Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, Vol. 11, n. 2, 1992.

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE OBTIDOS A PARTIR DA MISTURA ETANOL / ACETONA / HIDROGÊNIO

A. C. Peterlevitz, I. Doi, C. R. Rodrigues e V. Baranauskas
Dept. de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica
Faculdade de Engenharia Elétrica - FEE
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
13081-970 Campinas - SP

V. J. Trava-Airoldi
Laboratório Associado de Sensores e Materiais
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
12201-970 São José dos Campos, S.P.

RESUMO:

Filmes de carbono com fase diamante foram crescidos pelo processo de Deposição Química a partir da Fase Vapor assistida por Filamento Quente (DQFV-FQ). Como fonte de carbono utilizou-se o vapor da mistura etanol / acetona na proporção de 1:1. A caracterização destas amostras se fez pela técnica de Microscopia de Força Atômica. Os filmes obtidos apresentam-se homogeneamente sobre quase toda área do substrato (~1 cm^2) com granulometria uniforme em torno de 1 µm.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento de filmes finos de diamante tem despertado muita atenção ultimamente [1-4] devido à combinação sui gêneris de suas propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas. O diamante é o material mais duro que se conhece, de melhor condutividade térmica à temperatura ambiente, quimicamente inerte frente a ácidos e bases, de excelente transparência óptica do ultravioleta ao infravermelho, baixo coeficiente de atrito, alta velocidade de propagação do som, baixo coeficiente de expansão térmica, excelente modulação elástica, banda proibida de energia de 5.5 eV, elevada mobilidade dos portadores elétricos (elétrons e lacunas), etc. Devido a esse conjunto de propriedades excepcionais, o leque de possíveis aplicações tecnológicas é bastante amplo [3-7]. Os filmes de diamante são promissores para as inúmeras aplicações, tais como em abrasivos e revestimentos de ferramentas especiais de corte e usinagem; em motores automotivos principalmente em partes de muito atrito como rolamentos e em muitas outras aplicações tribológicas; nos revestimentos de proteção para componentes e dispositivos ópticos; em diafragmas de autofalantes; e na indústria eletrônica em termos de dissipadores e dispositivos semicondutores para alta temperatura, alta frequência e alta potência [3-7].

Os filmes finos de diamante podem ser produzidos por uma variedade de técnicas de crescimento de baixa pressão (pressão atmosférica ou sub-atmosférica). Várias destas técnicas têm sido desenvolvidas e utilizadas no crescimento de filmes de diamante, tais como as técnicas de Deposição Química a partir da Fase Vapor (DQFV), quer seja assistida por filamento quente (DQFV-FQ) [8], quer por plasma de RF [9], plasma de microondas [10], por jato de plasma DC [11] e mais recentemente pelo método da chama de combustão [12]. Em todas estas técnicas o ambiente comum de deposição é a alta concentração de gases de hidrogênio e utilizam normalmente como fonte de carbono os gases hidrocarbonetos (metano, etano, etileno, acetileno, etc.).

Os diamantes CVD (como são conhecidos os diamantes produzidos por processos DQFV) geralmente são de características (pureza e propriedades) comparáveis aos diamantes obtidos pelo método de alta pressão e alta temperatura (HPHT) ou aos diamantes naturais [13]. Apesar destas características, no entanto, para a utilização dos filmes de diamante crescidos por estas técnicas numa escala mais ampla e industrial ainda são necessários o aprimoramento dos processos de nucleação, uniformidade e aderência. A natureza policristalina dos diamantes CVD com o tamanho dos grãos relativamente grandes fazem, freqüentemente, com que estes filmes tenham superfícies muito rugosas, requerendo polimentos para inúmeras aplicações. O desenvolvimento de métodos ou processos alternativos que levem ao aumento da nucleação bem como a deposição mais uniforme e homogênea do filme são ítens fortemente requisitados devido a sua importância tecnológica.

Neste trabalho apresentamos resultados do crescimento de filmes de diamante pelo processo de Deposição Química a partir da Fase Vapor assistida por Filamento Quente (DQFV-FQ), usando como fonte de carbono o vapor de compostos orgânicos líquidos, em vez de gases hidrocarbonetos, normalmente utilizados. A escolha do método de crescimento DQFV-FQ está relacionada com a simplicidade e com o

baixo custo da montagem experimental, aliada à potencialidade de crescimento de filmes em áreas relativamente grandes. A utilização de compostos orgânicos líquidos visa observar a possibilidade do crescimento de filmes de diamante com estas fontes de carbono. Como vantagem desta alternativa temos o custo reduzido dos compostos orgânicos líquidos em comparação ao elevado custo dos gases hidrocarbonetos e a praticidade na obtenção de filmes de diamantes semicondutores, sem a necessidade de envolvermos o uso de dopantes gasosos, como o diborano, que são, sem exceção, altamente tóxicos [14-15]. A Microscopia de Força Atômica foi empregada para a análise morfológica.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O crescimento dos filmes foi feito em um reator com filamento quente, conforme esquematizado na figura 1. As dimensões internas da câmara são: diâmetro igual a 10 cm e

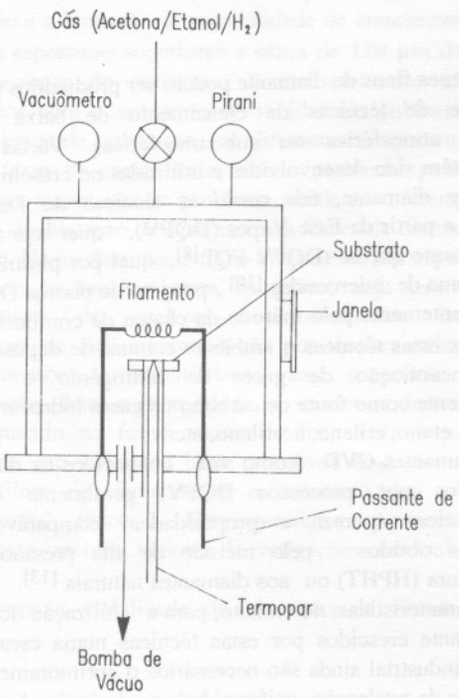


Figura. 1 Montagem experimental utilizada na deposição do filme de diamante pela técnica de Deposição Química a partir da Fase Vapor assistida por Filamento Quente (DQFV - FQ).

altura de 12 cm, construída inteiramente em aço inoxidável, com passantes apropriados para o termopar, alimentação do filamento e introdução dos gases. O vácuo no reator é mantido por uma bomba de palhetas rotativas de 2 estágios. Como filamento foi utilizado o fio de tungstênio com diâmetro de 0,27 mm enrolado em forma helicoidal com diâmetro de 2mm e montado a uma distancia aproximada de 5 mm do centro deste filamento. A temperatura do substrato foi monitorada durante o crescimento com um termopar tipo K, instalado no lado inferior da amostra e a temperatura do filamento, monitorada por um pirômetro óptico. Os filmes foram crescidos sobre substratos de silício {100}, previamente polidos com pasta de diamante de 6 µm, para induzir o aumento da densidade de nucleação de diamante [7]. Como fonte de carbono usamos o vapor da mistura etanol / acetona na proporção de 1 : 1.

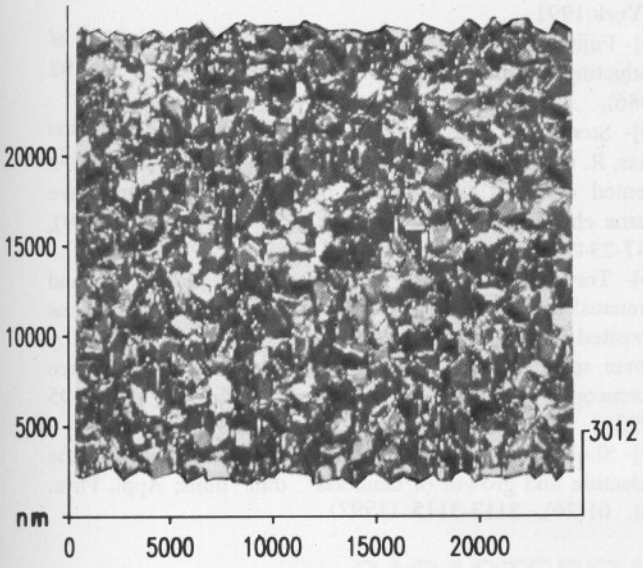
As condições experimentais para o crescimento de filmes foram: pressão do gás de 30 Torr a pressão atmosférica; temperatura do filamento de aproximadamente 2000 °C; temperatura do substrato na faixa de 850-1000 °C e o fluxo de hidrogênio de 50 - 200 cm^3/min (CNTP). A concentração estimada do vapor do líquido orgânico no hidrogênio foi de aproximadamente 1 %.

A caracterização morfológica dos filmes crescidos foi efetuada primeiramente por microscopia óptica (MO) e Microscopia de Força Atômica (MFA). Para a análise dos filmes por MFA as amostras foram limpas com acetona em ultra-som durante alguns minutos, com o objetivo de remover as partículas soltas existentes na superfície e que comprometem a qualidade das imagens.

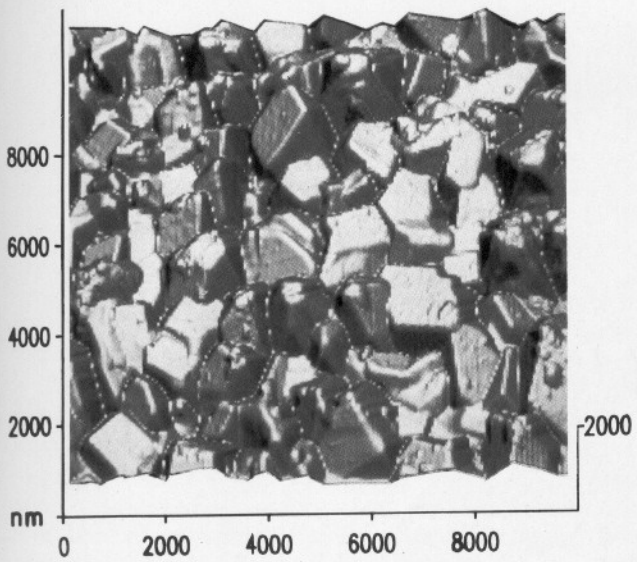
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pelas análises de microscopia óptica observamos que os filmes crescidos com a utilização do vapor da mistura etanol / acetona são filmes altamente homogêneos e constituídos por uma granulação muito fina, cobrindo toda a extensão do substrato. Com exceção das bordas do substrato, onde foram observados cristais com faces bem definidas e com dimensões maiores do que aquelas encontradas no centro da amostra, não foi possível identificar opticamente com clareza a sua cristalinidade nas demais regiões do substrato. A figura 2 mostra imagens típicas dos filmes obtidas por MFA. Estas imagens mostram claramente os cristais tem uma morfologia mista de pirâmides e cubos, fortes indicativos da cristalinidade nas direções <111> e <100>. A observação das amostras no reator, durante a experiência, mostrou que cerca de 20 minutos após o início da experiência já era visível a formação do filme. As análises feitas por MFA confirmam a alta homogeneidade observada na MO e permitem uma quantização destes resultados. A figura 2 (a-b) mostra as imagens do diamante DQFV-FQ tomada na área central da amostra. As imagens mostram a presença de cristais bem definidos com faces limpas e planas, com dimensões bastante semelhantes ao longo da área analisada. O histograma das rugosidades indicou um valor médio de 0,98 µm com desvio padrão de 0,14 µm. A transformada de Fourier desta imagem (Figura 3) mostra que as dimensões laterais dos cristais são da ordem de 0,7 a 2,6 µm. Os filmes crescidos com o vapor da mistura etanol / acetona apresentam as granulações bastante menores do que a dos filmes obtidos com metano [16]. As características de menor granulação e alta homogeneidade observadas em nossos experimentos decorrem do aumento da

densidade de nucleação do diamante como os vapores de etanol / acetona. A baixa rugosidade se deve a taxa de crescimento vertical ser aproximadamente igual para todos os grãos cristalinos [17].



(A)



(B)

Fig. 2 - Imagens obtidas por Microscopia de Força Atômica (MFA). (a) Escala de 25 μm, (b) Escala de 10 μm.

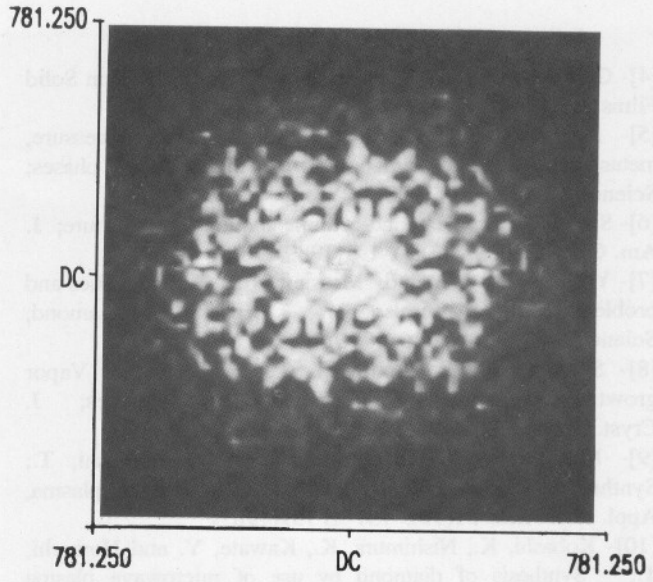


Fig. 3 - Transformada bidimensional de Fourier da imagem apresentada na Fig. 2, indicando que as granulações tem dimensões laterais entre 0,7 e 2,6 μm.

4. CONCLUSÕES

As experiências com o crescimento de filmes por processo DQFV-FQ utilizando o vapor da mistura etanol / acetona na proporção de 1:1 mostram a obtenção de filmes com granulação cristalina de diamantes muito fina e homogênea sobre toda a extensão do substrato. Os resultados são animadores, mas requerem ainda maiores investigações a fim otimizar melhor o ambiente de crescimento especialmente para análises comparativas com os resultados já publicados com hidrocarbonetos simples e de misturas halogênicas.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a CAPES, CNPq, FAPESP e FAEP/UNICAMP pelos apoios financeiros parciais recebidos durante a realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS

[1]- Angus, J. C.; Diamond and diamond-like films; Thin Solid Films 216, 126-133(1992).

[2]- Deshpandry, C. V. and Bunshah, R. F.; Diamond and diamondlike films: Deposition processes and properties; J. Vac. Sci. Technol. A7(3) 2294-2302(1989).

[3]- Zhu, W., Stoner, B. R., Williams, B. E. and Glass, J. T.; Growth and characterization of diamond films on non-diamond substrates for electronic applications, Proc. IEEE, V79(5), 621-646 (1991).

[4]- Geis, M. W.; Device applications of diamonds;Thin Solid Films 216,134- B 136(1992)
[5]- Angus, J. C. and Hayman, C. C.; Low pressure, metastable growth of diamond and diamond like phases; Science 24, 913-921 (1988).
[6]- Spear, K. E.; Diamond-ceramic coating of the future; J. Am. Ceram. Soc. 72(2),71-191(1989).
[7]- Yarbrough, W. A. and Messier, R.; Current issues and problems in the chemical vapor deposition of diamond; Science 247, 688- B 696 (1990).
[8]- Spitsyn, B. V., Bouilov, L. L. and Deryagin; Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces; J. Cryst. Growth 52, 219-226(1981).
[9]- Matsumoto, S., Hino, M. and Kobaya- B shi, T.; Synthesis of diamond films in a rf induction thermal plasma, Appl. Phys. Lett. 51(10), 737- B 739(1987).
[10]- Kobashi, K., Nishimura, K., Kawate, Y. and Horiuchi, T.; Synthesis of diamond by use of microwave plasma chemical-vapor deposition: morphology and growth of diamond films; Phys. Rev. B38(6), 4067-4084(1988).
[11]- Kurihara, K., Sasaki, K., Kawarada, M. and Koshino, N.; High rate synthesis of diamond by dc plasma jet chemical vapor deposition; Appl. Phys.Lett.52(6), 437-438 (988).
[12]- Hanssen, L. M., Snail, K. A., Carrington, W. A., Butler, J. E., Kellog, S. and Oakes, D.B.; Diamond and non-diamond carbon synthesis in an oxygen-acetylene flame; Thin Solid Films 96, 272-281 (1991).
[13]- Bhusham, B. and Gupta, B. K.; Handbook of Tribology: Materials, Coatings and Surface Treatments; McGraw-Hill, N. York,1991.
[14]- Fujimori, N., Imai, T. and Doi, A.; Characterization of conducting diamond films; Vacuum 36(1-3), 99-102 (1986).
[15]- Stoner, B. R., Kao, Chien-teh, Malta, D. M. and Glass, R. C.; Hall effect measurements on boron-doped, highly oriented diamond films grown on silicon via microwave plasma chemical vapor deposition; Appl. Phys. Lett. 62(19), 2347-2349 (1993).
[16]- Trava-Airoldi, V. J., Rodrigues, C. R., Fukui, M. and Baranauskas, V.; Characterization of diamond films deposited by hot-filament CVD using CF_4 as doping gas by Raman spectroscopy, FTIR spectroscopy and atomic force microscopy; SPIE Vol.759, Diamond Optics V, pp. 87-95 (1992).
[17]- Shah, S. I. and Waite, M. M.; Effect of oxygen on the nucleation and growth of diamond thin films; Appl. Phys. Lett. 61(26), 3113-3115 (1992).