

การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยรีแอคทีฟดีซีอัมบาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอริง

## Preparation and Characterization of CrN Thin Films Deposited by Reactive DC Unbalanced Magnetron Sputtering

นิรันดร์ วิทิตอนันต์<sup>1\*</sup> และกรรณิการ์ วรรณทวี<sup>2</sup>

Received: August, 2015; Accepted: June, 2016

### บทคัดย่อ

ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ (CrN) เคลือบบนซิลิกอนด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีอัมบาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอริง เพื่อศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนในช่วง 2.5 - 10.0 sccm ต่อโครงสร้างของฟิล์มบางที่เคลือบได้ โดยโครงสร้างผลึก ความหนา ความหยาบผิว ลักษณะพื้นผิวและองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มศึกษา ด้วยเทคนิค XRD, AFM, FE-SEM และ EDS ตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่า โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่ได้สอดคล้องกับโครเมียมไนไตรด์ระนาบ (111) และ (200) โดยความเป็นผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้แปรตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ขนาดผลึกมีค่าลดลงจาก 34.2 nm เป็น 14.3 nm เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น สำหรับลักษณะพื้นผิว ความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มที่เคลือบได้พบว่าแปรค่าตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน โดยความหนาและความหยาบผิวมีค่าในช่วง 412 - 515 nm และ 0.8 - 1.2 nm ทั้งนี้ฟิล์มบางที่เคลือบได้ทั้งหมดมีโครเมียมและไนโตรเจนเป็นส่วนประกอบในอัตราส่วนต่าง ๆ ซึ่งแปรค่าตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

คำสำคัญ : ฟิล์มบาง; โครเมียมไนไตรด์; อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน; รีแอคทีฟดีซีสปัตเตอริง

<sup>1</sup> คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ชลบุรี

<sup>2</sup> คณะภูมิสารสนเทศศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ชลบุรี

\* Corresponding Author E-mail Address: nirun@buu.ac.th

## Abstract

Chromium nitride (CrN) thin films were deposited on silicon by reactive DC unbalanced magnetron sputtering method. The effect of N<sub>2</sub> gas flow rate, in the range of 2.5 - 10.0 sccm, on the structure of the as-deposited thin films was investigated. The crystal structure, thickness, roughness, surface morphology and elemental composition were characterized by XRD, AFM, FE-SEM and EDS. The results showed that the crystalline structure of the as-deposited films corresponded to the chromium nitride in (111) and (200) plane. The crystallinity of the as-deposited films was varied with the N<sub>2</sub> gas flow rate. The crystallite size decreased from 34.2 nm to 14.3 nm with increasing the N<sub>2</sub> gas flow rate. The surface morphology, thickness and roughness were seen to vary with the N<sub>2</sub> gas flow rate. Thickness and roughness were in the range of 412 - 515 nm and 0.8 - 1.2 nm, respectively. The as-deposited films compose of chromium and nitrogen in different ratios depending on the N<sub>2</sub> gas flow rate.

Keywords: Thin Film; Chromium Nitride; N<sub>2</sub> Gas Flow Rate; Reactive DC Sputtering

## บทนำ

การปรับปรุงผิววัสดุโดยการเคลือบด้วยสารเคลือบที่เหมาะสมในลักษณะของฟิล์มบาง (Thin Film) สำหรับใช้เป็นชั้นป้องกัน (Protective Coating) เพื่อให้ผิวของวัสดุแข็งแรงมากขึ้น ทนการขีดข่วน กัดกร่อน และมีสมบัติไตรโบโลยี (Tribology) ที่ดีขึ้น เริ่มมีบทบาทมากขึ้นในหลายอุตสาหกรรม [1] โดยเฉพาะการเคลือบแข็ง (Hard Coating) ด้วยวิธีสปัตเตอริง (Sputtering) ซึ่งเป็นวิธีหนึ่งของการเคลือบด้วยไอกายภาพ (Physical Vapor Deposition; PVD) ที่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากฟิล์มที่ได้ยึดติดดี ทั้งยังสามารถควบคุมกระบวนการเกิดฟิล์มได้อย่างเที่ยงตรงทั้งในด้านความหนาและองค์ประกอบทางเคมี [2] นอกจากนี้วิธีสปัตเตอริงยังสามารถเคลือบผิวของวัสดุได้หลายประเภท ทั้งโลหะ อโลหะ หรือของผสม และที่สำคัญการเคลือบวิธีนี้ยังเป็นกระบวนการเคลือบที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม (Environmental Friendly) เพราะไม่มีการใช้สารเคมีในกระบวนการเคลือบอีกด้วย

สำหรับชั้นเคลือบแข็งที่ภาคอุตสาหกรรมนิยมใช้ส่วนใหญ่เป็นชั้นเคลือบของสารประกอบไนไตรด์ของธาตุทรานซิชัน เช่น ไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) เซอร์โคเนียมไนไตรด์ (ZrN) หรือโครเมียมไนไตรด์ (CrN) ที่เคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริง เพราะชั้นเคลือบกลุ่มนี้มีค่าความแข็งสูงมาก ทนการขีดข่วน ขัดสี และกัดกร่อนของสารเคมีได้ดี [3] - [4] ซึ่งช่วยยืดอายุการใช้งานชิ้นส่วนอุปกรณ์และเครื่องมือที่ได้รับการเคลือบ [5] ที่สำคัญสีของชั้นเคลือบกลุ่มนี้ยังมีลักษณะเฉพาะตัวที่สวยงามจึงนิยมนำมาใช้ในงานด้านการเคลือบสวยงาม (Decorative Coating) อีกด้วย [6] ทั้งนี้หากเปรียบเทียบสมบัติของไทเทเนียมไนไตรด์และโครเมียมไนไตรด์ พบว่าไทเทเนียมไนไตรด์มีความแข็งสูงมาก แต่อาจเสื่อมสภาพ

เนื่องจากการเกิดออกซิเดชันเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิ 550°C [7] ขณะที่โครเมียมไนไตรด์ซึ่งมีความแข็งแรงใกล้เคียงกับไทเทเนียมไนไตรด์ แต่สามารถต้านการเกิดออกซิเดชันได้ที่อุณหภูมิสูงถึง 700°C [8] ทั้งยังมีค่าสัมประสิทธิ์การเสียดทานต่ำ รวมถึงสามารถเคลือบชิ้นงานต่าง ๆ ได้ที่อุณหภูมิห้อง [9] จึงทำให้โครเมียมไนไตรด์เป็นตัวเลือกสำคัญที่สามารถนำมาใช้ทดแทนไทเทเนียมไนไตรด์ได้เป็นอย่างดี

ทั้งนี้เป็นที่ทราบโดยทั่วไปว่าโครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิว ขนาดเกรน องค์ประกอบทางเคมี และสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มที่เตรียมด้วยวิธีสปีดเตอริงส่วนใหญ่ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขการเคลือบ [2] จากงานวิจัยของ Lin, J. et al. [10] พบว่าโครงสร้างและลักษณะเฉพาะของฟิล์มโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟสปีดเตอริงจะเปลี่ยนไปตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ โดยฟิล์มที่ได้ อาจเป็น Cr<sub>2</sub>N ซึ่งมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลหรือ CrN ซึ่งมีโครงสร้างแบบเพสเซนเตอร์คิวบิก หรือแบบผสมก็ได้ขึ้นกับอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน ทั้งนี้โครงสร้างของฟิล์มโครเมียมไนไตรด์ทั้งสองแบบจะมีสมบัติที่ต่างกันคือ Cr<sub>2</sub>N มีความแข็งแรงมากและต้านการกัดกร่อนของสารเคมีดี ส่วน CrN มีความแข็งแรงและต้านทานการสึกหรอแบบขัดถูได้ดี [11] ดังนั้นการใช้ฟิล์มโครเมียมไนไตรด์จึงจำเป็นต้องเลือกใช้ฟิล์มที่มีโครงสร้างและลักษณะเฉพาะที่เหมาะสมกับแต่ละงานซึ่งทำได้โดยควบคุมเงื่อนไขการเคลือบอย่างรัดกุม เพื่อให้ได้ฟิล์มที่มีโครงสร้างตามต้องการ

จากรายละเอียดข้างต้น ทำให้การวิจัยและพัฒนาเกี่ยวกับการเตรียมฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีอันทาลานซ์แมกนีตรอนสปีดเตอริง เพื่อศึกษาผลของเงื่อนไขการเคลือบที่มีต่อโครงสร้างเพส และสมบัติของฟิล์มที่เคลือบได้ยังคงมีความสำคัญและจำเป็นต้องดำเนินการศึกษาต่อไป บทความวิจัยนี้เป็นรายงานผลการเตรียมฟิล์มโครเมียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีอันทาลานซ์แมกนีตรอนสปีดเตอริงบนแผ่นซิลิกอนที่อุณหภูมิห้อง เพื่อศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่อโครงสร้างผลึก ความหนา ความหยาบผิว ลักษณะพื้นผิวและองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เคลือบได้เพื่อใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการวิจัยและพัฒนาต่อไป

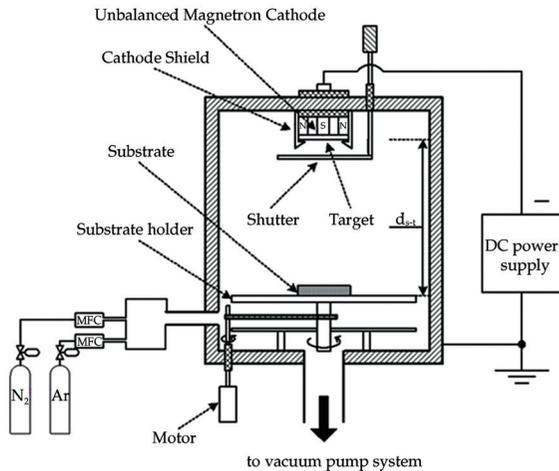
## วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ

ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ในงานวิจัยนี้เตรียมด้วยเทคนิครีแอคทีฟดีซีอันทาลานซ์แมกนีตรอนสปีดเตอริงจากเครื่องเคลือบในสุญญากาศระบบดีซีอันทาลานซ์แมกนีตรอนสปีดเตอริง (รูปที่ 1) ซึ่งมีห้องเคลือบทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 35.3 cm สูง 37.0 cm และติดตั้งเป้าโครเมียม (99.97%) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5.0 cm ที่แคโทด พร้อมภาคจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรง การเคลือบใช้แก๊ส 2 ชนิด ได้แก่ แก๊สอาร์กอน (99.999%) เป็นแก๊สสปีดเตอริง และแก๊สไนโตรเจน (99.995%) เป็นแก๊สไวปฏิกิริยา โดยจ่ายแก๊สผ่านเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลของ MKS รุ่น type247D สำหรับระบบเครื่องสุญญากาศของเครื่องเคลือบประกอบด้วยเครื่องสูบลูแบบแพร่ไอ โดยใช้เครื่องสูบลูกโรตารีเป็นเครื่องสูบลูท้าย การวัดความดันในห้องเคลือบใช้ระบบวัดความดันของบริษัท Balzers ประกอบด้วยมาตรวัดความดันแบบพิรานี รุ่น TPR010 และมาตรวัดความดันแบบเพนนิ่งรุ่น IKR050 โดยใช้ชุดควบคุมและแสดงผลรุ่น TPG300

การเคลือบฟิล์มเริ่มจากนำวัสดุรองรับเข้าห้องเคลือบวางห่างจากหน้าเป้าสารเคลือบ ( $d_s$ ) เป็นระยะทาง 6.0 cm จากนั้นลดความดันในห้องเคลือบให้ได้ความดันพื้นเท่ากับ  $3.0 \times 10^{-5}$  mbar แล้วจ่าย

แก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจนผ่านเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลแก๊ส กำหนดให้อัตราไหลแก๊สอาร์กอนคงที่เท่ากับ 5 sccm ซึ่งเป็นค่าที่ทำให้เครื่องเคลือบฟิล์มบางที่ใช้ในงานวิจัยนี้เกิดพลาสมา (Plasma) หรือโกลว์ดีสชาร์จ (Glow Discharge) สำหรับใช้ในการสปีดเตอร์ (Sputter) เป่าสารเคลือบโครเมียม (Target) เพื่อให้ได้อะตอมของโครเมียมที่ใช้ในกระบวนการเคลือบต่อไป และกำหนดให้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนในช่วง 2.5 - 10.0 sccm เป็นตัวแปรในการวิจัย ทั้งนี้การเคลือบฟิล์มแต่ละชุดจะควบคุมความดันรวมขณะเคลือบให้คงที่เท่ากับ  $3.0 \times 10^{-5}$  mbar ใช้กำลังสปีดเตอร์เท่ากับ 350 W และเคลือบนาน 60 min สำหรับเงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์สรูปในตารางที่ 1

ทั้งนี้ในส่วนของคุณสมบัติเฉพาะของฟิล์มบางที่เคลือบได้ทั้งหมด ศึกษาด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังต่อไปนี้ (1) โครงสร้างผลึก ศึกษาด้วย X-Ray Diffractometer (XRD) ของ Rigaku รุ่น Rint 2000 ตรวจวัดแบบ  $2\theta$ -scan ในช่วง  $20^\circ - 80^\circ$  ด้วยมุมตกกระทบเฉียงเท่ากับ  $3^\circ$  (2) ขนาดผลึก คำนวณตามสมการของ Scherrer จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (3) ความหนา ความหยาบผิว ศึกษาด้วย Atomic Force Microscope (AFM) ของ Veeco Instruments Inc. รุ่น Nanoscope IV (4) โครงสร้างจุลภาคและลักษณะพื้นผิวศึกษาด้วย Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) ของ Hitashi รุ่น s4700 และ (5) องค์ประกอบทางเคมี ศึกษาด้วย Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) ของ EDAX ซึ่งต่อพ่วงอยู่กับกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ของ LEO รุ่น 1450VP



(ก) เครื่องเคลือบในสุญญากาศ (ข) ไดอะแกรมของเครื่องเคลือบในสุญญากาศ  
รูปที่ 1 ลักษณะและไดอะแกรมของเครื่องเคลือบในสุญญากาศที่ใช้ในงานวิจัย

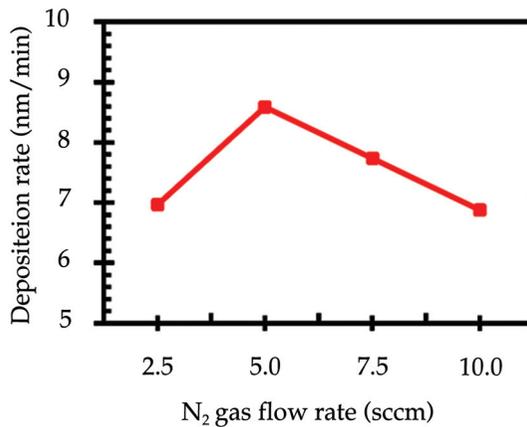
ตารางที่ 1 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

พารามิเตอร์	รายละเอียด
เป้าสารเคลือบ	โครเมียม (Cr) ความบริสุทธิ์ 99.97%
วัสดุรองรับ	ซิลิกอน
อุณหภูมิวัสดุรองรับ	อุณหภูมิห้อง
ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ	6.0 cm
ความดันพื้น	$5.0 \times 10^{-5}$ mbar
ความดันรวมขณะเคลือบ	$3.0 \times 10^{-3}$ mbar
อัตราไหลแก๊สอาร์กอน	5.0 sccm
อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	2.5, 5.0, 7.5, 10.0 sccm
กำลังสปัตเตอริง	350 W
เวลาการเคลือบ	60 min

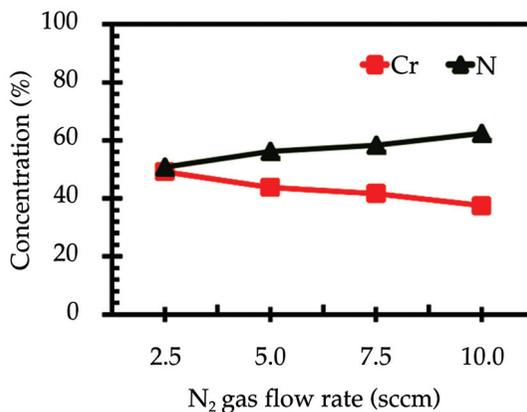
### ผลและอภิปรายผลการวิจัย

รูปที่ 2 แสดงอัตราเคลือบของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่ได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน โดยอัตราเคลือบในงานวิจัยนี้คำนวณจากค่าความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้หารด้วยเวลาในการเคลือบ พบว่าอัตราเคลือบของฟิล์มแบ่งเป็น 3 ช่วง แปรค่าตามค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น โดยช่วงแรก ที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2.5 sccm อัตราเคลือบมีค่าเท่ากับ 6.9 nm/min และเพิ่มเป็น 8.6 nm/min เมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 5.0 sccm ในช่วงที่สอง สุกท้ายในช่วงที่สามอัตราเคลือบมีค่าลดลง เป็น 6.9 nm/min ที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 10.0 sccm การเปลี่ยนแปลงอัตราเคลือบที่เกิดขึ้น เนื่องจากในช่วงแรกปริมาณแก๊สไนโตรเจนในห้องเคลือบมีค่าน้อยทำให้ระยะปลอดการชนอิสระ (Mean Free Path) มีค่ามาก อะตอมของสารเคลือบที่เกิดขึ้นจึงสามารถเคลื่อนที่ไปได้โดยไม่มีการชนหรือชนกับอะตอมอื่นเพียงเล็กน้อย เป็นผลให้อะตอมของสารเคลือบมีพลังงานสูง ซึ่งเมื่ออะตอมสารเคลือบเคลื่อนที่ไปถึงผิวหน้าของฟิล์มที่กำลังสะสมพอกพูน (Deposit) บนแผ่นวัสดุรองรับ จึงอาจเกิดการชนอย่างรุนแรงจนทำให้อะตอมของสารเคลือบบางส่วนที่กำลังฟอร์มตัวเป็นชั้นของฟิล์มบางหลุดออกมา และเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า การสปัตเตอริงซ้ำ (Re-Sputtering) ทำให้ความหนาฟิล์มที่ได้ในช่วงแรกมีค่าน้อย ซึ่งส่งผลต่ออัตราเคลือบด้วย [12] ต่อมาในช่วงที่สองระยะปลอดการชนอิสระมีค่าน้อยลงตามอัตราไหลแก๊สที่เพิ่มขึ้น อะตอมสารเคลือบจึงมีการสูญเสียพลังงานจากการชนกับอะตอมอื่นมากขึ้น ทำให้พลังงานของอะตอมสารเคลือบในช่วงที่สองนี้มีค่าลดลง การสปัตเตอริงซ้ำที่ผิวหน้าของฟิล์มจึงเกิดขึ้นได้น้อยกว่าการสะสมพอกพูนของอะตอมสารเคลือบเป็นชั้นของฟิล์ม อัตราเคลือบในช่วงนี้จึงมีค่าเพิ่มขึ้น [12] และสุดท้ายพบว่าอัตราเคลือบมีค่าลดลง เนื่องจากช่วงนี้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ซึ่งทำให้อะตอมของไนโตรเจนภายในห้องเคลือบมีค่ามากเกินไปสำหรับการฟอร์มตัวเป็นชั้นฟิล์ม ไนโตรเจนส่วนเกินจึงไปทำปฏิกิริยากับเป้าสารเคลือบ เกิดเป็นสารประกอบไนไตรด์ที่หน้าเป้าสารเคลือบ (เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Target Poisoning) และเนื่องจากสารประกอบไนไตรด์ที่เกิดขึ้นมีค่าสปัตเตอริงต่ำกว่าโลหะ เป้าสารเคลือบช่วงนี้จึงถูกสปัตเตอริงยาก ทำให้อะตอมสารเคลือบ (โครเมียม) ที่จะฟอร์มตัวเป็นฟิล์มมีปริมาณลดลง อัตราเคลือบในช่วงที่สามนี้จึงมีค่าลดลงตามไปด้วย [13]

สำหรับองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มทั้งหมดมีอะตอมของธาตุ โครเมียม (Cr) และไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบหลักในปริมาณต่าง ๆ แปรค่าตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ดังแสดงในรูปที่ 3 โดยเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจาก 2.5 sccm เป็น 10.0 sccm ปริมาณไนโตรเจนในฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 50.76% เป็น 62.49% ขณะที่ปริมาณโครเมียมมีค่าลดลงจาก 49.24% เป็น 37.51% สอดคล้องกับงานวิจัยของ Xu J. et al. [14] ซึ่งพบว่าปริมาณของไนโตรเจนในฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้มีค่าเพิ่มขึ้นตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ทั้งนี้เนื่องจากเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น จะทำให้ปริมาณอะตอมของไนโตรเจนภายในห้องเคลือบที่ต้องใช้ในกระบวนการเคลือบเพิ่มขึ้นและมีโอกาสรวมตัวกับอะตอมของโครเมียมที่ถูกสปัตเตอร์ออกมาแล้วฟอร์มเป็นฟิล์มบางเพิ่มมากขึ้น ส่วนปริมาณโครเมียมในฟิล์มที่ลดลงเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นนั้นเป็นผลจากการเกิด Target Poisoning จนอัตราการสปัตเตอร์เป้าโครเมียมมีค่าลดลง ทำให้ปริมาณของโครเมียมที่ต้องใช้ในกระบวนการเคลือบฟิล์มมีค่าลดลง ซึ่งส่งผลต่อปริมาณโครเมียมในฟิล์มที่เคลือบได้ และทำให้อัตราส่วนของโครเมียมต่อไนโตรเจน (Cr:N) ของฟิล์มมีค่าลดลงตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้นด้วย ดังแสดงในตารางที่ 2

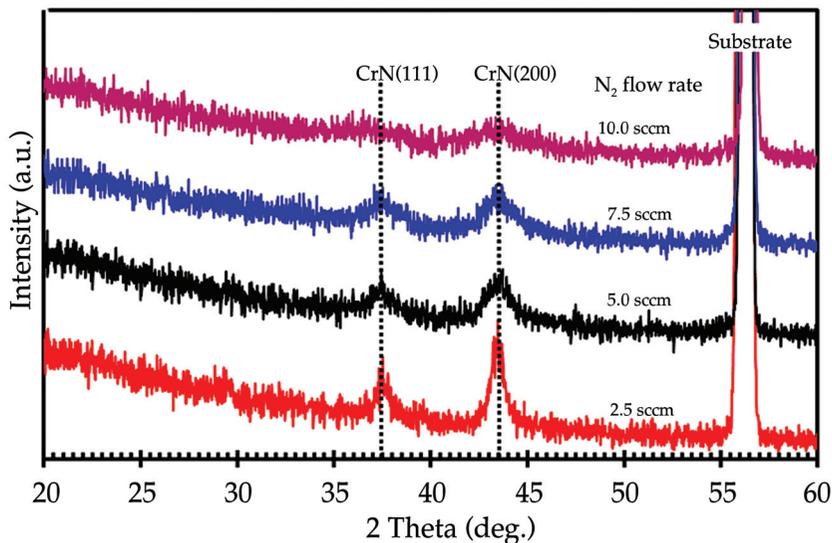


รูปที่ 2 อัตราเคลือบฟิล์มเมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน



รูปที่ 3 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

โครงสร้างผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงไปตามค่าอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ (รูปที่ 4) โดยฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมดมีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุมประมาณ  $37.47^\circ - 37.54^\circ$  และ  $43.50^\circ - 43.55^\circ$  สอดคล้องกับโครงสร้างผลึกของสารประกอบโครเมียมไนไตรด์ระนาบ (111) และ (200) ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 65-2899 โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $56.50^\circ$  เป็นตำแหน่งของซิลิคอนที่ใช้เป็นวัสดุรองรับ ทั้งนี้จากผลการศึกษาพบว่าความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค XRD ของฟิล์มทั้งหมด มีค่าลดลงทุกระนาบเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนมีค่าเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าความเป็นผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมดลดลง สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์จากเทคนิค EDS ซึ่งพบว่าเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นปริมาณของโครเมียมในฟิล์มมีค่าลดลง (รูปที่ 3)



รูปที่ 4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

ตารางที่ 2 ค่าความหนา ความหยาบผิว ขนาดผลึก ค่าคงที่แลตทิซและองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

อัตราไหล แก๊สไนโตรเจน (sccm)	ความหนา (nm)	ความหยาบผิว (nm)	ขนาดผลึก (nm)	ค่าคงที่ แลตทิซ (Å)	องค์ประกอบทางเคมี		
					Cr	N	Cr:N
2.5	417	1.1	34.2	4.156	49.24	50.76	0.97
5.0	515	1.0	32.9	4.154	43.74	56.26	0.78
7.5	464	1.2	31.1	4.154	41.68	58.31	0.71
10.0	412	0.8	14.3	4.151	37.51	62.49	0.60

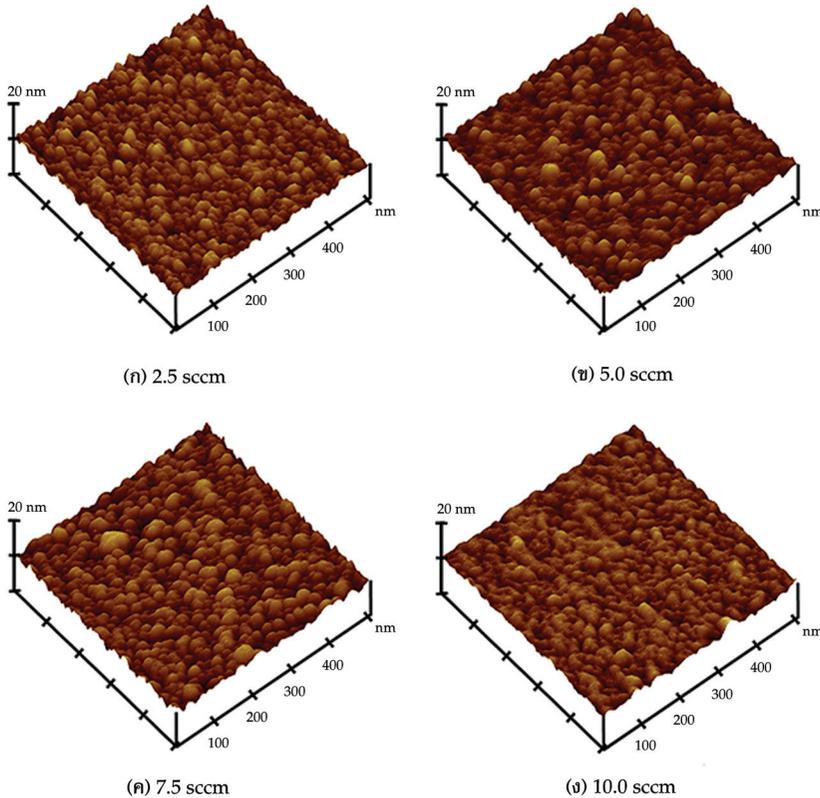
ความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้ พบว่ามีค่าเปลี่ยนไปตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่ใช่ (ตารางที่ 2) โดยที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2.5 sccm ฟิล์มมีความหนาเท่ากับ 417 nm เนื่องจากเกิดการสปีดเตอร์ซ้ำโดยการเข้าชนของอะตอมสารเคลือบที่มีพลังงานสูงบนผิวหน้าฟิล์มที่กำลังฟอร์มตัวจนอะตอมของฟิล์มบางส่วนหลุดออกไป [12] ซึ่งทำให้ความหนาของฟิล์มช่วงนี้มีค่าน้อยเมื่ออัตราไหลแก๊สเพิ่มขึ้นเป็น 5.0 sccm ความหนาฟิล์มเพิ่มเป็น 515 nm เพราะปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ระยะปลอดการชนอิสระมีค่าสั้นลงอะตอมสารเคลือบมีการสูญเสียพลังงานจากกันชนกัน ทำให้การสปีดเตอร์ซ้ำเกิดขึ้นน้อยลง เมื่อเทียบกับการสะสมพอกพูนเป็นชั้นฟิล์มของอะตอมสารเคลือบ ทำให้ความหนาของฟิล์มช่วงนี้มีค่าเพิ่มขึ้น [12] สุดท้ายเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นเป็น 10.0 sccm พบว่าความหนาฟิล์มลดลงเหลือ 412 nm เนื่องจากการเกิด Target Poisoning ส่งผลให้อัตราการสปีดเตอร์เข้าโครเมียมลดลง ซึ่งทำให้อะตอมสารเคลือบ (โครเมียม) ที่ต้องใช้ในกระบวนการเคลือบลดลง ความหนาฟิล์มจึงลดลงด้วย [13]

ทั้งนี้ความหยาบผิวของฟิล์มบางที่ได้ พบว่าเมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนในช่วง 2.5 - 7.5 sccm ความหยาบผิวมีค่าประมาณ 1.0 - 1.2 nm และมีค่าลดลงเป็น 0.8 nm เมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 10.0 sccm ทั้งนี้ความหยาบผิวของฟิล์มมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากที่อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนสูง ระยะปลอดการชนอิสระมีค่าน้อย ทำให้อะตอมสารเคลือบสูญเสียพลังงานเนื่องจากมีโอกาสชนกันบ่อยขึ้น ส่งผลให้ความสามารถในการเคลื่อนที่ (Mobility) ของอะตอมสารเคลือบบนผิวหน้าของวัสดุรองรับลดลง ซึ่งมีผลต่อความหยาบผิวของฟิล์มที่เคลือบได้ด้วย [4]

สำหรับขนาดผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน ซึ่งคำนวณจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มโครเมียมไนไตรด์ระดับนาโน (200) ตามสมการของ Scherrer พบว่ามีค่าลดลงจาก 34.2 nm เป็น 14.3 nm ตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น (ตารางที่ 2) โดยผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Elangovan, T. et al. [4] ซึ่งพบว่าขนาดผลึกของฟิล์มโครเมียมไนไตรด์จะมีขนาดเล็กลงเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น เนื่องจากอะตอมสารเคลือบที่อัตราไหลแก๊สสูงนั้นจะมีพลังงานน้อย ส่งผลให้ความสามารถในการเคลื่อนที่ของอะตอมสารเคลือบบนผิวหน้าของวัสดุรองรับมีค่าลดลง ทำให้อะตอมสารเคลือบฟอร์มตัวเป็นชั้นของฟิล์มโดยไม่มีการรวมตัวกับอะตอมอื่น ขนาดผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้จึงมีค่าเล็กลงตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น ส่วนค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางที่เคลือบได้ พบว่ามีค่าอยู่ในช่วง 4.151 - 4.156 Å (ตารางที่ 2) ใกล้เคียงกับค่าคงที่แลตทิซของสารประกอบโครเมียมไนไตรด์ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 4.149 Å ตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 65-2899 แต่เนื่องจากฟิล์มที่เคลือบด้วยวิธีสปีดเตอร์จึงส่วนใหญ่จะเกิดความเครียดอัด (Compressive Stress) ระหว่างการเคลือบ จึงทำให้ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่ได้มีค่าสูงกว่าค่าตามฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 65-2899 เล็กน้อย [15]

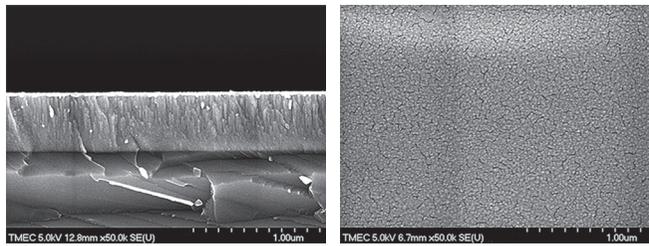
รูปที่ 5 แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์จากการศึกษาด้วยเทคนิค AFM พบว่าฟิล์มที่เคลือบเมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่ำเท่ากับ 2.5 sccm อะตอมสารเคลือบที่ก่อตัวเป็นฟิล์มบนผิวหน้าของวัสดุรองรับมีลักษณะเป็นก้อนกลมมนขนาดใหญ่และเล็กปะปนกันกระจายทั่วผิวหน้าฟิล์ม โดยมีความหยาบผิวประมาณ 1.1 nm เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นเป็น 5.0 และ 7.5 sccm อะตอมสารเคลือบรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนใหญ่ขึ้นเล็กน้อยทำให้ความหยาบผิวมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 1.2 nm สุดท้ายเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มเป็น 10.0 sccm พบว่าอะตอมสารเคลือบมีลักษณะเป็นกลุ่มของ

สารเคลือบในลักษณะที่เป็นแท่งยาวผสมกับแบบก้อนที่อยู่ติดต่อเนื่องกันโดยไม่สูงมากนักความหยาบผิวจึงมีค่าต่ำสุดประมาณ 0.8 nm สอดคล้องกับงานวิจัยของ Elangovan, T. et al. [4] ซึ่งพบอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจนมีผลอย่างมากต่อลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม ส่วนหนึ่งเพราะพลังงานของอะตอมสารเคลือบที่เข้าชนผิวหน้าของฟิล์มที่กำลังสะสมพอกพูนมีค่าแตกต่างกันไปตามอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน

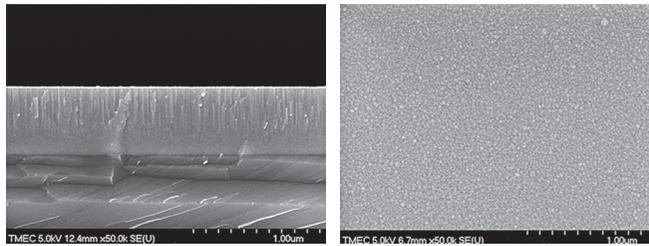


รูปที่ 5 ลักษณะพื้นผิวแบบ 3 มิติของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

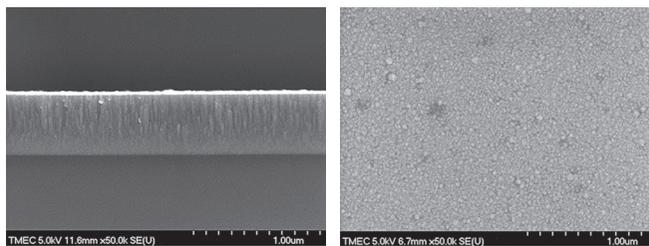
รูปที่ 6 แสดงโครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้จากการศึกษาด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าลักษณะพื้นผิวเกรน (Grain) และโครงสร้างของฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน โดยเมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2.5 sccm เกรนของฟิล์มมีลักษณะเป็นก้อนเล็กกลมมนกระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์ม และมีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อยเมื่อใช้อัตราไหลแก๊สไนโตรเจนในช่วง 5.0 - 7.5 sccm สุดท้ายเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นเป็น 10.0 sccm พบว่าเกรนของฟิล์มมีลักษณะเล็กหนาแน่นมากขึ้น ทั้งนี้จากการพิจารณาภาคตัดขวางของฟิล์มที่เคลือบได้พบว่าฟิล์มมีโครงสร้างเป็นแบบคอลัมน์นาร์ (Columnar) และมีลักษณะหนาแน่นมากขึ้นเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น



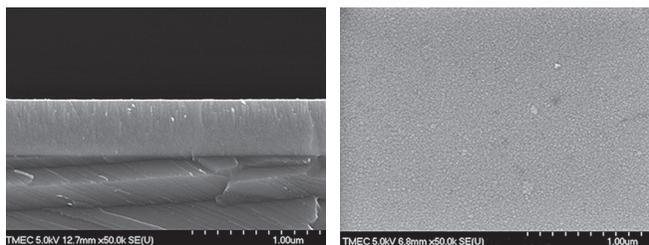
(ก) 2.5 sccm



(ข) 5.0 sccm



(ค) 7.5 sccm



(ง) 10.0 sccm

รูปที่ 6 โครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้เมื่อแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน

### บทสรุป

งานวิจัยนี้สามารถเตรียมฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ได้ที่อุณหภูมิห้อง โครงสร้างของฟิล์มที่เคลือบได้สอดคล้องกับโครงสร้างของสารประกอบโครเมียมไนไตรด์ ระนาบ (111) และ (200) ตามฐานข้อมูล

JCPDS เลขที่ 65-2899 เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ได้มีค่าลดลงทุกระนาบ ขนาดผลึกของฟิล์มมีค่าลดลงจาก 34.2 nm เป็น 14.3 nm โดยฟิล์มมีค่าคงที่แลตทิซอยู่ในช่วง 4.151 - 4.156 Å ทั้งนี้ฟิล์มที่ได้มีโครเมียมและไนโตรเจนเป็นส่วนประกอบในอัตราส่วนต่าง ๆ แปรค่าตามอัตราไหลแก๊สไนโตรเจน โดยอัตราส่วนโครเมียมต่อไนโตรเจน (Cr:N) มีค่าในช่วง 0.60 - 0.97 ส่วนความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าอยู่ในช่วง 412 - 515 nm และ 0.8 - 1.2 nm ทั้งนี้ฟิล์มบางที่เคลือบได้มีโครงสร้างแบบคอลัมน์และมึลักษณะแน่นขึ้นเมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น

## References

- [1] Shi, Y., Long, S., Fang, L., Pan, F. and Liao, H. (2009). Effects of N<sub>2</sub> Content and Thickness on CrN<sub>x</sub> Coatings on Mg Alloy by The Planar DC Reactive Magnetron Sputtering. *Applied Surface Science*. Vol. 255. pp. 6515-6524
- [2] 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
- [3] Polcar, T., Martinez, R., Vitu, T., Kopecký, L., Rodriguez, R. and Cavaleiro, A. (2009). High Temperature Tribology of CrN and Multilayered Cr/CrN Coatings. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 203. pp. 3254-3259
- [4] Elangovan, T., Kuppusami, P., Thirumurugesan, R., Ganesan, V., Mohandas, E. and Mangalaraj, D. (2010). Nanostructured CrN Thin Films Prepared by Reactive Pulsed DC Magnetron Sputtering. *Materials Science and Engineering B*. Vol. 167. pp.17-25
- [5] Chen, Z., Li, Z. and Meng, X. (2009). Structure, Hardness and Corrosion Behavior of a Gradient CrN<sub>x</sub> Thick Coating Applied to Turbine Blades. *Applied Surface Science*. Vol. 255. pp. 7408-7413
- [6] Subramanian, B., Prabakaran, K. and Jayachandran, M. (2012). Influence of Nitrogen Flow Rates on Materials Properties of CrN<sub>x</sub> Films Grown by Reactive Magnetron Sputtering. *Bulletin of Materials Science*. Vol. 35. No. 4. pp. 505-511
- [7] Su, C.Y., Pan, C.T., Liou, T.P., Chen P.T. and Lin C.K. (2008). Investigation of the Microstructure and Characterizations of TiN/CrN Nanomultilayer Deposited by Unbalanced Magnetron Sputter Process. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 203. pp. 657-660
- [8] Han, Z., Tian, J., Lai, Q., Yu, X. and Li, G. (2003). Effect of N<sub>2</sub> Partial Pressure on the Microstructure and Mechanical Properties of Magnetron Sputtered CrN<sub>x</sub> Films. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 162. pp. 189-193

- [9] Zhao, Z.B., Rek, Z.U., Yalisove, S.M. and Bilello, J.C. (2004). Phase Formation and Structure of Magnetron Sputtered Chromium Nitride Films: in-situ and ex-situ Studies. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 185. pp. 329-339
- [10] Lin, J., Wu, A.L., Zhang, X.H., Mishra, B., Moore, J.J. and Sproul W.D. (2009). A Comparative Study of CrN<sub>x</sub> Coatings Synthesized by dc and Pulsed dc Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films*. Vol. 517. pp. 1887-1894
- [11] Zhang, Z.G., Rapaud, O., Bonasso, N., Merces, D., Dong, C. and Coddet, C. (2008). Control of Microstructures and Properties of dc Magnetron Sputtering Deposited Chromium Nitride Films. *Vacuum*. Vol. 82. pp. 501-509
- [12] Forniés, E., Galindo R. E., Sánchez, O. and Albella, J.M. (2006). Growth of CrN<sub>x</sub> Films by DC Reactive Magnetron Sputtering at Constant N<sub>2</sub>/Ar Gas Flow. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 200. pp. 6047-6053
- [13] Shah, H.N., Jayaganthan, R., Kaur, D. and Chandra, R. (2010). Influence of Sputtering Parameters and Nitrogen on the Microstructure of Chromium Nitride Thin Films Deposited on Steel Substrate by Direct-Current Reactive Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films*. Vol. 518. pp. 5761-5768
- [14] Xu J., Umehara, H. and Kojima, I. (2002). Effect of Deposition Parameters on Composition, Structures, Density and Topography of CrN Films Deposited by R. F. Magnetron Sputtering. *Applied Surface Science*. Vol. 201. pp. 208-218
- [15] Nouveau, C., Djouadi, M.A., Banakh, O., Sanjinés, R. and Lévy, F. (2001). Stress and Structure Profiles for Chromium Nitride Coatings Deposited by R. F. Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films*. Vol. 398-399. pp. 490-495