

CRESCIMENTOS SUCESSIVOS DE FILMES DE DIAMANTE CVD EM GRANDES ÁREAS

J.R. Moro^{1*}; P.A.P. Nascente²; V.J. Trava-Airoldi³; E.J. Corat³; A.R. Alves¹; A. Amorim⁴

¹Universidade São Francisco, PPGSS em Engenharia e Ciência dos Materiais, 13251-900. Itatiba, SP

²UFSCar, Departamento de Engenharia de Materiais, 13565-905, São Carlos, SP

³INPE, Laboratório Associado de Sensores e Materiais, 12227-970, São José dos Campos, SP

⁴Faculdades Integradas Metropolitanas de Campinas, 13025-061, Campinas, SP

Recebido: 17 de Maio, 2007; Revisado: 20 de Junho, 2007

Palavras-chave: diamante, CVD, filamento quente, grandes áreas.

RESUMO

A produção de filmes de diamante sobre grandes áreas é muito promissora para aplicações industriais. Os filmes poderiam ser fracionados, permitindo a utilização como ferramentas de corte, janelas óticas, dissipadores de calor e dispositivos semicondutores. Um método de deposição que é relativamente barato, fácil de usar e produz quantidades razoáveis de filmes policristalinos de diamante é a deposição química a vapor por filamento quente (HFCVD). Entretanto, esta técnica apresenta algumas desvantagens, como a contaminação do filme com materiais do filamento, que podem causar tensões internas. Um método de crescimento de duas etapas pode ser empregado para melhorar a qualidade dos filmes de diamante crescidos por HFCVD. Neste trabalho, filmes de diamante foram depositados sobre um substrato de Si(100) com área de 45 cm² e espessura de 500 µm, empregando-se um sistema de HFCVD. As amostras foram então tratadas em uma solução saturada de H₂SO₄:CrO₃ e depois lavadas em uma solução (1:1) de H₂O₂:NH₄OH. Depois deste procedimento, uma segunda deposição foi feita. Os filmes de diamante foram caracterizados por espectroscopia de espalhamento Raman (RSS), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Obtivemos filmes de alta pureza com uma espessura de 60 µm e que apresentavam uniformidade sobre uma grande área.

ABSTRACT

The production of diamond films over large areas is very promising for industrial applications. The films could be fractioned, allowing for low cost use as cutting tools, optical windows, heat dissipaters, and semiconductor devices. A deposition method, which is relatively cheap and easy to operate and produces reasonable quality polycrystalline diamond films, is the hot filament chemical vapor deposition (HFCVD). However, it presents some disadvantages, such as the contamination of the diamond film with filament material, which can cause internal stresses. A two-step growth method can be employed in order to improve the quality of

diamond films grown by HFCVD. In this work, diamond films were deposited on a Si(100) substrate having an area of 45 cm² and a thickness of 500 µm, employing an HFCVD system. Then the samples were treated in a saturated solution of H₂SO₄:CrO₃ and then rinsed in a (1:1) solution of H₂O₂:NH₄OH. After this procedure, a second deposition was performed. The diamond films were characterized by Raman scattering spectroscopy (RSS), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). We obtained high purity films having a thickness of 60 µm and presenting uniformity over a large area.

1. INTRODUÇÃO

O diamante tem algumas das propriedades físicas mais extremas de todos os materiais, tais como: maior dureza, menor compressibilidade, maior condutividade térmica à temperatura ambiente, baixo coeficiente de dilatação, é transparente na região espectral do ultravioleta ao infravermelho, bom isolante elétrico a temperatura ambiente, possui coeficiente de atrito equivalente ao teflon, alto índice de refração, admite vários tipos de dopagens, quimicamente inerte a temperatura ambiente, resistente a radiações cósmicas e atende requisitos para implantes ósseos [1]. Essa singular combinação de características faz com que o diamante se torne um material desejado, desde épocas remotas, para construções de diversas ferramentas [2].

Porém, dois fatores restringiam sua utilização como material de engenharia: dificuldade de obtenção e/ou produção e custo elevado. Os primeiros processos de fabricação datam da década de 50 do século passado, e utilizavam altas temperaturas e pressões (HTHP, do inglês (*high temperature high pressure*)). Devido às limitações dos processos, os diamantes obtidos eram pequenos, impuros e de baixa qualidade. Os custos de fabricação de diamantes artificiais por esses processos equivaliam aos custos das pedras de baixa qualidade obtidos em lavra. O crescimento de cristais de diamante através da técnica de deposição química a partir da fase de vapor (CVD) demonstrou a viabilidade de sua fabricação. O crescimento de diamante CVD, objeto de intensa pesquisa básica e desenvolvimento desde meados da década de 80 do

* joao.moro@saofrancisco.edu.br

século XX, é hoje uma tecnologia amadurecida. A facilidade de produção aliada à possibilidade de especificação das propriedades desejadas para uma determinada aplicação faz com que, atualmente, 90 % dos diamantes utilizados na indústria americana são produzidos artificialmente [3]. Os esforços dos pesquisadores em reduzir estes custos têm sido muito grandes nos últimos anos. O custo de produção da ordem de 50 a 100 dólares por quilate, no final da penúltima década do século passado, reduziu-se no começo de nossa década, devido aos reatores de última geração, a um valor dez a vinte vezes menor [4], e em 2006 os custos de produção já eram ordem de US\$ 0,20 por quilate [3]. O maior interesse no desenvolvimento da tecnologia de crescimento de diamantes em grandes áreas é que ela parece ser uma resposta a um dos limites à utilização do diamante como material de engenharia: o seu custo. O desenvolvimento dessa tecnologia acabaria por reduzir custos, uma vez que promovendo o crescimento em grandes áreas, o diamante poderia ser fracionado, e permitiria sua utilização a um custo menor, na deposição de diamante por unidade de área [5].

A síntese do diamante pela técnica *CVD* é devida a complexas reações químicas e processos físicos. A mistura de gás contendo hidrocarbonetos e hidrogênio é introduzida em uma câmara de vácuo (reator) nos processos a baixa pressão: filamento quente (HFCVD) e micro-ondas (MWCVD). O fluxo gasoso a caminho do substrato passa por uma região de ativação, seja ele um filamento quente, plasma de micro-ondas ou uma descarga elétrica, que fornece a energia à espécie gasosa. Essa ativação causa a fragmentação das moléculas em radicais livres, elevando a temperatura do substrato a aproximadamente 1000 K. Como resultado, obtém-se a deposição do diamante *CVD*, grafite e outras formas amorfas de carbono. Contudo, essas impurezas incorporadas entre os cristais de diamante durante o processo de crescimento e os defeitos geram forças superficiais que provocam tensões que são chamadas de intrínsecas [6], por serem inerentes ao processo de fabrico do filme de diamante *CVD*. No estágio de nucleação surgem defeitos durante a coalescência dos grãos, que contribuem significativamente para originar tensões compressivas no filme, além disso, a falta de coerência entre os parâmetros de rede da substância que constitui o substrato e os do diamante também é fonte de tensão residual.

O crescimento de filmes de diamante sobre superfícies de grandes áreas produz tensões no substrato, nos cristais de diamante e na interface entre eles, prejudicando a qualidade do filme crescido, causando deformações, dificultando a adesão do filme ao substrato [7] e, principalmente, dificultando a obtenção de filmes em grandes áreas. Devido às altas temperaturas de deposição, de 600°C a 1000°C, e à diferença entre os coeficientes de dilatação do substrato e do diamante, grandes tensões residuais surgem durante o resfriamento da amostra [8, 9].

O diamante apresenta o maior módulo de Young entre os materiais, na faixa de 800 GPa a 925 GPa, enquanto o silício na direção <100> apresenta o valor de 129 GPa. Ou seja, por ser pouco elástico, o diamante ao sofrer a compressão tende a se partir.

Uma forma de diminuir a tensão intrínseca, no crescimento de uma amostra, é reduzir a quantidade de grafite e de formas amorfas de carbono que são depositadas junto com o diamante *CVD*. Um modo seria reduzir a porcentagem de metano na mistura gasosa com o hidrogênio, reduzindo ao mesmo tempo a taxa de crescimento. Entre outros modos propostos por Liao e outros [10], recomenda-se o crescimento em etapas de deposição e limpeza da amostra. Realiza-se um ataque químico da superfície da amostra com uma solução saturada de H_2SO_4 e CrO_3 , após essa fase, a amostra é imersa em uma outra solução 1:1 de $H_2O_2:NH_4OH$. Sendo promovido novo crescimento depois da limpeza.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de diamante *CVD* foram crescidas em superfícies de 45 cm², em um reator de filamento quente (HFCVD) [11] do Laboratório de Diamante e Materiais Relacionados da Universidade São Francisco, sobre um substrato de silício <100> de 500 µm de espessura. Nos crescimentos sucessivos realizados, foram utilizados os seguintes parâmetros: pressão na câmara do reator igual 50,0 mbar e os fluxos gasosos de 200,0 sccm de gás hidrogênio, 2,0 sccm de gás metano.

Com o intuito de se reduzir a tensão intrínseca causada pelas impurezas que se agregam durante o processo de crescimento, as amostras foram imersas em uma solução saturada de H_2SO_4 e CrO_3 por 10 minutos, a 200°C e, em seguida, em uma solução 1:1 de $H_2O_2:NH_4OH$, por 15 minutos na fervura. Após esse procedimento, nova etapa de crescimento era realizada. Foram realizadas 12 etapas de crescimento e limpeza da amostra. A amostra foi identificada e caracterizada, em pontos localizados perto do centro e da borda do substrato, utilizando uma metodologia similar à de Yu e outros [12], por espectroscopia de espalhamento Raman (RENISHAW 2000) e microscopia eletrônica de varredura (SEM JEOL JSM-5900LV), disponíveis no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do INPE.

A espectroscopia de espalhamento Raman permite o cálculo da tensão residual total através da seguinte relação [7]:

$$\sigma \cong \frac{\Delta\nu}{2,9} \text{ GPa} \quad (1)$$

Em que $\Delta\nu$ é a diferença entre o pico medido na espectroscopia de espalhamento Raman e o valor de referência de 1332,1 cm⁻¹ do diamante natural.

Antes e depois do último tratamento de limpeza da amostra, o filme foi caracterizado pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), empregando-se o espectrômetro de superfícies (Kratos XSAM HS) disponível no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), instalado na UFSCar. A análise por XPS foi feita em ambiente de ultra-alto vácuo (pressão na faixa de 10⁻⁸ Torr). Foi empregada como fonte excitadora a radiação $K\alpha$ do alumínio, com energia de 1486,6 eV e potência de 168 W, dada pela voltagem de 14 kV e emissão de 12 mA, para

o filme não tratado, e potência de 65 W (13 kV e 5 mA), para o filme tratado. Como referência de energia de ligação foi usado o valor 284,8 eV para a linha fotoelétrica C 1s associada a C-C e/ou C-H. O ajuste dos picos foi feito usando-se o programa fornecido pelo fabricante do equipamento, com curvas gaussianas, subtração de background pelo método de Shirley e a rotina de mínimos quadrados. Mais detalhes na referência [13].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1a mostra uma micrografia típica obtida da mesma região e na mesma etapa de crescimento antes do ataque químico e a figura 1b, após o tratamento químico. Analisando-as podemos notar que, após o tratamento químico, a renucleação diminuiu, pois a presença de irregularidades nas faces dos cristais é menor e as que aparecem nos dão a impressão de terem passado por um processo de polimento.

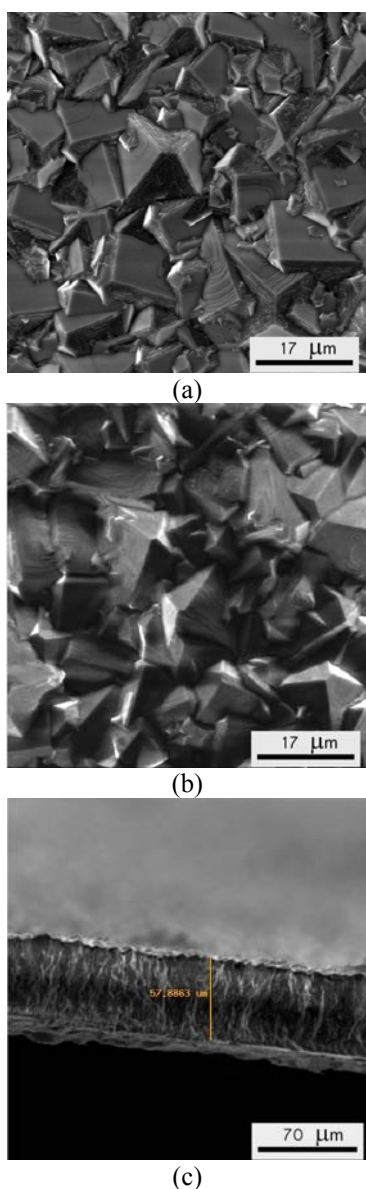


Figura 1 - Micrografias obtidas por SEM da amostra (a) antes do tratamento químico, (b) depois do tratamento químico e (c) em perfil.

Após a fragmentação espontânea da amostra, alguns de seus pedaços tiveram suas faces caracterizadas por SEM. Não foi possível visualizar a presença das doze camadas crescidas conforme mostra, na figura 1c, a micrografia do filme em perfil. Como houve destacamento do filme, o substrato não aparece. Em função desse resultado, foram realizadas várias tentativas de preparo da amostra a ser caracterizada, com o intuito de buscar uma melhor visualização das interfaces entre as camadas, mas apesar de a amostra ter sido quebrada em vários pontos e ter vários de seus pedaços clivados, as imagens continuaram a não mostrar as várias camadas de crescimento. Esse resultado sugere que a aderência entre essas camadas foi boa. Considerando a espessura medida do filme na figura 1c de 57,9 μm e o tempo de crescimento de 64 horas e 20 minutos, encontra-se a taxa média de crescimento de 0,9 μm.h⁻¹.

Uma vez realizado o ataque químico, buscando retirar da amostra formas amorfas de carbono e grafite, era esperada a redução da tensão intrínseca, que foi confirmada pela espectroscopia Raman. A figura 2 mostra o deslocamento do pico da espectroscopia Raman típico para as regiões mostradas nas figuras 1a e 1b, respectivamente antes e depois do tratamento químico.

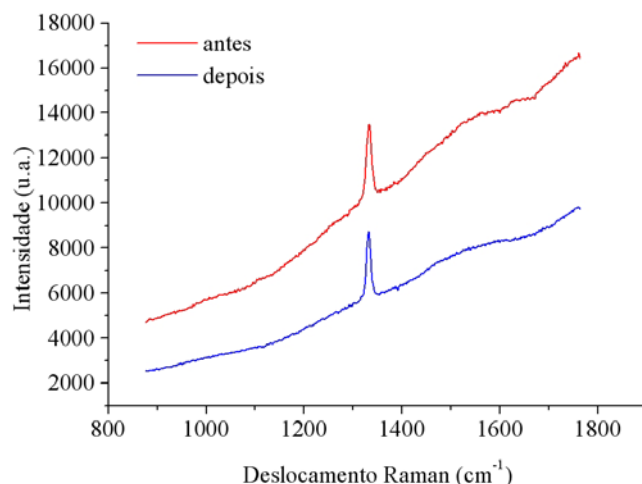


Figura 2 - Espectros Raman para amostras antes e depois do tratamento químico.

A tabela 1 mostra os picos da espectroscopia de espalhamento Raman obtidos antes e depois do tratamento químico. Nota-se, ao se comparar os valores dos picos da espectroscopia Raman, antes e depois do tratamento químico, mostrados na tabela 1, uma tendência de valores mais próximos do valor de 1332,1 cm⁻¹, pico Raman do diamante natural e referência para a pureza do diamante CVD obtido. Contudo, essa tendência não se manifesta em todos os pontos. Uma explicação é a natural variação do pico da espectroscopia Raman, para diferentes posições possíveis, em um dado ponto, em uma mesma fase de crescimento. Ao se escolher posições distintas, valores distintos são obtidos perto do valor de referência 1332,1 cm⁻¹, uma vez que é improvável se escolher duas vezes a mesma posição para um mesmo ponto. As diferenças entre os valores médios obtidos antes do tratamento químico, e o valor de referência 1332,1 cm⁻¹ do

diamante natural são: $0,7 \text{ cm}^{-1}$, para a posição central e $0,5 \text{ cm}^{-1}$ para o ponto na borda. Após o tratamento químico, essas diferenças foram reduzidas à $0,4 \text{ cm}^{-1}$, para a posição central e $0,0 \text{ cm}^{-1}$ para o ponto na borda. Utilizando a equação 1, obtém-se uma redução da tensão residual total da ordem de 10^8 Pa .

Tabela 1 - Picos da espectroscopia de espalhamento Raman obtidos antes e depois do tratamento químico.

Nº do Crescimento	Ponto Central		Ponto da Borda	
	Antes	Depois	Antes	Depois
1	1333,9	1333,9	1333,9	1333,9
2	1334,3	1332,8	1334,3	1332,8
3	1334,8	1334,8	1333,0	1333,2
4	1333,8	1331,5	1331,5	1331,5
5	1333,0	1331,5	1331,5	1331,5
6	1331,0	1333,1	1332,5	1331,6
7	1331,0	1333,1	1332,5	1331,6
8	1331,9	1331,3	1332,3	1332,8
9	1331,4	1331,0	1332,9	1330,8
10	1333,6	1333,5	1332,4	1333,0
11	1332,2	1332,2	1332,3	1331,2
12	1332,2	1331,4	1332,1	1331,4

As tabelas 2 e 3 apresentam as energias de ligação (em eV) e as concentrações (em percentagem atômica), respectivamente. A precisão (*accuracy*) nas medidas de energia é de $\pm 0,1 \text{ eV}$. A precisão nas análises semiquantitativas é de $\pm 15\%$ do valor.

Tabela 2 - Valores das energias de ligação (em eV) dos componentes dos principais picos fotoelétricos. As percentagens em parênteses referem-se às quantidades relativas de cada componente de um determinado pico.

Filme de diamante	Energia de ligação (eV)				
	C 1s	O 1s	N 1s	Na 1s	Si 2p
Antes do tratamento químico	284,8	531,2	—	1070,8	—
	(75%)	(66%)			
	286,0	532,9			
	(20%)	(28%)			
Depois do tratamento químico	288,2	535,0			
	(5%)	(6%)			
	283,5	529,5	398,1	—	99,7
	(9%)	(29%)	(23%)		(62%)
	284,8	531,1	399,4		100,9
	(83%)	(47%)	(77%)		(38%)
	286,8	532,5			
	(8%)	(24%)			

Para o filme não tratado, o pico C 1s apresentou três componentes: o principal a 284,8 eV corresponde a C-C e/ou C-H, outro a 266 eV está associado a C-O e um terceiro, a aproximadamente 288 eV, refere-se a O-C-O e/ou C=O. Para o filme tratado, o pico C 1s também apresentou três componentes, sendo que aquele a menor energia pode estar associado a C-Si.

Tabela 3 - Valores das composições (% atômica).

Filme de diamante	Composição (% atômica)				
	C	O	N	Na	Si
Antes do tratamento químico	90,6	8,7	—	0,7	—
Depois do tratamento químico	82,3	12,3	1,8	—	3,5

Para o filme não tratado, o pico O 1s foi decomposto em três componentes: um a aproximadamente 531 eV corresponde a C=O, o segundo a aproximadamente 533, a C-O, e o terceiro a aproximadamente 535, a H₂O. Para o filme tratado, o pico O 1s também pode ser decomposto em três componentes, sendo que o mais intenso corresponde a C=O, localizado em 531,1 eV; o pico a 532,5 eV pode estar associado a Si-O e/ou C-O. O pico a 529,5 eV pode estar associado a um óxido metálico.

O pico N 1s foi decomposto em dois componentes, sendo que o de menor energia pode estar associado a N-Si e o de maior energia, a N-C. O pico Si 2p também foi decomposto em dois componentes, sendo que o de menor energia pode estar associado a Si e o de maior energia, a Si-O e/ou Si-N. O pico Na 1s a 1070,8 eV, detectado para o filme não tratado, pode corresponder a Na₂C₂O₄. O tratamento removeu o resíduo de sódio no filme.

4. CONCLUSÕES

A espessura média do filme de diamante CVD dobrou em relação a trabalhos anteriores [11], representando um avanço na direção de se crescer um filme auto-sustentado em grande área. As causas desse avanço são a possibilidade de se ter um maior tempo de crescimento e a melhoria significativa da taxa de crescimento.

A análise por SEM indicou uma menor renucleação do diamante CVD após o ataque químico, representando um ganho de crescimento no processo de deposição do filme. A análise por espectroscopia Raman mostrou uma diminuição na tensão residual. A análise por XPS mostrou a presença de nitrogênio e silício no filme tratado, sugerindo que o tratamento químico pode ter causado a exposição do substrato. A presença de oxigênio e nitrogênio no filme deve-se, provavelmente, ao baixo vácuo na câmara de preparação (reator).

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao técnico de laboratório Sr. José Antônio Formenti Baptista, da USF, pela preciosa colaboração no crescimento dos filmes, e à técnica Sra. Maria Lúcia B. de Mattos, do INPE, pelas micrografias de SEM. Os autores agradecem à FAPESP pelo fomento (processo 03/08930-5).

REFERÊNCIAS

1. MAY, P.W., *Phil. Trans.* 358 (2000) 473.
2. REGEL, L.L.; WILCOX, W.R., *Acta Astronautica* 48 (3002) 129.
3. U.S. Geological Survey Minerals. Industrial Diamonds: Statistics and Information. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/diamond/diamomcs07.pdf>. Acesso em 10 de junho de 2007.
4. MIYOSHI, K.; WU, R.L.C., *Measurement* 29 (2001) 113.
5. BROWN, W.D. BEERA, R.A.; NASEEM, H.A.; MALSHE, A.P., *Surf. Coat. Technol.* 86-87 (1996) 698.
6. PAULEAU, Y., *Vacuum* 61 (2001) 175.
7. AZEVEDO, A.F., *Mat. Res.* 80 (2002) 51.
8. NAKAMURA, Y.; SAKAGAMI, S.; AMAMOTO, Y.; WATANABE, Y., *Thin Solid Films* 308-309 (1997) 249.
9. GUNNARS, J., ALAHELISTEN, A., *Surf. Coat. Technol.* 80 (1996) 303.
10. LIAO, Y. *Thin Solid Films* 368 (2000) 303.
11. AMORIM, A.; ALVES, A.R.; EICHENBERGER NETO, J.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J.; MORO, J.R., *Rev. Bras. Aplic. Vácuo* 23 (2004) 88.
12. KIM, J.G.; YU, J., *Mat. Sci. Eng. B* 57 (1998) 24.
13. NASCENTE, P.A.P., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 228 (2005) 145.