

OTIMIZAÇÃO DE PROCESSO DE LIMPEZA DE
SUBSTRATO

Neelkanth G. Dhere e Rosangela M. P. Alves

Instituto Militar de Engenharia, CPqM,
Praça Gen. Tibúrcio, 80, Urca,
22.290 - Rio de Janeiro - RJ

A limpeza de substratos é um dos mais importantes fatores na deposição de filmes finos. O problema se torna muito mais complexo quando se trata de substratos de vidro ou cerâmica que tiveram um manuseio pouco cuidadoso fora do laboratório. O trabalho descreve as etapas de um processo eficaz, simples e barato que também evita o uso de insumos importados. O processo otimizado utiliza desengorduramento com éter de petróleo, mergulho em solução de detergente neutro, agitação ultrassônica em solução de detergente a 60-70 °C, mergulho em ácido crômico e fervura em água oxigenada, destilada e deionizada. O trabalho também demonstra uma maneira simples e eficaz de verificar o grau de limpeza além dos testes de uso. Nos testes de limpeza, além de observar-se as figuras de secagem, testou-se o espalhamento de gotas de água, para comparar as diversas variações feitas em torno de diferentes processos.

Limpeza dos Substratos, Filmes Finos

1. INTRODUÇÃO

A adesão e a qualidade dos filmes finos dependem fortemente do grau de limpeza dos substratos. Os substratos mais comumente utilizados na deposição dos filmes finos são vidros comum ou de borossilicato e cerâmica vitrificada. Os contaminantes podem se depositar na superfície dos substratos durante sua fabricação e posteriormente durante seu manuseio e estocagem. As impurezas mais comuns vem do contato humano por exemplo proteínas, poeira do ambiente, "lint", graxas, óleos e gordura. Os substratos de cerâmica com alto grau de alumina e vitrificados com vidros especiais e alguns vidros borossilicatos fabricados especialmente para uso como substratos são mantidos limpos durante sua fabricação e são cuidadosamente embalados em caixas apropriadas sem contato humano e portanto dependendo do período e ambiente da estocagem podem ser limpos com certa facilidade. Vidro comum é obtido na forma limpa na fabricação. Se o manuseio durante o corte em tamanhos apropriados e na embalagem forem cuidadosos, o problema da limpeza poderá ser simplificado. Em diversos casos porém, os substratos recebem um manuseio precário e são estocados durante longos períodos em ambientes inadequados. Os laboratórios de filmes finos, portanto, desenvolvem processos bem elaborados que geralmente são demorados e requerem insumos caros e especiais.

O laboratório de Filmes Finos e Microeletrônica (LCSM) do CPqM do IME desenvolveu, para seu projeto de Células Solares e Microeletrônica, um processo cuidadoso para a limpeza dos substratos de vidro comum adquirido das vidraçarias locais. O processo consistia em etapas de agitação ultrassônica em solvente, aplicação e secagem de pasta específica, polimento e limpeza com solução e várias etapas de limpeza e fervura em água destilada, oxigenada e deionizada, finalizando com agitação ultrassônica em freon. Embora os resultados fossem muito bons, o tempo excessivo e o uso de materiais caros, sendo alguns importados, mostrava

a necessidade de processos menos trabalhosos e mais baratos. Foram feitas diversas tentativas de eliminar as etapas que necessitavam tempo excessivo dos técnicos e materiais caros e importados. As demais etapas foram modificadas e suas eficácias foram testadas individual e coletivamente. Este trabalho descreve os resultados de diversos processos e indica o processo mais eficaz.

2. FUNDAMENTOS DE PROCESSOS E TESTES DE LIMPEZA

O processo de limpeza deve se basear no conhecimento dos tipos dos contaminantes. No mínimo a superfície do substrato deve ser limpa o suficiente para que os contaminantes não interfiram com a adesão dos filmes finos. Os substratos devem também ser livres de partículas de poeira e de resíduos visíveis. A limpeza envolve a quebra de ligações entre contaminantes adsorvidos sem danificar a superfície. A energia necessária pode ser fornecida por aquecimento, bombardeamento dos íons, reação química, processo de solubilização ou polimento mecânico, geralmente na presença de um solvente. A sequência mais lógica seria polimento mecânico na presença de solventes, reação química, dissolução em solventes, aquecimento e bombardeamento com íons. As etapas de aquecimento dos substratos a temperaturas de 200-450 °C e bombardeamento com íons de argônio, ambos em vácuo, podem produzir superfícies atômica e limpas, a partir de substratos limpos cuidadosamente antes de sua montagem no sistema de vácuo; e são executadas imediatamente antes da deposição dos filmes finos na maioria dos laboratórios. No caso dos substratos utilizados anteriormente para deposição de alguma camada os processos precisarão ser modificados apropriadamente. Este caso sendo muito específico não está sendo considerado neste trabalho.

A ação de polimento mecânico é normalmente feita com pastas de "giz" ou algodão molhado em solventes. A agitação ultrassônica em detergentes e solventes de baixa pressão de vapor e baixa viscosidade é muito eficaz. A tensão criada na

implosão das bolhas na superfície do substrato permite a penetração do solvente entre o substrato e os contaminantes. Uma temperatura de 60-70 °C melhora a ação dos solventes à base d'água. A reação química pode também, eliminar muitos contaminantes. Os ácidos reagem com contaminantes tipo graxa e alguns óxidos e os convertem em compostos mais solúveis. A limpeza com ácidos é mais violenta e é preciso tomar cuidado para não danificar a superfície. Hench e Ethridge (2) demonstraram a eficácia do mergulho de substratos de vidro em ácido crômico. As soluções alcalinas saponificam as gorduras e reduzem a tensão superficial. As soluções de detergentes devem ser utilizadas primeiramente à temperatura ambiente para remover as proteínas, seguida pelas soluções a 70 °C. Isto se deve ao fato de as proteínas solúveis ficarem desnaturadas e da mais difícil remoção. Detergentes alcalinos atacam os vidros. Abams (3) mostrou o aumento no grau de ataque dos vidros com o valor do pH dos detergentes. Os contaminantes mais grosseiros são removidos pela ação mecânica conjuntamente com detergentes e solventes as vezes seguida pelo ataque químico.

A etapa seguinte é a fervura numa solução de água oxigenada para remover os materiais orgânicos não removidos anteriormente. A água oxigenada é preferida por ser um oxidante forte que também é volátil. As etapas finais são mergulho e fervura em água destilada e em água destilada-deionizada, as vezes complementadas com manutenção em vapores de iso-propanol ou mistura de freon-álcool.

O grau de adesão dos filmes finos fornece uma idéia razoável da limpeza dos substratos. É preferível ter um indicador anterior à colocação dos substratos no sistema de deposição para que o tempo dos pesquisadores e das máquinas e os materiais não sejam desperdiçados. A observação das figuras de secagem e de sopro, testes de fricção entre as superfícies e o espalhamento de gotas de água deionizada dão uma boa idéia do grau de limpeza. No caso específico, além de observar-se as figuras de secagem formadas durante a remoção e secagem dos substratos da água destilada-

deionizada fervente, testou-se o espalhamento de gotas de água destilada-deionizada, para comparar as diversas variações feitas em torno de diferentes processos.

3. RESULTADOS COM O PROCESSO DESENVOLVIDO

Antes de iniciar-se a descrição dos processos e dos resultados dos testes de limpeza, é necessário fazer alguns comentários sobre os procedimentos. A observação das figuras de secagem deve ser feita imediatamente após a retirada dos substratos da água destilada-deionizada fervente. Um substrato limpo seca numa maneira uniforme sem formar ilhas ou gotículas. O calor do substrato seca as ilhas e as gotículas geralmente deixando atrás manchas de secagem. A observação destas porém, se torna cada vez mais difícil com o maior grau de limpeza. A maioria das etapas, exceto do mergulho no ácido crômico, deve ser executada apoiando os substratos em porta substrato preferivelmente de teflon. Os substratos não devem tocar-se e deve ser mantida uma separação mínima de mais que 3 mm, no caso de substratos com dimensão de $5 \times 5 \text{ cm}^2$, entre os substratos para facilitar a ação dos solventes e remoção dos contaminantes. O espalhamento da água destilada-deionizada é mais fácil de ser observado. As gotículas são redondas com menores áreas de contato sobre substratos mais sujos. A fig. 1 mostra as gotículas redondas e não espalhadas num substrato limpo apenas com algodão molhado em éter de petróleo. A água se espalha mais facilmente e as gotículas coalescem e ocupam quase toda a superfície dos substratos limpos. O substrato deve ser livre de riscos. Os riscos formam barreiras ao espalhamento e são facilmente discerníveis através de contorno linear das gotículas.

O processo I rotineiramente utilizado no LCSM do IME, na limpeza dos substratos especiais consistia das seguintes etapas:

Processo I

1. Agitação ultrassônica em solução de detergente comum

2. Agitação ultrassônica em solução de detergente comum a 70°C
3. Lavagem com água destilada
4. Agitação ultrassônica com álcool iso-propílico
5. Lavagem com água destilada
6. Ferver em solução de água oxigenada 1:3
7. Lavagem com água destilada
8. Ferver em água destilada
9. Ferver em água destilada-deionizada
10. Secar em estufa a 80°C

Os substratos eram de alumina vitrificada ou de vidro de borossilicato, armazenados cuidadosamente nas embalagens originais sendo manuseados no laboratório com pinças limpas e montados nos porta substratos, sem contato humano. Portanto, os resultados eram aceitáveis. Porém com o início do projeto de células solares de filmes finos de $\text{CdS-Cu}_2\text{S}$, houve necessidade de utilizar substratos baratos de vidro comum, adquiridos e cortados em tamanhos adequados em vidracarias locais. Estes substratos tiveram diversos tipos

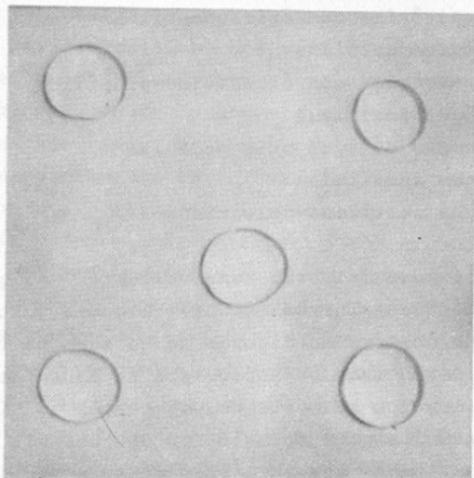


Fig. 1 - Gotículas de água redondas e não espalhadas sobre o substrato limpo apenas com éter de petróleo.

de contaminantes tais como proteínas, graxos, gordura, poeira, etc., devido ao manuseio e armazenamento pouco cuidadoso. Os testes demonstraram a limpeza inadequada com gotículas se espalhando pouco pelo substrato, não se coalescendo dando apenas a formação de pequenas ilhas. Foram introduzidas portanto as etapas de aplicação e secagem de uma pasta (solução de limpeza I da Balzers), fricção com algodão para remoção dos resíduos da pasta, limpeza e fricção com algodão molhado na solução no. II da Balzers; e ainda agitação ultrassônica em tricloroetileno. A pasta contém, provavelmente, carbonato de cálcio ou giz. O processo se assemelha a limpeza de janelas. As etapas do processo II A são descritas a seguir:

Processo II A

1. Fricção com éter de petróleo
2. Agitação ultrassônica com éter de petróleo
3. Fricção com solução no. 1 (Balzers)
4. Fricção com solução no. 2 (Balzers)
5. Agitação ultrassônica com tricloroetileno
6. Lavagem com água destilada
7. Agitação ultrassônica com álcool iso-propílico
8. Lavagem com água destilada
9. Ferver em solução de água oxigenada 1:3
10. Ferver em água destilada
11. Ferver em água destilada-deionizada
12. Secar em estufa a 80 °C

O grau de limpeza melhorou sensivelmente. As gotículas de água deionizada espalhavam melhor, algumas juntando-se. Porém foram ainda observadas figuras de secagem na forma de ilhas na hora de retirar os substratos da água deionizada fervente. Experimentou-se portanto, as etapas adicionais de agitação ultrassônica numa solução TES da DUPONT contendo uma mistura de freon com aproximadamente 4 % de álcool seguindo-se na manutenção dos substratos em vapor da solução TES, entre as etapas 11 e 12 do processo II A. Com este processo, II B, obteve-se bons resultados. Os substratos secavam sem formar quaisquer figuras perceptíveis. As

gotículas de água deionizada espalharam bem coalescendo umas com as outras. Nas deposições de filmes finos de Cr-Ag obteve-se boa adesão, não sendo observadas quaisquer manchas nos filmes depositados. O processo, porém, necessitava de um tempo excessivo do pessoal técnico na aplicação de pastas e limpeza e fricção. O processo também utilizava as soluções I e II importadas da Balzers e solução TES que embora disponível no País, era cara especialmente por estar evaporando-se rapidamente, apesar do equipamento específico de limpeza, que possuía refrigeração contínua. Decidiu-se portanto, procurar novos métodos mais baratos e mais eficazes e também evitando-se materiais importados. Através de informações de outro grupo (4) conheceu-se o uso do detergente neutro da MERCK. As etapas de agitação ultrassônica em solventes consomem quantias consideráveis de material. Especialmente a etapa do uso de álcool isopropílico não parecia melhorar o grau de limpeza, as vezes aumentando-se as figuras de secagem, após a etapa de remoção da água deionizada fervente. Esforçou-se, então, em eliminar as etapas de agitação ultrassônica em éter de petróleo, tricloroetileno e álcool isopropílico. As etapas do processo III são descritas abaixo. É recomendado um mergulho na solução de detergente neutro da MERCK, durante algumas horas. Após uma rápida fricção com algodão molhado em éter de petróleo na tarde anterior, os substratos foram mergulhados e deixados na solução de detergente na recomendada proporção de detergente à água de 1:20 durante a noite, as demais etapas sendo executadas na manhã do dia seguinte. Deve-se lembrar que a agitação ultrassônica na solução de detergente frio (25 °C) deve ser executada para remover certas proteínas que poderão desnaturar a temperaturas maiores. Pela mesma razão é necessário trocar a solução entre a etapa 2 e 3 quando a agitação ultrassônica é feita em solução de detergente a 70 °C. Temperaturas excessivas próximas a 100 °C devem também ser evitadas.

Processo III

1. Fricção com éter de petróleo

2. Deixar os substratos imersos em solução de detergente neutro Extran MA 02 (Merck)
3. Agitação ultrassônica em solução de detergente neutro Extran MA 02 (Merck)
4. Agitação ultrassônica em solução de detergente neutro Extran MA 02 (Merck) a 70°C
5. Lavagem com água destilada
6. Ferver em solução de água oxigenada 1:3
7. Ferver em água destilada
8. Ferver em água destilada-deionizada
9. Secar em estufa a 80°C

A eficácia de uso do detergente neutro Extran MA 02, após a realização das cinco primeiras etapas, já pode ser observada na figura 2, pelo melhor espalhamento das gotas de água que envolvem apenas a limpeza com éter de petróleo e detergente neutro Extran MA 02. Os resultados com o processo completo foram razoáveis, as gotículas espalhando-se bem, juntando-se pelo menos três das cinco gotículas numa área de $5 \times 5 \text{ cm}^2$. As figuras de secagem, também eram

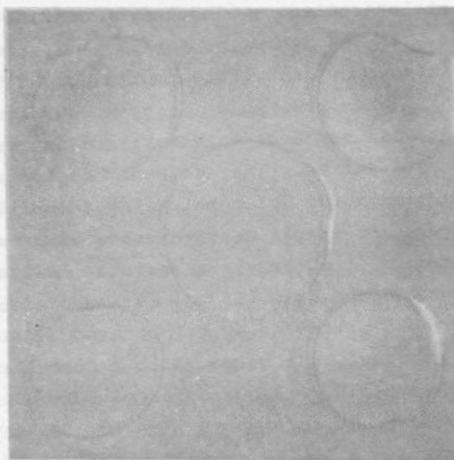


Fig. 2 - Espalhamento das gotículas de água após a limpeza com éter de petróleo e detergente neutro Extran MA 02.

difíceis de serem observadas. A limpeza com detergente neutro é suficiente na maioria dos substratos. Dependendo do grau da contaminação, um detergente alcalino mais forte, também da MERCK, deverá ser utilizado antes do detergente neutro.

Novas melhorias foram experimentadas baseando-se nos trabalhos de Hencl e Ethridge (2) que conseguiram obter substratos limpos sem danificar as suas superfícies através de mergulho em ácido crômico. Diversos tempos de mergulho foram testados, sendo escolhido o tempo de 90 minutos como ótimo. Pensou-se em evitar o uso de água oxigenada, uma vez que o ácido crômico também é um forte reagente oxidante. O processo IV A que resultou destas combinações demonstrou apenas resultados comparáveis ou um pouco inferiores aos do processo III. As gotículas espalhando-se bem, coalescendo algumas e não sendo observadas as figuras de secagem (fig. 3). Incluiu-se de novo a etapa de fervura em água oxigenada. As etapas deste processo IV B são descritas a seguir:

Processo IVB

1. Fricção com éter de petróleo

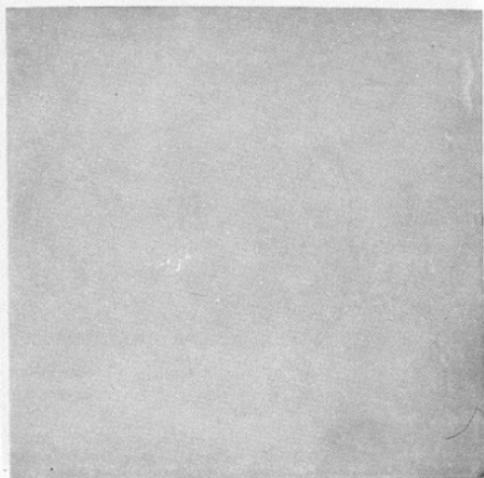


Fig. 3 - Coalescência de algumas gotas de água com processo IV A.

2. Deixar os substratos imersos em solução de detergente neutro Extran MA 02 (Merck)
3. Agitação ultrassônica em solução de detergente neutro Extran MA 02 (Merck)
4. Agitação ultrassônica em solução de detergente neutro Extran MA 02 (Merck) a 70°C
5. Lavagem com água destilada
6. Mergulho em ácido crômico
7. Lavagem com água destilada
8. Ferver em solução de água oxigenada 1:3
9. Ferver em água destilada
10. Ferver em água destilada-deionizada
11. Secar em estufa a 80°C

Este processo forneceu os melhores resultados. As gotículas se espalharam bem, coalescendo e ocupando quase toda a área do substrato (fig. 4). A secagem do substrato foi uniforme, não sendo observadas figuras de secagem. Isto prova que a etapa de fervura em água oxigenada é essencial e talvez mais importante que o mergulho no ácido crômico

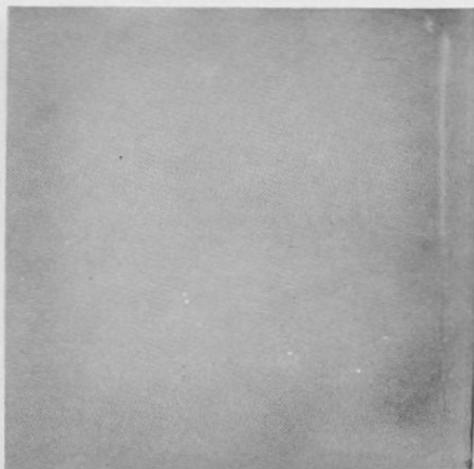


Fig. 4 - O melhor espalhamento e coalescência das gotas de água após limpeza com processo IV B.

embora esta seja um oxidante forte. A razão deste fenômeno deve se basear na sua ação específica sobre determinados tipos de contaminantes.

4. CONCLUSÕES

A utilização de detergente neutro específico e ácido crômico pode eliminar as etapas demoradas de aplicação e fricção com pastas e a agitação ultrassônica em solventes, na limpeza dos substratos.

A água oxigenada fervente atua especificamente sobre determinados contaminantes orgânicos.

A observação de figuras de secagem e espalhamento das gotículas de água destilada-deionizada constitui uma maneira simples e eficaz de testar o grau de limpeza.

5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi patrocinado pelo Ministério do Exército, Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq e Organização dos Estados Americanos.

6. BIBLIOGRAFIA

1. R. W. Berry, P. M. Hall e M. T. Harris, "Thin Film Technology", Van Nostrand Reinhold, NY, (1968) pp. 413-18.
2. L. L. Hench e E. C. Ethridge, em "Surface Contamination, Genesis, Detection and and Control", ed. K. L. Mittal, Plenum, NY, (1979), p. 313.
3. P. B. Adams em "Surface Contamination, Genesis, Detection and and Control", ed. K. L. Mittal, Plenum, NY, (1979), p. 327.
4. A. Flacker, Comunicação Particular.