

"MAGNETRON SPUTTERING" PLANAR

CONSTRUÇÃO E APLICAÇÃO

Sebastião Eleutério Filho

Orientador: Sérgio Artur Bianchini Bilac

Tese apresentada no Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - para a obtenção do título de Mestre em Física.

Abril de 1991

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À TESE DEFENDIDA
E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA

CAMPINAS 10/09/91



UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE:	IF
N.º CHAMADA:	f/ UNICAMP / TM EL 28m
V.:	
TOMBO B:	14555
PROD.:	308/91
C. []:	X
PREÇO:	Gr\$ 8.000,00
DATA:	26/09/91

CM.00017028-1

I. FÍSICA - UNICAMP	
n.º classif.	_____
n.º autor	_____
..... ed.	v. ex.
n.º tombo	TM 1835
23/09/91	

Dedico este trabalho à Rosane, pelo amor, amizade,
carinho e apoio e à minha Família pelo amor que sempre nos
dedicou.

RESUMO

A técnica de deposição de filmes *magnetron sputtering* apresenta muitas vantagens em relação à outros métodos, como por exemplo, a simplicidade do equipamento, o baixo custo de manutenção, fácil manuseio e, à possibilidade de obtenção de altas taxas de deposição. Sua utilização é hoje muito difundida em áreas como; microeletrônica, metalurgia e óptica. Foram projetados, desenvolvidos e caracterizados catodos *magnetron* de corrente contínua do tipo planar, circulares e retangulares. Foram também depositados e caracterizados filmes metálicos e liga metálica para comprovar o funcionamento do *magnetron* como sistema de deposição. Os resultados foram excelentes se comparados ao resultados presentes na literatura.

ABSTRACT

Magnetron sputtering, as a thin film deposition technique, shows advantage regarding other deposition methods, for example, the equipment can be relatively simple, easy handling, low maintenance cost and, make possible high rate deposition. The utilization of the technique in microelectronics, metallurgy and optics are unquestionable. Planar magnetron sources (circular and rectangular) were designed, developed and characterized. Metals and metal alloy films were deposited to confirm operation as a film deposition system. The results were excellent when compared to literature.

AGRADECIMENTOS

Ao Sérgio Bilac e ao Eduardo Farah, pela amizade e, por sugerir e mostrar a viabilidade da utilização da técnica.

Aos amigos de Turma, aos da Cristalografia e os do Instituto.

Ao Rogério, pela força e pelas discussões sobre filmes finos e suas aplicações.

Aos Profs. Jaime Frejlich e Franco Decker pelo uso de seus laboratórios.

Aos técnicos, que muito me auxiliaram no desenvolvimento do trabalho, em especial à Vera Lúcia (CT - UNICAMP) e ao Rangel, pela dedicação e amizade.

Agradeço ao apoio financeiro da FAPESP e da CAPES.

À todos que contribuíram de uma forma ou outra para a realização deste trabalho e, que involuntariamente foram esquecidos, meu muito obrigado.

INDICE

INTRODUÇÃO	1
CAPITULO 1. TECNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS	3
1.1 DEPOSIÇÃO FISICA DE VAPOR (PVD)	3
1.2 DEPOSIÇÃO QUIMICA DE VAPOR (CVD)	7
CAPITULO 2. FISICA DO <i>SPUTTERING</i>	9
2.1 DESCARGA EM GASES	9
2.2 PROCESSOS DE <i>SPUTTERING</i>	14
2.2.1 TEORIA	14
2.2.2 METODOS DE <i>SPUTTERING</i>	19
2.2.2.1 <i>SPUTTERING</i> DIODO DE CORRENTE CONTINUA	20
2.2.2.2 <i>SPUTTERING</i> TRIODO DE CORRENTE CONTINUA	23
2.2.2.3 <i>SPUTTERING</i> POR RADIO-FRÉQUENCIA	24
2.2.2.4 <i>SPUTTERING</i> REATIVO	26
2.2.2.5 DESCARGA ASSISTIDA POR CAMPOS MAGNÉTICOS	27
CAPITULO 3. <i>MAGNETRON SPUTTERING</i> (O OVO DE COLOMBO)	29
3.1 INTRODUÇÃO	29
3.2 MECANISMO E RELAÇÃO CORRENTE-TENSÃO NA MODALIDADE <i>MAGNETRON SPUTTERING</i>	32
3.2.1 MECANISMO	32
3.2.2 CARACTERISTICA CORRENTE-TENSÃO (OPERAÇÃO EM CORRENTE CONTINUA)	34
3.3 FONTES <i>MAGNETRON</i>	36

3.3.1	MAGNETRONS CILINDRICOS	36
3.3.2	MAGNETRONS CIRCULARES	38
3.3.3	MAGNETRONS PLANARES	40
3.4	COMENTÁRIOS GERAIS	41
CAPÍTULO 4. CONSTRUÇÃO DOS CATODOS, EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS		
	EXPERIMENTAIS	42
4.1	CONSTRUÇÃO DOS CATODOS MAGNETRON	42
4.1.1	GEOMETRIAS DE IMÃS E DE CATODOS	42
4.1.1.1	GEOMETRIAS PLANARES CIRCULARES	42
4.1.1.2	GEOMETRIA PLANAR RETANGULAR EM CORPO DE CATODO	
	CILINDRICO	46
4.1.1.3	GEOMETRIAS PLANARES RETANGULARES	48
4.1.2	ALVOS	52
4.2	EQUIPAMENTOS	55
4.2.1	VÁCUO E CÂMARA DE DEPOSIÇÃO	55
4.2.2	FONTE DE POTÊNCIA DO DISPOSITIVO E CONFIGURAÇÃO ELE-	
	TRICA	58
4.2.3	SUBSTRATOS E PORTA-SUBSTRATOS	62
4.2.4	ELETRODOS	64
4.2.5	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DEPOSITADOS	64
4.2.5.1	ESPESSURA	64
4.2.5.2	RESISTIVIDADE	66
4.2.5.3	REFLETIVIDADE	67
4.2.5.4	ANÁLISE ESTRUTURAL (DIFRATOMETRIA DE RAIOS X)	67

4.3	MÉTODO EXPERIMENTAL	68
4.3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATODOS	68
4.3.2	DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES METÁLICOS	70
4.3.2.1	DEPOSIÇÃO	70
4.3.2.2	ESPESSURA	71
4.3.2.3	RESISTIVIDADE	72
4.3.2.4	REFLETIVIDADE	73
4.3.2.5	ANÁLISE ESTRUTURAL	74
CAPÍTULO 5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS		76
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS GEOMETRIAS DE CATODO	75
5.2	DEPOSIÇÃO DE FILMES METÁLICOS	88
5.2.1	LATÃO	89
5.2.2	COBRE	95
5.2.3	ALUMÍNIO	101
5.2.4	NIQUEL	107
5.3	ADERÊNCIA DOS FILMES AO SUBSTRATO	114
CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES		117
BIBLIOGRAFIA		121

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico está ligado não só à aplicação de métodos e processos mas também, à total compreensão de suas etapas e à autonomia em executá-las e repeti-las. Este esforço para a obtenção de um domínio tecnológico e científico gera a capacitação tão almejada.

No contexto do total domínio da tecnologia o Brasil pode ser inserido no grupo dos países que busca capacitação nos mais diversos campos, entre eles, o do desenvolvimento de instrumental de equipamentos de manufatura.

Entre estes equipamentos, os que possibilitam a deposição de filmes finos à vácuo têm papel relevante uma vez que propiciam a participação do País num campo de aplicação extremamente específico e crucial em termos de dependência estrangeira.

No rol dos métodos de obtenção de filmes finos, os que tratam do fenômeno de *sputtering* têm especial interesse devido às características que proporcionam aos filmes depositados, tais como; boa aderência, repetibilidade e possibilidade de deposição de ligas e compostos.

Nas últimas décadas os processos de *sputtering* tornaram-se os métodos mais empregados na produção de filmes finos na indústria eletrônica (em especial, na microeletrônica) e metalúrgica. O desenvolvimento da técnica redundou numa nova família de equipamentos de deposição por *sputtering*, a modalidade de-

nominada *magnetron sputtering* que a partir do seu advento mostrou-se importante como ferramenta de extrema aceitação nas comunidades industrial e de pesquisa.

Deste modo justifica-se plenamente o esforço por nós dispendido no projeto, construção, caracterização e aplicação de um sistema de deposição à vácuo de filmes finos que se utiliza da técnica *magnetron sputtering* de corrente contínua.

Afim de proporcionar uma compreensão dos processos envolvidos na deposição de filmes finos, discorreremos brevemente sobre os principais métodos (físicos e químicos) de deposição (Capítulo 1).

No Capítulo 2, trataremos do caso específico do *sputtering*, sua cinética e suas modalidades.

No Capítulo 3, a técnica *magnetron sputtering* é descrita detalhadamente tanto em sua filosofia conceitual como em seu mecanismo, em sua caracterização e nos tipos de geometria de catodo.

No Capítulo 4, são descritos os detalhes de projeto e construção dos sub-sistemas desenvolvidos, os equipamentos de caracterização e os procedimentos experimentais empregados neste trabalho.

No Capítulo 5, são relatados e analisados os resultados experimentais obtidos com respeito à caracterização do sistema e dos filmes metálicos depositados.

No Capítulo 6, são feitos comentários sobre todo o trabalho, bem como, relatadas as perspectivas para desenvolvimento futuro.

TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

1.1 DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPOR (PVD)

A característica mais importante das técnicas de deposição física de vapor (PVD) é que o transporte dos vapores a partir da fonte geradora até o substrato é feito por meios físicos. Isto é possível pois neste caso o processo de deposição ocorre essencialmente num ambiente de vácuo. Sob condições de baixa pressão, o transporte de material da fonte até o substrato ocorre fisicamente através de feixes moleculares.

Nas técnicas de PVD, os depósitos são formados a partir de unidades atômicas ou moleculares simplesmente pelo processo físico da condensação.

As espécies vaporizadas do material sólido podem ser criadas tanto por evaporação térmica, quanto por arranque mecânico de átomos ou moléculas da superfície através de partículas energéticas. O primeiro caso é chamado de evaporação à vácuo e o segundo, de *sputtering*.

Em alguns casos, nota-se no substrato a ocorrência de uma reação química entre os diferentes vapores liberados; por exemplo, filmes finos de materiais multicomponentes, tais como ligas, compostos e misturas metal-dielétrico (*cermets*) os quais são difíceis de vaporizar devido à alta temperatura de vaporização

ou devido à problemas associados à dissociação/decomposição; podem ser preparados por condensação simultânea dos vapores dos componentes individuais a partir de fontes separadas. Este tipo PVD é conhecido como multi-fonte ou co-evaporação/co-sputtering.

Filmes finos de óxidos, nitretos, carbetos e hidretos de uma série de materiais, podem ser depositados por evaporação e *sputtering* em ambientes de atmosfera controlada. Estes são os processos denominados reativos.

EVAPORAÇÃO À VÁCUO

A evaporação à vácuo é uma das técnicas mais empregadas na deposição de filmes. Como o próprio nome diz, a técnica consiste da vaporização por aquecimento do material sólido que ao condensar-se no substrato, forma o filme. O aquecimento do material a ser evaporado pode ser feito direta ou indiretamente através de vários métodos. O método mais simples e comum é suportar o material num filamento ou, colocá-lo numa "barca" os quais são aquecidos resistivamente. Estas fontes de evaporação são feitas geralmente de materiais refratários tais como, tungstênio, molibdênio, tântalo e nióbio. A escolha da fonte (filamento ou "barca") está ligada à temperatura de evaporação e à reatividade química com o evaporante.

As espécies evaporadas, no caso de alguns elementos, são formadas por átomos simples neutros, exceção feita ao enxofre, selênio, telúrio, bismuto e antimônio que vaporizam na forma de aglomerados poliatômicos. No caso das ligas e dos compostos, a vaporização via de regra está acompanhada pela dissociação/decomposição devido às diferenças de pressão de vapor entre os vários constituintes ou devido à instabilidades térmicas.

Uma grande vantagem da evaporação à vácuo é a alta razão de deposição proporcionada pelo processo e, uma grande desvantagem é a extrema limitação nos materiais factíveis de serem utilizados neste processo.

ELECTRON BEAM

Materiais com alto ponto de fusão são frequentemente evaporados utilizando-se fontes *electron beam*. Tais fontes geralmente usam defletores magnéticos para dirigir e colimar um feixe de elétrons de alta intensidade diretamente sobre um cadinho refrigerado. Neste cadinho são comumente evaporados; tungstênio, cobalto, níquel, silício, quartzo. Estes dispositivos propiciam a obtenção de altas taxas de deposição, porém as altas temperaturas envolvidas no processo geralmente resultam num alto fluxo radiante sobre o substrato o que pode prejudicar o controle da temperatura do substrato.

MOLECULAR BEAM EPITAXY (MBE)

Uma variação muito importante da evaporação à vácuo é a epitaxia por feixe molecular (*molecular beam epitaxy* - MBE). O MBE envolve o crescimento epitaxial lento e controlado de filmes por condensação de um ou mais feixes atômicos/moleculares, cada um deles oriundos de um fonte (célula de Knudsen) num ambiente de ultra-alto vácuo.

O MBE é um processo extremamente sofisticado e caro e é, particularmente importante para o estudo do crescimento epitaxial de materiais multi-componentes tais como, os compostos

semicondutores das famílias II-VI e III-V.

SPUTTERING

Além dos processos de evaporação, espécies de vapor podem ser criadas pelo arranque mecânico de átomos ou moléculas da superfície de um material sólido através do bombardeio deste por ions energéticos gerados por uma descarga elétrica num gás inerte contido numa câmara à baixa pressão. O processo de ejeção de material, conhecido como *sputtering*, ocorre como resultado da transferência de momentum entre os ions incidentes e os átomos do material bombardeado. Os átomos ejetados percorrem o espaço entre o alvo e os substratos e ao se condensarem no substrato formam um filme. Algumas das características mais interessantes do processo são:

(a) proporciona a deposição de filmes de ligas e materiais compostos; b) propiciam a deposição de filmes com aderência excepcional. Como desvantagens, o processo apresenta o fato de que muito da energia dispendida durante sua realização ser convertida em calor, o que é um fator limitante nas taxas de deposição. O fluxo de elétrons no processo causa um bombardeamento excessivo do substrato por estas espécies, fazendo com que este processo se limite a substratos de materiais não suscetíveis à variações de temperatura.

Dependendo da geometria do sistema alvo-substrato e do modo de transporte dos ions, o processo de *sputtering* pode ser, o chamado *sputtering* diodo ou convencional, triodo, de rádio-frequência ou *magnetron*.

1.2 DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR (CVD)

A característica mais importante das técnicas de deposição química de vapor, é que estas envolvem necessariamente reações químicas heterogêneas na superfície de substratos sem requerer ambiente de baixas pressões como condição essencial. Os responsáveis pela transferência do vapor para o substrato são; o fluxo contínuo de gases de arraste e/ou reações químicas induzidas por temperatura ou, os gradientes de concentração gasosa no ambiente de deposição. O CVD envolve a exposição do substrato aos vapores reativos e, as reações ao ocorrerem no ou próximas deste, produzem um filme. As condições de deposição devem ser tais que propiciem a ocorrência de reações nas proximidades do substrato (reações heterogêneas) e não, reações na fase gasosa (reações homogêneas) a fim de se evitar a formação de depósitos em forma de pó.

As reações químicas no CVD podem ser ativadas pela aplicação de luz, calor, campos de rádio-freqüência, raios-X, arcos voltáicos, descargas gasosas, bombardeamento eletrônico ou, atividades catalíticas da superfície do substrato. A morfologia do filme depositado é fortemente influenciada pela natureza da reação química e pelo mecanismo de ativação.

As maiores vantagens da técnicas de CVD são:

- não requerem, em geral, ambientes de vácuo
- proporcionam altas taxas de deposição
- possibilitam a deposição de compostos com fácil controle estequiométrico.

Algumas desvantagens:

- altas temperaturas de substrato são geralmente requeridas
- os gases reativos, e os produtos voláteis presentes nos processos são, na maioria dos casos, altamente tóxicos, explosivos ou corrosivos
- o controle da uniformidade dos filmes depositados é, na maioria das vezes difícil.

As reações químicas utilizadas nos processos de CVD podem ser classificadas como:

(1) reações de decomposição, (2) reações de redução, (3) reações de transporte químico e (4) polimerização.

FISICA DO SPUTTERING

2.1 DESCARGA EM GASES

Uma descarga gasosa luminescente de corrente contínua (CC) pode ser obtida aplicando-se uma diferença de potencial entre dois eletrodos na presença de um dado gás à baixa pressão (100 a 10^{-2} Torr).

Elétrons originários de uma emissão termiônica do catodo ou mesmo raios cósmicos ao atravessarem o campo elétrico entre os eletrodos dão início ao processo de ionização do gás residual e ao conseqüente desencadeamento do processo de descarga gasosa luminescente. Para que esta descarga luminescente mantenha-se estável e auto-sustentada, deve ocorrer um processo contínuo de ionização na mesma.

Constantemente, elétrons e íons são perdidos para os eletrodos e para todas as outras superfícies dentro do sistema onde ocorre a descarga. Dentre os mecanismos de perda, inclui-se a recombinação elétron-íon, a neutralização iônica por emissão Auger junto ao alvo e a perda de elétrons para o anodo.

É necessário também que haja um fluxo de energia equilibrado na descarga, uma vez que, perde-se energia quando partículas atingem os eletrodos e as paredes do sistema aquecendo-os. Um dos fenômenos que mantém este equilíbrio é a

ejeção de elétrons secundários decorrente do bombardeamento de íons, elétrons, fótons e átomos neutros.

A figura 2.1 mostra o comportamento da tensão em função da corrente quando da ocorrência de uma descarga luminescente num sistema à baixa pressão de gás alimentado com uma fonte de corrente contínua de alta impedância interna. Quando uma tensão é aplicada, flui pelo sistema uma corrente muito pequena devido à presença de um pequeno número de íons e elétrons gerados por uma variedade de processos. Inicialmente a corrente é aproximadamente constante uma vez que todas as cargas presentes estão em movimento.

À medida que se aumenta a tensão, uma energia suplementar é fornecida às partículas carregadas (íons e elétrons) do gás. Quando esta energia se torna suficiente, as partículas carregadas (principalmente íons positivos) iniciam um processo de produção de elétrons por colisão no cátodo (elétrons secundários). Estas partículas também ionizam, através de choques, alguns átomos neutros do gás presente na câmara gerando pares (elétron-íon positivo) que dirigem-se ao eletrodos correspondentes.

Este processo de criação de cargas se torna tão efetivo, que o fluxo de partículas e conseqüentemente a corrente aumentam abruptamente; porém, a tensão fica limitada pela impedância interna da fonte, a um patamar que descreve a região da descarga denominada descarga Townsend [1].

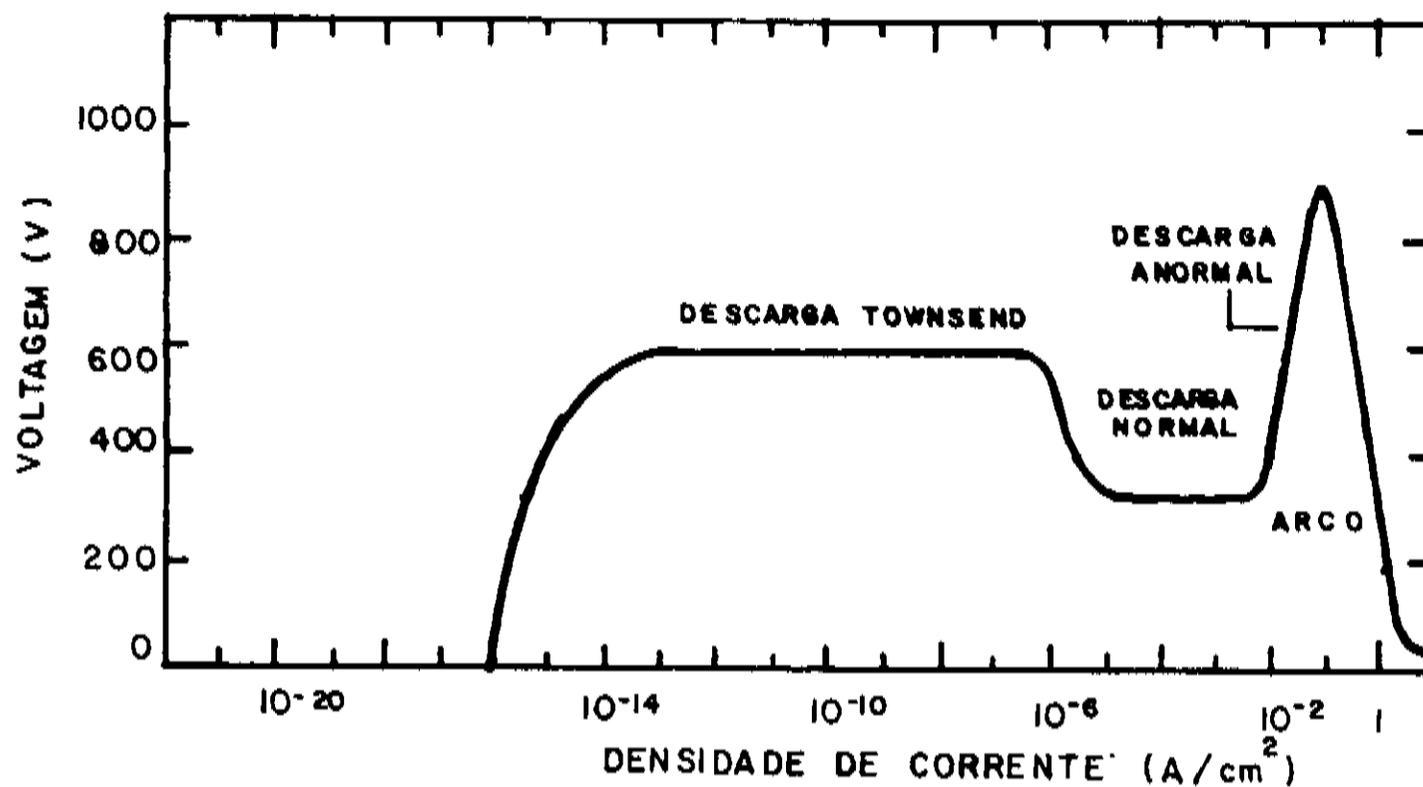


Fig. 2.1: Característica corrente-tensão de uma descarga gasosa luminescente [1].

Ao aumentar-se ainda mais a tensão, atinge-se um estágio no qual ocorre um processo de avalanche, havendo a colisão de íons positivos do gás com o catodo, com a conseqüente ejeção de elétrons secundários. Estes por sua vez produzirão mais íons que, ao se chocarem novamente com o catodo produzirão mais elétrons secundários. Quando o número de elétrons gerados é suficiente para produzir o mesmo número de elétrons, a descarga se auto-sustenta. Nesta fase nota-se uma queda na tensão com um aumento abrupto da corrente e da luminescência da descarga gasosa. Estes são fenômenos presentes na região da descarga denominada região normal.

Nesta região, a densidade de corrente (j) não é constante em todos os pontos do catodo. Esta densidade de corrente é maior, inicialmente, na região periférica e vai se expandindo para o interior do catodo à medida que a corrente total aumenta. A região normal apresenta tensão constante o que, tecnologicamente era de grande importância em aplicações práticas como, por

exemplo, nas válvulas reguladoras.

Quando todo catodo se torna ativo (completamente coberto pela luminescência) um aumento na tensão aplicada (ou um aumento de pressão do gás) gera um aumento de corrente. Deste modo alcança-se a região denominada de descarga anormal. Esta região de descarga anormal é a usualmente utilizada no processo de deposição por *sputtering*, bem como, na maioria dos processos que utilizam descargas gasosas, por algumas razões, como por exemplo:

- a) apresenta correntes e tensões relativamente altas
- b) toda a área do catodo recebe corrente o que proporciona deposições mais uniformes.

Caso a corrente aumente ainda mais, a alta densidade de corrente presente no catodo causará uma diminuição na luminosidade do catodo, a tensão sofrerá uma queda abrupta, transformando a descarga num arco, ou seja, a conexão direta entre os eletrodos. O arco caracteriza-se por uma corrente mais elevada e uma diferença de potencial muito mais baixa que a da descarga luminosa. A densidade de corrente é muito maior que a presente na descarga o que permite uma intensidade de luz e um fluxo de calor muito grandes requerendo cuidados especiais para com os eletrodos.

A descarga luminescente caracteriza-se por várias regiões luminosas e escuras, conforme mostra a figura 2.2 [2]. O comportamento do potencial da descarga e da intensidade de emissão óptica para uma descarga típica em atmosfera de argônio são também mostradas. O diagrama se refere à região de descarga anormal da figura 2.1.

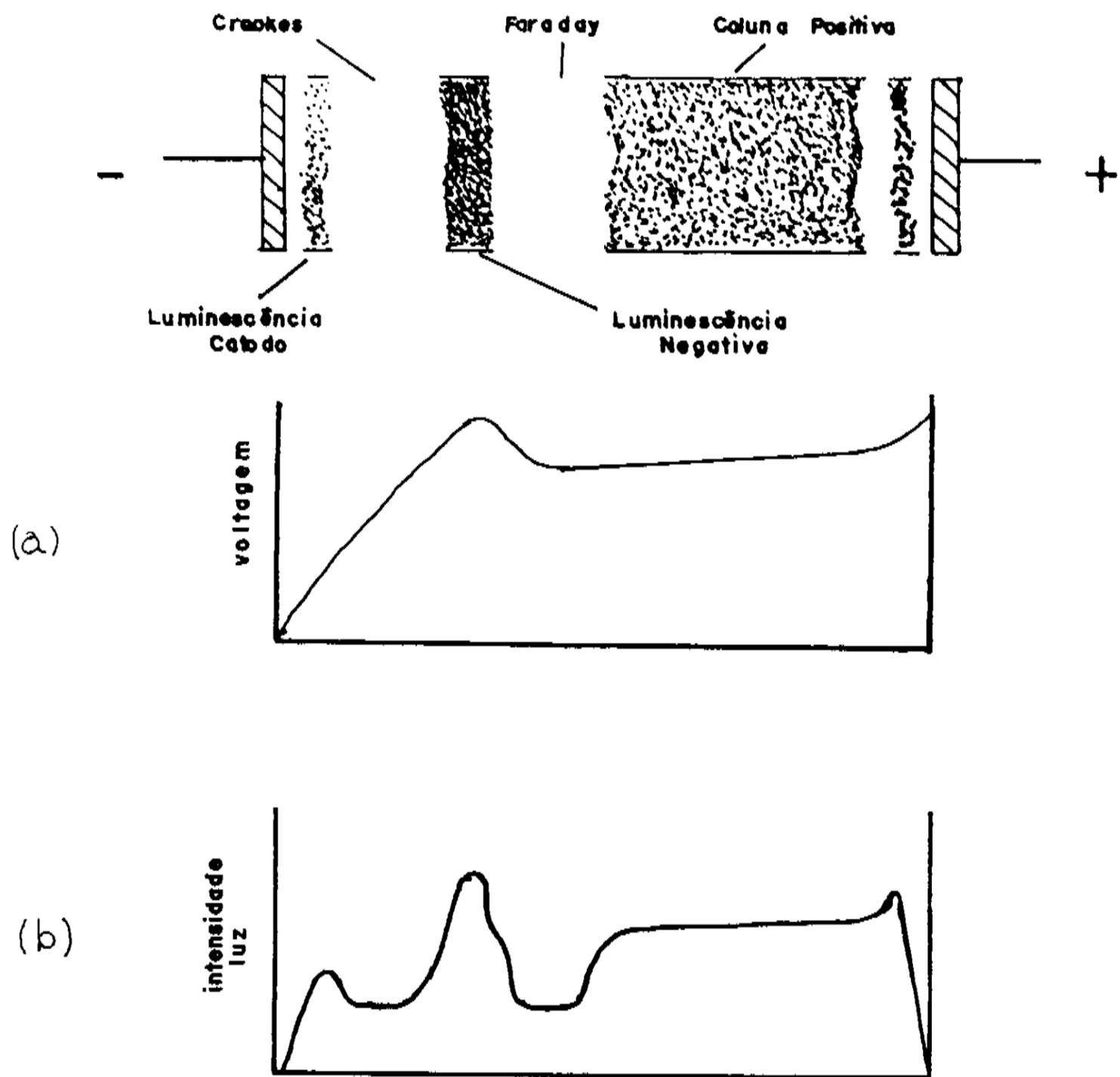


Fig. 2.2: Diagrama esquemático das várias regiões de uma descarga luminescente mostrando, (a) as distribuições de potencial e (b) emissão óptica em função da distância catodo-anodo.

A região luminosa que se encontra junto ao alvo (catodo) é a chamada luminosidade do catodo e é devida à radiação emitida pelos processos de decaimento eletrônico orbital de átomos superficiais do catodo e também dos próprios íons quando da ocorrência de colisões destes com o catodo. Adjacente a ela está uma região de pouca luminosidade denominada espaço escuro do catodo ou de Crookes.

Nesta região os elétrons secundários emitidos pelo catodo irão percorrer uma distância correspondente ao seu livre

caminho médio adquirindo energia suficiente para começar a ionizar por colisão os átomos do gás. Uma vez que a mobilidade dos íons é muito menor que a dos elétrons, a carga espacial predominante nesta região é a negativa [3].

A colisão dos elétrons acelerados a partir do catodo com o gás se dá num intervalo relativamente limitado onde o brilho é intenso, a região de luminosidade negativa. Os elétrons perdem praticamente toda a energia nesta região através de colisões e são a partir daí acelerados novamente em direção ao anodo.

Sendo o campo elétrico bastante fraco na região entre a luminosidade negativa e o anodo, dá-se a formação de um novo espaço escuro chamado espaço escuro de Faraday. Nesta região os elétrons recebem energia suficiente para novamente gerar colisões ionizantes, dando origem à chamada coluna positiva.

A coluna positiva, que constitui um plasma, é uma região passiva, sua função primária é manter através dos elétrons, a condução de corrente que se estabelece na região catódica. A diferença de potencial notada na coluna positiva é pequena e decresce com o aumento da corrente para uma pressão fixa tendendo a aumentar com a pressão para uma corrente determinada.

2.2 PROCESSOS DE SPUTTERING

2.2.1 TEORIA

O mecanismo que gera o fenômeno *sputtering* é o da interação (colisão) de íons positivos gerados na descarga gasosa

com átomos do material que compõe o alvo (catodo).

Consideremos a superfície do alvo e nesta observemos a ação dos íons positivos incidentes. Estes íons podem apresentar uma série de implicações tais como (figura 2.3):

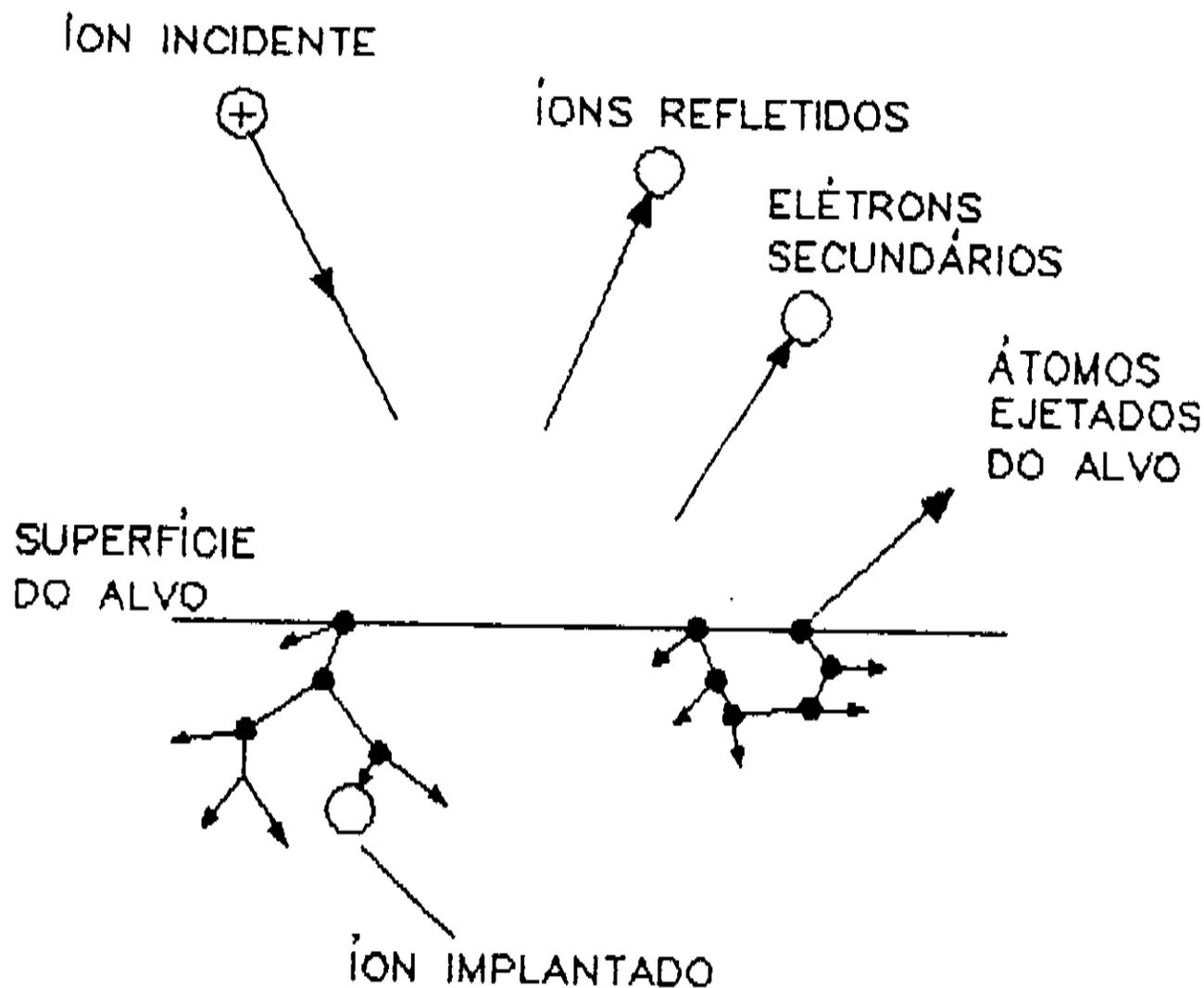


Fig. 2.3: Interações dos íons incidentes com a superfície do alvo.

a) os íons podem ao se chocar com o alvo sofrer reflexão, provavelmente sendo neutralizados no processo.

b) o impacto pode gerar ejeção de elétrons secundários que auxiliam na manutenção da descarga gasosa.

c) alguns dos íons incidentes podem implantar-se no alvo.

d) o impacto dos íons incidentes com os átomos da superfície do alvo pode conduzir por transferência de momentum [4] à uma série de colisões entre átomos do alvo, levando à ejeção de alguns destes átomos. Este processo de ejeção consiste efetivamente o fenômeno *sputtering*.

A ejeção de átomos do alvo também ocorre quando os íons bombardeiam a superfície deste perpendicularmente; neste caso, há a necessidade de um choque duplo entre átomos do material do catodo.

Quantitativamente o processo de *sputtering* é caracterizado por um parâmetro denominado rendimento ou *yield* (Y) denotado pela razão:

$$Y = \frac{\text{número de átomos ejetados}}{\text{número de átomos incidentes}}$$

Basicamente o rendimento do processo está relacionado com:

- a) a energia, a natureza e o ângulo de incidência do íon.
- b) a natureza cristalina e a composição química do material do alvo.

O rendimento pode ser expresso em função da energia do íon incidente (E) e das massas atômicas do íon e do alvo [5]

Para $E \leq 1\text{keV}$

$$Y(E) = \frac{3 \alpha}{4 \pi^2} \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \frac{E}{U_0} \quad (1)$$

onde

$Y(E)$ = rendimento do *sputtering* (átomos/íon)

m_1 = massa do íon incidente

m_2 = massa do átomo do alvo

E = energia cinética do íon incidente

U_0 = energia de ligação do átomo à superfície

α = função da razão (m_2/m_1)

Para $E > 1$ keV

$$Y(E) = 3,56 \alpha \frac{Z_1 + Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})} \frac{m_1}{(m_1 + m_2)} \frac{S_n(E)}{U_0} \quad (2)$$

onde

Z_1 = número atômico do íon

Z_2 = número atômico do átomo do alvo

$S_n(E)$ = *stopping power*

os demais parâmetros são análogos aos da expressão (1) acima.

A dependência do rendimento com a energia passa por algumas etapas (figura 2.4).

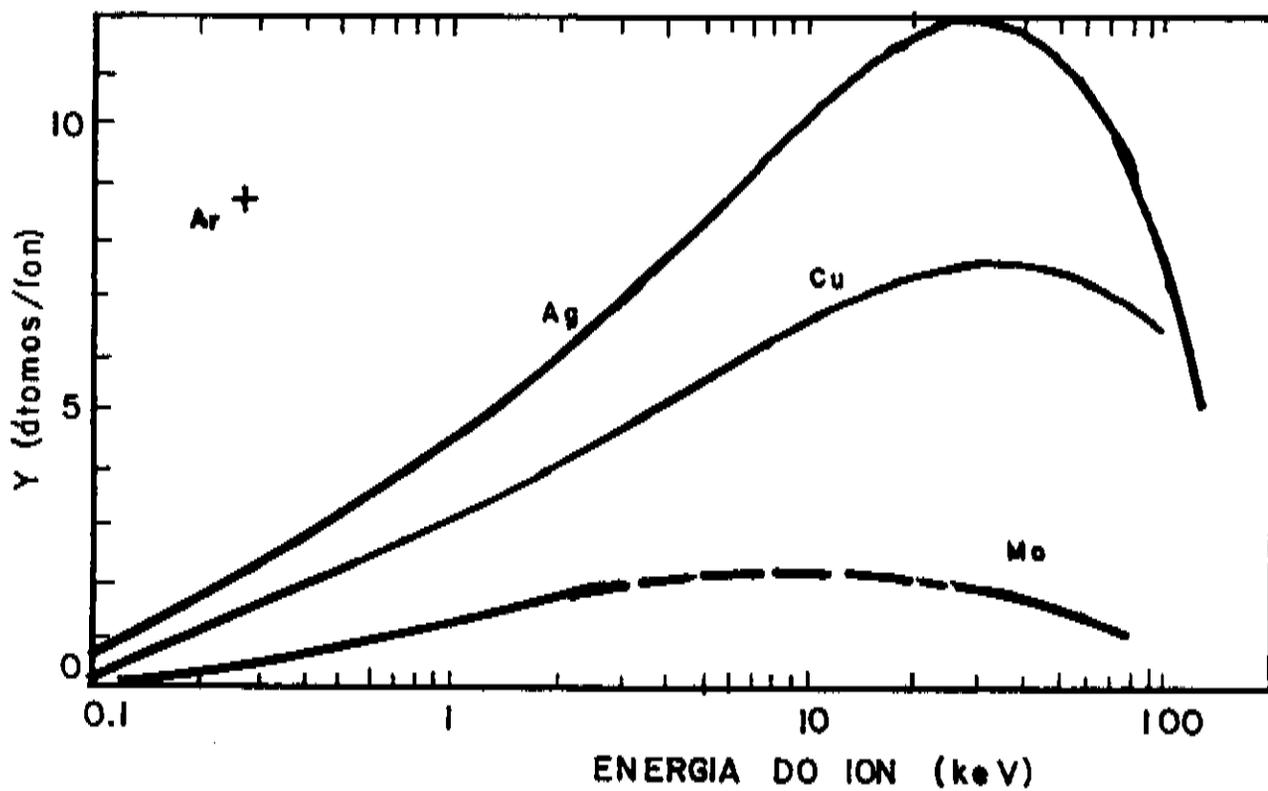


Fig. 2.4: Variação do rendimento em função da energia do íon incidente [8].

Para baixos valores de energia do íon incidente (menores que os da energia de ligação dos átomos do alvo), o valor do rendimento é nulo até que se atinja uma determinada energia (E_T) chamada energia de limiar (específica para cada material) que pode ser entendida como a energia cinética mínima a ser fornecida aos átomos da rede cristalina para que estes possam se deslocar e serem ejetados do alvo. A partir deste valor o rendimento aumenta de forma aproximadamente exponencial até atingir um máximo. A partir deste limite começa a decrescer com o aumento da energia do íon incidente, dando lugar preferencialmente ao fenômeno da implantação de íons. A variação do rendimento depende também da massa do íon incidente, para uma mesma energia, o valor do rendimento cresce com a massa do íon [6].

O rendimento depende também do ângulo de incidência do íon. Este rendimento aumenta com o aumento do ângulo de incidência dos íons em relação à superfície do alvo, isto se dá, devido à menor mudança direcional requerida no momentum para que haja ejeção de átomos do alvo. A figura 2.5 mostra a variação do rendimento em função do ângulo de incidência [7].

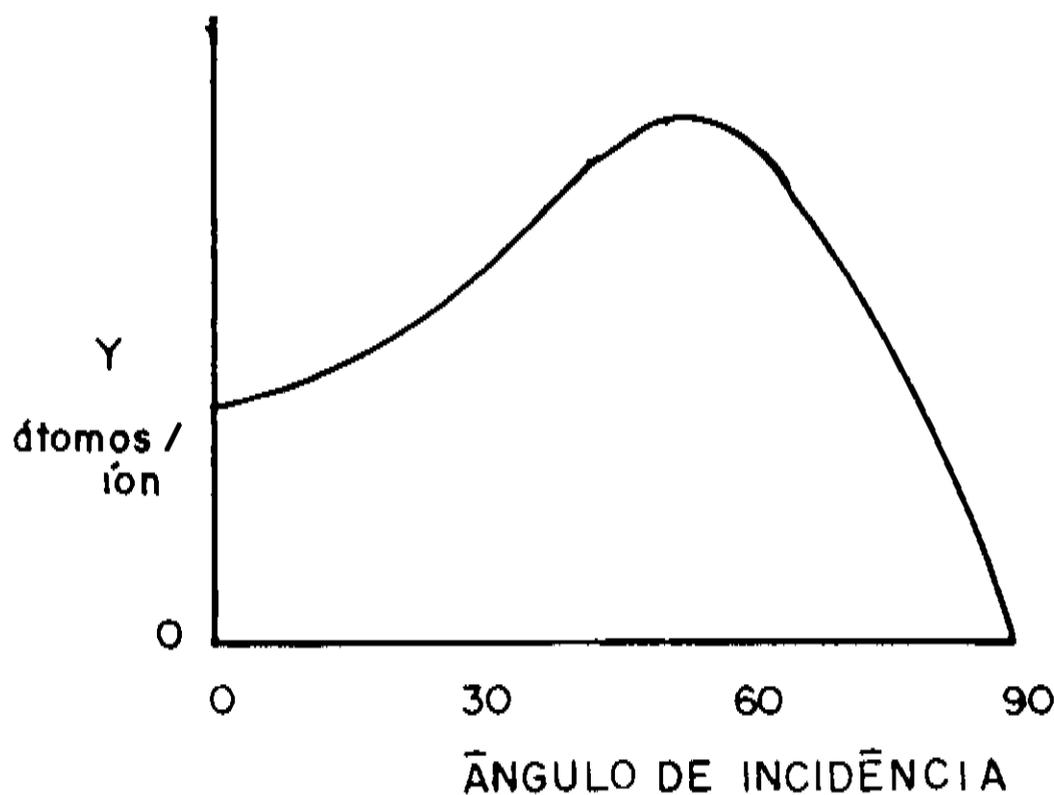


Fig. 2.5: Dependência do rendimento em função do ângulo de incidência [7].

Este comportamento está ligado à dependência angular aproximadamente cossenoidal do rendimento e o ângulo entre os íons incidentes e a superfície da amostra. Respeitando esta dependência a curva apresenta uma faixa de máxima eficiência (de 45° a 60°). Para ângulos maiores, o rendimento começa a diminuir favorecendo a reflexão dos íons em detrimento ao arranque de material da superfície.

2.2.2 METODOS DE SPUTTERING

O fenômeno de *sputtering* foi primeiramente observado no século passado por vários pesquisadores [8 - 9] e, sua observação inicial como processo de deposição de filmes em 1877 [10]. Apesar de experimentar algumas modificações na estrutura dos equipamentos, sua utilização era bastante restrita até que no início dos anos 70, com a implementação dos sistemas *sputtering* RF

e *magnetron*, o fenômeno experimentou um desenvolvimento muito grande o que fez com que suas propriedades, sua natureza e seu uso como técnica de deposição fossem extensivamente estudadas. Um dos fatores que possibilitou este desenvolvimento reside nas vantagens que a técnica apresenta sobre outras em termos de deposição de filmes;

a) possibilita a deposição de filmes de praticamente qualquer material, mesmo os isolantes e/ou refratários.

b) é uma técnica que permite a deposição de filmes a partir de alvos multicomponentes (ligas e compostos), com a conservação da estequiometria.

c) proporciona boa aderência dos filmes depositados

d) os filmes depositados apresentam densidade igual à do material que os originou.

Várias são as modalidades de *sputtering* dependendo das configurações dos eletrodos, da excitação elétrica empregada e dos gases utilizados.

2.2.2.1 SPUTTERING DIODO DE CORRENTE CONTINUA

Esta modalidade também chamada de *sputtering* convencional, consiste de um sistema diodo planar como o da figura 2.6, O material do qual se deseja fazer *sputtering*, ou seja, o alvo; é parte integrante de um dos eletrodos do circuito elétrico do sistema, no caso o catodo. Este é conectado ao polo negativo de uma fonte de corrente contínua de alta tensão. O substrato no qual se deseja depositar os filmes é colocado no anodo (aterrado) à uma distância determinada do catodo.

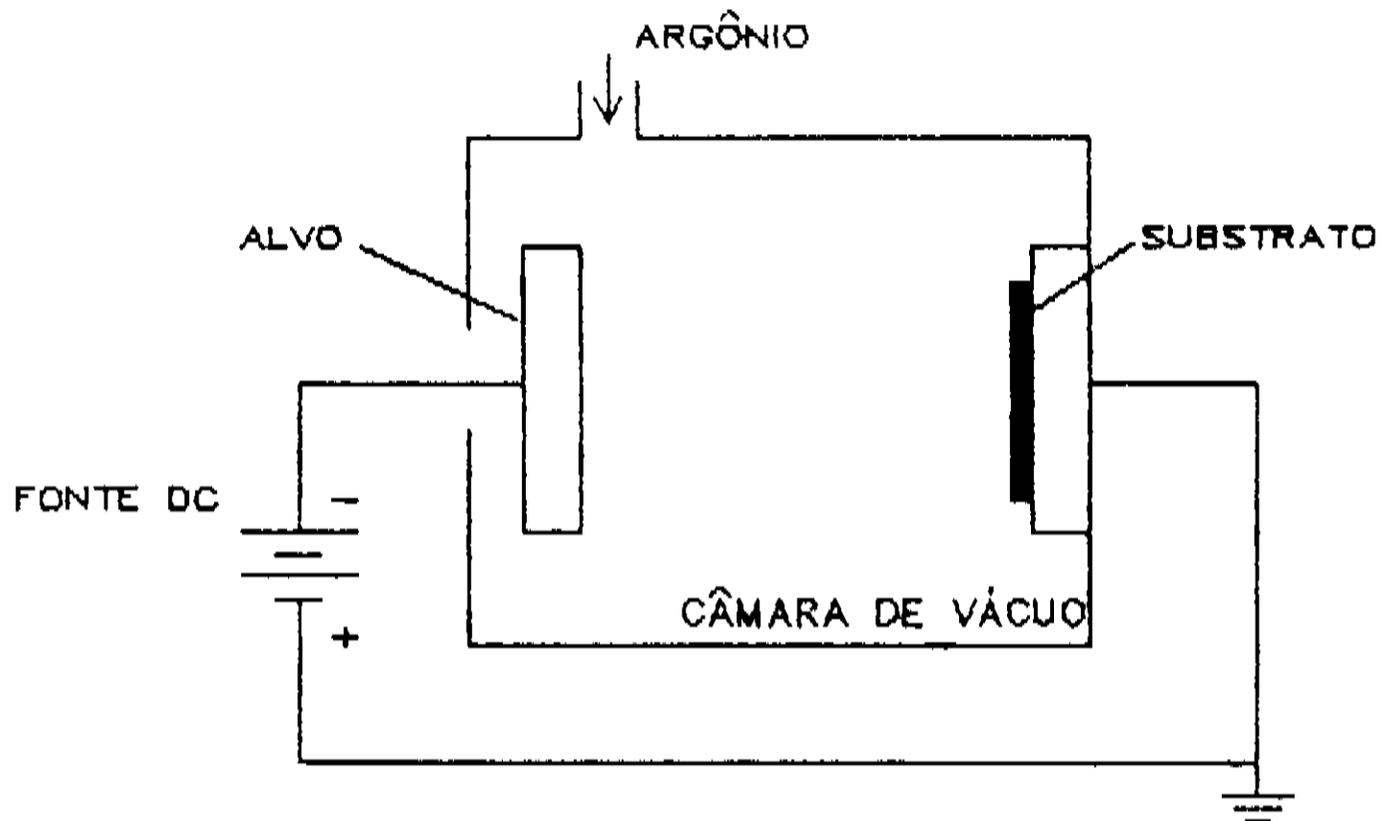


Fig. 2.6: Esquema de um sistema de *sputtering* diodo de corrente contínua.

Os eletrodos se encontram no interior de uma câmara de deposição conectada a um sistema de vácuo cuja função é fazer com que a pressão interna desta seja diminuída. Um gás inerte, geralmente argônio, é introduzido na câmara a uma pressão apropriada.

Com a aplicação de tensão nos eletrodos, o campo elétrico entre estes aceleram os elétrons livres os quais ao colidirem com os átomos do gás os ionizarão, produzindo uma descarga gasosa luminescente. Os íons produzidos na descarga são acelerados pelo campo elétrico em direção aos eletrodos de polaridade oposta às suas cargas, fazendo com que surja uma corrente elétrica no sistema.

O choque dos íons positivos do gás com a superfície do alvo tem por consequência o arranque de alguns átomos do material que compõe este alvo. Os átomos ejetados o são para todas as

as direções e, parte destes chegam continuamente ao substrato onde ao se condensarem, formam um filme do mesmo material do alvo.

No processo de *sputtering* convencional a tensão aplicada requerida (milhares de volts) para que haja condução de corrente elétrica no sistema é função da pressão [11] (≈ 20 a 100 mTorr). A taxa de formação de filmes no substrato depende da quantidade de *sputtering* no alvo (rendimento para *sputtering*) e, também do fluxo de íons (densidade de corrente de íons). A razão está no fato de que a descarga gasosa é mantida por elétrons que efetuam colisões ionizantes no gás. O número de colisões ionizantes diminui com a diminuição da densidade de gás e, portanto, da pressão do gás. A corrente, ou seja, o fluxo de íons no alvo também diminui fazendo com que a taxa de deposição seja baixa para valores de pressão baixos.

Para altas pressões a taxa de deposição também é baixa uma vez que com maior pressão, mais moléculas do gás se encontram na atmosfera da câmara. Assim, os átomos ejetados do alvo têm aumentado o número de colisões que sofrem com as moléculas do gás tendo então diminuída sua probabilidade de alcançar o substrato [12]. No processo de *sputtering* pode notar-se também que há um aquecimento excessivo do substrato causado pelo choque contínuo de elétrons energéticos neste. A temperatura do cátodo também aumenta durante o decorrer do processo devido ao seu bombardeamento por íons. Afim de evitar-se o aumento excessivo da temperatura, costuma-se refrigerar à água os eletrodos.

2.2.2.2 SPUTTERING TRIODO DE CORRENTE CONTINUA

Esta modalidade de *sputtering* consiste de três eletrodos; um catodo e um anodo como os presentes no *sputtering* convencional e também uma fonte suplementar de elétrons, qual seja, um filamento aquecido que fornece elétrons termiõnicamente como pode ser observado na figura 2.7 abaixo.

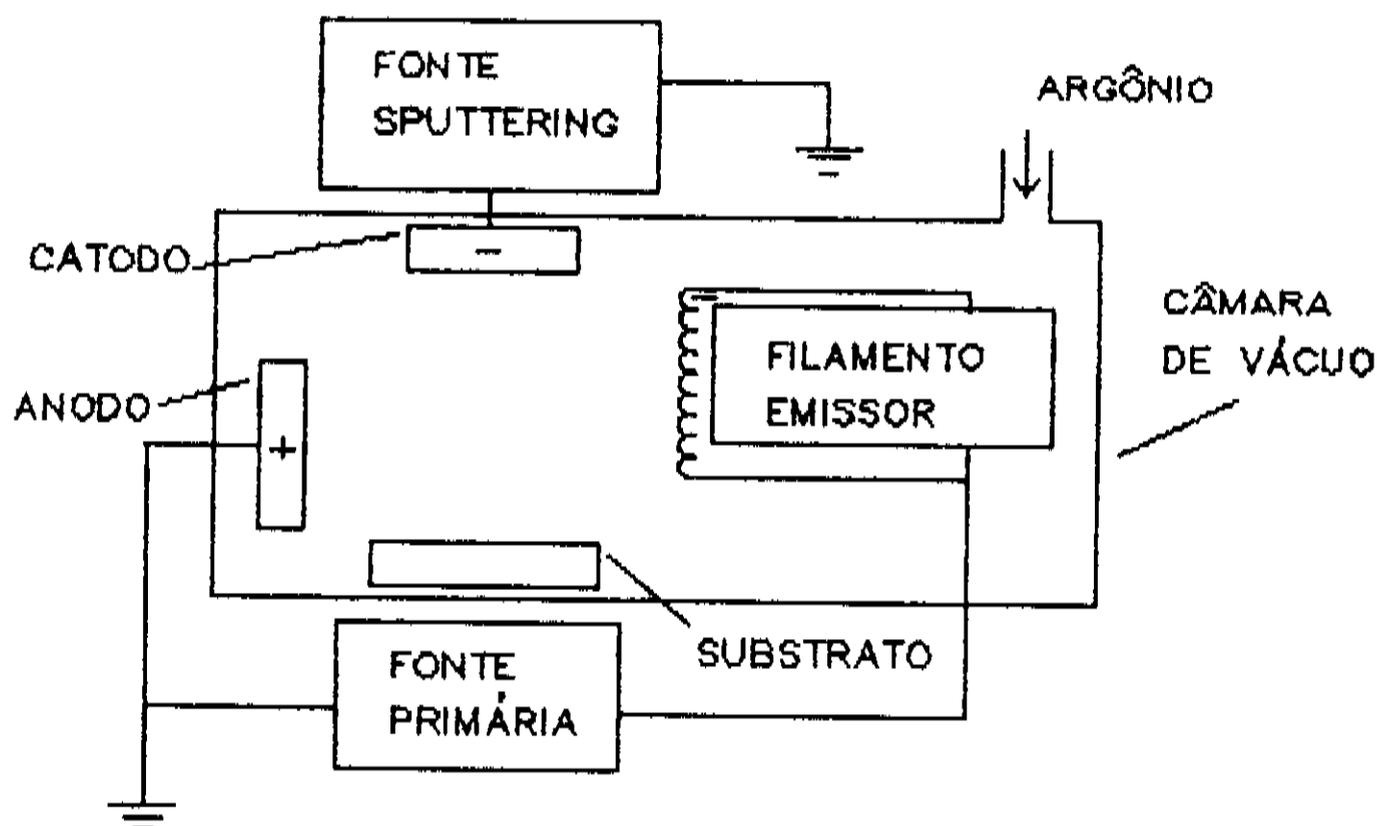


Fig. 2.7: Esquema de um sistema de *sputtering* triodo de corrente contínua.

O processo no sistema triodo é também conhecido como *sputtering* auxiliado por emissão termiônica. A ionização aumentada do gás pela adição dos elétrons suplementares, aumenta a densidade de corrente iônica que bombardeia o alvo e conseqüentemente a eficiência do processo de *sputtering* é maior possibilitando utilizar o sistema à uma pressão mais baixa que a necessária no *sputtering* convencional. A corrente pode ser várias ordens de

grandeza maior que as notadas no *sputtering* convencional e é controlada (dentro de certos limites) pela corrente do filamento emissor.

2.2.2.3 SPUTTERING DE RADIO-FREQUENCIA

A técnica de *sputtering* que emprega rádio-freqüência utiliza uma fonte de corrente alternada e altas freqüências (13 a 40 MHz) (figura 2.8). A descarga gasosa presente na câmara quando

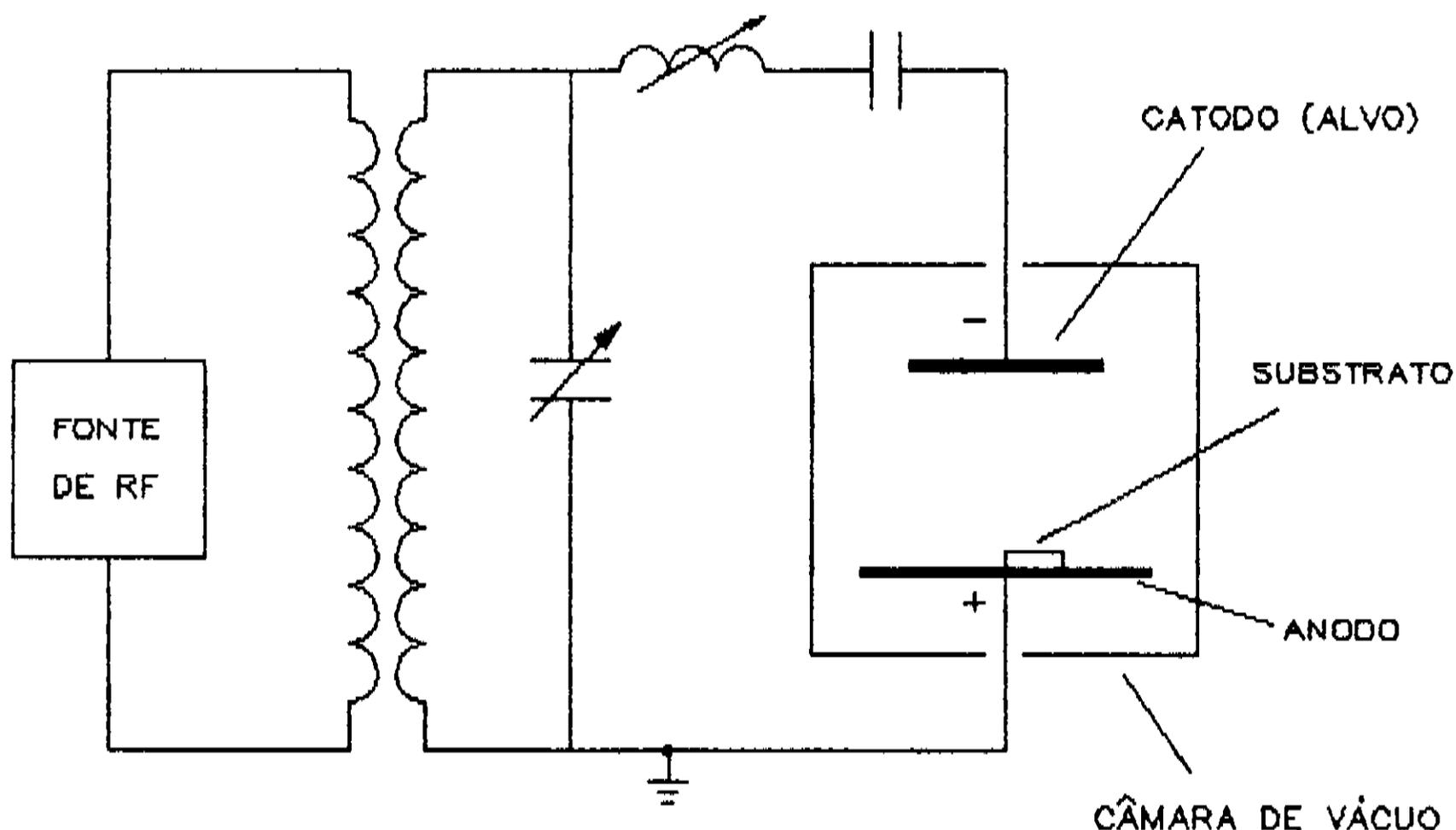


Fig. 2.8: Esquema do sistema de *sputtering* de rádio-freqüência.

do uso de rádio-freqüência é semelhante à uma descarga de corrente contínua porém, com espaços escuros alternando-se nos eletrodos com a freqüência da descarga.

Nesta faixa de freqüência a pressão mínima para se estabelecer uma descarga é praticamente constante, com um aumento da freqüência aplicada a pressão mínima decresce sensivelmente até

ser atingido um novo patamar em frequência. A queda na pressão mínima indica que os elétrons adicionais necessários para a manutenção da descarga estão sendo gerados pela rádio-frequência. Estes elétrons adicionais são uma consequência do fato de que elétrons oscilando num campo de rádio-frequência podem adquirir energia suficiente a ponto de tornar mais eficiente o processo de ionização. Isto possibilita a operação do sistema à pressões baixas comparadas ao sistemas anteriormente descritos.

Sua idealização está ligada à vários fatores; a não necessidade de uma fonte suplementar de elétrons, à quase inexistência de descarga em arcos unipolares (comuns no *sputtering* convencional devido à impurezas e asperezas do alvo), devido ao fato de que no processo, com a alternância proporcionada pela fonte, o campo elétrico é mantido numa direção por menos de um ciclo e se reduz a zero duas vezes em cada ciclo, dificultando a sustentação do arco [13].

Entretanto, o fato que propiciou grande impulso na difusão e uso da técnica é que, esta é a única que permite a deposição de filmes (conservando-se a estequiometria) a partir de alvos isolantes e/ou refratários o que era muito difícil de se obter por intermédio de outros métodos. O alvo do sistema é bombardeado alternadamente por elétrons e por íons evitando assim o acúmulo de cargas, uma vez que, cargas positivas acumuladas durante um meio ciclo são neutralizadas por elétrons no meio ciclo seguinte (num ciclo de rádio-frequência a transferência total de cargas é nula).

O *sputtering* de rádio-frequência apresenta algumas características comuns aos processos de *sputtering* até aqui discutidos, tais como:

a) proporciona boa aderência dos filmes depositados. Os átomos energéticos ejetados pelo alvo ao chegar ao substrato apresentam um efeito de empacotamento [14], ou seja, um melhor empilhamento das camadas epitaxiais.

b) apresentam um bom controle da espessura dos filmes depositados.

c) necessidade de aplicação de altas tensões para obtenção de altas densidades de corrente.

A disseminação do *sputtering* de rádio-frequência enfrenta alguns obstáculos; necessita de pessoal altamente qualificado para sua operação e, sua complexidade inerente e seu alto custo de aquisição e manutenção também restringem seu uso.

2.2.2.4 SPUTTERING REATIVO

Atualmente podem ser encontrados um grande número de tratamentos teóricos sobre o processo de *sputtering* reativo

Numa das formas de *sputtering* reativo, o alvo é um metal puro, uma liga ou uma mistura de espécies do qual se deseja sintetizar um composto por *sputtering* numa atmosfera de gás reativo ou numa mistura reativo-inerte de gases. O gás reativo é, ou contém os ingredientes requeridos para a síntese do composto desejado.

Um segundo tipo de *sputtering* reativo envolve um alvo composto que se decompõe quimicamente durante o bombardeamento iônico resultando num filme com deficiência de um ou mais constituintes do alvo. Neste caso, o gás reativo é adicionado para "compensar" o constituinte perdido.

Um grande número de gases reativos têm sido empregados na síntese de compostos a partir de alvos metálicos ou para manter a estequiometria: O_2 ou H_2O (filmes de óxidos) [15], N_2 ou NH_3 (nitretos) [16], O_2+N_2 (oxi-nitretos) , H_2S (sulfetos), C_2H_2 ou CH_4 (carbeto), SiH_4 (silicetos) e HF ou CF_4 (fluoretos).

2.2.2.5 DESCARGA GASOSA ASSISTIDA POR CAMPOS MAGNÉTICOS

A eficiência de ionização dos elétrons numa descarga pode ser aumentada de forma considerável através da aplicação de campos magnéticos adequados. Em uma descarga onde um campo magnético \vec{B} é aplicado, a força \vec{F} que age sobre um elétron é dada pela soma das parcelas devidas às forças elétrica e magnética (eq. 3).

$$\vec{F} = q \vec{E} + q \vec{v} \times \vec{B} \quad (3)$$

onde \vec{E} e \vec{B} representam os campo elétrico e magnético, respectivamente; q é a carga do elétron e \vec{v} , a velocidade deste. A trajetória de um elétron depende da força total aplicada \vec{F} , e o efeito da componente magnética ($q \vec{v} \times \vec{B}$) é tornar a trajetória espiralada (se compararmos à trajetória sem campo magnético). Aumentando-se a o comprimento da trajetória de um elétron aumenta-se também sua probabilidade de colisão com as moléculas do gás e é devido à este fato que campos magnéticos podem elevar o grau de ionização de uma descarga. Como o módulo da componente magnética é

o mesmo, tanto para elétrons quanto para átomos monoionizados, a trajetória destes átomos, se comparada à dos elétrons é pouco influenciada pelo campo magnético. Os detalhes da utilização de campos magnéticos e elétricos em sistemas de *sputtering* serão estudados no Capítulo 3.

MAGNETRON SPUTTERING (O OVO DE COLOMBO)

3.1 INTRODUÇÃO

A aplicação de campos magnéticos com o intuito de melhorar o processo de ionização em descargas gasosas foi inicialmente observada em 1936 por Penning [17] mas, seu efeito em sistemas de *sputtering* é bem mais recente [18 - 22]. Os efeitos destes campos produzem grandes modificações no *sputtering* melhorando suas características no que diz respeito às taxas de deposição; ampliando sua faixa de operação em termos de pressão de gás inerte; otimizando a característica corrente-tensão e reduzindo o bombardeamento do substrato por elétrons.

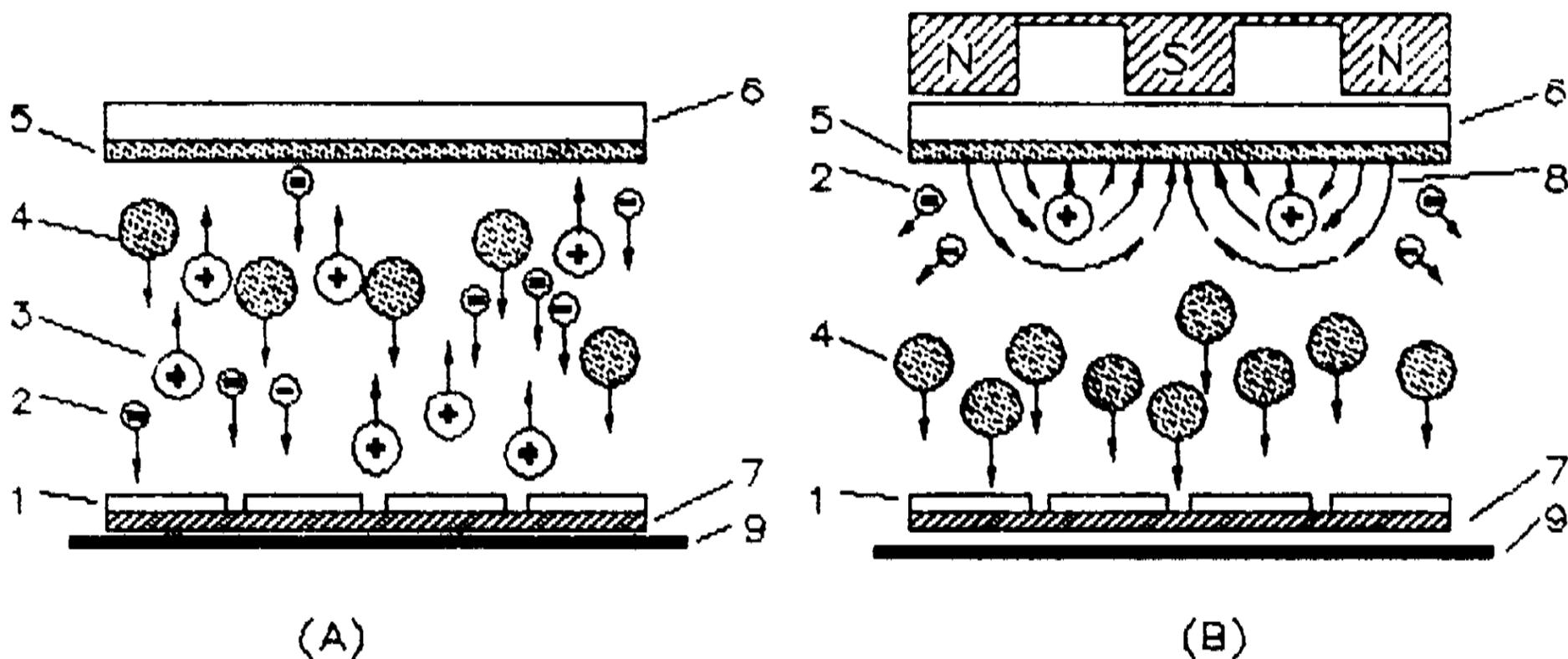
Originalmente, o termo *magnetron* é utilizado para designar válvulas geradoras ou amplificadoras de microondas. Estes dispositivos trabalham com uma configuração de campo elétrico perpendicular ao campo magnético, aprisionando os elétrons presentes na cavidade em trajetórias circulares. O nome *magnetron* é também aplicado aos dispositivos de *sputtering* que utilizam o mesmo princípio do aprisionamento por campos elétrico e magnético ortogonais ($\vec{E} \times \vec{B}$).

O papel dos *magnetrons* nos sistemas de deposição através de *sputtering* pode ser melhor compreendido se observarmos as limitações do *sputtering* convencional.

Neste, a descarga gasosa ocorre por toda a câmara de deposição; os elétrons emitidos do catodo através do bombardeamento iônico são acelerados através do espaço escuro do catodo, entrando na região de descarga negativa onde são chamados elétrons primários. Ali, colidem com os átomos do gás produzindo ions e elétrons secundários, fundamentais para a manutenção da descarga gasosa.

O livre caminho médio dos elétrons primários aumenta com o aumento de sua energia (fornecida pelo potencial aplicado aos eletrodos) e decréscimo da pressão de gás. À baixas pressões, os ions são produzidos longe do catodo, aumentando a probabilidade de não-colisão com este, conseqüentemente uma grande parte dos elétrons primários (altamente energéticos) atingem o anodo e também o substrato, aquecendo-os sobremaneira.

Esta diminuição de ionização no processo não permite que a descarga presente no *sputtering* convencional seja mantida à pressões menores que 10 mTorr [23]. Uma comparação das cinética de partículas envolvidas nos processos de *sputtering* convencional e no *magnetron sputtering*, é mostrada na figura 3.1 abaixo.



- 1 SUBSTRATOS
- 2 ELÉTRONS
- 3 ÍONS DE ARGÔNIO
- 4 ÁTOMOS EJETADOS DO ALVO
- 5 ALVO
- 6 CATODO
- 7 PORTA-SUBSTRATO
- 8 LINHAS DE CAMPO MAGNÉTICO
- 9 ANODO

Fig. 3.1: Cinética de partículas (a) *sputtering* convencional
(b) *magnetron sputtering*.

Para minimizar a perda de eficiência na ionização pelos elétrons energéticos "perdidos" nos choques com o substrato e com recombinações, faz-se uso de campos magnéticos gerados por ímãs permanentes ou eletro-ímãs colocados estrategicamente em relação ao catodo. Estes, são os responsáveis pelo confinamento da descarga.

3.2 MECANISMO E RELAÇÃO CORRENTE - TENSÃO NA MODALIDADE MAGNETRON SPUTTERING.

3.2.1 MECANISMO

No processo de *sputtering* realizado com eletrodos do tipo *magnetron*, também chamado *sputtering* de alta razão de deposição (*high rate sputtering*) [24 - 28]; o efeito do campo magnético típico das geometrias está presente na área da descarga, frontal ao catodo (alvo) atrás do qual se encontram estrategicamente colocados os ímãs, originando um "caminho fechado" [29] (região de plasma confinado) onde se localizam as linhas de campo magnético perpendiculares às do campo elétrico (figura 3.2).

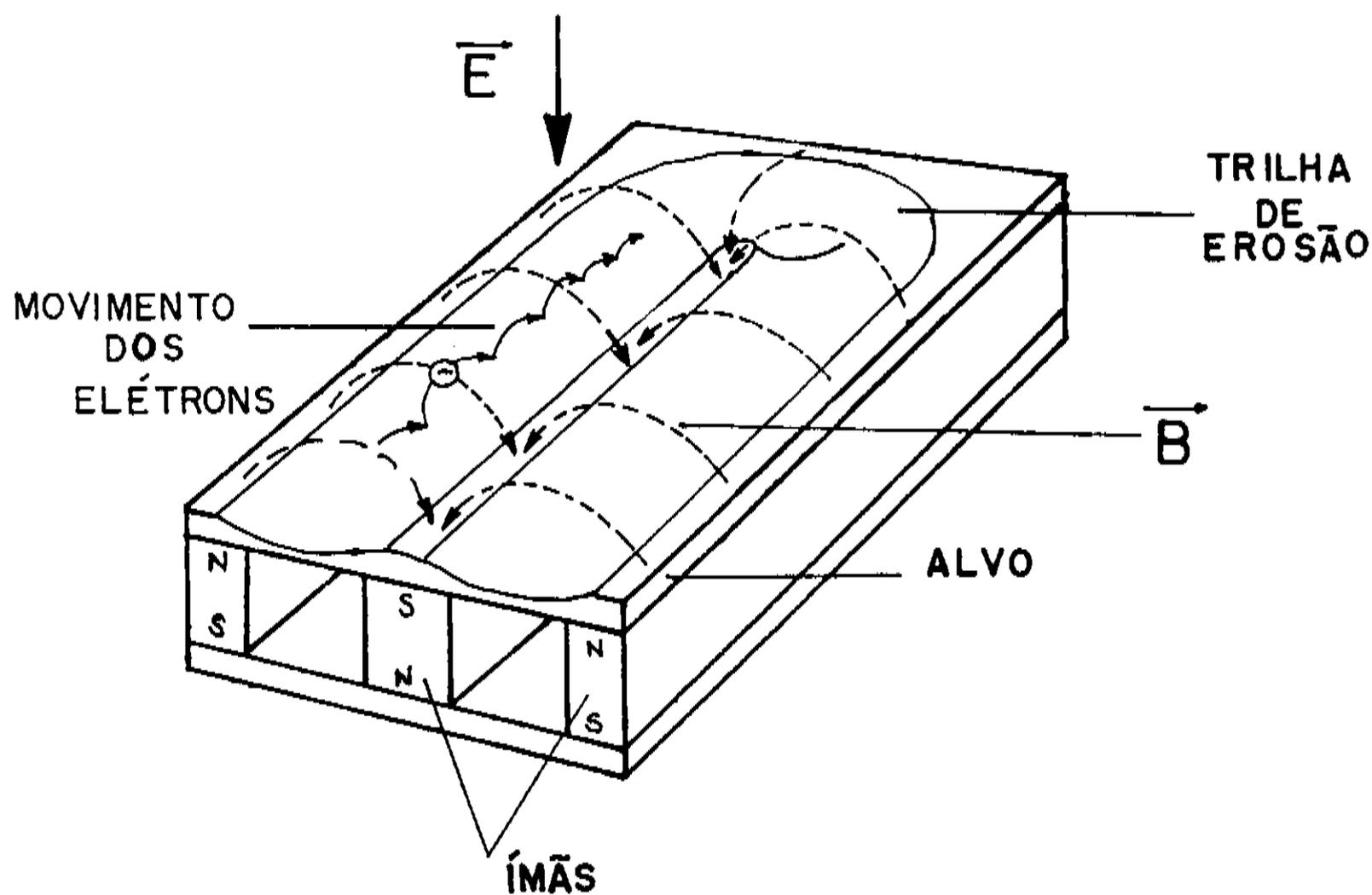


Fig. 3.2: Configuração de uma geometria magnetron sputtering.

Apesar do grande número de geometrias utilizadas [22] todas elas apresentam a particularidade de possuir o caminho fechado, que configura uma armadilha de elétrons, próxima à superfície do alvo. Esta armadilha (região de plasma de forma toroidal onde ocorre a ionização) é o fato preponderante desta técnica de deposição; no seu interior, os elétrons gerados pelo campo elétrico aplicado entre os eletrodos ficam confinados à regiões próximas ao catodo e, por intermédio da força de Lorentz são defletidos em trajetórias helicoidais.

O confinamento, pela própria definição do termo plasma, indica que ions estão "mergulhados num mar de elétrons" e, presos na armadilha toroidal. A maioria destes elétrons não se espalha para fora da armadilha como era de se esperar na ausência de confinamento.

O aumento substancial do número de elétrons, bem como, do número de ions positivos no gás confinado nas proximidades da superfície do catodo (alvo) faz com que a ionização e consequentemente o processo de bombardeamento do alvo sejam extremamente eficazes e localizados, pois, a grande maioria dos elétrons não tendo energia suficiente para escapar da armadilha fica espiralando no interior desta aumentando em muito o seu poder de ionização.

O grande número de partículas carregadas reduz a impedância da descarga, isto resulta na observação de descargas à tensões mais baixas (300 - 800V) se comparadas às do *sputtering* convencional mesmo à pressões baixas ($< 10^{-4}$ Torr). As correntes obtidas são bastante grandes devido à alta densidade de ions positivos. Estas são características marcantes do modo *magnetron* de operação. A grande maioria dos elétrons envolvidos no

processo não escapa da região de confinamento, conseqüentemente, não se observa no *magnetron sputtering*, o aquecimento excessivo do substrato por bombardeamento de elétrons secundários.

O aumento da eficiência do processo acima descrito é responsável pela obtenção de taxas de deposição de 1000 a 10000 vezes maiores que as do *sputtering* convencional possibilitando a deposição de camadas com espessuras de microns em poucos minutos, daí denominar-se este processo *sputtering* de alta razão de deposição.

No sistema *magnetron*, o corpo do catodo necessita de uma poderosa refrigeração, assim como nos catodos do *sputtering* convencional, pois, devido à alta densidade de corrente em sua superfície este, aquece-se sobremaneira chegando a fundir-se caso a refrigeração não seja eficiente.

3.2.2 CARACTERÍSTICA CORRENTE - TENSÃO (OPERAÇÃO EM CORRENTE CONTINUA)

As fontes *magnetron* como todo e qualquer dispositivo elétrico, apresentam uma família de curvas corrente-tensão característica. A relação funcional entre a corrente e a tensão num dispositivo *magnetron* pode ser expressa pela equação (4) [30].

$$I = k V^n \quad (4)$$

onde I é a corrente no catodo, V , o potencial no mesmo, k uma constante de proporcionalidade e n , o índice da eficiência da

armadilhamento de elétrons no plasma. Quanto melhor a performance da armadilha maior será (para uma mesma pressão de trabalho) este índice n . O expoente n tipicamente está situado na faixa de 4 a 11 podendo variar com a pressão do gás, o material do catodo e orientações geométricas. Um valor do expoente n alto, denota ligeiras mudanças na tensão aplicada ao dispositivo para uma grande variação nos valores de corrente podendo, algumas vezes ignorar-se efetivamente as mudanças de tensão. A figura 3.3 abaixo ilustra curvas corrente-tensão de várias geometrias de catodos *magnetron*, bem como, a curva corrente-tensão característica de um dispositivo de *sputtering* convencional (*planar diode*) [26].

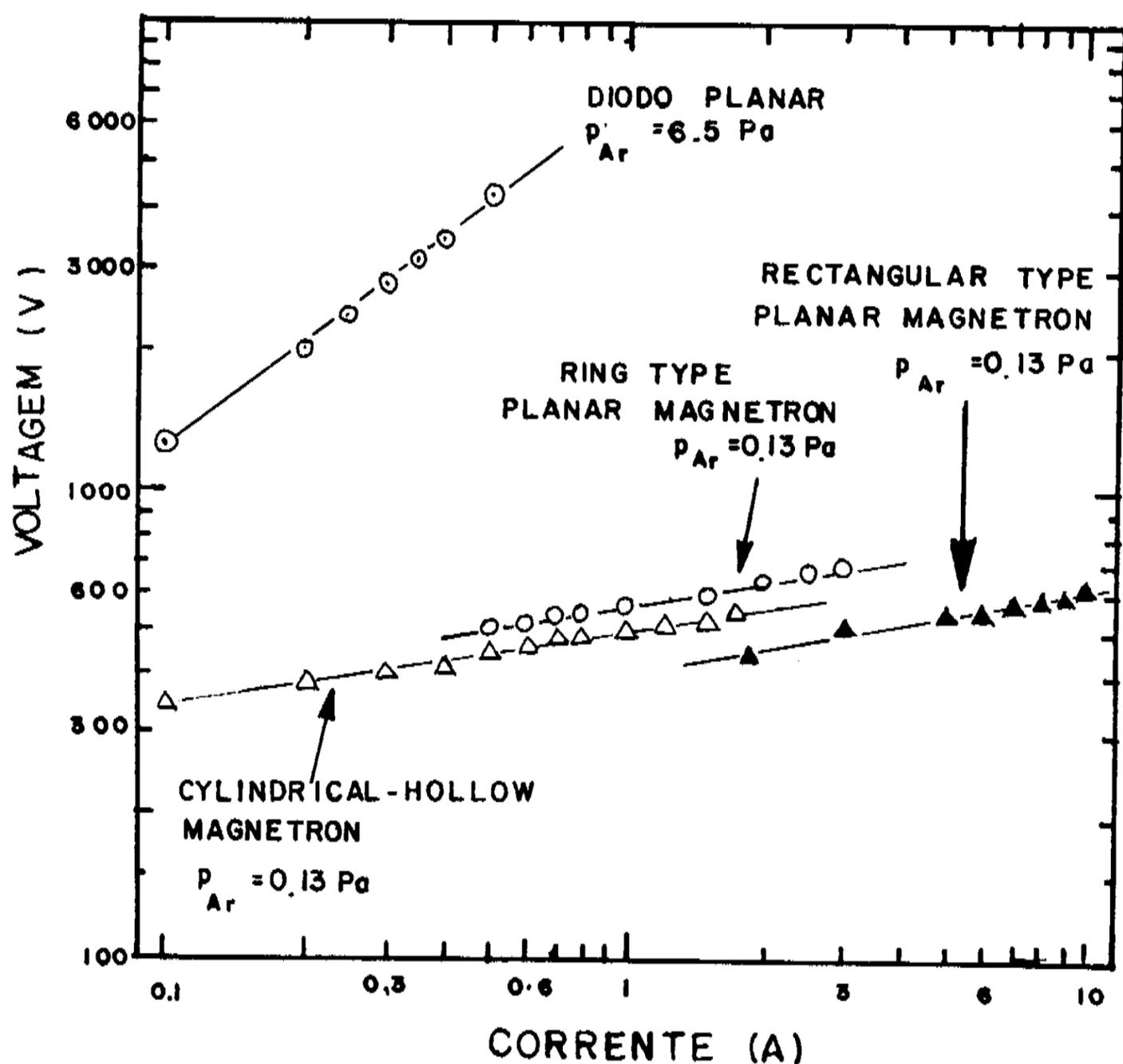


Fig. 3.3: Característica corrente-tensão de dispositivos *magnetron* [26].

3.3.3 FONTES MAGNETRON

As fontes *magnetron* são arranjos de eletrodos em sistemas de *sputtering* nos quais campos magnéticos são empregados para aumentar a corrente de ionização conforme exposto anteriormente. Dependendo da configuração dos eletrodos e do campo magnético aplicados, os tipos de *magnetrons* se enquadram numa das seguintes categorias: *magnetrons* cilíndricos, circulares e planares.

3.3.3.1 MAGNETRONS CILÍNDRICOS

Na configuração cilíndrica convencional, o catodo e o anodo são cilindros coaxiais e o campo magnético é aplicado paralelamente ao eixo (figura 3.4) [30].

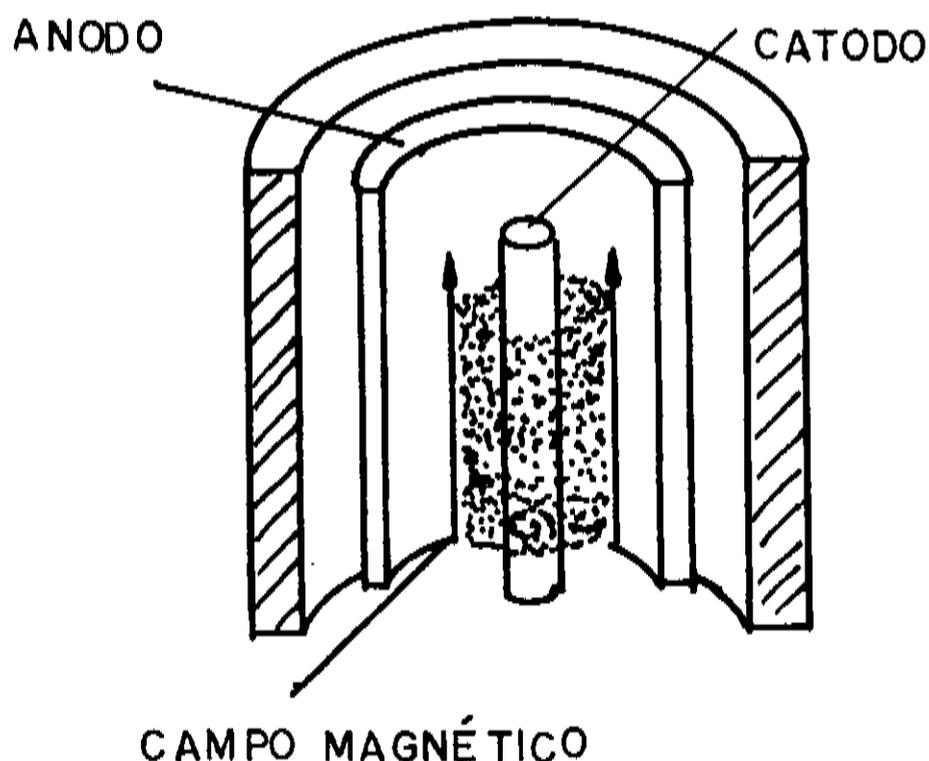


Fig. 3.4: Fonte *magnetron* cilíndrica convencional [30].

Se na configuração cilíndrica, o eletrodo central (catodo) armazenar em seu interior os ímãs permanentes, obtém-se o chamado torus plasmatron (figura 3.5) [28]. Estas fontes se caracterizam pela presença de campos magnéticos não-homogêneos, ao contrário das demais geometrias cilíndricas.

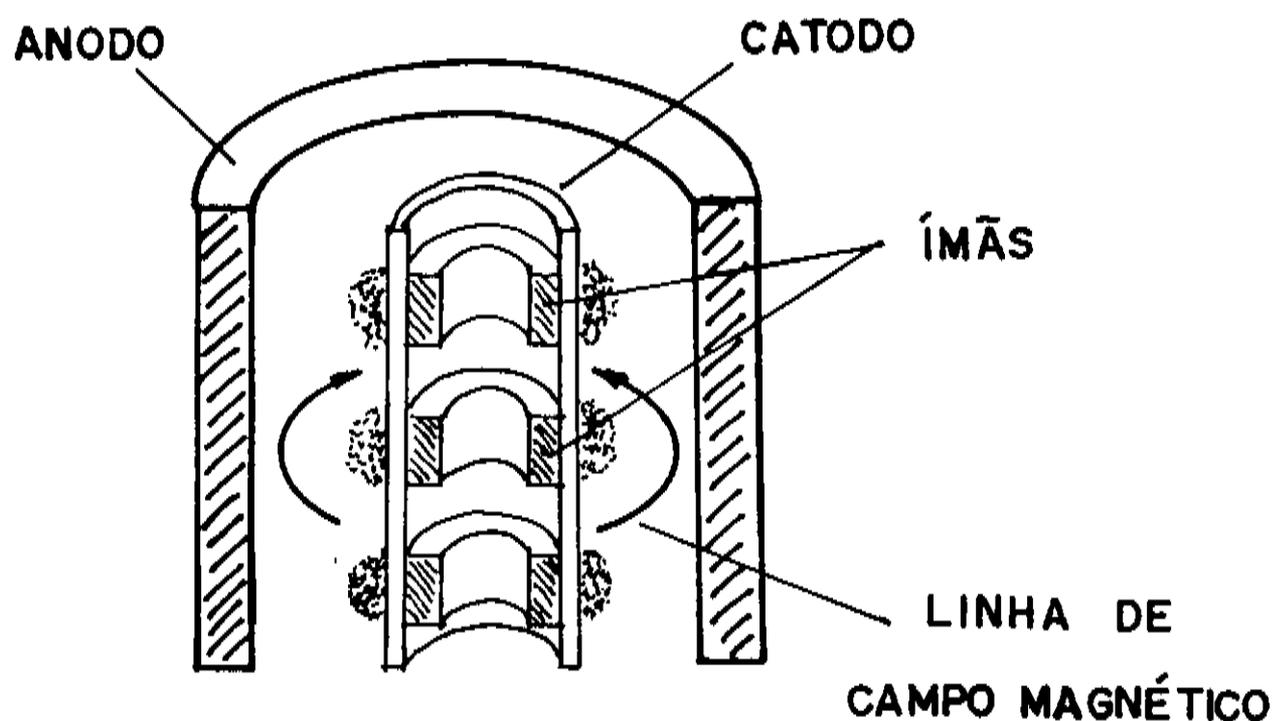


Fig. 3.5: Fonte magnetron cilíndrica torus plasmatron [28].

A configuração cilíndrica mais empregada é a denominada post magnetron [30] (figura 3.6). Nesta, o catodo é formado por um tubo oco e dois discos perpendiculares às extremidades deste. Os anodos recobrem parcialmente os discos e o campo magnético provém de um solenóide com núcleo magnético interno ao catodo ou, uma bobina exterior à câmara de vácuo. Algumas vezes são utilizadas combinações destas duas geometrias de campo magnético.

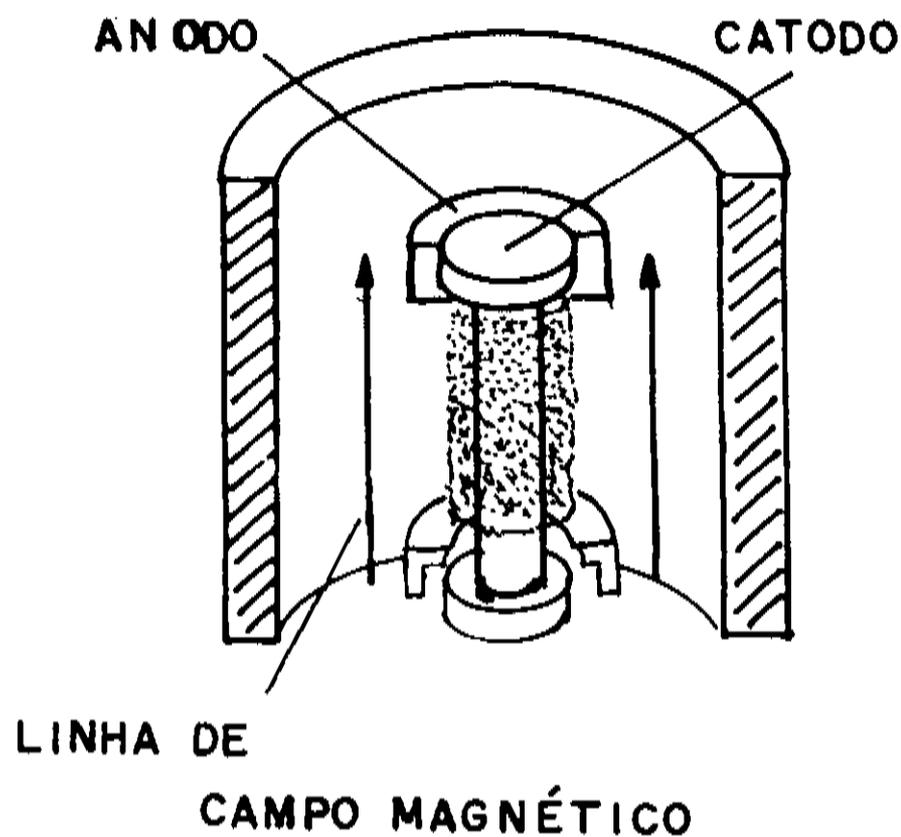
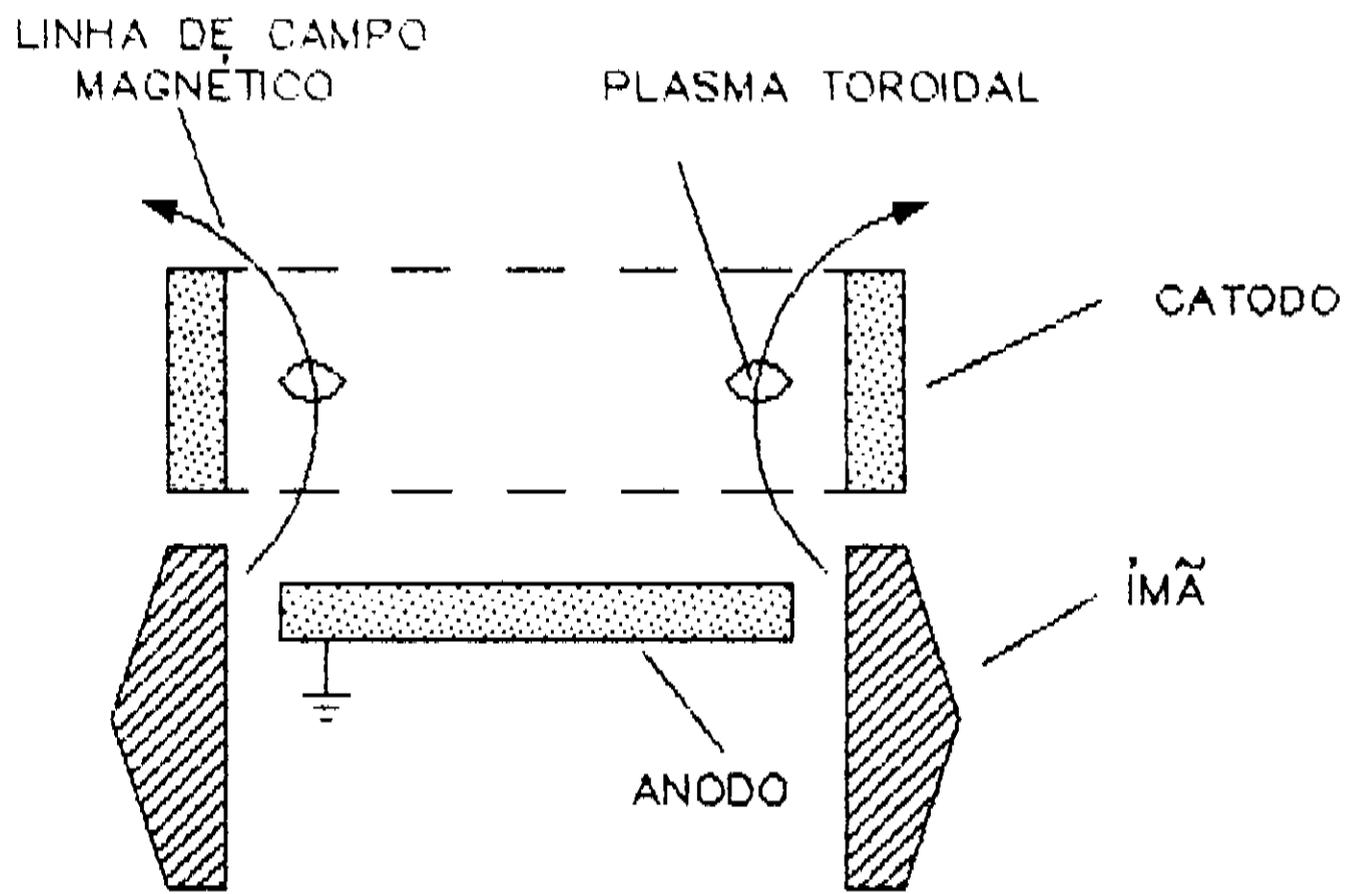


Fig. 3.6: fonte *magnetron* cilíndrica post *magnetron* [30].

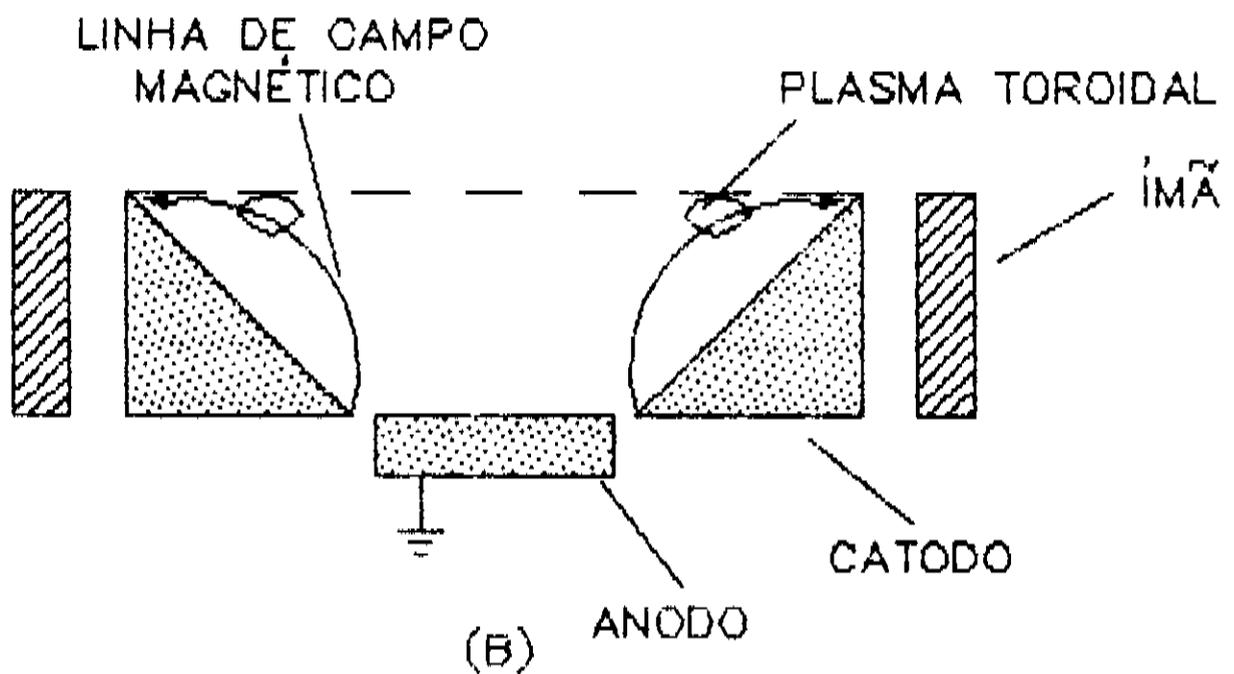
Quando nas configurações acima há troca nas posições dos eletrodos, ou seja, o catodo passa a ser o cilindro exterior, os *magnetrons* cilíndricos são denominados invertidos ou de catodo de cavidade (*hollow cathode*). Estas fontes capacitam a deposição de filmes com uniformidade de espessura bastante apreciável mesmo em substratos de superfície irregular.

3.3.2 MAGNETRONS CIRCULARES

Os *magnetrons* circulares típicos são o Sputter-gun [31] e o S-gun [32]; em ambos a geometria de campo magnético é circular e cria uma descarga anular ou toroidal de alto grau de ionização, próxima ao catodo circular. A figura 3.7 abaixo mostra esquemas de eletrodos Sputter-gun e S-gun. Devido ao alto grau de ionização, a erosão do alvo é muito pronunciada podendo causar problemas na descarga e mudanças nas taxas de deposição.



(A)



(B)

Fig. 3.7: Esquema dos eletrodos em fontes *magnetron* circulares
 (a) Sputter-gun [31]
 (b) S-gun [32].

3.3.3 MAGNETRONS PLANARES

O sistema *magnetron sputtering* planar consiste de uma placa (alvo) plana circular ou retangular montada sobre o corpo do catodo [33 - 34]. De modo similar às fontes anteriormente descritas no *magnetron* planar os elétrons gerados na superfície do catodo são confinados pelo campo magnético dos ímãs permanentes colocados atrás do catodo.

A conformação das linhas de campo magnético entrando e saindo da superfície do catodo formam um "túnel" de plasma confinado sob o qual se configura a zona ou trilha de erosão do alvo, conforme mostra a figura 3.8.

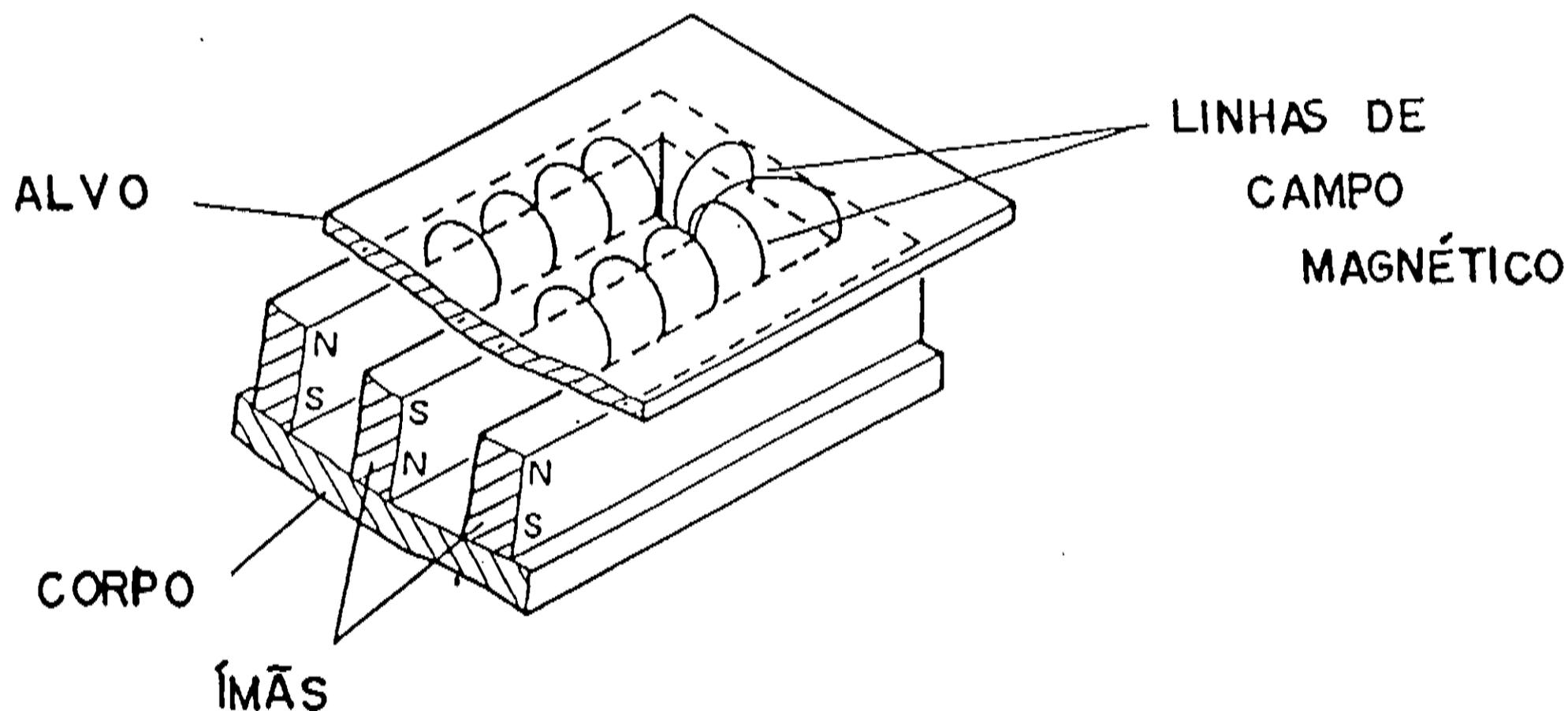


Fig. 3.8: Configuração de uma fonte *magnetron* planar retangular.

Alguns destes magnetrons planares foram por nós construídos e caracterizados como dispositivos elétricos e, possibilitaram a deposição de filmes finos metálicos, tendo sido este um dos intuitos do trabalho ora apresentado.

3.4 COMENTARIOS GERAIS

Desde a sua concepção até os dias de hoje, a modalidade *magnetron sputtering* tem experimentado um sem número de avanços e vantagens como por exemplo, possibilitar altas taxas de deposição de uma grande variedade de materiais; filmes altamente puros; excelente aderência ao substrato; a virtual eliminação do bombardeio do substrato por partículas carregadas, chegando a crer-se que o aumento de temperatura notado nos substratos num processo *magnetron sputtering* dever-se praticamente ao calor de condensação do filme depositado sobre estes. Este detalhe possibilita a utilização de substratos sensíveis à mudanças de temperatura como por exemplo, materiais plásticos e estruturas termo-sensíveis tal tarefa é impossível de ser realizada num sistema de *sputtering* convencional.

Como exemplo de aplicações, podemos citar: (1) metalização em circuitos microeletrônicos, (2) filmes para resistência elétrica (Ni-Cr), (3) filmes magnéticos (Co, Co-Pt, Ni, Fe, Co-Ni) para dispositivos de armazenagem magnética de informação, *hard-discs*, fitas e filmes magnéticos para cabeças de gravação, (4) filmes resistentes à corrosão (Ni-Cr), (5) sensores, (6) recobrimento de ferramentas de corte (WC, Si_3N_4 , Al_2O_3 , TiN).

CONSTRUÇÃO DOS CATODOS, EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.1 CONSTRUÇÃO DOS CATODOS MAGNETRON

4.1.1 GEOMETRIAS DE ÍMÃS E DE CATODOS

As geometrias, distribuição de ímãs no interior do corpo do catodo para obtenção de campo magnético, foram todas planares, de formas circulares e retangulares. Os ímãs empregados eram de alto-falantes nas circulares e, barras prismáticas nas retangulares.

4.1.1.1 GEOMETRIAS PLANARES CIRCULARES

Inicialmente empregou-se a geometria circular com um só ímã anular (GC1) inserida num corpo de catodo de latão onde fixava-se por meio de parafusos o alvo de cobre de 9,0cm de diâmetro (figuras 4.1 e 4.2). A vedação deste catodo se fez através do uso de "O"-rings. Para o resfriamento do corpo do catodo foi utilizada água refrigerada conduzida por dutos coaxiais de entrada e saída.

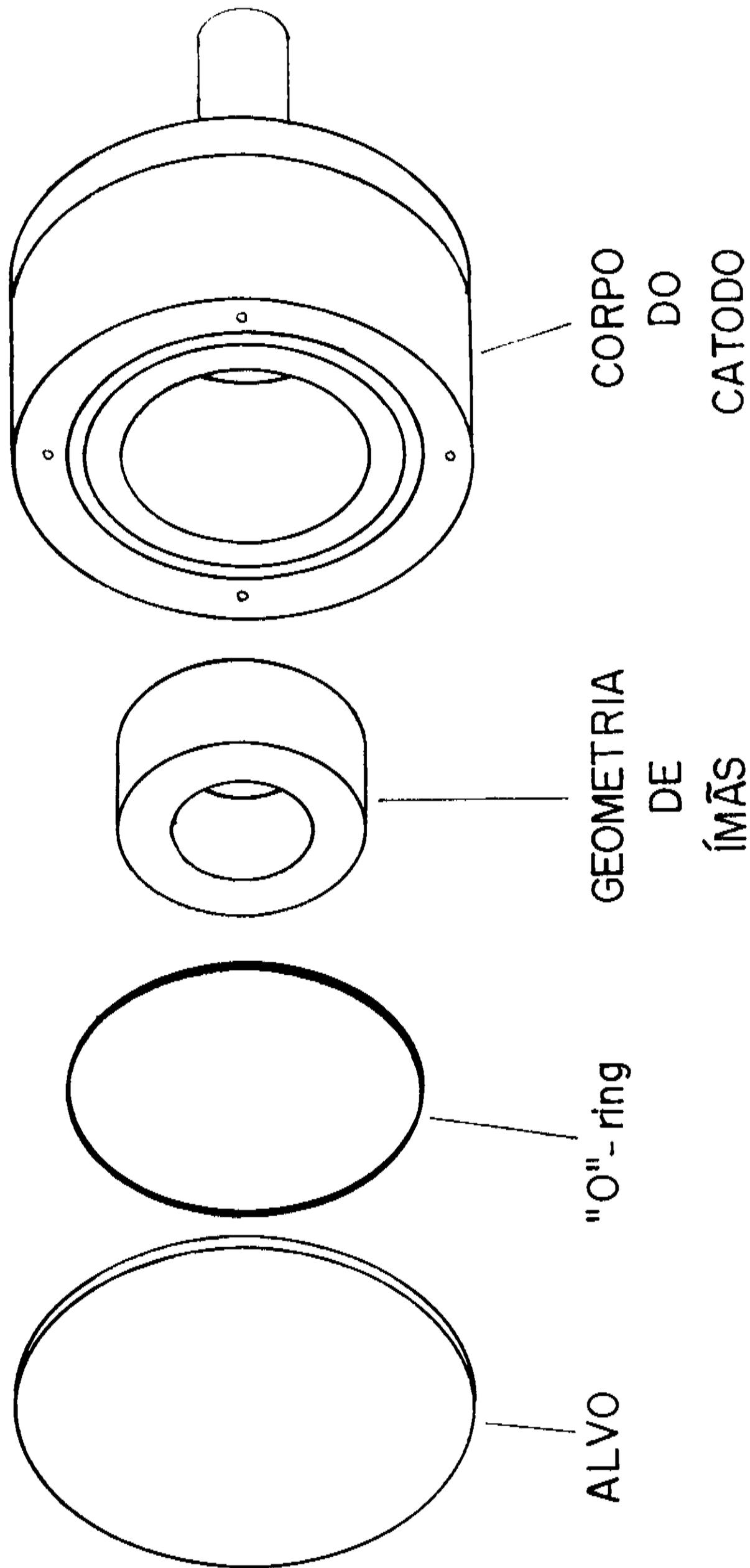


Fig. 4.1: Vista explodida do catodo planar circular com geometria de ímã circular anular (GC1).

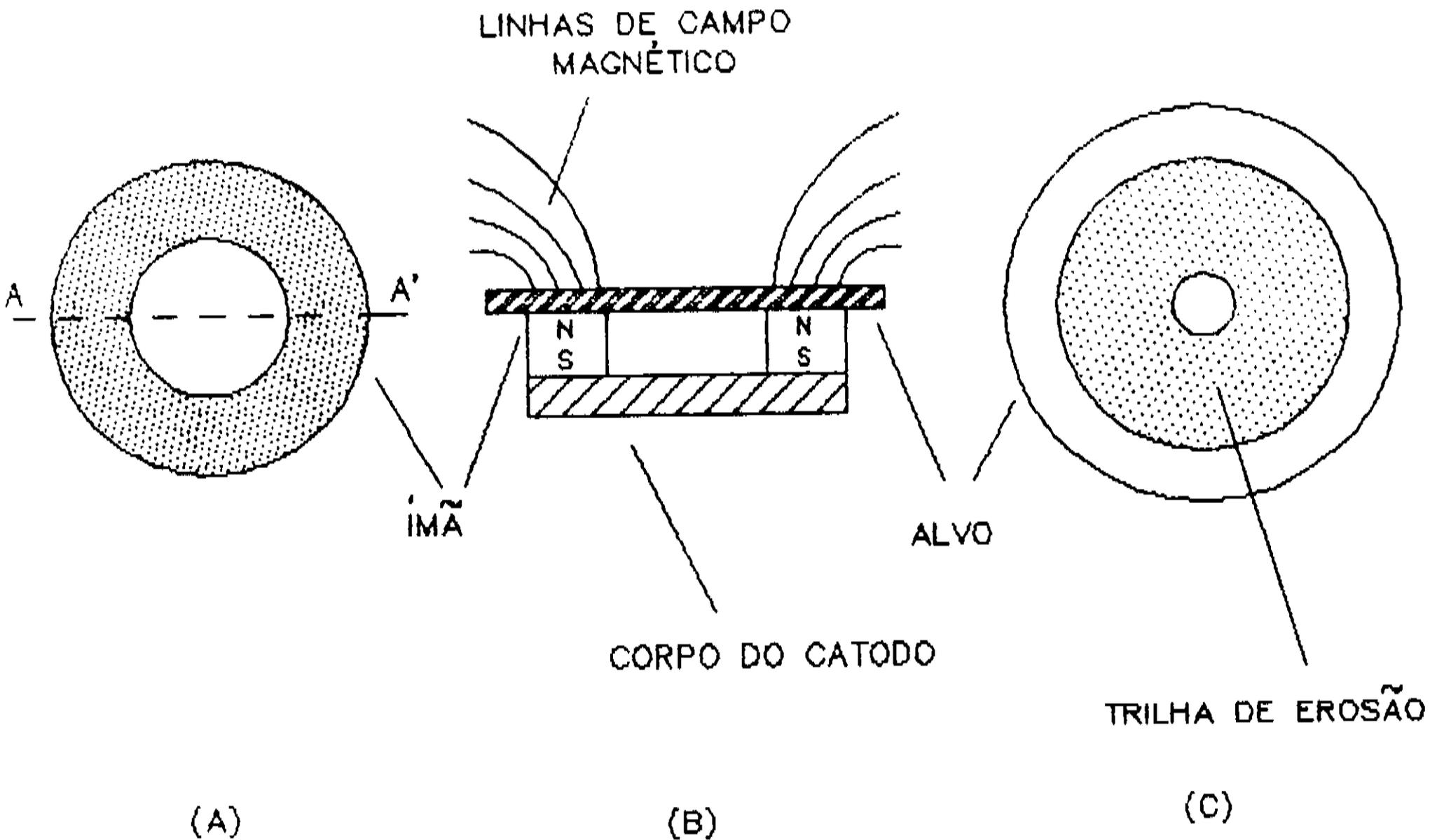


Fig. 4.2: Geometria de ímãs GC1: (a) vista frontal da geometria de ímãs, (b) perfil A - A' mostrando as linhas de campo magnético, (c) trilha de erosão sobre o alvo.

A geometria utilizada posteriormente, com um ímã anular e um ímã cilíndrico coaxial (GC2), estava também alojada num corpo de catodo de latão e como alvo, uma placa de cobre de 9,0cm de diâmetro (figuras 4.3 e 4.4). O sistema de refrigeração era o mesmo empregado anteriormente.

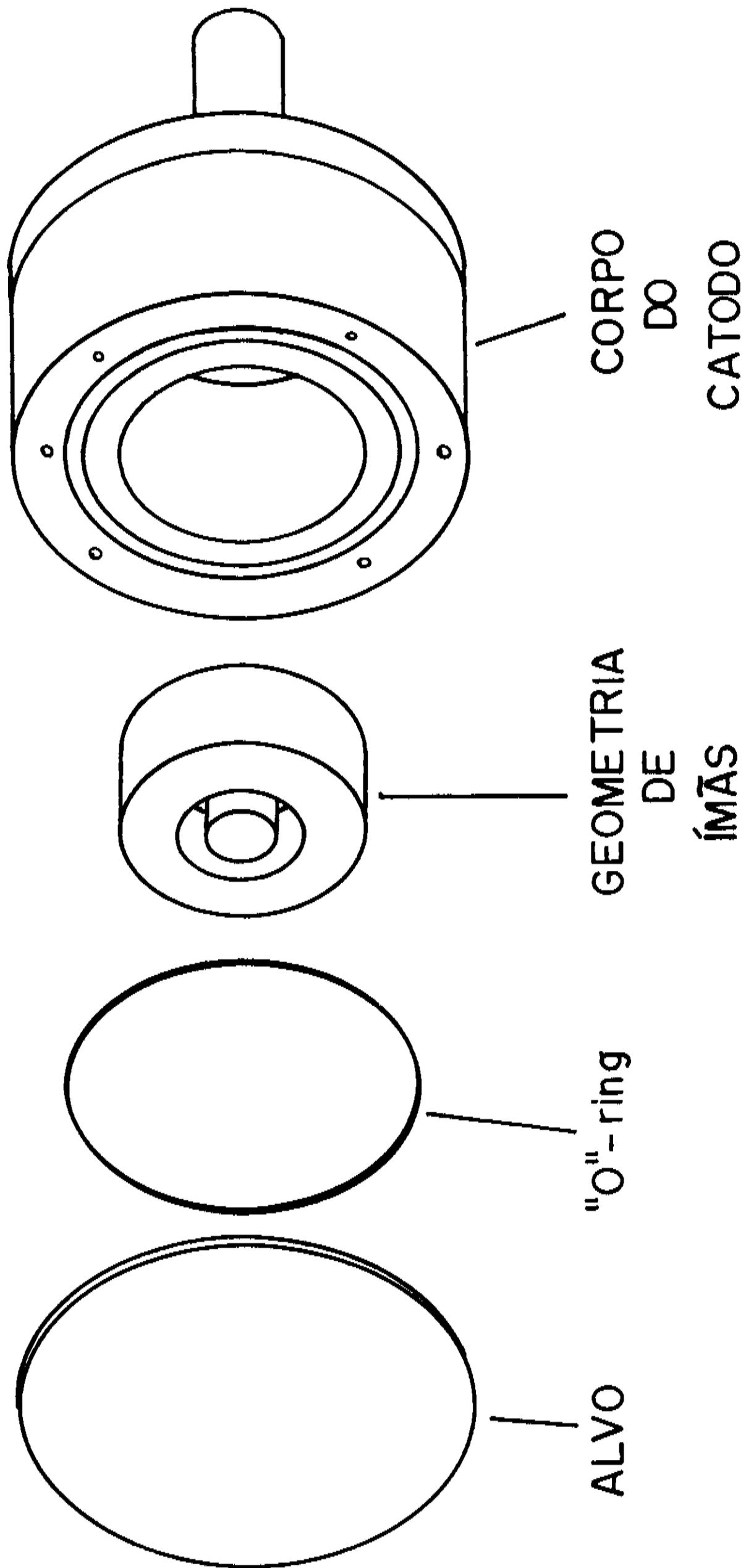


Fig. 4.3: Vista explodida do catodo planar circular com geometria de ímã circular + ímã cilíndrico coaxial (GC2).

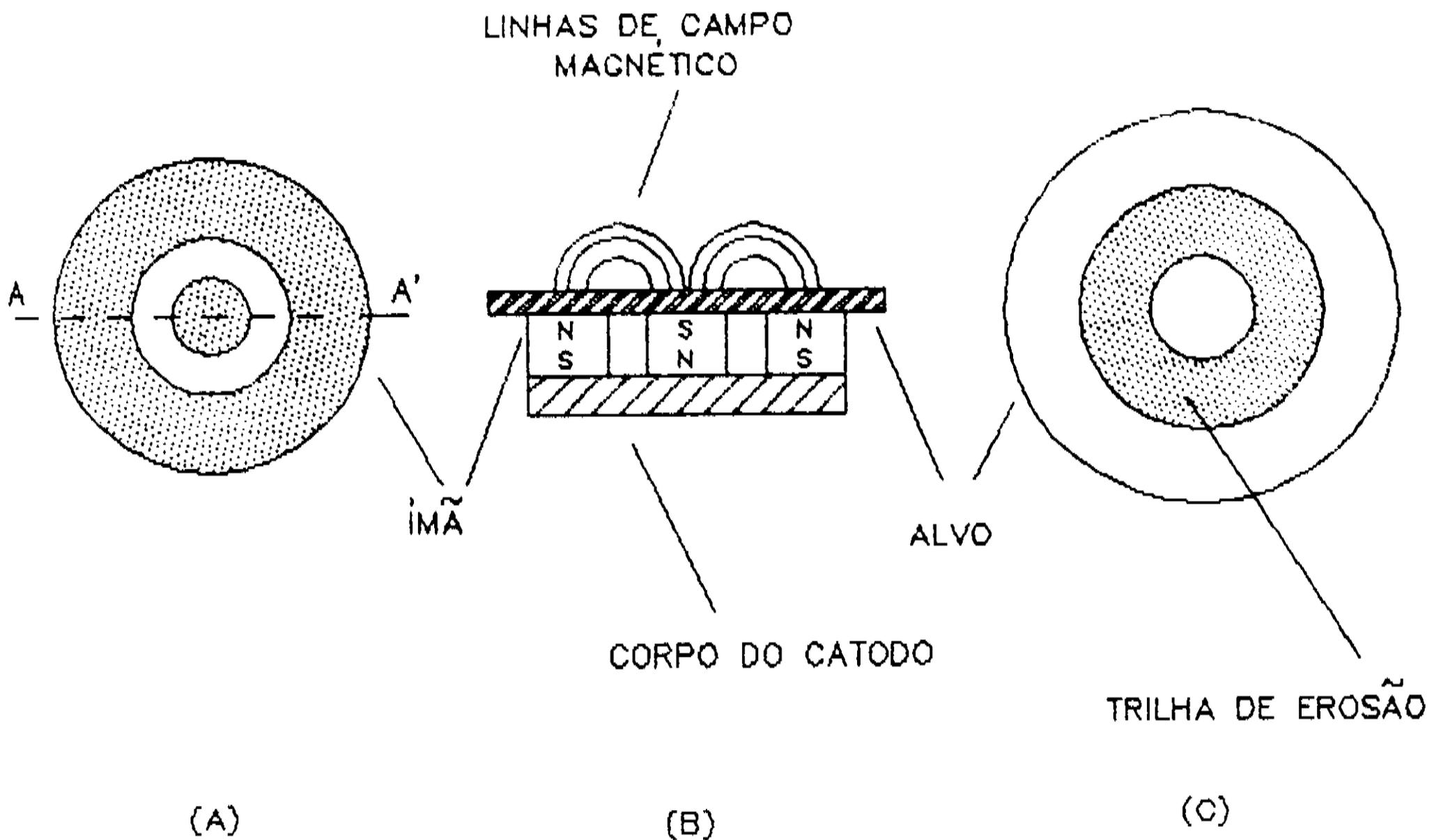
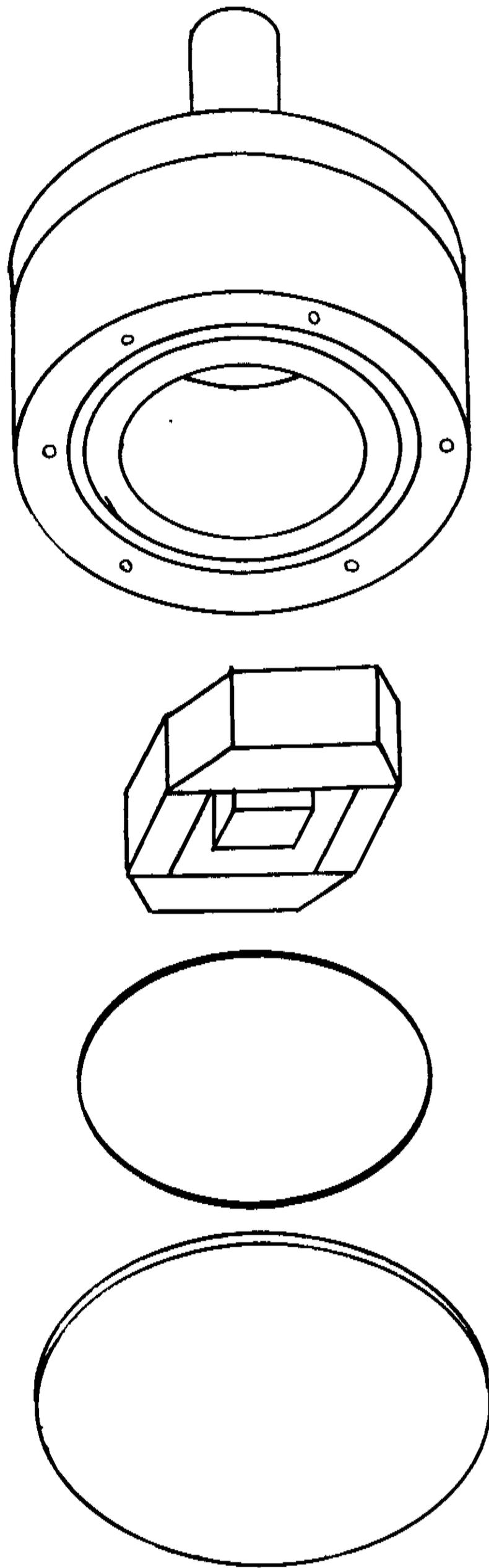


Fig. 4.4: Geometria de ímãs GC2: (a) vista frontal da geometria de ímãs, (b) perfil A - A' mostrando as linhas de campo magnético, (c) trilhas de erosão sobre o alvo.

Devido aos resultados encorajadores dos primeiros *magnetrons* construídos, decidimos aumentar o tamanho das trilhas de erosão. Para tal, utilizamos ímãs com as mesmas características dos *magnetrons* anteriores mas, na forma de barras prismáticas afim de configurar trilhas de erosão retangulares.

4.1.1.2 GEOMETRIA PLANAR RETANGULAR EM CORPO DE CATODO CILINDRICO

A primeira geometria planar retangular (GR1) empregada estava alojada num corpo de catodo cilíndrico com diâmetro de 12,0cm (figuras 4.5 e 4.6). O corpo do catodo era cilíndrico por problemas de espaço dentro da câmara e pelo fato de em nossas oficinas ser mais fácil e rápido o uso de um torno.



CORPO
DO
CATODO

GEOMETRIA
DE
ÍMÃS

"O"-ring

ALVO

Fig. 4.5: Vista explodida do catodo planar retangular em corpo de catodo cilíndrico (GR1).

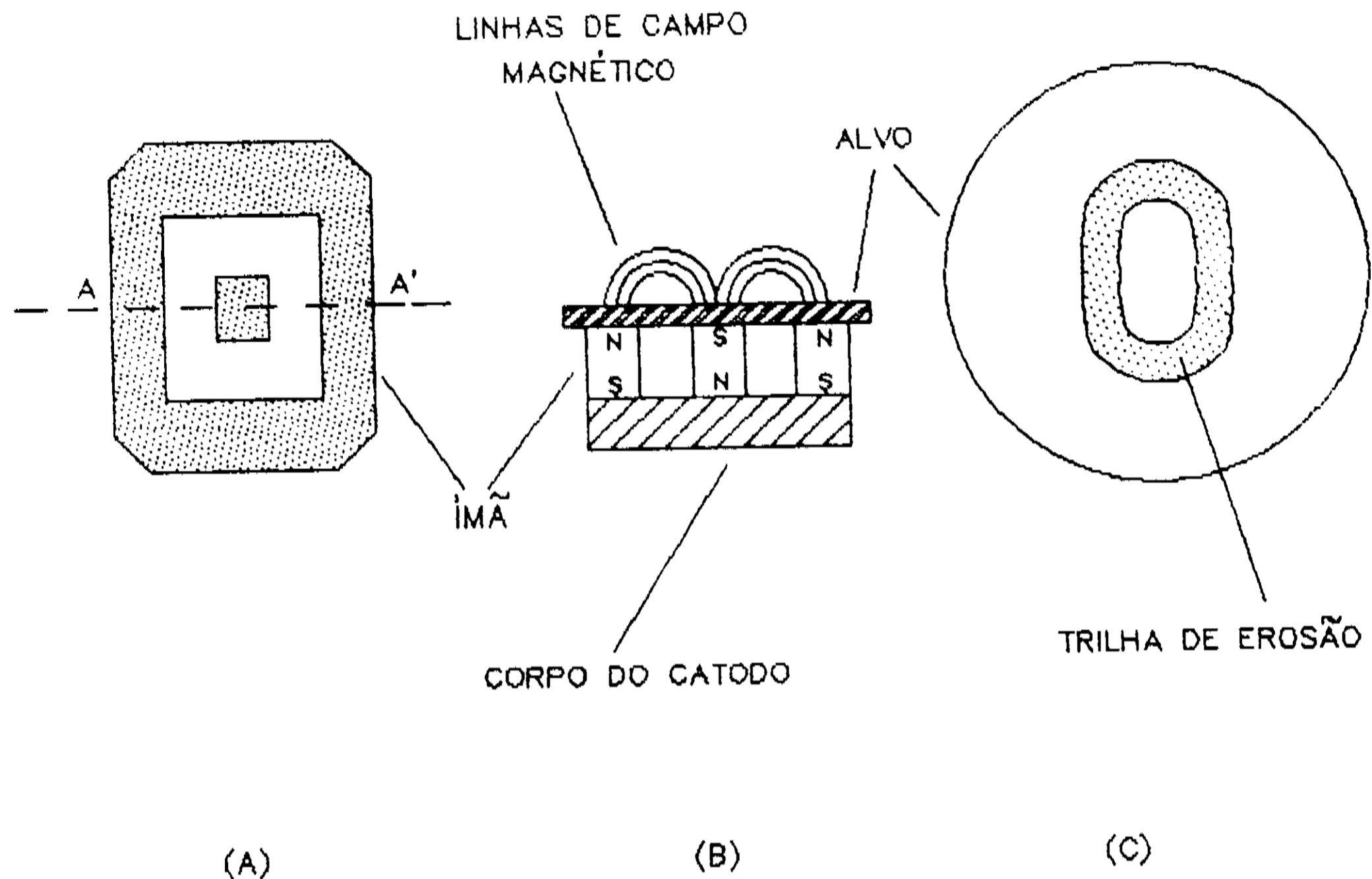


Fig. 4.6: Geometria retangular GR1: (a) vista frontal da geometria de ímãs, (b) perfil A - A' mostrando as linhas de campo magnético, (c) trilhas de erosão sobre o alvo.

4.1.1.3 GEOMETRIAS PLANARES RETANGULARES

Com a construção da nova e definitiva câmara de deposição, pudemos aumentar os tamanhos dos catodos e, iniciamos com um catodo retangular de latão de; 15,5cm X 8,0cm, que alojava em seu interior uma geometria retangular de ímãs (GR2). Esta nova câmara possibilitou a existência de conexões independentes de entrada e saída de água refrigerada. A vedação do conjunto corpo do catodo-alvo se fazia utilizando-se "O"-rings.

Os resultados obtidos com a geometria anterior foi de tal modo aceitável que justificaram a construção de catodos

planares retangulares maiores, assim sendo, foi projetado e construído um catodo planar-retangular medindo 31,5cm X 12,0cm que acomodava em seu interior uma geometria também retangular de ímãs (GR1T) (figuras 4.7 e 4.8) que configurava uma trilha de erosão da superfície do alvo. O corpo deste catodo foi inicialmente confeccionado em alumínio. Este corpo de alumínio fez com que fossem notados arcos volcáticos no próprio corpo do catodo, possivelmente devido à impurezas de sua superfície, esses arcos instabilizavam a descarga inviabilizando a deposição de filmes. Posteriormente este corpo de catodo foi substituído por um corpo de ferro cromado. O corpo do catodo era refrigerado à água e sua vedação na tampa (alvo) feita por "O-rings. Esta foi a geometria de catodo utilizada na deposição dos filmes analisados.

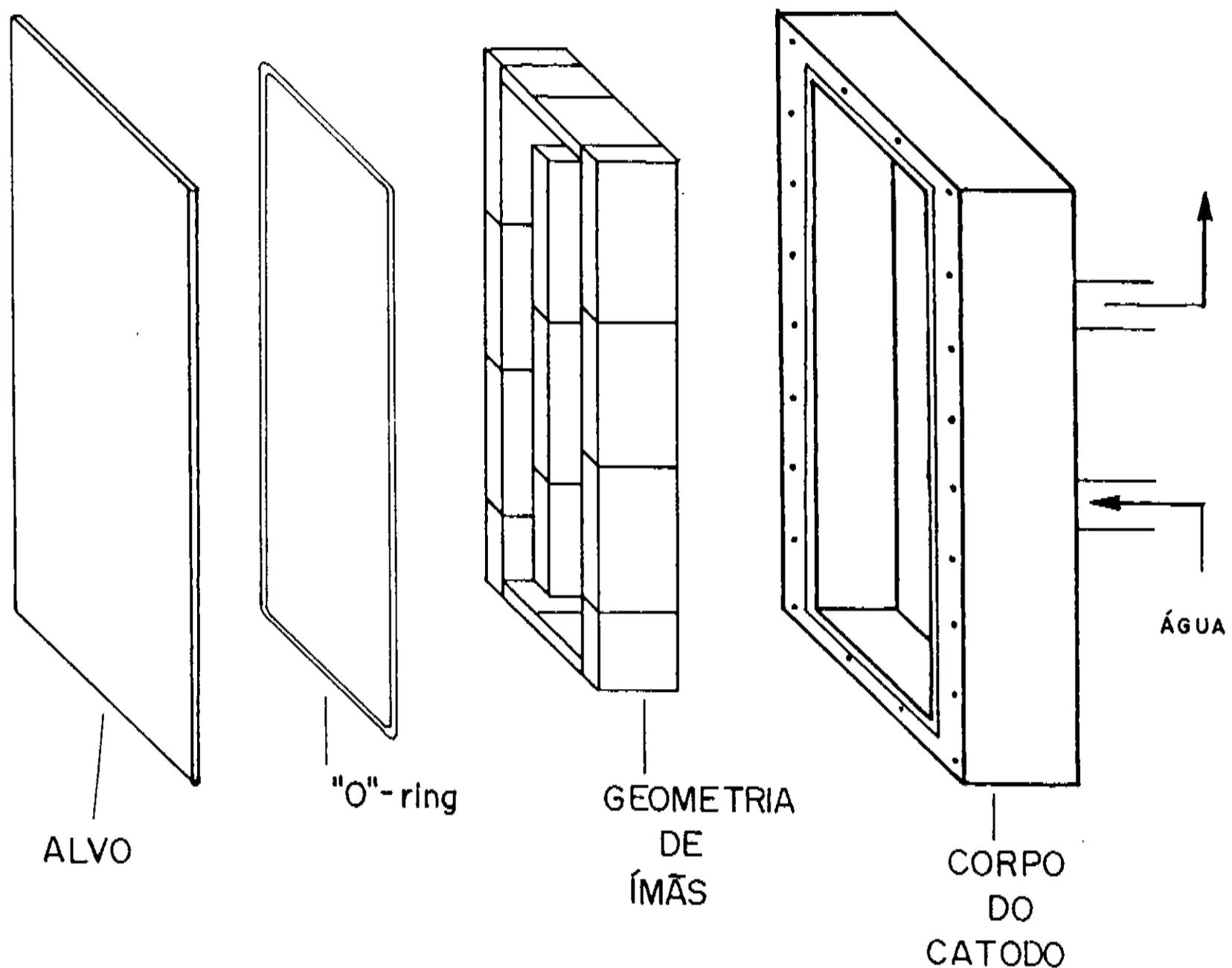


Fig. 4.7: Vista explodida do catodo planar retangular GR1T.

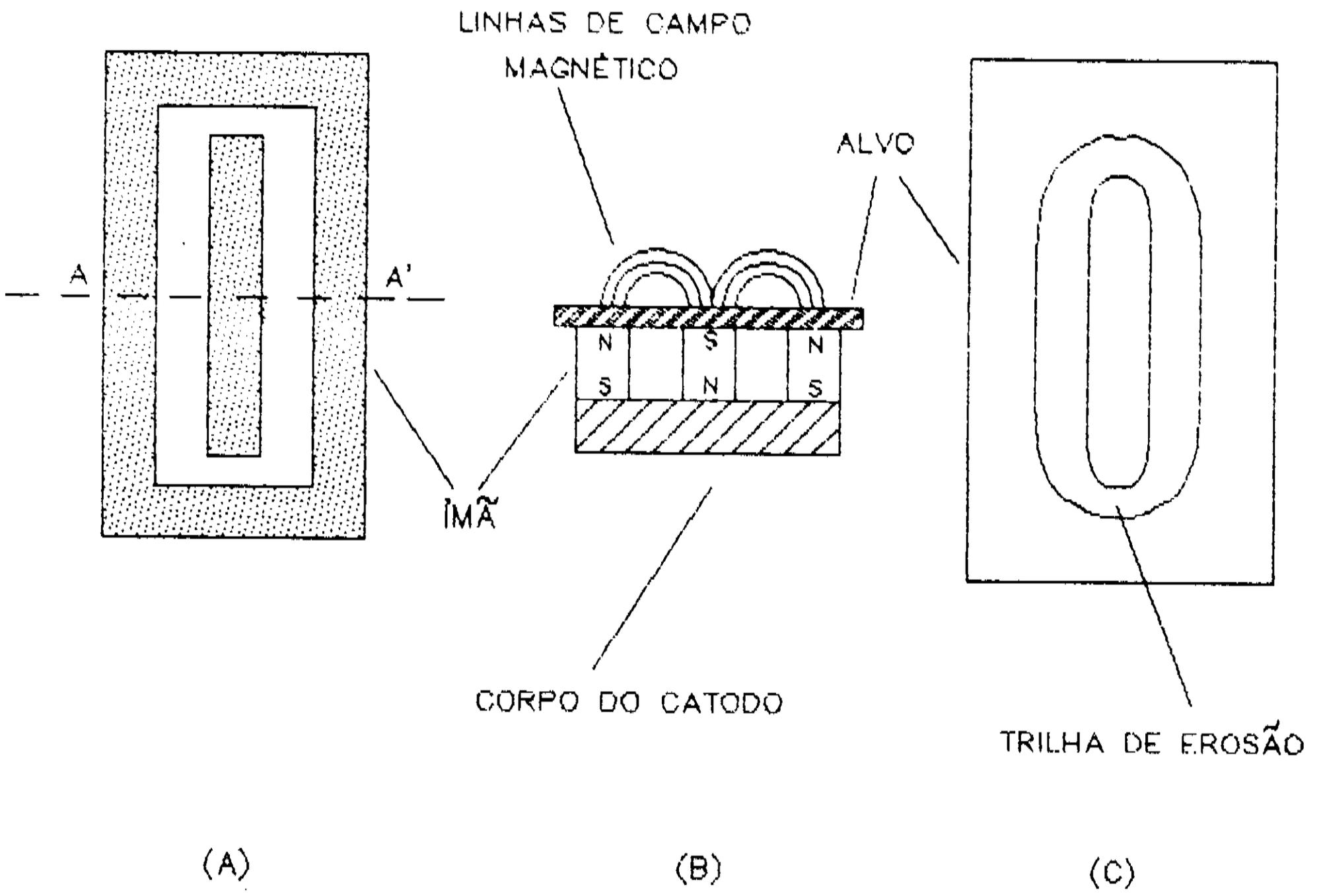


Fig. 4.8: Geometria de ímãs GR1T: (a) vista frontal da geometria de ímãs, (b) perfil A - A' mostrando as linhas de campo magnético, (c) trilha de erosão sobre o alvo.

As dimensões do corpo do catodo da geometria anterior permitiram a inclusão de mais ímãs em seu interior possibilitando uma geometria (GR2T) que mostrava uma configuração de duas trilhas de erosão, ao contrário das anteriores que conformavam somente uma trilha (figuras 4.9 e 4.10).

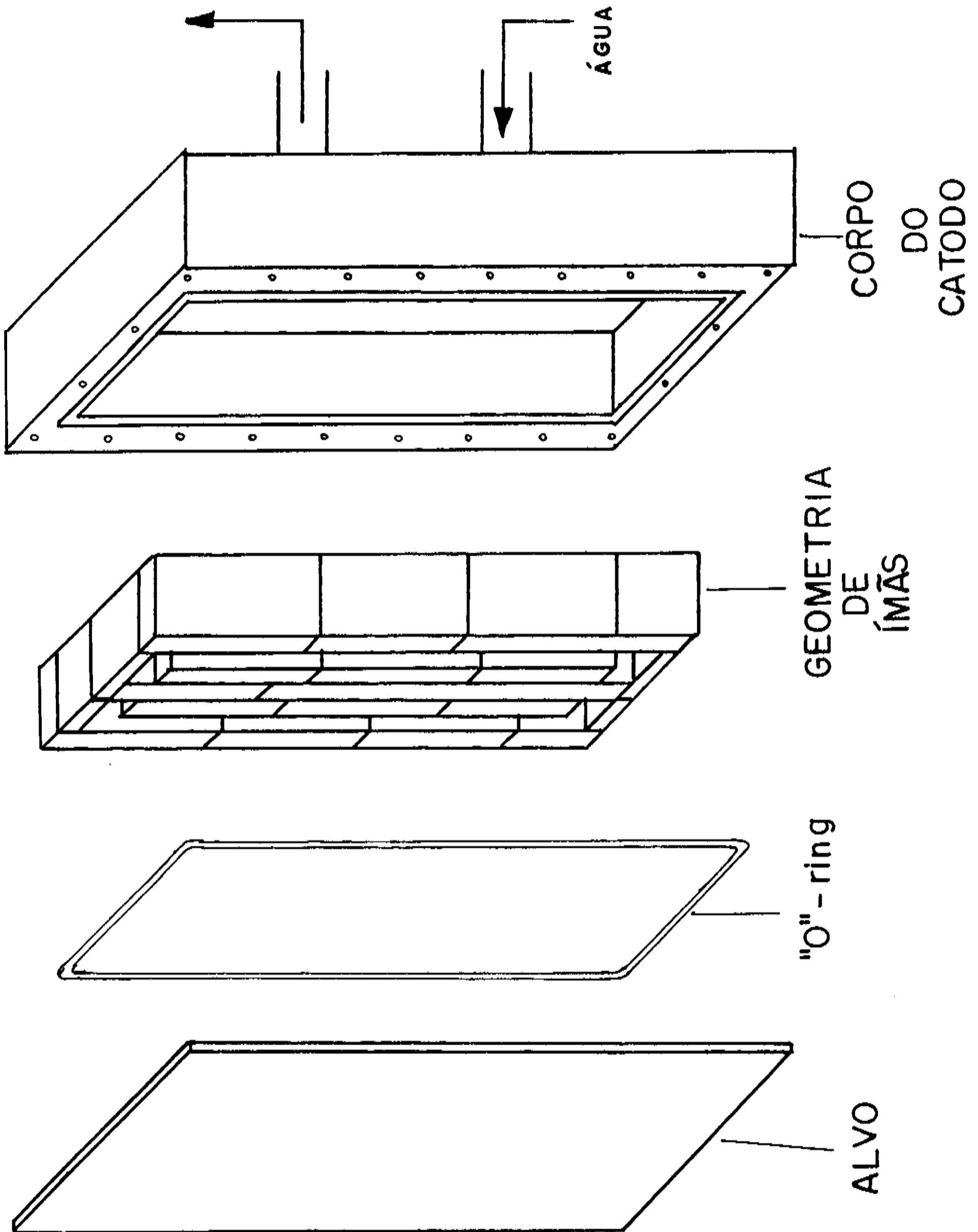


Fig. 4.9: Vista explodida do catodo planar retangular GR2T.

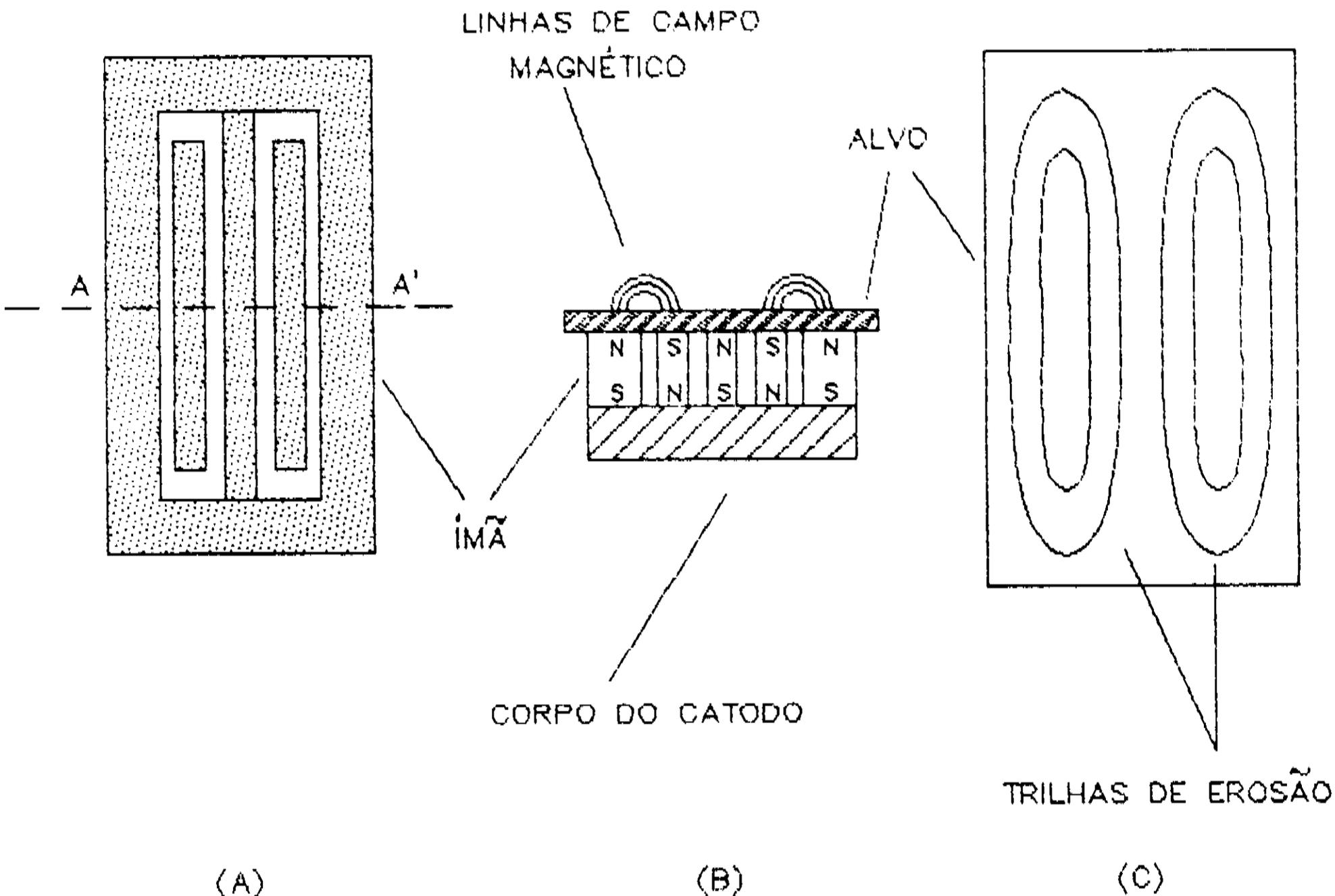


Fig. 4.10: Geometria de ímãs GR2T: (a) vista frontal da geometria de ímãs. (b) perfil A - A' mostrando as linhas de campo magnético, (c) trilhas de erosão sobre o alvo.

4.1.2 ALVOS

Optamos por trabalhar com quatro alvos metálicos; latão, cobre, alumínio e níquel. Com respeito às dimensões dos alvos empregados, a única limitação estava na espessura destes. As espessuras das chapas utilizadas deveriam respeitar um valor mínimo abaixo do qual o risco de fundir-se era grande. Este risco está intimamente ligado ao aquecimento gerado pela aplicação de potência ao catodo durante o processo de deposi-

ção e à má condutividade térmica da pasta colante utilizada quando da colagem das placas, no caso do alumínio e do níquel, sobre a superfície do catodo. As chapas metálicas eram fixadas ao corpo do catodo através de parafusos.

O latão e o cobre foram os primeiros metais a serem investigados. Estes alvos inicialmente foram empregados nas geometrias circulares com as seguintes dimensões: 9,0cm de diâmetro e 0,3cm de espessura. Na geometria de ímãs retangular alojada em corpo de catodo cilíndrico os discos mediam 11,5 cm de diâmetro e 0,3 cm de espessura.

No catodo retangular pequeno os alvos eram chapas que mediam 16,0cm X 9,0cm X 0,3cm. Com o projeto e a construção dos catodos definitivos (retangulares grandes) as dimensões dos alvos passaram a ser 30,0cm X 12,5cm X 0,3cm.

Na seqüência, o terceiro material empregado como alvo foi o alumínio.

A primeira geometria a comportar alvos de alumínio foi a retangular pequena (GR2); nesta, as dimensões do alvo foram: 16,0cm X 9,0cm X 0,3cm. Chapas de alumínio com esta espessura encontráveis no mercado nacional, são geralmente de ligas de alumínio e utilizadas para aplicações comerciais. Os materiais que compõem estas ligas, induzem a problemas tanto na geração da descarga, quanto na deposição de filmes. O uso destas chapas resultou em deposições não satisfatórias. Decidimos então utilizar chapas de alumínio mais finas, sabidamente de maior pureza (99,998%), as mesmas empregadas na fabricação de capacitores eletrolíticos, medindo 15,5cm X 8,0cm X 0,02cm. Estas lâminas, devido à sua espessura, foram coladas à uma placa-base de cobre (31,5cm X 12,0cm X 0,3cm) e esta fixada ao corpo do catodo

através de parafusos.

A colagem era feita por intermédio de uma pasta, mistura homogênea de epóxi + pó de cobre, espalhada uniformemente entre as placas que, uma vez juntas eram submetidas à pressão mecânica numa prensa hidráulica à 15 ton durante 12 horas.

Este procedimento surtiu efeito e foi o utilizado na fixação de chapas de alumínio, porém, para grandes potências aplicadas a colagem apresentou pouca eficiência devido à baixa condutividade térmica da pasta.

O quarto e último metal empregado como alvo foi o níquel. Este material despertou interesse especial no seu uso em deposições através de *magnetron sputtering* pois, graças ao seu caráter ferromagnético, as linhas de campo magnético geradas pelos ímãs que normalmente "atravessam" a placa que compõe o alvo, no níquel sofrem um "enfraquecimento" causando uma diminuição do campo magnético na superfície exterior do alvo. Isto significa dizer que estes materiais ferromagnéticos "fecham" em seu interior o fluxo magnético proporcionado pelos ímãs.

A chapa de níquel a ser empregada não podia ser muito espessa o que resultaria numa ausência de campo magnético exterior a ela. Foi utilizado pois uma chapa de níquel medindo 31,5cm X 12,0cm X 0,08cm, também colada à uma placa-base de latão (31,5cm X 12,0cm X 0,3cm). Devido à sua alta rigidez mecânica seria aconselhável uma colagem através de prensagem à quente utilizando estanho como elemento soldador. Impossibilitados de fazê-lo, utilizamos a mesma pasta empregada na colagem da chapa de alumínio. Distribuimos uniformemente a pasta entre a chapa de níquel e a placa-base e, submetemos o conjunto à prensagem mecânica de 60 ton durante 12 horas.

4.2 EQUIPAMENTOS

4.2.1 VÁCUO E CÂMARA DE DEPOSIÇÃO

O equipamento de vácuo utilizado possui uma bomba mecânica WELCH modelo 1402 duplo estágio, velocidade de bombeamento = 160 l/min; uma bomba de difusão EDWARDS E04, velocidade de bombeamento = 600 l/min, com resfriamento à água gelada, um *baffle* refrigerado à água, uma válvula borboleta e, todas as válvulas manuais necessárias ao funcionamento do sistema.

No início do desenvolvimento do trabalho utilizamos uma câmara cilíndrica em aço inoxidável medindo 21,0cm X 16,0cm; nesta foram adaptadas entradas e conexões especiais para a colocação do catodo e de seus dutos de refrigeração passantes isolados, cabos para condução de corrente elétrica e linhas para injeção de gases na câmara; como anodo foi utilizada a própria câmara.

A linha de condução de gases à câmara possuía duas válvulas do tipo agulha (EDWARDS modelo LV-5), as quais controlavam o fluxo dos gases a serem utilizados; argônio e/ou um gás reativo, N_2 ou O_2 , por exemplo.

As pressões na câmara e na entrada da bomba de difusora eram determinadas através de medidores de pressão dos tipos termopar (TP) e Pirani (PR), respectivamente (figura 4.11).

O medidor de pressão do tipo Pirani foi utilizado para a medida de pressão de descarga gasosa. Este não é o tipo ideal de medidor para os nossos objetivos pois, na realidade é um mero indicador de pressão porém, era o único ao qual tínhamos

acesso. O medidor mais apropriado aos nossos propósitos seria um do tipo membrana capacitiva.

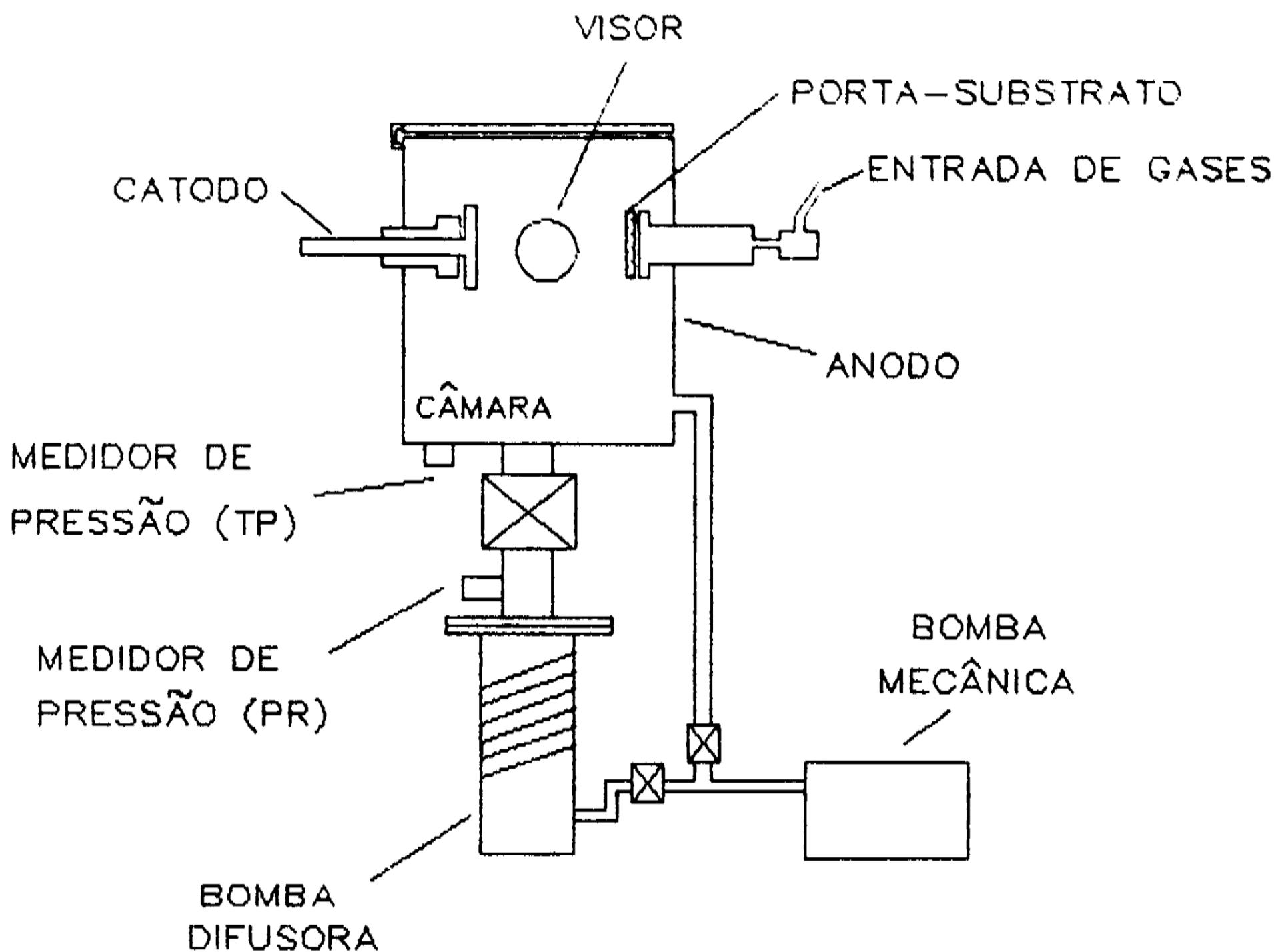


Fig. 4.11: Configuração inicial do sistema de vácuo e câmara de deposição.

Na configuração acima descrita utilizavam-se catodos de pequenas dimensões cujas geometrias planares de ímãs foram: circular anular, circular anular com ímã cilíndrico central e, retangular em corpo de catodo cilíndrico.

Os resultados obtidos com este sistema foram de tal modo aceitáveis que decidimos ampliar nossos propósitos, ou seja, projetamos e construímos uma nova câmara cilíndrica (39,0cm X 30,0cm) em aço inoxidável especialmente adaptada para a técnica

magnetron sputtering.

As dimensões desta nova câmara e seu sistema de abertura permitiram um aumento no tamanho dos catodos e a possibilidade da inclusão de um porta-substratos mais adequado (a câmara anterior não comportava mais que um substrato). Esta câmara possui entradas independentes para gases, novos e maiores visores (câmara anterior possuía um só visor); possui também um sistema de interrupção de fluxo de material a ser depositado, *shutter* ou obturador, passadores de tensão e corrente para acompanhamento das descargas e experimentos, passadores estes que também podiam ser utilizados como anodo para o sistema *magnetron* ou passantes de corrente para evaporação térmica, termopares, etc.

As conexões com os dutos de refrigeração do catodo são independentes; foi feita também uma adaptação na câmara com vistas à conexão de um espectrômetro de massa quadrupolar. O sistema de vácuo permaneceu o mesmo utilizado anteriormente; exceção feita à implementação de uma armadilha de nitrogênio líquido, cuja inclusão apresentou melhoras consideráveis na obtenção de baixas pressões e no bombeamento de vapores condensáveis, principalmente os de água cuja reatividade prejudica sobremaneira a obtenção de bons filmes.

A câmara, a armadilha de nitrogênio líquido, bem como, as adaptações mecânicas efetuadas no sistema foram totalmente confeccionadas nas oficinas do Instituto de Física "Gleb Wataghin". A figura 4.12 ilustra a câmara de deposição e o sistema de vácuo atuais.

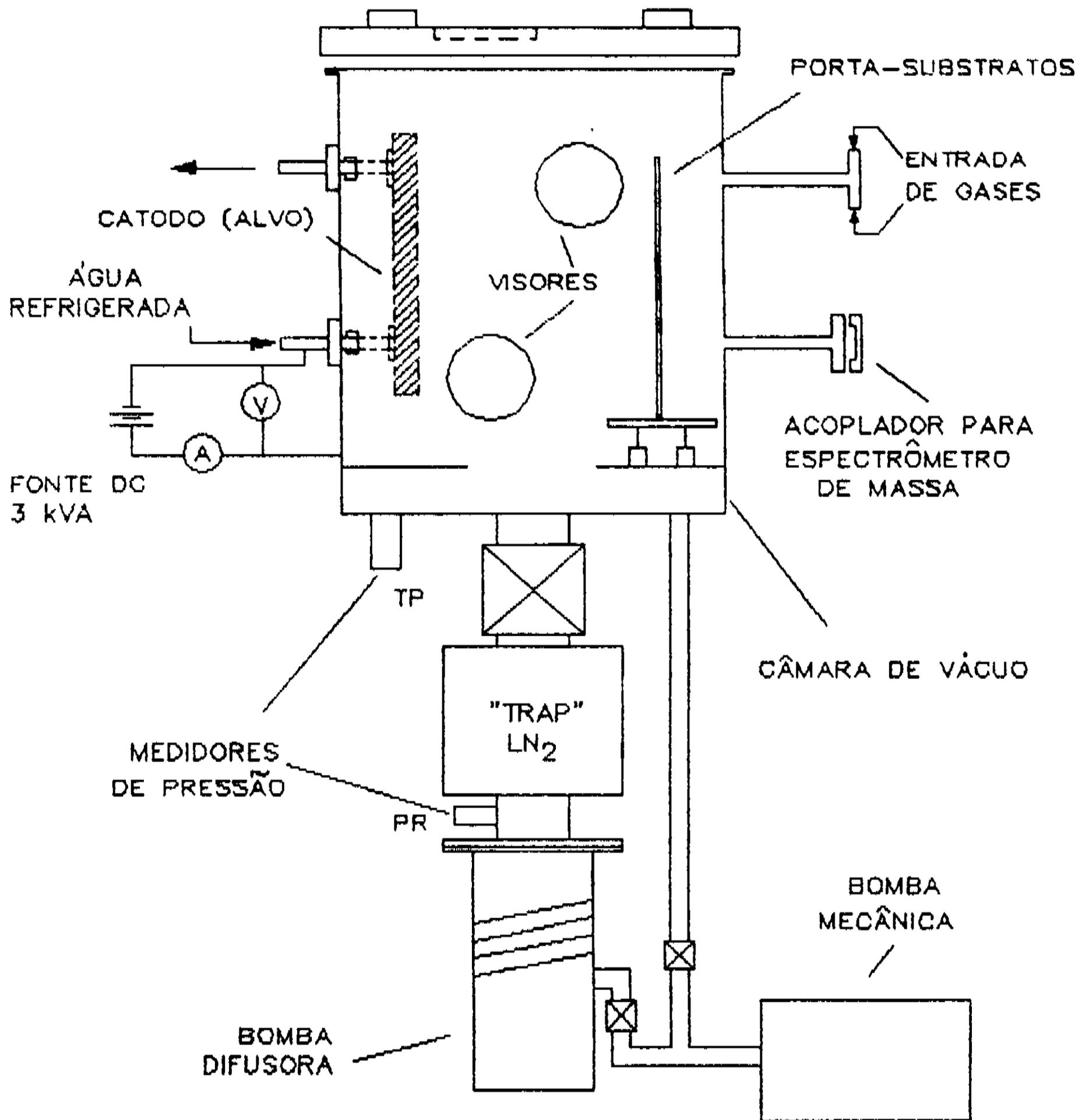


Fig. 4.2: Câmara de deposição e sistema de vácuo atuais.

4.2.2 FONTE DE POTENCIA DO DISPOSITIVO E CONFIGURAÇÃO ELETRICA

A primeira fonte utilizada experimentalmente junto à câmara pequena, possuía as seguintes características; a tensão da

rede (220 V) era conectado um VARIAC com faixa de trabalho 0 - 200V com 1A máximo de corrente. Este VARIAC alimentava um transformador de entrada 220V e saída 1000V com um máximo de 1A para corrente de saída. Um circuito retificador em ponte protegido por fusíveis era acoplado à saída do transformador, uma resistência variável (reostato) 0 - 500 Ω / 1A_{max} limitava a corrente entregue ao catodo. Esta resistência tinha por função diminuir a tensão presente na descarga quando da formação de um arco voltáico e, manter a descarga estabilizada. O tipo de sistema utilizado apresenta alguns inconvenientes tais como; a elevada dissipação de potência no reostato e, o não reconhecimento de um arco catastrófico. Entretanto, quando bem dimensionado, seu baixo custo e sua simplicidade compensam sua utilização em um sistema experimental.

As medidas de tensão e corrente eram fornecidas por dois multímetros convenientemente acoplados ao circuito (figura 4.13).

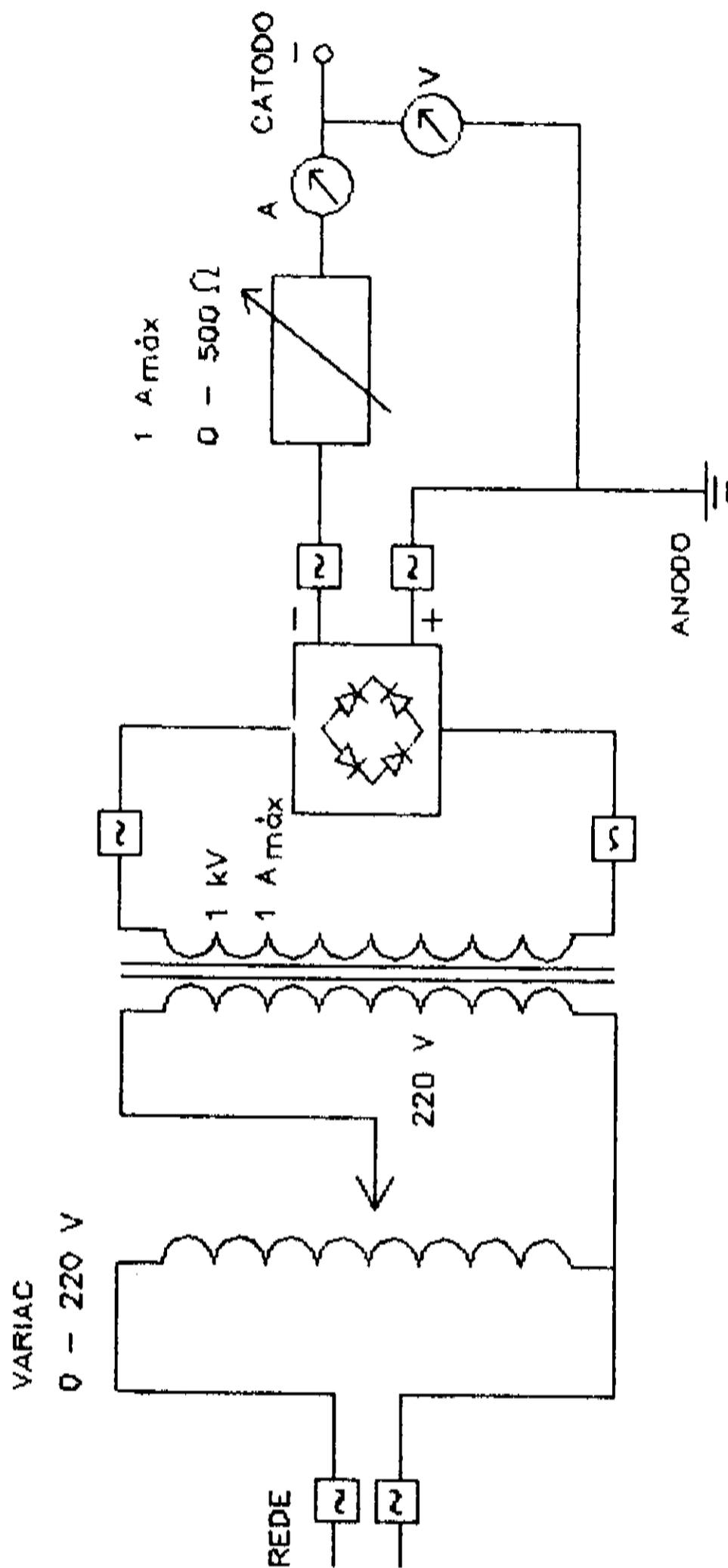


Fig. 4.13: Esquema elétrico inicial do sistema (câmara pequena).

A implantação da câmara atual nos possibilitou o uso de catodos maiores que conseqüentemente requeriam maior potência disponível, assim sendo, o circuito elétrico descrito anteriormente passou por algumas mudanças, não em sua estrutura; basicamente a mesma, mas, nas características nominais dos

elementos. A figura 4.14 mostra o circuito utilizado na câmara definitiva.

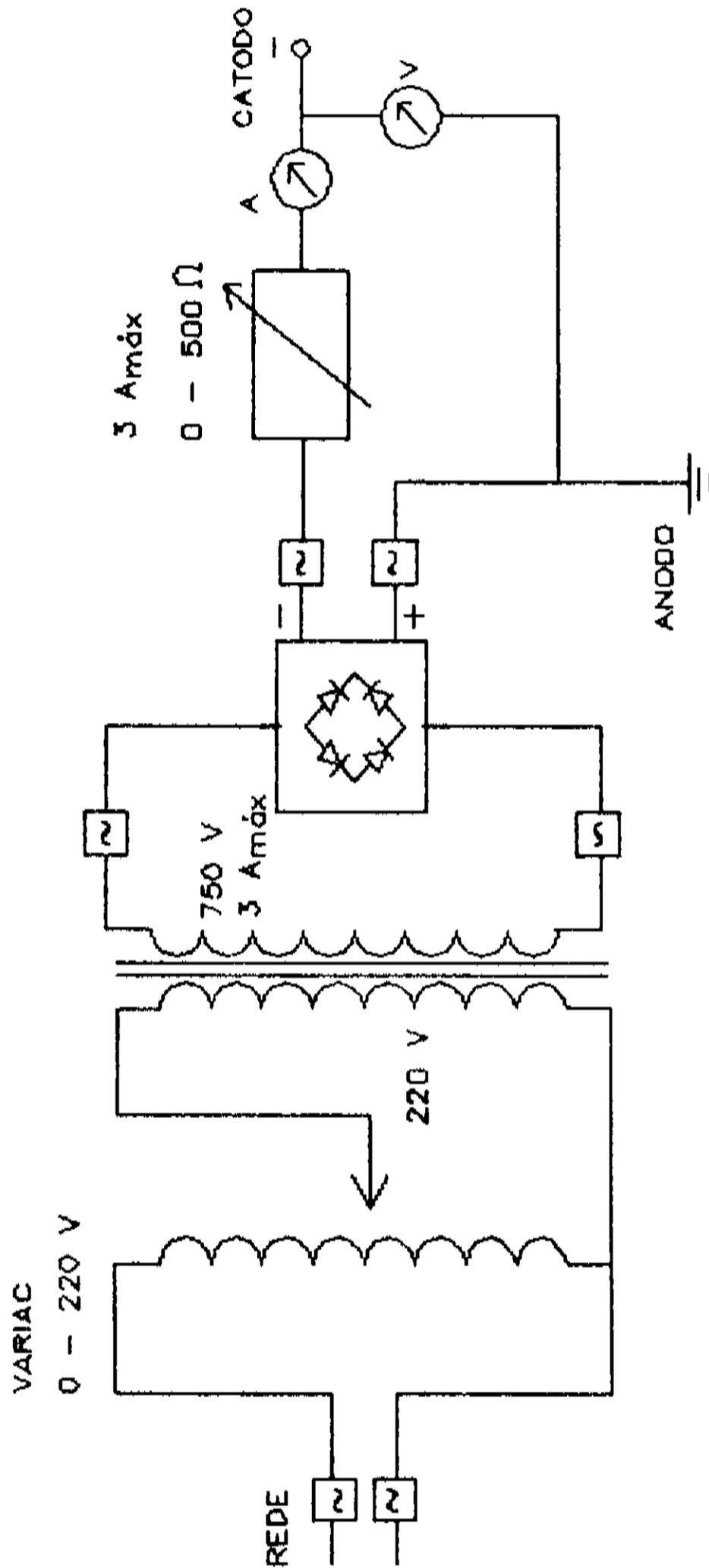


Fig. 4.14: Esquema elétrico do sistema (câmara definitiva).

4.2.3 SUBSTRATOS E PORTA-SUBSTRATOS

Os substratos utilizados na deposição dos filmes metálicos foram lâminas de vidro para microscopia óptica (75,0mm X 25,0mm X 0,5mm) que passaram por um processo de limpeza padrão para substratos de filmes depositados à vácuo.

O processo consistia inicialmente da lavagem mecânica (esfregaço) utilizando esponjas, das lâminas em solução água-detergente (5:1) em seguida, estas passavam pela limpeza por agitação ultrassônica com as seguintes etapas:

- a) solução água + detergente (10:1)
- b) água
- c) acetona (P. A.)
- d) álcool iso-propílico (P. A.)

A duração dos processos de limpeza por agitação ultrassônica, que mostraram ótimos resultados, era igual a 6 (seis) minutos para cada composto.

Na câmara pequena não havia espaço útil para a colocação de um porta-substratos adequado mas, com a confecção da câmara de dimensões maiores fez-se necessário o projeto e a construção de um porta-substratos que satisfizesse algumas condições tais como; proporcionar uma mobilidade deste porta-substratos no interior da câmara com o intuito de fazer com que os substratos nele fixos ficassem estrategicamente colocados em relação ao alvo e possuir vários encaixes para os substratos afim de se obter o maior número de filmes com os mesmos parâmetros de deposição.

O porta-substratos projetado, construído em alumínio, possui encaixes (presilhas de aço inoxidável) para 8

(oito) lâminas e seu suporte de sustentação na câmara é de material isolante (bases de nylon) (figura 4.15).

As posições pares na figura indicam as posições de substratos cujos filmes sobre eles depositados foram utilizados nas medidas de espessura e resistividade elétrica. As posições ímpares designam substratos para medidas de refletividade óptica e aderência. As máscaras sob as quais foram depositados os filmes eram de alumínio.

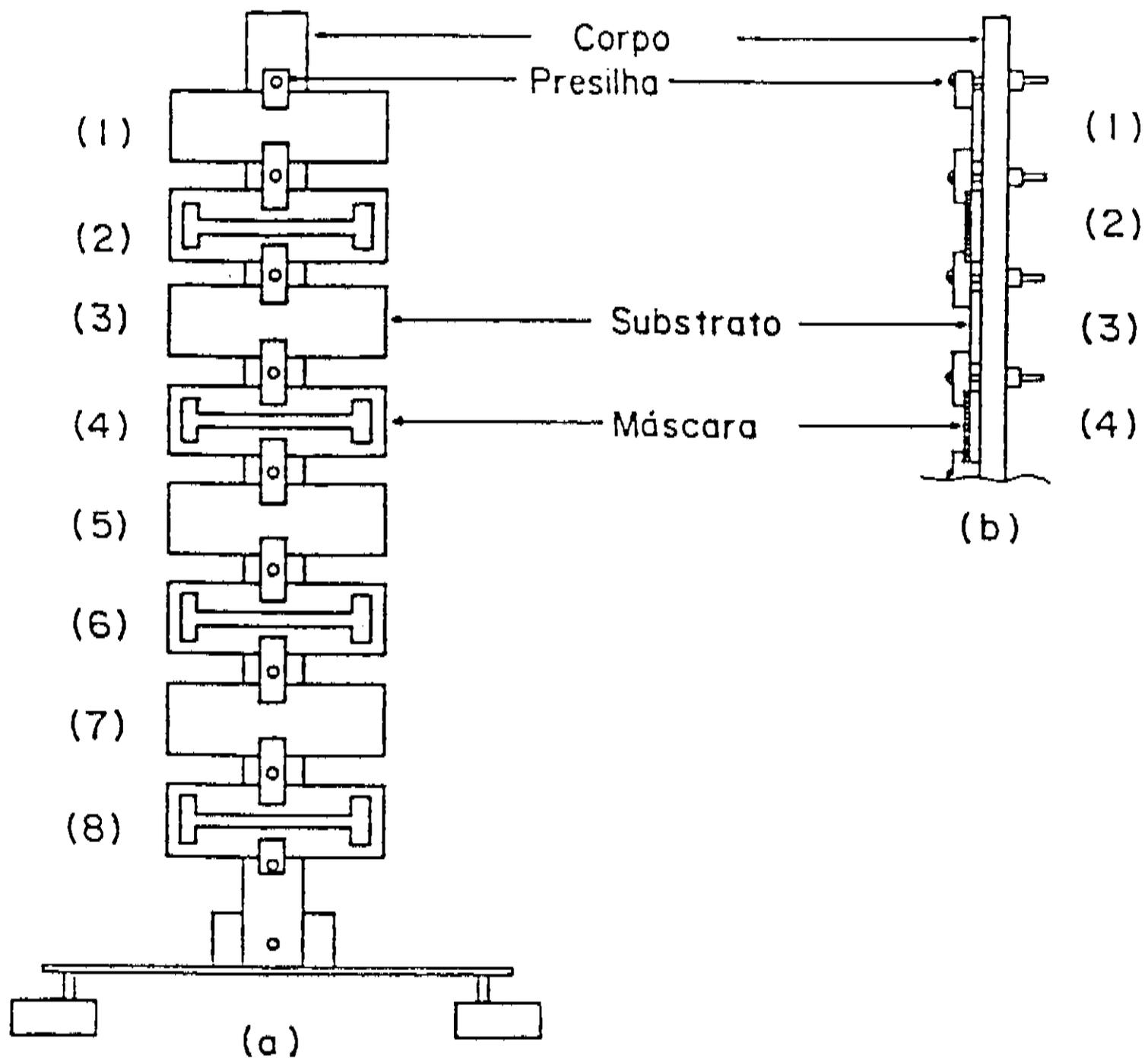


Fig. 4.15: Porta-substratos (a) frontal
(b) perfil (detalhe).

4.2.4 ELETRODOS

O catodo tanto na câmara de deposição original quanto na definitiva fazia parte do corpo do elemento que comportava os ímãs permanentes e o alvo. O eletrodo positivo na câmara original era a sua própria estrutura. Quando da utilização da câmara grande (definitiva) podia-se optar pelo uso da própria estrutura como anodo ou, por uma ou mais barras cilíndricas de latão de 28,0cm de comprimento e 1,2cm de diâmetro. Estas barras eram fixadas no interior da câmara em um dos passadores isolados existentes na base inferior da câmara. O isolamento elétrico dos eletrodos se fez por meio de peças de nylon a eles convenientemente adaptadas.

4.2.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DEPOSITADOS

4.2.5.1 ESPESSURA

A determinação das espessuras (h) dos filmes metálicos depositados sob máscara (figura 4.16 (a)) foi efetuada utilizando-se a microscopia interferométrica.

O método empregado, o do duplo feixe de Fizeau, utiliza um feixe de luz monocromática que é separado em dois quando passa por um *beam splitter*; estes dois feixes têm caminhos ópticos diferentes e como atingirão regiões distintas da amostra em análise (filme/substrato), proporcionarão o aparecimento de padrões de interferência (figuras ou franjas de interferência de Fizeau). A observação e conseqüente medição das distâncias entre as franjas de interferência e de suas larguras,

determinarão as espessuras.

Esta técnica exige que a superfície do objeto de análise seja refletora e, que esta apresente sulcos ou degraus em relação ao substrato sobre o qual se encontra. As medidas realizadas nos filmes por intermédio da técnica utilizada se referem à um determinado ponto do perfil filme-substrato e portanto, exigem que esta interface apresente boa uniformidade [35] facilitando a visualização das franjas de interferência.

O equipamento utilizado foi um microscópio interferométrico ZEISS que, tinha como fonte de luz uma lâmpada de tálcio ($\lambda = 5400 \text{ \AA}$).

Os valores das espessuras foram obtidos através do uso da expressão (5), a qual relaciona o comprimento de onda da luz incidente (λ) na amostra, o espaçamento entre as franjas (L), bem como, o deslocamento da franja (ΔL) com relação ao degrau formado entre o filme depositado e o substrato.

$$h = \Delta L / L (\lambda / 2) \quad (5)$$

com os parâmetros ΔL e L mostrados na figura 4.16 (b) abaixo.

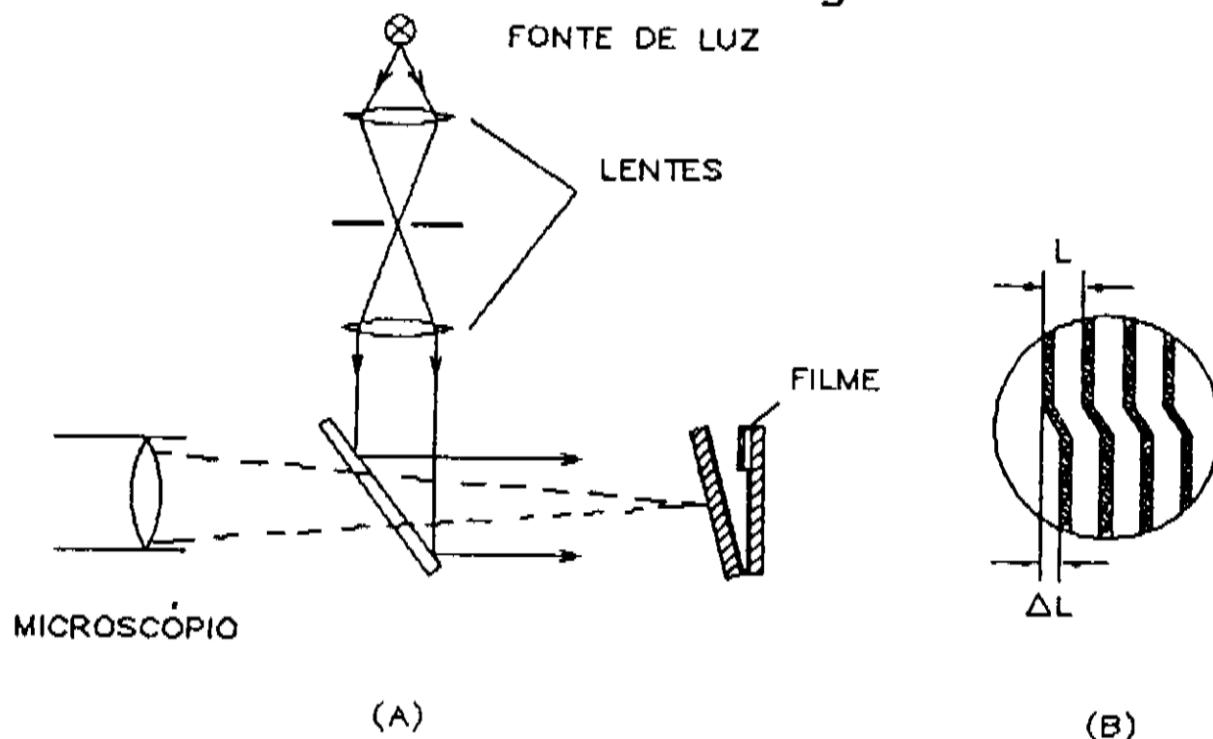


Fig. 4.16: (a) Método óptico de medição da espessura de filmes
(b) Deslocamento das franjas devido ao degrau entre o filme e o substrato.

4.2.5.2 RESISTIVIDADE

Através da aplicação da lei de Ohm e da utilização do método das quatro pontas, foram medidas as resistências (R) dos filmes depositados, com o intuito de determinar-se suas respectivas resistividades (ρ) calculadas aplicando-se a expressão (6).

$$\rho = \frac{R a h}{l} \quad (6)$$

onde

l = distância entre as pontas de prova que determinam a diferença de potencial

a = largura do filme

h = espessura do filme

Estes parâmetros são mostrados na figura 4.17 abaixo e foram medidos através de régua milimétrica (l e a) e interferometria óptica (h).

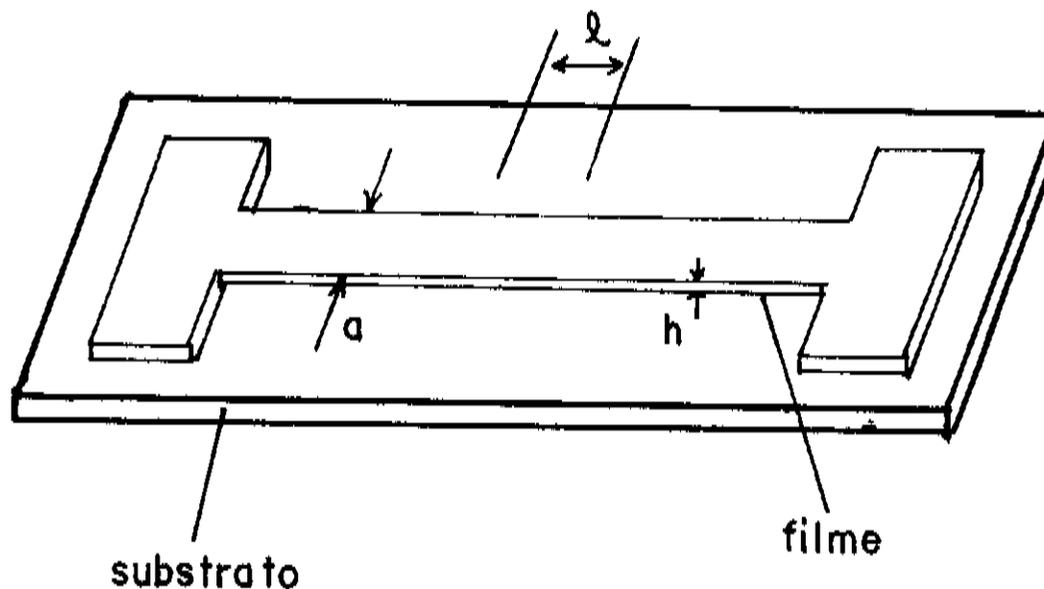


Fig. 4.17: Filme depositado sob máscara metálica e parâmetros dimensionais para a determinação de resistividade.

Como fonte de corrente foi utilizado um potenciostato FAC 200A (faixa de corrente: $1\mu\text{A}$ - 1A) e, multímetros digitais como medidores de tensão.

4.2.5.3 REFLETIVIDADE

A espectrofotometria óptica é frequentemente utilizada como dispositivo de caracterização óptica. As características do filme e do substrato determinam a obtenção de espectros de refletividade ou de transmissão. No nosso caso, obtivemos espectros de refletividade na região de luz visível (400nm - 700nm).

Foi utilizado para este fim o colorímetro ZEISS RFC3 computadorizado do Centro de Tecnologia - UNICAMP com faixa espectral 400nm - 700nm ($\Delta\lambda = 20\text{nm}$) e reprodutibilidade $\pm 0,01$ para 0% e, $\pm 0,04$ para 100% de reflexão. O aparelho foi calibrado com os valores padronizados de reflectância espectral do sulfato de bário.

4.2.5.4 ANÁLISE ESTRUTURAL (DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X)

Uma das vantagens dos métodos de *sputtering* é proporcionar a obtenção de filmes, a partir de alvos compostos, com estequiometria aproximada à do alvo, se considerarmos este uniforme e homogêneo; assim sendo, para os filmes de latão depositados foram obtidas as características estruturais utilizando difratometria de raios-X com vistas, principalmente, à confirmação de semelhança de composição e estrutura cristalina

entre alvo e filmes, bem como, a determinação de seus parâmetros cristalográficos.

O método da difratometria de raios-X consiste da determinação da intensidade de radiação difratada por uma amostra em função da posição angular. Tanto a estrutura eletrônica quanto a cristalina, determinam a intensidade de radiação difratada em cada ângulo.

A caracterização estrutural dos filmes de liga foi feita através da análise de espectros de difração de raios-X obtidos utilizando-se um difratômetro PHILIPS PW 1140/00/60. Este aparelho possui um goniômetro que possibilita medidas de posições angulares tanto da amostra (θ) quanto do detetor (2θ); varredura de 0° a 180° , com velocidade controlável. O tubo gerador de raios-X possui anodo de cobre, com linha $K\alpha$ de comprimento de onda igual à 1.5412 \AA e, radiação filtrada por filtro de níquel. As condições empregadas na obtenção dos espectros de difração foram:

Tensão no tubo gerador: 40kV

Corrente aplicada: 20 mA

Velocidade de varredura: $1^\circ/\text{min}$

Divergência: 1°

Constante de tempo: 1s

4.3 METODO EXPERIMENTAL

4.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATODOS

Todo e qualquer dispositivo eletrônico possui sua

curva característica de corrente-tensão, no nosso caso específico, o objetivo da caracterização é a obtenção da curva I X V dos catodos magnetron empregados durante o trabalho experimental. O processo de obtenção da característica I X V apresentada por cada catodo seguiu o procedimento abaixo descrito.

Inicialmente evacuava-se a câmara de deposição no interior da qual se encontrava o catodo a ser caracterizado, até que fosse atingida uma pressão de 10^{-5} Torr. Uma vez realizada esta operação, admitia-se argônio na câmara à uma pressão pré-determinada (o controle da entrada de gás na câmara era feito por intermédio de válvula agulha). Estabilizada e mantida esta pressão escolhida, através das válvulas borboleta e agulha, procedia-se por intermédio de um VARIAC ao aumento gradativo da tensão aplicada ao catodo até que tivesse início uma descarga luminescente.

Uma vez iniciada a descarga, as condições gerais desta e da superfície do catodo eram verificadas. Se a descarga estivesse estável, iniciava-se o processo de aquisição de dados com vistas à caracterização. Era anotado o valor inicial da tensão aplicada e a correspondente corrente e, a partir daí o processo de coleta dos dados I X V era repetido a cada acréscimo de 5 volts na tensão aplicada ao catodo.

Este processo de coleta de dados foi repetido para vários valores de pressão de argônio e, os valores de tensão e corrente medidos eram colocados em gráfico. Uma vez obtida graficamente a curva característica corrente-tensão do catodo, calculava-se através da aplicação do método de regressão linear os valores dos parâmetros da reta de regressão. O coeficiente angular desta indicava o grau de confinamento (performance) n da geometria de catodo para cada pressão de gás utilizada.

4.3.2 DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS METÁLICOS

4.3.2.1 DEPOSIÇÃO

O procedimento de deposição dos filmes tinha início com a preparação dos substratos sobre os quais seriam depositadas as camadas metálicas. Uma vez limpos, estes substratos eram fixados no porta-substratos em posições previamente determinadas. O porta-substratos era então colocado dentro da câmara de deposição e posicionado frontalmente à superfície do catodo (alvo) à uma distância fixa deste igual à 7,0 cm.

A câmara de deposição era então fechada através de uma tampa colocada na parte superior, tampa esta que possuía um sistema de acionamento de um obturador (*shutter*) que inicialmente se interpunha entre o alvo e o porta-substratos.

O passo posterior era o de evacuação da câmara feito através da abertura e fechamento de válvulas do sistema de vácuo; atingida a pressão interna em torno de 5×10^{-5} Torr, admitia-se argônio na câmara via linha de gases. A entrada de gás para manter uma pressão pré-determinada e constante na câmara, era controlada por intermédio de uma válvula agulha colocada na linha de gás. Por alguns instantes, deixava-se fluir argônio com o intuito de "purgar" a atmosfera da câmara.

Estabilizada a pressão, aplicava-se uma tensão negativa ao catodo, configurando um campo elétrico entre este catodo e a câmara (anodo) que se encontrava no potencial de terra. A tensão aplicada dava início ao processo de ionização do argônio e à conseqüente descarga luminosa, desencadeando efetivamente o processo de deposição.

Com a estabilização da descarga, escolhia-se uma tensão e uma corrente que, juntamente com a pressão de argônio na câmara eram os parâmetros básicos do processo de deposição. Após alguns instantes de espera (*pré-sputtering*) para a limpeza da superfície do catodo, o anteparo interposto entre o alvo e os substratos era deslocado afim de permitir a passagem de fluxo deo material ejetado do alvo e possibilitar que este se depositasse nos substratos.

Um cronômetro era disparado simultaneamente ao deslocamento do obturador iniciando a contagem do tempo de deposição (t). Transcorrido um tempo determinado, o obturador era deslocado para sua posição original interrompendo o fluxo de material do alvo para os substratos. A tensão aplicada era reduzida a zero, o fluxo de argônio era interrompido e, após alguns segundos com as válvulas já fechadas, admitia-se ar na câmara igualando sua pressão interna à da atmosfera, possibilitando a abertura da câmara e a retirada do porta-substratos. Os substratos com filmes eram então numerados e guardados em um dessecador à vácuo.

4.3.2.2 ESPESSURA

A medida da espessura (h) dos filmes depositados foi realizada utilizando-se a técnica da microscopia interferométrica.

O conjunto filme-substrato era colocado sobre a abertura óptica do microscópio interferométrico, a luz monocromática emitida pela lâmpada do equipamento atingia o conjunto tornando possível a visualização das franjas de

interferência (interferogramas de Fizeau) proporcionadas pela reflexão do feixe de luz incidente nas superfícies do filme e do substrato. Eram medidas as distâncias entre e interfranjas e aplicando-se a expressão (6), obtinham-se as espessuras dos filmes.

4.3.2.3 RESISTIVIDADE

Os filmes cujas espessuras foram medidas eram também utilizados para medidas de resistividade. Por intermédio de presilhas fazia-se o contato da fonte de corrente com as regiões terminais do filme a ser analisado. Ao ligar-se a fonte, uma corrente fixa pré-determinada atravessava o filme e, através de duas pontas de prova (distância entre as pontas igual a 10,0 mm) fincadas na região central do filme, determinava-se a diferença de potencial nesta região (figura 4.18).

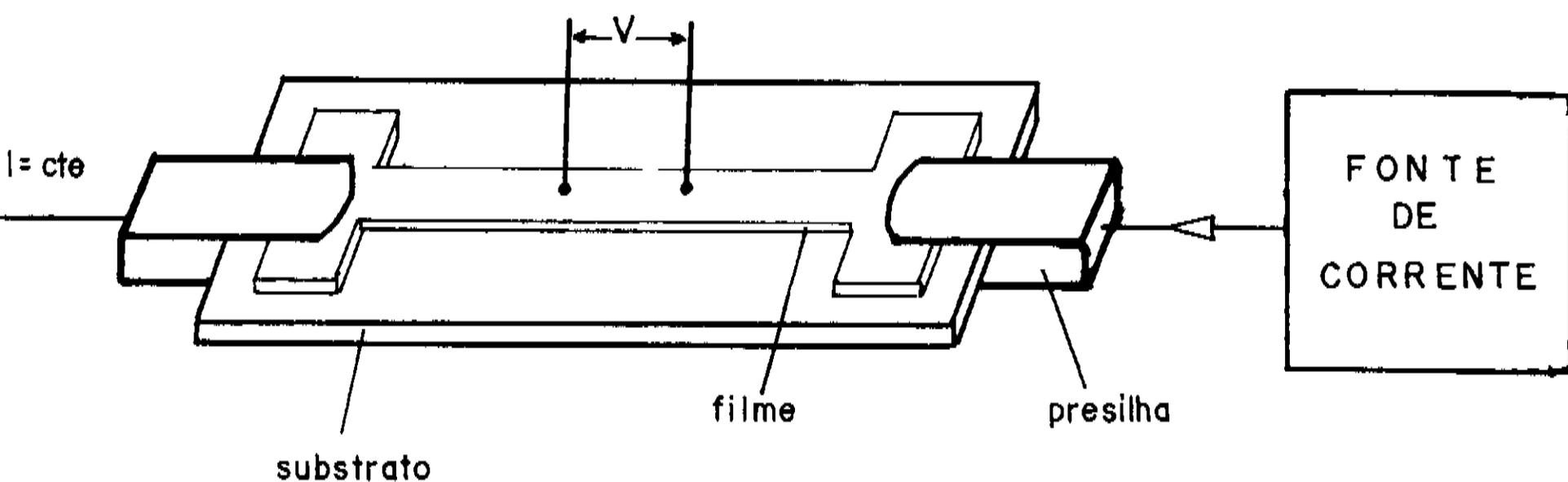


Fig. 4.18: Arranjo experimental para a obtenção da resistência elétrica dos filmes.

Obtida a diferença de potencial na região, desligava-se a fonte de corrente e retiravam-se as presilhas; de posse dos valores de corrente e diferença de potencial e, aplicando-se a lei de Ohm determinava-se o valor da resistência do filme. O valor da resistividade do filme era calculado a partir da expressão (3).

4.3.2.4 REFLETIVIDADE

No espectrometro utilizado uma lâmpada policromática de tungstênio (P = 250W) ilumina a superfície de uma esfera integradora revestida de sulfato de bário, a qual concentra o feixe de tal modo que este incida perpendicularmente à superfície da amostra. A radiação refletida pela amostra em análise passa por um *chopper* e um espelho, para em seguida, atingir um monocromador quando finalmente chega aos detetores. Estes detetores determinam sua intensidade nos vários comprimentos de onda para após a análise fornecer um espectro de refletividade especular e difusa do objeto de estudo.

O processo de aquisição dos espectros de refletividade seguia os seguintes passos:

a) limpeza da superfície do conjunto filme-substrato com pincel macio e jato de nitrogênio gasoso com o intuito de livrar a superfície dos filmes de partículas que causariam perda de reflexão. Os padrões de referência dos filmes (*bulk* do material do alvo) também passaram por este processo de limpeza.

b) colocação sob a fenda do espectrômetro das amostras a serem analisadas.

c) aquisição automática de dados, ou seja, o sistema

computadorizado do espectrômetro varria a faixa dos comprimentos de onda da luz visível e, fornecia via impressora, gráficos de refletividade percentual em função do comprimento de onda.

4.3.2.5 ANÁLISE ESTRUTURAL

Tanto os filmes de latão quanto o material do alvo que os originou foram analisados por difratometria de raios-X utilizando-se o aparelho descrito anteriormente (vide cap. 4, item 4.2.5.4).

O método de análise consistia da exposição dos filmes à um feixe de raios-X monocromático que incidia na amostra, posicionada num ângulo θ (variado continuamente) A intensidade de radiação difratada (I) era medida à um ângulo θ em relação à amostra, ou seja, à um ângulo 2θ em relação ao feixe incidente e, registrada num diagrama I x 2θ , o chamado difratograma de raios-X. Os ângulos nos quais ocorriam as intensidades máximas de difração (picos de difração de raios-X) eram relacionados com as distâncias interplanares d dos planos de difração do material de análise através da lei de Bragg (eq. 4) que expressa a condição para reflexão de raios-X.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (4)$$

As distâncias interplanares d encontradas auxiliavam na indexação dos picos, ou seja, na determinação dos planos cristalográficos de crescimento dos filmes e na identificação do material. Os valores de d são catalogados no *Powder Diffraction File* organizado pelo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS GEOMETRIAS DE CATODO

Neste capítulo exporemos os resultados obtidos com o sistemas de deposição *magnetron sputtering* planar construídos, bem como, faremos uma análise destes resultados.

A geometria inicialmente utilizada, com um só ímã anular (GC1) (alvo: cobre) mostrava um campo magnético na região próxima à superfície do alvo considerado suficiente (300 G) mas, não apresentou resultados que pudessem ser considerados aceitáveis para nossos propósitos como poderá ser visto a seguir.

A figura 5.1 abaixo ilustra a característica corrente-tensão da geometria GC1, bem como, fornece os valores de n para as pressões envolvidas.

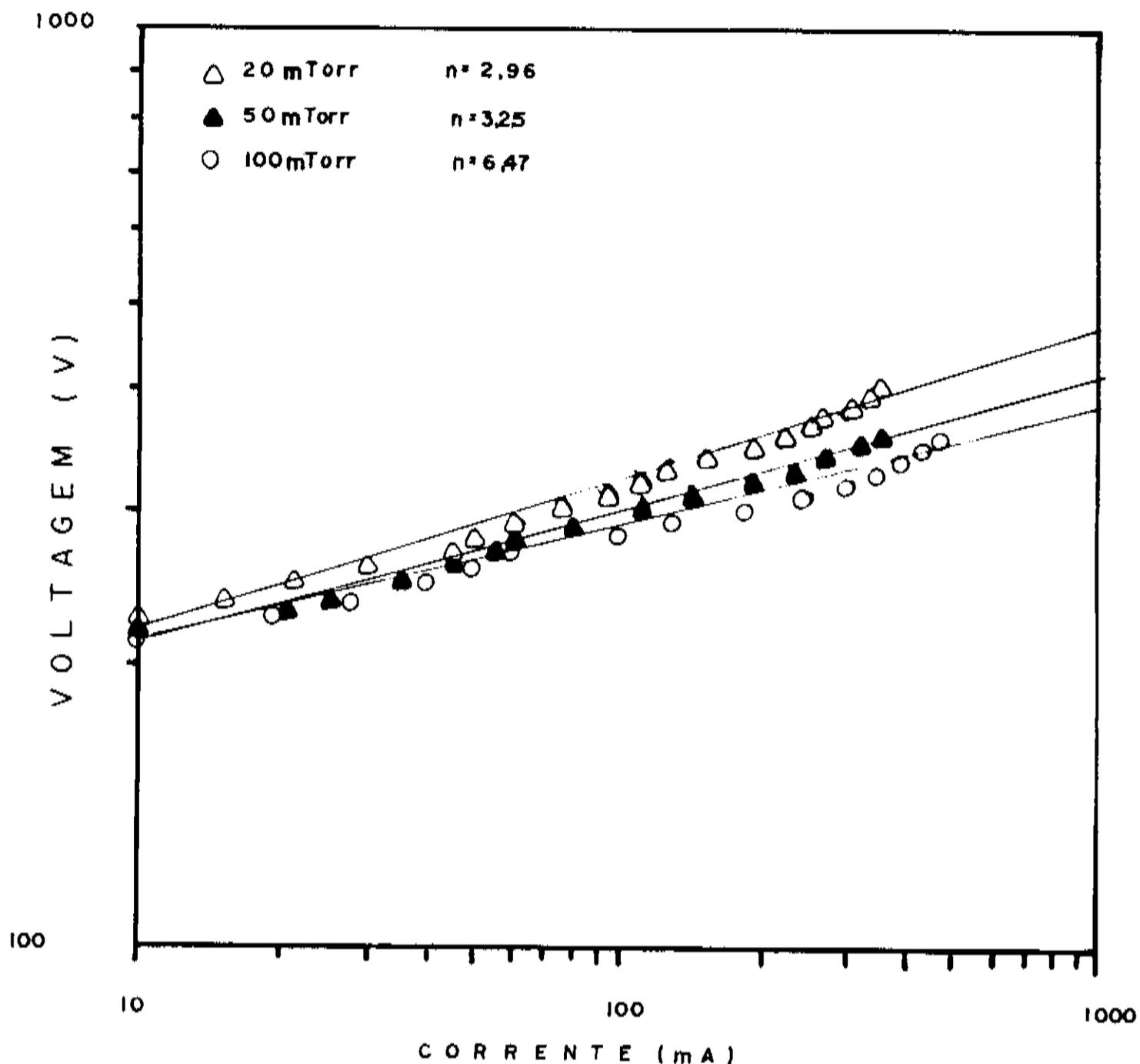


Fig. 5.1: Característica I x V, geometria circular anular (GC1)
 Gás: Ar alvo: Cu

As pressões de argônio envolvidas na descarga que utilizava esta geometria estavam na faixa de 20 a 100 mTorr, sendo que abaixo de 20 mTorr não mais se notava descarga luminescente. Estas pressões podem ser consideradas muito altas e a não existência de descarga à pressões menores que 20 mTorr, nos indicou que o nosso projeto não possuía um rendimento compatível com o modo *magnetron*. A este fato somava-se a dificuldade de estabilização da descarga nas pressões indicadas, o que denotou um confinamento não adequado de plasma na superfície do alvo. A geometria de ímã empregada não permitia que sobre o alvo fosse formado um túnel

fechado para o confinamento de plasma. Este confinamento não adequado dificultava a estabilização das descargas permitindo que estas só ocorressem à altas pressões de argônio.

Um fator que realça a performance não adequada da armadilha de elétrons é a variação do parâmetro n que, para as pressões mais baixas atingidas (20 e 50 mTorr) aponta para uma conservação do valor de n o que não é notado para a pressão mais alta alcançada (100 mTorr).

Uma tentativa de melhora do campo magnético gerado pelos ímãs, para um melhor confinamento de plasma, foi feita incluindo-se à geometria anterior um ímã cilíndrico coaxial (GC2). A conformação dos ímãs proporcionada por este arranjo possibilitou um aumento no valor do campo magnético se comparado à geometria anterior. O campo magnético máximo, nas proximidades da superfície do alvo, gerado por esta geometria foi por volta de 400 G.

A adição do ímã cilíndrico central gerou um "reforço" ao campo magnético do ímã anular, assim sendo, foram notados resultados um pouco melhores que os apresentados anteriormente, tanto com respeito à potência aplicada, quanto à performance da armadilha de elétrons.

A figura 5.2 ilustra a característica corrente-tensão da geometria planar circular adicionada de um ímã cilíndrico coaxial (GC2) para as várias pressões utilizadas e seus respectivos valores de n .

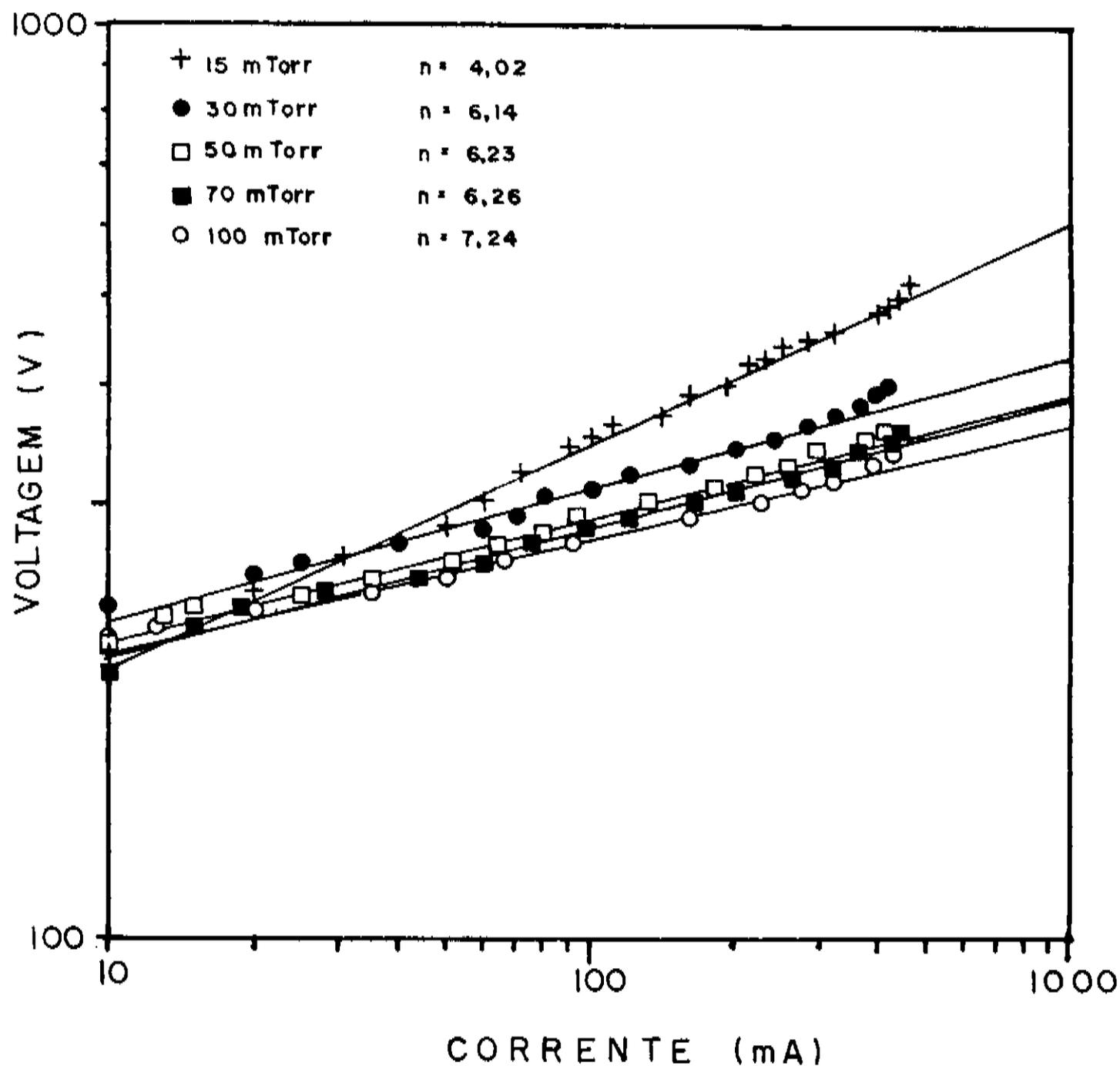


Fig. 5.2: Característica I x V, geometria circular ímã anular + ímã cilíndrico coaxial (GC2)
 Gás: Ar Alvo: Cu

As descargas luminescentes além de se iniciar à pressões mais baixas (15 mTorr) que no arranjo anterior, apresentaram estabilidade e uniformidade em curtos espaços de tempo. As potências obtidas no processo de caracterização da geometria em questão, foram ligeiramente superiores às da geometria anterior

Quanto ao confinamento de plasma na superfície do alvo, notamos que os índices de performance n além de se situar na faixa ótima de funcionamento do modo *magnetron* ($4 < n < 9$), não apresentaram valores discrepantes apesar da grande variação de

pressões (15 - 100 mTorr). Apesar de, globalmente, apresentar melhores resultados que os do arranjo anterior, a geometria anular com ímã coaxial ainda mostrou deficiências, como por exemplo, inexistência de descargas à pressões menores que 15 mTorr.

A primeira geometria planar-retangular empregada (GR1) apresentou resultados ainda mais promissores que os que a antecederam. Os ímãs nesta geometria estavam alojados no corpo de catodo de estrutura cilíndrica que, somado às dimensões da câmara limitava seu tamanho com vistas à um arranjo retangular mais adequado.

Os ímãs prismáticos desta geometria retangular proporcionaram um campo magnético cujo valor máximo oscilava em torno de 500 G. Esta intensidade de campo magnético proporcionou a observação de descargas à pressões bem mais baixas que as notadas anteriormente, ou seja, já puderam ser notadas descargas à 5 e 10 mTorr de pressão de argônio; porém, com dificuldade de estabilização das descargas, impossibilitando a caracterização da geometria nestas pressões.

A figura 5.3 abaixo mostra a família de curvas características corrente-tensão da geometria planar-retangular em corpo de catodo cilíndrico.

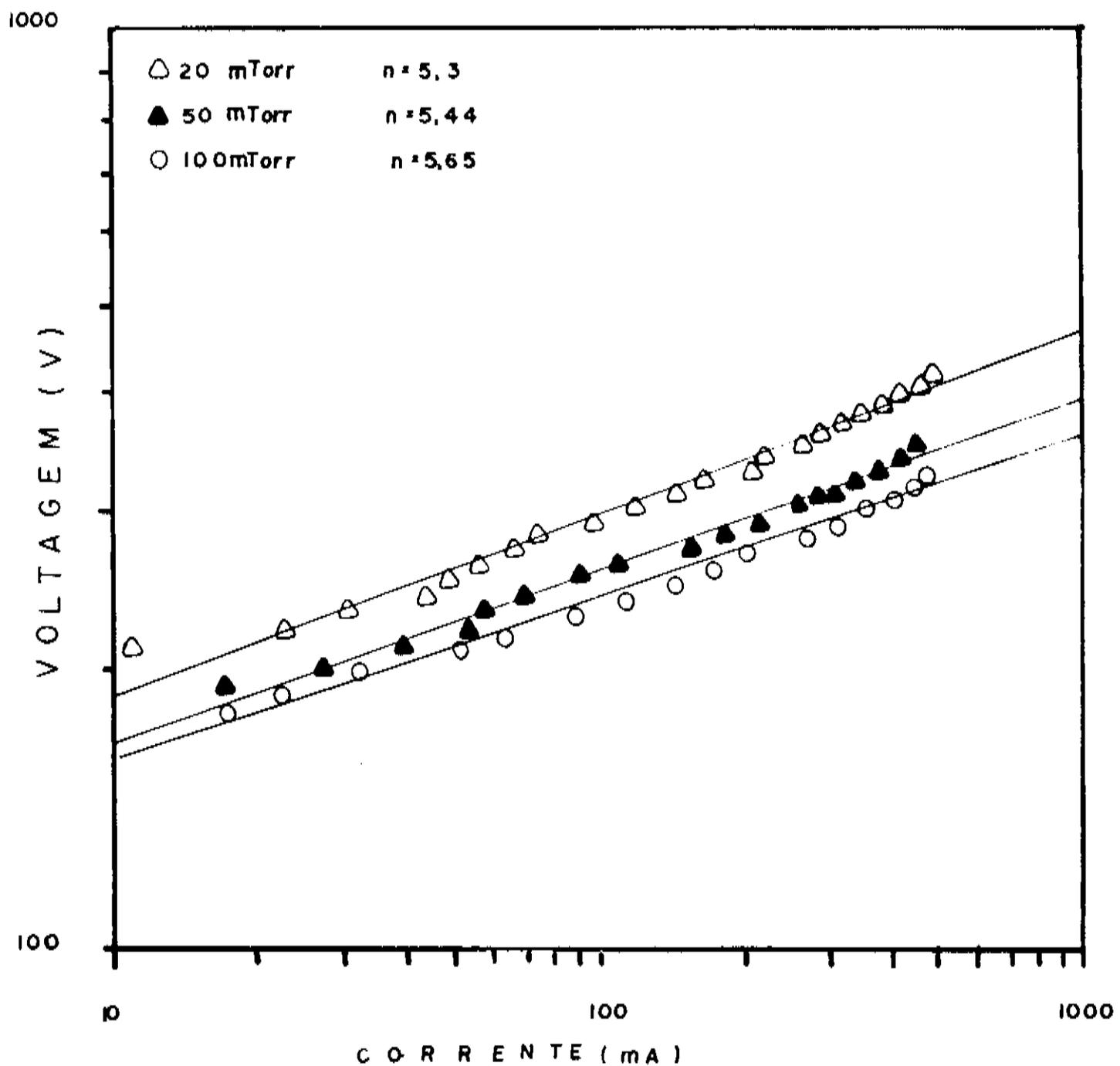


Fig. 5.3: Característica I x V, geometria retangular em corpo de catodo cilíndrico (GR1)
 Gás: Ar Alvo: Cu

A geometria acima descrita nos conduziu à algumas interessantes interpretações, tais como, a observação da "separação" entre as curvas características para as várias pressões, fato não notado anteriormente e, principalmente, o funcionamento do dispositivo no modo *magnetron*.

Com a construção da nova e definitiva câmara, foram utilizados novos catodos, geometrias de ímãs e fonte de potência. Inicialmente foi empregada uma nova geometria retangular (GR2) nos mesmos moldes da anterior, porém, com maiores dimensões, uma vez que o corpo do catodo que a alojava era também retangular . O

valor máximo do campo magnético apresentado pela geometria oscilou entre 500 e 600 G nas proximidades da superfície do alvo.

Esta geometria apresentou sensíveis diferenças em relação às anteriores: uma maior área útil no alvo, um maior poder de alimentação da nova fonte e, principalmente, um aumento do campo magnético. Este aumento do campo, a maior área da trilha de erosão e a nova fonte de maior potência, possibilitaram a obtenção de uma densidade de corrente muito maior que nos catodos anteriores e a obtenção de valores mais altos de potência no catodo, com o conseqüente aumento da taxa de erosão (deposição). Pudemos notar uma uniformidade do índice de performance (valor de n) devido ao bom confinamento proporcionado pela geometria, para uma larga faixa de pressões de trabalho.

Graças às modificações e suas conseqüências, pudemos comparar o desempenho deste catodo e notar que estava bem mais adaptado ao modo *magnetron*.

Houve a possibilidade de caracterização do dispositivo à baixa pressão de argônio (5 mTorr) mas, não à pressões menores pois, nestas condições a estabilização da descarga era muito difícil. A figura 5.4 mostra as curvas características de corrente-tensão para a geometria acima descrita.

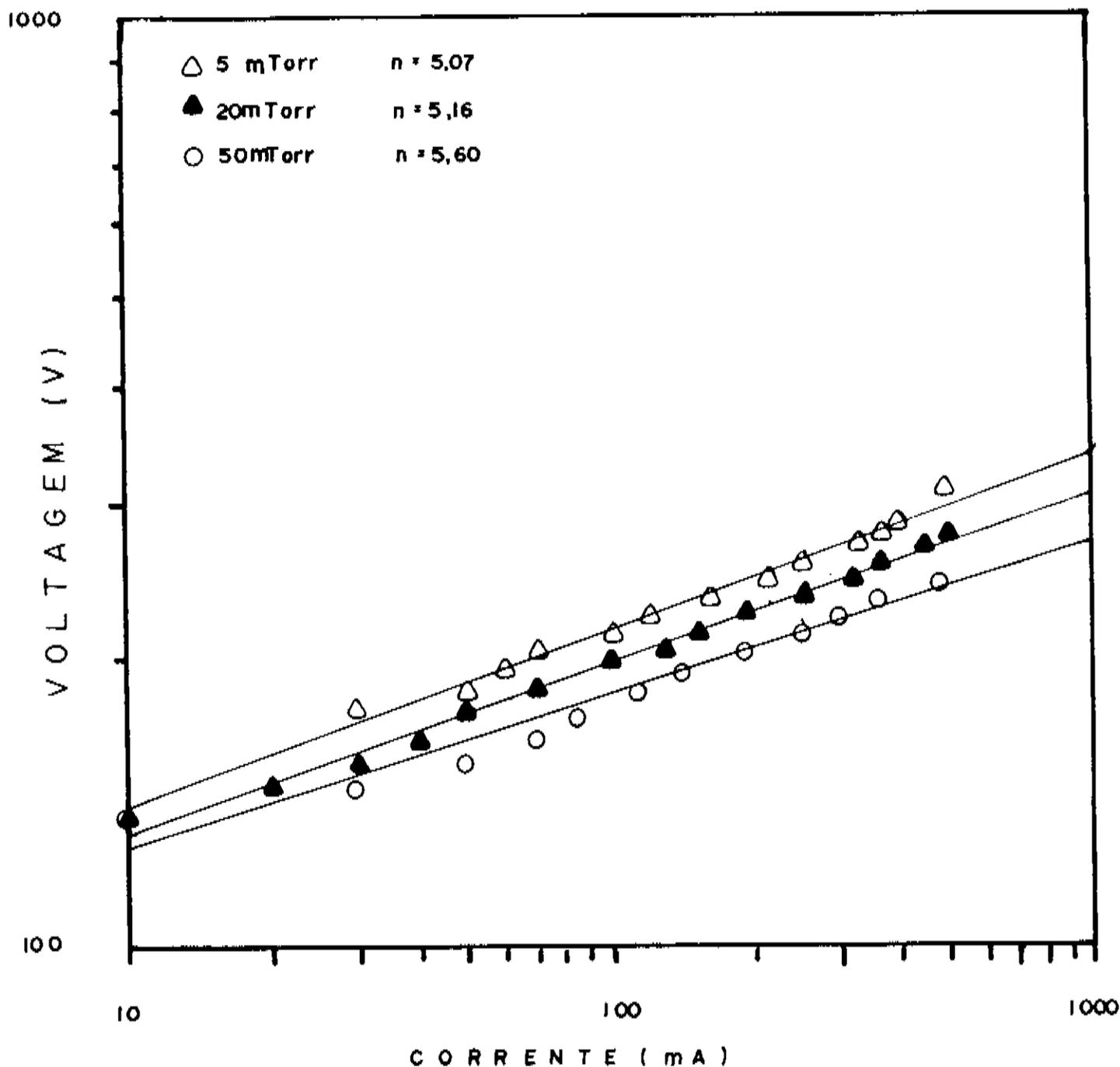


Fig. 5.4: Característica I x V, geometria planar-retangular (GR2)
 Gás: Ar Alvo: latão

O parâmetro n apresentou valores aproximadamente constantes mesmo para grandes variações de pressão na câmara. As pressões de trabalho, ao contrário das empregadas anteriormente, não excederam os 50 mTorr. Foram verificadas descargas não estabilizadas à pressão de 2,5 mTorr.

A análise dos resultados obtidos experimentalmente com respeito ao levantamento das curvas características dos catodos construídos e a implantação de uma nova fonte, possibilitaram o projeto de um novo tipo de corpo de catodo retangular de dimensões muito maiores.

O desempenho geral desta geometria pôde também ser considerado muito bom, pois, os parâmetros observados na caracterização, apresentaram resultados bastante satisfatórios. No que diz respeito à faixa de pressões de trabalho, esta foi muito ampla em termos de caracterização e, descargas à pressões mais baixas que 2,5 mTorr foram observadas, porém, estas pressões não puderam ser efetivamente confirmadas pois, os medidores que possuíamos eram indicativos e não absolutos.

O campo magnético estabelecido por esta geometria (600 G) gerou um confinamento de plasma sobre a superfície do alvo considerado muito bom, fato corroborado pelos valores do índice n extremamente uniformes para as diversas pressões de argônio empregadas. A figura 5.5 ilustra a característica corrente-tensão da geometria planar retangular grande.

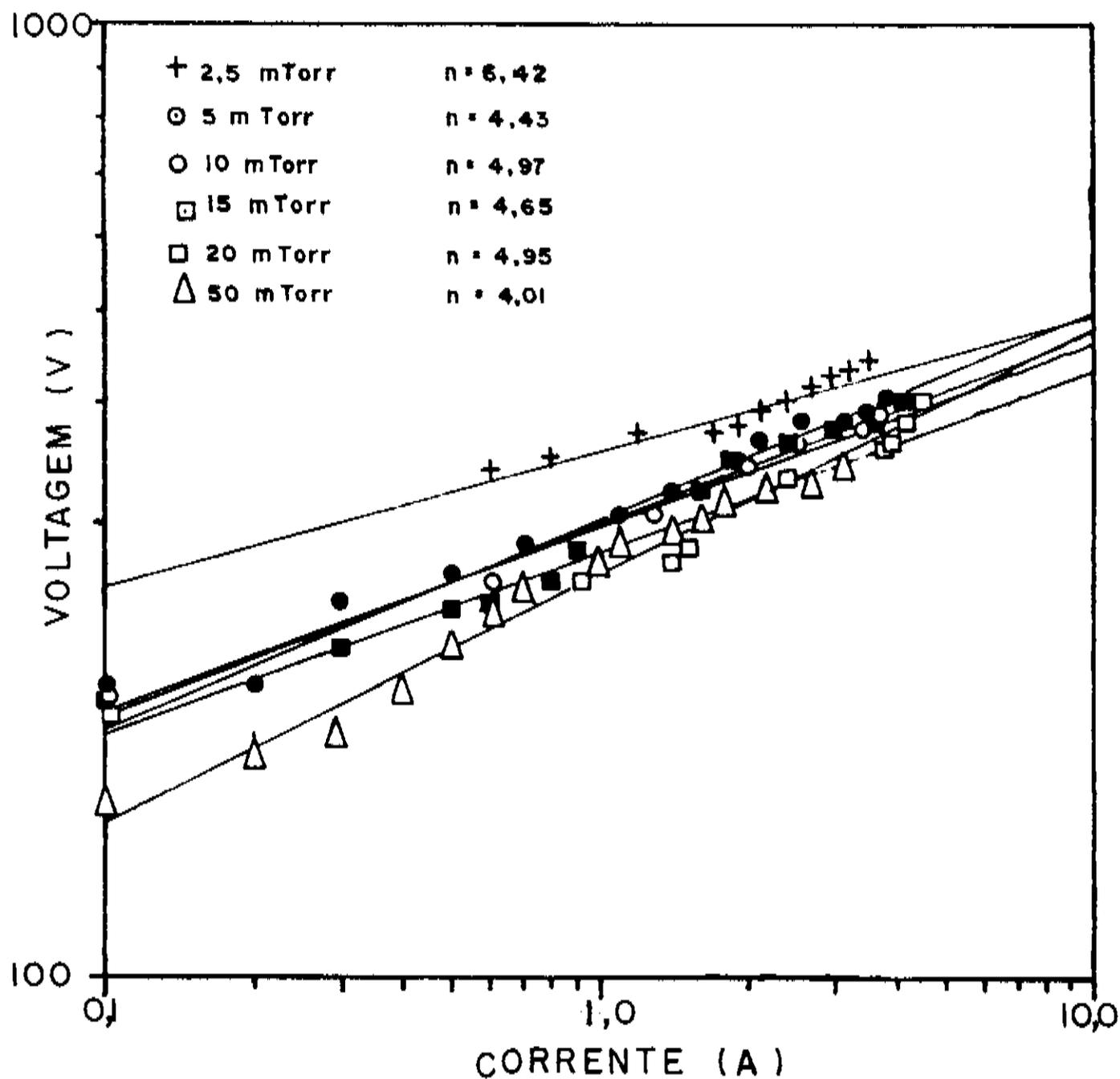


Fig. 5.5: Característica I x V, geometria planar-retangular (GR1T)
 Gás: Ar Alvo: Cu

As dimensões do corpo do catodo da geometria GR1T propiciou a utilização de uma nova geometria de ímãs. O arranjo destes no interior do corpo do catodo deu origem à um tipo diferente de configuração (GR2T) que, gerou a formação não de uma mas, de duas trilhas de erosão paralelas.

A maioria dos parâmetros observados para esta geometria se assemelham aos da anterior. As exceções ficam por conta do campo magnético, muito maior (1000 G) devido ao reforço proporcionado pela diminuição da distância entre ímãs e da dificuldade de estabilização das descargas. A figura 5.6 exhibe as

curvas características corrente-tensão da geometria planar-retangular grande que configura duas trilhas de erosão.

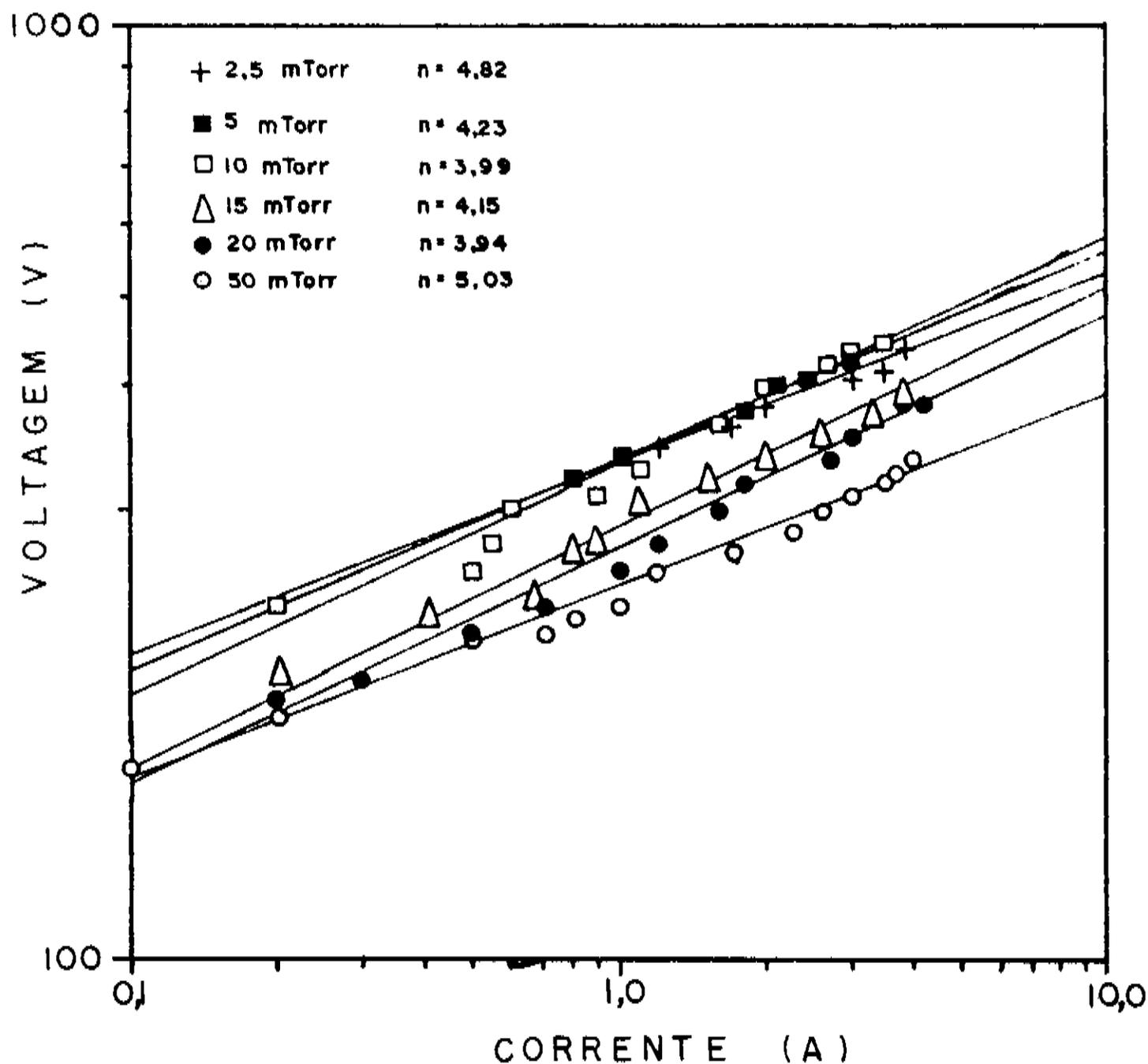


Fig. 5.6: Característica I x V, geometria planar-retangular GR2T
Gás: Ar Alvo: Cu

Através da observação da figura acima, pode-se observar que a performance da armadilha desta geometria teve seus valores situados na faixa ótima de funcionamento do dispositivo.

Afim de se efetivar as deposições dos filmes metálicos, procedeu-se à escolha da geometria julgada mais adaptada. A geometria escolhida foi a planar-retangular com uma trilha de erosão (GR1T). Apesar da geometria que configura duas trilhas apresentar maior campo magnético e plenamente aceitável quanto à sua caracterização corrente-tensão, como dispositivo de

deposição esta apresentava descargas unipolares com muita frequência (efeito do grande campo magnético) e, devido ao fato da erosão do alvo ser muito mais localizada, gerava dificuldades operacionais.

Para efeito de comparação entre os vários arranjos investigados, colocamos sobre um mesmo eixo de coordenadas as curvas características para uma determinada pressão. Através da observação do conjunto de curvas mostradas verificamos que as geometria retangulares se mostram mais adaptadas ao conceito *magnetron sputtering* propiciando altas correntes para pequenos aumentos de tensão de catodo, denotando entre outros fatores uma melhor performance da armadilha de elétrons destas geometrias (figura 5.7).

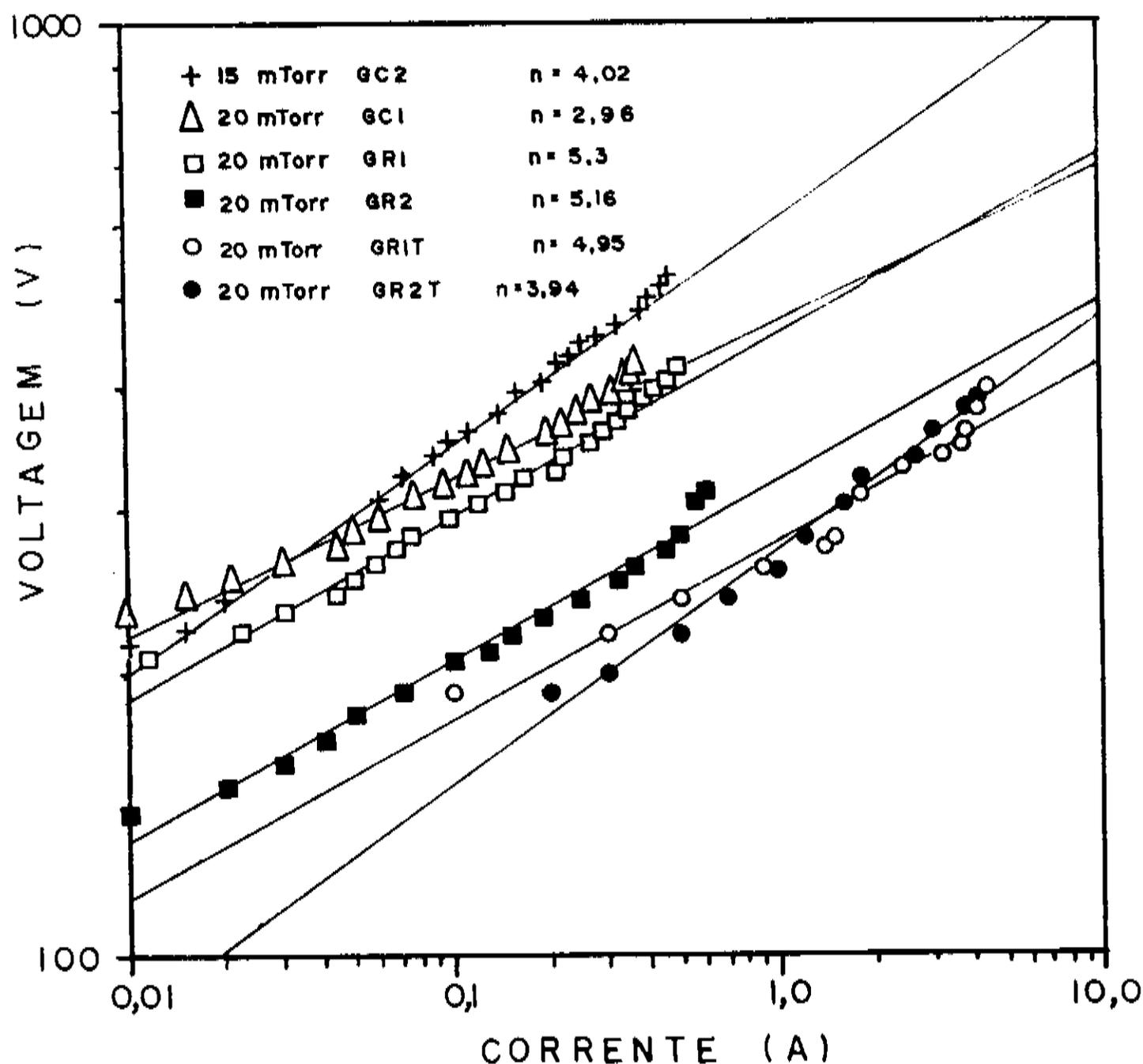


Fig. 5.7: Comparação da característica I - V entre as geometrias planares investigadas.

Comparadas as várias geometrias, fizemos o mesmo agora com dados retirados da literatura afim de situar nossos dispositivos *magnetron* ao "estado da arte" em termos de caracterização. As curvas características, tomando-se a pressão de 2,5 mTorr para as geometrias retangulares GR1T e GR2T foram sobrepostas ao conjunto de curvas obtidas por Thornton [30] (figura 5.8) (comparar com *rectangular type*, $p = 1\text{mTorr}$, $n = 4,53$).

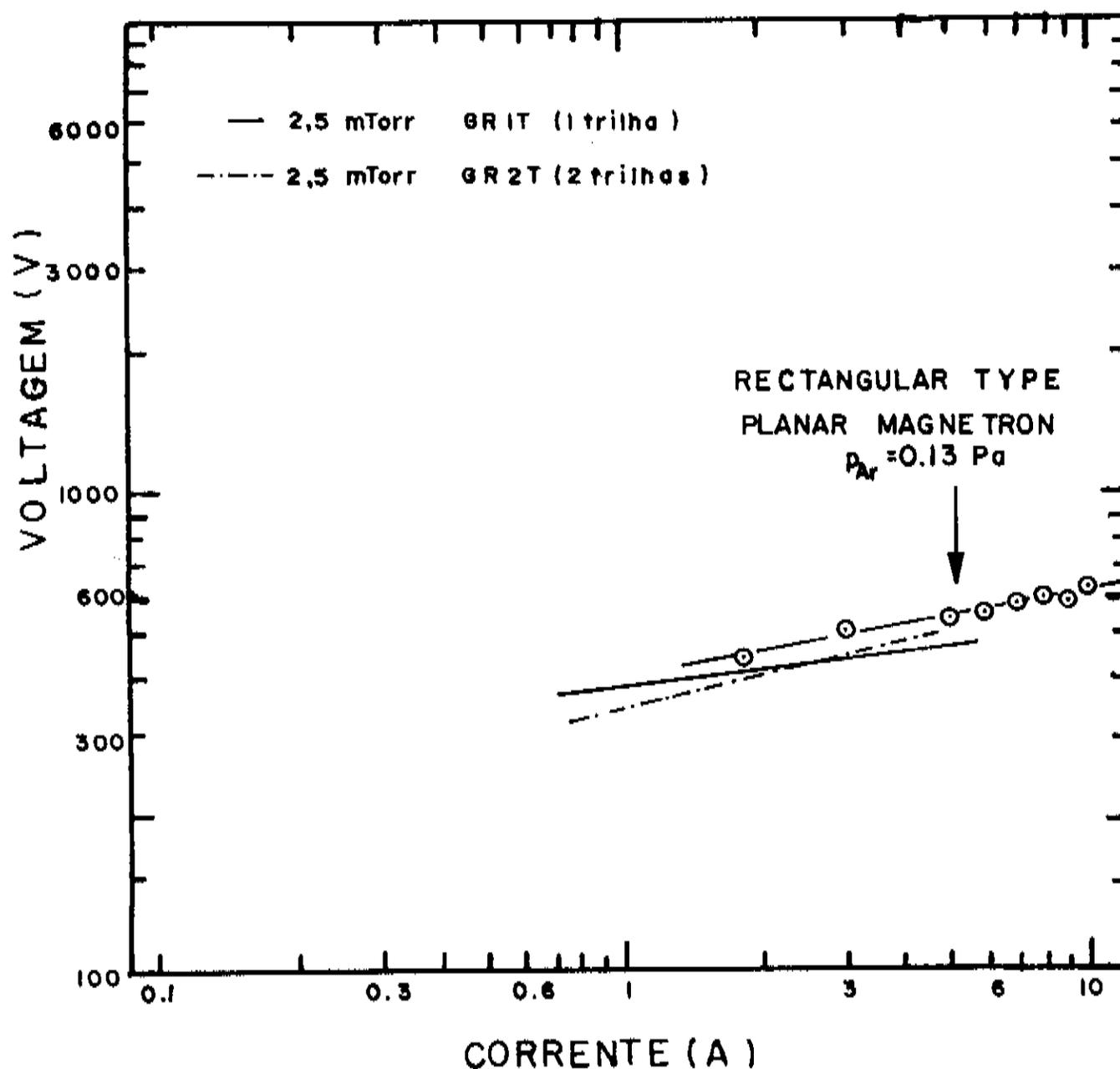


Fig. 5.8: Comparação curvas características $I \times V$ geometrias retangulares GR1T e GR2T com *rectangular type* [30].

A comparação, na realidade uma superposição de várias curvas características, expressa a semelhança entre as curvas da literatura e as por nós obtidas. Levantadas as semelhanças em termos de comportamento das geometrias

investigadas, podemos afirmar:

a) As geometrias construídas e caracterizadas refletem também o estado da arte em caracterização de dispositivos *magnetron sputtering*.

b) Confirmação da influência entre o número n (performance da armadilha de elétrons ou grau de confinamento) e as pressões de argônio utilizadas. O valor de n é inversamente proporcional à pressão.

5.2 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS METÁLICOS

Analisaremos agora uma outra etapa dos resultados obtidos; a que diz respeito aos filmes depositados dos seguintes metais: latão, cobre, alumínio e níquel.

Todos os filmes analisados foram depositados a partir do catodo que possuía geometria retangular grande com campo magnético gerado pelos ímãs configurando uma trilha de erosão.

A faixa de tensão utilizada é a usual para deposição em *sputtering* tipo *magnetron*; de 300 a 600 V, tendo comportamento quase constante para grandes variações de corrente. Neste caso, podemos considerar uma relação quase linear entre a tensão aplicada e o *sputtering yield* [34]; podendo supor então que no modo *magnetron* a taxa de deposição é praticamente proporcional à potência aplicada.

As pressões de argônio utilizadas não ultrapassaram a 20 mTorr, uma vez que, acima deste valor as camadas depositadas perdem as características ótimas de aderência e densidade, típicas do modo *magnetron sputtering*.

Reunidas as informações acima, obtivemos as condições de deposição mais aconselháveis e recomendáveis para deposição de filmes utilizando a técnica. Mostraremos e analisaremos resultados que relacionam a espessura dos filmes depositados à potência aplicada ao catodo.

A fim de investigar o comportamento elétrico dos filmes, analisaremos um importante parâmetro, a resistividade elétrica.

Também será alvo de análise uma característica óptica básica dos filmes metálicos, a refletividade óptica na faixa de luz visível, comparando-se espectros dos filmes aos do *bulk*. Para o caso específico do latão, foram analisados espectros obtidos por difratometria de raios-X do alvo e dos filmes a fim de se confirmar que o processo de *sputtering* possibilita a deposição de filmes de ligas, conservando-se a estrutura.

Finalizando a caracterização dos filmes, apresentamos comentários sobre a aderência dos mesmos ao substrato

5.2.1 LATÃO

A tabela I abaixo mostra os resultados obtidos nas deposições, para filmes de latão. Na tabela são apresentados valores e as respectivas unidades físicas para os parâmetros de controle das deposições:

tensão V (V), corrente I (A), potência P (W), pressão de argônio p (mTorr) e tempo de deposição t (s). Em seguida, apresentamos os parâmetros de análise para a caracterização dos filmes: o produto da potência aplicada pelo tempo de deposição $P \times t$ (10^3 W.s), a

espessura dos filmes h (Å), a resistividade elétrica ρ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$) e, a taxa de deposição dos filmes h/t (Å/min).

Tabela I: Parâmetros de deposição de filmes de latão.

N	U (V)	I (A)	P (kW)	p (mTorr)	t (s)	P.t (10^5 W.s)	h (Å)	ρ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	h/t (Å/min)
01	420	3,2	1,3	15	90	1,2	981	7,0	654
02	420	3,8	1,6	10	90	1,4	3240	7,2	2160
03	420	3,8	1,6	15	90	1,4	3000	7,4	2000
04	440	3,0	1,3	5	180	2,4	5500	7,0	1830
05	440	3,0	1,3	15	180	2,4	5100	7,2	1700
06	440	3,9	1,7	15	180	3,0	5890	7,0	1960
07	460	3,6	1,6	10	180	3,0	6980	7,3	2320
08	480	3,0	1,4	5	180	2,6	6380	7,4	2130
09	480	3,0	1,4	10	180	2,6	5890	7,5	1960
10	480	3,5	1,7	20	180	3,0	5000	7,7	1670
11	490	3,2	1,6	25	180	2,8	7290	7,0	2430

O comportamento da espessura dos filmes em função da potência aplicada para amostras obtidas sob diferentes condições de deposição está mostrado na figura (5.9).

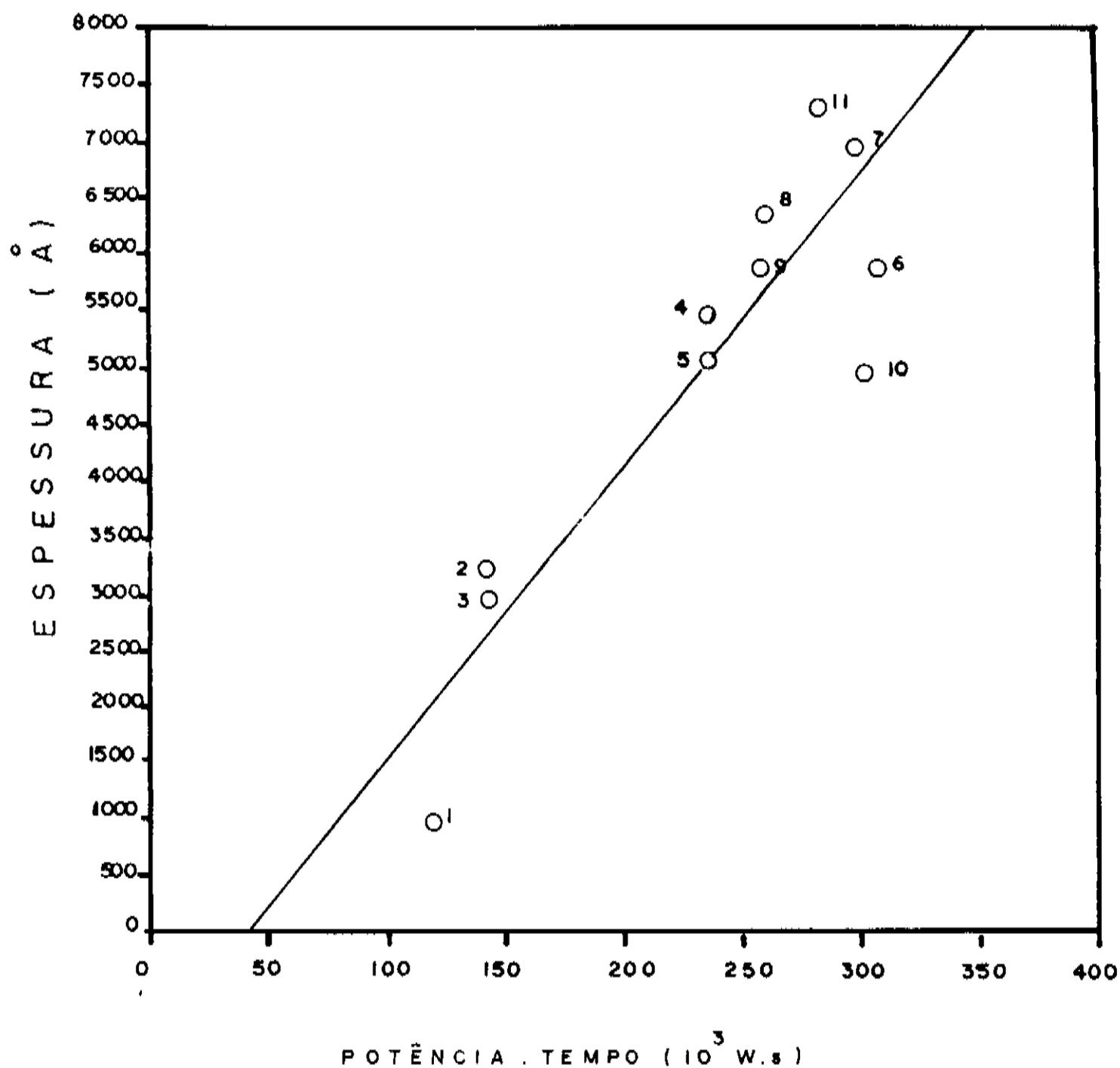


Fig 5.9: Comportamento da espessura (h) em função da potência X tempo (Pxt) para filmes de latão.

Os dados experimentais mostram existir uma relação razoavelmente linear entre a espessura dos filmes e o produto potência-tempo, como previsto teoricamente.

Com respeito ao comportamento da resistividade dos filmes depositados (figura (5.10));

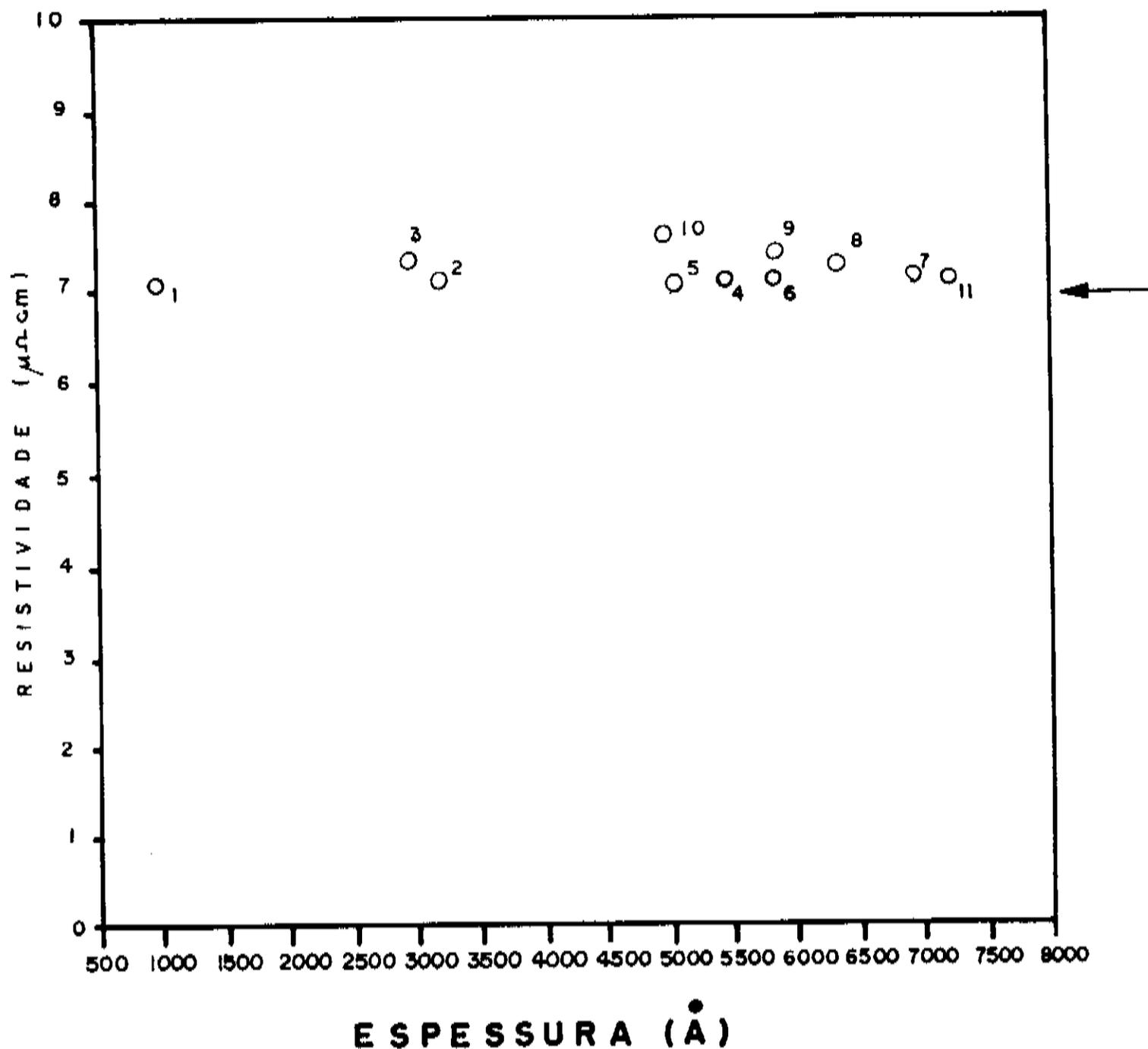


Fig. 5.10: Comportamento da resistividade elétrica (ρ) em função da espessura (h) para filmes de latão.
 ← indica $\rho_{\text{bulk}} = 7,0 \mu\Omega.\text{cm}$

ao ser feita a análise dos dados experimentais obtidos da resistividade em função da espessura, notamos haver uniformidade dos valores experimentais entre si e para com o valor da resistividade do *bulk* ($7.0 \mu\Omega.\text{cm}$) apesar da variação das condições de deposição.

Na caracterização óptica dos filmes de latão, observa-se a semelhança em termos de refletividade entre os filmes e o *bulk* (figura (5.11)). A diferença entre os espectros pode estar relacionada à oxidação da superfície dos filmes durante a armazenagem até a medição.

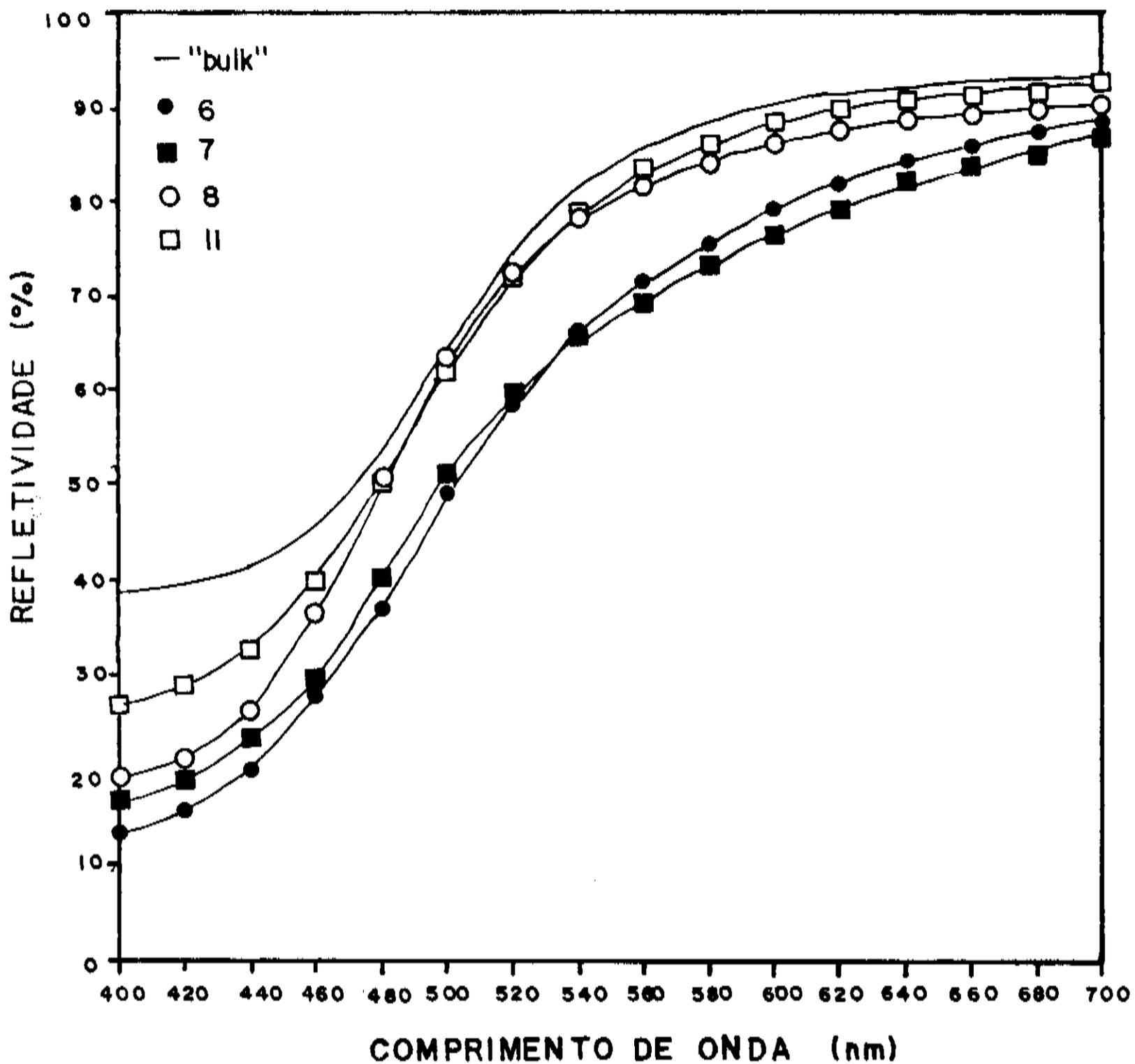


Fig. 5.11: Espectros de refletividade óptica em função do comprimento de onda para filmes e material do alvo (latão).

Através da difratometria de raios-X foram obtidos difratogramas do alvo (figura (5.12)) e de filmes (figura (5.13)).

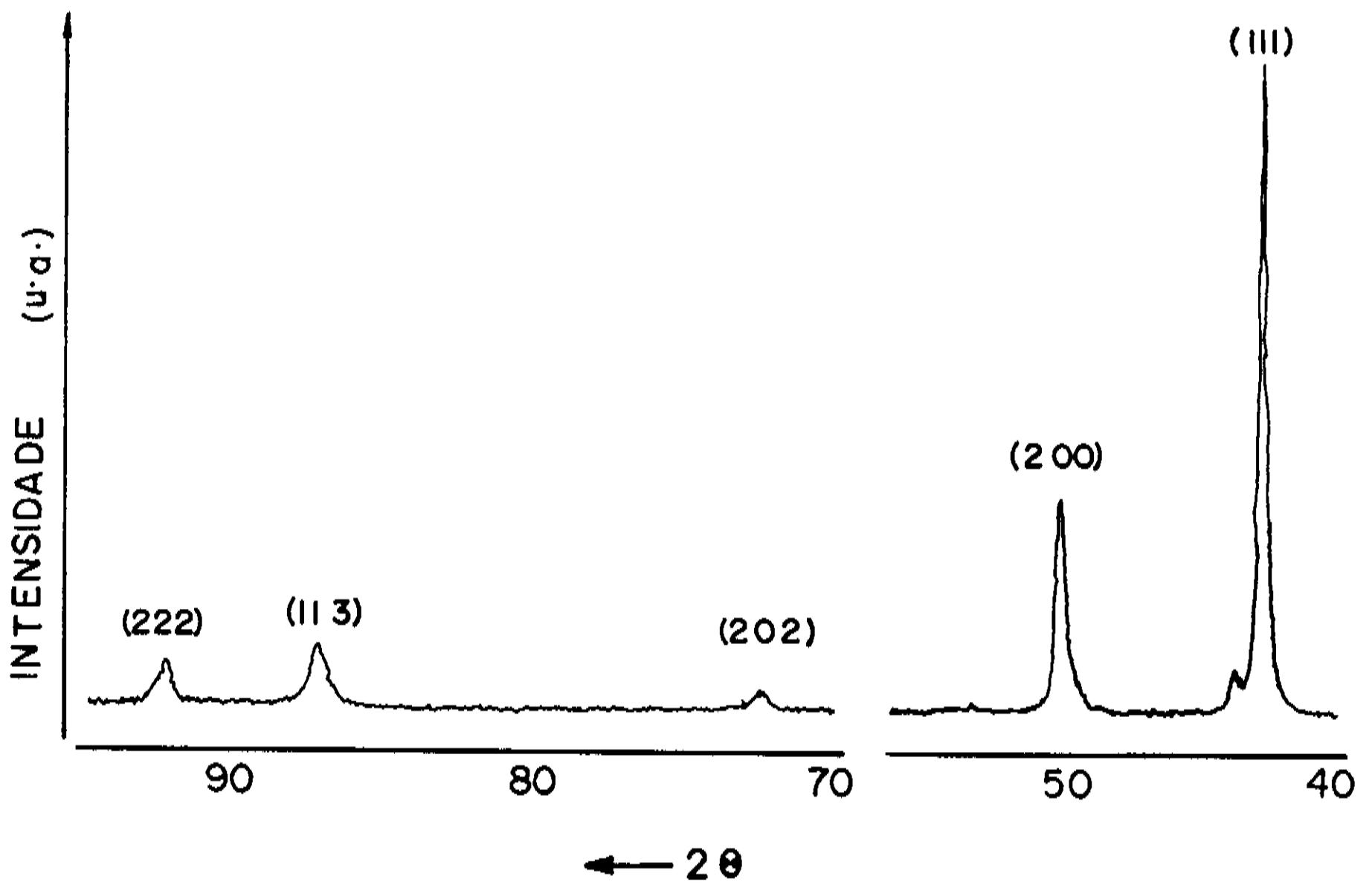


Fig. 5.12: Espectro de difração de raios-X alvo (latão).

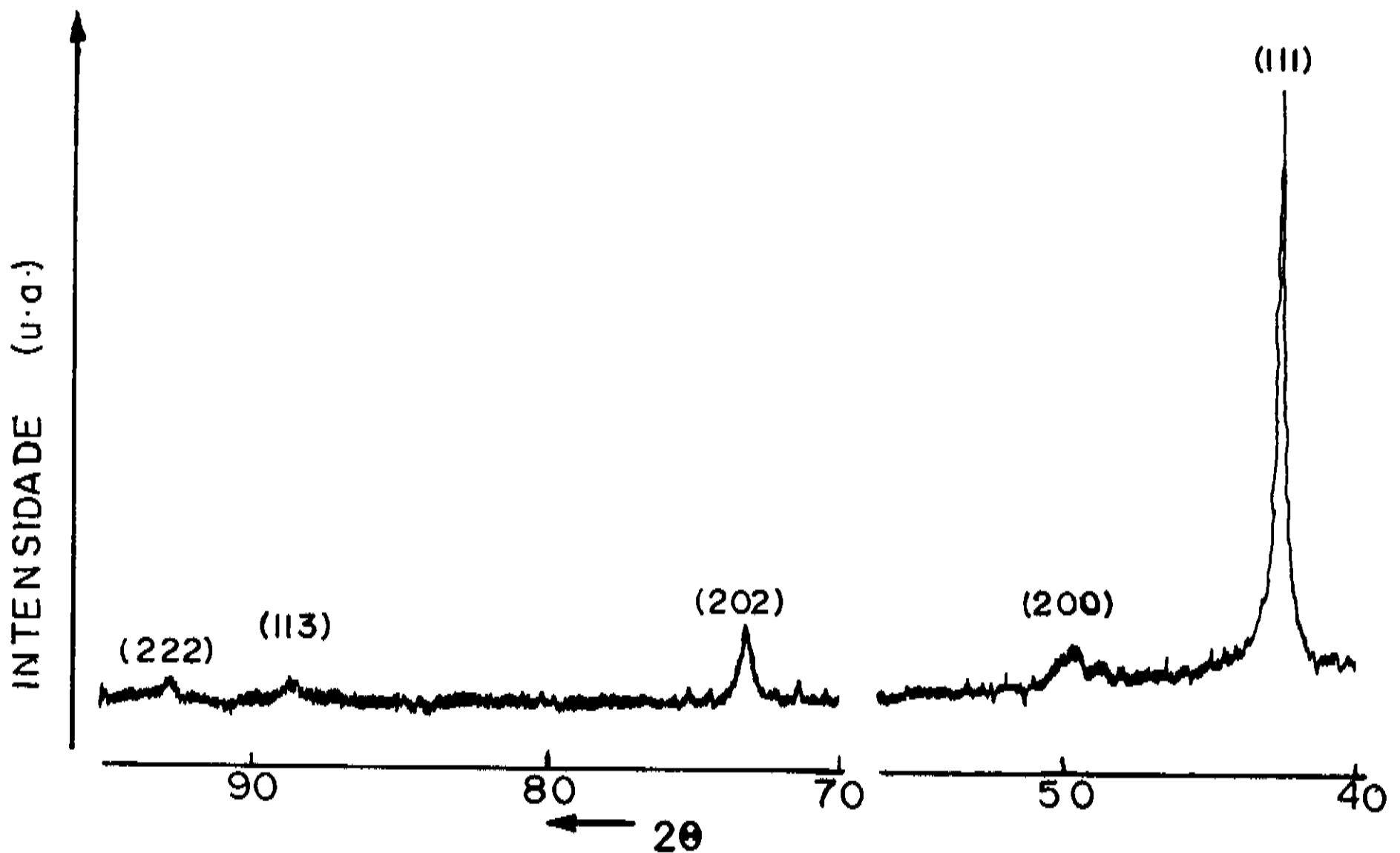


Fig. 5.13: Espectro de difração de raios-X filme # 4 (latão).

A técnica acima é fundamental nos processos de determinação, identificação e levantamento da composição de espécies. O espectro de raios-X do material do alvo, as orientações cristalográficas (111), (200 e (202) obtidas através da indexação dos picos de intensidade em função do ângulo de difração, são comparados ao espectro de raios-X obtido do filme 05, apresentando este a despeito das intensidades (devido ao fato de ser bem menos espesso que o *bulk* (alvo)), as mesmas características cristalográficas e com crescimento preferencial no plano (111), denotando ser este não amorfo e com composição e estrutura semelhantes ao do material do alvo que lhe deu origem.

5.2.2 COBRE

A tabela II contém os dados experimentais obtidos quando da deposição de filmes de cobre. Similarmente à da deposição de filmes de latão, a tabela apresenta parâmetros de controle da deposição, bem como, de análise dos filmes depositados.

Tabela II: Parâmetros de deposição para filmes de cobre.

#	U (V)	I (A)	P (kW)	p (mTorr)	t (s)	P.t (10 ⁵ W.s)	h (Å)	ρ (μΩ.cm)	h/t (Å/min)
01	360	3,4	1,2	10,0	180	2,2	4200	2,2	1400
02	400	3,8	1,5	7,5	180	2,7	6300	2,0	2100
03	400	3,8	1,5	15,0	180	2,7	5890	3,0	1970
04	400	4,2	1,7	10,0	60	1,0	1864	2,6	1870
05	400	4,2	1,7	15,0	60	1,0	1485	2,7	1490
06	420	4,4	1,8	10,0	180	3,3	6300	2,0	2100
07	420	4,4	1,8	15,0	180	3,3	6200	2,1	2070
08	440	3,8	1,7	5,0	180	3,0	6660	2,8	2220
09	460	5,0	2,3	2,5	60	1,4	2700	4,0	2700
10	470	3,2	1,5	5,0	180	2,7	5000	2,1	1670
11	500	4,0	2,0	2,5	180	3,6	6550	2,1	2180
12	500	3,2	1,6	2,5	300	4,8	9300	2,1	1860

Mais uma vez, o comportamento linear esperado da espessura dos filmes em função da potência aplicada (figura 5.14) foi observado e, no caso em questão a concordância entre os resultados é notável mesmo para condições de deposição bastante diferentes.

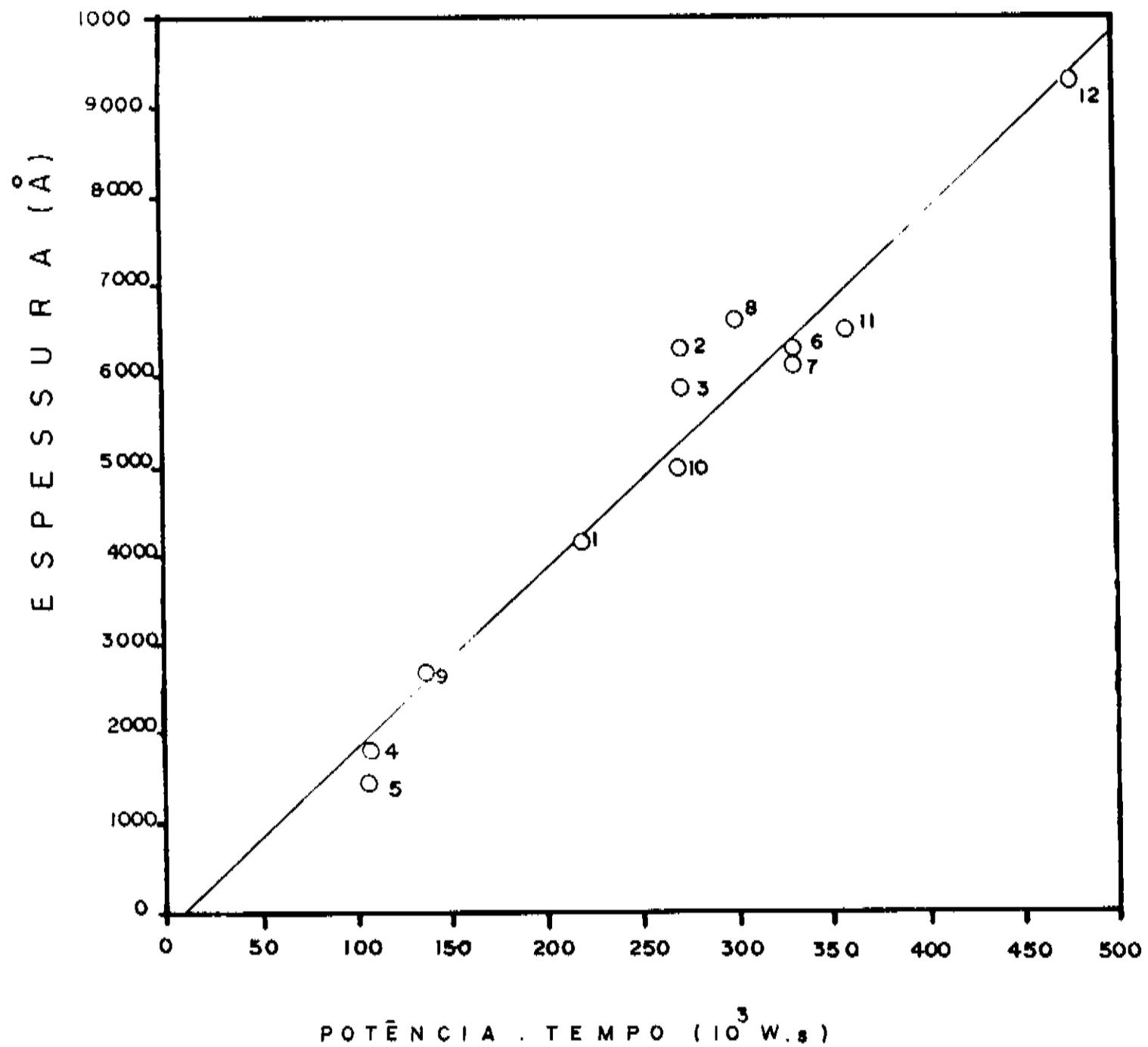


Fig. 5.14: Comportamento da espessura (h) em função da potência X tempo (Pxt) para filmes de cobre.

Quanto ao comportamento da resistividade, notou-se a variação dos valores obtidos em relação à resistividade do *bulk* mas, dentro das expectativas (figura 5.15).

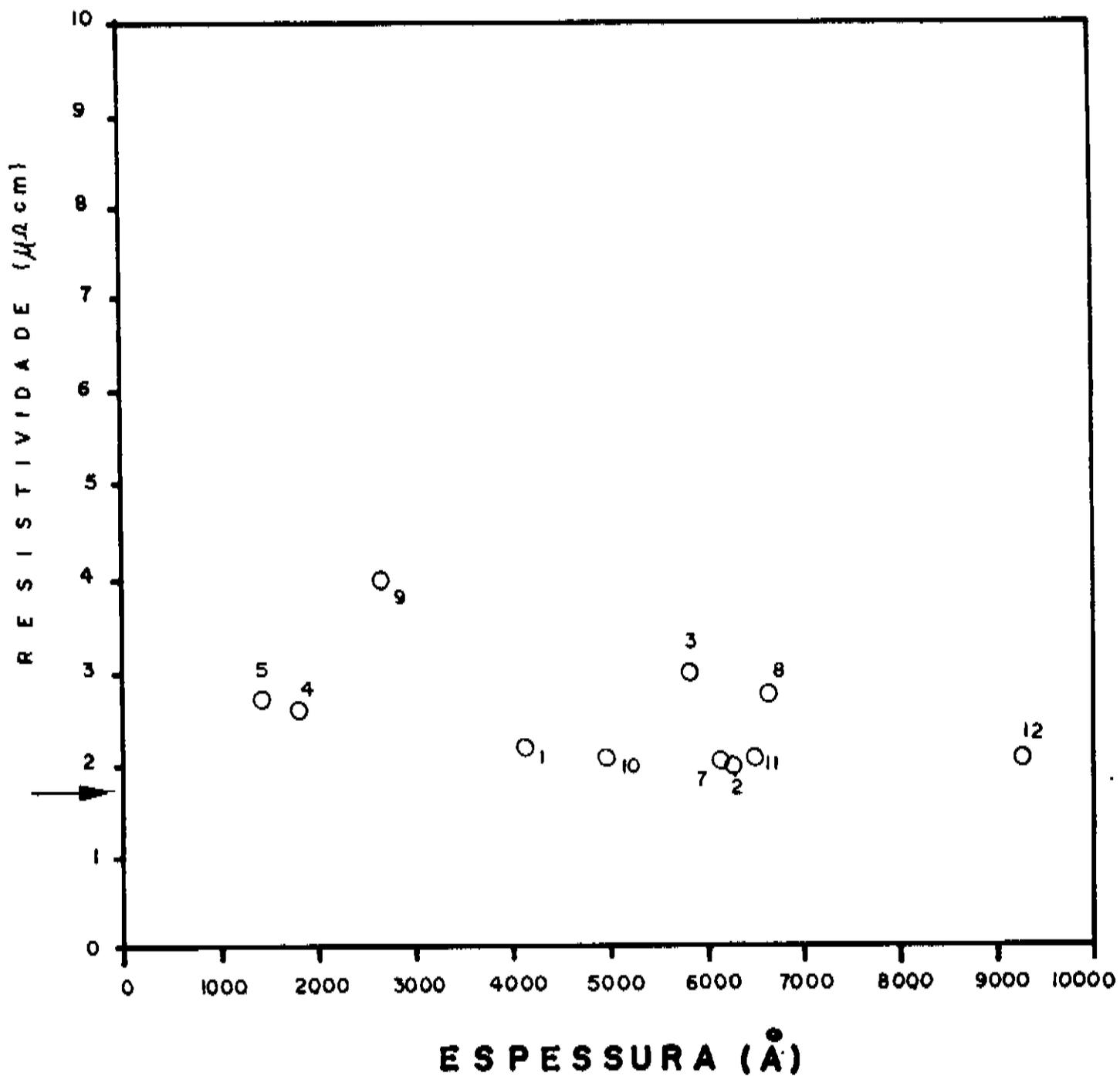


Fig. 5.15: Comportamento da resistividade elétrica (ρ) em função da espessura (h) para filmes de cobre.
 ← indica $\rho_{\text{bulk}} = 1,68 \mu\Omega \cdot \text{cm}$

A pequena variação notada se encaixa perfeitamente na premissa de que os valores de resistividade para filmes, na faixa de espessuras envolvidas, não devam variar significativamente; ao contrário do que se espera para filmes mais finos.

No que diz respeito às taxas de deposição, os filmes depositados apresentaram valores, na faixa de potência empregada, bastante similares às fornecidas pelos fabricantes de equipamentos comerciais que refletem o estado da arte (figura 5.16) [36].

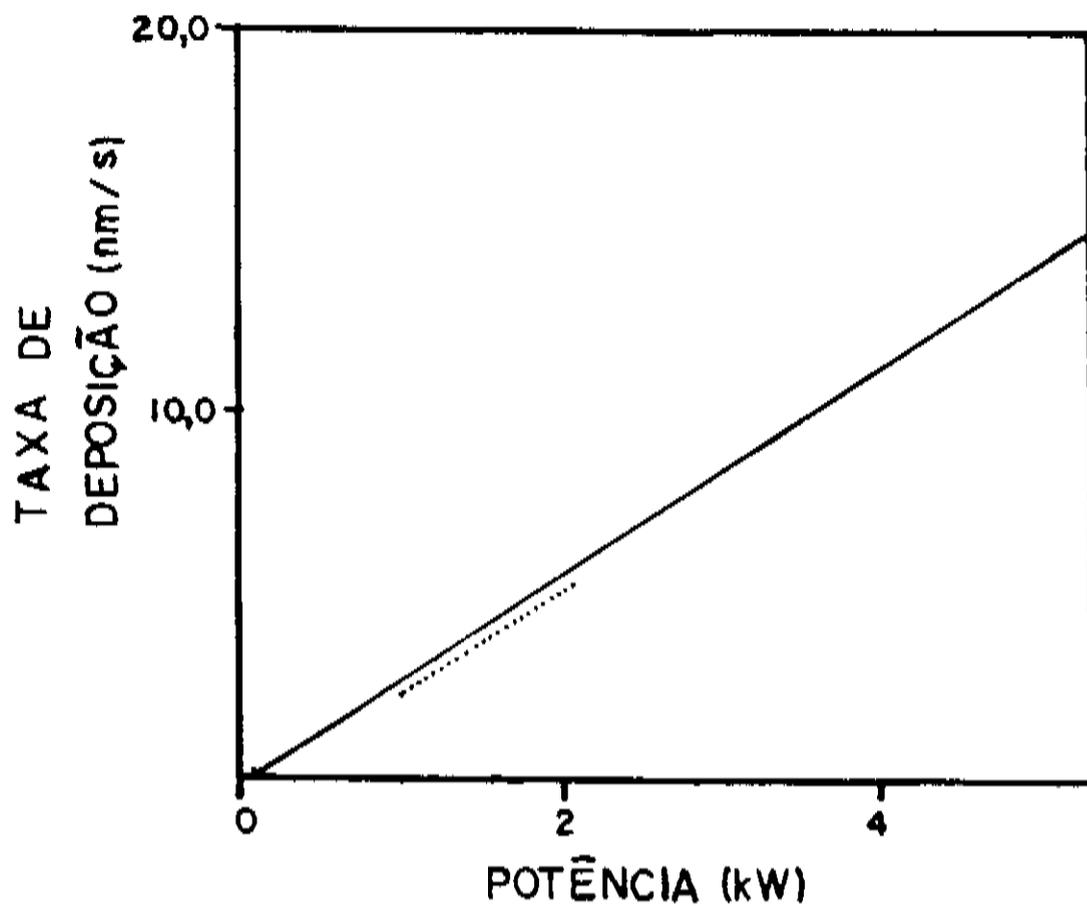


Fig. 5.16: Comparação das taxas de deposição obtidas com o catodo GRIT (...) e pelos fabricantes internacionais (—) (cobre).

A partir da observação do gráfico acima podemos afirmar que o catodo por nós desenvolvido apresenta alto grau de concordância em termos de taxa de deposição aos dispositivos comerciais, na faixa de potências por nós utilizada.

Quanto à caracterização óptica, os espectros de refletividade em função do comprimento de onda para os filmes de cobre, apresentam a semelhança esperada (figura 5.17), se compa-

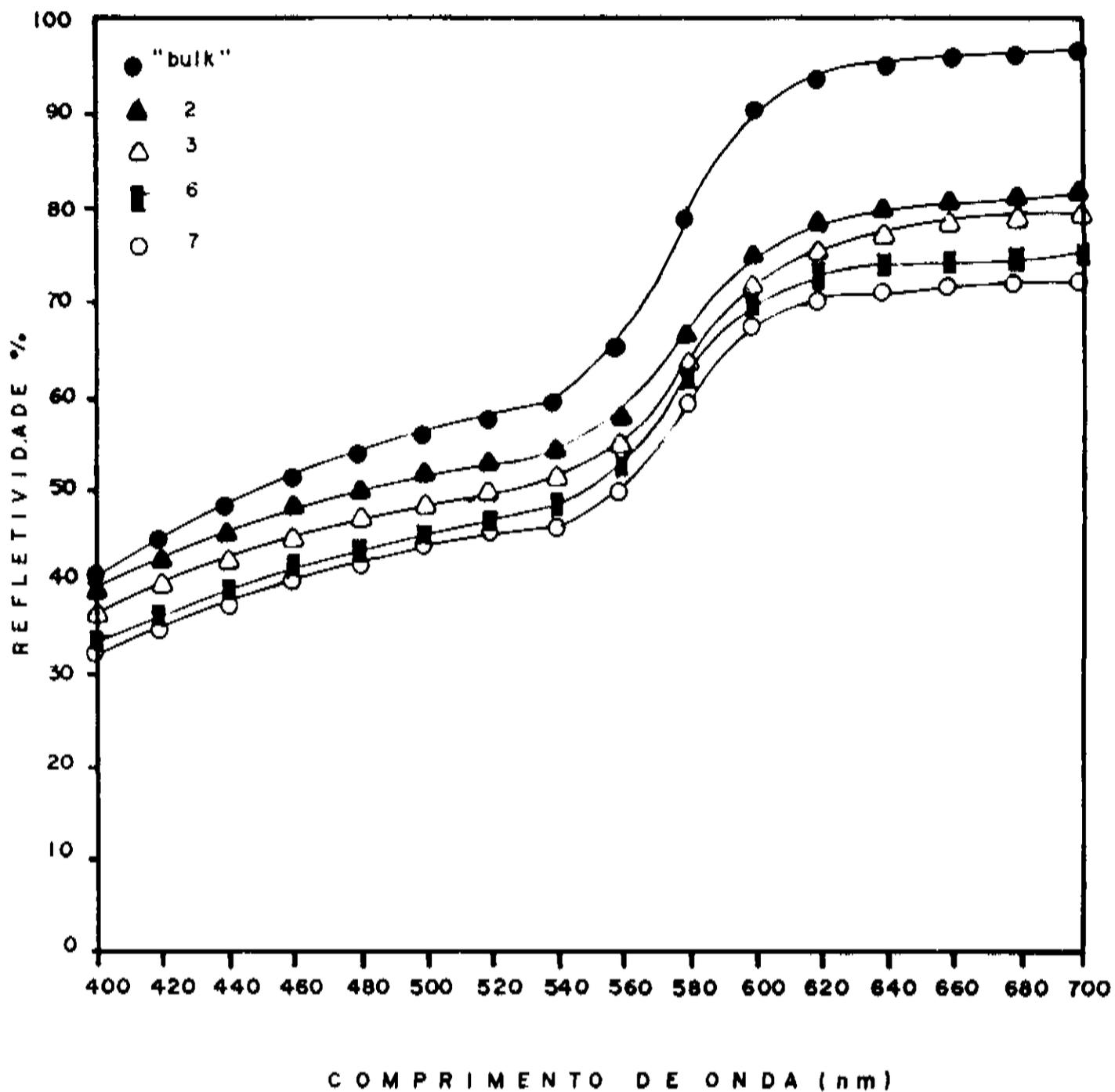


Fig. 5.17: Espectros de refletividade em função do comprimento de onda para filmes e material do alvo (cobre).

rados ao espectro do alvo. Vale notar a similaridade entre os espectros dos filmes de cobre e os de latão (figura 5.11), uma vez que estes são compostos em grande proporção ($\approx 64\%$) por cobre e são extremamente suscetíveis à exposição à atmosfera ambiente daí, a diferença entre os espectros dos filmes e o do *bulk*.

5.2.3 ALUMÍNIO

O terceiro metal a ser depositado em nosso sistema foi o alumínio, material que apresenta um grande número de aplicações práticas e um comportamento característico, a difícil deposição por *sputtering* se comparado à evaporação térmica pois, o alumínio tem um baixíssimo rendimento de *sputtering* e é altamente reativo com a atmosfera residual.

A tabela III a seguir apresenta os parâmetros envolvidos na deposição de filmes de alumínio e os valores destes parâmetros obtidos experimentalmente.

Tabela III: Parâmetros de deposição para filmes de alumínio.

#	V (V)	I (A)	P (W)	p (mTorr)	t (s)	P.t (10 ⁴ W.s)	h (Å)	ρ (μΩ.cm)	h/t (Å/min)
01	300	1,9	570	5,0	90	5,1	600	8,2	400
02	300	1,9	570	2,0	90	5,1	270	15,5	180
03	310	1,0	310	2,5	180	5,6	770	7,3	260
04	310	1,0	310	2,5	240	7,4	1620	9,2	400
05	320	1,6	510	10,0	60	3,0	675	80,1	680
06	320	2,2	700	15,0	90	6,3	540	7,1	360
07	340	1,0	410	2,5	180	7,3	1620	12,0	540
08	360	1,8	650	2,5	60	3,9	1800	28,0	1800
09	360	2,7	970	2,5	60	5,8	1540	14,0	1540
10	360	2,7	970	10,0	60	5,8	980	17,9	980

Para os filmes de alumínio depositados não foi observado o comportamento linear entre a espessura e potência aplicada ao cátodo, havendo uma dispersão dos pontos experimentais (figura 5.18).

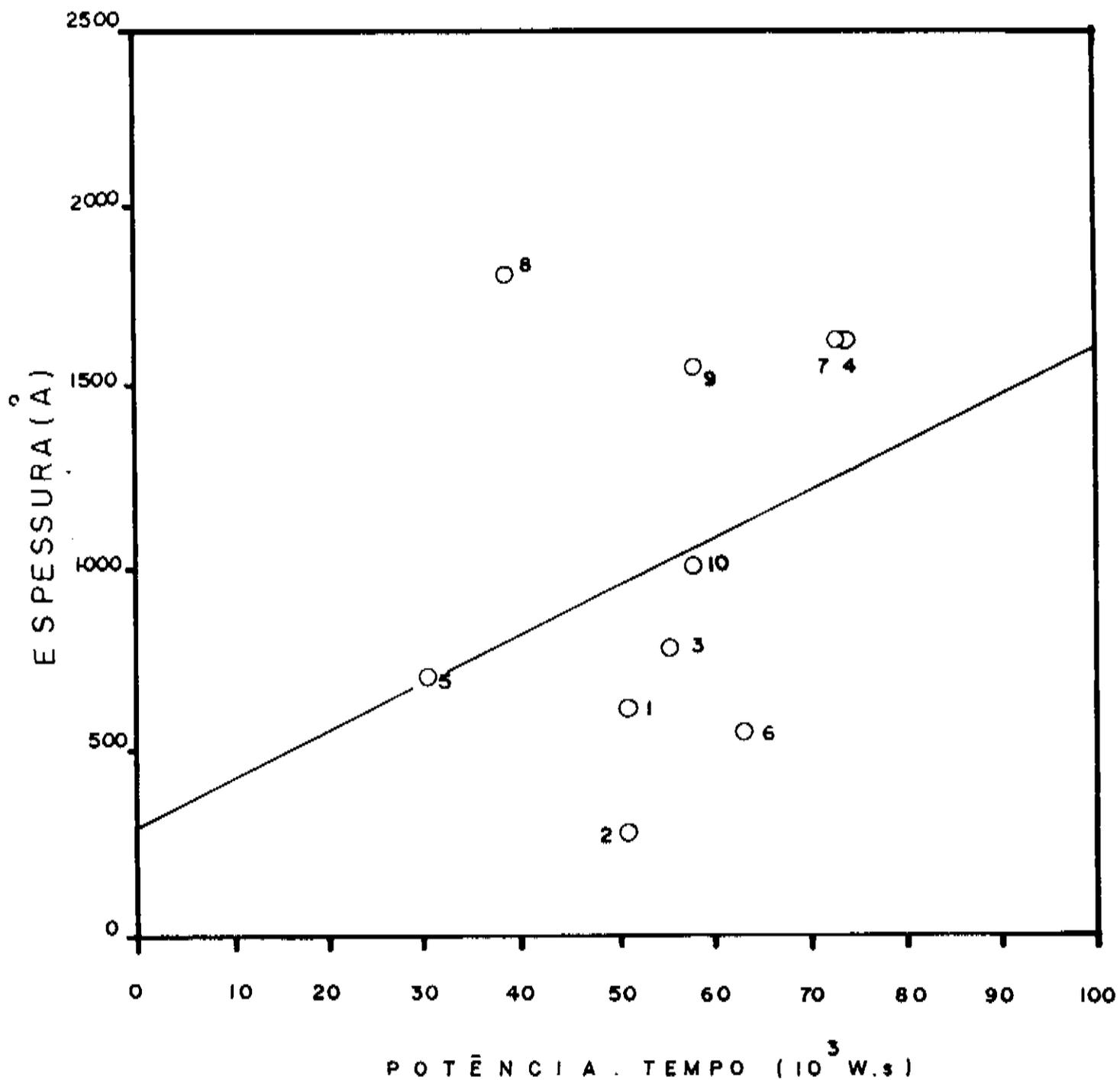


Fig. 5.18: Comportamento da espessura (h) em função da potência X tempo para filmes de alumínio.

A dispersão dos pontos experimentais pode estar associada à baixa razão de deposição [37] e à presença de contaminantes na atmosfera residual. Estes contaminantes, basicamente vapor d'água, concorrem para a diminuição no rendimento do processo de retirada de átomos e elétrons do alvo. A alta reatividade do alumínio facilita a formação de uma finíssima camada de óxido sobre a superfície do alvo. Agrega-se ainda o fato desta camada de óxido isolante possuir um *sputtering yield* muito menor que o do alumínio, determinando uma diminuição da taxa de deposição deste último.

A observação de descargas instáveis, ou seja, da quebra de continuidade do processo de condução elétrica, é um indicativo da influência desta camada no processo de deposição. Este tipo de descarga foi observado com frequência quando das deposições de alumínio.

Um dos maiores inconvenientes que enfrentamos durante as deposições de filmes de alumínio foi a impossibilidade de aplicação de altas potências no catodo. Quando submetíamos este à altos valores de potência, surgiam na chapa de alumínio sítios localizados de aquecimento excessivo que, provocavam o descolamento desta chapa. Isto se deu devido à baixa condutividade térmica da pasta adesiva utilizada na fixação das chapas.

Esta impossibilidade de se colocar altas potências no catodo, ao contrário do observado para latão e cobre, fez com que as taxas de deposição fossem baixas. Tal fato faz com que: a) não seja retirada com eficiência a camada óxida que continuamente se forma sobre a superfície do alvo e, b) facilita o processo de reação com a atmosfera residual, permitindo a formação de filmes contaminados [38 - 39].

A figura 5.10 mostra os valores de resistividade dos filmes comparados à resistividade do material que compunha alvo, em função da espessura. Estes altos valores obtidos podem estar relacionados tanto com a presença de impurezas contaminantes na atmosfera de trabalho da câmara de deposição, quanto com o nível de tensão mecânica apresentado pelos filmes.

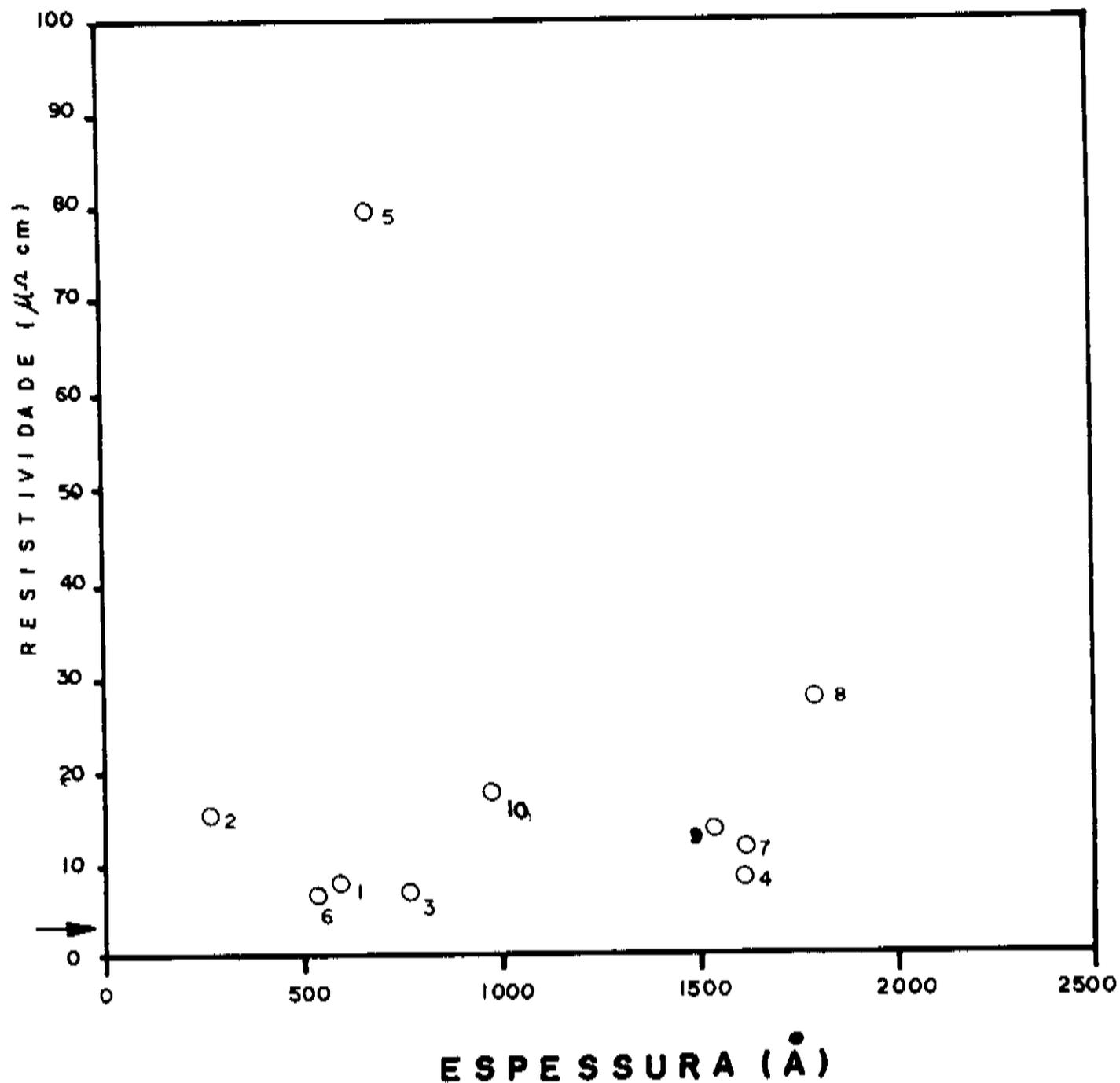


Fig. 5.19: Comportamento da resistividade elétrica (ρ) em função da espessura (h) para filmes de alumínio.
 ← indica a $\rho_{\text{bulk}} = 2,85 \mu\Omega.\text{cm}$

Possivelmente, estes valores de resistividade se relacionam com o fato da baixa taxa de deposição permitir que contaminantes presentes na atmosfera de trabalho fossem incorporados aos filmes.

Comparando o dispositivo por nós construído com os equipamentos comerciais, no que diz respeito às taxas de deposição, na faixa de potências empregadas, podemos afirmar que seu desempenho é muito bom (figura 5.20) [36].

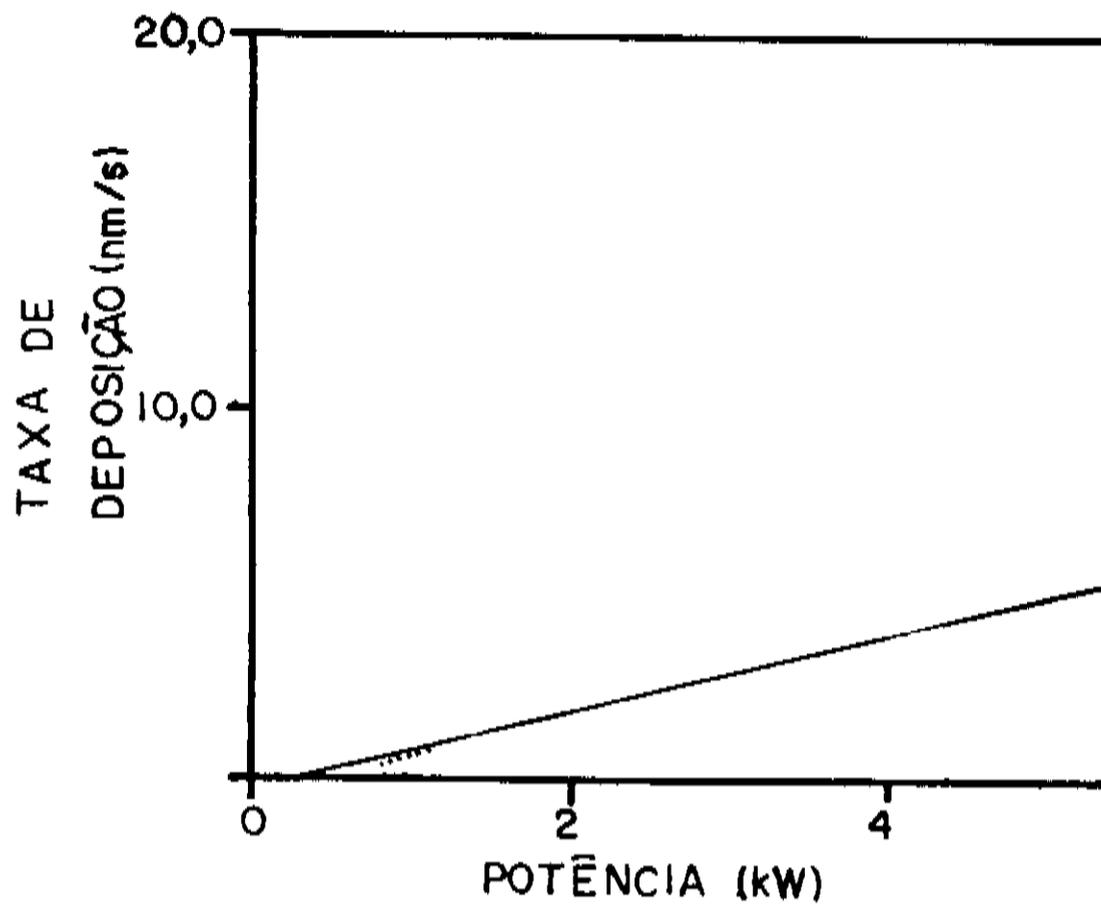


Fig. 5.20: Comparação das taxas de deposição obtidas com o catodo GRIT (...) e pelos fabricantes internacionais (—) (Alumínio).

A figura 5.21 apresenta espectros de refletividade em função do comprimento de onda de filmes e do material do alvo de alumínio podendo observar-se a semelhança das curvas em termos de refletividade.

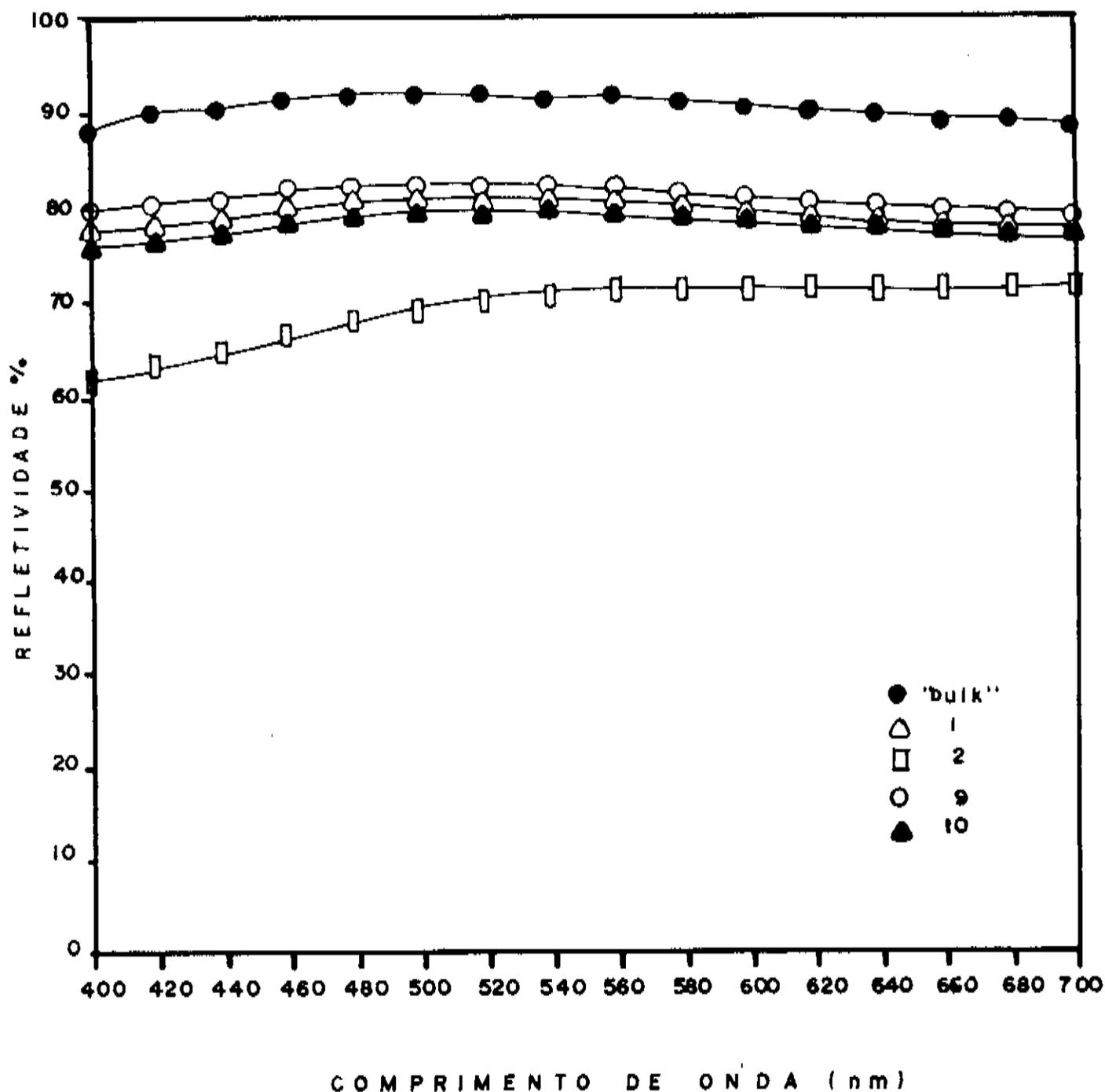


Fig. 5.21: Espectros de refletividade óptica em função do comprimento de onda para filmes e material do alvo (alumínio).

Contudo, as refletividades apresentadas pelos filmes estão abaixo das comumente obtidas para filmes de alumínio, ($\approx 91\%$ para *sputtering* e 88% para evaporação térmica), o que sinaliza para um crescimento sob condições de contaminação. A causa mais provável para este comportamento está ligada às baixas taxas de deposição observadas que, facilitaram a formação de filmes contaminados.

O nível de contaminação da atmosfera de deposição pode ter sido aumentado com o aumento da pressão de argônio. Nota-se que os filmes # 1 e # 2 depositados sob idênticas

condições de potência e tempo mas, pressões de argônio diferentes, 5 e 20 mTorr respectivamente, apresentaram refletividades baixas em comparação com o bulk [40].

5.2.4 NIQUEL

O quarto e último metal a ser investigado na forma de filmes depositados, foi o níquel que; apresentando comportamento ferromagnético torna sua investigação extremamente interessante. Os materiais ferromagnéticos estes causam uma diminuição do campo magnético exterior, ou seja, "fecham" em si uma parte das linhas de campo magnético.

São apresentados na Tabela IV os dados experimentais obtidos na deposição de filmes de níquel.

Tabela IV: Parâmetros de deposição para filmes de níquel.

N	V (V)	I (A)	P (W)	P (mTorr)	t (s)	P.t (10^4 W.s)	h (Å)	P ($\mu\Omega.cm$)	h/t (Å/min)
01	300	0,75	225	10,0	360	8,1	1540	24,0	260
02	310	0,75	225	15,0	360	8,1	1350	106,3	225
03	330	0,65	200	5,0	360	7,3	1250	50,9	210
04	330	0,60	200	5,0	180	3,6	400	40,7	130
05	330	0,60	200	10,0	180	3,6	245	180,0	80
06	330	0,60	200	5,0	300	5,9	675	58,2	135
07	350	1,00	350	5,0	300	1,0	1800	115,0	360
08	350	1,00	350	15,0	300	1,0	1700	161,4	340
09	380	1,30	495	10,0	120	5,9	620	41,2	310
10	380	1,30	495	15,0	120	5,9	600	54,3	300
11	400	0,90	360	5,0	180	6,5	675	30,7	225
12	410	1,50	615	7,5	180	1,1	1080	16,0	360
13	410	1,50	615	10,0	180	1,1	810	17,0	270
14	440	1,00	440	2,5	180	7,9	1160	36,5	385
15	440	1,40	615	15,0	75	4,6	300	22,2	240
16	440	1,00	440	2,5	300	13,2	2900	19,8	580
17	440	1,00	440	5,0	300	13,2	2300	37,7	460
18	490	1,00	490	2,5	180	8,8	1735	40,1	580

A figura 5.22 mostra através de pontos experimentais, o comportamento da espessura em função da potência aplicada ao catodo.

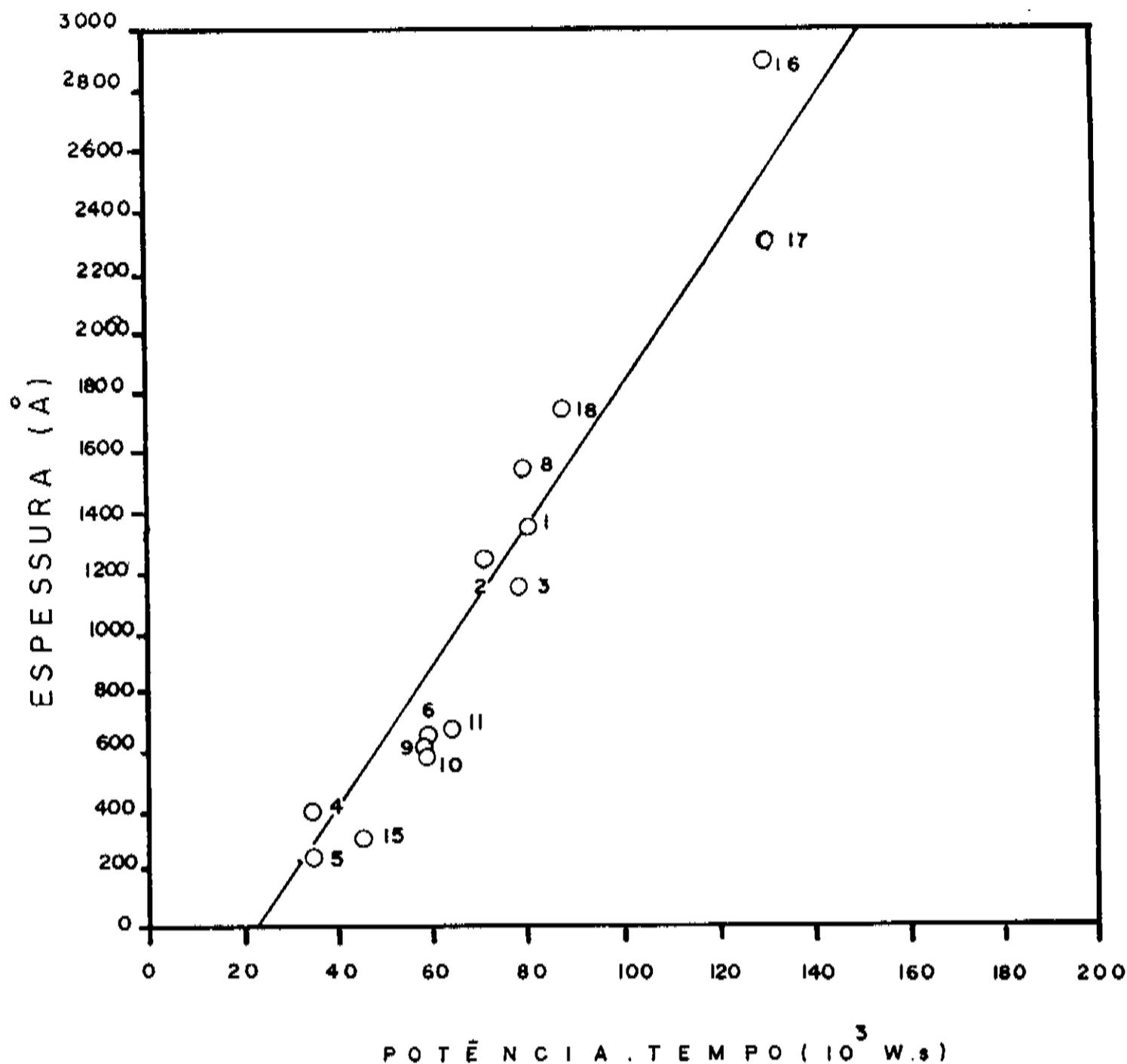


Fig. 5.22: Comportamento da espessura (h) em função da potência X tempo para filmes de níquel.

Podemos notar a tendência à linearidade entre espessura e potência entregue ao catodo. A correlação poderia ser mais realçada caso o níquel não apresentasse natureza ferromagnética, o que resultaria num melhor campo magnético exterior ao alvo, ou seja, o poder de ionização e armadilhamento seria maior gerando maiores correntes e, caso não fosse este alvo, colado à uma placa-base o que seguramente possibilitaria a aplicação de altas potências.

O alvo de níquel era colado à uma placa-base;

durante o processo de deposição, o aquecimento proporcionado pela densidade de corrente e a baixa condutividade térmica da pasta empregada como adesivo, fazia com que a chapa de níquel fosse paulatinamente sendo descolada da placa-base. Este descolamento, assim como no caso do alumínio, gerou sítios onde havia uma concentração diferenciada de plasma, gerando instabilidades de descarga e de distribuição de campo magnético, diminuindo a eficiência do processo.

A figura 5.23 abaixo mostra a variação da resistividade em função da espessura para os filmes de níquel.

Acreditamos que as baixas taxas de deposição e a presença de contaminantes na atmosfera de trabalho tenham influenciado o comportamento da resistividade em função da espessura.

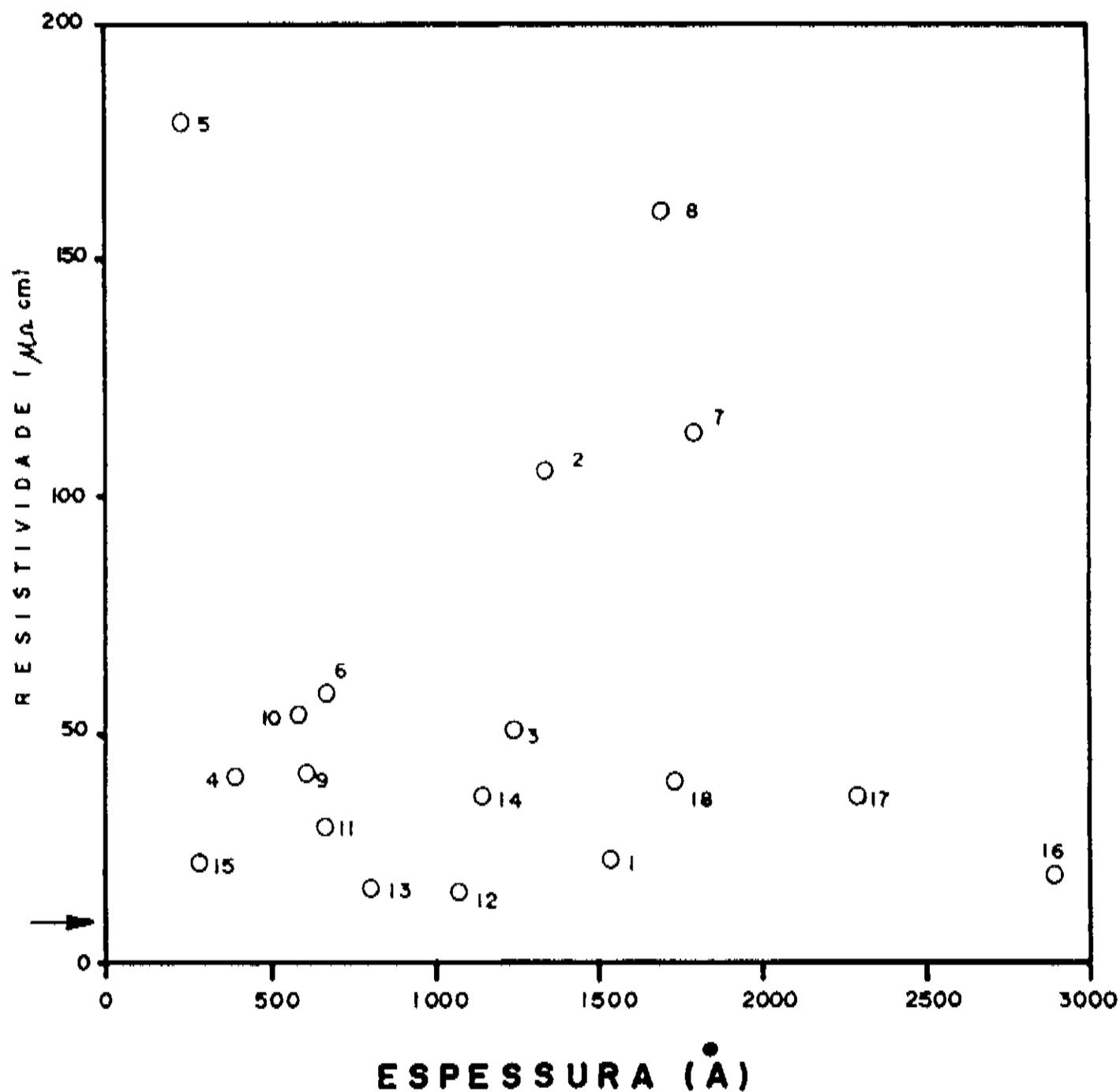


Fig. 5.23: Comportamento da resistividade elétrica (ρ) em função da espessura (h) para filmes de níquel.
 ← indica a $\rho_{\text{bulk}} = 8,84 \mu\Omega \cdot \text{cm}$

O níquel também é reativo com o gás residual e, suas propriedades elétricas são muito suscetíveis à presença de contaminantes, especialmente o oxigênio, (comportamento similar ao do alumínio).

No que se refere às taxas de deposição, para a faixa de potência empregada, os filmes de níquel comportaram-se muito bem conforme pode ser observado analisando-se a figura 5.24 de comparação entre as taxas de deposição.

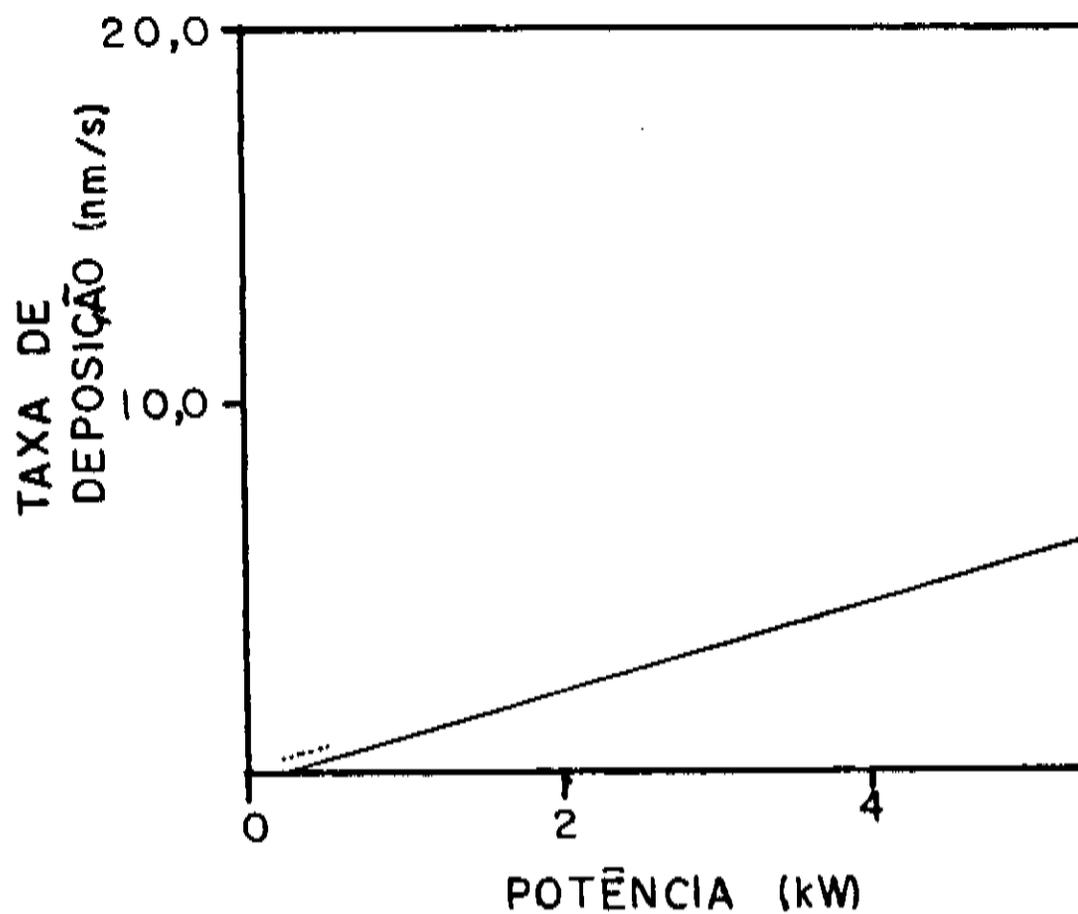


Fig. 5.24: Comparação das taxas de deposição obtidas com o catodo GRIT (...) e pelos fabricantes internacionais (—) (níquel).

Na caracterização óptica dos filmes depositados foram levantados os espectros de refletividade óptica em função do comprimento de onda (figura 5.25).

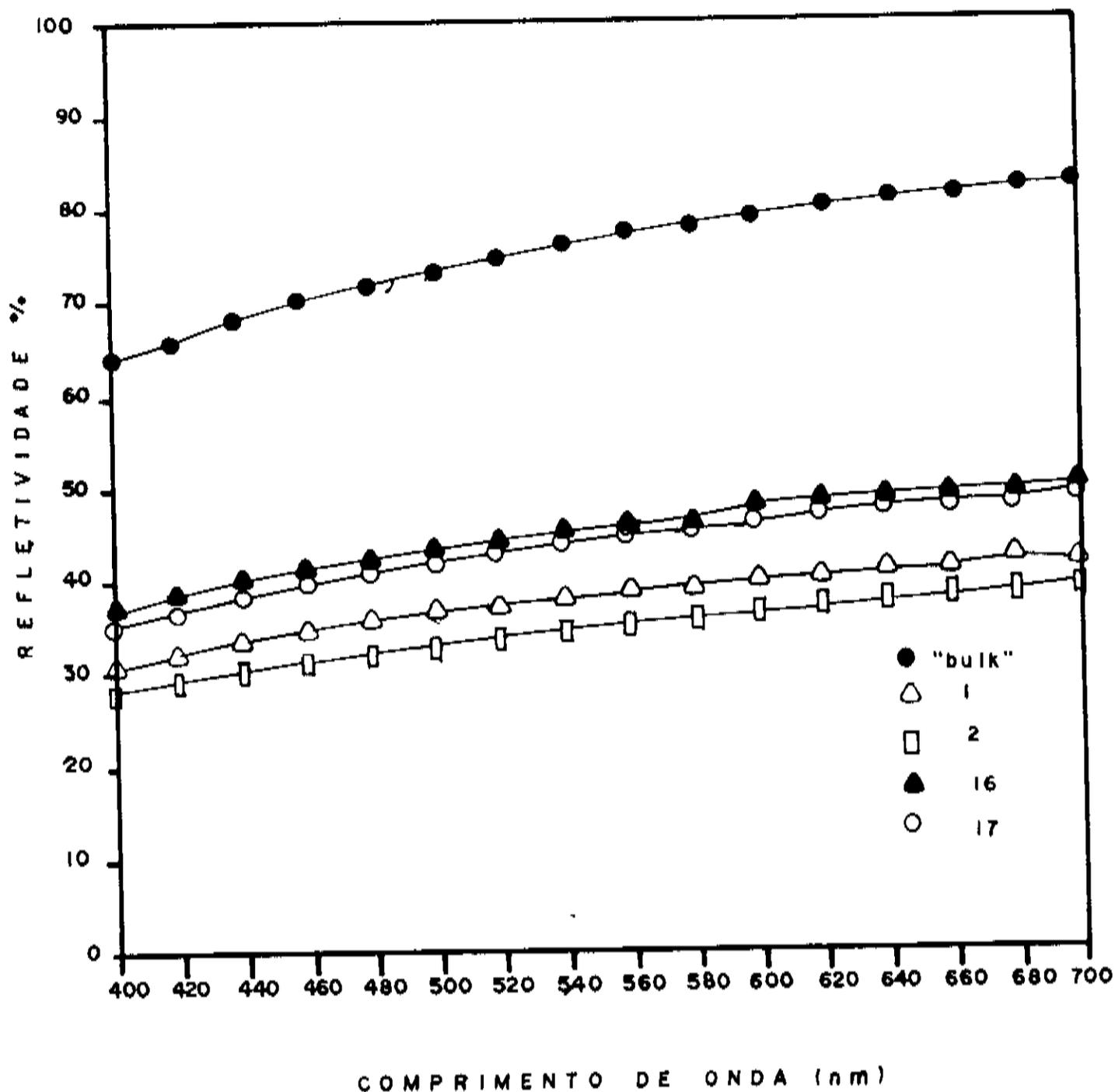


Fig. 5.25: Espectros de refletividade óptica em função do comprimento de onda para filmes e material do alvo (níquel).

Os espectros dos filmes assemelham-se ao do material do alvo, cabendo salientar que na comparação os filmes apresentaram-se menos refletivos que o alvo. Este comportamento pode estar relacionado mais uma vez à baixa taxa de deposição e à conseqüente contaminação dos filmes durante a deposição.

5.2.5 ADERÊNCIA

Uma definição prática de boa aderência é considerar que a região interfacial entre o filme e o substrato, não apresenta falha quando solicitado por um instrumento ou método de ataque. Esta boa aderência é uma das características mais notáveis proporcionadas pela técnica *magnetron sputtering* pois, devido à alta energia média das espécies ejetadas do alvo e à alta razão de deposição, a penetração destas espécies no substrato possibilita o crescimento de filmes fortemente ligados ao substrato.

A técnica denominada *scotch-tape test*, método desenvolvido por Strong [41], foi a ferramenta utilizada como método qualitativo para classificação de aderência dos filmes metálicos depositados.

A grande maioria dos filmes analisados quando submetidos ao teste não apresentou remoção de material, atestando a boa aderência dos mesmos ao substrato.

Foram observados alguns filmes que mostraram crescimento altamente tensionados tanto no modo de compressão (tendência ao descolamento) quanto no de tração (tendência à ruptura) (fotos #01 e #02). Este comportamento foi observado, principalmente, nos filmes mais espessos cujas tensões internas se sobrepuseram às forças de aderência dos filmes ao substrato.



Foto #01: Senóides denotando crescimento de filme sob compressão.
aumento 50X (cobre)

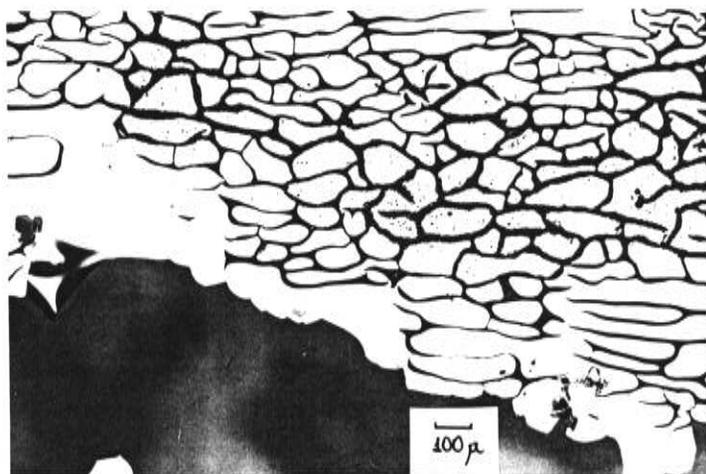


Foto #02: Trincas denotando crescimento de filme sob tração.
aumento 50X (latão)

Estes fenômenos mecânicos são comumente observados quando do emprego da técnica *magnetron sputtering* pois, devido à cinética do processo e às altas taxas de deposição propiciadas pela técnica, muitas vezes, os filmes não apresentam índices de relaxação compatíveis.

CONCLUSÕES

Foram apresentados no presente trabalho detalhes de projeto, construção, caracterização e aplicação de um sistema de deposição à vácuo de filmes finos que emprega a técnica *magnetron sputtering* do tipo planar de corrente contínua. Este sistema apresenta-se operacional podendo ser utilizado para a deposição de quaisquer camadas de materiais condutores, apresentando como fator limitante, as dimensões do alvo e a obtenção deste em forma de chapas.

Os componentes do sistema, exceção feita ao sistema de vácuo, foram todos adquiridos localmente ou construídos nas oficinas do IFGW.

Devido ao seu projeto, o sistema utilizado em nosso trabalho, possibilita seu emprego tanto em pesquisa e desenvolvimento como, em aplicações técnico-industriais.

Tivemos a oportunidade de varrer um amplo espectro de dimensões e geometrias de catodo com a utilização de campos magnéticos variados, passando por uma série de formas e tamanhos de ímãs até nos atermos ao que melhor se adaptou aos nossos propósitos de deposição de filmes para utilização em microeletrônica e no recobrimento de materiais. O estudo dos vários materiais empregados como alvo deu-nos uma indicação da viabilidade, bem como, dos problemas envolvidos na deposição

destes.

A caracterização do sistema de deposição, dos catodos e dos equipamentos "satélites" do sistema, possibilitou-nos a análise e escolha de materiais mais adaptados aos nossos propósitos e, mostrou-nos que todo o processo pode ser executado sem grandes somas de dinheiro.

Quanto à investigação do sistema, no que tange à caracterização corrente-tensão, foram obtidas curvas $I \times V$ para todas as geometrias de catodo empregadas e, do estudo destas curvas, concluímos que se comparam excelentemente às descritas nos trabalhos publicados confirmando que as geometrias propostas atuam no modo *magnetron*.

A investigação de características básicas tais como, a relação entre a espessura dos filmes depositado e a potência aplicada ao sistema, a resistividade e a refletividade óptica; nos forneceram subsídios para a escolha de condições e parâmetros de deposição mais apropriados e controláveis para a obtenção de filmes.

Dos materiais investigados, tanto alumínio quanto níquel, apresentaram alguns problemas. O fato destes materiais terem sido colados à placa-base com uma pasta que não apresentava boa condutividade térmica, impossibilitou a deposição de filmes à altas potências e conseqüentemente à altas taxas de deposição, contudo, as taxas de deposição obtidas nas faixas de potência aplicadas concordam satisfatoriamente com as observadas em equipamentos do estado da arte. As propriedades físicas dos filmes destes materiais apresentaram influência de contaminantes presentes na atmosfera da descarga.

Os demais materiais empregados, latão e cobre, puderam ser depositados à altas potências e, apresentaram excelente desempenho no que diz respeito à taxas de deposição e propriedades físicas não se mostrando tão suscetíveis aos contaminantes.

Pudemos investigar alguns parâmetros dos inúmeros envolvidos no processo de *sputtering* modalidade *magnetron* e, compreender que o estudo dos mecanismos do processo são complexos e necessitam de um aprofundamento tanto teórico quanto instrumental que, gerará inúmeros trabalhos na área.

De grande valia seria a adição de alguns recursos que visassem o controle dos parâmetros de deposição dos filmes, assim sendo, um espectrômetro de massa quadrupolar, apropriado para a monitoração da composição da atmosfera da câmara de deposição e fluxômetros para um controle mais apurado da entrada de gases na câmara serão agregados ao sistema já em operação afim de otimizar todo o processo de deposição de filmes e sua repetibilidade. A influência dos contaminantes presentes na atmosfera de deposição poderia ser melhor compreendida caso contássemos com um dos equipamentos acima enunciados.

O desenvolvimento de uma pasta adesiva com maior condutividade térmica e um processo de colagem mais eficiente, resultarão no emprego de um maior número de materiais (atualmente não encontráveis na forma de chapas espessas).

Como fruto da permanente investigação do processo e seus mecanismos, foi iniciada a deposição de camadas de nitreto de titânio (TiN) através do processo reativo; com resultados excepcionais.

Como trabalho futuro, há um sem número de possibilidades a serem exploradas tanto no aperfeiçoamento do sistema, quanto no estudo dos processos envolvidos nas deposições. A caracterização dos filmes depositados pode ser incrementada utilizando-se técnicas analíticas tais como, microscopia eletrônica de varredura para acompanhamento do crescimento dos filmes, dos tamanhos de grão e da estrutura superficial e microsondagem eletrônica associada à sistemas de análise de superfícies para um estudo mais apurado da composição química dos filmes e dos substratos.

BIBLIOGRAFIA

1. R. N. Berry, P. M. Hall and M. T. Harris, *Thin Film Technology*, Van Nostrand Reinhold Co, New York (1968).
2. W. D. Davis and T. A. Vanderslice, *Phys. Rev.* 121, 210 (1963).
3. E. Nasser, *Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics*, Wiley Interscience, New York (1971).
4. B. N. Chapman, *Glow Discharge Processes*, cap. 6, pp 177, John Wiley & Sons, New York (1980).
5. P. Sigmund, *Phys. Rev.* 184, 383 (1969).
6. G. Carter and J. S. Colligon, *Ion Bombardment of Solids*, Elsevier (1968).
7. K. B. Cheney and E. T. Pitkin, *J. Appl. Phys.* 36, 3542 (1968).
8. W. R. Grove, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 142, 87, (1852).
9. J. Plücker, *Pogg. Ann.* 103, 90 (1858).
10. A. W. Wright, *Am. J. Sci. and Arts* 13, 49 (1877).
11. E. Kay, *Trans. Conf. and School on Sputt.* (1969).
12. N. Largreid and G. K. Wehner, *J. Appl. Phys.* 32, 365 (1961).
13. J. T. Maskrey, R. A. Dugdale and J. Britt, *J. Appl. Phys.* 17, 1025 (1966).
14. B. N. Chapman, *J. Vac. Sci. Technol.* 11, 106 (1974).
15. W. D. Westwood and F. L. Livermore, *Thin Solid Films* 5, 504 (1970).
16. C. Weissmittel, *Thin Solid Films* 32, 11 (1976).
17. F. M. Penning, *Physica* 3, 873 (1936).
18. E. Kay, *J. Appl. Phys.* 34, 760 (1963).
19. W. D. Gill and E. Kay, *Rev. Sci. Instr.* 36, 277 (1963).
20. K. Wasa and S. Hayakawa, *Rev. Sci. Instr.* 40, 693 (1969).
21. K. I. Kirov, N. A. Ivanov, E. D. Atanasova and G. M. Minchev, *Vacuum* 26, 237 (1976).
22. J. A. Thornton, *Metal Finishing* 4, 45 / 5, 83 (1979).

23. E. Kay, *Tech. Met. Res.* 1 (part 3), 1269 (1968).
24. S. Schiller, U. Heisig and K. Goedicke, *J. Vac. Sci. Technol.* 14(3), 815 (1977).
25. J. A. Thornton, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 7, 239 (1977).
26. J. A. Thornton, *Thin Solid Films* 80, 1 (1981).
27. S. Schiller, G. Beister, U. Heisig and H. Foerster, *J. Vac. Sci. Technol (A)* 5(4), 2239 (1987).
28. S. Schiller *et al.*, *Thin Solid Films* 64, 455 (1979).
29. L. Holland, *Thin Solid Films* 108, 227 (1982).
30. J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* 15(2), 171 (1978).
31. D. B. Fraser and H. D. Cook, *J. Vac. Sci. Technol.* 14(1), 147 (1977).
32. S. Schiller, U. Heisig and K. Goedicke, *Thin Solid Films* 6, 33 (1978).
33. J. S. Chapin, *Res/Dev* 25(1), 37 (1974).
34. R. K. Waits, *J. Vac. Sci. Technol.* 15(2), 179 (1978).
35. L. Eckertova, *Physics of Thin Films*, chap. 3, p88, Plenum Press, New York and London (1986).
36. Comunicado Divulgação LEYBOLD-HERAEUS GmbH, 12-150.1/2 (1987).
37. A. R. Nyaiesh and L. Holland, *Vacuum* 31(7), 315 (1988).
38. S. Maniv and W. D. Westwood, *J. Vac. Sci. Technol.* 17(3), 743 (1980).
39. D. N. Popov *et al.*, *Vacuum* 38(11), 1015 (1988).
40. A. R. Nyaiesh and L. Holland, *Vacuum* 32(12), 735 (1982).
41. J. Strong, *Rev. Sci. Instr.* 6, 97 (1945).