



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลของอุณหภูมิอบอ่อนที่มีต่อสมบัติความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของ

ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธี รีแอกทีฟ ดีซี

แมกนีตรอน สปัตเตอร์ริง

Effect of Annealing Temperature on Oxidation Resistance

Properties of TiN Thin Films Deposited by Reactive DC Magnetron

Sputtering Method

อดิศร บุรณวงศ์

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณสนับสนุนการวิจัยจากกองทุนวิจัยและพัฒนา

มหาวิทยาลัยบูรพา ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. ๒๕๖๒

มหาวิทยาลัยบูรพา

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลของอุณหภูมิอบอ่อนที่มีต่อสมบัติความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของ
ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธี รีแอกทีฟ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง
Effect of Annealing Temperature on Oxidation Resistance Properties of TiN Thin Films
Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering Method

อดิศร บุรณวงศ์

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยบูรพา

มกราคม 2564

บทสรุปสำหรับผู้บริหาร (Executive Summary)

ข้าพเจ้า ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อดิสร บุรณวงศ์ รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากกองทุนวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยบูรพา ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. ๒๕๖๒ ในหัวข้อโครงการวิจัย เรื่อง “ผลของอุณหภูมิอบอ่อนที่มีต่อสมบัติความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง” (Effect of Annealing Temperature on Oxidation Resistance Properties of TiN Thin Films Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering Method) สัญญาเลขที่ 003/2562 ได้รับงบประมาณรวมทั้งสิ้น 240,000.00 บาท (สองแสนสี่หมื่นบาทถ้วน) ระยะเวลาดำเนินงาน 1 ปี (ระหว่างวันที่ 1 ตุลาคม 2562 ถึง 30 เมษายน 2563)

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาโครงสร้างและความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) ที่เคลือบด้วยเทคนิควิธีรีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง โดยศึกษาโครงสร้างผลึกและพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่างกันในช่วง 500 - 1000 °C จากนั้นทำการศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD), เทคนิคเอกซเรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (EDS) และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน (FE-SEM) ผลการศึกษาด้วยเทคนิค XRD พบว่าเกิดออกซิเดชัน โดยมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสรูไทล์ตั้งแต่อุณหภูมิ 600 °C ขึ้นไปและความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิอบอ่อน มีการรวมตัวของเกรนไปตามอุณหภูมิซึ่งสังเกตจากเทคนิค FE-SEM จากภาคตัดขวางของฟิล์มบางแสดงให้เห็นชั้นออกไซด์ขนาดบางบนฟิล์มที่เคลือบได้ที่อุณหภูมิ 500 °C และชั้นออกไซด์มีความหนาเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิอบอ่อน ในขณะที่เกรนของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อยู่ด้านล่างโตขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 500 °C และเริ่มมีช่องว่างเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 700 °C ขึ้นไป จากเทคนิค EDS พบธาตุออกซิเจนที่อุณหภูมิ 500 °C องค์กรประกอบทางเคมีของธาตุไทเทเนียมไนไตรด์ และออกซิเจนมีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิในการอบอ่อน ส่วนค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันนั้นขึ้นกับอุณหภูมิในการอบอ่อนและค่าพลังงานกระตุ้นในการเกิดออกซิเดชันที่คำนวณได้ในงานวิจัยนี้มีค่าเท่ากับ 44.54 kJ/mol

Output / Outcome

1. การผลิตบุคลากร

โครงการวิจัยนี้มีนิสิต ระดับปริญญาตรี วท.บ.(ฟิสิกส์ประยุกต์) เข้าร่วม 1 คน ได้แก่

ชื่อ-นามสกุล น.ส.นพวรรณ ตากมัจฉา

หัวข้อโครงการ ผลของอุณหภูมิอบอ่อนที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปตเตอริง

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.อดิศร บุรณวงศ์

หน่วยงาน ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

2. ผลงานตีพิมพ์: วารสารวิชาการระดับนานาชาติ จำนวน 1 บทความ (เรื่องเต็ม - SJR Q3)

Adisorn Buranawong and Nirun Witit-anun. (XXXX). Thermal Oxidation of Nanostructure TiN Thin Film Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering Technique, Science Asia, (หมายเหตุ : บทความอยู่ในระหว่างการพิจารณาตอบรับตีพิมพ์)

3. ผลการวิจัยในรูปแบบสัมมนาวิชาการระดับนานาชาติ จำนวน 1 ครั้ง

Buranawong, A. & Witit-anun, N. (2020). Thermal Oxidation of Nanostructure TiN Thin Film Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering Technique. In *The 46th International Congress on Science, Technology and Technology-based Innovation (STT 46th)*, (pp. 172) Bangkok. (Abstract).

ข้อเสนอแนะ

1. ฟิล์มบางที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้เป็นฟิล์มบางของสารประกอบ 2 ชนิด (Binary Coating) ซึ่งเป็นฟิล์มในลักษณะ 1 ชั้น (Layer) เท่านั้น กรณีนี้อาจส่งผลต่อโครงสร้างและความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางที่เตรียมได้ระดับหนึ่ง อย่างไรก็ตามในช่วงเวลาที่ผ่านมามีการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการเพิ่มประสิทธิภาพในการต้านทานการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางโดยการเพิ่มธาตุเข้าไปในโครงสร้างของฟิล์มอีกหนึ่งชนิดทำให้ได้ฟิล์มบางแข็งของสารประกอบ 3 ชนิด (Ternary Coating) รวมถึงการเคลือบฟิล์มให้มีลักษณะเป็นระบบฟิล์มหลายชั้น (Multi-layer) ซึ่งจะช่วยให้ชั้นเคลือบที่ได้มีประสิทธิภาพมากขึ้น

2. การเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิครีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปตเตอริงเป็นวิธีที่ให้ฟิล์มคุณภาพสูงแต่ยังมีข้อด้อยหรือข้อจำกัดบางอย่าง เช่น การเคลือบเพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่มีสมบัติเหมือนเดิมทุกครั้งจำเป็นต้องมีการควบคุมพารามิเตอร์ที่ใช้ในกระบวนการเคลือบอย่างรัดกุม เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงพารามิเตอร์ที่ใช้ในการเคลือบเล็กน้อยก็อาจส่งผลต่อลักษณะทางกายภาพ โครงสร้างและสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มที่เคลือบได้ ดังนั้น การศึกษาผลกระทบของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่เกี่ยวกับการเคลือบต่อสมบัติของฟิล์มเพิ่มเติม เช่น เวลาการ

เคลือบ ตำแหน่ง ระยะห่างจากหน้าเป่าสารเคลือบถึงวัสดุรองรับ การไปแอสซิงงาน การให้ความร้อนขณะเคลือบ ความดันพื้นฐาน ความดันรวมขณะเคลือบ ฯลฯ ยังคงมีความจำเป็นในการศึกษาวิจัยต่อไป

3. จากงานวิจัยนี้จะเห็นได้ว่าแนวทางการศึกษาความต้านทานในการเกิดออกซิเดชัน ทำได้โดยการแปรค่าอุณหภูมิในการอบอ่อนเป็นค่าต่าง ๆ ซึ่งสามารถกำหนดพฤติกรรมของการเกิดออกซิเดชันในฟิล์มที่ได้ให้มีลักษณะต่างกันไป ดังนั้นการแปรค่าอุณหภูมิในการอบอ่อนเป็นค่าต่างๆ จากงานวิจัยนี้ยังมีความน่าสนใจสำหรับใช้เป็นแนวทางในศึกษาความต้านทานในการเกิดออกซิเดชันในฟิล์มบางของสารประกอบ 3 ชนิดอื่นในอนาคตได้อีก

ชื่อโครงการวิจัย: ผลของอุณหภูมิอบอ่อนที่มีต่อสมบัติความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธี รีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง

นักวิจัย: ผศ.ดร.อดิศร บุรณวงศ์
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาโครงสร้างและความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) ที่เคลือบด้วยเทคนิควิธีรีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง โดยศึกษาโครงสร้างผลึกและพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิตอบอ่อนในช่วง 500 - 1000 °C จากนั้นทำการศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD), เทคนิคเอกซ์เรย์สเปคโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (EDS) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน (FE-SEM) ผลการศึกษาด้วยเทคนิค XRD พบว่าเกิดออกซิเดชัน โดยมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสรูไทล์ตั้งแต่อุณหภูมิ 600 °C ขึ้นไปและความเข้มข้นการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิอบอ่อน มีการรวมตัวของเกรนไปตามอุณหภูมิซึ่งสังเกตจากเทคนิค FE-SEM จากภาคตัดขวางของฟิล์มบางแสดงให้เห็นชั้นออกไซด์ขนาดบางบนฟิล์มที่เคลือบได้ที่อุณหภูมิ 500 °C และชั้นออกไซด์มีความหนาเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิอบอ่อน ในขณะที่เกรนของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อยู่ด้านล่างโตขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 500 °C และเริ่มมีช่องว่างเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 700 °C ขึ้นไป จากเทคนิค EDS พบธาตุออกซิเจนที่อุณหภูมิ 500 °C องค์ประกอบทางเคมีของธาตุไทเทเนียม ไนโตรเจน และออกซิเจนมีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ ในการอบอ่อน ส่วนค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันนั้นขึ้นกับอุณหภูมิในการอบอ่อนและค่าพลังงานกระตุ้นในการเกิดออกซิเดชันที่คำนวณได้ในงานวิจัยนี้มีค่าเท่ากับ 44.54 kJ/mol

คำสำคัญ: ฟิล์มบาง ไทเทเนียมไนไตรด์ ความต้านทานการเกิดออกซิเดชัน รีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง

Research Title: Effect of Annealing Temperature on Oxidation Resistance Properties of TiN Thin Films Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering Method

Researcher: Asst.Prof.Dr. Adisorn Buranawong
Department of Physics, Faculty of Sciences, Burapha University

Abstract

The structural and oxidation resistance of TiN thin films, grown by reactive DC magnetron sputtering technique was studied. To evaluate crystal structure and oxidation behavior of coated samples, annealing with the different temperature in the range of 500 - 1000 °C were conducted. After annealing, the films were characterized using X-ray Diffractometer (XRD), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) and Field-Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM). The XRD resulted revealed that the formation oxidation which TiO₂ rutile phase diffraction peak appear from 600 °C and the intensity of oxide increased gradually with temperature. The aggregation of grain increased with temperature were observed from FE-SEM. The cross-sectional results showed that the thin dense oxide over layer was present at 500 °C and the oxide thickness increased gradually with temperature. Meanwhile, underneath TiN grain grew above 500 °C and become more void structure after annealing at 700 °C. The oxygen content was found at 500 °C and the evolution of Ti, N and O with different elements compositions at various annealing temperatures were investigated from EDS technique. The oxidation rate was found to depend strongly on annealing temperature. The oxidation activation energy of 44.54 kJ/mol was obtained.

Keywords: thin film, titanium nitride, oxidation resistance, reactive DC magnetron sputtering

กิตติกรรมประกาศ

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ของโครงการวิจัยเรื่อง “ผลของอุณหภูมิอบอ่อนที่มีต่อสมบัติความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธี รีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง” (Effect of Annealing Temperature on Oxidation Resistance Properties of TiN Thin Films Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering Method) ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัย จากกองทุนวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยบูรพา ประจำปีงบประมาณ 2562 (สัญญาเลขที่ 003/2562)

โครงการวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงลงได้ด้วยดี โดยความช่วยเหลือจากหลายฝ่าย ซึ่งคณะผู้วิจัยต้องขอขอบคุณไว้ ณ ที่นี้เป็นอย่างสูงได้แก่ มหาวิทยาลัยบูรพาที่ให้การสนับสนุนงบประมาณของโครงการวิจัยนี้ ทำให้คณะผู้วิจัยได้มีโอกาสเริ่มต้นดำเนินการวิจัยและประสบความสำเร็จในที่สุด คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ บุคลากร และเจ้าหน้าที่ของ งานส่งเสริมการวิจัย มหาวิทยาลัยบูรพา สำหรับความช่วยเหลือในการติดต่อประสานงาน ตลอดระยะเวลาการดำเนินงาน ท้ายที่สุดขอขอบคุณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่สนับสนุนด้านสถานที่ อุปกรณ์และเครื่องมือในการดำเนินการวิจัยด้วยดีตลอดมา

อดิศร บุรณวงศ์

สารบัญ

	หน้า
บทสรุปสำหรับผู้บริหาร (Executive Summary)	i
บทคัดย่อ	iii
ABSTRACT	iv
กิตติกรรมประกาศ	vi
สารบัญ	vii
สารบัญตาราง	ix
สารบัญภาพ	x
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตการศึกษา	3
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 การเคลือบฟิล์มบาง	4
2.2 การก่อเกิดฟิล์มบาง	5
2.3 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปีดเทอริง	7
2.4 ระบบเคลือบแบบดีซีสปีดเทอริง	9
2.5 ระบบเคลือบแบบดีซีแมกนีตรอนสปีดเทอริง	11
2.6 ไทเทเนียมไนไตรด์	12
2.7 ความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบาง	14
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	15
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง	
3.1 วัสดุและเครื่องมือ	17
3.2 เครื่องเคลือบฟิล์มบางระบบรีแอคทีฟดีซีสปีดเทอริง	18
3.3 การเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์	19
3.4 การวิเคราะห์ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์	20
3.5 แนวทางการทดลอง	21

สารบัญ

	หน้า
บทที่ 4 ผลและอภิปรายผล	
4.1 ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	23
4.2 ผลของอุณหภูมิห้องต่อความต้านทานการเกิดออกซิเดชัน	25
บทที่ 5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผล	37
5.2 ข้อเสนอแนะ	39
เอกสารอ้างอิง	40
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก ผลผลิตของโครงการ	46
ภาคผนวก ข ประวัตินักวิจัย	49

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2-1	สมบัติของ TIN ที่อุณหภูมิห้อง	13
3-1	เงื่อนไขการเคลือบเมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	21
3-2	เงื่อนไขการอบอ่อนฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์	22
4-1	ความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	25
4-2	องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	27
4-3	ค่าคงที่แลตทิซและขนาดผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ	30
4-4	ความหนาของชั้นออกไซด์และฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	32
4-5	องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ที่อบอ่อนด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ	34
4-6	ค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อบอ่อนอุณหภูมิต่าง ๆ	36

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2-1	ประเภทของกระบวนการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ	4
2-2	การก่อเกิดฟิล์มบาง	6
2-3	อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับผิววัสดุ	8
2-4	ไดอะแกรมของเครื่องเคลือบสุญญากาศแบบดีซีสปัตเตอร์ริง	9
2-5	ผลของความดันในระบบที่มีผลต่ออัตราเคลือบ ค่ายึดและกระแสไฟฟ้าในระบบสปัตเตอร์ริงของนิเกิลที่ใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโตรดที่วางห่างกัน 4.5 cm	10
2-6	การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก	11
2-7	การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่างๆ โดย a , b , c เป็นการเคลื่อนที่ของประจุในสนามแม่เหล็กอย่างเดียว ส่วน d และ e เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าร่วมกันในลักษณะต่างๆ	11
2-8	เฟสไดอะแกรมของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์	12
3-1	ไดอะแกรมของเครื่องเคลือบที่ใช้ในงานวิจัย	18
3-2	เครื่องเคลือบระบบสปัตเตอร์ริงที่ใช้เคลือบในงานวิจัย	18
4-1	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน	24
4-2	ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มที่ได้เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	26
4.3	องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่ได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	27
4.4	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิอบอ่อนต่างๆ	29
4.5	ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิอบอ่อนต่างๆ	32
4.6	ภาคตัดขวางของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิอบอ่อนต่างๆ	33
4.7	Arrhenius plot ของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิอบอ่อนต่างๆ	36

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

รัฐบาลดำเนินโครงการพัฒนาระเบียงเศรษฐกิจพิเศษภาคตะวันออก (อีอีซี) ซึ่งเป็นแผนยุทธศาสตร์ภายใต้ไทยแลนด์ 4.0 มหาลัทธิบูรพาเป็น มหาวิทยาลัยชั้นนำในภาคตะวันออกที่เน้นการวิจัยและพัฒนาองค์ความรู้เพื่อตอบสนองต่อความต้องการของกลุ่มอุตสาหกรรมในเขตเศรษฐกิจพิเศษนี้ ในวงการอุตสาหกรรมการผลิตอัญมณีและเครื่องประดับก็ได้รับประโยชน์องค์ความรู้ดังกล่าว สำหรับกระบวนการผลิตตัวเรือนเครื่องประดับจากโลหะ ประกอบไปด้วยขั้นตอนพื้นฐานต่างๆ ขั้นตอนการทำแม่พิมพ์อย่างเป็นทางการเป็นหนึ่งขั้นตอนสำคัญในกระบวนการผลิต โดยทั่วไปแม่พิมพ์จะผลิตจากการขึ้นรูปจากแม่พิมพ์โลหะ ซึ่งในการพัฒนาเทคโนโลยีในการเคลือบแม่พิมพ์เป็นส่งเสริมให้กระบวนการผลิตมีประสิทธิภาพและประสิทธิผลเพิ่มขึ้นแต่ก็ต้องใช้ต้นทุนที่สูงขึ้นด้วยเช่นกัน แต่การพัฒนาที่เกิดขึ้นในต่างประเทศ การนำเข้าเทคโนโลยีการเคลือบจึงกลายเป็นต้นทุนที่เพิ่มขึ้นของผู้ประกอบการ แต่การวิจัยและพัฒนาการเคลือบด้วยบุคลากรในประเทศจะส่งเสริมความยั่งยืนของอุตสาหกรรมได้ การเคลือบแข็งลงบนพื้นผิววัสดุในลักษณะของฟิล์มบาง (thin film) บนแม่พิมพ์ ด้วยวัสดุที่มีสมบัติเฉพาะเพื่อให้มีสมบัติทางด้านความแข็ง (hard coating) ได้รับความสนใจจากกลุ่มนักวิจัยและภาคอุตสาหกรรม เพราะสามารถยืดอายุการใช้งานแม่พิมพ์โลหะได้นานขึ้น มีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น และยังมีข้อดี คือ เป็นการเคลือบฟิล์มบางที่มีความหนาในระดับนาโนโดยมีความหนาของชั้นเคลือบน้อยมากและใช้สารเคลือบในการสร้างฟิล์มบางในปริมาณน้อยโดยเป็นการประหยัดเวลา เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งสามารถต่อยอดในระดับอุตสาหกรรมการเคลือบได้สะดวก

ฟิล์มบางที่มีความเหมาะสมสำหรับนำมาเคลือบ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและปรับปรุงสมบัติต่างๆ ให้ดียิ่งขึ้น คือ ไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) (Parameswaran, Immarigeon, & Nagy, 1992) ซึ่งฟิล์มบางทั้งหมดนี้มีโครงสร้างของวัสดุเป็นเซรามิก จึงมีความแข็งแรงของพันธะในโครงสร้างสูงมาก ส่งผลให้มี จุดหลอมเหลวสูงกว่าโลหะและพอลิเมอร์ มีความแข็งสูงจึงเหมาะกับการประยุกต์ใช้เคลือบชิ้นส่วนที่ต้องทนการสึกหรอ วัสดุขัดถู (abrasive) หรือเครื่องตัด (cutting tool) เป็นต้น จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) มีข้อดีและมีความเหมาะสมในการนำมาเป็นสารเคลือบ เนื่องจากมีความแข็งสูงประมาณ 2000-2200 HV มีความต้านทานการสึกหรอดี สัมประสิทธิ์แรงเสียดทานต่ำ มีความต้านทานการกัดกร่อนดีเยี่ยม มีความเสถียรทางเคมีสูง และมีสีสวยงาม (Kim, Park, & Lee, 2005; Shum et al., 2004) จนนำมาใช้อย่างแพร่หลายทั้งในด้านงานวิจัยและอุตสาหกรรม เช่น การเคลือบลงบนอุปกรณ์ แม่พิมพ์และการเคลือบเพื่อความสวยงาม (Hilton et al., 1987; Vaz et al., 2001)

สำหรับวิธีที่นิยมเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ในด้านงานวิจัยหรืออุตสาหกรรม คือ รีแอคทีฟ ดีซี สปีตเตอริง (reactive dc sputtering) เนื่องจากมีข้อดีประการ เช่น ให้ออกฟิล์มที่มีความบริสุทธิ์สูง ยึดติดกับวัสดุรองรับ สามารถเคลือบฟิล์มลงบนวัสดุรองรับได้หลายชนิด (Kato et al., 2011; Mori, Fukuda, & Takemura, 2011) ยังมีรายงานวิจัยที่ได้ศึกษาและรายงานผลความสัมพันธ์ของเงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางที่เคลือบจากวิธีแมกนีตรอนสปีตเตอริงต่อโครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิว ความหนาแน่น และโครงสร้างจุลภาค (Yukimura et al., 2003; Iordanov et al., 2012; Bhadur, Ghosh, Gangopadhyay, & Paul, 2012) ทั้งนี้สมบัติอย่างหนึ่งที่น่าสนใจของฟิล์มบางนี้เมื่อนำไปใช้งาน ตัด เจาะ กัด กลึง จริง คือ สมบัติต้านทานการเกิดออกซิเดชัน (oxidation resistance) เพราะระหว่างการใช้งานจริง ฟิล์มบางไทเทเนียมจะสัมผัสกับอากาศ และมีความร้อนสะสมขณะทำงานหรือ เรียกว่า ความร้อนเนื่องจากอุณหภูมิอบอ่อน (annealing temperature) สูงมากจนเกิดการออกซิเดชัน (Oxidation) ส่งผลให้มีรูพรุน แตก และทำให้หลุดล่อน (Aliaj, Syla, Oettel, & Dilo, 2016) จากประเด็นนี้ทำให้มีกลุ่มวิจัยและภาคอุตสาหกรรมสนใจมากขึ้น โดยมีงานวิจัย แสดงให้เห็นว่า อุณหภูมิอบอ่อนนั้นมีผลโดยตรงต่อลักษณะการเกิดออกซิเดชัน อีกทั้งผลการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิว และ ลักษณะจุลภาค (Aliaj, Syla, Oettel, & Dilo, 2016; Chen and Lu, 2005; Tang et al., 2015) ดังนั้นผลจากการวิจัยช่วยให้เข้าใจกระบวนการเกิดออกซิเดชันที่ขึ้นกับการแปร ค่าอุณหภูมิอบอ่อนซึ่งจะช่วยเป็นข้อมูลในการใช้งานฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์

จากรายละเอียดดังกล่าวข้างต้นผู้วิจัยจึงมีสนใจที่เน้นการศึกษาผลของอุณหภูมิอบอ่อนที่มีผลต่อสมบัติต้านทานการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยเทคนิครีแอคทีฟแมกนีตรอนสปีตเตอริง ตลอดจนผลที่มีต่อโครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิว และ โครงสร้างจุลภาค คณะผู้วิจัยเชื่อว่า ผลของงานวิจัยนี้จะเป็นแนวทางหนึ่งในการพัฒนาองค์ความรู้ ความเข้าใจ ในการเคลือบฟิล์มบาง ซึ่งสามารถใช้เป็นข้อมูลเบื้องต้น ตลอดจนนำความรู้ทางด้านความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์สำหรับในการนำไปใช้เป็น องค์ความรู้พื้นฐาน ต่อยอดสำหรับการประยุกต์ใช้ และสามารถต่อยอดกระบวนการเคลือบฟิล์มบางแข็งในภาคอุตสาหกรรมในเขตระยองเศรษฐกิจพิเศษให้มีคุณภาพที่ดีขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟ แมกนีตรอน สปีตเตอริง
2. เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิอบอ่อนที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้

1.3 ขอบเขตการศึกษา

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของเวลาในการเคลือบเงาไฮดรอกซีต่างๆ ต่อโครงสร้างและสมบัติความต้านทานการกัดกร่อนของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยเทคนิค รีแอคทีฟ แมกนีตรอน สปีตเตอริง ซึ่งเคลือบบนวัสดุรองรับ (substrate) 2 ชนิด คือ กระจก (สำหรับศึกษาสมบัติทางกายภาพ) และแผ่นซิลิกอน (สำหรับศึกษาโครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาค และสมบัติต้านทานการเกิดออกซิเดชัน) ตัวแปรที่ศึกษาคือ อุณหภูมิอบอ่อน ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางที่จะศึกษาคือ โครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาค และทดสอบความต้านทานการกัดกร่อน ด้วยเทคนิค XRD, FE-SEM และ EDX ตามลำดับ

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

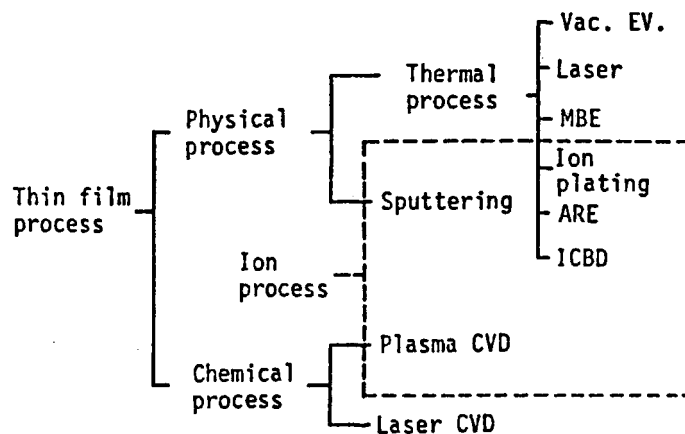
2.1 การเคลือบฟิล์มบาง

การเคลือบในสุญญากาศหรือการเคลือบฟิล์มบาง คือ การเรียงตัว (Fabricated) โดยการตกเคลือบ (Deposition) ของสารเคลือบในลักษณะอะตอมเดี่ยวบนวัสดุรองรับ (Substrate) จนเกิดเป็นชั้นของฟิล์มที่บางในระดับนาโนเมตร ทั้งนี้ “ฟิล์มบาง (Thin Film) หมายถึง ชั้นของอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมที่จับรวมกันเป็นชั้นบาง ๆ” ปัจจุบันมีการนำฟิล์มบางมาประยุกต์ใช้ในงานด้านต่าง ๆ มากมาย โดยพื้นฐานแล้วกระบวนการเคลือบฟิล์มบางมีขั้นตอนสำคัญ 3 ขั้นตอน (Smith, 1995) ดังนี้คือ

1. การสร้างสารเคลือบ (Source) ทั้งนี้สารเคลือบอาจอยู่ในรูปของ ของแข็ง ของเหลว ไอ หรือแก๊ส แต่สารเคลือบขณะทำการเคลือบนั้นจำเป็นต้องอยู่ในรูปของไอ ซึ่งวิธีการที่ทำให้สารเคลือบกลายเป็นไอระเหยสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การให้ความร้อนหรือการระดมยิงด้วยอนุภาคที่มีพลังงานสูง เป็นต้น

2. การเคลื่อนย้ายสารเคลือบมายังวัสดุรองรับ (Transport) ในภาวะสุญญากาศไอระเหยของสารเคลือบอาจจะมีการเคลื่อนที่เป็นเส้นตรง ไปยังวัสดุรองรับ หรืออาจจะเคลื่อนที่เป็นลักษณะของไหล ซึ่งจะทำให้ไอระเหยของสารเคลือบมีการชนกับอนุภาคอื่นภายในภาชนะสุญญากาศ นอกจากนี้ไอระเหยอาจจะเคลื่อนที่ไปยังวัสดุรองรับในลักษณะของพลาสมาก็ได้

3. การสะสมพอกพูน (Deposition) เป็นขั้นตอนการพอกพูนของสารเคลือบและโตขึ้นจนกลายเป็นชั้นของฟิล์มบางบนวัสดุรองรับ ขั้นตอนนี้จะขึ้นกับเงื่อนไขของวัสดุรองรับหรือการทำปฏิกิริยาของสารเคลือบกับวัสดุรองรับ ความสะอาดของผิววัสดุรองรับ ตลอดจนพลังงานที่ใช้ในการเคลือบ



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

การเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ แบ่งเป็น 2 กลุ่ม (Wasa & Hayakawa, 1992) (ภาพที่ 2-1) ได้แก่

1. การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการทางเคมี (Chemical Process) เป็นการเคลือบที่อาศัยการแตกตัวของสารเคมีในสภาพของแก๊สแล้วเกิดปฏิกิริยาเคมีกลายเป็นสารใหม่ (New Species) ตกเคลือบบนวัสดุรองรับ เช่น วิธี Plasma CVD และ วิธี Laser CVD เป็นต้น

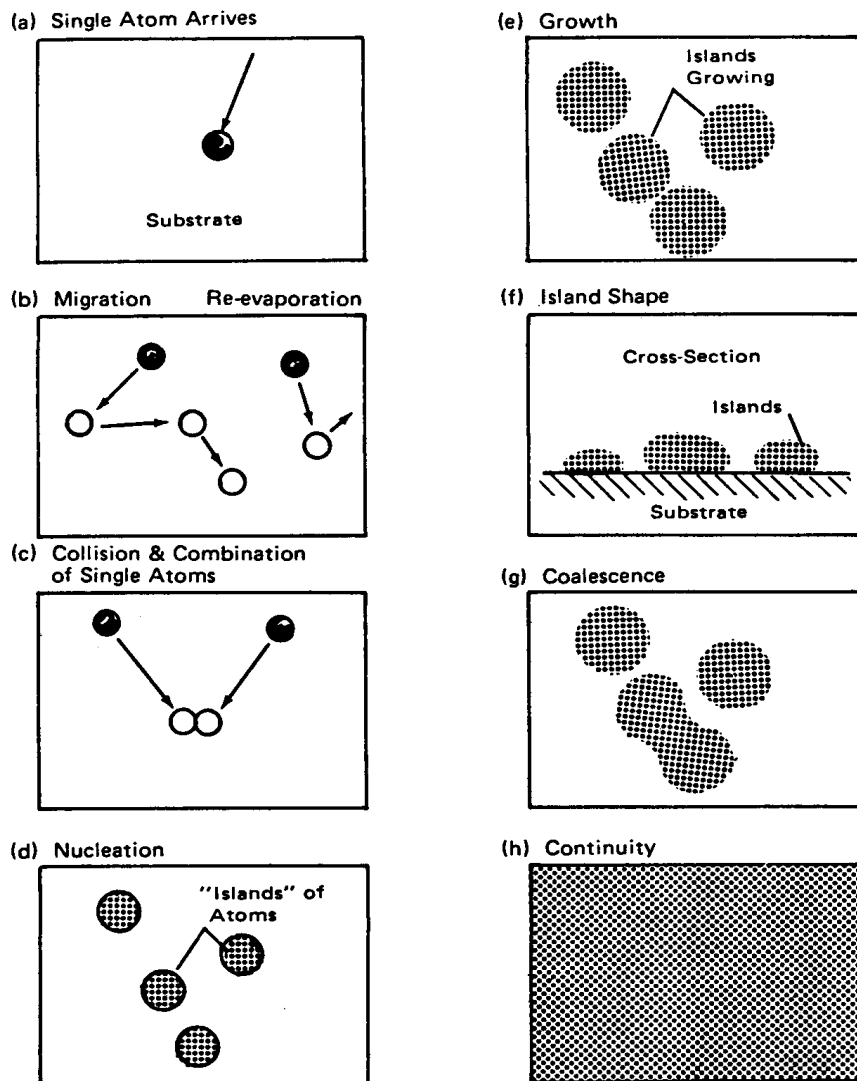
2. การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์ (Physical Process) เป็นการเคลือบที่อาศัยการทำให้อะตอมของสารเคลือบหลุดออกจากผิวแล้วฟุ้งกระจายหรือวิ่งเข้าไปจับและยึดติดกับผิวของวัสดุรองรับ เช่น วิธีระเหยสาร (Evaporation) และ วิธีสปัตเตอร์ริง (Sputtering) เป็นต้น

2.2 การก่อเกิดฟิล์มบาง

การเกิดฟิล์มบางจากกระบวนการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ Chapman (1980) ได้อธิบายไว้ดังนี้ เมื่อสารเคลือบจากแหล่งกำเนิดสารเคลือบเคลื่อนที่มาถึงวัสดุรองรับ สารเคลือบที่กระทบผิววัสดุรองรับส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของอะตอมหรือโมเลกุล (ภาพที่ 2-2 (a)) โดยพลังงานพันธะ (Bonding Energy) ระหว่างอะตอมของสารเคลือบกับวัสดุรองรับและอุณหภูมิของวัสดุรองรับ จะเป็นตัวกำหนดความสามารถในการแพร่ (Diffusion) ของสารเคลือบบนผิววัสดุรองรับ อะตอมของสารเคลือบจะตกกระทบผิววัสดุรองรับในตำแหน่งที่เรียกว่าตำแหน่งการดูดซับ (Adsorption Site) ทำให้เกิดการเกาะติดหรือถ้ามีพลังงานมากพอก็อาจกระโดดข้ามกำแพงพลังงานไปยังบริเวณที่อยู่ติดกันหรือหลุดออกจากตำแหน่งนั้นไป (ภาพที่ 2-2 (b)) ในช่วงเวลาหนึ่งอะตอมสารเคลือบอาจเกิดการระเหยกลับและเกิดการรวมตัวกันระหว่างอะตอมที่มีการแพร่ด้วยกัน เมื่ออะตอมของสารเคลือบรวมตัวกันอาจเกิดเป็นอะตอมคู่ (ภาพที่ 2-2 (c)) ซึ่งมีความเสถียรมากกว่าอะตอมเดี่ยว (Single Atom) ซึ่งการรวมตัวกันของอะตอมนั้นจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอะตอมเดี่ยวและอัตราเคลือบ (Deposition Rate) อะตอมคู่อาจรวมตัวกับอะตอมเดี่ยวอื่นแล้วกลายเป็นสามอะตอม (Triplets) หรือสี่อะตอม (Quadruplets) หรืออื่น ๆ ลักษณะเช่นนี้เรียกว่า สภาวะการเกิดนิวเคลียส (ภาพที่ 2-2 (d)) ทำให้ได้กลุ่มอะตอมกึ่งเสถียร (Quasi-Stable Islands) จากนั้นกลุ่มอะตอมจะเริ่มโตขึ้นเรียกว่า การโตเป็นกลุ่มก้อน (Island Growth) ขนาดของกลุ่มอะตอมจะใหญ่ขึ้น โดยมีจำนวนอะตอมเท่าเดิม หรือเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (ภาพที่ 2-2 (e) และ 2-2 (f)) การโตของกลุ่มอะตอมนี้เกิดขึ้นเรื่อย ๆ จนกระทั่งขอบของแต่ละกลุ่มอะตอมชนกัน เรียกว่า การรวมกันเป็นก้อนของกลุ่มอะตอม (Agglomeration หรือ Coalescence) (ภาพที่ 2-2 (g)) จากการศึกษาด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscopy (TEM) พบว่าขณะที่กลุ่มอะตอมรวมกันเป็นก้อนอะตอมจะมีพฤติกรรมคล้ายของเหลว (Liquid-Like Behaviour) และมีการจัดเรียงทิศทางในเชิงผลึกวิทยา (Crystallographic Orientation) ด้วย การรวมกันเป็นก้อนของกลุ่มอะตอมจะเกิดขึ้นจนกระทั่งเชื่อมต่อกันอย่างต่อเนื่อง (ภาพที่ 2-2 (h)) การเชื่อมต่อกันอย่างต่อเนื่องจะเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์เมื่อฟิล์มมีความหนาโดยเฉลี่ยประมาณ 0.04 - 0.05 μm ลักษณะผิวของฟิล์มบางขณะเกิดการรวมกลุ่มอะตอมจะคล้ายเนินเขาและหุบเขา เมื่อพิจารณาการเกิดฟิล์มในสภาวะที่เป็นกลุ่มอะตอม (Island) พบว่าอาจเป็นกลุ่มของผลึกเดี่ยวหรือกลุ่มของผลึกคู่หรือมากกว่านั้น ซึ่งกลุ่มอะตอมเหล่านี้จะตกเคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นวัสดุหลาย

ผลึก ทิศทางการจัดเรียงตัว (Orientation) ของแต่ละกลุ่มอะตอมนั้นจะเป็นแบบสุ่ม (Random) ทำให้ได้ฟิล์มบางที่มีโครงสร้างเป็นหลายผลึกด้วย แต่ถ้ากลุ่มอะตอมเหล่านั้นตกเคลือบบนวัสดุรองรับที่เป็นผลึกเดียว การจัดเรียงตัวของฟิล์มก็จะมีลักษณะเป็นผลึกเดียว และเรียกการเกิดฟิล์มแบบผลึกเดียวประเภทนี้ว่า เอพิแทกซี (Epitaxy)

ถ้าอะตอมที่ผิวของวัสดุรองรับมีพลังงานเพียงพอ อะตอมเหล่านั้นจะเคลื่อนที่เพื่อเลือกเข้าไปอยู่ในตำแหน่งที่มีพลังงานต่ำกว่าเสมอ ทั้งนี้ความสามารถในการเคลื่อนที่ (Mobility) ของอะตอมจะเพิ่มขึ้น ถ้าอุณหภูมิที่ผิววัสดุรองรับสูงขึ้น นอกจากนี้การลดอัตราเคลื่อนที่ยังสามารถช่วยให้การโตของผลึกเกิดได้ดียิ่งขึ้น เพราะอะตอมมีเวลาในการโตมากพอ ดังนั้นถ้าอุณหภูมิของวัสดุรองรับสูงและมีอัตราเคลื่อนที่ต่ำจะได้ฟิล์มที่มีขนาดของเกรนใหญ่ขึ้น มีข้อบกพร่องในเกรนน้อยลง และได้ฟิล์มที่มีความหนาเหมาะสมสำหรับการเชื่อมต่อกันอย่างสมบูรณ์ ในทางกลับกันถ้าอุณหภูมิวัสดุรองรับต่ำแต่อัตราเคลื่อนที่สูงก็จะให้ผลลักษณะเดียวกัน



ภาพที่ 2-2 การก่อเกิดฟิล์มบาง (Chapman, 1980)

2.3 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริง

การเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริงเป็นการพอกพูนของสารเคลือบจากกระบวนการสปัตเตอริง โดยการเคลือบเกิดขึ้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริงวิ่งเข้าชนวัสดุรองรับและพอกพูนโตเป็นฟิล์มบาง กระบวนการสปัตเตอริงคือการทำให้อะตอมหลุดจากผิวของวัสดุโดยการชนของอนุภาคพลังงานสูงแล้วมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิวสารเคลือบ โดยอนุภาคที่เข้าชนมีพลังงานสูง ดังนั้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบวิ่งกระทบวัสดุรองรับจะฝังลงในเนื้อวัสดุทำให้การยึดเกาะดีมาก (Chapman, 1980)

เมื่อผิวหน้าของวัสดุถูกกระทบด้วยอนุภาคพลังงานสูงจะทำให้เกิดการสีกกร่อนและมีอนุภาคที่ผิวหน้าของวัสดุหลุดออกมา เนื่องจากการชนของอนุภาคพลังงานสูงกับอนุภาคที่ผิวหน้า ปรากฏการณ์ที่อนุภาคผิวหน้าวัสดุหลุดออกมานี้เรียกว่า สปัตเตอริง (Sputter) หรือสปัตเตอริง (Sputtering) กระบวนการ สปัตเตอริงนี้ถูกค้นพบครั้งแรกเมื่อ 100 กว่าปีที่ผ่านมามีโดย grove ซึ่งในขณะนั้นสปัตเตอริงเป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดความเสียหายกับคาโทดและกริดในหลอดดิสชาร์จแต่ปัจจุบันมีการนำมาประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางเช่น การทำความสะอาดผิวหน้า (Surface Cleaning) การกัดเซาะ (Etching) การวิเคราะห์ชั้นผิวหน้าของวัสดุ (Surface Layer Analysis) และการเคลือบฟิล์มบาง

สำหรับแนวคิดเบื้องต้นเกี่ยวกับกระบวนการสปัตเตอริง (ภาพที่ 2-3) อธิบายได้ดังนี้

1. อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ เมื่อวิ่งชนผิวหน้าวัสดุจะเกิดปรากฏการณ์ดังนี้

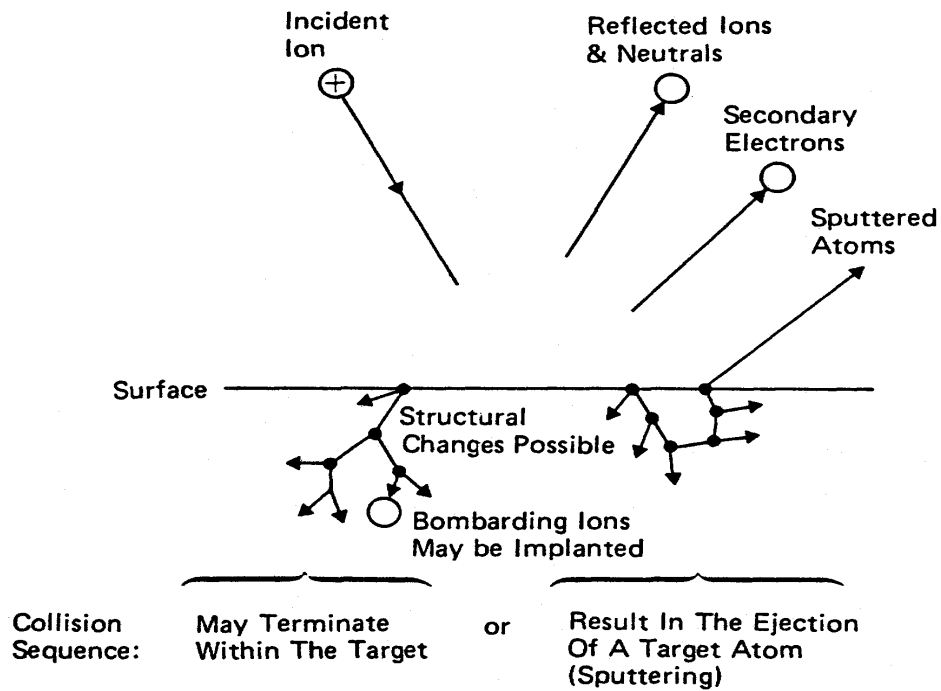
1.1 การสะท้อนที่ผิวหน้าของไอออน (Reflected Ion and Neutral) ไอออนอาจสะท้อนกลับจากผิวหน้าซึ่งส่วนใหญ่จะสะท้อนออกมาในรูปของอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้าอันเกิดจากการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ผิวเป้าสารเคลือบ

1.2 การปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สอง (Secondary Electron Emission) จากการชนของไอออนอาจทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองจากเป้าสารเคลือบถ้าไอออนนั้นมีพลังงานสูงพอ

1.3 การฝังตัวของไอออน (Ion Implantation) ไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบนั้นอาจฝังตัวลงในสารเคลือบ โดยความลึกของการฝังตัวจะแปรผันโดยตรงกับพลังงานไอออน ซึ่งมีค่า 10 อังสตรอม/ พลังงานไอออน 1 keV สำหรับไอออนของแก๊สอาร์กอนที่ฝังตัวในทองแดง

1.4 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผิวหน้าเป้าสารเคลือบ (Target Material Structural Rearrangements) การชนของไอออนบนผิวสารเคลือบทำให้เกิดการเรียงตัวของอะตอมที่ผิวสารเคลือบใหม่และเกิดความบกพร่องของผลึก (Lattice Defect) โดยเรียกการจัดตัวใหม่ของโครงสร้างผิวหน้านี้อันว่า Altered Surface Layer

1.5 การสปัตเตอริง (Sputter) การชนของไอออนอาจทำให้เกิดกระบวนการชนกัน แบบต่อเนื่องระหว่างอะตอมของเป้าอันทำให้เกิดการปลดปล่อยอะตอมจากเป้าสารเคลือบซึ่งเรียกว่ากระบวนการสปัตเตอริง



ภาพที่ 2-3 อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับผิววัสดุ (Chapman, 1980)

2. กระบวนการสปัตเตอริง เป็นกระบวนการที่อะตอมผิวหน้าของวัสดุถูกทำให้หลุดออกมาด้วยการชนของอนุภาคพลังงานสูง โดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิววัสดุดังกล่าว กระบวนการนี้อ่อนภาคที่วิ่งเข้าชนอาจเป็นกลางทางไฟฟ้าหรือมีประจุก็ได้ ดังนั้นสิ่งที่จำเป็นในกระบวนการสปัตเตอริง คือ

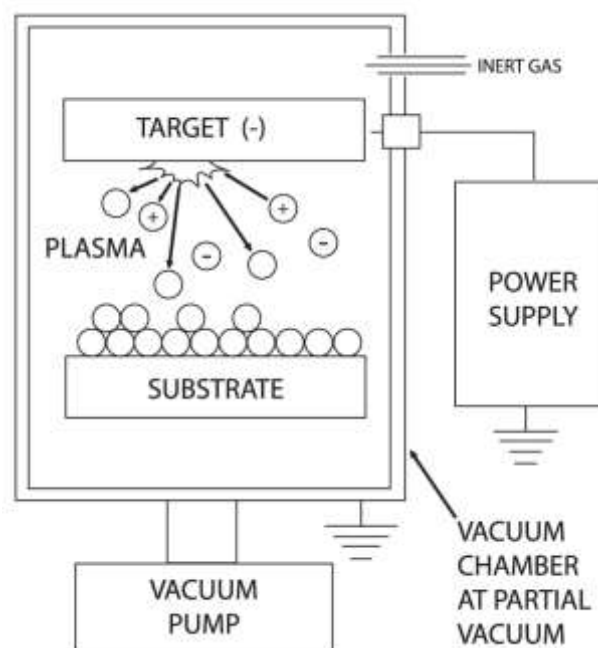
2.1 เป้าสารเคลือบ ทำหน้าที่เป็นเป้าให้อนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนจนมีการปลดปล่อยอะตอมของสารเคลือบลงเคลือบบนวัสดุรองรับ

2.2 อนุภาคพลังงานสูง ซึ่งวิ่งชนเป้าสารเคลือบ แล้วทำให้อะตอมของเป้าสารเคลือบหลุดออกมาปกติอนุภาคพลังงานสูงนี้อาจเป็นกลางทางไฟฟ้า เช่น นิวตรอน หรืออะตอมของธาตุต่าง ๆ โดยการเร่งไอออนของแก๊สในสนามไฟฟ้าเป็นอนุภาควิ่งชนเป้าสารเคลือบซึ่งให้อัตราการปลดปล่อยเป้าสารเคลือบสูงเพียงพอกับความต้องการ

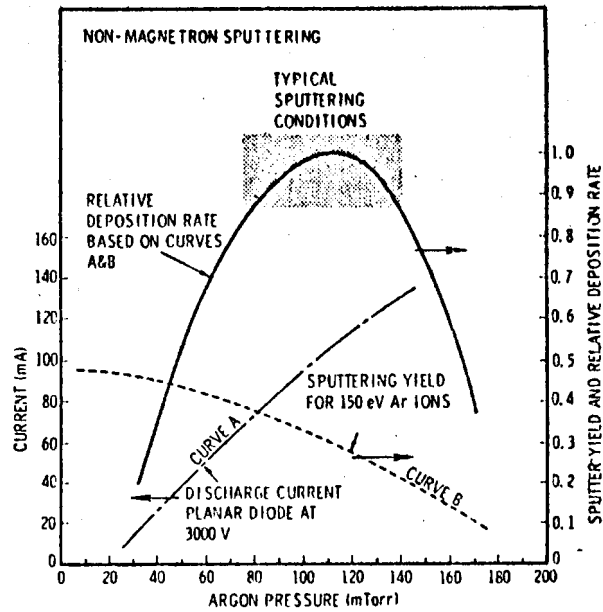
2.3 การผลิตอนุภาคพลังงานสูง อนุภาคพลังงานสูงในระบบสปัตเตอริงนี้จะต้องถูกผลิตขึ้นอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้กระบวนการเคลือบเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องจนได้ความหนาฟิล์มบางตามต้องการ ซึ่งทำได้หลายวิธี เช่น ใช้ลำอนุภาคจากป็นไอออนที่มีปริมาณการผลิตไอออนในอัตราสูง หรือจากกระบวนการโกลว์ดิสชาร์จ เนื่องจากป็นไอออนมีราคาค่อนข้างสูงและให้อิออนในพื้นที่แคบ กระบวนการสปัตเตอริงทั่วไปในระดับอุตสาหกรรมจึงนิยมใช้กระบวนการโกลว์ดิสชาร์จในการผลิตอนุภาคพลังงานสูง

2.4 ระบบเคลือบแบบดีซีสปัตเตอริง

ภาพที่ 2-4 แสดงระบบเคลือบแบบดีซีสปัตเตอริง (Bunshah, 1994; Smith, 1995) ประกอบด้วยคาโทด คือ แผ่นเป้าสารเคลือบและแอโนด คือที่วางวัสดุรองรับหรือชิ้นงานที่ต้องการเคลือบ ปกติจะห่างประมาณ 4 cm - 10 cm เพื่อป้องกันการสูญเสียอะตอมสารเคลือบที่ผนังของภาชนะสุญญากาศ ทั้งนี้โดยทั่วไปแล้ว ระยะดาร์คสเปซ อยู่ระหว่าง 1 cm - 4 cm โดยแอโนดจะอยู่บริเวณเนกาทีฟโพล์ ส่วนอุปกรณ์ทำงานจะอยู่ในช่วงแอมบอร์มอลโกลด์ิสชาร์จ แก๊สที่ใช้เป็นแก๊สเฉื่อยซึ่งให้ยึดสูงและไม่ทำปฏิกิริยากับสารเคลือบ (ปกติใช้แก๊สอาร์กอน) ขณะเกิดโกลด์ิสชาร์จ กระบวนการไอออไนเซชันจะรักษาสภาพโกลด์ิสชาร์จไว้ตราบที่ระยะดาร์คสเปซไม่มาก กว่าระยะระหว่างคาโทดและแอโนด เมื่อความดันลดลงหรือแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดสูงขึ้น ระยะปลดการชนของอิเล็กตรอนจะสูงขึ้น ทำให้ระยะดาร์คสเปซขยายตัวออกและแหล่งผลิตไอออนในระบบมีปริมาณน้อยกระแสดลดลงและอะตอมที่ถูกสปัตเตอริงมีปริมาณลดลงตามปริมาณของไอออนและกระแสไฟฟ้าในระบบที่ความดันต่ำกว่า 10^{-2} mbar ระยะดาร์คสเปซจะยาวกว่าระยะระหว่างอิเล็กโตรดและกระแสไฟฟาลดลงเป็นศูนย์ ทำให้การผลิตไอออนสิ้นสุดลงและไม่มีอะตอมหลุดออกจากเป้าสารเคลือบเนื่องจากการสปัตเตอริงอีก



ภาพที่ 2-4 ไดอะแกรมของเครื่องเคลือบสุญญากาศแบบดีซีสปัตเตอริง



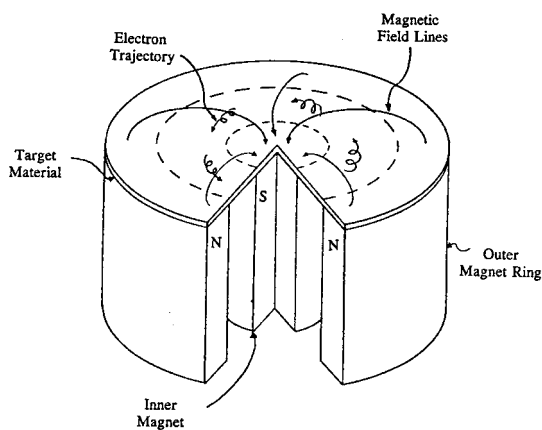
ภาพที่ 2-5 ผลของความดันในระบบที่มีผลต่ออัตราเคลือบ ค่ายิลด์และกระแสไฟฟ้าในระบบสปัตเตอร์ของนิเกิลที่ใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโตรดที่วางห่างกัน 4.5 cm (Vossen & Kerns, 1978)

ขณะที่ความดันสูงขึ้นระยะคาร์คสเปจจะหดสั้นลงบริเวณการผลิตไอออนมีปริมาตรสูงขึ้นกระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรเพิ่มขึ้นและกระบวนการสปัตเตอร์จึงเกิดขึ้นในอัตราสูงตามความดัน ดังแสดงในภาพที่ 2-5 เส้นกราฟ A ขณะที่ความดันภายในระบบสูงขึ้นระยะปลอดการชนระหว่างโมเลกุลของแก๊สมีค่าลดลง อะตอมสารเคลือบที่หลุดออกจากเป้าจะส่งผ่านเคลือบบนวัสดุรองรับได้ยากจากการชนกับโมเลกุลของแก๊สและสะท้อนกลับสู่เป้าสารเคลือบหรือสูญเสียสู่ผนังภาชนะสุญญากาศทำให้ค่าของยิลด์จากการสปัตเตอร์มีค่าลดลง แต่เมื่อความดันสูงขึ้น ดังภาพที่ 2-5 เส้นกราฟ B ผลรวมระหว่างยิลด์และกระแสไอออนจะทำให้อัตราการเคลือบมีค่าสูงสุดที่ความดันค่าหนึ่งทั้งนี้พบว่าการสปัตเตอร์นิเกิลเมื่อใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโตรดที่วางห่างกัน 4.5 cm ในแก๊สอาร์กอน การเคลือบจะหยุดที่ความดันมีค่าต่ำกว่า 2.6×10^{-4} mbar และที่ความดันสูงกว่า 1.6×10^{-5} mbar โดยอัตราเคลือบจะมีค่าสูงสุดและลดลงเมื่อความดันสูงเกินค่านี้ ดังนั้นบริเวณที่เหมาะสมกับกระบวนการสปัตเตอร์คือบริเวณที่ให้ อัตราเคลือบสูงและประสิทธิภาพที่ดีที่สุด จากภาพที่ 2-10 พบว่าความดันที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบ คือ 1.0×10^{-5} mbar ความหนาแน่นกระแสประมาณ 1.0 mA/cm^2 ด้วยอัตราเคลือบ $0.036 \text{ } \mu\text{m/min}$ ซึ่งค่อนข้างต่ำในขณะที่ใช้แรงดันไฟฟ้าค่อนข้างสูง (Vossen & Kerns, 1978)

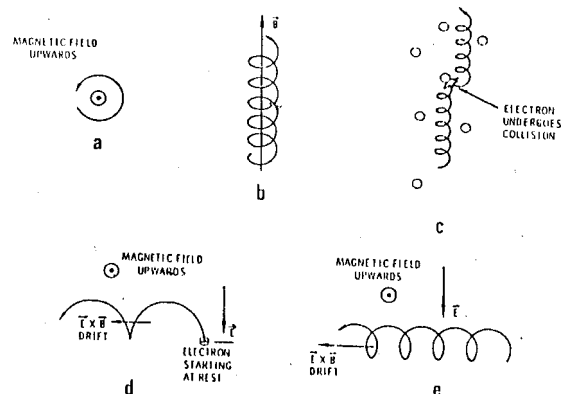
2.5 ระบบเคลือบแบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

อัตราการเกิดสปัตเตอริงนั้นจะขึ้นกับผลคูณระหว่างอีลด์และปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบ ดังนั้นการเพิ่มอัตราการสปัตเตอริงนั้นนอกจากจะทำได้โดยการเพิ่มอีลด์แล้วยังทำได้โดยการเพิ่มปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบ ซึ่งในระบบดีซีสปัตเตอริง ปกตินั้น ทำได้เพียงการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรด หรือเพิ่มความดัน ซึ่งจะมีขีดจำกัดสูงสุดที่ ความหนาแน่นกระแสประมาณ 1 mA/cm^2 และความดันประมาณ $1.33 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ นอกจากนี้ยังพบว่าในระบบ ดีซี สปัตเตอริง ทั่วไปอะตอมของแก๊สที่จะเกิดการไอออไนซ์มีค่าน้อยกว่า 1% นอกจากนี้ยังมีข้อเสียเมื่อความดันสูงจะทำให้ปริมาณแก๊สที่แทรกตัวในฟิล์มบางที่ได้มีค่าสูงด้วย (Bunshan, 1994)

ต่อมามีการพัฒนาาระบบใหม่คือ ระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง (Bunshan, 1994; Smith, 1995) ซึ่งเป็นการใช้สนามแม่เหล็กช่วย โดยจ่ายสนามแม่เหล็กให้มีทิศทางกับผิวหน้าเป้าสารเคลือบและมีทิศตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าซึ่งจะช่วยเพิ่มระยะทางเดินของอิเล็กตรอนให้ยาวขึ้น โดยอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้ง (ภาพที่ 2-6) ทำให้การไอออไนซ์เนื่องจากการชนระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมแก๊สเฉื่อยมีค่าสูงขึ้นซึ่งจะทำให้อัตราการสปัตเตอริงสูงขึ้นด้วย



ภาพที่ 2-6 การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก (Bunshah, 1994)

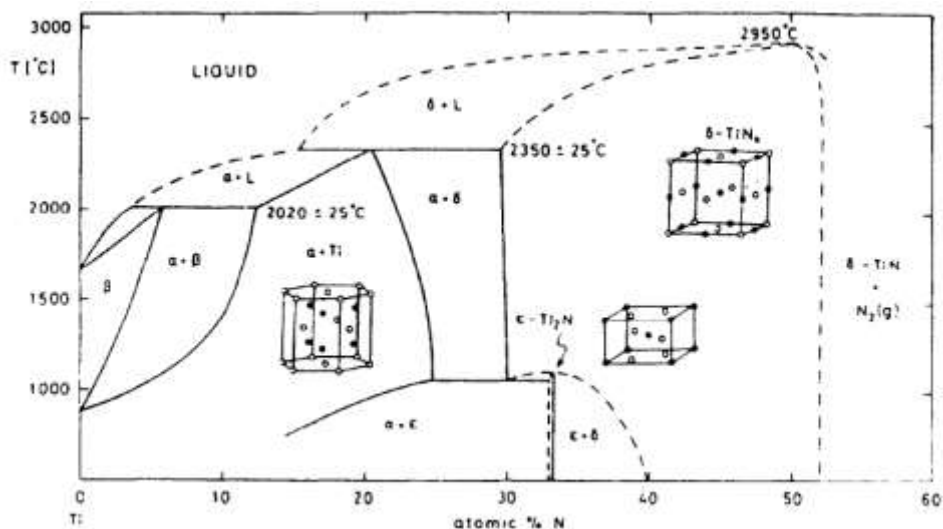


ภาพที่ 2-7 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่างๆ โดย a , b , c เป็นการเคลื่อนที่ของประจุในสนามแม่เหล็กอย่างเดียว ส่วน d และ e เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าร่วมกันในลักษณะต่างๆ (Bunshah, 1994)

2.6 ไทเทเนียมไนไตรด์

ไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) เป็นสารประกอบชนิดหนึ่งระหว่างธาตุไทเทเนียม (Ti) ซึ่งเป็นโลหะทรานซิชัน ในหมู่ 4 (IVB) กับธาตุไนโตรเจน (N) สารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์นั้นถูกพบว่ามีสมบัติที่น่าสนใจหลายประการเนื่องจากสามารถแสดงลักษณะเฉพาะของความเป็นสารประกอบโคเวเลนต์และความเป็นโลหะออกมา เช่น ความเป็นสารประกอบโคเวเลนต์จะทำให้สารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ มีความแข็งและจุดเดือดจุดหลอมเหลวสูง ทนต่อการขีดสีและการกัดกร่อน ส่วนความเป็นโลหะนั้นทำให้สามารถนำไฟฟ้าได้ดี มีความมันวาว และถ้าสัดส่วนระหว่างไทเทเนียมและไนโตรเจนเป็น 1:1 สารประกอบนี้จะแสดงสมบัติที่น่าสนใจอีกอย่างหนึ่งออกมาคือมีสีทอง เนื่องจากมีความสามารถในการสะท้อนแสงที่มีสเปคตรัมในบริเวณย่านแสงสีแดงได้ดีกว่าในย่านแสงสีม่วง (Roquiny, Bodart, & Terwagne, 1999) จากสมบัติดังกล่าวทำให้มีการนำสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์มาประยุกต์ใช้เคลือบเป็นฟิล์มบางบนชิ้นงานเพื่อเพิ่มความแข็งแรง เพื่อยืดอายุการใช้งาน ประยุกต์ใช้เป็นชั้นป้องกันการแพร่ (diffusion barriers) ในอุตสาหกรรมไมโครอิเล็กทรอนิกส์ รวมถึงโซลาร์เซลล์ (Smith, Ben-David, & Swift, 2001) หรือใช้เคลือบเครื่องประดับ เป็นต้น

จากแผนภาพเฟสไดอะแกรม (Phase Diagram) ของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ ดังแสดงในรูปที่ 2-24 พบว่าไทเทเนียมไนไตรด์จะมีโครงสร้างผลึกอย่างน้อย 3 รูปแบบ ได้แก่ โครงสร้างแบบเฮกซะโกนัล (Hexagonal) โครงสร้างลูกบาศก์แบบร็อกซอลต์ (rock salt) และโครงสร้างแบบเตตระโกนัล (Tetragonal) ซึ่งความแตกต่างกันในโครงสร้างผลึกทั้ง 3 รูปแบบเกิดจากปริมาณการเจือปนของไนโตรเจนเช่น ในเฟส α -Ti ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนัลจะมีปริมาณไนโตรเจนเจือปนอยู่ไม่เกิน 15% ส่วนเฟส δ -TiN ที่มีโครงสร้างลูกบาศก์แบบร็อกซอลต์จะมีอัตราส่วนของไนโตรเจนต่อไทเทเนียมระหว่าง 0.5 ถึง 1.1 หรือในเฟส ϵ -Ti₂N ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนัลจะมีปริมาณไนโตรเจนเจือปนอยู่ประมาณ 33-34% (Jing, Tao, & Li, 1995) และนอกจากนี้ยังพบว่าความแตกต่างทางโครงสร้างนี้ยังส่งผลให้เกิด ความแตกต่างในสมบัติทางไฟฟ้า และ สมบัติทางกลของสารด้วย ดังแสดงในตารางที่ 2-1



ภาพที่ 2-8 เฟสไดอะแกรมของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ (Vaz et al., 2001)

ตารางที่ 2-1 สมบัติของ TiN ที่อุณหภูมิห้อง (Pierson, 1996; Toth, 1971; Jeyachandran et al., 2007)

Property	TiN
Structure	Fcc(NaCl)
Space Group	Fm3m
Range of Composition	TiN _{0.6-1.1}
Color	Gilden
Density	5.40 g/cm ³
Melting Point	2950°C
Specific Heat	37.0 J/mol.K
Thermal conductivity	30 Watt/m.K
Thermal expansion	9.36x10 ⁻⁶ /K
Electrical Resistivity (bulk)	20 ±10 μΩ.cm
Hall Constant	-6.7x10 ¹¹ m ³ /C
Vickers Hardness	21-24 Gpa
Young Modulus	590 Gpa
Modulus of elasticity	612 Gpa

2.7 ความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบาง

สำหรับกลไกการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางที่มีโครงสร้างระดับนาโน เกิดเมื่อฟิล์มบางไทเทเนียม ไนไตรด์ สัมผัสกับอากาศที่อุณหภูมิสูงในระหว่างการใช้งาน ออกซิเจนที่อยู่ในบรรยากาศรอบ ๆ แพร่ผ่านรอยต่อระหว่างเกรนเข้าไปภายในฟิล์มบาง จากนั้นออกซิเจนจะไปฟอร์มตัวกับไทเทเนียมในโครงสร้างของไทเทเนียม ไนไตรด์ แล้วเกิดเป็นชั้นฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์บนพื้นผิวของชั้นฟิล์มบางไทเทเนียม ไนไตรด์ (Lin et al., 2012) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ฟอร์มตัวมีโครงสร้างผลึกอยู่สามรูปแบบคือ โครงสร้าง อนุาเทส โครงสร้างรูไทล์และโครงสร้างบรูไคท์ โครงสร้างอนุาเทสเปลี่ยนเป็นโครงสร้างรูไทล์เมื่ออุณหภูมิระหว่างการใช้งานสูงกว่า 600 °C (Wittmer et al., 1981) จึงมีงานวิจัยที่ศึกษากลไกและความต้านทานพฤติกรรมเกิดออกซิเดชัน โดยพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และคำนวณค่าอัตราการเกิดออกซิเดชัน พลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชัน เมื่อแปรค่าอุณหภูมิในการอบอ่อนให้กับฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์หลังจากการเคลือบเพื่อศึกษาความต้านทานการเกิดออกซิเดชัน (Chim et al., 2006, Huang et al., 2006, Aliaj et al., 2016)

สำหรับความต้านทานการเกิดออกซิเดชัน จะพิจารณาจากค่าอัตราการเกิดออกซิเดชัน ที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิต่าง ๆ ($k_p(T)$) ตามทฤษฎีของ Wagner's parabolic oxidation theory (Qi et al., 2013) ดังนี้

$$k_p(T) = \frac{d^2}{4t} \quad (1)$$

โดยที่ $k_p(T)$ คือ อัตราการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิในการอบอ่อนต่าง ๆ (cm^2/s)
 d คือ ความหนาของชั้นออกไซด์ที่วัดจากภาคตัดขวางของฟิล์มบาง (cm)
 t คือ เวลาในการอบอ่อน (s)

สำหรับค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชัน (E_a) จะสัมพันธ์กับค่า $k_p(T)$ ที่ได้จากสมการที่ 1 ตามสมการของ Arrhenius (Chen & Lu, 2006) ดังแสดงในสมการที่ 2 โดยคำนวณจากค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชัน จากความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k_p(T)$ กับ $(1000/T)$ ซึ่งปรับจากสมการที่ 2

$$k_p(T) = k_{p0} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

โดยที่ k_{p0} คือ pre-exponential factor (cm^2/s)
 R คือ ค่าคงที่แก๊ส ($8.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 E_a คือ พลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชัน (kJ/mol)
 T คือ อุณหภูมิในการอบอ่อน (K)

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Yukimura et.al. (2003) ได้ศึกษาผลของความดันที่มีต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่เตรียมโดยวิธี Plasma Based Ion Implantation & Deposition (PBII&D) ที่อัตราเคลือบสูง (high deposition rate) โดยที่พลาสมาจากการอาร์ค (Arc) ในก๊าซไนโตรเจนของคาโทด (Cathod) ที่ทำจากไทเทเนียม ตัวแปรที่ศึกษาคือความดันของก๊าซไนโตรเจน ผลการศึกษาพบว่า สีทองและระนาบผลึก (200) (Preferred (200) Orientation) ของฟิล์มบางเกิดขึ้นที่ความดันก๊าซไนโตรเจนระหว่าง 5.6 ถึง 8.5 Pa นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์มมีความเป็นผลึกสูง (high crystallinity) และมีความแข็งจุลภาค (Microhardness) สูงอีกด้วย

Chen & Lu (2005) ได้ศึกษาพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธี cathodic arc plasma ลงบน แผ่น silicon ฟิล์มศึกษาด้วยใช้เทคนิค XRD, Raman scattering spectroscopy และ FE-SEM ฟิล์มที่เคลือบแล้วนำไปอบอ่อนในอากาศในช่วงอุณหภูมิ 500 – 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากเทคนิค XRD พบไทเทเนียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 °C แสดงว่าฟิล์มที่เคลือบได้เกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมินี้ โดยโครงสร้างรูไทล์จะเพิ่มขึ้นไปตามอุณหภูมิอบอ่อน ซึ่งที่อุณหภูมิ 700 °C ขึ้นไป ฟิล์มแสดงโครงสร้างรูไทล์ทั้งหมด จากเทคนิค Raman scattering spectroscopy พบโครงสร้างรูไทล์ที่อุณหภูมิ 500 °C ขึ้นไป และจากเทคนิค FE-SEM พบรูพรุนระดับ นาโนเมตรบนพื้นผิวฟิล์มที่อุณหภูมิตั้งแต่ 600 – 700 °C .ในขณะที่อุณหภูมิ 800 °C ฟิล์มมีลักษณะเป็นเม็ด ฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างเป็นคอลัมน์ สำหรับฟิล์มที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 500 °C มีชั้นออกไซด์ที่บางและมีลักษณะแน่น และชั้นออกไซด์หนาขึ้นเรื่อยๆ ตามอุณหภูมิ นอกจากนี้พบว่าฟิล์มมีความพรุนเนื่องจากการเกิดออกซิเดชันของไนไตรด์ การเกิดชั้นออกไซด์เป็นตัวชี้วัดการเกิดออกซิเดชันของฟิล์ม สหสัมพันธ์ค่า pre-exponential factor and the activation energy ของฟิล์มที่เกิดออกซิเดชันมีค่าเท่ากับ $2.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ และ $110 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ ตามลำดับ

Jeyachandran et.al. (2007) ได้ศึกษาโครงสร้างสมบัติทางแสงของฟิล์ม TiN ที่เตรียมโดยวิธี ดี.ซี. รีแอคทีฟ แมกนีตรอน สเปคโตรริง ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาคือความดันก๊าซไนโตรเจน (ความเข้มข้น 0.5 - 34 %) และความหนาต่างๆ ซึ่งสมบัติทางโครงสร้าง แสง ไฟฟ้า และส่วนประกอบทางเคมี ศึกษาด้วยเทคนิคการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้า, สเปคโตรโพลิมิเตอร์, Spectroscopic Ellipsometry (SE), XPS, XRD, SEM และ Optical Microscopy ผลการศึกษาพบว่าที่ความหนาของฟิล์มค่าหนึ่งๆ สมบัติต่างๆ ของฟิล์มจะเปลี่ยนไปเมื่อทำการเตรียมฟิล์มที่ความดันไนโตรเจนค่าต่างๆ (0.5 – 34%) และที่ความดัน ก๊าซไนโตรเจนค่าหนึ่งๆ สมบัติต่างๆของฟิล์มจะเปลี่ยนไปเมื่อฟิล์มที่เตรียมได้มีความหนาต่างกันเช่นกัน

Subramanian et.al. (2008) ได้ศึกษาฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เตรียมบนวัสดุรองรับที่เป็นเหล็กอ่อนด้วยวิธีดีซีอีแอกทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง โครงสร้างของฟิล์มบางศึกษาโดยเทคนิค XRD และ SEM ผลการศึกษาพบว่าระนาบผลึก (Preferred Orientation) ของฟิล์มบางคือระนาบ (111), (200) และ (222) และภาคตัดขวางของฟิล์มบางแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางที่โครงสร้างแบบคอลัมน์ (Columnar)

Tang et.al (2015) ได้ศึกษาฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีกระบวนการทางเคมีบนแผ่น stainless และศึกษาพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันในอากาศ ในช่วงอุณหภูมิ 300 °C ถึง 800 °C เป็นเวลา 1800 s ด้วยเทคนิค XRD, SEM, EDX และ Raman spectroscopy จากการศึกษาพบว่าฟิล์มมีสีเปลี่ยนไปบางส่วนที่อุณหภูมิ 350 °C และเกิดออกซิเดชันอย่างเด่นชัดในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 400 °C - 700 °C จากเทคนิค EDX แสดงว่าฟิล์มเริ่มเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 400 °C โดยมีปริมาณธาตุออกซิเจนในฟิล์มประมาณ 9 at% และมีค่าเพิ่มขึ้นสูงสุดเป็น 70% เมื่ออุณหภูมิในการเกิดออกซิเดชันเกิน 700 °C สำหรับผลจากเทคนิค XRD และ Raman ระบุว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบรูทอยู่บนชั้นเคลือบไทเทเนียมไนไตรด์ ส่วนโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มพบว่ามีลักษณะเป็นรูปดาวในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 500 °C สำหรับอุณหภูมิที่ทำให้เกิดออกซิเดชัน (550 – 600 °C) ฟิล์มมีรอยแตกและพบรอยต่อชัดเจนระหว่างชั้นออกซิไนไตรด์และชั้นออกไซด์บนผิวชั้นเคลือบไทเทเนียมไนไตรด์ ที่อุณหภูมิระหว่าง 650–750 °C รอยแตกขยายวงกว้างขึ้นประกอบกับรอยต่อระหว่างอนุภาคไม่ชัดเจน สุดท้ายที่อุณหภูมิ 800 °C ฟิล์มสูญเสียประสิทธิภาพในที่สุด

Aliaj et.al (2016) ในงานวิจัยนี้ทำการเคลือบไทเทเนียมไนไตรด์ลงบนเหล็กสแตนเลสขัดเงาด้วยเทคนิค ดีซีแมกนี-ตรอนสปัตเตอริง โดยใช้เป้าไทเทเนียมบริสุทธิ์ กับแก๊สออกอนและแก๊สไนโตรเจนในบรรยากาศ จากนั้นนำชั้นเคลือบไทเทเนียมไนไตรด์ ที่เคลือบเสร็จแล้วนำไปอบด้วยความร้อนในอากาศที่อุณหภูมิตั้งแต่ 500 ถึง 700 °C เป็นเวลา 1 ถึง 16 ชั่วโมง จากนั้น ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GD-OES, XRD และ SEM พบว่ามีชั้นไทเทเนียมออกไซด์บนพื้นผิวของชั้นเคลือบไทเทเนียมไนไตรด์ที่ผ่านการอบอ่อน ซึ่งแสดงถึงการเกิดออกซิเดชัน โดยชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์จะเติบโตตามไปตามเวลาในการอบอ่อน ออกซิเจนแพร่กระจายเข้าไปในชั้นเคลือบไทเทเนียมไนไตรด์ ส่วนองค์ประกอบเฟสของชั้นออกไซด์ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและระยะเวลาในการให้ความร้อน ในช่วงที่อุณหภูมิต่ำและระยะเวลาในการให้ความร้อนน้อยๆ พบว่าชั้นของออกไซด์ เป็นส่วนผสมของ โครงสร้างอนาเทส และ รูทล์ ของไทเทเนียมออกไซด์ ในขณะที่อุณหภูมิสูงและระยะเวลาในการให้ความร้อนนานขึ้น ชั้นออกไซด์จะมีองค์ประกอบเฉพาะโครงสร้างรูทล์ ของไทเทเนียมออกไซด์ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างจุลภาคของชั้นออกไซด์เป็นรูพรุน และไม่สม่ำเสมอ ตลอดทั้งชั้นของออกไซด์ การเป็นรูพรุนโครงสร้างจุลภาคของชั้นออกไซด์อธิบายได้ด้วยการสะสมของไนโตรเจน โดยการแพร่กระจายในระยะใกล้ๆ และการเปลี่ยนไปสู่สถานะแก๊ส

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 วัสดุและเครื่องมือ

เครื่องมือในงานวิจัยนี้แบ่งเป็น 3 ส่วนคือ ดังนี้

1. การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN)

1.1 เครื่องเคลือบสุญญากาศ เป็นระบบเคลือบแบบรีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอร์ริง

1.2 วัสดุที่ใช้ในการทดลอง

1.2.1 เป้าสารเคลือบ (Target) คือ ไทเทเนียม (Ti)

1.2.2 วัสดุรองรับ (Substrate) ประกอบด้วย กระจกสไลด์ และ ซิลิกอน

1.2.3 แก๊ส (Gas) ประกอบด้วยแก๊ส 2 ชนิดคือ

- แก๊สอาร์กอนความบริสุทธิ์ 99.999%

- แก๊สไนโตรเจนความบริสุทธิ์ 99.995%

2. การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

3.1 X-Ray Diffractometer ศึกษาโครงสร้างผลึก ใช้เครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD), Bruker รุ่น D8

3.2 Scanning Electron Microscopy ศึกษาโครงสร้างจุลภาค ความหนา และภาคตัดขวาง ใช้เครื่อง Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE- SEM), Hitachi รุ่น S-4700

3.3 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ศึกษาองค์ประกอบของธาตุของฟิล์ม ใช้เครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) ของ EDAX ซึ่งต่อพ่วงอยู่กับกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ของ LEO รุ่น 1450VP

3. การศึกษาสภาพต้านทานการเกิดออกซิเดชัน

3.1 X-Ray Diffractometer ศึกษาโครงสร้างผลึก ใช้เครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD), Bruker รุ่น D8

3.2 Scanning Electron Microscopy ศึกษาโครงสร้างจุลภาค ความหนา และภาคตัดขวาง ใช้เครื่อง Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE- SEM), Hitachi รุ่น S-4700

3.3 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ศึกษาองค์ประกอบของธาตุของฟิล์ม ใช้เครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) ของ EDAX ซึ่งต่อพ่วงอยู่กับกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ของ LEO รุ่น 1450VP

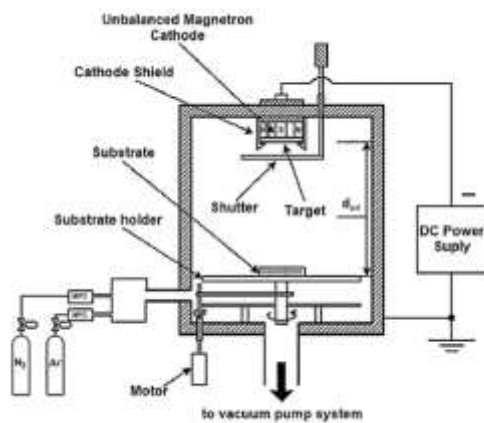
3.4 Furnance ใช้อบอ่อนฟิล์มบางที่อุณหภูมิต่างๆ ใช้เครื่อง furnance ของ CARBOLITE รุ่น CWF 13/5

3.2 เครื่องเคลือบฟิล์มบางระบบรีแอคทีฟทีซีเอสปิดเตอริง

เครื่องเคลือบในวิจัยนี้เป็นระบบดีซีอันทาลานซ์แมกนีตรอนสปิดเตอริง (ภาพที่ 3-1 และ ภาพที่ 3-2) ซึ่งมีส่วนประกอบสำคัญ 2 ส่วนดังนี้ คือ

1. ส่วนระบบสุญญากาศ ห้องเคลือบทรงกระบอกทำจากสแตนเลส มีขนาดเส้น 31.0 cm ความสูง 31.0 cm ชุดระบบเครื่องสุญญากาศประกอบด้วย เครื่องสูบบแบบแปรไอแบบระบายความร้อนด้วยน้ำและมีเครื่องสูบลโรตารี เป็นเครื่องสูบท้าย วัดความดันด้วยมาตรวัดความดัน PFEIFFER ประกอบด้วย ส่วนแสดงผลรุ่น TPG262 และ มาตรวัดความดันชนิด Compact Full Range Gauge รุ่น PKR251

2. ส่วนระบบเคลือบ ประกอบด้วย แมกนีตรอนคาโทด ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 5 cm จำนวน 1 หัว ระบายความร้อนด้วยน้ำ ติดตั้งเป้าไททาเนียม (Ti) พร้อมภาคจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรง ใช้แก๊สอาร์กอนความบริสุทธิ์สูง (99.999%) เป็นแก๊สสปิดเตอริง ใช้แก๊สไนโตรเจนความบริสุทธิ์สูง (99.999%) เป็น แก๊สไอปฏิกิริยา ควบคุมการจ่ายแก๊สด้วย Mass Flow Controller ของ MKS type247D



ภาพที่ 3-1 ไดอะแกรมของเครื่องเคลือบที่ใช้ในงานวิจัย



ภาพที่ 3-2 เครื่องเคลือบระบบสปิดเตอริงที่ใช้เคลือบในงานวิจัย

3.3 การเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

การเคลือบฟิล์มในงานวิจัยนี้ มีรายละเอียดดังนี้ แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงถูกติดตั้งเข้ากับระบบเคลือบ โดยต่อศักย์ไฟฟ้าลบเข้ากับขั้วคาโทดและต่อศักย์ไฟฟ้าบวกกับภาชนะสุญญากาศ เป้าสารเคลือบติดตั้งที่ขั้วคาโทด และต่อกับระบบน้ำเย็นเพื่อระบายความร้อนที่เกิดขึ้นการสปัตเตอร์ของไอออนอาร์กอนที่บริเวณผิวหน้าเป้าสารเคลือบ ส่วนวัสดุรองรับถูกวางบนแผ่นรองรับที่ติดตั้งบนแท่นวางที่สามารถเคลื่อนที่ขึ้นลงได้ และอุปกรณ์ Control Unit ที่เชื่อมต่อกับ Mass Flow Controller (MFC) ใช้บังคับการทำงานของเครื่องควบคุมการปล่อยแก๊สอย่างละเอียด เพื่อควบคุมอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนและไนโตรเจนที่เข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ โดยค่าอัตราการไหลของแก๊สมิ่หน่วยเป็น Standard Cubic Centimeter per Minute at STP (sccm)

สำหรับขั้นตอนในการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์มี 3 ขั้นตอนซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

1. การสร้างสถานะสุญญากาศ : เริ่มจากนำวัสดุรองรับ (substrate) หรือชิ้นงานที่ต้องการเคลือบเข้าห้องเคลือบ โดยวางบนแท่นวางชิ้นงานซึ่งสามารถปรับระยะห่างของวัสดุรองรับให้ห่างจากหน้าเป้าสารเคลือบ (d_{s-t}) ได้ตามต้องการ เลื่อนชัตเตอร์มาปิดระหว่างวัสดุรองรับและเป้าสารเคลือบ จากนั้นเป็นการสร้างสถานะสุญญากาศโดย ลดความดันภายในห้องเคลือบให้ได้ความดันพื้น (P_b) เท่ากับ 5×10^{-5} mbar

2. การเคลือบฟิล์มบาง : ขั้นนี้เป็นการเคลือบชิ้นงานตามที่ต้องการภายหลังการทำความสะอาดหน้าเป้าโดยการ pre-sputtering แล้ว โดยเริ่มจากการจ่ายแก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจนเข้าห้องเคลือบเพื่อทำการเคลือบ ในขั้นนี้หากต้องการควบคุมความดันรวมขณะเคลือบ (P_r) สามารถทำได้โดยการปรับวาล์วสุญญากาศสูงของเครื่องเคลือบเพื่อเพิ่มหรือลดอัตราการสูบของเครื่องสูบ เพื่อให้ได้ความดันตามต้องการ (ปกติกำหนดให้เท่ากับ 5×10^{-3} mbar) จากนั้นจึงจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรงให้แก่คาโทดทั้ง 2 ชุด เพื่อสร้างสารเคลือบจากกระบวนการโกลว์ดีสชาร์จ (ชัตเตอร์ยังปิดอยู่ ขั้นนี้สามารถกำหนดกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการเคลือบโดยการแปรค่ากระแสหรือความต่างศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้แก่คาโทด ซึ่งสามารถควบคุมกระแสไฟฟ้าให้คงที่ หรือศักย์ไฟฟ้าให้คงที่ได้ขึ้นกับเงื่อนไขในการทดลอง) เมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้คาโทดและกระแสคาโทดที่วัดได้ไม่เปลี่ยนแปลง จึงเริ่มการเคลือบฟิล์มบาง โดยเปิดชัตเตอร์ที่ปิดหน้าเป้าสารเคลือบออก เพื่อเริ่มกระบวนการเคลือบฟิล์มลงบนวัสดุรองรับ พร้อมบันทึกค่ากระแสไฟฟ้า (I) ค่าศักย์ไฟฟ้า (V) และ ค่าความดันรวม (P_r) ขณะเคลือบ หลังเสร็จสิ้นกระบวนการเคลือบฟิล์มตามระยะเวลาที่กำหนด (t) ปิดแหล่งจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรง ปิดการจ่ายแก๊สที่ใช้เคลือบแล้วปล่อยอากาศเข้าภาชนะสุญญากาศ เพื่อนำวัสดุรองรับออก

3. การวิเคราะห์ฟิล์มบางเบื้องต้น : ขั้นนี้เป็นการนำชิ้นงานที่เคลือบแล้วออกจากเครื่องเคลือบ แล้วพิจารณาลักษณะทางกายภาพและสีของฟิล์มที่เคลือบได้ด้วยตาเปล่าก่อนส่งไปวิเคราะห์เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะด้านอื่นๆ ต่อไป

3.4 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

การวิเคราะห์ฟิล์มในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ ประกอบด้วย ลักษณะทางกายภาพ โครงสร้างผลึก ความหนา ลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาค และองค์ประกอบธาตุทางเคมี ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

1. การศึกษาโครงสร้างผลึก

1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ โดยนำฟิล์มที่เคลือบบนแผ่นซิลิกอนนั้น มาทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer เพื่อหาโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เกิดขึ้น โดยจะใช้ $\text{Cu-K}\alpha$ เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ใน Mode Low Angle กำหนดมุมวัดอยู่ในช่วง $20^\circ - 80^\circ$ สเปกตรัมที่วัดได้จะบันทึกอยู่ในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เปรียบเทียบกับค่ามุม 2θ ที่ตำแหน่งความเข้มสูงสุดกับมาตรฐานอ้างอิงของแฟ้ม JCPDS เพื่อหารูปแบบโครงสร้างผลึก ของฟิล์มบางที่เคลือบได้ต่อไป

1.2 การหาขนาดผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ สำหรับการหาขนาดผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ หาได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เคลือบได้จากเครื่อง X-Ray Diffractometer โดยใช้สมการของ Scherrer

1.3 การหาค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ หาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้จากเครื่อง X-Ray Diffractometer โดยใช้สมการ การหาระยะห่างระหว่างระนาบผลึกของฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบเฟซเซนเตอร์คิวบิก

2. การศึกษาโครงสร้างจุลภาค ภาตตัดขวาง ความหนาและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยเทคนิค FE-SEM โดยนำฟิล์มบางที่เคลือบบนแผ่นซิลิกอน ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FE-Scanning Electron Microscope

3. การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยเทคนิค EDS ด้วยเครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectroscopy เพื่อศึกษาองค์ประกอบของธาตุทางเคมีบนฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ โดยอาศัยการเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของไทเทเนียมไนไตรด์บนชิ้นงาน

3.5 แนวทางการทดลอง

งานวิจัยครั้งนี้ ผู้วิจัยได้เตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์บนกระจกสไลด์ และ แผ่นซิลิกอน โดยแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน และพิจารณาเลือกฟิล์มที่เคลือบได้ไปบอบอ่อนด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ ในเตาอบในสภาวะบรรยากาศ จากนั้นนำฟิล์มที่เคลือบได้ไปศึกษาลักษณะเฉพาะและความต้านทาน การเกิดออกซิเดชันของฟิล์ม โดยแบ่งเป็น 2 การทดลองดังนี้

การทดลองที่ 1 การศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

วิธีการทดลอง

1. การเคลือบฟิล์ม ขั้นตอนนี้เป็นการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์บนกระจกสไลด์และแผ่นซิลิกอนโดยการแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน เพื่อศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่อลักษณะทางกายภาพและโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ กำหนดให้อัตราไหลแก๊สอาร์กอนคงที่เท่ากับ 20.0 sccm โดยควบคุมความดันรวมขณะเคลือบให้คงที่เท่ากับ 5×10^{-3} mbar กระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียมคงที่เท่ากับ 800 mA ตามลำดับ ใช้เวลาเคลือบนาน 60 นาที และแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน 3 ค่าคือ 1.0, 2.0 และ 3.0 sccm (ตารางที่ 3-1)
2. การศึกษาลักษณะเฉพาะทางกายภาพของฟิล์ม โดยศึกษาสี การพอร์มตัวของฟิล์มบนวัสดุรองรับ
3. การศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์ม โดยศึกษาโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ภาคตัดขวาง ความหนาและลักษณะพื้นผิว ตลอดจนองค์ประกอบทางเคมี

ตารางที่ 3-1 เงื่อนไขการเคลือบเมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

เงื่อนไข	รายละเอียด
เป้าสารเคลือบ	ไทเทเนียม
วัสดุรองรับ	แผ่นซิลิกอน และ กระจกสไลด์
ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ (cm)	8
ความดันพื้น (mbar)	5.0×10^{-5}
ความดันรวม (mbar)	5.0×10^{-3}
อัตราไหลแก๊สอาร์กอน (sccm)	20.0
อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm)	1.0, 2.0, 3.0
กระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียม (mA)	700
เวลาเคลือบ (min)	60

การทดลองที่ 2 การศึกษาสมบัติความต้านทานการเกิดออกซิเดชัน

วิธีการทดลอง

1. การอบอ่อนฟิล์ม ขั้นนี้เป็นการอบอ่อนฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบบนแผ่นซิลิกอน ในการทดลองนี้นำฟิล์มบางที่ได้จากการทดลองตอนที่ 1 ไปอบอ่อนในเตาอบในสภาวะบรรยากาศเป็นเวลาให้คงที่ 120 นาที ในแต่ละค่าของอุณหภูมิ แปรค่าอุณหภูมิทั้งหมด 6 ค่า คือ 500 °C 600 °C 700 °C 800 °C 900 °C และ 1000 °C โดยควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ตลอดการทดลอง และวัดอุณหภูมิในเตาอบระหว่างการทดลองด้วย thermo couple (ตารางที่ 3-2) จากนั้นปล่อยให้เย็นตัวจนฟิล์มบางเป็นอุณหภูมิห้องในเตาอบ จากนั้นนำไปศึกษาลักษณะเฉพาะและความต้านทานการเกิดออกซิเดชันต่อไป

2. การศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์ม โดยศึกษาโครงสร้างผลึก ความหนา โครงสร้างจุลภาค ภาคตัดขวาง และองค์ประกอบทางเคมี ก่อนและหลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ

3. การศึกษาความต้านทานการเกิดออกซิเดชัน โดยพิจารณาจากผลของโครงสร้างผลึก ความหนา โครงสร้างจุลภาค ภาคตัดขวาง และองค์ประกอบทางเคมี ก่อนและหลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ และนำความหนาของชั้นออกไซด์ที่วัดได้จากภาคตัดขวางของฟิล์มบางหลังจากการอบอ่อนแล้ว ไปคำนวณหาอัตราการเกิดออกซิเดชันที่ขึ้นกับเวลา ตามความสัมพันธ์ตามทฤษฎีของ Wagner's parabolic oxidation theory จากนั้นนำค่าที่ได้ไปสร้างกราฟความสัมพันธ์ตามสมการ Arrhenius - type Equation เพื่อจะคำนวณหาค่าพลังงานการกระตุ้นในการเกิดออกซิเดชันในที่สุด

ตารางที่ 3-2 เงื่อนไขการอบอ่อนฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

เงื่อนไข	รายละเอียด
ฟิล์มบาง	ไทเทเนียมไนไตรด์
วัสดุรองรับ	แผ่นซิลิกอน
อุณหภูมิในการอบอ่อน (°C)	500, 600, 700, 800, 900 และ 1000
เวลาในการอบอ่อน (min)	120

บทที่ 4

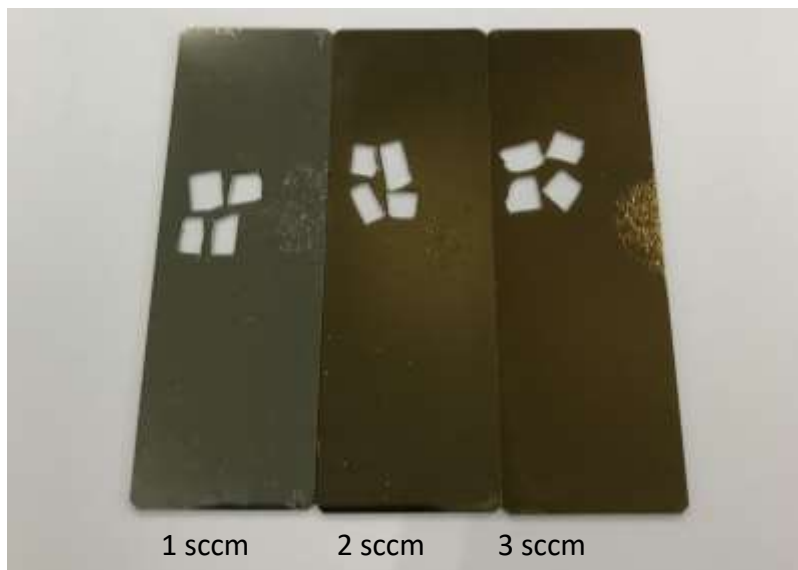
ผลและอภิปรายผล

4.1 ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่ได้เมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนในช่วง 1.0 – 3.0 sccm มีผลการศึกษาซึ่งประกอบด้วยสมบัติทางกายภาพ ลักษณะ โครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิว ความหนา โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบธาตุ โดยมีผลการศึกษาดังนี้

1. ลักษณะทางกายภาพ

จากการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มบางที่เคลือบบนแผ่นกระจกสไลด์ด้วยตาเปล่า (ภาพที่ 4-1) พบว่าลักษณะทางกายภาพและสีของฟิล์มที่เคลือบได้มีการเปลี่ยนแปลงไปตามค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน โดยที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 1 sccm พบว่าฟิล์มบางเป็นสีเงิน มีลักษณะ มันเงา โดยมีการกระจายตัวของเนื้อฟิล์มบางค่อนข้างสม่ำเสมอบนวัสดุรองรับซึ่งก็คือกระจกสไลด์ ฟิล์มบางทึบแสง เมื่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2 sccm พบว่าสีของฟิล์มบางเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลทอง ฟิล์มทึบแสงเช่นกัน สีของฟิล์มบางกระจายตัวไม่สม่ำเสมอ โดยบริเวณตรงกึ่งกลางวัสดุรองรับสีมีความสว่างจ้ามากกว่าบริเวณอื่น สุดท้ายเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นเป็น 3 sccm พบว่าฟิล์มยังคงทึบแสง สีของฟิล์มบางเป็นสีน้ำตาลทองเข้มขึ้นกว่าเดิม การกระจายของสีสม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่นดัง นั้นจากการสังเกตด้วยตาจึงสรุปได้ว่าฟิล์มบางที่เหมาะสมสำหรับนำไปศึกษาความต้านทานการเกิดออกซิเดชันก็คือ ฟิล์มบางที่เตรียมด้วยเงื่อนไขอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 3 sccm เนื่องจากมีสีน้ำตาลทองและกระจายสม่ำเสมอ

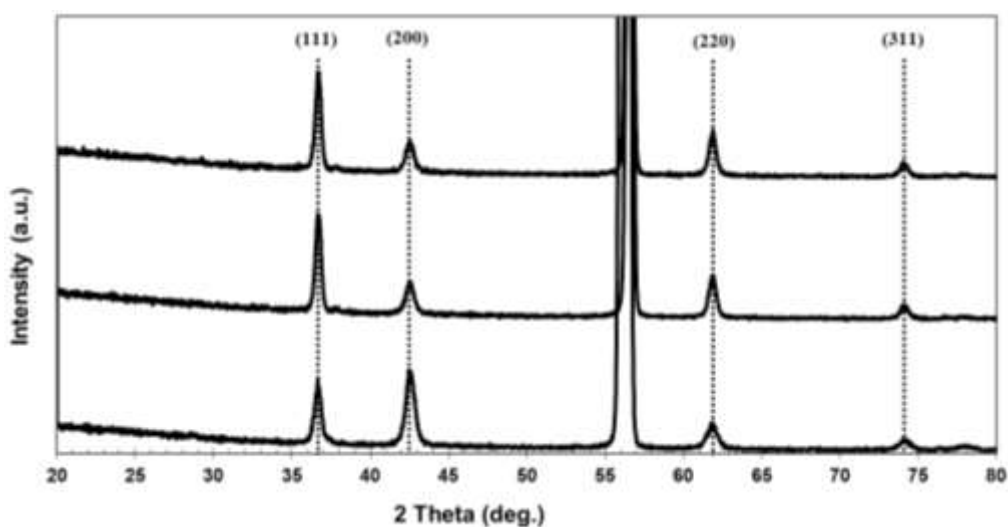


ภาพที่ 4-1 ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน

2. โครงสร้างผลึก

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบบนแผ่นซิลิกอนด้วยเทคนิค XRD พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (ภาพที่ 4-1) จากภาพพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้มีการเปลี่ยนแปลงไปตามค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน โดยที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 1 sccm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่มีมุม 36.60° 42.60° 62.90° และ 71.20° ปรากฏเป็นพีคเด่นชัดเจน เมื่อนำมุมเลี้ยวเบนที่ได้ไปเปรียบเทียบกับมาตรฐาน JCPDS พบว่ามุมเลี้ยวเบนตรงกับ โครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์มาตรฐาน (JCPDS NO: 87-0633) สรุปได้ว่าฟิล์มที่เคลือบได้คือฟิล์มบางของไทเทเนียมไนไตรด์ระนาบ (111) (200) (220) และ (311) เมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเป็น 2 sccm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุมเดิม สรุปว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียม ไนไตรด์ แต่ความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของระนาบ (111) เพิ่มขึ้นชัดเจน สุดท้ายเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นเป็น 3 sccm พบว่าการเลี้ยวเบนที่มุมเดิมอยู่ มีความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้นในทุกระนาบ ในเงื่อนไขนี้ฟิล์มบางยังคงแสดงโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียมไนไตรด์เหมือนเดิม

จากผลการศึกษาี้แสดงให้เห็นว่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนมีผลต่อโครงสร้างผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้ โดยเมื่อที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนน้อยที่สุดที่ 1 sccm พบมีการจัดเรียงตัวเป็นแบบ prefer orientation ระนาบ (200) สำหรับอัตราไหลแก๊สนี้ เมื่อเพิ่มอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนจนมีค่ามากที่สุดถึง 3 sccm พบว่าความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่ระนาบ (111) (200) (220) และ (311) มีค่าเพิ่มขึ้น โดยที่ระนาบ (111) มีการจัดเรียงตัวเป็นแบบ prefer orientation เนื่องจากมีความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบนี้มีค่าสูงที่สุดเมื่อเทียบกับระนาบการเลี้ยวเบนอื่น ๆ การที่ฟิล์มบางมีการฟอร์มตัว ที่ระนาบต่าง ๆ อาจมาจากพลังงานของสารเคลือบที่เปลี่ยนไปส่งผลต่อพลังงานในการจัดเรียงตัวของระนาบต่าง ๆ นอกจากนี้ในขณะการฟอร์มตัวเป็นฟิล์มบาง อะตอมสารเคลือบจะลดพลังงานพื้นผิว (surface energy) ให้มีค่าน้อยที่สุด ซึ่งพลังงานพื้นผิวนี้อาจควบคุมการจัดเรียงตัวของระนาบแบบ prefer orientation ระนาบต่าง ๆ (Pang et al., 2015)



ภาพที่ 4-1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน

3. โครงสร้างจุลภาค ลักษณะพื้นผิวและความหนา

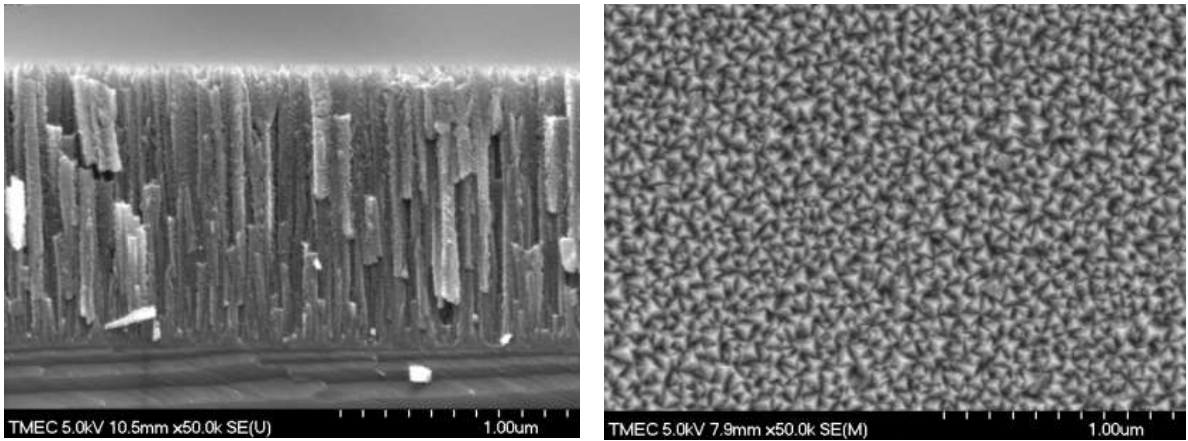
ภาพที่ 4-2 แสดงโครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มบางที่เคลือบได้ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าพื้นผิวและเกรนของฟิล์มบางเปลี่ยนไปตามอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน เมื่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 1 sccm พบว่าเกรนมีลักษณะเป็นเกล็ดเหลี่ยม กระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์มบาง และยังมีช่องว่างระหว่างเกรนอยู่รอบ ๆ เกรนทุกเกรน เมื่อเพิ่มอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเป็น 2 sccm เกรนมีลักษณะเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมอย่างเห็นได้ชัด โดยมีลักษณะกลมขนาดเล็กเกาะกันหนาแน่นบางพื้นที่ แต่ยังมีช่องว่างระหว่างเกรน สุดท้ายเมื่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มสูงสุดเป็น 3 sccm เกรนยังคงมีลักษณะและการจัดเรียงตัวแบบเดิม

สำหรับภาคตัดขวางฟิล์มบางที่เคลือบได้ดังแสดงในภาพที่ 4-2 พบว่า ที่อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 1 sccm ฟิล์มบางมีโครงสร้างภาคตัดขวางเป็นคอลัมน์าร์ โดยมีช่องว่างระหว่างเกรนอย่างเห็นได้ชัด และ พบว่ามีโครงสร้างแบบคอลัมน์าร์และมีลักษณะค่อนข้างแน่นขึ้นเมื่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจนมีค่าเท่ากับ 3 sccm ทั้งนี้ลักษณะคอลัมน์าร์ที่พบในฟิล์มบางจะสอดคล้องกันกับแบบจำลองโครงสร้างโซนที่เป็นแบบ Zone T (Smith, 1995)

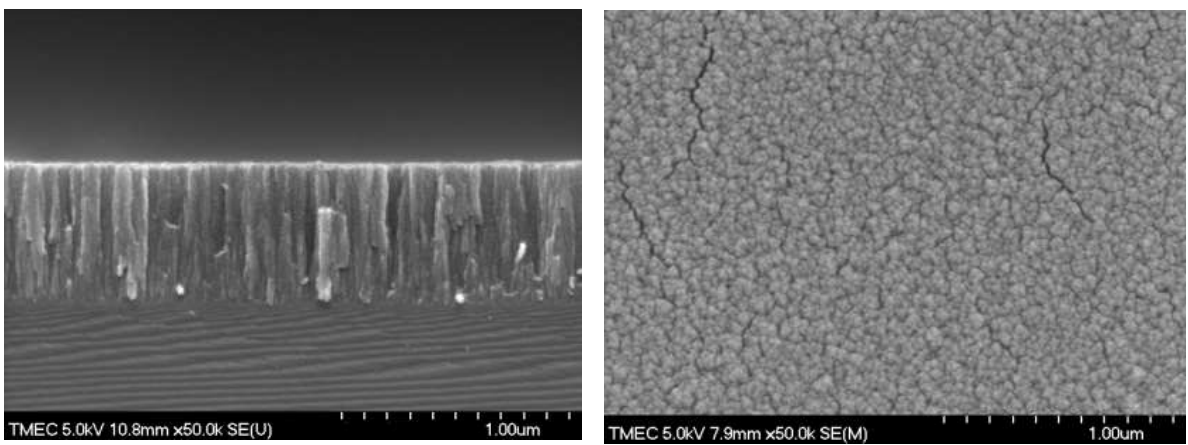
สำหรับความหนาของฟิล์มบางที่ได้จากภาคตัดขวาง พบว่าที่อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 1 sccm มีค่าเท่ากับ 1230 nm เมื่อเพิ่มอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2 sccm ฟิล์มบางมีความหนาลดลงเป็น 610 nm และความหนาของฟิล์มบางยังคงลดลงจนมีค่าเท่ากับ 480 nm เมื่อเพิ่มอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 3 sccm ดังแสดงในตารางที่ 4-1 จากการทดลองสรุปได้ว่าเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนทำให้ฟิล์มบางมีความหนาลดลง สาเหตุเนื่องจากเมื่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นทำให้อะตอมของธาตุไนโตรเจนมีการแตกตัวมากขึ้นแล้วไปฟอร์มตัวเป็นสารประกอบไนไตรด์ที่บริเวณหน้าปัสสารเคลือบ เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า “target poisoning” ส่งผลให้การสปีดเตอริงสารเคลือบให้หลุดออกมาจากปัสสารเคลือบไทเทเนียมและโครเมียมทำได้ยากขึ้น ทำให้อัตราการเคลือบลดลงจนมีผลให้ความหนาของฟิล์มบางลดลงไปในที่สุด (Safi, 2000)

ตารางที่ 4-1 ความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

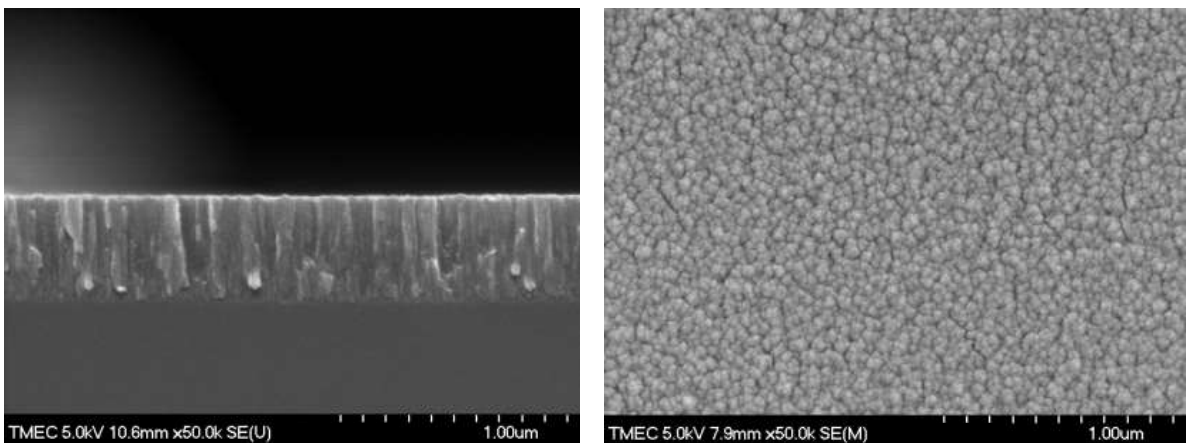
อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm)	ความหนา (nm)
1.0	1230
2.0	610
3.0	480



(a)



(b)



(c)

ภาพที่ 4-2 ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มที่ได้เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM
เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน
(a) 1.0 sccm, (b) 2.0 sccm, (c) 3.0 sccm

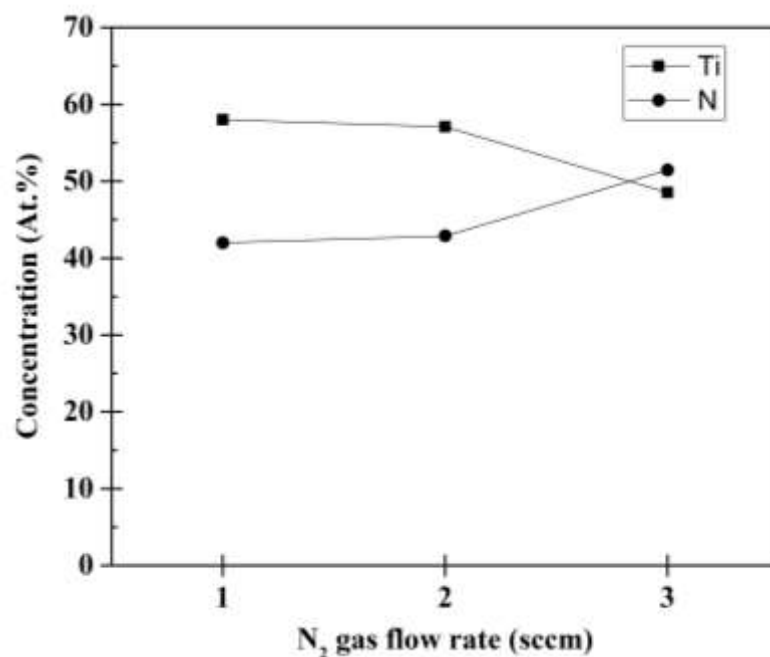
3. องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม

ภาพที่ 4-3 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ได้ในงานวิจัยนี้สำหรับ องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางที่เคลือบได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มบางที่ได้ทั้งหมดมี ธาตุไทเทเนียม และ ไนโตรเจน เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนต่าง ๆ แปรตามค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ใน กระบวนการเคลือบ จากการวิเคราะห์พบว่า องค์ประกอบธาตุของฟิล์มบางที่เคลือบได้มี การเปลี่ยนแปลงดังนี้คือ ปริมาณธาตุไนโตรเจนมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 41.99% เป็น 51.46% แต่ ปริมาณธาตุไทเทเนียม ลดลงจาก 58.01% เป็น 48.54 % ตามลำดับ เมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนจาก 2 เป็น 3 sccm (ตารางที่ 4-2)

การที่ปริมาณไนโตรเจนในฟิล์มบางที่เคลือบได้มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน นั้นเป็นการเพิ่มจำนวนอะตอมของไนโตรเจน ซึ่งเข้าไปทำปฏิกิริยากับอะตอมของสารเคลือบเพิ่มมากขึ้น จน ส่งผลให้มีปริมาณธาตุไนโตรเจนที่ฟอร์มตัวอยู่ในฟิล์มบางที่เคลือบได้มีปริมาณเพิ่มมากขึ้นไปด้วย สอดคล้องกับ งานวิจัยของ Lin et al. (2010) ที่ทดลองแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน แล้วพบว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้มี ปริมาณธาตุไนโตรเจนเพิ่มขึ้นไปตามการเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการเคลือบ

ตารางที่ 4-2 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm)	องค์ประกอบ (At%)		องค์ประกอบของฟิล์ม (TiN _x)
	Ti	N	
1	58.01	41.99	TiN _{0.7}
2	57.11	42.89	TiN _{0.8}
3	48.54	51.46	TiN _{1.1}



ภาพที่ 4-3 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่ได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

4.2 ผลของอุณหภูมิอบอ่อนต่อความต้านทานการเกิดออกซิเดชัน

ผลการของอุณหภูมิต่อความต้านทานในการเกิดออกซิเดชัน ซึ่งได้จากการเลือกฟิล์มบางที่ได้จากการแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนไปอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ผลการศึกษาประกอบด้วย โครงสร้างผลึก ค่าคงที่แลตทิซ ขนาดผลึก ลักษณะพื้นผิว ความหนา โครงสร้างจุลภาค องค์ประกอบธาตุ อัตราการเกิดออกซิเดชัน และ พลังงานกระตุ้นการเกิดออกซิเดชัน โดยมีผลการศึกษาดังนี้

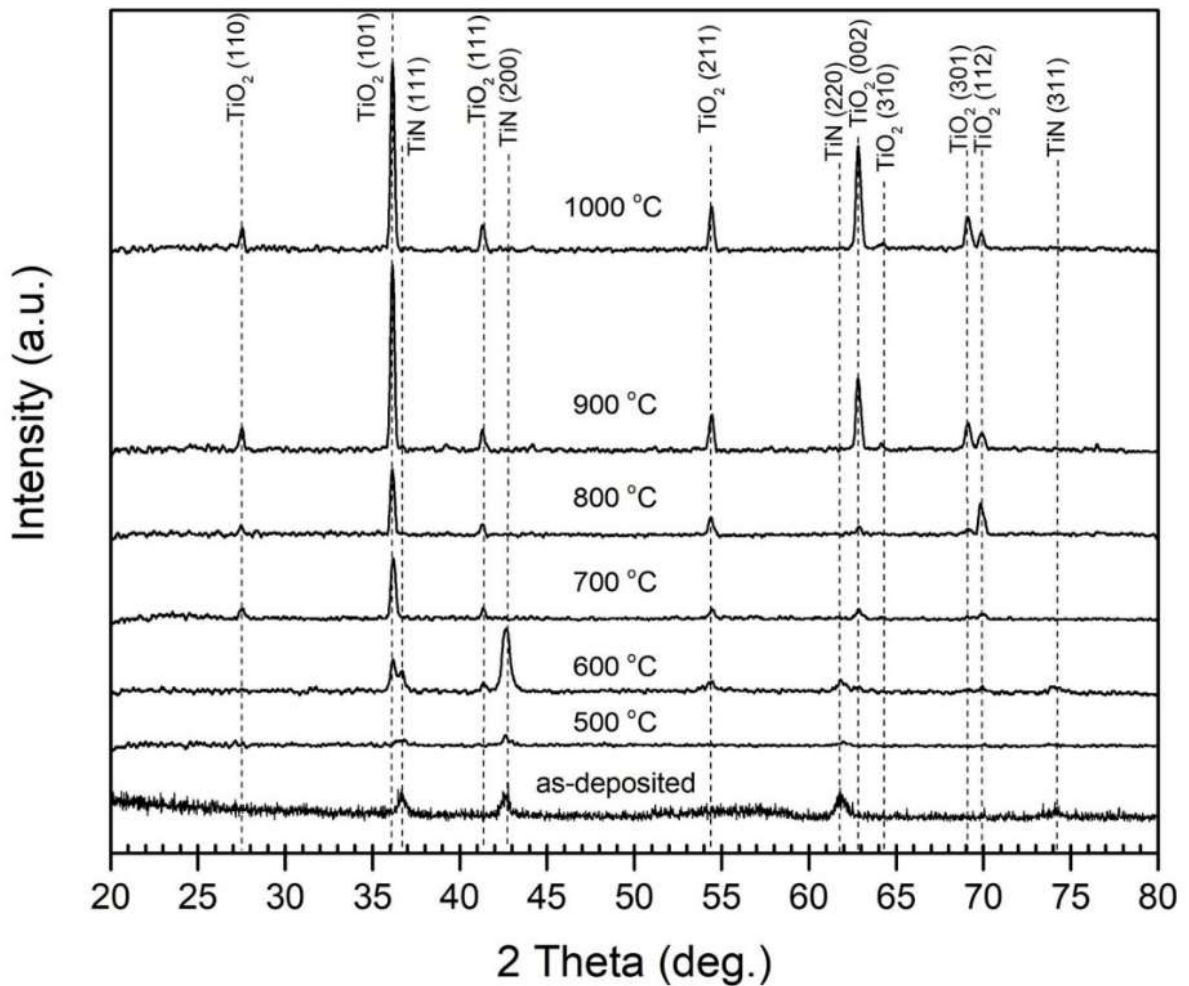
1. โครงสร้างผลึก

เมื่อนำฟิล์มบางที่เคลือบและฟิล์มบางที่อบอ่อนด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ ไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกก่อนและหลังการอบอ่อนของด้วยเทคนิค XRD จะแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงในภาพที่ 4-4 จากภาพพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางก่อนและหลังการอบอ่อน จะแสดงถึงโครงสร้างผลึกในแบบต่างๆ ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิต่าง ๆ โดยฟิล์มบางที่ไม่ได้ทำการอบอ่อนพบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 36.68° , 42.70° , 61.98° และ 74.36° เมื่อนำมุมเลี้ยวเบนที่ได้ไปเปรียบเทียบกับมาตรฐาน JCPDS พบว่ามุมเลี้ยวเบนตรงโครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์มาตรฐาน (JCPDS NO: 87-0633) ระนาบ (111), (200), (220) และ (311) ตามลำดับ แสดงว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียมไนไตรด์ นอกจากนี้ยังสังเกตได้ว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของทุกระนาบเป็นโดเมนกว้างและมีความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ใกล้เคียงกัน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อเป็น 500°C ยังพบมุมเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไนไตรด์เหมือนเดิม รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของทุกระนาบยังคงเป็นโดเมนกว้างแต่ความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ลดลงทุกพีค ที่อุณหภูมิต่อเท่ากับ 600°C ยังพบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุมการเลี้ยวเบนมุมเดิมอยู่แต่ความเข้มการเลี้ยวเบนของระนาบ (111), (200) และ (220) สูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด นอกจากนี้พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพิ่มจากเดิมที่มุม 36.24° , 41.40° , 54.52° และ 62.92° ซึ่งตรงกับโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์แบบรูโหลตามมาตรฐาน (JCPDS NO: 87-0920) ระนาบ (101), (111), (211) และ (002) ตามลำดับ จากนั้นพบมุมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้นที่มุม 27.72° ซึ่งตรงกับโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์แบบรูโหลระนาบ (110)

ส่วนความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ระนาบอื่น ๆ สูงขึ้นทั้งหมด ในขณะที่พีคของโครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์หายไปทั้งหมดเมื่ออุณหภูมิต่อเพิ่มเป็น 700°C ขณะที่อุณหภูมิต่อในช่วง $800 - 1000^\circ\text{C}$ ความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของทุกลมุมเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด และยังพบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 69.16° เพิ่มจากเดิม ซึ่งตรงกับโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์แบบรูโหลระนาบ (301) ที่อุณหภูมิต่อตั้งแต่ 900°C ขึ้นไป

จากผลการศึกษาโครงสร้างผลึกจากเทคนิค XRD นี้แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบได้เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิต่อ โดยฟิล์มบางที่ไม่ได้อบอ่อนมีโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียมไนไตรด์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อเป็น 500°C ความเป็นผลึกลดลงเล็กน้อยและเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิต่อเท่ากับ 600°C อุณหภูมินี้เริ่มพบ โครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์แบบรูโหล แสดงว่าฟิล์มบางในงานวิจัยนี้เกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่อ 600°C เนื่องจากเริ่มพบโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ สอดคล้องกับ

งานวิจัยของ (Aliaj et al., 2016) ที่ศึกษาพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์โดยทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ แล้วพบโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิเดียวกัน โดยที่โครงสร้างผลึกนี้เกิดจากออกซิเจนในบรรยากาศระหว่างการอบอ่อนไปทำปฏิกิริยากับธาตุไทเทเนียมในฟิล์มบาง จนกลายเป็นโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ (Logothetidis et al., 1999) นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 700 °C เป็นต้นไป ทำให้ความเข้มข้นของเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางสูงขึ้น จนความเข้มของโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์มากขึ้นตามไปด้วย อธิบายได้จากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 700 °C เป็นต้นไป ทำให้ความเข้มข้นของเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางสูงขึ้น จนความเข้มข้นของโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์มากขึ้นตามไปด้วย อธิบายได้จากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 700 °C เป็นต้นไป ทำให้ความเข้มข้นของเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางสูงขึ้น จนความเข้มข้นของโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์มากขึ้นตามไปด้วย



ภาพที่ 4-4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิต่างๆ

ตารางที่ 4-3 แสดงขนาดผลึกซึ่งคำนวณจากจากการสมการของ Scherrer (Cullity & Stock, 2001) พบว่ามีค่าในช่วง 24.27 – 54.61 nm สำหรับโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไนไตรด์เมื่ออบอ่อนที่อุณหภูมิ 500 °C และมีค่าในช่วง 34.90 – 69.80 nm เมื่ออบอ่อนตั้งแต่ 600 °C ขึ้นไป สำหรับโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้งนี้ค่าขนาดผลึกที่คำนวณได้มีการเปลี่ยนแปลง สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เมื่ออุณหภูมิอบอ่อนสูงขึ้น สำหรับค่าคงที่แลตทิซที่คำนวณได้มีค่าอยู่ระหว่าง 4.230 – 4.242 Å หากพิจารณาแล้วจะสังเกตได้ว่ามีค่าตรงกับแลตทิซมาตรฐานของไทเทเนียมไนไตรด์ (4.238 Å) แสดงว่าฟิล์มบางมีโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียมไนไตรด์ ในขณะที่ค่าคงที่แลตทิซอีกชุดหนึ่งที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นต้นไป มีค่า a และ b ในช่วง 4.578 – 4.621 Å และมีค่า c ในช่วง 2.939 - 2.954 Å มีค่าตรงกับแลตทิซมาตรฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบรูไทล์ (a, b = 4.594 Å และ c = 2.9589 Å) แสดงว่า ฟิล์มบางที่อบอ่อนตั้งแต่ 600 °C มีโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์แบบรูไทล์ และ ยังช่วยยืนยัน ว่าเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 600 °C จากการคำนวณค่าคงที่แลตทิซจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ได้อีกด้วย

จากการพิจารณาค่าคงที่แลตทิซที่คำนวณจากเทคนิค XRD แล้วเห็นได้ว่ามีค่าตรงกับแลตทิซมาตรฐานของไทเทเนียมไนไตรด์ (4.238 Å) แสดงว่าฟิล์มบางมีโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียมไนไตรด์ ในขณะที่ค่าคงที่แลตทิซอีกชุดหนึ่งที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นต้นไป มีค่า a และ b ในช่วง 4.578 – 4.621 Å และมีค่า c ในช่วง 2.939 - 2.954 Å มีค่าตรงกับแลตทิซมาตรฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ (a, b = 4.594 Å และ c = 2.9589 Å) แสดงว่าฟิล์มบางมีโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียม ไดออกไซด์แบบรูไทล์และยังยืนยันว่าเกิดออกซิเดชันด้วยการคำนวณค่าคงที่แลตทิซจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้ด้วย

ตารางที่ 4-3 ค่าคงที่แลตทิซและขนาดผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิอบอ่อน (°C)	ขนาดผลึก (nm)		ค่าคงที่แลตทิซ (Å)		
	TiN	TiO ₂	TiN		TiO ₂
			a = b = c	a = b	c
ไม่ได้อบ	28.32 – 43.69	-	4.235 – 4.238	-	-
500	24.27 – 32.25	-	4.230 – 4.242	-	-
600	31.03 – 54.61	34.90 – 62.32	4.235 – 4.239	4.621	2.939
700	-	40.29 – 65.67	-	4.581	2.949
800	-	53.01 – 67.44	-	4.586	2.953
900	-	45.52 – 69.80	-	4.581	2.954
1000	-	44.48 – 69.76	-	4.578	2.954

(*1) ค่าคงที่แลตทิซของโครงสร้างฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์มีค่าเท่ากับ 4.238 Å

(*2) ค่าคงที่แลตทิซของโครงสร้างฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์แบบรูไทล์ (a, b = 4.594 Å และ c = 2.9589 Å)

2. โครงสร้างจุลภาค ลักษณะพื้นผิวและความหนา

ภาพที่ 4-5 และ 4-6 แสดงโครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มบางที่อบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่า พฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันของโครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มบางที่เคลือบได้ก่อนและหลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ นั้นเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิลบอบอ่อน โดยเริ่มต้นพบว่าลักษณะพื้นผิวและเกรนของฟิล์มบางเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิในการอบอ่อนฟิล์มบางที่ไม่ได้อบอ่อนมีลักษณะเกรนเป็นเกล็ดเหลี่ยมกระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์มบางและมีช่องว่างระหว่างเกรน พออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มเป็น 500 °C เกรนมีลักษณะขนาดเล็กกลวงเล็กน้อยแต่ยังกระจายทั่วพื้นที่เช่นเดิมและไม่มีช่องว่างระหว่างเกรน เมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มเป็น 600 °C เกรนยังคงมีลักษณะและการจัดเรียงตัวแบบเดิม แต่เริ่มมีการเกาะกลุ่มกันในบางบริเวณ ถ้าเพิ่มอุณหภูมิในการอบอ่อนไปจนถึง 1000 °C สังเกตได้ว่าเกรนมีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด คือ เกรนเปลี่ยนรูปร่างจากเดิมเป็นลักษณะเกร็ดเหลี่ยมทั่วพื้นผิวของฟิล์มบางและยังมีขนาดของเกรนใหญ่ขึ้นอย่างเห็นได้ชัดด้วย

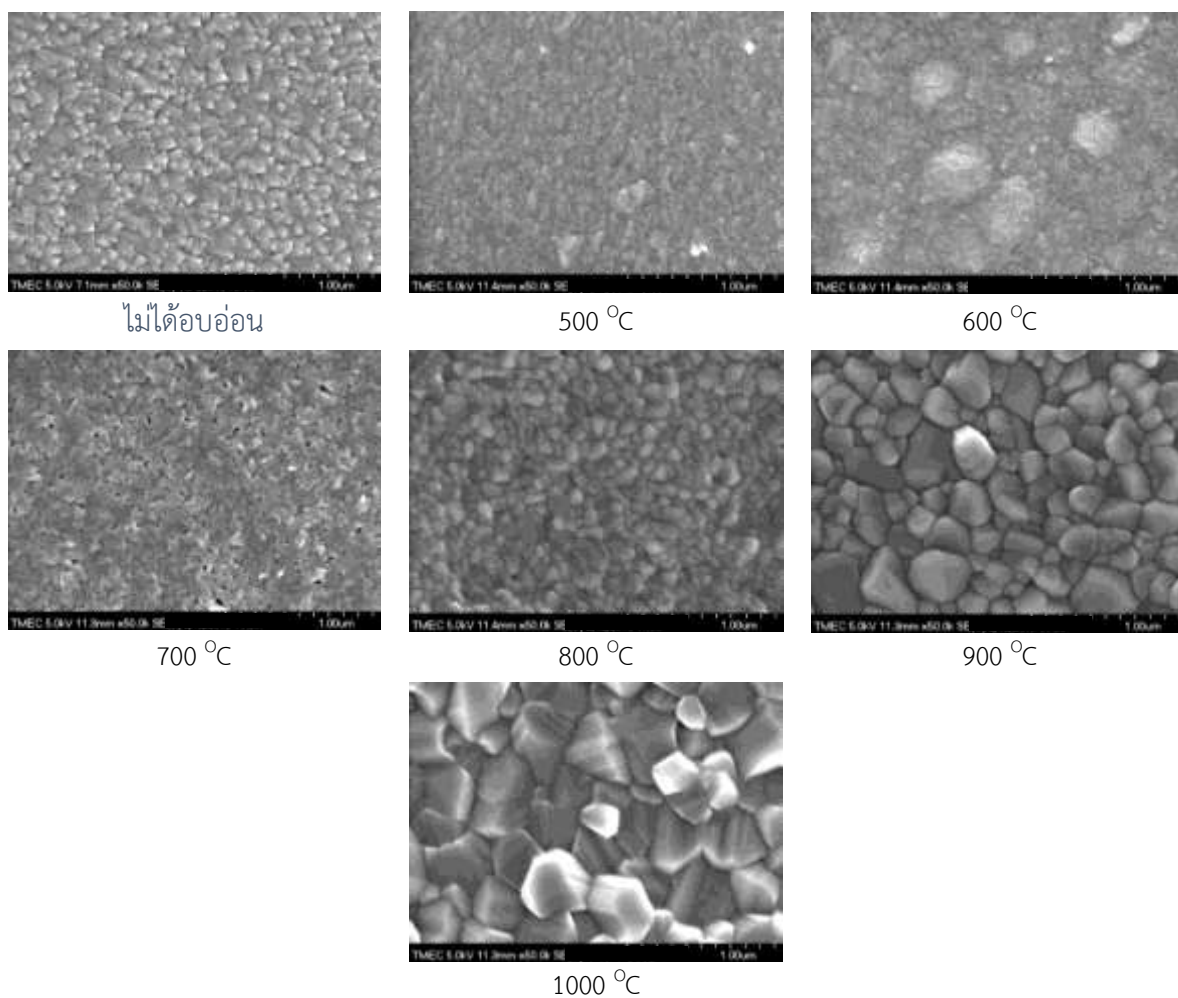
ภาคตัดขวางฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ก่อนและหลังการเกิดออกซิเดชัน (ภาพที่ 4-6) พบว่าฟิล์มบางที่ไม่ได้อบอ่อนมีโครงสร้างแบบคอลัมนาและมีช่องว่างระหว่างเกรน เมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มขึ้นเป็น 500 °C พบว่าเกิดชั้นฟิล์มออกไซด์อยู่บนผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ซึ่งภาคตัดขวางของชั้นที่เกิดขึ้นมีลักษณะเกรนรวมตัวกันมีขนาดใหญ่ แยกชั้นอย่างเห็นได้ชัดกับลักษณะเกรนในชั้นฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่มีขนาดเล็ก ไม่เป็นคอลัมนาและมีช่องว่าง (void) เมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเป็น 600 °C ชั้นออกไซด์หนาขึ้นต่อเนื่องจาก 0.32 เป็น 0.37 μm ดังแสดงในตารางที่ 4-4 และเกรนของชั้นฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์มีลักษณะเป็นคอลัมนาเรียงตัวกันหนาแน่น เมื่ออุณหภูมิอบอ่อนสูงเท่ากับ 700 °C จะเห็นว่าชั้นออกไซด์หนาขึ้นอย่างต่อเนื่องเป็น 0.47 μm โครงสร้างคอลัมนามีขนาดใหญ่ขึ้นและรูพรุนเล็กน้อยระหว่างขอบเขตของเกรน ถ้าอุณหภูมิอบอ่อนสูงเป็น 800 °C ชั้นออกไซด์ด้านบนหนาขึ้นเป็น 0.70 μm และเกรนรวมตัวกันแน่น ส่วนโครงสร้างคอลัมนาของชั้นฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์เริ่มหายไปโดยรูพรุนภายในฟิล์มบาง สุดท้ายพบว่าที่อุณหภูมิในการอบอ่อนระหว่าง 900 °C - 1000 °C ชั้นออกไซด์หนาขึ้นอย่างต่อเนื่องจนมีค่าเป็น 1.03 μm และ เกรนของชั้นฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์รวมตัวกันมากขึ้นรวมทั้งเกิดรูพรุนจำนวนมากบริเวณใกล้รอยต่อระหว่างฟิล์มบางกับวัสดุรองรับ

จากเทคนิค FE-SEM จะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มขึ้นมีผลต่อลักษณะพื้นผิว ลักษณะและขนาดของเกรน โดยเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น อธิบายได้โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบอ่อน ทำให้เพิ่มพลังงานกับเกรนของฟิล์มบางแล้วเกรนที่อยู่บนพื้นผิววัสดุรองรับเคลื่อนที่ไปรวมตัวกัน เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า “grain coalescence effect” จนทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น (Chen & Lu, 2006) หากพิจารณาความหนาของชั้นออกไซด์และชั้นฟิล์มบางทั้งหมดเมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มขึ้นจาก 500 °C เป็น 1000 °C พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.32 μm เป็น 1.03 μm และ จาก 1.40 μm เป็น 2.24 μm ตามลำดับ (ตารางที่ 4-4) ชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากงานวิจัยนี้นั้นยืนยันได้ว่ามีพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันอย่างต่อเนื่อง มีผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ Aliaj et al. (2016) โดยมีกลไกดังนี้ คือ ออกซิเจนที่อยู่ในบรรยากาศ ในระหว่างการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ แพร่เข้าไปในเนื้อฟิล์มบางผ่านโครงสร้างคอลัมนาซึ่งมีขอบเขตระหว่างเกรนอยู่ระหว่างแต่ละ

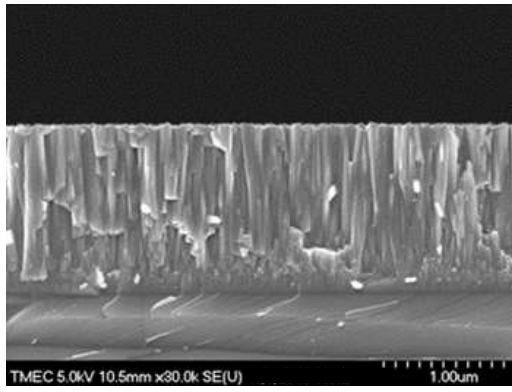
แห่งของโครงสร้างคอลัมน์มาแล้วไปทำปฏิกิริยาจนเกิดชั้นออกไซด์บนชั้นฟิล์มเดิมขึ้นมา โดยมีความร้อนจากการอบอ่อนเป็นตัวกระตุ้น (Logothetidis et al., 1999) อีกทั้งเกรนของทำให้ชั้นออกไซด์หนาขึ้นจนความหนาของชั้นฟิล์มบางทั้งหมดหนาขึ้นตามไปด้วย

ตารางที่ 4-4 ความหนาของชั้นออกไซด์และฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิอบอ่อนต่างๆ

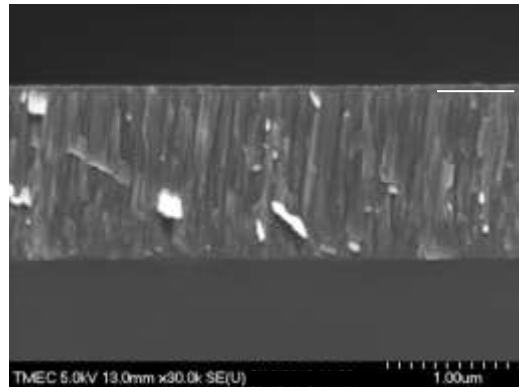
อุณหภูมิอบอ่อน (°C)	ความหนาของชั้นออกไซด์ (μm)	ความหนาทั้งหมดของฟิล์มบาง (μm)
ไม่ได้อบอ่อน	-	1.37
500	0.32	1.40
600	0.37	1.42
700	0.47	1.97
800	0.70	2.06
900	0.98	2.17
1000	1.03	2.24



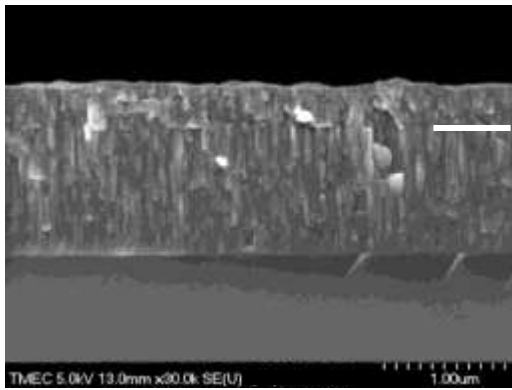
ภาพที่ 4-5 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิอบอ่อนต่างๆ



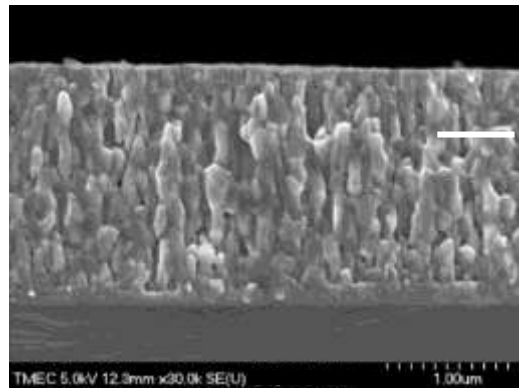
ไม่ได้อบอ่อน



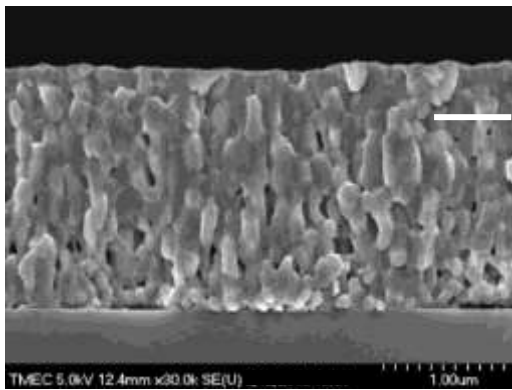
500 °C



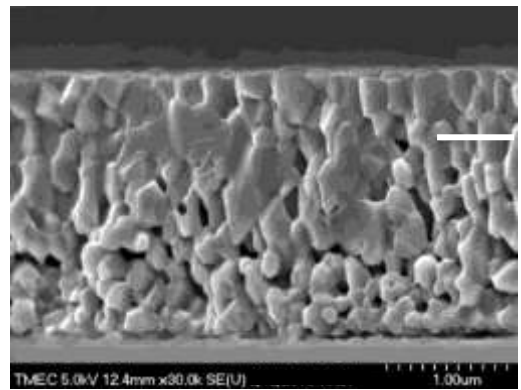
600 °C



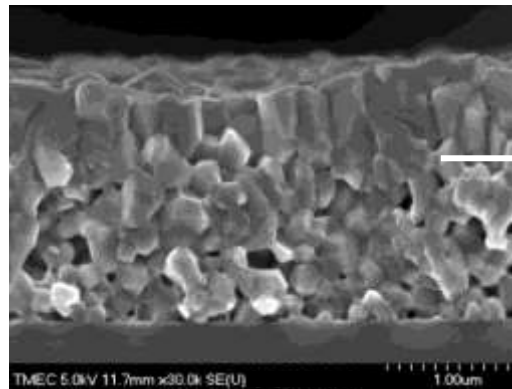
700 °C



800 °C



900 °C



1000 °C

ภาพที่ 4-6 ภาคตัดขวางของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิอบอ่อนต่างๆ

3. องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม

ตารางที่ 4-5 แสดง องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ที่เคลื่อนที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มบางในงานวิจัยนี้ประกอบไปด้วยธาตุไทเทเนียม ไนโตรเจน และ ออกซิเจน เป็นองค์ประกอบที่มีปริมาณแตกต่างกันในชั้นฟิล์มบาง โดยเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิในการอบอ่อน จากการวิเคราะห์พบว่า องค์ประกอบธาตุของฟิล์มบางที่เคลื่อนได้มีการเปลี่ยนแปลงดังนี้ ฟิล์มบางที่ไม่ได้อบอ่อนมีปริมาณไทเทเนียมเท่ากับ 56.07 % และ ไนโตรเจนเท่ากับ 43.93 % เมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเท่ากับ 500 °C ปริมาณไทเทเนียมและไนโตรเจนลดลงเป็น 31.07 % และ 30.71 % ตามลำดับ แต่พบธาตุออกซิเจนปริมาณเท่ากับ 38.22 % จากนั้นปริมาณธาตุไทเทเนียมและไนโตรเจนลดลงอย่างต่อเนื่องจาก 26.98 % เป็น 24.75 % และ จาก 22.8 % เป็น 16.96 % ตามลำดับ ในขณะที่ปริมาณธาตุออกซิเจนเพิ่มขึ้นจาก 50.94 % เป็น 58.21 % เมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มขึ้นจาก 600 °C เป็น 1000 °C ตามลำดับ

จากผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่า การที่ปริมาณปริมาณออกซิเจนเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิตอบอ่อนนั้นไปเร่งการทำปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนที่แพร่ผ่านเข้าไปในฟิล์มบางกับอะตอมของธาตุไทเทเนียมที่อยู่ในฟิล์มบางทำให้ฟอร์มตัวกับอะตอมของสารเคลือบเพิ่มมากขึ้น จนส่งผลให้มีปริมาณธาตุไนโตรเจนที่ฟอร์มตัวอยู่ในฟิล์มบางที่เคลื่อนได้มีปริมาณเพิ่มมากขึ้นไปด้วย สอดคล้องกับงานวิจัยของ Aliaj et al. (2016) ที่ทำการทดลองแปรค่าอุณหภูมิตอบอ่อนแล้วทำให้ปริมาณธาตุออกซิเจนในฟิล์มบางเพิ่มขึ้นไปตามการเพิ่มอุณหภูมิตอบอ่อนที่ใช้ในการเคลือบ ในขณะที่ปริมาณธาตุไนโตรเจนลดลง เพราะออกซิเจนที่แพร่เข้าไปนั้นแทนที่อะตอมไนโตรเจนในฟิล์มบางทำให้ปริมาณธาตุไนโตรเจนที่วัดได้ลดลง ส่งผลให้ปริมาณธาตุไทเทเนียมลดลงด้วยเช่นกัน (Chim et al., 2009) นอกจากนี้ ผลวิเคราะห์จากเทคนิค EDS ยังช่วยยืนยันว่ามีพฤติกรรมเกิดการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ได้เนื่องจากพบปริมาณธาตุออกซิเจนที่ออกซิเจนที่อุณหภูมิในการอบอ่อนตั้งแต่ 500 °C ขึ้นไป แสดงว่าฟิล์มบางเกิดออกซิเดชันตั้งแต่อุณหภูมินี้และเกิดเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบอ่อน ซึ่งยืนยันได้จากปริมาณออกซิเจนในฟิล์มบางเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4-5 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ที่อบอ่อนด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิอบอ่อน (°C)	องค์ประกอบธาตุ (At%)		
	Ti	N	O
ไม่ได้อบอ่อน	56.07	43.93	-
500	31.07	30.71	38.22
600	26.98	22.08	50.94
700	25.72	17.60	57.05
800	25.35	17.18	57.10
900	25.24	17.03	57.80
1000	24.75	16.96	58.21

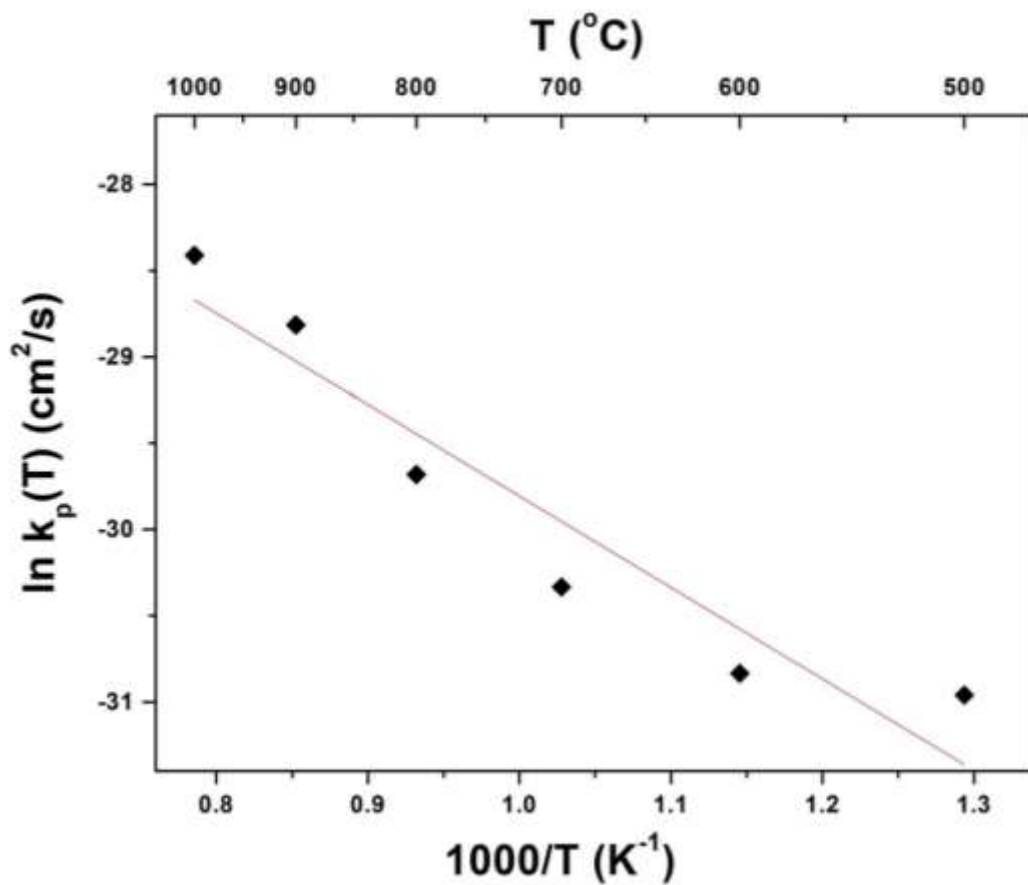
4. ความต้านทานในการเกิดออกซิเดชันของฟิล์ม

กลไกความต้านทานการเกิดออกซิเดชันในเชิงลึก สามารถพิจารณาได้จากค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันและค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชัน โดยค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันคำนวณจากทฤษฎีของ Wagner's parabolic oxidation theory ส่วนพลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชันซึ่งคำนวณจากความชันของกราฟจากสมการของ Arrhenius ตามสมการที่ 2 จากการคำนวณฟิล์มบางที่ไม่ได้อบอ่อนไม่สามารถคำนวณค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันได้เนื่องจากไม่พบชั้นออกไซด์บนผิวฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ขณะที่อุณหภูมิในการอบอ่อนอยู่ระหว่าง 500 - 1000 °C เกิดชั้นออกไซด์หนาเพิ่มขึ้นต่อเนื่องโดยค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางที่อบอ่อนด้วยอุณหภูมิ 500 °C มีค่าเท่ากับ 3.64×10^{-14} cm²/s และมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 4.78×10^{-13} cm²/s เมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มขึ้นเป็น 600 °C ค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันเพิ่มขึ้นจาก 7.69×10^{-14} cm²/s เป็น 1.70×10^{-13} cm²/s เมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มขึ้นจาก 700 °C เป็น 800 °C และเพิ่มจนค่อนข้างคงที่อยู่ระหว่าง 3.34×10^{-13} ถึง 3.70×10^{-13} cm²/s ที่อุณหภูมิ 900 °C ถึง 1000 °C (ตารางที่ 4-6) นอกจากนี้ภาพที่ 4 คือ Arrhenius plot ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการอบอ่อนกับค่าอัตราการเกิดออกซิเดชัน ซึ่งพบว่ามีความสัมพันธ์เป็นแบบเชิงเส้น โดยเมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มขึ้นทำให้ค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันไปเพิ่มขึ้นด้วย สำหรับค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชันที่คำนวณจากความชันของกราฟในภาพที่ 4-7 มีค่าเท่ากับ 44.54 kJ/mol

สุดท้ายเมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิในการอบอ่อนที่มีต่อค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันและพลังงานกระตุ้นในการเกิดออกซิเดชัน พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนตั้งแต่ 500 °C ขึ้นไป ทำให้ค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง (Otani & Hofmann, 1996) แสดงได้ว่าฟิล์มบางเกิดออกซิเดชันอย่างต่อเนื่องเพราะออกซิเจนในบรรยากาศไปฟอร์มตัวกับธาตุไทเทเนียมที่อยู่ในฟิล์มบางจนกลายเป็นสารประกอบออกไซด์คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ บนผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ (Logothetidis et al., 1999, Otani & Hofmann, 1996) นอกจากนี้ในส่วนของพลังงานกระตุ้นในการเกิดออกซิเดชันที่คำนวณได้ในงานวิจัยนี้มีค่าเท่ากับ 44.54 kJ/mol ซึ่งมีค่าแตกต่างจากงานวิจัยอื่นๆ คือ 166 kJ/mol (Otani & Hofmann, 1996) และ 184 kJ/mol (Huber & Hofmann, 1994) เพราะสภาวะการเกิดออกซิเดชันและวิธีการวัดพฤติกรรมเกิดการเกิดออกซิเดชันของแต่ละงานวิจัยนั้นไม่เหมือนกัน รวมทั้งลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบธาตุที่แตกต่างกันก็จะเป็นปัจจัยที่ส่งผลทำให้ค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันและพลังงานกระตุ้นในการเกิดออกซิเดชันแตกต่างกัน

ตารางที่ 4-6 ค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิอบอ่อน (°C)	อัตราการเกิดออกซิเดชัน (cm ² /s)
ไม่ได้อบอ่อน	-
500	3.64×10^{-14}
600	4.78×10^{-14}
700	7.69×10^{-14}
800	1.70×10^{-13}
900	3.34×10^{-13}
1000	3.70×10^{-13}



ภาพที่ 4-7 Arrhenius plot ของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิต่างๆ

บทที่ 5

สรุปผลและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผล

ผลการศึกษาในงานวิจัยนี้มี 2 ส่วน ได้แก่ ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน และผลการศึกษาความต้านทานในการเกิดออกซิเดชัน ซึ่งมีผลโดยสรุปดังนี้

1. ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

1.1 ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มที่เคลือบได้เปลี่ยนไปตามการแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน โดยฟิล์มมีลักษณะทึบแสงทุกเงื่อนไขในการเคลือบ เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นสีของฟิล์มเปลี่ยนจากสีเงินเป็นสีน้ำตาลทองและมีการกระจายตัวของสีฟิล์มบางสม่ำเสมอทั่วผิววัสดุรองรับมากขึ้น

1.2 ฟิล์มที่เคลือบได้เป็นฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ระนาบ (111), (200) (220) และ (311) โดยมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) จากฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 87-0633 ทั้งนี้เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นพบว่าความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ระนาบ (111) (220) และ (311) เพิ่มขึ้น แต่ระนาบ (200) มีค่าลดลง

1.3 โครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน โดยโครงสร้างจุลภาคเปลี่ยนแปลงจากเกรนที่มีลักษณะเกร็ดเป็นเกรนกลม และฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างแบบคอลัมน์นาร์ โดยโครงสร้างแบบคอลัมน์นาร์ของฟิล์มมีลักษณะแน่นมากขึ้น เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น

1.4 ความหนาของฟิล์มที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นพบว่าความหนาฟิล์มมีค่าลดลงจาก 1230 nm เป็น 480 nm

1.5 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม พบว่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนมีผลต่อองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ โดยปริมาณไนโตรเจนมีค่าเพิ่มขึ้น ปริมาณธาตุไนโตรเจนมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 41.99% เป็น 51.46% ตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ส่วนปริมาณธาตุไทเทเนียมมีค่าลดลงจาก 58.01% เป็น 48.54 %

2. ผลของอุณหภูมิอบอ่อนต่อความต้านทานในการเกิดออกซิเดชัน

2.1 พิล์มบางที่ไม่ได้อบอ่อนมีโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไนไตรด์ ระบาย (111) (200) (220) และ (311) และเริ่มเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 600 °C ขึ้นไปโดยพบโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไนไตรด์แบบรูไทล์ และมีความเป็นผลึกมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มขึ้น

2.2 ขนาดผลึกเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิในการอบอ่อน ขนาดผลึกซึ่งคำนวณจากสมการของ Scherrer พบว่ามีค่าในช่วง 24.27 – 54.61 nm สำหรับโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไนไตรด์เมื่ออบอ่อนจนถึงอุณหภูมิ 500 °C และมีค่าในช่วง 34.90 – 69.80 nm เมื่ออบอ่อนตั้งแต่ 600 °C ขึ้นไป สำหรับโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ ทั้งนี้ค่าขนาดผลึกที่คำนวณได้มีการเปลี่ยนแปลง สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เมื่ออุณหภูมิอบอ่อนสูงขึ้น

2.3 ค่าคงที่แลตทิซเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิในการอบอ่อน ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ที่ไม่ได้อบอ่อนจนถึงอุณหภูมิ 500 °C มีค่าอยู่ในช่วง 4.230 – 4.242 Å ตรงกับแลตทิซมาตรฐานของไทเทเนียมไนไตรด์ (4.238 Å) แสดงว่าฟิล์มบางมีโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียมไนไตรด์ ในขณะที่ค่าคงที่แลตทิซอีกชุดหนึ่งที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นต้นไป มีค่า a และ b ในช่วง 4.578 – 4.621 Å และมีค่า c ในช่วง 2.939 – 2.954 Å มีค่าตรงกับแลตทิซมาตรฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ (a, b = 4.594 Å และ c = 2.9589 Å)

2.4 โครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิอบอ่อน พบว่า เกรนเปลี่ยนรูปร่างจากลักษณะเกล็ดกลายเป็นลักษณะกลม ขนาดเกรนใหญ่ขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบอ่อน ฟิล์มที่ไม่ได้อบอ่อนได้มีโครงสร้างแบบคอลัมน์าร์ โดยพบว่าเกิดชั้นออกไซด์บนฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ตั้งแต่อุณหภูมิ 500 °C และมีความหนาเพิ่มขึ้น โครงสร้างคอลัมน์าร์รวมตัวกันและมีรูพรุนจำนวนมากขึ้น ลักษณะแน่นมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มขึ้น

2.5 ความหนาของชั้นออกไซด์และฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิอบอ่อน เมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มขึ้น พบว่าความหนามีค่าเพิ่มจาก 0.32 μm เป็น 1.03 μm และ 1.37 μm เป็น 2.24 μm ตามลำดับ

2.6 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม พบว่าอุณหภูมิอบอ่อนมีผลต่อองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อความต้านทานการเกิดออกซิเดชัน ซึ่งเกิดออกซิเดชันตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิ 500 °C ถึง 1000 °C ปริมาณธาตุออกซิเจนในฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 38.22 % เป็น 58.21 % ส่วนปริมาณธาตุไทเทเนียมและไนโตรเจนลดลงจาก 56.07 % เป็น 24.75 % และ จาก 43.93 % เป็น 16.96 % ตามลำดับ

2.7 ความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของฟิล์ม พิจารณาจากอัตราการเกิดออกซิเดชันและพลังงานกระตุ้นในการเกิดออกซิเดชัน พบว่าค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางเพิ่มขึ้นจาก 3.64×10^{-14} cm²/s เป็น 3.70×10^{-13} cm²/s เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าพลังงานกระตุ้นในการเกิดออกซิเดชันที่คำนวณได้ในงานวิจัยนี้มีค่าเท่ากับ 44.54 kJ/mol

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. พิล์มบางที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้เป็นฟิล์มบางของสารประกอบ 2 ชนิด (Binary Coating) ซึ่งเป็นฟิล์มในลักษณะ 1 ชั้น (Layer) เท่านั้น กรณีนี้อาจส่งผลกระทบต่อโครงสร้างและความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางที่เตรียมได้ระดับหนึ่ง อย่างไรก็ตามก็ในช่วงเวลาที่ผ่านมามีการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการเพิ่มประสิทธิภาพในการต้านทานการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางโดยการเพิ่มธาตุเข้าไปในโครงสร้างของฟิล์มอีกหนึ่งชนิดทำให้ได้ฟิล์มบางแข็งของสารประกอบ 3 ชนิด (Ternary Coating) รวมถึงการเคลือบ ฟิล์มให้มีลักษณะเป็นระบบฟิล์มหลายชั้น (Multi-layer) ซึ่งจะช่วยให้ชั้นเคลือบที่ได้มีประสิทธิภาพมากขึ้น

2. การเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิครีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงเป็นวิธีที่ให้ฟิล์มคุณภาพสูงแต่ยังมีข้อด้อยหรือข้อจำกัดบางอย่าง เช่น การเคลือบเพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่มีสมบัติเหมือนเดิมทุกครั้งจำเป็นต้องมีการควบคุมพารามิเตอร์ที่ใช้ในกระบวนการเคลือบอย่างรัดกุม เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงพารามิเตอร์ที่ใช้ในการเคลือบเล็กน้อยก็อาจส่งผลกระทบต่อลักษณะทางกายภาพ โครงสร้างและสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มที่เคลือบได้ ดังนั้นการศึกษผลกระทบบของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่เกี่ยวกับการเคลือบต่อสมบัติของฟิล์มเพิ่มเติม เช่น เวลาการเคลือบ ตำแหน่ง ระยะห่างจากหน้าเป้าสารเคลือบถึงวัสดุรองรับ การไบแอสชิ้นงาน การให้ความร้อนขณะเคลือบ ความดันพื้นฐาน ความดันรวมขณะเคลือบ ฯลฯ ยังคงมีความจำเป็นในการศึกษาวิจัยต่อไป

3. จากงานวิจัยนี้จะเห็นได้ว่าแนวทางการศึกษาความต้านทานในการเกิดออกซิเดชัน ทำได้โดยการแปรค่าอุณหภูมิในการอบอ่อนเป็นค่าต่าง ๆ ซึ่งสามารถกำหนดพฤติกรรมของการเกิดออกซิเดชันในฟิล์มที่ได้ให้มีลักษณะต่างกันไป ดังนั้นการแปรค่าอุณหภูมิในการอบอ่อนเป็นค่าต่างๆ จากงานวิจัยนี้ยังมีความน่าสนใจสำหรับใช้เป็นแนวทางในศึกษาความต้านทานในการเกิดออกซิเดชันในฟิล์มบางของสารประกอบ 3 ชนิดอื่นในอนาคตได้อีก

เอกสารอ้างอิง

- Aouadi, S. M., Wong, K. C., Mitchell, K. A. R., Namavar, F., Tobin, E., Mihut, D. M. and Rohde, S. L. (2004). Characterization of titanium chromium nitride nanocomposite protective coatings. *Applied Surface Science*, 229, 387–394.
- Aliaj, F. Sylva, M., Oettel, H. and Dilo, T., (2016), Thermal treatment in air of direct current (DC) magnetron sputtered TiN coatings, *Scientific Research and Essays*, 11(21), 230–238.
- Bhadur, D. Ghosh, A., Gangopadhyay, S. and Paul, S., (2012), Effect of target frequency, bias voltage and bias frequency on microstructure and mechanical properties of pulsed DC CFUBM sputtered TiN coating”, *Materials Surface and Coatings Technology*, 204, 3684–3697.
- Bunshah, R.F. (1994). *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* (2nd ed.). New Jersey, Noyes.
- Chapman, B. (1980). *Glow Discharge Processes*. New York, John Wiley & Sons.
- Chen, H.-Y. and Lu, F.-H., (2005). Oxidation behavior of titanium nitride films, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 23(4), 1006–1009.
- Chim, Y.C., Ding, X.Z., Zeng, X.T. and Zhang, S. (2009). Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc. *Thin Solid Films*, 517, 4845-4849.
- Chu, K., Shum, P.W. and Shen, Y.G. (2006). Substrate bias effects on mechanical and tribological properties of substitutional solid solution (Ti, Al)N films prepared by reactive magnetron sputtering. *Materials Science & Engineering B*, 131, 62-71.
- Cullity, B.D. and Stock, S.R. (2001). *Elements of X-Ray Diffraction*. New Jersey: Prentice Hall.
- Fanghua, M., Nan, S., Lun, W. And Geyang Li. (2005). Effect of N₂ partial pressure on the microstructure and mechanical properties of reactively sputtered (Ti,Al)N coatings. *Materials Letters*, 59, 2210-2213.
- Jiang, H., Tao, K., and Li, H., (1995). “Structure of TiN_x (0 < x < 1.1) films prepared by ion beam-assisted deposition. *Thin Solid Films*, 258, 51-55.
- Hilton, M.R., Vandentop, G.J., Salmeron, M. and Somorjai, G.A., (1987). TiN coatings on M2 steel produced by plasma-assisted chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 154. 377-380.

- Huang, J.H., Yu, K.J., Sit, P. and Yu, G.P. (2006). Heat treatment of nanocrystalline TiN films deposited by unbalanced magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 200, 4291-4299.
- Huber, E. and Hofmann, S. (1994). Oxidation behaviour of chromium-based nitride coatings. *Surface and Coatings Technology*, 68-69, 64-69.
- Ibrahim, K., Rahman, M., Zhao, X., Vedere, J.P., Zhou, Z.F., Mohammadpou, E., Majeed, R.H., Nikoloski, A.N. and Jiang, Z.T. (2018). Annealing effects on microstructural, optical, and mechanical properties of sputtered CrN thin film coatings: Experimental studies and finite element modeling. *Journal of Alloys and Compounds*, 750, 451-464.
- Iordanov, I., Kelly, P.J., Burov, M., Andreev, A. and Stefanov, B., (2012). Influence of thickness on the crystallography and surface topography of TiN nano-films deposited by reactive DC and pulsed, *Thin Solid Films*, 520, 5333-5339.
- Jeyachandran, Y. J., Narayandass, Sa. K., Mangalaraj, D., Areva, S. and Mielczarski, J.A., (2007). Properties of titanium nitride films prepared by direct current magnetron sputtering. *Materials Science and Engineering A*, 445-446, 223-236.
- Kato, K., Omoto, H., Takamatsu, A. and Tomioka T., (2011). Crystal orientation control of polycrystalline TiN thin films using ZnO under layers deposited by magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 258, 687-694.
- Kim, D.J., Kim, S.M., La, J.H., Lee, S.Y., Hong, Y.S. and Lee, M.H. (2013). Synthesis and Characterization of CrZrAlN Films Using Unbalanced Magnetron Sputtering with Segment Targets. *Met.Mater.Int.* 19(6), 1295-1299.
- Kim, T., Park S. S. and Lee B. T., (2005). Characterization of nano-structured TiN thin films prepared by R.F. magnetron sputtering, *Materials Letters*, 59, 3929- 3932.
- Lee, D. B., Kim, M. H., Lee, Y. C. and Kwon, S. C. (2001). High temperature oxidation of TiCrN coatings deposited on a steel substrate by ion plating. *Surface and Coatings Technology*, 141, 232-239.
- Lee, K. H., Park, C. H., Yoon, Y. S. and Lee, J. J. (2001). Structure and properties of (Ti_{1-x}Cr_x)N coatings produced by the ion-plating method. *Thin Solid Films*, 385, 167-173.
- Li, X., Li, C., Zhang, Y., Tang, H., Li, G. and Mo, C. (2010). Tribological properties of the Ti-Al-N thin films with different components fabricated by double-targeted co-sputtering. *Applied Surface Science*, 256, 4272-4279.

- Lin, Y.W., Huang, J.H. and Yu, G.P. (2010). Effect of nitrogen flow rate on properties of nanostructured TiZrN thin films produced by radio frequency magnetron. *Thin Solid Films*, 518(24), 7308-7311.
- Liu, G.T., Duh, J.G., Chung, K.H. and Wang, J.H. (2005). Mechanical characteristics and corrosion behavior of (Ti,Al)N coatings on dental alloys. *Surface and Coatings Technology*, 200, 2100-2105.
- Logothetidis, S., Meletis, E.I., Stergioudis, G. and Adjaottor, A.A. (1999). Room temperature oxidation behavior of TiN thin films. *Thin Solid Films*, 338, 304-313.
- Mori, T., Fukuda, S. and Takemura, Y., (2011). Improvement of mechanical properties of Ti/TiN multilayer film deposited by sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 140, 122-127.
- Otani, Y. and Hofmann, S. (1996). High temperature oxidation behavior of (Ti_{1-x}Cr_x)N coatings. *Thin Solid Films*, 287, 188-192.
- Oyama, S.T., 1996, *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*. New York: Blackie Academic and Professional.
- Paksunchai, C., Denchitcharoen S., Chaiyakun S and 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.
- Pang, X., Zhang, L. Yang, H., Gao, K. and Volinsky, A.A. (2015). Residual Stress and Surface Energy of Sputtered TiN Films. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24(3), 1185-1191.
- Parameswaran, V. R., Immarigeon, J. P. and Nagy, D., (1992). Titanium nitride coating for aero engine compressor gas path components, *Surface and Coatings Technology*, 52, 251-260.
- Pierson, H.O., 1996, *Handbook of Refractory Nitrides and Carbides*. New York: Noyes.
- Qi, Z.B., Liu, B., Wu, Z.T., Zhu, F.P., Wang, Z.C. and Wu, C.H. (2013). A comparative study of the oxidation behavior of Cr₂N and CrN coating. *Thin Solid Films*, 544, 515-520.
- Roquiny, Ph., Bodart, F. and Terwagne, G. (1999). Colour control of titanium nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than 100°C. *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 278-283.
- Safi, I. (2000). Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. *Surface and Coatings Technology*, 32, 203-219.

- Subramanian, B., Ashok, K. and Jayachandran, M., (2008). Effect of substrate temperature on the structural properties of magnetron sputtered titanium nitride thin films with brush plated nickel interlayer on mild steel. *Applied Surface Science*, 255, 2133-2138.
- Shum, P.W., Tam, W.C., Li, K.Y., Zhou, Z.F. and Shen, Y.G. (2004). Mechanical and tribological properties of titanium-aluminium-nitride films deposited by reactive close-field unbalance magnetron sputtering. *Wear*, 257, 1030-1040.
- Smith, D.L. (1995). *Thin-film deposition: principle and practice*. New York: McGraw-Hill.
- Smith, G.B., Ben-David, A. and Swift, P.D., (2001). A new type of TiN coating combining broad band visible transparency and solar control. *Renewable Energy*, 22, 79-84.
- Tang, S., Wang, J., Zhu, Q., Chen, Y. and Li, X., (2015). Oxidation behavior of CVD star-shaped TiN coating in ambient air, *Ceramics International*, 41, 9549-9554.
- Toth, L.E., 1971, *Transition Metal Carbides and Nitrides*. New York: Academic.
- Uglov, V. V., Anishchik, V. M. , Zlotski, S. V., Feranchuk, I. D., Alexeeva, T. A., Ulyanenkova, A., Brechbuehl, J. and Lazar, A. P. (2008). Composition and phase stability upon annealing of gradient nitride coatings. *Surface and Coatings Technology*, 202, 2389–2393.
- Vaz, F., Cerqueira, P., Rebouta, L., Nascimento, S.M.C., Alves, E., Goudeau, Ph., Riviere, J.P., Pischow, K. and de Rijk, J., (2001). Structural, optical and mechanical properties of coloured TiN_xO_y thin films. *Thin Solid Films*, 447–448, 449–454.
- Vishnyakov, V. M., Bachurin V. I., Minnebaev, K. F., Valizadeh, R., Teer, D. G., Colligon, J. S., Vishnyakov, V. V. and Yurasov, V. E. (2006). Ion assisted deposition of titanium chromium nitride. *Thin Solid Films*, 497, 189 – 195.
- Vossen, J.L., & Kerns, W. (1978). *Thin Film Processes*. New York: Academic Press.
- Wasa, K., & Hayakawa, S. (1992). *Handbook of sputter deposition technology: principles, technology and applications*. New Jersey: Noyes.
- Wolfe, E.D., Gabriel, B. M. and Reedy, M. W. (2011). Nanolayer (Ti,Cr)N coatings for hard particle erosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, 205, 4569-4576.
- Wuhrer, R. and Yeung, W.Y. (2004). Grain refinement with increasing magnetron discharge power in sputtering deposition of nanostructure titanium aluminium nitride coatings. *Scripta Materialia*, 50, 813-818.

Yukimura, K., Muraho, T., Kumagai, M., Saito, H., Kohata, M. and Maruyama, T. (2003). Effects of pressure on the structure of titanium nitride film in the preparation using metallic plasma-based ion implantation and deposition. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 206, 745–748.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก
ผลผลิตของโครงการ

ผลผลิตของโครงการ

- โครงการ** ผลของอุณหภูมิอบอ่อนที่มีต่อสมบัติความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธี รีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอน สเปตเตอริง
- แหล่งทุน** ทุนสนับสนุนการวิจัยจาก กองทุนวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยบูรพา
ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. ๒๕๖๒ มหาวิทยาลัยบูรพา
สัญญาเลขที่ 003/2562
-

4. การผลิตบุคลากร

โครงการวิจัยนี้มีนิสิต ระดับปริญญาตรี วท.บ.(ฟิสิกส์ประยุกต์) เข้าร่วม 1 คน ได้แก่

ชื่อ-นามสกุล น.ส.นพวรรณ ตากมัจฉา

หัวข้อโครงการ ผลของอุณหภูมิอบอ่อนที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเปตเตอริง

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.อดิสร บูรณวงศ์

หน่วยงาน ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

5. ผลงานตีพิมพ์: วารสารวิชาการระดับนานาชาติ จำนวน 1 บทความ (เรื่องเต็ม - SJR Q3)

Adisorn Buranawong and Nirun Witit-anun. (XXXX). Thermal Oxidation of Nanostructure TiN Thin Film Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering Technique, Science Asia, (หมายเหตุ : บทความอยู่ในระหว่างการพิจารณาตอบรับตีพิมพ์)

6. ผลการวิจัยในรูปแบบสัมมนาวิชาการระดับนานาชาติ จำนวน 1 ครั้ง

Buranawong, A. & Witit-anun, N. (2020). Thermal Oxidation of Nanostructure TiN Thin Film Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering Technique. In *The 46th International Congress on Science, Technology and Technology-based Innovation (STT 46th)*, (pp. 172) Bangkok. (Abstract).