

ผลของตำแหน่งวัสดุรองรับในแนวรัศมีต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ ที่เคลือบด้วยวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปคเตอริง

Effect of Substrate Radial Position on Structure of TiO_2 Thin Film Deposited by DC Reactive Magnetron Sputtering

พิงบุญ ปานศิลา^{1,4}, นรินทร์ วิทิตอนันต์^{2,4*} และสุรสิงห์ ไชยคุณ^{3,4}
Pungboon Pansila^{1,4}, Nirun Witit-anun^{2,4*} and Surasing Chaiyakun^{3,4}

บทคัดย่อ

ฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์เคลือบด้วยระบบดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปคเตอริง จากแก๊สผสมอาร์กอนกับออกซิเจน ผลการศึกษาพบว่าโครงสร้างผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้ขึ้นกับตำแหน่งการวางวัสดุรองรับ โดยสามารถเคลือบฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์โครงสร้างผลึกแบบอนาเทสบนวัสดุรองรับซิลิกอน (1 0 0) โดยไม่ให้ความร้อนที่ตำแหน่ง 4.0 cm ในแนวรัศมี ขณะที่ฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์โครงสร้างผลึกแบบผสมอนาเทส/รูไทล์ และอัสฐาน ที่ตำแหน่งวัสดุรองรับในแนวรัศมีเท่ากับ 0.0-2.0 cm และ 6.0-8.0 cm ตามลำดับ ความหนา ความหยาบผิวและขนาดเกรนของฟิล์มจะลดลง เมื่อตำแหน่งวัสดุรองรับในแนวรัศมีเพิ่มขึ้น โดยความหนาฟิล์มลดจาก 154.2 nm เป็น 85.7 nm ความหยาบผิวลดจาก 5.6 nm เป็น 1.1 nm และขนาดเกรนของฟิล์มลดลงจาก 74.5 nm เป็น 48.0 nm

คำสำคัญ : ฟิล์มบาง ไททาเนียมไดออกไซด์ สเปคเตอริง รีแอคทีฟ แมกนีตรอน สเปคเตอริง อนาเทส

¹ นิสิตบัณฑิตศึกษา, ^{2*}ผู้ช่วยศาสตราจารย์, ³รองศาสตราจารย์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา จ.ชลบุรี 20131

⁴ ห้องปฏิบัติการวิจัยพลาสมาสำหรับวิทยาศาสตร์พื้นผิว ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์

สำนักพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา จ.กรุงเทพฯ 10400

* Corresponding author. โทรศัพท์/โทรสาร 038-103-084 Email-nirun@buu.ac.th.

Abstract

TiO₂ thin films were deposited by DC reactive magnetron sputtering using a mixture of Ar and O₂ gases. It was found that the crystalline structure strongly depends on the radial position of the substrate. Anatase TiO₂ thin film were successfully obtained on a unheated Si(100) substrate located at a radial position of 4.0 cm. While mixed phase of Anatase/Rutile and amorphous TiO₂ films were deposited at radial positions of 0.0-2.0 cm and 60.0-80.0 cm, respectively. In addition, it was found that, the thickness, roughness and grains size of deposited films decreased with increasing radial position of the substrate. The films thickness decreased from 154.2 nm to 85.7 nm, roughness decreased from 5.6 nm to 1.1 nm and grains size decreased from 74.5 nm to 48 nm

Keywords: Thin Film, Titanium Dioxide, Sputtering, Reactive Magnetron Sputtering, Anatase

คำนำ

ฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ได้รับความสนใจศึกษาอย่างกว้างขวางในช่วงที่ผ่านมา เนื่องจากมีสมบัติที่น่าสนใจหลายประการ เช่น สมบัติการส่งผ่านแสงดี มีค่าดัชนีหักเหสูง [1] มีเสถียรภาพทางเคมี [2] ไททาเนียมไดออกไซด์ยังสามารถนำไปเคลือบเพื่อป้องกันผิวหน้าของอุปกรณ์ทางแสง เนื่องจากเป็นฟิล์มใส มีความแข็งแรง ทนต่อการขีดขีด และมีสมบัติทำความสะอาดตัวเองได้ [3] นอกจากนี้สารประกอบไททาเนียมไดออกไซด์ยังแสดงสมบัติอื่นๆ อีกหลากหลายรูปแบบ

ในธรรมชาติพบไททาเนียมไดออกไซด์ใน 3 เฟส คือ อนาเทส (anatase) รูไทล์ (rutile) และบรูไกท์ (brookite) ซึ่งโดยปกติจะไม่พบเฟสบรูไกท์จะพบเพียงออสันฐาน อนาเทสและรูไทล์ เท่านั้น [4] เฟสอนาเทส ($a = 0.3785$ nm, $c = 0.9514$ nm) และรูไทล์ ($a = 0.4594$ nm, $c = 0.2958$ nm) มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนอล (tetragonal) ส่วนเฟสบรูไกท์ ($a = 0.918$ nm, $b = 0.5447$ nm, $c = 0.5145$ nm) มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) [5] เฟสอนาเทส จะมีค่าดัชนีการหักเหประมาณ 2.5 มีเสถียรภาพมากจะพบเมื่อเตรียมฟิล์มที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800 °C ถ้าอุณหภูมิในการเตรียมฟิล์มสูงกว่า 800 °C จะเปลี่ยนเป็นเฟสรูไทล์

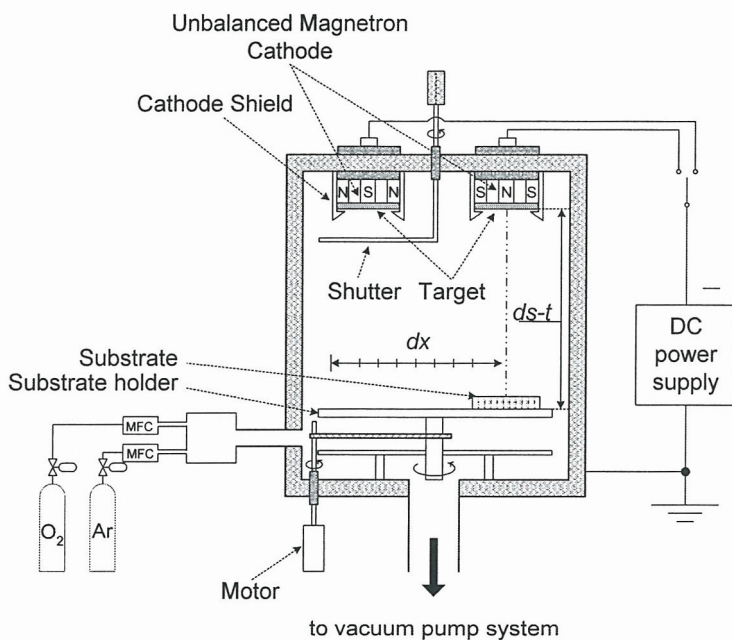
ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและดัชนีหักเหสูงกว่าเฟสอนาเทส ($n = 2.7$) [6]

ฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์สามารถเตรียมได้จากหลายวิธี เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีเตรียมฟิล์มแบบต่างๆ พบว่าการเตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟสเปดเตอริงมีความสำคัญมากเพราะสามารถควบคุมสัดส่วนขององค์ประกอบฟิล์มได้ง่ายโดยการควบคุมเงื่อนไขตัวแปรต่างๆ โครงสร้างและสมบัติของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟสเปดเตอริงนั้นสามารถปรับปรุงด้วยการควบคุมเงื่อนไขในการเคลือบ เช่น ความดันพื้น ความดันรวมขณะเคลือบ ความดันย่อย แก๊สออกซิเจน กำลังไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบ ระยะห่างของเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ ทำให้การศึกษาเงื่อนไขการเคลือบที่มีผลต่อโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ยังคงได้รับความสนใจอย่างต่อเนื่อง บทความวิจัยนี้เป็นรายงานการศึกษาการเตรียมฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟสเปดเตอริง เพื่อศึกษาผลของตำแหน่งวัสดุรองรับจากกึ่งกลางแคโทดในแนวรัศมีต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ สำหรับเป็นข้อมูลพื้นฐานในการวิจัยต่อไป

อุปกรณ์และวิธีการ

ฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์เคลือบบนแผ่นซิลิกอนด้วยระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริง รูปที่ 1 แสดงส่วนประกอบต่างๆ ของระบบเคลือบ ซึ่งการเคลือบฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ครั้งนี้ใช้เพียง 1 แคโทดเท่านั้น เป้าสารเคลือบทำจากโลหะไททาเนียมความบริสุทธิ์ 99.97% เส้นผ่านศูนย์กลาง 5.4 cm ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับแท่นวางวัสดุรองรับ (d_{s-t}) คงที่ 12.0 cm โดยแต่ละครั้งของการเคลือบจะปรับตำแหน่งวัสดุรองรับออกจากกึ่งกลางแคโทดในแนวรัศมี (d_x) ครั้งละ 2.0 cm ขั้นตอนการเคลือบเริ่มด้วยนำวัสดุรองรับซิลิกอน (1 0 0) เข้าในห้องเคลือบตามตำแหน่งที่ต้องการ จากนั้นลดความดันในห้องเคลือบให้ได้ความดันพื้นเท่ากับ 5.0×10^{-5} mbar ก่อนการเคลือบจะทำความสะอาดหน้าเป้าสารเคลือบในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอนเพื่อทำความสะอาดหน้าเป้าสารเคลือบ จากนั้นปล่อยแก๊สด้วยชุดควบคุม

การไหลมวลแก๊สของ MKS Type247D เข้าห้องเคลือบ โดยกำหนดอัตราไหลของแก๊สอาร์กอน (ความบริสุทธิ์ 99.999%) เท่ากับ 1 sccm และแก๊สออกซิเจน (ความบริสุทธิ์ 99.999%) เท่ากับ 6 sccm ตามลำดับ โดยควบคุมความดันขณะเคลือบให้คงที่เท่ากับ 5.0×10^{-5} mbar และกำลังไฟฟ้าเท่ากับ 210 W ตลอดการเคลือบ โดยฟิล์มแต่ละชุดจะใช้เวลาเคลือบเท่ากับ 180 นาที นำฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมดไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer ; XRD ของ Rigaku รุ่น Rint 2000) ใช้ $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) ตรวจวัดแบบ 2 θ -scan ด้วยมุมตกกระทบเฉียง (glazing incident angle) เท่ากับ 3 $^{\circ}$ ลักษณะพื้นผิวและความหนาฟิล์มตรวจวัดด้วยเครื่องอะตอมมิกฟอรัสมิโครสโคป (Atomic Force Microscope ; AFM ของ Veeco Instrument Inc. รุ่น Nano Scope IV)



รูปที่ 1 ส่วนประกอบของเครื่องเคลือบแบบอัลบาลานซ์ แมกนีตรอน สปัตเตอริงแบบ 2 แคโทด

ตารางที่ 1 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์

ตัวแปร	เงื่อนไขการเคลือบ
เป้าสารเคลือบ (Target)	ไททาเนียมบริสุทธิ์ 99.97%
วัสดุรองรับ (Substrate)	แผ่นซิลิกอน(100)
ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับแท่นวางวัสดุรองรับ (d_{s-t})	12.0 cm
ระยะวางแผ่นซิลิกอนในแนวรัศมีจากแนวกลางหัวแคโทด (d_x)	0.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 cm
ความดันพื้น (Base pressure)	5×10^{-5} mbar
ความดันรวมขณะเคลือบ (Total pressure)	5×10^{-3} mbar
กำลังไฟฟ้า (Power)	210 W
อัตราไหลแก๊สอาร์กอน (Argon flow rate)	1 sccm
อัตราไหลแก๊สออกซิเจน (Oxygen flow rate)	6 sccm
เวลาในการเคลือบ (Time)	180 นาที

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์

เมื่อเคลือบฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีสปีดเทอริง ภายใต้เงื่อนไขการเคลือบที่ควบคุมที่เหมาะสมคือ ใช้กำลังไฟฟ้าในการสปีดเทอริงสูง ใช้เวลาในการเคลือบนาน และระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับน้อย จะทำให้เกิดความร้อนที่วัสดุรองรับจนอุณหภูมิของวัสดุรองรับเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ จากอุณหภูมิห้อง ความร้อนนี้เป็นผลมาจากพลาสมา (plasma heating effect) [7] ซึ่งมีผลต่อสมบัติของฟิล์มบางที่เคลือบได้ งานวิจัยนี้ได้เคลือบฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์โดยการแปรค่าตำแหน่งของวัสดุรองรับในแนวรัศมี (d_x) จากรูปที่ 2 เมื่อ d_x เท่ากับ 0.0 cm และ 2.0 cm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 25.35° และ 27.49° ซึ่งตรงกับไททาเนียมไดออกไซด์เฟสผสมของอนาเทส/รูไทล์ ขณะที่เมื่อ d_x เท่ากับ 4.0 cm พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 25.35° เพียงมุมเดียวตรงกับฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทส และเมื่อ d_x เท่ากับ 6.0 cm และ 8.0 cm ไม่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แสดงว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกแบบอสัณฐาน สอดคล้องกับ

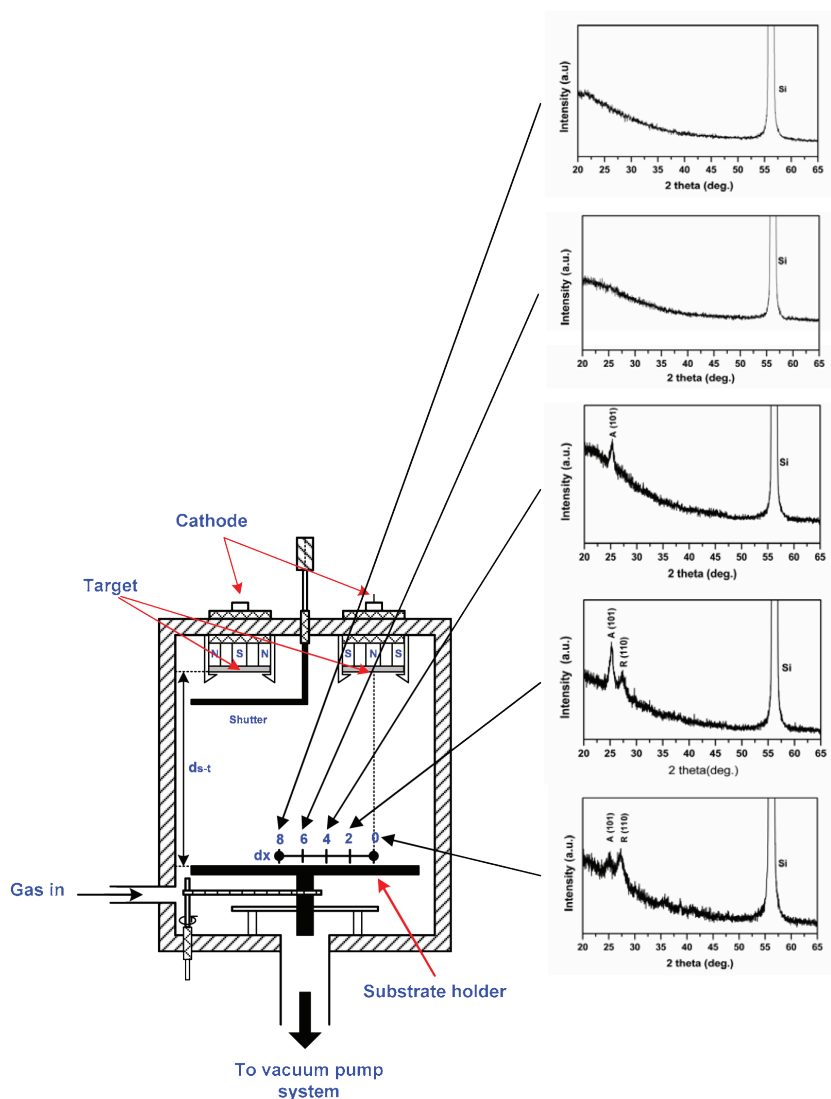
งานวิจัยของ Okimura [7] ที่พบว่าเมื่อระยะ d_x เพิ่มขึ้น โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่ได้จะเปลี่ยนจากเฟสผสมของอนาเทส/รูไทล์ ไปเป็นอนาเทส ขณะที่ Ogawa และคณะ [8] พบว่าเมื่อระยะวางหรือตำแหน่งของวัสดุรองรับเพิ่มขึ้นฟิล์มบางที่ได้จะเปลี่ยนจากเฟสรูไทล์ที่มีขนาดเกรนโตไปเป็นเฟสอนาเทสที่มีขนาดเกรนเล็กลง

ลักษณะพื้นผิวและความหนาของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์

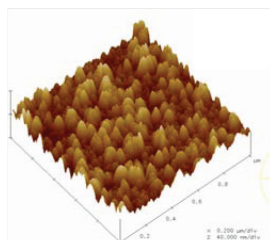
ฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยเงื่อนไขอัตราส่วน $\text{Ar}:\text{O}_2$ คงที่เท่ากับ 1:6 และเปลี่ยนตำแหน่งการวางวัสดุรองรับในแนวรัศมีจากจุดกึ่งกลางแคโทด (d_x) ครั้งละ 2.0 cm พบว่าเมื่อวางวัสดุรองรับใกล้จุดกึ่งกลางแคโทด ฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบได้มีขนาดเกรนโตเท่ากับ 74.5 nm แต่เมื่อเพิ่มระยะ d_x ขนาดเกรนของฟิล์มบางลดลงจาก เป็น 48.0 nm ส่วนความหยาบผิวลดลงจาก 5.6 nm เป็น 1.1 nm ขณะที่ความหนาของฟิล์มบางที่เคลือบได้ลดลงจาก 154.2 nm เป็น 113.8 nm (รูปที่ 3) ผลการศึกษานี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhou และคณะ [9] ซึ่งอธิบายว่าพลังงานในการ

เคลื่อนย้ายอะตอมหรือโมเลกุลมีผลต่อขนาดเกรนของฟิล์มที่เคลือบได้ ทั้งนี้หากพลังงานสูงฟิล์มบางที่เคลือบได้จะก่อตัวดีและมีขนาดเกรนโต ซึ่ง Okimura และคณะ [7] รายงานว่าพลังงานจะสูงบริเวณใกล้กับผิวหน้าแคโทดในแนวรัศมี (d_x) ส่งผลให้พลังงานในการเคลื่อน

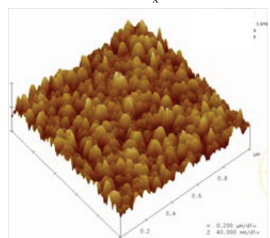
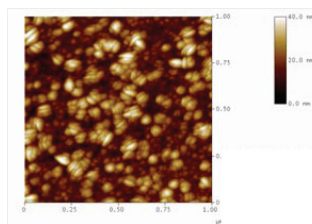
ประจุหรืออะตอมไปยังผิวหน้าวัสดุรองรับสูงเกรนจึงมีขนาดโต ขณะที่ Ogawa และคณะ [8] รายงานว่าเมื่อระยะวางวัสดุรองรับเพิ่มขึ้นความหยาบผิวและขนาดเกรนของฟิล์มจะเล็กลง



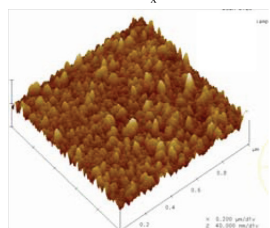
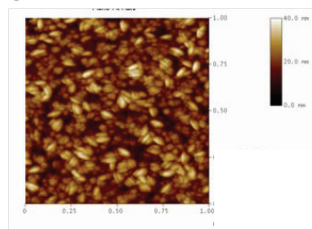
รูปที่ 2 ความสัมพันธ์ระหว่างระยะ d_x กับโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์



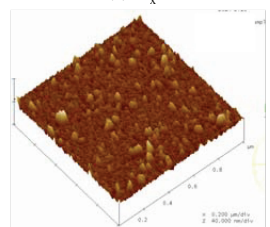
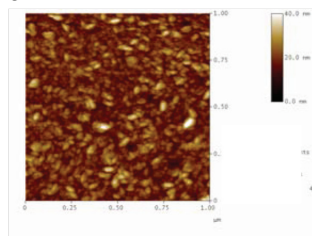
(a) $d_x = 0.0$ cm Thickness = 154.2 nm Roughness = 5.6 nm



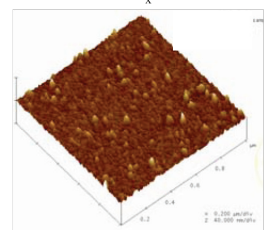
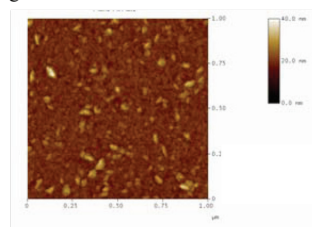
(b) $d_x = 2.0$ cm Thickness = 156.4 nm Roughness = 4.6 nm



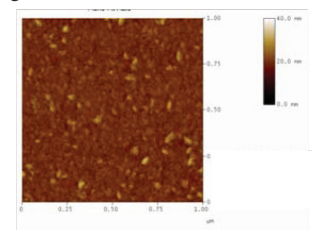
(c) $d_x = 4.0$ cm Thickness = 136.8 nm Roughness = 3.3 nm



(d) $d_x = 6.0$ cm Thickness = 113.8 nm Roughness = 1.4 nm



(e) $d_x = 8.0$ cm Thickness = 85.7 nm Roughness = 1.1 nm



รูปที่ 3 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการเคลือบที่ระยะ d_x ต่างๆ

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้สามารถเคลือบฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีความเป็นผลึกได้ที่อุณหภูมิห้องโดยไม่ต้องให้ความร้อนจากภายนอกเพิ่มขณะเคลือบ ทั้งนี้ตำแหน่งหรือระยะการวางวัสดุรองรับจากกึ่งกลางแคโทด (d_x) มีผลต่อโดยตรงต่อโครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิวและความหนาของฟิล์มที่เคลือบได้ โดยที่ตำแหน่ง $d_x = 2.0$ cm ฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้มีโครงสร้างผลึกแบบผสมของเฟสอานาทาไซต์กับรูไทล์ เมื่อ $d_x = 4.0$ cm พบเพียงเฟสอานาทาไซต์เท่านั้น ขณะที่ระยะ d_x มากกว่า 6.0 cm ขึ้นไป ฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่พบเป็นแบบอสัณฐาน ทั้งนี้ลักษณะพื้นผิว ขนาดเกรน ความหนา และความหยาบผิวของฟิล์มบางที่เคลือบได้จะลดลงเมื่อระยะ d_x ที่เพิ่มขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] Toshihiro, M., Satoshi, T. and Tadatsugu M. (2006). Preparation of anatase TiO_2 thin films by vacuum arc plasma evaporation. **Thin Solid Films**. **496**, 136-140.
- [2] Satoshi, T., Susumu, S. and Hidefumi O. (2001). Photocatalytic TiO_2 thin films deposited onto glass by DC magnetron sputtering. **Thin Solid Films**. **393**, 338-344.
- [3] Yamagishi, M., Kuriki, S., Song, P.K. and Shigesato Y. (2003). Thin film TiO_2 photocatalyst deposited by reactive magnetron sputtering. **Thin Solid Films**. **422**, 277-231.
- [4] Löbl, P., Huppertz, M. and Mergel D. (1994). Nucleation and growth in TiO_2 films prepared by sputtering and evaporation. **Thin Solid Films**. **251**, 72-79.
- [5] Brady, G.S. and Clauser H.R. (1991). **Materials Handbook**. 13th edn. New York : McGraw-Hill
- [6] Palik, E.D. (1991). **Handbook of Optical Constants of Solids II**. Academic Press
- [7] Okimura, K., Shibata, A., Maeda, N. and Tachibana K. (1995). Preparation of rutile TiO_2 film by RF magnetron sputtering. **Jpn. J. Appl. Phys.** **34**, 4950-4955.
- [8] Ogawa, H., Nakamura, A., Tokita, S., Miyazaki, D., Hattori, T. and Takamoto T. (2008). Growth of TiO_2 thin film by reactive RF magnetron sputtering using oxygen radical. **Journal of Alloys and Compounds**. **499**, 375-378.
- [9] Zhou, W., Zhong, X., Wu, X., Yuan, L., Zhao, Z., Wang, H., Xai, Y., Feng, Y., He, J. and Chen W. (2006). The effect of surface roughness and wettability of nanostructured TiO_2 film on TCA-8113 epithelial-like cells. **Surface and Coatings Technology**. **200**, 6155-6160