

OBTENÇÃO DE FILMES FINOS POR RF-MAGNETRON SPUTTERING

Paulo C. Matos¹, Eliane S. dos Santos², Johnny Vilcarromero Lopez³

¹Mestrando em Física do Estado Sólido pela UNIVAP – Universidade do Vale do Paraíba, pc_matos@yahoo.com.br

²Mestranda em Física do Estado Sólido pela UNIVAP – Universidade do Vale do Paraíba, naneliane2@ig.com.br

³Professor Orientador, Laboratório de Biomateriais e Biodispositivos – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento do Vale do Paraíba – UNIVAP. Av. Shishima Hifumi, 2911 Urbanova, 12244-000 São José dos Campos - SP

Resumo - Neste trabalho, estamos apresentando o resultado da preparação de filmes de carbono amorfo visando a maior participação possível de ligações C-C do tipo sp^3 , para em fase posterior, servir para a introdução de nitrogênio, que sob a forma de nitreto de carbono aumentará substancialmente a dureza do filme. Durezas elevadas implicam a ampliação dos horizontes de aplicação destes filmes. Utilizou-se a técnica de *rf-magnetron sputtering* sobre diferentes substratos. A preparação de filmes finos por esta técnica possui diferentes parâmetros de deposição, como potência de radiofrequência, temperatura do substrato e pressão total na câmara. Neste trabalho, variou-se a potência de 30 a 480W, mantendo fixos os demais parâmetros e selecionando em seguida aquele valor que originou as amostras com a maior probabilidade de aparição de ligações C-C do tipo sp^3 . Tal seleção foi feita, utilizando-se a relação $I(D)/I(G)$ obtida a partir de espectroscopia Raman.

Palavras-chave: filmes finos, carbono amorfo, *rf-sputtering*

Área do Conhecimento: I - Ciências Exatas e da Terra

Introdução

A obtenção de filmes finos de carbono amorfo com a maximização possível de ligações sp^3 é um pré-requisito para a posterior introdução de nitrogênio e conseqüente formação de nitreto de carbono, mesmo em baixa proporção relativa. Afinal, sabe-se pela literatura disponível que as ligações C-C do tipo sp^3 possíveis de serem obtidas pelas técnicas de *sputtering* (evaporação do carbono do alvo bombardeado, sucedida de sua condensação sobre o substrato) não ultrapassa na melhor das hipóteses, os 10% [1].

O *sputtering* foi escolhido pois as condições do equipamento disponibilizado para esta pesquisa permite controlar a pressão e a temperatura dentro da câmara, fatores que a literatura sobre o tema aponta como importantes para o controle da aderência e stress do filme, ambos fundamentais quando se objetiva produzir filmes com alta dureza. Adicionalmente, respaldando-nos na literatura existente, sabe-se que esta técnica caracteriza-se pela produção de filmes uniformes, o que tem particular importância quando se for estudar a estrutura do filme e suas propriedades tribológicas (micro-dureza, por exemplo). Sabendo que a temperatura dos experimentos pouca influência tem sobre a taxa de deposição [2], resta como parâmetro a variar, a procedência da radiofrequência utilizada para gerar o plasma. Como indicador da maior probabilidade de estarmos gerando ligações C-C do tipo sp^3 foi utilizada a

relação $I(D)/I(G)$ [3] obtida pela técnica de *deconvolução*. Os picos G e D, cujas nítidas aparições são fundamentais para a aplicação desta técnica ficaram muito próximos de 1600 e 1350cm^{-1} , respectivamente como previsto [3].

Materiais e Métodos

Neste trabalho optou-se pela técnica de *rf-magnetron* para geração do filme de carbono amorfo devido a boa aderência com os substratos que ela permite obter.

Os substratos utilizados foram de titânio, silício polido e quartzo, tendo sido cortados com áreas de 1 a 2cm^2 .

O procedimento de limpeza dos substratos teve a seguinte seqüência: lavagem com detergente neutro para retirada de eventuais gorduras ou óleos superficiais, imersão em acetona à 50°C submetida a um agitador por 10 minutos, imersão em álcool nas mesmas condições por mais 10 minutos. Em seguida este ciclo foi repetido, sendo por fim as amostras secadas por um sopro de nitrogênio.

A câmara de deposição da *Kurt J. Lesker* foi mantida antes do procedimento de *sputtering* sob pressão de pré-vácuo inferior a $1,0 \times 10^{-6}$ mbar. Os gases residuais presentes na atmosfera foram analisados utilizando um quadrupolo ou *RGA (residual gas analyzer)* da *Acquad*, modelo *ECU 9313* que determina, entre outras, as porcentagens de água, nitrogênio e vapor de óleo (da bomba

mecânica). A presença de água ficou próxima a 60% na atmosfera da câmara.

Analisada a atmosfera do pré-vácuo, introduziu-se continuamente Argônio como gás de arraste e para geração do plasma utilizado no bombardeio sobre o alvo de grafite.



Figura 1- Câmara de Deposição

Os principais parâmetros macroscópicos que foram controlados durante os experimentos utilizando o *rf-magnetron sputtering* foram: a pressão total na câmara de deposição, a temperatura do substrato, a potência de radio-frequência utilizada para gerar o plasma e o tempo.

A pressão de trabalho ou pressão total na câmara de deposição foi controlada por dois dispositivos da *Edwards*: um *Active Gauge Controller* e um controlador de fluxo *Model 1501 C*. Este último, com uma membrana capacitiva, permitindo o controle da pressão absoluta da câmara. O sistema gerador de radio-frequência trabalha em 13,56MHz, podendo variar a potência de 0 a 600W, sendo um sistema *Advance Energy* modelo *RFX-600* com um sistema acoplado automático caçador de impedância que otimiza a entrada da potência utilizada. A manutenção da temperatura dos substratos foi feita por um sistema da *Neocera Inc*, que permite o controle da temperatura até 800°C com precisão em torno de 1°C.

Na preparação das amostras, variou-se a potência da radio-frequência e o tempo de bombardeamento do alvo mantendo-se fixos os demais parâmetros, como segue: 50°C para os substratos; $8,0 \times 10^{-3}$ mbar.

Um filme em substrato de silício de cada amostra foi analisado pela técnica de espectroscopia Raman. Os espectros medidos num equipamento *Renishaw Ramascope* com as

seguintes características: comprimento de onda de excitação de 514,5nm (laser de Argônio) e potência máxima de saída de 150W, chegando na amostra 10mW. Cada espectro foi lido com *scan range* de 400 a 2400 cm^{-1} . Tempo de exposição de 60 segundos/ponto, resolução 4 cm^{-1} e acumulação de 5 *scans*. Para a deconvolução dos espectros foi utilizado o programa *Origin 7.0*. As medidas das espessuras para a obtenção das taxas de deposição, foram analisadas através de um perfilômetro *Tencor 500*, modelo *Alpha Step*.

Resultados

A Tabela 1 mostra para cada um dos experimentos, as condições sob as quais eles foram realizados e os resultados traduzidos pela espessura da camada obtida e a taxa de deposição.

Tabela 1- Espessuras e Taxas de Deposição para cada potência utilizada ($T= 50^{\circ}\text{C}$; $p= 8,0 \times 10^{-3}$ mbar).

Amostra	Potência (W)	Espessura (nm)	Taxa de Deposição (nm/s)
C1	30	51,3	0,014
C2	50	79,3	0,013
C3	100	237,0	0,028
C4	200	Filme fragmentado (alto stress)	
C5	300	929,9	0,172
C6	400	611,1	0,169
C7	480	522,0	0,290

A Figura 2 mostra o gráfico relacionando para cada uma das potência, as respectivas relações $I(D)/I(G)$.

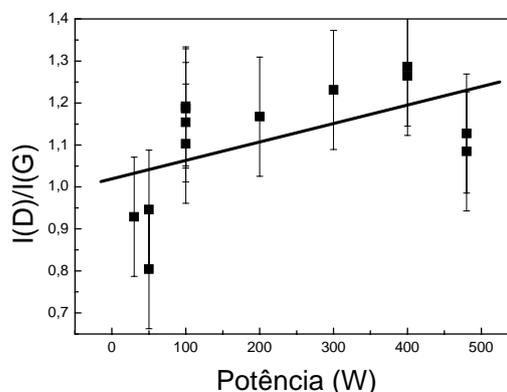


Figura 2- Relação $I(D)/I(G)$ em função da potência.

Discussão

O gráfico que mostra a relação I(D)/I(G) em função das potências utilizadas é claro quanto aos melhores valores, tendo em vista o objetivo do trabalho, isto é, tanto maior será a probabilidade de participação das ligações sp³, quanto menor a relação I(D)/I(G) [3]. Seguindo nesta direção, entretanto, há uma inconveniência prática que deverá ser considerada: potências baixas, na faixa de 30 a 50W tendem a produzir camadas muito pouco espessas, o que tende a dificultar análises de espectroscopia *Raman* e medições de microdureza (que serão feitas em etapa posterior a este trabalho [4]). Quanto ao stress, ao contrário, a pouca espessura será benéfica, pois observou-se que para camadas mais finas a tendência de fragmentação do filme é menor. Ainda quanto ao stress excessivo, a sua aparição na maioria das amostras sugere que os valores mantidos fixos para a temperatura e pressão no interior da câmara, apesar de compatível com a literatura relativa ao assunto, talvez devam ser alteradas. Afinal, ambas são consideradas importantes para o controle do stress e aderência do filme.

Conclusão

No estágio atual do trabalho, as conclusões são ainda parciais. Apesar disso, pode-se dizer que os picos G e D dos vários espectros Raman oscilaram sempre bem abaixo de 1%, em relação aos previstos na **Introdução**. Embora não se tenham conseguido todos os filmes com baixo stress, o que sugere a necessidade de alteração de alguns parâmetros experimentais (provavelmente temperatura e/ou pressão na câmara) o objetivo principal, isto é, uma relação I(D)/I(G) baixa, foi alcançado quando a potência de radio-freqüência foi fixada em 30 e 50W, conforme visto na Figura 2.

Agradecimentos

Dr. Evaldo J. Corat, do Laboratório Associado de Sensores e Materiais- INPE.

Anderson O. Lobo, bolsista IC/CNPq.

Referências

[1]Universidade de Barcelona. *Características de los Materiales Amorfos*.

[2]Bullot, J.; Schmidt, M. P.. *Physics of Amorphous Silicon- Carbon Alloys. Sputtering*, 1987.

[3]Ferrari, A. C.. *Determination of bonding in diamond – like carbon by Raman spectroscopy. Diamond and Related Materials*, 2002

[4]Santos, E. S.. *Influência do Nitrogênio nas Propriedades do Carbono Amorfo*, IX INIC/ V EPG. Univap, 2005