

มหาวิทยาลัยบูรพา
Burapha University

ภาคผนวก

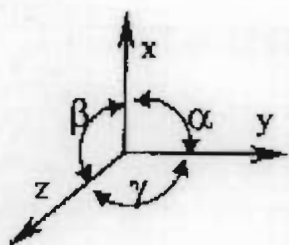
ภาคผนวก ก

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

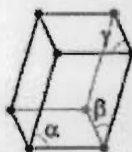
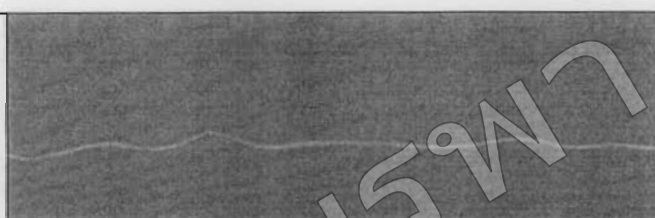
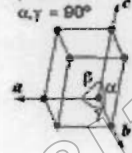
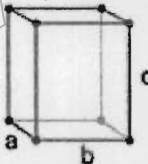
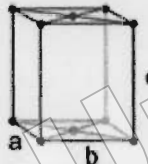
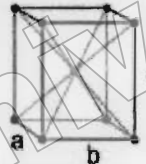
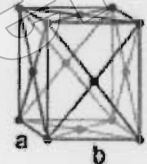
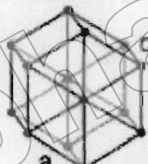
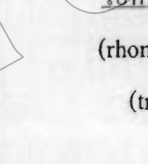
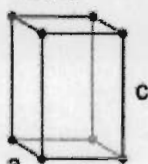
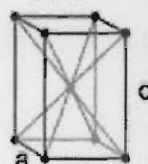
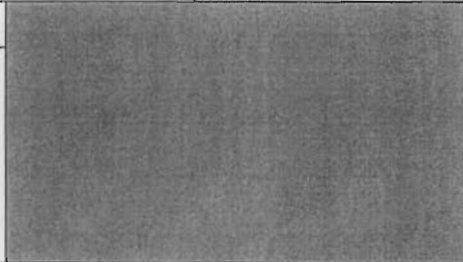
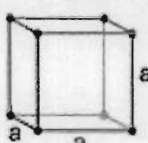
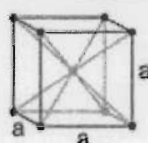
ภาพที่ ก-1 แกนสมมุติและมุมขึ้นภายในรูปผลึก

สเปซแลตทิซ (Space Lattice) มีอยู่ทั้งหมด 230 แบบด้วยกัน แต่จะสรุปลงเหลือเพียง 14 แบบ

ใหญ่ ๆ ด้วยกันและมีรูปแบบที่สอดคล้องกับโครงสร้างระบบผลึก (Crystal structure) ได้ 7 ระบบด้วยกันคือ

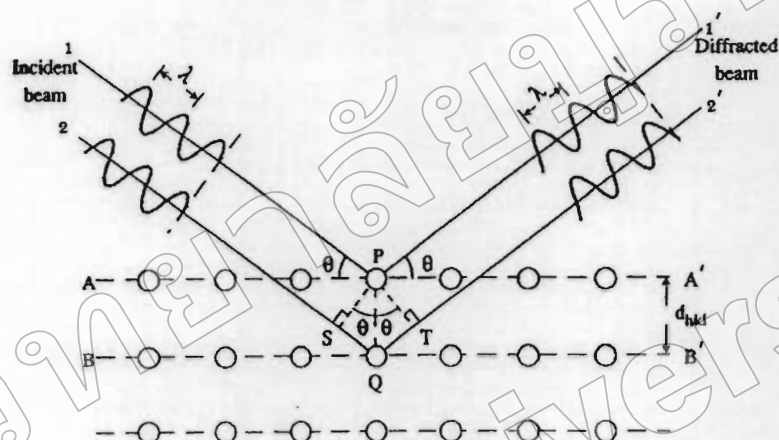
1. ไตรคลินิก (Triclinic) แกนทั้ง 3 แกนยาวไม่เท่ากัน แกนทั้ง 3 แกนทำมุมไม่เท่ากัน และไม่ตั้งฉากกัน
2. โมโนคลินิก (Monoclinic) แกนทั้ง 3 แกนยาวไม่เท่ากัน มีแกน 2 แกนที่จะทำมุมตั้งฉากกัน แต่แกนที่ 3 ไม่ตั้งฉาก
3. ออร์ทอโรห์มบิก (Orthorhombic) หรือ โอห์มบิก (Rhombic) แกนทั้ง 3 แกนยาวไม่เท่ากัน แต่ทุกแกนจะทำมุมตั้งฉากกันและกัน
4. เตตระโกนอล (Tetragonal) มีแกน 2 แกนยาวเท่ากัน แต่อีกแกนหนึ่งจะสั้น หรือ บางกว่า แกนทั้ง 3 แกน ทำมุมตั้งฉากกันและกัน
5. โอห์บอฮีดรอล (Rhombohedral) แกนทั้ง 3 แกนยาวเท่ากัน แกนทั้ง 3 แกนทำมุมเท่ากัน 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. สี่เหลี่ยมจัตุรัส (Cubic) แกนทั้ง 3 แกนยาวเท่ากันและตั้งฉากซึ่งกันและกัน

ตารางที่ ก-1 โครงสร้างระบบผลึก

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

โดยปกติแล้วไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์บริสุทธิ์ มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก
ในงานวิจัยนี้พบว่าฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยระบบ รีแอคทีฟโค
สปีดเตอริง มีโครงสร้างผลึกแบบเฟส เซ็นเตอร์ คิวบิก

กฎของแบรกก์ (Bragg's law)



ภาพที่ ก-2 แบบจำลองการเรียงตัวของอะตอม

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

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

θ เป็นมุมตกกระทบและมุมสะท้อน เมื่อวัดจากแนวระนาบ (ในหน่วย radians)

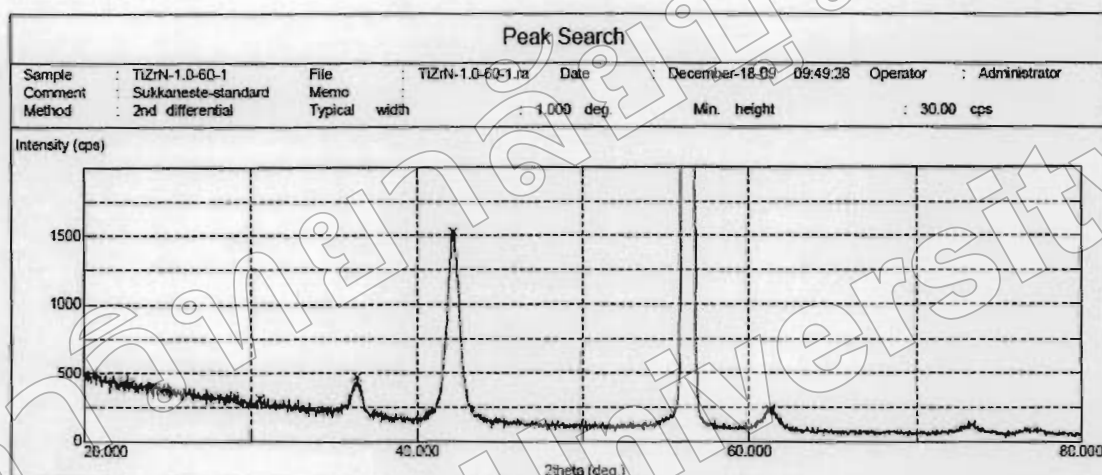
n ลำดับการสะท้อน

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

สูตรคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบในระบบผลึกแบบคิวบิก

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

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



ภาพที่ ก-3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์

ตารางที่ ก-1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์

No.	2 Theta	Intensity	h k l	d-spacing
1	36.380	473	111	2.4675
2	42.160	1527	200	2.1416
3	56.360	67065	100	1.6311
4	61.260	238	220	1.5119

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 (200);

$$d_{hkl} = 2.1416$$

2. หาค่าคงที่ (Lattice Constant)

cubic;

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

ที่ระนาบ (200);

$$2.1416 = \frac{a}{\sqrt{2^2 + 0^2 + 0^2}}$$

$$a = 2.1416(2)$$

$$a = 4.283$$

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

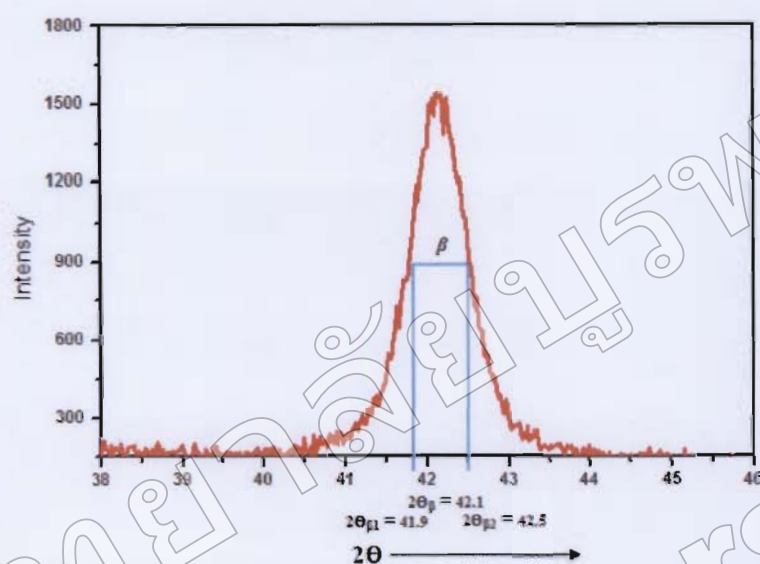
θ คือ ครึ่งหนึ่งของมุมตรงจุดศูนย์กลางฟลัก หน่วย เรเดียน

β คือ ความกว้างครึ่งหนึ่งของฟลักที่มีค่าความเข้มสูงสุด

(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

$$\beta = \frac{2\theta_{p2} - 2\theta_{p1}}{2}$$

$$\beta = \frac{42.5 - 41.9}{2} = 0.005 \text{ เรเดียน}$$

นำค่า β แทนในสมการ ก-3 จะได้

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta_\beta} ; \cos\theta_\beta = 0.933 \text{ เรเดียน}$$

$$L = \frac{(0.9)(0.15406 \text{ nm})}{(0.005)(0.933)} = 24.71 \text{ nm}$$

ดังนั้น ผลึกมีขนาดเท่ากับ 24.71 nm

มหาวิทยาลัยบูรพา
Burapha University

ภาคผนวก ข
ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่



การประชุมวิชาการระดับชาติ
มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนคร ครั้งที่ ๒๓

สหวิทยาการงานวิจัย

เพื่อพัฒนาคณะและชุมชนอย่างยั่งยืน

๑๐-๑๑ สิงหาคม ๒๕๕๔

ณ มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนคร ถนนแจ้งวัฒนะ บางเขน กรุงเทพฯ

Proceedings



การเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟโคสเปตเตอร์ริง

Deposition of Titanium Zirconium Nitride Thin Films by Reactive Co-Sputtering

หนึ่งฤทัย แก้วไข^{1,2} นิรันดร์ วิทิตอนันต์^{1,2} อติศร บุรณวงศ์^{1,2}

อรรถพล เชยสุภเกตุ^{1,2} สุรสิงห์ ไชยคุณ^{1,2}

¹ห้องปฏิบัติการวิจัยพลาสมาสำหรับวิทยาศาสตร์พื้นผิว ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

²ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ สำนักพัฒนานักวิทยาศาสตร์และวิจัยด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (สว.)

สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา

E-mail: pss.buu.thep@gmail.com

บทคัดย่อ

ฟิล์มบางของสารประกอบสามชนิดไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ (TiZrN) เคลือบด้วยเทคนิครีแอคทีฟโคสเปตเตอร์ริง (reactive DC magnetron co-sputtering) บนแผ่นซิลิกอน เพื่อศึกษาผลของกระแสของเป้าไทเทเนียม (ITi) ที่มีต่อการเกิดฟิล์ม โดยแปรค่ากระแสของเป้าไทเทเนียมในช่วง 0.6 A ถึง 1.0 A ที่เวลาในการเคลือบคงที่ อัตราการไหลแก๊สอาร์กอนต่อไนโตรเจนกำหนดให้คงที่เท่ากับ 8:6 sccm เพื่อให้เกิดการฟอร์มตัวของฟิล์มไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ กระแสในการสเปตเตอร์ริงมีผลต่อโครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิวและโครงสร้างจุลภาค ศึกษาจากเทคนิค X-ray diffraction (XRD) และ Atomic Force Microscope (AFM) ผลการศึกษาพบว่าเงื่อนไขการเคลือบมีผลโดยตรงต่อโครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิวและโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม โดยฟิล์มไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่ได้ทั้งหมดมีโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ระบุ (111) (200) และ (220) โดยมีระบุ (200) เป็น preferred orientation ความเป็นผลึกของฟิล์มเปลี่ยนตามกระแสของเป้าไทเทเนียม (ITi) ผลการวิเคราะห์ด้วย AFM พบว่าความหยาบและการรวมกลุ่มเกรนของฟิล์มไม่เพียงแต่เพิ่มค่าความหยาบผิว (R_{rms}) จาก 2.7 nm เป็น 6.4 nm เท่านั้น แต่ยังเพิ่มความหนาเฉลี่ยของฟิล์มจาก 347.1 nm เป็น 575 nm อีกด้วย

คำสำคัญ: ฟิล์มบาง ไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ สเปตเตอร์ริง รีแอคทีฟโคสเปตเตอร์ริง



Abstract

The ternary nitride titanium zirconium nitride (TiZrN) thin films were deposited by reactive DC magnetron co-sputtering technique with different titanium sputtering current (ITi) ranging from 0.6 A to 1.0 A, using individual Ti and Zr co-sputtered targets at constant deposition time. The Ar to N₂ flow rate fixed at 8:6 sccm to form a TiZrN solid solution. The sputtering current effected on crystal structures, surface morphologies and microstructure was investigated by X-ray diffraction (XRD) and Atomic Force Microscope (AFM). It was found that the crystal structure, surface morphologies and microstructure of the films are strongly dependent on the deposition parameters. All the films are composed of TiZrN crystal structure (111), (200) and (220) planes with preferred orientation of (200) plane. The crystallinity of the films changed as a function of Ti sputtering currents (ITi). The AFM measurement indicated that the coarse and congregate grain with not only enhanced roughness (*Rrms*) from 2.7 to 6.4 nm but also, continuous increases in average thickness from 347.1 nm to 575 nm through the ITi.

Keywords: Thin films, Titanium zirconium nitride, Sputtering, Reactive co-sputtering.



บทนำ

ชั้นเคลือบหรือฟิล์มบางชนิดหนึ่งที่ได้รับการยอมรับมาอย่างต่อเนื่องว่าเป็นชั้นเคลือบหรือฟิล์มบางที่เหมาะสมสำหรับใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบแข็งคือ ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) เนื่องจากมีสมบัติที่ดีเยี่ยมหลายประการ เช่น มีความแข็งที่สูงมาก สามารถทนความร้อนสูง มีเสถียรภาพทางเคมีสูง ทนการกัดกร่อนได้ดี อีกทั้งยังมีความต้านทานทางไฟฟ้าต่ำรวมถึงมีสมบัติเชิงกลที่ดี (Niu et al., 2007; Ziebert et al., 2006; Liu et al., 2003; Su et al., 1993; Reiner et al., 1992) ทำให้ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) ได้รับความนิยมนำมาประยุกต์ใช้ในเชิงพาณิชย์สำหรับเครื่องมือตัดและเครื่องจักรกลในอุตสาหกรรม (Lin et al., 2010; Hogmark et al., 2000; Cunha et al., 1999)

อย่างไรก็ดีฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ก็มีข้อจำกัดบางประการคือ ไม่สามารถต้านทานการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงเกิน 500 °C (Singh et al., 2005; Shum et al., 2004; Chung et al., 2004) ทำให้มีการศึกษาวิจัยและพัฒนาเพื่อหาแนวทางแก้ไขปัญหาดังกล่าวข้างต้น ทั้งนี้แนวทางหนึ่งที่สามารถลดหรือแก้ไขปัญหาดังกล่าวคือ การเพิ่มอะตอมเซอร์โคเนียม (Zr) เข้าไปในโครงสร้างของไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) เพื่อพอร์มตัวเป็นชั้นของฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ (TiZrN) ซึ่งไม่เพียงแต่เพิ่มสมบัติด้านการต้านทานการกัดกร่อนเนื่องจากการเกิดชั้นของออกไซด์บนผิวหน้าของฟิล์มเท่านั้น แต่ยังช่วยเพิ่มความแข็งให้แก่ชั้นฟิล์มบางที่เคลือบได้อีกด้วย ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์เป็นสารละลายของแข็ง (solid solution) ที่มีความแข็งมากกว่าไทเทเนียมไนไตรด์นั่นเอง (Niu et al., 2008; Purushotham et al., 2003; Lugscheider et al., 1999) อย่างไรก็ตามเป็นที่ทราบกันดีโดยทั่วไปในกลุ่มนักวิจัยด้านฟิล์มบางว่าสมบัติด้านต่างๆ ของฟิล์มบางที่เคลือบได้ล้วนมีความสัมพันธ์อย่างใกล้ชิดกับลักษณะเฉพาะของฟิล์มเช่น องค์ประกอบของธาตุ โครงสร้างของฟิล์ม ซึ่งขึ้นกับเงื่อนไขการเคลือบ ทำให้มีการวิจัยและพัฒนาเพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับเคลือบฟิล์มบางประเภทต่างๆ ที่มีองค์ประกอบธาตุและโครงสร้างตามที่ต้องการยังคงมีความจำเป็นที่ต้องดำเนินต่อไป

สำหรับการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์นั้นสามารถทำได้หลายวิธีที่แตกต่างกัน เช่น ดีซี รีแอคทีฟ สเป็ตเตอริง (DC reactive sputtering) หรือ อาร์เอฟ รีแอคทีฟ สเป็ตเตอริง (RF reactive sputtering) (Lin et al., 2010; Wang et al., 2000; Ramana et al., 2004) การเคลือบด้วยการอาร์คในสุญญากาศ (vacuum arc deposition) (Niu et al., 2008; Uglov et al., 2006) และการเคลือบด้วยเทคนิคสเป็ตเตอริงร่วม (co-sputtering) (Ramana et al., 2004) ซึ่งส่วนใหญ่เคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์โดยใช้กระแสในการเคลือบที่ค่อนข้างสูง (Niu et al., 2008; Uglov et al., 2006) หรือต้องให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับ (Lin et al., 2010; Ramana et al., 2004; Takeyama et al., 2003) หรืออาจต้องให้ความต่างศักย์ไบแอสแก่วัสดุรองรับ (Lin et al., 2010; Wang et al., 2000) เพื่อให้ฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้มีโครงสร้างระดับนาโน ทำให้การศึกษาเงื่อนไขการเคลือบที่มีผลต่อโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ยังมีจำกัด โดยเฉพาะอย่างยิ่งในประเด็นการควบคุมสัดส่วนอะตอมของฟิล์มบางที่เคลือบได้ อย่างไรก็ตามเทคนิคการเคลือบที่สามารถควบคุมสัดส่วนของอะตอมของฟิล์มได้อย่างสะดวกและไม่ยุ่งยากมากนักคือ การเคลือบด้วยเทคนิคโคสเป็ตเตอริง (co-sputtering) เนื่องจากการเคลือบเทคนิคนี้ใช้เป้าสารเคลือบ 2 ชุด ทำให้สามารถควบคุมอัตราการผลิตสารเคลือบของ ไทเทเนียม (Ti) หรือ เซอร์โคเนียม (Zr) โดยการแปรค่ากระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้แก่เป้าสารเคลือบเท่านั้น นอกจากนี้การเคลือบด้วยเทคนิคสเป็ตเตอริงยังมีข้อดีคือสามารถเคลือบฟิล์มบางได้ทั้งอุณหภูมิต่ำ



โดยไม่ต้องเพิ่มความร้อนให้กับวัสดุรองรับ ทั้งยังไม่ต้องเพิ่มความต่างศักย์ไบแอสแก่วัสดุรองรับ ทำให้เวลาในการเคลือบน้อยลงและช่วยลดต้นทุนในการผลิตด้วย

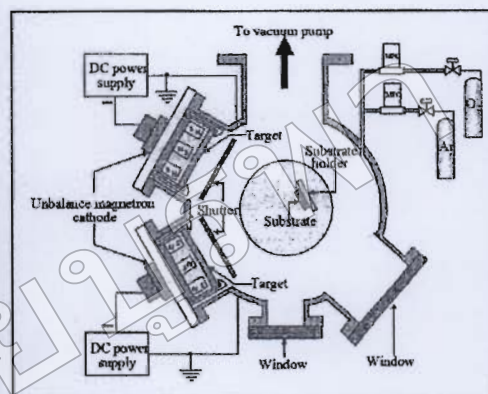
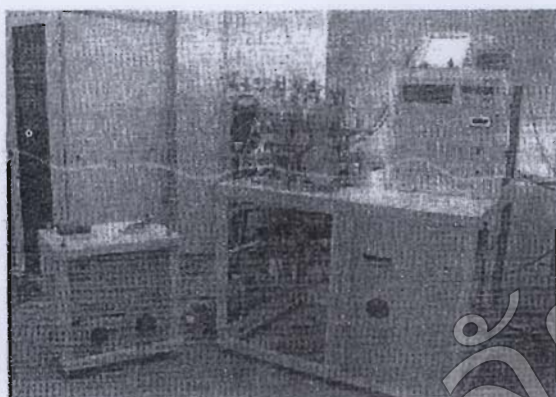
บทความวิจัยนี้เป็นการรายงานผลการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโน โดยไม่ให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับด้วยวิธีแอคทีฟโคสปีดเตอริง เพื่อศึกษาศึกษาผลของกระแสไฟฟ้าในการสปีดเตอริงของเป้าสารเคลือบไทเทเนียม (ITi) ที่มีต่อโครงสร้างผลึก ความหนาและลักษณะพื้นผิวเพื่อใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการวิจัยต่อไป

อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

ฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ในงานวิจัยนี้เตรียมด้วยวิธีแอคทีฟโคสปีดเตอริง จากเครื่องเคลือบในสูญญากาศระบบ ดีซี อันบาลานซ์ แมกนีตรอน สปีดเตอริง (รูปที่ 1) ห้องเคลือบเป็นทรงกระบอก มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 310.0 mm สูง 370.0 mm ติดตั้งเป้าสารเคลือบ 2 ชนิด ได้แก่ ไทเทเนียม (99.97%) และ เซอร์โคเนียม (99.97%) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 75.0 mm ที่คาโทด พร้อมภาคจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรง การเคลือบใช้แก๊สอาร์กอน (99.999%) เป็นแก๊สสปีดเตอริง และใช้แก๊สไนโตรเจน (99.995%) เป็นแก๊สไวปฏิกิริยา สำหรับเครื่องสุญญากาศของเครื่องเคลือบประกอบด้วยเครื่องสูบลบแบบพร็อบไอมีเครื่องสูบลบโรตารีเป็นเครื่องสูบลบท้ายในส่วนของการวัดความดันใช้มาตรวัดความดันของ balzers รุ่น TPG300 โดยใช้หัววัดแบบพิรามิ รุ่น TPR010 และหัววัดแบบเพนนิ่งรุ่น IKR050 แก๊สที่ใช้ในการเคลือบควบคุมการปล่อยเข้าห้องเคลือบด้วยเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลแก๊สของ Edwards ซึ่งประกอบด้วยชุดควบคุม รุ่น DATAMETRICS CONTROLLER 1605 และ ทรานสดิวเซอร์ รุ่น MASS FLOW Model 825 series B

สำหรับขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์เริ่มจากนำวัสดุรองรับซึ่งประกอบด้วยกระจก สไลด์และ แผ่นซิลิกอน ที่ทำความสะอาดแล้วเข้าสู่ภาชนะสูญญากาศ โดยจัดให้ห่างจากหน้าเป้าสารเคลือบเท่ากับ 13 cm ลดความดันในห้องเคลือบให้ได้ความดันพื้นเท่ากับ 5.0×10^{-5} mbar จากนั้นปล่อยแก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจน โดยการควบคุมของเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลแก๊สเข้าห้องเคลือบกำหนดให้อัตราไหลแก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 8 sccm และ 6 sccm ตามลำดับ งานวิจัยนี้กำหนดให้กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบเซอร์โคเนียม (IZr) คงที่เท่ากับ 0.6 A ตลอดการทดลอง และแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียม (ITi) เท่ากับ 0.6 A, 0.8 A และ 1.0 A โดยฟิล์มบางแต่ละชุดใช้เวลาเคลือบนาน 60 นาที ทั้งนี้ก่อนการเคลือบฟิล์มบางทุกครั้งจะทำความสะอาดหน้าเป้าสารเคลือบโดยการสปีดเตอริงหน้าเป้าสารเคลือบ (pre-sputtering) ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน 5 นาที โดยปิดแผ่นบัง (shutter) ที่ติดตั้งระหว่างเป้าสารเคลือบกับแท่นวางวัสดุรองรับ จากนั้นจึงเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ตามที่กำหนดไว้

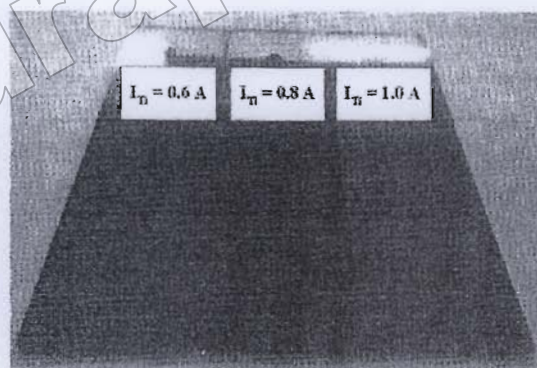
ฟิล์มบางที่เคลือบได้ทั้งหมดจะนำไปศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer; XRD) ของ Rigaku รุ่น Rint 2000 โดยใช้ Cu-K α ($\lambda = 1.54056$) ที่ 40 kV และ 40 mA ตรวจวัดแบบ 2 θ -scan ด้วยมุมตกกระทบเฉียง (Grazing incident angle) คงที่เท่ากับ 30 องศา 2 θ จาก 200 ถึง 800 และศึกษาองค์ประกอบธาตุของฟิล์มด้วยเทคนิค EDX สุดท้ายศึกษาลักษณะพื้นผิว ความหนาและความหยาบผิว (Rrms) ของฟิล์มบางที่เคลือบได้ด้วยเครื่องอะตอมมิคฟอร์ซไมโครสโคป (Atomic Force Microscope; AFM) ของ Veeco Instruments Inc. รุ่น Nanoscope IV ตรวจวัดแบบ tapping mode บนผิวหน้าของฟิล์มบางในพื้นที่ขนาด 1×1 m 2



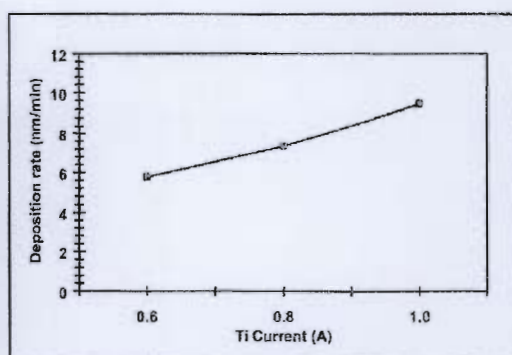
รูปที่ 1 ลักษณะและโครงสร้างของเครื่องเคลือบในสุญญากาศในงานวิจัย

ผลและอภิปรายผลการศึกษา

ฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบบนกระจกสไลด์ทั้งหมดทุกเงื่อนไขในงานวิจัยนี้ เมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าพบว่าผิวหน้าฟิล์มมีลักษณะเรียบเนียนสะท้อนแสงดี ฟิล์มมีสีดํา ดังแสดงในรูปที่ 2 สำหรับอัตราเคลือบของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์เมื่อใช้กระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียม (ITI) ต่างๆ ซึ่งหาจากค่าความหนาของฟิล์มหารด้วยเวลาที่ใช้ในการเคลือบ ดังแสดงในรูปที่ 3 พบว่าเมื่อใช้กระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียมต่ำเท่ากับ 0.6 A พบว่าอัตราเคลือบมีค่าประมาณ 5.8 nm/min และมีค่าเพิ่มขึ้นเท่ากับ 9.5 nm/min เมื่อกระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียมเพิ่มขึ้นเท่ากับ 1.0 A ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากเมื่อกระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียมเพิ่มขึ้นทำให้อัตราการสปัตเตอร์เป้าไทเทเนียมออกมาพร้อมกับเซอร์โคเนียมและไนโตรเจนในห้องเคลือบแล้วฟอร์มตัวเป็นไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ตกเคลือบบนวัสดุรองรับมีโอกาสสูงมากขึ้นทำให้อัตราการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์สูงขึ้น



รูปที่ 2 ลักษณะและสีของฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบบนกระจกสไลด์ที่ด้วยกระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียมต่างๆ



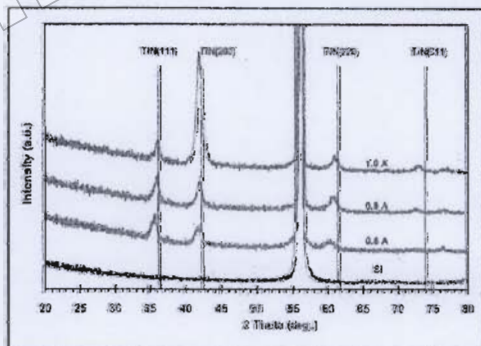
รูปที่ 3 อัตราเคลือบของฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่กระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียมต่างๆ



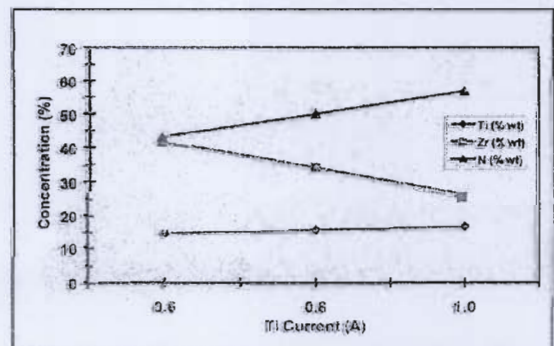
ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ทั้งหมดด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4 พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมดแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เหมือนกันทุกเงื่อนไขการเคลือบ แตกต่างกันเพียงความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เท่านั้น ทั้งนี้จากผลของ XRD พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่มุม 36.46° , 42.36° , 61.92° และ 73.70° ซึ่งสอดคล้องกับฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ระนาบ (111), (200), (220) และ (311) ตามลำดับ โดยมีระนาบ (200) เป็น preferred orientation สำหรับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 56.50° เป็นตำแหน่งทิศของซิลิกอนที่ใช้เป็นวัสดุรองรับ จากผลการทดลองพบว่าโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์มีการจัดหรือพัฒนาการในระหว่างการฟอร์มตัวของฟิล์ม ซึ่งสัมพันธ์กับพลังงานของอะตอมสารเคลือบที่ตกเคลือบลงบนผิววัสดุรองรับที่เพิ่มขึ้นตามกระแสไฟฟ้าของไฟฟ้าไทเทเนียมที่เพิ่มขึ้นทำให้อะตอมสารเคลือบมีพลังงานมากพอในการฟอร์มตัวเป็นชั้นของฟิล์มบางในที่สุด

หากพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไนไตรด์ซึ่งใช้เป็นตำแหน่งอ้างอิง จากมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 381420 (รูปที่ 4) ซึ่งมีค่าคงที่แลตทิซเท่ากับ 4.24 สำหรับเปรียบเทียบการเกิดฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ในงานวิจัยพบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าคงที่แลตทิซในช่วง $4.27 - 4.30$ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Knotek et al. (1988) ซึ่งพบว่าค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้มีขนาดใหญ่มากกว่าของฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ เนื่องจากเกิดการแทนที่ของอะตอมเซอร์โคเนียมในโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไนไตรด์ทำให้ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ ($4.27 - 4.30$) มีค่ามากกว่าของไทเทเนียมไนไตรด์ (4.24) ทำให้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้เลื่อนไปทางซ้ายเนื่องจากค่าคงที่แลตทิซมีขนาดเพิ่มขึ้น

เมื่อนำฟิล์มที่เคลือบได้มาวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่าฟิล์มทั้งหมดมีไททาเนียม (Ti) เซอร์โคเนียม (Zr) และ ไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนต่างๆ ขึ้นกับค่ากระแสไฟฟ้าของไทเทเนียมที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ ดังแสดงในรูปที่ 5 โดยพบว่าเมื่อกระแสไฟฟ้าของไฟฟ้าไทเทเนียมเพิ่มขึ้นจาก 0.6 A เป็น 1.0 A องค์ประกอบธาตุของฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงดังนี้คือ ไทเทเนียมและไนโตรเจนมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 14.4% เป็น 16.6% และ 43.4% เป็น 56.8% ตามลำดับ ขณะที่เซอร์โคเนียมลดลงจาก 41.8% เป็น 21.3% แสดงให้เห็นว่างานวิจัยนี้สามารถเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิห้องโดยไม่ต้องให้ความร้อนเพิ่มได้สำเร็จ



รูปที่ 4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์เมื่อเคลือบโดยใช้กระแสไฟฟ้าของไฟฟ้าไทเทเนียมต่างๆ



รูปที่ 5 องค์ประกอบธาตุจากเทคนิค EDX ของฟิล์มไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์เมื่อเคลือบโดยใช้กระแสไฟฟ้าของไฟฟ้าไทเทเนียมต่างๆ



รูปที่ 6 แสดงสำหรับลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้จากการศึกษาด้วยเทคนิค AFM ในแบบ 2 มิติ และ 3 มิติ พบว่าฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยกระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียมเท่ากับ 0.6 A เกรนของฟิล์มมีลักษณะเล็กแหลมขนาดสม่ำเสมอใกล้เคียงกันกระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์ม ส่วนฟิล์มที่เคลือบด้วยกระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียม เท่ากับ 0.8 A เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น และฟิล์มที่เคลือบด้วยกระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียมเท่ากับ 1.0 A เกรนมีขนาดใหญ่ที่สุดเป็นรูปสามเหลี่ยมกระจายทั่วผิวหน้าฟิล์ม ทั้งนี้ฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมด มีค่าความหยาบผิว (R_{rms}) ในช่วง 2.7 nm ถึง 6.4 nm และเมื่อกระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียมเพิ่มขึ้นความหนาเฉลี่ยของฟิล์มเพิ่มขึ้นด้วย จาก 347 nm เป็น 567 nm ดังสรุปในตารางที่ 1

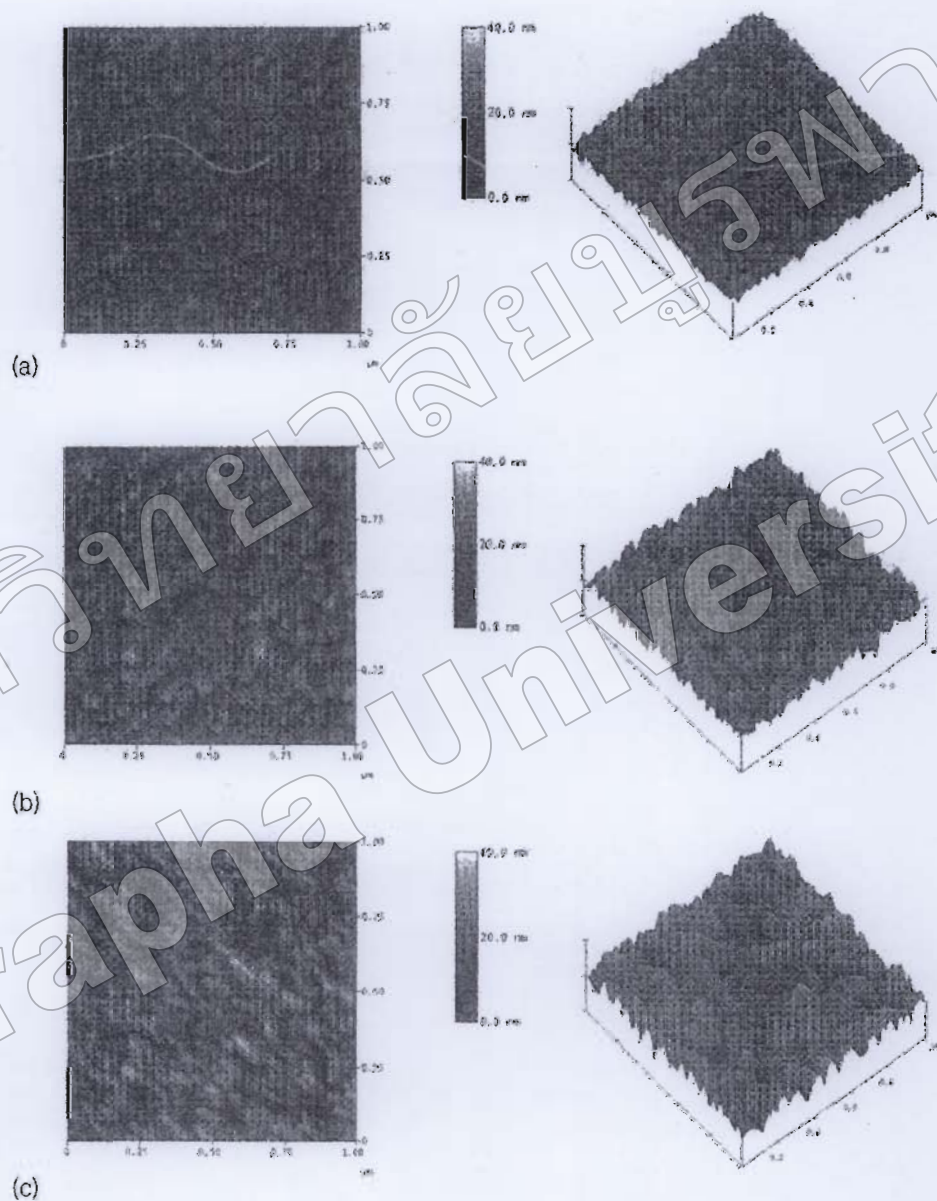
ตารางที่ 1 ความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์เมื่อเคลือบด้วยกระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียมต่างๆ

กระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียม (i_t) (A)	ความหนา (nm)	ความหยาบผิว (R_{rms}) (nm)
0.6	347	2.7
0.8	440	4.9
1.0	567	6.4



การประชุมวิชาการระดับชาติมหาวิทยาลัยราชภัฏพระนคร ครั้งที่ 2

เรื่อง สหวิทยาการงานวิจัยเพื่อพัฒนาคนและชุมชนอย่างยั่งยืน 10-11 สิงหาคม 2554



รูปที่ 6 ลักษณะพื้นผิวจากเทคนิค AFM ของฟิล์มบางไทเทเนียมเฮกซาคาร์ไบด์บนไมโครสเฟียร์ที่เคลือบโพลิเอทิลีนไกลคอล (a) 0.5 A, (b) 0.8 A, (c) 1.0 A



สรุป

ฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ในงานวิจัยนี้เตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟโคสเป็คเตอรริงบนกระจกสไลด์และแผ่นซิลิกอน ฟิล์มที่เคลือบได้มีลักษณะเรียบเนียนสีดำนวลเงาดี ผลจากวิเคราะห์ฟิล์มบางที่เคลือบได้ด้วยเทคนิค XRD พบว่ากระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียมมีผลต่อโครงสร้างผลึกและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ ทั้งนี้เมื่อกระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียมมีค่าเพิ่มขึ้นพบว่าฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ มีโครงสร้างผลึกระนาบ (111) (200) และ (220) โดยมีระนาบ (200) เป็น preferred orientation และมีค่าคงที่แลตทิซในช่วง 4.27 - 4.30 ทั้งนี้องค์ประกอบธาตุของฟิล์มด้วยเทคนิค EDX พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมดมีไททาเนียม (Ti) เซอร์โคเนียม (Zr) และ ไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนต่างๆ ขึ้นกับค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียมที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ สำหรับความหยาบผิวและความหนาจากเทคนิค AFM พบว่าเมื่อกระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียมเพิ่มขึ้นความหยาบผิวและความหนาของฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 2.7 nm เป็น 6.4 nm และ 347.1 nm เป็น 575 nm ตามลำดับ

เอกสารอ้างอิง

- Chung, K.H., Liu, G.T., Duh, J.G., & Wang, J.H. (2004). Biocompatibility of a titanium–aluminum nitride film coating on a dental alloy. **Surface & Coatings Technology**. 188-189: 745-749.
- Cunha, L., Andritschky, M., Rebouta, L. & Pischow K. (1999). Corrosion of CrN and TiAlN coatings in chloride-containing atmospheres. **Surface & Coatings Technology**. 116-119: 1152-1160.
- Hogmark, S., Jacobson, S. & Larsson, S. (2000). Design and evaluation of tribological coatings. **Wear**. 246: 20-33.
- Knotek, O., Böhmer, M., Leyendecker, T., & Jungblut, F. (1998). The structure and composition of TiZrN, TiAlZrN and TiAlVN coatings. **Materials Science and Engineering**. 105-106: 481-488.
- Lin, Y. W., Huang, J. H. & Yu, G. P. (2010). Effect of nitrogen flow rate on properties of nanostructured TiZrN thin films produced by radio frequency magnetron sputtering. **Thin Solid Films**. 518: 7308-7311.
- Liu, C.P. & Yang, H.G. (2003). Systematic study of the evolution of texture and electrical properties of ZrN_x thin films by reactive DC magnetron sputtering. **Thin Solid Films**. 444: 111-119.
- Lugscheider, E., Knotek, O., Barimani, C., Leyendecker, T., Lemmer, O. & Wenke, R. (1999). PVD hard coated reamers in lubricant-free cutting. **Surface & Coatings Technology**. 112: 146-151.
- Niu, E.W., Li, L., Lv, G.H. Chen, H. Feng, W.R. & Yang, S.Z. (2007). Influence of substrate bias on the structure and properties of ZrN films deposited by cathodic vacuum arc. **Materials Science & Engineering, A**. 460-461: 135-139.
- Niu, E.W., Li, L., Lv, G.H. Chen, H. Feng, W.R. & Yang, S.Z. (2008). Characterization of Ti-Zr-N films deposited by cathodic vacuum arc with different substrate bias. **Applied Surface Science**. 254: 3909-3914.



- Purushotham, K.P., Ward, L.P., Narelle Brack, Pigram, P.J., Peter, E., Hans, N. & Manory, R.R. (2003). Tribological studies of Zr-implanted PVD TiN coatings deposited on stainless steel substrates. **Wear**. 254: 589-596.
- Ramana, J.V., Kumar, S., David, C. & Saju, V.S. (2004). Structure, composition and microhardness of (Ti,Zr)N and (Ti,Al)N coatings prepared by DC magnetron sputtering. **Materials Letters**. 58: 2553-2558.
- Reiner, H., Hantche, H., Jehn, H.A., Kopacz, U. & Rack, A. (1992). Decorative properties and chemical composition of hard coatings. **Surface & Coatings Technology**. 54-55: 273-278.
- Shum, P.W., Tam, W.C., Li, K.Y., Zhou, Z.F. & Shen, Y.G. (2004). Mechanical and tribological properties of titanium-aluminium-nitride films deposited by reactive close-field unbalance magnetron sputtering. **Wear**. 257: 1030-1040.
- Singh, K., Limaye, P.K., Soni, N.L., Grover, A.K., Agrawal, R.G. & Suri, A.K. (2005). Wear studies of (Ti-Al)N coatings deposited by reactive magnetron sputtering. **Wear**. 258: 1813-1824.
- Su, Y.L., Lin, J.S., Shiau, L.I. & 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.
- Takeyama, M.B., Itoi, T., Aoyagi, E. & Noya, A. (2003). Diffusion barrier properties of nanocrystalline TiZrN films in Cu/Si contact systems. **Applied Surface Science**. 216: 181-186.
- Uglov, V.V., Anishchik, V. M., Zlotski, S.V. & Abadias, G. (2006). The phase composition and stress development in ternary Ti-Zr-N coatings grown by vacuum arc with combining of plasma flow. **Surface & Coatings Technology**. 200: 6389-6394.
- Wang, D.Y., Chang, C. L., Hsu, C.H. & Lin, H.N. (2000). Synthesis of (Ti,Zr)N hard coatings by unbalanced magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology**. 130: 64-68.
- Ziebert, C. & Ulrich, S. (2006). Hard multilayer coatings containing TiN and/or ZrN: A review and recent progress in their nanoscale characterization. **Journal of Vacuum Science & Technology**, A. 24: 554-583.



มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนคร

มีความยินดีมอบเกียรติบัตรนี้ เพื่อแสดงว่า

คุณหญิงถัย แก้วไข่ คุณนิรันดร์ วิฑิตอนันต์ คุณอดิสร บุรณวงศ์ คุณอรุณพหล เขยศกเกตุ และคุณสุรสิงห์ ไชยคุณ

ได้เข้าร่วมนำเสนอผลงานวิจัยประเภทโปสเตอร์

เรื่อง “การเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมเซอร์โคเนียในไตรต์ด้วยวิธีรีดอกซ์โคสปีดเตอริง”

ในงานการประชุมวิชาการระดับชาติมหาวิทยาลัยราชภัฏพระนคร ครั้งที่ ๒

สหวิทยาการงานวิจัยเพื่อการพัฒนาคณะและชุมชนอย่างยั่งยืน

ในระหว่างวันที่ ๑๐ – ๑๑ สิงหาคม พุทธศักราช ๒๕๕๕

ณ มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนคร

รศ.ดร.ดร.ดร.

(รองศาสตราจารย์ ดร. เป็อง กิจติกรณ์)
อธิการบดีมหาวิทยาลัยราชภัฏพระนคร