

พฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างอสัณฐาน An Oxidation Behavior of the Amorphous Titanium Chromium Nitride Thin Films

อดิศร บุรณวงศ์¹ และ นิรันดร์ วิทิตอนันต์^{2*}
Adisorn Buranawong¹ and Nirun Witit-anun^{2*}

^{1,2*}ห้องปฏิบัติการวิจัยนวัตกรรมวัสดุ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ชลบุรี 20131

^{1,2*}Material Innovation Research Laboratory, Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University Chonburi 20131

Received : 2023-08-21 Revised : 2023-10-30 Accepted : 2023-10-31

บทคัดย่อ

ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ (TiCrN) เคลือบบนแผ่นซิลิคอนด้วยเทคนิครีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเป้าสารเคลือบแบบโมเสก พฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบาง TiCrN ศึกษาโดยอบฟิล์มในบรรยากาศที่อุณหภูมิในช่วง 500-900°C นาน 1 ชั่วโมง นำฟิล์มทั้งหมดไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD), เอกซ์เรย์สเปกโทรสโกปีแบบกระจายพลังงาน (EDS) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิล์มอีมิสชัน (FE-SEM) สำหรับอัตราการเกิดออกซิเดชันและพลังงานกระตุ้นการเกิดออกซิเดชันคำนวณจากสมการของวากเนอร์และสมการของอาร์เรเนียส ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มที่เตรียมได้คือไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์แบบอสัณฐานหลังการอบถึงอุณหภูมิ 900°C พบว่าฟิล์มยังคงมีโครงสร้างผลึกแบบอสัณฐานไม่เปลี่ยนแปลง ส่วนผลจาก EDS พบว่าฟิล์มไทเทเนียม, โครเมียม, ไนโตรเจน และออกซิเจนในสัดส่วนต่าง ๆ โดยพบว่าปริมาณออกซิเจนในฟิล์มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิอบอ่อน ส่วนภาคตัวขวางจากเทคนิค FE-SEM พบว่าที่อุณหภูมิ 700°C เริ่มมีชั้นออกไซด์ที่บางมากอยู่บนผิวหน้าของฟิล์ม TiCrN โดยความหนาของชั้นออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์มที่เตรียมได้เกิดเป็นออกไซด์ทั้งหมดที่อุณหภูมิ 900°C ผลการศึกษานี้ให้เห็นว่าฟิล์มทนการเกิดออกซิเดชันได้ที่ 600°C โดยอัตราการเกิดออกซิเดชันแปรตามอุณหภูมิอบอ่อน และมีค่าพลังงานกระตุ้นในการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มมีค่าเท่ากับ 134.90 kJ/mol

คำสำคัญ: ฟิล์มบาง, สปัตเตอริง, ออกซิเดชัน

Abstract

Titanium chromium nitride (TiCrN) thin films were deposited on Si by reactive DC magnetron sputtering technique from a mosaic target. The oxidation behavior of TiCrN films was investigated by annealing in ambient air at 500-900°C for 1 h. The as-deposited film was characterized by X-ray diffraction techniques (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The oxidation rate and oxidation activation energy were calculated from Wagner's equation and Arrhenius's equation, respectively. The results showed that the as-deposited thin film had an amorphous TiCrN structure. After annealing up to 900°C, the films still showed the amorphous structure. The EDS analysis found that the as-deposited films were composed of titanium, chromium, nitrogen, and oxygen in a different ratio. In addition, the oxygen content in the film increased with annealed temperature. The cross-sectional analysis from the FE-SEM technique showed a very thin oxide layer on surface of the as-deposited TiCrN film at 700°C and the oxide layer thickness was increased with the annealed temperature. Moreover, the as-deposited films were fully oxidized at 900°C. The results revealed that the as-deposited films can resist the oxidation up to 600°C, and the oxidation rate of films varied with annealing temperature. The oxidation activation energy was 134.90 kJ/mol.

Keywords: thin film, sputtering, oxidation

* นิรันดร์ วิทิตอนันต์

E-mail address: nirun@buu.ac.th

1. บทนำ

การปรับปรุงสมบัติเชิงผิวของวัสดุให้มีสมบัติเฉพาะทางที่ดีเป็นสิ่งจำเป็นและสำคัญของอุตสาหกรรมสมัยใหม่ โดยเฉพาะการเคลือบผิววัสดุด้วยสารเคลือบที่เหมาะสมในลักษณะของฟิล์มบาง (thin film) ด้วยการเคลือบในสุญญากาศ (vacuum coating) โดยเฉพาะการเคลือบด้วยไอกายภาพ (Physical Vapor Deposition; PVD) หรือที่ภาคอุตสาหกรรมเรียกว่าการเคลือบด้วยเทคนิค PVD ซึ่งเป็นกระบวนการเคลือบที่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากสามารถควบคุมการเกิดฟิล์มบางได้แม่นยำและเที่ยงตรง ทั้งในด้านความหนาและองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม อีกทั้งการยึดติดของฟิล์มกับวัสดุรองรับดีมาก นอกจากนี้ยังสามารถเคลือบผิววัสดุได้หลายประเภททั้งที่เป็นโลหะหรือโลหะ ขั้นตอนการเคลือบฟิล์มมีความปลอดภัยสูงและสูญเสียน้อย ที่สำคัญการเคลือบวิธีนี้ไม่มีการใช้สารเคมีจึงไม่ก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม [1]

ปัจจุบันการเคลือบผิววัสดุด้วยเทคนิค PVD ถูกนำมาใช้ในหลายด้าน เช่น (1) การเคลือบแสง (optical coating) เพื่อให้อุปกรณ์มีการส่งผ่านแสงที่ดีหรือมีการส่งผ่านแสงบางช่วงหรือเพื่อป้องกันการสะท้อนแสง หรือ (2) การเคลือบความสวยงาม (decorative coating) เพื่อให้ผิวของวัสดุเงางามคล้ายโลหะ รวมถึงให้สีที่สวยงาม และ (3) การเคลือบแข็ง (hard coating) เพื่อให้ผิวชิ้นงานทนการขีดข่วนหรือช่วยยืดอายุการใช้งาน ทั้งนี้ช่วงที่ผ่านมาภาคอุตสาหกรรมและกลุ่มนักวิจัยเริ่มสนใจการเคลือบแข็งผิววัสดุด้วยสารเคลือบในลักษณะฟิล์มบางจากเทคนิค PVD มากขึ้นเป็นลำดับ โดยช่วงแรกนิยมใช้ฟิล์มบางของสารประกอบไนไตรด์ของธาตุสองชนิด (binary nitride) เช่น ไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) โครเมียมไนไตรด์ (CrN) หรือเซอร์โคเนียมไนไตรด์ (ZrN) แต่ที่น่าสนใจคือไทเทเนียมไนไตรด์ เพราะมีความแข็งแรงสูงมาก (ประมาณ 15-20 GPa) อีกทั้งยังทนการขีดข่วนและกัดกร่อนของสารเคมีได้ดี [2]

อย่างไรก็ดีถึงแม้ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ใช้ในช่วงแรกจะมีสมบัติด้านความแข็งแรงที่ดีแต่ก็ยังมีความจำกัดบางประการ คือฟิล์มเสื่อมสภาพเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า 500°C เนื่องจากฟิล์มทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในบรรยากาศแล้วเกิดการออกซิเดชันกลายเป็นสารประกอบออกไซด์แทรกตัวอยู่ในชั้นฟิล์มซึ่งส่งผลต่อโครงสร้างทำให้ชั้นฟิล์มหลุดลอกออกจากชิ้นงานที่เคลือบทำให้อายุการใช้งานลดลงในที่สุด [3]

ทั้งนี้แนวทางหนึ่งในการแก้ไขปัญหาคือการเจืออะตอมของโลหะบางชนิด เช่น อะลูมิเนียม (Al) หรือ โครเมียม (Cr) หรือ เซอร์โคเนียม (Zr) เข้าไปในโครงสร้างหลักของฟิล์มซึ่งจะฟอร์มตัวเป็นฟิล์มบางของสารประกอบไนไตรด์ของธาตุสามชนิด (ternary nitride) [4] โดยฟิล์มบางแข็งชนิดหนึ่งที่น่าสนใจคือฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ (TiCrN) ซึ่งพัฒนาต่อจากฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ ทำได้โดยการเจืออะตอมโครเมียม (Cr) เข้าไปในโครงสร้างหลักของไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) เพื่อเพิ่มความแข็งแรงและสมบัติด้านการเกิดออกซิเดชันของฟิล์ม [5]

การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ทำได้หลายวิธีแต่ที่มีประสิทธิภาพคือวิธีสเปตเตอร์ซึ่งแบ่งได้เป็น 3 กลุ่มตามชนิดของเป้าสารเคลือบคือ (1) เป้าแบบโมเสก (mosaic target) ทำได้โดยใช้สารเคลือบชนิดหนึ่งตัดให้มีขนาดต่าง ๆ แล้วอัดฝังเข้ากับสารเคลือบอีกชนิดหนึ่งที่เป็นสารเคลือบหลักเป็นเป้าชิ้นเดียว [6] และ (2) เป้าแบบอัลลอย (alloy target) เป้าสารเคลือบชนิดนี้ทำโดยการผสมสารเคลือบสองชนิดตามอัตราส่วนที่ต้องการแล้วนำมาอัดขึ้นรูปเป็นเป้าสารเคลือบชิ้นเดียว [7] สุดท้าย (3) เป้าแบบร่วม (co-target) กลุ่มนี้ใช้เป้าสารเคลือบสองชนิดแยกกันอย่างแต่ทำงานพร้อมกัน [8]

การเตรียมฟิล์มบางแข็งของสารประกอบไนไตรด์ของธาตุสามชนิดจากการใช้เป้าสารเคลือบแต่ละชนิดล้วนมีข้อดี-ข้อเสียแตกต่างกันไป [1,8] ทั้งนี้ในช่วงเวลาที่ผ่านมาการศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ส่วนใหญ่นับเป็นศึกษาผลของเงื่อนไขที่ใช้ในการเคลือบต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางที่เคลือบได้ด้วยวิธีสเปตเตอร์จากเป้าแบบร่วม อย่างไรก็ตามการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์จากเป้าสารเคลือบแบบโมเสกก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่น่าสนใจเพราะเป็นระบบที่ไม่ซับซ้อนเหมาะสำหรับขยายไปใช้เชิงอุตสาหกรรม นอกจากนี้การศึกษาด้านการเกิดออกซิเดชันเนื่องจากความร้อนของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์นี้ก็ยังมีการศึกษาไม่มากและอยู่ในวงจำกัดเท่านั้น

งานวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งของโครงการวิจัยซึ่งคณะผู้วิจัยกำลังดำเนินการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับฟิล์มบางแข็งของสารประกอบของธาตุสามชนิดที่มีโครเมียมเป็นหลัก (Cr-based ternary hard coating) โดยบทความวิจัยนี้เป็นรายงานผลการศึกษาในส่วนของการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมด้วยวิธีแอคทีฟดีพอสิตชันบนฐานแมกนีตรอนสเปตเตอร์จากเป้าสารเคลือบแบบโมเสก โดยนำ

ฟิล์มที่ได้ไปอบอ่อนในอากาศที่อุณหภูมิในช่วง 500 – 900°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงแล้วนำฟิล์มทั้งหมดมาศึกษาลักษณะเฉพาะ ได้แก่ โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ลักษณะพื้นผิว องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อีมิสชัน (FE-SEM) และเทคนิคเอกซเรย์สเปกโทรสโกปีแบบกระจายพลังงาน (EDS) ตามลำดับ เพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับงานวิจัยและประยุกต์ใช้ต่อไป

2.อุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

2.1การเตรียมฟิล์มบาง

ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ในงานวิจัยนี้เตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเป้าสารเคลือบแบบโมเสกด้วยเครื่องเคลือบในสุญญากาศระบบสปัตเตอริงดังแสดงในรูปที่ 1 [1] ของภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ห้องเคลือบของเครื่องเคลือบมีลักษณะเป็นทรงกระบอก ซึ่งติดตั้งเป้าสารเคลือบแบบโมเสกของโลหะไทเทเนียม-โครเมียม (Ti-Cr) มีลักษณะเป็นแผ่นกลมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5.0 cm หนา 3.0 mm ที่แคโทดชนิดระบายความร้อนด้วยน้ำ โดยติดกับแผ่นปิดบนของห้องเคลือบ การเคลือบใช้การจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรง 3 A 1000 V สำหรับจ่ายให้แคโทดเพื่อใช้ในการสปัตเตอริงเป้าสารเคลือบ ระบบเครื่องสุญญากาศของเครื่องเคลือบประกอบด้วยเครื่องสูบบางแปรโอซึ่งมีเครื่องสูบลูกโรตารีเป็นเครื่องสูบท้ายในส่วนของการวัดความดันในห้องเคลือบตรวจวัดด้วยชุดวัดความดันของ PFEIFFER ซึ่งใช้ส่วนแสดงผลรุ่น TPG262 และใช้มาตรวัดความดันชนิด Compact Full Range Gauge รุ่น PKR251 แก๊สที่ใช้ในกระบวนการเคลือบมี 2 ชนิดได้แก่ แก๊สอาร์กอน (99.999%) เป็นแก๊สสปัตเตอร์ (sputter gas) และแก๊สไนโตรเจน (99.995%) เป็นแก๊สไวปฏิกิริยา (reactive gas) การจ่ายแก๊สที่ใช้ในการเคลือบทั้งสองชนิดจะควบคุมผ่านเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลแก๊สของ MKS รุ่น Type247D

การเคลือบเริ่มจากนำวัสดุรองรับ (แผ่นซิลิคอน) ซึ่งทำความสะอาดโดยการล้างด้วยอะซิโตนและไอโซโพรพานอลในเครื่องล้างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 นาทีและเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน วางในห้องเคลือบห่างจากหน้าเป้าสารเคลือบเท่ากับ 15.0 cm จากนั้นลดความดันในห้องเคลือบให้เท่ากับ 3.0×10^{-5} mbar แล้วปล่อยแก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจนเข้า

ห้องเคลือบ โดยกำหนดให้อัตราไหลแก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจนมีค่าคงที่เท่ากับ 16.0 sccm และ 6.0 sccm ตามลำดับ ทั้งนี้ระหว่างการเคลือบควบคุมความดันรวมให้คงที่เท่ากับ 5.0×10^{-3} mbar ฟิล์มแต่ละชุดใช้กำลังสปัตเตอริงเท่ากับ 200 W โดยเคลือบนาน 30 นาที เงื่อนไขการเตรียมฟิล์มบางในการศึกษาครั้งนี้สรุปในตารางที่ 1



รูป 1 เครื่องเคลือบ เป้าโมเสกและพลาสมาขณะเคลือบ

ตารางที่ 1 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบาง

พารามิเตอร์การเคลือบ	รายละเอียด
เป้าสารเคลือบ	เป้าโมเสก Ti-Cr
ระยะห่างของวัสดุรองรับ	15.0 cm
ความดันพื้น	3.0×10^{-5} mbar
ความดันรวมขณะเคลือบ	5.0×10^{-3} mbar
อัตราไหลแก๊สอาร์กอน	16.0 sccm
อัตราไหลแก๊สไนโตรเจน	6.0 sccm
กำลังสปัตเตอริง	200 W
เวลาเคลือบ	30 min

2.2การศึกษาพฤติกรรมของการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบาง

พฤติกรรมของการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้มีขั้นตอนดังนี้คือนำฟิล์มไปอบอ่อนด้วยเตาอบของ CARBOLITE รุ่น CWF1300 ที่อุณหภูมิในช่วง 500-900°C โดยเพิ่มอุณหภูมิในอัตราคงที่จนถึงอุณหภูมิที่กำหนดแล้วทิ้งไว้นาน 1 ชั่วโมง จากนั้นจึงปล่อยให้อุณหภูมิของฟิล์มลดลงในบรรยากาศปกติจนถึงอุณหภูมิห้องก่อนนำฟิล์มไปวิเคราะห์ต่อไป

ทั้งนี้การอธิบายพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางบอกได้ด้วยค่าอัตราการเกิดออกซิเดชัน (oxidation rate; k_p) ซึ่งคำนวณได้จากสมการวากเนอร์ (Wagner's equation) ตามสมการที่ (1) ส่วนค่าพลังงานกระตุ้นการเกิดออกซิเดชัน (activation energy; E_a) คำนวณได้จากสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) ตามสมการที่ (2) [9]

$$d = 2\sqrt{k_p(t) \times t} \quad (1)$$

$$k_p(t) = k_{p0} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

เมื่อ d คือ ความหนาของชั้นออกไซด์ (cm)

t คือ เวลาในการอบร้อน (s)

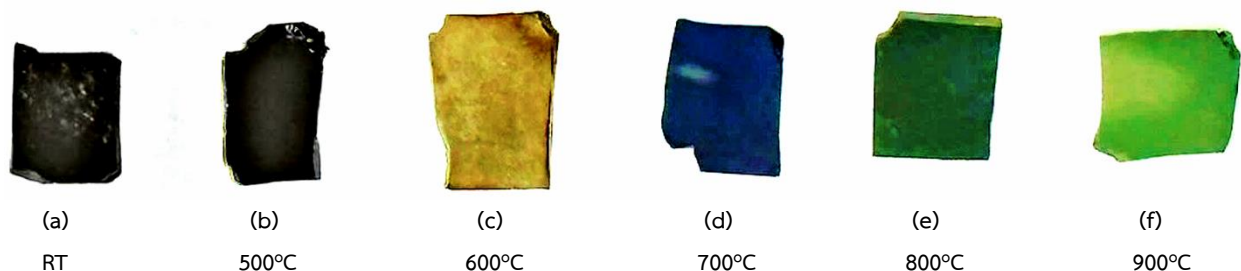
$k_p(t)$ คือ อัตราการเกิดออกซิเดชัน (cm^2/s)

k_{p0} คือ pre-exponential factor (cm^2/s)

E_a คือ พลังงานกระตุ้นการเกิดออกซิเดชัน

R คือ ค่าคงที่ของแก๊สเท่ากับ 8.3145 (J/mol K)

T คือ อุณหภูมิอบร้อน (K)



รูป 2 สีของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบบนแผ่นซิลิคอนเมื่ออบร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ

3. ผลและอภิปรายผล

3.1 ลักษณะกายภาพของฟิล์ม

ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ด้วยวิธีแอคทีฟดิซิปต์เตอริงจากเป่าสารเคลือบแบบโมเสกที่ยังไม่ผ่านการอบร้อน เมื่อสังเกตด้วยสายตาพบว่าสีดำมันวาวดังแสดงในรูปที่ 2 (a) ส่วน รูปที่ 2 (b) – (f) เป็นลักษณะของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ผ่านการอบร้อนที่อุณหภูมิในช่วง $500 - 900^\circ\text{C}$ นาน 1 ชั่วโมง พบว่าสีของฟิล์มหลังการอบร้อนจะเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิอบร้อน

การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์หลังการอบร้อนพบว่า เมื่ออบที่อุณหภูมิ 500°C สีของฟิล์ม

2.3 การศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง

ฟิล์มบางทั้งหมดในงานวิจัยนี้ทั้งในส่วนที่เคลือบได้และในส่วนที่ผ่านการอบร้อนแล้วจะถูกนำไปศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้

2.3.1 โครงสร้างผลึก ศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ Bruker รุ่น D8 ADVANCE โดยตรวจวัดแบบ 2 θ -scan ด้วยมุมตกกระทบเฉียง (grazing incident angle) เท่ากับ 2° และตรวจวัดมุม 2θ ระหว่างมุม 20° ถึง 80°

2.3.2 โครงสร้างจุลภาค ลักษณะพื้นผิว ภาควัดขวางและความหนาของฟิล์ม ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อีมิสชัน (FE-SEM) ของ Hitachi รุ่น s4700

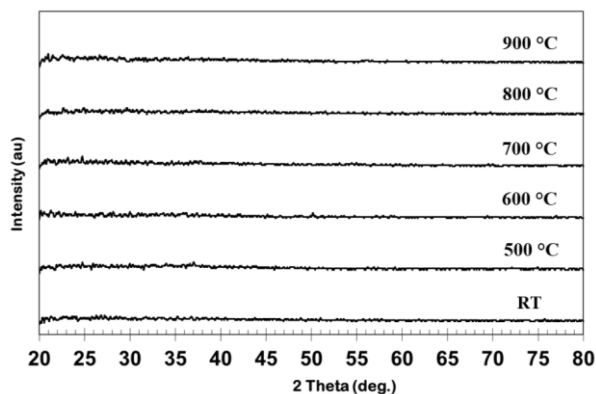
2.3.3 องค์ประกอบทางเคมี ศึกษาด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS) ซึ่งติดตั้งต่อพ่วงอยู่กับกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ของ LEO รุ่น 1450VP

เปลี่ยนแปลงเล็กน้อยจากสีดำเป็นสีเทาเข้ม (รูปที่ 2 (b)) เมื่ออุณหภูมิอบร้อนเพิ่มขึ้นเป็น 600°C สีของฟิล์มเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลอ่อน (คล้ายสีทอง) (รูปที่ 2 (c)) และเมื่ออุณหภูมิอบร้อนเพิ่มขึ้นจาก 700°C เป็น 800°C และ 900°C พบว่าสีฟิล์มเปลี่ยนเป็นสีฟ้า สีเขียวเข้มและสีเขียวอ่อนตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่าสีของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์แปรตามอุณหภูมิการอบร้อนเพราะความร้อนจากการอบร้อนจะกระตุ้นให้อะตอมของธาตุในชั้นฟิล์มทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในบรรยากาศเกิดเป็นชั้นออกไซด์บาง ๆ บนผิวหน้าของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ และเนื่องจากชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นมีลักษณะโปร่งใส ไม่มีสี ส่องผ่านแสงได้ดี จึงทำให้เกิดการหักเห

และการสะท้อนของแสงตกกระทบที่ชั้นออกไซด์ส่งกลับออกมา แทรกสอดกันเกิดเป็นสีต่าง ๆ [10] ทำให้สีของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์หลังการอบอ่อนเปลี่ยนแปลงไป

3.2 โครงสร้างผลึก

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้ด้วยเทคนิค XRD ทั้งชุดก่อนอบอ่อนและชุดหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิในช่วง 500 – 900°C นาน 1 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 3 ซึ่งพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ก่อนอบอ่อนไม่เกิดเป็นพีค กรณีนี้แสดงให้เห็นว่าฟิล์มชุดนี้มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบอสัณฐาน และเมื่อนำไปอบอ่อนพบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้ยังคงเหมือนเดิมไม่เปลี่ยนแปลง แสดงให้เห็นความร้อนจากการอบอ่อนไม่ทำให้โครงสร้างผลึกของฟิล์มเปลี่ยนไป



รูปที่ 3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิอบอ่อนช่วง 500 – 900°C

3.3 องค์ประกอบทางเคมี

สำหรับองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ได้เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 2 พบว่าฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ก่อนอบอ่อนมีไทเทเนียม โครเมียมและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบในสัดส่วนต่าง ๆ โดยมีปริมาณไทเทเนียมเท่ากับ 12.0 at% โครเมียม 24.5 at% ไนโตรเจน 55.2 at% และมีออกซิเจนเจือปนอยู่ในปริมาณน้อยประมาณ 8.5 at%

ส่วนฟิล์มหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิในช่วง 500 – 900°C พบว่าองค์ประกอบทางเคมีของเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิอบอ่อน โดยพบว่าเมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มขึ้นปริมาณไทเทเนียมมีค่าลดลงจาก 12.0 at% เป็น 10.0 at% โครเมียมมีค่าลดลงจาก 24.5 at% เป็น 19.5 at% ส่วนไนโตรเจนมีค่าลดลงมากที่สุด

จาก 55.2 at% เป็น 1.9 at% โดยปริมาณออกซิเจนมีฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 8.5 at% เป็น 68.6 at%

ทั้งนี้เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิในการอบอ่อนฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่มีอุณหภูมิที่สูงขึ้นนั้นจะมีปริมาณของไนโตรเจนจะลดลง แต่ปริมาณของออกซิเจนนั้นจะเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการให้ความร้อนเข้าไปนั้นจะทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างฟิล์มบางกับออกซิเจนที่อยู่ในบรรยากาศ โดยอะตอมของออกซิเจนจะเข้าไปแทนที่ไนโตรเจน เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะเป็นการเพิ่มพลังงานกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยามากขึ้นจึงทำให้มีปริมาณออกซิเจนมากขึ้น และไนโตรเจนลดลง [11] ทั้งนี้จากผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS แสดงให้เห็นว่าเกิดออกซิเดชัน เพราะมีปริมาณออกซิเจนเกิดขึ้นและเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิอบอ่อน

ตารางที่ 2 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์เมื่ออบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิ (°C)	องค์ประกอบทางเคมี (at%)			
	Ti	Cr	N	O
RT	12.0	24.5	55.2	8.5
500	11.8	23.5	52.9	11.9
600	11.6	22.1	47.1	19.8
700	10.9	21.6	28.9	34.3
800	10.3	19.4	10.5	60.1
900	10.0	19.5	1.9	68.6

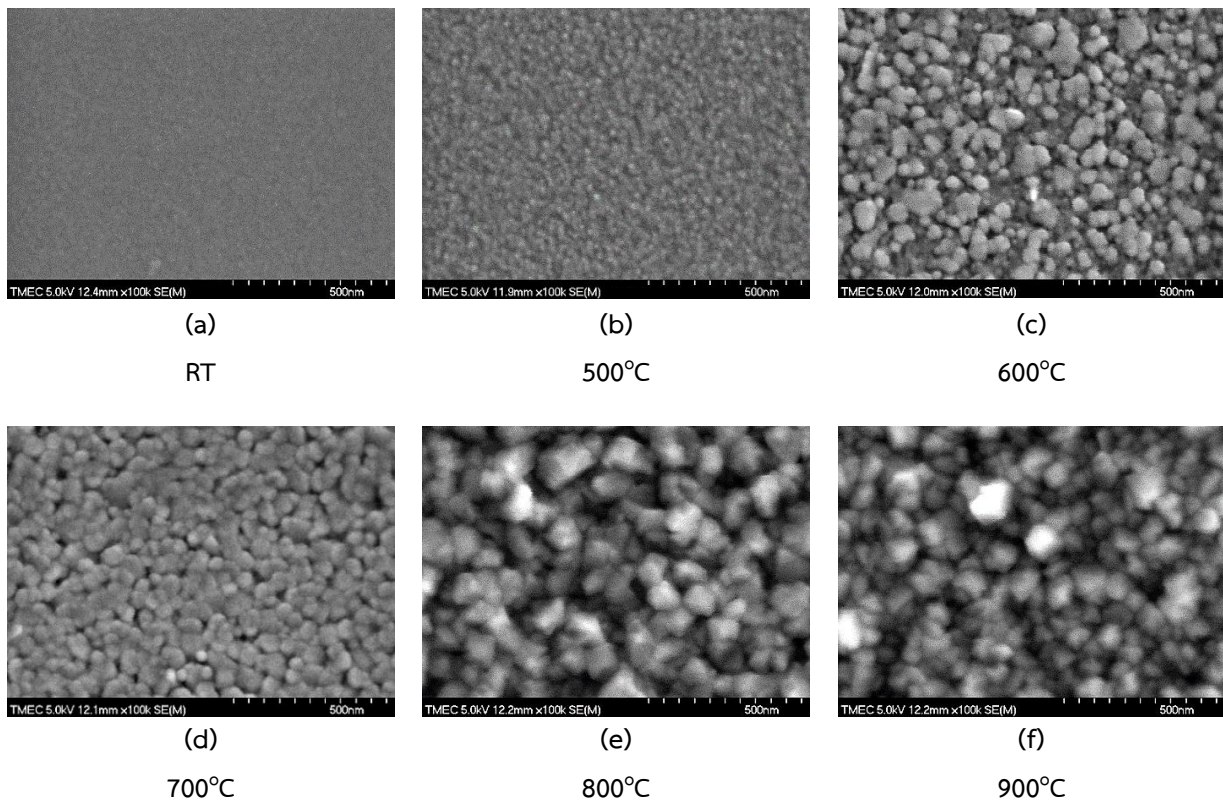
3.4 ลักษณะพื้นผิว

ผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ก่อนและหลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ด้วยเทคนิค FE-SEM ดังแสดงในรูปที่ 4 พบว่า ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ก่อนอบอ่อนมีลักษณะเป็นเม็ดกลมขนาดเล็ก กระจายอยู่ทั่วผิวหน้าของฟิล์มบาง เมื่อนำฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ไปอบอ่อนที่อุณหภูมิ 500°C จะมีลักษณะพื้นผิวเป็นเม็ดกลม ๆ ขนาดเล็ก กระจายทั่วผิวหน้าฟิล์มโดยมีรูพรุนเล็กน้อย ส่วนฟิล์มอบอ่อนที่อุณหภูมิ 600°C ผิวหน้าฟิล์มจะมีลักษณะพื้นผิวเป็นเม็ดกลมขนาดใหญ่ขึ้นกระจายทั่วผิวหน้าฟิล์มและมีรูพรุนเพิ่มมากขึ้น เมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มขึ้นเป็น 700°C ลักษณะพื้นผิวเป็น

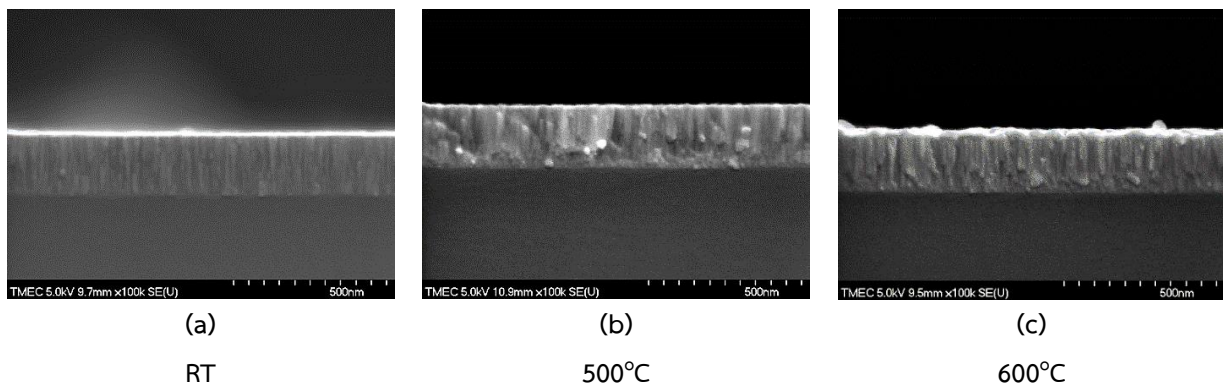
เม็ดขนาดเล็กและขนาดใหญ่กระจายอยู่ทั่วผิวหน้าของฟิล์ม ซึ่งเห็นได้ชัดว่าขนาดของเม็ดมีขนาดใหญ่ขึ้นและรูพรุนมากขึ้น และเมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มเป็น 800°C พบว่าขนาดของเม็ดใหญ่มากขึ้น มีรูปร่างเป็นเม็ดเหลี่ยมที่มีขนาดใหญ่และมีรูพรุนมากขึ้น และสุดท้ายที่อุณหภูมิ 900°C พบว่าขนาดของเม็ดใหญ่มากและมีรูพรุนกระจายทั่วทั้งผิวหน้าของฟิล์ม

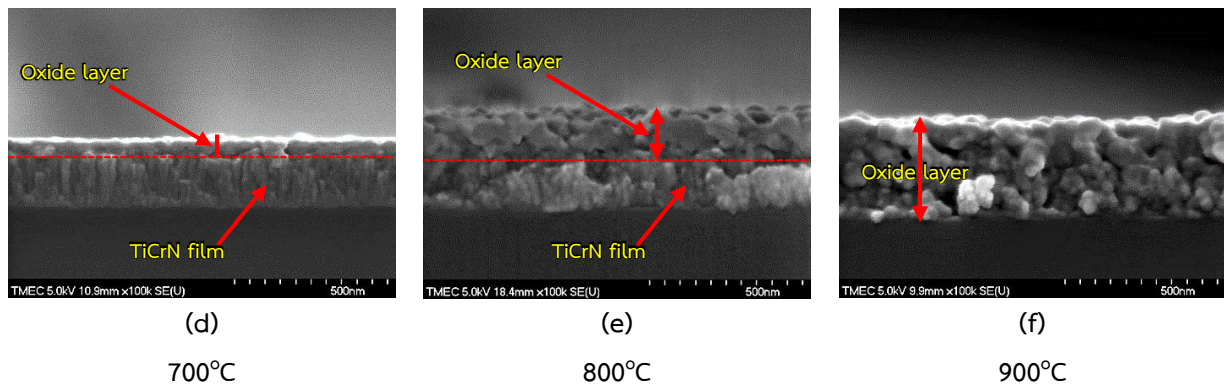
จากการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่า

ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์อบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ มีลักษณะพื้นผิวเป็นเม็ดกลมสลับกับเม็ดเหลี่ยมมีขนาดใหญ่ขึ้น และมีรูพรุนเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการที่ความร้อนเข้าไปจะทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างฟิล์มบางกับออกซิเจน และยังเป็นการเพิ่มพลังงานให้กับอะตอม ทำให้อะตอมมีการจัดเรียงตัว รวมตัวมากขึ้น และทำให้มีขนาดของเกรนใหญ่ขึ้น [12]



รูปที่ 4 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิอบอ่อนต่าง ๆ





รูปที่ 5 ภาควัดขวางของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิอบอ่อนต่าง ๆ

3.5 ภาควัดขวาง

ผลวิเคราะห์ลักษณะภาควัดขวางของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ก่อนและหลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ด้วยเทคนิค FE-SEM ดังแสดงในรูปที่ 5 พบว่า ภาควัดขวางของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ก่อนอบอ่อนมีโครงสร้างแบบคอลัมน์โดยมีลักษณะเป็นแท่งเรียงชิดติดกัน เมื่อนำฟิล์มที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 500°C และ 600°C พบว่าโครงสร้างไม่เปลี่ยนแปลงมีลักษณะเหมือนฟิล์มก่อนอบ แต่เมื่อใช้อุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มเป็น 700°C พบว่าภาควัดขวางของฟิล์มมีลักษณะเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมโดยมีการจัดเรียงตัวใหม่เกิดขึ้นจากที่มีลักษณะเป็นคอลัมน์กลายเป็นลักษณะก้อนกลม ๆ ขนาดเล็ก มีรูพรุนเกิดขึ้นและสังเกตเห็นชั้นบาง ๆ ของชั้นออกไซด์อยู่ด้านบนของชั้นฟิล์มที่เคลือบได้ และเมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มขึ้นเป็น 800°C พบว่าฟิล์มมีการจัดเรียงตัวกันเป็นกลุ่มเป็นก้อนมากขึ้นและมีขนาดใหญ่ขึ้นทำให้เกิดมีช่องว่างหรือรูพรุนเพิ่มขึ้นด้วย ในชั้นนี้จะเห็นชั้นของออกไซด์ที่อยู่ด้านบนของฟิล์มที่เคลือบได้อย่างชัดเจน โดยชั้นของออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะมีความหนาเพิ่มขึ้นได้ชัดเจน สุดท้ายเมื่อใช้อุณหภูมิอบอ่อนเท่ากับ 900°C พบว่าโครงสร้างฟิล์มเปลี่ยนไปทั้งหมดกล่าวคือมีลักษณะเป็นก้อนกลมโตซึ่งเป็นลักษณะโครงสร้างของชั้นออกไซด์

เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิอบอ่อนฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 500-900°C สรุปได้ว่าฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ผ่านการอบอ่อนที่ในช่วง 500 - 900°C มีลักษณะโครงสร้างจุลภาคเปลี่ยนไปจากโครงสร้างแบบคอลัมน์กลายเป็นคอลัมน์ผสมกับกลุ่มก้อน และกลายเป็นมีขนาดใหญ่ขึ้นทั้งหมดตาม

อุณหภูมิที่สูงขึ้น เนื่องจากการให้ความร้อนทำให้ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่อยู่ในบรรยากาศ และการให้ความร้อนจากการอบอ่อนจะเพิ่มพลังงานกระตุ้นให้อะตอมของออกซิเจนในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น และเพิ่มพลังงานเกรนในฟิล์มบางให้เกิดการรวมตัวกันมากขึ้นจนหลอมรวมกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ [9,12]

3.6 ความหนาฟิล์ม และความหนาของชั้นออกไซด์

ผลความหนาของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ และความหนาของชั้นออกไซด์ของฟิล์มที่ไม่ได้อบอ่อนและอบอ่อนที่อุณหภูมิในช่วง 500 - 900°C ความหนาของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์วิเคราะห์จากรูปภาควัดขวางแสดงดังตารางที่ 3 พบว่า ฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ไม่ได้ผ่านการอบอ่อนมีความหนาเท่ากับ 317 nm และเมื่อนำฟิล์มบางไปอบอ่อนที่อุณหภูมิ 500°C และ 600°C ฟิล์มบางมีความหนาเท่าเดิมคือ 317 nm และไม่พบชั้นออกไซด์ ส่วนฟิล์มบางที่อบอ่อนด้วยอุณหภูมิ 700°C ความหนาลดลงเล็กน้อยโดยมีค่าเท่ากับ 259 nm และเกิดชั้นออกไซด์บาง ๆ บริเวณผิวด้านบนฟิล์มบางซึ่งมีความหนาเท่ากับ 55 nm ส่วนฟิล์มบางที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 800°C พบชั้นฟิล์มบางมีความหนาเท่ากับ 92 nm แต่ชั้นออกไซด์มีความหนาเพิ่มขึ้นโดยมีความหนาเท่ากับ 225 nm สุดท้ายฟิล์มบางที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 900°C ไม่พบชั้นฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ แต่พบชั้นออกไซด์ทั้งแผ่นฟิล์มบางแทน โดยความหนาของชั้นออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 314 nm แสดงดังตารางที่ 3

จากผลการทดลองจะเห็นว่าที่อุณหภูมิ 500 และ 600°C ความหนาของฟิล์มจะเท่าเดิมและไม่พบชั้นออกไซด์เกิดขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนความหนาของฟิล์มบางจะมีค่า

ลดลง แต่จะพบชั้นออกไซด์ที่บริเวณผิวหน้าของฟิล์มและชั้นออกไซด์จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อน เนื่องจากให้ความร้อนเข้าไปจะทำให้เกิดช่องว่างระหว่างเกรน ทำให้อะตอมของออกซิเจนที่อยู่ในบรรยากาศจะแพร่เข้าไปในชั้นของฟิล์มบาง แล้วเกิดปฏิกิริยาระหว่างฟิล์มบางกับออกซิเจนจนกลายเป็นชั้นออกไซด์บนผิวหน้าของฟิล์มบางเรียกว่าเกิด ออกซิเดชัน ซึ่งเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบอ่อนก็จะเป็นการกระตุ้นให้อะตอมออกซิเจนแพร่ลงไปชั้นฟิล์มบางได้มากขึ้น เกิดการออกซิเดชันมากขึ้น ส่งผลให้ความหนาของชั้นจะหนาขึ้นตามอุณหภูมิอบอ่อน [11-14]

ตารางที่ 3 ความหนาของชั้นฟิล์มและชั้นออกไซด์ของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์อบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิ (°C)	ความหนาชั้นฟิล์ม (nm)	ความหนาชั้นออกไซด์ (nm)
RT	317	0
500	317	0
600	317	0
700	259	58
800	52	225
900	0	317

3.7 พฤติกรรมการเกิดออกซิเดชัน

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM ของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ก่อนการอบอ่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิในช่วง 500 - 900°C สามารถนำมาคำนวณค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันจากสมการที่ 1 ซึ่งสามารถคำนวณได้จากค่าความหนาของชั้นออกไซด์ จากตารางที่ 3 จะมีค่าดังตารางที่ 4 พบว่า ฟิล์มบางก่อนการอบอ่อน และฟิล์มบางที่อบอ่อนในช่วง 500 °C – 600°C นั้นไม่เกิดสามารถคำนวณ ค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันได้ เพราะไม่พบชั้นของออกไซด์ เนื่องจากการเกิดออกซิเดชันบนฟิล์มบาง พิจารณาได้จากผลของภาคตัดขวางที่มาจากเทคนิค FE-SEM แต่เมื่อนำฟิล์มบางไปอบอ่อนที่อุณหภูมิ 700°C มีค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันเท่ากับ $2.30 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนเป็น 800°C และ 900°C ฟิล์มบางมีค่าอัตราการ

เกิดออกซิเดชันเพิ่มขึ้นเป็น $3.52 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ และ $6.84 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ ตามลำดับ

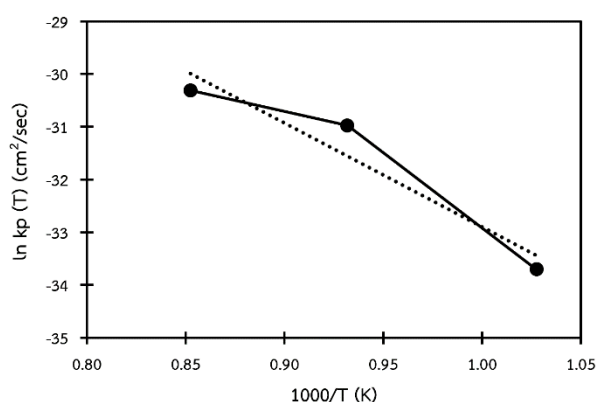
เมื่อนำค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันและอุณหภูมิในการอบอ่อนจากข้อมูลในตารางที่ 4 มาแทนค่าในสมการอาร์เรเนียส (สมการที่ 2) จะได้ความสัมพันธ์ดังรูปที่ 6 ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการอบอ่อนกับอัตราการเกิดออกซิเดชัน และนำความชันของกราฟมาคำนวณค่าพลังงานกระตุ้นการเกิดออกซิเดชันของงานวิจัยนี้มีค่าเท่ากับ 134.90 kJ/mol สรุปได้ว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้มีอัตราการเกิดออกซิเดชันมากขึ้นเช่นกัน เนื่องจากเมื่อให้ความร้อนเข้าไปจะทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างฟิล์มบางกับออกซิเจนที่อยู่ภายในบรรยากาศ เกิดเป็นชั้นออกไซด์บริเวณผิวหน้าฟิล์ม และเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิเข้าไปทำให้มีพลังงานกระตุ้นมากขึ้นและเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนมากขึ้น จึงส่งผลให้มีค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันมากขึ้นตามอุณหภูมิอบอ่อน [9,11,15,16]

หากพิจารณาค่าพลังงานกระตุ้นการเกิดออกซิเดชันที่คำนวณในงานวิจัยนี้ มีค่าแตกต่างจากพลังงานการกระตุ้นของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์จากงานวิจัยอื่นก่อนหน้านี้ซึ่งมีค่าเป็น 168 kJ/mol [15] 120 – 140 kJ/mol [16] และ 331.9 – 427.4 kJ/mol [17] ตามลำดับ ค่าที่ได้แตกต่างกันเนื่องจากกระบวนการเตรียมฟิล์ม โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และ เงื่อนไขในการอบอ่อนที่มีความแตกต่างกัน

นอกจากค่าพลังงานกระตุ้นการเกิดออกซิเดชันที่อธิบายพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันแล้ว ผลจากเทคนิค XRD EDS และ FE-SEM จะนำมาวิเคราะห์ร่วมกัน เพื่อระบุการทนการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบาง แม้ว่าจะไม่พบโครงสร้างผลึกของสารประกอบออกไซด์จากเทคนิค XRD แต่ผลจากเทคนิค EDS พบว่าปริมาณออกซิเจนเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิอบอ่อน 700°C สอดคล้องกับการพบชั้นออกไซด์ที่มีความหนาประมาณ 58 nm จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM ที่อุณหภูมิเดียวกันซึ่งสรุปได้ว่าฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ในงานวิจัยนี้สามารถต้านทานการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 600°C

ตารางที่ 4 อัตราการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์เมื่ออบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิ(°C)	อัตราการเกิดออกซิเดชัน (cm ² /s)
RT	-
500	-
600	-
700	2.30×10^{-15}
800	3.52×10^{-14}
900	6.84×10^{-14}



รูปที่ 6 Arrhenius plot ของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่าง ๆ

4.สรุป

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐานที่เคลือบบนแผ่นซิลิคอนด้วยเทคนิครีแอคทีฟดีพอสิตชัน แมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเป้าสารเคลือบแบบโมเสก โดยพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันทำได้โดยนำฟิล์มที่เตรียมได้ไปอบอ่อนในบรรยากาศที่อุณหภูมิในช่วง 500-900°C เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง แล้วนำชิ้นงานไปศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคต่าง ๆ

ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้เป็นฟิล์มบางของสารประกอบไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ที่มีธาตุไทเทเนียม โครเมียมและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบหลักในสัดส่วนต่าง ๆ ส่วนลักษณะทางกายภาพของฟิล์มก่อนการอบอ่อนมีสีดำและมีผิวหน้าเนียนเรียบ เมื่อนำฟิล์มที่ได้ไปอบอ่อนพบว่า สีของฟิล์มหลังการอบอ่อนจะเปลี่ยนแปลงไป

ตามอุณหภูมิอบอ่อนโดยเปลี่ยนจากสีดำเป็นสีน้ำตาลเข้ม สีเหลืองทอง สีน้ำเงิน สีเขียวเข้มและสีเขียวอ่อน ตามลำดับ ทั้งนี้จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มด้วยเทคนิค XRD พบว่าอุณหภูมิอบอ่อนไม่มีผลต่อโครงสร้างผลึก โดยฟิล์มที่ได้ก่อนและหลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิในช่วง 500 - 900°C ยังคงมีโครงสร้างผลึกแบบอสัณฐาน จากเทคนิค EDS สามารถระบุพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มได้จากการพิจารณาปริมาณออกซิเจนในเนื้อฟิล์ม ซึ่งพบว่าปริมาณออกซิเจนในเนื้อฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนที่อุณหภูมิ 700°C แสดงให้เห็นว่าฟิล์มเกิดการออกซิเดชัน ส่วนผลการวิเคราะห์ภาคตัดขวางจากเทคนิค FE-SEM พบว่าที่อุณหภูมิ 700°C เริ่มมีชั้นของออกไซด์เกิดขึ้นบนผิวหน้าของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ ผลในส่วนนี้สนับสนุนให้เห็นว่าฟิล์มเกิดออกซิเดชันที่ อุณหภูมิ 700°C โดยความหนาของชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 58 nm เป็น 317 nm ที่อุณหภูมิ 900°C ส่วนอัตราการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มในงานวิจัยนี้ซึ่งคำนวณจากสมการของวากเนอร์พบว่า มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 2.30×10^{-15} cm²/s เป็น 6.84×10^{-14} cm²/s เมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนมีค่าเพิ่มขึ้น ทั้งนี้พลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางจากสมการของอาร์เรเนียสพบว่ามีความเท่ากับ 134.90 kJ/mol

ทั้งนี้ผลการศึกษาจากเทคนิค XRD, EDS และ FE-SEM สรุปได้ว่าฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้สามารถต้านทานการเกิดออกซิเดชันเนื่องจากความร้อนที่อุณหภูมิ 600°C สำหรับแนวทางในการศึกษาวิจัยหรือนำไปใช้งานต่อจากผลการศึกษาวิจัยในครั้งนี้ เช่น ควรศึกษาการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ด้วยเงื่อนไขเพิ่มเติม หรือการศึกษาเปรียบเทียบความสามารถและประสิทธิภาพในการต้านทานการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์กับฟิล์มบางประเภทอื่น ๆ หรือควรนำฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ที่ได้ในงานวิจัยนี้ไปเคลือบบนชิ้นงานประเภทต่าง ๆ เพื่อทดสอบการใช้งานจริง

5.เอกสารอ้างอิง

- [1] Witit-anun, N. and Buranawong, A. "Effect of Substrate-target Distance on the Structure of TiCrN Films Deposited from Mosaic Target by Reactive DC Magnetron Sputtering," *Key Engineering Materials*. 798: 163-168, 2019.

- [2] Krzanowski, J. and Foley, D. "The Effect of Cr Content on the Oxidation Behavior of Ti-Cr-N Films," *Coatings*. 4(2): 308-319, 2014.
- [3] Danek, M., Fernandes, F., Cavaleiro, A. and Polcar, T. "Influence of Cr Additions on the Structure and Oxidation Resistance of Multilayered TiCrAlN Films," *Surface and Coatings Technology*. 313: 158-167, 2017.
- [4] Paksunchai, C., Denchitcharoen, S., Chaiyakun, S. and Limsuwan, P. "Growth and Characterization of Nanostructured TiCrN Films Prepared by DC Magnetron Co-Sputtering," *Journal of Nanomaterials*, 2014: 1-9, 2014.
- [5] Samapisut, S., Tipparach, U., Heness, G. and McCredie, G. "Effect of Magnetron Discharge Power and N₂ Flow Rate for Preparation of TiCrN Thin Film," *Procedia Engineering*. 32: 1135-1138, 2012.
- [6] Golosoc, D.A., Melnikov, S.N. and Dostanko, A.P. "Calculation of the Elemental Composition of Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering of Mosaic Targets," *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 48: 52-59, 2012.
- [7] Forsén, R., Johansson, M.P., Odén, M. and Ghafoor, N. "Effect of Ti alloying of AlCrN Coatings on Thermal Stability and Oxidation Resistance," *Thin Solid Films*. 534: 394-402, 2013.
- [8] Witit-anun, N. and Teekhaboot, A., "Effect of Ti Sputtering Current on Structure of TiCrN Thin Films Prepared by Reactive DC Magnetron Co-Sputtering," *Key Engineering Materials*. 675-676: 181-184, 2016
- [9] Buranawong, A. and Witit-anun, N. "Oxidation Behavior of Nanostructure Sputtered Titanium Nitride Thin Films," *Current Applied Science and Technology*, 22(6): 1-11, 2022.
- [10] Komatsu, I., Aoki, H., Ebisawa, M., Kuroda, A., Kurroda, K., and Maeda, S. "Color change mechanism of niobium oxide thin film with incidental light angel and applied voltage". *Thin Solid Films*, 603: 180-186, 2016.
- [11] Aliaj, F., Sylva, N., Oettel, H. and Dilo, T. "Thermal Treatment in Air of Direct Current (DC) Magnetron Sputtered TiN Coatings". *Scientific Research and Essays*. 11: 230-238, 2016.
- [12] Chen, H.Y. and Lu, F.H. "Oxidation Behavior of Chromium Nitride Films". *Thin Solid Films*, 515: 2179-2184, 2006.
- [13] Youxing, H., Kewei, G., Huisheng, Yang., Xiaolu, P. and Volinsky, A.A. "Nitrogen Effects on Structure, Mechanical and Thermal Fracture Properties of CrN Films". *Ceramics International*, 515: 30729-30740, 2021.
- [14] Lee, D.B., Kim, M.H., Lee, Y.C., & Kwon, S.C. "High Temperature Oxidation of TiCrN Coatings Deposited on a Steel Substrate by Ion Plating". *Surface and Coatings Technology*, 141: 232-239, 2001.
- [15] Alaksanasuwan, S., Buranawong, A. & Witit-anun, N. "Structural and Oxidation Behavior of Nanocomposite TiCrN Thin Films". *Suan Sunandha Science and Technology Journal*, 9: 53-62, 2022.
- [16] Otani, Y. and Hofmann, S. "High Temperature Oxidation Behavior of (Ti_{1-x}Cr_x)N Coatings". *Thin Solid Films*. 287: 188-192, 1996.
- [17] Panjan, P., Navinsek, B., Cvelbar, A., Zalar, A. and Milosev, I. "Oxidation of TiN, ZrN, TiZrN, CrN, TiCrN and TiN/CrN Multilayer Hard Coatings Reactively Sputtered at Low Temperature", *Thin Solid Films*. 281-282: 298-301, 1996.