

2 Deposição por PVD

2.1. Introdução

Pretendemos fazer uma pequena revisão da física da erosão induzida por íons energéticos (*sputtering*), os processos físicos que acontecem nas interações na superfície do alvo a ser erodido, além de uma descrição da técnica de deposição empregada nesta tese: erosão reativa induzida por um plasma d.c. confinado por campo magnético (*reactive d.c. magnetron sputtering*). Descrevemos também o mecanismo de crescimento dos filmes.

2.2. Processos de erosão

Dentre os processos que existem para a obtenção de filmes de TiB_2 e Ti-B-N, o fenômeno de erosão catódica é largamente empregado devido a alguns fatores principais: permite a deposição de filmes a partir de alvos multicomponentes (ligas e compostos) nas quais as taxas de erosão nem sempre serão proporcionais às concentrações respectivas das espécies na região superficial do alvo onde os átomos erodidos se originaram: fenômeno conhecido como erosão preferencial (*Preferential Sputtering*); permite uma deposição uniforme sobre grandes áreas pela utilização de alvos de grandes dimensões; permite a limpeza da superfície da amostra por *sputtering* antes da deposição sem exposição ao ambiente, a deposição de multicamadas com a utilização de alvos múltiplos, etc.

O mecanismo que gera o fenômeno de erosão é o da colisão de íons positivos gerados na descarga gasosa com átomos do material do alvo (catodo).

Esquematizando a superfície do material alvo (Figura 2.1), nós ilustramos a ação dos íons positivos incidentes. Dessa interação alguns processos podem ocorrer:

- a) Os íons, ao colidirem com átomos na superfície do material alvo, podem sofrer reflexão, algumas vezes sendo neutralizados no processo.
- b) O impacto pode gerar ejeção de elétrons secundários que auxiliam na conservação da descarga gasosa.
- c) Alguns íons podem se implantar no alvo e
- d) O impacto dos íons incidentes com os átomos da superfície do material alvo pode transferir momentum a estes, resultando em uma série de colisões entre átomos do alvo, provocando a ejeção de alguns destes. É esta última implicação que efetivamente se conhece como o fenômeno de erosão (*sputtering*).

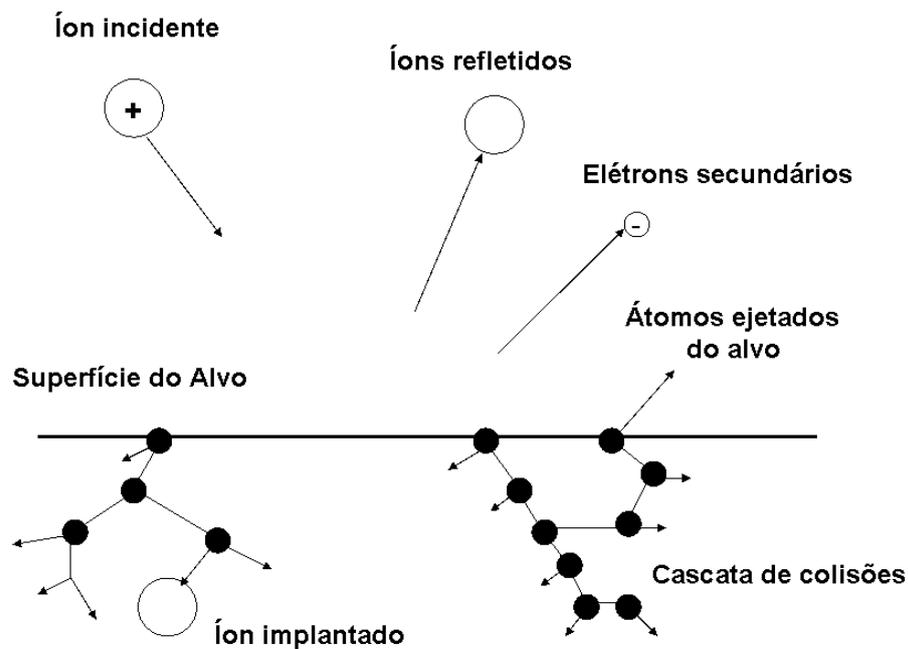


Figura 2.1 Interações dos íons incidentes com a superfície do material alvo.

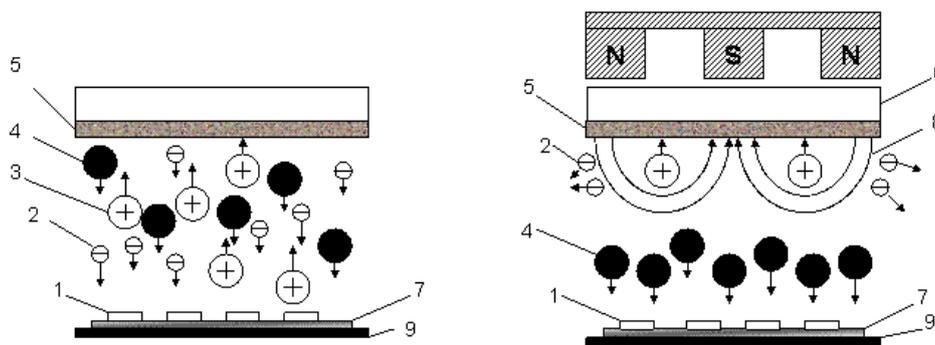
2.3. Erosão catódica

Existem várias técnicas de deposição baseadas no fenômeno de erosão catódica, dependendo das configurações dos eletrodos ou da excitação elétrica empregada. Esta tese foi desenvolvida empregando o processo de erosão

catódica reativa (isto é feito adicionando-se um gás, que reage com o material ejetado do alvo durante a deposição [40]) induzida por um plasma de corrente direta confinado por campo magnético (*d.c. magnetron sputtering*).

Os campos magnéticos, gerados por ímãs permanentes ou eletro-ímãs colocados estrategicamente em relação ao catodo, produzem grandes modificações na descarga melhorando suas características no que diz respeito às taxas de deposição, ampliando sua faixa de operação em termos de pressão da mistura dos gases e reduzindo o bombardeamento do substrato por elétrons. Os magnetos trabalham com uma configuração de campo elétrico perpendicular ao campo magnético, aprisionando os elétrons presentes na cavidade em trajetórias circulares. Deste modo é possível obter maiores densidades de íons positivos no plasma, já que essas espécies são geradas a partir da colisão de átomos ou moléculas com esses elétrons [41].

Um esquema que compara a cinética das partículas envolvidas nos processos de sputtering convencional e *magnetron sputtering* é mostrado na Figura 2.2.



- 1 Substratos
- 2 Elétrons
- 3 Íons de Ar ou Ar/N₂
- 4 Átomos ejetados do alvo
- 5 Alvo
- 6 Catodo
- 7 Porta amostras
- 8 Linhas de campo magnético
- 9 Anodo

Figura 2.2 Cinética de partículas: erosão catódica convencional e erosão catódica confinado por campo magnético.

2.3.1. Erosão catódica reativa

O mecanismo de erosão catódica foi observado pela primeira vez por W.R.Grove [42] ao usar uma ponta de fio condutor como fonte de erosão para deposição em uma superfície polida de prata próxima a ela em um ambiente com pressão de aproximadamente 0.5 mtorr. Ele notou um revestimento na superfície de prata quando ela foi usada como anodo e o fio condutor como catodo em um circuito elétrico. A primeira aplicação da técnica de erosão catódica reativa foi na deposição de filmes de Ta₂N para resistores em circuitos de filmes finos híbridos [43]. Controlando-se o fluxo de N₂, as propriedades elétricas do filme eram ajustadas até que o valor de dopagem desejado fosse atingido.

Quando é preciso depositar filmes cuja composição química é diferente daquela da composição do alvo uma das alternativas é fazer uma deposição por erosão catódica. Neste caso, a atmosfera precursora pode conter ao menos uma espécie de gás reativo, oxigênio, por exemplo [40]. Em nosso caso é feita adicionando nitrogênio que vai reagir com o material alvo (TiB₂) a ser erodido. Mas é possível que uma reação venha a ocorrer também na superfície tanto do alvo como do substrato onde o filme é crescido. O esquema da figura 2.3 ajuda a entender o processo de deposição de filmes por erosão catódica reativa. Ambos, o alvo (t) e o substrato (s), estão parcialmente cobertos tanto com material do alvo sem reagir, quanto com o filme composto crescido a partir da reação com o gás reativo.

Neste esquema incluímos algumas suposições e definições tais como a taxa de erosão do alvo limpo R_m ; a erosão ser devida somente ao gás inerte (Φ); a fração da área do alvo coberta pelo composto formado pela incorporação do gás reativo é denominada área “envenenada”, θ_t , e portanto $1-\theta_t$ representa a fração do alvo limpo; do mesmo modo a fração do substrato coberto pelo composto formado é θ_s ; o fluxo de gás reativo Γ_r e a pressão P_r estarem correlacionados através da equação 2-1 que define a medida da frequência com a qual as moléculas se impregnam ou colidem com uma superfície [45] e, finalmente, que as moléculas do gás reativo não se impregnam sobre as áreas envenenadas (Γ_r).

$$\Gamma_r = 3.513 \cdot 10^{22} \cdot \frac{P}{(MT)^{1/2}} \text{ moléculas / cm}^2 \cdot \text{s} \quad (2-1)$$

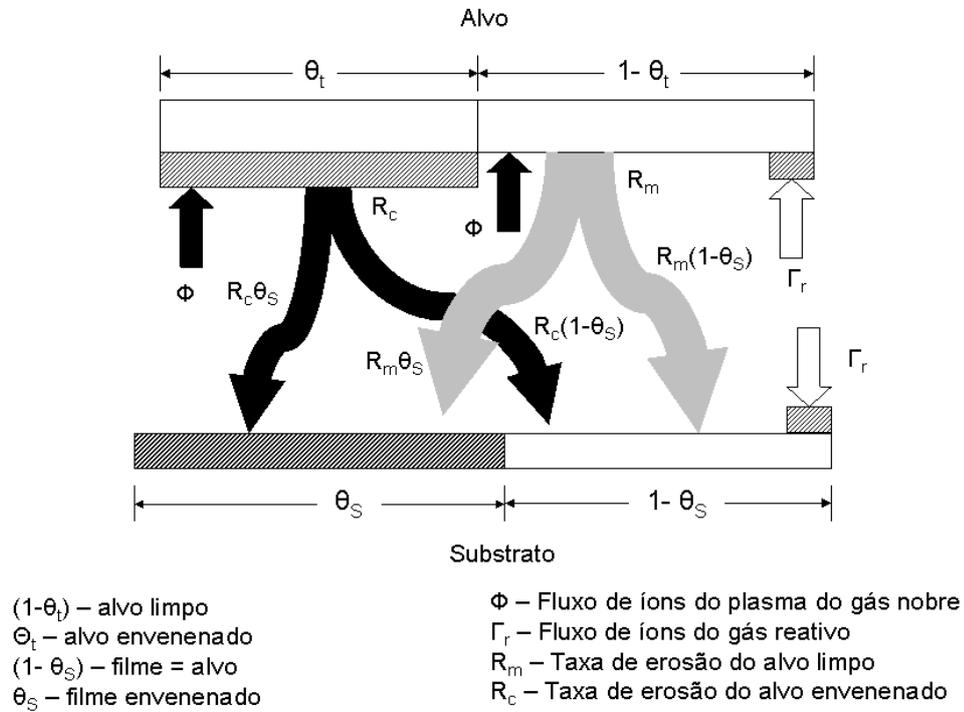


Figura 2.3 Esquema de deposição de filmes por erosão catódica reativa.

Uma maneira de entender o processo de erosão catódica reativa foi desenvolvida por Westwood [44]. Na figura 2.4 são distinguidos dois regimes que ilustram a curva genérica da histerese para a pressão total do sistema em função do fluxo do gás reativo, Q_r, (nitrogênio). As linhas pontilhadas representam a variação da pressão na câmara com o fluxo de gás inerte, Q_i, (argônio). Claramente se observa um incremento da pressão P já que a velocidade de bombeamento (s) é definida como o volume de gás atravessando o plano da porta de saída de uma bomba por unidade de tempo (s=Q/P) [45]

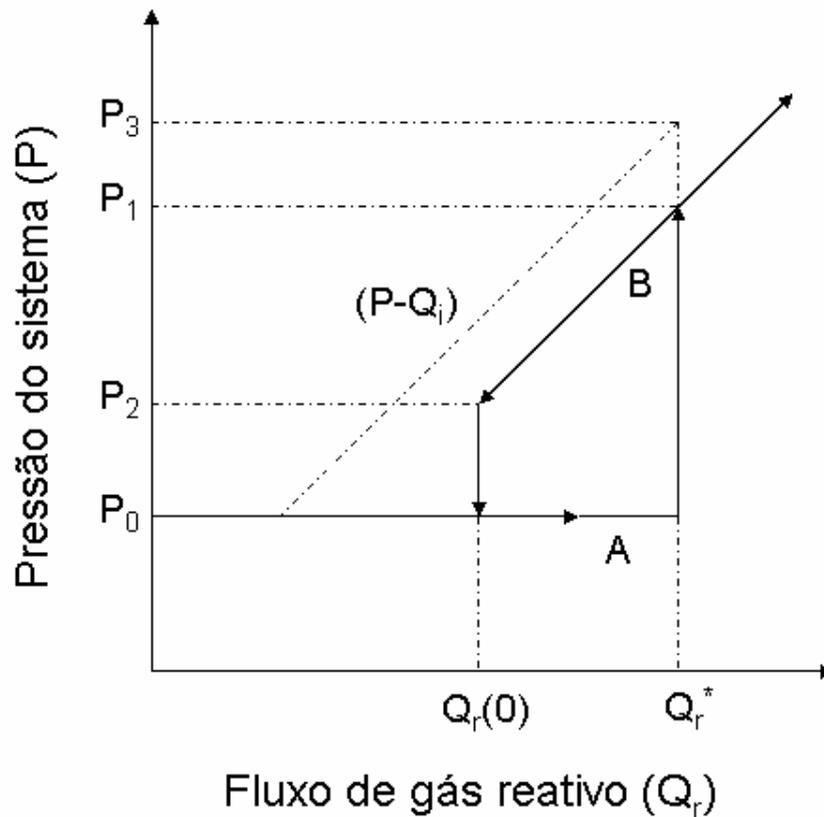


Figura 2.4 Histerese no processo de erosão catódica reativa.

O outro regime acontece quando o gás reativo (N₂) é introduzido no sistema. Conforme Q_r aumenta a partir de um valor inicial Q_r(0), a pressão do sistema, P₀, não se altera, pois o gás reativo que está entrando está sendo consumido pelo alvo, parede da câmara, substrato, e o próprio filme em crescimento, regime A na figura 2.4. Quando o fluxo de gás reativo atinge um determinado valor, Q_r*, a pressão do sistema “pula” para um valor P₁. A partir deste estágio a pressão do sistema aumentará linearmente com o fluxo do gás reativo e somente o material é erodido do alvo. Uma vez que o valor de equilíbrio da pressão P é estabelecido, mudanças subseqüentes em Q_r causam o incremento ou decréscimo linear da pressão como mostrado na figura 2.4. Na redução do fluxo de gás reativo observa-se uma queda linear no valor da pressão. Essa queda atingirá pressões menores que P₁, pois as superfícies já estarão cobertas pelo composto. A resposta é linear como no caso de um gás inerte. Quando o fluxo diminui e a pressão atinge o valor P₂, o composto já foi removido das superfícies do alvo e da câmara, assim a pressão do sistema sofre uma queda para o valor P₀.

Para crescer nossos filmes neste trabalho foi utilizado o mesmo sistema de erosão catódica reativa descrita nesta seção e a erosão do alvo de diborato de titânio foi feito por uma mistura de gases de argônio e N_2 .

2.4. Mecanismos de Crescimento

No processo de deposição de filmes tem-se apontado três modos básicos de crescimento [45] : por ilhas (ou *Volmer-Weber*), camada por camada (ou *Frank-Van der Merwe*), e *Stranski – Krastanov*, os quais são representados na figura 2.5,

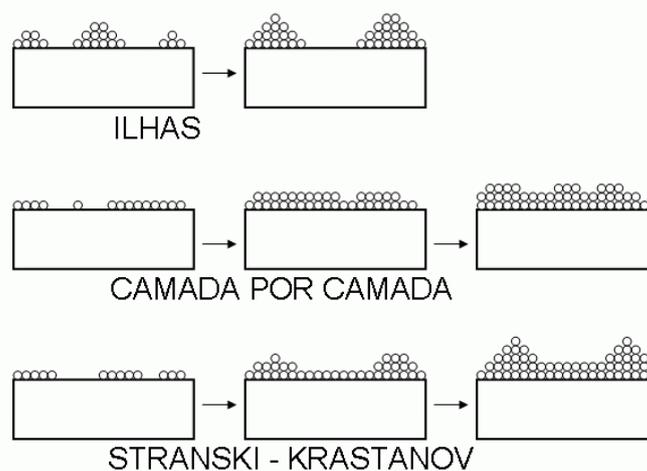


Figura 2.5 Mecanismos básicos de crescimento de filmes finos.

O crescimento por ilhas acontece quando clusters estáveis menores se nucleiam no substrato e crescem no substrato em três dimensões formando ilhas, isto acontece quando átomos ou moléculas durante a deposição estão ligados mais fortemente entre elas do que com o substrato. Por exemplo, filmes metálicos e semicondutores depositados sobre óxidos se formam inicialmente por ilhas. O modo de crescimento de camada por camada tem características opostas, aqui a extensão dos núcleos menores acontece fortemente em duas dimensões, resultando na formação de camadas planas. Neste modo de crescimento os átomos estão inicialmente mais fortemente ligados ao substrato que entre eles mesmos. O último mecanismo de crescimento, *Stranski-Krastanov*, é uma combinação dos modos anteriores (ilhas mais camada por camada). Neste caso após a formação de uma ou mais monocamadas, o

crescimento de subseqüentes camadas se torna desfavorável e as ilhas são formadas. Este modo de crescimento é bastante comum e têm sido observados em sistemas metal-metal e metal-semicondutor.

Por outro lado, a influência das variáveis de deposição nas características estruturais que se desenvolvem em filmes crescidos por erosão (sputtering) tem sido amplamente representada em termos dos diagramas de estruturas por zonas. O processo para condensação de filmes envolve basicamente átomos incidentes na superfície do substrato que se ligam a outros. Todo este movimento em escala atômica envolve 4 processos básicos: (1) *sombreamento*, (2) difusão superficial, (3) difusão volumétrica, e (4) dessorção. As três últimas são quantificadas pelas suas energias de ativação de difusão e sublimação, respectivamente. O processo do *sombreamento* é um fenômeno que surge da limitação da geometria imposta pela rugosidade do filme em crescimento e a linha de visão de impacto dos átomos incidentes. O predomínio de um ou mais destes 4 processos como uma função da temperatura do substrato é manifestado pelas diferentes morfologias estruturais, que é a base dos modelos de estruturas por zonas que foram idealizados para caracterizar as estruturas granulares dos filmes.

Para filmes crescidos por erosão o esquema por zonas foi introduzido por *Thornton* [46]. Este modelo estrutural é baseado em morfologias desenvolvidas em filmes crescidos por erosão catódica com espessuras entre 20 a 250 μm de Ti, Cr, Fe, Cu, Mo e Al [45]. A figura 2.6 ilustra o efeito dos processos físicos individuais na estrutura dos filmes e como ela depende da temperatura do substrato, uma variável sempre presente nestes modelos, e a pressão de gás inerte (P). Nela também é mostrada a superposição dos processos de *sombreamento*, difusão superficial e difusão volumétrica que estabelecem as 4 grandes zonas estruturais.

A pressão (P) afeta a microestrutura dos filmes através de alguns mecanismos indiretos. Por exemplo, se a pressão é aumentada, a energia de bombardeamento dos íons diminui; isto resulta em uma zona 1 de estrutura mais aberta. De outro lado quando a pressão é reduzida resulta em um incremento da energia dos íons o que de fato densifica o filme.

A variação do tamanho de grão com a temperatura do substrato, T_s , é ilustrada na figura 2.7.

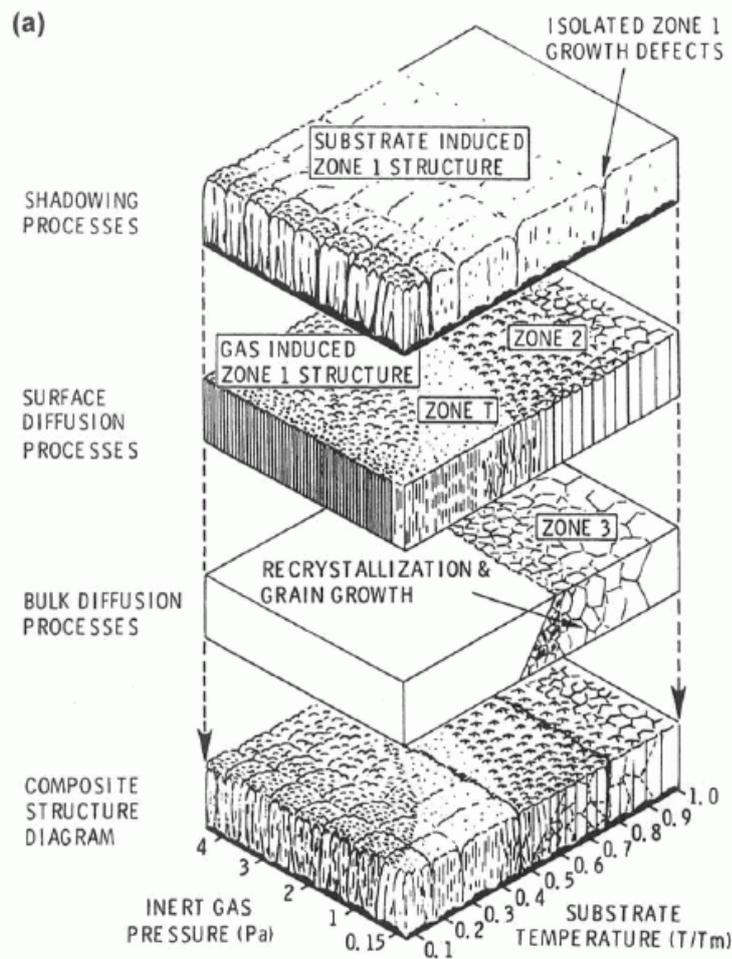


Figura 2.6 Representação esquemática de estruturas de filmes crescidos por erosão.

Quando depositados a altas temperaturas grãos colunares fazem sua aparição promovendo o crescimento lateral com aumento do tamanho dos grãos. No outro extremo, deposição a baixa temperatura leva à formação de uma estrutura granular fina ou mesmo amorfa.

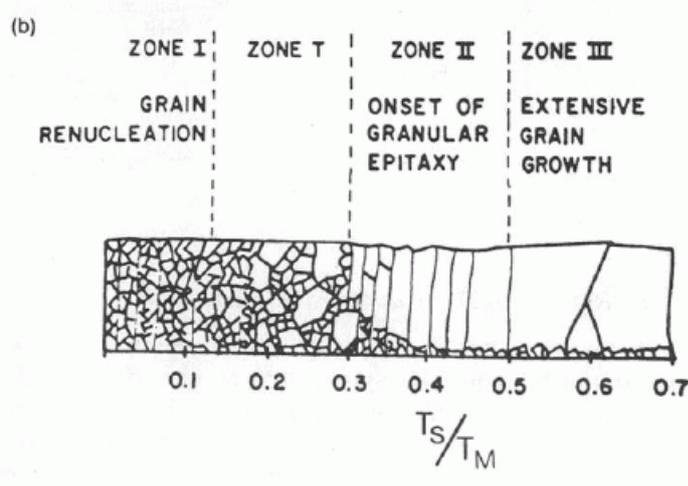


Figura 2.7 Modelo de zonas em função da temperatura do substrato, T_s .