

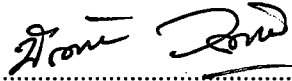
การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์
ที่เคลือบด้วยวิธีอีพ็อกซีฟิซีแมกนีตรอนสเปตเตอริง

จรงค์ บ่อทรัพย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา
ธันวาคม 2559
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยบูรพา

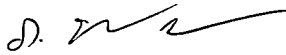
คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์และคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ได้พิจารณา
วิทยานิพนธ์ของ จงรัก บ่อทรัพย์ ฉบับนี้แล้ว เห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยบูรพาได้

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์



..... อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิรันดร์ วิทิตอนันต์)

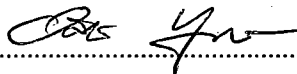
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



..... ประธาน
(ดร.ภ.พึงบุญ ปานศิลา)



..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิรันดร์ วิทิตอนันต์)

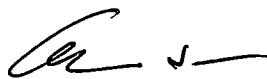


..... กรรมการ
(ดร.อดิศร บุรณวงศ์)



..... กรรมการ
(ดร. ศรัณย์ ภิบาลชนม์)

คณะวิทยาศาสตร์อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยบูรพา



..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เอกรัตน์ ศรีสุข)

วันที่ 19 เดือน ธันวาคม พ.ศ. 2559

การวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์หรือคฤณีพนธ์
จากคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา
ปีงบประมาณ 2559

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงด้วยดี ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิรันดร์ วิทิตอนันต์ ให้เกียรติเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ของผู้วิจัย ซึ่งท่านได้ให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความช่วยเหลือที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์รวมถึงข้อคิดในการทำ วิทยานิพนธ์ ขอขอบพระคุณ ดร.ภ.พึงบุญ ปานศิลา ที่ให้ความกรุณามาเป็นประธานกรรมการสอบ ขอขอบพระคุณ ดร.อดิสร บูรณวงศ์ และ ดร.ศรัณย์ ภิบาลชนม์ ที่กรุณาเป็นกรรมการสอบ และ กรุณาให้คำแนะนำและความเห็นต่าง ๆ ที่มีคุณค่าแก่ผู้วิจัย เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น อีกทั้งขอขอบพระคุณ คุณอรัญญา สหายา สำหรับการประสานงานต่าง ๆ และพี่ในห้องปฏิบัติการ วิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศและฟิล์มบางที่ให้ความช่วยเหลือในการทำงาน ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งใจเป็นอย่างยิ่งจึงขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง ณ โอกาสนี้

ผู้วิจัยขอขอบคุณแหล่งทุนสนับสนุนงานวิจัย โดยวิทยานิพนธ์นี้ได้รับทุนสนับสนุน การวิจัยบางส่วนจาก ทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์หรือคฤณีพนธ์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ประจำปีงบประมาณ 2559

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอขอบพระคุณบิดา มารดาและครอบครัวที่สนับสนุนทางการเรียน และให้กำลังใจเสมอมา ผู้วิจัยหวังว่าวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะเป็นประโยชน์แก่วงวิชาการและผู้สนใจ ทั่วไป รวมถึงเป็นแนวทางในการศึกษาวิจัยต่อไปในอนาคต

จงรัก บ่อทรัพย์

57912235: สาขาวิชา: ฟิสิกส์; วท.ม. (ฟิสิกส์)

คำสำคัญ: ฟิ์มบาง/ วาเนเดียมไนไตรด์ / รีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

จรงค์ บ่อทรัพย์ : การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์
ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง (PREPARATION AND
CHARACTERIZATION OF VANADIUM NITRIDE THIN FILMS DEPOSITED BY
REACTIVE DC MAGNETRON SPUTTERING METHODE) คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์:
นิรันดร์ วิทอนันต์, Ph.D. 90 หน้า. ปี พ.ศ. 2559.

ฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ (VN) เคลือบบนกระจกสไลด์และซิลิกอนด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนในช่วง 2 sccm ถึง 8 sccm และแปรค่ากระแสไฟฟ้าในช่วง 300 mA ถึง 900 mA ฟิล์มที่เคลือบได้ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, AFM, EDS และ FE-SEM ตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่า โครงสร้างของฟิล์มเปลี่ยนไปตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนและกระแสไฟฟ้า (1) กรณีแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ฟิล์มที่ได้เป็น VN ระนาบ (111), (200) และ (220) เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นฟิล์มมีอัตราเคลือบลดลงจาก 7.4 nm/min เป็น 4.6 nm/min ความหนาและความหยาบผิวมีค่าลดลงจาก 443 nm เป็น 271 nm และ จาก 9.3 nm เป็น 0.7 nm ตามลำดับ ขนาดผลึกมีค่าลดลงตามการเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนจาก 30.2 nm เป็น 14.30 nm และค่าคงที่แลตทิซพบว่ามีค่าอยู่ในช่วง 4.121– 4.170 Å ส่วนการวิเคราะห์ภาคตัดขวางฟิล์มแสดงให้เห็นว่าฟิล์มมีโครงสร้างแบบคอลัมน์ (2) กรณีแปรค่ากระแสไฟฟ้า ฟิล์มที่ได้เป็น VN ระนาบ (111), (200) และ (220) เมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น อัตราเคลือบมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 7.38 nm/min เป็น 23.58 nm/min ความหนามีค่าเพิ่มขึ้นจาก 443 nm เป็น 1415 nm ขณะที่ความหยาบผิวมีมากที่สุดเท่ากับ 46.7 nm ที่กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 500 mA สำหรับขนาดผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 57.89 nm เป็น 76.33 nm ตามการเพิ่มของกระแสไฟฟ้า และค่าคงที่แลตทิซอยู่ในช่วง 4.106 - 4.117 Å ส่วนการวิเคราะห์ภาคตัดขวางฟิล์มแสดงให้เห็นว่าฟิล์มมีโครงสร้างแบบคอลัมน์และฟิล์มมีลักษณะแน่น

57912235: MAJOR: PHYSICS; M.Sc. (PHYSICS)

KEYWORDS: THIN FILM/ VANADIUM NITRIDE / REACTIVE DC MAGNETRON
SPUTTERING

JONGRAK BORSUP: PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF
VANADIUM NITRIDE THIN FILMS DEPOSITED BY REACTIVE DC MAGNETRON
SPUTTERING METHODE. ADVISORY COMMITTEE: NIRUN WITIT-ANUN, Ph. D. 90 P.
2016.

Vanadium nitride (VN) thin films were deposited on glass slide and Si by reactive dc magnetron sputtering method with different N_2 gas flow rates ranging from 2 sccm to 8 sccm, and sputtering current ranging from 300 mA to 900 mA. The as-deposited films were characterized by XRD, AFM, EDS, and FE-SEM respectively. The results showed that the structure of the as-deposited films varied with the N_2 gas flow rates and sputtering current. (1) In case of varied N_2 gas flow rates, the as-deposited films were VN with (111), (200), and (220) planes. The gas flow rate increases, the coat rate was changed from 7.4 nm / min to 4.6 nm / min. The thickness and roughness decreased from 443 nm to 271 nm and 9.3 nm to 0.7 nm, respectively. Crystal size were decreased with increasing N_2 gas flow rates from 30.2 nm to 14.24 nm and the lattice constant was in range of 4.121 - 4.170 Å. The cross section analysis showed compact columnar. (2) In case of varied sputtering current, the as-deposited films were VN with (111), (200) and (220) planes. The coating rate increased from 7.38 nm / min to 23.58 nm / min with increasing the sputtering current. Thickness was increased from 443 nm to 1415 nm, while the most surface roughness of 46.7 nm at 500 mA. Crystal size is increased by increasing the sputtering current from 57.89 nm to 76.33 nm and lattice constant is in the range of 4.106 - 4.117 Å. The cross section analysis showed compact columnar and dense morphology.

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญภาพ	ฌ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
ขอบเขตของการวิจัย.....	3
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
การเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ	4
กระบวนการสปีดเทอริง	6
รีแอคทีฟสปีดเทอริง	8
อีสเตอริซิตี	11
กระบวนการเคลือบฟิล์มบางแบบดีซีสปีดเทอริง	14
กระบวนการเคลือบฟิล์มบางแบบดีซีแมกนีตรอนสปีดเทอริง.....	16
เทคนิคการวิเคราะห์ฟิล์ม.....	18
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	25
3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	28
กรอบแนวคิดของงานวิจัย	28
อุปกรณ์และเครื่องมือ	30
เครื่องเคลือบฟิล์มบางระบบรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปีดเทอริง	32
การเตรียมวัสดุรองรับสำหรับการเคลือบฟิล์ม	34
ขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบาง	35
การศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง	36

สารบัญ (ต่อ)

บทที่		
	แนวทางการทดลอง.....	39
4	ผลและอภิปรายผลการวิจัย	41
	ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	41
	ผลของกระแสไฟฟ้า.....	53
5	สรุปผลการทดลอง	64
บรรณานุกรม		66
ภาคผนวก		71
	ภาคผนวก ก.....	72
	ภาคผนวก ข.....	80
ประวัติย่อของผู้วิจัย		90

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3-1 เงื่อนไขการเคลือบเมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน.....	39
3-2 เงื่อนไขการเคลือบเมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้า.....	40
4-1 ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน.....	45
4-2 ขนาดผลึกของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน.....	45
4-3 ความหนาผิวของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน.....	48
4-4 ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าหมาย.....	57
4-5 ขนาดผลึกของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าหมาย.....	57

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2-1 ประเภทของกระบวนการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ	5
2-2 อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับพื้นผิวเป้าสารเคลือบ	6
2-3 องค์ประกอบพื้นฐานของระบบเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง	7
2-4 ระบบการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีรีแอคทีฟสปัตเตอร์ริง	9
2-5 การเกิดสารประกอบระหว่างอะตอมสารเคลือบกับแก๊สไวปฏิกิริยา.....	10
2-6 ความสัมพันธ์ของแก๊สไวปฏิกิริยากับอะตอมสารเคลือบที่ตกเคลือบ บนผิววัสดุรองรับ	11
2-7 ผลของฮีสเตอร์ซิส.....	12
2-8 การเพิ่มขึ้นของ pumping speed เมื่อความดันแก๊สไวปฏิกิริยาและอัตราการไหล ของแก๊สไวปฏิกิริยาที่สูบออกมีค่าเพิ่มขึ้น	12
2-9 อัตราการไหลของแก๊สไวปฏิกิริยาที่สูบออกมีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากระบบ มีการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สไวปฏิกิริยาสูงขึ้น.....	13
2-10 กระบวนการสปัตเตอร์ริงแบบดีซีสปัตเตอร์ริง.....	15
2-11 ทิศทางการกระเจิงของอะตอมสารเคลือบที่ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับ วัสดุรองรับ d1 และ d2	15
2-12 การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก	17
2-13 บริเวณอิเล็กตรอนถูกกักในสนามแม่เหล็ก.....	17
2-14 ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึก	18
2-15 องค์ประกอบหลักของเครื่องมือ Scanning Probe Microscope.....	20
2-16 ลักษณะของแรงกระทำระหว่างอะตอมที่เกิดขึ้นในระยะห่างระหว่างวัตถุต่าง ๆ.....	20
2-17 องค์ประกอบหลักของเครื่องมือ Scanning Electron Microscope.....	21
2-18 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับผิวชิ้นงาน.....	22
2-19 การกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวโดยใช้ลำอิเล็กตรอน	23
2-20 การเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่ระดับพลังงานของชั้น โครจรต่าง ๆ	23

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
2-21 องค์ประกอบหลักของเครื่องมือ Energy Dispersive X-ray spectroscopy	24
2-22 ตัวอย่างผลจากการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDS	24
3-1 กรอบแนวคิดของงานวิจัย	29
3-2 เครื่องเคลื่อนสุญญากาศระบบรีแอกตีฟดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอริง	31
3-3 เครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD).....	31
3-4 เครื่อง Atomic Force Microscope (AFM)	31
3-5 เครื่อง Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)	31
3-6 เครื่อง Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDS)	31
3-7 ผังระบบสุญญากาศของเครื่องเคลื่อนที่ใช้ในงานวิจัย	32
3-8 ไลอะแกรมของเครื่องเคลื่อน	33
3-9 ลักษณะและตำแหน่งการติดตั้งคาโทดของเครื่องเคลื่อน	33
3-10 ขั้นตอนการล้างวัสดุรองรับ	34
3-11 ตัวอย่างการหาความหยาบผิวเฉลี่ย	37
3-12 ตัวอย่างผลการตรวจวัดองค์ประกอบธาตุของฟิล์มด้วยเทคนิค EDS.....	38
4-1 ลักษณะและสีของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่เคลือบบนกระจกสไลด์ เมื่อแปรค่าอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน	41
4-2 อัตราเคลือบของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์	42
4-3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	44
4-4 ลักษณะพื้นผิวแบบ 2 มิติ และ 3 มิติ ของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	47
4-5 ภาคตัดขวางและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	49

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4-6 ความหนาของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน.....	50
4-7 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน.....	52
4-8 ลักษณะและสีของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่เคลือบบนกระจกใส เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าวานาเดียม	53
4-9 อัตราเคลือบของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าวานาเดียม	54
4-10 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าวานาเดียม	56
4-11 ลักษณะพื้นผิวแบบ 2 มิติ และ 3 มิติ ของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าวานาเดียม.....	59
4-12 ความหยาบผิวของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าวานาเดียม	60
4-13 ภาคตัดขวางและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าวานาเดียม	61
4-14 ความหนาของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าวานาเดียม	62
4-15 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าวานาเดียม	63

บทที่ 1

บทนำ

ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

การเคลือบผิววัสดุด้วยไอกายภาพ (Physical Vapor Deposition ; PVD) เป็นการเคลือบในระบบสุญญากาศวิธีหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจอย่างมากจากกลุ่มนักวิจัยและภาคอุตสาหกรรม การเคลือบวิธีนี้อาศัยการทำให้อะตอมของสารเคลือบหลุดออกมาเป็นไอ โดยการให้ความร้อนหรือการถ่ายเทโมเมนตัมแล้วอะตอมของสารเคลือบมีการควบแน่นเป็นชั้นของสารเคลือบบนผิววัสดุรองรับในลักษณะเป็นชั้นบาง ๆ บนวัสดุรองรับ เรียกว่าฟิล์มบาง (พิเชษฐ ลัมสุวรรณ, 2551; Bunshah, 1994) ปัจจุบันมีการนำการเคลือบด้วยไอกายภาพมาใช้เคลือบผิววัสดุต่าง ๆ เช่น การเคลือบแสง (Optical Coating) การเคลือบสวยงาม (Decorative Coating) และ การเคลือบแข็ง (Hard Coating)

การเคลือบแข็งจากการเคลือบด้วยไอกายภาพเป็นการเคลือบเพื่อปกป้องผิวของชิ้นงานให้มีความแข็งทนต่อ การขีดขีด การขีดสี การกัดกร่อน ฯลฯ ส่วนใหญ่เป็นการเคลือบบนอุปกรณ์หรือเครื่องมือช่างเพื่อยืดอายุการใช้งาน สารเคลือบที่นิยมใช้ในการเคลือบแข็งคือ สารเคลือบกลุ่มโลหะทรานซิชันไนไตรด์ เพราะ มีจุดหลอมเหลวสูง มีเสถียรภาพทางเคมีและด้านทานการขีดสี การกัดกร่อนดี (Gueddaoui, Schmerber, Abes, Guemmaz, & Parlebas, 2006) ทั้งนี้ฟิล์มบางวานเนเดียมไนไตรด์ (VN) จัดอยู่ในกลุ่มโลหะทรานซิชันไนไตรด์ มีสมบัติที่น่าสนใจคือ สามารถต้านทานการสึกหรอ มีจุดเดือดสูง มีความแข็งสูง นำไฟฟ้าดีที่อุณหภูมิสูง มีเสถียรภาพในการออกซิไดซ์ ด้านทานการกัดกร่อนและความต้านทานไฟฟ้าต่ำ (Chen et al., 2004) จึงทำให้ฟิล์มบางวานเนเดียมไนไตรด์ได้รับความสนใจอย่างมากจากภาคอุตสาหกรรม

ฟิล์มบางวานเนเดียมไนไตรด์สามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น วิธีรีแอคทีฟพัลส์เลเซอร์ (Reactive Pulsed Laser Deposition) (D'Anna et al., 2002) วิธีรีแอคทีฟดีซีพลาสมาอาร์แมกนีตรอนสปัตเตอริง (Reactive DC Planar Magnetron Sputtering) (Gueddaoui et al., 2006) และวิธีพัลส์เลเซอร์ (Pulsed Laser Deposition) (Ghimbeu et al., 2012) โดยวิธีที่นิยมใช้คือ วิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงเนื่องจากสามารถเตรียมฟิล์มที่อุณหภูมิห้องและฟิล์มบางที่เคลือบได้มีการยึดเกาะที่ผิววัสดุรองรับดี เนื่องจากใช้อนุภาคพลังงานสูงวิ่งชนอะตอมสารเคลือบ ทำให้อะตอมสารเคลือบมีพลังงานสูง ส่งผลให้สารเคลือบมีการยึดเกาะที่ผิววัสดุรองรับดี และข้อดีของการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง คือ สามารถควบคุมโครงสร้างผลึกของฟิล์ม

และสามารถปรับโครงสร้างผลึกของฟิล์มได้ง่าย (นิรันดร์ วิทิตอนันต์ และสุรสิงห์ ไชยคุณ, 2559) ซึ่งทำได้โดยการควบคุมตัวแปรและเงื่อนไขที่ใช้ในการเคลือบ เช่น อัตราไหลแก๊สในโตรเจน กระแสไฟฟ้า ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ ความดันรวม ความดันขณะเคลือบ เวลาในการเคลือบ เป็นต้น ทั้งนี้ จากงานวิจัยของ หทัยชนก หมั่นกล้า, สุรสิงห์ ไชยคุณ และพิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ (2555) ซึ่งศึกษาการเคลือบฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ด้วยวิธีแอคทีฟแมกนีตรอน สเปคโตรริง พบว่า โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์เป็นแบบพหุผลึก มีระนาบ (200) เป็น preferred orientation เมื่ออัตราไหลแก๊สในโตรเจนเพิ่มขึ้นพบว่าความหนาผิวและขนาดเกรน มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 2.35 nm เป็น 3.58 nm และ 32.35 nm เป็น 39.22 nm ตามลำดับ ขณะที่ความหนาของฟิล์มมีค่าลดลงจาก 246.71 nm เป็น 223.13 nm ทำนองเดียวกับการแปรค่ากระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบ โดยจากงานวิจัยของ Le, Shon, Lim, and Choi (2010) พบว่าเมื่อกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการเคลือบเพิ่มขึ้นจะทำให้พลังงานของอะตอมสารเคลือบเพิ่มมากขึ้นซึ่งส่งผลต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่เคลือบได้ ทั้งนี้จากงานวิจัยดังกล่าวข้างต้นเห็นว่าอัตราไหลแก๊สในโตรเจนและกระแสไฟฟ้าเป็นตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อโครงสร้างผลึก ค่าความหนาผิว ขนาดเกรนและความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้

วิทยานิพนธ์นี้เป็นการรายงานผลการศึกษาศึกษาการเตรียมฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ด้วยวิธีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเปคโตรริงที่อุณหภูมิต่ำ โดยเน้นศึกษาผลของ อัตราไหลแก๊สในโตรเจนและกระแสไฟฟ้า ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ลักษณะพื้นผิว ความหนา และองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มจากเทคนิค XRD, AFM, FE-SEM และ EDS เพื่อใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการทำวิจัยระดับสูงต่อไป

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาการเตรียมฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ด้วยวิธีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอน สเปคโตรริง
2. เพื่อศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สในโตรเจนและกระแสไฟฟ้าต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย

ทำให้ทราบขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ด้วยวิธีแอคทีฟดิซีแมกนีตรอนสเป็คเตอริงและทราบลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางที่เคลือบได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, AFM, FE-SEM และ EDS แล้วนำมาสรุปหาความสัมพันธ์ของตัวแปรที่ใช้ในการเคลือบ และใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับการวิจัยต่อไป

ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาเทคนิคขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ ด้วยวิธีแอคทีฟดิซีแมกนีตรอนสเป็คเตอริงโดยเงื่อนไขที่ใช้ในการศึกษาคืออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนและกระแสไฟฟ้า ส่วนการวิเคราะห์ฟิล์มนั้นใช้เทคนิค XRD เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก และ ขนาดผลึก เทคนิค AFM สำหรับศึกษาลักษณะพื้นผิว เทคนิค FE-SEM สำหรับศึกษาความหนา และ เทคนิค EDS สำหรับศึกษาองค์ประกอบทางเคมี

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ

การเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ (Thin film) เป็นกระบวนการทำให้สารเคลือบเกิดการสะสมพอกพูน (Deposition) บนผิววัสดุรองรับ (Substrate) โดยฟิล์มบางที่เคลือบได้มีความหนาในระดับนาโนเมตร (Bunshah, 1994)

กระบวนการเคลือบฟิล์มบางมี 3 ขั้นตอน (Smith, 1995) คือ

1. การสร้างสารเคลือบ (Source) สารเคลือบที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศจะต้องอยู่ในรูปไอระเหยเท่านั้น ซึ่งวิธีการที่ทำให้สารเคลือบกลายเป็นไอระเหยสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การให้ความร้อนหรือการให้อิออนภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชน

2. การเคลื่อนย้ายสารเคลือบมายังวัสดุรองรับ (Transport) เป็นการเคลื่อนย้ายสารเคลือบที่อยู่ในรูปไอระเหยมายังพื้นผิววัสดุรองรับ

3. การควบแน่น (Deposition) เป็นกระบวนการที่ไอระเหยเปลี่ยนสถานะจากไอเป็นของแข็งสะสมหรือพอกพูนกลายเป็นฟิล์มที่พื้นผิววัสดุรองรับ

การเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ สามารถแบ่งได้เป็น 2 กลุ่ม ดังแสดงในภาพที่ 2-1 คือ (พิเชษฐ ติ่มสุวรรณ, 2551; Wasa & Hayakawa, 1992)

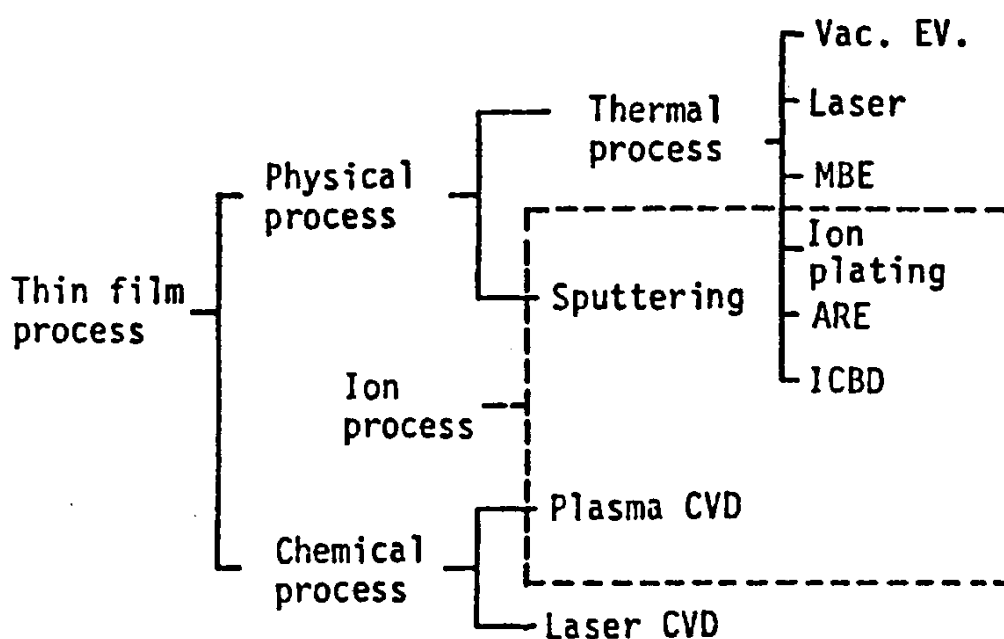
1. การเคลือบในสุญญากาศด้วยวิธีทางเคมี (Chemical Vapour Deposition, CVD) เป็นกระบวนการสร้างสารเคลือบใหม่ โดยใช้แก๊สในการทำปฏิกิริยาเคมีในสุญญากาศ ซึ่งได้แก่ วิธี Laser CVD และ วิธี Plasma CVD เป็นต้น

2. การเคลือบในสุญญากาศด้วยวิธีทางฟิสิกส์ (Physical Vapour Deposition, PVD) เป็นกระบวนการสร้างสารเคลือบด้วยวิธีการให้ความร้อนหรือการถ่ายเทโมเมนตัมจากการชนทำให้อะตอมของสารเคลือบหลุดออกแล้วยึดติดบนพื้นผิววัสดุรองรับ ซึ่งการเคลือบในสุญญากาศด้วยวิธีทางฟิสิกส์แบ่งเป็น 2 วิธีหลัก คือ

2.1. วิธีระเหยสาร (Evaporation) เป็นการเคลือบที่อาศัยการให้ความร้อนทำให้สารเคลือบหลอมเหลวกลายเป็นไอระเหย เมื่อไอระเหยฟุ้งกระจายไปตกเคลือบบนผิววัสดุรองรับ ไอระเหยก็จะกลั่นตัวเคลือบไปบนผิววัสดุรองรับเนื่องจากผิววัสดุรองรับมีอุณหภูมิที่เย็นกว่า ซึ่งวิธีการทำให้สารเคลือบกลายเป็นไอระเหยนั้นสามารถทำได้หลายวิธี ได้แก่ การให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า (Direct Evaporation) การให้ความร้อนตัวต้านทาน (Resistive Heating)

การระเหยแบบวาบแสง (Flash Evaporation) การระเหยด้วยเลเซอร์ (Laser Evaporation) การระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน (Electron Beam Evaporation) การระเหยด้วยการอาร์ค (Arc Evaporation) และการให้ความร้อนด้วยคลื่นความถี่วิทยุ (Radio Frequency Heating) ซึ่งวิธีที่นิยมและใช้กันมากที่สุดคือ วิธีการให้ความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า

2.2 วิธีสปัตเตอร์ริง (Sputtering) เป็นการใช้ไอออนพลังงานสูง วิ่งเข้าชนกับเป้าสารเคลือบ ไอออนจะมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและการถ่ายเทโมเมนตัมระหว่างอะตอมของสารเคลือบ ทำให้อะตอมสารเคลือบกระเจิงออกออกมา ซึ่งอะตอมสารเคลือบที่ออกมามีพลังงานสูงทำให้อะตอมสารเคลือบมีการฝังตัวแน่นบนผิววัสดุรองรับได้ดีกว่าวิธีระเหยสาร

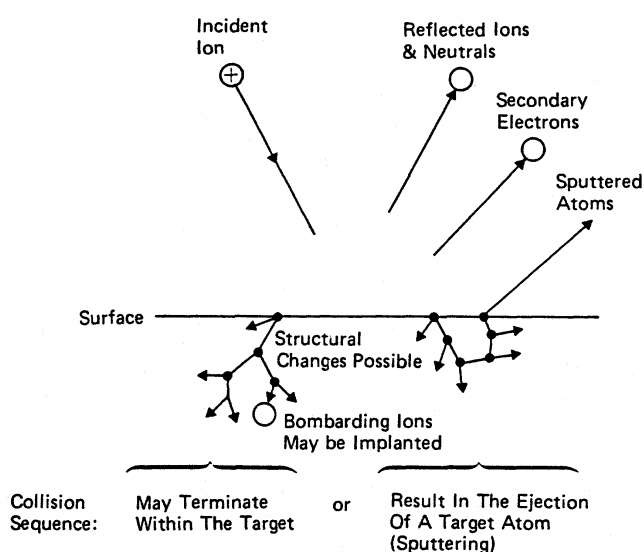


ภาพที่ 2-1 ประเภทของกระบวนการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ (Wasa & Hayakawa, 1992)

กระบวนการสเปตเตอริง

กระบวนการสเปตเตอริงเป็นการเคลือบฟิล์มบางที่อาศัยหลักการสเปตเตอริงในการเคลือบฟิล์ม ซึ่งการสเปตเตอริงเป็นปรากฏการณ์หนึ่งที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างไอออนพลังงานสูงกับเป้าสารเคลือบ ซึ่งเกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ ดังแสดงในภาพที่ 2-2 คือ (Chapman, 1980; Maissel & Gland, 1970)

1. การสะท้อนที่ผิวหน้าของไอออน (Reflected Ion and Neutral) ส่วนมากจะอยู่ในรูปอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้า เนื่องจากเกิดการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่หน้าเป้าสารเคลือบ
2. การปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองจากหน้าเป้าสารเคลือบ (Secondary Electron Emission) เป็นผลมาจากการชนของไอออนพลังงานสูง
3. การฝังตัวของไอออนในผิวสารเคลือบ (Ion Implantation) ขึ้นกับพลังงานของไอออนในการวิ่งชน โดยพลังงานของไอออนสัมพันธ์กับความลึกของไอออนที่ฝังตัวในเป้าสารเคลือบ
4. การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผิวหน้าเป้าสารเคลือบ (Target Material Structural Rearrangements) หรือเรียกว่า Altered Surface Layer เป็นปรากฏการณ์ของอะตอมที่ผิวเป้าสารเคลือบเกิดการเรียงตัวใหม่ เนื่องจากถูกไอออนพลังงานสูงวิ่งชน
5. การสเปตเตอริง (Sputter) เกิดจากอนุภาคพลังงานสูงวิ่งชนอะตอมของเป้าสารเคลือบอย่างต่อเนื่อง ทำให้อะตอมของเป้าสารเคลือบหลุดออกจากเป้าสารเคลือบ เรียกกระบวนการที่อะตอมหลุดจากเป้าสารเคลือบว่า กระบวนการสเปตเตอริง ซึ่งอะตอมสารเคลือบที่หลุดออกจากเป้าสารเคลือบขึ้นกับพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอมสารเคลือบที่ผิวเป้าสารเคลือบ

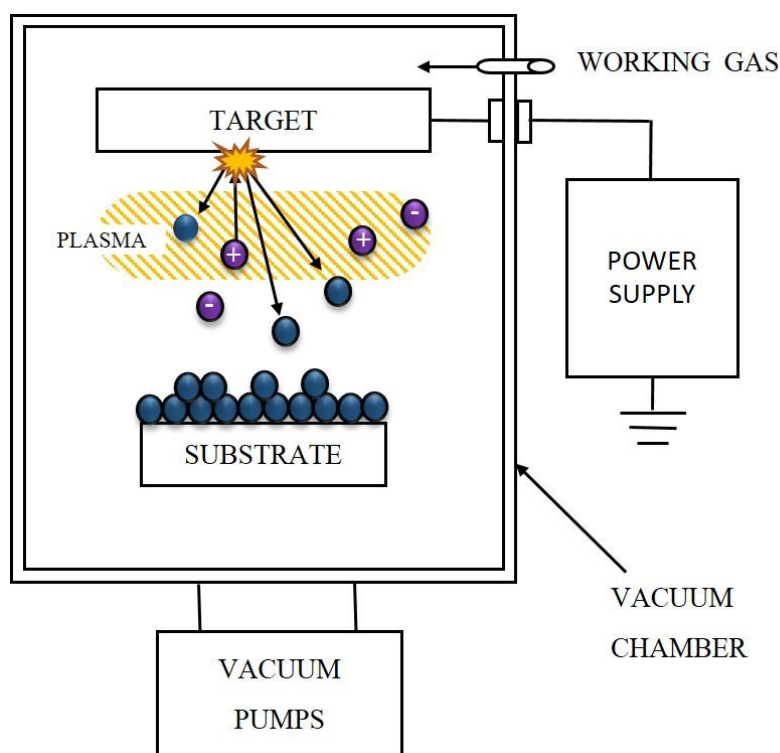


ภาพที่ 2-2 อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับพื้นผิวเป้าสารเคลือบ (Chapman, 1980)

องค์ประกอบพื้นฐานของกระบวนการสปัตเตอร์ริง

ในกระบวนการสปัตเตอร์ริงจำเป็นต้องมีองค์ประกอบพื้นฐานอย่างน้อย 3 อย่าง ดังภาพที่ 2-3 คือ (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนัสถา รัตน์ะ, 2547)

1. เป้าสารเคลือบ เป็นบริเวณที่อนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนแล้วมีการกระเจิงออกของสารเคลือบ
2. อนุภาคพลังงานสูง ส่วนมากนิยมนำไอออนของแก๊สภายใต้สนามไฟฟ้าให้มีพลังงานสูงในการวิ่งชนเป้าสารเคลือบ
3. อนุภาคพลังงานสูงวิ่งชนเป้าสารเคลือบอย่างต่อเนื่อง ซึ่งสามารถผลิตได้หลายวิธี เช่น การใช้ลำอนุภาคจากปืนไอออน (Ion Gun) หรือการผลิตจากกระบวนการ โกลว์ดีสชาร์จ (Glow Discharge) ซึ่งสาเหตุที่ผลิตอนุภาคพลังงานสูงอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากให้สารเคลือบมีการฟอร์มตัวบนพื้นผิววัสดุรองรับอย่างต่อเนื่อง



ภาพที่ 2-3 องค์ประกอบพื้นฐานของระบบเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง (Bunshah, 1994)

รีแอคทีฟสปัตเตอร์ริง (Reactive Sputtering)

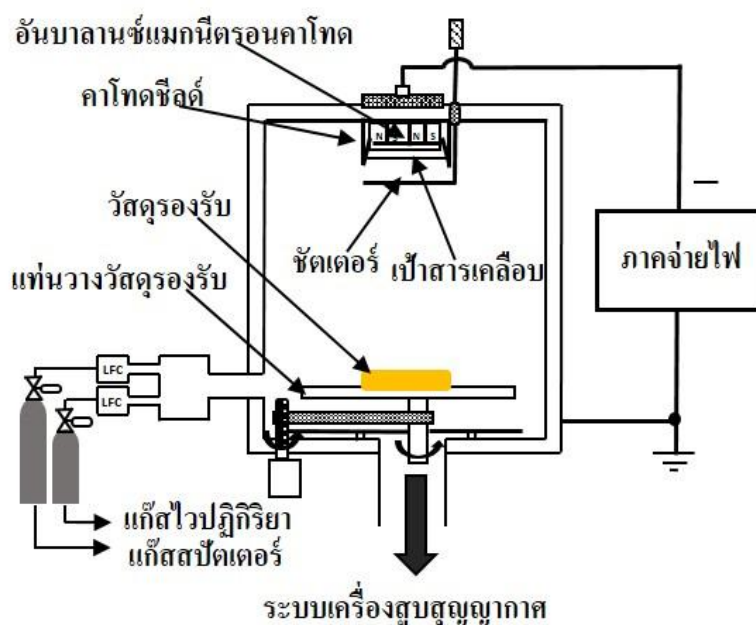
เป็นกระบวนการสปัตเตอร์ริงที่ป้อนแก๊สไวปฏิกิริยา (Reactive Gas) เข้าในระบบเคลือบ โดยแก๊สที่ใช้ในระบบเคลือบมีแก๊ส 2 ชนิด คือ แก๊สสปัตเตอร์ (Sputtered Gas) และแก๊สไวปฏิกิริยา ซึ่งแก๊สสปัตเตอร์ที่นิยมใช้คือ แก๊สอาร์กอน และแก๊สไวปฏิกิริยาที่ใช้คือ แก๊สไนโตรเจน (N_2) แก๊สออกซิเจน (O_2) แก๊สอะเซททีลีน (C_2H_2) และแก๊สมีเทน (CH_4) เป็นต้น (ภาพที่ 2-4) การเกิดรีแอคทีฟสปัตเตอร์ริงนั้นจะเกิดขึ้นเมื่อแก๊สไวปฏิกิริยาทำปฏิกิริยากับอะตอมโลหะเกิดเป็นสารประกอบ เช่น เมื่อป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าทำปฏิกิริยากับอะตอมโลหะทำให้เกิดสารประกอบไนไตรด์ เมื่อป้อนแก๊สออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยากับอะตอมโลหะทำให้เกิดสารประกอบออกไซด์ และป้อนแก๊สมีเทนหรือแก๊สอะเซททีลีนเข้าทำปฏิกิริยากับอะตอมโลหะทำให้เกิดสารประกอบคาร์ไบด์ (พิเชษฐ ลีสุวรรณ, 2551; มติ ห่อประทุม, 2548; อัมพล ทัศนบุตร, 2559)

การรวมตัวของแก๊สไวปฏิกิริยากับอะตอมโลหะเกิดเป็นสารประกอบโลหะได้ 3 ลักษณะ ดังแสดงในภาพที่ 2-5 ดังนี้ (พิเชษฐ ลีสุวรรณ, 2551; Liljeholm, 2012)

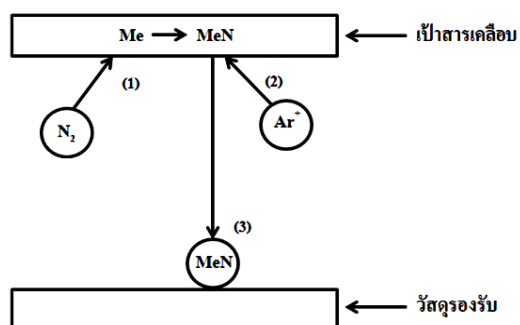
1. แก๊สไวปฏิกิริยาทำปฏิกิริยากับอะตอมโลหะที่หน้าเป้าสารเคลือบ เกิดเป็นสารประกอบของโลหะที่หน้าเป้าสารเคลือบ ทำให้เป้าสารเคลือบเปลี่ยนจากโหมดโลหะเป็นโหมดสารประกอบ ซึ่งส่งผลให้เป้าสารเคลือบไม่นำไฟฟ้า โดยปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเรียกว่าเป้าสารเคลือบเป็นพิษ (Target Poisoning) ซึ่งการเกิดเป้าสารเคลือบเป็นพิษจะเกิดขึ้นเมื่อในระบบเคลือบมีแก๊สไวปฏิกิริยาสูง ๆ
2. แก๊สไวปฏิกิริยารวมตัวกับอะตอมโลหะระหว่างทางวิ่งสู่ตัวสุ่รองรับ เป็นกระบวนการเกิดที่ไม่เหมาะสมตามกฎอนุรักษ์พลังงานและโมเมนตัมทำให้การเกิดปฏิกิริยามีบริเวณนี้น้อย
3. แก๊สไวปฏิกิริยารวมตัวกับอะตอมของโลหะที่ผิวตัวสุ่รองรับ หรือเรียกว่าการทำรีแอคทีฟสปัตเตอร์ริงจะต้องใช้ความดันแก๊สไวปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการเกิดสารประกอบ โดยทั่วไปแก๊สไวปฏิกิริยาจะต้องมีค่าต่ำกว่าช่วงเกิดโกลว์ดีสชาร์จ ในระบบจึงมีการป้อนแก๊สเฉื่อยผสมกับแก๊สไวปฏิกิริยา เพื่อที่จะรักษาสภาวะโกลว์ดีสชาร์จไว้ได้และยังทำให้อัตราเคลือบสูงขึ้น ดังนั้นการทำรีแอคทีฟสปัตเตอร์ริงต้องคำนึงถึงความดันย่อยของแก๊สไวปฏิกิริยาเพื่อที่จะได้สารประกอบของโลหะตามต้องการ

ทั้งนี้ปรากฏการณ์เป้าสารเคลือบเป็นพิษเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดบ่อย เมื่อระบบเคลือบมีแก๊สไวปฏิกิริยามาก ซึ่งมีผลต่อปริมาณสารสัมพัทธ์ของสารเคลือบที่ฟอร์มตัวเป็นฟิล์มที่ผิวตัวสุ่รองรับและอัตราเคลือบ นอกจากนี้เป้าสารเคลือบเป็นพิษทำให้เกิดการเบรกดาวน์ของไดอิเล็กตริก (Electrical Breakdown) เนื่องจากมีสารประกอบของโลหะที่ผิวเป้าสารเคลือบทำให้ประจุไฟฟ้าไม่ส่งผ่านไปยังเป้าสารเคลือบเนื่องจากสารประกอบของโลหะมีความต้านทานสูง ส่งผลให้

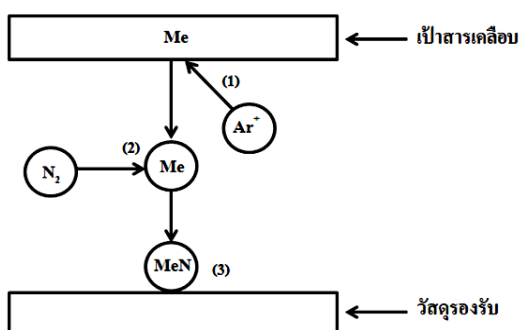
พลาสมาไม่เสถียร ดังนั้นเพื่อลดการอาร์ก สามารถสลับความต่างศักย์ เพื่อป้องกันประจุสะสมในชั้นไดอิเล็กตริก (สารประกอบของโลหะ) ซึ่งได้แก่ วิธี Pulsed DC Sputtering เป็นการใช้ความต่างศักย์บวกที่ขั้วคาโทดเป็นคาบเวลาสั้น ๆ เพื่อป้องกันไอออนของแก๊สฟอร์มตัวที่ผิวเป้าสารเคลือบ ในช่วงที่ไซเคิลเป็นบวกอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบและจะดันไอออนของแก๊สที่ จะฟอร์มตัวที่ผิวเป้าสารเคลือบ การอาร์กส่วนมากเกิดที่ขอบเป้าสารเคลือบเนื่องจากการดิซชาร์จเกิดขึ้นระหว่างเป้าสารเคลือบและบริเวณ Dark Space Shield รอบ ๆ เป้าสารเคลือบ นอกจากนี้การป้องกันการอาร์กสามารถทำได้อีกวิธีคือลดความดันในระบบลงหรือใช้แม่เหล็กแบบอานบาลานซ์ (Unbalance) ที่เป้าสารเคลือบ เพราะเป็นการเพิ่มสนามแม่เหล็กค้ำนอกทำให้สนามแม่เหล็กขยายไปยังวัสดุรองรับ โดยการเพิ่มแม่เหล็กแบบอานบาลานซ์มีข้อดี 2 ข้อคือความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่ขอบเป้าสารเคลือบมีค่าต่ำและอิเล็กตรอนบางตัวถูกเร่งไปทางวัสดุรองรับทำให้พลังงานในการฟอร์มตัวของฟิล์มเพิ่มขึ้น



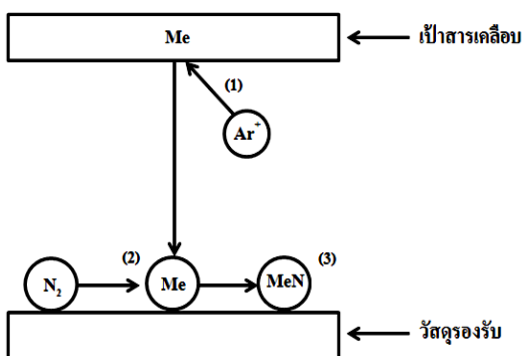
ภาพที่ 2-4 ระบบการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีรีแอคทีฟสเปดเตอริง (อำพล ฑีฆบุตร, 2559)



(a)



(b)



(c)

ภาพที่ 2-5 การเกิดสารประกอบระหว่างอะตอมสารเคลือบกับแก๊สไนโตรเจน

(อำพล ชีฆบุตร, 2559)

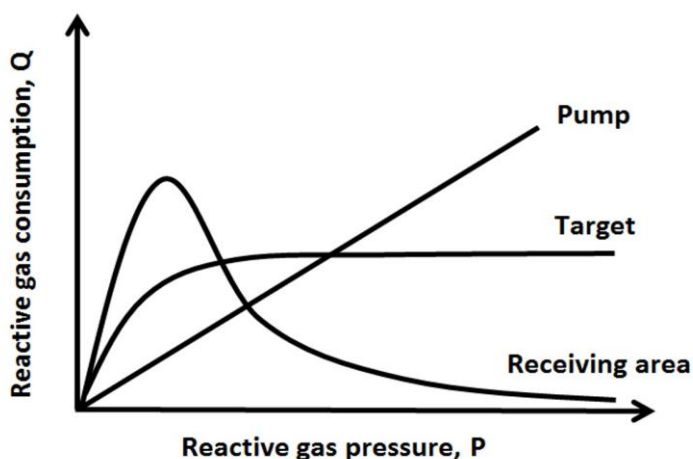
(a) ที่ผิวหน้าเป้าสารเคลือบ

(b) ระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ

(c) ที่ผิวหน้าวัสดุรองรับ

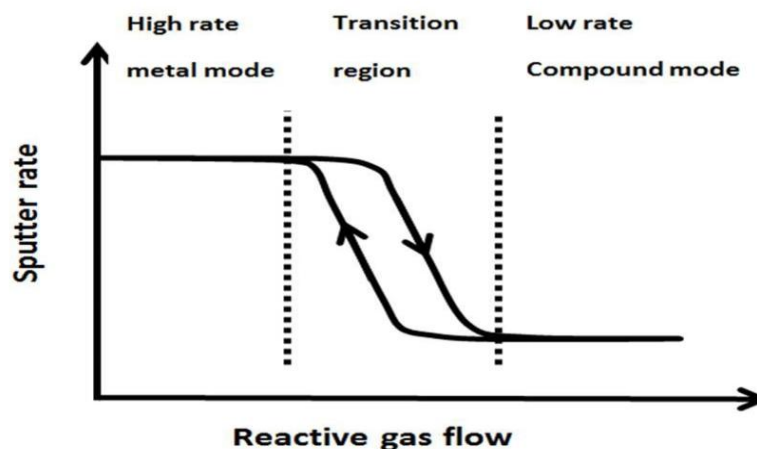
ฮิสเทอรีซิส (Hysteresis Behaviour)

ในกระบวนการรีแอคทีฟสปีดเตอริงปรากฏการณ์เป่าสารเคลือบเป็นพิษเป็นปรากฏการณ์ที่สำคัญเพราะเกิดขึ้นได้บ่อยเมื่อป้อนอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนสูง ๆ ทำให้อัตราสปีดเตอร์ของเป่าสารเคลือบต่ำ ซึ่งมีผลให้อะตอมสารเคลือบตกเคลือบบนผิววัสดุรองรับน้อย (Receiving Area) ทำให้ความชันมีค่าเป็นลบ (ภาพที่ 2-6) ซึ่งปรากฏการณ์นี้นำไปสู่ผลของฮิสเทอรีซิสในระบบรีแอคทีฟสปีดเตอริง ซึ่งผลของฮิสเทอรีซิสแบ่งออกเป็น 3 ช่วงดังแสดงในภาพที่ 2-7 คือ (Liljeholm, 2012) ช่วงโหมดโลหะมีอัตราเคลือบสูง (High Rate Metal Mode) ช่วงการเปลี่ยนแปลงระหว่างโหมดโลหะและโหมดสารประกอบ (Transition Region) และช่วงโหมดสารประกอบ (Compound Mode) มีอัตราเคลือบต่ำ ซึ่งทั้ง 3 ช่วงเกี่ยวข้องกับ การไหลของแก๊สไวปฏิกิริยาและอัตราสปีดเตอร์ เมื่อการไหลของแก๊สไวปฏิกิริยาน้อยในระบบเคลือบอัตราสปีดเตอร์ที่ผิวเป่าสารเคลือบมากในโหมดโลหะ อะตอมของสารเคลือบมีการฟอร์มตัวเป็นชั้นฟิล์มบางที่ผิววัสดุรองรับ เมื่อเพิ่มการไหลของแก๊สไวปฏิกิริยามากขึ้นทำให้เริ่มเกิดเป่าสารเคลือบเป็นพิษ โดยเป่าสารเคลือบเกิดการฟอร์มตัวของสารประกอบโลหะเป็นชั้นบาง ๆ ทำให้อัตราเคลือบมีค่าลดลง และเมื่อสารประกอบโลหะมีการฟอร์มตัวเป็นชั้นฟิล์มหนาที่เป่าสารเคลือบเกิดเป่าสารเคลือบเป็นพิษทำให้อัตราสปีดเตอร์ที่ผิวเป่าสารเคลือบต่ำแต่เมื่อลดการไหลของแก๊สไวปฏิกิริยาลงจะกลับเข้าสู่โหมดโลหะคืนเพราะอัตราสปีดเตอร์ของสารประกอบโลหะที่หน้าเป่าสารเคลือบมากกว่าอัตราฟอร์มตัวของสารเคลือบที่ผิววัสดุรองรับ



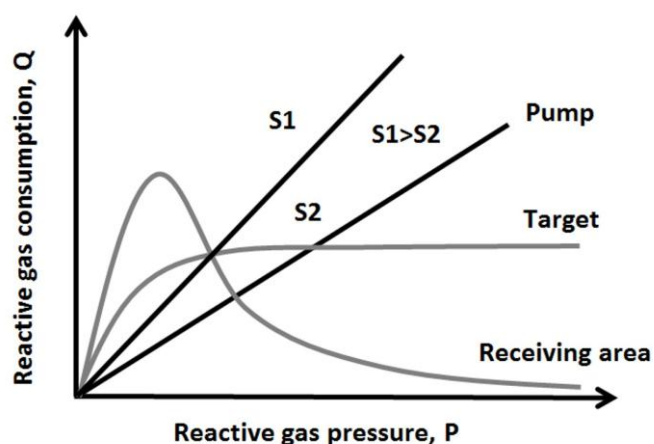
ภาพที่ 2-6 ความสัมพันธ์ของแก๊สไวปฏิกิริยากับอะตอมสารเคลือบที่ตกเคลือบบนผิววัสดุรองรับ

(Liljeholm, 2012)

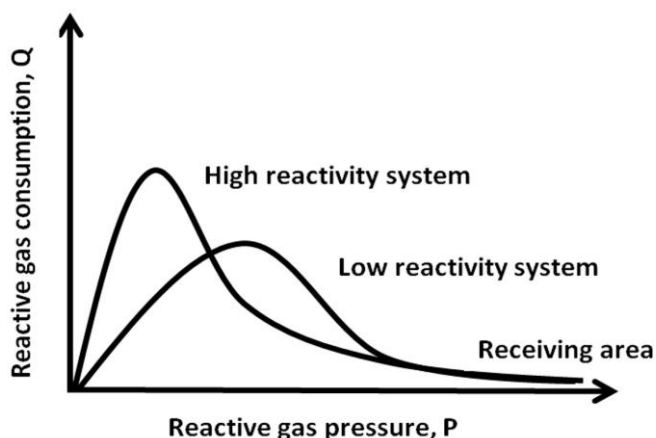


ภาพที่ 2-7 ผลของอัตราไอส์เตอร์ซีส (Liljeholm, 2012)

นอกจากนี้ความรู้เรื่องอัตราไอส์เตอร์ซีสมีความสำคัญอย่างมากในการควบคุมกระบวนการเคลือบ ซึ่งสามารถควบคุมอัตราสูบ (Pumping Speed) ได้ โดยอัตราสูบมีค่าเพิ่มขึ้นทำให้ความชันของ Q-P เพิ่มขึ้น (ภาพที่ 2-8) ทำให้อะตอมสารเคลือบตกเคลือบบนผิววัสดุรองรับลดลง สำหรับความแตกต่างในการเกิดปฏิกิริยาในระบบเคลือบ โหมดโลหะจะมีการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สไวปฏิกิริยาน้อยและมีประสิทธิภาพของอัตราสูบน้อยกว่าระบบที่เกิดปฏิกิริยาของแก๊สไวปฏิกิริยามาก ซึ่งระบบที่เกิดปฏิกิริยามากจะเป็นอัตราไอส์เตอร์ซีสมากกว่าระบบที่เกิดปฏิกิริยาน้อย (ภาพที่ 2-9) (Liljeholm, 2012)



ภาพที่ 2-8 การเพิ่มขึ้นของ Pumping Speed เมื่อความดันแก๊สไวปฏิกิริยาและอัตราไหลของแก๊สไวปฏิกิริยาที่สูบออกมีค่าเพิ่มขึ้น (Liljeholm, 2012)



ภาพที่ 2-9 อัตราการไหลของแก๊สไวปฏิกิริยาที่สูบออกมีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากระบบ มีการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สไวปฏิกิริยาสูงขึ้น (Liljeholm, 2012)

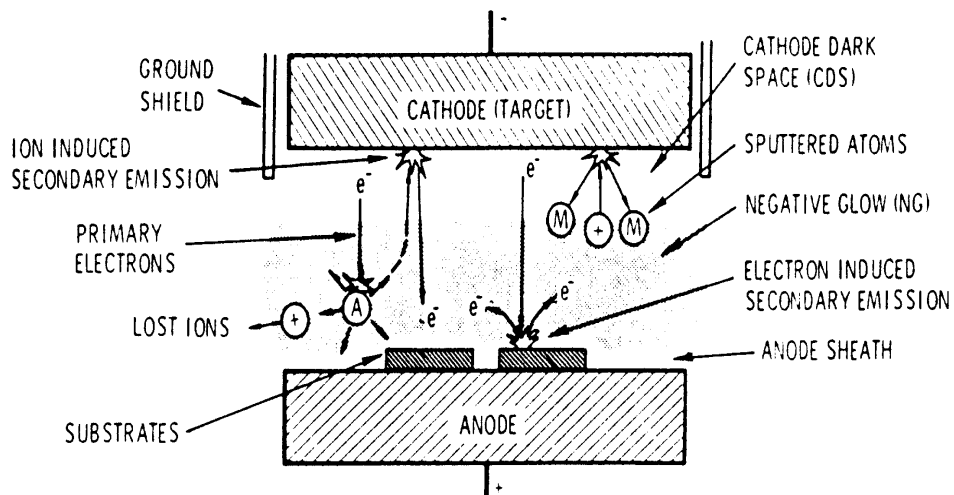
ในการเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการรีแอคทีฟสเปคเตอริง สามารถคำนวณหา ค่าสเปคเตอริงยิลด์ได้ โดยคำนวณจากมวลของอะตอมที่วิ่งเข้าชน $M1$ (ไอออนของแก๊สสเปคเตอริง) และ มวลของอะตอมที่ถูกชน $M2$ ซึ่งค่าสเปคเตอริงยิลด์ที่ได้จะแปรผันตรงกับพลังงานจลน์ของ ไอออน ซึ่งแสดงในสมการดังนี้

$$K = 4 \cdot \frac{M1 \cdot M2}{(M1 + M2)^2}$$

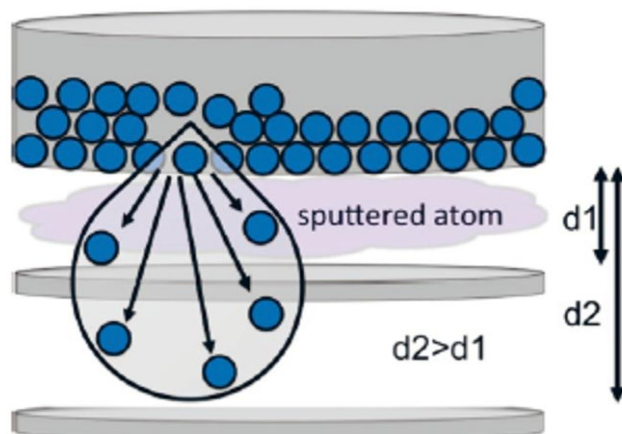
ซึ่งมวลของอะตอมที่วิ่งเข้าชน $M1$ อาจประกอบด้วยไอออนของแก๊สสเปคเตอริง 1 ชนิด หรือ 2 ชนิดก็ได้ ซึ่งในกรณีของเป้าสารเคลือบเป็นแบบคอมโพสิต จะใช้แก๊สสเปคเตอริง 2 ชนิด ยกตัวอย่างเช่น (Al, B)_N จะใช้ไอออนบวกของไนโตรเจนสเปคเตอริงธาตุ B และใช้ไอออนของ อาร์กอนในการสเปคเตอริงธาตุ Al เนื่องจากธาตุ B เบากว่าธาตุ Al ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าไอออนของ แก๊สสเปคเตอริงที่วิ่งชนอาจจะเป็น 1 ชนิดหรือ 2 ชนิดก็ได้ (พิเศษฐ ลิ้มสุวรรณ, 2551; Liljeholm, 2012)

กระบวนการเคลือบฟิล์มบางแบบดีซีสปีดเตอริง

เป็นกระบวนการที่อาศัยการสปีดเตอริงอะตอมสารเคลือบในระบบ ซึ่งในระบบใช้เป้าสารเคลือบเป็นขั้วคาโทดมีศักย์ไฟฟ้าเป็นลบและที่วางวัสดุรองรับหรือชิ้นงานที่ต้องการเคลือบเป็นขั้วอโนดมีศักย์ไฟฟ้าเป็นบวก โดยปกติจะติดตั้งเป้าสารเคลือบหันหน้าเข้ากับวัสดุรองรับซึ่งจะมีระยะห่างประมาณ 4 - 10 cm โดยทั่วไประยะคาร์คสเปซของคาโทดอยู่ระหว่าง 1.0 - 4.0 cm และบริเวณที่เกิดเนกาทีฟโกลด์จะอยู่ที่ขั้วอโนด ส่วนแก๊สที่ใช้ในระบบเคลือบนิยมใช้แก๊สอาร์กอน เนื่องจากเป็นแก๊สเฉื่อยไม่เข้าทำปฏิกิริยาหน้าเป้าสารเคลือบ เมื่อเริ่มเคลือบฟิล์มจะจ่ายศักย์ไฟฟ้าให้แก่ระบบเคลือบ โมเลกุลของแก๊สมีการแตกตัวเป็นไอออนบวกและอิเล็กตรอน ไอออนบวกจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าให้วิ่งชนที่เป้าคาโทดทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิ อิเล็กตรอนทุติยภูมิทำให้อิออนถูกผลิตมากขึ้นส่งผลให้เกิดโกลด์ดิซซาร์จในระบบเคลือบซึ่งอยู่ในช่วงแอมบอรัมโกลด์เป็นช่วงที่เกิดการสปีดเตอริงอะตอม การเกิดโกลด์ดิซซาร์จจะมีกระบวนการไอออนในซรีกษาสภาพโกลด์ดิซซาร์จไว้ทราบที่ระยะคาร์คสเปซน้อยกว่าระยะระหว่างคาโทดและแอโนด แต่เมื่อในระบบเคลือบมีความดันลดลงหรือแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดสูงขึ้นทำให้ระยะปลดการชนของอิเล็กตรอนจะสูงขึ้น ส่งผลให้ระยะคาร์คสเปซขยายตัวออกและแหล่งผลิตไอออนในระบบมีปริมาณน้อย กระแสไฟฟ้าในระบบจึงลดลง ซึ่งกระแสไฟฟ้าและปริมาณไอออนในระบบที่ลดลงทำให้อะตอมสารเคลือบถูกสปีดเตอริงออกมาน้อย (อัตราเคลือบต่ำ) เมื่อในระบบมีความดันต่ำกว่า 10^{-2} mbar ระยะคาร์คสเปซจะยาวกว่าระยะระหว่างอิเล็กโตรดทำให้กระแสไฟฟ้าลดลงสู่ศูนย์ส่งผลให้ไม่มีอะตอมสารเคลือบถูกสปีดเตอริงออกจากเป้าสารเคลือบ กระบวนการผลิตไอออนจึงสิ้นสุดลง ดังแสดงในภาพที่ 2-10 (Bunshah, 1994; พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ, 2551; Smith, 1995; Maissel & Gland, 1970)



ภาพที่ 2-10 กระบวนการสปัตเตอร์แบบดีซีสปัตเตอร์ (Bunshah, 1994)



ภาพที่ 2-11 ทิศทางการกระเจิงของอะตอมสารเคลือบที่ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ d_1 และ d_2 (Liljeholm, 2012)

ในกระบวนการเคลือบฟิล์มแบบดีซีสปีดเตอริง อัตราการเคลือบ ความดันและทิศทางการเคลื่อนของอะตอมที่เป่าสารเคลือบมีความสัมพันธ์กับระยะห่างระหว่างเป่าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ (d) โดย d มีความสัมพันธ์กับพลังงานของอะตอมที่ตกเคลือบบนผิววัสดุรองรับ (ภาพที่ 2-11) พบว่าที่ $d1$ มีระยะห่างระหว่างเป่าสารเคลือบกับวัสดุรองรับน้อยกว่า $d2$ ทำให้ $d1$ มีพลังงานของอะตอมที่ตกเคลือบบนผิววัสดุรองรับมากกว่า $d2$ และอัตราการเคลือบก็สูงกว่า $d2$ เนื่องจากมุมการกระเจิงอะตอมสารเคลือบ $d1$ น้อยกว่า $d2$ ทำให้ $d1$ มีพลังงานสูญหายจากการกระเจิงน้อยกว่า $d2$

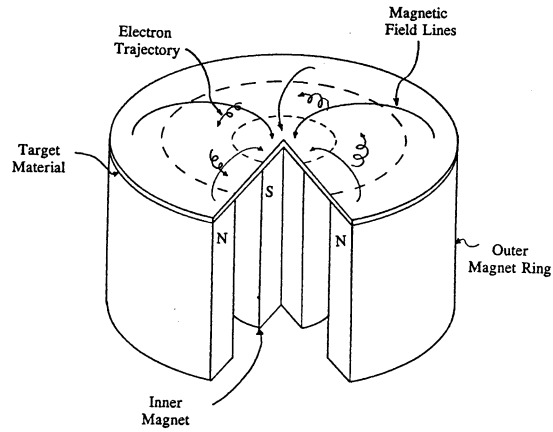
นอกจากนี้อะตอมของสารเคลือบที่กระเจิงออกมาจากเป่าสารเคลือบสามารถคำนวณหา ค่ายึดค้ำของสปีดเตอริงได้ โดยคำนวณจากค่าเฉลี่ยปริมาณอะตอมของสารเคลือบที่ถูกสปีดเตอริงต่อ ปริมาณไอออนที่วิ่งชน 1 อนุภาค ซึ่งค่ายึดค้ำมีความสัมพันธ์กับ มวล พลังงาน มุมของไอออนที่ ตกกระทบ ความหนาแน่นและพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอมที่ผิวเป่าสารเคลือบ ซึ่งค่ายึดค้ำจะมี ค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อกำลังไฟฟ้าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มกำลังไฟฟ้าทำให้ไอออนแก๊สมีพลังงานใน การสปีดเตอริงอะตอมสารเคลือบสูงทำให้อะตอมสารเคลือบถูกสปีดเตอริงออกมามาก หรือค่ายึดค้ำจะมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อ ไอออนแก๊สที่วิ่งเข้าชนมีมวลใกล้เคียงกับอะตอมสารเคลือบที่เป่าสารเคลือบทำให้อะตอมสารเคลือบหลุดออกมาได้มาก (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ, 2551; Liljeholm , 2012)

กระบวนการเคลือบฟิล์มบางแบบดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอริง

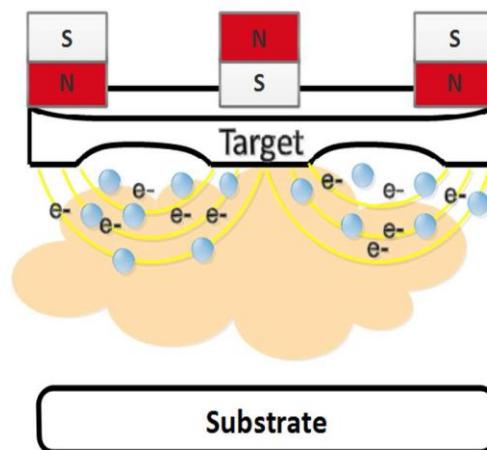
เป็นกระบวนการเคลือบฟิล์มที่เหมือนกับกระบวนการเคลือบฟิล์มแบบดีซีสปีดเตอริง แต่ในระบบเคลือบใช้สนามแม่เหล็กช่วยเพิ่มระยะทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากขั้วคาโทดสู่ขั้วแอโนด โดยอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็กจะเคลื่อนที่ตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กที่ขนานกับผิวหน้าเป่าสารเคลือบทำให้อิเล็กตรอนถูกเร่งให้มีความเร็วสูงและเคลื่อนที่เป็นแนววงกลมรูปไซคลอยด์ (Cycloid) อิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็กจะทำให้เกิดการไอออไนซ์เพิ่มขึ้นเนื่องจากเกิดการชนระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมแก๊สเฉื่อยมีค่าสูงขึ้นส่งผลให้อัตราสปีดเตอริงสูงขึ้น (ภาพที่ 2-12)

นอกจากนี้การไอออไนซ์เพิ่มขึ้นทำให้ความหนาแน่นของพลาสมาบริเวณเป่าสารเคลือบสูง ซึ่งบริเวณที่มีความหนาแน่นของพลาสมาสูงแสดงถึงบริเวณที่มีความเข้มของสนามแม่เหล็กสูงส่งผลให้มีการกักตรอนที่ผิวหน้าเป่าสารเคลือบ โดยบริเวณที่เป่าสารเคลือบถูกกักตรอน เรียกว่า Racetrack (ภาพที่ 2-13) ทำให้เป่าสารเคลือบมีคุณภาพการใช้งานต่ำ ดังนั้นระบบเคลือบที่ใช้แม่เหล็กช่วยในการสปีดเตอริงจึงเป็นระบบที่มีอัตราเคลือบสูงและมีมุมกระเจิงของอะตอมสาร

เคลื่อนน้อยทำให้พลังงานของอะตอมที่ตกเคลื่อนบนวัสดุรองรับมาก (พิเชษฐ ลิ่มสุวรรณ, 2551;
Liljeholm , 2012)



ภาพที่ 2-12 การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก (Rohde & Munz, 1991)



ภาพที่ 2-13 บริเวณที่อิเล็กตรอนถูกกักในสนามแม่เหล็ก (Liljeholm, 2012)

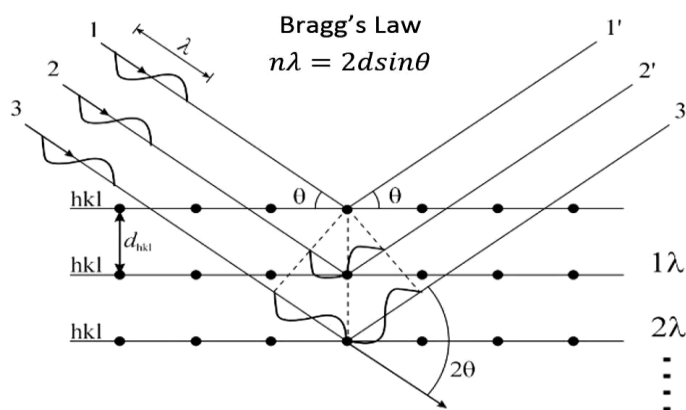
เทคนิคการวิเคราะห์ฟิล์ม

1. เทคนิค X-Ray Diffractometer (XRD) เป็นเทคนิคสำหรับวัดค่าความเข้มของรังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกจากผลึก (ภาพที่ 2-14) โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของคลื่น เมื่อลำรังสีเอกซ์มีความยาวคลื่นเป็น λ ตกกระทบกับวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการเลี้ยวเบนและสะท้อนออกมา โดยมุมรังสีเอกซ์ตกกระทบเท่ากับมุมรังสีเอกซ์สะท้อน ส่วนความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกมานั้นอยู่ในรูปมุมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ตามสมการที่ 2-1 เรียกว่ากฎของแบรค (Bragg's Law) (ประเสริฐศักดิ์ เกษมอนันต์กุล, 2549)

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

เมื่อ λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์
 n คือ ลำดับของการสะท้อน
 d_{hkl} คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ ($h k l$)
 θ คือ มุมตกกระทบและมุมสะท้อนเมื่อวัดจากแนวระนาบที่พิจารณา

เทคนิค XRD เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์โครงสร้างผลึก ซึ่งสารแต่ละชนิดที่นำมาวิเคราะห์มีรูปแบบ XRD เฉพาะตัว เนื่องจากมีโครงสร้างผลึกและระยะห่างระหว่างระนาบต่างกัน นอกจากนี้เทคนิค XRD ยังสามารถบอกค่าคงที่แลตทิซ (Lattice Constant) องค์ประกอบของเฟส (Phase Composition) และคำนวณหาขนาดผลึกได้จากสมการของ Scherrer (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ, 2551)



ภาพที่ 2-14 ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึก

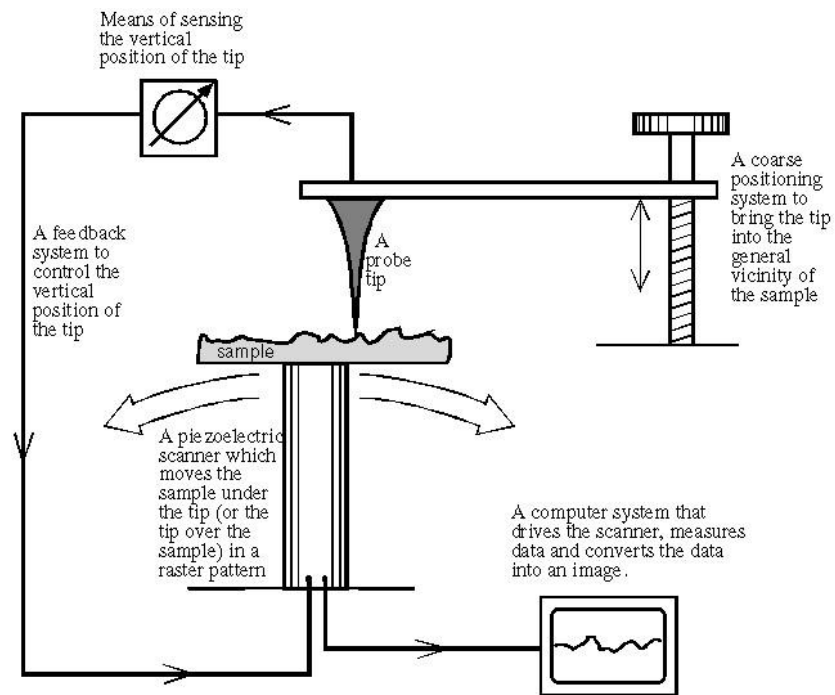
2. เทคนิค Atomic Force Microscopy (AFM) ซึ่งจัดพร วุฒิกนกาญจน์ (2542) อธิบายว่าเป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาลักษณะพื้นผิวและความหนาของวัสดุ ถูกพัฒนาหลังจากเทคนิค Scanning Probe Microscopy (SPM) โดยใช้หลักการพื้นฐานเดียวกัน คือ การใช้ตัวตรวจวัดที่ทำจากเข็มขนาดเล็ก (Probe Tip) ที่ติดอยู่กับคานา (Cantilever) เคลื่อนที่กราด (scan) ไปทั่วบริเวณผิววัสดุ โดยมีเพียโซอิเล็กทริกสแกนเนอร์ (Piezoelectric Scanner) เป็นตัวควบคุมการเคลื่อนที่และโฟโตดีเทคเตอร์ (Photo Detector) เป็นตัวตรวจวัดปริมาณการโค้งงอของสภาพพื้นผิว (ภาพที่ 2-15) ซึ่งสภาพพื้นผิวที่แตกต่างกันทำให้เกิดการโค้งงอแตกต่างกันเนื่องจากเกิดแรงกระทำระหว่างอะตอม ซึ่งเรียกว่าแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van Der Waals Force) เกิดขึ้นระหว่างอะตอมที่ผิวชิ้นงานและอะตอมที่อยู่ปลายเข็ม โดยแรงระหว่างอะตอมอาจจะเป็นแรงดึงดูดหรือแรงผลักก็ได้ (ภาพที่ 2-16) ซึ่งหลักการทำงานของเทคนิค AFM มี 4 โหมด (Mode) ดังนี้คือ

2.1 แบบสัมผัส (Contact Mode) เป็นโหมดที่ให้เข็มไถล (Slide) ไปสัมผัสผิวชิ้นงาน โดยตรงทำให้คานาที่มีเข็มยึดเกิดการโค้งงอ เนื่องจากเกิดแรงผลักรวมกัน แรงผลักรวมนี้จะเปลี่ยนแปลงไปตามลักษณะของพื้นผิวชิ้นงาน ซึ่งโหมดแบบสัมผัสมีข้อดีคือ ค่าที่วัดได้มีความแม่นยำสูงเพราะเป็นค่าที่วัดจากชิ้นงาน โดยตรง แต่ข้อเสีย คือ ชิ้นงานที่วัดอาจเกิดความเสียหาย

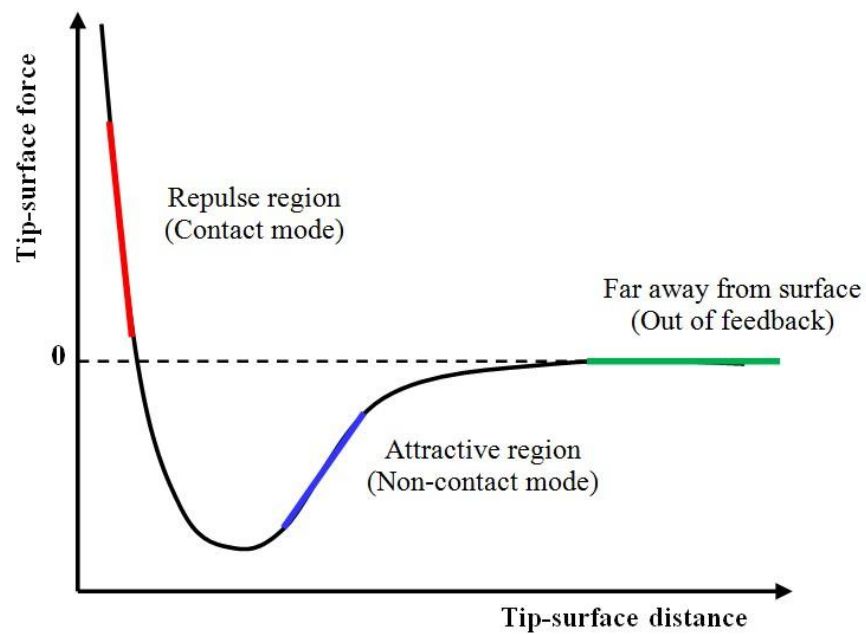
2.2 แบบไม่สัมผัส (Non-Contact Mode) เป็นโหมดที่ตัวเข็มถูกยกขึ้นมาเหนือผิวชิ้นงานประมาณ 10 - 100 Å เพื่อแก้ปัญหาการทำลายผิวชิ้นงาน ซึ่งแรงกระทำระหว่างอะตอมเป็นแรงดึงดูด ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงไปตามสภาพผิวชิ้นงาน

2.3 แบบกึ่งสัมผัส (Tapping Mode) เป็นเทคนิคที่รวมเอาลักษณะของการวัดแบบสัมผัสและแบบไม่สัมผัสเข้าด้วยกัน เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาการทำลายชิ้นงานในแบบสัมผัส

2.4 Force Modulation Mode เป็นเทคนิคการวัดและสร้างภาพพื้นผิวชิ้นงานที่มีความแตกต่างของความแข็งแกร่ง (Stiffness) ในแต่ละเฟสสูง เป็นการใ้การเปลี่ยนแปลงของแอมพลิจูดที่เกิดจากการโค้งงอของคานาเปรียบเทียบกับความแข็งแกร่งบริเวณต่าง ๆ ของผิวชิ้นงาน จึงเป็นเทคนิคที่เหมาะสมสำหรับพื้นผิววัสดุที่มีหลายเฟส โดยเข็มที่สแกนไปแตะผิวชิ้นงานจะมีการสั่นในแนวตั้งฉากกับแอมพลิจูดเล็กน้อยแต่มีความเร็วในการสั่นสูงกว่าการเคลื่อนที่สแกนของเข็มทำให้คานาเกิดการงอ เนื่องจากเกิดแรงต้านของผิวชิ้นงานที่เกิดจากการสั่น ถ้าให้แรงแก่คานาสั่นคงที่จะทำให้ผิวชิ้นงานบริเวณที่แข็งแกร่งกว่าต้านการสั่นในแนวตั้งของคานามีผลให้ตัวคานงอมาก

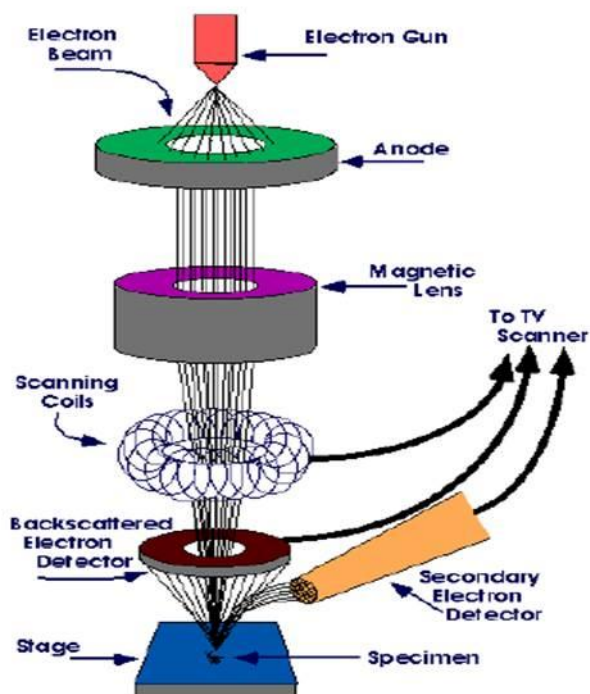


ภาพที่ 2-15 องค์ประกอบหลักของเครื่องมือ Scanning Probe Microscope
(อดิศร บูรณวงศ์, 2551)

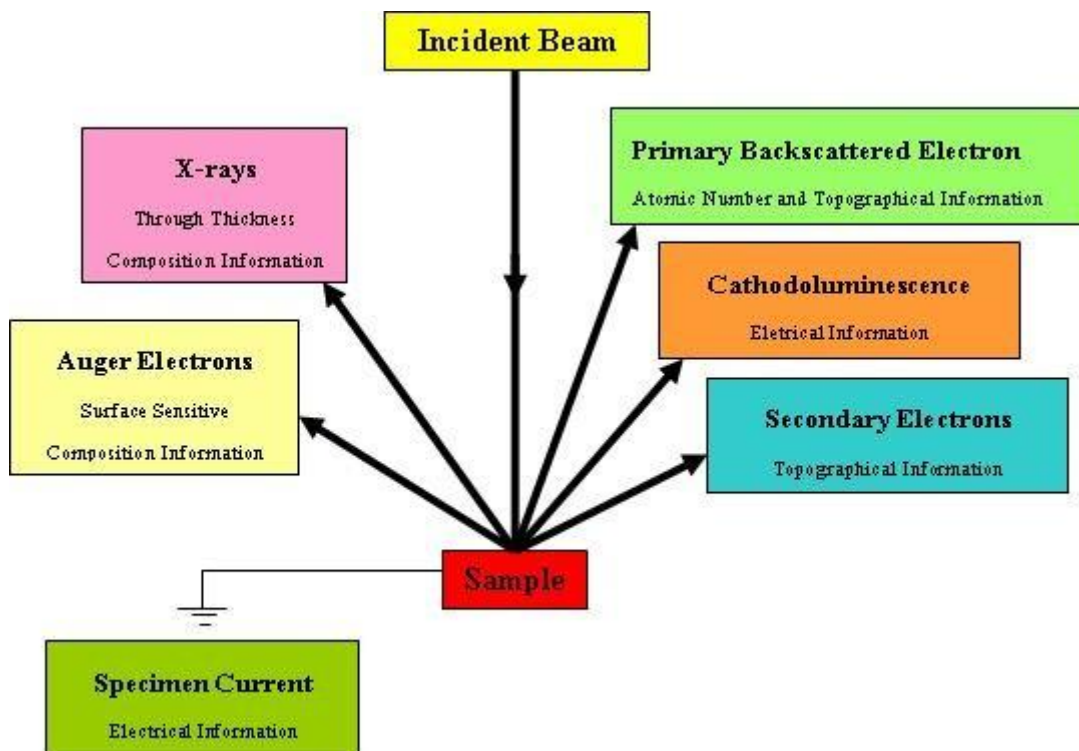


ภาพที่ 2-16 ลักษณะของแรงกระทำระหว่างอะตอมที่เกิดขึ้นในระยะห่างระหว่างวัตถุต่าง ๆ
(อดิศร บูรณวงศ์, 2551)

3. เทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM) เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาลักษณะพื้นผิวของชิ้นงาน โดยใช้สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron) และสัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Back Scatter Electron) ในการสร้างภาพพื้นผิว สำหรับหลักการทำงานของเครื่อง SEM (ภาพที่ 2-17) ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนให้แก่ระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าสูงที่สามารถปรับค่าได้จากนั้นถูกดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นอานอคาภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ 10^{-5} ถึง 10^{-7} torr และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับขนาดลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดใหญ่หรือขนาดเล็กก็ได้ หากต้องการภาพคมชัดให้ปรับลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดเล็กเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่สู่เลนส์ใกล้วัตถุเพื่อถูกปรับระยะ โฟกัสให้มีจุดโฟกัสพอดีกับผิวชิ้นงาน และลำอิเล็กตรอนจะตกกระทบบนผิวชิ้นงาน โดยมีชุดลวดควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอน ขณะที่ลำอิเล็กตรอนตกกระทบบนผิวชิ้นงานทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างลำอิเล็กตรอนกับผิวชิ้นงานและปลดปล่อยพลังงานออกมาหลายรูปแบบ (ภาพที่ 2-18) เช่น อิเล็กตรอนทุติยภูมิ อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ ไอเจ็อิเล็กตรอน (Auger Electron) และสัญญาณรังสีเอกซ์ที่มีค่าเฉพาะ (Characteristic X-Ray) (วิรัชศักดิ์ อุดมกิจเดชา, 2543)

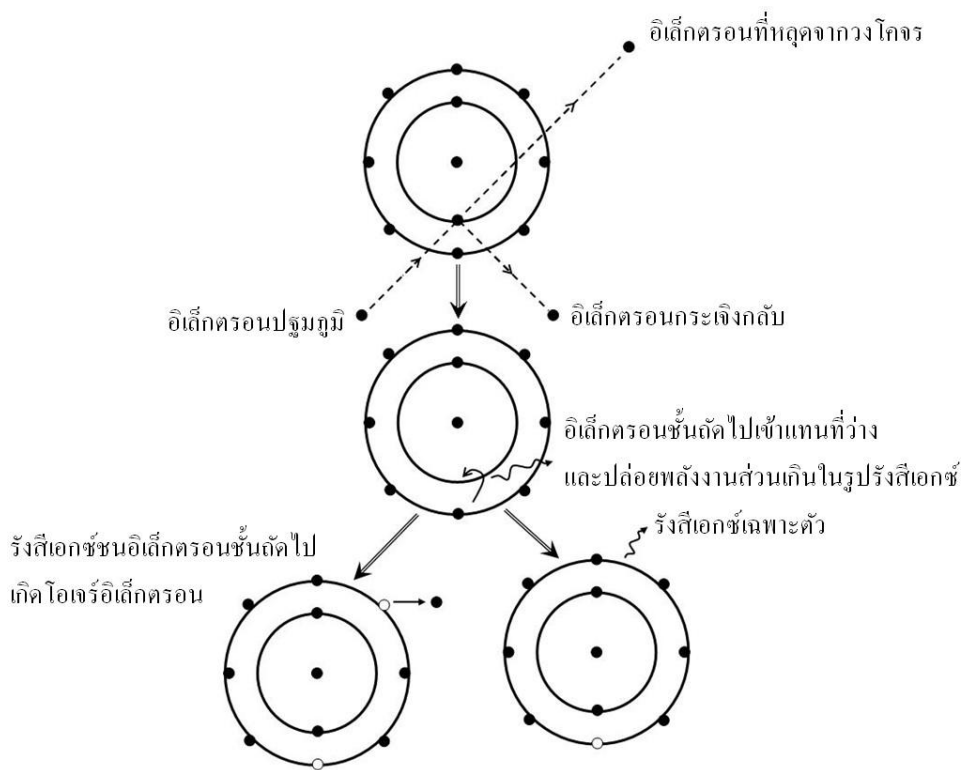


ภาพที่ 2-17 องค์ประกอบหลักของเครื่องมือ Scanning Electron Microscope
(อมรรัตน์ คำบุญ, 2551)

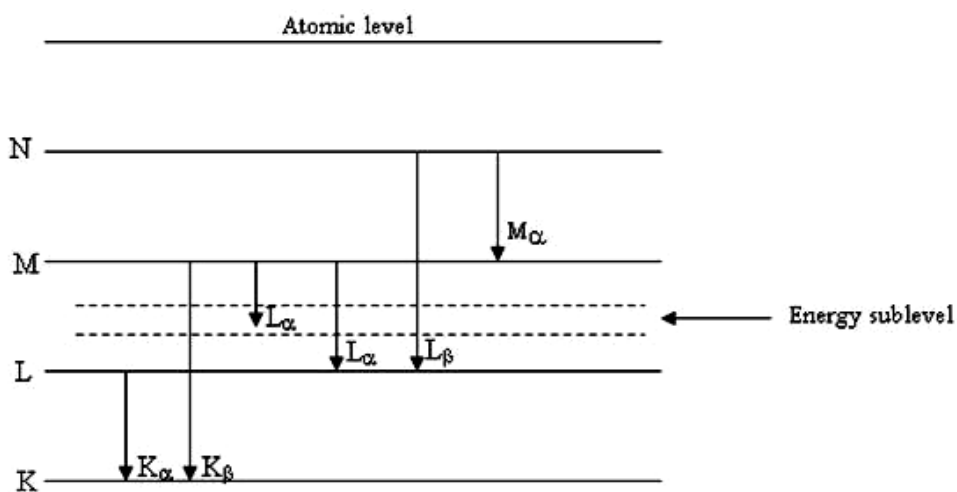


ภาพที่ 2-18 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับผิวชิ้นงาน
(วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา, 2543)

4. เทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) เป็นเทคนิคที่ศึกษาองค์ประกอบทางเคมี โดยใช้ลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงวิ่งชนอิเล็กตรอนชั้นในของวงโคจร เช่น ชั้น K หรือชั้น L แล้วเกิดการถ่ายเทพลังงานทำให้อิเล็กตรอนชั้นในมีพลังงานสูงเกิดพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นโคจร ส่งผลให้อิเล็กตรอนชั้นในหลุดจากวงโคจรเกิดเป็นช่องว่างของอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นถัดไปอยู่ในสภาวะกระตุ้นจึงลดระดับพลังงานลงด้วยการปล่อยพลังงานในรูปแบบรังสีเอกซ์แล้วอิเล็กตรอนเข้ามาแทนที่ช่องว่างของอิเล็กตรอน พลังงานที่ถูกปล่อยออกมามีค่าเท่ากับ ความต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะชั้นโคจรของอิเล็กตรอนและมีค่าพลังงานเฉพาะ เรียกว่า “รังสีเอกซ์เฉพาะตัว” ดังแสดงในภาพที่ 2-19 และ ภาพที่ 2-20

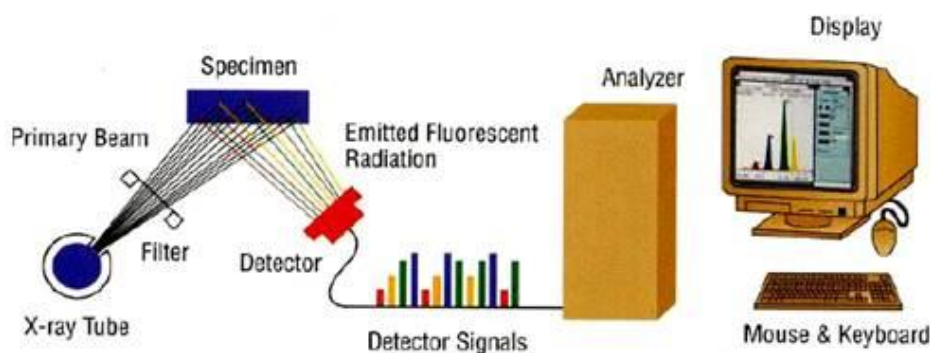


ภาพที่ 2-19 การกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวโดยใช้ลำอิเล็กตรอน (วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา, 2543)

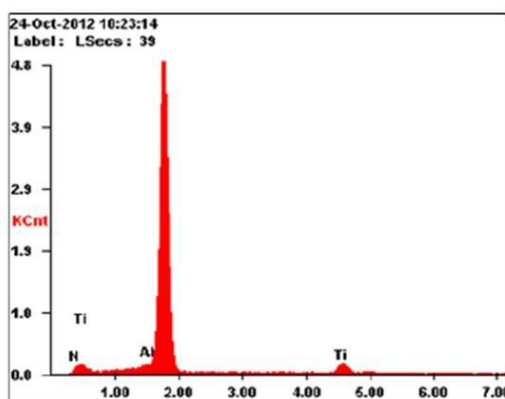


ภาพที่ 2-20 การเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่ระดับพลังงานของชั้น โจรต่าง ๆ (วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา, 2543)

การวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค EDS หัววัดรังสีเอกซ์ที่นิยมใช้ คือ หัววัดรังสีเอกซ์แบบ Si (Li) เพราะสามารถวัดพลังงานในช่วง 1 keV ถึง 30 keV และหัววัดรังสีเอกซ์แบบเจอร์มาเนียม มีความบริสุทธิ์สูง (High Purity Germanium; HPGe) สามารถวัดพลังงานในช่วง 3 keV ถึง 200 keV ซึ่งหัววัดทั้ง 2 แบบ จะเปลี่ยนพลังงานรังสีเอกซ์ให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าในรูปศักย์ไฟฟ้า จากนั้น วงจรขยายแบบช่องเดี่ยวหรือหลายช่องจะเก็บสัญญาณไฟฟ้าจากหัววัดในหน่วยความจำ และ แสดงผลออกทางหน้าจอในรูปของสเปกตรัม พร้อมทั้งวิเคราะห์ผลเชิงปริมาณและคุณภาพโดย โปรแกรมสำเร็จรูปดังภาพที่ 2-21 และภาพที่ 2-22 (วีรศักดิ์ อุดมกิจเดชา, 2543)



ภาพที่ 2-21 องค์ประกอบหลักของเครื่องมือ Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDS)
(อมรรัตน์ คำบุญ, 2551)



Element	Wi%	At%
N	45.38	69.74
Al	16.41	13.09
Ti	38.21	17.17

ภาพที่ 2-22 ตัวอย่างผลจากการวิเคราะห์องค์ประกอบของทางเคมีด้วยเทคนิค EDS
(อารีรัตน์ สมหวังสกุล, 2556)

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

D'Anna et al. (2002) ศึกษาการเคลือบฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ด้วยเทคนิค Reactive PLD บนซิลิกอนระนาบ (111) โดยมีเงื่อนไขในการเคลือบ คือ แก๊สไนโตรเจนในช่วง 0.5-200 Pa เลเซอร์ KrF ที่ใช้มีค่าในช่วง 4.5-19 J/cm² อุณหภูมิวัสดุรองรับมีค่าในช่วง 20-750 °C และระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับมีค่าในช่วง 30-70 nm จากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปศึกษาองค์ประกอบของธาตุและโครงสร้างผลึก พบว่าฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์มีการฟอร์มตัวที่แก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 1 Pa และเลเซอร์ที่ใช้มีค่าเท่ากับ 16 J/cm² ถ้าแก๊สไนโตรเจนอยู่ในช่วง 1-10 Pa จะพบเฟสวานาเดียมไนไตรด์ (VN) เด่นชัดและแก๊สไนโตรเจนสูงกว่า 100 Pa ใช้เลเซอร์ในช่วง 16-19 J/cm² จะเกิดเฟสไดวานาเดียมไนไตรด์ (V₂N) เด่นชัด นอกจากนี้ความเป็นผลึกของฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิวัสดุรองรับและฟิล์มมีความเป็นผลึกดีที่อุณหภูมิวัสดุรองรับเท่ากับ 500 °C

Gueddaoui, Schmerber, Abes, Guemmaz, and Parlebas (2006) ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์เคลือบบนแผ่นซิลิกอนระนาบ (100) ด้วยเทคนิค Reactive DC Planar Magnetron Sputtering โดยแปรค่าการไหลแก๊สไนโตรเจนในช่วง 0-15 sccm และอุณหภูมิวัสดุรองรับเท่ากับ 150 °C, 400 °C และ 650 °C นำฟิล์มที่เคลือบได้ศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค XRD, Reflectivity, AFM และ Optical Photospectrometry เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิวและการสะท้อนแสงของฟิล์ม จากผลการทดลองพบว่าอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจาก 0 sccm เป็น 15 sccm ทำให้ความหนาฟิล์มมีค่าลดลงจาก 3.5 Å เป็น 1.5 Å ตามลำดับ ส่วนโครงสร้างผลึกของฟิล์มขึ้นกับอุณหภูมิวัสดุรองรับ โดยโครงสร้างผลึกวานาเดียมที่อุณหภูมิวัสดุรองรับเท่ากับ 150 °C และ 400 °C เป็นเฟส amorphous และที่อุณหภูมิวัสดุรองรับ 650 °C เป็นเฟส α -V นอกจากนี้ผลการทดลองพบว่าที่อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนต่ำพบเฟส β -V₂N_{1-x} เด่นชัด ขณะที่อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนสูงพบเฟส δ -VN_{1-x} สำหรับลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ขึ้นกับอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนและการสะท้อนแสงของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์อยู่ในช่วงอินฟราเรด

Chen et al. (2004) ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิห้องโดยการทำปฏิกิริยาของวานาเดียมเตตระคลอไรด์ (VCl₄) และโซเดียมเอไมด์ (NaNH₂) จากนั้นนำฟิล์มที่เคลือบได้วิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Power Diffraction (XPD), Transmission Electron Microscope (TEM), Ultraviolet and Visible Light spectra (UV-vis) และ Photoluminescence Spectra (PL) พบว่าฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้มีโครงสร้างแบบ Cubic และมีค่าคงที่แลตทิซเท่ากับ 4.134 Å ส่วนลักษณะพื้นผิวเป็นทรงกลมกลวง และฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์จากเทคนิค PL สามารถปลดปล่อยพลังงานที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 364 nm

Ghimbeu et al. (2012) ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ใน Ultra High Vacuum ด้วยเทคนิค Pulsed Laser Deposition ซึ่งเป่าสารเคลือบที่ใช้สังเคราะห์จากเทคนิค Sol-Gel จากปฏิกิริยาของ V_2O_5 และ NH_3 ขณะที่กระบวนการเคลือบฟิล์มใช้เลเซอร์ระเหยสารเคลือบให้กลายเป็นไอ โดยเงื่อนไขที่ใช้ในการเคลือบ คือ เคลือบฟิล์มที่อุณหภูมิห้องและเคลือบฟิล์มที่อุณหภูมิวัสดุรองรับเท่ากับ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งเคลือบฟิล์มลงบนกระจกหรือซิลิกอน จากนั้นวิเคราะห์ฟิล์มด้วยเทคนิค SEM, TEM, XRD, AFM และ XPS พบว่าการแปรค่าอุณหภูมิวัสดุรองรับและชนิดวัสดุรองรับมีผลต่อความหนาของฟิล์ม ลักษณะพื้นผิวและความเป็นผลึก จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS พบว่าฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์มีการฟอรัมตัวของชั้นออกไซด์บนผิวฟิล์ม และข้อดีของการเคลือบฟิล์มวาเนเดียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิห้อง คือ ใช้อุณหภูมิวัสดุรองรับต่ำ

Hübler (2002) ศึกษาอัตราส่วนความดันแก๊สอาร์กอนต่อความดันแก๊สไนโตรเจนของฟิล์มบาง TiN, ZrN และ VN ด้วยเทคนิค Magnetron Sputtering หลังเคลือบฟิล์มแล้วนำฟิล์มที่เคลือบได้วิเคราะห์ด้วยเทคนิค Rutherford Backscattering, Nuclear Reaction Analysis, Energy Dispersive Spectroscopy, X-ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy และ Vickers Indentor เพื่อศึกษาองค์ประกอบทางเคมี อัตราส่วนของฟิล์ม โครงสร้างผลึก เฟส ความหนา โครงสร้างจุลภาคและความแข็ง ผลการศึกษาพบว่าโลหะไนไตรด์มีความสัมพันธ์กับอัตราส่วนความดันแก๊สอาร์กอนต่อความดันแก๊สไนโตรเจนระหว่าง 5 และ 10 ในกรณีของ TiN และ ZrN มีอัตราส่วนความดันแก๊สอาร์กอนต่อความดันแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 9 พบว่าฟิล์มมีความแข็งแรงสูงและต้านทานการกัดกร่อนดี อีกทั้งพบว่าฟิล์มที่เคลือบในอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่ำสามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ดีกว่าฟิล์มที่เป็น Stoichiometric

Suszko, Gulbinński, Arkadiusz, Urbanowicz, and Gulbiński (2011) ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ด้วยเทคนิค Reactive Pulsed Magnetron Sputtering และศึกษาเฟสของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ Prefer Orientation ค่าคงที่แลตทิซ ขนาดผลึก และองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม ซึ่งงานวิจัยนี้เน้นทางด้านการศึกษาการเคลือบแข็งเพื่อลดแรงเสียดทานของชิ้นงาน พบว่าการเพิ่มขึ้นของความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนมีผลต่อ V, $VN_{0.009}$ และ VN ที่เคลือบได้ โดย VN มีการเปลี่ยนของ Preferential Orientation ที่ค่าไนโตรเจนสูง ๆ สำหรับค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลง เนื่องจากความเครียดภายในเนื้อฟิล์ม ส่วนขนาดผลึกของ VN มีค่าน้อยกว่า 80 nm และที่ระนาบ (311) มีขนาดผลึกเล็กกว่า ระนาบ (200) และ (111)

Grigore et al. (2008) ศึกษาฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์และฟิล์มบางวาเนเดียมคาร์บอนไนไตรด์ ที่เคลือบด้วยเทคนิค Combined Magnetron Sputtering และ Ion Implantation (CMSII) แล้วนำฟิล์มที่เคลือบได้ศึกษา องค์ประกอบทางเคมี เฟส ลักษณะพื้นผิว และความแข็ง ด้วยเทคนิค

GDOES, XRD, SEM และ Vicker Hardness พบว่าลักษณะเฉพาะของฟิล์มขึ้นกับอัตราส่วนระหว่างแก๊สไวนิลทริอิล (แก๊สไนโตรเจน) และแก๊สโพรเพน (C_3H_8) ซึ่งชั้นเคลือบวานาเดียมไนไตรด์และชั้นเคลือบวานาเดียมคาบอนไนไตรด์ มีความหนาในช่วง 10-15 μm และความแข็งของชั้นเคลือบวานาเดียมไนไตรด์และชั้นเคลือบวานาเดียมคาบอนไนไตรด์ มีความแข็งเท่ากับ 2500 $HV_{0.05}$ และ 4000 $HV_{0.05}$ ตามลำดับ สำหรับสมบัติต้านทานการสึกหรอของฟิล์มที่เคลือบได้ดีและค่าสัมประสิทธิ์แรงเสียดทานอยู่ในช่วง 0.13-0.3 ซึ่งขึ้นกับอัตราส่วนคาร์บอนต่อไนโตรเจน

Glaser et al. (2007) ศึกษาการเกิดออกซิเดชันของชั้นเคลือบวานาเดียมไนไตรด์และชั้นเคลือบไทเทเนียมไนไตรด์ใน Ultra High Vacuum แล้วศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค XPS พบว่าชั้นเคลือบวานาเดียมไนไตรด์ V^{3+} และ V^{4+} มีชั้นออกไซด์ผสมที่อุณหภูมิสูงมากกว่า 600 °C (≥ 600 °C) และมีออกซิเจนจำนวนมากปกคลุมผิววานาเดียมไนไตรด์ ซึ่งมีเงื่อนไขการออกซิเดชันเหมือนกับผิวไทเทเนียมไนไตรด์ผสมกับไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์ (TiO_xN_y) นอกจากนี้การออกซิเดชันมีความสัมพันธ์กับสมบัติไตรโบโลยีของชั้นเคลือบวานาเดียมไนไตรด์และไทเทเนียมไนไตรด์

Brayek, Till, Ghrib, and Nouveau (2012) ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางวานาเดียม (V) และฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ (VN) ด้วยเทคนิค Magnetron Vapor Deposition โดยแปรค่าเวลาในการเคลือบที่มีผลต่อโครงสร้างและสมบัติเชิงกล ซึ่งสมบัติเชิงกลได้แก่ ความเครียดคงค้าง ความหยาบผิวและองค์ประกอบทางเคมี จากการศึกษาพบว่าเกรนของฟิล์มบางวานาเดียมมีขนาดเล็กลงตามเวลาที่ใช้ในการเคลือบและความหยาบผิวมีค่าเพิ่มขึ้นระหว่าง 0.53 และ 3.7 nm ส่วนระนาบวานาเดียมที่พบ ได้แก่ ระนาบ (200) และ ระนาบ (110) โดยความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีค่าเพิ่มขึ้นตามเวลา สำหรับฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้พบที่ระนาบ (111) โดยความเข้มมีค่าเพิ่มขึ้นตามเวลาเคลือบ ส่วนลักษณะพื้นผิวของฟิล์มพบว่ามีลักษณะเป็นเม็ดกลมกระจายทั่วผิวหน้าฟิล์มและมีโครงสร้างเป็นคอลัมน์าร์ เมื่อเวลาที่ใช้ในการเคลือบเพิ่มขึ้นความหยาบผิวมีค่าเพิ่มขึ้นและปริมาณไนโตรเจนในเนื้อฟิล์มมีค่าเพิ่มมากขึ้นจาก 30.7% เป็น 40.21% ตามเวลาในการเคลือบ ส่วนความเครียดคงค้างในเนื้อฟิล์ม เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นความเครียดคงค้างมีค่าเพิ่มขึ้นแล้วลดลง โดยค่าความเครียดคงค้างมีค่ามากที่สุดที่ความหนาเท่ากับ 88 nm

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

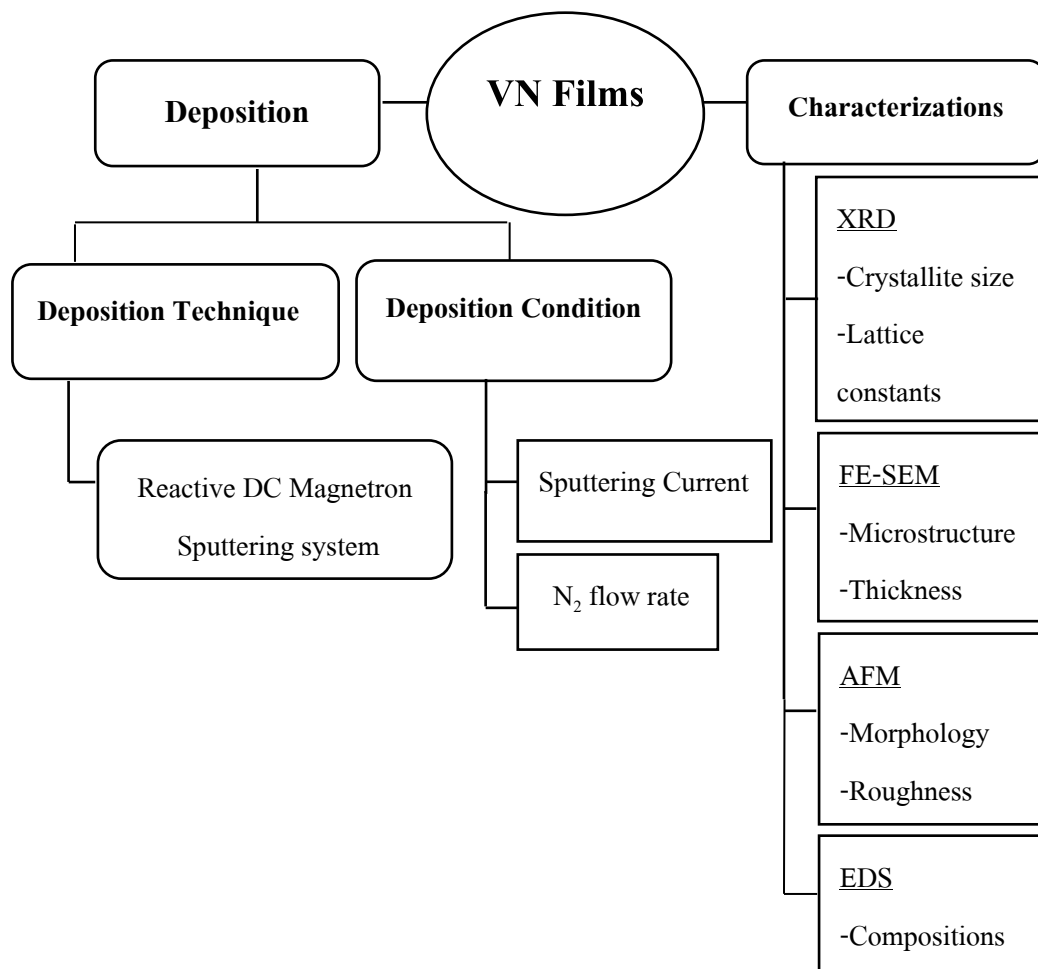
บทนี้กล่าวถึงกรอบแนวคิดงานวิจัย อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย การเตรียมวัสดุ สำหรับการเคลือบฟิล์มตลอดจนขั้นตอนการเคลือบฟิล์ม การศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์ม และ แนวทางการทดลอง ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

กรอบแนวคิดของงานวิจัย

ผู้วิจัยแบ่งการดำเนินงานของวิทยานิพนธ์นี้เป็น 2 ส่วนคือ (1) การเตรียมฟิล์มบาง วานเดียมไนไตรด์ (2) การศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางวานเดียมไนไตรด์ สรุปได้ดังนี้

การเตรียมฟิล์มบางวานเดียมไนไตรด์ เริ่มจากศึกษาอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเคลือบ ตัวแปรและขั้นตอนการเคลือบ ซึ่งวิทยานิพนธ์นี้ใช้การเคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง เงื่อนไขที่ใช้ในการเคลือบแปรค่าผลอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนและ ผลกระแสไฟฟ้าซึ่งมีผลต่อโครงสร้างและลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางวานเดียมไนไตรด์

เมื่อเตรียมฟิล์มบางวานเดียมไนไตรด์ได้ ศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางวานเดียมไนไตรด์ ที่เคลือบด้วยเทคนิค XRD เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก ขนาดผลึก ค่าคงที่แลตทิซ เทคนิค AFM ศึกษา ลักษณะพื้นผิวและความหยาบผิว เทคนิค FE-SEM ศึกษาโครงสร้างจุลภาค ความหนา และเทคนิค EDS ศึกษาองค์ประกอบทางเคมี (ภาพที่ 3-1)



ภาพที่ 3-1 กรอบแนวความคิดของการวิจัย

อุปกรณ์และเครื่องมือ

อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัยนี้แบ่งเป็น 2 ส่วนคือ (1) การเตรียมฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ (2) การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

1. การเตรียมฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์

1.1 เครื่องเคลือบสุญญากาศระบบรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเปดเตอร์ริง ใช้เครื่องเคลือบที่ห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศและฟิล์มบาง ภาควิชาฟิสิกส์คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา (ภาพที่ 3-2)

1.2 วัสดุที่ใช้ในการทดลอง

1.2.1 เป้าสารเคลือบ (Target) คือ วานาเดียม (V) ความบริสุทธิ์ 99.97%

1.2.2 วัสดุรองรับ (Substrate) มี 2 ชนิดคือ

- กระจกสไลด์
- แผ่นซิลิกอน

1.2.3 แก๊ส (Gas) มี 2 ชนิดคือ

- แก๊สอาร์กอนบริสุทธิ์ 99.999% เป็นแก๊สสเปดเตอร์ (Sputtered Gas)
- แก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99.999% เป็นแก๊สไวปฏิกิริยา (Reactive Gas)

2. การหาลักษณะเฉพาะทางกายภาพของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์

2.1 X-Ray Diffractometer สำหรับศึกษาโครงสร้างผลึก งานวิจัยนี้ใช้เครื่อง X-ray Diffractometer Bruker (Bruker D8) ของคณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี (ภาพที่ 3-3)

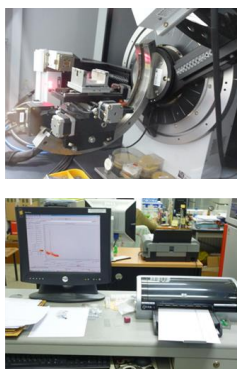
2.2 Atomic Force Microscope สำหรับศึกษาลักษณะพื้นผิว งานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Atomic Force Microscope (SEIKO Instrument SPA400) ของศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (NANOTEC) (ภาพที่ 3-4)

2.3 Field Emission Scanning Electron Microscope สำหรับศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาค งานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Field Emission Scanning Electron Microscope (Hitachi S-4700) ของศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (Thai Microelectronics Center, TMEC) (ภาพที่ 3-5)

2.4 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มใช้ระบบ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ของ EDAX ซึ่งต่อพ่วงอยู่กับกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (LEO 1450VP) ของศูนย์ปฏิบัติการกล้องจุลทรรศน์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา (ภาพที่ 3-6)



ภาพที่ 3-2 เครื่องเคลื่อนย้ายสุญญากาศระบบปริแอกติฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ที่ใช้ในงานวิจัย

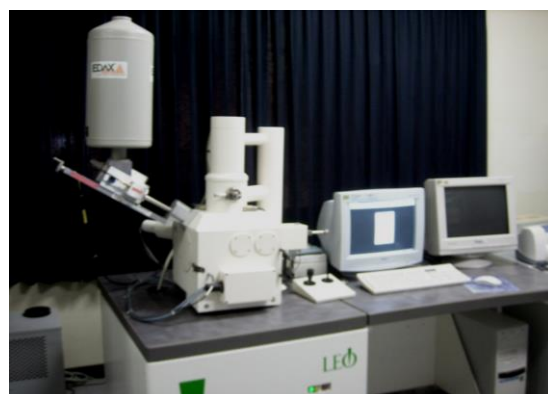


ภาพที่ 3-3 เครื่อง X-Ray Diffractometer
(XRD)

ภาพที่ 3-4 เครื่อง Atomic Force Microscope
(AFM)



ภาพที่ 3-5 เครื่อง Field Emission Scanning
Electron Microscope (FE-SEM)

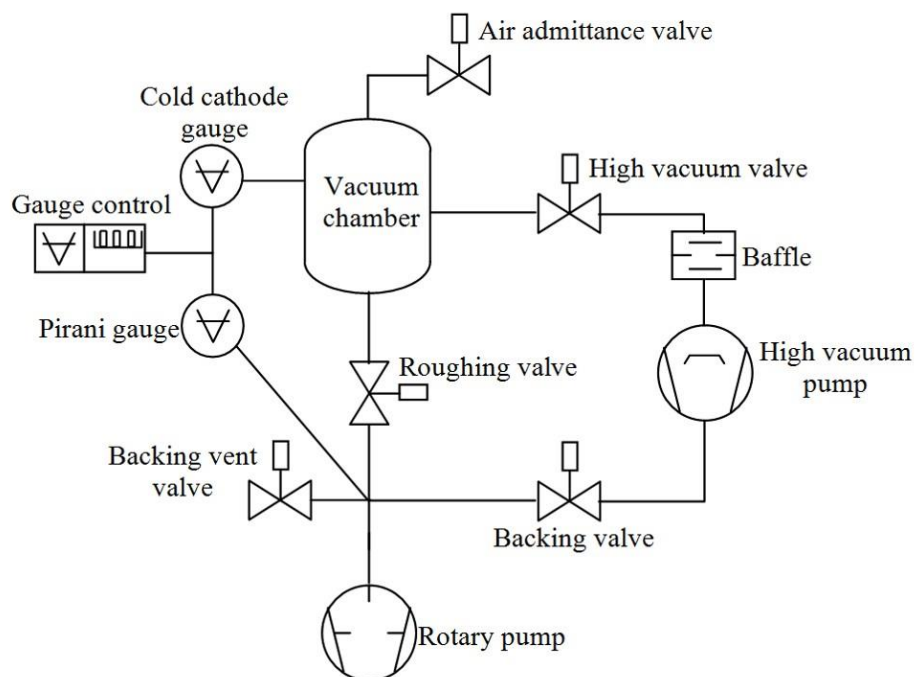


ภาพที่ 3-6 เครื่อง Energy Dispersive X-ray
spectroscopy (EDS)

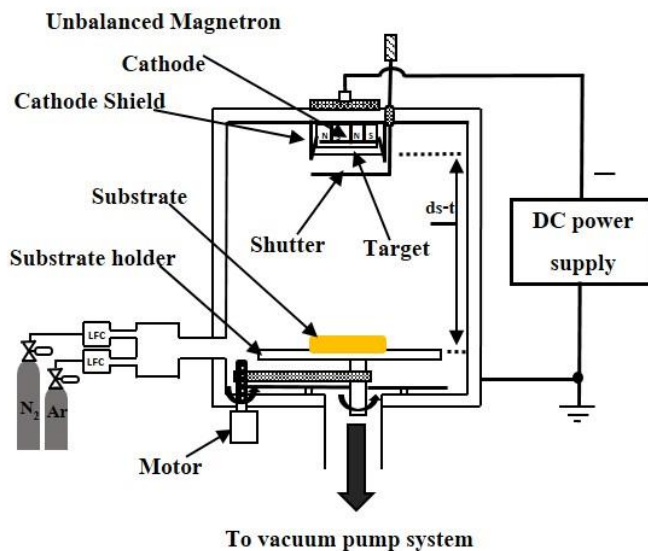
เครื่องเคลือบฟิล์มบางระบบปริแอกตีฟตีซีแมกนีตรอนสปีดเตอริง

การเตรียมฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคปริแอกตีฟตีซีแมกนีตรอนสปีดเตอริง ซึ่งเป็นกระบวนการเคลือบภายใต้สภาวะสุญญากาศ ดังนั้นเพื่อให้ฟิล์มบางที่ได้มีคุณภาพและสมบัติตามที่ต้องการ ต้องลดความดันพื้น (Base Pressure) ภายในห้องเคลือบให้อยู่ในระดับ 10^{-5} mbar ส่วนประกอบของเครื่องเคลือบระบบสปีดเตอริงในงานวิจัยนี้แบ่งเป็น 2 ส่วนคือ ระบบสุญญากาศ (Vacuum System) และระบบการเคลือบ (Coating System) มีรายละเอียดดังนี้

1. ระบบสุญญากาศ (Vacuum System) ประกอบด้วย ห้องเคลือบทรงกระบอกทำจากสแตนเลส มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 310.0 mm สูง 310.0 mm ระบบเครื่องสูบลสุญญากาศของเครื่องเคลือบประกอบด้วยเครื่องสูบบแบบแพร่ไอแบบระบายความร้อนด้วยน้ำและมีเครื่องสูบลโรตารีเป็นเครื่องสูบลท้าย สำหรับการวัดความดันภายในภาชนะสุญญากาศใช้มาตรวัดความดันของ PFEIFFER ซึ่งใช้ส่วนแสดงผลรุ่น TPG262 และ มาตรวัดความดันชนิด Compact Full Range Gauge รุ่น PKR251 ภาพที่ 3-7 เป็นผังระบบสุญญากาศของเครื่องเคลือบ ส่วน ภาพที่ 3-8 เป็นไดอะแกรมของเครื่องเคลือบที่ใช้ในงานวิจัย

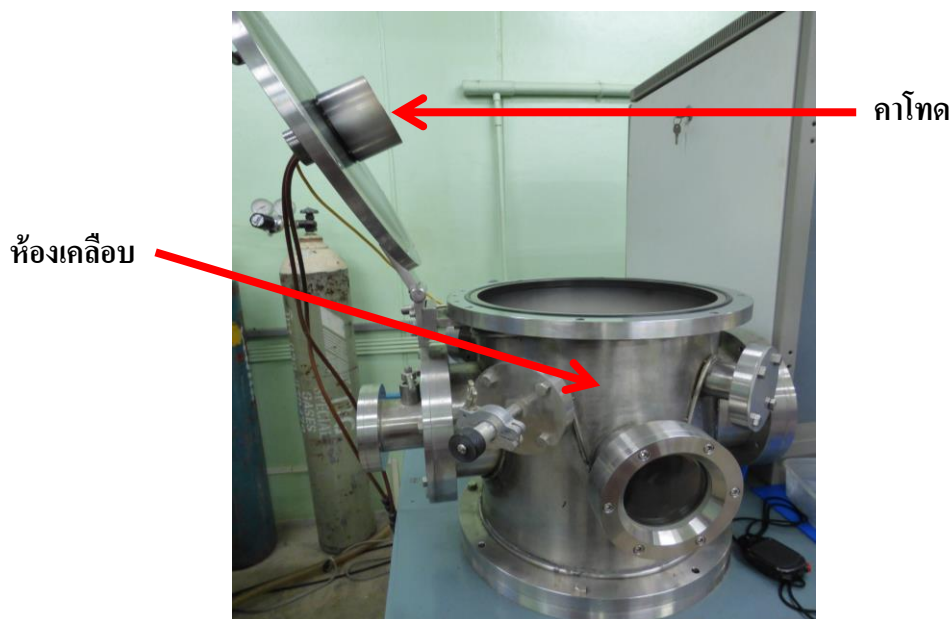


ภาพที่ 3-7 ผังระบบสุญญากาศของเครื่องเคลือบที่ใช้ในงานวิจัย



ภาพที่ 3-8 ไดอะแกรมของเครื่องเคลือบ

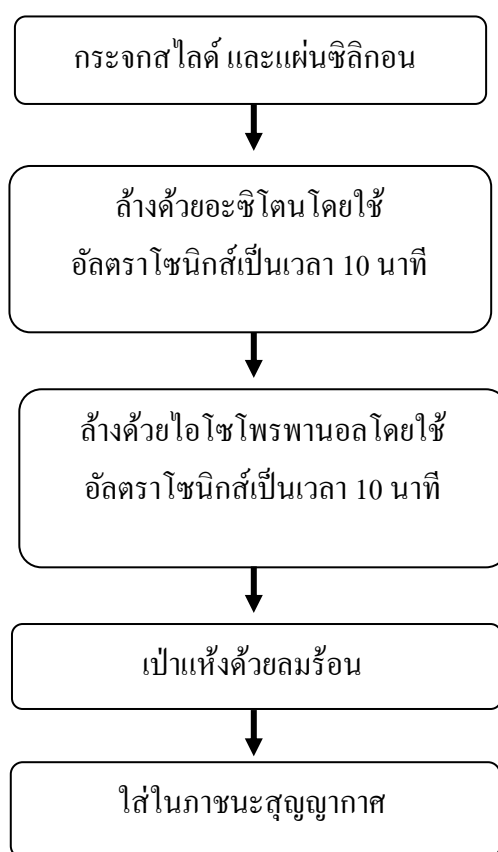
2. ระบบการเคลือบ (Coating System) เป็นส่วนเคลือบฟิล์มบางวานเนเดียมไนไตรด์ ประกอบด้วยแมกนีตรอนคาโทด แบบระบายความร้อนด้วยน้ำ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 50.0 mm ติดตั้งหันหน้าเข้าวัสดุรองรับ พร้อมภาคจ่ายไฟฟ้าแรงสูง การจ่ายแก๊สในกระบวนการเคลือบ (แก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจน) ควบคุมด้วยเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลแก๊ส (Mass Flow Controller) ของ MKS รุ่น type247D (ภาพที่ 3-9)



ภาพที่ 3-9 ลักษณะและตำแหน่งการติดตั้งคาโทดของเครื่องเคลือบ

การเตรียมวัสดุรองรับสำหรับการเคลือบฟิล์ม

ทั้งนี้ก่อนนำวัสดุรองรับมาเคลือบฟิล์มต้องนำมาทำความสะอาดเพื่อขจัดสิ่งสกปรก ได้แก่ คราบฝุ่น ไขมันสารอินทรีย์ต่าง ๆ ก่อน ซึ่งจะทำให้ได้วัสดุรองรับที่ได้มีความสะอาด ทำให้ฟิล์มที่เคลือบยึดติดแน่นลงบนผิวหน้าของวัสดุรองรับ สำหรับการทำความสะอาดวัสดุรองรับ เริ่มจากนำวัสดุรองรับล้างด้วยอะซิโตนโดยใช้อัลตราโซนิกส์เป็นเวลา 10 นาที แล้วนำไปล้างต่อด้วยไอโซโพรพานอล (Isopropanol) โดยใช้อัลตราโซนิกส์อีก 10 นาที นำวัสดุรองรับขึ้นด้วยคีมหนีบ เป่าด้วยลมร้อนให้แห้ง จากนั้นนำวัสดุรองรับใส่เข้าในภาชนะสุญญากาศเพื่อรอการเคลือบ ดังแสดงในภาพที่ 3-10



ภาพที่ 3-10 ขั้นตอนการล้างวัสดุรองรับ

ขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบาง

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเปดเตอริง มีรายละเอียดสรุปได้ดังนี้ แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงถูกติดตั้งเข้ากับระบบเคลือบโดยต่อสัคย์ไฟฟ้าลบเข้ากับขั้วคาโทด และต่อสัคย์ไฟฟ้าบวก (Ground) กับภาชนะสุญญากาศ เป้างานเดิมถูกติดตั้งกับขั้วคาโทด โดยด้านบนของคาโทดต่อกับระบบไหลเวียนน้ำเย็นเพื่อระบายความร้อนที่เกิดขึ้นจากการสเปดเตอริงของไอออนอาร์กอนบริเวณผิวหน้าเป้าสารเคลือบ ส่วนวัสดุรองรับถูกวางบนแผ่นรองรับที่ติดตั้งบนแท่นวางที่สามารถเคลื่อนที่ได้ และชุดควบคุมที่เชื่อมต่อกับ Mass Flow Controller (MFC) ใช้บังคับการทำงานของเครื่องควบคุมการปล่อยแก๊สอย่างละเอียด เพื่อควบคุมอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนและไนโตรเจน ที่เข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ โดยค่าอัตราการไหลของแก๊สมิหน่วยเป็น Standard Cubic Centimeter per Minute at STP (sccm)

ขั้นตอนในการเคลือบฟิล์มมีรายละเอียดดังนี้

1. นำวัสดุรองรับวางบนแท่นวางวัสดุรองรับ ปิดฝาภาชนะสุญญากาศ
2. ลดความดันภายในภาชนะสุญญากาศเท่ากับ 5×10^{-5} mbar กำหนดเป็นค่าความดันพื้น (P_b) ของระบบก่อนทำการเคลือบฟิล์ม บันทึกค่าความดัน P_b ที่อ่านได้
3. ขั้นตอนนี้เป็นการเคลือบฟิล์ม โดยเริ่มจากการปล่อยแก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ ตามค่าที่กำหนดไว้ในเงื่อนไขการทดลอง
4. จ่ายสัคย์ไฟฟ้าลบให้แก่คาโทด จนเกิดโกลว์ดีสชาร์จ เมื่อความต่างสัคย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้คาโทดและกระแสคาโทดที่วัดได้ไม่เปลี่ยนแปลง เริ่มกระบวนการเคลือบฟิล์มลงบนวัสดุรองรับ พร้อมทั้งบันทึกผลค่าความต่างสัคย์ไฟฟ้า (V) ค่ากระแสไฟฟ้า (I) และความดันรวม (P_t) ที่เกิดขึ้นขณะเริ่มเคลือบฟิล์ม และทำการเคลือบฟิล์ม ตามเวลา (t) ที่กำหนด
5. หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการเคลือบฟิล์ม ปิดแหล่งจ่ายไฟ ปิดแก๊สอาร์กอน ปิดแก๊สไนโตรเจน และปล่อยอากาศเข้าไปในภาชนะสุญญากาศ เพื่อนำวัสดุรองรับออก

การศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง

งานวิจัยนี้ แบ่งการศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มเป็น 4 ส่วน คือ (1) โครงสร้างผลึก (2) ลักษณะพื้นผิวและความหยาบผิว (3) โครงสร้างจุลภาคและความหนา (4) องค์ประกอบทางเคมี ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

1. โครงสร้างผลึก ศึกษาโครงสร้างผลึก ขนาดผลึก ค่าคงที่แลตทิซ ดังนี้

1.1 โครงสร้างผลึก ศึกษาจากฟิล์มที่เคลือบบนแผ่นซิลิกอน นำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer โดยใช้ $\text{CuK}\alpha$ เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ตรวจวัดใน Mode Low Angle ด้วยมุมตกกระทบคงที่เท่ากับ 2° กำหนดมุมวัดอยู่ในช่วง $20^\circ - 80^\circ$ สเปกตรัมที่วัดได้บันทึกในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แล้วนำไปเทียบกับ ฐานข้อมูล JCPDS โดยระยะห่างระหว่างระนาบคำนวณจากสมการการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากผลึก (Bragg's Law) ดังสมการ

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3-1)$$

เมื่อ λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

n คือ ลำดับของการสะท้อน

d_{hkl} คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ ($h k l$)

θ คือ มุมตกกระทบและมุมสะท้อนเมื่อวัดจากแนวระนาบที่พิจารณา

1.2 ขนาดผลึก สำหรับการหาขนาดผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้ หากจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เคลือบได้ โดยใช้ สมการของ Scherrer ในการคำนวณหาขนาดผลึกของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่ได้หลังการเคลือบ ดังสมการ

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3-2)$$

เมื่อ L คือ ขนาดของผลึกฟิล์มวานาเดียมไนไตรด์

k คือ ค่าคงที่เท่ากับ 0.9

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

β คือ ความกว้างครึ่งหนึ่งของพีกที่มีค่าความเข้มสูงสุด

θ คือ ครึ่งหนึ่งของมุมตรงจุดศูนย์กลางพีก

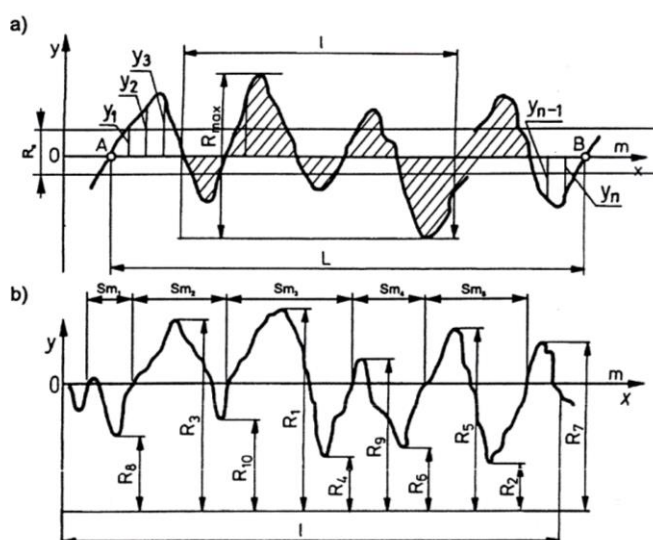
1.3 ค่าคงที่แลตทิซ การหาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้จาก ข้อมูล JCPDF พบว่าฟิล์มวานาเดียมไนไตรด์มีโครงสร้างแบบเฟซเซ็นเตอร์คิวบิก (FCC)

$$\text{ระยะห่างระหว่างระนาบผลึกแบบคิวบิก; } d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3-3)$$

2. ลักษณะพื้นผิวและความหยาบผิว ขั้นตอนศึกษาด้วยเครื่อง Atomic Force Microscope โดยนำวัสดุรองรับที่เป็นแผ่นซิลิกอนที่ผ่านกระบวนการเคลือบแล้วไปวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วย เครื่อง Atomic Force Microscope ใช้พื้นที่ในการวิเคราะห์เท่ากับ $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ พร้อมวัดความหยาบผิว โดยใช้เข็มตรวจวัดขนาดเล็กที่ทำจากซิลิกอนไนไตรด์ เคลื่อนที่กราดไปบนผิวหน้าของวัสดุ สภาพผิวที่แตกต่างกันไปจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกับเข็มตรวจวัด โดยตัวคานามีเข็มเกาะติดอยู่จะมีการโค้งงอ ปริมาณการโค้งงอนี้สามารถตรวจวัดได้โดยใช้โพโตดีเทคเตอร์แสดงผลดังภาพที่ 3-11 โดยใช้สมการหาค่าความหยาบผิวกำลังสองเฉลี่ย (Root-Mean-Square Roughness, R_{rms}) ดังสมการ

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Z_i - \bar{Z})^2} \quad (3-4)$$

เมื่อ n คือ จำนวนตำแหน่งที่มีค่าสูงสุดหรือต่ำสุดของบริเวณพื้นที่ผิวที่ทำการวัด
 Z_i คือ ค่าสูงสุดหรือต่ำสุดของแต่ละตำแหน่งบนพื้นผิว
 \bar{Z} คือ ความสูงเฉลี่ย



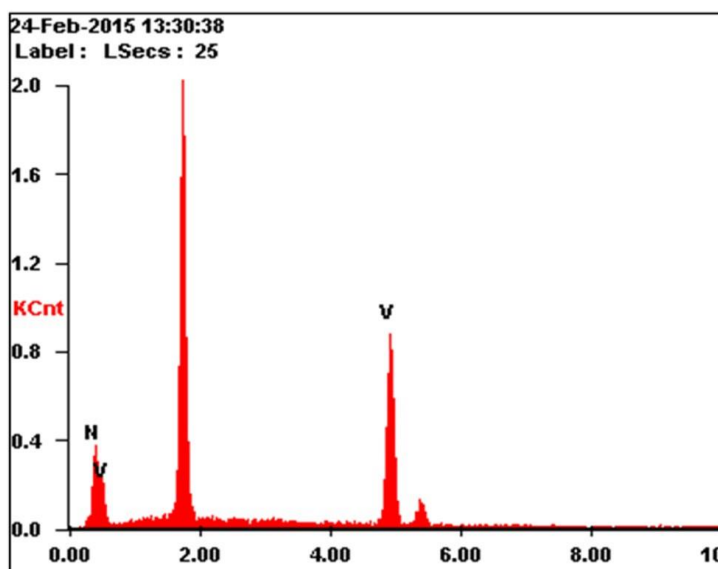
ภาพที่ 3-11 ตัวอย่างการหาความหยาบผิวเฉลี่ย (หนึ่งฤทัย แก้วไข, 2555)

3. โครงสร้างจุลภาคและความหนาฟิล์ม เป็นการนำฟิล์มที่ได้ศึกษาโครงสร้างจุลภาคและความหนาด้วยเครื่อง Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) ซึ่ง FE-SEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด มีแหล่งกำเนิดเป็นอิเล็กตรอน สามารถวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาควัสดุระดับนาโนเมตร ด้วยกำลังขยายสูงสุดถึง 500,000 เท่า และมีความละเอียด (Resolution) 1.5 นาโนเมตร ซึ่งภาพที่ได้จากสัญญาณ FE-SEM มี 2 ประเภท คือ

3.1 Secondary Electron Image (SEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron (SEs) เกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงวิ่งชนผิวชิ้นงานทำให้เกิดการปลดปล่อยของ SEs ภาพที่ได้แสดงลักษณะพื้นผิวของชิ้นงาน

3.2 Back scattered Electron Image (BEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Backscattered Electron (BSEs) ที่สะท้อนออกจากผิวชิ้นงาน โดยภาพที่ได้จาก BEI มีความเข้ม ความสว่าง ขึ้นกับเลขอะตอมของธาตุแต่ละบริเวณของเนื้อสาร ดังนั้น BEI จึงสามารถบอกความแตกต่างของบริเวณที่มีธาตุหรือสารประกอบได้

4. องค์ประกอบทางเคมี เป็นการนำฟิล์มที่เคลือบได้มาศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDS) ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ดังภาพที่ 3-12



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>N</i>	29.99	60.91
<i>V</i>	70.01	39.09

ภาพที่ 3-12 ตัวอย่างผลการตรวจวัดองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มด้วยเทคนิค EDS

แนวทางการทดลอง

งานวิจัยนี้เตรียมฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ บนกระจกสไลด์และแผ่นซิลิกอน ภายใต้อุณหภูมิต่าง ๆ แล้วนำฟิล์มที่เคลือบได้ไปศึกษาลักษณะเฉพาะ แบ่งเป็น 2 การทดลองดังนี้

การทดลองที่ 1 ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

วัตถุประสงค์ เพื่อศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่มีต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์

วิธีการทดลอง

1. การเตรียมฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนในกระบวนการเคลือบค่าต่าง ๆ ขั้นนี้เป็นการเคลือบฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์บนกระจกสไลด์และแผ่นซิลิกอน โดยการแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน เพื่อศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่อโครงสร้างของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ ซึ่งมีรายละเอียดดังตารางที่ 3-1

2. การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่ได้ โดยศึกษาโครงสร้างผลึก ขนาดผลึก ค่าคงที่แลตทิซ ความหนา ลักษณะพื้นผิว และองค์ประกอบทางเคมี

ตารางที่ 3-1 เงื่อนไขการเคลือบเมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

เงื่อนไข	รายละเอียด
เป้าสารเคลือบ	วาเนเดียม
วัสดุรองรับ	กระจกสไลด์ และแผ่นซิลิกอน
ความดันพื้น (mbar)	5.0×10^{-5}
ความดันรวม (mbar)	5.0×10^{-3}
อัตราไหลแก๊สอาร์กอน (sccm)	20
อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm)	2, 4, 6, 8
กระแสไฟฟ้าวาเนเดียม (mA)	300
เวลาเคลือบ (min)	60

การทดลองที่ 2 ผลของกระแสไฟฟ้า

วัตถุประสงค์ เพื่อศึกษาผลของกระแสไฟฟ้าต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์

วิธีการทดลอง

1. การเคลือบฟิล์ม ขั้นตอนนี้เป็นการเคลือบฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์บนกระจกสไลด์และแผ่นซิลิกอนโดยการแปรค่ากระแสไฟฟ้าในการเคลือบ เพื่อหากระแสไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับเคลือบฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ โดยกำหนดให้อัตราส่วนแก๊สอาร์กอนต่อแก๊สไนโตรเจนคงที่เท่ากับ 20 sccm : 2 sccm และแปรค่ากระแสไฟฟ้าเท่ากับ 300 mA, 500 mA และ 700 mA ตามลำดับ ควบคุมความดันรวมขณะเคลือบให้คงที่เท่ากับ 5×10^{-3} mbar และใช้เวลาเคลือบ 60 นาที (ตารางที่ 3-2)
2. การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่เคลือบได้ โดยศึกษาโครงสร้างผลึก ขนาดผลึก ค่าคงที่แลตทิซ ความหนา ลักษณะพื้นผิว และองค์ประกอบทางเคมี

ตารางที่ 3-2 เงื่อนไขการเคลือบเมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้า

เงื่อนไข	รายละเอียด
เป้าสารเคลือบ	วานาเดียม
วัสดุรองรับ	กระจกสไลด์ และแผ่นซิลิกอน
ความดันพื้น (mbar)	5.0×10^{-5}
ความดันรวม (mbar)	5.0×10^{-3}
อัตราไหลแก๊สอาร์กอน (sccm)	20
อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm)	2
กระแสไฟฟ้า (mA)	300, 500, 700
เวลาเคลือบ (min)	60

บทที่ 4

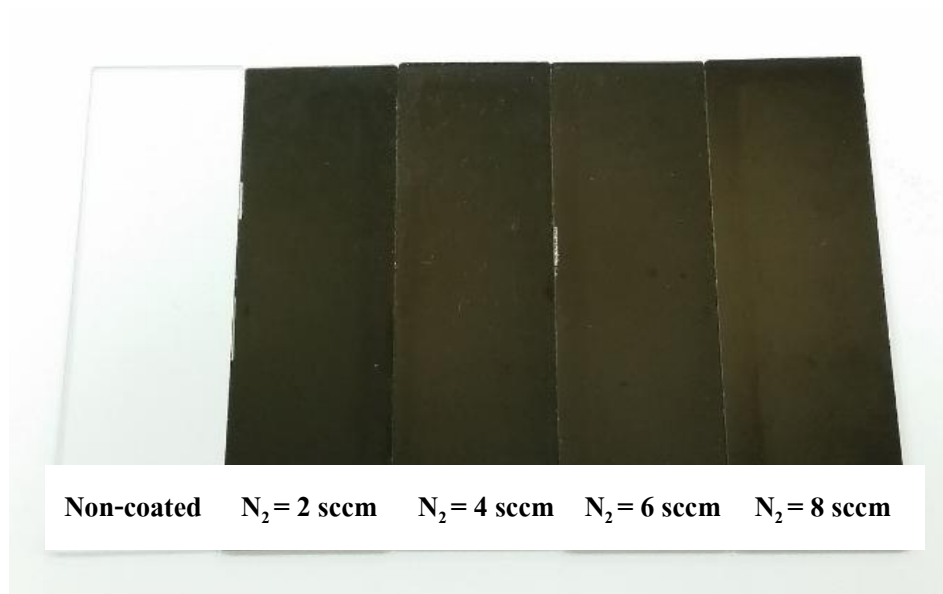
ผลและอภิปรายผลการวิจัย

ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

รายงานส่วนนี้เป็นข้อมูลจากการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ประกอบด้วยลักษณะทางกายภาพ ความหนาและอัตราเคลือบ โครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิว ความหยาบผิว โครงสร้างจุลภาค และองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม

1. ลักษณะทางกายภาพ

ฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่เคลือบบนกระจกสไลด์ เมื่อแปรค่าอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน พบว่าสีของฟิล์มมีลักษณะเรียบเนียน สะท้อนแสงได้ดีตามลักษณะของกระจกที่ใช้เป็นวัสดุรองรับ สีของฟิล์มเปลี่ยนจากสีน้ำตาลเข้มเป็นสีน้ำตาลและน้ำตาลอ่อนเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4-1



(a)

(b)

(c)

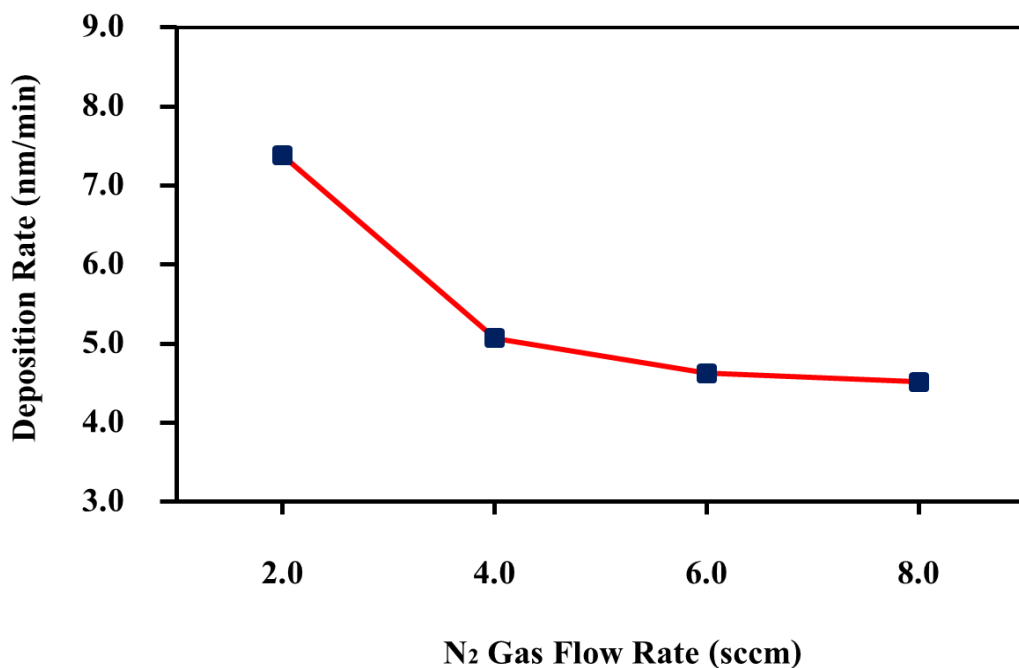
(d)

ภาพที่ 4-1 ลักษณะและสีของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่เคลือบบนกระจกสไลด์เมื่อแปรค่าอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน

(a) 2 sccm, (b) 4 sccm, (c) 6 sccm (d) 8 sccm

2. อัตราเคลือบ

ภาพที่ 4-2 แสดงอัตราเคลือบของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน โดยอัตราเคลือบคำนวณจากค่าความหนาฟิล์มหารด้วยเวลาในการเคลือบ พบว่าอัตราเคลือบมีค่าลดลงจาก 7.4 nm/min เป็น 4.6 nm/min เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจาก 2 sccm เป็น 8 sccm จากผลการศึกษาค้นคว้า อัตราเคลือบมีค่าลดลงเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Han, Tian, Lai, Yu, and Li (2003) เพราะเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนทำให้แก๊สไนโตรเจนในระบบเคลือบมากเกินไป ส่งผลให้แก๊สไนโตรเจนซึ่งเป็นแก๊สไวปฏิกิริยาไปทำปฏิกิริยากับเป่าสารเคลือบเกิดเป็นชั้นฟิล์มบางของสารประกอบไนไตรด์ที่ผิวเป่าสารเคลือบ เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าเป่าสารเคลือบเป็นพิษ ชั้นของสารประกอบไนไตรด์มีค่าสปีดเตอริงยิลด์ต่ำกว่าค่ายิลด์ของโลหะจึงทำให้อะตอมของสารเคลือบที่หลุดออกจากเป่าสารเคลือบมีค่าลดลง ค่าอัตราเคลือบจึงลดลงด้วย

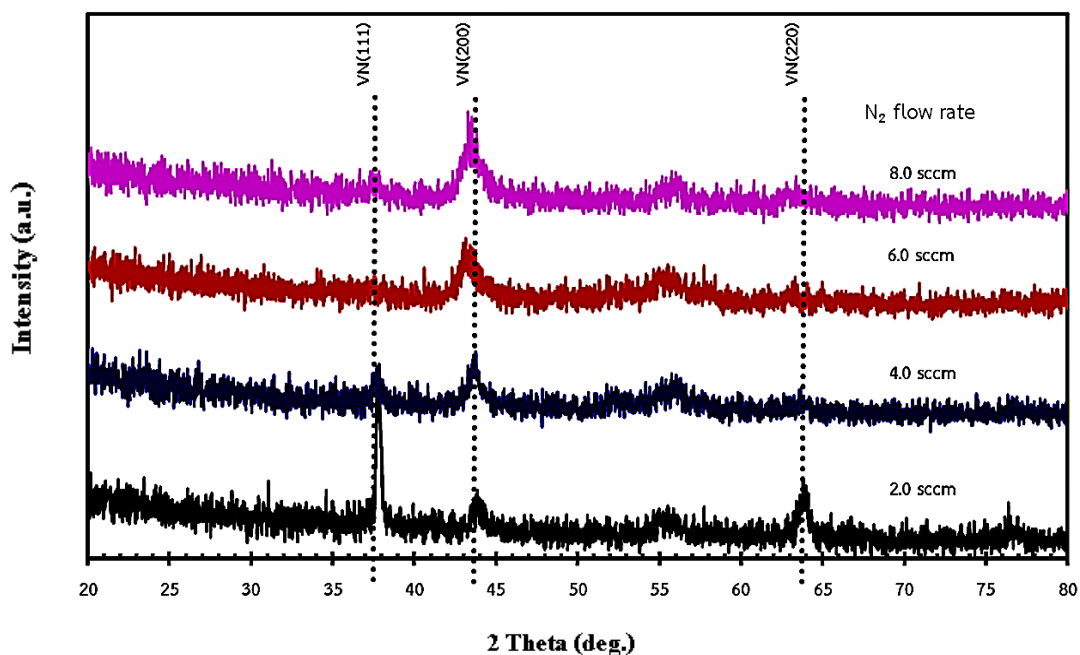


ภาพที่ 4-2 อัตราเคลือบของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

3. โครงสร้างผลึก

ภาพที่ 4-3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากเทคนิค XRD ของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์พบว่าฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์แสดงโครงสร้างผลึกแบบเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 35-0768 โดยเมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนในช่วง 2-8 sccm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้มีการเปลี่ยนแปลงไปตามค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ โดยฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2 sccm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 37.79° , 43.90° และ 63.89° สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบวานาเดียมไนไตรด์ ระนาบ (111), (200) และ (220) และเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเป็น 4 sccm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 37.79° , 43.90° สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบวานาเดียมไนไตรด์ ระนาบ (111), (200) โดยความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (111) มีค่าลดลง ขณะที่ความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (200) มีค่าเพิ่มขึ้น สูดท้ายเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเป็น 6 และ 8 sccm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เฉพาะที่มุม 43.90° ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบวานาเดียมไนไตรด์ระนาบ (200) โดยความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (200) มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น

จากข้อมูลที่ได้ พบว่าเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจาก 2 sccm เป็น 4 sccm ความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (111) มีค่าลดลงและหายไปเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นเป็น 6 และ 8 sccm ในทางกลับกันที่ระนาบ (200) พบความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น เนื่องจากการระดมยิง (Bombard) ของอะตอมสารเคลือบที่มีพลังงานสูง ซึ่งเป็นผลมาจากอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่ำ ระยะปลอดการชนมาก (Mean Free Path) ทำให้อะตอมสารเคลือบชนกับอะตอมตัวอื่น ๆ ได้น้อยลง อะตอมสารเคลือบจึงมีพลังงานสูง เมื่ออะตอมสารเคลือบพลังงานสูงระดมยิงบนผิวหน้าของฟิล์มที่กำลังเคลือบบนวัสดุรองรับจึงทำให้โครงสร้างผลึกมีการเปลี่ยนระนาบจากรนาบ (111) เป็นระนาบ (200) เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น (Chakrabarti, Jeong, Hwang, Yoo, & Lee, 2002) และพบว่าระนาบ (200) เป็นระนาบที่ชอบเกิด (Lee, 1989)



ภาพที่ 4-3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์
เมื่อแปรค่าอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน

ตารางที่ 4-1 แสดงค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ และค่าคงที่แลตทิซมาตรฐานของวานาเดียมไนไตรด์จากฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 35-0768 พบว่า ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ระนาบ (200) มีค่าอยู่ในช่วง 4.121 – 4.170 Å ซึ่งคำนวณจากระยะห่างระหว่างระนาบผลึกแบบเฟซเซ็นเตอร์คิวบิก สำหรับค่าคงที่แลตทิซมาตรฐานของวานาเดียมไนไตรด์จากฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 35-0768 มีค่าเท่ากับ 4.139 Å ซึ่งค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้มีค่าแตกต่างกับค่าคงที่แลตทิซมาตรฐานของวานาเดียมไนไตรด์ เนื่องจากเกิดความเครียดภายในฟิล์มที่เคลือบได้ทำให้โครงสร้างผลึกมีการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่แลตทิซที่คำนวณได้จึงมีค่าแตกต่างจากค่าคงที่แลตทิซมาตรฐาน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Suszko et al. (2011) ที่อธิบายว่า การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มมีผลมาจากความเครียดภายในเนื้อฟิล์ม

ตารางที่ 4-2 แสดงขนาดผลึกของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ คำนวณจากสมการ Scherrer จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้ระนาบ (200) พบว่าเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ขนาดผลึกของฟิล์มมีค่าลดลงจาก 30.20 nm เป็น 14.30 nm เนื่องจากเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนในระบบเพิ่มขึ้นจะทำให้ระยะปลอดการชนของระบบสั้นลง ทำให้อะตอมสารเคลือบมีโอกาสชนกันบ่อยมากขึ้น ซึ่งส่งผลให้อะตอมสารเคลือบมีพลังงานลดลง

เมื่ออะตอมสารเคลือบเคลื่อนที่ถึงวัสดุรองรับความสามารถในการเคลื่อนที่จึงลดลงด้วย ซึ่งอะตอมสารเคลือบจะฟอร์มตัวเป็นฟิล์มก่อนการรวมตัวกับอะตอมอื่น จึงเป็นสาเหตุให้ขนาดผลึกเล็กลงเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Elangovan et al. (2010) ที่พบว่าขนาดผลึกมีค่าลดลงเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น โดยขนาดผลึกขึ้นกับความสามารถในการเคลื่อนที่ของแอดอะตอม (Adatom) ระหว่างการเกิดฟิล์ม

ตารางที่ 4-1 ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)	
	ระนาบ (111)	ระนาบ (200)
2	4.177	4.121
4	4.132	4.141
6	-	4.170
8	-	4.155

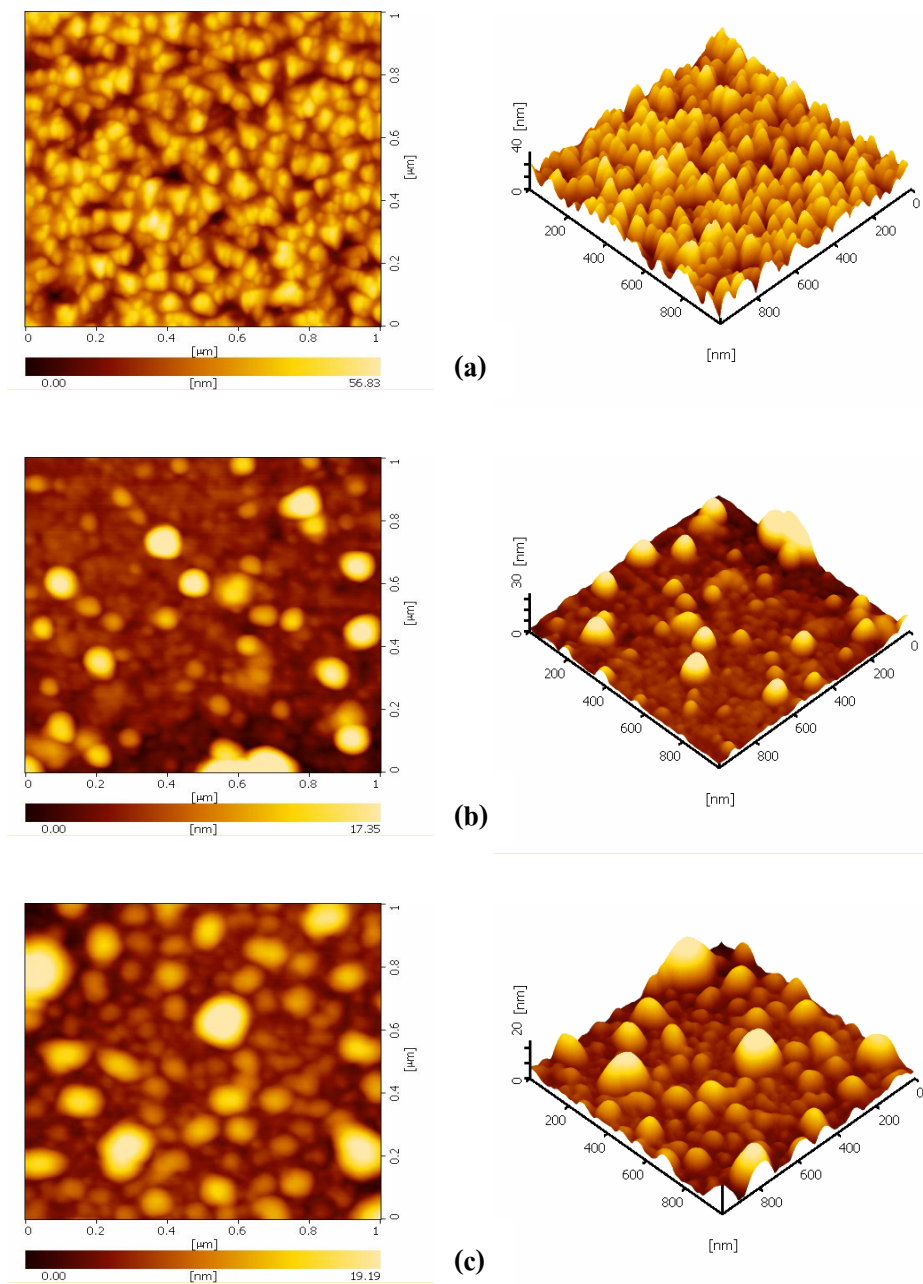
หมายเหตุ JCPDS No. 35-0768 : a = b = c = 4.139 Å

ตารางที่ 4-2 ขนาดผลึกของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm)	ขนาดผลึก	
	ระนาบ (111)	ระนาบ (200)
2	57.89	30.20
4	27.97	28.52
6	-	15.26
8	-	14.30

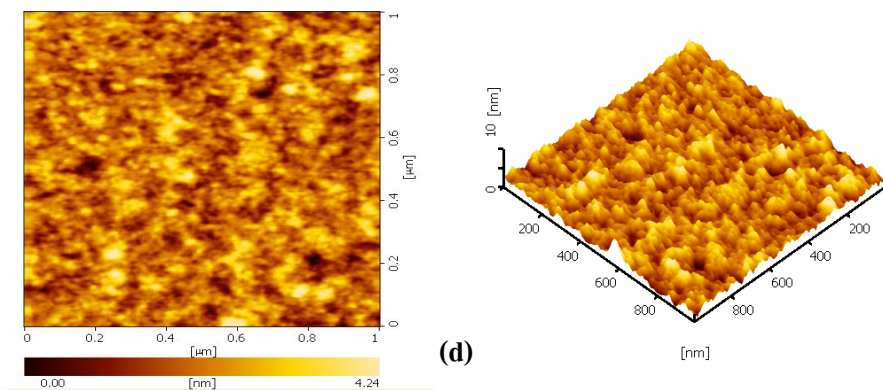
4. ลักษณะพื้นผิวและความหยาบผิว

ภาพที่ 4-4 แสดงลักษณะพื้นผิวจากเทคนิค AFM ของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนในช่วง 2-8 sccm พบว่าลักษณะพื้นผิวของฟิล์มเปลี่ยนไปตามอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น โดยเมื่ออัตราไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2 sccm อะตอมของสารเคลือบที่ฟอร์มตัวเป็นชั้นของฟิล์มมีลักษณะเป็นทรงปริมาตรที่มียอดแหลมสูงและร่องลึกกระจายทั่วผิวหน้าฟิล์ม ฟิล์มมีความหยาบผิวเท่ากับ 9.3 nm ส่วนฟิล์มที่เคลือบด้วยอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 4 sccm และ 6 sccm พบว่าอะตอมของสารเคลือบมีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่และขนาดเล็กกระจายอย่างไม่สม่ำเสมอ ฟิล์มมีความหยาบผิวเท่ากับ 3.7 nm และ 3.8 nm สุดท้ายเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 8 sccm พบว่าอะตอมของสารเคลือบมีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนขนาดเล็กกระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์มค่อนข้างเรียบ ฟิล์มมีความหยาบผิวเท่ากับ 0.7 nm จากผลการทดลองดังกล่าว พบว่าความหยาบมีค่ามากที่สุดที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่ำ เนื่องจากที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่ำ ระยะเวลาปลดการชนในระบบจะมีมาก อะตอมของวาเนเดียมสูญเสียพลังงานจากการชนกับอะตอมตัวอื่นน้อยทำให้อะตอมวาเนเดียมมีพลังงานสูงเมื่ออะตอมของวาเนเดียมทำปฏิกิริยากับอะตอมของไนโตรเจนแล้วฟอร์มตัวเป็นวาเนเดียมไนไตรด์สะสมพอกพูนอย่างรวดเร็วบนผิวหน้าวัสดุรองรับทำให้ฟิล์มที่ได้มีความหยาบผิวสูงและความหยาบผิวทั้งหมดของฟิล์มวาเนเดียมไนไตรด์มีแนวโน้มลดลงตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ นิรันดร์ วิทิตอนันต์ และสุรสิงห์ ไชยคุณ (2559) ที่ศึกษาการเตรียมฟิล์มวาเนเดียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง พบว่าความหยาบผิวมีค่ามากที่สุดที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่ำและความหยาบผิวมีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนดังตารางที่ 4-3



ภาพที่ 4-4 ลักษณะพื้นผิวแบบ 2 มิติ และ 3 มิติ ของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

(a) 2 sccm (b) 4 sccm (c) 6 sccm (d) 8 sccm



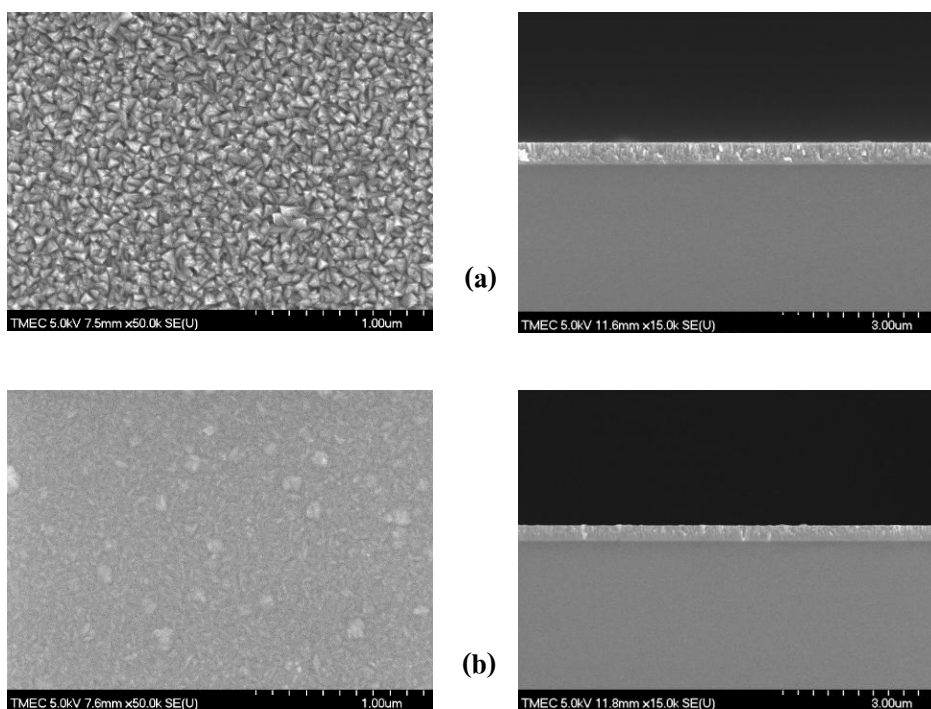
ภาพที่ 4-4 ลักษณะพื้นผิวแบบ 2 มิติ และ 3 มิติ ของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์
ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน
(a) 2 sccm (b) 4 sccm (c) 6 sccm (d) 8 sccm

ตารางที่ 4-3 ความหยาบผิวของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm)	ความหยาบผิว (nm)
2	9.3
4	3.7
6	3.8
8	0.7

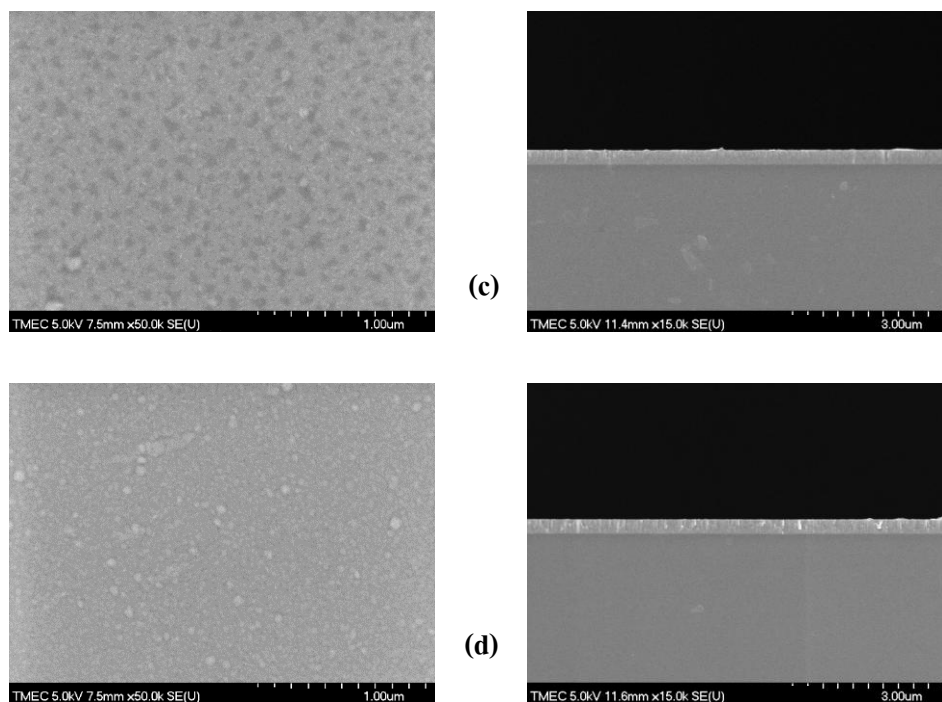
5. โครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม

ภาพที่ 4-5 แสดงโครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์จากการศึกษาด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าโครงสร้าง เกรนและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มที่เคลือบได้ มีการเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน โดยเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2 sccm เกรนของฟิล์มมีลักษณะเป็นเหลี่ยมกระจายทั่วผิวน้ำของฟิล์ม ขณะที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 4 sccm เกรนของฟิล์มมีลักษณะค่อนข้างกลมขนาดเล็กและขนาดใหญ่กระจายอย่างไม่สม่ำเสมอ เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 6 sccm พบว่าเกรนของฟิล์มมีลักษณะเป็นเหลี่ยมขรุขระ และอัตราแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 8 sccm เกรนของฟิล์มมีลักษณะเป็นเม็ดกลมกระจายอย่างสม่ำเสมอทั่วผิวน้ำฟิล์ม สำหรับภาคตัดขวางฟิล์มที่เคลือบได้ พบว่าฟิล์มแสดงโครงสร้างแบบคอลัมน์และความหนาของฟิล์มมีค่าลดลงจาก 443 nm ถึง 271 nm เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4-6

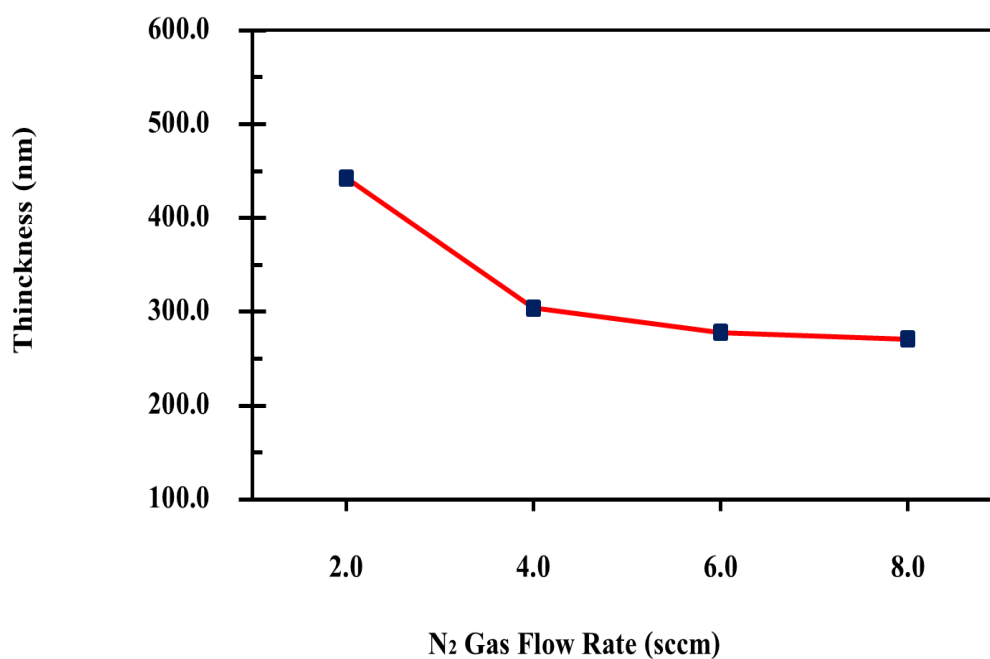


ภาพที่ 4-5 ภาคตัดขวางและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

(a) 2 sccm, (b) 4 sccm, (c) 6 sccm, (d) 8 sccm



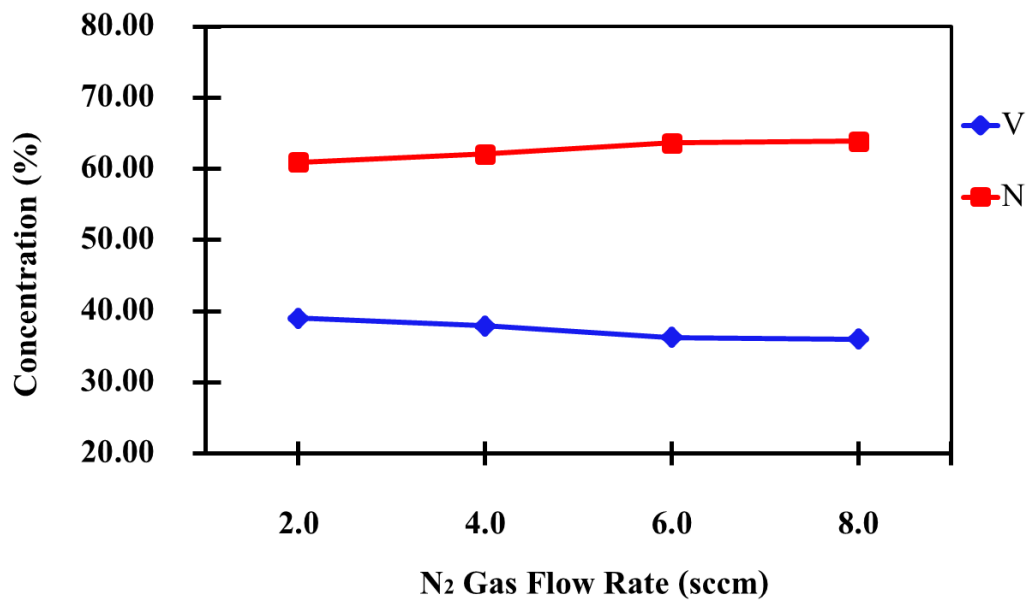
ภาพที่ 4-5 ทัศนคติขวางและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางวานเดียมไนไตรด์
เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน
(a) 2 sccm, (b) 4 sccm, (c) 6 sccm, (d) 8 sccm



ภาพที่ 4-6 ความหนาของฟิล์มบางวานเดียมไนไตรด์เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

6. องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม

ภาพที่ 4-7 แสดงผลองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มที่ได้มีองค์ประกอบของวานาเดียม (V) และไนโตรเจน (N) แตกต่างกัน เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้น โดยพบว่าเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2 sccm มีปริมาณวานาเดียม (V) และไนโตรเจน (N) เท่ากับ 39.04% และ 60.96% ตามลำดับ เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 4 sccm มีปริมาณวานาเดียม (V) และไนโตรเจน (N) เท่ากับ 37.92% และ 62.08% ตามลำดับ เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 6 sccm มีปริมาณวานาเดียม (V) และไนโตรเจน (N) เท่ากับ 36.34% และ 63.66% และเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 8 sccm ฟิล์มที่ได้มีปริมาณวานาเดียม (V) และไนโตรเจน (N) เท่ากับ 36.09% และ 63.91% ตามลำดับจากผลการทดลอง พบว่าเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นปริมาณวานาเดียมมีค่าลดลงจาก 39.04% เป็น 36.09% และปริมาณไนโตรเจนมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 60.96% เป็น 63.91% เนื่องจากอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนในระบบเพิ่มขึ้นทำให้ไนโตรเจนทำปฏิกิริยากับวานาเดียมเกิดเป็นสารประกอบไนไตรด์ที่หน้าปัสสาวเคลือบ ซึ่งสารประกอบไนไตรด์มีค่ายึดติดต่ำกว่าค่ายึดติดของโลหะทำให้อะตอมของวานาเดียมถูกสปีดเตอร์ออกมาได้น้อย จึงมีปริมาณวานาเดียมเข้าไปรวมกันในฟิล์มได้น้อย ส่วนปริมาณไนโตรเจนที่มีมากในเนื้อฟิล์ม เนื่องจากอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่มีมากในระบบทำให้ไนโตรเจนเข้าไปรวมตัวในเนื้อฟิล์มได้มาก สอดคล้องกับงานวิจัยของ Homhuan, Chaiyakun, Thonggoom, Panich, and Tungasmita (2010) พบว่า เมื่อความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นไนโตรเจนจะทำปฏิกิริยากับโลหะที่ผิวปัสสาวเคลือบ ส่งผลให้ปริมาณของโลหะในเนื้อฟิล์มมีค่าลดลงเมื่อความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้น



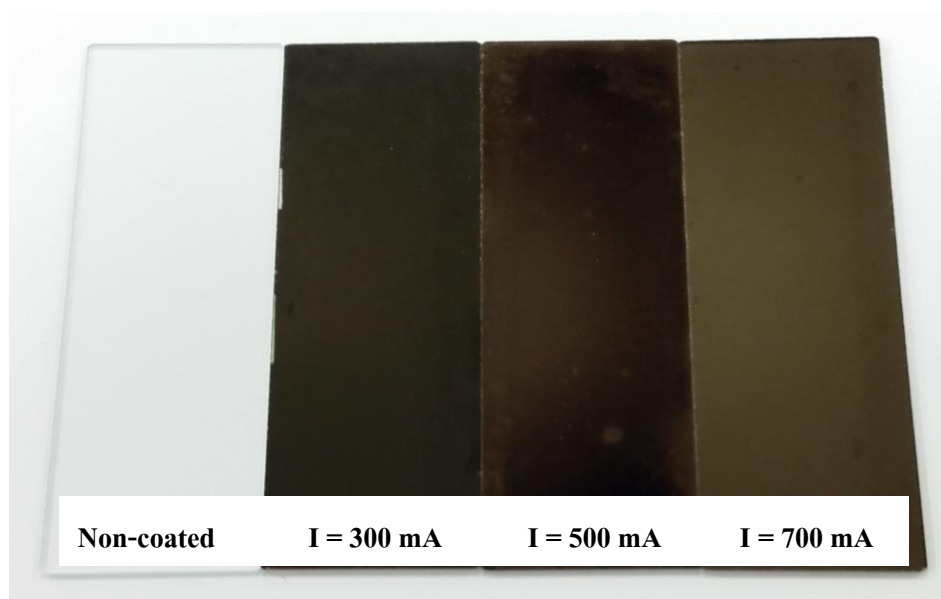
ภาพที่ 4-7 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์
เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

ผลของกระแสไฟฟ้า

ข้อมูลจากการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้า ประกอบด้วยลักษณะทางกายภาพ ความหนาและอัตราการเคลือบ โครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิวและความหยาบผิว โครงสร้างจุลภาค และองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม

1. ลักษณะทางกายภาพ

ฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้บนกระจกสไลด์ เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้า ฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อสังเกตด้วยตาเปล่า พบว่าผิวหน้าฟิล์มมีลักษณะเรียบ สะท้อนแสงได้ดีตามลักษณะของกระจกที่ใช้เป็นวัสดุรองรับ ฟิล์มมีสีน้ำตาลเข้ม สีน้ำตาลและสีน้ำตาลทอง เมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้า ดังแสดงในภาพที่ 4-8



(a)

(b)

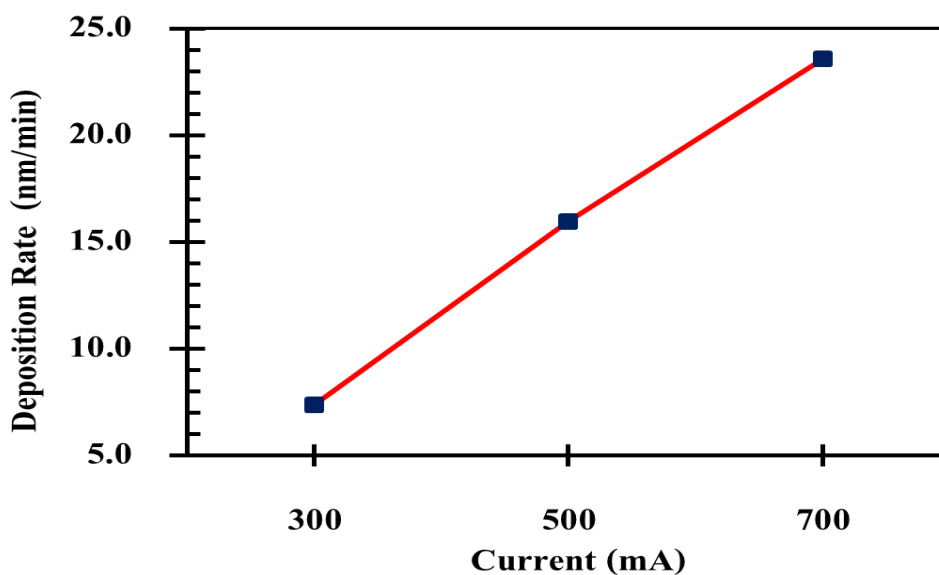
(c)

ภาพที่ 4-8 ลักษณะและสีของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่เคลือบบนกระจกสไลด์เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าวานาเดียม

(a) 300 mA, (b) 500 mA, (c) 700 mA

2. อัตราเคลือบ

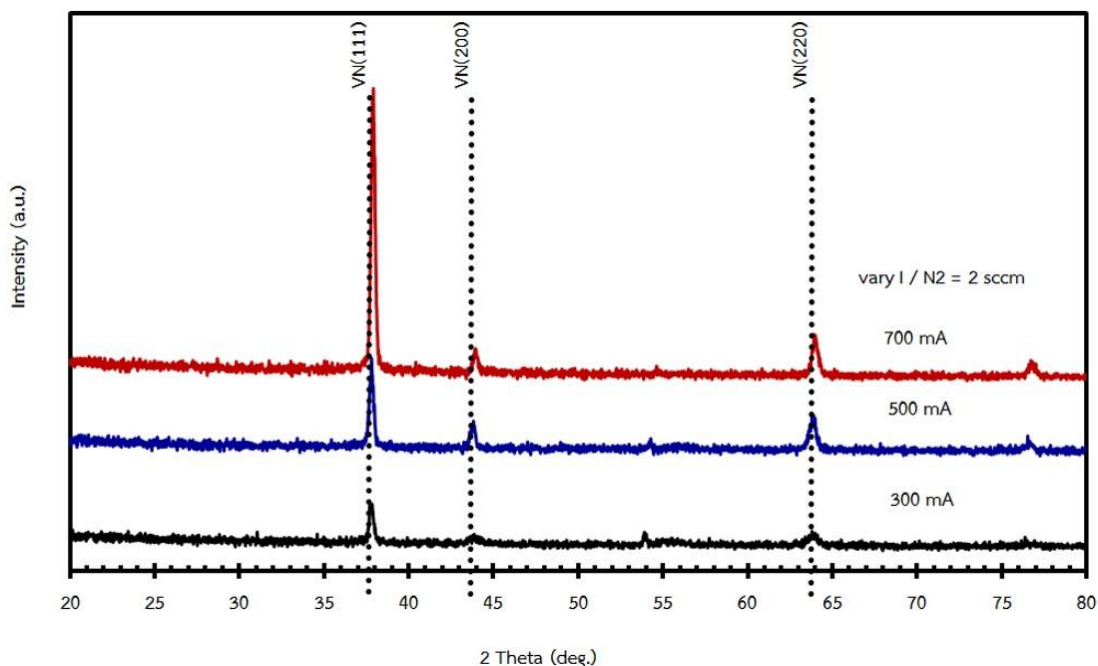
ภาพที่ 4-9 แสดงอัตราเคลือบของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้เป่าสารเคลือบ พบว่าเมื่อกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 300 mA อัตราเคลือบมีค่าน้อยสุดเท่ากับ 7.38 nm/min ที่กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 500 mA พบว่าอัตราเคลือบมีค่าเท่ากับ 15.98 nm/min และที่กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 700 mA อัตราเคลือบมีค่ามากที่สุดเท่ากับ 23.58 nm/min จากผลการทดลองดังกล่าวพบว่า เมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าทำให้อัตราเคลือบมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นทำให้ไอออนบวกของอาร์กอนในระบบเคลือบมีพลังงานในการทำให้อะตอมของเป่าสารเคลือบหลุดออกมามาก ส่งผลให้อะตอมของเป่าสารเคลือบฟอร์มตัวเป็นฟิล์มที่ผิววัสดุรองรับได้มาก เมื่อคำนวณหาอัตราเคลือบ ซึ่งคำนวณจากความหนาหารด้วยเวลาในการเคลือบพบว่าอัตราเคลือบมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Chan and Teo (2005) ที่พบว่าอัตราเคลือบมีค่าเพิ่มขึ้นตามกำลังไฟฟ้าที่จ่ายให้เป่าสารเคลือบ เนื่องจากเกิดการบอมบาร์ดที่หน้าเป่าสารเคลือบ ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มกำลังไฟฟ้าทำให้ไอออนบวกของอาร์กอนมีพลังงานจลน์สูงทำให้เกิดการบอมบาร์ดที่หน้าเป่าสารเคลือบ อะตอมของเป่าสารเคลือบจึงถูกสปีดเตอร์ออกมา มาก ส่งผลให้อัตราเคลือบมีค่ามากตามกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยของ Gagaoudakis et al. (2001) ที่ศึกษาผลของกระแสไฟฟ้ากับอัตราเคลือบพบว่า เมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าทำให้อัตราเคลือบมีค่าเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการเพิ่มกระแสไฟฟ้าทำให้อะตอมของเป่าสารเคลือบถูกสปีดเตอร์ออกมา



ภาพที่ 4-9 อัตราเคลือบของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป่าวานาเดียม

3. โครงสร้างผลึก

ภาพที่ 4-10 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากเทคนิค XRD ของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้เมื่อกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 300 mA, 500 mA และ 700 mA พบว่า เมื่อใช้กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 300 mA ฟิล์มจะแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 37.79° , 43.9° และ 63.89° ที่ระนาบเท่ากับ (111), (200) และ (220) ตามลำดับ เมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้ามีค่าเท่ากับ 500 mA จะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 37.80° , 43.78° และ 63.84° ที่ระนาบเท่ากับ (111), (200) และ (220) ตามลำดับ สุดท้ายเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 700 mA พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 37.79° , 43.9° และ 63.89° ที่ระนาบเท่ากับ (111), (200) และ (220) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 35-0768 ของสารประกอบวานาเดียมไนไตรด์ จากผลการวิเคราะห์ดังกล่าวพบว่า ฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่ระนาบ (111) เป็นระนาบที่ชอบเกิด (Preferred Orientation) และเป็นระนาบที่มีค่าความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สูงสุด เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าเท่ากับ 700 mA และเมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ระนาบ (111), (200) และ (220) พบว่า ความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (111), (200) และ (220) มีค่าเพิ่มมากขึ้นตามกระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้เป้าสารเคลือบ เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของกระแสไฟฟ้าทำให้แอคอะตอมสารเคลือบมีพลังงานสูงบนผิววัสดุรองรับ เป็นผลให้แอคอะตอมมีความสามารถในการเคลื่อนที่สูงบนผิววัสดุรองรับฟิล์มจึงมีการฟอร์มตัวเป็นผลึกที่ดีขึ้นเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้า (Park & Kim, 2013; Paksunchai, Denchicharoen, Chaiyakun, & Limsuwan, 2012)



ภาพที่ 4-10 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าวานาเดียม

ตารางที่ 4-4 แสดงค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าและค่าคงที่แลตทิซมาตรฐานของวานาเดียมไนไตรด์ จากฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 35-0768 พบว่าผลึกมีโครงสร้างแบบเฟซเซ็นเตอร์คิวบิก เมื่อคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบผลึก ระนาบ (111), (200) และ (220) พบว่าเมื่อใช้กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 300 mA ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ มีค่าเท่ากับ 4.117 Å, 4.119 Å และ 4.115 Å เมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 500 mA ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มมีค่าเท่ากับ 4.116 Å, 4.130 Å และ 4.119 Å และสุดท้ายเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 700 mA ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ มีค่าเท่ากับ 4.106 Å, 4.116 Å และ 4.109 Å จากผลการทดลองดังกล่าว จะพิจารณาค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่ระนาบ (111) เนื่องจากระนาบ (111) มีความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่สูงที่สุดในระนาบ พบว่าค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่ระนาบ (111) มีค่าลดลงตามกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น และค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มมีค่าใกล้เคียงกับค่าคงที่แลตทิซมาตรฐานของวานาเดียมไนไตรด์

ส่วนตารางที่ 4-5 แสดงขนาดผลึกของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์คำนวณจากสมการของ Scherrer พบว่า ที่ระนาบ (111), (200) และ (220) เมื่อใช้กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 300 mA ขนาดผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าเท่ากับ 57.89 nm, 25.18 nm และ 24.96 nm เมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 500 mA ขนาดผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้ มีค่าเท่ากับ 62.18 nm, 55.22 nm

และ 46.78 nm และสุดท้ายเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 700 mA ขนาดผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้ มีค่าเท่ากับ 76.33 nm, 53.52 nm และ 46.83 nm ซึ่งผลการทดลองดังกล่าว พบว่า เมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าทำให้ขนาดผลึกที่ระนาบ (111) มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Le et al. (2010) ที่พบว่า ขนาดผลึกเพิ่มขึ้นตามกำลังไฟฟ้า เนื่องจากการเพิ่มกำลังไฟฟ้าทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่ของแอดอะตอม (Adatom) บนพื้นผิววัสดุรองรับมาก ซึ่งเป็นผลมาจากพลังงานของแอดอะตอมที่มีมากทำให้ฟิล์มมีความเป็นผลึกที่ก้ำกั้วไฟฟ้าสูง ๆ ดังนั้น เมื่อคำนวณหาขนาดผลึกจึงพบว่าขนาดผลึกมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามกำลังไฟฟ้าที่เพิ่มมากขึ้น

ตารางที่ 4-4 ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าวาเนเดียม

กระแสไฟฟ้า (mA)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)		
	ระนาบ (111)	ระนาบ (200)	ระนาบ (220)
300	4.117	4.119	4.115
500	4.116	4.130	4.119
700	4.106	4.116	4.109

หมายเหตุ JCPDS No. 35-0768 : a = b = c = 4.139 Å

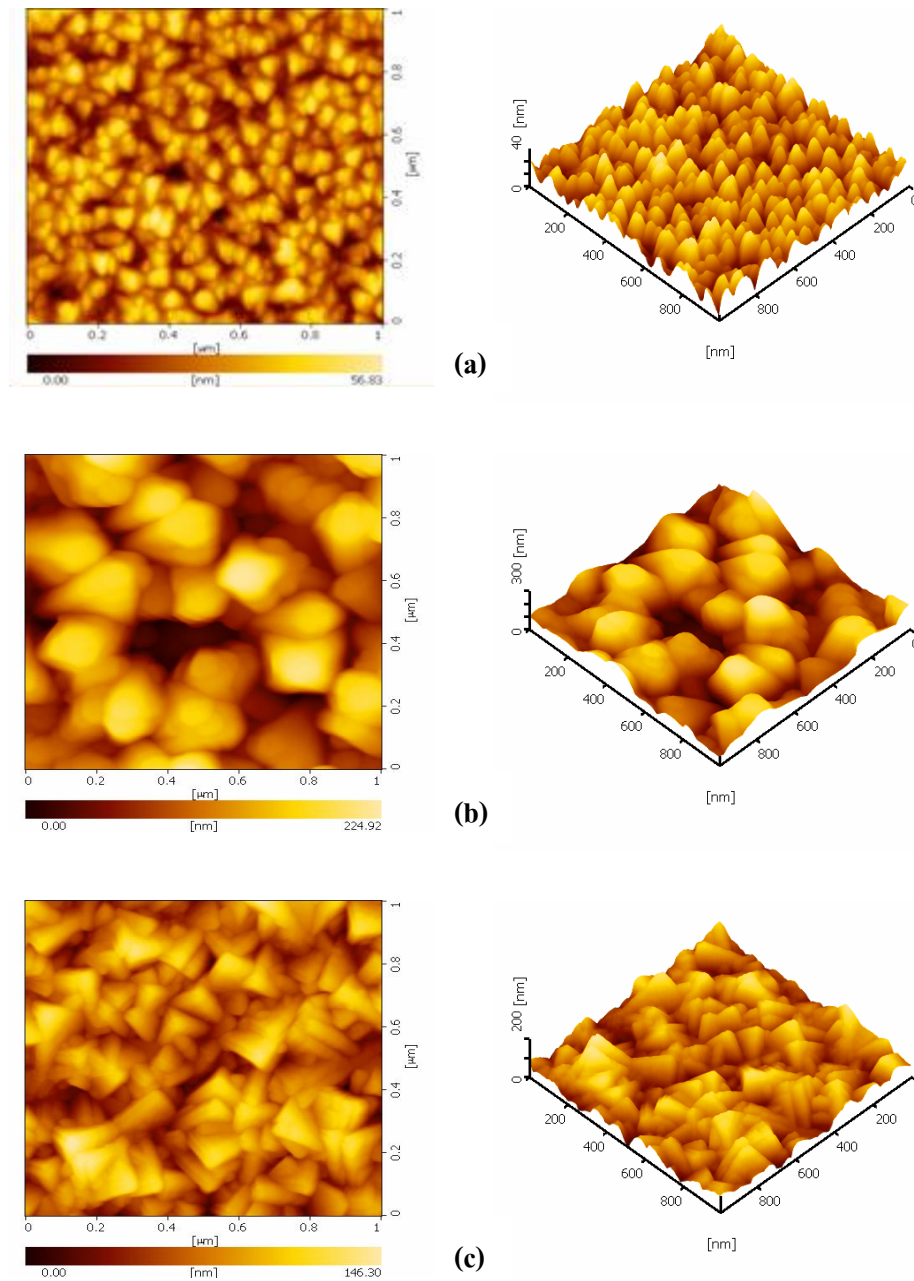
ตารางที่ 4-5 ขนาดผลึกของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าวาเนเดียม

กระแสไฟฟ้า (mA)	ขนาดผลึก (nm)		
	ระนาบ (111)	ระนาบ (200)	ระนาบ (220)
300	57.89	25.18	24.96
500	62.18	55.22	46.78
700	76.33	53.52	46.83

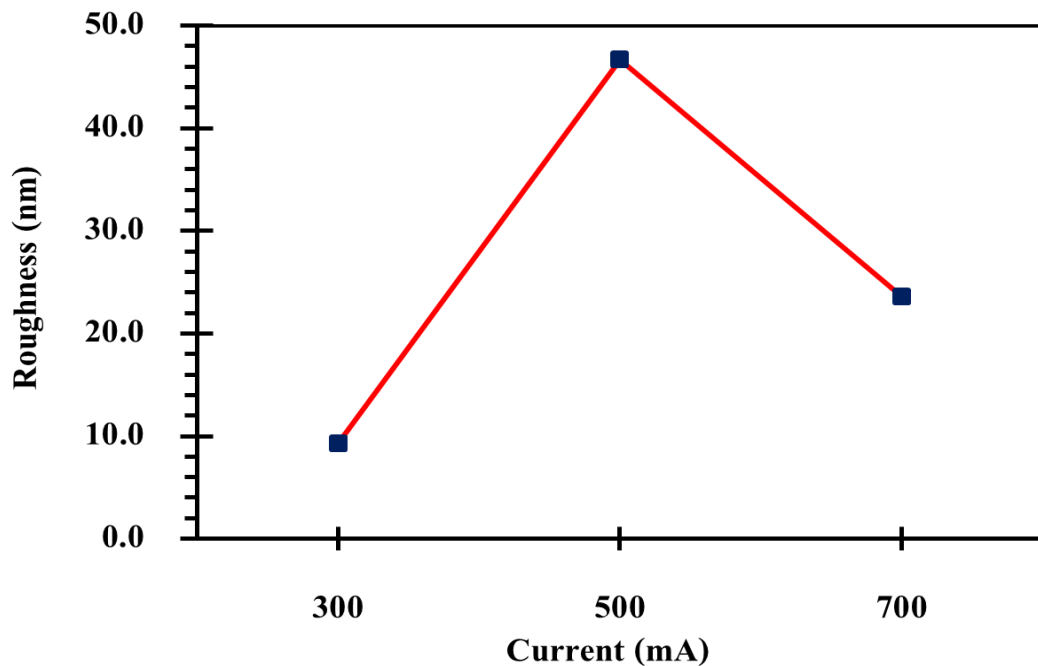
4. ลักษณะพื้นผิว

ภาพที่ 4-11 แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์เคลือบที่กระแสไฟฟ้าต่าง ๆ จากเทคนิค AFM พบว่าลักษณะพื้นผิวและความหยาบผิวของฟิล์มที่เคลือบด้วยกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 300 mA อะตอมของสารเคลือบฟอร์มตัวเป็นชั้นฟิล์มมีลักษณะเป็นทรงปิรามิด มียอดแหลมขนาดเล็กกระจายอย่างสม่ำเสมอทั่วผิวหน้าฟิล์ม ความหยาบผิวมีค่าเท่ากับ 9.27 nm แต่เมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 500 mA อะตอมของสารเคลือบมีขนาดใหญ่ขึ้นและร่องลึกทำให้มีความหยาบผิวมากที่สุดเท่ากับ 46.7 nm และสุดท้ายเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 700 mA อะตอมของสารเคลือบมีลักษณะเป็นทรงพีระมิดฐานกว้างกระจายอย่างสม่ำเสมอทั่วผิวหน้าฟิล์ม ความหยาบผิวมีค่าลดลงเท่ากับ 23.6 nm จากผลการวิเคราะห์ดังกล่าวพบว่า ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มเปลี่ยนแปลงตามกระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้เป็วาเนเดียม โดยเมื่อใช้กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 300 mA อะตอมสารเคลือบมีขนาดเล็ก และเมื่อใช้กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 500 mA อะตอมสารเคลือบมีขนาดใหญ่ที่สุด

ภาพที่ 4-12 แสดงค่าความหยาบผิวของฟิล์ม พบว่าความหยาบผิวมีความต่างของกระแสไฟฟ้าจาก 300 mA เป็น 500 mA จาก 500 mA เป็น 700 mA ซึ่งผลการวิเคราะห์นี้ไม่สอดคล้องกับงานวิจัยของ Guanghua et al. (2010) และ Le et al. (2010) ที่พบว่า ความหยาบผิวมีค่าเพิ่มขึ้นตามกำลังไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น เนื่องจาก เมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้าทำให้ไอออนบวกของแก๊สอาร์กอนมีพลังงานในการสปีดเตอร์อะตอมสารเคลือบที่หน้าเป็สารเคลือบมาก ส่งผลให้อะตอมสารเคลือบถูกสปีดเตอร์ออกมามาก (อัตราเคลือบสูง) อะตอมสารเคลือบจึงมีพลังงานสูงที่ผิววัสดุรองรับทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่ของอะตอมมาก ส่งผลให้เกิดการเคลื่อนที่ไปรวมตัวกันของอะตอมสารเคลือบ อะตอมสารเคลือบจึงมีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ขึ้นทำให้ความหยาบผิวมีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของกำลังไฟฟ้า



ภาพที่ 4-11 ลักษณะพื้นผิวแบบ 2 มิติ และ 3 มิติ ของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าวานาเดียม
(a) 300 mA (b) 500 mA (c) 700 mA

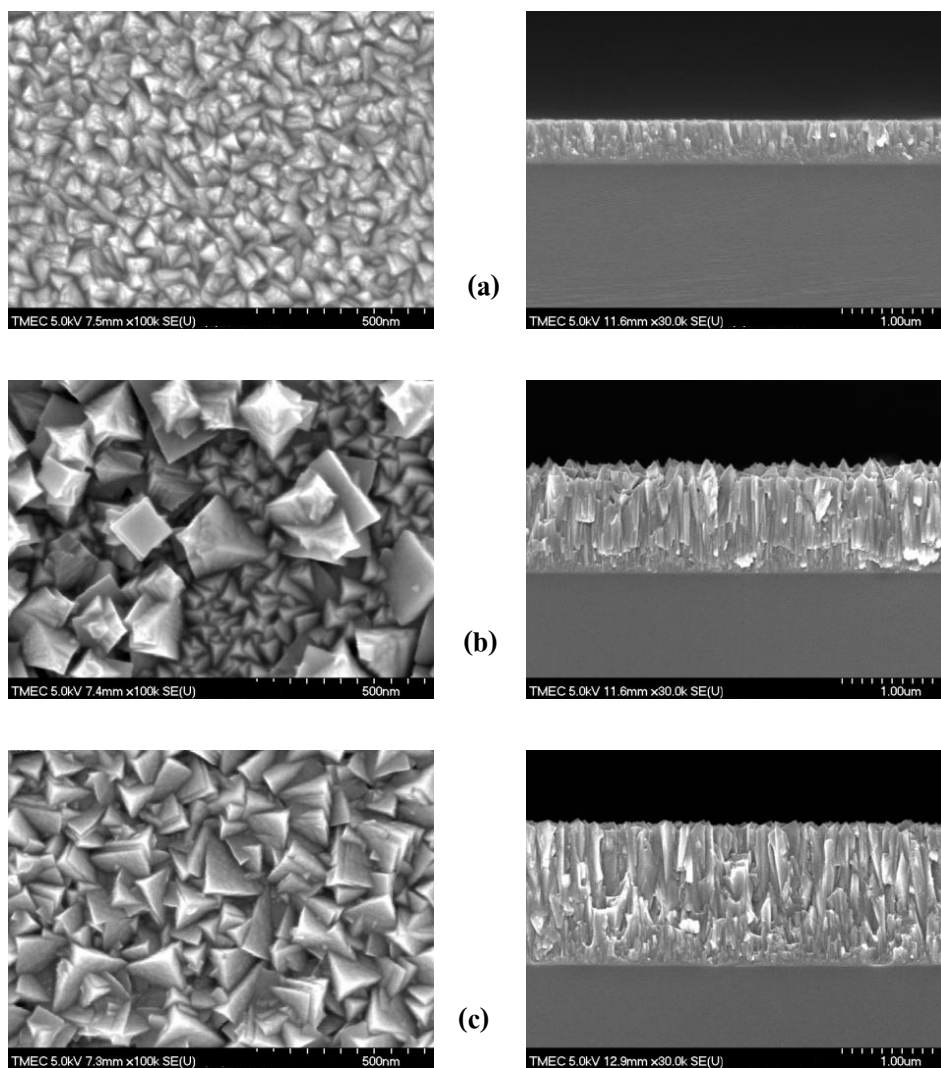


ภาพที่ 4-12 ความหยาบผิวของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าวานาเดียม

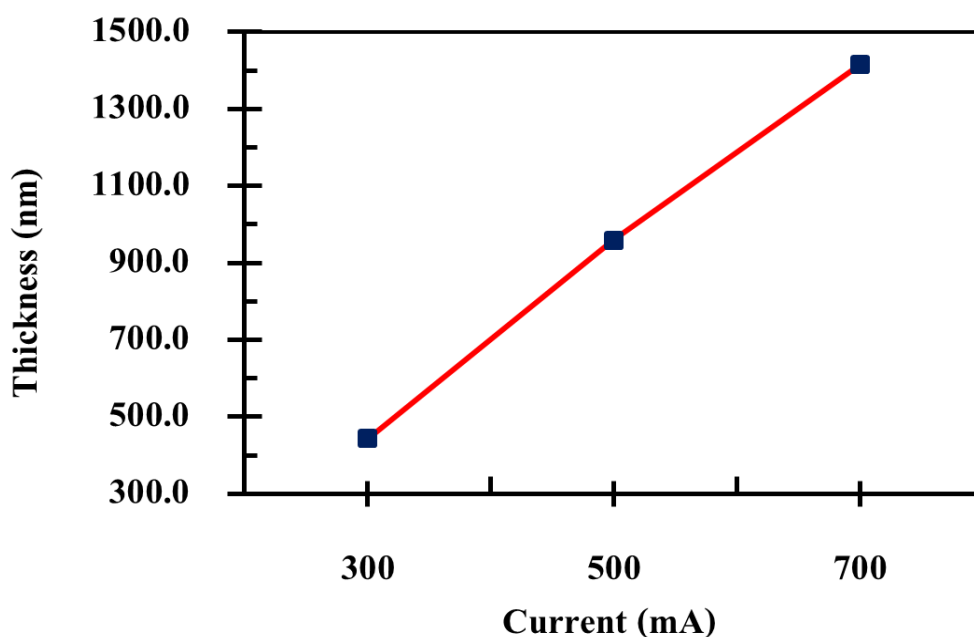
5. โครงสร้างจุลภาค ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม

ภาพที่ 4-13 แสดงโครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้จากการศึกษาด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าลักษณะพื้นผิว เกรนและ โครงสร้างของฟิล์มมีลักษณะเปลี่ยนแปลงไปตามกระแสไฟฟ้า โดยเมื่อกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 300 mA ผิวหน้าฟิล์มมีลักษณะเป็นเหลี่ยมขรุขระขนาดเล็กระบายทั่วผิวหน้าของฟิล์ม เมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 500 mA พบว่าผิวหน้าฟิล์มมีลักษณะเป็นเหลี่ยมขนาดใหญ่และขนาดเล็กระบายอยู่ด้วยกันอย่างไม่สม่ำเสมอและเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 700 mA ผิวหน้าฟิล์มมีลักษณะเป็นเหลี่ยมขรุขระกระจายอย่างหนาแน่นทั่วผิวหน้าฟิล์ม สำหรับภาคตัดขวางของฟิล์มที่เคลือบได้พบว่าฟิล์มมีโครงสร้างแบบคอลัมน์าร์เพิ่มขึ้นเมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น สำหรับความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้พบว่าเมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจาก 300 mA เป็น 500 mA และ 700 mA ความหนาฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 443 nm, 959 nm และ 1415 nm ตามลำดับ (ภาพที่ 4-14) เนื่องจากกระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบเพิ่มขึ้น ทำให้อะตอมของสารเคลือบหลุดออกมาจากเป้าสารเคลือบได้มาก

ส่งผลให้อะตอมสารเคลือบตกเคลือบบนผิววัสดุรองรับได้มาก พิล์มที่เคลือบได้จึงมีความหนาเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Tongwanichniyom et al. (2015) ที่พบว่า เมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้าทำให้ความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มของกำลังไฟฟ้าทำให้พลังงานในการสเปคเตอร์อะตอมของเป่าสารเคลือบเพิ่มมากขึ้น



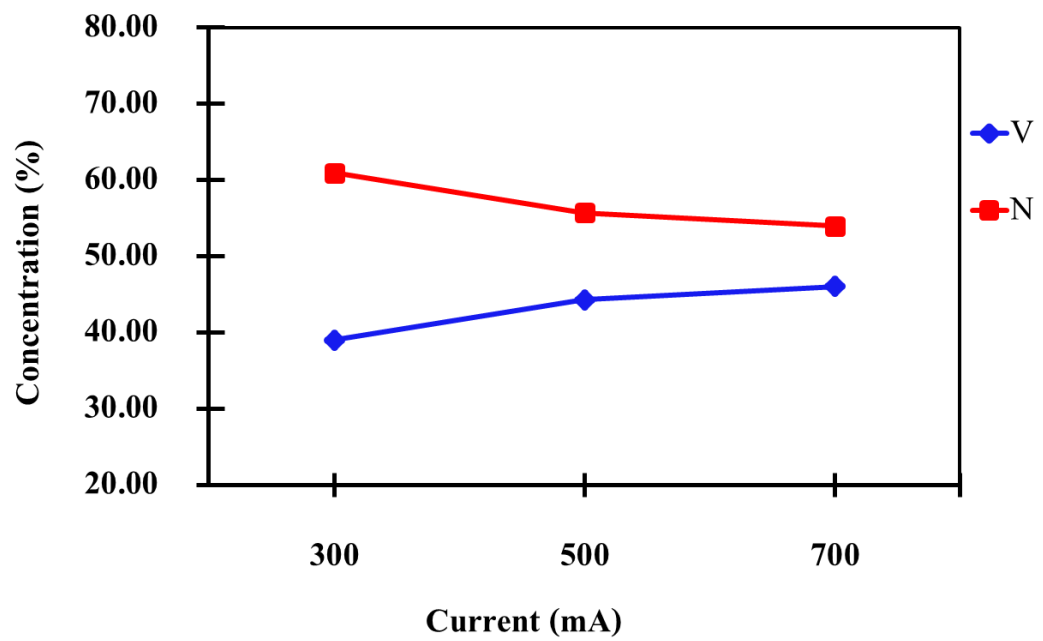
ภาพที่ 4-13 ภาควัดขวางและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์
เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป่าวานาเดียม
(a) 300 mA (b) 500 mA (c) 700 mA



ภาพที่ 4-14 ความหนาของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าวานาเดียม

6. องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม

ภาพที่ 4-15 แสดงผลองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้ทั้งหมดมีวานาเดียม (V) และไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนต่าง ๆ ซึ่งเปลี่ยนไปตามค่ากระแสไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ โดยพบว่าเมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจาก 300 mA เป็น 700 mA องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงดังนี้คือ วานาเดียมมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 39.04% เป็น 46.03% ส่วนไนโตรเจนลดลงจาก 60.96% เป็น 53.97% ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ อัมพล ทิฆมบุตร (2016) ที่พบว่าเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าทำให้อะตอมสารเคลือบถูกสปัตเตอร์ออกจากเป้าสารเคลือบเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้อะตอมสารเคลือบมีโอกาสเข้าร่วมตัวหรือแทรกตัวในโครงสร้างของฟิล์มที่เคลือบได้มาก ทำให้ฟิล์มมีปริมาณอะตอมสารเคลือบที่มาจากเป้าสารเคลือบมากขณะที่ปริมาณไนโตรเจนมีค่าลดลง



ภาพที่ 4-15 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์เมื่อแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าวานาเดียม

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

ผลการศึกษานางานวิจัยนี้มี 2 ส่วน ได้แก่ ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน และผลของกระแสไฟฟ้าของเบ้าวานเดียมซึ่ง สรุปได้ดังนี้

1. ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

1.1 พิล์มบางวานเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้มีลักษณะเรียบเนียน สะท้อนแสงได้ดีตามลักษณะของกระจกที่ใช้เป็นวัสดุรองรับและสีของฟิล์มเปลี่ยนสีจากสีน้ำตาลเข้ม เป็นสีน้ำตาลอ่อนตามการเพิ่มขึ้นของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

1.2 อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนมีผลต่ออัตราเคลือบของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น อัตราเคลือบมีค่าลดลงจาก 7.4 nm/min เป็น 4.6 nm/min

1.3 พิล์มบางวานเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ มีโครงสร้างผลึกของวานเดียมไนไตรด์ระนาบ (111), (200) และ (220) โดยพบว่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนมีผลต่อโครงสร้างของฟิล์มบางวานเดียมไนไตรด์

1.4 อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนมีผลต่อความหยาบผิวของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2 sccm ความหยาบผิวมีค่ามากที่สุดเท่ากับ 9.3 nm และเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 8 sccm ความหยาบผิวมีค่าน้อยที่สุดเท่ากับ 0.7 nm

1.5 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางวานเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้พบว่า ฟิล์มแสดงโครงสร้างแบบคอลลัมน์และลักษณะพื้นผิวของฟิล์มเปลี่ยนแปลงตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

1.6 อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนมีผลต่อความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ความหนาของฟิล์มมีค่าลดลงจาก 443 nm ถึง 271 nm

1.7 อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนมีผลต่อองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางวานเดียมไนไตรด์ โดยไนโตรเจนเพิ่มขึ้นตามอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน ในขณะที่วานเดียมมีค่าลดลง

2. ผลของกระแสไฟฟ้า

2.1 พิล์มบางวานเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ มีลักษณะเรียบ สะท้อนแสงได้ดีตามลักษณะของกระจกที่ใช้เป็นวัสดุรองรับและสีของฟิล์มเปลี่ยนแปลงจากสีน้ำตาลเข้มเป็นสีน้ำตาลทองตามการเพิ่มขึ้นของกระแสไฟฟ้า

2.2 กระแสไฟฟ้ามีผลต่ออัตราเคลือบของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น อัตราเคลือบมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 7.38 nm/min เป็น 23.58 nm/min

2.3 फिल्मบางวานเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ มีโครงสร้างผลึกแบบเฟซเซ็นเตอร์คิวบิก ระบาย (111), (200) และระบาย (220) พบว่ากระแสไฟฟ้ามีผลต่อ โครงสร้างของฟิล์มบาง วานเดียมไนไตรด์ โดยเมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ความเป็นผลึกของฟิล์มมีค่าเพิ่มมากขึ้น

2.4 กระแสไฟฟ้ามีผลต่อความหยาบผิวของฟิล์มที่เคลือบได้ พบว่าเมื่อกระแสไฟฟ้า เท่ากับ 300 mA ความหยาบผิวมีค่าน้อยที่สุดเท่ากับ 9.27 nm และเมื่อกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 500 mA ความหยาบผิวมีค่ามากที่สุดเท่ากับ 46.7 nm

2.5 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางวานเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้มีการจัดเรียงตัว แบบคอลัมน์และลักษณะพื้นผิวของฟิล์มที่เคลือบได้เปลี่ยนแปลงตามการเพิ่มขึ้นของ กระแสไฟฟ้า

2.6 กระแสไฟฟ้ามีผลต่อความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ความหนาของฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 443 nm ถึง 1415 nm

2.7 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มวานเดียมไนไตรด์ พบว่ากระแสไฟฟ้ามีผลต่อ องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางวานเดียมไนไตรด์ โดยวานเดียมเพิ่มขึ้นตามกระแสไฟฟ้า ในขณะที่ไนโตรเจนมีค่าลดลง

บรรณานุกรม

- จตุพร วุฒิกนกกาญจน์. (2542). การศึกษาสภาพพื้นผิวของโพลีเมอร์ โดยใช้เทคนิค Atomic Force Microscopy. *วารสารเทคโนโลยีวัสดุ*, (15), 46-50.
- นิรันดร์ วิทิตอนันต์ และสุรสิงห์ ไชยคุณพิเชษฐ. (2559). ผลของอัตราไหลแก๊สในโตรเจนต่อโครงสร้างของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง. *วารสารมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี*, 9(2), 177-188.
- ประเสริฐศักดิ์ เกษมอนันต์กุล. (2549). การเกิดไฮดรอกซีอป่าไทท์บนฟิล์มบางของไททานเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบนผิวของสแตนเลส สตีลเกรด 316L ด้วยเครื่องอเนกประสงค์แมกนีตรอนสปัตเตอริง. *ปริญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี*.
- พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และชนัสดา รัตนะ. (2547). การวิจัยและพัฒนาการเคลือบผิวโลหะด้วยวิธีสปัตเตอริงตามแผนปรับโครงสร้างอุตสาหกรรม ระยะที่ 2. รายงานการวิจัยประจำปี 2547. ของสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยร่วมกับสำนักงานเศรษฐกิจอุตสาหกรรม. กรุงเทพฯ: ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี พระจอมเกล้าธนบุรี.
- พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ. (2551). *เทคโนโลยีการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ*. กรุงเทพฯ: ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- มดี ห่อประทุม. (2548). การศึกษาฟิล์มบางไททานเนียมไดออกไซด์โดยการเตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง. *วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาฟิสิกส์, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี*.
- วีรศักดิ์ อุดมกิจเดชา. (2543). *เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์ ทฤษฎี และหลักการทำงานเบื้องต้น*. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- หทัยชนก หมั่นกล้า, สุรสิงห์ ไชยคุณ และพิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ. (2555). การเตรียมฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง. ใน *การประชุมวิชาการระดับชาติ “วิทยาศาสตร์วิจัย ครั้งที่ 4”* (หน้า 168-172). พิษณุโลก: คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร.
- หนึ่งฤทัย แก้วไข. (2555). *โครงสร้างและสมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง*. *วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาฟิสิกส์, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยบูรพา*.

- อดิศร บุรณวงศ์. (2551). *สภาพขอบนน้ำของฟิล์มบางไททานเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีแอคทีฟ ดีซี สเปคเตอริง*. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาฟิสิกส์, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยบูรพา.
- อมรรัตน์ คำบุญ. (2551). *ผลของความต่างศักย์ไบแอสต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไททานเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยวิธีแอคทีฟ สเปคเตอริง ที่มีผลต่อการเกิดอปาไทท์*. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาฟิสิกส์, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยบูรพา.
- อารีรัตน์ สมหวังสกุล. (2556) *การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีแอคทีฟแมกนีตรอน โคสเปคเตอริง*. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาฟิสิกส์, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยบูรพา.
- อำพล ทัชบุตร. (2559). *การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอน โคสเปคเตอริง*. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาฟิสิกส์, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยบูรพา.
- Brayek, A., Tlili, B., Ghrib, T., & Nouveau, C. (2012). Investigation of vanadium and nitride alloys thin layers deposited by PVD. In *EPJ web of Conference 29* (pp.1-11). Tunisai : EDP Science Press.
- Bunshah, R. F. (1994). *Handbook of deposition technologies for films and coatings* (2nd ed.). New Jersey: Noyes.
- Chakrabarti, K., Jeong, J.J., Hwang, S.K., Yoo, Y.C., & Lee, C.M. (2002). Effect of nitrogen flow rate on the growth morphology of TiAlN films prepared by RF-Reactive Sputtering Technique. *Thin solid films*, 406, 159 - 163.
- Chan, K.H., & Teo, B.S. (2005). Sputtering power and deposition pressure effects on the electrical and structural properties of copper thin film. *Materials science*, 40, 5971 - 5981.
- Chantharangsi, C., Denchitcharoen, S., Chaiyakun, S., & Limsuwan, P. (2012). Structure and surface morphology of Cr-Zr-N thin films deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering. *Procedia Engineering*, 32, 868-874.
- Chapman, B. (1980). *Glow Discharge Processes*. New York: John Wiley & Sons.

- Chen, L., Gu, Y., Shi, L., Yang, Z., Ma, J., & Qian, Y. (2004). A room-temperature synthesis of nanocrystalline vanadium nitride. *Solid State Communications*, *132*, 343 - 346.
- D'Anna, E., Cristoforo, A.D., Fernández, M., Leggieri, G., Luches, A., Majni, G., Mengucci, P., & Nanai, L. (2002). Excimer laser reactive deposition of vanadium nitride thin films. *Applied Surface Science*, *186*, 496- 501.
- Elangovan, T., Kuppusami, P., Thirumurugesan, R., Ganesan, V., Mohandas, E., & Mangalaraj, D. (2010). Nanostructured CrN thin films prepared by Reactive Pulsed DC Magnetron Sputtering. *Materials science & Engineering*, *167*, 17- 25.
- Gagaoudakis, E., Bender, M., Douloufakis, E., Katsarakis, N., Natsakou, E., Cimalla, V., & Kiriakidis, G. (2001). The influence of deposition parameter on room temperature ozone sensing properties of InO_x films. *Sensors And Actuators B Chemical*, *80*, 155-161.
- Ghimbeu, C., Sima, F., Ostaci, R.V., Socol, G., Mihailescu, I.N., & Vix-Guterl, C. (2012). Crystalline vanadium nitride ultra-thin films obtained at room temperature by Pulsed Laser Deposition. *Surface Coatings Technology*, *211*, 158- 162.
- Glaser, A., Surnev, S., Netzer, F.P., Fateh, N., Fontalvo, G.A., & Mitterer, C. (2007). Oxidation of vanadium nitride and titanium nitride coatings. *Surface Science*, *601*, 1153 - 1159.
- Grigore, E., Ruseti, C., Balaceanu, M., Vladescu, A., & Braic, V. (2012). Synthesis and characterization of the vanadium nitride and carbonitride coatings deposited by Combined Magnetron Sputtering and Ion implantation. In *Proceedings of the 7th International Conference "The" Coating in Manufacturing Engineering* (pp. 427-432). Greece: Laboratory for Machine tools and Manufacturing Engineering.
- Guanghua, W., Jincheng, K., Xiongjun, L., Feng, Q., Cong, L., Lili, Y., Lingde, K., & Rongbin, J. (2010). Effect of power variation on microstructure and surface morphology of HgCdTe films deposited by RF Magnetron Sputtering. *Semiconductors*, *31*(5).
- Gueddaoui, H., Schmerber, G., Abes, M., Guemmaz, M., & Parlebas, J.C. (2006). Effect of experimental parameters on the physical properties of non-stoichiometric sputtered vanadium nitrides films. *Catalysis Today*, *113*, 270 - 274.

- Han, Z., Tian, J., Lai, Q., Yu, X., & Li, G. (2003). Effect of N₂ partial pressure on the microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered CrN_x films. *Surface Coatings & Technology*, 162, 189 - 193.
- Homhuan, P., Chaiyakun, S., Thonggoom, R., Panich, N., & Tungasmita, S. (2010). Growth and structural characterization of nanostructured chromium-zirconium-nitride thin films for tribological application. *Materials Transactions*, 51(9), 1651- 1655.
- Hübler, R. (2002). Transition metal nitrides thin films deposition using a dynamically controlled Magnetron Sputtering Apparatus. *Surface & Coatings Technology*, 158-159, 680 - 684.
- Le, M.T., Sohn, Y.U., Lim, J.W., & Choi, G.S. (2010). Effect of Sputtering power on the nucleation and growth of Cu films deposited by Magnetron Sputtering. *Materials Transactions*, 51(1), 116 - 120.
- Lee, D. N. (1989). A model for development of orientation of vapour deposits. *Materials Science*, 24, 4375-4378.
- Liljeholm, L. (2012). *Reactive sputtering deposition of functional thin films*. Doctoral dissertation, Engineering Science and Solid State Electronics, Faculty of Science, Uppsala University.
- Maissel, L. I., & Glang, R. (1970) *Handbook of Thin Film Technology*. New York: Mc Graw-Hill Book.
- Paksunchai, C., Denchitcharoen, S., Chaiyakun, S., & Limsuwan, P. (2012). Effect of sputtering current on structure and morphology of (Ti_{1-x}Cr_x)N thin films deposited by Reactive Unbalanced Magnetron Co-sputtering. *Procedia Engineering*, 32, 875 - 881.
- Park, M.H., & Kim, S.H. (2013). Temperature coefficient of resistivity of TiAlN films deposited by Radio Frequency Magnetron Sputtering. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23, 433 - 438.
- Rohde, S. L., & Munz, W. D. (1991). *Sputter Deposition in Advanced Surface Coatings: A Handbook of Surface Engineering*. New York: Chapman and Hall.
- Smith, D. L. (1995). *Thin-Film Deposition: Principle And Practice*. New York: McGraw-Hill.

Suszko, T., Gulbiński, W., Urbanowicz, A., & Gulbiński, W. (2011). Preferentially oriented vanadium nitride films deposited by Magnetron Sputtering. *Materials Letters*, 65, 2146- 2148.

Tongwanichniyom, S., Buranawong, A., & Witit-Anun, N. (2015). Effect of deposition power on properties of TiO₂ thin films deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering. In *Burapha University International Conference 2015* (pp. 1056-1063). Chonburi : Burapha University.

Wasa, K., & Hayakawa, S. (1992). *Handbook of sputter deposition technology: principles technology and applications*. New Jersey: Noyes.

ภาคผนวก

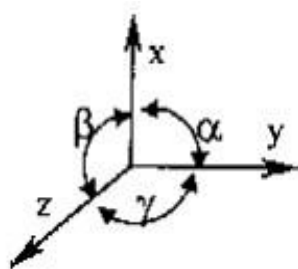
ภาคผนวก ก

การคำนวณค่าคงที่แลตทิซ (Lattice Constants) และขนาดผลึก (Crystallite Size)

การคำนวณค่าคงที่แลตทิซ (Lattice Constants)

โครงสร้างผลึก (Crystal Structure)

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



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

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

x, y, z เป็นแกนสมมุติอ้างอิง โดยมีจุดกำเนิด O (Origin) อยู่ตรงตำแหน่งอะตอมหนึ่ง ๆ ของหน่วยเซลล์หนึ่ง เรียกว่า แลตทิซเวกเตอร์

(Lattice vector)

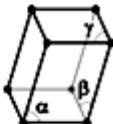
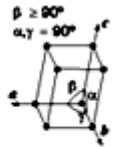



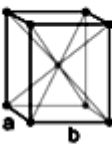
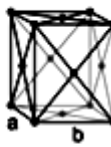




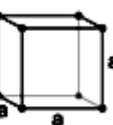

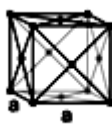
α, β, γ เป็นมุมที่เกิดขึ้นภายในผลึกอยู่ระหว่างแกน x, y, z

ภาพที่ ก-1 แกนสมมุติและมุมขึ้นภายในรูปผลึก

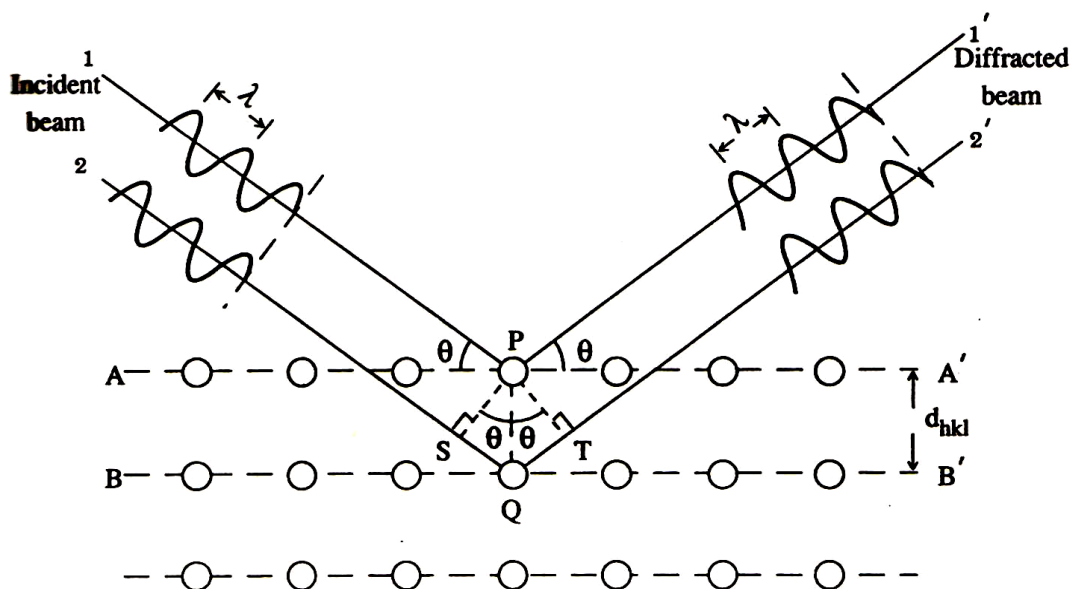
สเปซแลตทิซ (Space Lattice) มี 14 แบบ และ โครงสร้างผลึก (Crystal structure) ได้ 7 แบบคือ

1. ไตรคลินิก (Triclinic) แกนทั้ง 3 แกนยาวไม่เท่ากัน แกนทั้ง 3 แกนทำมุมไม่เท่ากันและไม่ตั้งฉากกัน
2. โมโนคลินิก (Monoclinic) แกนทั้ง 3 แกนยาวไม่เท่ากัน มีแกน 2 แกนที่จะทำมุมตั้งฉากกัน แต่แกนที่ 3 ไม่ตั้งฉาก
3. ออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) แกนทั้ง 3 แกนยาวไม่เท่ากัน แต่ทุกแกนทำมุมตั้งฉากกันและกัน
4. เตตระโกนอล (Tetragonal) มีแกน 2 แกนยาวเท่ากันแต่อีกแกนหนึ่งจะสั้น หรือ บางกว่า แกนทั้ง 3 แกน ทำมุมตั้งฉากกันและกัน
5. รอมโบฮีดรัล (Rhombohedral) แกนทั้ง 3 แกนยาวเท่ากัน แกนทั้ง 3 แกนทำมุมเท่ากัน แต่ทั้ง 3 มุมไม่เป็น 90 องศา
6. เฮกซะโกนอล (Hexagonal) มีแกน 3 แกนอยู่ในแนวระนาบ (Plane) ทำมุมภายในเท่ากับ 120 องศา ต่อกัน แกนที่ 4 ทำมุม 90 องศา กับแนวระนาบ (Plane) แกน 3 แกนแรกจะเท่ากัน แต่จะไม่เท่ากับแกนที่ 4
7. คิวบิก (Cubic) แกนทั้ง 3 แกนยาวเท่ากันและตั้งฉากซึ่งกันและกัน

ปกติแล้วฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ที่พบมีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกและเฮกซาโกนอล แต่ในงานวิจัยนี้พบฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยระบบปรีแอคทีฟดิซีแมกนีตรอนสเป็คโตริง มีโครงสร้างผลึกแบบเฟซเซ็นเตอร์คิวบิก

ระบบผลึก	แลตทิซ			
ไตรคลีนิก (triclinic)	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
โมนอคลีนิก (monoclinic)	simple	centered		
	$\beta \geq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 	$\beta \geq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 		
ออร์โธโรมบิก (orthorhombic)	simple	base-centered	body-centered	face-centered
	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 
เฮกซาโกนอล (hexagonal)	$a \neq c$ 			
รอมโบฮีดรัล (<u>rhombohedral</u>) (trigonal)	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
เตตระโกนอล (tetragonal)	simple	body-centered		
	$a \neq c$ 	$a \neq c$ 		
คิวบิก (isometric)	simple	body-centered	face-centered	
				

กฎของแบรกก์ (Bragg's law)



ภาพที่ ก-2 แบบจำลองการเรียงตัวของอะตอม

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

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

θ เป็นมุมตกกระทบและมุมสะท้อน เมื่อวัดจากแนวระนาบ (ในหน่วย radians)

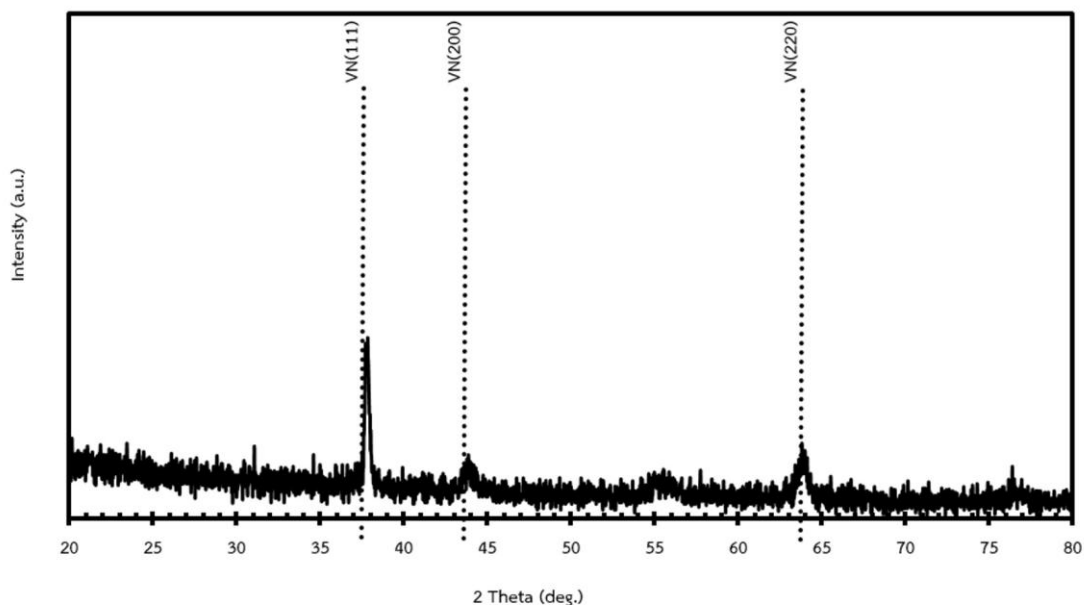
n ลำดับการสะท้อน

λ ความยาวคลื่น ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)

สูตรคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบในระบบผลึกแบบคิวบิก

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

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



ภาพที่ ก-3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์

ตารางที่ ก-1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์

No.	2 Theta	Intensity	h k l	d-spacing
1	37.79	130	1 1 1	2.38
2	43.90	44	2 0 0	2.06
3	63.89	50	2 2 0	1.46

1. หาระยะห่างระหว่างระนาบผลึกที่ระนาบต่าง ๆ

กำหนด $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$; มุม θ หน่วยเป็น เรเดียน
แทนค่ามุม θ ในหน่วยเรเดียนในสมการที่ ก-1 จะได้ d -spacing ที่ระนาบต่าง ๆ ดังนี้

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

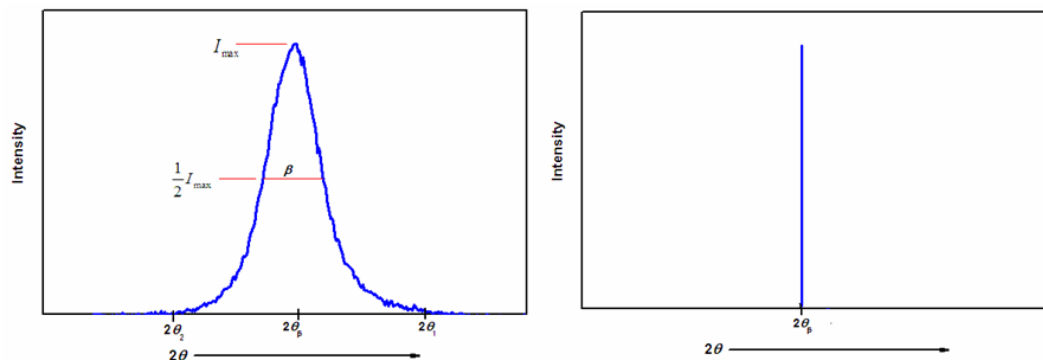
ที่ระนาบ (111); $d_{hkl} = 2.38 \text{ \AA}$

2. หาค่าคงที่แลตทิซ (Lattice Constant)

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

ที่ระนาบ (111); $2.38 = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}}$
 $a = 2.38 (1.732)$
 $a = 4.12 \text{ \AA}$

การคำนวณหาขนาดผลึก (Crystallite size)



ภาพที่ ก-4 ผลของขนาดผลึกต่อลักษณะของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (Cullity, 1978)

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

เมื่อ L คือ ขนาดผลึกของฟิล์มบางวางแนวเดียวในไตรด์หน่วย นาโนเมตร (nm)

k คือ ค่าคงที่เท่ากับ 0.9

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ($\text{CuK}\alpha = 1.54056 \text{ \AA}$)

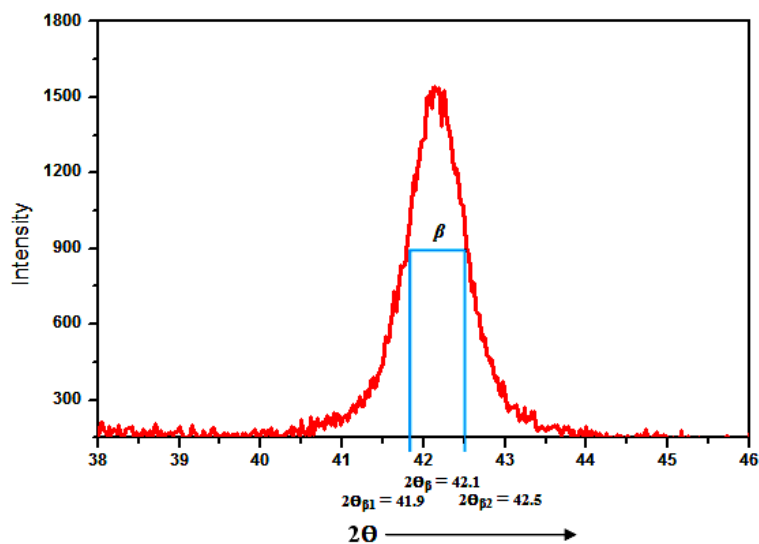
θ คือ ครึ่งหนึ่งของมุมตรงจุดศูนย์กลางฟิสิก หน่วย เรเดียน

β คือ ความกว้างครึ่งหนึ่งของฟิสิกที่มีค่าความเข้มสูงสุด

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

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

ตัวอย่าง ก-2 การคำนวณขนาดผลึก



ภาพที่ ก-5 การหาความกว้างครึ่งหนึ่งของพีคที่มีค่าความเข้มสูงสุด

วิธีคำนวณ หาค่า β จากสมการ ก-4

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

$$\beta = \frac{37.94 - 37.65}{2} = 0.0025317 \text{ ไร่เดียน}$$

นำค่า β แทนในสมการ ก-3 จะได้

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_{\beta}} ; \cos \theta_{\beta} = 0.94606 \text{ ไร่เดียน}$$

$$L = \frac{(0.9)(0.154056 \text{ nm})}{(0.0025317)(0.94606)} = 57.89 \text{ nm}$$

ดังนั้น ผลึกมีขนาดเท่ากับ 57.89 nm

ภาคผนวก ข

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

บทคัดย่อการประชุมทางวิชาการ ครั้งที่ 54 ของมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

54th KASETSART UNIVERSITY ANNUAL CONFERENCE

Book of Abstracts

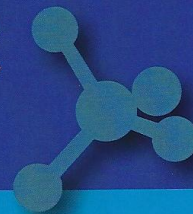
สาขาวิทยาศาสตร์ *Science*
 สาขาพันธุวิศวกรรม *Genetic Engineering*
 สาขาสถาปัตยกรรมศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์
Architecture and Engineering
 สาขาอุตสาหกรรมเกษตร *Agro-Industry*
 สาขาทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม
Natural Resources and Environment

กลุ่มที่ **2**



นวัตกรรมด้านการเกษตรเพื่อห่วงโซ่มูลค่าระดับโลก

Agricultural Innovation for Global Value Chain



การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วย
วิธีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเปคโตรริง

Preparation and Characterization of VN Thin Films Deposited by
Reactive DC Magnetron Sputtering Method

จรงค์ บ่อทรัพย์¹ สุรสิงห์ไชยคุณ¹ และ นิรันดร์ วิทิตอนันต์^{1*}
Jongrak Borsup¹, Surasing Chaikhun¹ and Nirun Witit-anun^{1*}

บทคัดย่อ

ฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ (VN) ถูกเคลือบด้วยวิธีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเปคโตรริง เพื่อศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่อโครงสร้างของฟิล์มที่เคลือบได้ โครงสร้างผลึก ความหนา ความหยาบผิว ลักษณะพื้นผิวและองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มถูกศึกษาด้วยเทคนิค XRD, AFM, FE-SEM และ EDS ตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มที่เคลือบได้ คือ วานาเดียมไนไตรด์ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ fcc ระนาบ (111), (200) และ (220) โดยขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซมีค่าในช่วง 14.3 – 30.2 nm และ 4.121 – 4.170 Å ตามลำดับ ความหนาของฟิล์มมีค่าลดลงเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ส่วนความหยาบผิวมีค่าอยู่ในช่วง 0.7-9.3 nm ผลการวิเคราะห์ด้วย FE-SEM แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างแบบคอลัมน์าร์ โดยผิวหน้าของฟิล์มมีลักษณะแตกต่างกันเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ฟิล์มที่เคลือบได้มีวานาเดียมและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบซึ่งแปรค่าตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

ABSTRACT

Vanadium nitride (VN) thin films were deposited by reactive DC magnetron sputtering method. The effect of N₂ gas flow rate on the structure of the as-deposited films was investigated. The crystal structure, thickness, roughness, surface morphology and chemical composition were characterized by XRD, AFM, FE-SEM and EDS, respectively. The results showed that the as-deposited film was fcc vanadium nitride with (111), (200) and (220) plane. The crystallite size and lattice constant were in range of 14.3 – 30.2 nm and 4.121 – 4.170 Å, respectively. The thickness decreased with increasing of N₂ gas flow rate and roughness surface in range of 0.7 - 9.3 nm. FE-SEM analysis showed compact columnar structure and different morphology with increasing of the N₂ gas flow rate. The as-deposited films compose of vanadium and nitrogen in different composition varied with the N₂ gas flow rate.

Keywords: thin film; vanadium nitride; N₂ gas flow rate; reactive DC magnetron sputtering

*Corresponding author; e-mail address: nirun@buu.ac.th

¹ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ชลบุรี 20131.

¹Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi 20131.

คำนำ

ปัจจุบันการปรับปรุงผิววัสดุโดยการเคลือบเพื่อให้มีสมบัติตามต้องการ เช่น เพิ่มความแข็งแกร่งการขีดหรือต้านทานการกัดกร่อน หรือทนความร้อนสูง ตลอดจนมีสีสันสวยงาม ฯลฯ กำลังได้รับความสนใจอย่างมาก ทั้งจากกลุ่มวิจัยและภาคอุตสาหกรรม ทั้งนี้การเคลือบด้วยไอกายภาพ (Physical Vapor Deposition ; PVD) เป็นวิธีการเคลือบที่มีประสิทธิภาพสูง สามารถเคลือบวัสดุได้ทั้งที่เป็นโลหะหรืออโลหะ ชั้นเคลือบหรือฟิล์มบางที่ได้อาจเป็นสารเดี่ยวหรือสารประกอบก็ได้ โดยมีการนำมาใช้เคลือบวัสดุหลายด้าน เช่น การเคลือบสวยงาม (Decorative Coating) การเคลือบแสง (Optical Coating) และการเคลือบแข็ง (Hard Coating) ฯลฯ แต่งานวิจัยนี้เน้นทางด้านเคลือบแข็งเนื่องจากการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของชิ้นงาน ซึ่งเป็นการยืดอายุการใช้งาน ทั้งนี้การเคลือบแข็งส่วนมากเป็นชั้นเคลือบของโลหะทรานซิชันไนไตรด์ ได้แก่ ไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) เซอร์โคเนียมไนไตรด์ (ZrN) และโครเมียมไนไตรด์ (CrN) ฟิล์มกลุ่มนี้มีสมบัติเด่นหลายด้าน เช่น มีความแข็งแกร่ง ทนการขีดและกัดกร่อน นำไฟฟ้าดี จุดหลอมเหลวสูง มีความเสถียรทางเคมีและความร้อนดี (Lim et al., 2000; Shi et al., 2013) จึงมีการนำฟิล์มไปใช้งานอย่างกว้างขวาง

ฟิล์มบางโลหะทรานซิชันไนไตรด์ชนิดหนึ่งที่น่าสนใจ คือ ฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ เนื่องจากมีสมบัติเด่นหลายด้าน เช่น มีความแข็งแรง มีจุดหลอมเหลวสูง ต้านทานการสึกหรอและการกัดกร่อนได้ดี นำไฟฟ้าดีที่อุณหภูมิสูง มีสมบัติไดรบอลโยยีที่ดี มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวต่ำเมื่ออยู่ในอุณหภูมิสูง และเป็นสารประกอบทนไฟ (Refractory Compound) ที่มีอุณหภูมิทรานซิชัน (transition temperature) ในช่วง 2 ถึง 9 K (Liu et al., 2014) ปกติวาเนเดียมไนไตรด์มีเฟสที่เสถียร 2 เฟส คือ เฮกซะโกนอล β -V₂N และ คิวบิก δ -VN (Massalski, 1991) จากสมบัติทางไฟฟ้าที่เชื่อมโยงนี้ทำให้มีการนำวาเนเดียมไนไตรด์ไปใช้ทำเป็นขั้วเล็กโทรดของแบตเตอรี่และซูเปอร์คาปาซิเตอร์ (Choi et al., 2006)

การเตรียมฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การระเหด้วยเลเซอร์แบบพัลส์ (Pulsed Laser Ablation) (D'Anna et al., 2002) การระเหแบบรีแอคทีฟด้วยลำอิเล็กตรอน (Reactive Electron Beam Evaporation) (Wiklund et al., 2006) และการเคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง (Reactive Magnetron Sputtering) (Glaser et al., 2007) แต่การเคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงได้รับความนิยมมากที่สุด เนื่องจากสามารถเคลือบฟิล์มบางได้ที่อุณหภูมิต่ำ ไม่ใช้ความร้อนขณะเคลือบ และการให้ศักย์ไบแอสแก่ชิ้นงาน ขั้นตอนการเคลือบไม่ยุ่งยากและสามารถปรับเปลี่ยนเงื่อนไขการเคลือบ เช่น อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน กระแสไฟฟ้า ระยะเวลาว่างเป่าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ ความดันที่ใช้ขณะเคลือบ เวลาที่ใช้ในการเคลือบ ฯลฯ

ทั้งนี้โดยทั่วไปแล้วลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง เช่น โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาคลักษณะพื้นผิว องค์ประกอบทางเคมี ความหนา หรือความหยาบผิวล้วนมีอิทธิพลต่อสมบัติของฟิล์มบางที่เคลือบได้ โดยลักษณะเฉพาะต่าง ๆ เหล่านี้ของฟิล์มจะขึ้นกับเงื่อนไขการเคลือบเป็นสำคัญ ดังนั้นการเข้าใจผลของเงื่อนไขการเคลือบต่อลักษณะเฉพาะและสมบัติของฟิล์มที่เคลือบได้จึงยังคงมีความสำคัญและจำเป็นในการศึกษาต่อไป บทความวิจัยนี้จึงรายงานผลการเตรียมฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงบนกระจกสไลด์และซิลิกอนที่อุณหภูมิต่ำเพื่อศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่อโครงสร้างผลึก ความหนา ลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เตรียมได้

อุปกรณ์และวิธีการ

ฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ในงานนี้เตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเครื่องเคลือบในสุญญากาศ (Figure 1) ซึ่งมีห้องเคลือบทรงกระบอก ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 31.0 cm สูง 31.0 cm ติดเป้าสารเคลือบ (วาเนเดียม) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 5.0 cm พร้อมภาคจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรง การเคลือบใช้แก๊สอาร์กอน (99.999%) เป็นแก๊สสปัตเตอร์ และ แก๊สไนโตรเจน (99.995%) เป็นแก๊สไวปฏิกิริยา โดยจ่ายแก๊สผ่านเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลของ MKS รุ่น type247D สำหรับเครื่องสุญญากาศประกอบด้วยเครื่องสูบบแบบแพร่ไอและเครื่องสูบกัลโรตารีเป็นเครื่องสูบท้าย ใช้ชุดมาตรวัดความดันของ PFEIFFER ซึ่งประกอบด้วยมาตรวัดความดันชนิด Compact Full Range Gauge รุ่น PKR251 และส่วนแสดงผลรุ่น TPG262

การเคลือบเริ่มจากนำวัสดุรองรับได้แก่ กระจกใสและแผ่นซิลิกอน เข้าห้องเคลือบแล้วลดความดันในห้องเคลือบให้เท่ากับ 5.0×10^{-5} mbar ให้เป็นความดันพื้น จากนั้นปล่อยแก๊สที่ใช้เข้าห้องเคลือบ โดยกำหนดให้อัตราไหลแก๊สอาร์กอนคงที่เท่ากับ 20.0 sccm และแปรค่าอัตราแก๊สไนโตรเจนในช่วง 2.0 – 8.0 sccm การเคลือบควบคุมให้ความดันรวมขณะเคลือบคงที่เท่ากับ 5.0×10^{-3} mbar และกำหนดให้กระแสไฟฟ้าของเป้าวาเนเดียมมีค่าคงที่เท่ากับ 300 mA ทั้งนี้ฟิล์มแต่ละชุดใช้เวลาการเคลือบนาน 60 นาที สำหรับเงื่อนไขการเคลือบสรุปใน Table 1

ทั้งนี้ลักษณะเฉพาะต่างๆของฟิล์มที่เคลือบได้ศึกษาด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้ ได้แก่ (1) โครงสร้างผลึก ศึกษาด้วยเทคนิค XRD (Bruker รุ่น D8) ตรวจวัดแบบ 2 θ -scan ด้วยมุมตกกระทบเฉียง 2 $^{\circ}$ ในช่วง 20 $^{\circ}$ - 80 $^{\circ}$ (2) ขนาดผลึก คำนวณจากสมการของ Scherrer (3) ลักษณะพื้นผิวและความหยาบผิว ศึกษาด้วยเทคนิค AFM (SEIKO Instrument รุ่น SPA400) (4) ลักษณะพื้นผิว ความหนา และโครงสร้างจุลภาค ศึกษาด้วยเทคนิค FE-SEM (Hitashi รุ่น s4700) และ (5) องค์ประกอบธาตุของฟิล์ม ศึกษาด้วยเทคนิค EDS (EDAX ซึ่งต่อพ่วงอยู่กับกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ของ LEO รุ่น1450VP)

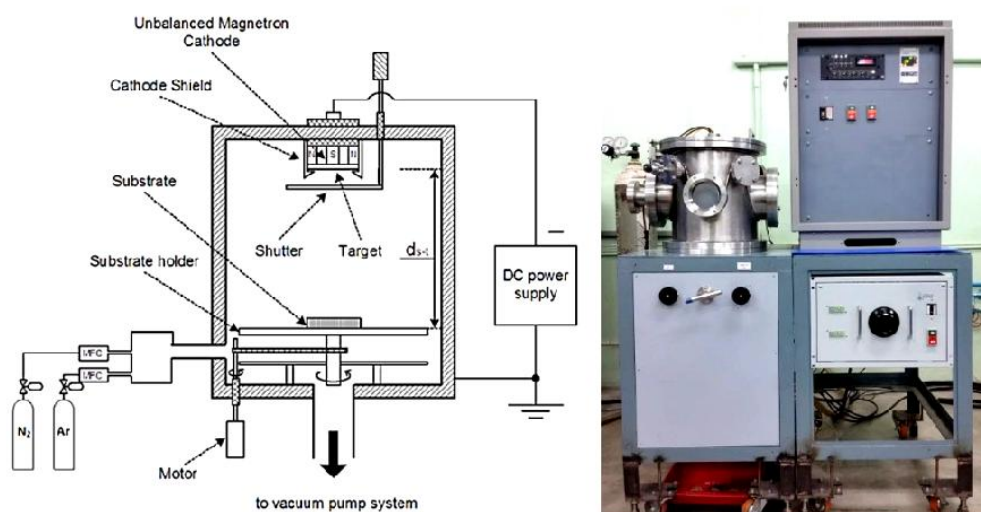


Figure 1 Diagram of DC magnetron sputtering system in experiment.

Table 1 Thin film deposition conditions.

Deposition parameter	Values
Target	Vanadium (V) pure 99.97%
Substrate	Cover Slide, Silicon
The target to substrate distance	10 cm
Base pressure	5.0×10^{-5} mbar
Working pressure	5.0×10^{-3} mbar
The flow rate of Ar gas	20.0 sccm
The flow rate of N ₂ gas	2.0, 4.0, 6.0, 8.0 sccm
Vanadium sputtering current	300 mA
Deposition of time	60 min

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

ฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่เคลือบบนกระจกสไลด์ทั้งหมดมีลักษณะเรียบ สะท้อนแสงได้ดี ฟิล์มมีสีน้ำตาลเข้ม สีน้ำตาลและสีน้ำตาลอ่อนเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น (Figure 2) สำหรับอัตราเคลือบฟิล์มซึ่งคำนวณจากความหนาของฟิล์มหารด้วยเวลาในการเคลือบ แสดงใน Figure 3 พบว่าที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2.0 sccm อัตราเคลือบมีค่าเท่ากับ 7.4 nm/min และมีค่าลดลงเป็น 4.6 nm/min ที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 8.0 sccm เนื่องจากการเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนจะทำให้ปริมาณอะตอมของไนโตรเจนในห้องเคลือบมีค่าเพิ่มขึ้น จนถึงค่าหนึ่งซึ่งมากเกินไปพอสำหรับการทำปฏิกิริยากับอะตอมของวานาเดียมเพื่อฟอร์มตัวเป็นวานาเดียมไนไตรด์เคลือบบนผิววัสดุรองรับ โดยอะตอมของไนโตรเจนส่วนเกินจะทำปฏิกิริยากับอะตอมของวานาเดียมที่หน้าเป้าสารเคลือบ จนเกิดเป็นชั้นบาง ๆ ของสารประกอบไนไตรด์ (เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า target poisoning) ซึ่งส่งผลให้เป้าสารเคลือบ (เวเนเดียม) ถูกสputเตอร์ได้ยากขึ้น ทำให้ความหนาของฟิล์มวานาเดียมไนไตรด์ที่เคลือบบนผิวหน้าของวัสดุรองรับในหนึ่งหน่วยเวลา (อัตราเคลือบ) ลดลงตามไปด้วย

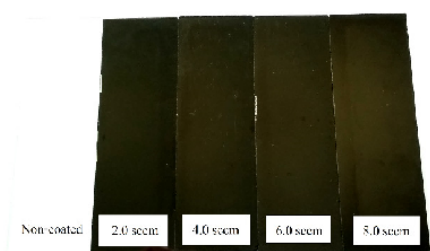


Figure 2 Color of thin films deposited on glass slides with different N₂ gas flow rate.

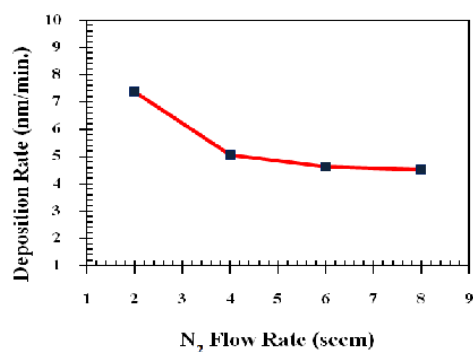


Figure 3 Deposition rate of the films with different N₂ gas flow rate.

Figure 4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากเทคนิค XRD ของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เคลือบได้มีการเปลี่ยนแปลงไปตามค่าอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ โดยฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2.0 sccm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 37.79° , 43.90° และ 63.89° สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบวานาเดียมไนไตรด์ ระนาบ (111), (200) และ (220) ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 35-0768 เมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนขึ้นเป็น 4.0 sccm พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (111) ลดลงและหายไปเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนในทางกลับกันที่ระนาบ (200) พบความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้นเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นและพบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (220) ที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2 sccm จากผลการศึกษาดังกล่าวอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้นมีผลต่อรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

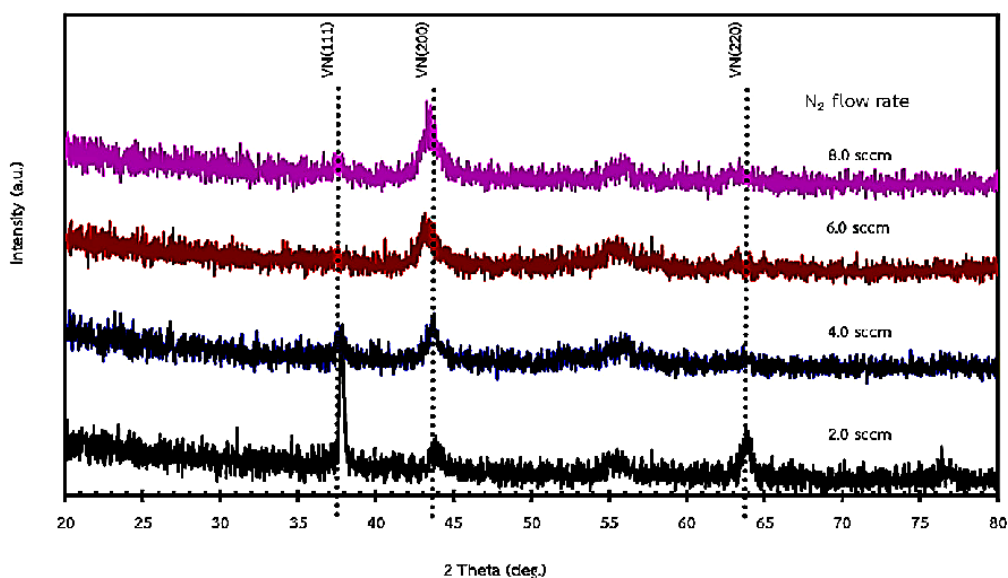


Figure 4 XRD patterns of VN thin films with different N_2 gas flow rate.

ความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้ พบว่ามีค่าลดลงตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น โดยความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าลดลงจาก 443 nm เป็น 271 nm ส่วนความหยาบผิวของฟิล์มมีค่าสูงสุดเท่ากับ 9.3 nm ที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2 sccm (Table 2) เนื่องจากเมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่ำ อะตอมของสารเคลือบ (วานาเดียม) ทำปฏิกิริยากับอะตอมของไนโตรเจนแล้ว ฟอร์มตัวเป็นวานาเดียมไนไตรด์ สะสมพอกพูนอย่างรวดเร็วบนผิวหน้าวัสดุรองรับทำให้ฟิล์มที่มีความหยาบผิวสูง

สำหรับขนาดผลึกของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ ซึ่งคำนวณจากสมการของ Scherrer ในงานวิจัยนี้พบว่าเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ขนาดผลึกมีค่าลดลง จาก 30.2 nm เป็น 14.3 nm ส่วนค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้พบว่ามีค่าอยู่ในช่วง 4.121 – 4.170 Å ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าคงที่แลตทิซของสารประกอบวานาเดียมไนไตรด์ ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 35-0768 (มีค่าเท่ากับ 4.139 Å)

ผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่างานวิจัยนี้สามารถเตรียมฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ได้ที่อุณหภูมิห้อง ทั้งนี้องค์ประกอบธาตุของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้มีองค์ประกอบของธาตุวาเนเดียม (V) และไนโตรเจน (N) แตกต่างกัน เมื่อพิจารณาอัตราส่วนของวาเนเดียมต่อไนโตรเจน (V:N) ของฟิล์มที่ได้ พบว่ามีค่าเท่ากับ 0.6 ทุกเงื่อนไขการเคลือบ แสดงว่าฟิล์มที่เคลือบได้เป็นแบบ non-stoichiometry (Table 2)

Table 2 Thickness, roughness, crystal size, lattice constants and elemental composition of the films

N2 gas flow rate (sccm)	Thickness (nm)	Roughness (nm)	Crystal size (nm)	Lattice Constance (Å)	Elemental composition (At%)		
					V	N	V:N
2.0	443	9.3	30.2	4.121	39.04	60.96	0.6
4.0	304	3.7	28.5	4.141	37.92	62.08	0.6
6.0	278	3.8	15.3	4.170	36.34	63.66	0.6
8.0	271	0.7	14.3	4.155	36.09	63.91	0.6

Figure 5 แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้จากเทคนิค AFM พบว่าฟิล์มที่เคลือบด้วยอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่ำ (2.0 sccm) อะตอมของสารเคลือบที่ฟอร์มตัวเป็นชั้นของฟิล์มมีลักษณะเป็นทรงปริมาตรที่มียอดแหลมสูงและร่องลึกกระจายทั่วผิวนำฟิล์มทำให้ฟิล์มมีความหยาบผิวสูง (9.3 nm) ส่วนฟิล์มที่เคลือบด้วยอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนสูง (8.0 sccm) พบว่าสารเคลือบมีการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดเล็กกระจายทั่วผิวนำฟิล์มทำให้ความหยาบผิวมีค่าต่ำที่สุด (0.7 nm)

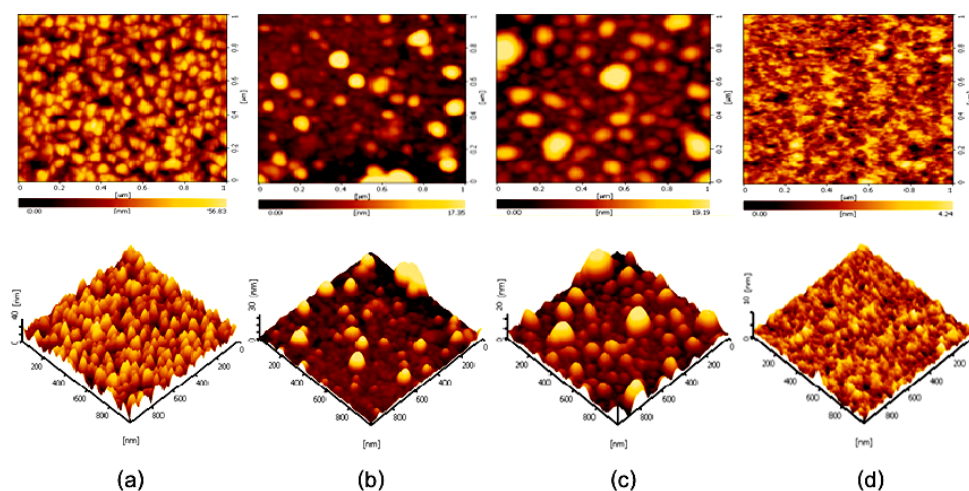


Figure 5 AFM micrographs of VN thin films with different N₂ gas flow rate.

(a) 2.0 sccm, (b) 4.0 sccm, (c) 6.0 sccm, (d) 8.0 sccm

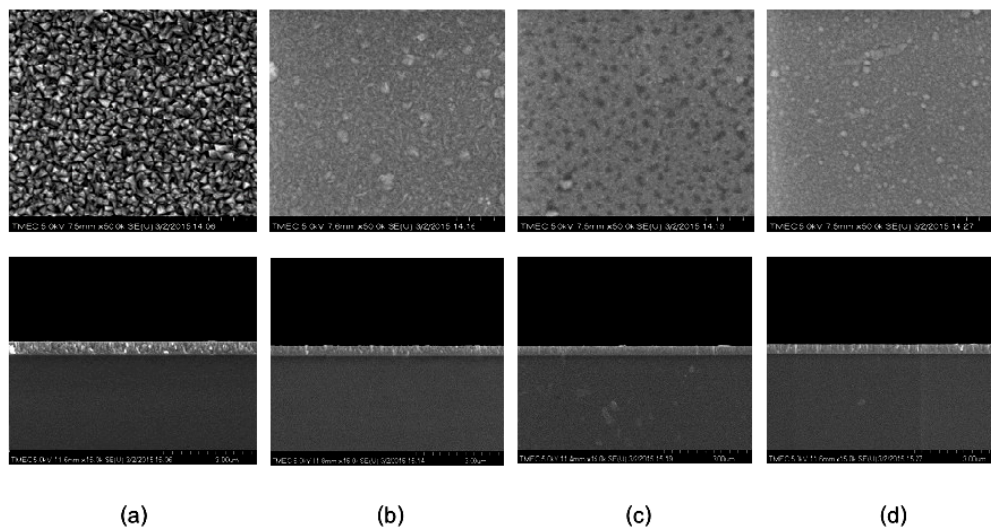


Figure 6 FE-SEM micrographs of VN thin films with different N_2 gas flow rate.

(a) 2.0 sccm, (b) 4.0 sccm, (c) 6.0 sccm, (d) 8.0 sccm

สำหรับโครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ จากการศึกษาด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าโครงสร้าง เกรนและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มที่เคลือบได้มีการเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน (Figure 6) โดยเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2.0 sccm เกรนของฟิล์มมีลักษณะเป็นเหลี่ยมกระจายทั่วผิวน้ำของฟิล์ม ขณะที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 4.0 sccm เกรนของฟิล์มมีลักษณะค่อนข้างกลมขนาดเล็กและขนาดใหญ่กระจายอย่างไม่สม่ำเสมอ ที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 6.0 sccm พบว่าเกรนของฟิล์มมีลักษณะเป็นเหลี่ยมขรุขระ และสุดท้ายเมื่ออัตราแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 8.0 sccm เกรนของฟิล์มมีลักษณะเป็นเม็ดกลมกระจายอย่างสม่ำเสมอทั่วผิวน้ำฟิล์ม สำหรับภาคตัดขวางฟิล์มที่เคลือบได้พบว่าฟิล์มมีโครงสร้างแบบคอลัมน์าร์และความหนาของฟิล์มมากที่สุดเท่ากับ 443 nm ที่อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2 sccm และความหนาน้อยสุดเท่ากับ 271 nm เมื่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 8 sccm

สรุป

ฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ถูกเคลือบบนซิลิกอนด้วยวิธีรีแอคทีฟดีโพสิชันแมกนีตรอนสเปคโตรออสโคปี พบว่า เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้นเท่ากับ 2 sccm, 4 sccm, 6 sccm และ 8 sccm ฟิล์มที่เคลือบได้มีสีของฟิล์มเปลี่ยนแปลงจากสีน้ำตาลเข้ม สีสน้ำตาลและสีน้ำตาลอ่อน ตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มมากขึ้น จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าฟิล์มวานาเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกแบบ fcc ระนาบ (111), (200) และ (220) โดยความหนาและขนาดผลึกมีค่าลดลงเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น สำหรับลักษณะพื้นผิวของฟิล์มจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าฟิล์มมีโครงสร้างแบบคอลัมน์าร์และมีลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแตกต่างกันเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่างกัน จากเทคนิค EDS พบว่าองค์ประกอบของธาตุมวานาเดียมและไนโตรเจนแปรค่าตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

กิตติกรรมประกาศ

บทความวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งของหนึ่งงานวิจัยซึ่งได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจาก งบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนจากรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ 2558 มหาวิทยาลัยบูรพา ผ่านสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ (รหัสโครงการ 177561 / สัญญาเลขที่ 70/2558)

เอกสารอ้างอิง

- Choi, D., G.E. Blomgre and P.N. Kumta. 2006. Fast and Reversible Surface Redox Reaction in Nanocrystalline Vanadium Nitride Supercapacitors. **Advanced Materials** 18: 1178-1182.
- D'Anna, E., A.D. Cristoforo, M. Fernández, G. Leggieri, A. Luches, G. Majni, P. Mengucci and L. Nanai. 2002. Excimer laser reactive deposition of vanadium nitride thin films. **Applied Surface science** 186: 496-501.
- Glaser, A., S. Surnev, F.P. Netzer, N. Fateh, G.A. Fontalvo and C. Mitterer. 2007. Oxidation of vanadium nitride and titanium nitride coating. **Surface Science** 601: 1153-1159.
- Lim, J.W., J.S. Park and S.W. Kang. 2000. Kinetic Modeling of Film Growth Rates of TiN Films in Atomic Layer Deposition. **Journal of Applied Physics** 87: 4632-4634.
- Liu, X., L. Huibin, H. Meng, J. Kujuan, Y. Guozhen, N. Hao and Z. Kun. 2014. Epitaxial Growth of Vanadium Nitride Thin Films by Laser Molecule Beam Epitaxy. **Materials Letters** 123: 38-40.
- Massalski, T.B. 1991. **Binary Alloy Phase Diagrams**. Ohio, ASM Metals Park.
- Shi, P.Z., J. Wang, C.X. Tian, Z.G. Li, G.D. Zhang, D.J. Fu and B. Yang. 2013. Structure, Mechanical and Tribological Properties of CrN Thick Coatings Deposited by Circular Combined Tubular Arc Ion Plating. **Surface and Coatings Technology** 288 :S534-S537.
- Wiklund, U., B. Casas and N. Stavlid. 2006. Evaporated Vanadium Nitride as a Friction Material in Dry Sliding Against Stainless Steel. **Wear** 261: 2-8.