

EFEITO DA RAZÃO DE MISTURA DE GASES N_2/Ar NA ESTRUTURA DE LIGAÇÃO NOS FILMES FINOS DE CN_x PREPARADOS POR MAGNETRON SPUTTERING

Ricardo A. Castro¹, Ronaldo D. Mansano², José F.D. Chubaci¹, Masao Matsuoka¹ e Shiguco Watanabe¹

¹Departamento de Física Nuclear, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP

²Laboratório de Sistemas Integráveis, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP

Keywords: filmes finos, nitreto de carbono, magnetron sputtering.

Resumo

No presente trabalho foi estudado o efeito da razão de mistura de gases N_2/Ar na estrutura de ligação nos filmes finos de CN_x preparados por RF magnetron sputtering reativo de um alvo de grafite em um plasma de N_2 e Ar. Os filmes, tipicamente de 100 a 160 nm de espessura, foram depositados em substratos de Si(100) em temperatura de 90 °C e em pressão de 0,4 Pa. Espectros obtidos para todos os filmes com a espectroscopia do infravermelho por transformadas de Fourier apresentaram uma banda bem definida a 2190 cm^{-1} que é atribuída a um modo de vibração tripla $C\equiv N$, confirmando a presença de ligações carbono-nitrogênio. O incremento da razão N_2/Ar resultou em um aumento na espessura do filme. Por outro lado, a intensidade da banda a 2190 cm^{-1} inicialmente cresceu com o aumento da razão N_2/Ar e então ficou constante com mais aumento na razão N_2/Ar .

Abstract

In the present work, we studied the effect of the N_2/Ar mixture ratio on the bonding structure of CN_x films prepared by reactive RF magnetron sputtering of a graphite target in a N_2 and Ar plasma. The films, typically 100–160 nm thick, were deposited onto Si(100) substrates at a temperature of 90 °C and at a pressure of 0.4 Pa. Fourier transform infrared spectroscopy spectra observed for all the films indicated a prominent band at 2190 cm^{-1} which is attributed to stretching mode of the $C\equiv N$ triple bonding, thereby confirming the carbon nitride formation. Increasing the N_2/Ar ratio resulted in an increase in film thickness. On the other hand, the intensity of the 2190 cm^{-1} band initially increased with increasing the N_2/Ar ratio and then became constant with a further increase in N_2/Ar ratio.

1. Introdução

A existência possível de material $\beta-C_3N_4$, como uma analogia a $\beta-Si_3N_4$, foi teoricamente predita em 1989 por Liu e Cohen [1]. Este composto é considerado como o material que poderá apresentar dureza comparável ou superior ao diamante. Desde então, consideráveis tentativas para sintetizar filmes de nitreto de carbono têm sido feitas usando várias técnicas, tais como deposição química de vapor (CVD) [2–4], sputtering [5–8], deposição assistida por feixe de íons (IBAD) [9, 10]. Porém, até o presente

momento, nenhum filme de nitreto de carbono cristalino detectável por difratometria por raios-X foi apresentado.

A maioria destas técnicas assistidas por plasma possui uma característica em comum, isto é, o bombardeamento por íons positivos sobre o filme em crescimento para modificar suas propriedades. Especialmente, em alguns casos de sputtering, utiliza-se uma tensão negativa aplicada ao substrato com a intenção de acelerar o fluxo contínuo de íons positivos a partir de plasma para o filme. No presente trabalho, os filmes finos de CN_x foram sintetizados sobre substratos de Si monocristal com a técnica de RF magnetron sputtering reativo, variando a razão de mistura de gases N_2/Ar no ambiente de sputtering. O objetivo do trabalho é obter informações sobre os efeitos do plasma N_2/Ar na formação de filmes finos de CN_x . Para investigar estes efeitos, serão discutidas a taxa de deposição, a composição química e a estrutura de ligação.

2. Experimental

Todas as deposições foram feitas em um sistema de RF magnetron sputtering reativo evacuado por uma bomba turbomolecular a uma pressão de fundo de 3×10^{-4} Pa [11]. Os filmes foram formados durante 5 min de deposição usando um alvo de grafite planar de alta pureza (99,9999%) de 15 cm de diâmetro em uma descarga de N_2 e Ar (99,999%), a uma pressão de 0,4 Pa e a um fluxo total constante dos gases N_2 e Ar de 72 sccm; os fluxos relativos

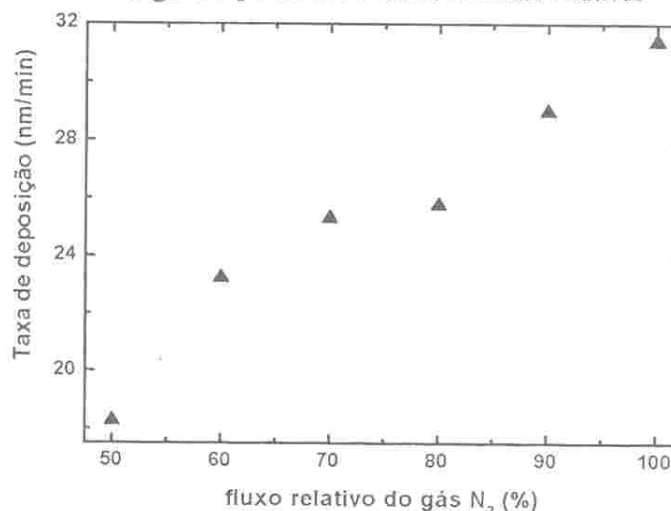


Figura 1. A taxa de deposição em função do fluxo relativo do gás N_2 . Condições de deposição: potência de RF 350 W, pressão total 0,4 Pa.

do gás N_2 foram de 50, 60, 70, 80, 90 e 100%. A distância entre o alvo e o substrato, de Si(100) de 7,5 cm de diâmetro

e antecipadamente lavado quimicamente, foi de 10 cm. A potência de RF operada em 13,56 MHz foi mantida constante a 350 W e uma tensão negativa de 100 V foi aplicada ao substrato cuja temperatura foi de 90°C durante a deposição.

Todos os filmes foram medidos em termos de: espectroscopia do infravermelho por transformadas de Fourier (FT-IR), espessura, composição química, índice de refração e constante dielétrica dos filmes foram feitas, respectivamente, com um espectrofotômetro (BIO-RAD FTS 40), um espectrômetro de fotoelétrons estimulados por raios-X (SHIMADZU ESCA-750), um elipsômetro (Rudolph AUTOEI-NIR3) e um medidor C-V (HP 4280).

3. Resultados e Discussão

A quantidade de gás N_2 no plasma influencia o crescimento dos filmes. A figura 1 mostra a taxa de deposição dos filmes em função do fluxo relativo do gás N_2 . Esta taxa cresce de 18 a 31 nm/min com o aumento do fluxo relativo do gás N_2 de 50 a 100%.

Por outro lado, a composição química dos filmes CN_x varia na faixa de $0,23 \leq x \leq 0,27$ exceto o filme formado com o fluxo relativo do gás N_2 de 80% ($x = 0,37$), significando que os filmes preparados são sub-estequiométricos independentes da razão de mistura dos gases. Alguns autores relataram filmes de CN_x nesta condição os quais foram preparados com magnetron sputtering reativo.

Os valores do índice de refração obtidos são iguais a 2,15, também independentes da razão de mistura dos gases, não obstante que estudos mostram que o índice de refração cai com o aumento da razão de mistura dos gases [12]. A constante dielétrica está na região de 6,2 a 7,2 e mostra nenhuma correlação clara com a razão de mistura dos gases.

Os espectros FT-IR são mostrados na figura 2 e analisados baseados nos dados de literatura. Estes espectros são dominados por uma banda larga entre 1000 e 1700 cm^{-1} , composta de absorção atribuída a bandas ativas de Raman. É conhecido que a incorporação de oxigênio e/ou nitrogênio em anéis de grafite quebra sua simetria, fazendo estas bandas ativas de IR. Há bandas originadas de C-N em 1250 cm^{-1} e de C=N e C=C em 1600-1700 cm^{-1} , as quais dificultam distinguir uma de outra nesta região de absorção.

Na região de 3000 a 3500 cm^{-1} há uma banda identificada como a ligação de CH_2 em 2920 cm^{-1} e duas de NH_2 em 3200 a 3330 cm^{-1} . Estas bandas, também, são indistinguíveis. E as bandas complexas na região de 3500 a 4000 cm^{-1} são atribuídas à presença de H_2O nos filmes.

O pico em 2190 cm^{-1} é devido a um modo de vibração tripla $C\equiv N$ (C em estado sp^1), cuja contribuição é muito significativa especialmente para o filme formado com o fluxo relativo do gás N_2 de 60%. É interessante notar, como mostra a figura 3, que a intensidade desta banda em 2190 cm^{-1} inicialmente cresce com o aumento do fluxo relativo do gás N_2 e fica constante com mais aumento, no entanto esta intensidade é relativamente baixa comparada com a de qualquer outra banda. Este fato confirma a formação de nitreto de carbono, apesar da presença de

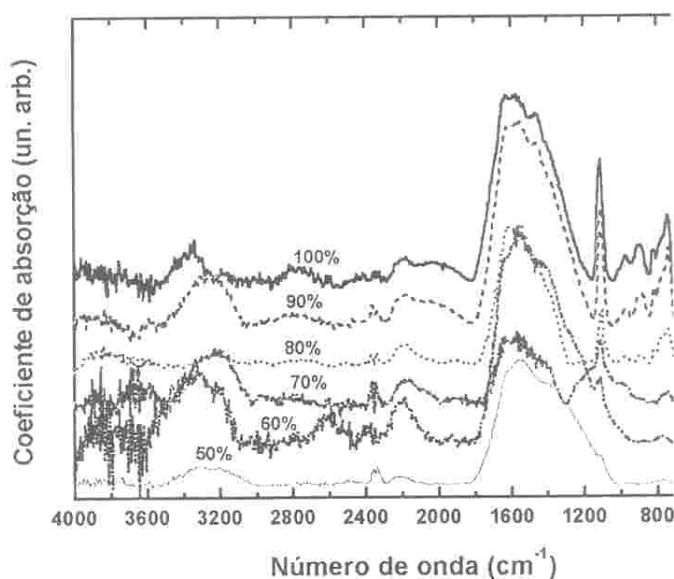


Figura 2. Espectros de FT-IR de filmes depositados sobre Si(100). Condições de deposição como em Fig. 1.

ligação esperada C-N de $\beta-C_3N_4$ não ser comprovada. A análise dos espectros de XPS está em andamento.

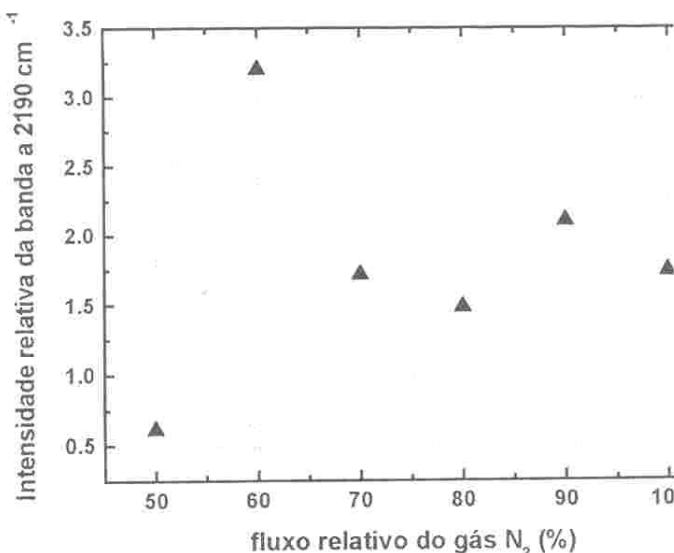


Figura 3. Relação entre a intensidade da banda a 2190 cm^{-1} no espectro FT-IR e o fluxo relativo do gás N_2 .

Este trabalho foi financiado parcialmente pelo CNPq.

Referências

- [1] A.Y. Liu and M.L. Cohen, Science 245, 841 (1989).
- [2] Y. Zhang, Z. Zhou and H. Li, Appl. Phys. Lett. 68, 634 (1996).
- [3] F.L. Freire Jr., D.F. Franceschini, Thin Solid Films 293, 236 (1997).
- [4] S. Veprék, J. Weidmann, F. Glatz, J. Vac. Sci. Technol. A 13, 2914 (1995).
- [5] Y. Kusano, J.E. Evetts, R.E. Somekh and I.M. Hutchings, Thin Solid Films 332, 56 (1998).

- [6] P. Prieto, C. Quirós, E. Elizalde, A. Fernandez, J.M. Martin, J.M. Sanz, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 122, 534 (1997).
- [7] S. Kumar, K.S.A. Butcher, T.L. Tansley, J. Vac. Technol. A 15, 2687 (1996).
- [8] H. Deng, T.W. Scharf, J.A. Barnard, J. Appl. Phys. 81, 5396 (1997).
- [9] K. Ogata, J.F.D. Chubaci and F. Fujimoto, J. Appl. Phys. 76, 3791 (1994).
- [10] B. Enders, Y. Horino, N. Tsubouchi, A. Chayahara, A. Kinomura, K. Fujii, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 121, 73 (1997).
- [11] Massi M. Mansano RD, Maciel HS, Otani C, Verdonck P. Nishioka LNB, Thin Solid Films 344, 381 (1999).
- [12] M.A. Monclus, D.C. Cameron, A.K.M.S. Chowdhury, Thin Solid Film 341, 94 (1999).