

2

Deposição por PECVD e Mecanismos de Deposição

2.1

Introdução

Neste capítulo será feito uma pequena revisão bibliográfica sobre filmes de carbono amorfo hidrogenado e carbono amorfo fluorado. Será brevemente descrita a técnica de Deposição Química na Fase Vapor Assistido por Plasma (PECVD) utilizada para a deposição dos filmes bem como dos processos físicos envolvidos na deposição.

2.2

Carbono Amorfo Hidrogenado e Carbono Amorfo Fluorado

A pesquisa e o desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de carbono vem ao longo das últimas décadas se tornando cada vez mais fundamental para o avanço das indústrias aeroespaciais, biomédicas, eletrônica entre outras. Um dos materiais mais utilizados hoje em dia é o carbono amorfo tipo-diamante (*Diamond-like Carbon (DLC)*) e compostos produzidos a partir da incorporação de outros elementos, como o flúor e o nitrogênio, durante a sua produção. Podemos citar dentre alguns produtos onde esses filmes são utilizados, os discos-rígidos magnéticos de computadores e as lâminas de barbear de última geração.

Estruturalmente os átomos de carbono podem encontrar-se em três diferentes hibridizações: sp^3 , sp^2 e sp^1 . Na figura 2.1 mostramos uma representação esquemática destas ligações. O diamante possui apenas ligações sp^3 , onde cada um dos quatro elétrons de valência está em orbital sp^3 tetragonalmente direcionado, fazendo apenas ligações saturadas (tipo σ) com o átomo de carbono vizinho. O grafite possui ligação sp^2 , com o número de coordenação 3. Neste caso, três dos quatro elétrons de valência estão em orbitais sp^2 trigonalmente direcionados formando ligações σ com os átomos de carbono no plano. O quarto elétron se situa em um orbital π normal ao plano das ligações σ . As ligações não saturadas π formadas com um ou mais orbitais π dos vizinhos são

mais fracas que as ligações σ . Na última configuração, a sp^1 , dois elétrons de valência estão em orbitais σ , cada um formando ligações direcionadas ao longo de um mesmo eixo, enquanto que os outros dois elétrons formam ligações π .

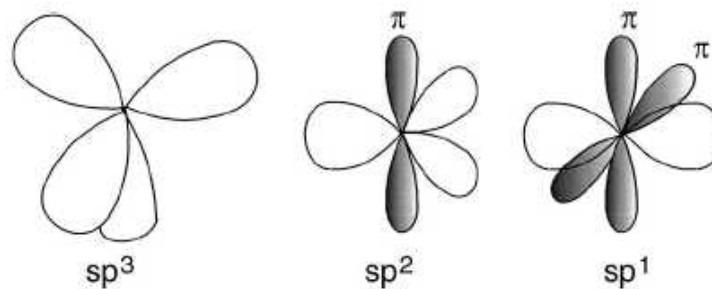


Figura 2.1: Representação esquemática das três formas de ligação do carbono (figura adaptada da referência [2]).

Os filmes de carbono amorfo tipo-diamante são uma forma metaestável do carbono com uma estrutura que contém uma fração significativa de átomos de carbonos com hibridização sp^3 . Além disso, a quantidade de hidrogênio a eles incorporados é tal que as cadeias de carbono apresentam grande grau de interconectividade. Átomos de carbono com hibridização sp^2 tendem a formar aglomerados, anéis aromáticos deformados, que por sua vez estão conectados a outros aglomerados sp^2 por átomos de carbono com hibridização sp^3 . Entre algumas propriedades interessantes do ponto de vista tecnológico do carbono amorfo temos: elevada dureza, elevada resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito, baixa rugosidade e quimicamente inertes [2]. Por outro lado, algumas características dos filmes de DLC dificultam a sua utilização como a sua tensão interna elevada e a dificuldade de adesão a algumas superfícies.

O carbono amorfo se caracteriza por ter uma mistura de hibridizações na sua estrutura e não possuem ordem estrutural de longo alcance. Essa mistura de tipos de ligações fazem com que os filmes possuam propriedades similares ao diamante, tais como serem quimicamente inertes e possuem um alto valor de dureza mecânica. Uma outra vantagem é a de suas características poderem ser moldadas com as condições de preparo visando atender aos requisitos da aplicação desejada.

Um diagrama de fase ternária C-H foi mostrado pela primeira vez por Jacob e Moller [16] mostrando as várias formas possíveis de mistura amorfas do carbono. Na figura 2.2 mostramos esse diagrama. Na parte inferior esquerda do diagrama se encontram os filmes de a-C que apresentam estruturas de grafite desordenadas. Na parte inferior direita temos as cadeias poliméricas $(CH_2)_n$ e $(CH)_n$. Na ponta superior temos o diamante.

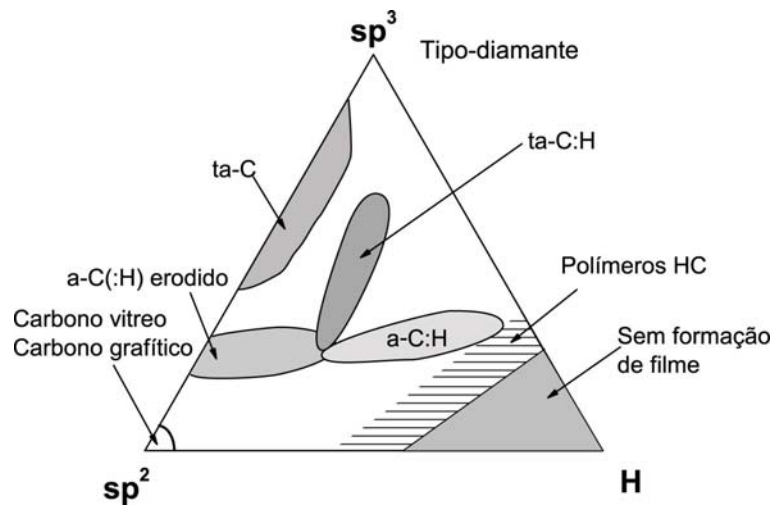


Figura 2.2: Diagrama de fase ternária mostrando os possíveis tipos de carbono amorfo em função das concentrações de ligações sp^2 , sp^3 e de hidrogênio (figura adaptada da referência [2]).

Diversos métodos de deposição de DLC foram desenvolvidos para se obter filmes com um maior número de átomos de carbono com hibridização sp^3 [2]. No nosso caso utilizamos o método de Deposição Química na fase Vapor Assistida por Plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition- PECVD*). Filmes obtidos desta forma encontram-se no centro do triângulo ternário com uma fração de átomos de carbono igualmente distribuída entre hibridizações sp^2 , sp^3 e com um conteúdo de hidrogênio inferior a 30at.% [17].

Com a incorporação de outros elementos podemos modificar algumas das propriedades dos filmes de carbono. Um dos elementos que podem ser incorporados é o flúor. A incorporação de flúor foi durante muito tempo estudada como uma alternativa para a produção de um material de baixa constante dielétrica (*low-k material*) visando aplicações em dispositivos altamente integrados. Visava-se a redução da capacitância entre camadas metálicas [6, 11]. Diversos trabalhos mostram que filmes de carbono amorfo fluorados depositados por plasma, podem ter constante dielétrica em torno de 2 [4, 6, 11, 13], valor exigido pelo desenvolvimento da tecnologia do silício. Os dispositivos são submetidos a temperaturas em torno de 400°C em algumas etapas do seu processo de fabricação, com isso, o material deveria se manter estável até estas temperaturas. Os trabalhos realizados com a finalidade de verificar esta estabilidade mostraram que a constante dielétrica destes materiais começa a aumentar a partir de 300°C. Algumas outras mudanças nas propriedades de filmes de a-C:F também são relatadas, como: a redução na densidade; mudança na espessura dos filmes (alguns autores identificam uma redução na espessura dos filmes [11], enquanto outros relatam um aumento [4, 6]); perda de flúor; mudança no gap óptico, entre outras. Porém, os estudos no início da década

de 1990 estavam focados nas propriedades dielétricas. Como não foi verificada estabilidade térmica de filmes de a-C:F este material foi abandonado como candidato a material para interconexões em dispositivos eletrônicos altamente integrados [3, 4].

Outras propriedades que a incorporação de flúor modifica em filmes de DLC e que despertam a atenção são: a redução da tensão interna [18]; a redução no coeficiente de atrito [6, 19]; aumento na hidrofobicidade [19–21]; baixa energia superficial [22]; anti-aderência de bactérias [20] e a supressão das bandas CH_n [23]. Entre as aplicações para esses filmes podemos relacionar o uso como revestimento em janelas de infra-vermelho, dispositivos médicos, revestimentos de baixo coeficiente de atrito [7, 21, 24, 25], como por exemplo em lâminas de barbear, como sugerido pela patente de Bray e colaboradores [26].

2.3

Deposição dos Filmes por RF-PECVD

Diversos métodos de deposição podem ser empregados para a deposição de filmes de carbono amorfo. Neste trabalho o método empregado foi a Deposição Química na Fase Vapor Assistido por Plasma. Essa técnica se baseia na formação de um plasma a partir de um gás de hidrocarboneto (CH_4 , C_2H_2 , etc.) excitado por uma fonte de corrente contínua ou de rádio-freqüência. Em deposição de filmes de carbono normalmente são utilizadas fontes de rf com um acoplamento capacitivo, pois o filme formado é dielétrico, o que causaria um acúmulo de cargas elétricas no filme depositado caso fontes de tensão contínua fossem utilizadas.

Uma câmara de deposição por rf-PECVD é formada por dois eletrodos, onde a sua geometria varia conforme o sistema de deposição. Normalmente são empregados dois eletrodos com áreas diferentes. O eletrodo com a menor área é usado para a montagem dos substratos onde serão depositados os filmes e é onde se aplica a rádio-freqüência, enquanto que o eletrodo de área maior é mantido aterrado [27]. O plasma produzido por uma fonte de rf com um acoplamento capacitivo acarreta a polarização negativa do eletrodo onde a fonte está ligada. Essa polarização é devido à diferença na mobilidade dos elétrons e dos íons produzidos. Os elétrons tem uma mobilidade maior que a dos íons na faixa de freqüências do rf. Com isso, uma bainha de plasma com excesso de íons é criada próximo dos eletrodos, sendo observada uma diferença de potencial entre o plasma e o eletrodo, onde a bainha terá polarização positiva com respeito ao eletrodo [2, 28]. O eletrodo onde a fonte de rf está ligada por meio de um acoplamento capacitivo adquire uma tensão de auto-

polarização. Essa tensão de auto-polarização varia inversamente com as áreas dos eletrodos [2].

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^2$$

Notamos com isso que o menor eletrodo adquire uma tensão de auto-polarização maior e por esse motivo esse eletrodo é o escolhido para a montagem dos substratos. Com isso, os íons positivos são acelerados na direção dos substratos durante a deposição propiciando um bombardeio iônico que pode levar a mudanças estruturais nos filmes. O processo de bombardeio está relacionado à formação de regiões com carbonos com hibridização sp^3 e com a densificação do filme [29, 30], como veremos a seguir.

O plasma é gerado por colisões dos elétrons acelerados pelo campo de rf com átomos e/ou moléculas da atmosfera precursora, provocando novas ionizações através de diversas colisões [31]. Além disso, excitações eletrônicas de átomos e/ou moléculas podem ocorrer, de modo que ao se desexcitarem emitem luz característica daquele plasma [32].

O casador de capacitância usado na nossa câmara constitui-se de um conjunto de capacitores móveis e cumpre as funções de:

1. Evitar o fluxo de corrente, mantendo o plasma e gerando uma tensão de auto-polarização no cátodo.
2. Casar as capacitâncias do plasma e da fonte de modo a evitar a reflexão da potência aplicada, o que impediria a propagação das ondas de rf na câmara de deposição.

No nosso caso, a utilização de uma fonte de rf se justifica devido ao material depositado ser dielétrico. A fonte de rf impõe uma mudança constante do campo elétrico fazendo com que íons e os elétrons sejam acelerados alternadamente em direção ao cátodo, evitando acúmulo de carga nos filmes. Caso fosse usada uma fonte de corrente contínua poderíamos ter esse acúmulo de cargas.

2.4 Mecanismos de Deposição

Diversos processos físicos e químicos atuam durante a deposição de filmes de carbono amorfo e irão definir as características do filme obtido. A figura 2.3 mostra vários desses processos. Na deposição por PECVD existe uma dependência bastante clara com a energia de bombardeio dos íons e a mistura gasosa precursora. Dois processos são fundamentais para o entendimento do crescimento dos filmes de a-C:H: o mecanismo de camada adsorvida e o de subimplantação iônica. Ambos estão presentes e ocorrem simultaneamente na deposição por PECVD. A seguir faremos uma descrição breve desses processos.

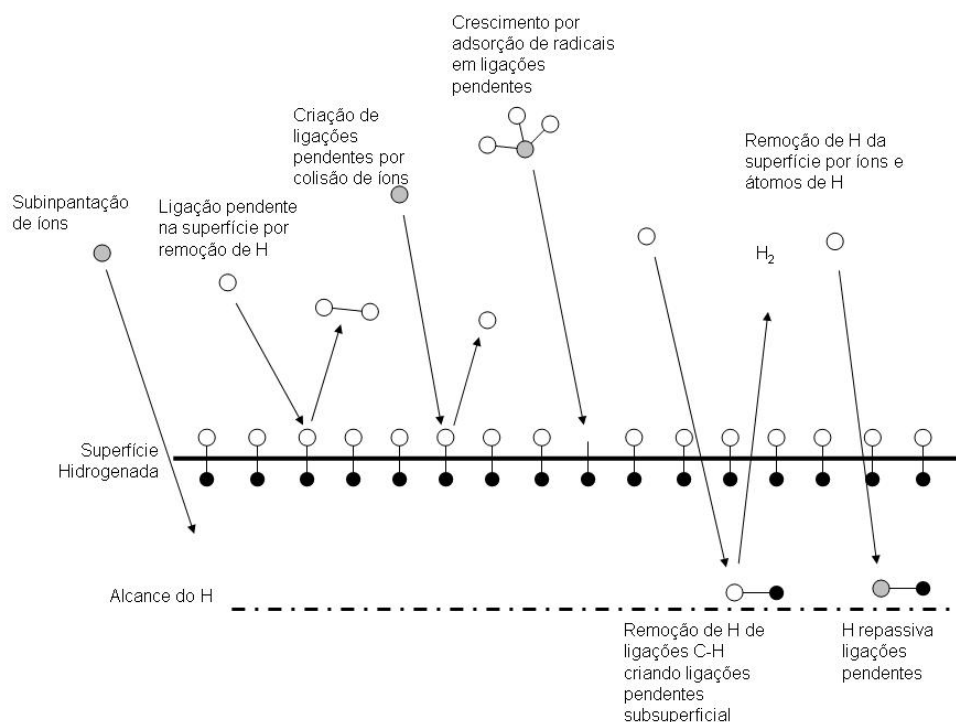


Figura 2.3: Esquema dos diferentes processos envolvidos no mecanismo de deposição de crescimento dos filmes de a-C:H (figura adaptada da referência [2]).

2.4.1 Mecanismo de Subimplantação Iônica

O mecanismo de subimplantação iônica está fortemente ligado aos processos de bombardeio pelos íons da superfície do filme em formação. Dessa forma, os íons colidem com a superfície do filme transferindo momento. Após essa primeira colisão podem ocorrer novas colisões binárias entre os átomos do

filme desencadeando um rearranjo estrutural ou provocando um processo de erosão (*sputtering*) da superfície. O processo de erosão auxilia na formação de ligações pendentes (*dangling bonds*) que por sua vez irão auxiliar na adsorção de radicais neutros.

As mudanças estruturais no filmes ocorrem com a penetração dos íons até umas poucas camadas atômicas abaixo da superfície, criando uma região de alta pressão localizada [33], favorecendo a formação de ligações sp^3 [29, 30, 33]. Um crescimento subsuperficial da densidade seria necessário para a formação de ligações sp^3 como ocorre na formação de diamantes.

Na figura 2.4 está esquematizado o processo de densificação pelo mecanismo de subimplantação iônica. Os íons que atingem a superfície do filme podem ou não ter energia suficiente para penetrar a superfície. Os que têm energia superior ao limiar de penetração podem penetrar diretamente ou forçar uma penetração indireta pela colisão com os átomos da superfície nos espaços intersticiais, provocando um aumento localizado da densidade atômica e favorecendo a criação de ligações sp^3 . Os íons com energia inferior ao limiar de penetração podem se incorporar ao filme mediante um processo de relaxação [2]. Na figura 2.5 mostramos esquematicamente como se dá a subimplantação através da penetração direta ou da penetração indireta e a relaxação da região densificada.

Neste processo a energia dos íons é crítica. Caso os íons não tenham energia suficiente para penetrar na estrutura não ocorrerá a densificação e teremos a formação de filmes com uma menor fração de átomos de carbono com hibridização sp^3 e menor densidade.

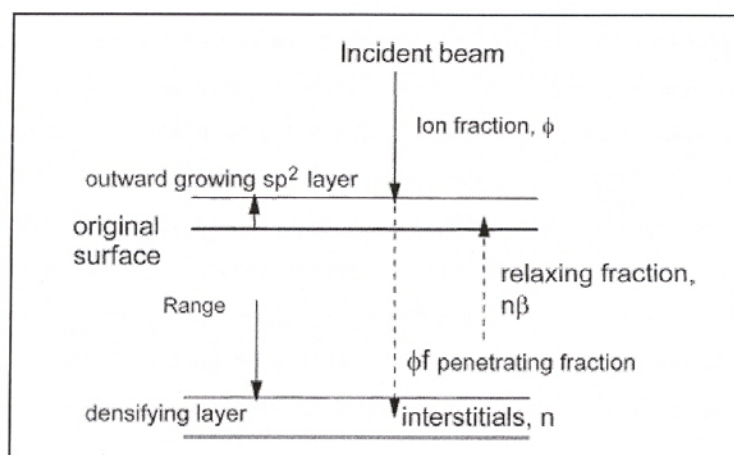


Figura 2.4: Esquema do processos de densificação por subimplantação (figura adaptada da referência [2]).

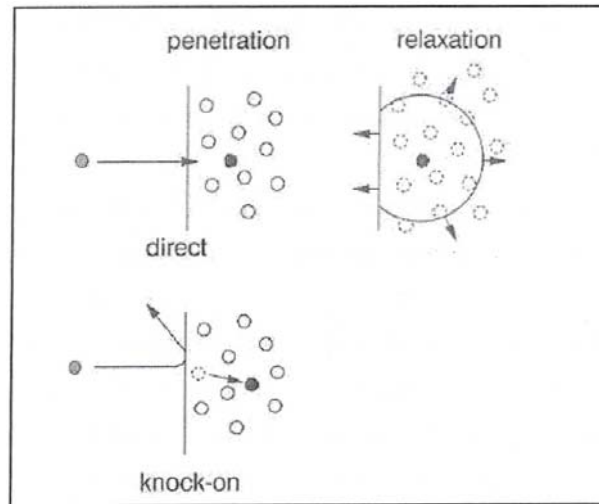


Figura 2.5: Esquema dos processos de subimplantação iônica: a penetração direta, a penetração indireta e a relaxação da região densificada (figura adaptada da referência [2]).

2.4.2

Mecanismo de Camada Adsorvida

Neste mecanismo temos a adsorção de radicais neutros produzidos pelas reações que ocorrem no plasma (dissociação, ionização, etc) [34, 35]. O radical formado pode ser adsorvido com maior ou menor probabilidade dependendo do seu coeficiente de adesão (*stick*) nas ligações pendentes na superfície do filme. Essas ligações pendentes são criadas pela remoção de um átomo na superfície do filme. Essa remoção pode se dar por erosão química ou pelo processo de bombardeio ao qual o filme se encontra submetido durante a deposição.

Os mecanismos de deposição ocorrem simultaneamente durante a deposição e um auxilia o outro. No caso do mecanismo de camada adsorvida, o bombardeio iônico, também responsável pela subimplantação, provoca o aparecimento de ligações pendentes. No caso do mecanismo de subimplantação iônica, o mecanismo de camada adsorvida forma camadas menos densas de filmes facilitando a penetração dos íons e levando à posterior densificação da estrutura.

2.5

Modelo de Aglomerados

O modelo de aglomerados foi proposto por Robertson [36] para explicar a microestrutura dos filmes de carbono amorfo e algumas propriedades desses filmes. Segundo o modelo, a estrutura dos filmes pode ser descrita como uma matriz inicial de carbonos com hibridização sp^3 formando elos de ligação entre

aglomerados de carbono com hibridização sp^2 , anéis grafíticos e/ou aromáticos distorcidos.

A quantidade desses carbonos com hibridização sp^3 seria responsável pela dureza dos filmes, ou seja, com um aumento de domínios sp^3 em relação aos domínios sp^2 obteríamos filmes mais duros. Como dito na seção anterior, a formação das ligações sp^3 está relacionada a energia de bombardeio. Existe uma energia onde é maximizada a formação de carbonos com essa ligação, tipicamente 100 eV [30]. No caso de um bombardeio pouco intenso obteremos filmes poliméricos, pela dificuldade de criação dessa matriz de carbonos sp^3 [30].