

อิทธิพลของก๊าซอะเซทิลีนที่มีต่อการเกิดโครงสร้างอสัณฐานของคาร์บอนภายใต้  
กระบวนการเคลือบฟิล์ม TiC โดยวิธีแอ๊กทีฟดีซีแมกเนตรอนสปัตเตอริง  
Influence of  $C_2H_2$  Gas on the Formation of Amorphous Structure of Carbon under  
Deposition Process of TiC Films by Reactive DC Magnetron Sputtering

ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ<sup>1\*</sup> และ อภาภรณ์ สุกุลกระเวก<sup>2</sup>

Rachsak Sakdanuphab<sup>1\*</sup>, and Aparporn Sakulkalavek<sup>2</sup>

<sup>1</sup> วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

<sup>2</sup> ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

<sup>1</sup> College of Data Storage Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

<sup>2</sup> Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

วันที่ได้รับบทความ 3 มิถุนายน พ.ศ. 2558

วันที่ตอบรับตีพิมพ์ 5 พฤศจิกายน พ.ศ. 2558

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ค้นพบการเกิดโครงสร้างคาร์บอนอสัณฐาน จากกระบวนการเตรียมฟิล์มบาง TiC ด้วยวิธีแอ๊กทีฟดีซีแมกเนตรอนสปัตเตอริง โดยสมบัติของฟิล์มคาร์บอนอสัณฐานจะสัมพันธ์กับปริมาณก๊าซอะเซทิลีนซึ่งเป็นก๊าซทำปฏิกิริยาในกระบวนการเคลือบฟิล์ม ฟิล์มตัวอย่างได้ถูกเตรียมลงบนแผ่นซิลิคอน โดยการเปลี่ยนเงื่อนไขสัดส่วนความดันย่อยของก๊าซอะเซทิลีน ( $C_2H_2$ ) ต่อก๊าซอาร์กอน (Ar) ในช่วงระหว่าง 75-20% โดยให้กำลังไฟฟ้าและความดันทำงานคงที่ ฟิล์มตัวอย่างที่ได้ถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ โครงสร้างพันธะด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีและองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานด้วยรังสีเอกซ์ จากผลการวิเคราะห์พบว่าที่สัดส่วนความดันย่อย 5% ฟิล์มยังคงแสดงโครงสร้างผลึกแบบพหุผลึก (polycrystalline) ของ TiC และมีสัดส่วนอะตอมของคาร์บอนประมาณ 75% แต่เมื่อเพิ่มความดันย่อยเป็น 10% ฟิล์มเริ่มแสดงลักษณะโครงสร้างผลึกแบบอสัณฐาน โดยที่มีสัดส่วนอะตอมของคาร์บอนประมาณ 94% จากนั้นเมื่อปริมาณสัดส่วนความดันย่อยเพิ่มขึ้นเป็น 15-20% ฟิล์มแสดงโครงสร้างผลึกแบบอสัณฐานและสัดส่วนอะตอมของคาร์บอนเพิ่มขึ้นเป็น 99.5 % จากผลการวิเคราะห์สเปกตรัมรามานของฟิล์มคาร์บอนที่มีโครงสร้างอสัณฐาน พบส่วนประกอบของโครงสร้างแกรไฟต์ (graphite structure) และโครงสร้างไร้ระเบียบ (disordered structure) ซึ่งแสดงลักษณะของฟิล์มคาร์บอนที่มีโครงสร้างคล้ายเพชร โดยมีสัดส่วนของ  $I_D/I_G$  ในช่วง 1.03-1.32 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงสัดส่วน  $sp^3$  ไฮบริดไดเซชัน ที่ประมาณ 30-40 % ของโครงสร้างคาร์บอนภายในฟิล์ม นอกจากนี้ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มและค่าความต้านทานแผ่นของฟิล์ม สามารถวิเคราะห์ได้จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม และการวัดความต้านทานแบบสี่ขั้ว ตามลำดับ ฟิล์มอสัณฐานคาร์บอนมีพื้นผิวที่เรียบและมีเกรนขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร โดยฟิล์มอสัณฐานคาร์บอนมีค่าความต้านทานแผ่นสูงมากกว่า  $10^3 \Omega/\square$

**คำสำคัญ :** อสัณฐานคาร์บอน วิธีแอ๊กทีฟแมกเนตรอนสปัตเตอริง รามานสเปกโทรสโกปี  $sp^3$  ไฮบริดไดเซชัน

\*Corresponding author. E-mail : ksrachsa@kmitl.ac.th

## Abstract

In this work, amorphous carbon structure was found under the deposition process of TiC thin films by reactive DC magnetron sputtering. The amorphous carbon film properties depend on the reactive  $C_2H_2$  gas content during the deposition process. All deposited films were grown on silicon wafer by varying the partial pressure of acetylene ( $C_2H_2$ ) to argon (Ar) gases from 5-20% while keeping constant of the sputtering power and working pressure. The crystal structure, bonding structure, and chemical composition of the films were characterized by x-ray diffraction, Raman spectroscopy and energy dispersive x-ray spectroscopy, respectively. It was found that the film shows polycrystalline structure of TiC with the atomic concentration of carbon about 75% at the partial pressure of 5%. Then the films change to the amorphous structure with increasing of the partial pressures. The atomic concentration of carbon in the film was about 94% at the partial pressure of 10% and it increases about 99.5% at the partial pressure of 15-20%. The Raman spectra of the amorphous carbon films indicate the diamond like carbon structure consisting of graphite structure with disordered structure. The amorphous carbon films have  $I_D/I_G$  ratio in the range of 1.03-1.32 that can be determined to the  $sp^3$  hybridization of 30-40%. In addition, the surface morphology and sheet resistance of the films were obtained by atomic force microscope and 4-point probe measurement, respectively. The amorphous carbon films show smooth surface with nano-grain size. The sheet resistance of the amorphous carbon films is greater than  $10^9 \Omega/\square$ .

**Keywords :** amorphous carbon, reactive magnetron sputtering, Raman spectroscopy,  $sp^3$  hybridization

## บทนำ

ฟิล์มไททาเนียมคาร์ไบด์ (TiC) เป็นวัสดุที่มีความแข็งแรงสูงมาก สามารถป้องกันการกัดกร่อนได้ดี มีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำ ค่าการนำไฟฟ้าสูง มีเสถียรภาพทางความร้อนและทางเคมีที่ดี จึงได้มีการนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเคลือบเพื่อป้องกันการสึกหรอ โดยเฉพาะในงานวัสดุตัดเจาะ (cutting tool) และเป็นวัสดุชีวการแพทย์ (biomedical) (Zouina *et al.*, 2014; Shimozama *et al.*, 1997; Polychronopoulou *et al.*, 2008) ในกระบวนการปลูกฟิล์มไททาเนียมคาร์ไบด์สามารถทำได้หลายวิธี เช่น กระบวนการเคลือบโดยไอเชิงเคมี (Chemical Vapor Deposition : CVD) กระบวนการเคลือบโดยพัลส์เลเซอร์ (Pulsed Laser Deposition : PLD) และ กระบวนการเคลือบโดยไอเชิงฟิสิกส์ (Physical Vapor Deposition : PVD) โดยสมบัติของฟิล์มขึ้นอยู่กับเงื่อนไขและเทคนิคที่ใช้ในการเคลือบ วิธีที่เป็นที่ยอมรับและสามารถพัฒนาต่อยอดในระดับอุตสาหกรรม คือ วิธี PVD โดยใช้เทคนิคแมกนีตรอนสปัตเตอริง ซึ่งให้อัตราการเคลือบสูง สามารถขยายขนาดได้และควบคุมสมบัติของฟิล์ม เช่น ความหนาแน่น โครงสร้างระดับจุลภาค และสมบัติเชิงกลได้อย่างมีประสิทธิภาพ (Casiraghi, 2005; Kassavetis, 2011)

ไททาเนียมคาร์ไบด์จัดอยู่ในกลุ่มของสารประกอบคาร์ไบด์ที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก (cubic structure) โดยจะพบโครงสร้างของ  $TiC_x$  ช่วงกว้างตั้งแต่  $x = 0.47$  ถึง  $0.98$  ซึ่งสัดส่วนองค์ประกอบในโครงสร้างผลึกของไททาเนียมจะมีอะตอมคาร์บอนไปแทรกได้พอดี เมื่อปริมาณของอะตอมคาร์บอนเข้าไปอยู่ในตำแหน่งออกตะฮีดรอลของแลตทิซไททาเนียมเพิ่ม

มากขึ้น จะทำให้โครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลงจาก  $\alpha$ -Ti เฮกซะโกนอล (hexagonal) ในกลุ่มปริภูมิ (space group) P63/mmc ไปเป็น  $\delta$ -TiC เฟซเซ็นเตอร์คิวบิก (face-centered cubic) ในกลุ่มปริภูมิ Fm-3m แต่สำหรับกระบวนการ PVD ในกรณีของ แมกนีตรอนสปัตเตอริง จะเป็นกระบวนการความไม่สมดุลทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamically non-equilibrium) แลตทิซ  $\alpha$ -Ti อาจจะถูกบังคับให้รับคาร์บอนได้เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการกีดขวางการเคลื่อนที่ของอนุภาคที่ถูกเคลือบ ในกระบวนการแมกนีตรอนสปัตเตอริงนิยมใช้ก๊าซมีเทน ( $\text{CH}_4$ ) และก๊าซอะเซทิลีน ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) สำหรับทำปฏิกิริยา (reactive gas) ซึ่งจะส่งผลถึงปริมาณสัดส่วนของคาร์บอนภายในฟิล์ม การเกิดโครงสร้างอสัณฐานของคาร์บอนส่งผลต่อสมบัติเชิงกล และสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์ม (Buijnsters, 2011)

ในงานวิจัยนี้สนใจกลไกการเกิดโครงสร้างของฟิล์มคาร์บอนที่มีโครงสร้างคล้ายเพชร (Diamond Like Carbon : DLC) ในกระบวนการแมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยศึกษาถึงปริมาณของก๊าซอะเซทิลีนที่ส่งผลถึงปริมาณคาร์บอนภายในฟิล์ม ซึ่งโครงสร้างคล้ายเพชรของฟิล์มคาร์บอนมีสมบัติที่โดดเด่นกว่าฟิล์ม TiC ในด้านของความแข็ง มีเสถียรภาพต่อปฏิกิริยาเคมี ความเสียดทานต่ำ มีการส่องผ่านแสงได้ดีในช่วงอินฟราเรด และมีสมบัติเป็นฉนวน ด้วยสมบัติข้างต้นจึงได้มีการนำฟิล์มไปประยุกต์ใช้ในงานต่าง ๆ มากมาย เช่น เคลือบป้องกันหัวอ่านเขียนไดรฟ์ฮาร์ดดิส เคลือบเพื่อป้องกันการสึกหรอ และใช้ในงานด้านอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำ นอกจากนี้ยังเริ่มมีความสำคัญมากขึ้นในงานด้านชีววิทยาและชีวเคมีอีกด้วย

## วิธีการวิจัย

ฟิล์มตัวอย่างได้ถูกปลูกลงบนแผ่นรองรับ Si (100) ขนาด  $3 \times 3 \text{ cm}^2$  โดยใช้เทคนิคแมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเป้าไททานเนียม ขนาด 3 in (ความบริสุทธิ์ 99.995% จาก Kurt J. Lesker Company) โดยใช้กำลังไฟฟ้าคงที่ 150 W จากดีซีเพาเวอร์ซัพพลาย (Advanced Energy Industries, Fort Collins, CO, USA) ในโหมดควบคุมกำลังไฟฟ้าคงที่ (power regulation) ก๊าซอาร์กอน (Ar) และก๊าซอะเซทิลีน ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99.999% ถูกใช้ในกระบวนการสปัตเตอริงและถูกควบคุมด้วยอุปกรณ์ควบคุมอัตราการไหลของก๊าซ (Mass Flow Controller) ก่อนการเคลือบฟิล์มแผ่นซิลิคอนถูกล้างทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิกในสารละลายอะซิโตนและเมทานอล จากนั้นกำจัดซิลิคอนออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) ที่ผิวหน้าของแผ่นรองรับ โดยจุ่มลงในกรดไฮโดรฟลูออริกเจือจางนาน 1 min ฉีดล้างทำความสะอาดด้วยน้ำปราศจากไอออนและเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน จากนั้นจึงนำแผ่นรองรับเข้าห้องเคลือบสุญญากาศ กำหนดระยะเวลาระหว่างแผ่นรองรับถึงเป้าเท่ากับ 3 เซนติเมตร อากาศภายในห้องสุญญากาศถูกสูบออกจนมีความดันพื้น (base pressure) เท่ากับ  $1 \times 10^{-5}$  mbar ทำการลดปริมาณแก๊สที่หลงเหลือในระบบ (residual gases) โดยการใส่ก๊าซอาร์กอนที่ความดันทำงาน  $4 \times 10^{-3}$  mbar เป็นเวลา 15 min ต่อจากนั้นทำความสะอาดผิวหน้าเป้าโดยการสปัตเตอริงที่กำลังไฟฟ้า 150 W เวลา 15 min ที่ความดันเดียวกัน

ในงานวิจัยนี้สนใจที่จะศึกษาปริมาณก๊าซอะเซทิลีนที่มีผลต่อการเกิดโครงสร้างอสัณฐานของคาร์บอนภายในฟิล์ม โดยได้กำหนดปริมาณก๊าซอะเซทิลีนเท่ากับ 5 10 15 และ 20 % ของความดันทำงาน ใช้เวลาในการปลูกทั้งหมด 60 min จากนั้นจึงนำฟิล์มที่ได้ไปทำการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (GIXD, BRUKER AXS: D8 DISCOVER) และเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Thermo scientific DXR SmartRaman) โดยใช้เลเซอร์ที่มีความยาวคลื่น 532 nm ทำการวัดในช่วง  $1000 \text{ cm}^{-1}$  ถึง  $2000 \text{ cm}^{-1}$  การวิเคราะห์สัดส่วนทางเคมีของธาตุด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS Oxford Instrument: SDD X-Max) ขนาดเกรนและพื้นผิวฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM Park Systems :

XE100) ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มถูกวัดโดยวิธีการวัดความต้านทานแบบสี่ขั้ว (4-point probe) ด้วยเครื่อง Keithley 2410

ในการวิเคราะห์โครงสร้างอสัณฐานของคาร์บอน จะใช้ผลการวิเคราะห์สัดส่วนของปริมาณโครงสร้าง  $sp^3$  ต่อ  $sp^2$  ไฮบริดไดเซชันของคาร์บอนทางอ้อม โดยสามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟของสัญญาณพีคที่แทนโครงสร้างของแกรไฟต์ หรือ  $sp^2$  ซึ่งให้ปริมาณพีคอยู่ที่ประมาณ  $1550\text{ cm}^{-1}$  (G-band) และความเข้มพีคที่แทนโครงสร้างของแกรไฟต์แบบผลึกหลายรูปที่ประมาณ  $1355\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นดีสออกไซด์จากโหนดการสั่นที่ขอบเขตเกรนของแกรไฟต์ให้เข้าสู่โครงสร้าง  $sp^3$  (D-band) โดยจากรายงานการทดลองของ Liang *et al.*, 2012 พบว่าค่าอัตราส่วน  $I_D/I_G$  สามารถบ่งบอกถึงสัดส่วนโครงสร้าง  $sp^3$  ได้ กล่าวคือ ถ้าค่า  $I_D/I_G$  มีค่าน้อยแสดงว่าสัดส่วนโครงสร้าง  $sp^3$  จะมีค่ามาก เช่นเดียวกับฟิล์มประเภทเตตระฮีดรอลคาร์บอนอสัณฐาน (tetrahedral amorphous carbon, ta-C) ทั้งนี้เนื่องจาก D-band เกิดจากการสั่นที่เป็นการสั่นแบบหดยายของวงอะโรมาติก (aromatic) ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบ  $sp^2$  ที่มีลักษณะเป็นวง ส่วน G-band นั้นเกิดจากการสั่นที่เป็นการสั่นของคู่คาร์บอนโครงสร้างแบบ  $sp^2$  ที่ถูกล้อมรอบด้วยโครงสร้าง  $sp^3$  โดยปกติแล้วถ้าเป็นแกรไฟต์แบบไพโรไลติก (pyrolytic) ซึ่งมีโครงสร้างของคาร์บอนซ้อนกันอย่างเป็นระเบียบจะพบสเปกตรัมรามานปรากฏตำแหน่งที่  $1580\text{ cm}^{-1}$  เท่านั้นไม่เป็นแถบและไม่เกิด D-band นอกเสียจากมีการแตกออกของเกรน (grain) แยกกันทำให้เกิดความไร้ระเบียบขึ้น เช่น กรณีถูกฉายด้วยไอออนพลังงานสูง หรือในกรณีผลึกพหุแกรไฟต์จะเริ่มปรากฏตำแหน่ง D-band (Asari, 2000) ดังนั้นถ้า D-band มีพื้นที่ใต้ยอดคลื่นน้อยแสดงว่าโครงสร้าง  $sp^2$  แบบวงอะโรมาติกมีน้อย ยอดคลื่นมีความเข้มน้อยเมื่อจำนวนวงอะโรมาติกในแต่ละคลัสเตอร์ (cluster) ลดลง (Ferrari & Robertson, 2000; Robertson, 2002) ด้วยเหตุนี้จึงทำให้สามารถหาสัดส่วนโครงสร้าง  $sp^3$  จากค่าอัตราส่วน  $I_D/I_G$  ได้ (นฤทธิ, 2012)

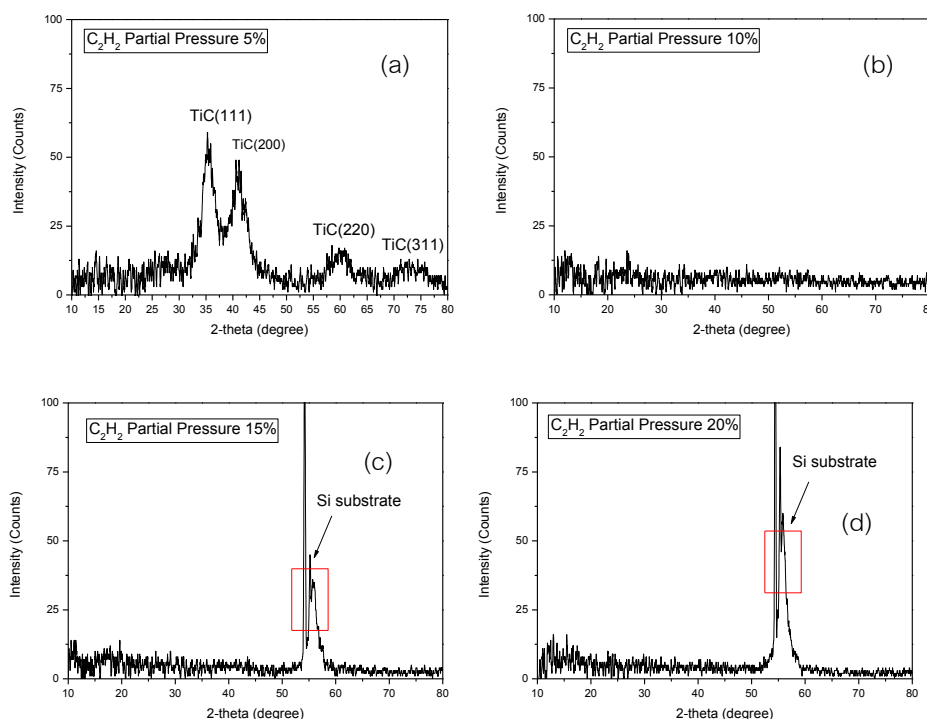
## ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

ผลการศึกษากระบวนการเคลือบฟิล์มบางไททานเนียมคาร์ไบด์โดยวิธีรีแอคทีฟ แมกนีตรอนสปัตเตอริงโดยกำหนดความดันย่อยของก๊าซอะเซทิลีนซึ่งเป็นก๊าซทำปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 5-20% ของความดันทำงาน จากผลการทดลองพบว่าค่าความดันย่อยของก๊าซอะเซทิลีนจะส่งผลโดยตรงต่อสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์ม ได้แก่ สมบัติเชิงโครงสร้างผลึก การเกิดโครงสร้างอสัณฐานของคาร์บอน อัตราส่วนของไททานเนียมและคาร์บอนภายในฟิล์ม พื้นผิวของฟิล์มและสมบัติการนำไฟฟ้า ดังนี้

### 2.1 สมบัติเชิงโครงสร้าง

จากการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แบบเกรซิงอินซิเดนซ์ (Grazing x-ray diffraction : GIXD) พบว่า ที่อัตราส่วนความดันย่อยเท่ากับ 5% ฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างแบบรีออคซอลท์ (NaCl type) แบบ fcc ของ TiC โดยพบการเกิดระนาบ (111) (200) (220) และ (311) จากการเปรียบเทียบฐานข้อมูล JCPDS Card No. 73-0472 ดังรูปที่ 1(a) พีคมีลักษณะกว้าง (broad peaks) เนื่องจากเกิดความเค้นสูงภายในฟิล์มหรืออาจเกิดจากพันธะระหว่างคาร์บอนและไฮโดรเจน (C-H bonds) ภายในฟิล์ม การเกิดระนาบโดดเด่น (111) สอดคล้องกับผลการทดลองของ Wang และ คณะ (Wang *et al.*, 2008), ซึ่งได้อธิบายกลไกการเกิดระนาบจากพลังงานพื้นผิว (surface energy) ในกระบวนการเคลือบฟิล์ม ที่สถานะพลังงานพื้นผิวที่ต่ำที่สุดจะทำให้เกิดโครงสร้างของระนาบ (111) เนื่องจากความสามารถในการเคลื่อนที่ของอะตอมเพิ่มมากขึ้นระหว่างการเคลือบทำให้ฟิล์มมีการคลายตัว (relaxation) ส่งผลถึงระดับพลังงานที่ลดลง เมื่อเพิ่มอัตราส่วนความดันย่อยมากขึ้นฟิล์มแสดงลักษณะ

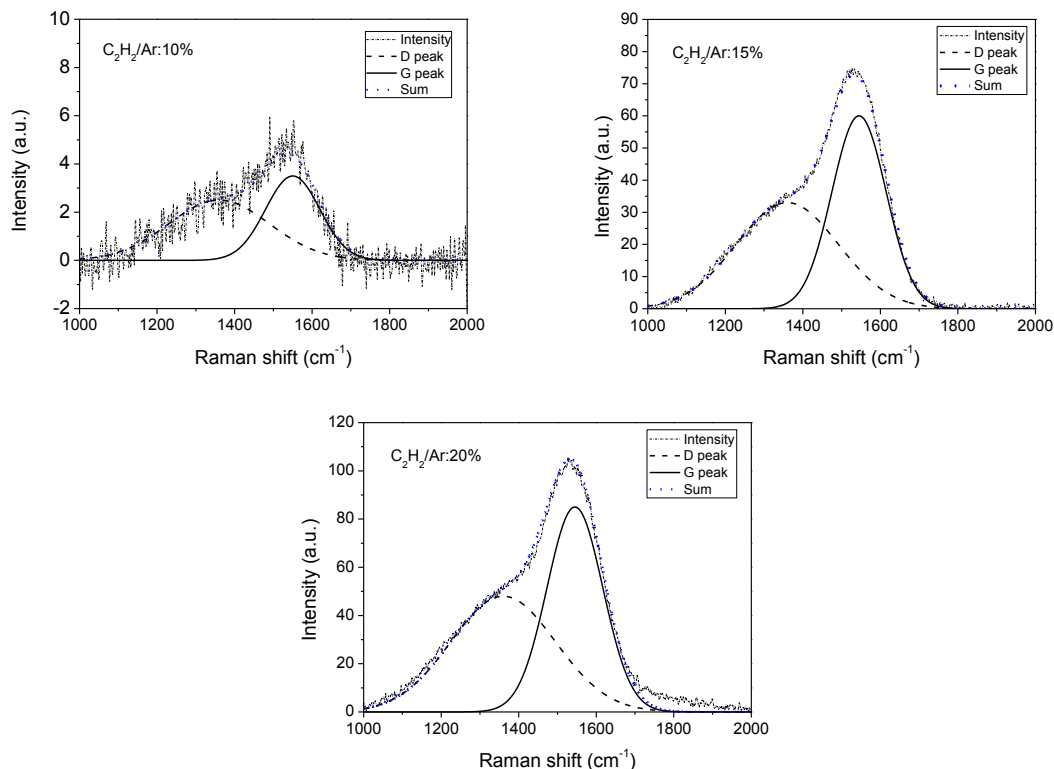
โครงสร้างแบบอสัณฐานดังภาพที่ 1(b), 1(c) และ 1(d) เนื่องจากที่อัตราส่วนความดันย่อย  $C_2H_2$  เท่ากับ 15% และ 20% फिल्म มีความหนาแน่น โดยทั่วไปเมื่อเพิ่มปริมาณก๊าซปฏิกิริยาหรือในที่นี้คือ  $C_2H_2$  โดยที่รักษาระดับของความดันทำงานให้คงที่นั้น ปริมาณ Ar ในระบบจึงลดลงซึ่งจะส่งผลทำให้มีปริมาณสปีดเตอร์ไอออนที่ไปชนกับเป้าลดลงทำให้ปริมาณของ Ti ที่ตกลงบน แผ่นรองรับลดลงและยังส่งผลถึงอัตราในการเคลือบที่ลดลงด้วย จึงทำให้พบสเปกตรัมของแผ่นซิลิคอนจากการวัด GIXD ซึ่งไม่สามารถระบุโครงสร้างภายในของฟิล์มได้ แต่สันนิษฐานได้ว่าน่าจะเกิดโครงสร้างของคาร์บอนอสัณฐาน จึงต้องอาศัยการวิเคราะห์รามานสเปกโทรสโกปี ซึ่งเห็นได้ว่าปริมาณก๊าซอะเซทิลีนมีความสำคัญอย่างมากต่อการเกิดโครงสร้างผลึกของ TIC ในกระบวนการรีแอคทีฟดีซีแมกเน็ตรอนสปีดเตอริง



ภาพที่ 1 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง ที่ปลูกด้วยเงื่อนไขอัตราส่วนความดันย่อยเท่ากับ 5 10 15 และ 20%

จากการวิเคราะห์ฟิล์มตัวอย่างที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน (10 15 และ 20%) โดยวิธี Dispersive Raman spectroscopy พบสเปกตรัมของรามานที่ตำแหน่งประมาณ  $1360\text{ cm}^{-1}$  และที่ตำแหน่งประมาณ  $1560\text{ cm}^{-1}$  โดยอาศัย Gaussian fitting ค่า FWHM ของ G- band มีค่าประมาณ  $170\text{ cm}^{-1}$  โดยกราฟเส้นประแทนพีคของ D-band กราฟเส้นทึบแทนพีคของ G-band ซึ่งสามารถระบุได้เป็นโครงสร้าง Disorder carbon (D- band) และ Graphite carbon (G- band) (Robertson, 1993) ดังแสดงได้ในภาพที่ 2 ทำให้ทราบว่าฟิล์มที่เตรียมด้วยเงื่อนไขอัตราส่วนความดันย่อย 10 15 และ 20% มีโครงสร้างเป็นคาร์บอนอสัณฐานที่มีโครงสร้าง DLC โดยเมื่อเพิ่มปริมาณอัตราส่วนความดันย่อยเป็น 10-20% ฟิล์มมีโครงสร้างของคาร์บอนอสัณฐานที่ชัดเจนขึ้น สังเกตได้จากค่าความเข้มของสเปกตรัมที่สูงขึ้น นอกจากนี้หากพิจารณา ค่าอัตราส่วนความเข้มของพีค  $I_D/I_G$  ซึ่งจะสามารถระบุถึงโครงสร้างของอัตราส่วน  $sp^3:sp^2$  ไฮบริดไดเซชันโดยทางอ้อม พบว่า

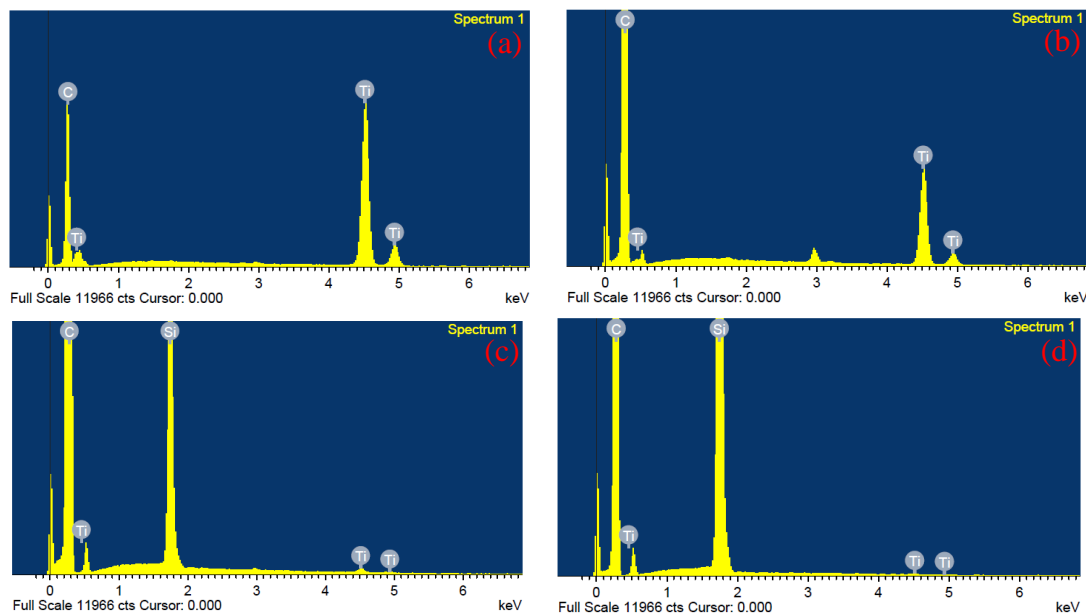
ฟิล์มที่เตรียมได้จะมีอัตราส่วนความเข้มของพีค  $I_D/I_G$  อยู่ระหว่าง 1.03-1.32 สามารถระบุถึงโครงสร้างของอัตราส่วน  $sp^3:sp^2$  ไฮบริดไดเซชัน ประมาณ 30-40% จะเห็นได้ว่าปริมาณก๊าซอะเซทิลีนมีความสำคัญอย่างมากต่อการเกิดโครงสร้าง DLC



**ภาพที่ 2** สเปกตรัมรามานของฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐานโดยมีเงื่อนไขอัตราส่วนความดันย่อย  $C_2H_2:Ar$  เท่ากับ 10 15 และ 20%

## 2.2 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม

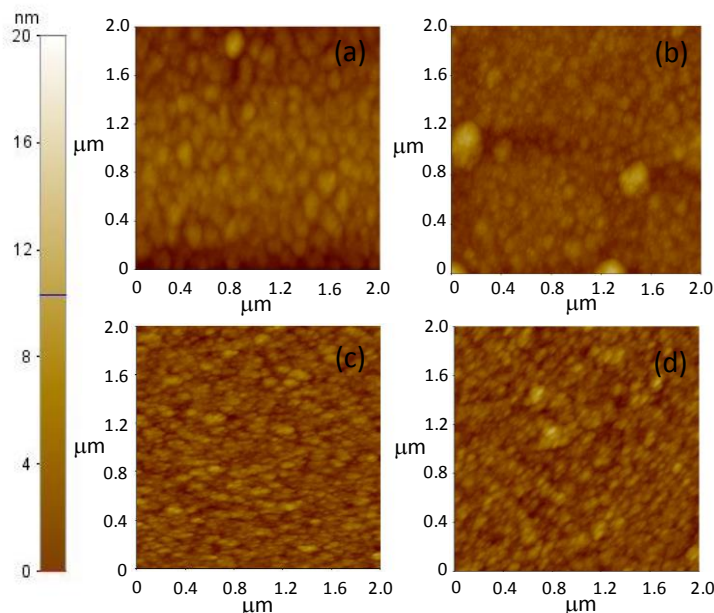
จากการวัดองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มโดยวิธีการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS) ลำอิเล็กตรอน 20 kV บนพื้นที่ขนาด  $5 \times 5 \mu m^2$  ดังแสดงในภาพที่ 3 พบว่า ที่อัตราส่วนความดันย่อยที่ 5% ฟิล์มมีอัตราส่วนของไททาเนียมและคาร์บอนประมาณ 25:75 at.% แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนความดันย่อยที่ 10% จะส่งผลให้อัตราส่วนของไททาเนียมและคาร์บอนเป็น 6:94 at.% และที่อัตราส่วนความดันย่อยที่ 15 และ 20% จะมีองค์ประกอบเกือบทั้งหมดเป็นคาร์บอน (อัตราส่วนของไททาเนียมและคาร์บอนเป็น 0.5:99.5 at.%) ซึ่งแสดงให้เห็นฟิล์มคาร์บอนที่สมบูรณ์สอดคล้องกับผลการวัดด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี ซึ่งแสดงว่าที่อัตราส่วนดังกล่าวลักษณะของการเกิดฟิล์มเป็นกระบวนการเคลือบแบบโหมดความเป็นพิษที่เป้า (target poisoning mode) และ/หรือ การเคลือบด้วยก๊าซพลาสมา (gas plasma deposition) ซึ่งทำให้เกิดโครงสร้างของฟิล์มคาร์บอนอสัณฐาน เนื่องจากฟิล์มที่เตรียมด้วยอัตราส่วนความดันย่อยที่ 15% และ 20% มีความหนาน้อยกว่า  $1 \mu m$  จึงทำให้พบสเปกตรัมของแผ่นรองรับซิลิคอน สอดคล้องกับผลการวัดสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์



ภาพที่ 5 EDS spectrum ของฟิล์มบาง ที่ปลูกด้วยเงื่อนไขอัตราส่วนความดันย่อยเท่ากับ (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% และ (d) 20%

### 2.3 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม

จากการวัดพื้นผิวของฟิล์มด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) บนพื้นที่ขนาด  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  พบว่าฟิล์มที่เตรียมได้มีพื้นผิวที่เรียบในระดับนาโนเมตร โดยที่อัตราส่วนความดันย่อย 5% พบขนาดของเกรนใหญ่ที่สุดและมีความสม่ำเสมอ จากนั้นเมื่ออัตราส่วนความดันย่อยเพิ่มเป็น 10% ขนาดของเกรนโดยเฉลี่ยลดลง ฟิล์มมีความไม่สม่ำเสมอของเกรนมากขึ้นสาเหตุน่าจะเกิดจากโครงสร้างภายในที่ไม่สมบูรณ์ทั้งของการเกิด TiC หรือโครงสร้างแบบอสัณฐานของคาร์บอน เนื่องจากอัตราส่วนของก๊าซทำปฏิกิริยาที่ไม่เหมาะสม หลังจากนั้นที่อัตราส่วนความดันย่อย 15 และ 20% พบเกรนมีขนาดเล็กลงและมีความสม่ำเสมอมากขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4 ซึ่งสอดคล้องกับสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มที่มีการเปลี่ยนโครงสร้างแบบพหุผลึกไททาเนียมคาร์ไบด์ ไปเป็นโครงสร้างแบบอสัณฐานของคาร์บอน องค์ประกอบของฟิล์มอสัณฐานคาร์บอนจะสมบูรณ์ขึ้นตามปริมาณสัดส่วนความดันย่อยที่มากขึ้น นอกจากนี้ขนาดเกรนและค่าความหยาบ (roughness) ของฟิล์มยังมีแนวโน้มลดลงตามการเกิดโครงสร้างอสัณฐานของคาร์บอน โดยมีค่าความหยาบอยู่ในช่วง 1-2 nm และขนาดของเกรนอยู่ในระดับสิบนานาเมตร



**ภาพที่ 4** ภาพ AFM ของฟิล์มบางที่ปลูกด้วยเงื่อนไข อัตราส่วนความดันย่อยเท่ากับ (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% และ (d) 20%

#### 2.4 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์ม

ความต้านทานแผ่น (sheet resistance) ถือเป็นสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งในการนำฟิล์มไปประยุกต์ใช้กับอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำ เราสามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของค่าความต่างศักย์และค่ากระแสไฟฟ้า ในการวัดฟิล์มโดยวิธีการวัดความต้านทานแบบสี่ขั้ว จากผลการทดลองพบว่าฟิล์มตัวอย่างมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้า จากตัวนำไฟฟ้า (conductor) ไปเป็นกึ่งตัวนำ (semiconductor) และไม่นำไฟฟ้า (non-conductor) เมื่อเพิ่มปริมาณสัดส่วนความดันย่อยในกระบวนการเคลือบฟิล์ม โดยการนำไฟฟ้าจะสัมพันธ์กับลักษณะเชิงโครงสร้างกับองค์ประกอบทางเคมีภายในฟิล์ม ซึ่งฟิล์มที่มีโครงสร้างของไททาเนียมคาร์ไบด์ และมีอัตราส่วนไททาเนียมสูงจะมีการนำไฟฟ้าที่ดี สอดคล้องกับสมบัติพื้นฐานของไททาเนียมคาร์ไบด์ แต่เมื่อเริ่มเกิดโครงสร้างของคาร์บอนอสถุฐานภายในฟิล์ม การนำไฟฟ้าจะลดลงอย่างมากจนไม่นำไฟฟ้าหรือเป็นฉนวนไฟฟ้าเมื่อมีโครงสร้างคล้ายเพชรมากขึ้น เนื่องจากข้อจำกัดของเครื่องวัดทำให้ไม่สามารถวัดค่าความต้านทานแผ่นได้ ซึ่งมีค่ามากกว่า  $10^9 \Omega/\square$

**ตารางที่ 1** ค่าความต้านทานแผ่นของฟิล์มกับอัตราส่วนความดันย่อยของก๊าซอะเซทิลีน

อัตราส่วนความดันย่อย (%)	Sheet Resistance ( $\Omega/\square$ )
5	5.97
10	$3.86 \times 10^3$
15	$> 10^9$
20	$> 10^9$



## 2.5 กลไกการเกิดโครงสร้างอสัณฐานของคาร์บอน

กลไกการเกิดโครงสร้างอสัณฐานของคาร์บอนสามารถอธิบายได้จากกระบวนการรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง ดังนี้ ก๊าซอะเซทิลีน ( $C_2H_2$ ) จะเริ่มเกิดการทำปฏิกิริยาในพลาสมาดีสชาร์จเนื่องจากการชนกับอนุภาคพลังงานสูง จากนั้นจึงเกิดการแยกตัวออกเป็นอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้า เช่น C และอะตอมที่มีประจุ เช่น  $C^+$ ,  $C^-$  จากนั้นจึงมีการจับตัวกันของคาร์บอนที่บริเวณผิวหน้าของเป้าไททาเนียมหรือเรียกปรากฏการณ์ poisoning target โดยปริมาณการจับตัวขึ้นอยู่กับสัดส่วนความดันย่อยของก๊าซอะเซทิลีนที่ใช้ในกระบวนการเคลือบฟิล์ม หลังจากนั้น ก๊าซอาร์กอนจะแตกตัวไอออนเช่นกันจะพุ่งชนที่ผิวหน้าของเป้าไททาเนียมที่มีคาร์บอนสะสมอยู่จึงทำให้อะตอมของคาร์บอนตกเคลือบเป็นฟิล์มคาร์บอนอสัณฐาน นอกจากนี้คาร์บอนที่แตกตัวอยู่ในพลาสมายังสามารถเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของแผ่นรองรับทำให้เกิดฟิล์มคาร์บอนอสัณฐานได้เช่นเดียวกัน เรียกกระบวนการเคลือบด้วยก๊าซพลาสมา กระบวนการที่ทำให้เกิดฟิล์มคาร์บอนอสัณฐานที่มีคุณภาพดีจำเป็นจะต้องควบคุมกำลังไฟฟ้าและความดันทำงานให้เหมาะสม ซึ่งจะสัมพันธ์กับอัตราการตกเคลือบของอะตอมและพลังงานของสปัตเตอริ่งอะตอมที่จับกันบนแผ่นรองรับ

## สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ค้นพบการเกิดฟิล์มคาร์บอนอสัณฐานที่มีโครงสร้างคล้ายเพชรจากกระบวนการเตรียมฟิล์ม TiC โดยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยสัดส่วนความดันย่อยของก๊าซ  $C_2H_2$  ส่งผลต่อการเกิดโครงสร้างฟิล์มคาร์บอนอสัณฐาน เราสามารถระบุโครงสร้างของฟิล์มได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี โดยฟิล์มคาร์บอนอสัณฐานที่สมบูรณ์จะมีสัดส่วนของ  $sp^3$  ไฮบริดไดเซชันสูง มีพื้นผิวเรียบ เกรนมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร และมีค่าความต้านทานแผ่นที่สูง เราสามารถใช้กระบวนการนี้ในการปรับปรุงสมบัติของฟิล์ม TiC ให้มีความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นและมีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยเงินรายได้ประจำปี 2558 จากวิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และขอขอบคุณ ดร.นวพันธ์ ชัยนิกจ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการวัดตัวอย่างด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี

## เอกสารอ้างอิง

นฤทธิ ฝ้ายบุตร และ วิทยา อมรกิจบำรุง.(2555). ผลของอัตราส่วนผสมระหว่างก๊าซมีเทนกับก๊าซไฮโดรเจนต่อปริมาณธาตุ

ไฮโดรเจนในฟิล์มไฮโดรเจนเทตอะมอร์ฟัสคาร์บอน. *วารสารวิจัย มสค*, 5(2), 53-63.

Asari E. (2000). An effect of the extended cascade on the Raman spectra of ion-irradiated graphite. *Carbon*, 38, 1857–1861.

Buijnsters, J.G., Camero M., Vázquez, L., Agulló-Rueda, F., Gago, R., & Jiménez, I. (2011). Tribological study of hydrogenated amorphous carbon films with tailored microstructure and composition produced by bias-enhanced plasma chemical vapour deposition. *Diamond and Related Materials*, 19, 1093-1102.

- Casiraghi, C., Piazza, F., Ferrari, A.C., Grambole, D., Robertson, J. (2005). Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, 14, 1098-1102.
- Ferrari, A.C., Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61, 14095-14107.
- Kassavetis, S., Laskarakis, A., & Logothetidis, S. (2011). Effect of ion bombardment and hydrogen pressure during deposition on the optical properties of hydrogenated amorphous carbon thin films. *Diamond and Related Materials*, 20, 109-114.
- Liang, H., Delian, L., Xian, C., Li, Y., & Yuqing, Z. (2012). The deposition of a thick tetrahedral amorphous carbon film by argon ion bombardment. *Applied Surface Science*, 258, 4794-4800.
- Polychronopoulou, K., Rebholz, C., Baker, M. A., Theodorou, L., Demas, N.G., Hinder, S.J., Polycarpou, A.A., Doumanidis, C.C., Böbel, K. (2008). Nanostructure, mechanical and tribological properties of reactive magnetron sputtered TiC<sub>x</sub> coating. *Diamond and Related Materials*, 17, 2054-2061.
- Robertson, J. (2002). Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering R*, 37, 129-281.
- Robertson, J. (1993). Deposition mechanisms for promoting sp<sup>3</sup> bonding in diamond-like carbon. *Diamond and Related Materials*, 2, 984-989.
- Shimozuma, M., Yoshino, M., Otsuka, N., Date, H., Sakai, Y., & Tagashira, H. (1997). Deposition of TiC films by low frequency (50Hz) Plasma CVD using a substrate bias circuit. *International Symposium on Plasma Chemistry*, 3, 1131-1136.
- Wang, H., Zhang, S., Li, Y., & Sun, D. (2008). Bias effect on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered nanocrystalline titanium carbide thin film. *Thin Solid Films*, 516, 5419-5423.
- Zouina, A., Djafer, A., Saoula, N., Madaoui, N., & Zerizer, A. (2014). Deposition and characterization of titanium carbide thin films by magnetron sputtering using Ti and TiC targets. *Applied Surface Science*, 312, 57-62.