

Nanotecnologia Relacionada aos Processos de Deposição a Vácuo

Ana Lucia Ferreira de Barros
Lucas Lisbôa Vignoli
Igor Fita Pereira

RESUMO: A deposição de filmes finos é uma ferramenta essencial no domínio das nanotecnologias, por exemplo, em microeletrônica (portão dielétricos, dispositivos de memória) ou energia (camada células solares, materiais termoelétricos). A deposição de filmes finos a vácuo é importante para a elaboração de produtos avançados, como monitores planos (OLED, LCD, plasma) e gravação de dados (HD, CD, DVD) [1,2]. Os alunos de engenharia do CEFET/RJ estão estudando os métodos de deposição avançados com aplicações diretas nas áreas principais, como embalagem, proteção de ferramentas, vidro arquitetônico, energia solar (fotovoltaica, térmica), registro de dados em mídia, displays, microeletrônica, ótica e fotônica. Neste artigo, descreveremos cada uma das aplicações e os métodos que serão desenvolvidos no Laboratório de Deposição de Filmes Finos, além de descrever o aparato experimental utilizado em nossa Instituição.

Palavras-chave: Nanotecnologia; Processos de Deposição; Plasma.

ABSTRACT: The deposition of thin films is an essential tool in the field of nanotechnologies, for example, in microelectronics (gate dielectrics, memory devices) or energy (layer solar cells, thermo-electric). The production of thin film deposition in vacuum is important for the development of advanced products such as flat panel displays (OLED, LCD, plasma) and data recording (HD, CD, DVD) [1,2]. Engineering students at CEFET are working with deposition methods developed in direct applications for the key areas such as packaging, tools, architectural glass, solar energy (photovoltaic, thermal), data recording media, displays, microelectronics, optics and photonics. We describe in detail each of the applications and methods to be developed at the Laboratory of Deposition of Thin Films, and describe the experimental apparatus used at our institution.

Keywords: Nanotechnology; Deposition Processes; Plasma.

INTRODUÇÃO

O Brasil precisa de mão de obra qualificada na aplicação de novos métodos de produção para a sua crescente indústria. Devido à carência de engenheiros treinados com foco em aplicações na indústria, um estudo de filmes finos nas universidades torna-se necessário. O estado do Rio de Janeiro se destaca por exercer atividades industriais em setores-chave, como o petroquímico, o naval, o automobilístico, o siderúrgico e o têxtil. O desenvolvimento industrial desses setores necessita de profissionais com formação sólida e específica – por esta razão, a construção de um laboratório de pesquisa em métodos especializados em deposição (aplicações descritas na Figura 1). A idéia base é estabelecer um centro de intercâmbio na área de processos de deposição de filmes finos entre a indústria e as instituições de pesquisa na Alemanha (o FEP – Fraunhofer Institute of Electron Beam and Plasma

Technology e a TUD – Technische Universitaet Dresden) e o CEFET/RJ.

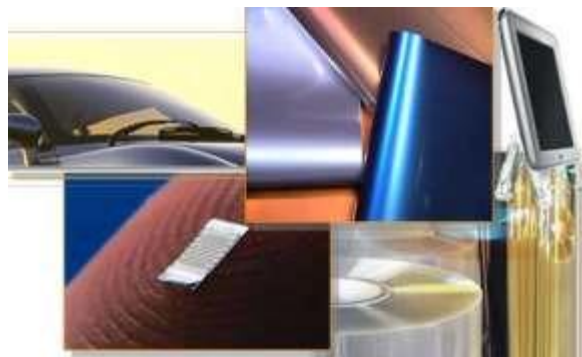


Figura 1
Fotografias das possíveis aplicações dos processos de deposição

QUAIS OS PROCESSOS ENVOLVIDOS NESTE PROJETO?

Todo processo de deposição inicia-se com a criação de um plasma. O que é um plasma? O plasma, que é considerado o quarto estado da matéria, é um gás composto de partículas neutras e carregadas, que apresenta comportamento coletivo. Um dos principais lugares encontrados na natureza é no Sol, na ionosfera e nas auroras. Algumas de suas utilidades estão nas lâmpadas, nas televisões, na esterilização e na soldagem, além de ser muito utilizado na microeletrônica. Se tomarmos como exemplo a televisão, a cor emitida dependerá basicamente dos níveis de energia do gás e da temperatura do plasma (energia dos elétrons). Na Figura 2 vemos a fotografia de um plasma de argônio utilizando um processo físico. É claro que o plasma pode ser manipulado para a deposição de formas diferentes, como descreveremos brevemente a seguir nos processos físicos e químicos da deposição.



Figura 2
Plasma de argônio (Ar)
Podemos utilizar diferentes gases nobres para a formação do plasma e diferenciá-los pela cor obtida.

A Figura 3 mostra as fases do processo de deposição em um material:

- a) a preparação do alvo a ser evaporado;
- b) na evaporação, as partículas são excitadas com a diferença de temperatura;
- c) as mesmas entram na região de plasmas, sendo assim ionizadas e excitadas;
- d) essas partículas podem ainda sofrer reações químicas; e,
- e) finalmente, formam o substrato onde ocorrerá o processo de deposição.



Figura 3
Processos de deposição

Descreveremos, a seguir, cada um desses processos, em detalhe.

PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO

Deposição Física a Vapor (PVD – Physical Vapor Deposition)

Neste processo, o filme é formado por átomos transportados diretamente da fonte para o substrato, através da fase gasosa. Esse processo é puramente físico, podendo ser subdividido em duas partes: Processos Térmicos, e Pulverização Catódica ou Sputtering.

A pulverização catódica e a evaporação foram descobertas na mesma década, no século XIX. A pulverização catódica foi descoberta pelo cientista inglês William Grove, em 1852; a evaporação, cinco anos mais tarde, por Faraday, um dos físicos mais brilhantes de sua época [3].

Evaporação

Evaporação Térmica (Aquecimento Resistivo)

É uma das técnicas mais simples e baratas. Nesse processo ocorre basicamente a evaporação por Efeito Joule. A Figura 4 mostra o princípio básico do processo. Inicialmente temos o cadinho, com o material a ser evaporado. Uma fonte é aquecida devido a uma corrente que passa num filamento (que pode ter formas diferentes), ocorrendo o aquecimento do material [4,5].

A desvantagem da evaporação é não poder controlar com precisão a espessura do filme criado. Algumas das possibilidades para a melhoria da uniformidade do filme é diminuir o tamanho da amostra,

aumentar a distância entre o substrato e a fonte, ou até mesmo utilizar diversas fontes.

Aplicações: Em heterojunções semicondutoras.

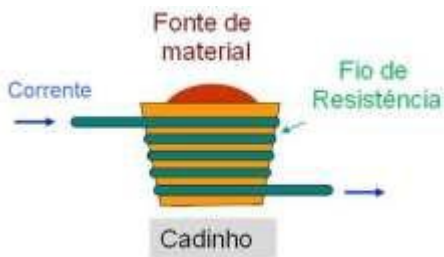


Figura 4
Evaporação Térmica

Evaporação por Feixe de Elétrons

Um feixe de elétrons com alta energia é direcionado pelo campo magnético bombardeando o material que se deseja evaporar. O maior problema do feixe de elétrons é a produção de raio-X, podendo danificar alguns dispositivos. A Figura 5 ilustra este processo, com suas vantagens e desvantagens.

Novamente temos um cadinho com o material a ser evaporado. Um feixe de elétrons é criado através de um filamento catódico e um campo magnético direciona o elétron para a região de sua interação, ou seja, o alvo. Como o feixe de elétrons é muito energético, a temperatura do cadinho é alta, necessitando de ser resfriado.

Aplicações: Em filmes fotossensitivos de vidros óxidos, óxidos de alta temperatura, dopados ou não.



Figura 5
Evaporação por feixe de elétrons

Sputtering ou Pulverização Catódica

A utilização de qualquer técnica de *sputtering* (bombardeio de íons/elétrons) cria um filme com ótima uniformidade, baixo grau de impureza, boa densidade e pode ser usado com qualquer tipo de material (dielétrico ou condutor). A única desvantagem em comparação com a evaporação é o seu alto custo de produção.

O *sputtering* é um processo em que se direciona um campo elétrico entre o substrato e o alvo, região onde um plasma é criado. Esse campo faz com que íons e elétrons colidam diretamente com o substrato e, com isso, arranquem moléculas do substrato que serão depositadas sobre o alvo, como nos processos DC e RF [5,6].

O *sputtering* é versátil por possibilitar a deposição de uma variada quantidade de filmes sobre diferentes tipos de substratos e, atualmente, vem ampliando sua utilização em relação a outras técnicas, entre outras

razões por gerar menos resíduos que algumas técnicas tradicionais de síntese de filmes finos [7]. Esta técnica permite que a superfície depositada seja mais espessa, favorecendo que esta seja trabalhada; ela é largamente utilizada nos dias de hoje no recobrimento de discos rígidos para computadores.

Deposição de Diodo por Sputtering DC

O substrato (ânodo) e o alvo (cátodo) são colocados paralelamente com uma diferença de potencial (2 - 5 kV) entre eles e dentro de uma câmara de vácuo, com gás inerte entre eles (normalmente o gás é Argônio – Ar), criando assim um campo elétrico (Figura 6). Elétrons livres dentro da câmara são acelerados por esse campo elétrico e são levados a colidir com átomos.

Após a colisão é criado um plasma. Cargas positivas se acumulam perto do cátodo e passam a sofrer um menor número de colisões entre elétrons e o

argônio (baixa pressão). Nessa região, o gás fica menos ionizado, criando uma zona escura (“Crookes Dark Space”). Os íons positivos dentro dessa zona escura são acelerados em direção ao cátodo onde está localizado o alvo, criando assim um bombardeamento e a deposição sobre o substrato.

Algumas características básicas desse processo estão diretamente ligadas com o gás usado, que, no caso da Figura 6, é o argônio. A taxa de deposição varia com a pressão do Ar e a energia da partícula é proporcional à voltagem e inversamente proporcional à pressão no plasma. A melhor taxa de deposição é onde a pressão varie de 10^{-4} Torr [8].

Aplicações: Geradores termoelétricos.

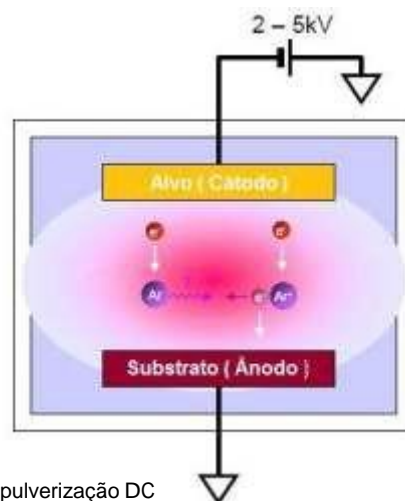


Figura 6
Deposição por pulverização DC

DC Magnetron sputtering

O princípio da criação do plasma é parecido com a técnica de deposição anterior, porém os elétrons são mais bem direcionados pela ação do campo magnético. Esse mecanismo leva vantagem em relação ao método anterior, pela simplicidade do equipamento, menor custo de manutenção e fácil manuseio, podendo ainda conter uma fonte DC ou RF. A Figura 7 mostra o processo, que utiliza um magnetron para direcionar o elétron no alvo (cátodo), causando o *sputtering* da superfície.

Aplicações: Na criação de leitores de HD.

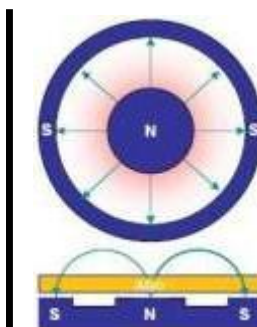


Figura 7
Deposição por magnetron DC

RF sputtering

O *sputtering* DC não pode ser usado para depositar dielétricos, porque o isolante fará o aparecimento de cargas de Ar^+ no cátodo (alvo) durante o bombardeamento. Para usar o sistema DC, seria necessária uma tensão de 10^{12} volts para fazer a deposição em materiais isolantes.

Uma forma de contornar esse problema é a utilização de uma corrente alternada. Nesta técnica, os elétrons e os íons se movem livremente no plasma, de acordo com a mudança da corrente. (Figura 8)

Para entender o funcionamento básico desse método de deposição, podemos imaginar basicamente como se fosse o *sputtering* DC, com as polaridades se invertendo: uma hora o alvo pode ser cátodo, e depois virar o ânodo [4]. Com essa mudança contínua de polaridade, poucas colisões ocorrem no gás e, com isso, a deposição é mais uniforme.

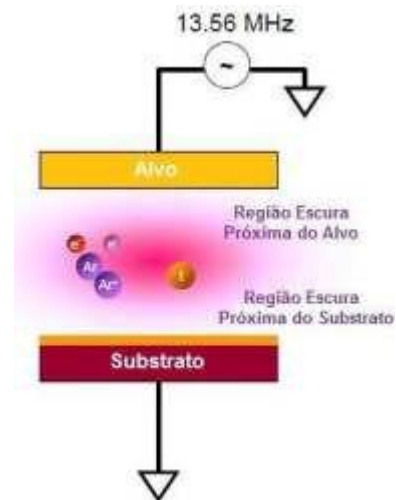


Figura 8
Pulverização RF

O uso de um gerador de frequência de rádio (RF) é essencial para manter a descarga e para evitar o acúmulo de cargas no *sputtering* de materiais isolantes, como o PZT. Um aparato chamado de “correspondência” é necessário entre o gerador de RF e o destino, para aperfeiçoar a dissipação de energia na descarga.

Aplicações: É utilizado extensivamente na indústria de semicondutores, no depósito de filmes finos, no processamento de circuitos integrados e, também, na fabricação de CDs e DVDs.

Deposição de Vapor Químico (CVD – Chemical Vapor Deposition)

O depósito de filme ocorre através de reação química e absorção da superfície.

CVD

O filme é formado pela reação química sobre a superfície do substrato. A introdução de gases reativos em uma câmara de gases faz com que, durante a decomposição do gás, sejam gerados calor e plasma. O substrato absorve o gás na sua superfície e essa reação forma um filme firme. A Figura 9 demonstra este processo.

Aplicações: Transistores de filmes finos e células solares.

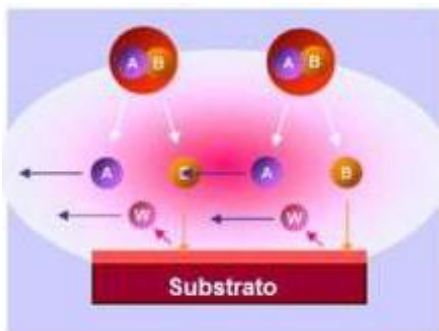


Figura 9
Deposição por vapor químico

Em um processo típico de CVD, o substrato é exposto a um ou mais precursores voláteis, que reagem e/ou decompõem a superfície do substrato, produzindo assim o depósito pretendido. Frequentemente, subprodutos voláteis também são produzidos, sendo removidos pelo fluxo de gás através da câmara de reação.

PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

Dentre os diversos processos de síntese de filmes finos, a deposição através de precursores na fase gasosa ativados por descarga luminescente (PECVD) destaca-se devido a algumas de suas particularidades. O processo é seco, limpo, rápido, relativamente barato e de fácil execução. Proporciona materiais uniformes, homogêneos, livres de defeitos e com propriedades fortemente dependentes dos parâmetros de deposição [2,4].

- As reações químicas envolvidas no processo ocorrem após a criação de um plasma com os gases reagentes. O plasma é geralmente criado por RF (AC) ou alta frequência de alimentação entre os dois eletrodos, e o espaço entre eles é preenchido com os gases reagentes.
- O uso RF do plasma induzido (como no caso do *sputtering*) é utilizado na transferência de energia com os gases reagentes, formando radicais de decomposição, como mostrado na Figura 10;
 - O processo ocorre geralmente a baixas temperaturas (< 300 °C);
- É ideal para filme de depósito de metais e outros materiais que não podem sustentar alta temperatura.
- O controle de temperatura do substrato é importante para garantir a uniformidade.

Aplicações: É utilizado na fabricação de dispositivos eletrônicos, filmes transparentes apropriados para aplicações ópticas, como janelas ópticas, camadas antirrefletivas, revestimentos de lentes e óculos esportivos, filmes bio-compatíveis, materiais hidrofóbicos convenientes para aplicações em embalagens alimentícias e para a confecção de sensores.

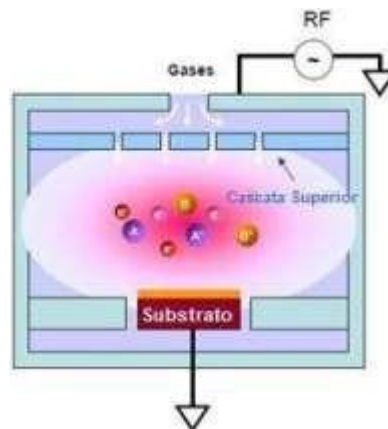


Figura 10
Plasma induzido por vapor químico

EQUIPAMENTO DE DEPOSIÇÃO NO CEFET/RJ

O HHV Auto500 é um sistema de deposição



Figura 11
HHV Auto500 de Edwards

Referências bibliográficas

- [1] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R. E. Gorga. *Journal of Composite Materials* 40, 1511, 2006.
- [2] L. Flandin, G. Bidan, Y. Brechet, J. Y. Cavaille. *Polymer Composites* 21, 165, 2000.
- [3] M. Ohring. *Materials Science of Thin Films – Deposition and Structure*, Second Edition. Academic Press, San Diego, 2002.
- [4] G. Katumba *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92, 1285, 2008.
- [5] R. J. Nussbaumer, W. R. Caseri, P. Smith, T. Tervoort. *Macromolecular Materials and Engineering* 288, 44, 2003.
- [6] M. Ohring. *Materials Science of Thin Films – Deposition and Structure*, Second Edition. Academic Press, San Diego, 2002.
- [7] K. Seshan. *Handbook of Thin Film Deposition – Process and Technologies*, Second Edition. New York, 2002.
- [8] J. F. O'Hanlon. *A User's Guide of Vacuum Technology*, Third Edition. Wiley Interscience, 2003.
- [9] D. L. Smith. *Thin-Film Deposition – Principles and Practice*. McGraw-Hill, 1995.

Dados sobre os autores

Ana Lucia Ferreira de Barros (abarros@cefet-rj.br), Professora Adjunto II no CEFET/RJ, onde atua como docente e pesquisadora no Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Elétrica, é doutora em Física pela UFRJ.

Lucas Lisboa Vignoli (lucaslvig@gmail.com), aluno do 3º período de Engenharia Mecânica no CEFET/RJ, é bolsista de Iniciação Científica do CNPq.

Igor Fita Pereira (igor.engenhariacefet@gmail.com), aluno do 3º período de Engenharia Mecânica no CEFET/RJ, é bolsista de Iniciação Científica do CNPq.