

มหาวิทยาลัยบูรพา
Burapha University

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การคำนวณค่าคงที่แลตทิซ (Lattice Constants) และขนาดผลึก (Crystallite Size)

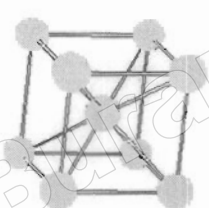
การคำนวณค่าคงที่แลตทิซ (Lattice Constants)

แลตทิซ ผลึกและหน่วยเซลล์

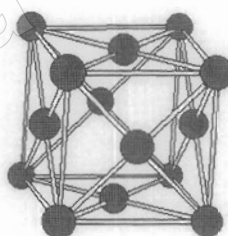
วัสดุต่าง ๆ มีโครงสร้างภายในแตกต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นกับรูปแบบการจัดอะตอมหรือไอออนในโครงสร้าง ถ้าอะตอมหรือไอออนในโครงสร้าง ถ้าอะตอมไอออนมีรูปแบบเฉพาะของการจัดตัว และซ้ำรูปแบบนั้นอย่างสม่ำเสมอทั้ง 3 มิติ ก็จะได้ โครงสร้างผลึก (crystal structure) วัสดุที่มีโครงสร้างผลึก ได้แก่ เซรามิกส์ โลหะ และโลหะผสมชนิดต่าง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

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

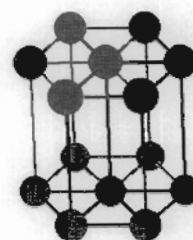
แลตทิซ คือ โครงข่าย 3 มิติ จุดตัดของโครงข่าย เรียกว่า จุดแลตทิซ (lattice point) สิ่งที่อยู่รอบจุดแลตทิซทุกจุดจะเหมือนกัน ตำแหน่งที่เป็นจุดแลตทิซ 1 จุด แทนอะตอม 1 อะตอม และเรียกอะตอมทั้งหมดที่อยู่ในโครงข่ายว่าอะตอมมูลฐาน ดังนั้น ผลึก ก็คือแลตทิซ ที่มีอะตอมเข้าไปอยู่อย่างสม่ำเสมอในรูปแบบใดรูปแบบหนึ่ง การซ้ำกันภายในหน่วยแลตทิซทำให้สามารถแบ่งแลตทิซออกเป็นหน่วยย่อยได้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



Body Centered Cubic; BCC

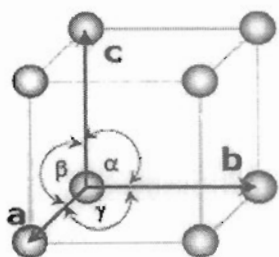


Face Centered Cubic; FCC



Hexagonal Close Packed; HCP

ภาพที่ ก-1 หน่วยเซลล์แบบต่าง ๆ



$a, b,$ และ c เป็นเวกเตอร์ของหน่วยเซลล์

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

α, β, γ เป็นมุมระหว่างเวกเตอร์

ภาพที่ ก-2 ค่าคงที่แลตทิซของหน่วยเซลล์

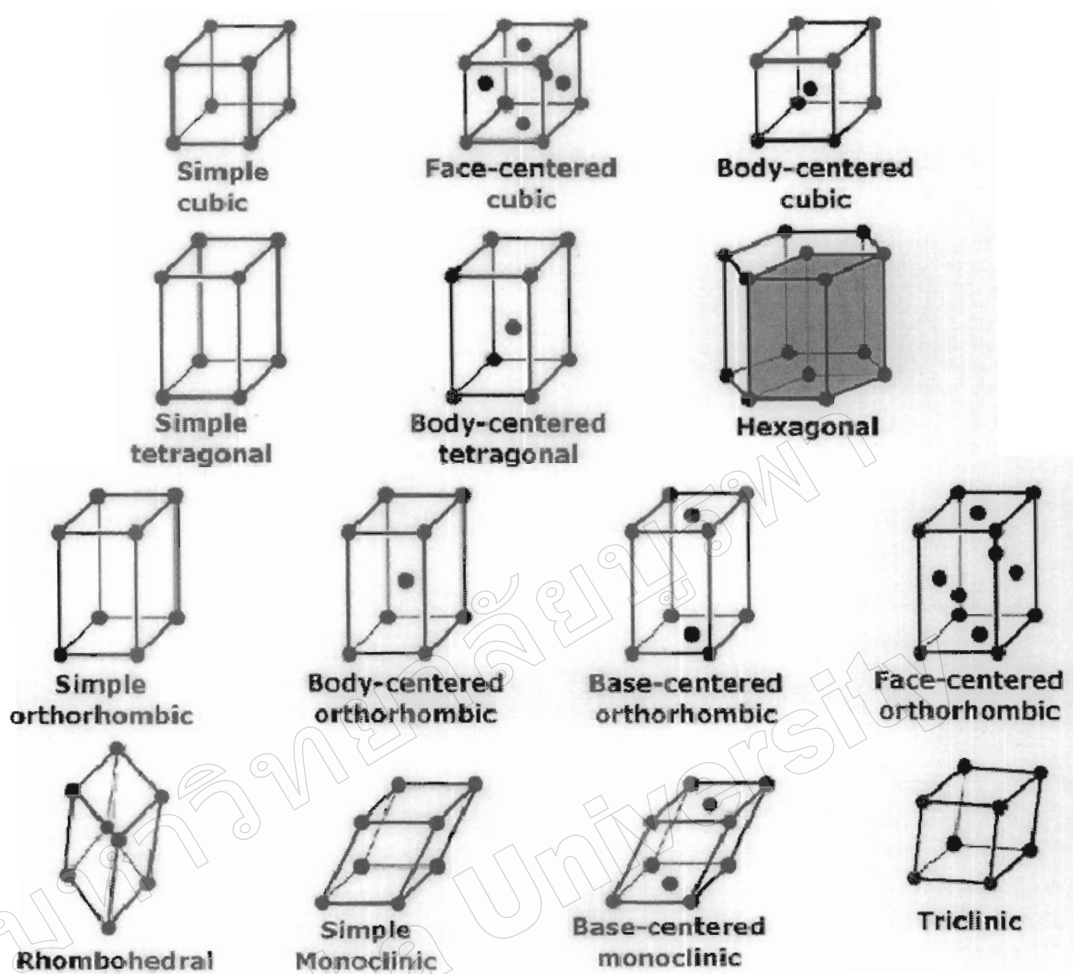
ระบบผลึกและแลตทิซบราวส์

หน่วยเซลล์ของผลึกต่างชนิดกันมีค่าคงที่แลตทิซคนละชุดกัน จารกค่าที่เป็นไปได้ทั้งหมดของค่าคงที่แลตทิซ ทำให้จัดระบบผลึกได้ 7 ระบบ (ตารางที่ 1)

ตารางที่ ก-1 ระบบผลึกและค่าคงที่แลตทิซ

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

ที่มา: Van Vlack, L. H., 1980, หน้า 73



ภาพที่ ก-3 หน่วยเซลล์ 14 แบบในแลตทิซบราวเส์

สูตรคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบในระบบผลึกแบบต่าง ๆ

คิวบิก (Cubic) :

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

เตตระโกนอล (Tetragonal) :

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

ออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) :

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

เฮกซะโกนอล (Hexagonal) :

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

รอมโบฮีดรัล (Rhombohedral) :

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

โมโนคลินิก (Monoclinic) :

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

ไตรคลินิก (Triclinic) :

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

สำหรับสมการของระบบไตรคลินิก ตัวแปรต่าง ๆ มีความสัมพันธ์กับแลตทิซพารามิเตอร์ดังนี้

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

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

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

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

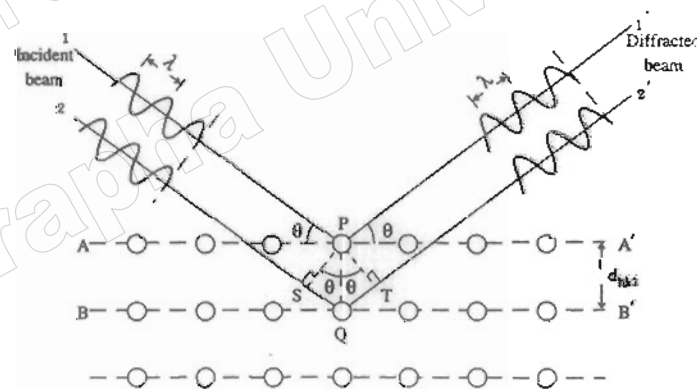
$$S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$$

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

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

เอกสารอ้างอิง: [Cullity, หน้า 501-502]

กฎของแบรกก์ (Bragg's law)



ภาพที่ ก-4 แบบจำลองการเรียงตัวของอะตอม

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

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

θ เป็นมุมตกกระทบและมุมสะท้อน เมื่อวัดจากแนวระนาบ (ในหน่วย radians)

n ลำดับการสะท้อน

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

การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก

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

ตอนที่ 1 การคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (d -spacing)

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

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

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

ตอนที่ 2 การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ (Lattice Constants)

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

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

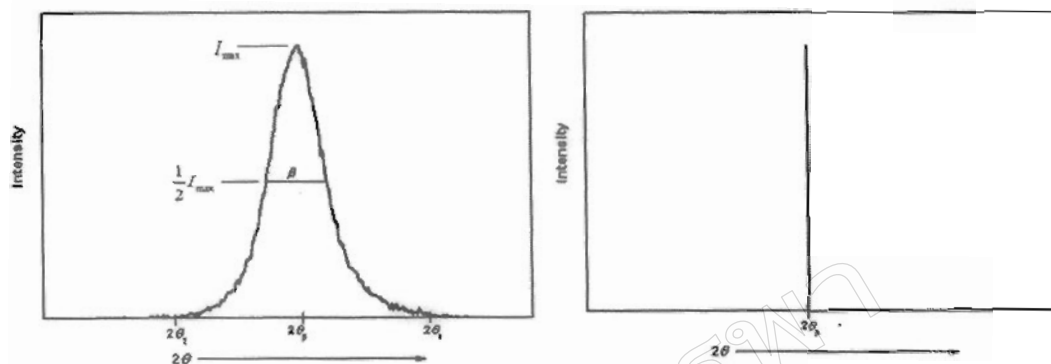
ที่ระนาบ (111) $a^2 = (h^2 + k^2 + l^2) \cdot d_{hkl}^2$

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

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

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

การคำนวณหาขนาดผลึก (Crystallite size)



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

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

เมื่อ L คือ ขนาดของผลึกฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ หน่วย นาโนเมตร (nm)

k คือ ค่าคงที่เท่ากับ 0.9

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

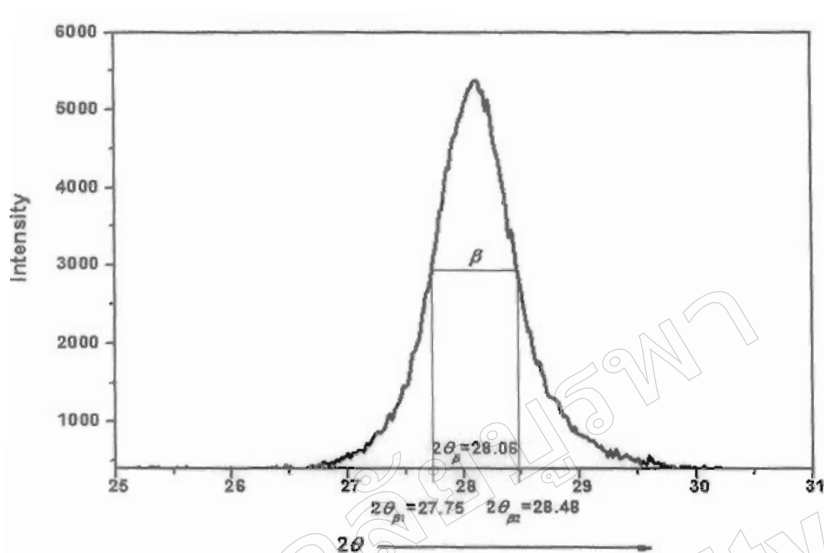
θ คือ ครึ่งหนึ่งของมุมตรงจุดศูนย์กลางฟลัก หน่วย เรเดียน

β คือ ความกว้างครึ่งหนึ่งของฟลักที่มีค่าความเข้มสูงสุด

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

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

ตัวอย่าง ก-2 การคำนวณขนาดผลึก



ภาพที่ ก-6 การหาความกว้างครึ่งหนึ่งของพีคที่มีค่าความเข้มสูงสุด

วิธีคำนวณ หาค่า β จากสมการ ก-10

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

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

นำค่า β แทนในสมการ ก-9 จะได้

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

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

ดังนั้น ผลึกมีขนาดเท่ากับ 34.5 nm

มหาวิทยาลัยบูรพา
Burapha University

ภาคผนวก ข

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

ที่ ศธ ๐๕๓๓.๒๐๓๐๓ (๓)/ ๒๕๕๖



มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
วิทยาเขตกำแพงแสน
๑ ถนนชัยมงคล อำเภอกำแพงแสน
จังหวัดปทุมธานี ๗๓๑๔๐

๑๕ ตุลาคม ๒๕๕๕

เรื่อง ตอบรับการร่วมประชุมวิชาการ

เรียน คุณคมกฤช สายเสรีภาพ

ด้วยมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน ได้จัดสัมมนาวิชาการและประชุมวิชาการ ครั้งที่ ๔ ระหว่างวันที่ ๖-๗ ธันวาคม พ.ศ. ๒๕๕๕ ในงานเกษตรกำแพงแสน ประจำปี ๒๕๕๕ ภายใต้คำขวัญ "ตามรอยพระยุคลบาท เกษตรศาสตร์กำแพงแสน" เพื่อให้อาจารย์ นักวิจัย นิสิต นักศึกษา ในระดับอุดมศึกษา ตลอดจนภาคเอกชนได้มีโอกาสเผยแพร่ผลงานทางวิชาการสู่สาธารณะและทำให้เกิดการกระตุ้นการสร้างผลงานวิจัย การแลกเปลี่ยนความคิดเห็น และประสบการณ์เชิงวิชาการที่นำไปสู่การใช้ประโยชน์

ตามที่ท่านได้เสนอผลงานเข้าร่วมประชุมวิชาการ ครั้งที่ ๔ ระหว่างวันที่ ๖-๗ ธันวาคม ๒๕๕๕ ณ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน จ.นครปฐม นั้น บัดนี้ คณะกรรมการฝ่ายสัมมนาวิชาการ และจัดประชุมวิชาการ ขอแจ้งให้ทราบว่า ผลงานของท่านได้ผ่านการพิจารณาและตอบรับการเข้าร่วมประชุม วิชาการดังกล่าว โดยท่านสามารถตรวจสอบกำหนดการ และสถานที่ในการนำเสนอผลงานทางวิชาการได้ที่ เว็บไซต์ <http://researchconference.kps.ku.ac.th/> ภายในวันศุกร์ที่ ๒๓ พฤศจิกายน ๒๕๕๕

จึงเรียนมาเพื่อโปรดทราบ

ขอแสดงความนับถือ

(รองศาสตราจารย์สมบัติ ชินะวงศ์)

รองอธิการบดีวิทยาเขตกำแพงแสน

ปฏิบัติราชการแทนอธิการบดีมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

กองบริการการศึกษา (กำแพงแสน)

โทร. (๐๓๔) ๒๘๓๐๔๕-๖

โทรสาร. (๐๓๔) ๒๘๓๐๔๕ ต่อ ๑๑๒



ตามรอยพระยุคลบาท เกษตรศาสตร์ก้าวหน้าเพื่อสังคม



การประชุมวิชาการแห่งชาติ

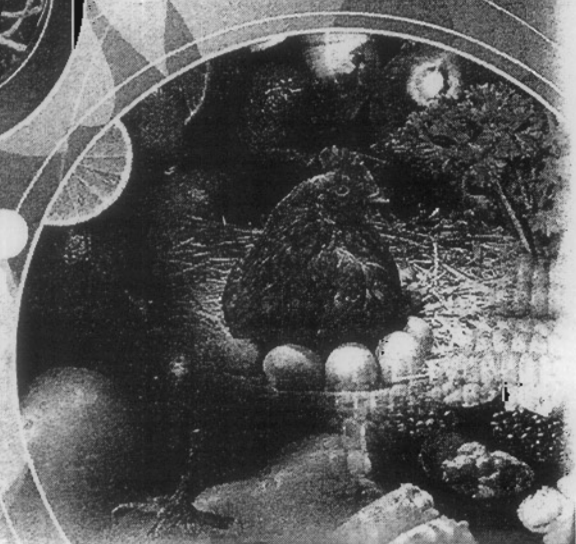
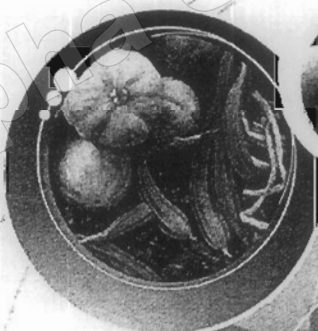
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

The 9th KU-KPS Conference

ครั้งที่

9

6-7 ธันวาคม 2555



การประชุมวิชาการแห่งชาติ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน ครั้งที่ ๑
 ผลของการกำลังสเป็คเตอรืงต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วย
 เทคนิครีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเป็คเตอรืง
 Effect of Sputtering Power on Structure of Titanium Nitride Thin Films Deposited by
 Reactive DC Magnetron Sputtering Technique

คมกฤต สายเสรีภาพ^{1,2*} นิรันดร์ วิฑิตอนันต์^{1,2} อติศร บุรณวงษ์^{1,2} และ สุรสิงห์ ไชยคุณ^{1,2}
 Khomkrit Saisereepap^{1,2*} Nirun Witit-anun^{1,2} Adisorn Buranawong^{1,2} and Surasing Chaiyakun^{1,2}

บทคัดย่อ

ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) เคลือบบนซิลิกอนและสแตนเลสด้วยเทคนิครีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเป็คเตอรืง เพื่อศึกษาผลของการกำลังสเป็คเตอรืงในช่วง 130 ถึง 270 วัตต์ ต่อโครงสร้างฟิล์ม โดยโครงสร้างผลึกของฟิล์มศึกษาด้วยเทคนิค XRD ความหนาและลักษณะพื้นผิวศึกษาด้วยเทคนิค AFM ผลการศึกษาพบว่า สีของฟิล์มที่เคลือบได้แปรไปตามกำลังสเป็คเตอรืงจาก สีม่วง เป็น สีทอง และ สีน้ำตาล ฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกแบบเฟซเซนเตอร์คิวบิก (fcc) ระนาบ (111), (200) (220) และ (311) เมื่อกำลังสเป็คเตอรืงเพิ่มขึ้น พบว่าขนาดผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 21.9 นาโนเมตร เป็น 39.8 นาโนเมตร ความหนาฟิล์มเพิ่มขึ้นจาก 331 นาโนเมตร เป็น 1113 นาโนเมตร ขณะที่ความหยาบผิวเพิ่มขึ้นจาก 0.5 นาโนเมตร เป็น 21.5 นาโนเมตร

ABSTRACT

Titanium nitride (TiN) thin films were deposited on silicon wafer and stainless steel by reactive DC magnetron sputtering technique. The effect of the sputtering power, ranging from 130 to 270 W, on the structure of the films was investigated. The crystal structure was characterized by XRD technique; the film's thickness and surface morphology were evaluated by AFM technique. The results show that the as-deposited film's color was varied with the sputtering power from violet, gold and brown. The crystallite structure of the as-deposited films was face center cubic (fcc) with (111), (200), (220), and (311), plane. When the sputtering power was increased it was found that crystal size were increased from 21.9 nm to 39.8 nm, the film's thickness were increased from 331 nm to 1113 nm, while the roughness were increased from 0.5 nm to 21.5 nm.

Key Words: Thin films, titanium nitride, sputtering, reactive magnetron sputtering.

E-mail: komkrit_saisereepap@hotmail.com

¹ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา จ.ชลบุรี

Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University, Chon Buri 20131.

² ห้องปฏิบัติการวิจัยพลาสมาสำหรับวิทยาศาสตร์พื้นผิว ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ (ThEP) สบว. สกย.

Plasma for Surface Sciences Laboratory, Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP), PERDO, CHE

การประชุมวิชาการแห่งชาติ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน ครั้งที่ 9

คำนำ

การปรับปรุงผิววัสดุให้มีความคงทน ถาวรและสวยงามนั้นสามารถทำได้หลายวิธี แต่การปรับปรุงผิววัสดุวิธีหนึ่งที่กำลังได้รับความสนใจในปัจจุบัน คือ การเคลือบผิววัสดุด้วยสารเคลือบที่เหมาะสมในลักษณะฟิล์มบาง (thin film) ด้วยเทคนิคการเคลือบในสุญญากาศ (vacuum deposition) โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเคลือบด้วยฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) เนื่องจากไทเทเนียมไนไตรด์ เป็นเซรามิกที่มีความเสถียรทางเคมีสูง ทนอุณหภูมิสูง สัมประสิทธิ์การขยายตัวต่ำ มีความแข็งสูง นิยมใช้เป็นชั้นเคลือบป้องกัน (protective coating) สำหรับเครื่องมือช่างเพื่อเพิ่มความแข็งแรงและยืดอายุใช้งาน (Hilton *et al.*, 1987; Sundgren, 1985) นอกจากนี้ยังมีการนำฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์มาใช้ในการด้านอิเล็กทรอนิกส์อีกด้วย เช่น ใช้เป็นชั้นของอุปกรณ์ไฟฟ้า รวมถึงใช้เป็นชั้นป้องกันการแพร่ (diffusion barriers) ของ Al และ Cu ที่อุณหภูมิใช้งานสูง ที่สำคัญฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ยังมีสีทองที่สวยงาม (Vaz *et al.*, 2004) จึงเหมาะสำหรับนำไปใช้เคลือบชิ้นงานที่ต้องการหรือเน้นความสวยงาม เช่น เข็มกลัด ตุ้มหู สายนาฬิกา กรอบแว่นตา ฯลฯ ทำให้ได้ชิ้นงานสีทองสวยงามที่คงทน ไม่เกิดรอยขีดข่วนได้ง่าย

การเตรียมฟิล์มบางของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ ทำได้หลายวิธี เช่น วิธีดีซีแมกนีตรอนสเปดเตอริง (Valvoda, 1995) วิธีอาร์เอฟรีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปดเตอริง (Jones *et al.*, 2000) Ion Beam-assisted Deposition (Lai *et al.*, 2001) วิธีรีแอคทีฟฟิล์มเลเซอร์ (Craclun *et al.*, 1999) หรือวิธีระเหยด้วยคาโทดิกอาร์ค (Cathodic arc evaporation) (Niyomsoan *et al.*, 2002) ทั้งนี้การเตรียมฟิล์มแต่ละวิธีนั้นจะให้ฟิล์มที่มีโครงสร้างและสมบัติที่แตกต่างกัน ดังนั้นการเลือกใช้วิธีการเตรียมฟิล์มบางนอกจากโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มบางที่ต้องการแล้ว ยังต้องคำนึงถึงประโยชน์ในการนำฟิล์มไปใช้งานอีกด้วย อย่างไรก็ตามการเตรียมด้วยทั้งวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปดเตอริงเป็นวิธีที่น่าสนใจเมื่อเทียบกับวิธีอื่น เนื่องจากสามารถเตรียมฟิล์มบางได้ที่อุณหภูมิห้อง อีกทั้งไอออนปริมาณมากที่เกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบซึ่งระดมยิง (bombardment) ไปยังวัสดุของรับยังช่วยปรับเปลี่ยนโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มที่ได้ทำให้สามารถประยุกต์ไปสู่การเคลือบชิ้นงานขนาดใหญ่ในระดับอุตสาหกรรมได้ง่าย

ทั้งนี้โดยทั่วไปแล้วปัจจัยสำคัญอย่างหนึ่งที่มีผลต่อโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มบางที่เคลือบได้จากวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเปดเตอริง คือ เงื่อนไขการเคลือบ เช่น ความดันพื้น ความดันขณะเคลือบ กำลังไฟฟ้า อัตราไหลแก๊ส ฯลฯ อย่างไรก็ตาม โครงสร้าง ลักษณะพื้นผิว ตลอดจนสมบัติและองค์ประกอบของฟิล์มที่เคลือบได้อาจแตกต่างกันบ้างถ้าใช้วิธีเคลือบและเงื่อนไขที่แตกต่างกันแม้เตรียมจากเครื่องเคลือบเดียวกัน ทำให้การศึกษาผลของเงื่อนไขการเคลือบที่ใช้ในกระบวนการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเปดเตอริงยังคงมีความสำคัญและจำเป็นต่อการวิจัยด้านฟิล์มบางต่อไป บทความวิจัยนี้เป็นรายงานผลการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเปดเตอริง บนแผ่นซิลิกอนและแผ่นสแตนเลสที่อุณหภูมิห้อง เพื่อศึกษาผลของ กำลังสเปดเตอริง หรือ กำลังไฟฟ้า ที่จ่ายให้แก่โหนดของเครื่องเคลือบที่ใช้ในกระบวนการเคลือบต่อลักษณะทางกายภาพ โครงสร้างผลึก ความหนาและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางที่เคลือบได้ โดยฟิล์มบางทั้งหมดที่เตรียมได้นำไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ส่วนความหนาและลักษณะพื้นผิวศึกษาด้วยอะตอมมิคฟอซไมโครสโคป (Atomic Force Microscope; AFM) เพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานในการวิจัยต่อไป

การประชุมวิชาการแห่งชาติ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน ครั้งที่ 9

อุปกรณ์และวิธีการ

ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ในงานวิจัยนี้เตรียมด้วยเทคนิคอีพิตักเซียแมกนีตรอนสเปดเตอริงจากเครื่องเคลือบในสุญญากาศระบบดิสซัลบานซ์แมกนีตรอนสเปดเตอริง (Figure 1) มีห้องเคลือบทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 35.3 เซนติเมตร สูง 37.0 เซนติเมตร ติดตั้งเป้าไทเทเนียมบริสุทธิ์ (99.97%) เส้นผ่านศูนย์กลาง 5.0 เซนติเมตร ที่แคโทด พร้อมภาคจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรง การเคลือบใช้แก๊สอาร์กอน (99.999%) เป็นแก๊สสเปดเตอริง และแก๊สไนโตรเจน (99.995%) เป็นแก๊สไปฏิกิริยา เครื่องสุญญากาศของเครื่องเคลือบประกอบด้วยเครื่องสูบบางแห้งและมีเครื่องสูบลูกโรตารีเป็นเครื่องสูบลอย การวัดความดันใช้มาตรวัดความดันของ balzers รุ่น TPG300 โดยใช้หัววัดแบบพิรามิ์ รุ่น TPR010 และ หัววัดแบบเพนนิ่ง รุ่น IKR050 การจ่ายแก๊สในกระบวนการเคลือบควบคุมด้วยเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลแก๊สของ MKS รุ่น type247D

การเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์เริ่มจากนำวัสดุของรับซึ่งประกอบด้วยแผ่นสแตนเลสเกรด 304 ขนาด 2.5x2.5 เซนติเมตร (สำหรับสังเกตลี) และแผ่นซิลิกอน ขนาด 1.0x1.0 เซนติเมตร (สำหรับตรวจสอบโครงสร้างผลึก ความหนาและลักษณะพื้นผิว) ที่ทำความสะอาดแล้วเข้าห้องเคลือบวางห่างจากเป้าสารเคลือบเท่ากับ 10.0 เซนติเมตร ลดความดันในภาชนะสุญญากาศให้ได้ความดันพื้นเท่ากับ 5.0×10^{-5} มิลลิบาร์ ปลออยแก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจนเข้าห้องเคลือบด้วยการควบคุมของเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลแก๊ส กำหนดให้อัตราไหลแก๊สอาร์กอนต่อแก๊สไนโตรเจนคงที่เท่ากับ 15 : 2 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที (Standard Cubic Centimeters per Minute; sccm) สำหรับการแปรค่ากำลังสเปดเตอริงหรือกำลังไฟฟ้าที่จ่ายให้แก่แคโทดในการเคลือบกำหนดให้มีค่าเท่ากับ 130, 200 และ 270 วัตต์ โดยฟิล์มแต่ละชุดเคลือบนาน 60 นาที

ฟิล์มที่ได้ทั้งหมดนำไปศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer; XRD) ของ Rigaku รุ่น Rint 2000 โดยใช้ Cu-K α ($\lambda = 1.54056$ อังสตรอม) ที่ 40 กิโลโวลต์ และ 40 มิลลิแอมป์ ตรวจวัดแบบ 2 θ -scan ด้วยมุมตกกระทบเฉียง (grazing incident angle) เท่ากับ 3° สแกน 2 θ จาก 20° ถึง 80° สำหรับขนาดผลึก (crystal size) ของฟิล์มคำนวณจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ตามสมการของ Scherrer คือ $L = k\lambda/\beta \cos \theta$ เมื่อ L คือขนาดผลึก, k คือค่าคงที่เท่ากับ 0.94, λ คือความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์เท่ากับ 1.54056 อังสตรอม, β คือความกว้างครึ่งหนึ่งของพีคที่มีค่าความเข้มสูงสุด (FWHM) และ θ คือมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ สุดท้ายศึกษาลักษณะพื้นผิว ความหนาและความหนาผิวด้วยเครื่องอะตอมมิคฟอร์ซไมโครสโคป (Atomic Force Microscope; AFM) ของ Veeco Instruments Inc. รุ่น Nanoscope IV

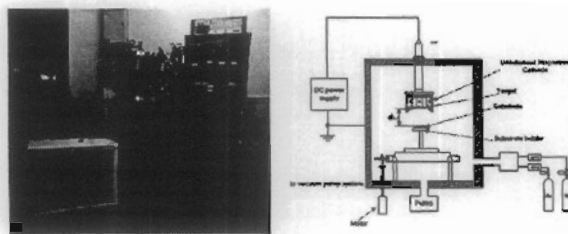


Figure 1 Feature and diagram of the DC unbalanced magnetron sputtering system

การประชุมวิชาการแห่งชาติ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน ครั้งที่ 9

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้จากการแปรค่ากำลังสเปคโตรริง พบว่าผิวหน้าของฟิล์มมีลักษณะเรียบเนียนตามลักษณะของวัสดุรองรับ สีของฟิล์มที่ได้แปรไปตามกำลังสเปคโตรริง โดยเมื่อใช้กำลังสเปคโตรริงเท่ากับ 130 วัตต์ ฟิล์มมีสีม่วงเขียว เมื่อกำลังสเปคโตรริงเพิ่มเป็น 200 และ 270 วัตต์ สีของฟิล์มเปลี่ยนเป็นสีเหลืองทองและสีน้ำตาล (Figure 2) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Barhai *et al.* (2010) ซึ่งพบว่ากำลังสเปคโตรริงที่จ่ายให้แคโทดในการสเปคโตรริงมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ สำหรับอัตราเคลือบของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์เมื่อใช้กำลังสเปคโตรริงต่างๆ (หากจากค่าความหนาของฟิล์มหารด้วยเวลาที่ใช้ในการเคลือบฟิล์ม) พบว่าเมื่อใช้กำลังสเปคโตรริงในกระบวนการเคลือบเท่ากับ 130 วัตต์ อัตราเคลือบมีค่าประมาณ 5.5 นาโนเมตรต่อนาที และมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 18.5 นาโนเมตรต่อนาที เมื่อกำลังสเปคโตรริงเพิ่มเป็น 270 วัตต์ (Figure 3) เนื่องจากเมื่อเพิ่มกำลังสเปคโตรริงจะทำให้ไอออนของอาร์กอนที่เกิดจากขั้วไอออนไนซ์แก๊สอาร์กอนในห้องเคลือบมีพลังงานจลน์เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้อัตราการสเปคโตรริงไทเทเนียมจากเป้าสารเคลือบมีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้การรวมตัวกันของอะตอมไทเทเนียมและแก๊สไนโตรเจนแล้วพอร์มตัวเป็นไทเทเนียมไนไตรด์เคลือบบนผิววัสดุรองรับมีโอกาสสูงขึ้นในเวลาที่เท่ากันเป็นผลให้อัตราการเคลือบของฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย



Figure 2 Features and colors of TiN thin films deposited on stainless substrate at different power.

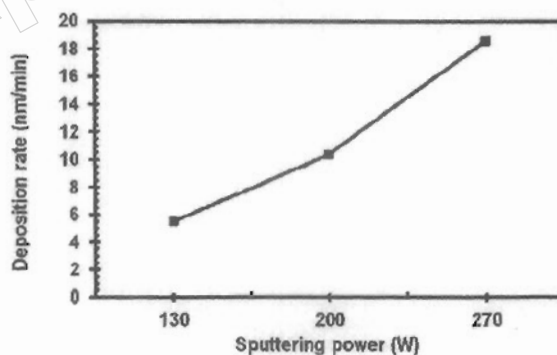


Figure 3 Deposition rates of TiN thin films at different power.

การประชุมวิชาการแห่งชาติ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน ครั้งที่ 9

ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่เตรียมได้ทั้งหมดด้วยเทคนิค XRD พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงใน Figure 4 กรณิฟิล์มชุดที่เคลือบด้วยกำลังไฟฟ้าเท่ากับ 130 วัตต์ ไม่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แสดงว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างแบบอสัณฐานเนื่องจากกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการเคลือบยังไม่มากพอให้อะตอมของไทเทเนียมจากเป้าสารเคลือบและแก๊สไนโตรเจนทำปฏิกิริยาแล้วฟอร์มตัวเป็นไทเทเนียมไนไตรด์ แต่เมื่อกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการเคลือบเพิ่มขึ้นเป็น 200 วัตต์ พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 42.52° , 61.86° และ 74.18° ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไนไตรด์ ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 65-5774 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเพชเชนเตอร์คิวบิก (fcc) ระนาบ (200), (220) และ (311) และสุดท้ายเมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้าเป็น 270 วัตต์ พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 36.70° , 42.52° , 61.86° และ 74.18° ซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไนไตรด์ ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 65-5774 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเพชเชนเตอร์คิวบิก (fcc) ที่ระนาบ (111), (200), (220) และ (311) สำหรับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 56.50° เป็นพีคของซิลิกอนที่เป็นวัสดุรองรับ โดยค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมดมีค่าอยู่ในช่วง 4.238 – 4.239 อังสตรอม (Table 1) ส่วนขนาดผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้คำนวณจากสมการของ Scherrer พบว่ามีขนาดในช่วง 21.9 – 39.8 นาโนเมตร

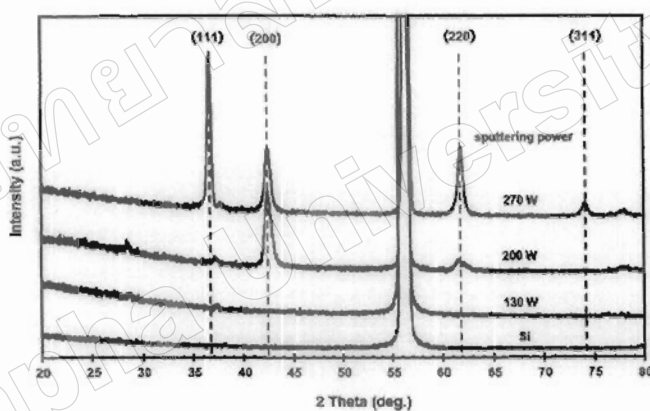


Figure 4 X-ray diffraction patterns of TiN thin films at different power

Table 1 Lattice constant, crystal size, thickness and roughness of as-deposited TiN thin film

Power (W)	Lattice constant (Å)	Crystal size (nm)	Thickness (nm)	Roughness (nm)
130	-	-	331	0.5
200	4.239	21.85	621	1.5
270	4.238	39.84	1113	21.5

การประชุมวิชาการแห่งชาติ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน ครั้งที่ 9

สำหรับความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อกำลังสปีดเครื่องที่ใช้ในการเคลือบเพิ่มจาก 130 วัตต์ เป็น 270 วัตต์ พบว่า ความหนาฟิล์มเพิ่มจาก 331 นาโนเมตร เป็น 1113 นาโนเมตร สอดคล้องกับงานวิจัยของ Barhai *et al.* (2010) ซึ่งรายงานว่าความหนาของฟิล์มที่ได้เพิ่มขึ้นตามกำลังสปีดเครื่องที่ใช้เคลือบ ส่วนความหยาบผิวของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.5 นาโนเมตร เป็น 21.5 นาโนเมตร (Table 1) เนื่องจากเมื่อกำลังสปีดเครื่องเพิ่มขึ้นทำให้อาร์กอนมีพลังงานมากขึ้นส่งผลให้อัตราการสปีดเครื่องเข้าสารเคลือบแล้วทำให้อะตอมไทเทเนียมหลุดจากเป้าออกมารวมตัวกับไนโตรเจนเกิดเป็นชั้นฟิล์มเพิ่มขึ้น

Figure 5 แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ได้จากการศึกษาด้วยเทคนิค AFM ในแบบ 2 มิติ และ 3 มิติ พบว่าฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยกำลังสปีดเครื่องเท่ากับ 130 วัตต์ สารเคลือบที่จับตัวเป็นฟิล์มบนผิวหน้าของวัสดุรองรับมีลักษณะเรียบกระจายตัวสม่ำเสมอไม่มีการรวมตัวกัน อย่างชัดเจนเนื่องจากพลังงานของสารเคลือบยังไม่มากพอ เมื่อกำลังสปีดเครื่องเพิ่มขึ้นเป็น 200 และ 270 วัตต์ สารเคลือบมีการรวมตัวกันเป็นยอดแหลมกระจาย สดท้ายรวมตัวใหญ่ขึ้นมีลักษณะคล้ายภูเขา (แหลมสูง) และ หุบเขา (เป็นร่องลึก) อย่างชัดเจน เนื่องจากเมื่อกำลังสปีดเครื่องที่ใช้ในการเคลือบเพิ่มขึ้นสารเคลือบที่ตกเคลือบบนผิววัสดุรองรับมีพลังงานมากพอในการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนที่โตมากขึ้น

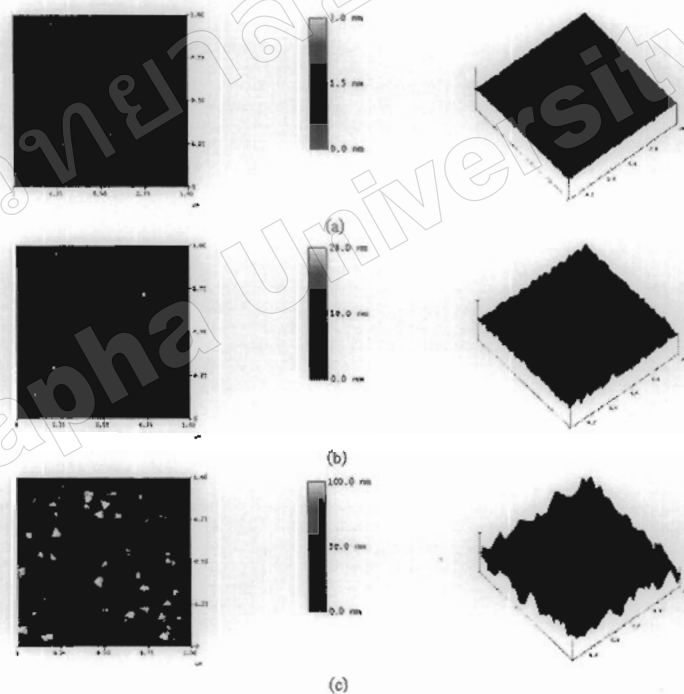


Figure 5 Morphology of TiN thin films by AFM at different power

(a) 130 W, (b) 200 W, (c) 270 W

การประชุมวิชาการแห่งชาติ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน ครั้งที่ 9

สรุป

ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ในงานวิจัยนี้เตรียมด้วยเทคนิครีแอคทีฟดีพีซีแมกนีตรอนสเป็คโตริงจากเครื่องเคลือบในสุญญากาศระบบดีพีซีแมกนีตรอนสเป็คโตริงบนแผ่นซิลิกอนและสแตนเลส เกรด 304 พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีลักษณะเรียบเนียน สะท้อนแสงดี สีของฟิล์มบางแปรไปตามกำลังสเป็คโตริงที่ใช้จาก สีม่วงเขียว เป็น สีทองและสีน้ำตาลในที่สุด ฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกแบบเฟสเซนเตอร์คิวบิก (fcc) ระบาย (111), (200) (220) และ (311) ค่าคงที่แลตทิซอยู่ในช่วง 4.238 – 4.239 อังสตรอม ขนาดผลึกของฟิล์มจากสมการของ Scherrer มีค่าในช่วง 21.9 – 39.8 นาโนเมตร ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อใช้กำลังสเป็คโตริงต่ำ สารเคลือบมีลักษณะเรียบกระจายตัวสม่ำเสมอ เมื่อกำลังสเป็คโตริงเพิ่มขึ้นสารเคลือบเริ่มรวมตัวกันเป็นกลุ่มมีลักษณะเป็นยอดแหลมจนมีลักษณะคล้ายภูเขา (แหลมสูง) และหุบเขา (เป็นร่องลึก) ในที่สุด ส่วนความหนาและความหยาบผิวพบว่า ฟิล์มที่เคลือบได้มีความหนายอยู่ในช่วง 331 – 1113 นาโนเมตร ส่วนความหยาบผิวมีค่าอยู่ในช่วง 0.5 – 21.5 นาโนเมตร

เอกสารอ้างอิง

- Barhai, P.K., Kumari, N., Banerjee, I., Pabi, S.K. and Mahapatra, S.K. 2010. Study of the effect of plasma current density on the formation of titanium nitride and titanium oxynitride thin films prepared by reactive DC magnetron. *Vacuum*. 84: 896-901.
- Craciun, V., Craciun, D., Ghica, C., Trupina, L., Flueraru, C. and Nastase, N. 1999. Growth of thin transparent titanium nitride layers by reactive laser ablation. *Applied Surface Science*. 139-139: 593-598.
- Hilton, M.R., Vandentop, G.J., Salmeron M. and Somorjai, G.A. 1987. TiN coatings on M2 steel produced by plasma-assisted chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*. 154: 377-386.
- Jones, M.I., McColl, I.R. and Grant, D.M. 2000. Effect of substrate preparation and deposition conditions on the preferred orientation of TiN coatings deposited by RF reactive sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 132: 143-151.
- Lai, K., Meikap, A.K., Chattopadhyay, S.K., Chatterjee, S.K., Ghosh, M., Baba, K. and Hatada, R. 2001. Electrical resistivity of titanium nitride thin films prepared by ion beam-assisted deposition. *Physica. B* 307: 150-157.
- Niyomsoan, S., Grant, W., Olson, D.L. and Misha, B. 2002. Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films. *Thin Solid Films*. 415: 187-194.
- Sundgren, J.E. 1985. Structure and properties of TiN coatings. *Thin Solid Films*. 128: 21-44.
- Valvoda, V. 1995. Structure of thin films of titanium nitride. *Journal of Alloys and Compounds*. 219: 83-87.
- Vaz, F., Cerqueira, P., Rebouta, L., Nascimento, S.M.C., Alves, E., Goudeau, Ph., Riviere, J.P., Pischow, K. and de Rijk, J. 2004. Structural, optical and mechanical properties of coloured TiN_xO_y thin films. *Thin Solid Films*. 447 – 448: 449-454.