

4

Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado Tratados Superficialmente com Flúor

4.1

Introdução

Neste capítulo descreve-se os cuidados e procedimentos experimentais com os substratos de silício $\langle 100 \rangle$, que são adotados antes da deposição, os parâmetros experimentais, por último mostraremos os resultados obtidos através de sua caracterização com as técnicas descritas no capítulo 3.

4.2.

Procedimentos de Pré-deposição

4.2.1.

Substrato Silício $\langle 100 \rangle$

Para o desenvolvimento desta primeira etapa do trabalho foi utilizado como substratos, lâminas de silício tipo p com orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$, estes substratos apresentam dimensões 2 cm de comprimento e 1 cm de largura, como pode ser observado na fotografia, figura 4.1.

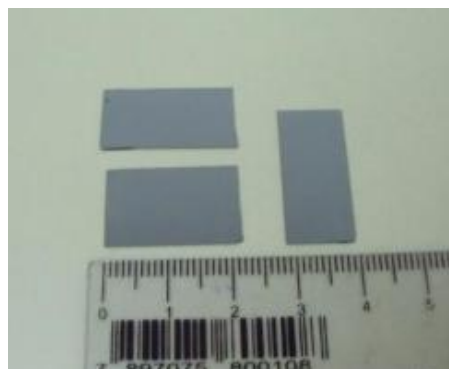


Figura 4.1. Fotografia do substrato utilizado: Lâminas de silício $\langle 100 \rangle$.

4.2.2.

Limpeza dos substratos

O silício <100> em contato com o ar cria na sua superfície uma camada de óxido de silício e para sua remoção, estes substratos foram submetidos às seguintes etapas:

- Banho em ultrassom de acetona por 15 minutos
- Lavagem em água destilada
- Banho de ácido fluorídrico HF por 30 segundos.
- Secagem com jato de nitrogênio

4.2.3.

Limpeza das tubulações dos gases

Este processo foi repetido sempre que houve uma troca da utilização dos gases no processo de deposição. O procedimento consiste em limpar as tubulações dos gases sempre mantendo fechadas as válvulas dos cilindros dos gases garantindo que na câmara e nas tubulações não exista resíduo de outros gases, diferente do que se quer utilizar. Esta limpeza foi feita controlando o fluxo do gás através do controlador de fluxo (*mass flow* - MKS) até que o medidor chegasse a zero.

4.3.

Parâmetros de deposição

4.3.1.

Deposição do filme de a-C:H

Sobre os substrato de silício <100> é depositado um filme de carbono amorfo hidrogenado a-C:H para posteriormente receber um tratamento superficial com CF₄. Para a deposição do filme de a-C:H, os parâmetros utilizados foram: fluxo de CH₄ de 4sccm, pressão base $3,9 \times 10^{-4}$ Pa, pressão de deposição 10 Pa, tensão de autopolarização -350V, tempo de deposição 40 minutos, a potência da fonte de rf de 12W. Os filmes obtidos tinha espessura de ~550nm.

4.3.2.

Tratamento superficial com CF₄ + Ar

A superfície dos filmes a-C:H foram submetidas a um tratamento superficial usando a mistura de CF₄ e Ar como mistura precursor. Os tratamentos foram feitos na mesma câmara utilizada para a deposição dos filmes de a-C:H. Após o tratamento superficial, o filme apresentou uma espessura de ~450nm devido à erosão sofrida no filme o que levó a uma redução de sua espessura, este valor da espessura foi medido para os filmes tratados com um tempo de 10 minutos. Os parâmetros utilizados foram: fluxo total 4sccm, pressão da câmara 10 Pa, tensão de autopolarização -350V, para três tempos de tratamento de 1 min, 5min, e 10 min, para cinco diferentes misturas 0,0%, 25%, 50%, 75% e 100% na mistura de CF₄+Ar como apresentado na tabela 4.1. Na tabela 4.2 mostra-se as três séries de filmes crescidas de a-C:F:H, para o estudo nesta tese.

Tabela (4.1)

Fluxo (sccm)		
CF ₄	Ar	P _{CF₄} (%)
4,0	0,0	100
3,0	1,0	75
2,0	2,0	50
1,0	3,0	25
0,0	4,0	0

Tabela (4.2)

Séries de Filmes	Tempo de Deposição (minutos)	PCF ₄ (%)
I	10	0, 25, 50, 75, 100
II	5	25, 100
III	1	100

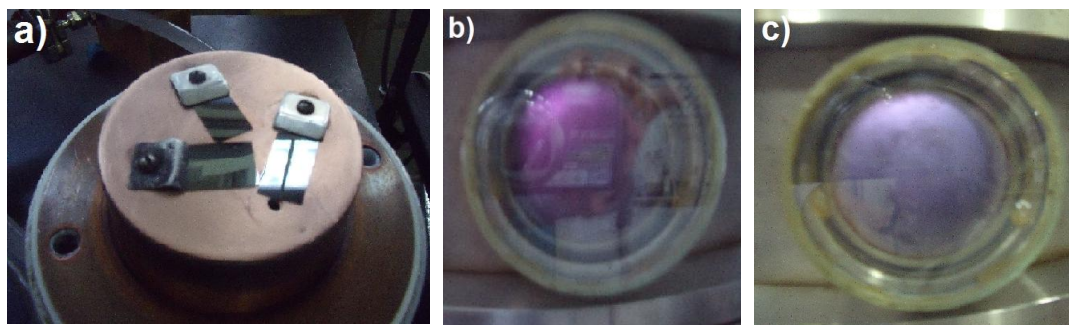


Figura 4.2. Fotografia que mostra (a) filmes de silício presos no cátodo antes da deposição (b) Formação do plasma de CH_4 c) Formação do plasma $\text{CF}_4:\text{Ar}$ com razão gasosa 3:1.

4.4.

Resultados e Discussões

4.4.1.

Resultados - Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida por raios X

Os espectros de XPS foram desconvolvidos em picos com emprego do software (casaXPS). O fundo de espalhamento inelástico foi removido usando o método Shirley. Outro ponto relevante que há que tomar em conta é que nossos filmes são dielétricos, por essa razão que ao serem irradiados, os espectros deslocam-se para maiores energias cinéticas devido ao acúmulo de cargas no filme, para resolver este problema, com ajuda do programa (CasaXPS), os picos são deslocados tendo por referência a posição da ligação carbono-carbono (C-C) 284,5 eV. A largura a meia altura dos picos foi de $1,8 \pm 0,2$ eV. Os valores das energias de ligação utilizadas encontram-se listadas na tabela 4.3 [40,41,51,67].

Foi utilizada a radiação K_α de magnésio com energia 1253,6 eV. A identificação dos elementos presentes na superfície foi feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. A posição de cada pico indica o estado químico do átomo emissor.

Tabela(4.3)

Energia de Ligação (eV) K _α Mg (1253,6 eV)	Ligação Química
284,5	C-C / C-H
286,3	C-CF
287	C-O
288,3	C-F
290,3	C-F ₂
292,8	C-F ₃

Na figura 4.3 é mostrado o espectro de XPS na região C_{1s} para os filmes de a-C:F:H (filmes de a-C:H tratados superficialmente com [CF₄+Ar] por 10 minutos) para as amostras da serie I: (100 at.% F), (75 at.% F), (50 at.% F), (25 at.% F) e (0.0 at.% F) decompostos em seis componentes que correspondem às ligações conforme é mostrado na tabela (4.3). O pico C-CF que encontramos nos espectros é causado pela distorção da ligação C-C, devido à eletronegatividade que apresenta o átomo de flúor. Um átomo de flúor na vizinhança de um desses átomos forma uma ligação C-F com energia de ligação 288,3eV é capaz ainda de perturbar o segundo átomo de carbono deslocando a ligação C-C para 286,3 eV formando dessa maneira a banda C-CF. A presença dos picos C-CF, C-F, C-F₂ e C-F₃ sugerem a possibilidade de mudanças tribológicas no material. A ligação C-F₂ presente nos espectros de nossos filmes, sugere que se esteja aproximando alguma característica do teflon.

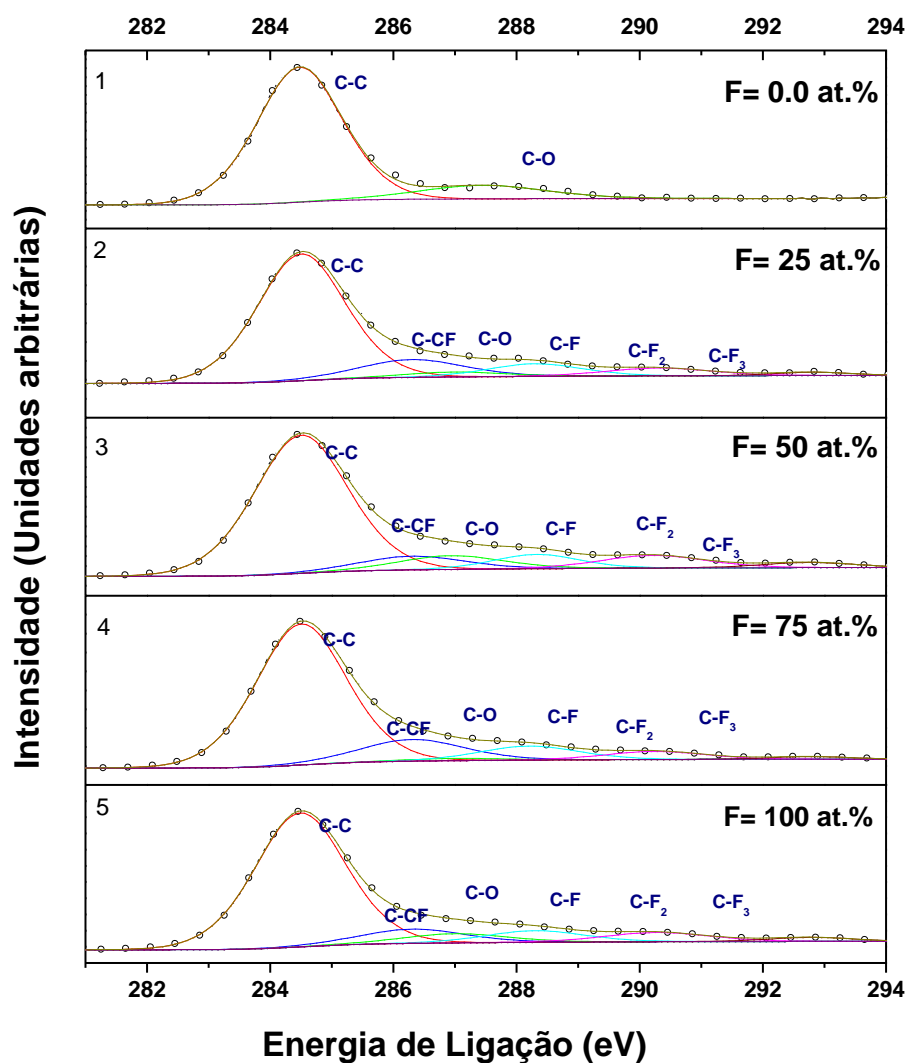


Figura 4.3. Energia de ligação vs. Intensidade relativa. Espectros de XPS na região do carbono C_{1s} dos picos obtidos para os filmes de a-C:H tratados superficialmente com CF₄ + Ar, variando a concentração. (1) a-C:F:H (0.0 at.%), (2) a-C:F:H (25 at.%), (3) a-C:F:H (50 at.%), (4) a-C:F:H (75at.%), (5) a-C:F:H (100 at.%), tempo de deposição 10 minutos.

Na figura 4.4 mostra o espectro de XPS na região de C_{1s} para filmes de a-C:F:H (filmes de a-C:H tratados superficialmente com $[\text{CF}_4 + \text{Ar}]$) para as três series de amostras (tabela 4.2). A energia de ligação em 287 eV é atribuída à ligação C-O na sua superfície. As duas componentes C-F₂ em 290,3 eV e C-F₃ em 292,8 eV sua contribuição é pequena para amostra (100at.% -1 minuto).

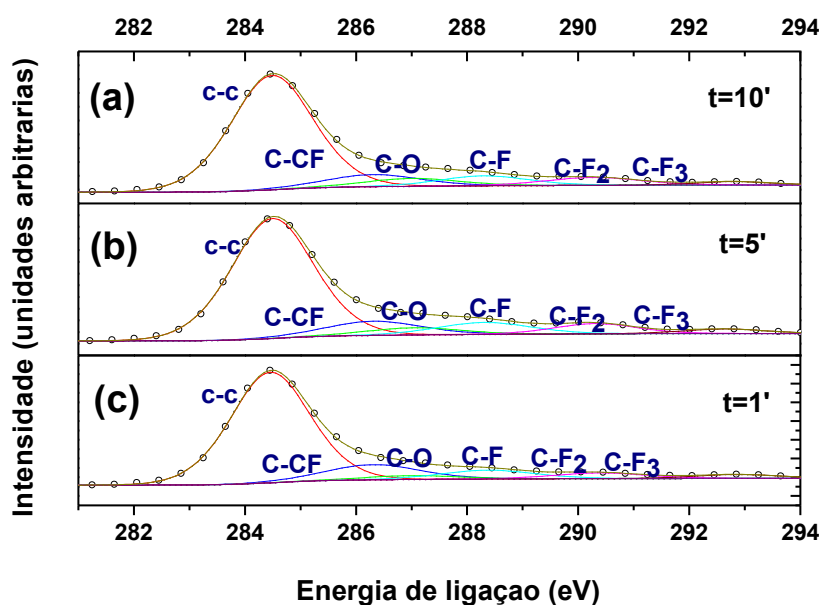


Figura 4.4. Espectros característicos de XPS da região C_{1s} para os filmes de a-C:F:H (filmes de a-C:H tratados superficialmente com CF_4) (a) 100 at. % - 10 minuto, (b) 100 at. % - 5 minutos (c) 100 at. % - 1 minuto).

4.4.2.

Resultados - Microscopia de Força Atômica

O estudo da rugosidade foi investigado utilizando a Microscopia de Força Atômica (AFM). Os resultados da rugosidade dos filmes são apresentados na Figura 4.5. Pode-se observar a rugosidade quadrática média das topográficas dos filmes de a-C:H tratados superficialmente com a mistura de gases de CF₄+Ar para dos variedades de concentração ao (25 at. % F) e (75 at. % F) tratados por um tempo de 10 minutos e amostra padrão o filme de a-C:H. Observamos que rugosidade quadrática média aumenta a medida que a concentração de CF₄ na atmosfera precursora aumenta, conforme pode ser observado no gráfico. Uma possível causa para este aumento pode ser explicado pelo bombardeio iônico causado pela presença de CF₄ e de Argônio no processo de tratamento da superficial [6,68].

Na figura 4.6 observam-se as imagens topograficas obtidas por AFM das amostras: filmes de a-C:H tratados superficialmente com plasma de [CF₄+Ar] com diferentes tempos de deposição 10 min, 5 min, e 1 minutos, estas ao 100 at. % F comparando com amostra padrão, filme de a-C:H. Área analisada 20 μm x 20 μm.

Na figura 4.7. observamos os resultados da rugosidade dos filmes: Rugosidade (*nm*) vs. Concentração de % CF₄ na atmosfera precursora. O filme de a-C:H (amostra padrão) apresenta uma rugosidade RMS de 0,17 *nm*, os filmes tratados superficialmente com [CF₄+Ar] apresentam um aumento da sua rugosidade para valores de entre 1,5-3 *nm*, esta rugosidade aumenta, a medida que o tempo de tratamento com plasma de CF₄ aumenta.

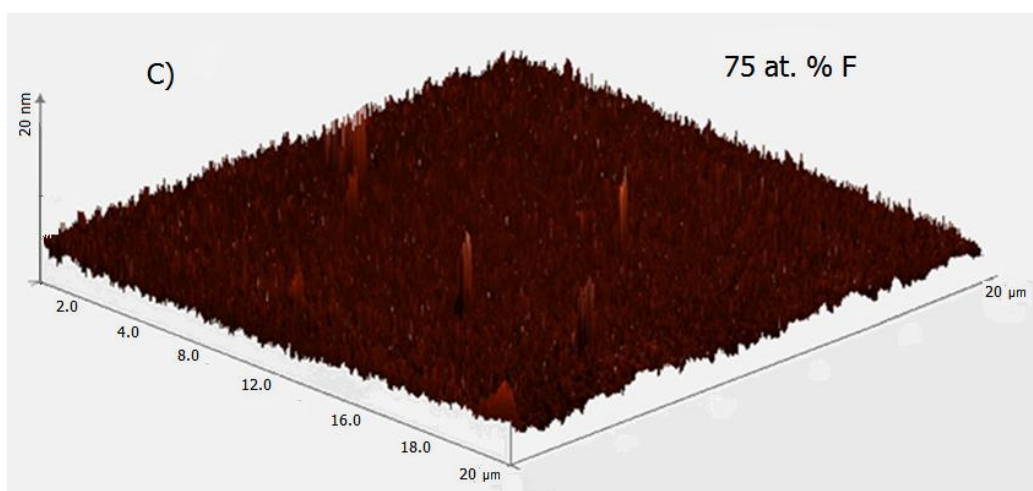
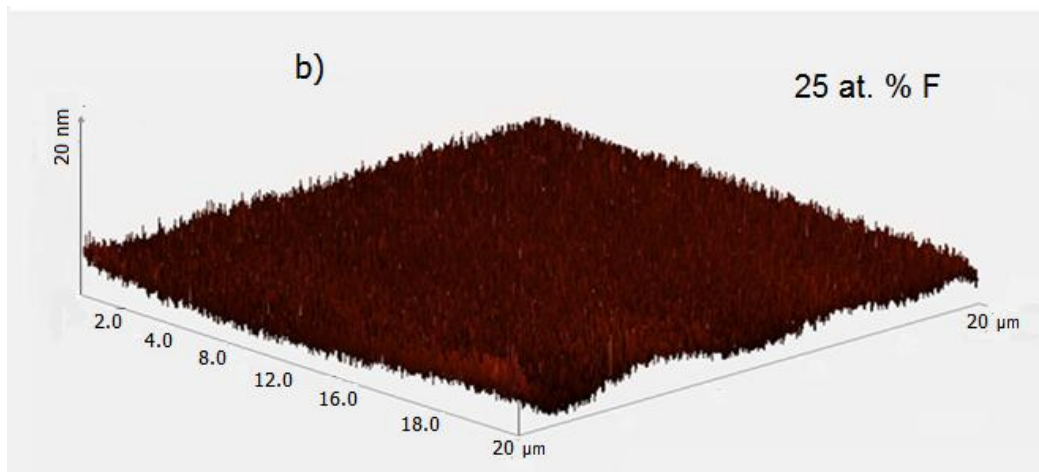
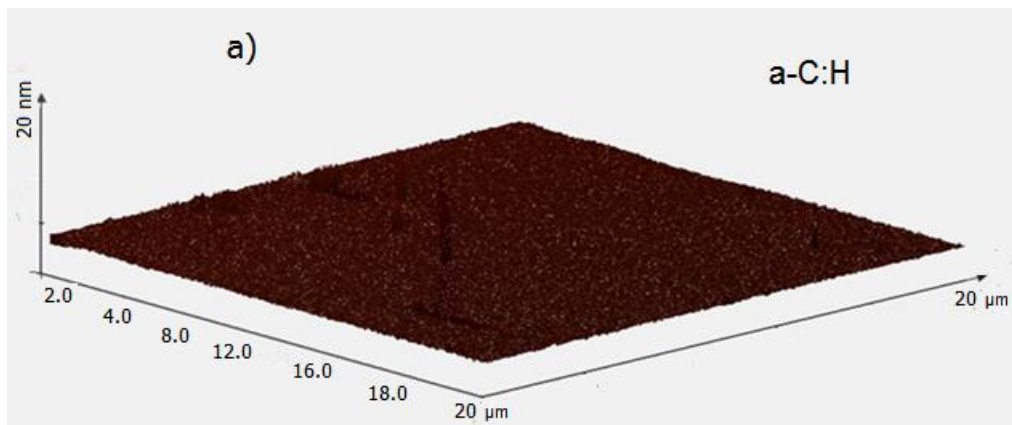


Figura 4.5. Imagens obtidas por AFM da topografia dos filmes de a-C:H tratados superficialmente com CF_4+Ar a) filme de a-C:H, b) 1:3 - 25 at. % F (c) 3:1- 75 at. % F.

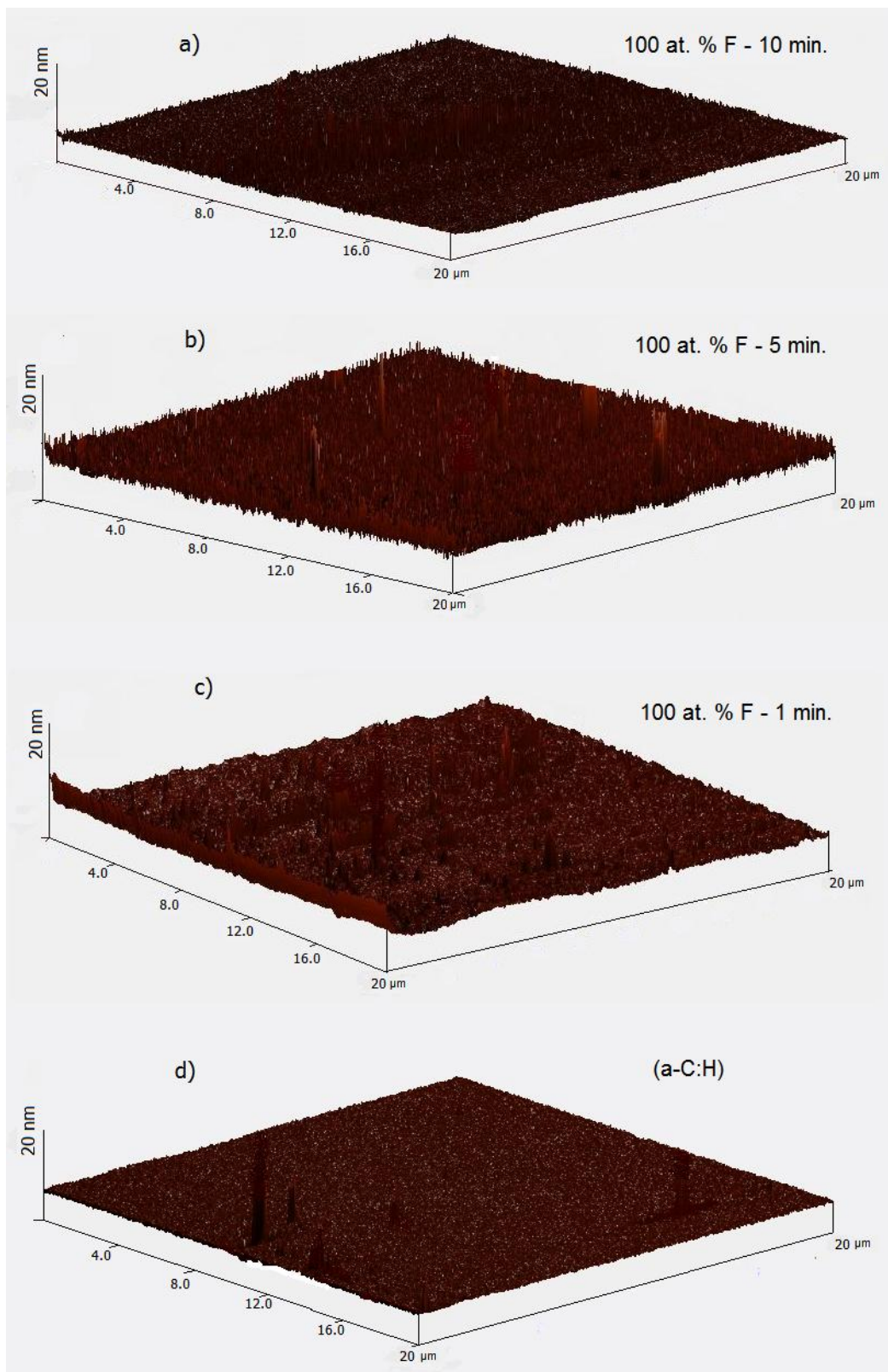


Figura 4.6. Imagens topográficas de AFM para filmes depositados com diferentes tempos de deposição (a)10 min (b) 5 min (c) 1 min (d) filme padrão sem tratamento

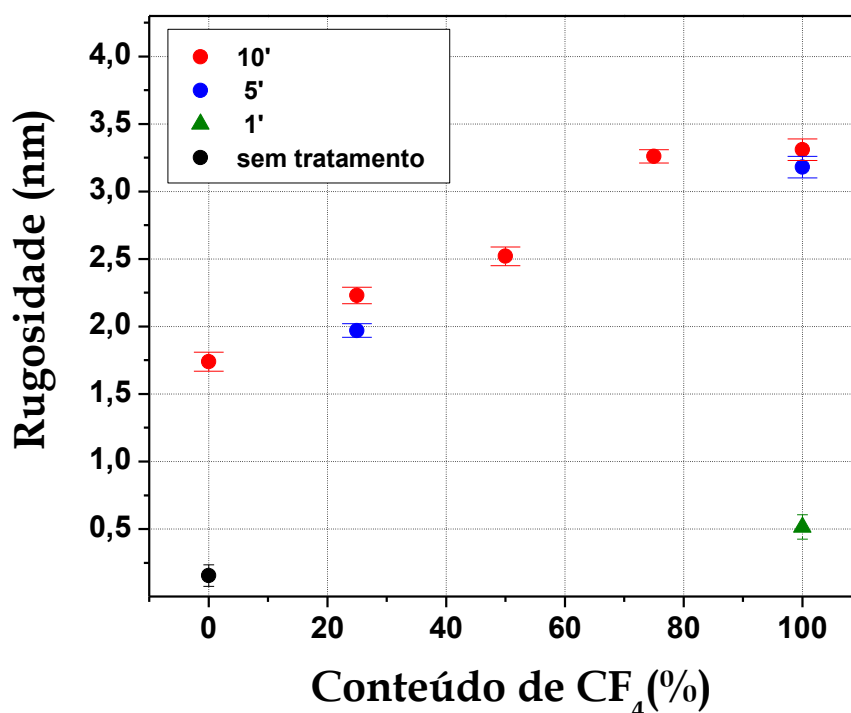


Figura 4.7. Rugosidade vs [CF₄]/[CF₄+Ar]% para três amostras com diferentes tempos de deposição

4.4.3.

Resultados- Ângulo de Contato

Os resultados das medidas de ângulo de contato (θ) são apresentados a seguir. O método utilizado para as medidas foi o de “gota sessil estático” usando como líquidos água deionizada, glicerol e o bromonaftaleno. As medidas foram realizadas utilizando o goniômetro com gotas de mesmo volume. O ângulo de contato é medido usando um sistema de vídeo, quando a gota do líquido interage com a superfície sólida, a forma da gota líquida são gravados através de um gravador de vídeo, mais tarde, o sinal de vídeo é digitalizado usando um computador com um programa de captura de imagem de vídeo, então o ângulo de contato é medido através do programa imageJ (<http://rsbweb.nih.gov/ij/>).

Na figura 4.8, mostra imagens de vídeo de gota de água formada sobre quatro amostras, (a) amostra padrão (filme de a-C:H) (b) (100 at.% F) - 1 minuto de deposição (c) (100 at.% F) - 5 minutos de deposição (d) (100 at.% F) com 10 minutos de tratamento superficial.

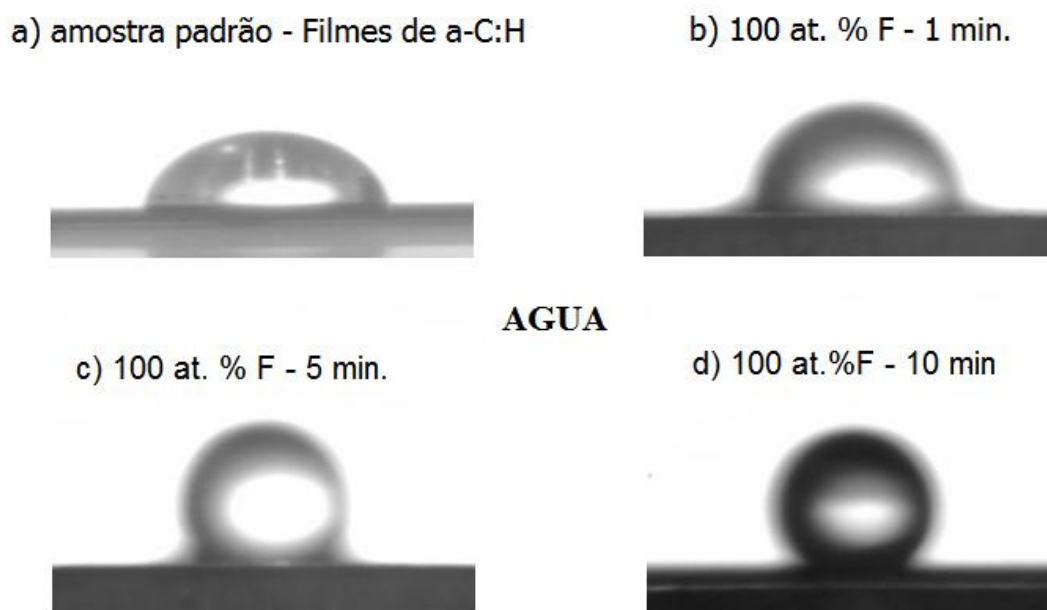


Figura 4.8. Gota de água sobre as amostras em estudo, para: (a) amostra padrão -filme de a-C:H (b) filme 100at.%F, 1 minuto (c) filme 100at.%F, 5 minutos d) filme 100at.%F, 10 minutos.

Na figura 4.9, mostra as imagens de amostras com diferentes concentrações da mistura de $CF_4 + Ar$, para um tempo de tratamento 10 minutos, formando uma gota líquida neste caso água, observando-se a variação dos ângulos de contato, (a) 0.0 at.% F, (b) 25 at.% F, (c) 50 at.% F, (d) 75% at. % F, e (e) 100 at.% F. Nestas imagens observa-se um aumento da hidrofobicidade com o aumento da concentração de flúor. Como pode ser observada a partir das imagens de ângulo de contato existe um aumento monotonicamente com o aumento do conteúdo de CF_4 presente no plasma o que evidencia um aumento na hidrofobicidade nos filmes em estudo. Em geral as propriedades de molhamento em filmes de carbono

são controladas principalmente por dois fatores: pela estrutura química dos filmes e a morfologia da superfície [51,69]. A partir dos resultados de XPS se conclui que a intensidade relativa dos picos C-F, C-F₂ e C-F₃, aumentam com o aumento da concentração de CF_4 o que faz ser mais hidrofóbico, ou seja, grupos CF_x foram formados na superfície do filme causando um aumento gradual da hidrofobicidade.

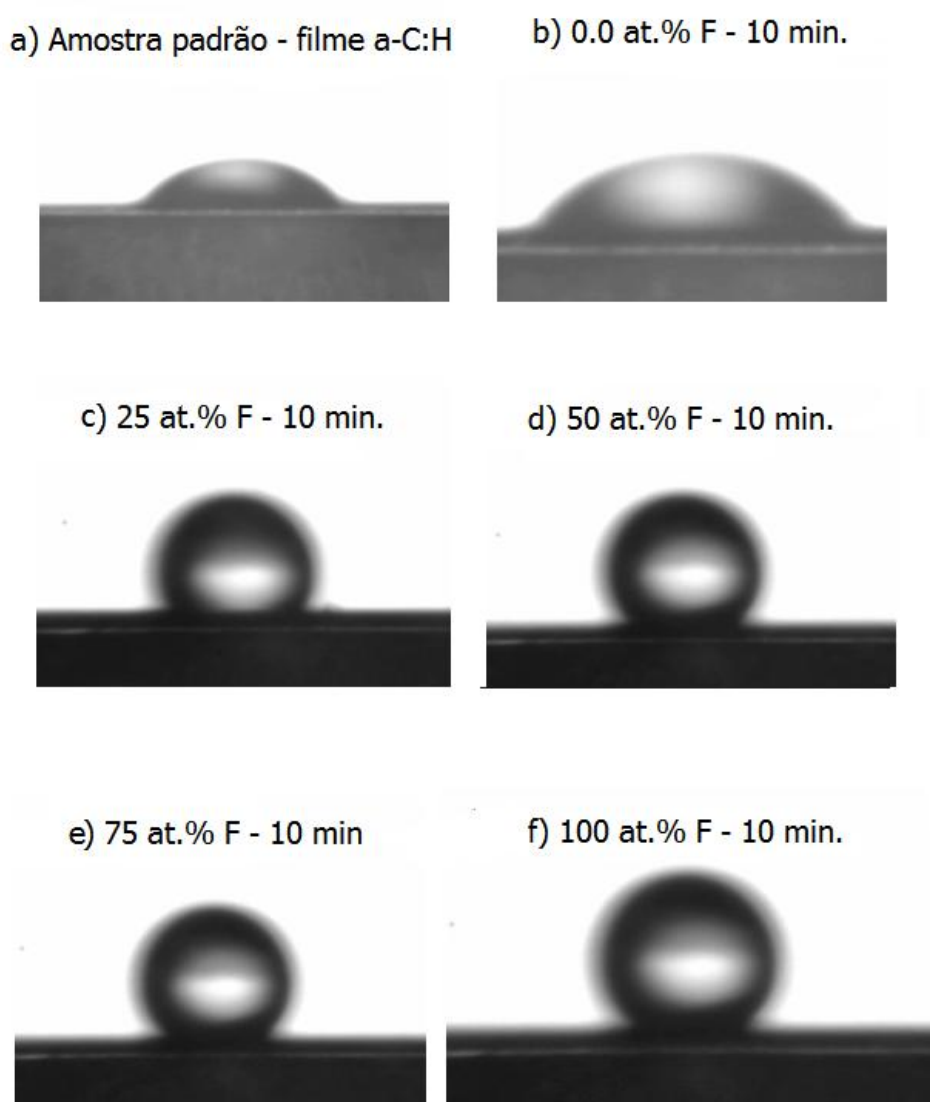


Figura 4.9. Gotas de água sobre a superfície de filmes de a-C:H tratados superficialmente com flúor para as amostras: (a) filme de a-C:H amostra padrão (b) (0.0at.%F), (c) (25 at.%F), (d) (50at.%F), (e) (75at.%F), (f) (100at.% F), tempo de tratamento superficial de 10 minutos.

Na figura 4.10 apresenta-se os valores de ângulo de contato, grafico: ângulo de contato (graus) vs. concentração de CF₄ no tempo, mostrando além disso o valor obtido para amostra padrão (filmes de a-C:H).

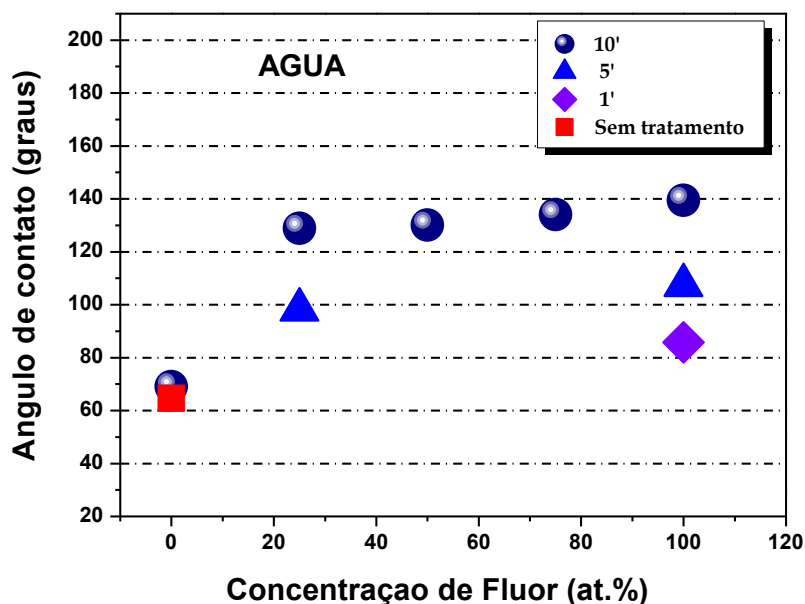


Figura 4.10. Resultado de ângulo de contato formado com uma gota de água, vs concentração de CF₄+Ar no tempo, para filmes de a-C:H tratados superficialmente, fazendo uma comparação como o filme padrão (filme de a-C:H).

Na figura 4.11, mostra imagens de vídeo da gota formada utilizando como líquido teste glicerol sobre quatro amostras, (a) amostra padrão (filme de a-C:H) (b) (100 at.% F) - 1 minuto (c) (100 at.% F) – 5 minutos (d) (100 at.% F) com 10 minutos de tratamento superficial.

Na figura 4.12, apresenta-se os valores de ângulo de contato formado com o glicerol, grafico: ângulo de contato (graus) vs. concentração de CF₄ no tempo, mostrando além disso o valor obtido para amostra padrão (filmes de a-C:H).

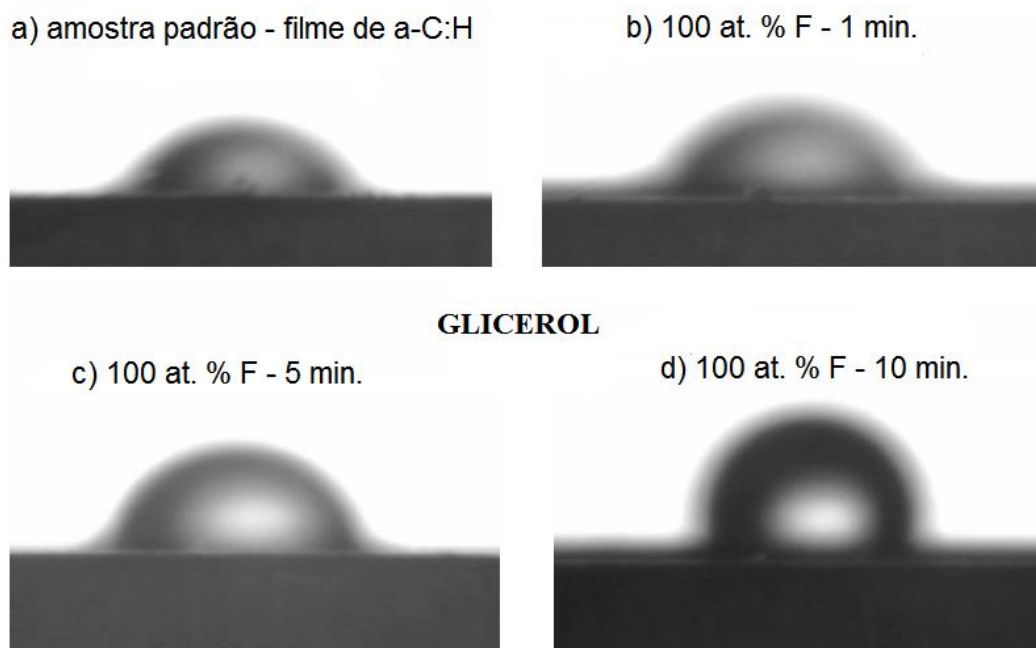


Figura 4.11. Gota de Glicerol sobre as amostras: (a) filme de a-C:H (amostra padrão). (b) filme(100at.% F) - 1 minuto (c) filme(100at.%F) - 5 minutos d) filme(100at.%F), 10 minutos

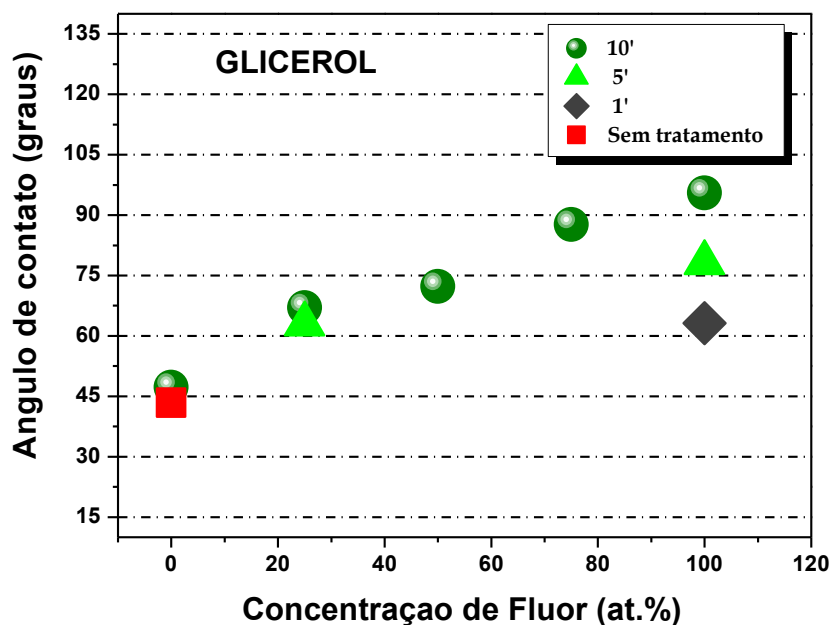


Figura 4.12. Resultado de ângulo de contato formado com uma gota de Glicerol, vs. concentração de CF₄, no plasma para filmes de a-C:H tratados com CF₄ para as três séries de amostras, como mostrado na tabela 4.2, além disso, apresenta-se o ângulo de contato da amostra padrão.

Na figura 4.13, mostra imagens de vídeo da gota formada utilizando como líquido teste o bromonaftaleno sobre quatro amostras, (a) amostra padrão (filme de a-C:H) (b) (100 at.% F) - 1 minuto (c) (100 at.% F) - 5 minutos (d) (100 at.% F) com 10 minutos de tratamento superficial.

Na figura 4.14, apresenta-se os valores de ângulo de contato formado com o bromonaftaleno, gráfico: ângulo de contato (graus) vs. concentração de CF₄ no tempo, mostrando além disso o valor obtido para amostra padrão (filmes de a-C:H).

a) amostra padrão - Filme de a-C:H



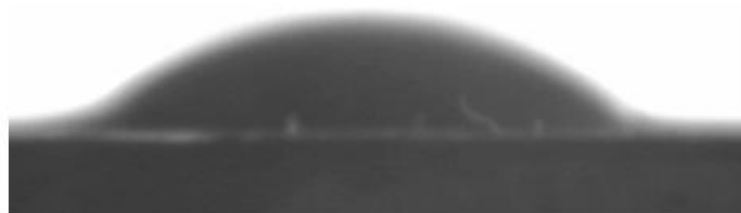
b) 100 at. % F - 1 min.



c) 100 at. % F - 5 min.



d) 100 at. % F - 10 min



BROMONAFTALENO

Figura 4.13. Gota líquida de Bromonaftaleno sobre as amostras: (a) filme de a-C:H (amostra padrão) (b) filme(100at.% F) - 1 minuto (c) filme (100at.%F) - 5 minutos d) filme (100at.%F), 10 minutos.

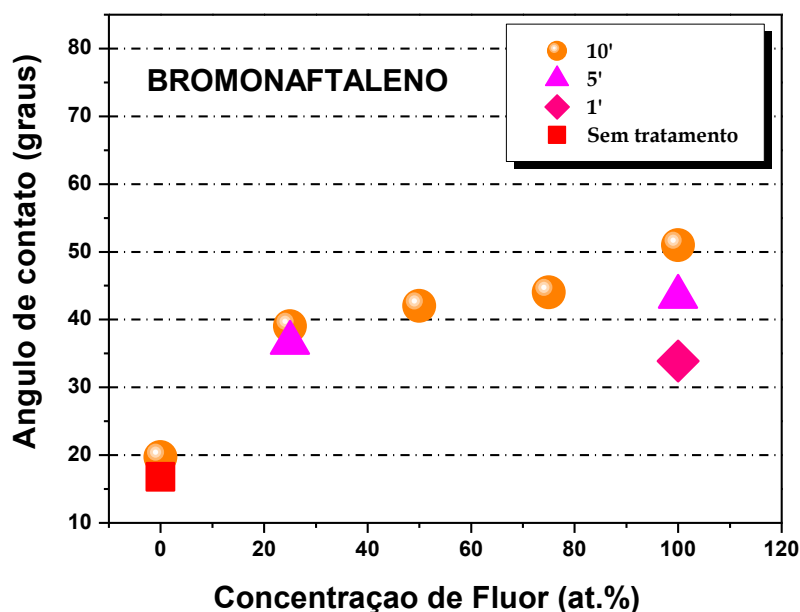


Figura 4.14. Resultado de ângulo de contato com Bromonaftaleno, vs. concentração de CF₄ no plasma para filmes de a-C:H tratados com CF₄ para as três séries de amostras, como mostrado na tabela 4.2, além disso, apresenta-se o ângulo de contato formado com amostra padrão (filme de a-C:H).

4.4.4.

Resultado da Energia superficial

A energia superficial das amostras é geralmente obtida através das medidas de ângulo de contato formada com uma gota líquida sobre a superfície da amostra. A relação entre a energia superficial da amostra (γ_s) e o ângulo de contato (θ) descrito universalmente através da equação de Young.

$$\gamma_s = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{LS} \quad (4.1)$$

Onde γ_L é conhecido como a energia superficial do líquido teste, γ_{LS} é a energia desconhecida interfacial entre o líquido/filme. Para eliminar γ_{LS} da equação muitos métodos foram desenvolvidos com base em análise de forças intermoleculares. Estes três métodos são muitas vezes utilizados. Entre esses

métodos podemos mencionar: equação média harmônica (4.2), equação média geométrica (4.3), e a equação ácido base (4.4).

$$\gamma_{LS} = \gamma_S + \gamma_L - 4 \left(\frac{\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \frac{\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p \gamma_L^p} \right) \quad (4.2)$$

$$\gamma_{LS} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}) \quad (4.3)$$

$$\gamma_{LS} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}) \quad (4.4)$$

Onde γ com sobrescrito d e p significa um componente de dispersão e um componente polar respectivamente, e γ com sobrescrito LW, (+) e (-) representado por a componente de Lifshitz-Van de Waals, componente ácido Lewis e componente base Lewis respectivamente [6,41,68,70,71]. Para a determinação da energia superficial, três líquidos são amplamente recomendados por muitos pesquisadores [72,73], para nossa pesquisa os líquidos utilizados são: água, glicerol, e o bromonaftaleno. O método utilizado nesta tese para a obtenção destes resultados foi o “método da equação média geométrica” equação (4.3). A equação (4.3) com ajuda da equação (4.1) se obtém:

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2(\gamma_L^d \gamma_S^d)^{1/2} + 2(\gamma_L^p \gamma_S^p)^{1/2} \quad (4.5)$$

E pode ser resolvido graficando, $\gamma_L (1 + \cos \theta) / 2(\gamma_L^d)^{0,5}$ e $(\gamma_L^p / \gamma_L^d)^{0,5}$ a componente dispersiva, e polar, dos sólidos γ_s^d e γ_s^p podem ser calculados a partir da interceptação de eixo “y” e a inclinação respectivamente, o método de regressão disponíveis em Excel servem para estimar a energia superficial polar e dispersiva.

Na tabela 4.4 apresenta-se as componentes da energia superficial, energia superficial total (γ_L), as componentes dos líquidos, dispersivos (γ_L^d), polar (γ_L^p). Tabela (4.5) apresenta-se os valores de ângulo de contato com água deionizada (θ^A), gycerol (θ^{Gly}), e bromonaftaleno (θ^{Br}) para as amostras a-C:F:H (filmes de a-C:H tratados superficialmente com [CF₄+Ar] ao (100 at.% F), (75 at.% F), (50 at.% F), (25 at.% F) para a I série de amostras (ver tabela 4.2) e seus respectivos

resultados de energia superficial calculados a partir das equações apresentadas anteriormente.

Tabela (4.4)

Tensão superficial (mN/m)	Componentes Dispersivas e Polar		
	γ_L	γ_L^d	γ_L^p
Água, H ₂ O	72,8	21,8	51
Glicerol, C ₂ H ₆ O ₂	63,4	37,0	26,4
Bromonaftaleno, C ₁₀ H ₇ Br	44,6	44,6	0

Tabela (4.5)

Concentração CF ₄ (at.%)	Ângulo de contato			Energia Superficial		
	θ^A	θ^{Gli}	θ^{Br}	γ_s^p	γ_s^d	γ
0	69	47,28	19	7,203	39,561	46,76
25	128,93	66,99	39	3,423	46,567	49,99
50	130,14	72,25	42	1,615	44,396	46,11
75	134,12	87,66	44	4,558	38,452	43,01
100	139,49	95,53	51	5,194	33,756	38,95

Na figura 4.15 apresenta-se o comportamento da energia superficial (mJ/m²) em função da concentração de flúor (at.%) (a) figura graficada em colunas mostrando-se o comportamento da componente polar γ_s^p e dispersiva γ_s^d (b) resultados da energia superficial total. Os filmes com superfícies que apresentam baixa concentração de flúor deveriam incluir maiores átomos de carbono que hidrogênio e flúor. Energia superficial em superfícies com somente C e H e que o flúor não chegue a depositar-se no filme, as moléculas de oxigênio são absorvidas

podendo jogar um papel importante, agindo como grupos de alta energia. Filmes com um alto conteúdo de flúor na sua superfície, conforme os resultados de XPS, mostraram a presença inferior de oxigênio na superfície, essa redução pode explicar a sua energia superficial reduzida.

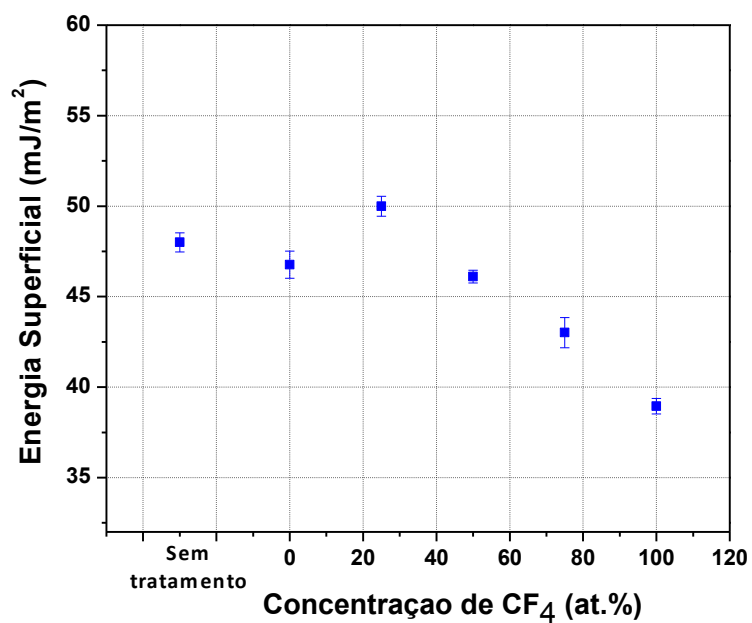
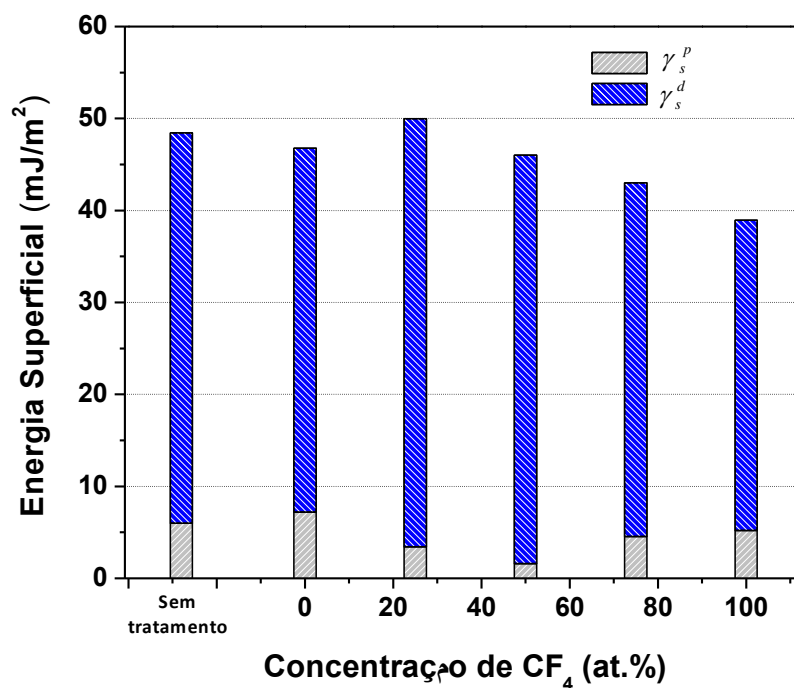


Figura 4.15. Energia superficial dos filmes a-C:H tratados superficialmente com CF₄+ Ar, tempo de tratamento 10 minutos, (acima) gráfico mostrando o comportamento da componente polar γ_s^p e componente dispersiva γ_s^d (abaixo) resultados da energia superficial total.