

ผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่อโครงสร้างของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์
ที่เคลือบด้วยวิธีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

Effect of N_2 Gas Flow Rate on Structure of VN Thin Films Deposited
by Reactive DC Magnetron Sputtering Method

นิรันดร์ วิทอนันต์¹ และสุรสิงห์ ไชยคุณ¹

Received: August, 2015 Accepted: November, 2015

บทคัดย่อ

ฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ (VN) เคลือบบนกระจกสไลด์และซิลิกอนด้วยวิธีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง เพื่อศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนในช่วง 2.0 - 8.0 sccm ต่อโครงสร้างของฟิล์มที่ได้ โดยโครงสร้างผลึก ความหนา ความหยาบผิว ลักษณะพื้นผิวและองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม ศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และการวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ ตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มวาเนเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกแบบ fcc ระบุ (111) (200) (220) และ (311) เปรียบตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มมีค่าในช่วง 47 - 77 nm และ 4.107 - 4.127 Å ตามลำดับ ส่วนความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มมีค่าลดลงตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น จาก 1415 nm เป็น 859 nm และ 26 nm เป็น 12 nm ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์ภาคตัดขวางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างแบบคอลัมน์และมียุคพื้นผิวที่แน่นขึ้นเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ทั้งนี้ฟิล์มที่เคลือบได้มีวาเนเดียมและไนโตรเจนเป็นส่วนประกอบในอัตราส่วนต่าง ๆ เปรียบค่าตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

คำสำคัญ : ฟิล์มบาง; วาเนเดียมไนไตรด์; อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน; รีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

¹ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ชลบุรี
E - mail : nirun@buu.ac.th, s-chaikhun@hotmail.com

Abstract

Vanadium Nitride (VN) thin films were deposited on glass slide and silicon by reactive DC magnetron sputtering method. The effect of N_2 gas flow rate, in the range of 2.0 – 8.0 sccm, on the structure of the as-deposited films was investigated. The crystal structure, thickness, roughness, surface morphology and chemical composition were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Atomic Force Microscopy (AFM), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), respectively. The results showed that the as-deposited VN thin films had fcc structure with (111), (200), (220) and (311) planes, varying with the N_2 gas flow rate. The crystallite size and lattice constant were in the range of 47 – 77 nm and 4.107 – 4.127 Å, respectively. The film thickness and roughness decreased with increasing N_2 gas flow rate, from 1415 nm to 859 nm and 26 nm to 12 nm, respectively. Cross section analysis by FE-SEM showed a compact columnar structure and dense morphology as a result of increasing the N_2 gas flow rate. The as-deposited films compose of vanadium and nitrogen in different ratios, depending on the N_2 gas flow rate.

Keywords: Thin Film; Vanadium Nitride; N_2 Gas Flow Rate; Reactive DC Magnetron Sputtering

บทนำ

ปัจจุบันการปรับปรุงสมบัติเชิงผิวของวัสดุต่าง ๆ ให้มีประสิทธิภาพดีขึ้นหรือมีสมบัติตามต้องการ เพื่อให้ผิวของวัสดุมีความแข็งแกร่งต่อการขีดข่วน ชัดสี มีสมบัติต้านทานการกัดกร่อน ทนความร้อน ที่อุณหภูมิสูง หรือ มีสีสวยงดงาม ฯลฯ สามารถทำได้หลายวิธี ทั้งนี้แนวทางหนึ่งที่มีความสนใจจากกลุ่มนักวิจัยและภาคอุตสาหกรรมอย่างมาก คือ การเคลือบสารที่มีสมบัติเหมาะสมบนผิววัสดุในลักษณะของฟิล์มบาง (Thin Films) โดยการเคลือบด้วยไอกายภาพ (Physical Vapor Deposition; PVD) ซึ่งเป็นวิธีเคลือบที่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากวิธีนี้สามารถควบคุมกระบวนการเกิดชั้นเคลือบหรือฟิล์มบางได้อย่างแน่นอนและเที่ยงตรง ทั้งในด้านความหนาและองค์ประกอบทางเคมี ชั้นเคลือบหรือฟิล์มบางยึดติดกับวัสดุรองรับหรือชิ้นงานดีมาก นอกจากนี้การเคลือบด้วยไอกายภาพยังสามารถเคลือบชิ้นงานหรือวัสดุได้หลายประเภท ทั้งโลหะ อโลหะ หรือ ของผสม ที่สำคัญการเคลือบด้วยไอกายภาพไม่มีการใช้สารเคมีในกระบวนการเคลือบจึงไม่ก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย ทั้งนี้ช่วงเวลาที่ผ่านมากลุ่มวิจัยและภาคอุตสาหกรรมเริ่มสนใจฟิล์มบางไนไตรด์ของธาตุทรานซิชัน เช่น ไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) เซอร์โคเนียมไนไตรด์ (ZrN) และโครเมียมไนไตรด์ (CrN) เพิ่มขึ้นเป็นลำดับ เนื่องจากฟิล์มกลุ่มนี้มีสมบัติที่เด่นหลายด้าน เช่น มีความแข็งสูง ทนการขีดข่วน ชัดสีและกัดกร่อนดี จุดหลอมเหลวสูง มีความเสถียรทางเคมีและความร้อนดี (Lim, J.W. et al., 2000; Shi, P.Z. et al., 2013) จึงมีการนำฟิล์มบางไนไตรด์ของธาตุทรานซิชันเหล่านี้ไปใช้งานอย่างกว้างขวาง

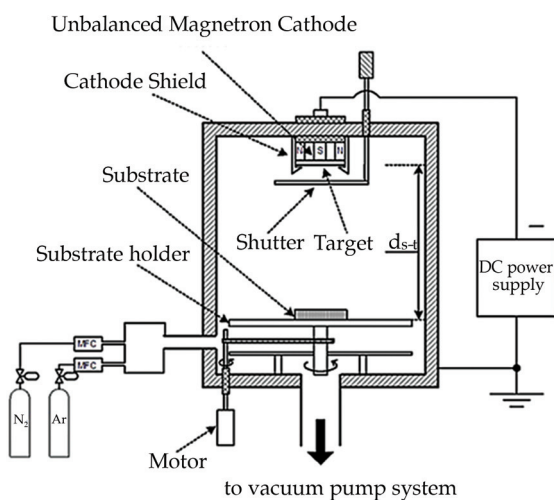
ฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์จัดเป็นฟิล์มของธาตุทรานซิชันอีกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากมีสมบัติที่โดดเด่นหลายประการ เช่น มีความแข็งแรง มีสมบัติไตรโบโลยี (Tribology) ที่มีจุดหลอมเหลวสูง มีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำเมื่ออยู่ในบรรยากาศที่มีอุณหภูมิสูง เพราะเกิดขึ้นของออกไซด์ที่ผิวหน้าของฟิล์มซึ่งช่วยลดแรงเสียดทานที่ผิวหน้าฟิล์ม ที่เรียกว่า การหล่อลื่นตัวเอง (Self-lubricants) (Lugscheider, E. et al., 2000) ปกติวาเนเดียมไนไตรด์มีเฟสที่เสถียร 2 เฟส คือ เฮกซะโกนอล β -V₂N และคิวบิก δ -VN (Massalski, T.B., 1991) ที่สำคัญวาเนเดียมไนไตรด์ยังจัดเป็นสารประกอบทนไฟ (Refractory Compound) มีอุณหภูมิทรานสิชัน (Transition Temperature) ในช่วง 2 ถึง 9 K ซึ่งแปรค่าไปตามปริมาณไนโตรเจนและความเครียดคงค้างในฟิล์ม (Liu, X. et al., 2014) นอกจากสมบัติเชิงกลที่ดีเยี่ยมแล้ว ฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ยังมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีมาก

การเตรียมฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์สามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีเคลือบแบบใช้ลำไอออนช่วย (Ion Beam Assisted Deposition) (Ma, C.H. et al., 2000) หรือวิธีระเหิดด้วยเลเซอร์แบบพัลส์ (Pulsed Laser Ablation) (D'Anna, E. et al., 2002) วิธีระเหิดแบบรีแอคทีฟด้วยลำอิเล็กตรอน (Reactive Electron Beam Evaporation) (Wiklund, U. et al., 2006) และวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง (Reactive Magnetron Sputtering) (Glaser, A. et al., 2007) แต่การเคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงได้รับความนิยมมากที่สุดเมื่อเทียบกับวิธีอื่น ๆ เนื่องจากวิธีนี้สามารถเคลือบฟิล์มบางได้ที่อุณหภูมิห้อง อีกทั้งไอออนปริมาณมากที่เกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบซึ่งระดมยิง (Bombard) ไปยังฟิล์มที่กำลังโคขึ้นบนผิวหน้าของวัสดุรองรับ ซึ่งทำให้เกิดความร้อนที่เนื้อฟิล์มขณะเคลือบที่เรียกว่า Plasma Heating Effect ซึ่งทำให้สามารถควบคุมโครงสร้างผลึกของฟิล์มได้ตามต้องการ นอกจากนี้การปรับเปลี่ยนโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มที่เคลือบได้จากวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงยังทำได้ค่อนข้างง่ายไม่ยุ่งยาก เพียงปรับเงื่อนไขการเคลือบเท่านั้น เช่น ความดัน อัตราไหลแก๊ส กำลังไฟฟ้า ฯลฯ ทำให้การเคลือบด้วยวิธีนี้สามารถประยุกต์ไปสู่การเคลือบชิ้นงานขนาดใหญ่ระดับอุตสาหกรรมได้ไม่ยากนัก

โดยทั่วไปแล้วสมบัติของฟิล์มที่เคลือบได้มักสัมพันธ์กับลักษณะเฉพาะของฟิล์ม เช่น โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ความหนาและลักษณะพื้นผิว ฯลฯ ดังนั้นการปรับเปลี่ยนลักษณะเฉพาะของฟิล์มเพียงเล็กน้อยก็อาจทำให้สมบัติของฟิล์มเปลี่ยนไป การศึกษาเกี่ยวกับฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ในช่วงที่ผ่านมาส่วนใหญ่เน้นศึกษาเกี่ยวกับสมบัติเชิงกล ไฟฟ้าและแม่เหล็ก แต่การศึกษาถึงผลของเงื่อนไขการเคลือบ เช่น กำลังไฟฟ้า การไบแอส อัตราไหลแก๊ส หรือการให้ความร้อน ฯลฯ ต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มยังมีน้อยมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งผลของอัตราไหลแก๊สที่ใช้เคลือบต่อโครงสร้างของฟิล์ม ทั้งนี้จากการศึกษาของ Gueddaoui, H. et al. (Gueddaoui, H. et al., 2006) พบว่าโครงสร้างของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ที่เตรียมด้วยวิธีสปัตเตอริงมีการเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่ใช้เคลือบ ดังนั้นการศึกษาผลของเงื่อนไขการเคลือบต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่เคลือบได้ จึงยังคงมีความสำคัญและจำเป็นที่ต้องศึกษาวิจัยต่อไป บทความวิจัยนี้เป็นรายงานผลการเตรียมฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์บนกระจกสไลด์และซิลิกอนด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงบนกระจกสไลด์และซิลิกอนที่อุณหภูมิห้อง เพื่อศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่อโครงสร้างผลึก ความหนา ลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เตรียมได้เพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับการศึกษาสมบัติเชิงกลและสมบัติไตรโบโลยีต่อไป

วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ

ฟิล์มวานาเดียมไนไตรด์ในงานนี้เตรียมด้วยวิธีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเปดเตอริงจากเครื่องเคลือบในสุญญากาศ (รูปที่ 1) ซึ่งมีห้องเคลือบเป็นทรงกระบอก ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 31.0 cm สูง 31.0 cm ติดตั้งเป่าวานาเดียมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5.0 cm ที่แคโทด พร้อมภาคจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรง การเคลือบใช้แก๊ส 2 ชนิด ได้แก่ แก๊สอาร์กอน (99.999%) เป็นแก๊สสปัตเตอร์ (Sputter Gas) และแก๊สไนโตรเจน (99.995%) เป็นแก๊สไวปฏิกิริยา (Reactive Gas) โดยการจ่ายแก๊สในการเคลือบควบคุมด้วยเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลแก๊สของ MKS รุ่น type247D สำหรับระบบเครื่องสูบลสุญญากาศของเครื่องเคลือบประกอบด้วยเครื่องสูบบแบบเพอร์โวลูม ซึ่งมีเครื่องสูบลโรตารีเป็นเครื่องสูบท้าย วัดความดันในห้องเคลือบด้วยมาตรวัดความดันของ PFEIFFER ซึ่งใช้ส่วนแสดงผลรุ่น TPG262 และมาตรวัดความดันชนิด Compact Full Range Gauge รุ่น PKR251



รูปที่ 1 ไดอะแกรมและลักษณะของเครื่องเคลือบในสุญญากาศที่ใช้ในงานวิจัย

การเคลือบเริ่มจากนำวัสดุรองรับได้แก่ กระดาษสไลด์และแผ่นซิลิกอนเข้าห้องเคลือบ ลดความดันในห้องเคลือบจนให้เท่ากับ 5.0×10^{-5} mbar (ความดันพื้น) จากนั้นจึงปล่อยแก๊สที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ (แก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจน) เข้าห้องเคลือบกำหนดให้อัตราไหลแก๊สอาร์กอนคงที่เท่ากับ 20.0 sccm ซึ่งเป็นค่าที่ทำให้เกิดโกลว์ดีสชาร์จ (Glow Discharge) สำหรับใช้ในการสร้างสารเคลือบของเครื่องเคลือบที่ใช้ในงานวิจัยนี้ การศึกษาครั้งนี้กำหนดให้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเป็นตัวแปรในการศึกษาโดยแปรค่า 4 ค่า ได้แก่ 2.0 4.0 6.0 และ 8.0 sccm ควบคุมความดันรวมขณะเคลือบคงที่เท่ากับ 5.0×10^{-3} mbar ทั้งนี้การเคลือบกำหนดให้กำลังไฟฟ้าของเป่าวานาเดียมคงที่เท่ากับ 270 W โดยฟิล์มแต่ละชุดใช้เวลาการเคลือบนาน 60 นาที เชื้อไขการเคลือบสรุปในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์

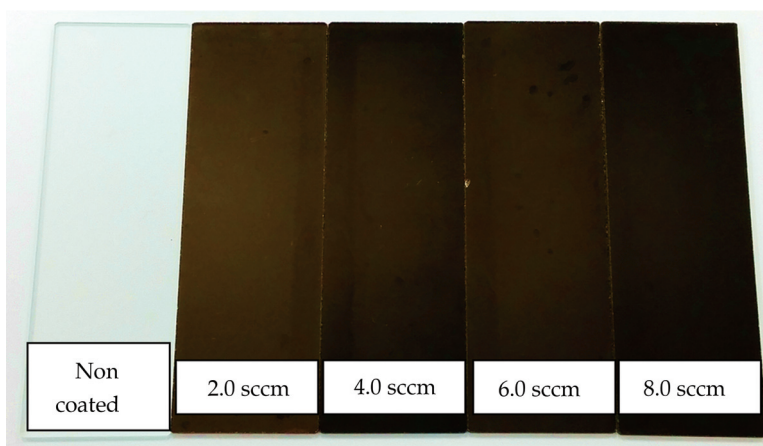
พารามิเตอร์	รายละเอียด
เป้าสารเคลือบ	วาเนเดียม (V) ความบริสุทธิ์ 99.95%
วัสดุรองรับ	กระจกสไลด์, ซิลิกอน
ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ	10 cm
ความดันพื้น	5.0×10^{-5} mbar
ความดันรวมขณะเคลือบ	5.0×10^{-3} mbar
อัตราไหลแก๊สอาร์กอน	20.0 sccm
อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	2.0, 4.0, 6.0, 8.0 sccm
กำลังสปัตเตอร์	270 W
เวลาการเคลือบ	60 min

ฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมดนำไปศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้ คือ (1) โครงสร้างผลึก ศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction; XRD) ของ Bruker รุ่น D8 โดยใช้การตรวจวัดแบบ 2θ -scan ด้วยมุมตกกระทบเฉียง เท่ากับ 2° (2) ขนาดผลึก คำนวณตามสมการของ Scherrer (3) ลักษณะพื้นผิวและความหยาบผิว ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscopy; AFM) ของ SEIKO Instrument รุ่น SPA400 (4) ลักษณะพื้นผิว ความหนา และโครงสร้างจุลภาค ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscopy; FE-SEM) ของ Hitachi รุ่น s4700 และ (5) องค์ประกอบทางเคมี ศึกษาด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy; EDS) ของ EDAX ซึ่งต่อพ่วงอยู่กับกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของ LEO รุ่น 1450VP

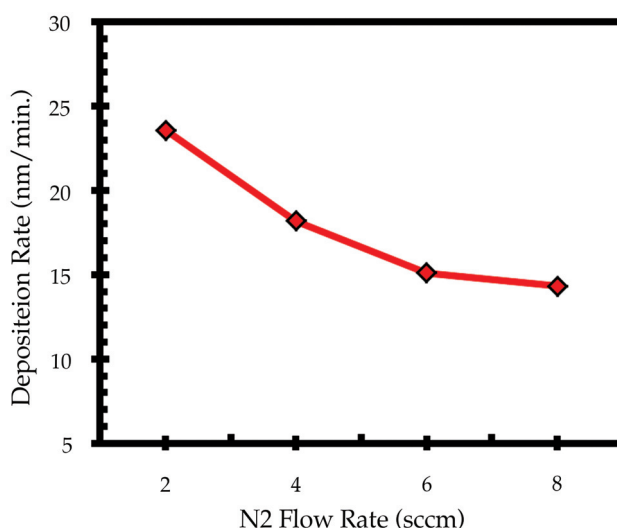
ผลและอภิปรายผลการวิจัย

ฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ที่เคลือบบนกระจกสไลด์เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน พบว่า ฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมด มีลักษณะเรียบเนียน สะท้อนแสงดี มีสีน้ำตาลอ่อน สีนํ้าตาล และสีนํ้าตาลเข้ม เปลี่ยนไปตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (รูปที่ 2) ส่วนอัตราเคลือบของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ซึ่งคำนวณจากความหนาของฟิล์มหารด้วยเวลาที่ใช้ในการเคลือบพบว่า มีค่าลดลงเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น โดยที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2 sccm อัตราเคลือบมีค่าประมาณ 24 nm/min และมีค่าลดลงเป็น 14 nm/min เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นเป็น 8.0 sccm (รูปที่ 3) เนื่องจากการเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนจะทำให้ปริมาณอะตอมของไนโตรเจนในห้องเคลือบมีค่าเพิ่มขึ้น จนถึงค่าหนึ่งซึ่งมากเกินไปจนก่อให้เกิดปัญหาในการทำปฏิกิริยากับอะตอมของวาเนเดียมเพื่อฟอร์มตัวเป็นฟิล์มวาเนเดียมไนไตรด์เคลือบบนผิววัสดุรองรับ โดยอะตอมของไนโตรเจนส่วนเกินจะทำปฏิกิริยากับอะตอมของวาเนเดียมที่หน้าเป้าสารเคลือบ จนเกิดเป็นชั้นบาง ๆ ของสารประกอบไนไตรด์ (เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Target Poisoning) ซึ่งส่งผลให้

เป้าสารเคลือบ (วานาเดียม) ถูกสปีดเตอริงได้ยากขึ้น (เนื่องจากสารประกอบไนไตรด์มีค่าสปีดเตอริงต่ำกว่าโลหะบริสุทธิ์) ทำให้ปริมาณอะตอมของวานาเดียมที่ถูกสปีดเตอริงออกมาเพื่อฟอร์มตัวเป็นชั้นฟิล์มมีจำนวนลดน้อยลง เป็นผลให้ความหนาของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์ที่เคลือบบนผิวหน้าของวัสดุรองรับในหนึ่งหน่วยเวลา (อัตราเคลือบ) ลดลงตามไปด้วย ผลการศึกษานี้สอดคล้องกับรายงานของ Musil, J. et al. (Musil, J. et al., 2005) ซึ่งอธิบายไว้ว่าอัตราเคลือบของฟิล์มบางโลหะไนไตรด์ที่ได้จากการเคลือบด้วยวิธีอีพิตักซ์แมนทรอนสปีดเตอริงจะมีค่าลดลงตามการเพิ่มของแก๊สไวปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ

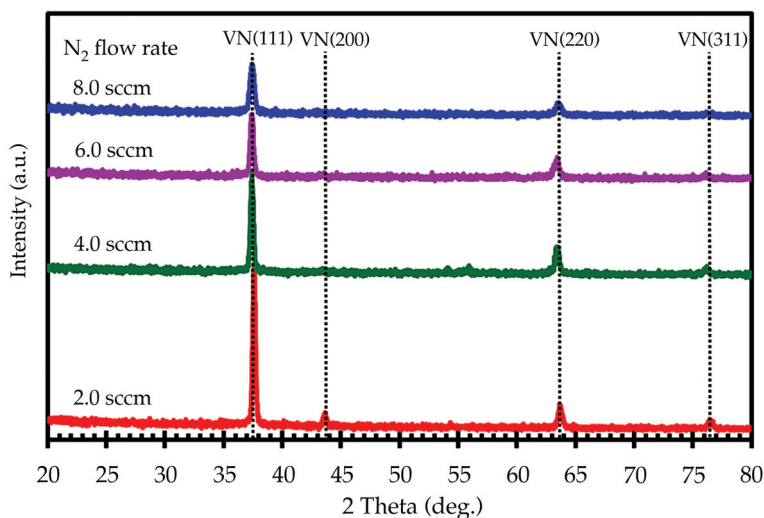


รูปที่ 2 สีของฟิล์มที่เคลือบได้บนกระจกสไลด์ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน



รูปที่ 3 อัตราเคลือบของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

รูปที่ 4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากเทคนิค XRD ของฟิล์มบางที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการเคลือบ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เคลือบได้มีการเปลี่ยนแปลงไปตามค่าอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ โดยฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2.0 sccm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 37.62° 43.64° 63.62° และ 76.42° สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบวาเนเดียมไนไตรด์ระนาบ (111) (200) (220) และ (311) ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 89 - 5265 และเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนขึ้นเป็น 4.0 6.0 และ 8.0 sccm พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 43.64° หายไปเหลือเพียงมุม 37.42° 63.62° และ 76.42° ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบวาเนเดียมไนไตรด์ ระนาบ (111) (220) และ (311) ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 89 - 5265 จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่ำฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างผลึกครบทุกระนาบ ได้แก่ (111) (200) (220) และ (311) แต่เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนสูงขึ้นระนาบ (200) กลับหายไปขณะที่ระนาบอื่นยังคงมีอยู่ โดยความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทุกระนาบมีค่าลดลงตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น ผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนมีผลต่อโครงสร้างผลึกของฟิล์มที่เตรียมได้ เนื่องจากเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ระยะปลอดการชนเฉลี่ย (Mean Free Path) ของระบบจะมีค่าลดลง ทำให้อะตอมสารเคลือบมีโอกาสสูญเสียพลังงานจากการชนกับอะตอมต่าง ๆ ในห้องเคลือบมากขึ้น จนอะตอมสารเคลือบมีพลังงานลดลงซึ่งส่งผลต่อการฟอร์มตัวเป็นผลึกของฟิล์ม สอดคล้องกับงานวิจัยของ Chen, Y. et al. (Chen, Y. et al., 2005) ซึ่งพบว่าระยะปลอดการชนเฉลี่ยมีผลต่อโครงสร้างผลึกและการฟอร์มตัวของฟิล์มที่เตรียมด้วยวิธีสปีดเทอริง



รูปที่ 4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

ตารางที่ 2 ค่าความหนา ความหยาบผิว ขนาดผลึก ค่าคงที่แลตทิซและองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

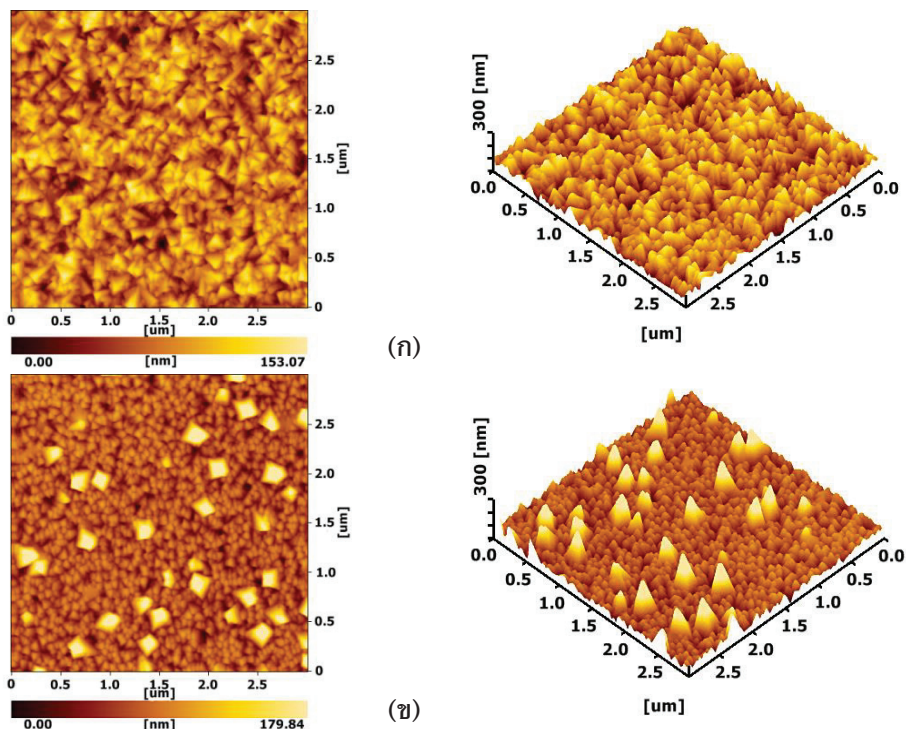
อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm)	ความหนา (nm)	ความหยาบผิว (nm)	ขนาดผลึก (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)	องค์ประกอบทางเคมี (at%)		
					V	N	V:N
2.0	1415	26	77	4.107	46.0	53.9	0.9
4.0	1091	22	75	4.126	43.9	56.0	0.8
6.0	906	15	65	4.127	43.6	56.4	0.8
8.0	859	12	47	4.124	43.4	56.6	0.8

สำหรับความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้พบว่ามีความหนาตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น โดยความหนามีค่าลดลงจาก 1415 nm เป็น 859 nm ส่วนความหยาบผิวลดลงจาก 26 nm เป็น 12 nm (ตารางที่ 2) เพราะเมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่ำ (2 sccm) เป้าสารเคลือบ (วาเนเดียม) ถูกสปัตเตอร์ออกมาทำปฏิกิริยากับอะตอมของไนโตรเจนแล้ว فورมตัวเป็นวาเนเดียมไนไตรด์ตกสะสมพอกพูน (Deposit) เป็นชั้นของฟิล์มเคลือบบนผิวหน้าวัสดุรองรับอย่างรวดเร็ว ทำให้ฟิล์มที่ได้ค่อนข้างหนาและความหยาบผิวสูง แต่เมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนซึ่งทำให้ปริมาณอะตอมของไนโตรเจนในระบบเพิ่มมากขึ้น จนถึงค่าหนึ่งที่มีปริมาณมากเกินไปสำหรับการฟอร์มตัวเป็นชั้นของวาเนเดียมไนไตรด์ โดยไนโตรเจนส่วนเกินจะทำให้เกิด Target Poisoning ขึ้นที่ผิวหน้าของเป้าสารเคลือบ ส่งผลให้เป้าวาเนเดียมถูกสปัตเตอร์ออกมาทำปฏิกิริยากับไนโตรเจนได้น้อยลง ความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มที่เตรียมได้จึงมีค่าลดลงตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น (Musil, J. et al., 2005; Sproul, W.D. et al., 2005)

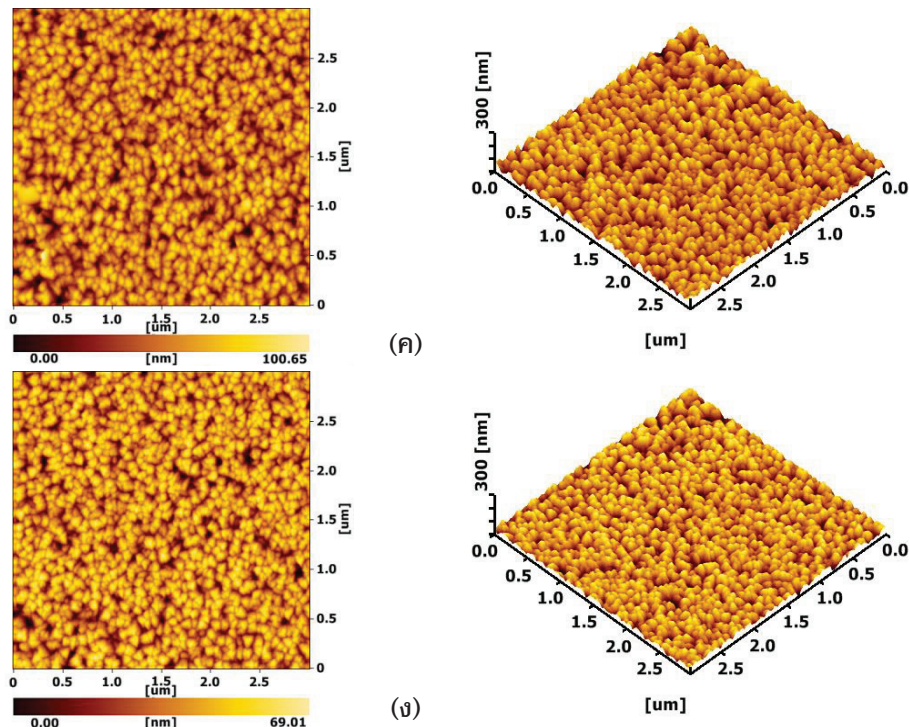
สำหรับขนาดผลึกของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ ซึ่งคำนวณจากสมการของ Scherrer ในงานวิจัยนี้ พบว่าเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ขนาดผลึกมีค่าลดลง จาก 77 nm เป็น 47 nm (ตารางที่ 2) เนื่องจากเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น อะตอมสารเคลือบ (VN) อาจสูญเสียพลังงานจากการชนกับอะตอมอื่น ๆ ในห้องเคลือบ เป็นผลให้อะตอมของสารเคลือบที่ไปถึงผิวหน้าของวัสดุรองรับมีพลังงานไม่มากพอสำหรับการเคลื่อนไหว (Mobility) ทำให้อะตอมสารเคลือบเกิดการควบแน่นและเปลี่ยนสถานะจากไอกลายเป็นของแข็งในลักษณะของการฟอร์มตัวเป็นชั้นของฟิล์มบางโดยไม่มีการรวมตัวกับอะตอมของสารเคลือบอื่น ขนาดผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้จึงมีแนวโน้มที่จะเล็กลงตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น (Chen, Y. et al., 2005) ส่วนค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ พบว่ามีค่าอยู่ในช่วง 4.107 - 4.127 Å (ตารางที่ 2) ซึ่งใกล้เคียงกับค่าคงที่แลตทิซของสารประกอบวาเนเดียมไนไตรด์ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 89 - 5265 (มีค่าเท่ากับ 4.130 Å) โดยมีความคลาดเคลื่อนจากค่ามาตรฐานตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 89 - 5265 เท่ากับ 0.56% ผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่างานวิจัยนี้สามารถเตรียมฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ได้ที่อุณหภูมิห้อง

สำหรับองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่ามีวาเนเดียม (V) และไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบหลักในอัตราส่วนต่าง ๆ โดยอัตราส่วนของวาเนเดียมต่อไนโตรเจน (V : N) ของฟิล์มที่เตรียมได้ มีค่าค่อนข้างใกล้เคียงกันทั้งหมดอยู่ในช่วง 0.8 - 0.9 แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่ได้ทั้งหมดในงานวิจัยนี้เกือบเป็นแบบ Stoichiometric โดยองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เตรียมได้ค่อนข้างคงที่ไม่แปรไปตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น (ตารางที่ 2)

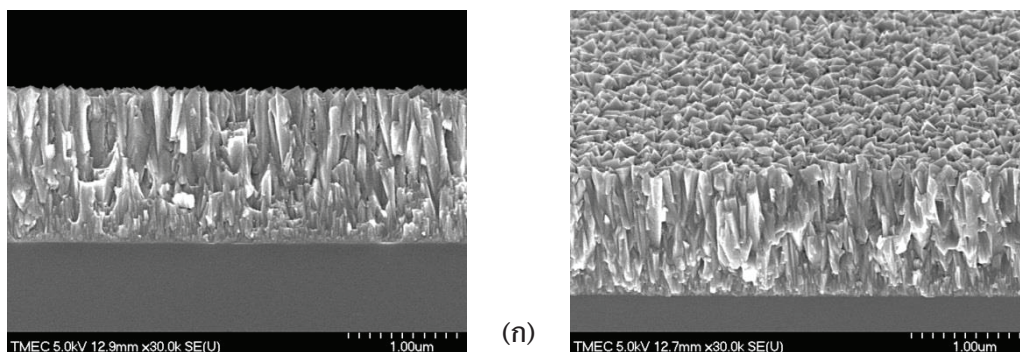
รูปที่ 5 แสดงลักษณะพื้นผิวแบบ 2D และ 3D ของฟิล์มบางวานาเดียมไนไตรด์จากการศึกษาด้วยเทคนิค AFM พบว่าฟิล์มที่เคลือบด้วยอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่ำ (2.0 sccm) อะตอมของสารเคลือบที่ฟอร์มตัวเป็นชั้นฟิล์มบนผิวหน้าของวัสดุรองรับมีลักษณะเป็นทรงปิรามิดที่มียอดแหลมสูงและร่องลึกกระจายทั่วผิวหน้าฟิล์มทำให้ฟิล์มมีความหยาบผิวสูง (26 nm) แต่เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นเป็น 4.0 sccm อะตอมสารเคลือบเริ่มมีการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนทรงกลมมนขนาดเล็ก แต่ยังคงมีอะตอมสารเคลือบบางส่วนที่มีลักษณะทรงปิรามิดยอดแหลม ความหยาบผิวมีค่าลดลง (22 nm) สุดท้ายเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มเป็น 6.0 - 8.0 sccm พบว่าในช่วงนี้สารเคลือบทั้งหมดมีการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดเล็กกระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์ม ความหยาบผิวมีค่าต่ำที่สุด (12 - 15 nm) เนื่องจากอัตราเคลือบฟิล์มมีค่าลดลงตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น ทำให้การฟอร์มตัวของฟิล์มที่เคลือบได้มีลักษณะค่อยเป็นค่อยไปมีเวลาในการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนขนาดเล็กมากขึ้น



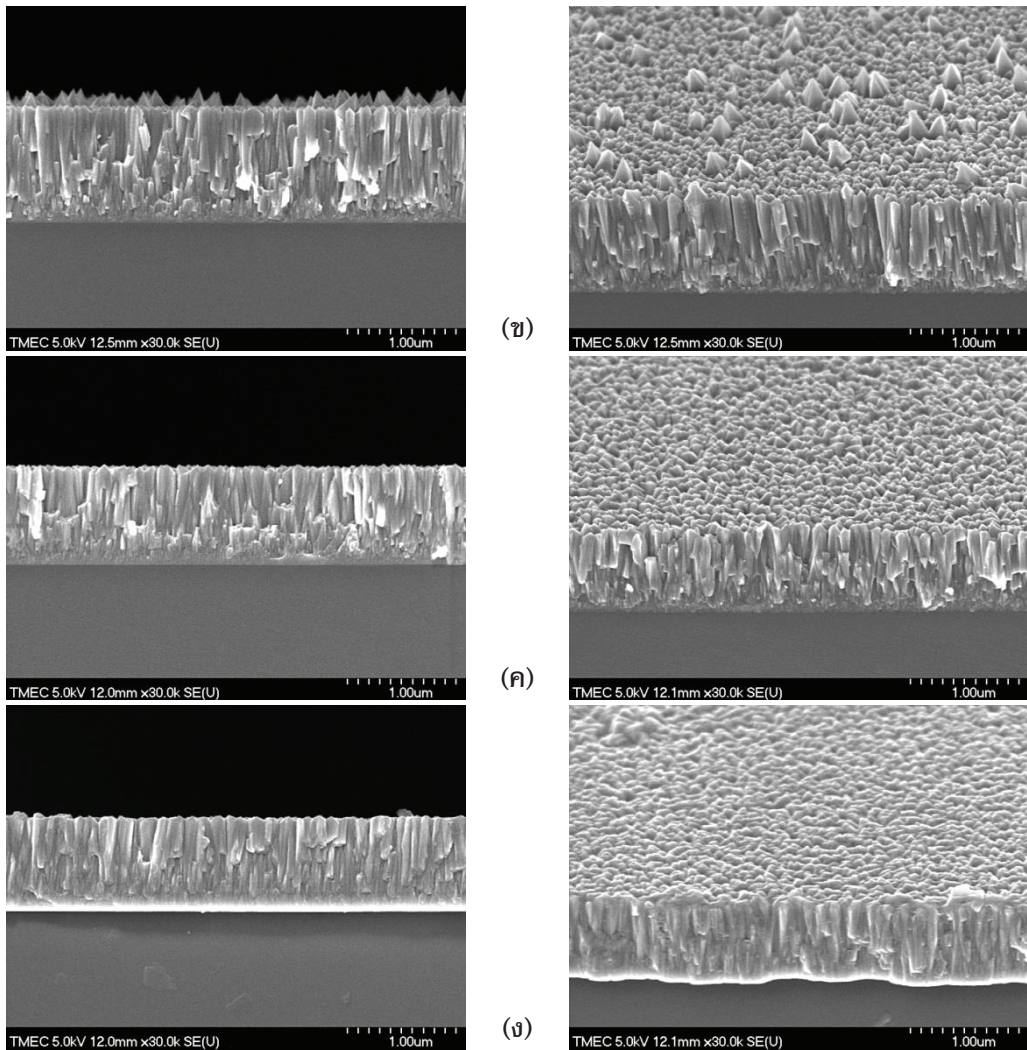
รูปที่ 5 ลักษณะพื้นผิวแบบ 2D และ 3D ของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (ก) 2.0 (ข) 4.0 (ค) 6.0 และ (ง) 8.0 sccm



รูปที่ 5 ลักษณะพื้นผิวแบบ 2D และ 3D ของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (ก) 2.0 (ข) 4.0 (ค) 6.0 และ (ง) 8.0 sccm (ต่อ)



รูปที่ 6 โครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (ก) 2.0 (ข) 4.0 (ค) 6.0 และ (ง) 8.0 sccm



รูปที่ 6 โครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (ก) 2.0 (ข) 4.0 (ค) 6.0 และ (ง) 8.0 sccm (ต่อ)

รูปที่ 6 แสดงโครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ที่ได้ในงานวิจัยนี้จากการศึกษาด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าลักษณะพื้นผิว เกรน (Grain) และโครงสร้างของฟิล์มมีลักษณะเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน โดยเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2.0 sccm ผิวหน้าฟิล์มมีลักษณะเป็นเหลี่ยมขรุขระกระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์ม และมีขนาดเล็กลงเมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 4.0 sccm สุดท้ายเมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 6.0 - 8.0 sccm พบว่าผิวหน้าฟิล์มมีลักษณะเป็นเม็ดเล็กหนาแน่นมากขึ้น สำหรับภาคตัดขวางฟิล์มที่เคลือบได้พบว่าฟิล์มมีโครงสร้างแบบคอลัมน์ (Columnar) และมีลักษณะแน่นขึ้นเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับรายงานของ Zhang, S. et al. (Zhang, S. et al., 2003) ซึ่งอธิบายว่าลักษณะพื้นผิวและเกรนของฟิล์มที่เคลือบด้วยวิธีแมกนีตรอนสปัตเตอริงจะขึ้นกับแปรค่าพารามิเตอร์ของการเคลือบ

บทสรุป

ฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ ถูกเคลือบบนกระจกสไลด์และซิลิกอน ด้วยวิธีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอริงที่อุณหภูมิห้องได้เป็นผลสำเร็จ เพื่อศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่อโครงสร้างของฟิล์มที่เคลือบได้ โดยฟิล์มวาเนเดียมไนไตรด์ที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกแบบ fcc ระนาบ (111) (200) (220) และ (311) ทั้งนี้ความหนา ความหยาบผิวและขนาดผลึก มีค่าลดลงสัมพันธ์กับอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น ฟิล์มทั้งหมดที่เคลือบได้มีโครงสร้างแบบคอลัมน์ และมีความหนาแน่นและไนโตรเจนเป็นส่วนประกอบในอัตราส่วนต่าง ๆ แปรค่าตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ผลจากการศึกษาครั้งนี้จะเป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับการวิจัยด้านเทคโนโลยีฟิล์มบางในส่วนของการเตรียมฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งผู้วิจัยจะได้ศึกษาถึงสมบัติเชิงกลและสมบัติไดรฟ์โวลีของฟิล์มบางวาเนเดียมไนไตรด์ที่เตรียมได้จากการแปรค่าพารามิเตอร์และเงื่อนไขการเคลือบอื่น ๆ ในโอกาสต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจาก งบประมาณเงินรายได้ จากเงินอุดหนุนจากรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ 2558 มหาวิทยาลัยบูรพา ผ่านสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ (รหัสโครงการ 177561/สัญญาเลขที่ 70/2558)

References

- Chen, Y., Ruzhi, W., Bo, W., Tao, X., Xuemei, S., Mankang, Z. and Hui, Y. (2005). Effects of Mean Free Path on the Preferentially Orientated Growth of AlN Thin Films. *Journal of Crystal Growth*. Vol. 283. pp. 315-319
- D'Anna, E., Cristoforo, A.D., Fernández, M., Leggieri, G., Luches, A., Majni, G., Mengucci, P. and Nanai, L. (2002). Excimer Laser Reactive Deposition of Vanadium Nitride Thin Films. *Applied Surface Science*. Vol. 186. No. 1-4. pp. 496-501
- Glaser, A., Surnev, S., Netzer, F., Fateh, N., Fontalvo, G. and Mitterer, C. (2007). Oxidation of Vanadium Nitride and Titanium Nitride Coatings. *Surface Science*. Vol. 601. No. 4. pp. 1153-1159
- Gueddaoui, H., Schmerber, G., Abes, M., Guemmaz, M. and Parlebas, J.C. (2006). Effects of Experimental Parameters on the Physical Properties of Non-Stoichiometric Sputtered Vanadium Nitrides Films. *Catalysis Today*. Vol. 113. pp. 270-274
- Lim, J.W., Park, J.S. and Kang, S.W. (2000). Kinetic Modeling of Film Growth Rates of TiN Films in Atomic Layer Deposition. *Journal of Applied Physics*. Vol. 87. pp. 4632-4634

- Liu, X., Huibin, L., Meng, H., Kuijuan, J., Guozhen, Y., Hao, N. and Kun, Z. (2014). Epitaxial Growth of Vanadium Nitride Thin Films by Laser Molecule Beam Epitaxy. *Materials Letters*. Vol. 123. pp. 38-40
- Lugscheider, E., Knotek, O., Bobzin, K. and Barwulf, S. (2000). Tribological Properties, Phase Generation and High Temperature Phase Stability of Tungsten- and Vanadium-Oxides Deposited by Reactive MSIP-PVD Process for Innovative Lubrication Applications. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 133-134. pp. 362-368
- Ma, C.H., Huang, J.H. and Chen, H. (2000). A Study of Preferred Orientation of Vanadium Nitride and Zirconium Nitride Coatings on Silicon Prepared by Ion Beam Assisted Deposition. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 133-134. pp. 289-294
- Massalski, T.B. (1991). *Binary Alloy Phase Diagrams*. Ohio : ASM Metals Park.
- Musil, J., Baroch, P., Vlcek, J., Nam, K.H. and Han, J.G. (2005). Reactive Magnetron Sputtering of Thin Films: Present Status and Trends. *Thin Solid Film*. Vol. 475. pp. 208-218
- Shi, P.Z., Wang, J., Tian, C.X., Li, Z.G., Zhang, G.D., Fu, D.J. and B. Yang. (2013). Structure, Mechanical and Tribological Properties of CrN Thick Coatings Deposited by Circular Combined Tubular Arc Ion Plating. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 288. pp. S534-S537
- Sproul, W.D., Christie, D.J. and Carter, D.C. (2005). Control of Reactive Sputtering Processes. *Thin Solid Film*. Vol. 49. pp. 1-17
- Wiklund, U., Casas, B. and Stavlid, N. (2006). Evaporated Vanadium Nitride as a Friction Material in Dry Sliding Against Stainless Steel. *Wear*. Vol. 261. pp. 2-8
- Zhang, S., Deen, S., Youngqing, F. and Hejun, D. (2003). Recent Advances of Superhard Nanocomposited Coatngs: a Review. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 167. pp. 113-119