

CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA DC DE BAIXO CUSTO PARA DEPOSIÇÃO DE FILMES METÁLICOS

E.C. Lima; C.A. Guarany; E.B. Araújo*

UNESP, Departamento de Física e Química, Caixa Postal 31, 15385-00, Ilha Solteira, SP, Brasil

Recebido: 26 de julho, 2005; Revisado: 12 de novembro, 2006

Palavras-chaves: Pulverização catódica DC, filmes metálicos, eletrodos.

RESUMO

Este trabalho reporta a montagem de um sistema de pulverização catódica DC, de baixo custo e fácil operação, para a deposição de eletrodos metálicos e o recobrimento de superfícies. O projeto permite a utilização de metais como Au, Ag, Pt, Cu, entre outros. Filmes de cobre (Cu) e prata (Ag) foram depositados usando o sistema projetado. Os resultados avaliaram a espessura e a resistência elétrica dos filmes em função do tempo de deposição.

ABSTRACT

This work reports the construction of a DC sputtering system, low cost and easy to operate, to the metallic electrodes deposition and surfaces recover. This project can use metals such as Au, Ag, Pt, Cu, and others. Copper (Cu) and Silver (Ag) films were deposited using the projected system. Results evaluated the thickness and electric resistance of the films as a function of the deposition time.

1. INTRODUÇÃO

Os processos de metalização de superfícies são amplamente utilizados na indústria e na pesquisa científica. A metalização de embalagens para alimentos e o recobrimento de peças e artefatos com a finalidade de aumentar a resistência à oxidação ou corrosão, são alguns exemplos de aplicações pela indústria. A obtenção de filmes nanoestruturados de metais multicomponentes [1], a preparação de sistemas magnéticos multicamadas [2] e a viabilização da configuração metal/ferroelétrico/semicondutor para o estudo de filmes ferroelétricos [3] são exemplos de possíveis aplicações em diferentes sistemas de interesse tecnológico usados na pesquisa científica recente.

Tradicionalmente, deposições de camadas metálicas ou multicamadas de óxidos complexos são realizadas por meio de processos químicos, como a deposição por vapor químico (CVD) [4] e o sol-gel [5], ou por processos físicos consolidados tais como o *rf-sputtering* [6-8] e a ablação a laser (*laser ablation*) [9]. Estes processos são amplamente difundidos no meio científico, especialmente para o desenvolvimento de novos materiais na forma de filmes ultrafinos, com

espessura menor do que 100 nm. Os métodos de deposição a partir de soluções química geralmente permitem um maior controle da estequiometria de composições complexas do que os métodos físicos em geral. Embora geralmente associados a uma infra-estrutura robusta e dispendiosa, os métodos físicos proporcionam deposições de alta qualidade, especialmente se metais simples são usados, como o Au, Ag, Pt, Ni, Cu, entre outros.

O presente trabalho reporta a construção de um sistema físico de pulverização catódica DC para a deposição de filmes monometálicos (Ag e Cu). O sistema proposto foi construído usando uma instrumentação simples, de baixo custo e acessível a qualquer pesquisador que deseja implementar o recurso como uma ferramenta essencial para a deposição de eletrodos metálicos, contatos elétricos e recobrimento de superfícies.

1.1. FUNDAMENTOS: PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

Átomos ou moléculas podem ser “arrancados” da superfície de um sólido pelo bombardeamento mecânico de íons energéticos gerados por uma descarga elétrica em um gás inerte confinado em uma câmara à baixa pressão. Esse processo de ejeção do material é chamado de vaporização catódica (*sputtering*) e ocorre como resultado da transferência de momento dos íons incidentes para os átomos do material bombardeado (alvo). Os átomos ejetados do alvo percorrem um espaço até a condensação pelo choque com o substrato, dando origem a um filme metálico.

A produção de uma descarga gasosa luminescente de corrente contínua (DC) é obtida aplicando-se uma tensão entre dois eletrodos imersos em um gás a baixa pressão ($\sim 10^{-2}$ Torr). A diferença de potencial (*ddp*) aplicada entre os eletrodos produz uma pequena corrente elétrica de baixa intensidade, devido à pequena quantidade de íons gerados por uma variedade de processos. Aumentando-se *ddp*, uma fração adicional de energia é fornecida às partículas carregadas do gás. Fornecendo-se energia suficiente para essas partículas, desencadeia-se um processo de produção de elétrons por colisão no cátodo (alvo), dando origem aos chamados elétrons secundários. Estas partículas também ionizam átomos do gás produzindo pares, elétron-íons positivos, que se dirigem aos seus eletrodos correspondentes. Devido ao aumento de elétrons livres, a corrente elétrica no sistema aumenta rapi-

* eudes@fqm.feis.unesp.br

damente. Todavia, tensão permanece em um patamar que descreve a região denominada descarga *Townsend* [10,11]. Aumentando-se ainda mais a tensão, ocorre o processo de avalanche, desencadeando colisões de íons positivos do gás com o catodo e em conseqüência a produção de elétrons secundários adicionais, gerando assim uma reação em cadeia que auto-sustenta a descarga. Nesta fase, denominada região normal, há uma queda de tensão com um abrupto aumento de corrente e da luminescência devido à descarga no gás. A densidade de corrente não é constante em todos os pontos do catodo pela região normal. Quando todo o catodo é coberto pela luminescência um aumento na tensão aplicada produz um aumento de corrente. Assim, alcança-se a região denominada de descarga anormal e é essa região que se utiliza para o processo de deposição. Devido ao fato do catodo receber uma corrente elétrica por toda sua área proporciona uma deposição uniforme do filme desejado.

A aplicação de uma tensão excessiva aos eletrodos provoca o rompimento da rigidez dielétrica do gás, ocasionando uma descarga com conseqüente redução da tensão e aumento de corrente elétrica. A região luminescente, próxima ao catodo, é denominada de luminosidade do catodo e a radiação emitida é conseqüência do decaimento eletrônico orbital de átomos superficiais do catodo e também dos próprios íons quando da ocorrência de colisões destes com o catodo. Na circunvizinhança existe uma região de pouca luminosidade denominada espaço escuro do catodo [12]. Nesta região, os elétrons secundários emitidos pelo catodo irão percorrer uma distância correspondente ao seu livre caminho médio, adquirindo energia suficiente para ionizar através de colisões com os átomos do gás [13]. Uma maneira de se conseguir aumentar a taxa de deposição é justamente aumentar o livre caminho médio das partículas carregadas.

1.2. O MAGNETRON SPUTTERING

O fenômeno da pulverização catódica (*sputtering*) foi observado no final do século XIX por diversos pesquisadores, mas sua aplicação como processo de deposição de filmes se deu em 1877 [14]. Desde então, os equipamentos experimentaram diversas modificações, mas sem dúvida a mais significativa foi a implementação de campos magnéticos com a finalidade de aumentar a ionização de forma considerável. Em uma descarga onde um campo magnético \vec{B} é aplicado, a força \vec{F} que age sobre o elétron é dada pela soma das forças elétrica e magnética e o efeito da componente magnética é tornar a trajetória espiralada [15], aumentando o livre caminho médio do elétron, e conseqüentemente aumentando também a probabilidade de colisão com as moléculas do gás residual [16]. É devido a esse fato que os campos magnéticos elevam o grau de ionização de uma descarga. Os efeitos do campo magnético introduzem grandes melhorias no processo de *sputtering*, no que diz respeito a taxas de deposição, ampliando sua faixa de operação em termos de pressão de gás inerte otimizando a característica corrente-tensão e diminuindo o bombardeamento do substrato por elétrons.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a construção do sistema de pulverização catódica foram utilizados materiais de baixo, usualmente encontrados no comércio especializado, e uma instrumentação eletrônica relativamente simples.

2.1. CÂMARA DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

Para a construção da câmara de pulverização catódica foi utilizado um frasco de vidro hermético (volume 1000ml), utilizado domesticamente para armazenar alimentos em ambiente esterilizado. A tampa de vidro do frasco foi substituída por uma tampa de nylon usinada nas mesmas dimensões da tampa original. A isolamento de borracha que acompanha a tampa foi reaproveitada na nova tampa para realizar a vedação da câmara. A Figura 1 esboça os principais componentes do sistema em discussão.

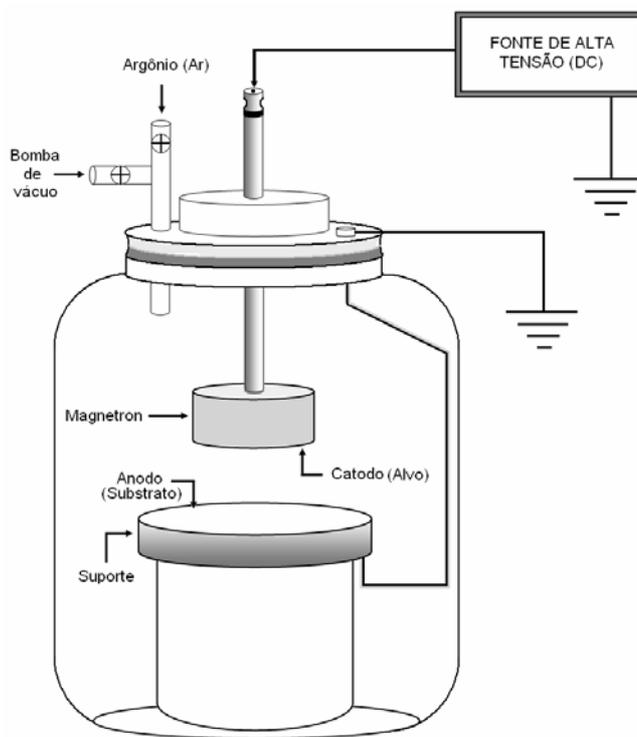


Figura 1 - Esboço do sistema para a pulverização catódica.

Na tampa foram realizados três orifícios para a passagem da conexão de vácuo e conexões elétricas (veja a Figura 1). Para o primeiro orifício uma conexão para 1/4" foi utilizada para a conexão da mangueira de vácuo, o segundo orifício destinado a um parafuso de latão 3/8", como passante de corrente para o anodo (alvo), e o orifício central destinado à conexão do eletrodo do catodo. Neste último introduziu-se uma haste de latão encamisada por um cilindro de nylon para um bom isolamento elétrico. A isolamento de vácuo para este orifício é feita através de dois retentores usados em moto-

cicletas, como ilustra a Figura 2. O objetivo desta haste é permitir o ajuste da altura do catodo, escolhendo a melhor distância entre os eletrodos de forma a obter a altura ideal para uma deposição uniforme. O magnetron é fixado em uma das extremidades desta haste, como representado na Figura 1..

Para a construção do eletrodo do anodo foi utilizada uma chapa de aço inox cortada em forma circular com 69 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. Um suporte para o anodo foi construído com um cilindro de alumínio de 102 mm de altura por 76 mm de diâmetro revestido por uma camisa de nylon com encaixe para a chapa de inox. Um pequeno recorte foi feito na camisa de nylon para a passagem do fio que faz a conexão. A Figura 3 ilustra em detalhes o eletrodo inferior. Além de suporte para o substrato, este eletrodo tem por objetivo reduzir o volume da câmara, diminuindo a quantidade de gás argônio necessário trocar a atmosfera no interior desta antes da deposição.



Figura 2 - Detalhes da montagem da isolamento de vácuo na tampa. Na parte superior da foto vê-se a haste condutora de corrente elétrica para o catodo. A figura ilustra ainda a disposição dos retentores de vácuo (anéis pretos).

2.2. CONSTRUÇÃO DO CATODO MAGNETRON

Originalmente o termo *magnetron* foi empregado para designar válvulas geradoras de microondas, cujo funcionamento baseia-se no aprisionamento de elétrons por campos elétricos e magnéticos ortogonais entre si. O nome magnetron também é utilizado nos dispositivos de pulverização catódica que tem seu funcionamento baseado no mesmo princípio.

Para a construção do magnetron foi escolhida uma configuração circular por ser mais fácil encontrar ímãs comerciais com esta geometria. Foram utilizados dois ímãs coaxiais, reaproveitados de pequenos altos falantes usados. O primeiro, com 32 mm de diâmetro externo e 17 mm de diâmetro interno, e o segundo com 15 mm de diâmetro externo e 4 mm de diâmetro interno. Ambos os ímãs utilizados são de ferrite.



Figura 3 - Foto do anodo, ilustrando em detalhes o recorte feito para a passagem do fio condutor. A parte superior é a chapa de inox onde é colocado o substrato.

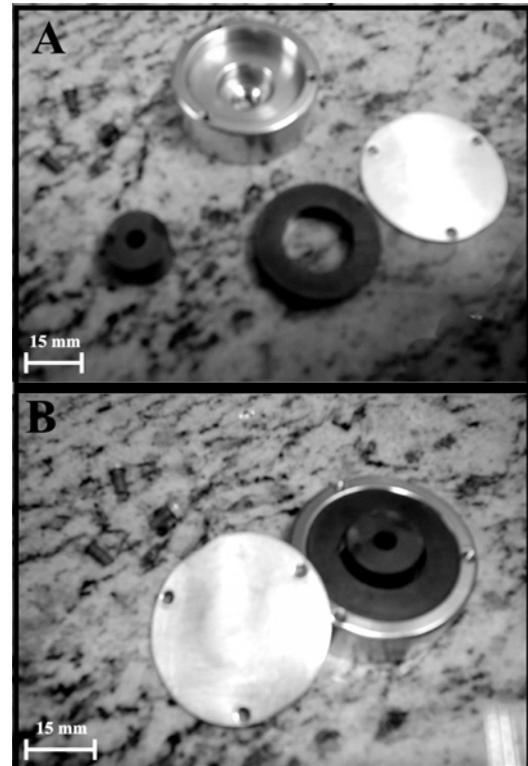


Figura 4 - Montagem do magnetron. Vê-se em (A) os ímãs utilizados, na parte inferior da imagem, o corpo de latão do catodo, e o alvo metálico à direita. Em (B) vê-se a montagem do magnetron, com os ímãs e o alvo.



Figura 5 - Montagem final do catodo fixado à tampa.

Os ímãs foram inseridos em um corpo de catodo de latão, como ilustrado na Figura 4. O alvo utilizado para deposições tem 40 mm de diâmetro e foi fixado ao catodo por meio de parafusos. A vedação do mesmo não se fez necessária; pois não foi utilizado nenhum processo de refrigeração do catodo.

O catodo foi fixado por meio de uma rosca na haste da tampa onde a parte central, feita de latão, serve como condutor elétrico para o catodo. A outra extremidade da haste foi conectada à fonte de alimentação (Veja a Figura 1). A Figura 5 ilustra a montagem do catodo fixado à tampa, com as devidas conexões.

2.3. MONTAGEM DA FONTE DE ALIMENTAÇÃO

A Figura 6 apresenta em detalhes o esquema da fonte de alimentação utilizada no sistema de pulverização catódica. Esta fonte de alimentação é uma das partes mais caras do projeto. A solução encontrada foi optar por reciclar componentes eletrônicos de equipamentos que não podiam ser

mais utilizados. O transformador usado foi retirado de uma antiga fonte de alta tensão danificada. As características do transformador são 127 V no primário e 400 V no secundário por uma corrente de 130 mA. Os capacitores eletrolíticos usados no projeto foram retirados de diversas fontes chaveadas danificadas, usadas em antigos microcomputadores. Um variac foi utilizado para controlar a tensão fornecida ao enrolamento primário do transformador, permitindo desta forma controlar a tensão DC fornecida ao catodo e ao anodo. O variac é um controlador de voltagem, geralmente disponível em laboratórios de ensino de física. Os demais componentes utilizados na montagem são de fácil aquisição e baixo custo.

Um circuito retificador em ponte foi ligado a um banco de capacitores. Uma unidade com quatro capacitores eletrolíticos de 220 μF x 200 V foram ligados em série com resistências de equilíbrio para aumentar a tensão de isolamento. O conjunto com cinco destas unidades foi ligado em paralelo formando um banco de capacitores com capacitância total de 275 μF x 800 V. Um resistor de 220 Ω por 50 W foi utilizado para limitar a corrente no catodo. A função deste resistor no circuito é diminuir a tensão na carga durante a formação de um arco voltaico e manter a descarga estabilizada. A diferença de potencial entre os eletrodos foi monitorada com o auxílio de um multímetro digital, permitindo leituras de 0 a 700V DC.

2.4. O SISTEMA EM FUNCIONAMENTO

Para comprovar o funcionamento do sistema de pulverização catódica foram realizadas deposições de filmes metálicos utilizando alvos de cobre (Cu) e prata (Ag) em substratos de vidro com 15 x 10 mm². Um pequeno adesivo de 3 mm foi fixado em cada substrato para posterior medida de espessura a partir do degrau entre o filme e o substrato. As deposições consistiram em preparar 4 filmes por 2, 4, 6 e 8 minutos. A distância entre o anodo e catodo manteve-se constante durante as deposições a uma altura de 15 mm. Para todos os ensaios, o potencial elétrico aplicado foi mantido a 500 V DC.

A Figura 7 ilustra o câmara de pulverização catódica construída em funcionamento. O vácuo na câmara foi realizado com uma bomba de vácuo da Edwards RV3 disponível. Para cada deposição, inicialmente baixou-se a pressão na câmara para 6×10^{-1} Torr, em seguida foi injetado na câmara gás

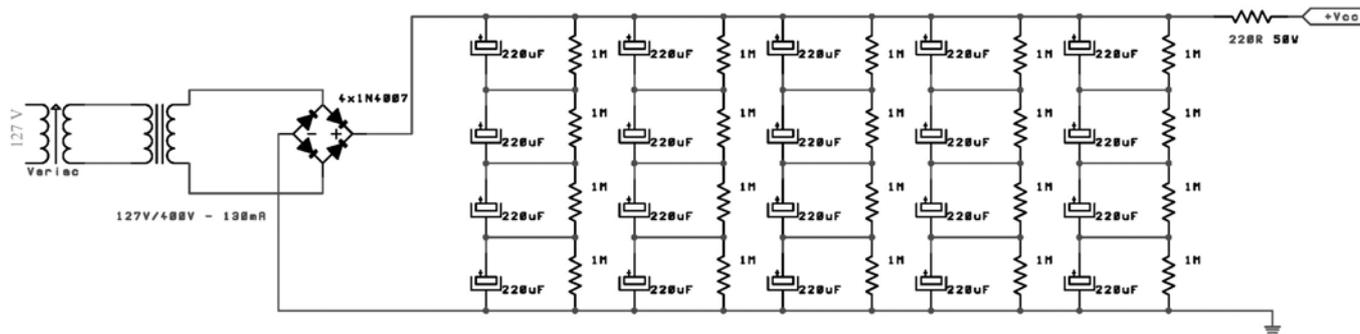


Figura 6 - Esquema elétrico da fonte de alimentação do sistema de pulverização catódica.

argônio e novamente realizado vácuo até 6×10^{-1} Torr. Este procedimento foi repedido mais duas vezes antes de iniciar a deposição. Tal procedimento justifica-se por uma limpeza adequada da câmara de deposição e tem por finalidade eliminar traços de oxigênio e garantir uma deposição menos reativa.

2.5. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

A caracterização de ambos os conjuntos de filmes metálicos obtidos, cobre e prata, consistiu em medir a espessura e a resistência elétrica dos filmes em função do tempo de deposição. As espessuras dos filmes foram obtidas medindo-se a altura do degrau entre o substrato e o filme, usando um perfilômetro Dektak 6M Stylus Profiler. As resistências elétricas dos filmes foram medidas ao longo do comprimento dos filmes com o auxílio de um multímetro digital da Minipa modelo ET-2507.



Figura 7 - Foto do pulverizador catódico em funcionamento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras 8-A e 8-B apresentam o comportamento da espessura dos filmes de cobre e prata, respectivamente, em função do tempo de deposição. Um incremento significativo das espessuras dos filmes foi observado em função do tempo de deposição. Os resultados revelam ainda que a espessu-

ra aumenta de maneira distinta para ambos os metais, tendendo a uma saturação para a prata após 6 minutos de deposição, e que os filmes de prata apresentaram uma taxa de deposição maior do que observado para os filmes de cobre. A taxa de deposição está intimamente ligada a função trabalho do metal, que para o cobre é de 4,65 eV contra 4,26 eV para a prata [17], justificando, portanto, a maior taxa de deposição para a prata, já que é mais difícil arrancar átomos do alvo de cobre.

As Figuras 9-A e 9-B apresentam, respectivamente, o comportamento da resistência elétrica dos filmes de cobre e prata em função do tempo de deposição. Comparando os resultados, observa-se que os filmes de prata apresentaram resistência elétrica significativamente menor do que os filmes de cobre. Dois motivos contribuem para que isso ocorra. O primeiro é que a resistividade da prata é um pouco menor do que a do cobre, e segundo, provavelmente houve oxidação dos filmes de cobre após a retirada da câmara.

Para as curvas de resistência em função do tempo de deposição (Figura 9) foi possível ainda estimar uma relação matemática da resistência em função do tempo de deposição a partir de ajustes computacionais pelo método dos mínimos quadrados, considerando uma função do tipo decaimento exponencial. As equações (2) e (3) são os resultados destes ajustes computacionais.

$$R_{Cu} = 54,15 + 2842,15e^{(-t/1,35)} \quad (2)$$

$$R_{Ag} = 0,78 + 6,93e^{(-t/1,15)} \quad (3)$$

Nas equações (2) e (3), t é o tempo de deposição e R é a resistência elétrica dos filmes para um dado tempo de deposição.

4. CONCLUSÃO

Este trabalho reportou a construção de um sistema de pulverização catódica para a deposição de eletrodos metálicos. O sistema foi construído a partir de uma instrumentação simples e de baixo custo. Filmes metálicos de Cu e Ag foram depositados sobre lâminas de vidro amorfo e apresentaram espessuras entre 2000 e 3500 Å após 6 minutos de deposição. Os filmes de prata apresentaram menor resistência elétrica do que os filmes de cobre, sendo estes os mais indicados para a preparação de eletrodos para medições elétricas. Todavia, as principais limitações do sistema aqui apresentado residem no fato que o sistema não oferece energia suficiente para a deposição de óxidos complexos, como cerâmicas eletroeletrônicas, e a limitada área de deposição. Neste sentido, o sistema aqui apresentado é, portanto, indicado como um equipamento de laboratório de pesquisa para a deposição de monometais como Au, Cu, Ag, entre outros.

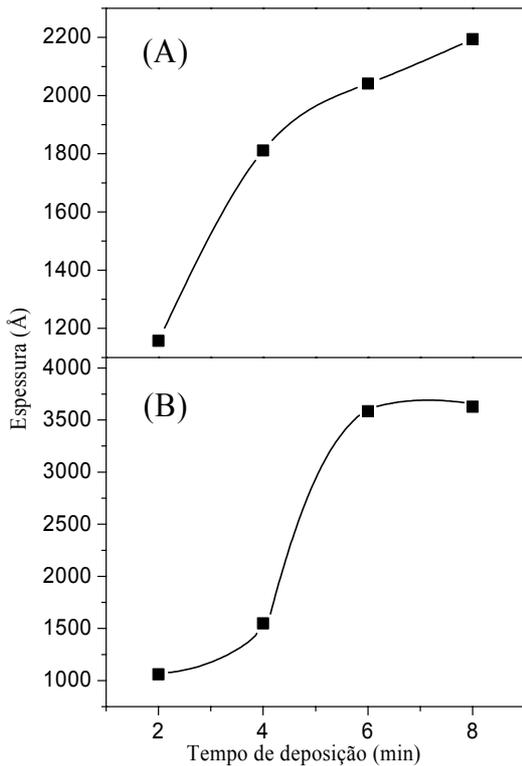


Figura 8 - Gráfico da espessura dos filmes de cobre (A) e prata (B) em função do tempo de deposição. A linha contínua é somente uma guia para os olhos.

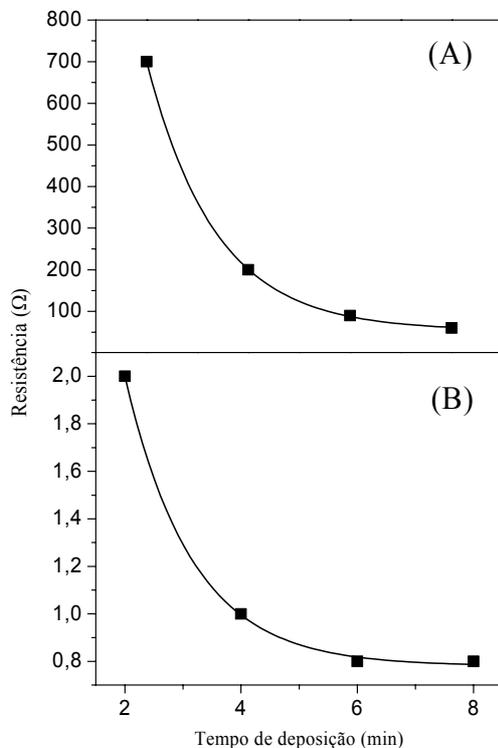


Figura 9: Gráfico da resistência elétrica dos filmes de cobre (A) e prata (B) em função do tempo de deposição. A linha contínua ilustra o comportamento teórico previsto pelas equações (2) e (3).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao técnico Gilberto Antonio de Brito, pela contribuição na confecção das partes mecânicas, à aluna de doutorado Silvia Kagesawa, pelas medidas das espessuras dos filmes, e aos professores do departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira Cláudio Luiz Carvalho e Victor Ciro Solano Reynoso, pelas discussões e sugestões. E.B. Araújo agradece especialmente ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp) pelo fomento à pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. CHEN, T.K.; WONG, M.S.; SHUN, T.T.; YEH, J.W., *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 1361.
2. HSUA, J.H.; SAHU, D.R., *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 192501.
3. KIM, K.T.; LEE, J.M.; SONG, S.H.; KIM, C.I., *Thin Solid Films* 475 (2005) 166.
4. DE KEIJSER M.; DORMANS, G.J.M., *MRS Bulletin*, june 1996, p. 37.
5. YI, G.; WU, Z.; SAYER, M., *J. Appl. Phys.* 64 (1989) 2717.
6. SREENIVAS, K.; SAYER, M.; GARRET, P., *Thin Solid Films* 172 (1989) 251.
7. SAYER, M.; SREENIVAS, K., *Science* 247 (1990) 1056.
8. TAKAYAMA, R.; TOMITA, Y., *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 1666.
9. AUCIELLO, O.; MANTESE, L.; DUARTE, J.; CHEN, X.; ROU, S.H.; KINGON, A.I.; SCHREINER, A.F.; KRAUSS, A.R., *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 5197.
10. BERRY, R.N.; HALL, P.M.; HARRIS, M.T., *Thin Film Technology*, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1968.
11. CHAPMAN, B.N., *Glow Discharge Processes*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
12. DAVIS, W.D.; VANDERSLICE, T.A., *Phys. Rev.* 121 (1963) 219.
13. NASSER, E., *Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics*, Wiley Interscience, New York, 1971.
14. WRIGHT, A.W., *Am. J. Sci. and Arts* 13 (1877) 49.
15. REITZ, J.R.; MILFORD, F.J.; CHRISTY, R.W., *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*, Editora Campus, Rio de Janeiro, 1982.
16. KAV, E., *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 4.
17. WEAST, R.C., *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press, 1978.