

ผลของอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนต่อสมบัติของ
ฟิล์ม (Cr-Al-Nb-Si-V)N ที่เคลือบด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง
THE EFFECT OF N_2 FLOW RATE TO PROPERTY OF
(Cr-Al-Nb-Si-V)N FILM BY SPUTTERING TECHNIQUE

วุฒิชัย แพงงาม^{1*}, ณัฐพงศ์ วงษ์คำเนิน², ธนพจน์ ไชยศิริ³, ทศพร เลิศวนิชผล⁴ และ มติ ห่อประทุม⁴

¹คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนคร กรุงเทพมหานคร 10220

²คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลสุวรรณภูมิ นันทบุรี 11000

³คณะครุศาสตร์อุตสาหกรรมและเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี กรุงเทพมหานคร 10140

⁴ทีมวิจัยเทคโนโลยีเซนเซอร์แสงไฟฟ้าเคมี ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ ปทุมธานี 12120

Wuttichai Phae-ngam^{1*}, Natthapong Wongdamnern², Tanapoj Chaikereee³,
Tossaporn Lertvanithphol⁴ and Mati Horprathum⁴

¹ Faculty of Science and Technology, Phranakhon Rajabhat University, Bangkok, 10220

² Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Suvarnabhumi, Nonthaburi, 11000

³ Faculty of Industrial Education and Technology, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok, 10140

⁴ Opto-Electrochemical Sensing Research Team, National Electronics and Computer Technology Center, Pathum Thani, 12120

*E-mail: wuttichai@pnru.ac.th

Received: 2024-07-18

Revised: 2024-08-06

Accepted: 2024-08-08

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสมบัติทางเคมีและกายภาพฟิล์ม (Cr-Al-Nb-Si-V)N ที่เคลือบด้วยอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนต่างกัน ตั้งแต่ 0-5 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที่มาตรฐาน (Standard cubic centimeters per minute; sccm) ด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง โดยผลของอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนที่ 0 sccm ฟิล์มที่ได้มีลักษณะที่เรียบและมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบอสัณฐาน ต่อมาเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเป็น 1-5 sccm ลักษณะผิวของฟิล์มจะเห็นเกรนได้อย่างชัดเจน โดยมีขนาด 16.6 ± 2.9 ถึง 42.0 ± 5.1 นาโนเมตร ตามลำดับ และมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบโพลีคริสตัลไลน์ที่อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเป็น 5 sccm ซึ่งฟิล์มทั้งหมดมีองค์ประกอบธาตุซึ่งมีธาตุ Cr มากที่สุด ส่วนสมบัติด้านความแข็งและมอดูลัสได้รับผลจากการเปลี่ยนอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนอย่างชัดเจน โดยที่อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนระหว่าง 0-3 sccm ฟิล์มจะมีค่าความแข็งเฉลี่ยอยู่ระหว่าง 10.4 ± 0.8 ถึง 11.8 ± 0.4 จิกะปาสคาล และค่ามอดูลัสเฉลี่ยอยู่ระหว่าง 145.7 ± 13.7 ถึง 157.3 ± 5.8 จิกะปาสคาล ซึ่งต่ำกว่าฟิล์มที่เคลือบโดยใช้อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนที่ 5 sccm ซึ่งมีค่าความแข็งเฉลี่ยที่ 14.7 ± 0.8 จิกะปาสคาล และค่ามอดูลัสเฉลี่ยที่ 181.1 ± 4.2 จิกะปาสคาล อันแสดงให้เห็นว่าเมื่อฟิล์มเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากแบบอสัณฐานเป็นแบบโพลีคริสตัลไลน์ จะทำให้ค่าความแข็งและค่ามอดูลัสเพิ่มขึ้น

คำสำคัญ: ฟิล์มไนไตรด์ ฟิล์มโลหะแก้ว สปัตเตอร์ริง

ABSTRACT

This research aimed to study the chemical and physical properties of (Cr-Al-Nb-Si-V)N films deposited with varying nitrogen gas flow rates ranging from 0 to 5 sccm using the sputtering method. The results indicated that the nitrogen gas flow rate significantly affects the film's morphology and crystal structure. At 0 sccm nitrogen gas flow rate, the film's surface was smooth and the crystal structure exhibited an amorphous. However, when the nitrogen gas flow rate is increased to 1-5 sccm, the film surface shows obvious grains with sizes ranging from 16.6 ± 2.9 to 42.0 ± 5.1 nanometers, respectively. At a nitrogen gas flow rate of 5 sccm, the crystal structure exhibits a polycrystalline. All films showed the element composition with Cr as the predominant element. The hardness and modulus properties are also notably influenced by the change in nitrogen gas flow rates. At nitrogen gas flow rates between 0 and 3 sccm, the films exhibited average hardness values ranging from 10.4 ± 0.8 to 11.8 ± 0.4 GPa and average modulus values ranging from 145.7 ± 13.7 to 157.3 ± 5.8 GPa. These values were lower than those of the films deposited at a nitrogen gas flow rate of 5 sccm, where the average hardness is 14.7 ± 0.8 GPa and the average modulus is 181.1 ± 4.2 GPa. This demonstrated that when the crystal structure of the film was changed from amorphous to polycrystalline, the hardness and modulus values were increased.

Keyword: Nitride film, Metallic glass film, Sputtering

บทนำ

โลหะแก้วเป็นโลหะที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐานเกิดจากกระบวนการหล่อที่มีการลดอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว ทำให้โครงสร้างภายในเนื้อโลหะไม่สามารถจับตัวเป็นผลึกได้ทันซึ่งเป็นโครงสร้างที่คล้ายกับโครงสร้างของแก้วจึงเรียกโลหะชนิดนี้ว่าโลหะแก้ว (Metallic glass) และจากโครงสร้างที่ไม่เป็นผลึกจึงส่งผลต่อสมบัติทางกลของโลหะแก้วให้มีความแตกต่างจากโลหะทั่วไป เช่น จากการจัดเรียงตัวของอะตอมไม่เป็นระเบียบทำให้ไม่มีกลไกการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชัน (Dislocation) ซึ่งแตกต่างจากโลหะทั่วไปที่มีการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชันบนโครงสร้างของอะตอมที่เรียงชิดติดกัน (Close pack plane) โดยการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชันนั้นทำให้เกิดการแปรรูปแบบถาวรหรือการแปรรูปแบบพลาสติก (Plastic deformation) ซึ่งทำให้โลหะปกติเกิดการแปรรูปได้ง่ายกว่าโลหะแก้ว และจากการที่โลหะแก้วไม่มีโครงสร้างแบบผลึกจึงไม่มีระนาบของอะตอมที่เรียงชิดติดกัน (Close pack plane) จึงไม่มีทิศทางในการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชันทำให้เกิดการแปรรูปได้ยากกว่าโลหะปกติทั่วไปทำให้มีความแข็งแรงมากกว่าโลหะทั่วไป (Kowong et al., 2023; Sharma & Zadorozhnyy 1933; Ma et al., 2021; Sharma et al., Yiu et al., 2020) โดยโลหะแก้วต้องขึ้นรูปด้วยอัตราการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว นอกจากนั้นการผสมโลหะแก้วจำเป็นต้องมีการเลือกใช้ธาตุที่ผสมกันหลาย ๆ ธาตุเพื่อให้เกิดเป็นโลหะที่มีโครงสร้างเป็นอสัณฐานเนื่องจากธาตุที่จะนำมาผสมแต่ละชนิดมีสมบัติแตกต่างกัน จึงส่งผลต่อการเกิดเป็นโลหะแก้วที่ต่างกัน โดยมีหลักดังนี้ 1) ส่วนประกอบธาตุในระบบควรมีธาตุมากกว่าสามธาตุ เพื่อเป็นการเพิ่มความยุ่งเหยิงให้กับระบบอันส่งผลให้การเรียงตัวเป็นโครงสร้างผลึกลดลง 2) ความแตกต่างของขนาดอะตอมควรมีอัตราส่วนมากกว่าร้อยละ 12 ในสามองค์ประกอบหลัก 3) ค่าความร้อนระหว่างการรวมกันของธาตุผสมต่าง ๆ ต้องเป็นค่าที่น้อยกว่าศูนย์ เนื่องจากค่าความร้อนที่น้อยกว่าศูนย์ แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนซึ่งทำให้อะตอมมีขนาดต่างกันแต่ก็จะมาทำ

ปฏิกิริยากันแล้วจะยึดกันแน่นในลักษณะที่โครงสร้างยุ่งเหยิง ทำให้เมื่อเกิดการเย็นตัวอะตอมที่จับตัวกันไม่มีโอกาสที่จะย้ายตำแหน่งเพื่อไปจัดโครงสร้างให้เป็นระเบียบ 4) มีส่วนผสมที่ใกล้เคียงกับจุดยูเทคติก (Eutectic point) เนื่องจากจุดยูเทคติกเป็นจุดที่เมื่ออุณหภูมิของระบบลดลงของเหลวจะเปลี่ยนเป็นของแข็งอย่างรวดเร็ว ทำให้อะตอมไม่มีเวลาจัดเรียงตัวให้ได้โครงสร้างที่เป็นระเบียบ ทั้งนี้งานด้านโลหะแก้วได้มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง โดยงานวิจัยของ Wang et al. (2004) ได้สังเคราะห์งานวิจัยด้านโลหะแก้วไว้ถึง 27 ชนิด และโลหะแก้วที่มีจำนวนธาตุประกอบสูงสุด คือ Fe-(Nb, Mo)-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge) ประกอบด้วย 10 ธาตุ

ฟิล์มโลหะแก้วเป็นฟิล์มที่พัฒนาต่อจากฟิล์มโลหะ โดยการใช้สารเคลือบที่ประกอบไปด้วยโลหะหลายชนิดพร้อมกันอย่างน้อย 3 ชนิด ทำให้เกิดเป็นฟิล์มที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบอสัณฐานเพื่อพัฒนาสมบัติบางประการให้มีความสูงขึ้น เช่น ค่าความแข็ง ค่าการนำไฟฟ้า ค่าการนำความร้อน เป็นต้น ทั้งนี้การที่จะพัฒนาสมบัติใดให้เป็นไปได้ตามต้องการนั้นต้องเริ่มจากการเลือกธาตุที่จะนำมาเคลือบฟิล์มอย่างเหมาะสม ยกตัวอย่างงานของ Rajan & Arockiarajan (2021) ทำการศึกษาการใช้ฟิล์มโลหะแก้วในการปลูกถ่ายทางชีวภาพและเครื่องมือผ่าตัด ซึ่งใช้ธาตุ Zr-based Ti-based และ Fe-based ในการสร้างวัสดุและอุปกรณ์ทางการแพทย์พบว่าฟิล์มที่เคลือบฟิล์มโลหะแก้วจะไม่ทำการดึงเนื้อเยื่อขึ้นมาทำให้ลดความเสียหายของเนื้อเยื่อที่ไม่จำเป็นลงได้ (Wang, 2016)

ฟิล์มโลหะไนไตรด์ถูกพัฒนาต่อมาจากฟิล์มโลหะเพื่อเพิ่มสมบัติในการนำไปใช้งานในด้านต่าง ๆ เช่น ความสวยงาม ความแข็ง เป็นต้น ซึ่งมีวิธีการเคลือบได้หลายวิธี แต่วิธีหนึ่งที่เป็นที่นิยมคือสเปตเตอร์ริง (Aissani et al., 2022; Choa, 2022; Li et al., 2021; Nguyen et al., 2023) โดยระหว่างกระบวนการเคลือบจะทำการเติมก๊าซไนโตรเจนเข้าไปเพื่อทำปฏิกิริยาจนเกิดเป็นฟิล์มไนไตรด์ซึ่งจะได้ฟิล์มที่มีความบริสุทธิ์สูงและกระบวนการนี้จะเพิ่มสมบัติด้านการยึดเกาะได้ดี ในต้นทุนต่ำจึงถูกประยุกต์ใช้ในภาคอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลาย เช่น การเคลือบแข็งเพื่อทนการขัดสี เป็นต้น งานวิจัยนี้จะเป็นการประยุกต์ใช้เทคนิคระหว่างฟิล์มโลหะแก้วและฟิล์มโลหะไนไตรด์เพื่อศึกษาและพัฒนาสมบัติของฟิล์ม (Cr-Al-Nb-Si-V)N ที่เคลือบด้วยวิธีสเปตเตอร์ริง

วิธีการ

การวิจัยนี้ใช้ระบบเคลือบฟิล์มบางสุญญากาศเป็นระบบดีซีแมกนีตรอนสเปตเตอร์ริงแบบสองหัวเคลือบที่มีกำลังเคลือบสูงสุด 300 วัตต์ เป้าสารเคลือบเป็นเป้า $\text{Cr}_{0.35}\text{Al}_{0.25}\text{Nb}_{0.12}\text{Si}_{0.08}\text{V}_{0.20}$ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 นิ้ว หนา 1/8 นิ้ว วัสดุรองรับฟิล์มคือ แผ่นซิลิกอน ระบาย (100) ก๊าซอาร์กอน ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 (ก๊าซสเปตเตอร์) และก๊าซไนโตรเจน ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99

การวิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม (Cr-Al-Nb-Si-V)N ได้แก่ โครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) รุ่น D8 Discover, Bruker AXS ค่าความแข็งและมอดุลัสด้วยเครื่อง Nanoindentation mechanical test รุ่น TI-900, Tribo Indenter, Hysitron ลักษณะพื้นผิวและเนื้อฟิล์มด้วยเครื่อง Scanning electron microscope (SEM) รุ่น JSM 660LV, JEOL และอัตราส่วนธาตุด้วยเครื่อง Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) รุ่น SU8030 Hitachi high tech

กระบวนการเคลือบฟิล์มบางเริ่มจาก 1) การเตรียมชิ้นงานเข้าห้องเคลือบโดยนำวัสดุรองรับ (Substrate) หรือชิ้นงานที่ต้องการเคลือบเข้าห้องเคลือบ และวางบนแท่นวางชิ้นงานซึ่งสามารถปรับระยะห่างของวัสดุรองรับให้ห่างจาก

หน้าเป้าสารเคลือบ ($d_{\text{ส}}$) ได้ตามต้องการ 2) การสร้างสภาวะสุญญากาศโดยลดความดันภายในห้องเคลือบให้ได้ความดันพื้น (P_0) เท่ากับ 5×10^{-5} มิลลิบาร์ 3) การทำความสะอาดหน้าเป้าซึ่งขั้นตอนนี้จะเป็นการทำความสะอาดผิวหน้าเป้าสารเคลือบโดยวิธี pre-sputtering ในบรรยากาศก๊าซอาร์กอน ก่อนการเคลือบจริง โดยเลื่อนแผ่นบัง (Shutter) มากั้นระหว่างวัสดุรองรับและเป้าสารเคลือบ เพื่อไม่ให้สารเคลือบที่หลุดออกจากหน้าเป้าขณะทำ pre-sputtering ตกเคลือบลงบนวัสดุรองรับ ใช้เวลา 5 นาที 4) การเคลือบฟิล์มบางในขั้นตอนนี้เป็นเคลือบขึ้นงานตามที่ต้องการภายหลังการทำทำความสะอาดหน้าเป้าโดยการ pre-sputtering แล้ว โดยเริ่มจากการป้อนก๊าซอาร์กอนเข้าสู่ห้องเคลือบ จ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรงให้แก่เป้าสารเคลือบ เพื่อสร้างสารเคลือบจากกระบวนการโกลด์สซาร์จ (แผ่นบังยังปิดอยู่ ปรับค่ากระแสไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการเคลือบตามเงื่อนไขในการทดลอง) เมื่อความต่างศักย์และกระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้เป้าสารเคลือบไม่เปลี่ยนแปลง เริ่มการเคลือบฟิล์มบางโดยเลื่อนแผ่นบังที่เปิดหน้าเป้าสารเคลือบออก เพื่อเริ่มกระบวนการเคลือบฟิล์มบางลงบนวัสดุรองรับ พร้อมบันทึกค่ากระแสไฟฟ้า ค่าศักย์ไฟฟ้าและความดันรวมขณะเคลือบ 5) การนำชิ้นงานออกจากห้องเคลือบโดยหลังเสร็จสิ้นกระบวนการเคลือบฟิล์มตามระยะเวลาที่กำหนด ปิดแหล่งจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรง ปิดการจ่ายก๊าซที่ใช้เคลือบ ปิดวาล์วสุญญากาศสูง แล้วปล่อยอากาศเข้าภาชนะสุญญากาศ เพื่อนำชิ้นงานที่ได้ ออก

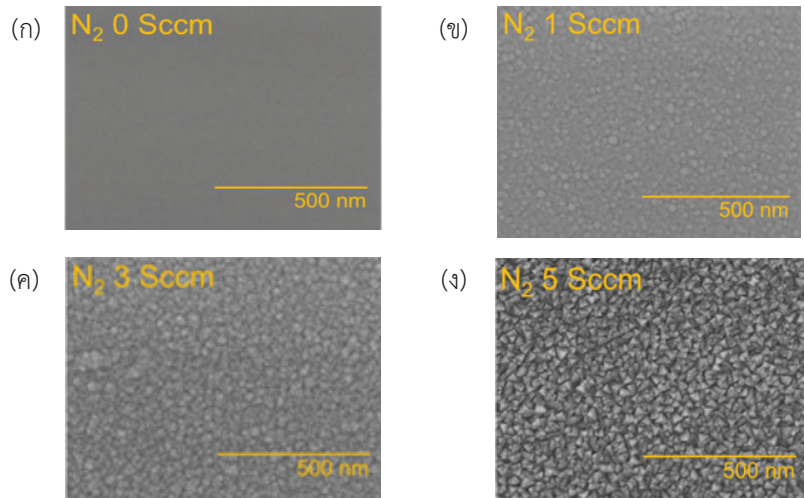
การเตรียมฟิล์มบาง (Cr-Al-Nb-Si-V)N ที่เคลือบด้วยอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนต่างกัน ซึ่งมีรายละเอียดดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบาง (Cr-Al-Nb-Si-V)N ที่เคลือบด้วยอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนต่างกัน

เงื่อนไข	รายละเอียด
เป้าสารเคลือบ	$\text{Cr}_{0.35}\text{Al}_{0.25}\text{Nb}_{0.12}\text{Si}_{0.08}\text{V}_{0.20}$
วัสดุรองรับ	แผ่นซิลิกอน
ความดันพื้น (มิลลิบาร์)	5×10^{-5}
ความดันขณะเคลือบ (มิลลิบาร์)	3×10^{-3}
กระแสไฟฟ้าเป้า $\text{Cr}_{0.35}\text{Al}_{0.25}\text{Nb}_{0.12}\text{Si}_{0.08}\text{V}_{0.20}$ (มิลลิแอมแปร์)	800
ระยะระหว่างเป้าสารเคลือบถึงวัสดุรองรับ (เซนติเมตร)	8
อัตราไหลก๊าซอาร์กอน (sccm)	36
อัตราไหลก๊าซไนโตรเจน (sccm)	0 1 3 และ 5
เวลาเคลือบ (นาที)	60

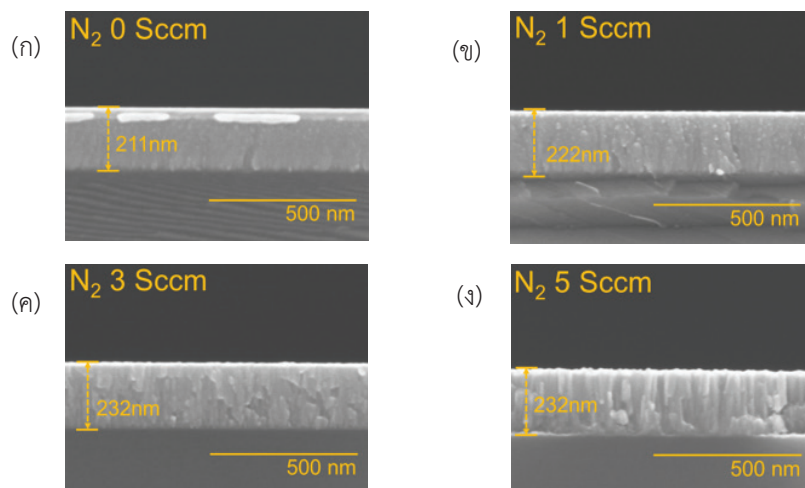
ผลการทดลองและวิจารณ์

ภาพที่ 1 แสดงภาพลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง (Cr-Al-Nb-Si-V)N ที่เคลือบด้วยอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนต่างกัน คือ 0 1 3 และ 5 sccm



ภาพที่ 1 ภาพถ่ายพื้นผิวฟิล์มบาง (Cr-Al-Nb-Si-V)N ที่เคลือบด้วยอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนต่างกันด้วย
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ก) 0 sccm ข) 1 sccm ค) 3 sccm ง) 5 sccm

โดยรวมแล้วนั้นภาพถ่ายกำลังขยายสูงที่ 150,000 เท่า ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงให้เห็นว่าพื้นผิวฟิล์มที่เตรียมบนแผ่นซิลิกอนมีลักษณะการเกิดฟิล์มอย่างสม่ำเสมอ โดยฟิล์มบาง (Cr-Al-Nb-Si-V)N ที่เคลือบโดยไม่มีการเติมก๊าซไนโตรเจนจะมีลักษณะผิวที่ไม่สามารถมองเห็นเกรนของเนื้อฟิล์มได้ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเคลือบภายใต้เงื่อนไขนี้ฟิล์มที่ได้จะมีความเป็นฟิล์มโลหะแก้วโดยสมบูรณ์ (Metallic glass) และเมื่อทำการเติมก๊าซไนโตรเจนที่ 1 และ 3 sccm จะเห็นว่าพื้นผิวของฟิล์มปรากฏเกรนในลักษณะเป็นเม็ดกลม ที่มีขนาดเกรน 16.6 ± 2.9 และ 26.9 ± 1.3 นาโนเมตร ตามลำดับ ต่อมาทำการเคลือบฟิล์มที่ใช้ก๊าซไนโตรเจน 5 sccm พบว่าลักษณะพื้นผิวเป็นเม็ดเหลี่ยม มีขนาดเกรน 42.0 ± 5.1 นาโนเมตร (Zhang et al., 2018)



ภาพที่ 2 ภาพถ่ายภาพตัดขวางฟิล์มบาง (Cr-Al-Nb-Si-V)N ที่เคลือบด้วยอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนต่างกันด้วยกล้องจุลทรรศน์
อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ก) 0 sccm ข) 1 sccm ค) 3 sccm ง) 5 sccm

ภาพที่ 2 แสดงเป็นภาพตัดขวางที่แสดงลักษณะของฟิล์มและความหนาของฟิล์ม (Cr-Al-Nb-Si-V)N ที่เคลือบด้วยอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนต่างกัน คือ 0 1 3 และ 5 sccm โดยที่การเคลือบฟิล์ม Cr-Al-Nb-Si-V ที่ไม่เติมก๊าซไนโตรเจนและฟิล์ม (Cr-Al-Nb-Si-V)N ที่เติมไนโตรเจนที่ 1 sccm พบว่าฟิล์มมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันหรือแสดงความเป็นอสมฐานต่อมาเมื่อเติมไนโตรเจนที่ 3 sccm พบว่าฟิล์มเริ่มแสดงให้เห็นเป็นลักษณะแท่งหรือคอลัมนา (Columnar) แต่ยังไม่ชัดเจนและเมื่อเติมก๊าซไนโตรเจนที่ 5 sccm พบว่าฟิล์มมีลักษณะเป็นคอลัมนาที่ชัดเจน (Li et al., 2017)

ความหนาของฟิล์ม (Cr-Al-Nb-Si-V)N ได้แสดงไว้ในภาพที่ 2 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าความหนาของฟิล์มมีค่าใกล้เคียงกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอัตราการเติมก๊าซไนโตรเจนระหว่าง 0-5 sccm ส่งผลต่อความหนาของฟิล์มไม่มากนักแต่ส่งผลต่อลักษณะของเนื้อฟิล์ม โดยที่การเติมก๊าซไนโตรเจนไม่เกิน 3 sccm ฟิล์มยังคงเป็นอสมฐานและมีความหนาเพิ่มขึ้นจาก 211 นาโนเมตร เป็น 232 นาโนเมตร แต่เมื่อเติมก๊าซไนโตรเจน 5 sccm พบว่าฟิล์มมีลักษณะเป็นแบบลักษณะคอลัมนาเนื่องจากไนโตรเจนเข้าไปจับตัวกับสารเคลือบก่อตัวเป็นผลึกที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (Cubic structure) และมีความหนาคงที่ (Feng et al., 2022)

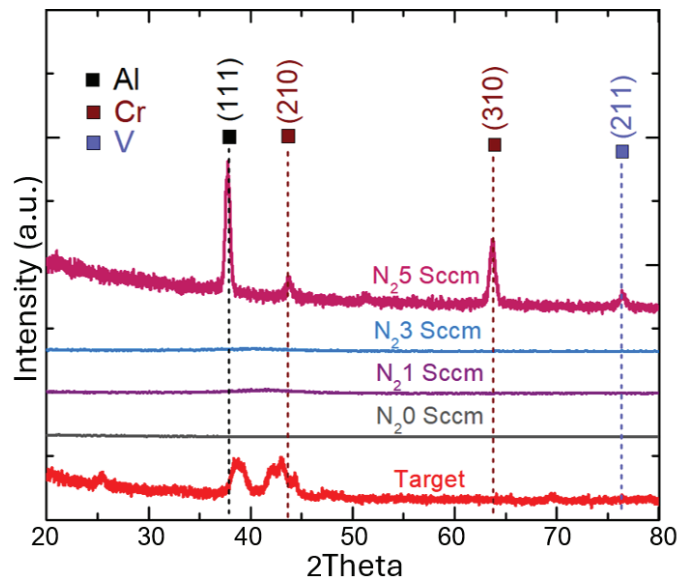
การวิเคราะห์อัตราส่วนธาตุของฟิล์ม (Cr-Al-Nb-Si-V)N ที่เคลือบด้วยอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนต่างกัน คือ 0 1 3 และ 5 sccm โดยเทคนิค EDX ซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 2 ซึ่งแสดงค่าร้อยละประกอบธาตุโดยอะตอม (%Atomic Concentration) พบว่าเมื่อทำการเคลือบฟิล์มอะตอมของ Cr จะลดลงเป็นจำนวนมากเมื่อเทียบกับอะตอมของ Cr ในเป้า $\text{Cr}_{0.35}\text{Al}_{0.25}\text{Nb}_{0.12}\text{Si}_{0.08}\text{V}_{0.20}$ อาจเกิดจากปริมาณที่มีมากเกินไปในการจับตัวเป็นผิวฟิล์มเมื่อเทียบกับธาตุอื่นและพบว่าที่การเคลือบด้วยอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน 5 sccm สามารถสร้างพันธะกับก๊าซไนโตรเจนได้สูงสุด โดยฟิล์มนี้มีร้อยละประกอบธาตุโดยอะตอม (%Atomic Concentration) ของก๊าซไนโตรเจนที่ร้อยละ 36.5 ซึ่งแสดงความเป็นผลึกชัดเจนที่สุดดังแสดงในผล XRD

ตารางที่ 2 อัตราส่วนธาตุของฟิล์มบาง (Cr-Al-Nb-Si-V)N ที่เคลือบด้วยอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนต่างกัน

อัตราการไหลของ N_2 (sccm)	ร้อยละประกอบธาตุโดยอะตอม					
	Cr	Al	Nb	Si	V	N
เป้า $\text{Cr}_{0.35}\text{Al}_{0.25}\text{Nb}_{0.12}\text{Si}_{0.08}\text{V}_{0.20}$	44.4	10.1	0.4	43.5	1.6	-
0	11.4	10.7	2.9	64.4	10.6	-
1	9.9	8.4	2.5	57.6	4.3	17.3
3	6.9	6.1	1.9	53.2	2.8	29.1
5	5.6	5.4	1.3	49.0	2.3	36.5

การศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์ม (Cr-Al-Nb-Si-V)N ที่เคลือบด้วยอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนต่างกัน คือ 0 1 3 และ 5 sccm ด้วยเทคนิค XRD แสดงในภาพที่ 3 ซึ่งผลการทดลองอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน คือ 0 1 และ 3 sccm ฟิล์ม (Cr-Al-Nb-Si-V)N จะมีลักษณะโครงสร้างผลึกเป็นแบบอสมฐานยังไม่สามารถสร้างฟิล์มโลหะไนไตรด์ได้ แต่เมื่อใช้อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนเพิ่มขึ้นเป็น 5 sccm พบว่าฟิล์ม (Cr-Al-Nb-Si-V)N แสดงความเป็นผลึก

แบบโพลิคริสตัลไลน์อันประกอบไปด้วย Al Cr และ V โดยตรงกับ JCPDF หมายเลข 98-000-0062 04-015-0321 และ 04-004-4452 ตามลำดับ ซึ่งทั้งหมดเป็นโครงสร้างผลึกแบบ Cubic โดย Al แสดงระนาบ (111) ที่มุม 2θ ที่ 38.474 องศา Cr แสดงระนาบ (210) ที่มุม 2θ ที่ 44.386 องศา และระนาบ (310) ที่มุม 2θ ที่ 64.577 องศา และ V แสดงระนาบ (211) ที่มุม 2θ ที่ 77.180 องศา (Li et al., 2017)



ภาพที่ 3 กราฟ XRD ของฟิล์มบาง (Cr-Al-Nb-Si-V)N
ที่เคลือบด้วยอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนต่างกัน 0-5 sccm

ตารางที่ 3 ค่าความแข็งและมอดูลัสของฟิล์มบาง (Cr-Al-Nb-Si-V)N ที่เคลือบด้วยอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนต่างกัน

อัตราการไหลของ N_2 (sccm)	ความแข็งเฉลี่ย (จิกะปาสคาล)	มอดูลัสเฉลี่ย (จิกะปาสคาล)
0	10.4±0.8	145.7±13.7
1	11.8±0.4	157.3±5.8
3	11.0±0.6	151.8±4.0
5	14.7±0.8	181.1±4.2

การศึกษาความแข็งและมอดูลัสของฟิล์ม (Cr-Al-Nb-Si-V)N ที่เคลือบด้วยอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนต่างกัน คือ 0 1 3 และ 5 sccm ด้วยเทคนิค XRD และ Nanoindentation mechanical test โดยสามารถหาค่าเฉลี่ยของค่าความแข็งและมอดูลัสของฟิล์มตัวอย่างได้ดังตารางที่ 3 จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าค่าความแข็งได้รับ

ผลกระทบหลักมาจากลักษณะโครงสร้างผลึกของเนื้อฟิล์ม โดยฟิล์มที่มีลักษณะเป็นอสัณฐานจะมีค่าความแข็งต่ำไม่เกิน 12 จิกะปาสคาล ซึ่งเป็นช่วงที่ใช้อัตราการไหลก๊าซไนโตรเจนระหว่าง 0-3 sccm แต่เมื่ออัตราการไหลไนโตรเจนเพิ่มขึ้นเป็น 5 sccm พบว่าฟิล์มมีความแข็งเพิ่มขึ้นมากกว่า 12 จิกะปาสคาล โดยมีค่าความแข็งสูงสุดที่ 14.7 GPa ซึ่งเป็นผลมาจากการที่ฟิล์มนี้มีความเป็นผลึกชัดเจนจากผล XRD ในส่วนของค่ามอดูลัสนั้นก็พบว่าแนวโน้มค่ามอดูลัสจะสูงขึ้นเมื่อทำการเพิ่มอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนที่ 5 sccm จะทำให้ได้ค่ามอดูลัสเพิ่มเป็น 181 GPa จากการที่ฟิล์มแสดงสมบัติความเป็นผลึกนั่นเอง (Lee et al., 2015)

สรุป

จากผลการเคลือบฟิล์ม (Cr-Al-Nb-Si-V)N ที่เคลือบด้วยอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนต่างกัน คือ 0 1 3 และ 5 sccm พบว่าส่งผลต่อลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม ลักษณะเนื้อฟิล์ม โครงสร้างผลึก ความแข็ง และมอดูลัส โดยการเพิ่มอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนทำให้ผิวฟิล์มและเนื้อฟิล์มมีเกรนที่เด่นชัดขึ้นจากผิวเรียบกลายเป็นผิวเม็ดกลม (อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน 0-3 sccm) และเปลี่ยนเป็นเม็ดเหลี่ยมในที่สุด (อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน 5 sccm) ซึ่งการที่ลักษณะของเกรนในเนื้อฟิล์มแสดงความเป็นเกรนที่มีเหลี่ยมชัดเจนนั้นเกิดจากการที่เนื้อฟิล์มเปลี่ยนจากอสัณฐานเป็นโพลีคริสตัลไลน์โดยยืนยันจากผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วย XRD แต่พบว่าฟิล์มที่ทำการเคลือบที่อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนต่างกันทุกตัวอย่าง อะตอมธาตุ Cr ของฟิล์มจะลดลงเป็นจำนวนมากเมื่อเทียบกับอะตอมของ Cr ในเป้า $\text{Cr}_{0.35}\text{Al}_{0.25}\text{Nb}_{0.12}\text{Si}_{0.08}\text{V}_{0.20}$ อาจเกิดจากปริมาณที่มีมากเกินไปในการจับตัวเป็นผิวฟิล์มเมื่อเทียบกับธาตุอื่น และพบว่าทำการเคลือบด้วยอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน 5 sccm สามารถสร้างพันธะกับก๊าซไนโตรเจนได้สูงสุด ส่วนค่าความแข็งและมอดูลัสของฟิล์มสามารถแบ่งได้ชัดเจนคือ เมื่อฟิล์มมีลักษณะโครงสร้างเป็นอสัณฐานจะมีค่าความแข็งและมอดูลัสต่ำกว่าฟิล์มที่มีโครงสร้างเป็นแบบโพลีคริสตัลไลน์ ดังนั้นหากทำการเติมก๊าซไนโตรเจนด้วยอัตราการไหลมากกว่า 5 sccm จะทำให้สมบัติการเป็นโลหะแก้วของ $\text{Cr}_{0.35}\text{Al}_{0.25}\text{Nb}_{0.12}\text{Si}_{0.08}\text{V}_{0.20}$ หายไปโดยสมบูรณ์

จากงานวิจัยนี้ทำให้ทราบว่าเราสามารถศึกษาสมบัติของฟิล์ม (Cr-Al-Nb-Si-V)N ที่เคลือบด้วยอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนได้อันได้แก่ ลักษณะผิวฟิล์ม เนื้อฟิล์ม โครงสร้างผลึก อัตราส่วนธาตุ ความแข็ง และมอดูลัส ซึ่งเห็นความเปลี่ยนแปลงที่มีนัยสำคัญ นอกจากนั้นฟิล์ม (Cr-Al-Nb-Si-V)N ยังมีสมบัติอื่นที่น่าสนใจศึกษา เช่น สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติการนำความร้อน รวมทั้งความคงทนต่อสภาพแวดล้อม เป็นต้น เพื่อนำไปสู่การประยุกต์ใช้งานในอนาคต ดังนั้นงานวิจัยนี้ได้สร้างองค์ความรู้ที่สามารถนำไปพัฒนาต่อยอดได้ สามารถนำไปพัฒนาเป็นหัวข้อวิจัยระดับสูงได้

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยราชภัฏพระนคร ประจำปีงบประมาณ 2565 และความร่วมมือวิเคราะห์ข้อมูลจากศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC)

เอกสารอ้างอิง

- Aissani, L., Alhussein, A., Zia, A.W., Mamba, G., & Rtimi, S. (2022). Magnetron Sputtering of Transition Metal Nitride Thin Films for Environmental Remediation. **Coatings**, **12**, 1746.
- Chao, R., Cai, H., Li, H., & Xue, Y. (2022). Effect of Nitrogen Flow Rate on Microstructure and Optical Properties of Ta₂O₅ Coatings. **Coatings**, **12**, 1745.
- Feng, C., Feng, X., Guan, Z., Song, H., Wang, T., Liao, W., Lu, Y., & Zhang, F. (2022). Nanocrystalline (AlTiVCr)N Multi-Component Nitride Thin Films with Superior Mechanical Performance. **Nanomaterials**, **12**, 2722.
- Kowong, R., Denchitcharoen, S., Lertvanithphol, T., Triamnak, N., Chananonnawathorn, C., Lohwongwatana, B., Chaiprapa, J., Songsiriritthigul, C., Treetong, A., Klamchuen, A., Songsiriritthigul, P., Muthitamongkol, P., Chia, J.Y., Jaruwongrungsee, K., Nuntawong, N., & Horprathum, M. (2023). Structural and mechanical behavior of Zr-W-Ti thin film metallic glasses prepared by multitarget co-magnetron sputtering. **Journal of Alloys and Compounds**, **936**, 168330.
- Lee, J., Tung, H.C., & Duh, J.G. (2015). Enhancement of mechanical and thermal properties in Zr-Cu-Ni-Al-N thin film metallic glass by compositional control of nitrogen. **Materials Letters**, **159**, 369-372.
- Li, C.L., Chung, C.Y., Lou, B.S., Lee, J.W., & Chu, J.P. (2017). Effect of Nitrogen Content on the Corrosion Resistance of Zr-Ni-Al-Si Thin Film Metallic Glass, **International Journal of Electrochemical Science**, **12**(12), 12074-12083.
- Li, Z., Zhang, Y., Wang, Y., Li, J., & Zhao, H. (2021). Effect of Nitrogen Flow Ratio on Degradation Behaviors and Failure of Magnetron Sputter Deposited Tantalum Nitride. **Coatings**, **11**, 1133.
- Ma, X., Sun, K., Li, P., Zhang, N., Wang, Q., & Wang, G. (2021). Enhanced Mechanical Properties of Metallic Glass Thin Films via Modification of Structural Heterogeneity. **Materials**, **14**(4), 999.
- Nguyen, T.A.K., Dang, N.M., Lin, C.-H., Lee, M.-C., Wang, Z.-Y., Tsai, Y.-C., & Lin, M.-T. (2023). Effects of RF Magnetron Sputtering Power on the Mechanical Behavior of Zr-Cu-Based Metallic Glass Thin Films. **Nanomaterials**, **13**, 2677.
- Sharma, A., & Zadorozhnyy, V. (1933). Review of the Recent Development in Metallic Glass and Its Composites. **Metals**, **11**(12), 11121933.
- Rajan, S.T., & Arockiarajan, A. (2021). Thin film metallic glasses for bioimplants and surgical tools: A review, **Journal of Alloys and Compounds**, **876**, 159939.
- Wang, W. H., Dong, C., & Shek, C. H. (2004). Bulk Metallic Glasses. **Materials Science and Engineering**, **44**, 45-89.

- Wang, Y. (2016). **Engineering Si-Compatible Materials Based on Transparent Nitrides and Conductive Oxides (Tncos) for Broadband Active Plasmonics and Metamaterials Applications.** (Doctoral dissertation). Boston University, Boston, MA.
- Yiu, P., Diyatmika, W., Bönninghoff, N., Lu, Y.C., Lai, B.Z., & Chu, J.P. (2020). Thin film metallic glasses: Properties, applications and future. **Journal of Applied Physics**, **127**(3), 030901.
- Zhang, Y., Yan, X.-H., Liao, W.-B., & Zhao, K. (2018). Effects of Nitrogen Content on the Structure and Mechanical Properties of $(\text{Al}_{0.5}\text{CrFeNiTi}_{0.25})\text{N}_x$ High-Entropy Films by Reactive Sputtering. **Entropy**, **20**, 624.