

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

อิทธิพลของกระบวนการรีแอคทีฟแมกเนตรอนสปัตเตอริงที่มีผลต่อสมบัติ  
เชิงโครงสร้าง สมบัติเชิงแสงและสมบัติเชิงกลของฟิล์มบาง  $TiO_xN_y$

INFLUENCE OF REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING PROCESS ON  
STRUCTURAL, OPTICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF  
 $TiO_xN_y$  THIN FILMS



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเทคโนโลยีการบันทึกข้อมูล  
วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ. 2558

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

INFLUENCE OF REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING PROCESS ON  
STRUCTURAL, OPTICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF  
 $TiO_xN_y$  THIN FILMS



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF ENGINEERING IN DATA STORAGE TECHNOLOGY  
COLLEGE OF DATA STORAGE INNOVATION  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
2015

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับ **KMITL-2015-DS-M-001-04** ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**COPYRIGHT 2015**

**COLLEGE OF DATA STORAGE INNOVATION**

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์

อิทธิพลของกระบวนการรีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปตเตอริงที่มีผลต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติเชิงแสง และสมบัติเชิงกลของฟิล์มบาง  $TiO_xN_y$

Thesis Title

INFLUENCE OF REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING PROCESS ON STRUCTURAL, OPTICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF  $TiO_xN_y$  THIN FILMS

นักศึกษา

นายชนกร ชุมทอง

รหัสประจำตัว

55690306

ปริญญา

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา

วิศวกรรมระบบและข้อมูล

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ดร.ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ

หมายเลขวิทยานิพนธ์

KMITL-2015-DS-M-001-04

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ลายมือชื่อ
รองศาสตราจารย์ ดร.วิสุทธิ์	ฐิติรุ่งเรือง
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จิตรา	เกตุแก้ว
ดร.สิริพัฒน์	ประโทนเทพ
ดร.วรวิทย์	มรรคเจริญ
ดร.ราชศักดิ์	ศักดานุภาพ

วัน/เดือน/ปี ที่สอบ 15 มิถุนายน 2558 เวลา 13.00 - 15.00 น.

สถานที่สอบ อาคารเฉลิมพระเกียรติ 55 พรรษา สมเด็จพระเทพรัตนราชสุดาฯ สยามบรมราชกุมารี

วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล รับรองแล้ว

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริเดช บุญแสง)

คณบดี วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล

วันที่ 17 กรกฎาคม พ.ศ. 2558

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	อิทธิพลของกระบวนการ รีแอคทีฟ แมกนีตรอน สปีดเตอริง ที่มีผลต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติเชิงแสง และสมบัติเชิงกลของฟิล์มบาง $TiO_xN_y$
นักศึกษา	นายธนกร ชุมทอง
รหัสประจำตัว	55690306
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมระบบและข้อมูล
พ.ศ.	2558
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ดร.ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ

### บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ได้นำเสนอผลการศึกษาฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรดที่ปลูกโดยเทคนิครีแอคทีฟแมกนีตรอน สปีดเตอริง ฟิล์มตัวอย่างจะถูกเตรียมลงบนแผ่นรองรับที่เป็นกระจกด้วยเงื่อนไขที่แตกต่างกัน เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดโครงสร้างของฟิล์มไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด รวมถึงสมบัติเชิงแสงและสมบัติเชิงกลของฟิล์ม โดยเงื่อนไขที่สำคัญในการศึกษาครั้งนี้ ได้แก่ ปริมาณแก๊สออกซิเจน ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และกระบวนการอบร้อนภายใต้สภาวะบรรยากาศปกติและในสุญญากาศ จากนั้นทำการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) โครงสร้างของพันธะและสัดส่วนปริมาณอะตอมด้วยเทคนิคสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ (XPS) สมบัติการส่งผ่านของแสงและค่าช่องว่างแถบพลังงานด้วยเทคนิค UV-VIS spectroscopy ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าจากเทคนิคการวัดแบบสี่โพรบ (4-point probe) ค่าความแข็งและค่าสภาพยืดหยุ่นด้วยเทคนิคนาโนอินเดนเทนชัน (Nano-indentation) จากผลการศึกษาพบว่า ปริมาณของแก๊สออกซิเจนที่เพิ่มมากขึ้นในกระบวนการปลูกฟิล์มส่งผลต่อการเกิดลักษณะโครงสร้างแบบ amorphous และปริมาณพันธะของ Ti-O-N ภายในฟิล์มลดลง โดยที่ค่าการส่งผ่านของแสงและค่าแถบช่องว่างพลังงานมีค่าสูงขึ้น ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าส่งผลชัดเจนต่อการเกิดลักษณะโครงสร้างผลึกและการจับพันธะของอะตอมภายในฟิล์ม โดยลักษณะโครงสร้างเกิดการเปลี่ยนแปลงจาก amorphous ไปเป็น polycrystalline เมื่อเพิ่มปริมาณความหนาแน่นกระแส การจับพันธะของอะตอมยังคงพบพันธะ Ti-O-N เช่นกัน แต่ส่งผลถึงปริมาณของพันธะ Ti-N ภายในฟิล์มที่สูงขึ้น โดยเมื่อปริมาณพันธะของ Ti-N เพิ่มมากขึ้นจะส่งผลต่อค่าความแข็งและค่าสภาพยืดหยุ่น กระบวนการอบร้อนที่อุณหภูมิ 200°C และ 400°C สามารถช่วยทำให้เกิดโครงสร้างผลึกมากขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถทำให้ค่าการส่งผ่านของแสงและค่าช่องว่างแถบพลังงานมีค่าเพิ่มมากขึ้นอีกด้วย ในงานวิจัยนี้ได้อธิบายการเกิดโครงสร้างไทเทเนียมออกไซด์ในไตรดโดยอาศัยแบบจำลองกระบวนการรีแอคทีฟ แมกนีตรอน สปีดเตอริง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<b>Thesis Title</b>	Influence of Reactive Magnetron Sputtering Process on Structural, Optical and Mechanical Properties of $\text{TiO}_x\text{N}_y$ Thin Films
<b>Student</b>	Mr. Tanakorn Khumtong
<b>Student ID.</b>	55690306
<b>Degree</b>	Master of Engineering
<b>Program</b>	Data Storage Technology
<b>Year</b>	2015
<b>Thesis Advisor</b>	Dr. Rachsak Sakdanuphab

## ABSTRACT

In this thesis, the study of titaniumoxynitride films by reactive magnetron sputtering is presented. Film samples deposited with different conditions, were prepared on glass substrate for determining the factors that affect to the formation of titaniumoxynitride films as well as optical and mechanical properties. The deposition conditions consist of oxygen content, current density and annealing in atmosphere/vacuum. As-deposited films were characterized for their crystal structure, bonding structure and atomic chemical contents by X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), respectively. The optical transmission property and energy band gap were obtained by UV-VIS spectroscopy. The 4-point probe technique was used to measure the resistivity of the films. Hardness and elastic modulus were measured by nano-indentation technique. It was found the oxygen content in the deposition process affects to the formation of amorphous structure and the decreasing of Ti-O-N bonding into the films. However, the optical transmission and energy band gap increase with the oxygen content. The current density obviously affects to the crystal structure and atomic chemical bonding into the films. The films structure changes from amorphous to polycrystalline with the increasing of the current density. The chemical bonding also have the Ti-O-N state, whereas Ti-N state is increased with the current density. The increasing of Ti-N state enhances the hardness and elastic modulus of the as-deposited films. The annealing process at 200 °C and 400 °C can be improve the crystal structure and optical property by increasing the transmission and energy band gap. The formation of titaniumoxynitride films is explained by using a model based on reactive magnetron sputtering process.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จได้เป็นอย่างดี ด้วยความช่วยเหลือ จาก ดร.ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ ซึ่งเป็นอาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์ ที่คอยให้คำแนะนำและคำปรึกษาในการทำงานมาโดยตลอด ข้าพเจ้ารู้สึกซาบซึ้งในความอนุเคราะห์จากท่านอาจารย์และขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง ขอขอบพระคุณคณาจารย์สาขาวิชาวิศวกรรมระบบและข้อมูล วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ และถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดีให้แก่ข้าพเจ้าพร้อมทั้งได้ให้คำปรึกษา คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์ จนทำให้วิทยานิพนธ์นี้ได้บรรลุวัตถุประสงค์ได้ด้วยดี ขอขอบคุณเพื่อน พี่ น้อง ทุกคนที่ให้คำแนะนำและคอยช่วยเหลือในการทำงาน พร้อมมอบกำลังใจให้เสมอมาจนสามารถฟันฝ่าอุปสรรคมาได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ที่ให้การเลี้ยงดูอย่างดีตลอดมา และยังให้การสนับสนุน ทั้งกำลังใจที่เป็นค่าใช้จ่ายในด้านต่างๆ พร้อมกับมอบกำลังใจที่ดี เมื่อยามท้อและเหน็ดเหนื่อย จนทำให้การทำงานสำเร็จไปได้ด้วยดี สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ข้าพเจ้าขอมอบให้กับผู้มีพระคุณทุกท่านซึ่งเป็นที่รักและเคารพยิ่ง

ธนกร ชุมทอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย .....	i
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	ii
กิตติกรรมประกาศ .....	iii
สารบัญ .....	iv
สารบัญตาราง .....	vi
สารบัญรูป .....	vii
บทที่ 1 บทนำ .....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา .....	1
1.2 จุดมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของการศึกษา .....	3
1.3 สมมุติฐานของการศึกษา .....	3
1.4 ทฤษฎีหรือแนวความคิดที่ใช้ในงานวิจัย .....	3
1.5 ขอบเขตของการวิจัย .....	4
1.6 ขั้นตอนการศึกษา .....	4
บทที่ 2 วรรณกรรมและกรอบแนวความคิด .....	5
2.1 เทคนิคสปัตเตอริง (Sputtering Technique) .....	5
2.1.1 กระบวนการเกิดการสปัตเตอริง .....	5
2.1.2 หลักการเบื้องต้นเกี่ยวกับสปัตเตอริง .....	5
2.1.3 การเพิ่มอัตราการผลิตสปัตเตอริง .....	8
2.1.4 ระบบการเคลือบแบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง .....	8
2.1.5 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธี รีแอคทีฟสปัตเตอริง (Reactive sputtering) .....	11
2.2 การเกิดฟิล์มบาง .....	12
2.3 หลักการเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทางของฟิล์มบาง .....	16
2.3.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X - Ray Diffractometer) .....	16
2.3.2 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่อง (UV-VIS Spectrophotometer) .....	19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา IV และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.3.3 การวิเคราะห์แบบตัดขวางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM).....	23
2.3.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม(AFM).....	24
2.3.5 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีโพรบ (Four point probe).....	26
2.3.6 การวิเคราะห์พันธะทางเคมีด้วยเครื่องมือวัดสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray photoelectron Spectroscopy).....	27
2.3.7 การวัดค่าความแข็ง (Hardness) ด้วยเครื่องมือ Nano Indentation.....	29
2.4 วรรณกรรมและกรอบความคิดที่ได้ค้นคว้ามา .....	31
<b>บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....</b>	<b>33</b>
3.1 ขั้นตอนทำความสะอาดแผ่นรองรับ (กระจกสไลด์) .....	33
3.2 การสร้างสภาวะสุญญากาศในภาชนะสุญญากาศ.....	33
3.3 วิธีการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์.....	35
3.4 เงื่อนไขต่าง ๆ ในการปลูกฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์.....	37
3.5 การศึกษาสมบัติของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์.....	39
<b>บทที่ 4 วิธีดำเนินการวิจัย.....</b>	<b>41</b>
4.1 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์.....	41
4.2 การวิเคราะห์ความขรุขระของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์.....	47
4.3 การวิเคราะห์สมบัติเชิงแสงของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์.....	52
4.4 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ .....	55
4.5 การวิเคราะห์เชิงพันธะเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ .....	56
4.6 การวิเคราะห์ความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ .....	58
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ .....</b>	<b>61</b>
เอกสารอ้างอิง.....	66
ภาคผนวก.....	68

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1	ปลุกฟิล์มบางโดยใช้เงื่อนไขการใช้ปริมาณแก๊สออกซิเจนที่แตกต่างกัน.....38
3.2	ปลุกฟิล์มบางโดยใช้เงื่อนไขความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน .....38
3.3	ปลุกฟิล์มบางและนำไปผ่านการอบร้อนที่อุณหภูมิและความดันที่แตกต่างกัน .....39
4.1	แสดงค่าความขรุขระของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ปลูกโดยเงื่อนไขปริมาณแก๊สออกซิเจน 3.6 - 7.2 sccm.....49
4.2	แสดงค่าความขรุขระของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ปลูกโดยเงื่อนไขความหนาแน่นกระแสที่ 10 - 35 mA/cm <sup>2</sup> .....50
4.3	แสดงความขรุขระของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ผ่านการอบร้อนด้วยอุณหภูมิ 200 และ 400 °C ภายใต้สภาวะบรรยากาศปกติและ (a) 200 °C ที่บรรยากาศปกติ , (b) 200 °C ที่สุญญากาศ, (c) 400 °C ที่บรรยากาศปกติ, (d) 400 °C ที่สุญญากาศ และ e) as-grow .....51
4.4	แสดงค่าการส่งผ่านของแสง ของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ปลูกด้วยปริมาณแก๊สออกซิเจนที่แตกต่างกัน 3.6 - 4.2 sccm .....53
4.5	แสดงค่าความขรุขระของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ปลูกโดยเงื่อนไขความหนาแน่นกระแสที่ 10 - 35 mA/cm <sup>2</sup> .....53
4.6	แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ปลูกด้วยปริมาณแก๊สออกซิเจนที่แตกต่างกัน.....55

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ.....	6
2.2 การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก.....	7
2.3 แสดงระบบสปัตเตอร์แบบดีซี ไตโอด.....	7
2.4 การเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก จากรูป (a) , (b) และ (c) เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็ก ส่วนรูป (d) และ (e) เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าร่วมกันในรูปแบบการเคลื่อนที่ที่แตกต่างกัน.....	9
2.5 การจัดสนามแม่เหล็ก และแนวการกักตร้อนของเป้าสารเคลือบ ในระบบพลาสมาแมกนีตรอน สปัตเตอร์.....	11
2.6 ขั้นตอนการเกิดฟิล์ม.....	13
2.7 รูปแบบขณะเกิดการรวมกันของกลุ่มอะตอม.....	13
2.8 Bragg's law.....	17
2.9 รูปแสดงการวัดแบบ GI-XRD.....	18
2.10 หลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์.....	18
2.11 การเกิดรังสีเอ็กซ์.....	18
2.12 สมการ Beer - Lambert law.....	20
2.13 ส่วนประกอบต่าง ๆ ของเครื่อง SEM.....	20
2.14 การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอน.....	22
2.15 กราฟพลังงานโฟตอนและสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสงที่ค่า $\gamma$ ต่าง ๆ.....	23
2.16 แสดงการทำงานของ SEM.....	24
2.17 แสดงองค์ประกอบของหัววัด (Probe).....	25
2.18 แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีเฟร์พอยท์โพรบ.....	27
2.19 แสดงการทำงานของ XPS.....	28
2.20 แสดงส่วนประกอบของเครื่อง Nano-Indentation.....	30
2.21 กราฟจากแรง กด-ปล่อย บนชิ้นงาน.....	30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา VII ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.22 ภาพแสดงรอยกดจากการวัด.....	31
3.1 ไตอะแกรมระบบปั๊มสุญญากาศของระบบเคลือบสปีดเตอริง.....	34
3.2 ไตอะแกรมระบบเคลือบแบบ รีแอกทีฟ –ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง.....	36
4.1 ภาพแสดงGI-XRD spectra ของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซีไนไตรด์ปลูกด้วยสัดส่วนของแก๊สออกซิเจนต่อแก๊สไนโตรเจนที่แตกต่างกัน (a) 3.6, (b) 4.8, (c) 6 and (d) 7.2 sccm.....	42
4.2 ภาพแสดงGI-XRD spectra ของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซีไนไตรด์ที่ปลูกด้วยความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน.....	44
4.3 ภาพแสดงการเคลื่อนตัวของโครงสร้างจากเครื่องมือวิเคราะห์GIXRD Spectra ของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซีไนไตรด์ที่ปลูกด้วยความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน.....	45
4.4 ภาพแสดงGI-XRD spectra ของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซีไนไตรด์ที่ผ่านการอบร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ และสภาพความดันที่แตกต่างกัน.....	47
4.5 ภาพแสดงความขรุขระของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซีไนไตรด์ปลูกด้วยสัดส่วนของแก๊สออกซิเจนต่อแก๊สไนโตรเจนที่แตกต่างกัน (a) 3.6, (b) 4.8, (c) 6 and (d) 7.2 sccmจากเครื่อง AFM...	48
4.6 ภาพแสดงภาคตัดขวางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(Scanning Electron Microscope, SEM)ของฟิล์มไทเทเนียมออกซีไนไตรด์ที่ปลูกด้วยปริมาณสัดส่วนแก๊สออกซิเจน 4.8 sccm.....	48
4.7 ภาพแสดงความขรุขระของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซีไนไตรด์ที่ปลูกด้วยความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน(a) 10, (b) 20, (c) 30 and (d) 35 mA/cm <sup>2</sup> จากเครื่อง AFM.....	50
4.8 ภาพแสดงความขรุขระของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซีไนไตรด์ที่ผ่านการอบร้อนด้วยอุณหภูมิ 200 และ 400 °C ภายใต้สภาวะบรรยากาศปกติและสุญญากาศ (a) 200 °C at Room temperature , (b) 200 at vaccum °C, (c) 400 °C at Room temperature, (d) 400 °C at vaccum และ e) as grow จากเครื่อง AFM.....	51
4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและค่าการส่งผ่านของแสงของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซีไนไตรด์ที่ปลูกโดยสัดส่วนของแก๊สที่แตกต่างกัน.....	52
4.10 กราฟการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซีไนไตรด์ที่ปลูกโดยใช้แก๊สออกซิเจนที่ a) 3.6, b) 4.8 และ c) 7.2 sccm.....	53

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.11 กราฟการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่นำไปอบร้อนที่อุณหภูมิ ภายใต้ความดันบรรยากาศปกติและสุญญากาศ .....	54
4.12 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงของสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ปลูกด้วย ปริมาณแก๊สออกซิเจนต่อไนโตรเจนที่แตกต่างกัน .....	55
4.13 High resolution (a) Ti-2P, (b) O-1s, and (c) N-1s XPS spectra ของฟิล์มบางไทเทเนียม ออกไซด์ในไตรด์ที่ปลูกด้วยปริมาณแก๊สออกซิเจนที่แตกต่างกัน .....	56
4.13 High resolution (a) Ti-2P, (b) O-1s, and (c) N-1s XPS spectra ของฟิล์มบางไทเทเนียม ออกไซด์ในไตรด์ที่ปลูกด้วยความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน .....	57
4.14 กราฟแสดงแรงกดปล่อยบนชิ้นงานตัวอย่าง .....	58
4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งและค่ามอดูลัสของสภาพยืดหยุ่นของฟิล์มบางไท เทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ปลูกด้วยความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน .....	59
4.16 ภาพจำลองการเกิดฟิล์มไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ .....	60



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เทคโนโลยีฟิล์มบางได้มีการวิจัยและพัฒนามาเป็นเวลายาวนาน ในปัจจุบันงานทางด้านฟิล์มบางได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมด้านต่าง ๆ เนื่องจากฟิล์มบางแต่ละชนิดนั้น จะมีสมบัติที่แตกต่างกันออกไป เช่น สมบัติเชิงแสง, สมบัติเชิงกล, สมบัติเชิงไฟฟ้าและสมบัติเชิงเคมี เป็นต้น จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย สำหรับงานวิจัยนี้ได้สนใจฟิล์มบางที่มีสมบัติเชิงแสงและสมบัติเชิงกล สำหรับสมบัติเชิงแสงจะถูกเน้นไปที่ค่าการส่งผ่านแสงและค่าช่องว่างแถบพลังงาน โดยฟิล์มที่มีสมบัติเชิงแสงที่น่าสนใจตามที่กล่าวมานั้นคือฟิล์มประเภทออกไซด์ ซึ่งฟิล์มประเภทนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงาน หรืออุปกรณ์ทางด้านแสง เช่น นำไปใช้เป็นโฟโตอิเล็กทริก เซ็นเซอร์ (Photoelectric Sensor), ใช้ในกระบวนการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar-cell), ใช้เป็นฟิล์มสะท้อนรังสีความร้อน (Anti reflection) หรือ ใช้เป็นฟิล์มทำความสะอาดตัวเอง (Self cleaning) เป็นต้น สำหรับสมบัติเชิงกลงานวิจัยนี้ได้เน้นไปที่ค่าความแข็งและความยืดหยุ่นของฟิล์ม ซึ่งฟิล์มที่มีสมบัตินี้ คือ ฟิล์มประเภทไนไตรด์ ซึ่งเป็นที่รู้จักกันดีในการนำไปใช้ในการเคลือบแข็ง (Hard-Coating) เช่น นำไปเคลือบเพื่อป้องกันความเสียหายที่เกิดขึ้นจากการขีดสี ป้องกันการกัดกร่อนจากกรด เพิ่มอายุการใช้งานของวัสดุ และความคงทนของชิ้นงาน เป็นต้น ในงานวิจัยนี้ จึงได้สนใจที่จะศึกษาการปลูกฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์ ซึ่งนำสมบัติเด่นของทั้งสมบัติเชิงแสงและสมบัติเชิงกล คล้ายกับไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไนไตรด์ โดยฟิล์มตัวอย่างจะถูกปลูกลงบนแผ่นรองรับ (Substrate) กระจกสไลด์ (Glass slide) ด้วยเทคนิค รีแอกทีฟ ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง (Reactive DC Magnetron Sputtering)

งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการวิจัยฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์ และนำไปประยุกต์ใช้ในหลาย ๆ ด้าน เช่น Oksana และคณะ ได้นำฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์ไปประยุกต์กับงานทางด้านรากฟันเทียม เนื่องจากไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์มีความสามารถในการป้องกันการกัดกร่อนได้ดี สามารถเข้ากันได้ดีกับเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิต และมีความแข็งแรง [1] นอกจากนี้ ยังมีงานวิจัยของ P.K. Barhai และคณะได้ศึกษาฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์ที่ปลูกด้วยความหนาแน่นกระแสของพลาสมาที่แตกต่างกัน พวกเขาสามารถที่จะปลูกฟิล์มไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์ ที่มีลักษณะของฟิล์มเป็นสีสวยงามคือ สีทอง, สีน้ำเงิน, สีเขียว และสีชมพู ซึ่งเหมาะสำหรับการนำไปเคลือบเพื่อความสวยงามหรืออุตสาหกรรมเครื่องประดับ เป็นต้น [2] ในงานวิจัยของ Mu-Hsuan และคณะ ได้ทำการศึกษาสมบัติเชิงพันธะเคมีของฟิล์มไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์ที่ปลูกด้วยเทคนิค รีแอกทีฟ แมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยใช้สัปดาห์ของอากาศเป็นรีแอกทีฟแก๊สด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ XPS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์อื่นใดเป็นการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(X-ray photoelectron spectroscopy) พวกเขาได้พบว่าปริมาณออกซิเจนมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของฟิล์ม เช่น ฟิล์มตัวอย่างที่ปลูกด้วยปริมาณออกซิเจนน้อย ๆ จะทำให้ฟิล์มฟอร์มตัวเป็นโครงสร้างที่ใกล้เคียงกับไทเทเนียมไนไตรด์ แต่เมื่อใช้ปริมาณออกซิเจนมากขึ้นจะทำให้พบฟิล์มที่มีโครงสร้างที่ใกล้เคียงกับไทเทเนียมไดออกไซด์ จากผลการวิเคราะห์เชิงพันธะเคมี พวกเขาพบว่าฟิล์มตัวอย่างจะมีพันธะการจับตัวของ Ti-N-O ในฟิล์มที่ใช้ปริมาณออกซิเจนน้อย ๆ และจะค่อย ๆ ลดลงตามปริมาณแก๊สออกซิเจน และจะถูกแทนที่ด้วยพันธะของ Ti-O แทน ดังนั้นการใช้ปริมาณออกซิเจนจึงเป็นสิ่งที่มีความสำคัญต่อการฟอร์มตัวของฟิล์มรวมถึงสมบัติที่ได้จากการปลูกอีกด้วย

สำหรับการปลูกฟิล์มบางสามารถทำได้หลายวิธี โดยจะแบ่งออกเป็นสองวิธีใหญ่ ๆ สำหรับวิธีแรก คือ กระบวนการเคลือบโดยไอเชิงเคมี (Chemical Vapor Deposition : CVD) ซึ่งอาศัยการแตกตัวของสารเคมีในสภาพแก๊สและเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นสารใหม่เคลือบบนผิววัสดุ เช่น การปลูกฟิล์มบางด้วยไอสารเคมี ในสภาวะความดันต่ำ (Low Pressure Chemical Vapor Deposition : LPCVD) เป็นเทคนิคปลูกฟิล์มที่มีความบริสุทธิ์สูง มีความเครียดเกิดกับชิ้นงานน้อย สามารถปลูกบนผิวที่มีลักษณะสูงต่ำได้ และมีความหนาสม่ำเสมอผลเนื่องจากอัตราการปลูกฟิล์มที่ต่ำประมาณ 10-100 อังสตรอม ต่อนาที ที่ความดันประมาณ 150-200 mbar ซึ่งปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นภายในท่อควอทซ์ (Quartz Tube) เป็นต้น

ส่วนวิธีที่สอง คือ กระบวนการเคลือบโดยไอเชิงฟิสิกส์ (Physical Vapor Deposition : PVD) ซึ่งอาศัยการทำให้อะตอมสารเคลือบหลุดออกจากผิวสารเคลือบด้วยความร้อนหรือการถ่ายเทโมเมนตัมแล้วพุ่งกระจายเข้าจับและยึดติดกับผิววัสดุรองรับ เช่น การเคลือบแบบระเหย (Thermal Evaporator) โดยระเหยวัสดุของแข็งที่ต้องการลงบนฐานรอง ซึ่งต้องอยู่ภายในระบบสุญญากาศ, ระบบระเหยสารด้วยลำอิเล็กตรอนในสุญญากาศ (Electron-Beam Evaporation System) โดยใช้ลำอิเล็กตรอนพลังงานสูง (kV) กระทบ (Bombard) วัสดุที่ต้องการ เช่น โลหะ อัลลอยด์ หรือ เซรามิก และการเคลือบแบบสปัตเตอร์ริง (Magnetron-Sputtering) โดยสร้างการดีสชาร์จ (Discharge) ของประจุแก๊สเฉื่อยเช่น อาร์กอน ทำให้เกิดแสงพลาสมา (Plasma) แก๊สแตกตัวเป็นไอออน (Ionized) ไปทำให้อะตอมของเป้า (Target) นั้นหลุดออกมา (Sputtering) ลงบนแผ่นรองรับ (Substrate) หรือสามารถทำปฏิกิริยากับแก๊สอื่น ๆ เช่น ออกซิเจน (Oxygen) หรือ ไนโตรเจน (Nitrogen) กับ อาร์กอน (Argon) โดยเทคนิค รีแอคทีฟ สปัตเตอร์ริง (Reactive sputtering) เป็นต้น

สำหรับงานวิจัยนี้ได้ทำการปลูกฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ ด้วยเทคนิค รีแอคทีฟ แมกเนตรอน สปัตเตอร์ริง (Reactive Magnetron Sputtering) โดยใช้เป้าไทเทเนียม (99.995%) แก๊สออกซิเจนและไนโตรเจน จะถูกใช้เป็นแก๊สปฏิกิริยา หลังจากนั้นจึงนำฟิล์มตัวอย่างจากการปลูกไปวิเคราะห์เพื่อศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์เช่น สมบัติเชิงโครงสร้าง, สมบัติเชิงแสง, สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติเชิงกล ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์มาตรฐานต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 1.2 จุดมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษากระบวนการปลูกฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรด์ โดยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอน สปีดเตอริง

1.2.2 เพื่อศึกษาผลกระทบที่เกิดจากเงื่อนไขที่ต่าง เช่น ปริมาณแก๊สออกซิเจน, ความหนาแน่นกระแส และกระบวนการอบร้อน (Annealing) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในกระบวนการปลูกฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรด์

1.2.3 สามารถวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้าง, พื้นผิว, สมบัติทางแสง, สมบัติทางไฟฟ้า, พันธะทางเคมี และสมบัติเชิงกล ของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรด์ด้วยเครื่องมือต่าง ๆ ได้

1.2.4 สามารถสรุปผลของการวิเคราะห์ฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรด์ได้

## 1.3 สมมุติฐานของงานวิจัย

1.3.1 การปลูกฟิล์มด้วยเงื่อนไขที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติทางแสง สมบัติทางไฟฟ้า พันธะทางเคมี สมบัติเชิงกลของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรด์

1.3.2 เราสามารถหาเงื่อนไขที่เหมาะสมของการปลูกฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรด์ที่มีสมบัติต่าง ๆ และนำไปประยุกต์ใช้ได้

## 1.4 ทฤษฎีหรือแนวความคิดที่ใช้ในงานวิจัย

เทคโนโลยีฟิล์มบางยังคงเป็นสิ่งที่ได้รับความสนใจในปัจจุบัน ในการนำไปประยุกต์ใช้กับงานทางด้านต่าง ๆ หรือใช้ในงานทางด้านอุตสาหกรรมและอื่น ๆ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะทำการปลูกฟิล์มด้วยเงื่อนไขที่แตกต่างกัน (สัดส่วนของแก๊ส, ความหนาแน่นกระแส, การผ่านกระบวนการอบร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ) เพื่อศึกษาเงื่อนไขในการปลูกฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรด์ เพื่อศึกษาสมบัติต่าง ๆ และเพื่อดูความเหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้งาน ซึ่งฟิล์มตัวอย่างจะถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ ดังนี้

- วิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วยเครื่องมือวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction: XRD)
- วิเคราะห์เชิงความหนาด้วยเครื่องมือ (Scanning Electron Microscopy: SEM)
- วิเคราะห์เชิงพื้นผิวด้วยเครื่องมือ (Atomic Force Microscopy: AFM)
- วิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบและพันธะทางเคมีของสารในฟิล์มบาง  $TiO_xN_y$  ด้วยเครื่อง (X-Ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)
- วิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยวิธีการวัดการทะลุผ่านของแสงด้วยเครื่อง (Ultraviolet Visible Spectroscopy: UV-VIS Spectroscopy)
- วัดสภาพนำไฟฟ้า (resistivity) ของฟิล์มตัวอย่างที่ได้จากเครื่องมือวัด 4 Point – Probe

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ การเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตเป็นการผิดกฎหมาย  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- วัดค่าความแข็งของฟิล์มตัวอย่างด้วยเครื่องมือวัดนาโนอินเดนเทชัน (Nano-Indentation)

## 1.5 ขอบเขตของการวิจัย

1.5.1 ปลุกฟิล์มไทเทเนียมออกซิไดรต์ด้วยเทคนิค รีแอคทีฟ-ดีซี-แมกนีตรอนสปัตเตอริง ด้วยเงื่อนไขปริมาณแก๊สออกซิเจนที่แตกต่างกัน, ค่าความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน และกระบวนการอบร้อนที่อุณหภูมิและความดันแตกต่างกัน

1.5.2 วิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของฟิล์มด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ ได้

1.5.3 สรุปผลการวิเคราะห์ฟิล์มตัวอย่างได้

## 1.6 ขั้นตอนของการศึกษา

1.6.1 เตรียมแผ่นรองรับ (Substrate) ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้กระจกสไลด์ (Glass slide) เป็นแผ่นรองรับ

1.6.2 ปลุกฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรต์ด้วยเงื่อนไข ปริมาณแก๊สออกซิเจนที่แตกต่างกัน, ค่าความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน และการอบร้อนที่อุณหภูมิและความดันแตกต่างกัน

1.6.5 นำฟิล์มที่ปลุกด้วยเงื่อนไขต่างๆ มาวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติทางแสง สมบัติทางไฟฟ้า พันธะทางเคมี และสมบัติเชิงกลของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรต์ ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ

1.6.6 วิเคราะห์และสรุปผลการวิจัย

## บทที่ 2

### วรรณกรรมและกรอบแนวความคิด

#### 2.1 เทคนิคสปีดเตอริง (Sputtering Technique)

##### 2.1.1 กระบวนการเกิดสปีดเตอริง

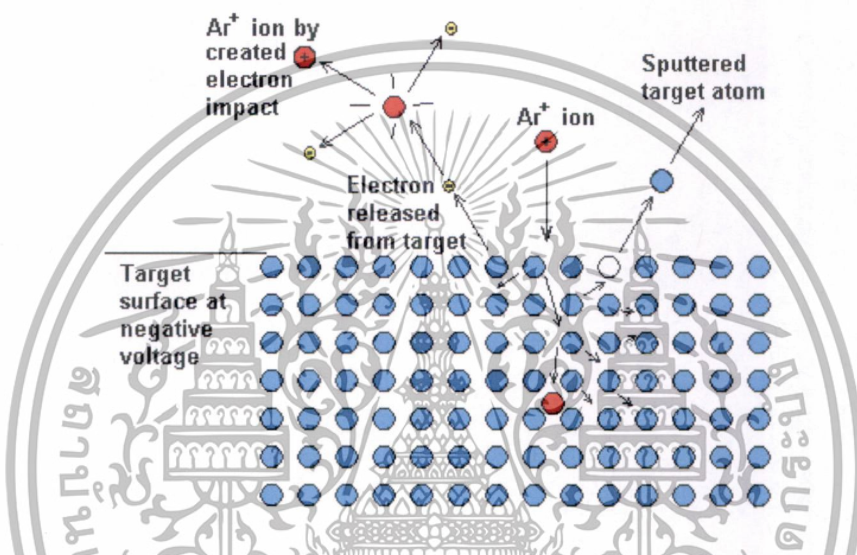
กระบวนการเกิดสปีดเตอริง คือ การที่อะตอมผิวหน้าของวัสดุถูกทำให้หลุดออกมาด้วยการชนของอนุภาคพลังงานสูง โดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงาน และโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกันกับอะตอมที่ผิววัสดุดังกล่าวนี้ อนุภาคที่วิ่งเข้าชนอาจเป็นกลางทางไฟฟ้า หรือมีประจุก็ได้ ดังนั้น สิ่งที่เป็นจำเป็นในกระบวนการเกิดสปีดเตอริง ได้แก่ สารเคลือบเป็นเป้า (Target) เพื่อให้อนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนจนมีการปลดปล่อยอะตอมของสารเคลือบลงบนแผ่นรองรับ โดยปกติ อนุภาคพลังงานสูงนี้อาจเป็นกลางทางไฟฟ้า เช่น นิวตรอนหรืออะตอมของธาตุต่าง ๆ แต่การทำให้อนุภาคที่เป็นกลางมีพลังงานสูงเกิน 10 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) เพื่อใช้ในกระบวนการสปีดเตอริงนั้น ทำได้ค่อนข้างยาก วิธีการหนึ่งที่ยอมรับทั่วไป คือ การเร่งอนุภาคประจุภายใต้สนามไฟฟ้า ซึ่งสามารถควบคุมระดับพลังงานของไอออนได้ตามต้องการ อิเล็กตรอนเป็นอนุภาคประจุชนิดหนึ่ง ที่ง่ายต่อการผลิตและเร่งให้มีพลังงานสูงภายใต้สนามไฟฟ้าได้ แต่อิเล็กตรอนมีมวลน้อยกว่าอะตอมของสารเคลือบมาก จึงทำให้การถ่ายโอนพลังงานและโมเมนตัม ต่ออะตอมสารเคลือบเป็นไปอย่างไม่มีประสิทธิภาพ และไม่สามารถทำให้กระบวนการสปีดเตอริงเกิดขึ้นได้ตามทฤษฎีทางฟิสิกส์ นั่นคือ การชนระหว่างสองอนุภาคที่ทำให้การส่งถ่ายพลังงานและโมเมนตัมดีที่สุด เมื่อมวลของอนุภาคทั้งสองมีค่าเท่ากัน ดังนั้นเราจึงเลือกการเร่งไอออนของแก๊สในสนามไฟฟ้าเป็นอนุภาควิ่งชนเป้าสารเคลือบ ซึ่งให้อัตราการปลดปล่อยเป้าสารเคลือบสูงเพียงพอกับความต้องการ สำหรับแก๊สที่นิยมใช้ในการสปีดเตอริงอย่างต่อเนื่องคือ แก๊สเฉื่อย เนื่องจากแก๊สเฉื่อยนั้นให้ค่า Yield สูง และไม่ทำปฏิกิริยากับสารเคลือบ โดยทั่วไปนิยมใช้แก๊สอาร์กอน เนื่องจากมีราคาถูกกว่าแก๊สเฉื่อยชนิดอื่น ๆ

##### 2.1.2 หลักการเบื้องต้นเกี่ยวกับสปีดเตอริง

อันตรกิริยาระหว่างไอออน และผิวเป้าสารเคลือบเมื่อไอออนพลังงานสูงวิ่งชนผิวหน้าวัสดุจะเกิดปรากฏการณ์ต่างๆ ดังนี้ การสะท้อนที่ผิวหน้าของไอออน (Reflected ions and neutrals) ไอออนอาจจะสะท้อนกลับจากผิวหน้าซึ่งส่วนใหญ่จะสะท้อนออกมาในรูปของอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้า อันเกิดจากการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ผิวเป้าสารเคลือบ และเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สอง (Secondary electron emission) จากการชนของไอออนอาจทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองจากเป้าสารเคลือบถ้าไอออนนั้นมีพลังงานสูงพอ จากนั้นจะเกิดการฝังตัวของไอออน (Ion implantation) โดยไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบนั้นไอออนอาจฝังตัวลงในสารเคลือบ ซึ่งความลึกของการฝังตัวจะแปรผันโดยตรงกับพลังงานไอออน ซึ่งมีค่าประมาณ 10 อังสตรอม/อิเล็กตรอนเป็นอิเล็กตรอนที่ส่งผ่านวัสดุสำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เข้าไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พลังงานไอออน 1 keV สำหรับไอออนของแก๊สอาร์กอนที่ฝังตัวในแผ่นทองแดง การเปลี่ยนโครงสร้างของผิวสารเคลือบ การชนของไอออนบนผิวสารเคลือบทำให้เกิดการเรียงตัวของอะตอมที่ผิวสารเคลือบใหม่และเกิดความบกพร่องของโครงสร้างผลึก (Lattice defect) เราเรียกการจัดตัวใหม่ของโครงสร้างผิวนี้นี้ว่า Altered surface layers

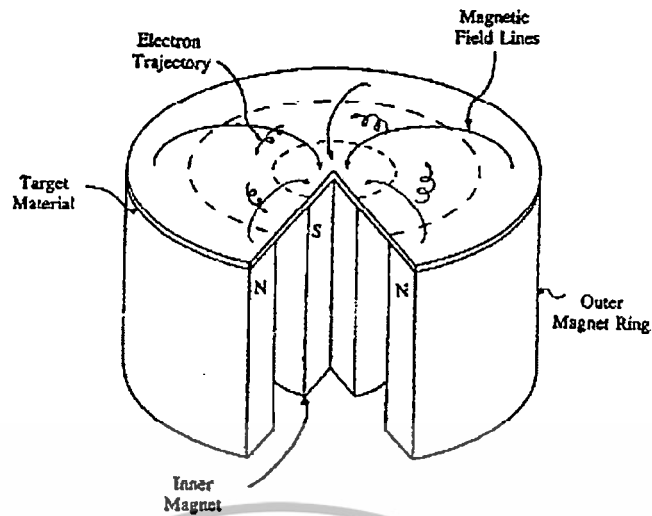
การสปีดเตอร์ การชนของไอออนอาจทำให้เกิดกระบวนการชนแบบต่อเนื่อง ระหว่างอะตอมของเป้า อันทำให้เกิดการปลดปล่อยอะตอมจากเป้าสารเคลือบ ซึ่งเรียกว่า กระบวนการสปีดเตอร์ริง (รูปที่ 2.1)



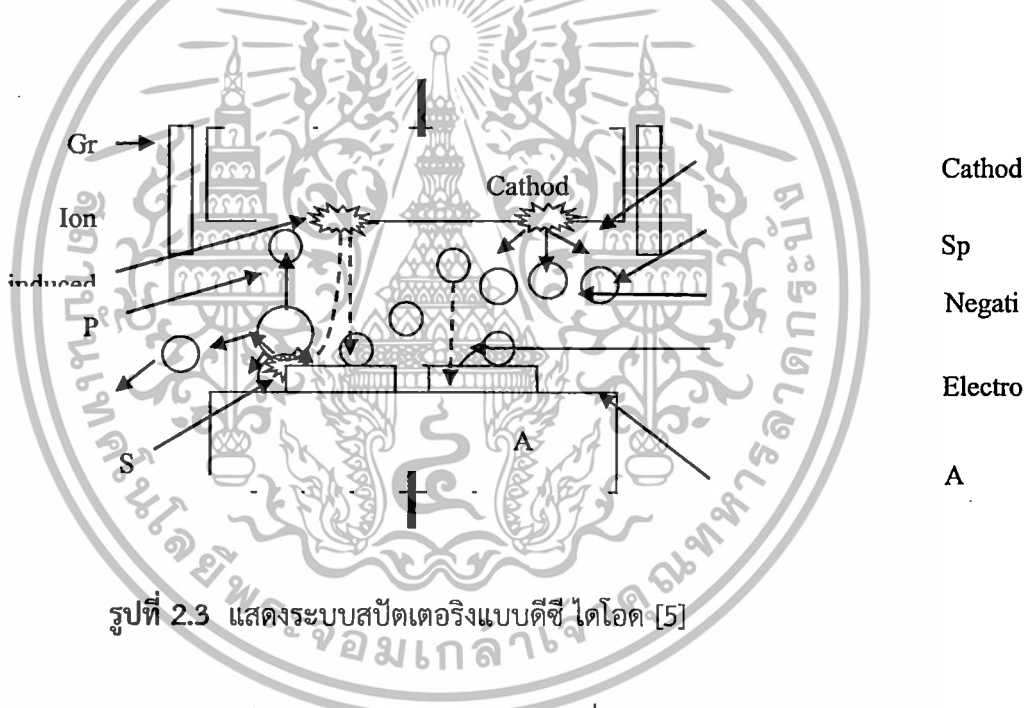
รูปที่ 2.1 อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ [3]

ในการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ตรงนั้น จะอาศัยการสปีดเตอร์ริงดังกล่าวข้างต้น โดยมีเป้าสารเคลือบเป็นไทเทเนียมบริสุทธิ์ 99.995% และแก๊สที่ใช้ในระบบคือแก๊สอาร์กอน โดยที่ไอออนของแก๊สเฉื่อยอาร์กอน จะมีหน้าที่ทำให้การสปีดเตอร์ริงเกิดขึ้น โดยหากเราจ่ายสนามแม่เหล็กให้มีทิศทางขนานกับผิวหน้าของเป้าสารเคลือบและมีทิศทางตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าจะช่วยกักทางเดินของอิเล็กตรอนให้อยู่บนผิวหน้าของเป้า อำนาจของสนามแม่เหล็กทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นแนวโค้ง (ดังรูปที่ 2.2) ทำให้การไอออไนซ์ที่เกิดจากการชนระหว่างอิเล็กตรอนกับแก๊สเฉื่อยมีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้ สนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้ายังทำให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเป็นลักษณะชนผิวเป้าสารเคลือบซ้ำ ๆ ต่อเนื่องกันไป ทำให้เกิด Secondary electron ในปริมาณที่มากขึ้น พบว่าการเพิ่มสนามแม่เหล็กด้วยความเข้มสนามเพียง 500 เกาส์ ทำให้ไอออนในระบบเพิ่มขึ้น ผลคือระบบมีอัตราการเคลือบสูงกว่าเดิม 10 เท่า ในขณะที่สภาวะดิสชาร์จเกิดได้ที่ความดันต่ำประมาณ  $10^{-3}$  ถึง  $10^{-2}$  mbar อันมีผลทำให้ฟิล์มมีความบริสุทธิ์สูงขึ้น มีปริมาณแก๊สเฉื่อยแทรกตัวในฟิล์มน้อยลง ในการเพิ่มสนามแม่เหล็กให้กับระบบการเคลือบแบบนี้เรียกว่า Magnetron Sputtering

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก [4]



รูปที่ 2.3 แสดงระบบสปัตเตอร์แบบดีซี ไดโอด [5]

รูปที่ 2.3 แสดงระบบ ดีซี ไดโอด สปัตเตอร์ แบบง่าย ซึ่งประกอบด้วย แคโทด แอโนด และแก๊สเฉื่อย โดยที่ Cathode คือตำแหน่งที่ติดตั้ง เป้าสารเคลือบ และ Anode คือตำแหน่งที่วางแผ่นรองรับสารเคลือบ โดยปกติระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบและแผ่นรองรับสารเคลือบจะห่างประมาณ 5 เซนติเมตร เพื่อให้การสูญเสียอะตอมสารเคลือบแก่ด้านข้างหรือผนังภาชนะสุญญากาศน้อย เพราะระยะ Dark space จะมีค่าอยู่ประมาณ 1-4 เซนติเมตร เพื่อให้ตำแหน่งของ Anode อยู่ในบริเวณการเกิด Negative glow การสปัตเตอร์จะทำงานในช่วง Abnormal glow discharge การเกิดกระบวนการ Glow Discharge จะเกิดที่ความดันแก๊สค่าหนึ่ง จากขบวนการ Ionization จะรักษาสภาพ Glow Discharge ไว้ตราบใดที่ระยะ Dark Space ไม่มากกว่าระยะระหว่าง Cathode และ Anode เมื่อความดันแก๊สลดลง หรือแรงดันไฟฟ้าระหว่าง Electrode เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มีค่าสูงขึ้นระยะปลอดการชนของอิเล็กตรอนจะสูงขึ้น ทำให้ระยะ Dark Space ขยายตัวออก และแหล่งผลิตไอออนในระบบมีปริมาตรลดลง กระแสน้อยลงส่งผลให้อะตอมที่ถูกสปีดเตอร์มีปริมาตรลดลงตามปริมาณไอออนและกระแสไฟฟ้าในระบบ ที่ความดันแก๊สต่ำกว่า  $10^{-2}$  mbar ระยะ Dark Space ยาวกว่าระยะระหว่าง Electrode กระแสไฟฟ้าลดลงเข้าใกล้ศูนย์ ขบวนการผลิตไอออนสิ้นสุดและไม่มีอะตอมหลุดออกจากเป้าสารเคลือบ เนื่องจากการสปีดเตอร์

### 2.1.3 การเพิ่มอัตราการเกิดสปีดเตอร์

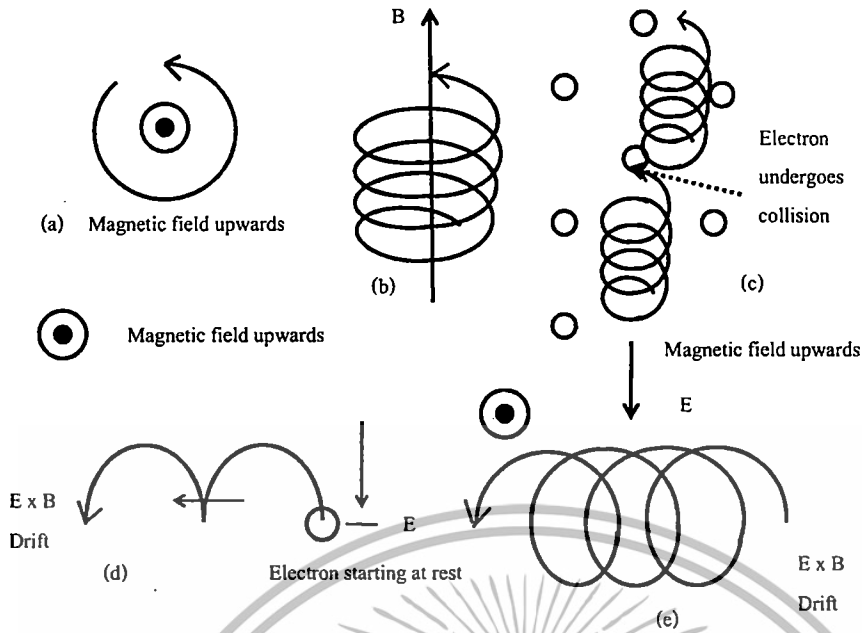
อัตราการเกิดสปีดเตอร์ขึ้นกับผลคูณระหว่าง Yield และปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบ การเพิ่มปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบใน ดีซี ไดโอด สปีดเตอร์ สามารถทำได้เพียงการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทดและความดันแก๊สซึ่งมีข้อจำกัดสูงสุดที่ความหนาแน่นกระแสประมาณ  $1 \text{ mA/cm}^2$  และความดันแก๊สประมาณ 100 mbar เราพบว่าในไดโอด มีสปีดเตอร์อะตอมของแก๊สน้อยกว่า 1 เปอร์เซ็นต์ ที่เกิดไอออนไนซ์ และความดันแก๊สที่สูงมีผลทำให้ปริมาณแก๊สที่แทรกตัวในฟิล์มเคลือบมีค่าสูง ดังนั้นจึงมีการพัฒนาระบบสปีดเตอร์เพื่อให้สามารถเคลือบฟิล์มได้ที่มีความดันต่ำและให้อัตราการสปีดเตอร์สูง

### 2.1.4 ระบบการเคลือบแบบดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอร์

ระบบการเคลือบแบบ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอร์ นี้มีการนำสนามแม่เหล็กเข้ามาประยุกต์ใช้ในการเพิ่มอัตราการเกิดสปีดเตอร์ ที่ขึ้นอยู่กับผลคูณระหว่างค่า Yield และปริมาณไอออนขณะวิ่งชนเป้าสารเคลือบ ดังนั้นการเพิ่มอัตราการเกิดสปีดเตอร์นอกจากจะทำได้โดยการเพิ่มค่า Yield แล้ว ยังทำได้โดยการเพิ่มปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบ ซึ่งแตกต่างจากระบบ ดีซี-สปีดเตอร์ ปกติที่ทำได้เพียงการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทด หรือเพิ่มความดันขณะเคลือบฟิล์ม ซึ่งมีขีดจำกัดสูงสุดที่ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าประมาณ  $1 \text{ mA/cm}^2$  และความดันประมาณ  $1.33 \times 10^{-5}$  mbar นอกจากนี้ยังพบว่าในระบบ ดีซี-สปีดเตอร์ ทัวไปอะตอมของแก๊สที่เกิดการแตกตัวของไอออนมีค่าน้อยกว่า 1% และยังมีข้อเสียที่ว่าเมื่อความดันสูงขึ้น จะทำให้ปริมาณแก๊สแทรกตัวเข้าไปในเนื้อฟิล์มเพิ่มขึ้น จึงมีการพัฒนาระบบ ดีซี-แมกนีตรอน-สปีดเตอร์ จากการใช้นสนามแม่เหล็กช่วยกำหนดทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน โดยกำหนดให้สนามแม่เหล็กมีทิศขนานกับผิวหน้าของเป้าสารเคลือบ และมีทิศตั้งฉากกับสนามไฟฟ้า เพื่อเพิ่มระยะทางในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนมากขึ้นจากอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้ง แสดงดังรูปที่ 2.2 ส่งผลให้เกิดการแตกตัวของไอออน เนื่องจากการชนระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมของแก๊สเฉื่อยมากขึ้น ทำให้อัตราการสปีดเตอร์สูงขึ้นอีกด้วย

จากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก พบว่าหากอิเล็กตรอนมีทิศทางการเคลื่อนที่ ตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก อิทธิพลของสนามแม่เหล็กส่งผลให้อนุภาคประจุนั้น เคลื่อนที่ในแนววงกลม (แสดงดังรูปที่ 2.4)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 การเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก จากรูป (a) (b) และ (c) เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็ก ส่วนรูป (d) และ (e) เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้ารวมกันในรูปแบบการเคลื่อนที่ที่แตกต่างกัน [6]

สามารถคำนวณรัศมีการเคลื่อนที่ (หน่วย เซนติเมตร) ในแนววงกลมของอนุภาคประจุได้จากสมการ

$$r = \frac{3.37 \left( w^2 \right)}{B} \tag{2.1}$$

เมื่อ W คือ พลังงานของอิเล็กตรอนในหน่วย อิเล็กตรอนโวลต์ (eV)  
 B คือ ความเข้มของสนามแม่เหล็กในหน่วยเกาส์ (Gauss)

ซึ่งหมุนด้วยความถี่ไซโคลตรอน  $\nu = 2.8 \times 10^6$  เฮิร์ต (Hz) ที่ความเข้มสนามแม่เหล็ก 1 เกาส์ หากพลังงานเฉลี่ยของอิเล็กตรอนในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กมีค่าเท่ากับ 10 อิเล็กตรอนโวลต์ และความเข้มของสนามแม่เหล็กมีค่าเท่ากับ 100 เกาส์ รัศมีการหมุนมีค่าเท่ากับ 0.1 เซนติเมตร หมุนด้วยความถี่  $2.8 \times 10^8$  เฮิร์ต แสดงการเคลื่อนที่ดังรูปที่ 2.4 (b) พบว่าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นเกลียวด้วยความเร็วขนานกับทิศของสนามแม่เหล็ก ซึ่งมีเส้นแรงคงที่ค่าหนึ่ง ระหว่างการเคลื่อนที่อิเล็กตรอนจะชนกับอะตอมของแก๊ส แสดงดังรูปที่ 2.4 (c) จึงส่งผลให้เกิดการแตกตัวของแก๊สมากยิ่งขึ้น นอกจากนี้ถ้าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ภายใต้สนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าซึ่งมีทิศทางตั้งฉากซึ่งกันและกัน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

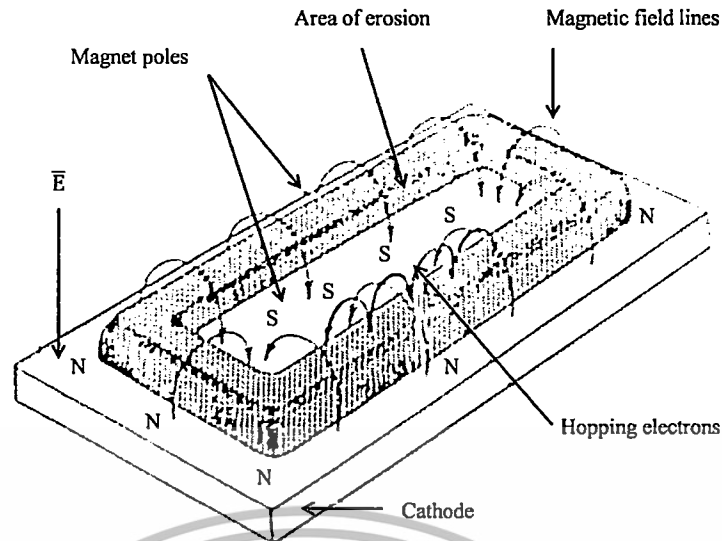
และกัน อำนาจของสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าส่งผลให้อิเล็กตรอนมีโอกาสเคลื่อนที่ในแนวโค้งและแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า หรือที่เรียกว่า การเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อน (Drift motion) แสดงดังรูปที่ 2.4 (d) และ (e) สามารถคำนวณความเร็วในการเคลื่อนที่ (หน่วย cm/s) ได้จากสมการที่ 2.1

$$v_E = \frac{10^8 E}{B} \quad (2.2)$$

โดยที่ E คือ สนามไฟฟ้าหน่วยเป็น โวลต์ต่อเซนติเมตร (V/cm)  
B คือ ความเข้มของสนามแม่เหล็กหน่วยเป็น เกาส์ (G)

กรณีสนามไฟฟ้าบริเวณ Dark space มีค่าประมาณ 1,000 โวลต์ต่อเซนติเมตร และค่าความเข้มของสนามแม่เหล็ก 100 เกาส์ จะให้ค่าความเร็วลอยเลื่อน (Drift velocity) เท่ากับ  $10^7$  เมตรต่อวินาที ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างสูง กรณีพลังงานเริ่มต้นของอิเล็กตรอนมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับพลังงานที่ได้รับจากสนามไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะเป็นรูปแบบไซคลอยด์ (Cycloid) แสดงดังรูปที่ 2.4 (d) ถ้าอิเล็กตรอนมีพลังงานเริ่มต้นสูงกว่าพลังงานที่ได้รับจากสนามไฟฟ้า การเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อนจะอยู่ในแนววงกลมซ้อนกัน แสดงดังรูปที่ 2.4 (e) พฤติกรรมที่ปรากฏต่ออิเล็กตรอนนี้จะเด่นชัดมาก ถึงแม้จะใช้สนามแม่เหล็กที่มีค่าระหว่าง 50-500 เกาส์ ยังคงส่งผลต่อการเบี่ยงเบนแนวการเคลื่อนที่ของไอออน (ซึ่งมีมวลสูงกว่าอิเล็กตรอนมาก) เพียงเล็กน้อย

การเพิ่มปริมาณไอออนในขบวนการสับเตอริงนั้น ถ้าสนามแม่เหล็กมีทิศทางขนานกับสนามไฟฟ้าจะเรียกว่า สนามตามยาว (Longitudinal field) มีผลต่อการเพิ่มปริมาณไอออนไม่มากนักและไม่ทำให้แนวการเกิดโกลว์ดิสชาร์จเปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้ยังส่งผลให้ฟิล์มบางมีความสม่ำเสมอทั่วบริเวณแผ่นรองรับได้เป็นอย่างดี ส่วนกรณีของสนามแม่เหล็กตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าเรียกว่า สนามตามขวาง (Transverse field) เป็นกระบวนการเพิ่มปริมาณไอออนจากการที่ไอออนบวกชนกับเป้าสารเคลือบและเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมา อิเล็กตรอนชุดที่สอง จะเคลื่อนที่ในลักษณะเดียวกับ รูปที่ 2.4 (d) ทำให้อิเล็กตรอนถูกกักอยู่ในบริเวณสนามแม่เหล็กใกล้คาโทด และลอยเลื่อนตามแนวผิวหน้าของขั้วคาโทดทำให้อิเล็กตรอนมีโอกาสชนกับโมเลกุลดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 การจัดสนามแม่เหล็กในระบบพลาสมาแม่เหล็ก สปีดเตอริง

โมเลกุลแก๊สบริเวณผิวหน้าเป้าสารเคลือบมากขึ้นจนเพิ่มปริมาณไอออนสูงขึ้น ตรงบริเวณผิวเป้าสารเคลือบ อิเล็กตรอนตัวใดที่ไม่ชนโมเลกุลของแก๊สจะเดินทางเป็นเส้นโค้งเข้าชนเป้าสารเคลือบ และผลิตอิเล็กตรอนชุดที่สองมากขึ้นทำให้ไอออนถูกผลิตในปริมาณมากขึ้น ซึ่งเกิดใกล้พื้นผิวคาโทดทำให้เกิด Space Charge จากไอออนบวกสูง มีโอกาสเกิดในระยะทางที่สั้นกว่าระยะปลดการชน สำหรับระบบ ดีซี สปีดเตอริง ในช่วงความดันใช้งานสูง แรงเคลื่อนไฟฟ้าเกือบทั้งหมดจะตกคร่อมบริเวณนี้ และมีค่าสนามไฟฟ้าสูงกว่าบริเวณ Dark Space ใน ดีซี สปีดเตอริง ขณะไม่มีสนามแม่เหล็ก ทำให้ความต้องการแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดของระบบแม่เหล็ก สปีดเตอริง ลดลง โดยทั่วไปมีค่าประมาณ 300-800 โวลต์ ถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับแม่เหล็กทรงกระบอกจะเรียกว่า แม่เหล็ก สปีดเตอริงทรงกระบอก (Cylindrical Magnetron Sputtering) แต่ถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับระบบ ดีซี สปีดเตอริง ในรูปแบบของเป้าที่เป็นแผ่นราบจะเรียกว่า พลาสมาแม่เหล็ก สปีดเตอริง (Planar Magnetron Sputtering)

#### 2.1.5 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธี รีแอคทีฟสปีดเตอริง (Reactive Sputtering)

ขบวนการ รีแอคทีฟ-สปีดเตอริง คือ รูปแบบหนึ่งของขบวนการสปีดเตอริงที่ป้อนแก๊สไวปฏิกิริยา (Reactive Gas) เข้าสู่ระบบโดยที่เป้าสารเคลือบเป็นโลหะบริสุทธิ์ ส่งผลให้เกิดสารประกอบของโลหะขณะเคลือบฟิล์มลงบนชิ้นงานหรือแผ่นรองรับ โดยทั่วไปนิยมใช้แก๊สไนโตรเจนและแก๊สออกซิเจน ในการทำปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนโลหะให้อยู่ในรูปแบบของ โลหะไนไตรด์ และโลหะออกไซด์ ซึ่งไททาเนียม (Ti) เป็นโลหะชนิดหนึ่งที่นิยมเตรียมให้อยู่ในรูปแบบของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้กับงานที่หลากหลาย ดังนั้นในการเคลือบฟิล์มโลหะออกไซด์จะเกิดการรวมตัวกันระหว่างโลหะและแก๊สไวปฏิกิริยา (ในที่นี้คือแก๊สออกซิเจน) ได้ 3 รูปแบบ ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. แก๊สออกซิเจนทำปฏิกิริยากับอะตอมไททาเนียมที่ผิวหน้าเป้าสารเคลือบกลายเป็นสารประกอบไททาเนียมไดออกไซด์ จากนั้นถูกสปัตเตอร์ริงจนหลุดออกจากผิวหน้าของเป้าเคลือบลงบนแผ่นรองรับ ปฏิกิริยาเช่นนี้จะเกิดขึ้นเมื่อแก๊สออกซิเจนในระบบมีปริมาณมากส่งผลให้ค่าความดันย่อยสูง แต่การจ่ายแก๊สออกซิเจนมากเกินไปจะส่งผลให้เกิดไททาเนียมไดออกไซด์เคลือบลงบนผิวของเป้าสารเคลือบ ทำให้ความนำไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบมีค่าต่ำลง ส่งผลให้อัตราการสปัตเตอร์ริงต่ำลง ปรากฏการณ์เช่นนี้เรียกว่า การเป็นพิษของเป้า (Target Poisoning)

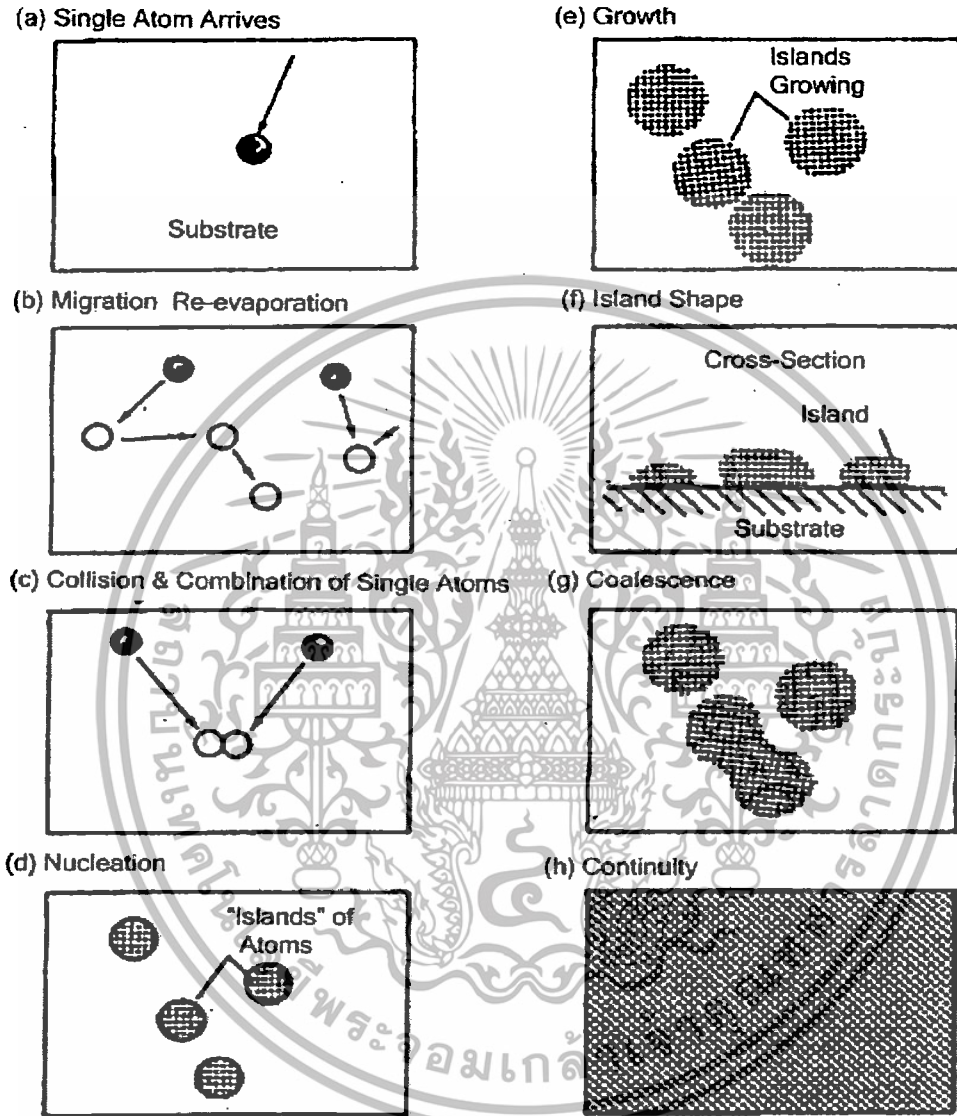
2. แก๊สออกซิเจนรวมตัวกับอะตอมของไททาเนียมขณะเคลื่อนที่ไปยังแผ่นรองรับในทางทฤษฎี ถือว่าเกิดได้น้อยมาก เนื่องจากสถานะของการทำปฏิกิริยาไม่เหมาะสมตามกฎอนุรักษ์พลังงานและโมเมนตัม แต่เป็นไปได้ที่การรวมตัวของสารประกอบจะเกิดขึ้นในช่วงนี้เมื่อมีอนุภาคที่สามเข้ามาช่วยในการชน

3. แก๊สออกซิเจนรวมตัวกับอะตอมของไททาเนียม บนผิวของแผ่นรองรับหรือชิ้นงาน นอกจากนี้ยังพบว่าการทำ รีแอคทีฟ สปัตเตอร์ริง โดยทั่วไปความดันของแก๊สไวน์ปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับการเกิดสารประกอบที่ต้องการนั้น มีค่าต่ำกว่าช่วงการเกิดขบวนการโกลด์ติสซาร์จ จึงต้องจ่ายแก๊สไวน์ปฏิกิริยาผสมกับแก๊สเฉื่อยเพื่อรักษาสถานะโกลด์ติสซาร์จไว้ขณะเดียวกันยังทำให้ค่าอีลด์สปัตเตอร์ริงสูงขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังมีสิ่งที่จะต้องคำนึงถึงคือความดันย่อยของแก๊สไวน์ปฏิกิริยาต้องมีค่าเหมาะสมกับการเกิดฟิล์มสารประกอบของโลหะที่ต้องการด้วย

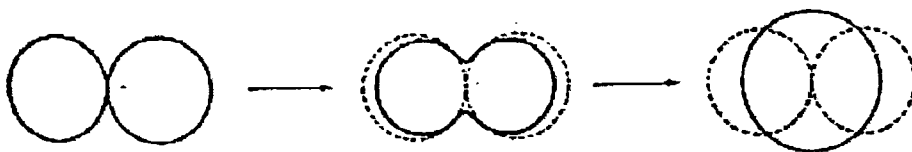
## 2.2 การเกิดฟิล์มบาง

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง สารเคลือบที่ตกกระทบผิววัสดุรองรับ ส่วนใหญ่อยู่ในรูปอะตอมหรือโมเลกุลพลังงานพันธะ (Bonding energy) ระหว่างอะตอมสารเคลือบกับวัสดุรองรับและอุณหภูมิของวัสดุรองรับเป็นตัวกำหนดความสามารถในการแพร่ของสารเคลือบผิววัสดุ และเกิดการเกาะติดถ้ามีพลังงานมากพอ ก็อาจข้ามกำแพงพลังงานไปยังบริเวณที่อยู่ติดกันหรือหลุดออกจากตำแหน่งนั้นไป และในเวลาชั่วครู่อะตอมก็จะระเหยกกลับไปรวมตัวกันระหว่างอะตอมที่มีการแพร่ เมื่ออะตอมมีการรวมตัวกันอาจจะเกิดอะตอมคู่ ซึ่งมีความเสถียรมากกว่าอะตอมเดี่ยว การรวมตัวกันของอะตอม จะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอะตอมเดี่ยวและอัตราการเคลือบ (Deposition Rate) อะตอมคู่รวม อาจรวมตัวกันกับอะตอมเดี่ยวตัวอื่น ๆ กลายเป็นสามอะตอม, สี่อะตอม และลักษณะอื่นๆ อีก ซึ่งเราเรียกว่า การเกิดนิวเคลียสของอะตอม หลังจากนั้นกลุ่มอะตอมจะมีการเพิ่มจำนวนจนกระทั่งเกิดการจัดเรียงตัวกันตามทางผลึกวิทยา (Crystallographic) ด้วย และมีการต่อเชื่อมของฟิล์มกันไป ลักษณะโดยทั่วไปของฟิล์มขณะที่เกิดการรวมกลุ่มอะตอมจะดูคล้ายเนินและหุบเขา ถ้าอะตอมที่ผิวมีพลังงานมันจะสามารถเคลื่อนที่เพื่อเลือกที่จะเข้าไปตำแหน่งที่มีพลังงานต่ำกว่าเสมอและความสามารถในการเคลื่อนที่ (Mobility) ของอะตอมจะเพิ่มขึ้นถ้าอุณหภูมิที่ผิวของวัสดุรองรับสูงขึ้น การลดอัตราการตกเคลือบ (Deposition rate) สามารถช่วยการโตของผลึกให้ดียิ่งขึ้นเพราะเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อะตอมมีเวลาในการโตที่นานพอ ดังนั้น ถ้าอุณหภูมิของวัสดุที่รองรับสูง และอัตราการตกเคลือบต่ำ จะได้ฟิล์มที่มีเกรนขนาดใหญ่มีข้อบกพร่องในเกรนน้อย และได้ฟิล์มที่หนามากพอ สำหรับเชื่อมต่อกันอย่างสมบูรณ์ ในทางกลับกันถ้าวัสดุรองรับต่ำแต่อัตราการตกเคลือบสูง ก็จะทำให้ผลลักษณะเดียวกัน



รูปที่ 2.6 ขั้นตอนการเกิดฟิล์ม [7]



รูปที่ 2.7 รูปแบบขณะเกิดการรวมกันของกลุ่มอะตอม [8]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การรวมกันของกลุ่มอะตอมจะเกิดขึ้นจนกระทั่งฟิล์มเกิดการเชื่อมต่อกันอย่างต่อเนื่องดังรูปที่ 2.6 ในบางกรณีการเชื่อมต่อของฟิล์มจะเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์เมื่อฟิล์มมีความหนาโดยเฉลี่ยประมาณ 400-500 นาโนเมตร ลักษณะผิวของฟิล์มโดยทั่วไปในขณะเกิดการรวมกลุ่มของอะตอมจะมีลักษณะเป็นหุบเขาและเนินเขา การเกิดฟิล์มในสภาวะที่เป็นกลุ่มอะตอม (Island) พบว่าแต่ละกลุ่มอาจจะเป็นผลึกเดี่ยว หรือมีจำนวนผลึกประกบกันเพียง 2-3 ผลึก โดยถ้าเคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นหลายผลึกทิศทางการจัดเรียงตัว (Orientation) ของแต่ละกลุ่มอะตอมจะเป็นแบบสุ่ม จะทำให้ได้ฟิล์มที่มีโครงสร้างเป็นหลายผลึกด้วย แต่ถ้าเคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นผลึกเดี่ยว การจัดเรียงตัวของฟิล์มจะเป็นไปตามโครงสร้างของวัสดุรองรับ ทำให้ได้ฟิล์มที่มีลักษณะเป็นผลึกเดี่ยว เรียกกระบวนการนี้ว่า เอพิแทกซี (Epitaxy) ในขณะเคลือบฟิล์มอะตอมจะมีการเคลื่อนที่เพื่อเลือกไปอยู่ในตำแหน่งที่มีพลังงานต่ำกว่า โดยความสามารถในการเคลื่อนที่จะมีมากขึ้นถ้าอุณหภูมิที่ผิววัสดุรองรับมีค่าสูง และพบว่า เมื่ออัตราการเคลือบลดลงช่วยให้การโตของผลึกเกิดได้ดีขึ้น อุณหภูมิของผิววัสดุรองรับที่สูงและอัตราการเคลือบต่ำจะทำให้ฟิล์มเคลือบมีขนาดเกรนใหญ่ มีความบกพร่อง (Defect) ในเกรนน้อย การเคลือบฟิล์มด้วยวิธีสปัตเตอร์จึงนั้นสารเคลือบที่ตกกระทบผิวรองรับส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของอะตอมหรือโมเลกุล และเกิดการพอร์มตัวจนพอกพูนเป็นชั้นฟิล์มบางขึ้น ในช่วงเวลานั้นการพอร์มตัวของฟิล์มบางจะมีปัจจัยหลายอย่าง เช่น พลังงานจลน์ของอะตอมสารเคลือบ พลังงานพันธะระหว่างอะตอมสารเคลือบ (Bonding Energy) กับวัสดุรองรับและอะตอมสารเคลือบด้วยกัน อุณหภูมิของวัสดุรองรับ (Substrate Temperature) และตำแหน่งของอะตอมสารเคลือบที่ตกกระทบ การเกิดและการโตของฟิล์มบาง สามารถแบ่งออกเป็นลำดับขั้นได้ดังนี้

1. อะตอมจากปฏิกิริยาเคลือบที่ถูกชนด้วยโมเมนตัมสูงของไอออนบวก จะหลุดออกและเคลื่อนที่ด้วยพลังงานจลน์ผ่านระบบสุญญากาศ ที่มีอนุภาคของแก๊ส และพลาสมาบรรจุอยู่

2. เมื่ออะตอมตกลงมาที่ผิวแผ่นรองรับ อะตอมที่ตกลงมาจะมีพลังงานที่ได้รับจากโมเมนตัมในการชน ทำให้อะตอมมีความสามารถในการเคลื่อนที่ (Surface Mobility) ซึ่งเป็นตัวที่ช่วยให้อะตอมสามารถเคลื่อนที่ไปบนผิวแผ่นรองรับได้ เพื่อหาตำแหน่งที่เหมาะสมกับการเกิดนิวเคลียส

3. หลังจากที้อะตอมเคลื่อนที่ไปบนผิวรองรับ อะตอมจะเกิดการรวมตัวเป็นนิวเคลียสได้หลายรูปแบบดังนี้

- เกิดปฏิกิริยากับผิวแผ่นรองรับ โดยอะตอมที่ตกลงมาเกิดพันธะเคมีกับผิวแผ่นรองรับ อะตอมต่ออะตอม ถ้าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมกับผิวแผ่นรองรับแข็งแรง การเคลื่อนตัวของอะตอมที่ผิวหน้าจะมีค่าต่ำ ทำให้เกิดเป็นนิวเคลียสและอะตอมอื่นบนผิวจะสามารถเข้ามารวมตัวกับนิวเคลียสที่เกิดขึ้นแล้ว เพื่อลดแรงตึงผิว (Surface tension) ระหว่างฟิล์มเคลือบกับแผ่นรองรับ

- ถ้าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมกับแผ่นรองรับมีค่าต่ำ อะตอมก็มีค่า Surface Mobility สูงจะทำให้สามารถเคลื่อนที่มารวมตัวกัน ณ ตำแหน่งที่เหมาะสมต่อการเกิดนิวเคลียส คือเป็นตำแหน่งที่สามารถสร้างพันธะได้แข็งแรงกว่า โดยตำแหน่งที่เหมาะสมต่อการเกิดนิวเคลียสนั้น ได้แก่

เมื่อฟิล์มบางเริ่มเติบโตขึ้น การเคลื่อนที่ของอะตอมจะช้าลงและจะขึ้นอยู่กับพลังงานจลน์ของอนุภาคที่ตกกระทบ การเคลื่อนที่ของอะตอมจะช้าลงเมื่ออุณหภูมิของผิววัสดุรองรับสูงขึ้น และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลักษณะพื้นผิวที่ไม่ต่อเนื่องหรือรอยขีด ความบกพร่องของระนาบบนผิวแผ่นรองรับ อะตอม แปรกลอมบนผิวแผ่นรองรับ บริเวณที่มีประจุบนผิวแผ่นรองรับที่เป็นฉนวน พื้นผิวที่มีความแตกต่างทางเคมีหรือเรียงตัวของผลึกที่แตกต่างออกไป เป็นต้น

- เกิดนิวเคลียสจากการที่อะตอมเคลื่อนที่ไปชนกับอนุภาคอื่นที่เคลื่อนที่และอยู่บนผิวแผ่นรองรับ และฟอร์มตัวกันเป็นนิวเคลียสที่เสถียร เมื่ออะตอมเกิดการรวมตัวกันเป็นนิวเคลียสแล้ว ถ้าทำการเคลื่อนต่อไปก็จะมีจำนวนนิวเคลียสต่อพื้นที่ หรือความหนาแน่นของนิวเคลียสมากขึ้น ซึ่งนิวเคลียสจะเริ่มเชื่อมต่อกันเป็นฟิล์ม และครอบคลุมพื้นที่ผิวทั้งหมดให้เป็นเนื้อเดียวกัน ความหนาแน่นของนิวเคลียสจะขึ้นอยู่กับลักษณะพื้นผิวของแผ่นรองรับ หรือลักษณะการเรียงตัวของผลึกของผิวแผ่นรองรับสามารถเพิ่มความหนาแน่นของนิวเคลียสที่เคลือบลงบนแผ่นรองรับได้ด้วยการเพิ่มอุณหภูมิเคลือบ เพิ่มอัตราการเคลือบ เปลี่ยนแปลงส่วนผสมทางเคมีของผิว เพิ่มการชนเพื่อเพิ่มความบกพร่องในระนาบหรือเพื่อให้ผิวแผ่นรองรับขรุขระ เป็นต้น

- กลไกการโตของนิวเคลียสแบ่งออกเป็น 3 ประเภท โดยแยกตามความแตกต่างของการเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมสารเคลือบและแผ่นรองรับ

- กลไกการเกิดการโตแบบชั้นต่อชั้น
- กลไกการเกิดนิวเคลียสแบบ 3 มิติ (Three Dimension Volmer-Weber) เกิดขึ้นเนื่องจากค่า Surface Energy ของชิ้นงานกับวัสดุเคลือบแตกต่างกันและโตขึ้นทุกทิศทาง
- กลไกการเกิดนิวเคลียสโดยการฟอร์มตัวกันระหว่างชั้นของแผ่นรองรับกับวัสดุเคลือบ ส่วนใหญ่มักเกิดกับการเคลือบฟิล์มโลหะบนแผ่นรองรับโลหะ ที่อุณหภูมิต่ำ Surface Mobility ก็ต่ำด้วย ในเงื่อนไขการโตของนิวเคลียสจะขึ้นอยู่กับเทอร์โมไดนามิกกับ Surface Energy ของผิวงานนั้น

พิจารณาการเกิดนิวเคลียสแบบ 3 มิติ พบว่าเมื่อเกิดการสะสมของอะตอมที่แพร่ไปบนผิวแผ่นรองรับและเริ่มเกาะตัวกันเป็นนิวเคลียส การโตของนิวเคลียสในแนวนอนจะมีแรงยึดเหนี่ยวทางพันธะเคมีกับผิว ที่เรียกว่า Wetting Growth เช่น ทองบนคาร์บอน อลูมินา ซิลิกอนออกไซด์และโพลีเมอร์ การโตและการรวมตัวกันของนิวเคลียสสามารถลดช่องว่างระหว่างรอยต่อหรือความไม่ต่อเนื่องของโครงสร้างที่รอยต่อของแผ่นรองรับได้ เพราะเกิดแรงยึดเหนี่ยวทางพันธะเคมีระหว่างนิวเคลียสและวัสดุที่เป็นแผ่นรองรับ กรณีที่มีแรงยึดเหนี่ยวทางพันธะเคมีเล็กน้อยระหว่างแผ่นรองรับกับนิวเคลียส จะเกิดการโตอีกแบบต่างหากที่เรียกว่า ลำดับชั้นการโตของเกรนแบบ Island-Channel-Continuous Film ก่อนจะรวมตัวกัน นิวเคลียสจะมีพฤติกรรมคล้ายของเหลว คือสามารถหมุนและจัดเรียงโครงสร้างตัวเอง การเกาะตัวกันเป็นกลุ่มของนิวเคลียสเกิดขึ้น เมื่ออุณหภูมิของนิวเคลียสมีค่าสูงพอที่จะเกิดการแพร่ของอะตอม และการจัดเรียงตัวเป็นนิวเคลียสแบบ “Ball Up” ที่มีพื้นที่ผิวสัมผัสน้อยที่สุด ถ้ามีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมเคลือบกับผิวแผ่นรองรับสูง จะมีอัตราการแพร่ต่ำหรือเกิดการฟอร์มตัวเป็นสารประกอบที่แผ่นรองรับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.3 หลักการเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทางของฟิล์มบาง

### 2.3.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X - Ray Diffractometer : XRD)

เทคนิค X-Ray Diffraction หรือเทคนิค XRD เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอกซ์มาใช้วิเคราะห์สารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง และเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) เทคนิค XRD อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอกซ์ที่ทราบความยาวคลื่น ( $\lambda$ ) ไปตกกระทบหน้าผลึกของชิ้นงานทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุมต่าง ๆ กันโดยมีหัววัดเป็นตัวรับข้อมูลเนื่ององศาในการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและโครงสร้างของสารที่มีอยู่ในตัวอย่างข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่าง ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุองค์ประกอบของสารตัวอย่างนั้น ๆ ได้นอกจากนี้ ข้อมูลที่ได้ยังสามารถนำมาหาปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง ปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก และความเค้นของสารประกอบในสารตัวอย่าง อีกทั้งความหนาของฟิล์มได้อีกด้วย

วัสดุที่เป็นผลึกคือวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึกจะมีลักษณะเป็นระนาบเส้นตรงขนานกัน ซึ่งแต่ละระนาบจะอยู่ห่างกันเป็นระยะ  $d$  ดังแสดงในรูปที่ 2.8 ซึ่งค่าระยะห่าง  $d$  จะมีค่าแตกต่างกันไปขึ้นกับธรรมชาติของผลึกในปี ค.ศ.1912 W.H. Bragg และ W.L. Bragg ได้เสนอแนวคิดที่ว่าเมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบ ( $\theta$ ) รังสีเอกซ์บางส่วนจะเกิดการสะท้อนกลับ (เลี้ยวเบน) ที่มุมสะท้อน ( $\theta$ ) เท่ากับมุมตกกระทบ ดังแสดงในรูปที่ 2.8 ซึ่ง ความสัมพันธ์ของค่าตัวแปรต่าง ๆ ถูกเสนอในรูปสมการ

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.3)$$

เมื่อ

$n$  = ลำดับของการสะท้อน

$\lambda$  = ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

$d$  = ระยะระหว่างระนาบของผลึก

$\theta$  = มุมระหว่างลำแสงของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

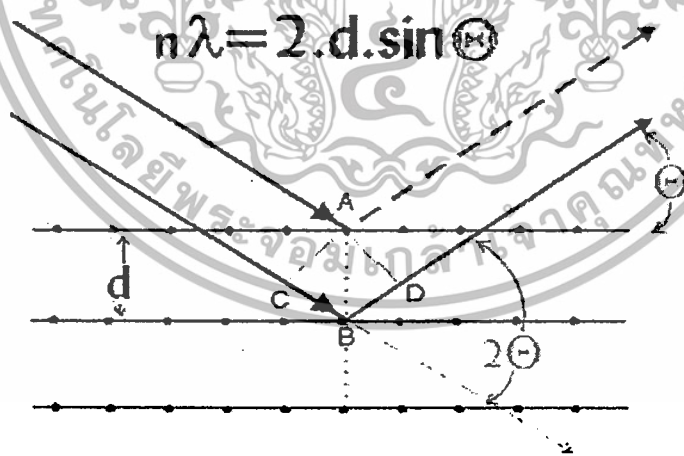
ความสามารถในการตรวจวิเคราะห์ของเครื่อง XRD แบ่งดังนี้

1. วิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างผลึกในสารตัวอย่างเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (Phase analysis) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างที่เป็นผลึกจะมีลักษณะแตกต่างกันขึ้นกับการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึกดังนั้นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จึงสามารถใช้เป็นตัวชี้บ่งได้ว่าสารตัวอย่างนั้นประกอบด้วยโครงสร้างที่เป็นผลึกชนิดใดบ้าง

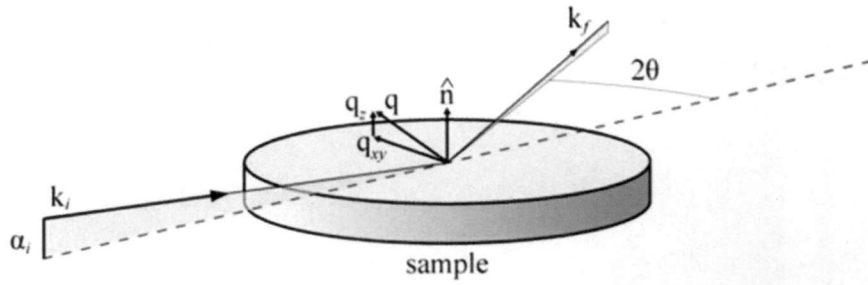
2. วิเคราะห์องค์ประกอบในสารตัวอย่างในเชิงปริมาณ (Quantitative analysis) ความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จะเป็นค่าที่แปรผันตามปริมาณขององค์ประกอบที่เป็นผลึกภายในสารตัวอย่าง ดังนั้นจึงสามารถใช้ค่าความเข้มของพีคคำนวณหาปริมาณของสารองค์ประกอบต่าง ๆ ในสารตัวอย่างได้

3. วิเคราะห์ขนาดของผลึก (Crystallite size) และความเครียดระดับจุลภาค (Microstrain) ความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นผลเนื่องมาจากเครื่องมือและลักษณะทางกายภาพของสารตัวอย่าง ได้แก่ ความเครียดจุลภาคข้อบกพร่องของผลึกและขนาดของตัวอย่าง ดังนั้น จึงสามารถคำนวณหาขนาดผลึกและความเครียดจุลภาคจากความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้

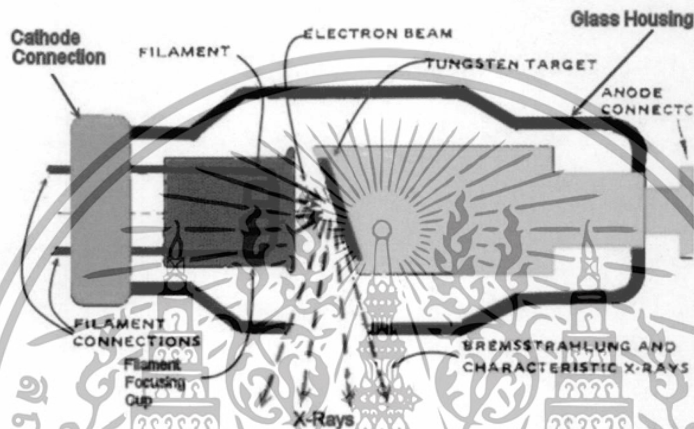
4. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกแบบ Grazing Incident X-ray Diffraction (GIXRD) เป็นการวิเคราะห์ที่เหมาะสมสำหรับชิ้นงานที่เป็นฟิล์มบางและมีความหนาอยู่ในช่วง 1-1000 nm โดยในโหมดนี้จะตัดสัญญาณของแผ่นรองรับ เพื่อที่จะทำให้ได้รับข้อมูลของฟิล์มบางเพียงอย่างเดียว และยังรังสีเอกซ์ด้วยมุมน้อยๆ โดยตัวอิงจะถูกกำหนดให้อยู่กับที่มีเพียงตัวตรวจจับเท่านั้นที่เคลื่อนที่เพื่อหารังสีที่สะท้อนจากผลึก (รูปที่ 2.9)



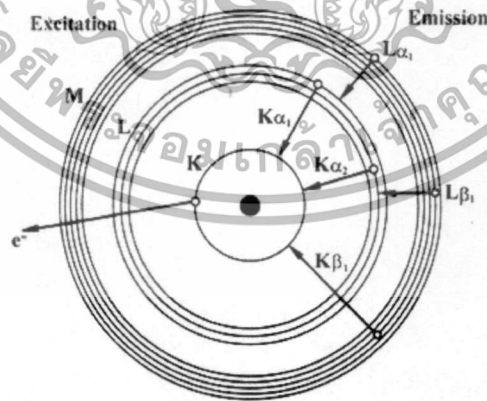
รูปที่ 2.8 รูปแสดงการวัดแบบ GI-XRD



รูปที่ 2.9 Bragg's law [9]



รูปที่ 2.10 หลอดกำเนิดรังสีเอกซ์



รูปที่ 2.11 การเกิดรังสีเอกซ์

ภายในเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ รังสีเอกซ์จะถูกสร้างขึ้นภายในหลอดปิดซึ่งอยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศ (รูปที่ 2.10) โดยให้กระแสไฟฟ้าแก่เส้นลวดฟิลาเมนต์ (Filament) ที่อยู่ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภายในหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ซึ่งจะทำให้เส้นลวดร้อนขึ้นและก่อให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกจากเส้นลวด อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูง ทำให้เคลื่อนที่จากเส้นลวดฟิลาเมนต์ที่เป็นขั้วแคโทดด้วยความเร็วสูงเข้าชนขั้วแอโนด ซึ่งโดยทั่วไปทำจากโลหะทองแดง ดังนั้นอิเล็กตรอนที่พุ่งเข้าชนจะทำให้วงในสุด (K-shell) ของอะตอมทองแดงหลุดออกไปจึงเกิดเป็นช่องว่างขึ้นเป็นผลให้อิเล็กตรอนวงนอกที่อยู่ถัดมา (L-shell และ M-shell) เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานลงมาแทนที่ช่องว่างนั้น โดยการคายรังสีเอกซ์ออกมาดังแสดงในรูปที่ 2.11 รังสีเอกซ์ที่คายออกมาจะผ่านออกจากหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ไปยังสารตัวอย่าง และรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่างจะถูกตรวจจับด้วยอุปกรณ์ตรวจจับรังสีเอกซ์ (X-ray detector) [10]

### 2.3.2 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer

UV-VIS Spectrophotometer เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณของสารอินทรีย์ในปัจจุบันเป็นเทคนิคที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายและได้กลายมาเป็นเครื่องมือวิเคราะห์ที่สำคัญที่ใช้ปัจจุบัน เทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่ง่าย ประยุกต์ใช้ได้กว้าง มีความรวดเร็ว และความแม่นยำสูง อีกทั้งยังเป็นเทคนิคที่ใช้จ่ายไม่สูงอีกด้วย เทคนิคนี้เลือกใช้แสงในช่วง Ultraviolet (ความยาวคลื่น 10-380 นาโนเมตร) และช่วง Visible (ความยาวคลื่น 380-700 นาโนเมตร) ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามาใช้ในการวิเคราะห์ โดยอาศัยกระบวนการดูดกลืนและการส่งผ่านของแสง เมื่อแสงผ่านไปยังตัวอย่างตัวอย่างจะมีการดูดกลืนแสงบางส่วนไว้ และแสงที่ไม่ถูกดูดกลืนก็จะสามารถผ่านตัวอย่างออกไปได้ ข้อมูลที่ได้จากช่วงแสง UV และ Visible นั้น อาจใช้ในการช่วยยืนยันข้อมูลที่ได้จากช่วง Infrared หรือข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่น ๆ แต่จะไม่สามารถใช้ระบุชนิดของสารได้อย่างถูกต้องนัก ดังนั้น เทคนิคนี้ในการใช้เกือบทั้งหมดจะถูกใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณในการหาปริมาณสารที่ต้องการจะวิเคราะห์ในตัวอย่างต่าง ๆ ซึ่งโดยทั่วไปอยู่ในรูปสารละลาย

หลักการทํางานและส่วนประกอบในเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer อาศัยสมการของ Beer - Lambert's (รูปที่ 2.12) โดยแสง UV-Visible จัดอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร เมื่อแสงส่องผ่านสารสามารถดูดกลืนแสงได้ โดยการที่แสงถูกดูดกลืน เรียกว่า ค่าการดูดกลืน (Absorbance, A) โดยสัมพันธ์กับค่าทะลุผ่านของแสง (Transmittance, T) ดังนี้

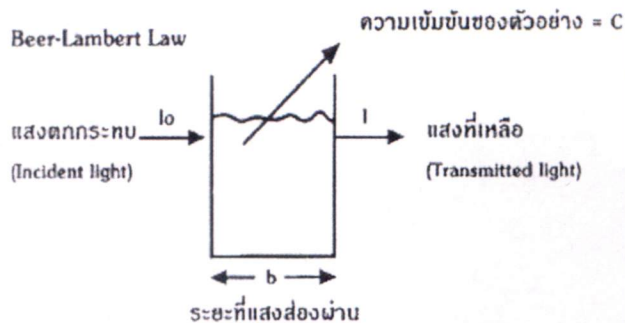
$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2.4)$$

โดยที่

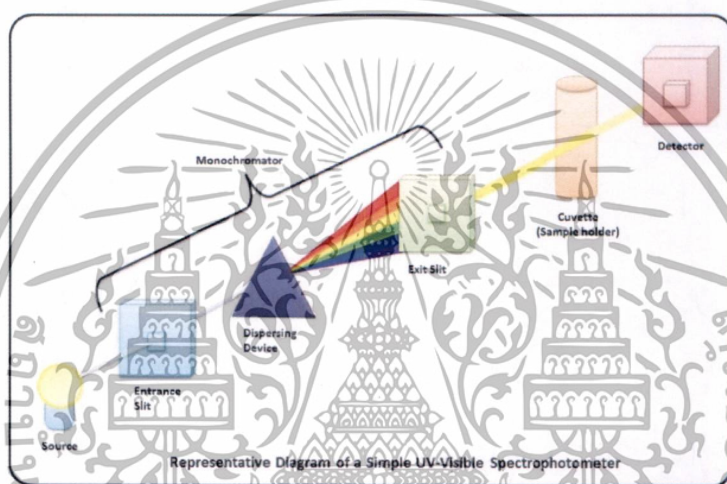
$I_0$  = ความเข้มของแสงที่ตกกระทบ

$I$  = ความเข้มของแสงที่ส่งผ่าน (Transmittance)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.12 หลักการของ Beer - Lambert law



รูปที่ 2.13 ส่วนประกอบต่าง ๆ ของเครื่อง SEM [22]

องค์ประกอบสำคัญของเครื่อง UV-Vis Spectrometer แบ่งออกได้เป็น (รูปที่ 2.13)

1. Source หรือแหล่งกำเนิดแสงซึ่งให้กำเนิดแสงในช่วง UV และ visible โดยแหล่งกำเนิดแสงในช่วง UV ได้แก่ Deuterium หรือ Hydrogen lamps ซึ่งจะให้แสงในช่วง 160-375 นาโนเมตร ส่วนแหล่งกำเนิดแสงในช่วง visible จะนิยมใช้ Tungsten filament lamp หรือ Tungsten/Halogen lamp ซึ่งจะให้แสงในช่วง 350-2500 นาโนเมตร

2. Monochromator (Wavelength Selector) ทำหน้าที่แยกลำแสงจากแหล่งกำเนิดแสง โดยแสงจะผ่านเข้าไปที่ Entrance slit และจะถูกแยกด้วย Grating หรือ Prism จากนั้นแสงที่มีความยาวคลื่นหนึ่ง ๆ เท่านั้นจะออกจาก Monochromator โดยผ่านทาง Exit slit

3. Sample container (Cuvette) เป็นอุปกรณ์สำหรับใส่ตัวอย่างที่ต้องการจะวิเคราะห์ โดยจะต้องมีลักษณะโปร่งแสง วัสดุที่นิยมใช้ได้แก่ Quartz หรือ Fused silica นิยมใช้ในการวิเคราะห์ในช่วง UV และวัสดุที่เป็น Silicate glasses จะนิยมใช้ในการวิเคราะห์ช่วง Visible

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4. Detector เป็นอุปกรณ์สำหรับตรวจวัดแสงที่ผ่านสารตัวอย่างออกมา

##### 2.3.2.1 การหาค่าแถบพลังงานต้องห้าม (Band Gap Energy) จากสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง

การดูดกลืนแสงในสารกึ่งตัวนำเกิดจากการที่อิเล็กตรอนได้รับพลังงานจากแสงที่มีพลังงานโฟตอนสูงกว่าค่าแถบพลังงานต้องห้ามแล้วเปลี่ยนสถานะจากแถบวาเลนซ์ขึ้นไปสู่แถบนำไฟฟ้าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงบริเวณที่พลังงานโฟตอนมีค่าน้อยจะมีลักษณะเป็นขอบแสดงถึงการลดลงของการดูดกลืนแสงอย่างกะทันหันขอบลักษณะนี้เรียกว่าขอบการดูดกลืนแสง (Absorption Edge) พลังงานโฟตอน (Photon Energy) ที่ขอบการดูดกลืนแสงมีค่าเท่ากับความต่างของจุดต่ำสุดของแถบนำไฟฟ้าและจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์จุดที่เส้นตรงตัดกับแกนนอนจะให้ค่าแถบพลังงานต้องห้าม (Energy Gap) วิธีการนี้เป็นกำหนดค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำซึ่งการเขียนกราฟเช่นนี้เรียกว่าการเขียนกราฟแบบเทาซ์ (Tauc's plot) ซึ่งการดูดกลืนแสงและการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนในผลึกสารกึ่งตัวนำเป็นไปตามกฎการอนุรักษ์โมเมนตัมโดยให้ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนเป็นฟังก์ชันของเลขคลื่นของอิเล็กตรอน (Wave number) แสดงด้วยเวกเตอร์  $k$  ในแผนภาพแสดงลักษณะของแถบพลังงานแนวแกนนอน คือ เลขคลื่น  $k$  และแนวแกนตั้งคือพลังงานของอิเล็กตรอนเนื่องจากโมเมนตัมของอิเล็กตรอนมีค่าเท่ากับ  $p = \hbar k$  ดังนั้นแนวแกนนอนก็คือค่าโมเมนตัมของอิเล็กตรอน

ถ้าการดูดกลืนแสงเกิดจากการเปลี่ยนแปลงสถานะของอิเล็กตรอนระหว่างจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์และจุดต่ำสุดของแถบนำไฟฟ้าที่มีค่า  $k$  เท่ากันเรียกรวมการดูดกลืนแสงชนิดนี้ว่าการดูดกลืนชนิดตรง (Direct absorption) แต่ถ้าจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์และจุดต่ำสุดของแถบนำไฟฟ้ามีค่า  $k$  ไม่ตรงกันในการเปลี่ยนแปลงสถานะของอิเล็กตรอนเพื่อดูดกลืนแสงจะต้องอาศัยโฟตอนช่วยโดยอิเล็กตรอนต้องมีการดูดความร้อนจากโครงผลึกหรือคายความร้อนให้แก่โครงผลึกเรียกรวมการดูดกลืนแสงชนิดนี้ว่าการดูดกลืนชนิดไม่ตรง (Indirect absorption)

การหาค่าของแถบพลังงานต้องห้ามพิจารณาได้จากสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสง ( $\alpha$ ) ของสารกึ่งตัวนำจะสัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์การทะลุผ่านของแสง ( $T$ ) ดังสมการ

$$T = e^{-\alpha d} \quad (2.5)$$

เมื่อ  $\alpha$  = สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสง ( Absorption coefficient)

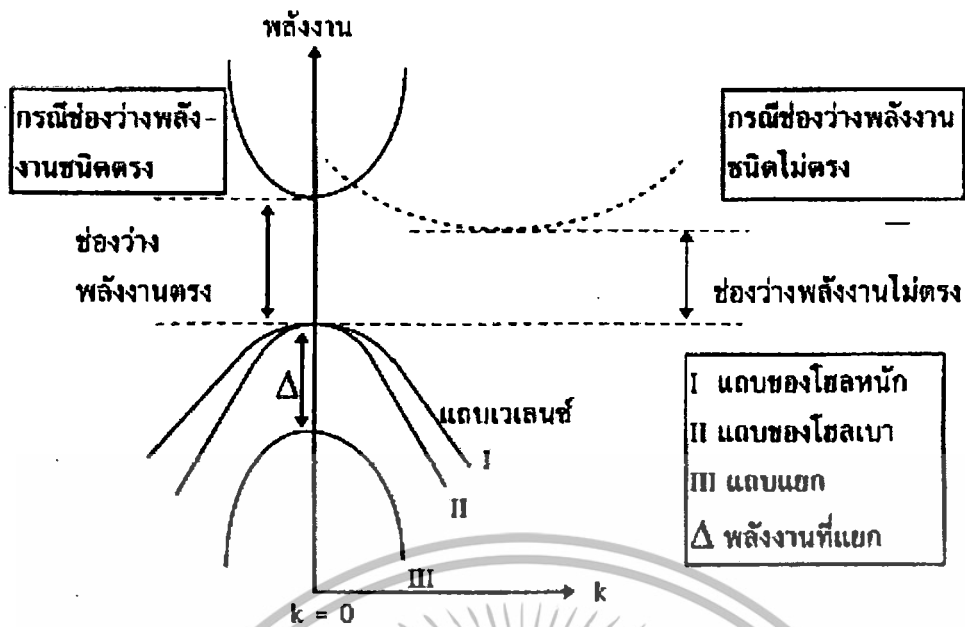
$T$  = สัมประสิทธิ์การทะลุผ่านของแสง (Transmittance)

$I_0$  = ความเข้มแสงตกกระทบบนแผ่นฟิล์มบาง

$I_t$  = ความเข้มแสงทะลุผ่าน

$d$  = ระยะทางที่แสงเดินทางในแผ่นฟิล์มบาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.14 การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอน

ที่กล่าวมาเป็นการคำนวณหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสงจากสัมประสิทธิ์การทะลุผ่านของแสงโดยไม่คิดถึงการสะท้อนของแสงสำหรับกรณีการคำนวณสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสงเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนแสดงเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสงกับค่าพลังงานแถบต้องห้ามซึ่งมีลักษณะเป็นพาราโบลาแถบพลังงานต้องห้ามของแผ่นฟิล์มบางประมาณได้โดยการคำนวณสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสงซึ่งจะถูกดูดกลืนเมื่อแสงที่ตกกระทบบนแผ่นฟิล์มบาง มีค่าพลังงานโฟตอนสูงกว่าค่าของแถบพลังงานต้องห้ามที่ขอบของการดูดกลืน (รูปที่ 2.14)

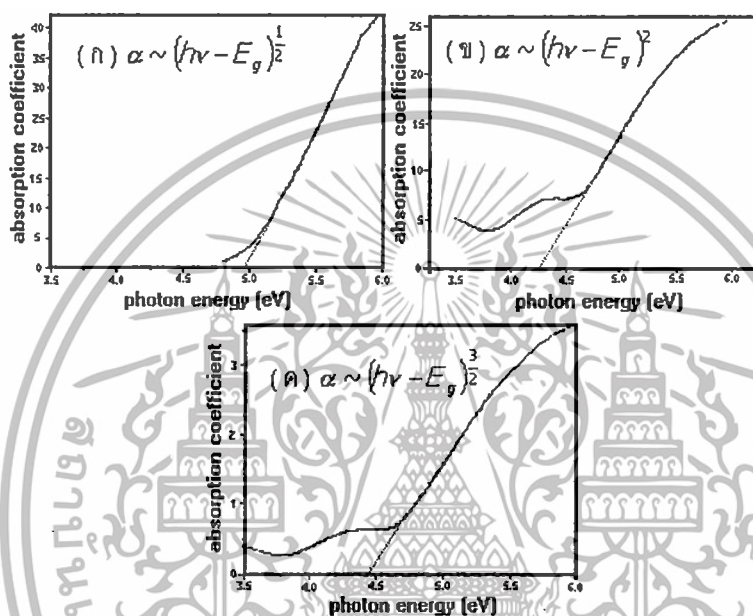
$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^\gamma \quad (2.6)$$

- เมื่อ  $\gamma$
- =  $\frac{1}{2}$  สำหรับแถบยินยอมที่มีการถ่ายทอดพลังงานแบบตรง (Direct allowed transition)
  - =  $\frac{3}{2}$  สำหรับแถบต้องห้ามที่มีการถ่ายทอดพลังงานแบบตรง (Direct forbidden transition)
  - = 2 สำหรับแถบยินยอมที่มีการถ่ายทอดพลังงานแบบอ้อม (Indirect allowed transition)
  - = 3 สำหรับแถบต้องห้ามที่มีการถ่ายทอดพลังงานแบบอ้อม (Indirect forbidden transition)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กล่าวคือ สามารถคำนวณหาค่าของแถบพลังงานต้องห้ามซึ่งมีแถบต้องห้ามที่มีการถ่ายทอดพลังงานแบบตรง ( $\gamma = \frac{3}{2}$ ) ได้จากการเขียนกราฟแบบเทอซ์ (รูปที่ 2.15) และคำนวณหาความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การทะลุผ่านของแสงสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสง และพลังงานโฟตอนโดยการแทนค่า  $\gamma$  ได้ดังนี้

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.7)$$

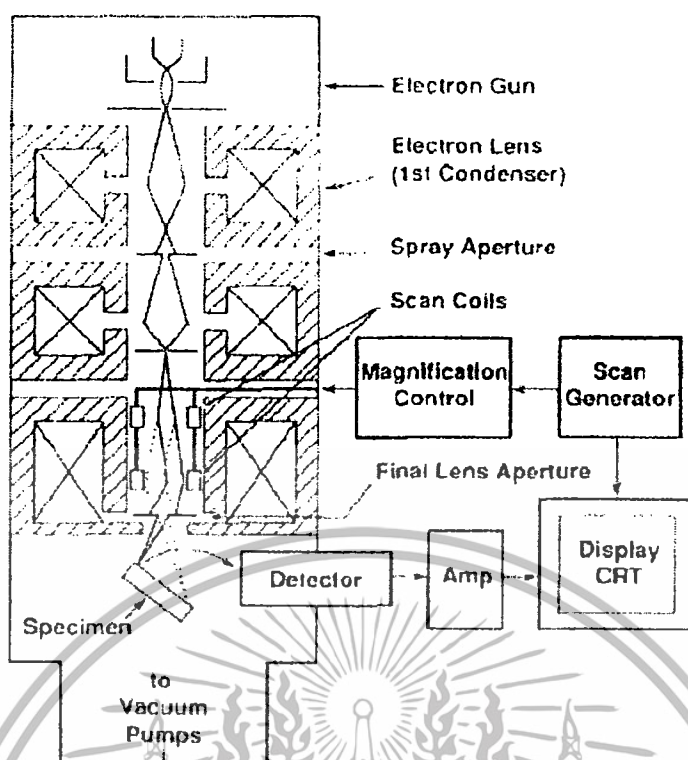


รูปที่ 2.15 กราฟพลังงานโฟตอนและสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสงที่ค่า  $\gamma$  ต่างๆ [11]

### 2.3.3 การวิเคราะห์ภาคตัดขวางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

ส่วนประกอบของเครื่อง SEM จะถูกแสดงในภาพที่ 2.16 ส่วนบนสุด เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน เรียกว่า ปืนอิเล็กตรอน (Electron Gun) อิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงตามคอลัมน์ ซึ่งมีสภาพสุญญากาศด้วยความต่างศักย์เร่ง (Accelerating Voltage) ในช่วง 0-30 kV โดยทิศทางการเคลื่อนที่จะถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lens) 2 ชุด หรือมากกว่า และปริมาณของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยแอฟเพอร์เจอร์ (Aperture) หรือช่องเปิด ซึ่งมีขนาดต่าง ๆ กัน ตามลักษณะการใช้งาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.16 แสดงการทำงานของ SEM [12]

เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรกที่เรียกว่า เลนส์คอนเดนเซอร์ (Condenser lens) นับว่าเป็นอุปกรณ์ที่มีความสำคัญที่สุดต่อการควบคุมทัศนศาสตร์อิเล็กตรอน (Electron optics) เพราะเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่บีบอิเล็กตรอนที่วิ่งลงมาจากแหล่งกำเนิดให้เป็นลำที่มีพื้นที่หน้าตัดเล็กลง ส่วนเลนส์วัตถุ (Objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ชุดสุดท้าย จะทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอน (Electron beam) ให้ไปตกบนผิวของตัวอย่าง โดยมีสแกนคอยล์ (Scan Coil) ทำหน้าที่กวาดลำอิเล็กตรอนให้ไปบนผิวตัวอย่างภายในพื้นที่กรอบสี่เหลี่ยมเล็กๆ ซึ่งพื้นที่ผิวของตัวอย่างบริเวณที่ถูกยิงด้วยลำแสงอิเล็กตรอนนี้ จะเกิดสัญญาณ (Signal) ต่างๆ ขึ้นหลายชนิดในเวลาเดียวกัน และ SEM จะมีอุปกรณ์สำหรับตรวจจับสัญญาณ (Detector) ชนิดต่างๆ เหล่านี้แล้วส่งไปประมวลผลภาพแสดงบนหน้าจอต่อไป ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ใช้เพื่อหาความหนาของฟิล์มไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์

#### 2.3.4 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM)

หลักการทำงานของเครื่อง AFM การผ่านแสงเลเซอร์ไปให้กับส่วนปลายแหลม (Tip) ซึ่งส่วนปลายแหลมของคานานั้น จะไปสัมผัสแบบกระดกในทิศทางขึ้นและลงกับพื้นผิวของวัตถุ และเมื่อเครื่อง AFM ลากส่วนปลายแหลมผ่านโครงสร้างระดับนาโนแรงปฏิกิริยาที่กระทำในแนวตั้งฉาก ที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมของพื้นผิวกับปลายแหลมจะดึงคาน ทำให้คานโก่งงอตัวทำให้สามารถตรวจวัดขนาดของแรงเชิงปฏิสัมพันธ์ ระหว่างความสัมพันธ์เชิงตำแหน่งของส่วนปลายแหลม และพื้นผิวของวัตถุ จะถูกนำมาแปรสัญญาณร่วมกันเพื่อนำมาสร้างเป็นภาพพื้นผิว ซึ่งในการทำงานของเครื่อง AFM นั้น เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อาศัยหลักการแบบเครื่อง SPM และส่วนที่เป็นหัววัด (Probe) นั้นประกอบด้วย 3 ส่วนดังรูปที่ 2.17

1. Support Chip หรือเพลตยึดหัววัด เป็นลักษณะแผ่นเพลตที่มีสมบัติสามารถถูกดูดยึดด้วยแรงแม่เหล็กได้ ขึ้นอยู่กับชนิดของเครื่อง AFM หรือองค์ประกอบแล้วแต่บริษัท
2. ส่วน Cantilever หรือก้านยึดหัววัด (tip) ซึ่งมีสมบัติยืดหยุ่นได้ ซึ่งเหมาะสำหรับนำมาใช้ในการสั่น ตามความถี่ที่ต้องการหรือทนทานต่อการโก่งโค้งงอด้วยระดับแรง 0.007 ถึง 2000 N/m หรือขึ้นอยู่กับงานที่ใช้
3. ส่วนที่เป็นหัววัด (tip) โดยทั่วไปสร้างมาจาก Silicon หรือ Silicon Coat มีลักษณะดังรูป อาศัยการทำงานด้วยการทำอัตรกรรียาด้วยแรงอะตอมระหว่างหัววัดกับอะตอมของพื้นผิวที่ต้องการทดสอบ (Tapping Mode)



รูปที่ 2.17 แสดงองค์ประกอบของหัววัด (Probe) [13]

วิธีการทำงานของเครื่อง AFM ที่นำมาใช้งานทางด้านวิทยาศาสตร์ระดับนาโน สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี ได้แก่

1. Contact Mode เป็นการสัมผัสพื้นผิวพร้อมกับการลากปลายแหลมไปบนพื้นผิวนั้น ๆ ตลอดเวลา ข้อเสียของวิธีนี้คือ จะทำให้เกิดแรงต้านในแนวของการเคลื่อนที่ซึ่งขนานกับพื้นผิวขึ้น อันอาจทำให้คานของโพรบที่ใช้วัดเกิดการโก่งงอตัวหรือเกิดบิดเบี้ยวไป โดยที่มิได้เกิดจากแรงดึงดูดที่ปลายเนื่องจากแรงในแนวตั้งฉากเพียงอย่างเดียว จึงทำให้ข้อมูลความสูงของพื้นผิวที่วัดได้นั้นอาจผิดไปจากความสูงที่แท้จริง

2. Non Contact Mode เป็นการสัมผัสพื้นผิวโดยให้ปลายแหลมสัมผัสกับพื้นผิวเป็นระยะเวลาสั้น ๆ ในแนวตั้งฉากกับพื้นผิว (คล้ายกับการใช้ปลายนิ้วเคาะโต๊ะเป็นจังหวะ ๆ นั่นเอง) ด้วยลักษณะการสัมผัสแบบนี้แรงต้านในแนวตั้งฉากจะไม่เกิดขึ้น แต่เนื่องจากปลายแหลมสัมผัสพื้นผิวเป็นระยะสั้น ๆ จึงทำให้เกิดการสั่นของคาน ซึ่งจะส่งผลให้ค่าสัญญาณที่ตรวจวัดได้นั้นไม่คงที่หรือไม่แม่นยำได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3.5 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธี โฟร์พอยท์โพรบ (Four point probe)

ในการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (Resistivity:  $\rho$ ) ของแท่งสารกึ่งตัวนำสามารถทำได้โดยง่าย ในกรณีที่สามารเตรียมให้แท่งสารนั้นมีลักษณะเป็นแท่งสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่หน้าตัด A มีขนาดยาว  $l$  และที่สำคัญก็ต้องทำขั้วไฟฟ้า (Metal contact) ที่ปลายทั้งสองด้านของแท่งสารให้สมบูรณ์เป็นรอยสัมผัสโอห์มิก (Ohmic Contact) ได้เพื่อให้กระแสไฟฟ้าสามารถไหลโดยตั้งฉากกับพื้นที่หน้าตัดของแท่งสารซึ่งกรณีนี้เมื่อให้ความต่างศักย์แก่แท่งสารนี้  $V$  โวลต์และวัดกระแสที่ไหลผ่านแท่งสารกึ่งตัวนำ

เราสามารถคำนวณหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (Resistivity) ของชิ้นงานได้ อย่างไรก็ตาม โดยทั่วไปแล้ว ในทางปฏิบัติเราไม่สามารถแยกสารกึ่งตัวนำออกมาจากแผ่นผลึก และทำให้อยู่ในสภาพที่เป็นรูปทรงแท่งสี่เหลี่ยมผืนผ้าได้ เพราะจะทำให้แผ่นผลึกเสียหายได้ และการทำจุดสัมผัสโอห์มิกที่ปลายของแท่งผลึกให้สม่ำเสมอก็ทำได้ยาก และเมื่อทำรอยสัมผัสแล้วสารกึ่งตัวนำนั้นก็ไม่สามารถนำกลับไปใช้งานอื่นได้อีก รวมทั้งการกำหนดขนาดความยาวหรือพื้นที่หน้าตัดให้แน่นอนก็ทำได้ยาก ดังนั้นการวัดด้วยวิธีนี้จึงเป็นปัญหาและไม่นิยมกัน วิธีที่ได้รับความนิยมสูง คือ วิธีโฟร์พอยท์โพรบ (Four points probe) หรือ เข็ม 4 จุด ซึ่งเป็นวิธีที่ไม่ยุ่งยาก ทำการวัดได้ง่ายและสะดวกสามารถวัดได้ทุกขนาดของแท่งสารไม่ว่าจะมีขนาดรูปร่างอย่างไร โดยเฉพาะอย่างยิ่งสามารถวัดบนแผ่นผลึกที่บริเวณผิวหน้าของแผ่นผลึกได้และไม่ต้องตัดแยกออกมา ยิ่งกว่านั้นยังเป็นวิธีการวัดที่ไม่จำเป็นต้องทำรอยสัมผัสโอห์มิก จึงไม่สิ้นเปลืองเวลาและวัสดุอีกด้วย อุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดและทดลอง ประกอบด้วยเข็มโลหะจำนวน 4 เข็ม มีปลายแหลม และอาจมีสปริงช่วยให้ปลายของเข็มถูกกด และสามารถสัมผัสกับระนาบผิวหน้าด้านที่ขัดมันของชิ้นสารกึ่งตัวนำได้เป็นอย่างดี เข็มทั้ง 4 คือ A, B, C และเข็ม D อยู่ห่างกันเป็นระยะ  $s$  เท่า ๆ กัน ซึ่งในทางปฏิบัติทั่ว ๆ ไป จะมีค่าราว 0.5 - 1 มม. ดังแสดงในรูปที่ 2.18 และอยู่ในแนวระนาบเดียวกันในการวัดจะเริ่มจากการปล่อยกระแสคงที่ เข้าที่เข็มด้านนอกสุด คือ เข็ม A และ D ทำให้มีกระแสไหลจากขั้ว A ผ่านเนื้อสารกึ่งตัวนำ ไปยังเข็ม D จึงเกิดมีแรงดันตกคร่อมเนื้อสารและถูกวัดออกมาที่ขั้ว B และ C นำ ค่ากระแสคงที่  $I$  และแรงดัน  $V$  ที่วัดได้มาคำนวณหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าได้จากสมการนี้

$$\rho = t\rho_s [\Omega/\text{cm}^2] \quad (3.1)$$

$\rho$  = Resistivity

$t$  = Thickness

$\rho_s$  = Sheet resistance

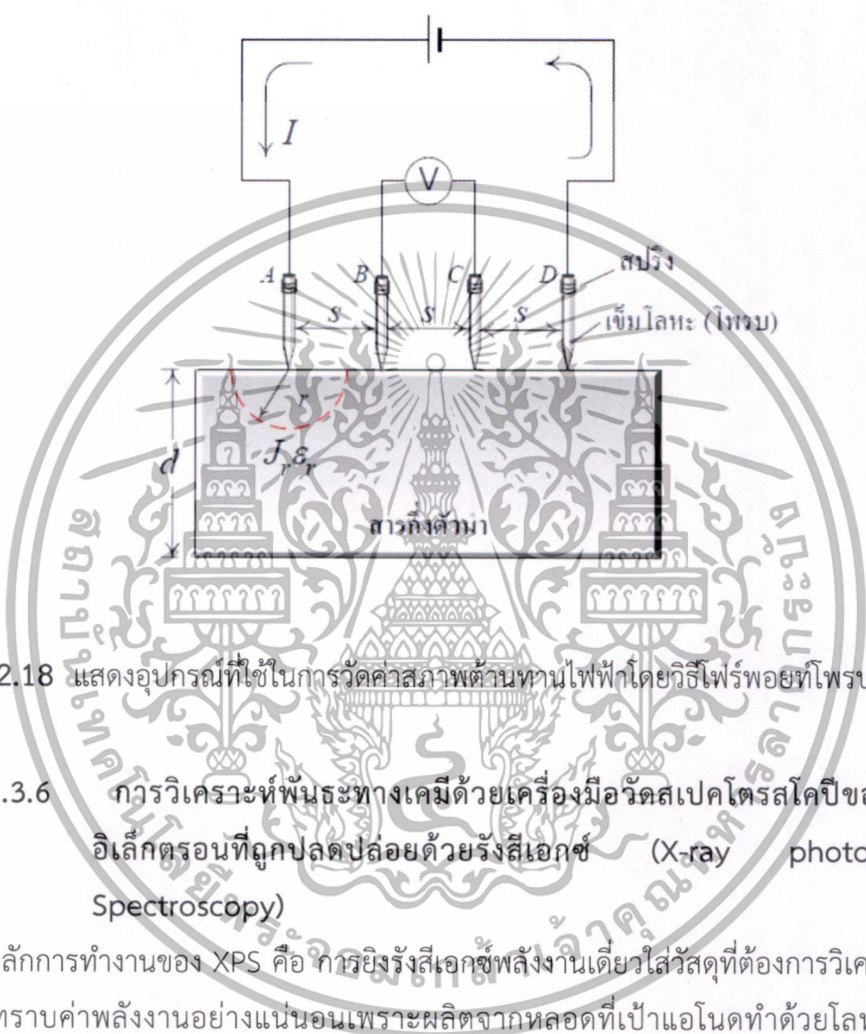
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กำหนดให้

$$\rho_s = \frac{V \pi}{I \ln 2} = \frac{V}{I} 4.5324$$

สภาพต้านทานไฟฟ้า (Resisivity)

$$\rho = t \frac{V}{I} 4.5324 \text{ } [\Omega/\text{cm}^2] \tag{3.2}$$



รูปที่ 2.18 แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีพร้อพอยท์โพรบ [14]

2.3.6 การวิเคราะห์พื้นระทางเคมีด้วยเครื่องมือวัดสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron Spectroscopy)

หลักการทํางานของ XPS คือ การยิงรังสีเอกซ์พลังงานเดียวใส่วัสดุที่ต้องการวิเคราะห์ รังสีเอกซ์นี้จะทราบค่าพลังงานอย่างแน่นอนเพราะผลิตจากหลอดที่เป่าแอนอดทำด้วยโลหะเบาเช่นอลูมิเนียมจะให้รังสีเอกซ์ที่มีพลังงาน 1486.6 eV แต่ถ้าเป็นแมกนีเซียมจะให้พลังงาน 1253.6 eV รังสีเอกซ์กลุ่มนี้จัดอยู่ในพวกที่เรียกว่า soft X-rays รังสีเอกซ์จะทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนในอะตอมเป็นอิสระ เรียกว่าโฟโตอิเล็กตรอน ซึ่งมีพลังงานจลน์เป็นไปตามสมการเบื้องต้นดังนี้

$$\text{พลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน} \cong \text{พลังงานของรังสีเอกซ์} - \text{พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม}$$

โฟโตอิเล็กตรอนจากผิววัสดุจะถูกรวบรวม และโฟกัสที่รูเปิดเล็ก ๆ ตรงปากทางเข้าของระบบวิเคราะห์พลังงานของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ ด้วยระบบเลนส์ไฟฟ้า ความยาวของชุดเลนส์นี้มีความยาวประมาณ 50 ซม. ที่ระบบวิเคราะห์พลังงานของอิเล็กตรอน ประกอบด้วยแผ่นโลหะคู่ขนาน รูปครึ่งวงกลม การคำนวณว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่อกับศักย์ไฟฟ้าคงที่ ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนวงโคจรด้วยรัศมีเฉลี่ย 16.5 ซม. จนถึงแผงหัววัดวิธีการวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนแบบนี้มีอำนาจในการจำแนกพลังงานสูงมากจากพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนที่วัดได้ จากพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ทราบค่าแน่นอน ทำให้ทราบว่าโฟโตอิเล็กตรอนตัวนี้ เคยถูกยึดเหนี่ยวอยู่ในอะตอมระดับพลังงานใด จากนั้นนำไปสู่การทราบว่าอะตอมนี้คืออะตอมของธาตุอะไร รวมถึงข้อมูลอื่น ๆ โดยใช้ Software และฐานข้อมูล ของทุกธาตุที่มีผู้ค้นพบแล้วช่วยในการวิจัย ในงานวิจัยนี้ได้มุ่งเน้นไปที่การศึกษาการจับตัวกันของพันธะทางเคมีของ Ti-O, Ti-N และ Ti-N-O รวมถึงสามารถบอกอัตราส่วนของปริมาณออกซิเจนต่อไนโตรเจนได้

จากรูปที่ 2.19 เป็นการแสดงการทำงานหลักการทำงานของเครื่องมือวิเคราะห์ XPS โดยยิง รังสี X-rays ของ aluminum ซึ่งมีค่าพลังงานอยู่ที่ 1486 eV ไปที่ชิ้นงาน และเมื่ออะตอมต่าง ๆ ได้รับความพลังงานสูงเข้าไปจะทำให้อะตอมถูกกระตุ้น และอะตอมอิเล็กตรอน จะหลุดออกออกมา โดยอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกตรวจจับ และแสดงออกมาเป็นค่าพลังงาน หลังจากนั้นจึงนำไปเทียบกับฐานข้อมูลจึงจะทราบว่า เป็นของอะตอมของธาตุอะไร และอยู่ในชั้นพลังงานใด



รูปที่ 2.19 แสดงการทำงานของ XPS [15]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3.7 การวัดค่าความแข็ง (Hardness) และมอดูลัสของสภาพยืดหยุ่น (Elastic Modulus) ด้วยเครื่องมือ Nano-Indentation

เป็นการทดสอบความแข็งที่ใช้แรงกดในหน่วย nN-mN และมีความลึกการกดในหน่วย nm สามารถวัดความแข็งของชิ้นงานที่ต้องการความแม่นยำสูง สามารถกำหนดบริเวณที่จะวัดได้แม่นยำ โดยใช้หัวกดเพชรขนาดเล็ก เรียกว่า “Berkovich” คล้ายปิรามิดสามเหลี่ยม สำหรับส่วนประกอบต่าง ๆ ของเครื่องจะแสดงดังรูปที่ 2.20 เมื่อผิวชิ้นงานหลังจากปลดแรงกดจะสูงขึ้นเนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงยืดหยุ่น (Elastic displacement) ซึ่งค่าความแข็งสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\text{Hardness} = \frac{P_{\max}}{A}$$

โดย A คือ พื้นที่ผิวแบบฉายของรอยกด

$P_{\max}$  คือ แรงกดสูงสุด

สำหรับมอดูลัสของสภาพยืดหยุ่นของวัสดุ สามารถคำนวณค่าความชันของ Stress-Strain curve และนำไปคำนวณในสมการต่อไปนี้

$$E_r = \frac{1}{B} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_c}}$$

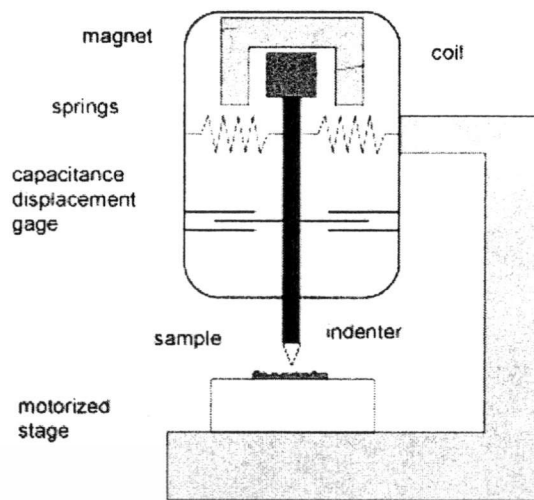
โดย  $E_r$  คือ Elastic modulus

B คือ ค่าคงที่ขึ้นอยู่กับหัวกด

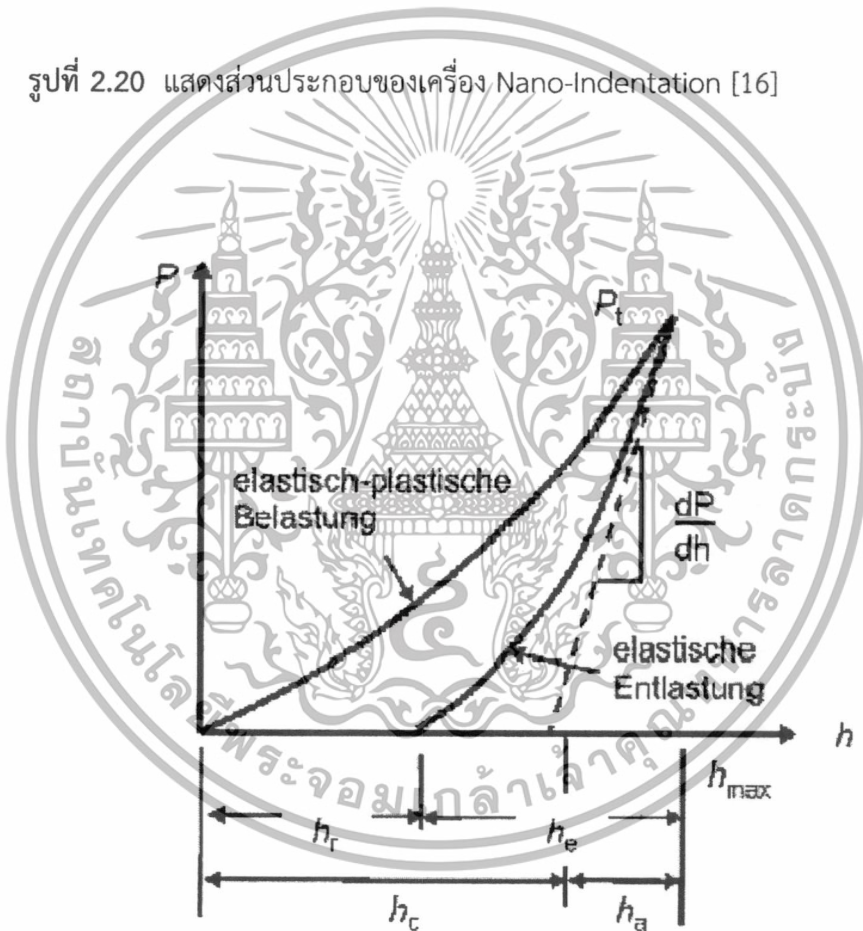
S คือ ค่าความชันขณะปล่อยหัวกด

$A_c$  คือ พื้นที่สูงสุดถูกกด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.20 แสดงส่วนประกอบของเครื่อง Nano-Indentation [16]



รูปที่ 2.21 กราฟจากแรง กด-ปล่อย บนชิ้นงาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

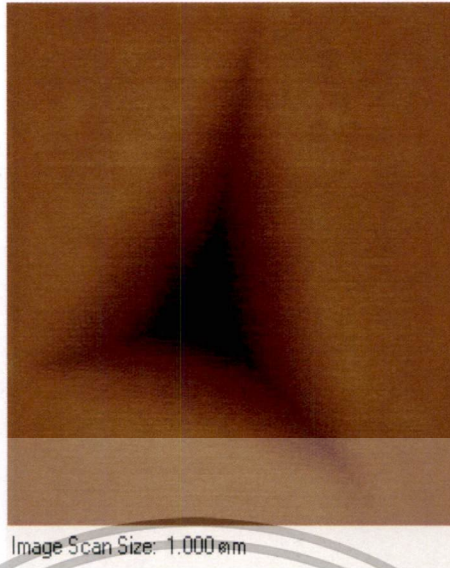


Image Scan Size: 1.000 cm

รูปที่ 2.22 ภาพแสดงรอยกัดจากการวัด

## 2.4 วรรณกรรมและกรอบความคิดที่ได้ค้นคว้ามา

Okasana Banakh และคณะได้ทำการวิจัยการเคลือบเพื่อนำไปประยุกต์ใช้กับงานทางด้าน การแพทย์ (รากฟัน) โดยใช้ไทเทเนียมออกซิไดร์ เพื่อศึกษาผลกระทบที่เกิดขึ้นทางกายภาพและ การประเมินผลทางเคมี ที่มีผลต่อสมบัติเชิงชีวภาพ พวกเขาค้นพบว่าไทเทเนียมออกซิไดร์เป็นวัสดุ ที่น่าสนใจ และมีสมบัติที่เหมาะสมในการประยุกต์ใช้ในงานทันตกรรมรากเทียมเนื่องจากไทเทเนียม ออกซิไดร์มีความสามารถในการป้องกันการกัดกร่อนได้ดี มีความเข้ากันกับเนื้อเยื่อในร่างกายและมี ความแข็งแรงสูง ในงานวิจัยนี้พวกเขาได้ปลูกฟิล์มไทเทเนียมออกซิไดร์ลงบนซิลิกอนเวเฟอร์ด้วย เทคนิค รีเอกทีฟ ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยฟิล์มตัวอย่างจะถูกปลูกด้วยสัดส่วนของแก๊ส ออกซิเจน : ไนโตรเจน ที่แตกต่างกันออกไปเพื่อหาสัดส่วนที่เหมาะสมในการนำไปใช้ จากการวิเคราะห์ พวกเขาพบว่าฟิล์มที่ปลูกได้จะเปลี่ยนจากไทเทเนียมไตรด์ไปเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ตามปริมาณ สัดส่วนของแก๊สที่เพิ่มขึ้น จากการตรวจสอบสมบัติเชิงชีวภาพพบว่าฟิล์มไทเทเนียมออกซิไดร์ ที่ปลูกสามารถเข้ากับชิ้นส่วนทางชีวภาพได้ดี ซึ่งจำเป็นต่อการนำไปเคลือบวัสดุทางด้านทันตกรรม การแพทย์ [1]

P.K. Barhai และคณะได้ศึกษาผลกระทบที่เกิดขึ้นจากการปลูกฟิล์มไทเทเนียมออกซิไดร์ ไตรด์ด้วยความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน ซึ่งมีผลกับสมบัติเชิงโครงสร้าง ความแข็ง พันธะทางเคมี และสีของฟิล์ม ในงานวิจัยนี้พวกเขาปลูกฟิล์มไทเทเนียมออกซิไดร์ด้วยเทคนิค รีเอกทีฟ ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง จากการวิเคราะห์ฟิล์มที่ปลูกด้วยความหนาแน่นกระแสน้อย ๆ จะได้ฟิล์มที่มี ลักษณะคล้ายกับไทเทเนียมไนไตรด์ซึ่งมีสีเหลืองทอง และจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน, ชมพูและสีเขียว เอกสตามี่ปริมาณความหนาแน่นกระแสที่เพิ่มขึ้น รวมถึงความหนาแน่นสภาวะด้านทำนาก็เพิ่มขึ้นตามไปด้วย การค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แต่กลับกันความแข็งของฟิล์มกลับลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณความหนาแน่นกระแส เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกภายในฟิล์มโดยมีการรวมตัวของออกซิเจนมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณความหนาแน่นกระแสมากขึ้น จากการวิจัยนี้พวกเขาสรุปได้ว่าสามารถที่จะควบคุมสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มด้วยการควบคุมปริมาณความหนาแน่นกระแสได้เพื่อให้ได้สมบัติที่เหมาะสมในการนำไปประยุกต์ในงานต่าง ๆ [2]

Mu-Hsuan Chan และ Fu-Hsing Lu ได้ทำการวิจัยพันธะทางเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ที่ปลูกด้วยเทคนิค แมกนีตรอน สเปตเตอริงโดยใช้อากาศเป็นส่วนผสมรีแอคทีฟแก๊สจากการวิเคราะห์พันธะทางเคมีพบว่าฟิล์มที่ปลูกมีพันธะ Ti-O, Ti-N และ Ti-N-O ฟิล์มที่ปลูกด้วยสัดส่วนของอากาศน้อย ๆ จะได้ฟิล์มไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ที่แสดงลักษณะของไทเทเนียมไนไตรด์ และเมื่อเพิ่มสัดส่วนของอากาศมากกว่าจะแสดงลักษณะของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบไร้รูปร่าง (Amorphous structure) การเปลี่ยนแปลงนี้เกิดจาก ปริมาณสัดส่วนของอากาศมากที่ใส่เข้าไปที่ปริมาณสัดส่วนอากาศน้อย ๆ มีปริมาณของออกซิเจนและไนโตรเจนในปริมาณที่เหมาะสมกับปริมาณของไทเทเนียมที่หลุดออกมาจากเป้า จึงสามารถพบการฟอร์มตัวเป็นฟิล์มไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ที่มีลักษณะค่อนข้างไปทางไทเทเนียมไนไตรด์ ส่วนฟิล์มที่ปลูกด้วยปริมาณสัดส่วนของอากาศที่มากขึ้นนั้นมีการฟอร์มตัวของออกซิเจนภายในฟิล์มมากทำให้ไนโตรเจนไม่สามารถจับกับอะตอมของไทเทเนียมที่หลุดออกมาได้หมดจึงแสดงลักษณะของไทเทเนียมไดออกไซด์ออกมา [17]

Sushant K. Rawal และคณะได้ศึกษาผลกระทบของปริมาณแก๊สที่มีผลต่อสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางแสงของฟิล์มไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ ในงานวิจัยนี้พวกเขาได้ปลูกฟิล์มด้วยเทคนิค รีแอคทีฟอาร์เอฟแมกนีตรอนสเปตเตอริง จากการวิเคราะห์พบว่าฟิล์มที่ปลูกด้วยปริมาณออกซิเจนน้อย ๆ จะพบโครงสร้างของฟิล์มที่ชัดเจนมากกว่าฟิล์มที่ปลูกด้วยปริมาณออกซิเจนมากกว่า ทางด้านสมบัติเชิงแสงจะพบว่าการทะลุผ่านของแสงและแถบช่องว่างพลังงาน (Energy Gap) จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณออกซิเจนที่ใช้ในการปลูกอีกด้วย [18]

จากการทบทวนวรรณกรรม จะพบว่าการปลูกฟิล์มด้วยวิธีสเปตเตอริงมีทั้งข้อดีและข้อเสีย เทคนิคสเปตเตอริงสามารถใช้กับวัสดุใดๆ ก็ได้ รวมทั้งโลหะ ฉนวน และวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีจุดหลอมละลายสูง นอกจากนี้ยังสามารถทำการสเปตเตอริงพวกสารประกอบและอัลลอยได้ แม้ว่าการควบคุมองค์ประกอบต่างๆ ที่ประกอบเป็นสารประกอบจะทำได้ลำบาก อันเนื่องจากอัตราการสเปตเตอริงที่แตกต่างกันของส่วนประกอบของสาร แต่ข้อเสียของการสเปตเตอริงเมื่อมีรีแอคทีฟแก๊สจะทำให้ควบคุมการเกิดฟิล์มที่ต้องการได้ยาก เพราะฉะนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นไปที่ปัจจัยในการฟอร์มตัวเป็นฟิล์มไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ ซึ่งสิ่งนั้นคือค่าความหนาแน่นกระแสและสัดส่วนที่ของแก๊สปฏิกิริยาออกซิเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

# วิธีดำเนินการวิจัย

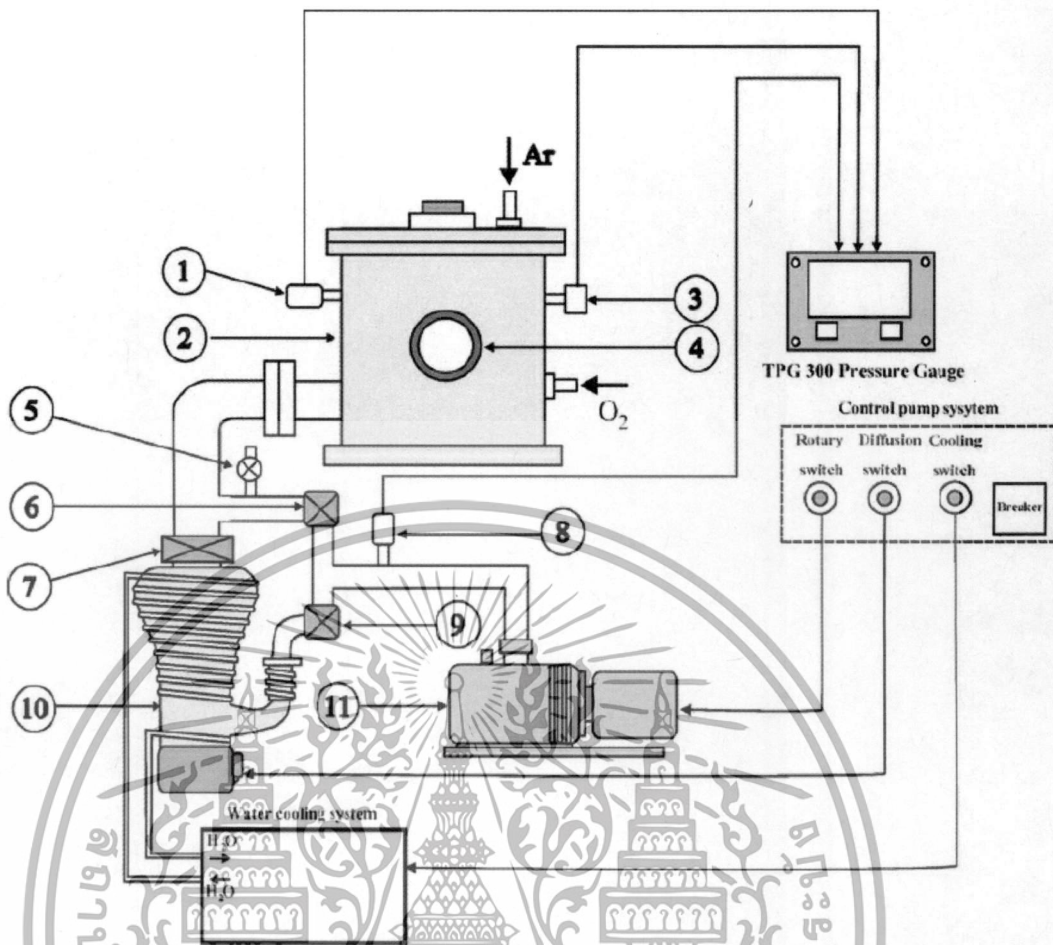
### 3.1 ขั้นตอนทำความสะอาดแผ่นรองรับ (กระจกสไลด์)

ก่อนการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศจะต้องทำความสะอาดผิวของชิ้นงานหรือแผ่นรองรับให้ปราศจากฝุ่นละออง สารเคมี, คราบสิ่งสกปรก และไขมันบนผิวเพื่อให้ฟิล์มมีการยึดติดที่ติดกับผิวแผ่นรองรับหรือชิ้นงาน เพื่อให้ระบบสุญญากาศสะอาดปราศจากสิ่งสกปรกข้างต้นซึ่งจะส่งผลกระทบต่อสมบัติที่ดีของฟิล์มด้วย ในการทำความสะอาดแผ่นรองรับนั้นมีขั้นตอนการทำความสะอาดผิวแผ่นรองรับเบื้องต้นดังนี้ เริ่มจากนำแผ่นรองรับ (Glass Slide) ไปล้างฝุ่นละออง และสิ่งสกปรกด้วยน้ำสะอาดแล้วล้างคราบไขมันบนแผ่นรองรับด้วยน้ำยาทำความสะอาด หลังจากนั้น นำไปแช่ในโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเวลา 40 นาที จึงนำไปทำความสะอาดด้วยการใช้อัลตราโซนิกด้วยน้ำปราศจากไอออน (DI Water) อีก 15 นาที จากนั้นจึงนำแผ่นรองรับไปเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน หลังจากนั้นเก็บแผ่นรองรับที่ทำความสะอาดเรียบร้อยแล้วไว้ในกล่องนำเก็บไว้ในตู้ควบคุมอุณหภูมิและความชื้น เพื่อรอนำไปเคลือบต่อไป ซึ่งจริงๆแล้วควรนำแผ่นรองรับที่ทำความสะอาดเรียบร้อยแล้ว ไปทำการเคลือบฟิล์มทันทีไม่ควรเก็บแผ่นรองรับที่ทำความสะอาดแล้วไว้เป็นเวลานานเกินไป เพราะอาจมีสิ่งปนเปื้อนต่างๆ เช่น ฝุ่นชนิดต่างๆ, ไอน้ำ หรืออาจจะมีสารเคมีจับผิวหน้าแผ่นรองรับได้ แม้จะเก็บไว้ในภาชนะที่ป้องกันอย่างดีก็ตาม

### 3.2 การสร้างสภาวะสุญญากาศในภาชนะสุญญากาศ

ก่อนการเคลือบฟิล์มในภาชนะสุญญากาศด้วยวิธีสปัตเตอร์จึงจำเป็นต้องทำความสะอาดในภาชนะสุญญากาศให้อยู่ในสภาวะสุญญากาศที่ระดับสูง (High Vacuum) ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง  $10^{-3}$ – $10^{-7}$  mbar เพื่อที่จะลดการปนเปื้อนของฟิล์มที่เคลือบได้ เนื่องจากการคงอยู่ของแก๊สในภาชนะสุญญากาศ (Residual Gas) โดยในการสร้างสภาวะสุญญากาศจะใช้ระบบปั๊มสุญญากาศที่ประกอบด้วยปั๊มกลโรตารี (Rotary Pump) และปั๊มฟุ้งกระจาย (Diffusion Pump) ที่ต่อเข้ากับภาชนะสุญญากาศด้วยท่อและมีวาล์วควบคุมการ ปิด-เปิด ดังแสดงในรูปที่ 3.1 โดยในตอนต้นจะใช้ปั๊มกลโรตารีเพื่อลดความดันในภาชนะสุญญากาศจากความดันบรรยากาศเป็นความดันต่ำประมาณ  $10^{-2}$  mbar ซึ่งสามารถอ่านค่าความดันที่ได้จากหัววัดแบบพิรานี ต่อมาจะใช้ปั๊มฟุ้งกระจายเพื่อลดความดันในภาชนะสุญญากาศจาก  $10^{-2}$  mbar ให้ลดลงอยู่ในช่วงความดัน  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  mbar โดยสามารถอ่านค่าความดันที่ได้จากหัววัดแบบ Cold Cathod Gauge

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.1 ไดอะแกรมระบบปั๊มสุญญากาศของระบบเคลือบสปีดเตอร์

หมายเหตุ

1. Pirani Gauge
2. Vacuum Chamber
3. Cold Cathod Gauge
4. Window
5. Vent Valve
6. Roughing Valve
7. Plate Valve
8. Pirani Gauge
9. Backing Valve
10. Diffusion Pump
11. Rotary Pump

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2.1 ขั้นตอนการสร้างภาวะสุญญากาศ มีดังนี้

3.2.1.1 เปิดสวิตช์ Main Breaker เพื่อจ่ายไฟฟ้าให้แก่ระบบต่าง ๆ ของเครื่องสเปคโตริงเช่นระบบวัดความดันและระบบควบคุมการทำงานของระบบปั๊มสุญญากาศเป็นต้น หลังจากนั้นเปิดสวิตช์ Rotary เพื่อให้ Rotary Pump (หมายเลข 11) ให้ทำงาน

3.2.1.2 ใช้ Roughing Valve (หมายเลข 6) เพื่อปั๊มความดันให้มีค่าประมาณ  $2 \times 10^{-3}$  mbar

3.2.1.3 จากนั้นจึงเปิด Backing Valve (หมายเลข 9) พร้อมกับ Diffusion Pump (หมายเลข 10) Heater จะทำงานเพื่อทำการต้มน้ำมันเป็นเวลาประมาณ 45 นาที

3.2.1.4 เปิดสวิตช์ Cooling Diffusion เพื่อให้ น้ำจากระบบหล่อเย็น (Water Cooling System) ไประบายความร้อนที่บริเวณผิวของปั๊มฟุ้งกระจาย

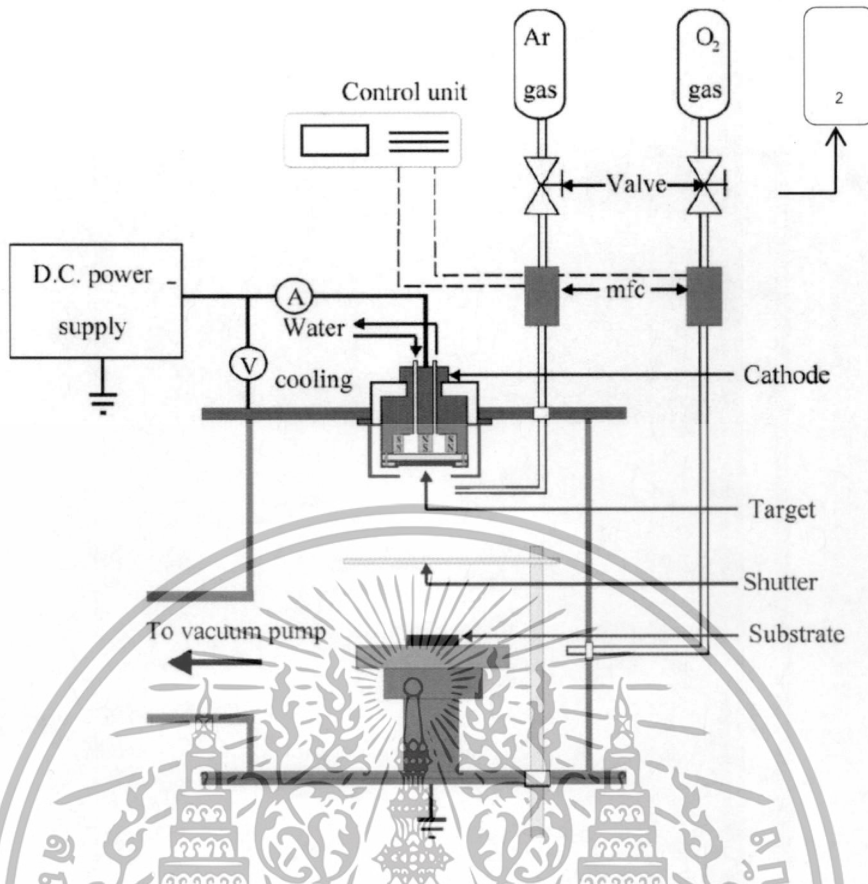
3.2.1.5 เมื่อต้มน้ำมันจนครบ 45 นาที จึงทำการสร้างสภาวะสุญญากาศสูง (High Vacuum) ในภาชนะสุญญากาศโดยใช้ Diffusion Pump สูบอากาศออกจากภาชนะสุญญากาศ เพื่อทำความดันในภาชนะสุญญากาศให้อยู่ในระดับของสภาวะสุญญากาศสูงหรืออยู่ในช่วง  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  mbar

3.2.1.6 จนความดันในภาชนะสุญญากาศมีค่าประมาณ  $1 \times 10^{-6}$  mbar ซึ่งกำหนดให้เป็นค่าความดันต่ำสุด (Base Pressure) ก่อนเริ่มกระบวนการเคลือบฟิล์มบาง

### 3.3 วิธีการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์

การเคลือบฟิล์มบาง  $TiO_xN_y$  ในภาชนะสุญญากาศด้วยวิธี รีแอกทีฟ-ดีซี-แมกนีตรอนสเปคโตริง ซึ่งในงานวิจัยนี้จะมีลักษณะตามรูปที่ 3.2 ซึ่งมีรายละเอียดพอสรุปได้ดังนี้ แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง ถูกติดตั้งเข้ากับระบบเคลือบโดยต่อศักย์ไฟฟ้าลบเข้ากับขั้วคาโทด และต่อศักย์ไฟฟ้าบวกหรือกราวด์ (Ground) กับภาชนะสุญญากาศเป้าไทเทเนียมจะถูกติดตั้งกับขั้วคาโทด โดยด้านบนของคาโทดจะต่อกับระบบไหลเวียนน้ำเย็นเพื่อใช้ระบายความร้อนที่เกิดขึ้นบริเวณคาโทดจากการสเปคโตริงของไอออนอาร์กอนที่บริเวณผิวหน้าเป้าส่วนชิ้นงานถูกวางบนแผ่นรองรับที่ติดตั้งบนแท่นวางที่สามารถหมุนรอบได้โดยตัวแผ่นรองรับจะมีขั้วแยกจากกราวด์ซึ่งสามารถต่อกับแหล่งจ่ายไฟฟ้าเพื่อให้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส (Bias Voltage) แก่ชิ้นงานได้

ตัวชัตเตอร์ (Shutter) ใช้สำหรับกั้นระหว่างชิ้นงานกับเป้าสารเคลือบเพื่อป้องกันการเคลือบผิวชิ้นงานในระหว่างกระบวนการทำความสะอาดหน้าเป้า (Presputtering) ส่วนอุปกรณ์ Control Unit ที่เชื่อมต่อกับของ Mass Flow Controller (MFC) ใช้บังคับการทำงานของ Mass Flow Controller เพื่อควบคุมอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน, ออกซิเจนและไนโตรเจน ที่เข้าสู่ภาชนะสุญญากาศโดยค่าอัตราการไหลของแก๊สจะมีหน่วยเป็น Standard Cubic Centimeter per Minute at STP (sccm)



รูปที่ 3.2 ไดอะแกรมระบบเคลือบแบบรีแอคทีฟ - ดีซี แมกนีตรอน สเป็คเตอร์ริง

สำหรับขั้นตอนในการเคลือบฟิล์ม  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  มีรายละเอียดดังนี้

3.3.1 นำแผ่นกระจกสไลด์มาวางไว้บนส่วนรองรับชิ้นงาน (Holder) โดยมีระยะห่างจากเป้าสารเคลือบเป็น 5 เซนติเมตร และปิดชัตเตอร์หน้าเป้าไทเทเนียมเพื่อป้องกันการเคลือบแล้วปิดฝาภาชนะสุญญากาศให้สนิท

3.3.2 สร้างสถานะสุญญากาศในภาชนะสุญญากาศจนความดันในภาชนะสุญญากาศมีค่าประมาณ  $1 \times 10^{-6}$  mbar ซึ่งจะใช้เป็นค่าความดัน Base Pressure (Bp) ของระบบก่อนที่จะทำการเคลือบฟิล์มบันทึกค่าความดัน Bp ที่วัดได้

3.3.3 กำหนดค่าอัตราการไหลแก๊สอาร์กอน, แก๊สออกซิเจน และแก๊สไนโตรเจน ที่ปล่อยเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศเพื่อใช้ในกระบวนการเคลือบโดยป้อนค่าผ่านตัว Control Unit

3.3.4 ทำการปล่อยแก๊สอาร์กอนเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศตามค่าที่กำหนดไว้

3.3.5 เปิดน้ำหล่อเย็นให้ไหลเวียนเพื่อระบายความร้อนแก่ส่วนต่าง ๆ ของเครื่องเคลือบได้แก่ คาโทดเป้าสารเคลือบและเพลทวาล์ว

3.3.6 ป้อนศักย์ไฟฟ้าลบให้แก่คาโทดจนกระทั่งเกิดกระบวนการโกลด์ติสซาร์จขึ้นในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน โดยชัตเตอร์ยังคงปิดกั้นระหว่างคาโทดกับชิ้นงาน การสเป็คเตอร์ริง

ไอออนแก๊สอาร์กอนบริเวณผิวหน้าของเป้าไทเทเนียมโดยที่ยังไม่ได้ทำการเคลือบที่บนชิ้นงานเพื่อเป็นเอกสารเป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตเห็นาไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การทำความสะอาดผิวหน้าเป่าก่อนการเคลือบ (Presputtering) ให้คราบสกปรกและออกไซด์ ที่เกาะหน้าเป่าหลุดออกไปใช้เวลาประมาณ 10 นาทีที่บันทึกผลค่า (Vpre) และ (Ipre) ที่เกิดขึ้นจากโวลต์มิเตอร์และแอมป์มิเตอร์ที่ติดตั้งอยู่กับระบบเคลือบ

3.3.7 เริ่มกระบวนการเคลือบฟิล์มไทเทเนียมออกซิไนไตรด์โดยทำการปล่อยแก๊สออกซิเจนและไนโตรเจนเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศตามค่าที่กำหนดไว้หลังจากปล่อยแก๊ส อาร์กอน, ออกซิเจนและไนโตรเจนเข้าสู่ระบบประมาณ 30 วินาที แล้วทำการปิดชุดเตอร์ที่เปิดหน้าเป่าไทเทเนียมออกเพื่อเริ่มกระบวนการเคลือบฟิล์มลงบนชิ้นงานพร้อมทั้งบันทึกผลค่าต่างศักย์ไฟฟ้า (V) ค่ากระแสไฟฟ้า (I) และความดัน Pcoat ที่เกิดขึ้นขณะเริ่มทำการเคลือบฟิล์ม

3.3.8 ทำการเคลือบฟิล์มตามเวลา (t) ที่กำหนด

3.3.9 หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการเคลือบฟิล์มปิดชุดเตอร์ปิดแหล่งจ่ายไฟปิดระบบน้ำหล่อเย็นและปิดแก๊สอาร์กอนและออกซิเจนเปิดอากาศเข้าไปในภาชนะสุญญากาศแล้วจึงนำชิ้นงานออกมา

### 3.4 เงื่อนไขต่าง ๆ ในการปลูกฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์

ในงานวิจัยนี้ได้จะทำการปลูกฟิล์มไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ด้วยเงื่อนไขทั้งหมดสามเงื่อนไขนั้นคือ

1. เงื่อนไขแรกคือการปลูกฟิล์มไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ด้วยเงื่อนไขปริมาณแก๊สออกซิเจนที่แตกต่างกัน โดยจะกำหนดให้ค่าความหนาแน่นกระแสอยู่ที่  $18 \text{ mA/cm}^2$  และใช้เวลาในการปลูก 60 นาที รวมถึงกำหนดอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนและไนโตรเจนไว้ที่ค่าคงที่ สำหรับการปลูกดังแสดงในตารางที่ 3.1
2. เงื่อนไขที่สองคือการปลูกฟิล์มไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ด้วยเงื่อนไขค่าความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน โดยในเงื่อนไขนี้จะกำหนดอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน, ออกซิเจนและไนโตรเจน ในอัตราคงที่ แต่จะทำการใช้ค่าความหนาแน่นกำลังที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 3.2
3. เงื่อนไขที่สามคือการปลูกฟิล์มไทเทเนียมออกซิไนไตรด์โดยใช้สัดส่วนของแก๊สเหมือนกัน เงื่อนไขที่สองพร้อมกับจ่ายแก๊สในอัตราคงที่ และกำหนดค่ากำลังไฟฟ้าที่ 300 W หลังจากนั้นจึงนำฟิล์มตัวอย่างไปอบร้อนที่อุณหภูมิ 200 และ  $400^\circ\text{C}$  โดยจะอบร้อนที่บรรยากาศปกติและสุญญากาศดังตารางที่ 3.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.1 ปฏิกิริยาฟิล์มบางโดยใช้เงื่อนไขปริมาณของแก๊ส O<sub>2</sub> ที่แตกต่างกัน

Object	Specification
Target	Ti Pure (99.995%)
Substrate	Glass slide
Target to substrate distance	50 mm
Base pressure	$1.0 \times 10^{-6}$ mbar
Operating pressure	$4 \times 10^{-3}$ mbar
Argon	110 sccm
Nitrogen	24 sccm
Oxygen	3.6, 4.8, 6 และ 7.2 sccm
Current density	18 mA/cm <sup>2</sup>
Substrate temperature	Room temperature
Deposition time	60 min.

ตารางที่ 3.2 ปฏิกิริยาฟิล์มบางโดยใช้เงื่อนไขความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน

Object	Specification
Target	Ti Pure (99.995%)
Substrate	Glass slide
Target to substrate distance	50 mm
Base pressure	$1.0 \times 10^{-6}$ mbar
Operating pressure	$4 \times 10^{-3}$ mbar
Argon	81 sccm
Nitrogen	18 sccm
Oxygen	3.6 sccm
Current density	10, 20, 30 และ 35 mA/cm <sup>2</sup>
Substrate temperature	Room temperature
Deposition time	60 min.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ตารางที่ 3.3 ปลุกฟิล์มบางและนำไปผ่านการอบร้อนที่อุณหภูมิและความดันที่แตกต่างกัน

Object	Specification
Target	Ti Pure (99.995%)
Substrate	Glass slide
Target to substrate distance	50 mm
Base pressure	$1.0 \times 10^{-6}$ mbar
Operating pressure	$4 \times 10^{-3}$ mbar
Argon	81 sccm
Nitrogen	18 sccm
Oxygen	3.6 sccm
Current density	20 mA/cm <sup>2</sup>
Substrate temperature	Room Temperature
Deposition time	60 min

### 3.5 การวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์

ชิ้นงานที่ได้จากกระบวนการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงจะถูกนำไปศึกษาสมบัติของฟิล์มในด้านต่าง ๆ โดยมีรายละเอียดดังนี้

3.5.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มโดยการนำชิ้นงานที่เคลือบลงบนกระจกสไลด์ ที่ผ่านกระบวนการเคลือบแล้วมาทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffraction เพื่อหาโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่เกิดขึ้นโดยมีสภาวะในการทดสอบคือใช้ Cu-K $\alpha$  เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์กำหนดให้มุมวัดอยู่ในช่วง 20-60 องศาโดยสเปกตรัมที่วัดได้จะบันทึกอยู่ในรูปแบบของ X-ray Diffraction Pattern โดยอ่านค่ามุมที่ตำแหน่งความเข้มสูงโดยเปรียบเทียบกับมาตรฐานอ้างอิงของแฟ้ม JCPDS เพื่อหารูปแบบโครงสร้างผลึกของฟิล์มต่อไป

3.5.2 การศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มโดยนำชิ้นงานที่เป็นกระจกสไลด์ ที่ผ่านกระบวนการเคลือบมาแล้วมาทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง AFM เพื่อสังเกตลักษณะพื้นผิวของฟิล์มโดยมีความละเอียดในระดับนาโน (Nano-Scale) พร้อมทั้งวัดค่าความขรุขระ (Roughness) ของฟิล์มด้วย

3.5.3 การศึกษาสมบัติทางแสงและ Energy Gap ของฟิล์มด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer เป็นเทคนิคการวิเคราะห์สารโดยใช้หลักการดูดกลืนแสงที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและ วิชิลช่วงความยาวคลื่นประมาณ 200 - 1500 นาโนเมตร (nm) ของสาร โดยฟิล์มบางตัวอย่างวางในบริเวณใกล้แหล่งกำเนิดแสง ฟิล์มบางตัวอย่างจะดูดกลืนแสง หรือเก็บแสง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บางส่วนไว้ แสงที่ไม่ดูดกลืนจะผ่านออกมายังเครื่องวัดแสง (Photo detector) เครื่องวัดแสงจะทำการวัดปริมาณแสงที่ออกมา โดยการหักล้างกับปริมาณของแสงก่อนดูดกลืน จากนั้นจะทำการประมวลผลเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการทะลุผ่าน (Transmittance) กับค่าความยาวคลื่น (Wavelength)

3.5.4 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มด้วยหัววัด 4-Point Probe ในการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (Resistivity:  $\rho$ ) การวัดด้วยวิธีนี้จะใช้เข็มโลหะจำนวน 4 เข็ม มีปลายแหลมและมีสปริงช่วยทำให้ ปลายของเข็มถูกกด และสามารถสัมผัสกับระนาบผิวหน้าด้านที่ขัดมันของชิ้นสารกึ่งตัวนำได้เป็นอย่างดี เข็มทั้ง 4 คือ A, B, C และเข็ม D อยู่ห่างกันเป็นระยะ  $s$  เท่าๆกัน ซึ่งในทางปฏิบัติทั่วไป จะมีค่าราว 0.5 - 1 มม. และอยู่ในแนวระนาบเดียวกันในการวัดจะเริ่มจากการปล่อยกระแสคงที่เข้าที่เข็มด้านนอกสุด คือเข็ม A และ D ทำให้มีกระแสไหลจากขั้ว A ผ่านเนื้อสารกึ่งตัวนำ ไปยังเข็ม D จึงเกิดมีแรงดันตกคร่อมเนื้อสารและถูกวัดออกมาที่ขั้ว B และ C นำ ค่ากระแสคงที่  $I$  และแรงดัน  $V$  ที่วัดได้มาคำนวณหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าได้

3.5.5 การศึกษาสมบัติทางพันธะเคมีด้วยเครื่องมือวิเคราะห์สเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron Spectroscopy) โดยหลักการทำงานคร่าว ๆ ของ XPS คือการยิงรังสีเอกซ์พลังงานเดี่ยวใส่วัสดุที่ต้องการวิเคราะห์ รังสีเอกซ์นี้จะทราบค่าพลังงานอย่างแน่นอนเพราะผลิตจากหลอดที่เป่าแอร์โนดทำด้วยโลหะเบา เช่น ถ้าเป็นอลูมิเนียมจะให้รังสีเอกซ์ที่มีพลังงาน 1486.6 eV แต่ถ้าเป็นแมกนีเซียมจะให้พลังงาน 1253.6 eV รังสีเอกซ์กลุ่มนี้จัดอยู่ในพวกที่เรียกว่า Soft X-rays รังสีเอกซ์ปลดปล่อยให้อะตอมในอิเล็กทรอนิกส์เป็นอิสระ เรียกว่าโฟโต้อิเล็กตรอน

3.5.6 การศึกษาค่าความแข็งของฟิล์มบางสามารถวัดได้โดยเครื่องมือวัด Nano-Indentation เป็นการวัดค่าความแข็งแบบเฉพาะตัวอย่างที่ต้องการความละเอียดสูง โดยใช้การกดโดยหัวเพชรแบบปิรามิดลงบนชิ้นงาน บันทึกค่าต่างๆจากการกดนั้น และนำไปคำนวณค่าความแข็งและมอดูลัสของสภาพยืดหยุ่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

# วิเคราะห์ผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้สนใจการปลูกฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรต์ด้วยเงื่อนไขที่แตกต่างกันเพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติเชิงกล สมบัติทางพันธะเคมี สมบัติเชิงแสง ของฟิล์ม โดยจะมีเงื่อนไขทั้งหมดอยู่ 3 เงื่อนไขได้แก่

- การปลูกฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรต์ด้วยปริมาณแก๊สออกซิเจนที่แตกต่างกัน เพื่อหาสัดส่วนของปริมาณแก๊สออกซิเจนที่เหมาะสมในการปลูกฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรต์
- การปลูกฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรต์ด้วยเงื่อนไขค่าความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน จากการศึกษาเงื่อนไขแรกจึงพบสัดส่วนที่เหมาะสมในการปลูก ดังนั้นในเงื่อนไขนี้จึงทำการปลูกด้วยปริมาณสัดส่วนแก๊สออกซิเจนที่น้อยที่สุดและใช้ความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกันเพื่อศึกษาผลกระทบที่มีผลต่อโครงสร้างและการฟอร์มตัวเป็นไทเทเนียมออกซิไดรต์
- การปลูกฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรต์แล้วนำไปผ่านกระบวนการอบร้อนที่แตกต่างกัน ภายใต้สภาวะบรรยากาศปกติและสุญญากาศ เพื่อศึกษาผลกระทบที่มีต่อโครงสร้างผลึก ซึ่งผลการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มที่ปลูกด้วยเงื่อนไขทั้งหมดจะนำเสนอผลการวิเคราะห์โดยแบ่งเป็นประเภทตามสมบัติของฟิล์มตามลำดับดังนี้

### 4.1 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรต์

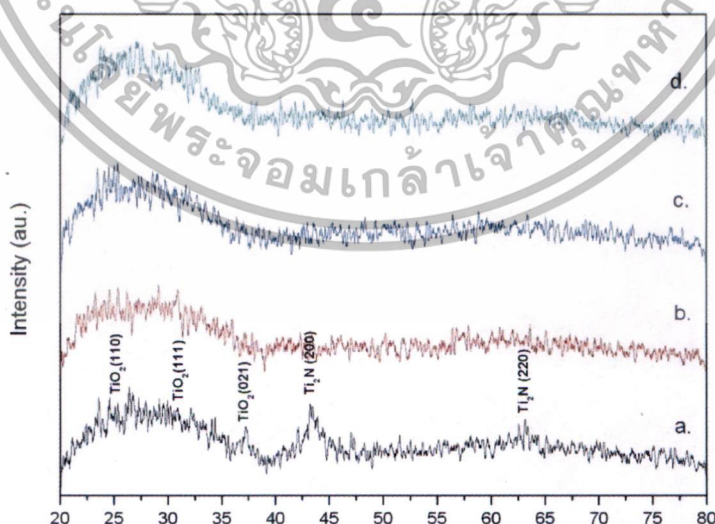
การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างสามารถทำได้โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ X-Ray Diffractometer แบบ GIXRD (Grazing Incident X-ray Diffraction) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ X-ray Diffraction แบบมุมต่ำ และจะมีการตัดสัญญาณของแผ่นรองรับออกไป จึงสามารถวิเคราะห์ชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นฟิล์มได้ชัดเจนและแม่นยำยิ่งขึ้น ซึ่งเหมาะสมกับการวิเคราะห์ตัวอย่างประเภทฟิล์มบาง

4.1.1 ฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรต์ที่ปลูกด้วยปริมาณแก๊สออกซิเจนที่แตกต่างกัน ในเงื่อนไขนี้ ฟิล์มตัวอย่างจะถูกปลูกโดยใช้ปริมาณสัดส่วนแก๊สระหว่างออกซิเจนที่แตกต่างกันโดยจะกำหนดให้อัตราการจ่ายแก๊สไนโตรเจนคงที่และจ่ายแก๊สออกซิเจน โดยจะจ่ายที่ 3.6, 4.8, 6 และ 7.2 sccm ส่วนอัตราการปล่อยแก๊สอาร์กอนจะถูกควบคุมให้คงที่ตลอดการปลูก และใช้ค่าความหนาแน่นกระแสที่  $18 \text{ mA/cm}^2$  การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรต์ที่ปลูกด้วยเงื่อนไขสัดส่วนแก๊สที่แตกต่างกันสามารถทำได้โดยใช้เครื่องมือ X-ray Diffractometer โดยผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มตัวอย่างชุดนี้จะถูกนำไปอ้างอิงกับโปรแกรมฐานข้อมูล pcpdf win data tables เพื่อวิเคราะห์ผลต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับใช้ในงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (รูปที่ 4.1) พบว่าฟิล์มที่ปลูกโดยใช้ออกซิเจน 15% ของไนโตรเจนจะแสดงพีคของโครงสร้างผลึกที่มุมละเอียด  $31.38^\circ$ ,  $37.45^\circ$ ,  $43.59^\circ$  และ  $63.34^\circ$  บนระนาบ (111), (021), (200) และ (220) ซึ่งเมื่อเทียบกับฐานข้อมูลจึงสามารถบอกได้ว่านี่คือพีคของ  $\text{TiO}_2$ , และ  $\text{TiN}$  ตามลำดับ สำหรับฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ที่ปลูกด้วยสัดส่วนแก๊สออกซิเจน 20% - 30% จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องมือ X-ray Diffractometer (รูปที่ 4.1) จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มปริมาณสัดส่วนออกซิเจนเป็น 20% กราฟจะไม่แสดงลักษณะของพีคโครงสร้างใดๆ หรือที่เรียกว่าโครงสร้างแบบไร้รูปร่าง (Amorphous) ซึ่งเกิดจากปริมาณแก๊สออกซิเจนที่เข้าไปรวมกับอะตอมของไทเทเนียมที่หลุดออกมาจากเป่ามากจนทำให้อะตอมของไทเทเนียมไม่สามารถจับตัวกับอะตอมของแก๊สไนโตรเจนได้ จนทำให้ไม่สามารถพบพีคของโครงสร้างผลึก ซึ่งคล้ายกับงานวิจัยของ Mu-Hsuan Chan และ Fu-Hsing Lu พวกเขาได้ปลูกฟิล์ม โดยสังเกตผลที่เกิดขึ้นจากการเพิ่มปริมาณสัดส่วนของอากาศในขณะที่ปลูกฟิล์มและพบว่าการเพิ่มปริมาณสัดส่วนของอากาศที่มากขึ้นส่งผลให้โครงสร้างของฟิล์มกลายเป็นโครงสร้างแบบอสัณฐาน (Amorphous) ซึ่งฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ที่ปลูกด้วยปริมาณแก๊สออกซิเจน 6 และ 7.2 sccm ก็จะมีผลคล้ายกัน

จากผลการวิเคราะห์ที่เราสามารถบอกได้ว่าการเพิ่มปริมาณของแก๊สออกซิเจนในปริมาณที่มากขึ้นจะส่งผลให้ฟิล์มเปลี่ยนจากโครงสร้างแบบพหุผลึกไปเป็นโครงสร้างแบบอสัณฐาน โดยฟิล์มที่ปลูกด้วยปริมาณออกซิเจนน้อยๆ กราฟจะแสดงโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไนไตรด์ ซึ่งจากข้อมูลนี้เราสามารถอนุมานได้ว่าฟิล์มนี้มีส่วนการจับตัวกันของ ไทเทเนียมออกซิเจนและไนโตรเจน



รูปที่ 4.1 ภาพแสดง GI-XRD spectra ของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ที่ปลูกด้วยปริมาณแก๊สออกซิเจนที่ต่างกัน (a) 3.6, (b) 4.8, (c) 6 และ (d) 7.2 sccm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.1.2 फिल्मบางไทเทเนียมออกซิได์ที่ปลูกด้วยความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน

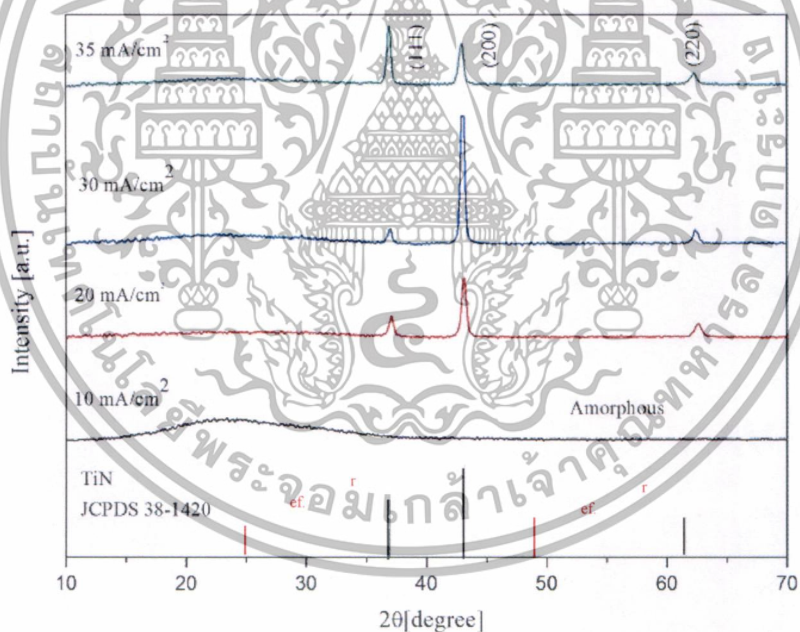
จากเงื่อนไขแรกทำให้เราพบว่าการปลูกฟิล์มด้วยปริมาณแก๊สออกซิเจนน้อย ๆ จะทำให้ฟิล์มแสดงโครงสร้างผลึกมากที่สุด จึงเกิดแนวคิดในการเปลี่ยนค่าความหนาแน่นกระแสเพื่อศึกษาผลกระทบต่อโครงสร้างและการฟอร์มตัวของฟิล์ม ซึ่งค่าความหนาแน่นกระแสเป็นค่าที่มีความสำคัญและมีผลอย่างมากในการปลูกฟิล์มบางด้วยเทคนิคสเปตเตอริง ซึ่งมีผลต่ออัตราการสเปตเตอริงและพลังงานของ Sputtered ion ซึ่งมีผลต่อการฟอร์มตัวของฟิล์ม ซึ่งความหนาแน่นกระแสที่ใช้จะอยู่ที่ 10, 20, 30 และ 35 mA/cm<sup>2</sup> โดยกำหนดอัตราการปล่อยแก๊สอาร์กอน ไนโตรเจนและออกซิเจนในอัตราคงที่ ซึ่งได้จากการศึกษาเงื่อนไขแรก

จากกราฟที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (รูปที่ 4.2) พบว่าฟิล์มที่ปลูกโดยใช้ความหนาแน่นกระแสที่ 10 mA/cm<sup>2</sup> จะแสดงโครงสร้างรูปแบบ Amorphous structure ซึ่งเกิดจากพลังงานที่ไม่มากพอที่จะทำให้อะตอมไทเทเนียมหลุดออกมาจากเป้าได้มากพอที่จะจับตัวกับไนโตรเจนได้ และเนื่องจากอะตอมไทเทเนียมที่หลุดออกมาในปริมาณน้อย จะจับตัวกับอะตอมของออกซิเจนก่อนจนหมด ทำให้อะตอมไทเทเนียมไม่เพียงพอสำหรับการจับตัวกับอะตอมของไนโตรเจน จึงส่งผลให้ไม่สามารถฟอร์มตัวเป็นผลึกได้ ซึ่งคล้ายกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวอย่างที่ปลูกด้วยสัดส่วนของแก๊สออกซิเจน 20 - 35% เนื่องจากการเพิ่มปริมาณแก๊สออกซิเจนภายใต้กำลังไฟฟ้าคงที่ จะส่งผลให้อะตอมไทเทเนียมจับตัวกับอะตอมของออกซิเจนจนหมดและแสดงลักษณะของฟิล์มประเภทออกไซด์ออกมา เมื่อเพิ่มความหนาแน่นกระแสเป็น 20 mA/cm<sup>2</sup> จะพบว่าฟิล์มมีการฟอร์มตัวของโครงสร้างผลึกเพิ่มขึ้น (รูปที่ 4.2) โดยเมื่อเทียบกับฐานข้อมูล JCPDS 38-1420 สามารถบอกได้ว่าฟิสิกโครงสร้างของฟิล์มใกล้เคียงกับฐานข้อมูลของ TiN บนระนาบ (111), (200) และ (220) และ Sputtered ion มีพลังงานสูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณความหนาแน่นกระแสจะส่งผลให้อะตอมของไทเทเนียมที่หลุดออกมาจากเป้าเพิ่มขึ้นซึ่งเป็นการเพิ่มโอกาสที่อะตอมของแก๊สไนโตรเจนสามารถจับกับอะตอมของไทเทเนียมได้มากขึ้นจนสามารถฟอร์มตัวเป็นโครงสร้างผลึก สำหรับการปลูกฟิล์มด้วยเงื่อนไขความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกันนี้ได้กำหนดการไหลของแก๊สออกซิเจนและไนโตรเจนเป็นอัตราคงที่ ทำให้สามารถสรุปได้ว่าการใช้กระแสกำลังที่ 20 mA/cm<sup>2</sup> มีพลังงานเพียงพอที่จะทำให้ฟิล์มสามารถฟอร์มตัวเป็นผลึกได้ซึ่งตรงกันข้ามกับตัวอย่างที่ปลูกด้วยความหนาแน่นกำลังที่ 10 mA/cm<sup>2</sup> ที่ไม่แสดงฟิสิกของโครงสร้างผลึกใด ๆ สำหรับฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิได์ที่ปลูกด้วยความหนาแน่นกระแสที่ 30 mA/cm<sup>2</sup> จากผลการวิเคราะห์จะเห็นได้ว่าโครงสร้างของฟิล์มจะค่อย ๆ เปลี่ยนเป็นโครงสร้างแบบไนไตรด์ที่แข็งแรง เนื่องจากการเพิ่มปริมาณความหนาแน่นกระแสจะส่งผลให้อะตอมของไทเทเนียมหลุดออกมาจากเป้ามามากขึ้น ซึ่งในเงื่อนไขนี้แก๊สออกซิเจนและไนโตรเจนถูกปล่อยออกมาในอัตราคงที่เสมอ ในการที่อะตอมของไทเทเนียมหลุดออกมามากขึ้นก็จะส่งผลให้อะตอมเหล่านี้สามารถจับกับไนโตรเจนที่เป็นรีแอคทีฟแก๊สได้มากขึ้นและฟอร์มตัวเป็นผลึกที่สมบูรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

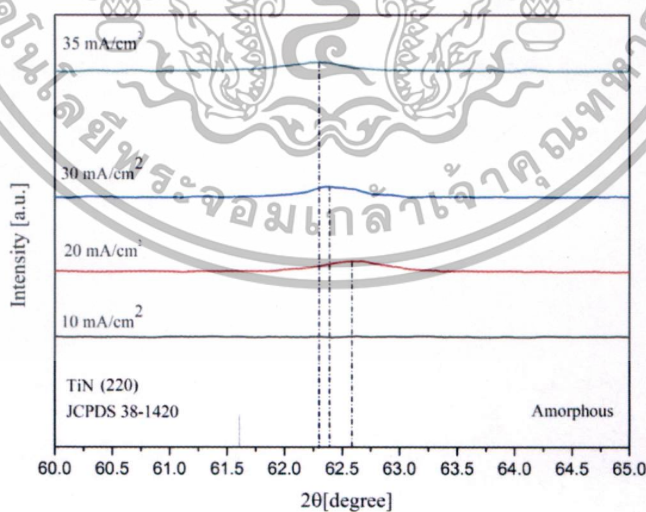
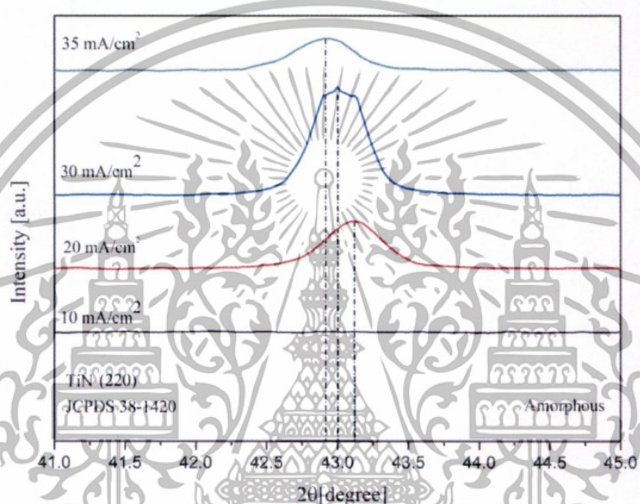
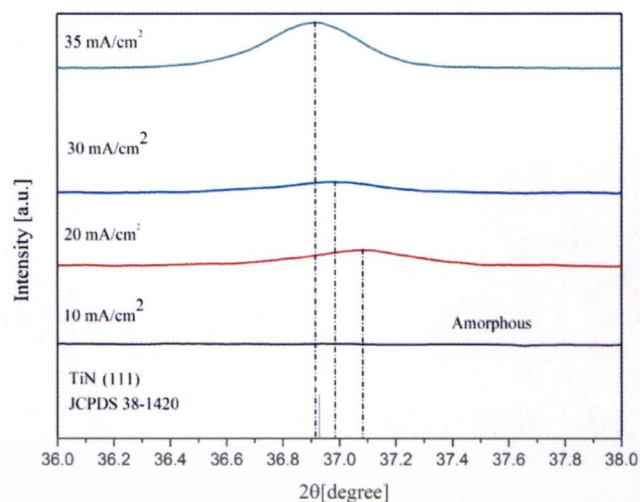
เมื่อพิจารณาจากการวัดแบบมุมละเอียดพบว่าฟิล์มตัวอย่างที่ปลูกโดยใช้ค่าความหนาแน่นกระแส  $35 \text{ mA/cm}^2$  มีโครงสร้างผลึกตรงกับ TiN บนระนาบ (111) ที่มุมละเอียด  $36.9^\circ$  โดยเทียบจากฐานข้อมูล JCPDS 38-1420 แต่ฟิล์มตัวอย่างที่ปลูกโดยใช้ค่าความหนาแน่นกระแส 30 และ  $20 \text{ mA/cm}^2$  มีการเลื่อนของพีคโครงสร้างที่มุมละเอียด  $36.99^\circ$  และ  $37.1^\circ$  ตามลำดับ ในทางกลับกันพีคของโครงสร้างผลึก TiN บนระนาบ (220) กลับพบโครงสร้างผลึก TiN ของฟิล์มตัวอย่างที่ปลูกโดยใช้ค่าความหนาแน่นกระแส  $20 \text{ mA/cm}^2$  ซึ่งตรงกับฐานข้อมูลที่มีมุมละเอียด  $43.2^\circ$  แต่ฟิล์มตัวอย่างที่ปลูกโดยใช้ค่าความหนาแน่นกระแส 30 และ  $35 \text{ mA/cm}^2$  จะมีการเลื่อนของพีคที่มีมุมละเอียด  $43^\circ$  และ  $42.8^\circ$  ตามลำดับ สำหรับพีคสุดท้ายซึ่งเป็นพีคของโครงสร้าง TiN บนระนาบ (220) มีการเลื่อนของพีคเพียงเล็กน้อย โดยฟิล์มตัวอย่างที่ปลูกด้วยความหนาแน่นกระแส 20, 30 และ  $35 \text{ mA/cm}^2$  จะพบพีคของโครงสร้าง TiN (220) ที่มีมุมละเอียด  $62.26^\circ$ ,  $62.35^\circ$  และ  $62.6^\circ$  ตามลำดับ

นั่นแสดงว่าค่าความหนาแน่นกระแสส่งผลให้โครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากความหนาแน่นกระแสส่งผลให้ระยะห่างของแลตทิซ (Lattice) มีการเพิ่มขึ้นหรือลดลงตามความหนาแน่นกระแสทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของฟิล์ม



รูปที่ 4.2 ภาพแสดง GI-XRD spectra ของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ที่ปลูกด้วยความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 ภาพแสดงการเคลื่อนตัวของโครงสร้างจากเครื่องมือวิเคราะห์ GI-XRD Spectra ของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ปลูกด้วยความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน

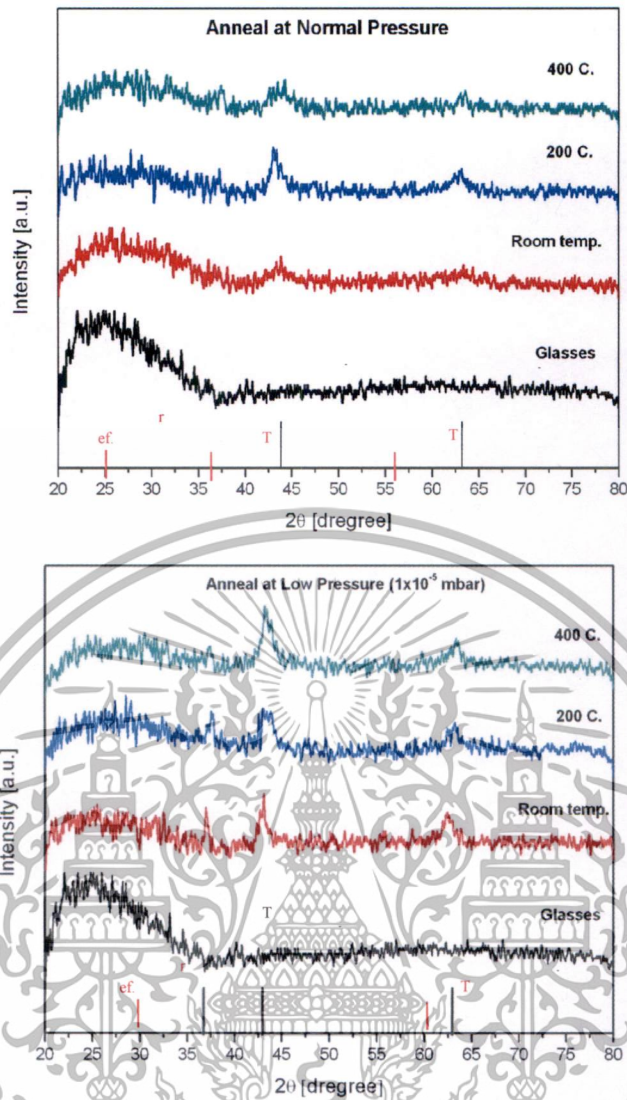
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.3 การนำฟิล์มไทเทเนียมออกไซด์ในไตรดไปผ่านการอบร้อนที่อุณหภูมิและบรรยากาศปกติ และในสุญญากาศที่แตกต่างกัน คือการนำฟิล์มตัวอย่างที่ปลูกด้วยสัปดาห์เดียวกันไปผ่านกระบวนการอบร้อนจะช่วยให้ฟิล์มมีโครงสร้างผลึกที่เป็นระเบียบมากขึ้น โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการอบร้อนที่อุณหภูมิ 200 °C และ 400 °C โดยชุดแรกจะถูกอบร้อนด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ ในบรรยากาศปกติ และตัวอย่างอีกชุดจะถูกอบร้อนด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ ที่ความดัน  $1 \times 10^{-6}$  mbar (สุญญากาศ)

จากกราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (รูปที่ 4.3) จะแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างผลึกต่างๆ ซึ่งพิกที่พบในฟิล์มชุดที่อบร้อนในบรรยากาศปกติคือพิกของ TiN และ TiO<sub>2</sub> ที่ระนาบ (200), (220) ตามลำดับ จากการวิเคราะห์จะพบว่าฟิล์มที่อบร้อนในบรรยากาศปกติจะแสดงพิกของโครงสร้างผลึกที่ไม่ชัดเจน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบเป็น 200 °C จะพบว่าพิกของโครงสร้างผลึกมีความชัดเจนมากขึ้นเนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้มีพลังงานมากพอที่จะทำให้โครงสร้างของฟิล์มสามารถปรับเปลี่ยนและฟอร์มตัวกันได้ดียิ่งขึ้น และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการอบเป็น 400 °C จะพบว่าพิกของโครงสร้างจะลดลงเมื่อเทียบกับการนำไปอบที่ 200 °C เนื่องจากที่ 400 °C มีพลังงานมากพอที่จะทำให้ออกซิเจนที่อยู่ในอากาศสามารถหลุดเข้าไปฟอร์มตัว ทำให้โครงสร้างของฟิล์มเข้าใกล้โครงสร้างแบบอสัณฐาน (Amorphous structure) และเมื่อเปรียบเทียบกันแล้วจะพบว่าพิกของฟิล์มที่อบร้อนด้วยอุณหภูมิ 200 °C จะมีเข้มของพิกมากกว่าฟิล์มตัวอื่น

ซึ่งหมายความว่าฟิล์มจะมีความเป็นผลึกมากกว่าฟิล์มที่อบร้อนด้วยอุณหภูมิ 400 °C ในบรรยากาศปกติ และฟิล์มชุดที่อบร้อนในสุญญากาศ จะพบพิกของ TiN บนระนาบ (111), (200) และ (220) ตามลำดับ ฟิล์มที่อบร้อนในบรรยากาศปกติห้องจะแสดงพิกของโครงสร้างผลึกที่ชัดเจน แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการอบเป็น 200 °C ความเป็นผลึกของฟิล์มจะลดลง

เนื่องจากการนำฟิล์มมาอบร้อนในบรรยากาศปกติ อาจจะมีแก๊สออกซิเจนหรือแก๊สไนโตรเจนเข้าไปในฟิล์มได้ แต่แก๊สไนโตรเจนจะเข้าได้น้อยกว่าเนื่องจากแก๊สออกซิเจนสามารถทำปฏิกิริยาได้ไวกว่ามาก ส่วนในสุญญากาศจะมีเฉพาะการเคลื่อนที่ของอะตอมต่าง ๆ ภายในโครงสร้างเท่านั้น

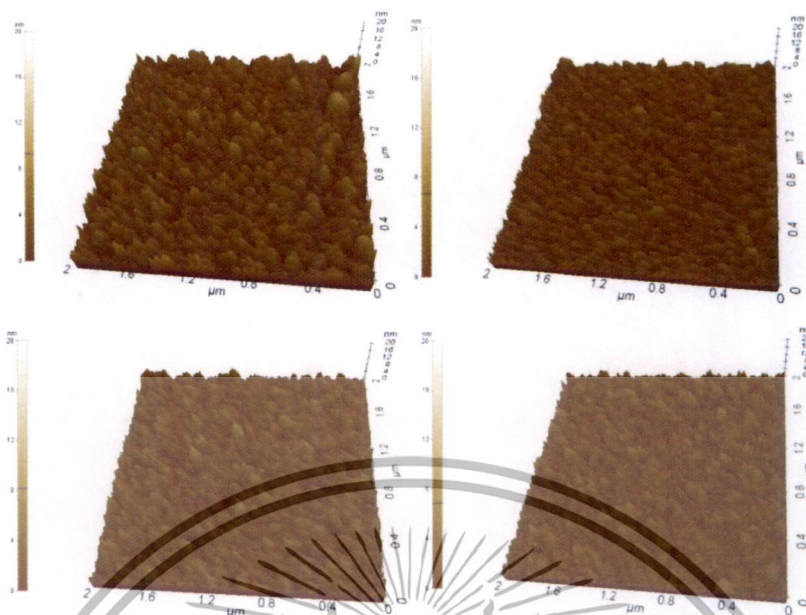


รูปที่ 4.4 ภาพแสดง GI-XRD spectra ของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ที่ผ่านการอบร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ และสภาพความดันที่แตกต่างกัน

#### 4.2 การวิเคราะห์ความขรุขระของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์

##### 4.2.1 ฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ที่ปลูกด้วยเงื่อนไขสัดส่วนของแก๊สที่แตกต่างกัน

จากการวัดความขรุขระของพื้นผิวด้วยเครื่องมือ Atomic Force Microscope (AFM) พบว่าฟิล์มที่ปลูกโดยใช้ปริมาณของแก๊สออกซิเจน 3.6 sccm จะมีความขรุขระอยู่ที่ 1.718 nm และจะลดลงเรื่อยๆ จนถึง 1.148 nm ที่ปริมาณออกซิเจน 7.2 sccm ซึ่งถือว่าลดลงเพียงเล็กน้อย (รูปที่ 4.5) ซึ่งเกิดจากปริมาณออกซิเจนที่เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ฟิล์มแสดงลักษณะของออกไซด์ จึงทำให้พื้นผิวของฟิล์ม มีความเรียบมากขึ้น ในส่วนของความหนาของฟิล์มได้ทำการวัดโดยเครื่องมือ Scanning Electron Microscope (SEM) โดยความหนาที่วัดได้จะมีค่าประมาณ 0.8-1  $\mu\text{m}$  (รูปที่ 4.6) เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5 ภาพแสดงความขรุขระของฟิล์มบางโพลีเอไมด์ออกซิไนไตรด์ที่ปลูกด้วยสัดส่วนของแก๊สออกซิเจนต่อแก๊สไนโตรเจนที่แตกต่างกัน (a) 3.6, (b) 4.8, (c) 6 and (d) 7.2 sccm จากเครื่อง AFM

รูปที่ 4.6 ภาพแสดงภาคตัดขวางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ของฟิล์มโพลีเอไมด์ออกซิไนไตรด์ที่ปลูกด้วยปริมาณสัดส่วนแก๊สออกซิเจน 4.8 sccm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงค่าความขรุขระของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ปลูกโดยเงื่อนไข สัดส่วนของแก๊สออกซิเจน 3.6 - 7.2 sccm

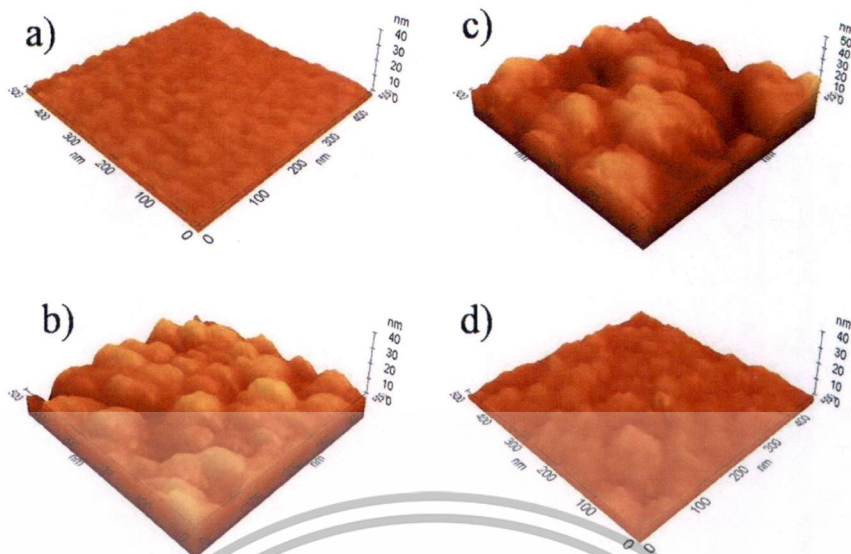
ค่าความขรุขระของพื้นผิวฟิล์มบางจากเครื่องมือวิเคราะห์ AFM	
3.6 sccm	1.718 nm
4.8 sccm	1.304 nm
6 sccm	1.235 nm
7.2 sccm	1.148 nm

4.2.2 ฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ปลูกด้วยความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน

จากการวัดความขรุขระของพื้นผิวด้วยเครื่องมือ Atomic Force Microscope (รูปที่ 4.5) พบว่าฟิล์มที่ปลูกด้วยความหนาแน่นกระแส  $10 \text{ mA/cm}^2$  จะอยู่ที่  $1.718 \text{ nm}$  และจะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ตามค่าความหนาแน่นกระแสที่เพิ่มขึ้นจนถึง  $30 \text{ mA/cm}^2$  ค่าความขรุขระของฟิล์มสามารถวัดได้  $5.438 \text{ nm}$  แต่ฟิล์มที่ปลูกโดยใช้ค่าความหนาแน่นกระแสที่  $35 \text{ mA/cm}^2$  กลับมีค่าความขรุขระลดลงเหลือเพียง  $1.240 \text{ nm}$  เนื่องจากฟิล์มที่ปลูกด้วยความหนาแน่นกระแส  $35 \text{ mA/cm}^2$  มีอัตราการปลูกที่สูง ส่งผลให้ค่าพลังงานจลน์ (Kinetic Energies) ของสปีดเตอริงอะตอมมากขึ้นจนทำให้ฟิล์มที่ถูกปลูกมีความแน่นอย่างมาก และมีความขรุขระลดลง ซึ่งคล้ายกับงานวิจัยของ B. Peng และคณะ โดยพวกเขาได้ทำการศึกษาผลกระทบของความดันขณะปลูกที่มีผลต่อโครงสร้างผลึกและสมบัติแม่เหล็กบนโครงสร้างแบบไร้รูปแบบของฟิล์ม FeCoSiB พวกเขาได้พบว่าการปลูกฟิล์มที่ความดันต่ำทำให้ฟิล์มแสดงโครงสร้างแบบ Non-Columnar เนื่องจากค่า kinetic energies ของอะตอมที่สูงขึ้นจากการปลูกฟิล์มที่ความดันต่ำทำให้อัตราการปลูกสูงขึ้น

ซึ่งจากการวิจัยของ B. Peng มีความสอดคล้องกับงานวิจัยนี้จึงสามารถบอกได้ว่าการที่ความขรุขระของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณความหนาแน่นกระแสเป็น  $35 \text{ mA/cm}^2$  นั้นเกิดจากมีค่า kinetic energies สูงจากการเพิ่มขึ้นของอัตราการปลูก ส่งผลให้ฟิล์มมีความแน่นมากเกินไป ดังนั้นความขรุขระของผิวฟิล์มจึงมีค่าลดลง [19]

จะเห็นได้ว่า ค่าความหนาแน่นกระแส จะส่งผลให้ kinetic energies มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งค่า kinetic energies เป็นพลังงานที่เกิดขึ้นขณะวัตถุกำลังเคลื่อนที่เนื่องจากมีแรงกระทำต่อวัตถุและมีค่าเปลี่ยนแปลงตามอัตราเร็วของวัตถุเคลื่อนที่ พลังงานจลน์ที่ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ [20]



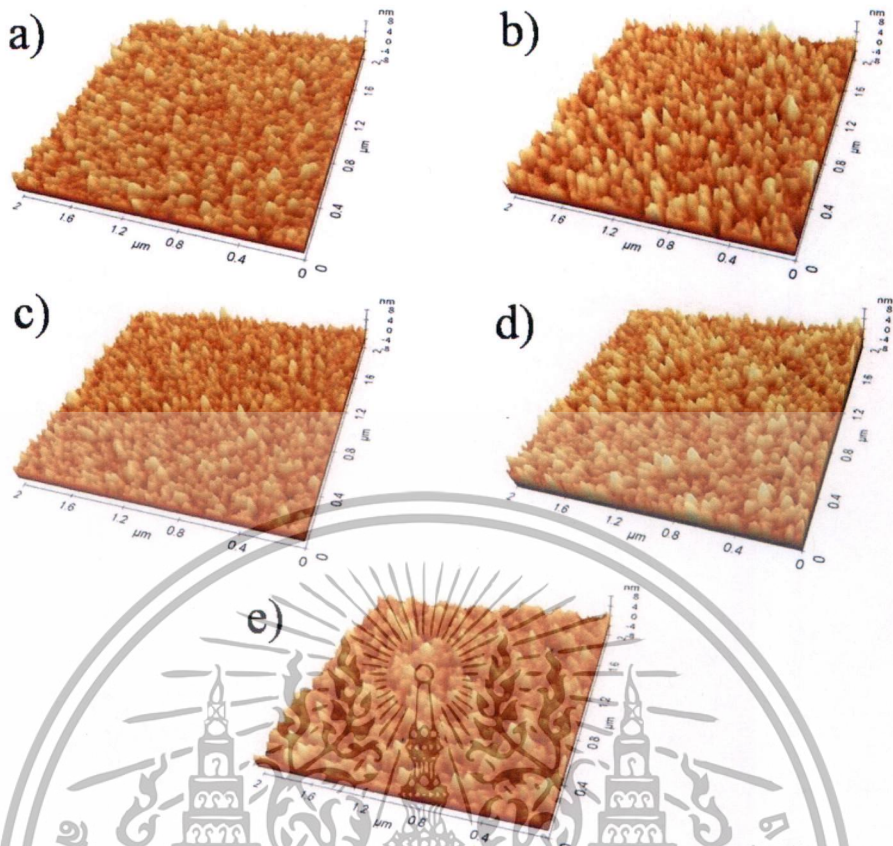
รูปที่ 4.7 ภาพแสดงความขรุขระของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ปลูกด้วยความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน (a) 10, (b) 20, (c) 30 and (d) 35 mA/cm<sup>2</sup> จากเครื่อง AFM

ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงค่าความขรุขระของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ปลูกโดยเงื่อนไขความหนาแน่นกระแสที่ 10 - 35 mA/cm<sup>2</sup>

ค่าความขรุขระของพื้นผิวฟิล์มบางจากเครื่องมือวิเคราะห์ AFM	
10 mA/cm <sup>2</sup>	1.216 nm
20 mA/cm <sup>2</sup>	3.353 nm
30 mA/cm <sup>2</sup>	5.438 nm
35 mA/cm <sup>2</sup>	1.240 nm

4.2.3 ฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ปลูกด้วยความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน จากการวิเคราะห์ความขรุขระของพื้นผิวด้วยเครื่องมือ Atomic Force Microscope (รูปที่ 4.8) พบว่าการอบร้อนด้วยอุณหภูมิ 200 และ 400 °C ภายใต้สภาวะบรรยากาศปกติ จะส่งผลให้ฟิล์มมีความขรุขระของพื้นผิวฟิล์มมีการเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย เมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ไม่ได้นำไปอบร้อน เช่นเดียวกับฟิล์มตัวอย่างที่อบร้อนด้วยอุณหภูมิ 200 และ 400 °C ภายใต้สุญญากาศเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ไม่ได้ผ่านการอบร้อน พบว่าความขรุขระของฟิล์มเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**รูปที่ 4.8** ภาพแสดงความขรุขระของฟิล์มบางโพลีเอไมด์ออกซิไนไตรด์ที่ผ่านการอบร้อนด้วยอุณหภูมิ 200 และ 400 °C ภายใต้สภาวะบรรยากาศปกติและสุญญากาศ (a) 200 °C ที่บรรยากาศปกติ, (b) 200 °C ที่สุญญากาศ, (c) 400 °C ที่บรรยากาศปกติ, (d) 400 °C ที่สุญญากาศ และ e) as-grow จากเครื่อง AFM

**ตารางที่ 4.3** ตารางแสดงความขรุขระของฟิล์มบางโพลีเอไมด์ออกซิไนไตรด์ที่ผ่านการอบร้อนด้วยอุณหภูมิ 200 และ 400 °C ภายใต้สภาวะบรรยากาศปกติและสุญญากาศ (a) 200 °C ที่บรรยากาศปกติ, (b) 200 °C ที่สุญญากาศ, (c) 400 °C ที่บรรยากาศปกติ, (d) 400 °C ที่สุญญากาศ และ e) as-grow

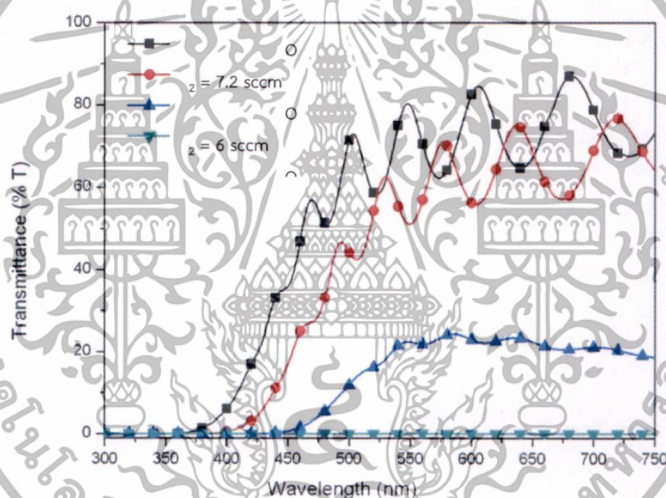
ค่าความขรุขระของพื้นผิวฟิล์มบางจากเครื่องมือวิเคราะห์ AFM	
200 °C at Room temperature	1.683 nm
200 °C at Vaccum	1.364 nm
400 °C at Room temperature	1.268 nm
400 °C at Vaccum	1.048 nm
As Grow	1.034 nm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 4.3 การวิเคราะห์สมบัติเชิงแสงของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์

4.3.1 ฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ปลูกด้วยเงื่อนไขสัดส่วนของแก๊สออกซิเจนที่แตกต่างกันการวิเคราะห์สมบัติเชิงแสงของฟิล์มสามารถวิเคราะห์ได้โดยเครื่องมือ UV-Vis spectrophotometer ซึ่งสามารถดูค่าการส่งผ่านของแสงได้ โดยค่าเฉลี่ยการทะลุผ่านของแสงจะอยู่ที่ประมาณ 0%, 30%, 70% และ 80% โดยเพิ่มขึ้นตามปริมาณสัดส่วนของแก๊สออกซิเจนที่ 3.6, 4.8, 6, และ 7.2 sccm ตามลำดับ (รูปที่ 4.6) โดยฟิล์มที่ปลูกด้วยปริมาณสัดส่วนแก๊สออกซิเจน 4.8 sccm จะแสดงลักษณะของโลหะที่จะสะท้อนแสงกลับทั้งหมด

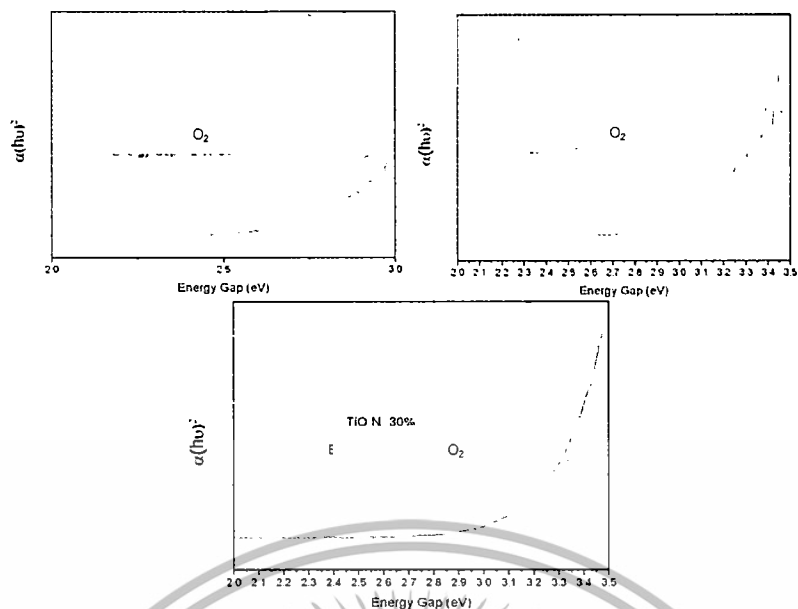
จากผลการวิเคราะห์นี้จึงสามารถบอกได้ว่าการเพิ่มปริมาณออกซิเจนจะส่งผลให้ฟิล์มมีความโปร่งใสมากยิ่งขึ้น ซึ่งก็คือสมบัติของฟิล์มประเภทออกไซด์ ซึ่งนิยมไปประยุกต์ใช้งานในด้านแสง เช่น การนำไทเทเนียมไดออกไซด์ไปทำเป็นวัสดุโซลาร์เซลล์ ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ การเคลือบเพื่อป้องกันแสงสะท้อน หรือวัสดุกรองแสง เป็นต้น



รูปที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและค่าการส่งผ่านของแสงของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ปลูกโดยสัดส่วนของแก๊สที่แตกต่างกัน

นอกจากนั้นเราสามารถวิเคราะห์ช่องว่างแถบพลังงาน (Energy gap) ได้โดยนำค่าการส่งผ่านของแสงมาคำนวณด้วยสมการ  $\alpha(h\nu)^2 = A^2(h\nu - E_g)$  โดยที่ค่าช่องว่างแถบพลังงานจะเปลี่ยนแปลงตามปริมาณของแก๊สออกซิเจนอีกด้วย ซึ่งค่าที่จำเป็นต่อการคำนวณก็คือค่าการส่งผ่านของแสง แต่ในฟิล์มที่ปลูกด้วยปริมาณแก๊สของออกซิเจนที่ 3.6 sccm ไม่สามารถนำมาคำนวณได้ เนื่องจากแสงไม่สามารถทะลุผ่านเนื้อฟิล์มได้ และที่ปริมาณสัดส่วนแก๊สของออกซิเจน 4.8, 6 และ 7.2 sccm จะมีค่าช่องว่างแถบพลังงานอยู่ที่ 2.67 eV, 2.94 eV, และ 3.24 eV หรือตำแหน่งความยาวคลื่นตัดที่ 450 nm, 400 nm และ 350 nm ตามลำดับ (รูปที่ 4.7)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.10 กราฟการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ปลูกโดยใช้แก๊สออกซิเจน ที่ a) 3.6, b) 4.8 และ c) 7.2 sccm

ตารางที่ 4.4 ตารางแสดงค่าการส่งผ่านของแสง ของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ปลูกโดย ปริมาณแก๊สออกซิเจนที่แตกต่างกัน 3.6 - 7.2 sccm

ตัวอย่าง	ค่าเฉลี่ยการส่งผ่านของแสง (%T) ในช่วง Visible
3.6 sccm	0%
4.8 sccm	30%
6 sccm	70%
7.2 sccm	80%

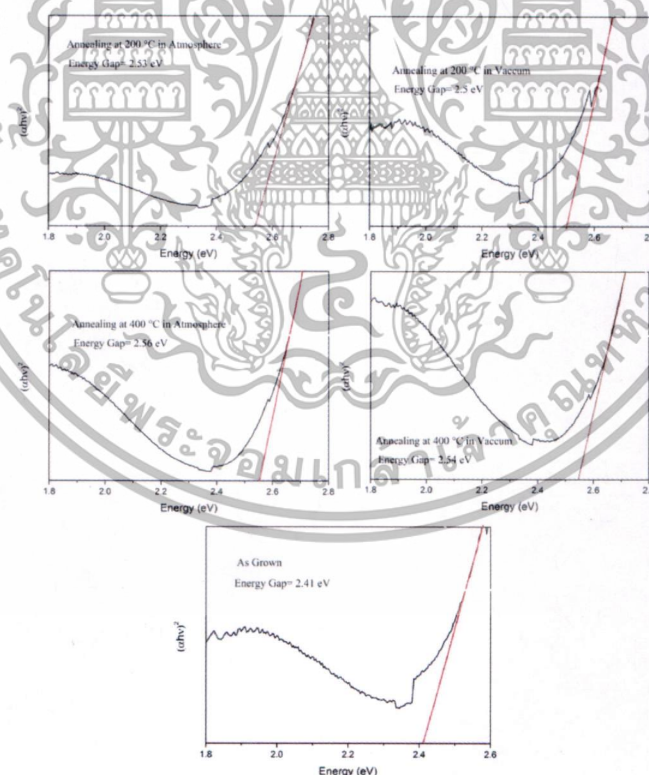
ตารางที่ 4.5 ตารางแสดงค่าความขรุขระของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ปลูกโดยปริมาณ แก๊สออกซิเจนที่แตกต่างกัน 3.6 - 7.2 sccm

ตัวอย่าง	ค่าแถบพลังงาน (eV)
3.6 sccm	-
4.8 sccm	2.67 eV
6 sccm	2.94 eV
7.2 sccm	3.24 eV

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.3.1 พิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่นำไปอบร้อนที่อุณหภูมิภายใต้ความดันบรรยากาศปกติและสุญญากาศ

การนำฟิล์มไปอบร้อนภายใต้ความดันบรรยากาศปกติและสุญญากาศ นอกจากจะส่งผลให้ฟิล์มมีการฟอร์มตัวของผลึกได้มากขึ้นแล้ว โดยฟิล์มตัวอย่างจะทำการปลูกพร้อมกันแล้วนำไปตัดแบ่งเพื่ออบร้อน จากการวัดการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องมือวัด UV-Vis Spectrophotometer พบว่าฟิล์มตัวอย่างทุกตัวมีการดูดกลืนแสงในช่วง 300 - 500 nm และจาก วิเคราะห์ช่องว่างแถบพลังงาน (Energy gap) ได้ โดยนำค่าการส่งผ่านของแสงมาคำนวณด้วยสมการ  $\alpha(h\nu)^2 = A^2(h\nu - E_g)^2$  พบว่าการนำฟิล์มไปอบร้อนภายใต้ความดันบรรยากาศปกติและสุญญากาศส่งผลให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานมีค่าที่เปลี่ยนไป โดยฟิล์มตัวอย่างที่ไม่ได้ผ่านการอบร้อนจะมีค่าช่องว่างพลังงานอยู่ที่ 2.41 eV แต่เมื่อนำไปอบร้อนที่อุณหภูมิ 200 °C ภายใต้บรรยากาศปกติและสุญญากาศพบว่าฟิล์มตัวอย่างมีค่าช่องว่างแถบพลังงานอยู่ที่ 2.53 eV และ 2.50 eV ตามลำดับ สำหรับฟิล์มตัวอย่างที่อบร้อนด้วยอุณหภูมิ 400 °C ภายใต้บรรยากาศปกติและสุญญากาศจะมีค่าช่องว่างแถบพลังงานอยู่ที่ 2.56 eV และ 2.54 eV จะเห็นได้ว่าฟิล์มที่ผ่านการอบร้อนจะส่งผลให้ฟิล์มมีค่าแถบช่องว่างพลังงานมากขึ้น เนื่องจากฟิล์มมีการฟอร์มตัวเป็นไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์มากขึ้น



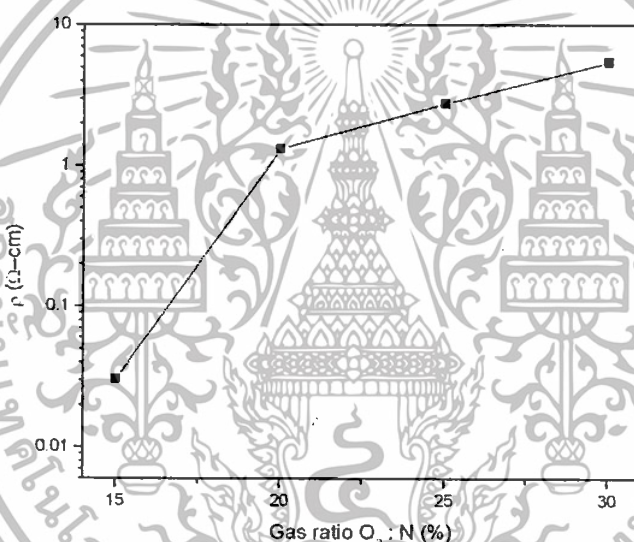
**รูปที่ 4.11** กราฟการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ผ่านการอบร้อนด้วยอุณหภูมิ 200 และ 400 °C ภายใต้สภาวะบรรยากาศปกติและสุญญากาศ (a) 200 °C ที่บรรยากาศปกติ, (b) 200 °C ที่สุญญากาศ, (c) 400 °C ที่บรรยากาศปกติ, (d) 400 °C ที่สุญญากาศ และ e) as-grow จากเครื่อง AFM

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.4 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรด์

4.4.1 ฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรด์ที่ปลูกด้วยเงื่อนไขสัดส่วนของแก๊สที่แตกต่างกัน

การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าได้ถูกวัดโดยเครื่องมือ 4 – Point Probe Measurement (รูปที่ 4.8) ผลการวัดพบว่าฟิล์มที่ปลูกโดยปริมาณออกซิเจน 3.6 sccm จะมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าอยู่ที่  $3.04 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$  และจะเพิ่มขึ้นจนถึง  $5.45 \Omega\text{-cm}$  ที่ปริมาณออกซิเจน 7.2 sccm เนื่องจากฟิล์มที่ปลูกด้วยปริมาณออกซิเจนน้อย ๆ จะมีลักษณะของโลหะที่นำไฟฟ้าเกิดจากการฟอร์มตัวเป็นไทเทเนียมไนไตรด์บางส่วน จากนั้นจึงจะค่อย ๆ เปลี่ยนแปลงเป็นวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้าซึ่งเป็นลักษณะของวัสดุประเภทออกไซด์ เกิดจากที่ปริมาณแก๊สออกซิเจนมากๆ จะทำให้ออกซิเจนจับกับอะตอมของไทเทเนียมจนหมดและไม่สามารถจับกับไนโตรเจนได้ ดังนั้นสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มจึงขึ้นอยู่กับสัดส่วนของแก๊สออกซิเจนและไนโตรเจนในที่ใช้



รูปที่ 4.12 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงของสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มไทเทเนียมออกซิไดรด์ที่ปลูกด้วยปริมาณแก๊สออกซิเจนที่แตกต่างกัน

ตารางที่ 4.6 ตารางแสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรด์ที่ปลูกด้วยปริมาณแก๊สออกซิเจนต่อไนโตรเจนที่แตกต่างกัน

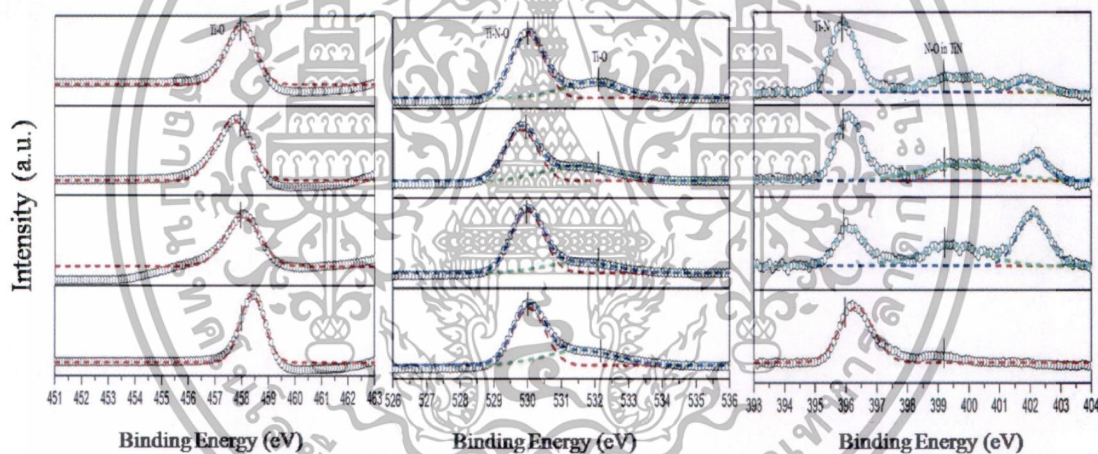
ตัวอย่าง	ค่าสภาพนำไฟฟ้า
3.6 sccm	$3.04 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$
4.8 sccm	$1.38 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$
6 sccm	2.11 $\Omega\text{-cm}$
7.2 sccm	5.45 $\Omega\text{-cm}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 4.5 การวิเคราะห์เชิงพันธะเคมีของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์

4.5.1 ฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ที่ปลูกด้วยเงื่อนไขสัดส่วนของแก๊สที่แตกต่างกัน การวิเคราะห์เชิงพันธะเคมีของฟิล์มสามารถทำได้โดยใช้เครื่องมือ XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ในการวิเคราะห์ครั้งนี้จะเน้นพันธะของ Ti-2p, O-1s, และ N-1s ซึ่งจะแสดงในกราฟ (รูปที่ 4.9) ที่สเปกตรัมของ Ti-2p พันธะทางเคมีจะพบเพียงพันธะของ Ti-O ( $2p_{3/2}$  BE=  $458.2 \pm 0.5$  eV), สำหรับสเปกตรัม O-1s พลังงานยึดเหนี่ยวที่พบคือ  $530.4 \pm 0.5$  eV และ  $531.5 \pm 0.5$  eV ซึ่งเป็นของพันธะ Ti-N-O และ Ti-O ตามลำดับ และในตำแหน่งสเปกตรัม N-1s พลังงานยึดเหนี่ยวที่พบคือ  $396.4 \pm 0.5$  และ  $399.3 \pm 0.5$  ซึ่งเป็นของพันธะ Ti-N และ N-O ใน TiN

จากการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างพบว่าฟิล์มที่ปลูกด้วยแก๊สออกซิเจน 3.6, 4.8, 6 และ 7.2 sccm นั้นมีลักษณะของโครงสร้างที่ใกล้เคียงกับไทเทเนียมไดออกไซด์ แต่จากการวิเคราะห์เชิงพันธะที่สเปกตรัม O-1s จะมีพันธะของ Ti-N-O และที่สเปกตรัม N-1s จะมีพันธะของ Ti-N นั้นแสดงว่าในฟิล์มตัวอย่างนี้มีการฟอร์มตัวโครงสร้างผลึกที่ไม่สมบูรณ์และมีลักษณะเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์



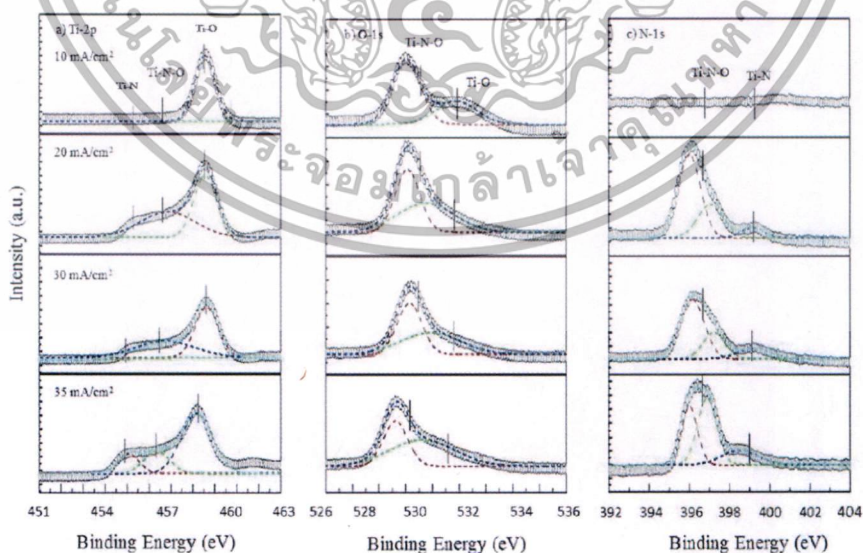
รูปที่ 4.13 High resolution (a) Ti-2P, (b) O-1s, and (c) N-1s XPS spectra ของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ที่ปลูกด้วยปริมาณแก๊สออกซิเจนที่แตกต่างกัน

4.5.2 ฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ที่ปลูกด้วยเงื่อนไขความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน สำหรับการวิเคราะห์เชิงพันธะทางเคมีของฟิล์มสามารถทำได้โดยใช้เครื่องมือ XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ในการวิเคราะห์ครั้งนี้จะเน้นไปที่พันธะของ Ti-2p, O-1s, และ N-1s ซึ่งจะแสดงในรูปที่ 4.9 ในตำแหน่ง Ti-2p พันธะทางเคมีทั้งหมดที่สามารถพบได้คือ Ti-N ( $2p_{3/2}$  BE=  $454.7 \pm 0.2$  eV), Ti-O ( $2p_{3/2}$  BE=  $458.2 \pm 0.2$  eV), และ Ti-N-O ( $2p_{3/2}$  BE=  $456.0 \pm 0.2$  eV) สำหรับสเปกตรัม O-1s พลังงานยึดเหนี่ยวที่พบคือ  $530.4 \pm 0.2$  และ  $531.5 \pm 0.2$  eV ซึ่งสามารถบอกได้ว่าเป็นพันธะของ Ti-N-O, Ti-O สำหรับพีคของพันธะ Ti-N-O จะพบค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

533.5±0.2 eV และจากการวิเคราะห์สเปกตรัม N-1s จะพบค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 396.9±0.2 eV และ 397.4±0.2 eV ซึ่งสามารถเทียบได้ว่าเป็นพันธะของ Ti-N และ Ti-N-O

จากผลการวิเคราะห์จะพบว่ามีการเปลี่ยนแปลงของพีคโดยค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของฟิล์มจะเลื่อนออกมาจากพีคของพันธะหลักคือ Ti-N-O, Ti-N, และ Ti-O ฟิล์มที่ปลูกด้วยความหนาแน่นกระแส 10 mA/cm<sup>2</sup> จะแสดงเพียงพีคของพันธะ Ti-O เท่านั้นเนื่องจากที่ 10 mA/cm<sup>2</sup> มีปริมาณอะตอมไทเทเนียมหลุดออกมาไม่เพียงพอที่จะจับกับอะตอมแก๊สไนโตรเจน ซึ่งปกติแล้วลักษณะของอะตอมของไทเทเนียมจะจับกับออกซิเจนได้เร็วกว่าจึงทำให้ที่ 10 mA/cm<sup>2</sup> มีเพียงการจับตัวของพันธะ Ti-O เท่านั้น และเมื่อเพิ่มปริมาณความหนาแน่นกระแสที่ 20 mA/cm<sup>2</sup> จะเริ่มแสดงพันธะของ Ti-O, Ti-N-O อาจเป็นเพราะความหนาแน่นกระแสที่มากขึ้นส่งผลให้มีพลังงานมากพอที่จะทำให้อะตอมไทเทเนียมจากเป้าจับกับอะตอมของไนโตรเจนและออกซิเจนพร้อมกันได้ เมื่อเพิ่มปริมาณความหนาแน่นกระแสเป็น 30 mA/cm<sup>2</sup> จากกราฟ (รูปที่ 4.9) จะสามารถพบพีคของทั้ง 3 พันธะได้นั้นคือ Ti-N-O, Ti-N และ Ti-O เมื่อเพิ่มปริมาณความหนาแน่นกระแสเป็น 35 mA/cm<sup>2</sup> จะพบพีคของพันธะทั้ง 3 อย่างชัดเจนโดยเฉพาะพีคของพันธะ Ti-N ซึ่งมีความเข้มของพีคสูงกว่าฟิล์มที่ปลูกด้วยความหนาแน่นกระแส 30 mA/cm<sup>2</sup>

จากผลการวิเคราะห์สามารถบอกได้ว่าที่ความหนาแน่นกระแส 35 mA/cm<sup>2</sup> มีพลังงานมากพอ และเหมาะสมที่จะทำให้เกิดฟิล์มที่มีพันธะทั้งสาม Ti-N-O, Ti-N และ Ti-O เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ ซึ่งสอดคล้องกับผลของ XRD ที่จะแสดงพีคของพันธะไนไตรด์ที่แข็งแรงขึ้นเมื่อเพิ่มความหนาแน่นกระแส อย่างไรก็ตามจากผลการวิเคราะห์พันธะทางเคมีจากเครื่องมือวิเคราะห์ XPS ก็สามารถบอกได้ว่าฟิล์มที่ปลูกได้เป็นฟิล์มไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ ที่ประกอบด้วยพันธะของ Ti-O, Ti-N, Ti-N-O



รูปที่ 4.13 High resolution (a) Ti-2P, (b) O-1s, and (c) N-1s XPS spectra ของฟิล์มบาง

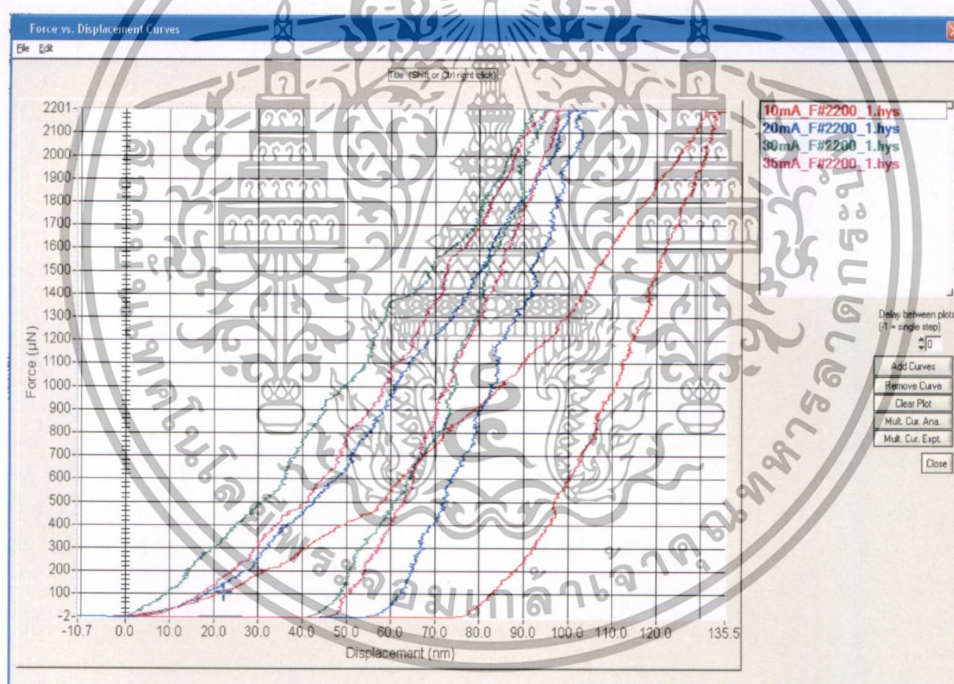
ไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ที่ปลูกด้วยความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 4.6 การวิเคราะห์ความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์

4.6.1 ฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ปลูกด้วยเงื่อนไขความหนาแน่นกระแสที่ค่าต่าง ๆ

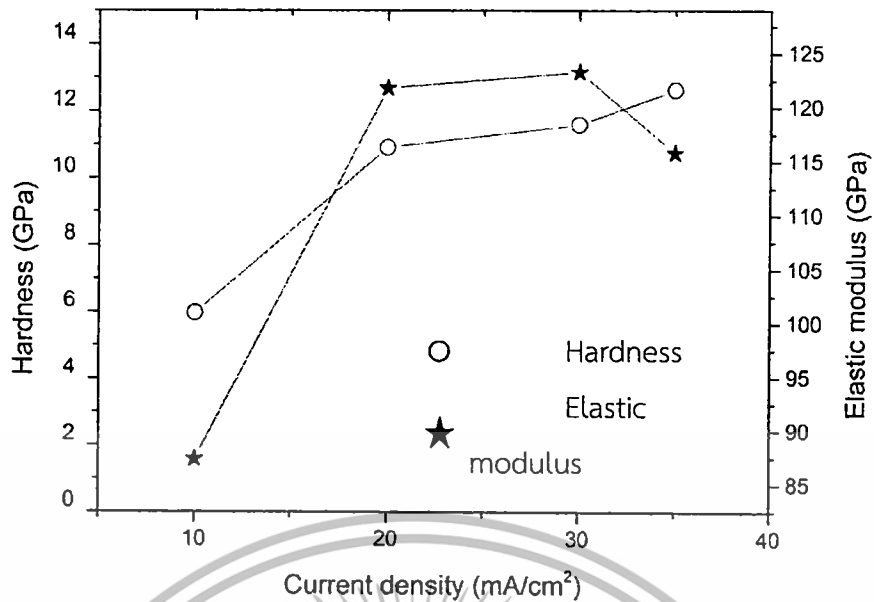
ในการวิเคราะห์ความแข็งของฟิล์มบางสามารถทำได้โดยใช้เครื่องมือทดสอบแข็ง nano-indentation จากกราฟ (รูปที่ 4.14) จะพบว่าค่าความแข็งของฟิล์มมีการเพิ่มขึ้นจาก 5.97 GPa ถึง 12.63 GPa ตามปริมาณความหนาแน่นกระแส 10 – 35 mA/cm<sup>2</sup> ตามลำดับ ส่วนค่ามอดูลัสของสภาพยืดหยุ่น (Elastic modulus) จะเพิ่มขึ้นจาก 87.39 GPa ถึง 123.29 GPa ที่ความหนาแน่นกระแส 10 - 30 mA/cm<sup>2</sup> แต่เมื่อเพิ่มความหนาแน่นกระแสเป็น 35 mA/cm<sup>2</sup> ค่ามอดูลัสของสภาพยืดหยุ่นจะลดลงเล็กน้อย 115.81 GPa (รูปที่ 4.15)

จากผลของ XPS และ XRD สามารถบอกได้ว่าฟิล์มที่ 35 mA/cm<sup>2</sup> มีการฟอร์มตัวเป็นโครงสร้างและมีพันธะเป็นไทเทเนียมไนไตรด์ที่สมบูรณ์ดังนั้นจึงมีค่าความแข็งมากที่สุดแต่มีค่ามอดูลัสของสภาพยืดหยุ่นลดลง



รูปที่ 4.14 กราฟแสดงแรงกดปล่อยบนชิ้นงานตัวอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งและค่ามอดูลัสของสภาพยืดหยุ่นของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ปลูกด้วยความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน

#### 4.7 การเกิดของฟิล์มไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ในแต่ละเงื่อนไข

4.7.1 ฟิล์มไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ปลูกด้วยปริมาณสัดส่วนแก๊สออกซิเจนต่อไนโตรเจนที่แตกต่างกัน

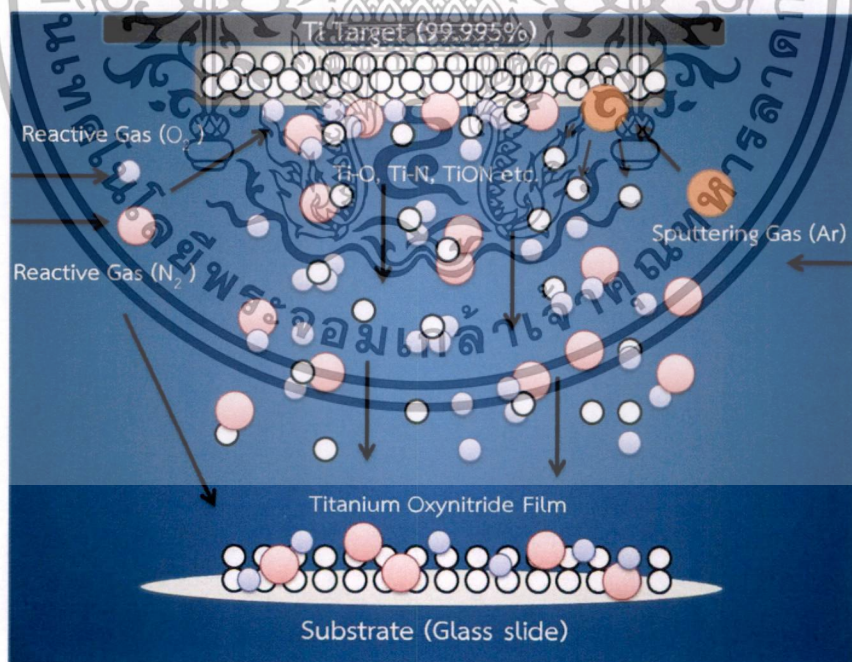
การปลูกฟิล์มตัวอย่างในเงื่อนไขนี้ค่ากำลังไฟฟ้าจะถูกกำหนดไว้ที่ 300 W ส่วนอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนจะถูกกำหนดให้ปล่อยเป็น 3.6, 4.8, 6 และ 7.2 sccm ในขณะที่อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนและอาร์กอนจะถูกกำหนดเป็นอัตราคงที่ จากการปลูกฟิล์มตัวอย่างที่ใช้อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจน 3.6 sccm พบว่าฟิล์มมีโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไนไตรด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็นเพราะว่าในขณะที่เกิดกระบวนการสปัตเตอริงด้วยค่าความหนาแน่นกระแส 18 mA/cm<sup>2</sup> จะทำให้มีปริมาณอะตอมของไทเทเนียมที่หลุดจากเป้าในปริมาณหนึ่ง พร้อมทั้งแก๊สไนโตรเจนที่ถูกปล่อยเข้ามาในห้องเคลือบก็จะแตกตัวเป็นไอออนซึ่งสามารถจะไปจับตัวกับอะตอมของไทเทเนียมได้ หลังจากนั้นเราจึงปล่อยแก๊สออกซิเจน 3.6 sccm เข้ามาในระบบทำให้แก๊สออกซิเจนเกิดการแตกตัวเป็นไอออน รวมตัวกับอะตอมของไทเทเนียมและอะตอมของไนโตรเจน ที่ผิวหน้าเป้าสารเคลือบและบนผิวของแผ่นรองรับเกิดเป็นฟิล์มไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ แต่ในทางกลับกันฟิล์มตัวอย่างที่ปลูกด้วยปริมาณแก๊สออกซิเจน 4.8 - 7.2 sccm ส่งผลให้มีแก๊สออกซิเจนแตกตัวเป็นไอออนในปริมาณมากเกินไป จึงทำให้อะตอมออกซิเจนไปจับกับอะตอมของไทเทเนียมจนหมดเนื่องจากออกซิเจนสามารถทำปฏิกิริยาได้ไวกว่าไนโตรเจน จึงทำให้พันธะส่วนใหญ่เป็น Ti-O แต่จากผล XPS สามารถบอกได้ว่ามีพันธะของ Ti-N-O และ TiN อยู่ในอัตราส่วนที่น้อย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.7.2 फिल्मไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ที่ปลูกด้วยค่าความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน

ในเงื่อนไขนี้อัตราการปล่อยแก๊สอาร์กอนและแก๊สปฏิกิริยา (ไนโตรเจน, ออกซิเจน) จะถูกกำหนดให้ปล่อยในอัตราคงที่ ค่าความหนาแน่นกระแสจะถูกเพิ่มขึ้นจาก  $10 \text{ mA/cm}^2$  ไปจนถึง  $35 \text{ mA/cm}^2$  ซึ่งค่าความหนาแน่นกระแสจะส่งผลให้สปีดเตอริงอะตอมมีพลังงานจลน์มากขึ้น จึงส่งผลต่ออัตราการเคลือบฟิล์ม นอกจากนี้ยังส่งผลต่อปริมาณอะตอมที่หลุดออกมาจากเป้าสารเคลือบอีกด้วย จากการวิเคราะห์พบว่าฟิล์มตัวอย่างที่ปลูกโดยใช้ค่าความหนาแน่นกระแส  $10 \text{ mA/cm}^2$  มีโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์เท่านั้น เนื่องจากค่าความหนาแน่นกระแส  $10 \text{ mA/cm}^2$  มีพลังงานไม่เพียงพอที่จะทำให้ปริมาณอะตอมของไทเทเนียมหลุดจากเป้าในปริมาณมากได้ ส่งผลให้อะตอมของไทเทเนียมจะไปจับตัวกับอะตอมของออกซิเจนมากกว่าไนโตรเจน ซึ่งเป็นกรณีเดียวกับฟิล์มตัวอย่างที่ปลูกโดยเงื่อนไขสัดส่วนแก๊สออกซิเจน  $4.8 - 7.2 \text{ sccm}$

จะเห็นได้ว่าการเพิ่มค่าความหนาแน่นกระแสจะส่งผลให้สปีดเตอริงอะตอมมีพลังงานจลน์เพิ่มขึ้น จึงทำให้มีปริมาณอะตอมของไทเทเนียมหลุดจากเป้าได้มากขึ้นตามไปด้วย นอกจากนี้ยังส่งผลให้แก๊สปฏิกิริยาสามารถแตกตัวเป็นไอออนได้ดีขึ้น ดังนั้นฟิล์มตัวอย่างที่ใช้ค่าความหนาแน่นกระแส  $20 - 35 \text{ mA/cm}^2$  จึงมีการจับตัวกันของอะตอมไทเทเนียม, ไนโตรเจน และออกซิเจน ซึ่งอาจจะเกิดการทำปฏิกิริยาที่หน้าเป้าสารเคลือบกลายเป็นสารประกอบหรือการจับตัวกันบนผิวของแผ่นรองรับ เป็นต้น



รูปที่ 4.16 ภาพจำลองการเกิดฟิล์มไทเทเนียมออกซิไนไตรด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในบทนี้จะกล่าวถึงการสรุปผลจากการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้าง, สมบัติเชิงกล, สมบัติทางพันธะเคมี, สมบัติเชิงแสง, และสมบัติทางไฟฟ้า ของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรที่ปลูกด้วยเงื่อนไขทั้ง 3 อย่าง ได้แก่ เงื่อนไขการใช้ปริมาณแก๊สออกซิเจนที่แตกต่างกัน, เงื่อนไขการใช้ค่าความหนาแน่นกำลังที่แตกต่างกัน และเงื่อนไขการนำฟิล์มไปผ่านกระบวนการอบร้อนที่สภาวะสุญญากาศและสภาวะบรรยากาศปกติที่ความร้อนแตกต่างกัน โดยฟิล์มจากทุกเงื่อนไขจะถูกปลูกด้วยเทคนิครีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอน สเป็คเตอริง

#### 5.1 สรุปผลของการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มไทเทเนียมออกไซด์ในไตร

5.1.1 ฟิล์มบางที่ปลูกโดยใช้เงื่อนไขปริมาณแก๊สออกซิเจนที่แตกต่างกัน จากการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างของเงื่อนไขแรกนั้นคือ การปลูกฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตร ด้วยเงื่อนไขปริมาณแก๊สออกซิเจนที่แตกต่างกัน โดยกำหนดให้มีการจ่ายแก๊สไนโตรเจนในอัตราคงที่ และเปลี่ยนแปลงเฉพาะอัตราการจ่ายแก๊สออกซิเจน จากการวิเคราะห์ทำให้ทราบว่าอัตราการปล่อยแก๊สออกซิเจนที่เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างจากรูปแบบ โพลีคริสตัลไลน์ (Polycrystalline) ซึ่งเป็นของไทเทเนียมไดออกไซด์ และไทเทเนียมไนไตรด์ เนื่องจากในการปลูกด้วยปริมาณสัดส่วนแก๊สออกซิเจนน้อย ๆ ในขณะที่สเป็คเตอริง จะทำให้มีอะตอมของออกซิเจนอยู่ในปริมาณที่เหมาะสม ที่จะทำให้สามารถจับตัวกับ อะตอมของ ไนโตรเจน และไทเทเนียมได้ และเมื่อเพิ่มปริมาณสัดส่วนแก๊สออกซิเจนมากขึ้น โครงสร้างของฟิล์มตัวอย่างจะเปลี่ยนเป็น ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอสัณฐาน

เนื่องจากการเพิ่มปริมาณออกซิเจนที่มากขึ้น จะทำให้มีการแตกตัวเป็นอะตอมของออกซิเจนในปริมาณที่มากขึ้น จึงส่งผลให้อะตอมของไทเทเนียมทั้งหมดจะไปจับตัวกับอะตอมของออกซิเจนเพียงอย่างเดียว และนี่อาจจะเป็นเหตุผลที่ทำให้ฟิล์มเกิดโครงสร้างผลึกที่ไม่สมบูรณ์ แต่จากผลของ XPS จะพบว่าฟิล์มที่มีโครงสร้างผลึก เป็นแบบอสัณฐานนั้น มีพันธะของไทเทเนียมไดออกไซด์อย่างเดียวนั้น จึงสามารถบอกได้ว่าเป็นคือ ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ นอกจากนี้การวิเคราะห์สมบัติเชิงแสงพบว่าฟิล์มมีค่าการดูดกลืนแสงอยู่ในย่านแสงที่ตามองเห็น (Visible light) และจากการคำนวณค่าแถบช่องว่างพลังงาน พบว่าฟิล์มตัวอย่างจะมีค่าแถบช่องว่างพลังงานอยู่ที่ 2.67 - 3.44 eV ซึ่งจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของแก๊สออกซิเจน และจากการดูภาพตัดขวางด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ SEM พบว่าฟิล์มที่ปลูกจากเงื่อนไขนี้จะมีความหนาอยู่ที่ประมาณ 1  $\mu\text{m}$  (ไมโครเมตร) ส่วนค่าความขรุขระของฟิล์มที่วัดจากเครื่องมือวิเคราะห์ AFM จะพบว่าค่าความขรุขระการคำนวณว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มีค่าลดลงตามปริมาณของแก๊สออกซิเจนที่เพิ่มขึ้น และจากการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่องมือวัด 4-point probe พบว่าฟิล์มจะมีสภาพต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นตามปริมาณแก๊สออกซิเจน

จะเห็นได้ว่าฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรที่ปลูกด้วยปริมาณสัดส่วนแก๊สออกซิเจน ที่แตกต่างกันมีความน่าสนใจในด้านสมบัติเชิงแสง เนื่องจากฟิล์มที่ปลูกด้วยปริมาณสัดส่วนแก๊สออกซิเจน 4.8 sccm จะมีค่าแถบช่องว่างพลังงานอยู่ที่ 2.74 eV พร้อมทั้งมีการดูดกลืนแสงในย่านที่ตามองเห็น (Visible light) และมีพื้นผิวของฟิล์มที่ขรุขระ ซึ่งคาดว่าเหมาะแก่การนำไปประยุกต์ใช้กับงานทางด้านแสง เช่นนำไปทำเป็น อุปกรณ์จำพวกโฟโตนิก (Photonic) การนำไปผลิตเป็นเซลล์แสงอาทิตย์แบบฟิล์มบาง และมีกระบวนการถูกกระตุ้นด้วยแสง (Photocatalysis) ที่ดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์อันเนื่องมาจากค่าช่องว่างแถบพลังงานที่น้อยกว่า เป็นต้น

5.1.2 ฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรที่ปลูกโดยใช้เงื่อนไขความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน

สำหรับเงื่อนไขที่สองนั้นคือการปลูกฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรโดยใช้ปริมาณความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน ซึ่งจะคำนวณจากพื้นที่ของเป้าไทเทเนียมและกำลังไฟฟ้า โดยกำหนดให้อัตราการปล่อยแก๊สอาร์กอน ไนโตรเจน และออกซิเจนคงที่ พร้อมทั้งกำหนดสัดส่วนของแก๊สทั้งสามเป็น 16 : 3.5 : 1 ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ทำให้ทราบว่าค่าความหนาแน่นกระแสจะเป็นตัวกำหนดอัตราการเคลือบ และปริมาณของอะตอมไทเทเนียมที่หลุดออกมาจากเป้า โดยฟิล์มที่ปลูกด้วยปริมาณความหนาแน่นกระแสต่ำ ๆ จะแสดงลักษณะของโครงสร้างแบบอสัณฐาน (amorphous) ซึ่งผลจาก XPS สามารถบอกได้ว่าเป็นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากพบแค่พันธะของ Ti-O อย่างเดียวเท่านั้น นอกจากนี้เมื่อเพิ่มค่าความหนาแน่นกระแสในการปลูกฟิล์ม จะพบว่าฟิล์มมีการฟอร์มตัวเป็น โครงสร้างผลึกแบบไทเทเนียมไนไตรด์ เนื่องจากมีปริมาณอะตอมของไทเทเนียมหลุดออกมาจากเป้าหมายเพียงพอ ที่จะทำให้สามารถจับตัวกับอะตอมของไนโตรเจนและออกซิเจน จนสามารถฟอร์มตัวเป็นโครงสร้างผลึกแบบไทเทเนียมไนไตรด์ แต่จากการวิเคราะห์พันธะทางเคมีด้วยเครื่องมือ XPS พบว่าพันธะทางเคมีที่พบภายในฟิล์มตัวอย่างที่ปลูกโดยใช้ปริมาณความหนาแน่นกระแสสูง ๆ นั้นมีพันธะของ Ti-O, Ti-N และ Ti-O-N จึงสามารถบอกได้ว่าฟิล์มนี้คือฟิล์มไทเทเนียมออกซิไนไตร นอกจากนี้การเพิ่มค่าความหนาแน่นกระแสยังส่งผลให้ ค่าความแข็ง และความขรุขระของพื้นผิวของฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นอีกด้วย

จะเห็นได้ว่าฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรที่ปลูกด้วยค่าความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน จะมีความน่าสนใจในด้านสมบัติเชิงกล เนื่องจากค่าความแข็งที่เพิ่มขึ้นตามค่าความหนาแน่นกระแสและมีสีที่สวยงาม เหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ทางด้านงานเคลือบแข็งเช่น ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องประดับ, นำไปเคลือบเพื่อเพิ่มความแข็งแรงทนทาน, หรือนำไปเคลือบเพื่อป้องกันความเสียหายจากการใช้งานในอุณหภูมิสูง เป็นต้น

5.1.3 การนำฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรไปผ่านการอบร้อนที่อุณหภูมิและความดันที่แตกต่างกัน

สำหรับเงื่อนไขที่สามนั้นคือ การนำฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรไปผ่านการอบร้อนที่อุณหภูมิและความดันที่แตกต่างกัน โดยจะกำหนดอัตราการปล่อยแก๊สอาร์กอน ไนโตรเจน และออกซิเจน ในอัตราคงที่ พร้อมทั้งกำหนดสัดส่วนของแก๊สทั้งสามเป็น 16 : 3.5 : 1 ตามลำดับ รวมถึงกำหนดค่าความหนาแน่นกระแส 20 mA/cm<sup>2</sup> ในทุกการทดลอง จากผลการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างจะพบว่าฟิล์มที่ถูกนำไปอบร้อนจะส่งผลให้ฟิล์มมีความเป็นผลึกที่สูงขึ้นเล็กน้อย แต่เมื่อนำไปอบร้อนที่สภาวะความดันต่ำ โครงสร้างผลึกของฟิล์มจะสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด และมีการเลื่อนของพีคเล็กน้อย อย่างไรก็ตามการอบร้อนด้วยอุณหภูมิที่สูงเกินไป อาจส่งผลให้มีการปนเปื้อนของอะตอมแปลกปลอมได้ เนื่องจากฟิล์มอาจจะได้รับพลังงานจากความร้อนมากพอจนทำให้เกิดปฏิกิริยากับอะตอมแปลกปลอมได้เช่น ฟิล์มได้รับพลังงานจากความร้อนมากพอจึงทำให้เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจน เกิดเป็นโครงสร้างแบบออกไซด์ในฟิล์มขึ้นเป็นต้น

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยที่ได้ทำในครั้งนี ผู้วิจัยขอเสนอแนะเพื่อเป็นแนวทางในการทำวิจัยในครั้งต่อไปดังนี้

1. การปลูกฟิล์มไทเทเนียมออกซิไนไตรควรใช้การควบคุมค่ากำลังไฟฟ้าหรือค่าความหนาแน่นกระแส และกำหนดอัตราการปล่อยแก๊ส อาร์กอน, ออกซิเจนและไนโตรเจน ในอัตราคงที่ โดยให้สัดส่วนของออกซิเจนมีค่าน้อยที่สุด เพื่อที่ง่ายต่อการควบคุมการเกิดของโครงสร้างฟิล์มที่มีพันธะของ Ti-O, Ti-N และ Ti-O-N ซึ่งเป็นลักษณะของฟิล์มไทเทเนียมออกซิไนไตร

2. ควรนำฟิล์มตัวอย่างไปอบร้อนที่อุณหภูมิ 400 C<sup>o</sup> ภายใต้ความดันต่ำ ๆ หลังจากปลูกเพื่อให้ฟิล์มสามารถฟอร์มตัวเป็นโครงสร้างผลึกที่ดีขึ้น

3. ฟิล์มไทเทเนียมออกซิไนไตรที่ปลูกด้วยปริมาณของแก๊สออกซิเจนที่แตกต่างกัน จากผลการวิเคราะห์ฟิล์มตัวอย่างมีความน่าสนใจในด้าน สมบัติเชิงแสง และสมบัติเชิงไฟฟ้า เนื่องจากฟิล์มจะมีลักษณะค่อนข้างโปร่งใสไทเทเนียมไดออกไซด์ เช่น สามารถดูตลกในแสงในย่านตามองเห็นได้ และมีลักษณะที่โปร่งแสง นอกจากนี้ฟิล์มไทเทเนียมออกซิไนไตรยังมีค่าช่องว่างแถบพลังงานที่น้อยกว่าซึ่งอยู่ที่ 2.74 eV ในขณะที่ไทเทเนียมไดออกไซด์จะอยู่ที่  $\approx$  3.4 eV พร้อมทั้งมีสภาพต้านทานไฟฟ้าที่น้อยกว่า จึงเหมาะสำหรับงานที่ใช้สมบัติเชิงแสงเช่น ฟิล์มทำความสะอาดตัวเอง (Self Cleaning), โฟโตอิเล็กทริก เซ็นเซอร์, ฟิล์มสะท้อนรังสีความร้อน และฟิล์มที่สามารถเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า เป็นต้น

4. ฟิล์มไทเทเนียมออกซิไนไตรที่ปลูกด้วยค่าความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน จากผลการวิเคราะห์ฟิล์มตัวอย่างมีความน่าสนใจด้านสมบัติเชิงกล เนื่องจากฟิล์มจะมีลักษณะค่อนข้างโปร่งใสไม่แวววาวใต้อุณหภูมิใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไทเทเนียมไนไตรด์ เช่นฟิล์มจะมีค่าความแข็งเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มค่าความหนาแน่นกระแส ในการปลูกฟิล์มด้วยไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ด้วยค่าความหนาแน่นกระแสที่ค่าต่าง ๆ จะส่งผลให้เกิดสีของฟิล์มที่แตกต่างกันออกไปอีกด้วย ซึ่งเหมาะกับการไปประยุกต์ใช้ในการเคลือบเพื่อความสวยงามหรืออุตสาหกรรมเครื่องประดับ นอกจากนี้ในปัจจุบันมีงานวิจัยที่สามารถนำเอาฟิล์มไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ไปเคลือบวัสดุทางการแพทย์เช่น รากฟันเทียม เนื่องจากฟิล์มสามารถเข้ากับเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิต, ป้องกันการกัดกร่อนรวมถึงมีความแข็งแรง เป็นต้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] O. Banakh, M. Moussa, J. Mattheya, A. Pontearsoa, M. Cattani-Lorenteb, R. Sanjinesc, P. Fontanad, A. Wiskottb, S. Durual, 2014 "Sputtered titanium oxynitride coatings for endosseous applications : Physical and chemical evaluation and first bioactivity assays" **Applied Surface Science**. 317, 986–993.
- [2] P.K. Barhai, I. NeelamKumari , S.K. Pabi, S.K. Mahapatra, 2010 "Study of the effect of plasma current density on the formation of titanium nitride and titanium oxynitride thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering", **Vacuum** 84 896–901.
- [3] Oxford Vacuum Science High vacuum science and technology. "Sputter Deposition." [Online]. Available: [http://www.oxford-vacuum.com/background/thin\\_film/sputtering.htm](http://www.oxford-vacuum.com/background/thin_film/sputtering.htm). 2014.
- [4] Vossen, J.L; & Kerns W. 1978. **Thin Film Processes**. New York: Acadamia Press.
- [5] VT-Sun. "Thin films process." [Online]. Available: [http://www.vt-sun.com/index.php?option=com\\_content&view=article&id=10&Itemid=9&lang=en2012](http://www.vt-sun.com/index.php?option=com_content&view=article&id=10&Itemid=9&lang=en2012).
- [6] Thin Film Laboratory. "Sputtering" [Online]. Available: <http://www.difest.unipr.it/ImmaginithiFilab/Sputtering.htm>. 2013
- [7] สายัณห์ ผดุงวัฒน์. 2547. "การศึกษาการเคลือบฟิล์มบางหลายชั้นที่ให้ค่าการปลดปล่อยรังสีต่ำของเงิน-ซิงค์ออกไซด์ โดยวิธีสเปคเตอร์" ปรินูญานิพนธ์ วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- [8] กลม เอี่ยมพนาภิจ. 2547. "การศึกษาการเคลือบฟิล์มบางหลายชั้นที่ให้ค่าการปลดปล่อยรังสีต่ำของเงิน-ซิงค์ออกไซด์ โดยวิธีสเปคเตอร์" ปรินูญานิพนธ์ วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- [9] ศูนย์บริการเครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สล. 2556. **X-ray Diffractometer**. [Online]. Available: [http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/Picture\\_XRD1.htm](http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/Picture_XRD1.htm)
- [10] UCDAVIS CHEMWiki. **X-Ray Diffraction**. [Online]. Available: [http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical\\_Chemistry/Instrumental\\_Analysis/Diffraction/X-ray\\_Diffraction](http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Diffraction/X-ray_Diffraction) 2014.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [11] S. Varghese, Mercy lype, E.J. Mathew, C.S. Menon, 2002. Determination of the energy band gap of thin films of cadmium sulphide, copper phthalocyanine and hybrid cadmium sulphide/copper phthalocyanine from its optical studies, *Materials Letters*. 56, 1078-1083.
- [12] WIKIPEDIA. "Scanning Electron Microscope" [Online]. Available: [http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning\\_electron\\_microscope](http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope) 2013.
- [13] NANOANDMORE GMBH. "AFM Probes Guide" [Online]. Available: <http://www.nanoandmore.com/afm-probes-guide.php> 2008.
- [14] วตาพร ลีลาพตะ และสรารัตน์ โปรยอรุณ. 2553. “การพัฒนาระบบการวัดสมบัติของสารกึ่งตัวนำด้วย 4-Point Probe.” โครงการงานพิเศษวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [15] WIKIPEDIA. “X-ray Photoelectron spectroscopy.” [Online]. Available: [http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray\\_photoelectron\\_spectroscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy). 2007.
- [16] VCU Engineering NanoMan Lab . “NaNoindentaion” [Online]. Available: <http://www.people.vcu.edu/~crtaylor/Nanolab%20Web%20Page/Nanotechnology.htm>. 2009.
- [17] Mu-Hsuan Chan, Fu-Hsing Lu, 2009. X-ray photoelectron spectroscopy analyses of titanium oxynitride films prepared by magnetron sputtering using air/Ar mixtures, *Thin Solid Films*. 517, 5006-5009.
- [18] K. Sushant, Rawala, A.K. Chawla, V. Chawla, Jayaganthana, R. Chandra, 2010. Effect of ambient gas on structural and optical properties of titanium Oxynitride films, *Applied Surface Science*. 256, 4129–4135.
- [19] B. Peng, W.L. Zhang, Q.Y. Xie, W.X. Zhang, H.C. Jiang. 2013. Effect of sputtering pressure on microstructure and magnetic properties of amorphous FeCoSiB films, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 365, 59-62.
- [20] M.H. Shapiro, 2014. Kinetic energy loss in sputtering, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 42, 290-292.
- [22] Namrataheda Blog Spot. "UV-VIS" [Online]. Available: <http://namrataheda.blogspot.com/2013/07/spectrophotometry-part-2-uv-visible.html>. 2013.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก

### บทความวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

1. Tanakorn khumtong, and Rachasak Sakdanuphab, "The Effect of  $O_2:N_2$ " Gas Ratios on structural, Optical, Electrical Properties of  $TiO_xN_y$  Thin Film Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering," submitted to MSAT8 2014, Bangkok thailand, December 15-16, 2014.
2. Rachasak Sakdanuphab, and Tanakorn khumtong, "Formation mechanism and mechanical properties of titanium oxynitride ( $TiO_xN_y$ ) thin films deposited by reactive dc magnetron sputtering", submitted to SPC 2015, Krabi Thailand, May 20 - 22, 2015.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Abstract book

8<sup>th</sup>  
MSAT

The 8<sup>th</sup> International Conference on  
Materials Science and Technology

»» December 15-16, 2014  
Swissôtel Le Concorde, Bangkok, Thailand

มหาวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
พระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

Organized by

MTEC  
a member of NSTDA

Co-organized by

CU  
CU Science  
CU Engineering

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# The Effects of O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> Gas Ratios on Structural, Optical, Electrical Properties of TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> Thin Film Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering

Tanakorn Khumtong<sup>1,a,\*</sup>, Rachsak Sakdanuphab<sup>1,b</sup>

<sup>1</sup>College of Data Storage Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

<sup>a</sup>email: TanakornK34@gmail.com, <sup>b</sup>email: ksrachsa@kmitl.ac.th

**Keywords:** Titanium oxynitride; reactive magnetron sputtering; O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> gas ratio

**Abstract.** In this work, titanium oxynitride (TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) thin films were deposited on glass slide substrates by using reactive dc magnetron sputtering technique. The reactive gas ratios between O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> were studied in the range of 15-30% with a constant of Ar gas at 110 sccm and a time of 120 minutes. Microstructure, optical, and electrical properties of TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films were analysis by using SEM, AFM, GIXRD, UV-VIS spectrophotometer, and 4-point probe measurements. We found that the thickness of the films decreases from 1.0 to 0.8 μm by increasing of O<sub>2</sub> gas ratios. The TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films have smooth surface related to small nano-grain size. The roughness of the films slightly decreases when O<sub>2</sub> gas ratios increase. From optical transmission spectra, we observed that the transparent of the films increases with different O<sub>2</sub> gas ratio and shifts the band gap from 2.67 to 3.32 eV. The resistivity of the films obviously increases from 3.04 x 10<sup>-3</sup> Ω-cm to 5.45 Ω-cm depending on O<sub>2</sub> gas ratio. These results indicate the phase changes of the TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films from metallic to oxide phases. The XRD spectra show poor crystalline TiN (220) and TiO<sub>2</sub> (021) at 15% of O<sub>2</sub> ratio and then the films become amorphous structure by increasing the O<sub>2</sub> gases. The O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> gas ratios also affects to the different concentration of oxygen and nitrogen into the TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films that lead to the various structural, optical and electrical properties.

## Introduction

At present, titanium oxynitride (TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) thin film has been extensively investigated due to its physico-chemical properties, such as hardness, durability, corrosion resistance, photo catalytic activity, which make this material suitable in wide range of application like cutting tools, MEMS, solar reflector, solar cell [1]. The TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films exhibit the combination of properties of TiO<sub>2</sub> and TiN thin films. TiN thin films are mostly used as protective and decorative coatings because of their physical wear resistance and their golden color [2]. In addition, TiN thin films have been used as diffusion barriers due to their thermodynamic stability [3]. While TiO<sub>2</sub> thin films have several potential applications in microelectronics, such as anti-reflection coatings, optical filters, integrated optical chemical sensors and optical waveguides because of their high transmittance in the visible spectral range, high refractive index, and their chemical and thermal stability [4]. In another application, TiO<sub>2</sub> is a widely used biocompatible material due to the possibility to modify and control the surface wettability of biological materials. Therefore alterations of wetting behavior are of great importance for its biomedical application [5]. In previous experiments, Sushant K. Rawal et al. was study effect of ambient gas on structural and optical properties of titanium oxynitride films they found that the titanium oxynitride films are hydrophobic by nature without losing transparency of films and contact angle increases with the increase in surface roughness. Transmittance of 97% in the visible region of the spectrum was achieved for films deposited in low oxygen partial pressure along with increase in band gap value with increase in oxygen partial pressure [6]. P.K. Barhai et al. was study of the effect of plasma current density on the formation of titanium nitride and titanium oxynitride thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering they found plasma current density can produce of controlled hardness, resistivity and color of titanium nitride and

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

oxynitride films. Thus the oxygen content in the films was also found to be responsible for the change in crystal orientation, resistivity [6, 7].

In this work, the reactive gases between  $O_2$  and  $N_2$  were investigated in order to observe the phase changes between TiN and  $TiO_2$ , optical and electrical properties of  $TiO_xN_y$  thin films. The reactive dc magnetron sputtering technique was chosen by varying  $O_2:N_2$  ratio of reactive gas while the Ar flow rate was maintained.

### Experimental details

$TiO_xN_y$  thin films were prepared on  $2.5 \times 7.5 \text{ cm}^2$  glass slide substrate, using dc reactive magnetron sputtering technique. The substrates were firstly cleaned with soapy water, followed by immersed in NaOH solution, ultrasonic cleaned with deionize water (DI) and blown dry with  $N_2$  gas. The target material of titanium having a diameter of 3 inch and a purity of 99.995% was used to deposit the  $TiO_xN_y$  films. Before the deposition process, the sputtering system was evacuated down to base pressure of  $1 \times 10^{-6}$  mbar, followed by flushed with ultra-high purity argon gas, and pre-sputtered for 10 minute for removing contamination and oxide on its target surface. Ultra-high purity of  $N_2$  and  $O_2$  gases were used as reactive gases, while Ar gas was kept constant at the flow rate of 110 sccm. The deposition was carried out at working pressure of  $4 \times 10^{-3}$  mbar and deposition time of 2 hours. The  $O_2:N_2$  flow rates of 15%, 20%, 25%, and 30% in the deposition process were investigated.

### Measurements

The evolutions of  $TiO_xN_y$  thin film on reactive gas ratios were analyzed by grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD, BRUKERAXS:D8DISCOVER). Surface morphology and thickness of the films were obtained by atomic force microscopy (AFM models Park System XE100), and scanning electron microscope (SEM EVO MA10), respectively. The optical transmittance and electrical resistivity analysis of the deposited film was done by using UV-Vis spectrometer (SHIMADZU UV-3600) and 4-point probe measurement.

### Results and Discussion

#### Structural analysis

The GIXRD pattern of the deposited films with  $O_2:N_2$  gas ratios of 15%, 20%, 25%, and 30% are shown in Fig. 1, the crystalline structure of the deposited films was referenced by the pcpdfwin data tables. The deposited film using 15%  $O_2$  gas ratio can be observed peaks at  $31.38^\circ$ ,  $37.45^\circ$ ,  $43.59^\circ$  and  $63.34^\circ$ , corresponding to (111), (021), (200) and (220) plane of stoichiometric  $TiO_2$ , TiN, and  $Ti_2N$ , respectively. However, the films become amorphous structure with increasing of  $O_2$  gas ratio at 20%, 25% and 30%. This result suggests that  $O_2$  is more reactive than  $N_2$  and effectively combines with Ti to form  $TiO_2$ . So that we can control the  $TiO_xN_y$  with nitrogen-rich by using  $O_2:N_2$  gas ratio lower than 15%. The film surfaces obtained by AFM are shown in Fig. 2. We found that the films have smooth surface and show small nano-grain sizes that exhibit the poor crystalline (unseen peak in XRD spectra). The roughness of the films slightly decreases from 1.718 to 1.148 nm when we increase the  $O_2$  gas ratio. The film thicknesses are between 0.8–1  $\mu\text{m}$  measured by SEM but the results are not shown in this paper.

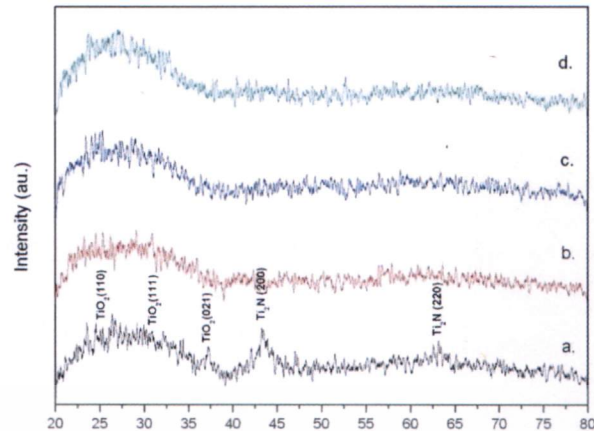


Fig.1. GI-XRD spectra of deposited films prepared by different  $O_2:N_2$  gas ratio: (a) 15%, (b) 20%, (c) 25% and (d) 30%

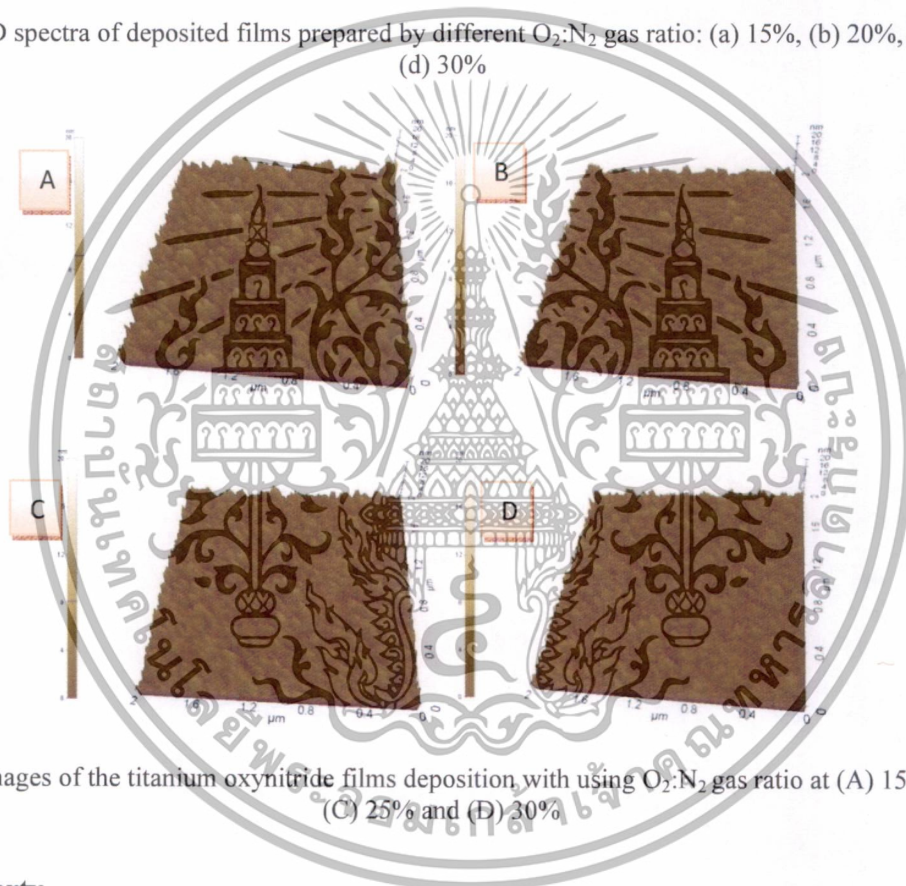


Fig.2. AFM images of the titanium oxynitride films deposition with using  $O_2:N_2$  gas ratio at (A) 15%, (B) 20%, (C) 25% and (D) 30%

### Optical property

The transmittance of  $TiO_xN_y$  films was analysis by using UV-Vis spectrophotometer as shown in Fig. 4. The average transmissions of the films are 0%, 30%, 70% and 80%, by using  $O_2:N_2$  gas ratio of 15%, 20%, 25%, and 30%, respectively. At 15% gas ratio, the film exhibits metal characteristic that reflects all of incident light. The higher  $O_2:N_2$  gas ratio is the better transmission due to the formation of  $TiO_2$ . The optical absorbance of the films calculated from its transmission and thickness is shown in Fig. 4, by using the equation of  $\alpha(h\nu)^2 = A^2(h\nu - E_g)$ , the energy band gap can be obtained. The energy gap of  $TiO_xN_y$  films depends on the  $O_2:N_2$  gas ratio in the deposition process. By increasing the ratio of  $O_2$  to  $N_2$ , the band gaps are 2.67 eV, 2.94 eV, and 3.44 eV or the cut-off wavelength at 450 nm, 400 nm and 350 nm, respectively. This result suggests that, when we increase  $O_2:N_2$  gas ratio, the films have more transparent and shift to the higher energy band gap along with  $O_2:N_2$  gas ratio.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

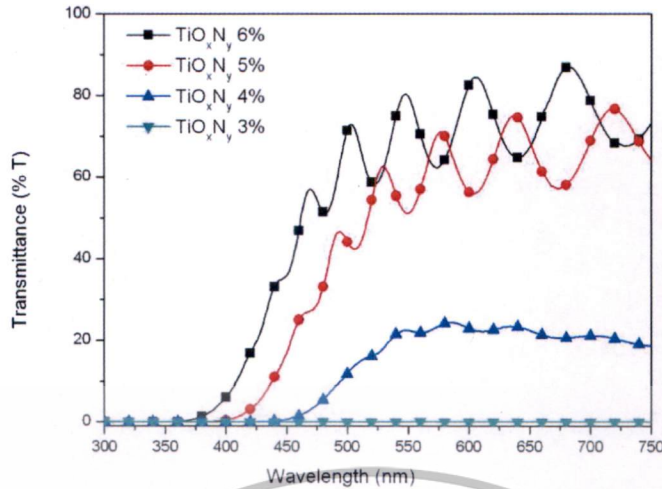


Fig.4. Optical transmission spectra of  $TiO_xN_y$  films deposited at different  $O_2:N_2$  gas ratio



Fig.5. Optical absorbance curve of  $TiO_xN_y$  films deposited at different  $O_2:N_2$  gas ratio calculated from UV-Vis spectrum

**Electrical property**

The evolution of electrical resistivity with respect to  $O_2:N_2$  gas ratio is shown in Fig. 6. It was found that the resistivity of the films increases from  $3.04 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$  to  $5.45 \Omega\text{-cm}$  with increasing of  $O_2:N_2$  gas ratio. This result indicates that the  $TiO_xN_y$  film with nitrogen-rich exhibits metallic behavior while the film with oxygen-rich exhibits semiconductor. The electrical property of the film  $TiO_xN_y$  film depends on the  $O_2:N_2$  gas ratio.

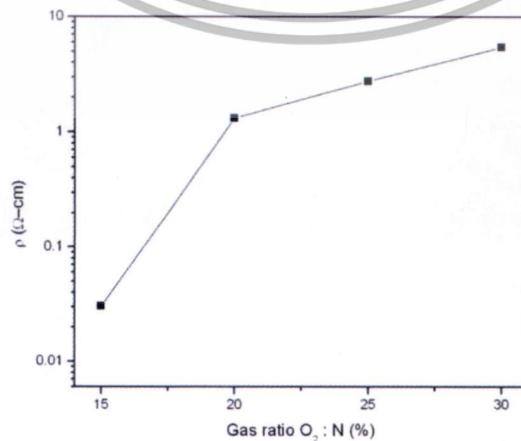


Fig.6. The variation of the resistivity of the deposited films prepared by different  $O_2:N_2$  gas ratio

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

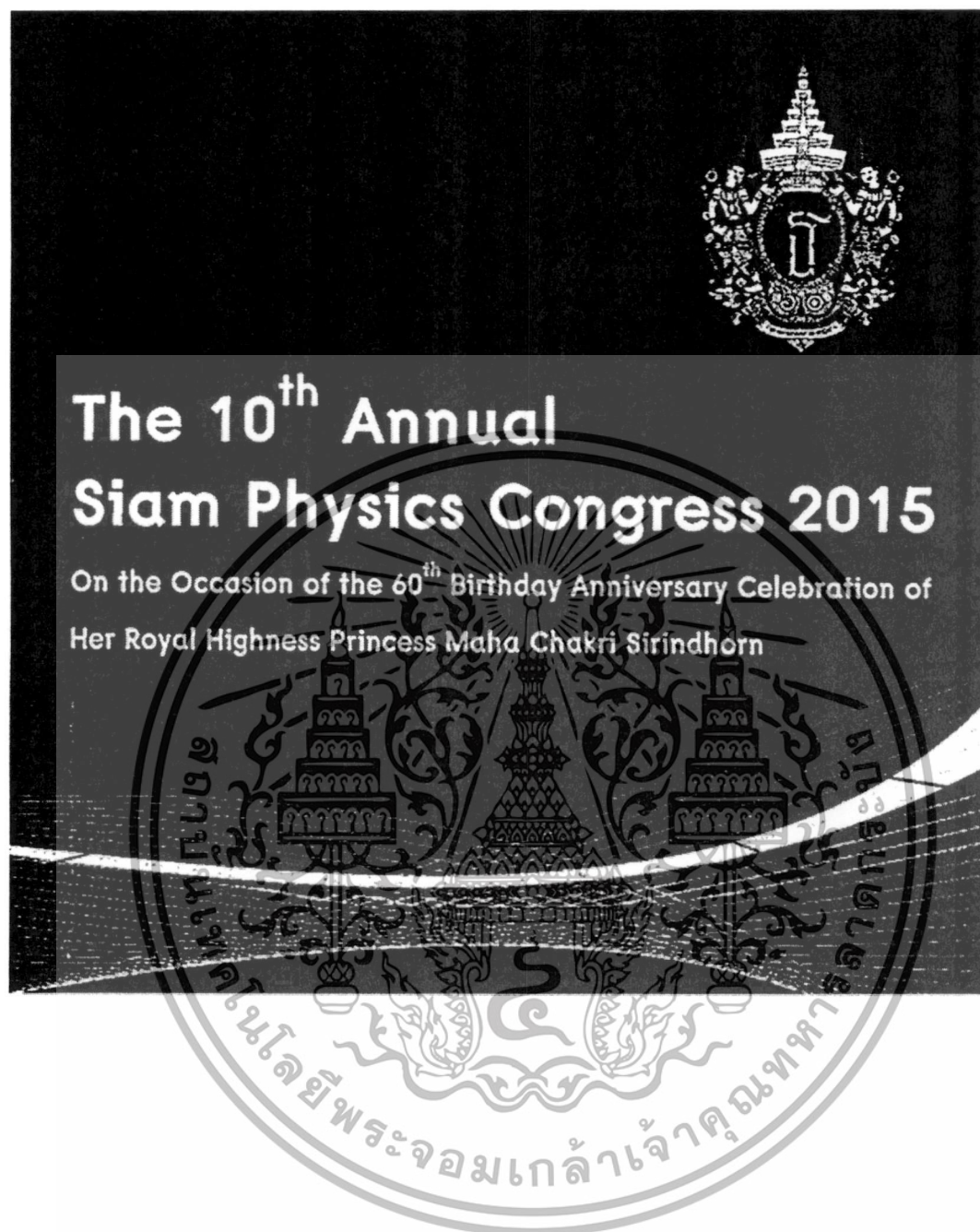
## Conclusions

In conclusion,  $O_2:N_2$  gas ratio in reactive dc magnetron sputtering is the important parameter for deposited  $TiO_xN_y$  thin film. The structural, optical, and electrical properties depend on the phase changes from nitrogen-rich ( $O_2:N_2$  ratio  $\leq 15\%$ ) to oxygen-rich ( $O_2:N_2$  ratio  $\geq 20\%$ ). We found the crystallinity on the film with using  $O_2:N_2$  15% gas ratio and become amorphous with increasing  $O_2$  structure. Because  $O_2$  is more reactive than  $N_2$  and effectively combines with Ti to form  $TiO_2$ . The film has small nano-grain sizes that exhibit the poor crystalline due to the roughness and thickness of the film also decreases along with increasing  $O_2:N_2$  ratio  $\geq 20\%$ . On the other hand increasing  $O_2:N_2$  ratio 15% to 30% will shift energy band gap and increasing the transmittance of the films. From the resistivity result we found that the film with nitrogen-rich exhibits metallic behavior while the film with oxygen-rich exhibits semiconductor. The results indicate that we can control the formation of  $TiO_xN_y$  thin film using  $O_2:N_2$  gas ratio and obtain the desired crystal structure, optical transparent, band gap and resistivity.

## References

- [1] M.Y. Al-Jaroudi, H.G. Hentzell, S.E. Homstrom, A. Bengstrom, Titanium nitride deposition on hardened high speed steel by reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 190 (1990) 265-277.
- [2] M.A. Nicolet, M. Bartur, Diffusion barriers in layered contact structure, *J. Vac. Sci. Technol.* 19 (1981) 786-793.
- [3] J.Y. Zhang, I.Y. Boyd, B.J. O'Sullivan, P.K. Hurley, P.V. Kelly, J.P. Senateur, Nanocrystalline  $TiO_2$  films studied by optical, XRD and FTIR spectroscopy, *J. Non-Cryst. Solids* 303 (2002) 134-138.
- [4] S.H. Mohamed, O. Kappertz, T. Niemeier, R. Drese, M.M. Wakkad, M. Wuttig, Effect of heat treatment on structural, optical and mechanical properties of sputtered  $TiO_xN_y$  films, *Thin Solid Films* 468 (2004) 48-56.
- [5] Z.K. Lin, Y.C. Liu, X.J. Zhang, G.Q. Yue, D. Song, Chun Ba, The microstructure and wettability of the  $TiO_x$  films synthesized, *Mater. Sci. Eng. B* 156 (2009) 79-83.
- [6] P.K. Barhai, I. Neelam Kumari, S.K. Pabi, S.K. Mahapatra, Study of the effect of plasma current density on the formation of titanium nitride and titanium oxynitride thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering, *Vacuum* 84 (2010) 896-901.
- [7] K. Sushant, Rawala, Amit Kumar Chawla, Vipin Chawla, R. Jayaganthana, Ramesh Chandra, Effect of ambient gas on structural and optical properties of titanium oxynitride films, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 4129-4135.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# Formation mechanism and mechanical properties of titanium oxynitride ( $\text{TiO}_x\text{N}_y$ ) thin films deposited by reactive dc magnetron sputtering

Rachsak Sakdanuphab<sup>1\*</sup>, and Tanakorn Khumtong<sup>1</sup>

<sup>1</sup>College of Data Storage Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520 THAILAND

\*Corresponding author. E-mail: ksrachsa@kmitl.ac.th

## Abstract

In this work, the formation of titanium oxynitride ( $\text{TiO}_x\text{N}_y$ ) thin films during a reactive dc magnetron sputtering process was investigated.  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  thin films were deposited on glass substrates from Ti target at different sputtering current density, using  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$  as reactive gases. The structural, surface morphology, chemical-bonding and mechanical properties were analyzed by grazing incident X-ray diffraction (GIXRD), atomic force microscope (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and nano-indentation techniques, respectively. The GIXRD spectra show the amorphous structure and polycrystalline structure with the increasing of the current density. We found that the peaks shift to the lower angle due to the nitrogen incorporation into the crystal lattice. The roughness of the films increases along with the increasing of current density. The convolution of XPS spectra of the films reveals the formation of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  and TiN by considering the Ti-2p, O-1s, and N-1s core levels. These results indicate that the current density affects the formation of the  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  thin films. The hardness and elastic modulus obtained by nano-indentation are in the range of 5.97-12.63 GPa and 85-120 GPa, respectively. The mechanical property of the films relates the crystal structure and the chemical state. The increasing of current density enhances the formation of titanium nitride structure and increases the hardness of  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  thin films. A formation mechanism is introduced by a growth model of reactive magnetron sputtering.

**Keywords:** Titanium oxynitride, reactive magnetron sputtering, mechanical properties

## Introduction

During the last decade, titanium oxynitrides ( $\text{TiO}_x\text{N}_y$ ) films have attracted much attention owing to their optical, electrical and mechanical properties [1]. This material is suitable for a large variety of applications such as anti-reflective coating, biomaterials and thin film resistors [2-4]. The tunable of nitrogen and oxygen in the oxynitride films have obtained a range of functional materials with technological importance. Recently,  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  film is a candidate used as a diffusion barrier in electronic devices, which should have a combination of both the metal oxide ( $\text{TiO}_x$ ) and the metal nitride (TiN) properties [5]. The mechanical and electrical properties of  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  film corresponds to the N/O content into the film. Several methods have been reported for the preparation of metal oxynitride film including physical vapor deposition [6], chemical vapor deposition [7], arc deposition [8]. Among these methods, reactive dc magnetron sputtering is mostly used for the deposition of these films, because the process can easily be scaled up from the laboratory to large-scale industrial.

In previous works, Mu-Hsuan Chan reported that titanium oxynitride ( $\text{TiO}_x\text{N}_y$ ) films were prepared by

dc magnetron sputtering using air/Ar mixtures and  $\text{N}_2/\text{O}_2$  ratios [9]. XPS analyses revealed that all the prepared  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  films comprised Ti-N, Ti-N-O, and Ti-O chemical states. P.K. Barhai reported that titanium nitride and titanium oxynitride films were deposited by varying the plasma current density from  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  to  $40\text{mA}/\text{cm}^2$  using dc magnetron sputtering at constant gas flow rate and deposition time [10]. Hardness and Young Modulus of the films were found to decrease from 17.49GPa to 7.05GPa and 319.58GPa to 246.77GPa respectively with increasing plasma current density. This variation of hardness and Young Modulus of the films can be speculated due to change in crystal orientation caused by oxygen incorporation in the films. The film resistivity increased from  $16.46 \times 10^{-4}$  to  $3.28 \times 10^{-1}$   $\Omega \cdot \text{cm}$  for increasing plasma current density. However, the plasma current density is complex for measurement and that use electrical probe for measuring plasma with high cost system. In this work, we study the current density defined by the output current of dc power supply divided by the area of sputtering target that is simple to evaluate and it is easily scalability. In addition the formation mechanism is introduces to explain the growth of titanium oxynitride film that by using dc reactive magnetron sputtering.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง หากมีการนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากสถาบันฯ จะถือว่าผิดกฎหมายและต้องรับผิดชอบต่อเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Materials and Methods

TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films were deposited on glass slide substrates by dc reactive magnetron sputtering process. The substrate was cleaned with detergent and sodium hydroxide solutions. After that, it was ultrasonically cleaned with deionize water (DI) and blown dry with nitrogen gas. The high purity titanium target (99.995%) with diameter of 3 inch was used in the deposition of TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films. Prior to the deposition process, the vacuum system was evacuated up to a base pressure of  $6 \times 10^{-6}$  mbar, followed by pre-sputter cleaning for removing oxide/nitride on its target surface. Ultra-high purity nitrogen and oxygen gases were used at constant flow rates of 18 sccm and 5.4 sccm, respectively. The working pressure and deposition time were control at  $4 \times 10^{-3}$  mbar and 60 minutes, respectively. Four different current densities (10, 20, 30, and 35 mA/cm<sup>2</sup>) of dc power supply (Advanced Energy Pinnacle MDX) were investigated. The crystal structures of the deposited films were analyzed by grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD, BRUKER AXS: D8 DISCOVER). Surface morphology of the films was obtained by atomic force microscopy (AFM models Park Systems XE100). The chemical compositions were investigated by deconvoluting X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, AXIS Ultra DLD) spectra. The hardness and Young's modulus analysis was done by using Nano-indentation (Hysitron: Triboindenter).

## Results and Discussion

### Structural analysis and surface morphology

The XRD patterns of the films deposited at different current densities of 10, 20, 30 and 35 mA/cm<sup>2</sup> are shown in Fig.1. The film deposited at current density of 10 mA/cm<sup>2</sup> shows amorphous structure. It may be the titanium dioxide structure because of an oxygen-rich from the high ratio of the reaction gas, restraining the formation of crystalline phases. Then the films change to polycrystalline structure with the increasing of current density from 20 mA/cm<sup>2</sup> to 35 mA/cm<sup>2</sup>. The crystal structure of the deposited films was compared with TiN structure using the JCPDS card No. 38-1420. Note that, it does not have a reference of titanium oxynitride spectra from JCPDS file. The preferred orientation of the films deposited at 20 mA/cm<sup>2</sup> and 30 mA/cm<sup>2</sup> shows (200) whereas the deposited at 35 mA/cm<sup>2</sup> shows (111) texture. However, the XRD peak positions of the films shift from TiN positions that can be implied the oxygen incorporation in crystal lattice of TiN structure. A little shift of XRD is found at the higher current density. In our discussion, the crystal structure of the deposited films corresponds to the current density in dc reactive magnetron sputtering process. The current density directly affects to the kinetic energy and the number of sputtered ion species (Ti) released from target, and then reacted with reactive ion species (N<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup> and O<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>). Oxygen ions are

usually more reactive than nitrogen ions, so if number of oxygen atoms is near to double of Ti<sup>+</sup> ions it energetically leads to formation of respective oxides. The films change to TiN with the increasing of current density from 20 mA/cm<sup>2</sup> to 35 mA/cm<sup>2</sup> because the increasing of number Ti<sup>+</sup> ions available combines with nitrogen ions which have high ration to the oxygen ions.

The AFM images of the deposited film at varying current densities are in Fig.2. The images of the films were acquired in a 2 μm x 2 μm area. The deposited conditions influence the surface energy and strain energy of grains formed in the thin films. The competition between surface energy and strain energy during film growth contribute to the changes in texture of the grains. Film deposited at 10 mA/cm<sup>2</sup> shows smooth surface with the root mean square roughness of 1.216 nm. It was due to the amorphous structure that exhibits a small grain size. With increase in current density, the grain size and surface roughness increase because the morphology becomes more crystalline. It would be explained by the grain growth with preferred orientation of the deposited film. With increase in sputtering power or current density, adatom mobility and the deposition rate increases, contributing to growth of crystalline size and higher surface roughness of the films. The preferred orientation of (200) was found in the films deposited at 20 mA/cm<sup>2</sup> and 30 mA/cm<sup>2</sup>. The surface roughness increases with the increasing of current density from 10 mA/cm<sup>2</sup> to 30 mA/cm<sup>2</sup> as seen in Tab.1. However, the preferred orientation of (111) in the film deposited at 35 mA/cm<sup>2</sup> decrease the roughness to 1.240 nm.

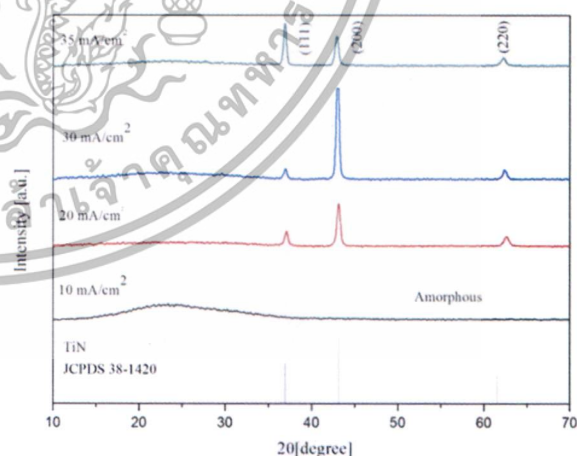


Figure 1. X-ray diffraction patterns of TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films in various current densities.

Table 1: Roughness of the TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films from AFM analysis

Current density (mA/cm <sup>2</sup> )	Roughness (nm)
10	1.216
20	3.353
30	5.438
35	1.240

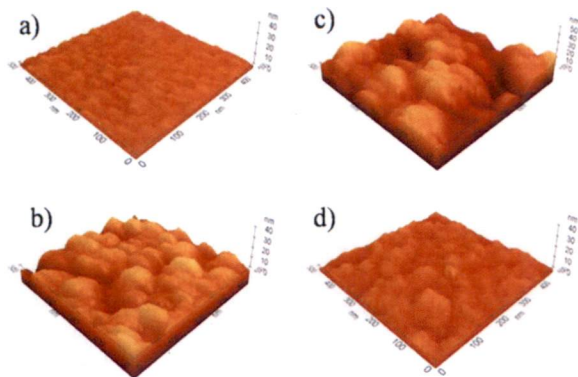


Figure 2. AFM images of the titanium oxynitride films deposition with using current density (a) 10 mA/cm<sup>2</sup>, (b) 20 mA/cm<sup>2</sup>, (c) 30 mA/cm<sup>2</sup>, and (d) 35 mA/cm<sup>2</sup>

### Chemical bonding analysis

The convolutions of Ti-2p, O-1s, and N-1s XPS spectra of the films prepared by different current densities are shown in Fig. 3 (a), (b), and (c), respectively. From XPS analysis of Ti-2p spectra, we found chemical states that corresponds to Ti-N (2p<sub>3/2</sub> BE= 454.7eV), Ti-O (2p<sub>3/2</sub> BE= 458.2eV) [9, 11], and Ti-N-O (2p<sub>3/2</sub> BE= 456.0eV) [9, 11] as shown in Fig. 3(a). In Fig. 3(b), the characteristic peaks of O-1s spectra would be considered to Ti-N-O and Ti-O chemical states at the binding energies of 530.4eV and 531.5eV, respectively. In Fig. 3(c) the N-1s spectra show at the binding energy of 396.9eV and 397.4eV that were assigned to Ti-N and Ti-N-O chemical states [9, 11]. From the Ti-2p spectra, the film using current density at 10mA/cm<sup>2</sup> significantly shows Ti-O chemical state that corresponds to the titanium dioxide composition. The peak intensity of Ti-O decreases with the increasing of current density, whereas the intensity of Ti-O-N and Ti-N increase with the increasing of current density. This result indicates the formation of TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films by determining the Ti-O-N chemical state. From the O-1s spectra, we found a slightly Ti-O-N chemical state

at 10mA/cm<sup>2</sup>. The intensity of Ti-O-N state increases with the increasing of current density from 20mA/cm<sup>2</sup> to 35mA/cm<sup>2</sup>. From the N-1s spectra, Titanium nitride becomes dominant at the higher current density. The XPS results are consistent with XRD results and relate to the microstructure of the films. At the current density of 10mA/cm<sup>2</sup>, the film shows amorphous structure with chemical bonding of Ti-O. The most structure of the film is titanium dioxide. At the current density of 20, 30, and 35mA/cm<sup>2</sup>, the films have a complex structure consisting of titanium dioxide, titanium oxynitride and titanium nitride. We found XRD peak nearly to the TiN by peak shifts to the lower angle due to the increase of nitrogen content into the films. XPS analysis can be used to describe the formation mechanism of titanium oxide, titanium oxynitride and titanium nitride films. The single phase of titanium oxynitride film is very difficult to deposit by reactive magnetron sputtering due to the competition of three different structures.

### Mechanical analysis

The variation of hardness and elastic modulus of the deposited films is shown in Fig.4. The hardness increases from 5.97GPa to 12.63GPa with the increasing of current density from 10mA/cm<sup>2</sup> to 35mA/cm<sup>2</sup> and the elastic modulus also increases from 87.39GPa to 123.29GPa (current density 10-30 mA/cm<sup>2</sup>) and then slightly decreases to 115.81GPa (current density 35mA/cm<sup>2</sup>). The hardness of TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> is in the range of the report by P.K. Barhai [9]. The hardness and elastic modulus of the deposited films can be explained by crystal structure and chemical states. The hardness of TiN is strongest compared with TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> and TiO<sub>2</sub>. Also the increasing of current density enhances the TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> and TiN structures that increase the hardness of the deposited films. However, the nitrogen-rich TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> film is lost of optical transparent and resistivity. It has been used as a diffusion barrier in electronic devices and biomaterials, while the oxygen-rich TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> film has been applied in anti-reflective coating and thin film resistors [1-2].

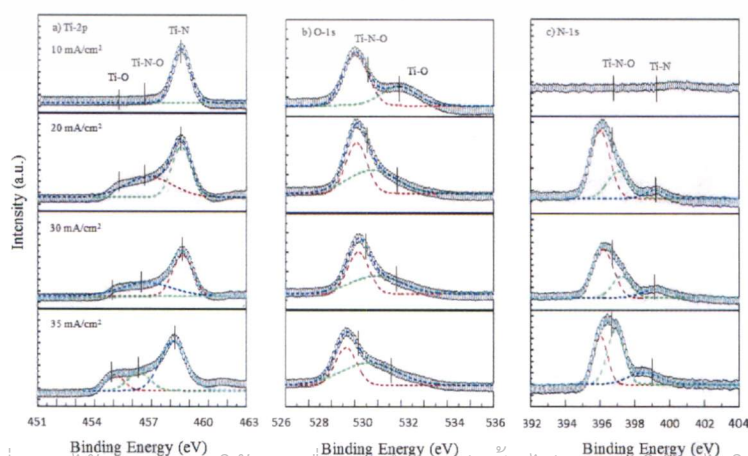


Figure 3. High resolution (a) Ti-2p, (b) N-1s, and (c) O-1s XPS spectra of the film prepared by using different current densities of 10mA/cm<sup>2</sup>, 20mA/cm<sup>2</sup>, 30mA/cm<sup>2</sup>, and 35mA/cm<sup>2</sup> (top to down) ทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

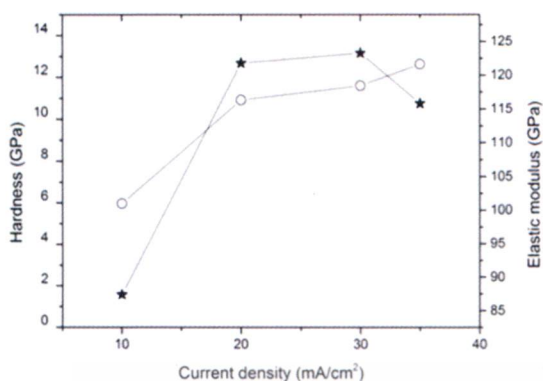


Figure 4. Variations of (a) Hardness and (b) Elastic modulus of deposited films prepared with different current densities.

### Formation mechanism

The formation mechanism of  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  structure is introduced by a growth model of reactive magnetron sputtering process. Reactive gases ( $\text{N}_2$  and  $\text{O}_2$ ) become reactive in a plasma discharge due to collisions with energetic particles and subsequent dissociation into atomic neutral (e.g.  $\text{N}$  and  $\text{O}$ ) and charged (e.g.  $\text{N}^+$ ,  $\text{N}^-$ ,  $\text{N}^{2+}$ , and  $\text{O}^+$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^{2+}$ ). Then the most of energetic Ti particles (neutral and ion species) release from the target by Ar ions bombardment and they are combined with the reactive neutral and charge particles on the substrate. The increasing of current density enhances the number of energetic particles and the kinetic energy of charge and neutral particles. The number of charge particles per volume can be assumed by the current density and the kinetic energy of the neutral and charge particle can be assumed by the voltage of dc power supply (elastic collision). It has a minimum current density that corresponds with the energetic particles used in the sputtering process. In general, oxygen is easier to combine with titanium to form titanium oxide, than nitrogen to form titanium nitride. Nitrogen is introduced in titanium oxide and then form to titanium oxynitride. The increasing of current density enhances the population and formation energy of neutral and charge nitrogen that gains the nitrogen content in the titanium oxynitride film.

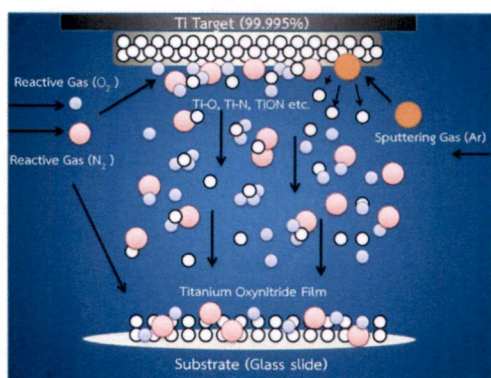


Figure 5. Schematic model of  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  film formation mechanism.

### Conclusions

In conclusion, the formation mechanism of  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  thin films deposited by dc reactive magnetron sputtering technique was investigated. By using the different current density, we kept the working gas and  $\text{N}_2/\text{O}_2$  reactive gases. The current density affects to the crystal structure, surface roughness, chemical state, and mechanical property of the deposited films. The films changes from the amorphous to the polycrystalline structure with the increasing of the current density. The peaks shift to the lower angle was observed due to the nitrogen incorporation into the crystal lattice. The formation of  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  was determined by Ti-O-N chemical state from XPS spectra. Nitrogen-rich  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  and oxygen-rich  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  were obtained by using the high current density and the low current density, respectively. The hardness of the films corresponds to the increasing of current density caused by the increasing of TiN structure. These results indicate that optimization of the current density can achieve to control structure, chemical state, and hardness of titanium oxynitride films.

### Acknowledgments

The author would like to acknowledge College of Data Storage Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang. This project was financial supported by Youth Fund Project of Development and Promotion of Science and Technology Talents (DPST Research Grant 029/2557). The author would like to acknowledge Dr. Siraphat Pratontep for discussion.

### References

1. X. Yang, C. Li, B. Yang, W. Wang, Y. Qian, "Optical properties of titanium oxynitride nanocrystals synthesized via a thermal liquid-solid metathesis reaction", *Chemical Physics Letters* **383** (2004) 502.
2. F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta, S. M. C. Nascimento, E. Alves, Ph. Goudeau, J. P. Riviere, K. Pischow, J. D. Rijk, "Structural, optical and mechanical properties of coloured  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  thin films", *Thin Solid Films* **447-448** (2004) 449.
3. J. M. Chappe, N. Martin, J. Lintymer, F. Sthal, G. Terwagne, J. Takadom, "Titanium oxynitride thin films sputter deposited by the reactive gas pulsing process", *Applied Surface Science* **253** (2007) 5312.
4. C. H. Shin, G. Bugli, G. D. Mariadassou, "Preparation and characterization of titanium oxynitrides with high specific surface areas", *Journal of Solid State Chemistry* **95** (1991) 145.

ไม่วารณใด ๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. M.-A. Nicolet and M. Bartur, "Diffusion barrier in layered contact structures" *Journal of Vacuum Science & Technology* **19** (1981) 786.
6. T. Oyama, H. Ohsaki, Y. Tachibana, Y. Hayashi, Y. Ono, N. Horie, "A new layer system of anti-reflective coating for cathode ray tubes", *Thin Solid Films*, **351** (1999) 235.
7. F. Febreguette, L. Imhoff, M. Maglione, B. Domenichini, M. C. M. Lucas, P. Sibillot, S. Bourgeois, M. Saciolotti, "Correlation between the electrical properties and the morphology of low-pressure MOCVD titanium oxynitride Thin Films Grown at Various Temperatures" *Chemical Vapor Deposition*, **6** (2000) 9.
8. Y. Makino, M. Nose, T. Tanaka, M. Misawa, A. Tanimoto, T. Nakai, K. Kato, K. Nogi, "Characterization of  $Ti(N_xO_y)$  coatings produced by the arc ion plating method", *Surface and Coatings Technology*, **98** (1998), 934.
9. P. K. Barhai, Neelam Kumari, I. Banerjee, S.K. Pabi, S.K. Mahapatra, "Study of the effect of plasma current density on the formation of titanium nitride and titanium oxynitride thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering", *Vacuum* **84** (2010) 896.
10. M. H. Chan and F. H. Lu, "Characterization of N-doped  $TiO_2$  films prepared by reactive sputtering using air/Ar mixtures", *Thin Solid Films* **518** (2009) 1369.
11. M. Braic, M. Balaceanu, A. Vladescu, A. Kiss, V. Braic, G. Epurescu, et al., "Preparation and characterization of titanium oxy-nitride thin films", *Applied Surface Science* **253** (2007) 8210.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# ประวัติผู้เขียน

ชื่อ - ชื่อสกุล นายธนกร ขุมทอง  
วัน เดือน ปีเกิด 09 เมษายน 2533

## ประวัติการศึกษา

ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนสกลราชวิทยานุกูล พ.ศ. 2551  
ระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาฟิสิกส์ประยุกต์  
คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร  
ลาดกระบัง พ.ศ. 2555  
ระดับปริญญาโท วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมระบบและข้อมูล  
วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า  
เจ้าคุณทหารลาดกระบัง พ.ศ. 2558

## ประสบการณ์ทำงาน

2551 - 2552 Sale Engineer at Technology Instrument Co., Ltd.  
2552 - 2553 Sale & Consult at T-One Metallic and supply Co., Ltd.

## ผลงานวิจัยที่เผยแพร่

1. Tanakorn khumtong, and Rachasak Sakdanuphab, "The Effect of  $O_2:N_2$ " Gas Ratios on structural, Optical, Electrical Properties of  $TiO_xN_y$  Thin Film Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering," submitted to MSAT8 2014, Bangkok thailand, December 15-16, 2014.
2. Rachasak Sakdanuphab, and Tanakorn khumtong, "Formation mechanism and mechanical properties of titanium oxynitride ( $TiO_xN_y$ ) thin films deposited by reactive dc magnetron sputtering", submitted to SPC 2015, Krabi Thailand, May 20 - 22, 2015.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้