

มหาวิทยาลัยบูรพา
Burapha University

ภาคผนวก

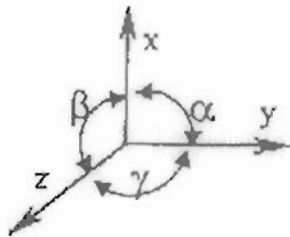
ภาคผนวก ก

การคำนวณค่าคงที่แลตทิซ (Lattice Constants) และขนาดผลึก (Crystallite Size)

การคำนวณค่าคงที่แลตทิซ (Lattice Constants)

โครงสร้างผลึก (Crystal Structure)

ในการศึกษาโครงสร้างผลึกที่เข้าใจง่ายขึ้นเราจะกำหนดแกนสมมุติและมุมขึ้นภายในรูปผลึกซึ่งมีอะตอมอยู่ตามเหลี่ยมมุมต่าง ๆ ในทิศทาง 3 มิติ (ภาพที่ ก-1 ประกอบ) โดยให้



a, b, c เป็นระยะห่างระหว่างอะตอม เรียกว่า สเปซแลตทิซ (Space lattice)

มีหน่วยเป็นแองสตรอม (Å) โดยที่ $1 \text{ Angstrom} = 10^{-10} \text{ m}$.

x, y, z เป็นแกนสมมุติอ้างอิงโดยมีจุดกำเนิด O (Origin) อยู่ตรงตำแหน่ง

อะตอมหนึ่ง ๆ ของหน่วยเซลล์หนึ่ง เรียกว่า แลตทิซเวกเตอร์ (Lattice vector)

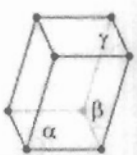
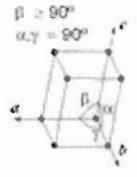
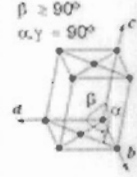
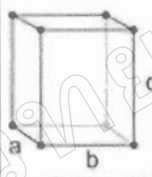
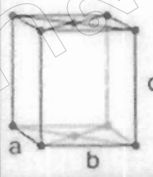
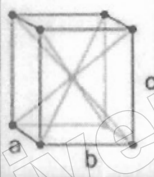
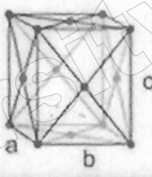
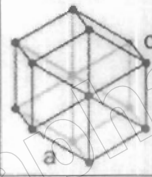
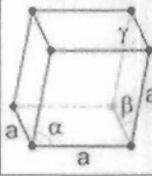
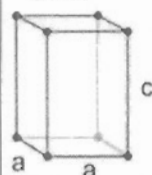
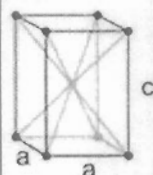
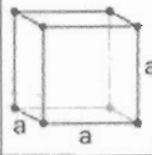
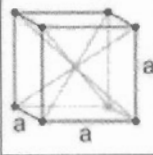
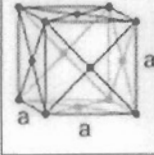
α, β, γ เป็นมุมที่เกิดขึ้นภายในผลึกอยู่ระหว่างแกน x, y, z

ภาพที่ ก-1 แกนสมมุติและมุมขึ้นภายในรูปผลึก

สเปซแลตทิซ (Space Lattice) มีอยู่ทั้งหมด 230 แบบด้วยกัน แต่จะสรุปลงเหลือเพียง 14 แบบ

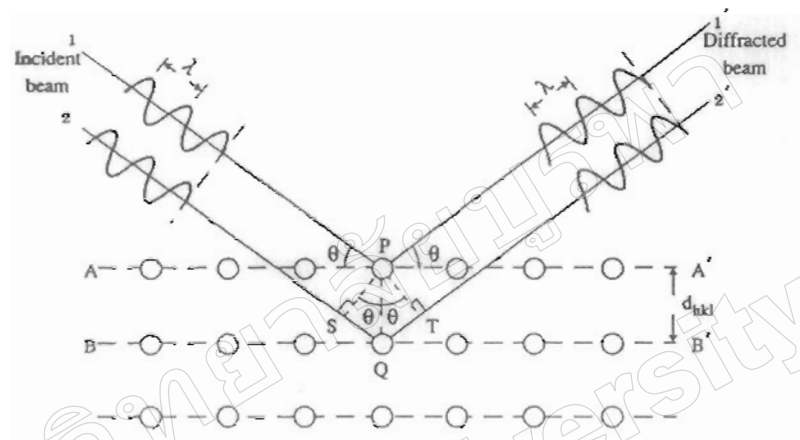
ใหญ่ ๆ ด้วยกันและมีรูปแบบที่สอดคล้องกับ โครงสร้างระบบผลึก (Crystal structure) ได้ 7 ระบบด้วยกันคือ

1. ไตรคลินิก (Triclinic) แกนทั้ง 3 แกนยาวไม่เท่ากัน แกนทั้ง 3 แกนทำมุมไม่เท่ากัน และไม่ตั้งฉากกัน
2. โมโนคลินิก (Monoclinic) แกนทั้ง 3 แกนยาวไม่เท่ากัน มีแกน 2 แกนที่จะทำมุมตั้งฉากกัน แต่แกนที่ 3 ไม่ตั้งฉาก
3. ออร์ทอรอมบิก (Orthorhombic) หรือโอห์มบิก (Rhombic) แกนทั้ง 3 แกนยาวไม่เท่ากัน แต่ทุกแกนจะทำมุมตั้งฉากกันและกัน
4. เตตระโกนอล (Tetragonal) มีแกน 2 แกนยาวเท่ากัน แต่อีกแกนหนึ่งจะสั้น หรือ บางกว่า แกนทั้ง 3 แกน ทำมุมตั้งฉากกันและกัน
5. โอห์บอฮีดรอล (Rhombohedral) แกนทั้ง 3 แกนยาวเท่ากัน แกนทั้ง 3 แกน ทำมุมเท่ากัน แต่ทั้ง 3 มุมไม่เป็น 90 องศา
6. เฮกซะโกนอล (Hexagonal) มีแกน 3 แกนอยู่ในแนวระนาบ (Plane) ทำมุมภายในเท่ากับ 120 องศา ต่อกัน แกนที่ 4 ทำมุม 90 องศา กับแนวระนาบ (Plane) แกน 3 แกนแรกจะเท่ากัน แต่จะไม่เท่ากับแกนที่ 4
7. ซีเหลี่ยมจัตุรัส (Cubic) แกนทั้ง 3 แกนยาวเท่ากันและตั้งฉากซึ่งกันและกัน

ระบบผลึก	แลตทิซ			
ไตรคลินิก (triclinic)	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
โมโนคลินิก (monoclinic)	simple $\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 	centered $\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 		
ออร์โธโรมบิก (orthorhombic)	simple $a \neq b \neq c$ 	base-centered $a \neq b \neq c$ 	body-centered $a \neq b \neq c$ 	face-centered $a \neq b \neq c$ 
เฮกซะโกนอล (hexagonal)	$a \neq c$ 			
โรมโบฮีดรัล (rhombohedral) (trigonal)	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ $a = b = c$ 			
เตตระโกนอล (tetragonal)	simple $a \neq c$ 	body-centered $a \neq c$ 		
คิวบิก (isometric)	simple 	body-centered 	face-centered 	

โดยปกติแล้วไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์บริสุทธิ์ มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก ในงานวิจัยนี้พบว่าฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยระบบรีแอคทีฟโคสปีดเตอริง มีโครงสร้างผลึกแบบเฟซ เซ็นเตอร์ คิวบิก

กฎของแบรกก์ (Bragg's law)



ภาพที่ ก-2 แบบจำลองการเรียงตัวของอะตอม

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

(ก.1)

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

θ เป็นมุมตกกระทบและมุมสะท้อน เมื่อวัดจากแนวระนาบ (ในหน่วย radians)

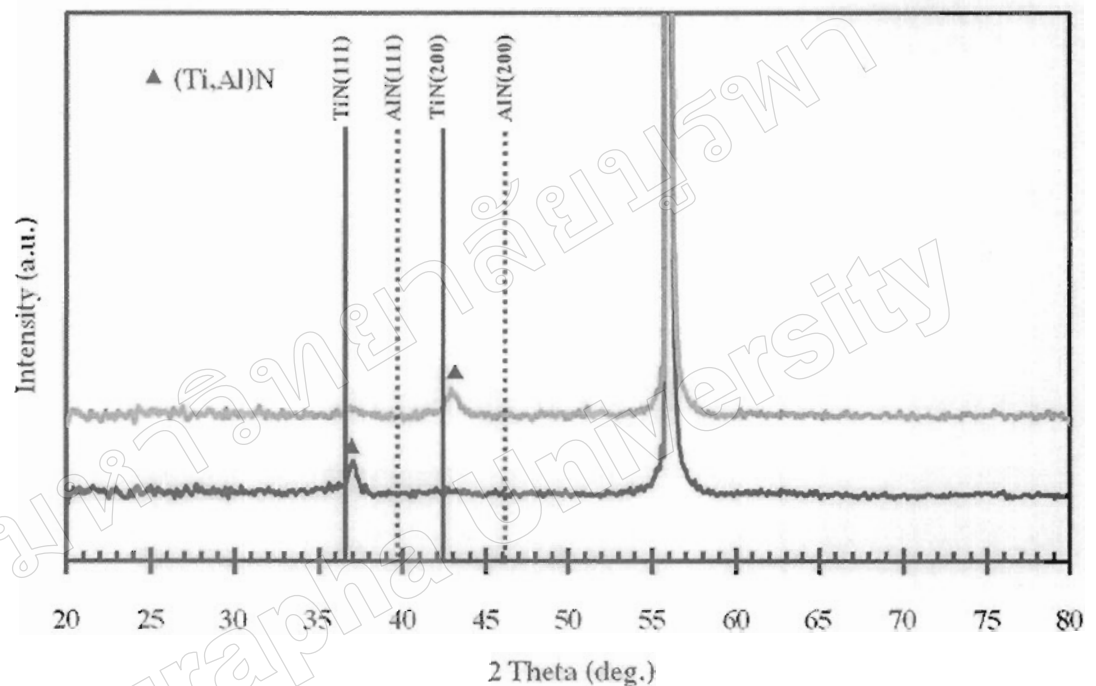
n ลำดับการสะท้อน

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

สูตรคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบในระบบผลึกแบบแบบคิวบิก

$$\text{cubic; } d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{ก-2})$$

ตัวอย่าง ก-1 การคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (d -spacing) ที่ระนาบต่าง ๆ



ภาพที่ ก-3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์

ตารางที่ ก-1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์

No.	2 Theta	Intensity	h k l	d-spacing
1	37.01	20	1 1 1	2.43
2	42.92	16	2 0 0	2.10

1. หาระยะห่างระหว่างระนาบผลึกที่ระนาบต่าง ๆ

กำหนด $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$; มุม θ หน่วยเป็น เรเดียน

แทนค่ามุม θ ในหน่วยเรเดียนในสมการที่ ก-1 จะได้ d -spacing ที่ระนาบต่าง ๆ ดังนี้

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{ก-1})$$

ที่ระนาบ (111);

$$d_{hkl} = 2.43 \text{ \AA}$$

2. หาค่าคงที่ (Lattice Constant)

cubic;

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{ก-2})$$

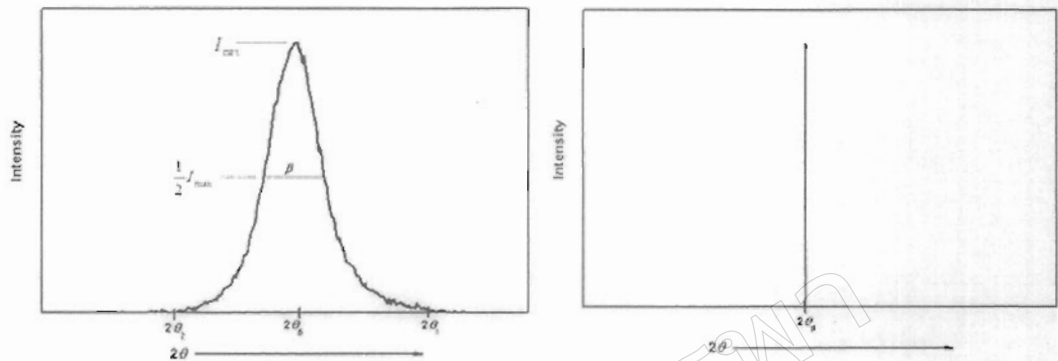
ที่ระนาบ (111);

$$2.43 = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}}$$

$$a = 2.43(\sqrt{3})$$

$$a = 4.20 \text{ \AA}$$

การคำนวณหาขนาดผลึก (Crystallite size)



ภาพที่ ก-4 Effect of crystallite size on diffraction curves (schematic)(Cullity, 1978)

Scherrer Equation
$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_\beta} \quad (\text{ก-3})$$

เมื่อ L คือ ขนาดของผลึกฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ หน่วย นาโนเมตร (nm)

k คือ ค่าคงที่เท่ากับ 0.9

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

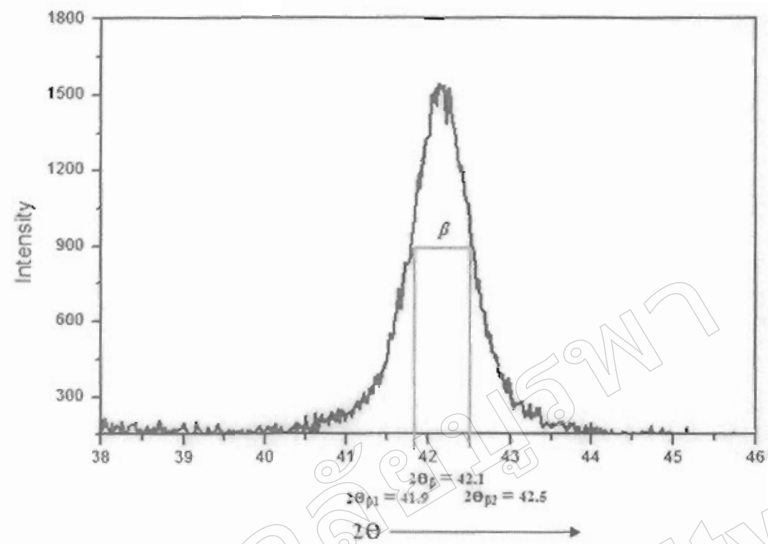
θ คือ ครึ่งหนึ่งของมุมตรงจุดศูนย์กลางฟิวด หน่วย เรเดียน

β คือ ความกว้างครึ่งหนึ่งของฟิวดที่มีค่าความเข้มสูงสุด

(Full Width at Half Maximum; FWHM) ซึ่งคำนวณได้จากสมการ ก-4

$$\beta = \frac{2\theta_{\beta 2} - 2\theta_{\beta 1}}{2} \quad (\text{ก-4})$$

ตัวอย่าง ก-2 การคำนวณขนาดผลึก



ภาพที่ ก-5 การหาความกว้างครึ่งหนึ่งของพีคที่มีค่าความเข้มสูงสุด

วิธีคำนวณ หาค่า β จากสมการ ก-4

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

$$\beta = \frac{43.17 - 42.66}{2} = 0.0044 \text{ เรเดียน}$$

นำค่า β แทนในสมการ ก-3 จะได้

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_{\beta}} ; \cos \theta_{\beta} = 0.930 \text{ เรเดียน}$$

$$L = \frac{(0.9)(0.15406 \text{ nm})}{(0.0044)(0.930)} = 33.46 \text{ nm}$$

ดังนั้น ผลึกมีขนาดเท่ากับ 33.46 nm

มหาวิทยาลัยบูรพา
Burapha University

ภาคผนวก ข

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่



ที่ ศธ ๖๖๑๕.๑/ว๐๒๓๒

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา
ต.แสนสุข อ.เมือง จ.ชลบุรี ๒๐๑๓๑

๒๐ กุมภาพันธ์ พ.ศ. ๒๕๕๗

เรื่อง ตอบรับการนำเสนอบทความวิชาการ

เรียน คุณพัชร ภักดีเสนา

ตามที่ท่านได้ส่งผลงานวิจัยในรูปแบบรายงานสืบเนื่องจากการประชุม (Full proceedings) เพื่อนำเสนอในงานประชุมวิชาการระดับชาติ "วิทยาศาสตร์วิจัย ครั้งที่ ๖" ในวันที่ ๒๐ - ๒๑ มีนาคม พ.ศ. ๒๕๕๗ ณ อาคารเฉลิมพระเกียรติฉลองสิริราชสมบัติครบ ๖๐ ปี มหาวิทยาลัยบูรพา อำเภอเมือง จังหวัดชลบุรี ในการนี้ ผู้ทรงคุณวุฒิได้ทำการพิจารณาบทความวิจัยในหัวข้อ "ผลของกำลังสปีดเครื่องต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีแอททีฟดีโพสิชัน" แล้ว และทางฝ่ายวิชาการของงานประชุมฯ มีความยินดีที่จะแจ้งให้ผู้ส่งบทความทราบว่า ผลงานวิจัยของท่านได้รับการ "ตอบรับ" เพื่อนำเสนอผลงานในรูปแบบโปสเตอร์ ทั้งนี้ การตอบรับจะสมบูรณ์เมื่อท่านลงทะเบียนในระบบ <http://src6.sci.buu.ac.th/register/>

ผู้ที่นำเสนอผลงานวิจัยแบบบรรยายขอให้เตรียมเอกสารประกอบการบรรยายจากโปรแกรม Powerpoint 2007 โดยมีเวลาในการนำเสนอพร้อมตอบคำถามไม่เกิน ๑๕ นาที ส่วนการนำเสนอแบบโปสเตอร์ขอให้เตรียมโปสเตอร์ในขนาด ๘๐ x ๑๒๐ เซนติเมตร สำหรับกำหนดการและลำดับการนำเสนอผลงานจะประกาศที่ <http://src6.sci.buu.ac.th/> ต่อไป

ขอขอบคุณที่ส่งผลงานเข้าร่วมนำเสนอในงานประชุมฯ และหวังเป็นอย่างยิ่งที่จะได้เห็นงานวิจัยของท่านในงานประชุมฯ

ขอแสดงความนับถือ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์อุษาวดี ดันติวานุรักษ์)
คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

สำนักงานคณบดี คณะวิทยาศาสตร์
โทรศัพท์ ๐-๓๘๑๐-๓๐๘๕
โทรสาร ๐-๓๘๑๐-๓๐๕๓

การประชุมวิชาการระดับชาติวิทยาศาสตร์วิจัย ครั้งที่ 6

THE 6th SCIENCE RESEARCH CONFERENCE



รายงานสืบเนื่องจากการประชุมวิชาการ
(Proceedings)

20-21 มีนาคม 2557

มหาวิทยาลัยบูรพา ชลบุรี



รายงานสืบเนื่องจากการประชุมวิชาการระดับชาติ "วิทยาศาสตร์วิจัย" ครั้งที่ 6 วันที่ 20-21 มีนาคม 2557 มหาวิทยาลัยบูรพา

ผลของกำลังสเปตเตอริงต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีโคสเปตเตอริง

Effect of Sputtering Power on Structure of Titanium Aluminium Nitride Thin Film
Deposited by Reactive DC Co-Sputtering Method

พัชรี ปักดีเสนา^{1,2}, พรพิมล ธัญญะภูมิ^{1,2}, สุรสิงห์ ไชยคุณ^{1,2} และ นิรันดร์ วิฑิตอนันต์^{2*}

Pacharee Pakdeesabheha^{1,2}, Pornpimol Thunyaphum^{1,2}, Surasing Chaiyakun^{1,2} and Nirun Wit-anun^{1,2*}

¹ห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศและฟิล์มบาง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

²ห้องปฏิบัติการวิจัยพลาสมาสำหรับวิทยาศาสตร์พื้นผิว ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ (ThEP) สบว. สกอ.

บทคัดย่อ

ฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ (TiAlN) เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีโคสเปตเตอริงบนกระจกสไลด์และแผ่นซิลิกอน เพื่อศึกษาผลของกำลังสเปตเตอริงของเป้าไทเทเนียมต่อโครงสร้างของฟิล์มที่เคลือบได้ โดยโครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิว ความหนาและองค์ประกอบธาตุ ศึกษาด้วยเทคนิค XRD, AFM และ EDX ตามลำดับ ผลการศึกษาค้นพบว่า สีของฟิล์มแปรตามกำลังสเปตเตอริง ฟิล์มที่เคลือบได้แสดงโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ระนาบ (200) โครงสร้างของฟิล์มที่เคลือบได้แปรไปตามกำลังสเปตเตอริง เมื่อกำลังสเปตเตอริงเพิ่มขึ้น พบว่า ขนาดผลึกมีค่าลดลงจาก 33.46 nm เป็น 30.47 nm ความหนาเพิ่มขึ้นจาก 79 nm เป็น 226 nm ขณะที่ความหยาบมีค่าอยู่ในช่วง 1.3 – 2.7 nm โดยองค์ประกอบธาตุในฟิล์มแปรค่าตามกำลังสเปตเตอริง

คำสำคัญ : ฟิล์มบาง / ไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ / สเปตเตอริง / รีแอคทีฟดีซีโคสเปตเตอริง

Abstract

Titanium aluminium nitride (TiAlN) thin films were deposited by reactive DC co-sputtering method on glass slide and silicon. The effect of titanium sputtering target power on the structure of the as-deposited film was investigated. The crystal structure, surface morphology, thickness and elemental composition were characterized by XRD, AFM and EDX, respectively. The results show that the film's color was varied with the sputtering power. The as-deposited films were composed of TiAlN with (200) planes. The structure of the as-deposited films were varied with the sputtering power, when the sputtering power increased. It was found that the crystal size decreased from 33.46 nm to 30.47 nm, the film's thickness increased from 79 nm to 226 nm, the roughness were in range of 1.3 – 2.7 nm, while the elemental composition of the as-deposited varied with the sputtering power.

Keywords: Thin films / titanium aluminium nitride / sputtering / reactive co-sputtering

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

1. บทนำ

ปัจจุบันการปรับปรุงผิวของวัสดุโดยการเคลือบด้วยสารที่เหมาะสมในลักษณะฟิล์มบาง (thin film) เพื่อให้มีสมบัติตามที่ต้องการ กำลังได้รับความสนใจจากกลุ่มนักวิจัยและภาคอุตสาหกรรมทั่วโลก โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเคลือบแข็ง (hard coating) ในอุตสาหกรรมด้วยวิธีสปัตเตอริง (sputtering) ซึ่งเป็นวิธีหนึ่งของการเคลือบด้วยไอภายใต้สุญญากาศ (Physical Vapor Deposition : PVD) ที่นอกจากให้ฟิล์มคุณภาพสูงแล้วยังเป็นกระบวนการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม (environmental friendly) เพราะไม่ใช้สารเคมีในกระบวนการเคลือบ โดยชั้นเคลือบแข็งที่ใช้ในช่วงแรกคือ ไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) เนื่องจากมีสมบัติเด่นหลายด้าน เช่น มีสมบัติการเสียดทานต่ำ มีเสถียรภาพทางเคมีดี (Liu, Duh, Chung, & Wang, 2005; Su, Lin, Shiau, & Wu, 1993) มีความแข็งสูงประมาณ 20 GPa (Chu, Shum, & Shen, 2006) จึงนิยมนำมาใช้เคลือบเครื่องมืออุปกรณ์ตัดเจาะและเครื่องจักรกลในภาคอุตสาหกรรม (Cunha, Andritschky, Rebouta, & Pischow, 1999)

อย่างไรก็ดีฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์มีข้อจำกัดคือเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูงเกิน 500 °C ฟิล์มอาจเกิดออกซิเดชันแล้วหลุดทำให้ความแข็งแรงของฟิล์มลดลง (Shum, Tam, Li, Zhou, & Shen, 2004) ทั้งนี้แนวทางหนึ่งในการแก้ปัญหาคือเติมอะตอมของธาตุบางชนิด เช่น อะลูมิเนียม (Al) ในโครงสร้างของไทเทเนียมไนไตรด์ เพื่อพอร์มตัวเป็นไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ (TiAlN) ซึ่งมีคุณสมบัติทั้งความแข็งสูงและความร้อน มีความแข็งสูงประมาณ 35 GPa (Mei, Shao, Wei, & Li, 2005) ทั้งยังสามารถต้านทานการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงได้ถึง 800 °C (Kim, Lee, & Hahn, 2005) ทำให้ฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง

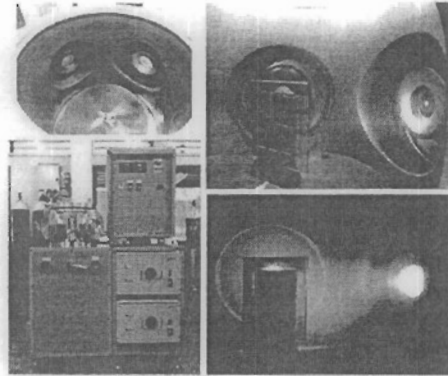
การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์สามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีสปัตเตอริงได้รับความนิยมมากที่สุดเพราะฟิล์มที่ได้มีการยึดติดที่ดีของวัสดุกับชิ้นงานที่ยังสามารถควบคุมโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มที่ได้ค่อนข้างง่าย ที่สำคัญสามารถขยายกระบวนการสู่ระดับอุตสาหกรรมได้อย่างไม่ยุ่งยาก ทั้งนี้การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีสปัตเตอริงจะอาจแบ่งได้เป็น 3 กลุ่ม คือ (1) กลุ่มที่ใช้เป้าสารเคลือบแบบอัลลอยด์ (alloy target) โดยผสมไทเทเนียมและอะลูมิเนียมในอัตราส่วนที่ต้องการแล้วขึ้นรูปเป็นเป้าสารเคลือบ (Liu, Duh, Chung, & Wang, 2005) (2) กลุ่มใช้เป้าสารเคลือบแบบโมเสก (mosaic target) โดยตัดอะลูมิเนียมให้มีขนาดต่าง ๆ แล้วอัดฝังลงในเนื้อไทเทเนียมที่เป็นสารเคลือบหลัก (Mei, Shao, Wei, & Li, 2005) และ (3) การใช้เป้าสารเคลือบแบบร่วม (co-target) วิธีนี้ใช้เป้าสารเคลือบของไทเทเนียมและอะลูมิเนียมแยกกันอย่างละหนึ่งชุด (Wuhrer & Yeung, 2003) ทำให้สามารถแปรค่าอัตราส่วนของไทเทเนียมและอะลูมิเนียมในเนื้อฟิล์มได้ตามที่ต้องการ โดยการควบคุมกำลังไฟฟ้าที่จ่ายให้กับเป้าสารเคลือบแต่ละชุด

โดยทั่วไปโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มที่ได้จากวิธีสปัตเตอริงอาจต่างกันขึ้นกับเงื่อนไขการเคลือบ เช่น ความดัน กำลังไฟฟ้า อัตราไหลแก๊ส ฯลฯ ทั้งนี้การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์เพื่อให้ได้โครงสร้างระดับนาโนในส่วนใหญ่ ต้องใช้กระแสไฟฟ้าสูงหรือ ต้องให้ความร้อนและความต่างศักย์ไบออสแต็กส์ที่สูงขึ้น (Ramakrishna, Kumar, David, & Sajja, 2004) รวมถึงกำลังสปัตเตอริงที่จ่ายให้เป้าสารเคลือบยังส่งผลโดยตรงต่อโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มเป็นอย่างมากอีกด้วย (Wuhrer & Yeung, 2004) ทำให้การศึกษาลักษณะโครงสร้างการเคลือบที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มยังสำคัญและจำเป็นต้องวิจัยด้านฟิล์มบางต่อไป บทความวิจัยนี้เป็นกรรณการรายงานการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนโดยไม่ให้ความร้อนหรือความต่างศักย์ไบออสแต็กส์ที่สูงหรือด้วยวิธีสปัตเตอริงที่ฟิล์มสปัตเตอริง เพื่อศึกษาผลของเงื่อนไขการเคลือบ ได้แก่ กำลังสปัตเตอริงของเป้าไทเทเนียมที่มีต่อโครงสร้างลักษณะพื้นผิว ความหนาและองค์ประกอบธาตุของฟิล์มที่เคลือบได้ด้วยเทคนิค XRD, AFM และ EDX ตามลำดับ สำหรับใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการวิจัยต่อไป

2. วิธีการ

ฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ในงานนี้ เตรียมด้วยวิธีสปัตเตอริงที่ฟิล์มสปัตเตอริงจากเครื่องเคลือบในสุญญากาศ (รูปที่ 1) ห้องเคลือบทรงกระบอก ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 31.0 cm สูง 31.0 cm มีเป้าสารเคลือบเส้นผ่านศูนย์กลาง 5.0 cm จำนวน 2 ชุด ได้แก่ ไทเทเนียม (99.97%) และ อะลูมิเนียม (99.9995%) สำหรับใช้ในกระบวนการเคลือบได้แก่ แก๊สอาร์กอน (99.999%) เป็นแก๊สสปัตเตอริง และ แก๊สไนโตรเจน (99.999%) เป็นแก๊สไวปฏิกิริยา การจ่ายแก๊สผ่านเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลของ MKS รุ่น type247D เครื่องสุญญากาศประกอบด้วยเครื่องสูบลมแบบเพอร์โวลและเครื่องสูบลมโรตารีเป็นเครื่องสูบลมท้าย ใช้มาตรวัดความดันของ PFEIFFER รุ่น TPG262

ขั้นตอนการเคลือบเริ่มจากการนำวัสดุของเป้าได้แก่ กระดาษลวด ขนาด 2.5x7.5 cm และ จีลิออน ขนาด 1.0x1.0 cm เข้าห้องเคลือบ วางห่างจากเป้าสารเคลือบเท่ากับ 10 cm ลดความดันในห้องเคลือบให้ได้ความดันที่เท่ากับ 5.0×10^{-4} mbar ปลั๊กแอ็สเข้าห้องเคลือบผ่านเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลแก๊สในหน่วยลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที (Standard Cubic Centimeters per Minute; sccm) โดยกำหนดให้อัตราไหลแก๊สอาร์กอนเท่ากับ 16 sccm และแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 10 sccm ให้กำลังสปัตเตอริงเป้าอะลูมิเนียม (Al) คงที่เท่ากับ 65 W และแปรค่ากำลังสปัตเตอริงของเป้าไทเทเนียม เท่ากับ 100, 230 และ 360 W โดยฟิล์มแต่ละชุดเคลือบนาน 60 นาที (ตารางที่ 1)



รูปที่ 1 ลักษณะของเครื่องเคลือบและพลาสมาขณะเคลือบ

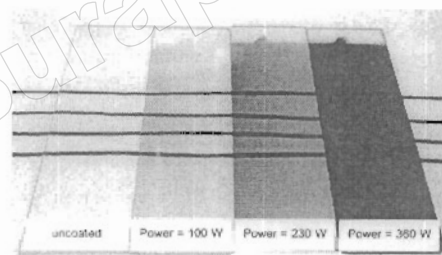
ตารางที่ 1 เงื่อนไขการเคลือบ

พารามิเตอร์	รายละเอียด
วิธีการเคลือบ	Reactive DC co-sputtering
ระยะห่างจากเป้าสารเคลือบ	10 cm
วัสดุรองรับ	Si-wafer, glass slide
อุณหภูมิวัสดุรองรับ	room temperature
เป้าสารเคลือบ	Ti (99.97%) Al (99.9995%)
กำลังสปัตเตอริง; Ti	100, 230, 360 W
กำลังสปัตเตอริง; Al	65 W
ความดันพื้น	5.0×10^{-5} mbar
ความดันขณะเคลือบ	5.0×10^{-3} mbar
อัตราไหลแก๊สอาร์กอน	16 sccm
อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	10 sccm
เวลาการเคลือบ	60 min

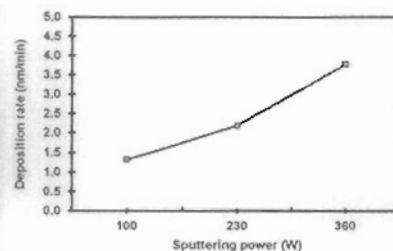
ฟิล์มที่ได้นำไปศึกษาโครงสร้างผลึก ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer ของ Bruker รุ่น D8 โดยใช้ Cu-K α ($\lambda = 1.54056$ Å) ตรวจวัดแบบ 2 θ -scan ด้วยมุมตกกระทบเฉียง (grazing incident angle) เท่ากับ 2 $^{\circ}$ สแกน 2 θ จาก 20 $^{\circ}$ ถึง 80 $^{\circ}$ ขนาดผลึก (crystal size) คำนวณจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ตามสมการของ Scherrer ศึกษาองค์ประกอบธาตุของฟิล์มที่เคลือบได้ด้วยเครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectroscopy รุ่น LEO 1450VP สำหรับลักษณะพื้นผิว ความหนาและความหนาแน่นผิวศึกษาด้วยเครื่อง Atomic Force Microscope ของ Veeco Instruments Inc. รุ่น Nanoscope IV

3. ผลและอภิปราย

ฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบบนกระจกใสได้ทั้งหมดทุกเงื่อนไขที่พบว่ามีลักษณะเรียบเนียน การเคลือบกระจายตัวสม่ำเสมอ ส่องแสงได้บางส่วน ฟิล์มที่เคลือบได้มีสีน้ำตาลอ่อน น้ำตาลและน้ำตาลเข้มซึ่งแปรตามกำลังสปัตเตอริงที่ใช้ในการเคลือบ (รูปที่ 2) สำหรับอัตราเคลือบคำนวณจากค่าความหนาที่สัมพันธ์ด้วยเวลาการเคลือบ (รูปที่ 3) พบว่าเมื่อใช้กำลังสปัตเตอริงของเป้าไทเทเนียมเท่ากับ 100 W อัตราเคลือบมีค่าเท่ากับ 1.3 nm/min และเพิ่มขึ้นเป็น 3.8 nm/min เมื่อกำลังสปัตเตอริงเท่ากับ 360 W สอดคล้องกับงานวิจัยของ Wuhrer and Yeung (2004) เนื่องจากเมื่อกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริงเป้าไทเทเนียมเพิ่มขึ้น ทำให้อัตราการสปัตเตอริงไทเทเนียมจากเป้าสารเคลือบออกมาเท่ากับอะลูมิเนียมและไนโตรเจน แล้วฟอร์มตัวเป็นฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์เคลือบบนวัสดุรองรับมีโอกาสดูงขึ้น เป็นผลให้อัตราเคลือบฟิล์มไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์สูงขึ้นด้วย



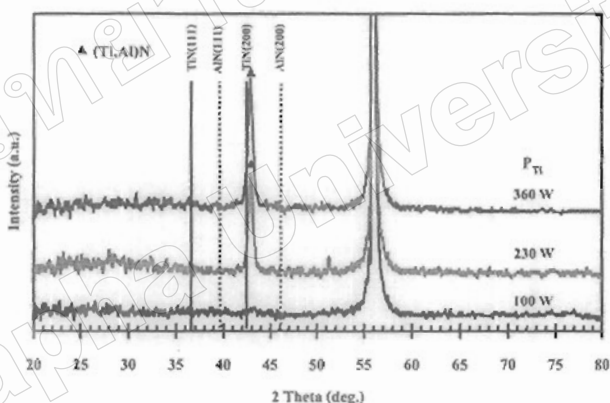
รูปที่ 2 ลักษณะและสีของฟิล์มไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยกำลังสปัตเตอริงต่างๆ



รูปที่ 3 อัตราเคลือบของฟิล์มไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยกำลังสปัตเตอริงต่างๆ

สำหรับโครงสร้างผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้เปลี่ยนไปตามกำลังสเปคโตรมิเตอร์ที่จ่ายให้กับเป้าโทเทเนียม ที่ใช้กำลังสเปคโตรมิเตอร์เท่ากับ 100 W ในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้กำลังสเปคโตรมิเตอร์ที่จ่ายให้กับเป้าโทเทเนียม ที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน เมื่อใช้กำลังสเปคโตรมิเตอร์เพิ่มขึ้นเป็น 230 W และ 360 W ปรากฏรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 42.38° และ 42.82° ตามลำดับ ซึ่งตรงกับโครงสร้างผลึกของสารประกอบโทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ (200) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Park and Kim (2013) ซึ่งพบว่าเมื่อใช้กำลังสเปคโตรมิเตอร์ที่จ่ายให้กับเป้าสารเคลือบต่ำ ฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน และเปลี่ยนโครงสร้างเป็นผลึก เมื่อใช้กำลังสเปคโตรมิเตอร์เป้าสารเคลือบเพิ่มขึ้น เนื่องจากโครงสร้างผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้สัมพันธ์กับพลังงานของอะตอมของสารเคลือบที่เพิ่มขึ้นตามกำลังสเปคโตรมิเตอร์ของเป้าสารเคลือบที่เพิ่มขึ้น ทำให้อะตอมของสารเคลือบมีพลังงานมากพอในการจัดตัวเป็นผลึกของฟิล์มบางในที่สุด

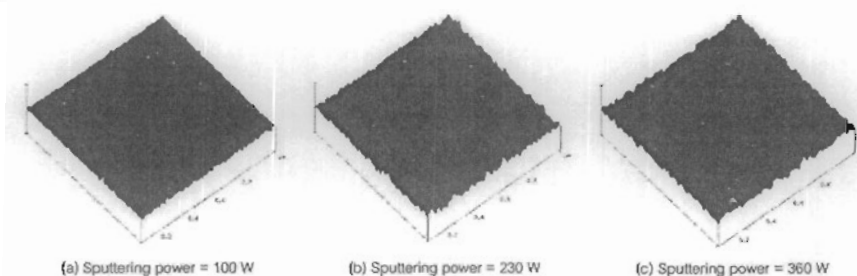
อย่างไรก็ดีเนื่องจากโทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์มีลักษณะเป็นสารละลายของแข็ง (solid solution) การพิจารณาโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางโทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ในงานวิจัยนี้ใช้การพิจารณาเปรียบเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโทเทเนียมไนไตรด์ พิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโทเทเนียมไนไตรด์ที่เป็นตำแหน่งอ้างอิงจากฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 381420 มีค่าแลตทิซเท่ากับ $4.241 \text{ \AA}$ เทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ (รูปที่ 4) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้เลื่อนไปทางขวา ลักษณะที่ได้เมื่อเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโทเทเนียมไนไตรด์ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Liu, Du, Chung, and Wang (2005) ซึ่งอธิบายว่าค่าแลตทิซของฟิล์มบางโทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้มีขนาดเล็กกว่าค่าแลตทิซของฟิล์มบางโทเทเนียมไนไตรด์ เนื่องจากอะตอมของอะลูมิเนียมเข้าไปแทนที่อะตอมของโทเทเนียมในโครงสร้างของโทเทเนียมไนไตรด์ ทำให้ค่าแลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้มีค่าน้อยกว่าค่ามาตรฐานของโทเทเนียมไนไตรด์ เป็นผลให้ตำแหน่งของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้มีการเลื่อนไปทางขวามือ



รูปที่ 4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มโทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยกำลังสเปคโตรมิเตอร์ต่างๆ

ตารางที่ 2 ค่าแลตทิซ ขนาดผลึก ความหนาและความหนาผิวของฟิล์มโทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยสเปคโตรมิเตอร์

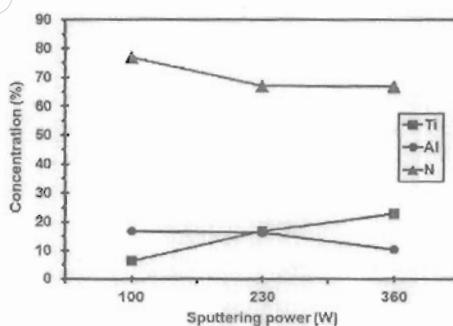
กำลังสเปคโตรมิเตอร์ (W)	ค่าแลตทิซ (Å)	ขนาดผลึก (nm)	ความหนา (nm)	ความหนาผิว (nm)
100	-	-	79	1.3
230	4.210	33.46	131	2.7
360	4.213	30.47	226	2.4



รูปที่ 5 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนโตรเจนที่เคลือบด้วยกำลังสเปดเตอริงต่างๆ จากเทคนิค APM

รูปที่ 5 แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนโตรเจนที่เคลือบได้จากการศึกษาด้วยเทคนิค AFM แบบ 3 มิติ พบว่าที่ กำลังสเปดเตอริงของเป้าไทเทเนียม 100 W เกณฑ์ปรากฏมีลักษณะเป็นเม็ดเล็กกระจายทั่วพื้นผิวหน้าของฟิล์ม เมื่อกำลังสเปดเตอริงเพิ่มขึ้นเป็น 230 W เกณฑ์ของฟิล์มเริ่มเกาะกลุ่มกันมีขนาดใหญ่ขึ้น และที่ กำลังสเปดเตอริงเพิ่มเป็น 360 W ลักษณะผิวหน้าของฟิล์มที่เคลือบได้มีลักษณะแหลมสูงและต่ำกระจายทั่วพื้นผิวหน้าของฟิล์มที่เคลือบ โดยค่าความหนาของฟิล์มบางที่เคลือบได้มีค่าอยู่ในช่วง 1.3 – 2.7 nm ความหนาของฟิล์มเพิ่มจาก 79 nm เป็น 226 nm ตามกำลังไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น ดังตารางที่ 2 จากการศึกษาลักษณะพื้นผิวฟิล์มบางด้วยเทคนิค AFM พบว่า ความหนาผิว ความหนา ตลอดจนขนาดเกรนของฟิล์มที่เคลือบได้มีการเปลี่ยนแปลงตามกำลังสเปดเตอริงของเป้าไทเทเนียม เนื่องจากการเพิ่มกำลังสเปดเตอริงเป้าไทเทเนียม ส่งผลให้พลังงานของอะตอมสามารถเคลื่อนให้มีพลังงานมากพอในการเกาะกลุ่มรวมตัวกัน มีขนาดใหญ่มากขึ้นจนทำให้เกรนมีขนาดเพิ่มขึ้นตามไปด้วย นอกจากนี้การเพิ่มกำลังสเปดเตอริงเป้าไทเทเนียมยังทำให้มีไทเทเนียมหลุดจากเป้าสารเคลือบออกมารวมตัวกับอะลูมิเนียมและไนโตรเจน แล้วฟอร์มตัวเป็นชั้นของฟิล์มบางเคลือบบนวัสดุรองรับมากขึ้น จนฟิล์มที่เคลือบได้มีความหนาเพิ่มขึ้นตามลำดับ

เมื่อนำฟิล์มที่เคลือบได้มาวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่าฟิล์มประกอบด้วยไทเทเนียม (Ti) อะลูมิเนียม (Al) และ ไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนต่างๆ ซึ่งเปลี่ยนแปลงไปตามกำลังสเปดเตอริงของเป้าไทเทเนียมดังแสดงในรูปที่ 6 โดยพบว่า เมื่อกำลังสเปดเตอริงของเป้าไทเทเนียมเพิ่มขึ้นจาก 100 W เป็น 360 W องค์ประกอบธาตุของฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงดังนี้คือ ไทเทเนียมเพิ่มขึ้นจาก 6.27% เป็น 22.87% ขณะที่อะลูมิเนียมลดลงจาก 16.82% เป็น 10.28% เนื่องจากอะตอมไทเทเนียมถูกสเปดเตอริงออกจากเป้าสารเคลือบเพิ่มมากขึ้นตามกำลังสเปดเตอริงของเป้าไทเทเนียมและแทนที่อะตอมอะลูมิเนียมในโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ทำให้สัดส่วนของอะลูมิเนียมในฟิล์มมีปริมาณลดลง ปริมาณไนโตรเจนในฟิล์มบางมีค่าค่อนข้างคงที่ในเปลี่ยนแปลง มีค่าอยู่ในช่วง 66.85% ถึง 76.91% แสดงว่างานวิจัยนี้สามารถเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนโตรเจนที่อุณหภูมิห้องได้สำเร็จ



รูปที่ 6 องค์ประกอบธาตุของฟิล์มไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนโตรเจนที่เคลือบด้วยกำลังสเปดเตอริงต่างๆ จากเทคนิค EDX

4. บทสรุป

ฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ในงานวิจัยนี้ ถูกเตรียมด้วยวิธีแยกที่พีซีโคสปีดเตอริง บนกระจกใสและแผ่นซิลิกอน ฟิล์มที่เคลือบบนกระจกใสมีลักษณะเรียบเนียนส่งผ่านแสงได้บางส่วน สีของฟิล์มแปรตามกำลังสปัตเตอริงจากสีน้ำตาลอ่อน เป็นน้ำตาล และน้ำตาลเข้ม โครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิว ความหนาและองค์ประกอบธาตุของฟิล์มที่ได้แปรตามกำลังสปัตเตอริงของเป้าไทเทเนียม ทั้งนี้ เมื่อใช้กำลังสปัตเตอริงต่ำ ฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน และเปลี่ยนเป็นผลึกเมื่อใช้กำลังสปัตเตอริงเพิ่มขึ้น ตรงกับไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ ระนาบ (200) โดยมีค่าคงที่แลตทิซอยู่ในช่วง 4.210 – 4.213 Å ทั้งนี้เมื่อใช้กำลังสปัตเตอริงของเป้าสารเคลือบไทเทเนียมเพิ่มขึ้น ขนาดผลึกมีค่าลดลงจาก 33.46 nm เป็น 30.47 nm ความหนาเพิ่มขึ้นจาก 79 nm เป็น 226 nm ความหนาผิวมีค่าในช่วง 1.3 – 2.7 nm อัตราส่วนขององค์ประกอบธาตุของฟิล์มที่เคลือบได้พบว่ามีไทเทเนียม (Ti) อะลูมิเนียม (Al) และ ไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนต่างๆ ขึ้นกับกำลังสปัตเตอริงของเป้าไทเทเนียม

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยบูรพา สำหรับทุนสนับสนุนการวิจัยจาก "ทุนอุดหนุนการวิจัย งบประมาณเงินรายได้ (เงินอุดหนุนจากรัฐบาล) มหาวิทยาลัยบูรพา" ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลงได้เป็นอย่างดี และขอขอบคุณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ในการทำวิจัย

6. เอกสารอ้างอิง

- Chiu, K., Shum, P.W. and Shen, Y.G. (2006). Substrate bias effects on mechanical and tribological properties of substitutional solid solution (Ti, Al)N films prepared by reactive magnetron sputtering. *Materials Science & Engineering B*, 131, 62-71.
- Cunha, L., Andrichsky, M., Rebouta, L. and Raschow, K. (1999). Corrosion of CrN and TiAlN coatings in chloride-containing atmospheres. *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 1152-1160.
- Mei, F., Shao, N., Wei, L. and Li, G. (2005). Effect of N_2 partial pressure on the microstructure and mechanical properties of reactively sputtered (Ti,Al)N coatings. *Materials Letters*, 59, 2210-2213.
- Kim, G., Lee, S. and Hahn, J. (2005). Properties of TiAlN coating synthesized by closed-field unbalanced magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 193, 213-218.
- Liu, G.T., Du, J.G., Chung, K.H. and Wang, J.H. (2005). Mechanical characteristics and corrosion behavior of (Ti,Al)N coatings on dental alloys. *Surface and Coatings Technology*, 200, 2100-2105.
- Park, M.H. and Kim, S.H. (2013). Temperature coefficient of resistivity of TiAlN films deposited by radio frequency magnetron sputtering. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23, 433-438.
- Ramana, J.V., Kumar, S., David, C. and Saiju, V.S. (2004). Structure, composition and microhardness of (Ti,Al)N and (Ti,Al)N coatings prepared by DC magnetron sputtering. *Materials Letters*, 58, 2553-2558.
- Shum, P.W., Tam, W.C., Li, K.Y., Zhou, Z.F. and Shen, Y.G. (2004). Mechanical and tribological properties of titanium-aluminum-nitride films deposited by reactive close-field unbalance magnetron sputtering. *Wear*, 257, 1030-1040.
- Sel, Y.L., Lin, J.S., Shiao, L.J. and Wu, J.D. (1993). A tribological investigation of physical vapour deposition TiN coatings paired with surface treated steels for machine element applications. *Wear*, 167, 73-83.
- Wytrer, R. and Yeung, W.Y. (2003). Effect of target-substrate working distance on magnetron sputter deposition of nanostructured titanium aluminium nitride coatings. *Scripta Materialia*, 49, 199-205.
- Wytrer, R. and Yeung, W.Y. (2004). Grain refinement with increasing magnetron discharge power in sputtering deposition of nanostructure titanium aluminium nitride coatings. *Scripta Materialia*, 50, 813-818.