เป็นทฤษฎี เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ ประกอบด้วย กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง การก่อเกิดฟิล์มบาง โครงสร้างของฟิล์มบาง การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปีดเทอริง กระบวนการโกล์ดดิสชาร์จ ระบบเคลือบแบบดีซีสปีดเทอริง ระบบเคลือบแบบ ดีซีแมกนีตรอนสปีดเทอริง การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีรีแอคทีฟสปีดเทอริง และการหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง

การเคลือบฟิล์มบาง (Thin Film) ในสุญญากาศครั้งแรกทำโดย Bunsen และ Grove ในปี ค.ศ.1852 โดยพื้นฐานแล้วแนวคิดเกี่ยวกับการเคลือบในสุญญากาศหรือการเคลือบฟิล์มบาง คือ การเรียงตัว (Fabricated) โดยการตกเคลือบ (Deposition) ของสารเคลือบในลักษณะอะตอมเดี่ยวบนวัสดุรองรับ (Substrate) จนเกิดเป็นชั้นของฟิล์มที่บางมาก ในระดับนาโนเมตรถึงไมโครเมตร จึงอาจกล่าวได้ว่า “ฟิล์มบาง (Thin Film) หมายถึง ชั้นของอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมที่จับรวมกันเป็นชั้นบาง ๆ” อย่างไรก็ตามการระบุว่าฟิล์มใดเป็น “ฟิล์มบาง” นั้นอาจพิจารณาได้จากลักษณะการใช้งานว่าใช้สมบัติด้านใดของฟิล์ม กล่าวคือ ถ้าเป็นการใช้สมบัติเชิงผิว (Surface Properties) จะเรียกฟิล์มนั้นว่า “ฟิล์มบาง” แต่ถ้าเป็นการใช้สมบัติเชิงปริมาตร (Bulk Properties) จะเรียกฟิล์มนั้นว่า “ฟิล์มหนา” ทั้งนี้จะเห็นว่า ฟิล์มเดียวกันนั้นอาจเป็นทั้ง “ฟิล์มบาง” หรือ “ฟิล์มหนา” ก็ได้ขึ้นกับลักษณะการใช้งานเป็นสำคัญ (Bunshah, 1994)

ปัจจุบันมีการนำฟิล์มบางมาประยุกต์ใช้ในงานด้านต่าง ๆ มากมาย เช่น งานด้านอิเล็กทรอนิกส์ เช่น สารกึ่งตัวนำ ฟิล์มตัวนำ และฟิล์มตัวต้านทาน หรืองานด้านทัศนศาสตร์ เช่น เลนส์ กระจกสะท้อนแสง กระจกสะท้อนความร้อน เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถใช้วิธีการเคลือบฟิล์มบางในการเตรียมสารตัวอย่างสำหรับการศึกษาสมบัติทางกายภาพของวัสดุในรูปของฟิล์มบาง ซึ่งสมบัติบางอย่างไม่สามารถวัดได้เมื่ออยู่ในสภาพเป็นก้อน (Bulk) เพราะฉะนั้นข้อมูลเหล่านี้มีประโยชน์อย่างมากต่อการพัฒนาวัสดุเพื่อนำไปใช้ในอุตสาหกรรม

การเคลือบฟิล์มบางเป็นกระบวนการที่ทำให้สารเคลือบตกเคลือบลงบนผิววัสดุรองรับที่ต้องการ ซึ่งสามารถทำได้ทั้งกระบวนการทางเคมีหรือกระบวนการทางฟิสิกส์ โดยพื้นฐานแล้วกระบวนการเคลือบฟิล์มบางมีขั้นตอนสำคัญ 3 ขั้นตอน (Smith, 1995) ดังนี้คือ

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

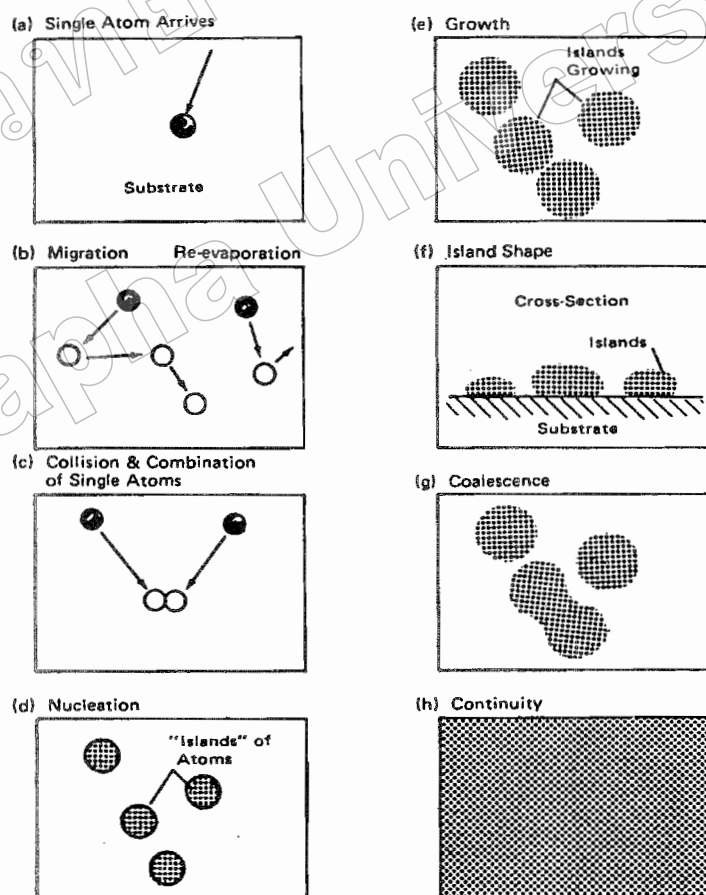
2. การเคลื่อนย้ายสารเคลือบมายังวัสดุรองรับ (Transport) ในภาวะสุญญากาศ ไอระเหยของสารเคลือบอาจจะมีการเคลื่อนที่เป็นเส้นตรง ไปยังวัสดุรองรับ หรืออาจจะเคลื่อนที่ไปในลักษณะของไหล ซึ่งจะทำให้ไอระเหยของสารเคลือบมีการชนกับอนุภาคอื่นภายในภาชนะสุญญากาศ นอกจากนี้ไอระเหยอาจจะเคลื่อนที่ไปยังวัสดุรองรับในลักษณะของพลาสมาก็ได้

3. การสะสมพอกพูน (Deposition) เป็นขั้นตอนการพอกพูนของสารเคลือบและโตขึ้นจนกลายเป็นชั้นของฟิล์มบางบนวัสดุรองรับ ขั้นตอนนี้จะขึ้นกับเงื่อนไขของวัสดุรองรับหรือการทำปฏิกิริยาของสารเคลือบกับวัสดุรองรับ ความสะอาดของผิววัสดุรองรับ ตลอดจนพลังงานที่ใช้ในการเคลือบ

การก่อเกิดฟิล์มบาง

การเกิดฟิล์มบางจากกระบวนการเคลือบในสุญญากาศ Chapman (1980) ได้อธิบายไว้ดังนี้ เมื่อสารเคลือบจากแหล่งกำเนิดสารเคลือบเคลื่อนมาถึงวัสดุรองรับ สารเคลือบที่กระทบผิววัสดุรองรับส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของอะตอมหรือโมเลกุล (ภาพที่ 2-1 (a)) โดยพลังงานพันธะ (Bonding Energy) ระหว่างอะตอมของสารเคลือบกับวัสดุรองรับและอุณหภูมิของวัสดุรองรับ จะเป็นตัวกำหนดความสามารถในการแพร่ (Diffusion) ของสารเคลือบบนผิววัสดุรองรับ อะตอมของสารเคลือบจะตกกระทบผิววัสดุรองรับในตำแหน่งที่เรียกว่าตำแหน่งการดูดซับ (Adsorption Site) ทำให้เกิดการเกาะติดหรือถ้ามีพลังงานมากพอก็อาจข้ามกำแพงพลังงานไปยังบริเวณที่อยู่ติดกันหรือหลุดจากตำแหน่งนั้นไป (ภาพที่ 2-1 (b)) ในช่วงเวลาหนึ่งอะตอมสารเคลือบอาจเกิดการระเหยกลับ และเกิดการรวมตัวกันระหว่างอะตอมที่มีการแพร่ด้วยกัน เมื่ออะตอมของสารเคลือบรวมตัวกัน อาจเกิดเป็นอะตอมคู่ (ภาพที่ 2-1 (c)) ซึ่งมีความเสถียรมากกว่าอะตอมเดี่ยว (Single Atom) ซึ่งการรวมตัวกันของอะตอมนั้นขึ้นกับความหนาแน่นของอะตอมเดี่ยวและอัตราเคลือบ (Deposition Rate) อะตอมคู่อาจรวมตัวกับอะตอมเดี่ยวอื่นแล้วกลายเป็นสามอะตอม (Triplets) หรือสี่อะตอม (Quadruplets) หรืออื่น ๆ ลักษณะเช่นนี้เรียกว่า สภาวะการเกิดนิวเคลียส (ภาพที่ 2-1 (d)) ทำให้ได้

กลุ่มอะตอมกึ่งเสถียร (Quasi-Stable Islands) จากนั้นกลุ่มอะตอมจะเริ่มโตขึ้นเรียกว่า การโตเป็นกลุ่มก้อน (Island Growth) ขนาดของกลุ่มอะตอมจะใหญ่ขึ้น โดยมีจำนวนอะตอมเท่าเดิม หรือเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (ภาพที่ 2-1 (e) และ 2-1 (f)) การโตของกลุ่มอะตอมนี้เกิดขึ้นเรื่อย ๆ จนกระทั่งขอบของแต่ละกลุ่มอะตอมชนกัน เรียกว่า การรวมกันเป็นก้อนของกลุ่มอะตอม (Agglomeration หรือ Coalescence) (ภาพที่ 2-1 (g)) จากการศึกษาด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscopy (TEM) พบว่าขณะที่กลุ่มอะตอมรวมกันเป็นก้อนอะตอมจะมีพฤติกรรมคล้ายของเหลว (Liquid-Like Behaviour) และมีการจัดเรียงทิศทางในเชิงผลึกวิทยา (Crystallographic Orientation) ด้วยการรวมกันเป็นก้อนของกลุ่มอะตอมจะเกิดขึ้นจนกระทั่งเชื่อมต่อกันอย่างต่อเนื่อง (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 แต่ถ้ากลุ่มอะตอมเหล่านี้ตกเคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นผลึกเดี่ยว การจัดเรียงตัวของฟิล์มก็จะมีลักษณะเป็นผลึกเดี่ยว และเรียกการเกิดฟิล์มแบบผลึกเดี่ยวประเภทนี้ว่า เอพิแทกซี (Epitaxy)

ถ้าอะตอมที่ผิวของวัสดุรองรับมีพลังงานเพียงพอ อะตอมเหล่านี้จะเคลื่อนที่เพื่อเลือกเข้าไปอยู่ในตำแหน่งที่มีพลังงานต่ำกว่าเสมอ ทั้งนี้ความสามารถในการเคลื่อนที่ (Mobility) ของอะตอมจะเพิ่มขึ้น ถ้าอุณหภูมิที่ผิววัสดุรองรับสูงขึ้น นอกจากนี้การลดอัตราเคลือบยังสามารถช่วยให้การโตของผลึกเกิดได้ดียิ่งขึ้น เพราะอะตอมมีเวลาในการโตมากพอ ดังนั้นถ้าอุณหภูมิของวัสดุรองรับสูงและมีอัตราเคลือบต่ำจะได้ฟิล์มที่มีขนาดของเกรนใหญ่ขึ้น มีข้อบกพร่องในเกรนน้อยลง และได้ฟิล์มที่มีความหนาแน่นมากพอสำหรับการเชื่อมต่อกันอย่างสมบูรณ์ ในทางกลับกันถ้าอุณหภูมิวัสดุรองรับต่ำแต่อัตราเคลือบสูงก็จะให้ผลลักษณะเดียวกัน

โครงสร้างของฟิล์มบาง

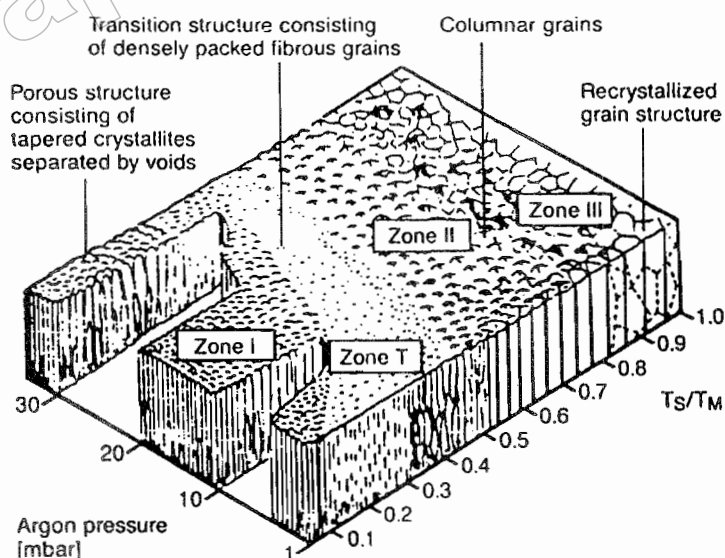
โครงสร้างของฟิล์มบางจะเป็นไปตามเงื่อนไขของอัตราส่วนระหว่างอุณหภูมิเคลือบกับอุณหภูมิหลอมเหลว (T/T_m) ซึ่งแบ่งออกเป็น 4 ส่วน ตามลักษณะโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพ (ชีวารัตน์ ม่วงพัฒน์, 2544) ดังภาพที่ 2-2

1. บริเวณ 1 (Zone1) เป็นการเคลือบ ที่เกิดในช่วงอุณหภูมิต่ำ และความดันขณะเคลือบมีค่าสูง อะตอมที่อยู่บนผิววัสดุรองรับจะมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ต่ำ ทำให้เกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มเล็ก ๆ กระจุกกระจาย และเกิดเป็นโครงสร้างผลึกที่มีลักษณะเรียบแหลมแบบ Tapers Crystallites จากนิวเคลียสที่มีปริมาณจำกัด ทำให้เกิดความหนาแน่นของโครงสร้างต่ำ มีช่องว่างขนาดความกว้างในระดับ $100 \text{ \AA}$ 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 เพิ่มขึ้น โครงสร้างในบริเวณ 1 จะเข้าสู่บริเวณ T ซึ่งเริ่มมีเกรนยาว (Fibrous Grain) เต็มพื้นที่ ขอบเกรนมีความหนาแน่นสูงขึ้นจึงมีการแพร่ของอะตอมผ่านขอบเกรนที่ไม่แข็งแรงเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน จนกลายเป็นคอลัมน์นาร์ (Columnar) โดยไม่มีช่องว่างบริเวณขอบ

3. บริเวณ 2 (Zone II) เป็นบริเวณที่มีค่า T/T_m อยู่ระหว่าง 0.5 - 0.8 ที่ความดันขณะเคลือบประมาณ 1 mtorr จะเกิดการแพร่ที่รอยต่อระหว่างขอบเกรนจนเกิดเป็นโครงสร้างแบบคอลัมน์นาร์จากการอยู่กันอย่างหนาแน่นของผลึก ขนาดเกรนและความหนาฟิล์มเพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิในการเคลือบและอัตราการใช้เคลือบ ขนาดของคอลัมน์นาร์จะเพิ่มขึ้นเรื่อย 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 การเคลือบด้วยวิธีนี้เกิดขึ้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริงวิ่งเข้าชนวัสดุรองรับและมีการพอกพูนและโตเป็นฟิล์มบางในที่สุด กระบวนการสปัตเตอริงคือการทำให้อะตอมหลุดจากผิวของวัสดุโดยการชนของอนุภาคพลังงานสูงแล้วมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิวสารเคลือบ โดยอนุภาคที่วิ่งเข้าชนอาจเป็นกลางทางไฟฟ้าหรือมีประจุก็ได้ และเนื่องจากไอออนที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริงในการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริงจะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงกว่าวิธีการระเหยสารมาก ดังนั้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบวิ่งเข้ากระทบบนแผ่นวัสดุรองรับก็จะฝังตัวแน่นลงในเนื้อวัสดุที่ต้องการเคลือบมากกว่าวิธีระเหยสาร ดังนั้นการเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริงจะทำให้การยึดเกาะระหว่างสารเคลือบกับวัสดุรองรับดีกว่า (พิเชษฐ ลิมสุวรรณ และธนัสถา รัตน์ะ, 2547; Chapman, 1980)

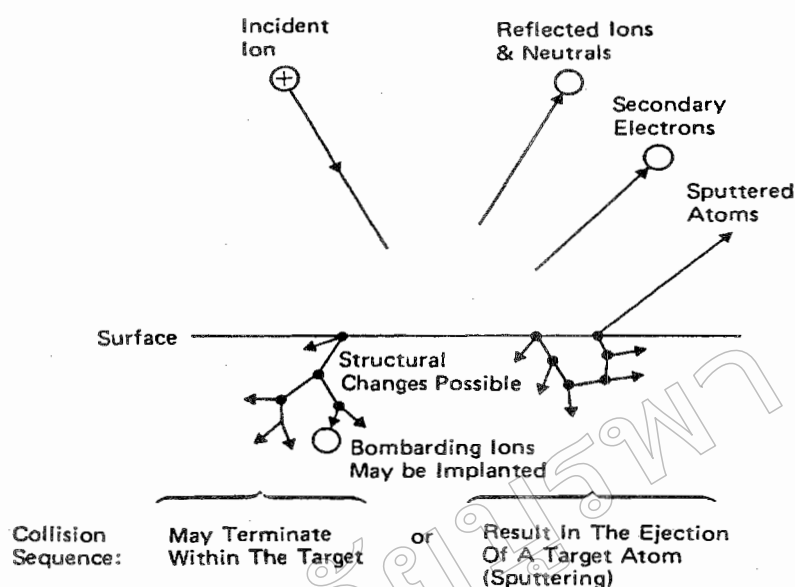
เมื่อผิวหน้าของวัสดุถูกระดมยิงด้วยอนุภาคพลังงานสูงจะทำให้เกิดการสีกกร่อนและมีอนุภาคที่ผิวหน้าของวัสดุนั้นหลุดมา เนื่องจากการชนของอนุภาคพลังงานสูงกับอนุภาคที่ผิวหน้า ปรากฏการณ์ที่อนุภาคผิวหน้าวัสดุหลุดออกมานี้เรียกว่า สปัตเตอริง (Sputter) หรือสปัตเตอริง (Sputtering) กระบวนการสปัตเตอริงถูกพบครั้งแรกเมื่อ 100 กว่าปีที่ผ่านมาโดย Grove ซึ่งขณะนั้นสปัตเตอริงเป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดความเสียหายกับคาโทดและกริดในหลอดคิซซาร์จ แต่ปัจจุบันมีการนำมาประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางเช่น การทำความสะอาดผิวหน้า (Surface Cleaning) การกัดเซาะ (Etching) การวิเคราะห์ชั้นผิวหน้าของวัสดุ (Surface Layer Analysis) และ การเคลือบฟิล์มบาง

สำหรับแนวคิดเบื้องต้นเกี่ยวกับกระบวนการสปัตเตอริง อธิบายได้ดังนี้

1. อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวหน้าวัสดุ เมื่อไอออนพลังงานสูงวิ่งชนผิวหน้าวัสดุ จะเกิดปรากฏการณ์ดังนี้

1.1 การสะท้อนที่ผิวหน้าของไอออน (Reflected Ion and Neutral) ไอออนอาจสะท้อนกลับจากผิวหน้าซึ่งส่วนใหญ่จะสะท้อนออกมาในรูปของอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้า อันเกิดจากการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ผิวเป่าสารเคลือบ

1.2 การปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สอง (Secondary Electron Emission) จากการชนของไอออนอาจทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองจากเป่าสารเคลือบถ้าไอออนนั้นมีพลังงานสูงพอ



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) โดยเรียกการจัดตัวใหม่ของโครงสร้างผิวหน้านี้ว่า Altered Surface Layer

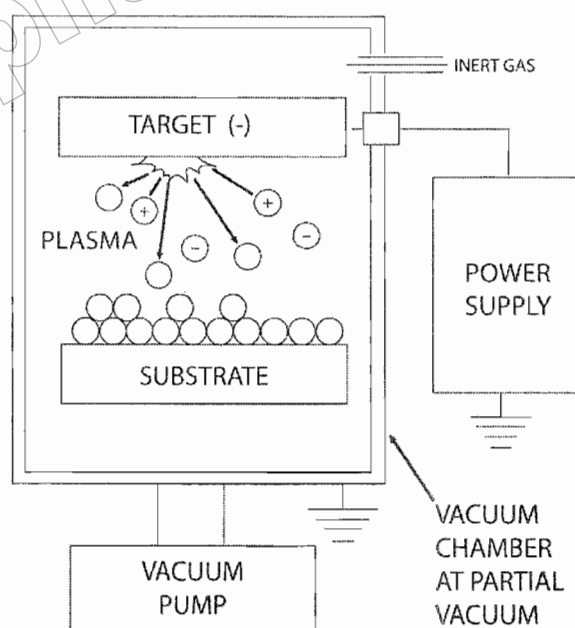
1.5 การสปีดเตอร์ (Sputter) การชนของไอออนอาจทำให้เกิดกระบวนการชนกันแบบต่อเนื่องระหว่างอะตอมของเป้าอันทำให้เกิดการปลดปล่อยอะตอมจากเป้าสารเคลือบซึ่งเรียกว่ากระบวนการสปีดเตอร์ริง

2. กระบวนการสปีดเตอร์ริง เป็นกระบวนการที่อะตอมผิวหน้าของวัสดุถูกทำให้หลุดออกมาด้วยการชนของอนุภาคพลังงานสูง โดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิววัสดุดังกล่าว กระบวนการนี้อนุภาคที่วิ่งเข้าชนอาจเป็นกลางทางไฟฟ้าหรือมีประจุก็ได้ ดังนั้นสิ่งที่จำเป็นในกระบวนการสปีดเตอร์ริง คือ

2.1 เป้าสารเคลือบ ทำหน้าที่เป็นเป้าให้อนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนจนมีการปลดปล่อยอะตอมของสารเคลือบลงเคลือบบนวัสดุรองรับ

2.2 อนุภาคลังงานสูง ซึ่งวิ่งชนเป้าสารเคลือบ แล้วทำให้อะตอมของเป้าสารเคลือบ หลุดออกมา ปกติอนุภาคลังงานสูงนี้อาจเป็นกลางทางไฟฟ้า เช่น นิวตรอน หรืออะตอมของธาตุ ต่าง ๆ แต่การทำให้อนุภาคที่เป็นกลางมีพลังงานสูงเกิน 10 eV เพื่อใช้ในกระบวนการสปัตเตอริงทำ ได้ค่อนข้างยาก วิธีการหนึ่งที่นิยมคือการเร่งอนุภาคประจุภายใต้สนามไฟฟ้า ซึ่งสามารถควบคุม ระดับพลังงานไอออนตามต้องการ อิเล็กตรอนเป็นอนุภาคที่มีประจุชนิดหนึ่งที่ผลิตได้ง่ายและ สามารถเร่งให้มีพลังงานสูงภายใต้สนามไฟฟ้าได้ แต่อิเล็กตรอนมีมวลน้อยกว่าอะตอมของสาร เคลือบมากทำให้การถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัมต่ออะตอมสารเคลือบนั้นเป็นไปได้โดยไม่ มีประสิทธิภาพและไม่สามารถทำให้กระบวนการสปัตเตอริงเกิดขึ้นได้ ตามทฤษฎีทางฟิสิกส์การชน กันระหว่าง 2 อนุภาคที่มีการส่งถ่ายพลังงานและโมเมนตัมดีที่สุดจะเกิดขึ้นเมื่อมวลของอนุภาคทั้ง สองมีค่าเท่ากันดังนั้นเราจึงเลือกการเร่งไอออนของก๊าสในสนามไฟฟ้าเป็นอนุภาควิ่งชนเป้าสาร เคลือบซึ่งให้อัตราการปลดปล่อยเป้าสารเคลือบสูงเพียงพอกับความต้องการ

2.3 การผลิตอนุภาคลังงานสูง อนุภาคลังงานสูงในระบบสปัตเตอริงนี้ต้องถูกผลิต ขึ้นอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้กระบวนการเคลือบสารเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องจน ได้รับความหนาฟิล์มบาง ตามต้องการ ทั้งนี้สามารถทำได้หลายวิธี เช่นการใช้ลำอนุภาคจากปืนไอออนที่มีปริมาณการผลิต ไอออนในอัตราสูงหรือผลิตจากกระบวนการโกลว์ดีสชาร์จ เนื่องจากปืนไอออนมีราคาค่อนข้างสูง และให้ไอออนในพื้นที่แคบ กระบวนการสปัตเตอริงทั่วไปในระดับอุตสาหกรรมจึงนิยมใช้ กระบวนการโกลว์ดีสชาร์จในการผลิตอนุภาคลังงานสูง



ภาพที่ 2-4 ลักษณะของเครื่องเคลือบสุญญากาศด้วยวิธีสปัตเตอริง (อดิศร บุรณวงศ์, 2551)

3. ค่าyieldของสปัตเตอริง (Sputtering Yield: S) คือ ค่าเฉลี่ยปริมาณการหลุดของอะตอมเป้าสารเคลือบต่อปริมาณการชนของไอออน 1 อนุภาค มีหน่วยเป็น อะตอมต่อไอออน โดยการวัดค่าyieldนี้ สามารถทำได้โดยการหาน้ำหนักหรือความหนาที่ลดลงของเป้าสารเคลือบ หรือหาได้จากวัสดุทั้งหมดที่ถูกสปัตเตอริง หรืออาจหาได้จากการตรวจวัดสปัตเตอริงอะตอม (Sputter Atom) ขณะที่ยังพุ่งกระจาย (พิเศษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนัสถา รัตน์ะ, 2547) ค่าyieldของกระบวนการสปัตเตอริงจะเปลี่ยนไปตามภาวะต่าง ๆ ดังนี้

3.1 เปลี่ยนแปลงตามพลังงานไอออน การชนของอนุภาค 2 อนุภาคในแนวเดียวกัน การถ่ายเทพลังงานระหว่างอนุภาคจะเป็นไปตามสมการที่ 2-1

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

เมื่อ ΔE คือพลังงานที่ถ่ายเทระหว่างอนุภาค
 m คือมวลอะตอมที่ถูกชน
 M คือมวลของอะตอมที่วิ่งเข้าชน

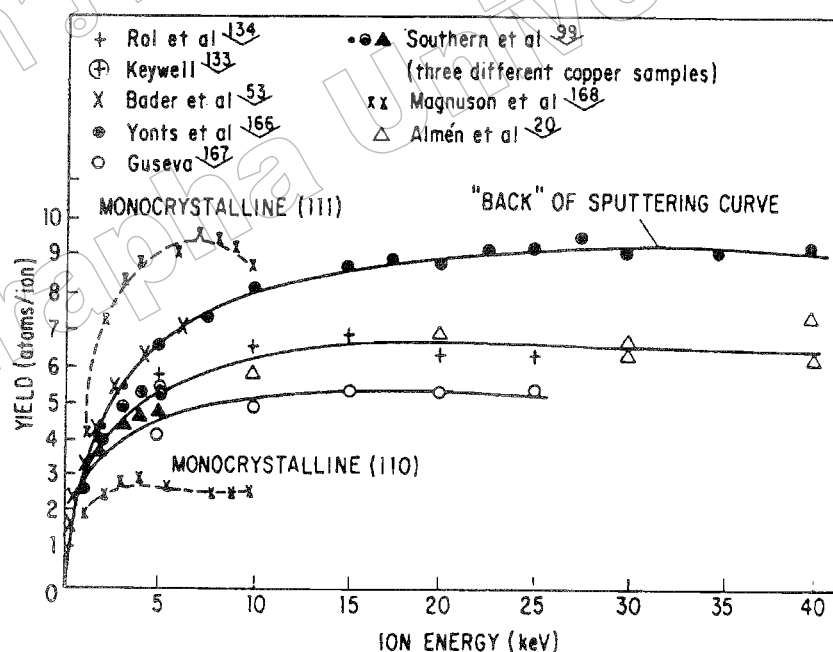
เมื่อพลังงานไอออนมีค่าต่ำมากค่าyieldจากกระบวนการสปัตเตอริง จะมีค่าเป็นศูนย์ เนื่องจากไม่สามารถเอาชนะแรงยึดเกาะระหว่างอะตอมบนเป้าสารเคลือบได้ เมื่อไอออนมีพลังงานสูงขึ้นเกินกว่า $4H$ (H คือค่าพลังงานเฉลี่ยที่ใช้ในการระเหิด 1 อะตอม จากผิวสารเคลือบ) ถ้าพลังงานไอออนสูงมากพอในการทำให้เกิดกระบวนการชนอย่างต่อเนื่องระหว่างอะตอมสารเคลือบและเริ่มมีการปลดปล่อยอะตอมสารเคลือบ เรียกพลังงานค่านี้ว่า พลังงานขีดเริ่ม (Threshold Energies) ซึ่งเปลี่ยนแปลงไประหว่างคู่การชนของอนุภาค (ตารางที่ 2-1)

เมื่อไอออนชนมีพลังงานสูงขึ้นyieldจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วแบบเอ็กซ์โพเนนเชียลในช่วงแรกและเปลี่ยนเป็นการเพิ่มแบบเชิงเส้นจากนั้นจึงมีการอิ่มตัว (Saturation) ของค่าyield เมื่อพลังงานไอออนมีค่าสูงมาก ทั้งนี้เนื่องจากไอออนพลังงานสูงมีโอกาสในการฝังตัวบนผิวเป้าสารเคลือบสูงขึ้นทำให้yieldของสารเคลือบมีค่าคงที่ 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



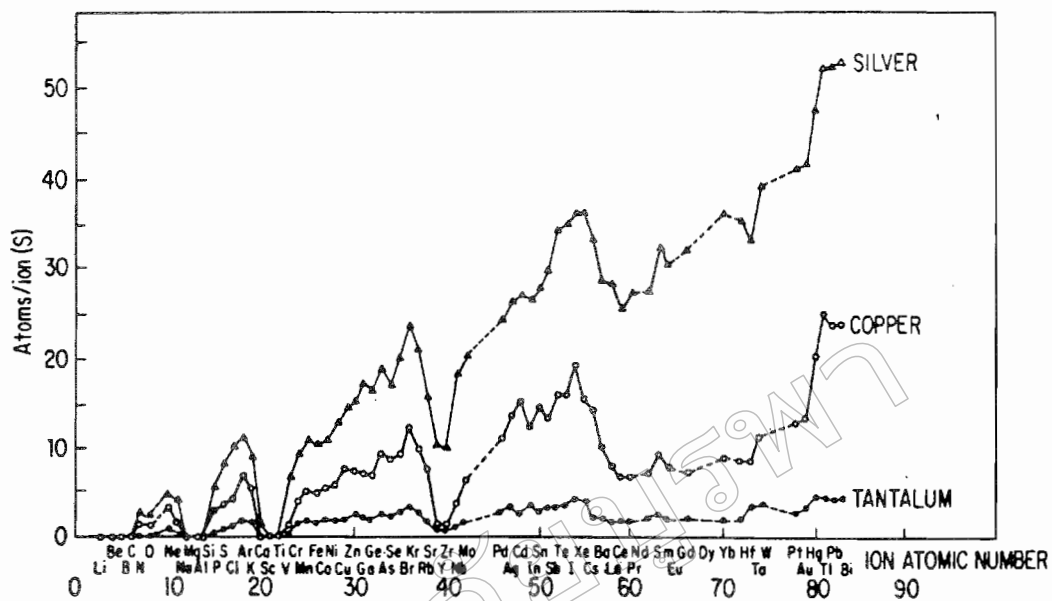
ภาพที่ 2-5 ยิลด์ของทองแดงที่ถูกชนด้วยไอออนจากแก๊สอาร์กอนที่พลังงานต่าง ๆ (Maissel & Glang, 1970)

3.2 เปลี่ยนแปลงตามระนาบผลึกของผิวเป้าสารเคลือบ จากการทดลองพบว่าเมื่อใช้เป้าสารเคลือบที่เป็นผลึกเดี่ยวค่าอิเล็กจะมีค่ามากที่สุดเมื่อไอออนชนเป้าในแนวระนาบที่มีอะตอมหนาแน่นที่สุด และมีค่าต่ำในระนาบที่มีอะตอมเบาบาง ในทองแดงซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ FCC (Face Centered Cubic) พบว่าการชนบนระนาบ (111) ซึ่งมีความหนาแน่นอะตอมสูงสุด อิเล็กจะมีค่าสูงสุดเมื่อใช้ค่าพลังงานไอออนในการชนค่าเดียวกัน ส่วนระนาบที่มีความหนาแน่นอะตอมต่ำ ไอออนมีแนวโน้มวิ่งฝังตัวในเป้าสารเคลือบมากขึ้น

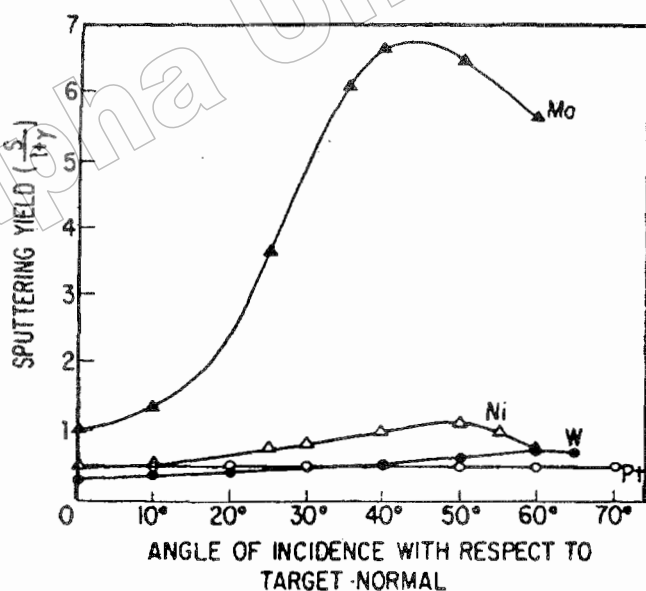
3.3 เปลี่ยนแปลงตามชนิดของไอออนที่ชนเป้าสารเคลือบ ค่าอิเล็กจากเป้าสารเคลือบชนิดเดียวกัน เมื่อใช้ไอออนต่างชนิดกันวิ่งชนจะมีค่าแตกต่างกันออกไป แม้สมการ 2-1 แสดงให้เห็นว่าการถ่ายเทพลังงานระหว่าง 2 อนุภาคที่ชนกันจะมีค่าสูงสุดเมื่อมวลของอะตอมทั้งสองมีค่าเท่ากัน แต่อะตอมบนเป้าสารเคลือบยึดเกาะกับอะตอมข้างเคียงจึงทำตัวเสมือนมีมวลยังผลสูงกว่ามวลของอะตอมเดี่ยวจึงพบว่าอิเล็กมีค่าสูงขึ้นเมื่อใช้ไอออนที่มีมวลสูงกว่ามวลของอะตอมเป้าสารเคลือบ ภาพที่ 2-6 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าอิเล็กพบว่ามีค่าสูงสุดเป็นช่วง ๆ ณ ตำแหน่งที่ใช้ไอออนจากแก๊สเฉื่อย คือแก๊ส Ne, Ar, Kr, และ Xe ซึ่งเป็นอะตอมที่มีอิเล็กตรอนครบ 8 ในวงนอกสุด สาเหตุของการเกิดจุดสูงสุดของค่าอิเล็กเป็นช่วง ๆ นี้ยังไม่มีคำอธิบายที่ชัดเจน

3.4 เปลี่ยนแปลงตามมุมตกกระทบของไอออนบนเป้าสารเคลือบ จากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มมุมเอียงของการชนจากไอออนบนเป้าหมายขึ้นอิเล็กจะมีค่าสูงขึ้นตามมุมที่เอียง เนื่องจากอะตอมสารเคลือบที่หลุดออกมาเปลี่ยนจาก การกระเจิงกลับ (Back Scattering) เป็นการกระเจิงไปข้างหน้า (Forward Scattering) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ต้องการจำนวนครั้งของการชนระหว่างอะตอมน้อยกว่าทำให้อิเล็กสูงขึ้นจนถึงจุดหนึ่งซึ่งมีค่าสูงสุดที่องศาการเอียงมากกว่า 45° จากนั้นอิเล็กจะมีค่าลดลงเมื่อมุมสูงขึ้น และเป็นศูนย์เมื่อมุมเอียงมีค่า 90° โดยขณะนั้นพื้นที่การชนเมื่อมองจากไอออนมีค่าเป็นศูนย์ ภาพที่ 2-7

4. ความเร็วและพลังงานของอะตอมที่ถูกสปัตเตอร์หลุดออกจากผิวหน้าเป้าสารเคลือบ ด้วยวิธีการสปัตเตอร์มีพลังงานจลน์ค่อนข้างสูงและมากกว่าพลังงานของอะตอมที่หลุดออกด้วยวิธีการระเหิดสารประมาณ 50 - 100 เท่า อะตอมมีการกระจายพลังงานแบบ Maxwellian โดยที่พลังงานส่วนใหญ่มีค่าต่ำกว่า 10 eV และอีกส่วนหนึ่งมีพลังงานระหว่าง 10 - 40 eV ถ้าไอออนที่ใช้มีพลังงานสูงขึ้น พลังงานเฉลี่ยของอะตอมจากสปัตเตอร์จึงจะมีค่าสูงขึ้นจนเมื่อไอออนที่วิ่งชนมีพลังงานเกิน 1 keV พลังงานเฉลี่ยของอะตอมจากการสปัตเตอร์จะไม่เพิ่มขึ้นและเป้าที่มีค่าอิเล็กสูงมีแนวโน้มทำให้พลังงานเฉลี่ยของอะตอมที่หลุดออกมามีค่าต่ำ เนื่องจากไอออนที่วิ่งชนเมื่อเฉลี่ยพลังงานให้กับอะตอมที่หลุดออกมาจำนวนมาก อะตอมแต่ละตัวจะรับพลังงานเฉลี่ยจากไอออนได้น้อยลง



ภาพที่ 2-6 การเปลี่ยนแปลงค่าyield ของเป้าทองแดง (Cu) , เงิน (Ag) และแทนทาลัม (Ta) เมื่อใช้ ไอออนพลังงาน 45 keV จากธาตุที่มีเลขอะตอมค่าต่าง ๆ (Maissel & Glang, 1970)



ภาพที่ 2-7 การเปลี่ยนแปลงของ yield เมื่อใช้ ไอออนของปรอทพลังงาน 200 eV ชนเป้า นิกเกิล (Ni), โมลิบดีนัม (Mo) , ทังสเตน (W) และทองคำขาว (Pt) ที่มุมการตกกระทบค่าต่าง ๆ (วัดเทียบกับแนวตั้งฉากบนเป้า) (Maissel & Glang, 1970)

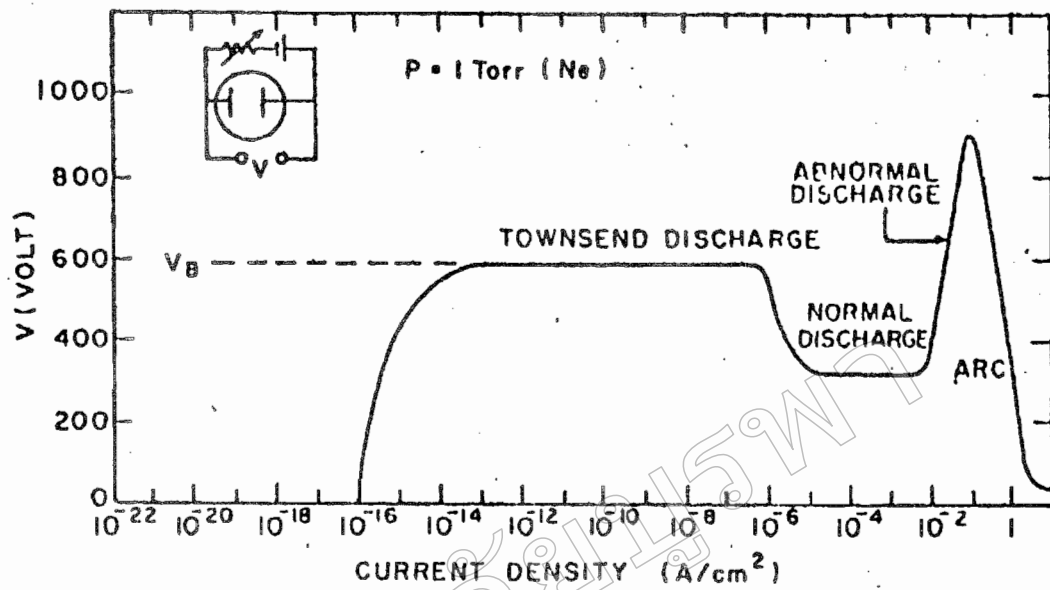
กระบวนการโกลว์ดิซชาร์จ

พิเศษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนัสธา รัตน์ะ (2547) ได้อธิบายกระบวนการโกลว์ดิซชาร์จไว้ดังนี้ เมื่อป้อนแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงให้กับขั้วอิเล็กโตรด 2 ขั้ว ที่วางห่างกันเป็นระยะ d ภายใต้ความดันประมาณ 1.33 mbar ของแก๊สนีออน พบว่าช่วงแรก que เพิ่มแรงดันทางไฟฟ้าจะมีกระแสไหลในวงจรน้อยมาก กระแสส่วนนี้เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและไอออนของแก๊สที่เกิดขึ้นตลอดเวลาในบรรยากาศเนื่องจากการชนของรังสีคอสมิกและถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้า กระแสนี้จะมีค่าค่อนข้างคงที่เพราะอัตราการเกิดประจุขึ้นอยู่กับความเข้มของรังสี เมื่อศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นใกล้ค่าแรงดันไฟฟ้าทะลาย (Breakdown Voltage: V_B) พลังงานของประจุที่ถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าจะมีค่าสูงขึ้นจนสามารถชนโมเลกุลของแก๊สทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนบวกและอิเล็กตรอนซึ่งถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าให้มีการชนและเกิดการไอออไนซ์เพิ่มขึ้น ส่วนของไอออนบวกจะถูกเร่งเข้าชนคาโทด จนเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron) เรียกกระบวนการช่วงนี้ว่า ทาวน์เซนต์ดิซชาร์จ (Townsend Discharge)

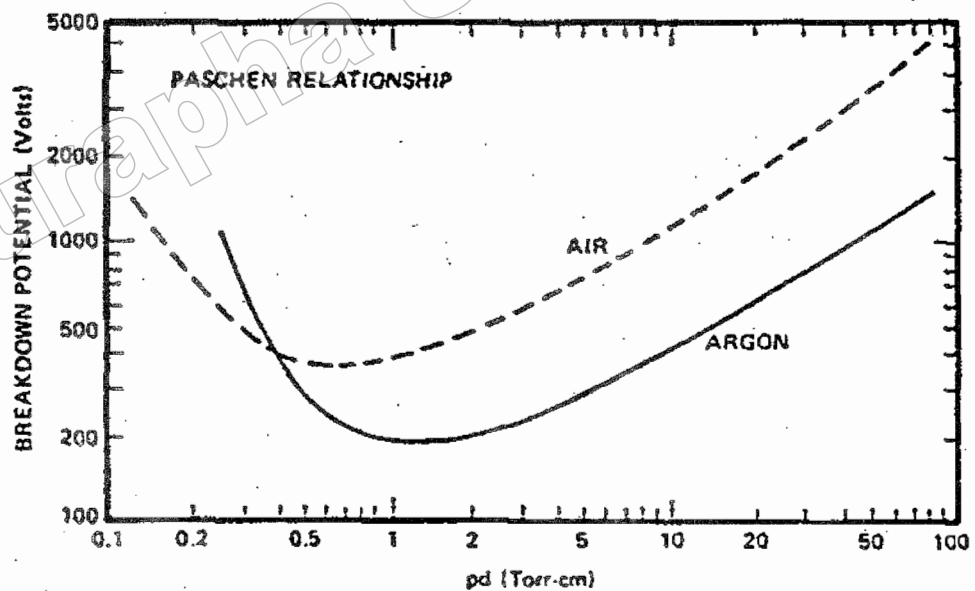
เมื่อแรงดันไฟฟ้าเพิ่มขึ้นถึงแรงดันไฟฟ้าทะลายจะเกิดกระบวนการถล่ม (Avalanche) ทำให้ปริมาณไอออนบวกวิ่งเข้าชนคาโทดมากขึ้นและมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิมากขึ้น ซึ่งจะถูกรังสีเข้าหาอานอดขณะเดียวกันอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้ก็จะมีการชนกับโมเลกุลของแก๊สทำให้เกิดไอออนมากขึ้น สุดท้ายไอออนบวกที่เพิ่มขึ้นมากขึ้นนี้จะวิ่งเข้าชนคาโทดแล้วเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิเพิ่มขึ้นตามมาด้วย และชนโมเลกุลแก๊สทำให้เกิดผลิตไอออนเพิ่มขึ้น ทำให้กระแสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนมีปริมาณไอออนมากเพียงพอที่จะผลิตอิเล็กตรอนได้ในจำนวนคงที่ ช่วงนี้ระบบสามารถรักษาสภาพดิซชาร์จได้ด้วยตนเองโดยไม่ต้องอาศัยแหล่งกำเนิดจากรังสีภายนอกในการผลิตไอออน ช่วงนี้แก๊สภายในระบบจะเกิดการเรืองแสงขึ้น แรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดลดค่าลงและกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเรียก การเรืองแสงปกติ หรือ นอร์มอลโกลว์ (Normal Glow) สภาวะนี้อัตราการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิต่ออัตราการชนของไอออนมีค่าค่อนข้างต่ำ คือประมาณ 0.1 สำหรับเป้าคาโทดที่ทำจากวัสดุทั่วไป โดยในช่วงเริ่มต้นของการเรืองแสงหรือโกลว์ การชนของไอออนบนคาโทดจะปรับตัวเองให้เกิดขึ้นในบางบริเวณ แนวทางเรืองแสงอาจเลื่อนไปมาได้และการชนของไอออนบนคาโทด ไม่มีความสม่ำเสมอโดยความเข้มของบริเวณการเรืองแสงตามแนวขอบหรือมุมของคาโทดที่มีสนามไฟฟ้าสูงเพื่อรักษาสภาพการโกลว์ (Self-Sustaining) บางบริเวณไว้ เมื่อกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นตามแนวการชนของไอออนจะค่อย ๆ ขยายตัว เพิ่มพื้นที่จนครอบคลุมตลอดผิวคาโทด จนกระทั่งมีค่าความหนาแน่นกระแสเท่ากันตลอด โดยมีค่าแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดคงที่

หลังจากการชนของไอออนครอบคลุมพื้นที่ทั้งหมดของคาโทดแล้ว การเพิ่มกำลังไฟฟ้าเข้าสู่ระบบจะทำให้ทั้งแรงดันไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น เรียกว่า ช่วงการเรืองแสงผิดปกติ เปล่งแสงจ้าขึ้น หรือ แอบนอร์มอลโกลว์ (Abnormal Glow) เป็นช่วงที่ใช้กับระบบสปีดเตอริง และอีกหลาย ๆ ระบบของกระบวนการเกี่ยวข้องกับโกลว์ดีสชาร์จ ช่วงนี้ถ้าไม่ระบายความร้อนให้กับคาโทด เมื่อความหนาแน่นของกระแสของคาโทดเพิ่มขึ้นสูงประมาณ 0.1 A/cm^2 ความร้อนที่เกิดจากการชนของไอออนบวกบนผิวคาโทดมีมากขึ้น จนเกิดการปล่อยอิเล็กตรอนแบบเทอร์มิออนิก (Thermionic Electron Emission) เสริมกับการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิและติดตามด้วยกระบวนการถล่มอีกครั้ง ทำให้ความนำไฟฟ้าของแก๊สในระบบสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว แรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดตกลงมากขณะที่กระแสไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นและเปล่งประกายจ้าของการอาร์ค (Arc Discharge) ภาพที่ 2-8

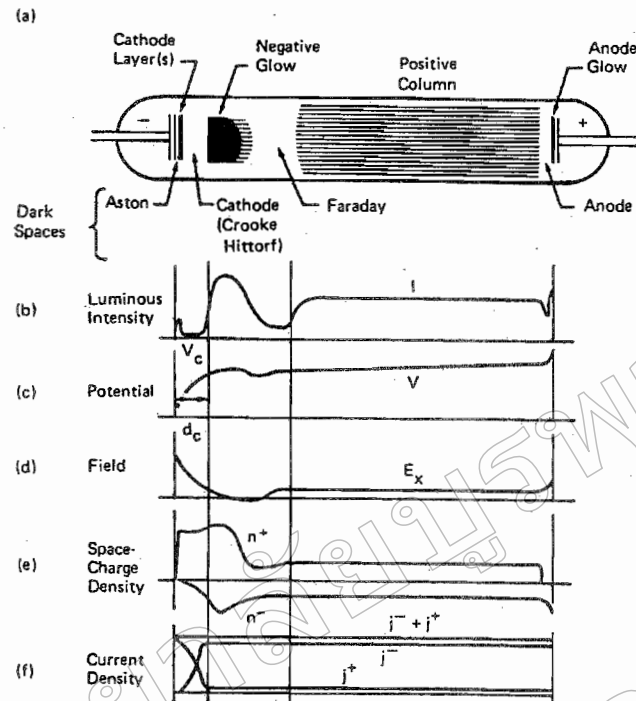
ค่าแรงดันไฟฟ้าจะหลายในกระบวนการ โกลว์ดีสชาร์จจะมีค่าเปลี่ยนไปตามระยะ d ระหว่างอิเล็กโตรดและระยะปลดการชนระหว่างอิเล็กตรอนทุติยภูมิ และ โมเลกุลของแก๊ส (ระยะปลดการชนของอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะแปรผกผันกับความดัน และมีค่ามากกว่าระยะปลดการชนของการชนกันเองระหว่างโมเลกุลแก๊ส) ปกติอิเล็กตรอนทุติยภูมิแต่ละตัวมีความสามารถในการผลิตไอออนบวกได้ระหว่าง 10 ถึง 20 ตัว เพื่อให้เกิดกระบวนการถล่มในช่วงของนอร์มอลโกลว์ ถ้าความดันต่ำเกินไป (ระยะปลดการชนยาวขึ้น) หรือระยะทาง d มีค่าน้อยเกินไป อิเล็กตรอนทุติยภูมิจะไม่สามารถผลิตไอออนได้มากพอก่อนการชนกับอะโนด ถ้าความดันสูงเกินไป (ระยะปลดการชนสั้นลง) หรือระยะ d มากเกินไป อิเล็กตรอนทุติยภูมิไม่สามารถเพิ่มพลังงานให้กับตัวเองในสนามไฟฟ้าได้มากพอสำหรับการไอออไนซ์ เมื่อเกิดการชนพลังงานจะถูกถ่ายทอดให้โมเลกุลแก๊สในรูปการกระตุ้น (Excite) ขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงขึ้นทำให้ไม่สามารถผลิตไอออนบวกได้มากเพียงพอเช่นกัน ดังนั้นทั้งสองกรณีจะต้องใช้แรงดันทางไฟฟ้าหลายค่อนข้างสูงโดยมีจุดหนึ่งระหว่างนี้ที่ใช้ค่าแรงดันไฟฟ้าหลายต่ำสุดตามกฎหมายของปาเชน (Pachen's law) ซึ่งแสดงให้เห็นความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้าหลายและผลคูณระหว่างความดันแก๊ส (P) และระยะระหว่างอิเล็กโตรด (d) (ภาพที่ 2-9)



ภาพที่ 2-8 ความสัมพันธ์ของความหนาแน่นกระแสและแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดของ
กระบวนการเกิดดีซีโกลว์ดีสชาร์จ ในหลอดสูญญากาศบรรจุแก๊สนีออน
(Vossen & Kerns, 1978)



ภาพที่ 2-9 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้าที่ทะลุและผลคูณระหว่างความดัน (P)
และระยะระหว่างอิเล็กโตรด (d) (Bunshah, 1994)



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

โกลว์ดิสชาร์จในระบบสปีดเตอริงทั่วไปเกิดขึ้นในช่วงที่ผลคูณของความดันกับระยะห่างระหว่างอิเล็กโทรด (Pxd) ซึ่งมีค่าต่ำกว่าจุดต่ำสุดของกราฟ (เนื่องจากการเคลือบฟิล์มที่ความดันต่ำทำให้ฟิล์มที่ได้มีคุณภาพดี การแทรกตัวของแก๊สในเนื้อฟิล์มน้อยและลดปริมาณสารปลอมปนในฟิล์ม) จึงต้องการแรงดันไฟฟ้าเริ่มต้นค่อนข้างสูง บางครั้งจึงมีความจำเป็นต้องใช้การเพิ่มความดันชั่วขณะเพื่อให้เริ่มการดิสชาร์จได้ที่แรงดันไฟฟ้าต่ำ

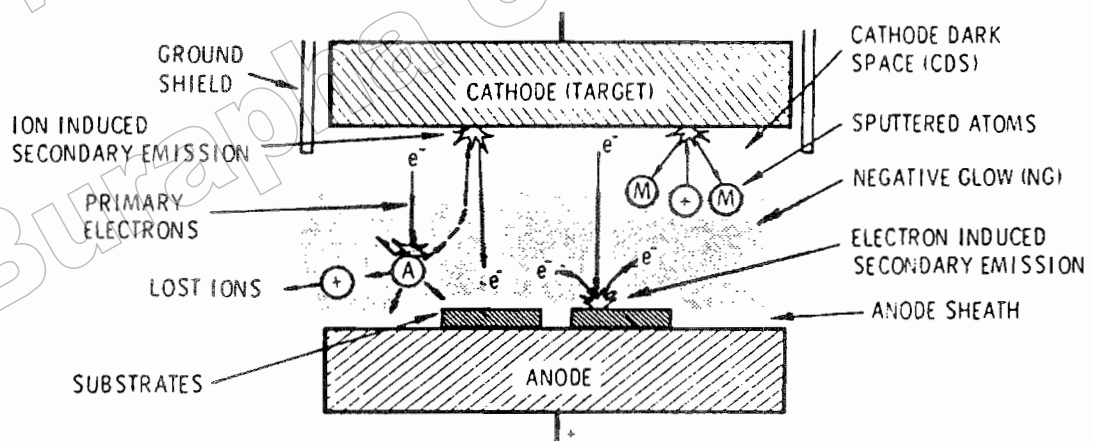
ส่วนต่าง ๆ ของโกลว์ดิสชาร์จ (ภาพที่ 2-10) อธิบายได้ดังนี้ ช่วงแรกคือช่วงมืดแอสตัน (Aston Dark Space) เป็นบริเวณที่อิเล็กตรอนถูกปล่อยจากคาโทดด้วยพลังงานต่ำประมาณ 1 eV ซึ่งไม่สามารถไอออไนซ์โมเลกุลแก๊สได้ ทำให้เกิดเป็นช่วงมืด ถัดจากผิวคาโทดบริเวณที่มีการเปล่งแสงออกมาด้วยความเข้มสูงมากเรียกว่า คาโทดโกลว์ (Cathode Glow) เป็นบริเวณที่ไอออนของแก๊สจากการดิสชาร์จ และไอออนของอะตอมสารเคลือบซึ่งถูกผลิตขึ้นบริเวณคาโทดมีการรวมตัวเป็นกลางกับอิเล็กตรอนใกล้ผิวคาโทดด้วยกระบวนการต่าง ๆ ทำให้เกิดแสงซึ่งมีความถี่เฉพาะของสารที่ทำคาโทดและของแก๊สที่ใช้ เช่น ถ้าคาโทดเป็นทองแดงจะมีสีเขียว ทองคำมีสีส้มแดง แก๊สอาร์กอนมีสีน้ำเงินฟ้า และแก๊สไนโตรเจนมีสีม่วงเป็นต้น

ถัดจากคาโทด โกลว์เรียกว่าช่วงมืดครุคหรือช่วงมืดคาโทด (Crook or Cathode Dark Space) พลังงานของอิเล็กตรอนมีค่าสูงกว่าพลังงานในการไอออไนซ์โมเลกุลของแก๊สเมื่อถูกเร่งผ่านสนามไฟฟ้าในระยะปลอดการชนออกมา ทำให้บริเวณปลอดการชนนั้นไม่มีการกระตุ้นหรือไอออไนซ์เกิดขึ้น การปลดปล่อยแสงจึงไม่เกิดในช่วงนี้ ถัดจากระยะปลอดการชนออกไป อิเล็กตรอนทุดิถุจะมีจะสูญเสียพลังงานโดยการไอออไนซ์แก๊ส ไอออนบวกที่เกิดขึ้นเคลื่อนที่ได้ช้ากว่าอิเล็กตรอนมาก ทำให้ระยะปลอดการชนของอิเล็กตรอนมีการสะสมของไอออนบวกอยู่มาก (Positive Space Charge) ศักย์ไฟฟ้าเกือบทั้งหมดตกคร่อมบริเวณคาโทดคาร์คสเปซ ทำให้สนามไฟฟ้าบริเวณนี้สูงขึ้นเกินพอในการเร่งอิเล็กตรอนชนและไอออไนซ์โมเลกุลของแก๊สในเวลาถัดมาทำให้หลังการเกิดออร์มอล โกลว์ แรงดันไฟฟ้าที่ตกคร่อมขั้วอิเล็กโตรดมีค่าลดลงตามกราฟภาพที่ 2-8 ส่วนอิเล็กตรอนเมื่อเลยจากบริเวณที่ผลิตไอออนของคาร์คสเปซแล้วจะมีพลังงานลดพลังงานที่เหลือจึงเพียงใช้ในการกระตุ้น โมเลกุลแก๊ส แม้อิเล็กตรอนจะเป็นอนุภาคที่เคลื่อนที่ได้เร็ว แต่พลังงานที่เหลือน้อยมากรวมทั้งประจุบวกและประจุสะสมของไอออนในบริเวณคาร์คสเปซทำให้อิเล็กตรอนใช้เวลาในการเคลื่อนที่ผ่านช่วงเรืองแสงนี้นานขึ้นและเกิดการสะสมประจุลบบริเวณนี้จึงเรียกว่าเนกาทีฟ โกลว์ (Negative Glow)

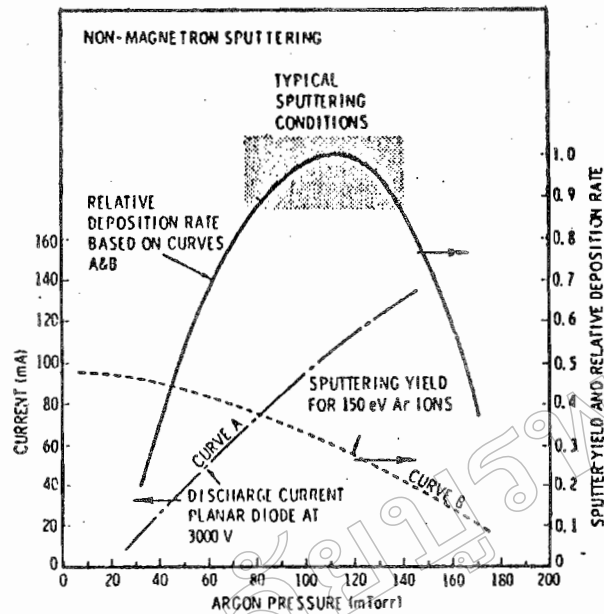
จากนั้นอิเล็กตรอนจะมีพลังงานลดลงจนไม่สามารถกระตุ้น โมเลกุลแก๊สให้อยู่ในระดับพลังงานสูงได้ ทำให้เกิดบริเวณมืดอีกช่วงหนึ่งเรียกว่า ช่วงมืดฟาราเดย์ (Faraday Dark Space) ถัดจากช่วงนี้กระบวนการที่เกิดขึ้นคล้ายกับการดิสชาร์จของทาวนด์เซนด์ซึ่งมีปริมาณอิเล็กตรอนค่อนข้างคงที่ถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าค่าต่ำ ๆ ทำให้อิเล็กตรอนถูกเร่งเข้าสู่แอโนด และมีพลังงานสูงพอสำหรับการกระตุ้น โมเลกุลของแก๊สหรือไอออไนซ์และเกิดการเรืองแสงขึ้นที่บริเวณนี้อีกครั้งหนึ่ง อิเล็กตรอนซึ่งเคลื่อนที่เร็วจะถูกกวาดเข้าสู่แอโนดอย่างรวดเร็วทำให้พลาสมาบริเวณนี้มีประจุบวกสูงกว่าจึงเรียกว่า ลำเรืองแสงศักย์ไฟฟ้าบวก (Positive Glow Column) การรักษาสภาพ โกลว์ ดิสชาร์จขึ้นกับปริมาณของอิเล็กตรอนที่ถูกผลิตขึ้นบริเวณคาโทดจากการชนของไอออนที่ถูกผลิตบริเวณเนกาทีฟ โกลว์ การเปลี่ยนแปลงตำแหน่งแอโนดเพียงเล็กน้อยจะไม่มีผลต่อกระบวนการ โกลว์ ดิสชาร์จ เมื่อเลื่อนแอโนดเข้าหาคาโทด จนพ้นช่วงมืดฟาราเดย์ เข้าสู่เนกาทีฟ โกลว์จนถึงช่วงคาโทดคาร์คสเปซ ทำให้ปริมาณไอออนที่ถูกผลิตจากอิเล็กตรอนทุดิถุมีปริมาณน้อยลง การรักษาสภาพ โกลว์ ดิสชาร์จไว้จำเป็นต้องใช้แรงดันไฟฟ้าที่สูงขึ้นส่งผลถึงปริมาณ ไอออนที่ถูกผลิตสูงขึ้นด้วย การ โกลว์ ในลักษณะนี้เรียกว่า ออบสตรัค โกลว์ (Obstructed Glow) เมื่อเลื่อนแอโนดเข้าใกล้คาโทดจนพ้นขอบของ คาโทด คาร์คสเปซ ซึ่งมีระยะสั้นกว่าระยะปลอดการชนของอิเล็กตรอน จะไม่มีการผลิตไอออนเกิดขึ้นและกระบวนการดิสชาร์จไว้ได้ ถ้าหากมีสิ่งสกปรกบริเวณคาโทด การอาร์คอาจเกิดขึ้น โดยไม่เกิดการ โกลว์ ดิสชาร์จก็ได้

ระบบเคลือบแบบดีซีสปัตเตอริง

ภาพที่ 2-11 แสดงระบบเคลือบแบบดีซีสปัตเตอริงพื้นฐานอย่างง่าย (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนัสถา รัตน์, 2547; Bunshah, 1982; Smith, 1995) ซึ่งประกอบด้วยคาโทดคือแผ่นเป้าสารเคลือบ และอโนดคือที่วางวัสดุรองรับหรือชิ้นงานที่ต้องการเคลือบ ปกติระยะระหว่างคาโทดและวัสดุรองรับอยู่ระหว่าง 4 - 10 cm เพื่อป้องกันการสูญเสียอะตอมสารเคลือบที่ผนังของภาชนะสุญญากาศ โดยทั่วไประยะคาร์คสเปซ อยู่ระหว่าง 1 - 4 cm โดยอโนดอยู่บริเวณเนกาทีฟโกล์ว ส่วนอุปกรณ์ทำงานอยู่ในช่วงแอนนอร์มอลโกล์วดีสชาร์จ์ แก๊สที่ใช้เป็นแก๊สเฉื่อยซึ่งให้ยัลด์สูงและไม่ทำปฏิกิริยากับสารเคลือบ (ปกติใช้แก๊สอาร์กอน) ขณะเกิดโกล์วดีสชาร์จ์ที่ความดันค่าหนึ่ง กระบวนการไอออนในเข็้นรักษาสภาพโกล์วดีสชาร์จ์ไว้ตรงที่ระยะคาร์คสเปซไม่มากกว่าระยะระหว่างคาโทดและอโนด เมื่อความดันลดลงหรือแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดสูงขึ้น ระยะปลดการชนของอิเล็กตรอนจะสูงขึ้น ทำให้ระยะคาร์คสเปซขยายตัวออกและแหล่งผลิตไอออนในระบบมีปริมาณน้อยกระแสลดลงและอะตอมที่ถูกสปัตเตอริงมีปริมาณลดลงตามปริมาณของไอออนและกระแสไฟฟ้าในระบบ ที่ความดันต่ำกว่า 10^{-2} mbar ระยะคาร์คสเปซจะยาวกว่าระยะระหว่างอิเล็กโตรด และกระแสไฟฟ้าลดลงสู่ศูนย์ ทำให้กระบวนการผลิตไอออนสิ้นสุดลงและไม่มีอะตอมหลุดออกจากเป้าสารเคลือบเนื่องจากการสปัตเตอริงอีก



ภาพที่ 2-11 ระบบเคลือบแบบดีซีสปัตเตอริง (Bunshah, 1994)



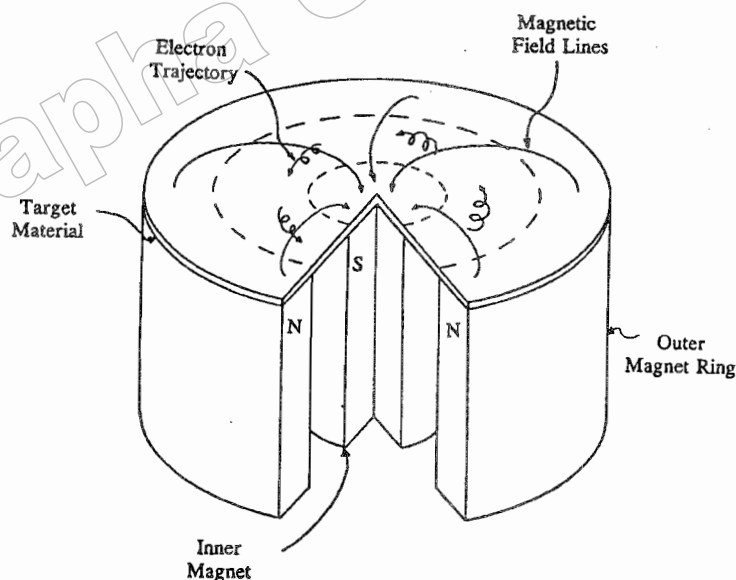
ภาพที่ 2-12 ผลของความดันในระบบที่มีผลต่ออัตราเคลือบ ค่าอิเล็กและกระแสไฟฟ้าในระบบสปัตเตอริงของนิกเกิลที่ใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโตรดที่วางห่างกัน 4.5 cm (Vossen & Kerns, 1978)

ทั้งนี้ขณะที่ความดันสูงขึ้นระยะคาร์ดสเปซจะหดสั้นลง โดยบริเวณที่มีการผลิตไอออนมีปริมาตรสูงขึ้นกระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรเพิ่มขึ้นและกระบวนการสปัตเตอริงเกิดขึ้นในอัตราสูงตามความดัน ดังภาพที่ 2-12 เส้นกราฟ A ขณะที่ความดันภายในระบบสูงขึ้นระยะปลดการชนระหว่างโมเลกุลของแก๊สมีค่าลดลง อะตอมสารเคลือบที่หลุดออกจากเป้าจะส่งผ่านเคลือบบนวัสดุรองรับได้ยากจากการชนกับโมเลกุลของแก๊สและสะท้อนกลับสู่เป้าสารเคลือบหรือสูญเสียสู่ผนังภาชนะสุญญากาศทำให้ค่าของอิเล็กจากการสปัตเตอริงมีค่าลดลง แต่เมื่อความดันสูงขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 2-12 เส้นกราฟ B ทั้งนี้ผลรวมระหว่างอิเล็กและกระแสไอออนจะทำให้อัตราการเคลือบมีค่าสูงสุดที่ความดันค่าหนึ่งทั้งนี้พบว่าการสปัตเตอริงนิกเกิลเมื่อใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโตรดที่วางห่างกันเท่ากับ 4.5 cm ในแก๊สอาร์กอน ทั้งนี้การเคลือบจะหยุดที่ความดันมีค่าต่ำกว่า 2.6×10^{-4} mbar และที่ความดันสูงกว่า 1.6×10^{-5} mbar โดยอัตราเคลือบจะมีค่าสูงสุดและลดลงเมื่อความดันสูงเกินค่านี้ ดังนั้นบริเวณที่เหมาะสมกับกระบวนการสปัตเตอริงคือบริเวณที่ให้อัตราเคลือบสูงและประสิทธิภาพดีที่สุด จากภาพที่ 2-10 พบว่าความดันที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบคือ 1.0×10^{-5} mbar ความหนาแน่นกระแสประมาณ 1.0 mA/cm^2 ด้วยอัตราเคลือบ $0.036 \text{ }\mu\text{m/min}$ ซึ่งเป็นอัตราเคลือบที่ค่อนข้างต่ำในขณะที่ใช้แรงดันไฟฟ้าค่อนข้างสูง (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนัสดา รัตนะ, 2547)

ระบบเคลือบแบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

อัตราการเกิดสปัตเตอริงนั้นจะขึ้นกับผลคูณระหว่างอัตราเร็วและปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบ ดังนั้นการเพิ่มอัตราการสปัตเตอริงนั้นนอกจากจะทำได้โดยการเพิ่มอัตราเร็วแล้วยังทำได้โดยการเพิ่มปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ ซึ่งในระบบ ดีซี สปัตเตอริง ปกตินั้น ทำได้เพียงการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรด หรือเพิ่มความดัน ซึ่งจะมีขีดจำกัดสูงสุดที่ ความหนาแน่นกระแสประมาณ 1 mA/cm^2 และความดันประมาณ $1.33 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ นอกจากนี้ยังพบว่าในระบบ ดีซีสปัตเตอริงทั่วไปอะตอมของแก๊สที่เกิดการไอออไนซ์มีค่าน้อยกว่า 1% นอกจากนี้ยังมีข้อเสียเมื่อความดันสูงขึ้นจะทำให้ปริมาณแก๊สที่แทรกตัวในฟิล์มบางที่ได้มีค่าสูงด้วย (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนัสดา รัตนะ, 2547)

ต่อมาได้มีการพัฒนาระบบใหม่เรียกว่า ระบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนัสดา รัตนะ, 2547; Bunshan, 1994; Smith, 1995) ซึ่งเป็นการใช้สนามแม่เหล็กช่วย โดยจ่ายสนามแม่เหล็กให้มีทิศทางขนานกับผิวหน้าเป้าสารเคลือบและมีทิศตั้งฉากกับสนามไฟฟ้า 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

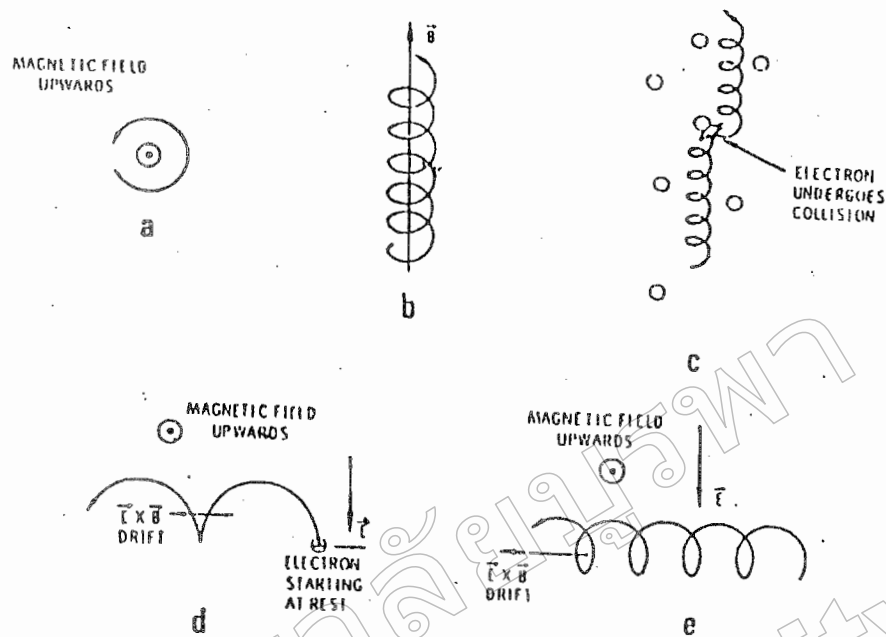
B คือความเข้มสนามแม่เหล็กในหน่วย gauss

ถ้าพลังงานเฉลี่ยของอิเล็กตรอนในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กมีค่า 10 eV และสนามแม่เหล็กมีค่าความเข้ม 100 gauss รัศมีการหมุนมีค่าเท่ากับ 0.1 cm ด้วยความถี่การหมุนเท่ากับ 2.8×10^8 Hz ภาพที่ 2-14 (b) แสดงอิเล็กตรอนมีความเร็วส่วนหนึ่งในแนวนานกับสนามแม่เหล็กอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่หมุนควงรอบแนวสนามแม่เหล็กด้วยจำนวนเส้นแรงคงที่ค่าหนึ่งระหว่างนี้ถ้าอิเล็กตรอนชนกับอะตอมแก๊ส 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

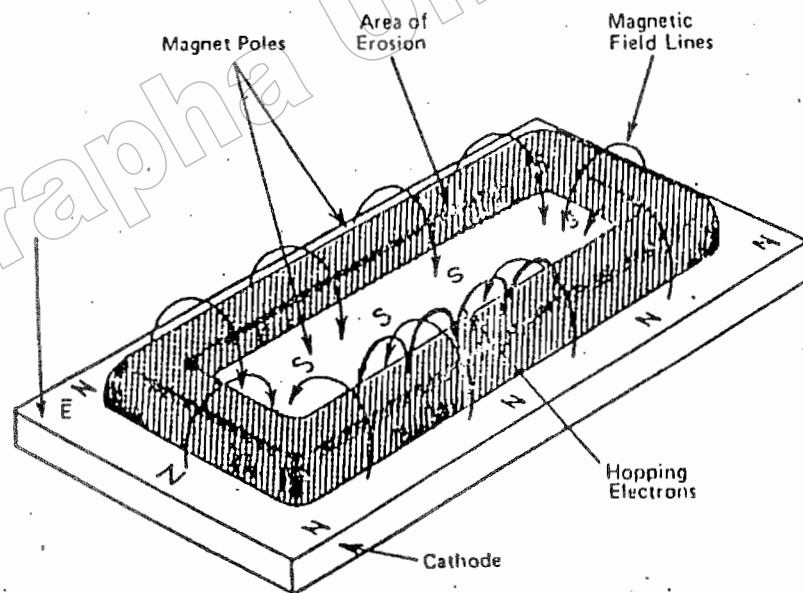


ภาพที่ 2-14 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่าง ๆ โดยที่ a, b, c เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็กอย่างเดียว ส่วน d และ e เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าร่วมกันในลักษณะต่าง ๆ (Bunshah, 1994)

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

ระบบสปัดเตอร์ิงที่ใช้สนามแม่เหล็กช่วยเพิ่มปริมาณไอออนนั้น ถ้าสนามแม่เหล็กมีทิศทางขนานกับสนามไฟฟ้าจะเรียกว่า สนามตามยาว (Longitudinal Field) จะทำให้ประสิทธิภาพการเพิ่มไอออนไม่สูงนักแต่ไม่ทำให้แนวการเกิดโกลว์ดิสชาร์จเปลี่ยนแปลงไปและยังสามารถรักษาความสม่ำเสมอของฟิล์มบางไว้ได้ดี กรณีของสนามแม่เหล็กตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าเรียกว่า สนามตามขวาง (Transverse Field) โดยกระบวนการเพิ่มปริมาณไอออนเกิดขึ้นดังนี้ หลังจากที

ไอออนบวกชนกับเป้าสารเคลือบและเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมา อิเล็กตรอนชุดที่สองจะเคลื่อนที่ในลักษณะเดียวกับภาพที่ 2-14 (d) ทำให้อิเล็กตรอนถูกกักอยู่ในบริเวณสนามแม่เหล็กใกล้คาโทด และเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อน ตามแนวผิวหน้าของคาโทด (ภาพที่ 2-15) ทำให้อิเล็กตรอนมีโอกาสชนกับโมเลกุลแก๊สบริเวณผิวหน้าเป้าสารเคลือบมากขึ้นจนเพิ่มปริมาณไอออนสูงมากใกล้ผิวเป้าสารเคลือบ อิเล็กตรอนตัวใดที่ไม่ชนโมเลกุลของแก๊สจะเดินทางเป็นวงโค้งเข้าชนเป้าสารเคลือบและผลิตอิเล็กตรอนชุดที่สองมากขึ้นเป็นผลทำให้ไอออนถูกผลิตในปริมาณสูงมากและเกิดใกล้ผิวคาโทด ทำให้เกิดสเปซชาร์จจากไอออนบวกสูงที่ผิวคาโทด ซึ่งอาจสั้นกว่าระยะปลดการชน ในดีซีสปัตเตอริงที่ความดันใช้งานมาก แรงเคลื่อนไฟฟ้าเกือบทั้งหมดจะตกคร่อมบริเวณนี้และมีค่าสนามไฟฟ้าสูงกว่าบริเวณดาร์คสเปซในดีซีสปัตเตอริง ขณะไม่มีสนามแม่เหล็กมากทำให้ความต้องการแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดของระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริง ลดลงทั่วไปมีค่าประมาณ 300-800 V ถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับแมกนีตรอนทรงกระบอกจะเรียกว่า แมกนีตรอนสปัตเตอริงทรงกระบอก (Cylindrical Magnetron Sputtering) และถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับระบบดีซีสปัตเตอริงที่ใช้เป้าแบบแผ่นราบจะเรียกว่า พลาสมาแมกนีตรอนสปัตเตอริง (Planar Magnetron Sputtering)



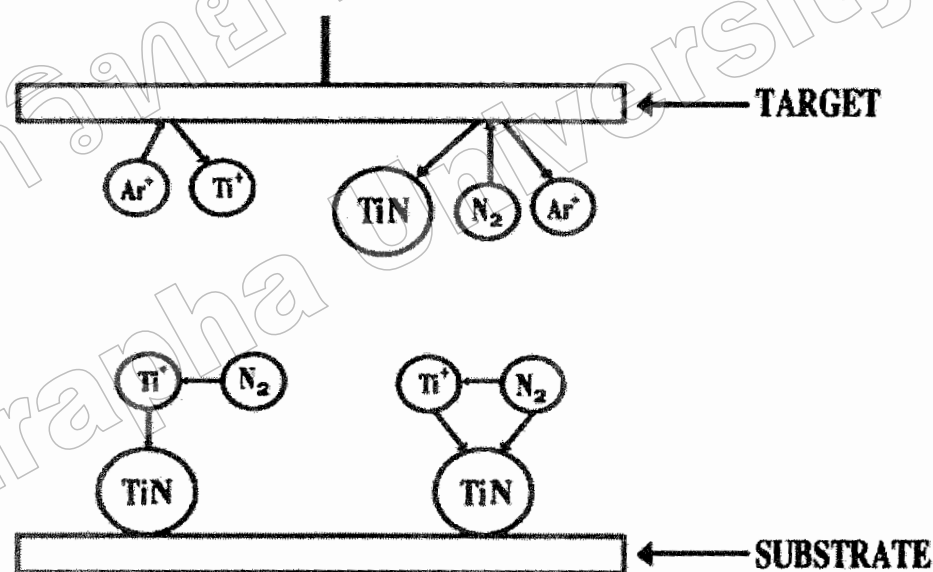
ภาพที่ 2-15 การจัดสนามแม่เหล็กและแนวการกักครองของเป้าสารเคลือบในระบบพลาสมาแมกนีตรอนสปัตเตอริง (Chapman, 1980)

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีแอคทีฟสเปตเตอริง

สำหรับกระบวนการรีแอคทีฟสเปตเตอริง (Reactive Sputtering) มติ ห่อประทุม (2548) ได้อธิบายไว้ว่า เป็นกระบวนการสเปตเตอริงที่มีการป้อนแก๊สไวปฏิกิริยา (Reactive Gas) เข้าสู่ระบบหรือห้องเคลือบ เพื่อให้เกิดสารประกอบของฟิล์มตกเคลือบบนชิ้นงานหรือวัสดุรองรับ ทั้งนี้การสเปตเตอริงที่มีเป้าสารเคลือบเป็นโลหะบริสุทธิ์ แล้วป้อนแก๊สไวปฏิกิริยา จะทำให้เกิดสารประกอบต่าง ๆ ของโลหะได้ เช่น การป้อนแก๊สไนโตรเจนอาจทำให้เกิดโลหะไนไตรด์ ถ้าป้อนแก๊สอะเซทิลีน (C_2H_2) หรือ มีเทน (CH_4) อาจเกิดเป็นสารประกอบของโลหะคาร์ไบด์ เป็นต้น โดยปกติความดันแก๊สไวปฏิกิริยาที่ใช้ค่อนข้างต่ำจนไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาในสถานะปกติ อย่างไรก็ตามคาดกันว่าอิเล็กตรอนในพลาสมาที่มีส่วนในการกระตุ้นหรือไอออไนซ์แก๊สไวปฏิกิริยาให้มีความสามารถในการทำปฏิกิริยากับโลหะได้สูงกว่าสถานะปกติ โดยแก๊สไวปฏิกิริยา เช่น แก๊สไนโตรเจน (N_2) อาจรวมตัวกันกับโลหะ เช่น ไทเทเนียม (Ti) แล้วเกิดเป็นสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) ตามภาพที่ 2-16 ได้เป็น 3 ลักษณะ ดังนี้

1. การเกิดสารประกอบไนไตรด์ที่ผิวหน้าเป้าสารเคลือบ กรณีนี้แก๊สไวปฏิกิริยา เช่น แก๊สไนโตรเจนทำปฏิกิริยากับอะตอมไทเทเนียมที่ผิวหน้าเป้าของสารเคลือบกลายเป็นสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์แล้วถูกสเปตเตอริงให้หลุดออกแล้วตกเคลือบลงบนแผ่นวัสดุรองรับ ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นสูงเมื่อความดันย่อยของแก๊สไวปฏิกิริยาในระบบมีค่าสูง พบว่า ในการเคลือบไทเทเนียมไนไตรด์บนฟิล์มเคลือบที่เป้าสารเคลือบ ส่วนที่มีอัตราการสเปตเตอริงต่ำจะปรากฏฟิล์มของสีทองไทเทเนียมบริเวณนั้น ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า Target Poisoning มีผลทำให้อัตราการเคลือบลดลง
2. การเกิดสารประกอบไนไตรด์ที่ผิวหน้าเป้าสารเคลือบ กรณีนี้แก๊สไวปฏิกิริยา เช่น แก๊สไนโตรเจนรวมตัวกับอะตอมไทเทเนียมที่ถูกสเปตเตอริงออกจากหน้าเป้าสารเคลือบ ในที่ว่างระหว่างหน้าเป้าสารเคลือบและวัสดุรองรับ ส่วนใหญ่อยู่ระหว่างทางวิ่งสู่แผ่นวัสดุรองรับแล้วตกเคลือบลงบนแผ่นวัสดุรองรับ กระบวนการนี้ในทางทฤษฎีถือว่าเกิดได้น้อยมากเนื่องจากสถานะของการทำปฏิกิริยาไม่เหมาะสมตามกฎอนุรักษ์พลังงานและโมเมนตัม แต่เป็นไปได้ที่การรวมตัวของสารประกอบจะเกิดในช่วงนี้

3. การเกิดสารประกอบไนไตรด์ที่ผิวหน้าวัสดุรองรับ กรณีนี้แก๊สไนโตรเจนทำปฏิกิริยา เช่น แก๊สไนโตรเจนรวมตัวกับไทเทเนียมบนผิววัสดุรองรับหรือชิ้นงาน การทำรีแอคทีฟสปีดเตอริง โดยทั่วไปความดันแก๊สไนโตรเจนที่เหมาะสมต่อการเกิดสารประกอบที่ต้องการมีค่าต่ำกว่าช่วงที่เกิดขบวนการโอไซด์สสารจ์ ในกระบวนการจึงใช้แก๊สไนโตรเจนทำปฏิกิริยากับแก๊สเฉื่อยทำให้รักษาสภาวะ โอไซด์สสารจ์ไว้ได้ ในเวลาเดียวกันช่วยให้อัตราเคลื่อนที่สูงขึ้น ในการทำรีแอคทีฟสปีดเตอริง ยังมี สิ่งที่ต้องคำนึงถึงคือ ความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนต้องมีค่าพอเหมาะกับการเกิดฟิล์ม สารประกอบที่ต้องการ เช่น การเคลือบสารประกอบ Ferroferric Oxide (Fe_3O_4) ความดันแก๊ส ออกซิเจนที่ใช้ในรีแอคทีฟสปีดเตอริง ถูกจำกัดในช่วงความดันแคบมาก ถ้าความดันย่อยของแก๊ส ออกซิเจนมากเกินไปจะเกิดสารประกอบของ Ferric Oxide (Fe_2O_3) ถ้าน้อยเกินไปจะเกิดสารประกอบ Ferrous Oxide (FeO) หรือฟิล์มของเหล็ก (Fe)



ภาพที่ 2-16 การเกิดปฏิกิริยารวมตัวกันเป็นสารประกอบระหว่างแก๊สไนโตรเจนกับอะตอมไทเทเนียมในบริเวณต่างๆ (มติ ห่อประทุม, 2548)

การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง

สำหรับลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้ศึกษาด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้

1. การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD)

ลักษณะเฉพาะสำคัญอย่างหนึ่งของฟิล์มบางคือการศึกษาโครงสร้างผลึก ซึ่งวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (Diffraction Analysis) กมล เอี่ยมพนากิจ (2547) อธิบายไว้ดังนี้ การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคสำหรับการแยกแยะโครงสร้างของสารเคลือบ โดยอาศัยการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนกับมาตรฐาน JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) ดังนั้นเทคนิค XRD เป็นเทคนิคสำหรับวัดค่าความเข้มของรังสีเอกซ์ที่สะท้อนจากผลึก ใช้หลักการของการเลี้ยวเบนของคลื่น โดยพบว่ารังสีเอกซ์เลี้ยวเบนได้เมื่อให้ตกกระทบผลึก ซึ่ง Bragg ได้เสนอแนวคิดว่าเราสามารถมองผลึกประกอบด้วยชั้น (Layer) หรือระนาบ (Plane) ของอะตอมซึ่งสามารถสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบ โดยมุมที่ตกกระทบเท่ากับมุมสะท้อน ทั้งนี้คลื่นที่สะท้อนออกไปจากระนาบต่าง ๆ ดังกล่าวจะมีความเข้มสูง ถ้ารังสีเอกซ์ 1 และ 2 ตกกระทบทำมุม θ กับระนาบของผลึก A และ B สนามไฟฟ้าของรังสีเอกซ์จะก่อให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้าบนอิเล็กตรอนที่ P กับ Q ให้สั้นด้วยความถี่เดียวกับรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ และอิเล็กตรอนนั้นแผ่คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเป็นรังสีเอกซ์ออกไปทุกทิศทางแต่ในทิศทาง 1' และ 2' ซึ่งเสมือนรังสีเอกซ์สะท้อนออกจากระนาบของผลึกจะไปแทรกสอดแบบเสริมกัน (In Phase) แม้ว่าแบบจำลองที่กล่าวมาจะไม่ถูกต้องในทางกายภาพ เนื่องจากแท้จริงแล้วระนาบของอะตอมไม่ได้สะท้อนคลื่นแต่วิธีนี้ก็ใช้ได้ทางเรขาคณิต พิจารณา

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

เมื่อ δ คือ ความแตกต่างของระยะที่คลื่นเดินทาง

λ คือ ความยาวคลื่น

n คือ จำนวนเต็มใด ๆ

จากภาพที่ 2-17

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

จากรูปตรีโกณมิติพื้นฐาน

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

โดย PQ คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ d_{hkl}

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

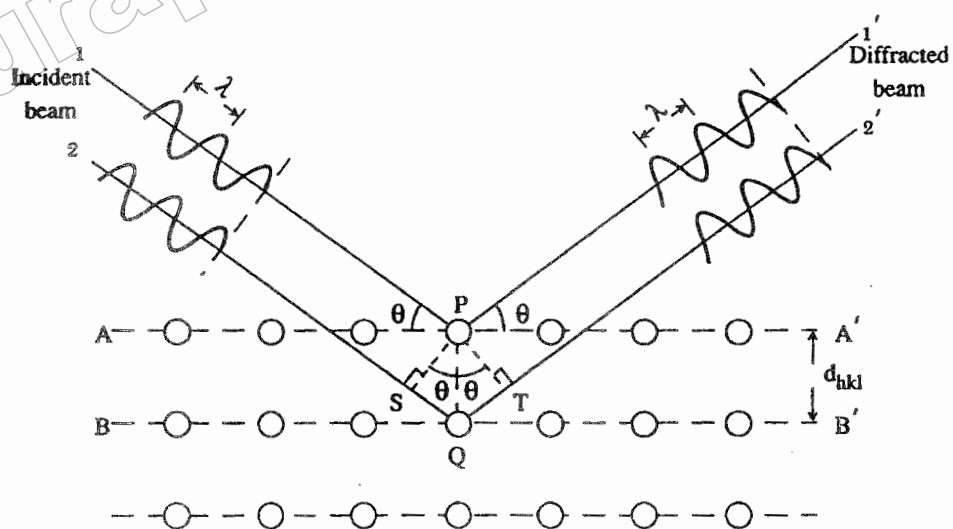
จากสมการ (2-4) เท่ากับ (2-7) จะได้

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

เรียกสมการที่ (2-8) นี้ว่า สมการการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากผลึก (Bragg's law)

โดยที่ λ เป็นความยาวคลื่น n เป็นลำดับของการสะท้อน d_{hkl} เป็นระยะห่างระหว่างระนาบ ($h k l$) และ θ เป็นมุมตกกระทบและมุมสะท้อนเมื่อวัดจากแนวระนาบที่กำลังพิจารณา

ในภาพที่ 2-17 เป็นแบบจำลองสำหรับกรฟิซง์ของแบรกก์ อะตอมเรียงตัวเป็นระเบียบโดยมีระยะห่างระหว่างอะตอมใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ($\sim 10^{-10}$ m) จะทำหน้าที่เป็นเสมือน เกรตติ้งเลี้ยวเบนแต่จะเป็นเกรตติ้งเลี้ยวเบนแบบ 3 มิติ



ภาพที่ 2-17 แบบจำลองการเรียงตัวของอะตอม (กมล เอี่ยมพนากิจ, 2547)

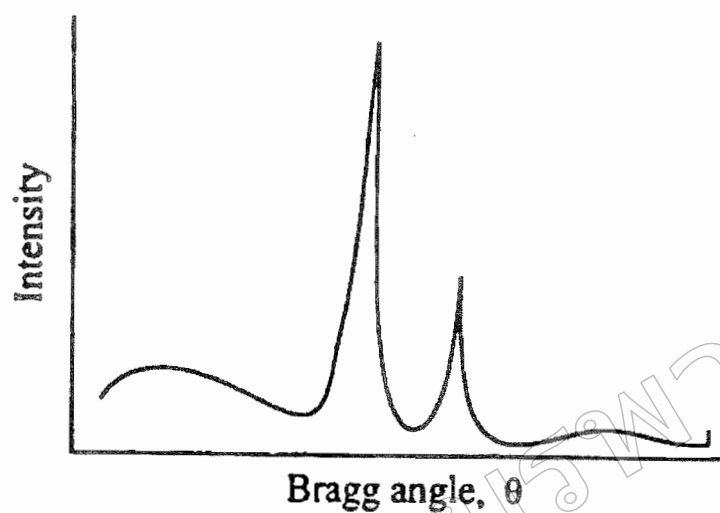
สัญญาณที่ตรวจจับได้จะแสดงออกมาในรูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสี (Diffraction Pattern) ความเข้มของสัญญาณขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยด้วยกันเช่น โครงสร้างของวัสดุ ปริมาตรของวัสดุที่แผ่รังสี (Volume of Irradiated Material) รูปทรงของการหักเห (Diffraction Geometry) และการวางชิ้นงาน (Sample Alignments) เป็นต้น

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

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

เมื่อ L คือ ขนาดของผลึกฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์
 k คือ ค่าคงที่เท่ากับ 0.94
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ($\text{CuK}\alpha = 1.5406$)
 β คือ ความกว้างครึ่งหนึ่งของพีกที่มีค่าความเข้มสูงสุด
 θ คือ ครึ่งหนึ่งของมุมตรงจุดศูนย์กลางพีก

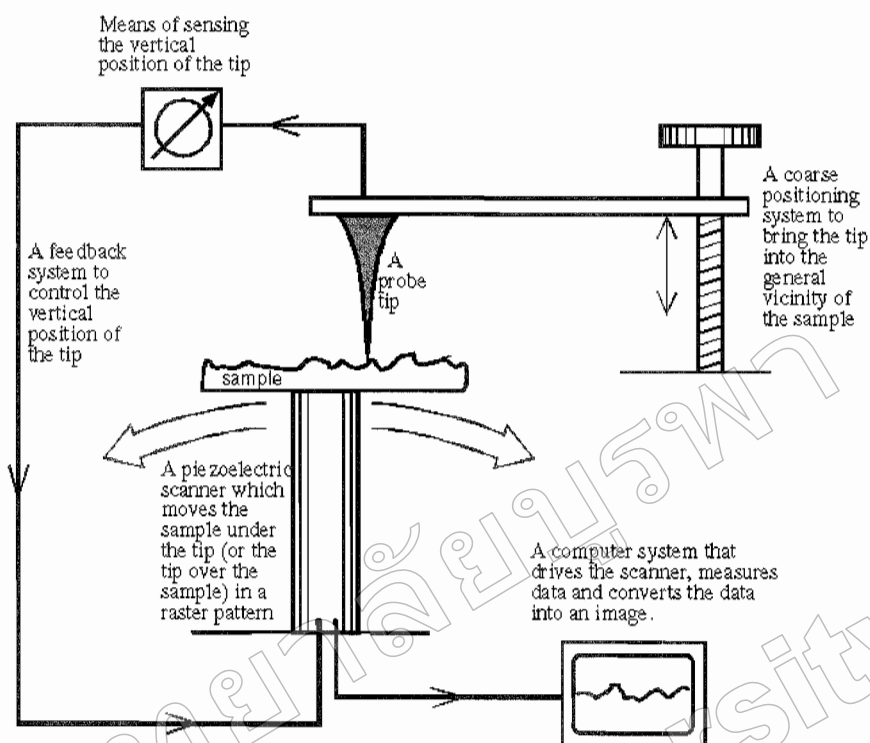
บางครั้งตำแหน่งของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่วัดได้อาจจะเลื่อนไปด้วยค่ามุมที่สูงขึ้นเนื่องจากผลของความเค้นคงค้าง (Residual Stress) ในผิวสารเคลือบนั่นเอง ส่วนความเข้มของสัญญาณที่ได้ อาจไม่เป็นไปตามค่ามาตรฐาน JCPDS เพราะเกิดการการจัดเรียงตัวในทิศทางที่ชอบ (Preferred Orientation) ของอะตอมในฟิล์ม นอกจากนี้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ยังสามารถให้ข้อมูลที่บอกถึงส่วนผสมทางเคมีของเฟส (Phase Composition) และค่าพารามิเตอร์ของแลตทิซ (Lattice Parameter)



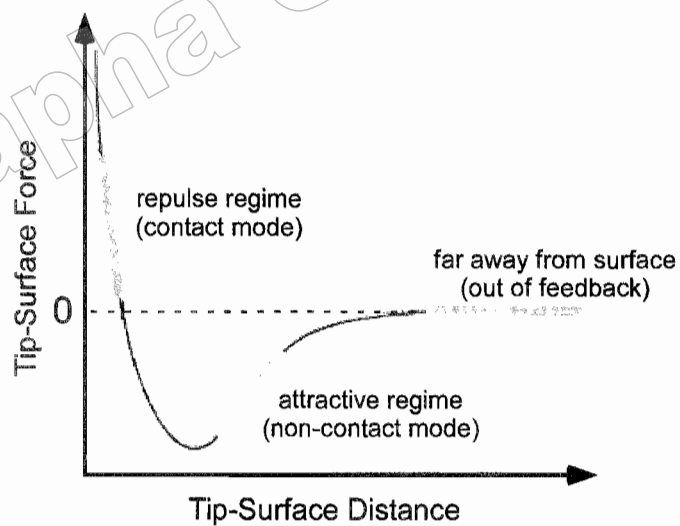
ภาพที่ 2-18 ความเข้มของฟลักซ์ที่แสดงถึงระนาบผลึกของวัสดุในตำแหน่งที่มีการสะท้อนรังสี (มตี ห่อประทุม, 2548)

2. การศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยเครื่อง Atomic Force Microscopy (AFM)

ลักษณะเฉพาะสำคัญอีกอย่างหนึ่งของฟิล์มบางคือการศึกษาลักษณะพื้นผิว และความหนา เทคนิคที่นิยมใช้ในการศึกษาความหนาและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางในระดับนาโน คือ Atomic Force Microscopy (AFM) ซึ่ง จตุพร วุฒิกนกกาญจน์ (2542) ได้อธิบายหลักการทำงานของเครื่อง AFM ไว้ดังนี้ เทคนิค Atomic Force Microscopy เป็นการสร้างภาพของผิววัสดุจากแรงกระทำระหว่างผิววัสดุกับหัวตรวจวัดที่ทำจากเข็มขนาดเล็ก (Probe Tip) และเป็นเทคนิคหนึ่งในกลุ่มของ Scanning Probe Microscopy (SPM) ซึ่งเป็นกลุ่มเทคนิคที่สามารถใช้ในการศึกษาสภาพพื้นผิวของวัสดุประเภทต่าง ๆ ได้ หลักการพื้นฐานคือ การใช้เข็มตรวจวัดขนาดเล็กที่ทำจากซิลิคอนไนไตรด์ (Silicon Nitride, Si_3N_4) เคลื่อนที่กราด (Scan) ไปทั่วบริเวณต่าง ๆ ของผิววัสดุ โดยมีตัวเพียโซอิเล็กทริกสแกนเนอร์ (Piezoelectric Scanner) เป็นตัวควบคุม สภาพผิวที่แตกต่างกันไปจะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกับเข็มตรวจวัดแตกต่างกันไป โดยตัวคานามีเข็มเกาะติดอยู่จะมีการโค้งงอ (Bending) ปริมาณการโค้งงอนี้สามารถตรวจวัดได้โดยใช้โฟโตดีเทคเตอร์ (Photo Detector) ดังภาพที่ 2-19 ภาพที่ได้จากเทคนิคนี้จะสอดคล้องตามสภาพพื้นผิวในแต่ละบริเวณที่ตรวจสอบ ในเทคนิค AFM นี้ สิ่งที่ทำให้คานามีเข็มเกาะอยู่เกิดการโค้งงอขึ้นก็คือ แรงกระทำระหว่างอะตอม ซึ่งอาจจะเป็นแรงดึงดูดหรือแรงผลักก็ได้ขึ้นอยู่กับระยะห่างระหว่างเข็มปลายแหลมกับพื้นผิวดังแสดงในภาพที่ 2-20



ภาพที่ 2-19 องค์ประกอบหลักของเครื่องมือ Scanning Probe Microscope
(อดิสร บวรณวงศ์, 2551)



ภาพที่ 2-20 ลักษณะของแรงกระทำระหว่างอะตอมที่เกิดขึ้นในระยะห่างระหว่างวัตถุต่าง ๆ
(อดิสร บวรณวงศ์, 2551)

การเก็บข้อมูลด้วยเทคนิค AFM มี 4 ลักษณะ (Mode) ที่สำคัญดังนี้คือ

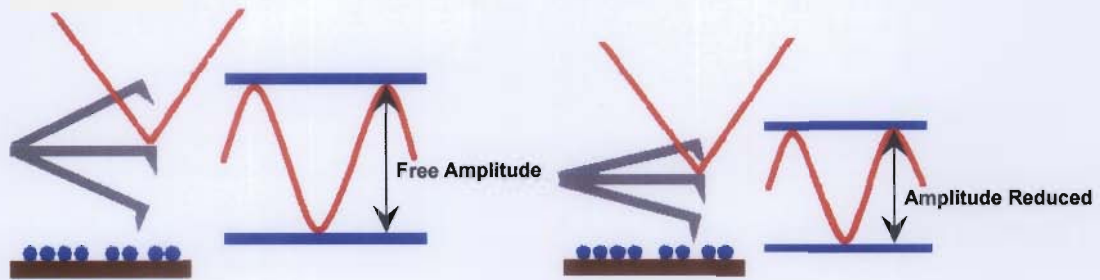
1. Contact mode เป็นการศึกษาสภาพผิวชิ้นงานโดยการขยับให้เข็มไถล (Slide) ไปบนผิวงานซึ่งทำให้มีแรงผลักระหว่างเข็มกับผิวงานอยู่ใกล้กันมาก แรงผลักระหว่างเข็มกับผิวงานจะเปลี่ยนแปลงไปตามสภาพผิว ซึ่งทำให้มีการโก่งงอ (Deflection) ของคานยื่น (Cantilever) ที่มีเข็มยึดเกาะอยู่ที่ปลาย โดยปริมาณการโก่งงอเปลี่ยนแปลงสอดคล้องเป็นไปตามลักษณะของผิวงาน

อย่างไรก็ตาม เทคนิคแบบ Contact mode นี้มีข้อเสียคือ การลากให้เข็มตรวจวัดเคลื่อนที่ไถลข้ามไปยังบริเวณต่าง ๆ บนผิวงาน อาจทำให้พื้นผิววัสดุที่กำลังศึกษาต่างไปจากสภาพเดิมที่แท้จริง หรืออาจเกิดความเสียหายขึ้นแก่ผิวงานได้ เช่น ภายใต้อากาศหรือสุญญากาศที่มีอากาศและความชื้นในอากาศ อาจเกิดหยดน้ำหรือสิ่งสกปรกบนผิวงาน ซึ่งเมื่อเข็มวัดเคลื่อนที่ไปสัมผัสกับผิวที่มีชั้นบาง ๆ ของหยดน้ำและสิ่งสกปรกดังกล่าว ทำให้มีแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิตและแรงดึงดูดดึงดูดให้ตัวคานที่มีเข็มยึดเกาะที่ปลายเคลื่อนที่ลงมาสัมผัสกับชั้นดังกล่าว ทำให้แรงระหว่างเข็มกับผิวงานที่เกิดขึ้นโดยรวมเปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้ ยังอาจทำให้ผิวงานถูกทำลาย เช่น เกิดการฉีกขาดจากการลากเข็มไปบนผิวงาน

2. Non-contact mode เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาข้างต้น จึงได้มีการพัฒนาเทคนิคแบบ Non-contact mode ขึ้นมา โดยในที่นี้ ตัวเข็มปลายแหลมจะถูกยกขึ้นมาให้มีระยะห่างเหนือผิวงานสูงมากขึ้น คือประมาณ 10 - 100 Å จึงไม่มีปัญหาเรื่องการทำลายโครงสร้างผิวงานโดยในกรณีนี้ แรงกระทำระหว่างตัวคานที่มีเข็มปลายแหลมยึดเกาะอยู่กับผิวงานจะเป็นลักษณะแรงดึงดูด ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงไปตามรูปทรงของสภาพผิวงานเช่นเดียวกัน

วิธีนี้มีข้อจำกัดเกี่ยวกับความละเอียดของภาพได้ นั่นคือ แรงดึงดูดประเภทแวนเดอร์วาลส์ (Van Der Waals) ที่เกิดขึ้นในกรณีนี้เป็นแรงที่อ่อนกว่าเมื่อเทียบกับแรงผลักระหว่างเข็มกับผิวงานในกรณีของ Contact mode ดังนั้นการตรวจสอบอาจไว (Sensitive) ต่อสิ่งแปลกปลอมที่อยู่บนผิวงาน

3. Tapping mode เป็นเทคนิคที่รวมเอาลักษณะของการวัดทั้งในแบบของ Contact mode และ Non-contact mode เข้าด้วยกัน กล่าวคือ ยังคงให้มีการสัมผัสกันระหว่างเข็มกับผิวงานในระยะที่ใกล้กันมาก เหมือนกับกรณีของ Contact mode เพื่อให้เกิดภาพที่ชัดเจน ในขณะเดียวกัน ก็ยังมีการสั่นหรือขยับเข็มปลายแหลมให้เคลื่อนที่ขึ้นลงไปพร้อม ๆ กับการเคลื่อนที่สแกนไปยังบริเวณต่าง ๆ บนผิวงาน ดังนั้นจึงเป็นการหลีกเลี่ยงปัญหาการลากไถลเข็มปลายแหลม ซึ่งทำให้เกิดการทำลายสภาพของผิวงานได้ เหมือนใน Contact mode



ภาพที่ 2-21 ลักษณะการสั่นของคานที่มีเข็มติด (อดิสร บวรณวงศ์, 2551)

ภาพที่ 2-21 แสดงการสั่นของคานในสถานะอิสระหรือตอนเริ่มต้นที่ยังไม่เกิดการสัมผัสและขยับเคลื่อนที่ไปบนผิวงาน แอมพลิจูดจะยังสูงอยู่เมื่อเทียบกับแอมพลิจูดที่เกิดจากการสั่นของคานเมื่อมีการแตะสัมผัส (Tapping) บนผิวงาน เนื่องจากการสัมผัสกันนั้นมีการสูญเสียพลังงานของการสั่น ทำให้แอมพลิจูดของการสั่น (Oscillation Amplitude) ลดลง ซึ่งค่าที่ลดลงนี้เป็นตัววัดและบอกถึงลักษณะของสภาพพื้นผิวที่มีความสูงต่ำแตกต่างกันไป แอมพลิจูดของการสั่นที่เปลี่ยนแปลงไปถูกวัดโดยแอมพลิจูดดีเทกเตอร์ (Amplitude Detector) แล้วส่งผลเข้าไปยังตัวควบคุม ซึ่งทำการวัดสัญญาณพร้อมทั้งปรับระยะระหว่างเข็มกับผิวงาน เพื่อรักษาให้ค่าแอมพลิจูดของการสั่นให้คงที่ต่อไป จนกว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงของแอมพลิจูดของการสั่นตามสภาพพื้นผิวในบริเวณถัดไป

4. Force modulation mode เหมาะสำหรับพื้นผิวของวัสดุที่มีองค์ประกอบหลายเฟส เทคนิคนี้เป็นการวัดและสร้างภาพของพื้นผิวชิ้นงานที่มีความแตกต่างของความแข็งแกร่ง (Stiffness) ในแต่ละเฟส กรณีนี้ตัวเข็มจะสแกนในลักษณะสั่นตั้งฉากกับผิววัสดุด้วยแอมพลิจูดเล็กน้อย แต่มีความเร็วในการสั่นที่สูงกว่าการเคลื่อนที่สแกนของเข็ม เมื่อตัวเข็มแตะสัมผัสกับผิววัสดุจะเกิดแรงต้านจากผิวของวัสดุจากการสั่น ทำให้ตัวคานงอ ถ้าหากให้แรงคงที่ พื้นผิวบริเวณที่แข็งแกร่งกว่าจะทำให้เกิดการต้านการสั่นในแนวตั้งของตัวคานมาก จึงทำให้ตัวคานงอมากกว่า ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงของแอมพลิจูดจากการโก่งงอของตัวคานจึงนำมาใช้เปรียบเทียบความแข็งที่บริเวณต่าง ๆ ของผิวงาน

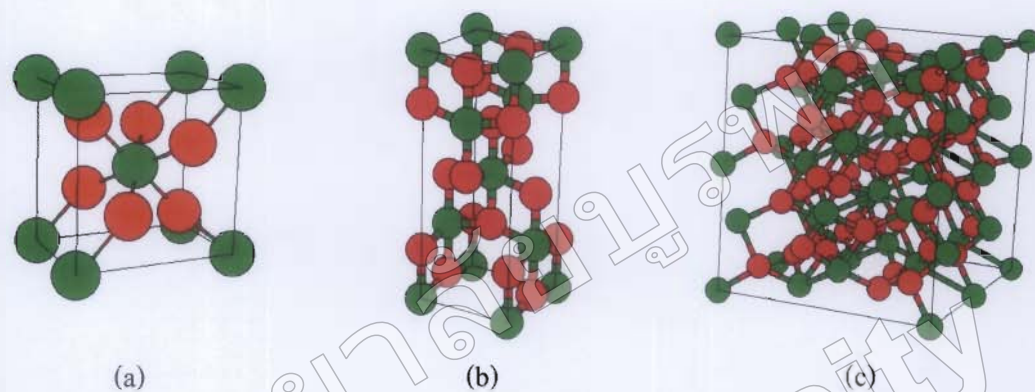
หลักการของวิธี Tapping mode กับ Force modulation mode คล้ายกันที่มีการสั่นของเข็มในแนวตั้งพร้อมกับการสแกนไปบนผิวชิ้นงาน อย่างไรก็ตามทั้ง 2 เทคนิค มีความแตกต่างกัน คือ ในกรณี Force modulation mode จะสั่นด้วยความเร็วสูงกว่า (สูงกว่าความเร็วในการสแกน) และการวัดแอมพลิจูดที่เกิดจากการบิดงอของคาน เป็นการวัดเนื่องจากผลของแรงต้านการสั่น เมื่อมีการสัมผัสของเข็มกับผิวงานในขณะที่ Tapping Mode จะเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงแอมพลิจูดของการสั่นของคานที่เปลี่ยนแปลงไป (ลดลง) เนื่องมาจากมีการสูญเสียพลังงานไปเมื่อมีการสัมผัสผิวงานที่มีระดับความสูงต่ำแตกต่างกัน

ไทเทเนียมไดออกไซด์

โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดจากอะตอมของไทเทเนียมจับกับอะตอมของออกซิเจน ซึ่งการจับกันมีอยู่ด้วยกันหลายลักษณะ เพราะไทเทเนียมมีประจุเป็น Ti^0 , Ti^{2+} , Ti^{3+} และ Ti^{4+} ส่วนออกซิเจนมีประจุเป็น O_2^- ทำให้มีโอกาสรวมกันเป็น TiO ที่มีโครงสร้างเป็นเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก (Face Center Cubic, FCC) (TiO_x ($0.9 \leq x \leq 1.5$)) ซึ่งเป็นฟิล์มที่มีความแข็งแรงมาก Ti_2O_3 มีโครงสร้างเป็นไตรโกนอล (Trigonal) และ TiO_2 มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล (Tetragonal) ซึ่งเป็นฟิล์มที่มีดัชนีหักเหสูง เป็นต้น โครงสร้างเหล่านี้มีการจับตัวกันด้วยพันธะผลมของไอออนิก (Ionic) โควาเลนต์ (Covalent) และพันธะโลหะ (Metallic) ฟิล์มเหล่านี้มีลักษณะที่โปร่งแสง และจากการศึกษาสีของฟิล์มจะเปลี่ยนตามโครงสร้าง นั่นคือเปลี่ยนตามปริมาณออกซิเจนที่ให้ โดยค่อย ๆ เปลี่ยนจากสีเหลืองทอง (Golden Yellow) คือ TiO_{1-x} ($0 \leq x \leq 0.25$) ไปเป็นน้ำตาล (Brown) ไปเป็นสีน้ำเงินเข้ม (Dark Blue) และไปเป็นโปร่งใสไม่มีสี (Transparent) คือ TiO_{1-x} ($0.95 \leq x \leq 1$) (Bally, 1998)

Jin et al. (2003) อธิบายว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารประกอบออกไซด์ชนิดหนึ่ง ที่ได้รับความสนใจจากกลุ่มวิจัยทั่วโลกในการศึกษาวิจัยและพัฒนา เนื่องจากเป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีสมบัติที่น่าสนใจหลายประการ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติทางแสง เช่น สมบัติการส่งผ่านแสง มีค่าดัชนีหักเหสูง มีเสถียรภาพทางเคมี จากสมบัติต่าง ๆ ที่โดดเด่นนี้ทำให้มีการนำไทเทเนียมไดออกไซด์ไปประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางทั้งในงานด้านทัศนศาสตร์และการเคลือบเพื่อปกป้องผิว รวมทั้งงานทางด้านเส้นใยแก้วนำแสง ตลอดจนรวมถึงการใช้เคลือบกระจกที่มีสมบัติเป็นโฟโตคะตะไลติกด้วย ด้วย และ Zeman and Takabayashi (2002) รายงานว่า โดยทั่วไปแล้วไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีอยู่ 3 เฟส ได้แก่ เฟสรูไทล์ (Rutile) เฟสอนาเทส (Anatase) และเฟสbrookite (Brookite) เฟสอนาเทสและเฟสรูไทล์มีโครงสร้างผลึก (Crystal Structure) เป็นแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ส่วนเฟสbrookite มีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) เฟสของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ต่างชนิดกันจะมีประโยชน์การใช้งานที่แตกต่างกัน เช่น ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทส จะมีสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาของแสงที่สมบูรณ์ จะสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในด้านเกี่ยวกับการป้องกันสิ่งแวดล้อม เช่น กระจกที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิส ส่วนฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ในเฟสรูไทล์ จะมีความสามารถในการทำอุปกรณ์ที่ใช้ในร่างกาย เช่น ลิ้นหัวใจเทียม เป็นต้น

การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ ต้องทำการเปลี่ยนค่าตัวแปรหลายค่า แล้วนำฟิล์มบางที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD เพื่อศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และเปรียบเทียบตำแหน่งของพีคที่เกิดขึ้นกับแฟ้มข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกผง (Joint Committee on Powder Diffraction Standard, JCPDS) ของไทเทเนียมไดออกไซด์



ภาพที่ 2-22 เฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์ (อดิศร นูรณวงศ์, 2551)

(a) เฟสรูไทล์

(b) เฟสอานาเทส

(c) เฟสbrookite

ตารางที่ 2-2 ข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทส

Pattern: 71-1169			Radiation = 1.540600				
TiO ₂ (Anatas/ Titanium Oxide)			d (Å)	Intensity (%)	h	K	l
Lattice: Tetragonal			3.53718	100	1	0	1
S.G.:P42/ mm (136)		Mol. Weight = 79.90	2.45087	6	1	0	3
a = 3.80400	z = 4	Volume [CD] = 139.12	2.40350	18	0	0	4
c = 9.61400		Dx = 3.815	2.34733	7	1	1	2
		Dm = 3.879	1.90200	22	2	0	0
		I/ Icor = 4.80	1.71604	13	1	0	5
			1.67518	13	2	1	1
ICSD COLLECTION CODE: 009855			1.50261	2	2	1	3
REMARKS FROM ICSD: REM TEM 1073.			1.49149	9	2	0	4
TEST FROM ICSD: Calc. density usual but tolerable.			1.37659	4	1	1	6
TEMPERATURE FACTOR: ITF			1.34492	4	2	2	0
SEMPLE SOURCE OR LOCALITY: Specimen from			1.29181	<1	1	0	7
Binnatal, Wallis, Switzerland.			1.27411	6	2	1	5
			1.25711	2	3	0	1
			1.20175	<1	0	0	8
			1.17906	<1	3	0	3
			1.17367	3	2	2	4

*Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

*Kristallogr, Kristallgeom, Kristallphys, and Kristallchem (1972)

ตารางที่ 2-3 ข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสรูไทล์

Pattern: 73-1765				Radiation = 1.540600				
TiO ₂ (Rutile/ Titanium Oxide)				d (Å)	Intensity (%)	h	K	l
Lattice: Tetragonal				3.24491	100	1	1	0
S.G.:P42/ mnm (136)		Mol. Weight = 79.90		2.48387	46	1	0	1
a = 4.58900	z = 2	Volume [CD] = 62.21		2.29450	6	2	0	0
c = 2.95400		Dx = 4.266		2.18442	17	1	1	1
		I/ Icor = 3.45		2.05226	5	2	1	0
				1.68543	45	2	1	1
				1.62246	14	2	2	0
				1.47700	6	0	0	2
ICSD COLLECTION CODE: 024277				1.45117	6	3	1	0
TEST FROM ICSD: No R Value given.				1.42208	<1	2	2	1
TEST FROM ICSD: At least one TF missing.				1.35835	13	3	0	1
				1.34429	7	1	1	2
				1.30249	1	3	1	1
				1.27276	<1	3	2	0
				1.24194	1	2	0	2
				1.19881	1	2	1	2
				1.16888	3	3	2	1
				1.14725	2	4	0	0
				1.11300	1	4	1	0
				1.09221	4	2	2	2

*Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

*Kristallogr, Kristallgeom, Kristallphys, and Kristallchem (1942)

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Chen et al. (2004) ศึกษาการเจือไนโตรเจนในฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบนแผ่นอลูมิเนียมด้วย วิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยให้อุณหภูมิแผ่นอลูมิเนียมเท่ากับ 300°C แล้วนำฟิล์มที่ได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวโดยใช้เทคนิค AFM และทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติก โดยพิจารณาจากเปอร์เซ็นต์การลดลงของ benzamide จากการศึกษพบว่าฟิล์มบางมีโครงสร้างผสมของแบบอนาเทสและรูไทล์ ซึ่งเปอร์เซ็นต์ของโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสมากกว่า และเมื่อเพิ่มเปอร์เซ็นต์ของไนโตรเจนทำให้เปอร์เซ็นต์ของโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสลดลงและเพิ่มขึ้น เกรนของฟิล์มบางมีขนาดใหญ่ขึ้น และฟิล์มบางแสดงสมบัติโฟโตคะตะไลติกได้ดีขึ้น โดยที่เปอร์เซ็นต์ของไนโตรเจนเท่ากับ 80% ฟิล์มบางแสดงสมบัติโฟโตคะตะไลติกดีที่สุด

Vaz et al. (2004) ศึกษาการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมออกไซด์ในไดรด์ที่มีสี โดยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง ภายใต้การเปลี่ยนแปลงของตัวแปรต่างๆ เช่น การให้ศักย์ไบแอสและอัตราการใช้แก๊สไนโตรเจน ผลการศึกษาพบว่าสีของฟิล์มเปลี่ยนจากสีทองสว่าง (Shiny golden) เนื่องจากมีปริมาณออกซิเจนต่ำ (ลักษณะของฟิล์มไทเทเนียมไนไดรด์) ถึงสีน้ำเงินเข้มเนื่องจากมีปริมาณออกซิเจนสูง องค์ประกอบของฟิล์มวิเคราะห์โดยเทคนิค Rutherford backscattering spectrometry (RBS) ผลของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) แสดงให้เห็นการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกแบบ face-centred-cubic ระนาบ (111) (ไทเทเนียมไนไดรด์มีค่าคงที่แลตทิซประมาณ 0.429 nm) และการกระจายของเฟสออกไซด์ (oxide phases) ผลการวัดความแข็งด้วยเทคนิค Nanoindentation พบว่าความแข็งของฟิล์มอยู่ระหว่าง 20 และ 40 GPa ซึ่งขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม ความเค้นอัดของฟิล์มมีค่าอยู่ระหว่าง -0.5 และ -0.6 GPa

Silveyra et al. (2005) ศึกษาการเจือไนโตรเจนด้วยวิธีทางความร้อน (Thermal Treatment) ในฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) โดยกำหนดให้อุณหภูมิในการ treatment เท่ากับ 600, 700 และ 800°C แล้วนำฟิล์มที่ได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วย XRD วัดสมบัติทางแสงและทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติกของสารละลายฟีนอล (phenol) ด้วยเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ (Spectrometer) จากการศึกษพบว่าฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบได้ มีโครงสร้างผลึกส่วนใหญ่เป็นแบบอนาเทส โดยมีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสและรูไทล์เท่ากับ 30% และ 40% ตามลำดับ ทั้งนี้เมื่ออุณหภูมิ treatment เพิ่มขึ้น พบว่าอัตราส่วนของโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสระนาบ (101) ต่อโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ระนาบ (110) มีค่าลดลง แถบพลังงานมีค่าลดลงโดยมีค่าอยู่ระหว่าง 2.88 – 3.01 eV นอกจากนี้ที่อุณหภูมิ treatment เท่ากับ 600°C พบว่าฟิล์มบางแสดงสมบัติโฟโตคะตะไลติกดีที่สุด

Herman, Sicha, and Musil (2006) ศึกษาลักษณะเฉพาะและการเตรียมการเจือไนโตรเจนในฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ ด้วยวิธีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง จากเป้าสารเคลือบไทเทเนียม (Ti) ในแก๊สผสมของ $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{N}_2$ โดยไม่ให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับ การสปัตเตอร์ฟิล์มไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ใช้ระบบ Dual magnetron แหล่งจ่ายไฟแบบ dc bipolar pulsed ปริมาณของไนโตรเจนในฟิล์มไทเทเนียมออกซิไนไตรด์มีอยู่ในช่วง 5 ถึง 40 at.%. โครงสร้างของฟิล์มวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) ช่องว่างแถบพลังงาน (Optical Band Gap) คำนวณจาก Tauc plot และการลดลงของมุมสัมผัส (α_{ir}) หลังการฉายแสงอัลตราไวโอเลตขึ้นอยู่กับปริมาณของไนโตรเจน (N at.%) ฟิล์มไทเทเนียมออกซิไนไตรด์มีสีเหลืองเมื่อปริมาณของไนโตรเจนสูงประมาณ 8 at.% ซึ่งทำให้ช่องว่างแถบพลังงานมีค่าลดลงเป็น 2.7 eV การเจือไนโตรเจนในฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ในปริมาณที่น้อยกว่า 6 at.% ทำให้ฟิล์มที่ได้ใส มีผลึกระดับนาโน (เฟสอนาเทส+รูไทล์)

Wong, Chou, and Yang (2006) ศึกษาการเจือไนโตรเจนในฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเป้าสารเคลือบไทเทเนียมในแก๊สผสมอาร์กอน, ออกซิเจนและไนโตรเจน ไนโตรเจนที่ก่อตัวในฟิล์มตามสัดส่วนของแก๊สไนโตรเจน (F_{N_2}) มี 2 แบบคือ ไนโตรเจนที่เข้าไปในเฟสของไทเทเนียม และไนโตรเจนที่เข้าไปในเฟสไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) โดยสัดส่วนของแก๊สไนโตรเจนมีค่าจาก 0 ถึง 0.57 ฟิล์มที่เคลือบได้มีเฟสอนาเทสเมื่อมีไนโตรเจนระหว่าง 1.0 ถึง 1.4 at.% และฟิล์มแสดงการเลื่อนไปทางสีแดง ไปยังความยาวคลื่นประมาณ 500 nm จากการดูดกลืนแสงประมาณ 380 nm ของการไม่เจือไทเทเนียมไดออกไซด์ การเจือไนโตรเจนในฟิล์มอย่างรวดเร็วไนโตรเจนไอออนที่มีพลังงานในพลาสมาจะทำให้ฟิล์มที่ได้มีสมบัติความเป็นโฟโตคะตะไลติกในช่วงตามองเห็น เมื่อสัดส่วนของแก๊สไนโตรเจนมากกว่า 0.75 ทำให้ปริมาณไนโตรเจนมี 20.8 at.% ซึ่งทำให้เกิดฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ที่มีลักษณะทึบและทำลายการเกิดโฟโตคะตะไลติก

Chiu et al. (2007) ศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคและสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย วิธีวิธีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนอยู่ในช่วง 0 -20 ml/min และให้ศักย์ไบแอสกับวัสดุรองรับเท่ากับ -50 V พบว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกส่วนใหญ่เป็นแบบอนาเทส และมีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ปนอยู่เล็กน้อย และเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นทำให้ฟิล์มบางมีความเป็นผลึกลดลง เกรนมีขนาดใหญ่มากขึ้น ความหนาแน่นลดลง ความขรุขระมีค่าเพิ่มขึ้น และที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 20 ml/min พบว่า เกรนมีขนาดเล็กและจัดเรียงตัวกันอยู่หนาแน่น ทั้งนี้การเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนทำให้แถบพลังงานมีค่าลดลงโดยมีค่าอยู่ระหว่าง

3.15 – 3.35 eV ฟิล์มบางแสดงสมบัติโฟโตคะตะไลติกมากขึ้นและลดลง โดยที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 5 ml/min ฟิล์มบางแสดงสมบัติโฟโตคะตะไลติกได้ดีที่สุด

Luca et al. (2007) ศึกษาการผลของความดันของแก๊สไนโตรเจนที่เจือไปในฟิล์มบาง $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ที่เคลือบด้วยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง จากนั้นนำฟิล์มบางที่เคลือบได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD และทดสอบสมบัติไฮโดรฟิลิกด้วยการวัดมุมสัมผัสจากการศึกษาพบว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกแบบผสมของออสติทและอนาเทสกับรูไทล์ เมื่อความดันของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ weight percent ของโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสเพิ่มขึ้นและลดลงโดยมีค่าอยู่ระหว่าง 0 – 50 % แถบพลังงานมีค่าเพิ่มขึ้นและลดลงโดยมีค่าอยู่ระหว่าง 3.01 – 3.20 eV ทั้งนี้ยังพบว่าฟิล์มบางที่ผ่านการเจือทั้งหยาบจะส่งผ่านแสงในช่วงตามองเห็นแต่ส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่นอัลตราไวโอเลตลดลงอย่างมาก และยังแสดงสภาพชอบน้ำแบบยิ่งยวดเมื่อได้รับแสงอัลตราไวโอเลตจนถึงแสงในช่วงตามองเห็นได้

Park and Heo (2007) ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์และฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์เจือไนโตรเจน ด้วยวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง เพื่อนำไปใช้ในการเคลือบฟิล์มบางบนวัสดุรองรับขนาดใหญ่ จากนั้นนำฟิล์มบางที่เคลือบได้ไปอบอ่อนในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 300 – 500 °C และนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD วัดความหนาและลักษณะพื้นผิวด้วยเทคนิค FE-SEM วัดค่าความหยาบผิวด้วยเทคนิค AFM สุดท้ายศึกษาสมบัติทางแสงและสมบัติโฟโตคะตะไลติกด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer จากการศึกษพบว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกส่วนใหญ่เป็นแบบอนาเทส และเมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มขึ้น พบโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ ลักษณะพื้นผิวใกล้เคียงกัน ฟิล์มบางมีความหยาบผิวลดลงโดยมีค่าความหยาบผิวอยู่ระหว่าง 13.2 – 15.9 Å นอกจากนี้เมื่อเจือด้วยไนโตรเจนพบว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้เกิดเลื่อนไปทางสีแดงและแสดงสมบัติโฟโตคะตะไลติกที่ความยาวคลื่นในช่วงตามองเห็นได้

Hernandez-Rodriguez, Marques-Herrera, and Zapata-Navarro (2008) ศึกษาการเจือไนโตรเจนในฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_xN_y) เตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง จากเป้าสารเคลือบไทเทเนียม (Ti) ในแก๊สผสมอาร์กอนออกซิเจนและไนโตรเจน องค์ประกอบของฟิล์มแปรตามอัตราการไหล $\text{O}_2 : \text{N}_2$ โครงสร้างและสมบัติทางแสงของฟิล์มวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) และ UV-vis spectroscopy ตามลำดับ สเปกตรัมรังสีเอกซ์สำหรับอัตราการไหล $\text{O}_2 : \text{N}_2$ ที่แตกต่างกันแสดงถึงการเกิดฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์มีความเป็นผลึกมากขึ้นเมื่อปริมาณแก๊สไนโตรเจนใน 챔เบอร์ต่ำสุด ปริมาณไนโตรเจนใน 챔เบอร์เปลี่ยนเฟสไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นเฟสอนาเทส สำหรับปริมาณแก๊ส

ในโตรเจนสูงสุด diffractogram แสดงเฟสไทเทเนียมไนไตรด์ในฟิล์มเท่านั้น ค่าการส่องผ่านแสงและค่าช่องว่างแถบพลังงานเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการใช้ $O_2 : N_2$ เพิ่มขึ้น และเมื่ออัตราการใช้ $O_2 : N_2$ ต่ำสุด ฟิล์ม TiO_xN_y มีลักษณะทึบและการดูดกลืนแสงเปลี่ยนเป็นค่าต่ำ

Liu et al. (2008) ศึกษาโครงสร้างและสมบัติโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจือไนโตรเจน ซึ่งเคลือบด้วยวิธีอาร์เอฟรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง นาน 90 นาที กำลังไฟฟ้าในการเคลือบเท่ากับ 75, 95 และ 130 W จากเทคนิค XRD พบว่า ฟิล์มบางที่เคลือบได้มีความเป็นผลึกต่ำ และเมื่อกำลังไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ฟิล์มบางทั้งหมดมีความเป็นผลึกมากขึ้น โดยมีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส แต่มีความเป็นผลึกน้อยกว่าฟิล์มที่ไม่ได้เจือด้วยไนโตรเจน ทั้งนี้ค่า d-spacing ยังลดลงด้วย จากเทคนิค SEM พบว่าคราเจอร์ใน ไตรเจนเป็นการทำลายความเป็นผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ นอกจากนี้เมื่อกำลังไฟฟ้าเพิ่มขึ้นฟิล์มบางมีความหนาเพิ่มขึ้น แถบพลังงานลดลงโดยมีค่าอยู่ในช่วง 2.7–3.11 eV สุดท้ายเมื่อนำฟิล์มบางไปทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติก พบว่าฟิล์มบางที่เจือแล้วแสดงสมบัติโฟโตคะตะไลติกที่ความยาวคลื่นในช่วงแสงอัลตราไวโอเล็ตลดลง แต่เมื่อกำลังไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ฟิล์มบางแสดงสมบัติโฟโตคะตะไลติกที่ความยาวคลื่นในช่วงมองเห็นได้ดีขึ้น

Prabakara et al. (2008) ศึกษาการเพิ่มอัตราไหลเกิดไนโตรเจนในกระบวนการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง จากนั้นนำฟิล์มบางที่เคลือบได้มาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD วัดความหนาด้วยเครื่อง Surface Profiler วัดค่าการส่องผ่านแสงด้วยเครื่องสเปกโตรมิเตอร์และทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลติกด้วยเทคนิค FTIR จากการศึกษาพบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกส่วนใหญ่เป็นแบบอนาเทส โดยมีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ปนอยู่เล็กน้อย และเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นพบว่าฟิล์มมีความเป็นผลึกมากขึ้นและลดลง มีการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงขึ้นและมีการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่ำลง มีค่าแถบพลังงานอยู่ระหว่าง 2.8–3.1 eV โดยที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2 sccm ฟิล์มบางมีค่าแถบพลังงานต่ำที่สุดและการดูดกลืนแสงเปลี่ยนจากความยาวคลื่น 390 nm ไปเป็น 490 nm.