



Vicente Agustín Atoche Espinoza

**Incorporação superficial de nitrogênio em filmes
DLC tratados em plasma de radio freqüência**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de Mestre pelo programa
de Pós-Graduação em Física do Departamento de
Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Fernando Lázaro Freire Júnior

Rio de Janeiro
Julho de 2003



Vicente Agustín Atoche Espinoza

**Incorporação superficial de nitrogênio em filmes
DLC tratados em plasma de radio frequência**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre pelo programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Fernando Lázaro Freire Júnior
Orientador

Departamento de Física - PUC-Rio.

Prof. Gilson Brand Baptista

Departamento de Física - PUC-Rio.

Prof. Dante Ferreira Franceschini Filho

UFF

Prof. Ney Augusto Dumont

Coordenador Setorial do centro

Técnico Científico-PUC-Rio

Rio de Janeiro , 22 de Julho de 2003

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

Vicente Agustín Atoche Espinoza

Graduou-se em Física na UNMSM (Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú) em 1998, trabalho na UNMSM, UNAC. Área de atuação é Física da Matéria Condensada Experimental.

Ficha Catalográfica

Espinoza, Vicente Agustín Atoche

Incorporação superficial de nitrogênio em filmes DLC tratados em plasmas de radio frequência / Vicente Agustín Atoche Espinoza; orientador: Fernando Lázaro Ferreira Júnior. – Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Física, 2003.

89 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física.

Inclui bibliografia.

1. Física – Teses. 2. Carbono Implantação de íons. 3. "Etching" . 4. Plasma. 5. XPS. 6. Análise de feixe por íons. I. Freire Júnior, Fernando Lázaro. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

A memória de Martha, minha mãe
Dedico esta tese com muito carinho,
a meus filhos: Angie, Yair e Camila.

Agradecimentos

Ao professor Fernando Lázaro Freire Jr. pela oportunidade de trabalhar na sua orientação.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico **CNPQ** e à **PUC-Rio** pelos suporte financeiro e auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos professores e funcionários do laboratório Van de Graaff e do departamento de Física da PUC-Rio.

A toda minha família e irmãos, Jorge, Félix, Ana, Víctor pelo apoio incondicional.

A os amigos da Pós-graduação de Física da PUC-Rio.

A todos os amigos que de alguma ou outra forma contribuíram para a realização desta tese, Dalber, Ricardo F., Jaime V., Ricardo B., Richard, Quirico, Saúl, José M., Sergio C., Jaime A., e aos amigos Edson e Rafael, etc.

Resumo

Atoche Espinoza, Vicente Agustín; Freire Jr., Fernando Lázaro. **Incorporação superficial de nitrogênio em filmes DLC tratados em plasma de radio frequência.** Rio de Janeiro, 2003. 114 p. Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do rio de Janeiro.

Filmes de carbono amorfo hidrogenados, $a-C:H$ e nitrogenados, $a-C:H(N)$ depositados pela técnica Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) em atmosferas de metano e metano-nitrogênio foram submetidos a tratamento em plasmas de N_2 . A influência de vários parâmetros foi investigada: a pressão da câmara, tensão de autopolarização e tempo de exposição. A taxa de erosão determinada por perfilometria. A taxa aumenta com a tensão e tende a saturar-se para altas pressões. A incorporação de nitrogênio foi medida por reação nuclear. O resultado indica um decréscimo no conteúdo de N com o aumento da tensão de autopolarização e pode ser explicado pelo aumento da erosão química e física. As ligações químicas foram analisadas por XPS e dois ambientes podem ser identificados: um com átomos de N rodeado por átomos de C e o outro com átomos N ligado ao H. A modificação da rugosidade da superfície e coeficiente de atrito foi caracterizada por Microscopia de Força Atômica (AFM). A rugosidade da superfície é independente dos valores de autopolarização, quando o coeficiente de atrito decresce com o aumento da tensão de autopolarização.

Palavras-chave

Carbono amorfo; implantação de íons; “etching”; plasma; AFM; XPS; análises por feixe de íons.

Abstract

Atoche Espinoza, Vicente Agustín; Freire Jr., Fernando Lázaro. **Superficial incorporation of nitrogen in film DLC treated in Plasma of radio frequency.** Rio de Janeiro, 2003. 98 p. MSc. Dissertation-departamento de Física, Pontificia Universidade Católica do rio de Janeiro.

Amorphous Hydrogenated carbon films ($a-C:H$) and nitrogenated films $a-C:H(N)$ deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition in CH_4 and CH_4-N_2 atmospheres were submitted to nitrogen r.f.-plasma treatment. The influence of several parameters was investigated: the chamber pressure, the self-bias voltage and the exposure time. The erosion rate was determined by profilometry. It increases as the self-bias increases and tends to saturate for higher pressures. The nitrogen incorporated in the films was measured by nuclear reaction analysis. The results indicate a decrease in the N content as the self-bias increase that can be attributed to an increase of the sputtering yield. The chemical bonds were probed by XPS and two chemical environments can be identified, one with N atoms surrounded by C atoms and the other one with N atoms binding to H. Surface roughness and friction coefficient modifications were followed by atomic force and lateral force microscopies. The surface roughness is independent on the value of the self-bias voltage, while the friction coefficient slightly decreases.

Keywords

Amorphous carbon; ion implantation; plasma; etching; AFM; XPS; ion beam analyzes.

Sumário

1	Introdução	14
2	Plasma e superfícies	19
2.1	Plasma Frios	19
2.2	Os Processos que ocorrem na deposição por Plasma	23
2.2.1	Ionização, dissociação e excitação por elétrons	23
2.2.2	Reações químicas	26
2.3	Os Processos que ocorrem na Superfície	26
2.4	Interação íons-superfícies	28
2.5	Evolução da morfologia na superfície durante a erosão	31
3	Filmes de carbono amorfo tipo-diamante.	32
3.1	Carbono amorfo hidrogenado $a - C : H$	32
3.2	Técnicas de produção de filmes de $a - C : H$	33
3.2.1	Deposição Química Estimulada por Plasma (PECVD)	34
3.2.1.a	O papel de radicais neutros	35
3.2.1.b	O papel dos íons	36
3.2.2	Erosão catódica (“Sputtering”)	37
3.2.2.a	Erosão Física	37
3.2.2.b	Erosão Química	41
3.2.3	Deposição assistida por feixe de íons	42
3.3	Propriedades mecânicas e tribológicas	44
3.3.1	Propriedades mecânicas	45
3.3.1.a	Modulo elástico	46
3.3.1.b	Dureza	47
3.3.1.c	Tensão interna	49
3.3.2	Propriedades tribológicas	50
3.3.2.a	Atrito	50
3.3.3.b	Desgaste	52
4	Deposição dos filmes de a-C:H e a-C:H(N)	54
4.1	Deposição de filmes	55
4.2	Taxa de deposição e tensão interna	57
4.3	Composição Química	60
5	Tratamento superficial de filmes de carbono amorfo hidrogenado por plasma de radio-freqüência	61

5.1	Condições usadas no tratamento por Plasma	61
5.2	Técnicas de Caracterização	62
5.2.1	Perfilometria	62
5.2.2	Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida por raios-X (XPS)	63
5.2.3	Reação nuclear	64
5.2.4	Microscopia de Força Atômica (AFM)	66
5.3	Resultados e discussões	69
5.3.1	Dependência com o tempo de tratamento	69
5.3.2	Dependência com a tensão de autopolarização	70
5.3.3	Dependência com a pressão	79
6	Conclusão	82
7	Referências bibliográficas	85

Lista de figuras

Figura 2.1 Energia dos elétrons (eV) em função da densidade de elétrons (cm^{-3}) para diferentes variedades de plasma	19
Figura 2.2 Observamos lâs formas esquemáticas dos sistemas de descargas luminescentes para as fontes geradoras de DC e RF	21
Figura 2.3 Distribuição especial do potencial entre o eletrodo “quente” (cátodo) e o eletrodo aterrado em um reator de placas paralelas	22
Figura 2.4 Relação entre a corrente e o voltagem no plasma a) estado inicial e b) estado estacionário do desenvolvimento do de autopolarização	22
Figura 2.5 Representação esquemática dos diferentes processos que ocorrem em um plasma	23
Figura 2.6 Descrição esquemática dos efeitos do bombardeamento das partículas energéticas e o crescimentos de filmes	29
Figura 3.1 Dependência do rendimento de “sputtering” do Si com a energia incidente de vários tipos de íons	39
Figura 3.2 Rendimento de “sputtering” em função do elemento do alvo para o bombardeio com íons de Ar de 1 KeV	40
Figura 3.3 Apresenta a dependência do rendimento de “sputtering” normalizado ao valor de rendimento a incidência normal, com ângulo de incidência para diversos condições de bombardeio	40
Figura 3.4 Regimes de assistência em função da energia e a proporção de íons / átomos utilizados	43
Figura 3.5 Diagrama de fase ternária de carbono e hidrogênio composto de coordenadas sp e sp de átomos de um sistema de carbono e hidrogênio	46
Figura 3.6 Dureza em função da tensão de autopolarização para filmes a-C:H depositados a partir de metano e benzeno	49
Figura 4.1 O sistema de deposição do laboratório de revestimento protetores do laboratório Van de Graaff do departamento de Física da PUC-Rio	57
Figura 4.2 Taxa de deposição em função de concentração do nitrogênio para filmes depositados a 10 Pa e -350 V	59
Figura 4.3 Taxa de deposição em função da tensão de autopolarização para filmes depositados a 10 Pa.	59
Figura 4.4 Taxa de deposição em função da pressão para filmes depositados a -350 V	60
Figura 4.5 Tensão interna em função da tensão de autopolarização para filmes a-C:H	60

Figura 5.1 Imagem obtida por microscopia de eletrônica de varredura de uma ponta de AFM	68
Figura 5.2 Esquema de funcionamento de um Microscópio de Força Atômica (AFM)	68
Figura 5.3 Profundidade de erosão dos filmes a-C:H em função do tempo de tratamento	69
Figura 5.4 Quantidade de nitrogênio incorporado em filmes a-C:H em função de tempo de tratamento	70
Figura 5.5 A taxa de erosão a) e o nitrogênio incorporado nos filmes de a-C:H . b) como função da tensão de autopolarização. Os parâmetros de tratamento estão indicados na figura	71
Figura 5.6 Observamos a quantidade de nitrogênio incorporado em filmes a-C:H tratados por plasma de nitrogênio	73
Figura 5.7 A taxa de erosão de filmes a-C:H e a-C:H(N) em função da tensão de autopolarização.	74
Figura 5.8 C1s e N1s os espectros ao nível do núcleo obtidos por XPS de uma amostra tratada durante 20 minutos -250 V e a 3 Pa.	76
Figura 5.9 Tensão interna em função da tensão de autopolarização para diferentes tipo de filmes a-C:H e a-C:H(N)	77
Figura 5.10 A taxa de erosão e concentração de a) nitrogênio incorporado nos filmes de a-C:H. b) como função da pressão	80-81

Lista de tabela

Tabela I. Composição química dos filmes de a-C:H e a-C:H(N) depositados a 10 Pa, $V_b = -350$ V. 61

Tabela II. Nesta tabela são apresentados parâmetros tanto de deposição dos filmes a-C:H e a-C:H(N) como os parâmetros de tratamento por plasma de N_2 . P_0 = pressão base; V_b = tensão de autopolarização, P_{work} = pressão de trabalho, W = Potência. 62

Tabela III. O coeficiente de atrito e rugosidade em RMS medidos por AFM como função da tensão de autopolarização. Os filmes a-C:H foram tratados durante 20 minutos a uma pressão na câmara de 3 Pa. 79

*Nunca perca a fé na humanidade, pois ela é como um oceano.
Só porque existem algumas gotas de água suja nele, não quer
dizer que ele esteja sujo por completo.*

Ghandi