

PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS DE CARBONO PELA TÉCNICA DE RF-MAGNETRON SPUTTERING

Romulo Bustamante¹ e Johnny Vilcarromero Lopez²

¹Bolsista, FAPESP, UNIVAP Avenida Shishima Hifumi, 2911, no bairro Urbanova – São José dos Campos / SP e e-mail: romulo_10@yahoo.com

²Professor Orientador IP&D, UNIVAP Avenida Shishima Hifumi, 2911, no bairro Urbanova – São José dos Campos / SP e e-mail:jvlopez@univap.br

Palavras-chave: Carbono, Rf-magnetron, Sputtering, Filmes finos; Biomateriais;
Área do Conhecimento: III Engenharias

Resumo - A utilização de recobrimentos em implantes é cada vez mais promissor, neste sentido diferentes tipos de recobrimentos são testados a fim de avaliar a sua utilidade em algum dispositivo biomédico. A preparação dos filmes finos de carbono foi realizada utilizando a técnica de deposição *rf-magnetron sputtering*. Os filmes foram preparados sobre diferentes substratos como silício, titânio, quartzo e em diferentes condições de preparação. Podendo então realizar assim diferentes estudos sobre estes filmes. Neste trabalho abordaremos as propriedades estruturais e de morfologia destes filmes a fim de conhecermos a qualidade do recobrimento e a sua viabilidade como candidato a biomaterial ou biodispositivo.

Introdução

O carbono é utilizado em diferentes áreas do saber, desde a metalurgia até aplicações biomédicas. Esta presente na natureza em três formas alotrópicas principais: o diamante, a grafite e o carbono amorfo. O carbono nos possibilita obter filmes finos com diferentes tipos de hibridização (sp , sp^2 ou sp^3). Isto permite obter recobrimentos com uma ampla variedade de propriedades estruturais e termomecânicas diferentes. Como exemplos dessas hibridações o diamante e o grafite que ocorrem naturalmente como sólidos cristalinos e possuem propriedades diversas, enquanto carbono "amorfo" é um termo aplicado a uma grande variedade de substâncias carboníferas que não são classificadas como diamante ou grafite.

Não se conhecem efeitos tóxicos associados ao carbono elementar. No entanto, muitos dos compostos de carbono mais comuns exibem fortes efeitos toxicológicos. Os principais destes são o monóxido de carbono, o dióxido de carbono, o cianeto de hidrogênio e os cianetos alcalinos, tetracloreto de carbono e dissulfeto de carbono.

Por essa vasta aplicação e grande complexibilidade de se utilizar esse material de forma biológica que escolhemos o carbono. Neste trabalho apresentaremos resultados preliminares das propriedades do carbono obtido utilizando a técnica de *rf-magnetron sputtering*. Diferentes parâmetros de deposição estão sendo testados e várias técnicas de caracterização ainda estão sendo estudadas. Desta forma, abordaremos

somente os aspectos de morfologia e estrutura dos filmes finos obtidos por esta técnica.

Metodologia

No processo de preparação de amostras de carbono foi utilizada a técnica de deposição *rf-magnetron sputtering*. Substratos de Silício, titânio e quartzo, foram utilizados para as diferentes caracterizações realizadas sobre estes filmes finos. Neste trabalho apresentaremos somente os estudos de morfologia e propriedades estruturais.

O procedimento de limpeza das peças inicia-se com uma pré lavagem com detergente neutro para remoção das gorduras e resíduos mais grossos que possam ter vindo com as peças em seu manuseio; são depositadas em um agitador ultra-sônico à temperatura de 45°C em acetona (CH_3COCH_3) $M = 58,08$ g/mol, por 10 minutos, e em seguida mais 10 minutos em agitador ultra-sônico à temperatura de 45°C em etanol absoluto (C_2H_5OH) $M=46,07$ g/mol. Repete-se a limpeza das peças em acetona e etanol absoluto.

O sistema de deposição *rf-magnetron sputtering*, consiste de uma câmara de ultra alto vácuo, modelo System I da Kurl Lesker Co, com uma janela de 6 polegadas, um alvo de grafite prensado (95 % de pureza) e um porta substrato ambos de 3 polegadas de diâmetro, a uma distância, entre eles, fixa em 5 cm. Para a manipulação da pressão total da câmara utilizou-se uma bomba E2M28 Edwards de pré-vácuo de 0,55 m^3/min e uma bomba turbo molecular de 1

m³/min marca Seiko Seiki para atingirmos um ultra alto vácuo menor a $1,0 \times 10^{-6}$ mbar.

Uma análise dos gases residuais presentes na atmosfera da câmara de deposição é realizada utilizando um quadrupolo ou RGA (*residual gás analyzer*) da *Acquad mo delo ECU 9313* que analisa os elementos presentes, normalmente elementos presentes no ar, tais como água, nitrogênio, e vapor de óleo da bomba mecânica, indicando a presença de aproximadamente 60 % de água na atmosfera da câmara.

Após o análise do pré-vácuo, procede-se a introduzir o gás argônio (99,999 % de alta pureza), gás ionizante que em conjunto com o hidrogênio cria o plasma utilizado na formação dos filmes hidrogenados. Para a preparação de filmes finos por *rf-magnetron sputtering* existem diferentes parâmetros de preparação macroscópicos que podem ser controlados no sistema, assim temos, a pressão total na câmara de deposição, a temperatura do substrato, a potência de radiofrequência utilizada para gerar o plasma, etc.

A pressão de trabalho ou pressão total na câmara de deposição é controlada por dois dispositivos da Edwards: um *Active Gauge Controller* e um controlador de fluxo *Modelo 1501 Controller*; que trabalham o primeiro com um pirani e o segundo com uma membrana capacitiva, obtendo desta forma com o segundo a pressão absoluta na câmara. O sistema gerador de radiofrequência trabalha em 13.56 Mhz, e pode variar a potência de 0 até 600 W, é um sistema da Advance Energy modelo rfx-600, que tem acoplado um sistema automático de casador de impedância que otimiza ao máximo a entrada da potência utilizada. No controle de temperatura do substrato foi utilizado um sistema da Neocera Inc, que permite o controle da temperatura que varia da temperatura ambiente até 800 °C com uma precisão em torno de 1 °C.

A escolha dos parâmetros de deposição foi variada, primeiramente foi escolhida uma serie de parâmetros já conhecidos na literatura e adaptada ao nosso equipamento. Após essa primeira analise fatores macroscópicos nos levaram a variação dos demais fatores como pressão total, temperatura e potência. Desta forma seguimos testando com variações de potencia de radio frequência entre 200 W e 300 W. A temperatura do substrato de temperatura ambiente até 100 C. A pressão total na câmara de deposição fixa em 8×10^{-3} mbar.

Após a deposição foram caracterizadas as amostras utilizando a Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM). As medidas de SEM foram realizadas com uma energia de 20 KV em varias magnificações num equipamento da Joel modelo 5310. Neste mesmo equipamento foram obtidas medidas de espectroscopia de dispersão eletrônica (EDS) a fim se avaliar possíveis

contaminantes presentes nas amostras. A estrutura dos filmes foi estudada utilizando espectroscopia de transmissão no infravermelho na faixa de 400 até 4000 cm num equipamento da Perkin Elmer e espectroscopia Raman na faixa de 200 até 2100 cm⁻¹, com 5 scan de 30 segundos cada num equipamento da Renishaw.

Resultados e discussões

As medidas de EDS indicaram que não existe a presença de contaminantes nos recobrimentos com carbono, sendo que o equipamento possui uma resolução de 1 at %. Assim, os nossos filmes são amostras de carbono puro com presença desprezível de algum tipo de contaminante.

Na figura 01 e 02 estamos mostrando a morfologia do substrato de titânio antes e após o recobrimento com carbono. Nestas figuras podemos observar claramente que o recobrimento de carbono cobre bem a superfície do substrato suavemente mostrando que uma camada fina de carbono serve como um bom recobrimento. Também podemos observar que o efeito do stress interno atribuído ao carbono com altos conteúdos de ligações sp³ não é muito evidente.

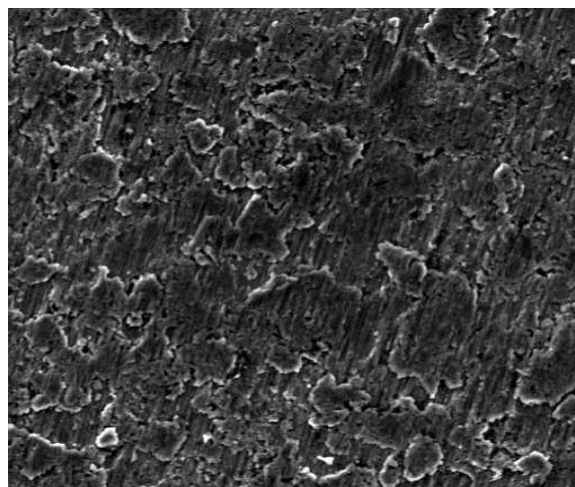


Figura 01: Foto obtida com Microscopia eletrônica de varredura de substrato de Titânio sem recobrimentos (padrão), magnificação: 1000 x

Entretanto maiores estudos são necessários a fim de verificar a boa aderência deste recobrimento sobre substratos metálicos.

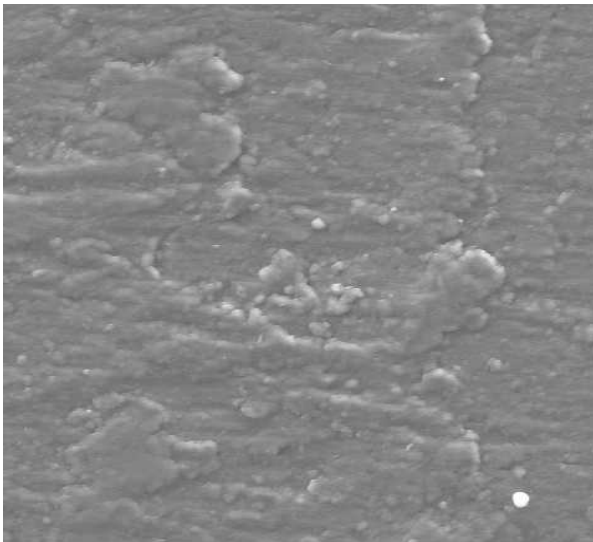


Figura 02: Foto obtida com Microscopia eletrônica de varredura de substrato de Titânio recoberto com carbono, magnificação: 1000 x

A figura 3 mostra um espectro Raman de uma amostra padrão de carbono preparada no nosso equipamento. No espectro podemos observar a presença das bandas D em 1300 cm e G em 1600 cm. Estas bandas de absorção soam características dos filmes finos de carbono. Um fator importante é a razão $I(D)/I(G)$ cujo valor mostrado na figura nos indica que os nossos filmes possuem uma boa quantidade de ligações sp^2 , característico de amostras de carbono com uma forte presença de ligações duplas.

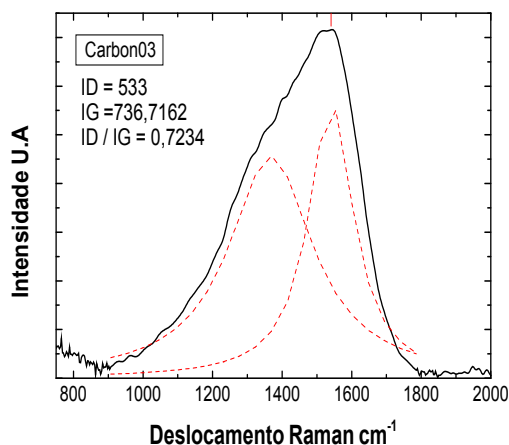


Figura 03. Espectro Raman de uma amostra de filme fino de carbono sobre silício.

Dos diferentes parâmetros de deposição avaliados observamos que amostras com potências de radiofrequência da ordem de 100 e 200 W possuem baixo stresse. Na medida que aumentamos a temperatura entre 50 e 100 C estas também apresentam uma possível relaxação.

Estas observações foram obtidas visualmente após o preparo.

Neste sentido maiores estudos ainda são necessários a fim de conhecermos melhor os filmes finos obtidos utilizando a nossa técnica. Medidas de propriedades mecânicas sem duvida esclareceram melhor a qualidade do nosso recobrimento e nos permitiu ter uma melhor idéia da performance dela.

Conclusão

Amostras de carbono foram obtidas pela técnica de rf-magnetron sputtering. Os recobrimentos apresentam uma boa morfologia após recobrir substratos de titânio.

Amostras de carbono com presença visível de pouco estresse forma obtidas com potencia de radiofrequência de 100W e 50 C de temperatura de substrato.

As nossa amostras possuem uma forte presença de ligações duplas indicadas pelas medidas de Raman, podendo ser do tipo grafíticas ou de anéis benzênicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Dr. Alfeu Saraiva pelo fornecimento do alvo de grafite a Maria Lucia técnica do INPE pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura. A Anderson de Oliveira Lobo pelas medidas de Espectroscopia Raman. A FAPESP pelo auxilio a pesquisa.

Referências bibliográficas

1. Bullot, J. and Schmidt, M. P., Physics of Amorphous Silicon-Carbon Alloys, Review Article, 1987.
2. Swanepoel, R., Determinations of the thickness and optical constants of amorphous silicon, Phys. E: Instrum., vol. 16, pag. 1214, 1983.
3. B.S. Richards, A.B. Sproul A. Lambertz, Optical characterisation of sputtered silicon thin films on glass, Physic A.