

## 4

### Deposição dos Filmes de $a-C:H$ e $a-C:H(N)$

O objetivo desta parte do trabalho é descrever o procedimento para a deposição dos filmes de carbono amorfo hidrogenado  $a-C:H$  e carbono amorfo hidrogenado nitrogenado  $a-C:H(N)$ , utilizando a técnica de PECVD, variando os parâmetros de tensão de autopolarização, pressão, tempo, concentração dos gases precursores  $CH_4$  e  $N_2$ .

Filmes depositados com 100% de metano formam filmes *diamond-like*  $a-C:H$  e o acréscimo de nitrogênio ao plasma resulta na incorporação de nitrogênio na rede amorfa formando assim um novo composto,  $a-C:H(N)$ .

Durante o crescimento do filme de  $a-C:H$  ocorrem várias reações no plasma de  $CH_4$ , impacto de elétrons, reações neutro-neutro e reações íons-neutro. Radicais  $CH_3$  são as espécies primárias destas reações. Com elas é possível formar moléculas de  $C_2H_6$  devido a recombinação de radicais  $CH_3$ . As moléculas  $C_2H_6$  podem ser descompostas com muita facilidade por impacto de elétrons em radicais  $C_2H_5$ . Dado o longo tempo de vida, comparado com outros radicais,  $CH_3$  e  $C_2H_5$  devem ser as principais espécies para a deposição do filme [1].

Os filmes  $a-C:H(N)$ , são importantes por terem várias propriedades de interesse, tais como, uma alta dureza [2,3], baixo coeficiente de atrito [4], transparência à luz infravermelha [5,6], quimicamente inerte [5] e propriedades óticas que depende da concentração de nitrogênio do filme [6,7]. Em muitos estudos sobre filmes de  $a-C:H(N)$ , é relatado o enfraquecimento da ligação  $CH$  devido à incorporação de nitrogênio, tendo como resultado a perda de hidrogênio [8]. Além disso, um incremento no grau de desordem é observado [3,9]. Freire e colaboradores [2,3] relatam uma dureza em torno de 21 GPa para os filmes de  $a-C:H$  e  $a-C:H(N)$ . Enquanto que dureza de filmes de  $a-C:H(N)$  pesquisados por Martino e colaboradores [8] supera a dos filmes de  $a-C:H$ . Por outro lado, a dureza encontrada por outros pesquisadores é

substancialmente menor do que 20 GPa [10,11]. Schwan e colaboradores [10] atribuem isto ao incremento de conteúdo de nitrogênio formando ligações tipo  $C \equiv N$  na rede do filme.

#### 4.1 Deposição dos Filmes

Os filmes de  $a-C:H$  e  $a-C:H(N)$  estudados neste trabalho foram crescidos por meio da técnica de Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma (PECVD) de rádio-freqüência autopolarizado de 13,56 MHz em atmosfera composta de  $CH_4$  puro ou de mistura de  $CH_4$  e  $N_2$ . Os filmes foram depositados sobre substrato de silício (100) cuja resistividade é da ordem de  $20 \Omega.cm$ .

O sistema de deposição é constituído basicamente por uma câmara de vácuo de aço inoxidável de 30 cm de diâmetro interno e 35 cm de altura, que vem a ser o eletrodo aterrado (ânodo), enquanto o outro eletrodo (cátodo) onde são montados os substratos, é feito de cobre, refrigerado à água com um diâmetro de 3 polegadas. O sistema pode ser bombeado até pressão de base de  $10^{-6}$  Torr por meio de um sistema de bombeamento composto de duas bombas mecânicas e uma bomba difusora. A admissão dos gases, feita por dois canais independentes na câmara de deposição, foi controlado por controladores de fluxos devidamente calibrados para cada gás.

A alimentação elétrica do eletrodo é feita por uma fonte de rádio-freqüência, operando no ânodo, de 13,56 MHz e 600 W de potência com casador automático de impedância. Para evitar o aquecimento dos substratos durante a deposição e assim minimizar o aparecimento de tensões residuais de origem térmica, o cátodo foi refrigerado com água corrente à temperatura ambiente. A figura 4.1 mostra a foto do sistema de deposição utilizado. Ele se encontra no prédio do laboratório do acelerador Van De Graaff, no Laboratório de Revestimentos Protetores.

Os substratos antes de serem recobertos sofreram um processo de limpeza da superfície com a finalidade de retirar a camada superficial de óxido de silício nativo com o seguinte procedimento:

- a) Exposição a ultra-som em banho de acetona P.A. durante 10 minutos.
- b) Lavagem instantânea em água deionizada.

- c) Imersão em solução de HF a 10% durante 40 segundos.
- d) Secagem com jato de nitrogênio super-seco.

Os substratos de silício depois de limpos, foram fixados no cátodo por meio de grampos de aço inoxidável, estes grampos deixam recobertas uma parte do substrato com a finalidade de gerar um degrau na fronteira da região livre e recoberta, de modo que permita a medida de espessura do filme depositado. A câmara é fechada e submetida ao bombeamento até atingir a pressão da ordem de  $10^{-6}$  Torr com a finalidade de remover impurezas do interior da câmara. O controle do fluxo de gás controla tanto as pressões parciais como a pressão total. Os gases são injetados na câmara utilizando-se controladores de fluxo MKS. Uma vez estabilizada a atmosfera de deposição inicia-se a descarga e ajusta-se a potência desejada. A pressão total é medida com um manômetro capacitivo (Baratron) MKS.

Foram feitas várias séries de deposições, várias delas para filmes  $a-C:H$  puro, utilizando-se uma atmosfera de  $CH_4$  com fluxo de 3 sccm e a pressão no interior da câmara foi mantida em 10 Pa, e se manteve constante a tensão de autopolarização em -350 V. A potência da fonte para gerar essa tensão de autopolarização, foi de 40 W com um erro de  $\pm 1$  W e para um tempo de deposição de 60 minutos. Também foram feitas outras séries de filmes de  $a-C:H(N)$ . Neste caso usamos a mistura de 80%  $CH_4$  e 20%  $N_2$ , além da mistura de 60%  $CH_4$  + 40%  $N_2$ . O fluxo total usado foi de 3 sccm, a pressão na câmara foi 10 Pa, com -350V tensão de autopolarização, potência da fonte 38 W com um erro de  $\pm 1$  W e o tempo de deposição foi de 30 e 60 minutos. Os filmes estudados tinham espessuras de 120 a 1500 nm medidos com o perfilometro de agulha, Dektak III que se encontra no laboratório de Nanoscopia.

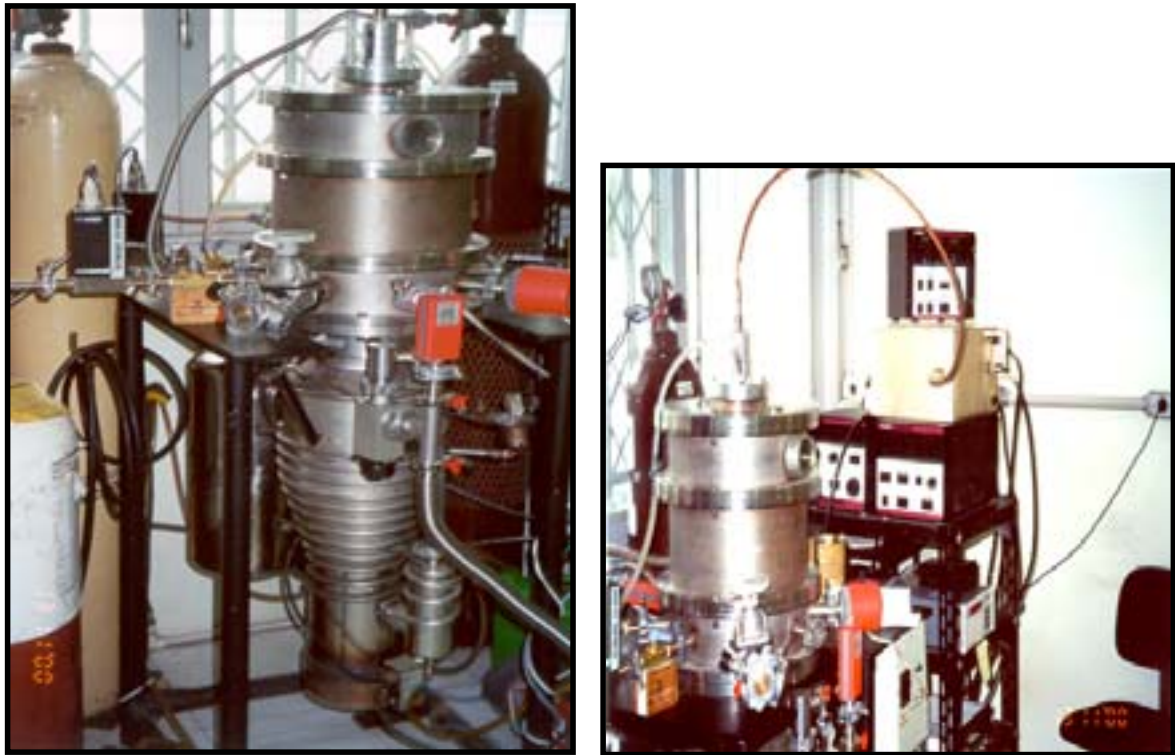


Figura 4.1 O sistema de deposição do Laboratório de Revestimentos Protetores do Laboratório Van De Graaff do Departamento de Física da PUC-Rio.

## 4.2 Taxa de deposição e tensão interna

A taxa de deposição dos filmes de  $a-C:H$  e de  $a-C:H(N)$  foi determinada, dividindo-se a espessura do filme pelo tempo de deposição. A espessura foi medida com um perfilmetro (DEKTAK III, Veeco Instrumentos, Sloan technology). Durante a deposição uma parte do substrato não foi recoberta com grampo metálicos de fixação, formando um degrau de filme.

Na figura 4.2 estão representados os valores da taxa de deposição em função da concentração de  $N_2$  no plasma, para filmes obtidos com tensão de autopolarização de  $-350\text{ V}$  e a uma pressão total de  $10\text{ Pa}$ . Como é possível observar nesta figura, a taxa de deposição decresce sensivelmente com a concentração de  $N_2$ . Esta redução pode ser atribuída à formação de radicais voláteis, e também devido a inibição dos radicais precursores pela substituição do metano pelo nitrogênio no plasma.

A figura 4.3 mostra a relação entre a taxa de deposição e a tensão de autopolarização. É verificado um crescimento linear, conforme aumenta a tensão de autopolarização aumenta a taxa de crescimento para os filmes de  $a-C:H$  e  $a-C:H(N)$ . Este aumento está relacionado com um aumento no grau de dissociação no plasma já que ao aumentar a tensão de autopolarização, a potência fornecida ao plasma também aumenta, criando assim mais íons e radicais neutros na câmara pela decomposição da atmosfera precursora. A superfície do filme de carbono amorfo hidrogenado é constituída de átomos de carbonos hidrogenados ligados entre si. Caso na superfície do filme exista um átomo com uma ligação pendente, "*dangling bond*", existe a possibilidade de algum átomo ou radical de ligar-se neste ponto [12]. No caso dos filmes de  $a-C:H$ , o hidrogênio predomina nas ligações terminais pelo fato dele realizar apenas uma ligação química enquanto que os átomos de carbono podem se ligar com até 4 átomos. Portanto, as ligações pendentes estão relacionadas a átomos de carbono.

Quanto maior é a tensão de autopolarização, maior é a energia transferida para o plasma. Portanto mais energia é transferida para as moléculas de  $CH_4$  através de colisões inelásticas entre os elétrons e moléculas de  $CH_4$ . Isto pode conduzir à dissociação de mais moléculas de  $CH_4$  excitadas e à formação de radicais  $CH_3$  e, conseqüentemente, do aumento do fluxo de radicais e com o aumento da taxa deposição com o incremento da tensão de autopolarização. Além disso, o incremento da tensão conduz ao aumento da energia dos íons, com o conseqüente aumento da densidade de ligações pendentes devido ao bombardeamento da superfície. Estes dois fatores contribuem para o aumento da taxa de deposição com o aumento de tensão de autopolarização.

O efeito da pressão na deposição é mostrada na figura 4.4. Diversos fatores contribuem para a variação da taxa de deposição com a pressão no reator. Primeiramente, o aumento da pressão resulta no aumento de  $CH_4$  na câmara e, conseqüentemente, no aumento do fluxo de radicais reativos no plasma. Segundo, a energia dos íons incidentes diminui com a pressão crescente, resultando na diminuição da taxa de incidência de radicais metila  $CH_3$  na camada de absorção por íons. Isto contribuirá para o aumento da taxa de deposição [13]. O efeito também acontecerá para os filmes  $a-C:H(N)$ , com a diferença de que o principal fator atuando na taxa de deposição dos filmes de  $a-C:H$  é a reação

de radicais metila com a superfície do crescimento de filme, sendo o bombardeio por íons  $\text{CH}_3^+$  o responsável por suas propriedades e, secundariamente, pelo crescimento do filme. Ao substituir-se  $\text{CH}_4$  por  $\text{N}_2$  no plasma, a concentração de radicais metila e íons  $\text{CH}_3^+$  diminui, sendo estas espécies substituídas por íons e radicais atômicos e moleculares de nitrogênio, as quais incorporam-se ao filme a uma taxa bastante inferior à das espécies derivadas do metano, reduzindo a taxa de deposição devido a um efeito semelhante à diluição. É por isso que analisamos a taxa de crescimento em função da tensão de autopolarização e da pressão na câmara de deposição, mostradas nas figuras 4.3 e 4.4 respectivamente, verificamos que a maior derivada é para os filmes depositados em atmosferas de metano puro,  $a - C : H$ .

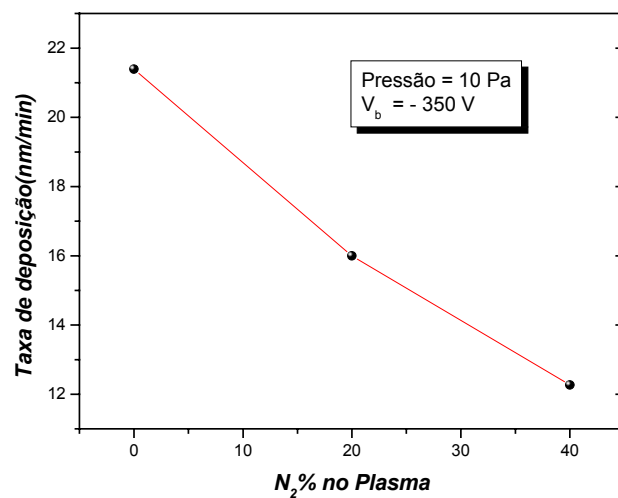


Figura 4.2 Taxa de deposição em função de concentração de nitrogênio para filmes depositados a 10 Pa e -350 V.

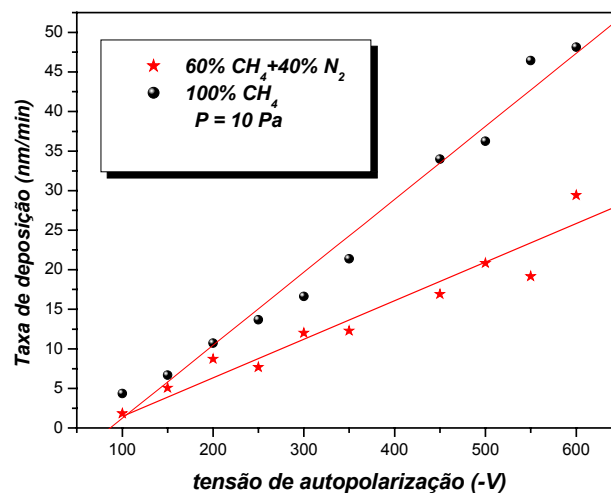


Figura 4.3 Taxa de deposição em função da tensão de autopolarização para filmes depositados a 10 Pa.

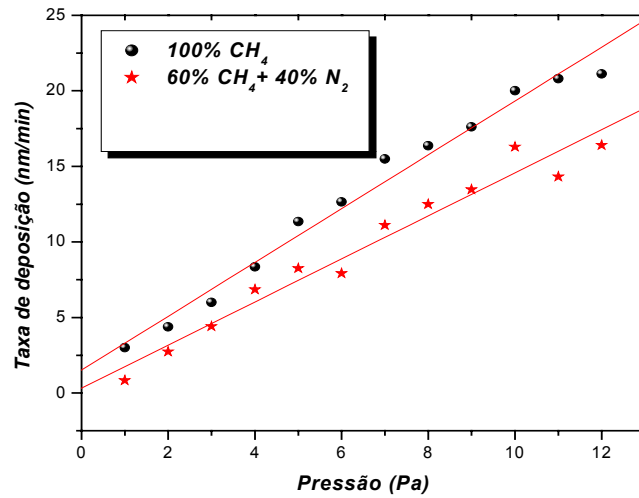


Figura 4.4 Taxa de deposição em função da pressão depositados a  $-350$  V.

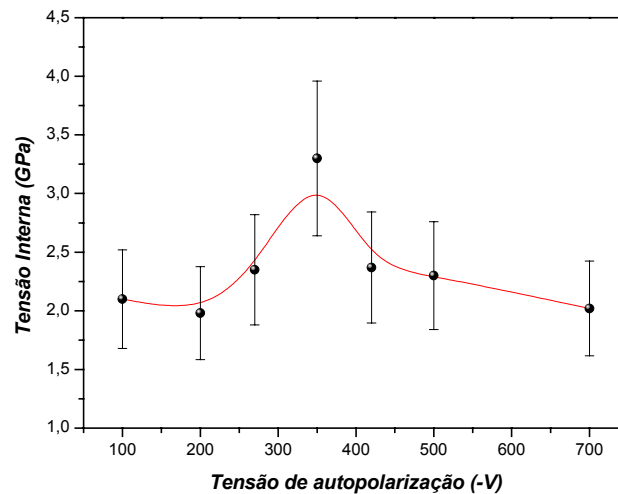


Figura 4.5 Tensão interna em função da tensão de autopolarização para filmes a-C:H.

Na figura 4.5 mostramos a relação da tensão interna com a tensão de autopolarização. A tensão interna está diretamente relacionada com a dureza, o que nos indica que o ponto máximo do valor da tensão interna, em nosso caso é de  $-350$  V, também representa o ponto máximo do valor para determinar as medidas de dureza dos filmes  $a-C:H$ , Freire [14] determinou que para estes tipos de filmes, a parcela de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  é de 50%. Filmes  $a-C:H$  depositados com

tensão de autopolarização de  $-350$  V foram então escolhidos para serem submetidos ao tratamento por plasma por serem aqueles com caracter tipo “diamond-like”.

### 4.3 Composição Química

Os filmes de  $a-C:H$  e de  $a-C:H(N)$  estudados no presente capítulo são compostos por carbono, hidrogênio e nitrogênio, não tendo sido observado outros contaminantes. Para caracterizar os filmes foi utilizada a técnica de NRA cuja reação é  $^{14}N(d,\alpha_0)^{12}C$  com energia  $E_d = 1.45$  MeV, que permitiu encontrar a concentração de nitrogênio. Para determinar a concentração de hidrogênio foi necessário utilizar a técnica de ERDA, com um feixe de  $H_e^+$  com energia de 2.2 MeV e para encontrar a concentração de carbono foi utilizado a técnica de RBS, utilizando um feixe de  $H_e^+$  com uma energia de 2 MeV. Na tabela I observamos as composições típicas dos filmes.

<i>Pressão Parcial de <math>N_2</math></i>	C at. %	N at. %	H at. %	<i>Densidade (<math>atom/cm^3</math>)</i>
4 Pa	72	8	20	$1.4 \times 10^{23}$
0	80	-	20	$1.4 \times 10^{23}$

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