

# ผลของกระแสสputtering ต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสputtering

## Effect of Sputtering Current on the Structure of Titanium Nitride Thin Film Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering

นิรันดร์ วิทิตอนันต์<sup>1\*</sup>, อมรรัตน์ คำบุญ<sup>2</sup>, สิริวัชร อลาक्षणสุวรรณ<sup>3</sup> และ อติศร บุณณวงศ์<sup>1</sup>

Nirun Witit-anun<sup>1\*</sup>, Amonra t Khambun<sup>2</sup>, Siritwat Alaksanasuwan<sup>3</sup> and Adisorn Buranawong<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

<sup>2</sup>สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา

<sup>3</sup>ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนครศรีอยุธยา

<sup>1</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University

<sup>2</sup>Physics Program, Faculty of Science and Technology, Bansomdejchaopraya Rajabhat University

<sup>3</sup>Science Department, Faculty of Science and Technology, Phranakhon Si Ayutthaya Rajabhat University, Phranakhon Si Ayutthaya

Received : 30 April 2019

Revised : 27 August 2019

Accepted : 18 October 2019

### บทคัดย่อ

ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) โครงสร้างระดับนาโนเคลือบลงบนแผ่นซิลิคอนและกระจกสไลด์ที่เป็นวัสดุรองรับด้วยเทคนิครีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสputtering เพื่อศึกษาผลของกระแสสputtering ในช่วง 300 – 700 mA ที่มีต่อโครงสร้างของฟิล์ม โดยฟิล์มบางที่เคลือบถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ โครงสร้างผลึกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GI-XRD ความหนา โครงสร้างจุลภาคและลักษณะพื้นผิวศึกษาด้วยเทคนิค FE-SEM องค์ประกอบทางเคมีวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS สีของฟิล์มวัดด้วยเครื่องยูวีวิสิสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเฟซเซนเตอร์คิวบิก (fcc) ที่ระนาบ (111), (200), (220) และ (311) ค่าคงที่แลตทิซมีค่าในช่วง 4.241 - 4.245 Å ทั้งนี้ฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมดมีโครงสร้างผลึกในระดับนาโนโดยมีขนาดผลึกน้อยกว่า 65 nm ความหนาและขนาดผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อกระแสสputtering เพิ่มขึ้น โดยความหนามีค่าในช่วง 412 nm ถึง 1202 nm และขนาดผลึกมีค่าในช่วง 37.0 nm ถึง 64.3 nm ทั้งนี้ฟิล์มที่เคลือบได้มีไทเทเนียมและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบในอัตราส่วนต่าง ๆ แปรค่าตามกระแสสputtering ผลจากการวิเคราะห์ภาคตัดขวางด้วยเทคนิค FE-SEM แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างแบบคอมแพคคอลลัมน์าร์ สีของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อวัดในระบบ CIE L\*a\*b\* แปรค่าตามกระแสสputtering โดยสีของฟิล์มที่เคลือบด้วยกระแสสputtering สูงในช่วง 500 – 700 mA มีค่าใกล้เคียงกับสีของทองคำ 24K

**คำสำคัญ :** ฟิล์มบาง, ไทเทเนียมไนไตรด์, รีแอคทีฟสputtering, แมกนีตรอนสputtering, กระแสสputtering

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

## Abstract

Nano-crystalline titanium nitride (TiN) thin films were deposited on silicon wafer and glass slides substrates by reactive DC magnetron sputtering technique. The effect of the sputtering current, in the range of 300 - 700 mA, on the structure of the as-deposited films was investigated. The as-deposited thin films were characterized by several techniques. The crystal structure was characterized by GI-XRD technique. The thickness, microstructure and surface morphologies were evaluated by FE-SEM technique. The chemical composition was measured by EDS technique. The film's color was measured by the UV-Vis spectrophotometer. The results showed that the as-deposited TiN thin films had face center cubic (fcc) structure with the planes of (111), (200), (220), and (311). The lattice constant was in the range of 4.241 - 4.245 Å. The as-deposited thin films exhibited a nanostructure with a crystal size of less than 65 nm. The thickness and crystallite size were increased as the sputtering current was increased. The results showed that the thickness was varied from 412 nm to 1202 nm and the crystallite size were found from 37.0 nm to 64.3 nm. The as-deposited thin films composed of titanium and nitrogen in different ratios depending on the sputtering current. Cross section analysis by FE-SEM technique showed a compact columnar structure of the as-deposited thin films. The color of the as-deposited film was measured in CIE L\*a\*b\* system was varied with the sputtering current. The as-deposited film which deposited from the high sputtering current, in the range of 500 - 700 mA, was close to the color of 24K gold.

**Keywords :** thin films, titanium nitride, reactive sputtering, magnetron sputtering, sputtering current

## บทนำ

ปัจจุบันการปรับปรุงผิววัสดุเพื่อให้มีสมบัติตามต้องการสามารถทำได้หลายวิธี ทั้งนี้การปรับปรุงผิววัสดุวิธีหนึ่งที่กำลังได้รับความสนใจจากภาคอุตสาหกรรมและกลุ่มวิจัยต่าง ๆ ทั่วโลก คือ การเคลือบผิววัสดุในลักษณะฟิล์มบาง (thin film) ด้วยสารเคลือบที่เหมาะสมซึ่งได้แก่สารเคลือบของธาตุทรานซิชัน เช่น ไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) โครเมียมไนไตรด์ (CrN) และ เซอร์โคเนียมไนไตรด์ (ZrN) เนื่องจากฟิล์มบางกลุ่มนี้มีสมบัติที่ดีเยี่ยมหลายประการ เช่น มีจุดหลอมเหลวสูง ทนการขีดข่วน อดสีและกัดกร่อนดี มีเสถียรภาพทางเคมีและความร้อนดี (Lim *et al.*, 2000; Shi *et al.*, 2013)

สำหรับสารเคลือบแข็งที่ภาคอุตสาหกรรมนิยมนำมาใช้เคลือบผิววัสดุคือไทเทเนียมไนไตรด์ เนื่องจากเป็นเซรามิกที่มีความแข็งแรงสูง มีความเสถียรทางเคมี มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวและความร้อนที่อุณหภูมิสูงได้ดี ทั้งนี้จากสมบัติที่โดดเด่นและดีเยี่ยมนี้ทำให้มีการนำไทเทเนียมไนไตรด์มาใช้เคลือบผิววัสดุของอุปกรณ์และเครื่องมือช่างเพื่อใช้เป็นชั้นเคลือบป้องกัน (protective coating) ซึ่งทำให้ผิวของวัสดุมีความแข็งแรงมากขึ้น ทนต่อการขีดข่วนและกัดกร่อน (Jeyachandran *et al.*, 2007; Luo *et al.*, 2013) นอกจากนี้ไทเทเนียมไนไตรด์ยังมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีจึงมีการนำไปใช้ในงานด้านไมโครอิเล็กทรอนิกส์ เช่น นำมาใช้เป็นขั้วของอุปกรณ์ไฟฟ้า รวมถึงใช้เป็นชั้นป้องกันการแพร่ (diffusion barriers) ของ Al และ Cu ในวงจรรีเลย์ทรอนิกส์ที่ต้องทำงานที่อุณหภูมิสูง และที่สำคัญฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ยังมีสีทองที่สวยงาม (Vaz *et al.*, 2003) ทำให้เหมาะ

สำหรับนำไปใช้เคลือบผิววัสดุหรือชิ้นงานที่ต้องการหรือเน้นความสวยงามโดยเฉพาะชิ้นงานในกลุ่มอัญมณีและเครื่องประดับ เช่น เข็มกลัด สายนาฬิกา กรอบแว่นตา ฯลฯ หากรวมสมบัติด้านความแข็งและสีทองของไทยเทเนียมไนไตรด์ก็จะทำให้ได้ชิ้นงานสีทองสวยงามที่คงทนไม่เกิดรอยขีดข่วนได้ง่าย อย่างไรก็ตามการเตรียมฟิล์มไทยเทเนียมไนไตรด์ให้มีสีทองคล้ายทองคำนั้นจำเป็นต้องควบคุมโครงสร้างจุลภาคและปริมาณสารสัมพันธ์ (stoichiometric) ของฟิล์มที่เตรียมได้ให้ถูกต้องและเหมาะสมซึ่งทำได้โดยการควบคุมพารามิเตอร์ที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ (Nose *et al.*, 2001; Niyomsan *et al.*, 2002)

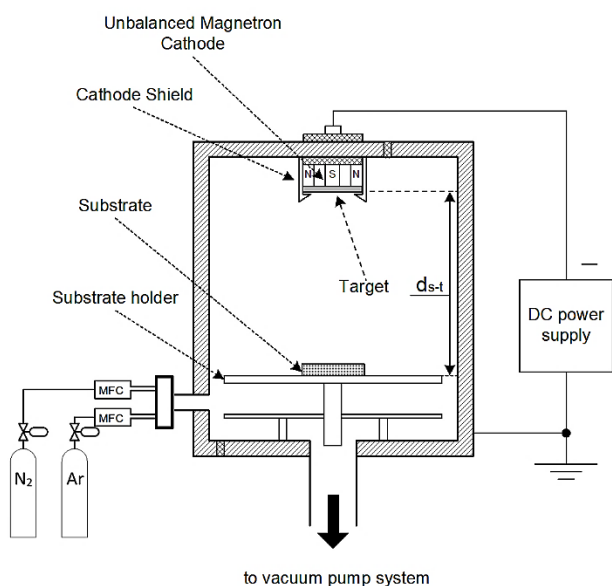
การเตรียมฟิล์มของสารประกอบไทยเทเนียมไนไตรด์สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การเคลือบด้วยไอกายภาพ (Physical Vapor Deposition; PVD) (Kim *et al.*, 2005) หรือการเคลือบด้วยไอเคมี (Chemical Vapor Deposition; CVD) (Cheng, & Wen, 2004) หรือ การเคลือบแบบใช้ลำไอออนช่วย (Ion Beam Assisted Deposition; IBAD) (Yokota *et al.*, 2002) หรือ การเคลือบด้วยเทคนิคฮาโลคาโทดิกไอออนเพลตติง (Hallow Cathodic Ion Plating; HCIP) (Chou *et al.*, 2001) อย่างไรก็ตามการเตรียมฟิล์มบางไทยเทเนียมไนไตรด์ด้วยเทคนิค PVD โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงยังเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมอย่างมาก เนื่องจากวิธีนี้สามารถเตรียมฟิล์มไทยเทเนียมไนไตรด์ได้ที่อุณหภูมิห้อง มีอัตราเคลือบสูง และสามารถคุมอัตราเคลือบได้ง่าย ฟิล์มที่ได้มีการยึดติดตัวสุรรองรับดีและมีความบริสุทธิ์สูง อีกทั้งยังสะสมสารเคลือบและไอออนปริมาณมากที่เกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบซึ่งระดมยิง (bombard) ไปยังชั้นของฟิล์มที่กำลังก่อตัวอยู่บนผิวหน้าของวัสดุรองรับจนทำให้เกิดความร้อนที่เนื้อฟิล์มขณะเคลือบ (Thornton, 1978) ก็ยังมีส่วนช่วยในการควบคุมการจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกของฟิล์ม (Okimura, 2001) และที่สำคัญโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มที่เตรียมได้จากวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงยังสามารถทำได้ไม่ยุ่งยากมากนักโดยการปรับเงื่อนไขของการเคลือบเช่น กระแสสปัตเตอริง กำลังสปัตเตอริง ความต่างศักย์ไบแอส ความดัน อัตราไหลแก๊ส เป็นต้น (Choeysupaket *et al.*, 2018)

โดยทั่วไปลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่เคลือบได้มักสัมพันธ์กับสมบัติของฟิล์ม ดังนั้นการปรับเปลี่ยนลักษณะเฉพาะของฟิล์มเพียงเล็กน้อยก็อาจทำให้สมบัติของฟิล์มเปลี่ยนไป ทั้งนี้เป็นที่ทราบโดยทั่วไปว่าโครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิว ขนาดเกรน องค์ประกอบทางเคมีและสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงส่วนใหญ่ขึ้นกับเงื่อนไขการเคลือบ (Musil *et al.*, 2005) จึงทำให้การศึกษาผลของเงื่อนไขที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงมีความสำคัญและจำเป็นต่อการวิจัยด้านฟิล์มบาง ทั้งนี้จากงานวิจัยของ Farooq and Lee (2002) ซึ่งศึกษาเกี่ยวกับเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคสปัตเตอริง พบว่าแรงดันไฟฟ้าและกระแสสปัตเตอริงเป็นเงื่อนไขสำคัญ ที่มีผลต่ออัตราเคลือบและการเกิดฟิล์ม เนื่องจากเงื่อนไขทั้งสองเป็นพารามิเตอร์สำคัญของการเกิดไอออน ในพลาสมาของกระบวนการสปัตเตอริง แต่กระแสสปัตเตอริงก็ยังมีบทบาทที่สำคัญมากกว่าแรงดันไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ เพราะการเพิ่มกระแสสปัตเตอริงจะทำให้สปัตเตอริงยิลด์ (sputtering yield) ของเป้าสารเคลือบมีค่าเพิ่มขึ้นซึ่งเป็นผลให้อัตราเคลือบมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มค่ากระแสสปัตเตอริงด้วย

บทความวิจัยนี้เป็นรายงานผลการเคลือบฟิล์มบางไทยเทเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงบนแผ่นซิลิคอนและกระจกสไลด์ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อศึกษาผลของกระแสสปัตเตอริงที่ใช้ในกระบวนการเคลือบต่อลักษณะทางกายภาพ โครงสร้างผลึก ความหนาและลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม โดยฟิล์มบางทั้งหมดที่เตรียมได้นำไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค GI-XRD ความหนา โครงสร้างจุลภาคและลักษณะพื้นผิวศึกษาด้วยเทคนิค FE-SEM องค์ประกอบทางเคมีวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS สีของฟิล์มวัดด้วยเครื่องยูวีวิสสเปคโตรโฟโตมิเตอร์เพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานในการวิจัยต่อไป

## วิธีดำเนินการวิจัย

ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ในงานวิจัยนี้เคลือบด้วยเทคนิครีแอคทีฟดีซีสปีดเตอริงจากเครื่องเคลือบในสุญญากาศ ระบบดีซีอันบาลานซ์แมกนีตรอนสปีดเตอริง (ภาพที่ 1) ห้องเคลือบทำจากสแตนเลสมีลักษณะเป็นทรงกระบอก ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 310 mm มีความสูง 310 mm เป้าสารเคลือบ (target) ใช้โลหะไทเทเนียม (Ti) ความบริสุทธิ์ 99.95% มีลักษณะเป็นแผ่นกลมมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 50.0 mm หนา 3.0 mm ติดตั้งไว้ที่ขั้วแคโทดซึ่งอยู่ที่ฝาปิดด้านบนของห้องเคลือบ ระบบไฟฟ้าของขั้วแคโทดเป็นแบบไฟฟ้ากระแสตรง แก๊สที่ใช้ในการเคลือบมี 2 ชนิด ได้แก่ แก๊สอาร์กอน (99.999%) เป็นแก๊สสปีดเตอริง และแก๊สไนโตรเจน (99.995%) เป็นแก๊สไวปฏิกิริยา โดยจ่ายแก๊สผ่านเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลแก๊สของ MKS รุ่น type247D ระบบเครื่องสูบล้างสุญญากาศของเครื่องเคลือบประกอบด้วยเครื่องสูบบแบบแปรไอแบบระบายความร้อนด้วยน้ำซึ่งใช้เครื่องสูบลูกโรตารีเป็นเครื่องสูบล้าง สำหรับความดันในห้องเคลือบวัดด้วยชุดมาตรวัดความดันของ PFEIFFER ซึ่งประกอบด้วยส่วนแสดงผลรุ่น TPG262 และ มาตรวัดความดันชนิด Compact Full Range Gauge รุ่น PKR251



ภาพที่ 1 ไดอะแกรมและลักษณะของเครื่องเคลือบที่ใช้ในงานวิจัย

สำหรับการเคลือบฟิล์มบางในงานวิจัยเริ่มจากนำวัสดุรองรับได้แก่แผ่นซิลิคอนและกระจกสไลด์เข้าห้องเคลือบ วางห่างจากเป้าสารเคลือบเท่ากับ 60.0 mm จากนั้นลดความดันในห้องเคลือบจนเท่ากับ  $5.0 \times 10^{-5}$  mbar (ความดันพื้น) ต่อมาปล่อยแก๊สที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ (แก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจน) เข้าห้องเคลือบ โดยกำหนดให้อัตราไหลแก๊สที่ใช้ในการเคลือบมีค่าคงที่คือ แก๊สอาร์กอนเท่ากับ 20.0 sccm ส่วนแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 3.0 sccm ทั้งนี้ระหว่างการเคลือบควบคุมให้ความดันรวมขณะเคลือบคงที่เท่ากับ  $5.0 \times 10^{-3}$  mbar ตัวแปรที่ศึกษาในงานวิจัยนี้คือค่ากระแสสปีดเตอริง โดยในงานวิจัยนี้ควบคุมกระแสสปีดเตอริงด้วยการแปรค่าแรงดันไฟฟ้าที่จ่ายให้แก่ขั้วแคโทดจำนวน 3 ค่า คือ 300, 500, และ 700 mA ทั้งนี้ฟิล์มบางแต่ละชุดใช้เวลาการเคลือบ 30 นาที สำหรับเงื่อนไขการเคลือบสรุปดังตารางที่ 1

### ตารางที่ 1 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

พารามิเตอร์	รายละเอียด
เป้าสารเคลือบ	ไทเทเนียม (Ti) ความบริสุทธิ์ 99.95%
วัสดุรองรับ	ซิลิคอน, กระจกสไลด์
ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ	60.0 mm
ความดันพื้น	$5.0 \times 10^{-5}$ mbar
ความดันรวมขณะเคลือบ	$5.0 \times 10^{-3}$ mbar
อัตราไหลแก๊สอาร์กอนต่อแก๊สไนโตรเจน	20.0 : 3.0 sccm
กระแสสปัตเตอร์	300, 500, 700 mA
เวลาการเคลือบ	30 min

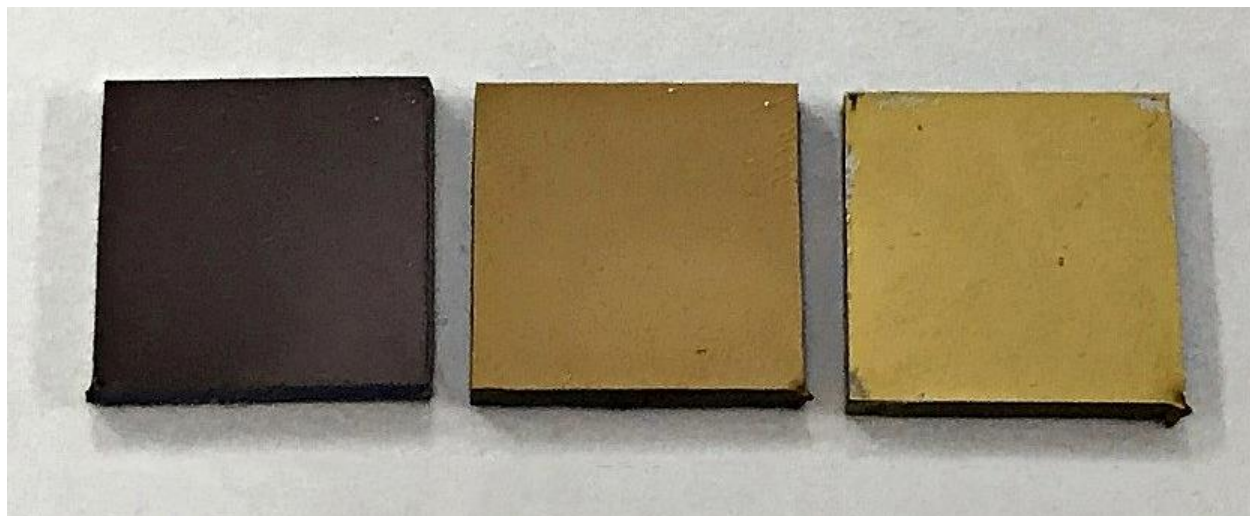
ฟิล์มที่ได้นำไปศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้ (1) โครงสร้างผลึกศึกษาด้วยเทคนิค GI-XRD (Grazing Incidence X-ray Diffraction) (Bruker รุ่น D8) โดยใช้ Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) ที่ 40 kV และ 40 mA ตรวจวัดแบบ 2 $\theta$ -scan ด้วยมุมตกกระทบเฉียง (grazing incident angle) เท่ากับ 2 $^{\circ}$  โดยสแกนมุม 2 $\theta$  จากมุม 20 $^{\circ}$  ถึง 80 $^{\circ}$  (2) ขนาดผลึก คำนวณจากสมการของ Scherrer คือ  $L = k\lambda/\beta \cos \theta$  เมื่อ L คือขนาดผลึก k คือค่าคงที่เท่ากับ 0.94  $\lambda$  คือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้วิเคราะห์เท่ากับ 1.54056  $\text{\AA}$   $\beta$  คือความกว้างครึ่งหนึ่งของพีคที่มีค่าความเข้มสูงสุด (FWHM) และ  $\theta$  คือมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (3) ความหนา ลักษณะพื้นผิวและโครงสร้างจุลภาค ศึกษาด้วยเทคนิค FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) (Hitachi รุ่น s4700) (4) องค์ประกอบทางเคมีศึกษาด้วยเทคนิค EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)(EDAX) ซึ่งต่อพ่วงอยู่กับกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ของ LEO รุ่น 1450VP) และ (5) สีของฟิล์มวัดด้วยเครื่องยูวีวิสิสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis Spectrophotometer) (Shimadzu รุ่น UV 2600) ตามระบบ CIE L\*a\*b\*

### ผลการวิจัย

ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้เมื่อแปรค่ากระแสสปัตเตอร์ในงานวิจัยนี้ พบว่าผิวหน้าของฟิล์มมีลักษณะเรียบตามผิวของวัสดุรองรับ ส่วนสีของฟิล์มที่เคลือบได้เปลี่ยนแปลงไปตามค่ากระแสสปัตเตอร์ที่ใช้เคลือบ โดยเมื่อใช้กระแสสปัตเตอร์เท่ากับ 300 mA ฟิล์มที่เคลือบได้มีสีม่วง และเมื่อกระแสสปัตเตอร์เพิ่มขึ้นเป็น 500 mA และ 700 mA พบว่าสีของฟิล์มเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเข้มและสีเหลืองทอง ดังแสดงในภาพที่ 2

ภาพที่ 3 แสดงลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ได้ในงานวิจัยนี้ จากการศึกษาดูด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าลักษณะพื้นผิว เกรนและโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่ได้มีลักษณะเปลี่ยนแปลงไปตามค่ากระแสสปัตเตอร์ โดยที่กระแสสปัตเตอร์เท่ากับ 300 mA เกรนของฟิล์มมีขนาดเล็กและมีลักษณะกลมมนกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอทั่วผิวหน้าฟิล์มทำให้ฟิล์มค่อนข้างเรียบ และเมื่อกระแสสปัตเตอร์เพิ่มขึ้นเป็น 500 mA และ 700 mA พบว่าเกรนมีลักษณะเป็นเกล็ดกระจายตัวทั่วผิวหน้าของฟิล์ม สำหรับภาคตัดขวางของฟิล์มที่เคลือบได้พบว่ามีโครงสร้างเป็นแบบคอลัมน์และมีความหนาแน่นขึ้นเมื่อกระแสสปัตเตอร์เพิ่มขึ้น ทั้งนี้ความหนาของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้พบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามค่ากระแสสปัตเตอร์ที่ใช้ในการเคลือบ โดยความหนาฟิล์มเพิ่มจาก 412 nm เป็น 1202 nm (ตารางที่ 2)

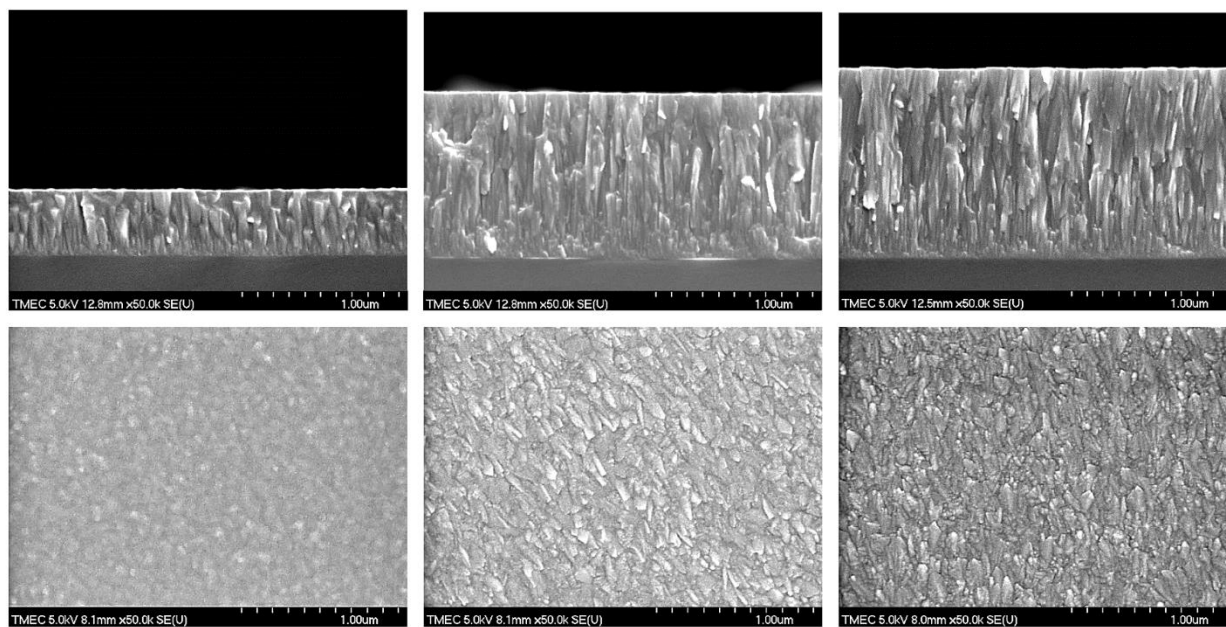




(a) (b) (c)

**ภาพที่ 2** สีของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์เมื่อแปรค่ากระแสสับต์เตอริง

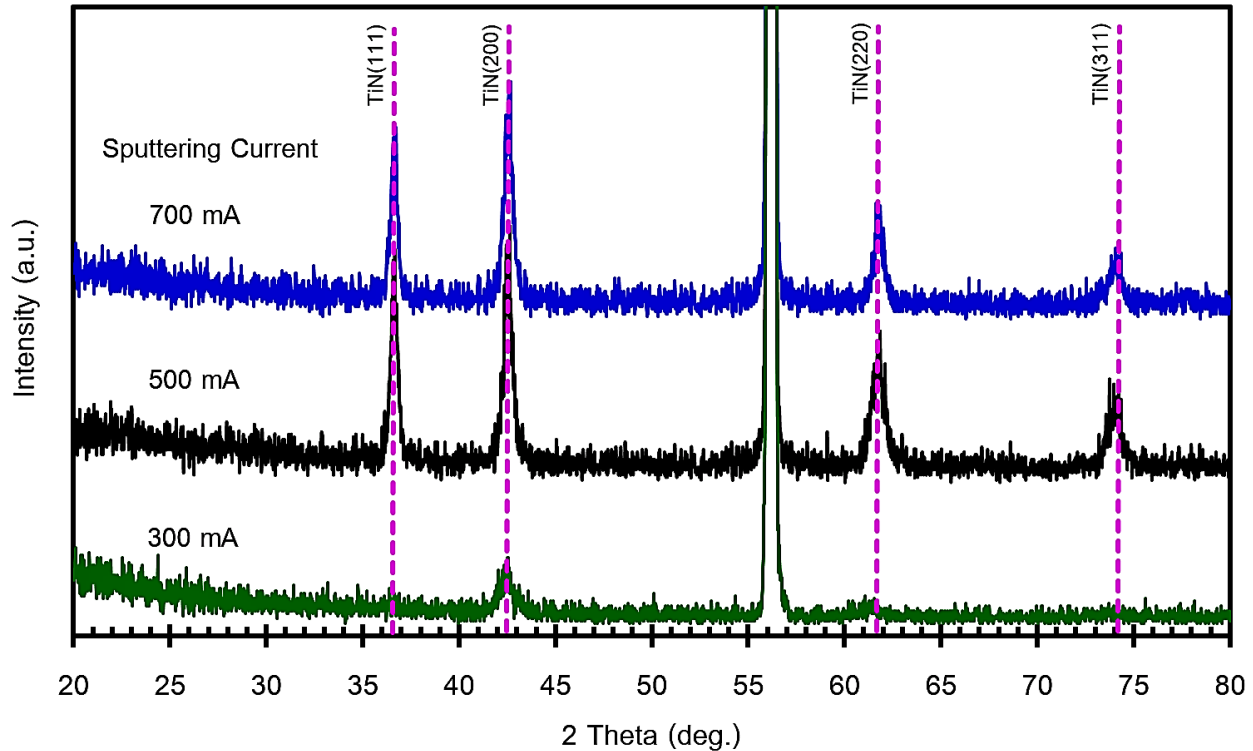
(a)  $I = 300 \text{ mA}$ , (b)  $I = 500 \text{ mA}$  และ (c)  $I = 700 \text{ mA}$



(a) (b) (c)

**ภาพที่ 3** โครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์เมื่อแปรค่ากระแสสับต์เตอริง

(a)  $I = 300 \text{ mA}$ , (b)  $I = 500 \text{ mA}$  และ (c)  $I = 700 \text{ mA}$



ภาพที่ 4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์เมื่อแปรค่ากระแสสputtering

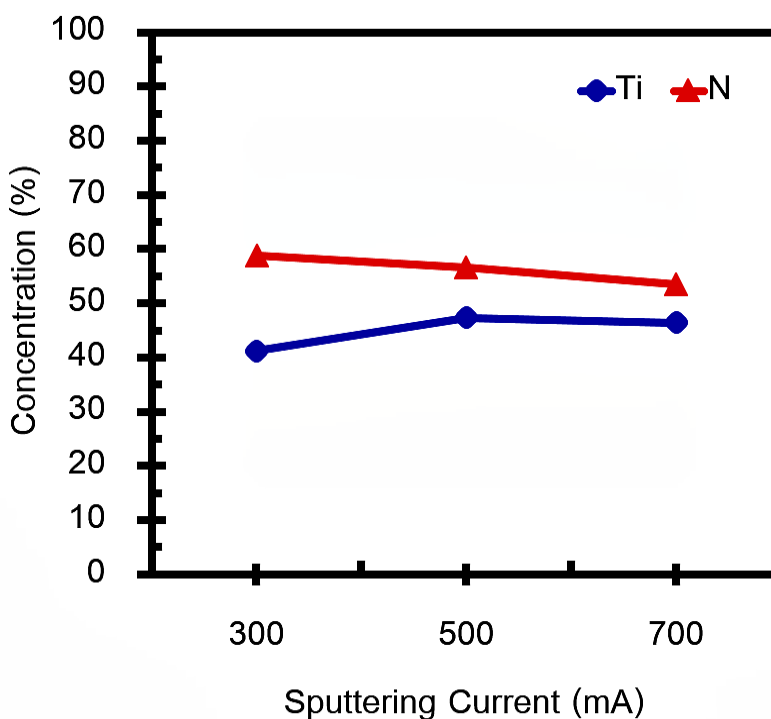
ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค GI-XRD ของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ทั้งหมด พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ดังแสดงในภาพที่ 4 โดยในกรณีของฟิล์มบางชุดที่เคลือบด้วยกระแสสputtering เท่ากับ 300 mA พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เฉพาะที่มุม  $42.58^\circ$  ซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 87-0633 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเพชเชนเตอร์คิวบิก (fcc) ระนาบ (200) เมื่อกระแสสputtering ที่ใช้ในกระบวนการเคลือบเพิ่มขึ้นเป็น 500 และ 700 mA พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $36.65^\circ$ ,  $42.57^\circ$ ,  $61.75^\circ$  และ  $74.03^\circ$  ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไนไตรด์ ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 87-0633 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเพชเชนเตอร์คิวบิก (fcc) ระนาบ (111), (200), (220) และ (311) สำหรับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $56.50^\circ$  เป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซิลิคอนที่ใช้เป็นวัสดุรองรับ

สำหรับขนาดผลึกของฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ ซึ่งคำนวณจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ตามสมการของ Scherrer ในงานวิจัยนี้พบว่าเมื่อกระแสสputtering เพิ่มขึ้น ขนาดผลึกของฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้มีค่าเพิ่มขึ้นทุกระนาบ โดยที่ระนาบ (200) มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 33.4 nm เป็น 46.1 nm ดังแสดงในตารางที่ 2 ส่วนค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่ได้พบว่ามีค่าอยู่ในช่วง 4.241 – 4.251 Å (ตารางที่ 2) ซึ่งใกล้เคียงกับค่าคงที่แลตทิซของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 87-0633 (เท่ากับ 4.238 Å) ผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่างานวิจัยนี้สามารถเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ได้ที่อุณหภูมิห้อง

สำหรับองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ได้ เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้มีไทเทเนียม (Ti) และไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนต่าง ๆ โดยปริมาณของไทเทเนียมมีค่าเพิ่มขึ้นตามค่าของกระแสสเปคโตรริงจาก 41.2 at% เป็น 46.4 at% ขณะที่ปริมาณของไนโตรเจนมีค่าลดลงจาก 58.8 at% เป็น 53.6 at% (ภาพที่ 5) ทั้งนี้เมื่อพิจารณาอัตราส่วนของไทเทเนียมต่อไนโตรเจน (Ti:N) ของฟิล์มที่ได้ พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นตามค่ากระแสสเปคโตรริงที่เพิ่มขึ้น จาก 0.70 เป็น 0.87 ผลในส่วนนี้แสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้ แปรค่าตามกระแสสเปคโตรริงที่ใช้ในการเคลือบ

**ตารางที่ 2** ค่าความหนา ขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบ

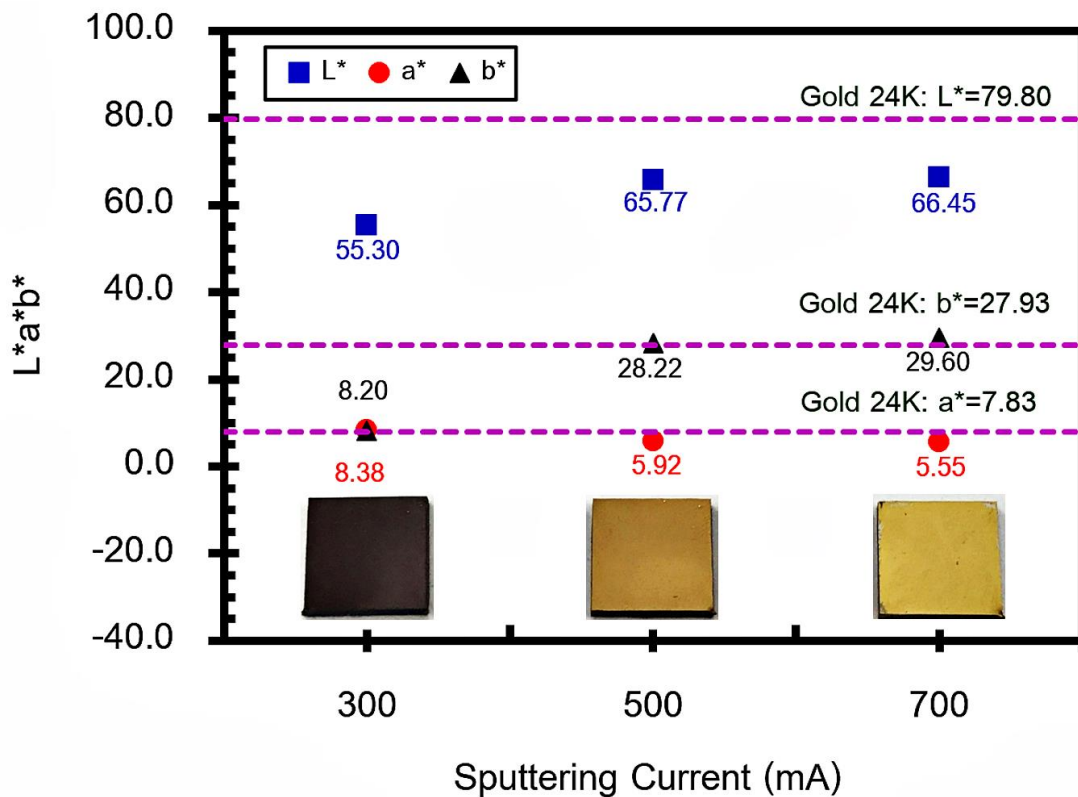
กระแสสเปคโตรริง (mA)	ความหนา (nm)	ขนาดผลึก (nm)				ค่าคงที่แลตทิซ (Å)			
		(111)	(200)	(220)	(311)	(111)	(200)	(220)	(311)
300	412	-	33.4	-	-	-	4.251	-	-
500	1051	49.2	43.7	37.0	37.5	4.242	4.243	4.244	4.242
700	1202	64.3	46.1	48.7	39.8	4.245	4.243	4.242	4.241



**ภาพที่ 5** องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์เมื่อแปรค่ากระแสสเปคโตรริง



ภาพที่ 6 แสดงค่าสีของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้จากการวัดด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ในระบบ CIE L\*a\*b\* โดย ค่า L\* บอกระดับความสว่าง มีค่าตั้งแต่ 0-100 ส่วนค่า a\* บอกลีจากสีเขียว (-a\*) ถึงสีแดง (+a\*) และสุดท้าย ค่า b\* บอกลีจากสีน้ำเงิน (-b\*) ถึงสีเหลือง (+b\*) ในงานวิจัยนี้พบว่าค่า L\*a\*b\* ของฟิล์มที่เคลือบได้แปรตามค่ากระแสสัต์เตอริงที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ โดยฟิล์มที่ได้เมื่อใช้กระแสสัต์เตอริงต่ำ (300 mA) ค่า L\* มีค่าเท่ากับ 55.30 และเพิ่มเป็น 66.45 เมื่อกระแสสัต์เตอริงเพิ่มเป็น 700 mA ทำนองเดียวกับค่า a\* และ b\* ซึ่งพบว่าที่กระแสสัต์เตอริงต่ำ ค่า a\* เท่ากับ 8.38 ส่วน b\* เท่ากับ 8.20 และ ค่า a\* เพิ่มเป็น 7.83 ขณะที่ ค่า b\* เพิ่มเป็น 29.60 เมื่อกระแสสัต์เตอริงเพิ่มเป็น 700 mA ทั้งนี้จากภาพที่ 7 พบว่าเมื่อเพิ่มกระแสสัต์เตอริง สีของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ได้ตาม ระบบ CIE L\*a\*b\* จะมีค่าใกล้เคียงกับสีของทอง 24k (L\* = 79.8, a\* = 7.83, b\* = 27.93) (Baomian & Xiuhua, 1994)



ภาพที่ 6 เปรียบเทียบค่าสีในระบบ CIE L\*a\*b\* ของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้กับทอง 24K

### วิจารณ์ผลการวิจัย

ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์เป็นฟิล์มบางแข็งที่มีสีทองที่สวยงาม งานวิจัยนี้ได้เคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยเทคนิครีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสัต์เตอริง ซึ่งใช้แก๊สอาร์กอนเป็นแก๊สสัต์เตอริงทำหน้าที่เข้าชนเป้าไทเทเนียมให้หลุดออกมาในรูปของอะตอมเรียกว่า อะตอมของไทเทเนียมที่ถูกสัต์เตอริง (Ti sputtered atom) อะตอมไทเทเนียมที่พุ่งกระจายไปทั่วห้องเคลือบซึ่งมีแก๊สไนโตรเจนเติมอยู่เต็มห้องเคลือบตามเงื่อนไขที่กำหนด ทั้งนี้สำหรับเงื่อนไขที่เหมาะสมอะตอมไทเทเนียมกับ

อะตอมไนโตรเจนจะทำปฏิกิริยากันกลายเป็นสารเคลือบ ในงานวิจัยนี้ก็คือ ไทเทเนียมไนไตรด์ ซึ่งจะฟุ้งกระจายไปจับและยึดติดสะสมพอกพูนเป็นแผ่นฟิล์มบางบนผิวหน้าของวัสดุรองรับ (แผ่นซิลิคอนและกระจกสไลด์) โดยตัวแปรที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้คือกระแสสเปคเตอรืงที่จ่ายให้ขั้วแคโทด

ทั้งนี้จากลักษณะทางกายภาพของฟิล์มที่ได้พบว่าสีของฟิล์ม (ซึ่งเป็นลักษณะสำคัญของฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์) มีการเปลี่ยนแปลงไปตามค่ากระแสสเปคเตอรืง โดยที่กระแสสเปคเตอรืงต่ำมีค่าเท่ากับ 300 mA (กำลังไฟฟ้าเท่ากับ 105 W) สีของฟิล์มเป็นสีม่วง แต่เมื่อเพิ่มค่ากระแสสเปคเตอรืงเป็น 500 และ 700 mA (กำลังไฟฟ้าเท่ากับ 200 และ 320 W) พบว่าสีของฟิล์มที่เคลือบได้เปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเข้มและสีเหลืองทองตามลำดับ กรณีแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่มีสีทองต้องใช้พลังงานในการฟอร์มตัวค่อนข้างสูง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Barhai *et al.* (2010) ซึ่งอธิบายว่าค่าของกระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้ขั้วแคโทด (กระแสสเปคเตอรืง) มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้

สำหรับความหนาและขนาดผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้พบว่ามีความหนาเพิ่มขึ้นตามค่ากระแสสเปคเตอรืงที่ใช้ในการเคลือบเนื่องจากการเพิ่มกระแสสเปคเตอรืงในงานวิจัยนี้ทำได้โดยการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าของขั้วแคโทด ดังนั้นเมื่อกระแสสเปคเตอรืงสูงขึ้นจึงทำให้พลังงานของสารเคลือบ (TiN) มีพลังงานสูงขึ้นด้วย ส่งผลให้สารเคลือบมีโอกาสวิ่งเข้าชนหรือระดมยิง (bombard) ไปบนผิวหน้าของวัสดุรองรับเพิ่มมากขึ้นทำให้ฟิล์มหนาขึ้นตามค่ากระแสสเปคเตอรืง สอดคล้องกับงานวิจัยของ Barhai *et al.* (2010) ซึ่งรายงานว่าคุณสมบัติของฟิล์มที่เคลือบได้จะเพิ่มขึ้นตามกำลังค่ากระแสสเปคเตอรืงที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ นอกจากนี้ยังทำให้สารเคลือบเมื่อเคลื่อนที่ไปถึงผิวหน้าของวัสดุรองรับมีพลังงานมากพอสำหรับการเคลื่อนไหว (mobility) ทำให้เกิดการรวมตัวกันของสารเคลือบส่งผลให้ขนาดผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้มีแนวโน้มที่จะใหญ่ขึ้นตามค่ากระแสสเปคเตอรืงที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่ได้ด้วย โดยฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อใช้กระแสสเปคเตอรืงต่ำเกรนของผิวหน้าฟิล์มจะมีขนาดเล็ก แต่เมื่อใช้กระแสสเปคเตอรืงสูงขึ้นพบว่าขนาดของเกรนที่ผิวหน้าฟิล์มมีขนาดใหญ่ขึ้นรวมถึงยังทำให้ฟิล์มมีโครงสร้างแบบคอลัมน์ที่แน่นขึ้นด้วย

การศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยเทคนิค GI-XRD พบว่าเมื่อใช้กระแสสเปคเตอรืงต่ำ (300 mA) ฟิล์มที่ได้มีเพียงระนาบ (200) ระนาบเดียว แต่เมื่อกระแสสเปคเตอรืงเพิ่มขึ้น 500 และ 700 mA พบว่าฟิล์มที่ได้มีหลายระนาบ โดยเมื่อเพิ่มแรงดันไฟฟ้าให้แกขั้วแคโทดจะเป็นการเพิ่มพลังงานจลน์ให้แก่ไอออนของอาร์กอน ซึ่งทำให้ไอออนของอาร์กอนมีโอกาสวิ่งเข้าชนและสเปคเตอรืงไอละไทเทเนียมที่ใช้เป็นเป้าสารเคลือบให้ออกมาเป็นอะตอมไทเทเนียมที่มีพลังงานสูงจำนวนมากออกมารวมกับอะตอมไนโตรเจนกลายเป็นอะตอมสารเคลือบ (TiN) ที่มีพลังงานสูงด้วย ซึ่งเมื่ออะตอมสารเคลือบ (TiN) พลังงานสูงเหล่านี้ตกเคลือบหรือฟุ้งกระจายไปจับที่ผิวหน้าของวัสดุรองรับอย่างต่อเนื่องในลักษณะระดมยิงก็จะทำให้เกิดความร้อนสะสมที่ผิวหน้าของฟิล์มบางที่กำลังก่อตัวส่งผลให้ฟิล์มที่เตรียมได้มีการจัดเรียงโครงสร้างผลึกดีขึ้น (Thornton, 1978; Musil *et al.*, 2005) โดยความร้อนที่เกิดขึ้นจากการระดมยิงของไอออนลักษณะนี้เรียกว่า "plasma heating effect" ซึ่งให้ผลคล้ายกับการให้ความร้อนโดยตรงแก่ฟิล์มบางขณะเคลือบด้วยวิธีต่าง ๆ (Okimura, 2001)

ในส่วนขององค์ประกอบทางเคมีพบว่าฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบมีไทเทเนียม (Ti) และไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนต่าง ๆ โดยปริมาณของไทเทเนียมในฟิล์มจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามค่าของกระแสสเปคเตอรืง เนื่องจากเมื่อเพิ่มค่ากระแสสเปคเตอรืงจะทำให้เป้าไทเทเนียมถูกสเปคเตอรืงออกมาเป็นอะตอมไทเทเนียมแล้วรวมตัวกับอะตอมไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้น ปริมาณไทเทเนียมในเนื้อฟิล์มจึงเพิ่มขึ้นตามค่าของกระแสสเปคเตอรืงที่เพิ่มขึ้น

สำหรับสีของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ในงานนี้พบว่ามีความแตกต่างของโครงสร้างผลึกและองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม หากพิจารณาโครงสร้างผลึกของฟิล์มจากผล XRD พบว่าฟิล์มที่เคลือบด้วยกระแสสลับเตอริงต่ำ (300 mA) ฟิล์มมีสีม่วงและมีโครงสร้างผลึกเฉพาะระนาบ (200) เท่านั้น แต่สำหรับฟิล์มที่เคลือบด้วยกระแสสลับเตอริงสูง (500-700 mA) สีของฟิล์มที่ได้เปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเข้มและสีเหลืองทองและมีโครงสร้างผลึกหลายระนาบ คือ (111), (200), (220) และ (311) ส่วนผลขององค์ประกอบทางเคมีต่อสีของฟิล์มนั้น Niyomsan *et al.* (2002) อธิบายว่าสีของฟิล์มบางกลุ่มไนไตรด์จะมีการเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราส่วนขององค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่พิจารณาซึ่งสัมพันธ์กับปริมาณอิเล็กตรอนอิสระในฟิล์มและมีอิทธิพลต่อค่าการสะท้อนแสงและสีของฟิล์มในกลุ่มไนไตรด์ เนื่องจากอิเล็กตรอนอิสระในออปติคัล d ของอะตอมของธาตุในกลุ่มทรานซิชันเคลื่อนย้ายไปยังอะตอมของไนโตรเจนเพื่อฟอร์มตัวเป็นโลหะไนไตรด์ จากเหตุผลดังกล่าวถ้าปริมาณของไนโตรเจนอะตอมเพิ่มขึ้นจะทำให้ปริมาณอิเล็กตรอนอิสระลดลง ซึ่งส่งผลต่อการสะท้อนแสงและสีของโลหะไนไตรด์ที่ได้ด้วย ทั้งนี้เมื่อพิจารณาองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เคลือบได้ (ภาพที่ 5) จะเห็นได้ว่าเมื่อฟิล์มที่เคลือบด้วยกระแสสลับเตอริงต่ำจะมีปริมาณไนโตรเจนสูงซึ่งเป็นผลให้จำนวนอิเล็กตรอนอิสระที่จะมีอันตรกิริยากับแสงน้อย ซึ่งส่งผลต่อสีของฟิล์มที่เคลือบได้ด้วย แต่เมื่อกระแสสลับเตอริงเพิ่มขึ้นจะเห็นว่าปริมาณไนโตรเจนในฟิล์มมีค่าลดลงซึ่งส่งผลต่อสีของฟิล์มที่ได้โดยตรง

### สรุปผลการวิจัย

ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ในงานวิจัยนี้เตรียมด้วยเทคนิครีแอคทีฟดีโพสิชันสลับเตอริงบนแผ่นซิลิคอนและกระจกสไลด์ พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีลักษณะเรียบตามลักษณะผิวของวัสดุรองรับ สีของฟิล์มที่เคลือบได้แปรไปตามค่ากระแสสลับเตอริงจากสีม่วง เป็นสีน้ำตาลเข้มและสีเหลืองทอง ฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างผลึก fcc ระนาบ (111), (200) (220) และ (311) โดยเมื่อใช้กระแสสลับเตอริงต่ำ (300 mA) พบเฉพาะระนาบ (200) ส่วนฟิล์มที่เตรียมด้วยกระแสสลับเตอริงสูง (500 และ 700 mA) พบโครงสร้างผลึกแบบ fcc ระนาบ (111), (200) (220) และ (311) โดยค่าแลตทิซมีค่าในช่วง 4.241 - 4.245 Å ส่วนความหนาและขนาดผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อกระแสสลับเตอริงเพิ่มขึ้น โดยพบว่าความหนามีค่าในช่วง 412 nm ถึง 1202 nm และขนาดผลึกมีค่าในช่วง 37.0 nm ถึง 64.3 nm ผลจากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มจากเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีไทเทเนียมและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบในอัตราส่วนต่าง ๆ แปรตามกระแสสลับเตอริง ทั้งนี้เมื่อเพิ่มค่ากระแสสลับเตอริงปริมาณไทเทเนียมในฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นขณะที่ปริมาณไนโตรเจนมีค่าลดลง โดยฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างแบบคอมแพคคอลลัมน์าร์ นอกจากนี้ยังพบว่าค่าสีของฟิล์มแปรไปตามค่ากระแสสลับเตอริง โดยสีของฟิล์มที่เคลือบด้วยกระแสสลับเตอริงสูงมีค่าใกล้เคียงกับสีของทองคำ 24K

### เอกสารอ้างอิง

- Baomian, L., & Xiuhua, Z., (1994). Color characteristics of Cu-Zn-Al alloys. *Transactions of NFsoc*, 4, 89-92.
- Barhai, P.K., Kumari, N., Banerjee, I., Pabi, S.K. & 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.

- Cheng, H.E., & Wen, Y.W. (2004). Correlation between process parameters, microstructure and hardness of titanium nitride films by chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*, 179, 103-109.
- Choeysuppakat, A., Chaiyakun, S., & Rattana, T. (2018). Effect of tungsten sputtering current on structural and morphological properties of WC thin films. *SNRU Journal of Science and Technology*, 10(1), 82-86.
- Chou, W.J., Yu, G.P., & Huang, J.H. (2001). Deposition of TiN thin films on Si(100) by HCD ion plating. *Surface and Coatings Technology*, 140, 206-214.
- Farooq, M., & Lee, Z.H. (2002). Optimizations of the sputtering process for deposition composite thin films. *Journal of the Korean Physical Society*, 40(3), 511-515.
- Jeyachandran, Y.L., Narayandass, S.K., Mangalaraj, D., Areva, S., & Mielczarski, J.A. (2007). Properties of titanium nitride films prepared by direct current magnetron sputtering. *Materials Science and Engineering: A*, 445-446, 223-236.
- Kim, T.S., Park, S.S., & Lee, B.T. (2005). Characterization of nano-structured TiN thin films prepared by R.F. magnetron sputtering. *Materials Letter*, 59(29-30), 3929-3932.
- Lim, J.W., Park, J.S., & Kang, S.W. (2000). Kinetic modeling of film growth rates of TiN films in atomic layer deposition. *Journal of Applied Physics*, 87, 4632-4634.
- Luo, Q., Yang, S., & Cook, K.E. (2013). Hybrid HIPIMS and DC magnetron sputtering of TiN coatings: deposition rate, structure and tribological properties. *Surface and Coatings Technology*, 236, 13-21.
- Musil, J., Baroch, P., Vlcek, J., Nam, K.H. & Han, J.G. (2005). Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends. *Thin Solid Film*, 475, 208-218.
- Niyomsoan, S., Grant, W., Olson, D.L., & Misha, B. (2002). Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films. *Thin Solid Films*, 415, 187-194.
- Nose, M., Zhou, M., Honboc, E., Yokotaa, M., & Saji, S. (2001). Colorimetric properties of ZrN and TiN coatings prepared by DC reactive sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 142-144, 211-217.
- Okimura, K., (2001). Low temperature growth of rutile TiO<sub>2</sub> films in modified rf magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 135, 286-290.
- Shi, P.Z., Wang, J., Tian, C.X., Li, Z.G., Zhang, G.D., Fu, D.J., & Yang, B. (2013). Structure, mechanical and tribological properties of CrN thick coatings deposited by circular combined tubular arc ion plating. *Surface and Coatings Technology*, 288, S534-S537.
- Thornton, J.A., (1978). Substrate heating in cylindrical magnetron sputtering sources. *Thin Solid Films*, 54(1), 23-31.

- Vaz, F., Cerqueira, P., Rebouta, L., Nascimento, S. M. C., Alves, E., Goudeau, Ph., Rivie`re, J. P., Pischow, K. & de Rijk, J. (2003). Structural, optical and mechanical properties of coloured  $TiN_xO_y$  thin films. *Thin Solid Films*, 447–448, 449–454.
- Yokota, K., Nakamura, K., Kasuya, T., Tamura, S., Sugimoto, T., Akamatsu, K., Nakao, K., & Miyashita, F. (2002). Relationship between hardness and lattice parameter for TiN films deposited on SUS 304 by an IBAD technique. *Surface and Coatings Technology*, 158-159, 690-693.