

ศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติทางพันธะเคมี สมบัติทางไฟฟ้า
และสมบัติเชิงกลของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์โดยวิธีแอลดซีพีดีซี
แมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง

STRUCTURAL CHEMICAL ELECTRICAL AND MECHANICAL
PROPERTIES OF TITANIUM OXYNITRIDE DEPOSITED BY REACTIVE
DC MAGNETRON SPUTTERING



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาค้นคว้าหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ ภาควิชาฟิสิกส์
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2557

ศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติทางพันธะเคมี สมบัติทางไฟฟ้า
และสมบัติเชิงกลของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์โดยวิธีแอคทีฟดีซี
แมกนีตรอนสปัตเตอริง

STRUCTURAL CHEMICAL ELECTRICAL AND MECHANICAL
PROPERTIES OF TITANIUM OXYNITRIDE DEPOSITED BY REACTIVE
DC MAGNETRON SPUTTERING



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ ภาควิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2557

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

STRUCTURAL CHEMICAL ELECTRICAL AND MECHANICAL
PROPERTIES OF TITANIUM OXYNITRIDE DEPOSITED BY REACTIVE
DC MAGNETRON SPUTTERING



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT
FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE
IN APPLIED PHYSICS DEPARTMENT OF PHYSICS
FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

ACADEMIC YEAR 2014

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติทางพันธะเคมี สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติเชิงกลของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดร์โดยวิธีแอคทีฟดิซีแมคนีตรอนสปีดเตอริง

ชื่อนักศึกษา นางสาว กฤติยา ฉายา รหัสนักศึกษา 54050481

นางสาว เกตุวรงค์ พักษา รหัสนักศึกษา 54050485

ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต ฟิสิกส์ประยุกต์

ภาควิชา ฟิสิกส์

ปีการศึกษา 2557

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร. อาภาภรณ์ สกฤตการะเวก

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร. ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร วิทยาศาสตร์บัณฑิต ฟิสิกส์ประยุกต์ ประจำปีการศึกษา 2557

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ดร. วิฑูรย์ ยินดีสุข	
ดร. กฤษกร ไส้เจริญรัตน์	
ผศ.ดร. ภัทริยา ดำรงค์ศักดิ์	
ดร. อาภาภรณ์ สกฤตการะเวก	
ดร. ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติทางพันธะเคมี สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติเชิงกลของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์โดยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง
ชื่อนักศึกษา	นางสาว กฤติยา ฉายา รหัสนักศึกษา 54050481 นางสาว เกตุวรงค์ พักษา รหัสนักศึกษา 54050485
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต ฟิสิกส์ประยุกต์
ภาควิชา	ฟิสิกส์
ปีการศึกษา	2557
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร. อาภาภรณ์ สุกุลการะเวก
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ดร. ราชศักดิ์ ศักदानุภาพ

บทคัดย่อ

ในโครงการพิเศษนี้ฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ถูกเคลือบด้วยเทคนิค ดีซี รีแอคทีฟแมกนีตรอน สปัตเตอริง บนแผ่นรองรับกระจกสไลด์ ด้วยเงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 10 , 20 และ 30 mA/cm² เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มและโครงสร้างพันธะเคมี ความขรุขระของฟิล์ม การนำไฟฟ้าของฟิล์ม ความแข็งและความยืดหยุ่นของฟิล์มบาง โดยโครงสร้างผลึกของฟิล์ม ศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction ; XRD) และเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy ; XPS) ความขรุขระของฟิล์ม ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope ; AFM) การนำไฟฟ้าของฟิล์มศึกษาด้วยเทคนิค Hall affect measurement ความแข็งและความยืดหยุ่นของฟิล์มบางศึกษาด้วยเทคนิค Hardness testing ตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการเคลือบผิววัสดุให้มีความสวยงาม ป้องกันการเกิดออกไซด์ของชิ้นงานได้

คำสำคัญ : ฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ , รีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

Title STRUCTURAL, CHEMICAL, ELECTRICAL AND MECHANICAL
PROPERTIES OF TITANIUM OXYNITRIDE DEPOSITED BY REACTIVE
MAGNETRON SPUTTERING

Student MISS KRITTIGA CHAYA Student ID 54050481
MISS KETWARANG PHAKSA Student ID 54050485

Degree Bachelor of Science in Applied Physics

Department Physics

Academic Year 2014

Advisor Dr. Aparporn Sakulalavek

Co-Advisor Dr. Rachasak Sakdanuphab

Abstract

In this work, the formation of titanium oxynitride (TiO_xN_y) thin films during a reactive dc magnetron sputtering process was investigated. TiO_xN_y thin films were deposited on glass substrates different sputtering current density at 10, 20 and 30 mA/cm^2 . 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), Hall affect measurement and nano-indentation techniques, respectively. The study found out that the thin film of titanium oxynitride can be applied in the coating material is beautiful to prevent oxidation of the target.

Keyword: Titanium oxynitride, reactive dc magnetron sputtering.

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษเล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี เนื่องจากผู้จัดทำได้รับความช่วยเหลือจากบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ดังนี้

ขอขอบพระคุณ ดร. อาภาภรณ์ สกุลการะเวก อาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษที่ได้ให้คำแนะนำ ให้คำปรึกษาอย่างใกล้ชิดและเสนอแนวทางแก้ปัญหา รวมทั้งตรวจแก้ไขโครงการพิเศษฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอกราบขอบพระคุณ ดร. ราชศักดิ์ ศักदानุภาพ ที่ได้กรุณาให้ความรู้และความช่วยเหลือการใช้เครื่องมือที่ใช้ทำการวิจัย รวมไปถึงคำแนะนำและแนวทางแก้ปัญหาโครงการพิเศษฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ นาย ธนกร ชุมทอง ที่ได้ให้คำปรึกษาและคำแนะนำเกี่ยวกับการใช้เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย รวมไปถึงคำแนะนำเกี่ยวกับโครงการพิเศษนี้ให้มีความถูกต้องมากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ นาย พิสิษฐ์พัชญ์ นิมนวล ที่ได้ให้แนะนำเกี่ยวกับผลการทดลองของโครงการพิเศษนี้ให้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณเพื่อนนิสิตนักศึกษาสาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ได้ช่วยเหลือการใช้เครื่องมือที่ใช้ทำการวิจัยและให้คำปรึกษาเกี่ยวกับโครงการพิเศษนี้

สุดท้ายนี้ขอโน้มรำลึกถึงพระคุณบิดา มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้อำนาจและสนับสนุนในการศึกษา จนสามารถทำโครงการพิเศษนี้ให้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

นางสาวกฤติกา ฉายา

นางสาวเกตุวรงค์ พักษา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญรูป	ฉ
สารบัญตาราง	ช
คำย่อและสัญลักษณ์	ฌ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาของการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	1
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	1
1.4 ระยะเวลาและขั้นตอนการดำเนินงาน	2
1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 สมบัติของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์ (TiO_xN_y)	3
2.2 สเปตเตอร์ริง (sputtering)	3
2.3 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction)	6
2.3.1 การกำเนิดรังสีเอ็กซ์ภายในเครื่อง XRD	6
2.3.2 หลักการทำงานของเครื่อง XRD	7
2.4 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope ; AFM)	7
2.4.1 หลักการทำงานของเครื่อง AFM	8
2.5 การวัดความแข็ง (Hardness Testing)	9
2.5.1 การทดสอบความแข็งแบบ Brinell	9
2.5.2 การทดสอบความแข็งแบบ Rockwell	10
2.5.3 การทดสอบความแข็งแบบ Vickers	11
2.5.4 การทดสอบความแข็งแบบ Knoop	11
2.6 เครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	12
2.6.1 หลักการทำงานของเครื่อง XPS	12
2.7 Hall Effect Measurement	13
2.7.1 การวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า	16
2.7.2 การวัดค่า Hall effect	17

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง	
3.1 ขั้นตอนการทำความสะอาดกระจก	18
3.2 ขั้นตอนการล้างด้วยสารเคมี	18
3.3 ขั้นตอนการใช้เครื่องมือในการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรด์	20
บทที่ 4. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล	
4.1 การวิเคราะห์ผลด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ X- ray Driffraction (XRD)	28
4.2 การวิเคราะห์ด้วย X- ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	32
4.3 การวิเคราะห์ด้วย Atomic Force Microscopy (AFM)	35
4.4 การทดสอบความแข็ง (Hardness)	36
4.5 Hall Effect Mesurment	37
บทที่ 5. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการวิจัย	40
5.2 ข้อเสนอแนะ	40
เอกสารอ้างอิง	41
ภาคผนวก	42

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ระบบเครื่องมือสเปกโตรสโกปี	4
2.2 เครื่อง dc หรือ rf sputtering	4
2.3 magnetron sputtering	5
2.4 reactive sputtering	5
2.5 หลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์	6
2.6 การเกิดรังสีเอ็กซ์	6
2.7 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในผลึก	7
2.8 เครื่อง AFM	8
2.9 แสดงการทำงานของเครื่อง AFM	9
2.10 (1) เครื่องทดสอบแบบ Brinell (2) แสดงภาพหัตถ์และรอยกดในการทดสอบความแข็งแบบ Brinell	10
2.11 เครื่องทดสอบความแข็งแบบ Rockwell	10
2.12 (1) เครื่องทดสอบความแข็ง (2) ลักษณะรอยกดและการทดสอบความแข็งแบบ Vickers	11
2.13 (1) เครื่องทดสอบความแข็ง (2) ลักษณะหัตถ์และรอยของการทดสอบความแข็งแบบ Knoop	12
2.14 เป็นตัวอย่างของการวิเคราะห์ผิวของทองแดงบริสุทธิ์ ตำแหน่งของพีคต่างๆในสเปกตรัม XPS	13
2.15 ก-ค แสดงการเกิดปรากฏการณ์ฮอลล์	14
2.16 การวัดความต่างศักย์ฮอลล์	14
2.17 แสดงการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีวัดด้วยขั้วปลายแหลมสี่ขั้วเชิงเส้น	16
3.1 (a) ขัดทำความสะอาดกระจกด้วยน้ำยาล้างจาน (b) ล้างกระจกด้วยน้ำธรรมดา (c) ล้างกระจกด้วยน้ำกลั่น	18
3.2 เครื่องอัลตราโซนิก	18
3.3 (a) เทสารอะซิโตนใส่ในบีกเกอร์ (b) น้ำกระจกที่ทำความสะอาดแล้วแช่ลงในสารอะซิโตน	19
3.4 (a) สารเมทานอล (b) เป่ากระจกให้แห้งด้วยแก๊สลม	19
3.5 รูปแสดงห้องควบคุมเครื่องปั๊ม	20
3.6 เตรียมห้องสุญญากาศให้มีอากาศภายในเท่ากับภายนอก	21

สารบัญรูป(ต่อ)

	หน้า
3.7 การเปิดตัวลือกฝาห้องสุญญากาศ	22
3.8 ปรับระยะห่างระหว่างพื้นผิวรองรับกับเป้าไทเทเนียม	23
3.9 ดูดอากาศจากห้องสุญญากาศ	23
3.10 เครื่องหล่อเย็นและการเปิด Division pump	24
3.11 การดูดอากาศออกจากห้องสุญญากาศทำให้ความดันภายในลดลง	25
3.12 ปรับความดันก๊าซอาร์กอนเพื่อทำความสะอาดห้องสุญญากาศ และเปิด-ปิด แหล่งจ่ายไฟ	26
3.13 ทำการเคลือบโดยใส่ออกซิเจน ไนโตรเจน และอาร์กอนลงบนกระจกสไลด์	26
3.14 หมุนชุดเตอร์เปิด-ปิด ระหว่างการเคลือบและหลังการเคลือบเสร็จ	27
4.1 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ (TiO_xN_y) ที่เคลือบลงบนแผ่นกระจกสไลด์ ที่มีการอัตราการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่น กระแสไฟฟ้าที่ 10 , 20 และ 30 mA/cm ²	28
4.2 กราฟแสดงพีคที่มุมต่างๆของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ซึ่งเทียบ จากค่าข้อมูลมาตรฐาน (a) มุม 36.6องศา (b) มุม 42.5องศา และ (c) มุม 61.8องศา	30
4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานยึดเหนี่ยวกับค่าความเข้ม ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10, 20 และ 30 mA/cm ² ที่ตำแหน่ง (a) Ti-2p (b) N-1s และ (c) O-1s	33
4.4 แสดงให้เห็นลักษณะของพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 , 20 และ 30 mA/cm ²	35
4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งและค่าความยืดหยุ่น ที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10, 20 และ 30 mA/cm ²	36
4.6 แสดงแบบจำลองการเกิดฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ (TiO_xN_y)	38

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 ระยะเวลาและขั้นตอนการดำเนินงาน	2
3.1 แสดงเงื่อนไขในการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์	20
4.1 แสดงตำแหน่งมุมของฟิล์มบางของพันธะ TiN ที่ระนาบ (111)	31
4.2 แสดงตำแหน่งมุมของฟิล์มบางของพันธะ TiN ที่ระนาบ (200)	31
4.3 แสดงตำแหน่งมุมของฟิล์มบางของพันธะ TiN ที่ระนาบ (220)	31
4.4 แสดงค่าพลังงานยึดเหนี่ยวกับโครงสร้างพันธะ	33
4.5 แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์ ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 , 20 และ 30 mA/cm ²	33
4.6 แสดงค่าองค์ประกอบของธาตุ	34
4.7 แสดงให้เห็นถึงค่าความขรุขระของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์ ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10, 20 และ 30 mA/cm ²	36
4.8 แสดงค่าจากการวัดด้วยปรากฏการณ์ฮอลล์	37

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำย่อและสัญลักษณ์

คำย่อ

TiO_xN_y

TiN

TiO₂

Ar

O₂

N₂

ความหมาย

Titaniumoxynitride

Titaniumnitride

Titanium di-oxide

Argon

Oxygen

Nitrogen



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาของการวิจัย

เทคโนโลยีฟิล์มบางเป็นเทคโนโลยีที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน ซึ่งถือว่าเป็นเทคโนโลยีทางด้านนาโนเมทที่เรียลที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆได้ เช่น งานทางด้านอุตสาหกรรม งานทางด้านการแพทย์ งานทางด้านการวิจัย เป็นต้น ฟิล์มที่เป็นที่นิยมใช้ในงานวิจัยก็คือ TiN และ TiO₂ ซึ่ง TiN เหมาะสำหรับงานทางด้านอุตสาหกรรมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้งานเนื่องจากมีลักษณะเด่นคือป้องกันการสึกหรอได้ดี ป้องกันการกัดกร่อนได้ดี ทางด้านสมบัติเชิงกลที่มีความแข็งแรง ทนต่ออุณหภูมิสูงได้ดี และ TiO₂ ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในการมาประยุกต์ใช้สำหรับใช้งานด้านต่างๆเนื่องจากมีความเสถียรต่อสารเคมี ไม่มีความเป็นพิษ ราคาไม่แพง และสมบัติพิเศษที่เป็นประโยชน์ที่อีกหลายอย่าง โดยเฉพาะอย่างยิ่ง TiO₂ ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในด้านการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานรูปอื่น เช่น เปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ และเปลี่ยนเป็นพลังงานเคมีในกระบวนการโฟโตแคทาไลซิส เป็นต้น เนื่องจาก Ti มีค่าดัชนีการหักเหของแสงสูงจึงถูกนำมาใช้เป็นสารเคลือบป้องกันการสะท้อนของแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิกอนและในอุปกรณ์ทางด้านการมองเห็นชนิดแผ่นฟิล์มบางหลายชนิด

ในงานวิจัยนี้ได้สนใจฟิล์มบาง TiON ที่มีสมบัติของ TiN และ TiO₂ ด้วยเทคนิคที่ฟิสิกส์แมกเน็ตรอนสปัตเตอร์ริง บนแผ่นรองรับกระจก โดยใช้ความหนาแน่นของกระแสที่แตกต่างกันเพื่อศึกษาผลกระทบบที่มีต่อสมบัติเชิงกล สมบัติพันธะทางเคมี สมบัติทางโครงสร้างของฟิล์ม และค่าสภาพต้านทานของฟิล์มบาง TiON

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาการเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคที่ฟิสิกส์แมกเน็ตรอนสปัตเตอร์ริง
2. เพื่อศึกษาผลกระทบบของการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสที่ 10,20,30 และ 35 mA/cm² ในขณะที่เคลือบต่อสมบัติเชิงกล สมบัติพันธะทางเคมี สมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มและค่าสภาพต้านทานของฟิล์มบาง TiON

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. เคลือบฟิล์มบาง TiON ด้วยเทคนิคที่ฟิสิกส์แมกเน็ตรอนสปัตเตอร์ริงโดยมีอัตราส่วนของความหนาแน่นกระแสที่ 10,20,30 และ 35 mA/cm²
2. วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง TiON ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction : XRD)
3. วิเคราะห์เชิงพื้นผิวของวัสดุของฟิล์มบาง TiON ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ ของสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุ (X-ray Photoelectron

เอกสสารนี้เป็นเอก Spectroscopy หรือ XPS) ใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 4.วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางในระดับนาโนของฟิล์มบาง TiON ด้วยเทคนิคแรงระหว่างอะตอม (Atomic force microscope : AFM)
- 5.วิเคราะห์และวัดค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้า ด้วยเทคนิคของฮอลล์
- 6.วิเคราะห์สมบัติเชิงกลของฟิล์มบาง TiON ด้วยเทคนิค Nano-Indentation

1.4 ระยะเวลาและขั้นตอนการดำเนินงาน

ตารางที่ 1.1 แสดงระยะเวลาและขั้นตอนการดำเนินงาน

ระยะเวลา	ขั้นตอนการดำเนินงาน
มิถุนายน – กรกฎาคม 2557	<ul style="list-style-type: none"> - ศึกษาทฤษฎีและหลักการเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิครีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริง - ศึกษาเครื่องมือและการทำงานของรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริง - จัดเตรียมอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย
สิงหาคม – กันยายน 2557	<ul style="list-style-type: none"> - ทำการเคลือบฟิล์มบาง TiON ด้วยเทคนิครีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริง
ตุลาคม – มกราคม 2557	<ul style="list-style-type: none"> - วิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มบาง ด้วยเทคนิค XRD - วิเคราะห์พันธะทางเคมีของฟิล์มบางด้วยเทคนิค XPS - วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง ด้วยเทคนิค AFM - วิเคราะห์ค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้าด้วยวิธีการของ Hall-Effect - วิเคราะห์ค่าสมบัติเชิงกลของฟิล์มบางด้วยเทคนิค Nano-Indentation
กุมภาพันธ์ – มีนาคม 2557	<ul style="list-style-type: none"> - สรุปผล - จัดทำรูปเล่ม

1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 เข้าใจทฤษฎีและหลักการเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิครีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอนสปีดเตอร์ริง

1.5.2 เข้าใจและสามารถวิเคราะห์ สมบัติเชิงกล สมบัติโครงสร้าง สมบัติพันธะทางเคมี และค่าสภาพต้านทานของฟิล์มบาง TiON ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องโดยจะแบ่งเนื้อหาออกเป็นสองส่วนคือ ส่วนแรกจะเป็นคุณสมบัติของฟิล์ม TiO_xN_y และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ส่วนที่สองจะเป็นทฤษฎีและหลักการของเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติต่างๆของชิ้นงานที่เตรียมได้ ซึ่งจะมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 สมบัติของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ (TiO_xN_y)

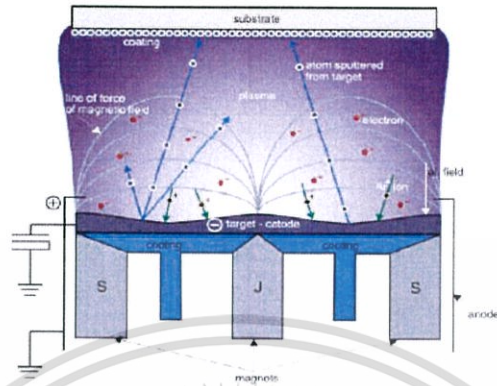
ในการวิจัยนี้เราจะศึกษาเกี่ยวกับฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ ที่มีคุณสมบัติคล้าย TiN และ TiO_2 โดยที่ TiN มีลักษณะเด่นคือป้องกันการสึกกร่อน และป้องกันการกัดกร่อนได้ดี ทางด้านสมบัติเชิงกลที่มีความแข็งแรง ทนต่ออุณหภูมิสูงได้ดี และ TiO_2 ได้รับความสนใจในด้านการนำมาประยุกต์สำหรับการใช้งานด้านต่างๆ เนื่องจากมีความเสถียรต่อสารเคมี ราคาไม่แพง และสมบัติพิเศษที่เป็นประโยชน์ที่ดีอีกหลายอย่าง โดยเฉพาะ TiO_2 ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในด้านการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานรูปอื่น เช่น เปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ และเปลี่ยนเป็นพลังงานเคมีในกระบวนการโฟโตคะทาไลซิส เป็นต้น เนื่องจาก Ti มีค่าดัชนีการหักเหของแสงสูงจึงถูกนำมาใช้เป็นสารเคลือบป้องกันการสะท้อนของแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิกอน และในอุปกรณ์ทางด้าน การมองเห็นชนิดแผ่นฟิล์มบางหลายชนิด งานวิจัยต่างๆที่มีส่วนเกี่ยวข้องที่นำมาศึกษามีหลายๆงานวิจัย เช่น การศึกษาผลกระทบของความหนาแน่นของกระแสพลาสมาที่มีผลต่อการฟอร์มตัวของไทเทเนียมไนไตรด์ และฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์โดยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยในงานวิจัยจะทำการเปลี่ยนค่ากระแสในการเคลือบฟิล์ม แล้วนำมาศึกษาผลกระทบของกระแสที่มีต่อฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ [1] เป็นต้น

การปลูกฟิล์มบางมีกรรมวิธีในการผลิตหลายวิธี เช่น อีพิแทกซี (epitaxy) ซีวีดี (chemical vapor deposition หรือ CVD) การฉาบไอระเหย (evaporation) สปัตเตอริง (sputting) และสปินออน (spin on) โดยแต่ละวิธีจะมีข้อดี ข้อเสีย ที่แตกต่างกัน ซึ่งในงานวิจัยนี้จะกล่าวถึงสมบัติของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์ ที่เตรียมโดยวิธีสปัตเตอริง ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.2 สปัตเตอริง (sputtering)

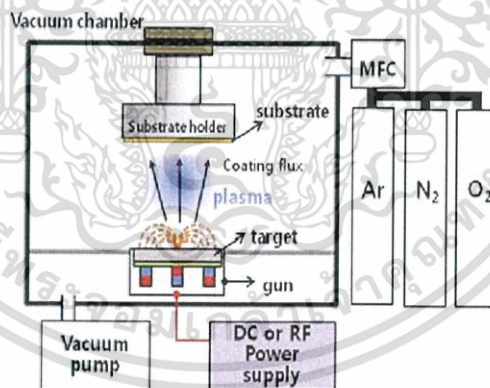
สปัตเตอริง (sputtering) เป็นเทคนิคการเคลือบฟิล์มบางชนิดหนึ่งซึ่งอาจเป็นโลหะ วัสดุสารกึ่งตัวนำ หรือฉนวนก็ได้ หลักการของกระบวนการสปัตเตอริง แสดงในรูปที่ 2.1 ในระบบนี้แผ่นฐานรองจะวางอยู่บนแอโนดซึ่งมีอุปกรณ์ทำความร้อนอยู่ข้างใต้เพื่อใช้เพิ่มอุณหภูมิให้แก่ฐานในขณะที่เคลือบชั้นฟิล์ม และทางขั้วแคโทดจะมีเป้าซึ่งเป็นวัสดุที่จะทำการเคลือบหรือฝากลงบนแผ่นฐานที่วางอยู่ เมื่อทำการดูดอากาศออกจากห้องเคลือบสุญญากาศ จนได้ความดันต่ำเท่าที่ต้องการ จากนั้นจะทำการป้อนแรงดันค่าสูงให้ระหว่างขั้วแอโนดและแคโทด และปรับความดันของก๊าซเฉื่อย (มักใช้ Ar เนื่องจากเป็นธาตุที่มีน้ำหนักอะตอมค่อนข้างมาก จึงเหมาะกับการใช้ระดมยิงเป้า) ที่จะเข้ามาในระบบให้มีขนาดตามต้องการ หลังจากนั้น Ar จะแตกตัวเป็นไอออนอันเนื่องจากสนามไฟฟ้าค่าสูงที่ใช้ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. แมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง (magnetron sputtering) จะมีการวางแม่เหล็กถาวรหรือขดลวดเพื่อสร้างสนามแม่เหล็กไว้ข้างหลังเป้า เพื่อทำหน้าที่ช่วยบังคับพลาสมาที่มีอะตอมของวัสดุให้เคลื่อนลงบนผิวหน้าแผ่นฐานรองได้ดีขึ้น และเป็นการช่วยเพิ่มอัตราการเคลือบ



รูปที่ 2.3 magnetron sputtering

3. รีแอคทีฟสปัตเตอร์ริง (reactive sputtering) ก๊าซปฏิกิริยาบางชนิดสามารถเติมเข้ามาในพลาสมาได้ เพื่อช่วยปลูกฟิล์มของวัสดุที่ต้องการ ตัวอย่างเช่นถ้าต้องการปลูกฟิล์มมิตาเนียมไนไตรด์สามารถกระทำได้โดยการสปัตเตอร์ตีตาเนียมในบรรยากาศของไนโตรเจนที่ผสมกับก๊าซเฉื่อย



รูปที่ 2.4 reactive sputtering

งานวิจัยนี้ได้นำหลักการ และเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆมาใช้ เพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติทางพันธะเคมี สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติเชิงกลของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์ โดยใช้เทคนิคที่จะนำมาใช้ในงานวิจัยนี้คือหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction), เทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), เทคนิค Atomic Force Microscope (AFM), เทคนิค Hall effect measurements และเทคนิค Hardness testing ซึ่งจะมีหลักการ และเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

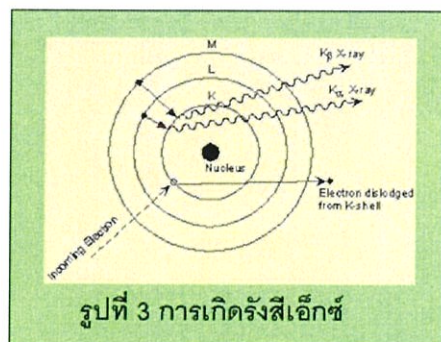
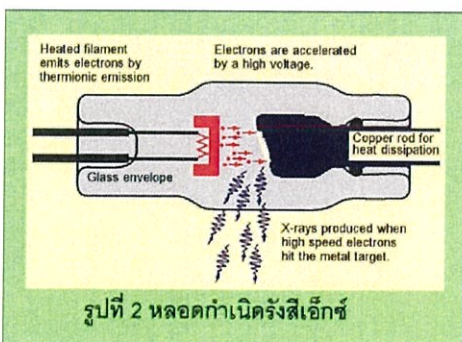
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction)

XRD ย่อมาจากคำว่า X-ray Diffractometer มีชื่อภาษาไทยว่า “เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน” เครื่องมือชนิดนี้อาศัย หลักการเลี้ยวเบน ของรังสีเอ็กซ์ เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุ หรืออนุภาค จะเกิดการหักเหของลำรังสี สะท้อนออกมาทำมุม กับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ จากหลักการเบื้องต้นในปี ค.ศ. 1912 นาย W.L.Bragg ได้นำมาทำการศึกษา รูปแบบโครงสร้างผลึก ต่อมาได้มีการประดิษฐ์คิดค้น เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันขึ้นในปี 1948 และพัฒนามาเรื่อยจนกระทั่งมีการนำเอาคอมพิวเตอร์ มาประยุกต์ใช้ในการควบคุมการทำงาน และวิเคราะห์ประมวลผล เพื่อให้เกิดความรวดเร็วแม่นยำยิ่งขึ้น XRD เป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลาย ในกลุ่มนักวิทยาศาสตร์ ธรณีวิทยา โลหะวิทยา เพราะเป็นเครื่องมือที่ใช้ ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ สารประกอบและแร่ ทำให้นักวิทยาศาสตร์กลุ่มนี้ สามารถแยกแยะประเภท และชนิดของวัสดุที่พบในธรรมชาติ ว่ามีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบใด หรือจำแนกได้ว่าวัสดุที่พบเห็นนั้นเป็นแร่ชนิดใด โดยทำการวัดค่าความเข้มของรังสี ที่สะท้อนออกมาที่มุมต่างๆ เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัดโดยองค์กร JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิด มีรูปแบบโครงสร้างผลึกแตกต่างกัน และระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอม ที่จัดเรียงกันอย่างเป็นระเบียบ ก็แตกต่างกันไปด้วย ขึ้นอยู่กับขนาดและประจุของอะตอม สารประกอบแต่ละชนิด จะมีรูปแบบ (XRD pattern) เฉพาะตัว เปรียบเช่นเดียวกับลายนิ้วมือของคนที่แตกต่างกัน

2.3.1 การกำเนิดรังสีเอ็กซ์ภายในเครื่อง XRD

ภายในเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบน รังสีเอ็กซ์ถูกสร้างขึ้นภายในหลอดปิดที่อยู่ภายใต้ภาวะสุญญากาศ ดังรูป 2.6 โดยให้กระแสไฟฟ้าแก่เส้นลวดฟิลาเมนต์ (Filament) ที่อยู่ภายในหลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ ทำให้เส้นลวดร้อนและเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากเส้นลวด อิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูง ทำให้อิเล็กตรอนจากเส้นลวดที่เป็นขั้วแคโทดเข้าชนขั้วแอโนดซึ่งทำจากโลหะทองแดง อิเล็กตรอนที่พุ่งเข้าชนจะทำให้อิเล็กตรอนวงในสุด (K-shell) ของอะตอมทองแดงหลุดออกไปจึงเกิดเป็นช่องว่างขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่วงนอกถัดมา (L-shell และ k-shell) เปลี่ยนระดับมาแทนที่ช่องว่างนั้น ในขณะนั้นเกิดการคายรังสีเอ็กซ์(CuK_{α}) ออกมาดังรูป 2.6 รังสีเอ็กซ์ที่คายออกมาจะผ่านออกจากหลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ไปยังตัวอย่างและรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากตัวอย่าง จะถูกตรวจจับด้วยอุปกรณ์ตรวจจับรังสีเอ็กซ์ (Detector)



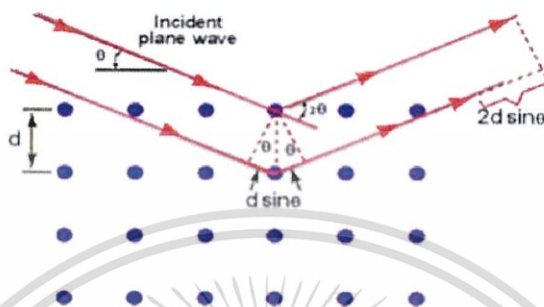
รูปที่ 2.5 หลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์

รูปที่ 2.6 การเกิดรังสีเอ็กซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์กับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.2 หลักการทำงานของเครื่อง XRD

เมื่อรังสีเอ็กซ์ถูกยิงตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบ θ รังสีเอ็กซ์บางส่วนจะสะท้อนกลับ (การเลี้ยวเบน) ที่มุมสะท้อนเท่ากับมุมตกกระทบ ในการคำนวณค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ยิงผ่านชั้นผลึกที่อยู่ในตัวอย่างโดยจะใช้ Detector รับความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนในมุมต่างๆ ดังรูป 2.7



รูปที่ 2.7 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในผลึก

จากรูปที่ 1 สามารถอธิบายความสัมพันธ์ได้จากสมการของ Bragg's Law คือ

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad \dots (1)$$

โดยที่ λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

n คือ ลำดับการสะท้อน

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ

ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบและแร่สามารถแยกแยะประเภท และชนิดของวัสดุที่พบในธรรมชาติว่ามีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบใดหรือจำแนกได้ว่าวัสดุที่พบเห็นนั้นเป็นธาตุชนิดใด โดยทำการวัดค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาที่มุมต่างๆเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัด

2.4 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม Atomic Force Microscope (AFM)

เป็นกล้องจุลทรรศน์แบบหัวสแกน หรือ SPM ประเภทหนึ่งที่สามารถใช้ในการถ่ายภาพวัตถุที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร หรือถ่ายภาพอะตอมของสารได้ โดยที่กล้อง AFM จะมีลักษณะการทำงานที่พิเศษเฉพาะตัวคือจะใช้หัวอ่านขนาดเล็กวัดแรงผลึกและแรงดูดที่เกิดขึ้นระหว่างหัวเข็มกับพื้นผิวของวัตถุนั้นได้โดยที่กล้อง AFM จะมีลักษณะการทำงานที่พิเศษเฉพาะตัวคือจะใช้หัวอ่านขนาดเล็กวัดแรงผลึกและแรงดูดที่เกิดขึ้นระหว่างหัวเข็มกับพื้นผิววัตถุ เพื่อมาสร้างเป็นภาพของพื้นผิวของวัตถุนั้นได้ โดยที่กล้อง AFM สามารถนำมาใช้ในการถ่ายภาพขยายในระดับนาโนเมตรของวัตถุที่นำไฟฟ้าและวัตถุที่ไม่นำไฟฟ้า ลักษณะชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบ ได้แก่ แผ่นฟิล์มบ่งคอลลอยด์ อนุภาคนาโนในเครื่องสำอาง เซลล์แบคทีเรีย ชิ้นงานที่เป็นผงระดับนาโนในเครื่องสำอาง เซลล์แบคทีเรีย ชิ้นงานที่เป็นผงระดับนาโน โดยสามารถบอกความสูง-ต่ำของพื้นผิวในรูปแบบ 2 มิติ หรือ 3 มิติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



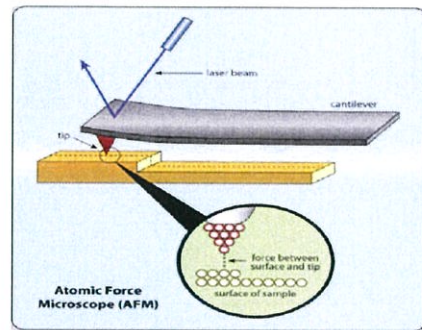
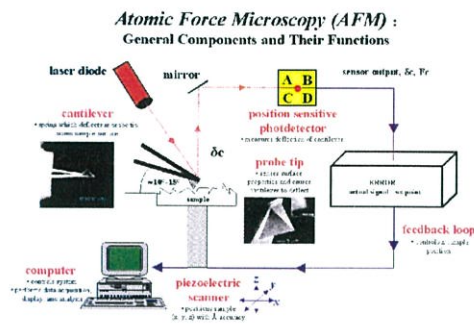
รูป 2.8 เครื่อง AFM

Atomic Force Microscope (AFM) เป็นเครื่องมือที่ใช้งานทางด้านวิทยาศาสตร์ระดับนาโนโดยเฉพาะเช่นเดียวกับ STM แต่เครื่อง AFM ถูกพัฒนาขึ้นมาหลังจากเครื่อง STM และสร้างขึ้นมาจากหลักการพื้นฐานเดียวกับเครื่อง STM โดยเครื่อง AFM จะสามารถทำงานได้โดยการใช้อุปกรณ์ตรวจหรือโพรบ (probe) ที่มีปลายแหลมเล็ก (เหมือนกับเครื่อง STM) ซึ่งติดอยู่กับคานยื่น (cantilever) ที่สามารถโก่งงอตัวได้เคลื่อนที่สัมผัสไปบนพื้นผิวของวัตถุ (ซึ่งสามารถที่จะวัด แรงกระทำที่ปลายแหลมของโพรบได้แม้ว่าจะมีขนาดน้อยมากในระดับนาโนก็ตาม) และคุณประโยชน์ของเครื่อง AFM ที่มีมากกว่าเครื่อง STM ก็คือ สามารถที่จะตรวจวัดพื้นผิวที่เป็นฉนวนไฟฟ้าได้ เช่น พื้นผิวโพลีเมอร์ เซรามิก คอมโพสิต กระจกหรือแก้ว หรือแม้แต่มอเลกุลทางชีวภาพต่างๆ ก็สามารถที่จะวัดได้

2.4.1 หลักการทำงานของเครื่อง AFM

หลักการทำงานของเครื่อง AFM การผ่านแสงเลเซอร์ไปที่กับส่วนปลายแหลม (tip) ของคานยื่นที่มีขนาดระดับอะตอมในระยะใกล้ ซึ่งส่วนปลายแหลมของคานนั้นจะไปสัมผัสแบบกระตักในทิศทางขึ้นและลงกับพื้นผิวของวัตถุ และเมื่อเครื่อง AFM ลากส่วนปลายแหลมผ่านโครงสร้างระดับนาโน แรงปฏิกิริยาที่กระทำในแนวตั้งฉากที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมของพื้นผิวกับปลายแหลมจะดึงคานทำให้คานโก่งงอตัวทำให้สามารถตรวจวัดขนาดของแรงเชิงปฏิสัมพันธ์ ระหว่างความสัมพันธ์เชิงตำแหน่งของส่วนปลายแหลมและพื้นผิวของวัตถุ (ทำให้สามารถทราบถึงระดับพลังงานที่เกิดขึ้นได้) ซึ่งจะถูกนำมาแปรสัญญาณร่วมกันเพื่อนำมาสร้างเป็นภาพพื้นผิวที่เป็นลักษณะเชิงโครงสร้างระดับอะตอมที่มีกำลังขยายสูงไปแสดงบนจอภาพที่เป็นมอเนเตอร์เช่นเดียวกับเครื่อง STM (และโดยหลักการเดียวกันนี้ก็สามารถที่ใช้ปลายแหลมของคานนี้ในการสร้างแรงผลัก เพื่อเคลื่อนย้ายอะตอมแต่ละตัวของโครงสร้างวัสดุได้เช่นเดียวกันอีกด้วย)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.9 แสดงการทำงานของเครื่อง AFM

วิธีการทำงานของเครื่อง AFM ที่นำมาใช้งานทางด้านวิทยาศาสตร์ระดับนาโน แบ่งเป็น 2 วิธี

1. เป็นการสัมผัสพื้นผิวพร้อมกับการลากปลายแหลมไปบนพื้นผิวนั้นๆ ตลอดเวลาข้อเสียของวิธีนี้คือ จะทำให้เกิดแรงต้านในแนวของการเคลื่อนที่ซึ่งขนานกับพื้นผิวขึ้น อันอาจทำให้คานของโพรบที่ใช้วัดเกิดการโก่งงอตัวหรือเกิดบิดเบี้ยวไปโดยที่มิได้เกิดจากแรงดึงดูดที่ปลาย เนื่องจากแรงในแนวตั้งฉากเพียงอย่างเดียวจึงทำให้ข้อมูลความสูงของพื้นผิวที่วัดได้นั้นอาจผิดไปจากความสูงที่แท้จริง
2. เป็นการสัมผัสพื้นผิวโดยให้ปลายแหลมสัมผัสกับพื้นผิวเป็นระยะเวลาสั้นๆ ในแนวตั้งฉากกับพื้นผิว (คล้ายกับการใช้ปลายนิ้วเคาะโต๊ะเป็นจังหวะๆ นั่นเอง) ด้วยลักษณะการสัมผัสแบบนี้แรงต้านในแนวตั้งฉากจะไม่เกิดขึ้น แต่เนื่องจากปลายแหลมสัมผัสพื้นผิวเป็นระยะสั้นๆ จึงทำให้เกิดการสั่นของคาน ซึ่งจะส่งผลให้ค่าสัญญาณที่ตรวจวัดได้นั้นไม่คงที่หรือไม่แม่นยำได้

2.5 การวัดความแข็ง (Hardness Testing)

ความแข็งเป็นการแสดงคุณสมบัติของวัสดุที่บ่งบอกถึงความต้านทานต่อแรงกดของวัสดุ สามารถทดสอบได้หลากหลายวิธี ดังนี้

2.5.1 การทดสอบความแข็งแบบ Brinell

1. การทดสอบความแข็งแบบบริเนล (Brinell Hardness Test) วิธีการ คือ ใช้ลูกบอลเหล็กที่ผ่านการชุบแข็งมาอย่างดี ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มม. กดลงบนผิวเรียบของวัสดุที่จะวัด โดยใช้แรง 3000 กก. สำหรับวัสดุแข็ง และ 500 กก. สำหรับวัสดุอ่อน โดยใช้เวลา 30 วินาที เป็นมาตรฐาน จากนั้นวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของรอยบุ๋ม (Indentation) ค่าความแข็งแรงแบบบริเนล (Brinell Hardness Number) จะใช้สูตรคำนวณดังนี้คือ

$$Bhn = \frac{\text{แรงที่ใช้กด}}{\text{พื้นที่ของรอยบุ๋ม}} = \frac{P}{(\pi D/2) \left(D - \sqrt{D^2 - d^2} \right)} \quad \dots (2)$$

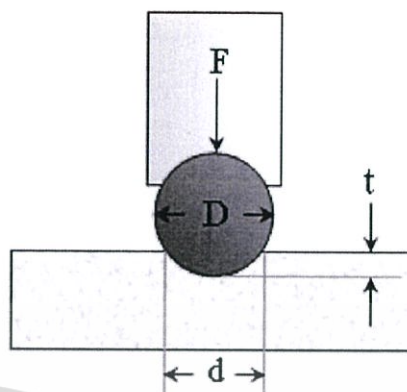
- เมื่อ
- Bhn = Brinell Hardness Number มีหน่วยเป็นแรง/หน่วยพื้นที่
 - P = แรงที่ใช้กด
 - D = เส้นผ่าศูนย์กลางของลูกบอล (Indenter)
 - d = เส้นผ่าศูนย์กลางของรอยบุ๋ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การทดสอบความแข็งแบบบริเนลนี้ไม่เหมาะสมกับวัสดุแข็งเนื่องจากความแข็งของหัวกดไม่มากนัก นอกจากนี้ยังไม่เหมาะกับชิ้นทดสอบที่บางกว่าขนาดของรอยบูน



(1)



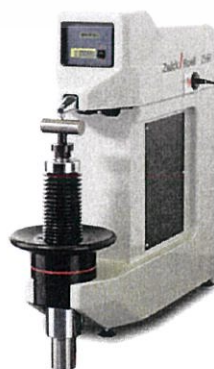
(2)

รูป 2.10 (1) เครื่องทดสอบแบบ Brinell

(2) แสดงภาพหัวกดและรอยกดในการทดสอบความแข็งแบบ Brinell

2.5.2 การทดสอบความแข็งแบบ Rockwell

การทดสอบแบบนี้คล้ายกับการทดสอบแบบบริเนล แต่ใช้หัวกดเล็กกว่าและแรงน้อยกว่า ค่าของแรงที่ใช้และชนิด หรือขนาดของหัวกดจะเปลี่ยนได้ ขึ้นกับสเกลของความแข็งแบบร็อคเวลล์ที่เราจะเลือกใช้ให้เหมาะสมกับชนิดของวัสดุที่จะทดสอบ การอ่านค่าความแข็งจะอ่านโดยตรงจากเครื่อง กล่าวคือ ถ้าความลึกของรอยกดลงไปตื้น ค่าของตัวเลขจะสูง แสดงว่าวัสดุมีความแข็งมาก วิธีการทดสอบจะให้แรงกระทำเล็กน้อยคือ 10 กก. จากนั้นจะเพิ่มแรงกระทำขึ้น ซึ่งอาจจะมีตั้งแต่ 60-100 กก. ขึ้นอยู่กับขนาดและชนิดของหัวกด นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุที่จะทดสอบด้วย หัวกดที่ใช้ อาจจะเป็นลูกบอลเหล็กหรือเพชรที่มีรูปกรวย การทดสอบแบบร็อคเวลล์นี้ใช้อย่างกว้างขวางเพราะสามารถใช้วัดความแข็งของวัสดุชนิดต่าง ๆ ได้มากกว่า สามารถวัดความแข็งของวัสดุที่การทดสอบแบบบริเนลวัดไม่ได้ การใช้เวลานสะดวกอ่านค่าได้รวดเร็ว เพราะอ่านโดยตรงจากเครื่อง และเนื่องจากรอยบูนมีขนาดเล็กจึงไม่ทำลายผิวของชิ้นทดสอบ



รูป 2.11 เครื่องทดสอบความแข็งแบบ Rockwell

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.3 การทดสอบความแข็งแบบ Vickers

การทดสอบแบบวิกเกอร์นี้คล้ายกับบริเนลในแง่ที่ว่า ค่าที่ได้เป็นอัตราส่วนระหว่างแรงที่ใช้ต่อพื้นที่ของรอยกด แต่ต่างกันที่หัวกดที่ใช้เป็นเพชรรูปประมิต แรงที่ใช้มีตั้งแต่ 5-120 กก. ขึ้นอยู่กับความแข็งของวัสดุ การคำนวณค่า Vickers Hardness Number (VHN) หรือ Diamond-Pyramid Hardness (DPH) ใช้สูตร

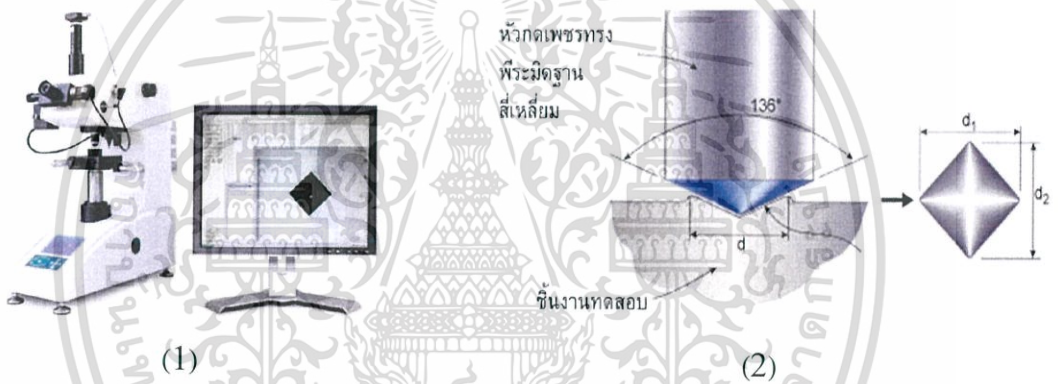
$$DPH = \frac{1.8544F}{D^2} \quad \dots (3)$$

โดยที่ F = น้ำหนักที่กด (กก.)

D = ความยาวเฉลี่ยของเส้นทแยงมุม (mm)

1.8544 เป็นค่า $2 \sin(\theta/2)$ เมื่อ θ = มุมระหว่างหน้าตรงข้ามของเพชร ซึ่ง = 136°

การทดสอบแบบนี้เหมาะกับตัวอย่างที่บางและแข็งมาก ๆ



(1)

(2)

รูป 2.12 (1) เครื่องทดสอบความแข็ง

(2) ลักษณะรอยกดและการทดสอบความแข็งแบบ Vickers

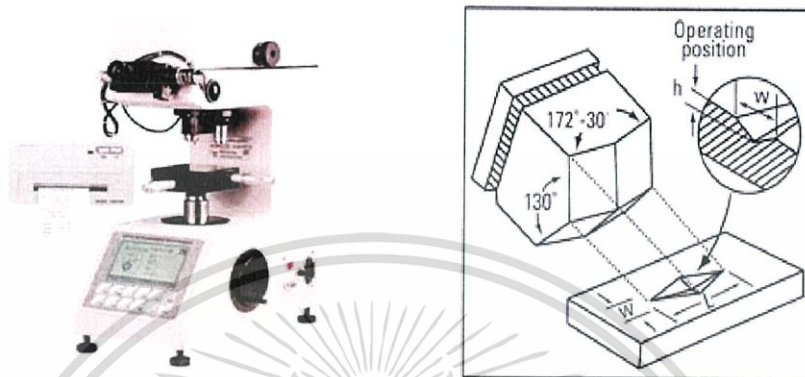
2.5.4 การทดสอบความแข็งแบบ Knoop

การทดสอบแบบความแข็งแบบ Knoop เป็นการวัดความต้านทานของพื้นที่วัสดุต่อการเกิดรอยกดหรือต่อการเสียรูปอย่างถาวรที่พื้นผิวของวัสดุแบบเดียวกัน ซึ่งต่างจากการทดสอบความแข็งแบบ Vickers ตรงที่หัวกดแบบ Knoop จะเป็นหัวกดเพชรที่ระมิตฐานสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน โดยมีเส้นทแยงมุมด้านยาวกับด้านสั้นต่างกันเป็นอัตราส่วน 7:1 ดังรูป และใช้น้ำหนักกดในช่วง 25 -3600 กรัม การทดสอบแบบ Knoop จะใช้ประโยชน์ในการทดสอบความแข็งกับชิ้นงานที่มีขนาดเล็กและที่มีพื้นที่ผิวที่เล็ก ๆ บนชิ้นงานที่จะทดสอบ โดยค่าความแข็งจะอยู่ในช่วงประมาณ 60 – 1000 ในการทดสอบให้นำชิ้นงานที่จะทำการทดสอบวางไว้บนแท่งทดสอบ จากนั้นปรับระยะโฟกัสของกล้องจุลทรรศน์ แล้วเลื่อนแท่งทดสอบเพื่อหาตำแหน่งที่จะทดสอบบนชิ้นงาน จากนั้นปล่อยน้ำหนักกดลง หลักการทำงานเหมือนกับการทดสอบความแข็งแบบ Vickers เสร็จแล้วทำการวัดค่าความยาวของเส้นทแยงมุมของรอยกดด้านยาวไปคำนวณหาสูตรความแข็งดังสมการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$KHN = \frac{1.43 \times F}{L^2} \quad \dots (4)$$

โดย KHN คือ ค่าความแข็ง Knoop (kg/mm^2)
 F คือ น้ำหนักกด (kg)
 L คือ ความยาวเส้นทแยงมุมด้านยาวของรอยกด (mm)



รูป 2.13 (1) เครื่องทดสอบความแข็ง
 (2) ลักษณะหัวกดและรอยกดของการทดสอบความแข็งแบบ Knoop

2.6 เครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

XPS เป็นตัวย่อของคำเต็มว่า X-ray Photoelectron Spectroscopy ที่อาจแปลเป็นไทยได้ว่า "สเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์" XPS เป็นเทคนิควิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ ที่สามารถให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุในหลายแง่มุม เช่น ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมี และสถานะออกซิเดชันของอะตอม เป็นต้น นอกจากนี้ยังรวมถึงความสม่ำเสมอของธาตุองค์ประกอบ สภาพทางเคมีของผิวที่เปลี่ยนแปลง หลังถูกกระทบด้วยความร้อน สารเคมี ลำโคมอินฟราเรด พลาสมา หรือ รังสี UV เป็นต้น เทคนิค XPS ใช้วิเคราะห์วัสดุได้มากมายหลายชนิด ทั้งสารประกอบอินทรีย์ และอนินทรีย์ โลหะผสม เซมิคอนดักเตอร์ พอลิเมอร์ แก้ว เซรามิกส์ สี สารเคลือบ กระจก หิน ไม้ เครื่องสำอาง ฟัน กระจก ฯลฯ จึงมีอุตสาหกรรมหลายประเภทที่ต้องอาศัยเครื่อง XPS เช่น อุตสาหกรรมรถยนต์ แบตเตอรี่ สารเคมี สิ่งทอคอมพิวเตอร์ เครื่องสำอาง ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ อาหาร แก้ว กาว น้ำมันหล่อลื่น หลอดไฟฟ้า บรรจุภัณฑ์ กระจกและไม้ พอลิเมอร์และพลาสติก สิ่งพิมพ์ โลหะ ฯลฯ

2.6.1 หลักการทำงานของเครื่อง XPS

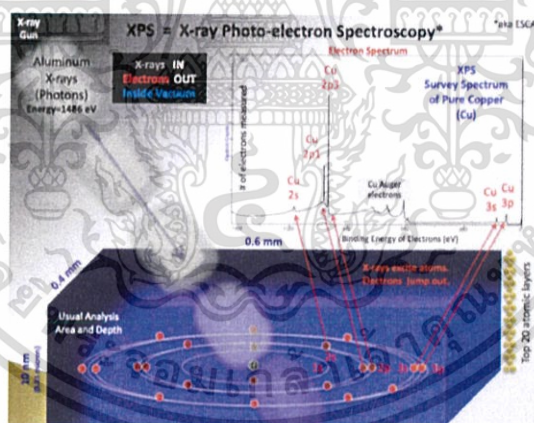
หลักการทำงานหลักๆของเครื่อง XPS จุดเริ่มต้นคือการยิงรังสีเอกซ์พลังงานเดี่ยวใส่วัสดุที่ต้องการวิเคราะห์รังสีเอกซ์นี้จะทราบค่าพลังงานอย่างแน่นอนเพราะผลิตจากหลอดที่เป่าแอดโนดทำด้วยโลหะเบา เช่น ถ้าเป็นอลูมิเนียมจะให้รังสีเอกซ์ที่มีพลังงาน 1486.6 eV แต่ถ้าเป็นแมกนีเซียมจะให้พลังงาน 1253.6 eV รังสีเอกซ์กลุ่มนี้จัดอยู่ในพวกที่เรียกว่า soft X-rays (โฟตอนมีพลังงานในย่าน 200-2000 eV) รังสีเอกซ์ที่ใช้ถ่ายภาพปอดตามโรงพยาบาลเป็นพวกที่เรียกว่า Hard X-rays ที่มีเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนักวิทยาศาสตร์ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พลังงานในย่าน 10000 eV ผลิตจากหลอดที่เป่าแอโนดที่ทำด้วยโลหะหนัก จำพวกทังสแตนและไม่ได้ให้รังสีเอกซ์พลังงานเดี่ยว

รังสีเอกซ์ปลดปล่อยให้อิเล็กตรอนในอะตอมหลุดเป็นอิสระเรียกว่าโฟโตอิเล็กตรอนดังที่กล่าวมาแล้วซึ่งมีพลังงานจลน์เป็นไปตาม สมการเบื้องต้นดังนี้

พลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน=พลังงานของรังสีเอกซ์ – พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม ... (5)

โฟโตอิเล็กตรอนจากผิววัสดุจะถูกรวบรวมและโฟกัสไปที่รูเปิดเล็กๆ ตรงปากทางเข้าของระบบวิเคราะห์พลังงานของอนุภาคอิเล็กตรอนด้วยระบบเลนส์ไฟฟ้าความยาวของจุดเลนส์นี้ คือ ประมาณ 50 เซนติเมตร ระบบวิเคราะห์พลังงานของอิเล็กตรอนประกอบด้วยแผ่นโลหะคู่ขนาน รูปครึ่งวงกลมต่อกับศักย์ไฟฟ้าคงที่ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนวิ่งใกล้ด้วยรัศมีเฉลี่ย 16.5 เซนติเมตร จนถึงตรงหัววัด วิธีการวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอน ระบบนี้มีอำนาจการจำแนกพลังงานสูงมาก คือมีค่าระหว่าง 0.25-0.5 eV เท่านั้น จากพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนที่วัดได้ จากพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ทราบค่าแน่นอน และจากสมการ (5) ทำให้ทราบว่าโฟโตอิเล็กตรอนตัวนี้เคยถูกยึดเหนี่ยวอยู่ในอะตอมที่ระดับพลังงานใดจากนั้น นำไปสู่การทราบว่าอะตอมนี้คืออะตอมของธาตุอะไรรวมถึงข้อมูลอื่นๆโดยใช้ Software และ Data base ของเกือบทุกธาตุที่มีผู้ทำไว้แล้วช่วยในกาวิเคราะห์ฐานข้อมูลหนึ่งที่น่าสนใจเป็นของ National Institute of Standards and Technology (NIST) ของกระทรวงพาณิชย์แห่งสหรัฐอเมริกา ที่กล่าวมานี้สรุปให้เห็นเป็นภาพได้ดังรูปที่ 2.14

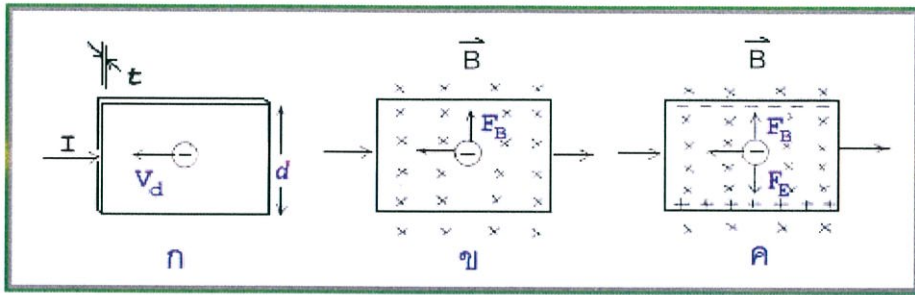


รูป 2.14 เป็นตัวอย่างของการวิเคราะห์ผิวของทองแดงบริสุทธิ์ตำแหน่งของพีดต่างๆในสเปกตรัม XPS

2.7 Hall effect measurement

ปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall Effect) ใน ค.ศ. 1879 เอ็ดวิน ฮอลล์ (Edwin Hall) นักศึกษามหาวิทยาลัยจอห์น ฮอปคินส์ ซึ่งในขณะนั้นมีอายุ 24 ปี ได้พบว่า เมื่อนำแผ่นตัวนำบางที่มีกระแสไฟฟ้าผ่านไปวางไว้ในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็ก พาหะประจุ (charge carriers) ในตัวนำสามารถเบนไปจากแนวทางเดิมได้ และการเบนนี้มีผลทำให้เกิดสนามไฟฟ้าในตัวนำบางในทิศตั้งฉากกับทั้งกระแสไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก การค้นพบนี้เรียกว่า ปรากฏการณ์ฮอลล์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 2.15 ก-ค แสดงการเกิดปรากฏการณ์ฮอลล์

การเกิดปรากฏการณ์ฮอลล์อาจอธิบายได้โดยใช้รูป 2.15 ก-ค ดังนี้

รูป 2.15 ก แสดงแผ่นตัวนำบางที่มีความกว้าง d หนา t และมีกระแสไฟฟ้า (conventional current) I ผ่านในทิศจากด้านซ้ายไปด้านขวา พาหะประจุคืออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ (ด้วยอัตราเร็วลอยเลื่อน V_d) ในทิศตรงข้ามกับกระแสไฟฟ้า I จากด้านขวาไปด้านซ้าย

รูป 2.15 ข เมื่อใส่สนามแม่เหล็ก B ในทิศพุ่งเข้าหาและตั้งฉากกับระนาบแผ่นตัวนำบางหรือกระดาษ จะเกิดแรงแม่เหล็ก F_B กระทำกับอิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนเบนไปทางขอบด้านบนของแผ่นตัวนำบาง

รูป 2.15 ค เมื่อเวลาผ่านไปจะมีอิเล็กตรอนถูกผลักไปที่ขอบด้านบนจำนวนมาก ส่วนขอบด้านล่างจะเกิดประจุไฟฟ้าบวกจำนวนมากเช่นกัน การที่มีประจุไฟฟ้าต่างชนิดกันที่ขอบทั้งสอง ทำให้เกิดสนามไฟฟ้า เรียกว่า สนามไฟฟ้าฮอลล์ (hall field) E_H ในแผ่นตัวนำบางมีทิศจากขอบด้านล่างไปขอบด้านบน สนามไฟฟ้าจะทำให้เกิดแรงไฟฟ้า F_E กระทำกับอิเล็กตรอน ซึ่งจะให้อิเล็กตรอนถูกผลักไปทางขอบด้านล่าง เมื่อแรงไฟฟ้าและแรงแม่เหล็กมีขนาดเท่ากัน อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ในทิศไปทางซ้ายโดยไม่เบน

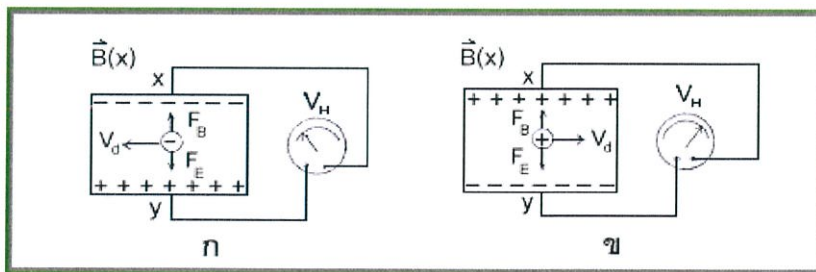
สนามไฟฟ้าที่เกิดในแผ่นตัวนำบางมีความสัมพันธ์กับความต่างศักย์หรือโวลเตจ V ดังนี้

$$E_H = \frac{V}{d} \dots (6)$$

ความต่างศักย์หรือโวลเตจที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า ความต่างศักย์ฮอลล์ (hall potential difference หรือ hall voltage) V_H พบว่า ความต่างศักย์ฮอลล์มีค่ามากที่สุด เมื่อแผ่นตัวนำบางทำจากสารกึ่งตัวนำ เช่น ซีลีคอน และเจอร์เมเนียม ส่วนตัวนำไฟฟ้าที่ดี ความต่างศักย์ฮอลล์จะมีค่าน้อยกว่ามาก (เหตุผลพิจารณาได้จากสมการ (12) หรือสมการ (13) ในตอนท้าย)

จากสมการ (6) จะได้ว่า

$$V_H = E_H d \dots (7)$$



รูป 2.16 การวัดความต่างศักย์ฮอลล์ V_H

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เราสามารถวัด V_H โดยต่อ มิลลิโวลต์มิเตอร์เข้ากับจุด x และจุด y ดังรูป 2.16 ก

สภาพขั้วของ V_H ทราบได้จากเครื่องหมายที่อ่านได้จาก มิลลิโวลต์มิเตอร์

จากรูป 2.16 ก พาหะประจุคืออิเล็กตรอนจึงมีประจุลบ ถ้าพาหะประจุมีประจุบวก ทิศของ V_d และ E_H จะตรงข้ามกับในรูป 2.16 ก แต่ทิศของ F_B และ E_E ยังคงเดิม ดังแสดงในรูป 2.16 ข ทำให้ประจุบวกถูกผลักไปที่ขอบด้านขวา ส่วนประจุลบถูกผลักไปที่ขอบด้านซ้าย และสภาพขั้วของ V_H จะตรงข้ามกับกรณีที่พาหะประจุมีประจุลบ

จากรูป 2.15 ค ขณะที่แรงแม่เหล็กและแรงไฟฟ้ามีขนาดเท่ากัน เราจะได้

$$\begin{aligned} (-e)E_H &= (-e)V_d B \\ E_H &= V_d B \end{aligned} \quad \dots (8)$$

จากสมการ (7) จะได้

$$\begin{aligned} V_H &= E_H d \\ V_H &= V_d B d \end{aligned} \quad \dots (9)$$

เนื่องจากอัตราเร็วลอยเลื่อน V_d มีค่า

$$V_d = \frac{I}{neA} \quad \dots (10)$$

เมื่อ n คือจำนวนพาหะประจุต่อลูกบาศก์เมตร (หรือความหนาแน่นของพาหะประจุ)

และ A คือพื้นที่หน้าตัดของแผ่นตัวนำบาง

แทนสมการ (10) ลงในสมการ (9) จะได้

$$V_H = \frac{IBd}{neA} \quad \dots (11)$$

เนื่องจาก $t = \frac{A}{d}$ คือความหนาของแผ่นตัวนำบาง ดังนั้น

$$V_H = \frac{IB}{net} \quad \dots (12)$$

สมการ (12) เขียนได้ใหม่เป็น

$$B = neti^{-1} V_H \quad \dots (13)$$

ปริมาณ V_H และ t ในสมการ (13) หาได้จากการวัด ส่วนค่า n ขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุที่ใช้ทำหัววัด วัสดุที่เป็นสารกึ่งตัวนำจะมีจำนวนพาหะประจุน้อยกว่าตัวนำไฟฟ้าที่ดี แต่ก็ยังมีค่ามากพอที่จะทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าที่สามารถวัดได้ ส่วนฉนวนมีจำนวนพาหะประจุน้อยมาก แต่ก็ยอมให้กระแสไฟฟ้าปริมาณเล็กน้อยผ่าน จากการศึกษพบว่า สารกึ่งตัวนำที่เจือสิ่งเจือปนมีค่า $n \cong 10^{22} \text{ m}^{-3}$ และโลหะทั่วไปมีค่า $n \cong 10^{28} \text{ m}^{-3}$ ดังนั้นเราจึงสามารถหาความเข้มของสนามแม่เหล็กที่ไม่ทราบค่าจากสมการ (8) ได้ความเข้มของสนามแม่เหล็กมีหน่วยในระบบเอสไอเป็นเทสลา (tesla) แทนด้วยสัญลักษณ์ T หน่วยเดิมของความเข้มของสนามแม่เหล็กคือ เกาส์ (gauss) แทนด้วยสัญลักษณ์ G โดยที่ $1\text{T} = 10^4 \text{ G}$

2.7.1 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า

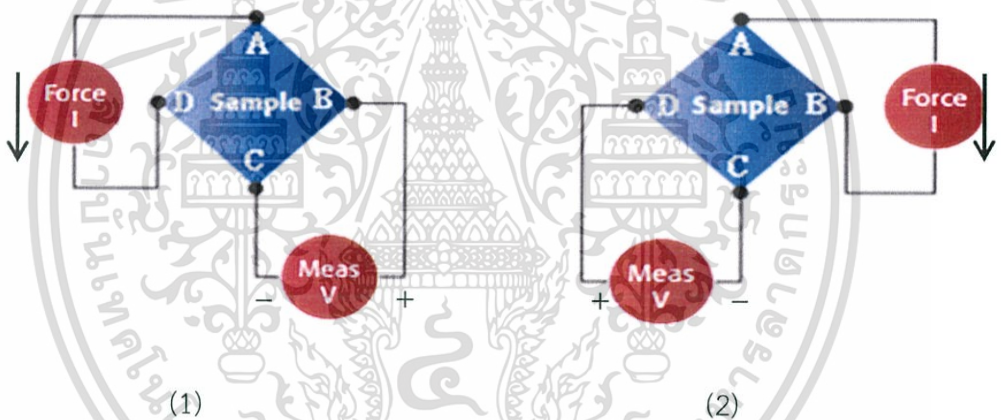
การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้านั้นสามารถวัดได้หลายวิธี ในบทนี้จะอธิบายถึงการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธีแวนเดอร์เพาว์ ซึ่งแต่ละวิธีนั้นมีข้อจำกัดในการวัดแตกต่างกันไป ดังต่อไปนี้

1. วิธีวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยเทคนิคแวนเดอร์เพาว์ (Van der Pauw method)

วิธีของแวนเดอร์เพาว์ถูกนำมาใช้ในการคำนวณสมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ เช่น สภาพต้านทานไฟฟ้า ความหนาแน่นและสภาพคล่องของพาหะ วิธีนี้ไม่จำกัดรูปร่างลักษณะของสารตัวอย่าง สารที่ต้องการวัดจะมีรูปร่างลักษณะใดก็ได้ เพียงแต่สามารถติดขั้วไฟฟ้าได้ก็จะสามารถวัดค่าความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้าโดยเป็นไปตามเงื่อนไข ดังต่อไปนี้

1. ขั้วสัมผัสจะต้องอยู่ที่ขอบของสารตัวอย่าง แสดงดังรูปที่ 2.12
2. ขนาดของขั้วสัมผัสต้องมีขนาดเล็กมากเมื่อเทียบกับเส้นรอบรูปของสารตัวอย่างนั้น
3. สารตัวอย่างจะต้องมีความหนาสม่ำเสมอ
4. เนื้อของสารตัวอย่างจะต้องเป็นเนื้อเดียวกันไม่มีรูหรือรอยแยกใดๆ

วิธีของแวนเดอร์เพาว์เป็นวิธีพื้นฐานที่ใช้สำหรับตรวจสอบคุณสมบัติต่างๆของฟิล์มบาง ซึ่งการวิเคราะห์สภาพคล่องตัวของสารใหม่นั้นมีความจำเป็นสำหรับเทคโนโลยีสารกึ่งตัวนำ



รูปที่ 2.17 แสดงการต่อขั้วเพื่อวัดความต้านทานแผ่นและวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยเทคนิคของแวนเดอร์เพาว์

การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าสามารถทำได้โดยจ่ายกระแสไฟฟ้าเข้าที่ขั้ว A-D แล้ววัดความต่างศักย์ตกคร่อมที่ขั้ว B-C ดังรูปที่ 18 (1) จะได้ค่า R_A ดังสมการ

$$R_A = \frac{V_{BC}}{I_{AD}} \quad \dots (14)$$

หลังจากนั้นจ่ายกระแสเข้าที่ขั้ว A-B แล้ววัดความต่างศักย์ตกคร่อมที่ขั้ว D-C ดังรูปที่ 18 (2) จะได้ค่า R_B จากสมการ

$$R_B = \frac{V_{DC}}{I_{AB}} \quad \dots (15)$$

เมื่อได้ค่า R_1 และ R_2 แล้ว สามารถคำนวณหาค่าความต้านทานแผ่น (R_S) ได้จากสมการ

$$R_S = \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right) \left(\frac{R_1 + R_2}{2}\right) f\left(\frac{R_A}{R_B}\right) \quad \dots (16)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ f คือ แฟกเตอร์ค่าแก้ของแวนเดอร์เพาว์ จากสมการ

$$f\left(\frac{R_A}{R_B}\right) = 1 - \left(\frac{\ln 2}{2}\right)\left(\frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2}\right)^2 \quad \dots (17)$$

ดังนั้น ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\rho = R_S \times d \quad \dots (18)$$

เมื่อ d คือความหนาของสารตัวอย่าง

ข้อจำกัดวิธีของแวนเดอร์เพาว์

1. ขั้วสัมผัสต้องมีคุณสมบัติที่ดี มิฉะนั้นจะทำให้เส้นความสม่ำเสมอของศักย์ไฟฟ้าบิดเบี้ยวไป
2. ขั้วสัมผัสจะต้องอยู่ที่ขอบของสารกึ่งตัวนำ เนื่องจากสมการที่ใช้ในการคำนวณค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า จากสมมติฐานที่ว่า สารตัวอย่างเป็นแผ่นใหญ่และบางมาก คิดว่าเมื่อมีกระแสไหล และค่าความต่างศักย์ที่วัดได้บนชิ้นสารตัวอย่างเสมือนอยู่ในแนวระนาบเดียวกัน
3. สารตัวอย่างต้องมีความหนาสม่ำเสมอ
4. เนื้อของสารตัวอย่างจะต้องเป็นเนื้อเดียวกันไม่มีรูหรือรอยแยกใดๆ
5. ต้องไม่ออกแรงกดที่ขั้วสัมผัสมากเกินไป เพราะอาจจะทำให้ผิวหน้าของสารตัวอย่างเสียหาย เช่น แตกร้าว เป็นต้น
6. ไม่ควรป้อนกระแสไฟฟ้าที่มีค่าสูงเกินไป เพื่อป้องกันไม่ให้อุณหภูมิของสารกึ่งตัวนำร้อนขึ้นซึ่งจะทำให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่าผิดไป นอกจากนี้โวลต์มิเตอร์ต้องมีค่าอิมพีแดนซ์สูงด้วย
7. รอยต่อระหว่างขั้วสัมผัสโลหะกับสารกึ่งตัวนำควรเป็นรอยต่อแบบโอห์มมิกที่ดี

2.7.2 การวัดค่า Hall effect

การวัดค่าฮอลล์เอฟเฟกต์เป็นการใส่กระแสไฟฟ้าเข้าไปให้กับขดลวดแล้ววัดค่าความต่างศักย์และนำค่าที่ได้ไปคำนวณหาค่า R_H จากสมการ

$$R_H = \frac{V \times d}{I \times B} \quad \dots (19)$$

ค่า $\frac{V}{I}$ คือค่า slope

จากสมการ (19) นำไปหาค่าความหนาแน่นพาหะ จากสมการ

$$n = \frac{1}{R_H \times q} \quad \dots (20)$$

และจากสมการ (19) นำไปหาค่าสภาพคล่อง จากสมการ

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \quad \dots (21)$$

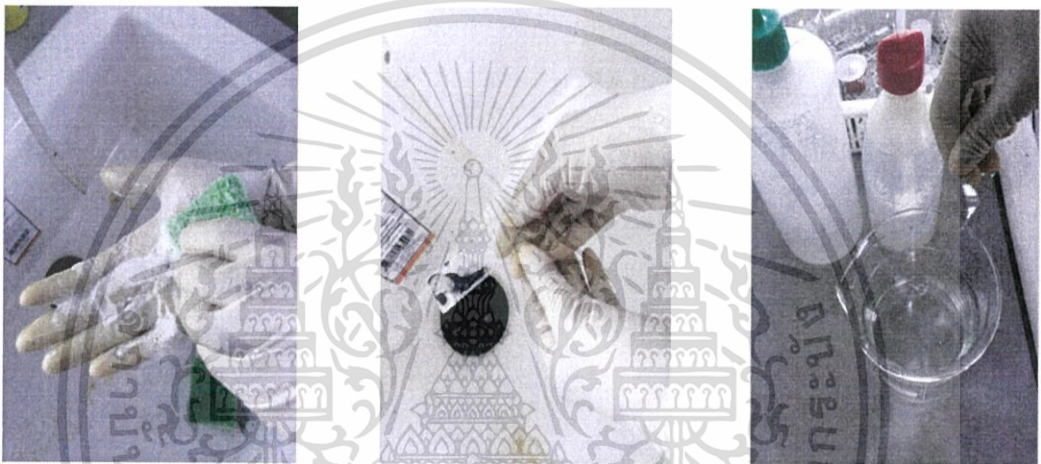
บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

งานวิจัยพิเศษนี้มีขั้นตอนการทำความสะอาดกระจก การล้างด้วยสารเคมี และขั้นตอนการใช้เครื่องมือในการเคลือบฟิล์มบาง TION ดังนี้

3.1 ขั้นตอนการทำความสะอาดกระจก

1. ก่อนทำการเคลือบฟิล์มบาง เราจะเตรียมกระจกที่ต้องการทำการเคลือบ โดยต้องนำกระจกไปทำความสะอาดก่อนโดยใช้น้ำยาล้างจานขัดทำความสะอาด จากนั้นใช้น้ำกลั่นล้างทำความสะอาด



(a)

(b)

(c)

รูปที่ 3.1 (a) ขัดทำความสะอาดกระจกด้วยน้ำยาล้างจาน

(b) ล้างกระจกด้วยน้ำธรรมดา

(c) ล้างกระจกด้วยน้ำกลั่น

3.2 ขั้นตอนการล้างด้วยสารเคมี

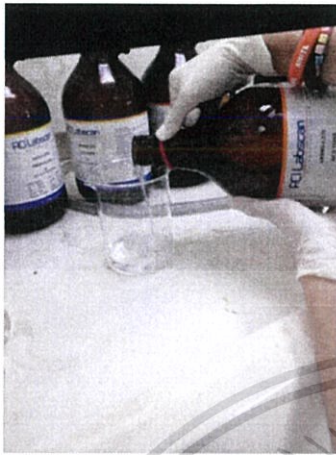
1. ทำความสะอาดพื้นผิวกระจกด้วยเครื่องอัลตราโซนิก ประมาณ 15 นาที



รูปที่ 3.2 เครื่องอัลตราโซนิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. นำกระจกที่ทำความสะอาดพื้นผิวจากเครื่องอัลตราโซนิกไปแช่ไว้ในอะซิโตน เป็นเวลา 10 นาที เพื่อล้างคราบไขมันที่ติดอยู่บนพื้นผิวกระจกให้หลุดออกไป



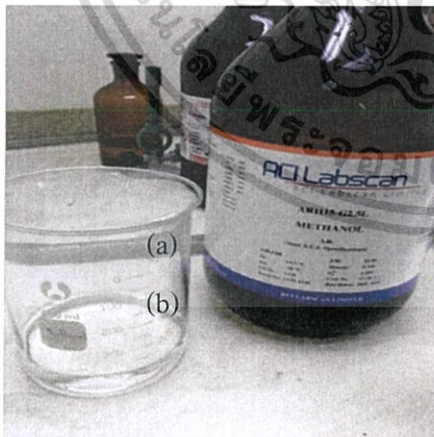
(a)

(b)

รูปที่ 3.3 (a) เทสารอะซิโตนใส่ในบีกเกอร์

(b) นำกระจกที่ทำความสะอาดแล้วแช่ลงในสารอะซิโตน

3. นำกระจกที่ล้างทำความสะอาดด้วยอะซิโตนแล้วไปแช่ในเมทานอลอีก 5 นาที เพื่อทำการล้างคราบอะซิโตนที่ติดอยู่บนพื้นผิวของกระจกจากนั้นนำไปล้างน้ำกลั่นเพื่อล้างสารเคมีที่ติดอยู่บนกระจก เป่าให้แห้ง และนำไปเก็บไว้ในภาชนะ



(a)

(b)

(a)

(b)

รูปที่ 3.4 (a) สารเมทานอล

(b) เป่ากระจกให้แห้งด้วยแก๊สลม

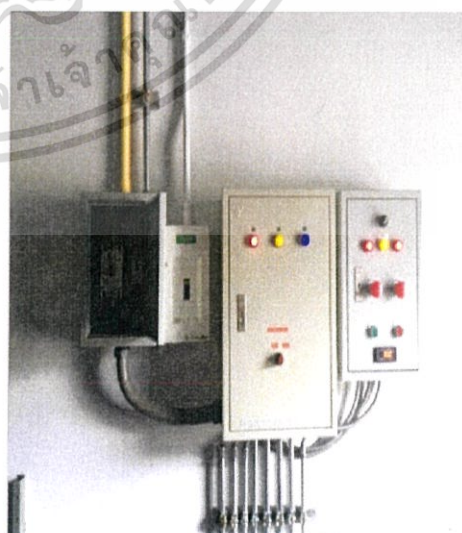
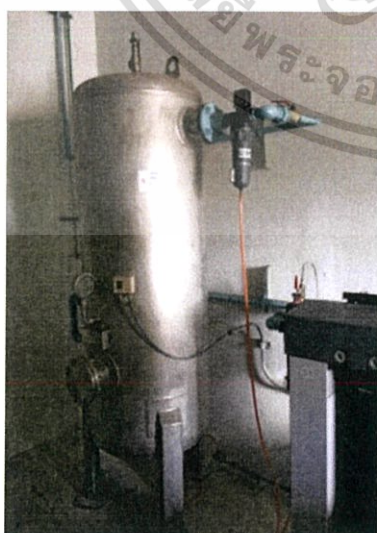
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.1 แสดงเงื่อนไขในการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ในไตรด์

ตัวแปร	ค่าที่กำหนด
เป้า	ไทเทเนียมบริสุทธิ์ (99.99%)
แผ่นรองรับ	กระจกสไลด์
ระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับ	50 มิลลิเมตร , 5 เซนติเมตร
ความดันพื้นฐาน	1.0×10^{-6} mbar
ความดันรวม	3×10^{-3} mbar
ก๊าซอาร์กอน	65%
ก๊าซไนโตรเจน	30 %
ก๊าซออกซิเจน	2.5%
ความหนาแน่นของกระแส	10 ,20 ,30, 35 mA/cm ²
อุณหภูมิของแผ่นรองรับ	อุณหภูมิห้อง
เวลาที่ใช้ในการเคลือบ	1 ชั่วโมง

3.3 ขั้นตอนการใช้เครื่องมือในการเคลือบฟิล์มบาง TiON

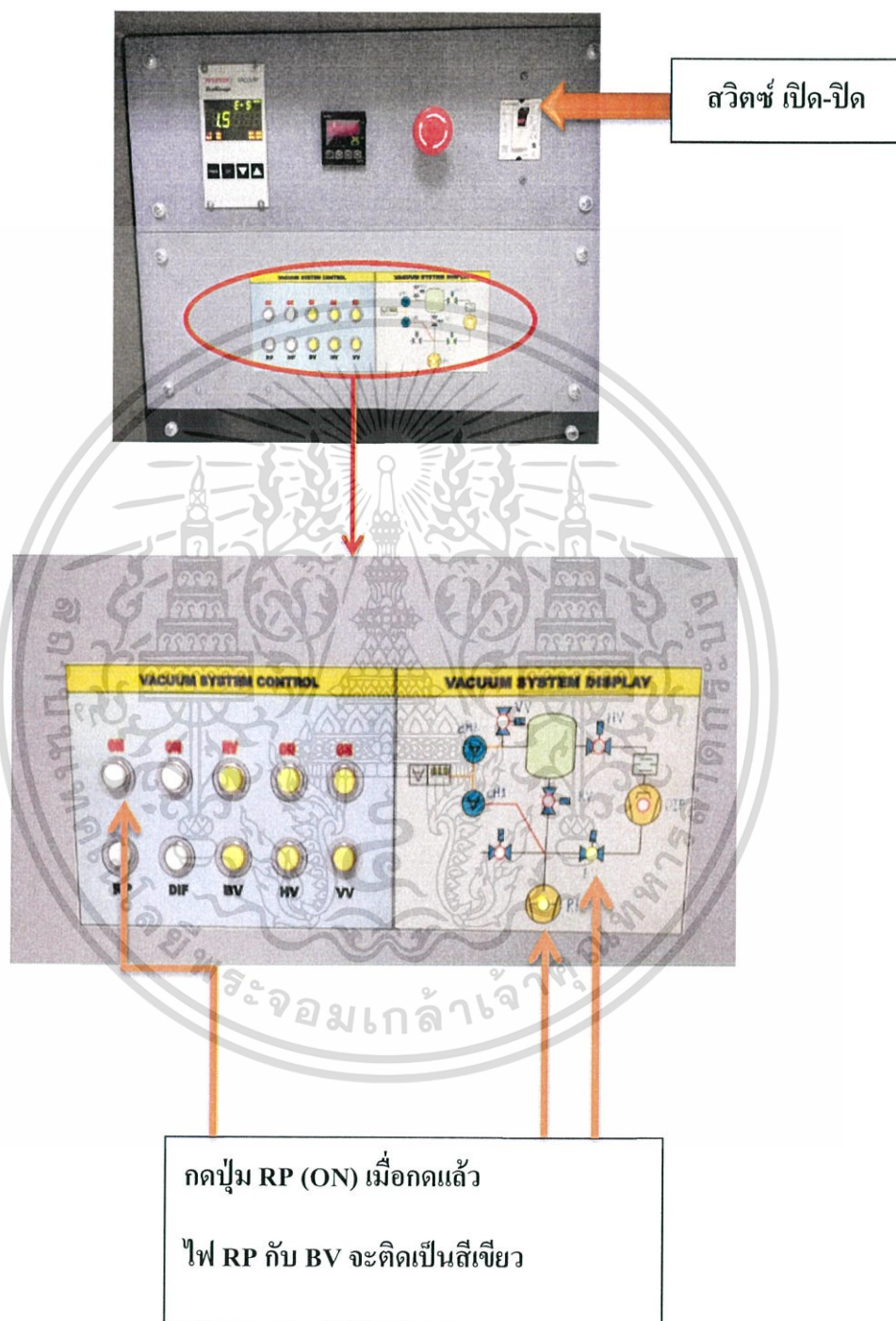
1. เปิดปั๊มลมที่ห้องควบคุมปั๊ม



รูปที่ 3.5 รูปแสดงห้องควบคุมเครื่องปั๊ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

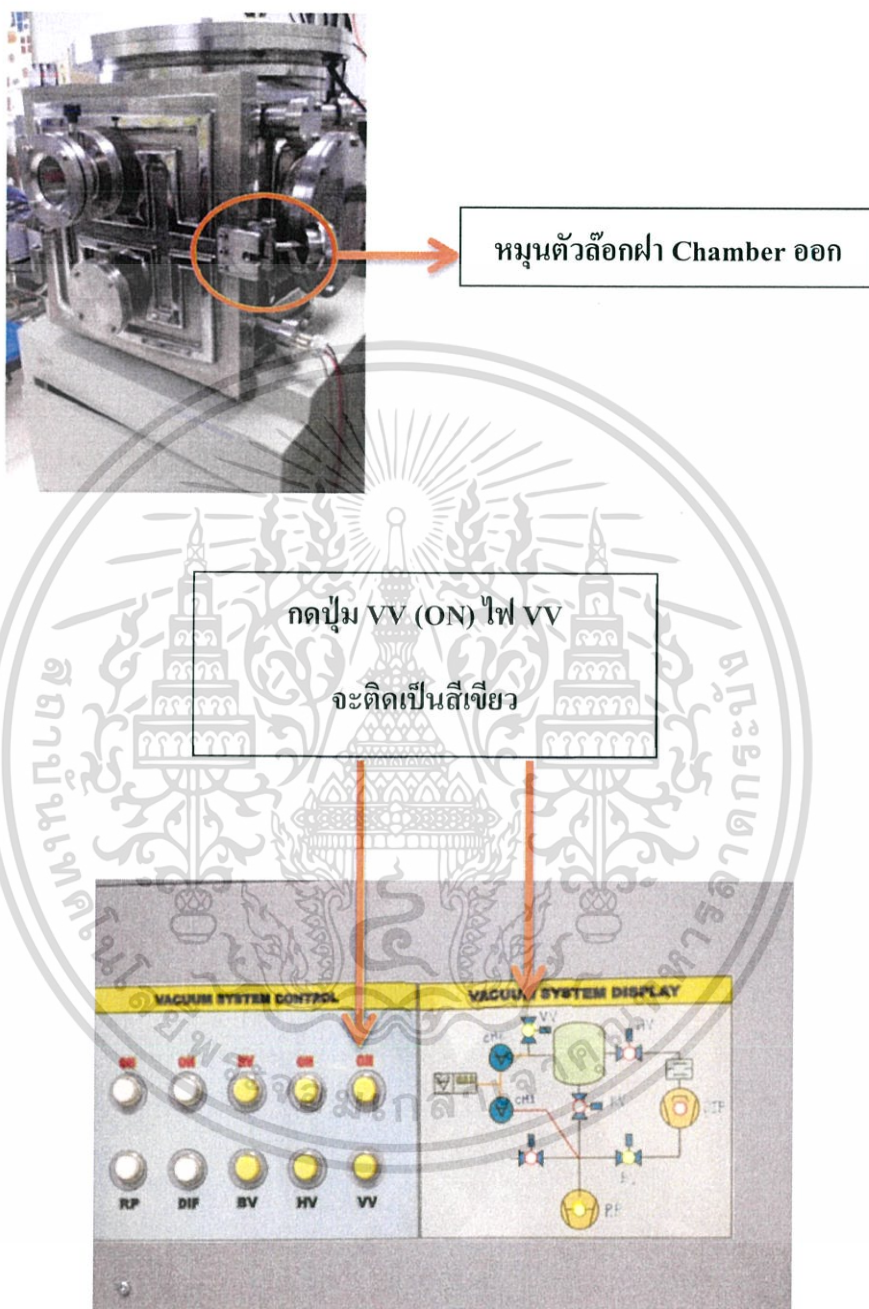
2.เปิดฝา Chamber โดยทำการเปิดสวิตช์เครื่อง แล้วกดปุ่ม RP (ON) เมื่อกดแล้ว ไฟแสดง RP กับ BV จะติดเป็นสีเขียว



รูปที่ 3.6 เตรียมห้องสุญญากาศให้มีอากาศภายในเท่ากับภายนอก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

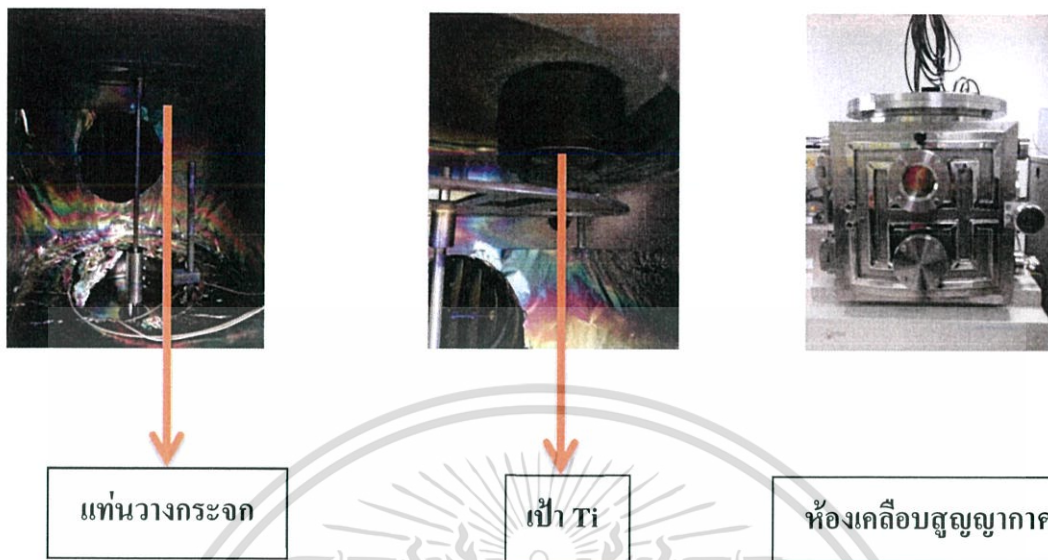
3. หมุนตัวล็อกฝา Chamber ออก แล้วกดปุ่ม VV (ON) ไฟ VV จะติดเป็นสีเขียว รอจนฝา Chamber จะเปิดออก



รูปที่ 3.7 การเปิดตัวล็อกฝาห้องสุญญากาศ

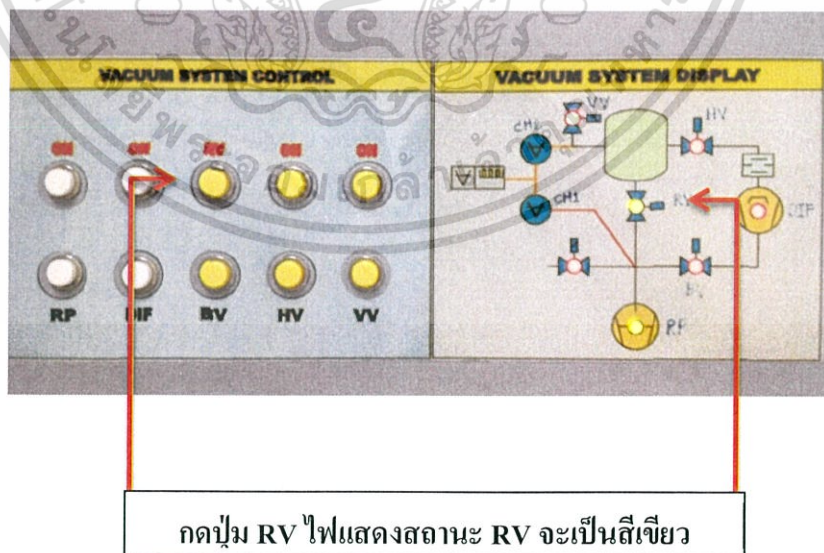
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. เปิดฝา chamber แล้วนำเป้า Ti ใส่เข้าไป นำกระจกที่ต้องการจะใช้ในการเคลือบวางลงบนแท่นวาง โดยพื้นผิวรองรับมีระยะห่างจากเป้าเป็น ระยะ 5 เซนติเมตร แล้วปิดฝาให้สนิท



รูปที่ 3.8 ปรับระยะห่างระหว่างพื้นผิวรองรับกับเป้าไทเทเนียม

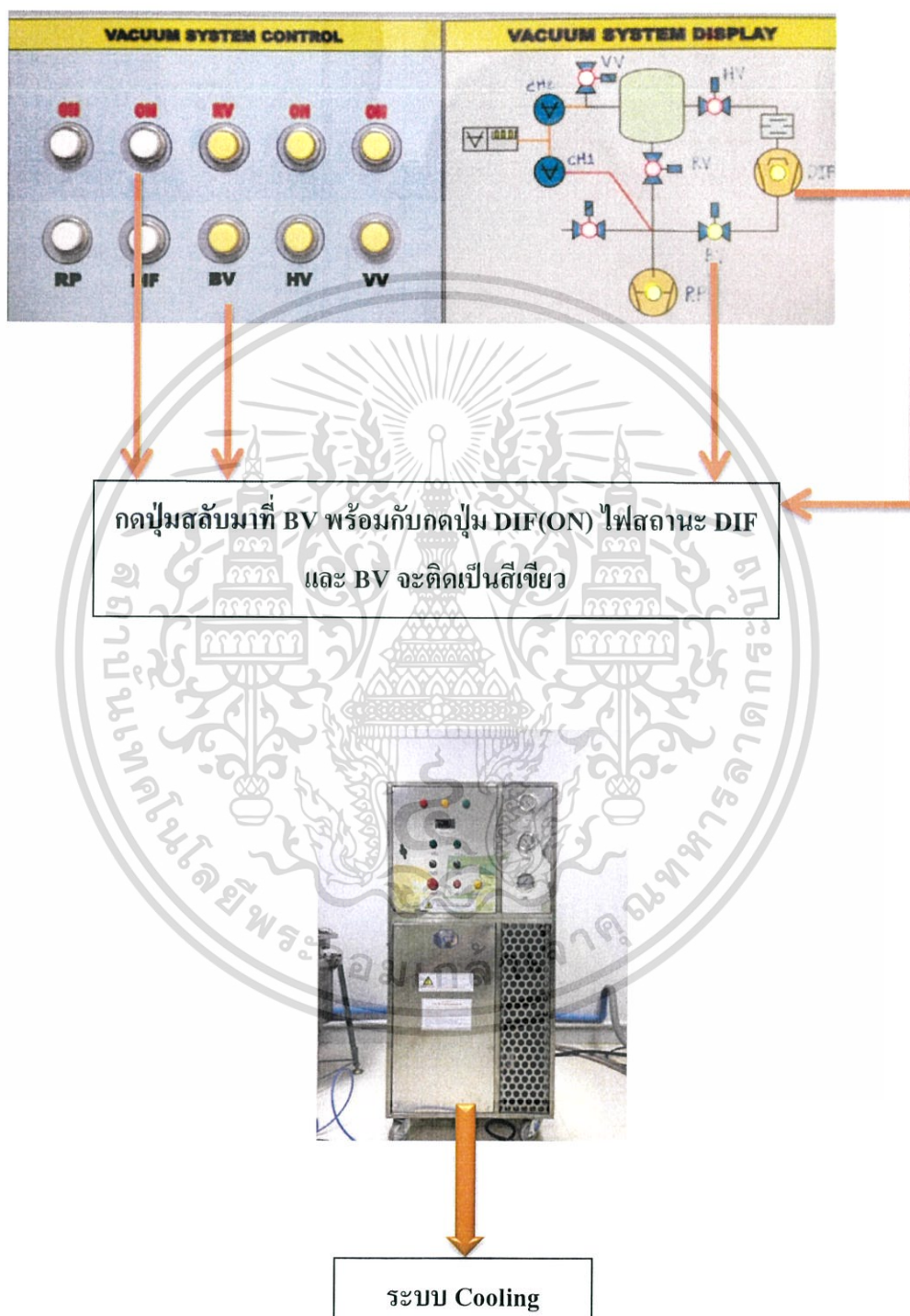
5. กดปุ่ม RP อีกครั้งเพื่อดูดอากาศภายในระบบ จะทำให้อากาศภายในระบบถูกดูดออกไปใช้เวลาประมาณ 10 นาที จากนั้นกด RV เพื่อดูดอากาศออกจาก Chamber แล้วดูค่าความดันจาก CH1 ให้ CH1 มีค่าความดันประมาณ 3.0×10^{-1} mbar



รูปที่ 3.9 ดูดูดอากาศออกจากห้องสุญญากาศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

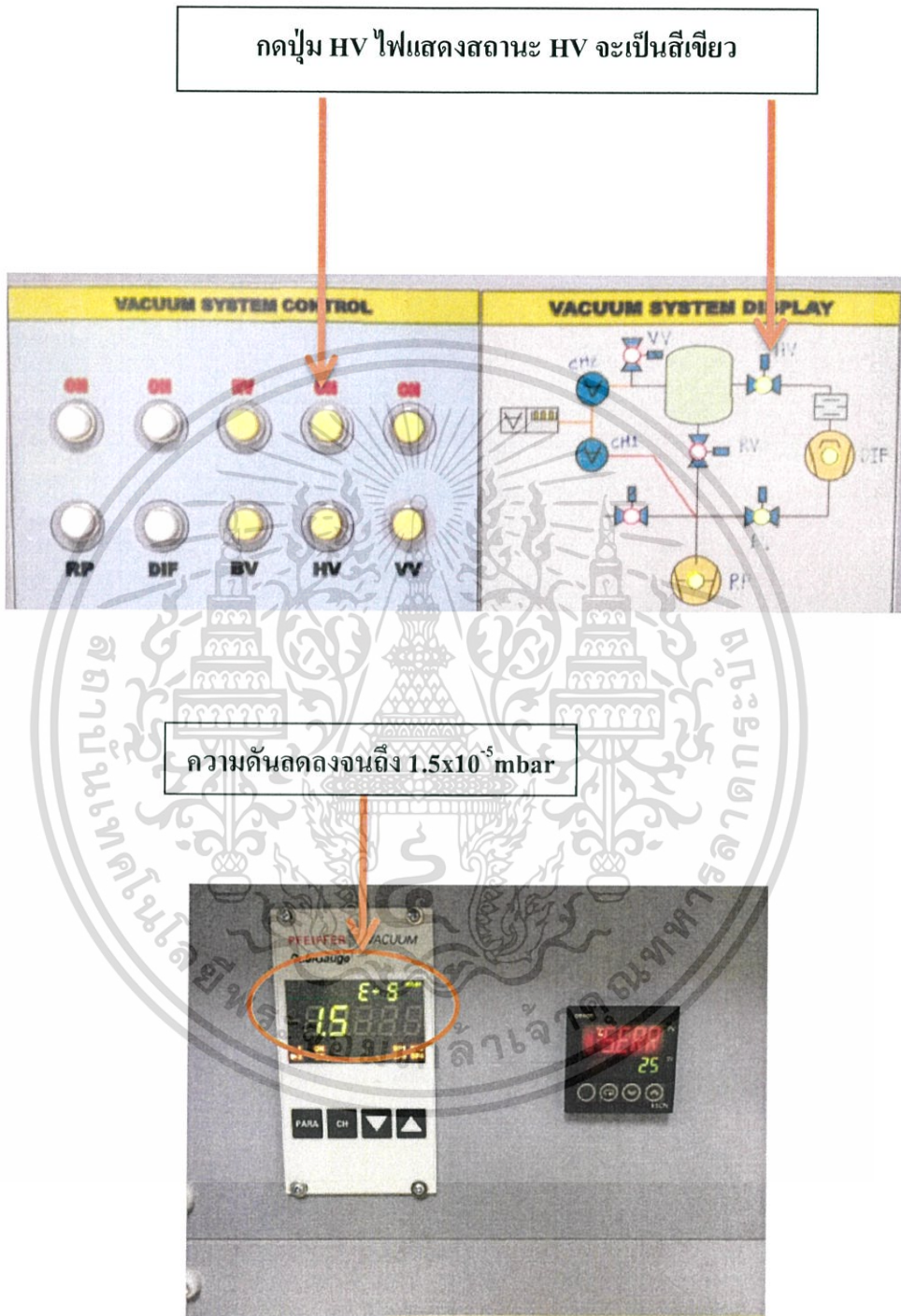
6. กดปุ่มสลับมาที่ BV เพื่อให้ CH2 มีความดันประมาณ 3.0×10^{-2} mbar พร้อมกับกดปุ่ม DIF ด้วยเพื่อให้ตัวปั๊มเกิดความร้อน เพื่อที่จะดูดอากาศได้ดีมากขึ้น พร้อมกับเปิดระบบ Cooling เพื่อไม่ให้ระบบภายใน Chamber ร้อนเกินไป



รูปที่ 3.10 เครื่องหล่อเย็นและการเปิด Division pump

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

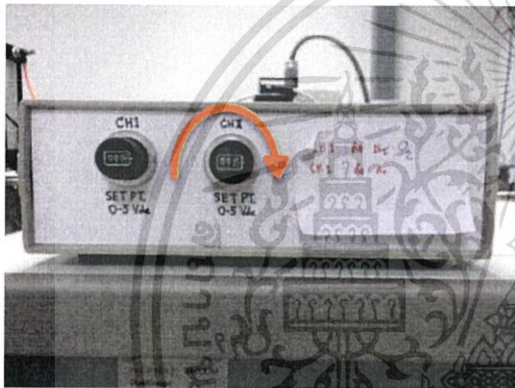
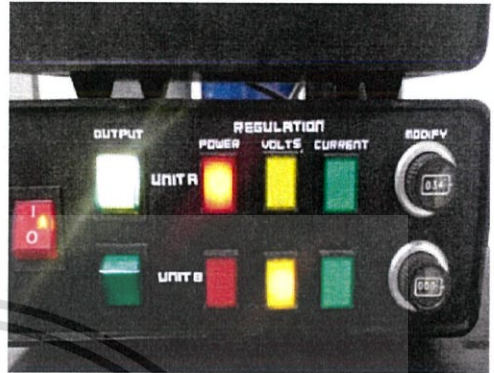
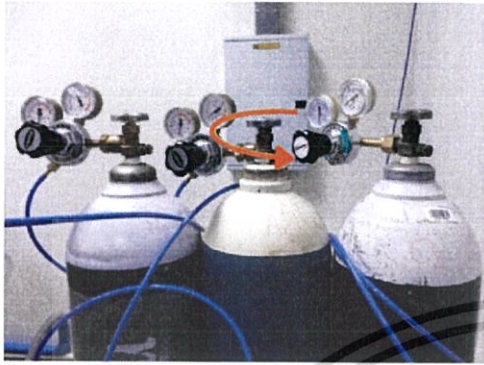
7. เมื่อตัวปั๊มมีความร้อน เพิ่มขึ้น ทำการกดปุ่ม HV เพื่อทำให้ความดันลดลง จนภายใน chamber มีความดันต่ำลงจนถึง 1.5×10^{-5} mbar



รูปที่ 3.11 การดูอากาศออกจากห้องสุญญากาศทำให้ความดันภายในลดลง

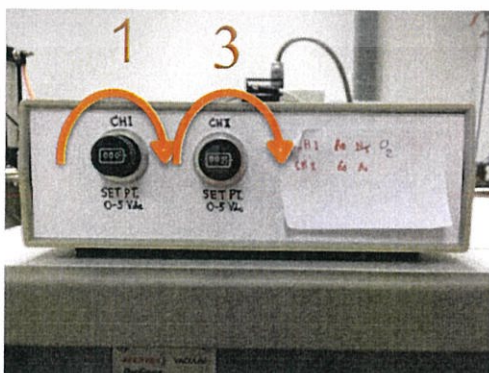
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

8. เมื่อความดันลดลงจนถึง 1.5×10^{-5} mbar แล้ว เราจะทำการ pre-sputt โดยเปิดวาล์วก๊าซอาร์กอน(Ar)เข้าไปเพื่อทำการล้างเป้า โดยให้ความดันที่ CH2 เป็น 4.0×10^{-3} mbar ที่ power 150 w แล้วทำการจับเวลา 10 นาทีเมื่อครบ 10 นาที ทำการปิด power ก่อน แล้วหมุนปุ่มก๊าซอาร์กอน (Ar)ลง ปล่อยทิ้งไว้ประมาณ 5 นาที



รูปที่ 3.12 ปรับความดันก๊าซอาร์กอนเพื่อทำความสะอาดห้องสุญญากาศและเปิด-ปิดแหล่งจ่ายไฟ

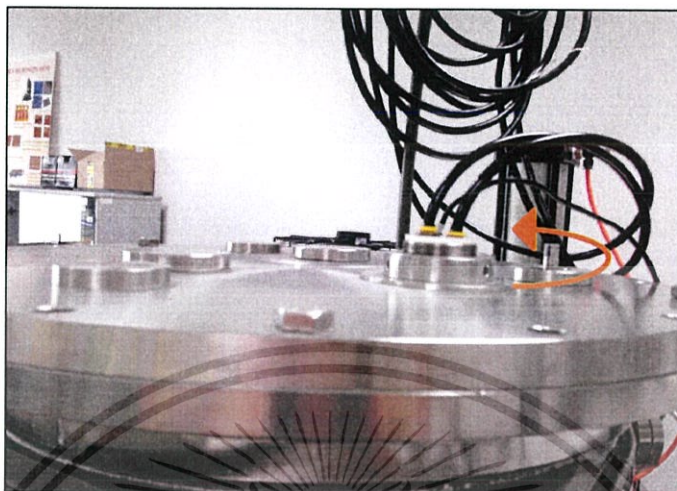
9. จากนั้นเราจะเริ่มทำการ sputtering ที่ current density 10, 20, 30, 35 mA/cm² ที่ power 166, 333, 500, 583 w ตามลำดับ โดยการใส่แก๊สออกซิเจน(O₂) เข้าไปให้ได้ความดันที่ 3.0×10^{-3} mbar ตามด้วยแก๊สไนโตรเจน(N₂) ให้ได้ความดันที่ 6×10^{-4} mbar และสุดท้ายใส่แก๊สอาร์กอน(Ar) ให้ได้ความดันที่ 1.3×10^{-3} mbar



รูปที่ 3.13 ทำการเคลือบโดยใส่แก๊สออกซิเจนไนโตรเจนและอาร์กอนลงบนกระจกสไลด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

10. จากนั้นหมุนชุดเตอร์โดยหมุนตามเข็มนาฬิกา แล้วกดปุ่ม on ที่ power พร้อมกับจับเวลา 20 นาที พอเวลาครบก็ทำการหมุนปิด ชุดเตอร์แล้วกดปิด power ปล่อยทิ้งไว้ 5 นาที แล้วกลับไปทำตามข้อที่ 12 อีก 2 ครั้ง



รูปที่ 3.14 หมุนชุดเตอร์เปิด - ปิด ระหว่างการเคลือบและหลังการเคลือบเสร็จ

11. เมื่อทำการ sputtering เสร็จแล้ว กดปุ่ม DIF (OFF) และรอให้อุณหภูมิเย็นลงโดยรอจน heater หายร้อนแล้วทำการกดปิด HV เมื่อปิด HV แล้วทำการปิด cooling ด้วย

12. นำ Sample ออกมา โดยกดที่ VV หมุนตัวล็อกตรง Chamber ออก รอจนอากาศข้างในดันฝา Chamber เปิดออกแล้วจึงนำ Sample ออกมา เมื่อนำ Sample ออกมาแล้วให้ทำการปิด Chamber โดยการปิดฝาและหมุนตัวล็อกเข้า จากนั้น กด RV และกด RP (OFF) แล้วปิดสวิทช์เครื่อง ควบคุมสิ้นสุดการทำงาน

หลังจากเตรียมฟิล์มเสร็จได้มีการวิเคราะห์ผลดังนี้

- วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง TiON ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction : XRD)
- วิเคราะห์เชิงพื้นผิวของวัสดุของฟิล์มบาง TiON ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ ของสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุ (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)
- วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางในระดับนาโนของฟิล์มบาง TiON ด้วยเทคนิคแรงระหว่างอะตอม (Atomic force microscope : AFM)
- วิเคราะห์และวัดค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้า ด้วยเทคนิคของ Hall - Effect
- วิเคราะห์สมบัติเชิงกลของฟิล์มบาง TiON ด้วยเทคนิค Nano-Indentation

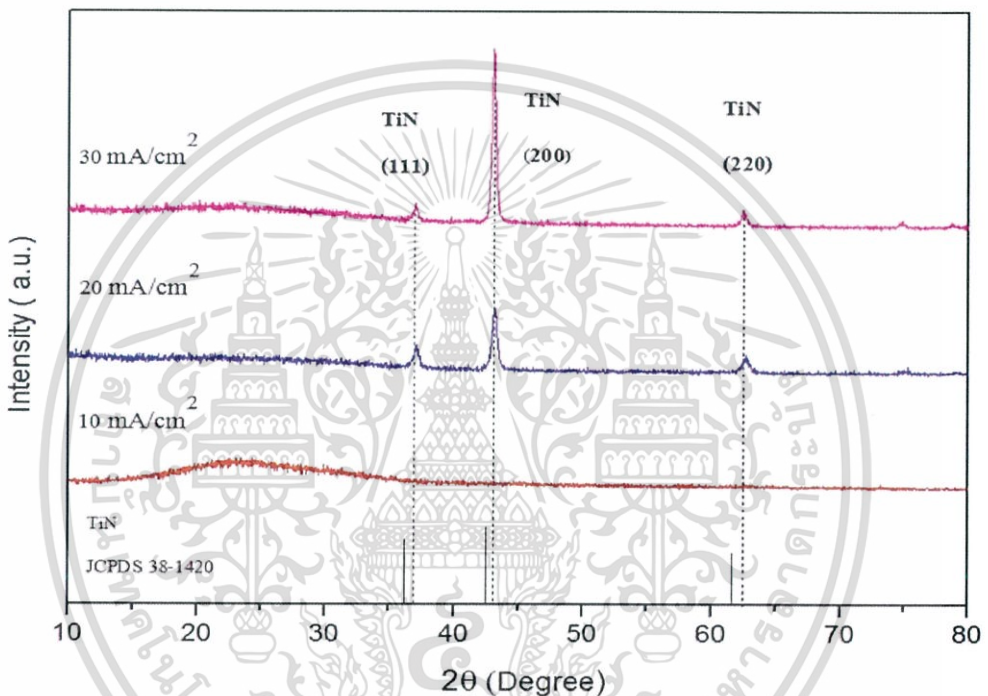
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

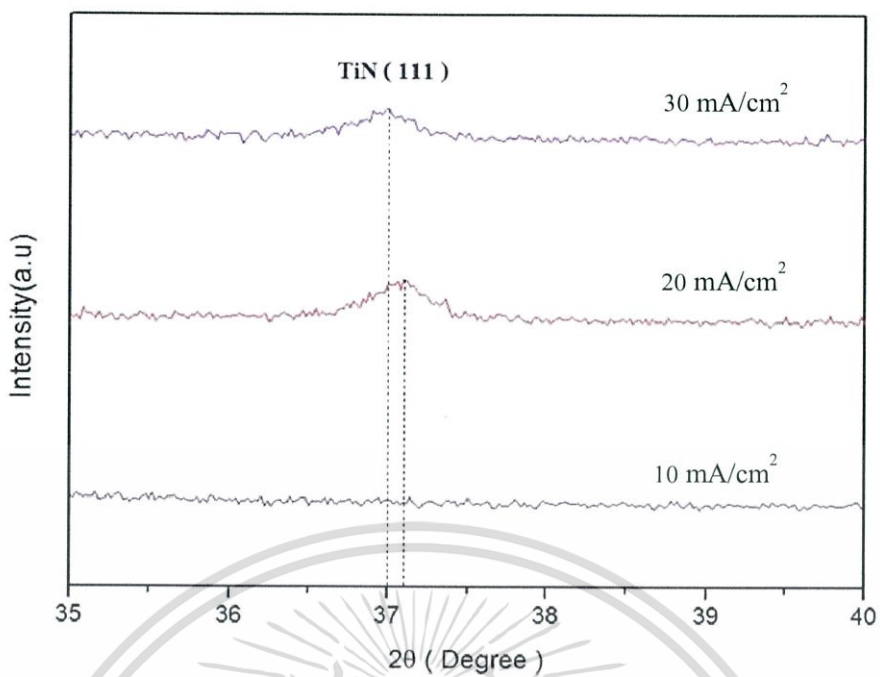
4.1 การวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ X-ray diffraction (XRD)

ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ที่เคลือบลงบนแผ่นกระจกสไลด์ โดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในขณะเคลือบเป็น 10, 20 และ 30 mA/cm² โดยจะแสดงดังรูปที่ 4.1

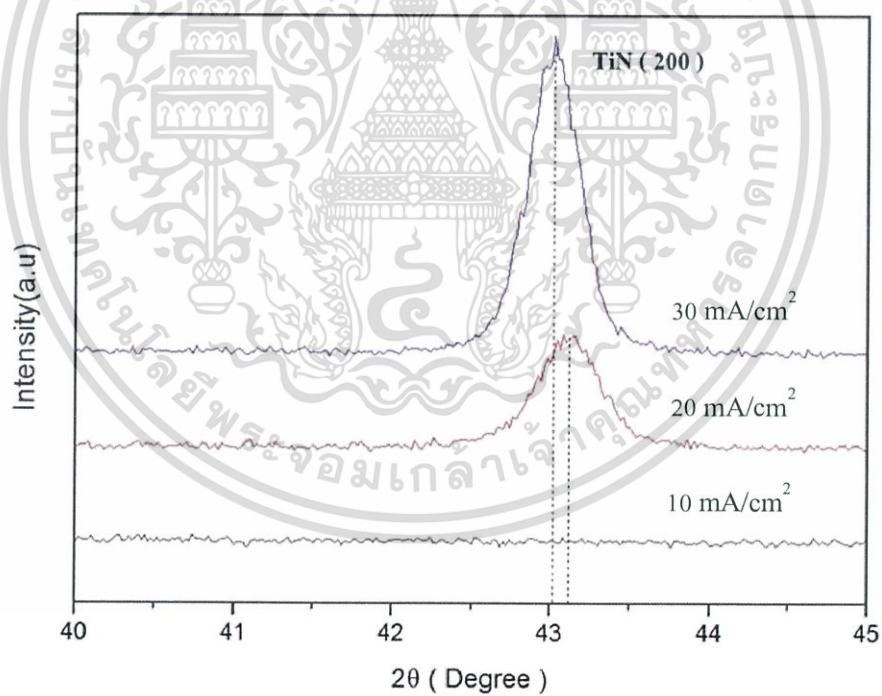


รูปที่ 4.1 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ (TiO_xN_y) ที่เคลือบลงบนแผ่นกระจกสไลด์ ที่มีอัตราการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 10, 20 และ 30 mA/cm²

จากรูปที่ 4.1 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ (TiO_xN_y) พบว่าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 mA/cm² ฟิล์มจะแสดงให้เห็นถึงโครงสร้างแบบอัญฐาน และที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 20 และ 30 mA/cm² พบว่าฟิล์มเริ่มมีโครงสร้างแบบพหุผลึกซึ่งมีตำแหน่งของพีคตรงกับระนาบ TiN (111) ที่มุม 36.6 องศา , TiN (200) ที่มุม 42.5 องศา และ TiN (220) ที่มุม 61.8 องศาโดยเทียบจากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 38-1420โดยเมื่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามากขึ้นโครงสร้างของ TiN (111) จะสูงขึ้นสังเกตได้จากพีคที่สูงขึ้น

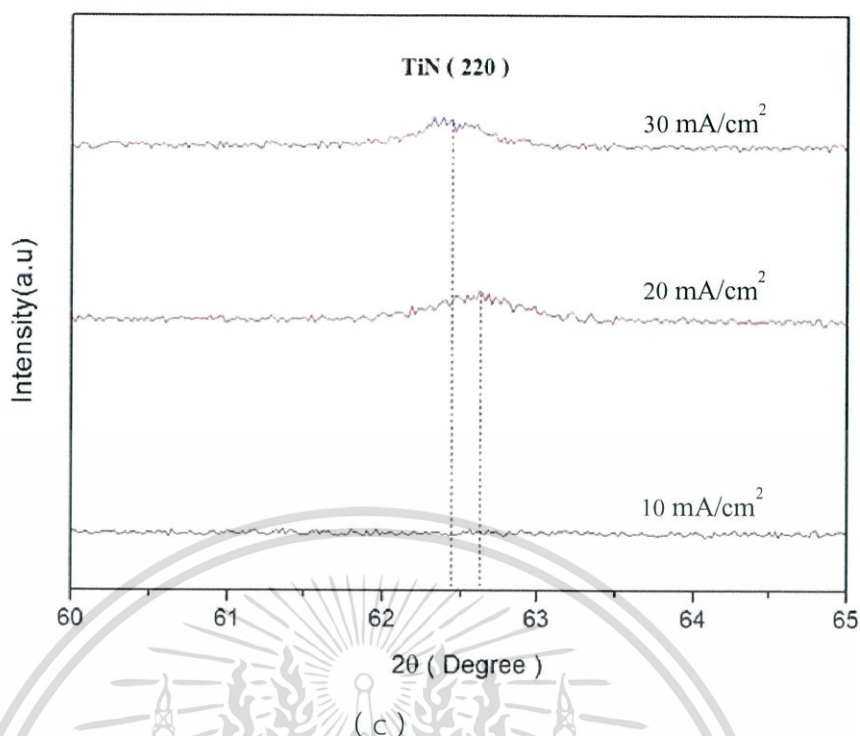


(a)



(b)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.2 กราฟแสดงพีคที่มุมต่างๆของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์ ซึ่งเทียบจากค่าข้อมูลมาตรฐาน(a) มุม 36.6องศา (b) มุม 42.5องศา และ (c) มุม 61.8องศา

จากรูป 4.2 (a) จากข้อมูลมาตรฐานมุมของพันธะไทเทเนียมไนไตรด์ที่ระนาบ (111) อยู่ที่ 36.6 องศา ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 20 และ 30 mA/cm² จะพบพีคที่มุม 37.1 และ 37.0 องศา ตามลำดับ

จากรูป 4.2 (b) จากข้อมูลมาตรฐานมุมของพันธะไทเทเนียมไนไตรด์ที่ระนาบ (200) อยู่ที่ 42.5 องศา ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 20 และ 30 mA/cm² จะพบพีคที่มุม 43.1 และ 43.0 องศา ตามลำดับ

จากรูป 4.2 (c) จากข้อมูลมาตรฐานมุมของพันธะไทเทเนียมไนไตรด์ที่ระนาบ (220) อยู่ที่ 61.8 องศา ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 20 และ 30 mA/cm² จะพบพีคที่มุม 62.6 และ 62.4 องศา ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าพีคของโครงสร้างฟิล์มที่พบจะมีการเลื่อนไปทางซ้ายเข้าใกล้ค่ามุมของข้อมูลมาตรฐานเนื่องจากโครงสร้างภายในฟิล์มมีการฟอร์มตัวเป็นไทเทเนียมไนไตรด์มากยิ่งขึ้น

จากรูปที่ 4.2 สามารถเปรียบเทียบค่ามุมที่ได้กับค่ามุมจากข้อมูลมาตรฐานดังตารางต่อไปนี้ ตารางที่ 4.1 แสดงตำแหน่งมุมของฟิล์มบางของพันธะ TiN ที่ระนาบ (111)

ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (mA/cm ²)	ข้อมูลมาตรฐาน(degree)	ข้อมูลที่ได้(degree)
10	36.6	-
20	36.6	37.1
30	36.6	37.0

ตารางที่ 4.2 แสดงตำแหน่งมุมของฟิล์มบางของพันธะ TiN ที่ระนาบ (200)

ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (mA/cm ²)	ข้อมูลมาตรฐาน(degree)	ข้อมูลที่ได้(degree)
10	42.5	-
20	42.5	43.1
30	42.5	43.0

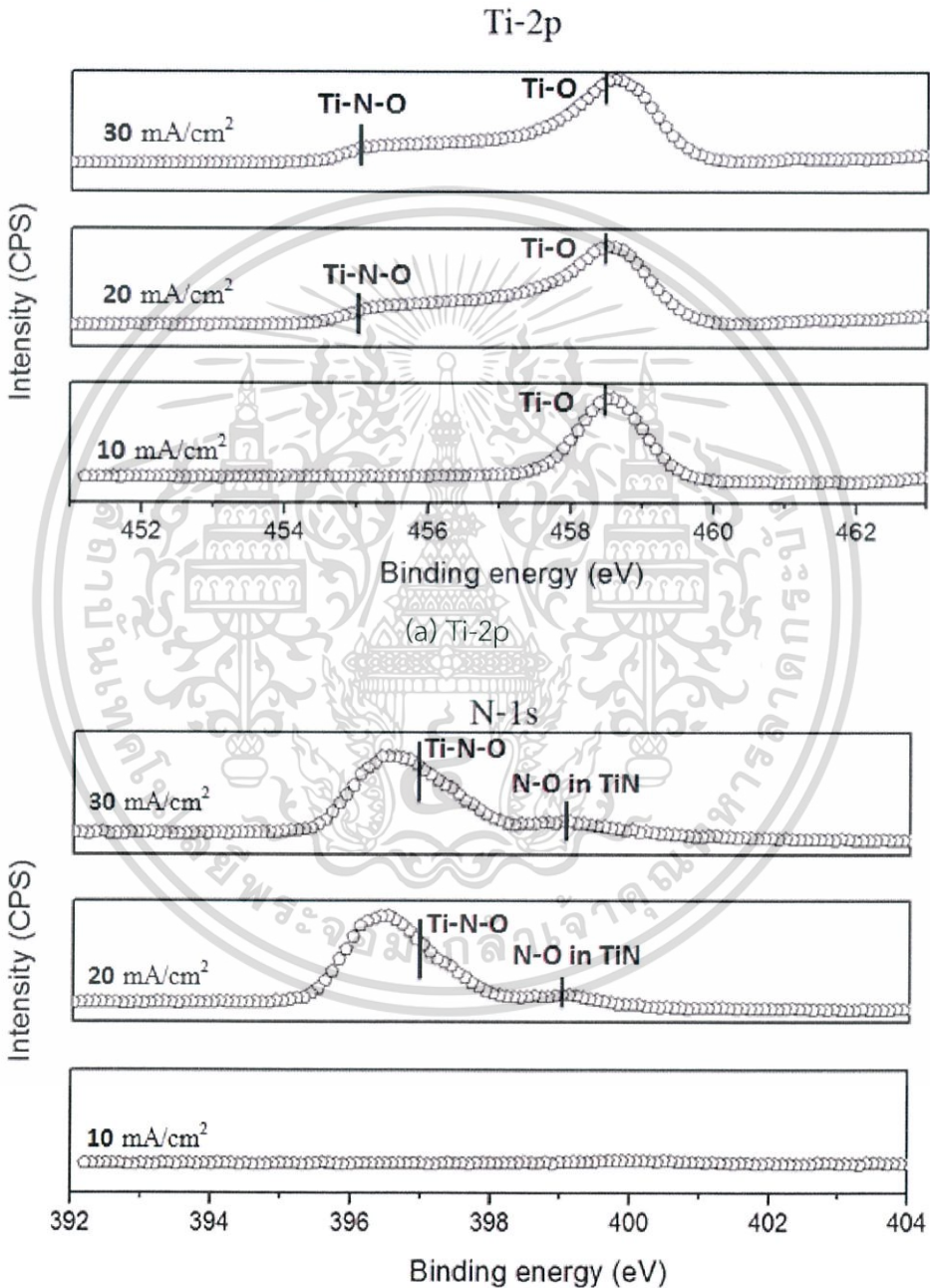
ตารางที่ 4.3 แสดงตำแหน่งมุมของฟิล์มบางของพันธะ TiN ที่ระนาบ (220)

ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (mA/cm ²)	ข้อมูลมาตรฐาน(degree)	ข้อมูลที่ได้(degree)
10	61.8	-
20	61.8	62.6
30	61.8	62.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

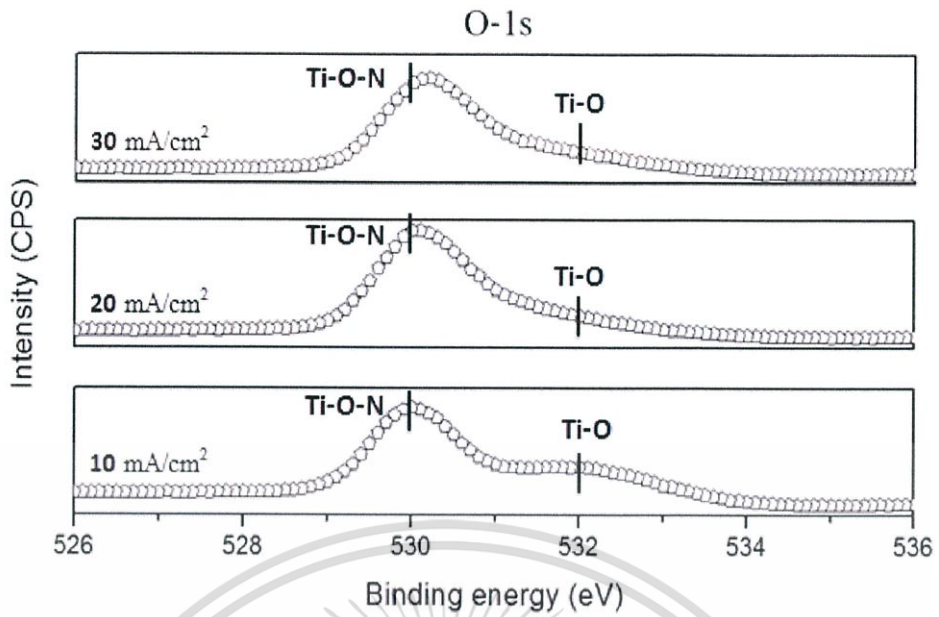
4.2 การวิเคราะห์ด้วย X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

การวิเคราะห์ XPS เพื่อหาโครงสร้างของพันธะภายในฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์ที่ปลูกโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 10 , 20 และ 30 mA/cm² ซึ่งสามารถแสดงให้เห็นได้ ดังรูปที่ 4.3



(b) N-1s

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานยึดเหนี่ยวกับค่าความเข้มที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10, 20 และ 30 mA/cm² ที่ตำแหน่ง (a) Ti-2p (b) N-1s และ (c) O-1s

จากรูปที่ 4.3 แสดงให้เห็นค่าพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างพันธะ(BE)ที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10, 20 และ 30 mA/cm² ที่พันธะ (a) Ti-2p (b) N-1s และ (c) O-1s โดยตำแหน่งสเปกตรัมของพันธะ (a) Ti-2p (b) N-1s และ (c) O-1s Ti-2p มีค่า (BE) แสดงดังตารางต่อไปนี้ [2]

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าพลังงานยึดเหนี่ยวกับโครงสร้างพันธะ

โครงสร้างพันธะ	ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (eV)		
	Ti-2p	O-1s	N-1s
Ti-N	-	-	399.0 ± 0.2
Ti-O	458.5 ± 0.2	532.0 ± 0.2	-
Ti-N-O	455.0 ± 0.2	530.0 ± 0.2	397.0 ± 0.2

จากรูปที่ 4.3 (a) จากฐานข้อมูลนำมาวิเคราะห์ค่าพลังงานที่ได้จากเครื่อง XPS จะได้ว่าที่สเปกตรัม Ti-2p ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 mA/cm² จะพบพีคแค่พันธะ Ti-O แค่พันธะเดียว แต่ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 20 และ 30 mA/cm² พบพีคของสองพันธะคือพันธะ Ti-O และ Ti-N-O

จากรูป 4.3 (b) สเปกตรัม N-1s ที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 mA/cm² ไม่พบพีคของพันธะใดๆเลย แต่เมื่อเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเป็น 20 และ 30 mA/cm² ทำให้เกิดพีคทั้งหมดสองพันธะคือพันธะ N-O ใน Ti-N และ Ti-N-O

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูป 4.3 (c) สเปกตรัม O-1s ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 , 20 และ 30 mA/cm² พบพีคทั้งหมดสองพีคซึ่งก็คือพันธะ ของ Ti-O และ Ti-N-O ที่เหมือนกัน

จากผลการวิเคราะห์ XPS จะแสดงให้เห็นโครงสร้างภายในของฟิล์มที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10, 20 และ 30 mA/cm² ดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 , 20 และ 30 mA/cm² ตามลำดับ

ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (mA/cm ²)	โครงสร้างของฟิล์ม
10	TiO _x N _y + TiO ₂
20	TiO _x N _y + TiO ₂ + TiN
30	TiO _x N _y + TiO ₂ + TiN

จากตารางที่ 4.5 สามารถอธิบายได้ว่าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 mA/cm² จะพบโครงสร้างของฟิล์ม TiO_xN_y + TiO₂ ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 20 และ 30 mA/cm² จะพบโครงสร้างของฟิล์มเป็น TiO_xN_y + TiO₂ + TiN

ตารางที่ 4.6 แสดงค่าองค์ประกอบของธาตุ

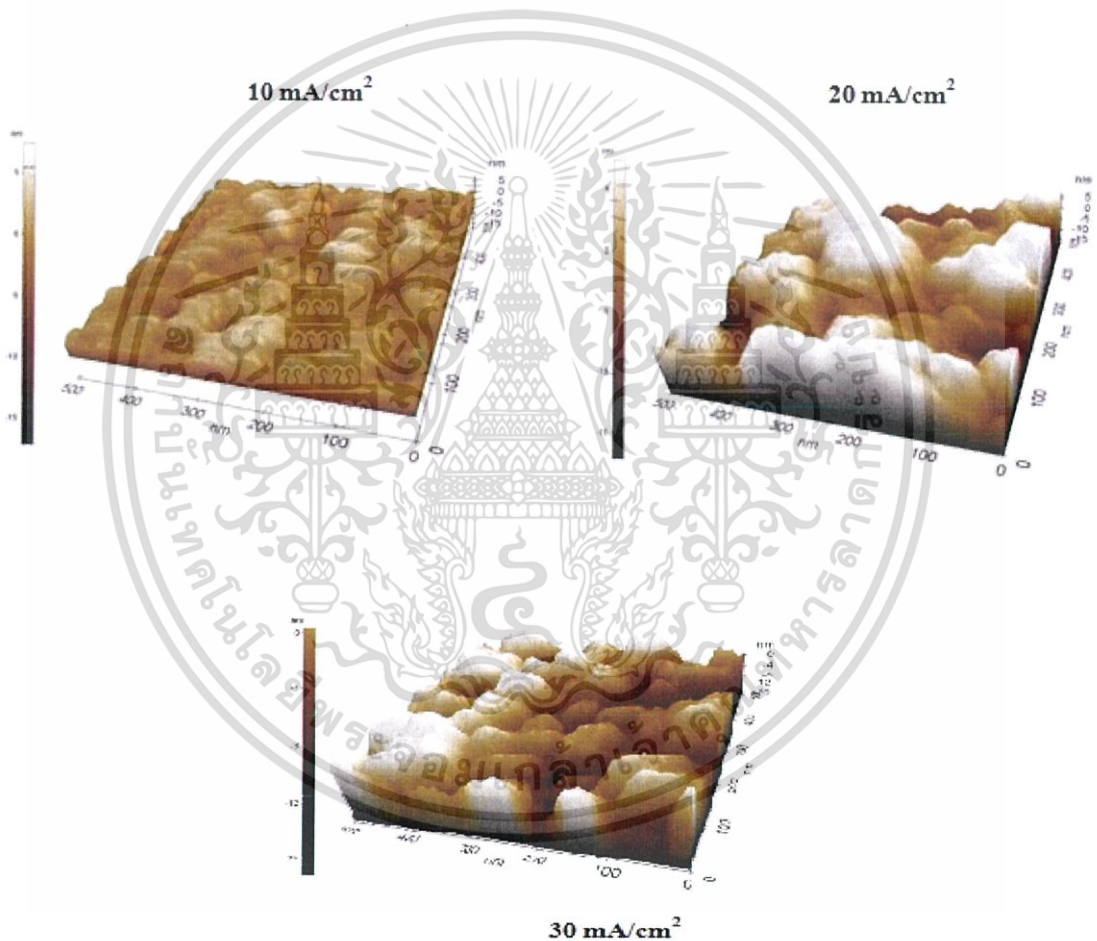
	10 mA/cm ²		20 mA/cm ²		30 mA/cm ²	
	Atomic Conc %	Mass Conc %	Atomic Conc %	Mass Conc %	Atomic Conc %	Mass Conc %
Ti-2p	19.29	41.71	29.08	55.82	27.16	53.41
N-1s	-	-	16.28	9.14	15.53	8.94
O-1s	80.71	58.29	54.64	35.04	57.31	37.65

จากตารางที่ 4.6 จะพบว่าอัตราส่วนความเข้มข้นอะตอมของฟิล์ม TiO_xN_y ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 mA/cm² อัตราส่วน Ti : O เท่ากับ 20 : 80 ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 20 mA/cm² อัตราส่วน Ti : O : N เท่ากับ 29 : 55 : 16 และที่ความหนาแน่นกระแส 30 mA/cm² อัตราส่วน Ti : O : N เท่ากับ 27 : 57 : 16 จากอัตราส่วนข้างต้นจะพบว่าเปอร์เซ็นต์ของออกซิเจนมีค่ามากที่สุดเมื่อเทียบกับไทเทเนียมและไนโตรเจนและจะพบอัตราส่วนความเข้มข้นของมวลของฟิล์ม เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

TiO_xN_y ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 mA/cm^2 อัตราส่วน Ti : O เท่ากับ 42 : 58 ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 20 mA/cm^2 อัตราส่วน Ti : O : N เท่ากับ 56 : 35 : 9 และที่ความหนาแน่นกระแส 30 mA/cm^2 อัตราส่วน Ti : O : N เท่ากับ 53 : 38 : 9 จากอัตราส่วนข้างต้นจะพบว่าเปอร์เซ็นต์ของออกซิเจนมีค่ามากที่สุดเมื่อเทียบกับไทเทเนียมและไนโตรเจนเช่นเดียวกันกับอัตราส่วนของความเข้มข้นของอะตอม

ผลของการเพิ่มค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าส่งผลถึงพลังงานที่ทำให้เกิดเป็นพันธะระหว่าง Ti : N : O มากกว่าที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสัดส่วนอะตอมของธาตุต่างๆ

4.3 การวิเคราะห์ด้วย Atomic force microscopy (AFM)



รูปที่ 4.4 แสดงให้เห็นลักษณะของพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 , 20 และ 30 mA/cm^2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.4 การวิเคราะห์ความขรุขระของฟิล์ม สามารถแสดงค่าความขรุขระดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 แสดงให้เห็นถึงค่าความขรุขระของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์ ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10, 20 และ 30 mA/cm²

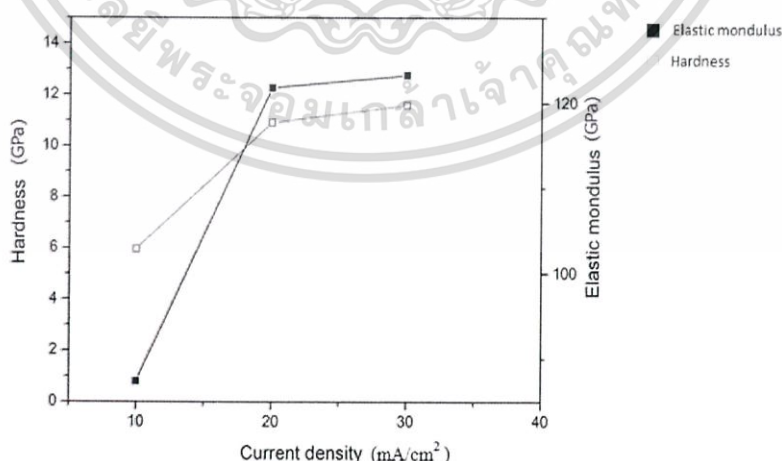
ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (mA/cm ²)	ค่าความขรุขระ (nm)
10	1.259
20	2.741
30	5.504

จากรูป 4.4 ที่ความหนาแน่นกระแส 10 mA/cm² ฟิล์มค่อนข้างมีผิวเรียบและเมื่อเพิ่มค่าความหนาแน่นกระแสเป็น 20mA/cm² และ 30mA/cm² ผิวของฟิล์มจะมีค่าความขรุขระมากขึ้น

จากการวิเคราะห์ AFM แสดงให้เห็นว่าถ้าเกิดพื้นที่ผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์ ยังมีความขรุขระมากเหมาะสมที่จะนำไปใช้กับงานประเภทที่ต้องการใช้พื้นที่สัมผัสเยอะๆ เช่น เซนเซอร์ต่างๆ เป็นต้น

4.4 การทดสอบความแข็ง (Hardness)

ในการวิเคราะห์ความแข็งนี้ ได้นำฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์ไปทดสอบด้วยเครื่องทดสอบความแข็ง ซึ่งจะแสดงให้เห็นถึงความแข็งและค่าสภาพยืดหยุ่นของฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์ดังรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็ง และค่าความยืดหยุ่นที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10, 20 และ 30 mA/cm²

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.5 จะเห็นว่าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 mA/cm^2 มีค่าความแข็ง 6 GPa ที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 20 mA/cm^2 มีค่าความแข็ง 11 GPa และที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 30 mA/cm^2 มีค่าความแข็ง 11.5 GPa จากค่าความแข็งของฟิล์มที่ได้แสดงให้เห็นว่ายิ่งค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นค่าความแข็งของฟิล์มก็จะเพิ่มขึ้นตามไปด้วยและค่าความยืดหยุ่นที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 mA/cm^2 มีค่าเท่ากับ 87.5 GPa ที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 20 mA/cm^2 มีค่าความยืดหยุ่น 122.5 GPa และที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 30 mA/cm^2 มีค่าความยืดหยุ่น 124.0 GPa ค่าความยืดหยุ่นก็จะมีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อยๆตามความหนาแน่นกระแส

4.5 Hall effect measurement

จากการนำฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ไปวัดค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์ ค่าความหนาแน่นของพาหะ ค่าสภาพคล่อง และค่าสภาพต้านทานด้วยปรากฏการณ์ฮอลล์ สามารถให้ค่าต่างๆ ดังตาราง 4.8

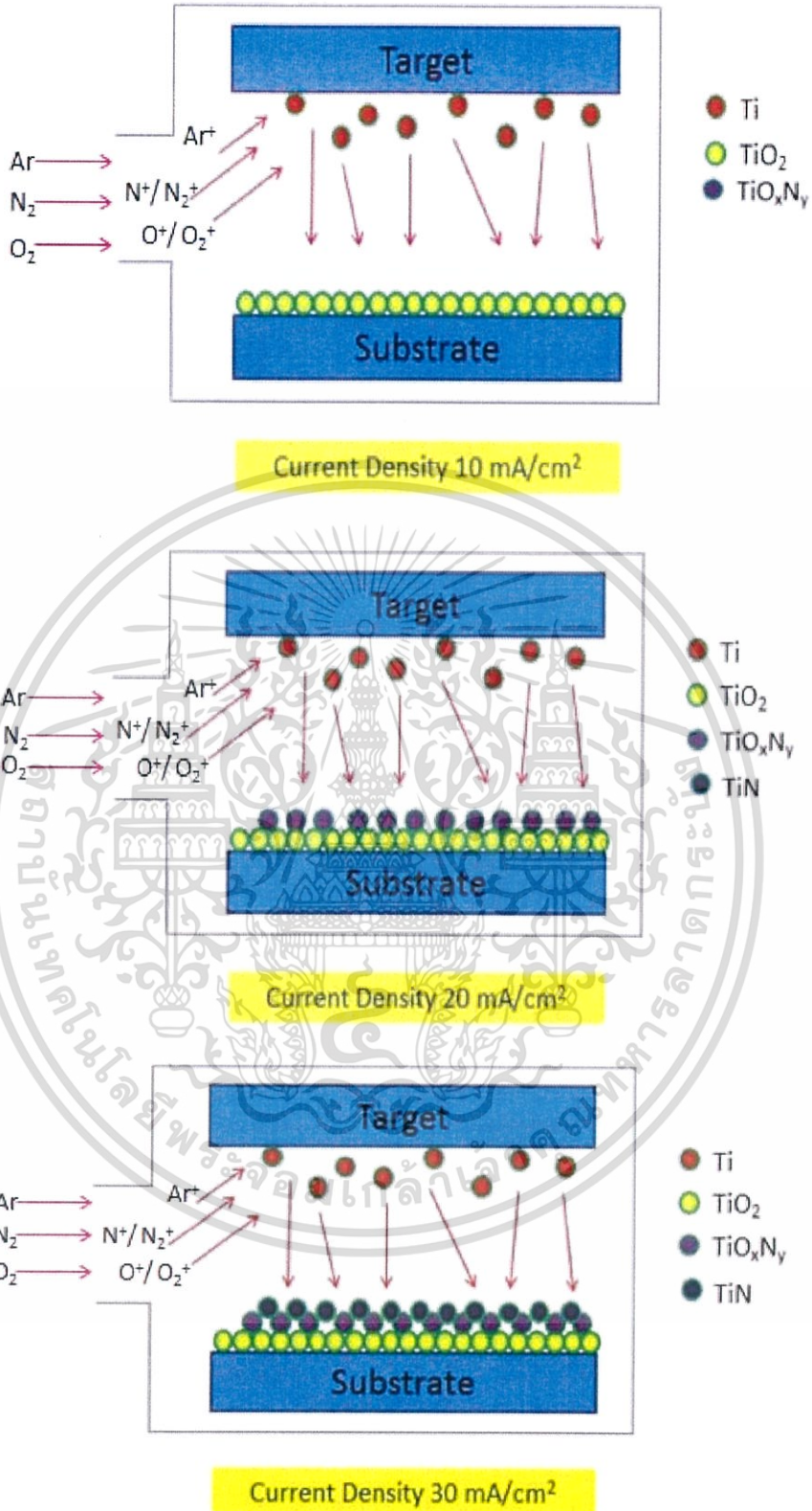
ตารางที่ 4.8 แสดงค่าจากการวัดด้วยปรากฏการณ์ฮอลล์

Indensity (mA/cm^2)	Hall coefficient (m^3/c)	Carrier Concentration (cm^{-3})	Mobility ($\Omega.\text{cm}$)	Resistivity ($\Omega.\text{cm}$)
10	-	-	-	-
20	1.089×10^{-4}	5.739×10^{16}	1.09	9.99×10^{-5}
30	1.215×10^{-5}	5.144×10^{17}	0.56	2.16×10^{-5}

จากตารางที่ 4.8 จะพบว่าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 20 mA/cm^2 มีค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์เท่ากับ $1.089 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{c}$ ค่าความหนาแน่นพาหะเท่ากับ $5.739 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ค่าสภาพคล่องเท่ากับ $1.09 \text{ }\Omega.\text{cm}$ และค่าสภาพต้านทานเท่ากับ $9.99 \times 10^{-5} \text{ }\Omega.\text{cm}$ ส่วนที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 30 mA/cm^2 มีค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์เท่ากับ $1.215 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{c}$ ค่าความหนาแน่นพาหะเท่ากับ $5.144 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ค่าสภาพคล่องเท่ากับ $0.56 \text{ }\Omega.\text{cm}$ และค่าสภาพต้านทานเท่ากับ $2.16 \times 10^{-5} \text{ }\Omega.\text{cm}$ แต่ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 mA/cm^2 ไม่สามารถวิเคราะห์ด้วยปรากฏการณ์ฮอลล์ได้ เนื่องจากที่ความหนาแน่น 10 mA/cm^2 มีค่าความต้านทานสูงเกินกว่าที่จะวัดได้

จากตารางที่ 4.8 จะพบว่าค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์จะวัดได้จากการวัด Van Der Pauw เมื่อได้ค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์แล้วจะสามารถคำนวณหาค่าสภาพต้านทานได้ซึ่งทั้งสองค่าจะส่งผลให้สามารถคำนวณหาค่าความหนาแน่นพาหะและค่าสภาพคล่องได้เช่นเดียวกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 แสดงแบบจำลองการเกิดฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ (TiO_xN_y)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในกระบวนการการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไนไตรด์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 mA/cm^2 โดยใช้ความดันของแก๊สปฏิกิริยา คือ แก๊สไนโตรเจนและออกซิเจน ที่ความดัน 18 sccm , 5.4 sccm และ แก๊สสปัตเตอร์คือแก๊สอาร์กอนที่ความดัน 8.1 sccm จากนั้นเมื่อเราทำการใส่กระแสไฟฟ้าเข้าไป 10 mA/cm^2 จะทำให้แก๊สอาร์กอนซึ่งเป็นแก๊สสปัตเตอร์แตกตัวเป็นไอออนแล้วไปชนกับเป้าไทเทเนียม ทำให้อะตอมของไทเทเนียมหลุดลงมารวมกันกับแก๊สปฏิกิริยาแต่จะรวมกันเฉพาะแก๊สออกซิเจนเนื่องจากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าน้อยจึงทำให้อะตอมของไทเทเนียมหลุดลงมาน้อยและแก๊สออกซิเจนมีความไวต่อปฏิกิริยามากกว่าไนโตรเจน จึงทำให้อะตอมของไทเทเนียมจับกับแก๊สออกซิเจนและไปเคลือบลงบนแผ่นรองรับทำให้โครงสร้างของฟิล์มบางเกิดเป็นพันธะไทเทเนียมไดออกไซด์ แต่เมื่อเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเป็น 20 mA/cm^2 จะมีโครงสร้างของ TiO_xN_y เพิ่มขึ้นมาเนื่องจากยิ่งเพิ่มความหนาแน่นกระแสจะทำให้อะตอมของไทเทเนียมหลุดออกมาเพียงพอที่จะจับกับแก๊สไนโตรเจนด้วย จึงทำให้ฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างของพันธะเป็น $\text{TiO}_x\text{N}_y + \text{TiO}_2$ และเมื่อเพิ่มความหนาแน่นเป็น 30 mA/cm^2 ทำให้อะตอมของไทเทเนียมหลุดมากพอที่จะทำให้แก๊สออกซิเจนและแก๊สไนโตรเจนสามารถจับกับอะตอมของไทเทเนียมได้ จึงทำให้ฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างของพันธะเป็น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรด์ในโครงงานพิเศษนี้ถูกเตรียมด้วยเทคนิคอีวีเอทีพี แมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง บนแผ่นรองรับกระจกใสด้วยเงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าซึ่งมีผลต่อโครงสร้างผลึกและโครงสร้างพันธะเคมี ความขรุขระของพื้นผิว การนำไฟฟ้า ความแข็งและความยืดหยุ่นของฟิล์มบาง โดยฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างแบบอะมอร์ฟัสเป็นแบบโพลีคริสตัลไลน์ฟิล์มมีการเลื่อนเข้าใกล้ค่ามาตรฐานตามค่าความหนาแน่นกระแสที่เพิ่มขึ้น จากผลการวิเคราะห์ XPS จะพบพันธะของ Ti-N-O ชัดเจนมากยิ่งขึ้น ที่ความหนาแน่นกระแสต่ำที่สุดจะพบปริมาณของออกซิเจนในฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรด์มาก และเมื่อยิ่งเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจะพบปริมาณของไนโตรเจนในฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรด์มากยิ่งขึ้น ค่าความแข็งของฟิล์มจะสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทำให้มีการเพิ่มขึ้นของโครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์ จากผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นถึงความเหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆเช่นนำไปเคลือบผิววัสดุให้มีความสวยงาม และป้องกันการเกิดออกซิไดซ์ได้อีกด้วย

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในอนาคตถ้าเราสามารถคำนวณหาสัดส่วนที่เหมาะสมในการปลูกฟิล์มบางไทเทเนียมออกซิไดรด์ได้ อาจจะได้ฟิล์มที่สามารถนำมาประยุกต์ในทางด้านต่างๆ เช่น ใช้เคลือบสีเพื่อความสวยงามนำไปประยุกต์ใช้ในด้านการศึกษาเกี่ยวกับการทำรากฟันเทียม เป็นต้น

เอกสารอ้างอิง

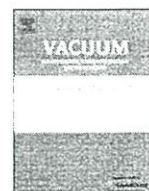
- [1] P.K.Barhai^a, Neelam Kumari^a, I.Banerjee^a, S.K.Pabi^b, S.K. Mahapatra^a, Vacuum 84 (2010)896-901, Study of the effect of plasma current density on the formation of titaniumnitride and titanium oxynitride thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering
- [2] M.Braic^a, M.Balaceanu^a, A.Vladescu^a, A.Kiss^a, V.Braic^a, G.Epurescu^b, G.Dinescu^b, A.Moldovan^b, R.Birjega^b, M.Dinescu^b,Preparation and characterization of titanium oxy-nitride thin films
- [3] Sputtered titanium oxynitride coatings for endosseous applications: Physical and chemical evaluation and first bioactivity assays



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



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

P.K. Barhai^a, Neelam Kumari^a, I. Banerjee^a, S.K. Pabi^b, S.K. Mahapatra^{a,*}

^a Department of Applied Physics, Birla Institute of Technology, Mesra, Ranchi 831512, India

^b Department of Metallurgical & Material Engineering, Indian Institute of Technology, Kharagpur 721302, India

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 October 2009

Received in revised form

2 December 2009

Accepted 12 December 2009

Keywords:

Titanium oxynitride

Thin film

Plasma current density

ABSTRACT

Titanium nitride and titanium oxynitride films were deposited by varying the plasma current density from 10 mA/cm² to 40 mA/cm² using DC magnetron sputtering at constant gas flow rate and deposition time. Samples were characterized by Grazing Incidence X-Ray Diffraction, XPS, Nanoindentation and colorimetric analysis. Different coloured films like golden, blue, pink and green were obtained at different current densities. At lower current density (10 mA/cm²), golden coloured stoichiometric titanium nitride film was formed. At higher current densities (20, 30 and 40 mA/cm²), non stoichiometric Titanium oxynitride films of colour blue, pink and green were formed respectively. The thickness of the films increased with plasma current density from 43 nm to 117 nm. It was found that the colour variation was not only due to thickness of the film but also due to oxygen atoms replacing the nitrogen positions in TiN lattice. Hardness and Young Modulus of the films were found to decrease from 17.49 GPa to 7.05 GPa and 319.58 GPa–246.77 GPa 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 16.46×10^{-4} to $3.28 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ for increasing plasma current density caused due to oxygen incorporation in the crystal lattice.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

TiN films due to its hardness, properties of barrier diffusion, chemical stability and attractive colours have gained importance in wide range of applications like cutting tools, MEMS, solar reflector and decorative coating etc. [1–5]. Titanium nitride and titanium oxynitride coloured films are attracted due to its consumer demands in ornament industries [6]. These films have been prepared by various chemical & physical deposition techniques but mass production of coloured films at short interval is a challenging task for this industry. Titanium nitride and oxynitride film is not only important for its colour but also important for electrical properties at interface between two layers. Recent work on titanium nitride films show low electrical resistivity and also good ohmic contacts to silicon [7–9], whereas titanium oxynitride films provide a retarding diffusion barrier at the interface between a metal and silicon. It mainly occurs due to blocking of fast diffusion path by oxygen, which is leaving strong influence on the barrier performance [10]. If we could control the amount of oxygen inside the titanium nitride film, it will fulfill the desired requirement in

different industries. Hence in this work one attempt has been made to incorporate oxygen in TiN film.

Literature indicates that mechanical properties, electrical properties and colours of the TiN film mostly depend on film thickness and oxygen content in the film [11–14]. A number of reports are available on the deposition of TiN & TiON films obtained by different plasma parameters. But a very few reports are available on deposition of titanium nitrides in presence of a very small amount of oxygen at different plasma current density.

In the present paper attempts has been made to deposit titanium nitride and oxynitride thin films under trace of oxygen available in deposition chamber using DC magnetron sputtering. The plasma current density was varied from 10 mA/cm² to 40 mA/cm², at constant gas flow rate of (Ar: N₂) and a small incorporation of oxygen for a constant deposition time. The hardness, colour and resistivity of the deposited films could be controlled by varying the plasma current density.

2. Experimental details

2.1. Deposition

A schematic diagram of the DC magnetron sputtering deposition system is shown in Fig. 1. This system consists of a vacuum chamber,

* Corresponding author.

E-mail address: skmahapatra@bitmesra.ac.in (S.K. Mahapatra).

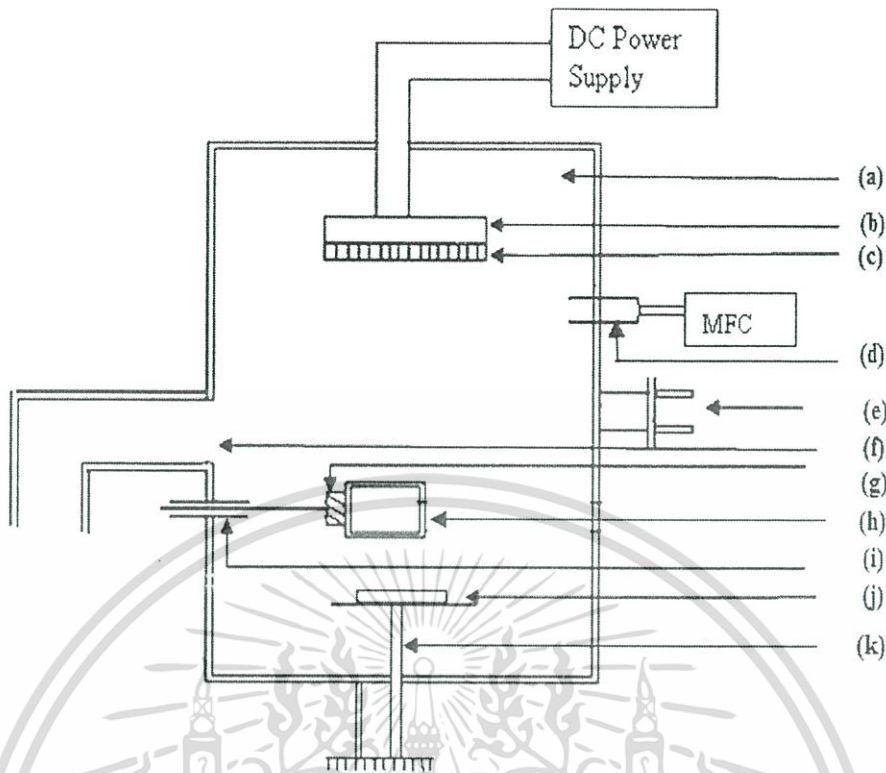


Fig. 1. Schematic Diagram of DC magnetron sputtering system (a) Vacuum chamber (b) Cathode (c) Target (d) Gas inlet through MFC (e) Pirani and Penning Gauge (f) Connected to rotary and diffusion pump (g) Insulation (h) Faraday Cup (i) Wilson seal (j) Substrate and (k) Substrate holder.

cathode, mass flow controller, sample holder, Faraday Cup and view port. Pure Ti target of size 50 mm diameters, 5 mm thick, was mechanically clamped to the magnetron cathode of the sputtering system.

Silicon substrates of size $10 \times 10 \text{ mm}^2$ were obtained by cutting silicon wafers of thickness $\sim 0.5 \text{ mm}$. The substrates were ultrasonically cleaned and dried at room temperature prior to deposition. Silicon substrates were mounted on the sample holder and evacuated upto a base pressure of $\sim 10^{-6} \text{ mbar}$. The surface of the target was sputter etched by Ar at 100 W for 20 min to avoid contamination prior to deposition. After sputter cleaning, the argon, nitrogen and oxygen gas flow rate was maintained at 14 sccm, 6 sccm and 0.5 sccm respectively. The deposition was carried out at working pressure of $\sim 2 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ and deposition time of 1 h. In this way, four films were obtained at four different plasma current densities (10, 20, 30, 40 mA/cm^2) and constant deposition time and gas flow rates. The deposition conditions are shown in Table 1.

2.2. Measurements

2.2.1. Plasma current density

A special type of arrangement was made to measure plasma current density just before the deposition. In this arrangement a metallic rod is mounted to one end of a ceramic plate and the other end was fitted to the Faraday cup of size $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$. This ceramic plate was used to electrical isolate (electrical) Faraday cup from metallic rod. The metallic rod is passed through the Wilson seal, which is connected to one port of the deposited chamber. Before deposition, the faraday cup was aligned to plasma zone to record plasma current density. The schematic diagram of the arrangement is shown in Fig. 1.

2.2.2. Crystallinity

Crystallographic analysis of the deposited films was done by GIXRD (Model: PAN analytical X'Pertpro 3040/60). X-ray from $\text{CuK}\alpha$ (wavelength 0.154 nm) was used for the measurement and operated in Bragg-Brentano geometry. GIXRD spectra of the deposited films are shown in Fig. 1.

2.2.3. Chemical compositions

XPS analysis was performed using an Omicron EIS2000, employing a hemispherical analyzer. The analyzer was operated in the constant analyzer energy (CAE) mode. The pass energy was kept at 50 and 25 eV for wide and narrow scans, and the scanning steps was 0.2 eV. The incident radiation was un-monochromated $\text{MgK}\alpha$ (1253.6 eV), the source running respectively at conditions of 15 KV and 20 mA. Ar^+ ion beam etching was performed using a standard ionization gun operating at 1500 eV incident energy and

Table 1

Deposition Parameters for TiN (D.C. reactive Sputtering).

Objects	Specification
Target	Ti pure (99.99%)
Substrate	Si wafer
Target to substrate distance	6.5 cm
Base pressure	$1.0 \times 10^{-6} \text{ mbar}$
Operating pressure	$2 \times 10^{-2} \text{ mbar}$
Argon	14 sccm
Nitrogen	6 sccm
Oxygen	0.5 sccm
Current density	10, 20, 30 and 40 mA/cm^2
Substrate temperature	Room Temperature, no external heating was provided
Deposition time	1 h

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

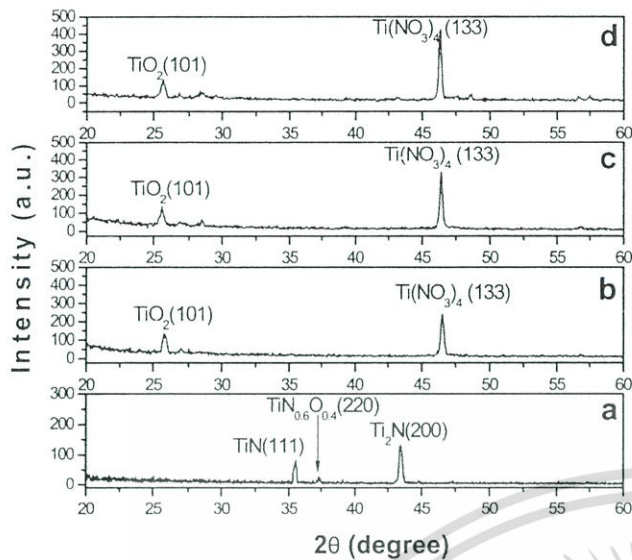


Fig. 2. GIXRD diffractograms of deposited films prepared at different current densities: (a) 10 mA/cm², (b) 20 mA/cm², (c) 30 mA/cm², and (d) 40 mA/cm².

a sample current of 6–10 μ A. Core level XPS spectra of the deposited samples are shown in Fig. 3 (I) and (II).

2.2.4. Colour

Photographs of the deposited samples were taken by digital camera and shown in Fig. 4 (I). In addition to this, Colours of the samples were computed from the spectral data, acquired by a hyper spectral imaging system (Hunter Lab, USA) Colour Flex. Measurements were made against the white standard BaSO₄ at 10 nm intervals. Sample area of 5 × 5 mm² was analyzed with a spatial resolution of 12 μ m/pixel. Colour specification under the standard CIE illuminant D65 was computed and represented in the CIELAB 1976 colour space for each individual pixel in the area. The average specular in the colour flex is shown in Fig. 4 (II).

2.2.5. Thickness

Thickness of the films was measured using Ellipsometer (Nano-View Inc., Korea; SEMG1000-VIS). The thickness of each sample is represented by \pm 6 nm error bar shown in Table 2.

2.2.6. Hardness and Young's modulus

Hardness and Young's modulus of the deposited films were determined by low load depth sensing Nano-indenter (Nano-instruments MTS, USA). Variations of (a) Hardness and (b) Young's modulus of the deposited films is shown in Fig. 5.

2.2.7. Resistivity

The film resistivity was measured using standard four-point probe method. The resistivity was calculated using Van der Pauw method [15] according to which the resistivity is given by,

$$\rho = k \times \frac{V}{I} \times t$$

where $k = CF_1 \times CF_2$; CF_1 and CF_2 are the two geometric correction factors [15,16], V/I is the slope obtained from four-point probe voltage & current measurements and t is the film thickness. In our study, the applied correction factor (k) is taken as 0.95 [17]. Variation of resistivity is shown in Fig. 6.

3. Results

3.1. GIXRD analysis

The GIXRD pattern of the films deposited at 10, 20, 30 and 40 mA/cm² plasma current densities are shown in Fig. 2. The crystallinity of the deposited films was confirmed using the JCPDS data tables. In Fig. 2(a) peaks observed at $2\theta = 35.31^\circ$, 43.41° and 37.20° correspond to (111), (200) and (220) planes of stoichiometric TiN (JCPDS card No. 74-1214), Ti₂N (JCPDS card No. 77-1893) and TiN_{0.6}O_{0.4} (JCPDS card No. 49-1325) respectively. Fig. 2(b)–(d), show peaks observed at $2\theta = 25.32^\circ$ and 46.55° corresponding to crystalline anatase phase of TiO₂ oriented at plane (101) (JCPDS card No. 84-1286) and Ti(NO₃)₄ oriented at plane (133) (JCPDS card No. 74-0948) respectively. The spectra also illustrate that the peak intensity of Ti(NO₃)₄ increases and gets shifted from $2\theta = 46.55$ to

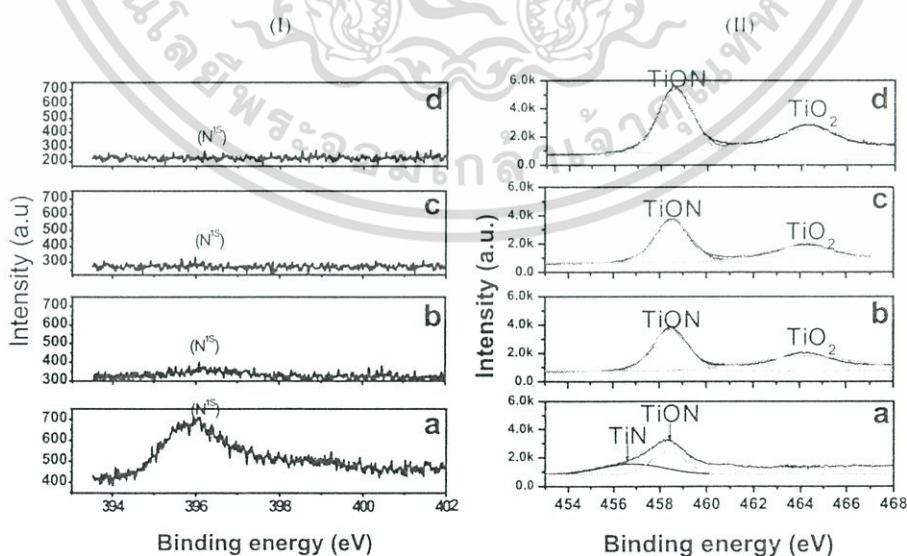


Fig. 3. (I) N¹⁵ core level XPS spectra of deposited films at current densities: (a) 10 mA/cm², (b) 20 mA/cm², (c) 30 mA/cm², and (d) 40 mA/cm². (II) Ti²⁰ core level XPS spectra of deposited films at current densities: (a) 10 mA/cm², (b) 20 mA/cm², (c) 30 mA/cm², and (d) 40 mA/cm².

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

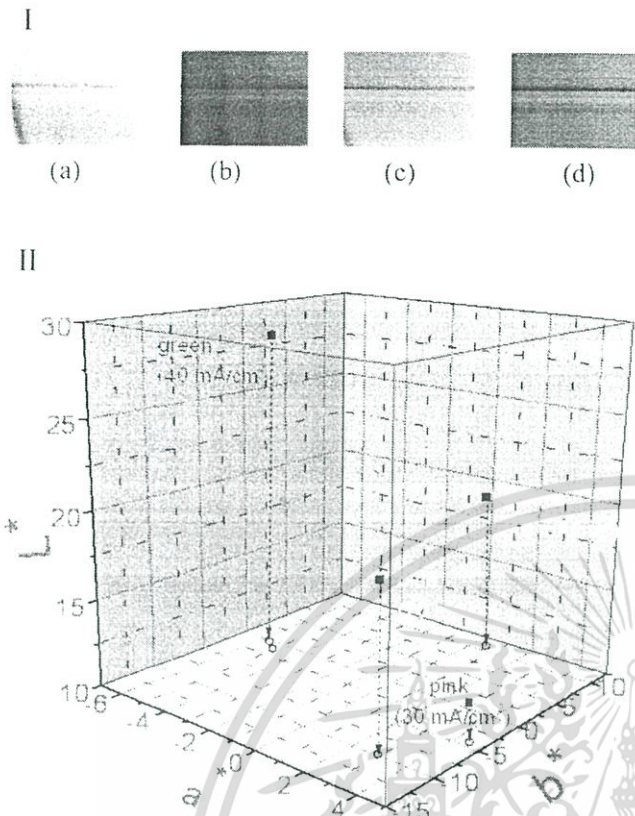


Fig. 4. (I) Colour photographs of deposited films prepared with different current densities (a) 10 mA/cm², golden; (b) 20 mA/cm², blue; (c) 30 mA/cm², pink and (d) 40 mA/cm² green. (II) The average specular in the Colour Flex Hunter Lab, USA for the prepared samples with different plasma current densities: (a) 10 mA/cm², golden; (b) 20 mA/cm², blue; (c) 30 mA/cm², pink and (d) 40 mA/cm² green. Open symbols correspond to projections on a* b* plane.

$2\theta = 46.27$ with increase in plasma current density from 20 to 40 mA/cm². The possible formation of metastable Ti(NO₃)₄ compound and the XRD peak shifting may be due to the oxygen atoms most likely replacing nitrogen position in fcc TiN lattice [6,18]. Since, the Gibbs free energy for oxidation of Titanium is smaller than TiN [19,20], even the number of oxygen present inside the deposition chamber working at a vacuum $\sim 10^{-2}$ mbar is sufficient to form oxide or oxynitrides [19].

3.2. XPS analysis

The chemical compositions of the deposited films were investigated by X-Ray photoelectron spectroscopy. The N^{1s} and Ti^{2p} core level spectra of each sample deposited at different plasma current densities of 10, 20, 30 and 40 mA/cm² are shown in Fig. 3 (I) and (II) respectively. Fig. 3 (I) (a) shows a significant peak at 396.8 eV [14] of N^{1s} corresponding to TiN. However, N^{1s} peak shows in Fig. 3(I) (b) and (c) shows a silent feature and almost no signature in Fig. 3 (I)

Table 2
Thickness of the deposited films.

Current density (mA/cm ²)	Film Thickness (nm)
10	43
20	67
30	98
40	117

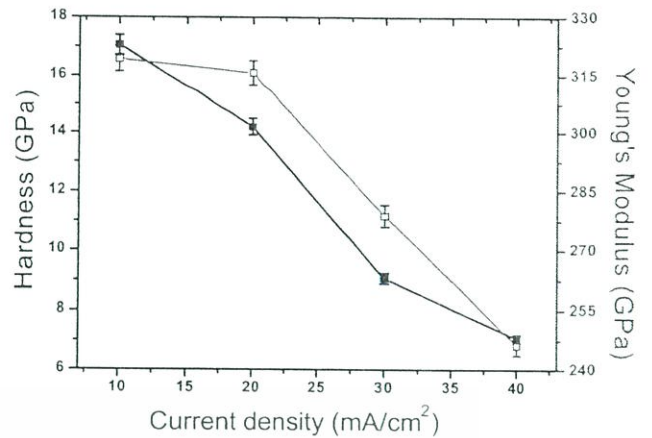


Fig. 5. Variations of (a) Hardness and (b) Young's modulus of deposited films prepared with different current densities.

(d). It indicates that nitrogen content is more on the film deposited at 10 mA/cm² than the films deposited at 20, 30 and 40 mA/cm².

The Ti^{2p} core level spectra of the film deposited at 10, 20, 30 and 40 mA/cm², are shown in Fig. 3 (II). In Fig. 3 II (a), a broad peak is observed (ranging from 454 to 468 eV) for the sample prepared at 10 mA/cm². This peak was deconvoluted and fitted to two peaks at binding energies of 455.6 eV and 458.8 eV. The Ti^{2p}_{3/2} peak at 455.6 eV corresponds to TiN [11], whereas the Ti^{2p}_{1/2} peak at 458.8 eV corresponds to TiON [13]. It indicates the presence of titanium nitride and titanium oxynitride in the samples deposited at 10 mA/cm² plasma current density. Fig. 3 (II) (b, c and d) show peaks at binding energies 458.8 eV and 464.5 eV corresponding to TiON and TiO₂ [13] respectively observed from the films deposited at 20, 30 and 40 mA/cm². The peak intensity of TiON and TiO₂ increases with increasing current densities. The peak at 455.6 eV corresponding to TiN is absent for the films deposited at 20, 30 and 40 mA/cm² plasma current densities. The results indicated that stoichiometric TiN with small impurities of oxygen was formed only in film deposited at 10 mA/cm². It was expected since higher current density signifies for more ionization of the oxygen atoms in the plasma and forming stable oxides along with oxynitrides. It is observed that the colour of the films changes to golden, blue, pink and green as the current density changes from 10, 20 and 30–40 mA/cm².

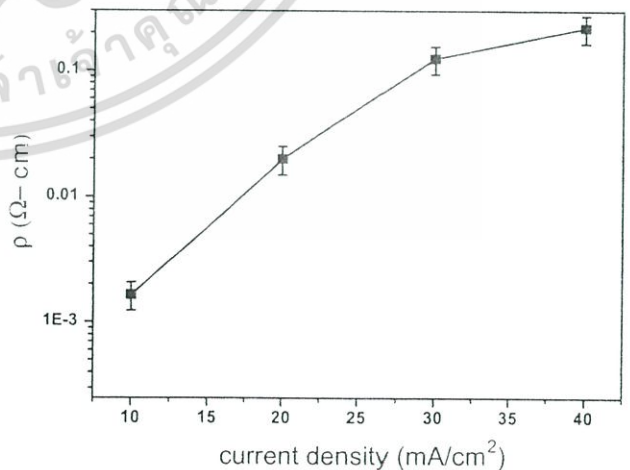


Fig. 6. The variation of the resistivity of deposited films prepared with different current densities.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 3
L* a*b* space colour coordinates for samples prepared at different plasma current densities.

Sample	Sample Colours	Plasma Current density (mA/cm ²)	L*	a*	b*
TiN	Golden	10	19.67 ± 1.4	0.44 ± 1.2	1.44 ± 0.7
Ti ₂ N, Ti(NO ₃) ₄	Blue	20	13.67 ± 1.13	-0.56 ± 1.02	-10.46 ± 0.9
Ti ₂ N, Ti(NO ₃) ₄	Pink	30	10.41 ± 1.06	3.16 ± 0.8	-0.14 ± 0.5
Ti ₂ N, Ti(NO ₃) ₄	Green	40	12.9 ± 1.3	4.68 ± 0.9	1.86 ± 0.29

3.3. Colour characterization

The colour characterization of the thin films was carried out by colorimeter (Colour Flex Hunter Lab, USA). Table 3 shows the colour variation and the optical space colour coordinates (L*, a* and b*) of the prepared samples at different current densities corresponding to areas of 5 × 5 mm² and spectral resolution of 10 nm. The photographs of respective coloured films deposited at different current densities are shown in Fig. 4(I). The actual colours of the films are well in agreement with the positions in the colour space coordinates as determined from colorimetric analysis. Fig. 4(II) shows the average colour in 3D colour space coordinate for the samples deposited at four different current densities. Low plasma current density (10 mA/cm²) produced golden coloured films, whereas, with increase of the current densities (20, 30 and 40 mA/cm²) colour of the films changed from blue, pink and then to dark green. In addition the film thickness was also found to vary from 43 nm to 117 nm [Table 2] due to current densities. It is observed that low oxygen content in the films have a bright yellow colour

(golden) which gradually changes to blue, pink and green as its oxygen content increases. But thickness is also thought to affect the colour of the films [8].

According to the report of Y. L. Jayachandra et al. [11] only golden colour of the titanium nitride films was observed for the film thickness varying between 82 and 160 nm. However, the colour variation (golden to green) observed in the present films corresponds to their respective film thickness varying from ~45 to 120 nm. This observation helped to conclude that apart from the film thickness oxygen contained in the film plays dominant role in the respective colour variation of the present deposited films [8]. XPS results indicated a good correlation between oxygen incorporation in the TiN films with their respective colours. The results indicate that the change in colour of the films is interferential due to change in thickness along with oxygen content in the films [21,22].

3.4. Nano-hardness

The variation of hardness and Young's modulus of the deposited films is shown in Fig. 5. It shows that the hardness decreases from 17.49 GPa to 7.05 GPa and Young's modulus decreases from 319.58 GPa to 246.77 GPa with increase in current density from 10 mA/cm² to 40 mA/cm². The variation of hardness & Young's modulus of the as deposited films can be explained in terms crystal orientation changes due to variation of oxygen content in the films. It is well known that the TiN films having a (111) preferred orientation possess maximum hardness in comparison to any other orientation [23]. Hence, hardness decreases in the film deposited at current density due to increase of oxynitrides compounds [13,24], which changes the crystal. The XRD and XPS data in (Fig. 2) and (Fig. 3) show that the TiN (111) orientation is obtained only in the

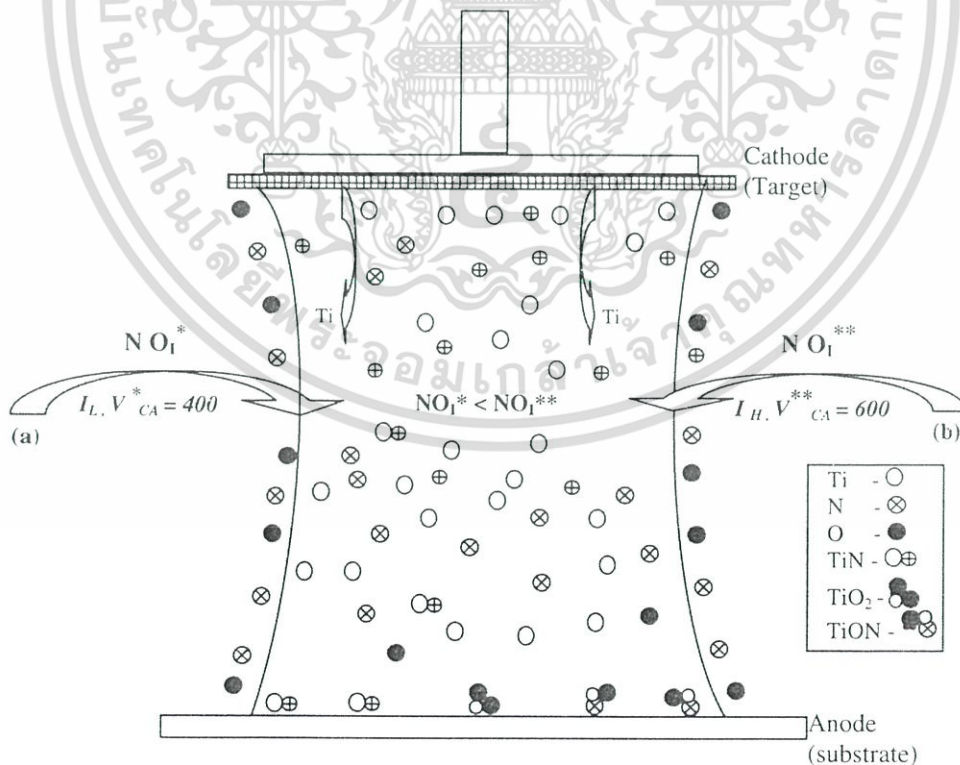


Fig. 7. Mechanism of deposited thin film at different current densities. (a) At low current (I_L), cathode to anode voltage ($V_{CA} = 400$ V), number of ionized oxygen atoms inside plasma zone (NO_1^*). (b) At high current (I_H), cathode to anode voltage ($V_{CA} = 600$ V), number of ionization oxygen atoms inside plasma zone (NO_1^{**}).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

low current density (10 mA/cm^2) whereas oxides and oxynitrides are formed for higher current densities.

3.5. Resistivity

The variation of the resistivity of the films with the current density is shown in Fig. 6 plotted in log scale. It shows that the resistivity increases from 16.46×10^{-4} to $3.28 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ with increase in current densities. This is expected as in accordance of the increase in oxygen content in the film. TiN along with very less amount of oxynitride produced at 10 mA/cm^2 is semiconductor having less resistivity, where as, with increase in current density the oxygen incorporation in the films increases which enhance the ceramic property of the films [9,25]. Hence the resistivity increases.

3.6. Discussions

When the atoms get sputtered out from the Ti target, the atoms/ions will get directed towards the anode for deposition. During their motion, the sputtered atoms/ions will react with imparted gas, nitrogen and oxygen present inside the chamber. The vapour of the compounds formed gets deposited atom by atom on the substrate through heterogeneous nucleation. The growth process is driven by the solid – vapour transformation through the heat released to the substrate [26]. The conceptual diagram of the deposition mechanism is shown in Fig. 7.

The formation of TiN, TiON and TiO_2 at lower (10 mA/cm^2) and higher (20, 30 and 40 mA/cm^2) plasma current densities is governed by the sputtering rate of Ti and the ionization probability of O_2 and N_2 in the reaction zone. At low current density, the percentage of sputtered Ti atoms is less and the ionization probability of oxygen (NO_i^*) present inside the plasma is also less than that at higher current density designated as (NO_i^{**}) in Fig. 7. Abundance of nitrogen and insufficient number of ionized oxygen (NO_i^*) cause the formation of TiN, TiON and not the stable TiO_2 . However, at higher current densities, more Ti atoms get sputtered and the ionization probability of oxygen (NO_i^{**}) is also higher. Since, the enthalpy of formation of TiO_2 ($\Delta H_f = -944 \text{ kJ/mol}$) is much lesser than TiN ($\Delta H_f = -338 \text{ kJ/mol}$) [27,28] and also that the availability of ionized oxygen is more at higher current density, the oxides are more readily formed at higher current densities.

4. Conclusions

Titanium nitride and titanium oxynitride coloured films were prepared at different plasma current densities using DC magnetron sputtering system at a constant gas flow rate and deposition time. It is observed that the change in colour of the films is interferential due to change in thickness along with oxygen content in the films. It could be speculated that the variation in the hardness of the films was due to the change in the crystal orientation on account of

oxygen incorporation in the films. The oxygen content in the films was also found to be responsible for the change in resistivity. The results indicate that optimization of the plasma current density can produce of controlled hardness, resistivity and colour of titanium nitride and oxynitride films.

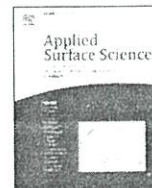
Acknowledgements

We also express our gratitude to the Administration of Birla Institute of Technology, Mesra, Ranchi, for providing the necessary facility and support for the present work. The authors also want to acknowledge Dr. Phanse and Mr. Pankaj Sagdeo for the XPS study of the films reported in this paper.

References

- [1] Al-Jaroudi MY, Hentzell HTG, Homstrom SE, Bengstrom A. *Thin Solid Films* 1990;190:265.
- [2] Valvoda V, Kuzel R, Cerany R, Musil J. *Thin Solid Films* 1988;156:53.
- [3] Kim NY, Son YB, Oh JH, Hwangbo CK, Park MC. *Surf Coat Technol* 2000;128–129:156.
- [4] Mitter C, Komenda J, Losbichler P, Schmolz P, Werner WSM, Stori H. *Vacuum* 1995;46:1281.
- [5] Zega B, Kornmann M, Amiguet J. *Thin Solid Films* 1977;45:577.
- [6] Vaz F, Cerqueira P, Nascimenqu SMC, Alves E, Goudeau Ph, Riviere JP. *Surf Coat Technol* 2003;174–175:197.
- [7] Nose M, Nagae T, Yokota M, Saji S, Zhou M, Nakada M. *Surf Coat Technol* 1999;116–119:296.
- [8] Kumar N, Mc Ginn JT, Pourrezaei K, Lee B, Douglas EC. *J Vac Sci Technol A* 1988;6:1602.
- [9] Wittmer M, Nosér J, Melchior H. *J Appl Phys* 1981;52:6659.
- [10] Nicolet MA, Bartur M. *J Vac Sci Technol* 1981;19:786.
- [11] Jayachandran YL, Narayandass SaK, Mangalaraj D, Areva Sami, Mielczarski JA. *Mat Sc Eng A* 2007;445–446:223.
- [12] Barshilia HC, Rajam KS. *Bull Mater Sci* 2004;27:35.
- [13] Braic M, Balaceanu M, Vladescu A, Kiss A, Braic V, Epurescu G, et al. *Appl Surf Sci* 2007;253:8210.
- [14] Kim KH, Lee SH. *Thin Solid Films* 1996;283:165.
- [15] Massissel LI, Glang R. *Handbook of thin solid films technology*. New York: McGraw-Hill Book Company; 1970.
- [16] Sinha MK, Mukherjee SK, Pathak P, Paul RK, Barhai PK. *Thin Solid Films* 2006;515:1753.
- [17] Uhlir A. *Bell Syst Tech J* 1955;34:105.
- [18] Lu K, Zhao YH. *Nano Structured Materials* 1999;12:559.
- [19] Yokota K, Nakamura K, Kastuya T, Tamura S, Sugimoto T, Akamatsu K, et al. *J Mater Sci* 2003;38:2011.
- [20] Kubaschewski O, Alcock CB. *Metallurgical thermochemistry*. Pergamon Oxford; 1979 [Tables].
- [21] Vaz F, Cerqueira P, Rebouta L, Nascimento SMC, Alves E, Goudeau Ph, et al. *Thin Solid Films* 2004;447–448:449.
- [22] Chappe JM, Martin N, Lintymer J, Sthal F, Terwagne G, Takdown J. *Appl Surf Sci* 2007;253:5312.
- [23] Chou WJ, Yu GP, Huang JH. *Surf Coat Technol* 2002;149:7.
- [24] Chappe JM, Martin N, Terwagne G, Lintymer J, Gavaille J, Takdown J. *Thin Solid Films* 2003;440:66.
- [25] Kanamori S. *Thin Solid Films* 1986;136:195.
- [26] Ohring M. *Engineering materials science*. Academic Press. ISBN 0125249950; 1995.
- [27] Martin N, Sanjines R, Takadom J, Levy F. *Surf Coat Technol* 2001;142–144:615.
- [28] Lu CJ, Zhang J, Li ZQ. *J Alloys Compd* 2004;381:278.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Sputtered titanium oxynitride coatings for endosseous applications: Physical and chemical evaluation and first bioactivity assays



Oksana Banakh^{a,*,1}, Mira Moussa^{b,1}, Joel Matthey^a, Alessandro Pontearso^a, Maria Cattani-Lorente^b, Rosendo Sanjines^c, Pierre Fontana^d, Anselm Wiskott^b, Stephane Durual^b

^a Institute of Applied Microtechnologies, Haute Ecole Arc Ingénierie (HES-SO), Eplatures-Grise 17, CH-2300 La Chaux-de-Fonds, Switzerland

^b Laboratory of Biomaterials, University of Geneva, 19, rue Barthelemy Menn, CH-1205 Geneva, Switzerland

^c Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Institute of Condensed Matter Physics, Station 3, CH-1015 Lausanne, Switzerland

^d Haemostasis laboratory, Geneva University Hospital, Rue Gabrielle-Perret-Gentil 4, CH-1205 Geneva, Switzerland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 April 2014

Received in revised form 29 August 2014

Accepted 2 September 2014

Available online 8 September 2014

Keywords:

Titanium oxynitride coating
Reactive magnetron sputtering
Bioactivity
Dental implant

ABSTRACT

Titanium oxynitride coatings (TiN_xO_y) are considered a promising material for applications in dental implantology due to their high corrosion resistance, their biocompatibility and their superior hardness. Using the sputtering technique, TiN_xO_y films with variable chemical compositions can be deposited. These films may then be set to a desired value by varying the process parameters, that is, the oxygen and nitrogen gas flows. To improve the control of the sputtering process with two reactive gases and to achieve a variable and controllable coating composition, the plasma characteristics were monitored *in-situ* by optical emission spectroscopy.

TiN_xO_y films were deposited onto commercially pure (ASTM 67) microroughened titanium plates by reactive magnetron sputtering. The nitrogen gas flow was kept constant while the oxygen gas flow was adjusted for each deposition run to obtain films with different oxygen and nitrogen contents. The physical and chemical properties of the deposited films were analyzed as a function of oxygen content in the titanium oxynitride. The potential application of the coatings in dental implantology was assessed by monitoring the proliferation and differentiation of human primary osteoblasts.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Commercially pure titanium and two of its alloys ($\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$, Ti13-18Zr) are the main class of materials used for load-bearing dental implants [1]. They are suited for this application because of their high corrosion resistance, low weight and suitable mechanical properties but first and foremost, due to their ability to “osseointegrate”, that is to interface directly with the surrounding bone bed without intervening connective tissue. This phenomenon results from a passive titanium oxide surface film naturally formed upon contact with air. Surface treatments resulting in coating deposition

can be employed to form thin films of different composition on the implant surface to further improve their mechanical properties and wear resistance. Among them, magnetron sputtering was demonstrated to be a suitable method to allow a deposition of complex chemical compounds with variable compositions.

Among such complex materials are titanium oxynitride (TiN_xO_y) coatings, whose oxygen and nitrogen contents can be adjusted by the process parameters.

Recently, titanium oxynitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering have attracted much attention due to their high application potential in biomedical devices (dental and orthopaedic implants) and many reports were dedicated to the biological response of TiN_xO_y [2]. It has been shown that commercially-available titanium oxynitride coated stents (TitanTM, Hexacath, France) demonstrated a better clinical performance compared to uncoated stainless steel stents. *In-vitro* studies indicated lower platelet adhesion and fibrinogen binding compared with stainless steel [3,4]. Karjalainen et al. [5,6] provided detailed comparative clinical studies of TiN_xO_y coated stents and drew positive conclusions regarding the performance of the coatings for

* Corresponding author. Tel.: +41 76 557 25 20; fax: +41 32 930 29 30.

E-mail addresses: oksana.banakh@he-arc.ch (O. Banakh), mira.moussa@unige.ch (M. Moussa), joel.matthey@he-arc.ch (J. Matthey), alessandro.pontearso@he-arc.ch (A. Pontearso), maria.cattani-lorente@unige.ch (M. Cattani-Lorente), rosendo.sanjines@epfl.ch (R. Sanjines), pierre.fontana@hcuge.ch (P. Fontana), anselm.wiskott@unige.ch (A. Wiskott), stephane.durual@unige.ch (S. Durual).

¹ Contributed equally

cardiovascular applications. Durual et al. [7,8] made a first assessment of sputtered TiN_xO_y coatings deposited on CrCo and Ti substrates for dental implants applications. Bone cells proliferation was increased by 1.5 times while advanced differentiation stages were maintained on TiN_xO_y coatings when compared to bare substrates. These effects translated *in vivo* into more rapid initial osseointegration [9]. A general conclusion of this study was that TiN_xO_y coatings stimulate the proliferation of human primary osteoblasts, accelerate osseointegration and are effective independently of the underlying substrate material.

The aim of the present investigation is to produce titanium oxynitride coatings with variable yet reproducible chemical compositions and to evaluate their physical and chemical properties as well as their biological activity. This study is a first step in optimizing titanium oxynitride coatings for their application in dental implantology. It aims at finding an optimum balance between the coatings' mechanical properties and their biocompatibility.

The coatings were deposited by reactive magnetron sputtering on commercially pure (CP-4) microroughened titanium. The composition of the reactive gas in the plasma, namely oxygen and nitrogen, was progressively modified according to a fixed specific OES signal in order to obtain TiN_xO_y coatings with different oxygen contents (O/(O+N)). The chemical composition, chemical states, structure, morphology, surface tension and mechanical properties of the films were studied to set the relationship between process parameters and coating functionalities. The proliferation of osteoblasts on the coatings was determined to ascertain their suitability for applications in dental implants.

2. Materials and methods

The substrates used for film deposition were Si (100) wafers and commercially-available microroughened ($Ra = 2.49 \pm 0.34 \mu\text{m}$) titanium plates (CP-4, ASTM 67), $11 \text{ mm} \times 11 \text{ mm} \times 0.6 \text{ mm}$ in size. The titanium samples were prepared using a specific procedure (sand-blasting, sulphuric + chlorhydric acid etching) [7]. In dental medicine, this surface is known as SLA (Sandblasted, Large grit, Acid etched).

The sputtering experiments were performed in a laboratory-size PVD reactor A450 from Alliance Concept evacuated by a pumping unit down to the pressure of 2×10^{-6} Pa. TiN_xO_y thin films were deposited by reactive direct current (DC) magnetron sputtering from a metallic Ti target (99.99% purity, 100 mm diameter) using N_2 and O_2 as reactive gases (purity 99.995%). The depositions were carried out in constant power mode ($P = 300 \text{ W}$). Prior to film deposition, the target was sputter-cleaned in an Ar (purity 99.995%) plasma at pressure of 0.5 Pa (30 sccm) during 10 min. After a target cleaning procedure, the substrates were Ar plasma-cleaned for 10 min by applying a negative RF bias voltage (200 W).

To deposit a wide range of TiN_xO_y coatings with variable and controllable compositions in the range located between TiN and TiO_2 , a monitoring of the plasma state by optical emission spectroscopy (OES) was used. This was necessary because titanium oxynitride is a complex material whose composition and properties must be controlled by the process parameters to ensure the reproducibility between deposition runs. Problematically, the sputtering of metallic targets in a mixture of two reactive gases of very different reactivities towards a metal such as O_2 and N_2 is an intricate endeavor [10]. The deposition conditions are often unstable as the sputtering mode may switch between "metallic" (unpoisoned target) and "oxide" or "nitride" (poisoned target) thus preventing the formation of the intermediate regions, that is those which are required to obtain the oxynitride. The adjustment of the reactive gases partial pressures as a function of plasma characteristics, controlled by OES, prevents instabilities in the process, as plasma

characteristics are independent on the target erosion and pollution. The OES measurements of plasma were performed with a Speedflo 2.1 spectrometer (Genco, UK). The optical sensor was fixed in the PVD reactor 20 mm of distance from the substrate holder.

The process control was achieved by observing the peak intensity (I_{Ti}) of the titanium spectral line situated at $500 \pm 5 \text{ nm}$. The optical filter used was a narrow band filter analyzed by spectrophotometry. The peak intensity I_{Ti} depends on the surface chemical composition of the target (metallic, nitrided or oxidized mode), it decreases when the sputtering process purposely switched from metallic to nitride and then to oxynitride mode. Therefore, the intensity ratios (I_{Ti}/I_{TiN} , and I_{Ti}/I_{TiNO} , where I_{Ti} , I_{TiN} , and I_{TiNO} are titanium line intensities at 500 nm in metallic, nitride and oxynitride sputtering modes, respectively) have been used for monitoring the N_2 and O_2 flux. The targeted values of intensity ratio corresponding to each sputtering mode were defined previously. Then, the deposition experiment has proceeded as follows. First, the nitride mode was stabilized by setting I_{Ti}/I_{TiN} to 1.85 for all depositions, and then I_{Ti}/I_{TiNO} was fixed between 2.56 and 3.22 to obtain a specific oxynitride mode. By adjusting the partial pressures (actually: the flows) of the reactive gases by using the feed-back provided by the OES signal permits the formation of predefined oxynitride compositions in the film.

Always monitoring the OES signal, the nitrogen gas flow was adjusted to a constant value of $3.0 \pm 0.2 \text{ sccm}$ for all depositions, while the oxygen flow was varied between 0.8 and 4.2 sccm. The Ar gas flow was kept constant for all depositions at 30 sccm. In this way, TiN_xO_y films with different oxygen and nitrogen contents were deposited. The total gas pressure during the sputtering process varied between 0.3 and 0.6 Pa, depending on oxygen gas flow. The depositions were conducted in static mode.

During the deposition, the substrates were electrically grounded. No heating was applied to the substrate holder. The target-to-substrate distance was 75 mm. The deposition time was adjusted to obtain films with a specific thickness. Two sets of films were prepared. The first set (films deposited on micro-roughened Ti) was used only for biological analyses. The film thickness of this set was in the range of 250 nm. In line with our previous results, this thickness is optimal for enhancing the biological activity of cells. The second set of films was used for all other analyses except biological tests. These films had thickness between 0.8 and 1.5 μm and they were deposited onto Si (100) wafer. This second set of films was required because of the difficulty to perform physico-chemical and mechanical tests on very thin TiN_xO_y layers deposited on rough titanium substrate. Film thickness was measured by profilometry (Alpha-Step, Tencor).

The chemical composition of the films was determined by Electron-Probe Microanalysis (EPMA, Camebax Microbeam, Cameca, France) using wavelength-dispersive X-ray spectroscopy (WDS). The energy of incident electrons was 5 and 15 kV in order to accurately determine both light (O) and heavier (Ti, Si) elements. Because of the superposition of Ti and N emission lines, the atomic concentration of N was obtained by subtraction after having determined all other elements. To calculate the atomic concentration of elements in the film (Ti, O, N) and in the substrate (Si), the STRATAGEM program from SAMx was used. This program employs a PAP correction model to calculate X-ray intensities taking into account the absorption of emitted X-ray, fluorescence effects and ionization depth.

The chemical bonding of three different TiN_xO_y coatings was investigated by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). XPS spectra were generated under ultra-high vacuum condition using an Axis Ultra instrument (Kratos Analytical, Japan), with a monochromatic $AlK\alpha$ X-ray source (1486.6 eV). The source power was maintained at 150 W (10 mA, 15 kV). The emitted photoelectrons were sampled from a square area of $750 \mu\text{m} \times 350 \mu\text{m}$. Energy

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

windows were recorded for each constituents of interest (titanium, oxygen and nitrogen) with an augmented resolution. The XPS measurements were conducted first on pristine surfaces without any cleaning procedure and then on cleaned surfaces. To remove surface contaminations, an Ar⁺ etching ion gun was used (60 s). Etching was stopped when the peak attributed to carbon coming from the surface pollution decreased down to 10% as compared to non-cleaned sample. As the carbon atoms are only absorbed in the first few nanometers of the surface, the XPS spectra after Ar⁺ etching correspond to 2–5 nm in depth. XPS spectra deconvolution has been carried out using the CasaXPS software (version 2.0.0.1). No smoothing has been applied to raw data. Binding energy referencing was performed with the C 1s peak (C–C bonds set to 284.8 eV). The charge effect was taken into account during the calibration procedure. Shirley background subtraction was used on all spectra. For peak fitting, typical Gauss-Lorentzian line shape (GL30) was used. To compare results for all samples, peak intensities have been normalized with the software option.

The cross-section morphology of the films on Si substrates was observed by Scanning Electron Microscopy (SEM, JEOL JSM-6400) and the surface topography by Atomic Force Microscopy (AFM, Nanosurf Nanite, Nanoscience Instruments, USA) in contact-mode. The scanned area was 1 μm × 1 μm. The structure of the films was studied by X-ray diffraction (XRD) with an INEL, XRG 3000 diffractometer at a grazing incidence angle of 4° and using a CuKα radiation.

The nanoindentation hardness (H_{it}) and the elastic modulus (E_{it}) of the coatings were measured by a depth-sensing technique using a Berkovich-type diamond indenter (CSM Instruments). The measurements were performed on thicker coatings (800–1500 nm) deposited on Si (1 0 0) wafers and the maximum load used (5 mN) was chosen to insure a penetration depth (maximum 80 nm) of less than 10% of the coating thickness. The values of H_{it} and E_{it} were determined using the method described by Oliver and Pharr [11]. The contact angle measurements of the films deposited on sterilized (ethylene oxide) Si substrates were performed using the static sessile drop method (KSV Cam 100 Contact Angle-Meter) by recording images of water drops.

A detailed account of the biological assays has been published previously [7]. Briefly, human primary osteoblasts (HOBs, 2600 cells/cm²) were grown on plates made of roughened Ti (Ti-SLA) or TiN_xO_y-coated roughened Ti (Ti-SLA-TiN_xO_y) for periods of 3 or 21 days. The plated were sterilized by ethylene oxide. Resazurine absorption was used to monitor the proliferation kinetics of HOBs. HOB morphology and adhesion was assessed by SEM. For each period, 3 independent experiments were conducted in triplicate (a total of $n=9$) up to day 3. For TiN_{0.26}O_{1.29}, the experiments were pursued until 21 days after seeding. At each timepoint (day 3, 7, 14 or 21), differences between Ti and TiN_xO_y were assessed using Student's *t* test for unpaired samples. Brackets, $p \leq 0.05$.

3. Results and discussion

3.1. Chemical composition

The chemical composition (in at. %) as determined by EPMA of thick TiN_xO_y films deposited on Si substrate is presented in the ternary diagram of Fig. 1. The binary compounds, TiN, TiO and TiO₂ (not deposited), are shown for reference. The same chemical composition versus process parameters (i.e. oxygen and nitrogen gas flows) is shown in Table 1. Table 1 also provides additional information about film composition: N/Ti, O/Ti ratios, the oxygen content of the non-metallic film, O/(O+N), the non-metal-to-metal ratio, and (O+N)/Ti. This information aids in understanding the competition between the oxidation and nitriding processes during the

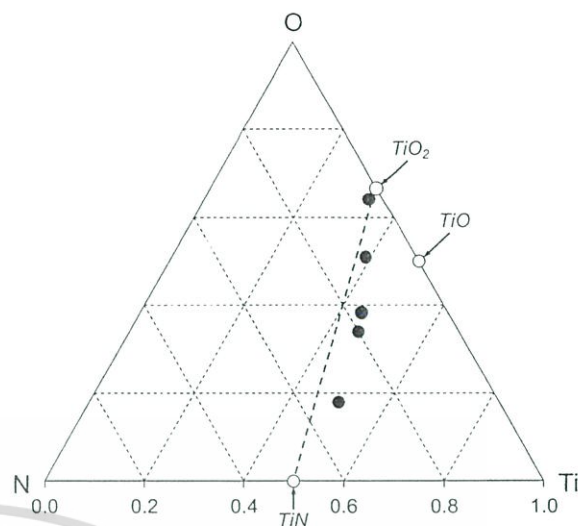


Fig. 1. Ternary diagram representing the chemical composition of the deposited TiN_xO_y films (black circles) together with the reference compounds TiN, TiO and TiO₂ (white circles).

sputtering of metallic Ti targets and the formation of complex phases such as titanium oxynitrides. The chemical composition of the films ranges between TiN and TiO₂. It is expected that the films' structure (and ensuing properties), are progressively changing from the TiN to the TiO₂-type.

The evolution of different atomic ratios in the films with reactive gas composition, O₂/(O₂ + N₂), is shown in Fig. 2. With increasing oxygen content in the plasma, the O/Ti, (O+N)/Ti and O/(O+N) atomic ratios progressively increase, while N/Ti decreases. The O/Ti and N/Ti atomic ratios indicate that the films' composition changes from N-rich of composition TiN_{0.64}O_{0.35} to O-rich of composition TiN_{0.08}O_{1.92}. Concerning the evolution of the (O+N)/Ti ratio, which evolves from 0.99 (in TiN) to 2.00 (in TiO₂) with increasing oxygen content in the plasma, shows the same trend as that of O/Ti thereby indicating that the oxidation process supersedes the nitriding process during sputtering. This is also well illustrated by the fact that the oxygen content in the plasma (e.g. at O₂/(O₂ + N₂) = 0.21) always results in much higher oxygen contents in the films, O/(O+N) = 0.36. This is because the oxygen's affinity for titanium is much higher than that of nitrogen. This behavior is typical for other previously studied metallic oxynitrides, e.g. Ta–O–N [12], Fe–O–N [13], Nb–O–N [14], Zr–O–N [15].

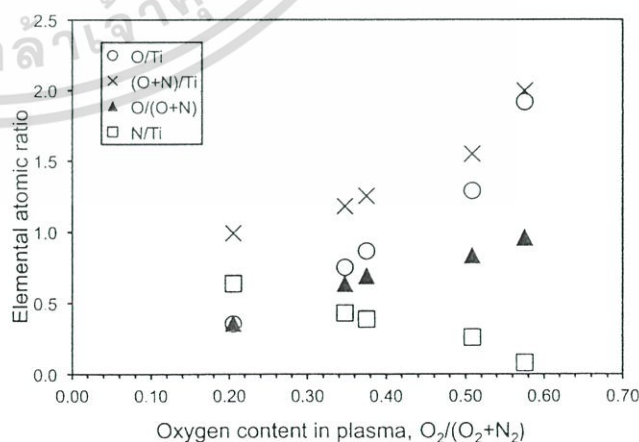


Fig. 2. Evolution of the chemical composition of the films, expressed in terms of different atomic ratios, as a function of the composition of the reactive gas mixture.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 1
Reactive gas content vs. TiN_xO_y film composition and different atomic ratios.

O ₂ (sccm)	N ₂ (sccm)	O ₂ /(O ₂ + N ₂)	Ti, at.%	N, at.%	O, at.%	N/Ti	O/Ti	O/(O + N)	(O + N)/Ti
0.8	3.1	0.21	50.0	32.0	18.0	0.64	0.35	0.36	0.99
1.6	3.0	0.35	46.0	20.0	34.0	0.43	0.75	0.64	1.18
1.8	3.0	0.38	44.0	17.0	38.0	0.39	0.87	0.69	1.25
3.0	2.9	0.51	39.0	10.0	51.0	0.26	1.29	0.83	1.55
4.2	3.1	0.58	33.0	2.7	64.0	0.08	1.92	0.96	2.00

3.2. Chemical bonding

The chemical bonding of three selected oxynitride coatings with different O/(O + N) ratios were investigated by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. The selected films are: TiN_{0.64}O_{0.35} (with oxygen content O/(O + N) = 0.36), TiN_{0.39}O_{0.87} (O/(O + N) = 0.69) and TiN_{0.08}O_{1.92} (O/(O + N) = 0.96). A good correlation between XPS data and oxygen content in the films has been found.

The XPS measurements were performed first on virgin surfaces without any cleaning procedure and then on cleaned (Ar⁺-etched) surfaces. In the case of virgin surfaces, as shown in Fig. 3.1 (spectra a,b,c), the progressive introduction of oxygen into the film modifies the Ti 2p spectra indicating changes of film chemistry. The deconvolution of the Ti 2p spectrum of the film with the lowest O/(N + O) ratio = 0.36 (film TiN_{0.64}O_{0.35}) shows six peaks referring to three pairs of spin-orbit split doublets (Fig. 3.1-a). According to the data reported in the literature [16], the peak centered at binding energy BE = 455.2 ± 0.2 eV is assigned to Ti–N binding states. The peaks at BE = 457.0 ± 0.2 eV and BE = 458.3 ± 0.2 eV indicate O–N and Ti–O binding states respectively. Increasing the O/(N + O) ratio in the film to 0.69 (film TiN_{0.39}O_{0.87}) decreases the Ti–N peak (Fig. 3.1-b) intensity until its complete disappearance when the O/(N + O) ratio reaches 0.96 (film TiN_{0.08}O_{1.92}, Fig. 3.1-c). Only O–N and Ti–O binding states are present on the Ti 2p spectra of this film, indicating that no pure Ti–N bonds are formed. In the same time, the intensity of the Ti–O peak progressively increases with increasing O/(O + N) ratio indicating that the oxidation process gradually prevails against nitriding during film growth. Similar observations have been reported by Mu-Hsuan Chan et al. [16].

After cleaning the samples' surfaces by Ar⁺ etching, the XPS Ti 2p spectra of three samples still present the same peaks (Fig. 3.1-d, e and f). However the intensity the Ti–N peak of the films with low and intermediate O content (Fig. 3.1-d and e) increased as compared to the same virgin samples. A reasonable argument holds that the top surface contains much more oxygen compared to deeper layers. As to the O–N peak, it is detected at all O/(N + O) ratios, however a slight shift to higher binding energies is noticeable (from 456.5 ± 0.2 to 457.0 ± 0.2 eV). Identical shifts of O–N peaks are observed on Ar⁺ etched samples indicating that O–N bonds are formed during film growth and not only at the surface when the film is exposed to air. This shift to higher energy levels with increasing O content indicates a progressive replacement of N by O ions in the oxynitride film.

Regarding the O1s spectra shown in Fig. 3.2, peaks located at BE = 530.1 ± 0.2 eV and BE = 531.4 ± 0.2 eV correspond to Ti–O and O–N bonds, respectively. The virgin and cleaned samples show the same trend, an increase of the Ti–O peak intensity and a decrease of the O–N contribution to the peak with increasing O/(O + N) fraction.

Fig. 3.3 shows N1s spectra of the films. The deconvolution of the N 1s spectrum resulted in the identification of three main peaks, attributed to the following chemical bonds: Ti–N (396.2 ± 0.2 eV), Ti–O–N (396.5 ± 0.1 eV) and O–N (397.0 ± 0.2 eV). In addition, a small peak at 398.8 ± 0.2 eV, corresponding to a chemically adsorbed N₂, can be seen on the spectra of all films. The films TiN_{0.64}O_{0.35} and TiN_{0.39}O_{0.87} exhibit predominantly Ti–N (396.2 ± 0.2 eV) and O–N (397.0 ± 0.2 eV) peaks with different intensity ratios, while the film TiN_{0.08}O_{1.92} shows principally one

Ti–O–N peak (396.5 ± 0.1 eV). As a result, a shift of N 1s peak to the lower energies is observed for this film. This situation is observed in both "as-deposited" and "Ar⁺-etched" samples.

As the oxygen content increases, the formation of Ti–N and O–N bonds is replaced by the formation of the Ti–O–N bonds, since two peaks, corresponding to Ti–N and O–N bonds transform into one peak at about 396.5 ± 0.1 eV (Ti–O–N). This might indicate a transition from an O-doped TiN-type film (films TiN_{0.64}O_{0.35} and TiN_{0.39}O_{0.87}) to a N-doped TiO₂-type film (film TiN_{0.08}O_{1.92}). Therefore, we attribute a shift of N 1s peak to lower binding energy with increasing O content in the films due to structural effects. These observations are in good agreement with the complementary Ti 2p and O 1s spectra.

To summarize, the chemical states of the coatings depend strongly on the O/(N + O) ratio. At O/(N + O) = 0.36, Ti–N bonds are preferentially formed along with Ti–O–N and Ti–O bonds. For O/(N + O) = 0.96, no Ti–N bonds are formed, as only Ti–O–N and Ti–O bonds are evidenced on the XPS spectra.

It is worth noting, that the top surfaces of the films contain more oxygen relative to the deeper layers obtained after 60 s of Ar⁺ cleaning. This may affect cell adhesion. Therefore, XPS analyses can help in understanding the biological activity of the oxynitride films.

3.3. Film structure and morphology

Fig. 4 shows the cross-section morphology of selected TiN_xO_y films. The N-rich TiN_{0.64}O_{0.35} film exhibits a well-developed columnar structure typical of sputtered TiN coatings. The observation of the film surface by AFM (Fig. 5, scanned area 1 μm × 1 μm) shows irregular grains of average roughness in the 7 nm range. In the films deposited at an intermediate oxygen fraction in plasma (TiN_{0.39}O_{0.87}), the columns are less pronounced and the surface topography is smoother, with average roughness values decreasing to about 5 nm. Finally, the film deposited with the highest oxygen fraction in the plasma, TiN_{0.08}O_{1.92}, shows the very smooth and featureless surface and cross-section morphologies that are typical of amorphous (glassy-like) materials (Ra = 3.3 nm). This behavior has been described for most sputtered transition metal oxynitride films [12–15]. Note the slightly inclined columnar growth observed for the film TiN_{0.39}O_{0.87}, which is a consequence of an unintentional misalignment between the target and the substrate holder.

The crystal structure of the films has been investigated by XRD. The XRD spectra of the three selected films are shown in Fig. 6. The diffraction lines of TiN (fcc) are shown for comparison.

The X-ray diffractogramme of the film deposited with low oxygen content in the plasma (Fig. 6a), shows 4 peaks which can be all attributed to the fcc TiN phase. The full-width-at-half-maximum of the strongest (1 1 1) peak indicates that the grain size of the film is in the range of a few nanometers. The lattice parameter, calculated from (1 1 1) and (2 0 0) peak position 2θ, is a = 0.4225 nm. This value is slightly lower (0.4%) than the lattice parameter of a reference TiN polycrystalline material, calculated using the same peaks (a = 0.42417 nm, JCPDS card number 38–1420). This can be explained by the presence of a small amount of oxygen ions incorporated in the film during the deposition. Oxygen ions being smaller than nitrogen ions can substitute nitrogen ions in the TiN lattice, resulting in the decrease of lattice parameter. Another

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

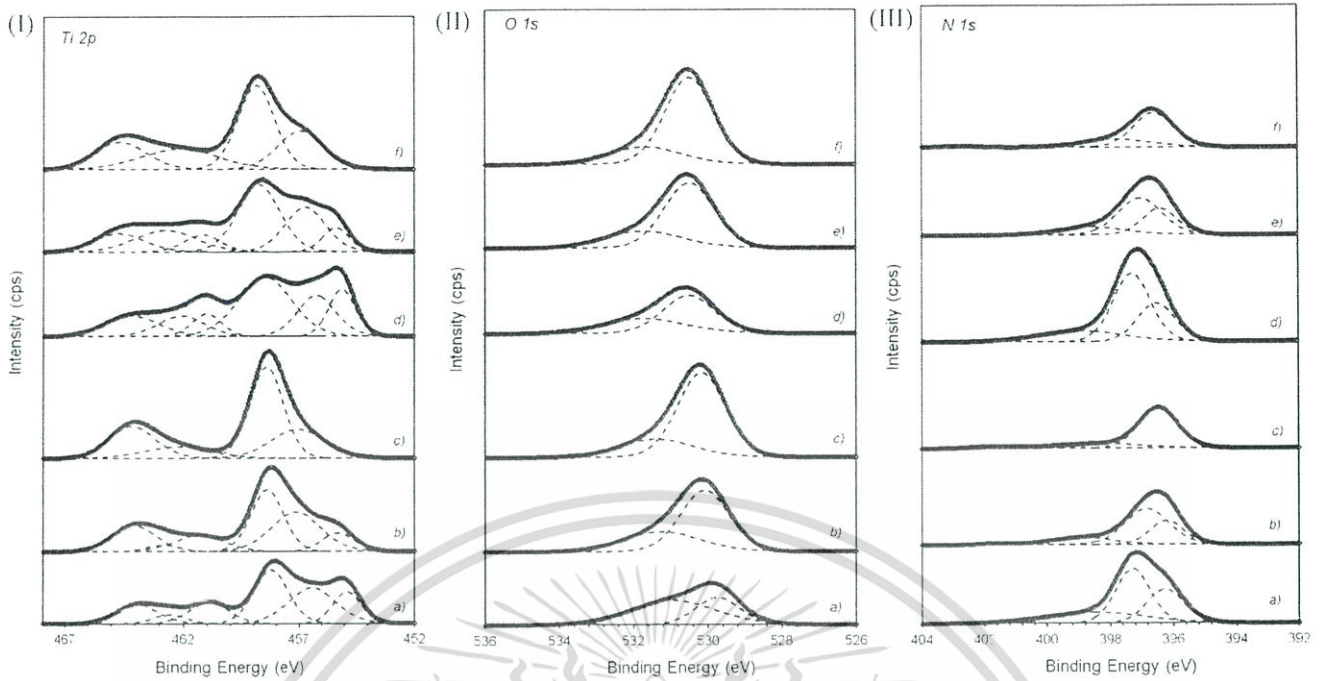


Fig. 3. 1. Ti-2p XPS spectra obtained on virgin film surfaces (a–c) and after Ar⁺ cleaning (d–f): TiN_{0.64}O_{0.35} (a and d); TiN_{0.39}O_{0.87} (b and e) and TiN_{0.08}O_{1.92} (c and f). 2. O-1s XPS spectra obtained on virgin film surfaces (a–c) and after Ar⁺ cleaning (d–f): TiN_{0.64}O_{0.35} (a and d); TiN_{0.39}O_{0.87} (b and e) and TiN_{0.08}O_{1.92} (c and f). 3. N-1s XPS spectra obtained on virgin film surface (a–c) and after Ar⁺ cleaning (d–f): TiN_{0.64}O_{0.35} (a and d); TiN_{0.39}O_{0.87} (b and e) and TiN_{0.08}O_{1.92} (c and f).

reason may be a lattice compression due to the internal stresses present in the film.

For the film deposited at intermediate oxygen flow (Fig. 6b) the TiN-type fcc structure remains, however the peaks' position shifts to the higher angles due to a further decrease of the lattice parameter. The lattice parameter calculated using (111) and (200) peaks is $a = 0.4177$ nm, which is 1.5% lower than a lattice parameter value of a reference TiN. Again, this can be explained by the replacement of nitrogen ions by the smaller oxygen ions. Also, the peak becomes smaller and broader indicating the decrease of the grain size for this

film. Finally, the XRD spectrum of the film deposited at the highest oxygen flow (Fig. 6c) shows no peaks, which correlates with the SEM results exhibiting the amorphous, glassy-like morphology of this film.

To understand the biological activity of the film, it is of importance to evaluate the films' structure, morphology and surface topography, as these are key factors which may influence cell adhesion. Therefore, it is interesting to see whether there is a relationship between film morphology and biological response. This issue will be discussed in Section 3.6.

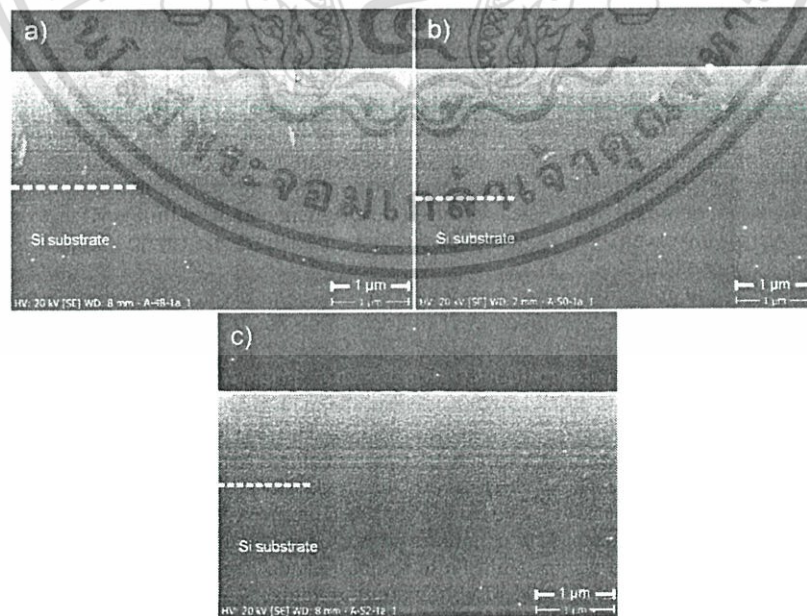


Fig. 4. Cross-section SEM micrographs of three films: (a) TiN_{0.64}O_{0.35}; (b) TiN_{0.39}O_{0.87}, and (c) TiN_{0.08}O_{1.92}.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

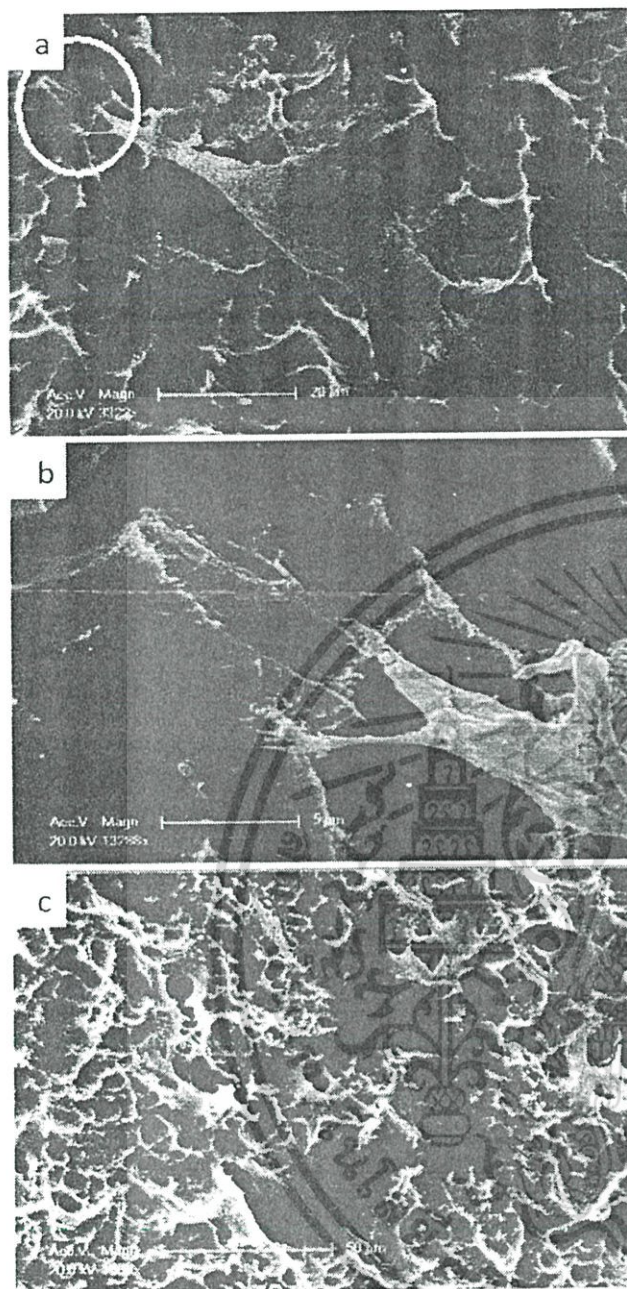


Fig. 10. Typical SEM micrographs of the human osteoblasts on $\text{TiN}_{0.26}\text{O}_{1.29}$ coated plates at day 3 (a and b) and day 14 (c).

3.5. Water drop contact angle measurement

The water drop contact angle test was performed on sterilized TiN_xO_y films deposited on Si substrates. Results are shown in Fig. 8. This test provides a good estimate of surface tension. All coatings exhibit poor hydrophilicity, which, however, is sufficient to promote cell adhesion on the coating surface. The contact angle decreases from 80° to 72° with the increase of the oxygen ratio in the film. Without attempting a deep analysis of these results, it is worth noting that micro-roughened titanium reference samples (generally showing good bioactivity) exhibit lower contact angles (typically 65°).

3.6. Bioactivity

All deposited films were tested as to their cellular response. Human osteoblasts were seeded on plates coated by oxynitride films of various compositions. Cell viability was assessed 3 days later using resazurin assays. The Ti-SLA surface was set as reference standard. None of the specimens tested presented signs of cytotoxicity as the values from the viability tests were equal to those on Ti-SLA and polystyrene (PS). Cells that grew on the bottom of the polystyrene wells (i.e. in areas that were not covered by the metal plates) established contact with the metallic samples without any inhibition or morphological signs of apoptosis or necrosis. One $\text{TiN}_{0.26}\text{O}_{1.29}$ film was tested for 21 days with weekly assessments of cell viability and proliferation. HOB proliferation on $\text{TiN}_{0.26}\text{O}_{1.29}$ was equal to that on Ti-SLA at day 3. At day 7 and 14, a 1.3- and 1.2-fold increase was measured as compared to Ti-SLA (Fig. 9). This difference was statistically significant but was no longer observable at day 21. Control cultures on polystyrene wells showed a similar profile for cell growth that confirmed the lack of toxicity of the surfaces tested as well as the success of the experiment, thus confirming a smooth experiment (Fig. 9). SEM analyses at day 3 on $\text{TiN}_{0.26}\text{O}_{1.29}$ showed individual cells that adhered tightly to the surface and grew extensions (Fig. 10a and b). At day 14, cells grew to a confluent layer that covered the entire surface. No morphological differences were noted as compared to cells seeded on Ti-SLA.

Only one film composition was tested for 21 days. Still, in line with data previously generated [7–9], it is reasonable to presume that all deposited TiN_xO_y coatings induce an augmentation of cell proliferation. Further tests are needed, though, to better differentiate the bioactivity of the coatings depending on their chemical and physical makeup. These tests are currently in progress. At this time, it can be concluded that TiN_xO_y coatings are highly biocompatible over a broad range of compositions.

4. Conclusions

Titanium oxynitride coatings with chemical compositions ranging from TiN to TiO_2 were deposited by magnetron sputtering using a metallic Ti target and a mixture of $\text{O}_2 + \text{N}_2$ as reactive gases. By varying the composition of the reactive gas mixture in plasma, the coatings with a controllable oxygen content ($\text{O}/(\text{O} + \text{N})$) and specific physical, chemical, mechanical and structural properties can be produced.

All TiN_xO_y coatings show a significantly higher level of bioactivity as compared to bare Ti substrates (1.2–1.4 fold increase in cell proliferation). However, despite variations in surface chemistry, topography and surface tension observed on films as a function of chemical composition, no significant differences in the films' biological activity were observed after 3 days of testing. Another approach is needed to establish the relationship between the films' composition and the observed augmentation in bioactivity. By understanding the mechanisms by which titanium oxynitrides alter the cells' metabolism, an optimal balance between mechanical resistance and biological properties may be determined. Both are required in coated dental implants.

Acknowledgments

The authors wish to thank Dr. Patrick Jeanneret for his help in sample preparation, Stephan Ramseyer for SEM-WDS analyses, Sébastien Brun for XPS measurements and Pierre-Alain Montandon for nanoindentation tests. This study was supported by grant CR3212.137739 from the Swiss National Science Foundation (SNSF).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

References

- [1] H.M. Grandin, S. Berner, M. Dard, A review of titanium zirconium (TiZr) alloys for use in endosseous dental implants, *Materials* 5 (2012) 1348–1360.
- [2] S. Piscanec, L. Colombi Ciacchi, L. Vesselli, G. Comelli, O. Sbaizero, S. Meriani, A. De Vita, Bioactivity of TiN-coated titanium implants, *Acta Mater.* 52 (2004) 1237–1245.
- [3] S. Winderker, J. Mayer, G. De Pasquale, W. Maier, O. Dirsch, P. De Groot, Y.-P. Wu, G. Noll, B. Leskosek, B. Meier, O.M. Hess, Stent coating with titanium-nitride-oxide for reduction of neointimal hyperplasia, *Circulation* 104 (2001) 928–933.
- [4] S. Windecker, R. Simon, M. Lins, V. Klauss, F. Eberli, M. Roffi, G. Pedrazzini, T. Moccetti, P. Wenaweser, M. Togmi, D. Tuller, R. Zbinden, C. Seiler, C. Nehls, A. Kastrati, B. Meier, O.M. Hess, Randomized comparison of a titanium-nitride-oxide-coated stent with a stainless steel stent for coronary revascularization, *Circulation* 111 (2005) 2617–2622.
- [5] P.P. Karjalainen, A. Ylitalo, J.K.E. Anuksinen, Titanium and nitride oxide-coated stents and paclitaxel-eluting stents for coronary revascularization in an unselected population, *J. Invasive Cardiol.* 18 (2006) 462–468.
- [6] P.P. Karjalainen, A.-P. Annala, A. Ylitalo, I. Vahlberg, J.K.E. Anuksinen, Long-term clinical outcome with titanium-nitride-oxide-coated stents and paclitaxel-eluting stents for coronary revascularization in an unselected population, *Intern. J. Cardiol.* 144 (2010) 42–46.
- [7] S. Durual, F. Pernet, P. Rieder, M. Mekki, M. Cattani, A. Wiskott, Titanium nitride oxide coating on rough titanium stimulates the proliferation of human primary osteoblasts, *Chin. Oral Implan. Res.* 22 (2011) 552–559.
- [8] P. Rieder, S.S. Scherrer, A. Fihieri, A. Wiskott, S. Durual, TiNOx coatings increase human primary osteoblasts proliferation independently of the substrate: a short report, *Biomed. Mat. Eng.* 22 (2012) 277–281.
- [9] S. Durual, P. Rieder, G. Garavaglia, A. Fihieri, M. Cattani-Lorente, S.S. Scherrer, A. Wiskott, TiNO_x coatings on roughened titanium and CoCr alloy accelerate early osseointegration of dental implants in minipigs, *Bone* 52 (2013) 230–237.
- [10] S. Berg, H.-O. Blom, T. Larsson, C. Nender, Modeling of reactive sputtering of compound materials, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (1987) 202–210.
- [11] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583.
- [12] O. Banakh, P.-A. Steinmann, L. Dumitrescu-Buforn, Optical and mechanical properties of tantalum oxynitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 513 (2006) 136–141.
- [13] C. Rousselot, N. Martin, Influence of two reactive gases on the instabilities of the reactive sputtering process, *Surf. Coat. Technol.* 142–144 (2001) 206–210.
- [14] M. Fenker, H. Kappl, O. Banakh, N. Martin, J.F. Pietenon, Investigation of Niobium oxynitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 4152–4157.
- [15] F. Vaz, P. Carvalho, L. Cunha, L. Rebouta, C. Moura, L. Alves, A.R. Ramos, A. Cavaleiro, Ph. Coudeau, J.P. Riviere, Property change in ZnO_x thin films: effect of the oxygen fraction and bias voltage, *Thin Solid Films* 469–470 (2004) 11–17.
- [16] Mu-Hsuan Chan, Fu-Hsing Lu, Characterization of N-doped TiO₂ films prepared by reactive sputtering using air/Ar mixtures, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1369–1372.
- [17] I. Patsalas, C. Charitidis, S. Logothetidis, The effect of substrate temperature and biasing on the mechanical properties and structure of sputtered titanium nitride thin films, *Surf. Coat. Technol.* 125 (2000) 335–340.
- [18] S.S. Pradhan, S. Sahoo, S.K. Pradhan, Influence of annealing temperature on the structural, mechanical and wetting property of TiO₂ films deposited by RF magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 518 (2010) 6904–6908.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้