

โครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบ ด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีสปัตเตอร์ริงจากเป้าสารเคลือบแบบโมเสก

Structure of TiCrN Thin Films Deposited by Reactive DC Sputtering Method from Mosaic Target

พัชรารวรรณ วรรณทวี*

Patcharawan Wantawee

* คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยบูรพา

รับบทความ 10 ตุลาคม 2561 แก้ไขบทความ 2 ธันวาคม 2561 ตอรับบทความ 29 มกราคม 2562

บทคัดย่อ

ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ (TiCrN) เคลือบบนแผ่นซิลิกอนด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงจากเป้าสารเคลือบแบบโมเสกของไทเทเนียม-โครเมียม เพื่อศึกษาผลของขนาดโครเมียมที่ฝังในเป้าโลหะไทเทเนียมที่ใช้เป็นสารเคลือบหลักที่มีต่อโครงสร้างฟิล์มที่เตรียมได้ โดยโครงสร้างผลึก ความหนา โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมีของ ฟิล์มบางที่เตรียมได้ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ X-ray diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) และ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) ตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้เป็นชั้นเคลือบของสารละลายของแข็งไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ (Ti,Cr)N ระนาบ (111) (200) และ (220) ฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างผลึกระดับนาโนเมตรซึ่งมีขนาดผลึกเล็กกว่า 20 nm โดยขนาดผลึกมีค่าในช่วง 11.0 – 18.6 nm ค่าคงที่แลตทิซมีค่าในช่วง 4.190 – 4.267 Å ส่วนความหนาของฟิล์มบางมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 154 nm เป็น 254 nm ตามขนาดโครเมียมที่ใช้ ฟิล์มที่เตรียมได้มีไทเทเนียม โครเมียมและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบทางเคมีในอัตราส่วนต่าง ๆ แปรตามขนาดโครเมียมที่ใช้ ทั้งนี้จากผลการวิเคราะห์ภาคตัดขวางแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ทั้งหมดในงานวิจัยนี้มีโครงสร้างเป็นแบบคอลัมน์

คำสำคัญ: ฟิล์มบาง, ไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์, เป้าสารเคลือบแบบโมเสก, รีแอคทีฟดีซีสปัตเตอร์ริง

Abstract

Titanium chromium nitride (TiCrN) thin films were deposited on Si by reactive DC magnetron sputtering method from a mosaic Ti-Cr target. The effect of Cr inserts size buried in the Ti metal target on the structure of the as-deposited films was investigated. The crystal structure, thickness, microstructure, and chemical composition of the as-deposited thin films

were characterized by X-ray diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), respectively.

The results have shown that the as-deposited thin films were titanium chromium nitride coating with the solid solution structure of (Ti,Cr)N with (111) (200) and (220) planes. The films showed a nano-crystalline structure of TiCrN with crystal sizes of less than 20 nm. The crystal size was in the range of 11.0 – 18.6 nm. The lattice constant was in the range of 4.190 – 4.267 Å. The thickness of thin film increased from 154 nm to 254 nm with increasing of the diameter of Cr inserts size. The as-deposited thin film composes of titanium, chromium, and nitrogen in different ratios varied with the diameter of the Cr inserts size. The cross-section analysis was revealed that all as-deposited TiCrN thin films in this work showed the compact columnar structure.

Keywords: thin film, titanium chromium nitride, mosaic target, reactive sputtering

บทนำ

อุตสาหกรรมสมัยใหม่ในปัจจุบันจำเป็นต้องใช้วัสดุที่มีสมบัติเฉพาะทางที่ดีเยี่ยม ทั้งนี้แนวทางหนึ่งในการพัฒนาหรือปรับปรุงวัสดุให้มีสมบัติตามต้องการคือการเคลือบผิวของวัสดุด้วยสารเคลือบที่เหมาะสมในลักษณะของฟิล์มบาง (Thin Film) ด้วยเทคนิคการเคลือบในสุญญากาศ (Vacuum Coating Technique) โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเคลือบด้วยไอกายภาพ (Physical Vapor Deposition; PVD) ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูง สามารถควบคุมการเกิดฟิล์มบางได้อย่างเที่ยงตรง ทั้งในด้านความหนาและองค์ประกอบ มีการยึดติดดีมาก อีกทั้งยังสามารถเคลือบผิววัสดุได้หลายประเภท ทั้งโลหะและอโลหะ การสูญเสียในกระบวนการเคลือบมีน้อยและมีความปลอดภัยสูง ที่สำคัญการเคลือบวิธีนี้ไม่มีการใช้สารเคมีกระบวนการเคลือบจึงไม่ก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม การเคลือบด้วยไอกายภาพจึงเป็นกระบวนการเคลือบที่ได้รับความสนใจจากกลุ่มนักวิจัยและภาคอุตสาหกรรมเรื่อยมา โดยเฉพาะการเคลือบแข็ง (Hard Coating) เพื่อให้ผิวของวัสดุมีความแข็งแกร่งต่อการขีดข่วน กัดกร่อน ทนความร้อน หรือ มีสีสนสวยงาม ฯลฯ โดยในช่วงแรกนิยมใช้ฟิล์มบางของสารประกอบไนไตรด์ของธาตุสองชนิด (Binary Nitride Coating) เช่น ไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) หรือ โครเมียมไนไตรด์ (CrN) เพราะมีความแข็งสูงมาก (ประมาณ 20-25 GPa) ต้านทานการขีดข่วน กัดกร่อนของสารเคมีได้ดี อีกทั้งยังช่วยยืดอายุการใช้งานชิ้นส่วน อุปกรณ์ และเครื่องมือที่มีการเคลือบแล้วอีกด้วย (Chen, Li, & Meng, 2009; Krzanowski & Foley, 2014)

อย่างไรก็ดีถึงแม้ฟิล์มบางของสารประกอบไนไตรด์ของธาตุสองชนิดที่ใช้ในช่วงแรกจะมีสมบัติด้านความแข็งที่ดีแต่ก็ยังมีข้อจำกัดบางประการ คือ การเสื่อมสภาพของฟิล์มเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากการเกิดออกซิเดชันของฟิล์ม (Danek, Fernandes, Cavaleiro & Polcar, 2017) แนวทางหนึ่งในการแก้ไขปัญหา

คือการเพิ่มอะตอมของโลหะบางชนิด เช่น อะลูมิเนียม (Al) หรือ โครเมียม (Cr) หรือ เซอร์โคเนียม (Zr) เข้าไปในโครงสร้างหลักของฟิล์มซึ่งจะฟอร์มตัวเป็นฟิล์มบางของสารประกอบไนไตรด์ของธาตุสามชนิด (Ternary Nitride Coating) (Paksunchai, Denchitcharoen, Chaiyakun & Limsuwan, 2014) โดยช่วงที่ผ่านมาฟิล์มหนึ่งที่น่าสนใจคือ ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ (TiCrN) ซึ่งเป็นฟิล์มที่พัฒนาต่อมาจากฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ โดยการเพิ่มอะตอมโครเมียมเข้าไปในโครงสร้างหลักของไทเทเนียมไนไตรด์ซึ่งช่วยเพิ่มความแข็งและสมบัติต้านทานการเกิดออกซิเดชัน (Samapisut, Tipparach, Heness, & McCredie, 2012)

สำหรับการเตรียมฟิล์มบางแข็งของสารประกอบไนไตรด์ของธาตุสามชนิดด้วยวิธีสปัตเตอร์ริงอาจแบ่งได้เป็น 3 กลุ่มตามชนิดของเป้าสารเคลือบดังนี้คือ (1) การใช้เป้าสารเคลือบแบบโมเสก (Mosaic Target) ทำได้โดยใช้สารเคลือบชนิดหนึ่งตัดให้มีขนาดต่าง ๆ แล้วนำมาอัดฝังเข้ากันสารเคลือบอีกชนิดหนึ่งที่เป็นสารเคลือบหลักทำให้ได้เป็นเป้าสารเคลือบชิ้นเดียว (Golosov, Melnikov and Dostanko, 2012) และ (2) การใช้เป้าสารเคลือบแบบอัลลอย (Alloy Target) เป้าสารเคลือบชนิดนี้ทำโดยการผสมสารเคลือบสองชนิดตามอัตราส่วนที่ต้องการแล้วนำมาอัดขึ้นรูปเป็นเป้าสารเคลือบชิ้นเดียว (Forsén, Johansson, Odén & Ghafoor, 2013) สุดท้าย (3) การใช้เป้าสารเคลือบแบบร่วม (Co-Target) วิธีนี้ต้องใช้เป้าสารเคลือบสองชนิดแยกกันอย่างละหนึ่งชุดและทำงานพร้อมกัน (Witit-anun & Teekhaboot, 2016) ทั้งนี้การเตรียมฟิล์มบางแข็งของสารประกอบไนไตรด์ของธาตุสามชนิดจากการใช้เป้าสารเคลือบแต่ละชนิดล้วนมีข้อดี-ข้อเสียแตกต่างกันไป ช่วงเวลาที่ผ่านมาการวิจัยเกี่ยวกับการเตรียมฟิล์มบางชนิดนี้จึงมุ่งเน้นในส่วนของการศึกษาเทคนิคการเตรียมและการศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่ได้ อย่างไรก็ตามการเตรียมฟิล์มบางชนิดนี้ด้วยวิธีสปัตเตอร์ริงจากเป้าสารเคลือบแบบโมเสกก็เป็นวิธีหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากวิธีนี้ใช้เป้าสารเคลือบเพียงหนึ่งชุดและระบบเคลือบไม่ยุ่งยากซับซ้อนเมื่อเทียบกับวิธีอื่น

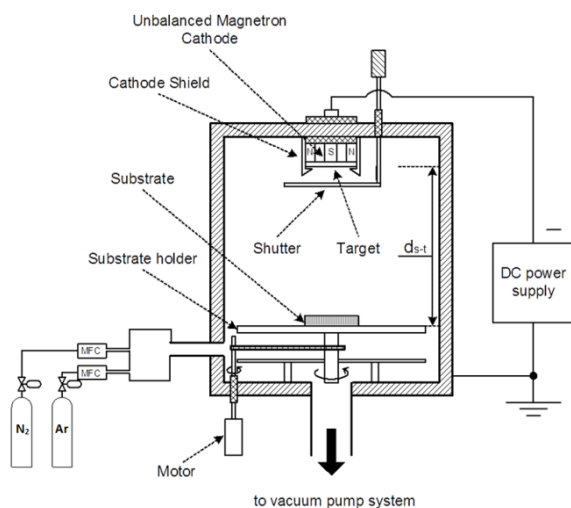
ทั้งนี้ปัจจัยสำคัญอีกอย่างหนึ่งนอกเหนือจากวิธีการเคลือบที่มีผลต่อโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มบางที่ได้จากวิธีสปัตเตอร์ริง คือ เงื่อนไขการเคลือบที่แตกต่างกัน เช่น ความดันพื้น ความดันขณะเคลือบ อัตราไหลของแก๊ส กำลังไฟฟ้า เวลาที่ใช้ในการเคลือบและการให้ความร้อนหรือคักย์ไบแอสแก๊วสตรองรับขณะเคลือบ ฯลฯ ทำให้การศึกษาผลของเงื่อนไขการเคลือบต่อโครงสร้างของฟิล์มยังคงมีความสำคัญและจำเป็นต่อการวิจัยด้านเทคโนโลยีฟิล์มบางต่อไป โดยเฉพาะอย่างยิ่งผลขององค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มยังมีน้อยมาก บทความวิจัยนี้เป็นการรายงานผลการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงจากเป้าสารเคลือบแบบโมเสก เพื่อศึกษาผลของขนาดโครเมียมที่ฝังในเป้าโลหะไทเทเนียมที่ใช้เป็นสารเคลือบหลักที่มีต่อโครงสร้างของฟิล์มบางที่เตรียมได้สำหรับเป็นข้อมูลพื้นฐานในการศึกษาฟิล์มบางแข็งกลุ่มนี้เพื่อการวิจัยและประยุกต์ใช้ต่อไป

วัตถุประสงค์การวิจัย

เพื่อศึกษาเทคนิคการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ด้วยวิธีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเปคเตอรืงจากเป้าสารเคลือบแบบโมเสกและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางที่เตรียมได้

วิธีการวิจัย

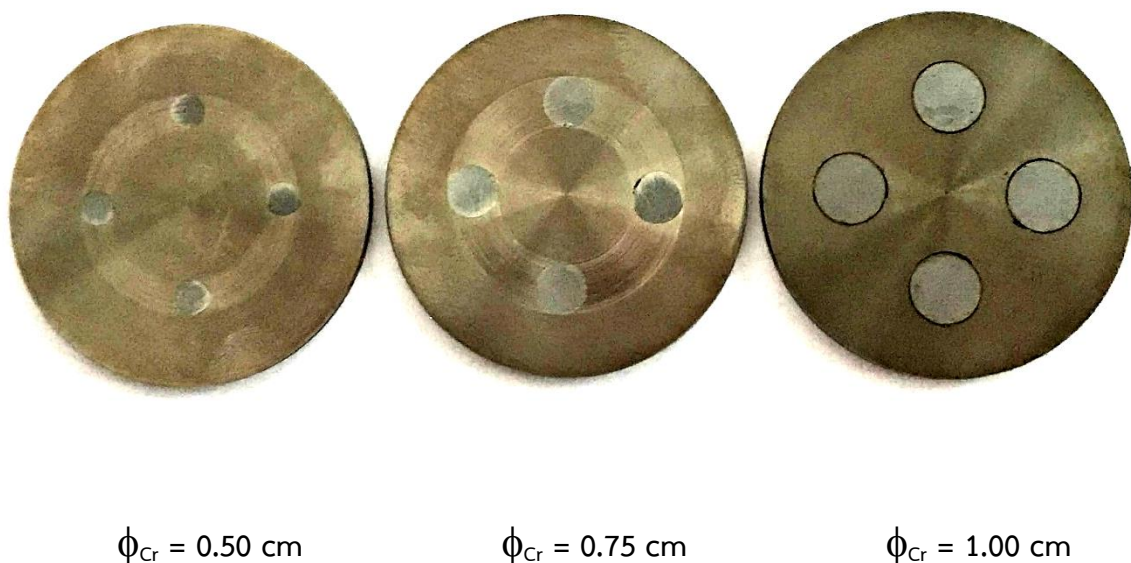
ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ในงานนี้เตรียมด้วยวิธีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเปคเตอรืงจากเป้าสารเคลือบแบบโมเสกด้วยเครื่องเคลือบในสุญญากาศระบบสเปคเตอรืง ดังแสดงในรูปที่ 1 (Witit-anun & Buranawong, 2019) ของภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา โดยมีห้องเคลือบของเครื่องเคลือบมีลักษณะเป็นทรงกระบอก ซึ่งติดตั้งเป้าสารเคลือบแบบโมเสกของโลหะไทเทเนียม-โครเมียม มีลักษณะเป็นแผ่นกลม ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5.0 cm หนา 3.0 mm ที่แคโทดชนิดระบายความร้อนด้วยน้ำเย็น โดยติดตั้งอยู่กับแผ่นปิดบนของห้องเคลือบ ในการเคลือบ ใช้แหล่งจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรงขนาด 3 A 1000 V สำหรับจ่ายให้แก่แคโทดเพื่อใช้ในการสเปคเตอรืงเป้าสารเคลือบ สำหรับระบบเครื่องสูบลสุญญากาศของเครื่องเคลือบประกอบด้วยเครื่องสูบบแบบแพรวไอซึ่งมีเครื่องสูบลโรตารีเป็นเครื่องสูบท้าย ในส่วนของการวัดความดันในห้องเคลือบตรวจวัดด้วยชุดวัดความดันของ PFEIFFER ซึ่งใช้ส่วนแสดงผลรุ่น TPG262 และใช้มาตรวัดความดันชนิด Compact Full Range Gauge รุ่น PKR251 ในขั้นตอนของกระบวนการเคลือบใช้แก๊ส 2 ชนิด ได้แก่แก๊สอาร์กอน (99.999%) เป็นแก๊สสเปคเตอรืง (Sputter Gas) และแก๊สไนโตรเจน (99.995%) เป็นแก๊สไวปฏิกิริยา (Reactive Gas) โดยการจ่ายแก๊สทั้งสองชนิดที่ใช้ในกระบวนการเคลือบจะถูกควบคุมด้วยเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลแก๊สของ MKS รุ่น type247D



รูปที่ 1 ไดอะแกรมและลักษณะของเครื่องเคลือบในสุญญากาศในงานวิจัย

การเคลือบเริ่มจากนำวัสดุรองรับ (แผ่นซิลิกอน) ซึ่งทำความสะอาดโดยการล้างด้วยอะซิโตนและไอโซโพรพานอลในเครื่องล้างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 นาทีและเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน วางในห้องเคลือบห่างจากหน้าเป่าสารเคลือบเท่ากับ 15 cm จากนั้นลดความดันในห้องเคลือบให้เท่ากับ 3.0×10^{-5} mbar (Base Pressure; P_B) แล้วปล่อยแก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจนเข้าห้องเคลือบ โดยกำหนดให้อัตราไหลแก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจนมีค่าคงที่ตลอดการเคลือบเท่ากับ 16.0 sccm และ 6.0 sccm ตามลำดับ ทั้งนี้ระหว่างการเคลือบควบคุมความดันรวมให้คงที่เท่ากับ 5.0×10^{-3} mbar (Working Pressure; P_W) ด้วยการปรับวาล์วสุญญากาศ โดยฟิล์มแต่ละชุดใช้เวลาเคลือบนาน 30 นาที ตัวแปรในการศึกษาครั้งนี้ขนาดของโครเมียมที่อัดฝังในแผ่นโลหะไทเทเนียมที่ใช้เป็นเป้าสารเคลือบมีขนาดต่างกัน 3 ค่าคือมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง (ϕ_{Cr}) เท่ากับ 0.50, 0.75 และ 1.00 cm ดังแสดงในรูปที่ 2 สำหรับเงื่อนไขการเตรียมฟิล์มบางในการศึกษาครั้งนี้สรุปในตารางที่ 1

ฟิล์มที่เตรียมได้ทั้งหมดนำไปศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้ (1) โครงสร้างผลึก ศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction; XRD) ของ Bruker รุ่น D8 โดยตรวจวัดแบบ 2 θ -scan ในโหมดฟิล์มบาง (Thin Film Mode) ด้วยมุมตกกระทบเฉียง เท่ากับ 2 $^{\circ}$ (2) ขนาดผลึก คำนวณตามสมการของ Scherrer (3) ลักษณะพื้นผิว ความหนาและโครงสร้างจุลภาค ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscopy; FE-SEM) ของ Hitachi รุ่น s4700 และ (4) องค์ประกอบทางเคมี ศึกษาด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS) ของ EDAX ซึ่งติดตั้งต่อพ่วงอยู่กับกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ของ LEO รุ่น 1450VP

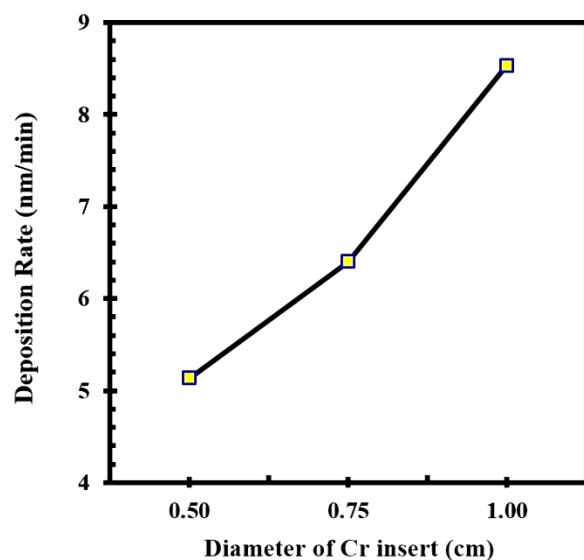


รูปที่ 2 ลักษณะของเป้าสารเคลือบแบบโมเสกที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมต่างกัน

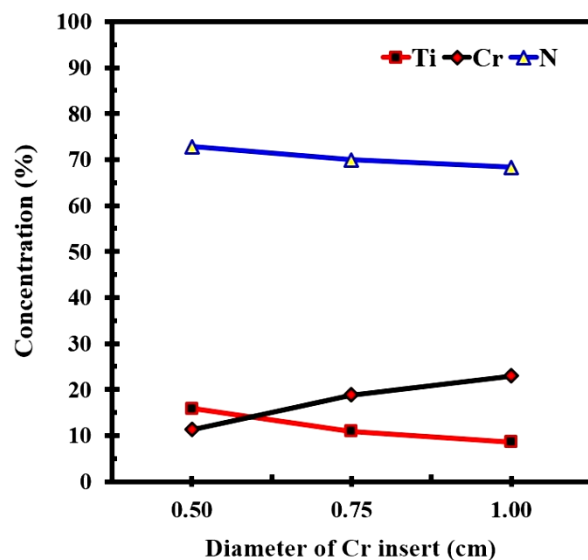
ตารางที่ 1 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบาง

| พารามิเตอร์ | รายละเอียด |
|---|--------------------------------------|
| เป้าสารเคลือบ | เป้าโมเสกของ Ti (99.97%)-Cr (99.95%) |
| ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ | 15 cm |
| ความดันพื้น | 3.0×10^{-5} mbar |
| ความดันรวมขณะเคลือบ | 5.0×10^{-3} mbar |
| อัตราไหลแก๊สอาร์กอน:ไนโตรเจน | 16 : 6 sccm |
| ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมที่ฝังในไทเทเนียม (ϕ_{Cr}) | 0.50, 0.75, 1.00 cm. |
| กำลังสปัตเตอริง | 200 W |
| เวลาการเคลือบ | 30 min |

อภิปรายผลการวิจัย



รูปที่ 3 อัตราเคลือบฟิล์มบางเมื่อแปรค่าขนาดของโครเมียม



รูปที่ 4 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางที่เคลือบได้

รูปที่ 3 แสดงอัตราเคลือบของฟิล์มบางที่ได้ในงานวิจัยนี้ เมื่อแปรค่าขนาดของโครเมียมที่ฝังในเป้าโลหะไทเทเนียม ที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ โดยอัตราเคลือบของฟิล์มคำนวณจาก ค่าความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้หารด้วยเวลาที่ใช้เคลือบ ซึ่งพบว่าอัตราเคลือบของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้นตามขนาดของโครเมียมที่ฝังในเป้าโลหะไทเทเนียม โดยเมื่อใช้โครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 0.50 cm พบว่า อัตราเคลือบฟิล์มที่ได้มีค่าเท่ากับ 5.1 nm/min และเพิ่มขึ้นเป็น 8.5 nm/min เมื่อใช้โครเมียมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่ที่สุดเท่ากับ 1.00 cm สำหรับเหตุผลที่อัตราเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียม

โครเมียมไนไตรด์ที่ได้ในงานวิจัยนี้ มีค่าเพิ่มขึ้นตามขนาดของโครเมียมที่ฝังในเป้าโลหะไทเทเนียมนั้น เนื่องจากเมื่อโครเมียมมีขนาดเพิ่มขึ้น โอกาสในการถูกสปัตเตอร์ออกมาเป็นอะตอมโครเมียมที่จะพอร์ตัวเป็นฟิล์มก็จะมากขึ้น ซึ่งตรงข้ามกับไทเทเนียมที่จะมีขนาดพื้นที่ลดลง ประกอบกับสปีตเตอร์ยิลด์ (Sputter Yield) ของโครเมียมและไทเทเนียมมีค่าต่างกัน โดยโครเมียมมีสปีตเตอร์ยิลด์เท่ากับ 1.3 ส่วนไทเทเนียมมีสปีตเตอร์ยิลด์เท่ากับ 0.6 ดังนั้นเมื่อใช้โครเมียมที่ฝังในไทเทเนียมมีขนาดเล็กที่สุด (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 0.50 cm) อะตอมของโครเมียมที่ถูกสปัตเตอร์ออกมาพอร์ตัวเป็นฟิล์มบางก็จะมีค่าน้อยส่งผลให้อัตราเคลือบมีค่าต่ำสุด ในทำนองเดียวกันเมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมเพิ่มขึ้นเป็น 1.00 cm อะตอมของโครเมียมที่ถูกสปัตเตอร์ออกมาจะมีค่ามากขึ้นทำให้อัตราเคลือบมีค่าสูงขึ้นนั่นเอง

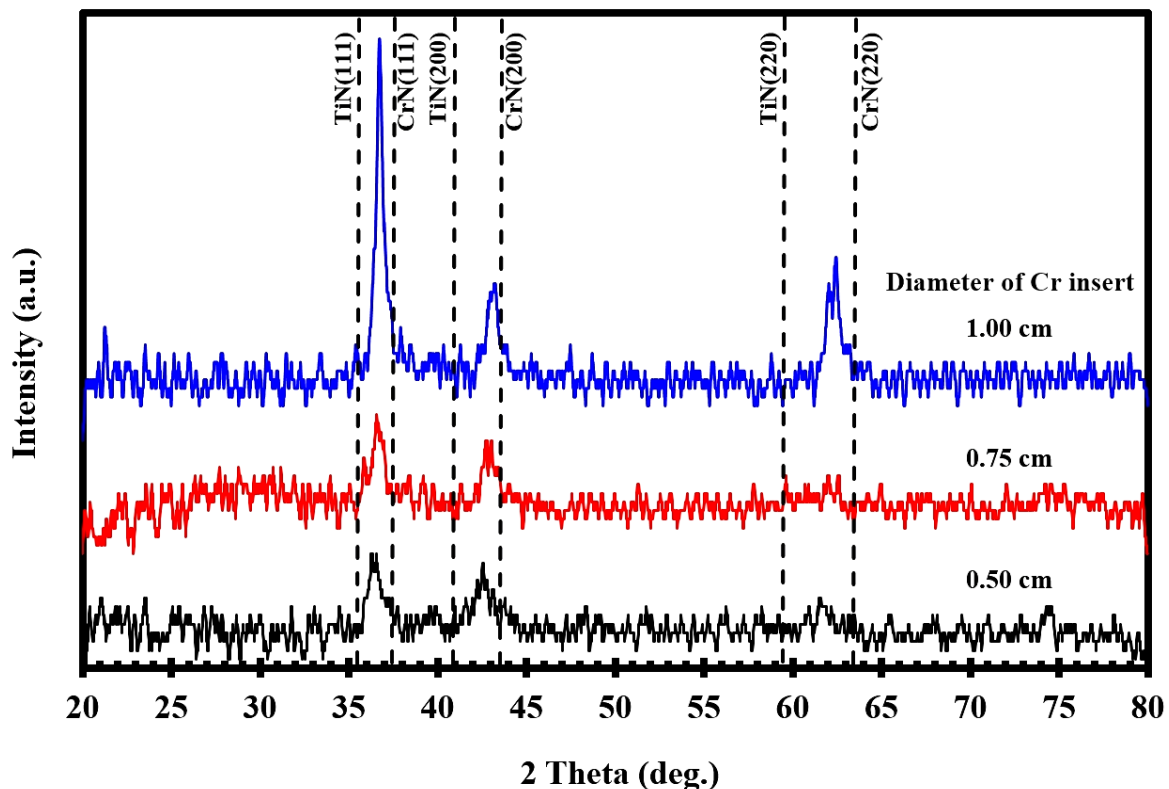
ตารางที่ 2 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าขนาดของโครเมียม

| ขนาดเส้นผ่าน ศูนย์กลางของโครเมียม (cm) | องค์ประกอบทางเคมี (at.%) | | | $x=Cr/(Ti+Cr)$ | $y=N/(Ti+Cr)$ | องค์ประกอบ ของฟิล์ม ($Ti_{1-x}Cr_xN_y$) |
|--|-----------------------------|-------|-------|----------------|---------------|---|
| | Ti | Cr | N | | | |
| 0.50 | 15.94 | 11.27 | 72.84 | 0.42 | 2.68 | $Ti_{0.58}Cr_{0.42}N_{2.68}$ |
| 0.75 | 10.91 | 19.14 | 69.96 | 0.64 | 2.33 | $Ti_{0.36}Cr_{0.64}N_{2.33}$ |
| 1.00 | 8.63 | 23.03 | 68.33 | 0.73 | 2.16 | $Ti_{0.27}Cr_{0.73}N_{2.16}$ |

สำหรับองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้ทั้งหมดในงานนี้มีอะตอมของธาตุ ไทเทเนียม (Ti) โครเมียม (Cr) และ ไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนต่าง ๆ ซึ่งแปรค่าตามขนาดของโครเมียมที่ฝังในเป้าโลหะไทเทเนียมที่ใช้ในการเคลือบสรุปได้ดังตารางที่ 2 และรูปที่ 4 โดยเมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมที่ฝังในโลหะไทเทเนียมเพิ่มขึ้นจาก 0.50 cm เป็น 1.00 cm พบว่าปริมาณของโครเมียมในฟิล์มเพิ่มขึ้นจาก 11.28% เป็น 23.01% ขณะที่ปริมาณของไทเทเนียมและไนโตรเจนในฟิล์มลดลงจาก 15.88% เป็น 8.63% และจาก 72.84% เป็น 68.33% ตามลำดับ ทั้งนี้จะเห็นว่าปริมาณโครเมียมในเนื้อฟิล์มจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมที่ฝังในเป้าโลหะไทเทเนียม อย่างไรก็ตามหากพิจารณาปริมาณไนโตรเจนในฟิล์มที่เคลือบซึ่งพบว่าถึงแม้จะมีปริมาณลดลงตามขนาดของโครเมียมที่ฝังในเป้าไทเทเนียมแต่ก็ยังมีสัดส่วนที่สูงมาก คือ มีค่ามากกว่า 2 สำหรับทุกเงื่อนไขการเคลือบ ซึ่งผลนี้แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ในงานนี้ทั้งหมดเป็นแบบ over stoichiometry

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบบนแผ่นซิลิกอนด้วยเทคนิค XRD พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้เปลี่ยนแปลงไปตามขนาดของโครเมียมที่ฝังในเป้าโลหะไทเทเนียม ดังแสดงในรูปที่ 5 ทั้งนี้ผู้วิจัยได้เพิ่มรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไนไตรด์ (JCPDS No: 74-1214) และโครเมียมไนไตรด์ (JCPDS No: 77-0047) ในรูปที่ 5 สำหรับใช้ประกอบการอ้างอิง ทั้งนี้ในงานวิจัยนี้พบว่ามุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เคลือบได้

ทั้งหมดอยู่ระหว่างรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไนไตรด์และโครเมียมไนไตรด์ โดยพบว่าตำแหน่งของมุมและความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ มีการเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดของโครเมียมที่ฝังในเป้าไทเทเนียม โดยพบว่าเมื่อใช้โครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 0.50 cm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 36.44° , 42.60° และ 61.80° และเมื่อใช้โครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่ขึ้นเป็น 0.75 และ 1.00 cm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุมประมาณ $42.88^\circ - 43.15^\circ$ และ $62.27^\circ - 63.34^\circ$ ตามลำดับ ทั้งนี้จะเห็นว่าค่ามุมที่ได้จะเลื่อนออกไปจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไนไตรด์ไปทางขวาหารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครเมียมไนไตรด์ ผลจากการวิเคราะห์นี้แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยครั้งนี้เป็นฟิล์มบางของไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ระนาบ (111), (200) และ (220) ตามลำดับ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Paksunchai, Denchitcharoen, Chaiyakun & Limsuwan (2014)



รูปที่ 5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าขนาดของโครเมียม

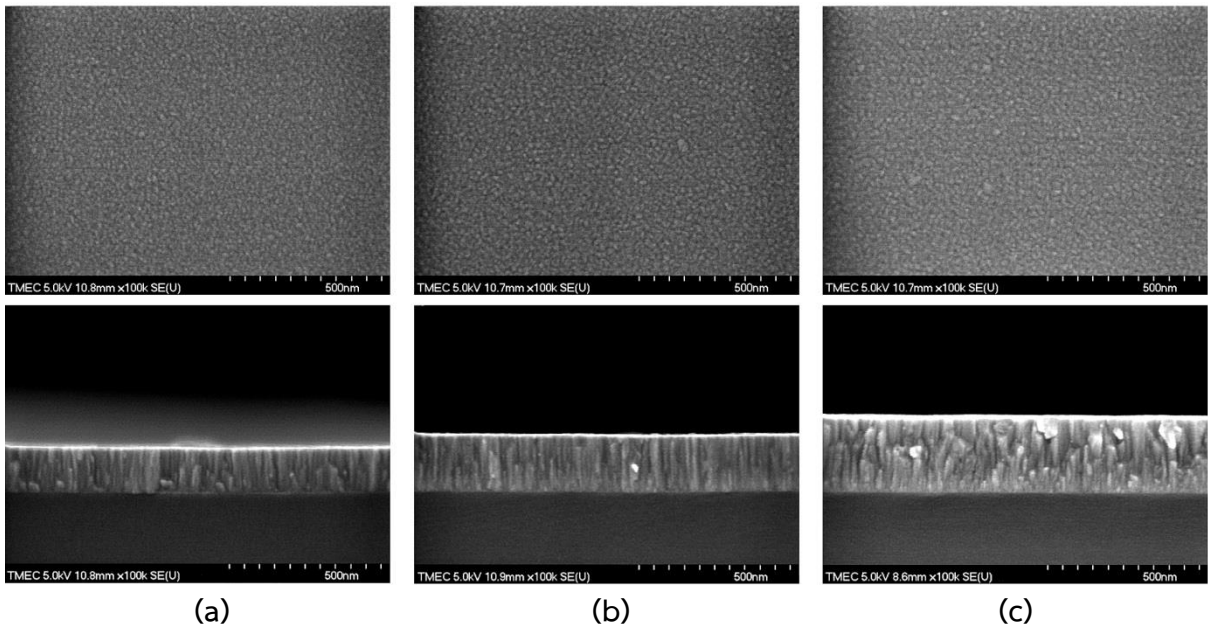
ตารางที่ 3 แสดงขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าขนาดของโครเมียมที่ฝังในเป้าสารเคลือบโลหะไทเทเนียม เมื่อพิจารณาขนาดผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ซึ่งคำนวณจากสมการของ Scherrer พบว่าฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ระนาบ (111) ผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นจาก 13.1 nm เป็น 18.6 nm ซึ่งให้ผลในทำนองเดียวกับระนาบ (220) ที่มีขนาดใหญ่ขึ้นจาก 11.0 nm เป็น 15.5 nm แต่ที่ระนาบ (200) ผลึกกลับมีขนาดเล็กลงจาก 18.1 nm เป็น 13.1 nm สำหรับค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ซึ่งคำนวณจากรูปแบบ

การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงในตารางที่ 3 พบว่า ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ มีค่าในช่วง 4.190 - 4.267 Å ซึ่งเป็นค่าที่อยู่ระหว่างค่าคงที่แลตทิซของโครเมียมไนไตรด์ (JCPDS No: 77-0047; 4.148 Å) และ ค่าคงที่แลตทิซของไทเทเนียมไนไตรด์ (JCPDS No: 74-1214; 4.400 Å) เนื่องจากฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้มีการฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็ง (Solid Solution) ของ (Ti,Cr)N ซึ่งเกิดขึ้นจากการแทนที่ของอะตอมโครเมียมในตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมในโครงสร้างหลักของไทเทเนียมไนไตรด์ และผลจากการที่อะตอมโครเมียมซึ่งมีขนาดเล็ก (รัศมีอะตอมเท่ากับ 0.1249 nm) เข้าไปแทนที่อะตอมไทเทเนียม (รัศมีอะตอมเท่ากับ 0.1445 nm) (Callister & Rethwisch, 2014) ในโครงสร้างของไทเทเนียมไนไตรด์ทำให้ค่าแลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าลดลง ส่งผลให้มุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้มีค่าเพิ่มขึ้นหรือมีการเลื่อนไปทางขวามือของไทเทเนียมไนไตรด์เข้าหามุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครเมียมไนไตรด์ (Paksunchai, Denchitcharoen, Chaiyakun & Limsuwan, 2014) โดยในงานวิจัยนี้พบว่าค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมดทุกระนาบมีค่าลดลงตามขนาดของของโครเมียมที่ฝังในเป้าโลหะไทเทเนียม

ตารางที่ 3 ขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าขนาดของโครเมียม

| ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียม (cm) | ความหนา (nm) | ขนาดผลึก (nm) | | | ค่าคงที่แลตทิซ (Å) | | |
|---------------------------------------|--------------|---------------|-------|-------|--------------------|-------|-------|
| | | (111) | (200) | (220) | (111) | (200) | (220) |
| 0.50 | 154 | 13.07 | 18.14 | 11.02 | 4.267 | 4.242 | 4.243 |
| 0.75 | 192 | 16.41 | 15.81 | 13.85 | 4.243 | 4.215 | 4.214 |
| 1.00 | 254 | 18.64 | 13.14 | 15.48 | 4.234 | 4.190 | 4.209 |

สำหรับโครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM แสดงได้ดังรูปที่ 6 พบว่าลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางที่เคลือบได้ทั้งหมดมีลักษณะคล้ายกันกล่าวคือสำหรับฟิล์มแต่ละเงื่อนไขเนื้อฟิล์มมีลักษณะเป็นเม็ดเล็กขนาดเท่ากันกระจายตัวทั่วพื้นผิวของฟิล์มอย่างสม่ำเสมอ แต่ขนาดเกรนของฟิล์มที่ได้มีขนาดต่างกันโดยพบว่าเมื่อใช้โครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กที่สุดเท่ากับ 0.50 cm เกรนของฟิล์มจะมีขนาดเล็กที่สุดและโตขึ้นเล็กน้อยตามขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมที่ใช้ฝังในเป้าโลหะไทเทเนียม ทั้งนี้เมื่อพิจารณาภาคตัดขวางของฟิล์มที่เคลือบได้ (รูปที่ 6) พบว่าโครงสร้างของฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมดมีลักษณะเป็นแท่งแบบคอลัมน์นาฬิกาแน่นอย่างสม่ำเสมอโดยมีช่องว่าง (Void) ในเนื้อฟิล์มเล็กน้อยเหมือนกันทั้งหมดทุกเงื่อนไข ทั้งนี้ความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นตามขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมที่ใช้ฝังในเป้าโลหะไทเทเนียมที่เพิ่มขึ้นโดยมีค่าเพิ่มขึ้น จาก 154 nm เป็น 254 nm



รูปที่ 6 โครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนโตรดที่เคลือบเมื่อแปรค่าขนาดของโครเมียม (a) 0.50 cm (b) 0.75 cm (c) 1.00 cm

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้สามารถเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนโตรดบนแผ่นซิลิกอนด้วยวิธีรีแอทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเป้าสารเคลือบแบบโมเสกได้ที่อุณหภูมิห้องโดยไม่ต้องให้ความร้อนและความต่างศักย์ไบแอสแก่วัสดุรองรับ โครงสร้างของฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมดในงานวิจัยนี้มีลักษณะเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดของโครเมียมที่ฝังในเป้าโลหะไทเทเนียม โดยฟิล์มที่เคลือบได้แสดงโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมโครเมียมไนโตรดที่ระนาบ (111) (200) และ (220) ซึ่งเป็นสารละลายของแข็งของ (Ti,Cr)N ทั้งนี้เมื่อขนาดโครเมียมเพิ่มขึ้นอัตราการเคลือบฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 5.1 nm/min เป็น 8.5 nm/min และขนาดผลึกมีการเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดของโครเมียมที่ใช้โดยมีค่าอยู่ 11.0 – 18.6 nm และค่าคงที่แลตทิซมีค่าอยู่ระหว่าง 4.190 – 4.267 Å ตามลำดับ โดยฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมดมีอะตอมของธาตุไทเทเนียม (Ti) โครเมียม (Cr) และไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนที่แตกต่างกันซึ่งแปรค่าตามขนาดของโครเมียมที่ใช้ นอกจากนี้ความหนาของฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 154 nm เป็น 254 nm สำหรับโครงสร้างจุลภาคและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มที่พบว่าเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นตามขนาดของโครเมียมที่ใช้และมีโครงสร้างแบบคอลัมน์ารทุกเงื่อนไขการเคลือบ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาความเป็นไปได้ตลอดจนเทคนิคและขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางแข็งของสารประกอบไนโตรดของธาตุสามชนิด โดยฟิล์มบางที่ศึกษาคือฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนโตรดซึ่งเคลือบจากเป้าสารเคลือบแบบโมเสก อย่างไรก็ตามการศึกษาที่ได้ในงานวิจัยนี้ยังอยู่ในระดับวิจัย ควรศึกษาเชิงลึกเพิ่มเติมเกี่ยวกับผลของเงื่อนไขการเคลือบที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มบางที่เคลือบได้ โดยผลจากการศึกษาครั้งนี้สามารถใช้เป็นแนวทางในการนำฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนโตรดนี้ไปใช้เคลือบผิววัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือช่างของภาคอุตสาหกรรมเพื่อยืดอายุการใช้งาน

บรรณานุกรม

- Chen, Z., Li, Z., & Meng, X. (2009). Structure, Hardness and Corrosion Behavior of a Gradient CrNx Thick Coating Applied to Turbine Blades. *Applied Surface Science*, 255, 7408-7413.
- Callister, W.D., & Rethwisch, D.G. (2014). *Materials Science and Engineering; An Introduction* (9thed.). New Jersey: John Wiley & Sons.
- Danek, M., Fernandes, F., Cavaleiro, A., & Polcar, T. (2017). Influence of Cr additions on the structure and oxidation resistance of multilayered TiCrAlN films. *Surface and Coatings Technology*, 313, 158-167.
- Forsén, R, Johansson, M.P., Odén, M., & Ghafoor, N. (2013). Effect of Ti alloying of AlCrN coatings on thermal stability and oxidation resistance. *Thin solid Films*, 534, 394-402.
- Goloso, D.A, Melnikov, S.N, & Dostanko, A.P. (2012). Calculation of the elemental composition of thin films deposited by magnetron sputtering of mosaic targets. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 48, 52-59.
- Krzanowski, J., & Foley, D. (2014). The Effect of Cr Content on the Oxidation Behavior of Ti-Cr-N Films. *Coatings*, 4(2), 308-319.
- Paksunchai, C., Denchitcharoen, S., Chaiyakun, S., & Limsuwan, P. (2014). Growth and Characterization of Nanostructured TiCrN Films Prepared by DC Magnetron Cosputtering. *Journal of Nanomaterials*, 1-9.
- Samapisut, S., Tipparach, U., Heness, G. & McCredie, G. (2012). Effect of Magnetron Discharge Power and N₂ Flow Rate for Preparation of TiCrN Thin Film. *Procedia Engineering*, 32, 1135-1138.
- Witit-anun, N., & Buranawong, A. (2019). Effect of substrate-target distance on the structure of TiCrN films deposited from mosaic target by reactive DC magnetron sputtering. *Key Engineering Materials*, 798, 163-168.
- Witit-anun, N., & Teekhaboot, A. (2016). Effect of Ti sputtering current on structure of TiCrN thin films prepared by reactive DC magnetron co-sputtering. *Key Engineering Materials*, 675-676, 181-184.