ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
E46209

การสังเคราะห์พีลัมบางคาร์บอนคล้ายเพชรบนแผ่นรองรับอลูมินาโดยเทคนิค การทดสชรมไอเชิงเคมีเสริมด้วยไมโครเวฟพลาสมา

นางสาวโนริวรรษ รัศมเสถียร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2553
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

b00259976

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
E46209

การสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรบนแผ่นรองรับอลูมินาโดยเทคนิคการตกสะสมไอเชิงเคมีเสริมด้วยไมโครเวฟพลาสมา

นางสาวโชติวรรณ รัตนเสถียร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2553
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5070259121

SYNTHESIS OF DIAMOND-LIKE CARBON THIN FILM ON ALUMINA SUBSTRATE BY MICROWAVE PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION TECHNIQUE

Miss Chotiwan Rattanasatien

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

Thesis Title	SYNTHESIS OF DIAMOND-LIKE CARBON THIN FILM ON ALUMINA SUBSTRATE BY MICROWAVE PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION TECHNIQUE
By	Ms. Chotiwan Rattanasatien
Field of Study	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Assistant Professor Nattaporn Tonanon, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Assistant Professor Boonchoat Paosawatyanyong, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Dean of the Faculty of Engineering
(Associate Professor Boonsom Lerdhirunwong, Dr. Ing.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman
(Apinan Soottitantawat, Ph. D.)

..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Nattaporn Tonanon, Ph. D.)

..... Thesis Co-advisor
(Assistant Professor Boonchoat Paosawatyanyong, Ph.D.)

..... Examiner
(Assistant Professor Varong Pavarajarn, Ph.D.)

..... External Examiner
(Assistant Professor Tanakorn Osotchan, Ph.D.)

โชติวรรณ รัตนเสถียร : การสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรบนแผ่นรองรับอลูมินาโดยเทคนิคการตกสะสมไอเชิงเคมีเสริมด้วยไมโครเวฟพลาสมา. (SYNTHESIS OF DIAMOND-LIKE CARBON THIN FILM ON ALUMINA SUBSTRATE BY MICROWAVE PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION TECHNIQUE) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ.ดร. ณัฐพร โทณานนท์, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ.ดร. บุญโชติ เผ่าสวัสดิ์ยรรยง, 106 หน้า

E46209

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของปัจจัยหลักที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรบนแผ่นรองรับอลูมินาโดยเทคนิคการตกสะสมไอเชิงเคมีเสริมด้วยพลาสมาที่คลื่นไมโครเวฟด้วยแก๊สผสมระหว่างมีเทน และไฮโดรเจน โดยเงื่อนไขที่ใช้ในการสังเคราะห์ได้แก่ ความเข้มข้นของแก๊สมีเทน 0.5-5 เปอร์เซ็นต์ ความดัน 10-50 ทอร์ และระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ 5-30 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์ด้วยรามานสเปกโทรสโกปีพบว่าฟิล์มที่สังเคราะห์ในทุกๆตัวอย่างแสดงพีคที่เลขคลื่นบริเวณ 1332 ต่อเซนติเมตร และบริเวณ 1550 ต่อเซนติเมตร ซึ่งแสดงถึงลักษณะเฉพาะของเพชรและคาร์บอนเฟสที่เป็นแกรไฟต์หรืออสัณฐาน ตามลำดับ จากการคำนวณค่าความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีคที่เลขคลื่น 1332 ต่อเซนติเมตร พบว่ามีค่าลดลงเมื่อความดันและระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น สอดคล้องกับค่าความแข็งและความขรุขระของฟิล์มที่มีค่าเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าความหนาแน่นของนิวคลีไอร์ และอัตราการโตของเกรนมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความดันและระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นอีกด้วย แต่ในทางตรงกันข้ามเมื่อความเข้มข้นของแก๊สมีเทนเพิ่มขึ้น จะทำให้เกิดผลของการแตกตัวซ้ำของนิวคลีไอร์ที่ได้ ส่งผลให้ขนาดเกรนและความขรุขระมีค่าลดลง และผลจากการวัดค่าความแข็งของฟิล์มมีค่าลดลงด้วย ผลจากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดแสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่ได้มีการจัดเรียงตัวกันอย่างหนาแน่นและต่อเนื่องบนแผ่นรองรับอลูมินา จึงน่าจะสรุปได้ว่าปัจจัยหลักที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรมีผลอย่างมากต่อคุณลักษณะของฟิล์มที่ได้ พบว่าความแข็งของอลูมินาก่อนการเคลือบด้วยฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรมีค่า 7.3±2.0 จิกะพาสคัล และเมื่อทำการสังเคราะห์ฟิล์มที่ความเข้มข้นของแก๊สมีเทน 1 เปอร์เซ็นต์ ความดัน 30 ทอร์ เป็นเวลา 30 ชั่วโมงนั้นสามารถทำให้ฟิล์มมีค่าความแข็งสูงถึง 52.2±2.1 จิกะพาสคัล

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....โชติวรรณ รัตนเสถียร.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ปีการศึกษา.....2553.....ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

5070259121 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEYWORDS : DIAMOND-LIKE CARBON FILM / CHEMICAL VAPOR DEPOSITION / ALUMINA / MICROWAVE PLASMA

CHOTIWAN RATTANASATIEN: SYNTHESIS OF DIAMOND-LIKE CARBON THIN FILM ON ALUMINA SUBSTRATE BY MICROWAVE PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION TECHNIQUE THESIS ADVISOR: ASSISTANT PROFESSOR NATTAPORN TONANON, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR: ASSISTANT PROFESSOR BOONCHOAT PAOSAWATYANYONG, Ph.D., 106 pp.

E46209

We have studied the influence of the main process parameters on the formation of the diamond-like carbon films on alumina substrates deposited by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MW-PECVD) technique. Process parameters include methane (CH_4) concentration (0.5-5%), deposition pressure (10-50 torr), and deposition time (5-30 hr). Raman analysis showed peak at around 1332 cm^{-1} and 1500-1600 cm^{-1}, corresponding to diamond and graphite or amorphous carbon phase. The FWHM of the diamond peak decreased significantly with increasing deposition pressure and time, resulting in an increase of hardness and surface roughness of the films as well as nucleation density and growth rate. In contrast, an increase in CH_4 concentration could lead to more secondary nucleation effect, resulting in a decreasing of grain size and surface roughness. Surface analysis by scanning electron microscopy (SEM) revealed a dense continuous film on the alumina substrate. It could be concluded that the main process parameters has significantly affected the characteristics of DLC films. The hardness of alumina found to increase from 7.3±2.0 GPa in uncoated to the maximum film hardness of 52.2±2.1 GPa, after coated with DLC film with CH_4 concentration of 1%, deposition pressure of 30 torr, and deposition time of 30 hr.

Department : .....Chemical Engineering....Student's Signature : Chotiwan Rattanasatien
Field of Study : ...Chemical Engineering... Advisor's Signature : ...
Academic Year : .....2010.....Co-advisor's Signature :

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express my most sincere thanks to my advisor, Assistant Professor Dr. Nattaporn Tonanon, my co-advisor, Assistant Professor Dr. Boonchoat Paosawatyanyong for their enormous guidance and great support. I am sincerely grateful to the members of the thesis committee, Dr. Apinan Soottitantawat, Assistant Professor Dr. Varong Pavarajarn, and Assistant Professor Dr. Tanakorn Osotchan for their comments and suggestion of this thesis.

Gratefully thanks to Assistant Professor Sukkaneste Tungasmita, Nano Shield Company Limited and CSM instruments Company Limited for use Nanoindentation tester, Associate Professor Dr. Sanong Ekgasit for analyze of Raman spectroscopy and Mr. Pondbhob Budsaranon and ARTWAY Company Limited for support of alumina substrate.

I wish to extend my many thanks for kind suggestions and useful help to Dr. Dusit Ngamrungroj and Dr. Kanchaya Honglertkongsakul and many friends in Plasma Lab, Department of Physics, Faculty of Science and the Center of Excellence in Particle Technology, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University for friendship, invaluable guidance, comments, and suggestions. To the many others, not specifically named, who have provided me with support and encouragement, please be assured that I thinks of you.

Finally, I would like to dedicate this thesis to my family for their edification support and overwhelming encouragement over the year spent on this study.

CONTENTS

Page

ABSTRACT (THAI) iv

ABSTRACT (ENGLISH) v

ACKNOWLEDGEMENTS vi

CONTENTS vii

LIST OF TABLES x

LIST OF FIGURES xi

CHAPTERS

I INTRODUCTION 1

1.1 Research motivation 1

1.2 Research objectives 3

1.3 Research scopes 3

1.4 Benefits 3

1.5 Thesis organizations 4

II THEORY BACKGROUND 5

2.1 Alumina 5

2.1.1 Crystal structure 5

2.1.2 Processing method 6

2.1.3 Forming techniques 7

2.1.3.1 Dry processing 7

2.1.3.2 Hot pressing 7

2.1.3.3 Cold isostatic pressing 8

2.1.3.4 Hot isostatic pressing 8

2.1.3.5 Injection molding 9

2.1.4 Properties and application of alumina 9

2.1.5 Adhesion of diamond film on alumina 10

2.2 Carbon atom and diamond structure 10

2.3 Diamond-like carbon (DLC) film 13

2.4 Plasma 15

2.5 Chemical vapor deposition (CVD) technique 16

Page

2.5.1 Microwave plasma enhanced chemical vapor deposition..... 19
2.6 Nucleation growth of diamond film..... 21
2.7 The CVD diamond growth conditions..... 23
2.7.1 Substrate materials..... 23
2.7.2 Substrate temperature..... 24
2.7.3 Methane gas concentration..... 25
2.7.4 Deposition pressure..... 26
2.8 Film characterizing technique..... 27
2.8.1 Scanning electron microscope (SEM)..... 27
2.8.2 Raman spectroscopy..... 29
2.8.3 Nanoindentation test..... 31
2.8.4 Atomic force microscope (AFM)..... 33
III EXPERIMENTAL..... 35
3.1 Materials and Chemicals..... 35
3.2 Microwave plasma system..... 35
3.2.1 Vacuum chamber..... 36
3.2.2 Microwave guiding components..... 36
3.2.3 Gas flowing system..... 36
3.3 Substrate preparation..... 39
3.4 Synthesis of DLC thin films procedure..... 39
3.5 Characterization of DLC thin films..... 40
3.5.1 Scanning electron microscope (SEM)..... 40
3.5.2 Raman spectroscopy..... 40
3.5.3 Nanoindentation test..... 41
3.5.4 Atomic force microscopy (AFM)..... 42
IV RESULTS AND DISCUSSION 43
4.1 Effect of methane concentration on the DLC films formation... 43
4.1.1 Film surface morphology and roughness..... 43
4.1.2 Film quality..... 50

Page

4.1.3 Film hardness..... 54
4.2 Effect of deposition pressure on the DLC films formation..... 56
4.2.1 Film surface morphology and roughness..... 60
4.2.2 Film quality..... 61
4.2.3 Film hardness..... 62
4.3 Effect of deposition time on the DLC films formation..... 64
4.3.1 Film surface morphology and roughness..... 64
4.3.2 Film quality..... 70
4.3.3 Film hardness..... 72
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS..... 74
5.1 Conclusions..... 74
5.2 Recommendations..... 76
REFERENCES..... 77

APPENDICES..... 84
APPENDIX A..... 85
APPENDIX B..... 93
VITAE..... 106

LIST OF TABLES

Table		Page
2.1	Typical properties and applications of alumina	9
2.2	Properties and applications of diamond	13
2.3	Properties and applications of diamond-like carbon films	14
2.4	Raman bands in CVD diamond films	30
3.1	Deposition conditions for the DLC thin films	39
4.1	The grain size, surface roughness, FWHM (1332 cm^{-1}) and hardness of films at different CH_4 concentration	55
4.2	The grain size, surface roughness, FWHM (1332 cm^{-1}) and hardness of films under various deposition pressures	65
4.3	The grain size, surface roughness, FWHM (1332 cm^{-1}) and hardness of films under various deposition times	74
B-1	The indentation parameters of Nanoindentation tester for all samples	94
B-2	The hardness of the DLC films grown at 0.5% CH_4 concentration	95
B-3	The hardness of the DLC films grown at 1% CH_4 concentration	96
B-4	The hardness of the DLC films grown at 2% CH_4 concentration	97
B-5	The hardness of the DLC films grown at 3% CH_4 concentration	98
B-6	The hardness of the DLC films grown at 5% CH_4 concentration	99
B-7	The hardness of the DLC films grown at deposition pressure of 10 torr	100
B-8	The hardness of the DLC films grown at deposition pressure of 20 torr	101
B-9	The hardness of the DLC films grown at deposition pressure of 50 torr	102
B-10	The hardness of the DLC films grown at deposition time of 5 hr	103
B-11	The hardness of the DLC films grown at deposition time of 10 hr	104
B-12	The hardness of the DLC films grown at deposition time of 20 hr	105

LIST OF FIGURES

Figure		Page
2.1	Crystal structure of α-aluminium oxide	5
2.2	Schematic of a hot isostatic pressing apparatus	8
2.3	Crystal structure of graphite	11
2.4	The cubic unit cell of diamond structure	12
2.5	Schematic representation of DLC structure	14
2.6	The four states of matter	16
2.7	Sequence of gas transport and reaction processes contributing to CVD film growth	17
2.8	Schematic diagram of chemical species and reactions pathways leading to various forms of deposition carbon	18
2.9	Schematic illustration of reactor for plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)	19
2.10	Example of the common types of microwave plasma reactor. (a) NIRIM-type and (b) ASTEX-type	21
2.11	Schematic of a scanning electron microscope	28
2.12	Schematic of transitions occurring in Raman spectroscopy	30
2.13	Schematic of a nanoindentation tester	32
2.14	Load-displacement curve of nanocrystalline/amorphous carbon films prepared with 17% CH_4	33
2.15	Schematic of an atomic force microscope	34
3.1	The photograph of MW-PECVD reactor	37
3.2	The schematic diagram of MW-PECVD reactor	38
3.3	Photograph of Scanning electron microscope (SEM)	40
3.4	Photograph of Renishaw invia raman microscope	41
3.5	Photograph of CSM nano hardness testers (NHT)	41
3.6	Photograph of Atomic Force Microscope (AFM)	42
4.1	(a) SEM photograph, and (b) 2D AFM image of the film grown under CH_4 concentration of 0.5% and deposition pressure of 30 Torr	44

Figure Page

4.2 (a) SEM photograph and (b) 2D AFM image of the film grown under the CH_4 concentration of 1% and deposition pressure of 30 Torr 45
4.3 (a) SEM photograph and (b) 2D AFM image of the film grown under the CH_4 concentration of 2% and deposition pressure of 30 Torr 46
4.4 (a) SEM photograph and (b) 2D AFM image of the film grown under the CH_4 concentration of 3% and deposition pressure of 30 Torr 47
4.5 (a) SEM photograph and (b) 2D AFM image of the film grown under the CH_4 concentration of 5% and deposition pressure of 30 Torr 48
4.6 The grain size and surface roughness of the DLC films versus CH_4 concentration (%)..... 49
4.7 Raman spectrum of natural diamond showing the characteristic sharp peak at 1332 cm^{-1}..... 51
4.8 Raman spectra of the DLC films grown at deposition pressure of 30 torr under various CH_4 concentrations 52
4.9 Example of Raman spectra of DLC film with two Gaussians peak 53
4.10 Example of Raman spectra of DLC film with three Gaussians peak..... 54
4.11 Hardness of DLC films deposited at deposition pressure 30 torr under various CH_4 concentrations 55
4.12 (a) SEM photograph and (b) 3D AFM image of the film grown under the CH_4 concentration of 1% and deposition pressure of 10 Torr..... 56
4.13 (a) SEM photograph and (b) 3D AFM image of the film grown under the CH_4 concentration of 1% and deposition pressure of 20 Torr..... 57
4.14 (a) SEM photograph and (b) 3D AFM image of the film grown under the CH_4 concentration of 1% and deposition pressure of 30 Torr..... 58
4.15 (a) SEM photograph and (b) 3D AFM image of the film grown under the CH_4 concentration of 1% and deposition pressure of 50 Torr..... 59
4.16 The grain size and surface roughness of the DLC films versus deposition pressure (Torr)..... 61
4.17 Raman spectra of the DLC films deposited at 1% CH_4 concentration under different deposition pressure 62

Figure Page

4.18 Hardness of uncoated alumina and after coated with DLC film deposited at 1% CH_4 concentration under various deposition pressures..... 63

4.19 The grain size and surface roughness of the DLC films as a function of deposition time (hr)..... 65

4.20 (a) SEM photograph and (b) 2D AFM image of the film grown under the CH_4 of 1% and deposition pressure of 30 Torr at deposition time of 5 hr... 66

4.21 (a) SEM photograph and (b) 2D AFM image of the film grown under the CH_4 of 1% and deposition pressure of 30 Torr at deposition time of 10 hr.. 67

4.22 (a) SEM photograph and (b) 2D AFM image of the film grown under the CH_4 of 1% and deposition pressure of 30 Torr at deposition time of 20 hr.. 68

4.23 (a) SEM photograph, and (b) 2D AFM image of the film grown under the CH_4 of 1% and deposition pressure of 30 Torr at deposition time of 30 hr.. 69

4.24 Deconvolution of the Raman spectrum with two and three Gaussians in the DLC film grown under various deposition times, (a) 10 hr, (b) 20 hr, and (c) 30 hr..... 71

4.25 Hardness of uncoated alumina and after coated with DLC film grown at 1% CH_4 concentration and deposition of 30 torr under various deposition times..... 72

A-1 Raman spectra of DLC film deposited at 0.5% CH_4 concentration with three Gaussians peak 86

A-2 Raman spectra of DLC film deposited at 2% CH_4 concentration with three Gaussians peak 87

A-3 Raman spectra of DLC film deposited at 5% CH_4 concentration with three Gaussians peak..... 88

A-4 Raman spectra of DLC film deposited at deposition pressure of 10 torr with two Gaussians peak..... 89

A-5 Raman spectra of DLC film deposited at deposition pressure of 20 torr with two Gaussians peak..... 90

A-6 Raman spectra of DLC film deposited at deposition pressure of 30 torr with three Gaussians peak..... 91

Figure Page

A-7 Raman spectra of DLC film deposited at deposition pressure of 50 torr with three Gaussians peak..... 92

B-1 Load-displacement curve of the DLC films deposited at 0.5% CH_4 concentration..... 95

B-2 Load-displacement curve of the DLC films deposited at 1% CH_4 concentration..... 96

B-3 Load-displacement curve of the DLC films deposited at 2 % CH_4 concentration..... 97

B-4 Load-displacement curve of the DLC films deposited at 3 % CH_4 concentration..... 98

B-5 Load-displacement curve of the DLC films deposited at 5 % CH_4 concentration..... 99

B-6 Load-displacement curve of the DLC films deposited at deposition pressure of 10 torr..... 100

B-7 Load-displacement curve of the DLC films deposited at deposition pressure of 20 torr..... 101

B-8 Load-displacement curve of the DLC films deposited at deposition pressure of 50 torr..... 102

B-9 Load-displacement curve of the DLC films deposited at deposition time of 5 hr..... 103

B-10 Load-displacement curve of the DLC films deposited at deposition time of 10 hr..... 104

B-11 Load-displacement curve of the DLC films deposited at deposition time of 20 hr..... 105