

ผลของอัตราไหลแก๊สออกซิเจนต่อโครงสร้างของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมออกซิไนไตรด์ ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

Effect of O₂ Flow Rate on Structure of Zirconium Oxynitride Thin Films by Reactive DC Magnetron Sputtering Method

จินดาวรรณ จันทมาส¹ และ สิริพัชร แสงสว่าง^{2*}

¹สาขาวิทยาศาสตร์ศึกษา แขนงฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนครศรีอยุธยา

อำเภอพระนครศรีอยุธยา จังหวัดพระนครศรีอยุธยา 13000

²สาขาวิชาคณิตศาสตร์ประยุกต์ ภาควิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนครศรีอยุธยา
13000,

Jindawan Jantamas¹ and Sireepatch Sangsawang^{2*}

¹Department of Science Education, Field of Physics, Faculty of Science and Technology, Phranakhon Si Ayutthaya Rajabhat University, Phranakhon Si Ayutthaya, Phranakhon Si Ayutthaya 13000, Thailand

²Department of Applied Mathematics, Faculty of Science and technology, Phra Nakorn Si Ayutthaya Rajabhat University, Ayutthaya 13000 Thailand

Corresponding author. E-mail : siree.light@gmail.com, Jindawanaru@gmail.com, Tel: 085-9195775,

Received: 18-11-2024 *Revised:* 20-11-2024 *Accepted:* 27-12-2024

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้เตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมออกซิไนไตรด์ เพื่อศึกษาผลของอัตราการไหลของออกซิเจนของต่อโครงสร้างฟิล์มบางเซอร์โคเนียมออกซิไนไตรด์ การศึกษาโครงสร้างผลึกและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มด้วยเทคนิค AFM, FE-SEM และ Raman Spectroscopy จากผลการศึกษาพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สออกซิเจนฟิล์มบางเซอร์โคเนียมออกซิไนไตรด์เปลี่ยนจากสีเหลืองทองทึบแสงเป็นสีเหลืองและใส ที่อัตราไหลแก๊สออกซิเจนในช่วง 0.4 sccm และ 0.8 sccm ได้ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมออกซิไนไตรด์ (Zr₂ON₂) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบบอดี-เซนเตอร์ คิวบิก (bcc) ที่ระนาบ (211), (222), (400), (332), (440) และ (622) ตามลำดับ โดยมีระนาบ (222) เป็นระนาบหลัก โดยที่อัตราไหลแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 0.4 sccm มีความเป็นผลึกสูงที่สุด และอัตราไหลแก๊สออกซิเจนมีผลต่อความหนาของฟิล์มบาง คือเมื่ออัตราไหลแก๊สออกซิเจนเพิ่มขึ้นจาก 0.4 เป็น 0.8 sccm พบว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้มีขนาดผลึกลดลงจาก 32.26 nm เป็น 23.18 nm และความหนาลดลงจาก 965 nm เป็น 859 nm

คำสำคัญ : ฟิล์มบาง เซอร์โคเนียมออกซิไนไตรด์ อัตราไหลแก๊สออกซิเจน โครงสร้าง ดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

ABSTRACT

This research prepared of zirconium oxynitride (Zr₂ON₂) thin films by reactive DC magnetron sputtering of a zirconium target in an argon-oxygen-nitrogen mixture in order to study the effect of oxygen flow rate on structure of Zr₂ON₂ thin films. The structure and morphology of films were study by XRD AFM and FE-SEM, and Raman Spectroscopy. The results show that

the color of the Zr_2ON_2 thin film changed from yellow gold to light yellow, and finally transparent with increasing oxygen flow rate. At the oxygen flow rate of 0.4 sccm and 0.8 sccm, the Zr_2ON_2 thin films showed the crystal structure of the body-centered cubic (bcc) with (211), (222), (400), (332), (440) and (622) planes, which the (222) plane was preferred orientation. The film deposited with 0.4 sccm to the oxygen had the highest degree of crystals. When the oxygen gas flow rate increased from 0.4 to 0.8 sccm, the crystal size of the coated thin film decreased from 32.26 nm to 23.18 nm and the thickness decreased from 965 nm to 859 nm.

Keywords: thin films, zirconium oxynitride, O_2 flow rate, structure, DC magnetron sputtering

1. บทนำ

เซอร์โคเนียมออกไซด์ไนไตรด์ (Zr_2ON_2) มีความสนใจเป็นอย่างมาก ทั้งการประยุกต์ทางอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ไดโอดเปล่งแสง การประยุกต์ทางสี ทนต่อรอยขีดข่วน และการกัดกร่อน [1] และการประยุกต์ใช้กับเครื่องประดับตกแต่ง [2] เช่น เฟรมแว่นตา, กรอบภายนอก (Casings) นาฬิกาข้อมือ และสายรัดข้อมือ เป็นต้น เมื่อแก๊สออกซิเจนที่มีเปอร์เซ็นต์น้อยเข้าไปแทรกตัวในไนไตรด์ของโลหะทรานซิชัน (Transition Metal Nitride) ทำให้เกิดการก่อตัวของพันธะไอออนิกของโลหะออกซิเจน (Ionic Metal-Oxygen Bonds) ในเมทริกซ์ของพันธะโควาเลนต์ของโลหะไนโตรเจน (Covalent Metal - Nitrogen Bond) อันเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่าของออกซิเจนเมื่อเทียบกับไนโตรเจน ทำให้เกิดโครงสร้างใหม่ของฟิล์มเป็นออกไซด์ไนไตรด์ของโลหะทรานซิชัน ซึ่งทำให้สมบัติของฟิล์มต่างไปจากฟิล์มของออกไซด์ และไนไตรด์ของโลหะทรานซิชัน นอกจากนี้ โครงสร้าง สมบัติทางแสง สมบัติเชิงกล สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ และสีของฟิล์มเซอร์โคเนียมออกไซด์ไนไตรด์สามารถควบคุมได้ด้วยอัตราส่วนของแก๊สออกซิเจน และแก๊สไนโตรเจน

การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมออกไซด์ไนไตรด์สามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น วิธีระเหยสาร (Evaporation) อาร์เอฟ สเปตเตอริง (RF sputtering) ดีซี สเปตเตอริง (DC sputtering) [3,4,5,6] พัลส์เลเซอร์ (Pulsed laser deposition) [7] วิธี การเคลือบด้วยกระบวนการทางเคมี (Chemical Vapor Deposition;

CVD) [8] เซ็นโซลเจล (Sol gel) [9] เป็นต้น อย่างไรก็ตาม การเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิคสเปตเตอริง มีข้อได้เปรียบที่สามารถควบคุมอัตราเคลือบและสมบัติของฟิล์มได้ง่าย ฟิล์มที่ได้มีคุณภาพ การยึดเกาะดี และสามารถประยุกต์ไปสู่การเคลือบชิ้นงานขนาดใหญ่ในระดับอุตสาหกรรมได้ง่าย

โดยทั่วไปโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มที่เคลือบได้ขึ้นกับเทคนิคกระบวนการเคลือบและเงื่อนไขการเคลือบ สำหรับฟิล์มบางเซอร์โคเนียมออกไซด์ไนไตรด์ มีนักวิจัยหลายกลุ่มศึกษาเงื่อนไขการเคลือบที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติของฟิล์ม เช่น [6] Rawal et al., (2010) ศึกษาการเตรียมฟิล์มเซอร์โคเนียมออกไซด์ไนไตรด์ด้วยวิธีอาร์เอฟเรแอคทีฟสเปตเตอริง โดยแปรค่าความดันย่อยในแก๊สผสมของ $N_2 + Ar$ และ $N_2 + He$ จากการศึกษาพบว่าเมื่อเคลือบในแก๊สฮีเลียมที่ความดันย่อยแก๊สออกซิเจนมากกว่า 4.0% โครงสร้างของฟิล์มเปลี่ยนจาก Zr_2ON_2 เป็น $m-ZrO_2$ ที่มีความเป็นผลึก ส่วน [10] Huang, Tsai, and Yu (2008) ศึกษาผลของปริมาณแก๊สออกซิเจนต่อสีของฟิล์มบาง ZrN_xO_y จากการศึกษาพบว่าเมื่อปริมาณแก๊สออกซิเจนเพิ่มขึ้นสีของฟิล์มบาง ZrN_xO_y เปลี่ยนแปลงจากสีเหลืองทองเป็นสีฟ้า

จากรายละเอียดต่าง ๆ ข้างต้นผู้วิจัยมีความสนใจศึกษาเทคนิคกระบวนการเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมออกไซด์ไนไตรด์ โดยงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สออกซิเจนต่อโครงสร้างของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมออกไซด์ไนไตรด์ เพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานในการทำวิจัยต่อไป

งานวิจัยนี้จะศึกษาเทคนิคขั้นตอนกระบวนการเตรียมฟิล์มบางเซอโรโคเนียมออกไซด์ในไตรต์ด้วยวิธีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง เนื่องจากสามารถควบคุมอัตราเคลือบและสมบัติของฟิล์มได้ง่าย การยึดเกาะดี โดยมีวัตถุประสงค์ของการวิจัย เพื่อศึกษาผลของอัตราไหลแก๊สออกซิเจนต่อโครงสร้างของฟิล์มบางเซอโรโคเนียมออกไซด์ในไตรต์ ในส่วนการวิเคราะห์เพื่อหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มนั้นจะใช้เทคนิค XRD เพื่อศึกษาเฟสและโครงสร้างผลึก เทคนิค AFM เพื่อศึกษาลักษณะพื้นผิว เทคนิค FE-SEM หาความหนาของฟิล์ม และ Raman Spectroscopy เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางเซอโรโคเนียมออกไซด์ในไตรต์

2. วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

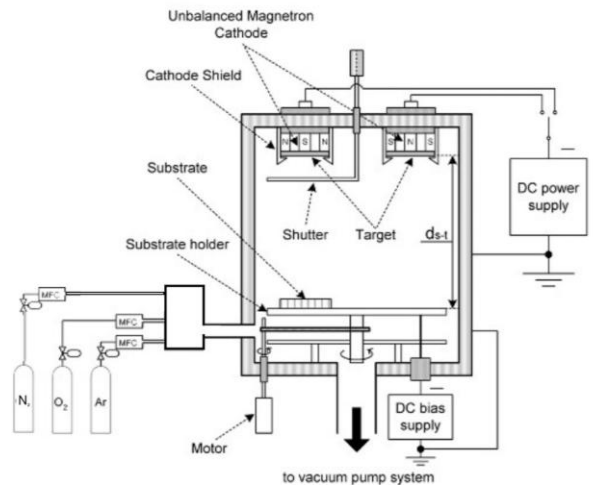
อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัยนี้แบ่งเป็น 2 ส่วนคือ (1) การเตรียมฟิล์มบางเซอโรโคเนียมออกไซด์ในไตรต์ และ (2) การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางเซอโรโคเนียมออกไซด์ในไตรต์ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

การเตรียมฟิล์มเซอโรโคเนียมออกไซด์ในไตรต์

1) เครื่องเคลือบสุญญากาศระบบรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง ที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ เครื่องเคลือบที่ใช้ในการวิจัยสร้างขึ้นโดยห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศและฟิล์มบาง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา [3]

2) วัสดุที่ใช้ในการทดลอง

เป้าสารเคลือบเป็นเป้าเซอโรโคเนียม มีความบริสุทธิ์ 99.97 % วัสดุรองรับมี 2 ชนิดคือ กระดาษลวด ใช้เพื่อดูลักษณะสีของฟิล์ม แผ่นซิลิกอนใช้ในการศึกษาโครงสร้างผลึก ขนาดผลึก และลักษณะเฉพาะของฟิล์มเซอโรโคเนียมออกไซด์ในไตรต์ และแก๊ส ประกอบด้วยแก๊ส 3 ชนิดคือ แก๊สอาร์กอน (Ar) ความบริสุทธิ์ 99.999% เป็นแก๊สสปัตเตอร์ แก๊สไนโตรเจน (N₂) ความบริสุทธิ์ 99.995% เป็นแก๊สไอปฏิกิริยา แก๊สออกซิเจน (O₂) ความบริสุทธิ์ 99.995% เป็นแก๊สไอปฏิกิริยา



ภาพที่ 1 ลักษณะของเครื่องเคลือบสุญญากาศด้วยวิธีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

การหาลักษณะเฉพาะทางกายภาพของฟิล์มบางเซอโรโคเนียมออกไซด์

ศึกษาโครงสร้างผลึก งานวิจัยนี้ใช้เครื่อง X-Ray Diffractometer รุ่น Rint 2000 (Rigaku Corporation) ของศูนย์เครื่องมือมาตรฐานวิทยาศาสตร์และอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ขนาดผลึกของฟิล์มบางเซอโรโคเนียมออกไซด์ในไตรต์สามารถหาได้จากโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบได้จากเครื่อง X-Ray Diffractometer และคำนวณจากความกว้างครึ่งหนึ่งของพีคที่มีค่าความเข้มสูงสุด (Full width at half maximum; FWHM) ด้วย Seherer Equation [11] ลักษณะพื้นผิว ใช้เครื่อง Atomic Force Microscope (AFM) ของศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ หาความหนา และภาคตัดขวางของฟิล์ม ใช้เครื่อง Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) ของศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ และศึกษาองค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์ม ใช้เครื่อง Raman spectroscopy ของศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ

3. ผลการทดลองและอภิปรายผล

การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมออกไซด์ในไตรด์ ที่อัตราไหลแก๊สออกซิเจนต่าง ๆ ขึ้นตอนนี้เป็น การเคลือบฟิล์มบางเซอร์โคเนียมออกไซด์ในไตรด์บน กระดาษสไลด์และแผ่นซิลิกอนโดยแปรค่าอัตราไหล แก๊สออกซิเจนในกระบวนการเคลือบ เพื่อหาอัตรา ไหลแก๊สออกซิเจนที่เหมาะสมสำหรับเคลือบฟิล์ม บางเซอร์โคเนียมออกไซด์ในไตรด์

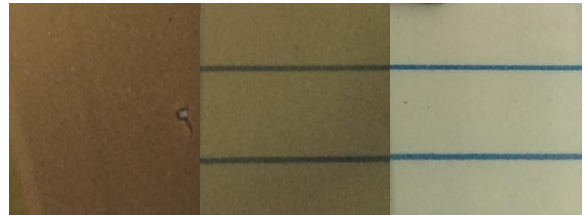
การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะทางกายภาพ ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมออกไซด์ในไตรด์นี้เป็นการนำ ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่เคลือบได้มา ศึกษาโครงสร้างผลึก ความหนาและลักษณะพื้นผิว

ตารางที่ 1 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบาง Zr_2O_3 โดยการแปรค่าอัตราไหลแก๊สออกซิเจน

เงื่อนไข	รายละเอียด
ระยะระหว่างเป้าสารเคลือบถึงวัสดุ รองรับ	10 cm
ความดันพื้น (mbar)	5.0×10^{-5}
ความดันรวม (mbar)	5.0×10^{-3}
อัตราไหลแก๊สอาร์กอน (sccm)	20
อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน (sccm)	2.0
อัตราไหลแก๊สออกซิเจน (sccm)	0.0, 0.4, 0.8
เวลาเคลือบ	60 min
กระแสไฟฟ้า	500 mA

การเตรียมฟิล์มบาง ZrN ให้มีสีทอง นั้นพบว่า ต้องให้อัตราไหลอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2.0 sccm ฟิล์มมีสีทองเข้ม ฟิล์ม มีโครงสร้างผลึกแบบเพ ซเซนเตอร์คิวบิก (fcc) ที่ระนาบ (111), (200), (220), (311) และ (222) ตามลำดับ โดยมีระนาบ (111) เป็นระนาบ หลัก และมีความเป็นผลึกสูง ดังแสดงในภาพที่ 3.1 และ 3.2 จากนั้นการเตรียมฟิล์มบาง Zr_2O_3 จากเงื่อนไขที่มี สีทองมาเคลือบโดยปรับอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ

2.0 sccm และแปรค่าแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 0.0 sccm, 0.4 ccm และ 0.8 sccm จากภาพที่ 2 พบว่าเมื่อเพิ่ม อัตราไหลแก๊สออกซิเจน ฟิล์มที่ได้สีเข้มมากขึ้นอย่าง เห็นได้ชัด เนื่องจากแก๊สออกซิเจนเป็นแก๊สมีความโปร่งใส เมื่อรวมกับเซอร์โคเนียม จึงทำให้ฟิล์มสีเข้มขึ้น



(a) (b) (c)

ภาพที่ 2 แสดงฟิล์มบางเซอร์โคเนียมออกไซด์ในไตรด์ที่ อัตราไหลแก๊สออกซิเจนต่าง ๆ

(a) 0.0 sccm, (b) 0.4 sccm และ (c) 0.8 sccm

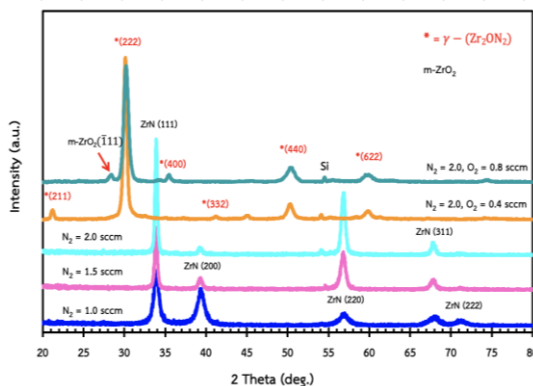
1. โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง Zr_2O_3

นำฟิล์มบางที่เคลือบไปศึกษาลักษณะเฉพาะของ ฟิล์มบาง ด้วยเทคนิค XRD เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกว่า เป็นฟิล์มบาง ZrN และฟิล์มบาง Zr_2O_3 หรือไม่ จาก การแปรค่าอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 1.0 sccm, 1.5 sccm และ 2.0 sccm พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีรูปแบบ การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 33.84° , 39.27° , 56.74° , 67.73° และ 71.18° ซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสี เอกซ์ของสารประกอบเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ตามมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 78-4120 [12,13] มีโครงสร้างผลึกแบบเพ ซเซนเตอร์คิวบิก (fcc) ที่ระนาบ (111), (200), (220), (311) และ (222) ตามลำดับ โดยมีระนาบ (111) เป็นระนาบ หลัก เมื่ออัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเพิ่มที่ระนาบ (111) และ (220) มีความเป็นผลึกสูงขึ้น แต่ระนาบ (200) มีความเป็น ผลึกลดลงอย่างชัดเจน ขณะที่ระนาบ (311) มีการ เปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย

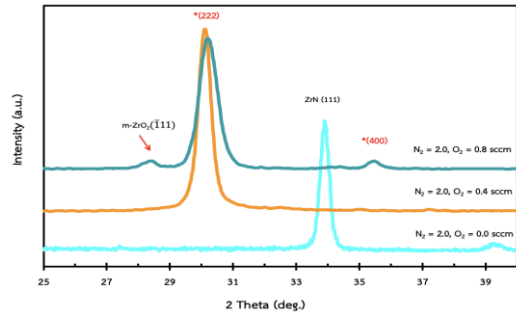
และเมื่อปรับอัตราไหลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 2.0 sccm และแปรค่าอัตราไหลแก๊สออกซิเจนต่าง ๆ พบว่าที่อัตราไหลแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 0.4 sccm

และ 0.8 sccm ฟิล์มที่เคลือบได้มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 21.45° , 30.52° , 35.38° , 41.75° , 50.90° และ 60.52° ซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบเซอร์โคเนียมออกไซด์ไนไตรด์ (Zr_2ON_2) ตามมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 89-8344 มีโครงสร้างผลึกแบบบอดีเซนเตอร์คิวบิก (bcc) ที่ระนาบ (211), (222), (400), (332), (440) และ (622) ตามลำดับ โดยมีระนาบ (222) เป็นระนาบหลัก [13,14]

จากการคำนวณจากหาขนาดผลึกด้วย Seherer Equation [11] ที่ระนาบ (222) ที่มีพีคสูงสุดพบว่าที่อัตราไหลแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 0.4 sccm มีขนาดผลึกสูงสุดด้วย และเมื่ออัตราไหลแก๊สออกซิเจนเพิ่มสูงขึ้นมีผลทำให้ความเป็นผลึกของฟิล์มบาง Zr_2ON_2 ลดลง แสดงให้เห็นว่าที่อัตราไหลแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 0.4 sccm เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับเคลือบฟิล์มบาง Zr_2ON_2 สอดคล้องกับงานวิจัยของ [4] Rizzo et al., (2012)



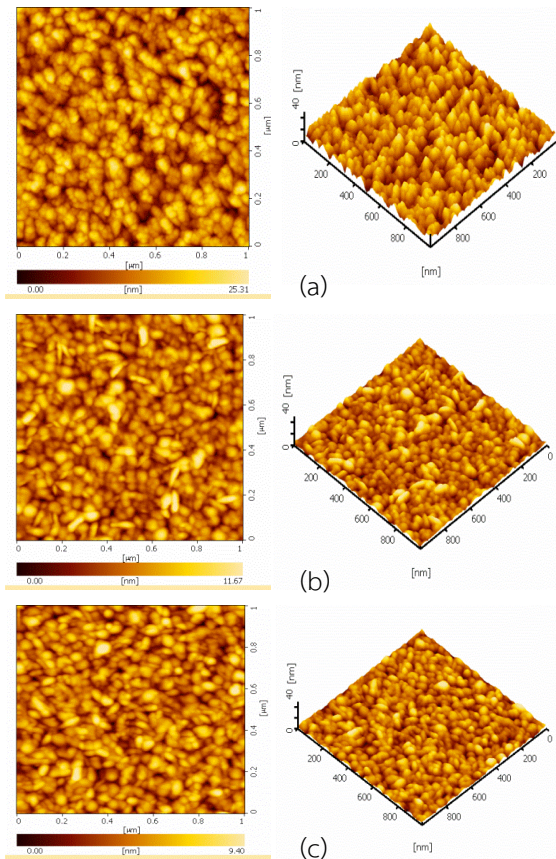
ภาพที่ 3.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง ZrN และฟิล์มบาง Zr_2ON_2



ภาพที่ 3.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง ZrN และฟิล์มบาง Zr_2ON_2

2) ลักษณะพื้นผิวและความหนาของฟิล์มบาง Zr_2ON_2

ภาพที่ 4 แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง Zr_2ON_2 ที่ได้จากการศึกษาด้วยเทคนิค AFM แบบ 2 มิติ และ 3 มิติ พบว่าที่อัตราไหลแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 0.0 sccm ฟิล์มบางที่เคลือบได้มีเกรนมีลักษณะแหลม พื้นผิวไม่เรียบ เนื่องจากไนโตรเจนมีขนาดอะตอมที่ใหญ่ ทำให้ Zr จับกับ N ที่มีขนาดใหญ่จึงทำให้ฟิล์มมีผิวหยาบ และเมื่อเพิ่มที่อัตราไหลแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 0.4 sccm ฟิล์มบางที่เคลือบได้มีเกรนมีลักษณะกลมมนและมีลักษณะคล้าย ๆ เมล็ดข้าวเปลือกกระจายบนผิวฟิล์มเป็นบางส่วน ส่วนที่อัตราไหลแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 0.8 sccm ฟิล์มบางที่เคลือบได้มีเกรนมีลักษณะกลมมนและสม่ำเสมอมากกว่าที่อัตราไหลแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 0.4 sccm เนื่องจากอะตอมของออกซิเจนมีขนาดอะตอมเล็กกว่า จึงทำให้ Zr จับกับ O ได้เร็วขึ้นและตกลงไปฝังในวัสดุรองรับได้มากขึ้นจึงทำให้ผิวฟิล์มเรียบขึ้น



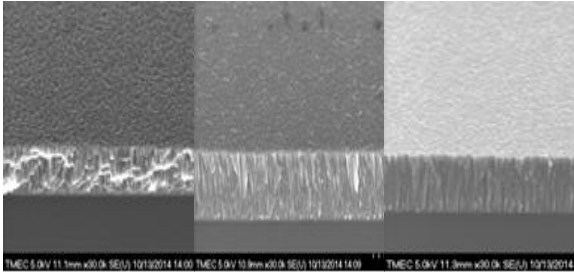
ภาพที่ 4 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง Zr_2ON_2 ที่อัตราไหลแก๊สออกซิเจนต่าง ๆ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM

(a) 0.0 sccm, (b) 0.4 sccm และ (c) 0.8 sccm

ตารางที่ 2 ขนาดผลึกและความหนาของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมออกซิไดรด์ที่อัตราไหลแก๊สออกซิเจนต่าง ๆ

อัตราไหลแก๊สออกซิเจน	ขนาดผลึก (nm)	ความหนา (nm)	ความหยาบผิว Ra (nm)
0.0 sccm	-	774	3.053
0.4 sccm	32.26	965	1.451
0.8 sccm	23.18	859	1.178

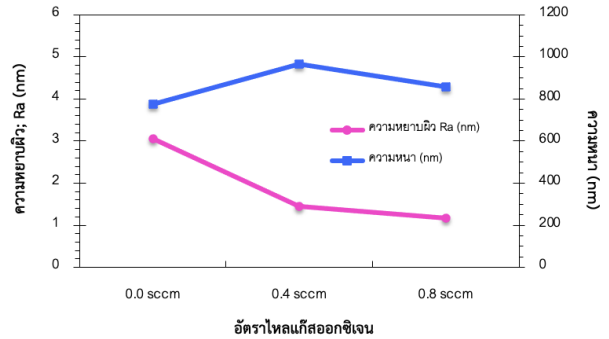
ภาพที่ 5 แสดงความหนาและภาคตัดขวางของฟิล์ม Zr_2ON_2 ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มอัตราไหลแก๊สออกซิเจน โครงสร้างของชั้นฟิล์มมีการจัดเรียงตัวเป็นแบบคอลัมน์าร์ [5] ที่อัตราไหลแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 0.0 sccm ฟิล์มบางที่เคลือบได้มีความหนาเท่ากับ 774 nm และเมื่ออัตราไหลแก๊สออกซิเจนเพิ่มขึ้นจาก 0.4 sccm เป็น 0.8 sccm พบว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้มีขนาดผลึกและความหนาลดลงจาก ดังภาพที่ 6 เนื่องจากออกซิเจนมีรัศมีอะตอมน้อยกว่าไนโตรเจน เมื่ออัตราไหลแก๊สออกซิเจนเพิ่มมากขึ้น ฟิล์มที่เคลือบได้จึงมีความหนาลดลง และความหยาบผิวลดลงด้วย พื้นระนาบเลนส์ของโลหะไนโตรเจนเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนสูงกว่าไนโตรเจน จากภาพที่ 5 วิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM สอดคล้องกับภาพที่ 4 แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง Zr_2ON_2 ที่อัตราไหลแก๊สออกซิเจนต่าง ๆ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM



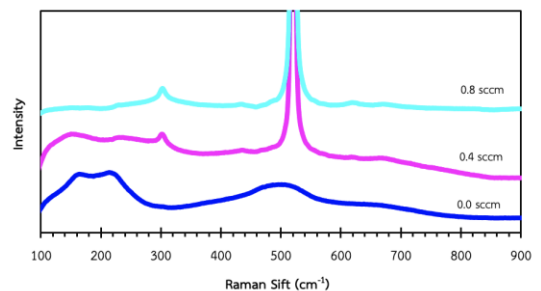
(a) (b) (c)

ภาพที่ 5 ความหนาและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง Zr_2ON_2 ที่อัตราไหลแก๊สออกซิเจนต่าง ๆ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM (a) 0.0 sccm, (b) 0.4 sccm และ (c) 0.8 sccm

Raman Spectroscopy เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ดังภาพที่ 7 แสดงรามานสเปกตรัมจากการวิเคราะห์ฟิล์มบาง Zr_2ON_2 ด้วยเทคนิค Raman Spectroscopy ซึ่งผลพบว่าที่อัตราไหลแก๊สออกซิเจนต่าง ๆ นี้ตรงกับ Zr_2ON_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ bcc ซึ่งยืนยันกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์ม Zr_2ON_2 ด้วยเทคนิค XRD ได้เป็นอย่างดี [11] โดยอัตราไหลแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 0.4 และ 0.8 sccm ฟิล์มบางที่เคลือบได้แสดงรามานสเปกตรัมที่มีประมาณ 300 cm^{-1} ส่วนที่อัตราไหลแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 0.0 sccm ฟิล์มบางที่เคลือบได้แสดงรามานสเปกตรัมของแถบความถี่ต่ำมีอยู่สองแถบซึ่งมีศูนย์กลางอยู่ที่ประมาณ 165 และ 220 และ 500 cm^{-1} [16]



ภาพที่ 6 ความหยาบผิวและความหนาของฟิล์มบาง Zr_2ON_2 ที่อัตราไหลแก๊สออกซิเจนต่าง ๆ



ภาพที่ 7 Raman Spectroscopy ของฟิล์มบาง Zr_2ON_2 ที่อัตราไหลแก๊สออกซิเจนต่าง ๆ

4. สรุปผลการทดลอง

ผลของอัตราไหลแก๊สออกซิเจนต่อโครงสร้างของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมออกไซด์ในไตรด์

1. อัตราไหลแก๊สออกซิเจนมีผลต่อสีและความโปร่งใสของฟิล์ม Zr_2ON_2 คือเมื่ออัตราไหลแก๊สออกซิเจนเพิ่มขึ้นฟิล์มมีความใสเพิ่มมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด

2. อัตราไหลแก๊สออกซิเจนมีผลต่อโครงสร้างของฟิล์มบาง Zr_2ON_2 คือที่อัตราไหลแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 0.4 sccm และ 0.8 sccm ได้ฟิล์มบาง Zr_2ON_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบบอดีเซนเตอร์คิวบิก (bcc) ที่ระนาบ (211), (222), (400), (332), (440) และ (622) ตามลำดับ โดยมีระนาบ (222) เป็น

ระนาบหลัก โดยที่อัตราไหลแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 0.4 sccm มีความเป็นผลึกสูงที่สุด

3. อัตราไหลแก๊สออกซิเจนมีผลต่อความหนาของฟิล์มบาง Zr_2O_3 คือเมื่ออัตราไหลแก๊สออกซิเจนเพิ่มขึ้นจาก 0.4 sccm เป็น 0.8 sccm พบว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้มีขนาดผลึกลดลงจาก 32.26 nm เป็น 23.18 nm และความหนาลดลงจาก 965 nm เป็น 859 nm

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้ได้รับความสนับสนุน จากเจ้าหน้าที่และบุคลากรของห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศและฟิล์มบาง (VTTF) ที่เอื้อเพื่อสถานที่ในการทำวิจัย และขอบคุณศูนย์เครื่องเพื่อมาตรฐานวิทยาศาสตร์และอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ และศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องมือในการทำวิจัยต่อไป

6. เอกสารอ้างอิง

[1] Ariza E, Rocha LA, Vaz F, et al. Tribocorrosion behaviour of ZrN_xO_y thin films for decorative applications. *Thin Solid Films*. 2004;469-470:274-281.

[2]. Carvalho P, Vaz F, Rebouta L, et al. Structural, electrical, optical, and mechanical characterizations of decorative ZrO_xN_y thin films. *Journal of Applied Physics*. 2005;98:023715.

[3] จินดาวรรณ ธรรมปรีชา, กาญจนา สารุพันธ์, นิรันดร์ วิทิตอนันต์, สุรสิงห์ ไชยคุณ. ผลของกำลังไฟฟ้าต่อโครงสร้างของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานิตที่เคลือบด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนโคสปีดเตอริง. 2561. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีปีที่ 26 ฉบับที่ 2 : หน้า 208-214

[4] Rizzo A, Signore MA, Mirengi L, et al. Sputtering deposition and characterization of zirconium nitride and oxynitride films. *Thin Solid Films*. 2012; 515:1132-1137.

[5] Portinha A., Teixeira V., Influence of nitrogen flow rate on the physical properties of ZrO_xN_{1-x} coatings produced by magnetron sputtering. 2008; *Vacuum* 82:1517-1521.

[6] Rawal S, Chawla A, Chawla V, et al. Structural, optical and hydrophobic properties of sputter deposited zirconium oxynitride films. *Materials Science and Engineering B-advanced Functional Solid-state Materials* 2010;172:259-266.

[7] Gottmann J, Husmann A, Klotzbucher T, et al. Pulsed laser deposition of ceramic thin films using different laser sources. *Surf Coat Technol*. 1998;100-101:411-415.

[8] Bernard O, Huntz AM, Andrieux M, et al. Synthesis structure microstructure and mechanical characteristics of MOCVD deposited zirconia films. *Appl Surf Sci*. 2007;253:4626-4640.

[9] Meher A, Klumper-Westkamp H, Hoffmann F, & Mayr P, Crystallization and residual stress formation of sol-gel-derived zirconia films. *Thin Solid Films*. 1997;308-309:363-368.

[10] Huang JH, Tsai ZE, Yu GP. Mechanical properties and corrosion resistance of nanocrystalline ZrN_xO_y coatings on AISI 304 stainless steel by ion plating.

- Surface and Coatings Technology 2008;202:4992-5000.
- [11] Kim, DJ, Hahn SH, Oh SH, et al. Influence of Calcinations Temperature on Structural and Optical Properties of TiO₂ Thin Film Prepared by Sol-Gel Dip Coation. Materials Letters. 2002;57:355-360.
- [12] Klug HP, Alexer LE., X-Ray Diffraction Procedures. 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York: 1974:618-708.8.
- [13] Jariwala NN, Chauhan KV, Pandya PP, et al. Consequences of N₂ gas flow variation on properties of zirconium oxide-nitride films. Materials Science and Engineering 2016;149.
- [14] Nieh RE, Kang CS, Cho HJ, et al. Electrical characterization and material evaluation of zirconium oxynitride gate dielectric in TaN-gated NMOSFETs with high-temperature forming gas annealing. IEEE Transactions on Electron Devices 2003;50:333.
- [15] Moura C, Carvalho P, Vaz F, et al. Raman spectra and structural analysis in ZrO_xN_y thin films. Thin Solid Films 2006;515:1132-1137.
- [16] Cassinese A, Iavarone M, Vaglio R, et al. Transport properties of ZrN superconducting films. PHYSICAL REVIEW B 62; 13915.