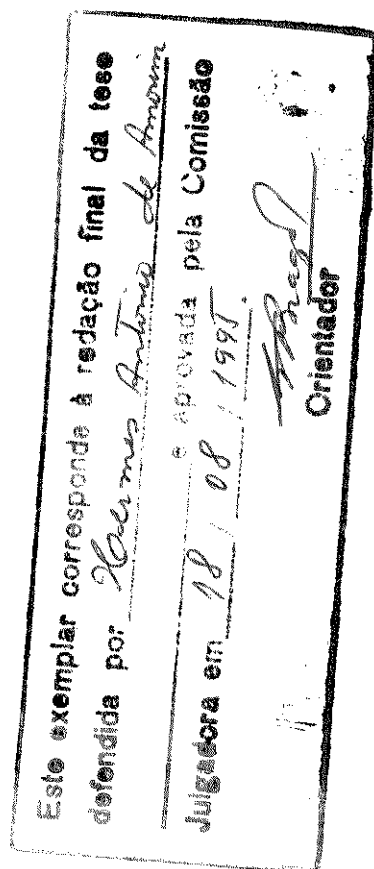


Hermes Antonio de Amorim

Bacharel em Química - Instituto de Química - UNICAMP

Caracterização de Filmes Finos de Carbono Depositados por PECVD



Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado da Faculdade de Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito Parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Campinas

Faculdade de Engenharia Elétrica da UNICAMP

1995

03/02/20

Este trabalho contou com o apoio financeiro das seguintes entidades:

- FINEP e PADCT através do projeto :

 FINEP/ PADCT/Microlitografia Holográfica - 032/93

- CNPq

- UNICAMP

Ofereço este trabalho aos meus pais, Hermann
e Marleny, a Patrícia e Matheus.

Agradecimentos

Agradeço :

Ao meu orientador e amigo Prof. Edmundo da Silva Braga, por ter aceitado me orientar, pelo apoio e estímulo durante as dificuldades profissionais e pessoais encontradas durante este período.

Aos amigos Marco Antonio e Godoy, pela ajuda na parte experimental, pelas críticas e sugestões, por tanta paciência e amizade.

Aos amigos João Petrucio, Aparecida do Carmo, Alexsandra, Alcides, Nid, Ademilde e Valéria, pelo auxílio e apoio oferecidos.

Aos professores Suzana Pereira Nunes (IQ) e Mario Bica de Moraes (IFGW), pela colaboração na parte de caracterização dos filmes.

À toda equipe de apoio do DEMIC e FEE que trabalharam direta ou indiretamente para possibilitar a infra-estrutura necessária para a realização deste trabalho.

LISTA DE NOTAÇÕES

A - Absorbância

A_i - Massa atômica do elemento i

d - Espaçamento dos planos difratantes (Å)

d_f - Densidade do filme (g/cm³)

E - Energia do fóton (eV)

E_p - Energia limiar de decomposição fotolítica (eV)

f_c - Frequência crítica (Hz)

$f(E)$ - Função de distribuição de elétrons normalizada

h - Espessura do filme

I - Radiação transmitida

I_0 - Radiação incidente

k - Coeficiente de extinção

k_i - Taxa constante para a reação de dissociação

l - Distância entre os eletrodos (mm)

L_0 - Caminho óptico (mm)

m - número de ordem do ponto com menor transmitância

m_e - Massa do elétron

m_i - Mobilidade do íon

n - índice de refração

n_d - ordem de difração

n_e - densidade de elétrons (cm^{-3})

n_s - índice de refração do substrato

$[P]$ - Concentração do reagente

r - raio (mm)

R_i - Taxa de deposição das partículas i

S - Velocidade de bombeamento (L/s)

T_m - Transmitância mínima (%)

V - Volume da câmara (L)

X_i - Fração molar do elemento i

α - Coeficiente de absorção (cm^{-1})

ϵ_o - Gap óptico (eV)

ϵ_1 - Parte real da constante dielétrica

ϵ_2 - Parte imaginária da constante dielétrica

λ - comprimento de onda (nm)

λ_e - comprimento de onda do elétron (nm)

λ_m - comprimento de ordem no ponto de ordem m (nm)

ρ_n - Densidade de número de átomo-grama (cm^{-3})

τ - Tempo de permanência (s)

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	- Corrente alternada
CVD	- Deposição química a partir da fase de vapor
DC	- Corrente contínua
EELS	- Espectroscopia por perda de energia de elétrons
FTIR	- Infravermelho por transformada de Fourier
IV	- Infravermelho
NIR	- Infravermelho próximo
PECVD	- Deposição química a partir da fase de vapor assistida por plasma.
R.F.	- Radio frequência
SEM	- Microscopia eletrônica de varredura
TEM	- Microscopia eletrônica de transmissão
UV	- Ultravioleta
VIS	- Visível

ÍNDICE

1	Sumário.....	10
2	Introdução	
2.1	Deposição por Plasmas.....	11
2.2	Reatores de PECVD.....	13
2.3	Cinética de Deposição.....	16
2.4	Variáveis de Deposição.....	18
2.5	Reações de Dissociação dos Reagentes.....	20
2.6	Filmes Finos de Carbono.....	21
2.6.1	UV-Visível.....	24
2.6.2	Absorção Eletrônica.....	25
2.6.3	Propriedades Ópticas.....	27
3	Técnicas Empregadas na Caracterização de Filmes Finos	
3.1	Microscopia Eletrônica.....	30
3.2	Padrão de Difração de Elétrons.....	33
3.3	Espectroscopia por Perda de Energia de Elétrons.....	37
3.4	Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	40
3.4.1	Microespectroscopia na Região do Infravermelho.....	42
4	Parte Experimental	
4.1	Sistema de Deposição.....	44

4.2	Preparação das Amostras para TEM.....	46
4.3	Preparação das Amostras para Microespectroscopia na Região do Infravermelho.....	46
4.4	Preparação das Amostras para Espectroscopia na Região do UV/VIS/NIR.....	47
5	Resultados e Discussão	
5.1	Análise das Micrografias Obtidas.....	48
5.2	Análise dos Padrões de Difração de Elétrons Obtidos.....	50
5.3	Análise dos Espectros de EELS Obtidos.....	53
5.4	Análise dos Espectros de IV.....	57
5.6	Análise dos Espectros de UV/VIS/NIR.....	62
6	Conclusão.....	73

1 SUMÁRIO

Neste trabalho é apresentado um estudo sobre a obtenção de filmes finos de carbono por deposição química a partir da fase de vapor assistida por plasma de R.F. (RF-PECVD), com posterior caracterização dos mesmos através de diferentes técnicas.

Inicialmente são apresentadas características gerais sobre o processo de obtenção dos filmes por PECVD, e alguns parâmetros do processo que podem influenciar nas propriedades físico-químicas dos filmes.

A seguir são descritas algumas das importantes técnicas utilizadas na caracterização de filmes finos, como Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Padrão de Difração de Elétrons, Espectroscopia por Perda de Energia de Elétrons (EELS), Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), sendo que essas técnicas foram utilizadas na caracterização dos filmes obtidos.

Os filmes obtidos são classificados como filmes amorfos de carbono tipo diamante, constituídos de carbono e hidrogênio, transparentes na região do infravermelho, com índice de refração igual a 2,07, densidade de $1,67 \text{ g.cm}^{-3}$, gap óptico com valor de 1,34 eV e constante dielétrica em torno de 4. Apresentam coeficiente de extinção próximo de zero e coeficiente de absorção em torno de 10^5 cm^{-1} quando a energia é superior a 3,5eV.

2 INTRODUÇÃO

2.1 Deposições por plasmas

Um plasma é caracterizado como um gás contínuo, o qual é parcialmente ionizado e no qual há igual número de elétrons e íons (neutralidade de cargas) em qualquer ponto de seu volume. Quando um plasma é sujeito a um campo elétrico aplicado, os elétrons podem alcançar energias maiores que partículas pesadas (átomos, moléculas, íons) em média. Eles podem, então, criar muito mais radicais livres por impacto de elétrons do que seria possível termicamente¹.

A deposição química a partir da fase de vapor (CVD) é um processo de deposição de filmes que depende de uma reação na interface heterogênea entre um gás reagente e uma superfície. Em muitas aplicações, as temperaturas necessárias para obter taxas de deposição comercialmente realistas são proibitivas. Por exemplo, a deposição de nitreto de titânio em ferramentas de aço tem que ser feita a temperaturas acima da temperatura de transição de fase dessas ferramentas, dificultando que as mesmas mantenham suas dimensões críticas após o processo. Uma dificuldade similar ocorre quando se deposita nitreto silício em circuitos integrados como camada de passivação. Visto que a metalização é feita com alumínio, cujo ponto de fusão é cerca de 600°C, e a temperatura necessária para

depositar o nitreto de silício é de 800 a 900°C, não podemos efetuar essa deposição, embora tal filme pudesse ser um excelente filme protetor.

Uma solução para tais dificuldades é o uso de descargas gasosas no gás reagente para criar uma maior quantidade de radicais livres². O fluxo de tais radicais livres em uma superfície isolada sob baixas temperaturas é suficiente para permitir taxas de deposição aceitáveis. Por exemplo, a deposição química a partir da fase de vapor assistido por plasma (PECVD) de nitreto de silício tem sido um processo comercial na indústria de circuitos integrados³. Filmes de boa qualidade são preparados a 350° C. Outros filme têm sido depositados pela mesma técnica. Entre eles estão filmes amorfos de silício⁴, óxido de ferro⁵, silício epitaxial⁶, assim como metais refratários entre outros.

Reatores comerciais para PECVD operam com descargas gasosas por R.F., criando um plasma de baixa pressão. Os gases reagentes são ionizados e dissociados por impacto de elétrons, e no volume do plasma existem igual número de elétrons e íons. A temperatura dos elétrons pode ser da ordem de 20 000 K ou maior, enquanto a temperatura do gás permanece próxima a temperatura ambiente, dependendo da pressão na qual a descarga é operada. Ao longo das superfícies dos eletrodos, uma fina região é formada onde a neutralidade das cargas elétricas não é mantida por muito tempo. O comportamento dos elétrons, íons e átomos enquanto atravessam essa fina região em direção à superfície da amostra muitas vezes determina a natureza do filme resultante.

Uma grande variedade de materiais têm sido depositados pelo processo de deposição por plasma. Os processos de deposição e corrosão por plasma têm sido amplamente utilizados na fabricação de componentes em microeletrônica.⁷ O fato de filmes isolantes para máscara de difusão, camadas dielétricas e camadas de passivação poderem ser depositadas e removidas sob baixas temperaturas sem afetar as etapas anteriores do processos é muito importante para esse tipo de indústria.

2.2 - Reatores de PECVD

O reator é a parte do sistema de deposição onde o plasma é criado em uma mistura de gases apropriada tal que um filme fino adequado será crescido em um determinado substrato. Um gás pode reagir termicamente, tanto na fase gasosa quanto na superfície, para o crescimento de filmes. Um processo semelhante ocorre com assistência por plasma, exceto que a mistura de gases presente na superfície possui muito mais espécies devido a decomposição do gás inicial pelo impacto de elétrons com alta energia, podendo haver alta densidade de tais espécies.

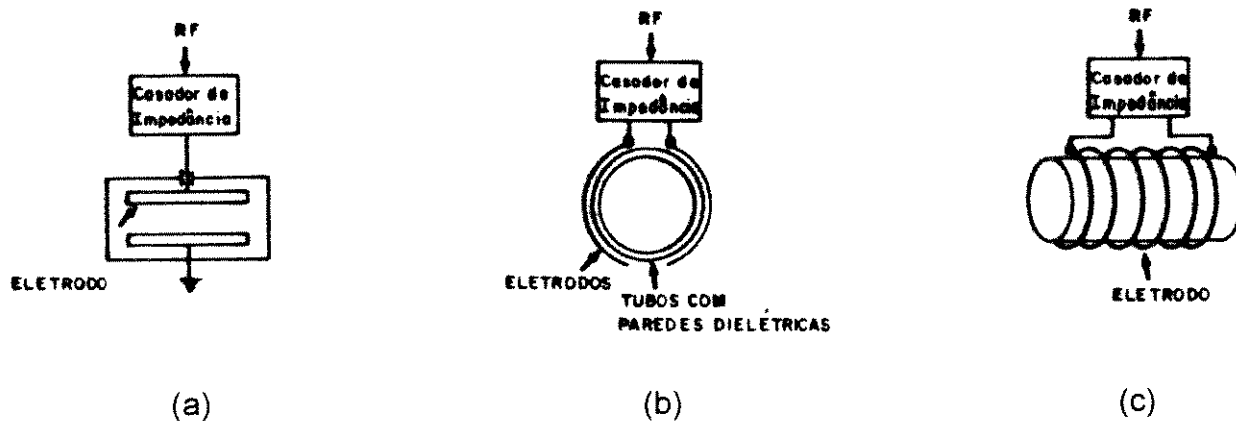


Figura 2.1 - Geometria dos reatores de PECVD: (a) sistema de eletrodo planar, (b) sistema de eletrodo envolvente, (c) eletrodo tipo bobina.

Existem basicamente três maneiras de criar-se um plasma para a deposição de filmes finos. Elas estão mostradas na FIG.2.1. Na primeira, FIG.2.1(a), um par de eletrodos condutores são expostos a um gás reagente sob baixa pressão e uma descarga gasosa AC ou DC é criada. Se um filme metálico está sendo depositado, tanto uma descarga AC quanto DC podem ser usadas. Se um filme dielétrico está sendo depositado, devemos usar uma descarga AC, porque os eletrodos metálicos serão recobertos, e uma descarga DC seria eliminada. Na FIG.2.1(c) usa-se uma bobina envolvendo o tubo contendo o gás reagente. Quando uma corrente AC flui no interior da bobina, um campo elétrico alternado é induzido dentro do tubo e provoca a decomposição do gás. Na FIG.2.1(b), um par de eletrodos condutores estão situados fora do tubo, e um potencial AC é aplicado

nestes eletrodos. O campo elétrico é gerado dentro do tubo e novamente uma descarga é criada.

Os reatores tubulares são geralmente usados para remoção de resiste ou deposições menos críticas. Na remoção de resiste, lâminas são colocadas em um plasma de oxigênio, o qual reage com os hidrocarbonetos do resiste para formar produtos gasosos (CO , CO_2 , etc.). Esses reatores são simples e relativamente baratos.

Um diagrama esquemático de um reator de deposição por plasma e seus equipamentos periféricos é mostrado na FIG.2.2.

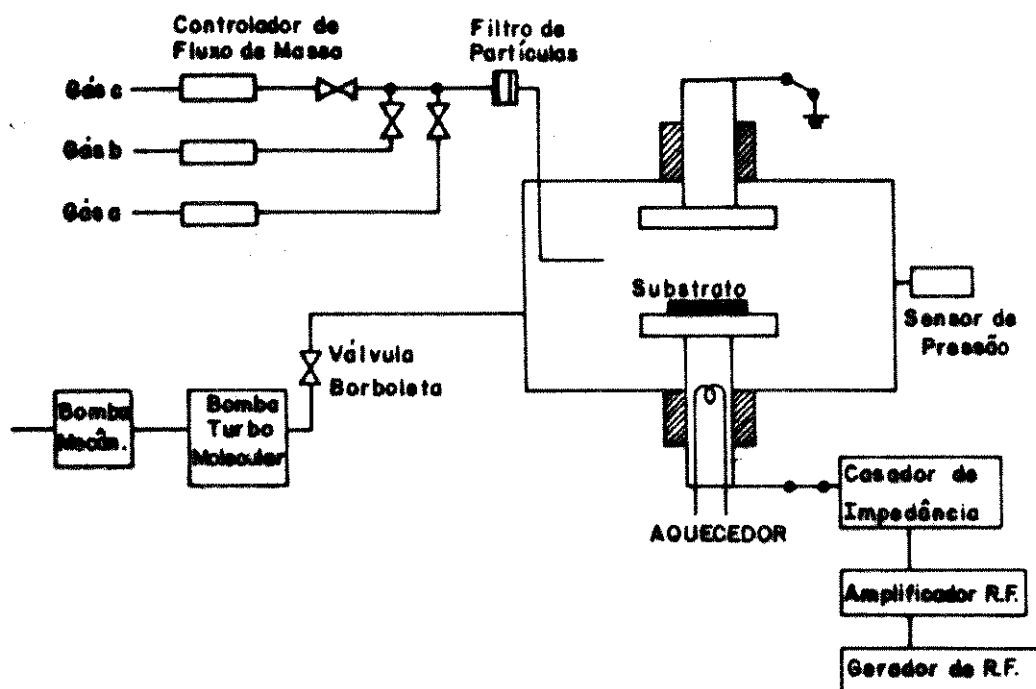


Figura 2.2 - Diagrama esquemático de um reator de deposição por plasma.

2.3 Cinética de Deposição

A dissociação dos gases precursores por impacto com elétrons na descarga gasosa é o primeiro passo para haver reações químicas em um sistema de CVD por plasma.

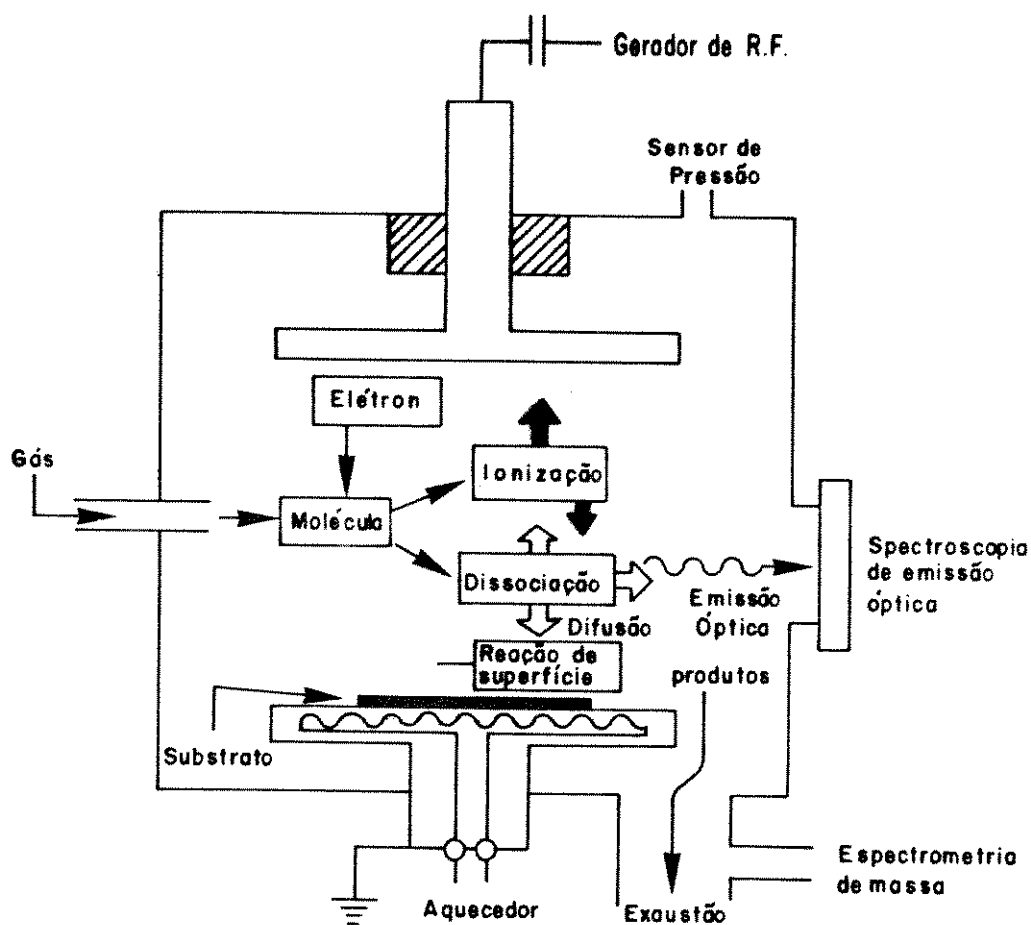


Figura 2.3 - Representação esquemática de um processo de deposição por plasma.

Na FIG.2.3, fragmentos neutros (radicais), produzidos na fase gasosa, difundem-se em direção ao substrato e à parede da câmara, e as espécies iônicas movem-se em direção aos eletrodos sob influência do campo elétrico aplicado. Algumas das espécies neutras são excitadas eletrônica e vibracionalmente por impacto de elétrons e emitem luz, cuja extensão do comprimento de onda está entre o ultravioleta (UV) e infravermelho (IV). Processos secundários tais como reações entre íons e moléculas e também espécies neutras e moléculas ocorrem através de colisões na fase gasosa. Por fim, reações químicas homogêneas entre átomos reativos, moléculas e íons incidentes na superfície podem formar uma deposição.

Em sistemas convencionais de descargas gasosas por R.F., as densidades de número de elétrons e íons são da ordem de 10^{11} cm^{-3} a uma pressão de 0,1 Torr na qual a densidade de número de moléculas está na ordem de 10^{15} cm^{-3} . A temperatura do elétron, se assumida uma distribuição Maxwelliana de energia de elétrons, excede 10^4 K , enquanto a temperatura do gás é cerca de algumas centenas de graus Kelvin. A energia limiar para se criar um fragmento neutro por impacto de elétrons está perto do limiar de decomposição fotolítica, E_p . A ionização por impacto de elétrons necessita de uma energia limiar significativamente maior do que E_p . Consequentemente, o fluxo que predominantemente está colidindo na superfície do substrato é composto de radicais preferencialmente aos íons, e o

processo de formação de filmes finos poderia ser controlado tanto pela taxa de geração de radicais quanto pela reação superficial entre radicais.

2.4 - Variáveis de Deposição

O reator de placas paralelas, ilustrado na FIG.2.2, é geralmente usado para processamento de materiais. Muitas variáveis devem ser controladas na deposição por plasma, como potência, pressão total, pressão parcial dos reagentes, taxa de fluxo do gás, velocidade de bombeamento, temperatura da amostra, frequência de descarga, espaçamento dos eletrodos, materiais dos eletrodos e geometria do reator entre outras. Essas variáveis interagem mutuamente na determinação das propriedades do material como também nas taxas de deposição.

Altas potências ou correntes resultam numa alta densidade de elétrons no plasma, enquanto o abaixamento da pressão tende a aumentar a temperatura dos elétrons. A taxa de deposição R_i é dada por Bell ⁸ :

$$R_i = n_e k_i [P] \quad (2.1)$$

onde n_e é a densidade de elétrons, k_i é a taxa constante para reação de dissociação e $[P]$ é a concentração do reagente. A taxa constante k_i é dada por :

$$k_i = \left(\frac{2}{m_e}\right)^{1/2} \int E^{1/2} f(E) \sigma_i(E) dE \quad (2.2)$$

onde m_e é a massa do elétron, E é a energia do elétron, $f(E)$ é a função de distribuição de elétron normalizada, e σ_i é a seção transversal para a reação. Deste modo, uma mudança na pressão ou na temperatura do elétron afeta principalmente a taxa constante da reação k_i na equação 2.1, e portanto, o sentido da reação química é freqüentemente influenciado pela pressão, enquanto o potencial elétrico aplicado está basicamente relacionado à concentração de elétrons n_e . A pressão parcial do gás reagente determina a magnitude de $[P]$ na equação 2.1. É evidente que a taxa de deposição, ou R_i , pode ser aumentada pelo aumento da potência ou da pressão parcial do gás sem mudar o sentido das reações de decomposição quando a pressão total é mantida inalterada. A taxa de fluxo do gás e a velocidade de bombeamento determinam o tempo de permanência do gás reativo na região ativa do plasma. O tempo de permanência (τ) está relacionado com o volume da câmara (V) e a velocidade de bombeamento (S), através da seguinte equação⁹:

$$\tau = \frac{V(l)}{S(l/s)} \quad (2.3)$$

Em relação a frequência da potência de entrada, existem duas regiões distintas, isto é, regimes de baixa frequência e alta frequência. O limite entre as duas regiões é dado pela frequência crítica f_c como ¹⁰ :

$$f_c = \mu_i E_0 / \pi l \quad (2.4)$$

onde l é a distância entre os eletrodos, μ_i é a mobilidade do íon, e E_0 é a amplitude do campo elétrico AC. A frequência crítica de excitação f_c está estimada entre 10 e 100 kHz, abaixo da qual íons e elétrons podem responder ao campo elétrico alternado. Acima de f_c , espécies iônicas não podem se mover como os elétrons em um campo elétrico AC. Nota-se que a superfície do substrato em plasmas de baixa frequência sempre sofrem bombardeamento de íons durante metade do ciclo e esse bombardeamento influencia significativamente as propriedades da deposição.

2.5 - Reações de Dissociação dos Reagentes

Sob altas energias, colisões entre elétrons e moléculas gasosas podem resultar em ionização, enquanto sob baixas energias, as moléculas são excitadas e podem gerar radicais. A tabela 2.1 resume os tipos mais comuns de colisões inelásticas mais comuns ocorridas em uma descarga gasosa¹¹.

Tabela 2.1 - Exemplos de colisões inelásticas em plasmas de descarga gasosa em baixa pressão

Processo de colisão	Espécies formadas ^a
Excitação	$e + A \rightarrow A^* + e$
Dissociação	$e + A_2 \rightarrow 2A^* + e$
Ionização	$e + A \rightarrow A^+ + e$
Captura ou Fixação	$e + A \rightarrow A^-$
Ionização dissociativa	$e + A_2 \rightarrow A^+ + A^- + e$
Fixação dissociativa	$e + A_2 \rightarrow A^- + A^*$
Recombinação dissociativa	$e + A_2 \rightarrow 2A^*$
Transferência de carga	$A^+ + A \rightarrow A + A^+$

a - A pode ser átomo ou molécula; A_2 é uma molécula; e é um elétron.

2.6 - Filmes finos de Carbono

A observação de filmes rígidos de carbono formados por descargas em plasmas de hidrocarbonetos gasosos ocorreu pela primeira vez no início do século¹². Esses filmes eram usualmente considerados aspectos acidentais dos processos de descargas.

Os filmes de carbono são de interesse científico devido a suas estruturas e propriedades incomuns. Eles são tipicamente mais densos, mais rígidos e mais resistentes a ataques químicos que qualquer outro hidrocarboneto sólido ou polímero carbonáceo. Essas propriedades parecem ser causadas por um grande número de ligações carbono-carbono tetraédricas (sp^3).¹³

Alguns desses filmes densos de carbono contém quantidades significantes de hidrogênio, e em alguns pontos parecem análogos ao silício hidrogenado amorfo (a - Si : H). Eles diferem, porém, no fato de que o carbono facilmente forma ligações duplas ou triplas.

A combinação incomum de densidades, dureza, inércia química e transparência relativa, tornam os filmes de carbono candidatos ideais para camadas de proteção óptica. Outras aplicações em potencial incluem coberturas para ferramentas, especialmente cortadores que não operam sob altas temperaturas. Esses filmes também podem ser usados como camada de proteção contra corrosão e como barreira de difusão de passivantes para componentes eletrônicos.

Os filmes podem ser depositados em vários tipos diferentes de substratos como metais, cerâmicas, sólidos iônicos e semicondutores.

Algumas aplicações em potencial são limitadas pela baixa aderência em alguns substratos, pela alta tensão mecânica compressiva interna e pela transmitância relativamente baixa no visível.

Os diferentes métodos de preparação têm produzido filmes com um espectro muito amplo de propriedades. As diferenças entre os métodos de preparação irão refletir em diferenças na estrutura e na composição elementar, as quais por sua vez dependem de detalhes do método de preparação.

Angus propôs que os filmes podem ser agrupados de acordo com suas densidades de número de átomo-grama, ρ_n , e suas composições atômicas¹⁴. A densidade de número de átomo-grama é o número total de átomo-grama por unidade de volume :

$$\rho_n = \frac{\rho_m}{\sum X_i A_i} \quad (2.5)$$

onde ρ_m é a densidade de massa, X_i é a fração atômica, e A_i é a massa atômica do elemento i .

Não há uma nomenclatura consistente para descrever esses filmes de carbono. Uma variedade de nomes têm sido usados, por exemplo, filmes de carbono amorfo tipo diamante, filmes carbonáceos duros, carbono duro, a - C : H, filmes de carbono amorfo, entre outros.

Quando utiliza-se metano como gás em um processo de PECVD ocorrem diversas reações de dissociação do mesmo induzidas pelos elétrons presentes no plasma¹⁵. As principais dissociações ocorridas são apresentadas na tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Principais reações de dissociação ocorridas com o metano no plasma de descarga gasosa.

Reação	Energia
$\text{CH}_4 + \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4^+ + 2 \text{e}^-$	E_1
$\text{CH}_4 + \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3^+ + 2 \text{e}^- + \text{H}$	E_2
$\text{CH}_4 + \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3^+ + 2 \text{e}^-$	E_3
$\text{CH}_4 + \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{e}^-$	E_4
$\text{CH}_4 + \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4^* + \text{e}^-$	E_5
$\text{H}_2 + \text{e}^- \rightarrow 2\text{H} + \text{e}^-$	E_6

2.6.1 - UV-Visível

Compostos orgânicos com duplas ligações (C=C) ou duplas ligações conjugadas (C=C-C=C) têm absorção nas regiões VUV, UV e VIS¹⁶. Por exemplo, a máxima absorção de $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ e $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ estão em 173 nm, 190 nm, 219 nm e 228 nm, respectivamente. Em contraste, compostos de carbono sem duplas ligações, como filmes de polietileno, filmes de diamante sintético¹⁷ e diamantes naturais¹⁸, não apresentam absorção nas regiões de UV e VIS.

2.6.2 Absorção Eletrônica

A curvatura de absorção eletrônica de filmes finos de carbono tem sido medida por vários autores. O coeficiente de absorção (α) na região do visível (2 eV) varia entre 10^3 e 10^5 cm^{-1} dependendo dos detalhes na preparação desses filmes¹³.

O espectro de absorção é muito diferente em relação ao aspecto e posição do espectro tipo Urbach observada no diamante. Com exceção da extremidade inferior, a absorção obedece à relação de Tauc¹⁹:

$$\sqrt{\alpha E} = G(E - \varepsilon_0) \quad (2.6)$$

onde G é uma constante e ε_0 é o gap óptico. Embora as suposições induzindo a essa relação possam não estar preenchidas, um gráfico de $(\alpha E)^{1/2}$ vs. energia, fornece um simples parâmetro do espectro de absorção eletrônica. O gap óptico pode ser obtido pela extrapolação da parte linear da curva em direção a abcissa. Enquanto a inclinação G é quase independente do tipo de filme de carbono, o gap óptico varia amplamente entre 0,5 e 3,5 V. Dentro de uma dada técnica de deposição, a curvatura depende fortemente dos parâmetros de deposição.

Essas diferenças na absorção eletrônica têm sido atribuídas a variações na estrutura e composição dos filmes. A extremidade com baixa absorção de energia, isto é, a região da curva onde há um desvio da linearidade, ocorre

devido a desordens no sólido não cristalino. A variação de ϵ_0 reflete diferenças em ligações e composição dos filmes.

Ligações sp^2 e sp^3 influem na absorção eletrônica. Uma grande variação de ϵ_0 provavelmente reflete diferenças entre a razão de ligações do tipo sp^2 e sp^3 . Filmes de carbono ricos em ligações tipo sp^2 apresentam baixo gap óptico, ao contrário de filmes ricos em ligações do tipo sp^3 .

Além das ligações tipo sp^3 , a incorporação de hidrogênio parece favorecer um alto gap óptico. Valores de ϵ_0 em torno de 0,5 eV são típicos para filmes densos livres de hidrogênio. Filmes densos de carbono cobrem uma faixa de 0,8 a 2,5 eV e filmes poliméricos ricos em hidrogênio podem ser transparentes no visível com ϵ_0 maior que 2,5 eV.

Há evidências que ligações sp^3 e hidrogenação tendem a aumentar o gap óptico. Desde que a incorporação de hidrogênio também favorece ligações tipo sp^3 em relação a ligações tipo sp^2 , podemos dizer que ambos efeitos podem ter uma mesma origem física, chamada de redução da concentração de elétrons π .

Um outro parâmetro que parece influenciar no gap óptico é a temperatura. O valor de ϵ_0 diminui com o aumento da temperatura de deposição. Além disso, recozimentos após a deposição também diminuem o gap óptico. Essas tendências são consistentes, pois o aumento de temperatura durante ou após o

crescimento do filme diminui a quantidade de hidrogênio, por dessorção, e favorece a formação de ligações tipo sp^2 .

Tem sido observado uma diminuição acentuada do gap óptico em temperaturas próximas de 600°C . Essa é a temperatura na qual a maioria do hidrogênio contido nos filmes foi removida e a razão sp^3/sp^2 diminui até zero.

Alguns estudos mostram que há uma tendência de aumento no valor de ε_0 com o aumento da potência de R.F. nos processos de deposição¹⁰.

2.6.3 Propriedades Ópticas

Entre as importantes propriedades dos filmes de carbono estão sua transparência na região do infravermelho e a possibilidade de influenciar o índice de refração. Consequentemente, muitos trabalhos têm sido dedicados a determinação de constantes ópticas.

As constantes ópticas podem ser discutidas em termos de índice de refração, n , e coeficiente de absorção, α . As partes real e imaginária da constante dielétrica, ε_1 e ε_2 , são obtidas em termos do índice de refração e coeficiente de extinção, k , através das equações¹³:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.6)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (2.7)$$

O coeficiente de absorção é obtido pela equação:

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k \quad (2.8)$$

Podemos determinar o índice de refração de um filme fino a partir do espectro obtido desse filme na região do UV-VIS-NIR. Analisando as franjas de interferência obtidas no espectro, obtemos o valor da transmitância mínima, a qual será relacionada com o índice de refração do substrato através da seguinte equação:

$$n^4 + \left[n_s^2 - \frac{4n_s}{T_m} + 1 \right] n^2 + n_s = 0 \quad (2.9)$$

onde n_s é o índice de refração do substrato e T_m é a transmitância mínima.

A espessura do filme pode ser calculada pela equação abaixo²⁰:

$$nh = \frac{m\lambda_m}{4} \quad (2.10)$$

onde n é o índice de refração; h é a espessura do filme; m é o número de ordem do ponto com menor transmitância e λ_m é o comprimento de onda no ponto de ordem m .

Com os valores de n e h obtidos podemos calcular os valores do coeficiente de extinção (k), coeficiente de absorção (α) e a parte real (ϵ_1) e imaginária (ϵ_2) da constante dielétrica do filme. Além desses dados, plotando-se o gráfico de $(\alpha E)^{1/2}$ em função de E (energia do fóton) podemos obter o valor do gap óptico.

3 TÉCNICAS EMPREGADAS NA CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS

3.1 Microscopia Eletrônica

Para o estudo da morfologia de filmes finos podemos utilizar o microscópio eletrônico de varredura (SEM) ou transmissão (TEM), devido a seu maior poder de resolução em relação ao do microscópio óptico. O SEM opera através da varredura de um feixe de elétrons focado sobre uma superfície e detecção de elétrons secundários emitidos a partir desta superfície. Um TEM opera como um microscópio óptico, através da passagem de um feixe de elétrons através da amostra¹.

A iluminação em um TEM é obtida por um canhão de elétrons enquanto as lentes (condensadoras e objetiva) são todas eletromagnéticas. Outros componentes necessários são: uma tela de visualização - geralmente uma camada de material elétron-fluorescente, observada através de uma janela de vidro - e uma câmera, a qual deve trabalhar no vácuo dentro do microscópio²¹. Esses componentes estão montados em uma coluna vertical do microscópio. Um exemplo típico de TEM é mostrado na FIG.3.1.

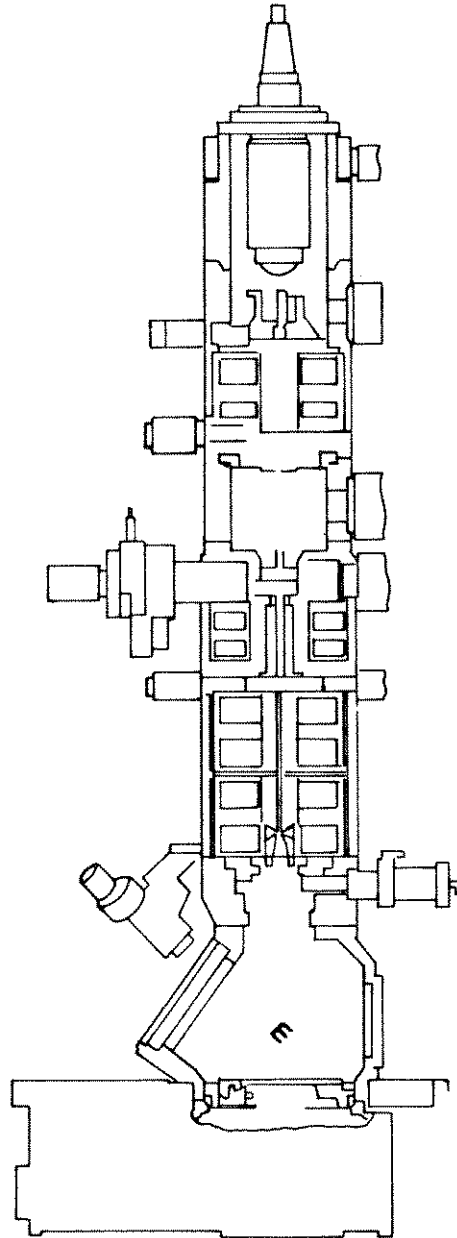


Figura 3.1 - Diagrama esquemático da sessão transversal de um Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM).

Na parte superior do instrumento está o canhão de elétrons. Os mais comuns tipos de TEM têm canhões termoiônicos, capazes de acelerar os elétrons através de uma diferença de potencial na faixa de 60 a 120 ou 200 KV.

Abaixo do canhão de elétrons estão duas ou mais lentes condensadoras com a função de colimar o feixe emitido pelo canhão de elétrons e controlar seu diâmetro e ângulo de convergência, enquanto este atinge a amostra.

Abaixo das lentes condensadoras está a câmara da amostra, uma das partes cruciais do microscópio. Uma amostra muito pequena deve ser colocada precisamente em um suporte. Esse suporte é usualmente composto por uma haste com entrada lateral, a qual recebe uma amostra com 3 mm de diâmetro (ou amostras menores sobre uma grade suporte com 3 mm de diâmetro).

A lente objetiva tem a função de formar a primeira imagem intermediária e o padrão de difração, um dos quais é aumentado pela subsequente lente projetora e exibido na tela de visualização.

A preparação da amostra é a parte de maior gasto de tempo quando usamos um TEM para o estudo de estruturas de filmes finos depositados por CVD. A amostra ideal para utilização no TEM deverá obviamente ser fina, contudo, a melhor espessura dependerá do tipo de medida a ser feita. É necessária uma espessura de filme da ordem de 1000 Å. No caso de filmes finos depositados por PECVD, não há necessidade de tratamento das amostras para obtenção da

espessura desejada, pois a espessura das amostras é controlada pelo tempo de deposição das mesmas.

Sempre que elétrons com muito kilovolts de energia atingem uma amostra sólida, raios-X característicos dos átomos presentes na amostra são produzidos. Em termos de formação de imagens no TEM e SEM, esses raios-X são ignorados. Contudo, eles fornecem uma grande quantidade de informações sobre a composição da amostra. Baseados nessas informações, todos os tipos de microscópios eletrônicos vêm sendo usados para microanálise. Esse termo implica que as análises devem ser feitas em uma amostra muito pequena de material ou, mais usualmente, pequenas partes de uma amostra grande. Como os métodos químicos convencionais ou espectroscópicos geralmente não se pode fazer isso, a microanálise em microscópios eletrônicos têm se tornado uma importante ferramenta para caracterizar todos os tipos de sólidos.

Além das análises baseadas na emissão de raios-X, em um TEM podemos obter informações da composição de uma amostra através da medida da perda de energia dos elétrons transmitidos. Essa técnica será discutida posteriormente.

3.2 Padrão de Difração de Elétrons

Como visto anteriormente, um feixe de elétrons que passa através de uma amostra fina contém três componentes: elétrons espalhados elasticamente,

elétrons espalhados inelasticamente e elétrons que não interagem com a amostra. O padrão de difração de elétrons é uma análise da distribuição espacial dos elétrons espalhados, a qual fornece informações sobre a disposição dos átomos na amostra²¹.

Os padrões de difração de elétrons são normalmente obtidos com um microscópio eletrônico de transmissão (TEM), descrito anteriormente. O TEM pode, portanto, fornecer dois tipos de informação sobre uma amostra separadamente - uma imagem ampliada, e um padrão de difração. O modo como isso é feito pode ser visto examinando a óptica de um microscópio de projeção simples.

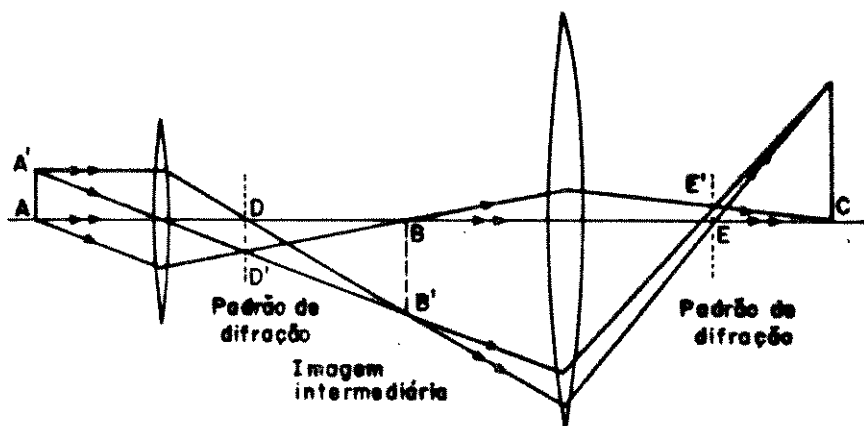


Figura 3.2- Diagrama de raios de um microscópio de projeção em duas etapas mostrando a posição do padrão de difração (DD^* e EE^*) e da imagem (BB^* e CC^*)

A FIG.3.2 mostra dois conjuntos de raios paralelos deixando a amostra AA^* em um microscópio de projeção de duas etapas. Antes de formar a primeira

imagem em BB^* todos os raios paralelos aos raios com setas simples irão passar pelo ponto D^* e todos os raios paralelos aos raios com setas duplas irão passar por D . Para cada conjunto de raios paralelos deixando a amostra há um ponto correspondente no plano DD^* . De modo similar, se seguirmos os caminhos dos raios através da segunda lente (projetora) verificamos que um segundo conjunto de pontos é formado no plano EE^* . Se pusermos uma tela de projeção ou um filme fotográfico em EE^* , em lugar de CC^* , poderemos ver o padrão de difração em lugar da imagem.

Para entender a geometria de difração de elétrons podemos ignorar o sistema de lentes, o qual amplia o padrão de difração de elétrons; e considerar o diagrama de raios mais simples da FIG 3.3 :

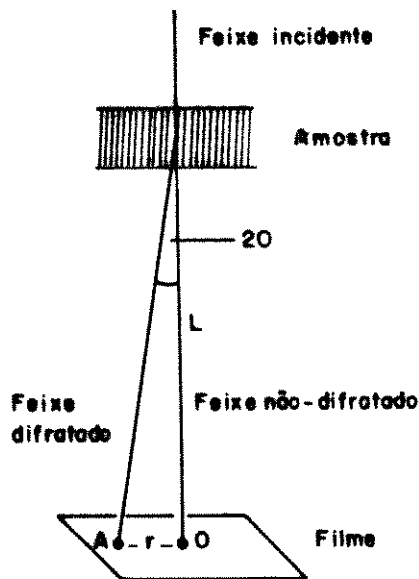


Figura 3.3 - Diagrama esquemático mostrando a geometria da formação do padrão de difração.

Um feixe de elétrons colide com uma amostra cristalina. Alguns desses elétrons passam através da amostra sem interagir com a mesma e atingem a tela ou o filme, o qual está a uma distância L da amostra, em O . Outros elétrons são difratados dentro de um ângulo θ pelos planos do cristal com espaçamento d e esses elétrons atingem o filme em A , que está a uma distância r de O . Da geometria simples, vemos que para ângulos pequenos de difração:

$$\frac{r}{L} = 2\theta \quad (3.1)$$

pela lei de Bragg, temos:

$$2d \sin \theta = n_d \lambda_e \quad (3.2)$$

onde n_d é a ordem de difração, d é o espaçamento dos planos difratantes e λ_e é o comprimento de onda do elétron.

Para pequenos ângulos de difração, que são típicos da difração de elétrons, podemos considerar $\sin \theta$ igual a θ . Em difração de elétrons costuma-se considerar apenas difração de 1ª ordem, ou seja, $n_d = 1$. Deste modo temos:

$$\lambda_e = 2d\theta \quad (3.3)$$

combinando (3.1) e (3.3), temos:

$$\frac{r}{L} = \frac{\lambda_e}{d} \quad \text{ou} \quad rd = L\lambda_e \quad (3.4)$$

Como a distância da câmara (L) e o comprimento de onda dos elétrons (λ_e) são independentes da amostra; e são uma constante para o instrumento, chamamos $L\lambda_e$ de *constante da câmara*. Podemos ver que a distância entre o ponto difratado e o não-difratado, r , é, portanto, inversamente proporcional ao espaçamento d dos planos difratantes. Conhecendo o valor da *constante da câmara* para o instrumento, podemos determinar d simplesmente medindo r no padrão.

3.3 Espectroscopia por Perda de Energia de Elétrons (EELS)

Se durante sua passagem através de uma amostra fina, um elétron sofre um espalhamento inelástico, este irá sofrer uma perda de energia. Se a perda de energia for maior que cerca de 1 eV, esta será relativamente simples de ser medida com um espectrômetro magnético. Isso forma a base de um poderoso meio

de investigação de uma amostra em um TEM, chamado espectroscopia por perda de energia de elétron (EELS)²¹.

Espalhamentos inelásticos ocorrem como resultado da interação Coulombiana entre um elétron rápido incidente e os elétrons atômicos ao redor de cada núcleo²². Alguns processos inelásticos podem ser entendidos em termos da excitação de um único elétron atômico em uma órbita de Bohr (orbital), observados na FIG 3.4 (b) e (c):

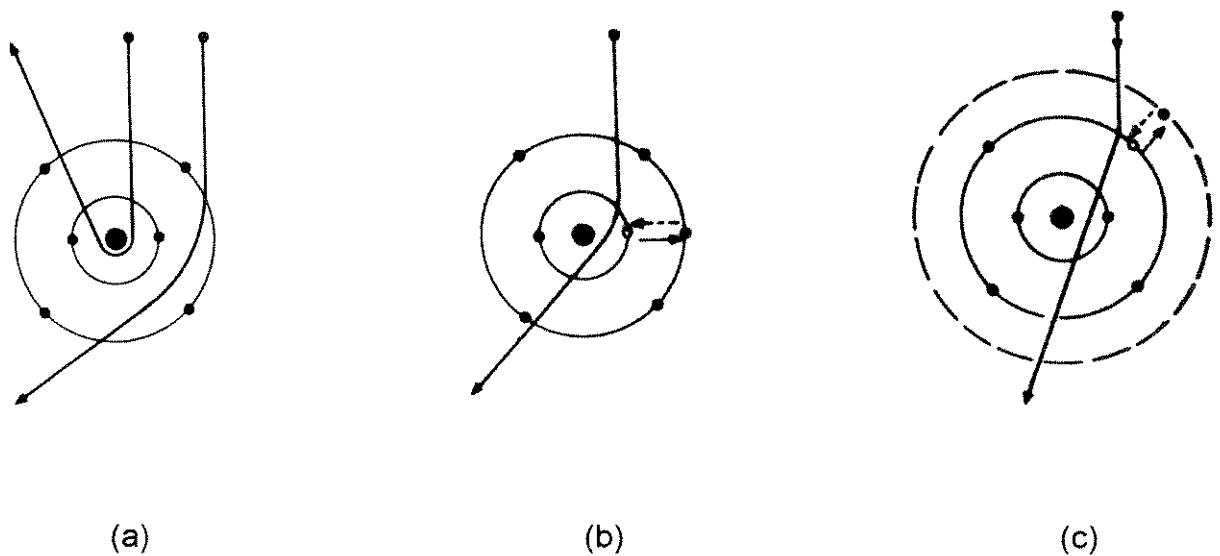


Figura 3.4 - Uma visão clássica de um espalhamento de um elétron por um único átomo (carbono). (a) Espalhamento elástico causado por atração Coulombiana com o núcleo. Espalhamento inelástico resultante de repulsão de Coulomb por (b) elétrons atômicos de camada interna ou (c) elétrons atômicos de camada externa, os quais são excitados para um estado mais energético. As transições reversas são mostradas pelas setas pontilhadas.

Considera-se, convencionalmente, que um espectro de EELS seja composto de três regiões. A primeira região contém elétrons que são transmitidos sem sofrer qualquer perda mensurável de energia, contribuindo para a formação do *pico de perda zero* ou *elástico*. O espalhamento inelástico proveniente de elétrons de camada externa é observado como um pico (ou, em alguns casos, uma série de picos) na região de 5-50 eV do espectro, chamada *região de baixas perdas*. Esse pico é conhecido como pico plasmon, devido à excitação de um plasmon durante a passagem de elétrons através da amostra. Um plasmon é uma onda no “mar” de elétrons da banda de condução de um metal, com efeito similar entre os elétrons de ligação de não-metais. A terceira região é chamada de *região de altas perdas*, referente à excitação de camada interna; elas apresentam uma curvatura característica em lugar de picos, com rápido aumento de intensidade e uma lenta diminuição com o aumento da perda de energia. Esse aumento agudo ocorre no limiar de ionização, onde a perda de energia é aproximadamente igual à energia de ligação da correspondente camada atômica. Desde que as energias de ligação de camada interna dependem do número atômico do átomo causador do espalhamento, as curvaturas de ionização presentes em um espectro de perda de energia indicam quais os elementos que estão presentes na amostra.

3.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma das mais poderosas ferramentas usadas na identificação de compostos orgânicos puros e inorgânicos pois, com exceção de poucas moléculas diatômicas homonucleares, como O_2 , N_2 e Cl_2 , todas as espécies moleculares absorvem radiação infravermelho. Além disso, com exceção de moléculas quirais no estado cristalino, cada espécie molecular tem um único espectro de absorção na região do infravermelho. Deste modo, a comparação entre o espectro de um composto de estrutura conhecida com o espectro de uma amostra ambígua irá identificar esta última²³.

Em um espectro obtido na região do infravermelho temos informações a respeito da frequência de uma vibração molecular e a intensidade com que esta ocorre. Com isso, podemos identificar o tipo de molécula e o tipo de vibração da mesma²⁴.

Esta técnica pode ser usada para determinar a natureza química de um filme fino. Quando uma radiação na região do infravermelho com uma frequência particular atravessa uma amostra contendo espécies moleculares, esta será ou não absorvida. Se todas as frequências são passadas através da amostra, algumas serão absorvidas com diferentes intensidades, dependendo da espécie molecular

existente e sua concentração. Um espectro típico de transmitância (%) em função de número de onda (cm^{-1}) é mostrado na FIG.3.5 Para moléculas muito complexas com muito modos vibracionais, existem muitos picos de frequências de absorção¹.

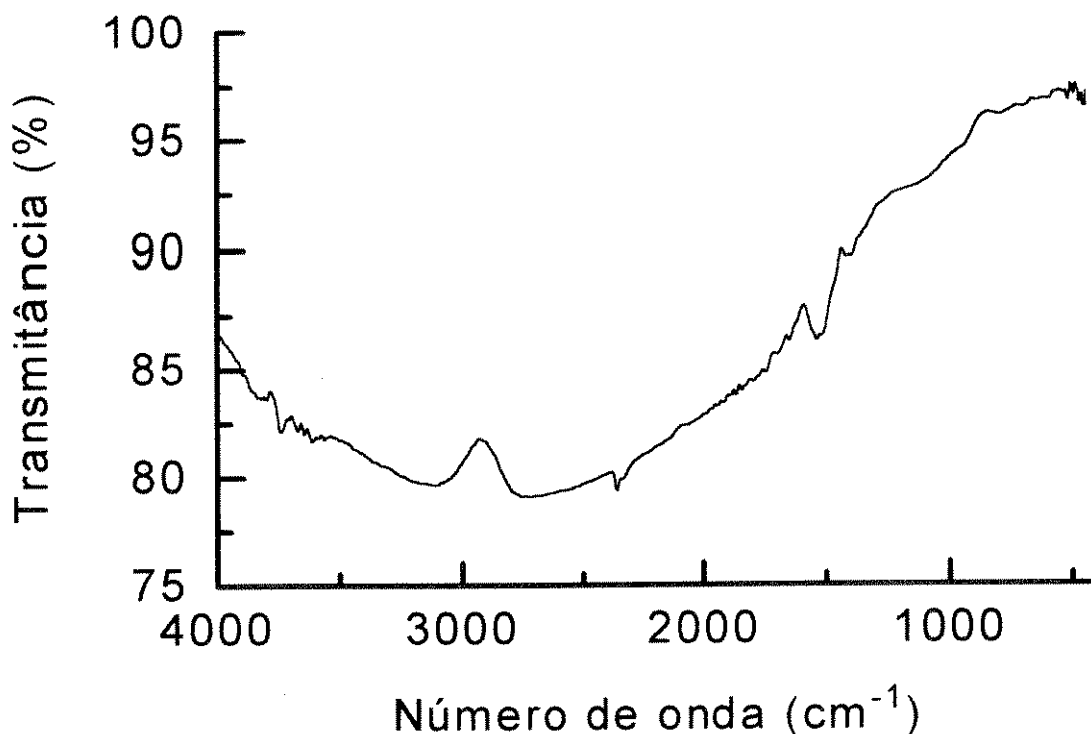


Figura 3.5 - Espectro típico de transmitância na região do IV.

Existem dois tipos de espectrômetros que podem ser usados para gerar um espectro. O primeiro utiliza um monocromador para avaliar cada frequência por vez. O segundo utiliza um interferômetro de Michelson para examinar todas as frequências simultaneamente, e depois utiliza uma transformada de Fourier para apresentar o espectro, aumentando a relação sinal / ruído. A

vantagem deste último é que sua sensibilidade é maior, e a velocidade com que ele produz um espectro também é maior.

O espectro também pode ser usado para fazer estimativas quantitativas da concentração de espécies moleculares em filmes finos. Usando a lei de Beer-Lambert, podemos escrever:

$$A = kCL_0 \quad (3.5)$$

onde

A = absorvância = $\log_{10} I_0 / I$

I_0 = radiação incidente

I = radiação transmitida

k = coeficiente de extinção

L_0 = caminho óptico

C = concentração

O coeficiente de extinção é uma constante para uma substância e uma frequência. Deste modo, a medida de A dá um valor resultante para C .

3.4.1 Microespectroscopia na região do infravermelho

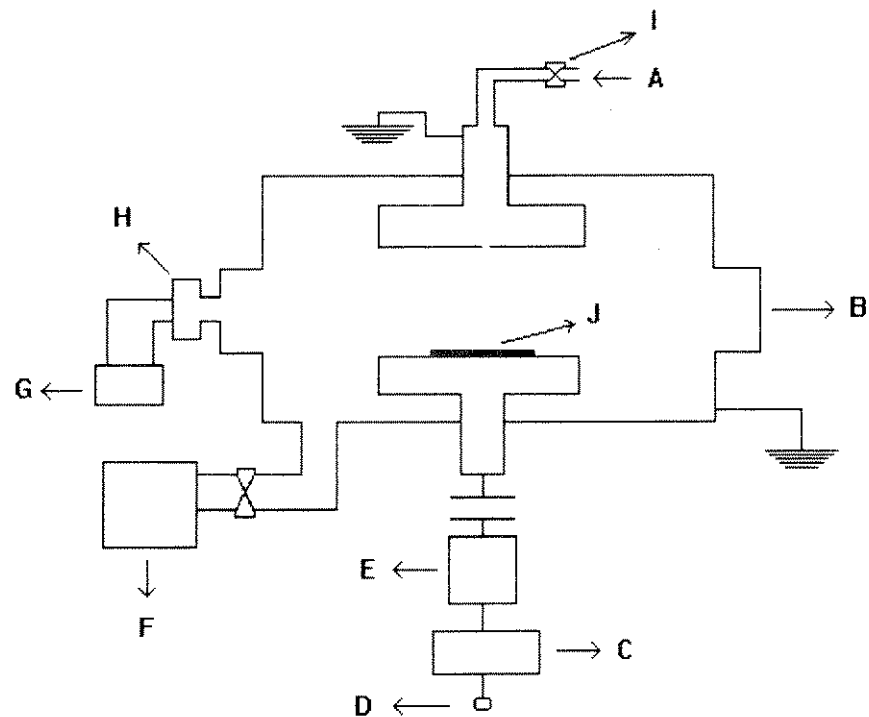
A microespectroscopia na região do infravermelho é uma variação da espectroscopia comum, onde temos um microscópio acoplado a um espectrômetro.

Com esse tipo de montagem, podemos selecionar uma região específica dentro de uma amostra para ser analisada. Essa técnica tem sido utilizada em indústrias de semicondutores nos últimos 15 anos²⁵. A microespectroscopia tem sido especialmente utilizada na identificação de contaminações microscópicas que ocorrem durante o desenvolvimento e manufatura de semicondutores e componentes. Ela também é uma valiosa ferramenta na caracterização das propriedades do silício durante os vários estágios da manufatura de dispositivos. A espessura de camadas de silício epitaxial pode ser medida através da reflexão da radiação infravermelha de amostras de silício. A concentração de óxidos de boro e fósforo na camada de passivação no silício pode ser determinada quantitativamente. A concentração de hidrogênio em camadas de passivação de nitretos de silício pode ser medida de um modo similar. As medidas acima são normalmente conduzidas em áreas relativamente grandes das amostras - tipicamente 3 a 8 mm de diâmetro. Alguns trabalhos²⁶ conduziram essas medidas em áreas menores que 50 mm² utilizando microespectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Sistema de Deposição

A FIG.4.1 apresenta o sistema utilizado para deposição dos filmes de carbono. O sistema é composto por uma câmara de aço inox com os respectivos eletrodos na configuração planar. Utilizou-se uma bomba mecânica Edwards 30 two stages acoplada ao reator, onde a pressão do sistema é medida por um sensor a termopar (Varian tcc Vacuum Gauge - 0531) . O sensor está acoplado a um medidor Thermocouple Vacuum Gauge NRC 802-A. O gerador de R.F. (13,56 MHz) está acoplado capacitivamente ao eletrodo inferior através de um casador de impedância. A potência do sistema é medida por um watímetro (BIRD Model 43) que está conectado entre o gerador de R.F. e o casador de impedância.



A - Entrada do Gás.

F - Bomba de Vácuo

B - Janela Óptica.

G - Medidor de Pressão.

C - Medidor de Potência.

H - Sensor de Pressão.

D - Gerador de R.F.

I - Válvula Agulha.

E - Casador de Impedância.

J - Substrato.

Figura 4.1 - Esquema de montagem do sistema utilizado na deposição dos filmes.

4.2 Preparação das amostras para TEM

Para as análises por TEM foram depositadas duas amostras denominadas A200 e A700, com os seguintes parâmetros de deposição: tempo de deposição de 6 minutos, potência de 35 W e pressão de 75 mTorr, depositadas sobre lâminas de silício. As amostras foram submetidas a um processo de recozimento com tempo de 60 minutos, sob fluxo de Ar com pressão de 100 mTorr, e temperaturas de 200 e 700° C, respectivamente. Efetuou-se um sombreamento da superfície dos filmes com platina.

Os filmes obtidos foram retirados de seus substratos mergulhando as amostras em uma solução aquosa de HF 1:1 e em seguida em água deionizada. Os filmes foram coletados com uma grade de cobre. Utilizou-se um microscópio de transmissão Carl Zeiss EM 902.

Essas amostras também foram utilizadas para a análise por difração de elétrons e EELS.

4.3 Preparação das amostras para microespectroscopia na região do infravermelho

A amostra IV1 foi depositada durante duas horas sob pressão de 75 mTorr e Potência de 35 W sobre uma lâmina de silício polida dos dois lados com

área de 1 cm^2 . O filme obtido foi submetido a uma varredura na faixa de 400 a 5000 nm em um espectrofotômetro modelo 16 PC Perkin Elmer (FTIR) acoplado a um microscópio óptico. Este conjunto estava conectado a um microcomputador 486, onde os dados adquiridos foram tratados pelo programa IRDM (Infrared Data Manager - Perkin Elmer). Foram feitas 400 aquisições para a obtenção de cada espectro, obtendo-se espectros de transmitância e absorbância em função do número de onda.

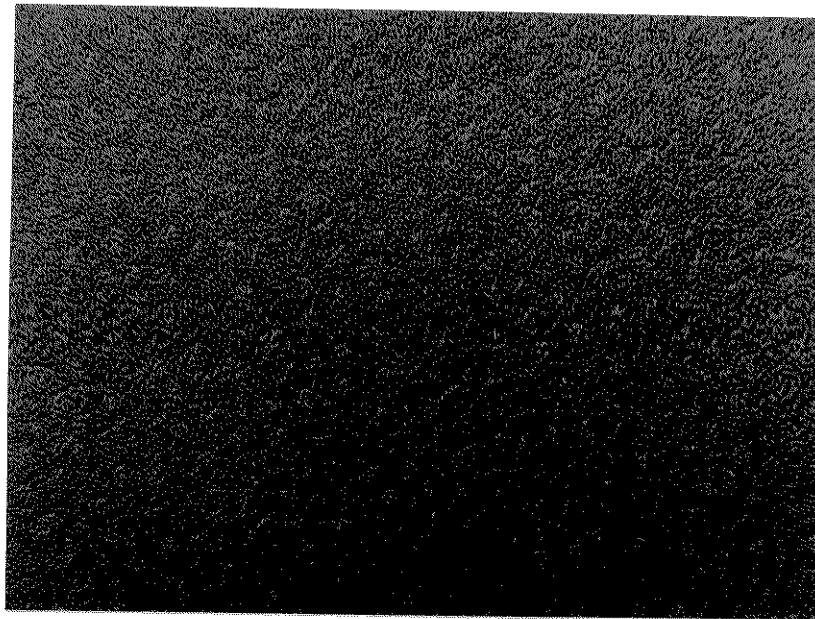
4.4 Preparação das amostras para espectroscopia na região do UV/VIS/NIR

A amostra UV1 foi depositada durante uma hora com pressão de 75 mTorr e Potência de 35 W sobre um substrato de quartzo com área de 2 cm^2 . O filme obtido foi submetido a uma varredura na faixa de 200 a 3000 nm em um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Lambda 9 UV/ VIS/ NIR, com velocidade de varredura de 240 nm.min^{-1} . Foram obtidos espectros de transmitância e absorbância em função do comprimento de onda. Os espectros obtidos foram também utilizados para o cálculo de n , h , k , α , ϵ_0 , ϵ_1 e ϵ_2 .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise das micrografias obtidas

As FIG.5.1 (a) e (b) apresentam as micrografias obtidas das amostras A200 e A700, respectivamente. A magnitude utilizada foi de 85.000 vezes nas duas amostras. Podemos verificar através dessas micrografias que as duas amostras apresentam morfologia similar, sem apresentar nenhum tipo de orientação preferencial. Isso indica que os filmes obtidos possuem estruturas amorfas. Esse tipo de morfologia foi verificado anteriormente em filmes de carbono amorfo tipo diamante²⁷. Além disso, verificamos que o tratamento térmico utilizado após a deposição, nas condições em que este foi conduzido, não alterou a morfologia do filme.



(a)



(b)

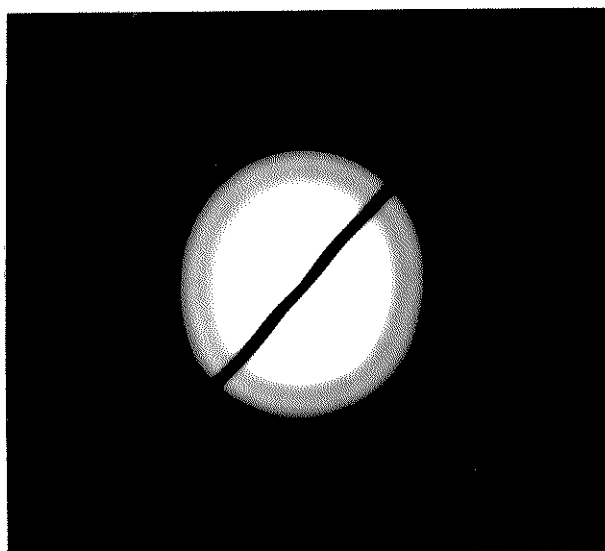
Figura 5.1 - Micrografias por TEM obtidas das amostras : (a) A200 e (b) A700
(Ampliação - 85000 X)

O valor de 700° C para a temperatura de recozimento é o valor máximo que pode ser utilizado em nosso sistema. Deste modo, não podemos exceder esse valor. O tempo de recozimento máximo nessa temperatura é cerca de 60 minutos. Após esse período, os filmes obtidos nessas condições apresentam alto grau de tensão mecânica compressiva, sendo que os mesmos começam a apresentar fissuras em suas superfícies.

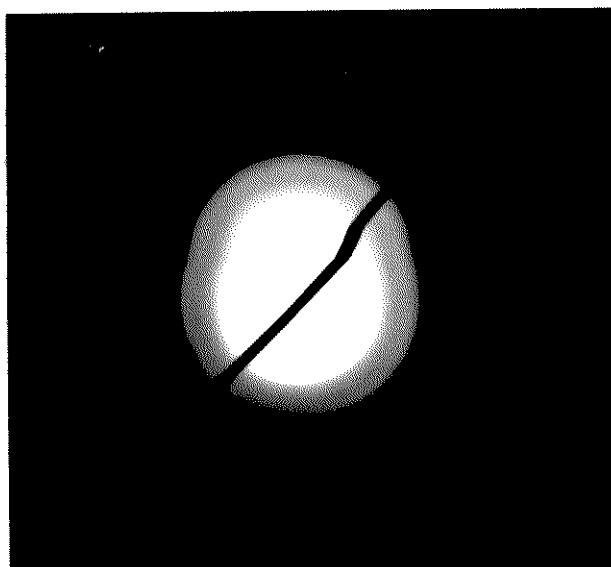
Visto que os filmes obtidos nas condições extremas permitidas em nosso sistema não apresentavam diferenças consideráveis em suas estruturas em relação aos filmes obtidos sob condições menos críticas, o que foi confirmado por diferentes análises, optamos por deposições de amostras nas condições menos críticas para as demais análises.

5.2 Análise dos padrões de difração de elétrons obtidos

Foram obtidos padrões de difração de elétrons das amostras A200 e A700, representadas pelas FIG.5.2 (a) e (b), respectivamente.



(a)



(b)

Figura 5.2 - Padrões de difração de elétrons das amostras: (a) A200 e (b) A700.

Podemos observar que os padrões obtidos são praticamente idênticos para as duas amostras, indicando que não há grandes diferenças entre as estruturas dos filmes obtidos nas condições especificadas. Essa observação

também foi verificada através das micrografias obtidas desses filmes, apresentadas anteriormente.

Os padrões obtidos apresentam dois halos com grande intensidade. Esses halos são difusos, possuindo valores médios para seus raios. Com os valores obtidos, são calculados os valores de d através da equação 3.4. Os valores dos raios e de d para as amostras A200 e A700 são apresentados na TAB. 5.1.

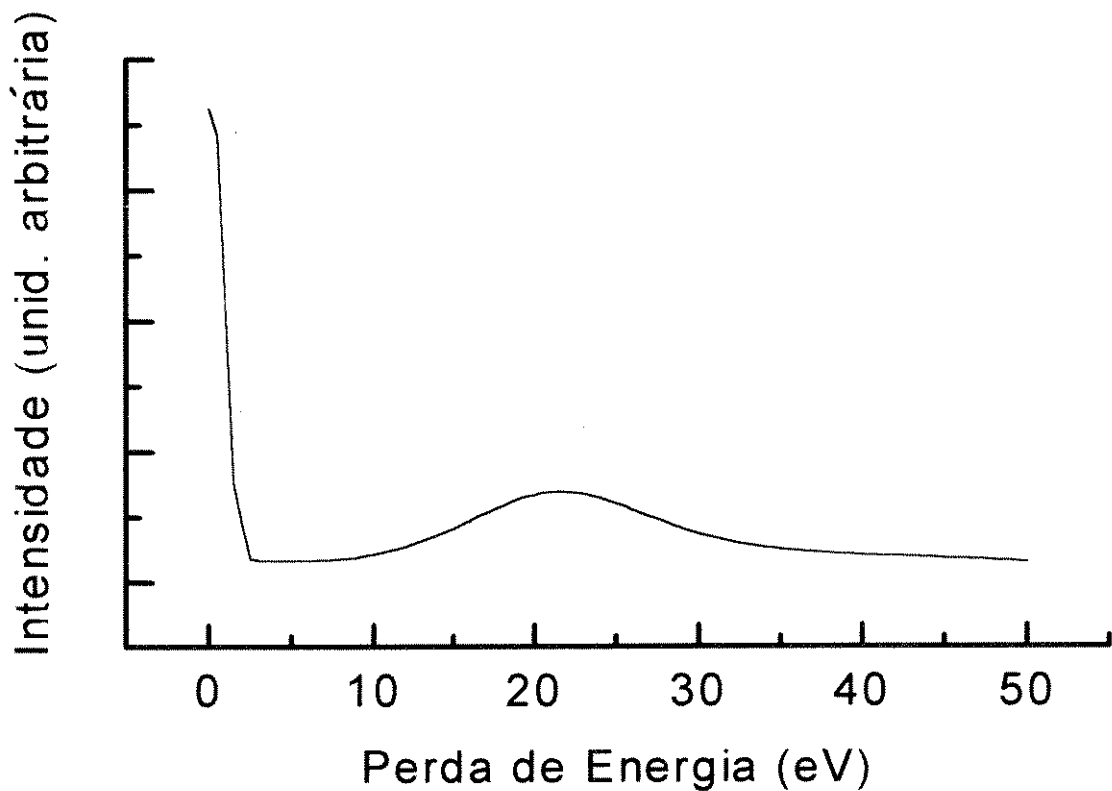
Tabela 5.1 - Valores médios de r e valores de d das amostras A200 e A700.

Amostra	raios (mm)	d (Å)
A200	14,48	1,13
	9,63	1,70
A700	14,75	1,11
	9,93	1,65

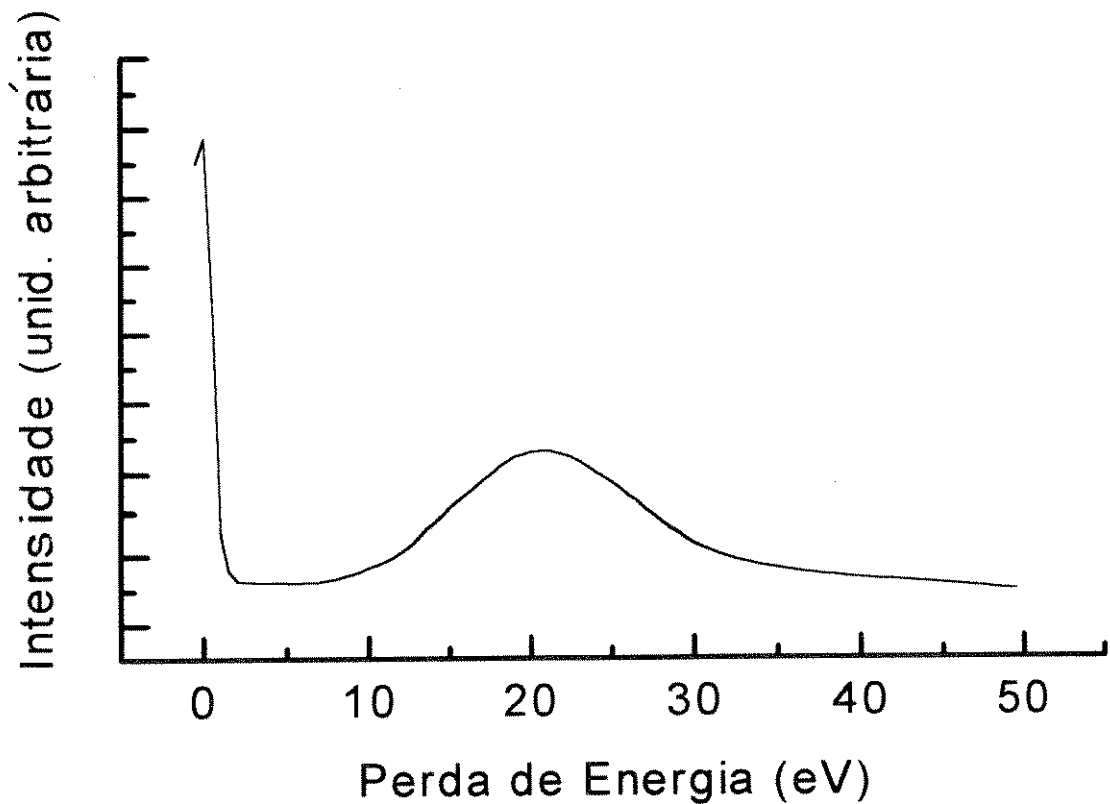
Os valores de d obtidos das duas amostras indicam que as amostras possuem estruturas similares. Franks²⁸ apresenta padrões de difração de elétrons com 2 halos difusos para filmes tipo diamante, cujos valores de d obtidos são 1,16 e 2,06 Å. O fato dos halos obtidos serem difusos indica que os filmes obtidos são amorfos.

5.3 Análise dos Espectros de EELS Obtidos

Para análise dos espectros de EELS das amostras 200 e 700, temos como ponto de partida a determinação da região do pico de perda zero de energia, pois os valores característicos de perda de energia dos espectros serão dados em relação a esses picos. Nos dois casos, podemos verificar este procedimento através das FIG.5.3 (a) e (b):



(a)

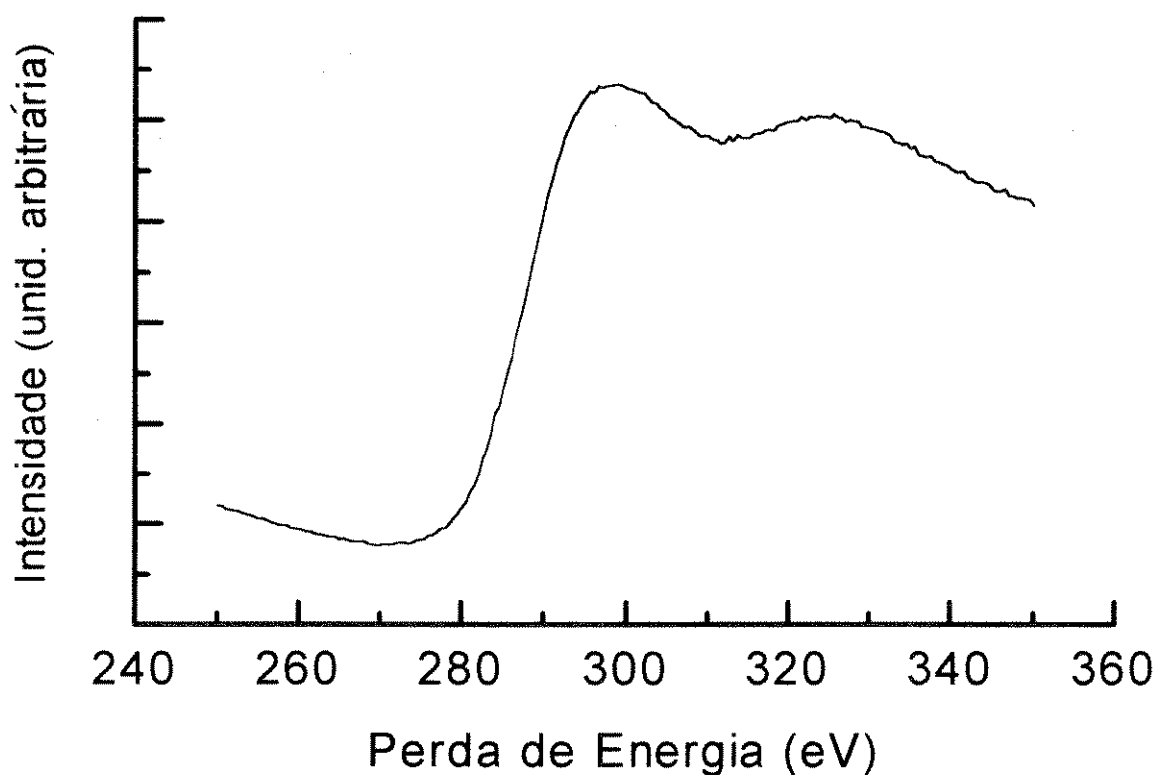


(b)

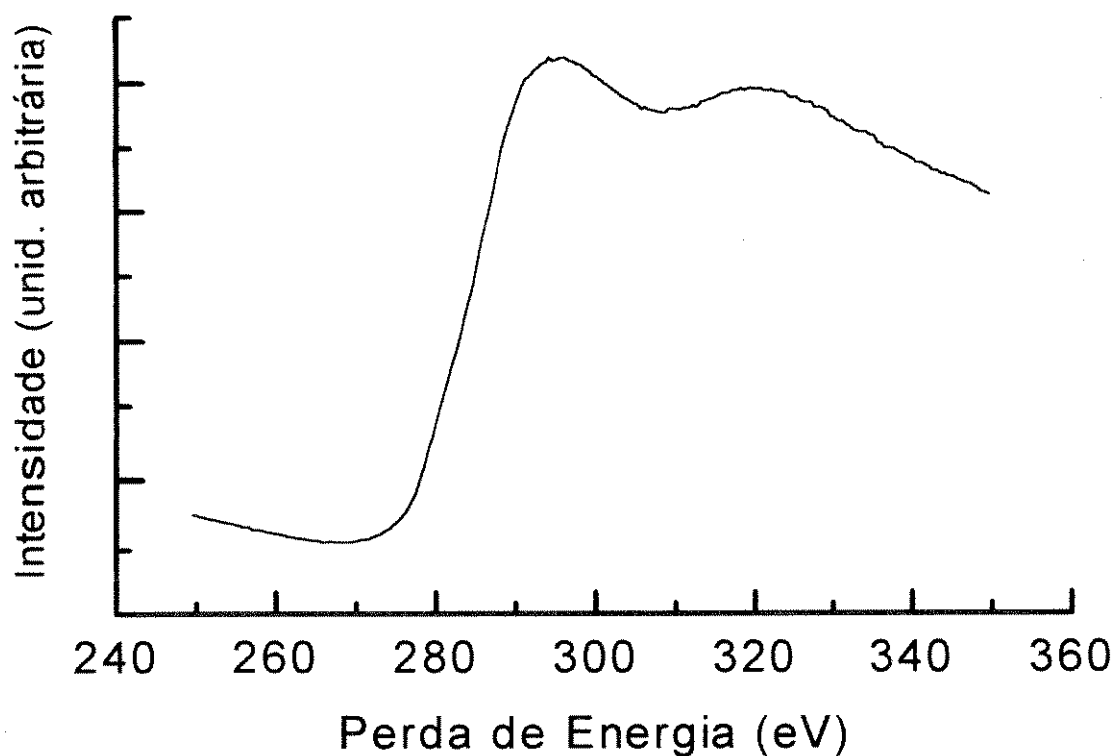
Figura 5.3 - Espectro de EELS na região de baixas perdas da amostra (a) A200 e (b) A700.

Em relação à região de baixas perdas (0-50 eV), observamos através da figura acima, que as duas amostras apresentam um pico plasmon em cerca de 21 eV. Esse valor está na região característica de plasmons $\sigma + \pi$ observada em amostra de carbono amorfo^{21,22,27,29-33}. Alguns filmes de carbono apresentam nas regiões de baixas perdas um pico de perda plasmon π entre 6-8 eV,

correspondendo a transições entre os estados π e π^* de átomos de carbono hibridizados na forma sp^2 , indicando que esses filmes contêm estruturas tipo grafite³⁰. Mesmo com o aumento da temperatura de recozimento da amostra até o valor máximo permitido para a configuração do sistema de deposição utilizado, não houve nenhuma mudança considerável no espectro obtido da amostra A700 em relação ao obtido da amostra A200, inclusive na região entre 6-8 eV, onde não há nenhum pico.



(a)



(b)

Figura 5.4 - Espectros de EELS em região de altas perdas das amostras (a) A200 e (b) A700.

Analisando as regiões de altas perdas do espectro de EELS das mesmas amostras, apresentados na FIG.5.4 (a) e (b), observamos um contorno característico em cerca de 296 eV. Esse contorno é referente à ionização na camada K em amostras de carbono amorfo. O largo pico observado em cerca de 320 eV é causado por elétrons que sofrem espalhamento plasmon e espalhamento por elétrons atômicos de camada interna²².

Com a análise dos espectros nas duas regiões de interesse, verificamos que as estruturas das duas amostras são similares, não havendo modificação nas estruturas dos filmes de carbono com o aumento da temperatura de recozimento. A estrutura presente nas duas amostras é correspondente à de carbono amorfo.

Da região de baixas perdas, podemos ainda obter a densidade do filme³⁴, através da equação 5.1 :

$$E_p \text{ (eV)} = 16,6 d_f^{1/2} \quad (5.1)$$

onde E_p é a energia do pico de maior intensidade (0-50 eV) e d_f é a densidade do filme em g/cm^3 .

O valor da densidade obtido para nosso filme de carbono foi de $1,68 \text{ g/cm}^3$. Esse valor é coerente com outros valores de densidade de filmes de carbono amorfo³⁵.

5.4 Análise dos Espectros de IV

Inicialmente foram depositados diversos filmes de carbono nas mesmas condições, porém com tempos de deposição diferentes até a obtenção de um filme com espessura suficiente para a análise por FTIR. A amostra com tempo de deposição de 120 minutos apresentou o espectro com melhor resolução .

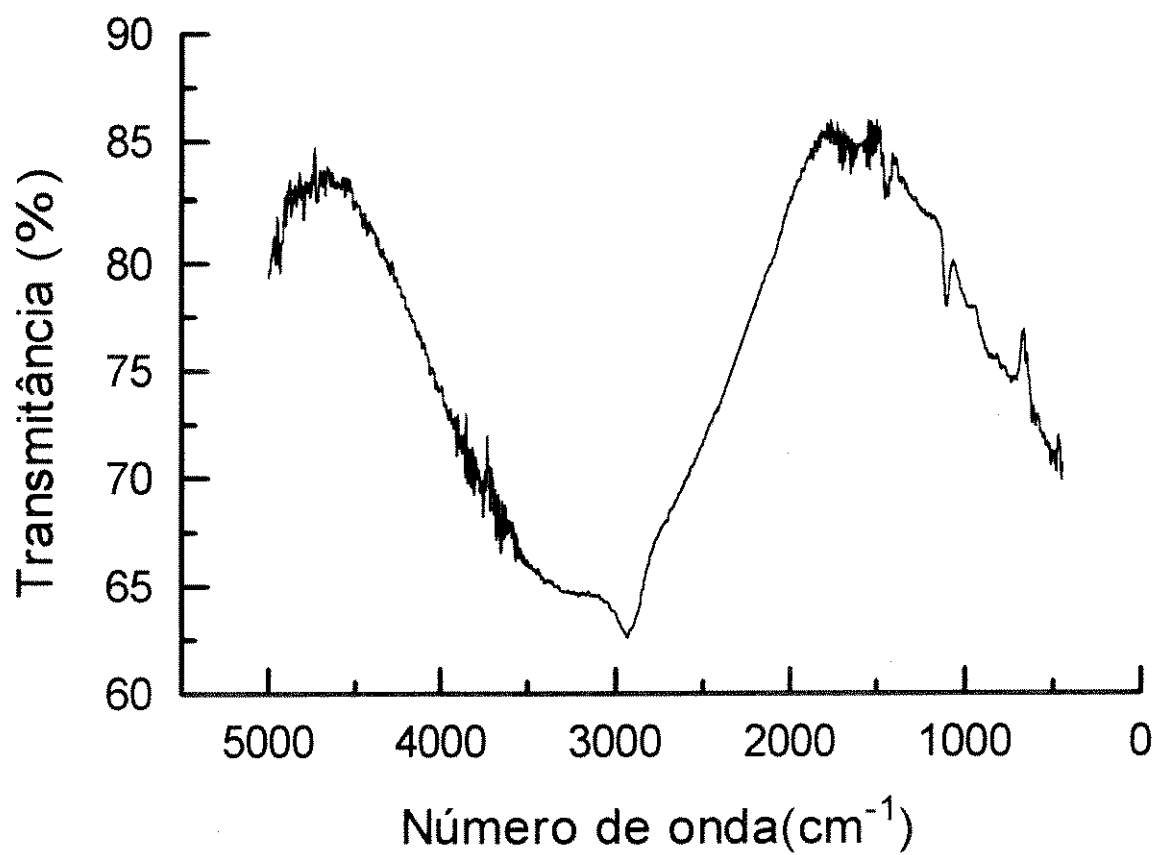


Figura 5.5 - Espectro de transmitância FTIR da amostra UV1.

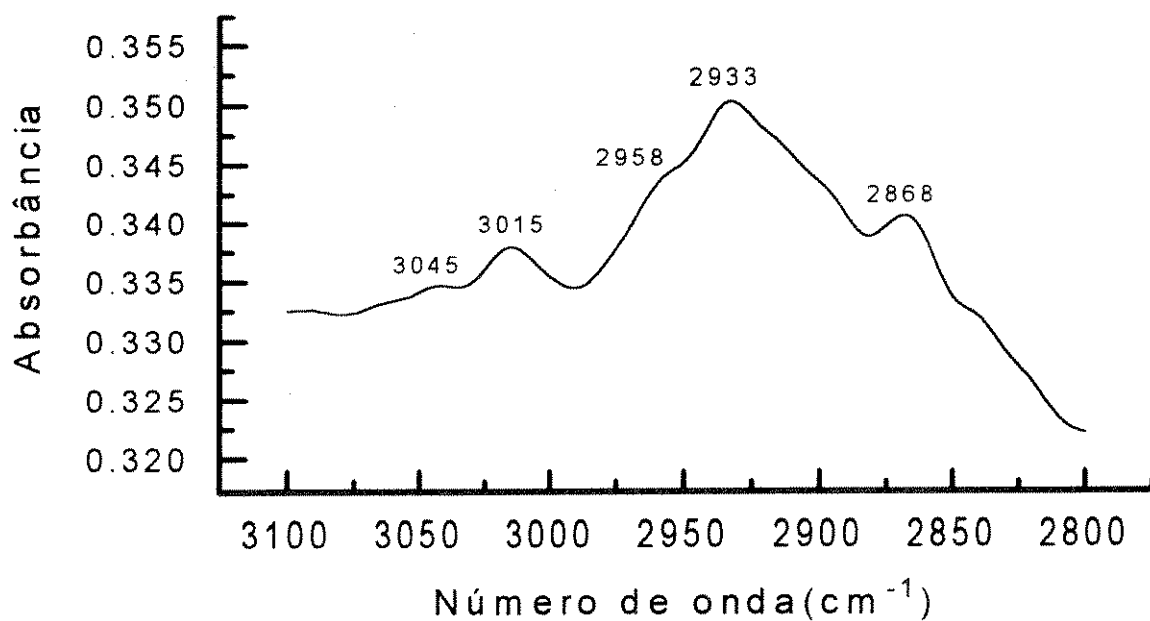


Figura 5.6 - Espectro de absorvância FTIR da amostra UV1 (3100 - 2800 cm^{-1}).

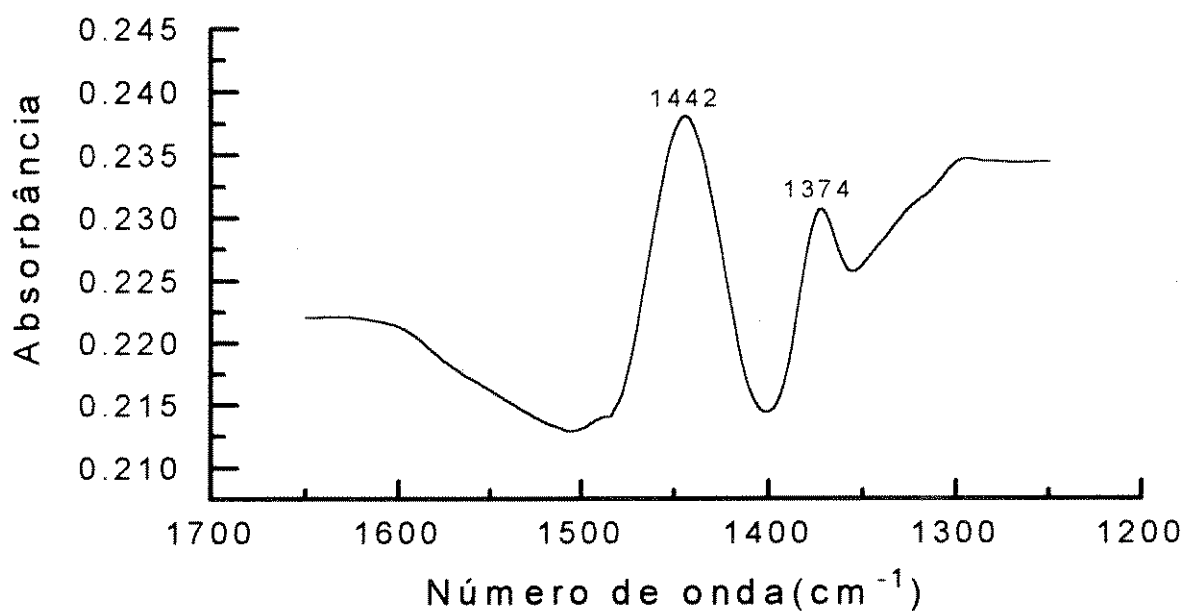


Figura 5.7 - Espectro de absorvância FTIR da amostra UV1 (1700 - 1200 cm^{-1}).

A FIG.5.5 apresenta o espectro de transmitância da amostra denominada IV1. O espectro obtido é típico de filmes de carbono amorfo tipo diamante³⁶, onde vemos que o filme obtido é relativamente transparente na maior parte dessa região. Verificamos também duas regiões de interesse na análise do filme de carbono, destacadas nas FIG.5.6 e 5.7.

Através da FIG.5.6 observamos os picos mais relevantes para esta análise, relativos à maioria dos estiramentos C - H de diferentes naturezas. A FIG.4.7 apresenta os picos relativos a deformações C - CH₃. As duas figuras apresentam-se em termos de absorbância para um melhor tratamento dos dados com o programa IRDM, citado anteriormente. Com auxílio deste, podemos obter a altura relativa de cada pico em relação a linha base do espectro. Considerando constante a força do oscilador harmônico em todo o espectro, podemos utilizar os valores dessas alturas relativas para o cálculo da razão entre os átomos de carbonos hibridizados na forma sp³ e os átomos de carbono hibridizados na forma sp². Essa razão sp³ / sp² é determinante na estrutura e composição do filme e, conseqüentemente, no comportamento do mesmo.

Tabela 5.2 - Bandas de absorção na região do infravermelho em filmes de carbono

Atribuição	Número de onda observado (cm ⁻¹)	Número de onda Previsto ^{36,37,38} (cm ⁻¹)	Altura relativa do pico
sp ² CH (aromático)	3046	3050	64
sp ² CH ₂ (olefínico)	3015	3020	107
sp ³ CH ₃ (estiramento assimétrico)	2956	2960	180
sp ³ CH ₂ (estiramento assimétrico)	2933	2930	263
sp ³ CH ₃ (estiramento simétrico)	2868	2875	178
C - CH ₃ (deformação assimétrica)	1442	1450	111
C - CH ₃ (deformação simétrica)	1374	1370	57

A TAB.5.2 apresenta os principais picos obtidos nos espectros de IV da amostra IV1, com suas atribuições e alturas relativas em relação a linha base do espectro. Podemos verificar maior concentração de átomos de carbono hibridizados na forma sp³ em relação a átomos de carbono hibridizados na forma sp².

Com os valores das alturas relativas dos picos referentes aos estiramentos C - H, calculamos a razão sp³ / sp², cujo valor obtido foi de 3,63. Esse valor está coerente com valores apresentados anteriormente^{37,38} para filmes amorfos de carbono tipo diamante, ricos em carbono hibridizado na forma sp³. Esse comportamento será discutido posteriormente com a análise do gap óptico obtido

para esse filme. A baixa concentração de carbonos hibridizados na forma sp^2 é confirmada pela ausência de picos em torno de 1600 cm^{-1} , relativos a átomos de carbono com esse tipo de hibridização³⁷.

5.5 Análise dos Espectros de UV/VIS/NIR

Os espectros de transmitância e de absorbância obtidos da amostra UV1 são representados pelas FIG.5.8 e 5.9, respectivamente :

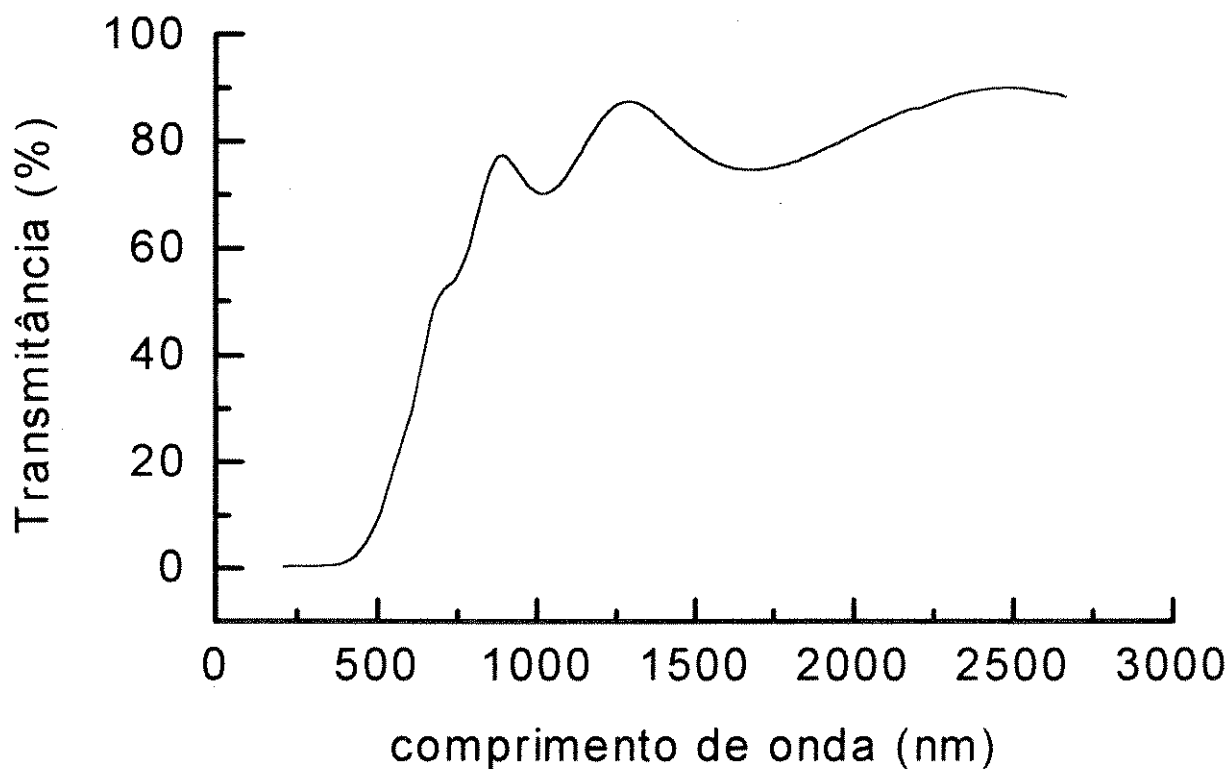


Figura 5.8 - Espectro de transmitância em função do comprimento de onda obtido da amostra UV1.

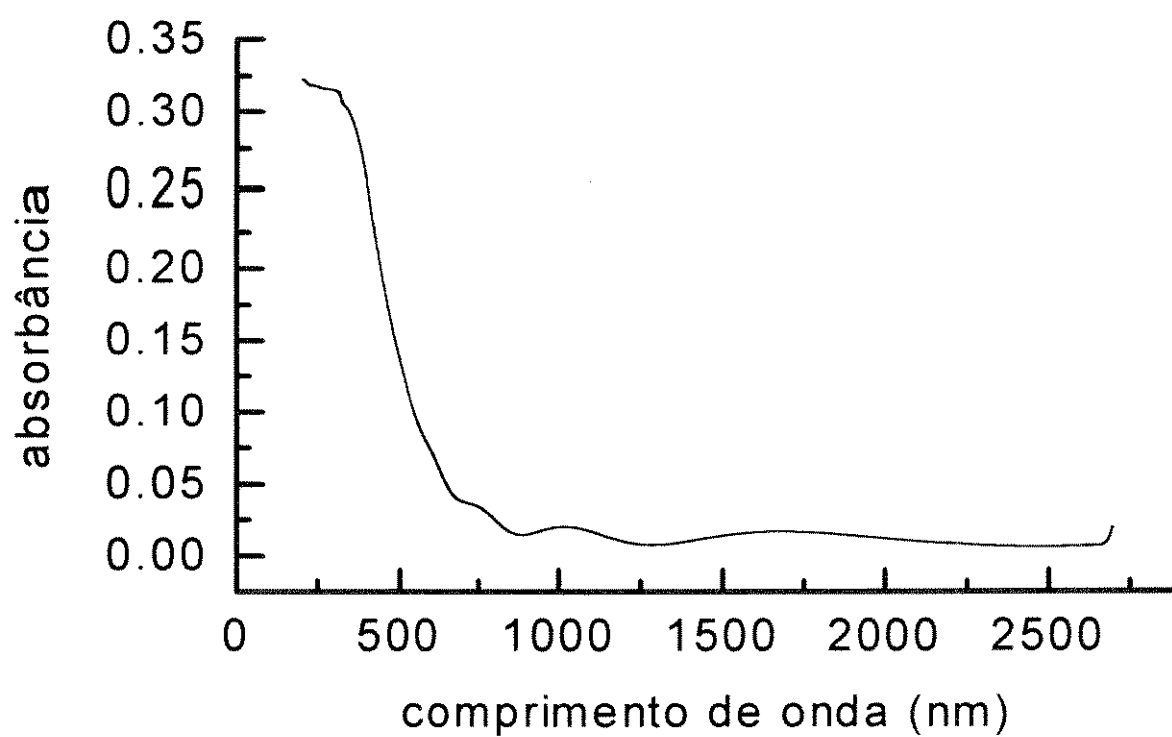


Figura 5.9 - Espectro de absorvância em função do comprimento de onda obtido da amostra UV1.

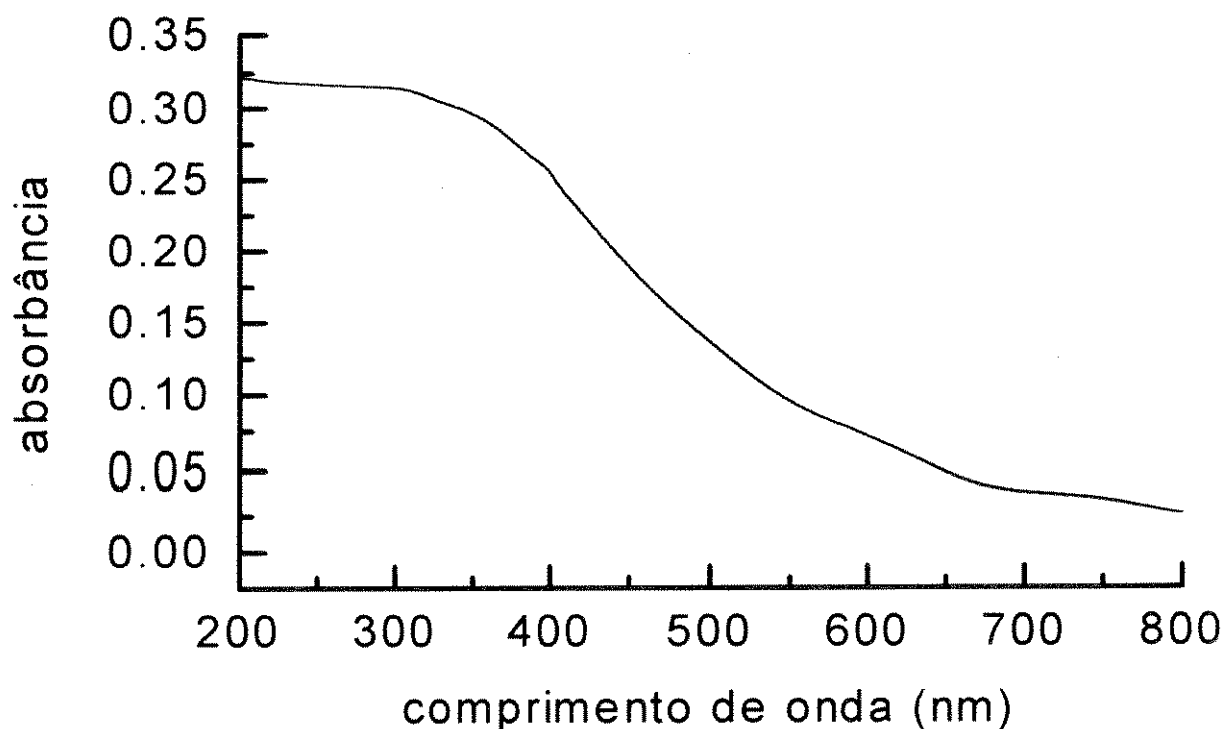


Figura 5.10 - Espectro de absorvância em função do comprimento de onda obtido da amostra UV1.

Observando as duas figuras podemos verificar que o filme é praticamente transparente na região do infravermelho próximo, e apresenta baixa absorvância na região do UV e VIS.

A FIG.5.10 representa uma ampliação de uma região da FIG.5.9, onde está contida a faixa de comprimento de UV a VIS. Notamos que há uma diminuição da absorvância com o aumento do comprimento de onda, até que o filme passa a ser transparente. Esse comportamento foi observado anteriormente em filmes de

carbono amorfo¹⁶. O espectro obtido nessa região não apresenta bandas de absorção específicas de compostos orgânicos com ligações duplas. A baixa concentração de duplas ligações também foi confirmada por análises apresentadas anteriormente.

Com as franjas de interferência apresentadas na FIG.5.8 e o índice de refração do substrato (quartzo) igual a 1,45, obteve-se o índice de refração do filme (n) através da equação 1.9. O valor obtido foi de 2,07, sendo coerente com valores obtidos anteriormente para filmes de carbono amorfo tipo diamante³⁸⁻⁴¹. A seguir obteve-se um valor para m igual a 3, utilizando-se o valor de menor transmitância e o comprimento de onda no qual este ocorre.

Com os valores de m , n e T_m obteve-se um valor de 605,8 nm para a espessura do filme através da equação 2.10.

Para o cálculo de k , α , ϵ_0 , ϵ_1 e ϵ_2 , considerou-se constante os valores de n e h .

O gráfico da variação do coeficiente de extinção (k) em função do comprimento de onda (λ) na região do UV/VIS/NIR está representado pela FIG 5.11:

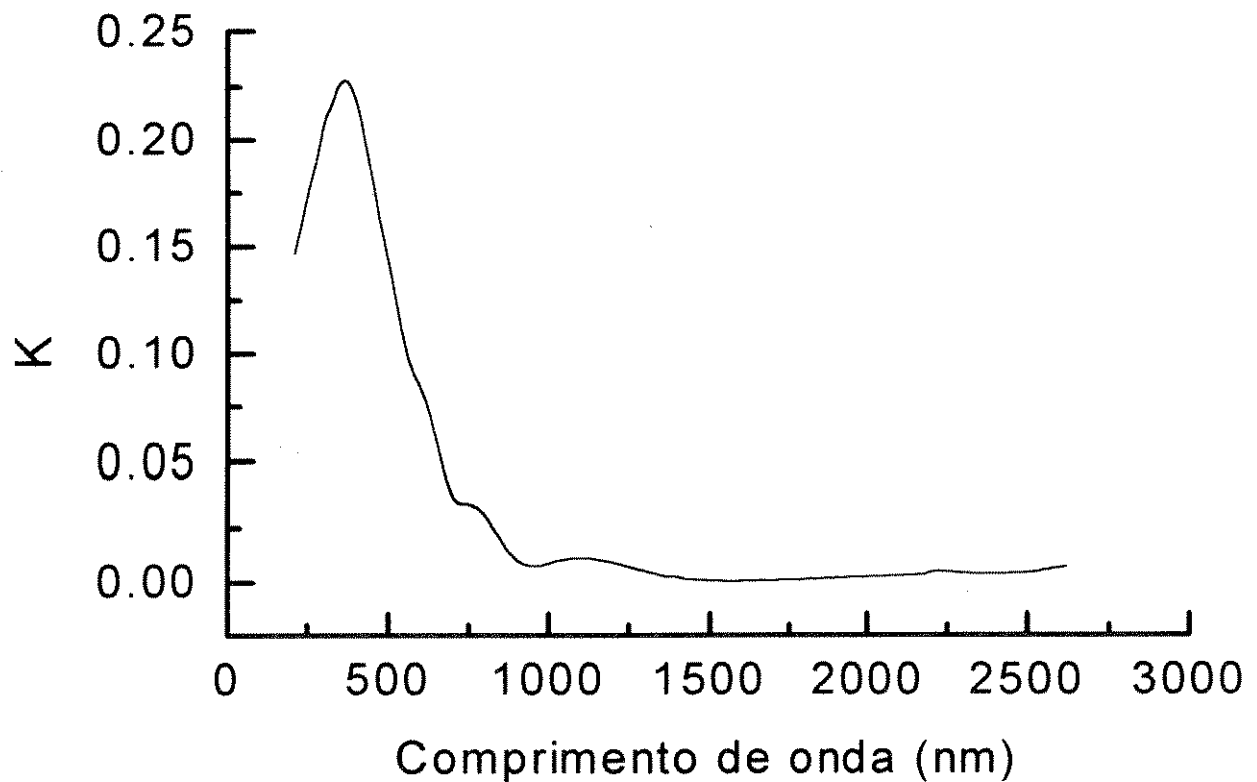


Figura 5.11 - Variação do coeficiente de extinção em função do comprimento de onda.

O valor máximo de k é 0,23 quando λ é igual a 360 nm, apresentando uma crescente diminuição até se estabilizar próximo de zero. Essa tendência também foi observada anteriormente por McKenzie⁴². Alguns trabalhos^{43,44} apresentam valores de k na faixa entre 0,18 e 0,25 para filmes de carbono amorfo. Moravec e Lee⁴⁵ reportam um valor de k para filmes de carbono amorfo de aproximadamente 0,2, e mostram que filmes com maiores quantidades de hidrogênio incorporado têm menores absorções.

A variação de k em função da energia do fóton (E) é representada pela

FIG.5.12:

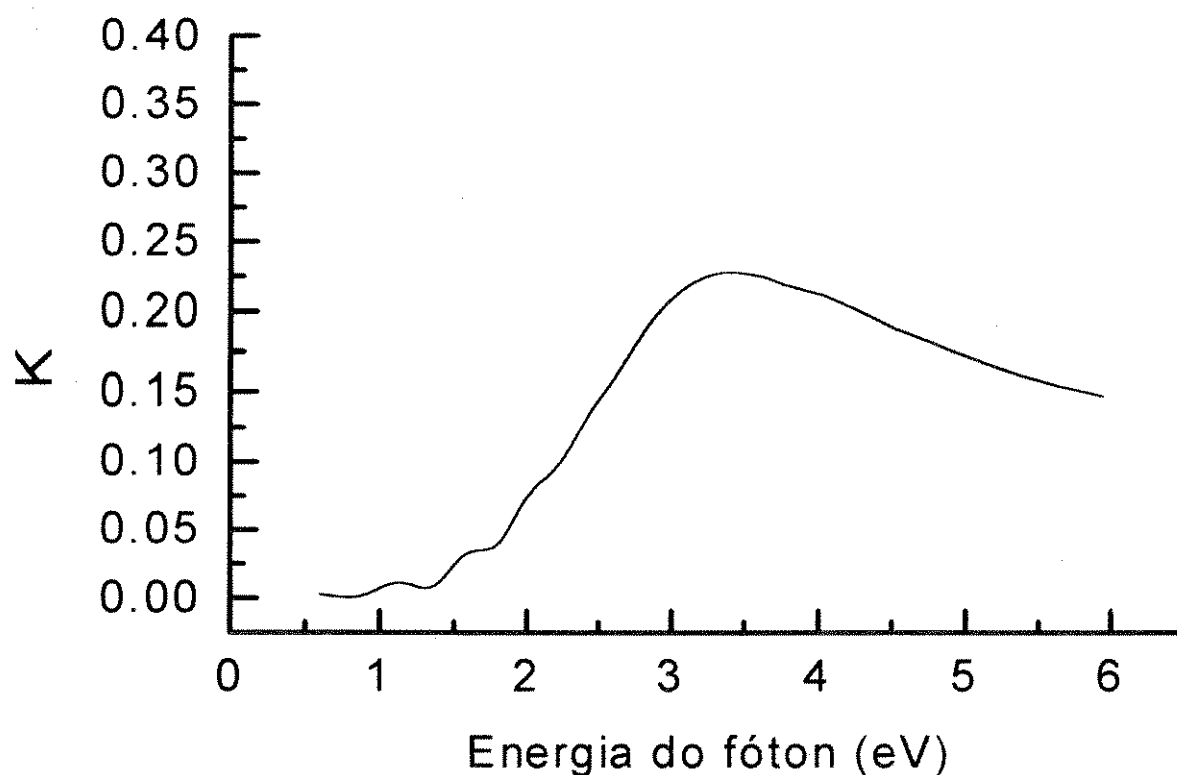


Figura 5.12 - Variação do coeficiente de extinção em função da energia do fóton.

De um modo geral, k é uma função crescente de energia, com valores dependentes da temperatura de recozimento da amostra⁴¹. No gráfico obtido vemos uma tendência de crescimento de k com o aumento da energia do fóton, obtendo-se um valor máximo quando E é igual a 3,42 eV, com posterior decaimento gradual.

Os gráficos da variação de ε_1 e ε_2 em função da energia do fóton são representados pelas FIG.5.13 e 5.14, respectivamente.

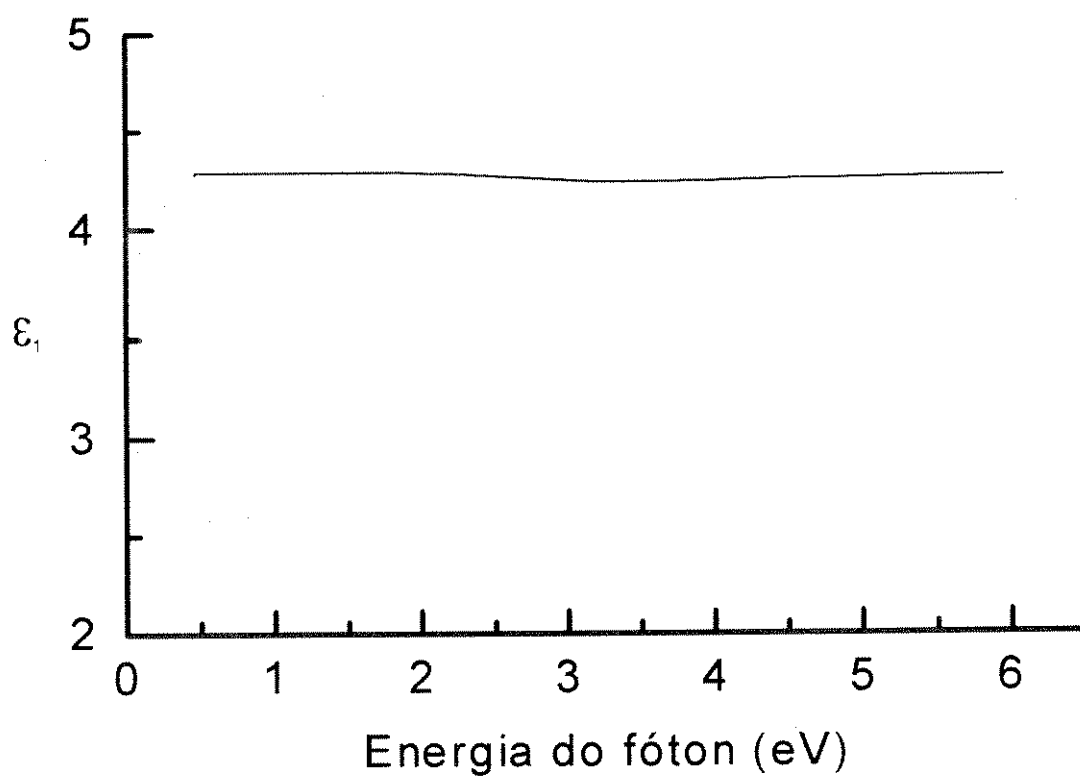


Figura 5.11 - Variação de ϵ_1 em função da energia do fóton.

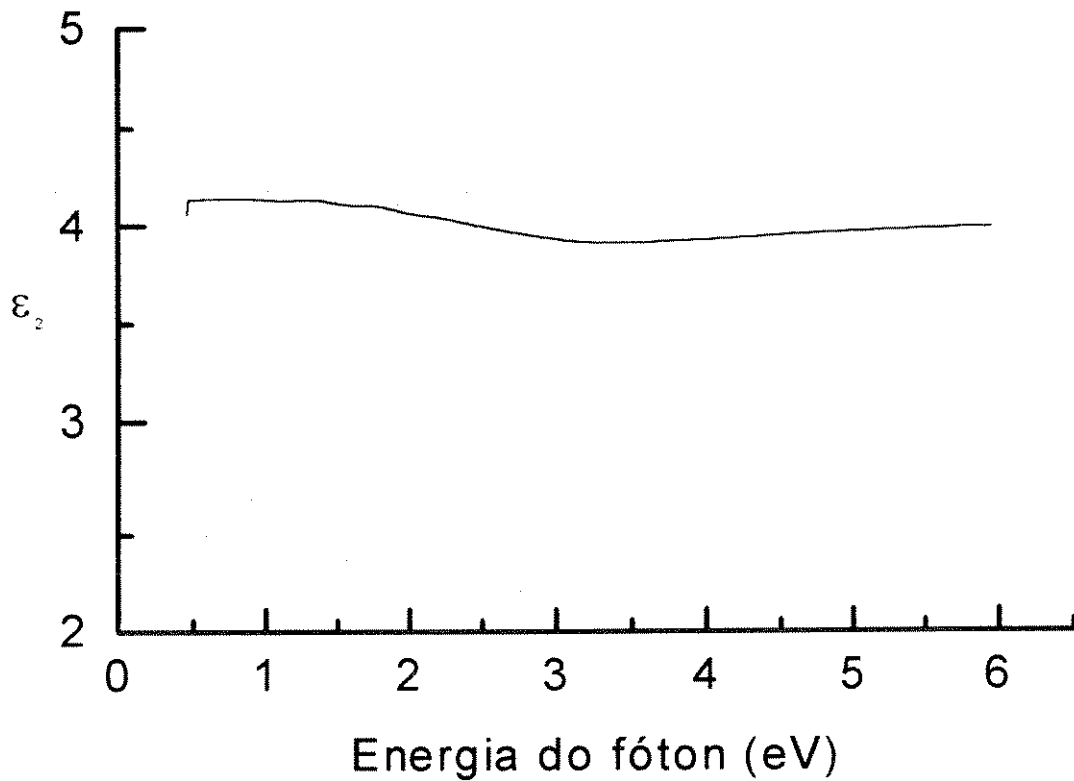


Figura 5.14 - Variação de ϵ_2 em função da energia do fóton.

Com auxílio das FIG.5.11 e 5.14 podemos verificar que as variações das partes real (ϵ_1) e imaginária (ϵ_2) da constante dielétrica são muito baixas. Para filmes depositados sob baixas temperaturas e que não sofrem tratamento térmico, o valor de n é independente do comprimento de onda. A dispersão de n aumenta com o aumento da temperatura de recozimento⁴¹. Como a temperatura de deposição do filme obtido foi de cerca de 30⁰ C, considera-se constante o valor de n .

Os valores de ϵ_1 e ϵ_2 são funções de n e k . Deste modo, apresentam pouca variação na faixa de energia analisada, situando-se em torno de 4 nos dois casos. Valores de ϵ_1 maiores que 3 quando a energia do fóton é de 4 eV indicam a presença de componentes tipo diamante⁴⁰. Os valores de ϵ_1 na mesma energia para componentes poliméricos e grafíticos⁴⁶ são menores que 2,7.

Não foi possível uma checagem dos valores de ϵ_1 e ϵ_2 por uma análise de Kramers-Krönig devido a faixa de energia limitada na qual os dados foram obtidos (0 - 6 eV).

A variação do coeficiente de absorção (α) em função da energia do fóton é representada pela FIG.5.15.

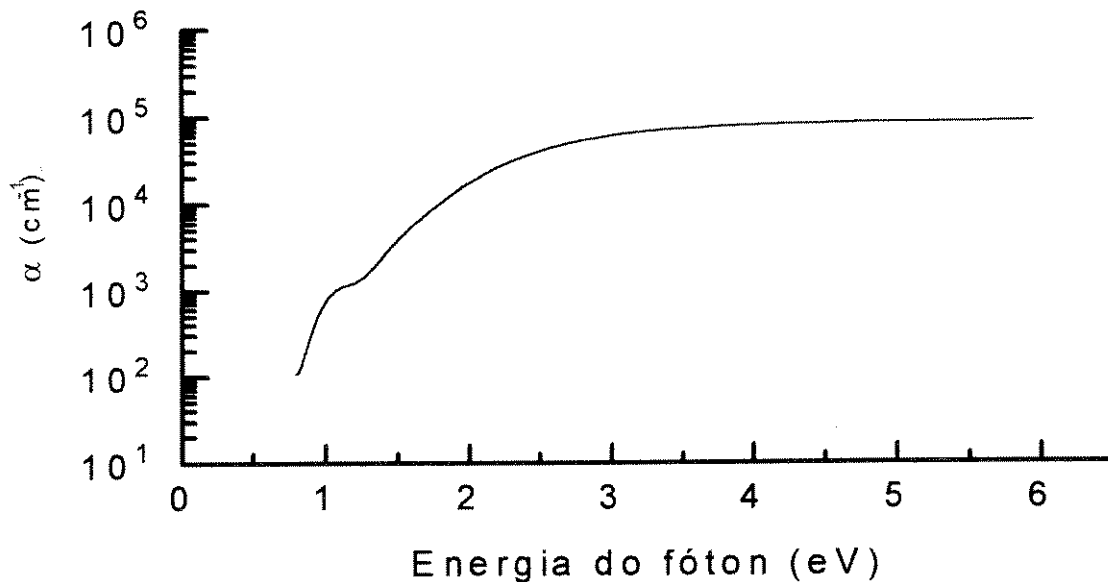


Figura 5.15 - Variação do coeficiente de absorção em função da energia do fóton.

Podemos verificar através da FIG.5.15 que há um aumento exponencial de α com o aumento da energia do fóton. Quando a energia do fóton atinge um valor de cerca de 3,5 eV, o valor de α se estabiliza em torno de 10^5 cm^{-1} . A estrutura observada em cerca de $2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída a efeitos de interferência. Esse comportamento também foi observado por Smith⁴¹ e Khan⁴⁴. A curva observada é característica de filmes de carbono amorfo tipo diamante, tendo um comportamento bem diferente das curvas apresentadas por filmes gráficos e diamantes.

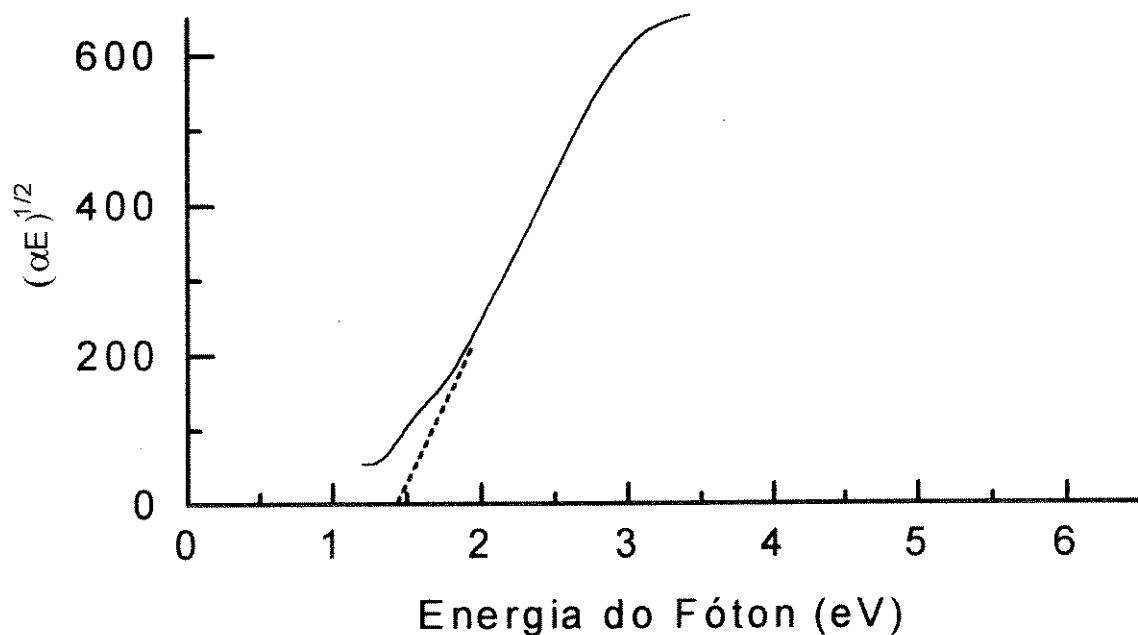


Figura 5.16 - Variação da raiz quadrada do produto αE em função da variação da energia do fóton.

A FIG.5.16 apresenta a variação da raiz quadrada do produto αE em função da variação de E para o filme em estudo. Com auxílio desse gráfico obtivemos um valor de 1,34 para o gap óptico. Este valor está próximo dos valores obtidos para filmes depositados em condições semelhantes^{32,33,37,41,47}. A diferença entre os valores está relacionada com as diferenças entre a fonte de carbono, potência e frequência utilizados. O valor de ϵ_0 obtido confirma a maior concentração de átomos de carbono hibridizados na forma sp^3 em relação aos átomos de carbono hibridizados na forma sp^2 , descrita pela análise do espectro de IV obtido para o filme e apresentada anteriormente. Quando utiliza-se uma mistura de gases, como por exemplo, metano / hidrogênio / argônio, há um aumento no valor do gap óptico em relação à utilização de metano nas mesmas condições de deposição^{38,40,48}. Deve-se destacar que a proporção dos gases utilizados irá influenciar nas características do filme, inclusive podendo causar tensões internas e baixa adesão ao substrato⁴⁹.

6 CONCLUSÃO

Os filmes obtidos utilizando-se as seguintes condições de processo: potência de 35 W, 75 mTorr de CH_4 e à temperatura ambiente, podem ser caracterizados como sendo filmes amorfos de carbono tipo diamante. Esses filmes são compostos de carbono e hidrogênio, sendo que os átomos de carbono estão hibridizados predominantemente na forma sp^3 . Apresentam índice de refração igual a 2,07 e densidade igual a $1,68 \text{ g/cm}^3$ e são transparentes na região do infravermelho, com baixa absorbância na região do ultravioleta e visível. O coeficiente de extinção apresenta um valor máximo de 0,23 na região do ultravioleta e visível, diminuindo até valores próximo de zero na região do infravermelho. Os valores das partes real e imaginária da constante dielétrica estão em torno de 4. O coeficiente de absorção aumenta exponencialmente com o aumento da energia do fóton até se estabilizar em torno de 10^5 cm^{-1} , quando a energia do fóton é de cerca de 3,5 eV. O valor do gap óptico é de 1,34 eV.

Como possível continuidade desse trabalho podemos verificar como a variação de alguns parâmetros do processo de deposição, como por exemplo: frequência de R.F., mistura de gases reagentes, temperatura de deposição, temperatura e tempo de recozimento, podem influenciar nas características dos filmes. Além disso, podemos verificar a utilização desses filmes na confecção de dispositivos discretos.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Sherman, A., *Chemical Vapor Deposition for Microelectronics*, Sherman, A., Ed., New Jersey, Noyes Publications, 1987.
- 2 - Sherman, A., *Thin Solid Films*, **113**, 135 (1984).
- 3 - Rosler, R.S., Benzing, W.C. and Baldo, J., A., *Solid State Technology*, **19** (6), 45 (1976).
- 4 - Carlson, D.E. and Wroski, C.R., *Applied Physical Letters*, **28**, 671 (1976).
- 5 - Wroge, D.M. and Hess, D.H., *Proceedings of the Symposium on Plasma Etching and Deposition*. Electrochemical Society, Pennington, NJ, 81-1, 30 (1981).
- 6 - Reif, R., *Journal of Vacuum Science and Technology*, **A2** (2), 429 (1984).
- 7 - Tolliver, D.L., *Solid State Technology*, **23**(11), 99 (1980).
- 8 - Bell, A.T., *Techniques and Applications of Plasma Chemistry*, Hollahan, J.R. and Bell, A.T., Eds., Wiley Interscience, New York, 1974, 31.
- 9 - Morgan, A.R., *Plasma Etching in Semiconductor Fabrication*, Morgan, A.R. and Holland, L., Eds., Elsevier Science Publishing B.V., New York, 1985.
- 10 - Hirose, M., *Semiconductors and Semimetals* Vol. 21A, Pankove, J. I., Ed., Academic Press, New York, 1984, 12.
- 11 - Einspruch, N.G., *Plasma Processing for VLSI*, in *VLSI Electronics Microstructure Science*, vol. 8, Einspruch, N.G. and Brown, D.M., Eds., Academic Press, Inc., San Diego, 1984.

- 12 - Schellenmeier, H., *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **205**, 349 (1955/56).
- 13 - Mort, J., Plasma Deposited Thin Films, Mort, J. and Jansen, F., Eds., CRC Press, Inc., Florida, 1988.
- 14 - Angus, J.C., *Thin Solid Films*, **142**, 145 (1986).
- 15 - Keudell, A. and Möller, W., *Journal of Applied Physics*, **75** (12), 7718 (1994).
- 16 - Nakayama, M. et al., *Journal of Materials Science Letters*, **12**, 1380 (1993).
- 17 - Philipp, H.R. and Taft, E.A., *Physical Review*, **127**, 159 (1962).
- 18 - Sondheimer, F., Ben-Efrain, D.A. and Wolovsky, R., *Journal of American Chemical Society*, **83**, 1675 (1961).
- 19 - Tauc, J., Grigorovici, R. and Vancu, A., *Physica Status Solidi*, **15**, 627 (1961).
- 20 - Cisneros, J.I. et al., *Thin Solid Films*, **100**, 155 (1983).
- 21 - Goodhew, P.J., *Electron Microscopy and Analysis*, Goodhew, P.J. and Humphreys, P.J., Eds., Taylor & Francis Ltd., London, 1988.
- 22 - Egerton, R.F., *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*, Egerton, R.F., Ed., Plenum Press, New York, 1989.
- 23 - Skoog, D.A., *Fundamentals of Instrumental Analysis*, Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J., Eds., Saunders College Publishing, Philadelphia, 1990.
- 24 - Skoog, D.A., *Principles of Instrumental Analysis*, Skoog, D.A. and Leary, J.J., Eds., Saunders College Publishing, Philadelphia, 1992.

- 25 - Messerchimidt , R.G., *Infrared Microspectroscopy - Theory and Applications in Pratical Spectroscopy Series*, vol. 6, Messerchimidt , R.G. and Harthcock, M.A., Eds., Marcel Dekker, Inc., New York, 1988.
- 26 - Krishnan, K. and Mundhe, R., *Spectroscopy Characterization Techniques for Semiconductor Technology*, in SPIE Proceedings, Billingham, WA, vol. 452, (1983).
- 27 - Ullmann, J. at al., *Thin Solid Films*, **219**, 109 (1992).
- 28 - Franks, J., *Journal of Vaccum Science and Technology*, **A7** (3), 2307 (1989).
- 29 - Fuchs, A. at al., *Thin Solid Films*, **217**, 48 (1992).
- 30 - Kokaku, Y. and Kitoh, M., *Journal of Vaccum Science and Technology*, **A7** (3), 2311 (1989).
- 31 - Gonzales, J. at al., *Journal of Vaccum Science and Technology*, **A7** (3), 2332 (1989).
- 32 - Fink, J. at al., *Physical Review* , **B 30** (8), 4713 (1984).
- 33 - Fink at al., *Solid State Communications*, **47** (9), 687 (1983).
- 34- Aksenov, I.I. and Strelnitskij, A., *Surface and Coatings Technology*, **47**, 101 (1991).
- 35 - Delhaes, P. and Carmona, F., *Physical Proprieties of Non-Crystalline Solids in Chemistry Physics of Carbon*, vol 17, Walker, P.L., Jr and Thrower, P.A., Eds.,Marcel Dekker, New York, 1981.
- 36 - Ishii, A. at al., *Journal of Vaccum Science and Technology*, **12** (4), 1068 (1994).

- 37 - Dischler, B., Bubenzer, A. and Koidl, P., *Solid State Communications*, **48** (2), 105 (1983).
- 38 - Chou, L.H., *Journal of Applied Physics*, **75** (5), 2027 (1992).
- 39 - Savvides, N. and Window, B., *Journal of Vacuum Science and Technology*, **A3** (6), 2386 (1985).
- 40 - Chou, L.H. and Wang, H.W., *Journal of Applied Physics*, **74** (7), 4673 (1993).
- 41 - Smith, F.W., *Journal of Applied Physics*, **55** (3), 764 (1984).
- 42 - McKenzie, D.R., *Applied Optics*, **21** (20), 3615 (1982).
- 43 - Pellicori, S.F., Peterson, C.M. and Henson, T.P., *Journal of Vacuum Science and Technology*, **A4** (5), 2350 (1986).
- 44 - Khan, A.A., Mathine, D., and Woolam, A., *Physical Review*, **B 28**, 7229 (1983).
- 45 - Moravec, T.J. and Lee, J.C., *Journal of Vacuum Science and Technology*, **20**, 338 (1982).
- 46 - Arakawa, E.T et al., *Journal of Applied Physics*, **48**, 3176 (1977).
- 47 - Dischler, B., Bubenzer, A. and Koidl, P., *Applied Physics Letters*, **42** (8), 636 (1983).
- 48 - Natarajan, V. et al., *Journal of Vacuum Science and Technology*, **A3** (3), 681 (1985).
- 49 - Jayshree, S. et al., *Journal of Vacuum Science and Technology*, **A10**(2), 284 (1992).