



การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์โครงสร้างนาโนที่  
เคลือบด้วยวิธีแอคทีฟดิซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเป่าสารเคลือบแบบโมเสก

พัชรารวรรณ วรรณทวี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

2565

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยบูรพา



การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์โครงสร้างนาโนที่  
เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเป่าสารเคลือบแบบโมเสก



พัชรารวรรณ วรรณทวี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

2565

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยบูรพา

Preparation and Characterization of Nanostructured TiCrN Thin Films Deposited by Reactive  
DC Magnetron Sputtering Method from Mosaic Target



PATCHARAWAN WANTAWEE

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENTS FOR THE MASTER DEGREE OF SCIENCE

IN PHYSICS

FACULTY OF SCIENCE

BURAPHA UNIVERSITY

2022

COPYRIGHT OF BURAPHA UNIVERSITY

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์และคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ได้พิจารณา  
วิทยานิพนธ์ของ พัทธวรรณ วรรณทวี ฉบับนี้แล้ว เห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม  
หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยบูรพาได้

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก

.....  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิรันดร์ วิทิตอนันต์)

..... ประธาน  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภ.พึงบุญ ปานศิลา)

..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิรันดร์ วิทิตอนันต์)

..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อดิศร บุรณวงศ์)

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร. อุษาวดี ตันติวารานุกษ์)

วันที่.....เดือน.....พ.ศ.....

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยบูรพา อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของ  
การศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยบูรพา

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร.นุจรี ไชยมงคล)

วันที่.....เดือน.....พ.ศ.....

61910133: สาขาวิชา: ฟิสิกส์; วท.ม. (ฟิสิกส์)

คำสำคัญ: फिल्मบาง/ไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์/รีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง/เป้าสารเคลือบแบบโมเสก/ความแข็ง

พัชรารวรรณ วรรณทวี : การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์โครงสร้างนาโนที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเป้าสารเคลือบแบบโมเสก. (Preparation and Characterization of Nanostructured TiCrN Thin Films Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering Method from Mosaic Target) คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: นิรันดร์ วิทอนันต์ ปี พ.ศ. 2565.

ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ (TiCrN) เคลือบบนแผ่นซิลิคอนที่เป็นวัสดุรองรับด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเป้าสารเคลือบแบบโมเสกของไทเทเนียมโครเมียม เพื่อศึกษาผลของปริมาณโครเมียมต่อโครงสร้างและความแข็งของฟิล์มบางที่เตรียมได้ ฟิล์มบางที่เคลือบได้ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Grazing Incidence X-ray (GI-XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) และ Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) ส่วนความแข็งของฟิล์มวัดด้วยเทคนิค Nanoindentation ผลจากการศึกษาพบว่า โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ลักษณะพื้นผิวและองค์ประกอบธาตุของฟิล์มที่เคลือบได้แปรตามปริมาณโครเมียม โดยฟิล์มที่เคลือบได้เป็นชั้นเคลือบของสารละลายของแข็งไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ระบาย (111) (200) และ (220) มีโครงสร้างผลึกระดับนาโนเมตรซึ่งมีขนาดผลึกเล็กกว่า 20 nm ขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซมีค่าในช่วง 13.1 – 18.2 nm และ 4.194 – 4.280 Å ตามลำดับ ความหนาของฟิล์มมีค่าในช่วง 141 – 256 nm ภาคตัดขวางฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างแบบคอลัมน์นาร์ ฟิล์มบางที่ได้มีไทเทเนียมโครเมียมและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบทางเคมีในอัตราส่วนต่าง ๆ กัน ความแข็งของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าในช่วง 12.17 – 15.64 GPa แปรค่าตามปริมาณโครเมียมและขนาดผลึกของฟิล์ม โดยฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้มีค่าสูงสุดเท่ากับ 15.64 GPa เมื่อปริมาณโครเมียมเท่ากับ 20.01 at% และขนาดผลึกเฉลี่ยเท่ากับ 13.4 nm

61910133: MAJOR: PHYSICS; M.Sc. (PHYSICS)

KEYWORDS: THIN FILM/TITANIUM CHROMIUM NITRIDE/REACTIVE DC  
MAGNETRON SPUTTERING/MOSAIC TARGET/HARDNESS

PATCHARAWAN WANTAWEE : PREPARATION AND  
CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED TiCrN THIN FILMS DEPOSITED BY  
REACTIVE DC MAGNETRON SPUTTERING METHOD FROM MOSAIC TARGET.  
ADVISORY COMMITTEE: NIRUN WITIT-ANUN, Ph.D. 2022.

Titanium chromium nitride (TiCrN) thin films were deposited on Si substrate by reactive DC magnetron sputtering method from a mosaic Ti-Cr target. The effect of Cr content on the structure and hardness of the as-deposited films were investigated. The films were characterized by Grazing Incidence X-ray (GI-XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), and Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) whereas the hardness was measured from Nanoindentation. The results showed that the crystal structure, microstructure, surface morphology, and chemical compositions were varied with Cr content. The (Ti,Cr)N solid solution of (111), (200) and (220) planes with nanocrystal structure which crystal size of less than 20 nm was obtained. The crystal size and lattice constant were in the range of 13.1 – 18.2 nm and 4.203 – 4.280 Å, respectively. The thickness of thin films was in the range of 141 – 256 nm. The cross-sectional morphology showed the columnar structure. The chemical compositions of titanium, chromium, and nitrogen with different ratios were found from the as-deposited thin film. The hardness of the as-deposited film was in ranged from 12.17 – 15.64 GPa, varying through to the chromium content and crystalline size of the film. The maximum hardness was 15.64 GPa as the chromium content was 20.01 at% with an average crystal size of 13.4 nm were exhibited from this research.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงลงได้ด้วยดีเพราะได้รับความช่วยเหลือ สนับสนุนและเอาใจใส่ให้คำปรึกษาเป็นอย่างดีจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิรันดร์ วิทิตอนันต์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ แก้ไข ปรับปรุงข้อบกพร่องต่าง ๆ ของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ รวมทั้งให้คำแนะนำอธิบายองค์ความรู้ต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับวิทยานิพนธ์และแนวทางในการศึกษาค้นคว้ามาโดยตลอด ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง ณ โอกาสนี้

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภ.พึงบุญ ปานศิลา คณะวิทยาศาสตร์ศรีราชา มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตศรีราชา ประธานกรรมการสอบ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อดิสร บรูณวงศ์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา กรรมการสอบที่กรุณาอ่าน ตรวจสอบ แก้ไข และให้ความเห็นที่มีคุณค่า ทำให้วิทยานิพนธ์นี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของ โครงการวิจัยเรื่อง “การพัฒนาชิ้นเคลือบแข็งยิ่งยวดของสารประกอบไนไตรด์ของธาตุสามชนิดที่มีโครเมียมเป็นธาตุหลัก เพื่อประยุกต์กับเครื่องมือช่างอุตสาหกรรม” ซึ่งเป็นโครงการที่ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ (ThEP) กระทรวงการอุดมศึกษา วิทยาศาสตร์วิจัย และนวัตกรรม (อว.) (เลขที่ ThEP-61-PHY-BUUG) พร้อมกันนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องมือในการทำวิจัยและสนับสนุนงบประมาณในการดำเนินงานบางส่วน

ผู้วิจัยขอขอบคุณบุคลากรของคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่ให้ความช่วยเหลือประสานงานและแนะนำเกี่ยวกับการจัดทำเอกสารต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง ขอขอบคุณ คุณสิริกรฐ์ สหยา ห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศและฟิล์มบาง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา สำหรับคำแนะนำและการประสานงานกับหน่วยงานต่าง ๆ

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณ พ่อ แม่ ที่ให้ความช่วยเหลือ ทั้งด้านร่างกายและจิตใจตลอดมา รวมถึง พี่ น้อง เพื่อน ๆ และผู้ให้ความอนุเคราะห์ที่มีได้เอ่ยนามที่เป็นกำลังใจและให้ความช่วยเหลือด้วยดี ทำยที่สุดนี้ผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่าวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะเป็นประโยชน์แก่ผู้สนใจและวงวิชาการ รวมถึงเป็นแนวทางศึกษาวิจัยด้านเทคโนโลยีฟิล์มบางต่อไป ประโยชน์อันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์นี้ย่อมเป็นผลจากความกรุณาของทุกท่านที่เอ่ยนามข้างต้น ผู้วิจัยขอขอบพระคุณไว้ ณ โอกาสนี้



## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย .....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	จ
กิตติกรรมประกาศ .....	ฉ
สารบัญ .....	ช
สารบัญตาราง .....	ฌ
สารบัญรูป .....	ญ
บทที่ 1 บทนำ .....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา .....	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย .....	4
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย .....	4
ขอบเขตของการวิจัย .....	5
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	6
การเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ .....	6
การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปีดเทอริง .....	8
ระบบเคลือบแบบดีซีสปีดเทอริง .....	10
ระบบเคลือบแบบดีซีแมกนีตรอนสปีดเทอริง .....	12
ระบบเคลือบแบบอับบาลานซ์แมกนีตรอนสปีดเทอริง .....	14
ระบบเคลือบแบบรีแอคทีฟสปีดเทอริง .....	15
ความแข็งและชั้นเคลือบแข็ง .....	18
การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง .....	24
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	32

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	37
อุปกรณ์และเครื่องมือ .....	37
เอกสารเคลือบแบบโมเสก.....	40
กรอบแนวคิดของการวิจัย .....	42
เครื่องเคลือบฟิล์มบางระบบรีแอคทีฟดิซีแมกนีตรอนสปีดเตอริง.....	43
ขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบาง .....	46
การศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง .....	47
การวัดความแข็งระดับนาโนของฟิล์มบาง .....	50
แนวทางการทดลอง .....	51
บทที่ 4 ผลและอภิปรายผลการวิจัย.....	53
การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์ที่มีปริมาณโครเมียมต่างกัน .....	53
ความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์ .....	72
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย.....	76
บรรณานุกรม .....	78
ประวัติย่อของผู้วิจัย .....	83

## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1	เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบาง เมื่อใช้แท่งโครเมียมจำนวน 3 แท่ง.....	52
ตารางที่ 2	เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบาง เมื่อใช้แท่งโครเมียมจำนวน 4 แท่ง.....	52
ตารางที่ 3	ขนาดผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์ที่เตรียมได้จากเป่าสารเคลือบ ที่ใช้โครเมียม 3 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน .....	55
ตารางที่ 4	ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์ที่เตรียมได้จากเป่าสารเคลือบ ที่ใช้โครเมียม 3 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน .....	56
ตารางที่ 5	ความหนาของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์ที่เตรียมได้จากเป่าสารเคลือบ ที่ใช้โครเมียม 3 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน .....	59
ตารางที่ 6	องค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์ที่เตรียมได้ จากเป่าสารเคลือบที่ใช้โครเมียม 3 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน .....	60
ตารางที่ 7	ขนาดผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์ที่เตรียมได้จากเป่าสารเคลือบ ที่ใช้โครเมียม 4 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน .....	63
ตารางที่ 8	ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์ที่เตรียมได้จากเป่าสารเคลือบ ที่ใช้โครเมียม 4 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน .....	63
ตารางที่ 9	ความหนาของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์ที่เตรียมได้จากเป่าสารเคลือบ ที่ใช้โครเมียม 4 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน .....	66
ตารางที่ 10	องค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์ที่เตรียมได้ จากเป่าสารเคลือบที่ใช้โครเมียม 4 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน .....	66
ตารางที่ 11	ปริมาณโครเมียมของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์ที่เคลือบได้ .....	68
ตารางที่ 12	ขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์ที่เคลือบได้ .....	71
ตารางที่ 13	ผลของปริมาณโครเมียมต่อความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์.....	73
ตารางที่ 14	ผลของขนาดผลึกต่อความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์ .....	75

## สารบัญรูป

หน้า

ภาพที่ 1	ประเภทของกระบวนการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ.....	6
ภาพที่ 2	อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับพื้นผิววัสดุ.....	8
ภาพที่ 3	ระบบเคลือบแบบดีซีสเป็คเตอรืงอย่างง่าย.....	11
ภาพที่ 4	ผลของความดันในระบบที่มีผลต่ออัตราเคลือบ.....	11
ภาพที่ 5	การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก.....	12
ภาพที่ 6	การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามแบบต่าง ๆ.....	13
ภาพที่ 7	ลักษณะเส้นแรงแม่เหล็กของระบบอับบาลานซ์แมกนีตรอนสเป็คเตอรืง.....	15
ภาพที่ 8	ระบบการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีรีแอกตีฟสเป็คเตอรืง.....	16
ภาพที่ 9	การเกิดสารประกอบไนไตรด์ระหว่างอะตอมสารเคลือบกับแก๊สไวพุกิริยา.....	17
ภาพที่ 10	ความสัมพันธ์ของความแข็งกับขนาดเกรน.....	20
ภาพที่ 11	ช่วงการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างของสารประกอบ.....	21
ภาพที่ 12	กราฟแรงกดที่เป็นฟังก์ชันของระยะความลึกของการกด.....	22
ภาพที่ 13	ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึก.....	24
ภาพที่ 14	องค์ประกอบหลักของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	26
ภาพที่ 15	อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมชิ้นงานตัวอย่าง.....	28
ภาพที่ 16	อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับชิ้นงานตัวอย่างที่ความลึกต่าง ๆ.....	29
ภาพที่ 17	การกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะโดยใช้ลำอิเล็กตรอน.....	30
ภาพที่ 18	องค์ประกอบหลักของเอกซเรย์สเปคโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน.....	31
ภาพที่ 19	ตัวอย่างผลจากการวิเคราะห์องค์ประกอบของทางเคมีด้วยเทคนิค EDS.....	31
ภาพที่ 20	เครื่องเคลือบระบบดีซีแมกนีตรอนสเป็คเตอรืงที่ใช้ในงานวิจัย.....	38
ภาพที่ 21	X-Ray Diffractometer (XRD).....	38

ภาพที่ 22	Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) .....	39
ภาพที่ 23	Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDS).....	39
ภาพที่ 24	เครื่องวัดความแข็ง .....	40
ภาพที่ 25	แนวคิดการจัดทำเป่าสารเคลือบแบบ โม่เสก .....	40
ภาพที่ 26	ลักษณะของเป่าสารเคลือบแบบโม่เสกที่ใช้ในงานวิจัย .....	41
ภาพที่ 27	กรอบแนวความคิดของการวิจัย .....	42
ภาพที่ 28	ไคอะแกรมของเครื่องเคลือบที่ใช้ในงานวิจัย.....	43
ภาพที่ 29	ผังระบบสุญญากาศของเครื่องเคลือบที่ใช้ในงานวิจัย.....	44
ภาพที่ 30	ลักษณะการติดตั้งแคโทดและแท่นวางชิ้นงานของเครื่องเคลือบ .....	45
ภาพที่ 31	ระบบผลึกแบบเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก.....	48
ภาพที่ 32	ตัวอย่างลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาค และความหนาของฟิล์มจากเทคนิค FE-SEM	49
ภาพที่ 33	ตัวอย่างผลการตรวจวัดองค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มจากเทคนิค EDS .....	49
ภาพที่ 34	ตัวอย่างกราฟแรงกดและระยะความลึกจากการวัดความแข็งด้วย เครื่องวัดความแข็งระดับนาโน .....	50
ภาพที่ 35	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้จากเป่าสารเคลือบที่ใช้โครเมียม 3 แท่ง ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน .....	54
ภาพที่ 36	ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้จากเป่าสารเคลือบที่ใช้โครเมียม 3 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน .....	57
ภาพที่ 37	ภาคตัดขวางของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้จากเป่าสารเคลือบที่ใช้โครเมียม 3 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน .....	58
ภาพที่ 38	องค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้ จากเป่าสารเคลือบที่ใช้โครเมียม 3 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน .....	60
ภาพที่ 39	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้ จากเป่าสารเคลือบที่ใช้โครเมียม 4 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน .....	61

ภาพที่ 40 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้จากเป่าสารเคลือบ  
ที่ใช้โครเมียม 4 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน .....64

ภาพที่ 41 ภาคตัดขวางฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้จากเป่าสารเคลือบ ที่ใช้  
โครเมียม 4 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน .....65

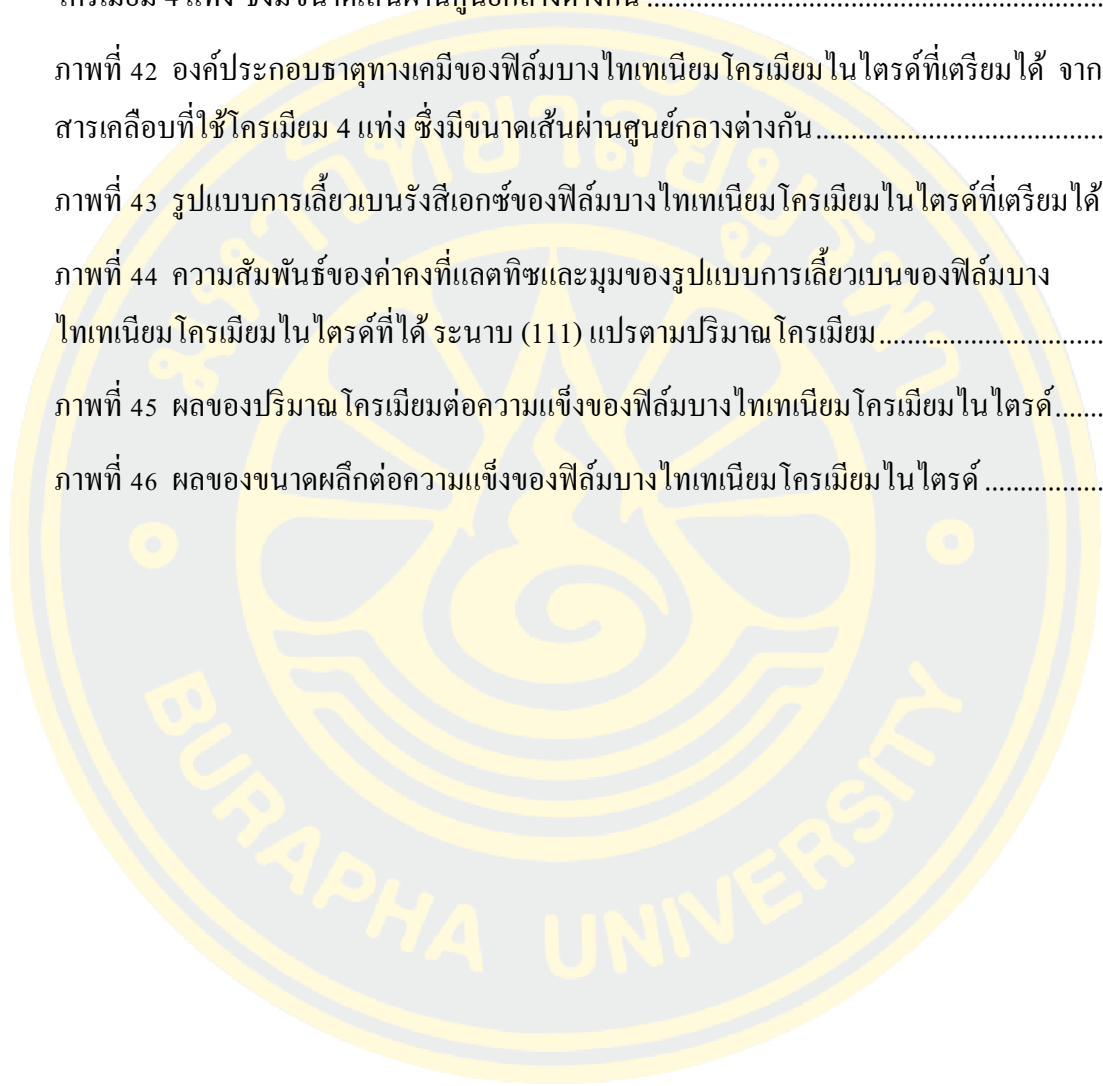
ภาพที่ 42 องค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้ จากเป่า  
สารเคลือบที่ใช้โครเมียม 4 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน .....67

ภาพที่ 43 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้ ....68

ภาพที่ 44 ความสัมพันธ์ของค่าคงที่แลตทิซและมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนของฟิล์มบาง  
ไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ได้ ระบาย (111) แปรตามปริมาณ โครเมียม .....70

ภาพที่ 45 ผลของปริมาณ โครเมียมต่อความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์.....73

ภาพที่ 46 ผลของขนาดผลึกต่อความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ .....75



# บทที่ 1

## บทนำ

### ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

การเคลือบ (Coating) เป็นการปรับปรุงสมบัติเชิงผิวของวัสดุเพื่อให้มีสมบัติตามต้องการวิธีหนึ่งที่มีประสิทธิภาพซึ่งได้รับความสนใจอย่างมากจากกลุ่มวิจัยและภาคอุตสาหกรรมทั่วโลก ปัจจุบันมีการนำมาใช้ในงานด้านต่าง ๆ มากมาย เช่น การเคลือบแข็ง (Hard coating) บนผิวโลหะของเครื่องมือช่างเพื่อยืดอายุการใช้งาน หรือการเคลือบสวยงาม (Decorative coating) บนผิวของชิ้นงานผลิตภัณฑ์ประเภทต่าง ๆ ให้มีสีสันสวยงามเพื่อเพิ่มมูลค่าของผลิตภัณฑ์และสินค้าต่าง ๆ และการเคลือบแสง (Optical coating) ซึ่งเป็นการเคลือบเพื่อเพิ่มหรือลดการสะท้อน การหักเห การส่งผ่านแสงของกระจก เป็นต้น

ทั้งนี้ในอดีตการเคลือบผิววัสดุนิยมใช้วิธีการเคลือบด้วยไฟฟ้า หรือ วิธีอิเล็กโทรเพลตติง (Electroplating) แต่วิธีนี้ต้องใช้สารเคมีในกระบวนการเคลือบ ซึ่งมีสารเคมีเหลือใช้หลังการเคลือบจำนวนมากที่อาจก่อให้เกิดปัญหาหรือมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม (สุรสิงห์ ไชยคุณ นิรันดร์ วิทิตอนันต์ สกฤต ศรีญาณลักษณ์ และจักรพันธ์ ถาวรธรา, 2540) ทำให้มีการวิจัยและพัฒนาวิธีการเคลือบใหม่ขึ้นมาทดแทน คือ การเคลือบในสุญญากาศ (Vacuum coating) ซึ่งเป็นกระบวนการเคลือบที่เกิดขึ้นเฉพาะในสุญญากาศ อีกทั้งยังเป็นกระบวนการที่ไม่ใช้สารเคมีที่อาจทำให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้สามารถควบคุมการเกิดชั้นเคลือบหรือชั้นของฟิล์มได้อย่างแม่นยำ ทำให้ชั้นเคลือบที่ได้มีคุณภาพสูงรวมถึงสามารถเคลือบผิววัสดุได้ทั้ง โลหะ อโลหะ หรือของผสม (พิเชษฐ ลิมสุวรรณ และธนัสถา รัตนะ, 2547) ทั้งนี้ในปัจจุบันภาคอุตสาหกรรมเริ่มนำการเคลือบในสุญญากาศมาใช้เคลือบผิววัสดุให้มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นเพื่อยืดอายุการใช้งานของวัสดุในกลุ่ม เครื่องมือ เจาะ กัด ตัดกลึง และชิ้นส่วนของเครื่องจักรในอุตสาหกรรมประเภทต่าง ๆ

สำหรับชั้นเคลือบแข็งหรือฟิล์มบางที่นำมาใช้ปรับปรุงผิวของวัสดุให้มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นในช่วงแรกคือ ชั้นเคลือบของไทเทเนียม (Ti) ต่อมาพัฒนาเป็นชั้นเคลือบของสารประกอบไนไตรด์ (Transition nitride) ที่เรียกว่าชั้นเคลือบของธาตุสองชนิด (Binary coating) คือไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) ซึ่งเป็นชั้นเคลือบในลักษณะฟิล์มบางที่เรียกว่าฟิล์มบางแข็ง โดยมีการนำมาใช้เคลือบผิววัสดุทำให้ผิววัสดุแข็งแรงมากขึ้นเพื่อยืดอายุการใช้งานของชิ้นงานที่ได้รับการเคลือบ (Chantharangsi, Denchitcharoen, Chaiyakun, & Limsuwan, 2012) อย่างไรก็ตามถึงแม้ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์จะมีความแข็งแรงสูง มีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำ มีสีทองสวยงาม (Mansoor, Fattah-alhosseini, Elmkhah, & Shishehian, 2020) แต่ก็ยังมีข้อจำกัดในการใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 °C เนื่องจาก

ออกซิเจนในอากาศจะเข้าร่วมตัวกับอะตอมไทเทเนียมในเนื้อฟิล์มเปลี่ยนเป็นไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ส่งผลให้ฟิล์มหลุดลอกออกจากชิ้นงานที่เคลือบไว้และทำให้อายุการใช้งานของฟิล์มลดลง (Danek, Fernandes, Cavaleiro, & Polcar, 2017)

แนวทางหนึ่งในการแก้ปัญหาข้างต้น ทำได้โดยเติมอะตอมของธาตุบางชนิดเข้าไปในโครงสร้างของไทเทเนียมไนไตรด์ เช่น โครเมียม (Cr) อะลูมิเนียม (Al) หรือ เซอร์โคเนียม (Zr) ซึ่งทำให้ได้ชั้นเคลือบหรือฟิล์มของสารประกอบไนไตรด์ของธาตุสามชนิด (Ternary nitride) เช่น ฟิล์มไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ ( $\text{TiAlN}$ ) ฟิล์มไทเทเนียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ( $\text{TiZrN}$ ) และฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ( $\text{TiCrN}$ ) โดยฟิล์มกลุ่มนี้มีความแข็งสูง ทนต่อการกัดกร่อน การสึกหรอและการต้านทานการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง (Tung, Wu, Yu, & Huang, 2015) ทั้งนี้ฟิล์มในกลุ่มสารประกอบไนไตรด์ของธาตุสามชนิดดังกล่าว พบว่าฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์จัดเป็นฟิล์มบางแข็งที่น่าสนใจ เนื่องจากเป็นฟิล์มที่มีความแข็งสูงมาก มีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำ และยังทนต่อการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง ทำให้ฟิล์มบางแข็งชนิดนี้ได้รับความสนใจเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเป็นลำดับ (Krzanowski & Foley, 2014)

การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ซึ่งเป็นฟิล์มของสารประกอบไนไตรด์ของธาตุสามชนิดสามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่น่าสนใจและนิยมคือการเตรียมด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง ซึ่ง อ่ำพล ฑิฆมบุตร (2559) ได้สรุปแนวทางการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ด้วยวิธีสปัตเตอร์ริงว่าสามารถทำได้โดยใช้เป้าสารเคลือบที่มีลักษณะแตกต่างกัน 3 ลักษณะดังนี้ คือ

- (1) เป้าสารเคลือบแบบอัลลอย (Alloy target) ทำโดยการผสมสารเคลือบชนิดต่าง ๆ ในอัตราส่วนที่ต้องการแล้วนำมาอัดขึ้นรูปด้วยกระบวนการทางโลหวิทยาให้เป็นเป้าสารเคลือบชิ้นเดียว และ
- (2) เป้าสารเคลือบแบบ โมเสก (Mosaic target) ทำได้โดยนำสารเคลือบชนิดที่หนึ่งมาตัดให้มีขนาดต่าง ๆ แล้วนำมาอัดฝังเข้ากันสารเคลือบอีกชนิดหนึ่งที่เป็นสารเคลือบหลักทำให้ได้เป้าสารเคลือบที่มีลักษณะเป็นชิ้นเดียว หรือ
- (3) เป้าสารเคลือบแบบร่วม (Co-target) ทำได้โดยใช้เป้าสารเคลือบที่ต่างกันสองชนิดแยกกันอย่างละหนึ่งชุดและทำงานพร้อมกัน

สำหรับการเตรียมฟิล์มของสารประกอบไนไตรด์ของธาตุสามชนิดด้วยวิธีสปัตเตอร์ริงจากเป้าสารเคลือบต่าง ๆ ข้างต้นล้วนมีข้อดี-ข้อเสียที่แตกต่างกัน โดยการใช้เป้าสารเคลือบแบบร่วมมีข้อดีคือสามารถควบคุมอัตราส่วนของธาตุในฟิล์มที่ได้ค่อนข้างง่าย โดยการควบคุมกำลังไฟฟ้าที่จ่ายให้แก่เป้าสารเคลือบ แต่วิธีนี้มีข้อเสียคือระบบเคลือบที่ใช้ยุ่งยากซับซ้อนและมีค่าใช้จ่ายสูง เนื่องจากต้องใช้เป้าสารเคลือบพร้อมภาคจ่ายไฟฟ้าแรงสูงเท่ากับจำนวนเป้าสารเคลือบที่ใช้ ขณะที่การเตรียมฟิล์มจากเป้าสารเคลือบแบบอัลลอยหรือ โมเสก มีข้อดีคล้ายกันคือใช้เป้าสารเคลือบและภาคจ่ายไฟฟ้าแรงสูงเพียงชุดเดียวทำให้ระบบเคลือบที่ใช้ไม่ยุ่งยากซับซ้อน แต่ก็มีข้อเสียคือ



ถ้าหากต้องการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนขององค์ประกอบธาตุในเนื้อฟิล์มจำเป็นต้องเตรียมหรือทำเป่าสารเคลือบใหม่ อย่างไรก็ตามก็ศึกษาเปรียบเทียบการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีสเปคโตรริงจากเป่าสารเคลือบทั้ง 3 แบบแล้ว การใช้เป่าสารเคลือบแบบอัลลอยหรือโมเสกก็ยังน่าสนใจกว่าเนื่องจากระบบไม่ยุ่งยากซับซ้อนเมื่อเทียบกับการใช้เป่าสารเคลือบแบบรวม

ทั้งนี้เป็นที่ทราบโดยทั่วไปว่าลักษณะเฉพาะ โครงสร้างและสมบัติของฟิล์มที่เตรียมได้จากวิธีสเปคโตรริงนั้นจะเปลี่ยนแปลงไปตามเงื่อนไขที่ใช้ในการเคลือบ เช่น ความดันรวม อัตราไหลของแก๊ส เวลาในการเคลือบ และกำลังไฟฟ้า ฯลฯ จากประเด็นนี้จึงทำให้การศึกษาผลของเงื่อนไขการเคลือบที่มีต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มจึงยังมีความสำคัญและจำเป็นต้องศึกษาต่อไป โดยในช่วงเวลาที่ผ่านมามีนักวิจัยหลายกลุ่มที่ให้ความสนใจศึกษาผลของเงื่อนไขการเคลือบต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ เช่น Vishnyakov et al. (2006) ได้ศึกษาฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ซึ่งเคลือบบนซิลิคอนด้วยเทคนิค Ion Beam Assisted ที่มีปริมาณโครเมียมและไทเทเนียมต่างกัน ผลการศึกษาพบว่าตัวอย่างชิ้นงานทั้งหมดมีโครงสร้างแบบ FCC ของไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) ที่ระนาบ (111) โดยผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS พบว่าฟิล์มที่ได้มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบเพียงเล็กน้อย ความแข็งสูงสุดของฟิล์มมีค่าเท่ากับ 30 GPa เมื่อฟิล์มมีไทเทเนียมเท่ากับ 15 at% และโครเมียมเท่ากับ 35 at% โดยความแข็งของฟิล์มที่เกิดขึ้นจากการแพร่ของดิสโลเคชันพลังงานสูง แสดงว่าโครเมียมไนไตรด์ที่เกิดขึ้นในกรณีที่ไม่มีอะตอมไนโตรเจนจะฟอร์มตัวเป็น  $Cr_2N$  เสมอ ทั้งนี้การเพิ่มอะตอมไนโตรเจนโดยใช้ลำไอออนช่วย (Ion beam assisted) ทำให้เกิดโครเมียมไนไตรด์ ( $CrN$ ) มากขึ้น ทั้งนี้เมื่อปริมาณไทเทเนียมในฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์มีค่าน้อยลงจะทำให้จำนวนพันธะของ Cr – N เพิ่มขึ้น และในงานวิจัยของ Chen, Luo, and Zhao (2013) ได้ศึกษาโครงสร้าง องค์ประกอบทางเคมีและสมบัติเชิงกลของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ( $Ti_xCr_{1-x}N$ ) ซึ่งเคลือบด้วยวิธีแคโทดิกอาร์ค โดยการแปรค่ากระแสแคโทดเพื่อให้ได้ชั้นเคลือบที่มีองค์ประกอบทางเคมีเท่ากับ  $x = 0.52$ ,  $x = 0.59$ ,  $x = 0.68$ ,  $x = 0.72$  และ  $x = 0.81$  โดยฟิล์มบางหรือชั้นเคลือบ  $Ti_xCr_{1-x}N$  ที่เตรียมได้ทั้งหมดถูกนำไปศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค XRD, SEM และ Nanoindentation ผลการศึกษาพบว่าชั้นเคลือบที่เตรียมได้มีโครงสร้างแบบคิวบิก B1-NaCl โดยเมื่อปริมาณโครเมียมในชั้นเคลือบเพิ่มขึ้น พบว่าระนาบ (200) มีความเป็นผลึกสูงขึ้นและยังมีผลต่อความแข็งของชั้นเคลือบ  $Ti_xCr_{1-x}N$  ที่เตรียมได้อีกด้วย ทั้งนี้จะเห็นได้ว่าผลจากการศึกษาของนักวิจัยทั่วโลกข้างต้นนี้แสดงให้เห็นว่าการเจืออะตอมโครเมียมเข้าไปในโครงสร้างหลักของฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ส่งผลให้ฟิล์มที่เตรียมได้มีค่าความแข็งเพิ่มขึ้น

จากรายละเอียดต่าง ๆ ดังกล่าวข้างต้นจะเห็นว่าการศึกษาผลเทคนิคการเคลือบตลอดจนพารามิเตอร์และเงื่อนไขที่ใช้ในการเคลือบล้วนมีผลต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางแข็งในกลุ่มฟิล์มของสารประกอบไนไตรด์ของธาตุสามชนิดที่เตรียมจากวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอริง ยังมีความสำคัญและจำเป็นในการศึกษาและวิจัยต่อไป โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเตรียมฟิล์มบางแข็งจากเปป้าสารเคลือบแบบโมเสกซึ่งพบว่ายังมีการศึกษาอยู่น้อยและจำกัดอยู่ในบางกลุ่มที่สนใจเท่านั้น วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นรายงานผลการศึกษาศึกษาการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอริงจากเปป้าสารเคลือบแบบโมเสก เพื่อศึกษาผลของปริมาณโครเมียมที่มีต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางที่เตรียมได้ คือ ลักษณะทางกายภาพ โครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิวองค์ประกอบของธาตุและสมบัติของฟิล์มคือความแข็ง ด้วยเทคนิค XRD, FE-SEM, EDS และ Nanoindentation ตามลำดับ เพื่อใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการทำวิจัยต่อไป

### วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอริงจากเปป้าสารเคลือบแบบโมเสก
2. เพื่อศึกษาผลของปริมาณโครเมียมต่อโครงสร้างและความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์

### ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย

1. ทำให้ได้ข้อมูล เทคนิคและขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอริงจากเปป้าสารเคลือบแบบโมเสก
2. ทำให้ได้ข้อมูลลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอริงจากเปป้าสารเคลือบแบบโมเสกด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ XRD, FE-SEM, EDS และ Nanoindentation
3. ทราบข้อมูลและผลของปริมาณโครเมียมต่อโครงสร้างและความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอริงจากเปป้าสารเคลือบแบบโมเสก

### ขอบเขตของการวิจัย

1. พิล์มบางที่ศึกษาคือฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ซึ่งเตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเปดเตอริงจากเป่าสารเคลือบแบบโมเสก
2. วัสดุรองรับที่ใช้คือซิลิคอน
3. ตัวแปรที่ศึกษาคือปริมาณของโครเมียมในฟิล์มบางที่เตรียมได้
4. ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางที่เตรียมได้ถูกศึกษาด้วยเทคนิคต่อไปนี้
  - 4.1 โครงสร้างผลึก ศึกษาด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD)
  - 4.2 ลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาคและความหนาของฟิล์ม ศึกษาด้วยเทคนิค Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)
  - 4.3 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มศึกษาด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)
5. สมบัติของฟิล์มบางที่ศึกษาคือ ความแข็ง ซึ่งวัดด้วยเครื่อง Nano-indenter

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

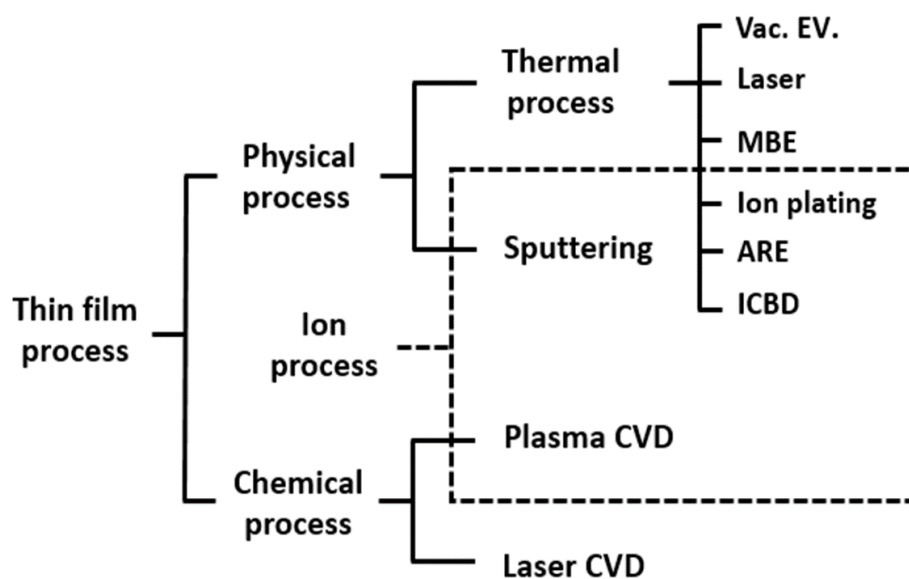
#### การเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ

ฟิล์มบาง (Thin film) หมายถึง ชั้นหรือกลุ่มของอะตอมที่รวมกันบนผิววัสดุรองรับ การเคลือบฟิล์มบาง คือ การเรียงตัว จากการพอกพูนหรือสะสมของสารเคลือบบนวัสดุรองรับจน เกิดเป็นชั้นของฟิล์มที่บางมากในระดับนาโนเมตร ทั้งนี้การระบุว่าฟิล์มใดเป็น “ฟิล์มบาง” พิจารณา ได้จากรูปแบบการใช้งาน โดยถ้าใช้สมบัติเชิงผิวให้เรียกว่า “ฟิล์มบาง” แต่ถ้าใช้สมบัติเชิงบัลก์ ให้เรียกว่า “ฟิล์มหนา” (Bunshah, 1994)

การเคลือบฟิล์มในสุญญากาศแบ่งได้เป็น 2 กลุ่ม (Wasa & Hayakawa, 1992) ดังนี้

1. การเคลือบด้วยกระบวนการทางเคมี (Chemical process) การเคลือบวิธีนี้สารเคลือบ ได้จากปฏิกิริยาเคมีของสารตั้งต้นเป็นสารใหม่ (New species) เคลือบบนผิวของชิ้น ตัวอย่างเช่น วิธี Laser CVD และ วิธี Plasma CVD เป็นต้น ดังแสดงในภาพที่ 1

2. การเคลือบด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์ (Physical process) การเคลือบวิธีนี้สารเคลือบ ได้จากการทำให้อะตอมของสารเคลือบหลุดออกแล้ววิ่งเข้าไปจับและยึดติดกับผิวของวัสดุรองรับ เช่น วิธีสปัตเตอริง (Sputtering) และ วิธีระเหยสาร (Evaporation) เป็นต้น ดังแสดงในภาพที่ 1



ภาพที่ 1 ประเภทของกระบวนการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ

(Wasa & Hayakawa, 1992)

ทั้งนี้การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์ เป็นการทำให้อะตอมสารเคลือบ หลุดจากผิวของเป้าสารเคลือบภายใต้สุญญากาศแล้วพุ่งกระจายไปจับและยึดติดกับผิวหน้าของ วัสดุรองรับและเกิดการสะสมพอกพูนเป็นชั้นฟิล์ม (Wasa & Hayakawa, 1992) แบ่งเป็น 2 วิธี คือ

1. การเคลือบด้วยวิธีระเหยสาร เป็นการสะสมพอกพูนจนเป็นชั้นฟิล์มของสารเคลือบ ที่ถูกทำให้ระเหยภายใต้สุญญากาศ จากการใช้ความร้อนจนทำให้สารเคลือบเปลี่ยนสถานะเป็นไอ ซึ่งจะพุ่งกระจายไปกระทบกับแผ่นวัสดุรองรับแล้วเกิดการควบแน่นและพอกพูนโตเป็นชั้นของ ฟิล์มบาง การให้ความร้อนในการระเหยสารเคลือบสามารถทำได้หลายวิธี โดยวิธีหนึ่งที่นิยมใช้ คือ การให้ความร้อนแก่ภาชนะบรรจุสารเคลือบด้วยวิธีทางไฟฟ้า ข้อเสียของการเคลือบด้วยวิธีนี้คือ แรงยึดติดของสารเคลือบและวัสดุรองรับจะไม่สูงมากนัก แต่แก้ไขได้โดยใช้กระบวนการอบด้วยความร้อน ซึ่งจะช่วยให้การยึดเกาะของสารเคลือบนี้ดีขึ้น นอกจากนี้ฟิล์มที่ได้ อาจมีการปนเปื้อน ของสารอื่นที่ใช้ทำภาชนะบรรจุสารเคลือบได้ ถ้าภาชนะบรรจุสารเคลือบมีจุดหลอมเหลวต่ำหรือ โกลต์เดียวกับสารเคลือบ

2. การเคลือบด้วยวิธีสเปคเตอร่า เป็นกระบวนการพอกพูนหรือสะสมของชั้นฟิล์มของ สารเคลือบที่ได้จากกระบวนการสเปคเตอร่า การเคลือบด้วยวิธีนี้เกิดขึ้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบที่ ได้จากกระบวนการสเปคเตอร่าวิ่งเข้าชนวัสดุรองรับและมีการพอกพูนเป็นฟิล์มบาง สารเคลือบจาก กระบวนการสเปคเตอร่ามีพลังงานสูงมาก ดังนั้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบกระทบวัสดุรองรับก็จะ พังตัวแน่นอนลงในเนื้อวัสดุที่ต้องการเคลือบทำให้การยึดเกาะระหว่างสารเคลือบกับวัสดุรองรับดีมาก

สำหรับองค์ประกอบพื้นฐานของกระบวนการเคลือบฟิล์มบาง Smith (1995) ได้อธิบายว่า มีหลักการพื้นฐาน 3 ขั้นตอน ดังนี้ คือ

1. การสร้างสารเคลือบ (Source) สารเคลือบอาจอยู่ในสถานะ ของแข็ง ของเหลว หรือ แก๊ส ก็ได้ แต่ขณะเคลือบต้องอยู่ในรูปของไอระเหยเท่านั้น ซึ่งวิธีการที่ทำให้สารเคลือบกลายเป็น ไอระเหยทำได้หลายวิธี เช่น การให้ความร้อนหรือการระดมยิงด้วยอนุภาคที่มีพลังงานสูง เป็นต้น

2. การเคลื่อนย้ายสารเคลือบมายังวัสดุรองรับ (Transport) ในภาวะสุญญากาศไอของ สารเคลือบจะมีการเคลื่อนที่เป็นเส้นตรง ไปยังวัสดุรองรับ หรืออาจเคลื่อนที่ไปในลักษณะของไหล ซึ่งจะช่วยให้ไอของสารเคลือบมีการชนกับอนุภาคอื่นภายในภาชนะสุญญากาศ

3. การทับถม (Deposition) เป็นขั้นตอนของการสะสมพอกพูนของสารเคลือบและ โตขึ้นอย่างต่อเนื่องจนกลายเป็นชั้นของฟิล์มบางบนผิวหน้าของวัสดุรองรับ ขึ้นกับเงื่อนไขของ วัสดุรองรับ ได้แก่ พลังงานที่ใช้ในการเคลือบ หรือการทำปฏิกิริยาของสารเคลือบกับวัสดุรองรับ ตลอดจนความสะอาดของผิววัสดุรองรับ

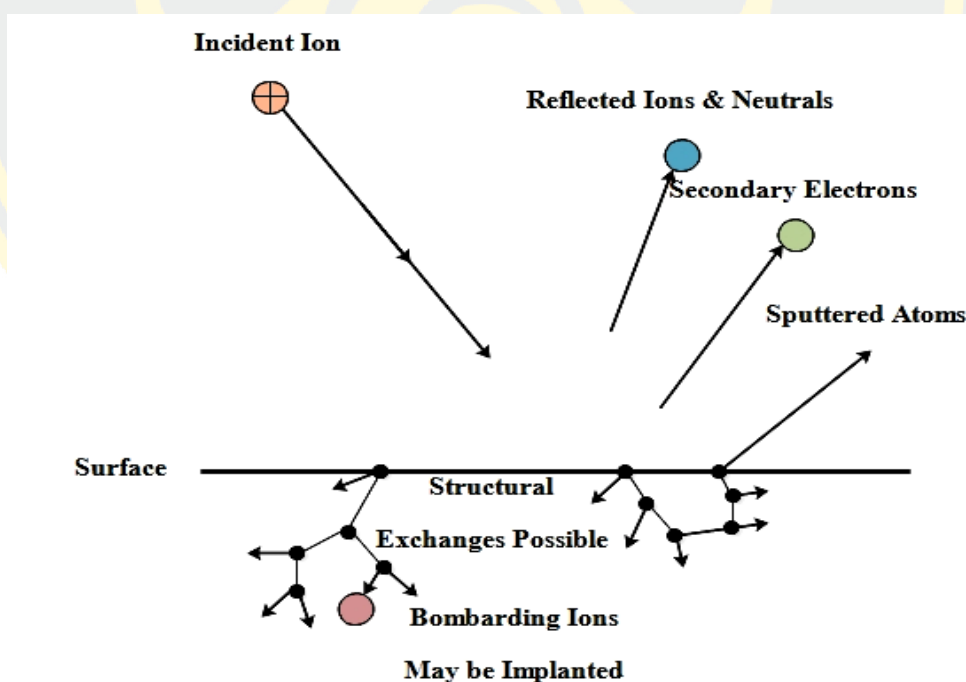
## การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสเปคโตรริง

การเคลือบด้วยวิธีสเปคโตรริง เป็นกระบวนการสะสมพอกพูนของอะตอมสารเคลือบ (ซึ่งได้จากการสเปคโตร) บนผิวหน้าของวัสดุรองรับโดยรวมตัวและโตเป็นฟิล์มบางในที่สุด ทั้งนี้การสเปคโตรเป็นกระบวนการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคพลังงานสูงที่วิ่งเข้าชนอะตอมที่ผิวสารเคลือบ ทำให้อะตอมที่ผิวหน้าของเป้าสารเคลือบหลุดออกมา เนื่องจากอะตอมของสารเคลือบที่ได้จากกระบวนการสเปคโตรจะมีพลังงานสูงจึงทำให้การยึดติดของฟิล์มกับวัสดุรองรับดีมาก (Chapman, 1980; พิเชษฐ ลี้มสุวรรณ และธนัสถา รัตนะ, 2547)

แนวคิดเบื้องต้นเกี่ยวกับการสเปคโตรริง อธิบายโดยสรุปมีดังนี้

1. อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวของวัสดุ เมื่อไอออนวิ่งชนผิวหน้าของวัสดุจะเกิดปรากฏการณ์ดังแสดงในภาพที่ 2 ดังนี้ (Chapman, 1980)

1.1 การสะท้อนของไอออนที่ผิวหน้าของวัสดุ (Reflected ion and neutral) ไอออนอาจสะท้อนกลับจากผิวหน้าซึ่งส่วนใหญ่จะสะท้อนออกมาในรูปของอะตอมที่มีสถานะเป็นกลางทางไฟฟ้าอันเกิดจากการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ผิวเป้าสารเคลือบ



ภาพที่ 2 อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับพื้นผิววัสดุ

(Chapman, 1980)

1.2 การปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สอง (Secondary electron emission) ผลอย่างหนึ่งจากการชนของไอออนอาจทำให้เกิดการปลดปล่อยของอิเล็กตรอนชุดที่สองจากเป้าสารเคลือบ

1.3 การฝังตัวของไอออน (Ion implantation) ไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบบางตัวอาจมีการฝังตัวลงในเป้าสารเคลือบ โดยความลึกจะแปรผันตรงกับพลังงานของไอออน

1.4 การเปลี่ยน โครงสร้างของผิวหน้าเป้าสารเคลือบ (Target material structural rearrangements) ทั้งนี้การชนหรือระดมยิงของ ไอออนอย่างต่อเนื่องบนผิวหน้าของสารเคลือบจะทำให้เกิดการเรียงตัวของอะตอมที่ผิวเป้าสารเคลือบใหม่รวมถึงอาจเกิดความบกพร่องของผลึก (Lattice defect) อีกด้วย

1.5 การสปัตเตอร์ (Sputter) การชนของ ไอออนอาจทำให้เกิดกระบวนการชนกันแบบต่อเนื่องระหว่างอะตอมของเป้าอันทำให้เกิดการปลดปล่อยอะตอมจากเป้าสารเคลือบ ซึ่งเรียกว่ากระบวนการสปัตเตอร์ริง

2. กระบวนการสปัตเตอร์ริง เป็นกระบวนการทำให้อะตอมที่ผิวหน้าของวัสดุหลุดออกมาจากการชนของอนุภาคพลังงานสูง โดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและ โมเมนตัมของอนุภาคที่เข้าชนกับอะตอมที่ผิวหน้าวัสดุดังกล่าว (Chapman, 1980; พิเชษฐ ลีมสุวรรณ และธนิษฐา รัตนะ, 2547) ทั้งนี้อนุภาคที่เข้าชนอาจเป็นกลางหรือมีประจุไฟฟ้าก็ได้ สิ่งที่เป็นในกระบวนการสปัตเตอร์ริง คือ

2.1 เป้าสารเคลือบ ทำหน้าที่เป็นเป้าสำหรับให้อนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนจนเกิดการปลดปล่อยอะตอมของสารเคลือบลงเคลือบบนวัสดุรองรับ

2.2 อนุภาคพลังงานสูง ทำหน้าที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบเพื่อให้อะตอมเป้าสารเคลือบหลุดออกมา ทั้งนี้การชนกันของอนุภาค ที่มีการถ่ายเทพลังงานและ โมเมนตัมดีที่สุดจะเกิดขึ้นเมื่อมวลของอนุภาคทั้งสองมีค่าเท่ากัน ดังนั้นในทางปฏิบัติจึงนิยมเลือกการเร่งไอออนของแก๊สในสนามไฟฟ้าเป็นอนุภาควิ่งชนเป้าสารเคลือบซึ่งให้อัตราการปลดปล่อยของเป้าสารเคลือบสูงเพียงพอกับความต้องการ

2.3 การผลิตอนุภาคพลังงานสูง อนุภาคพลังงานสูงในกระบวนการสปัตเตอร์ริงเพื่อสร้างอะตอมสร้างเคลือบขึ้นอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้กระบวนการเคลือบเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องจนได้ความหนาตามต้องการ ทั่วไปนิยมใช้กระบวนการโกลว์ดีสชาร์จในการผลิตอนุภาคพลังงานสูง

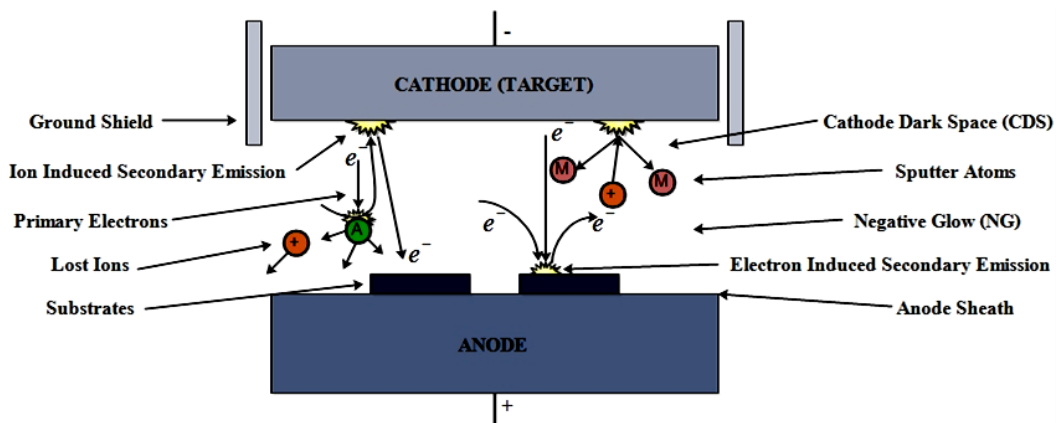
3. ค่ายิลด์ของสปัตเตอร์ริง (Sputtering yield : S) คือ ค่าเฉลี่ยปริมาณการหลุดของอะตอมเป้าสารเคลือบต่อการชนของไอออน 1 อนุภาค มีหน่วยเป็น อะตอมต่อไอออน การวัดค่ายิลด์นี้ทำได้โดยการหาน้ำหนักหรือความหนาที่ลดลงของเป้าสารเคลือบ หรือหาได้จากวัสดุทั้งหมดที่ถูกสปัตเตอร์ (พิเชษฐ ลีมสุวรรณ และธนิษฐา รัตนะ, 2547)

### ระบบเคลือบแบบดีซีสปัตเตอริง

ภาพที่ 3 แสดงระบบเคลือบแบบดีซีสปัตเตอริงอย่างง่าย ซึ่งประกอบด้วย แคโทดคือแผ่นเป้าสารเคลือบ และแอโนดคือชิ้นงานที่ต้องการเคลือบ ปกติระยะระหว่างแคโทดและแอโนดจะอยู่ระหว่าง 4 - 10 cm โดยทั่วไปแล้วระยะคาร์คสเปซของโกลด์ดีสชาร์จ อยู่ระหว่าง 1 - 4 cm และให้แอโนดอยู่บริเวณเนกาทีฟโกลด์ ส่วนอุปกรณ์ทำงานอยู่ในช่วงแอนนอร์มอลโกลด์ดีสชาร์จ แก๊สที่ใช้เป็นแก๊สเฉื่อยซึ่งมีผลสูงและไม่ทำปฏิกิริยากับสารเคลือบ (แก๊สอาร์กอน) ขณะเกิดโกลด์ดีสชาร์จที่ความดันค่าหนึ่ง การไอออนในเซชั่นจะรักษาสภาพโกลด์ดีสชาร์จไว้ที่ระยะคาร์คสเปซไม่มากกว่าระยะห่างระหว่างแคโทดและแอโนด เมื่อความดันลดลงหรือแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดสูงขึ้นไป ระยะปลดการชนของอิเล็กตรอนจะสูงขึ้น ทำให้ระยะคาร์คสเปซจะขยายตัวออกและแหล่งผลิตไอออนในระบบมีปริมาณน้อยกระแสลดลงและอะตอมที่ถูกสปัตเตอร์มีปริมาณลดลงตามปริมาณของไอออนและกระแสไฟฟ้าในระบบ ที่ความดันต่ำกว่า  $10^{-2}$  mbar ระยะคาร์คสเปซจะยาวกว่าระยะห่างระหว่างอิเล็กโทรด และกระแสไฟฟ้าลดลงสู่ศูนย์ ทำให้กระบวนการผลิตไอออนสิ้นสุดลงและไม่มีอะตอมของสารเคลือบหลุดออกจากเป้าสารเคลือบเนื่องจากการสปัตเตอร์อีก (Bunshah, 1994; Smith, 1995; พิเชษฐ ลีมสุวรรณ และธนัสถา รัตนะ, 2547)

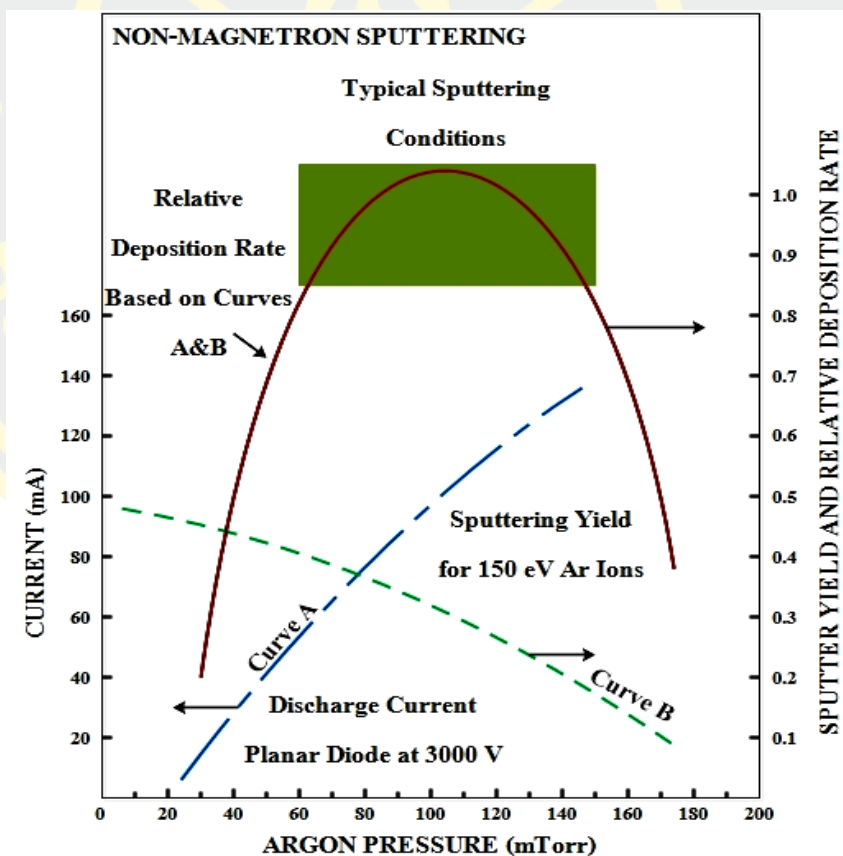
ทั้งนี้ขณะที่ความดันในห้องเคลือบสูงขึ้นระยะคาร์คสเปซจะสั้นลง ทำให้บริเวณการผลิตไอออนมีปริมาณสูงขึ้น ทำให้กระแสไฟฟ้าในวงจรเพิ่มขึ้นและการสปัตเตอริงเกิดขึ้นในอัตราสูงตามความดัน ดังภาพที่ 4 เส้นกราฟ A ขณะที่ความดันในระบบสูงขึ้นระยะปลดการชนระหว่างโมเลกุลของแก๊สมีค่าลดลง อะตอมสารเคลือบที่หลุดออกจากเป้าจะส่งผ่านเคลือบบนวัสดุรองรับได้ยากจากการชนกับโมเลกุลของแก๊สและสะท้อนกลับสู่เป้าสารเคลือบหรือสูญเสียสู่ผนังภาชนะสุญญากาศทำให้ Yield จากการสปัตเตอร์มีค่าลดลงแต่เมื่อความดันสูงขึ้น (ภาพที่ 4 เส้นกราฟ B) ผลรวมระหว่าง Yield และกระแสไอออนทำให้อัตราเคลือบมีค่าสูงสุดที่ความดันค่าหนึ่ง ทั้งนี้พบว่าการสปัตเตอริงนิเกิดเมื่อใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดที่ห่างกัน 4.5 cm ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน การเคลือบจะหยุดที่ความดันต่ำกว่า  $2.6 \times 10^{-4}$  mbar และที่ความดันสูงกว่า  $1.6 \times 10^{-5}$  mbar โดยอัตราการเคลือบจะมีค่าสูงสุดและลดลงเมื่อความดันสูงเกินค่านี้ ดังนั้นบริเวณที่เหมาะสมกับกระบวนการสปัตเตอริงคือบริเวณที่ให้อัตราเคลือบสูงและประสิทธิภาพดีที่สุด พบว่าความดันที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบคือ  $1.0 \times 10^{-5}$  mbar โดยใช้ความหนาแน่นกระแสประมาณ  $1.0 \text{ mA/cm}^2$  ด้วยอัตราเคลือบ  $0.036 \text{ } \mu\text{m/min}$  ซึ่งเป็นอัตราเคลือบที่ค่อนข้างต่ำขณะที่ใช้แรงดันไฟฟ้าสูง (พิเชษฐ ลีมสุวรรณ และธนัสถา รัตนะ, 2547)





ภาพที่ 3 ระบบเคลือบแบบดีซีสปัตเตอร์อย่างง่าย

(Bunshah, 1994)



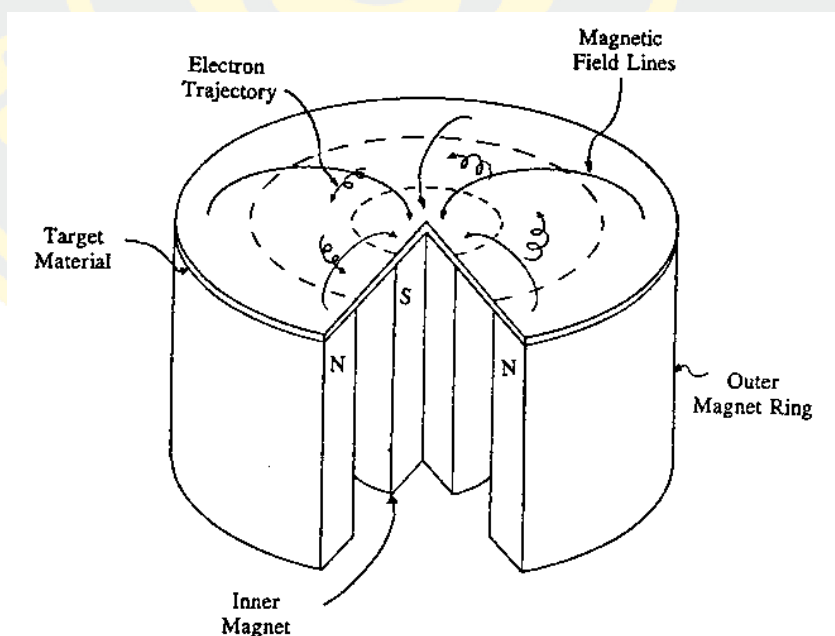
ภาพที่ 4 ผลของความดันในระบบที่มีผลต่ออัตราเคลือบ

(Vossen & Kern, 1991)

### ระบบเคลือบแบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

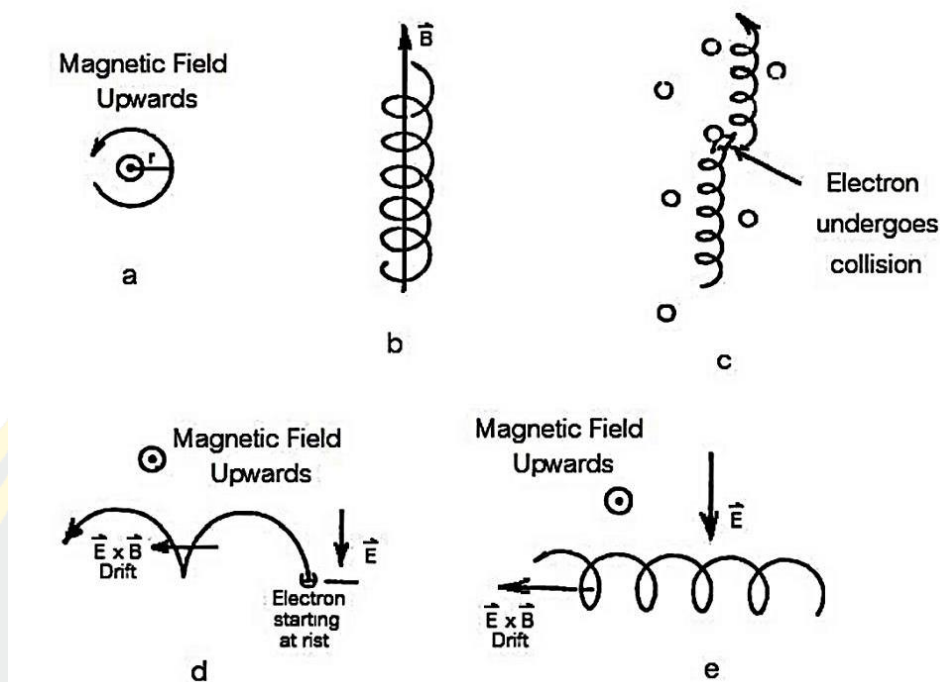
อัตราการเกิดสปัตเตอริงขึ้นกับผลคูณระหว่างอัตราเร็วและปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนหน้าเป้าสารเคลือบ ดังนั้นการเพิ่มอัตราการสปัตเตอริงนอกจากจะทำได้โดยการเพิ่มอัตราเร็วแล้วยังสามารถทำได้โดยการเพิ่มปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ ซึ่งในระบบดีซีสปัตเตอริงปกติทำได้เพียงการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรด หรือเพิ่มความดัน ชัดจำกัดสูงสุดที่ ความหนาแน่นกระแสประมาณ  $1 \text{ mA/cm}^2$  และความดันประมาณ  $1.33 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  นอกจากนี้ยังพบว่าในระบบดีซีสปัตเตอริงทั่วไปอะตอมของแก๊สที่เกิดการไอออไนซ์มีค่าน้อยกว่า 1% เมื่อความดันสูงขึ้น ปริมาณแก๊สที่แทรกตัวในฟิล์มบางที่ได้มีค่าสูงด้วย (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนัสถา รัตนะ, 2547)

ต่อมามีการพัฒนาระบบใหม่ขึ้นมาคือ ระบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง (Bunshah, 1994; Smith, 1995; พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนัสถา รัตนะ, 2547) ซึ่งระบบนี้มีการใช้สนามแม่เหล็กช่วย โดยให้สนามแม่เหล็กให้มีทิศทางกับผิวหน้าเป้าสารเคลือบและมีทิศทางฉากกับสนามไฟฟ้าซึ่งช่วยเพิ่มระยะทางเดินของอิเล็กตรอนให้ยาวขึ้น โดยอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้ง (ภาพที่ 5) ทำให้เกิดการไอออไนซ์เนื่องจากการชนระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมแก๊สเฉื่อยมีค่าสูงขึ้นและทำให้อัตราการสปัตเตอริงสูงขึ้นด้วย



ภาพที่ 5 การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก

(Rickerby & Matthews, 1991)



ภาพที่ 6 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามแบบต่าง ๆ

(Bunshah, 1994)

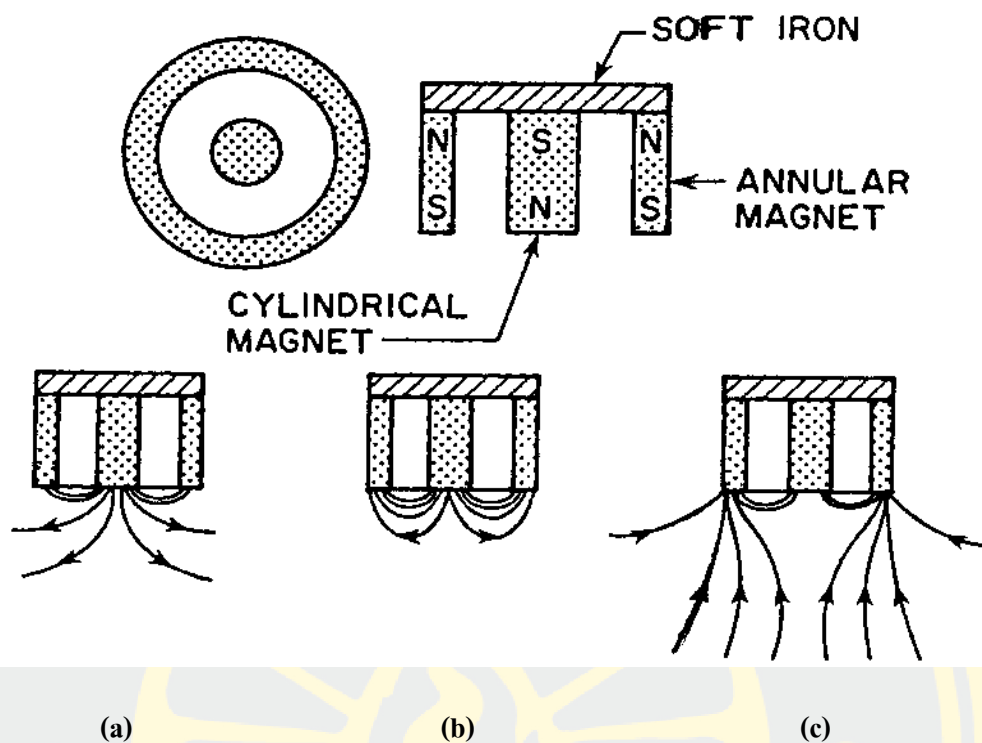
การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก พบว่าถ้าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก ผลของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในแนววงกลม (ภาพที่ 6 (a)) ถ้าสมมติให้พลังงานเฉลี่ยของอิเล็กตรอนในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กมีค่าเท่ากับ 10 eV และสนามแม่เหล็กมีค่าความเข้ม 100 G รัศมีการหมุนเท่ากับ 0.1 cm ด้วยความถี่เท่ากับ  $2.8 \times 10^8$  Hz ในภาพที่ 6 (b) ความเร็วของอิเล็กตรอนส่วนหนึ่งขนานกับสนามแม่เหล็ก อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่หมุนควงรอบแนวสนามแม่เหล็กด้วยจำนวนเส้นแรงคงที่ค่าหนึ่งระหว่างนี้ถ้าอิเล็กตรอนชนกับอะตอมแก๊ส (ภาพที่ 6 (c)) แนวการหมุนควงรอบสนามแม่เหล็กจะเปลี่ยนไป โดยถ้าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กซึ่งมีทิศทางตั้งฉากกัน นอกจากนี้สนามทั้งสองจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นแนวโค้งแล้ว ยังอาจทำให้เกิดการเคลื่อนที่ในแนวตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กเรียกว่า การเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อน สำหรับกรณีพลังงานเริ่มต้นของอิเล็กตรอนมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับพลังงานที่ได้จากสนามไฟฟ้า กรณีนี้จะทำให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอยู่ในรูปไซคลอยด์ (Cycloid) ดังแสดงในภาพที่ 6 (d) ทั้งนี้ถ้าอิเล็กตรอนดังกล่าวมีพลังงานเริ่มต้นสูงกว่าพลังงานที่ได้จากสนามไฟฟ้า การเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อนอยู่ในแนววงกลมซ้อนกันดังแสดงในภาพที่ 6 (e)

## ระบบเคลือบแบบอเนกบาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง

กระบวนการเกิดฟิล์มบางพบว่าถ้ามีการระดมยิงไอออนไปที่ผิวหน้าของฟิล์มระหว่างที่มีการก่อตัวเป็นชั้นฟิล์มจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติของฟิล์มหลายอย่าง เช่น พฤติกรรมการเกิดนิวเคลียส (Nucleation behavior) สัณฐานวิทยา (Morphology) องค์ประกอบ (Composition) ตลอดจนทิศทางการจัดเรียงตัวและสมบัติเชิงกล กรณีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงไอออนที่ใช้ระดมยิงวัสดุรองรับของประจุไฟฟ้าที่อยู่โดยรอบวัสดุรองรับ กรณีนี้ทำได้โดยจ่ายศักย์ไฟฟ้าลบ (ความต่างศักย์ไบแอส) ให้กับวัสดุรองรับ (Rickerby & Matthews, 1991)

สำหรับฟิล์มบางแข็งหรือชั้นเคลือบแข็ง (Hard coating) ฟิล์มต้องมีช่องว่าง (Voids) ให้น้อยที่สุดจึงจะทำให้ฟิล์มทนการกัดกร่อน (Corrosion) และขัดสี (Wear resistance) มากขึ้น โดยการลดช่องว่างในเนื้อฟิล์ม สามารถทำได้โดยการเพิ่มความต่างศักย์ไบแอสให้กับวัสดุรองรับ แต่วิธีนี้อาจทำให้เกิดความเค้นและความบกพร่องในเกรนของฟิล์มเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้เมื่อความต่างศักย์ไบแอสเพิ่มขึ้น ก็จะทำให้คุณภาพของฟิล์มและการยึดติดของฟิล์มกับวัสดุรองรับลดลง สำหรับปัญหานี้สามารถแก้ได้โดยการเพิ่มความหนาแน่นของกระแสไอออนที่ใช้ซึ่งทำได้หลายวิธี โดยวิธีหนึ่งที่น่าสนใจคือการใช้ระบบเคลือบแบบอเนกบาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง (Unbalanced magnetron sputtering)

ระบบเคลือบแบบอเนกบาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง สามารถทำได้โดยการติดตั้งแม่เหล็กที่แคโทดของระบบสปัตเตอร์ริงปกติ โดยหากทำให้ความเข้มของสนามแม่เหล็กด้านใดด้านหนึ่งมากหรือน้อยกว่าอีกด้านหนึ่ง ซึ่งจะทำให้สนามแม่เหล็กที่แคโทดมีลักษณะไม่สมมาตร ทำให้ปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนวัสดุรองรับมีปริมาณมากกว่าปกติ ซึ่งจะมีผลต่อคุณภาพของฟิล์มบางที่เคลือบได้โดยตรง สำหรับการจัดแม่เหล็กของระบบเคลือบแบบอเนกบาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงอาจแบ่งเป็น 3 แบบ คือ (1) ความเข้มสนามของแม่เหล็กด้านในมากกว่าด้านนอก (ภาพที่ 7 (a)) หรือ (2) ความเข้มสนามของแม่เหล็กด้านนอกมีค่ามากกว่าด้านใน (ภาพที่ 7 (c)) หรือ (3) ความเข้มสนามของแม่เหล็กด้านในและด้านนอกใกล้เคียงกัน (ภาพที่ 7 (b)) สำหรับการจัดแม่เหล็กตาม ภาพที่ 7 (a) พบว่าไอออนที่ระดมยิงวัสดุรองรับจะมีค่าต่ำ (อัตราส่วนไอออน/อะตอมสารเคลือบประมาณ 0.25:1) ส่วนการจัดแม่เหล็กตาม ภาพที่ 7 (c) ไอออนที่ระดมยิงวัสดุรองรับจะมีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้อัตราส่วนไอออน/อะตอมสารเคลือบมีค่าสูงขึ้นคือประมาณ 2 : 1 (เมื่อใช้ความต่างศักย์ไบแอสต่ำ)



ภาพที่ 7 ลักษณะเส้นแรงแม่เหล็กของระบบอานาลานซ์แมกนีตรอนสปีดเตอริง  
(Rickerby & Matthews, 1991)

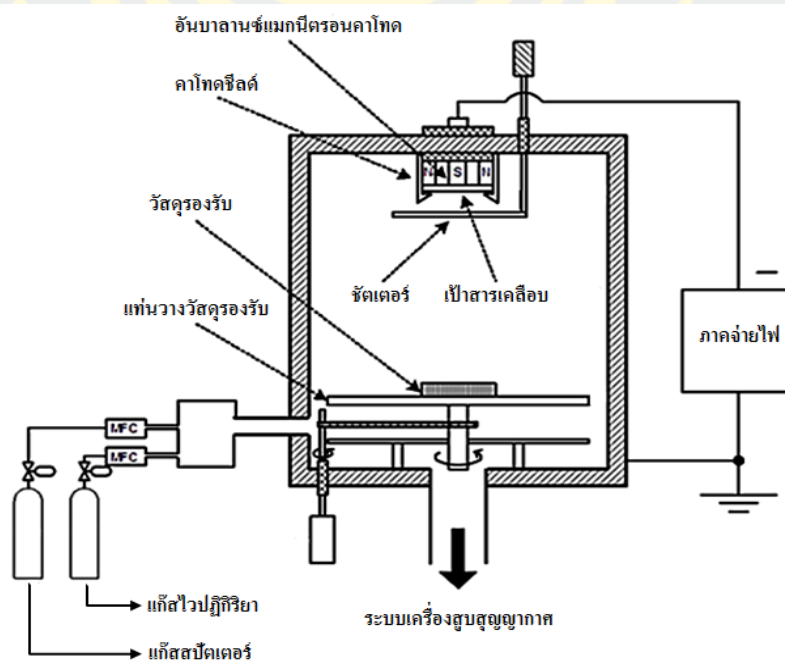
### ระบบเคลือบแบบรีแอคทีฟสปีดเตอริง

การเคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟสปีดเตอริง (Reactive sputtering) คือ กระบวนการเคลือบด้วยวิธีสปีดเตอริงที่มีการป้อนแก๊สไวปฏิกิริยา (Reactive gas) เข้าสู่ระบบเพื่อให้แก๊สทำปฏิกิริยากับสารเคลือบเกิดเป็นสารประกอบของฟิล์มที่ต้องการเคลือบบนผิวหน้าของวัสดุรองรับ การเคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟสปีดเตอริงใช้หลักการพื้นฐานแบบเดียวกับการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปีดเตอริง แต่เพิ่มแก๊สไวปฏิกิริยาเข้าไปในกระบวนการ (ภาพที่ 8) โดยแก๊สที่ใช้ในระบบนี้มี 2 ชนิดคือ

1. แก๊สสปีดเตอริง (Sputtered gas) เป็นแก๊สที่ทำให้เกิดกระบวนการสปีดเตอริงปกติใช้แก๊สเฉื่อย เช่น แก๊สอาร์กอน
2. แก๊สไวปฏิกิริยา (Reactive gas) เป็นแก๊สที่จะเข้าไปทำปฏิกิริยากับอะตอมของสารเคลือบแล้วเกิดเป็นสารประกอบของฟิล์มที่ต้องการ เช่น แก๊สไนโตรเจน หรือแก๊สออกซิเจน

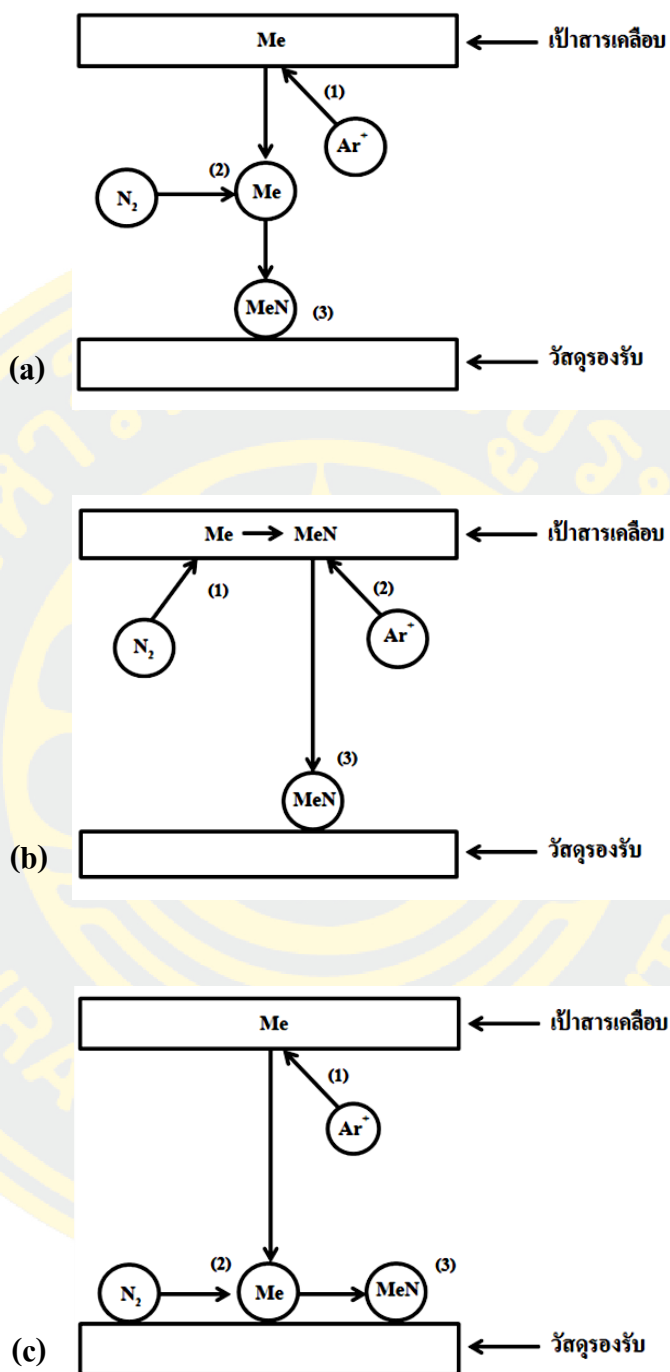
สำหรับการเกิดฟิล์มของสารประกอบ เช่น สารประกอบไนไตรด์ หรือออกไซด์ เนื่องจากการทำปฏิกิริยาของแก๊สไวปฏิกิริยากับอะตอมของเป้าสารเคลือบ อาจเกิดได้ 3 ลักษณะคือ

1. การเกิดสารประกอบระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ กรณีนี้อะตอมสารเคลือบถูกสปัตเตอร์ออกจากหน้าเป้าสารเคลือบ จากนั้นแก๊สไวปฏิกิริยาจะทำปฏิกิริยากับอะตอมสารเคลือบระหว่างทางที่วิ่งสู่แผ่นวัสดุรองรับแล้วตกเคลือบบนวัสดุรองรับ (ภาพที่ 9 (a)) กระบวนการนี้ในทางทฤษฎีถือว่าเกิดน้อยมากเนื่องจากสภาวะของการทำปฏิกิริยาไม่เหมาะสมตามกฎอนุรักษ์พลังงานและโมเมนตัม แต่เป็นไปได้ที่การรวมตัวของสารประกอบจะเกิดในช่วงนี้
2. การเกิดสารประกอบที่ผิวหน้าเป้าสารเคลือบ กรณีนี้เกิดขึ้นเมื่อแก๊สไวปฏิกิริยา เช่น แก๊สไนโตรเจนทำปฏิกิริยากับอะตอมสารเคลือบที่ผิวหน้าเป้าสารเคลือบเป็นสารประกอบไนไตรด์ จากนั้นจึงถูกสปัตเตอร์ให้หลุดออกจากหน้าเป้าสารเคลือบด้วยไอออนพลังงานสูงของแก๊สอาร์กอนออกมาเป็นอะตอมสารเคลือบของสารประกอบไนไตรด์ แล้วตกเคลือบลงบนแผ่นวัสดุรองรับ (ภาพที่ 9 (b))
3. การเกิดสารประกอบที่ผิวหน้าวัสดุรองรับ กรณีนี้เกิดขึ้นเมื่อไอออนพลังงานสูงของแก๊สอาร์กอนสปัตเตอร์อะตอมสารเคลือบให้หลุดออกจากหน้าเป้าสารเคลือบ แล้วตกลงบนวัสดุรองรับ จากนั้นแก๊สไวปฏิกิริยาจะเข้ามาทำปฏิกิริยากับอะตอมสารเคลือบ เกิดเป็นสารประกอบเคลือบที่ผิวหน้าวัสดุรองรับ (ภาพที่ 9 (c))



ภาพที่ 8 ระบบการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีรีแอคทีฟสปัตเตอร์ริง

(อำพล ฑิฆมบุตร, 2559)



ภาพที่ 9 การเกิดสารประกอบไนไตรด์ระหว่างอะตอมสารเคลือบกับแก๊สไนโตรเจน

(อำพล ทิพนบุตร, 2559)

(a) ระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ

(b) ที่ผิวหน้าเป้าสารเคลือบ

(c) ที่ผิวหน้าวัสดุรองรับ

## ความแข็งและชั้นเคลือบแข็ง

ความแข็ง (Hardness) หมายถึง ความสามารถในการต้านทานการเปลี่ยนรูปร่างอย่างถาวร เมื่อได้รับแรงกด (William & David, 2014) ในอดีตการวัดความแข็งใช้หลักการว่าวัสดุใดแข็งกว่าก็จะทำให้วัสดุที่อ่อนกว่าเกิดรอยขีดข่วนได้ซึ่งเป็นการทดสอบเชิงคุณภาพ (Qualitative) ต่อมา มีการพัฒนาเป็นการวัดความแข็งเชิงปริมาณ (Quantitative) โดยใช้หัวกด (Indenter) แบบต่าง ๆ กดบนผิวของชิ้นงานและคำนวณค่าความแข็งจากขนาดและความลึกของรอยกด

ปัจจุบันการวัดความแข็งมีหลายวิธีขึ้นกับชนิดและลักษณะของวัสดุที่ต้องการวัด เช่น กรณีทั่วไป ใช้การวัดแบบร็อกเวลล์ (Rockwell) หรือ การวัดแบบบริเนลล์ (Brinell) การวัดกลุ่มนี้ใช้หัวกดขนาดใหญ่ ส่วนฟิล์มบางใช้หัวกดขนาดเล็ก เช่น การวัดแบบวิกเกอร์ส (Vickers) การวัดแบบนูป (Knoop) หรือการวัดแบบเบิร์กโควิช (Berkowich) อย่างไรก็ตามค่าที่ได้ก็ยังเป็นเพียงปริมาณสัมพัทธ์เท่านั้นไม่ใช่ปริมาณสัมบูรณ์ (Boxman & Veprek, 2007; William & David, 2014)

ทั้งนี้ชั้นเคลือบแข็งอาจแบ่งได้เป็น 2 กลุ่ม (Chung & Sproul, 2003) คือ

1. ชั้นเคลือบแข็งอินทรินสิค (Intrinsic hard coating) เป็นชั้นเคลือบที่มีความแข็งตามธรรมชาติ เช่น ชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีโครงสร้างคล้ายเพชร (Diamond Like Carbon; DLC), cubic BN, B<sub>4</sub>N ฯลฯ

2. ชั้นเคลือบแข็งวิศวกรรม (Engineered hard coating) เป็นชั้นเคลือบแข็งของสารที่มีสมบัติและโครงสร้างเฉพาะ จากเทคนิคเฉพาะในการเตรียมและปรับปรุง เช่น การระดมยิงด้วยไอออน (Ion bombardment) หรือ การเจือสารเคลือบด้วยธาตุบางชนิด (Alloying) หรือชั้นเคลือบที่มีความหนาในระดับนาโนเมตร (Nano-layer) หรือชั้นเคลือบที่มีโครงสร้างระดับนาโนเมตร (Nano-structure) ชั้นเคลือบแข็งกลุ่มนี้ยังแบ่งเป็นอีก 4 กลุ่มย่อย (Boxman & Veprek, 2007) ดังนี้คือ

- 2.1 ฟิล์มบางแข็ง (Thin film hard coating) ความแข็งของฟิล์มในกลุ่มนี้เกิดจากโครงสร้างที่ซับซ้อนซึ่งเป็นผลจากการระดมยิงของไอออนจากพลาสมาในระบบที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการเคลือบ ซึ่งทำให้ชั้นเคลือบมีเกรนขนาดนาโน (Nano-grain) มีความหนาแน่นมาก (Densification) เกิดข้อบกพร่องแบบจุด (Point defects) และมีความเครียดอัดที่สูง

- 2.2 ชั้นเคลือบแข็งของสารประกอบกลุ่มไนไตรด์ คาร์ไบด์ และโบไรด์ (Multi-component nitride, carbide, boride hard coating) เช่น TiN, CrN, ZrN, DLC, c-BN เป็นชั้นเคลือบของสารประกอบชนิดที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฟสเดี่ยว (Single-phase crystalline) ที่มีความแข็งมากกว่าสารที่เป็นธาตุเดี่ยว ความแข็งของชั้นเคลือบกลุ่มนี้เกิดจากการผสมรวมกันขององค์ประกอบของธาตุในชั้นเคลือบในลักษณะของสารละลายของแข็ง (Solid solution hardening) (Holleck, 1986)



2.3 ชั้นเคลือบแข็งนาโนคอมโพสิต (Nano composite hard coating) เป็นชั้นเคลือบของสารเคลือบกลุ่มไนไตรด์ของโลหะทรานซิชันที่มีเกรนขนาดเล็ก ( $\leq 10$  nm) และประกอบด้วยผลึกระดับนาโนเมตรหรือ ออสัณฐานตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป (Musil, 2012)

2.4 ชั้นเคลือบแข็งแบบหลายชั้นที่มีโครงสร้างแบบซูเปอร์แลตทิซ (Multilayer superlattice hard coating) เป็นชั้นเคลือบของสารประกอบกลุ่มไนไตรด์ คาร์ไบด์ และโบไรด์ (เช่น TiN/NbN, TiN/TaN, TiN/CrN หรือ TiC/TiB<sub>2</sub>) ที่มีการเคลือบซ้อนทับกันหลายร้อยชั้นโดยชั้นเคลือบแข็งแต่ละชั้นที่เคลือบซ้อนทับกันมีความหนาในระดับนาโนเมตร ขณะที่ความหนารวมของชั้นเคลือบทั้งหมดอยู่ในระดับไมโครเมตร

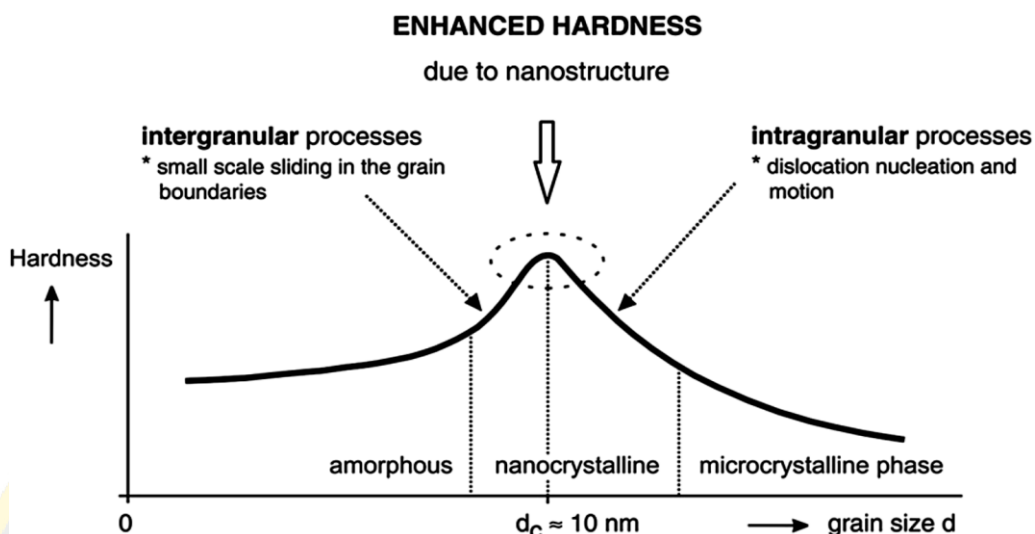
อย่างไรก็ดีหากแบ่งชั้นเคลือบแข็งตามระดับความแข็งสามารถแบ่งได้เป็น 3 กลุ่มหลัก (Musil, 2012) ดังนี้คือ

1. กลุ่มชั้นเคลือบแข็ง (Hard coating) กลุ่มนี้เป็นชั้นเคลือบที่มีความแข็งน้อย 40 GPa
2. กลุ่มชั้นเคลือบแข็งมาก (Superhard coating) กลุ่มนี้เป็นชั้นเคลือบที่มีความแข็งในช่วง  $\sim 40$  ถึง  $\sim 80$  GPa
3. กลุ่มชั้นเคลือบแข็งยิ่งยวด (Ultrahard coating) กลุ่มนี้เป็นชั้นเคลือบที่มีความแข็งมากกว่า 80 GPa

ทั้งนี้ Musil (2012) ได้สรุปกลไกการเพิ่มความแข็งให้แก่ชั้นเคลือบหรือฟิล์มบางว่าอาจเกิดขึ้นจาก 3 กลไกหลักดังนี้คือ

1. ดิสโลเคชัน (Dislocation) เป็นการทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปแบบพลาสติก
2. โครงสร้างระดับนาโนของวัสดุ (Nanostructure)
3. แรงเชื่อมแน่นระหว่างอะตอม (Cohesive force)

โดยการเปลี่ยนรูปแบบพลาสติกอย่างถาวรในวัสดุใด ๆ สำหรับวัสดุที่มีเกรนขนาดใหญ่ กล่าวคือ  $d > 10$  nm ส่วนใหญ่เกิดจากดิสโลเคชันจะเกิดขึ้นเป็นหลัก ซึ่งตรงข้ามวัสดุที่มีโครงสร้างระดับนาโนซึ่งประกอบด้วยเกรนที่มีขนาดเล็ก ( $d \leq 10$  nm) ดังนั้นจึงอาจกล่าวโดยสรุปได้ว่าความแข็งของวัสดุจะขึ้นกับขนาดเกรนและดิสโลเคชันเป็นสำคัญ (Musil, 2012)



ภาพที่ 10 ความสัมพันธ์ของความแข็งกับขนาดเกรน

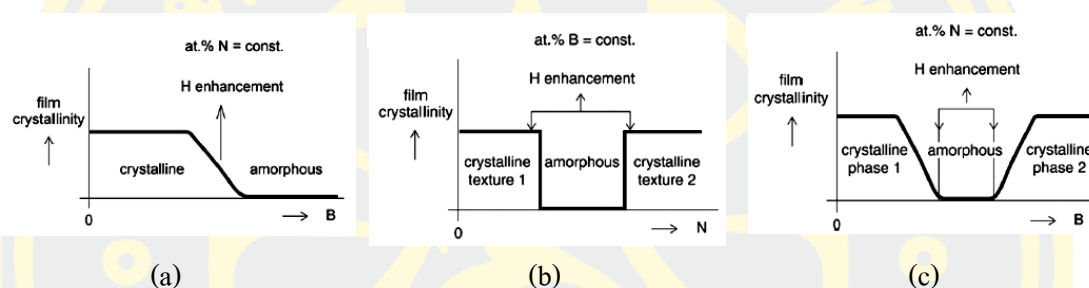
(Musil, 2012)

ภาพที่ 10 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ของค่าความแข็ง ( $H$ ) กับขนาดเกรน ( $d$ ) ของวัสดุที่มีโครงสร้างระดับนาโน โดยพบว่าความแข็งของชั้นเคลือบหรือฟิล์มจะมีค่าสูงสุดเมื่อเกรนมีขนาดประมาณ  $10 \text{ nm}$  ซึ่งเป็นค่าวิกฤตของขนาดเกรน ( $d_c \approx 10 \text{ nm}$ ) โดยกลไกการเกิดความแข็งของฟิล์มที่มีขนาดเกรนใกล้เคียงค่าวิกฤตนั้น เป็นผลจากกลไกที่เกิดขึ้นบริเวณขอบเกรน โดยเมื่อ  $d > d_c$  กลไกหลัก คือ ดิสโลเคชันของขอบเกรน ซึ่งอธิบายได้ด้วยกฎของ Hall-Petch ( $H \sim d^{-1/2}$ ) ที่กล่าวว่าค่าความแข็งของวัสดุใด ๆ จะมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อขนาดเกรนของวัสดุนั้นมีค่าเล็กลง และเมื่อ  $d < d_c$  กลไกหลักในการทำให้เกิดความแข็งคืออันตรกิริยาระหว่างอะตอมที่อยู่รอบเกรนและการไหลเล็กน้อยของขอบเกรน สำหรับวัสดุที่มีขนาดเกรนอยู่ในช่วง  $d \leq d_c$  นั้นจะพบว่า

(1) ไม่เกิดดิสโลเคชัน เนื่องจากเกรนมีขนาดเล็กกว่าความยาวของดิสโลเคชัน และ (2) กระบวนการที่เกิดขึ้นบริเวณขอบของเกรนมีบทบาทสำคัญกว่าภายในเกรน (Naik & Walley, 2020)

ทั้งนี้ชั้นเคลือบที่มีโครงสร้างนาโนแต่ละลักษณะดังกล่าวข้างต้นสามารถเตรียมได้จากเงื่อนไขและกระบวนการที่แตกต่างกัน โดยอาจเป็นไปได้ทั้งแบบชั้นเดียวเหมือนกรณีโครงสร้างแบบชั้นเคลือบคู่ที่มีความหนาในระดับนาโน หรือในลักษณะของช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลง (Transition regions) ซึ่งโครงสร้างผลึกของฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่องจากผลึกไปเป็นผลึกนาโนจนเป็นอสัณฐาน ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 3 ช่วง คือ (1) ช่วงการเปลี่ยนจากผลึกไปเป็นอสัณฐาน (2) ช่วงการเปลี่ยนทิศทางการเรียงตัวของผลึก (Crystallographic orientations) ในวัสดุชนิดเดียวกัน และ (3) ช่วงการเปลี่ยนเฟสของวัสดุต่างชนิด ดังแสดงในภาพที่ 11 ทั้งนี้พบว่าในทุกช่วงของ

การเปลี่ยนแปลงจะสอดคล้องกับองค์ประกอบธาตุที่เหมาะสมซึ่งอาจฟอร์มตัวชั้นเคลือบแบบนาโนคอมโพสิตที่มีโครงสร้างเป็นแบบ nc-/a- หรือ nc-/nc- ทั้งนี้การเพิ่มธาตุที่เหมาะสมหนึ่งหรือหลายชนิดเข้าไปในโครงสร้างหลักชั้นเคลือบ ตัวอย่างเช่น การเพิ่มซิลิคอน (Si) เข้าไปในชั้นเคลือบไนไตรด์ของโลหะทรานซิชัน (Transition metal nitride; TM) เช่น Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta เป็นต้น วิธีนี้เป็นการเพิ่มความแข็งให้แก่ชั้นเคลือบแบบนาโนคอมโพสิตได้อย่างมีประสิทธิภาพ ทั้งนี้โดยสรุปแนวทางการเพิ่มความแข็งให้แก่ชั้นเคลือบนาโนคอมโพสิตสามารถทำได้ 2 วิธี คือ (1) การเพิ่มอะตอมของธาตุที่เหมาะสมเข้าไปในโครงสร้างของวัสดุหลัก และ (2) การทำให้เกิดผลึกระดับนาโนจากโครงสร้างผลึกแบบอสัณฐาน (Musil, 2012)



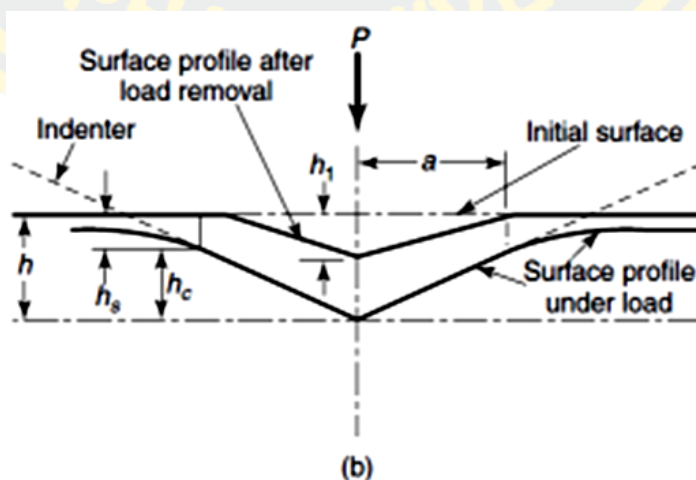
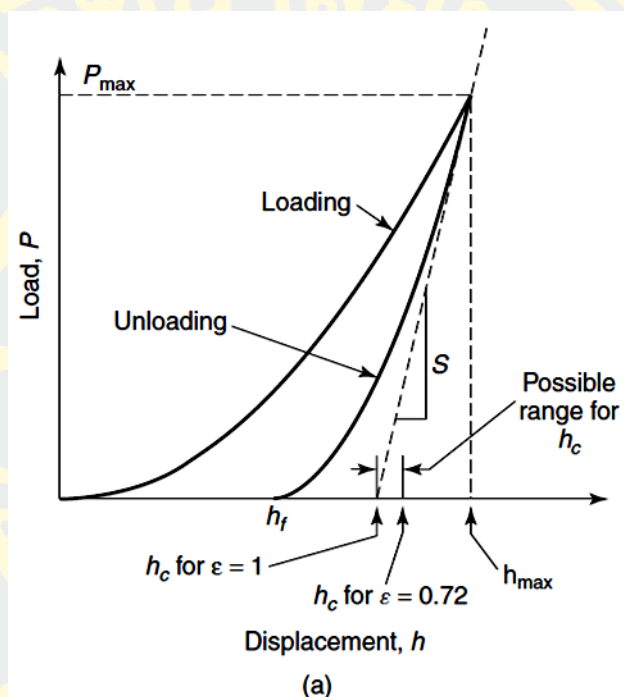
ภาพที่ 11 ช่วงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารประกอบ

(Musil, 2012)

- (a) การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากผลึกเป็นอสัณฐาน
- (b) การเปลี่ยนระนาบผลึกของวัสดุชนิดเดียวกัน
- (c) การเปลี่ยนเฟสของผลึก ของวัสดุต่างชนิด

สำหรับการวัดความแข็งของฟิล์มบางที่มีความหนาในระดับนาโนเมตรนั้นสามารถทำได้หลายวิธี ดังนี้ วิธีทดสอบแบบวีครอยกด์ (Indentation testing) เช่น การวัดความแข็งแบบวิกเกอร์ส (Vickers hardness test) หรือ การวัดความแข็งแบบบริเนลล์ (Brinell hardness test) ซึ่งเป็นวิธีที่เหมาะสมสำหรับการวัดความแข็งของวัสดุทั่วไป แต่สำหรับการวัดความแข็งของฟิล์มบางที่มีความหนาในระดับนาโนต้องใช้เทคนิคการกดระดับนาโนเมตร (Nanoindentation technique) เทคนิคนี้เป็นการวัดความแข็งของฟิล์มบางจากรอยกดที่ไม่ลึก อยู่ในระดับนาโนเมตรเท่านั้น เทคนิคนี้ได้รับความนิยมในงานระดับนาโน เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีกำลังในการแยกเชิงระยะสูง (High spatial resolution) คือ น้อยกว่า 1 ตารางไมครอน ง่ายต่อการใช้ศึกษาสมบัติทางกลของฟิล์มภายใต้สภาวะการรับแรงแบบแรงอัด (วิลาสินี สุทร, 2541)

การวัดความแข็งเริ่มจากการกดผิวหน้าของฟิล์มบางด้วยหัวกดเพชร โดยขณะที่กด หัวกดจะค่อย ๆ เลื่อนกดเข้าไปในเนื้อฟิล์มทีละน้อย ช่วงแรกฟิล์มจะเกิดการเปลี่ยนรูปแบบยืดหยุ่น (Elastic deformation) หลังจากนั้นฟิล์มจึงจะมีการเปลี่ยนรูปแบบถาวร (Plastic deformation) หัวกดจะถูกกดด้วยแรงกด (Load) และระยะความลึกของการกด (Depth) ที่กำหนดและจะค้างหัวกดไว้ชั่วขณะ จากนั้นจึงถอยหัวกดออกจากฟิล์ม ซึ่งเป็นช่วงที่เลิกหรือลดการให้แรงกด (Unload) ทั้งนี้การเปลี่ยนรูปแบบยืดหยุ่นจะกลับคืนรูปเดิม (Recovery) (ภาพที่ 12)



ภาพที่ 12 กราฟแรงกดที่เป็นฟังก์ชันของระยะความลึกของการกด

(Mitchell, 2004)

การให้แรงกดแก่หัวกดของเครื่องวัดความแข็งระดับนาโนเมตรทำได้โดยการควบคุมผ่านอุปกรณ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric device) ที่มีโพลีเมอร์เคลือบติดตั้งอยู่ ชุดควบคุมการกดนี้มีความละเอียด สูงกว่า  $0.01 \mu\text{m}$  ส่วนการวัดระยะการเคลื่อนที่ของหัวกดทำได้โดยใช้เซนเซอร์ซึ่งให้กำลังการแยกสูงประมาณ  $0.1 \text{ nm}$  หัวกดที่ใช้ คือ หัวกดเพชรแบบเบิร์กโควิช มีรูปร่างเป็น ปริามิดรูปสามเหลี่ยม (Triangular pyramid) มีค่าความสัมพันธ์ของความลึกต่อพื้นที่ (Depth - to - area relation) เท่ากับหัวกดมาตรฐานประเภทวิกเกอร์ซึ่งมีรูปร่างเป็นปริามิดฐานสี่เหลี่ยม

ทั้งนี้จากนิยาม การวัดความแข็งหมายถึงการวัดความต้านทานการเปลี่ยนรูปเฉพาะที่ (Local deformation) ซึ่งนิยามได้เป็น

$$H = P_{\max} / A \quad (1)$$

เมื่อ  $P_{\max}$  คือ แรงกดหรือภาระสูงสุดที่ใช้การกด และ  $A$  คือ พื้นที่ภาพฉาย (Projected area) ของ รอยกดที่เกิดขึ้นในฟิล์มหลังการกด ซึ่งหาได้จากฟังก์ชันพื้นที่  $F(h)$  ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ภาคตัดขวางของหัวกับความลึก ณ ตำแหน่งที่มีการกด (Appropriate depth;  $h$ ) ที่วัดจากปลายของหัวกดเข้ามา ตัวอย่างเช่น หัวกดแบบเบิร์กโควิช ที่มีปลายแหลม ซึ่งในทางอุดมคติมีฟังก์ชันพื้นที่เป็น  $F(h) = 24.5 h^2$  แต่ในความเป็นจริงปลายของหัวกดไม่มีลักษณะแหลม ฟังก์ชันพื้นที่จึงซับซ้อนขึ้น ดังนั้นการหาค่าความลึก ณ ตำแหน่งที่มีการกดที่ค่าแรงกดสูงสุดหาได้จากสมการ (2) คือ

$$h_c = h_{\max} - [\epsilon P_{\max} / (dP / dh)] \quad (2)$$

ทั้งนี้ค่าของแต่ละเทอมแสดงไว้ในภาพที่ 12 ค่าของ  $\epsilon$  คือค่าคงที่ขึ้นอยู่กับรูปร่างทางเรขาคณิตของหัวกดสำหรับหัวกดแบบเบิร์กโควิช ค่า  $\epsilon$  มีค่าเท่ากับ 0.75 เมื่อได้ค่า  $h_c$  ก็สามารถคำนวณหาพื้นที่ของหัวกดจากฟังก์ชันพื้นที่  $A = F(h_c)$  ค่าพื้นที่ที่ได้จะนำไปคำนวณหาความแข็งจากสมการที่ (2)

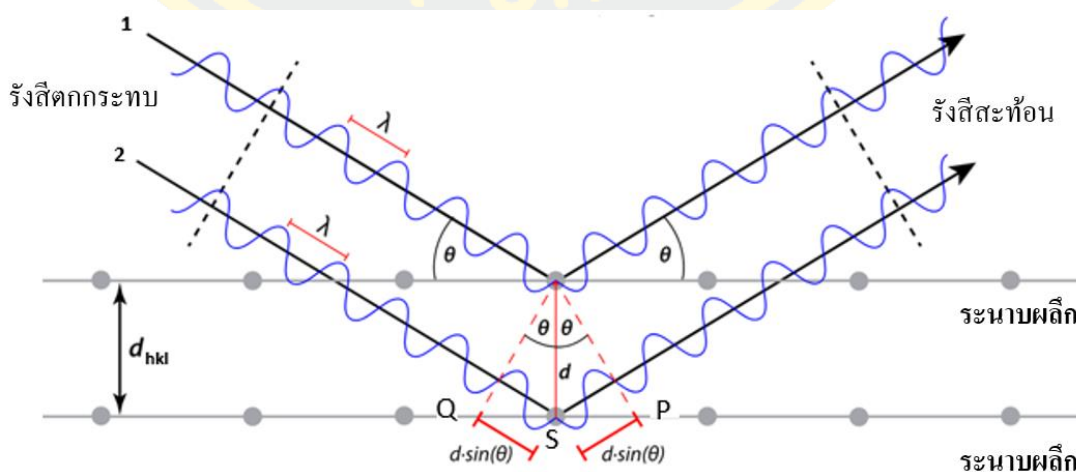
## การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง

การหาลักษณะเฉพาะ (Characterization) หมายถึงการอธิบายถึงองค์ประกอบของวัสดุ (Constitution) ในเชิงคุณภาพ โดยเน้นถึงลักษณะเด่นที่เกี่ยวกับองค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition) โครงสร้าง (Structure) และข้อบกพร่อง (Defect) (วิลาสินี สุทร, 2541) โดยปกติแล้วสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุมักเปลี่ยนแปลงไปตามลักษณะเฉพาะของสิ่งนั้น ๆ ทั้งนี้ฟิล์มบางจัดเป็นวัสดุก้าวหน้าสมัยใหม่ที่มีลักษณะเฉพาะแตกต่างจากวัสดุปกติทั่วไปที่มีมิติและขนาดใหญ่ การศึกษาหรือหาลักษณะเฉพาะของวัสดุหรือฟิล์มบางจึงเป็นสิ่งสำคัญ

สำหรับลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางในงานวิจัยนี้ ศึกษาด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้

1. เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction ; XRD) เป็นการวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลายชิ้นงาน (Non-destructive analysis) เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในสารประกอบ ครอบคลุมทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ อีกทั้งยังสามารถคำนวณหาขนาดอนุภาคของแต่ละหน่วยเซลล์ (Unit cell) ค่าความเครียดของชิ้นงาน ตัวอย่าง ค่าความเป็นผลึกของชิ้นงานตัวอย่าง นอกจากนี้ยังสามารถวิเคราะห์องค์ประกอบของฟิล์มบางและค่าความหนาของชั้นฟิล์มบางได้ (สุภิญญา มากุล, 2557)

หลักการของเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ อธิบายได้ดังนี้ เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าผลึกโดยทำมุม  $\theta$  บางส่วนของรังสีเอกซ์จะกระเจิงจากชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า บางส่วนจะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอมซึ่งจะเกิดการกระเจิง และส่วนที่เหลือจะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอม ถ้าอะตอมของผลึกจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ และมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่า ๆ กัน ลำรังสีเอกซ์ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน การเลี้ยวเบนนี้มีลักษณะคล้ายกับการเลี้ยวเบนจากเกรตติงแบบสะท้อน (Reflection grating) (ภาพที่ 13)



ภาพที่ 13 ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึก

จากภาพที่ 13 แสดงให้เห็นว่ารังสีเอกซ์ขนานตกลงบนผลึกที่จุด P และ Q ตามลำดับ โดยทำมุม  $\theta$  กับระนาบของผลึก การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เกิดขึ้นเมื่อระยะทางที่รังสีเอกซ์ตกกระทบลำที่ 1 และลำที่ 2 เดินทางต่างกัน เป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่น เป็นไปตามสมการที่ (3) ซึ่งเรียกว่า สมการการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากผลึก (Bragg's Law) (สุพัตรา วงศ์แสนใหม่, 2556)

$$\begin{aligned}\sin \theta &= \frac{QS}{d} - \frac{SP}{d} \\ d \sin \theta &= QS = SP \\ QS + SP &= 2d \sin \theta \\ n\lambda &= QS + SP \\ 2d \sin \theta &= n\lambda\end{aligned}\quad (3)$$

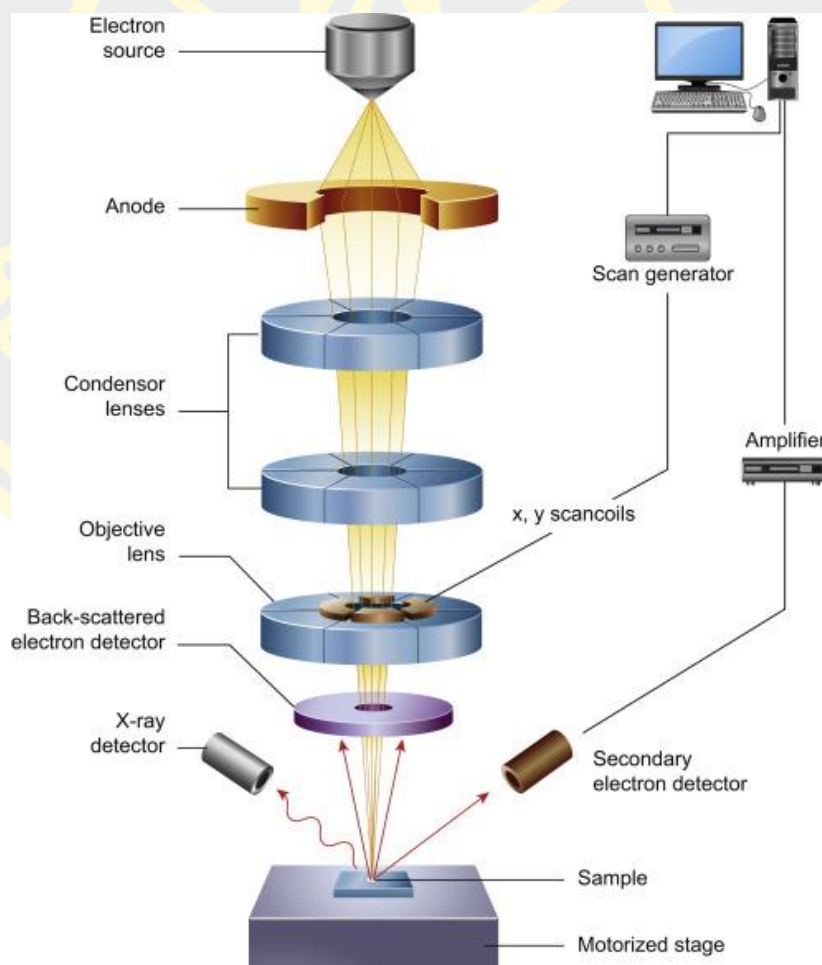
เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบในผลึก  
 $\theta$  คือ มุมตกกระทบบนระนาบที่รังสีเอกซ์กับระนาบในผลึก  
 $n$  คือ ลำดับการเลี้ยวเบน โดยเป็นเลขจำนวนเต็ม  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ( $\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ )

ทั้งนี้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ได้จากเทคนิค XRD สามารถบอกขนาดและรูปร่างของหน่วยเซลล์ได้ ขณะที่ความกว้างให้หาค่าขนาด การจัดเรียงตัว (Orientation) และความเครียด (Strain) ภายในเกรนของวัสดุหลายผลึกและนำมาคำนวณหาขนาดผลึกของฟิล์มได้จากสมการของ Scherrer สมการที่ (4)

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}\quad (4)$$

เมื่อ  $L$  คือ ขนาดผลึก  
 $k$  คือ ค่าคงที่เท่ากับ 0.9  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ( $\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ )  
 $\beta$  คือ ความกว้างครึ่งหนึ่งของพีคที่มีค่าความเข้มสูงสุด  
 $\theta$  คือ ครึ่งหนึ่งของมุมของพีค

2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) วีรศักดิ์ อุดมกิจเดชา (2543) อธิบายว่า ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเกิดจากสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจวัดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Detector; SE Detector) จับสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่เกิดขึ้นหรือตัวตรวจวัดอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscatter Electron Detector; BSE Detector) จับสัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับที่เกิดขึ้น (ภาพที่ 14) โดยอิเล็กตรอนทุติยภูมิจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูงที่ปรับค่าได้ จากนั้นถูกดึงลงด้านล่างโดยแผ่นอานโนดภายใต้ภาวะสุญญากาศและมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ทำหน้าที่เพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน โดยปรับลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดเล็กลง จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งผ่านเลนส์วัตถุซึ่งทำหน้าที่ปรับลำอิเล็กตรอนทุติยภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี ลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิวตัวอย่างมีขนาดประมาณ 5 - 200 nm โดยมีชุดควบคุมการส่องกราดของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนพื้นผิวตัวอย่าง



ภาพที่ 14 องค์ประกอบหลักของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

(Hübschen, Altpeter, Tschuncky, & Herrmann, 2016)



ทั้งนี้ถ้าอิเล็กตรอนที่กระทบผิวของตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมของธาตุในตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (Electron signal) ออกมา (ภาพที่ 15) (วีรศักดิ์ อุดมกิจเดชา, 2543) ซึ่งสามารถนำไปใช้ศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวอย่าง โดยภาพที่ได้เกิดจากสัญญาณชนิดต่าง ๆ ดังนี้

1. อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons) เป็นส่วนหนึ่งของอิเล็กตรอนที่หลุดจากวงโคจรของอะตอม หลังจากดูดกลืนพลังงานจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิ มีพลังงานต่ำและจะเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมค่อนข้างต่ำ

2. อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered electrons) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานไปเพียงบางส่วนให้กับอะตอมและกระเจิงกลับออกมา มีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

3. อิเล็กตรอนทะลุผ่าน (Transmitted electron) เป็นส่วนของอิเล็กตรอนที่เหลือจากการดูดกลืนพลังงานของชิ้นงานตัวอย่าง ปริมาณของอิเล็กตรอนจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นและภาคตัดขวางการดูดกลืนพลังงานของธาตอองค์ประกอบในชิ้นตัวอย่าง

4. อิเล็กตรอนที่ถูกดูดกลืน (Absorbed electrons) เป็นส่วนของอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานตัวอย่างหมด และพลังงานที่สูญเสียจะเปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อนซึ่งมีผลให้ตัวอย่างไหม้ได้

5. รังสีเอกซ์ (X-ray) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมาหลังเกิดอันตรกิริยาระหว่างอะตอมบนชิ้นงานตัวอย่างกับอิเล็กตรอนพลังงานสูง แบ่งเป็น 2 ชนิด

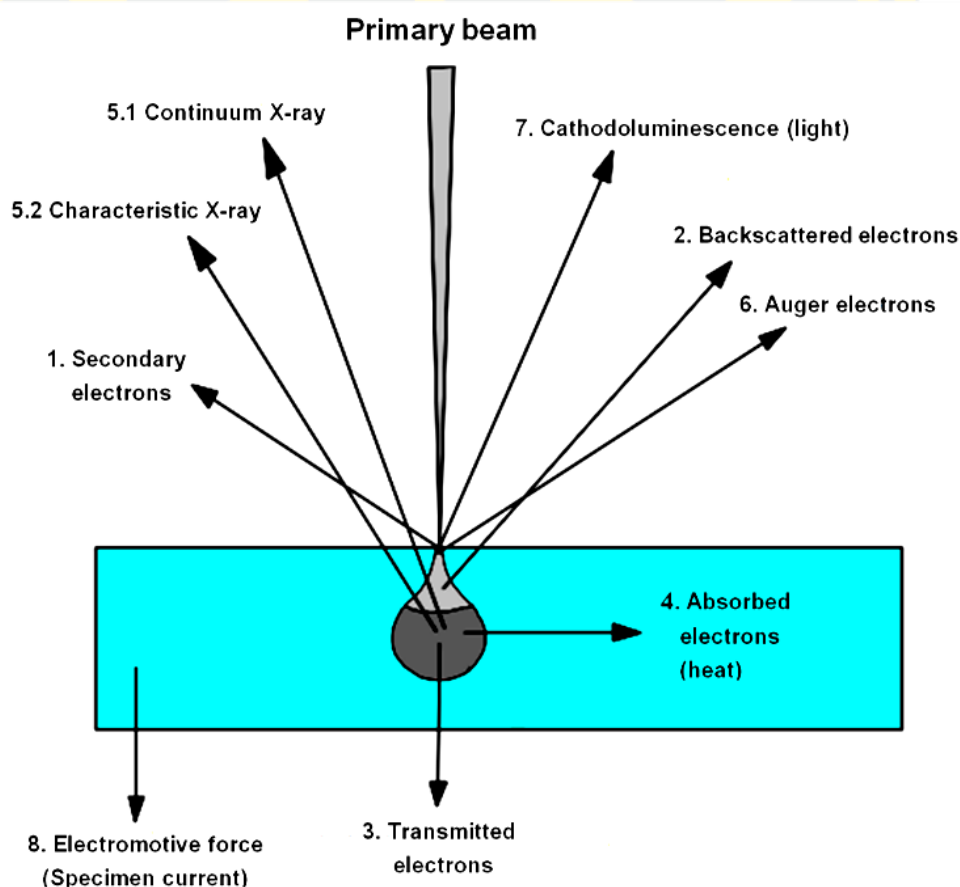
5.1 รังสีเอกซ์ต่อเนื่อง (Continuum x-ray) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นเป็นช่วงกว้าง (Broad spectrum) เกิดจากการที่อิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่บริเวณสนามไฟฟ้าที่มีความหนาแน่นสูงระหว่างนิวเคลียสกับวงโคจรชั้นในของอะตอม มีผลจึงทำให้อิเล็กตรอนพลังงานสูงสูญเสียพลังงานและปลดปล่อยพลังงานในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าทันที

5.2 รังสีเอกซ์เรืองเฉพาะธาตุ (Characteristic x-rays) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นเฉพาะอะตอมของธาตุที่ถูกกระตุ้น เกิดจากการที่อิเล็กตรอนพลังงานสูงชนกับอิเล็กตรอนในชั้นโคจร K L หรือ M แล้วอิเล็กตรอนของชั้นโคจรใดโคจรหนึ่งหลุดออก อิเล็กตรอนชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่เนื่องจากพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้นถัดออกไปมีพลังงานสูงกว่าชั้นโคจรที่หลุดออกไป อิเล็กตรอนชั้นถัดไปจะเข้ามาแทนที่ที่ต้องลดพลังงานด้วยการปล่อยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าออกมาให้ตัวอิเล็กตรอนมีระดับพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่จะแทนที่

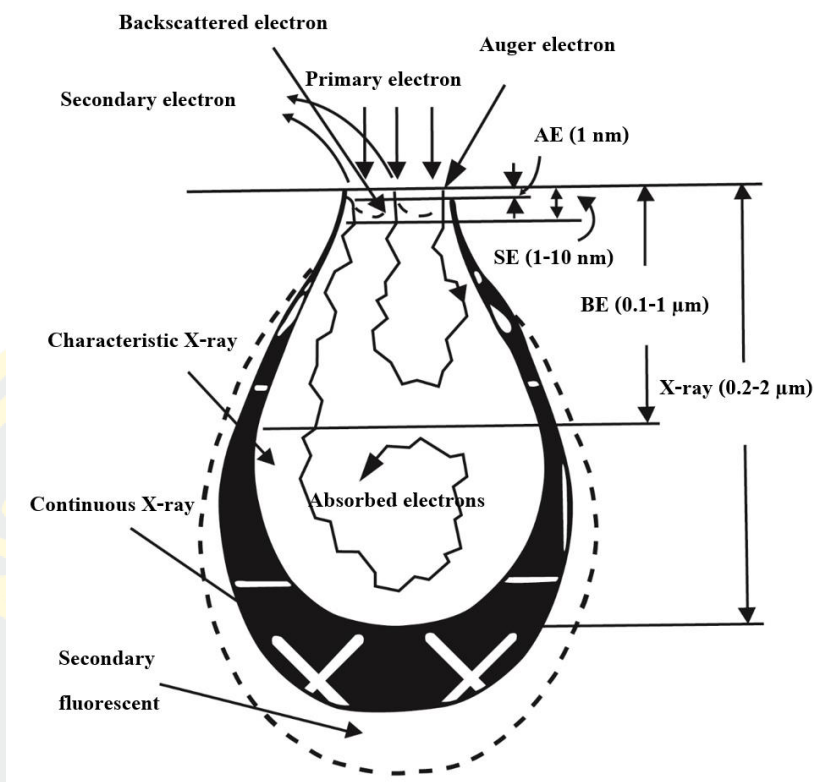
6. โอลิเจอร์อิเล็กตรอน (Auger electrons) เป็นอิเล็กตรอนที่หลุดจากวงโคจรจากการกระตุ้นของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากชั้นตัวอย่างให้ประโยชน์มากในการวิเคราะห์ปริมาณธาตุเบา

7. แคโทโดลูมิเนสเซนส์ (Cathodoluminescence) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นในช่วงตามองเห็น เกิดจากอะตอมของชิ้นงานตัวอย่างได้รับพลังงานจากลำอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นนอกเลื่อนเข้าสู่สถานะถูกกระตุ้น (Excited state) และกลับเข้าสู่สถานะปกติ (Ground state) พร้อมทั้งปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

8. แรงเคลื่อนไฟฟ้า (Electromotive force) เป็นปริมาณของไฟฟ้าที่เกิดจากความแตกต่างของประจุระหว่างด้านหน้าและหลังของชิ้นงานตัวอย่าง

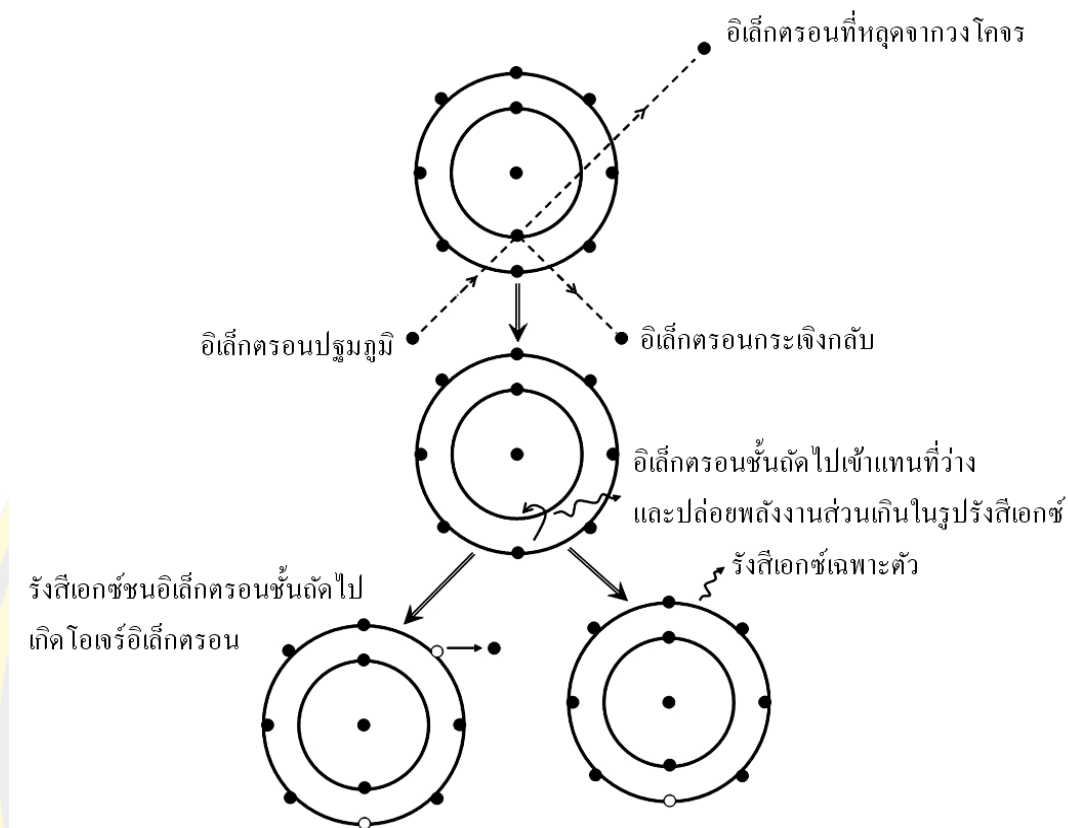


ภาพที่ 15 อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมชิ้นงานตัวอย่าง



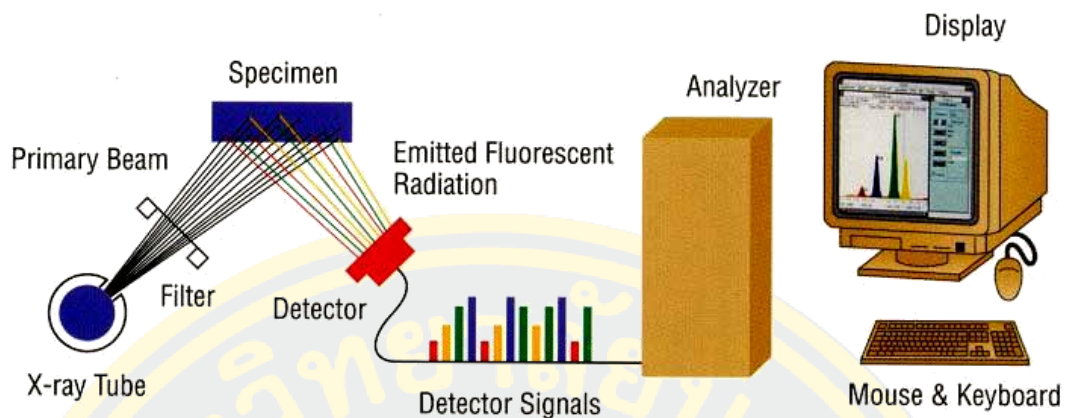
ภาพที่ 16 อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับชิ้นงานตัวอย่างที่มีความลึกต่าง ๆ  
(วีรศักดิ์ อุคมกิจเดชา, 2543)

3. เอกซเรย์สเปกโตรสโกปีแบบกระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS) เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของชิ้นงานตัวอย่าง วีรศักดิ์ อุคมกิจเดชา (2543) อธิบายหลักการการทำงานของเทคนิค EDS ไว้ดังนี้ เทคนิคนี้เริ่มเมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงเข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม เช่น ชั้น K หรือ ชั้น L แล้วเกิดการถ่ายโอนพลังงานให้แก่อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนชั้นในมีพลังงานสูงขึ้น มากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวจึงหลุดออกมาจากวงโคจร ทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นโคจร จากนั้นอะตอมที่อยู่ในสถานะกระตุ้นจะลดระดับพลังงานลงสู่สภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงจรชั้นถัดออกไปลดระดับพลังงานลงมาเท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงจรที่เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน ด้วยการปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปของรังสีเอกซ์ แล้วอิเล็กตรอนจะเข้ามาแทนที่ พลังงานส่วนเกินนี้มีพลังงานเท่ากับผลความต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะชั้นโคจรของอิเล็กตรอนซึ่งมีค่าเฉพาะสำหรับธาตุนั้น ๆ จึงเป็นค่าพลังงานเฉพาะ เรียกรังสีนี้ว่า “รังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ” ดังแสดงในภาพที่ 17

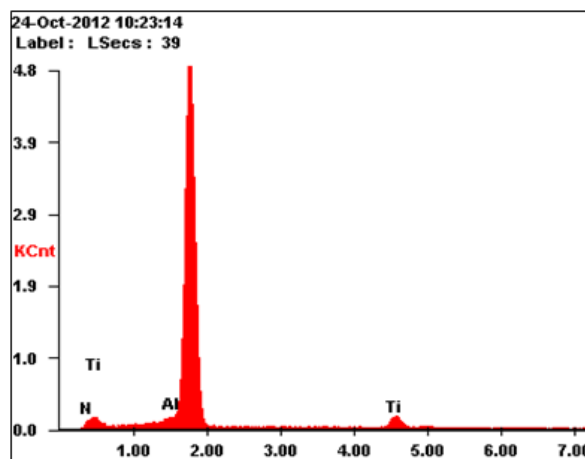


ภาพที่ 17 การกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะโดยใช้ลำอิเล็กตรอน  
(วีรศักดิ์ อุดมกิจเดชา, 2543)

ทั้งนี้ระบบการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์แบบ EDS นิยมใช้หัววัดรังสีแบบ Si (Li) ซึ่งเหมาะสำหรับการวัดรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะที่มีพลังงานในช่วง 1 - 30 keV หรือ หัววัดชนิดเจอร์มาเนียมความบริสุทธิ์สูง (High Purity Germanium; HPGe) ซึ่งสามารถวัดรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะได้ช่วงกว้าง คือ 3 - 200 keV โดยหัววัดรังสีเอกซ์ทั้ง 2 แบบ จะเปลี่ยนพลังงานของรังสีให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าในรูปของศักย์ไฟฟ้า โดยขนาดของสัญญาณไฟฟ้าที่ได้จะแปรผันตรงกับพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบบนหัววัด จากนั้นวงจรขยายแบบช่องเดี่ยวหรือหลายช่องจะเก็บสัญญาณไฟฟ้าจากหัววัดในหน่วยความจำที่อยู่ภายในเครื่อง และแสดงผลวิเคราะห์บนจอภาพในรูปของสเปกตรัม พร้อมทั้งผลวิเคราะห์เชิงปริมาณและคุณภาพโดยโปรแกรมสำเร็จรูปดังแสดงในภาพที่ 18 และภาพที่ 19



ภาพที่ 18 องค์ประกอบหลักของเอกซเรย์สเปคโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน  
(อมรรัตน์ คำบุญ, 2551)



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>N</i>	45.38	69.74
<i>Al</i>	16.41	13.09
<i>Ti</i>	38.21	17.17

ภาพที่ 19 ตัวอย่างผลจากการวิเคราะห์องค์ประกอบของทางเคมีด้วยเทคนิค EDS  
(อารีรัตน์ สมหวังสกุล, 2556)

## งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Lee, Kim, Lee, and Kwon (2001) ศึกษาพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันของชั้นเคลือบไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่มีองค์ประกอบทางเคมีเท่ากับ  $Ti_{36}Cr_{26}N_{38}$ ,  $Ti_{31}Cr_{35}N_{34}$  และ  $Ti_{14}Cr_{52}N_{34}$  ซึ่งอบที่อุณหภูมิระหว่าง 700 และ 1000 °C ในบรรยากาศ พบว่าความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของชั้นเคลือบไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ซึ่งประกอบด้วยเฟสของไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) และโครเมียมไนไตรด์ (CrN) เพิ่มขึ้นตามปริมาณโครเมียมในชั้นเคลือบดังนี้ คือ  $Ti_{36}Cr_{26}N_{38}$ ,  $Ti_{31}Cr_{35}N_{34}$  และ  $Ti_{14}Cr_{52}N_{34}$  ตามลำดับ ผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่าโครเมียมมีบทบาทสำคัญในการต้านทานการเกิดออกซิเดชัน โดยออกไซด์ที่เกิดขึ้นประกอบด้วย  $TiO_2$  และ  $Cr_2O_3$  โดยธาตุที่มีส่วนร่วมระหว่างการเกิดออกซิเดชันของชั้นเคลือบจะเกิดการแพร่ทั้งเข้าและออกจากทั้งชั้นฟิล์มและวัสดุรองรับ ซึ่งขึ้นกับเกรเดียนต์ของความเข้มข้นขององค์ประกอบทางเคมีในชั้นเคลือบ โดยธาตุของวัสดุรองรับจะมีแพร่ออกด้านนอกผ่านชั้นรอยต่อของออกไซด์-แก๊ส ส่วนออกซิเจนในบรรยากาศจะแพร่เข้าด้านในของฟิล์มและธาตุในชั้นเคลือบส่วนใหญ่จะแพร่ออกด้านนอกของฟิล์ม

Lee (2003) ศึกษาชั้นเคลือบของไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่มีองค์ประกอบทางเคมีเท่ากับ  $(TiCr_{0.7})N$ ,  $(TiCr_{1.2})N$  และ  $(TiCr_{3.6})N$  ซึ่งถูกเคลือบบนเหล็กด้วยวิธีไอออนเพลตติง ชั้นเคลือบถูกออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 50 ชั่วโมงในบรรยากาศ โดยลักษณะสัณฐานวิทยาและการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีถูกศึกษาด้วยเทคนิค TEM ผลการศึกษาพบว่าชั้นออกไซด์ประกอบด้วยเกรนขนาดเล็กของ  $TiO_2$  และ  $Cr_2O_3$  ซึ่งแนวโน้มการฟอร์มตัว ขนาดและตำแหน่งชั้นออกไซด์ขึ้นอยู่กับอัตราส่วน Ti/Cr ของชั้นเคลือบ ในระหว่างการเกิดออกซิเดชันไม่เพียงแต่ต้องประกอบธาตุในชั้นเคลือบ (Ti และ Cr) เท่านั้น แต่ยังรวมถึงองค์ประกอบธาตุในวัสดุรองรับ (เหล็ก) ที่มีการแพร่ออกสู่ด้านนอกเป็นส่วนใหญ่ ในขณะที่เดียวกันออกซิเจนในบรรยากาศก็จะแพร่เข้าสู่ด้านในของฟิล์ม

Vishnyakov et al. (2006) ศึกษาฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่มีปริมาณโครเมียมและไทเทเนียมต่างกัน ซึ่งถูกเคลือบบนแผ่นซิลิคอนด้วยเทคนิค Ion Beam Assisted และศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค RBS, XRD, XPS, TEM และ Nanoindentation ผลการศึกษาพบว่าตัวอย่างชิ้นงานทั้งหมดมีโครงสร้างแบบ FCC ของไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) ระนาบ (111) ยกเว้นโครงสร้างของไดโครเมียมไนไตรด์ ( $Cr_2N$ ) ทั้งนี้ข้อมูลจากเทคนิค XPS พบฟิล์มมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบเล็กน้อย โดยความแข็งของชั้นเคลือบมีค่าสูงสุดเท่ากับ 30 GPa เมื่อชั้นเคลือบมีปริมาณไทเทเนียมเท่ากับ 15 at% และปริมาณโครเมียมเท่ากับ 35 at% ทั้งนี้ความแข็งสูงในสารประกอบไนไตรด์ของธาตุ 3 ชนิดเกิดจากการแพร่ของดิสโลเคชันที่มีพลังงานสูงแสดงให้เห็นว่าโครเมียมไนไตรด์ที่เกิดขึ้นในกรณีที่ไม่มียะตอมไนโตรเจนจะฟอร์มตัว

เป็นโครงสร้างไดโครเมียมไนไตรด์ ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) เสมอ ทั้งนี้การเพิ่มอะตอมไนโตรเจนโดยใช้ลำไอออนช่วย (Ion beam assisted) ทำให้เกิดโครเมียมไนไตรด์ ( $\text{CrN}$ ) มากขึ้น เมื่อปริมาณไทเทเนียมในฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์มีค่าน้อยทำให้จำนวนพันธะของ Cr-N เพิ่มขึ้น

Wolfe, Gabriel, and Reedy (2011) ศึกษาการเคลือบและลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ( $\text{Ti,CrN}$ ) ซึ่งเคลือบบนเหล็กกล้าไร้สนิม (AM355) ด้วยเทคนิคมัลติซอร์สแคโทดิกอาร์ค (Multi-source cathodic arc) เพื่อปรับปรุงสมบัติด้านทานการกัดกร่อน โดยศึกษาผลของกระแสโครเมียมและศักย์ไบแอสต่อโครงสร้างและสมบัติด้านทานการกัดกร่อนของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ด้วยเทคนิค XRD, SEM, EPMA และ STEM เพื่อทดสอบการกัดกร่อนและการยึดเกาะสำหรับการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์โดยใช้โหมดมัลติซอร์ส (Multi-source) ผลการศึกษาพบโครงสร้างนาโนซึ่งประกอบด้วยชั้นไทเทเนียมไนไตรด์ ( $\text{TiN}$ ) และชั้นโครเมียมไนไตรด์ ( $\text{CrN}$ ) ทั้งนี้ข้อมูลจากเทคนิค EPMA พบว่าปริมาณอะตอมของโครเมียม (Cr) ในฟิล์มบางเพิ่มขึ้น (อัตราส่วน Cr: Ti ที่เพิ่มขึ้น) เมื่อกระแสโครเมียม (Cr) เพิ่มขึ้นและองค์ประกอบทางเคมี ( $\text{Ti,CrN}$ ) ไม่มีการเปลี่ยนแปลงตามศักย์ไบแอส ข้อมูลจากเทคนิค XRD และ STEM พบว่าฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์มีโครงสร้างแบบหลายเฟส นอกจากนี้ข้อมูลจากเทคนิค XRD ยังแสดงให้เห็นว่าเมื่อกระแสของโครเมียมเพิ่มขึ้น เฟสของโครเมียมไนไตรด์ ( $\text{CrN}$ ) ก็จะเพิ่มขึ้นด้วย เป็นผลจากการรวมตัวกันของอนุภาคขนาดที่เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของกระแสโครเมียมและลดลงตามการเพิ่มขึ้นของศักย์ไบแอส ความแข็งของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ในหน่วยของ Vickers มีค่าตั้งแต่ 1,700 ถึง 2,800  $\text{VHN}_{0.050}$  และการยึดเกาะของชั้นฟิล์มเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วน Cr: Ti เพิ่มขึ้น การสึกกร่อนของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์และอินเทอร์เฟซของไทเทเนียมไนไตรด์และโครเมียมไนไตรด์ ( $\text{TiN} / \text{CrN}$ ) จะมีการฟอร์มตัวได้ยากกับผิววัสดุอะลูมิเนียม เมื่อแปรค่ากระแสโครเมียม (Cr) พบว่าอัตราส่วนของ Cr: Ti สูงสุดเมื่อกระแสโครเมียมเท่ากับ 85 A และเมื่อศักย์ไบแอสต่ำสุดเท่ากับ -50 V พบว่าฟิล์มที่ได้จะมีประสิทธิภาพด้านทานการกัดกร่อนดีที่สุด

Samapisut, Tipparach, Heness, and McCredie (2012) ศึกษาชั้นเคลือบมัลติเลเยอร์ของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ( $\text{TiCrN}$ ) ที่ใช้เป็นชั้นเคลือบป้องกันบนเครื่องมือตัดซึ่งทำให้สามารถใช้งานได้ยาวนานขึ้น เนื่องจากเป็นชั้นเคลือบที่มีสมบัติด้านทานการกัดกร่อนและการเกิดออกซิเดชันสูง งานวิจัยนี้ศึกษาผลของเงื่อนไขในการเคลือบคือ กำลังไฟฟ้าที่ให้กับแมกนีตรอนของเป่าสารเคลือบ (Magnetron discharging powers) ไทเทเนียม (Ti) และโครเมียม (Cr) และอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ถูกเคลือบด้วยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสเปตเตอริงแบบคู่ (Dual DC Magnetron Sputtering) แล้วนำไปศึกษาโครงสร้างผลึก

และโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค XRD และ SEM ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์และมีเฟสผสมของ  $Ti_{0.5}Cr_{0.5}N$  ซึ่งมีค่าเฉลี่ยของแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากับ  $a = b = c = 4.238 \text{ \AA}$  และ  $TiCrN_2$  ซึ่งมีค่าเฉลี่ยของแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากับ  $a = b = c = 4.1835 \text{ \AA}$  ตามกำลังไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียม (Ti) และ โครเมียม (Cr) ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม เมื่อแปรอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน ( $N_2$ ) พบว่าฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โทโรมบิกอยู่ในโครงสร้างผลึกของฟิล์ม โดยมีค่าเฉลี่ยของแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากับ  $a = 2.962 \text{ \AA}$   $b = 4.130 \text{ \AA}$  และ  $c = 2.875 \text{ \AA}$  ทั้งนี้ลักษณะสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์พบว่าฟิล์มบางมีขนาดเกรนประมาณ 100 – 200 nm และความหนาของฟิล์มบางแบบมัลติเลเยอร์ซึ่งแต่ละชั้นประกอบด้วยชั้นเคลือบโครเมียมเท่ากับ  $1 \mu m$ , ชั้นเคลือบโครเมียมไนไตรด์เท่ากับ  $0.5 \mu m$  และชั้นเคลือบไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์เท่ากับ  $2 \mu m$

Chen et al. (2013) ศึกษาโครงสร้าง องค์ประกอบทางเคมีและสมบัติเชิงกลของชั้นเคลือบไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ( $Ti_xCr_{1-x}N$ ) ซึ่งเคลือบด้วยวิธีแคโทดิกอาร์ค โดยการแปรค่ากระแสแคโทดเพื่อให้ได้ชั้นเคลือบที่มีองค์ประกอบทางเคมีเท่ากับ  $x = 0.52$ ,  $x = 0.59$ ,  $x = 0.68$ ,  $x = 0.72$  และ  $x = 0.81$  โดยชั้นเคลือบ  $Ti_xCr_{1-x}N$  ทั้งหมดถูกนำไปศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค Nanoindentation, SEM และ XRD ผลการศึกษาพบว่าชั้นเคลือบที่ได้มีโครงสร้างแบบคิวบิก B1-NaCl และเมื่อปริมาณโครเมียมเพิ่มขึ้นพบว่าที่ระนาบ (200) มีความเป็นผลึกสูงและยังมีผลต่อความแข็งของชั้นเคลือบ  $Ti_xCr_{1-x}N$  อีกด้วย

Hsu, Lin, Huang, and Ou (2013) ศึกษาเหล็กกล้าไร้สนิมชนิดเฟอร์ริติก (SUS 430 Ferritic) ที่มีความต้านทานการกัดกร่อนต่ำเมื่อเทียบกับเหล็กกล้าไร้สนิมชนิดออสเทนนิติก (Austenitic) เป็นข้อจำกัดในการใช้งานจริง จากข้อจำกัดในงานวิจัยนี้มีความสนใจเลือกใช้เหล็กกล้าไร้สนิม (SUS 430 Ferritic) เป็นวัสดุรองรับซึ่งถูกเคลือบด้วยเทคนิคแคโทดิกอาร์ค (Cathodic Arc) โดยเคลือบชั้น TiN, CrN และ TiCrN บนวัสดุรองรับ ทั้งนี้เพื่อศึกษาความแข็งและสมบัติต้านทานการกัดกร่อนซึ่งถูกศึกษาและเปรียบเทียบทั้งก่อนและหลังการเคลือบเพื่อประสิทธิภาพการปรับเปลี่ยนพื้นผิว ผลการศึกษาพบว่าเหล็กกล้าไร้สนิมที่ถูกเคลือบด้วยฟิล์ม TiCrN ไม่เพียงแต่มีสมบัติที่ดีเท่านั้น ความแข็งของฟิล์มเพิ่มขึ้นจาก 160 ถึง  $2850 \text{ kg/mm}^2$  แต่ยังสามารถปรับปรุงสมบัติต้านทานการกัดกร่อนในสารละลาย HCL 10 vol % ได้ (ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $45 \times 10^{-6} \text{ g}$  และ  $8 \times 10^{-6} \text{ g}$  สำหรับก่อนเคลือบและหลังเคลือบด้วยฟิล์ม TiCrN ตามลำดับ)



Paksunchai, Denchitcharoen, Chaiyakun, and Limsuwan (2014) ศึกษาการเคลือบฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างนาโนบนซิลิกอน (100) ด้วยเทคนิครีแอคทีฟดีซีอานบาลานซ์แมกนีตรอน โครสปีดเตอริงโดยไม่ให้ความร้อนและสก็ไบแอสกับวัสดุรองรับ เพื่อศึกษาผลของกระแสสปีดเตอริงของเป้าไทเทเนียมต่อองค์ประกอบทางเคมี สถานะทางเคมี โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ โครงสร้างผลึกและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ซึ่งถูกศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค XPS, XRD, AFM และ FE-SEM ตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้ทั้งหมดเป็นสารละลายของแข็งแบบ Understoichiometric ของ (Ti,Cr)N ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ FCC B1 และมีโครงสร้างระดับนาโนโดยมีขนาดผลึกเล็กกว่า 14 nm โดยผลการศึกษาจากสเปกตรัมของเทคนิค XPS พบว่าฟิล์มที่ได้มีพันธะเคมีของ Ti, Cr, N และ O ทั้งนี้การเพิ่มไทเทเนียมทำให้จำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้น d ของแถบการนำลดลง ส่งผลให้พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในระดับแกมมีการเปลี่ยนแปลง ความหยาบผิวของฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อกระแสสปีดเตอริงของไทเทเนียมเพิ่มขึ้น จากภาคตัดขวางของฟิล์มบางแสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างแบบคอลลัมน์

Krzanowski and Foley (2014) ศึกษาฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ( $Ti_{1-x}Cr_xN$ ) ที่เคลือบด้วยวิธีสปีดเตอริงที่มีองค์ประกอบต่าง ๆ กันตั้งแต่  $x = 0.1 - 0.9$  เพื่อศึกษาผลของปริมาณโครเมียมต่อการเกิดออกซิเดชัน โดยฟิล์มจะถูกออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 650 ถึง 950 °C โดยขอบเขตและการฟอร์มตัวของออกไซด์ที่เกิดขึ้นถูกศึกษาด้วยเทคนิค XRD ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มที่เคลือบได้เกิดออกซิเดชันเล็กน้อยที่อุณหภูมิในช่วง 650-750 °C แต่ที่อุณหภูมิ 850 °C ฟิล์มที่มีค่า  $x$  เท่ากับ 0.7 พบว่ามีความต้านทานเกิดการออกซิเดชันได้ต่ำ เนื่องจากการฟอร์มตัวของ  $TiO_2$  และ  $Cr_2O_3$  และเกิดออกซิเดชันเพียงเล็กน้อยที่ค่า  $x$  มากกว่า 0.7 แต่ที่อุณหภูมิ 950 °C ฟิล์มที่ค่า  $x$  เท่ากับ 0.7 พบว่ามีความต้านทานเกิดออกซิเดชันดีที่สุด ทั้งนี้ฟิล์มโครเมียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างแบบ  $Cr_2N$  พบว่าเริ่มมีการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิเท่ากับ 750 °C ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีความต้านทานการเกิดออกซิเดชันเพิ่มขึ้นเมื่อมีโครเมียมสูง นอกจากนี้ฟิล์มที่มีองค์ประกอบสม่ำเสมอ ( $x$  เท่ากับ 0.79) ถูกเคลือบและวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ก่อนและหลังการทดสอบการเกิดออกซิเดชัน พบว่าการเกิดออกซิเดชันทำให้เกิด  $Cr_2O_3$  เป็นหลักที่ผิวหน้าของฟิล์ม และมี  $TiO_2$  บางส่วน จากการศึกษาครั้งนี้ชี้ให้เห็นว่ากลไกการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มที่มีโครเมียมเป็นองค์ประกอบสูงจะถูกควบคุมโดยการแพร่ของโครเมียมที่ผิว

Thampi, Bendavid, and Subramanian (2016) ศึกษาฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนซึ่งเตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีพัลส์แมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง (Pulsed Reactive DC Magnetron Sputtering) เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้เมื่อใช้ความถี่พัลส์ต่างกัน ทั้งนี้องค์ประกอบเชิงผิวและสถานะทางเคมีของธาตุในฟิล์มบางถูกศึกษาด้วยเทคนิค Ion Scattering Spectroscopy (ISS) และ X-ray Photon Spectroscopy (XPS) โดยทดสอบการกัดกร่อนทางไฟฟ้าเคมีของฟิล์มด้วยเทคนิค Impedance Spectroscopy และ Potentiodynamic Polarization ใน 3.5% NaCl ที่อุณหภูมิห้อง และทดสอบการสึกหรอ (Ring Wear Tester) ด้วยเครื่องทดสอบการสึกหรอเพื่อวัดค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานที่มีความถี่พัลส์ต่างกัน ทั้งนี้การทดสอบการใช้งานของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ทำได้โดยการเคลือบฟิล์มบางบนดอกสว่านขนาดเล็กและนำไปเจาะแผ่นเหล็กหนา 1 mm พบว่าดอกสว่านที่เคลือบฟิล์มมีความทนต่อการสึกหรอได้ดี

Huang, Chen, Wang, Li, and Wang (2016) ศึกษาฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ซึ่งถูกเคลือบบนเหล็กกล้าไร้สนิมที่ใช้เป็นวัสดุรองรับด้วยเทคนิคไอออนเพลตติง (Arc Ion Plating) เพื่อศึกษาผลของศักย์ไบแอสลบ (Negative bias) และอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนต่อโครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิว และความแข็งของฟิล์มที่เคลือบได้ ซึ่งถูกศึกษาด้วยเทคนิค XRD, SEM และ Nano-indenter ตามลำดับ จากผลการศึกษาพบว่าขนาดและปริมาณของอนุภาคขนาดใหญ่ลดลงตามศักย์ไบแอสลบที่เพิ่มขึ้น โดยค่าความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อศักย์ไบแอสลบเพิ่มขึ้น รวมถึงอัตราไหลของแก๊สไนโตรเจนยังส่งผลดีต่อความแข็งของฟิล์มที่เคลือบได้ ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) และฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ (TiCrN) พบว่าฟิล์ม TiCrN มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้นกว่า เนื่องจากฟิล์ม TiCrN มีลักษณะเป็นสารละลายของแข็งซึ่งเป็นผลจากการเติมอะตอมของโครเมียม

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

#### อุปกรณ์และเครื่องมือ

อุปกรณ์และเครื่องมือในงานวิจัยนี้แบ่งเป็น 3 ส่วนคือ (1) การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ (2) การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ และ (3) การวัดความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

#### 1. การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์

1.1 เครื่องเคลือบที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็น เครื่องเคลือบระบบรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอน สเปคโตรริง ของภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา (ภาพที่ 20)

#### 1.2 วัสดุที่ใช้ในการทดลอง

1.2.1 เป้าสารเคลือบแบบโมเสกของไทเทเนียม-โครเมียม (Ti-Cr)

1.2.2 วัสดุรองรับ คือ กระดาษลวดและซิลิคอน

1.2.3 แก๊สที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ มี 2 ชนิดคือ

- แก๊สอาร์กอน (99.999%) เป็นแก๊สสเปคโตรริง

- แก๊สไนโตรเจน (99.999%) เป็นแก๊สไปฏิกิริยา

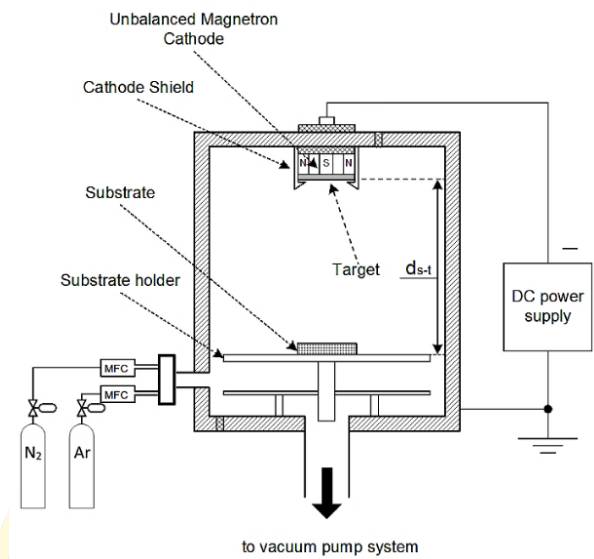
#### 2. การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์

2.1 X-Ray Diffraction (XRD) สำหรับศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์ม งานวิจัยนี้ใช้เครื่อง X-ray Diffractometer Bruker รุ่น D8 ADVANCE ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี (ภาพที่ 21)

2.2 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) สำหรับใช้ศึกษาโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม งานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Field Emission Scanning Electron Microscope รุ่น Hitachi S-4700 ของศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (TMEC) (ภาพที่ 22)

2.3 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) สำหรับศึกษาองค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์ม งานวิจัยนี้ใช้ระบบ EDS ของ EDAX ซึ่งต่อพ่วงอยู่กับกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ของ LEO รุ่น 1450VP ของศูนย์ปฏิบัติการกล้องจุลทรรศน์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา (ภาพที่ 23)

3. การวัดความแข็งฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ความแข็งของฟิล์มบางทั้งหมดที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Nano-indenter (BRUKER: Hysitron TI Premier) ของศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (ภาพที่ 24)



(ก)



(ข)

ภาพที่ 20 เครื่องเคลือบระบบดีซีแมกนีตรอนสเปคเตอร์ริงที่ใช้ในงานวิจัย

(ก) ไลอะแกรมของเครื่องเคลือบที่ใช้ในงานวิจัย

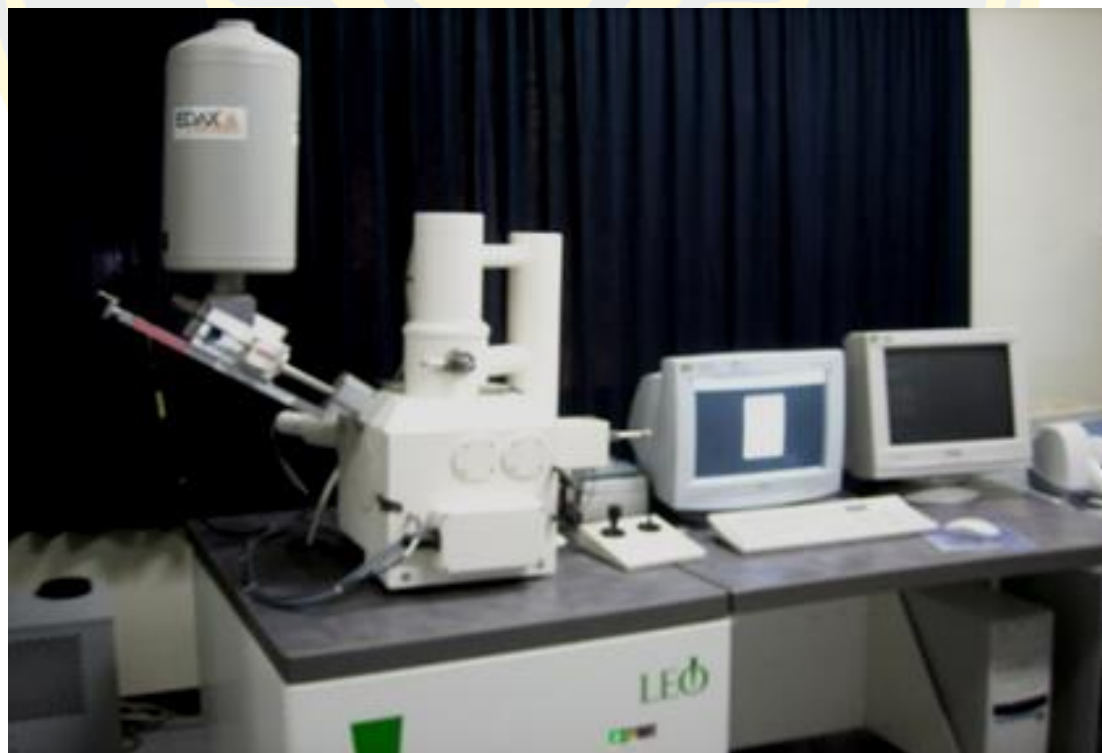
(ข) เครื่องเคลือบสุญญากาศ



ภาพที่ 21 X-Ray Diffractometer (XRD)



ภาพที่ 22 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)



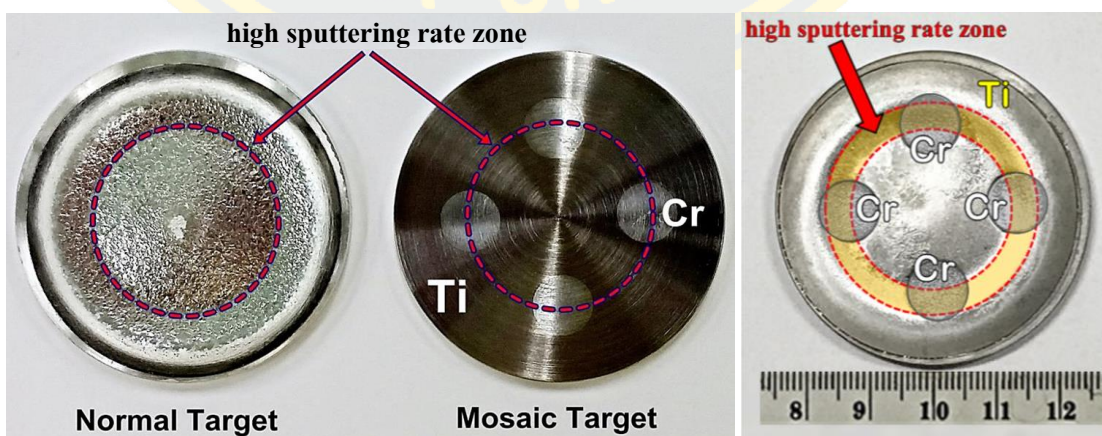
ภาพที่ 23 Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDS)



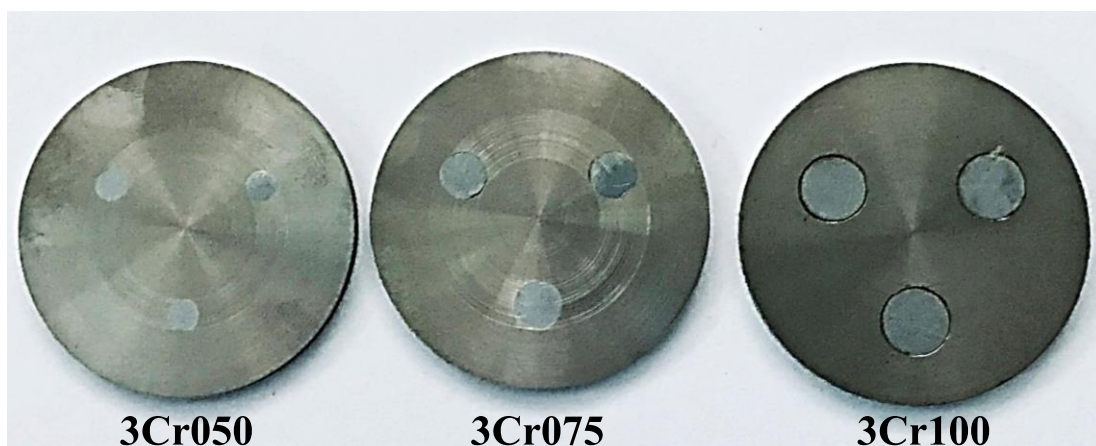
ภาพที่ 24 เครื่องวัดความแข็ง

### เป้าสารเคลือบแบบโมเสก

เป้าสารเคลือบแบบโมเสก คือ เป้าที่ใช้โลหะชนิดหนึ่งเป็นธาตุหลักซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้ไทเทเนียม (Ti) เป็นธาตุหลัก นำมาเจาะรูแล้วอัดฝังด้วยธาตุอีกชนิดหนึ่งที่เป็นธาตุเสริมงานวิจัยนี้ใช้โครเมียม (Cr) เป็นธาตุเสริม โดยฝังธาตุเสริมในแนวที่มีอัตราการสปัตเตอร์สูง (High sputtering rate zone) (ภาพที่ 25) สำหรับการแปรค่าปริมาณหรืออัตราส่วนของธาตุที่ต้องการ ทำได้โดยแปรค่าขนาดและจำนวนของธาตุเสริมที่นำมาอัดฝังในธาตุหลัก (ภาพที่ 26)



ภาพที่ 25 แนวคิดการจัดทำเป้าสารเคลือบแบบโมเสก



(a)



(b)

ภาพที่ 26 ลักษณะของเป่าสารเคลือบแบบโมเสกที่ใช้ในงานวิจัย

(a) เป่าสารเคลือบแบบโมเสกที่ใช้โครเมียม 3 แห่ง

(b) เป่าสารเคลือบแบบโมเสกที่ใช้โครเมียม 4 แห่ง

## กรอบแนวคิดของการวิจัย

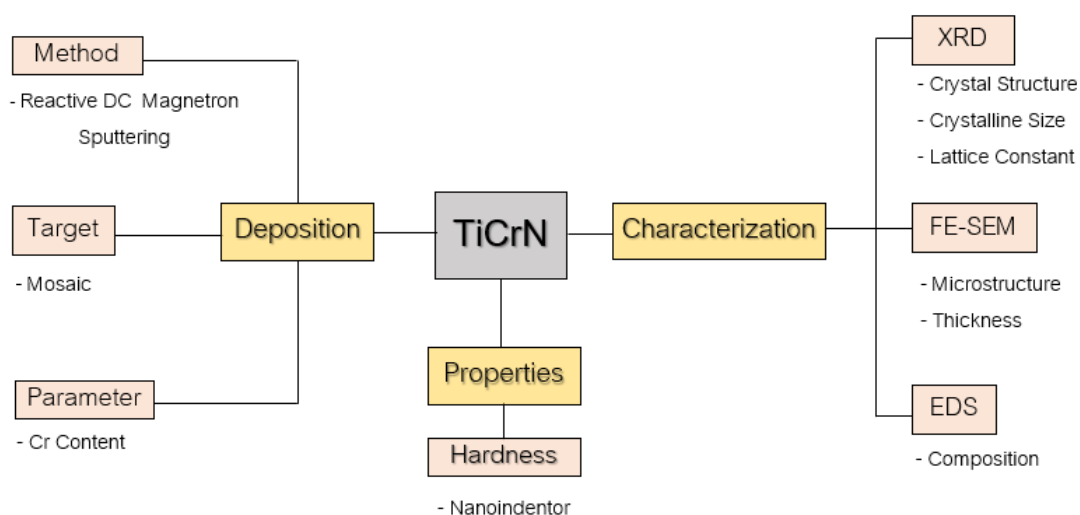
ผู้วิจัยได้แบ่งกิจกรรมการดำเนินงานของวิทยานิพนธ์นี้เป็น 3 ส่วนหลัก ดังนี้คือ

(1) การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ (2) การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ และ (3) การวัดความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ โดยกรอบแนวคิดการวิจัยของวิทยานิพนธ์นี้แสดงดังภาพที่ 27 ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

1. การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ เริ่มจากศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องและจัดเตรียมอุปกรณ์ที่ใช้ โดยงานวิจัยนี้ใช้การเคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเป้าสารเคลือบโมเสก โดยตัวแปรที่ใช้ศึกษาคือปริมาณโครเมียมในฟิล์มที่เตรียมได้ ซึ่งทำได้โดยการแปรค่าขนาดและจำนวนของธาตุเสริมที่เพิ่มในธาตุหลักของเป้าโมเสก

2. การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ขั้นตอนนี้ผู้วิจัยนำฟิล์มบางที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง ได้แก่ โครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาค ความหนา และองค์ประกอบธาตุทางเคมี จากเทคนิค XRD, FE-SEM และ EDS ตามลำดับ

3. การวัดความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ โดยนำฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้ทั้งหมดที่มีปริมาณโครเมียมต่าง ๆ มาวัดความแข็งเพื่อศึกษาผลของปริมาณโครเมียมและขนาดผลึกที่มีต่อความแข็งของฟิล์มบาง



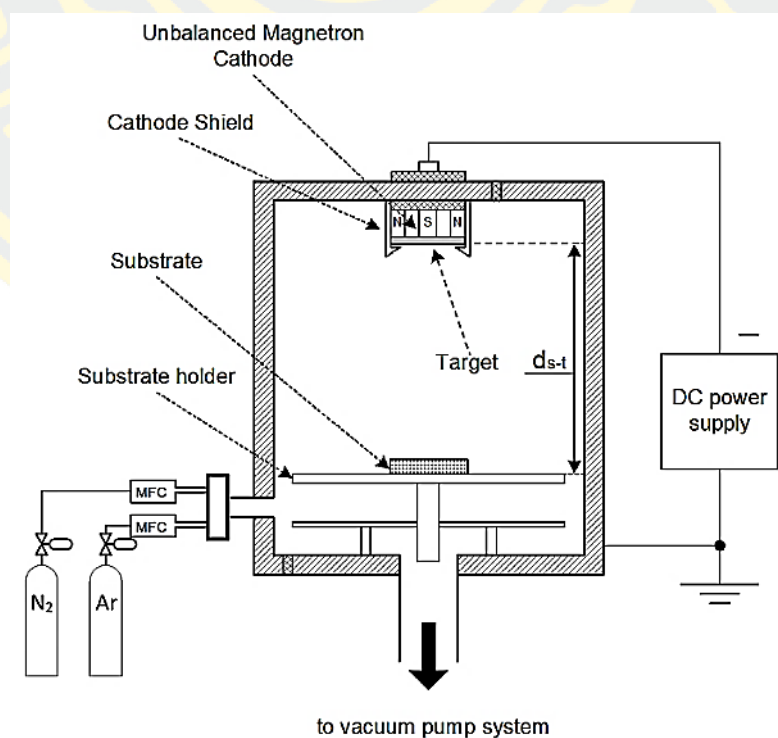
ภาพที่ 27 กรอบแนวความคิดของการวิจัย



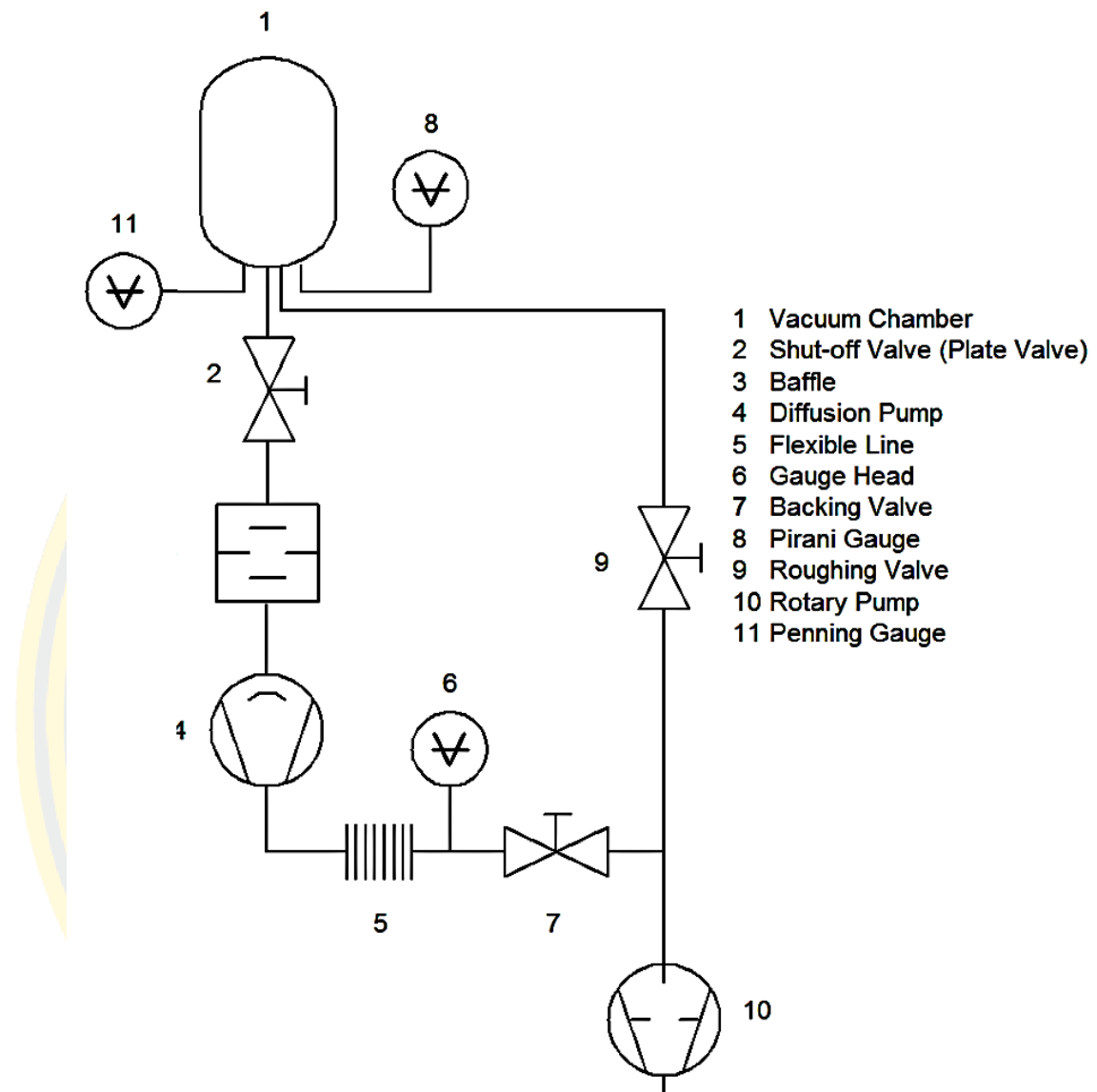
## เครื่องเคลือบฟิล์มบางระบบรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเป็คเตอริง

การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิครีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเป็คเตอริงจากเป้าสารเคลือบแบบโมเสก ซึ่งเป็นกระบวนการภายใต้สภาวะสุญญากาศ ดังนั้นสำหรับการเคลือบฟิล์มบางในงานวิจัยนี้ เพื่อให้ฟิล์มบางที่ได้มีคุณภาพ และสมบัติตามที่ต้องการ ต้องลดความดันพื้น (Base pressure;  $P_b$ ) ในห้องเคลือบให้อยู่ในระดับ  $10^{-5}$  mbar ภาพที่ 28 เป็นไดอะแกรมของเครื่องเคลือบที่ใช้ในงานวิจัย โดยส่วนประกอบของเครื่องเคลือบระบบสเป็คเตอริงในงานวิจัยนี้แบ่งเป็น 2 ส่วน คือ ระบบสุญญากาศ (Vacuum system) และระบบการเคลือบ (Coating system) มีรายละเอียดดังนี้

1. ระบบสุญญากาศ เป็นส่วนที่ติดตั้งอุปกรณ์ต่าง ๆ และทำหน้าที่สร้างภาวะสุญญากาศ ส่วนนี้ประกอบด้วย ห้องเคลือบซึ่งมีลักษณะเป็นทรงกระบอกทำจากสแตนเลส มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 310.0 mm มีความสูง เท่ากับ 310.0 mm ระบบเครื่องสูบลสุญญากาศประกอบด้วย เครื่องสูบบแบบแปรไอระเหยความร้อนด้วยน้ำ ใช้เครื่องสูบลโรตารีเป็นเครื่องสูบลทำย การวัดความดันในห้องเคลือบใช้มาตรวัดความดันของ PFEIFFER ซึ่งใช้ส่วนแสดงผลรุ่น TPG262 และมาตรวัดความดันชนิด Compact full range Gauge รุ่น PKR251 ภาพที่ 29 เป็นผังระบบสุญญากาศของเครื่องเคลือบ

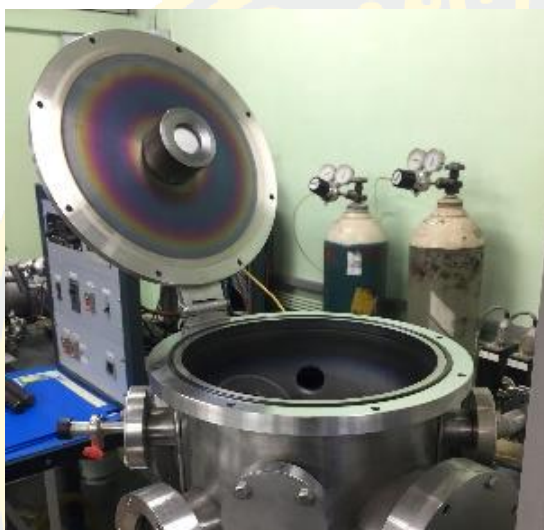


ภาพที่ 28 ไดอะแกรมของเครื่องเคลือบที่ใช้ในงานวิจัย



ภาพที่ 29 ฟังระบบสุญญากาศของเครื่องเคลือบที่ใช้ในงานวิจัย

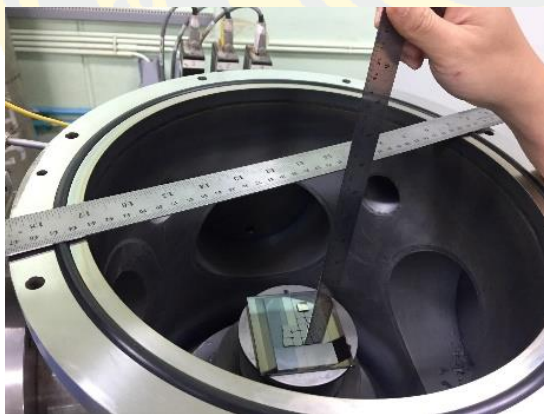
2. ระบบการเคลือบ (Coating system) ทำหน้าที่สร้างสารเคลือบประกอบด้วย แมกนีตรอนแคโทดแบบระบายความร้อนด้วยน้ำ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 50.0 mm จำนวน 1 ชุด ติดตั้งด้านบนของห้องเคลือบ พร้อมภาคจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรงขนาด 1000 V 3 A ควบคุมการจ่ายแก๊สในกระบวนการเคลือบด้วยเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลแก๊ส (Mass flow controller) ของ MKS รุ่น type247D (ภาพที่ 30) พร้อมแท่นวางชิ้นงานซึ่งปรับระยะได้



(a)



(b)



(c)



(d)

ภาพที่ 30 ลักษณะการติดตั้งแคโทดและแท่นวางชิ้นงานของเครื่องเคลือบ

- (a) ตำแหน่งการติดตั้งแคโทดที่ฝาปิดบนของเครื่องเคลือบ
- (b) ลักษณะเป้าสารเคลือบซึ่งติดตั้งที่แคโทด
- (c) ตำแหน่งแท่นวางชิ้นงานและการวัดระยะจากหน้าเป้าสารเคลือบถึงวัสดุรองรับ
- (d) ลักษณะของพลาสมาขณะทำการเคลือบฟิล์ม

## ขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบาง

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเปคเตอรืงจากเป่าสารเคลือบแบบโมเสกในงานวิจัยนี้มีรายละเอียดของเครื่องเคลือบดังนี้ ติดตั้งแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงเข้ากับระบบเคลือบโดยต่อสัคย์ไฟฟ้าลบเข้ากับขั้วแคโทดและต่อสัคย์ไฟฟ้าบวกกับภาชนะสุญญากาศ ระบบเคลือบนี้ใช้เป่าสารเคลือบแบบโมเสกของไทเทเนียมและโครเมียมซึ่งติดตั้งที่ขั้วแคโทด โดยด้านบนของแคโทดต่อกับระบบไหลเวียนน้ำเย็นเพื่อระบายความร้อนที่เกิดจากการสเปคเตอรืงของไอออนอาร์กอนบริเวณผิวหน้าเป่าสารเคลือบ ส่วนวัสดุรองรับวางบนแผ่นรองรับที่ติดตั้งบนแท่นวางและชุดควบคุมการทำงานของเครื่องที่เชื่อมต่อกับเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลแก๊สเพื่อควบคุมอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน และแก๊สไนโตรเจน ที่เข้าสู่ห้องเคลือบ โดยค่าอัตราการไหลของแก๊สมีหน่วยเป็น ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที (Standard cubic centimeter per minute at STP, sccm)

สำหรับขั้นตอนในการเคลือบฟิล์ม มีรายละเอียดดังนี้

1. นำวัสดุรองรับวางบนแท่นวางวัสดุรองรับ ปิดห้องเคลือบ
2. ลดความดันภายในห้องเคลือบให้เท่ากับ  $3 \times 10^{-5}$  mbar กำหนดเป็นค่าความดันพื้น ( $P_0$ ) ของระบบก่อนทำการเคลือบฟิล์ม บันทึกค่าความดัน  $P_0$  ที่อ่านได้
3. ปลดปล่อยแก๊สอาร์กอน และแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ ตามค่าที่กำหนดไว้ในเงื่อนไขการทดลอง ปรับวาล์วสุญญากาศให้ความดันเท่ากับความดันที่กำหนดให้เป็นความดันรวม (P)
4. จ่ายสัคย์ไฟฟ้าลบให้แก่แคโทด จนเกิดโกลว์ดีสชาร์จ เมื่อความต่างสัคย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้แคโทด และกระแสแคโทดที่วัดได้ไม่เปลี่ยนแปลง เริ่มการเคลือบฟิล์มลงบนวัสดุรองรับ พร้อมทั้งบันทึกผลค่าความต่างสัคย์ไฟฟ้า (V) ค่ากระแสไฟฟ้า (I) และความดันรวม (P) ที่เกิดขึ้นขณะเริ่มเคลือบฟิล์ม และทำการเคลือบฟิล์ม ตามเวลา (t) ที่กำหนด
5. หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการเคลือบฟิล์ม ปิดแหล่งจ่ายไฟ ปิดแก๊สอาร์กอน ปิดแก๊สไนโตรเจน และปล่อยอากาศเข้าไปในภาชนะสุญญากาศ เพื่อนำวัสดุรองรับออกจากห้องเคลือบ

## การศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง

งานวิจัยนี้ แบ่งการศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มเป็น 3 ส่วน คือ (1) โครงสร้างผลึก (2) ลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาคและความหนา (3) องค์ประกอบธาตุทางเคมี ดังนี้

1. โครงสร้างผลึกของฟิล์ม ชั้นนี้เป็นการนำฟิล์มบางที่เคลือบได้มาศึกษาโครงสร้างขนาดผลึก ค่าคงที่แลตทิซ โดยมีรายละเอียดดังนี้

1.1 โครงสร้างผลึกของฟิล์ม ศึกษาจากฟิล์มที่เคลือบบนแผ่นซิลิคอนด้วยเครื่อง XRD โดยใช้  $\text{Cu-K}\alpha$  เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ และตรวจวัดใน Mode low angle ด้วยมุมตกกระทบคงที่เท่ากับ  $2^\circ$  กำหนดมุมวัดในช่วง  $20^\circ - 80^\circ$  สเปกตรัมที่วัดได้บันทึกในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ สำหรับการระบุหรือยืนยันโครงสร้างผลึกของฟิล์มที่เตรียมได้ ทำได้โดยการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ตรวจวัดได้กับฐานข้อมูล JCPDS อย่างไรก็ดีในงานวิจัยนี้ฟิล์มที่ศึกษาคือฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ซึ่งเป็นสารประกอบของธาตุสามชนิดในลักษณะสารละลายของแข็ง (Aouadi et al., 2004) ซึ่งไม่มีข้อมูลในฐานข้อมูล JCPDS ดังนั้นการระบุโครงสร้างผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้จึงใช้วิธีเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ได้กับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไนไตรด์และโครเมียมไนไตรด์ที่ใช้อ้างอิงในการระบุโครงสร้างผลึกโดยมุมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้ต้องมีค่าอยู่ระหว่างมุมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ไทเทเนียมไนไตรด์และโครเมียมไนไตรด์ เนื่องจากเกิดการแทนที่ของอะตอมโครเมียม ( $C_r = 0.1249 \text{ nm}$ ) ในโครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์ ( $T_i = 0.1445 \text{ nm}$ ) ทำให้ระยะห่างระหว่างระนาบ ( $d$ ) ของผลึกลดลงส่งผลให้มุมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้น

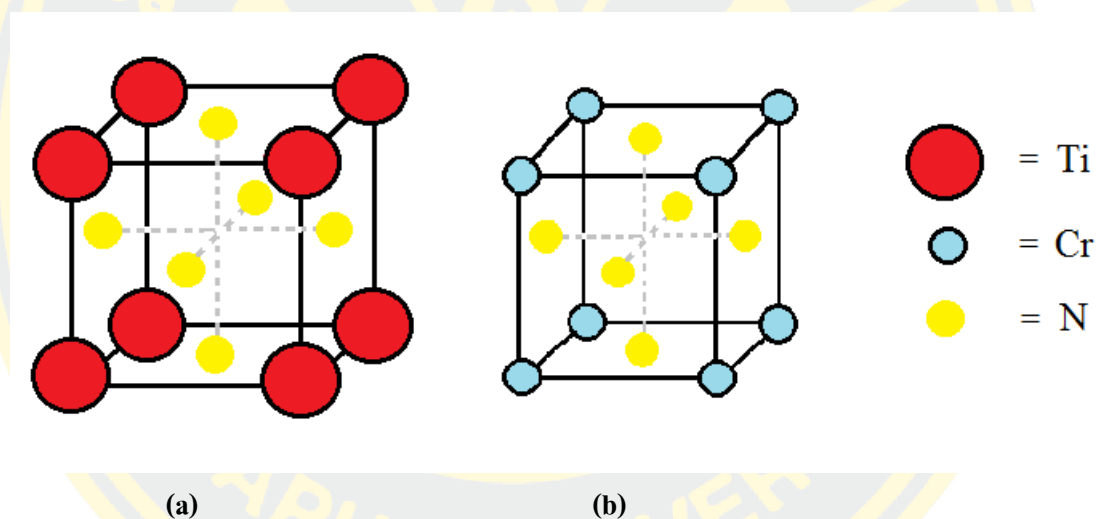
1.2 ขนาดผลึกของฟิล์ม สำหรับการหาขนาดผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้ หากจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์ม โดยใช้สมการของ Scherrer ในการคำนวณดังนี้

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

- เมื่อ
- L คือ ขนาดผลึก
  - k คือ ค่าคงที่เท่ากับ 0.9
  - $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ( $\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ )
  - $\beta$  คือ ความกว้างครึ่งหนึ่งของพีคที่มีค่าความเข้มสูงสุด
  - $\theta$  คือ ครึ่งหนึ่งของมุมของพีค

1.3 ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์ม หากจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง  
 ที่ได้ โดยใช้สมการการหาระยะห่างระหว่างระนาบผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์  
 ซึ่ง Wolfe et al. (2011) ได้ศึกษาโครงสร้างของฟิล์ม (Ti,Cr)N พบว่าฟิล์มมีโครงสร้างผลึก  
 แบบเฟซเซ็นเตอร์คิวบิก (FCC) โดยมีความยาวของแกน  $a = b = c$  (Å) และ มุม  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$   
 ดังแสดงในภาพที่ 31 ดังนั้นการแทนที่ของอะตอมในโครงสร้างของไทเทเนียมไนไตรด์ หรือ  
 โครเมียมไนไตรด์ จึงทำให้ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ ต้องมีค่าอยู่ระหว่างค่าคงที่แลตทิซ  
 ของไทเทเนียมไนไตรด์และโครเมียมไนไตรด์

$$\text{ระยะห่างระหว่างระนาบผลึกแบบคิวบิก; } d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (6)$$

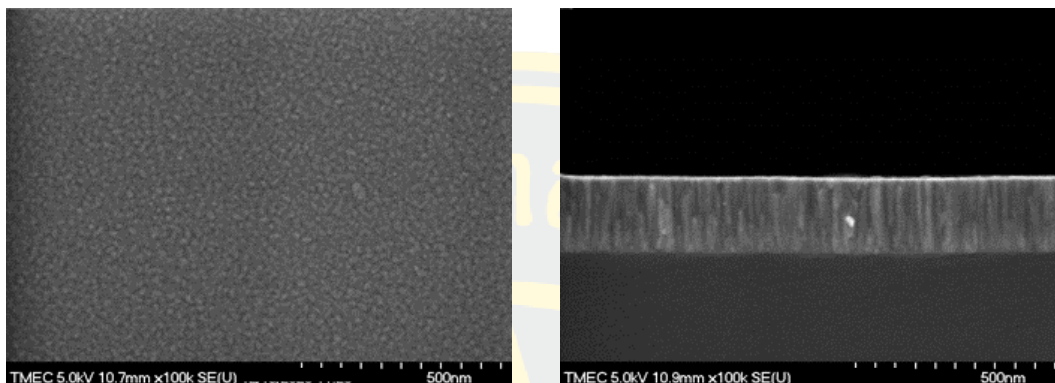


ภาพที่ 31 ระบบผลึกแบบเฟซเซ็นเตอร์คิวบิก

(a) ไทเทเนียมไนไตรด์

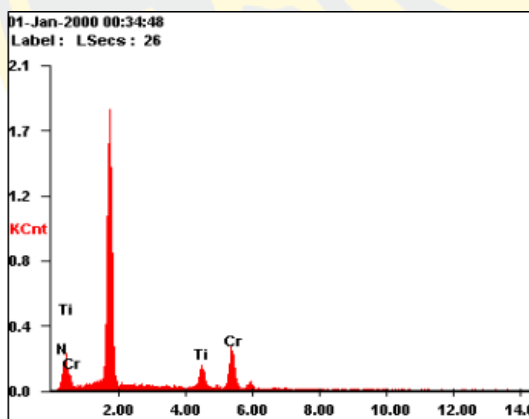
(b) โครเมียมไนไตรด์

2. ลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาค และความหนาศึกษาด้วยเทคนิค FE-SEM ตัวอย่างผลการวิเคราะห์แสดงดังภาพที่ 32



ภาพที่ 32 ตัวอย่างลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาค และความหนาของฟิล์มจากเทคนิค FE-SEM

3. องค์ประกอบธาตุทางเคมี เป็นการนำฟิล์มที่เคลือบได้มาศึกษาองค์ประกอบของธาตุทางเคมีด้วยเทคนิค EDS ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ แสดงดังภาพที่ 33



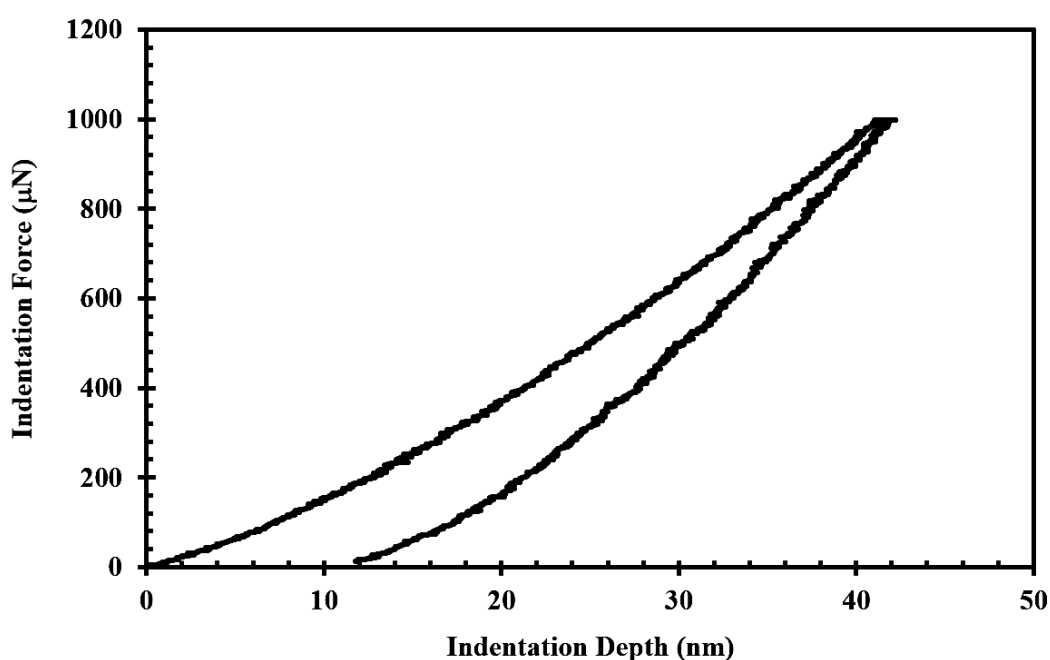
Element	Wt%	At%
N	36.85	67.94
Ti	16.33	08.81
Cr	46.82	23.25

ภาพที่ 33 ตัวอย่างผลการตรวจวัดองค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มจากเทคนิค EDS

### การวัดความแข็งระดับนาโนของฟิล์มบาง

การวัดความแข็งของฟิล์มบางด้วยเครื่อง Nano-indenter ของ BRUKER รุ่น Hysitron TI Premier ของศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ เป็นการใช้อัศวกคชนิคเบอร์โควิช (Berkovich) ที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร – ไมโครเมตร กดลงไปบนผิวชิ้นงานตัวอย่างที่ต้องการตรวจวัด ด้วยแรงกดตามที่กำหนด เพื่อศึกษาความแข็งแรง ความทนทานต่อแรงกดของผิวชิ้นงานหรือผิวเคลือบ

สำหรับงานวิจัยนี้ทำโดยการนำเอาฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ มาวัดความแข็งด้วยเครื่องวัดความแข็งระดับนาโนแบบกด (Nano-indenter) และวิเคราะห์ความแข็งจากข้อมูลแรงกดและระยะความลึกของการกด ด้วยโปรแกรม Triboscan โดยเลือกใช้โหมดการวัดความแข็งคือ Indentation สำหรับข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับการกดคือ ใช้หัวกดที่มีขนาดเล็กเลือกใช้แรงกด (Load) เท่ากับ 1 mN และกำหนดระยะความลึก (Depth) ไม่เกิน 10% ของความหนาฟิล์ม จากนั้นจะค้างหัวกดไว้ชั่วขณะ แล้วจึงถอยหัวกดออกจากฟิล์มบางที่เคลือบได้ ซึ่งเป็นช่วงที่เลิกหรือลดการให้แรงกด (Unload) แสดงดังภาพที่ 34



ภาพที่ 34 ตัวอย่างกราฟแรงกดและระยะความลึกจากการวัดความแข็งด้วยเครื่องวัดความแข็งระดับนาโน



## แนวทางการทดลอง

ทั้งนี้จากวัตถุประสงค์การวิจัยของวิทยานิพนธ์ซึ่งกำหนดไว้ 2 ประเด็น คือ เพื่อศึกษาการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟดิซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงจากเป้าสารเคลือบแบบโมเสก และ เพื่อศึกษาผลของปริมาณโครเมียมต่อโครงสร้างและความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ได้ โดยผู้วิจัยได้แบ่งการทดลองเป็น 2 การทดลอง คือ (1) การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่มีปริมาณโครเมียมต่างกัน (2) การวัดความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

1. การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่มีปริมาณโครเมียมต่างกัน เป็นการดำเนินการวิจัยเพื่อตอบวัตถุประสงค์ข้อ 1 ของ วิทยานิพนธ์ ในขั้นตอนนี้เริ่มจากการจัดเตรียมอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย โดยครอบคลุมทั้งเครื่องเคลือบและเครื่องมือวิเคราะห์ สำหรับเครื่องเคลือบที่ใช้เป็นวิธีรีแอคทีฟดิซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงจากเป้าสารเคลือบแบบโมเสก ส่วนการศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางที่เตรียมได้ คือ ลักษณะทางกายภาพ โครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิวองค์ประกอบของธาตุและสมบัติของฟิล์มคือความแข็ง ด้วยเทคนิค XRD, FE-SEM, EDS และ Nanoindentation ตามลำดับ

สำหรับ การเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์เพื่อให้ฟิล์มที่ได้มีปริมาณโครเมียมต่างกัน ผู้วิจัยเลือกใช้การสปัตเตอร์อะตอมสารเคลือบจากเป้าสารเคลือบแบบโมเสกซึ่งทำได้โดยนำแผ่นโลหะไทเทเนียมกลมมาเจาะรูและฝังอัดโลหะโครเมียมในตำแหน่งที่มีการสปัตเตอร์สูงสุด จากนั้นจึงนำเป้าสารเคลือบแบบโมเสกที่เตรียมได้ไปใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง โดยเงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางที่ใช้ในงานวิจัยนี้สรุปได้ ดังแสดงในตารางที่ 1 และตารางที่ 2 สำหรับตัวแปรที่ใช้ในขั้นตอนนี้เพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่มีปริมาณโครเมียมต่างกัน คือ

1.1 จำนวนแท่งโครเมียมที่ฝังอัดแผ่นไทเทเนียม (จำนวน 3 แท่ง และ 4 แท่ง)

1.2 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งโครเมียม (ขนาด 0.50, 0.75 และ 1.00 cm)

2. การวัดความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ซึ่งเป็นการดำเนินการเพื่อตอบวัตถุประสงค์ข้อ 2 ของ วิทยานิพนธ์ โดยในขั้นตอนนี้เป็นกรนำฟิล์มบางที่เคลือบได้ทั้งหมดไปตรวจวัดความแข็งด้วยเครื่องวัดความแข็งระดับนาโน แล้วนำค่าความแข็งที่ได้มาสรุปเพื่อหาความสัมพันธ์ของตัวแปรที่ศึกษา (ปริมาณโครเมียมและขนาดผลึก) กับค่าความแข็งของฟิล์มที่เคลือบได้ ซึ่งแบ่งเป็น 2 ตอนดังนี้คือ

2.1 ผลของปริมาณโครเมียมต่อความแข็ง

2.2 ผลของขนาดผลึกต่อความแข็ง

ตารางที่ 1 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบาง เมื่อใช้แท่งโครเมียมจำนวน 3 แท่ง

เงื่อนไข	รายละเอียด
เป้าสารเคลือบ	เป้าแบบโมเสกของ Ti-Cr
จำนวนโครเมียม (Cr-Inserts) (แท่ง)	3
ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียม ( $\varnothing$ ) (cm)	0.50, 0.75, 1.00
วัสดุรองรับ	กระจกสไลด์ และแผ่นซิลิคอน
ความดันพื้น (mbar)	$3.0 \times 10^{-5}$
ความดันรวม (mbar)	$5.0 \times 10^{-3}$
อัตราไหลแก๊สอาร์กอน (sccm)	16
อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm)	6
กระแสไฟฟ้า (mA)	500
เวลาที่ใช้ในการเคลือบ (min)	30

ตารางที่ 2 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบาง เมื่อใช้แท่งโครเมียมจำนวน 4 แท่ง

เงื่อนไข	รายละเอียด
เป้าสารเคลือบ	เป้าแบบโมเสกของ Ti-Cr
จำนวนโครเมียม (Insert-Cr) (แท่ง)	4
ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียม ( $\varnothing$ ) (cm)	0.50, 0.75, 1.00
วัสดุรองรับ	กระจกสไลด์ และแผ่นซิลิคอน
ความดันพื้น (mbar)	$3.0 \times 10^{-5}$
ความดันรวม (mbar)	$5 \times 10^{-3}$
อัตราไหลแก๊สอาร์กอน (sccm)	16
อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm)	6
กระแสไฟฟ้า (mA)	500
เวลาที่ใช้ในการเคลือบ (min)	30

## บทที่ 4

### ผลและอภิปรายผลการวิจัย

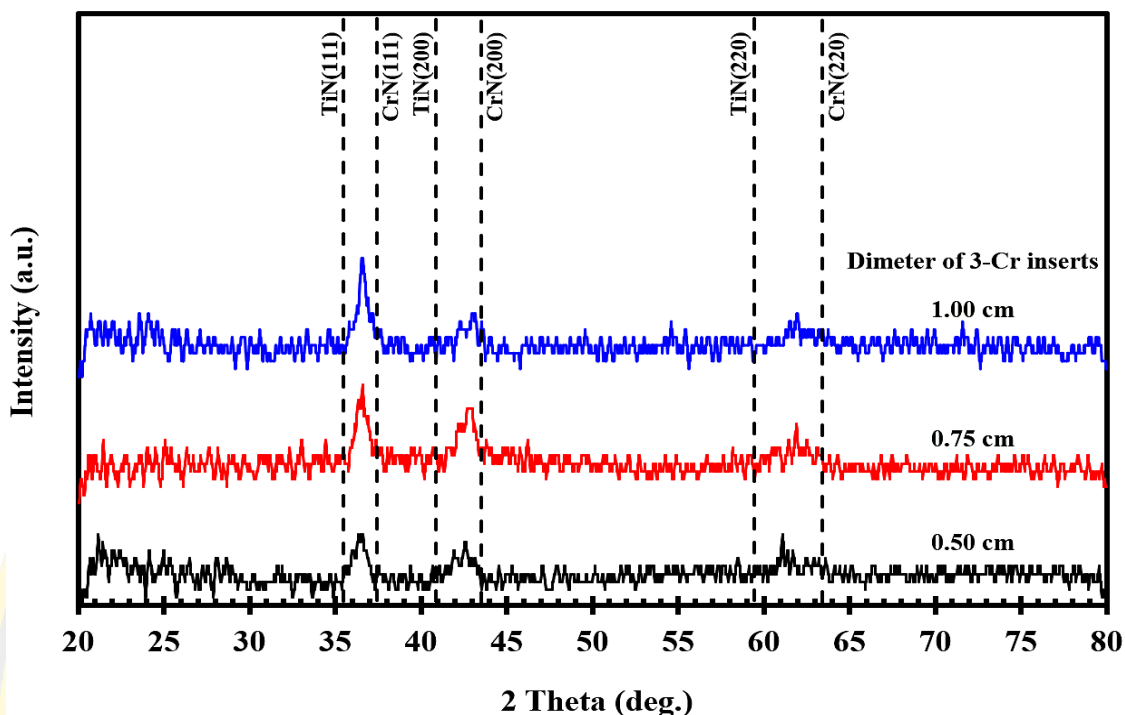
#### การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่มีปริมาณโครเมียมต่างกัน

การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ด้วยวิธีแอคทีฟดิซีแมกเนตรอนสปีดเตอริงจากเป่าสารเคลือบแบบโมเสกเพื่อให้มีปริมาณโครเมียมในฟิล์มที่ต่างกัน ทั้งนี้เป่าสารเคลือบแบบโมเสกที่ใช้ในงานวิจัยนี้ทำได้โดยการฝังอัดแท่งโลหะโครเมียมที่เป็นธาตุเจือเข้าไปในเป่าสารเคลือบที่เป็นแผ่นโลหะไทเทเนียมที่ใช้เป็นธาตุหลัก และเพื่อให้ฟิล์มที่เคลือบได้มีปริมาณโครเมียมต่างกัน งานวิจัยนี้เลือกแปรค่า (1) จำนวนแท่งโครเมียม และ (2) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งโครเมียม (ธาตุเจือ) ที่ฝังในเป่าสารเคลือบไทเทเนียม (ธาตุหลัก) โดย (1) ใช้แท่งโครเมียมจำนวน 3 และ 4 แท่ง และ (2) ใช้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งโครเมียมที่ฝังในเป่าโลหะไทเทเนียม 3 ค่า คือ 0.50 cm, 0.75 cm และ 1.00 cm ตามลำดับ โดยผลการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่มีปริมาณโครเมียมต่างกันมีรายละเอียดดังนี้

#### 1. การเตรียมฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์จากเป่าสารเคลือบที่ใช้โครเมียม 3 แท่ง

1.1 โครงสร้างผลึก ภาพที่ 35 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์จากเทคนิค XRD พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้มีการเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมที่เพิ่มขึ้น โดยเมื่อใช้โครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 0.50 cm ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $36.50^\circ$ ,  $42.63^\circ$  และ  $61.20^\circ$  และเมื่อโครเมียมที่ใช้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 0.75 cm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $36.57^\circ$ ,  $42.80^\circ$  และ  $61.80^\circ$  สุดท้ายเมื่อใช้โครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 1.00 cm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $36.62^\circ$ ,  $43.00^\circ$  และ  $62.04^\circ$

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้โดยเทียบกับฐานข้อมูลตามมาตรฐาน JCPDS พบว่ามุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้มีค่าอยู่ระหว่างรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ (JCPDS No: 74-1214) และสารประกอบโครเมียมไนไตรด์ (JCPDS No: 77-0047) ผลการศึกษานี้แสดงว่าฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้มีโครงสร้างแบบสารละลายของแฉ่งระนาบ (111), (200) และ (220) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Chen et al. (2013) ซึ่งสามารถเคลือบฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ซึ่งเป็นสารละลายของแฉ่งที่มีระนาบ (111), (200) และ (220)



ภาพที่ 35 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้จากเป้าสารเคลือบที่ใช้โครเมียม 3 แห่ง ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน

ผลจากเทคนิค XRD พบว่าเมื่อใช้โครเมียมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 0.50 cm ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (111), (200) และ (220) ซึ่งความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีค่าค่อนข้างใกล้เคียงกัน แต่ที่ระนาบ (111) มีฐานแคบซึ่งต่างจากระนาบ (200) และ (220) มีฐานกว้างกว่า และเมื่อใช้โครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นเป็น 0.75 cm พบว่าความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (111), (200) และ (220) มีค่าสูงขึ้น โดยที่ระนาบ (111) พบว่ามีความเข้มสูงสุดเมื่อเทียบกับระนาบ (200) และ (220) ซึ่งมีค่าลดลงและฐานกว้างมากขึ้น สุดท้ายเมื่อใช้โครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่ที่สุดเท่ากับ 1.00 cm พบว่าที่ระนาบ (111) ความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สูงฐานแคบ แต่ที่ระนาบ (200) มีความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ลดลงฐานกว้าง ส่วนที่ระนาบ (220) ความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ใกล้เคียงกับระนาบ (200) แต่พบว่ามีฐานกว้างมากขึ้น

ทั้งนี้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ได้ซึ่งพบว่าความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ระนาบ (111) สูงที่สุดเมื่อเทียบกับระนาบ (200) และ (220) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เคลือบได้นี้มีระนาบ (111) เป็น Preferred orientation ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Paksunchai et al. (2014) ซึ่งศึกษาฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์และพบว่าฟิล์มที่ได้มี

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ระนาบ (111) เป็น Preferred orientation เนื่องจาก ระนาบ (111) เป็นระนาบที่มีพลังงานความเครียดต่ำ มีโครงสร้างแบบเฟซเซ็นเตอร์คิวบิก (FCC B1) นอกจากนี้ เหตุผลที่ทำให้ระนาบ (111) มีความเข้มของรังสีเอกซ์สูงอาจเกิดจากฟิล์มมีความหนาแน่นมาก รวมถึง อาจเกิดจากการการระดมยิงของ ไอออนพลังงานสูงไปที่ฟิล์มจึงทำให้ฟิล์มมีความเป็นผลึกสูงด้วย ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียม โครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ พบว่ามุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ได้มีแนวโน้มเลื่อนออกจากมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไนไตรด์ไปทางขวาเข้าหามุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครเมียมไนไตรด์ เนื่องจากอะตอมของโครเมียมซึ่งมีขนาดรัศมีอะตอมเท่ากับ 0.1249 nm เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมซึ่งมีรัศมีอะตอมเท่ากับ 0.1445 nm (William & David, 2014) ในโครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์จึงทำให้ระยะห่างระหว่างระนาบผลึกมีค่าลดลง ส่งผลให้ตำแหน่งของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้มีการเลื่อนไปทางขวาของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไนไตรด์ (Valleti & Joshi, 2016) ดังภาพที่ 35

สำหรับขนาดผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียม โครเมียมไนไตรด์ที่ได้เมื่อใช้โครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน โดยขนาดผลึกคำนวณจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์ม ด้วยสมการของ Scherrer พบว่าเมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมเพิ่มขึ้นจาก 0.50 cm เป็น 1.00 cm ขนาดผลึกของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ได้ ระนาบ (111), (200) และ(220) มีค่าในช่วง 13.1 nm ถึง 13.6 nm โดยมีขนาดผลึกเฉลี่ยทุกระนาบประมาณ 13.3 nm ถึง 13.4 nm ทั้งนี้จะเห็นว่าขนาดผลึกมีค่าเปลี่ยนแปลงน้อยมากจนเกือบไม่เปลี่ยนแปลง จึงกล่าวโดยสรุปได้ว่า เมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งโครเมียมที่ฝังในโลหะไทเทเนียมมีขนาดเพิ่มขึ้นไม่ส่งผลต่อขนาดผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้ ดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ขนาดผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้จากเป่าสารเคลือบที่ใช้โครเมียม 3 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน

รหัส ชิ้นงาน	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียม (cm)	ขนาดผลึก (nm)			
		(111)	(200)	(220)	เฉลี่ย
3-Cr-050	0.50	13.3	13.3	13.4	13.3
3-Cr-075	0.75	13.3	13.3	13.6	13.4
3-Cr-100	1.00	13.3	13.1	13.6	13.4

ตารางที่ 4 แสดงค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้เมื่อใช้เป้าสารเคลือบที่มีการฝังแท่งโครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 0.50 cm 0.75 cm และ 1.00 cm โดยค่าคงที่แลตทิซคำนวณจากระยะห่างระหว่างระนาบผลึกที่มีโครงสร้างแบบเฟซเซ็นเตอร์คิวบิก (FCC) ซึ่งงานวิจัยนี้พบว่าฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ได้มี 3 ระนาบ คือ ระนาบ (111), (200) และ (220) ผลการศึกษาพบว่าค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ทั้ง 3 ระนาบ คือ (111), (200) และ (220) มีค่าในช่วง 4.206 Å – 4.281 Å ซึ่งอยู่ระหว่างค่าคงที่แลตทิซมาตรฐานของไทเทเนียมไนไตรด์ (JCPDS No: 74-1214; 4.400 Å) และโครเมียมไนไตรด์ (JCPDS No: 77-0047; 4.148 Å) โดยมีค่าลดลงทุกระนาบ เนื่องจากเกิดการฟอร์้มตัวเป็นสารละลายของแข็ง (Solid Solution) (Aouadi et al., 2004) ของไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ โดยการที่อะตอมโครเมียม (รัศมีอะตอม เท่ากับ 0.1249 nm) เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียม (รัศมีอะตอมเท่ากับ 0.1445 nm) ในโครงสร้างหลักของไทเทเนียมไนไตรด์ ซึ่งผลจากการที่อะตอมโครเมียมที่มีขนาดเล็กเข้าไปแทนที่อะตอมไทเทเนียมในโครงสร้างของไทเทเนียมไนไตรด์ จึงทำให้ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าลดลง (Valleti & Joshi, 2016)

ตารางที่ 4 ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้จากเป้าสารเคลือบที่ใช้โครเมียม 3 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน

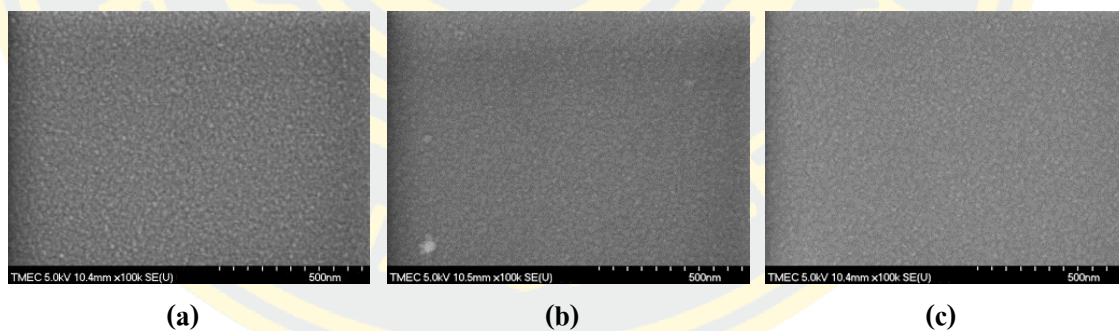
รหัส ชิ้นงาน	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียม (cm)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)		
		(111)	(200)	(220)
3-Cr-050	0.50	4.261	4.238	4.281
3-Cr-075	0.75	4.253	4.224	4.234
3-Cr-100	1.00	4.245	4.206	4.237

หมายเหตุ : 1. TiN : JCPDS No.741214 (4.400 Å)

2. CrN : JCPDS No.770047 (4.148 Å)

**1.2 โครงสร้างจุลภาค** สำหรับโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้ เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM แสดงได้ดังภาพที่ 36 และภาพที่ 37 ซึ่งแสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มและภาคตัดขวางของฟิล์มที่เคลือบได้ตามลำดับ โดยพบว่าเมื่อใช้เป้าสารเคลือบที่ฝังด้วยโครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 0.50 cm (ภาพที่ 36 (a)) เกรนของฟิล์มที่ได้มีลักษณะเป็นเม็ดเล็กขนาดเท่ากันกระจายตัวอย่างสม่ำเสมออยู่บนพื้นผิวหน้าของฟิล์มบางที่เคลือบได้ และเมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมเพิ่มขึ้น

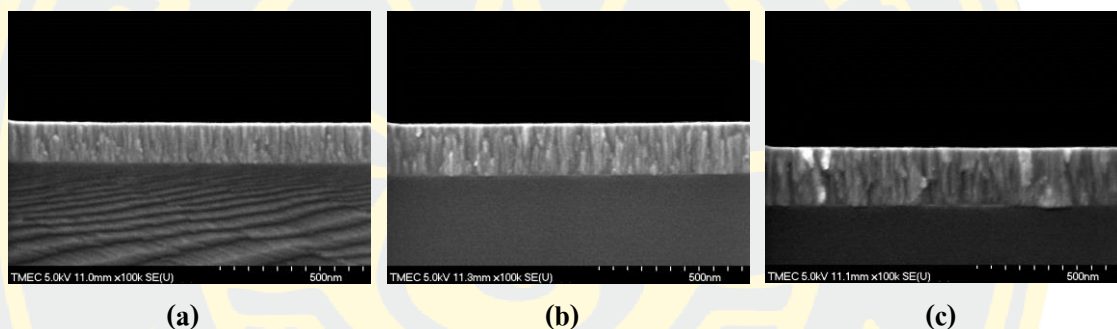
จาก 0.75 cm (ภาพที่ 36 (b)) เป็น 1.00 cm (ภาพที่ 36 (c)) พบว่าเกรนของฟิล์มที่เคลือบได้มีขนาดโตขึ้นเล็กน้อยและกระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์ม เนื่องจากเมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมที่เป็นธาตุเจือซึ่งฝังในเป่าสารเคลือบหลัก (ไทเทเนียม) เพิ่มขึ้น โอกาสที่โครเมียมถูกสเปคเตอร์ออกมาจะมีมากขึ้น อีกทั้งค่าสเปคเตอร์ยิลด์ (Sputter yield) ของโครเมียมมีค่าสูงกว่าไทเทเนียม โดยโครเมียมมีสเปคเตอร์ยิลด์เท่ากับ 1.0 ส่วนไทเทเนียมมีสเปคเตอร์ยิลด์เท่ากับ 0.5 (Seshan, 2012) จึงทำให้เมื่อขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมที่ฝังในไทเทเนียมเพิ่มขึ้น จำนวนอะตอมของโครเมียมที่ถูกสเปคเตอร์ออกมาจึงมากขึ้นตามไปด้วย จึงทำให้อะตอมที่ถูกสเปคเตอร์ออกมาเหล่านี้มีโอกาสชนกันมากขึ้น (ก่อนเคลื่อนที่ถึงวัสดุรองรับ) ส่งผลให้พลังงานของอะตอมของสารเคลือบมีพลังงานต่ำ ดังนั้นเมื่ออะตอมสารเคลือบเหล่านี้เคลื่อนที่ไปถึงผิวหน้าของวัสดุรองรับ (Deposited) จะมีพลังงานไม่มากพอสำหรับเคลื่อนที่บนผิวหน้าของวัสดุรองรับ หรือกล่าวได้ว่าความสามารถในการเคลื่อนที่ (Mobility) ของอะตอมสารเคลือบมีค่าน้อย จึงส่งผลให้อะตอมของสารเคลือบที่เคลื่อนที่มาถึงผิวหน้าของวัสดุรองรับแล้วไม่มีการเคลื่อนที่ต่อ เกรนที่ได้จึงมีลักษณะเป็นเม็ดกลมค่อนข้างสม่ำเสมอกระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์ม จากผลการศึกษาจึงกล่าวโดยสรุปได้ว่า ลักษณะเกรนของฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยตามขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมที่เพิ่มขึ้น



ภาพที่ 36 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์ที่เตรียมได้จากเป่าสารเคลือบที่ใช้โครเมียม 3 แห่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน

(a) = 0.50 cm, (b) = 0.75 cm และ (c) = 1.00 cm

เมื่อพิจารณาภาคตัดขวางของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ได้ในงานวิจัยนี้ (ภาพที่ 37) พบว่าเมื่อใช้โครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 0.50 cm (ภาพที่ 37 (a)) พบว่าโครงสร้างของฟิล์มมีลักษณะเป็นแท่งแบบคอลัมน์หนาแน่นอย่างสม่ำเสมอไม่มีช่องว่าง (Void) แต่เมื่อใช้โครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับเพิ่มขึ้นเป็น 0.75 cm (ภาพที่ 37 (b)) พบว่าโครงสร้างยังมีลักษณะเป็นคอลัมน์ที่มีช่องว่างเล็กน้อย และในทำนองเดียวกันเมื่อใช้โครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมากที่สุดเท่ากับ 1.00 cm (ภาพที่ 37 (c)) โครงสร้างของฟิล์มมีลักษณะเป็นแท่งแบบคอลัมน์มีช่องว่างในเนื้อฟิล์มเล็กน้อย จากการศึกษา พบว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้มีโครงสร้างแบบคอลัมน์ ซึ่งสอดคล้องกับแบบจำลองโครงสร้างคอลัมน์ 2 ของ Thornton (Thornton, 1977)



ภาพที่ 37 ภาคตัดขวางของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้จากเป้าสารเคลือบที่ใช้โครเมียม 3 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน  
(a) = 0.50 cm, (b) = 0.75 cm และ (c) = 1.00 cm

**1.3 ความหนาของฟิล์ม** สำหรับความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้ พบว่าเมื่อใช้โครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นจาก 0.50 cm เป็น 1.00 cm พบว่าความหนาของฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 141 nm เป็น 202 nm เนื่องจากเมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมที่ฝังในไทเทเนียมเพิ่มขึ้นพื้นที่ของโครเมียมในการถูกสปัตเตอร์ก็จะมากขึ้น ทำให้โครเมียมถูกสปัตเตอร์ออกมาเป็นอะตอมโครเมียมที่จะฟอร์มตัวเป็นฟิล์มมากขึ้นประกอบกับค่าสปัตเตอร์ยิลด์ (Sputter yield) ของโครเมียมและไทเทเนียม โดยโครเมียมมีสปัตเตอร์ยิลด์เท่ากับ 1.0 ซึ่งมากกว่าไทเทเนียมมีสปัตเตอร์ยิลด์เท่ากับ 0.5 (Seshan, 2012) ดังนั้นเมื่ออะตอมโครเมียมถูกสปัตเตอร์ออกมามากขึ้นทำให้อะตอมโครเมียมรวมตัวกับอะตอมไทเทเนียมและไนโตรเจนฟอร์มตัวเป็นชั้นฟิล์มบางจึงส่งผลให้ฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้นแสดงในตารางที่ 5



ตารางที่ 5 ความหนาของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนโตรเจนที่เตรียมได้จากเป้าสารเคลือบ  
ที่ใช้โครเมียม 3 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน

รหัส ชิ้นงาน	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียม (cm)	ความหนา (nm)
3-Cr-050	0.50	141
3-Cr-075	0.75	180
3-Cr-100	1.00	202

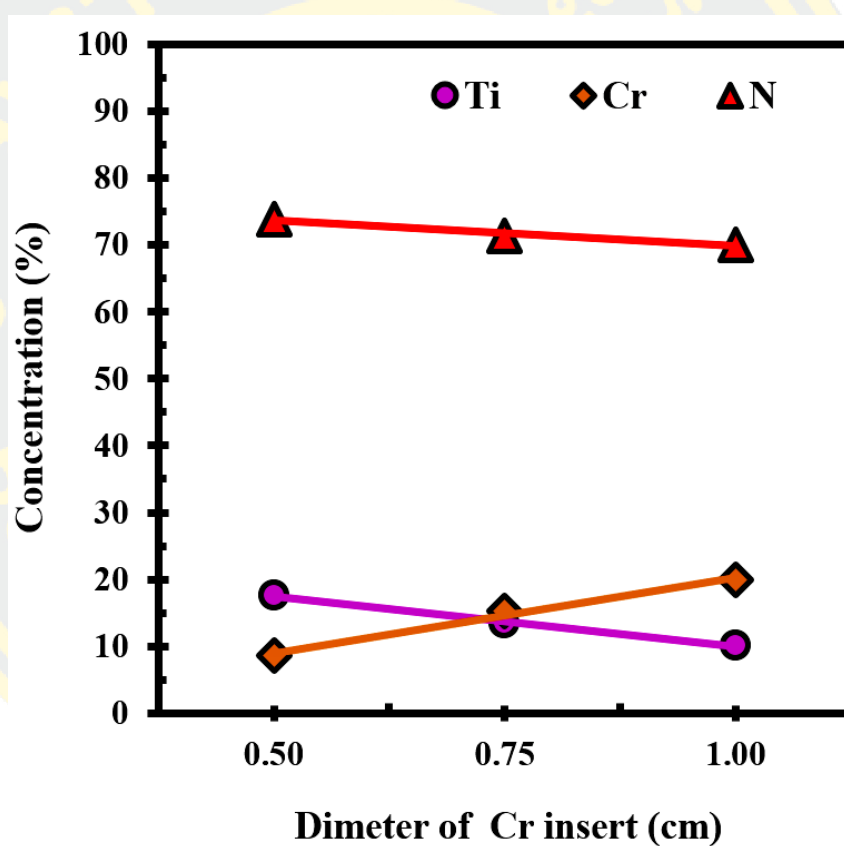
1.4 องค์ประกอบธาตุทางเคมี ภาพที่ 38 แสดงองค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้ทั้งหมดมีธาตุไทเทเนียม (Ti) โครเมียม (Cr) และ ไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนต่าง ๆ ซึ่งแปรค่าตามขนาดของโครเมียมที่ฝังในเป้าไทเทเนียมที่ใช้ในการเคลือบ (ตารางที่ 6) โดยเมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมที่ฝังในไทเทเนียมเพิ่มขึ้นจาก 0.50 cm เป็น 1.00 cm พบว่าปริมาณของโครเมียมในฟิล์มเพิ่มขึ้นจาก 8.60 at% เป็น 20.01 at% ขณะที่ปริมาณของไทเทเนียมและไนโตรเจนในฟิล์มลดลงจาก 17.61 at% เป็น 10.07 at% และจาก 73.79 at% เป็น 69.92 at%

ผลการวิเคราะห์พบว่าปริมาณโครเมียมมีค่าเพิ่มขึ้นขณะที่ปริมาณของไทเทเนียมและไนโตรเจนมีค่าลดลง เนื่องจากเมื่อโครเมียมมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นทำให้อะตอมของโครเมียมถูกสปัตเตอร์ออกจากเป้าสารเคลือบได้มากประกอบกับสปัตเตอร์ยิลด์ (Sputter yield) ของโครเมียมที่มีค่ามากกว่าไทเทเนียม ส่งผลให้ปริมาณของโครเมียมมีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนปริมาณของไทเทเนียมและไนโตรเจนในฟิล์มบางที่เคลือบได้มีค่าลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Paksunchai , Denchitcharoen, Chaiyakun, and Limsuwan (2012) ซึ่งได้ศึกษาผลของกระแสสปัตเตอร์ต่อโครงสร้างและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนโตรเจนด้วยวิธีเอกซเรย์อันทาลานซ์แมกนีตรอนโคสปัตเตอร์ โดยการแปรค่ากระแสโครเมียม พบว่าเมื่อกระแสโครเมียมเพิ่มขึ้นส่งผลอะตอมโครเมียมถูกสปัตเตอร์ออกมามากขึ้นทำให้ปริมาณของโครเมียมเพิ่มขึ้น

จากที่กล่าวมาสามารถสรุปได้ว่า ตัวแปรในงานวิจัยนี้คือโครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่าง ๆ หรือตัวแปรในงานวิจัยที่สอดคล้องคือกระแสโครเมียม ส่วนต่อองค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ทั้งนี้เมื่อโครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น หรือกระแสโครเมียมที่เพิ่มขึ้นล้วนแต่ส่งผลให้ปริมาณโครเมียมมีค่าเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 6 องค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้  
จากปฏิกิริยาเคลือบที่ใช้โครเมียม 3 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน

รหัส ชิ้นงาน	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ของโครเมียม (cm)	องค์ประกอบธาตุ (at%)			x = Cr/(Ti+Cr)	$Ti_{1-x}Cr_xN_y$
		Ti	Cr	N		
3Cr050	0.50	17.61	8.60	73.79	0.33	$Ti_{0.67}Cr_{0.33}N_{2.82}$
3Cr075	0.75	13.40	15.23	71.37	0.53	$Ti_{0.47}Cr_{0.53}N_{2.49}$
3Cr100	1.00	10.07	20.28	69.66	0.67	$Ti_{0.33}Cr_{0.67}N_{2.30}$



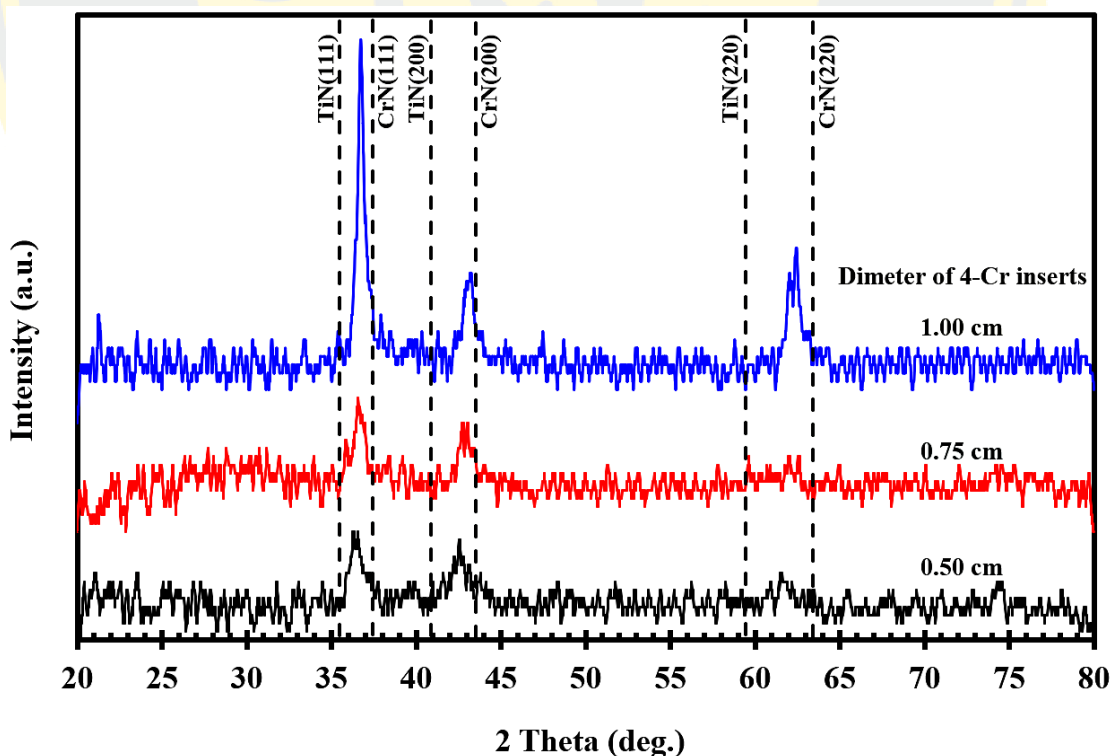
ภาพที่ 38 องค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้  
จากปฏิกิริยาเคลือบที่ใช้โครเมียม 3 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน

## 2. การเตรียมฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์จากเป้าสารเคลือบที่ใช้โครเมียม 4 แห่ง

### 2.1 โครงสร้างผลึก ภาพที่ 39 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง

ไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้จากเทคนิค XRD พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เคลือบได้มีการเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมที่เพิ่มขึ้น โดยเมื่อใช้โครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 0.50 cm. ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $36.49^\circ$ ,  $42.58^\circ$  และ  $61.54^\circ$  และโครเมียมที่ใช้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 0.75 cm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $36.65^\circ$ ,  $42.88^\circ$  และ  $62.25^\circ$  สอดคล้องกับเมื่อใช้โครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 1.00 พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $36.75^\circ$ ,  $43.13^\circ$  และ  $62.3^\circ$

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้โดยเทียบกับฐานข้อมูลตามมาตรฐาน JCPDS พบว่ามุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้มีค่าอยู่ระหว่างรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ (JCPDS No: 74-1214) และสารประกอบโครเมียมไนไตรด์ (JCPDS No: 77-0047) ผลการศึกษานี้แสดงว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้มีโครงสร้างแบบสารละลายของแฉ่งระนาบ (111), (200) และ (220) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Chen et al. (2013)



ภาพที่ 39 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้จากเป้าสารเคลือบที่ใช้โครเมียม 4 แห่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน

ผลจากเทคนิค XRD พบว่าเมื่อใช้โครเมียมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 0.50 cm ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (111), (200) และ (220) ซึ่งค่าความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีค่าค่อนข้างใกล้เคียงกันทุกระนาบ แต่ที่ระนาบ (111) มีฐานแคบซึ่งต่างจากระนาบ (200) และ (220) ซึ่งมีฐานกว้าง และเมื่อใช้โครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นเป็น 0.75 cm พบว่าความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (111), (200) และ (220) มีค่าสูงขึ้นโดยที่ระนาบ (111) พบว่ามีความเข้มสูงสุดเมื่อเทียบกับระนาบ (200) มีค่าความเข้มลดลงและฐานกว้างมากขึ้น ที่ระนาบ (220) มีค่าความเข้มน้อยที่สุดและฐานกว้างมาก สูดท้ายเมื่อใช้โครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่ที่สุดเท่ากับ 1.00 cm พบว่าที่ระนาบ (111) ความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สูงฐานแคบ แต่ที่ระนาบ (200) มีความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ลดลงฐานกว้าง ส่วนที่ระนาบ (220) ความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ใกล้เคียงกับระนาบ (200) แต่พบว่ามีฐานกว้างมากขึ้น ทั้งนี้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่ได้ซึ่งพบว่าความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ระนาบ (111) สูงที่สุดเมื่อเทียบกับระนาบ (200) และ (220) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เคลือบได้นี้มีระนาบ (111) เป็น Preferred orientation สอดคล้องกับงานวิจัยของ Paksunchai et al. (2014)

ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้พบว่ามุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มมีแนวโน้มได้เลื่อนออกจากมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไนไตรด์ไปทางขวาเข้าหารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครเมียมไนไตรด์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Aouadi et al. (2004) ซึ่งได้ศึกษาฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์โครงสร้างนาโน พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไนไตรด์เลื่อนเข้าหารูปแบบโครเมียมไนไตรด์เมื่อปริมาณโครเมียมเพิ่มขึ้น เนื่องจากมีการฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็ง ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า เมื่อโครเมียมที่ใช้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมากขึ้นทำให้ปริมาณโครเมียมเพิ่มขึ้นจึงส่งผลให้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้มีการเลื่อนไปทางขวาของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครเมียมไนไตรด์

สำหรับขนาดผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ได้ซึ่งคำนวณจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มด้วยสมการของ Scherrer พบว่าเมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมเพิ่มขึ้นจาก 0.50 cm เป็น 1.00 cm ขนาดผลึกของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ได้ ระนาบ (111), (200) และ (220) มีค่าในช่วง 13.1 nm ถึง 18.2 nm โดยมีขนาดผลึกเฉลี่ยทุกระนาบประมาณ 13.5 nm ถึง 13.7 nm ทั้งนี้จะเห็นว่าขนาดผลึกมีค่าเปลี่ยนแปลงน้อยมากจนเกือบไม่เปลี่ยนแปลง จึงกล่าวโดยสรุปได้ว่าเมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งโครเมียมที่ฝังในโลหะไทเทเนียมมีขนาดเพิ่มขึ้นไม่ส่งผลต่อขนาดผลึกของฟิล์มที่ได้ ดังแสดงในตารางที่ 7

ตารางที่ 7 ขนาดผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้จากเป่าสารเคลือบที่ใช้โครเมียม 4 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน

รหัส ชิ้นงาน	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียม (cm)	ขนาดผลึก (nm)			
		(111)	(200)	(220)	เฉลี่ย
4-Cr-050	0.50	13.7	13.1	13.6	13.5
4-Cr-075	0.75	13.9	13.1	13.6	13.6
4-Cr-100	1.00	18.2	14.2	14.7	13.7

ตารางที่ 8 แสดงค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้เมื่อใช้เป่าสารเคลือบที่ฝังแท่งโครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน โดยค่าคงที่แลตทิซซึ่งคำนวณจากระยะห่างระหว่างระนาบผลึกที่มีโครงสร้างแบบเฟซเซ็นเตอร์คิวบิก (FCC) ซึ่งงานวิจัยนี้พบว่าฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ได้มี 3 ระนาบ คือ ระนาบ (111), (200) และ (220) ผลการศึกษาพบว่าค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ทั้ง 3 ระนาบ คือ (111), (200) และ (220) มีค่าในช่วง 4.194 Å – 4.260 Å ซึ่งอยู่ระหว่างค่าคงที่แลตทิซมาตรฐานของไทเทเนียมไนไตรด์ (JCPDS No: 74-1214; 4.400 Å) และโครเมียมไนไตรด์ (JCPDS No: 77-0047; 4.148 Å) โดยมีค่าลดลงทุกระนาบ เนื่องจากเกิดการฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็งของไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ซึ่งเกิดจากการที่อะตอมโครเมียม (รัศมีอะตอม เท่ากับ 0.1249 nm) เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียม (รัศมีอะตอมเท่ากับ 0.1445 nm) ในโครงสร้างหลักของไทเทเนียมไนไตรด์ ซึ่งผลจากการที่อะตอมโครเมียมที่มีขนาดเล็กเข้าไปแทนที่อะตอมไทเทเนียมในโครงสร้างของไทเทเนียมไนไตรด์ จึงทำให้ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าลดลง (Valleti & Joshi, 2016)

ตารางที่ 8 ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้จากเป่าสารเคลือบที่ใช้โครเมียม 4 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน

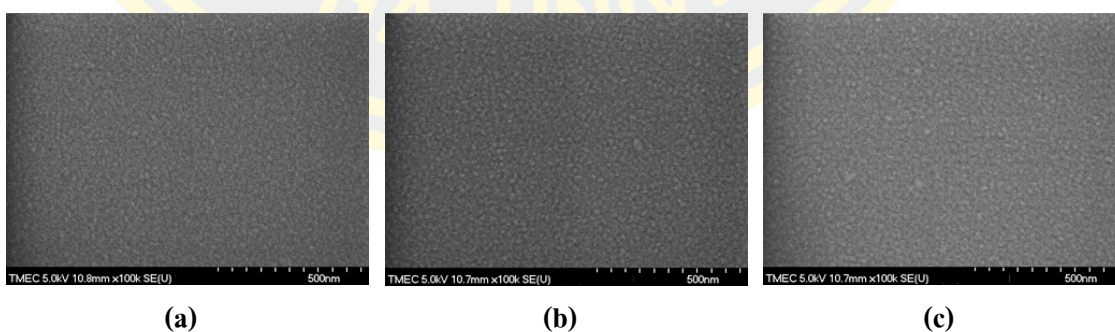
รหัส ชิ้นงาน	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียม (cm)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)		
		(111)	(200)	(220)
4-Cr-050	0.50	4.260	4.243	4.259
4-Cr-075	0.75	4.246	4.215	4.215
4-Cr-100	1.00	4.234	4.194	4.212

หมายเหตุ : 1. TiN : JCPDS No.741214 (4.400 Å)

2. CrN : JCPDS No.770047 (4.148 Å)

## 2.2 โครงสร้างจุลภาค สำหรับโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียม

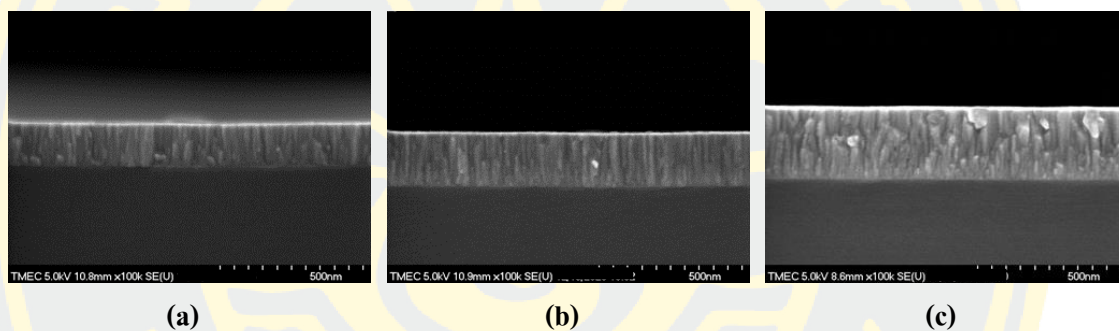
ในไตรด์ที่ได้ในงานวิจัยนี้ เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM แสดงดังภาพที่ 40 และภาพที่ 41 ซึ่งแสดงลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มที่ได้ตามลำดับ โดยพบว่าเมื่อใช้เป่าสารเคลือบที่ฝังด้วยโครเมียมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 0.50 cm (ภาพที่ 40 (a)) เกรนของฟิล์มมีลักษณะเป็นเม็ดกลมเล็กกระจายตัวสม่ำเสมออยู่บนผิวหน้าของฟิล์มบางที่เคลือบได้ และเมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมเพิ่มขึ้นจาก 0.75 cm (ภาพที่ 40 (b)) เป็น 1.00 cm (ภาพที่ 40 (c)) เกรนของฟิล์มมีขนาดโตขึ้นและกระจายตัวทั่วผิวหน้าของฟิล์มบางที่เคลือบได้ เนื่องจากเมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมที่เป็นธาตุเจือซึ่งฝังในเป่าสารเคลือบหลัก (ไทเทเนียม) เพิ่มขึ้น โอกาสที่โครเมียมถูกสปัตเตอร์จะมากขึ้น อีกทั้งค่าสปัตเตอร์ยิลด์ของโครเมียมมีค่าสูงกว่าไทเทเนียม โดยโครเมียมมีสปัตเตอร์ยิลด์เท่ากับ 1.0 ส่วนไทเทเนียมมีสปัตเตอร์ยิลด์เท่ากับ 0.5 ดังนั้นเมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมที่ฝังในไทเทเนียมเพิ่มขึ้น จำนวนอะตอมของโครเมียมที่ถูกสปัตเตอร์ออกมาจึงมากขึ้นตามไปด้วย ทำให้อะตอมที่ถูกสปัตเตอร์ออกมาเหล่านี้มีโอกาสชนกันมากขึ้นก่อนเคลื่อนที่ถึงวัสดุรองรับ ส่งผลให้อะตอมของสารเคลือบมีพลังงานต่ำ ดังนั้นเมื่ออะตอมสารเคลือบเหล่านี้เคลื่อนที่ไปถึงผิวหน้าของวัสดุรองรับจะมีพลังงานไม่มากพอสำหรับเคลื่อนที่บนผิวหน้าของวัสดุรองรับ หรืออาจกล่าวได้ว่าความสามารถในการเคลื่อนที่ของอะตอมสารเคลือบมีค่าน้อย จึงส่งผลให้อะตอมของสารเคลือบที่เคลื่อนที่มาถึงผิวหน้าของวัสดุรองรับแล้วไม่มีการเคลื่อนที่ต่อ เกรนที่ได้จึงมีลักษณะเป็นเม็ดกลมค่อนข้างสม่ำเสมอกระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์ม จากผลการศึกษาที่สรุปได้ว่า เกรนของฟิล์มที่เคลือบได้มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยตามขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมที่เพิ่มขึ้น



ภาพที่ 40 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์ที่เตรียมได้จากเป่าสารเคลือบที่ใช้โครเมียม 4 แห่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน

(a) = 0.50 cm, (b) = 0.75 cm และ (c) = 1.00 cm

เมื่อพิจารณาภาคตัดขวางของฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้ (ภาพที่ 41) พบว่าเมื่อใช้โครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 0.50 cm (ภาพที่ 41 (a)) โครงสร้างของฟิล์มมีลักษณะเป็นแท่งแบบคอลัมน์หนาแน่นอย่างสม่ำเสมอ โดยมีช่องว่างในเนื้อฟิล์มเล็กน้อย แต่เมื่อใช้โครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นเป็น 0.75 cm (ภาพที่ 41 (b)) โครงสร้างของฟิล์มยังมีลักษณะเป็นแบบคอลัมน์หนาแน่นอย่างสม่ำเสมอ โดยมีช่องว่างในเนื้อฟิล์มลดลง สุดท้ายเมื่อใช้โครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมากที่สุดเท่ากับ 1.00 cm (ภาพที่ 41 (c)) โครงสร้างของฟิล์มมีลักษณะเป็นแท่งแบบคอลัมน์มีช่องว่างในเนื้อฟิล์มเล็กน้อย จากการศึกษาพบว่า ฟิล์มบางที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้มีโครงสร้างแบบคอลัมน์ ซึ่งสอดคล้องกับแบบจำลอง โครงสร้างแบบคอลัมน์ ไรซน 2 ของ Thornton (Thornton, 1977)



ภาพที่ 41 ภาคตัดขวางฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาเคลือบที่ใช้โครเมียม 4 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน  
(a) = 0.50 cm, (b) = 0.75 cm และ (c) = 1.00 cm

**2.3 ความหนาของฟิล์ม** สำหรับความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้ ดังแสดงในตารางที่ 9 พบว่าเมื่อใช้โครเมียมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นจาก 0.50 cm เป็น 1.00 cm พบว่าความหนาฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 154 nm เป็น 256 nm เนื่องจากเมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมที่ฝังในไทเทเนียมเพิ่มขึ้นพื้นที่ของโครเมียมที่ถูกสเปคเตอร์ก็จะมากขึ้น ทำให้โครเมียมถูกสเปคเตอร์ออกมาเป็นอะตอมโครเมียมที่ฟอร์มตัวเป็นฟิล์มมากขึ้น ประกอบกับค่าสเปคเตอร์ยึดของโครเมียม (ยึดเท่ากับ 1.0) มีค่ามากกว่าไทเทเนียม (ยึดเท่ากับ 0.5) ทำให้โครเมียมถูกสเปคเตอร์ออกมารวมตัวกับอะตอมไทเทเนียมและไนโตรเจนฟอร์มตัวเป็นชั้นฟิล์มบางมากขึ้น จึงส่งผลให้ฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ Paksunchai et al. (2012) ได้เตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ได้และยังพบว่าเมื่อปริมาณโครเมียมเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 9 ความหนาของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาเคลือบ  
ที่ใช้โครเมียม 4 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน

รหัส ชิ้นงาน	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียม (cm)	ความหนา (nm)
4-Cr-050	0.50	154
4-Cr-075	0.75	192
4-Cr-100	1.00	256

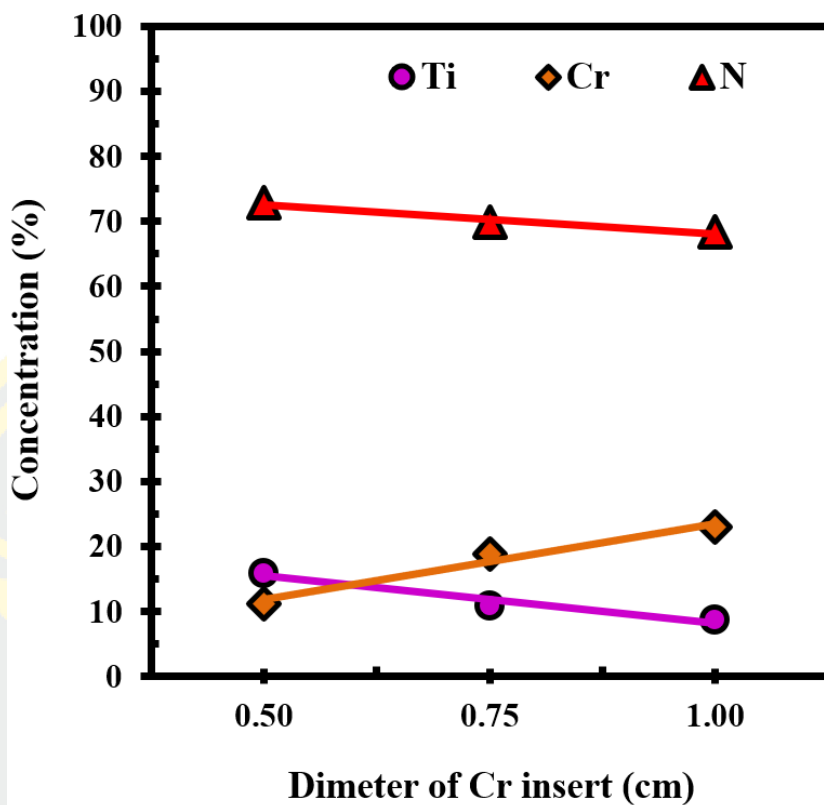
2.4 องค์ประกอบธาตุทางเคมี ภาพที่ 42 แสดงองค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้ทั้งหมดมีธาตุไทเทเนียม (Ti) โครเมียม (Cr) และ ไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนต่าง ๆ ซึ่งแปรค่าตามขนาดของโครเมียมที่ฝังในเป้าไทเทเนียมที่ใช้ในการเคลือบ (ตารางที่ 10) โดยเมื่อโครเมียมที่ใช้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นจาก 0.50 cm เป็น 1.00 cm พบว่าปริมาณของโครเมียมในฟิล์มเพิ่มขึ้นจาก 11.28 at% เป็น 23.01 at% ขณะที่ปริมาณของไทเทเนียมและไนโตรเจนในฟิล์มลดลงจาก 15.88 at% เป็น 8.63 at% และจาก 72.84 at% เป็น 68.33 at% ตามลำดับ

ผลการวิเคราะห์พบว่าปริมาณโครเมียมมีค่าเพิ่มขึ้นขณะที่ปริมาณของไทเทเนียมและไนโตรเจนมีค่าลดลง เนื่องจากเมื่อโครเมียมมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นทำให้อะตอมของโครเมียมถูกสปัตเตอร์ออกจากเป้าสารเคลือบได้มากกว่าประกอบกับสปัตเตอร์ยึดของโครเมียมที่มีค่ามากกว่าไทเทเนียม ส่งผลให้ปริมาณของโครเมียมมีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนปริมาณของไทเทเนียมและไนโตรเจนในฟิล์มบางที่เคลือบได้มีค่าลดลง

ตารางที่ 10 องค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้  
จากปฏิกิริยาเคลือบที่ใช้โครเมียม 4 แท่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน

รหัส ชิ้นงาน	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ของโครเมียม (cm)	องค์ประกอบธาตุ (at%)			x = Cr/(Ti+Cr)	Ti <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> N <sub>y</sub>
		Ti	Cr	N		
4Cr050	0.50	15.88	11.27	72.84	0.42	Ti <sub>0.58</sub> Cr <sub>0.42</sub> N <sub>2.68</sub>
4Cr075	0.75	10.57	18.47	70.96	0.63	Ti <sub>0.36</sub> Cr <sub>0.64</sub> N <sub>2.44</sub>
4Cr100	1.00	8.63	23.03	68.33	0.7.	Ti <sub>0.27</sub> Cr <sub>0.73</sub> N <sub>2.16</sub>





ภาพที่ 42 องค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้จากเป้าสารเคลือบที่ใช้โครเมียม 4 แห่ง ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน

### 3. ผลการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่มีปริมาณโครเมียมต่างกัน

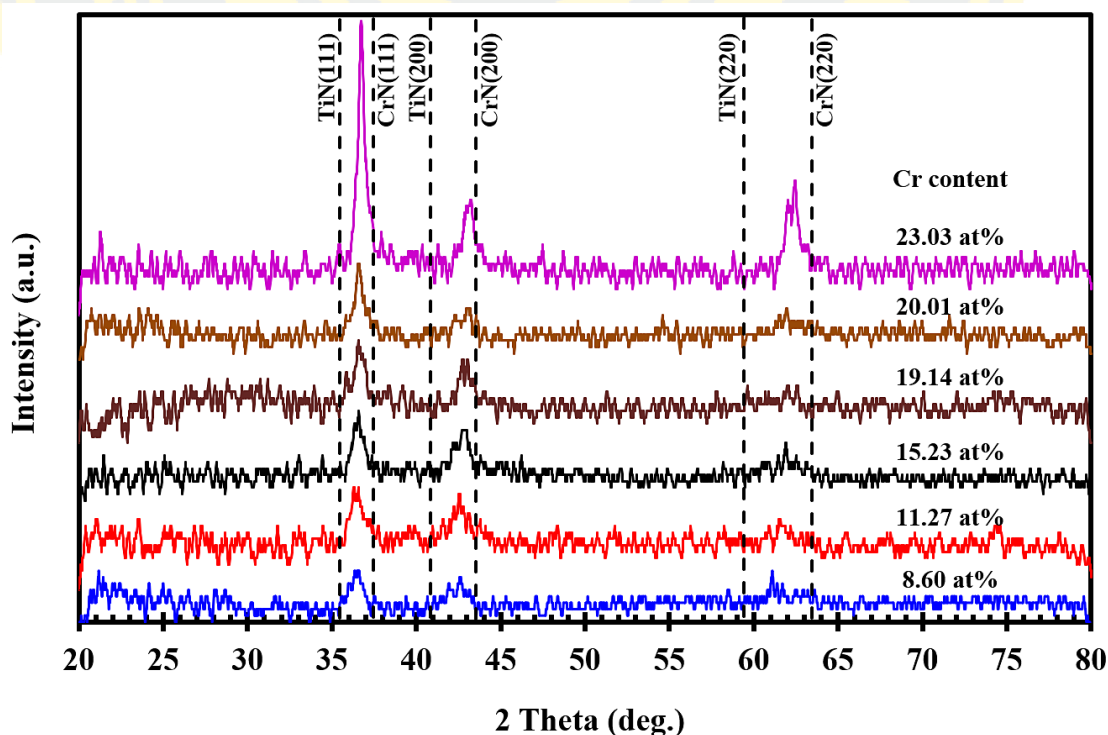
#### 3.1 องค์ประกอบธาตุทางเคมี เมื่อนำฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ได้ใน

งานวิจัยนี้ทั้งหมดไปวิเคราะห์เพื่อหาองค์ประกอบของธาตุทางเคมีด้วยเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มบางทั้งหมดมีธาตุไทเทเนียม (Ti) โครเมียม (Cr) และไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนต่าง ๆ (ตารางที่ 11) โดยปริมาณโครเมียมในฟิล์มมีค่าในช่วง 8.60 - 23.02 at% ขณะที่ปริมาณไทเทเนียมและปริมาณไนโตรเจนในฟิล์มมีค่าในช่วง 8.63 - 17.61 at% และ 68.33 - 73.79 at% ตามลำดับ ทั้งนี้หากพิจารณาอัตราส่วนของปริมาณโครเมียมที่อยู่ในฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ (x) พบว่ามีอัตราส่วนอยู่ในช่วง 0.33 - 0.73 ผลการทดลองในส่วนนี้สรุปได้ว่างานวิจัยนี้สามารถเตรียมฟิล์มบางที่มีปริมาณโครเมียมต่าง ๆ กันได้

ตารางที่ 11 ปริมาณโครเมียมของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้

รหัส ชั้นงาน	องค์ประกอบธาตุทางเคมี (at%)			x = Cr/(Ti+Cr)
	Ti	Cr	N	
3Cr050	17.61	8.60	73.79	0.33
4Cr050	15.88	11.27	72.84	0.42
3Cr075	13.40	15.23	71.37	0.53
4Cr075	10.91	19.14	69.96	0.64
3Cr100	10.07	20.01	69.92	0.67
4Cr100	8.63	23.03	68.33	0.73

3.2 โครงสร้างผลึก ภาพที่ 43 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์จากเทคนิค XRD พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณโครเมียมที่เพิ่มขึ้น โดยเมื่อปริมาณโครเมียมเพิ่มขึ้นจาก 8.60 at% เป็น 23.03 at% ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุมระหว่าง  $36.49^\circ$  -  $36.75^\circ$ ,  $42.58^\circ$  -  $43.13^\circ$  และ  $61.20^\circ$  -  $62.30^\circ$

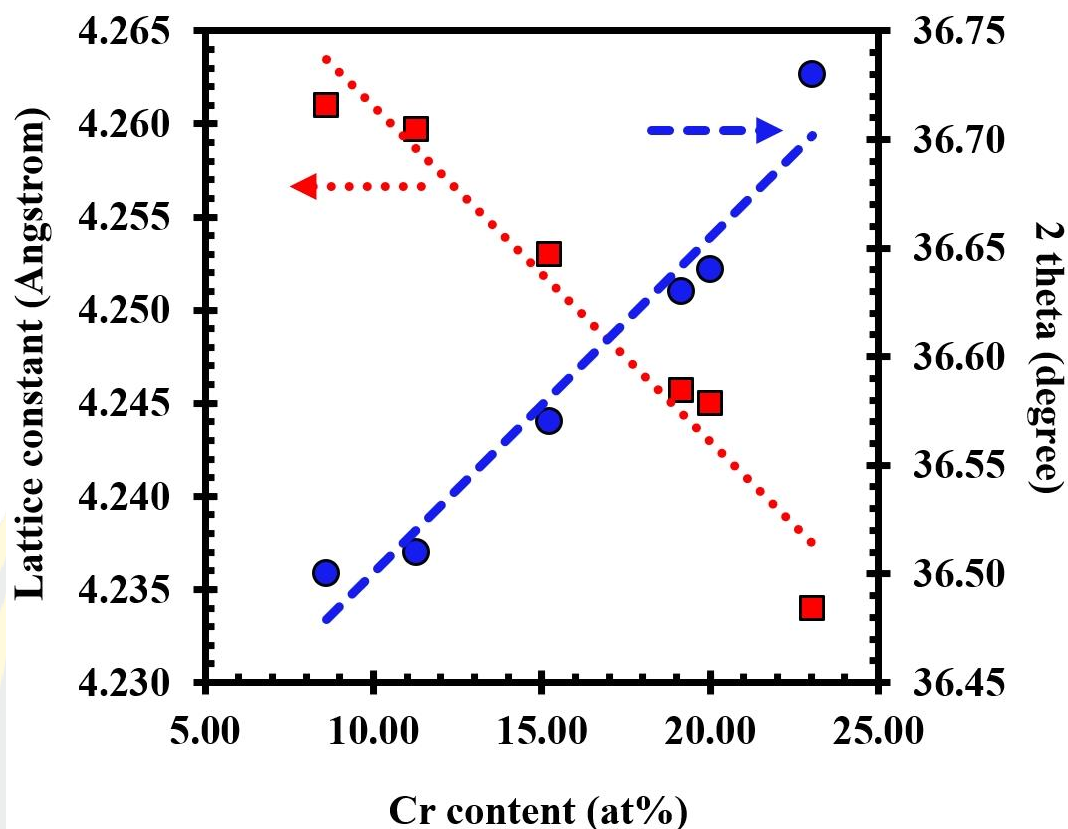


ภาพที่ 43 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้

ผลจากเทคนิค XRD พบว่าเมื่อปริมาณโครเมียมเพิ่มขึ้นจาก 8.60 at% เป็น 23.03 at% ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (111), (200) และ (220) โดยเมื่อปริมาณโครเมียมเพิ่มขึ้นจาก 8.60 at% เป็น 20.01 at% พบว่าระนาบ (111) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีความเข้มเพิ่มขึ้นฐานแคบ เมื่อเทียบกับระนาบ (200) และ (220) ที่มีค่าความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ลดลง ฐานกว้าง ส่วนที่ปริมาณโครเมียมมีค่าสูงสุดเท่ากับ 23.03 at% พบว่าที่ระนาบ (111) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีความเข้มสูงสุด ฐานแคบ ขณะที่ระนาบ (200) มีความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ลดลง ฐานกว้างขึ้น สูดท้ายที่ระนาบ (220) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีความเข้มสูงขึ้นซึ่งมากกว่าความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (200) ทั้งนี้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ได้พบว่าความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (111) มีค่าสูงที่สุดเมื่อเทียบกับระนาบ (200) และ (220) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เคลือบได้นี้มีระนาบ (111) เป็น Preferred orientation สอดคล้องกับงานวิจัยของ Paksunchai et al. (2012)

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ได้เทียบกับฐานข้อมูลตามมาตรฐาน JCPDS พบว่ามุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้มีค่าอยู่ระหว่างรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ (JCPDS No: 74-1214) และสารประกอบโครเมียมไนไตรด์ (JCPDS No: 77-0047) ผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้มีโครงสร้างแบบสารละลายของแข็งระนาบ (111), (200) และ (220) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Chen et al. (2013) ซึ่งสามารถเคลือบฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ซึ่งเป็นสารละลายของแข็งที่มีระนาบ (111), (200) และ (220)

สำหรับผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ได้พบว่ามุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มมีแนวโน้มได้เลื่อนออกจากมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไนไตรด์ (โดยที่ ระนาบ (111) มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $35.303^\circ$  จาก JCPDS No: 74-1214) ไปทางขวาเข้าหารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครเมียมไนไตรด์ (โดยที่ ระนาบ (111) มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $37.525^\circ$  จาก JCPDS No: 77-0047) กล่าวคือเมื่อปริมาณโครเมียมในฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้น มุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เตรียมได้มีค่าเพิ่มขึ้นจาก  $36.50^\circ$  เป็น  $36.73^\circ$  (ภาพที่ 44) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Aouadi et al. (2004) ซึ่งได้ศึกษาฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์โครงสร้างนาโน พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไนไตรด์เลื่อนเข้าหารูปแบบโครเมียมไนไตรด์เมื่อปริมาณโครเมียมเพิ่มขึ้น เนื่องจากการฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็ง ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า เมื่อปริมาณโครเมียมเพิ่มขึ้นจึงส่งผลให้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้มีการเลื่อนไปทางขวาของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครเมียมไนไตรด์



ภาพที่ 44 ความสัมพันธ์ของค่าคงที่แลตทิซและมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ได้ ระบุตาม (111) แปรตามปริมาณโครเมียม

สำหรับค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้เมื่อปริมาณโครเมียมในฟิล์มเพิ่มขึ้น (ตารางที่ 12) โดยค่าคงที่แลตทิซซึ่งคำนวณจากระยะห่างระหว่างระนาบผลึกที่มีโครงสร้างแบบเฟซเซ็นเตอร์คิวบิก (FCC) งานวิจัยนี้พบว่าฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้มี 3 ระนาบ คือ ระนาบ (111), (200) และ (220) และค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่ได้ทั้ง 3 ระนาบ มีค่าในช่วง 4.194 Å – 4.281 Å (ตารางที่ 12) ซึ่งเป็นค่าที่อยู่ระหว่างค่าคงที่แลตทิซมาตรฐานของไทเทเนียมไนไตรด์ (JCPDS No: 74-1214; 4.400 Å) และโครเมียมไนไตรด์ (JCPDS No: 77-0047; 4.148 Å) โดยมีค่าลดลงทุกระนาบ เนื่องจากเกิดการฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็งของไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ซึ่งเกิดจากการที่อะตอมโครเมียม (รัศมีอะตอม เท่ากับ 0.1249 nm) เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียม (รัศมีอะตอม เท่ากับ 0.1445 nm) ในโครงสร้างหลักของไทเทเนียมไนไตรด์ ซึ่งผลจากการที่อะตอมโครเมียมที่มีขนาดเล็กเข้าไปแทนที่อะตอมไทเทเนียมในโครงสร้างหลักของไทเทเนียมไนไตรด์

ทำให้ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าลดลง ดังแสดงในภาพที่ 44 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของค่าคงที่แลตทิซที่ระนาบ (111) ของฟิล์มที่เตรียมได้ พบว่าเมื่อปริมาณโครเมียมในฟิล์มเพิ่มขึ้น ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เตรียมได้จะมีค่าลดลง

ตารางที่ 12 แสดงขนาดผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ได้ซึ่งคำนวณจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มด้วยสมการของ Scherrer พบว่าขนาดผลึกของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ได้ ระนาบ (111), (200) และ(220) มีค่าในช่วง 13.1 nm ถึง 18.2 nm โดยขนาดผลึกมีค่าเฉลี่ยทุกระนาบประมาณ 13.3 nm ถึง 15.7 nm จึงกล่าวได้ว่าขนาดผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้มีขนาดเล็กกว่า 20 nm และมีค่าเปลี่ยนแปลงน้อยมาก

ตารางที่ 12 ขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้

รหัส ชิ้นงาน	ขนาดผลึก (nm)			ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)		
	(111)	(200)	(220)		(111)	(200)	(220)
3Cr050	13.3	13.3	13.4	13.3	4.261	4.238	4.281
4Cr050	13.7	13.1	13.6	13.5	4.260	4.243	4.259
3Cr075	13.3	13.3	13.6	13.4	4.253	4.206	4.237
4Cr075	13.9	13.1	13.7	13.6	4.246	4.215	4.215
3Cr100	13.3	13.1	13.6	13.4	4.245	4.224	4.234
4Cr100	18.2	14.2	14.7	15.7	4.234	4.194	4.212

หมายเหตุ : 1. TiN : JCPDS No.741214 (4.400 Å)

2. CrN : JCPDS No.770047 (4.148 Å)

## ความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์

สำหรับค่าความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ ถูกตรวจวัดด้วยเทคนิค Nanoindentation เพื่อศึกษาผลของปริมาณโครเมียมและขนาดผลึกต่อความแข็งของฟิล์มที่เคลือบได้ ซึ่งมีผลการศึกษาดังนี้

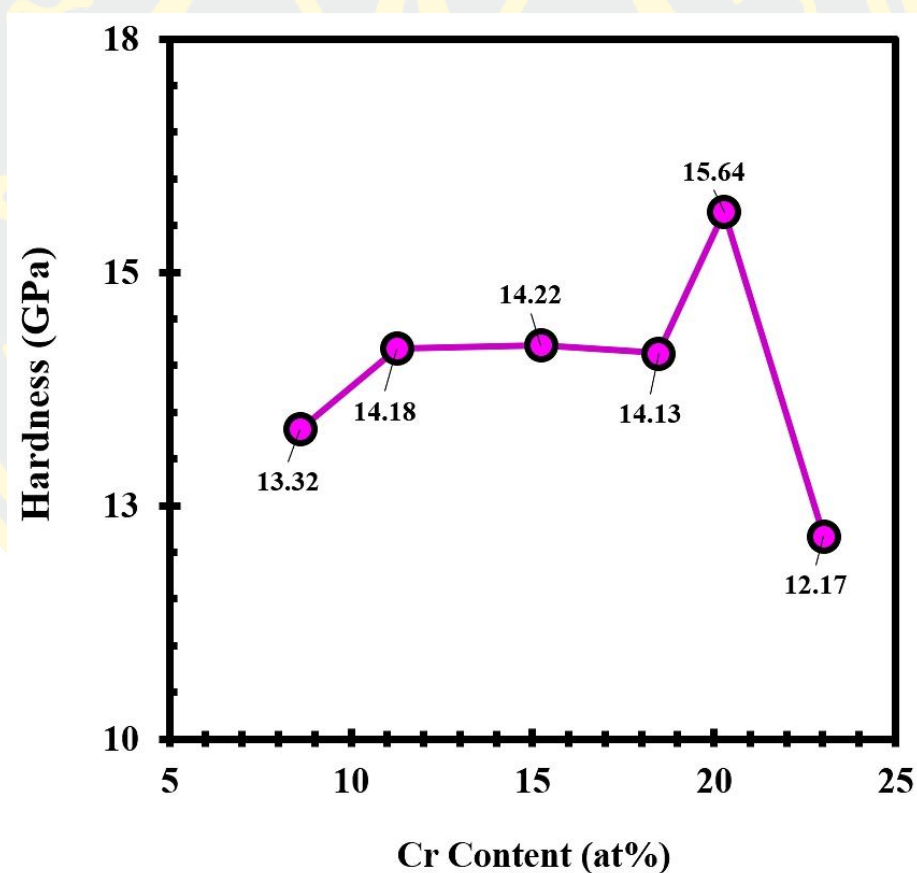
### 1. ผลของปริมาณโครเมียมต่อความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์

ตารางที่ 13 แสดงค่าความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ ในงานวิจัยนี้กับองค์ประกอบธาตุทางเคมีในฟิล์มซึ่งประกอบด้วยไทเทเนียมโครเมียมและไนโตรเจน ในอัตราส่วนต่าง ๆ หากพิจารณาเฉพาะปริมาณโครเมียม พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีปริมาณโครเมียมในช่วง 8.60 – 23.03 at% โดยพบว่าฟิล์มที่มีปริมาณโครเมียมน้อยที่สุดเท่ากับ 8.60 at% พบว่าความแข็งของฟิล์มมีค่าเท่ากับ 13.32 GPa และเมื่อปริมาณโครเมียมในฟิล์มบางที่เคลือบได้มีค่าเพิ่มขึ้น อยู่ในช่วง 11.27 – 19.14 at% พบว่าความแข็งของฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นใกล้เคียงกันคือมีค่าในช่วง 14.13 – 14.22 GPa และฟิล์มมีค่าเพิ่มสูงสุดเท่ากับ 15.64 GPa เมื่อปริมาณโครเมียมในฟิล์มมีค่าเท่ากับ 20.01 at% สุดท้ายเมื่อปริมาณโครเมียมเพิ่มขึ้นเป็น 23.03 at% พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีความแข็งน้อยที่สุดเท่ากับ 12.17 GPa โดยความสัมพันธ์ของค่าความแข็งของฟิล์มกับปริมาณโครเมียมแสดงได้ดังภาพที่ 45

ทั้งนี้หากพิจารณาความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ พบว่าปริมาณโครเมียม มีผลต่อความแข็งของฟิล์มที่เคลือบได้ เมื่อปริมาณโครเมียมในเนื้อฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 8.60 at% เป็น 20.01 at% พบว่าความแข็งมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 13.32 GPa เป็น 15.64 GPa และความแข็งมีค่าลดลงเท่ากับ 12.17 GPa เมื่อปริมาณโครเมียมเท่ากับ 23.03 at% ผลการศึกษานี้ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Chen et al. (2013) ซึ่งพบว่าปริมาณโครเมียมในฟิล์มจะมีผลต่อค่าความแข็งของฟิล์ม โดยจะมีปริมาณโครเมียมที่เหมาะสมที่สุดค่าหนึ่งที่ทำให้ฟิล์มมีค่าความแข็งสูงสุด โดยในงานวิจัยนี้พบว่าฟิล์มที่มีความแข็งสูงสุด เท่ากับ 15.64 GPa เมื่อมีปริมาณโครเมียมเท่ากับ 20.01 at% เนื่องจากฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์เป็นสารละลายของแข็งของ (Ti,Cr)N ซึ่งเกิดจากการแทนที่ของอะตอมโครเมียม (รัศมีอะตอมเท่ากับ 0.1249 nm) ที่มีขนาดเล็กกว่า อะตอมไทเทเนียม (รัศมีอะตอมเท่ากับ 0.1445 nm) เข้าไปแทนที่อะตอมไทเทเนียมในโครงสร้างหลักของไทเทเนียมไนไตรด์ ส่งผลให้ฟิล์มมีความแข็งเพิ่มขึ้นนอกจากนี้การละลายอะตอมโครเมียมเข้าไปในโครงสร้างของไทเทเนียมไนไตรด์อาจขัดขวางการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชัน (Dislocation) หรือ ทำให้ดิสโลเคชันเคลื่อนที่ได้ยากเป็นผลให้ความแข็งของฟิล์มบางมีค่าเพิ่ม ผลการศึกษานี้สรุปได้ว่าปริมาณโครเมียมมีผลต่อความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้

ตารางที่ 13 ผลของปริมาณ โครเมียมต่อความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์

รหัส ชิ้นงาน	องค์ประกอบธาตุทางเคมี (at%)			$x = \text{Cr}/(\text{Ti}+\text{Cr})$	ความแข็ง (GPa)
	Ti	Cr	N		
3Cr050	17.61	8.60	73.79	0.33	13.32
4Cr050	15.88	11.27	72.84	0.42	14.18
3Cr075	13.40	15.23	71.37	0.53	14.22
4Cr075	10.91	19.14	69.96	0.64	14.13
3Cr100	10.07	20.01	69.92	0.67	15.64
4Cr100	8.63	23.03	68.33	0.73	12.17



ภาพที่ 45 ผลของปริมาณ โครเมียมต่อความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์

## 2. ผลของขนาดผลึกต่อความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์

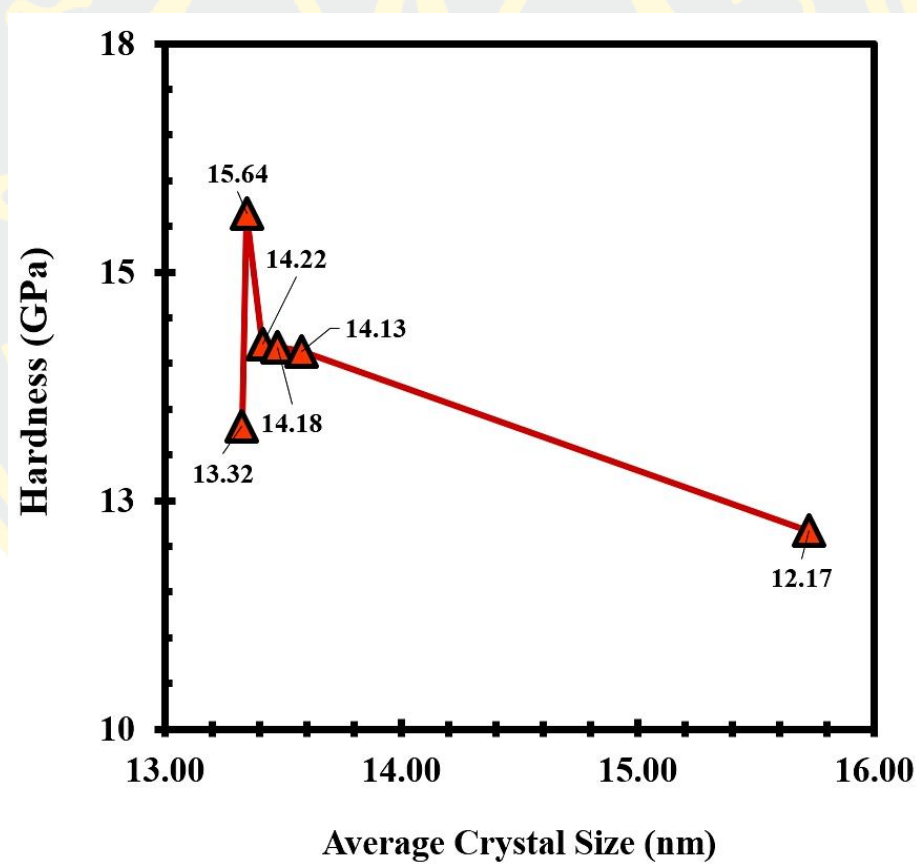
ตารางที่ 14 แสดงค่าความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ได้ในงานวิจัยนี้กับกับขนาดผลึกของฟิล์มซึ่งมี 3 ระนาบ ได้แก่ (111), (200) และ (220) พบว่ามีขนาดผลึกของทุกระนาบมีค่าใกล้เคียงกัน โดยมีค่าขนาดผลึกเฉลี่ยในช่วง 13.3 – 15.7 nm ทั้งนี้หากพิจารณาความสัมพันธ์ของขนาดผลึกเฉลี่ยกับความแข็งของฟิล์มที่เคลือบได้ พบว่า ฟิล์มที่มีขนาดผลึกเฉลี่ยเท่ากับ 13.3 nm ฟิล์มมีความแข็งเท่ากับ 13.32 GPa และความแข็งมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 15.64 GPa เมื่อขนาดผลึกเฉลี่ยมีค่าเท่ากับ 13.4 nm และเมื่อขนาดผลึกเฉลี่ยเพิ่มขึ้นจาก 13.4 nm เป็น 15.7 nm พบว่าความแข็งของฟิล์มมีค่าลดลงจาก 14.22 GPa เป็น 12.17 GPa ทั้งนี้หากพิจารณาโดยภาพรวมพบว่าฟิล์มที่มีขนาดผลึกเฉลี่ยมากที่สุดเท่ากับ 15.7 nm มีความแข็งน้อยที่สุดเท่ากับ 12.17 GPa และฟิล์มที่มีขนาดผลึกเฉลี่ยเท่ากับ 13.4 nm เป็นฟิล์มที่มีค่าความแข็งมากที่สุดเท่ากับ 15.64 GPa ทั้งนี้กราฟแสดงความสัมพันธ์ของค่าความแข็งของฟิล์มกับขนาดผลึกเฉลี่ยของฟิล์มในงานวิจัยนี้แสดงได้ดังภาพที่ 46

สำหรับกรณีนี้หากพิจารณาความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ได้ พบว่า ขนาดผลึกของฟิล์มมีผลต่อความแข็งของฟิล์มบางที่เคลือบได้ โดยเมื่อขนาดผลึกเฉลี่ยของฟิล์มที่น้อยที่สุดคือ 13.3 nm ฟิล์มที่ได้มีความแข็งเท่ากับ 13.32 GPa และเมื่อขนาดผลึกเฉลี่ยของฟิล์มมีค่าเพิ่มจาก 13.4 nm เป็น 15.7 nm พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีความแข็งลดลงจาก 15.64 GPa เป็น 12.17 GPa โดยฟิล์มที่มีขนาดผลึกเฉลี่ยเท่ากับ 13.4 nm มีความแข็งสูงสุดเท่ากับ 15.64 GPa ผลการศึกษานี้ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Musil (2012) ได้สรุปไว้ว่าความแข็งของฟิล์มบางขึ้นกับขนาดผลึกและคิสโตลเคชันถ้าหากผลึกขนาดใหญ่ขึ้นจะทำให้ความแข็งของฟิล์มมีค่าลดลง และสอดคล้องกับงานวิจัยของ Huang et al. (2016) ซึ่งได้อธิบายความสัมพันธ์ของขนาดผลึกและความแข็งโดยอาศัยกฎของ Hall-Petch ที่กล่าวว่าความแข็งของฟิล์มจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดเกรนมีค่าเล็กลง จากการศึกษางานวิจัยนี้พบว่า เมื่อผลึกมีขนาดเล็กเท่ากับ 13.8 nm ความแข็งของฟิล์มบางมีค่ามากที่สุดเท่ากับ 15.64 GPa และเมื่อผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นเท่ากับ 15.8 nm ความแข็งของฟิล์มบางมีค่าลดลงเท่ากับ 12.72 GPa ดังนั้นสำหรับงานวิจัยนี้สรุปได้ว่าขนาดผลึกมีผลต่อความแข็งของฟิล์มบางที่เคลือบได้



ตารางที่ 14 ผลของขนาดผลึกต่อความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์

รหัส ชั้นงาน	ขนาดผลึก (nm)			ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)	ความแข็ง (GPa)
	(111)	(200)	(220)		
3Cr050	13.3	13.3	13.4	13.3	13.32
3Cr100	13.3	13.1	13.6	13.4	15.64
3Cr075	13.3	13.3	13.6	13.4	14.22
4Cr050	13.7	13.1	13.6	13.5	14.18
4Cr075	13.9	13.1	13.7	13.6	14.13
4Cr100	18.2	14.2	14.7	15.7	12.17



ภาพที่ 46 ผลของขนาดผลึกต่อความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย

ผลการศึกษานางานวิจัยนี้ แบ่งเป็น 2 ส่วน ดังนี้คือ (1) การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่มีปริมาณโครเมียมต่างกัน และ (2) ความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ซึ่งมีผลสรุปดังนี้

#### 1. การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่มีปริมาณโครเมียมต่างกัน

##### 1.1 การเตรียมฟิล์มจากเป่าสารเคลือบที่ใช้โครเมียม 3 แท่ง

1.1.1 โครงสร้างผลึก ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ได้ เป็นสารละลายของแข็งของไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ที่ระนาบ (111), (200) และ (220) โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมที่ฝังในเป่าไทเทเนียมมีผลต่อโครงสร้างของฟิล์มที่เคลือบได้ ขนาดผลึกทุกระนาบของฟิล์มบางที่เคลือบได้มีค่าในช่วง 13.1 – 13.6 nm ส่วนขนาดผลึกเฉลี่ยของทุกระนาบมีค่าในช่วง 13.3 – 13.4 nm ซึ่งมีค่าน้อยกว่า 15 nm และค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางที่เคลือบได้มีค่าในช่วง 4.206 – 4.281 Å

1.1.2 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้พบว่าเมื่อโครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมเพิ่มขึ้น เกรนของฟิล์มมีลักษณะเป็นเกรนขนาดเล็กกระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์ม มีโครงสร้างแบบคอลลัมน์าร์ และฟิล์มบางที่เคลือบได้มีความหนาเพิ่มขึ้นจาก 141 – 202 nm

1.1.3 องค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์ม พบว่าเมื่อโครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นมีผลต่อองค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ โดยโครเมียมมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 8.60 at% เป็น 20.28 at% ตามขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมขณะที่ไทเทเนียมและไนโตรเจนมีค่าลดลงจาก 17.61 at% เป็น 10.07 at% และ 73.79 at% เป็น 69.66 at%

##### 1.2 การเตรียมฟิล์มจากเป่าสารเคลือบที่ใช้โครเมียม 4 แท่ง

1.2.1 โครงสร้างผลึก ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ได้ เป็นสารละลายของแข็งของไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ที่ระนาบ (111), (200) และ (220) โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมที่ฝังในเป่าไทเทเนียมมีผลต่อโครงสร้างของฟิล์มที่เคลือบได้ ขนาดผลึกทุกระนาบของฟิล์มบางที่เคลือบได้มีค่าในช่วง 13.1 – 18.2 nm ส่วนขนาดผลึกเฉลี่ยของทุกระนาบมีค่าในช่วง 13.5 – 15.7 nm ซึ่งมีค่าน้อยกว่า 15 nm และค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางที่เคลือบได้มีค่าในช่วง 4.194 – 4.262 Å

1.2.2 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์ที่เคลือบได้ พบว่าเมื่อโครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียมเพิ่มขึ้น เกรนของฟิล์มมีลักษณะเป็น เกรนขนาดเล็กกระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์ม มีโครงสร้างแบบคอลลินาร์ และฟิล์มบางที่เคลือบได้ มีความหนาเพิ่มขึ้นจาก 154 – 256 nm

1.2.3 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม พบว่าโครเมียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง เพิ่มขึ้นมีผลต่อองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์ โดยโครเมียมมีค่า เพิ่มขึ้นจาก 11.27 at% เป็น 23.03 at% ตามขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครเมียม ขณะที่ไทเทเนียม และไนโตรเจนมีค่าลดลงจาก 15.88 at% เป็น 8.63 at% และ 72.84 at% เป็น 68.33 at%

1.3 ผลการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์ที่มีปริมาณโครเมียมต่างกัน

1.3.1 องค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์ม ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ ทางเคมีด้วยเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมดมีธาตุไทเทเนียม โครเมียม และไนโตรเจน เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนต่าง ๆ โดยปริมาณโครเมียมมีค่าในช่วง 8.60 - 23.02 at% ขณะที่ ไทเทเนียมและไนโตรเจนมีค่าในช่วง 8.63 - 17.61 at% และ 68.33 - 73.79 at% ตามลำดับ โดย อัตราส่วนของปริมาณโครเมียมในฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์ (x) มีค่าในช่วง 0.33 – 0.73

1.3.2 โครงสร้างผลึก ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์ที่เคลือบได้ มี โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์ ระนาบ (111), (200) และ (220) โดยพบว่า โครเมียมที่ฝังในเข้าไทเทเนียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่าง ๆ มีผลต่อโครงสร้างของฟิล์มบาง ที่เคลือบได้ โดยพบว่าขนาดผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบได้มีค่าอยู่ในช่วง 13.2 – 18.2 nm ขณะที่ขนาดผลึกเฉลี่ยของทุกระนาบมีค่าอยู่ในช่วง 13.3 – 15.7 nm ซึ่งมิต้านน้อยกว่า 20 nm และ ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางที่เคลือบได้มีค่าอยู่ในช่วง 4.194 – 4.281 Å

## 2. ความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์

2.1 ปริมาณโครเมียมมีผลต่อความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์ โดย ความแข็งของฟิล์มมีค่ามากที่สุดเท่ากับ 15.64 GPa เมื่อฟิล์มมีปริมาณโครเมียมเท่ากับ 20.01 at% และความแข็งมีค่าน้อยที่สุดเท่ากับ 12.17 GPa เมื่อฟิล์มมีปริมาณโครเมียมเท่ากับ 23.03 at%

2.2 ขนาดผลึกมีผลต่อความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมในไตรด์ โดย ความแข็งของฟิล์มจะมีค่ามากขึ้นเมื่อขนาดผลึกมีค่าเล็ก โดยมีค่าที่เหมาะสมอยู่ค่าหนึ่ง งานวิจัยนี้ พบว่าฟิล์มที่มีความแข็งมากที่สุดเท่ากับ 15.64 GPa มีขนาดผลึกเฉลี่ยเท่ากับ 13.4 nm ส่วนฟิล์ม ที่มีความแข็งน้อยที่สุดที่เท่ากับ 12.17 GPa มีขนาดผลึกเฉลี่ยมากที่สุดเท่ากับ 15.7 nm

## บรรณานุกรม

- พิเชษฐ ถิมสุวรรณ และธนัสถา รัตน์ะ. (2547). *การวิจัยและพัฒนาการเคลือบผิวโลหะด้วยวิธีสเปคโตรริงตามแผนปรับโครงสร้างอุตสาหกรรม ระยะที่ 2*. (รายงานผลการวิจัย). กรุงเทพฯ: ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- วิลาสินี สุทร. (2541). การวิเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ซึ่งเคลือบบนเหล็กกล้าไร้สนิม. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาเทคโนโลยีวัสดุ, คณะพลังงานและวัสดุ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- วีรศักดิ์ อุดมกิจเดชา. (2543). *เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์ ทฤษฎี และหลักการดำเนินงานเบื้องต้น*. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- สุพัตรา วงศ์แสนใหม่. (2556). *การพัฒนาวัสดุคูกซ์คาร์บอนไดออกไซด์จากผงแบเรียมออกไซด์ไทเทเนต* (รายงานการวิจัยประจำปี 2556). เชียงใหม่: มหาวิทยาลัยแม่โจ้.
- สุภิญญา มากุล. (2557). การวิเคราะห์ดินด้วยวิธี X-ray diffraction (XRD) เพื่อประยุกต์ใช้ทางนิติวิทยาศาสตร์. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชานิติวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- สุรสิงห์ ไชยคุณ นิรันดร์ วิทอนันต์ สกฤต ศรีญาณลักษณะ และจักรพันธ์ ถาวรธิดา. (2540). *การพัฒนาการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสเปคโตรริง* (รายงานผลการวิจัย). ชลบุรี: มหาวิทยาลัยบูรพา.
- อมรรัตน์ คำบุญ. (2551). ผลของความต่างศักย์ไบแอสต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไททานเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟ สเปคโตรริงที่มีผลต่อการเกิดอปาไทท์. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาฟิสิกส์, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยบูรพา.
- อารีรัตน์ สมหวังสกุล. (2556). การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอน โคสเปคโตรริง. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาฟิสิกส์, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยบูรพา.
- อำพล ทัชบุตร. (2559). การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอน โคสเปคโตรริง. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาฟิสิกส์, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยบูรพา.
- Aouadi, S. M., Wong, K. C., Mitchell, K. A. R., Namavar, F., Tobin, E., Mihut, D. M., & Rohde, S. L. (2004). Characterization of titanium chromium nitride nanocomposite protective coatings. *Applied surface science*, 229(1-4), 387-394.

- Boxman, R. L., & Veprek, S. (2007). Superhard Coatings. *heat treatment*, 36, 37.
- Bunshah, R. F. (1994). *Handbook of deposition technologies for films and coatings*. New Jersey: Noyes Publications.
- Chantharangsi, 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.
- Chapman, B. (1980). *Glow Discharge Processes*. New York: John Wiley & Sons.
- Chen, S., Luo, D., & Zhao, G. (2013). Investigation of the properties of  $Ti_xCr_{1-x}N$  coatings prepared by cathodic arc deposition. *Physics Procedia*, 50, 163-168.
- Chung, Y. W., & Sproul, W. D. (2003). Superhard Coatings Materials. *MRS Bulletin*, 28(2), 164-165.
- Danek, M., Fernandes, F., Cavaleiro, A., & Polcar, T. (2017). Influence of Cr additions on the structure and oxidation resistance of multilayered TiAlCrN films. *Surface and Coatings Technology*, 313, 158-167.
- Holleck, H. (1986). Material selection for hard coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 4(6), 2661-2669.
- Hsu, C. H., Lin, C. K., Huang, K. H., & Ou, K. L. (2013). Improvement on hardness and corrosion resistance of ferritic stainless steel via PVD-(Ti, Cr) N coatings. *Surface and Coatings Technology*, 231, 380-384.
- Huang, M., Chen, Z., Wang, M., Li, Y., & Wang, Y. (2016). Microstructure and properties of TiCrN coatings by arc ion plating. *Surface Engineering*, 32(4), 284-288.
- Hübschen, G., Altpeter, I., Tschuncky, R., & Herrmann, H.-G. (2016). *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*. Cambridge: Woodhead publishing.
- Krzanowski, J. E., & Foley, D. J. (2014). The effect of Cr content on the oxidation behavior of Ti-Cr-N films. *Coatings*, 4(2), 308-319.
- Lee, D. B. (2003). TEM study on oxidized TiCrN coatings ion-plated on a steel substrate. *Surface and Coatings Technology*, 173(1), 81-86.
- Lee, D. B., Kim, M. H., Lee, Y. C., & Kwon, S. C. (2001). High temperature oxidation of TiCrN coatings deposited on a steel substrate by ion plating. *Surface and Coatings Technology*, 141(2-3), 232-239.

- Mansoor, N. S., Fattah-alhosseini, A., Elmkhah, H., & Shishehian, A. (2020). Comparison of the mechanical properties and electrochemical behavior of TiN and CrN single-layer and CrN/TiN multi-layer coatings deposited by PVD method on a dental alloy. *Materials Research Express*, 6(12), 126433.
- Mitchell, B. S. (2004). *An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers*. New York: John Wiley & Sons.
- Musil, J. (2012). Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness. *Surface and Coatings Technology*, 207, 50-65.
- Naik, S. N., & Walley, S. M. (2020). The Hall–Petch and inverse Hall–Petch relations and the hardness of nanocrystalline metals. *Journal of Materials Science*, 55(7), 2661-2681.
- Paksunchai, C., Denchitcharoen, S., Chaiyakun, S., & Limsuwan, P. (2012). Effect of sputtering current on structure and morphology of  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{N}$  thin films deposited by reactive unbalanced magnetron co-sputtering. *Procedia Engineering*, 32, 875-881.
- Paksunchai, C., Denchitcharoen, S., Chaiyakun, S., & Limsuwan, P. (2014). Growth and characterization of nanostructured TiCrN films prepared by DC magnetron cosputtering. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 1-9.
- Rickerby, D. S., & Matthews, A. (1991). *Advanced surface coatings: a handbook of surface engineering*. New York: Chapman and Hall.
- Samapisut, S., Tipparach, U., Heness, G., & McCredie, G. (2012). Effect of magnetron discharge power and  $\text{N}_2$  flow rate for preparation of TiCrN thin film. *Procedia Engineering*, 32, 1135-1138.
- Seshan, K. (2012). *Handbook of thin film deposition*. Waltham: William Andrew.
- Smith, D. L. (1995). *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*. New York: McGraw-Hill.
- Thampi, V. A., Bendavid, A., & Subramanian, B. (2016). Nanostructured TiCrN thin films by Pulsed Magnetron Sputtering for cutting tool applications. *Ceramics International*, 42(8), 9940-9948.
- Thornton, J. A. (1977). High rate thick film growth. *Annual review of materials science*, 7(1), 239-260.
- Tung, H.-M., Wu, P.-H., Yu, G.-P., & Huang, J.-H. (2015). Microstructures, mechanical properties and oxidation behavior of vacuum annealed TiZrN thin films. *Vacuum*, 115, 12-18.

- Valleti, K., & Joshi, S. V. (2016). Studies on cathodic arc PVD grown TiCrN based erosion resistant thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 34(4), 041512.
- Vishnyakov, V. M., Bachurin, V. I., Minnebaev, K. F., Valizadeh, R., Teer, D. G., Colligon, J. S., . . . Yurasova, V. E. (2006). Ion assisted deposition of titanium chromium nitride. *Thin Solid Films*, 497(1-2), 189-195.
- Vossen, J. L., & Kern, W. (1991). *Thin film processes II* (Vol. 2). Boston: Academic Press.
- Wasa, K., & Hayakawa, S. (1992). *Handbook of sputter deposition technology: Principles technology and applications*. New Jersey: Noyes.
- William, D., & David, G. (2014). *Materials Science and Engineering: An introduction*—9<sup>th</sup> ed. New York: Wiley.
- Wolfe, D. E., Gabriel, B. M., & Reedy, M. W. (2011). Nanolayer (Ti, Cr) N coatings for hard particle erosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, 205(19), 4569-4576.





## ประวัติย่อของผู้วิจัย

**ชื่อ-สกุล** นางสาว พัชรารวรรณ วรรณทวี

**วัน เดือน ปี เกิด** 21 พฤษภาคม พ.ศ. 2538

**สถานที่เกิด** จังหวัดศรีสะเกษ

**สถานที่อยู่ปัจจุบัน** บ้านเลขที่ 4/1 ม.1 ต. โพนเขวา อ.เมือง จ.ศรีสะเกษ 33000

**ตำแหน่งและประวัติการทำงาน** พ.ศ. 2561- 2565  
ผู้ช่วยวิจัย  
ห้องปฏิบัติการวิจัยพลาสติกสำหรับวิทยาศาสตร์พื้นผิว  
ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์  
กระทรวงการอุดมศึกษา วิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม

**ประวัติการศึกษา** พ.ศ. 2561  
วิทยาศาสตรบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์) มหาวิทยาลัยบูรพา  
พ.ศ. 2565  
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์) มหาวิทยาลัยบูรพา

**รางวัลหรือทุนการศึกษา** -