

**การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของ
ฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เตรียมด้วย
วิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเป้าสารเคลือบแบบอัลลอย**
**Preparation and Characterization of CrAlN Thin Films Deposited by
Reactive DC Magnetron Sputtering Method from Alloy Target**

สุวรรณีย์ พัดศรี*

Suwunnee Phatsri

*คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยบูรพา

รับบทความ 18 กันยายน 2561 แก้ไขบทความ 16 พฤศจิกายน 2561 ตอรับบทความ 23 มกราคม 2562

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ (CrAlN) ถูกเคลือบลงบนแผ่นซิลิกอนด้วยเทคนิครีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเป้าสารเคลือบแบบอัลลอย โดยไม่มีการให้ความร้อนหรือความต่างศักย์ไบแอสแก่เวสต์รูกรับ เพื่อศึกษาผลของอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจนในช่วง 2 ถึง 10 sccm ที่มีต่อโครงสร้างฟิล์มที่เตรียมไว้ โดยโครงสร้างผลึกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ความหนา โครงสร้างจุลภาคและลักษณะพื้นผิวศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) องค์ประกอบทางเคมีวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS)

ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้เป็นชั้นเคลือบของโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างแบบสารละลายของแข็ง (CrAlN) ที่มีความเป็นผลึกในระนาบ (111), (200) และ (220) ขนาดผลึกมีค่าในช่วง 14.6 – 24.7 nm ค่าคงที่แลตทิซมีค่าในช่วง 4.119 – 4.145 Å ส่วนความหนาของฟิล์มมีค่าลดลงจาก 1610 nm เป็น 653 nm ตามการเพิ่มของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ฟิล์มที่เตรียมไว้มีโครเมียม อะลูมิเนียมและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบทางเคมีในอัตราส่วนต่าง ๆ แปรตามค่าอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน ผลการวิเคราะห์ภาคตัดขวางจากเทคนิค FE-SEM แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบเมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่ำฟิล์มมีลักษณะแน่นทึบ และเปลี่ยนเป็นโครงสร้างแบบคอลัมน์าร์เมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนสูง

คำสำคัญ: ฟิล์มบาง, โครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์, รีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง, เป้าสารเคลือบแบบอัลลอย

Abstract

In this research, chromium aluminium nitride (CrAlN) thin films have been deposited on silicon wafers by reactive DC magnetron sputtering method from alloy target without substrate heating and biasing voltage. The flow rates of nitrogen gas during the deposition process were varied in the range of 2 to 10 sccm for investigating of the effect of the nitrogen gas flow rate on the structure of the as-deposited films. The crystal structure, thickness, microstructure, and elemental composition were characterized by X-ray diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), respectively. The results were showed that the as-deposited films were chromium aluminium nitride coating with the solid solution structure of (CrAlN) which have high-crystallinity at (111), (200), and (220) planes. The crystal size was in the range of 14.6 – 24.7 nm. The lattice constant was in the range of 4.119 – 4.145 Å. The thickness of thin film decreased from 1610 nm to 653 nm with increasing of the flow rates of nitrogen.

The as-deposited film composes of chromium, aluminium, and nitrogen in different ratios, depending on the nitrogen gas flow rate. The cross-section analysis from FE-SEM technique was revealed that the CrAlN thin films deposited from low nitrogen gas flow rate showed the dense morphology, and turned to be the compact columnar structure from high nitrogen gas flow rate.

Keywords: Thin film, CrAlN, reactive DC magnetron sputtering, alloy target

บทนำ

การปรับปรุงผิวของวัสดุสามารถทำได้หลายวิธี แนวทางหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจอย่างกว้างขวางจากภาคอุตสาหกรรมคือการเคลือบด้วยสารที่มีสมบัติเหมาะสมในลักษณะฟิล์มบางด้วยวิธีการเคลือบในสุญญากาศ (Vacuum Coating) โดยเฉพาะอย่างยิ่งเทคนิค PVD (Physical Vapor Deposition) โดยชั้นเคลือบหรือฟิล์มบางชนิดหนึ่งที่ได้รับการยอมรับมาอย่างต่อเนื่องสำหรับใช้ในอุตสาหกรรมการเคลือบแข็ง (Hard Coating) คือฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) เนื่องจากมีความแข็งแรงสูง มีเสถียรภาพทางเคมีและทนความร้อนสูงได้ดี แต่ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ยังมีข้อจำกัดคือเตรียมได้ค่อนข้างยาก อย่างไรก็ตามถ้าหากต้องการใช้งานเฉพาะด้านความแข็งแรงชั้นเคลือบของโครเมียมไนไตรด์ (CrN) ก็เป็นอีกตัวเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ เพราะมีความแข็งแรงใกล้เคียงไทเทเนียมไนไตรด์แต่สามารถเตรียมได้ง่ายกว่า อีกทั้งยังมีสมบัติที่ดีหลายประการ คือ ด้านทานการขัดสีและด้านทานการกัดกร่อนได้ดีเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูง (Wang, Zhang, Chen, Li & Li, 2012) แต่อย่างไรก็ดีฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ก็ยังมีข้อจำกัดบางประการเกี่ยวกับการเสื่อมสภาพเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 °C

เนื่องจากออกซิเจนในบรรยากาศรอบชั้นงานจะแพร่เข้าสู่ชั้นของฟิล์มบางเกิดออกไซด์แทรกตัวในชั้นฟิล์มหลัก ซึ่งส่งผลให้ฟิล์มหลุดลอกจากชั้นงานที่เคลือบทำให้อายุการใช้งานลดลงในที่สุด (Li, et al., 2012)

ทั้งนี้แนวทางหนึ่งในการแก้ปัญหาดังกล่าวข้างต้นทำได้โดยการเจือหรือเติมอะตอมของโลหะของธาตุบางชนิด เช่น อะลูมิเนียม (Al) หรือ เซอร์โคเนียม (Zr) หรือ วาเนเดียม (V) เข้าไปในโครงสร้างหลักของชั้นเคลือบของสารประกอบของธาตุสองชนิด (Binary Coating) แล้วทำให้เกิดเป็นชั้นเคลือบของสารประกอบของธาตุสามชนิด (Ternary Coating) ที่มีความแข็งและต้านทานการเกิดออกซิเดชันได้ดีกว่า (Chantharangsi, Denchitcharoen, Chaiyakun & Limsuwan, 2012) ทั้งนี้จากงานวิจัยของ Xingrun, Zhu, Meixia, Jiangaogao & Hao (2018) ซึ่งศึกษาการเตรียมฟิล์มบางแข็งของสารประกอบของธาตุสามชนิดได้รายงานว่าการเติมอะตอมของอะลูมิเนียมเข้าไปในโครงสร้างหลักของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ จะทำให้เกิดการฟอร์มตัวเป็นชั้นเคลือบของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ (CrAlN) ซึ่งนอกจากจะเป็นฟิล์มบางที่มีความแข็งสูงมากกว่าฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์แล้ว ฟิล์มของสารประกอบของธาตุสามชนิดนี้ยังมีสมบัติในการต้านทานการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงได้ดีกว่าอีกด้วย นอกจากนี้จากงานวิจัยของ Li, et al., (2012) ซึ่งพบว่าฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์สามารถทนความร้อนได้ 800 °C และมีความแข็งสูงถึง 48 GPa เนื่องจากเกิดการฟอร์มตัวของออกไซด์เชิงซ้อนของ Cr_2O_3 และ Al_2O_3 ที่ผิวหน้าของฟิล์ม (Khambun, Buranawong & Witit-anun, 2017) จากผลการศึกษาวิจัยดังกล่าวข้างต้นเป็นการยืนยันได้ว่าการเติมอะตอมของอะลูมิเนียมในโครงสร้างของโครเมียมไนไตรด์สามารถปรับปรุงความแข็งของผิววัสดุและสามารถในการต้านทานการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงเมื่อเทียบกับฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

สำหรับการเตรียมฟิล์มบางแข็งโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ด้วยเทคนิคการเคลือบในสุญญากาศด้วยไอกายภาพจากวิธีสปีดเตอร์ริงสามารถทำได้หลายวิธีแบ่งตามชนิดของเป้าสารเคลือบซึ่งได้แก่ การเคลือบแบบใช้หลายเป้า (Multi-Target) หรือการเคลือบด้วยเป้าแบบอัลลอย (Alloy Target) หรือการเคลือบด้วยเป้าแบบเซกเมนต์ (Segment Target) หรือการเคลือบด้วยเป้าแบบโมเสก (Mosaic Target) ซึ่งแต่ละวิธีต่างก็มีข้อดี - ข้อเสียที่แตกต่างกันไป (Alaksanasuwan, Buranawong & Witit-anun, 2020) โดยทั่วไปลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง เช่น โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ความหนา ความหยาบผิว และลักษณะพื้นผิว ฯลฯ จะสัมพันธ์กับสมบัติของฟิล์ม การปรับเปลี่ยนลักษณะเฉพาะของฟิล์มเพียงเล็กน้อยก็อาจทำให้สมบัติของฟิล์มที่เตรียมได้เปลี่ยนแปลงไปอย่างมาก ดังนั้นการศึกษาค้นคว้าของเงื่อนไขการเคลือบต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มจึงยังคงมีความสำคัญและจำเป็นที่ต้องศึกษาวิจัยต่อไป ทั้งนี้การศึกษาเกี่ยวกับฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ในช่วงที่ผ่านมาส่วนใหญ่เน้นศึกษาเทคนิคการเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะต่าง ๆ โดยส่วนใหญ่จะเป็นการเตรียมจากการเคลือบแบบใช้หลายเป้าหรือแบบเป้าร่วม แต่อย่างไรก็ดีการเตรียมด้วยวิธีสปีดเตอร์ริงจากเป้าอัลลอยก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่น่าสนใจเนื่องจากใช้ระบบเคลือบไม่ยุ่งยากซับซ้อนและยังมีการศึกษาไม่มากอยู่ในวงจำกัดเท่านั้น โดยตัวแปรหนึ่งที่สำคัญคืออัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน ทั้งนี้จากงานวิจัยของ Bai, et al., (2018) ซึ่งเตรียมฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์จากเป้าสารเคลือบแบบอัลลอยและผลงานวิจัยของ Khambun, Chaiyakun, Buranawong & Witit-anun (2015) ซึ่งเตรียมฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์จากเป้าสารเคลือบแบบร่วม โดยงานวิจัยทั้งสองมีผลการวิจัยในลักษณะ

เดียวกันคือ อัตร้าไหลแก๊สไนโตรเจนที่ใช้เคลือบมีผลต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค รวมไปถึงสมบัติของฟิล์มบางที่เตรียมได้

งานวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งของโครงการวิจัยที่คณะผู้วิจัยกำลังศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมฟิล์มบางแข็งของสารประกอบของธาตุสามชนิดที่มีโครเมียมเป็นหลัก โดยบทความวิจัยนี้เป็นรายงานผลการเตรียมและศึกษา ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ซึ่งเตรียมด้วยวิธีไอทีพีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงจากเป้าสารเคลือบแบบอัลลอยเพื่อศึกษาผลของอัตร้าไหลของแก๊สไนโตรเจนที่มีต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่เคลือบได้ ซึ่งได้แก่ โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ลักษณะพื้นผิว องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ ประกอบด้วย เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ ตามลำดับ เพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับงานวิจัยและประยุกต์ต่อไป

วัตถุประสงค์การวิจัย

เพื่อศึกษาผลของอัตร้าไหลแก๊สไนโตรเจนต่อโครงสร้างของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เตรียมได้จากวิธีไอทีพีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงจากเป้าสารเคลือบแบบอัลลอย

วิธีการวิจัย



รูปที่ 1 เครื่องเคลือบในสุญญากาศ การติดตั้งคาโทดและพลาสมาจากคาโทดขณะเคลือบ

งานวิจัยนี้ได้เตรียมฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์บนวัสดุรองรับ 2 ชนิด ได้แก่ แผ่นซิลิกอนและกระจกสไลด์ด้วยเทคนิคไอทีพีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงจากเครื่องเคลือบในสุญญากาศ ดังแสดงในรูปที่ 1 โดยระบบเคลือบประกอบด้วยห้องเคลือบซึ่งเป็นภาชนะสุญญากาศทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 31 cm และมีความสูง 31 cm เป้าสารเคลือบเป็นโลหะอัลลอยของโครเมียมและอะลูมิเนียม ซึ่ง

ติดตั้งอยู่กับแมกนีตรอนคาโทดพร้อมภาคจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง ส่วนระบบเครื่องสูบลมสุญญากาศประกอบด้วยเครื่องสูบบแบบแพรวโอทีมีเครื่องสูบลมโรตารีเป็นเครื่องสูบลมสำหรับความดันในห้องเคลือบ ตรวจสอบด้วยระบบวัดความดันของ PFEIFFER รุ่น TPG262 ด้วยมาตรวัดความดันชนิด Compact Full Range Gauge รุ่น PKR251 การเคลือบฟิล์มบางในงานวิจัยนี้ใช้แก๊สในกระบวนการเคลือบ 2 ชนิด คือแก๊สอาร์กอน (99.999%) เป็นแก๊สสปัตเตอร์ และแก๊สไนโตรเจน (99.995%) เป็นแก๊สไอปฏิกิริยา โดยควบคุมการจ่ายแก๊สด้วยเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลแก๊สของ MKS รุ่น type247D

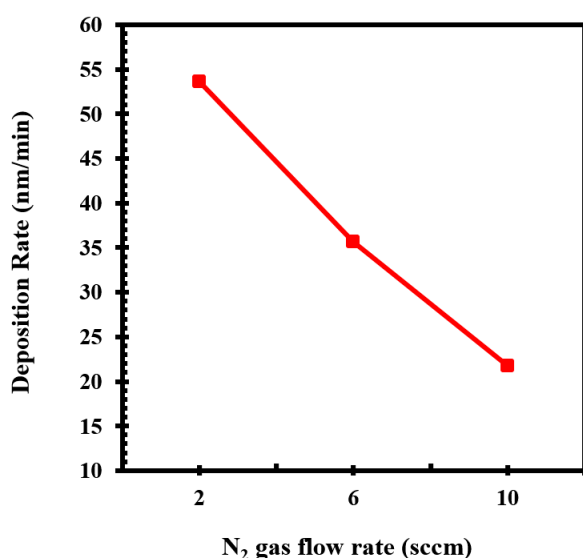
สำหรับการเคลือบเริ่มจากนำวัสดุรองรับซึ่งได้แก่แผ่นซิลิกอนขนาดประมาณ $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ และกระจกสไลด์ที่ทำความสะอาดแล้ว เข้าสู่ห้องเคลือบ จัดวางให้อยู่ห่างจากหน้าเป่าสารเคลือบเท่ากับ 10 cm จากนั้นเริ่มลดความดันในห้องเคลือบจนความดันภายในห้องเคลือบมีค่าเท่ากับ $5.0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ จากนั้นจึงจ่ายแก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ห้องเคลือบ โดยอัตราไหลแก๊สอาร์กอนถูกควบคุมให้มีค่าคงที่เท่ากับ 20 sccm ส่วนอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนซึ่งเป็นตัวแปรที่ศึกษาในงานวิจัยนี้กำหนดให้แปรค่า 3 ค่าดังนี้คือ 2, 6, และ 10 sccm การเคลือบฟิล์มแต่ละชุดกำหนดให้กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอร์เป่าสารเคลือบมีค่าคงที่เท่ากับ 226 W และใช้ในการเวลาเคลือบเท่ากับ 30 นาที สำหรับเงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางแต่ละชุดในงานวิจัยนี้สรุปได้ดังแสดงในตารางที่ 1 การศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เตรียมได้นั้นใช้เทคนิคต่าง ๆ ดังนี้ (1) โครงสร้างผลึก ตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer ของ Bruker รุ่น D8 โดยตรวจวัดแบบ 2 θ -scan ด้วยมุมตกกระทบเฉียง (grazing incident angle) เท่ากับ 5° โดยสแกนมุม 2 θ จาก 20° ถึง 80° (2) ขนาดผลึก (crystal size) คำนวณด้วยสมการของ Scherrer จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ตรวจวัดได้ (3) ลักษณะพื้นผิว ความหนาและโครงสร้างจุลภาค วิเคราะห์ด้วย Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) ของ Hitashi รุ่น s4700 และ (4) องค์ประกอบทางเคมีตรวจวัดด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) ของ EDAX ซึ่งต่อพ่วงอยู่กับกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ของ LEO รุ่น 1450VP

ตารางที่ 1 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์

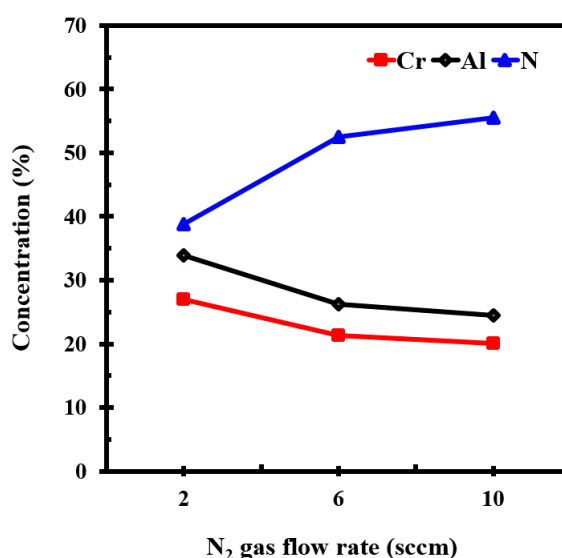
ตัวแปร	รายละเอียด
เป่าสารเคลือบ	เป่าอัลลอยของโครเมียม-อะลูมิเนียม
อุณหภูมิขณะเคลือบ	อุณหภูมิห้อง
ระยะห่างระหว่างเป่าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ	10 cm
ความดันพื้น	$5.0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$
ความดันรวมขณะเคลือบ	$5.0 \times 10^{-3} \text{ mbar}$
อัตราไหลแก๊สอาร์กอน	20 sccm
อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	2, 6, 10 sccm
กำลังสปัตเตอร์	226 W
เวลาเคลือบ	30 min

อภิปรายผลการวิจัย

รูปที่ 2 แสดงอัตราเคลือบของฟิล์มในงานวิจัยนี้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ โดยอัตราเคลือบสามารถคำนวณจากค่าความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้หารด้วยเวลาที่ใช้ในการเคลือบ ซึ่งในงานวิจัยนี้พบว่า อัตราเคลือบของฟิล์มที่ได้มีค่าลดลงเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น โดยเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2 sccm อัตราเคลือบมีค่าเท่ากับ 53.7 nm/min และลดลงเป็น 21.8 nm/min เมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 10 sccm เนื่องจากเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนมีค่ามากจะทำให้อะตอมของไนโตรเจนบางส่วนไปทำปฏิกิริยากับอะตอมของเป้าสารเคลือบแล้วเกิดเป็นสารประกอบไนไตรด์ที่หน้าเป้าสารเคลือบซึ่งเรียกว่า target poisoning ทำให้เป้าสารเคลือบถูกสับเตอร์ได้ยากขึ้น เพราะสารประกอบไนไตรด์มีค่ายึดติดต่ำกว่าโลหะ ทำให้อะตอมสารเคลือบในกระบวนการเคลือบ (โครเมียมและอะลูมิเนียม) ลดลง ความหนาของฟิล์มในหนึ่งหน่วยเวลา (อัตราเคลือบ) จึงลดลงตามไปด้วย



รูปที่ 2 อัตราเคลือบเมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน



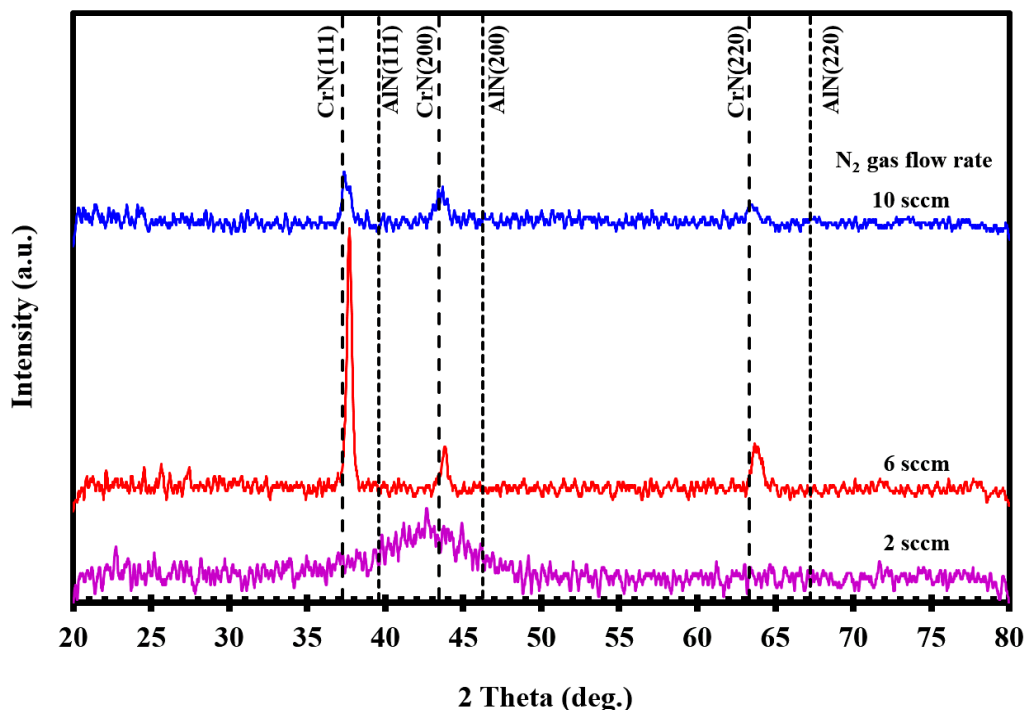
รูปที่ 3 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางที่เคลือบได้

ตารางที่ 2 องค์ประกอบธาตุและองค์ประกอบของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้

อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm)	องค์ประกอบธาตุ (at.%)			$x = Al / (Al + Cr)$	$y = N / (Cr + Al)$	องค์ประกอบฟิล์ม ($Cr_{1-x}Al_xN_y$)
	Cr	Al	N			
2	26.99	34.18	38.83	0.56	0.63	$(Cr_{0.44}Al_{0.56}N_{0.63})$
6	21.28	26.24	52.48	0.55	1.10	$(Cr_{0.45}Al_{0.55}N_{1.10})$
10	19.92	24.53	55.54	0.55	1.25	$(Cr_{0.45}Al_{0.55}N_{1.25})$

สำหรับองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้ทั้งหมดในงานนี้มีอะตอมของธาตุ โครเมียม (Cr) อะลูมิเนียม (Al) และ ไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนต่าง ๆ ซึ่งแปรค่าตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ดังแสดงในรูปที่ 3 และสรุปในตารางที่ 2 โดยพบว่า เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจาก 2 sccm เป็น 10 sccm ปริมาณอะตอมของโครเมียมลดลงจาก 26.99% เป็น 19.92% และ ปริมาณอะตอมของอะลูมิเนียมลดลงจาก 34.18% เป็น 24.53% ขณะที่ปริมาณอะตอมไนโตรเจนมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 38.83% เป็น 55.54% ทั้งนี้สัดส่วนองค์ประกอบธาตุของฟิล์มมีค่าเปลี่ยนแปลงไป ตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน เนื่องจากเมื่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ปริมาณอะตอมของไนโตรเจน ที่เข้าร่วมหรือแทรกตัวในโครงสร้างของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าเพิ่มขึ้น เป็นผลให้อะตอมของโครเมียมและอะตอมของอะลูมิเนียมมีค่าลดลง

สำหรับโครงสร้างผลึกของฟิล์ม จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังรูปที่ 4 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มแปรค่าตามอัตราไหลไนโตรเจน โดยที่อัตราการไหลไนโตรเจนเท่ากับ 2 sccm รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีลักษณะเป็นโดเมนขนาดใหญ่ระหว่างมุม 35.00° ถึง 50.00° แสดงว่าฟิล์มที่ได้ยังไม่เป็นผลึกหรือเป็นผลึกที่ไม่ดี เนื่องจากปริมาณไนโตรเจนในกระบวนการเคลือบมีค่าน้อยกว่าที่จะรวมตัวกับอะตอมของสารเคลือบที่ได้จากการสปัตเตอร์ (โครเมียม-อะลูมิเนียมอัลลอย) ในการพอร์มตัว และเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นเป็น 6 และ 10 sccm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุมประมาณ $37.72^\circ - 37.63^\circ$, $43.94^\circ - 43.84^\circ$ และ $63.85^\circ - 63.77^\circ$ ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกของสารประกอบโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่ระนาบ (111), (200) และ (220) ตามลำดับ ผลการศึกษาค้นคว้านี้แสดงให้เห็นว่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนมีผลต่อโครงสร้างผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้



รูปที่ 4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่อัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน

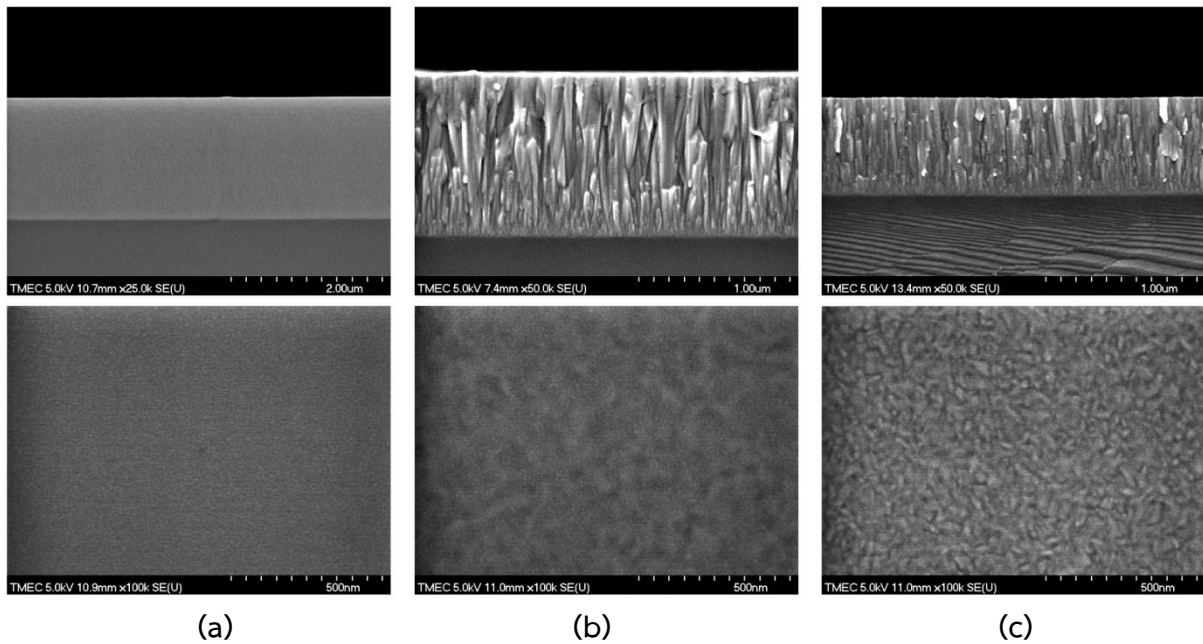
ตารางที่ 3 ค่าแลตทิซ ขนาดผลึก ความหนาของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้

อัตราไหลแก๊ส ไนโตรเจน (sccm)	ค่าแลตทิซ (Å)			ขนาดผลึก (nm)			ความหนา (nm)
	CrAlN (111)	CrAlN (200)	CrAlN (220)	CrAlN (111)	CrAlN (200)	CrAlN (220)	
2	-	-	-	-	-	-	1610
6	4.130	4.131	4.121	24.7	20.4	19.9	1070
10	4.144	4.145	4.137	20.5	15.3	14.6	653

ทั้งนี้ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่ได้ซึ่งคำนวณจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ สรุปลงแสดงในตารางที่ 3 พบว่าค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าระหว่าง 4.121 – 4.145 Å ซึ่งมีค่าน้อยกว่าค่าคงที่แลตทิซของโครเมียมไนไตรด์ (CrN) (ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 65-2899 ซึ่งมีค่าคงที่แลตทิซเท่ากับ 4.149 Å) เนื่องจากเกิดการแทนที่ของอะตอมอะลูมิเนียม (รัศมีของอะตอมประมาณ 0.121 nm) ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าอะตอมของโครเมียม (รัศมีของอะตอมประมาณ 0.139 nm) (Li, et al., 2012) ในโครงสร้างหลักของโครเมียมไนไตรด์ แล้วฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็งของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ ทำให้ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าลดลง ส่งผลให้ค่าแลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าลดลงด้วย นอกจากนี้ยังทำให้มุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้มีการเลื่อนไปทางขวาของมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครเมียมไนไตรด์ (Barshilia, Selvakumar, Deepthi & Rajam, 2006) สำหรับขนาดผลึกของฟิล์มที่ได้ซึ่งคำนวณจากสมการของ Scherrer พบว่า ขนาดผลึกของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ระนาบ (111) มีค่าลดลงจาก 24.7 nm เป็น 20.5 nm ขณะที่ระนาบ (200) ผลึกมีขนาดค่าลดลงจาก 20.4 nm เป็น 15.3 และสุดท้ายระนาบที่ (220) ขนาดผลึกมีค่าลดลงจาก 19.9 nm เป็น 14.6 nm

รูปที่ 5 แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ จากการศึกษาด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าลักษณะพื้นผิวของฟิล์มตลอดจนขนาดเกรนของฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น โดยเมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2 sccm ลักษณะเกรนเรียบ และมีความหนาแน่น (dense) กระจายทั่วผิวหน้าฟิล์มอย่างสม่ำเสมอ ส่วนฟิล์มที่เคลือบโดยอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 6 sccm เกรนของฟิล์มมีลักษณะเป็นเม็ดชัดเจนและยังคงมีรูปร่างที่ไม่แน่นอน สุดท้ายฟิล์มที่เคลือบโดยอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 10 sccm เกรนมีลักษณะเกรนของฟิล์มมีลักษณะเป็นเม็ดเรียวยาวใหญ่ขึ้น และชัดเจนขึ้นกระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์ม ทั้งนี้เมื่อพิจารณาภาคตัดขวางของฟิล์มที่เคลือบได้ (รูปที่ 5) จะเห็นว่าเมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2 sccm เนื้อฟิล์มมีลักษณะหนา ทึบแน่นไม่มีช่องว่าง (void) และมีความหนาแน่นอย่างสม่ำเสมอแต่เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นเป็น 6 sccm ฟิล์มมีโครงสร้างเป็นแบบแท่งแหลมเรียวยาวในลักษณะคอลัมน์และมีช่องว่างในเนื้อฟิล์มค่อนข้างมาก สุดท้ายเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 10 sccm เนื้อฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบแท่งลดลงแต่มีลักษณะ

ค่อนข้างทึบแน่นเพิ่มขึ้นรวมถึงช่องว่างในเนื้อฟิล์มก็ลดลง ทั้งนี้ความหนาของฟิล์มซึ่งวัดจากภาคตัดขวางของฟิล์มพบว่ามีการลดลงเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นโดยมีค่าลดลงจาก 1610 nm เป็น 652 nm



รูปที่ 5 ภาพโครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มที่ได้จากเทคนิค FE-SEM เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

(a) 2 sccm

(b) 6 sccm

(c) 10 sccm

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้สามารถเคลือบฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนโตรด์บนแผ่นสแตนเลสและซิลิกอนด้วยวิธีแอทโมสเฟียร์สปัตเตอริงจากเป่าสารเคลือบแบบอัลลอยได้ที่อุณหภูมิห้อง โดยไม่ต้องให้ความร้อนหรือสก็๊ปไบแอสเพิ่มเติมแก่วัสดุรองรับ จากผลการศึกษาในครั้งนี้พบว่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในกระบวนการเคลือบมีผลต่อโครงสร้างของฟิล์มบางที่เตรียมได้ โดยเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นพบว่าอัตราเคลือบฟิล์มมีค่าลดลงจาก 53.7 nm/min เป็น 21.7 nm/min ฟิล์มบางที่เคลือบได้แสดงโครงสร้างผลึกของโครเมียมอะลูมิเนียมไนโตรด์ที่ระนาบ (111), (200) และ (220) ขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซมีค่าในช่วง 14.6 - 24.7 nm และ 4.121 - 4.145 Å ตามลำดับ สำหรับองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมดพบว่ามีอะตอมของธาตุโครเมียม อะลูมิเนียมและไนโตรเจน เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนต่าง ๆ แปรตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน นอกจากนี้พบว่าความหนาของฟิล์มมีค่าลดลงจาก 1610 nm เป็น 653 nm ส่วนโครงสร้างจุลภาคและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางพบว่าฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่ำฟิล์มมีลักษณะแน่นทึบและเปลี่ยนเป็นโครงสร้างแบบคอลลิมาร์เมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนสูง

ผลการศึกษาของงานวิจัยนี้เป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับใช้ในงานวิจัยและพัฒนาด้านฟิล์มบางในกลุ่มชั้นเคลือบแข็งของสารประกอบของธาตุสามชนิด อย่างไรก็ตามผลการศึกษาครั้งนี้ยังอยู่ในขั้นวิจัยศึกษา

ความเป็นไปได้ในการเตรียมฟิล์มบางหรือสารเคลือบเท่านั้น ควรศึกษาในเชิงลึกเกี่ยวกับผลของเงื่อนไขการเคลือบที่มีต่อโครงสร้างของฟิล์ม สมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มที่เตรียมได้ ซึ่งผลจากการศึกษาในระดับห้องปฏิบัติการวิจัยครั้งนี้สามารถนำไปใช้เป็นแนวทางในนำฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์นี้ไปใช้เคลือบผิววัสดุอุปกรณ์เครื่องมือช่าง ของภาคอุตสาหกรรมเพื่อช่วยเพิ่มความสามารถในการต้านทานการขีดขีดหรือกัดกร่อนรวมถึงช่วยยืดอายุการใช้งานอุปกรณ์และเครื่องมือต่าง ๆ

บรรณานุกรม

- Alaksanasuwan, S., Buranawong, A., & Witit-anun, N. (2020). Effect of Sputtering Current on Structure of TiCrN Thin Films Prepared from Mosaic Target by Reactive DC Magnetron Sputtering. *Applied Mechanics and Materials*, 901, 37-42.
- Bai, Y., Xi, Y., Gao, K., Yang, H., Pang, X., & Volinsky, A. A. (2018). Residual stress control in CrAlN coatings deposited on Ti alloys. *Ceramics International*, 44, 4653-4659.
- Barshilia, H. C., Selvakumar, N., Deepthi, B., & Rajam, K. S. (2006). A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201(6), 2193-2201.
- Chantharangsri, C., Denchitcharoen, S., Chaiyakun, S., & Limsuwan, P. (2012). Structure and Surface Morphology of Cr-Zr-N Thin Films Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering. *Procedia Engineering*, 32, 868-874.
- Khambun, A., Chaiyakun, S., Buranawong, A., & Witit-anun, N. (2015). Growth and Characterization of CrAlN Thin Film Deposited by DC Reactive Co-Sputtering. *International Conference on Science and Technology 2015.RMUTT*.
- Khambun, A., Buranawong, A., & Witit-anun, N. (2017). Structural Characterization of Reactive DC Magnetron Co-Sputtered Nanocrystalline CrAlN Thin Film. *Key Engineering Materials*, 751, 1662-9795.
- Li, Z., Munroe, P., Jiang, Z.T., Zhao, X., Xu, J., Zhou, Z.F., Jiang, J.Q., Fang, F., & Xie, Z.H. (2012). Designing superhard, self-toughening CrAlN coatings through grain boundary engineering. *Acta Materialia*, 60, 5735-5744.
- Wang, L., Zhang, S., Chen, Z., Li, J., & Li, M. (2012). Influence of deposition parameters on hard Cr-Al-N coatings deposited by multi-arc ion plating. *Applied Surface Science*, 258, 3629-3636.
- Xingrun, R., Zhu, H., Meixia, L., Jiangao, Y., & Hao, C. (2018). Comparison of Microstructure and Tribological Behaviors of CrAlN and CrN Film Deposited by DC Magnetron Sputtering. *Rare Metal Materials and Engineering*, 47(4), 1100-1106.