

## ESTUDO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS EM PLASMAS DE AR/AR-H<sub>2</sub> EM REGIÕES DE PÓS-DESCARGA DE CATODO OCO

### **Bruno Felipe Costa da Silva**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Mecânica, Natal-RN, Brasil.

[brunofelipe.fisica@hotmail.com](mailto:brunofelipe.fisica@hotmail.com)

### **Edson José da Costa Santos,**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Natal-RN, Brasil.

[edjosecosta@hotmail.com](mailto:edjosecosta@hotmail.com)

### **Edalmy Oliveira de Almeida**

Universidade do Minho, Portugal, Natal-RN, Brasil.

[edalmy@gmail.com](mailto:edalmy@gmail.com)

### **Paulo Victor de Azevedo Guerra**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Biomédica, Lagoa Nova, Natal, RN, Brasil. CEP: 59072-970.

[paulovictorguerra@gmail.com](mailto:paulovictorguerra@gmail.com)

### **Hélio Roberto Hékis**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia de Produção, Campus Universitário, Lagoa Nova, Natal, RN, Brasil. CEP: 59072-970.

[hekis1963@gmail.com](mailto:hekis1963@gmail.com)

### **Karilany Dantas Coutinho**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Biomédica, Campus Universitário, Lagoa Nova, Natal, RN, Brasil. CEP: 59072-970.

[karilany@ufrnet.br](mailto:karilany@ufrnet.br)

### **Clodomiro Alves Junior**

Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Departamento de Física, Costa e Silva, Mossoró - RN, 59625-900.

[clodomiro.jr@gmail.com](mailto:clodomiro.jr@gmail.com)

### **Custódio Leopoldino de Brito Guerra Neto**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Biomédica, Campus Universitário, Lagoa Nova, Natal, RN, Brasil. CEP: 59072-970.

[custodioguerra@yahoo.com.br](mailto:custodioguerra@yahoo.com.br)

---

## RESUMO

O Plasma DC de catodo oco vem sendo utilizado para a deposição de filmes finos através de sputtering com liberação de átomos neutros do catodo. O Plasma DC de Ar-H<sub>2</sub> de catodo oco usado atualmente na indústria tem demonstrado ser mais eficiente na limpeza de superfícies e deposição de filmes finos quando comparado ao plasma de argônio. Quando desejamos evitar os efeitos do bombardeamento iônico da descarga no substrato utiliza-se a região de pós-descarga. Geraram-se descargas por plasma de argônio e hidrogênio no catodo oco para deposição de filmes finos de titânio em substrato de vidro. A espectroscopia de emissão ótica foi empregada para o diagnostico na pós-descarga e os filmes formados foram analisados através da técnica de perfilometria mecânica. Observaram-se variações para a taxa de deposição do titânio sobre o substrato de vidro

para diferentes parâmetros do processo, tempo de deposição, distância da descarga, e gases de trabalho. Verificou-se um aumento da intensidade relativa das espécies de argônio com a introdução de gás hidrogênio.

**PALAVRAS-CHAVE:** Pós-descarga, Espectroscopia de emissão óptica, Espectrometria de massa quadrupolar.

### **STUDY OF DEPOSITION OF THIN FILMS IN PLASMAS AR/AR-H<sub>2</sub> IN REGIONS OF HOLLOW CATHODE POST-DISCHARGE**

#### **ABSTRACT**

Plasma DC hollow cathode has been used for the deposition of thin films by sputtering with release of neutral atoms from the cathode. Hollow-cathode plasma of Ar-H<sub>2</sub> currently used in the industry has proven to be more efficient in cleaning surfaces and thin film deposition when compared to argon plasma. When we wish to avoid the effects of ion bombardment of the substrate using discharge to post-discharge region. Were generated by discharge plasma of argon and hydrogen in hollow cathode deposition of thin films of titanium on glass substrate. The optical emission spectroscopy was used for diagnosis in post-discharge and the films formed were analyzed using the technique of mechanical profilometry. A variation in the rate of deposition of titanium on the glass substrate for different process parameters, the deposition time, the discharge distance, and working gases. There was an increase in the relative intensity of the species of argon with the introduction of hydrogen gas.

**KEYWORDS:** optical emission spectroscopy, mass spectrometry, post-discharge hollow cathode.

## ESTUDO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS EM PLASMAS DE AR/AR-H<sub>2</sub> EM REGIÕES DE PÓS-DESCARGA DE CATODO OCO

### INTRODUÇÃO

Tecnologias a plasma fornecem uma efetiva, ecológica e versátil técnica para a modificação de superfícies. Filmes finos são camadas com uma dimensão muito pequena em relação às demais de um determinado material depositado sobre um substrato, normalmente a espessura é inferior a poucos micrometros (Daudt, 2012). A metalização de superfícies pode ser alcançada por plasma e é dividida em processos químicos (Plasma-enhanced chemical vapor deposition – PECVD) e processos físicos (*Physical vapor deposition* – PVD). Os processos físicos envolvem a geração e deposição de espécies metálicas a partir de um alvo sólido. Estes processos incluem metalização iônica e sputtering (pulverização catódica). O efeito da pulverização catódica consiste na liberação de átomos neutros do cátodo, normalmente no estado fundamental, resultado da transferência de momento da partícula incidente para o átomo do cátodo (Almeida, 2008).

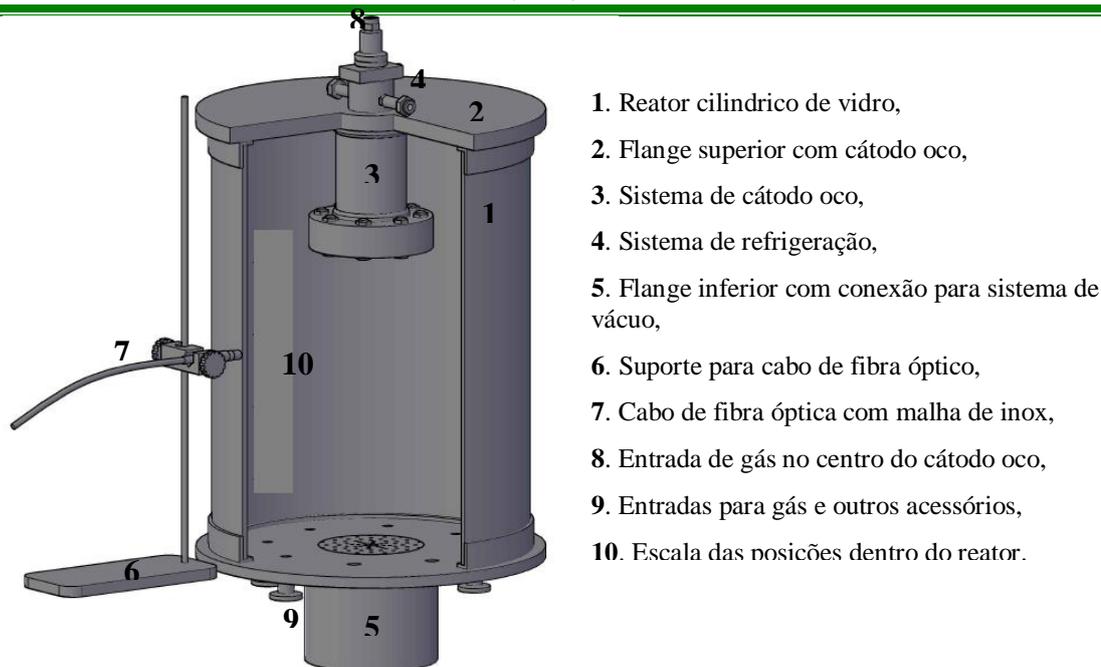
Pela variação dos parâmetros do plasma estas técnicas oferecem a possibilidade de variar as propriedades dos filmes (Marinho *et al.*, 2009). Pós-descarga de catodo oco vem tornando-se uma promissora candidata como fonte de *sputtering* (pulverização catódica) devido a sua simplicidade de elaboração de projeto, operação, bom controle dos parâmetros e baixo custo (G., 2005). Principais estudos sobre pós-descargas lidam com o entendimento e modelagem do transporte de espécies ativas e suas interações com superfícies. Esforços para a modelagem e controle dos processos de pós-descargas têm ajudado a aperfeiçoar aplicações de interesse, como, modificações de polímeros, limpeza de superfícies, esterilização, e tratamentos termoquímicos (Belmonte, Czerwiec e Michel, 2001). A descarga de catodo oco vem sendo estudada ao longo de vários anos e caracterizada através do uso da técnica de espectroscopia. (Kazemeini, Berezin e Fukuhara, 2000). Esta técnica é considerada uma boa ferramenta de diagnóstico na física do plasma (Fantz, 2006). O objetivo desta caracterização é obter informações sobre o estado do plasma observando os processos físicos ocorrido naquele ambiente e controlar a formação dos filmes (Zhang *et al.*, 2000). Os Filmes finos são utilizados em dispositivos eletrônicos, células solares, superfícies acústicas, memórias magnéticas ou ópticas (Wasa, Kitabatake e Adachi, 2004). Independente da função pretendida, estes devem aderir-se satisfatoriamente ao substrato. Contaminantes presentes na superfície correspondem à maior dificuldade para uma efetiva interação entre o substrato e os revestimentos depositados. A utilização de plasmas de Ar-H<sub>2</sub> tem sido descrito para facilitar a remoção de óxidos e contaminantes.

Esta ação melhora a adesão e aumenta a eficiência de sputtering (pulverização catódica) quando comparada a plasmas de argônio (Budtz-Jørgensen *et al.*, 2001; Barshilia *et al.*, 2012). Este trabalho tem por objetivo diagnosticar o plasma em catodo oco na região da descarga e de pós-descarga identificado às espécies presentes. Observaremos a taxa de deposição dos filmes para diferentes tempos de deposição e regiões do plasma. Espera-se também determinar a taxa de deposição do titânio em substrato de vidro para plasma de argônio e Ar-H<sub>2</sub>.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente filmes finos de titânio foram depositados em amostras de vidro com dimensões igual a 25 mm x 25 mm x 1,10 mm. Para verificar variações na taxa de deposição em diferentes regiões do reator, foram realizadas deposição no substrato de vidro em três posições na descarga. A posição mais próxima da descarga foi definida como a posição 0 mm e as demais posições foram: 30 mm e 60 mm. Além da distância, o tempo também foi utilizado como um parâmetro durante a deposição. Os filmes foram depositados em tempos iguais a 10, 20 e 30 minutos. A partir da combinação destes dois parâmetros, foram totalizas 9 amostras depositadas, em ambiente de argônio e argônio com nitrogênio. As amostras usadas para deposição foram preparadas com uma máscara adesiva, o qual permite a medição da altura de um degrau criado intencionalmente entre o filme e o substrato (Peixoto, 2009). Os filmes foram depositados utilizando-se de um reator de vidro boro-silicato (1), com dimensões de 40 cm de altura e 30 cm de diâmetro. O reator é fechado hermeticamente por dois flanges, um superior (2) e outro inferior (5). No flange superior é fixado o equipamento de cátodo oco (3), que está equipado com entrada de gás e sistema de refrigeração (4). No flange inferior são encontrados entrada de gás, passante para porta amostra, e adaptação para o sistema de vácuo. O sistema de vácuo montado neste reator é constituído por duas bombas uma mecânica e outra difusora, as duas juntas chegam a uma pressão mínima interna do reator de  $10^{-5}$  Torr. Os gases utilizados nesse trabalho foram introduzidos no reator por dois caminhos, o primeiro passando pelo centro do cátodo oco (8). O segundo caminho utilizado foi no flange inferior (9). Todos os fluxos dos gases foram controlados por fluxímetro digital da MKS de quatro canais (modelo 247).

Primeiro, os filmes foram depositados utilizando apenas plasma de argônio. Após o confinamento do plasma dentro do catodo oco esse é mantido através de uma fonte DC, com voltagem igual a 300 V e corrente de 0,4 mA. O fluxo é mantido constante com um fluxo de 10 sccm. Após a deposição utilizando gás de argônio, uma nova etapa de deposição foi realizada com a mistura de Argônio e Hidrogênio, onde o fluxo de argônio é mantido fixo em 10 sccm, e o fluxo de hidrogênio em 8.5 sccm. O plasma gerado na descarga de catodo oco para as duas atmosferas de gases os seus espectros foram caracterizados utilizando um suporte externo ao reator (6) e o cabo de fibra óptica. O cabo é fixado de maneira que esteja sempre perpendicular à superfície do vidro na lateral do reator e em contato com o vidro como está mostrado na figura 01.



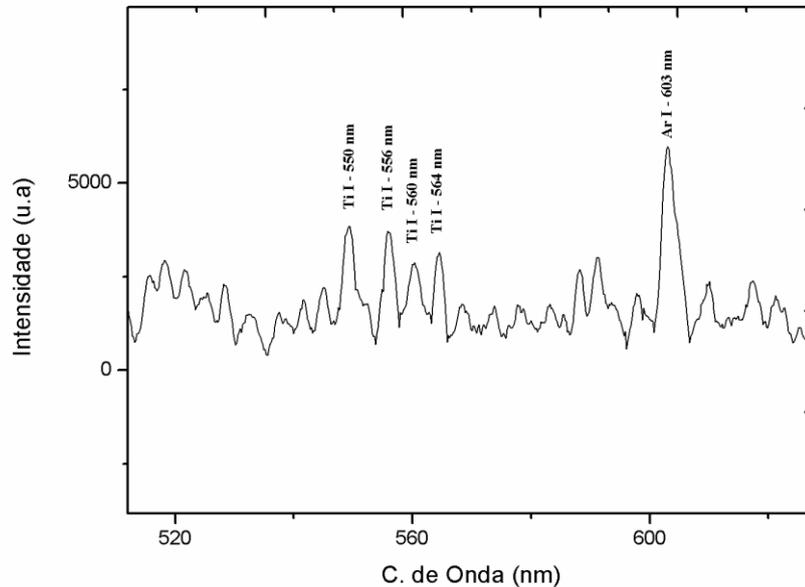
**Figura 1 - Reator de Deposição de vidro boro-silicato.**

Através da técnica de espectroscopia de emissão ótica avaliamos a descarga de plasma no reator utilizado, utilizando a espectroscopia de emissão ótica como uma sonda de análise não evasiva no plasma. Essa técnica de análise tem mostrado excelentes resultados no diagnóstico do plasma sem interferir na aquisição dos resultados, possibilitando diagnosticar as espécies, suas densidades e energia durante o processo de tratamento a plasma em tempo real (Ricard, 2005; Fantz, 2006; Nubar Sismanoglu, 2010).

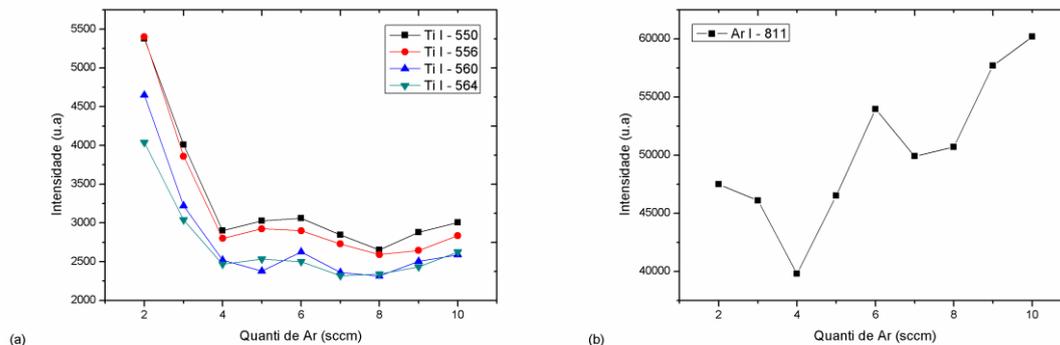
A obtenção dos dados espectrais foi obtida através de um espectrômetro de emissão *Acton Spectrapro 2500i* com comprimento focal de 500 mm, resolução espectral mínima de 0.05nm. Este dispositivo possui três redes de difração, 1200g/mm 1800g/mm e 2400g/mm, com respostas espectrais diferentes. Para este trabalho foi utilizado à rede de difração de 1200g/mm e detector de fotodiodo de silício de 10 mm de diâmetro com resposta ótica entre 200 – 1100 nm. Através dos espectros obtidos procuramos avaliar a evolução das espécies ao longo do comprimento no reator. Também foi utilizado um espectrógrafo de emissão ótica da fabricante *Ocean Optics* modelo USB-4000. O sistema possui uma resolução ótica de 0,3 a 10 nm de comprimento focal com 42 mm de entrada e 62 mm de saída e resposta ótica entre 200 – 1100 nm. Possui um detector Toshiba TCD1304AP série CDD linear. A espessura dos filmes depositados caracterizados pela perfilometria mecânica *Alpha-step 500* da Tencor. Através desta técnica, podemos determinar a taxa de deposição com relação aos diferentes parâmetros utilizados no processo de deposição. A máscara adesiva utilizada para proteger parte da superfície, permite a medição da altura do degrau criado entre o filme e o substrato. A taxa de deposição pode ser calculada através da expressão  $D = h/t$ , onde  $h$  é a espessura da camada e  $t$  é o tempo de exposição ao plasma (Rangel, 1999).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na figura 02 e 03, são observadas as linhas de titânio identificadas no espectro de argônio, e a queda na intensidade de emissão destas linhas com o aumento gradual do fluxo de argônio respectivamente.



**Figura 1 - Linhas de Emissão de Titânio Identificadas - Titanium emission lines identified**

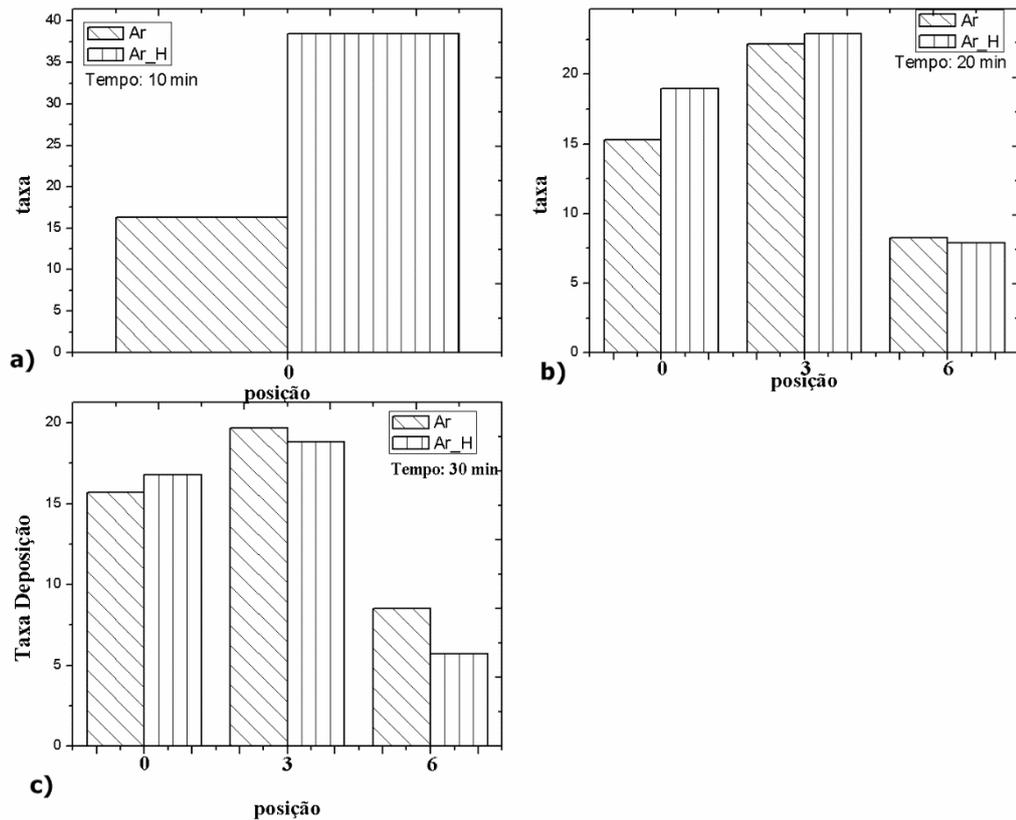


**Figura 2 - (a) Intensidade relativa das linhas de titânio, (b) intensidade relativa da linha de argônio 811 nm - (a) Relative intensity lines titanium, (b) the relative intensity of the 811 nm**

As principais linhas de emissões identificadas foram as 550, 556, 560, e 564 nm. Com o aumento do fluxo de argônio de 2 a 10 sccm de argônio 811 nm as linhas espectrais do titânio de 550 a 564 nm sofrem uma diminuição nas suas intensidades, principalmente entre 2 a 4 sccm. Já com o fluxo de 6 e 10 sccm os espectros tendem a aumentar a intensidade das linhas de emissão de titânio. Entre 2 e 4 sccm de argônio há uma relação direta entre as linhas de titânio e argônio, com um fluxo até 4 sccm o sputtering apresenta ser mais eficiente principalmente para as linhas espectrais de 550 e 556 nm, observa-se

também uma inversão de intensidade para as linhas de 560 e 564 nm entre os fluxos de 5 e 6 sccm, enquanto a intensidade relativa das linhas de argônio aumenta com fluxo de 4 sccm.

O aumento do fluxo de argônio durante a descarga gera mais espécies de argônio que não contribuem no sputtering fazendo com que as espécies ativas durante o sputtering diminua as linhas espectral do titânio. Na figura 04 observam-se as taxas da deposição dos filmes finos, esses filmes foram depositados em substrato de vidro em atmosfera de Ar e H<sub>2</sub> em tempos de 10, 20 e 30 minutos.



**Figura 3 - Taxa de deposição com relação ao tempo e posição. (a) Taxa de deposição para 10 minutos. (b) Taxa de deposição para 20 minutos. (c) Taxa de deposição para 30 minutos - Deposition rate with respect to time and position. (a) Deposition rate for 10 minutes. (b) Deposition rate for 20 minutes. (c) Deposition rate for 30 minutes.**

Para a distância de 0 mm, os filmes depositados com plasma de Ar-H<sub>2</sub>, apresentaram uma maior taxa de deposição em relação ao plasma de argônio, para todos os tempos de deposição. Os filmes depositados com tempo de 10 minutos, nas distantes de 30 e 60 mm da descarga, mostraram-se muito tênues para a determinação de sua espessura, devido às condições de tempo e distancia ser desfavorável a boa formação do filme. Deposição a distante 30 mm da descarga, para o tempo de 20 minutos o plasma de Ar-H<sub>2</sub>, mostrou maiores taxas de deposição, porém, com o tempo de 30 minutos de deposição, os filmes formados com plasma de argônio foram os que apresentaram as maiores taxas de deposição. Os filmes depositados a distância de 60 mm da descarga, os filmes depositados com plasma de argônio apresentaram a maior taxa de deposição para os tempos de 20 e 30

minutos. Na maioria dos casos, plasmas de Ar-H<sub>2</sub> têm demonstrado aumento na eficiência de *sputtering* comparado a plasmas de argônio.

## CONCLUSÕES

As espécies identificadas mostraram que o principal processo ocorrendo no plasma de catodo oco é a excitação. Verificou-se uma queda na intensidade de emissão das linhas de titânio com o aumento gradual do fluxo de gás argônio. Variações ocorreram para a taxa de deposição do titânio sobre o substrato de vidro para diferentes parâmetros do processo, tempo de deposição, distancia da descarga, e gases de trabalho. Os filmes depositados mais próximos da descarga com fluxo de Ar-H<sub>2</sub>, onde há uma maior intensidade de emissão, apresentaram maiores taxas de deposição. O melhor parâmetro encontrado para a deposição do filme de titânio em substrato de vidro é tempo de deposição de 20 minutos, posição de 3 cm com a mistura de argônio e hidrogênio.

## AGRADECIMENTOS

O apoio financeiro da CAPES, UFRN, LABPLASMA e LAIS (Laboratório de Inovação Tecnológica em Saúde).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ALMEIDA, E. O. **Construção, caracterização e aplicação de eletrodos para descarga por arco de catodo oco**. 2008. 247 UFRN - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.
- [2] BARSHILIA, H. C. et al. Ar + H<sub>2</sub> plasma etching for improved adhesion of PVD coatings on steel substrates. **Vacuum**, v. 86, n. 8, p. 1165-1173, 2012. ISSN 0042-207X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X11003915>>.
- [3] BELMONTE, T.; CZERWIEC, T.; MICHEL, H. Fundamentals and applications of late post-discharge processes. **Surface and Coatings Technology**, v. 142-144, p. 306-313, 2001. ISSN 0257-8972. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897201011094>>.
- [4] BUDTZ-JØRGENSEN, C. V. et al. Chemical and physical sputtering of aluminium and gold samples using Ar-H<sub>2</sub> DC-glow discharges. **Surface and Coatings Technology**, v. 135, n. 2-3, p. 299-306, 2001. ISSN 0257-8972. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897200010859>>.
- [5] DAUDT, N. D. F. **Influência dos Parâmetros de Processo na Deposição de Nitreto de Titânio por Plasma em Gaiola Catódica**. 2012. 122 (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Engenharias de Materiais., UFRN - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - Rio Grande do Norte.

- [6] FANTZ, U. Basics of plasma Spectroscopy. **Plasma Sources Sci. Technol.**, v. 15, p. 10, 2006.
- [7] G., B. P. C. A. R. L. D. I. C. S. R. P. **Electrical and optical diagnosis of a cavity hollow-cathode post-discharge used as a sputtering source**. Bucuresti. 7: 2459-2464 p. 2005.
- [8] KAZEMEINI, M. H.; BEREZIN, A. A.; FUKUHARA, N. Formation of thin TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> films by using a hollow cathode reactive DC sputtering system. **Thin Solid Films**, v. 372, n. 1-2, p. 70-77, 9/1/ 2000. ISSN 0040-6090. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609000010488> >.
- [9] MARINHO, M. R. M. et al. Deposition of thin film of titanium on ceramic substrate using the discharge for hollow cathode for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indirect brazing. **Materials Research**, v. 12, p. 419-422, 2009. ISSN 1516-1439.
- [10] NUBAR SISMANOGLU, B. **Estudos e Caracterização de Microplasmas Luminescentes Através da Espectroscopia Óptica de Emissão**. 2010. 200 (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [11] PEIXOTO, A. S. **Filmes Finos & Revelação de Impressões Digitais latentes** 2009.
- [12] RANGEL, E. C. **Implantação de Iônica em Filmes Finos Depositados por PECVD**. 1999. (Doutorado). Instituto de Física "Gleb Wataghin". Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP - Brasil.
- [13] RICARD, A. Optical spectroscopy on processing plasmas: cathode magnetron sputtering and flowing post-discharges for elastomer activation and medical sterilization. **Thin Solid Films**, v. 475, n. 1-2, p. 1-5, 2005. ISSN 0040-6090. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609004011368> >.
- [14] WASA, K.; KITABATAKE, M.; ADACHI, H. 5 - Deposition of Compound Thin Films. In: (Ed.). **Thin Film Materials Technology**. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2004. p.191-403. ISBN 978-0-8155-1483-1.
- [15] ZHANG, J. L. et al. Emission spectrum diagnostics of argon DC discharge. **Vacuum**, v. 59, n. 1, p. 80-87, 2000. ISSN 0042-207X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X00002578> >.