

CORROSÃO POR PLASMA DE FILMES DE CARBONO TIPO DIAMANTE

M.S. Medeiros* ; R.D. Mansano; A.P. Mousinho; P. Verdonck

Laboratório de Sistemas Integráveis, Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Luciano Gualberto, trav. 3, 153, 05508-900, São Paulo, SP, Brasil

Recebido: 19 de Julho, 2005; Revisado: 24 de Novembro, 2005

Palavras-chave: carbono, corrosão por plasma, dispositivos fotônicos, guia de onda.

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos processos de corrosão por plasma de filmes de carbono tipo diamante (DLC – Diamond Like Carbon), visando sua aplicação em guias de onda em dispositivos de óptica integrada que é a base dos dispositivos fotônicos. Os filmes de DLC apresentam diversas características físico/química que o tornam excelente candidato como material estrutural em dispositivos fotônicos; eles são inertes quimicamente, transparentes na região do visível/infravermelho, materiais duros e alto lubrificantes, além destas vantagens a deposição por sputtering é feita a temperatura ambiente, o que o torna compatível com etapas de pós-processamento em dispositivos optoeletrônicos

ABSTRACT

In this work was developed etching processes by plasma of diamond like carbon thin films (DLC) with the objective of manufacture of wave-guides in devices of integrated optics that is the base of the photonic device. The DLC films show a lot of physic/chemistry characteristics that make it a excellent candidate like structural material in photonic devices; they are chemical inertness, transparent in the visible/infrared region, hard materials and high lubricant, beyond these advantages the deposition for sputtering are made the ambient temperature, what it becomes it compatible with stages of after processing in optoelectronic devices.

1. INTRODUÇÃO

Os filmes de DLC (Diamond Like Carbon) também chamados de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) são materiais amorfos, compostos principalmente por átomos de carbono ligados por hibridações sp^2 e sp^3 em cadeia desordenada. Seu estudo teve início com o trabalho publicado em 1971 por Aisemberg e Chabot, onde um feixe de íons de carbono de baixa energia foi utilizado para a deposição do filme sobre substratos de silício, aço inoxidável e vidro [1].

O DLC é um material que apresenta excelentes características como alta resistividade elétrica, baixa constante dielétrica, baixo stress e alta densidade, além do fato de que os filmes podem ser obtidos com baixos coeficientes de fricção. Existe a possibilidade de serem fabricadas estruturas ópticas em filmes de DLC depositado sobre vidro óptico e sobre

quartzo, sendo que as principais estruturas pesquisadas neste estudo foram guias de onda [2].

Tais filmes de DLC podem ser utilizados como filtro para evitar o aquecimento de ambientes e promover a economia de energia (sistemas de ar condicionado). Estes filmes absorvem as raias do espectro que afetam o gás CO (monóxido de carbono) e o gás SO (monóxido de enxofre) que são responsáveis pelo chamado efeito estufa (cuja principal característica e aquecer o ambiente). Além de todos empregos que o DLC possui, podemos citar sua utilização como camada lubrificante em ferramentas de corte, lixas e abrasivos, discos rígidos, CDs e disquetes devido ao fato de que ele é um dos materiais sintetizados pelo homem que apresenta menor atrito [3]. No tocante as suas propriedades ópticas, sabe-se que o DLC possui transparência a luz na faixa no infravermelho podendo-se estender até a região do visível [4]. Tem-se que o DLC apresenta grande dureza, e isto pode ser mostrado com o exemplo deste material sobre o silício onde a dureza de um filme de 1 μm de a:C-H apresenta o valor de 68 GPa, sendo que como referência podemos tomar o óxido de silício que tem dureza de 12 GPa e o silício de 11 GPa, devido a essa característica, esse material pode ser utilizado como cobertura em ferramentas de corte e como material anti-desgaste na indústria metalúrgica [5].

Todas as propriedades mecânicas e químicas dos filmes de DLC são influenciadas pelos parâmetros de deposição, assim é possível pelo controle destes, obter os resultados desejados e ampliar as possibilidades de aplicação dos filmes estudados. Os filmes de DLC podem ser produzidos por vários métodos, mas neste trabalho foi apenas utilizada a técnica de deposição por *sputtering* reativo. No caso de um sistema de *sputtering* reativo, podemos variar a composição gasosa privilegiando determinadas estruturas químicas dos filmes depositados, por exemplo, a adição de nitrogênio ou flúor afetam a composição química dos filmes depositados [6]. A adição de argônio pode aumentar o ataque iônico melhorando as características mecânicas dos filmes depositados [7].

2. EXPERIMENTAL

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados dois tipos de substrato: lâminas de silício com 75 mm de diâmetro, 360 μm de espessura tipo p, com boro como dopante e com resistividade entre 1-10 ohm.cm , lâminas de quartzo com polimento óptico e rugosidade menor que 30 nm.

* marinsparvoli@yahoo.com.br

2.1. Seqüência de trabalho

1) Etapas de limpeza para remoção de contaminações:

- Água D.I. – lavagem (5 minutos)
- $4\text{H}_2\text{SO}_4+1\text{H}_2\text{O}_2$ (10 minutos à 115 °C)
- Água D.I. – lavagem (5 minutos)
- $20\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$ (temperatura ambiente até a lâmina secar)

2) Processo de deposição

Os filmes foram produzidos em um sistema de RF *magnetron sputtering* reativo (projetado e montado no Laboratório de Sistemas Integráveis – EPUSP – Escola Politécnica da USP). Para as deposições utilizamos um alvo de grafite com 150 mm de diâmetro e pureza de 99,9999 %. A amostra a ser depositada foi colocada a 100 mm de altura em relação ao alvo. Com o sistema de vácuo composto de uma bomba turbo-molecular e uma bomba rotativa mecânica, obtivemos uma pressão de fundo (residual) de 4.10^{-6} Torr. A pressão do processo foi 5.10^{-3} Torr e a potência RF (13,56 MHz) 150 W foram mantidas constantes. A temperatura da amostra não foi controlada, mas foi medida por meio de um termopar tipo K e chega no máximo a 90 °C. Durante a deposição a vazão total dos gases de processo foi de 70 sccm.

O estudo dos processos de deposição dos filmes DLC foi dividido em três partes conforme a composição gasosa utilizada. Foram feitos processos utilizando metano (CH_4); metano (CH_4) e nitrogênio (N_2) e metano (CH_4) e freon (CF_4). A composição foi mantida sempre em 50 % do gás aditivo.

3) Processo de Corrosão

Para que fosse possível realizar a medição da espessura dos filmes de carbono depositados, foi necessário gerar um degrau na superfície das amostras, para isso foi utilizado um sistema de corrosão por plasma, modo RIE (*Reactive Ion Etching*) de lâmina única. Neste processo foi feito um degrau corroendo-se o carbono de uma pequena área de cada lâmina. Durante o processo tomaram-se os cuidados de se proteger a parte que não seria corroída com uma lâmina de silício. Este processo de corrosão também foi utilizado para a fabricação de guias de onda.

Após a geração do degrau pelo método de corrosão foram feitas medidas de espessura dos filmes depositados utilizando um perfilmetro, com os valores das espessuras foi possível calcular a taxa de deposição dos filmes.

3. RESULTADOS

A. Taxa de corrosão em função da potência

Nos gráficos são apresentadas as taxas de corrosão dos filmes de DLC (obtida através da divisão da média da altura do degrau corroído pelo tempo do processo) em função da potência e pressão.

Nota-se que nos gráficos obtidos para as amostras de metano, metano com nitrogênio e metano com flúor existe uma maior corrosão dos filmes quando a potência e pressão são aumentadas e isso acontece porque quando se aumenta tais

parâmetros, ocorre maior ataque iônico com o aumento da potência e aumento dos radicais de oxigênio com o aumento da pressão.

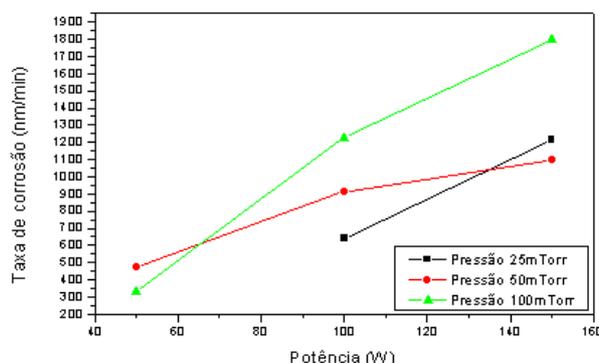


Figura 1- Taxa de corrosão em função da potência para amostras de CH_4 e N_2 corroidas com diferentes pressões

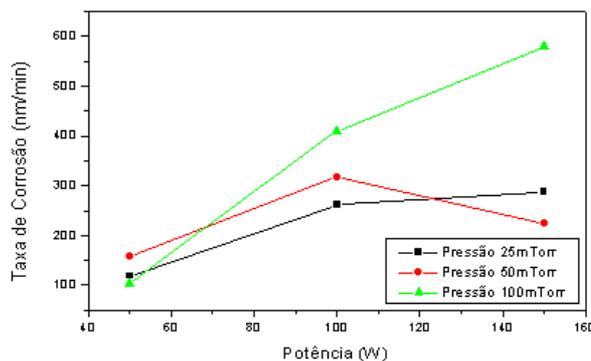


Figura 2 - Taxa de corrosão em função da potência para amostras de CH_4 e CF_4 corroidas com diferentes pressões

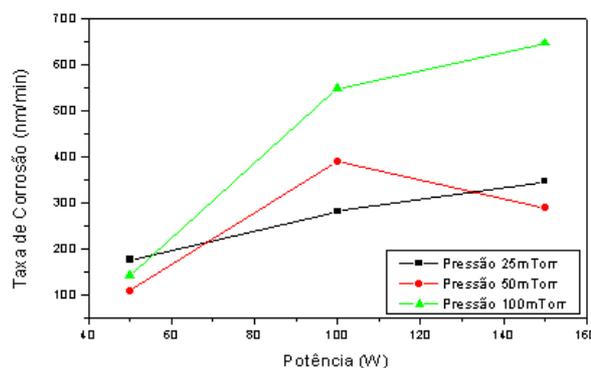


Figura 3 - Taxa de corrosão em função da potência para amostras de CH_4 puro corroidas com diferentes pressões

A taxa de corrosão das amostras com nitrogênio é consideravelmente maior devido ao fato de que o nitrogênio possui uma ligação química fraca, enquanto que o flúor, por apresentar uma ligação forte, dá ao filme maior resistência à corrosão e isto pode ser percebido pelo fato de que a taxa de

corrosão nas amostras com flúor é menor do que as amostras de metano puro.

Tem-se também o fato de que amostras com nitrogênio, quando submetidas a corrosão geram mais espécies do que as amostras com flúor.

B. Perfilometria

Tabela 1- Medidas do perfilometro para CH₄+N₂ (média da rugosidade do filme 4,92 nm)

Processo	Altura (nm)	Rugosidade do filme Corroído (nm)	Rug. filme/altura
potência: 150W; pressão:100 mTorr	597,8	6,0	0,010
potência: 100W; pressão:100 mTorr	613,87	7,9	0,012
potência: 50W; pressão:100 mTorr	221,93	1,7	0,007
potência: 150W; pressão:50 mTorr	364,8	5,6	0,015
potência: 100W; pressão:50 mTorr	609,03	6,0	0,009
potência: 50W; pressão:50 mTorr	475,26	8,1	0,017
potência: 150W; pressão:25 mTorr	405,17	3,5	0,008
potência: 100W; pressão:25 mTorr	640,26	3,0	0,004

Tabela 2 - Medidas do perfilometro para CH₄+CF₄ (média da rugosidade do filme 4,58 nm)

Processo	Altura (nm)	Rugosidade do filme Corroído (nm)	Rug. filme/altura
potência: 150W; pressão:100 mTorr	193,17	5,7	0,029
potência: 100W; pressão:100 mTorr	274,3	1,9	0,006
potência: 50W; pressão:100 mTorr	69,77	2,9	0,041
potência: 150W; pressão:50 mTorr	74,57	5,4	0,072
potência: 100W; pressão:50 mTorr	211,93	4,1	0,019
potência: 50W; pressão:50 mTorr	158,0	4,6	0,029
potência: 150W; pressão:25 mTorr	95,93	2,8	0,029
potência: 100W; pressão:25 mTorr	260,83	2,2	0,008

Observando-se as tabelas da rugosidade dos filmes em função dos parâmetros de corrosão verificou-se que a rugosidade dos filmes depositados por sputtering reativo são baixas independentemente da composição química do plasma (5 nm). Ao ser realizado o processo de corrosão não ocorre um aumento significativo da rugosidade, mas até redução da mesma devido ao ataque por plasma. Para verificar a evolução da rugosidade em função do processo de corrosão, foi calculada a rugosidade normalizada que é definida como a rugosidade máxima dividida pela altura do degrau corroído, com isso obtém-se a rugosidade sem a influência da profundidade de degrau, mesmo assim esta é bastante reduzida e pouco afetada pelos parâmetros de corrosão. Este resultado é importante pois ao definir-se uma estrutura óptica devemos ter baixa rugosidade para evitar o espalhamento da luz pela la-

teral dos guias de onda, e evitar ruídos de inserção de feixes nos filtros e guias de onda.

Tabela 3 - Medidas do perfilometro para CH₄ puro (média da rugosidade do filme 4,00 nm)

Processo	Altura (nm)	Rugosidade do filme Corroído (nm)	Rug. filme/altura
potência: 150W; pressão:100 mTorr	215,97	2,9	0,013
potência: 100W; pressão:100 mTorr	204,85	2,2	0,010
potência: 50W; pressão:100 mTorr	95,57	3,2	0,033
potência: 150W; pressão:50 mTorr	96,43	7,0	0,072
potência: 100W; pressão:50 mTorr	260,37	3,7	0,014
potência: 50W; pressão:50 mTorr	107,07	2,5	0,023
potência: 150W; pressão:25 mTorr	115,55	3,4	0,029
potência: 100W; pressão:25 mTorr	281,57	2,3	0,008

C. Análise de Microscopia Eletrônica

Foi usado um SEM (scanning electron microscopy) para as análises topográficas. O modelo utilizado foi um 550 SEM Phillips e as amostras estavam revestidas de ouro.

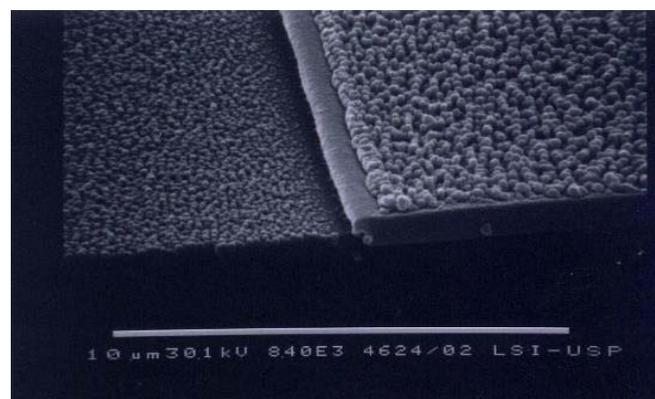


Figura 4 - Análise de microscopia para amostra de CH₄ puro: guia de onda

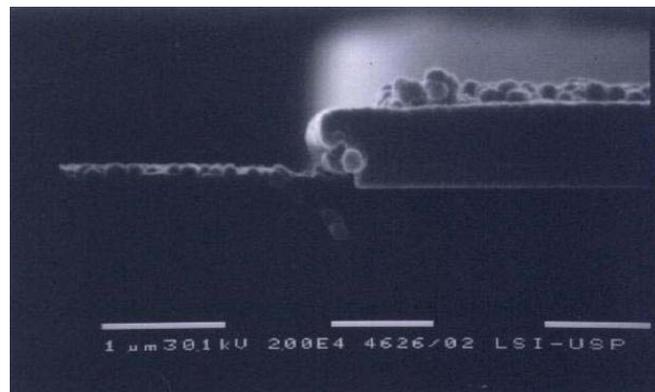


Figura 5 - Análise de microscopia para amostra de CH₄ puro:degrau

Tem-se a mesma amostra para as figuras 4 e 5 que foi depositada com metano puro e se refere a uma amostra corroída a uma pressão de 100 mTorr e potência 150W cuja superfície apresenta alta rugosidade e esta pode ser observada. A foto foi tirada com um ângulo de 90 graus para a figura 5 e um ângulo de 60 graus para a figura 4. A camada rugosa sobre o guia de onda apresentada na figura 5 é devida ao fotorresiste que não foi totalmente removido durante o processo de corrosão.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram desenvolvidos processos de corrosão por plasma em filmes finos de DLC. Em todas as amostras existe um acréscimo à taxa de corrosão dos filmes quando a potência e pressão são aumentadas e isso acontece porque quando se aumenta tais parâmetros, ocorre maior ataque iônico com o aumento da potência e aumento dos radicais de oxigênio com o aumento da pressão. As taxas de corrosão foram maiores para o filme de DLC depositado com nitrogênio devido à baixa energia de ligação deste elemento. A rugosidade foi baixa e variou pouco com a corrosão. Também não houve interferência significativa dos parâmetros do processo de deposição. Tais resultados são importantes pois ao definirmos uma estrutura óptica devemos ter baixa rugosidade para evitar o espalhamento da luz pela lateral dos guias de onda, e evitar ruídos de inserção de feixe nos

filtros e guias de onda. Foi possível também a fabricação de guias de onda.

5. REFERÊNCIAS

1. MASSI, M., *Deposição e corrosão de filmes de carbono tipo diamante através de técnica assistida por plasma*, Tese de Doutorado, São Paulo, SP, 1999.
2. CIRINO, G.A.; VERDONCK, P.; MANSANO, R.D.; NETO, L.G., *In: International Conference on Microelectronics and Packaging*, pp. 140, Pirenópolis, GO, Brasil, 2001.
3. KIMOCK, F.M.; BROWN, D.W.; FINKE, S.J.; THEAR E.G., *The evolution of ion-beam diamond-like-carbon technology into data storage: space propulsion, sunglasses, sliders and mow disks*, DATATECH, 2ª edição, 1999.
4. LIFSHITZ, Y., *Diamond and Related Materials* (1998) 1659.
5. SILVA, S.P.; MANSANO, R.D.; PASSARO, A.M.P.; VERDONCK, P.; SALVADORI, M.C.; BROWN, I.G., *In: 25th Anniversary International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films*, San Diego, CA, USA, abril 1998.
6. TRIPPE, S.C.; MANSANO, R.D., *In: XXIII Encontro Nacional da Matéria Condensada*, pp. 346, São Lourenço, MG, Brasil, 2000.
7. MANSANO, R.D.; NOGUEIRA, P.M.; ZAMBOM, L.S.; VERDONCK, P.; MASSI, M.; MACIEL, H.S., *In: International Conference on Microelectronics and Packaging*, pp. 282, Campinas, SP, 1999.