UNIVERSITAT DE BARCELONA

DEPARTAMENT DE FÍSICA APLICADA I ÒPTICA

c/ Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona

THIN FILM STRUCTURES OF DIAMOND-LIKE CARBON PREPARED BY PULSED PLASMA TECHNIQUES

Carles Corbella Roca

Memòria presentada per optar al grau de Doctor

Barcelona, novembre de 2005

UNIVERSITAT DE BARCELONA

DEPARTAMENT DE FÍSICA APLICADA I ÒPTICA

c/ Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona

THIN FILM STRUCTURES OF DIAMOND-LIKE CARBON PREPARED BY PULSED PLASMA TECHNIQUES

Carles Corbella Roca

Programa de doctorat: Tècniques Instrumentals de la Física i la Ciència de Materials

Bienni: 2001-2003

Tutor: Enric Bertran Serra

Director: José-Luis Andújar Bella

Memòria presentada per optar al grau de Doctor

Barcelona, novembre de 2005

Als meus pares i al Jordi

This work has been carried out in the FEMAN Group of the Laboratory of Thin Film Materials of the Department of Applied Physics and Optics of the University of Barcelona. The presented work has been supervised by Dr. José-Luis Andújar Bella in the framework of the projects MAT 2000-1014-CO2, MAT 2002-04263-CO4 and MAT 2003-02997 of the CICYT of the Spanish Government, and the project SGR 00078 of the Generalitat de Catalunya. It has also been supported by a pre-doctoral grant from the Spanish Government (Beca FPU), which also financed the stage at the Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik.

Contents

AGRAÏMENTS

El treball recollit en aquesta memòria no hauria estat possible sense la participació d'un nodrit grup de persones, que esmentaré amb molt de gust. Aquest és l'equip de treball al complet durant els quatre anys i escaig que ha durat la peregrinació.

En primer lloc, vull agrair al Dr. José-Luis Morenza el vot de confiança que em va donar en acceptar-me en el seu Departament i el suport que sempre m'ha ofert.

No puc continuar sense reconèixer la constant atenció que m'han dedicat el meu director de tesi, Dr. José-Luis Andújar, i el meu tutor i cap del grup FEMAN, Dr. Enric Bertran. Els seus savis consells i una bona pedagogia m'han introduït de ple en el món de la recerca científica. Moltes gràcies per saber-me guiar.

Agraeixo de tot cor al Dr. Joan Esteve, al Dr. Cèsar Ferrater i al Dr. Arturo Lousa que m'ajudessin tan amablement a donar les primeres passes pel laboratori, on vaig aprendre a fer capes i no morir en l'intent.

Una menció especial als companys del grup FEMAN, perquè he pogut comptar en el dia a dia amb la seva confiança i col·laboració. Això, tant dels veterans com el Dr. Adolf Canillas, la Dr. Esther Pascual i la Dr. MªCarmen Polo, com dels fitxatges més recents (i més esporàdics), i.e. Albert Pinyol, Miquel Vives, Quim Clara, Jordi Garcia, Marc Echegoyen, Miguel Rubio, Oriol Arteaga, Dr. Daniel Hill i Dr. Sabine Portal. També valoro molt el contacte de l'etapa inicial amb el Dr. Isidre Porqueras i el Carles Person. Fora d'aquest grup, destaco la tenaç cooperació de la Maryory Gómez en la caracterització mecànica de capes. També vull agrair al Dr. Francisco López les mesures de SIMS i les converses científico-filosòfiques.

Moltes gràcies també a la resta de companys del Departament per oferir-me la seva amistat i el recolzament incondicional. Recordaré especialment les sessions de gimnàs amb els paisas William Restrepo i la Maryory Gómez; les classes de Krav-Maga amb el Xavier Fa; els experiments de Física amb el Dr. Cèsar Ferrater, la Maria Calafat, el Jordi Garcia i el Marc Echegoyen; l'optimisme i professionalitat del secretari, Jordi Solà; la visita a ca l'Albert Pinyol, a Antwerpen; i a tots els que em deixo, i.e. Dr. David Soler, Mónica Colina, Dr. Marta Fonrodona, Jordi Romero, Jordi Escarré, Francisco Romero, i més.

En aquesta tesi es nota també la mà d'investigadors procedents d'altres centres. Estic en deute amb la Cristina Canal i el Dr. Ricardo Molina (IIQAB-CSIC i UB) per les mesures d'angle de contacte i les bones discussions al respecte; amb el Dr. Boris Gordiets (Lebedev Physical Institute, Moscou) per compartir amb mi els seus coneixements sobre processos fora de l'equilibri; i amb el Dr. Laureano Ramírez-Piscina i el Dr. Blas Echebarria (UPC) per les simulacions de creixement de capes.

Una salutació al personal dels Serveis Científico-Tècnics i del Taller Mecànic per la seva col·laboració, i més que això. A tall d'exemples, agraeixo al Gerard Oncins la seva participació incansable en multitud d'experiments amb AFM, i a la unitat del Dr. Quim Portillo que fossin els meus mestres de TEM. Han estat un model a seguir.

Ich danke hertzlichst Dr. Klaus Bewilogua vom Fraunhofer IST in Braunschweig für die Möglichkeit, 3 Monate in seiner Arbeitsgruppe „Neue Tribologische Beschichtungen" zu arbeiten. Während meines Praktikum war ich in Kontakt mit sehr profesionellen Kollegen, die auch meine Freunde im Alltagstrott waren: Herr Bialuch, Herr Kleinschmidt, Frau Lutansieto, usw. Vielen Dank an Alle für Euer Interesse und Geduld, die mir große Fortschritte meiner Deutsch Kenntnisse ermöglichten.

Acabo amb l'agraïment al suport per part de familiars i amics que, tot i no haver treballat amb mi en el laboratori, han patit d'alguna manera les seqüeles del meu doctorat. Els meus pares, a qui dedico aquest treball, els que més.

Carles

Outline of this thesis

The study of synthesis of diamond-like carbon (DLC) thin films and their subsequent characterisation are the goals of this thesis. Hard, low-friction and wear-resistant DLC films, either in the form of amorphous carbon (a-C) or amorphous hydrogenated carbon (a-C:H), have been used as protective coatings and solid lubricants in a great variety of applications. Plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD), cathodic arc and sputtering physical vapour deposition (PVD) are the most employed deposition techniques of this material.

An important disadvantage shown by DLC films is their high compressive stress, which limits their adherence to substrate if their thickness approaches 1 μm. Among the proposed solutions are the deposition of a metallic buffer layer, the preparation of composition-graded films and multilayer structures. This work deals with the strategy of incorporating metal atoms in the carbon network via reactive sputtering physical vapour deposition (PVD). This leads to metal containing DLC (Me-DLC) films with a more relaxed structure. On the other hand, the use of pulsed high-power suppliers has also been considered. The main advantages of this technology are to reduce intrinsic stress, increase deposition rate and make production more cost effective. This thesis reports the preparation of DLC-based films by means of these two plasma techniques, as well as data concerning chemical, structural, morphological, optical and mechanical properties. The contents of each chapter are summarized below.

Chapter 1 – Introduction

DLC shows mechanical properties similar to diamond. Thus, a general introduction to protective and hard coatings is given in this chapter. A brief history of hard coatings is reviewed, followed by examples in industry and hardening mechanisms of thin films. The second section deals with the role of plasma technology for material treatment and deposition.

Chapter 2 – Diamond-like carbon

This chapter presents the topic material. After an atomic description, the main carbon structures (diamond, nanotubes, etc) are listed, emphasizing amorphous carbon and its properties. The main thin film growth models of DLC are discussed in the second part. Finally, the chapter gives an overview of the applications of this material.

Chapter 3 – Experimental set for deposition

In this chapter, the deposition systems have been presented. First, the reactor used to grow DLC by pulsed-DC PECVD is described. The second section deals with the chamber for the preparation of Me-DLC, and its alternative setup to deposit multilayers. This chapter finishes with the description of the used substrates and of the Langmuir probe employed to measure the plasma parameters.

Chapter 4 – Thin film characterisation techniques

The aim of this chapter is to present the methods which provided the experimental results analysed in this thesis. The characterisation of the deposited films involves structural, optical and mechanical properties of DLC, which have been related to technological parameters of deposition stage.

Chapter 5 – Plasma characterisation with a fast Langmuir probe

This is the first chapter of experimental results. The methane glow discharge responsible of PECVD DLC films is analysed through an electrostatic probe. Plasma parameters have been obtained from the analysis of I(V) scans concerning RF and pulsed-DC glow discharges. Tracking of parameters in the latter case required the construction of a time-delay circuit.

Chapter 6 – Characterisation of pulsed-DC DLC films

This chapter discusses the growth and properties of DLC films prepared by pulsed-DC PECVD method. The analysed properties are microstructure (Raman, XRR), hydrogen content (FTIR, EA), surface (AFM, contact angle) and mechanical properties (stress, nanoindentation, micro-scratch, wear, LFM).

Chapter 7 – DLC structures from RF magnetron sputtering

In this chapter, the preparation and characterisation of multilayer structures grown by sputtering are reported. Microstructure (Raman, TEM, XRR), crystallinity (XRD), and mechanical properties (stress, hardness, micro-scratch) are the studied properties.

Chapter 8 – Metal containing DLC films prepared by pulsed-DC reactive magnetron sputtering

The last chapter analyses several aspects of Me-DLC films. Special emphasis has been made in nanostructure of growth patterns (TEM) and crystallinity (HRTEM, XRD). Other studied properties are composition (XPS, SIMS, EPMA), optical behaviour (spectroscopic ellipsometry and transmittance), electric conductivity (four-point probe method), and surface and mechanical properties (AFM, contact angle, stress, micro-scratch, nanoindentation).