



Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa

**Propriedades Estruturais, Mecânicas,
Tribológicas e Estabilidade Térmica de
Filmes de Carbono Amorfo Fluorado
depositados por PECVD**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Departamento de Física da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física

Orientador: Prof. Fernando Lázaro Freire Junior

Rio de Janeiro
Janeiro de 2005



Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa

**Propriedades Estruturais, Mecânicas,
Tribológicas e Estabilidade Térmica de
Filmes de Carbono Amorfo Fluorado
depositados por PECVD**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Fernando Lázaro Freire Junior

Orientador

Departamento de Física — PUC-Rio

Prof. Israel Jacob Rabin Baumvol

Universidade de Caxias do Sul

Prof. Vladimir de Jesus Trava-Airoldi

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais -INPE

Prof. Dante Ferreira Franceschini Filho

Instituto de Física - UFF

Prof. Rodrigo Prioli Menezes

Departamento de Física - PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico — PUC-Rio

Rio de Janeiro, 26 de Janeiro de 2005

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa

Graduou-se em Física na Universidade Estadual de Campinas (Campinas, SP, Brasil), e fez o mestrado em produção e caracterização de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado no Departamento de Física na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Ficha Catalográfica

Costa, Marcelo Eduardo Huguenin Maia da

Propriedades Estruturais, Mecânicas, Tribológicas e Estabilidade Térmica de Filmes de Carbono Amorfo Fluorado depositados por PECVD/ Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa; orientador: Fernando Lázaro Freire Junior. — Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Física, 2005.

92 f.: il. ; 30 cm

Tese (doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física.

Inclui referências bibliográficas.

1. Física - Teses. 2. Carbono amorfo. 3. Plasma. 4. Flúor. 5. Filmes finos. 6. Tribologia. I. Freire Junior, Fernando Lázaro. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

À meus pais

Agradecimentos

Gostaria inicialmente de agradecer ao Prof. Fernando Lázaro pela oportunidade de seguir trabalhando sob sua orientação, pelo profissionalismo, pela amizade e por estar sempre presente em todos os momentos durante o trabalho desta tese.

Aos meus pais por todo apoio que me deram durante todos os momentos.

Aos colegas de trabalho que estão e que passaram pelo Laboratório de Revestimentos Protetores, Luiz Jacobsohn, Gil Capote, Carlos Tasayco, Paola Hinojosa, Cristiano Camacho e aos colegas do Laboratório Van de Graaf que ajudaram levantando questões e com conversas para a criação de um ambiente agradável de trabalho.

Aos técnicos e funcionários Tânia, Nélio, Carlos Augusto, Edson, Nilton, Jorge e Luis Alberto (in memória), aos engenheiros Sérgio e Nestor e a química Cassia, que mantêm os equipamentos do laboratório sempre funcionando e estão sempre dispostos a ajudar.

Aos professores do Departamento de Física, em especial ao Prof. Rodrigo pelas medidas de microscopia de força atômica.

À CAPES pelo apoio financeiro sem o qual esse trabalho não seria possível

E a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Costa, Marcelo Eduardo Huguenin Maia da; Freire Junior, Fernando Lázaro. **Propriedades Estruturais, Mecânicas, Tribológicas e Estabilidade Térmica de Filmes de Carbono Amorfo Fluorado depositados por PECVD**. Rio de Janeiro, 2005. 92p. Tese de Doutorado — Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho são apresentados os efeitos nas propriedades mecânicas, estruturais e tribológicas da incorporação de flúor em filmes de carbono amorfo hidrogenados depositados por Deposição na Fase Vapor Assistido por Plasma . A estabilidade térmica de filmes de carbono amorfo fluorados também foi estudada. Os filmes foram depositados a partir de uma mistura dos gases C_2H_2 e CF_4 com uma tensão de autopolarização de -350V. A mistura de gases da deposição foi variada de uma concentração de 0% até 90% de CF_4 . A estabilidade térmica foi verificada em filmes depositados com 50% de C_2H_2 e 50% de CF_4 na atmosfera precursora. Os filmes foram submetidos a temperaturas variando de 200°C a 600°C por 30 minutos. As propriedades mecânicas, estruturais e tribológicas dos filmes foram estudados com o uso de técnicas nucleares (retroespalhamento de Rutherford e Detecção por recuo elástico), espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X, perfilometria (tensão interna), nanoindentação (dureza), de microscopia de força atômica e de ângulo de contato. Os resultados obtidos mostraram que a incorporação de flúor produzem filmes com as propriedades indo em direção às propriedades do Teflon®. Os filmes ricos em flúor são menos densos, mais macios, mais hidrofóbicos e tem um menor coeficiente de atrito do que filmes de carbono amorfo hidrogenados. O tratamento térmico realizado mostrou que os filmes são estáveis a temperaturas de até 300°C. A partir desta temperatura os filmes sofreram perda de flúor e mudanças nas suas propriedades indicando a formação de uma estrutura mais grafítica.

Palavras-chave

Física - Teses, Carbono amorfo, Plasma, Flúor, Filmes finos, Tribologia

Abstract

Costa, Marcelo Eduardo Huguenin Maia da; Freire Junior, Fernando Lázaro. **Structural, Mechanical, Tribological Properties and Thermal Stability of Fluorinated Amorphous Carbon Films Deposited by PECVD**. Rio de Janeiro, 2005. 92p. PhD. Thesis — Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This work presents the effects on the mechanical, structural and tribological properties of the incorporation of fluorine in amorphous carbon films deposited by PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). The thermal stability of fluorinated amorphous carbon films was also studied. The films were deposited using mixtures of C_2H_2 and CF_4 gases with a self-bias voltage of - 350V. The concentration of CF_4 in the gases mixture was varied from 0% to 90%. The thermal stability was investigated in films deposited with 50% C_2H_2 and 50% CF_4 as precursor atmosphere. These films were annealed in the temperatures range of 200°C to 600°C during 30 minutes for each sample. The mechanical, structural and tribological properties were studied using nuclear techniques (Rutherford Backscattering and Elastic Recoil Detection Analysis), Raman and X-ray photoelectron spectroscopy, profilometry (for internal stress) and nanoindentation (for hardness), atomic force microscopy and contact angle measurements. The results showed that fluorine incorporation produces films with properties resembling the Teflon[®]'s properties. The films rich in fluorine appear to have lower density, more hydrophobicity and lower friction coefficient than amorphous carbon films. They are also softer than them. The thermal annealing shows that films were thermally stable within temperatures up to 300°C. Above this temperature the films tend to loose fluorine and their properties change revealing a more graphitic structure.

Keywords

Physics - Thesis, Amorphous carbon, Plasma, Fluorine, Thin films, Tribology

Sumário

1	Introdução	14
1.1	Carbono Amorfo	14
1.2	Motivação e Objetivos	16
1.3	Estrutura da Tese	17
2	Deposição por PECVD e Mecanismos de Deposição	18
2.1	Introdução	18
2.2	Carbono Amorfo Hidrogenado e Carbono Amorfo Fluorado	18
2.3	Deposição dos Filmes por RF-PECVD	21
2.4	Mecanismos de Deposição	23
2.4.1	Mecanismo de Subimplantação Iônica	23
2.4.2	Mecanismo de Camada Adsorvida	25
2.5	Modelo de Aglomerados	25
3	Filmes de Carbono Amorfo Fluorados e Hidrogenados	27
3.1	Introdução	27
3.2	Sistema de Deposição	27
3.3	Procedimentos Experimentais	28
3.3.1	Procedimentos Pré-Deposição	28
3.4	Parâmetros das Deposições	30
3.5	Resultados - Taxa de Deposição	32
3.6	Resultados - Composição Química e Densidade Atômica	33
3.6.1	Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford - RBS	33
3.6.2	Deteção por Recuo Elástico - ERD	37
3.6.3	Resultados das medidas por Feixe de Íons	38
3.7	Resultados - Análise Estrutural	40
3.7.1	Espectroscopia Raman	41
3.7.2	Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida por Raios-X	45
3.8	Resultados - Propriedades Mecânicas	50
3.8.1	Tensão Interna	50
3.8.2	Dureza	52
3.9	Resultados - Nanotribologia e Ângulo de Contato	55
3.9.1	Ângulo de Contato	56
3.9.2	Topografia e Rugosidade(RMS)	60
3.10	Considerações Finais	63
4	Estabilidade Térmica de Filmes de Carbono Amorfo Fluorados e Hidrogenados	65
4.1	Parâmetros das deposições e dos tratamentos térmicos	65
4.2	Resultados - Composição Química e Densidade Atômica	67
4.2.1	Resultados das análises por RBS e ERD	67
4.3	Resultados - Análise Estrutural	69
4.3.1	Espectroscopia Raman	69
4.3.2	Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida por Raios-X	72

4.4	Resultados - Propriedades Mecânicas	75
4.4.1	Tensão Interna e dureza	75
4.5	Resultados - Nanotribologia e Ângulo de Contato	77
4.5.1	Ângulo de Contato	77
4.5.2	Topografia e Rugosidade(RMS)	77
4.6	Considerações Finais	81
5	Conclusões e Perspectivas	82
	Referências Bibliográficas	84
A	Lista de Artigos Publicados no Doutorado	91
A.1	Artigos Relacionados a esta Tese	91
A.2	Outros Artigos publicados	91

Lista de figuras

1.1	A) Grafite, B) Diamante	15
1.2	A) Fulerenos, B) Nanotubo	15
2.1	Representação esquemática das três formas de ligação do carbono (figura adaptada da referência [2]).	19
2.2	Diagrama de fase ternária mostrando os possíveis tipos de carbono amorfo em função das concentrações de ligações sp^2 , sp^3 e de hidrogênio (figura adaptada da referência [2]).	20
2.3	Esquema dos diferentes processos envolvidos no mecanismo de deposição de crescimento dos filmes de a-C:H (figura adaptada da referência [2]).	23
2.4	Esquema dos processos de densificação por subimplantação (figura adaptada da referência [2]).	24
2.5	Esquema dos processos de subimplantação iônica: a penetração direta, a penetração indireta e a relaxação da região densificada (figura adaptada da referência [2]).	25
3.1	Sistema de deposição	28
3.2	Plasmas de a) C_2H_2 e CF_4 e b) CH_4 .	31
3.3	Taxa de deposição em função da concentração de CF_4 na atmosfera precursora	32
3.4	Retroespalhamento elástico de um íon do feixe de massa M_1 por um átomo do alvo de massa M_2 , com $M_2 > M_1$ [40]	34
3.5	Espectro de RBS de: (a) um filme de a:C:H e (b) de um filme de a:C:F:H	35
3.6	Detetores no interior da câmara de análises por feixe de íons	37
3.7	Espectro de ERD de um filme de a:C:F:H	38
3.8	Diagrama de níveis de energia para o espalhamento Raman; a) Espalhamento Raman Stokes b) Espalhamento Raman anti-Stokes	43
3.9	Modos de simetria a) E_{2g} e b) A_{1g}	43
3.10	Espectroscopia Vibracional Raman	45
3.11	Espectros completos de diversos filmes: a) 0 at.%F b) 10 at.%F c) 22 at.%F d) 35 at.%F	48
3.12	Espectros na região do carbono 1s para diversos filmes com diferentes composições químicas: a) 0 at.%F b) 10 at.%F c) 22 at.%F d) 35 at.%F [38,52,53]	49
3.13	Esquema identificando a curvatura dos substratos	51
3.14	Tensão interna em função da concentração de flúor nos filmes. A linha é um guia para os olhos.	52
3.15	Esquema do método padrão de indentação	53
3.16	Curva típica de carga x deslocamento	54
3.17	Dureza em função da concentração de flúor nos filmes. A curva é apenas um guia para os olhos.	55
3.18	Região onde se mede o ângulo de contato no limite das fases sólida, líquida e vapor. O ângulo de contato é θ	56

3.19	Situações para uma gota ao tocar uma superfície. A superfície encontra-se completamente molhada com um ângulo de contato $\theta=0^\circ$, parcialmente molhada para $0^\circ < \theta < 180^\circ$ e não molhada para $\theta=180^\circ$	57
3.20	Goniômetro para medida de ângulo de contato	58
3.21	Duas gotas de água sobre a superfície de diferentes filmes ângulos de contato de 72° e 85° .	59
3.22	Ângulo de contato em função da concentração de flúor nos filmes. A linha é apenas um guia para os olhos.	59
3.23	Esquema de detecção de deflexão do cantilever por meio de um feixe de laser	60
3.24	Coeficiente de atrito em função da concentração de flúor nos filmes. A linha tracejada é um guia para os olhos.	62
3.25	Coeficiente de atrito em função do ângulo de contato. A linha corresponde a regressão linear dos pontos experimentais.	63
4.1	Concentração atômica de flúor e e hidrogênio em função da temperatura de tratamento térmico nos filmes. As linhas tracejadas são apenas um guia para os olhos.	68
4.2	Densidade atômica em função da temperatura de tratamento térmico nos filmes	69
4.3	Espectros Raman em função da temperatura de tratamento térmico nos filmes	70
4.4	a) Razão $\frac{I_D}{I_G}$, b) Posição da banda G, c) Largura da banda G em função da temperatura de tratamento térmico nos filmes. As linhas são apenas uma guia para os olhos.	71
4.5	Espectros exploratórios de XPS para os filmes: (a) como depositado, (b) 200°C e (c) 600°C	72
4.6	Espectros de XPS na região do Carbono 1s para várias temperaturas de tratamento térmico nos filmes	73
4.7	Espectros de XPS na região do flúor 1s para várias temperaturas de tratamento térmico nos filmes	74
4.8	Tensão interna em função da temperatura de tratamento térmico nos filmes. A linha é um guia para os olhos	75
4.9	Dureza em função da temperatura de tratamento térmico nos filmes. A linha é um guia para os olhos	76
4.10	Ângulo de contato em função da temperatura de tratamento térmico nos filmes. A curva é um guia para os olhos	78
4.11	Imagens topográficas de 3 filmes tratados térmicamente: (a) como depositado (b) 200°C (c) 600°C .	79
4.12	Rugosidade quadrática média em função da temperatura de tratamento térmico nos filmes. A curva tracejada é um guia para os olhos.	80
4.13	Coeficiente de atrito em função da temperatura de tratamento térmico nos filmes. A linha tracejada é um guia para os olhos.	80

Lista de tabelas

3.1	Composição da atmosfera precursora para as deposições	30
3.2	Composição química e densidade atômica dos filmes depositados em função da concentração de CF_4 na mistura precursora. Na tabela indicamos também os erros típicos.	39
3.3	Energia da ligação em moléculas diatômicas [21]	39
3.4	Dados sobre os espectros Raman: posição do pico (ω), largura do pico (Γ) e razão das intensidades das bandas D e G ($\frac{I_D}{I_G}$)	44
3.5	Posição em energia de ligação para as ligações químicas estudadas na região do carbono 1s [38,52,53]	47
3.6	Rugosidade RMS	62
4.1	Composição química e densidade atômica dos filmes depositados em função da temperatura de tratamento térmico	67
4.2	Posição em energia de ligação para as ligações químicas estudadas na região do carbono 1s para os filmes tratados térmicamente. [38,52,53]	73

*A Verdade é dura como o diamante - e delicada
como a flor do pessegueiro.*

Mahatma Gandhi.