



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ สมบัติเชิงโครงสร้างและความแข็งแกร่งนาโนของฟิล์มบาง
เซอร์โคเนียมไททาเนียมไนไตรด์ที่ปลูกโดยวิธีดีซีรีแอกทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง

โดย ดร.สตรีรัตน์ กำแพงแก้ว โฮดัก และคณะ

สิงหาคม 2551

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ สมบัติเชิงโครงสร้างและความแข็งแรงระดับนาโนของฟิล์มบาง
เซอร์โคเนียมไททาเนียมไนไตรด์ที่ปลูกโดยวิธีดีซีรีแอกทีฟแมกนีตรอนสเปตเตอร์ริง

คณะผู้วิจัย	สังกัด
1. ดร. สตรีรัตน์ กำแพงแก้ว โฮดัก	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุกกฤษ ตุงกะสมิต	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
3. ดร. Timo Seppänen	มหาวิทยาลัย Linköping

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

สารบัญ

บทคัดย่อ.....	4
Abstract	5
Executive Summary	6
เนื้อหางานวิจัย.....	9
Output	14
ภาคผนวก	15

**สมบัติเชิงโครงสร้างและความแข็งระดับนาโนของฟิล์มบาง
เซอร์โคเนียมไททาเนียมไนไตรด์ที่ปลูกโดยวิธีดีซีรีแอกทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง**

สตรีรัตน์ กำแพงแก้ว ไรต์ คีโม เซปปาน และ สุกฤษฎ์ ดุงคะสมิต

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้นำเสนอผลการศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและความแข็งระดับนาโนของฟิล์มบาง เซอร์โคเนียมไททาเนียมไนไตรด์ที่ปลูกโดยวิธีดีซีรีแอกทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง ฟิล์มบางของ สารประกอบไนไตรด์เชิงสามของ (Zr,Ti)N ถูกปลูกลงบนแผ่นรองรับซิลิกอนโดยวิธีการใช้ไอออน ช่วยในกระบวนการดีซีรีแอกทีฟสปัตเตอริง อิทธิพลของการไบอัสที่แผ่นรองรับส่งผลให้พลังงาน จลน์ของไอออนที่เข้ามาปะทะกับแผ่นรองรับมีค่าในช่วง 3 – 103 eV ผู้วิจัยพบว่าทุกเงื่อนไขการ ปลูกฟิล์มที่ศึกษา สัดส่วนของอะตอม Zr,Ti และ N เป็น $(Zr_{0.6},Ti_{0.4})N$ ผลจากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ พิสูจน์ว่า การเรียงตัวของระนาบที่เด่นชัดเป็น (111) และ (200) สำหรับระนาบ (200) จะปรากฏ เฉพาะกับฟิล์มที่ถูกปลูกในขณะที่มีการชนของไอออนที่พลังงานมากกว่า 33 eV สำหรับเงื่อนไขการ ปลูกฟิล์มที่เหมาะสมส่งผลให้ความแข็งของฟิล์มอยู่ในช่วง 27-29 GPa

คำสำคัญ (ไทย)

การปลูกฟิล์ม (Zr,Ti)N แมกนีตรอนสปัตเตอริง ไอออนช่วย

Structural Properties and Nanohardness of ZrTiN Thin Films Grown by D.C. Reactive Magnetron Sputtering

Satreerat Kampangkeaw Hodak Temo Seppänen and Sukkanate Tungasmita

Abstract

This research work presents the structure properties and nanohardness of ZrTiN thin films grown by d.c. reactive magnetron sputtering. The ternary nitride (Zr,Ti)N thin films were grown on silicon substrates by ion-assisted dual d.c. reactive magnetron sputtering technique. The substrates were exposed to ion bombardment with varying kinetic energy in the range of 3-103 eV under N/Ar ratio of 1:3. The (Zr_{0.6}Ti_{0.4})N was formed at all growth conditions. X-ray diffraction measurement indicates the presence of (Zr,Ti)N solid solution with (111) and (200) preferred orientations. The (200) orientation is only present when the films are grown at ion bombardment energies higher than 33 eV. Optimum conditions for film growth produced hardness in the range of 27-29 GPa.

Keywords: (Zr,Ti)N coatings, magnetron sputtering, ion-assisted

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)
ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่

1. ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) สมบัติเชิงโครงสร้างและความแข็งระดับนาโนของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททาเนียมไนไตรด์ที่ปลูกโดยวิธีดีซีรีแอกทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง
(ภาษาอังกฤษ) Structural Properties and Nanohardness of ZrTiN Thin Films Grown by D.C. Reactive Magnetron Sputtering
2. ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานที่สังกัด ที่อยู่ หมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ e-mail
ชื่อ...นาง...สตรีรัตน์ กำแพงแก้ว ไซค์ ... ตำแหน่ง...อาจารย์.....ระดับ...5.....
สถานที่ทำงาน ...ภาควิชาฟิสิกส์...คณะวิทยาศาสตร์...จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย...เขตปทุมวัน.....
จังหวัดกรุงเทพฯ.....รหัสไปรษณีย์.....10330.....
โทรศัพท์.....0-2218-7557.....โทรสาร...0-2253-1150.....
โทรศัพท์มือถือ...08-6554-5524.....e-mail ...Satreerat.H@chula.ac.th.....
3. สาขาวิชาที่ทำการศึกษา ...การวิจัยพื้นฐานเพื่อสร้างองค์ความรู้ด้านฟิสิกส์สารเคลือบแข็ง
5. ระยะเวลาดำเนินงาน ...2...ปี.....
6. ได้เสนอโครงการนี้ หรือโครงการที่มีส่วนเหมือนกับเรื่องนี้บางส่วนเพื่อขอทุนต่อแหล่งทุนอื่นที่ใดบ้าง
☒ ไม่ได้เสนอต่อแหล่งทุนอื่น
☐ เสนอต่อ
ชื่อโครงการที่เสนอ
.....
กำหนดทราบผล (หรือสถานภาพที่ทราบ)
.....

7. ปัญหาที่ทำการวิจัย และความสำคัญของปัญหา

เทคนิคการเคลือบผิวโดยสารประกอบไนไตรด์ได้ถูกนำมาใช้อย่างมากในอุตสาหกรรมการเคลือบผิวชิ้นงาน เพื่อเพิ่มสมบัติเชิงกล เช่น เพิ่มความทนทาน เพิ่มความแข็ง และ ลดการผุกร่อน ในปัจจุบัน เซอร์โคเนียมไนไตรด์ (ZrN) เป็นที่สารที่ได้รับความนิยมอย่างมากในวงการเคลือบผิวชิ้นงาน นอกจาก ZrN จะมีสมบัติเชิงกลดีกว่าสารประกอบไนไตรด์อื่นๆแล้ว ยังมีสมบัติเข้ากันได้เชิงชีวภาพ (Biocompatible) ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับงานด้านการแพทย์ อีกทั้งยังมีสีเหลืองทอง ซึ่งเหมาะสำหรับงานที่เคลือบเพื่อความสวยงาม เป็นที่ทราบกันดีว่าการที่จะปรับปรุงสมบัติทางฟิสิกส์เชิงโครงสร้าง (structures) เชิงองค์ประกอบ (composition) เชิงกล (mechanics) เชิงไฟฟ้า (electrics) ของสารใด ๆ จะสามารถกระทำได้โดยการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของวัสดุ กระบวนการ และ พารามิเตอร์ต่าง ๆ ในการปลูกฟิล์ม กระบวนการทางวัสดุวิศวกรรม (Material Engineering) อย่างหนึ่งที่ใช้กันอย่างมากเพื่อควบคุมและเปลี่ยนแปลงสมบัติทางฟิสิกส์ก็คือ การเติมธาตุตัวใหม่เข้าไปแทนที่ธาตุในหมู่เดียวกันในโครงสร้างผลึกของสาร ผลจากการวิจัยพบว่าโดยทั่วไปสารประกอบไนไตรด์เชิงสาม (ternary) มีความแข็งแรงเชิงนาโนมากกว่าสารประกอบไนไตรด์เชิงคู่ (binary) ยกตัวอย่างเช่นการเติมธาตุไทเทเนียม (Ti) ซึ่งเป็นธาตุหมู่ IV เช่นเดียวกับ Zr เพื่อไปแทนที่ Zr ในโครงสร้างเดิม จะทำให้เกิดอัลลอยด์ของสารประกอบไนไตรด์ ZrTiN ซึ่งทำให้มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกล ที่สำคัญคือด้านความแข็ง โดยความแข็งแรงเชิงนาโน (nanohardness) จะเพิ่มขึ้นจากเดิม 25 GPa ไปยัง 40 GPa ดังนั้นเพื่อให้เข้าใจถึงกลไกและพฤติกรรมของ Ti ภายในฟิล์มที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางฟิสิกส์และการพัฒนาคุณภาพของฟิล์มบางดังที่กล่าวมา จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องวิเคราะห์ เพื่อหาองค์ความรู้พื้นฐานและความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเชิงกลที่เกี่ยวข้องกับสมบัติทางฟิสิกส์อื่น ๆ ในการปลูกฟิล์มบาง ZrTiN

8. วัตถุประสงค์

1. ศึกษาผลของตัวแปรในกระบวนการปลูกฟิล์มบาง ZrTiN โดยวิธีดีซีรีแอกทีฟแมกนีตรอนสเป็คเตอรริง (D.C. reactive magnetron sputtering)
2. วิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแรงเชิงนาโนที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง องค์ประกอบทางเคมีกับ พารามิเตอร์ที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม และสร้างองค์ความรู้พื้นฐานใหม่
3. ศึกษาแนวทางในการประยุกต์ใช้ ZrTiN ในเชิงอุตสาหกรรม

9. ระเบียบวิธีวิจัย

1. ปลูกฟิล์มบาง ZrTiN โดยวิธีดีซีรีแอกทีฟแมกนีตรอนสเป็คเตอรริงและรวบรวมข้อมูลพารามิเตอร์ที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม
2. ศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการเกิดความบกพร่องเชิงโครงสร้าง (Structural Defects) ในโครงสร้างผลึกของสาร ZrTiN

3. ศึกษาสมบัติเชิงความแข็งของฟิล์มบาง ZrTiN โดยวิธี Nanoidentation
4. ศึกษาโครงสร้างผลึกพื้นฐานของ ZrTiN และการเรียงตัว Preferred Orientation ของฟิล์มบางที่ สภาวะการปลูกฟิล์มต่าง ๆ กัน โดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction)
5. ศึกษาปริมาณสัดส่วนของ Zr และ Ti โดยวิธีการ Energy Dispersive X-ray Analysis
6. ศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง ZrTiN เช่น ขนาดของเกรน ความขรุขระ โดย Atomic Force Microscopy
7. ศึกษาภาคตัดขวางของฟิล์มบาง ZrTiN โดย Scanning Electron Microscopy
8. วิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคที่กล่าวข้างต้น จากการรวบรวมองค์ความรู้พื้นฐานที่ได้จากการทดลอง
9. สรุปและเตรียมรายงานผลการทดลอง
10. เขียนรายงานเพื่อการนำเสนอ
11. ตีพิมพ์ในวารสารหรือนำเสนอการประชุมวิชาการต่าง ๆ

10. จำนวนโครงการที่ผู้สมัครกำลังดำเนินการอยู่ โดยขอให้ระบุระยะเวลาเริ่มต้นและสิ้นสุดของแต่ละโครงการ แหล่งทุน และงบประมาณสนับสนุนที่ได้รับ เวลาที่ใช้ทำโครงการวิจัยในแต่ละโครงการ เป็นกี่ชั่วโมงต่อสัปดาห์ ทั้งในฐานะหัวหน้าโครงการ ผู้ร่วมโครงการของแต่ละโครงการที่กำลังดำเนินการอยู่

10.1 ชื่อโครงการ...E-beam Lithography on Strontium Titanate Thin Films and the Double Well Model of Dielectric Loss.

ระยะเวลาโครงการ1.....ปี ตั้งแต่ ...26...ตุลาคม...2548.....ถึง ...25...ตุลาคม...2549.....

แหล่งทุนที่ให้การสนับสนุน.....ทุนพัฒนาอาจารย์ใหม่/นักวิจัยใหม่ กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช.....

สถานะผู้สมัคร ☒ หัวหน้าโครงการ

☐ ผู้ร่วมโครงการ

เวลาที่ใช้ทำวิจัยในโครงการนี้กี่ชั่วโมงต่อสัปดาห์.....18.....ชั่วโมง.....

เนื้อหางานวิจัย

ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่

1. ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) สมบัติเชิงโครงสร้างและความแข็งระดับนาโนของฟิล์มบางเซอร์โคเนียม

ไททาเนียมไนไตรด์ที่ปลูกโดยวิธีดีซีรีแอกทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง

(ภาษาอังกฤษ) Structural Properties and Nanohardness of ZrTiN Thin Films Grown

by D.C. Reactive Magnetron Sputtering

1. แนวเหตุผล ทฤษฎีสำคัญ และสมมติฐาน

ปัจจุบันเทคนิคของการเคลือบผิวชิ้นงานไม่ว่าจะเป็นการเพิ่มความแข็งบนโลหะกล้าหรือบนชิ้นงานเพื่อความสวยงามได้พัฒนาและนำมาใช้งานจริงในอุตสาหกรรมเคลือบแข็ง สารประกอบไนไตรด์ใหม่ ๆ ได้มีการศึกษาวิจัยกันอย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารประกอบไนไตรด์สามชนิด โดยปกติแล้ว ZrN มีความแข็งมากกว่า TiN แต่การยึดติดที่ผิวชิ้นงานจะมีความด้อยกว่าของ TiN ดังนั้นการเติมธาตุ Ti เพื่อไปแทนที่ธาตุ Zr ซึ่งทำให้เกิดอัลลอยด์ของสารประกอบไนไตรด์ $Zr_{(1-x)}Ti_xN$ จะมีความแข็งเพิ่มขึ้น ขึ้นอยู่กับปริมาณของ Ti ที่เติมลงไป [1] เช่น กรณีที่ปริมาณสัดส่วนของ Ti เป็น 0.5 จะทำให้สารประกอบไนไตรด์นี้มีความแข็งเพิ่มขึ้นเกือบสองเท่า จากเดิม 25 GPa ไปยัง 40 GPa แต่ในทำนองเดียวกันการยึดติดกับชิ้นงานก็ดีขึ้น นั่นคือเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับชิ้นงานอย่างมหาศาลโดยที่ต้นทุนไม่ได้ต่างจากเดิมมาก

เทคนิคและกระบวนการที่ใช้ในการปลูกฟิล์มมีผลอย่างมากต่อสมบัติเชิงฟิสิกส์ของฟิล์มที่เกิดขึ้น ดังนั้นจะต้องมีการวิเคราะห์อย่างถี่ถ้วนว่าผลจากการปลูกฟิล์มที่สภาวะต่างกันทำให้เกิดอะไรขึ้นในระหว่างการปลูกฟิล์ม ฟิล์มที่ได้มีสมบัติทางฟิสิกส์ต่างกันมากน้อยแค่ไหน เพราะเหตุใด เป็นคำถามที่ต้องหาคำตอบ จากรายงานการวิจัยพบว่าความแข็งของทั้ง ZrN และ TiN มีความสัมพันธ์อย่างมากกับ preferred orientation หรือ textures [2] ยกตัวอย่าง เช่น ฟิล์มที่มีการเรียงตัวแบบระนาบ (111) จะมีความแข็งกว่าฟิล์มที่มีการเรียงตัวในระนาบอื่น ๆ หรือเรียงตัวแบบไม่เป็นระเบียบ การที่สามารถควบคุมสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มตามความต้องการนั้น มีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องศึกษาพารามิเตอร์ หรือ ตัวแปรในกระบวนการปลูกฟิล์ม ยกตัวอย่างเช่น โดยวิธีดีซีรีแอกทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง พารามิเตอร์ที่จะมีอิทธิพลต่อสมบัติทางฟิสิกส์ของสาร [3] ได้แก่ ขนาดของไบอัสที่วัสดุรองรับ [4] อัตราการชนของไอออนไปยังวัสดุรองรับ อัตราการไหลของก๊าซเฉื่อยที่จะเข้าทำปฏิกิริยา เป็นที่น่าสังเกตว่าอิทธิพลของพารามิเตอร์เหล่านี้ต่อการปลูกฟิล์มบางแต่ละชนิดจะไม่เหมือนกัน และที่มีต่อสมบัติทางฟิสิกส์ต่าง ๆ ของฟิล์มชนิดเดียวกันก็ไม่เหมือนกัน ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่ต้องมีการศึกษาและวิจัยต่อไป

เพื่อให้เข้าใจกลไกภายในเนื้อฟิล์มบางให้มากที่สุด เพื่อพัฒนาเทคโนโลยีการเคลือบแข็งที่นำไปใช้ได้จริงทั้งในอุตสาหกรรมและทันตกรรมต่อไป [5]

ในการวิจัยที่นำเสนอนี้ จะมีการปลูกฟิล์มบาง ZrTiN โดยวิธีอีวีพีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงซึ่งเป็นกระบวนการเคลือบทางฟิสิกส์ที่เป็นที่ยอมรับว่าให้ฟิล์มที่มีคุณภาพสูง และหาพารามิเตอร์ในการปลูกฟิล์มที่เหมาะสม เนื่องจากความแข็งของฟิล์มบางเป็นปัจจัยสำคัญในการประยุกต์ใช้งานเคลือบผิว แผนงานวิจัยจะเริ่มต้นด้วยการนำฟิล์มที่ได้มาวิเคราะห์หาความแข็งและค่า Young's Modulus โดยวิธีการ nanoindentation แล้วจึงนำข้อมูลที่ได้อามาวิเคราะห์หาความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งกับพารามิเตอร์ในการปลูกฟิล์ม จากนั้นจึงนำฟิล์มที่ได้ไปวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้าง เพื่อหาค่าคงที่แลตทิซ ความบกพร่องเชิงโครงสร้างที่ก่อให้เกิดความเค้น ความเครียดในเนื้อฟิล์ม โดยวิธีการการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พร้อมทั้งหาปริมาณสัดส่วนระหว่าง Zr และ Ti สำหรับสมบัติเชิงพื้นผิวของฟิล์มบาง เช่น ขนาดของเกรน ความขรุขระ จะถูกนำไปวิเคราะห์โดย Atomic Force Microscopy ทั้งนี้ขนาดของเกรนในแนวตั้งภาคตัดขวาง (crosssection)

หัวข้อโครงการวิจัย ”สมบัติเชิงโครงสร้างและความแข็งระดับนาโนของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททาเนียมไนไตรด์ที่ปลูกโดยวิธีอีวีพีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง” ที่ได้นำเสนอนี้เป็นการศึกษาของสารประกอบไนไตรด์ใหม่ที่มีผลการศึกษาน้อยมาก จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องศึกษาเพื่อให้เกิดความเข้าใจอย่างถ่องแท้ถึงฟิสิกส์ภายในเนื้อฟิล์ม นอกจากจะเกิดองค์ความรู้ใหม่ที่เกี่ยวข้องกับความแข็งเชิงนาโนของฟิล์มบางแล้ว ยังอาจจะเกิดองค์ความรู้ใหม่ที่เกี่ยวข้องกับสมบัติฟิสิกส์ด้านอื่นอีกด้วย

เอกสารอ้างอิง

- [1] L.A.Donohue, J.Cawley, J.S.Brooks, Surface and Coating Technology 72 (1995) 128-138
- [2] V.V.Uglov, V.M.Anishchik, V.V.Khodasevich, Zh.L.Prikhodka, S.V.Zlotski, G.Abadias, S.N.Dub Surface and Coating Technology 180-181 (2004) 519-525
- [3] Takahashi T, Masugata K, Kawai H, Kontani S and Yamamoto J 2000 Vacuum 59 777
- [4] X H Ji, S P Lau, G Q Yu, W H Zhong and B K Tay J.Phys. DAppl. Phys. 37 (2004) 1472-1477
- [5] M.Hamdi, A.M.Ektessabi, Thin Solid Films 398-399 (2001) 385-390

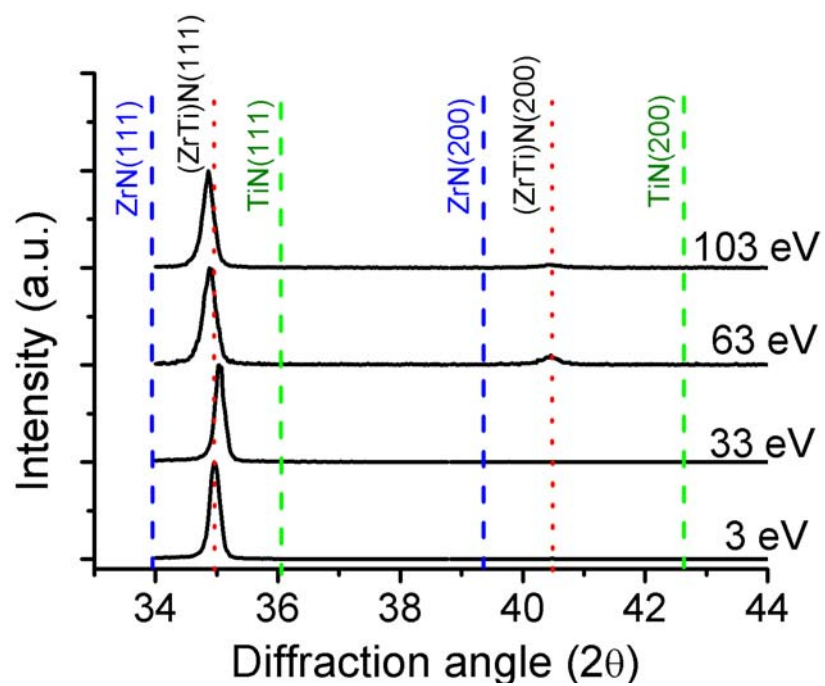
2. สรุปผลการวิจัย

2.1 ผลการวิจัยส่วนที่ 1 (ดูรายละเอียดได้ในภาคผนวก ผลงานตีพิมพ์ ลำดับที่ 1)

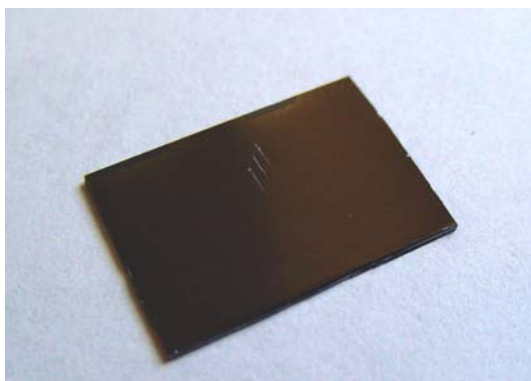
ได้ดำเนินการปลูกฟิล์มบาง ZrTiN บนซิลิกอนซับสเตรท (100) ที่อุณหภูมิ 600 C° โดยวิธีอีวีพีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงโดยใช้ขนาดของไบอัสลบซับสเตรทต่างกัน (0, -30V, -60V และ -100V) ซึ่งส่งผลให้พลังงานจลน์ของไอออนบวกที่ระดมไปยังซับสเตรทมีขนาดต่างกัน (3 eV, 33 eV, 63 eV และ 103eV

ตามลำดับ) โดยคาดว่าไอออนบวกที่ถูกเร่งไปยังชั้นสเตรทจะมีส่วนช่วยในการเคลื่อนตัวจัดเรียงตัวของอะตอมระหว่างทำการปลูกฟิล์ม ซึ่งส่งผลให้ฟิล์มมีความแข็งแรง (dense) มากขึ้น จากนั้นได้ทำการศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มบาง ZrTiN ที่ได้ด้วยวิธี X-ray Diffraction (XRD) รูปที่ 1 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง ZrTiN จากการทดลองพบว่าฟิสิกส์เลี้ยวเบนปรากฏที่มุม 2θ ประมาณ 35 องศาบ่งบอกถึงระนาบ ZrTiN (111) และ เท่ากับ 40.4 องศาบ่งบอกถึงระนาบ ZrTiN (002) จากการทบทวนวรรณกรรม (literature review) เมื่อทราบค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant) ของ bulk ZrN = 0.4574 nm และ bulk TiN = 0.4242 nm และความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ $\text{CuK}\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ พบว่ามุมเลี้ยวเบน 2θ ของ ZrN (111) เท่ากับ 33.9 องศา มุมเลี้ยวเบน 2θ ของ TiN (111) เท่ากับ 36.0 องศา และ มุมเลี้ยวเบน 2θ ของ ZrN (002) เท่ากับ 39.4 องศา มุมเลี้ยวเบน 2θ ของ TiN (002) เท่ากับ 42.6 องศา นั่นคือ มุมเลี้ยวเบนของฟิล์มที่ปลูกได้ อยู่ระหว่างเฟส ZrN และ TiN หรือหมายความว่าฟิล์มที่ปลูกได้มีลักษณะเป็น Solid Solution ไม่มีการแยกกันระหว่าง ZrN และ TiN และฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างผลึกที่แน่นชัดไม่เป็น polycrystalline พบว่าฟิสิกส์ (111) เป็นฟิสิกส์ที่เด่นชัดสำหรับทุกฟิล์ม โดยที่ฟิสิกส์ (200) ปรากฏที่ขนาดของไบอัสมากขึ้น (เริ่มที่พลังงานจลน์ของไอออนบวกที่ระดมไปยังชั้นสเตรทมากกว่า 33 eV) นั่นคือความเป็นผลึกที่สมบูรณ์ลดลงเมื่อขนาดของไบอัสเพิ่มขึ้น สืบเนื่องจากความกว้างของ full width of half maximum ที่เพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของไบอัสเพิ่มขึ้น สำหรับสีของฟิล์มที่ได้เป็นสีทองอุ่น (warm gold color) ดังที่กล่าวไว้ ดังแสดงในรูปที่ 2 รอยขีดที่เห็นบนเนื้อฟิล์มเกิดจากเทคนิค nanoscratch ซึ่งจะใช้ในการวิเคราะห์การยึดติดของฟิล์มต่อไป

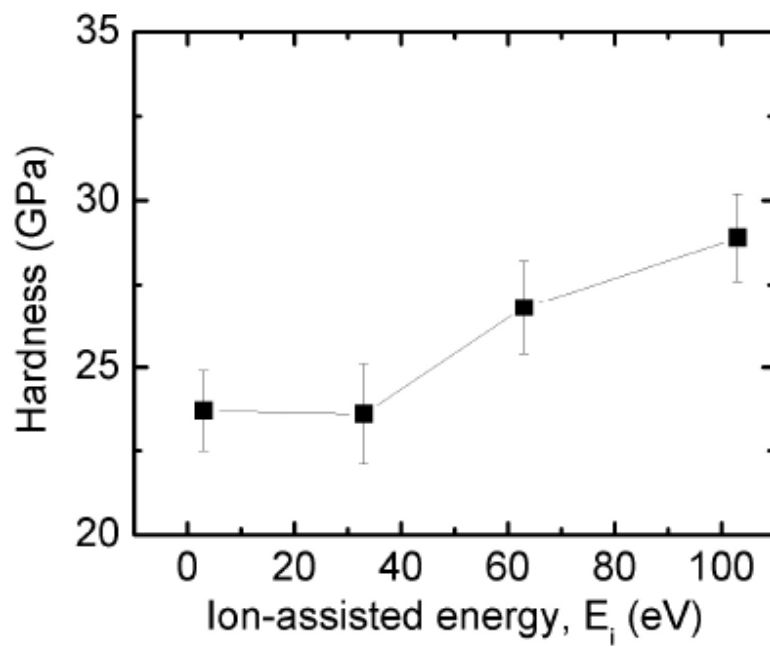
สำหรับการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวฟิล์มบาง ZrTiN ด้วยวิธี Atomic Force Microscopy (AFM) พบว่ามีขนาดของเกรนประมาณ 100 nm และความขรุขระประมาณ 7-11 nm ได้ศึกษาภาคตัดขวางของฟิล์มบางโดยใช้ Scanning Electron Microscope (SEM) พบว่าฟิล์มที่ได้มีความหนาประมาณ 1-3 ไมครอน ฟิล์มที่ไม่ได้ไบอัสเป็นฟิล์มที่มีความหนามากที่สุดเนื่องจากการเคลื่อนตัวของอะตอมพื้นผิวฟิล์ม (surface mobility) ไม่ดีพอ ทำให้ diffusion length ของอะตอมพื้นผิว น้อยตาม และผู้วิจัยยังได้วัดปริมาณสัดส่วนระหว่าง Zr และ Ti ในเนื้อฟิล์มด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Analysis (EDX) ที่มากับเครื่อง SEM พบว่าฟิล์มที่ได้เป็น $(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{N}$ นั่นคือ มีการแทนที่ตำแหน่งกันระหว่าง Zr กับ Ti และปริมาณของ Zr มีมากกว่า Ti โดยไม่ขึ้นกับขนาดของไบอัสชั้นสเตรท สำหรับค่าคงที่แลตทิซที่คำนวณได้แปรผันกับสัดส่วนของ Zr ต่อ Ti เนื่องจากอะตอม Zr มีขนาดใหญ่กว่าอะตอม Ti ผู้วิจัยได้เรียนรู้ว่าอิทธิพลที่ส่งผลมากต่อปริมาณสัดส่วนระหว่าง Zr Ti และ N โดยเฉพาะสัดส่วนของ N คือความดันของไนโตรเจนในระบบ สำหรับผลของไบอัสชั้นสเตรทหรือพลังงานจลน์ของไอออนบวกที่ระดมไปยังชั้นสเตรทต่อความแข็งแรงฟิล์มระดับนาโนด้วยเทคนิค Nanoindentation พบว่าความแข็งแรงฟิล์มมากขึ้นเมื่อไบอัสชั้นสเตรทมากขึ้น เพิ่มจากประมาณ 20 GPa ถึง ประมาณ 30 GPa จากรูปที่ 3 โดยรูปที่ 4 แสดงตัวอย่างภาพถ่ายด้วยเทคนิค Atomic Force Microscope หลังจากทำการเจาะฟิล์มด้วยเข็มเพชร



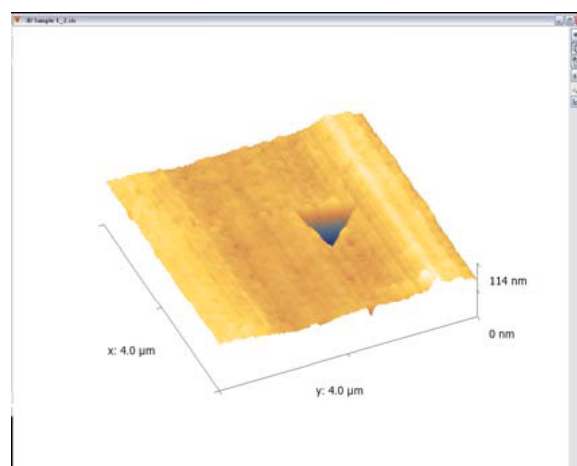
รูปที่ 1 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง ZrTiN ที่ปลูกด้วยไบอัสซ์สเตรตต่างกัน



รูปที่ 2 แสดงภาพถ่ายของฟิล์มบาง ZrTiN



รูปที่ 3 แสดงอิทธิพลของการไบอัสที่แผ่นรองรับส่งผลให้พลังงานจลน์ของไอออนที่เข้ามาปะทะกับแผ่นรองรับมีค่าในช่วง 3 – 103 eV ที่ส่งผลต่อความแข็งระดับนาโนของฟิล์มบาง ZrTiN



รูปที่ 4 แสดงภาพถ่ายของฟิล์มบาง ZrTiN หลังจากถูกเจาะด้วยเข็มเพชร

Output ที่ได้จากโครงการ

ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่

1. ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) สมบัติเชิงโครงสร้างและความแข็งระดับนาโนของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททาเนียมไนไตรด์ที่ปลูกโดยวิธีดีซีรีแอกทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง
(ภาษาอังกฤษ) Structural Properties and Nanohardness of ZrTiN Thin Films Grown by D.C. Reactive Magnetron Sputtering

INTERNATIONAL JOURNAL

1. S.K. Hodak, T. Seppänen, and S. Tungasmita, "Growth of (Zr,Ti)N thin films by ion-assisted dual magnetron sputtering", Solid State Phenomena 136 (2008) pp 133-138

INTERNATIONAL CONFERENCE

เสนอผลงานแบบบรรยายในการประชุมวิชาการ International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT) 2007 ที่ประเทศสิงคโปร์ (1-6 กรกฎาคม 2550) เรื่อง Growth of (Zr,Ti)N Thin Films by Ion-Assisted Dual DC Reactive Magnetron Sputtering

INTERNATION PROCEEDING (ICMAT)

S. K. Hodak, T. Seppänen, and S. Tungasmita, "Growth of (Zr,Ti)N thin films by ion-assisted dual magnetron sputtering", in CD

ภาคผนวก

บทความที่ 1

Growth of (Zr,Ti)N thin films by ion-assisted dual magnetron sputtering;
S.K. Hodak, T. Sappanen, and S. Tungasmita
Solid State Phenomena 136 (2008) pp 133-138.

Impact factor 0.6

บทคัดย่อ

The ternary nitride (Zr,Ti)N thin films were grown on silicon substrates by ion-assisted dual d.c. reactive magnetron sputtering technique. The substrates were exposed to ion bombardment with varying kinetic energy in the range of 3-103 eV under N/Ar ratio of 1:3. The (Zr_{0.6}Ti_{0.4})N was formed at all growth conditions. X-ray diffraction measurement indicates the presence of (Zr,Ti)N solid solution with (111) and (200) preferred orientations. The (200) orientation is only present when the films are grown at ion bombardment energies higher than 33 eV. Optimum conditions for film growth produced hardness in the range of 27-29 GPa.

Growth of (Zr,Ti)N Thin Films by Ion-Assisted Dual D.C. Reactive Magnetron Sputtering

S. K. Hodak^{1,a}, T. Seppänen² and S. Tungasmita^{1,*}

¹Department of Physics, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand

²Infineon Technologies, SensoNor AS, Horten, Norway

^asatreerat.h@chula.ac.th, *sukkaneste.t@chula.ac.th (*corresponding author)

Keywords: (Zr,Ti)N coatings, magnetron sputtering, ion-assisted

Abstract. The ternary nitride (Zr,Ti)N thin films were grown on silicon substrates by ion-assisted dual d.c. reactive magnetron sputtering technique. The substrates were exposed to ion bombardment with varying kinetic energy in the range of 3-103 eV under N/Ar ratio of 1:3. The (Zr_{0.6}Ti_{0.4})N was formed at all growth conditions. X-ray diffraction measurement indicates the presence of (Zr,Ti)N solid solution with (111) and (200) preferred orientations. The (200) orientation is only present when the films are grown at ion bombardment energies higher than 33 eV. Optimum conditions for film growth produced hardness in the range of 27-29 GPa.

INTRODUCTION

Zirconium nitrides (ZrN) and titanium nitrides (TiN) film coatings have been successfully applied as a protective layer on the cutting tools, dies and some industrial machine components due to their hardness and wear resistance [1-4]. Due to their low electrical resistivity and high melting point, ZrN and TiN have been used as electrical contacts in microelectronic applications [5]. Recently, the ternary nitride (Zr,Ti)N films have been extensively studied because they exhibit enhanced hardness. These nitrides have attracted attention as decorative coating owing to their gold-like color [6]. In addition, films of solid solutions of (Zr,Ti)N show composition tunable color, crystal structure, surface morphology and the electrical resistivity [1,7-8]. In optoelectronic applications, (Zr,Ti)N is also used as the buffer layer for the epitaxial layer growth of In_xAl_{1-x}N material [9]. It was found that highest hardness is obtained for films with nearly stoichiometry. The chemical composition of the film can be varied to a very small extent by using TiZr alloy targets in sputtering process due to the fixed ratio Ti/Zr. In this work, ternary (Zr,Ti)N thin films were grown on silicon (100) substrates using dual d.c. reactive magnetron sputtering from separate metal targets of pure zirconium and titanium. By controlling the individual fluxes, a solid solution with (Zr_{0.6}Ti_{0.4})N stoichiometry was obtained. Furthermore, the effects of the ion bombardment on the crystal structure, microstructure and hardness of the (Zr,Ti)N films were investigated.

EXPERIMENTAL

The (Zr,Ti)N thin films were grown on silicon (100) substrates by ion-assisted dual reactive d.c. magnetron sputtering deposition. Prior the growth, the substrates were ultrasonically cleaned; subsequently rinsed with trichloroethylene (TCE), acetone, alcohol and deionized water. The thin native oxide layer on the surface of the substrate was removed by an acid etching in 10% aqueous HF for 20 sec, rinsed thoroughly with deionized water, and dried under a stream of dry N₂. The substrates were mounted on a p-BN coated heating stage and placed in a vacuum with base pressure at about 2.0×10^{-7} Torr. The substrates were heated and maintained at a temperature of 600 °C. Sputtering proceeded from separate metal targets of zirconium and titanium with high purity (99.999%). The chamber pressure was maintained at 4 mTorr with a N/Ar ratio of 1:3. The Zr and Ti fluxes were adjusted to yield the closest possible composition to a 1:1 TiZr stoichiometry in the films. The target-to-substrate separation was fixed at 10 cm. The sputtering was accomplished with

a 500W radiofrequency generator under constant current mode. Films were deposited for a series of substrate bias 0, -30V, -60V and -100V with respect to ground. By applying negative bias to the substrate, an electric field was created above the substrate surface in which results in accelerating of positive ions towards the substrate during the film growth. The deposition time was kept at 60 minutes for every sample.

The structure of the deposited (Zr,Ti)N films was characterized by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker D8 Discover X-ray Diffractometer. The chemical composition and topography of the films were evaluated using Jeol JSM-6480LV scanning electron microscope (SEM), equipped with the Oxford-Inca energy dispersive spectroscopy (EDS). The surface morphology and roughness of all the samples were investigated by using a Veeco Nanoscope-V atomic force microscope (AFM) equipped with a diamond Berkovich-type indenter tip.

RESULTS AND DISCUSSION

Composition of the films. The maximum kinetic energy of the arriving ions (E_i) can be varied by controlling the bias voltage according to $|E_i| = e|V_p - V_s|$ [10], where V_p is the plasma potential and V_s is bias voltage applied to the substrate. The substrate negative bias values used during film growth correspond to ion kinetic energies of 3, 33, 63 and 103 eV. The elemental compositions of the films obtained at different kinetic energy of the impinging ions are shown in Fig. 1. The (Zr_{0.6}Ti_{0.4})N stoichiometry of the films was found to be nearly independent of the ion bombardment energy in the studied range. In general, the partial pressures of reactive gases strongly affect the stoichiometry of the growing films. It has been found that nitrogen content in the films increases almost linearly with increasing the partial pressure of N₂ during growth [11]. The ratio between the Ar and N₂ partial pressures used in our experiments was found to yield equimolar N to metal composition in (Zr,Ti)N films. For our growth conditions, the Zr:Ti ratio in the films was about 3.2(2): 2.0(1). The small fluctuation in nitrogen content is within the error of the EDS measurement which is typically large for light elements.

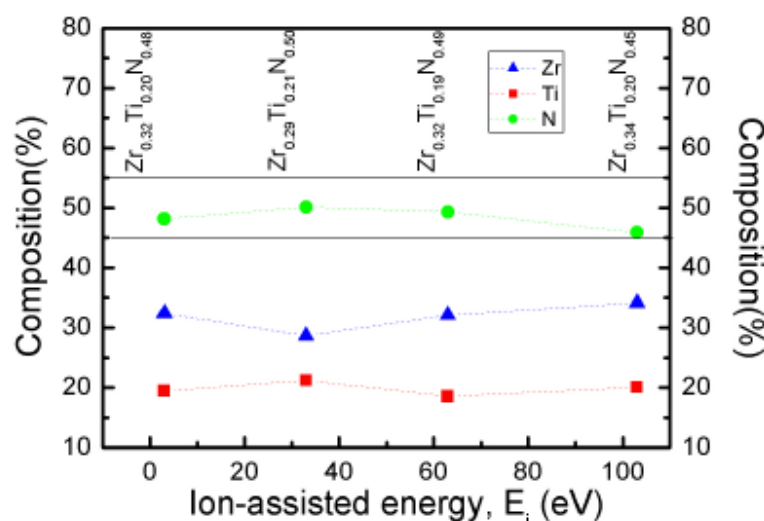


Fig. 1. Chemical compositions of (Zr,Ti)N film deposited on silicon (100) substrates at different kinetic energy (E_i) of the impinging ions.

Crystal structure and morphology of the films. Figure 2 shows the X-ray diffraction patterns of the (Zr,Ti)N films with varying kinetic energies of ions bombarding to the substrate. The diffraction maxima occur in the vicinity of $2\theta = 35^\circ$. The (111) orientation for pure ZrN and TiN have diffraction maxima at $2\theta = 33.9^\circ$ and $2\theta = 36.1^\circ$, respectively. This is consistent with the small mismatch between the (face centered cubic) lattice parameter for bulk ZrN ($4.574 \text{ \AA}$) and TiN ($4.242 \text{ \AA}$). It is then concluded that our films are a homogeneous solid solution rather than a phase separated mixture of ZrN and TiN crystallites. The (111) orientation peak dominates the diffraction pattern for all samples, indicating a strong (111) preferred orientation. The difference between the growth temperature and the melting point of the materials is quite large. Therefore, our film deposition conditions favor a kinetically controlled growth. As the energy of the ion irradiation energy increased above ca. 33 eV, the more stable (200) orientation develops. The bombardment of ions causes an increased mobility of the adatoms on the surface, allowing for a more efficient sampling of the potential energy landscape. This leads to the minimization of the surface energy, which is the combination between the surface free energy, γ_s , and strain energy, E_s . The strain energy increases as the thickness of the film increases. Because the surface free energy remains nearly constant, the total surface energy also increases with film thickness. Higher energy ion bombardment, also assists in changing orientation of small (Zr,Ti)N domains further lowering the total surface free energy. The growth duration used in our film depositions produced thickness larger than the critical thickness for which the film strain favors the formation of the (111) orientation [12]. The lattice constant for the films first decreases and then it increases with the impinging ion kinetic energy. The values obtained from fits to the diffractograms are $4.441 \text{ \AA}$, $4.431 \text{ \AA}$, $4.451 \text{ \AA}$ and $4.454 \text{ \AA}$. The deviation in lattice constant is consistent with the observed variations in the Ti/Zr ratio shown in Fig 1. The peak broadening is caused by the internal stress and disorder induced by the appearance of the (200) orientation.

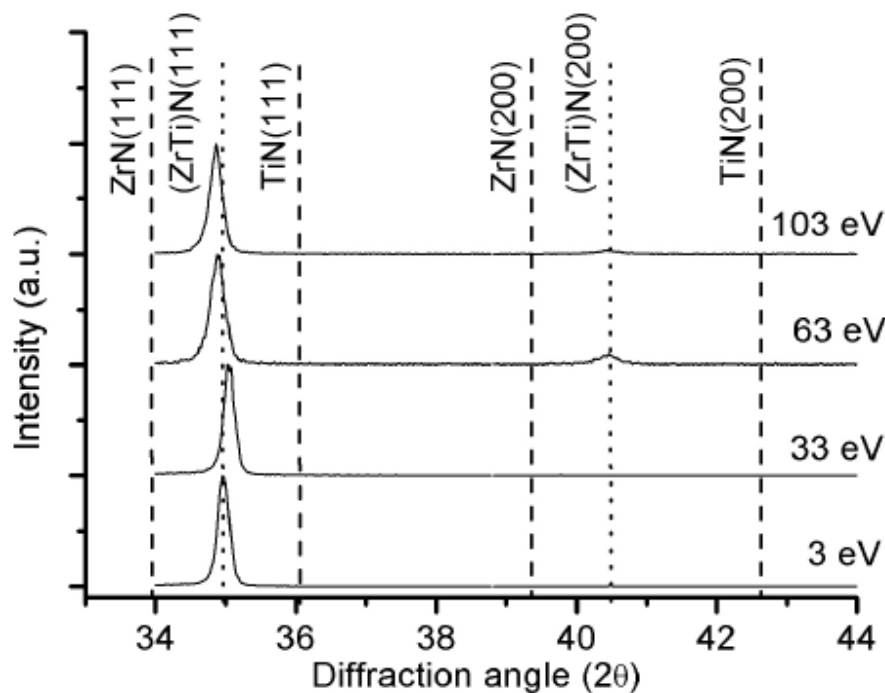


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of (Zr,Ti)N films deposited for a range of substrate bias (3 eV, 33 eV, 63 eV and 103 eV).

Figure 3 shows the surface morphology and the cross-sectional internal microstructure of the film for different impinging ion kinetic energies. The film thickness is in the range of 1.5-3.0 μm . The columnar microstructure is apparent from the crosssectional SEM images for all our growth conditions. These SEM micrographs are in consistent with the results from transmission electron microscopy (data not shown). The thickest film was obtained when the substrate was at ground potential. In contrast, with no external energy which could allow the species to hop around, the deposited species spend less time to find the minimum energy before more material arrives. However the film grown at zero bias appears to be more crystalline than the film grown at high negative bias, as evidenced by the X-ray peak broadening. Structural defects and pores may be formed by re-sputtering under high negative bias [13], especially when the ion-assisted energy exceeds a critical energy [2]. The crystal facets on the surface of the film also are bigger for film that have grown thicker, in particular at high impinging ion kinetic energies. The average root mean-square roughness of films obtained quantitatively by atomic force microscopy analysis is in the range of 7-11 nm.

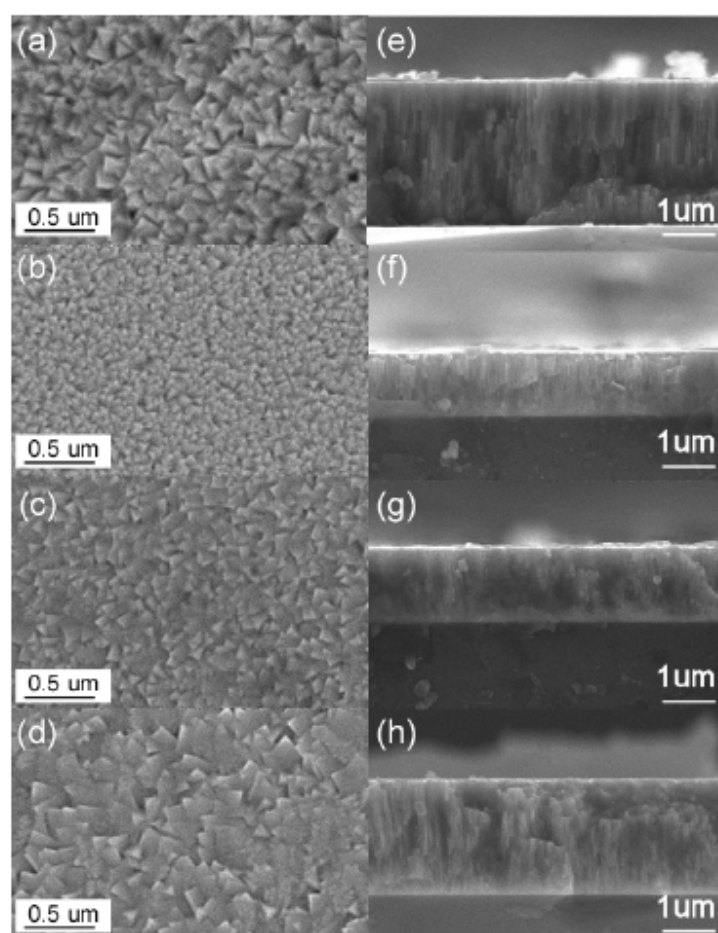


Fig. 3. Plane view and cross-sectional scanning electron micrographs of (Zr,Ti)N films deposited with different impinging ion energy (E_i); Plane view (a) 3 eV, (b) 33 eV, (c) 63 eV and (d) 103 eV. Cross section (e) 3 eV, (f) 33 eV, (g) 63 eV and (h) 103 eV.

Hardness of the film: The hardness of the films obtained from nanoindentation measurements also shows the effects of the impinging ion kinetic energy. The average value of the hardness for each film was obtained from six indentations performed on separate points of each sample. To minimize the influence of the substrate on the measurements, the indentation depth was chosen to be less than $1/10^{\text{th}}$ of the film thickness in which the average film thickness is $2.5 \mu\text{m}$. The calculated hardness using the method of Oliver and Pharr [14] as a function of impinging ion kinetic energy are presented in Fig.4. The hardness of the films increased from 23 GPa to 29 GPa as the kinetic energy of bombarded ions to the film varied in the 3-103 eV.

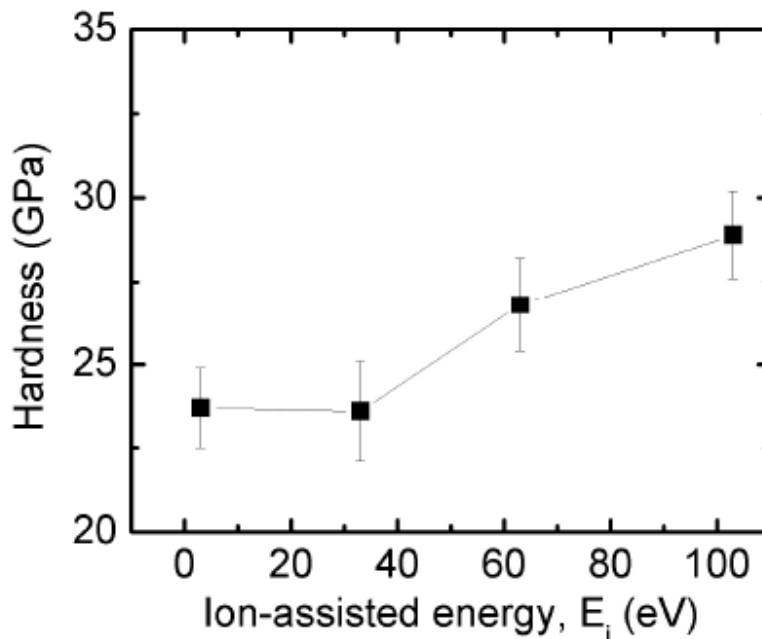


Fig. 4. Effect of the substrate bias voltage on the hardness of the (Zr,Ti)N films.

The increase in hardness of the films is rather gradual as the bias of the substrate is set to more negative values. We believe that the kinetic energy and momentum of ions in the plasma nearby the substrate surface transferring to the surface atoms increases with increasing the bias voltage, in which it was attributed to the enhancement of film hardness by increasing the adatom surface mobility and promote the domain boundary annihilation as film thickness increases. These can result in a denser microstructure of the films, bigger domain size and reduce the defect density. However, increasing the energy of ion irradiation more than a critical energy can cause an influence on porosity of the film which affects the properties of the films due to re-crystallization and re-sputter processes, which can increase the defect density in the film microstructure [12].

Summary: The nearly stoichiometry of $\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{N}$ films on silicon (100) substrates can be achieved at our growth condition by ion-assisted dual d.c. reactive magnetron sputtering technique. Ion-assisted energy corresponding to the substrate bias is an important growth parameter which can be used to modify microstructure and mechanical properties of the (Zr,Ti)N film coatings via the growth mechanism. The film thickness reached a few microns causing a predominance of the (111) crystal orientation. The strain energy becomes the dominant factor for the film microstructure. The

(200) orientation was seen to occur at intermediate to high energy of the impinging ion kinetic energy. The deviation in lattice constant and peak broadening of the film were observed at higher bias voltage resulting from the increase of the stress and possible void defects in the film. However, the hardness of the films gradually increases with increasing assisted ion energy or negative substrate bias. The number and the size of growth defects could be reduced and also the denser films can be achieved when the ion bombardment with optimum kinetic energy was applied to the substrate. Although the microstructure of the films may have deteriorated due to the formation of voids or inter-domain stresses, the film hardness was enhanced. Lastly, by increasing E_i , the surface mobility during the film formation can be modified without increasing the deposition temperature, leaving an extra degree of freedom for film fabrication.

Acknowledgement: The authors would like to thank the Thailand Research Fund for new researchers grant (MRG4980134) for financial support. We acknowledge grant for development of new faculty staff funded by Chulalongkorn University for supporting the traveling expenses to International Conference on Materials for Advanced Technologies (2007), Singapore. We also acknowledge the Department of Physics and Measurement Technology, Biology and Chemistry, Linköping University, for providing the sputtering system.

References

- [1] V.V. Uglov, V.M. Anishchik, V.V. Khodasevich, Zh.L. Prikhodko, S.V. Zlotski, G. Abadias and S.N. Dub: *Surf. Coat. Technol.* Vol. 180-181 (2004), p.519
- [2] D. Pilloud, A.S. Dehlinger, J.F. Pierson, A. Roman and L. Pichon: *Surf. Coat. Technol.* Vol. 174-175 (2003), p.338
- [3] A. Mitsuo, T. Mori, Y. Setsuhara, S. Miyake and T. Aizawa: *Nucl. Instr. and Meth. B* Vol. 206 (2003), p.366
- [4] H.C. Barshilia and K.S. Rajam: *Bull. Mater. Sci.* Vol. 27 (2004), p.35
- [5] J. Pelleg, A. Bibi, and M. Sinder: *Physica B*. Vol. 393 (2007), p.292
- [6] S. Niyomsoan, W. Grant, D.L. Olson and B. Mishra: *Thin Solid Films* Vol. 415 (2002), p.187
- [7] D.Y. Wang, C.L. Chang, C.H. Hsu and H.N. Lin: *Surf. Coat. Technol.* Vol. 130 (2000), p.64
- [8] A. Rizzo, M.A. Signore, M.F. De Riccardis, L. Capodieci, D. Dimaio, and T. Nocco: *Thin Solid Films* Vol. 515 (2007), p.6665
- [9] T. Seppänen, P.O.A. Persson, L. Hultman, J. Birch, and G.Z. Radnoczi: *J. Appl. Phys.* Vol. 97 (2005), p.083503
- [10] I. Petrov, L. Hultman, U. Helmerrson, J. -E. Sundgren, and J. E. Green: *Thin Solid Films* Vol. 169 (1989), p.299
- [11] C.P.Liu and H.G. Yang: *Thin Solid Films* Vol. 444 (2003), p.111
- [12] E.W. Niu, L.Li, G.H. Lv, H. Chen, W.R. Feng, S.H. Fan, S.Z. Yang, and X. Z. Yang: *Mater. Sci. Eng. A* Vol. 460-461 (2007), p.135
- [13] J. Birch, S. Tungasmita, and V. Darakchieva, "Nitrides as seen by the technology", Research Signpost, ISBN:81-7736-198-8
- [14] W.C. Oliver and G.M. Pharr: *J. Mater. Res.* Vol. 7 (1992), p.1564