

CRESCIMENTO DE FILMES DE CARBONO POR ELETROQUÍMICA

A.C. Peterlevitz, I. Doi, C.R. Rodrigues e V. Baranauskas

Faculdade de Engenharia Elétrica

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Caixa Postal 6101

13083-970, CAMPINAS-SP - BRASIL

RESUMO

São apresentados os resultados experimentais da deposição de filmes de carbono pelo processo eletroquímico, em solução orgânica, sobre o substrato de Si a temperaturas de 30 - 70°C. Os potenciais aplicados e a temperatura da solução orgânica foram estabelecidos de forma a obter condições similares aos da deposição fortemente ionizada, na tentativa de obter condições análogas a da deposição de filmes de carbono por CVD em fase gasosa. Filmes com diferentes morfologias foram obtidos, os quais dependem fortemente do potencial aplicado, da temperatura da solução orgânica e da densidade de corrente empregada no processo. A nucleação inicial é bem mais rápida do que no processo de CVD convencional. A caracterização da superfície dos filmes depositados, feita por microscopia de força atômica, mostrou que os filmes são constituídos por uma granulação fina e homogênea.

FILMES FINOS DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA
CARACTERIZAÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Durante os últimos anos tem-se utilizado uma variedade de técnicas de deposição química (CVD) [1,2] ou física (PVD) [3,4] a partir da fase vapor para o crescimento de filmes de carbono com fase diamante ou tipo diamante. Muitas destas técnicas requerem temperaturas dos substratos relativamente elevadas de 600-900 °C e de 200-400 °C para CVD e PVD respectivamente, mantidas durante a deposição, para propiciar a nucleação e taxa de crescimento de filme satisfatórios. Com relação à aplicação, contudo, para que os filmes de diamante e tipo diamante possam ser utilizados em escala mais ampla e em diversas aplicações em potencial, é altamente desejável o crescimento dos filmes a temperaturas mais baixas [1] para evitar a tensão interna no filme, bem como danos dos substratos que apresentam pon-

tos de fusão baixos. Diversas alternativas de deposição têm sido pesquisadas com este propósito nos últimos anos [5-8], das quais algumas têm mostrado a possibilidade de deposição dos filmes de diamante com a temperatura dos substratos da ordem de 200 - 300 °C. Apesar desta redução substancial, as temperaturas de deposição são ainda elevadas para diversos tipos de substratos. Tentativas de deposições com uma redução maior na temperatura dos substratos têm-se deparado com a aparente limitação do processo de deposição a partir da fase vapor. Relacionados com este tipo de problema, recentemente Y. Namba [9] propôs a deposição pelo processo eletroquímico usando uma solução orgânica. Através de um método simples, mostra a possibilidade de crescimento de filmes de carbono com estruturas de diamante a temperaturas menores que 70 °C. Considerando a importância do crescimento de filmes de diamante e tipo diamante a temperaturas baixas de deposição do ponto de vista da aplicação destes filmes, realizamos o experimento de deposição pelo processo eletroquímico baseado no trabalho de Namba. Apresentamos, neste trabalho, os resultados experimentais deste estudo de crescimento de filmes por deposição eletroquímica, utilizando o etanol como solução eletrolítica, e temperaturas na faixa do ambiente a 70 °C. A morfologia da superfície dos filmes crescidos por este processo foi caracterizada por microscopia de força atômica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

A figura 1 ilustra a montagem experimental empregada. A cuba eletrolítica usada foi um recipiente cilíndrico de vidro pyrex de 5 cm de diâmetro e 8 cm de altura, preenchido até aproximadamente a metade com o líquido orgânico. Como substratos utilizamos lâminas de silício<100> com dimensões de 0.8 x 1.5 cm, previamente limpas com acetona em ultrassom, montados sobre o eletrodo negativo. A distância entre o substrato e o eletrodo

positivo de grafite foi fixado em 8 mm.

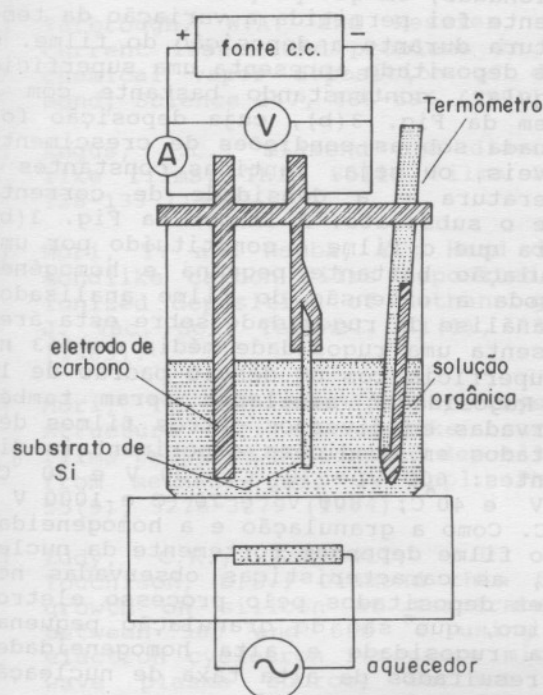


Fig. 1 - Arranjo experimental do sistema de deposição por eletroquímica usando uma solução orgânica.

As deposições foram efetuadas sob várias condições experimentais:

- a-) a temperaturas diferentes, desde a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) até 70 °C com o aquecimento externo da solução orgânica;
- b-) com diferentes diferenças de potenciais, a partir de 400 a 1000 V.

A temperatura do líquido orgânico foi mantida aproximadamente constante durante a deposição a um valor inicialmente pré-fixado, monitorada por meio de um termômetro imerso no líquido. Como eletrólito utilizamos o etanol P.A. por apresentar a temperatura de vaporização e corrente de ionização adequada para estes estudos. A análise morfológica da superfície dos filmes depositados foi efetuada por microscopia de força atômica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As condições experimentais como a temperatura da solução orgânica (T), a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos (ddp) e a corrente sobre o substrato (I) são alguns dos parâmetros que afetam sobremaneira a formação e a característica dos filmes depositados por este processo eletroquímico. Quanto à corrente no substrato, esta apresenta uma dependência linear com a diferença de po-

tencial aplicado entre os eletrodos e possui uma forte influência sobre a formação do filme. A figura 2 mostra a variação da densidade de corrente medida em função do tempo de deposição do filme.

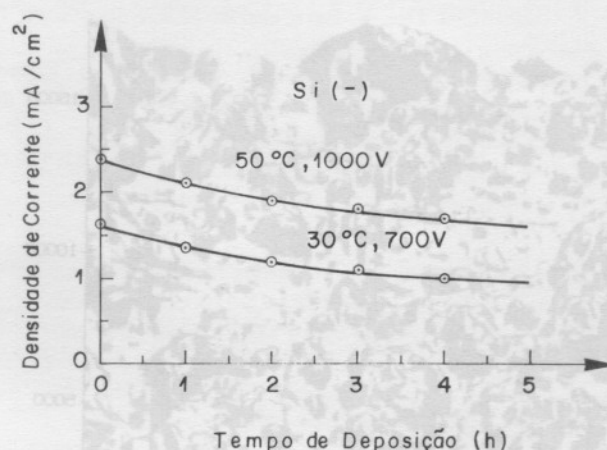
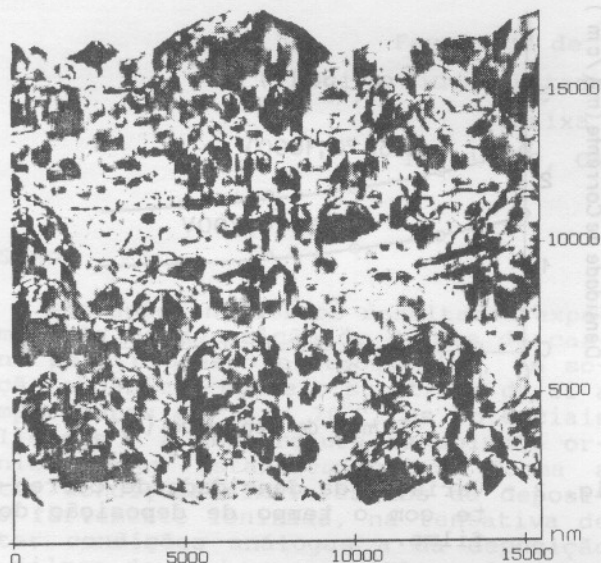


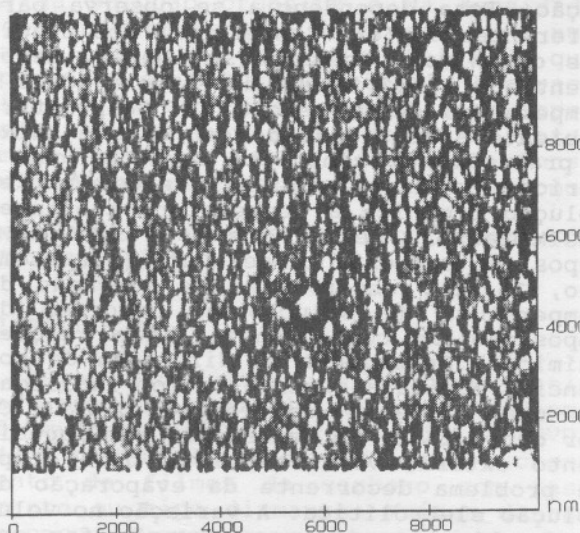
Fig. 2 - Variação da densidade de corrente com o tempo de deposição do filme.

Nas condições experimentais da figura, observa-se que a densidade de corrente decresce suavemente com o tempo de deposição. Esta dependência se observa para diferentes ddp's e temperatura dos líquidos orgânicos, tornando-se, porém, menos acentuada à medida que decresce a ddp e a temperatura de deposição. Em temperatura ambiente a densidade de corrente é baixa e praticamente constante durante todo o período da deposição. Nas deposições em solução orgânica à temperatura ambiente, no entanto, mesmo que se inicie a deposição com esta temperatura (por exemplo, 25 °C), observa-se uma elevação da temperatura da solução no decorrer da deposição em consequência das reações químicas. Dependendo da diferença de potencial aplicada observa-se com facilidade uma variação da ordem de 5 a 10 °C. Por outro lado, em deposições com aquecimento externo verifica-se um outro tipo de problema decorrente da evaporação da solução eletrolítica. A variação no volume do líquido com a evaporação faz com que ocorram variações na temperatura e na densidade de corrente. Este problema se agrava com o aumento da ddp e da temperatura da solução, exigindo que o líquido orgânico seja periodicamente complementado até o seu nível inicial. Se estas variações não forem rapidamente corrigidas podem afetar seriamente as características do filme depositado. Caso não se faça adição da solução, a temperatura pode vir a aumentar bastante com o decorrer do tempo. Filmes depositados nestas condições tendem a ser menos uniformes. As

figuras 3(a) e 3(b) mostram as imagens obtidas por microscopia de força atômica dos filmes depositados em duas condições experimentais diferentes. O primeiro filme a 40 °C e 1000 V e o segundo a 30 °C e 600 V com os tempos de 8 e 6 horas de



a) Si(-), ddp=1000V, T=40 °C e t=8 horas;



b) Si(-), ddp=600V, T=30 °C e t=6 horas;

Fig. 3 - Imagens da superfície do filme observadas por microscopia de força atômica. Si(-) - substrato polarizado negativamente; ddp - diferença de potencial aplicado; T - temperatura da solução; t - tempo de deposição.

deposição respectivamente. A Fig. 3(a) ilustra uma destas deposições típicas

efetuadas nas condições anteriormente mencionadas, em que propositalmente e aleatoriamente foi permitida a variação da temperatura durante a deposição do filme. O filme depositado apresenta uma superfície irregular, contrastando bastante com a imagem da Fig. 3(b), cuja deposição foi efetuada sob as condições de crescimento estáveis, ou seja, mantidas constantes a temperatura e a densidade de corrente sobre o substrato. A imagem da Fig. 3(b) mostra que o filme é constituído por uma granulação bastante pequena e homogênea em toda a extensão do filme analisado. Uma análise da rugosidade sobre esta área apresenta uma rugosidade média de 163 nm na superfície com um desvio padrão de 18 nm. Rugosidades similares foram também observadas em diversos outros filmes depositados em condições experimentais diferentes: 600 V e 30 °C; 700 V e 30 °C; 800 V e 40 °C; 800 V e 70 °C e 1000 V e 50 °C. Como a granulação e a homogeneidade do filme dependem fortemente da nucleação, as características observadas nos filmes depositados pelo processo eletroquímico, que são de granulação pequena, baixa rugosidade e alta homogeneidade, são resultados da alta taxa de nucleação que o processo apresenta.

4. CONCLUSÕES

Filmes espessos com granulação cristalina bastante pequena e homogênea sobre toda a extensão do substrato podem ser obtidos por processo eletroquímico, usando o etanol como solução orgânica. As características dos filmes são fortemente influenciadas pelo potencial aplicado, corrente no substrato e temperatura da solução eletrolítica usada na deposição. A nucleação inicial é rápida e competitiva com a deposição por CVD convencional. Embora não se tenha ainda informações quanto às estruturas presentes nos filmes, a simplicidade do processo e o baixo custo experimental, associado à sua boa taxa de deposição com baixa temperatura do substrato, tornam esta técnica de deposição bastante promissora. Requer-se ainda intensas pesquisas para se definir as condições ótimas de deposição de filmes com a fase de diamante. De imediato, os filmes depositados pelo processo eletroquímico poderão ser utilizados como substratos para crescimento de filmes de diamante por outros processos CVD, eliminando com isso a necessidade de tratamentos dos substratos com pastas de diamante, óleos, etc., a fim de produzir condições favoráveis para o aumento da nucleação.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a CAPES, CNPq, FAPESP e FAEP/UNICAMP pelo apoio financeiro recebido para a realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Yarbrough, W.A. and Messier, R.; Current issues and problems in the chemical vapor deposition of diamond; Science 247, 688-696 (1990).
- [2] Angus, J.C.; Diamond and diamond-like films; Thin Solid Films 216, 126-133 (1992).
- [3] Mori, T. and Namba, Y.; Hard diamondlike carbon films deposited by ionized deposition of methane gas; J. Vac. Sci. Technol. A1(1), 23-27 (1983).
- [4] Mori, T. and Namba, Y.; Crystal structure of diamondlike carbon films prepared by ionized deposition from methane gas; J. Appl. Phys. 55(9), 3276-3279 (1984).
- [5] Eddy, C.R., Sartwell, B.D. and Youchison, D.L.; Diamond thin film growth on silicon at temperatures between 500 and 600 °C using an electron cyclotron resonance microwave plasma source; Surface and Coat. Technol. 48, 69-79 (1991).
- [6] Wei, J., Kawarada, H., Suzuki, J. and Hiraki, A.; Low temperature synthesis of diamond films using magnetron-microwave plasma CVD; Jpn. J. Appl. Phys. 29(8), L1483-L1485 (1990).
- [7] Liou, Y., Inspektor, A., Weimer, R. and Messier, R.; Low temperature diamond deposition by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition; Appl. Phys. Lett. 55(7), 631-633 (1989).
- [8] Muranaka, Y., Yamashita, Y. and Miyadera, H.; Low temperature (400 °C) growth of polycrystalline diamond films in the microwave plasma of CO/H₂ and CO/H₂/Ar systems; J. Vac. Sci. Technol. A9(1), 76-84 (1991).
- [10] Namba, Y.; Attempt to grow diamond phase carbon films from an organic solution; J. Vac. Sci. Technol. A10(5), 3368-3370 (1992).