



การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์โครงสร้างนาโนที่เคลือบด้วยวิธีรีเอกทีฟดีซีแมกนีตรอนสเป็คเตอรืงจากเป้าสารเคลือบแบบอัลลอย

สุวรรณณี พัดศรี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

2564

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยบูรพา

การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์โครงสร้างนาโนที่  
เคลือบด้วยวิธีรีแอกทีฟดิซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเป่าสารเคลือบแบบอัลลอย



สุวรรณี พัดศรี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

2564

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยบูรพา

Preparation and Characterization of Nanostructured CrAlN Thin Films Deposited by Reactive DC  
Magnetron Sputtering Method from Alloy Target



SUWUNNEE PHATSRI

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENTS FOR THE MASTER DEGREE OF SCIENCE

IN PHYSICS

FACULTY OF SCIENCE

BURAPHA UNIVERSITY

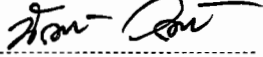
2021

COPYRIGHT OF BURAPHA UNIVERSITY

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์และคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ได้พิจารณา  
วิทยานิพนธ์ของ สุวรรณิ พัดศรี ฉบับนี้แล้ว เห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม  
หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยบูรพาได้

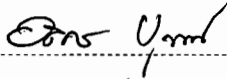
คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์

อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก



(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิรันดร์ วิทิตอนันต์)

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม



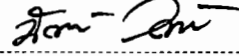
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อดิศร บูรณวงศ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



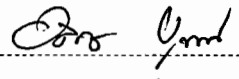
ประธาน

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภ.พึงบุญ ปานสิลา)



กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิรันดร์ วิทิตอนันต์)



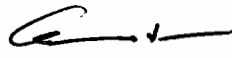
กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อดิศร บูรณวงศ์)



กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนัสตรา รัตนะ)



คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เอกรัฐ ศรีสุข)

วันที่ 8 เดือน ตุลาคม พ.ศ. 2564

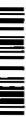
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยบูรพา อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการ  
การศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยบูรพา



คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร.นุรี ไชยมงคล)

วันที่ 8 เดือน ตุลาคม พ.ศ. 2564



61910134: สาขาวิชา: ฟิสิกส์; วท.ม. (ฟิสิกส์)

คำสำคัญ: ฟิล์มบาง/ โครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์/รีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง/  
เป้าสารเคลือบแบบอัลลอย

สุวรรณณี พัดศรี : การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์โครงสร้างนาโนที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเป้าสารเคลือบแบบอัลลอย. (Preparation and Characterization of Nanostructured CrAlN Thin Films Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering Method from Alloy Target) คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: นิรันดร์ วิทิตอนันต์, อติสร บุรณวงษ์ ปี พ.ศ. 2564.

ฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ (CrAlN) เคลือบบนซิลิกอนด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเป้าสารเคลือบแบบอัลลอย เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนในช่วง 2 - 6 sccm และแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบในช่วง 300 - 700 mA ฟิล์มบางที่เคลือบได้นำไปวิเคราะห์ ด้วยเทคนิค XRD, EDS, FE-SEM และ Nanoindentation ผลการศึกษาพบว่า (1) กรณีแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ฟิล์มบางที่เตรียมได้เป็นชั้นเคลือบของ CrAlN ที่มีโครงสร้างแบบสารละลายของแข็ง (Cr,Al)N ที่ระนาบ (111), (200) และ (220) ขนาดผลึกมีค่าในช่วง 14.60 - 24.69 nm ค่าคงที่แลตทิซมีค่าในช่วง 4.121 - 4.145 Å ฟิล์มบางที่เตรียมได้มีโครเมียม อะลูมิเนียมและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบธาตุทางเคมีในอัตราส่วนต่าง ๆ ฟิล์มบาง CrAlN ที่เคลือบที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่ำ มีลักษณะแน่นทึบ และเปลี่ยนเป็นโครงสร้างแบบคอลัมน์าร์ เมื่อเคลือบที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนสูงขึ้น ความหนาของฟิล์มบางลดลงจาก 1610 เป็น 652 nm (2) กรณีแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบ ฟิล์มบางที่เตรียมได้เป็นชั้นเคลือบของ CrAlN ที่มีโครงสร้างแบบสารละลายของแข็ง (Cr,Al)N ที่ระนาบ (111), (200) และ (220) ขนาดผลึกมีค่าในช่วง 15.58 - 26.24 nm ค่าคงที่แลตทิซมีค่าในช่วง 4.122 - 4.149 Å ฟิล์มบางที่ได้มีโครเมียม อะลูมิเนียมและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบธาตุทางเคมีในอัตราส่วนต่าง ๆ ฟิล์มบางมีโครงสร้างแบบคอลัมน์าร์ (3) ความแข็งของฟิล์มบางวัดจากเทคนิค Nanoindentation เมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ความแข็งของฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 13.98 เป็น 31.35 GPa เมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบ ความแข็งของฟิล์มมีค่าลดลงจาก 31.27 เป็น 16.64 GPa

61910134: MAJOR: PHYSICS; M.Sc. (PHYSICS)

KEYWORDS: THIN FILM/ CHROMIUM ALUMINUM NITRIDE/ REACTIVE DC  
MAGNETRON SPUTTERING/ ALLOY TARGET

SUWUNNEE PHATSRI : PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF  
NANOSTRUCTURED CrAlN THIN FILMS DEPOSITED BY REACTIVE DC  
MAGNETRON SPUTTERING METHOD FROM ALLOY TARGET. ADVISORY  
COMMITTEE: NIRUN WITIT-ANUN, Ph.D., ADISORN BURANAWONG, Ph.D. 2021.

Chromium aluminum nitride (CrAlN) thin films were deposited on Si by reactive dc magnetron sputtering method from alloy target. As varied the nitrogen gas flow rates, in range of 2 - 10 sccm and varied sputtering current, in range of 300 - 700 mA. The as-deposited films were characterized by XRD, EDS, FE-SEM and Nanoindentation. The results showed that (1) in case of varied nitrogen flow rates, the as-deposited films were CrAlN with the solid solution structure of (Cr,Al)N with (111), (200) and (220) planes. The crystal size was in range of 14.60 - 24.69 nm. The lattice constant was in range of 4.121 - 4.145 Å. The as-deposited film composes of chromium, aluminum and nitrogen in different ratios. The CrAlN thin films deposited at low nitrogen gas flow rate showed the dense morphology and turned to be the columnar structure at higher nitrogen gas flow rate. The thickness of thin films decreased from 1610 to 652 nm. (2) in case of varied sputtering current, the as-deposited films were chromium aluminum nitride coating with the solid solution structure of (Cr,Al)N with (111), (200) and (220) planes. The crystal size was in range of 15.58 - 26.24 nm. The lattice constant was in the range of 4.122 - 4.149 Å. The as-deposited film composes of chromium, aluminum and nitrogen in different ratios. The films were the columnar structure. (3) The hardness of thin films were obtained from nanoindentation method, with increasing nitrogen flow rate, the hardness of thin films increased from 13.98 to 31.35 GPa. As increasing of sputtering current, the hardness of thin films decreased from 31.27 to 16.64 GPa.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงลงได้ด้วยความอนุเคราะห์ช่วยเหลือ และความกรุณาจาก ผู้เกี่ยวข้องหลายท่าน ผู้วิจัยขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิรันดร์ วิทิตอนันต์ ที่กรุณาได้รับเป็น อาจารย์ที่ปรึกษาหลักวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อดิศร บุรณวงษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม วิทยานิพนธ์ และผู้วิจัยขอขอบพระคุณ คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่านที่กรุณาสละเวลามา เป็นกรรมการสอบและให้คำแนะนำที่มีคุณค่ายิ่งแก่ผู้วิจัยเพื่อความสมบูรณ์ของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ได้แก่ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภ.พິงบุญ ปานศิลา และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชนัสธา รัตนะ ผู้วิจัยรู้สึก ซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของ โครงการวิจัยเรื่อง “การพัฒนาชิ้นเคลือบแข็ง ยิงยวดของสารประกอบไนไตรด์ของธาตุสามชนิดที่มีโครเมียมเป็นธาตุหลัก เพื่อประยุกต์กับ เครื่องมือช่างอุตสาหกรรม” ซึ่งได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ (TheEP) กระทรวงการอุดมศึกษา วิทยาศาสตร์ วิจัย และนวัตกรรม (อว.) (เลขที่ TheEP-61-PHY-BUU6) ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องมือใน การทำวิจัย และสนับสนุนงบประมาณในการดำเนินงานบางส่วน สุดท้ายนี้ขอขอบคุณ พ่อ แม่ ที่ให้ ความช่วยเหลือเป็นกำลังใจ ทั้งด้านร่างกายและจิตใจ กับข้าพเจ้าตลอด รวมถึง พี่ น้อง และเพื่อนทุก คน รวมถึงผู้ที่ให้ความอนุเคราะห์ท่านอื่นที่ได้เอ่ยนามในที่นี้ ที่เป็นกำลังใจและให้ความช่วยเหลือ ซึ่งมีส่วนทำให้การทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดี

สุวรรณณี พัดศรี

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย .....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	จ
กิตติกรรมประกาศ .....	ฉ
สารบัญ .....	ช
สารบัญตาราง .....	ฅ
สารบัญรูป .....	ฉุ
บทที่ 1 บทนำ .....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา .....	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย .....	4
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย .....	4
ขอบเขตของการวิจัย .....	4
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	5
ฟิล์มบางและกระบวนการเคลือบฟิล์มบาง .....	5
การเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ .....	6
การก่อเกิดฟิล์มบาง .....	6
การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปีดเทอริง .....	8
ระบบเคลือบฟิล์มบางแบบดีซีสปีดเทอริง .....	10
ระบบเคลือบแบบดีซีแมกนีตรอนสปีดเทอริง .....	12
การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีรีแอกทีฟสปีดเทอริง .....	13
ความแข็งและชั้นเคลือบแข็ง .....	16
โลหะผสมและสารประกอบ .....	21



การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง .....	24
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	34
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	37
อุปกรณ์และเครื่องมือ .....	37
เครื่องเคลือบฟิล์มบางระบบรีแอคทีฟดิซีแมกนีตรอนสเป็คโตริง .....	40
ขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบาง .....	42
การศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง .....	43
แนวทางการทดลอง .....	45
บทที่ 4 ผลและอภิปรายผลวิจัย .....	47
ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน .....	47
ผลของกระแสไฟฟ้าของเป้าโครเมียมอะลูมิเนียมอัลลอย .....	55
ผลความแข็งของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ .....	62
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง .....	65
บรรณานุกรม .....	67
ประวัติย่อของผู้วิจัย .....	72

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1	เงื่อนไขการเคลือบเมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สในโตรเจน.....45
ตารางที่ 2	เงื่อนไขการเคลือบเมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบ .....46
ตารางที่ 3	ขนาดผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ที่อัตราไหลแก๊สในโตรเจนค่าต่าง ๆ.....49
ตารางที่ 4	ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ที่อัตราไหลแก๊สในโตรเจนค่าต่าง ๆ.....50
ตารางที่ 5	ความหนาของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ที่อัตราไหลแก๊สในโตรเจนค่าต่าง ๆ .....53
ตารางที่ 6	ขนาดผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ที่กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบค่าต่าง ๆ.....57
ตารางที่ 7	ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ที่กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบค่าต่าง ๆ 57
ตารางที่ 8	ความหนาของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ที่กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบค่าต่าง ๆ .....60
ตารางที่ 9	ค่าความแข็งของฟิล์มบาง $Cr_{1-x}Al_xN_y$ ที่อัตราไหลแก๊สในโตรเจนค่าต่าง ๆ .....62
ตารางที่ 10	ค่าความแข็งของฟิล์มบาง $Cr_{1-x}Al_xN_y$ ที่กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบค่าต่าง ๆ ....63

## สารบัญรูป

	หน้า
ภาพที่ 1	การก่อเกิดฟิล์มบาง .....7
ภาพที่ 2	อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับพื้นผิววัสดุ .....8
ภาพที่ 3	องค์ประกอบพื้นฐานของระบบเคลือบด้วยวิธีสปีดเตอริง .....9
ภาพที่ 4	ระบบสปีดเตอริงแบบคิซีสปีดเตอริง .....10
ภาพที่ 5	ผลของความดันที่มีต่ออัตราเคลือบ ค่ายึดติดและกระแสไฟฟ้าในระบบสปีดเตอริง ของ นิเกิลที่ใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดที่วางห่างกัน 4.5 cm.....11
ภาพที่ 6	การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก .....12
ภาพที่ 7	ระบบการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีรีแอกทีฟสปีดเตอริง .....13
ภาพที่ 8	การเกิดสารประกอบไนไตรด์ระหว่างอะตอมสารเคลือบกับแก๊สไนโตรเจน .....15
ภาพที่ 9	ความสัมพันธ์ของความแข็งกับขนาดเกรน .....17
ภาพที่ 10	โครงสร้างนาโนของชั้นเคลือบแบบนาโนคอมโพสิตที่ช่วยเพิ่มความแข็ง .....18
ภาพที่ 11	ช่วงการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างของสารประกอบ .....19
ภาพที่ 12	กราฟของแรงกดที่เป็นฟังก์ชันของระยะความลึกในการกด .....20
ภาพที่ 13	องค์ประกอบพื้นผิวที่เกิดขึ้นระหว่างการสปีดเตอริงของโลหะผสมแบบเฟสเดียว...21
ภาพที่ 14	ระยะของการฟอรัมตัวของพื้นผิวที่มีลักษณะคล้ายกรวยในระหว่างการฉายรังสี ไอออนของเป้าสารเคลือบที่มีสิ่งเจือปน หรือเป้าสารเคลือบแบบสองเฟส .....23
ภาพที่ 15	อันตรกิริยาของโพรบชนิดต่าง ๆ กับวัสดุตัวอย่าง .....25
ภาพที่ 16	ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึก .....26
ภาพที่ 17	องค์ประกอบหลักของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด .....28
ภาพที่ 18	การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมตัวอย่าง .....30
ภาพที่ 19	อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับตัวอย่างที่ระดับชั้นความลึกต่าง ๆ .....30

ภาพที่ 20	การกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ โดยใช้ลำอิเล็กตรอน.....	31
ภาพที่ 21	การเกิดรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะที่ระดับพลังงานของชั้น โจรต่าง ๆ .....	32
ภาพที่ 22	องค์ประกอบหลักของอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ .....	33
ภาพที่ 23	ตัวอย่างผลจากการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุทางเคมีด้วยอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ .....	33
ภาพที่ 24	เครื่องเคลือบสุญญากาศระบบบริแอกทีฟดิซีแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริงที่ใช้ในงานวิจัย .	38
ภาพที่ 25	เครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD).....	38
ภาพที่ 26	เครื่อง Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) .....	39
ภาพที่ 27	เครื่อง Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDS).....	39
ภาพที่ 28	เครื่อง Nanoindenter.....	39
ภาพที่ 29	ไดอะแกรมของเครื่องเคลือบที่ใช้ในงานวิจัย .....	40
ภาพที่ 30	ผังระบบสุญญากาศของเครื่องเคลือบที่ใช้ในงานวิจัย .....	41
ภาพที่ 31	ลักษณะการติดตั้งคาโทดและแท่นวางชิ้นงานของเครื่องเคลือบ .....	41
ภาพที่ 32	ระบบผลึกแบบเฟซเซ็นเตอร์คิวบิก .....	44
ภาพที่ 33	ตัวอย่างผลการตรวจวัดองค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มด้วยเทคนิค EDS .....	44
ภาพที่ 34	ตัวอย่างผลการตรวจวัดลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาค และความหนาของฟิล์ม ด้วยเทคนิค FE-SEM.....	44
ภาพที่ 35	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง โครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่ได้จากเทคนิค XRD ที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนค่าต่าง ๆ.....	48
ภาพที่ 36	องค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มบาง โครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่ได้จากเทคนิค EDS ที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนค่าต่าง ๆ.....	51
ภาพที่ 37	ภาพโครงสร้างจุลภาค และภาคตัดขวางของฟิล์มที่ได้จากเทคนิค FE-SEM ที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนค่าต่าง ๆ.....	54
ภาพที่ 38	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง โครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่ได้จากเทคนิค XRD ที่กระแสไฟฟ้าของเป้าโครเมียมอะลูมิเนียมอัลลอยค่าต่าง ๆ.....	56

ภาพที่ 39 องค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มบางที่เคลือบได้จากเทคนิค EDS ที่กระแสไฟฟ้า  
ของเป้าโครเมียมอะลูมิเนียมอัลลอยค่าต่าง ๆ .....58

ภาพที่ 40 ภาพโครงสร้างจุลภาค และภาคตัดขวางของฟิล์มที่ได้จากเทคนิค FE-SEM ที่  
กระแสไฟฟ้าของเป้าโครเมียมอะลูมิเนียมอัลลอยค่าต่าง ๆ .....61



# บทที่ 1

## บทนำ

### ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

การปรับปรุงสมบัติเชิงพื้นผิวของวัสดุทำได้หลายวิธี วิธีหนึ่งที่มีประสิทธิภาพ และเป็นที่ยอมรับของกลุ่มวิจัยและภาคอุตสาหกรรม คือ การเคลือบในสุญญากาศ (Vacuum deposition) ซึ่งแบ่งได้เป็น 2 กระบวนการ คือ (1) การเคลือบด้วยไอเชิงเคมี (Chemical vapor deposition; CVD) เป็นการเคลือบที่ใช้ปฏิกิริยาเคมีในการสังเคราะห์ชั้นเคลือบที่อยู่ในสถานะของแข็งจากสารตั้งต้นที่อยู่ในสถานะไอ แต่กระบวนการเคลือบนี้มีข้อเสียคือสารเคมีที่ใช้มักมีอันตราย ปฏิกิริยาส่วนใหญ่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง และ (2) การเคลือบด้วยไอเชิงกายภาพ (Physical vapor deposition; PVD) เป็นการเคลือบที่อาศัยกระบวนการทางฟิสิกส์ได้แก่ การให้ความร้อนหรือการถ่ายเทโมเมนตัม โดยการชน แล้วทำให้สารเคลือบหลุดออกมาในสถานะไอซึ่งฟุ้งกระจายไปจับ และยึดติดกับผิวของวัสดุรองรับ การเคลือบด้วยไอกายภาพเป็นวิธีที่ปลอดภัย เพราะเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นในสุญญากาศ และไม่มีการใช้สารเคมีอีกทั้งยังเป็นกระบวนการเคลือบที่อุณหภูมิต่ำทำให้ไม่มีปัญหากับชิ้นงานที่ไวความร้อน (Hamedani, Macha, Bunning, Naik, & Vasudev, 2016)

การเคลือบผิววัสดุด้วยวิธีการเคลือบด้วยไอเชิงกายภาพ สามารถแบ่งเป็นหลายกลุ่ม เช่น กลุ่มชั้นเคลือบแข็ง (Hard coating) เป็นการเคลือบผิววัสดุ อุปกรณ์ และเครื่องมือช่างเพื่อเพิ่มความแข็งให้ผิวชิ้นงานซึ่งจะช่วยยืดอายุการใช้งาน (Xingrun, Zhu, Meixia, Jiangao, & Hao, 2018) กลุ่มชั้นเคลือบเพื่อความสวยงาม (Decorative coating) เช่น การเคลือบผิวชิ้นงานด้วยฟิล์มบางของไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) ซึ่งเป็นชั้นเคลือบแข็งที่มีสีเหลืองทองที่สวยงาม การเคลือบชิ้นงานด้วยชั้นเคลือบหรือฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์จะทำให้ได้ผิวของวัสดุมีสีมันสวยงาม และคงทน (คมกฤษ สายเสรีภาพ, 2556) และกลุ่มชั้นเคลือบที่มีสมบัติเฉพาะด้าน (Functional coating) เช่น การเคลือบกระจกมองข้างของรถยนต์ด้วยฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>) เพื่อให้กระจกมีสมบัติในการทำมาสะอาดตัวเองได้ (Self-cleaning) เนื่องจากฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์มีสมบัติไฮโดรฟิลิก (ทำให้น้ำบนกระจกไม่จับตัวเป็นหยดน้ำ แต่ช่วยทำให้น้ำกระจายตัวเป็นแผ่นฟิล์มของน้ำบนผิวกระจก) รวมถึงยังมีสมบัติในการออกซิไดซ์ที่ดี (คลลักษ์ณ์ มานพ, 2556) อย่างไรก็ตามในอุตสาหกรรมส่วนใหญ่จำเป็นต้องใช้เครื่องมือช่างในกลุ่ม กลึง กัด ตัด เจาะ ซึ่งต้องการความแข็งของผิวเครื่องมือทำให้การวิจัย และพัฒนาเกี่ยวกับกลุ่มชั้นเคลือบแข็งได้รับความสนใจมากกว่ากลุ่มอื่น

สำหรับชั้นเคลือบแข็งที่นิยมใช้ในช่วงแรกส่วนใหญ่เป็นชั้นเคลือบแข็งของสารประกอบไนไตรด์ของธาตุทรานซิชัน เช่น โครเมียมไนไตรด์ (CrN) หรือ เซอร์โคเนียมไนไตรด์ (ZrN) หรือ ไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) (Barshilia, Deepthi, Selvakumar, Jain, & Rajam, 2007) โดยเรียกชั้นเคลือบกลุ่มนี้ว่า ชั้นเคลือบของธาตุสองชนิด (Binary coating) หรือ ชั้นเคลือบแข็งไนไตรด์ของธาตุสองชนิด (Binary nitride hard coating) ชั้นเคลือบกลุ่มนี้มีความแข็งสูง ทนการขีดขีด ขัดสี และต้านทานการกัดกร่อนของสารเคมีได้ดี ที่สำคัญชั้นเคลือบกลุ่มนี้ยังมีสีเฉพาะตัวที่สวยงาม โดยในช่วงแรกชั้นเคลือบที่ได้รับความสนใจคือ ไทเทเนียมไนไตรด์เนื่องจากมีความแข็งสูงและมีสีทองที่สวยงาม จึงนิยมนำมาใช้ในงานด้านการเคลือบสวยงาม

อย่างไรก็ดีแม้ไทเทเนียมไนไตรด์จะมีความแข็ง และสีทองที่สวยงาม แต่ก็ยังมีข้อจำกัดคือการเตรียมชั้นเคลือบไทเทเนียมไนไตรด์ทำได้ค่อนข้างยากโดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าต้องการให้ได้สีทองที่สวยงาม ดังนั้นหากต้องการใช้งานเฉพาะด้านความแข็ง ชั้นเคลือบของโครเมียมไนไตรด์ก็เป็นตัวเลือกที่น่าสนใจ เพราะมีความแข็งใกล้เคียงไทเทเนียมไนไตรด์แต่เตรียมได้ง่ายกว่า ทำให้โครเมียมไนไตรด์เป็นอีกตัวเลือกหนึ่งที่น่าสนใจสำหรับงานด้านการเคลือบแข็ง อย่างไรก็ตามถึงแม้ชั้นเคลือบหรือฟิล์มบางของธาตุสองชนิดจะมีสมบัติด้านความแข็งที่น่าสนใจ แต่ก็ยังมีข้อจำกัดบางประการ เกี่ยวกับการเสื่อมสภาพเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูง โดยเฉพาะการใช้งานในลักษณะการเจาะกัด ตัด กลึง ที่อุณหภูมิทำงานสูงกว่า  $600^{\circ}\text{C}$  เนื่องจากออกซิเจนในบรรยากาศรอบชิ้นงานจะแพร่เข้าสู่ชั้นของฟิล์มบางเกิดเป็นออกไซด์แทรกตัวในชั้นฟิล์ม ซึ่งส่งผลให้ฟิล์มหลุดลอกจากชิ้นงานที่เคลือบส่งผลให้อายุการใช้งานลดลงในที่สุด (Barshilia et al., 2007)

ทั้งนี้แนวทางหนึ่งในการแก้ปัญหาดังกล่าวของโครเมียมไนไตรด์ทำได้โดยการเพิ่มอะตอมของธาตุบางชนิด เช่น อะลูมิเนียม (Al) ซิลิกอน (Si) หรือเซอร์โคเนียม (Zr) เข้าไปในโครงสร้างของโครเมียมไนไตรด์ ทำให้เกิดเป็นชั้นเคลือบของสารประกอบของธาตุสามชนิด (Ternary Coating) เช่น CrAlN, CrSiN และ CrZrN โดยชั้นเคลือบกลุ่มนี้มีสมบัติเชิงกล และสมบัติต้านทานการเกิดออกซิเดชันดี (Xingrun et al., 2018) โดยเฉพาะอย่างยิ่งชั้นเคลือบโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ (CrAlN) (Wang, Zhang, Wood, Wang, & Xue, 2010) เพราะสามารถต้านทานการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงถึง  $800^{\circ}\text{C}$  เนื่องจากไอออนของโครเมียม และอะลูมิเนียมที่กระจายตัวในเนื้อฟิล์มจะฟอร์มตัวเป็นสารประกอบออกไซด์ ซึ่งช่วยยับยั้งการแพร่ของออกซิเจนที่จะเข้าสู่ฟิล์มบาง อีกทั้งยังมีความแข็งสูงกว่าโครเมียมไนไตรด์ เนื่องจากอะตอมของอะลูมิเนียมซึ่งมีขนาดเล็กกว่าอะตอมของโครเมียมจะเข้าไปแทนที่อะตอมของโครเมียม ซึ่งช่วยยับยั้งหรือขัดขวางการเคลื่อนที่ของอะตอมทำให้โครงสร้างของฟิล์มบางมีความหนาแน่น และแข็งแรงขึ้นทำให้ชิ้นงานที่เคลือบฟิล์มนี้มีความทนทานต่อการใช้งานมากขึ้น (Lv et al., 2012)

สำหรับการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์นั้นสามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีหนึ่งที่มีประสิทธิภาพ และได้รับความสนใจคือ การเคลือบด้วยไอกายภาพ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การเคลือบด้วยวิธีสปีดเตอริง ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 3 กลุ่มตามชนิดของเป้าสารเคลือบที่ใช้ในการเคลือบดังนี้คือ (1) กลุ่มที่ใช้เป้าสารเคลือบแบบร่วม (Co-target) วิธีนี้เป็นการเคลือบที่ใช้เป้าสารเคลือบ และภาคจ่ายไฟฟ้าแรงสูงแยกกันอย่างละชุดทำงานพร้อมกัน ทำให้การเคลือบวิธีนี้สามารถควบคุมอัตราส่วนหรือสัดส่วนของปริมาณสารเคลือบในฟิล์มได้ค่อนข้างง่ายตามที่ต้องการ (Tlili, Nouveau, Walock, Nasri, & Ghrib, 2012) (2) กลุ่มที่ใช้เป้าสารเคลือบแบบ โมเสก (Mosaic target) เป้าสารเคลือบชนิดนี้ทำได้โดยใช้โลหะชนิดหนึ่งตัดให้มีขนาดต่าง ๆ แล้วอัดฝังในโลหะอีกชนิดหนึ่งที่เป็นเนื้อหลักเพื่อให้เป็นเป้าสารเคลือบชิ้นเดียว วิธีนี้สามารถแปรค่าอัตราส่วนของเป้าสารเคลือบได้แต่ยังยุ่งยากในการจัดทำเป้าสารเคลือบที่มีลักษณะเฉพาะตัว (Zhao, Mei, Dong, & Li, 2006) และ (3) กลุ่มที่ใช้เป้าสารเคลือบแบบอัลลอย (Alloy target) เป้าสารเคลือบนี้ทำได้โดยผสมสารเคลือบที่ต้องการชนิดต่าง ๆ ในอัตราส่วนที่ต้องการแล้วนำมาอัดขึ้นรูปเป็นเป้าสารเคลือบชิ้นเดียวด้วยวิธีทางโลหะวิทยา (Khamseh et al., 2008)

ทั้งนี้ช่วงเวลาที่ผ่านมานงานวิจัยเกี่ยวกับการเตรียมฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ส่วนใหญ่ใช้เป้าสารเคลือบแบบร่วม และเน้นศึกษาผลของตัวแปรการเคลือบที่มีต่อลักษณะเฉพาะและสมบัติของฟิล์ม แต่การวิจัยที่ใช้เป้าสารเคลือบแบบอัลลอยสำหรับเคลือบฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ยังมีน้อยมาก อีกทั้งยังพบว่าการเตรียมฟิล์มชนิดนี้ส่วนใหญ่ต้องมีการให้ความร้อนหรือสก็๊ปปาแอสแก้วสุดรองรับเพื่อให้ฟิล์มมีโครงสร้างตามต้องการ (Lv et al., 2012) นอกจากนี้ลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่เคลือบได้ยังขึ้นกับตัวแปรหรือเงื่อนไขในการเคลือบ ดังนั้นหากมีการปรับเปลี่ยนเงื่อนไขการเคลือบ เช่น กำลังไฟฟ้า ความดัน หรืออัตราไหลแก๊ส ฯลฯ ก็อาจทำให้ฟิล์มที่เตรียมได้มีสมบัติที่ต่างไป (Musil, Baroch, Viček, Nam, & Han, 2005) ดังนั้นการเคลือบฟิล์มโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอริงจากเป้าสารเคลือบแบบอัลลอย จึงจำเป็นต้องมีการศึกษาการควบคุมเงื่อนไขหรือพารามิเตอร์ที่ใช้ในกระบวนการเคลือบเป็นอย่างดี

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นการรายงานผลการศึกษาด้านเทคนิค และขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอริงจากเป้าสารเคลือบแบบอัลลอยที่อุณหภูมิห้อง โดยไม่ให้ความร้อน และสก็๊ปปาแอสแก้วสุดรองรับ โดยมีวัตถุประสงค์หลักเพื่อศึกษาผลของพารามิเตอร์การเคลือบต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่เคลือบได้ ซึ่งได้แก่ โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค องค์ประกอบธาตุทางเคมี และความแข็งของฟิล์มบาง ด้วยเทคนิค XRD, FE-SEM, EDS และ Nanoindentation เพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับงานวิจัยต่อไป



## วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาการเตรียมฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์โครงสร้างนาโนที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเป่าสารเคลือบแบบอัลลอย
2. เพื่อศึกษาผลของพารามิเตอร์การเคลือบต่อโครงสร้างและความแข็งของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้

## ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย

ทำให้ทราบขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์โครงสร้างนาโนที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเป่าสารเคลือบแบบอัลลอย และทราบผลของพารามิเตอร์การเคลือบที่มีต่อลักษณะเฉพาะ และความแข็งของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์เพื่อใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับงานวิจัยต่อไป

## ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของพารามิเตอร์การเคลือบต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์โครงสร้างนาโนที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเป่าสารเคลือบแบบอัลลอย ซึ่งเคลือบบนวัสดุรองรับคือ แผ่นซิลิกอน โดยตัวแปรที่ศึกษาคือ อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน และกระแสไฟฟ้า ในส่วนของการวิเคราะห์ ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางที่จะศึกษาคือ โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค องค์ประกอบธาตุทางเคมี และความแข็งของฟิล์มบาง ด้วยเทคนิค XRD, FE-SEM, EDS และ Nanoindentation ตามลำดับ

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### ฟิล์มบางและกระบวนการเคลือบฟิล์มบาง

ฟิล์มบาง คือ กลุ่มของอะตอมที่จับตัวรวมกันเป็นชั้นบาง ๆ วางตัวอยู่บนผิววัสดุรองรับ โดยถ้าเป็นการใช้สมบัติเชิงผิว (Surface properties) เรียกฟิล์มชนิดนั้นว่า “ฟิล์มบาง” แต่ถ้าเป็นการใช้สมบัติเชิงปริมาตร (Bulk properties) เรียกฟิล์มชนิดนั้นว่า “ฟิล์มหนา” จะเห็นว่าฟิล์มเดียวกัน อาจเป็น “ฟิล์มบาง” หรือ “ฟิล์มหนา” ก็ได้ขึ้นกับลักษณะการใช้งานเป็นหลัก (Bunshah, 1994)

ปัจจุบันมีการนำฟิล์มบางมาใช้งานด้านต่าง ๆ มากมาย เช่น งานด้านอิเล็กทรอนิกส์ มีการนำฟิล์มบางมาใช้ทำเป็น ฟิล์มของสารกึ่งตัวนำ ฟิล์มตัวนำ และฟิล์มตัวต้านทาน หรือใช้ในงานด้านทัศนศาสตร์ มีการนำฟิล์มบางมาใช้เคลือบกันสะท้อนสำหรับกระจก และเลนส์กระจก สะท้อนแสง กระจกสะท้อนความร้อนหรือ ใช้ในงานด้านการเคลือบแข็ง โดยเคลือบฟิล์มบางในกลุ่มไนไตรด์บนดอกสว่าน มีดกลึง สำหรับใช้ในงาน เจาะ ตัด กัด กลึง หรือ ใช้ในการเคลือบสวยงาม สำหรับอัญมณีหรือ เครื่องประดับให้มีสีสันสวยงามตามต้องการ เป็นต้น

สำหรับกระบวนการเคลือบฟิล์มบางนั้น Bunshah (1994) ได้ให้ความหมายไว้ดังนี้ การเคลือบฟิล์มบาง หมายถึง การเรียงตัวโดยการสะสมพอกพูน (Deposition) ของสารเคลือบในลักษณะอะตอมเดี่ยวบนผิวหน้าของวัสดุรองรับจนเกิดเป็นชั้นของสารเคลือบที่มีความหนาในระดับนาโนเมตร การเคลือบฟิล์มบางอาจทำได้จากกระบวนการทางเคมีหรือกระบวนการทางฟิสิกส์ ทั้งนี้กระบวนการเคลือบฟิล์มบางมีขั้นตอนสำคัญ 3 ขั้นตอน (Smith, 1995) ดังนี้คือ

1. การสร้างสารเคลือบ (Source) อาจอยู่ในรูปของ ของแข็ง ของเหลว ไอ หรือแก๊ส แต่สารเคลือบขณะเคลือบจะอยู่ในรูปของไอระเหย ซึ่งวิธีการที่ทำให้สารเคลือบกลายเป็นไอระเหยสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การให้ความร้อนหรือการระดมยิงด้วยอนุภาคที่มีพลังงานสูง เป็นต้น

2. การเคลื่อนย้ายสารเคลือบมายังวัสดุรองรับในภาวะสุญญากาศ (Transport) ไอระเหยของสารเคลือบอาจเคลื่อนที่เป็นเส้นตรงไปยังวัสดุรองรับ

3. การสะสมพอกพูน (Deposition) เป็นการควบแน่นของสารเคลือบบนผิวของวัสดุรองรับ โดยสารเคลือบจะเปลี่ยนจากสถานะไอเป็นของแข็ง และสะสมพอกพูนโตขึ้นเป็นชั้นฟิล์มบางบนวัสดุรองรับ คุณภาพของชั้นฟิล์มบางขึ้นกับเงื่อนไขของวัสดุรองรับหรือการทำปฏิกิริยาของสารเคลือบกับวัสดุรองรับ ความสะอาดของผิววัสดุรองรับ ตลอดจนพลังงานที่ใช้ในการเคลือบ

## การเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ

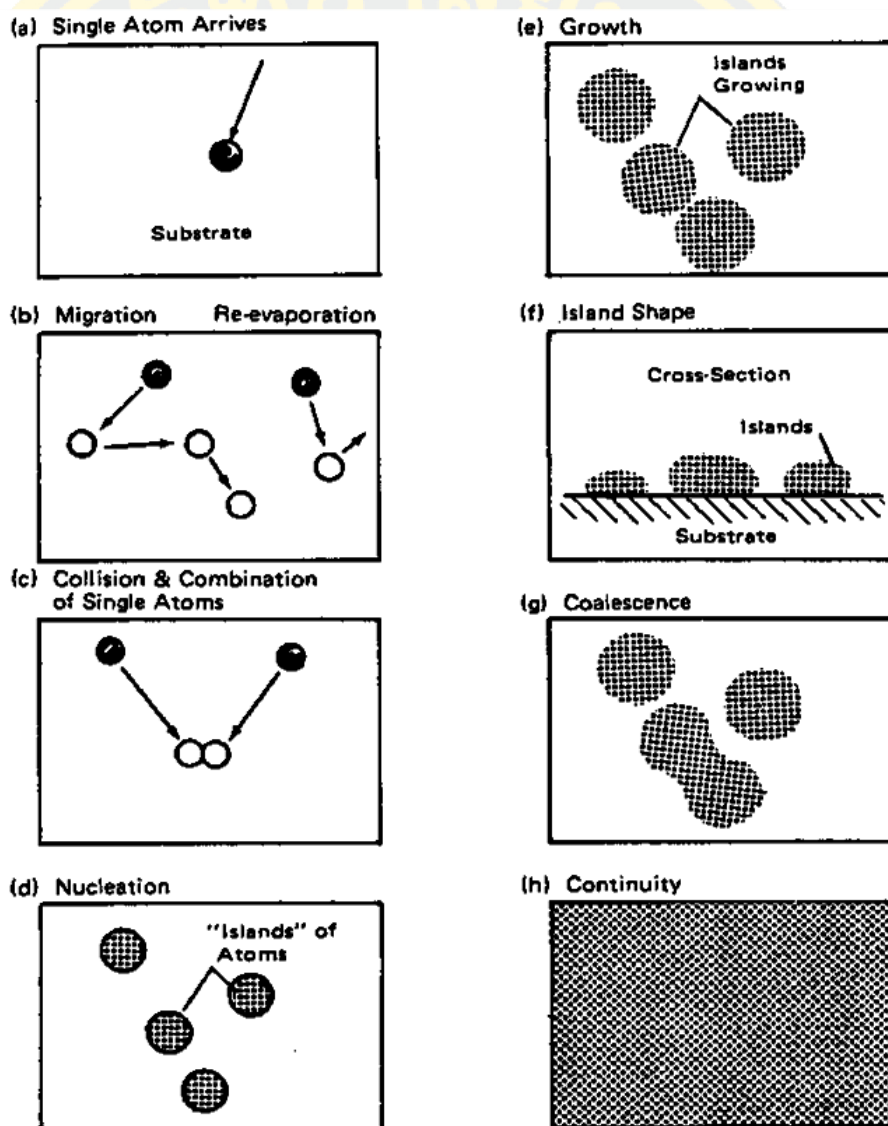
การเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศแบ่งเป็น 2 กลุ่ม (Wasa & Hayakawa, 1992) ได้แก่ การเคลือบด้วยกระบวนการทางเคมี (Chemical process) วิธีนี้ใช้ปฏิกิริยาเคมีในการสังเคราะห์สารเคลือบ และการเคลือบด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์ (Physical process) วิธีนี้ใช้หลักการทางฟิสิกส์ ทั้งนี้การเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์ แบ่งได้เป็น 2 วิธีหลัก ๆ (Wasa & Hayakawa, 1992; พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนิศธา รัตน์ะ, 2547) คือ

1. การเคลือบด้วยวิธีระเหยสาร (Evaporation) ทำได้โดยการให้ความร้อนที่มากพอจนทำให้สารเคลือบกลายเป็นไอ ฟุ้งกระจายไปกระทบกับวัสดุรองรับที่มีอุณหภูมิเหมาะสมแล้วเกิดการควบแน่น และพอกพูนโตเป็นชั้นของฟิล์มบาง การให้ความร้อนในการระเหยสารเคลือบทำได้หลายวิธี แต่ที่นิยมคือการให้ความร้อนด้วยไฟฟ้าจากหลอดต้านทาน
2. การเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริง (Sputtering) เป็นการทำให้อะตอมหลุดจากผิวของวัสดุ โดยการชนของอนุภาคพลังงานสูง โดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงาน และโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิวสารเคลือบ เนื่องจากไอออนที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริงจะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงกว่าวิธีระเหยสาร เมื่อกระทบวัสดุรองรับจะฝังตัวในเนื้อวัสดุมากกว่าวิธีระเหยสาร ดังนั้นการเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริงจะทำให้การยึดเกาะระหว่างสารเคลือบกับวัสดุรองรับดีกว่า

## การก่อเกิดฟิล์มบาง

Chapman (1980) อธิบายการก่อเกิดฟิล์มบาง (Growth of thin film) จากการเคลือบในสุญญากาศดังนี้ คือ เมื่อสารเคลือบจากเป่าสารเคลือบเคลื่อนมาถึงผิวของวัสดุรองรับ สารเคลือบส่วนใหญ่ที่กระทบผิวหน้าของวัสดุรองรับจะอยู่ในรูปของอะตอม (ภาพที่ 1 (a)) โดยพลังงานพันธะ (Bonding energy) ระหว่างอะตอมของสารเคลือบกับวัสดุรองรับ และอุณหภูมิของวัสดุรองรับเป็นตัวกำหนดความสามารถในการแพร่ (Diffusion) ของสารเคลือบบนผิวหน้าของวัสดุรองรับ อะตอมสารเคลือบจะกระทบผิววัสดุรองรับในตำแหน่งการดูดซับ (Adsorption site) ทำให้เกิดการเกาะติด และถ้ามีพลังงานมากพออาจข้ามไปยังบริเวณที่อยู่ติดกันหรือหลุดจากตำแหน่งนั้นไป (ภาพที่ 1 (b)) ทั้งนี้อะตอมสารเคลือบอาจเกิดการระเหยกลับ และรวมตัวกันระหว่างอะตอมที่มีการแพร่ด้วยกัน เมื่ออะตอมของสารเคลือบรวมตัวกันอาจเกิดเป็นอะตอมคู่ (ภาพที่ 1 (c)) ซึ่งมีความเสถียรมากกว่าอะตอมเดี่ยว (Single atom) การรวมตัวกันของอะตอมขึ้นกับความหนาแน่นของอะตอมเดี่ยว และอัตราเคลือบ (Deposition rate) อะตอมคู่อาจรวมตัวกับอะตอมเดี่ยวอื่นแล้วกลายเป็นสามอะตอม (Triplets) หรือสี่อะตอม (Quadruplets) หรืออื่น ๆ ลักษณะเช่นนี้เรียกว่า สภาวะการเกิดนิวเคลียส (ภาพที่ 1 (d)) ทำให้ได้กลุ่มอะตอมกึ่งเสถียร (Quasi-stable) จากนั้นกลุ่มอะตอมจะโตขึ้น เรียกว่า

การโตเป็นกลุ่มก้อน หรือการโตในลักษณะคล้ายเกาะ (Island growth) ช่วงนี้ขนาดของกลุ่มอะตอม มีขนาดใหญ่ขึ้น (ภาพที่ 1 (e) และ 1 (f)) การโตของกลุ่มอะตอมจะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องจนขอบของแต่ละกลุ่มอะตอมเคลื่อนมาชน และเริ่มรวมตัวกัน เรียกว่า การรวมกันเป็นก้อนของกลุ่มอะตอม (Agglomeration หรือ Coalescence) (ภาพที่ 1 (g)) อะตอมมีพฤติกรรมคล้ายของเหลว (Liquid-like behavior) การรวมกันเป็นก้อนของกลุ่มอะตอมลักษณะนี้จะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องจนเชื่อมต่อกัน (ภาพที่ 1 (h)) ลักษณะผิวของฟิล์มบางขณะเกิดการรวมกลุ่มอะตอมจะดูคล้ายเนินเขาและหุบเขา

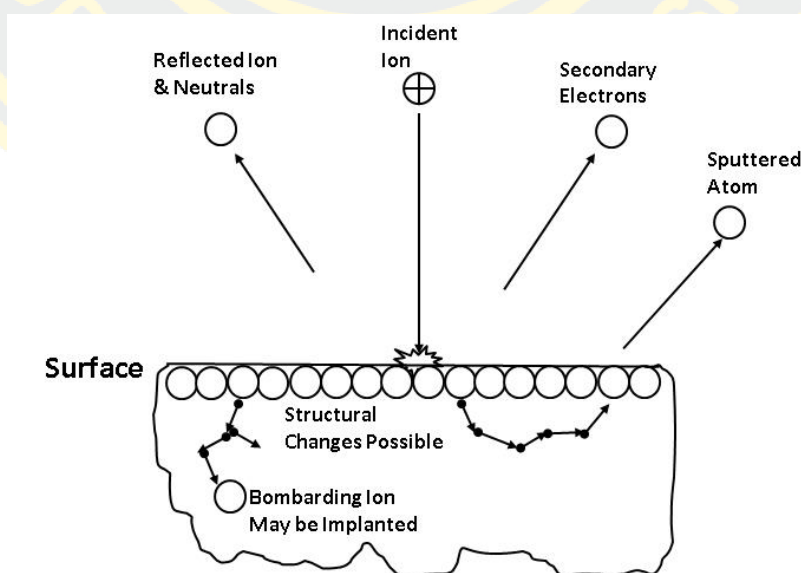


ภาพที่ 1 การก่อเกิดฟิล์มบาง  
(Chapman, 1980)

## การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริง

กระบวนการสปัตเตอริง (Sputtering processes) คือ การทำให้อะตอมของวัสดุหลุดออกจากผิวหน้าของวัสดุเนื่องจากการชนของอนุภาคพลังงานสูง จนทำให้มีเกิดการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคเข้าชนกับอะตอมที่ผิววัสดุ ทั้งนี้เมื่อไอออนพลังงานสูงวิ่งชนผิวหน้าวัสดุจะเกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ (ภาพที่ 2) ดังนี้คือ (Maissel & Glang, 1970; อัมพล ทีฆบุตร, 2559)

1. การสะท้อนที่ผิวหน้าของไอออน (Reflected ion and neutral) ไอออนอาจสะท้อนจากผิวหน้าในรูปของอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้าจากการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ผิวเป้าสารเคลือบ
2. การปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สอง (Secondary electron emission) การชนของไอออนอาจทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองจากเป้าถ้าไอออนมีพลังงานสูงพอ
3. การฝังตัวของไอออน (Ion implantation) ไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบนั้นอาจฝังตัวลงในสารเคลือบ โดยความลึกของการฝังตัวจะแปรผันโดยตรงกับพลังงานไอออน
4. การเปลี่ยนโครงสร้างของผิวหน้าเป้าสารเคลือบ (Target material structure) การชนของไอออนบนผิวสารเคลือบทำให้เกิดความบกพร่องของผลึก และเกิดการเรียงตัวของอะตอมที่ผิวสารเคลือบใหม่
5. การสปัตเตอริง (Sputter) การชนของไอออนอาจทำให้เกิดกระบวนการชนกันแบบต่อเนื่องระหว่างอะตอมของเป้าสารเคลือบ ทำให้เกิดการปลดปล่อยอะตอมออกมาซึ่งเรียกว่ากระบวนการสปัตเตอริง

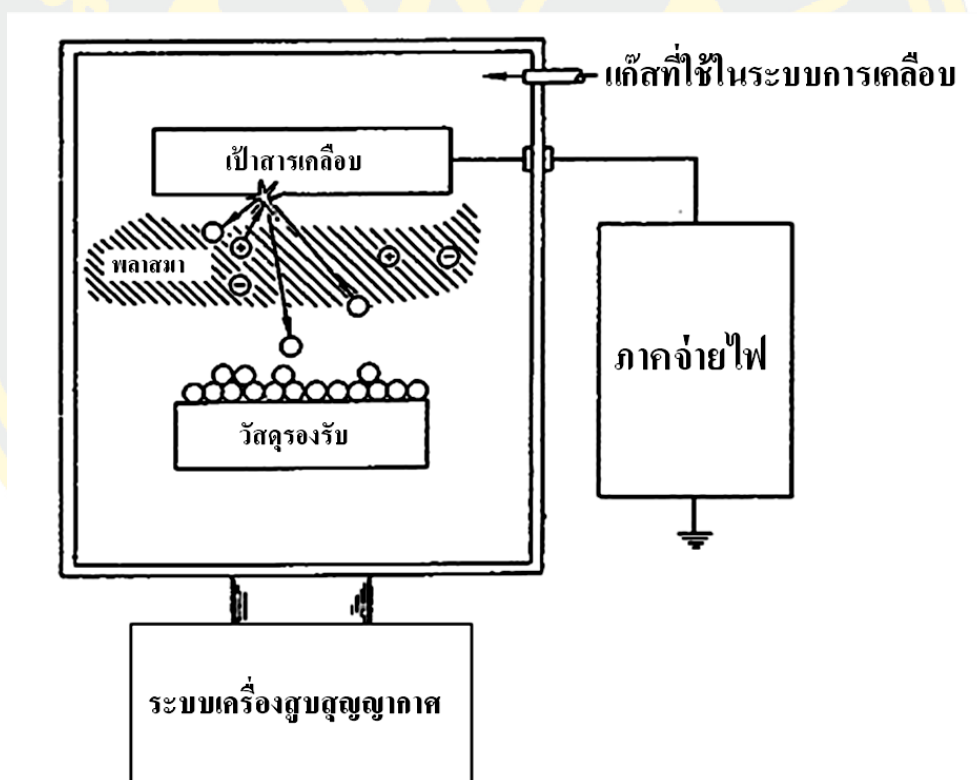


ภาพที่ 2 อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับพื้นผิววัสดุ

(Chapman, 1980)

สำหรับองค์ประกอบพื้นฐานของเครื่องเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอร์ริงแสดง  
 ดังภาพที่ 3 ซึ่งต้องมีองค์ประกอบพื้นฐานอย่างน้อย 3 ส่วน ได้แก่

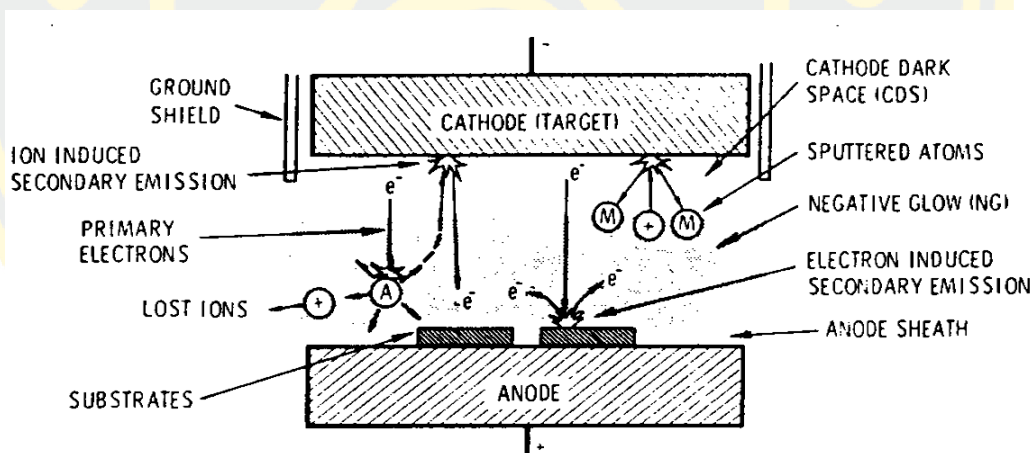
1. สารเคลือบ ซึ่งทำหน้าที่เป็นเป้า สำหรับให้อิออนพลังงานสูงวิ่งเข้าชนจนมีการ  
 ปลดปล่อยอะตอมของสารเคลือบลงเคลือบบนวัสดุรองรับ
2. อนุภาคพลังงานสูง ซึ่งวิ่งชนเป้าสารเคลือบแล้วทำให้อะตอมของเป้าสารเคลือบ  
 หลุดออกมา ซึ่งนิยมใช้เร่งไอออนของแก๊สในสนามไฟฟ้าเป็นอนุภาควิ่งชนเป้าสารเคลือบซึ่งให้  
 อัตราการปลดปล่อยเป้าสารเคลือบสูงเพียงพอกับความต้องการ
3. การผลิตอนุภาคพลังงานสูงอย่างต่อเนื่อง ทำได้หลายวิธี เช่น การใช้ลำอนุภาคจาก  
 ปืนไอออน ที่มีปริมาณการผลิตไอออนในอัตราสูง หรือผลิตจากกระบวนการ โกลว์ดีสชาร์จ แต่ใน  
 ระดับอุตสาหกรรมนิยมใช้กระบวนการ โกลว์ดีสชาร์จในการผลิตอนุภาคพลังงานสูงมากกว่า



ภาพที่ 3 องค์ประกอบพื้นฐานของระบบเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง  
 (อำพล ชีฆมนูตร, 2559)

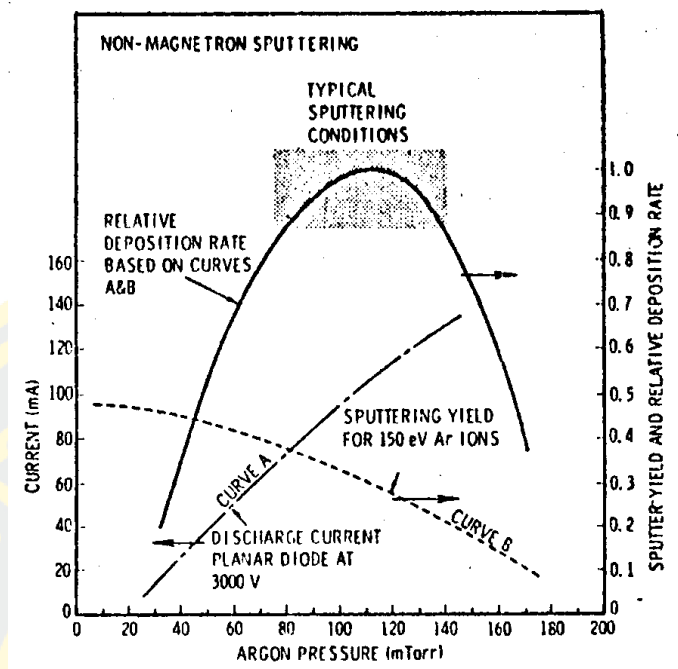
## ระบบเคลือบฟิล์มบางแบบดีซีสเปตเตอริง

ระบบเคลือบแบบดีซีสเปตเตอริง (ภาพที่ 4) ประกอบด้วยคาโทด คือ เป้าสารเคลือบ และอานอดใช้เป็นทิวางวัสดุรองรับ ปกติคาโทด และวัสดุรองรับห่างกันประมาณ 4.0-10.0 cm เพื่อป้องกันการสูญเสียอะตอมสารเคลือบที่ผนังของภาชนะสุญญากาศ โดยทั่วไประยะคาร์คสเปช มีค่าประมาณ 1.0 - 4.0 cm โดยอานอดอยู่บริเวณเนกาทีฟโกลว์ ส่วนอุปกรณ์ทำงานอยู่ในช่วง แอบนอร์มอลโกลว์ แก๊สที่ใช้เป็นแก๊สเฉื่อยซึ่งให้ยึดสูง และไม่ทำปฏิกิริยากับเป้าสารเคลือบ ขณะเกิดโกลว์ดีสชาร์จ กระบวนการไอออนไนซ์จะทำให้สภาพโกลว์ดีสชาร์จยังคงอยู่ตลอด และเมื่อความดันลดลงหรือแรงดันไฟฟ้าสูงขึ้น ระยะปลดการชนของอิเล็กตรอนจะสูงขึ้น ทำให้ระยะคาร์คสเปชขยายตัวออก และแหล่งผลิตไอออนในระบบมีปริมาณน้อย กระแสไฟฟ้าจะลดลง และอะตอมที่ถูกสเปตเตอริงมีปริมาณลดลงตามปริมาณของไอออน และกระแสไฟฟ้าในระบบ ที่ความดันต่ำกว่า  $10^{-2}$  mbar ระยะคาร์คสเปชจะยาวกว่าระยะระหว่างอิเล็กโตรด และกระแสไฟฟ้าลดลงสู่ ศูนย์ ทำให้กระบวนการผลิตไอออนสิ้นสุดลง และไม่มีอะตอมหลุดออกจากเป้าสารเคลือบเนื่องจากการสเปตเตอริงอีก (Bunshah, 1994; Smith, 1995; พิเศษฐ์ ลิ้มสุวรรณ และธนิศธา รัตนะ, 2547)



ภาพที่ 4 ระบบสเปตเตอริงแบบดีซีสเปตเตอริง

(Bunshah, 1994)



ภาพที่ 5 ผลของความดันที่มีต่ออัตราเคลือบ ค่าyield และกระแสไฟฟ้าในระบบสปัตเตอร์ริงของนิเกิลที่ใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดที่วางห่างกัน 4.5 cm

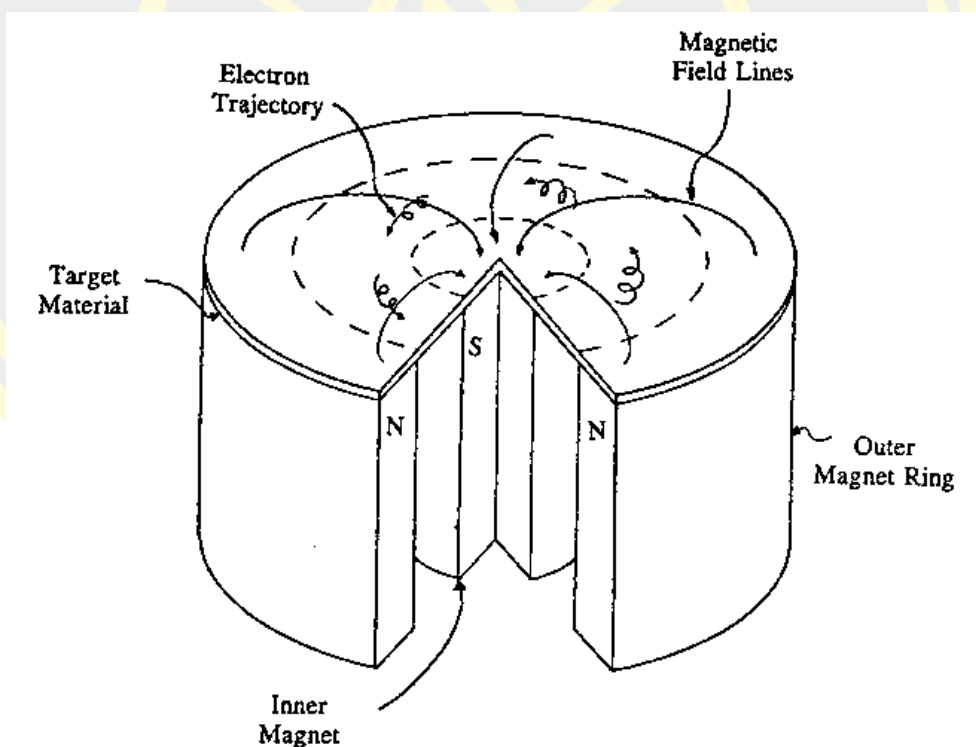
(Vossen & Kerns, 1978)

ขณะที่ความดันสูงขึ้นระยะคาร์คสเปซจะหดสั้นลงบริเวณที่ผลิตไอออนมีปริมาตรสูงขึ้น กระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรเพิ่มขึ้น และกระบวนการสปัตเตอร์ริงเกิดขึ้นในอัตราสูงตามความดัน ดังภาพที่ 5 เส้นกราฟ A ขณะที่ความดันภายในระบบสูงขึ้นระยะปลอดการชนระหว่างโมเลกุลของแก๊สมีค่าลดลง อะตอมสารเคลือบที่หลุดออกจากเป้าจะส่งผ่านเคลือบบนวัสดุรองรับได้ยากจากการชนกับโมเลกุลของแก๊ส และสะท้อนกลับสู่เป้าสารเคลือบหรือสูญเสียดู่นองภาชนะสุญญากาศทำให้ค่าของyield จากการสปัตเตอร์มีค่าลดลง แต่เมื่อความดันสูงขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 5 เส้นกราฟ B แสดงผลรวมระหว่างyield และกระแสไอออนจะทำให้อัตราการเคลือบมีค่าสูงสุดที่ความดันค่าหนึ่ง ทั้งนี้พบว่าการสปัตเตอร์ริงเกิดเมื่อใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดที่วางห่างกัน 4.5 cm ในแก๊สอาร์กอน การเคลือบจะหยุดที่ความดันต่ำกว่า  $2.6 \times 10^{-4}$  mbar และที่ความดันสูงกว่า  $1.6 \times 10^{-5}$  mbar โดยอัตราเคลือบจะมีค่าสูงสุดและลดลงเมื่อความดันสูงเกินค่านี้ ดังนั้นบริเวณที่เหมาะสมกับการสปัตเตอร์ริงคือบริเวณที่ให้อัตราเคลือบสูง และประสิทธิภาพดีที่สุด จากภาพที่ 5 พบว่าความดันที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบคือ  $1.0 \times 10^{-5}$  mbar ความหนาแน่นกระแสประมาณ  $1.0 \text{ mA/cm}^2$  ด้วยอัตราเคลือบ  $0.036 \text{ }\mu\text{m/min}$  ซึ่งเป็นอัตราเคลือบที่ค่อนข้างต่ำในขณะที่ใช้แรงดันไฟฟ้าค่อนข้างสูง (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนัสถา รัตน์, 2547)



### ระบบเคลือบแบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

สำหรับระบบเคลือบแบบดีซีสปัตเตอริง อัตราการเกิดสปัตเตอริงขึ้นกับผลคูณของยิลด์และปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบ ดังนั้นการเพิ่มอัตราการสปัตเตอริงนอกจากการเพิ่มยิลด์แล้ว ยังทำได้โดยการเพิ่มปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ โดยเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรด หรือเพิ่มความดัน ต่อมามีการพัฒนาระบบใหม่เป็น ระบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง (Bunshah, 1994; Smith, 1995; พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนาธิภา รัตนะ, 2547) ระบบนี้มีการเพิ่มสนามแม่เหล็กให้กับคาโทด โดยจ่ายสนามแม่เหล็กให้มีทิศทางกับผิวหน้าเป้าสารเคลือบ และมีทิศตั้งฉากกับสนามไฟฟ้า ซึ่งช่วยเพิ่มระยะทางเดินของอิเล็กตรอนให้ยาวขึ้น โดยอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้ง (ภาพที่ 6) ทำให้การไอออไนซ์เนื่องจากการชนระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมแก๊สเฉื่อยมีค่าสูงขึ้นซึ่งทำให้อัตราการสปัตเตอริงสูงขึ้นด้วย (Bunshah, 1994; Smith, 1995)

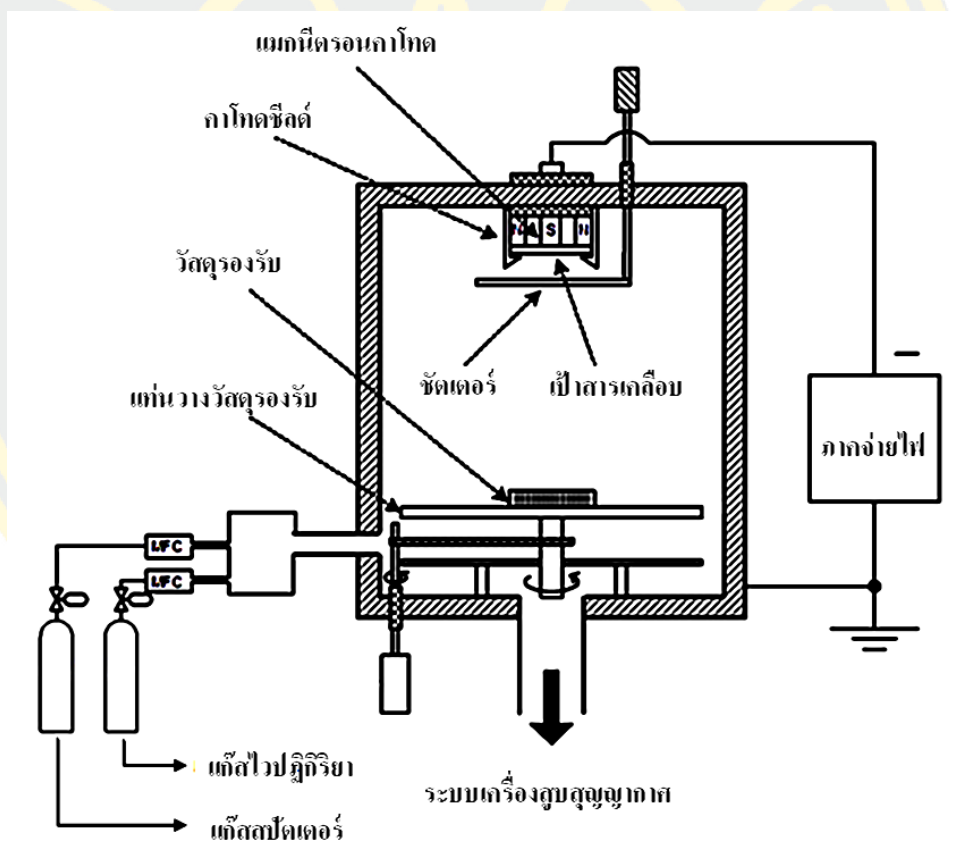


ภาพที่ 6 การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก  
(Rickerby & Matthews, 1991)

## การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีแอทไฟสปัตเตอริง

การเคลือบด้วยวิธีแอทไฟสปัตเตอริง คือ กระบวนการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีสปัตเตอริงที่มีการเพิ่มแก๊สไวปฏิกิริยา (Reactive gas) เข้าไปในกระบวนการเคลือบ เพื่อให้แก๊สไวปฏิกิริยาทำปฏิกิริยากับสารเคลือบเกิดเป็นสารประกอบของฟิล์มบางที่ต้องการ เคลือบบนผิวหน้าของวัสดุรองรับ (ภาพที่ 7) แก๊สที่ใช้ในการเคลือบนี้มี 2 ชนิดคือ

1. แก๊สสปัตเตอริง (Sputtered gas) เป็นแก๊สที่ทำให้เกิดกระบวนการสปัตเตอริง ปกติใช้แก๊สเฉื่อย เช่น แก๊สอาร์กอน
2. แก๊สไวปฏิกิริยา (Reactive gas) เป็นแก๊สที่ทำปฏิกิริยากับอะตอมของสารเคลือบแล้วเกิดเป็นสารประกอบของฟิล์มบางที่ต้องการ เช่น แก๊สไนโตรเจน หรือแก๊สออกซิเจน



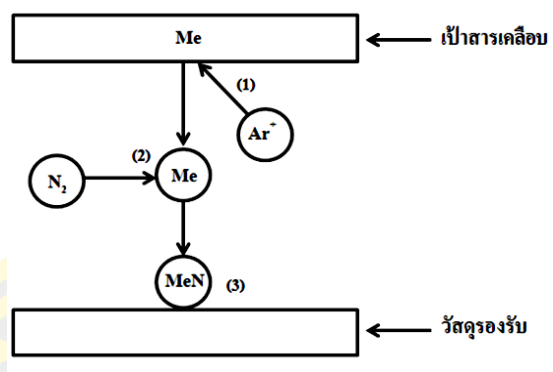
ภาพที่ 7 ระบบการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีแอทไฟสปัตเตอริง  
(อำพล ฑีฆบุตร, 2559)

การเคลือบฟิล์มของสารประกอบด้วยวิธีรีแอคทีฟสปีดเตอริง ทำได้โดยใช้เป้าสารเคลือบที่เป็นโลหะบริสุทธิ์ (Metal; Me) (เหมือนในระบบสปีดเตอริง) และมีการป้อนแก๊สไวปฏิกิริยาที่ต้องการเข้าไปในระบบ เช่น แก๊สไนโตรเจน ( $N_2$ ) เพื่อให้ได้ฟิล์มของสารประกอบโลหะไนไตรด์ หรือ แก๊สอะเซทิลีน ( $C_2H_2$ ) เพื่อให้ได้ฟิล์มของสารประกอบโลหะคาร์ไบด์ เป็นต้น สำหรับการเกิดฟิล์มบางของสารประกอบ (ไนไตรด์ หรือ คาร์ไบด์) (อำพล ทัศนบุตร, 2559) ทั้งนี้การทำปฏิกิริยาของแก๊สไวปฏิกิริยากับอะตอมของเป้าสารเคลือบนั้น อาจเกิดได้ใน 3 ลักษณะคือ

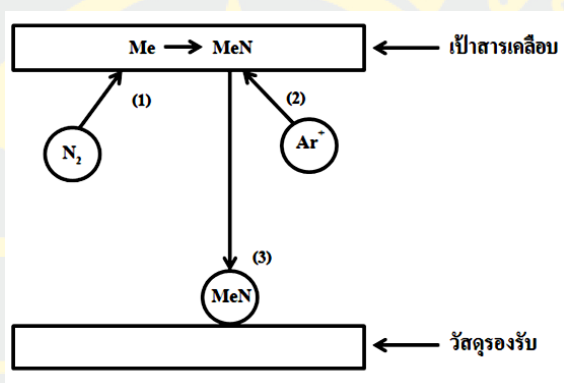
1. การเกิดสารประกอบระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ กรณีนี้อะตอมสารเคลือบถูกสปีดเตอริงออกจากเป้าสารเคลือบ จากนั้นแก๊สไวปฏิกิริยา เช่น แก๊สไนโตรเจนจะทำปฏิกิริยากับอะตอมสารเคลือบระหว่างทางที่วิ่งสู่แผ่นวัสดุรองรับแล้วตกเคลือบบนวัสดุรองรับ (ภาพที่ 8 (a))

2. การเกิดสารประกอบที่ผิวหน้าเป้าสารเคลือบ กรณีนี้เกิดขึ้นเมื่อแก๊สไวปฏิกิริยา เช่น แก๊สไนโตรเจนทำปฏิกิริยากับอะตอมสารเคลือบที่ผิวหน้าเป้าสารเคลือบเป็นสารประกอบไนไตรด์ จากนั้นจึงถูกสปีดเตอริงให้หลุดออกจากหน้าเป้าสารเคลือบด้วยไอออนพลังงานสูงของแก๊สอาร์กอนออกมาเป็นอะตอมสารเคลือบของสารประกอบไนไตรด์ และตกเคลือบลงบนแผ่นวัสดุรองรับ (ภาพที่ 8 (b))

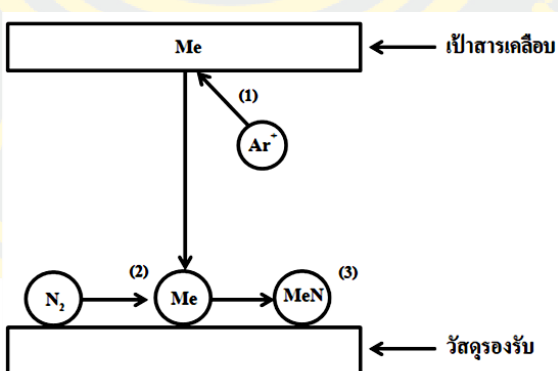
3. การเกิดสารประกอบที่ผิวหน้าวัสดุรองรับ กรณีนี้เกิดขึ้นเมื่อไอออนพลังงานสูงของแก๊สอาร์กอนสปีดเตอริงอะตอมสารเคลือบให้หลุดออกจากหน้าเป้าสารเคลือบ แล้วตกลงบนวัสดุรองรับ จากนั้นแก๊สไวปฏิกิริยา เช่น แก๊สไนโตรเจน เข้ามาทำปฏิกิริยากับอะตอมสารเคลือบเกิดเป็นสารประกอบไนไตรด์ที่ผิวหน้าวัสดุรองรับ (ภาพที่ 8 (c))



(a)



(b)



(c)

ภาพที่ 8 การเกิดสารประกอบไนไตรด์ระหว่างอะตอมสารเคลือบกับแก๊สไนโตรเจน (อำพล ชีมนบุตร, 2559)

(a) ระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ

(b) ที่ผิวหน้าเป้าสารเคลือบ

(c) ที่ผิวหน้าวัสดุรองรับ

## ความแข็งและชั้นเคลือบแข็ง

ความแข็ง (Hardness) หมายถึง สมบัติของวัสดุที่ในการด้านการเปลี่ยนรูปร่างอย่างถาวรที่เกิดจากการกด หรือการขีดข่วน ในอดีตการวัดความแข็งของวัสดุเป็นการวัดเชิงคุณภาพ (Qualitative) ใช้หลักการที่ว่า วัสดุใดแข็งกว่าก็จะทำให้วัสดุที่อ่อนกว่าเกิดรอยได้ และกำหนดหน่วยความแข็งเป็นแบบโมห์สเกล (Mohs scale) ส่วนการวัดความแข็งเชิงปริมาณ (Quantitative) สำหรับบอกความแข็งเป็นตัวเลข ทำได้โดยใช้หัวกด (Indenter) ซึ่งมีหลายวิธีขึ้นกับลักษณะของวัสดุ เช่น กรณีโลหะหรือวัสดุทั่วไป อาจใช้การวัดแบบร็อกเวลล์ (Rockwell) หรือการวัดแบบบริเนลล์ (Brinell) กลุ่มนี้ใช้หัวกดขนาดใหญ่ และการวัดแบบวิกเกอร์ส (Vickers) การวัดแบบนूप (Knoop) หรือการวัดแบบเบิร์กโควิช (Berkowich) หัวกดจะมีขนาดเล็กสำหรับใช้วัดความแข็งของชั้นเคลือบหรือฟิล์มบาง (Boxman, Veprek, Zhitomirsky, & Raveh, 2007; Callister & Rethwisch, 2014)

ชั้นเคลือบแข็งแบ่งเป็น 3 กลุ่มตามค่าความแข็ง คือ กลุ่มชั้นเคลือบแข็ง (Hard coating) เป็นชั้นเคลือบที่มีความแข็งน้อยกว่า 40 GPa กลุ่มชั้นเคลือบแข็งมาก (Superhard coating) เป็นชั้นเคลือบที่มีความแข็งในช่วงประมาณ 40 ถึง ประมาณ 80 GPa และ กลุ่มชั้นเคลือบแข็งยิ่งยวด (Ultrahard coating) เป็นชั้นเคลือบที่มีความแข็งมากกว่า 80 GPa (Musil, 2012)

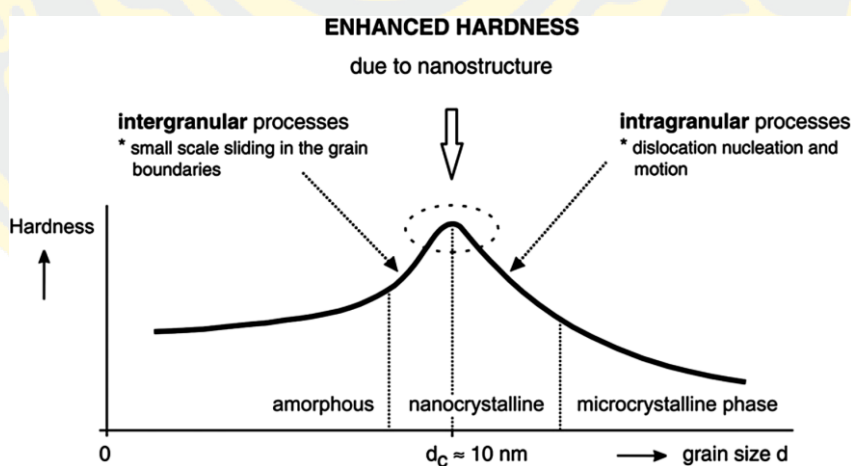
สำหรับชนิดของชั้นเคลือบแข็งอาจแบ่งได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ (Chung & Sproul, 2003) คือ

1. ชั้นเคลือบแข็งอินทรินสิค (Intrinsic hard coating) เป็นชั้นเคลือบที่มีความแข็งตามธรรมชาติ
2. ชั้นเคลือบแข็งวิศวกรรม (Engineered hard coating) เป็นชั้นเคลือบแข็งที่มีสมบัติและโครงสร้างเฉพาะตัว ซึ่งแบ่งเป็น 4 กลุ่มย่อย (Boxman et al., 2007) ดังนี้คือ
  - 2.1 ชั้นเคลือบแข็งในลักษณะฟิล์มบาง (Thin film hard coating) ความแข็งของชั้นเคลือบกลุ่มนี้เกิดจากโครงสร้างและลักษณะพื้นผิวของชั้นเคลือบเปลี่ยนไปทำให้ความแข็งเพิ่มขึ้นได้แก่ ขนาดเกรน ความหนาแน่น ข้อบกพร่องแบบจุดและความเครียดอัดที่สูงมาก
  - 2.2 ชั้นเคลือบแข็งของสารประกอบกลุ่มไนไตรด์ คาร์ไบด์ และโบไรด์ (Multi-component nitride, Carbide, Boride hard coating) ความแข็งของชั้นเคลือบกลุ่มนี้เกิดจากการรวมกันขององค์ประกอบของธาตุในชั้นเคลือบในลักษณะของสารละลายของแข็ง (Solid solution hardening) (Hollek, 1986)
  - 2.3 ชั้นเคลือบแข็งกลุ่มนาโนคอมโพสิต (Nano composite hard coating) เป็นชั้นเคลือบของสารเคลือบกลุ่มไนไตรด์ของโลหะทรานซิชันที่มีเกรนขนาดเล็ก (< 10 nm) และประกอบด้วยผลึกระดับนาโนเมตร หรืออสัณฐานตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป (Musil, 2012)

2.4 ชั้นเคลือบแข็งแบบหลายชั้นที่มีโครงสร้างแบบซูเปอร์แลตทิซ (Multilayer superlattice hard coating) เป็นชั้นเคลือบของสารประกอบกลุ่มไนไตรด์ คาร์ไบด์ และโบไรด์ ที่มีการเคลือบซ้อนทับกันหลายร้อยชั้น แต่ละชั้นมีความหนาในระดับนาโนเมตร ขณะที่ความหนารวมของชั้นเคลือบทั้งหมดอยู่ในระดับไมโครเมตร

สำหรับกลไกที่ทำให้วัสดุมีความแข็ง Musil (2012) ได้สรุปกลไกที่เกี่ยวกับการเพิ่มความแข็งแก่ชั้นเคลือบหรือฟิล์มบางมี 3 กลไกหลักดังนี้ คือ ดิสโลเคชัน (Dislocation) ที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนรูปแบบพลาสติก โครงสร้างระดับนาโนของวัสดุ (Nanostructure) และ แรงเชื่อมแน่นระหว่างอะตอม (Cohesive force)

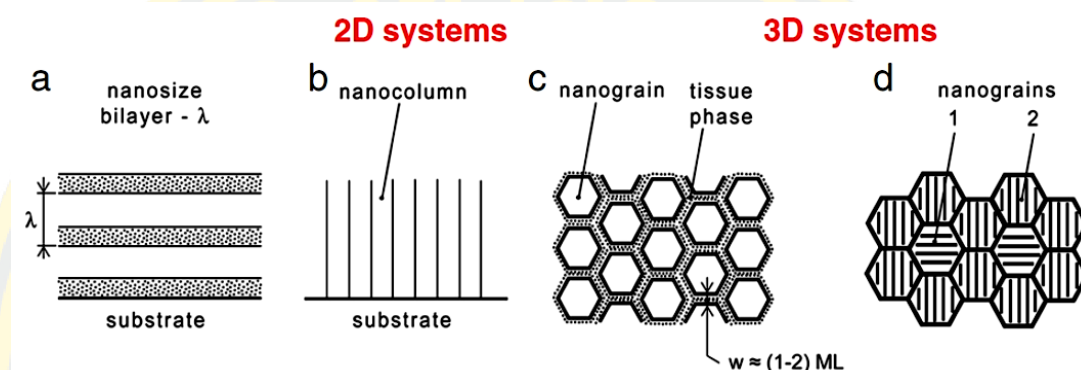
ภาพที่ 9 แสดงความสัมพันธ์ของค่าความแข็ง (H) กับขนาดของเกรน (d) พบว่าความแข็งของฟิล์มบางจะมีค่าสูงสุดเมื่อเกรนมีขนาดประมาณ 10 nm ( $d_c$ ) ซึ่งเป็นค่าวิกฤตของขนาดเกรน ส่วนค่าความแข็งของฟิล์มที่มีขนาดของเกรนใกล้เคียงค่าวิกฤต ประกอบด้วย ส่วนที่มีขนาดของเกรนน้อยกว่าค่าวิกฤต กลไกหลักในการทำให้เกิดความแข็ง คืออันตรกิริยาระหว่างอะตอมที่อยู่รอบเกรน และการไถลเล็กน้อยของขอบเกรนในส่วนที่มีขนาดเกรนมากกว่าค่าวิกฤต กลไกหลักที่ทำให้เกิดความแข็งขึ้นคือดิสโลเคชันของขอบเกรน อธิบายได้ด้วยกฎของ Hall-Petch ซึ่งกล่าวว่าค่าความแข็งทางทฤษฎีจะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดเกรนของวัสดุมีค่าลดลง (Zhao, Li, & Jiang, 2003)



ภาพที่ 9 ความสัมพันธ์ของความแข็งกับขนาดเกรน

(Musil, 2012)

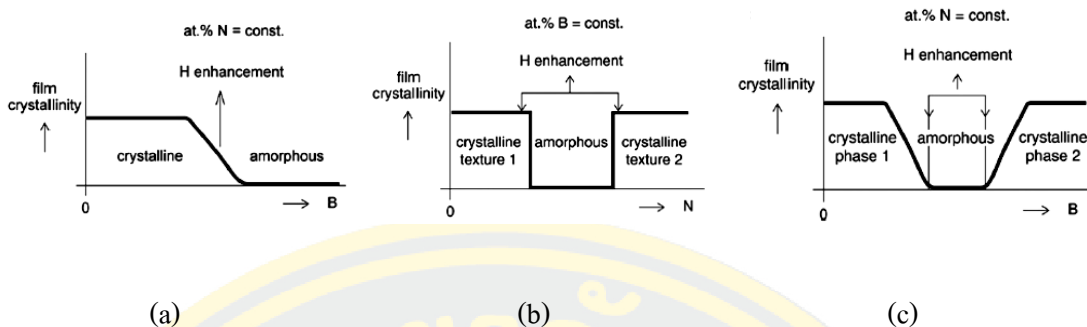
จากรายละเอียดข้างต้นพบว่าโครงสร้างนาโนที่ช่วยในการเพิ่มความแข็งแรงแก่ชั้นเคลือบหรือฟิล์มบางนาโนคอมโพสิตแบ่งได้เป็น 4 แบบ (ภาพที่ 10) คือ โครงสร้างแบบชั้นเคลือบคู่ที่มีความหนาในระดับนาโน ( $\lambda$ ) โครงสร้างแบบคอลัมน์ในระดับนาโน เกรนระดับนาโนที่ล้อมรอบด้วยชั้นบาง ๆ ของสารเคลือบเพียง 1-2 ชั้น และ โครงสร้างแบบผสมของเกรนระดับนาโนที่มีเฟสแตกต่างกันหรือมีการเรียงตัวของผลึกต่างกัน (ภาพที่ 11) (Musil, 2012)



ภาพที่ 10 โครงสร้างนาโนของชั้นเคลือบแบบนาโนคอมโพสิตที่ช่วยเพิ่มความแข็งแรง (Musil, 2012)

- โครงสร้างแบบชั้นเคลือบคู่ที่มีความหนาในระดับนาโน
- โครงสร้างแบบคอลัมน์ในระดับนาโน
- เกรนระดับนาโนที่ล้อมรอบด้วยชั้นบาง ๆ ของสารเคลือบ
- โครงสร้างแบบผสมของเกรนระดับนาโนที่มีการเรียงตัวของผลึกต่างกัน

ชั้นเคลือบที่มีโครงสร้างนาโนเตรียมได้จากเงื่อนไข และกระบวนการที่ต่างกัน ทั้งแบบชั้นเดียวจะเหมือนกรณี โครงสร้างแบบชั้นเคลือบคู่ที่มีความหนาในระดับนาโน (ภาพที่ 10 (a)) โครงสร้างผลึกของฟิล์มจะเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่อง แบ่งได้เป็น 3 ช่วง คือ การเปลี่ยนจากผลึกไปเป็นอสัณฐาน การเปลี่ยนระนาบผลึกของวัสดุชนิดเดียวกัน และการเปลี่ยนเฟสของวัสดุต่างชนิด ดังแสดงในภาพที่ 11 ซึ่งจะเห็นว่าในทุกช่วงการเปลี่ยนแปลงจะสอดคล้องกับองค์ประกอบธาตุที่เหมาะสมซึ่งอาจฟอร์มตัวชั้นเคลือบแบบนาโนคอมโพสิตที่มีโครงสร้างแบบ nc-/a- หรือ nc-/nc- ทั้งนี้โดยสรุปแนวทางการเพิ่มความแข็งแรงให้แก่ชั้นเคลือบนาโนคอมโพสิตสามารถทำได้ 2 วิธี คือ การเพิ่มอะตอมของธาตุที่เหมาะสมเข้าไปในโครงสร้างของวัสดุหลัก และการทำให้เกิดผลึกระดับนาโนจากโครงสร้างแบบอสัณฐาน (Musil, 2012)



ภาพที่ 11 ช่วงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารประกอบ

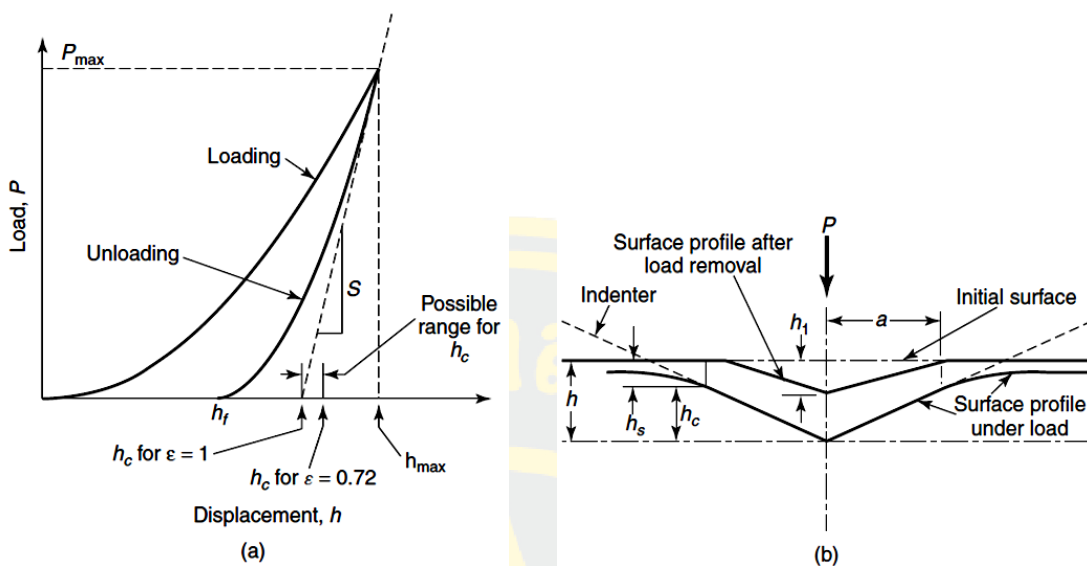
(Musil, 2012)

- (a) การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากผลึกเป็นอสัณฐาน
- (b) การเปลี่ยนทิศของระนาบผลึกของวัสดุชนิดเดียวกัน
- (c) การเปลี่ยนเฟสของผลึกของวัสดุต่างชนิด

สำหรับการวัดความแข็งของชั้นเคลือบหรือฟิล์มบางที่มีความหนาในระดับนาโนเมตรนั้น (วิลาสินี สุทร, 2541) อธิบายว่า การวัดความแข็งของฟิล์มบางที่มีความหนาในระดับนาโนต้องใช้เทคนิคการกดระดับนาโนเมตร (Nanoindentation technique) เทคนิคนี้เป็นการวัดความแข็งของฟิล์มบางจากรอยกดที่อยู่ในระดับนาโนเท่านั้น นอกจากนี้ยังเป็นเทคนิคที่มีกำลังในการแยกเชิงระยะสูง (High spatial resolution) คือ น้อยกว่า 1 ตารางไมครอน

การวัดความแข็งเริ่มจากการกดผิวหน้าของฟิล์มบางด้วยหัวกดเพชร ช่วงแรกฟิล์มจะเกิดการเปลี่ยนรูปแบบยืดหยุ่น (Elastic deformation) หลังจากนั้นฟิล์มจึงจะมีการเปลี่ยนรูปแบบถาวร (Plastic deformation) หัวกดจะถูกกดด้วยแรง และระยะความลึกของการกดที่กำหนดและจะค้างหัวกดไว้ชั่วขณะ จากนั้นจึงถอยหัวกดจากฟิล์มซึ่งเป็นช่วงที่เลิกหรือลดการให้แรงกด (Unload) ทั้งนี้การเปลี่ยนรูปแบบยืดหยุ่นจะกลับคืนรูปเดิม (Recovery) (ภาพที่ 12)





ภาพที่ 12 กราฟของแรงกดที่เป็นฟังก์ชันของระยะความลึกในการกด (Mitchell, 2004)

ความแข็งของวัสดุหาได้จาก กราฟระหว่างแรงกด (Load) กับระยะที่หัวกดเคลื่อนที่เข้าไปในเนื้อของชั้นเคลือบหรือฟิล์ม (Displacement) ซึ่งรวมถึงสมบัติการยืดหยุ่น และการคืบ (Elastic and creep properties) ของฟิล์มด้วย ทั้งนี้จากนิยาม การวัดความแข็ง หมายถึงการวัดความต้านทานการเปลี่ยนรูปเฉพาะที่ (Local deformation) ซึ่งนิยามได้เป็น

$$H = P_{max} / A \tag{1}$$

เมื่อ  $P_{max}$  คือ แรงกดหรือภาระสูงสุดที่ใช้การกด และ  $A$  คือ พื้นที่ภาพฉาย (Projected area) ของรอยกดที่เกิดขึ้นในฟิล์มหลังการกด ซึ่งหาได้จากฟังก์ชันพื้นที่  $F(h) = 24.5 h^2$  และการหาค่าความลึก ณ ตำแหน่งที่มีการกดที่ค่าแรงกดสูงสุด (ภาระสูงสุด) สามารถหาได้จากสมการ (2) คือ

$$h_c = h_{max} - [\epsilon P_{max} / (dP / dh)] \tag{2}$$

ความลึกของรอยกดบนฟิล์ม มีผลโดยตรงต่อการวัดค่าความแข็ง บริเวณที่เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปแบบถาวรของรอยกดอาจกินพื้นที่ลงไปจนถึงเนื้อวัสดุรองรับ ทำให้ค่าที่วัดได้ไม่ใช่ค่าที่แท้จริงของฟิล์ม และจากกฎ ‘A Rule of Thumb’ ซึ่งกล่าวว่า ความลึกของการกดต้องมีค่าเท่ากับ 1 ใน 10 ของความหนาของฟิล์ม เพื่อลดอิทธิพลของความแข็งของวัสดุรองรับต่อฟิล์ม

## โลหะผสมและสารประกอบ

ข้อได้เปรียบที่สำคัญของกระบวนการสเปตเตอริง คือ องค์ประกอบของฟิล์มที่ได้จะมีแนวโน้มเหมือนกับองค์ประกอบของเป้าสารเคลือบ แบ่งเป็น

1. เป้าสารเคลือบจะต้องเก็บหรือรักษาไว้ในสภาพอากาศที่เย็นพอ เพื่อหลีกเลี่ยงการแพร่กระจายของสารปนเปื้อนหรือสิ่งเจือปนที่จะเข้าไปในเป้าสารเคลือบ

2. เป้าสารเคลือบต้องไม่แตก หรือแยกออกจากกันเป็นส่วนๆ

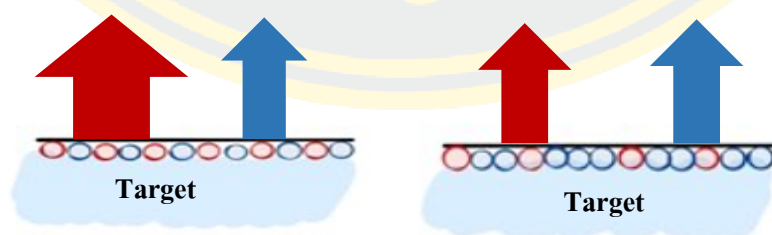
3. ไม่มีการปนเปื้อนของสารที่ทำให้เกิดปฏิกิริยา

4. การเคลื่อนย้ายขององค์ประกอบของแก๊สจะเหมือนกัน

5. ค่าสัมประสิทธิ์การยึดติดขององค์ประกอบบนพื้นผิววัสดุมีค่าเท่ากัน

เป้าสารเคลือบสามารถขึ้นรูปได้จาก การหล่อ (Casting) หรือนำผงไปอัดแล้วให้ความร้อนนอกจากนี้ เป้าสารเคลือบแบบคอมโพสิต ยังสามารถขึ้นรูปได้จากการอัดลวด แถบ หรือแผ่นวัสดุหนึ่งทับไปบนเป้าสารเคลือบของอีกรวัสดุหนึ่ง

รายละเอียดของปฏิกิริยาพื้นผิวหรือ ไอออนกับวัสดุที่มีหลายองค์ประกอบนั้นค่อนข้างซับซ้อน และเข้าใจได้ยากพิจารณาในกรณีวัสดุเนื้อเดียวที่เป็นสารตั้งต้นซึ่งประกอบไปด้วยสปีชีส์ที่มีอิเล็กตรอนเฉพาะ หรือมีมวลที่แตกต่างกันเมื่อเริ่มการสเปตเตอริงจากเป้าสารเคลือบดังกล่าว โดยทั่วไปฟลักซ์ที่ถูกสเปตเตอร์ออกไปจะมีองค์ประกอบธาตุชนิดใดชนิดหนึ่งจำนวนมาก องค์ประกอบของผิวที่เปลี่ยนไปยังคงมีการเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งผลคูณระหว่างอิเล็กตรอนของการสเปตเตอร์ และความเข้มข้นของผิววัสดุเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของเป้าสารเคลือบดังแสดงในภาพที่ 13 เมื่อเลเซอร์ที่ทำให้เปลี่ยนไปแบบคงที่ฟอรัมตัวขึ้น องค์ประกอบของฟลักซ์ที่ถูกสเปตเตอร์จะเท่ากับองค์ประกอบของเป้าสารเคลือบขนาดใหญ่



ก่อนการปรับสมดุลพื้นผิว

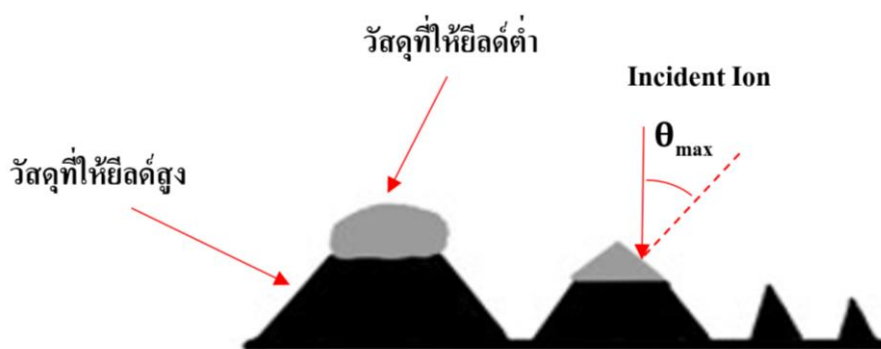
หลังการปรับสมดุลพื้นผิว

ภาพที่ 13 องค์ประกอบพื้นผิวที่เกิดขึ้นระหว่างการสเปตเตอริงของโลหะผสมแบบเฟสเดียว (Bunshah, 1994)

ความหนา และเลขอร์ขององค์ประกอบที่ถูกปรับเปลี่ยนจะขึ้นอยู่กับวัสดุของเป้าสารเคลือบ และเงื่อนไขในการสปีดเตอริงโดยปกติแล้วชั้นที่ทำให้เปลี่ยนแปลงไปของโลหะผสมแบบเฟสเดี่ยว (Single-phase) จะมีความหนาอยู่ในช่วง 3-10 nm และสำหรับโลหะผสมแบบหลายเฟส (Multiphase) จะมีความหนาในหน่วยไมโครเมตร การเปลี่ยนเงื่อนไขในการสปีดเตอริงโดยทั่วไปจะต้องมีการปรับเปลี่ยนชั้นที่ต้องการปรับใหม่

สิ่งสำคัญที่ต้องทราบ โดยเฉพาะยึดสปีดเตอริงที่เป็นส่วนประกอบของโลหะผสม หรือสารประกอบจะแตกต่างกันไปจากเดิม เนื่องจากพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energies) และมวลของแต่ละอะตอมแตกต่างกัน ซึ่งพลังงาน และมวลดังกล่าวมีความเกี่ยวข้องกับลำดับการชนกันภายในโลหะผสม หรือสารประกอบทั้งนี้ในโลหะผสมที่มีสปีชีส์เป็นส่วนประกอบนั้นจะมีพลังงานยึดเหนี่ยวคล้ายกัน และสปีชีส์ที่มีมวลน้อยสามารถคาดการณ์ได้ว่าจะมีค่ายึดสปีดเตอริงสูงกว่า แต่ถ้ามวลมีค่าใกล้เคียงกัน สปีชีส์ที่ยึดจับกันอย่างอ่อน (Weakly-bound) จะมียึดสปีดเตอริงสูงกว่า ดังนั้น ในการสปีดเตอริงของออกไซด์ส่วนใหญ่ เลขอร์ที่ถูกปรับเปลี่ยนจะมีความบกพร่องในการไหลของมวลของออกซิเจนที่เป็นส่วนประกอบ

การสปีดเตอริงของโลหะผสมแบบสองเฟส (Two-phase) แต่ละเฟสจะมียึดสปีดเตอริงที่แตกต่างกัน ส่งผลให้เกิดวิวัฒนาการสัณฐานพื้นผิวที่ผิดปกติ พื้นผิวที่ลาดเอียงมีแนวโน้มที่จะทำมุมกับฟลักซ์ที่ถูกสปีดเตอริง เพื่อทำให้เกิดยึดสปีดเตอริงสูงสุด ถ้าเฟสที่สอง หรืออนุภาคใดๆ ที่มีสิ่งเจือปนรวมเข้าอยู่ด้วยจะมียึดสปีดเตอริงต่ำมาก พื้นผิวอาจจะกลายเป็นพื้นผิวที่มีลักษณะคล้ายกรวย (Conse) จำนวนมากที่มีมุมสปีดเตอริงสูงสุดที่บริเวณด้านข้าง ดังภาพที่ 14 และพื้นผิวที่มีลักษณะคล้ายกรวยนี้จะถูกสปีดเตอริงออกไปในที่สุด แต่อย่างไรก็ตาม พื้นผิวของเป้าที่ลดลงนี้จะปรากฏออกมาใหม่ในบริเวณเฟสที่สอง และอนุภาคที่มีสิ่งเจือปน (หากมีการกระจายตัวทั่วทั้งกลุ่มของเป้าสารเคลือบขนาดใหญ่) และพื้นผิวที่มีลักษณะคล้ายกรวยจะเกิดขึ้นมาใหม่ และเกิดสัณฐานที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงแล้ว การแพร่บนพื้นผิวบนวัสดุรองรับจะทำให้สถานการณ์นี้ซับซ้อนกว่าภาพที่ได้อธิบายไว้ข้างต้น จุดที่สำคัญคือ องค์ประกอบของฟลักซ์ที่ถูกสปีดเตอริงให้หลุดไปจากเป้าสารเคลือบจะมีองค์ประกอบเดียวกันกับเป้าสารเคลือบ แต่อย่างไรก็ตาม สัณฐานที่ผิดปกติอาจจะมีส่วนมาจากยึดสปีดเตอริงโดยรวมลดลงต่ำกว่าที่คาดการณ์ไว้จากมาตรฐานยึดสปีดเตอริงขององค์ประกอบของเป้าสารเคลือบ



ภาพที่ 14 ระยะของการฟอร์มตัวของพื้นผิวที่มีลักษณะคล้ายกรวยในระหว่างการฉายรังสีไอออนของเป้าสารเคลือบที่มีสิ่งเจือปน หรือเป้าสารเคลือบแบบสองเฟส

(Bunshah, 1994)

การก่อตัวของสัณฐาน เช่น การฟอร์มตัวของพื้นผิวที่มีลักษณะคล้ายกรวยมีผลต่อประสิทธิภาพของเป้าสารเคลือบแบบคอมโพสิตสปีดเตอร์ริง เมื่อเป้าสารเคลือบดังกล่าวถูกใช้ในระบบการสปีดเตอร์ที่ทำงานที่ความดันสูง (มากกว่า 20 mtorr) วัสดุที่ใช้สปีดเตอร์บางส่วนจะกระเจิงกลับ (Backscattered) ดังนั้น การผสมกันของวัสดุที่ยึดต่ำ และสูงสามารถเกิดขึ้นได้บนเป้าสารเคลือบแบบเซกเมนต์ (Segment) เมื่ออะตอมของวัสดุที่ยึดต่ำพอกพูน และโตบนผิวของเป้าสารเคลือบที่มียึดสูง วัสดุที่ยึดต่ำจะรวมตัวกันเป็นกลุ่มที่มีลักษณะคล้ายเกาะ (Island) ที่สามารถป้องกันวัสดุที่อยู่ข้างล่างได้ และเกิดพื้นผิวที่มีลักษณะคล้ายกรวยขึ้น ความสัมพันธ์ระหว่างยึดสปีดเตอร์ริงและอุณหภูมิของเป้าสารเคลือบ มีความสำคัญในการทำนายพฤติกรรมนี้ ยกตัวอย่าง เช่น การฟอร์มตัวของกรวยป้องกันของโมลิบดีนัม (Mo) บนพื้นผิวของคอปเปอร์ (Cu) ผลของอัตราการสปีดเตอร์ริงจากพื้นผิวที่ครอบคลุมด้วยพื้นผิวที่มีลักษณะคล้ายกรวย (Cone-Covered) พบว่ามีค่าใกล้เคียงกันกับ โมลิบดีนัมซึ่งเป็นวัสดุที่ยึดต่ำ ดังนั้น ฟิล์มที่เคลือบได้จากเป้าสารเคลือบแบบคอมโพสิตอาจจะมืองค์ประกอบแตกต่างกันมากกว่าการใช้การประมาณค่ายึดสปีดเตอร์ริงเฉพาะ และพื้นที่ที่มีความสัมพันธ์กันของเป้าสารเคลือบแบบเซกเมนต์

เมื่อใช้เป้าสารเคลือบที่ถูกอัดด้วยความร้อนสูง เช่น เป้าสารเคลือบของทองคำ (Au) และนิกเกิล (Ni) และเป้าสารเคลือบของทองคำ (Au) และโคบอลต์ (Co) ซึ่งประกอบด้วยผงที่อัดในช่วง 50 ถึง 130  $\mu\text{m}$  พบว่าให้ยึดในการตกสะสมด้วยองค์ประกอบที่ตรงกับเป้าสารเคลือบ หลังจากระยะส่งผ่านซึ่งมีความหนาของเลเยอร์ประมาณ 20  $\mu\text{m}$  อย่างไรก็ตาม ค่ายึดโดยรวมที่ถูกสปีดเตอร์ออกมา มีค่าลดลงเท่ากับค่าขององค์ประกอบที่มีค่ายึดต่ำ (นิกเกิลหรือโคบอลต์) แม้ว่าจะมีปริมาณเล็กน้อยเพียง 30%

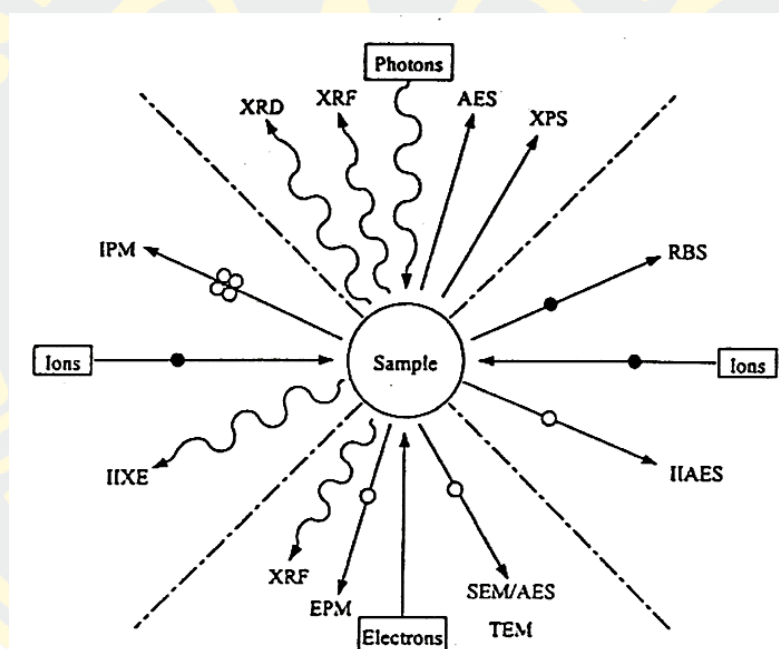
สิ่งเจือปนสามารถเกิดขึ้นได้โดยเฉพาะอย่างยิ่ง เป้าที่ถูกอัดด้วยความร้อน เนื่องจาก พื้นที่ผิวมีขนาดกว้าง และอยู่ในรูปของผงในตอนเริ่มต้น สิ่งเจือปนดังกล่าวอาจมีอยู่ทั่วทั้งเป้า และทำให้มีรอยร้าวอย่างต่อเนื่องเหมือนเป้าที่เคยใช้งานมาแล้ว ทั้งนี้ต้องระมัดระวังเป็นพิเศษเมื่อใช้เป้าสารเคลือบที่มีกระแสไฟฟ้า และสภาพนำความร้อนต่ำ การแตกหรือร้าวที่เกิดขึ้นจะจำกัดความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าให้ไหลผ่าน ปัญหานี้เป็นปัญหาใหญ่ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในระบบที่ใช้เป้าสารเคลือบแบบพลาสมาแมกนีตรอน (Planar magnetron) ที่มีการให้ความร้อนสูงที่เกิดขึ้นภายใต้ตัวแหวนพลาสมา การนำความร้อนที่ไม่ดีทำให้อุณหภูมิพื้นผิวสูง และอาจส่งผลให้องค์ประกอบเปลี่ยนแปลงได้ง่ายจากการระเหย หรือการระเหิด สนามไฟฟ้าแรงสูงในเป้าสารเคลือบที่นำไฟฟ้าไม่ดี สามารถทำงานที่อุณหภูมิสูง และกระตุ้นการกระจายตัวในเป้าสารเคลือบ ดังนั้น ความต้องการเพื่อจะได้ฟิล์มที่มีองค์ประกอบเช่นเดียวกันกับเป้าสารเคลือบจะทำให้เป้าสารเคลือบเสื่อมสภาพไป และมันไม่ใช่เรื่องที่น่าแปลกหากฟิล์มที่ได้จากการเคลือบด้วยการสเปคเตอร์จากเป้าสารเคลือบดังกล่าวมีองค์ประกอบเปลี่ยนแปลงไป

### การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง

การหาลักษณะเฉพาะ (Characterization) หมายถึงการอธิบายองค์ประกอบของวัสดุ (Constitution) ในเชิงคุณภาพ โดยเน้นถึงลักษณะเด่นที่เกี่ยวกับองค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition) โครงสร้าง (Structure) และข้อบกพร่อง (Defect) ของวัสดุ (วิลาลินี สุทร, 2541) สำหรับหลักการพื้นฐานในการหาลักษณะเฉพาะวัสดุ คือ การใช้โพรบ (Probe) ซึ่งอาจเป็นอนุภาค (ไอออน หรือ อิเล็กตรอน) หรือพลังงาน (โฟตอน หรือรังสีต่าง ๆ) จากแหล่งกำเนิดชนิดต่าง ๆ ยิง หรือ ฉาย ไปที่วัสดุเพื่อให้โพรบมีอันตรกิริยา (Interaction) กับวัสดุที่ต้องการวิเคราะห์ เกิดเป็นสัญญาณที่มีระดับพลังงานแตกต่างกันส่งออกมา ดังภาพที่ 15

วิลาลินี สุทร (2541) ได้อธิบายแนวคิดเกี่ยวกับโพรบอันตรกิริยา และสัญญาณที่เกิดขึ้นในการวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของวัสดุไว้ดังนี้ การหาลักษณะเฉพาะของวัสดุถ้าเลือกใช้โพรบในการวิเคราะห์ที่แตกต่างกัน อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นก็ต่างกัน และให้สัญญาณเฉพาะตัวออกมา เช่น ถ้าใช้รังสีเอกซ์เป็นโพรบ โดยฉายรังสีเอกซ์ไปที่วัสดุ รังสีเอกซ์จะไปกระทบกับอิเล็กตรอนระดับแกน (Core level) ของอะตอมที่อยู่ในวัสดุที่ต้องการวิเคราะห์ และเกิดการถ่ายเทพลังงานให้กับอิเล็กตรอน จนทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอม เรียกอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาชุดนี้ว่า โฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron) แต่ถ้าใช้อิเล็กตรอนเป็นโพรบ ยิงไปที่วัสดุจะเกิดอันตรกิริยาในลักษณะเดียวกับการใช้รังสีเอกซ์เป็นโพรบ แต่อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากอะตอมจะเรียกว่า ไอออไนซิ่งอิเล็กตรอน (Ionizing electron) เป็นต้น นอกจากนี้ถ้าอิเล็กตรอนวงในของอะตอมหลุด

ออกมาแล้วเกิดที่ว่าง อิเล็กตรอนจากระดับพลังงานชั้นถัดไปจะเข้ามาแทนที่ โดยปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมา ซึ่งพลังงานนี้มีค่าอยู่ในช่วงของรังสีเอกซ์ ซึ่งจะทำได้สัญญาณที่เป็นรังสีเอกซ์ออกมา ทั้งนี้ถ้ารังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นนี้ไปทำให้อิเล็กตรอนในระดับพลังงานที่ต่ำกว่าหลุดออกจากอะตอมของวัสดุ อิเล็กตรอนที่หลุดออกมาชนิดนี้เรียกว่า ไอเจอร์อิเล็กตรอน (Auger electron) ทั้งนี้จะเห็นว่าสัญญาณที่ได้ออกมาจากการวิเคราะห์นั้น ขึ้นกับโพรบที่ใช้ และอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นว่าเป็นแบบหรือลักษณะใด โดยสัญญาณต่าง ๆ ที่ได้ออกมานั้นจะมีลักษณะเฉพาะสำหรับใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของวัสดุ อย่างไรก็ตามการศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุนั้นไม่สามารถทำได้ด้วยเทคนิคใดเทคนิคหนึ่งเท่านั้น แต่ควรใช้หลาย ๆ เทคนิคร่วมกันเพื่อให้ได้ข้อมูลที่ครอบคลุมทั้งหมดในการอธิบาย



ภาพที่ 15 อันตรกิริยาของโพรบชนิดต่าง ๆ กับวัสดุตัวอย่าง  
(วิลาสินี สุทร, 2541)

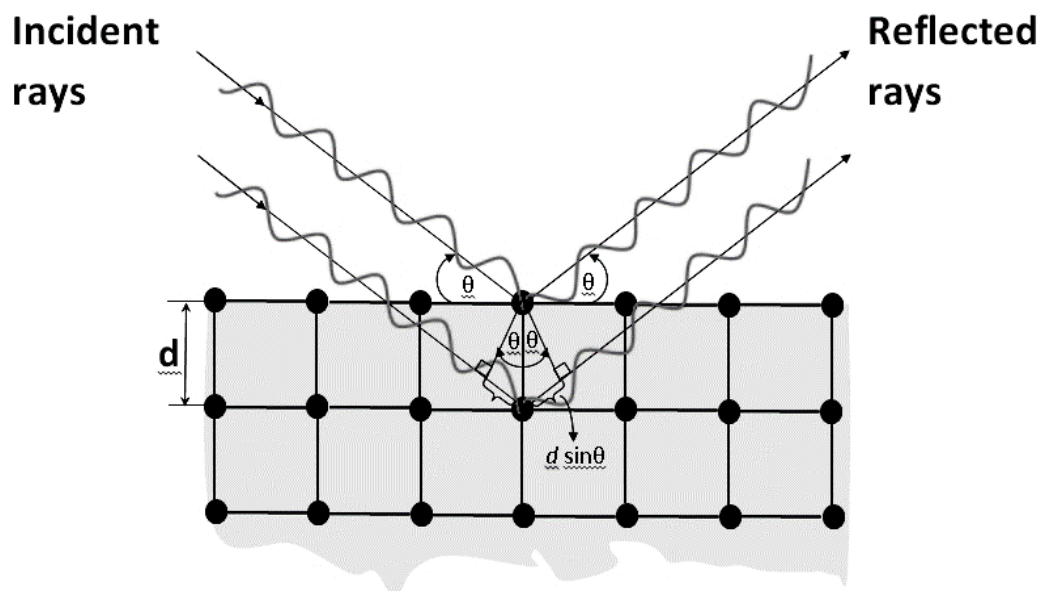
AES: Auger Electron Spectroscopy	XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy
RBS: Rutherford Backscattering	XRD: X-ray Diffraction
SEM: Scanning Electron microscopy	TEM: Transmission Electron microscopy
EPM: Electron Probe Microscopy	XRF: X-ray Fluorescence Analysis
IIXE: Ion Induced X-ray Emission	IPM: Ion Probe Microscopy
IIAES: Ion Induced Auger Electron Spectroscopy	

สำหรับลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางในงานวิจัยนี้ ศึกษาด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้

1. เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction; XRD) ลักษณะเฉพาะสำคัญของฟิล์มบาง คือ โครงสร้างผลึก (Crystal structure) ซึ่ง (ประเสริฐศักดิ์ เกษมอนันต์กุล, 2549) ได้อธิบายหลักการของเทคนิค XRD ไว้ดังนี้ การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เป็นเทคนิคสำหรับวัดค่าความเข้มของรังสีเอกซ์ที่สะท้อนจากผลึก ซึ่ง Bragg ได้เสนอแนวคิดว่า โครงสร้างผลึก หรือผลึกประกอบด้วยชั้น (Layer) หรือ ระนาบ (Plane) ของอะตอม ซึ่งสามารถสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบ และแสดงออกมาในรูปของพีค เป็นไปตามสมการที่ 3 ซึ่งเรียกว่าสมการการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากผลึก (Bragg's Law) และภาพที่ 16

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3)$$

เมื่อ	$d_{hkl}$	คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ ( $h k l$ )
	$\theta$	คือ มุมตกกระทบและมุมสะท้อนเมื่อวัดจากแนวระนาบที่พิจารณา
	$n$	คือ ลำดับของการสะท้อน
	$\lambda$	คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ( $\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ )



ภาพที่ 16 ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึก  
(อำพล ทัฬหบุตร, 2559)

โดยตำแหน่งของพีคที่มีค่ามากที่สุด สามารถบอกขนาดและรูปร่างของหน่วยเซลล์ได้ ขณะที่ความกว้างให้หาค่าขนาด การจัดเรียงตัว (Orientation) และความเครียด (Strain) ภายในเกรน ของวัสดุหลายผลึก ทั้งนี้ขนาดผลึกของฟิล์มสามารถหาได้จากสมการของ Scherrer (สมการที่ 4)

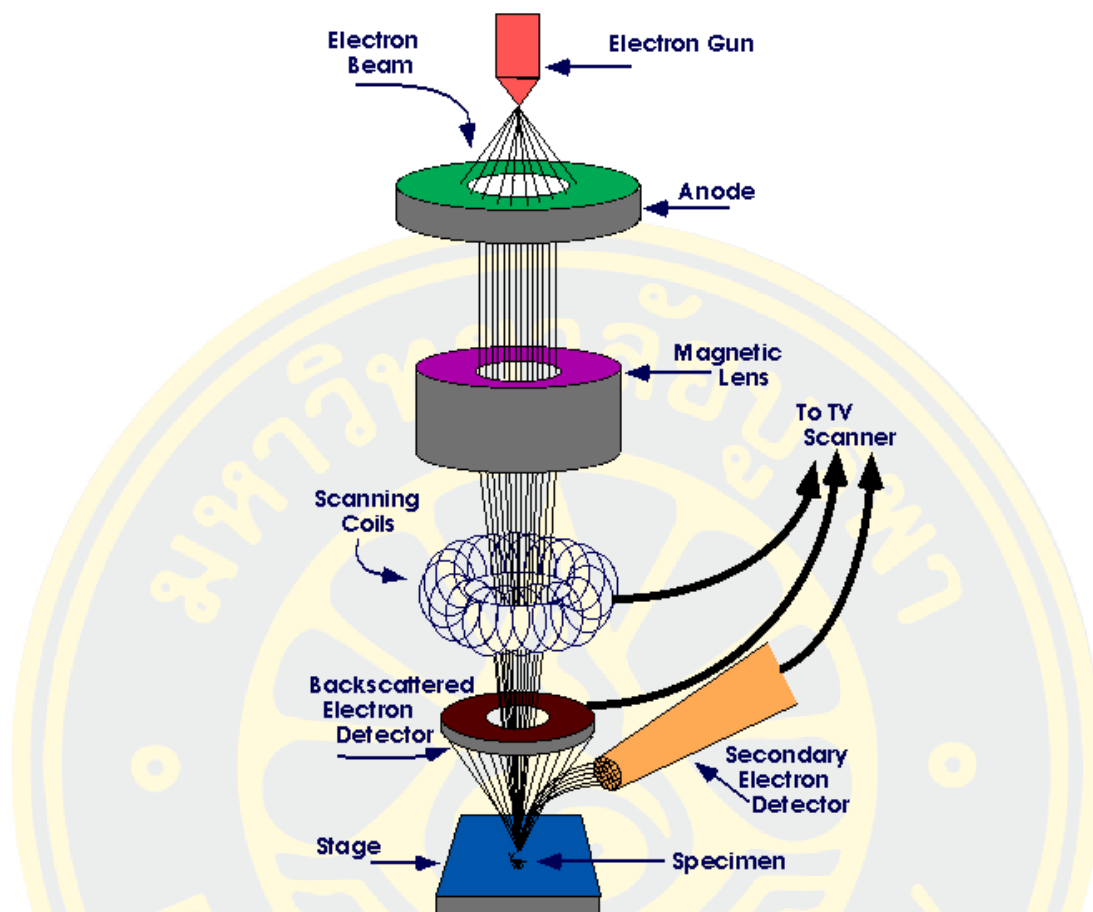
$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

- เมื่อ  $L$  คือ ขนาดผลึก  
 $k$  คือ ค่าคงที่เท่ากับ 0.9  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (CuK $\alpha$  = 1.5406 Å)  
 $\beta$  คือ ความกว้างครึ่งหนึ่งของพีคที่มีค่าความเข้มสูงสุด  
 $\theta$  คือ ครึ่งหนึ่งของมุมของพีค

2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง ซึ่ง วีรศักดิ์ อุดมกิจเดชา (2543) ได้อธิบาย หลักการทำงานไว้ดังนี้ ภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เกิดจากสัญญาณ ภาพที่ได้เกิดจากการใช้ตัวตรวจวัดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Detector; SE Detector) จับสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่เกิดขึ้น หรือใช้ตัวตรวจวัดอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscatter Electron Detector; BSE Detector) จับสัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับที่เกิดขึ้นดังภาพที่ 17

อิเล็กตรอนทุติยภูมิจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูงที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นถูกดึงลงด้านล่างโดยแผ่นอานโนดภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ  $10^{-5}$  ถึง  $10^{-7}$  torr และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ทำหน้าที่เพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน ลำอิเล็กตรอนจะวิ่งผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ปรับลำอิเล็กตรอนทุติยภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี ลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิวตัวอย่างมีขนาดในช่วง 5 - 200 nm โดยมีชุดลวดควบคุมการส่องกราดของลำอิเล็กตรอน ทำหน้าที่ควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนพื้นผิวตัวอย่าง





ภาพที่ 17 องค์ประกอบหลักของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (อมรรัตน์ คำบุญ, 2551)

ทั้งนี้ลำอิเล็กตรอนที่กระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมของธาตุในตัวอย่าง และเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (Electron signal) ชนิดต่าง ๆ ออกมา (ภาพที่ 18) (วีรศักดิ์ อุดมกิจเดชา, 2543) ซึ่งสามารถนำไปใช้ศึกษาโครงสร้างจุลภาค และวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวอย่าง โดยสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่าง ๆ ที่เกิด มีดังนี้

1. อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons) เป็นส่วนหนึ่งของอิเล็กตรอนที่หลุดจากวงโคจรของอะตอม หลังจากดูดกลืนพลังงานจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิ มีพลังงานต่ำ และจะเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมค่อนข้างต่ำ
2. อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered electrons) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานไปเพียงบางส่วนให้กับอะตอม และกระเจิงกลับออกมา มีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

3. อิเล็กตรอนทะลุผ่าน (Transmitted electron) เป็นส่วนของอิเล็กตรอนที่เหลือจากการดูดกลืนพลังงานของชิ้นตัวอย่าง ปริมาณของอิเล็กตรอนจะขึ้นอยู่กับความหนา ความหนาแน่น และภาคตัดขวางการดูดกลืนพลังงานของธาตุดังประกอบในชิ้นตัวอย่าง

4. อิเล็กตรอนที่ถูกดูดกลืน (Absorbed electrons) เป็นส่วนของอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นตัวอย่างจะเปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อนซึ่งอาจทำให้ตัวอย่างไหม้ได้

5. รังสีเอกซ์ (X-ray) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมาหลังการทำอันตรกิริยาระหว่างอะตอมบนชิ้นตัวอย่างกับอิเล็กตรอนพลังงานสูง แบ่งเป็น 2 ชนิด

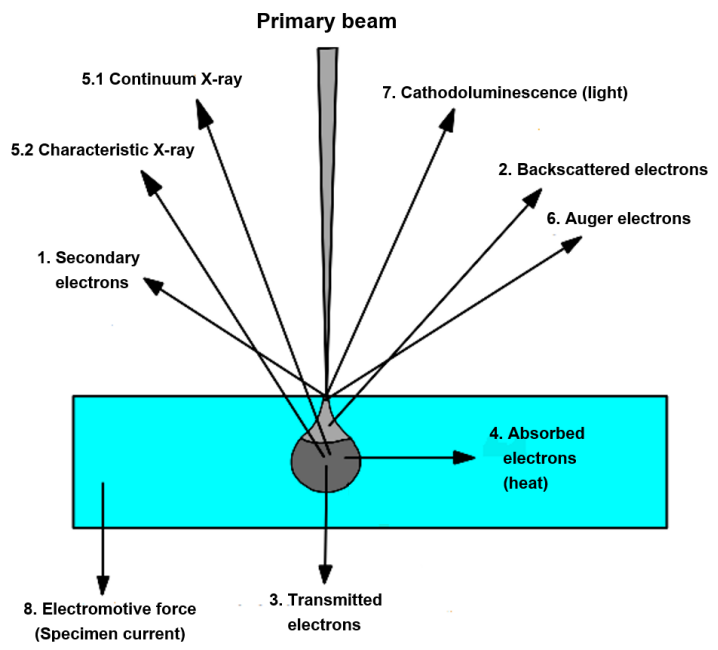
5.1 รังสีเอกซ์ต่อเนื่อง (Continuum X-ray) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นกระจายในช่วงกว้าง (Broad spectrum) เกิดจากการที่อิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่บริเวณสนามไฟฟ้าที่มีความหนาแน่นสูงระหว่างนิวเคลียสกับวงโคจรชั้นในของอะตอม มีผลทำให้อิเล็กตรอนพลังงานสูงสูญเสียพลังงาน และปลดปล่อยพลังงานในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าทันที

5.2 รังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ (Characteristic X-rays) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นเฉพาะอะตอมของธาตุที่ถูกกระตุ้น เกิดจากการที่อิเล็กตรอนพลังงานสูงชนกับอิเล็กตรอนในชั้น K L หรือ M แล้วอิเล็กตรอนของชั้น K L หรือ M หนึ่งหลุดออก จะเข้ามาแทนที่เนื่องจากพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้นถัดออกไปมีพลังงานสูงกว่าชั้น K L ที่ถูกเหนี่ยวนำให้หลุดออกไป ดังนั้นก่อนที่อิเล็กตรอนชั้นถัดไปจะเข้ามาแทนที่จึงต้องลดพลังงานด้วยการปล่อยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าออกมาให้ตัวอิเล็กตรอนมีระดับพลังงานเท่ากับชั้น K L ที่จะแทนที่ คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปล่อยออกมาจึงมีความยาวคลื่นเฉพาะระดับพลังงานของอะตอมของธาตุนั้น ๆ สามารถใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ธาตุในเชิงปริมาณและคุณภาพได้

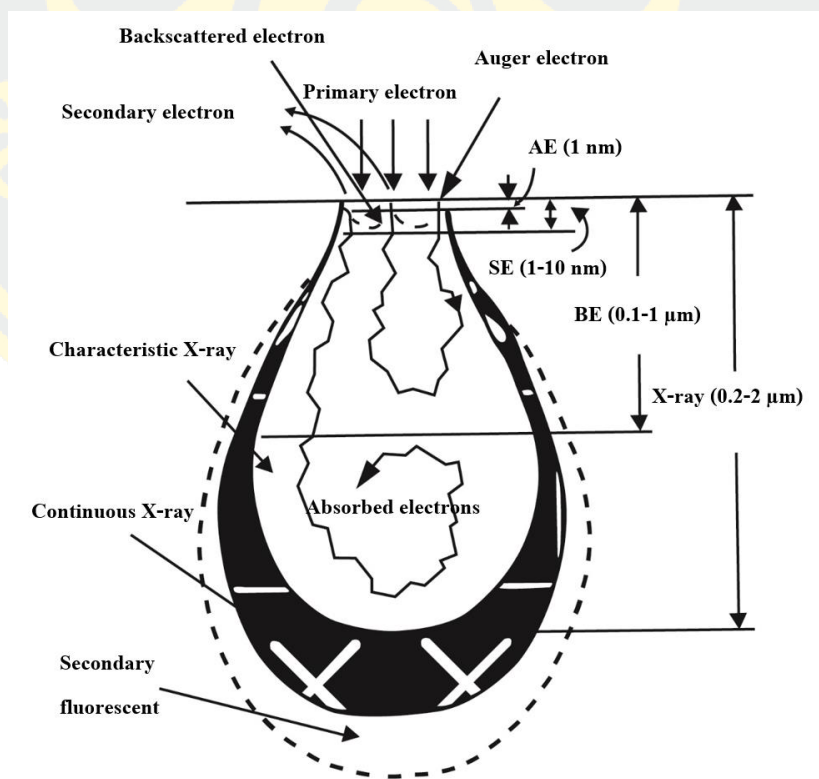
6. โอเจอร์อิเล็กตรอน (Auger electrons) เป็นอิเล็กตรอนที่หลุดจากวงโคจรจากการกระตุ้นของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากชิ้นตัวอย่าง ให้ประโยชน์มากในการวิเคราะห์ปริมาณธาตุเบา

7. การเปล่งแสงด้วยคาโทด (Cathodoluminescence) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นในช่วงตามองเห็น เกิดจากอะตอมของชิ้นตัวอย่างได้รับพลังงานจากลำอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นนอกเคลื่อนเข้าสู่สถานะถูกกระตุ้น (Excited state) และกลับเข้าสู่สถานะปกติ (Ground state) พร้อมทั้งปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

8. แรงเคลื่อนไฟฟ้า (Electromotive force) เป็นปริมาณของไฟฟ้าที่เกิดจากความแตกต่างของประจุระหว่างด้านหน้า และหลังของชิ้นตัวอย่าง

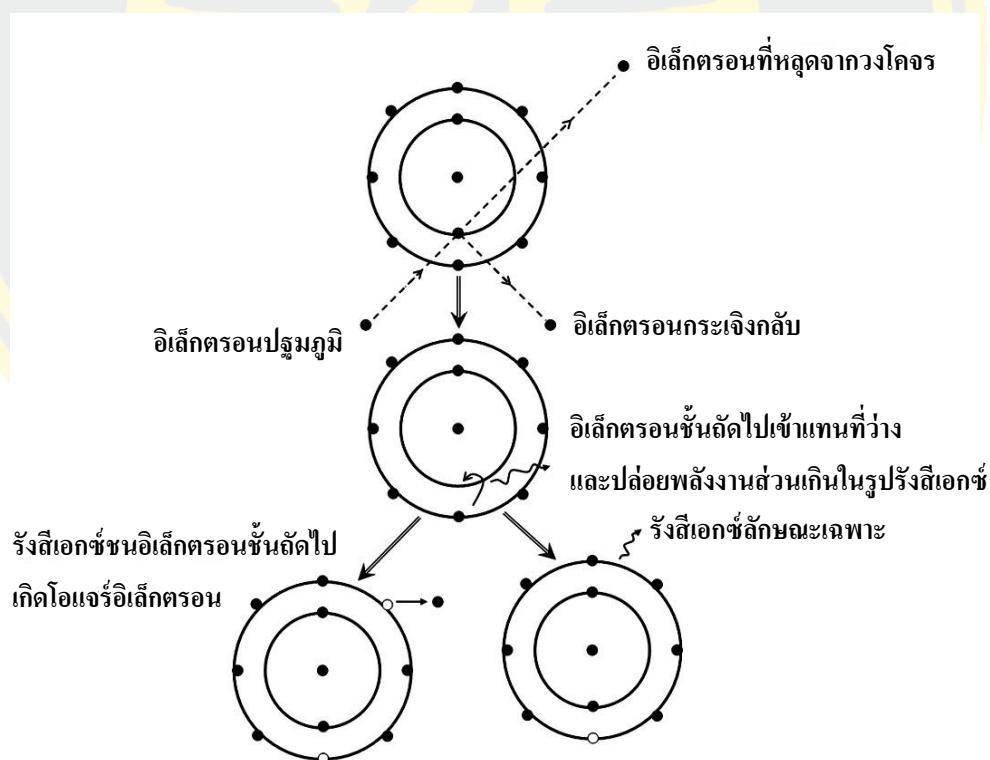


ภาพที่ 18 การเกิดอัตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมตัวอย่าง (วีรศักดิ์ อุคมกิจเดชา, 2543)

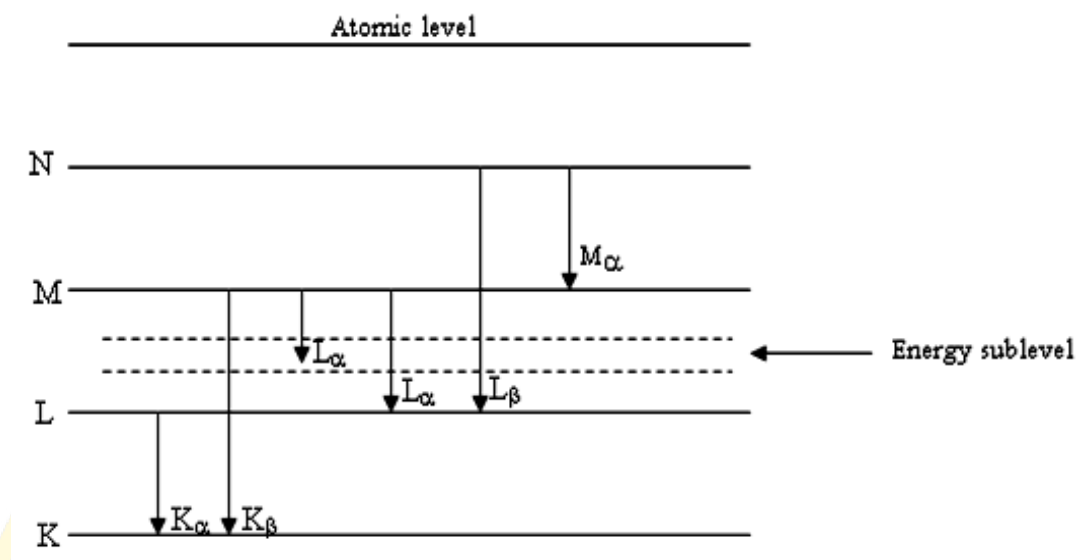


ภาพที่ 19 อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับตัวอย่างที่ระดับชั้นความลึกต่าง ๆ (วีรศักดิ์ อุคมกิจเดชา, 2543)

3. เทคนิคเอกซเรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS) ใช้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่าง ซึ่ง วีรศักดิ์ อุดมกิจเดชา (2543) ได้อธิบายหลักการทำงานของเทคนิค EDS ไว้ดังนี้ เมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงเข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม เช่น ชั้น K หรือ ชั้น L แล้วเกิดการถ่ายโอนพลังงานให้แก่อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนชั้นในที่ได้รับพลังงานดังกล่าวมีพลังงานสูงขึ้นเกินพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นโคจร จึงหลุดออกมาจากวงโคจร ทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นโคจร จากนั้นอะตอมในสถานะกระตุ้นลดระดับพลังงานลงสู่สภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น ( $10^{-15}$  วินาที) โดยอิเล็กตรอนของวงจรชั้นถัดออกไปลดระดับพลังงานลงมาเท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงจรที่เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน ด้วยการปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปของรังสีเอกซ์ แล้วอิเล็กตรอนจะเข้ามาแทนที่พลังงานส่วนเกินนี้มีพลังงานเท่ากับความต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะชั้นโคจรของอิเล็กตรอน และเฉพาะของธาตุนั้น ๆ จึงมีค่าพลังงานเฉพาะค่า เรียกรังสีชนิดนี้ว่า “รังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ” ดังแสดงในภาพที่ 20 และภาพที่ 21

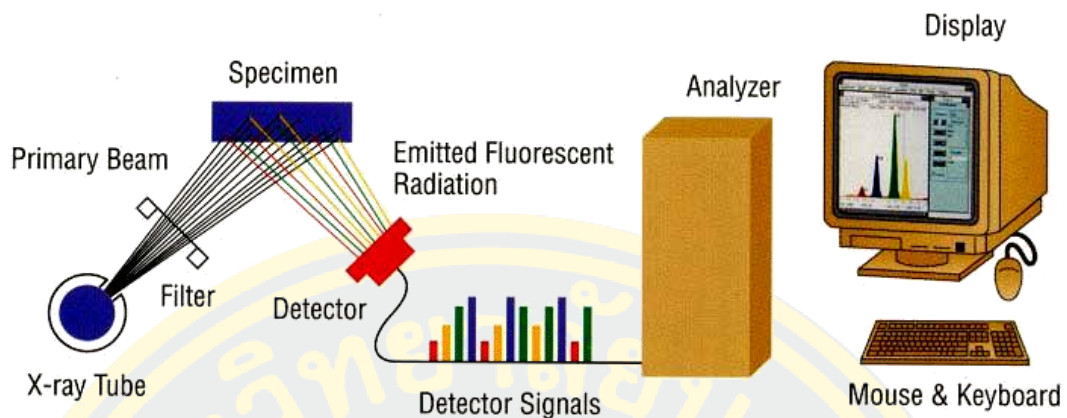


ภาพที่ 20 การกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะโดยใช้ลำอิเล็กตรอน (วีรศักดิ์ อุดมกิจเดชา, 2543)

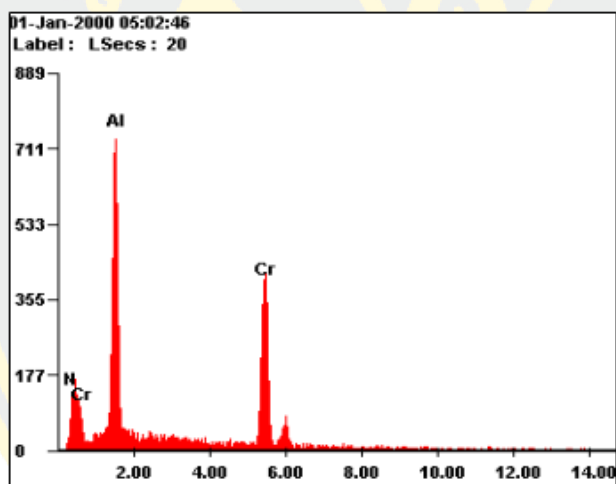


ภาพที่ 21 การเกิดรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะที่ระดับพลังงานของชั้นโคจรต่าง ๆ  
(วิรัชศักดิ์ อุคมกิจเดชา, 2543)

ระบบการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์แบบ EDS นิยมใช้หัววัดรังสีแบบ Si (Li) ซึ่งเหมาะสำหรับการวัดรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะที่มีพลังงานในช่วง 1 - 30 keV หรือ หัววัดชนิดเจอร์มาเนียมความบริสุทธิ์สูง (High purity germanium; HPGe) ซึ่งสามารถวัดรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะได้ช่วงกว้าง คือ 3 - 200 keV โดยหัววัดรังสีเอกซ์ทั้ง 2 แบบ จะเปลี่ยนพลังงานของรังสีให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าในรูปของศักย์ไฟฟ้า โดยขนาดของสัญญาณไฟฟ้าที่ได้จะแปรผันตรงกับพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบบนหัววัด จากนั้นวงจรขยายแบบช่องเดี่ยวหรือหลายช่องจะเก็บสัญญาณไฟฟ้าจากหัววัดในหน่วยความจำที่อยู่ภายในเครื่อง และแสดงผลวิเคราะห์บนจอภาพในรูปแบบของสเปกตรัม พร้อมทั้งผลวิเคราะห์เชิงปริมาณและคุณภาพโดยโปรแกรมสำเร็จรูปดังภาพที่ 22 และภาพที่ 23



ภาพที่ 22 องค์ประกอบหลักของอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ  
(อมรรัตน์ คำบุญ, 2551)



Element	Wt%	At%
N	27.67	51.35
Al	26.96	25.97
Cr	45.38	22.69

ภาพที่ 23 ตัวอย่างผลจากการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุทางเคมีด้วยอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ  
(อารีรัตน์ สมหวังสกุล, 2556)

## งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Barshilia et al. (2007) ศึกษาการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ (CrN) และโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ (CrAlN) แบบเฟสเดี่ยว (Single-phase) ที่เคลือบบนซิลิกอน และเหล็ก ด้วยเทคนิครีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเปคโตรริง วิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มที่เคลือบได้ด้วยเทคนิค XRD ผลของ XRD แสดงให้เห็นว่าทั้งโครเมียมไนไตรด์ และโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ มีโครงสร้างแบบ B1 NaCl ที่ระนาบ (200) โครงสร้างพันธะ (Bonding structure) ของชั้นเคลือบ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS และลักษณะพื้นผิววิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM ชั้นเคลือบของ CrN/CrAlN มีความหนาประมาณ  $1 \mu\text{m}$  ผลของ XRD แสดงให้เห็นว่าการเคลือบฟิล์มบางแบบหลายชั้น (Multilayer coating) มีโครงสร้างที่ระนาบ (200) และมีความแข็งสูงสุด  $3125 \text{ kg/mm}^2$  ขณะที่ชั้นเคลือบของโครเมียมไนไตรด์ และโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์แบบชั้นเดี่ยว (Single layer) ที่เงื่อนไขเดียวกัน มีความแข็งเท่ากับ  $2375$  และ  $2800 \text{ kg/mm}^2$  ตามลำดับ และเมื่อนำชิ้นเคลือบไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $400$  ถึง  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  พบว่าชั้นเคลือบมีโครงสร้างเปลี่ยนไป ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ Micro-Raman spectroscopy ผล XRD แสดงให้เห็นว่าชั้นเคลือบแบบหลายชั้นมีความเสถียรที่อุณหภูมิ  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  และปรากฏฟิสิกของ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ที่อุณหภูมิ  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  ผลดังกล่าวยืนยันจากการวิเคราะห์ด้วย Micro-Raman spectroscopy การวัดความแข็งหลังการอบที่อุณหภูมิ  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  ด้วยเทคนิค indentation พบว่าชั้นเคลือบแบบหลายชั้นนั้นยังคงความแข็งสูงถึง  $2250 \text{ kg/mm}^2$

Khamseh et al. (2008) ศึกษาการเคลือบฟิล์มโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ ที่เตรียมด้วยเทคนิคพัลส์ดีซีรีแอคทีฟสเปคโตรริงในระบบ FTS (Facing target-type sputtering) โดยใช้เป้าสารเคลือบแบบอัลลอยที่มีอัตราส่วนของโครเมียม และอะลูมิเนียม 30 ต่อ 70 เพื่อศึกษาผลของความกว้างของพัลส์ (Pulse width) ที่มีต่อโครงสร้าง และสมบัติของฟิล์มวิเคราะห์โครงสร้างผลึก พื้นผิว และความแข็งของฟิล์มบางด้วยเทคนิค XRD, TEM และ Nanoindentation ตามลำดับ ผลจากการเตรียมฟิล์มด้วยความกว้างของพัลส์ที่ต่ำแสดงให้เห็นว่าฟิล์มมีโครงสร้างเป็นแบบ fcc-CrN ในทางตรงกันข้าม เมื่อเพิ่มความกว้างของพัลส์สูงขึ้น ผลแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของฟิล์มบางเป็นแบบ hcp-AlN Phase, hcp-Cr<sub>2</sub>N Phase และ fcc-CrN ค่าความแข็งของฟิล์มอยู่ในช่วง 32 ถึง 41 GPa ค่ายังมอดูลัสของฟิล์มอยู่ในช่วง 320 ถึง 340 GPa และความเครียดภายใน (Internal stress) เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ขนาดของเกรนยังเล็กลงเมื่อลดความกว้างของพัลส์ ดังนั้นฟิล์มที่เตรียมด้วยความกว้างของพัลส์สูงจะมีค่าความแข็งสูงที่ 41 GPa อัตราส่วนความแข็งต่อค่ายังมอดูลัสมีค่าประมาณ 0.6 ความเครียดภายในต่ำลงประมาณ 3.5 GPa แสดงให้เห็นว่าความกว้างของพัลส์ มีผลต่อโครงสร้าง

และสมบัติของฟิล์มโครเมียมไนไตรด์ ส่งผลให้ฟิล์มมีสมบัติเชิงกล และสมบัติไดรฟ์โบลอจที่ดี ภายใต้อิทธิพลที่เหมาะสมในระบบพัลส์ดีซีบาลานซ์แมกนีตรอนสเปคโตรอกริง

Tlili et al. (2010) ศึกษาการเคลือบฟิล์มโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ เพื่อป้องกันการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงระหว่างการใช้งาน ที่เตรียมด้วยเทคนิครีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปคโตรอกริง โดยใช้โครเมียมและอะลูมิเนียมเป็นเป้าสารเคลือบ จ่ายศักย์ไฟฟ้าลบที่เป้าอะลูมิเนียม -300, -500, -700 และ -900 V ตามลำดับ วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ โครงสร้าง สมบัติเชิงกล และสมบัติเชิงความร้อนของฟิล์มบาง ด้วยเทคนิค EDX, XRD, Nanoindentation และการทดลองปรากฏการณ์มิราจ ตามลำดับ ผลของ XRD แสดงให้เห็นว่า ฟิล์มโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์มีโครงสร้างแบบ NaCl B1 ระนาบ (111) และ (200) และผลของสัณฐานเชิงพื้นผิวของชั้นเคลือบที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณอะลูมิเนียมทำให้ชั้นเคลือบมีการอัดตัวกันแน่น และมีความหนาแน่นมากขึ้นค่าความแข็งสูงสุดประมาณ 36 GPa เมื่อมีปริมาณอะลูมิเนียม 30 at% ซึ่งสูงกว่าฟิล์มโครเมียมไนไตรด์ ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่า การแปรค่าปริมาณอะลูมิเนียมมีผลต่อ สัณฐานวิทยาของเกรนของสารเคลือบ และสมบัติเชิงความร้อน

Wang et al. (2010) ศึกษาการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ด้วยการแปรค่าปริมาณอะลูมิเนียมที่เคลือบด้วยเทคนิครีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปคโตรอกริง โดยใช้โครเมียม และอะลูมิเนียมเป็นเป้าสารเคลือบเพื่อเปรียบเทียบโครงสร้างระดับไมโครเมตร สมบัติเชิงกล และไดรฟ์โบลอจ ระหว่างฟิล์มโครเมียมไนไตรด์ และฟิล์มโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ ผล XRD แสดงให้เห็นว่าการแทนที่อะตอมของโครเมียมด้วยอะตอมของอะลูมิเนียมทำให้เกิดเป็นฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างแบบ FCC ผลการวิเคราะห์ด้วย TEM แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์มีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน และมีโครงสร้างจุลภาคที่เป็นผลึกซึ่งมีขนาดประมาณ 5 nm ฝังตัวในเมทริกซ์อสัณฐาน นอกจากนี้ฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ยังมีขนาดเกรนเล็กลง โครงสร้างมีความหนาแน่นมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์มีค่าความแข็งสูงสุดประมาณ 33.4 GPa แสดงให้เห็นว่าค่าความแข็ง และการต้านทานการสึกหรอดีกว่าฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์มีประสิทธิภาพในการป้องกันการสึกหรอที่ดีเยี่ยม

Xingrun et al. (2018) ศึกษาการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ และฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์บนสแตนเลส ด้วยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสเปคโตรอกริง เพื่อศึกษาผลของอะลูมิเนียมที่มีต่อองค์ประกอบ และโครงสร้างระดับไมโครเมตร สำหรับฟิล์มโครเมียมไนไตรด์ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, SEM, XPS และ AFM วิเคราะห์ฟิล์มบาง ใช้เครื่องทดสอบการสึกหรอเพื่อทดสอบพฤติกรรมไดรฟ์โบลอจของฟิล์มโครเมียมไนไตรด์ และฟิล์มโครเมียมอะลูมิเนียม



ไนไตรด์ โดยใช้  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ball เส้นผ่านศูนย์กลาง 3 mm ที่เงื่อนไขแตกต่างกัน ผลการสึกหรอของฟิล์มที่วิเคราะห์ด้วย Nanomap 500LS แสดงให้เห็นว่า เฟสหลักของฟิล์มโครเมียมไนไตรด์ คือ โครเมียมไนไตรด์ และไดโครเมียมไนไตรด์ ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) และเฟสหลักของฟิล์มโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ คือ ไดโครเมียมไนไตรด์ และโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ นอกจากนี้ ฟิล์มโครเมียมไนไตรด์ และฟิล์มโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์มักพบที่ระนาบ CrN (200) และ CrAlN (200) ตามลำดับ ผลการแทนที่อะตอมของโครเมียมด้วยอะตอมของอะลูมิเนียมทำให้เกิดฟิล์มโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ซึ่งส่งผลดีต่อเกรน ทำให้ฟิล์มมีความต้านทานการสึกหรอดีขึ้นอย่างมีประสิทธิภาพ และมีอัตราการสึกหรอต่ำ เมื่อเทียบกับฟิล์มโครเมียมไนไตรด์ในทุกเงื่อนไข



## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

#### อุปกรณ์และเครื่องมือ

อุปกรณ์และเครื่องมือในงานวิจัยนี้แบ่งเป็น (1) การเตรียมฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ (2) การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ (3) การวัดความแข็งของฟิล์มบาง ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

##### 1. การเตรียมฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์

1.1 เครื่องเคลือบที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็น เครื่องเคลือบในสุญญากาศระบบรีแอคทีฟดีซี แมกนีตรอนสเปคเตอรिंग ที่สร้างขึ้นโดยห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศ และฟิล์มบาง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา (ภาพที่ 24)

##### 1.2 วัสดุที่ใช้ในการทดลอง

1.2.1 เป้าสารเคลือบแบบอัลลอยของโครเมียม-อะลูมิเนียม (Cr-Al alloy 50:50)

1.2.2 วัสดุรองรับ (Substrate) คือ ซิลิกอน

1.2.3 แก๊ส (Gas) มี 2 ชนิดคือ

- แก๊สอาร์กอนบริสุทธิ์ 99.999% เป็นแก๊สสเปคเตอรिंग (Sputtering gas)

- แก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99.999% เป็นแก๊สไวปฏิกิริยา (Reactive gas)

##### 2. การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์

2.1 X-Ray Diffractometer (XRD) สำหรับศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์ม งานวิจัยนี้ใช้เครื่อง X-ray Diffractometer Bruker รุ่น D8 โดยใช้  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) ของคณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี (ภาพที่ 25)

2.2 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) สำหรับศึกษาโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม งานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Field Emission Scanning Electron Microscope รุ่น Hitachi S-4700 ของศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (TMEC) (ภาพที่ 26)

2.3 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม งานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ของ EDAX ซึ่งต่อพ่วงอยู่กับกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ของ LEO รุ่น 1450VP ของศูนย์ปฏิบัติการกล้องจุลทรรศน์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา (ภาพที่ 27)

3. Nanoindenter การศึกษาความแข็งแรง ความทนทานต่อแรงกดของผิวฟิล์ม งานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Nanoindenter รุ่น HYSITRON ของศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (ภาพที่ 28)



ภาพที่ 24 เครื่องเคลือบสุญญากาศระบบรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเปคเตอรिंगที่ใช้ในงานวิจัย



ภาพที่ 25 เครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD)



ภาพที่ 26 เครื่อง Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)



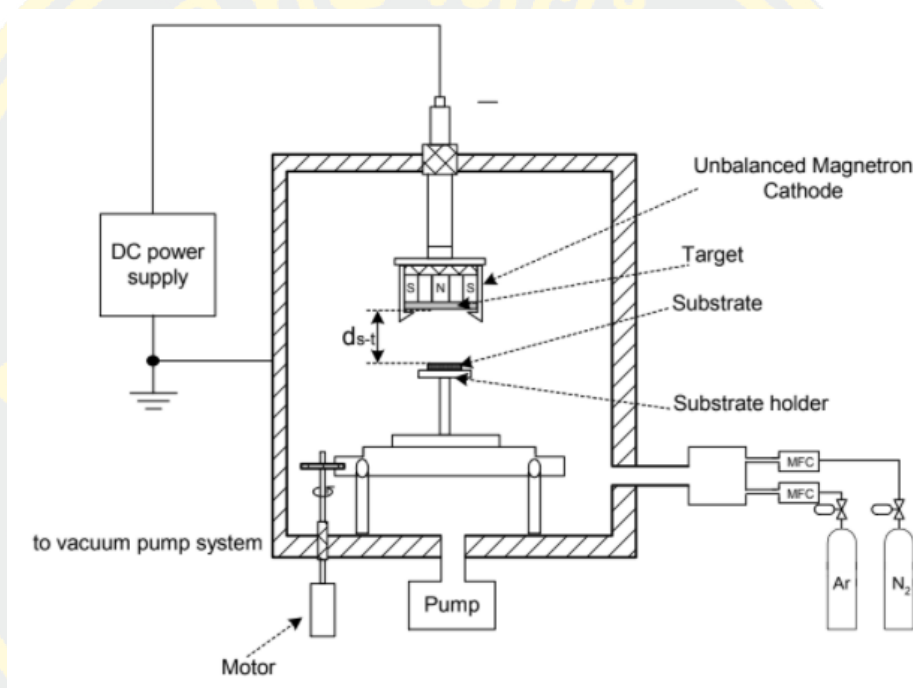
ภาพที่ 27 เครื่อง Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDS)



ภาพที่ 28 เครื่อง Nanoindenter

## เครื่องเคลือบฟิล์มบางระบบรีแอกทีฟดีซีแมกนีตรอนสเป็คเตอริง

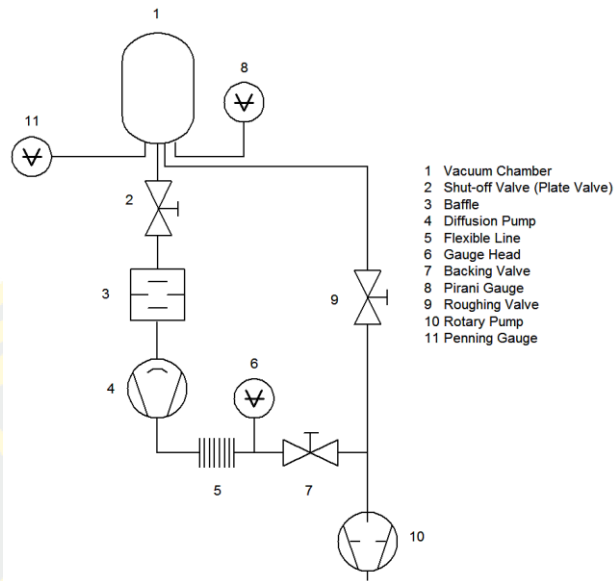
การเตรียมฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิครีแอกทีฟดีซีแมกนีตรอนสเป็คเตอริงจากเป้าสารเคลือบแบบอัลลอย ซึ่งเป็นกระบวนการภายใต้สภาวะสุญญากาศ ดังนั้นเพื่อให้ฟิล์มบางที่ได้มีคุณภาพ และสมบัติตามที่ต้องการ ต้องลดความดันพื้น (Base pressure;  $P_b$ ) ในห้องเคลือบให้อยู่ในระดับ  $10^{-5}$  mbar ซึ่งเพียงพอสำหรับการเคลือบฟิล์มบางในงานวิจัยนี้ ภาพที่ 29 แสดง ไดอะแกรมของเครื่องเคลือบที่ใช้ในงานวิจัย



ภาพที่ 29 ไดอะแกรมของเครื่องเคลือบที่ใช้ในงานวิจัย

ส่วนประกอบของเครื่องเคลือบในงานวิจัยนี้แบ่งเป็น 2 ส่วนดังนี้คือ

1. ส่วนของสุญญากาศ (Vacuum part) ทำหน้าที่สร้างภาวะสุญญากาศ ซึ่งประกอบด้วย ห้องเคลือบทรงกระบอกทำจากสแตนเลส มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 310.0 mm มีความสูงเท่ากับ 310.0 mm ระบบเครื่องสูบลสุญญากาศประกอบด้วยเครื่องสูบบแบบแพร่ไอระเหยความร้อนด้วยน้ำ ใช้เครื่องสูบลโรตารีเป็นเครื่องสูบลท้าย การวัดความดันในห้องเคลือบใช้มาตรวัดความดันของ PFEIFFER ซึ่งใช้ส่วนแสดงผลรุ่น TPG262 และ มาตรวัดความดันชนิด Compact full range Gauge รุ่น PKR251 ภาพที่ 30 เป็นผังระบบสุญญากาศของเครื่องเคลือบ



ภาพที่ 30 ผังระบบสุญญากาศของเครื่องเคลือบที่ใช้ในงานวิจัย

2. ส่วนของการเคลือบ (Coating Part) ทำหน้าที่สร้างอะตอมสารเคลือบ ประกอบด้วย แมกนีตรอนคาโทด แบบระบายความร้อนด้วยน้ำ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 50.0 mm จำนวน 1 ชุด ติดตั้งด้านบนของห้องเคลือบ พร้อมภาคจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรงขนาด 1000 V 3 A ควบคุมการจ่ายแก๊สในกระบวนการเคลือบด้วยเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลแก๊ส (Mass flow controller) ของ MKS รุ่น type247D (ภาพที่ 31) พร้อมแท่นวางชิ้นงานในห้องเคลือบ ซึ่งสามารถปรับระยะได้



(a)

(b)

(c)

ภาพที่ 31 ลักษณะการติดตั้งคาโทดและแท่นวางชิ้นงานของเครื่องเคลือบ

(a) คาโทดพร้อมแท่นวางชิ้นงาน

(b) ตำแหน่งการวางคาโทดและแท่นวางชิ้นงาน

(c) ลักษณะของพลาสมาขณะทำการเคลือบฟิล์ม

## ขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบาง

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีเอกทีพีซีแมกนีตรอนสเป็คเตอรืงจากเป่าสารเคลือบแบบอัลลอย มีขั้นตอน โดยสรุปดังนี้ ติดตั้งแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงเข้ากับระบบเคลือบโดยต่อสัคย์ไฟฟ้าลบเข้ากับขั้วคาโทด และต่อสัคย์ไฟฟ้าบวกกับภาชนะสุญญากาศ ระบบเคลือบนี้ใช้เป่าสารเคลือบแบบอัลลอยของโครเมียม และอะลูมิเนียมถูกติดตั้งกับขั้วคาโทด โดยมีช่องต่อกับระบบไหลเวียนน้ำเย็นเพื่อระบายความร้อนที่เกิดจากการสเป็คเตอรืงของไอออนอาร์กอนบริเวณผิวหน้าเป่าสารเคลือบ ส่วนวัสดุรองรับวางบนแผ่นรองรับที่ติดตั้งบนแท่นวางที่สามารถเคลื่อนที่ได้ และชุดควบคุมการทำงานของเครื่อง (Control unit) ที่เชื่อมต่อกับเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลแก๊สเพื่อควบคุมอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน และแก๊สไนโตรเจน ที่เข้าสู่ห้องเคลือบ โดยค่าอัตราการไหลของแก๊สมีหน่วยเป็น ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที (Standard cubic centimeter per minute at STP, sccm)

สำหรับขั้นตอนในการเคลือบฟิล์ม มีรายละเอียดดังนี้

1. นำวัสดุรองรับวางบนแท่นวางวัสดุรองรับ ปิดห้องเคลือบ
2. ลดความดันภายในห้องเคลือบให้เท่ากับ  $5 \times 10^{-5}$  mbar กำหนดเป็นค่าความดันพื้น ( $P_0$ ) ของระบบก่อนทำการเคลือบฟิล์ม บันทึกค่าความดัน  $P_0$  ที่อ่านได้
3. ขั้นตอนนี้เป็นการเคลือบฟิล์มโดยเริ่มจากการปล่อยแก๊สอาร์กอน และแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ ตามค่าที่กำหนดไว้ในเงื่อนไขการทดลอง
4. จ่ายสัคย์ไฟฟ้าลบให้แก่คาโทด จนเกิดโกลว์ดีสชาร์จ เมื่อความต่างสัคย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้คาโทด และกระแสคาโทดที่วัดได้ไม่เปลี่ยนแปลง เริ่มกระบวนการเคลือบฟิล์มลงบนวัสดุรองรับ พร้อมทั้งบันทึกผลค่าความต่างสัคย์ไฟฟ้า (V) ค่ากระแสไฟฟ้า (I) และความดันรวม ( $P_1$ ) ที่เกิดขึ้นขณะเริ่มเคลือบฟิล์ม และทำการเคลือบฟิล์ม ตามเวลา (t) ที่กำหนด
5. หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการเคลือบฟิล์ม ปิดแหล่งจ่ายไฟ ปิดแก๊สอาร์กอน ปิดแก๊สไนโตรเจน และปล่อยอากาศเข้าไปในภาชนะสุญญากาศ เพื่อนำวัสดุรองรับออกจากห้องเคลือบ

## การศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง

งานวิจัยนี้ แบ่งการศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มเป็น 5 ส่วน คือ (1) โครงสร้างผลึก (2) ขนาดผลึก (3) ค่าคงที่แลตทิซ (4) องค์ประกอบธาตุทางเคมี และ (5) ลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาค และความหนา ดังนี้

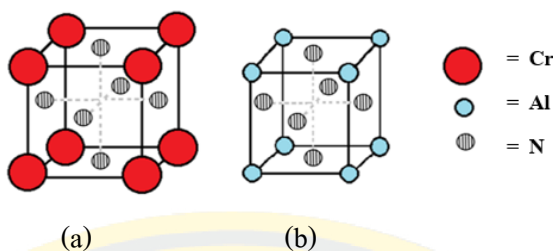
1. โครงสร้างผลึก ศึกษาจากฟิล์มที่เคลือบบนแผ่นซิลิกอน ด้วยเครื่อง XRD โดยใช้  $\text{Cu-K}\alpha$  เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ตรวจวัดใน Mode low angle ด้วยมุมตกกระทบคงที่เท่ากับ  $2^\circ$  กำหนดมุมวัดอยู่ในช่วง  $20^\circ - 80^\circ$  สเปกตรัมที่วัดได้บันทึกในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ปกติการระบุโครงสร้างผลึกของวัสดุทำได้โดยเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้กับฐานข้อมูล JCPDS แต่ในงานวิจัยนี้ฟิล์มที่ศึกษาเป็นฟิล์มสารประกอบของธาตุสามชนิดซึ่งเป็นสารละลายของแข็ง (Aouadi, Maeruf, Twesten, Mihut, & Rohde, 2006) จึงไม่มีข้อมูลในฐานข้อมูล JCPDS ในงานวิจัยนี้จึงใช้วิธีเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ได้กับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครเมียมไนไตรด์ และอะลูมิเนียมไนไตรด์สำหรับอ้างอิงในการระบุโครงสร้างผลึก และคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (d) จากสมการของแบร็ก (Bragg's Law) (Cullity & Graham, 2011)

2. ขนาดผลึก คำนวณจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เคลือบได้ จากสมการของ Scherrer ในการคำนวณหาขนาดผลึกของฟิล์มบางที่ได้หลังการเคลือบ (Cullity & Graham, 2011)

3. ค่าคงที่แลตทิซ คำนวณจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้ โดยใช้สมการหาระยะห่างระหว่างระนาบผลึกของฟิล์มโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ ซึ่ง Barshilia, Selvakumar, Deepthi, and Rajam (2006) ได้ศึกษาโครงสร้างของฟิล์ม (Cr,Al)N พบว่าฟิล์มมีโครงสร้างแบบเฟซเซ็นเตอร์คิวบิก (FCC) โดยมีความยาวของแกน  $a = b = c$  (Å) และมีมุม  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  ดังแสดงในภาพที่ 32 ดังนั้นการแทนที่ของอะตอมในโครงสร้างของโครเมียมไนไตรด์ หรืออะลูมิเนียมไนไตรด์ จึงทำให้ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ ต้องมีค่าอยู่ระหว่างค่าคงที่แลตทิซของโครเมียมไนไตรด์และอะลูมิเนียมไนไตรด์

$$\text{ระยะห่างระหว่างระนาบผลึกแบบคิวบิก; } d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5)$$



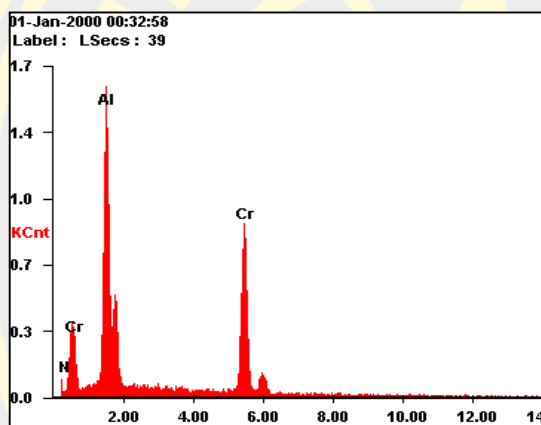


ภาพที่ 32 ระบบผลึกแบบเฟซเซ็นเตอร์คิวบิก

(a) โครเมียมไนไตรด์

(b) อะลูมิเนียมไนไตรด์

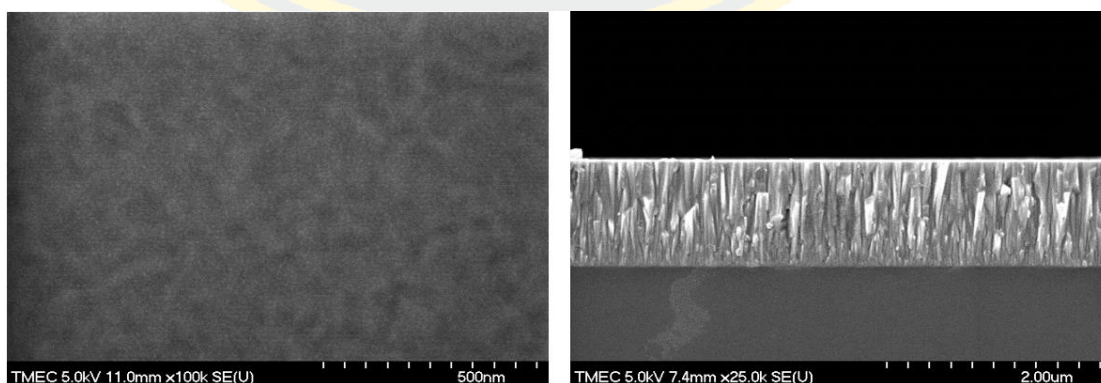
4. องค์ประกอบธาตุทางเคมี เป็นการนำฟิล์มที่เคลือบได้มาศึกษาองค์ประกอบของธาตุทางเคมีด้วยเทคนิค EDS ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ แสดงดังภาพที่ 33



Element	Wt%	At%
N	18.26	37.90
Al	31.67	34.12
Cr	50.06	27.98

ภาพที่ 33 ตัวอย่างผลการตรวจวัดองค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มด้วยเทคนิค EDS

5. ลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาค และความหนาเป็นการนำฟิล์มที่เคลือบได้มาศึกษา ลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาค และความหนาด้วยเทคนิค FE-SEM ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ แสดงดังภาพที่ 34



ภาพที่ 34 ตัวอย่างผลการตรวจวัดลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาค และความหนาของฟิล์มด้วยเทคนิค FE-SEM

## แนวทางการทดลอง

งานวิจัยนี้เตรียมฟิล์มโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ บนแผ่นซิลิกอน ภายใต้เงื่อนไขต่าง ๆ แล้วนำฟิล์มที่เคลือบได้ไปศึกษาลักษณะเฉพาะ แบ่งเป็น 2 ตอนดังนี้

1. การศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่มีต่อ โครงสร้าง และลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่เคลือบได้ ซึ่งมีแนวทางการศึกษาดังนี้คือ

1.1 การเตรียมฟิล์มขั้นนี้เป็นการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์บนแผ่นซิลิกอนโดยการแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน เพื่อศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่อโครงสร้างของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ สำหรับพารามิเตอร์ และรายละเอียดของเงื่อนไขการเคลือบสรุปดังตารางที่ 1

1.2 นำฟิล์มที่เตรียมได้ไปศึกษาและวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่ได้ โดยศึกษาโครงสร้างผลึก ขนาดผลึก ค่าคงที่แลตทิซ ความหนา และองค์ประกอบทางเคมี

ตารางที่ 1 เงื่อนไขการเคลือบเมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

เงื่อนไข	รายละเอียด
เป้าสารเคลือบ	โครเมียมอะลูมิเนียมอัลลอย
วัสดุรองรับ	แผ่นซิลิกอน
ความดันพื้น (mbar)	$5.0 \times 10^{-5}$
ความดันรวม (mbar)	$5.0 \times 10^{-3}$
อัตราไหลแก๊สอาร์กอน (sccm)	20
อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm)	2, 6, 10
กระแสไฟฟ้า (mA)	500
เวลาเคลือบ (min)	30

2. การศึกษาผลของกระแสไฟฟ้าที่ให้กับเป่าสารเคลือบต่อโครงสร้าง และลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่เคลือบได้ ซึ่งมีแนวทางการศึกษาคงนี้คือ

2.1 การเตรียมฟิล์มขั้นนี้เป็นการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์บนแผ่นซิลิกอน โดยการแปรค่ากระแสไฟฟ้าที่ให้กับเป่าสารเคลือบ เพื่อศึกษาผลของกระแสไฟฟ้าที่ให้กับเป่าสารเคลือบต่อโครงสร้างของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ สำหรับพารามิเตอร์และรายละเอียดของเงื่อนไขการเคลือบสรุปดังตารางที่ 2

2.2 นำฟิล์มที่เตรียมได้ไปศึกษา และวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่ได้ โดยศึกษาโครงสร้างผลึก ขนาดผลึก ค่าคงที่แลตทิซ ความหนา ลักษณะพื้นผิว และองค์ประกอบทางเคมี ตารางที่ 2 เงื่อนไขการเคลือบเมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป่าสารเคลือบ

เงื่อนไข	รายละเอียด
เป่าสารเคลือบ	โครเมียมอะลูมิเนียมอัลลอย
วัสดุรองรับ	แผ่นซิลิกอน
ความดันพื้น (mbar)	$5.0 \times 10^{-5}$
ความดันรวม (mbar)	$5.0 \times 10^{-3}$
อัตราไหลแก๊สอาร์กอน (sccm)	20
อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm)	6
กระแสไฟฟ้า (mA)	300, 500, 700
เวลาเคลือบ (min)	30

การทดลองที่ 3 การศึกษาความแข็งของฟิล์มบาง

วัตถุประสงค์ เพื่อตรวจวัดความแข็งของ ฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์

แนวทางการทดลอง

การทดลองนี้ เป็นการวัดความแข็งของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ ที่ได้จากการทดลองที่ 1 และการทดลองที่ 2 ด้วยเทคนิค Nanoindentation เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขการเคลือบกับความแข็งของฟิล์มที่เตรียมได้

## บทที่ 4

### ผลและอภิปรายผลวิจัย

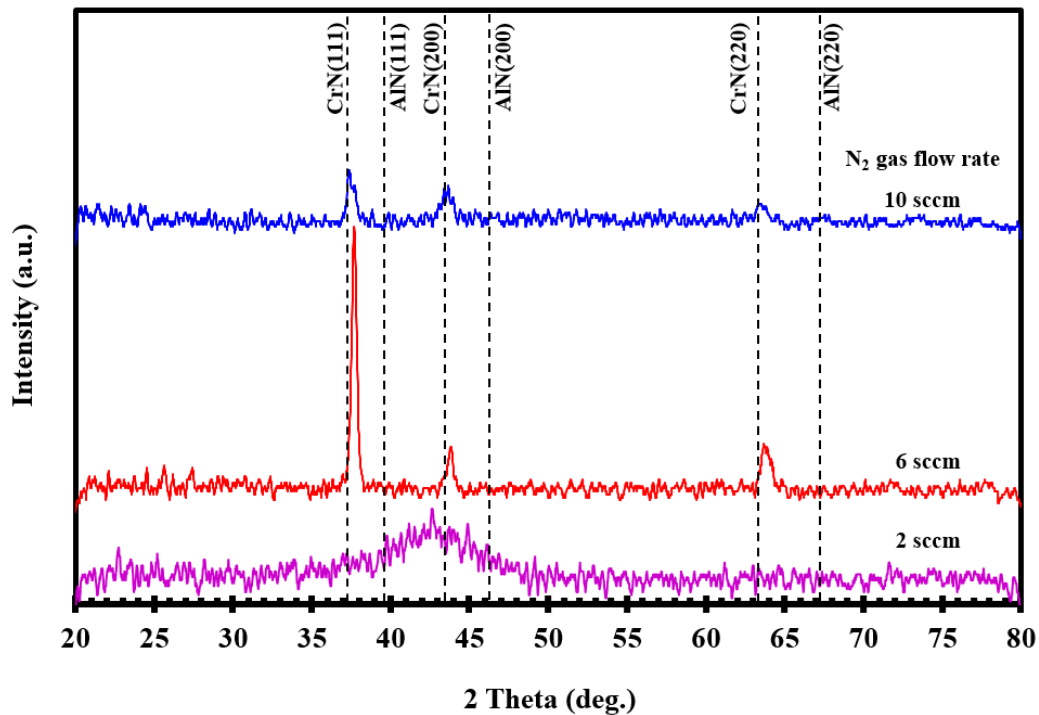
บทนี้เป็นผลและอภิปรายผลการวิจัยจากข้อมูลที่ได้จากการทดลองตามแนวทางการศึกษาในบทที่ 3 ซึ่งแบ่งเป็น 3 ส่วน ได้แก่ (1) ผลของอัตราไหลแก๊สใน ไตรเจนที่มีต่อ โครงสร้าง และลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่เคลือบได้ (2) ผลของกระแสไฟฟ้าของเป่าสารเคลือบต่อ โครงสร้าง และลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่เคลือบได้ และ (3) ผลความแข็งของฟิล์มบางที่เคลือบได้ จากการแปรค่าอัตราไหลแก๊สใน ไตรเจน และกระแสไฟฟ้าของเป่าสารเคลือบ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

#### ผลของอัตราไหลแก๊สในไตรเจน

ส่วนนี้เป็นข้อมูลจากการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง โครเมียมอะลูมิเนียม ไนไตรด์ ที่เคลือบด้วยวิธีอีทีพีดีซีเมกนิตรอนสปัตเตอริงจากเป่าสารเคลือบแบบอัลลอย โดยแปรอัตราไหลแก๊สใน ไตรเจน เท่ากับ 2, 6 และ 10 sccm ตามลำดับ ผลการศึกษาประกอบด้วย โครงสร้างผลึก ขนาดผลึก ค่าคงที่แลตทิซ องค์ประกอบธาตุทางเคมี โครงสร้างจุลภาค ภาคตัดขวาง และความหนาของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

##### 1. โครงสร้างผลึก

โครงสร้างผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงในภาพที่ 35 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มแปรตามอัตราไหลแก๊สใน ไตรเจน เมื่ออัตราไหลแก๊สใน ไตรเจนเท่ากับ 2 sccm รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีลักษณะเป็น โคมขนาดใหญ่ ระหว่างมุม  $36.00^\circ$  ถึง  $49.00^\circ$  เมื่อนำไปเทียบกับมาตรฐาน JCPDS ของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ โครเมียมไนไตรด์ และอะลูมิเนียมไนไตรด์ หมายเลข 65-2899 และ 88-2250 พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เคลือบได้ไม่อยู่ระหว่างรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ โครเมียมไนไตรด์ และ อะลูมิเนียมไนไตรด์ และเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สใน ไตรเจนเป็น 6 sccm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $37.69^\circ$ ,  $43.79^\circ$  และ  $63.83^\circ$  ซึ่งอยู่ระหว่างรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบโครเมียมไนไตรด์และอะลูมิเนียมไนไตรด์ หมายเลข 65-2899 และ 88-2250 มีโครงสร้างผลึกแบบเฟซ เซ็นเตอร์ คิวบิก ระนาบ (111), (200) และ (220) ตามลำดับ และเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สใน ไตรเจนเท่ากับ 10 sccm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $37.56^\circ$ ,  $43.46^\circ$  และ  $63.56^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกของสารประกอบโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ระนาบ (111), (200) และ (220) ตามลำดับ



ภาพที่ 35 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่ได้จากเทคนิค XRD ที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนค่าต่าง ๆ

จากการวิเคราะห์พบว่า ฟิล์มบางที่เคลือบที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2 sccm ซึ่งมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นโดมฐานกว้างขนาดใหญ่ แสดงว่าฟิล์มบางมีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน เนื่องจากอะตอมของไนโตรเจนในกระบวนการเคลือบมีปริมาณไม่เพียงพอที่จะสร้างพันธะกับอะตอมของโครเมียมและอะลูมิเนียมที่ได้จากการสับเตอร์ในการฟอร์มตัวเป็นสารประกอบโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ (Tang, Lin, Yang, & Chang, 2020) และเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเป็น 6 sccm พบพิกที่ระนาบ (111) โดยความเข้มรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของพิกโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์มีค่าสูงอย่างเด่นชัด ส่วนพิกที่ระนาบ (200) และ (220) มีค่าความเข้มรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ใกล้เคียงกัน เมื่อเปรียบเทียบความเข้มรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ทุกระนาบ พบว่าที่ระนาบ (111) มีค่าสูงที่สุด และมีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเป็น 10 sccm ส่วนพิกที่ระนาบ (200) ความเข้มรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ไม่เปลี่ยนแปลง สุดท้ายที่ระนาบ (220) ความเข้มรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีค่าลดลงเล็กน้อย เมื่อเปรียบเทียบความเข้มรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทุกระนาบในเงื่อนไขเดียวกัน พบว่าที่ระนาบ (111) ความเข้มรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีค่าสูงที่สุด

จากภาพที่ 35 พบว่า ความเข้มรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์มีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน โดยที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 6 sccm และ 10 sccm มีความเข้มรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์เด่นชัดที่สุด ที่ระนาบ (111) เมื่อเทียบกับระนาบอื่น เนื่องจากโครงสร้างผลึกแบบเฟซเซ็นเตอร์คิวบิก ระนาบ (111) ใช้พลังงานในการรวมตัวเป็นก้อนของกลุ่มอะตอม (Coalescence energy) ต่ำกว่าระนาบ (200) และ (220) (Hu, Li, & Fang, 2003) จึงทำให้เห็นระนาบ (111) เด่นชัดกว่าระนาบอื่น

สำหรับขนาดผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ซึ่งคำนวณจากสมการของ Scherrer ดังแสดงในตารางที่ 3 พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนจาก 2 sccm ถึง 10 sccm ขนาดผลึกของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่ระนาบ (111) มีค่าลดลงจาก 24.69 nm เป็น 20.47 nm ส่วนระนาบ (200) ขนาดผลึกมีค่าลดลงจาก 20.39 nm เป็น 15.28 nm และสุดท้ายระนาบ (220) ขนาดผลึกมีค่าลดลงจาก 19.91 nm เป็น 14.60 nm

จากการศึกษาพบว่า เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ขนาดผลึกของฟิล์มบางที่ได้มีค่าลดลง เนื่องจากเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ทำให้แก๊สในระบบมาปริมาณเพิ่มขึ้น ส่งผลให้แก๊สในระบบชนกันมากขึ้น ระยะปลอดการชนเฉลี่ย (Mean free path) ต่ำลง พลังงานจลน์ของไอออนอาร์กอนลดลง ทำให้ไอออนอาร์กอนสปีดเตอร์อะตอมสารเคลือบให้หลุดออกจากเป้าสารเคลือบมีปริมาณลดลง และมีพลังงานต่ำ ดังนั้นความน่าจะเป็นที่อนุภาคของสารเคลือบเหล่านี้จะเคลื่อนที่ไปยังบริเวณที่เหมาะสมเพื่อฟอร์มตัวเป็นฟิล์มบางที่มีโครงสร้างผลึกที่เป็นระเบียบลดลง ขนาดผลึกของฟิล์มจึงมีขนาดเล็กลง (Ahmadipour, Arjmand, Ain, Ahmad, & Pung, 2019) ตารางที่ 3 ขนาดผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนค่าต่าง ๆ

อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm)	ขนาดผลึก (nm)		
	(111)	(200)	(220)
2	-	-	-
6	24.69	20.39	19.91
10	20.47	15.28	14.60

ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่ได้ ซึ่งคำนวณจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงในตารางที่ 4 พบว่าค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางที่เคลือบได้มีค่าอยู่ในช่วง 4.121 – 4.145 Å ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่างค่าคงที่แลตทิซของโครเมียมไนไตรด์ (ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 65-2899 มีค่าคงที่แลตทิซเท่ากับ 4.149 Å) และอะลูมิเนียมไนไตรด์ (ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 88-2250 มีค่าคงที่แลตทิซเท่ากับ 3.938 Å) ทั้งนี้ หากเทียบค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์กับค่าคงที่แลตทิซของโครเมียมไนไตรด์ (ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 65-2899 มีค่าคงที่แลตทิซเท่ากับ 4.149 Å) พบว่าค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางที่ได้มีค่าลดลงเนื่องจากทุกอะตอมในผลึกจะอยู่ในสถานะสมดุลไดนามิก (Dynamic equilibrium) และอะตอมจะเกิดการสั่นอยู่ในตำแหน่งที่มีความสมดุลนั้น หลังจากที่อะตอมของอะลูมิเนียมเข้าไปแทนที่อะตอมของโครเมียมภายในผลึกของโครเมียมไนไตรด์ ซึ่งรัศมีอะตอมของอะลูมิเนียม เล็กกว่ารัศมีอะตอมของโครเมียม การที่มีรัศมีแตกต่างกันเป็นเหตุให้เกิดการบิดเบี้ยวของแลตทิซ และส่งผลให้ระยะทางเฉลี่ยของการสั่นของอะตอมที่อยู่รอบๆอะตอมอะลูมิเนียมลดลง ด้วยเหตุผลดังกล่าว จึงทำให้แลตทิซของโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์มีค่าลดลง (Zhang et al., 2019)

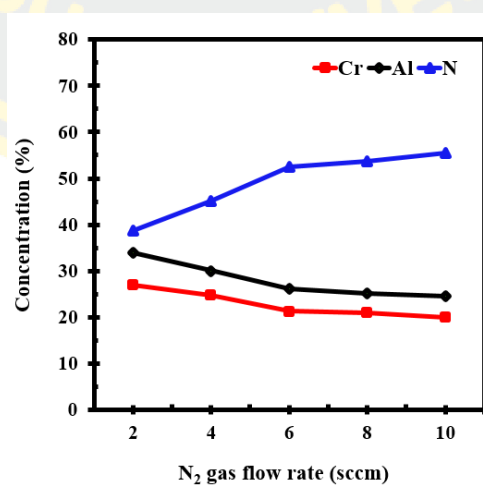
ตารางที่ 4 ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ที่อัตราไหลแก๊สในโตรเจนค่าต่าง ๆ

อัตราไหลแก๊สในโตรเจน (sccm)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)		
	(111)	(200)	(220)
2	-	-	-
6	4.130	4.131	4.121
10	4.144	4.145	4.137

## 2. องค์ประกอบธาตุทางเคมี

องค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนโตรเจนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มที่เตรียมได้ทั้งหมดมี โครเมียม (Cr) อะลูมิเนียม (Al) และ ไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนต่าง ๆ แปรค่าตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ดังแสดงในภาพที่ 36 โดยพบว่า เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2 sccm มีปริมาณโครเมียม อะลูมิเนียม และ ไนโตรเจน เท่ากับ 26.99%, 34.18% และ 38.83% ตามลำดับ เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 6 sccm มีปริมาณโครเมียม อะลูมิเนียม และ ไนโตรเจน เท่ากับ 21.28%, 26.24% และ 52.48% ตามลำดับ และเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 10 sccm มีปริมาณโครเมียม อะลูมิเนียม และ ไนโตรเจน เท่ากับ 19.92%, 24.53% และ 55.54% ตามลำดับ

จากการศึกษาพบว่า เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ฟิล์มบางที่เคลือบได้มีปริมาณสัดส่วนไนโตรเจนเพิ่มขึ้น แต่มีปริมาณโครเมียม และอะลูมิเนียมลดลง เนื่องจากแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้นไปทำปฏิกิริยากับโครเมียม และอะลูมิเนียมเกิดเป็นชั้นของสารประกอบไนโตรด์หน้าเป้าสารเคลือบ ซึ่งสปีดเตอร์ยิลด์ (Sputter yield) ของสารประกอบไนโตรด์มีค่าต่ำกว่าโลหะ (Liu, Tang, Wang, Li, & Chang, 2019) ทำให้โครเมียม และอะลูมิเนียมถูกสปีดเตอร์ออกจากเป้าหมายลง ส่งผลให้ปริมาณโครเมียม และอะลูมิเนียมที่เข้าร่วมตัวในโครงสร้างของฟิล์มที่เคลือบได้ลดลง ปริมาณโครเมียมและอะลูมิเนียมในฟิล์มบางจึงมีค่าลดลง ส่วนปริมาณไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น เป็นผลมาจากเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ทำให้ปริมาณไนโตรเจนในห้องเคลือบมีมากขึ้น จึงทำให้ปริมาณไนโตรเจนมีโอกาสสร้างพันธะกับอะตอมของโครเมียม และอะลูมิเนียมในโครงสร้างของฟิล์มที่เคลือบได้มากขึ้น



ภาพที่ 36 องค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนโตรเจนที่ได้จากเทคนิค EDS ที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนค่าต่าง ๆ



### 3. โครงสร้างจุลภาค ภาคตัดขวาง และความหนา

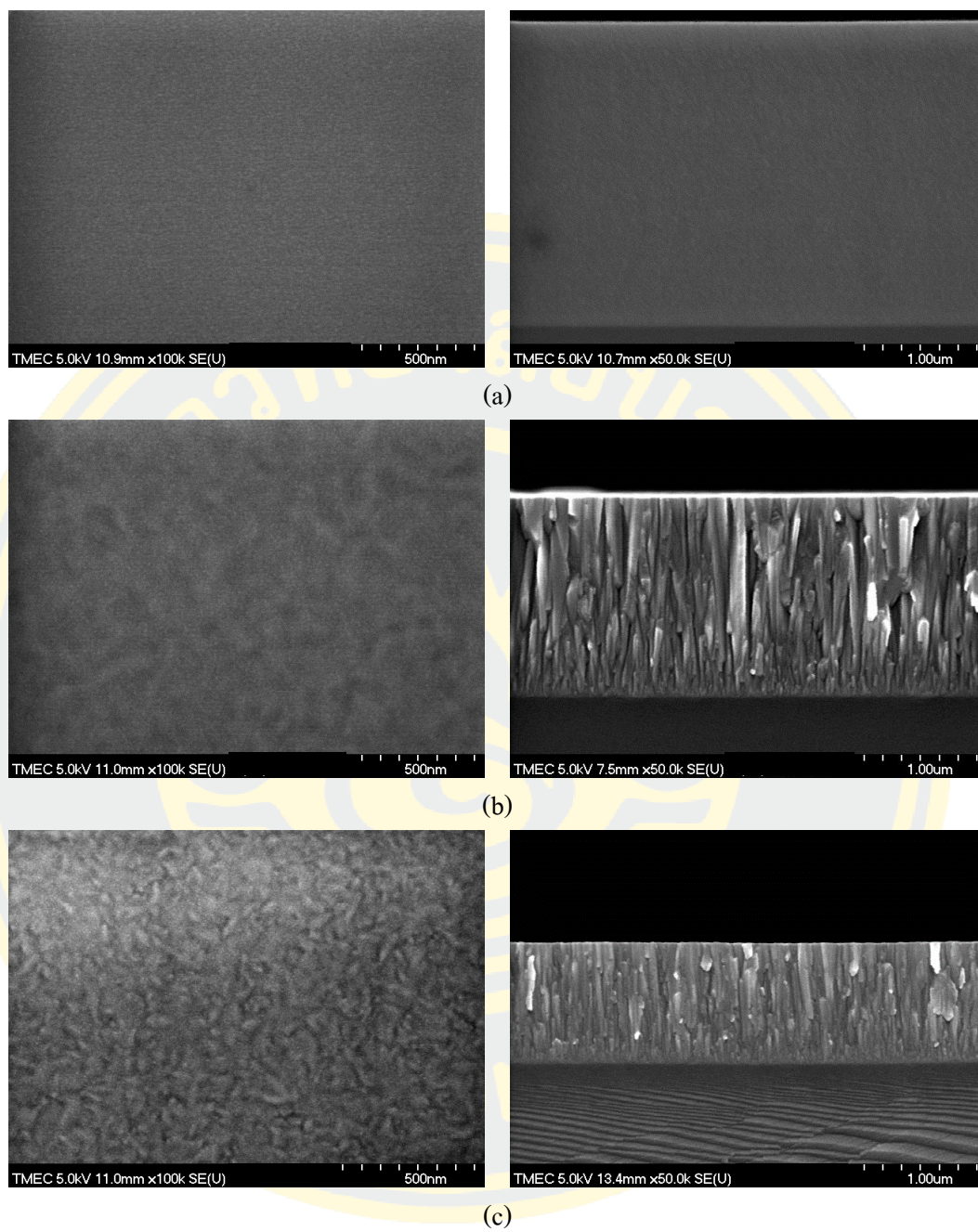
สำหรับลักษณะโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบาง โครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้จากการศึกษาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM ดังแสดงในภาพที่ 37 พบว่า เมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2 sccm (ภาพที่ 37 (a)) ลักษณะเกรนเรียบ มีความแน่น และกระจายทั่วผิวหน้าฟิล์มอย่างสม่ำเสมอ ส่วนฟิล์มบางที่เคลือบที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 6 sccm (ภาพที่ 37 (b)) เกรนของฟิล์มมีลักษณะเป็นเม็ดชัดเจน และมีรูปร่างเป็นวงรีขนาดใหญ่ สุกท้ายฟิล์มบางที่เคลือบที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 10 sccm (ภาพที่ 37 (c)) เกรนของฟิล์มมีลักษณะเป็นเม็ดเรียวยาวขนาดใหญ่ขึ้น เห็นชัดเจนขึ้น และกระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์ม จะเห็นได้ว่า ลักษณะพื้นผิวตลอดจนขนาดเกรนของฟิล์มบางที่เคลือบได้ มีการเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ Jafarzadeh, Khojier, and Savaloni (2014) ที่เคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ด้วยวิธีสปีดเทอริง ได้อธิบายว่า อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นการขยายตัวของพลาสมาจะน้อยลงทำให้อะตอมสารเคลือบมีความสามารถในการเคลื่อนที่ได้ลดลง ขณะเดียวกันก็ยังทำให้อะตอมสารเคลือบมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นทำให้อะตอมสารเคลือบสามารถรวมตัวกันเป็นเกรนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

ทั้งนี้เมื่อพิจารณาภาคตัดขวางของฟิล์มที่เคลือบได้ ดังแสดงในภาพที่ 37 จะเห็นว่าเมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2 sccm (ภาพที่ 37 (a)) พบว่าฟิล์มมีลักษณะหนาที่แน่น ไม่มีช่องว่าง (Void) แต่เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นเป็น 6 sccm (ภาพที่ 37 (b)) พบว่าฟิล์มมีโครงสร้างเป็นแบบแท่งแหลมเรียวยาวในลักษณะคอลัมน์ และมีช่องว่างในฟิล์มค่อนข้างมาก สุกท้ายเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 10 sccm (ภาพที่ 37 (c)) พบว่าฟิล์มมีโครงสร้างแบบแท่งลดลงแต่มีลักษณะค่อนข้างทึบ และแน่นขึ้นรวมถึงช่องว่างในฟิล์มก็ลดลง ดังนั้นภาคตัดขวางของฟิล์มบางที่เคลือบได้มีการเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น จากการศึกษาพบว่า ฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ มีโครงสร้างแบบคอลัมน์ ซึ่งมีการฟอร์มตัวอย่างต่อเนื่องจากวัสดุรองรับไปจนถึงผิวบนของฟิล์มบาง โครงสร้างคอลัมน์ดังกล่าว ตรงกับโครงสร้างคอลัมน์โซน 2 ตามแบบจำลองโครงสร้างของ Thronton (Thornton, 1978)

ส่วนความหนาของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่า ที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2, 6 และ 10 sccm ฟิล์มบางที่เคลือบได้มีค่าความหนา เท่ากับ 1610, 1070 และ 652 nm ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 5 จะเห็นได้ว่าเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนมีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้ความหนาของฟิล์มบางที่เคลือบได้มีค่าลดลง สอดคล้องกับงานวิจัยของ Tang et al. (2020) ซึ่งเคลือบฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ ด้วยวิธีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงกำลังไฟฟ้าสูงจากเป้าสารเคลือบแบบอัลลอยพบว่า เมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนแล้วไนโตรเจนบางส่วนไปทำปฏิกิริยากับอะตอมสารเคลือบแล้วเกิดเป็นสารประกอบไนไตรด์ซึ่งมีค่ายึดต่ำกว่าโลหะ ทำให้เป้าสารเคลือบถูกสปัตเตอร์ได้ยากขึ้น ฟิล์มบางที่เคลือบได้จึงมีความหนาลดลง และ Shah, Jayaganthan, Kaur, and Chandra (2010) อธิบายว่าเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนในห้องเคลือบจะเกิดการทำให้ปฏิกิริยากันระหว่างแก๊สไนโตรเจนและอะตอมหน้าเป้าสารเคลือบแล้วเกิดเป็นชั้นไนไตรด์ ส่งผลให้อัตราการสปัตเตอร์เป้าสารเคลือบลดลง ความหนาของฟิล์มจึงลดลง

ตารางที่ 5 ความหนาของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนค่าต่าง ๆ

อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm)	ความหนา (nm)
2	1610
6	1070
10	652



ภาพที่ 37 ภาพโครงสร้างจุลภาค และภาคตัดขวางของฟิล์มที่ได้จากเทคนิค FE-SEM ที่อัตราไหล แก๊สไนโตรเจนค่าต่าง ๆ

(a) 2 sccm

(b) 6 sccm

(c) 10 sccm

## ผลของกระแสไฟฟ้าของเป้าโครเมียมอะลูมิเนียมอัลลอย

ส่วนนี้เป็นข้อมูลจากการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ ที่เคลือบด้วยวิธีอีทีพีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเป้าสารเคลือบแบบอัลลอย โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าโครเมียมอะลูมิเนียมอัลลอย เท่ากับ 300, 500 และ 700 mA ตามลำดับ ผลการศึกษาประกอบด้วย โครงสร้างผลึก ขนาดผลึก ค่าคงที่แลตทิซ องค์ประกอบธาตุทางเคมี โครงสร้างจุลภาค ภาคตัดขวาง และความหนาของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

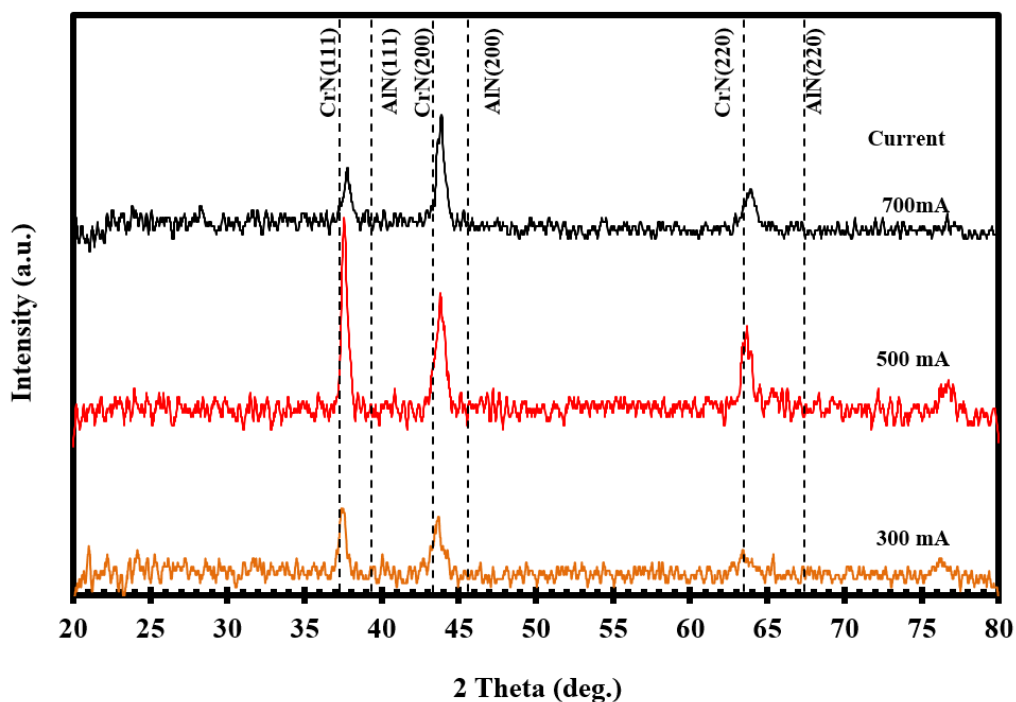
### 1. โครงสร้างผลึก

สำหรับ โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบจาก 300 mA ถึง 700 mA จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงในภาพที่ 38 เมื่อกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบเท่ากับ 300 mA พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $37.56^\circ$ ,  $43.90^\circ$  และ  $63.71^\circ$  ตามมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 65-2899 และ 88-2250 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์อยู่ระหว่างรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบโครเมียมไนไตรด์ และอะลูมิเนียมไนไตรด์ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเฟซ เซ็นเตอร์คิวบิก ระนาบ (111), (200) และ (220) ตามลำดับ และเมื่อใช้กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบเท่ากับ 500 mA พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $38.10^\circ$ ,  $43.92^\circ$  และ  $63.74^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ระนาบ (111), (200) และ (220) ตามลำดับ และเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบเท่ากับ 700 mA พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $37.80^\circ$ ,  $43.87^\circ$  และ  $63.95^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ระนาบ (111), (200) และ (220) ตามลำดับ

จากการวิเคราะห์พบว่า ฟิล์มบางที่เคลือบได้ที่กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบเท่ากับ 300 mA พบพิกที่ระนาบ (111) เป็นพิกฐานแคบ มีค่าความเข้มรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของพิกโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ค่อนข้างสูง ส่วนพิกที่ระนาบ (200) เป็นพิกฐานกว้างความเข้มรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีค่าใกล้เคียงกับระนาบ (111) สูดท้ายพิกที่ระนาบ (220) เป็นพิกฐานกว้าง ความเข้มรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีค่าต่ำกว่าระนาบอื่น ๆ เมื่อเปรียบเทียบความเข้มรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทุกระนาบ พบว่า ที่ระนาบ (111) มีค่าสูงที่สุด ในส่วนของฟิล์มบางที่เคลือบที่กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบเท่ากับ 500 mA พบว่าความเข้มรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (111), (200) และ (220) มีค่าสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด และพิกทุกระนาบเป็นพิกฐานแคบ เมื่อเปรียบเทียบความเข้มรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทุกระนาบ พบว่า ที่ระนาบ (111) มีค่าสูงที่สุด สูดท้ายเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบเป็น 700 mA พิกที่ระนาบ (111) มีความเข้มรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ลดลงและมีฐานกว้างมากขึ้น ขณะที่ความเข้มรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของระนาบ (200) มีค่าไม่เปลี่ยนแปลง แต่ฐานของพิกแคบลงเล็กน้อย ส่วนพิก

ที่ระนาบ (220) พบว่าฐานของพีคกว้างมากขึ้น และความเข้มรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ลดลง เมื่อเปรียบเทียบความเข้มรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทุกระนาบ พบว่า ที่ระนาบ (200) มีค่าสูงที่สุด

จากการศึกษาพบว่า เมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบจาก 300 mA เป็น 500 mA ความเป็นผลึกมีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน โดยมีความเข้มรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดในทุกระนาบ และเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบเท่ากับ 700 mA ความเข้มรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (111) และ (220) มีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้ การที่ฟิล์มบางมีการฟอร์มตัวที่ระนาบต่าง ๆ อาจมาจากพลังงานของสารเคลือบที่เปลี่ยนไป นอกจากนี้ ในขณะการฟอร์มตัวเป็นฟิล์มบาง อะตอมสารเคลือบจะลดพลังงานพื้นผิว (Surface energy) ให้มีค่าน้อยที่สุด ซึ่งพลังงานพื้นผิวนี้อาจควบคุมการจัดเรียงตัวของระนาบ Preferred Orientation ระนาบต่าง ๆ (Pang, Zhang, Yang, Gao, & Volinsky, 2015)



ภาพที่ 38 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่ได้จากเทคนิค XRD ที่กระแสไฟฟ้าของเป้าโครเมียมอะลูมิเนียมอัลลอยค่าต่าง ๆ

สำหรับขนาดผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้ ซึ่งคำนวณจากสมการของ Scherrer ดังแสดงในตารางที่ 6 พบว่า เมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบโครเมียมอะลูมิเนียมอัลลอย จาก 300 mA ถึง 700 mA พบว่า ที่ระนาบ (111) ขนาดผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 23.97 nm เป็น 26.24 nm ส่วนที่ระนาบ (200) พบว่า ขนาดผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 19.02 nm เป็น 23.79 nm สุดท้ายที่ระนาบ (220) ขนาดผลึกเพิ่มขึ้นจาก 15.58 nm เป็น 21.27 nm เนื่องจากกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้อะตอมของโครเมียม และอะลูมิเนียมในพลาสมาถูกไอออไนซ์มากขึ้น และมีพลังงานมากขึ้น ทำให้อัตราการเคลือบสูงส่งผลให้ออกาสในการรวมตัวกันเป็นผลึกที่มีขนาดใหญ่ ตามค่าของกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบที่เพิ่มขึ้น (Liu, Li, & Jiang, 2020)

ตารางที่ 6 ขนาดผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ที่กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบค่าต่าง ๆ

กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบ (mA)	ขนาดผลึก (nm)		
	(111)	(200)	(220)
300	23.97	19.02	15.58
500	24.68	19.46	16.70
700	26.24	23.79	21.27

ทั้งนี้ ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ ซึ่งคำนวณได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ สรุปดังตารางที่ 7 พบว่าค่าคงที่แลตทิซที่เคลือบได้มีค่าอยู่ในช่วง 4.122 – 4.149 Å ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่างค่าคงที่แลตทิซของโครเมียมไนไตรด์ (ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 65-2899 ซึ่งมีค่าคงที่แลตทิซเท่ากับ 4.149 Å) และอะลูมิเนียมไนไตรด์ (ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 88-2250 มีค่าคงที่แลตทิซเท่ากับ 3.938 Å) จากการศึกษพบว่า ฟิล์มบางที่เคลือบได้นั้นเป็นฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์

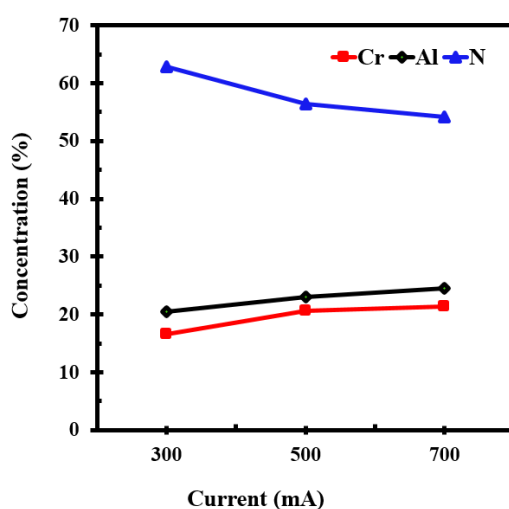
ตารางที่ 7 ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ที่กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบค่าต่าง ๆ

กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบ (mA)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)		
	(111)	(200)	(220)
300	4.149	4.142	4.136
500	4.140	4.132	4.133
700	4.125	4.127	4.122

## 2. องค์ประกอบธาตุทางเคมี

องค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่า ฟิล์มบางที่เคลือบได้ทั้งหมดมี โครเมียม อะลูมิเนียม และไนโตรเจน เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนต่าง ๆ แปรค่าตามกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบ ดังแสดงในภาพที่ 39 โดยพบว่า ฟิล์มบางที่เคลือบได้ที่กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบเท่ากับ 300 mA มีปริมาณโครเมียม อะลูมิเนียม และไนโตรเจน เท่ากับ 16.67%, 20.45% และ 62.83% ตามลำดับ และเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบเท่ากับ 500 mA พบว่า มีปริมาณโครเมียม อะลูมิเนียม และไนโตรเจน เท่ากับ 20.58%, 23.09% และ 56.43% ตามลำดับ และสุดท้ายเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบเท่ากับ 700 mA มีปริมาณโครเมียม อะลูมิเนียม และไนโตรเจน เท่ากับ 21.37%, 24.58% และ 54.21% ตามลำดับ

จากการวิเคราะห์พบว่า เมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าของเป้าโครเมียมอะลูมิเนียมอัลลอย ทำให้ฟิล์มบางที่เคลือบได้มีปริมาณโครเมียม และอะลูมิเนียมเพิ่มขึ้นขณะที่มีปริมาณไนโตรเจนลดลง เนื่องจากเมื่อกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบเพิ่มขึ้น ส่งผลให้โครเมียม และอะลูมิเนียมถูกสเปคเตอร์ออกจากเป้าสารเคลือบได้มากขึ้น ทำให้โครเมียม และอะลูมิเนียมมีโอกาสรวมตัวกันในโครงสร้างของฟิล์มบางที่เคลือบได้มากขึ้น ส่งผลให้มีปริมาณโครเมียม และอะลูมิเนียมเพิ่มขึ้นขณะที่มีปริมาณไนโตรเจนลดลง สอดคล้องกับงานวิจัยของ Vyas, Zhou, and Shen (2018) เคลือบฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ ด้วยวิธีอเนกานซรีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปคเตอริง โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าอะลูมิเนียม พบว่า ฟิล์มบางที่เคลือบได้มีปริมาณอะลูมิเนียมในฟิล์มบางเพิ่มขึ้น ตามการเพิ่มกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบ



ภาพที่ 39 องค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มบางที่เคลือบได้จากเทคนิค EDS ที่กระแสไฟฟ้าของเป้าโครเมียมอะลูมิเนียมอัลลอยค่าต่าง ๆ

### 3. โครงสร้างจุลภาค ภาคตัดขวาง และความหนา

ลักษณะ โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM ดังแสดงในภาพที่ 40 พบว่า ฟิล์มบางที่เคลือบได้ที่กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบเท่ากับ 300 mA (ภาพที่ 40 (a)) ลักษณะเกรนเป็นเม็ดกลมขนาดเล็ก อัดแน่น และกระจายทั่วผิวหน้าฟิล์มบาง และเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบ เท่ากับ 500 mA (ภาพที่ 40 (b)) พบว่า ขนาดเกรนชัดขึ้น มีรูปร่างเป็นวงรี และกระจายสม่ำเสมอทั่วผิวหน้าฟิล์มบาง ส่วนฟิล์มบางที่เคลือบได้ที่กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบเท่ากับ 700 mA (ภาพที่ 40 (c)) พบว่า เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น มีรูปร่างเป็นวงรี และกระจายทั่วผิวหน้าฟิล์มอย่างสม่ำเสมอ จากการวิเคราะห์พบว่า ลักษณะพื้นผิวตลอดจนขนาดเกรนของฟิล์มบางที่เคลือบได้ เปลี่ยนแปลงไปตามกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากที่กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบสูงขึ้น ทำให้อะตอมสารเคลือบมีพลังงานจลน์สูงในการเคลื่อนที่ไปยังวัสดุรองรับ และขณะฟอรัมตัวเป็นฟิล์มอะตอมสารเคลือบยังสามารถเคลื่อนที่ไปยังตำแหน่งที่เหมาะสมทำให้เกิดนิวเคลียสโตขึ้น ส่งผลให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นในที่สุด (Zhang et al., 2000)

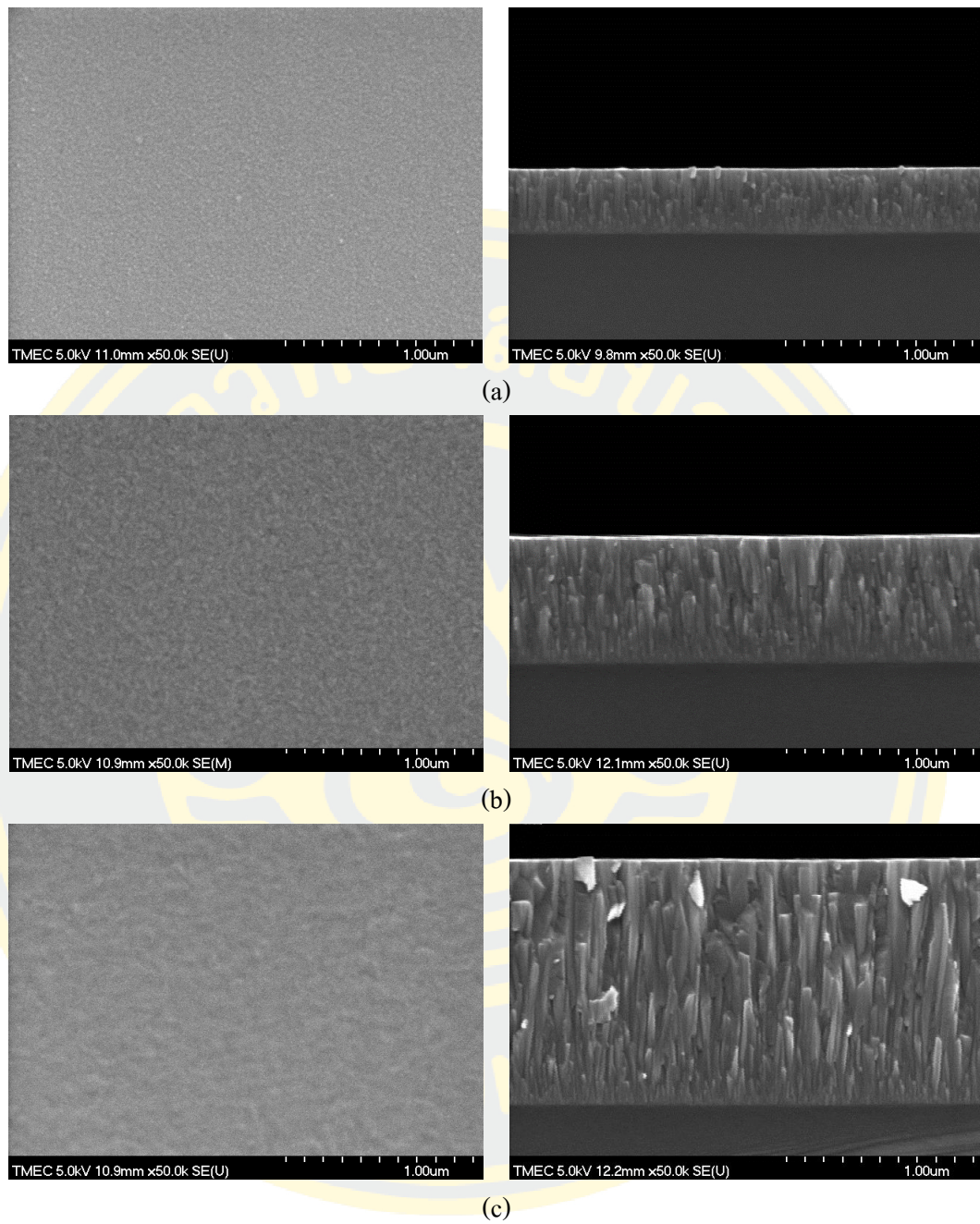
ทั้งนี้ เมื่อพิจารณาภาคตัดขวางของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ดังแสดงในภาพที่ 40 จะเห็นได้ว่า ที่กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบเท่ากับ 300 mA (ภาพที่ 40 (a)) ฟิล์มแน่น และมีโครงสร้างแบบแท่งที่มีรูปร่างไม่ชัดเจน และเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบเท่ากับ 500 mA (ภาพที่ 40 (b)) พบว่าฟิล์มมีโครงสร้างเป็นแบบคอลัมน์ที่มีแท่งชัดเจนขึ้น มีช่องว่างระหว่างเกรนในฟิล์มค่อนข้างมาก ส่วนฟิล์มบางที่เคลือบที่กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบเท่ากับ 700 mA (ภาพที่ 40 (c)) พบว่าฟิล์มมีโครงสร้างเป็นแบบแท่งแหลมเรียวในลักษณะคอลัมน์ และมีช่องว่างระหว่างเกรนในฟิล์มมากขึ้น ดังนั้น ภาคตัดขวางของฟิล์มบางที่เคลือบได้มีการเปลี่ยนแปลงไปตามกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบที่เพิ่มขึ้น มีโครงสร้างแบบคอลัมน์ ตรงกับ โครงสร้างคอลัมน์ โชน 2 ตามแบบจำลอง โครงสร้างของ Thornton (Thornton, 1978)



ส่วนความหนาของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบเท่ากับ 300, 500 และ 700 mA ดังแสดงในตารางที่ 8 พบว่า ความหนาของฟิล์มบางที่เคลือบได้มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 349 nm เป็น 1309 nm เนื่องจากกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้อิออนอาร์กอนมีพลังงานสูงขึ้น และฟลักซ์ของไอออนอาร์กอนที่มีพลังงานสูงไปชนกับเป้าสารเคลือบในลักษณะระดมยิงจนอะตอมสารเคลือบหลุดออกจากเป้าสารเคลือบจำนวนมากขึ้น ทำให้ฟิล์มมีความหนามากขึ้น (Yang, Jiang, Liu, Feng, & Hao, 2015)

ตารางที่ 8 ความหนาของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ที่กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบค่าต่าง ๆ

กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบ (mA)	ความหนา (nm)
300	349
500	672
700	1309



ภาพที่ 40 ภาพโครงสร้างจุลภาค และภาคตัดขวางของฟิล์มที่ได้จากเทคนิค FE-SEM ที่กระแสไฟฟ้าของเป้าโครเมียมอะลูมิเนียมอัลลอยค่าต่าง ๆ

(a) 300 mA

(b) 500 mA

(c) 700 mA

## ผลความแข็งของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์

ส่วนนี้เป็นข้อมูลจากการวิเคราะห์ความแข็งของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเป้าสารเคลือบแบบอัลลอย ที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน เท่ากับ 2, 6 และ 10 sccm ตามลำดับ และที่กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบโครเมียมอะลูมิเนียมอัลลอย เท่ากับ 300, 500 และ 700 mA ตามลำดับ ซึ่งแบ่งเป็น 2 ส่วน ได้แก่ ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่มีต่อความแข็งของฟิล์มบางที่เคลือบได้ และผลของกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบที่มีต่อความแข็งของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ซึ่งมีรายละเอียด ดังนี้

### 1. ผลของอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนที่มีต่อความแข็งของฟิล์มบางที่เคลือบได้

ความแข็งของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน เท่ากับ 2, 6 และ 10 sccm ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Nanoindentation ดังแสดงในตารางที่ 9 พบว่าที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2 sccm ฟิล์มบางมีค่าความแข็งเท่ากับ 13.90 GPa และเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 6 sccm พบว่า ฟิล์มบางมีค่าความแข็งเท่ากับ 28.95 GPa สุดท้ายเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 10 sccm พบว่าฟิล์มบางมีค่าความแข็งเท่ากับ 31.35 GPa ตารางที่ 9 ค่าความแข็งของฟิล์มบาง  $Cr_{1-x}Al_xN_y$  ที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนค่าต่าง ๆ

อัตราไหล แก๊ส ไนโตรเจน (sccm)	องค์ประกอบธาตุทางเคมี (at%)					ขนาดผลึก (nm)			ความแข็ง (GPa)
	Cr	Al	N	X =Al/(Cr+Al)	Y =N/(Cr+Al)	(111)	(200)	(220)	
2	26.99	34.18	38.83	0.56	0.63	-	-	-	13.98
6	21.28	26.24	52.48	0.55	1.10	24.69	20.39	19.91	28.95
10	19.92	24.53	55.54	0.55	1.25	20.47	15.28	14.60	31.35

จากการวัดความแข็งของฟิล์มบางด้วยเทคนิค Nanoindentation พบว่า อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนมีผลต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางคือ องค์ประกอบธาตุทางเคมี และขนาดผลึกของฟิล์มบาง ลักษณะเฉพาะดังกล่าวมีผลต่อสมบัติด้านความแข็งของฟิล์มบางที่เคลือบได้ โดยเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ขนาดผลึกมีค่าลดลง ส่งผลให้ความแข็งของฟิล์มบางมีค่าเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ Lv et al. (2012) โดยอธิบายว่า ผลึกที่มีขนาดเล็กจะขัดขวางการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชัน (Dislocation) ในฟิล์มบางให้เคลื่อนที่ได้ยากขึ้นเมื่อถูกแรงกระทำ จึงส่งผลให้ฟิล์มบางมีค่าความแข็งเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ อีกหนึ่งปัจจัยที่มีผลต่อความแข็งของ

ฟิล์มบางคือ องค์ประกอบธาตุทางเคมีในฟิล์มบาง เนื่องจากฟิล์มบางที่ได้เป็นสารละลายของแข็ง (Solid solution) ของ โครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ ซึ่งทำให้ความแข็งของฟิล์มบางมีค่าเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ Fu et al. (2016) โดยอธิบายว่า สารประกอบโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ เป็นสารละลายของแข็ง (Solid solution) เกิดจากการแทนที่ของอะตอมของอะลูมิเนียม (รัศมีของอะตอมประมาณ 0.121 nm) ที่มีขนาดเล็กกว่าโครเมียม (รัศมีของอะตอมประมาณ 0.139 nm) เข้าไปแทนที่อะตอมของโครเมียมในโครงสร้างของโครเมียมไนไตรด์ แล้วฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็งของโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ ซึ่งเป็นหนึ่งกลไกในการเพิ่มความสามารถในการขัดขวางการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชันให้เคลื่อนที่ได้ยากขึ้น ความแข็งของฟิล์มบางจึงมีค่าเพิ่มขึ้น

## 2. ผลของกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบที่มีต่อความแข็งของฟิล์มบางที่เคลือบได้

ความแข็งของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ที่กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบเท่ากับ 300, 500 และ 700 mA ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Nanoindentation ดังแสดงในตารางที่ 10 พบว่า ฟิล์มบางที่เคลือบที่กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบเท่ากับ 300 mA มีค่าความแข็งเท่ากับ 31.27 GPa และเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบเท่ากับ 500 mA ฟิล์มบางมีค่าความแข็งเท่ากับ 28.44 GPa และสุดท้ายความแข็งของฟิล์มบางที่เคลือบที่กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 700 mA มีค่าเท่ากับ 16.64 GPa

ตารางที่ 10 ค่าความแข็งของฟิล์มบาง  $Cr_{1-x}Al_xN_y$  ที่กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบค่าต่าง ๆ

กระแสไฟฟ้า ของเป้า สารเคลือบ (mA)	องค์ประกอบธาตุทางเคมี (at%)					ขนาดผลึก (nm)			ความแข็ง (GPa)
	Cr	Al	N	X =Al/(Cr+Al)	Y =N/(Cr+Al)	(111)	(200)	(220)	
300	16.67	20.45	62.83	0.55	1.69	23.97	19.02	15.58	31.27
500	20.58	23.09	56.43	0.53	1.29	24.68	19.46	16.70	28.44
700	21.37	24.58	54.21	0.53	1.18	26.24	23.79	21.27	16.64

จากการวัดความแข็งของฟิล์มบางด้วยเทคนิค Nanoindentation พบว่ากระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบมีผลต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางทั้งปริมาณอะลูมิเนียม และขนาดผลึกของฟิล์มบาง ซึ่งทั้ง 2 ลักษณะเฉพาะนี้ส่งผลต่อความแข็งของฟิล์มบางที่เคลือบได้ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Xu, Ju, and Yu (2014) อธิบายว่า ทั้งปริมาณอะลูมิเนียม และขนาดผลึกของฟิล์มบางส่งผลต่อความแข็งของฟิล์มบางที่เคลือบได้ โดยเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบ ทำให้ปริมาณอะลูมิเนียม

เพิ่มขึ้นในฟิล์มบางแล้วความแข็งมีค่าลดลง เกี่ยวข้องกับการเพิ่มขึ้นของขนาดผลึก ซึ่งทำให้สารละลายที่เป็นของแข็งอ่อนตัวลง ความแข็งของฟิล์มบางจึงมีค่าลดลง สอดคล้องกับงานวิจัยของ Musil (2012) ที่ได้สรุปความสัมพันธ์ของค่าความแข็งกับขนาดของผลึกของฟิล์มบางไว้ว่า หากผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นทำให้ความแข็งมีค่าลดลง สัมพันธ์กับกฎของ Hall-Petch ทั้งนี้ ฟิล์มบางที่มีผลึกขนาดเล็กจะขัดขวางการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชัน และยับยั้งการเคลื่อนตัวของขอบเกรน ซึ่งส่งผลให้ฟิล์มบางที่ได้มีค่าความแข็งเพิ่มมากขึ้น (Barshilia, Deepthi, & Rajam, 2006) จากการทดลองนี้สรุปได้ว่า ที่กระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบน้อยที่สุดซึ่งมีค่าเท่ากับ 300 mA มีขนาดผลึกเล็กที่สุด จึงส่งผลให้ความแข็งของฟิล์มบางมีค่ามากที่สุด



## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

ผลการศึกษานี้มี 3 ส่วน ได้แก่ (1) ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (2) ผลของกระแสไฟฟ้าของโครเมียมอะลูมิเนียมอัลลอย (3) ผลความแข็งของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ ซึ่งสรุปได้ดังนี้

#### 1. ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

1.1 ฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ มีโครงสร้างผลึกของโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ ระนาบ (111), (200) และ (220) ตามลำดับ โดยพบว่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนมีผลต่อโครงสร้างของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์

1.2 องค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มบาง พบว่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนมีผลต่อองค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ โดยปริมาณไนโตรเจนมีค่าเพิ่มขึ้นตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ในขณะที่ปริมาณโครเมียม และอะลูมิเนียมมีค่าลดลง

1.3 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ พบว่าเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างแบบคอลัมน์

1.4 อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนมีผลต่อความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น พบว่าความหนามีค่าลดลงจาก 1610 nm เป็น 652 nm

#### 2. ผลของกระแสไฟฟ้าของเป้าโครเมียมอะลูมิเนียมอัลลอย

2.1 ฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ มีโครงสร้างผลึกของโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ ระนาบ (111), (200) และ (220) ตามลำดับ โดยพบว่ากระแสไฟฟ้าของเป้าโครเมียมอะลูมิเนียมอัลลอยมีผลต่อโครงสร้างของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์

2.2 องค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มบาง พบว่ากระแสไฟฟ้าของเป้าโครเมียมอะลูมิเนียมอัลลอย มีผลต่อองค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ โดยมีปริมาณโครเมียม และอะลูมิเนียมเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของกระแสไฟฟ้าของเป้าโครเมียมอะลูมิเนียมอัลลอย ขณะที่ปริมาณไนโตรเจนมีค่าลดลง

2.3 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ มีโครงสร้างแบบคอลัมน์

2.4 กระแสไฟฟ้าของเป้าโครเมียมอะลูมิเนียมอัลลอยมีผลต่อความหนาของฟิล์มบางที่เคลือบได้ เมื่อกระแสไฟฟ้าของเป้าโครเมียมอะลูมิเนียมอัลลอยเพิ่มขึ้น พบว่าความหนามีค่าเพิ่มขึ้นจาก 349 nm เป็น 1309 nm

### 3. ผลความแข็งของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์

3.1 อัตราไหล่แก๊สไนโตรเจนมีผลต่อความแข็งของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ โดยเมื่ออัตราไหล่แก๊สไนโตรเจนมีค่าเพิ่มขึ้น พบว่าความแข็งของฟิล์มบางที่เคลือบได้มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 13.98 GPa เป็น 31.35 GPa

3.2 กระแสไฟฟ้าของเป้าโครเมียมอะลูมิเนียมอัลลอยมีผลต่อความแข็งของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ โดยเมื่อกระแสไฟฟ้าของเป้าโครเมียมอะลูมิเนียมอัลลอยมีค่าเพิ่มขึ้น พบว่า ความแข็งของฟิล์มบางที่เคลือบได้มีค่าลดลงจาก 31.27 GPa เป็น 16.64 GPa

## บรรณานุกรม

- คมกฤษ สายเสรีภาพ. (2556). การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์เคลือบด้วยวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสเป็คเตอริง. (ปริญญาณิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต), มหาวิทยาลัยบูรพา, ชลบุรี.
- คลลักษ์ณ์ มานพ. (2556). การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างนาโนสำหรับฆ่าเชื้อแบคทีเรียโดยการฉายแสง. (ปริญญาณิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต), มหาวิทยาลัยบูรพา, ชลบุรี.
- ประเสริฐศักดิ์ เกษมอนันต์กุล. (2549). การเกิดไฮดรอกซีโอปาไทท์บนฟิล์มบางของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบนผิวของสแตนเลส สตีลเกรด 316L ด้วยเครื่องอับบาลานซ์แมกนีตรอนสเป็คเตอริง. (ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต), มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, กรุงเทพฯ.
- พิเชษฐ ลี้มสุวรรณ และธนัสถา รัตนะ. (2547). การวิจัยและพัฒนาการเคลือบผิวโลหะด้วยวิธีสเป็คเตอริงตามแผนปรับโครงสร้างอุตสาหกรรมระยะที่ 2. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- วิลาสินี สุทร. (2541). การวิเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ซึ่งเคลือบบนเหล็กกล้าไร้สนิม. (ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต), มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, กรุงเทพฯ.
- วีรศักดิ์ อุดมกิจเดชา. (2543). เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์ ทฤษฎี และหลักการทำงานเบื้องต้น. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- อมรรัตน์ คำบุญ. (2551). ผลของความต่างศักย์ไบแอสต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟ สเป็คเตอริง ที่มีผลต่อการเกิดโอปาไทท์. (ปริญญาณิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต), มหาวิทยาลัยบูรพา, ชลบุรี.
- อารีรัตน์ สมหวังสกุล. (2556). การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนโคสเป็คเตอริง. (ปริญญาณิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต), มหาวิทยาลัยบูรพา, ชลบุรี.
- อำพล ฑิฆมบุตร. (2559). การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนโคสเป็คเตอริง. (ปริญญาณิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต), มหาวิทยาลัยบูรพา, ชลบุรี.
- Ahmadipour, M., Arjmand, M., Ain, M. F., Ahmad, Z. A., & Pung, S.-Y. (2019). Effect of Ar: N<sub>2</sub>



- flow rate on morphology, optical and electrical properties of CCTO thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Ceramics International*, 45(12), 15077-15081.
- Aouadi, S., Maeruf, T., Twesten, R., Mihut, D., & Rohde, S. (2006). Physical and mechanical properties of chromium zirconium nitride thin films. *Surface and Coatings Technology*, 200(11), 3411-3417.
- Barshilia, H. C., Deepthi, B., & Rajam, K. (2006). Deposition and characterization of TiAlN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> superhard nanocomposite coatings prepared by reactive direct current unbalanced magnetron sputtering. *Vacuum*, 81(4), 479-488.
- Barshilia, H. C., Deepthi, B., Selvakumar, N., Jain, A., & Rajam, K. (2007). Nanolayered multilayer coatings of CrN/CrAlN prepared by reactive DC magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 253(11), 5076-5083.
- Barshilia, H. C., Selvakumar, N., Deepthi, B., & Rajam, K. (2006). A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201(6), 2193-2201.
- Boxman, R. L., Veprek, S., Zhitomirsky, V., & Raveh, A. (2007). Superhard Coatings. *SVC Bulletin*, 24-26.
- Bunshah, R. F. (1994). *Handbook of deposition technologies for films and coatings*. New Jersey: Noyes Publications.
- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2014). *Materials Science and Engineering; An Introduction*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- Chapman, B. (1980). *Glow Discharge Processes*. New York: John Wiley & Sons.
- Chung, Y. W., & Sproul, W. D. (2003). Superhard Coatings Materials. *MRS Bulletin*, 28(2), 164-165.
- Cullity, B. D., & Graham, C. D. (2011). *Introduction to magnetic materials*: John Wiley & Sons.
- Fu, Y., Li, H., Ji, L., Liu, X., Liu, L., Zhou, H., & Chen, J. (2016). Insight into Al existing form and its role on microstructure and properties of Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N films. *Surface and Interface Analysis*, 48(1), 26-33.
- Hamedani, Y., Macha, P., Bunning, T. J., Naik, R. R., & Vasudev, M. C. (2016). Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition: where we are and the outlook for the future. *Open access peer-reviewed chapter*, 10, 5772-64654.

- Hollek, H. (1986). Material Selection for Hard Coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 4, 2661-2669.
- Hu, L., Li, D., & Fang, G. (2003). Influence of N<sub>2</sub>:(N<sub>2</sub> þ Ar) flow ratio and substrate temperature on the properties of zirconium nitride films prepared by reactive dc magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 220, 367-371.
- Jafarzadeh, M., Khojier, K., & Savaloni, H. (2014). *Influence of Nitrogen gas flow on mechanical and tribological properties of sputtered chromium nitride thin films*. Paper presented at the Advanced Materials Research.
- Khamseh, S., Nose, M., Kawabata, T., Saiki, A., Matsuda, K., Terayama, K., & Ikeno, S. (2008). Effect of deposition condition on the structure and properties of CrAlN films prepared by pulsed DC reactive sputtering in FTS mode at high Al content. *Materials Transactions*, 49(9), 2082-2090.
- Liu, H., Li, H., & Jiang, B. (2020). Effects of target current density on the ionization rate of deposited particles and breakdown strength of AlN films. *Materials Research Express*, 7(2), 026416.
- Liu, H., Tang, J.-F., Wang, X., Li, W., & Chang, C.-L. (2019). Effects of nitrogen-argon flow ratio on the microstructural and mechanical properties of TiAlSiN/CrN multilayer coatings prepared using high power impulse magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 37(5), 051501.
- Lv, Y., Ji, L., Liu, X., Li, H., Zhou, H., & Chen, J. (2012). Influence of substrate bias voltage on structure and properties of the CrAlN films deposited by unbalanced magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 258, 3864-3870.
- Maissel, L. I., & Glang, R. (1970). *Handbook of Thin Film Technology*. New York: McGraw-Hill Book.
- Mitchell, B. S. (2004). *An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- Musil, J. (2012). Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness. *Surface and Coatings Technology*, 207, 50-65.
- Musil, J., Baroch, P., Viček, J., Nam, K., & Han, J. (2005). Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends. *Thin solid films*, 475(1-2), 208-218.

- Pang, X., Zhang, L., Yang, H., Gao, K., & Volinsky, A. A. (2015). Residual stress and surface energy of sputtered TiN films. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24(3), 1185-1191.
- Rickerby, D. S., & Matthews, I. (1991). *Advanced Surface Coating: a Handbook of Surface Engineering*. New York: Chapman and Hall.
- Shah, H. N., Jayaganthan, R., Kaur, D., & Chandra, R. (2010). Influence of sputtering parameters and nitrogen on the microstructure of chromium nitride thin films deposited on steel substrate by direct-current reactive magnetron sputtering. *Thin solid films*, 518(20), 5762-5768.
- Smith, D. L. (1995). *Thin-Film Deposition : Principle And Practice*. New York: McGraw-Hill.
- Tang, J.-F., Lin, C.-Y., Yang, F.-C., & Chang, C.-L. (2020). Influence of nitrogen content and bias voltage on residual stress and the tribological and mechanical properties of CrAlN films. *Coatings*, 10(6), 546.
- Thornton, J. A. (1978). Substrate heating in cylindrical magnetron sputtering sources. *Thin solid films*, 54(1), 23-31.
- Tlili, B., Mustapha, N., Nouveau, C., Benlatreche, Y., Guillemot, G., & Lambertin, M. (2010). Correlation between thermal properties and aluminum fractions in CrAlN layers deposited by PVD technique. *Vacuum*, 84, 1067-1074. .
- Tlili, B., Nouveau, C., Walock, M. J., Nasri, M., & Ghrib, T. (2012). Effect of layer thickness on thermal properties of multilayer thin film produced. *Vacuum*, 86, 1048-1056.
- Vossen, J. L., & Kerns, W. (1978). *Thin Film Processes*. New York: Academic Press.
- Vyas, A., Zhou, Z., & Shen, Y. (2018). *Effect of aluminum contents on sputter deposited CrAlN thin films*. Paper presented at the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.
- Wang, L., Zhang, G., Wood, R. J. K., Wang, S. C., & Xue, Q. (2010). Fabrication of CrAlN nanocomposite films with high hardness and excellent anti-wear performance for gear application. *Surface and Coatings Technology*, 204, 3517-3524.
- Wasa, K., & Hayakawa, S. (1992). *Handbook of sputter deposition technology: principles technology and applications*. New Jersey: Noyes.
- Xingrun, R., Zhu, H., Meixia, L., Jiangaoy, Y., & Hao, C. (2018). Comparison of microstructure and tribological behaviors of CrAlN and CrN film deposited by DC magnetron sputtering. *Rare*

*Metal Materials and Engineering*, 47(4), 1100-1106.

- Xu, J., Ju, H., & Yu, L. (2014). Microstructure, oxidation resistance, mechanical and tribological properties of Mo–Al–N films by reactive magnetron sputtering. *Vacuum*, 103, 21-27.
- Yang, C., Jiang, B., Liu, Z., Feng, L., & Hao, J. (2015). Nanocrystalline titanium films deposited via thermal-emission-enhanced magnetron sputtering. *Thin solid films*, 597, 117-124.
- Zhang, D., Yang, T., Ma, J., Wang, Q., Gao, R., & Ma, H. (2000). Preparation of transparent conducting ZnO: Al films on polymer substrates by rf magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 158(1-2), 43-48.
- Zhang, X., Chang, W., Zhang, H., Zhou, Z., Xie, S., & Duo, S. (2019). *Al Content Effects on Mechanical and Tribological Properties of Cr/CrN/CrAlN Multilayer Nanocomposite Coatings*. Paper presented at the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.
- Zhao, M., Li, J., & Jiang, Q. (2003). Hall–Petch relationship in nanometer size range. *Journal of alloys and compounds*, 361(1-2), 160-164.
- Zhao, W., Mei, F., Dong, Y., & Li, G. (2006). Al<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>N hard coatings synthesized by reactive sputtering using mosaic target. *Journal of Materials Processing Technology*, 176, 179-182.