DEILTON REIS MARTINS

ANÁLISE QUANTITATIVA NA FIDELIDADE DE
MICROESTRUTURAS EM RÉPLICAS DE DIAMANTE E
RECOBRIMENTOS DE DLC

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em Engenharia.

SÃO PAULO

2006

DEILTON REIS MARTINS

ANÁLISE QUANTITATIVA NA FIDELIDADE DE
MICROESTRUTURAS EM RÉPLICAS DE DIAMANTE E
RECOBRIMENTOS DE DLC

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Elétrica

Orientadora:
Profa. Dra. Maria Cecília Salvadori

SÃO PAULO
2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Martins, Deilton Reis

**Análise quantitativa na fidelidade de microestruturas em
réplicas de diamante e recobrimentos de DLC / D.R. Martins. --
São Paulo, 2006.
84p.**

**Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas
Eletrônicos.**

**1.Microfabricação 2.Filmes finos 3.Diamante I.Universidade
de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia
de Sistemas Eletrônicos II.t.**

Agradecimentos

Gostaria de agradecer, primeiramente, a Dra. Maria Cecília Salvadori (minha orientadora) e ao Dr. Patrick Verdonck pela oportunidade que me deram no ingresso à pós-graduação na EPUSP.

Também agradeço aos Professores Dr. Mauro Cattani (IFUSP) e Dr. Vladimir Trava Aioldi (INPE), e Ian Brown (sênior LBL Berkeley) pela colaboração, sugestões e críticas ao meu trabalho.

Agradeço aos meus colegas de laboratório: Dr. Alfredo Rodrigo Vaz, doutorando Rodrigo Sérgio Wiederkehr, Fabio Aparecido de Souza e a técnica do Laboratório de Filmes Finos (LFF) do IFUSP Fernanda Teixeira Sá.

Também agradeço ao LSI, ao LME, e ao Laboratório de química fundamental (IQUSP) da Prof. Dra. Denise Freitas pelo uso do spin coater.

Agradeço também ao apoio da FAPESP, CNPq, e CAPES pelo financiamento da bolsa de pesquisa.

Abstract

One of the techniques to fabricate microstructures in diamond is to use microfabricated silicon molds. Microstructures are produced on silicon wafer; diamond film is deposited on it and the silicon is etched. In this way, it is possible to obtain diamond replicas of the microstructures that were present in the silicon surface. In this technique it is very important the morphological fidelity of the diamond replica, when compared with the silicon mold previously microfabricated. One of our objectives in this work is to analyze quantitatively the reproduction fidelity of microstructures in diamond films, using microfabricated silicon molds. The results show that, roughnesses of the diamond replicas are systematically higher than the roughness of the silicon molds. Measuring steps in scales of hundreds of nanometers, the reproduction error is between 6 and 11 %. In the case of steps measured in scales of tenth of nanometers, the reproduction error is about 18 %. A second objective of this work is to compare the roughness change of rough surfaces coated with DLC films. The results suggest that, for substrates with original roughness of hundreds of nanometers, the roughness shift tends to increase with the DLC film thickness until a maximum value and then it tends to decrease. For substrates with original roughness of few nanometers, the roughness shift oscillates erratically and it does not tend to increase or decrease with the DLC film thickness. Finally, the last part of this Thesis was to fabricate a diamond micronozzle, using the technique of silicon molds microfabricated.

Resumo

Uma das técnicas para fabricar microestruturas em diamante é usar moldes em silício microfabricados. Assim, microestruturas são produzidas em laminas de silício, um filme de diamante é depositado sobre essa lamina e o silício é corroído. Dessa forma é possível se obter réplicas de diamante das microestruturas que estavam presentes na superfície do molde de silício. Nesta técnica é muito importante a fidelidade morfológica da réplica de diamante, quando comparada ao molde de silício, previamente microfabricado. Um dos objetivos deste trabalho é analisar quantitativamente a fidelidade de reprodução de microestruturas em filmes de diamante, utilizando moldes de silício microfabricados. Nossos resultados mostram que a rugosidade das réplicas de diamante é sistematicamente maior que a rugosidade dos moldes de silício. Medindo degraus em escala de centenas de nanômetros, o erro na reprodução morfológica está entre 6 e 11 %. No caso de medidas de degraus em escala de dezenas de nanômetros, o erro na reprodução é de aproximadamente 18 %. O segundo objetivo deste trabalho consiste em comparar a variação da rugosidade de uma superfície devido ao recobrimento com filmes de DLC. Os resultados sugerem que, para substratos com rugosidade original de centenas de nanômetros, a variação da rugosidade tende a aumentar com a espessura do filme de DLC até um valor máximo, a partir do qual ela tende a diminuir. Para substratos com rugosidade original de alguns poucos nanômetros, a variação da rugosidade oscila aleatoriamente, não apresentando tendências de aumentar ou diminuir com a espessura do filme de DLC. Finalmente, a última parte desta Tese foi fabricar um microbocal de diamante utilizando a técnica de moldes microfabricados em silício.

Índice

Agradecimentos 4

Abstract I

Resumo II

Lista de figuras V

Lista de tabelas VII

Introdução 1

Revisão da literatura 5

Diamante CVD 5

Propriedades e aplicações do diamante CVD 10

Diamond-like carbon 16

Propriedades e aplicações do DLC 20

Materiais e Métodos 23

Deposição de Diamond-Like Carbon 23

Deposição de Diamante 25

Tipos de tratamento do substrato 28

Microscopia de Força Atômica 29

Microscopia Eletrônica de Varredura 32

Microfabricação de réplicas de diamante 34

Fotolitografia 35

Corrosão do silício 36

Semeadura e deposição de diamante CVD 37

Remoção do molde de silício 38

Recobrimentos com DLC 39

Microbocal de diamante 43

Deposição do alumínio 45

Litografia por feixe de elétrons 45

Litografia por MEV 46

Corrosão do Alumínio 47

Corrosão do silício 48

Deposição do diamante CVD 48

Abertura do bocal de diamante 49

Resultados e Discussões 50

Fidelidade da réplica 50

Análise de imagem por software 50

Análise quantitativa 58

Fidelidade do recobrimento com DLC 63

Discussões sobre o recobrimento com DLC 68

Microbocal 69

Sumário e Conclusões 74

Referências 76

Apêndice: artigos publicados

Lista de figuras

Fig. 1 Tipos de reator CVD: (a) filamento quente e (b) plasma de microondas.	8
Fig. 2 Diagrama de fase C-H-O.....	9
Fig. 3 Estrutura cúbica de face centrada do cristal de diamante.	11
Fig. 4 Diagrama esquemático do arranjo atômico do diamante e da lonsdelita.....	12
Fig. 5 Diagrama esquemático do arranjo atômico do grafite.	13
Fig. 6 Representação esquemática da geometria de átomos de carbono hibridizados de maneira a) sp^3 , $\alpha=109^\circ$, b) sp^2 , $\alpha=120^\circ$, c) sp , $\alpha=180^\circ$	17
Fig. 7 Esquema de deposição de DLC por (a) sputtering e (b) arco catódico	19
Fig. 8 MePIIID para deposição de filmes finos.....	24
Fig. 9 Reator CVD assistido por plasma de microondas.	27
Fig. 10 Princípio de funcionamento do AFM.....	30
Fig. 11 Não-linearidade intrínseca do material piezelétrico.	31
Fig. 12 Esquema de um Microscópio Eletrônico de Varredura.	33
Fig. 13 Etapas de microfabricação do (e) molde e da (g) réplica.....	35
Fig. 14 Pulso da corrente aplicado ao canhão de plasma.....	43
Fig. 15 Microfabricação de bocais sônicos de diamante.	44
Fig. 16 Micrografia óptica da microestrutura feita em silício. O quadro corresponde à medida de $(8,3 \times 5,3) \text{mm}^2$	51
Fig. 17 Imagem da amostra padrão (a) antes e (b) após a secção de corte na altura z.	52
Fig. 18 Padrão de pontos. Os pontos correspondem ao centro dos quadrados.	53
Fig. 19 Vetores formam a imagem de calibração (círculos)	53
Fig. 20 Atribuição de pontos ao círculo correspondente (à esquerda) e padrão de pontos corrigidos (à direita).....	54
Fig. 21 Imagem da amostra padrão (à esquerda) e mesma imagem linearizada (à direita).	55
Fig. 22 Imagens de cima para baixo: AFM do molde de silício, AFM da réplica de diamante (espelhada, transladada e rotacionada), e o resultado da soma das imagens anteriores. À direita, o perfil de uma mesma linha em cada uma das imagens.....	57

Fig. 23 Micrografias MEV do (a) molde de silício e (b) réplica de diamante. Reprodução da estrutura de microcanais.....	58
Fig. 24 Micrografias de AFM do (a) molde de silício e (b) réplica de diamante. Vista de uma borda do canal.....	59
Fig. 25 Degrau formado	61
Fig. 26 Típica imagem AFM do diamante CVD usada como substrato.....	64
Fig. 27 Típica imagem da superfície do silício corroída com ácido.....	65
Fig. 28 Imagem da superfície do verso do filme de diamante.	65
Fig. 29 Desvio na fidelidade para rugosidade original de 278 nm.....	66
Fig. 30 Desvio na fidelidade para rugosidade original de 393 nm.	67
Fig. 31 Desvio na fidelidade para rugosidade original de 4 nm.....	67
Fig. 32 Desvio de fidelidade para rugosidade original de 16 nm.....	68
Fig. 33 DLC espesso na superfície de uma ponta.....	69
Fig. 34 Molde do microbocal (a) ainda com a máscara de Al e (b) sem a máscara de Al.....	71
Fig. 35 réplica do microbocal em (a) antes e (b) após a	72
Fig. 36 Microbocal em diamante.....	73

Lista de tabelas

- Tabela 1 Propriedades do diamante. 14
- Tabela 2 Comparação de propriedades do DLC com o diamante. 21
- Tabela 3 Parâmetros da deposição de diamante CVD usado nas réplicas 38
- Tabela 4 Parâmetros de crescimento de diamante CVD 40
- Tabela 5 Parâmetros da deposição de DLC 41
- Tabela 6 Pulsos de plasma de cada uma das séries de substratos. 42
- Tabela 7 Etapas de fabricação do microbocal 49
- Tabela 8 Exemplo de coeficientes, da correção não linear, obtidos para o scanner J
54
- Tabela 9 Rugosidade rms medida nos moldes e nas réplicas 61
- Tabela 10 Desvio na fidelidade dos degraus da réplica 63

INTRODUÇÃO

O objetivo do presente trabalho é o de analisar quantitativamente a fidelidade de reprodução de microestruturas em filmes de diamante, utilizando como molde microestruturas fabricadas em silício, e a fidelidade morfológica de superfícies rugosas após a deposição de diamond-like carbon (DLC).

Microfabricação é uma técnica extensamente desenvolvida¹ pela sua clássica aplicação em microeletrônica e, mais recentemente, na área de MEMS (Micro Electro Mechanical Systems). Mas, tradicionalmente, esta técnica é restrita à utilização de silício como material para microfabricação.

Pesquisas têm sido realizadas no sentido diversificar os materiais a serem utilizados em microfabricação², ou no sentido de recobrir a superfície com materiais que confirmam ao dispositivo propriedades físicas e químicas mais adequadas para sua aplicação.

O diamante é um material único em termos de aplicação tecnológica. Ele possui a mais alta dureza, ele é excelente condutor térmico, sendo cinco vezes melhor que o cobre à temperatura ambiente, é transparente à luz visível, infravermelho e raios X, é quimicamente inerte, é isolante elétrico, podendo se transformar em um semicondutor se for dopado, além de outras propriedades. Assim, o diamante é um material extremamente desejável em termos de fabricação de microdispositivos. Mas, por ser quimicamente inerte, coloca grandes barreiras para a técnica de microfabricação.

Uma forma de lidar com o diamante para fabricação de microestruturas é utilizar o silício com molde^{3,4}. Mais especificamente, são criadas microestruturas em silício, cuja tecnologia é bastante conhecida, então um filme de diamante é depositado por CVD (Chemical Vapor Deposition)⁵ sobre esse substrato de silício e, finalmente, o silício é corroído, obtendo-se uma réplica da microestrutura que havia sido fabricada em silício.

Na técnica descrita acima fica clara a importância da fidelidade morfológica da réplica de diamante, com relação ao molde de origem. Trabalhos preliminares do Laboratório de Filmes Finos^{6,7} mostraram haver algumas limitações na reprodutibilidade de microestruturas em filmes de diamante através do uso de moldes em silício.

Assim, um dos objetivos deste trabalho foi o de analisar quantitativamente a fidelidade de reprodução de microestruturas em filmes de diamante, utilizando microestruturas fabricadas em silício.

Trabalhos também têm sido realizados recobrindo superfícies de microdispositivos com filmes⁸ resistentes à abrasão ou corrosão, gerando produtos finais com maior vida útil.

O diamond-like carbon (DLC)⁹ é um material que vem sendo extensivamente estudado devido às suas características físicas e químicas similares às do diamante. O DLC é um filme de carbono amorfo com ligações tetraédricas, em sua maioria. Muitas vezes se adiciona hidrogênio durante sua deposição, com o objetivo de saturar ao máximo as ligações de carbono. Além de possuir alta resistência à abrasão, resistência à corrosão química, e ser um isolante elétrico, ele apresenta baixa rugosidade, podendo ser depositado com espessuras inferiores a 10 nm.

Dessa forma, o DLC é um material muito interessante para ser utilizado como revestimento protetor em microdispositivos fabricados em silício.

Um dos trabalhos de nosso grupo mostrou que a deposição de DLC em pontas de AFM (Atomic Force Microscopy) tende a aumentar seu raio, gerando um filme mais espesso na extremidade da ponta¹⁰.

Assim, outro aspecto que foi abordado neste trabalho foi a fidelidade morfológica de microestruturas após a deposição de DLC sobre microestruturas em silício.

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica da USP (LSI/EPUSP), e no Laboratório de Filmes Finos do

Instituto de Física da USP (LFF/IFUSP), com algumas colaborações de outros laboratórios de pesquisa que são citados ao longo desta Tese.

Este texto de Tese está dividido da seguinte maneira:

No capítulo intitulado como Revisão da Literatura, é apresentada uma breve revisão sobre o diamante e o DLC.

No capítulo Materiais e Métodos estão descritos os processos de obtenção do diamante CVD e do DLC, os quais foram usados para fabricação de réplicas de microestruturas em silício (incluindo um microbocal) e recobrimento de superfícies, respectivamente. Aqui são apresentados detalhes do arranjo experimental, tanto do reator CVD como do sistema de deposição por arco catódico. Este capítulo inclui ainda uma introdução básica das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM) usadas para caracterizar a superfície destes materiais.

A seguir, o capítulo é dividido em três tópicos, apresentados nesta ordem: microfabricação de réplicas de diamante, recobrimento com DLC, e fabricação de microbocais de diamante.

No capítulo de Resultados e Discussões é apresentado o estudo quantitativo realizado na comparação entre réplicas de diamante, e os respectivos moldes, e às superfícies de diferentes rugosidades antes e após os recobrimentos com DLC. Ao final deste capítulo é apresentado, a título de exemplo de réplicas, o processo de fabricação de microbocais em diamante.

No capítulo de Sumário e Conclusões estão resumidos os resultados do estudo quantitativo na fidelidade de réplicas de diamante e de superfícies após a deposição de diamond-like carbon (DLC), além dos resultados obtidos a fabricação de microbocais.

No apêndice são apresentadas quatro publicações internacionais resultantes do trabalho de quatro anos do Doutorado, que estão listadas a seguir:

M. C. Salvadori, D. R. Martins, M. Cattani. DLC coating roughness as a function of film thickness. *Surface and Coating Technology*, v. 200, p. 5119-5122, 2006.

M. C. Salvadori, D. R. Martins, R. D. Mansano, P. Verdonck, e I. G. Brown. Diamond microstructures fabricated using silicon molds. *Journal Vacuum Science Technology A*, v. 23, n. 6 , p. 1575-1578, 2005.

D. R. Martins, M. C. Salvadori, R. D. Mansano, P. Verdonck. Characterization of Diamond Replicas Microfabricated Using Silicon Molds. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, v. 20-21, p. 195-200, 2004. Suplemento / Apresentado ao ISMANAM, Foz do Iguaçu, 2003.

D. R. Martins, R. D. Mansano, P. Verdonck, M. C. Salvadori. Diamond Replicas on Silicon Substrate. *Nanotechnology and Trade Show*, v. 3, p. 21-23, 2003. Suplemento / Apresentado ao Nanotech, San Francisco, 2003.

REVISÃO DA LITERATURA

O carbono apresenta diversas formas alotrópicas, sendo as mais conhecidas o diamante, que apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada com ligação entre os carbonos do tipo sp^3 , o grafite, também cristalino, mas de estrutura hexagonal com ligação entre os carbonos do tipo sp^2 , e o carbono amorfo onde se tem ausência de estrutura cristalina e que, normalmente, apresenta predominância de ligações sp entre os carbonos. Uma outra forma alotrópica do carbono, não existente na natureza, é o diamond-like carbon (DLC). Este material consiste de carbono amorfo, mas com ligações entre átomos de carbonos preferencialmente do tipo sp^3 . Essa peculiaridade concede a esse material propriedades similares à do diamante, o que o torna de grande valor tecnológico.

Nesta Tese estaremos trabalhando basicamente com dois tipos de materiais: diamante e DLC. Assim, a seguir será dada uma revisão bibliográfica dessas duas formas alotrópicas do carbono.

Diamante CVD

O diamante é utilizado tecnologicamente de três formas diferentes: como gema, na forma de pó, ou em filmes. A gema, também utilizada em joalheria, pode ser natural ou sintética, mas em ambos os casos apresentam alto custo. O diamante em pó é utilizado tanto o natural, como o sintético, sendo este último de menor valor no mercado, apesar de possuir qualidade equivalente ao do natural. Já os filmes de diamante, só podem ser obtidos na forma sintética, possuindo aplicações tecnológicas nas qual o pó não supriria e a gema tornaria economicamente inviável sua utilização. Assim, a síntese de filmes de diamante ampliou de forma significativa as possibilidades de aplicações do diamante no mercado tecnológico.

Alguns exemplos de aplicações para filmes de diamante podem ser citados, como: recobrimento de ferramentas de corte¹¹, fabricação de dispositivos de emissão de campo para microeletrônica¹², base para microcircuitos de alta potência, funcionando como dissipador de calor e isolante elétrico¹³, recobrimento para implantes ósseos, fazendo uso de sua biocompatibilidade¹⁴, e ainda muitas outras aplicações que podem ser encontradas na literatura.

O crescimento de diamante na forma de filme surgiu a partir de idéias de Eversole¹⁵ (em 1958) e Deryagin¹⁶ e co-autores (em 1968), onde a partir da decomposição térmica de gases contendo carbono, sob baixas pressões, foi possível crescer diamante sobre superfície de cristais de diamante natural aquecidos à 900° C. Porém, a taxa de crescimento nestes experimentos foi baixa, uma vez que o grafite foi co-depositado com o diamante gerando uma mistura dessas duas fases. A solução veio anos mais tarde, quando um grupo de pesquisa liderado por Angus¹⁷ e Pofert¹⁸ descobriram que a presença do hidrogênio atômico durante o processo de deposição levaria a corrosão preferencial do grafite, mais do que o diamante. Assim, durante a deposição de diamante, apesar de se formar preferencialmente ligações químicas do grafite (sp^2), tem-se também a formação de ligações tipo diamante (sp^3); então a presença do hidrogênio atômico no processo quebra preferencialmente as ligações sp^2 , permitindo apenas a permanência das sp^3 , crescendo assim diamante. Um pouco mais tarde, em 1976 e 1981, Deryagin¹⁹ e Spitsyn²⁰ respectivamente, mostraram que tais técnicas de deposição química a vapor (CVD) poderiam ser usadas para crescer diamante sobre outros tipos de substrato (que não o diamante na forma de gema). Em 1982, Matsumoto^{21,22} e outros pesquisadores do *National Institute for Research in Inorganic Materials* (NIRIM) construíram um reator de filamento quente, o qual crescia filmes de diamante de boa qualidade sobre substratos de diferentes tipos a taxas significativas (1 $\mu m/hora$). Nos anos seguintes, o mesmo grupo relatou um outro método para crescimento de diamante, usando um reator a plasma de

microondas^{23,24}. Esta série de descobertas estimulou o interesse no diamante CVD ao redor do mundo.

Considerando as várias técnicas existentes hoje para a deposição de diamante CVD, o que basicamente elas apresentam em comum é a necessidade de ativar uma mistura de gases contendo moléculas precursoras de carbono e hidrogênio, utilizando para isso filamento quente, microondas, radio frequência etc. A mistura de gases deve apresentar alta diluição em hidrogênio, tipicamente 98 ou 99% em volume. Um gás muito utilizado como precursoras de carbono para a síntese de diamante é o metano (CH_4). Além disso, a temperatura do substrato deve ser maior do que 700°C para favorecer mais a formação do diamante do que carbono amorfo. A diferença de cada método de síntese de diamante CVD pode ser encontrada em Dischler e Wild²⁵, sendo algumas das mais importantes mencionadas a seguir.

A técnica CVD por filamento quente (HFCVD – Hot Filament Chemical Vapor Deposition) usa uma câmara evacuada continuamente por uma bomba mecânica, enquanto a mistura de gases do processo é injetada em taxas controladas, normalmente com algumas centenas de sccm (veja **Fig. 1a**). A pressão na câmara é mantida por volta de 20-30 Torr, enquanto que o substrato é aquecido até a temperatura na faixa de $700\text{-}900^\circ\text{C}$. O substrato é mantido a uma distância de poucos milímetros do filamento, que é aquecido à temperatura de aproximadamente 2200°C por passagem de corrente elétrica. Dentre as técnicas para deposição de diamante, o HFCVD é o que apresenta o menor custo, porém apresenta algumas desvantagens. O filamento, normalmente de tungstênio e tântalo, é particularmente sensível a gases oxidantes e corrosivos, limitando a variedade de mistura de gases que pode ser usada. É muito difícil, também, evitar a contaminação do filme de diamante com o material do filamento. Além disso, a natureza predominantemente térmica do processo implica que há poucos íons presentes na fase gasosa, e isto reduz a eficiência de uma eventual polarização no substrato para melhorar, por exemplo, a taxa de crescimento.

Fig. 1 Tipos de reator CVD: (a) filamento quente e (b) plasma de microondas.

Os reatores CVD a plasma de microondas (MWCVD – Microwaves Chemical Vapor Deposition) usam condições similares aos reatores de filamento quente. Neste tipo de reator, a potência de microondas é acoplada dentro da câmara via uma janela de quartzo para criar a descarga. Com o aquecimento e dissociação das moléculas do gás, há a formação de espécies ativas, que depositam diamante sobre o substrato imerso no plasma. No reator mostrado na Fig. 1b um tubo de descarga em quartzo está inserido na lateral de um guia de onda retangular apropriado para a propagação de microondas de 2,45 GHz. O arranjo é feito de maneira que o máximo campo elétrico fique centrado no meio do tubo, criando um plasma estável nesta posição. O substrato é colocado por baixo do tubo de descarga, tocando a bola de plasma que se forma no máximo de campo elétrico. Uma das vantagens deste tipo de reator é que pode ser usada uma larga variedade de misturas gasosas, incluindo misturas contendo oxigênio, ou gases contendo cloro ou flúor. O fato de não haver filamento, torna o sistema MWCVD mais limpo, quando comparado ao sistema HFCVD, especialmente quando é necessário um controle rigoroso das propriedades elétricas do filme de diamante. Além disso,

a presença de um significativo número de íons dentro da descarga permite alterar as condições de deposição através da polarização do substrato.

Outros métodos de deposição têm sido usados para crescimento de diamante na forma de filmes finos, incluindo tocha de plasma, CVD assistido por laser, deposição por laser pulsado, entre outras variações.

O diagrama de fase C-H-O, também conhecido como diagrama triangular de Bachmann²⁶, pode ser utilizado como base para a escolha das concentrações de gases reagentes a serem utilizadas na deposição de diamante por CVD. Esse diagrama é dado na Fig. 2 e foi inicialmente publicado na referência²⁷. O diagrama de Bachmann foi criado com base em cerca de 70 experimentos de deposição de diferentes reatores e usando diferentes gases de processo. Bachmann encontrou que independente do sistema de deposição ou mistura gasosa, o diamante cresce somente quando a composição do gás estiver dentro do limite da linha CO mostrada no diagrama. Abaixo desta linha não há crescimento, e acima dela apenas carbono amorfo é depositado. Muitos experimentos envolvendo uma pequena porcentagem de CH_4 (1-3%) em H_2 estão localizados numa região bem reduzida no vértice inferior esquerdo deste diagrama, e é o caso usado neste trabalho de pesquisa.

Fig. 2 Diagrama de fase C-H-O

Outro aspecto de grande importância para a deposição do diamante CVD é a densidade de sítios de nucleação. No caso do crescimento de diamante sobre substrato de diamante monocristalino, é possível realizar um crescimento epitaxial, o que leva, na verdade, a um crescimento do monocristal²⁸. Quando um substrato de diferente natureza é utilizado para a deposição de diamante CVD, como por exemplo o silício, a deposição se dá em dois estágios. Inicialmente ocorre o processo de nucleação e posteriormente o de crescimento. Neste caso, o período de nucleação inicial pode ser muito longo (horas ou mesmo dias), desde que os núcleos de diamante vão se formar da fase vapor. Este problema pode ser contornado através de um pré-tratamento da superfície utilizando pó de diamante. O processo pode envolver polimento com pó de diamante, banho em ultra-som em uma suspensão de pó de diamante, jateamento com pó de diamante etc. Todos os tratamentos envolvem pó de diamante, pois o objetivo final é o de introduzir na superfície pequenos cristais de diamante, tipicamente em escala nanométrica, que serão sítios de nucleação, dispensando dessa forma a etapa inicial de nucleação a partir da fase vapor. Dessa forma, um tratamento adequado da superfície do substrato deve gerar uma alta densidade de sítios de nucleação (nanocristais de diamante distribuídos na superfície) que, mediante o processo CVD crescerão individualmente até coalescerem, gerando um filme contínuo.

Propriedades e aplicações do diamante CVD

Isaac Newton foi o primeiro a propor que o diamante era uma substância orgânica, baseando-se em cuidadosas medidas de seu índice de refração^{29,30}. No século XVIII, mais precisamente em 1772, Antoine L. Lavoisier descobriu que os produtos da combustão do diamante eram formados por carbono³¹. Em 1797 novos experimentos usando a combustão do diamante, conduzidos por Smithson Tennant, comprovaram que os produtos da combustão eram compostos

unicamente por carbono e oxigênio^{29,30}. As inúmeras pesquisas feitas sobre o material mostraram que o diamante natural é feito de 99% de carbono 12 e 1% de carbono 13 aproximadamente. As possíveis hibridizações que o átomo de carbono pode apresentar são do tipo sp , sp^2 , ou sp^3 . Hoje em dia já se sabe que as formas alotrópicas do carbono são varias³², compreendendo o diamante, grafite, cristais de C_{60} , carbono amorfo, fibras de carbono, carbono vítreo, negro defumo, fuligem, etc.

A estrutura cristalina do diamante é formada por uma rede cúbica de face centrada (Fig. 3).

Fig. 3 Estrutura cúbica de face centrada do cristal de diamante³³.

Esta estrutura, além de conter os oito átomos dos vértices do cubo e os seis átomos do centro das faces, contém quatro outros átomos provenientes de interpenetração de redes adjacentes. Cada átomo de carbono da rede cristalina do diamante está ligado a outros quatro átomos por uma ligação σ proveniente da hibridização sp^3 dos orbitais atômicos, formando um tetraedro regular. A estrutura pode ser vista como composta por camadas de átomos que na direção cristalográfica $[111]$ mostram um empilhamento na sequência ABC ABC ABC A constante de rede é de 0,356 nm e a distância ao vizinho mais próximo é de

0,154 nm. Há ainda outra estrutura do diamante, encontrada primeiramente em meteoritos, chamada lonsdelita (Fig. 4). Esta estrutura é hexagonal e contém um empilhamento de camadas na sequência AB AB AB A constante de rede na direção **a** é de 0,252 nm, na direção **c** é de 0,412 nm e a distância do átomo de carbono ao vizinho mais próximo é de 0,152 nm.

Fig. 4 Diagrama esquemático do arranjo atômico do diamante e da lonsdelita³⁴.

A forma cristalina mais comum do carbono é o grafite, devido ao fato de ele ser mais estável nas condições normais de temperatura e pressão (Fig. 5). Cada átomo de carbono, usando hibridização sp^2 dos orbitais atômicos, exibe ligações σ com três outros átomos do mesmo plano, formando uma estrutura hexagonal. A distância do primeiro vizinho de um átomo de carbono no plano é de 0,142 nm, a sequência de empilhamento dos planos é AB AB AB ..., e a distância interplanar é de 0,6707 nm.

As propriedades do diamante são promissoras para quase todos os campos de aplicação do material. Entre as principais propriedades do diamante podemos citar: a maior dureza conhecida, a maior condutividade térmica a temperatura ambiente, grande resistência ao calor, ácido e radiação, um excelente isolante elétrico quando puro, alta transparência a luz visível e a radiação infravermelha (Tabela 1).

Fig. 5 Diagrama esquemático do arranjo atômico do grafite³⁴.

Entre as aplicações do diamante, relacionadas às propriedades ópticas, temos a fabricação de janelas transparentes ao infravermelho, lentes especiais e dispositivos eletro ópticos. Trocadores de calor e dispositivos eletrônicos são outras possíveis aplicações que se valem do fato do diamante ser resistente ao calor, a ácidos e ter alta condutividade térmica. Dispositivos de microondas de alta potência usam sua propriedade de resistência à radiação. O fato de ser um isolante elétrico quando puro e semiconductor na presença de impurezas permite a fabricação de dispositivos eletrônicos de radiofrequência e de altíssima velocidade. Baixo coeficiente de fricção, alta condutividade térmica e elevada dureza fazem do diamante um excelente material para recobrimentos de ferramentas de corte e produtos abrasivos.

Para dispositivos eletrônicos de alta potência, a alta condutividade térmica do diamante CVD é especialmente importante entre o dispositivo e o sistema de refrigeração. Como exemplos de dissipação térmica, Boudreaux³⁵ usou filme de diamante como parte de um circuito integrado, e Lu³⁶ usou-o como material de substrato para módulos multi-chip. O resultado desta aplicação seria uma maior velocidade de operação do circuito, uma vez que ele pode operar sem sobre aquecimento.

Tabela 1 Propriedades do diamante³⁷.

<i>Propriedade</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidade</i>
Dureza	$1,0 \times 10^4$	kg/mm ²
Coefficiente de fricção dinâmica	0,03	adimensional
Velocidade do som	$1,8 \times 10^4$	m/s
Densidade	3,52	g/cm ³
Módulo de Young	1,22	GPa
Razão de Poisson	0,2	adimensional
Coefficiente de expansão térmica	$1,1 \times 10^{-4}$	K ⁻¹
Condutividade térmica	20,0	W/cm.K
Parâmetro de choque térmico	$3,0 \times 10^8$	W/m
Temperatura de Debye	2200	K
Índice de refração óptico (a 591 nm)	2,41	adimensional
Transmitância óptica (do nm ao IV)	225	adimensional
Constante dielétrica	5,7	adimensional
Dureza dielétrica	$1,0 \times 10^7$	V/cm
Mobilidade dos elétrons	2200	cm ² /V.s
Mobilidade das lacunas	1600	cm ² /V.s
Função trabalho	Negativa	na superfície [111]
Banda proibida	5,45	eV
Resistividade	10^{13} - 10^{16}	Ω .cm

Mais recentemente a propriedade de emissão de elétrons por efeito de campo vem dominando as pesquisas com diamante. O fenômeno é conhecido pela ejeção de elétrons da superfície de um metal quando este é polarizado em vácuo. No diamante o efeito é mais pronunciado, devido à baixa afinidade eletrônica, ele necessita de menor energia para produzir a emissão com maior eficiência. Baik e co-autores³⁸, usando estas propriedades do diamante, fabricaram uma matriz de triodos de emissão de campo usando uma técnica de transferência de molde e processo de auto-alinhamento de porta. Davidson³⁹ relata que fabricou pela mesma técnica de transferência de molde estes triodos

com características de transistores sobre laminas do tipo SOI (sigla em inglês para *silicon-on-insulator*), com um fator de ganho de 250. Num outro trabalho, Kang⁴⁰ fabricou sobre estas lâminas SOI um dispositivo de emissão lateral (sobre a face da lâmina) em diamante.

O diamante é considerado a melhor opção para aplicações eletrônicas envolvendo alta potência, desde que é um excelente dissipador térmico e um semicondutor de alto *gap*, podendo ser dopado, alterando significativamente suas propriedades elétricas. Ebert⁴¹ demonstrou que diodos Schottcky de diamante podem operar até 1000° C. Apesar destes avanços, dispositivos baseados em diamante ainda apresentam problemas que limitam tais dispositivos. Os filmes de diamante são policristalinos contendo muitos contornos de grão e defeitos cristalinos, o que reduz o tempo de vida e mobilidade dos portadores.

Assim, apesar do silício não ser a melhor opção para trabalhar em condições de ambiente severo, como exposição à radiação, agentes químicos e especialmente a altas temperaturas, ainda hoje a tecnologia de silício é que predomina, pois muitas melhorias na tecnologia de síntese e microfabricação do diamante ainda precisam ser feitas⁴².

A fabricação de microestruturas com diamante é normalmente feita através de deposição seletiva^{43,44,45,46} do diamante sobre substrato de silício. Um típico processo usa inicialmente a oxidação da superfície do substrato de silício, seguido por uma litografia e corrosão seca do óxido de silício (SiO₂) para expor as áreas de interesse. A amostra é então tratada com pó de diamante, por exemplo em banho de ultra-som imerso em uma suspensão de pó de diamante, e a camada de SiO₂ é removida com ácido fluorídrico. Então, no reator CVD, o diamante cresce preferencialmente nas áreas semeadas.

Dispositivos usando diamante como camada estrutural também é objeto de pesquisas^{47,48}. Neste caso, a técnica usada é a transferência de molde, isto é, usando o silício como molde cria-se uma réplica de diamante, e o silício é sacrificado na corrosão ácida.

Microestruturas gravadas na superfície de diamante têm sido usadas na transferência de padrões para PMMA (polimetilmetacrilato). Hanada⁴⁹ relata que conformou uma amostra de PMMA de dimensões $20 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$ mantida à temperatura de 90° C , usando microestruturas piramidais com dezenas de micrometros; o mesmo processo foi usado para linhas cruzadas com centenas de micrometros na temperatura de 150° C . A força necessária nesse processo foi de 980 N. Taniguchi⁵⁰ e outros usaram moldes de diamante para produzir padrões de linha de $2 \mu\text{m}$ de largura e 200 nm de altura sobre PMMA.

Neste trabalho, usamos a transferência de molde para fabricar réplica de diamante de microdispositivos para fluidos e microbocais. Este último com aplicações específicas como controlador de fluxo de gases.

No caso da transferência de molde, as dimensões da réplica de diamante podem variar, significativamente, em relação ao molde original devido ao caráter rugoso da superfície do diamante. Logo, com este trabalho, um dos objetivos é conhecer qual o limite desta variação morfológica.

Diamond-like carbon

Os filmes de DLC são frequentemente chamados de filmes de carbono amorfo (a-C) quando estão livres de qualquer outro elemento químico, ou de filmes hidrogenados de carbono amorfo (a-C:H) quando possuem hidrogênio em sua estrutura. Esses dois tipos de DLC não existem na natureza, sendo unicamente sintéticos.

No caso específico deste trabalho foi utilizado o filme livre de hidrogênio e, para o texto que segue, esse material será denominado simplesmente DLC.

O filme de DLC é constituído de átomos de carbono hibridizados de maneira sp , sp^2 e sp^3 . É importante entender o mecanismo de hibridização do carbono, já que as propriedades destes filmes estão relacionadas com a quantidade relativa entre as hibridizações sp^3 e sp^2 dos átomos de carbono.

O processo de ligação dentre dois átomos de carbono permite a formação de orbitais híbridos. O carbono pode sofrer três tipos de hibridização, como será descrito a seguir.

Hibridização sp^3 : ocorre quando as quatro ligações covalentes são do tipo σ (que são as mais fortes). Este tipo de hibridização ocorre em cristais de diamante, onde as regiões de maior probabilidade de localizar os elétrons correspondem aos vértices de um tetraedro, onde o núcleo do átomo de carbono se encontra no centro, (ver Fig. 6(a)). As ligações formadas com os quatro vizinhos deverão ter o ângulo de $109^\circ 28'$.

Hibridização sp^2 : ocorre quando três das quatro ligações covalentes são do tipo sigma σ . Estas ligações situam-se no plano basal da estrutura. A outra ligação é do tipo π e é estabelecida entre dois orbitais adjacentes (segundo eixos paralelos). Este tipo de hibridização ocorre no grafite, onde a geometria molecular é plano triangular e o ângulo entre os eixos dos orbitais é de 120° , conforme Fig. 6(b).

Hibridização sp : ocorre quando duas das quatro ligações covalentes são do tipo sigma σ , e duas são do tipo π . Este tipo de hibridização ocorre em compostos carbono-carbono, onde a geometria é linear, conforme Fig. 6(c).

Fig. 6 Representação esquemática da geometria de átomos de carbono hibridizados de maneira a) sp^3 , $\alpha=109^\circ$, b) sp^2 , $\alpha=120^\circ$, c) sp , $\alpha=180^\circ$.

As propriedades físicas do DLC são fortemente dependentes da concentração relativa das ligações sp , sp^2 e sp^3 . Por exemplo, as ligações

tetraédricas do tipo sp^3 , que são extremamente forte e estável quimicamente, regem as propriedades mecânicas dos filmes de DLC. Na estrutura do grafite, temos planos formados por átomos de carbono dispostos em formação hexagonal, estando as três ligações do tipo σ de cada átomo contidas nesse plano e o quarto elétron é compartilhado com um átomo do plano adjacente, o que gera uma ligação extremamente fraca entre esses planos, desde que essas ligações são do tipo Van der Waals. Isso confere ao grafite características altamente anisotrópicas, a ponto de torná-lo um material lubrificante sólido, além de baixíssimos valores de resistividade elétrica ao longo do eixo perpendicular ao plano basal. Como a fração de hibridização sp existente nesse filmes é desprezível⁵¹ em relação às frações sp^3 e sp^2 , pode-se afirmar que a razão $sp^3:sp^2$ é que rege a qualidade do filme⁵².

Por sua vez, esta razão depende das condições de deposição do filme. O estudo de filmes finos de DLC teve seu início com o trabalho publicado em 1971 por Aisemberg e Chabot⁵³ usando deposição por feixe de íons. J. Robertson⁵⁴, em uma revisão a respeito das propriedades físico-químicas dos filmes de DLC, mostra que para uma faixa intermediária de energia das partículas incidentes entre 100 e 1000 eV são obtidos os filmes com características mais próximas às do diamante. Esta é justamente a faixa de energia de íons de carbono usados na deposição de DLC por feixe de íons, sputtering, arco catódico, entre outros métodos usando fontes gasosas. O diagrama esquemático da Fig. 7 mostra dois destes métodos usando fonte sólida de grafite.

Sputtering DC ou RF é uma forma muito utilizada para a obtenção de filmes de DLC. Este método usa um eletrodo de grafite atacado por plasma de argônio. Devido ao baixo rendimento de remoção de material do alvo de grafite, em geral é usado magnetron sputtering para aumentar a taxa de deposição. Ímãs permanentes são colocados ao redor do alvo para que os elétrons descrevam trajetórias espirais, aumentando o grau de ionização do plasma. Como o bombardeio iônico ajuda a formação de ligações do tipo sp^3 ,

o campo magnético pode ser configurado para passar através do substrato, e isto também causa o bombardeio do substrato pelos íons de argônio. Uma polarização DC pode ser aplicada ao substrato para controlar a energia dos íons.

Fig. 7 Esquema de deposição de DLC por (a) sputtering e (b) arco catódico

Filmes de DLC depositado por arco catódico contêm frações significantes de ligações tetraédricas (sp^3). Othon Monteiro⁵⁵ e co-autores produziram, com esta técnica, filmes de DLC livre de hidrogênio com dureza de até 60 GPa, densidade $2,9 \text{ g/cm}^3$, e percentual de ligações do tipo sp^3 maior que 80%. A deposição de filmes finos através de arco catódico é muito versátil, pois permite a deposição de metais, ligas, carbetos, nitretos, óxidos e DLC livre de hidrogênio. Além disso, a deposição é feita à temperatura ambiente, o que viabiliza a utilização de uma grande variedade de substratos. Com a utilização de polarização pulsada essa técnica ainda permite a

implantação de íons em baixa energia. Neste caso a técnica pode ser chamada de *Metal Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition* (MePIIID)^{56,57}. Mais detalhes desta técnica de deposição é apresentado no capítulo Materiais e Métodos, pois foi usada neste trabalho.

Propriedades e aplicações do DLC

As propriedades mecânicas dos filmes de DLC são de grande importância como uso em camada de proteção. Isto porque DLC é o material mais duro conhecido depois do próprio diamante. A grande vantagem do DLC, quando comparado ao diamante CVD policristalino, é que ele é amorfo e, portanto, não apresenta contornos de grão. Isto significa que estes filmes são de baixa rugosidade. Filmes de DLC obtidos a temperatura ambiente, também apresentam como vantagem a deposição sobre substratos sensíveis a temperatura, tomando como exemplo o plástico. Mas a principal desvantagem destes filmes é seu *stress* intrínseco.

O DLC é encontrado na forma de filmes finos, na faixa de nanômetro a dezenas de micrometros, sendo portanto um típico material de revestimento de superfícies. Dadas as propriedades similares ao diamante, veja Tabela 2, o DLC também é um material promissor para coberturas em microdispositivos. Exemplos de aplicações para esse tipo de revestimento incluem superfícies sujeitas ao atrito e desgaste^{58,59}, tal como disco rígido, engrenagens, pistões, e prótese para implante.

Um dos mais importantes usos de filmes de DLC é como camada de proteção sobre discos rígidos^{60,61,62}. O armazenamento de dados do disco é feito por uma liga magnética Co-Cr-Pt, na forma de filme fino. Um filme de DLC faz o revestimento sobre a camada Co, seguido de uma ou duas monocamadas de um lubrificante molecular. A cabeça de leitura e gravação, que percorre a superfície do disco em rotação, consiste de muitas camadas de filmes finos, que também são protegidos por um filme de DLC. O material de

DLC é usado porque é extremamente liso, contínuo e quimicamente inerte, com uma rugosidade de superfície abaixo de 1 nm.

Tabela 2 Comparação de propriedades do DLC com o diamante.

	Diamante ⁶³	DLC ^{64,65,66,67,68}	DLC,30%H ⁶⁹
sp ³	100	80-88%	70
Densidade (g cm ⁻³)	3,515	3,1	2,4
Banda proibida	5,5	2,5	2,0-2,5
Dureza (GPa)	100	80	50
Condutividade térmica (Wm ⁻¹ K ⁻¹) à 25 °C	600-1000	6-10	1
Módulo de Young (GPa)	1144,6	757	300

Sheeja⁷⁰ relata a fabricação de microestruturas de DLC, na forma de cantilever, usando a técnica de arco catódico filtrado. Para isso, ele usou um padrão litográfico no silício, depositou filme de DLC, seguido de *lift-off* do fotoresiste, e finalmente a corrosão do silício.

Filmes de DLC podem ser usados como anti-fusíveis, ou seja, a resistência do material muda de alta para baixa quando passa uma alta corrente sobre ele. Geralmente a ação anti-fusível ocorre por mecanismo térmico, tal como a condutividade dos semicondutores aumenta com o aumento da temperatura. A corrente é concentrada num canal estreito para maximizar o aumento de temperatura. McKenzie e co-autores⁷¹ relatam que a dopagem de DLC com nitrogênio faz a transição anti-fusível tornar-se mais eficiente.

Além das propriedades tribológicas⁷², com a possibilidade de dispositivos em escala nanométrica, o perfil do recobrimento também passou a ser importante no dispositivo final.

Um trabalho anterior¹⁰ do grupo do Laboratório de Filmes Finos do IFUSP sugere que há um alargamento da extremidade da ponta de AFM após

o recobrimento de DLC. Sendo assim, a outra questão que queremos responder é qual o efeito do recobrimento de filmes de DLC sobre microestruturas, em termos morfológicos. Mais especificamente, neste trabalho estaremos analisando a alteração da rugosidade de superfícies mediante o seu recobrimento com filmes de DLC de diferentes espessuras.

MATERIAIS E MÉTODOS

Deposição de Diamond-Like Carbon

A técnica utilizada para deposição de DLC foi *Metal Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition* (MePIIID), a qual também fez parte do meu Mestrado^{73,74}. A versatilidade dessa técnica é muito ampla, incluindo a possibilidade de deposição de filmes finos metálicos, óxidos, nitretos, ligas metálicas, carbetos e diamond-like livre de hidrogênio. Esta técnica ainda inclui a possibilidade de implantação iônica, visto que pode ser utilizada uma polarização no porta objeto.

O sistema consiste basicamente em uma câmara de vácuo dentro da qual se instala um canhão de plasma, um filtro de partículas e um porta objeto metálico para possibilitar aplicação de polarização, veja Fig. 8. O vácuo necessário para o sistema é da ordem de 10^{-6} Torr, o que pode ser obtido através de uma bomba criogênica ou turbo molecular, sendo o pré-vácuo feito através de uma bomba mecânica.

O canhão é formado por um catodo na forma de bastão, feito do material que se pretende depositar o filme, e um anodo cilíndrico, estando estas duas peças isoladas por um cilindro cerâmico em torno do catodo. A extremidade da cerâmica é recoberta com grafite para funcionar como gatilho, dando início a corrente do arco voltaico. Durante a descarga ocorre um faiscamento distribuído aleatoriamente na superfície do catodo (cathode spots), que gera um plasma do material do catodo. O anodo é passivo, agindo como um coletor de elétrons. A corrente do arco de plasma é tipicamente de 200 A, a duração do arco de 5 ms e normalmente é utilizada uma frequência de pulsos de 1 Hz. O plasma contém basicamente elétrons, íons, uma pequena fração de átomos neutros e partículas da ordem de micrometros. Essas

partículas são denominadas de macro-partículas^{75,76} devido às suas dimensões que são superiores a espessura dos filmes finos formados.

O plasma expande para fora do canhão devido ao gradiente de pressão. Ao sair do canhão, o plasma é focalizado por um campo magnético axial, produzido por uma bobina enrolada no próprio anodo e penetra no filtro de partículas. Este último componente consiste em uma bobina com a forma de um quarto de toróide também ligada em série com a descarga catodo / anodo. A idéia para a filtragem de partículas é guiar o arco de plasma por um campo magnético, através de um tubo curvo até o substrato. As partículas terão trajetórias praticamente retas, por possuírem grande inércia, se chocando com as paredes do tubo. Assim a deposição fica livre da contaminação por partículas do plasma.

A amostra fica localizada na saída do filtro de partículas, imersa na região de maior densidade de plasma.

Fig. 8 MePIHD para deposição de filmes finos.

Ian G. Brown⁷⁷ revisa, em seu artigo, vários tipos de canhões de plasma. Quanto ao filtro de partículas, sua eficiência está diretamente relacionada com sua geometria. Por conta disso, vários tipos de filtros são encontrados na literatura, sendo que uma discussão sobre eles é dada por A.

Anders⁷⁸. O filtro de partículas do equipamento instalado no Laboratório de Filmes Finos tem dimensões de 13 *cm* de raio do toróide (R) e 3 *cm* do raio da bobina (r); a bobina focalizadora consiste de 14 voltas em torno do anodo do canhão de plasma.

Segundo a descrição do sistema dada acima, fica evidente que a deposição de qualquer filme metálico depende unicamente da colocação de um catodo deste material no canhão. A deposição de DLC é feita utilizando-se um catodo de grafite. Para deposições de óxidos ou nitretos, o procedimento é semelhante, introduzindo-se ainda uma atmosfera de oxigênio ou de nitrogênio. Ligas metálicas ou carbetos podem ser também depositadas através da utilização de dois canhões de plasma funcionando simultaneamente.

Filmes de DLC são intrinsecamente estressados⁷⁹, de modo que, uma boa adesão do filme ao substrato deve ser obtida com o uso de polarização pulsada no substrato. Esta polarização, porém, deve existir apenas nos períodos iniciais sob risco de estressar ainda mais o filme, caso o potencial seja usado ao longo de toda deposição. A polarização pulsada foi usada em algumas amostras descritas no tópico Recobrimentos com DLC.

Deposição de Diamante

Filmes de diamante policristalino são, tradicionalmente, obtidos por CVD (sigla em inglês para *Chemical Vapor Deposition*). Estes filmes foram usados como recobrimento sobre moldes de silício no tópico Microfabricação de réplicas de diamante e como substrato para filmes de DLC no tópico Recobrimentos com DLC.

A síntese de diamante ocorre numa mistura de gás, tipicamente menor que 1% de concentração de metano (CH₄, fonte de C) em hidrogênio (H₂). A grande concentração de hidrogênio tem por finalidade remover a grafite, favorecendo a formação de diamante. A decomposição destes gases pode ser

feita de diversas formas, como por exemplo, descarga DC⁸⁰, filamento quente⁸¹ ou microondas como será descrito a seguir.

Esta técnica é também conhecida por^{82,83} Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition (MWCVD) ou Microwave Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition (MPCVD). A descrição do sistema CVD, que será feita a seguir, está baseada no trabalho de M. C. Salvadori⁸⁴, cujo reator está instalado no Laboratório de Filmes Finos do IFUSP.

O reator consiste em uma cavidade ressonante cilíndrica feita com chapa de alumínio estampada com orifícios. Uma válvula magnetron de microondas, que trabalha com frequência de 2,45 GHz, é posicionada na parte superior dessa cavidade. O diâmetro dos orifícios da estampa da chapa de alumínio é de 1 mm, permitindo observar o plasma, mas impedindo que haja vazamento de microondas (pois o comprimento de onda da radiação de microondas é da ordem de 130 mm). No interior desta cavidade está a câmara de reação delimitada por uma campânula de quartzo (Fig. 9) apoiada sobre um anel de viton, na base de cobre da cavidade ressonante de microondas. No interior dessa campânula os gases reagentes são mantidos dinamicamente em baixo vácuo. Para tanto, a mistura de gases é introduzida na região externa ao cilindro e bombeada, também na base, mas no interior do cilindro de quartzo. Assim, a mistura de gases flui constantemente para dentro da câmara, passa pelo topo do porta amostra e é bombeada pelo sistema de vácuo numa situação de equilíbrio onde a pressão é mantida constante. Uma bola de plasma se forma numa região de máximo campo elétrico, onde o fica posicionado o porta amostras. A sintonia da bola de plasma é feita variando a geometria da cavidade ressonante de microondas, movendo verticalmente a sua parte superior, onde se apóia a válvula magnetron.

O porta amostras consiste em um cilindro de quartzo com 25mm de diâmetro, fechado também em quartzo na parte superior, e colado a um tubo de latão na outra extremidade. A parte de quartzo é introduzida no interior da cavidade ressonante através de um orifício na base desta. O tubo de latão, que

avança para o exterior da cavidade, possui um comprimento suficiente para que a intensidade da onda decaia a praticamente a zero, evitando vazamentos de microondas. Desta forma temos um porta objeto de altura ajustável e transparente, permitindo a medição da temperatura da amostra através de um pirômetro. A amostra pode então ser imersa no plasma através do ajuste na altura do porta amostra. Nesta base está conectada uma flange metálica onde é feita a refrigeração à água.

Fig. 9 Reator CVD assistido por plasma de microondas.

A superfície da amostra é circundada por um anel de grafite. O efeito deste anel é explicado em detalhes na referência⁸⁵. Nas primeiras deposições de diamante, utilizando um novo anel de grafite, ele é atacado pelo plasma de hidrogênio, mas grãos de diamante tendem a se formar e crescer neste anel. A

condição ótima é atingida quando o anel fica completamente recoberto com um filme de diamante, o que passa a produzir amostras com filmes de diamante uniforme em toda a sua extensão.

Os fluxos dos gases reagentes, hidrogênio e metano, são controlados através de medidores de fluxo de massa (*mass flow meters*). A baixa pressão utilizada no sistema é obtida a partir de uma bomba mecânica de um estágio.

Em geral, neste sistema, o tempo de nucleação do diamante é de algumas horas, sendo que um filme homogêneo pode ser conseguido em pouco mais de 7 horas. A média na taxa de deposição é de aproximadamente 1 $\mu\text{m/hora}$, mas todos estes dados dependem fortemente do tratamento feito sobre o substrato.

Tipos de tratamento do substrato

Uma alta densidade de nucleação de diamante CVD é fator crítico para obter um filme de diamante homogêneo⁸⁶. Por esta razão, substratos de silício devem ser tratados com pó de diamante. O tratamento pode ser um polimento ou banho ultrasônico em suspensão de diamante. Neste texto será usado o termo “semeadura” para o banho ultra-sônico. Ambos os tratamentos usam uma suspensão de pó de diamante disperso em etanol e água destilada. Outra opção de tratamento, não utilizada neste trabalho, foi descrita por Feng^{87,88} que usou filmes de DLC sobre silício tratado com plasma rico em metano, à baixa temperatura.

O polimento mecânico é feito numa polidora onde o substrato é pressionado contra um tecido para polimento umedecido com a suspensão de pó de diamante, realizando movimentos de translação. No processo de polimento controla-se a pressão da amostra sobre o tecido de polimento, velocidade de translação, tempo, além da granulometria do pó de diamante. Este polimento é muito abrasivo e deve ser feito sobre superfície de substratos planos, pois no caso da existência de microestruturas, estas seriam destruídas

pelo tratamento. Já a semeadura é feita sobre o substrato imerso num banho de ultra-som contendo a suspensão de pó de diamante. Neste caso, controlamos a potência e tempo do ultra-som. Este último tratamento pode ser feito em substratos com micro ou nanoestruturas, sem destruí-las.

A granulometria do pó de diamante pode apresentar valores médios entre dezenas, unidades ou frações de micrometros. A suspensão do pó de diamante utilizada possui concentração na faixa de alguns g/L. Quanto ao dispersante, especificamente neste trabalho, usamos etanol e água destilada, mas outros tipos também podem ser usados⁸⁹.

Microscopia de Força Atômica

O microscópio de força atômica ou AFM (sigla em inglês para *Atomic Force Microscopy*) faz parte de uma família de microscópios chamada de microscópio de varredura de ponta ou SPM (sigla em inglês para *Scanning Probe Microscope*). A característica nos vários modos SPM é a utilização de uma ponta (ou sonda) para varrer uma superfície, onde a interação entre a ponta e superfície pode ser de natureza elétrica, magnética ou óptica, entre outras variações.

No diagrama da Fig. 10 é ilustrado o princípio de funcionamento do microscópio de AFM, no qual a ponta situada na extremidade de um cantilever varre a superfície em uma dada área. O deslocamento nas direções x, y, e z são dados por um estágio de varredura fabricado com cerâmicas piezelétricas. No caso específico no microscópio utilizado, o estágio de varredura fica no porta amostras, movendo a amostra nas direções x, y, e z, enquanto a ponta permanece parada. A ponta toca a amostra gerando uma deflexão do cantilever. Essa deflexão é medida através de um sistema óptico, onde um laser incide sobre a extremidade do cantilever e é refletido para dois pares de fotodetectores. No modo de AFM de contato, durante a varredura são realizadas correções na altura da amostra (direção z) para manter a deflexão do

cantilever constante. Deste modo os valores de z são armazenadas, na memória, para cada posição (x,y) , formando uma imagem completa da morfologia ao final da varredura.

No modo AFM de contato intermitente o cantilever oscila próximo a sua frequência de ressonância, tocando gentilmente a superfície da amostra em seu máximo de amplitude. O sistema óptico constituído por laser e fotodetectores mede a amplitude de oscilação, que deve ser mantida constante durante a varredura. Assim, são realizadas correções na altura da amostra (direção z) para manter a amplitude de oscilação do cantilever constante. Da mesma forma que para o AFM de contato, os valores de z são armazenadas, na memória, para cada posição (x,y) , formando uma imagem completa da morfologia ao final da varredura. Este modo de operação permite varrer superfícies frágeis sem causar danos à amostra, e vice-versa: varrer superfícies duras (como o diamante) sem causar danos à ponta (de nitreto de silício, no caso de AFM de contato).

Fig. 10 Princípio de funcionamento do AFM.

Um problema que foi necessário abordar neste trabalho foi a existência de uma não linearidade intrínseca no estágio de varredura do microscópio AFM. Este efeito está presente em qualquer material piezelétrico. Ao aplicarmos uma voltagem crescente ao material, sua não linearidade intrínseca gera uma curva e não uma reta, como se esperaria teoricamente. Um gráfico típico da expansão em função da voltagem aplicada é mostrado na Fig. 11.

No plano da superfície da amostra o efeito da não linearidade intrínseca do scanner piezelétrico é a distorção da grade de medidas e na direção z esse efeito gera erro nas medidas das alturas. Como resultado a imagem SPM de uma estrutura periódica não apresenta uniformidade em seu espaçamento, ocorrendo ainda erro nas medidas das alturas. Para sanar esse problema normalmente se utiliza calibrações, fazendo uso de amostras padrões periódicas com espaçamentos bem conhecidos. Apesar desse procedimento gerar bons resultados, a imprecisão dessa calibração dificilmente é inferior a 5%.

Fig. 11 Não-linearidade intrínseca do material piezelétrico.

O microscópio utilizado foi um NanoScope IIIA da Digital Instruments (hoje comercializado pela Veeco).

Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) um feixe eletrônico age como uma sonda varrendo a superfície da amostra, onde diversos sinais são emitidos. O feixe eletrônico é produzido por um filamento de tungstênio aquecido, num ambiente de alto vácuo (veja Fig. 12). O feixe eletrônico é colimado e focalizado por uma série de lentes eletromagnéticas, dispostas numa coluna vertical. O sinal usualmente utilizado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura é o de elétrons secundários que são originários da interação entre os elétrons do feixe e os elétrons da banda de condução do material em análise. Estes elétrons são de baixa energia (< 50 eV), e ao serem detectados constituem a principal fonte de sinal para investigar a morfologia da superfície. A imagem MEV formada é resultado da intensidade da emissão de elétrons secundários da amostra, para cada ponto (x,y) durante a varredura do feixe primário sobre a superfície da amostra. Neste trabalho, este modo de operação foi usado para observar microestruturas de silício.

Elétrons retroespalhados são os elétrons do feixe primário espalhados elasticamente para fora da superfície da amostra, logo possuem praticamente a energia do feixe (da ordem de alguns keV), bem superior à energia dos elétrons secundários. Assim a profundidade de penetração dos elétrons retroespalhados é muito maior do que a dos elétrons secundários. O percentual de elétrons do feixe que são retroespalhados é dependente do número atômico dos átomos que constituem o material, logo este sinal é útil para diferenciar os materiais que constituem a amostra. Este modo de operação foi usado para formar imagem numa das etapas de fabricação de microbocais de diamante.

O MEV do Laboratório de Filmes Finos é um *Low Vacuum Scanning Electron Microscopy* (LVSEM), da JEOL, modelo JSM-6460 LV, que apresenta a possibilidade de se trabalhar com a câmara do espécime em baixo vácuo (até 270 Pa). Este recurso permite a observação de amostras isolantes, como é o caso do diamante e DLC, por ionizar o ar remanescente próximo à incidência do feixe eletrônico, evitando o acúmulo de carga na superfície. Neste modo, a coluna do feixe eletrônico continua em alto vácuo, mas na câmara existe uma baixa pressão de gás residual. Esta pressão é suficiente para que o ar ionize próximo à região do feixe com a superfície da amostra, removendo o excesso de carga local.

Fig. 12 Esquema de um Microscópio Eletrônico de Varredura.

Comparando as duas técnicas de microscopia⁹⁰ (AFM e MEV), podemos dizer que a resolução lateral é equivalente para ambas, sendo que no caso do AFM esta resolução é limitada pelo raio da ponta. Quanto à resolução vertical é melhor para o caso do AFM, devido a sensibilidade do sistema óptico responsável pela detecção da deflexão do cantilever. Além disso, imagens AFM são ideais para medida de rugosidade, visto que gravam as informações (x,y,z) numa matriz de dados. Como vantagem da técnica MEV,

a área de varredura pode ser tão grande quanto dezenas de milímetros, sendo possível observar altura superior a $5\text{ }\mu\text{m}$, o que é limitado no AFM utilizado neste trabalho.

Microfabricação de réplicas de diamante

O objetivo desta etapa de microfabricação é de analisar a fidelidade das réplicas de diamante em função dos moldes de origem, feitos em silício. Os moldes em silício são obtidos a partir de técnicas tradicionais de microfabricação (deposição de filmes, fotolitografia, corrosão, etc.). O termo réplica refere-se à reprodução da superfície deste molde. Neste processo, o molde em silício é quimicamente removido para dar lugar à réplica de diamante. Assim, o silício, neste caso, pode ser chamado de sacrificial. Imagens de AFM foram feitas do molde e da réplica para uma análise quantitativa das variações morfológicas ocorridas.

A descrição, a seguir, relata as etapas de microfabricação dos moldes e das réplicas e está baseada no diagrama da Fig. 13. Todas as etapas para microfabricação do molde foram feitas na sala-limpa do LSI/EPUSP. As etapas seguintes, de recobrimento com diamante e corrosão do silício sacrificial foram feitas no LFF/IFUSP.

Os substratos de silício são, inicialmente, lâminas de 3 polegadas com orientação (100), são do tipo p e tem resistividade na faixa de $1\text{-}10\text{ }\Omega\text{cm}$. Na lâmina foi feita uma limpeza piranha (ácido sulfúrico seguido de HF), com posterior deposição do alumínio (veja Fig. 13a). O filme de alumínio, com espessura aproximada de 200 nm , foi depositado por uma evaporadora convencional. O filme de alumínio evaporado irá servir como máscara de corrosão para o silício, posteriormente. A etapa seguinte é a fotolitografia.

Fig. 13 Etapas de microfabricação do (e) molde e da (g) réplica.

Fotolitografia

Fotolitografia é a técnica aqui utilizada para transferir um padrão para a superfície do substrato de silício. O processo envolve a utilização de uma radiação para sensibilizar um polímero fotosensível, chamado fotoresiste. A radiação utilizada é na região do ultravioleta (UV). A fotolitografia é descrita com os seguintes passos:

- (i) aplicação do fotoresiste sobre a superfície do filme de alumínio, usando um *spinner* à 3500 rpm de rotação por 20 segundos;
- (ii) pré-cura a uma temperatura de 110°C por 90 segundos;
- (iii) exposição à luz UV com utilização de uma máscara contendo o padrão desejado, por 13 segundos;
- (iv) revelação do fotoresiste, numa proporção de 2:1 (2 partes de revelador para 1 de água deionizada), com tempo aproximado de 50 segundos;
- (v) Cura (pós-exposição) à 135 °C por 5 minutos.

O procedimento descrito acima é específico para o fotoresiste OFPR-5000. Trata-se de um resiste positivo, ou seja, a região irradiada é solúvel no revelador. A máscara usada foi de campo claro, isto é, o padrão de interesse em detalhes escuros. O padrão utilizado foi de microcanais para escoamento de fluidos, mas este trabalho visa apenas o estudo morfológico da reprodução do molde em filmes de diamante.

Após esta etapa foi feita a corrosão do alumínio (Fig. 13c), utilizando uma solução de ácido fosfórico, água deionizada e ácido nítrico numa proporção em volume de 35:14:3. O volume usado foi apenas o suficiente para cobrir toda a lâmina de 3 polegadas. O tempo de corrosão foi de pelo menos 1,5 minuto.

Corrosão do silício

Nesta etapa, o silício foi corroído por via seca (Fig. 13d), isto é, através de plasma de gás fluorado num reator do tipo RIE (*Reactive Ion Etching*) com potência gerada à 13,56 MHz. O sistema usado aqui já foi descrito por Mansano e co-autores⁹¹.

Antes, porém, foi removido o óxido nativo da superfície por uma solução de ácido fluorídrico e água deionizada, numa proporção de 1:50 (em vol.) por 20 segundos.

A seguir, as amostras foram corroídas por plasma de gás SF₆ sob pressão de 100 mTorr, potência RF de 50 W, com tempo de corrosão de 1 minuto. A anisotropia deste processo é em torno de 0,2 - 0,3, ou seja, a taxa de corrosão vertical é de 20 % a 30 % maior que a taxa de corrosão lateral.

No mesmo reator foi removido o fotoresiste com plasma de oxigênio. Até esta etapa, os processos foram realizados num ambiente controlado de sala limpa.

Finalmente, o molde foi obtido com a remoção da máscara de alumínio (Fig. 13e) em solução concentrada de ácido fluorídrico (HF 50% vol.). A

lâmina de silício foi cortada em tamanho aproximado de $10 \times 12 \text{ mm}^2$, visto que há uma limitação no porta-amostra do microscópio AFM utilizado.

A etapa seguinte foi então a caracterização dos moldes por AFM, no modo contato, cujo princípio de funcionamento está descrito no tópico Microscopia de Força Atômica.

Semeadura e deposição de diamante CVD

O objetivo desta etapa é criar sítios ativos na superfície do substrato de silício de modo a obter uma boa nucleação do diamante CVD. É nesta etapa que se concentram os esforços para se otimizar os parâmetros que resultarão numa réplica mais fiel.

O molde em silício foi tratado por semeadura (banho ultrasônico) com suspensão de pó de diamante. O polimento mecânico não foi usado aqui, pois danificaria as microestruturas.

O banho de ultra-som foi feito numa suspensão com pó de diamante, etanol, e água destilada, numa proporção de 10mg : 1ml : 1ml, com volume total aproximado de 80 mL. O aparelho de ultra-som usado, marca THORNTON, trabalha com frequência de 25 kHz e potência de 60 W. Usamos duas granulometria diferentes para o pó de diamante: a primeira com tamanho médio de $1 \mu\text{m}$ com tempo de ultra-som de 18 minutos; a segunda com granulometria de $\frac{1}{4} \mu\text{m}$ com tempo de ultra-som de 10 minutos. Finalmente, as amostras foram secas numa estufa, sem remoção do pó remanescente. Após esta etapa, as amostras seguiram para o reator de CVD (Fig. 13f).

Os parâmetros de deposição do diamante seguiram o mesmo padrão para todas as amostras (veja Tabela 3): fluxo de hidrogênio de 300 sccm, fluxo de metano de 3 sccm, o que corresponde a uma concentração de 1% (em volume) de metano em hidrogênio, pressão de trabalho 80 Torr, temperatura de 820 °C, e potência de microondas 850W. O tempo de deposição foi de 24 horas para cada amostra.

Finalmente, o molde em silício (substrato) foi completamente removido através da corrosão úmida (Fig. 13g), gerando a réplica de diamante. Os detalhes desta corrosão estão descritos no próximo tópico (Remoção do molde de silício).

As réplicas, assim obtidas, foram caracterizadas por AFM e comparadas com as imagens correspondentes dos moldes. Note que, para cada imagem obtida nas réplicas de diamante, foi obtida uma correspondente (no mesmo local) no molde, anteriormente à deposição de diamante.

Tabela 3 Parâmetros da deposição de diamante CVD usado nas réplicas

Fluxo de Hidrogênio	300 <i>sccm</i>
Fluxo de Metano	3 <i>sccm</i> (1%)
Pressão	80 <i>Torr</i>
Temperatura	820 °C
Tempo	24 horas
Potência de Microondas	850 <i>W</i>

Remoção do molde de silício

Esta etapa é crítica, no que diz respeito à integridade da réplica, uma vez que a membrana de diamante é frágil e pode estar sujeita a fratura.

O substrato de silício (molde) foi removido usando uma solução de 3 ácidos: fluorídrico (HF), nítrico (HNO₃) e acético (HC₂H₃O₂). A proporção de HF:HNO₃:HC₂H₃O₂, usada, foi de 23:12:12 em volume.

A função do HNO₃ é oxidar a superfície do silício, enquanto que o HF corrói o óxido de silício formado. O ácido acético controla a velocidade da

reação, e isto é importante, uma vez que uma reação violenta poderia fraturar a membrana de diamante.

Recobrimentos com DLC

O objetivo desta parte do trabalho consiste em estudar a alteração da rugosidade de superfícies após recobrimento com DLC. Para tanto foram tomados 4 tipos de amostras com diferentes rugosidades. Três dessas amostras foram de diamante policristalino e uma foi de silício atacado quimicamente.

Para obter as duas amostras de maior rugosidade foram tomados dois filmes de diamante preparados com o mesmo procedimento, mas utilizando tempos de deposição diferentes, o que gera diferentes rugosidades⁹². O procedimento para obtenção desses filmes de diamante é descrito a seguir. Um substrato de silício foi polido utilizando uma polidora, marca BUEHLER, sob pressão e velocidade máximas. Primeiramente com suspensão de diamante de tamanho médio 9 μm por 5 minutos, seguido de novo polimento com suspensão de diamante 1 μm por 20 minutos. Para remoção da cera de abelha, usada para fixar a amostra ao porta objeto, foi usado banho de ultra-som por 5 minutos em xilol, seguido de tricloroetileno e depois acetona. Com este procedimento garantimos um polimento uniforme ao longo de toda a superfície do substrato de silício. O substrato foi então cortado em várias partes menores (tamanho aproximado 5mm x 5mm cada um) que foram levadas para o reator CVD para deposição de diamante. Para cada deposição foram agrupados de 6 a 8 partes de substratos tratados como descrito acima. Os parâmetros de deposição utilizados são dados na Tabela 4: a pressão de trabalho foi de 75 Torr com concentração de metano (CH_4) de 0,5% em hidrogênio (H_2), fixado através do controle dos fluxos de H_2 (300 sccm) e CH_4 (1,5 sccm); a média de temperatura foi de 840 °C e a potência de 700 W. Os dois diferentes tempos de deposição (17 e 20 horas) definem dois diferentes grupos de amostras. Note que cada grupo de amostras tem uma mesma

rugosidade e cada amostra de um grupo terá diferentes espessuras de DLC como recobrimento.

O terceiro grupo de amostras foi obtido a partir de diamante depositado sobre substrato de silício, com posterior corrosão do substrato, utilizando como superfície a ser recoberta com DLC a parte de trás do filme. Para isso, foi feito semeadura em substratos de silício com uma suspensão de pó de diamante de $\frac{1}{4}$ μm em banho ultrassônico por 5 minutos. Os substratos foram então removidos da suspensão e levados à estufa para secar. Um grupo de 6 a 8 substratos assim tratados foram levados para o reator CVD onde foi depositado diamante com os parâmetros também descritos na Tabela 4, sendo o tempo de deposição de 20 horas.

Finalmente o quarto grupo de amostras foi de silício atacado quimicamente. Substratos de silício tiveram a rugosidade da superfície alterada através da corrosão em solução ácida por 5 minutos. A solução usada foi ácido fluorídrico, ácido nítrico e ácido acético numa proporção de 13:17:20 ml, respectivamente. O enxágüe foi feito em água deionizada.

Tabela 4 Parâmetros de crescimento de diamante CVD

Fluxo de Hidrogênio	300 sccm
Fluxo de Metano	1,5 sccm (0,5%)
Pressão	75 Torr
Temperatura	840 °C
Tempo	17 e 20 horas ^a
Potência de Microondas	700 W

Todos os substratos foram caracterizados por AFM, no modo contato, com a obtenção de 3 imagens da região central de cada amostra, a partir das

^a 4 amostras obtidas durante 17 horas de crescimento, e outras 10 amostras durante 20 horas

quais foram obtidos os valores de rugosidade. Observe que temos 4 grupos de amostras, cada grupo tem uma mesma rugosidade média e cada amostra de um grupo terá diferentes espessuras de DLC como recobrimento. Assim, cada grupo de amostras dará origem a uma série de recobrimentos de DLC de espessura crescente. A partir deste ponto passaremos a denominar de:

- série (I) os substratos de silício atacados quimicamente;
- série (II) os substratos de diamante com tempo de deposição de 20 horas;
- série (III) os substratos de diamante com tempo de deposição de 17 horas;
- série (IV) os substratos do verso do filme de diamante.

Os depósitos de DLC foram feitos por MePIIID, cujo princípio de funcionamento está descrito no tópico Deposição de Diamond-Like Carbon, deste capítulo. Os parâmetros usados para a deposição de DLC são dados na Tabela 5.

Tabela 5 Parâmetros da deposição de DLC

Material do catodo	Grafite
Pressão	$4,8 \times 10^{-6}$ Torr
Frequência do pulso de plasma	1 Hz
Largura do pulso	5 ms
Corrente máxima, mínima	200 A, 150 A
Distância da amostra ao filtro	6 cm
Polarização pulsada	-100 V; 10,5 kHz

Numa típica montagem deste sistema a amostra foi posicionada à saída do filtro de partículas a uma distância de 6 cm (exceto para série I, com 8 cm), na região de maior densidade do plasma. O vácuo de base utilizado foi em

média de $4,8 \times 10^{-6}$ Torr. A espessura do filme foi medida usando uma amostra controle de silício com parte da superfície coberta (mascarada) por tinta. Após a deposição, a tinta foi removida e o degrau formado foi medido por AFM. O catodo de grafite utilizado foi recondicionado (exceto para série III) após cada deposição. O recondicionamento do catodo é feito devido à erosão do material que diminui a taxa de deposição. A corrente máxima aplicada ao canhão de plasma foi de 200 A, decaindo por um período de 5 ms, até o valor aproximado de 150 A (veja gráfico da Fig. 14). A taxa de repetição do pulso de plasma foi de 1 Hz, desta forma, o número de pulso de plasma dado ao canhão é igual ao tempo de deposição em segundos. Somente o número de pulsos do plasma foi variado para obter espessuras diferentes, estes são mostrados na Tabela 6. Os números de pulsos para série I foram de 453, 720, 1020 e 1800; para a série II foram 3600, 2880, 2160, 1440, 720; para série III foram de 720, 2160, 2880 e 3600 pulsos; e para a série IV foram 240, 480, 720 e 1020 pulsos. Somente para série II, com exceção de uma amostra (720 pulsos), foi aplicada polarização pulsada (-100 V, 10 kHz) nos primeiros 600 pulsos de operação.

Tabela 6 Pulsos de plasma de cada uma das séries de substratos.

<i>Série</i>	<i>Quantidade de pulsos de plasma</i>
I	453, 720, 1020, 1800
II	3600, 2880, 2160, 1440, 720
III	720, 2160, 2880, 3600
IV	240, 480, 720, 1020

Finalmente, os filmes de DLC foram caracterizados por AFM. Onde, novamente, para cada amostra foram obtidas 3 imagens da região central da amostra, a partir das quais foram obtidos os valores de rugosidade. Para cada

deposição foi utilizada uma amostra de controle onde se obteve imagens de AFM do degrau formado para medidas de espessura dos filmes.

Fig. 14 Pulso da corrente aplicado ao canhão de plasma.

Microbocal de diamante

Usando o mesmo princípio de transferência do molde, fabricamos um microbocal de diamante.

O diagrama da Fig. 15 mostra as principais etapas de processo para fabricação do microbocal de diamante que será descrito em detalhes a seguir.

O processo é desenvolvido partindo de um substrato de $17 \times 17 \text{ mm}^2$. As lâminas de silício, das quais se obtém os substratos, são de 3 polegadas, tem orientação (100), são do tipo p com resistividade na faixa entre $1\text{-}10 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$.

De início as lâminas foram pré-clivada, isto é, riscada numa cortadeira nas dimensões de $17 \times 17 \text{ mm}^2$. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Microeletrônica (LME) da EPUSP. Note que até aqui houve apenas o risco, mas não o corte (clivagem), isto se deve a um melhor aproveitamento na área de deposição do alumínio, mais adiante.

Fig. 15 Microfabricação de bocais sônicos de diamante.

A seguir, o substrato de silício foi limpo com reagentes químicos. Usamos um forte agente oxidante para aprisionar impurezas orgânicas na superfície, seguido pela corrosão do óxido formado. Este procedimento de limpeza é conhecido por piranha. O agente oxidante é uma solução de peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico ($1\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$), e a corrosão do óxido é uma solução de ácido fluorídrico ($50\text{H}_2\text{O} + 1\text{HF}$). O tempo de permanência no primeiro banho em ácido foi de 10 minutos, e alguns segundos são suficientes para remover o óxido de silício no segundo banho. Antes, e após, cada banho em ácido o substrato foi lavado em água deionizada (H_2O DI: resistividade acima de $10\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) corrente por cerca de 5 minutos. Ao final o substrato é seco em jato de nitrogênio.

Deposição do alumínio

A função do alumínio nesta etapa é servir como máscara para a corrosão do silício.

A deposição de alumínio foi feita no magnetron sputtering do Laboratório de Materiais Magnéticos do IFUSP. A câmara de deposição deve atingir alto-vácuo, necessário para evitar contaminação com oxigênio residual. Uma pré-câmara foi utilizada para montagem da amostra. Uma limpeza da superfície do alvo foi feita com plasma de argônio por um período de 5 minutos.

De início foi feita uma calibração para determinarmos a taxa de deposição do alumínio. Fixados os parâmetros de deposição de: 3 *mTorr* de pressão de argônio com fluxo de 17 *sccm*, potência de 300 *W* e corrente de 0,718 A, foi depositado um filme de alumínio com espessura de 250 *nm*. A amostra foi mantida em movimento de rotação durante a deposição para uniformizar a espessura do filme em toda a superfície.

A partir daí, realizamos a clivagem da lâmina em tamanhos de aproximadamente 17x17 *mm*², facilitada pela pré-clivagem feita anteriormente.

Litografia por feixe de elétrons

O processamento litográfico é consiste em: cobertura com resiste, pré-cura, exposição ao feixe de elétrons, cura pós-exposição e revelação. Toda a descrição a seguir foi baseada no uso do resiste SU-8 com exposição a feixe de elétrons.

O SU-8 é um resiste desenvolvido para aplicações em *micromachining* e microeletrônica. Trata-se de um resiste negativo, ou seja, a região não-irradiada é solúvel no revelador. Ele normalmente gera um filme espesso (da

ordem de micrometros de espessura), sendo ideal para estruturas de elevada razão de aspecto. Possui melhor sensibilidade para radiação Ultravioleta (350-400 nm) e também pode ser usado com feixe de elétrons⁹³.

A aplicação do resiste ocorre num *spin coater* ou *spinner*. Esta etapa foi realizada no Instituto de Química da USP, com o acompanhamento da Profa. Dra. Denise Freitas Siqueira Petri, como responsável. Atualmente o LFF já dispõe de um equipamento para esta finalidade.

A aceleração do *spinner* variou com duas rampas de velocidade: a 100 rpm/s (por 5 segundos) e 300 rpm/s (por 10 segundos), seguido por um patamar de 5000 rpm por 30 segundos. A espessura do resiste foi obtida por perfilometria ao final do processo litográfico. O perfilômetro utilizado foi um DEKTAK 3030 do LSI/EPUSP.

O objetivo da pré-cura do resiste é evaporar o solvente. A temperatura usada foi de 65° C. Em seguida foi feita uma segunda etapa de cura a 95° C para melhorar a adesão do filme ao substrato. O tempo foi de 1 minuto, em ambas as curas.

A exposição ao feixe de elétrons está descrita no tópico a seguir: Litografia por MEV. O padrão utilizado foi um círculo (preenchido) com diâmetro de 70 µm.

Na cura, após a exposição, a região sensibilizada do resiste torna-se insolúvel no revelador. Para minimizar o *stress* do filme, a cura pós-exposição segue duas etapas de temperaturas, com os mesmos parâmetros da pré-cura.

A amostra foi imersa em revelador (para SU-8) sob agitação, a temperatura ambiente, por 1 minuto. Seguida de banho em álcool isopropílico e secagem em jato de nitrogênio.

Litografia por MEV

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é uma facilidade oferecida pelo Laboratório de Filmes Finos do IFUSP, onde foi feita a

litografia por feixe de elétrons. Nele está instalado um *Nanometer Pattern Generation System* (NPGS), que possibilita a utilização da litografia por MEV.

O Microscópio Eletrônico de Varredura é um JEOL, modelo JSM-6460 LV *Low Vacuum*, com resolução de 3 nm, com acessórios para microanálise e nanolitografia (NPGS). Em catálogo é colocada a possibilidade de obtenção de linhas com espessura de até 30 nm.

Trabalhamos com uma tensão aceleradora de 30 kV e corrente de 52 pA. Para a calibração e medição da corrente, que é ajustada através do tamanho do feixe (spot size), o feixe de elétrons foi concentrado em um copo de Faraday, situado no porta amostras, e um pico-amperímetro foi utilizado para a leitura. Uma região da borda da amostra é então focalizada e o feixe de elétrons bloqueado através de um bloqueador de feixe, instalado na coluna do MEV. A amostra é movimentada para a posição onde será realizada a litografia, previamente definida, e o controle do microscópio é passado para o sistema NPGS (Nanometer Pattern Generation System). A dose usada para a sensibilização do resiste foi de 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Corrosão do Alumínio

Esta etapa define a máscara de alumínio para o microbocal. Foi utilizada corrosão úmida, onde a amostra foi mergulhada em uma solução de ácido fosfórico (H_3PO_4 , 85% vol.) e ácido nítrico (HNO_3 , 65% vol.) diluído em água deionizada, numa proporção de 35:14:3 ml respectivamente. Esta diluição diminui o ataque químico ao resiste, viabilizando que apenas o alumínio exposto seja corroído. O tempo de corrosão foi de aproximadamente 3 minutos.

Em seguida, foi usada acetona para remover o resiste SU-8, permanecendo apenas a máscara de alumínio com diâmetro aproximado de 70 μm (veja Fig. 15a).

Corrosão do silício

Nesta etapa nós obtemos um perfil do microbocal na superfície do silício através da corrosão por plasma com gás SF_6 (veja Fig. 15b).

O equipamento faz parte da infra-estrutura de sala-limpa do Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da USP. O reator é do tipo RIE (Reactive Ion Etching) com potência RF gerada a 13,56 MHz. O tempo de corrosão foi de 12 minutos, com pressão de 50 *mTorr*, com 25 *sccm* de SF_6 , e potência de 150 W.

A anisotropia deste processo é em torno de 0,2 a 0,3, ou seja, a taxa de corrosão vertical é de 20% a 30% maior que a taxa de corrosão lateral.

Após a corrosão do silício a máscara de alumínio foi removida em solução de ácido fluorídrico (HF).

Deposição do diamante CVD

Nesta etapa o silício foi recoberto com diamante CVD (Fig. 15c). Para aumentar a densidade de nucleação de diamante, o substrato de silício (molde) foi tratado por semeadura, ou seja, num banho de ultra-som em suspensão de pó de diamante. Antes do substrato ser removido da suspensão, é feita uma decantação do pó de diamante para obtenção de uma boa dispersão dos grãos sobre a superfície.

Os parâmetros de deposição de diamante no reator CVD foram: fluxo de hidrogênio de 300 *sccm*, fluxo de metano de 1,5 *sccm*, o que corresponde a uma concentração de 0,5% em volume, pressão de 72 *Torr*, temperatura de 790°C, potência da radiação de microondas de 700 W e tempo de deposição de aproximadamente 8 horas.

Abertura do bocal de diamante

O passo seguinte foi remover mecanicamente a estrutura em silício, juntamente com o filme de diamante sobre ela. Para isso a estrutura criada em silício e recoberta com diamante foi mecanicamente fraturada, atritando a amostra contra um outro filme de diamante depositado sobre silício plano. Como resultado foi obtido o estágio indicado na Fig. 15d. Esta etapa foi monitorada por MEV. Como último passo o substrato de silício foi corroído seletivamente para a obtenção de uma membrana auto-sustentada de diamante com uma moldura de silício remanescente do substrato (Fig. 15e). A corrosão foi feita utilizando a solução de ácidos fluorídrico, nítrico e acético, como descrito para o caso das réplicas de diamante.

A Tabela 7 mostra um resumo das etapas de microfabricação descritas aqui.

Tabela 7 Etapas de fabricação do microbocal

Pré-clivagem	Tamanho de $\sim 17 \times 17 \text{ mm}^2$
Limpeza Piranha	Remoção de contaminantes
Deposição de alumínio	Espessura $\sim 250 \text{ nm}$
Corte da lâmina	$\sim 17 \times 17 \text{ mm}^2$
Aplicação de resiste	$\sim 6 \text{ }\mu\text{m}$ de SU-8
Pré-cura, exposição MEV, pós-cura e Cura pós-exposição	Formação da máscara de resiste
Corrosão do alumínio, e remoção do resiste	Formação da máscara de alumínio
Corrosão seletiva do Si e remoção do Al	Formação do perfil do bocal, em Si
Semeadura e deposição de diamante	Formação da réplica
Remoção da estrutura	Abertura do microbocal
Corrosão do silício	Microbocal em diamante

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Fidelidade da réplica

Nosso interesse é de quantificar o desvio na fidelidade de réplicas de diamante obtida a partir de moldes em silício. Nosso critério para avaliar o desvio na fidelidade da réplica foi comparar medidas de degraus, em pontos correspondentes no molde e na réplica, calculando a diferença (ΔZ) entre o valor do degrau da réplica (Z_{di}) do molde de origem (Z_{si}):

$$\Delta Z = Z_{di} - Z_{si}$$

Quanto ao recobrimento com DLC, nós definimos a fidelidade do recobrimento como o desvio de rugosidade do DLC (W_{dlc}) em relação à rugosidade do substrato original (W_{orig}), ou seja,

$$\Delta W = W_{dlc} - W_{orig}$$

Análise de imagem por software

A Fig. 16 mostra uma micrografia óptica panorâmica da máscara de alumínio sobre a superfície do silício. A área escura corresponde ao silício corroído, enquanto que a área clara corresponde à máscara de alumínio.

Imagens de AFM do molde e da réplica foram obtidas utilizando ponta de nitreto de silício com cantilever em forma de “V”, tipicamente usadas em AFM de contato. A constante de mola do cantilever escolhido foi de aproximadamente 0,58 N/m. As áreas varridas foram de 32x32 μm^2 e 64x64 μm^2 , com tamanho de *pixel* de 63 nm e 125 nm, respectivamente. A frequência de varredura utilizada foi de 1 Hz.

Fig. 16 Micrografia óptica da microestrutura feita em silício. O quadro corresponde à medida de $(8,3 \times 5,3) \text{ mm}^2$.

De posse do par de imagens molde/réplica, foi possível, via software, realizar subtração das duas imagens. Para isso, no entanto, é necessário resolver alguns problemas associados à réplica e a técnica de AFM.

Os problemas são citados abaixo, tal como a possível solução para cada caso.

(i) não linearidade da cerâmica piezelétrica

Este efeito foi previamente explicado no tópico Microscopia de Força Atômica no capítulo Materiais e Métodos. Como visto, uma característica da cerâmica piezelétrica é não apresentar uma resposta linear mediante a aplicação do campo elétrico, isto é, um gráfico da tensão aplicada em função do deslocamento ocorrido não é linear. Calibrações periódicas utilizando amostras padrões reduzem esse efeito até 5% de desvio, mas ainda assim as distorções são consideráveis para a análise aqui proposta. A seguir será apresentada uma sistemática desenvolvida para este trabalho, com a finalidade de reduzir esse efeito.

Antes de cada série de medidas, varremos uma amostra padrão e então as imagens das amostras dos moldes e das réplicas são obtidas, usando a mesma ampliação e frequência de varredura. Essa amostra padrão deve possuir uma periodicidade conhecida, que em nosso caso consistiu de

quadrados dispostos em uma rede quadrada de periodicidade de 10 μm . A distorção presente nas imagens é numericamente registrada através da imagem da amostra padrão, desde que suas dimensões são bem conhecidas. Então, através da utilização destes dados, podemos via *software* realizar uma correção nas distorções das imagens dos moldes e réplicas.

Para efetuar essa correção, a partir da imagem da amostra padrão (que apresenta periodicidade com distorções) é criado uma nova imagem de calibração (que apresenta periodicidade sem distorções). Com a imagem de calibração, o algoritmo calcula os coeficientes não-lineares que, aplicados a qualquer imagem AFM, as transforma numa imagem linearizada.

Primeiro é feito uma secção de corte, sobre a imagem padrão (veja Fig. 17.a), numa determinada altura z . Isto produz uma nova imagem, cujos quadriculados estão separados uns dos outros (veja Fig. 17b). A partir daí, o algoritmo identifica o centro de cada um dos quadriculados seccionados, criando uma nova imagem com padrão de pontos (veja Fig. 18).

Fig. 17 Imagem da amostra padrão (a) antes e (b) após a secção de corte na altura z .

Fig. 18 Padrão de pontos. Os pontos correspondem ao centro dos quadrados.

Este padrão de pontos está distorcido na imagem, mas seus pontos estão dispostos em uma rede quadrada na amostra. De posse desta imagem são criados 2 vetores ortogonais (3 pontos) que são fiéis à amostra, ou seja, apresentam relação de módulo igual a 1 e ângulo de 90° . Com esses vetores é criada uma rede periódica (representada na Fig. 19 por círculos), sem distorção, sobreposta a imagem com padrão de pontos. Este padrão de círculos é a imagem de calibração. Podemos ver ambos os padrões na Fig. 19, onde os vetores escolhidos estão próximos ao centro da imagem.

Fig. 19 Vetores formam a imagem de calibração (círculos)

Opcionalmente, o software oferece a possibilidade de adicionar ou remover pontos que possam confundir o algoritmo do programa. A partir daí,

cada ponto da imagem recebe uma atribuição ao círculo correspondente (imagem à esquerda na Fig. 20). Finalmente, o ajuste na posição dos pontos é feito (imagem à direita na Fig. 20) e o algoritmo calcula os coeficientes da correção não linear correspondentes a este ajuste. São seis os coeficientes, sendo que um exemplo de um conjunto deles é mostrado na Tabela 8. De posse destes coeficientes podemos aplicar a correção nas imagens da réplica e do molde, ou qualquer outra imagem capturada com o mesmo scanner e nas mesmas condições da amostra padrão. Para melhor visualização, a Fig. 21 mostra a linearização feita sobre a imagem de uma amostra padrão.

Fig. 20 Atribuição de pontos ao círculo correspondente (à esquerda) e padrão de pontos corrigidos (à direita).

Tabela 8 Exemplo de coeficientes, da correção não linear, obtidos para o scanner J

A_0	A_1	A_2	B_0	B_1	B_2
2,521252	0,940232	0,000196	2,241182	0,939267	0,000186

Fig. 21 Imagem da amostra padrão (à esquerda) e mesma imagem linearizada (à direita).

(ii) imagem espelhada da réplica

A imagem de microscopia AFM das réplicas será espelhada com relação à imagem do molde correspondente. Se tomarmos a origem do plano cartesiano como o centro da imagem, então a altura original Z numa posição (x,y) passa para a posição $(-x,y)$. O espelhamento da imagem é feito pela maioria dos softwares de imagens SPM.

(iii) Deslocamento da imagem

A imagem da réplica está sempre deslocada em relação à imagem corresponde ao molde, visto que não seria praticável capturar o par de imagens com todo o rigor nas posições (x,y) . Procuramos então fazer uma translação e rotação da imagem da réplica para a correspondente posição (x,y) do molde.

Para isso escolhemos dois pontos (um vetor) na imagem do molde $(x_{1s}, y_{1s})(x_{2s}, y_{2s})$ e os dois pontos (outro vetor) correspondentes na imagem da réplica $(x_{1d}, y_{1d})(x_{2d}, y_{2d})$. A equação para a rotação é conhecida da geometria analítica, onde o ângulo será dado por:

$$\theta = \arccos \left[\frac{x_{si} \cdot x_{di} + y_{si} \cdot y_{di}}{\sqrt{x_{si}^2 + y_{si}^2} \cdot \sqrt{x_{di}^2 + y_{di}^2}} \right]$$

$$\begin{array}{llll} \text{onde} & x_{si} = x_{2s} - x_{1s} & \text{e} & y_{si} = y_{2s} - y_{1s} \\ & x_{di} = x_{2d} - x_{1d} & \text{e} & y_{di} = y_{2d} - y_{1d} \end{array}$$

Para a translação, a nova imagem será deslocada para X e Y dados por:

$$\begin{aligned} X &= L/2 + (x_{si} - L/2) \cdot \cos \theta - (y_{si} - L/2) \cdot \sin \theta \\ Y &= L/2 + (x_{si} - L/2) \cdot \sin \theta + (y_{si} - L/2) \cdot \cos \theta \end{aligned}$$

onde L é a janela de varredura da imagem. Observe que usamos L/2, isto é o equivalente a colocar a origem do plano cartesiano no centro da imagem.

É importante citar aqui que a rotação e translação só foram possíveis no software para processamento de imagens WSxM^b, uma vez que este permite criar uma imagem a partir de uma função. Outros softwares permitem somente uma rotação arbitrária, e não a partir de um ângulo conhecido (que é o nosso caso).

(iv) Soma do par de imagens molde e réplica

Ao fazer a soma das duas imagens, o perfil da microestrutura tende a se anular. Isto é o equivalente a diferença das alturas $Z_{di} - Z_{si}$, tal como estamos procurando.

Note que apenas o processamento descrito em (i) é um problema peculiar da microscopia de força atômica, por isso é realizado tanto na réplica quanto no molde. Já os processamentos (ii) e (iii) são realizados apenas na réplica.

^b Disponível em <http://www.nanotec.es>

As imagens e gráficos da Fig. 22 mostram um resultado típico dos processamentos das imagens. Nas imagens à esquerda são apresentados de cima para baixo: AFM do molde, AFM da réplica com imagem processada, segundo as descrições dadas em (i), (ii) e (iii), e a imagem resultante da subtração das imagens anteriores. À direita é apresentada uma secção de corte (perfil da microestrutura) para uma mesma região em cada imagem.

Fig. 22 Imagens de cima para baixo: AFM do molde de silício, AFM da réplica de diamante (espelhada, transladada e rotacionada), e o resultado da soma das imagens anteriores. À direita, o perfil de uma mesma linha em cada uma das imagens.

No perfil da soma das imagens, na Fig. 22, fica evidente que, apesar dos cuidados tomados, ainda existe um deslocamento significativo na superposição das imagens anteriores, o que evidencia que o procedimento adotado não é preciso o suficiente para ser utilizado.

Análise quantitativa

O molde em silício e a réplica de diamante foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura. Este par de micrografias (molde e réplica) é apresentado na Fig. 23.

Fig. 23 Micrografias MEV do (a) molde de silício e (b) réplica de diamante. Reprodução da estrutura de microcanais.

Um par de micrografias de AFM, correspondendo a uma região específica do molde e da réplica, é mostrado na Fig. 24. Trata-se de uma borda do canal vista na imagem MEV anterior. Note que, nestas micrografias, a escala vertical (na direção z) é diferente da escala no plano (x,y) (este recurso é possível no AFM, mas não no MEV). A profundidade do canal, para esta amostra, é de aproximadamente 300 nm , o que foi obtido na etapa de corrosão por plasma.

Fig. 24 Micrografias de AFM do (a) molde de silício e (b) réplica de diamante. Vista de uma borda do canal.

A rugosidade da superfície é um importante parâmetro na caracterização da fidelidade da réplica. Esta grandeza pode ser associada à incerteza da altura numa dada superfície⁹⁴. Neste trabalho usamos a rugosidade RMS (root mean square) que é definida por

$$\omega = \sqrt{\frac{\sum_i (Z_i - Z_m)^2}{N}}$$

onde Z_i corresponde às alturas em cada ponto da imagem, Z_m é a altura média e N é o número de pontos obtidos na imagem. Isto é basicamente o desvio padrão (rms) das alturas (Z_i) para os N pixels da imagem.

Na Tabela 9 são relacionadas as rugosidades médias medidas nos moldes de silício e nas réplicas de diamante. Note que duas regiões distintas foram consideradas: regiões corroídas e não corroídas. Essa distinção é devido ao fato do silício apresentar rugosidade maior em regiões onde houve corrosão⁹⁵. E, de fato, a rugosidade da região corroída é o dobro da rugosidade da região não corroída. Para as réplicas foram consideradas as rugosidades correspondentes aos dois diferentes tratamentos do substrato, previamente à deposição de diamante: sementeira com diamante de granulometria 1 μm e sementeira com diamante de granulometria 1/4 μm . Cada valor é uma média de pelo menos 10 medidas AFM de duas regiões distintas (expostas, ou não, à corrosão), obtidas de ampliações ($4 \times 4 \mu\text{m}^2$) das imagens originais ($32 \times 32 \mu\text{m}^2$).

Tanto para o caso da região corroída como para a não corroída, as réplicas de diamante apresentaram rugosidades maiores que as dos moldes em silício. A superfície da réplica de diamante com sementeira de granulometria de 1/4 μm tem a mesma rugosidade da superfície obtida com sementeira de granulometria de 1 μm , dentro das incertezas. A seguir assumiremos uma rugosidade média de 20 nm para todas as réplicas.

Tabela 9 Rugosidade rms medida nos moldes e nas réplicas

Região	Molde de Si (nm)	Réplica de diamante (nm)	
		Granulometria 1 μm	Granulometria $\frac{1}{4} \mu m$
Não-corroída	8 ± 1	18 ± 3	21 ± 3
corroída	15 ± 3	19 ± 4	22 ± 3

Os degraus analisados apresentaram alturas numa escala entre de 200 e 400 nm. Mas, observando a Fig. 25 podemos notar que existe um degrau menor próximo a borda do degrau maior que está em uma escala entre 20 e 60 nm. As medidas desses degraus foram realizadas em 18 regiões diferentes, obtendo-se 10 perfis de cada região. Totalizando 180 medidas para cada superfície do molde e da réplica.

Fig. 25 Degrau formado

O desvio na fidelidade da réplica, tal como exposto no início deste capítulo, é dado por $Z_{di} - Z_{Si}$. Considerando a incerteza na medida da altura como sendo a rugosidade, o desvio relativo esperado seria

$$w_{di} / Z_{si}$$

onde w_{di} é a rugosidade das réplicas de diamante (20 nm) e Z_{si} é a altura média no molde de silício, isto é $Z_{si} = 300$ nm, para as medidas dos degraus maiores, e $Z_{si} = 40$ nm, para as medidas dos degraus menores. Logo, o desvio relativo médio esperado para a réplica de diamante seria de 6%, para o caso do degrau maior, e 50% para os degraus menores.

Na Tabela 10 é dada os resultados médios obtidos para os desvios nas medidas dos degraus de moldes e réplicas. Note que cada medida foi feita em locais correspondentes do molde e da réplica.

Para o caso das medidas realizadas na escala maior (entre 200 e 400 nm), a estimativa do desvio através do uso da rugosidade da réplica foi coerente para o caso das réplicas preparadas com sementeira de pó com diamante de $\frac{1}{4}$ μ m. No caso das réplicas preparadas com sementeira de pó com diamante de 1 μ m, o desvio foi de 11%, correspondendo a quase o dobro do desvio estimado através da rugosidade das réplicas. Uma possível justificativa para a obtenção de um menor desvio na medida de degraus, para o caso de sementeira com pó de diamante de $\frac{1}{4}$ μ m, seria o fato do tamanho de grão menor recobrir melhor a superfície do molde.

Para o caso das medidas obtidas na escala menor (entre 20 e 60 nm), a estimativa do desvio através do uso da rugosidade da réplica foi superestimada tanto para o caso das réplicas preparadas com sementeira de pó com diamante de $\frac{1}{4}$ μ m, como para o caso de sementeira de pó com diamante de 1 μ m. Para ambos os casos o desvio medido foi de cerca de 18 %, que é inferior a metade do desvio estimado através do uso da rugosidade da réplica que foi de 50%. Neste caso, fica evidente que o uso da rugosidade como estimativa do desvio não é adequado.

Outra possível explicação para os desvios observados entre moldes e réplicas, diz respeito à tensão residual do filme de diamante⁹⁶. Provavelmente,

quando o substrato de silício foi corroído, as liberações de tensões do filme de diamante, alteraram o perfil original local da réplica.

Tabela 10 Desvio na fidelidade dos degraus da réplica

Desvio na fidelidade dos degraus da réplica		
Granulometria 1 μm	Granulometria $\frac{1}{4} \mu m$	Varição esperada
11 %	6 %	6 % (escala maior)
18 %	17 %	50 % (escala menor)

Fidelidade do recobrimento com DLC

O critério para avaliação da fidelidade do recobrimento com DLC sobre diferentes rugosidades de substrato foi analisar o desvio de rugosidade do filmes de DLC (W_{dlc}) em relação à rugosidade do substrato original (W_{orig}), ou seja,

$$W_{DLC} - W_{orig}$$

A morfologia típica da superfície do diamante policristalino preparados como substratos para as séries (II) e (III) é mostrada na micrografia de AFM da Fig. 26. Podemos ver que seus grãos são facetados, indicando uma boa qualidade de diamante depositado. Na Fig. 27 é apresentada a morfologia do silício atacado com solução ácida, preparado como substrato para a série (I). É importante notar que, nesta figura a escala z apresenta 200 nm por divisão, e a escala no plano da amostra corresponde a 5 μm por divisão. Logo a imagem está expandida na direção z, enfatizando o perfil do filme. A micrografia de AFM da Fig. 28, que também se apresenta expandida na direção z, mostra a

superfície do verso do filme de diamante após a corrosão completa do silício, que corresponde à morfologia dos substratos para a série (IV).

Foram feitas medidas de rugosidade rms, utilizando as imagens de AFM, para os quatro diferentes tipos de substratos utilizados para as séries de (I) a (IV). As imagens de AFM obtidas para o substrato de silício foram de $16 \times 16 \mu m^2$ e para os substratos de diamante foram de $50 \times 50 \mu m^2$, com 512 x 512 pontos (*pixels*). Os resultados obtidos para cada substrato das séries de (I) a (IV) forma:

(I) silício atacado quimicamente apresentou rugosidade de 4 nm;

(II) diamante com tempo de crescimento de 20 horas apresentou rugosidade de 393 nm;

(III) diamante com tempo de crescimento de 17 horas apresentou rugosidade de 278 nm;

(IV) o verso do filme de diamante apresentou rugosidade de 16 nm.

Fig. 26 Típica imagem AFM do diamante CVD usada como substrato

Fig. 27 Típica imagem da superfície do silício corroída com ácido

Fig. 28 Imagem da superfície do verso do filme de diamante.

Os valores de rugosidade apresentados são uma média para cada série, sendo que algumas imagens AFM da série IV foram obtidas no modo de contato intermitente.

As amostras foram então recobertas com filmes de DLC de forma que, cada conjunto de substratos tivesse uma série crescente em espessura do filme de DLC. As espessuras de filmes depositados foram na faixa de 30-200 nm,

medido sobre a amostra de controle. A taxa de deposição aproximada foi de $0,6 \text{ \AA}$ por pulso de plasma.

Após o recobrimento com DLC, novas imagens de AFM foram obtidas e as rugosidades médias foram novamente calculadas. Os resultados dos desvios de rugosidade do DLC (W_{dlc}) em relação à rugosidade do substrato original (W_{orig}), dados por $\Delta W = W_{dlc} - W_{orig}$, são apresentados na forma de gráficos em função da espessura do filme de DLC, a partir da Fig. 29 até a Fig. 32.

Fig. 29 Desvio na fidelidade para rugosidade original de 278 nm

No caso dos substratos mais rugosos, de diamante policristalino, correspondendo às séries (II) e (III), com rugosidades médias de 393 e 278 nm, respectivamente, os desvios tendem a aumentar com a espessura de DLC até um valor máximo, a partir do qual tendem a diminuir. Os desvios de rugosidade apresentam valores de dezenas a centenas de nm.

Para os substratos de silício com rugosidade média original de 4 nm, correspondendo à série (I), o desvio na rugosidade flutuou numa faixa entre 0

e 2 nm, sem qualquer tendência sistemática para aumentar ou diminuir (veja gráfico da Fig. 31).

Fig. 30 Desvio na fidelidade para rugosidade original de 393 nm.

Fig. 31 Desvio na fidelidade para rugosidade original de 4 nm.

Finalmente, para o caso dos substratos utilizando o verso de filmes de diamante, com rugosidade original de 16 nm, correspondendo à série (IV), inicialmente houve uma queda na variação de rugosidade, com posterior flutuação numa faixa entre -2 nm e $+2$ nm (veja gráfico da Fig. 32).

Fig. 32 Desvio de fidelidade para rugosidade original de 16 nm

Discussões sobre o recobrimento com DLC

Estes resultados podem ser interpretados usando alguns trabalhos recentes^{10,97} do grupo do LFF/IFUSP. Num destes trabalhos pontas de AFM de silício foram recobertas com DLC, com diferentes espessuras de filme. Foi verificado que na extremidade da ponta havia uma taxa de deposição de DLC mais alta que nas superfícies laterais da ponta, como ilustrado no esquema apresentado na Fig. 33.

Deste modo, para estruturas pontiagudas, como é o caso dos filmes de diamante, os recobrimentos de DLC introduziram um alargamento nas bordas pontiagudas dos cristais facetados. Isto explica o porquê do aumento da

rugosidade para pequenas espessuras do filme de DLC. Por outro lado, para espessuras maiores, a rugosidade tende a diminuir.

Para superfície de baixa rugosidade, 4 nm no caso analisado neste trabalho, os desvios das rugosidades devidos aos depósitos de filmes de DLC não foram representativos, apresentando apenas flutuações. Este fato é coerente com o caso extremo da referência número 10, onde o depósito de um filme de DLC sobre silício plano (monocristalino) não apresentou variação na rugosidade.

Fig. 33 DLC espesso na superfície de uma ponta

É importante notar que estas características da rugosidade são válidas para espessuras de filme de DLC pequenas, como apresentadas neste trabalho. Nestes casos os filmes crescidos possuem uma memória da rugosidade do substrato inicial^{98,99}. Para filmes mais espessos esta memória inicial é perdida e a rugosidade do filme de DLC tenderá a aumentar com o aumento da espessura do filme.

Microbocal

A terceira parte deste trabalho descreve o processo de fabricação de um microbocal de diamante utilizando a técnica de transferência de molde. A caracterização dos processos de fabricação está aqui apresentada.

Alguns cuidados devem ser especialmente observados na litografia para que o processo seja reprodutível. Os parâmetros mais importantes no processo são: o tipo de resiste utilizado, sua espessura, temperatura e tempo de curas e doses usadas durante a sensibilização pelo feixe de elétrons. Outro detalhe importante consiste em conhecer a anisotropia do processo de corrosão, o que garante que as microestruturas correspondam às dimensões projetadas.

A espessura obtida para o resiste SU-8 foi de $6,0 \pm 0,1 \mu m$, nas condições adotadas na secção litografia, no capítulo Materiais e Métodos. As medidas de espessura foram feitas em um perfilômetro, utilizando o degrau formado com a remoção do material não sensibilizado pelo feixe de elétrons, durante a revelação do SU-8.

Micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas das microestruturas em silício. Não houve necessidade de recobrimento com filme de ouro, uma vez que o silício possuía condutividade suficiente para permitir fluir a corrente do feixe primário. A Fig. 34(a) apresenta um perfil da estrutura em silício ainda com a máscara de alumínio sobre ela. A Fig. 34(b) corresponde à mesma estrutura sem a máscara de alumínio.

Nas micrografias eletrônicas de varredura da Fig. 34 é possível se observar uma corrosão lateral do silício, o que diminui o diâmetro da estrutura em silício e, automaticamente, do futuro bocal. O diâmetro na máscara de alumínio obtida na litografia por feixe de elétrons foi de $68 \mu m$, enquanto que o topo da estrutura de silício apresentou diâmetro de $56 \mu m$. Estas medidas foram feitas em imagens de topo e, portanto, sem a perspectiva mostrada nas figuras. A profundidade da corrosão, isto é, a altura da estrutura de silício, foi de $15 \mu m$, o que foi obtido utilizando uma taxa de corrosão vertical (t_v) de $1,25 \mu m/min$, o que corresponde a 12 minutos de operação no reator a plasma. Assim, a taxa de corrosão horizontal (t_h) pode ser calculada, obtendo-se $1 \mu m/min$. A anisotropia (A) da corrosão é dada pela equação:

$$A = 1 - \frac{t_h}{t_v}$$

Assim, como esperado, a anisotropia na corrosão do silício foi de 0,2 para as condições utilizadas no processo de corrosão por plasma.

Fig. 34 Molde do microbocal (a) ainda com a máscara de Al e (b) sem a máscara de Al.

Sobre a superfície apresentada na Fig. 34(b) foi realizada semeadura com suspensão de diamante em ultra-som e, então, foi depositado diamante CVD. O filme gerado apresentou uma superfície homogênea, como mostra a micrografia eletrônica de varredura da Fig. 35(a). Essa micrografia foi obtida

no modo de baixo vácuo (LVSEM) devido à alta resistividade elétrica do diamante CVD.

A estrutura em silício, juntamente com o filme de diamante sobre ela foram removidos mecanicamente, atritando a amostra contra um outro filme de diamante depositado sobre silício plano. O resultado obtido é apresentado na Fig. 35(b). Esta micrografia eletrônica de varredura foi obtida utilizando elétrons retroespalhados, o que permitiu ressaltar em contraste o silício (região escura) do diamante (região clara).

Fig. 35 réplica do microbocal em (a) antes e (b) após a remoção do topo

O substrato de silício foi então corroído seletivamente por corrosão úmida para a obtenção do microbocal na forma de uma membrana auto-sustentada de diamante, com uma moldura de silício remanescente do substrato. A abertura do microbocal é mostrada na micrografia eletrônica de varredura da Fig. 36.

Fig. 36 Microbocal em diamante

SUMÁRIO E CONCLUSÕES

O primeiro objetivo deste trabalho foi analisar quantitativamente a fidelidade de reprodução de microestruturas em filmes de diamante, utilizando moldes de silício microfabricados. Neste trabalho foram fabricadas microestruturas em diamantes CVD, reproduzindo microcanais em moldes de silício. Semeadura com pó de diamante foi utilizada para a nucleação do diamante CVD, onde comparamos resultados obtidos com o uso de dois diferentes tamanhos de grão: $\frac{1}{4}$ e 1 μm . Usamos AFM para medidas de rugosidade da superfície e fidelidade das réplicas de diamante pela variação de altura de degraus dos moldes e das réplicas. Nossos resultados mostram que a rugosidade das réplicas de diamante é sistematicamente maior que a rugosidade dos moldes de silício. Em termos numéricos, partimos de rugosidades médias dos moldes de silício de 8 e 15 nm e a rugosidade das réplicas de diamante foram de 20 nm em média. Medindo degraus em uma escala entre 200 e 400 nm, o erro na reprodução morfológica foi de 6 % para o caso de semeadura com pó de diamante de $\frac{1}{4}$ μm e de 11 % para o caso de semeadura com pó de diamante de 1 μm . No caso de medidas de degraus em escala entre 20 e 60 nm, o erro na reprodução foi entre 17 e 18 %. Com esses resultados podemos concluir que a reprodutibilidade de réplicas de diamante a partir de moldes de silício microfabricados apresenta maior fidelidade em escala entre 200 e 400 nm e com semeadura com pó de diamante de $\frac{1}{4}$ μm , o que gerou um desvio entre molde e réplica de 6 %. Ainda nesse caso, a rugosidade da superfície da réplica de diamante é uma boa estimativa para o desvio da fidelidade morfológica das réplicas, quando comparadas ao molde original de silício. O resultado mais desfavorável foi a reprodução de degraus em escala entre 20 e 60 nm e com semeadura com pó de diamante de 1 μm . Nesse caso, a rugosidade da superfície da réplica de diamante não foi uma boa estimativa para o desvio da fidelidade das réplicas, desde que o desvio obtido

foi de 18 %, enquanto que a variação estimada através da rugosidade da superfície da réplica seria ainda maior, com o valor de 50%.

O segundo objetivo deste trabalho consistiu em comparar a variação da rugosidade de superfícies devido ao recobrimento com filmes de DLC. Para tanto utilizamos quatro diferentes substratos, com o objetivo de analisar quatro valores distintos de rugosidade original para os substratos. Os resultados mostraram que, para substratos com rugosidade original de centenas de nanômetros, as variações de rugosidade (entre substrato original e recoberto com DLC) foram da ordem de dezenas a centenas de nanômetros. Com o aumento da espessura do filme de DLC a variação da rugosidade tendeu a aumentar até um valor máximo, a partir do qual ela tendeu a diminuir. Para os substratos com rugosidades originais de 4 nm e 16 nm, a variação da rugosidade foi de alguns nanômetros à dezena de nanômetros, oscilando aleatoriamente, sem apresentar tendências de aumentar ou diminuir com a espessura do filme de DLC. Desta parte do trabalho podemos concluir que a rugosidade de uma superfície será alterada mediante o recobrimento com filme de DLC e essa alteração é criticamente dependente da rugosidade inicial da superfície e da espessura do filme de DLC depositado.

A última parte desta Tese foi fabricar um microbocal de diamante utilizando a técnica de moldes microfabricados em silício. Inicialmente foi fabricada uma estrutura da forma de torre em superfície de silício, posteriormente foi depositado diamante CVD, em seguida a estrutura em torre foi fraturada, removendo juntamente com ela a porção do filme diamante local e, finalmente, o substrato de silício foi removido, obtendo a abertura do bocal. Neste processo o diâmetro da estrutura em forma de torre pode ser controlado, o que viabiliza a escolha do diâmetro da garganta do bocal. No caso específico do dispositivo fabricado neste trabalho, o diâmetro da garganta obtido foi de 50 μm .

REFERÊNCIAS

-
- ¹ M. Madou. Fundamentals of microfabrication. CRC Press, 1997.
 - ² Liu YP, Liew LA, Luo RL, An LN, Dunn ML, Bright VM, Daily JW, Raj R. Application of microforging to SiCN MEMS fabrication. Sensors and Actuators A-Physical, v. 95, n. 2-3, p. 143-151, 2002.
 - ³ S. Silva, M. C. Salvadori, K. Kawakita, M. T. Pereira, R. M. Galvão, M. Cattani. Diamond flow controller microtubes. Journal of Micromechanics and Microengineering, v. 12, p. 108-110, 2002.
 - ⁴ V. P. Mammana, R. Mansano, P. Verdonck, A. Pavani Filho, M. C. Salvadori. Diamond membranes with controlled porosity. Diamond and Related Materials, v. 6, p. 1824-1829, 1997.
 - ⁵ M. A. Brewer, I. G. Brown, M. R. Dickinson, J. E. Galvin, R. A. MacGill e M. C. Salvadori. Simple, safe, and economical microwave plasma-assisted chemical vapor deposition facility. Rev. Sci. Instrum., v. 63, n. 6, p. 3389-3392, 1992.
 - ⁶ M.C. Salvadori, A.M. Pizzo Passaro, M. Cattani. Diamond replica films: a growth dynamics analysis. Surface Review and Letters, v. 8, p. 291-294, 2001.
 - ⁷ S. Silva, M.C. Salvadori, K. Kawakita, M.T. Pereira, W. Rossi, M. Cattani. Fabrication of diamond flow controller micronozzles. Diamond and Related Materials, v. 11, n. 2, p. 237-241, 2002.
 - ⁸ Ledermann N, Baborowski J, Muralt P, Xantopoulos N, Tellenbach JM. Sputtered silicon carbide thin films as protective coating for MEMS applications. Surface & Coatings Technology, v. 125, n. 1-3, p. 246-250, 2000.
 - ⁹ Ver Proceedings do 10th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, in Diamond Relat. Mater., v. 9, n. 3-6, p. 231-1306, abril/maio de 2000.
 - ¹⁰ M. C. Salvadori, M. C. Fritz, C. Carraro, R. Maboudian, O. R. Monteiro, I. G. Brown. Characterization of AFM cantilevers coated with diamond-like carbon. Diamond and Related Materials, v. 10, p. 2190-2194, 2001.

-
- ¹¹ S. Durante, G. Rutelli, F. Rabezzana. Aluminum-based MMC machining with diamond-coated cutting tools. *Surface and Coating Technology*, v. 94-95, p. 632-640, 1997.
- ¹² Chia-Fu Chen, Wen-Hsien Huang. Fabrication and characterization of spherical polycrystalline diamond emitter array. *Thin Solid Films*, v. 308-309, p. 85-89, 1997.
- ¹³ B. Fiegl, R. Kuhnert, H. Schwarzbauer. Diamond films as thermal conductors and electrical insulator applied to semiconductor power modules. *Diamond and Related Materials*, v. 3, p. 658-662, 1994.
- ¹⁴ G. Heinrich, T. Grögler, S. M. Rosiwal, R. F. Singer. CVD diamond coated titanium alloys for biomedical and aerospace applications. *Surface and Coatings Technology*, v. 94-95, p. 514-520, 1997.
- ¹⁵ W. G. Eversole. Patent no. 3030187, 3030188, (1958).
- ¹⁶ B. V. Deryagin, D. V. Fedoseev, V. M. Lukyanovich, B. V. Spitsyn, A. V. Ryanov, A. V. Lavrentyev. Filamentary diamond crystals, *J. Crystal Growth*, v. 2, n. 6, p. 380-384, 1968.
- ¹⁷ J. C. Angus, H. C. Will, W. S. Stanko. Growth of Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition. *Journal Applied Physics*, v. 39, n. 6, p. 2915-2922, 1968.
- ¹⁸ D. J. Poferl, N. C. Gardner, J. C. Angus. Growth of boron-doped diamond seed crystals by vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, v. 44, n. 4, p. 1418-1434, 1973.
- ¹⁹ B. V. Deryagin et al. Diamond crystal synthesis on nondiamond substrates. *Sov. Phys. Dokl.*, v. 21, n. 11, p. 676-677, 1976.
- ²⁰ B. V. Spitsyn, L. L. Builov, B. V. Deryagin. Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces, *J. Crystal Growth*, v. 52, p. 219-226, 1981.
- ²¹ S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, N. Setaka. Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, v. 21, n. 4, p. 183-185, 1982.
- ²² S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka. Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas. *J. Mater. Sci.*, v. 17, n. 11, p. 3106-3112, 1982.

-
- ²³ M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Setaka. Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma. *J. Cryst. Growth*, v. 62, p. 642, 1983.
- ²⁴ Y. Saito, S. Matsuda, S. Nogita. Synthesis of diamond by decomposition of methane in microwave plasma. *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 5, n. 5, p. 565-568, 1986.
- ²⁵ B. Dischler, C. Wild. Low-pressure synthetic diamond. Springer, 1998.
- ²⁶ P. K. Bachmann, H. J. Hagemann, H. Lade, D. Leers, F. Picht, D. U. Weichert, H. Wilson. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, v. 339, p. 267, 1994.
- ²⁷ P. K. Bachmann, D. Leers, H. Lydtin. Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition. *Diamond and Related Materials*, v. 1, p. 1-12, 1991.
- ²⁸ W. Y. Wang, T. Moses, R. C. Linares, J. E. Shigley, M. Hall, J. E. Butler. Gem-quality synthetic diamonds grown by a chemical vapor deposition (CVD) method. *Gems & Gemology*, v. 39, p. 268-283, 2003.
- ²⁹ K. E. Spear, J. P. Dismukes. *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*. 1^o. Ed., Wiley-Interscience Publications, 1994.
- ³⁰ R. F. Davis. *Diamond Films and Coatings*. 1^o. Ed., Noyes Publications, 1993.
- ³¹ J. B. Wachtman, R. A. Haber. *Ceramic Films and Coatings*. 1^o. Ed., Noyes Publications, 1993.
- ³² C. L. Fritzen. Estudo da nucleação do diamante obtido por deposição química a vapor. Tese de Doutorado, UFRGS, 1996.
- ³³ N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Solid State Physics*. International Edition, Saunders College, 1976.
- ³⁴ K. E. Spear. Diamond - Ceramic Coating of the Future. *American Ceramic Society*, v. 72, n. 2, p. 171-191, 1989.
- ³⁵ P. J. Boudreaux. *Applications of diamond films and Related Materials: 3rd Int. Conf.* (ed. A. Feldman, Y. Tzeng, W. A. Yarbrough, M. Yoshikawa, M. Murakawa), p. 603. Washington DC: NIST, 1995.
- ³⁶ G. Lu. *Applications of Diamond Films and Related Materials: 2nd Int. Conf.* (ed. M. Yoshikawa). Tokyo: MY, 1993.

-
- ³⁷ S. da Silva. Recobrimento de Ferramentas de Corte com Filmes de Diamante. Dissertação de Mestrado, IFUSP, 1997.
- ³⁸ E. S. Baik, D. R. Jeon, Y. J. Baik. Fabrication and emission properties of diode and triode type diamond field emitter array base on the transfer mold technique. *Diamond and Related Materials*, v. 8, p. 89-93, 1999.
- ³⁹ J. L. Davidson, W. P. Kang, A. Wisitsora. Diamond field emission devices. *Diamond and Related Materials*, v. 12, p. 429-433, 2003.
- ⁴⁰ W. P. Kang, J. L. Davidson, Y. M. Wong, K. Holmes. Diamond vacuum field emission devices. *Diamond and Related Materials*, v. 13, p. 975-981, 2004.
- ⁴¹ W. Ebert, A. Vescan, T. H. Borst, E. Kohn. High Current p/p+-Diamond Schottky Diode. *IEEE Electron. Devices Lett.*, v. 15, n. 8, p. 289-291, 1994.
- ⁴² Gerard H. Kroetz, Martin H. Eickhoff, Helmut Moeller. Silicon Compatible materials for harsh environment sensors. *Sensors and Actuators*, v. 74, p. 182-189, 1999.
- ⁴³ Rajeshuni Ramesham. Fabrication of diamond microstructures for microelectromechanical systems (MEMS) by a surface micromachining process. *Thin Solid Films*, v. 340, n. 1-2, p. 1-6, 1999.
- ⁴⁴ Yukihiro Sakamoto, Matsufumi Takaya, Hiroyuki Sugimura, Osamu Takai, Nobuyuki Nakagiri. Fabrication of a micro-patterned diamond film by site-selective plasma chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, v. 334, n. 1-2, p. 161-164, 1998.
- ⁴⁵ Satoshi Katsumata Shigemi Yugo. New method for selective growth of diamonds by microwave plasma chemical vapour deposition. *Diamond and Related Materials*, v. 2, n. 12, p. 1490-1492, 1993.
- ⁴⁶ S. Miyauchi, K. Kumagai, K. Miyata, K. Nishimura, K. Kobashi, A. Nakaue Jeffrey T. Glass Ian M. Buckley-Golder. Microfabrication of diamond films: selective deposition and etching. *Surface and Coatings Technology*, v. 47, n. 1-3, p. 465-473, 1991.
- ⁴⁷ H. Björkman, P. Rangsten, P. Hollman, K. Hjort. Diamond replicas from microstructured silicon masters. *Sensors and Actuators*, v. 73, p. 24-29, 1999.

-
- ⁴⁸ S. Guillaudeu, X. Zhu, D. M. Aslam. Fabrication of 2 μm wide polycrystalline diamond channels using silicon molds for micro-fluidic applications. *Diamond and Related Materials*, v. 12, p. 65-69, 2003.
- ⁴⁹ K. Hanada, L. Zhang, M. Mayuzumi, T. Sano. Fabrication of diamond dies for microforming. *Diamond and Related Materials*, v. 12, p. 757-761, 2003.
- ⁵⁰ J. Taniguchi, Y. Tokano, I. Miyamoto, M. Komuro, H. Hiroshima. Diamond nanoimprint lithography, *Nanotechnology*, v. 13, p. 592-596, 2002.
- ⁵¹ B. Dischler, A. Bubenzer e P. Koidl. Bonding in hydrogenated hard carbon studied by optical spectroscopy, *Solid State Commun.*, v. 48, p. 105-108, 1983.
- ⁵² M. Benlahsen, V. Branger, J. Henocque, F. Badawi e K. Zellama. The effect of hydrogen evolution on the mechanical properties of hydrogenated amorphous carbon. *Diamond and Related Materials*, v. 7, p. 769-773, 1998.
- ⁵³ S. Aisemberg e R. Chabot. Ion-beam deposition of thin films of diamond like carbon. *J. Appl. Phys.*, v. 42, n. 7, p. 2953-2958, 1971.
- ⁵⁴ J. Robertson. Amorphous Carbon, *Advances in Physics*, v. 35, n. 4, p. 317-374, 1986.
- ⁵⁵ Othon R. Monteiro, Marie-Paule Delplancke-Ogletree, Ian G. Brown. Tungsten-containing amorphous carbon films deposited by pulsed vacuum arc. *Thin Solid Films*, v. 342, p. 100-107, 1999.
- ⁵⁶ P. Huber, D. Manova, S. Mändl, B. Rauschenbach. Homogeneity of metal plasma immersion ion implantation and deposition. *Vacuum*, v. 69, n. 1-3, p. 133-137, 2003.
- ⁵⁷ A. Anders. Metal plasma immersion ion implantation and deposition: a review. *Surface and Coatings Technology*, v. 93, p. 158-167, 1997.
- ⁵⁸ A. P. Mousinho, R. D. Mansano, M. Massi, J. M. Jaramillo. Micro-machine fabrication using diamond-like carbon films. *Diamond and Related Materials*, v. 12, n. 3-7, p. 1041-1044, 2003.
- ⁵⁹ A. Grill. Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials – an overview. *Diamond and Related Materials*, v. 12, p. 166-170, 2003.

-
- ⁶⁰ B. Bhushan. Chemical, mechanical and tribological characterization of ultra-thin and hard amorphous carbon coatings as thin as 3.5 nm: recent developments. *Diamond and Related Materials*, v. 8, p. 1985-2015, 1999.
- ⁶¹ J. Robertson. Ultrathin carbon coatings for magnetic storage technology. *Thin Solid Films*, v. 383, p.81-88, 2001.
- ⁶² P. Goglia, J. Berkowitz, J. Hoehn, A. Xidis, L. Stover. Diamond-like carbon applications in high density hard disc recording heads. *Diamond and Related Materials*, v. 10, n.2, p. 271-277, 2001.
- ⁶³ J. E. Field, *Properties of Diamond*, Academic Press, London, 1993.
- ⁶⁴ D. R. McKenzie. Tetrahedral bonding in amorphous carbon. *Rep. Prog. Phys.*, v. 59, p. 1611-1664, 1996.
- ⁶⁵ P. J. Fallon et al. Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy. *Phys. Rev. B*, v. 48, p. 4777-4782, 1993.
- ⁶⁶ G. M. Pharr et al. Hardness, elastic modulus, and structure of very hard carbon films produced by cathodic-arc deposition with substrate pulse biasing. *Appl. Phys. Lett.*, v. 68, n. 6, p. 779-781, 1996.
- ⁶⁷ C. J. Morath et al. Picosecond optical studies of amorphous diamond and diamondlike carbon: Thermal conductivity and longitudinal sound velocity. *J. Appl. Phys.*, v. 76, n. 5, p. 2636-2640, 1994.
- ⁶⁸ A. C. Ferrari, J. Robertson, M. G. Beghi, C. E. Bottani, R. Ferulano, R. Pastorelli. Elastic constants of tetrahedral amorphous carbon films by surface Brillouin scattering. *Appl. Phys. Lett.*, v. 75, n. 13, p. 1893-1895, 1999.
- ⁶⁹ M. Weiler, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, V. S. Veerasamy, J. Robertson. Highly tetrahedral, diamond-like amorphous hydrogenated carbon prepared from a plasma beam source. *Appl. Phys. Lett.*, v. 64, n. 21, p. 2797-2799, 1994.
- ⁷⁰ D. Sheeja, B. K. Tay, L. J. Yu, D. H. C. Chua, W. I. Milne, J. Miao, Y. Q. Fu. Fabrication of amorphous carbon cantilever structures by isotropic and anisotropic wet etching methods. *Diamond and Related Materials*, v. 12, p. 1495-1499, 2003.

⁷¹ D. R. McKenzie et al. Applications of tetrahedral amorphous carbon in limited volatility memory and in field programmable gate arrays. *Diamond and Related Materials*, v. 10, p. 230, 2001.

⁷² R. Bandorf, H. Lüthje, T. Staedler. Influencing factor on microtribology of DLC films for MEMS and microactuators. *Diamond and Related Materials*, v. 13, p. 1491-1493, 2004.

⁷³ D. R. Martins. Estudo da pureza de filmes depositados por “Vacuum Arc Plasma Deposition System”. Tese de Mestrado, EPUSP, 60 p., 2002.

⁷⁴ D. R. Martins, M. C. Salvadori, P. Verdonck, I. G. Brown. Contamination due to memory effects in filtered vacuum arc plasma deposition systems. *Applied physics letters*, v. 81, n. 11, p. 1969-1971, 2002.

⁷⁵ S. Anders, A. Anders, I. Brown. Macroparticle-free thin films produced by an efficient vacuum arc deposition technique. *J. Applied Physics*, v. 74, p. 4239-4241, 1993.

⁷⁶ T. Zhang, Z. M. Zeng, X. B. Tian, B. Y. Tang, P. K. Chu, I. G. Brown, H. X. Zhang. Mechanism of enhanced plasma transport of vacuum arc plasma through curved magnetic ducts. *J. Vac. Sci. Technol. A*, v. 17, p. 3074-3076, 1999.

⁷⁷ Ian G. Brown. Vacuum arc ion sources. *Rev. Sci. Instrum.*, v. 65, n. 10, p. 3061-3081, 1994.

⁷⁸ A. Anders. Approaches to rid cathodic arc plasmas of macro and nanoparticles: a review. *Surface and Coatings Technology*, v. 120-121, p. 319-330, 1999.

⁷⁹ Marie-Paule Delplancke-Ogletree, Othon R. Monteiro. In situ measurement of stresses in diamond-like carbon films. *Diamond and Related Materials*, v. 12, p. 2119-2127, 2003.

⁸⁰ Suzuki K., Sawabe A, Yasuda H, Inuzuka T. Growth of diamond thin-films by DC plasma chemical vapor-deposition. *Applied Physics Letters*, v. 50, n. 12, p. 728-729, 1987.

⁸¹ Trava Airoidi et al. Development of diamond-CVD burs using hot filament reactor. *Review of Scientific Instruments*, v. 67, n. 5, p. 1993-1995, 1996.

⁸² Chun-An Lu, Li Chang, Bohr-Ran Huang. Growth of diamond films with bias during microwave plasma chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, v. 11, n. 3-6, p. 523-526, 2002.

⁸³ C. Popov et al. Growth and characterization of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films prepared by MWCVD. *Diamond and Related Materials*, v. 13, p. 1371-1376, 2004.

⁸⁴ M. C. Salvadori, V. P. Mammana, O. G. Martins, F. T. Degasperri. Plasma-assisted chemical vapour deposition in a tunable microwave cavity. *Plasma Sources Sci. Technol.*, v. 4, p. 489-494, 1995.

⁸⁵ M. C. Salvadori, M. A. Brewer, J. W. Ager III, K. M. Krishnan, I. G. Brown. The effect of a graphite holder on diamond synthesis by microwave plasma chemical vapor deposition. *J. Electrochem. Soc.*, v. 139, n. 2, p. 558-560, 1992.

⁸⁶ C. J. Tang, A. J. Neves, A. J. S. Fernandes. Influence of nucleation density on film quality, growth rate and morphology of thick CVD diamond films. *Diamond and Related Materials*, v. 12, p. 1488-1494, 2003.

⁸⁷ Z. Feng, S. Anders, A. Anders, J. W. Ager III, I. G. Brown, K. Komvopoulos, D. B. Bogy. Diamond growth on hard carbon films. *Diamond and Related Materials*, v. 5, p. 1080-1086, 1996.

⁸⁸ Z. Feng, K. Komvopoulos, I. G. Brown, D. B. Bogy. A pretreatment process for enhanced diamond nucleation on smooth silicon substrate coated with hard carbon films. *J. Mater. Res.*, v. 9, n. 8, p. 2148-2153, 1994.

⁸⁹ Rita de Cássia Mendes de Barros. Crescimento de diamante CVD com ativação por Cloro. Tese de mestrado, INPE, 1997.

⁹⁰ R. Nessler. Scanning Microscopy Technologies: Scanning Electron Microscopy and Scanning Probe Microscopy. *Scanning*, v. 21, p. 137, 1999.

⁹¹ R. D. Mansano, P. Verdonck, H. S. Maciel. Deep trench etching in silicon with fluorine containing plasmas. *Applied Surface Science*, v. 100/101, p. 583-586, 1996.

⁹² M. C. Salvadori, M. G. Silveira e M. Cattani. Roughness and critical exponents analysis of diamond films by AFM imaging. *Thin Solid Films*, v. 354, p. 1-4, 1999.

-
- ⁹³ Arun et al. Characterization of SU-8 as a resist for electron beam lithography, SPIE conference, maio de 2003, Canary Islands, Spain.
- ⁹⁴ A. M. Pizzo Pássaro, M. C. Salvadori, D. R. Martins, M. Cattani. Fidelity of diamond replicas on silicon substrate. *Thin Solid Films*, v. 377-378, p. 285-289, 2000.
- ⁹⁵ P. Verdonck et al. *Solid State Devices and Circuits*, v. 6, n. 1, 1998.
- ⁹⁶ D. Rats, L. Bimbault, L. Vandembulcke, R. Herbin, K. F. Badawi. Crystalline quality and residual stresses in diamond layers by Raman and x-ray diffraction analyses. *J. Appl. Phys.*, v. 78, p. 4994-5001, 1995.
- ⁹⁷ M. C. Salvadori, R. M. Galvão, O. R. Monteiro, I. G. Brown. Scanning probe microscopy of vacuum-arc-deposited metallic and diamond-like carbon thin films. *Thin Solid Films*, v. 325, p. 19-23, 1998.
- ⁹⁸ A. L. Barabási, H. E. Stanley. *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge University Press, 1995.
- ⁹⁹ M. Kardar, G. Parisi, Y. C. Zhang. Dynamic Scaling of growing interfaces. *Physical Review Letters*, v. 56, n. 9, p. 889-892, 1986.