

**RONALDO DOMINGUES MANSANO**

**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE  
DEPOSIÇÃO POR PLASMA DE FILMES DE CARBONO AMORFO  
HIDROGENADO (*DIAMOND LIKE CARBON - DLC*)**

Tese apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de  
São Paulo para obtenção do  
título de Livre Docente junto ao  
Departamento de Engenharia de  
Sistemas Eletrônicos.

*Defendida em 13/6/02  
Homologada pelo Reitor em  
25/7/02*

**CONSULTA  
FT-1723**

São Paulo  
2002

Mansano, Ronaldo Domingues

Estudo e Desenvolvimento de Processos de deposição por plasma de filmes de carbono amorfo hidrogenado (*Diamond Like Carbon - DLC*), 2002.

127 p.

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

1. Dielétricos 2. Filmes de Carbono I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t

Dedico este trabalho a meus

familiares:

meu pai Joaquim, minha mãe Nadir,

meu irmão Reinaldo e a minha

noiva Ana Paula

# AGRADECIMENTOS

A Msc. Ana Paula Mousinho, pelo grande auxílio e apoio em todas as etapas do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Patrick Verdonck, pelo auxílio e sugestões que permitiram a realização deste trabalho.

Ao Dr. Marcos Massi, pelo auxílio na realização dos experimentos deste trabalho.

Ao Dr Luis da Silva Zambom pelo auxílio nas análises dos resultados experimentais.

Aos amigos Msc. Antonio Carlos Arruda e Msc. Ronaldo Ruas, pela amizade e ajuda.

A Msc. Simone Camargo Trippe, por compartilhar comigo o seu trabalho e participação nos estudos que permitiram a realização deste trabalho.

Aos técnicos Adir, Alexandre, Fábio, Nelson Ordonez e Renato, pelo auxílio dado para a execução deste trabalho.

Ao Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI), pela infraestrutura fornecida para a realização deste trabalho.

A todos que diretamente ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho e que involuntariamente foram omitidos.

# SUMÁRIO

Lista de Figuras

Lista de Siglas e Abreviaturas

Resumo

Abstract

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1. ESTADO DA ARTE NO ESTUDO DE FILMES DE CARBONO AMORFO HIDROGENADO.....	4
2.2. CARACTERÍSTICAS DOS FILMES DE CARBONO AMORFO HIDROGENADO.....	8
2.3. TÉCNICAS DE SPUTTERING.....	15
2.4. TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA A VAPOR ASSISTIDA POR PLASMA (PECVD).....	17
2.4.1. TIPOS DE EQUIPAMENTOS DE DEPOSIÇÃO POR PECVD.....	17
2.4.2. PARÂMETROS CONTROLÁVEIS EM PECVD.....	23
2.4.3. UTILIZAÇÃO DO PLASMA PARA DEPOSIÇÃO EM PECVD.....	24
2.4.4. CRESCIMENTO DO FILME DEPOSITADO POR PECVD.....	25
<b>3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>26</b>
3.1. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	26
3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	30
3.2.1. ELIPSOMETRIA E PERFILOMETRIA.....	30
3.2.2. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	32
3.2.3. FOURIER TRANSFORMED INFRARED (FTIR).....	34
3.2.4. MEDIDAS ELÉTRICAS.....	38

3.2.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	42
3.2.6. RUTHERFORD BACKSCATTERING SPECTROSCOPY (RBS).....	44
3.3. PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO.....	49
3.3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	49
3.3.2. DEPOSIÇÃO POR SPUTTERING.....	50
3.3.3. DEPOSIÇÃO POR HDP-CVD.....	52
3.3.4. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE.....	53
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>54</b>
4.1. DEPOSIÇÃO POR SPUTTERING UTILIZANDO CH <sub>4</sub> + AR.....	54
4.2. DEPOSIÇÃO POR SPUTTERING UTILIZANDO CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> .....	61
4.3. DEPOSIÇÃO POR SPUTTERING UTILIZANDO CH <sub>4</sub> + CF <sub>4</sub> .....	69
4.4. DEPOSIÇÃO POR HDP-CVD UTILIZANDO CH <sub>4</sub> .....	76
4.4.1. CALIBRAÇÃO DO SISTEMA HDP-CVD.....	76
4.4.2. DEPOSIÇÃO POR HDP-CVD.....	81
4.4.3. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSO NA DEPOSIÇÃO DE FILMES DE a-C:H POR HDP-CVD.....	82
4.5. RUGOSIDADE.....	89
4.5.1. RUGOSIDADE NOS PROCESSOS DE HDP-CVD.....	90
4.5.2. RUGOSIDADE NOS PROCESSO POR SPUTTERING.....	95
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>97</b>
<b>6. TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>101</b>
<b>ANEXO.....</b>	<b>103</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>108</b>

# LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Sistema de deposição acoplado capacitivamente.....	18
<b>Figura 2:</b> Sistema de <i>Helicon Plasma</i> .....	19
<b>Figura 3:</b> Sistema de deposição tipo ECR.....	20
<b>Figura 4:</b> <i>Surface wave plasmas</i> (sistema de deposição por ondas superficiais).....	21
<b>Figura 5:</b> Sistema de plasma tipo ICP cilíndrico ( <i>Helix</i> ).....	22
<b>Figura 6:</b> Sistema de plasma tipo ICP com bobina planar.....	23
<b>Figura 7:</b> Câmara de deposição por <i>sputtering</i> .....	27
<b>Figura 8:</b> Parte interna da câmara de deposição por <i>sputtering</i> , em destaque o alvo e a porta amostra.....	27
<b>Figura 9:</b> Sistema de aquecimento da amostra.....	29
<b>Figura 10:</b> Tampa com bobina planar e janela de borosilicato.....	29
<b>Figura 11:</b> Esquema de um elipsômetro.....	30
<b>Figura 12 :</b> Esquema do princípio de funcionamento do AFM.....	33
<b>Figura 13:</b> Geometria da ponta do AFM utilizada no <i>Contact Mode</i> .....	34
<b>Figura 14:</b> Esquema do espectrômetro de infra-vermelho.....	36
<b>Figura 15:</b> Regiões de operação do capacitor em função da tensão aplicada.....	39
<b>Figura 16:</b> Modelo paralelo e em série do dispositivo MOS utilizado em equipamentos comerciais.....	40
<b>Figura 17:</b> Diagrama de níveis de energia para espalhamento Raman: a) Espalhamento Stokes e b) Espalhamento anti-Stokes. Os níveis g, r, o e p, são os estados na molécula, enquanto que o nível v é um estado virtual.....	43
<b>Figura 18:</b> Espectro esquemático de RBS para uma amostra que contém dois elementos com massas distintas.....	46
<b>Figura 19:</b> Esquema do Sistema de RBS.....	47
<b>Figura 20:</b> Geometria utilizada durante a aquisição do espectro de RBS.....	48

<b>Figura 21:</b> Sistema de <i>magnetron sputtering</i> reativo: (1) Campânula de aço inoxidável, (2) porta amostra, (3) alvo, (4) eletrodo, (5) válvula gaveta, (6) bomba turbo molecular, (7) sistema de RF composto de malha de acoplamento e gerador de RF.....	51
<b>Figura 22:</b> Sistema de deposição HDP-CVD: (1) bobina planar com eletrodo de campo, (2) janela de borossilicato, (3) eletrodo aquecido, (4) distribuidor de gases secundário e (5) distribuidor de gases principal.....	52
<b>Figura 23:</b> Taxa de deposição de filmes de a-C:H em função da porcentagem de metano (CH <sub>4</sub> ) no processo.....	55
<b>Figura 24:</b> Taxa de deposição dos filmes de a-C:H em função do tempo de deposição para um processo com 100% de metano.....	55
<b>Figura 25:</b> Detalhe do espectro FTIR para os filmes obtidos com: [a] 100% CH <sub>4</sub> , [b] 75% CH <sub>4</sub> , [c] 50% CH <sub>4</sub> , [d] 25 % CH <sub>4</sub> , e a deconvolução de Bessel para a condição de 100% de CH <sub>4</sub> .....	56
<b>Figura 26:</b> Razão da soma das áreas dos picos sp <sup>3</sup> CH pelas áreas dos picos sp <sup>2</sup> CH em função da composição gasosa (porcentagem de CH <sub>4</sub> ).....	57
<b>Figura 27:</b> Resistividade em função da porcentagem de CH <sub>4</sub> no plasma.....	58
<b>Figura 28:</b> Campo elétrico de ruptura em função da composição gasosa.....	59
<b>Figura 29:</b> Constante dielétrica em função da porcentagem de CH <sub>4</sub> no plasma.....	60
<b>Figura 30:</b> Taxa de deposição dos filmes de a-C:F em função da concentração de CF <sub>4</sub> .....	61
<b>Figura 31:</b> Espectro genérico de FTIR de um filme de a-C:F 70 % CF <sub>4</sub> , produzido em plasma de CF <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> .....	62
<b>Figura 32:</b> Relação de concentração de H/C nos filmes de a-C:F em função da adição de CF <sub>4</sub> no plasma, para filmes produzidos em plasma reativo de CF <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> .....	64
<b>Figura 33:</b> Constante dielétrica (k) dos filmes de a-C:F em função da concentração de CF <sub>4</sub> , para filmes depositados em plasma de CF <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> .....	65
<b>Figura 34:</b> Resistividade elétrica (ρ) dos filmes de a-C:F, em função da concentração de CF <sub>4</sub> , para filmes depositados em plasma reativo de CF <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> .....	66
<b>Figura 35:</b> Espectro Raman em alta frequência de filmes de a-C:F. a)70 % CF <sub>4</sub> , b) 65 % CF <sub>4</sub> e c) 25 % CF <sub>4</sub> , produzidos em plasma reativo de CF <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> .....	68
<b>Figura 36:</b> Taxa de deposição dos filmes de a-C:F em função da concentração de CF <sub>4</sub> , para filmes produzidos em plasma de CF <sub>4</sub> e CH <sub>4</sub> .....	69
<b>Figura 37:</b> Espectro genérico de FTIR de um filme de a-C:F 70 % CF <sub>4</sub> , produzida em plasma de CF <sub>4</sub> e CH <sub>4</sub> .....	70

<b>Figura 38:</b> Razão da hibridação $sp^3/sp^2$ da ligação C-H em função da composição do plasma (% $CF_4$ ).....	71
<b>Figura 39:</b> Constante dielétrica em função da composição do plasma.....	72
<b>Figura 40:</b> Resistividade elétrica ( $\rho$ ) dos filmes de a-C:F, em função da concentração de $CF_4$ , para filmes depositados em plasma reativo de $CF_4$ e $CH_4$ .....	73
<b>Figura 41:</b> Espectro Raman em alta frequência de filmes de a-C:F. a) 80 % $CF_4$ , b)70 % $CF_4$ e c) 60 % $CF_4$ produzidos em plasma reativo de $CF_4$ e $CH_4$ .....	74
<b>Figura 42:</b> Variação da pressão no reator em função da vazão dos gases com a válvula borboleta 100% aberta.....	77
<b>Figura 43:</b> Gráfico da pressão em função da vazão dos gases com a válvula borboleta 50% aberta.....	78
<b>Figura 44:</b> Gráfico da pressão em função da vazão dos gases com a válvula borboleta 25% aberta.....	78
<b>Figura 45:</b> Gráfico da pressão em função da vazão de hidrogênio.....	79
<b>Figura 46:</b> Gráfico da pressão em função da vazão de metano.....	80
<b>Figura 47:</b> Gráfico da pressão em função da vazão de oxigênio.....	80
<b>Figura 48:</b> Taxa de deposição em função da pressão de processo no sistema HDP-CVD.....	81
<b>Figura 49:</b> Taxa de deposição em função da pressão de filmes depositados com plasma de metano.....	82
<b>Figura 50:</b> Gráfico da taxa de deposição dos filmes de a-C:H em função da pressão no sistema e potência RF.....	83
<b>Figura 51:</b> Gráfico do índice de refração em função da potência.....	84
<b>Figura 52:</b> Espectro FTIR típico de um filme de carbono tipo diamante.....	85
<b>Figura 53:</b> Razão entre as áreas das hibridações $sp^2/sp^3$ da ligação CH.....	86
<b>Figura 54:</b> Constante dielétrica em função da potência RF e da pressão de processo.....	87
<b>Figura 55:</b> Resistividade em função da potência RF e da pressão de processo.....	88
<b>Figura 56:</b> Campo elétrico de ruptura em função da potência RF e da pressão de processo.....	88
<b>Figura 57:</b> Rugosidade normalizada dos filme de a-C:H em função dos parâmetros de processo.....	91
<b>Figura 58:</b> Imagens obtidas por AFM da rugosidade superficial de filmes de a-C:H depositados no sistema de HDP-CVD em função dos parâmetros de processo: (a) 50W/5mTorr, (b) 100 W /5 mTorr, (c) 125W /5 mTorr.....	92

<b>Figura 59:</b> Imagens obtidas por AFM da rugosidade superficial de filmes de a-C:H depositados no sistema de HDP-CVD em função dos parâmetros de processo: (a) 50W /10mTorr, (b) 100W/10 mTorr, (c) 125 W / 10 mTorr.....	93
<b>Figura 60:</b> Imagens obtidas por AFM da rugosidade superficial de filmes de a-C:H depositados no sistema de HDP-CVD em função dos parâmetros de processo: (a)50W/15mTorr, (b) 100 W /15 mTorr, (c) 125 W / 15 mTorr.....	94
<b>Figura 61:</b> Rugosidade normalizada dos filmes de a-C:F, em função da concentração de CF <sub>4</sub> , para filmes produzidos em plasma de CF <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> e em plasma de CF <sub>4</sub> e CH <sub>4</sub> .....	95
<b>Figura 62:</b> Imagem obtida por AFM de um filme de a-C:F com: a) 10 % CF <sub>4</sub> e b) 70 % CF <sub>4</sub> , para filmes produzidos em plasma de CF <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> .....	96
<b>Figura 63:</b> Imagem obtida por AFM de um filme de a-C:F com: a) 10 % CF <sub>4</sub> e b) 70 % CF <sub>4</sub> e CH <sub>4</sub> .....	96

# LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURA

a:C:F	carbono amorfo fluorinado
a-C	carbono amorfo não hidrogenado
a-C:H	carbono amorfo hidrogenado
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
CI	Circuitos Integrados
C-V	Capacitância - Tensão
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DLC	<i>Diamond Like Carbon</i>
ECR	<i>Electron Cyclotron Resonance</i>
ERDA	<i>Elastic Recoil Detection Analysis</i>
FED	<i>Field Emission Display</i>
FTIR	<i>Fourier Transform InfraRed spectroscopy</i>
HDP-CVD	<i>High Density Plasma Chemical Vapor Deposition</i>
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i>
I-V	Corrente - Tensão
LME	Laboratório de Microeletrônica
LSI	Laboratório de Sistemas Integráveis
MESFET	MEtal Semiconductor <i>Field-Effect</i> Transistor
MIS	Metal Isolante Semicondutor
MOS	Metal-Óxido-Semicondutor
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
PUC-RJ	Pontifícia Universidade Católica – Rio de Janeiro
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectroscopy</i>
RF	Rádio Frequência
RIE	<i>Reactive Ion Etching</i>
SEM	<i>Scanning Electronic Microscopy</i>
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFScar	Universidade Federal de São Carlos
ULSI	<i>Ultra Large Scale Integrated</i>

# RESUMO

Neste trabalho foram estudados processos de deposição de filmes de carbono amorfo hidrogenado. Foram utilizadas duas técnicas: a técnica de *sputtering* reativo e a técnica de deposição química a vapor assistida por plasma de alta densidade. Com as duas técnicas utilizamos misturas de gás metano com aditivos. Na deposição por *sputtering* os filmes foram produzidos em um sistema de *magnetron sputtering* montado por nós, neste sistema utilizamos um alvo de grafite com 99,9999 % de pureza, com 150 mm de diâmetro, e as amostras são colocadas a 100 mm de distância do alvo. O sistema de vácuo é constituído de uma bomba turbo molecular e uma bomba mecânica com pressão de fundo de  $4 \cdot 10^{-6}$  Torr. A pressão de processo foi mantida constante em  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr. Na primeira parte deste trabalho, os filmes de carbono amorfo foram depositados utilizando plasma de argônio e metano. A taxa de deposição é 6 vezes maior usando metano puro quando comparado com processos com argônio puro. A taxa de deposição foi de 27 nanômetros por minuto para plasmas de metano puro e de 4 nanômetros por minuto para plasmas de argônio puro. Ao mesmo tempo obtivemos maior concentração de hibridações  $sp^3$  do carbono com plasmas de metano puro. A resistividade obtida nestes processos foi de  $1 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$ , com constante dielétrica de 1,8. A rugosidade RMS de filmes com  $1 \mu\text{m}$  de espessura é de 1,6 nm. Usando tetrafluoreto de carbono e hidrogênio obtivemos filmes com constante dielétrica de 2,5, resistividade de  $1,5 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$  e taxa de deposição de 20 nanômetros por minuto. No mesmo sistema também utilizamos misturas de metano e tetrafluoreto de carbono. Os filmes obtidos 10% de de tetrafluoreto de carbono apresentaram resistividades de  $5,2 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$  com constante dielétrica de 1,6 e taxa de deposição de 18 nanômetros por minuto. Com o aumento da adição de tetrafluoreto de carbono (20%) da vazão total obtemos filmes com constante dieletrica de 1,7, resistividade de  $4,5 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$  e taxa de deposição de 25 nanômetros por minuto. No sistema de deposição química assistida por plasma de alta densidade nós também depositamos filmes de carbono amorfo hidrogenado. Neste sistema os plasmas de alta densidade são obtidos por acoplamento indutivo por meio de uma bobina planar. O acoplamento indutivo associado a um sistema de confinamento do campo elétrico, promovem a geração do plasma de alta densidade. O sistema de deposição é mais eficiente para baixas pressões, obtendo as maiores taxas de deposição para 15 mTorr. Nesta pressão com 125 W de potência RF, obtemos taxas de deposição de 18 nanômetros por minuto, nestas condições a constante dieletrica obtido foi de 1,8, a resistividade de  $4,8 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$  e o campo elétrico de ruptura é de 6,8 MV/cm. Estes resultados confirmam a possibilidade do uso de filmes de carbono amorfo hidrogenado como isolamento dielétrica entre camadas metálicas em dispositivos em microeletrônica.

# ABSTRACT

In this work, hydrogenated carbon films were deposited in a reactive magnetron sputtering system and in a high density plasma chemical vapor deposition system at low temperatures using different methane mixtures. By sputter deposition the films were produced in a home built reactive RF magnetron sputtering system. The target is a 99.9999% pure, 6 inch diameter, graphite plate, located at 100 mm from the substrate. A pump system composed of a rotary vane and a turbo-molecular pump, was used to attain a residual pressure of  $4 \cdot 10^{-6}$  Torr. The process pressure was kept constant at  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr. In the first step of the work the films were deposited by argon and methane plasmas. The deposition rate of the films increases with up to a factor of 6 when comparing a  $\text{CH}_4$  rich mixture to a pure Ar plasma. At the same time, the  $\text{sp}^3$  carbon content is much higher when  $\text{CH}_4$  is added to the Ar, and as a consequence the resistivity increases, with approximately 6 orders of magnitude, and the breakdown electric field increases with approximately a factor of 3. Another attractive feature of the films deposited with a  $\text{CH}_4$  rich plasma, is the low dielectric constant, down to 1.8 for a pure  $\text{CH}_4$  plasma. The RMS roughness of a 1 micrometer thick film is as low as 1.6 nm. Using the sputter system with carbon tetrafluoride and hydrogen we obtained films with a dielectric constant of  $\epsilon = 2.5$ , resistivity of  $1.5 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$  and deposition rate of 20 nm/min. In the same system we use mixtures of methane and carbon tetrafluorine. The films obtained with 10% of carbon tetrafluorine show a resistivity of  $5.2 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$  with a dielectric constant of 1.6 and deposition rate of 18 nm/min. With addition of the 20 % carbon tetrafluorine to the plasma, we obtained a dielectric constant of 1.7, resistivity of  $4.5 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$  and deposition rate of 25 nm/min. In the High Density Plasma Chemical Vapor Deposition we deposit films of hydrogenated amorphous carbon. In this system the high density plasmas were inductively coupled by a planar antenna. This antenna associated with a conductive cover confines the electrical field and promotes high density plasmas. This deposition system is efficient for 15 mTorr of pressure. At this pressure with 125 W of RF power, the deposition rate is 18 nm/min, in this condition the dielectric constant is 1.8, the resistivity is  $4.8 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$  and the electrical breakdown is 6.8 MV/cm. These results confirm the possibility of use of the hydrogenated amorphous carbon films for dielectric isolation/insulation between metallic layers in microelectronic devices.

# 1 INTRODUÇÃO

A meta principal deste trabalho é o desenvolvimento de processos de deposição de filmes de carbono, em especial o carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) e o carbono amorfo fluorinado (a-C:F) por técnicas de plasma de alta densidade.

No estudo da deposição dos filmes de carbono foram utilizadas principalmente duas técnicas de deposição: o *sputtering* reativo e a deposição química a vapor assistida por plasma de alta densidade (*High Density Plasma Chemical Vapor Deposition/HDP-CVD*). Estas técnicas de deposição são as mais apropriadas para a deposição de filmes de carbono devido a alta densidade dos plasma obtidos.

Na técnica de *sputtering* a alta densidade é conseguida com a utilização de um ímã permanente sob o alvo (este método é conhecido por *magnetron sputtering*). No caso da deposição química, a alta densidade é conseguida utilizando um modo de acoplamento indutivo com bobina planar com confinamento do plasma por meio de um escudo eletrostático. Este equipamento é novo na literatura e a sua utilização na obtenção de filmes de carbono é inédita.

Desta forma, para se alcançar a meta principal deste trabalho, foram estabelecidos os seguintes objetivos:

1. Estudo experimental comparativo e pré-análise do processo de deposição de filmes de carbono.
2. Otimização dos processos de deposição por *sputtering* que apresentarem melhores resultados.
3. Estudo da influencia da dopagem nos filmes de carbono, principalmente utilizando o flúor como aditivo.
4. Caracterização de um novo sistema de deposição de carbono com plasma de alta densidade no modo HDP-CVD.
5. Estudo da deposição de filmes de carbono em um sistema de plasma de alta densidade.

6. Otimização do processo de deposição de filmes de carbono por plasma de alta densidade.

Para alcançarmos esses objetivos, foi feito inicialmente um estudo mais detalhado sobre técnicas de deposição no capítulo II (Revisão Bibliográfica), onde é apresentado um estudo sobre as características dos filmes de carbono, as definições de filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) e carbono amorfo fluorinado (a-C:F). São também apresentadas as principais técnicas de obtenção de plasmas de alta densidade, sendo dada ênfase na técnica de ICP (*Inductively Coupled Plasma*) plasma com acoplamento indutivo que é a técnica utilizada neste trabalho. O sistema utilizado no trabalho além do acoplamento indutivo com bobina planar obtém a alta densidade com o auxílio de um escudo eletrostático que confina o plasma. Também faz parte da revisão bibliográfica uma descrição do estado da arte da utilização dos filmes de carbono tanto no âmbito da microeletrônica quanto em, outras aplicações tecnológicas.

O capítulo III (Procedimentos Experimentais) compreende:

1. A descrição detalhada das técnicas de caracterização utilizadas no estudo dos filmes de carbono.
2. A descrição das técnicas de deposição utilizadas.
3. procedimento de preparação das amostras utilizadas no trabalho.
4. Os parâmetros de processo que foram variados no desenvolvimento do trabalho.
5. A descrição detalhada de todos os processos utilizados no desenvolvimento do trabalho.
6. As características importantes dos filmes de carbono obtidos.
7. As variações nos procedimentos que se tornaram necessárias ao desenvolvimento do trabalho.

No capítulo IV (Resultados e Discussões), são apresentados e discutidos os resultados obtidos utilizando-se os procedimentos mencionados no capítulo III. Através de gráficos e imagens, podemos analisar os processos que foram desenvolvidos neste trabalho e verificar a viabilidade, destes mesmos processos, quanto aos objetivos inicialmente propostos neste trabalho.

No capítulo V (Conclusões), são apresentadas as conclusões gerais sobre o trabalho que foi desenvolvido, mediante os resultados e análises que poderão ser extraídas de todo o processamento que compreende este trabalho.

No capítulo VI (Trabalhos Futuros), é apresentada a continuidade que deve ser dada ao projeto de pesquisa, mediante os resultados e dificuldades que surgiram no decorrer do trabalho.

Em seguida são apresentadas as Referências Bibliográficas utilizadas como base teórica para o desenvolvimento deste estudo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Estado da Arte no Estudo de Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado

Coberturas de filmes de carbono amorfo (chamados na literatura de DLC - *Diamond Like Carbon*) tem grande interesse em pesquisa devido a grande gama de aplicações, que vão desde a proteção a ferramentas de corte até o uso em camadas dielétricas em dispositivos eletrônicos.

As principais aplicações dos filmes de carbono amofa são:

**1. Camada de isolamento em dispositivos eletrônicos:** A principal aplicação dos filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) é na indústria de microeletrônica, onde é empregado principalmente como camada de isolamento elétrica entre níveis de conexão devido a baixa constante dielétrica, alta isolamento elétrica, alta resistividade e grande campo elétrico de ruptura [1].

**2. Sensores:** Além das aplicações elétricas em microeletrônica, os filmes de carbono têm sido utilizados em diversas áreas da fabricação de sensores. eles são utilizados como camada para o mascaramento do silício em corrosões com KOH (Hidróxido de potássio) [2], como camada de seleção de íons em ISFETs (sensores de íons por efeito de campo), por apresentarem altos níveis de tensão associados a detecção de íons de hidrogênio [3], como material estrutural em acelerômetros e membranas [4].

**3. Camada de passivação:** Em dispositivos eletrônicos a principal aplicação dos filmes de carbono é como camada de passivação, reduzindo a incorporação de produtos químicos em dispositivos eletrônicos e evitando a degradação destes dispositivos.

**4. Estruturas ópticas:** É possível serem desenvolvidas estruturas ópticas em filmes de carbono amorfo hidrogenado (a:C-H) depositado sobre vidro óptico e sobre quartzo. As principais estruturas pesquisadas neste trabalho serão guias de onda, microlentes, filtros e estruturas holográficas [5].

**5. Proteção de estruturas ópticas poliméricas:** Os filmes de a:C-H podem ser empregados como cobertura em estruturas poliméricas, evitando o desgaste destes dispositivos e protegendo contra corrosão química. Os principais dispositivos ópticos utilizados serão microlentes, lentes, fibras ópticas poliméricas e CDs [6].

**6. Proteção de materiais contra corrosão química:** O a:C-H também é utilizado como cobertura anti corrosão química em aços e em outros metais utilizados principalmente no transporte de produtos químicos, e em aplicações automobilísticas e aeronáuticas.

**7. Camada de aderência para plásticos:** O a:C-H tem grande aplicação como intercamada entre estruturas em aço e polímeros para melhorar a aderência, evitando o descolamento dos plásticos utilizados na isolamento térmica de propulsores de aviões e motores a combustão.

**8. Filtros para janelas e vitrines:** Os filmes de a:C-H como filtro para evitar o aquecimento de ambientes e economia de energia (sistemas de ar condicionado). Os filmes de a:C-H absorvem as raias do espectro que afetam os gases CO (monóxido de carbono) e o SO (monóxido de enxofre) que são responsáveis pelo efeito estufa que aquece os ambientes.

**9. Uso do a:C-H como camada lubrificante:** O carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) é um dos materiais sintetizados pelo homem que apresenta menor atrito, por isso ele pode ser empregado como camada lubrificante em ferramentas de corte, lixas e abrasivos, discos rígidos, CDs e disquetes [7].

**10. Uso do a:C-H como material duro e anti-desgaste:** O a:C-H apresenta grande dureza, como exemplo sobre o silício a dureza de um filme de 1  $\mu\text{m}$  de a:C-H tem dureza de 68 GPa, como referência podemos tomar o óxido de silício que tem dureza de 12 GPa e o silício de 11 GPa. Devido a essa característica, esse material pode ser utilizado como cobertura em ferramentas de corte e como material anti-desgaste na indústria metalúrgica [8].

**11. Decoração:** Devido a gama de cores conseguida com a variação de espessura dos filmes de carbono e sua resistência ao desgaste, resistência química e boa ductilidade, os filmes de a-C:H são muito utilizados em aplicações estéticas, em artigos de decoração tanto domiciliar (maçanetas, batentes de alumínio, peças decorativas em cozinhas e sanitários), quanto automobilísticas (maçanetas e acabamentos de peças metálicas) e na fabricação de jóias [9].

As características dos filmes de carbono variam com a técnica de deposição e dependem muito de sua aplicação. As principais características necessárias a um filme para aplicações ópticas é a baixa absorção no comprimento de onda selecionado (guias de onda), faixa de transmissão bem definida no caso de filtros ópticos, boa aderência ao substrato (vidro, quartzo, silício ou plásticos), deposição a baixa temperatura, no caso do substrato ser vidro ou plásticos, baixo coeficiente de atrito e alta dureza.

As melhores técnicas empregadas neste caso são as deposição física, que utilizam plasma ou feixes de íons ou mesmo técnicas que empregam ionização por plasma que auxiliam na redução da temperatura de deposição [10,11].

Comparando os resultados obtidos por diversos autores podemos perceber que podemos obter bons resultados utilizando a técnica de deposição por *sputtering* (tabela 1), no estudo dos filmes de carbono com o objetivo de desenvolver as suas aplicações [12]:

**Tabela 1:** Dureza, módulo de elasticidade, atrito e stress para filmes de carbono depositados por diversas técnicas.

<b>Cobertura</b>	<b>Dureza (GPa)</b>	<b>Elasticidade (GPa)</b>	<b>Atrito (scratching)</b>	<b>Stress (GPa)</b>
<b>Cathodic arc</b>	38	300	0,15	12,5
<b>Feixe de íons</b>	19	150	0,08	1,5
<b>PECVD</b>	17	140	0,13	0,6
<b>Sputtering</b>	15	140	0,13	2,0
<b>Reactive Sputtering</b>	68	-	-	0,02

Na Tabela 1, pode-se afirmar que a técnica de *sputtering* reativo é bastante atrativa devido a alta dureza dos filmes e o baixo *stress*, para a deposição de filmes de carbono visando aplicações mecânicas.

Como retorno comercial e social pode-se ressaltar as aplicações (1 a 7) citadas antes, que mostram claramente as diversas aplicações do a:C-H e as possibilidades de aplicação dos materiais baseados em carbono.

Além do retorno financeiro das novas possibilidades como dispositivo óptico, podemos também aumentar o desempenho e a vida útil de dispositivos ópticos (CDs, lasers, fibras ópticas, guias de onda e lentes), baratear o custo de protótipos ópticos (lentes poliméricas com cobertura de DLV), aumentar a vida útil de tubulações industriais reduzindo o risco de contaminação ambiental, economia de energia elétrica em sistemas de condicionamento do ambiente (evitando o aquecimento, como cobertura em janelas), aplicações oftalmológicas (coberturas e filtros em lentes de óculos), diminuir o desgaste das ferramentas e abrasivos utilizadas na indústria metalúrgica (material duro e anti-desgaste) e em aplicações aeronáuticas, como camada de aderência em propulsores e camada anti- atrito em fuselagem de aviões, temos também a grande gama de aplicações eletrônicas que podem com certeza melhorar o desempenho dos dispositivos utilizados atualmente. Em alguns casos, os filmes de carbono já estão sendo empregados na indústria de microeletrônica como camada de passivação [13].

Todas as propriedades mecânicas e químicas dos filmes de carbono, a dureza, o *stress*, a aderência e a resistência química são influenciadas pelos parâmetros de deposição, assim é possível pelo controle dos mesmos, obter os resultados desejados e ampliar as possibilidades de aplicação dos filmes estudados. No caso de um sistema de *sputtering* reativo, podemos variar a composição gasosa privilegiando determinadas estruturas químicas dos filmes depositados, por exemplo a adição de oxigênio ou flúor afetam a composição química dos filmes depositados [14]. A adição de argônio pode aumentar o ataque iônico melhorando as características mecânicas dos filmes depositados [15].

Outra possibilidade de aumentar a aderência dos filmes depositados nos substratos é a aplicação de um potencial DC no substrato que promove o “ancoramento” do filme ao substrato, esse processo é bem adequado a substratos metálicos [16] e em lâminas de silício, o aumento do ataque iônico pode ser provocado pelo aumento do potencial RF aplicado na geração do plasma. No momento, são empregadas altas potências de RF nos primeiros minutos da deposição e ocorre um aumento significativo na aderência dos filmes ao substrato [17]. No caso do vidro e do quartzo estas técnicas podem não ser eficientes [18], por isso é estudada a possibilidade de depositar algumas camadas de silício amorfo como intercamada o que pode melhorar a aderência do a:C-H ao substrato de vidro, essas poucas camadas de silício poderão ser depositadas por *sputtering*, utilizando um alvo de silício e argônio como gás de processo, ou por LPCVD, ou ainda a partir de um organosilicato como o TEOS (TetraEtilOrtoSilicato) ou o HMDS (HexaMetilDiSilazano) [19], estes dois materiais são depositados em vácuo por meio de vapor e o substrato é aquecido a 200°C para promover a aderência do filme ao substrato.

## 2.2. Características dos Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado

O diamante é um material cristalino com estrutura do tipo cúbica de face centrada, que apresenta em sua totalidade apenas ligações  $sp^3$ . resultando em propriedades que o tornam eficiente para aplicações tecnológicas. Algumas de suas propriedades mais importantes são: alta densidade atômica, alta dureza, baixo coeficiente de absorção na região do ultra-violeta, baixo coeficiente de fricção, alta condutividade térmica e alta resistência a corrosão. Todas essas propriedades fazem com que o diamante seja aplicado em dispositivos de alta frequência e alta potência, ferramentas de corte, além de muitas outras aplicações [20] em química, física e engenharia.

Os materiais compostos de carbono, que apresentam em sua constituição uma fase amorfa e outra fase cristalina [21], e possuem propriedades semelhantes às dos diamante são chamados de *Diamond Like Carbon* (DLC) [22]. Esse material foi

produzido pela primeira vez em 1969 por Aisenberg e Chabot [23], os quais utilizaram-se de uma técnica energética para a deposição do a-C:H.

As formas alotrópicas do carbono amorfo podem ser consideradas como intermediárias entre o diamante e o grafite, as quais apresentam quantidades variadas de ligações do tipo  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$  e carbono-hidrogênio na sua composição estrutural [24,25], de modo que as propriedades do DLC, aqui chamado carbono amorfo hidrogenado ou a-C:H, dependem dos tipos de hibridização existentes. O carbono amorfo, além de manter as propriedades do diamante é um semicondutor de baixa mobilidade e baixa afinidade eletrônica [26].

O a-C:H pode ser dividido em duas categorias, os hidrogenados e os não hidrogenados. Por conveniência adota-se a nomenclatura, *a-C:H* para o carbono amorfo hidrogenado (o hidrogênio que é incorporado no filme de a-C:H. determina as propriedades do filme) e a nomenclatura *a-C* para o filme de carbono não hidrogenado [27].

O a-C:H geralmente apresenta *stress* compressivo [28] de cerca de 1,3-1,6 GPa, o qual aumenta com o aumento da quantidade de hidrogênio que é incorporado ao filme, durante o processo de fabricação.

Os filmes de *a-C:H* apresentam variações no *band-gap* de acordo com a variação da concentração de hidrogênio na composição do filme, para filmes com alta concentração de hidrogênio o *band-gap* pode ser de até 2,0 eV. A concentração de hidrogênio nos filmes também influencia a quantidade de ligações do tipo  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ , ou seja, o aumento da razão de ligações do tipo  $sp^3/sp^2$  é uma consequência do aumento da concentração de hidrogênio no filme, de modo que o filme passa a ter uma dureza maior [28].

Ao contrário do diamante, o a-C:H apresenta condutividade elétrica variável de acordo com a concentração de hidrogênio no filme. Em relação a dureza Vickers [13,14] apresenta na faixa de 2000 a 9000 kg/mm<sup>2</sup>, que varia de acordo com a composição em relação a quantidade de H presente no filme e de acordo com o tipo

de ligação ( $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ ) presente. Se o a-C:H é dopado, a dureza, as propriedades elétricas e ópticas, sofrerão mudanças de acordo com o tipo de dopagem que é feita. A tabela 2, apresenta a comparação de algumas das propriedades entre o grafite, o diamante e o a-C:H [29].

**Tabela 2:** Comparação entre as propriedades do grafite, do diamante e do a-C:H.

	Grafite	Diamante	a-C:H
Composição	Carbono puro	carbono com menos de 1% de H	Carbono com mais de 50% de H
Estrutura	crystalina	crystalina	amorfa
Tipo de hibridação	somente $sp^2$	somente $sp^3$	$sp$ , $sp^2$ e $sp^3$
Estabilidade	estável	estável	metaestável
Espectro Raman	$1580\text{ cm}^{-1}$	$1333\text{ cm}^{-1}$	$1330\text{ cm}^{-1}$ e $1550\text{ cm}^{-1}$
Condutividade elétrica	condutor	isolante	isolante

Algumas das propriedades do a-C:H estão diretamente correlacionadas à técnica de deposição utilizada para obter os filmes. Neste trabalho, a técnica utilizada é a *magnetron sputtering*, a qual permite que o material tenha algumas de suas características modificadas [30].

Vários materiais derivados do a-C:H, têm sido desenvolvidos com a finalidade de mudar e/ou melhorar as propriedades do carbono amorfo, visando dessa forma aplicações específicas. A incorporação de alguns elementos ao a-C:H promove mudanças nas suas propriedades por exemplo, o nitrogênio, melhora as propriedades de emissão de campo. O silício promove a redução da taxa de corrosão do a-C:H se este se encontra em plasma de oxigênio. O flúor promove mudanças nas propriedades elétricas [31.32], diminuindo a constante dielétrica, proporcionando a possibilidade de várias aplicações.

O carbono amorfo, tem como principal característica a alta dureza (10-30 GPa) e o alto módulo de elasticidade. Em contra partida, apresenta alto coeficiente de

*stress* interno (0,5-7 GPa), isto pode ser uma característica desvantajosa pois pode proporcionar a baixa adesão do filme e até mesmo a sua ruptura. É um material semicondutor que apresenta baixa mobilidade de elétrons e *gap* entre 1-4 eV [33].

Quando incorpora-se nitrogênio, silício ou oxigênio, podem ocorrer algumas diminuições consideráveis do nível de *stress* nos filmes. mas tais elementos podem promover ainda a diminuição do grau de dureza e do coeficiente de elasticidade dos filmes, dificultando assim o uso do a-C:H como material anti-desgaste em ferramentas de corte.

Todas essas propriedades estão diretamente correlacionadas à quantidade de hibridação do tipo  $sp^3$  no filme fino, já que a semelhança com as propriedades do diamante são devidas ao tipo de hibridação existente na estrutura do filme.

Tanto o carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) como o não hidrogenado (a-C) são materiais metaestáveis [34], de modo que a ativação térmica pode mudar as características desses materiais, proporcionando a conversão de algumas estruturas do tipo  $sp^3$  para  $sp^2$  e até mesmo para a  $sp$ .

O carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) apresenta grande aplicação tecnológica devido a variedade de propriedades que apresenta: A transparência na região do visível e infra-vermelho tem aplicação em óptica anti-refletiva e de proteção [35]; Como esse material é quimicamente inerte, pode ser usado como camada de proteção em aplicações de biomedicina; Na mídia pode ser usado como protetor anti-corrosivo, devido a alta dureza, pode ser aplicado como camada de proteção em discos rígidos magnéticos e em fitas magnéticas; A baixa constante dielétrica, proporciona aplicações em interconexões como dielétrico entre níveis de metal em ULSI (*Ultra Large Scale Integrated*) [36, 37]; a sua emissão de campo pode ser aplicada em FED [38, 39, 40].

No caso do a-C:H, o campo para a emissão do elétron é muito intenso e ocorre em superfícies planas, de modo que o processo de litografia para a preparação das pontas de emissão não é necessário, facilitando dessa forma a preparação dos dispositivos. A emissão de campo em *ta-C* (carbono tetraédrico) atinge o valor de

10 V/ $\mu\text{m}$  se o filme de a-C:H conter fração de ligações do tipo  $\text{sp}^3$  acima de 80 %. Adicionando-se nitrogênio como dopante do filme o valor do campo passa a ser de 5 V/ $\mu\text{m}$  [39].

As propriedades elétricas do a-C:H podem variar de acordo com as propriedades de um semimetal até as de um isolante. Essas propriedades apresentam como modelo uma estrutura de bandas que consiste de apenas um *gap* o qual apresenta cargas localizadas [39]. A mobilidade das cargas faz com que o a-C:H tenha o comportamento de um semicondutor e em temperatura ambiente apresenta valores na faixa de  $10^{-11}$ - $10^{-12}$  V/ $\text{cm}^2$ . Os filmes apresentam alta resistividade com valores de  $10^2$  até  $10^{16}$   $\Omega\text{cm}$ , de modo que esses valores dependem fortemente da técnica de deposição utilizada para obter o filme.

Dependendo do tipo de aplicação a resistividade elétrica dos filmes de a-C:H pode ser reduzida dopando o filme com metais ou introduzindo nitrogênio durante o processo de deposição [41].

O uso do nitrogênio como dopante do a-C:H é mais indicado em filmes de ta-C (carbono amorfo tetragonal), onde o nitrogênio é um bom dopante tipo-n, mudando o nível de Fermi de 0,91 eV para 0,65 eV.

As técnicas de caracterização do *Diamond Like Carbon* são muito restritas, principalmente devido a sua natureza amorfa. O tipo de hibridação existente no a-C:H, pode ser obtida utilizando-se a técnica de *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR). A quantificação das hibridações e da quantidade de hidrogênio no material é feita utilizando-se a técnica de *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) e *Elastic Recoil Detection Analysis* (ERDA). A composição dos filmes pode ser determinada utilizando a técnica de *Rutherford Backscattering* (RBS) e as propriedades mecânicas são geralmente obtidas através de medidas de nanoindentação e determinação do módulo de Young para determinar o *stress* intrínseco no material.

Os filmes finos de a-C:H são transparentes na região do infra-vermelho. O índice de refração está diretamente relacionado com a técnica de deposição [42, 43] e de acordo com a quantidade de hidrogênio no filme. O índice de refração, geralmente aumenta com a diminuição da quantidade de hidrogênio presente no filme, o seu alto valor indica que o filme tem alta dureza e melhor resistência ao desgaste. Pode ser aplicado em camada antirefletiva, como camada de proteção mecânica em lentes, como camada de proteção em espelhos de alumínio usados em sistemas de imagem. Além dessas aplicações o a-C:H pode ser usado na fabricação de componentes ópticos.

Quanto as características ópticas, o a-C:H é transparente na região de comprimento de onda de 2,5-18  $\mu\text{m}$ . No infra-vermelho apresenta baixa absorção na região entre 1-10  $\mu\text{m}$ . Em relação ao índice de refração apresenta-se entre 1,8-2,4, na região de 0,589  $\mu\text{m}$ .

Nos últimos anos a tendência de armazenamento de informação tem apresentado uma grande redução do espaço físico da mídia, gerando desse modo o aumento da densidade de informação na mesma área de armazenamento o que gera um maior contato entre a cabeça de gravação e o disco. A aplicação do a-C:H se dá através de uma camada de proteção anti-desgaste e para redução do atrito entre a mídia e a cabeça de gravação [44,45].

A dopagem do a-C:H, o torna muito mais atraente para aplicações tecnológicas. Dopando os filmes com nitrogênio e flúor, ocorre um aumento do índice de refração, diminuição da resistividade e o gap óptico. A propriedade mais interessante do a-C:H dopado está relacionada à estabilidade térmica acima de 400°C, enquanto que para o a-C:H sem dopagem é de cerca de 200°C [9].

O carbono amorfo fluorinado (a-C:F), tem como principal característica o baixo valor da constante dielétrica ( $\sim 2,0$ ) [46,47], proporcionando desta forma vastas aplicações na indústria de microeletrônica, como por exemplo, camada de passivação ou dielétrico entre níveis de conexão. A tendência em aumentar a integração dos dispositivos ULSI tem resultado no aumento das interconexões e conseqüentemente no

aumento da utilização de filmes com características dielétricas [48].

As características dos filmes de carbono amorfo fluorinado (a-C:F) dependem fortemente do método (técnica) e do precursor [49] ( $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_4\text{F}_8$ ,  $\text{C}_6\text{F}_6$ ) utilizado na obtenção do filme.

Os filmes de carbono fluorinado (a-C:F), são fortes candidatos a serem aplicados como IMD (*Intermetal Material Dielectric*), pois além do baixo valor da constante dielétrica apresentam boa adesão ao substrato no qual eles são depositados.

A concentração de flúor no filme de a-C:H influencia fortemente as características elétricas, térmicas e mecânicas. A constante dielétrica tende a cair com o aumento da concentração de flúor no filme de a-C:H, mas em contra partida a resistência mecânica tende a ficar com as propriedades comprometidas [47], pois o *stress* apresenta-se mais compressivo, neste caso.

A incorporação de flúor, devido a sua alta eletronegatividade, diminui o índice de refração [48].

Podemos resumir algumas propriedades do a-C:H [49]:

1. Baixo coeficiente de fricção;
2. Baixa rugosidade de superfície;
3. Boas propriedades ópticas e eletrônicas, na região do infra-vermelho;
4. Material de alto gap;
5. Excelente resistência mecânica;
6. Alta resistividade;
7. Alta estabilidade térmica;
8. Bom condutor térmico;
9. Transparência na região do infra-vermelho;

### 2.3. Técnica de *Sputtering*

O equipamento utilizado é um *magnetron sputtering* inteiramente fabricado no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da USP.

No processo de *sputtering*, íons de um gás ou de uma mistura de gases (plasma), bombardeiam a superfície do alvo e promovem a retirada de partículas. As partículas que deixam a superfície do alvo são lançadas em direção ao substrato para que ocorra a formação do filme. É importante salientar que na técnica de *sputtering*, os átomos são arrancados mecanicamente da superfície do alvo, sendo que normalmente, o alvo é resfriado evitando-se qualquer efeito térmico [50].

O processo de *sputtering* para a deposição de coberturas, vem sendo desenvolvido desde 1877. Em aplicações onde a estequiometria do filme depositado, a reprodutibilidade do processo de deposição do filme e a adesão do filme ao substrato são considerados parâmetros importantes, o processo de *sputtering*, apresenta vantagens bastante significativas em relação a outros processos, como por exemplo a evaporação térmica [51].

Quando ocorre a colisão do íon do gás do plasma com a superfície do alvo, podem ocorrer retroespalhamentos desses íons na superfície do alvo e até mesmo a sua implantação no mesmo. A ocorrência de cada processo pode ser função da massa do íon, da superfície do alvo e principalmente da natureza do íon.

Muitos fatores influem na deposição do filme por *sputtering*. Dependendo da diferença de potencial que é aplicada no alvo, as partículas que sofrem *sputtering* possuem certa quantidade de energia (centenas de eV), e assim ao se chocarem com a superfície do substrato podem ficar na superfície, ou então penetrar algumas camadas atômicas. O choque dessas partículas no substrato proporciona a adesão do filme fino ao substrato, de modo que essa adesão, do filme ao substrato, é alta para filmes obtidos através dessa técnica.

A pressão do gás durante a deposição influi no crescimento do filme. Se a pressão do gás é alta ocorre uma redução da energia das partículas que saem do alvo. Como o livre caminho médio dessas partículas é menor, ocorrem sucessivas colisões da partícula antes de atingir o substrato. Se a pressão é baixa, as partículas colidirão com mais energia no substrato, pois terão maior livre caminho médio.

A temperatura do substrato influencia o tipo de estrutura presente no filme fino. Em altas temperaturas pode-se obter filmes com estruturas cristalinas bem definidas. Em temperaturas ambiente ou em baixas temperaturas, por exemplo, resfriando o substrato com nitrogênio líquido, é possível depositar filmes amorfos [52].

Existem diversas configurações diferentes dos sistemas de *sputtering* podemos citar principalmente as seguintes: *Ion Beam*, *Diode Sputtering* e *Magnetron Sputtering* [53]. Quanto ao potencial aplicado o sistema pode ser do tipo DC ou RF. Quanto ao gás, em geral utiliza-se o argônio, porém no caso de *sputtering* reativo, usam-se misturas contendo O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, para obtenção de óxidos, nitretos, filmes de carbono hidrogenado, além de outros.

Em sistemas de *magnetron sputtering*, os íons presentes no plasma são confinados ao redor do alvo através de configurações de campos magnético, proporcionando o aumentando do número de colisões entre os íons e o alvo para uma dada pressão do gás. Além disso, com o confinamento dos elétrons é possível sustentar o plasma em pressões mais baixas do gás. A taxa de deposição dos átomos arrancados do alvo no substrato depende, entre outros fatores, da distância do alvo ao substrato e da pressão do gás de *sputtering*.

## 2.4. Técnica de Deposição química a vapor assistida por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition - PECVD*)

### *CVD – Chemical Vapour Deposition*

A técnica de CVD é uma das mais importantes para a obtenção de filmes finos. As razões para essa importância, estão na sua versatilidade para depositar controladamente uma grande variedade de filmes (amorfos, cristalinos ou policristalinos) de alto grau de pureza, em uma temperatura relativamente baixa ( $\leq 800^{\circ}\text{C}$ ). Outra grande vantagem desta técnica, é a relativa facilidade em obter-se controladamente, materiais com estequiometria e estruturas variadas.

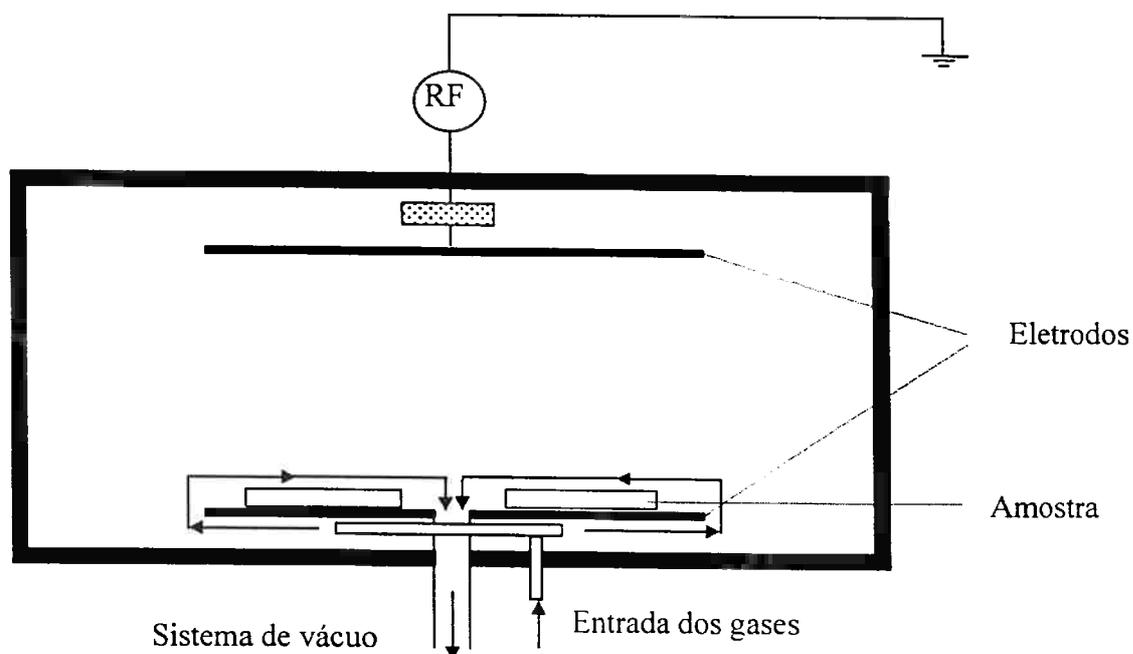
A principal vantagem que ocorre ao acrescentar o uso do plasma no processo de CVD, é a possibilidade de criar espécies reativas e até novas espécies, independentemente do uso da temperatura, assim, podemos obter bons resultados de deposição com temperaturas baixas e até conseguir novos materiais, que não são possíveis de serem obtidos com técnicas convencionais de CVD [52].

### 2.4.1 Tipos de equipamentos de deposição por PECVD

**PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*):** é o nome genérico dado a qualquer técnica de deposição química assistida por plasma. Existem diversos modos para a geração do plasma, que se diferenciam pelo modo de acoplamento (capacitivo ou indutivo), pressão de trabalho, frequência de operação ou densidade de íons no processo. Essas diferenças influenciam as possíveis aplicações dos sistemas de deposição.

**Plasma DC ou RF acoplado capacitivamente:** Primeiro sistema de deposição por plasma empregado nas décadas de 70 e 80, por ser acoplado capacitivamente (Figura 1), tem baixas taxas de ionização ( $10^9$  a  $10^{10}$  íons/cm<sup>3</sup>).

A baixa densidade do plasma é resultado da baixa eficiência de ionização de uma descarga acoplada capacitivamente, operando em frequências baixas (DC à alguns MHz). Em pressões de 1 a 300 mTorr, apenas 3 a 10 % da potência é absorvida pelos elétrons e é utilizada na ionização.

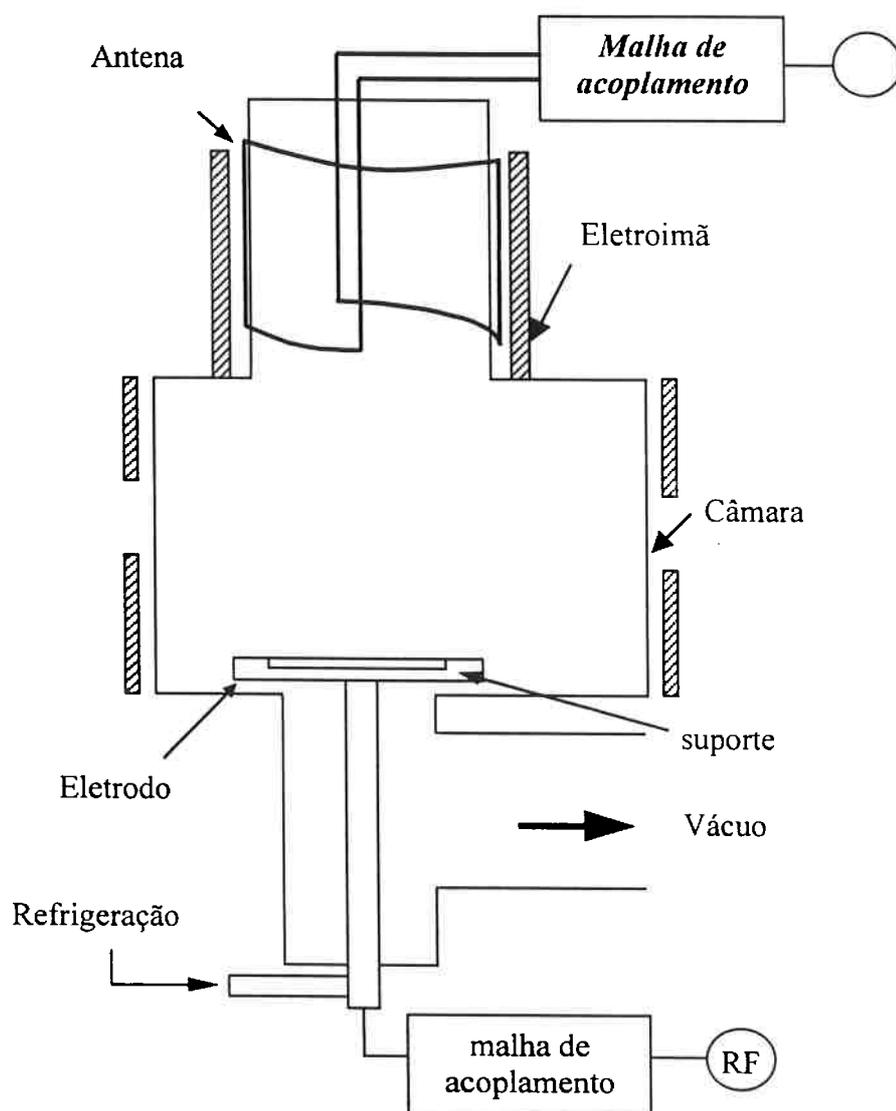


*Figura 1: Sistema de deposição acoplado capacitivamente.*

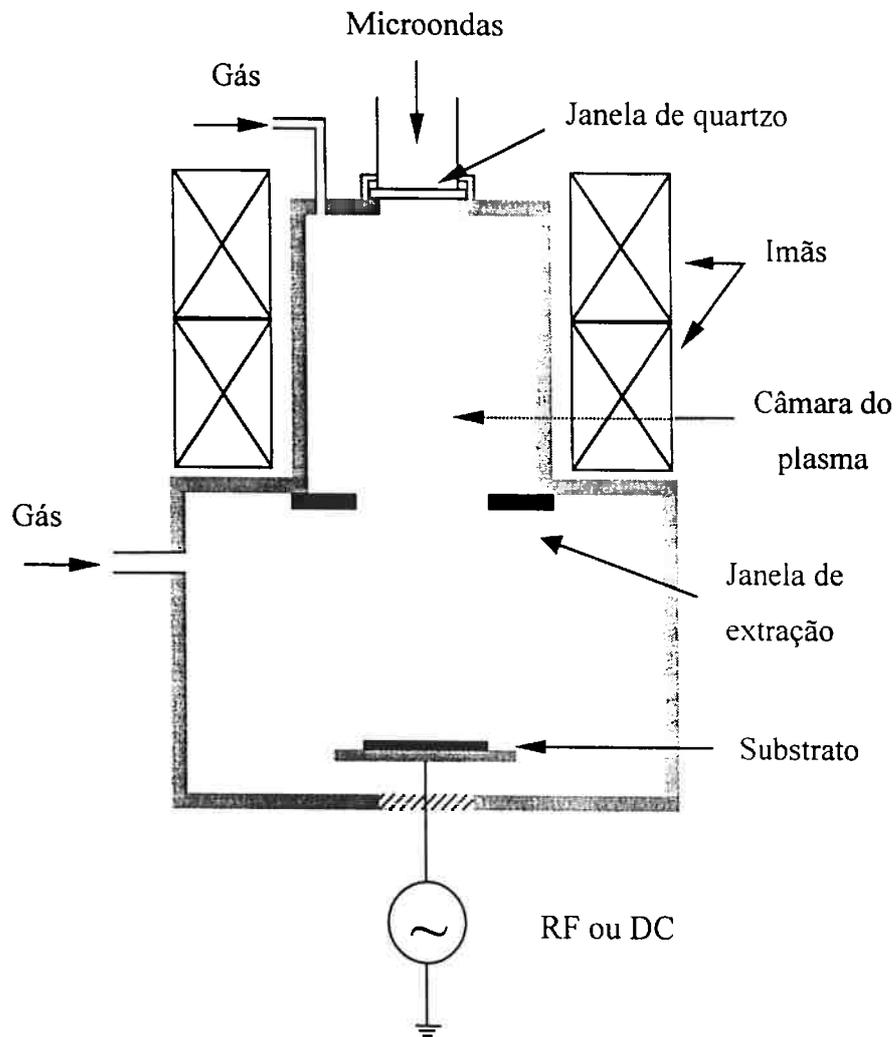
**Helicon Plasmas** : Neste sistema o acoplamento é feito por uma antena de RF acoplada de modo transversal à parede da câmara, que deve ser de material isolante (Figura 2). O potencial de plasma dessas descargas é tipicamente baixo, da ordem de 15 a 20 volts, semelhante ao ECR. Entretanto, o campo magnético é muito menor (50 a 200 G) do que os utilizados no ECR. Esses sistemas, trabalham com pressões entre 1 e 10 mTorr e obtêm altas taxas de ionização ( $10^{11}$  íons/cm<sup>3</sup>) [10].

**ECR – Electron Cyclotron Resonance**: O sistema ECR utiliza uma fonte de microondas para geração do plasma com frequências entre 916 MHz e 3,5 GHz, empregando também, um campo magnético estático (ímãs permanentes), possibilitando assim, densidades da ordem de  $10^{11}$  a  $10^{13}$  íons/cm<sup>3</sup> (Figura 3). Este sistema trabalha com pressões baixas (<10 mTorr), apresentando alta densidade com baixos

potenciais de plasma, possibilitando obter-se filmes de excelente qualidade com temperaturas baixas ( $<120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Existe uma variação deste sistema que é o ECR multipolar ou DECR (ECR distribuído), neste sistema, várias antenas de microondas são localizadas no interior da câmara aumentando, a área de deposição, que é o maior problema encontrado nos sistemas convencionais que utilizam microondas [11].



*Figura 2: Sistema de Helicon Plasma.*

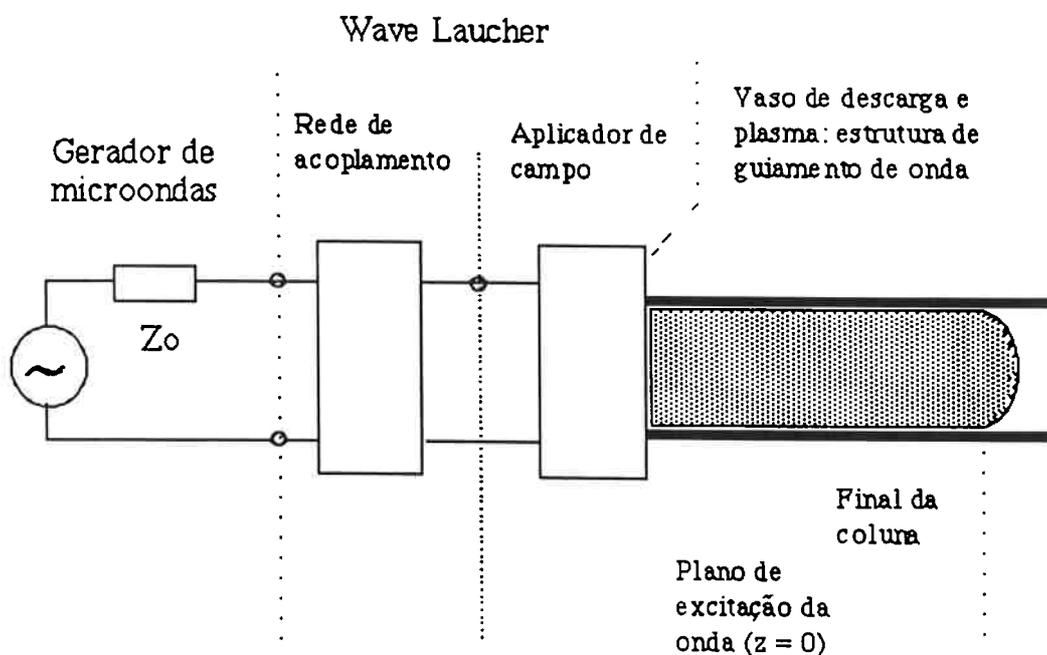


*Figura 3: Sistema de deposição tipo ECR.*

**Very High Frequency capacitive plasmas** : A densidade de um plasma está relacionada não somente com o modo de acoplamento, mas também com a frequência utilizada, por exemplo em plasmas DC, a densidade é da ordem de  $10^8$  íons/cm<sup>3</sup> enquanto que, com 13,56 MHz a densidade é da ordem de  $10^{10}$  íons/cm<sup>3</sup>. Quando aumentamos a frequência podemos aumentar assim, a densidade, desta forma, em alguns equipamentos de deposição, são utilizadas frequências entre 30 e 300 MHz que possibilitam a produção de plasmas de alta densidade, sem os principais problemas associados com os sistemas de acoplamento capacitivo, com baixas frequências (DC a 13,56 MHz), muito ataque iônico e altos campos elétricos associados [52].

**Surface Wave Plasmas:** Ondas de superfície, são ondas eletromagnéticas que se propagam ao longo de uma coluna cilíndrica de plasma e são absorvidas eficientemente pelo mesmo, conseqüentemente, sustentando a descarga (Figura 4).

A principal vantagem deste sistema, é que não utiliza eletrodos evitando assim, contaminação metálica. Outra vantagem é a possibilidade de desacoplar a zona de descarga da zona de processo e poder trabalhar com freqüências de excitação desde 3 MHz até 10 GHz e com pressões desde 0,1 mTorr até 5000 Torr [11].

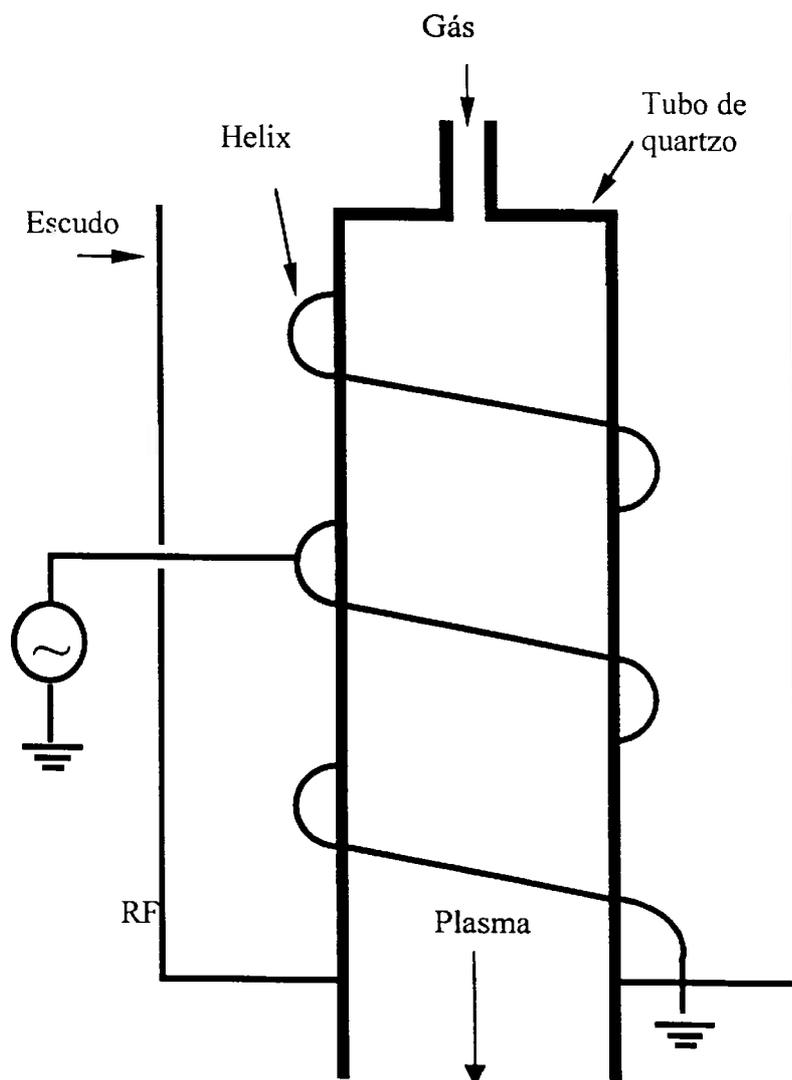


**Figura 4:** Surface wave plasmas (sistema de deposição por ondas superficiais).

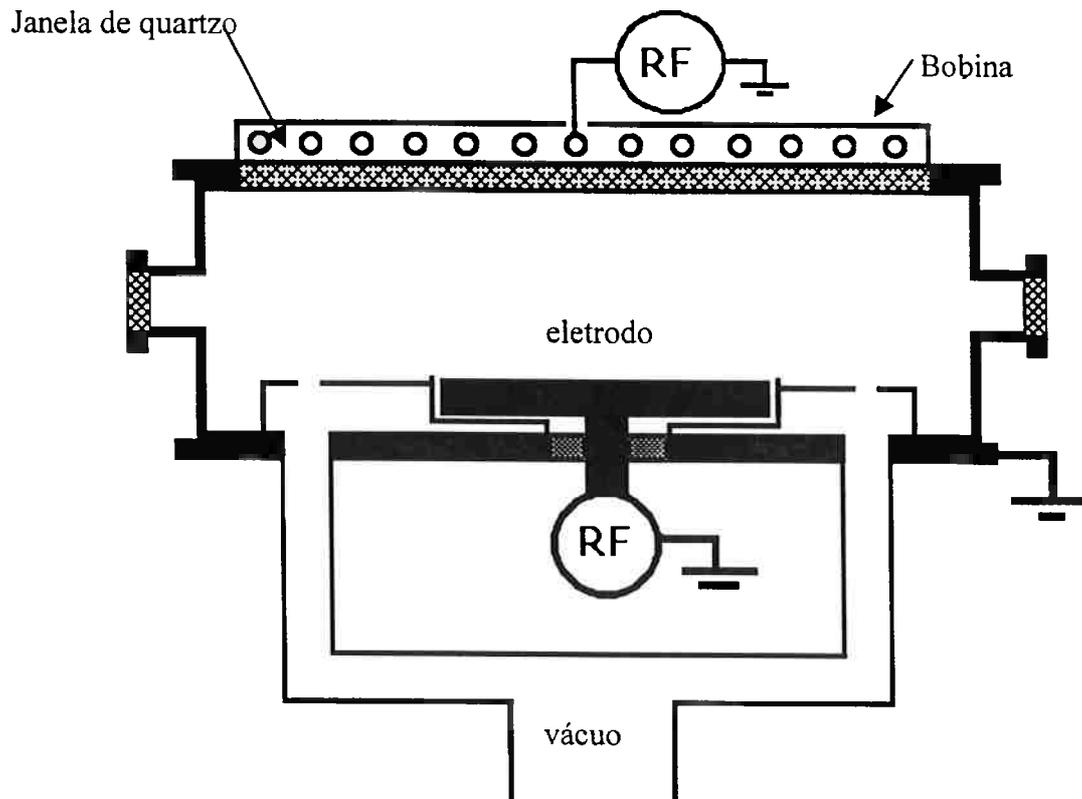
**Inductively Coupled Plasmas (ICP):** O sistema de plasma acoplado indutivamente, foi o primeiro sistema desenvolvido e empregado em estudos de plasma. Os sistemas de ICP atuais são equipamentos híbridos, entre um sistema acoplado indutivamente e capacitivamente. Existem principalmente duas configurações de ICP, a com fonte indutiva planar e a com fonte indutiva cilíndrica, esta diferença distingue os tipos de ICPs:

1. ICPs cilíndricos: *helical inductive coupled* (Figura 5) e *helical resonators*.
2. ICPs planares: *spiral inductive coupled* (Figura 6).

Nestes sistemas, o plasma é gerado pelo campo magnético e os íons são acelerados contra a amostra por campo elétrico. Porém, as vezes é interessante não termos nenhum tipo de ataque iônico, por isso, é necessário eliminar até o campo elétrico associado aos indutores utilizados na geração do plasma, com isso, são usados escudos eletrostáticos que tornam o acoplamento puramente indutivo, melhorando a qualidade dos processos de deposição [10].



*Figura 5 : Sistema de plasma tipo ICP cilíndrico (Helix).*



*Figura 6: Sistema de plasma tip ICP com bobina planar.*

#### **2.4.2. Parâmetros controláveis em PECVD**

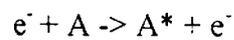
Com a aplicação de plasma, é possível separar a temperatura de deposição, da geração dos radicais responsáveis pela formação do filme. Sendo assim, os sistemas de PECVD possibilitam melhor controle dos processos e maior variedade dos parâmetros de deposição. Assim os parâmetros controláveis são:

1. Potência do plasma (RF, microondas ou DC).
2. Temperatura.
3. Pressão.
4. Vazão dos gases.
5. Composição gasosa.
6. Distância entre as lâminas nos reatores cilíndricos.
7. Distância do plasma às lâminas de processo, em sistemas com plasma remoto.

### 2.4.3. Utilização do plasma para deposição em CVD

O plasma é gerado pela aplicação de RF, microondas ou outra fonte. a um gás (ou gases) em baixa pressão. Os elétrons presentes são acelerados pelo campo elétrico existente e chocam-se com as espécies gasosas. Destes choques ocorrem várias reações [17]:

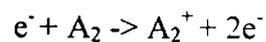
excitação da espécie (rotacional, vibracional, eletrônica):



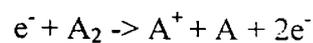
dissociação (geração de radicais livres):



ionização:



ionização dissociativa:



ruptura de ligações:



#### **2.4.4. Crescimento do filme depositado por PECVD**

Após a dissociação do gás pelo plasma, temos o crescimento do filme depositado, que compreende as seguintes etapas [52]:

1. Formação dos radicais no plasma.
2. Recombinação dos radicais (criação dos precursores).
3. Difusão dos precursores até a superfície da lâmina.
4. Quimisorção e condensação das moléculas na superfície da lâmina.
5. Formação de ligações das moléculas adsorvidas com seus vizinhos na superfície da lâmina.
6. Retirada das espécies não reagidas pelo sistema de vácuo.

# 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

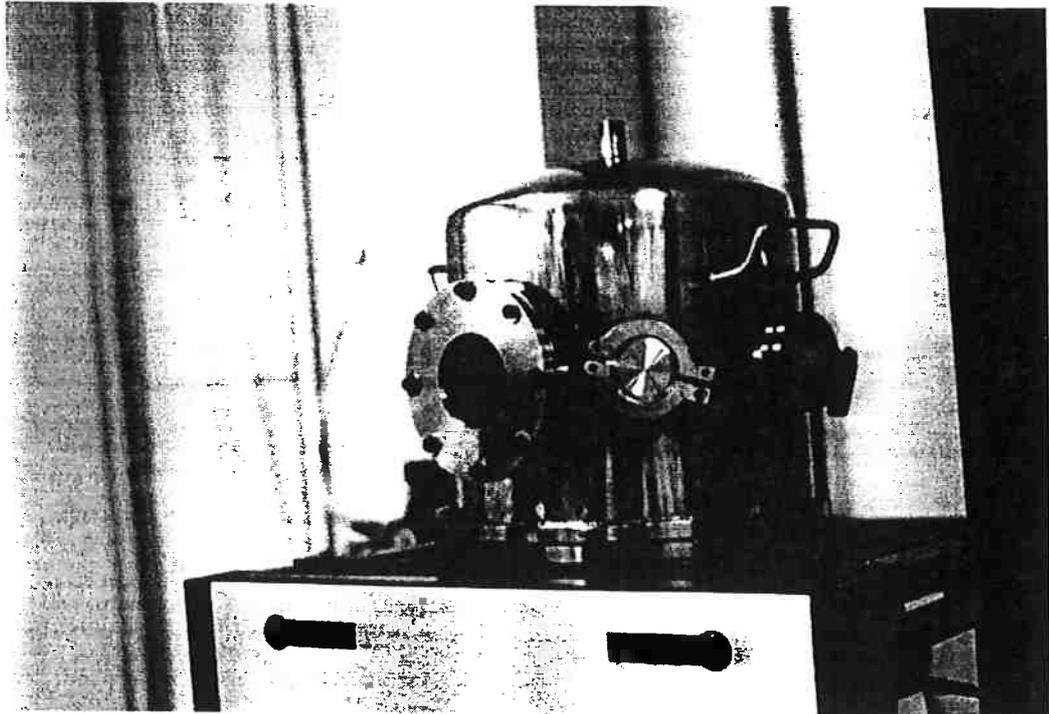
## 3.1. Equipamentos Utilizados

O primeiro equipamento utilizado neste trabalho é um sistema de *Magnetron Sputtering* que é composto por uma câmara principal de aproximadamente 21 cm de diâmetro, onde localizam-se o alvo (~ 15 cm de diâmetro) na parte inferior da câmara e o substrato (3" de diâmetro) na parte superior desta. O sistema de vácuo é composto por uma bomba turbo-molecular com vazão nominal de 180 l/s, acoplada a uma bomba mecânica auxiliar. A pressão de base mínima que o sistema pode atingir é de  $7,0 \times 10^{-7}$  Torr. Nessa câmara existem dois medidores de pressão, sendo que um deles cobre a faixa da pressão atmosférica até  $10^{-3}$  mbar e o outro na faixa de pressão de  $10^{-3}$  a  $10^{-9}$  mbar.

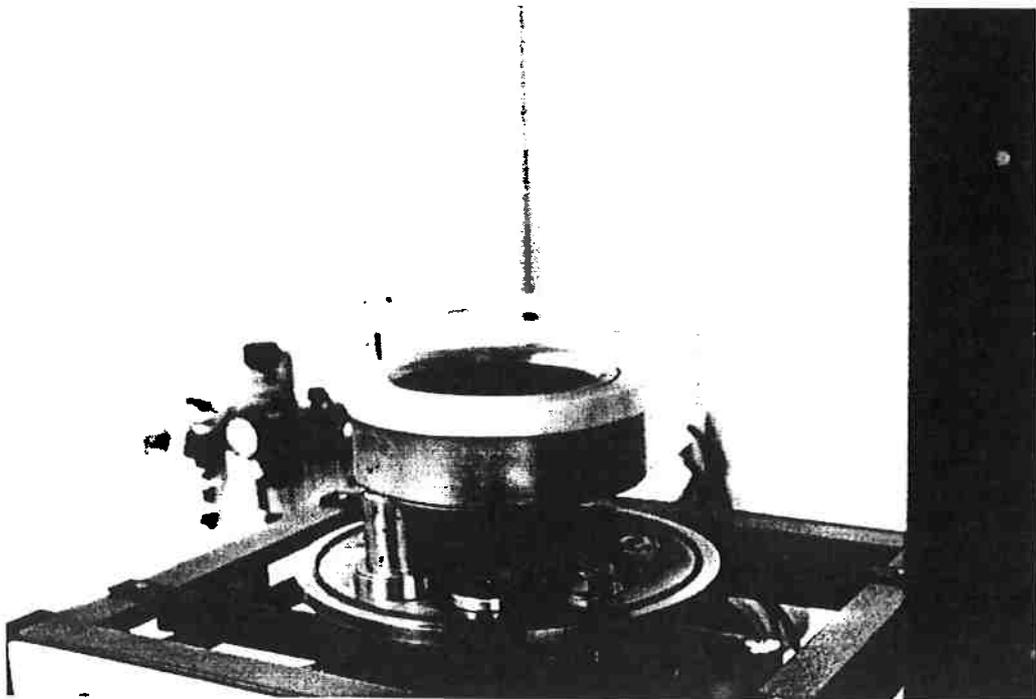
Neste equipamento são permitidas somente deposições à temperatura ambiente, ou seja um sistema de aquecimento do substrato durante o processo de deposição dos filmes não consta do sistema. O substrato é mantido fixo sem rotação, podendo-se variar apenas a altura do substrato até 10 cm da superfície do alvo.

A entrada de gases se dá na parte inferior da câmara, podendo-se trabalhar com até 3 tipos de gases diferentes no processo. As Figuras 7 e 8 apresentam o sistema de *sputtering* utilizado.

Para o processo de *sputtering*, é possível controlar simultaneamente, neste caso, o fluxo de entrada de gases e a pressão total dos gases na câmara. O controle de pressão parcial dos gases na câmara é realizado controlando-se o fluxo deste gás através de *Mass Flow Controllers*. Os gases de processo utilizados são o metano ( $\text{CH}_4$ ), o tetrafluoreto de carbono ( $\text{CF}_4$ ), o hidrôgenio ( $\text{H}_2$ ), o oxigênio ( $\text{O}_2$ ), o nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e o hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ).



*Figura 7: Câmara de deposição por sputtering.*

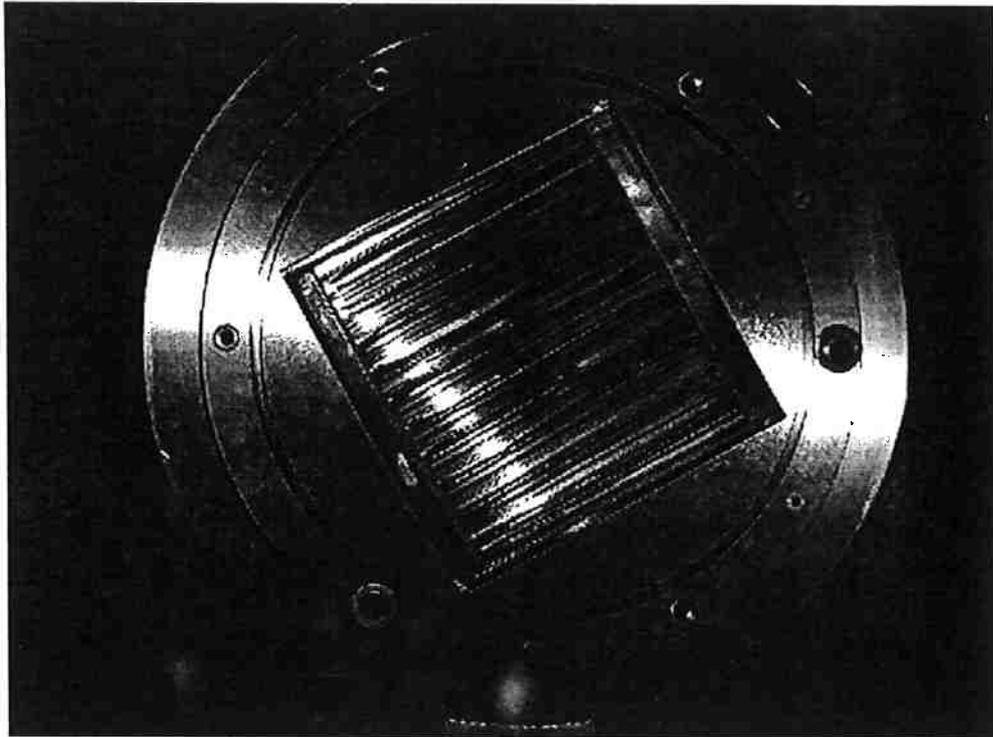


*Figura 8: Parte interna da câmara de deposição por sputtering, em destaque o alvo e o porta amostra.*

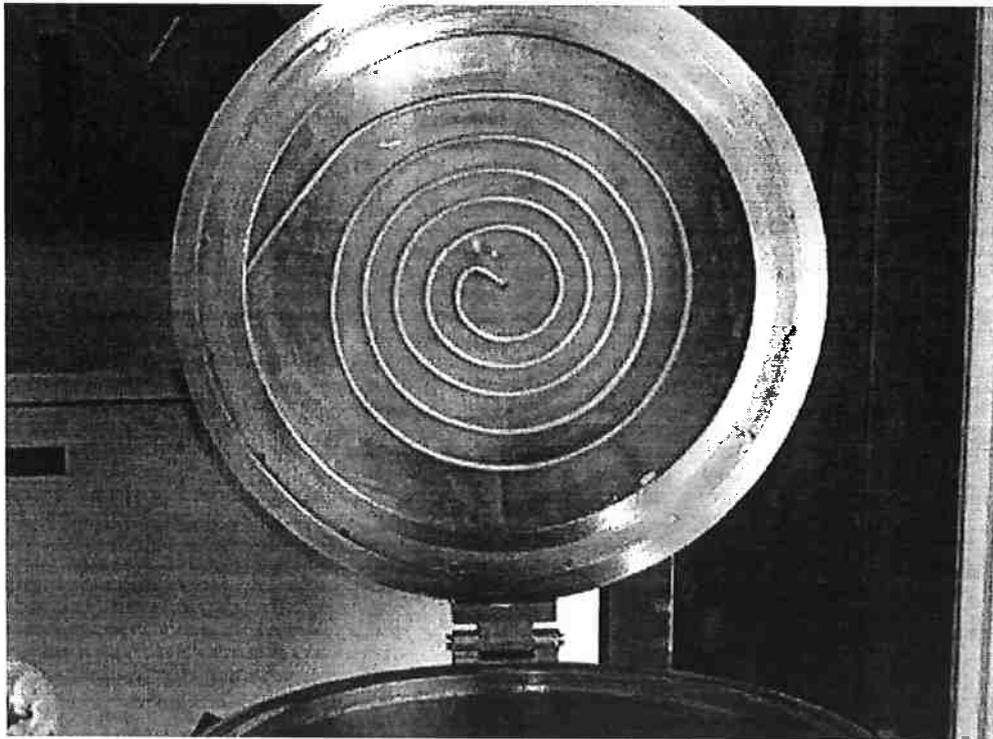
O outro equipamento de deposição utilizado neste trabalho, é um sistema de plasma acoplado indutivamente com bobina planar que possibilita a obtenção de plasmas de alta densidade, aqui denominado HDP-CVD - *High Density Plasma Chemical Vapor Deposition*, este equipamento é composto por uma câmara principal de aproximadamente 35 cm de diâmetro, onde localizam-se o eletrodo (~ 30 cm de diâmetro) na parte inferior da câmara. O eletrodo pode ser aquecido até 600 °C por meio de um aquecedor por infra-vermelho (Figura 9). Na parte superior da câmara é montada a bobina planar sobre uma janela de borosilicato (Figura 10) e esta bobina é coberta com um eletrodo de campo (*shield*) aterrado. A potência de RF (13,56 MHz) é aplicada no centro da bobina e também no eletrodo inferior (os sistemas de RF são independentes).

O sistema de vácuo é composto por uma bomba turbo-molecular com vazão nominal de 400 l/s, acoplada a uma bomba mecânica rotativa auxiliar. A pressão de base mínima que o sistema pode atingir é de  $7,0 \times 10^{-7}$  Torr. O controle de pressão é conseguido por uma válvula borboleta acoplada a uma válvula gaveta. Nessa câmara existem três medidores de pressão, sendo que um deles cobre a faixa da pressão atmosférica até  $10^{-3}$  mbar e outro na faixa de pressão de  $10^{-3}$  a  $10^{-6}$  mbar e outro de  $10^{-3}$  a  $10^{-9}$  mbar. A entrada de gases se dá tanto pela tampa quanto pela parte inferior da câmara passando por uma pequena câmara de homogeneização e entrando na câmara de processos por um crivo (anel perfurado). Este sistema pode trabalhar com até 6 tipos de gases diferentes no processo ao mesmo tempo. As Figuras 9 e 10, apresentam o sistema de deposição utilizado.

Para o processo de deposição, é possível controlar simultaneamente, neste caso, o fluxo de entrada de gases e a pressão total dos gases na câmara. O controle de pressão parcial dos gases na câmara é realizado controlando-se o fluxo deste gás através de *Mass Flow Controllers*. O sistema foi concebido para trabalhar com gases e líquidos ao mesmo tempo permitindo assim a dopagem dos filmes de carbono. Os gases de processo utilizados são: o metano ( $\text{CH}_4$ ), o tetrafluoreto de carbono ( $\text{CF}_4$ ), o hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), o oxigênio ( $\text{O}_2$ ), o nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), o hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ) e com os líquidos: hexametildisilazano (HMDS) e o tetraetilortosilicato (TEOS).



*Figura 9: Sistema de aquecimento do amostra.*



*Figura 10: Tampa com bobina planar e janela de borossilicato.*

## 3.2. Técnicas de Caracterização

### 3.2.1. Elipsometria e Perfilometria

A técnica de elipsometria consiste de um método óptico, não destrutivo, que permite obter informações a respeito da espessura e do índice de refração de filmes finos transparentes e que sejam depositados sobre um substrato qualquer, desde que os valores do índice de refração ( $n$ ) e o coeficiente de extinção ( $k$ ), do substrato sejam bem conhecidos.

Esse método avalia as mudanças no estado de polarização da luz causada pela reflexão desta na superfície do substrato e a sua passagem sobre o filme. Conhecendo-se o estado de polarização das luzes incidente e refletida, pode-se determinar o índice de refração e a espessura do filme depositado. Na Figura 11 é mostrada o desenho esquemático típico de um elipsômetro.

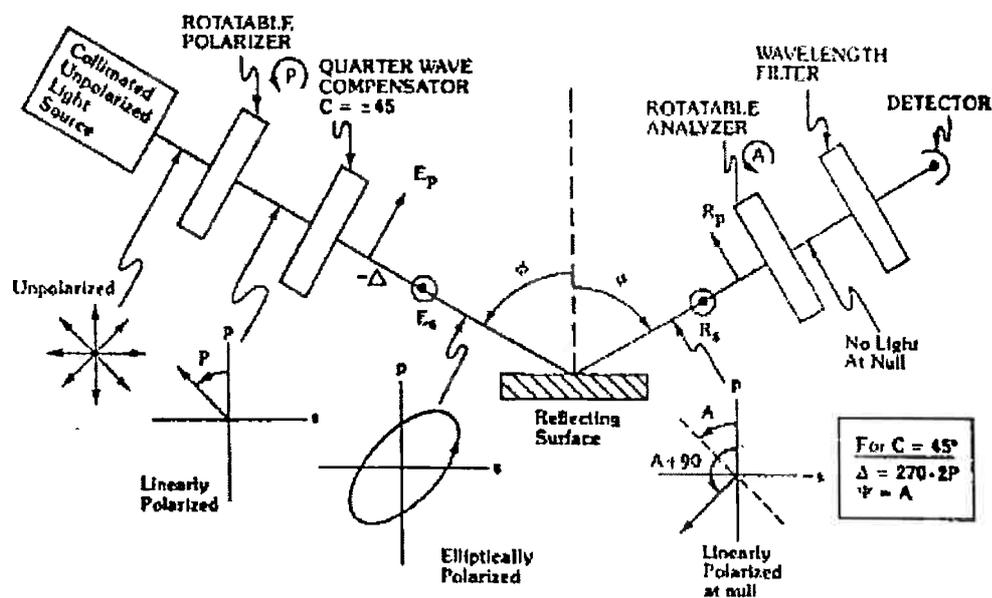


Figura 11: Esquema de um elipsômetro.

Uma luz colimada, monocromática é inicialmente linearmente polarizada pelo polarizador e em seguida polarizada elipticamente pelo compensador. O compensador é

um cristal bi-refringente que possui dois eixos, sendo um rápido e outro lento, criando dessa forma, uma defasagem entre as componentes da onda eletromagnética decomposta nesses dois eixos. O polarizador compensador promove um atraso de cerca de  $90^\circ$  entre essas duas componentes, e é chamado de compensador de onda. Geralmente costuma-se orientá-lo, de modo que o eixo rápido fique a aproximadamente  $45^\circ$  em relação ao plano de incidência.

Após a reflexão na amostra a luz é então transmitida por um analisador, e em seguida é coletada por uma fotomultiplicadora. Nestas condições, pode-se dizer que a elipsidade causada pelo conjunto analisador e compensador é complementar àquela causada pela reflexão do filme no substrato.

As medidas de elipsometria foram realizadas no LSI. O elipsômetro é fabricado pela *Rudolph Research Corporation* modelo AutoEL IV MS [54], com possibilidade de usar três comprimentos de onda para efetuar as medidas. A fonte de luz utilizada é uma lâmpada halógena de tungstênio, que gera um espectro amplo de comprimentos de onda. Com a presença de filtros, é possível selecionar alguns comprimentos de onda ( $\lambda$ ), são eles: 405 nm, 633 nm e 830 nm. Em nossas medidas utilizamos  $\lambda = 633$  nm. O sistema óptico de colimadores permite que o feixe fique colimado com diâmetro de cerca de 0,1 mm. O ângulo de incidência é fixo em  $70^\circ$ , o analisador e o polarizador podem ser movidos em passos de 1mm.

A técnica de perfilometria consiste de um método mecânico, não destrutível, para se obter informações a respeito da espessura do filme fino. Para a realização da medida é feita na amostra um degrau com plasma de oxigênio, de tal forma que o filme seja completamente removido.

Durante a medida uma ponta fina faz uma varredura no filme sobre a amostra de modo que a ponta ao detectar no degrau possa registrar a espessura do filme que está relacionada com a altura do degrau.

Para as medidas de espessura dos filmes, utilizando as duas técnicas de medidas, realizamos cinco medidas em diferentes pontos da amostra, a fim de obtermos o valor médio e o respectivo desvio padrão.

### 3.2.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O AFM foi desenvolvido por G. Binnig, C.F. Quate e Ch. Gerber em 1986 [55], visando ser utilizado na análise estrutural de superfícies de materiais (condutores, semicondutores, isolantes, metálicos, cerâmicos e biológicos) em escala atômica. A tecnologia de AFM, tem tido um crescimento dinâmico nas últimas décadas.

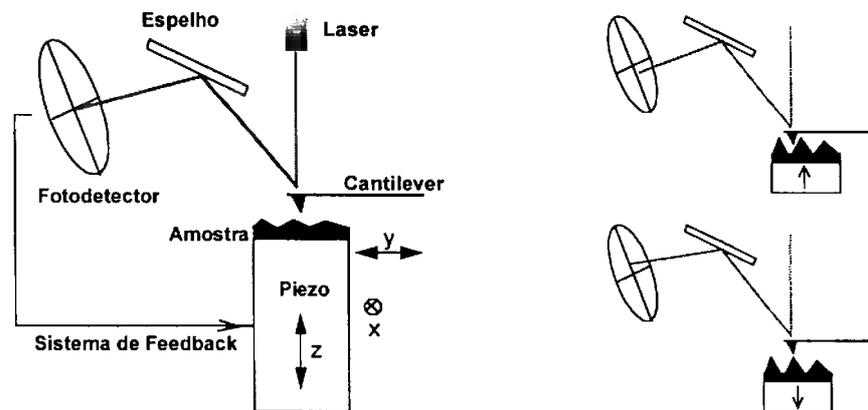
Esse tipo de microscópio usa pontas finas com dimensões atômicas, as quais são utilizadas para a análise da superfície do material. Quanto mais afilada a ponta melhor será a resolução da imagem obtida.

O princípio de funcionamento é baseado no monitoramento da interação entre a ponta, a qual é posicionada na extremidade de um *cantilever*, e a superfície que será analisada. Para que seja realizada a análise da superfície, a força entre a ponta e a superfície devem ser monitoradas.

Para este monitoramento estão acoplados por um sistema de *feedback*, um fotodetector e um *scanner* piezoelétrico. A amostra é posicionada sobre o *scanner* piezoelétrico, que se estende e se contraí em função da tensão aplicada sobre ele pelo sistema de *feedback*. Para a alimentação deste sistema, incide-se um *laser* sobre o *cantilever* que é refletido e atinge o fotodetector. O fotodetector é dividido em quatro partes e a análise da diferença de intensidade detectada na sua parte superior e inferior está relacionada a deflexões verticais sofridas pelo *cantilever* [55]. Essas deflexões são devido a variações na força de interação entre a ponta e a superfície da amostra. A diferença de intensidade nos quadrantes superior e inferior do fotodetector é mantida constante através da alteração do *scanner* piezoelétrico pelo circuito de *feedback*. Este corrige o comprimento do tubo piezoelétrico de modo a manter a força de interação entre a ponta e a superfície constante e, conseqüentemente, a deflexão do *cantilever*

constante. A Figura 12 mostra um esquema do princípio de funcionamento do microscópio de força atômica.

Para a formação da imagem tridimensional, o *software* de aquisição do sistema guarda os valores de tensão aplicada ao *scanner* piezoelétrico e converte estes valores em altura da superfície (z).



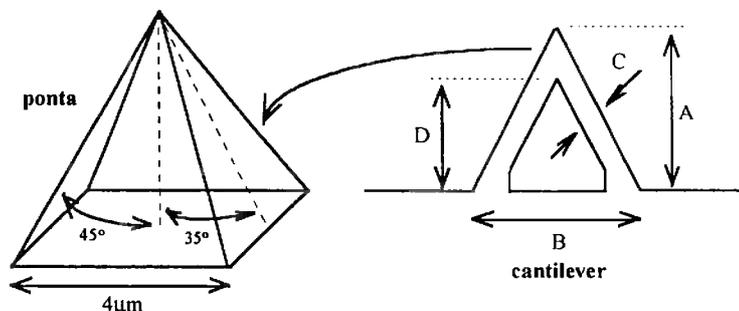
*Figura 12 : Esquema do princípio de funcionamento do AFM.*

O uso dessa técnica, permite obter imagens tridimensionais da superfície do material que é analisado em escala nanométrica, e permite ainda, analisar as diferenças relativas de elasticidade, dureza da superfície, padrões de campo elétricos e domínios magnéticos, para o caso da análise de superfícies de materiais magnéticos.

O equipamento utilizado é fabricado pela Digital Instruments, e encontra-se no LSI. As imagens dos filmes produzidos foram obtidas utilizando o microscópio no modo de operação *Contact Mode* [56].

No modo de operação por contato (*Contact Mode*) a ponta permanece em contato com a superfície, deslizando sobre esta durante a varredura, o que leva à formação da imagem. O sistema de *feedback* é ajustado para manter a força entre a ponta e a superfície constante.

As pontas utilizadas neste modo são de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , e o *cantilever* possui constantes de mola bastante baixas. Existem quatro dimensões diferentes do *cantilever*, que fornecem diferentes constantes de molas. A Figura 13 mostra a geometria da ponta e do *cantilever*.



**Figura 13:** Geometria da ponta do AFM utilizada no Contact Mode.

O procedimento de aquisição de imagens e obtenção dos valores de rugosidade de superfície foi feito varrendo-se a superfície da amostra de  $(4 \times 4 \mu\text{m})$ , em cinco regiões diferentes, em cada uma das amostra. Foi obtido o valor médio dessas medidas e serão apresentados em um gráfico da rugosidade da superfície normalizada em função da concentração de flúor nos filmes, utilizando o desvio padrão como incerteza associada ao valor médio de cada amostra.

### 3.2.3. Fourier Transformed InfraRed (FTIR)

A energia total de uma molécula é a soma das energias de translação, de rotação, de vibração e de transição eletrônica [57].

Quando dois ou mais átomos estão ligados de modo a formar uma molécula, vários modos de vibração são possíveis, de modo que a frequência de vibração é dada por:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

sendo,  $k$ : constante elástica

$\mu$ : massa reduzida de duas ou mais partículas

A espectroscopia de infra-vermelho pode ser usada para estudar os vários modos de vibração mecânica de uma molécula. Isto significa que em moléculas poliatômicas a frequência de vibração pode ser usada para identificar os vários tipos de ligação presentes na molécula [57].

As radiações infra-vermelhas foram descobertas por Herschel em 1800, o qual observou que, radiações invisíveis caracterizavam-se principalmente pelas suas propriedades térmicas. Por volta de 1835, Ampère verificou que a radiação infra-vermelha sofre reflexão, refração, interferência e polarização, do mesmo modo que a luz visível, mas com comprimento de onda muito maior [57].

A região do infra-vermelho situa-se além da região do vermelho visível, e como toda radiação eletromagnética é formada pelo movimento oscilatório do campo elétrico, perpendicular à direção de propagação do campo magnético esse campo magnético oscila na mesma frequência do campo elétrico.

A frequência da radiação infra-vermelha alcança valores da ordem de  $10^{12}$  a  $10^{14}$  Hz, de modo que é comum utilizar-se do número de onda  $\nu$  expresso sempre em  $\text{cm}^{-1}$ , para caracterizar esse tipo de radiação.

A região das radiações do infra-vermelho divide-se em três regiões: infra-vermelho próximo, médio e distante. A região do infra-vermelho próximo é compreendida entre  $1333 \text{ cm}^{-1}$  até  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , e nesta região tem-se informações relacionadas aos harmônicos das vibrações moleculares. A região do infra-vermelho médio, compreende de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  até  $400 \text{ cm}^{-1}$ , obtendo-se informações relacionadas às vibrações fundamentais das moléculas, de modo que se torna a região mais utilizada em espectroscopia de infra-vermelho. A região distante, é compreendida entre  $400 \text{ cm}^{-1}$  até  $10 \text{ cm}^{-1}$ , e é baseada em medições interferométricas. Nesta região, aparecem bandas de absorção devidas à rotação de moléculas leves e também aos movimentos reticulares nos cristais [58].

O espectro de infra-vermelho pode ser determinado para amostras em estado sólido, líquido e gasoso. A amostra deve estar desidratada, pois a água absorve

fortemente ao redor de  $3710\text{ cm}^{-1}$  e em  $1630\text{ cm}^{-1}$ , isto pode mascarar a absorção do material analisado, levando assim a uma interpretação errônea do espectro obtido. Para amenizar ou eliminar o efeito da presença da água durante a aquisição do espectro utiliza-se uma atmosfera de nitrogênio.

Ao se iluminar um conjunto de moléculas com radiação infra-vermelha, ocorre a absorção de energia da radiação por parte das moléculas, uma vez que a frequência de vibração é da ordem de  $10^{12} - 10^{14}$  Hz, que é a mesma frequência que a da radiação infra-vermelha.

A região do espectro em que aparece uma absorção de radiação infra-vermelha, chama-se banda de absorção. A frequência ou número de onda do pico de máxima absorção, assim como a intensidade de absorção, são informações de grande relevância para o estudo da estrutura molecular do material.

O espectro infra-vermelho é o registro gráfico da porcentagem de radiação absorvida (ou transmitida) por uma amostra do material analisado, em função do comprimento (ou do número de onda) da radiação incidente [59].

Na Figura 14, é apresentado o arranjo esquemático de um espectrômetro de duplo feixe. O espectrômetro consiste de: fonte de radiação, fotômetro, monocromador e detector.

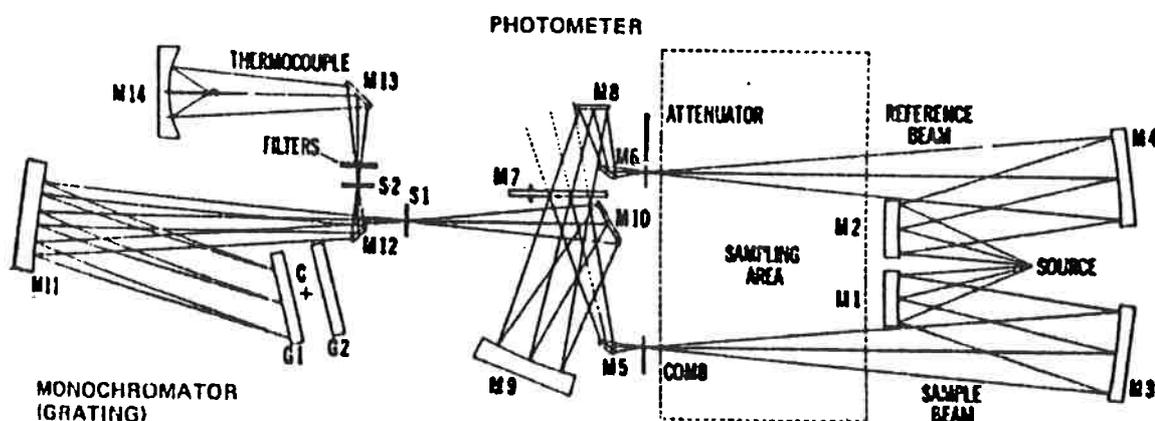


Figura 14: Esquema do espectrômetro de infra-vermelho.

A radiação infra-vermelha é dividida em dois feixes pelos espelhos  $M_1$  e  $M_2$ , ou seja, feixe de referência e o feixe da amostra, respectivamente. Esses feixes são focalizados na amostra pelos espelhos  $M_3$  e  $M_4$ , e penetram na área da amostra passando por células de referência e pela amostra, respectivamente.

O feixe de referência passa através do atenuador e é refletido pelos espelhos  $M_6$  e  $M_8$  para o espelho giratório  $M_7$ , que reflete alternadamente o feixe de referência para fora do sistema óptico, transmitindo o feixe para o espelho  $M_9$ . Este feixe é focalizado pelo espelho  $M_{10}$ , para a fenda  $S_1$ .

O feixe da amostra passa através da fenda e é refletido pelo espelho  $M_5$  para o espelho giratório  $M_7$ , que alternadamente transmite o feixe para fora do sistema óptico e reflete para o espelho  $M_9$ , e em seguida para o espelho  $M_{10}$  e para a fenda  $S_1$ . O feixe de referência e o feixe da amostra são combinados num feixe simples de segmentos alternados, isto estabelece uma frequência alternada no detetor igual a velocidade de rotação do espelho  $M_7$ .

Quando os feixes estiverem com intensidades iguais, o instrumento está nulo opticamente de modo que, haverá o registro de 100 % de transmitância quando não tiver amostra no espectrômetro. Quando num processo de obtenção do espectro, o feixe da amostra é absorvido, o atenuador é conduzido para o feixe de referência até igualar a sua intensidade com a do feixe da amostra.

Os feixes colimados passam pela fenda  $S_1$  do monocromador para o espelho  $M_{11}$ , que os reflete através do prisma para o espelho  $M_{12}$ . Neste ponto eles são dispersos pelo prisma em vários comprimentos de onda, e volta para o espelho  $M_{11}$ , e em seguida para o espelho  $M_{13}$ , o qual focaliza o feixe na fenda de saída  $S_2$ . O espelho  $M_{12}$ , promove a varredura das frequências na fenda de saída  $S_2$  e conseqüentemente no detetor.

Após atravessar a fenda de saída do monocromador, o feixe é refletido por um espelho plano  $M_{14}$  para um espelho elipsoidal,  $M_{15}$ . Os focos do espelho elipsoidal são a fenda  $S_2$  e o detetor que mede a energia radiante por efeito térmico.

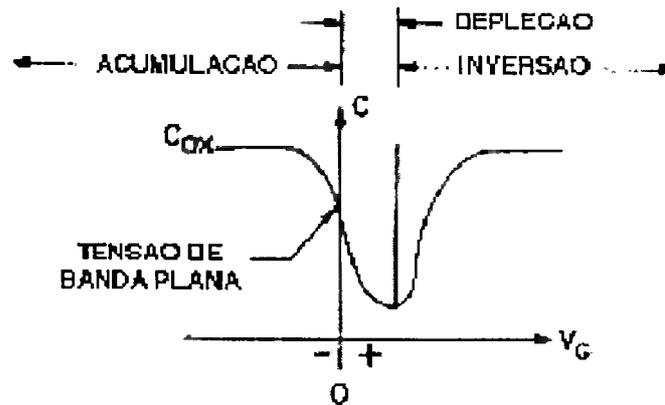
Como o detetor “vê”, alternadamente o feixe de referência e o feixe da amostra numa frequência alternada determinada pela rotação do espelho, qualquer mudança na intensidade da radiação devido a absorção é detectada com um sinal, que é então amplificado de tal modo que, as radiações do feixe de referência e do feixe da amostra são igualadas, registrando dessa forma, o espectro de análise de radiação infravermelha.

O equipamento utilizado é um Digilab FTS-40 FTIR e se encontra no Laboratório de Microeletrônica (LME) da Escola Politécnica da USP. Os espectros foram obtidos no equipamento operando em temperatura ambiente em atmosfera de nitrogênio.

#### **3.2.4. Medidas Elétricas**

Algumas cargas existentes no semicondutor (silício), ou seja íons que estão presos à rede cristalina não possuem distribuição pelicular como ocorre no metal, de modo que acabam introduzindo uma capacitância adicional, chamada de capacitância do silício, que em série com a capacitância devido à presença do isolante, chamada de capacitância do óxido (no caso dos nossos filmes é a capacitância provocada pela presença do filme fino de a-C:H); proporcionará alteração no valor da capacitância total do sistema, a qual é função da tensão aplicada nos terminais do capacitor e pode ser observada através da curva C-V (capacitância-tensão).

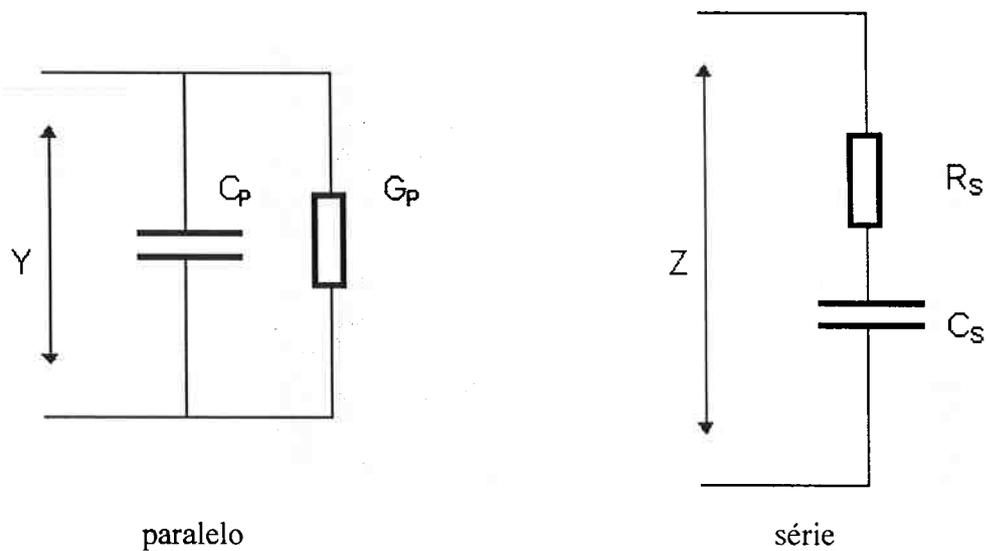
A curva (C-V), é um dos processos mais comuns para se obter informações a respeito das cargas existentes na estrutura que está sendo analisada. Com essa curva, obtém-se os valores da constantes dielétrica (k) do material. De acordo com a tensão aplicada, o capacitor pode operar em três regimes diferentes: acumulação, depleção e inversão [60]. Estas regiões são formadas de acordo com a intensidade da tensão aplicada. A Figura 15, mostra as regiões de operação do capacitor numa curva C-V.



*Figura 15: Regiões de operação do capacitor em função da tensão aplicada.*

A estrutura MOS, quando em operação pode sofrer influencia de alguns fatores que irão proporcionar alterações no sistema durante o funcionamento, são eles: diferença da função trabalho do metal em relação à função trabalho do semiconductor e inclusão de cargas no sistema, que podem ser constituídas de quatro tipos, cargas fixas (são cargas positivas e são devido a defeitos estruturais), cargas móveis (devido a impurezas presentes no material), cargas armadilhadas (podem ser positivas ou negativas, e são devido a presença de lacunas ou elétrons armadilhados em profundidade no óxido) e cargas na interface (cargas positivas ou negativas, devido a defeitos estruturais e impurezas metálicas).

A maior parte dos medidores de capacitância que utilizam o modelo paralelo de um dispositivo MOS são sensíveis a uma resistência associada em série ao dispositivo, de modo que associada a esse efeito, tem-se um erro considerável durante a medida dos parâmetros elétricos. A Figura 16 ilustra esse modelo nos dispositivos MOS.



**Figura 16:** Modelo paralelo e em série do dispositivo MOS utilizado em equipamentos comerciais.

Deseja-se conhecer a capacitância  $C_s$ , e a capacitância do dispositivo MOS, que é separada da resistência em série  $R_s$ . A capacitância medida é dada por:

$$C_p = \frac{C_s}{1 + R_s^2 \omega^2 C_s^2} \quad (2)$$

sendo,

- $\omega$ : frequência de capacitância medida;
- $C_p$ : capacitância paralela medida no equipamento;
- $C_s$ : capacitância do óxido;
- $R_s$ : resistência em série.

Pode-se diminuir o efeito da resistência em série na medida de capacitância, utilizando baixas frequências durante a medida, assim o quociente da Equação 2, será pequeno. Diminuindo a área da medida implica numa menor influencia da resistência, desde que a espessura do óxido ou do isolante seja grande, corrigindo a capacitância medida, caso não seja possível os procedimentos anteriores.

O valor de capacitância máxima na região de acumulação  $C_{m\acute{a}x}$ , está relacionada com a capacitância do óxido  $C_{ox}$ , através da área do capacitor MOS (no nosso caso a área do capacitor de  $0,785 \text{ mm}^2$  para algumas amostras, e é de  $4,9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$  para outras).

De acordo com a Equação 3 a seguir, temos:

$$\begin{aligned} C_{m\acute{a}x} &= C_{ox} A \\ C_{min.} &= C_{med.} A \end{aligned} \quad (3)$$

sendo,

- $C_{m\acute{a}x}$ : capacitância máxima medida;
- $C_{ox}$ : capacitância do óxido ou do isolante;
- $C_{min.}$ : capacitância mínima medida;
- A: área do capacitor.

Utilizaremos o ajuste da medida de capacitância, através da aproximação dada na referência 45, com  $R_s$  medido e  $C_{m\acute{a}x}$  e  $C_{min.}$ , obtidos durante a medida, de modo que obteremos valores das capacitâncias ajustados e o valor da constante dielétrica utilizando a Equação 4, a seguir.

$$k = \frac{C e}{\epsilon_o A} \quad (4)$$

sendo,

- C: Capacitância ajustada (C);
- e: espessura do filme de A-C:H;
- $\epsilon_o$ : Permissividade do vácuo ( $\epsilon_o = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ );
- A: Área do capacitor.

A resistividade ( $\rho$ ) pode ser obtida através da curva I-V (tensão-corrente) dos dispositivos, no qual é aplicada uma tensão de porta suficientemente alta para originar uma queda na tensão do óxido, evitando deste modo a influencia da região de depleção do substrato na resistência do dispositivo. Utiliza-se a Lei de Ohm. descrita na Equação 5, para cálculo da resistividade do material

$$\begin{aligned}
 V &= R i \\
 \rho &= R \frac{A}{e} \\
 \text{ou seja, } \rho &= \frac{VA}{ie}
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

sendo,

- V: tensão;
- i: corrente;
- R: resistência;
- A: área do capacitor;
- e: espessura do filme de a-C:H;
- $\rho$ : resistividade;

### 3.2.5 Espectroscopia Raman

O efeito Raman foi descoberto em 1928 [61-64], mas teve a previsão teórica feita por Smekal em 1923 [63]. A partir desse efeito, pode-se obter informações a respeito do comportamento dos estados quânticos de um material.

Nesse efeito ocorre um fenômeno de espalhamento de luz inelástico, no qual a amostra absorve um fóton enquanto que simultaneamente, emite um outro com frequência diferente.

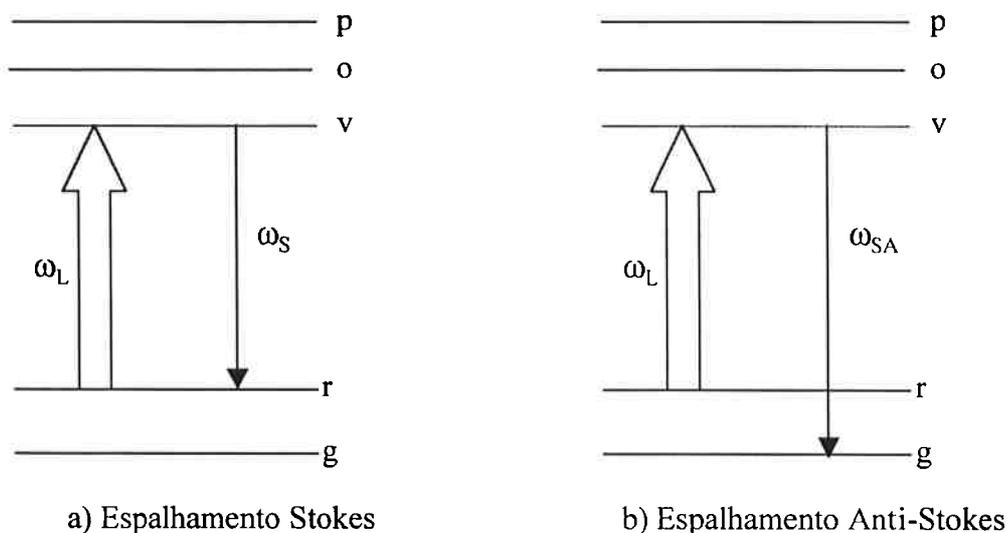
Quando o fóton é emitido em baixa frequência e absorvido, o processo é chamado de espalhamento Stokes, e quando o fóton emitido está em alta frequência o processo é chamado de espalhamento anti-Stokes. A espectroscopia Raman geralmente utiliza frequências de excitação na região do ultravioleta ou visível.

A Figura 17 ilustra o espalhamento Raman Stokes e o espalhamento Raman anti-Stokes. Podemos notar que o espalhamento de dois fótons, sendo um o nível  $r$  e outro no nível  $g$ . A primeira linha indica um auto estado virtual da molécula, e os

estados  $o$  e  $p$  são os auto-estados da molécula ou do átomo. Os níveis  $r$  e  $g$  são frequentemente níveis de vibração molecular, para os quais a frequência de transição está na região entre  $0$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Essas frequências são muito menores do que as frequências do efeito Raman. Esse efeito ocorre devido a mudança de frequência causada pelo espalhamento de luz nas moléculas da amostra [62, 64].

Geralmente as linhas Raman estão em baixas frequências e são chamadas de linhas Stokes, algumas linhas Raman podem ser observadas em alta frequência, são as linhas anti-Stokes.

As linhas anti-Stokes resultam de um processo por meio do qual uma luz incidente tira energia da molécula, a qual apresenta-se num estado inicialmente excitado de vibração.



**Figura 17:** Diagrama de níveis de energia para espalhamento Raman: a) Espalhamento Stokes e b) Espalhamento anti-Stokes. Os níveis  $g$ ,  $r$ ,  $o$  e  $p$ , são os estados na molécula, enquanto que o nível  $v$  é um estado virtual.

O efeito Raman, consiste na retirada de energia pela molécula, do feixe de luz incidente sobre ela. A luz que sai dessa retirada de energia é de baixa frequência e é espalhada em todas as direções.

A interação da luz incidente com a molécula, produz uma colisão elástica do fóton, obtendo o espalhamento *Rayleigh*, de modo a causar na molécula, a transição de um *quantum* para um estado de mais alta energia, resultando na perda de energia do fóton e espalhando luz com frequência mais baixa.

Se a molécula está num nível de energia alto, a luz provoca o espalhamento de um nível mais baixo, aumentando a frequência de espalhamento. Sendo assim o efeito Raman está relacionado com às mudanças de energia de acordo com o estado em que a molécula se encontra. O processo exige que a energia que foi retirada pela molécula seja igual a energia incidente, menos a energia que foi espalhada, ou seja

$$\nu_j = \nu_0 - \nu_R \quad (6)$$

onde,

$\nu_j$  é a frequência de vibração de uma molécula.

$\nu_0$  é a frequência de luz monocromática que é incidida na molécula.

$\nu_R$  é a frequência de espalhamento ou frequência Raman.

A frequência  $\nu_0$  também é espalhada pela amostra e uma vez analisada através de um espectrômetro, tem-se as linhas *Rayleigh*.

As linhas Raman são aquelas que apresentam frequências iguais a frequência da molécula e apresentam-se com intensidade fraca comparada a intensidade da luz incidente, de modo que a intensidade dessas linhas dependem da polarização molecular e mais particularmente, da derivada da polarização em relação à distorção molecular.

### **3.2.6 Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)**

O método de espectroscopia de retroespalhamento *Rutherford* (RBS) é usado na análise de materiais e sua principal finalidade é determinar a composição elementar de filmes finos e outros materiais [65,65]. O processo tem origem na interação do material com um feixe iônico. Em geral, utilizam-se feixes de íons ( $H^+$ ,  $He^+$ ,  $He^{2+}$  etc.)

monoenergéticos. Apresentaremos aqui uma breve síntese dos conceitos envolvidos na técnica de RBS.

No espalhamento *Rutherford*, partículas de um feixe iônico colidem elasticamente com os átomos da amostra. Para tanto, é necessário satisfazer duas condições:

- Espalhamento deve ser Coulombiano, ou seja, a energia das partículas que compõem o feixe deve ser maior que a energia de ligação dos átomos da amostra.
- Para que ocorra o retroespalhamento, é imprescindível que as partículas que compõem o feixe tenham massa menor que as partículas do alvo.

A técnica de RBS está baseada em três conceitos básicos, são eles:

1. Fator cinemático.
2. Seção de choque de espalhamento.
3. *Stopping power* ou poder de freamento.

### 1. Fator Cinemático (K)

O fator cinemático relaciona a energia do feixe incidente com a energia do feixe retroespalhado e permite distinguir as diferentes massas existentes na amostra. Em uma colisão elástica, a conservação da energia e do momento linear permite calcular a razão entre a energia da partícula espalhada,  $E_1$ , e sua energia inicial  $E_0$ , sendo a razão entre elas denominada fator cinemático,  $K$ .

### 2. Seção de Choque de Espalhamento

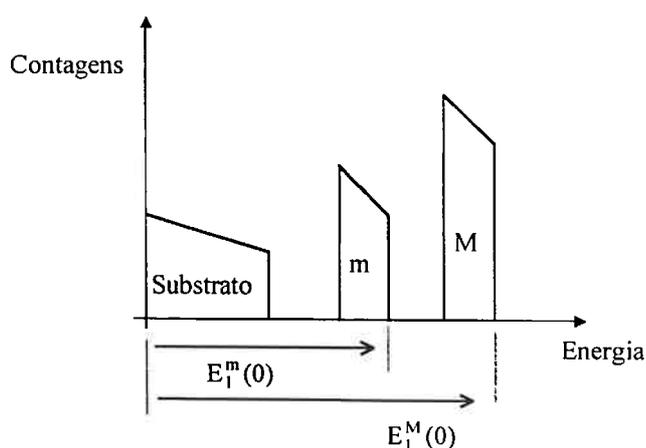
É uma medida da probabilidade das partículas do feixe incidente colidirem com os átomos da amostra e serem espalhadas num ângulo  $\theta$  em relação à direção de incidência do feixe, atingindo, dessa forma, o detector.

### 3. Stopping Power (Poder de Freamento)

É a variação da energia do feixe incidente com relação à espessura percorrida na amostra. A cada colisão ocorrem perdas de energia e, dessa forma, é possível obter um perfil da composição da amostra ao longo da espessura.

Para melhor compreender as conseqüências desses três conceitos, consideremos o seguinte exemplo: seja um feixe de partículas  $\alpha$  (núcleos de He ionizados) colidindo com uma amostra que contenha dois elementos de massas  $M$  e  $m$ , com  $M > m$ . Vamos supor ainda que a amostra seja homogênea, ou seja,  $M$  e  $m$  igualmente distribuídos. A interação do feixe com a amostra, é responsável pelo espalhamento das partículas. A distribuição energética dessas partículas em uma dada direção corresponde a um espectro de RBS.

A Figura 18 mostra o espectro esquemático de RBS para um filme fino, onde cada pico representa um dos elementos presentes na amostra.



**Figura 18:** Espectro esquemático de RBS para uma amostra que contém dois elementos com massas distintas [66].

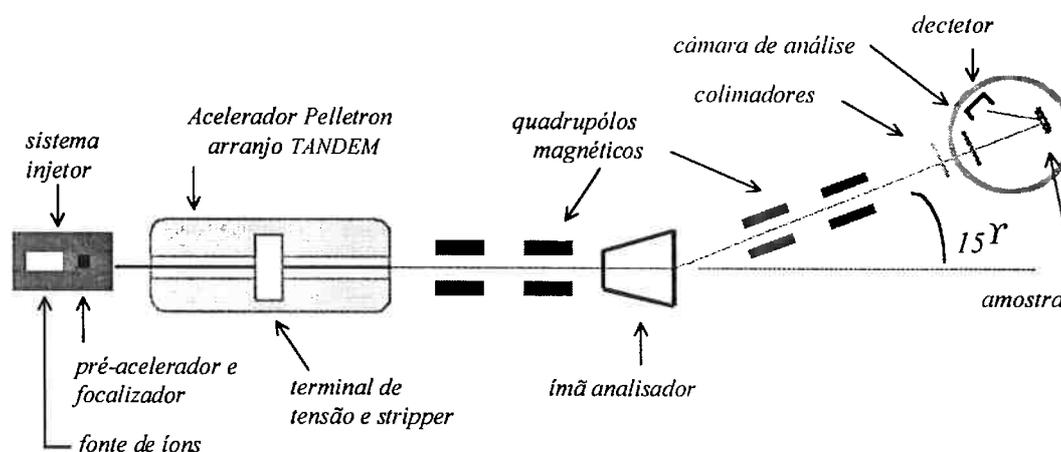
Como representado na Figura 18, podemos notar que o elemento mais pesado, de massa  $M$ , produz um sinal em altas energias e o elemento mais leve produz um sinal em energias menores. Como os dois elementos estão distribuídos uniformemente na

amostra, a intensidade do sinal é proporcional à massa atômica de cada um dos elementos, ou seja, massas atômicas maiores geram sinais intensos e massas atômicas menores geram sinais menos intensos. A altura de cada pico depende da massa atômica e da densidade de cada elemento.

Da largura do pico obtêm-se informações sobre a espessura do filme, a qual corresponde à perda de energia do feixe durante a penetração na amostra. Sendo assim, pode-se dizer que quanto mais largo é o pico mais espesso é o filme.

As medidas de RBS foram realizadas no Laboratório Van de Graaf na PUC-RJ, sob orientação do Prof. Dr. Fernando Lázaro.

A Figura 19 mostra um esquema do sistema RBS utilizado na realização das medidas.



**Figura 19:** Esquema do Sistema de RBS.

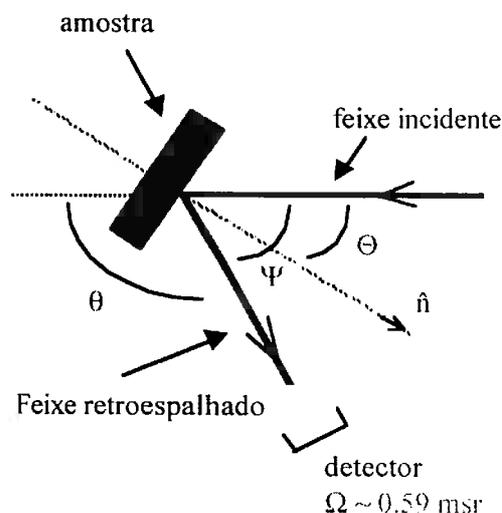
O acelerador é do tipo linear eletrostático da *National Electrostatic Corporation modelo 5SDH* com arranjo TANDEM e tensão máxima de 1,7MV. Utiliza fonte de Hélio, que é ionizado no sistema injetor e acelerado com energia de 22keV para a entrada no acelerador, o qual está num potencial terra.

No acelerador os íons negativos, são submetidos a uma diferença de potencial que os leva a uma câmara de troca de cargas. Nessa câmara, os íons negativos colidem com  $N_2$ , perdem elétrons, formando assim íons positivos ( $He^+$  e  $He^{++}$ ), os quais são repelidos no terminal de alta tensão e então acelerados em direção ao potencial terra, com energia máxima de duas vezes o potencial acelerador.

Em seguida, estão localizados os quadrupólos magnéticos e o ímã analisador, que focalizam e selecionam a composição e a energia do feixe. Antes de entrar na câmara de análise o feixe é colimado. Na câmara de análise, o feixe colide com a amostra e é retroespalhado em uma determinada geometria (Figura 12). Essa câmara de análise é mantida em vácuo de aproximadamente  $10^{-7}$  Torr por uma bomba turbo molecular, e contém uma pré-câmara que facilita a troca de amostras.

As partículas que são retroespalhadas atingem o detector presente na câmara gerando um sinal eletrônico, que é amplificado e processado por um ADC (*Analog to Digital Converter*) acoplado a um *buffer* multicanal e transmitido a um microcomputador, fornecendo o espectro de contagens em função da energia.

Para todos os espectros mantiveram-se  $\Psi = 10^\circ$ ,  $\theta = 170^\circ$ , que é a posição do detector em relação ao ângulo de incidência do feixe, e finalmente,  $\Theta = 0^\circ$ . A Figura 20 a seguir, ilustra a geometria utilizada nas medidas de RBS.



**Figura 20:** Geometria utilizada durante a aquisição do espectro de RBS [52].

Nas medidas deste trabalho, os valores de carga integrada e corrente foram mantidos entre 10 – 15  $\mu\text{C}$  e entre 15 – 20 nA, respectivamente. A corrente é suficientemente baixa para que não ocorram danos à amostra.

Esse sistema permite obter um espectro de contagens em função da energia. A análise do espectro obtido é realizada com a ajuda do programa de simulação RUMP [67].

No programa de simulação, utiliza-se uma amostra hipotética constituída por uma série de camadas com composição e espessura equivalentes às da amostra analisada. A comparação entre o espectro simulado e o experimental permite a determinação da composição e da espessura da amostra analisada.

### **3.3 Processos de Deposição**

#### **3.3.1. Preparação das Amostras**

Para o desenvolvimento do trabalho, foram utilizadas lâminas de silício com as seguintes características:

- lâminas tipo *n* (dopada com fósforo),
- diâmetro de três polegadas,
- orientação cristalográfica:  $\langle 100 \rangle$ ,
- resistividade de 1-10  $\Omega/\text{cm}$ .
- Espessura de 330  $\mu\text{m}$ .
- Qualidade *test*.

Para as medidas de FTIR foram utilizadas lâminas de silício apropriadas que apresentam as seguintes características:

- lâminas tipo *p* (dopada com boro),
- diâmetro de três polegadas,
- orientação cristalográfica: <100>,
- resistividade de 5Ω/cm.
- Dupla face polida.
- Espessura de 440 μm.
- Qualidade *prime*.

Antes de serem processadas, as lâminas foram submetidas às seguintes etapas de limpeza química:

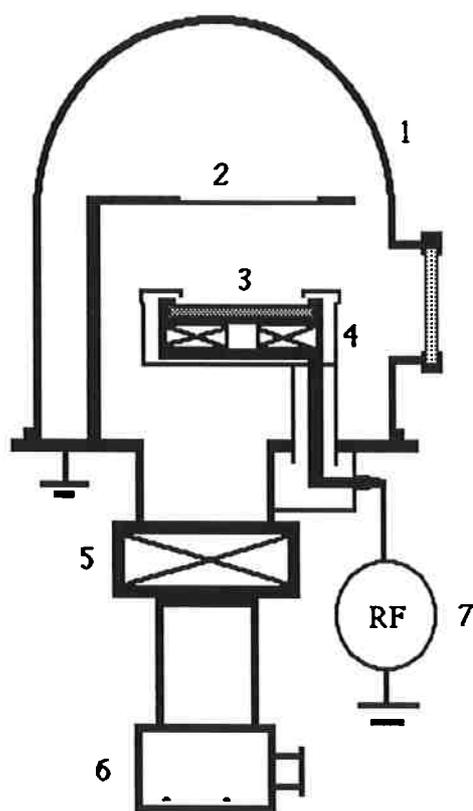
- Enxágüe em H<sub>2</sub>O deionizada (DI - 18 MΩ.cm) (durante 5 minutos),
- 2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (durante 10 minutos),
- Enxágüe em H<sub>2</sub>O deionizada (DI - 18 MΩ.cm) (durante 5 minutos),
- 20 H<sub>2</sub>O + 1 HF (durante 30 segundos),
- Enxágüe em H<sub>2</sub>O deionizada (DI - 18 MΩ.cm) (durante 2 minutos),
- Secagem com N<sub>2</sub>.

### 3.3.2. Deposição por *sputtering*

Os filmes foram produzidos em um sistema de RF *magnetron sputtering* reativo projetado e montado no Laboratório de Sistemas Integráveis, um desenho esquemático do equipamento é apresentado na Figura 21. Para as deposições utilizamos um alvo de grafite com 150 mm de diâmetro e pureza de 99,9999 %. A amostra a ser depositada é colocada a 100 mm de altura em relação ao alvo. Com o sistema de vácuo composto de uma bomba turbo-molecular e uma bomba rotativa mecânica, obtemos uma pressão de fundo (residual) de 4.10<sup>-6</sup>Torr. 5.10<sup>-3</sup> Torr e a potência RF (13,56 MHz) é mantida

constante em 150 W. A temperatura da amostra não é controlada, mas é medida por meio de um termopar tipo K e chega no máximo a 90 °C. Durante a deposição a vazão total dos gases de processo é de 70 sccm.

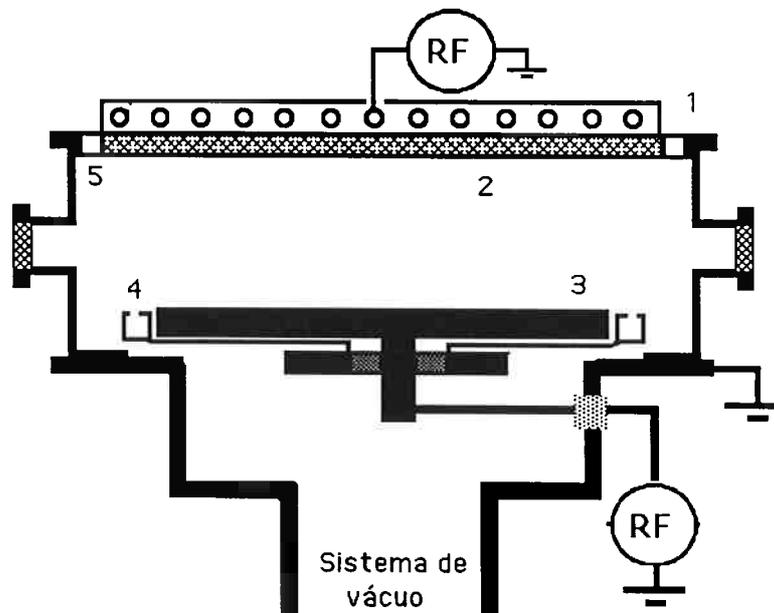
O estudo dos processos de deposição dos filmes a-C:H foi dividido em três partes conforme a composição gasosa utilizada. Foram feitos processos utilizando metano ( $\text{CH}_4$ ) e argônio (Ar); freon ( $\text{CF}_4$ ) e hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ) e freon ( $\text{CF}_4$ ). A composição foi variada sempre entre 0 e 100 % do gás aditivo.



**Figura 21:** Sistema de magnetron sputtering reativo: (1) Campânula de aço inoxidável, (2) porta amostra, (3) alvo, (4) eletrodo, (5) válvula gaveta, (6) bomba turbo molecular, (7) sistema de RF composto de malha de acoplamento e gerador de RF.

### 3.3.3. Deposição por HDP-CVD

O equipamento de HDP-CVD é um sistema de deposição novo e inédito na literatura. A principal novidade do sistema é o uso de uma bobina planar com eletrodo de campo como fonte do plasma, este sistema foi projetado e montado no Laboratório de Sistemas Integráveis e aqui são apresentados os testes do sistema como equipamento e os primeiros resultados de deposição. O desenho esquemático do equipamento é apresentado na Figura 22. Neste sistema foram variadas a composição gasosa, a pressão e a potência RF e foi mantida constante somente a temperatura de deposição.



**Figura 22:** Sistema de deposição HDP-CVD: (1) bobina planar com eletrodo de campo, (2) janela de borosilicato, (3) eletrodo aquecido, (4) distribuidor de gases secundário, (5) distribuidor de gases principal.

Os gases utilizados no processo foram: o metano ( $\text{CH}_4$ ) puro, o metano ( $\text{CH}_4$ ) e argônio (Ar); freon ( $\text{CF}_4$ ) e hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ) e freon ( $\text{CF}_4$ ). A composição foi variada sempre entre 0 e 100 % do gás aditivo.

### 3.3.4. Preparação das Amostras para análise

Após a deposição dos filmes, as amostras tiveram de ser preparadas para serem analisadas, principalmente no caso das medidas elétricas (C/V e I/V) e para a medida de espessura por perfilometria. Para as medidas elétricas tivemos de fabricar capacitores sobre os filmes de carbono, para isso seguimos o seguinte procedimento:

- a) Fervura em álcool isopropílico (10 min).
- b) Deposição de alumínio por evaporação térmica na frente da amostra.
- c) Litografia para a definição dos padrões.
- d) Corrosão do filme de alumínio com uma solução de ácido fosfórico ( $H_2PO_4$ ), ácido nítrico ( $HNO_3$ ) e água D.I.

150 ml de água.

30 ml de ácido nítrico

350 ml de ácido fosfórico.

- e) Lavagem em água D.I.
- f) Remoção do fotorresiste com acetona quente (5 min).
- g) Fervura em álcool isopropílico (10 min).
- h) Deposição de alumínio por evaporação térmica nas costas da amostra.

Para a medida de perfilometria foi necessária a formação de degraus, para isso foi seguido o seguinte procedimento:

- a) Litografia para a definição dos padrões.
- b) Corrosão do filme de a-C:H em plasma de oxigênio ( $O_2$ ) com pressão de 50 mTorr, potência RF (13,56 MHz) de 100 W, vazão de 25 sccm.
- c) Remoção do resíduo de fotorresiste com acetona quente (5 min).
- d) Fervura em álcool isopropílico (10 min).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

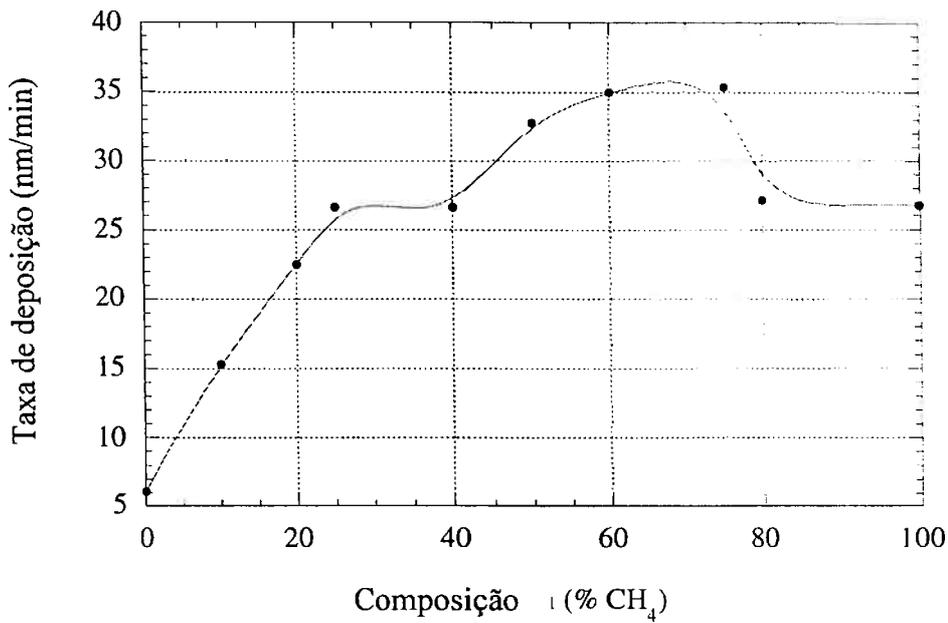
A apresentação dos resultados experimentais e as suas discussões será dividida levando em consideração a evolução do trabalho experimental, assim a apresentação será principalmente dividida pela composição gasosa utilizada e o tipo de equipamento de deposição empregado. Iremos começar com a composição de metano e argônio utilizada nos processos de *sputtering* e continuaremos com as variações desta composição. No sistema de HDP-CVD, iremos apresentar além dos resultados de deposição de filmes, também a caracterização do sistema de deposição, quanto as suas características como a velocidade de bombeamento e a uniformidade de deposição.

### 4.1. Deposição por *sputtering* utilizando $\text{CH}_4 + \text{Ar}$

Nos processos de *sputtering*, utilizamos como fonte de carbono o alvo de grafite e o metano ( $\text{CH}_4$ ) como gás de processo, para aumentar a eficiência do processo de *sputtering*, utilizamos como aditivo, o argônio (Ar). O resultado da taxa de deposição em função da porcentagem de metano é apresentado na Figura 23. A taxa de deposição aumenta significativamente com o acréscimo do metano. Ocorre uma redução no aumento da taxa de deposição para porcentagens maiores que 70% de metano.

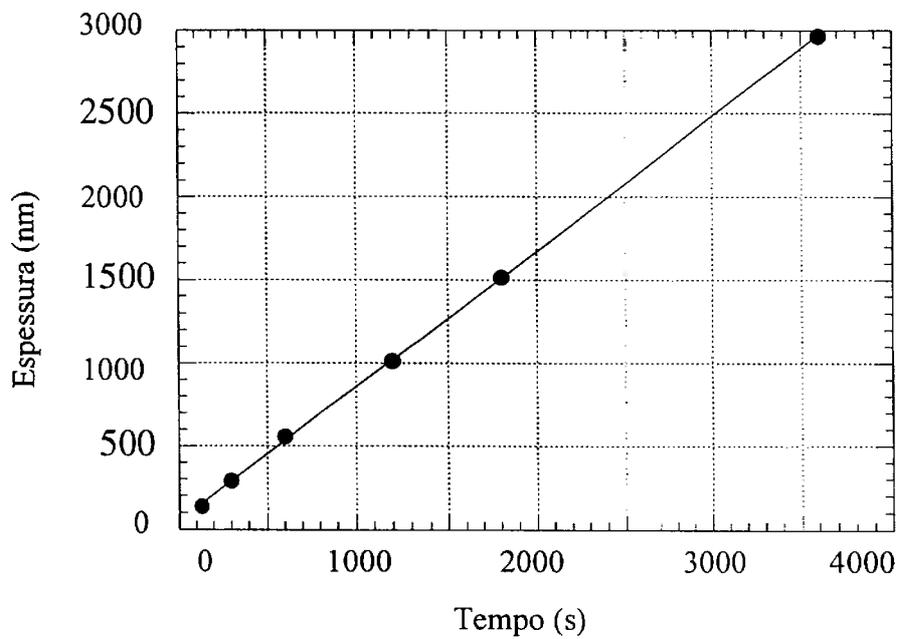
O processo de produção do filme é baseado em três mecanismos principais: temos a remoção de material do alvo pelo choque dos íons de argônio e de metano, os átomos de carbono removidos do alvo reagem quimicamente com o metano do plasma, promovendo a hibridação necessária a formação do filme e também ocorre a ionização dos átomos de carbono ao percorrerem o plasma acelerando a formação do filme.

Outro mecanismo que ocorre é a formação de uma camada de a-C:H na superfície do alvo, que também acelera a formação do filme que será depositado na amostra.



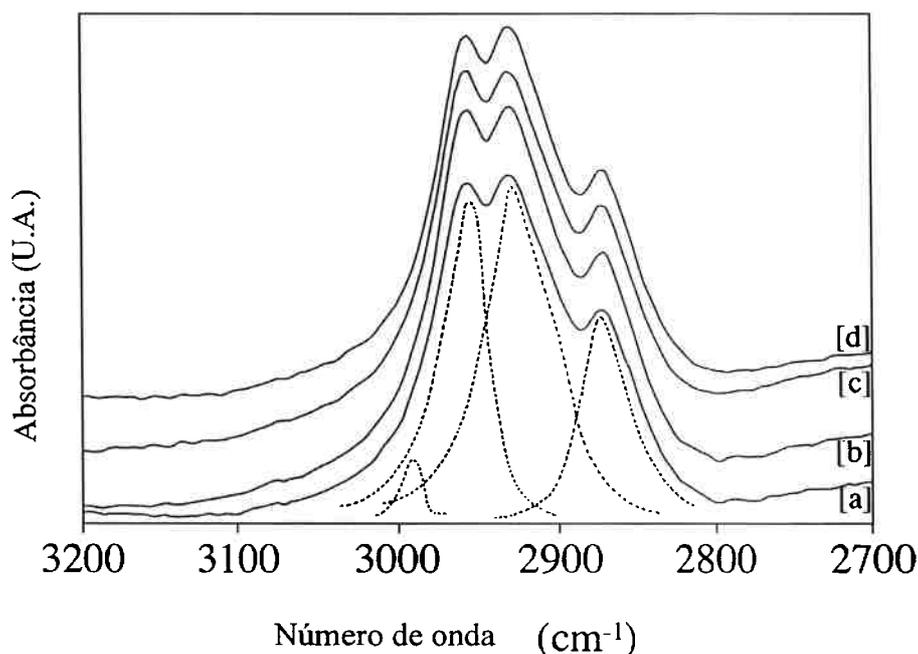
**Figura 23:** Taxa de deposição de filmes de  $a\text{-C:H}$  em função da porcentagem de metano ( $\text{CH}_4$ ) no processo.

A taxa de deposição do carbono amorfo hidrogenado é linear com o tempo de deposição, isto pode ser observado na Figura 24, para um processo com 100% de metano.



**Figura 24:** Taxa de deposição dos filmes de  $a\text{-C:H}$  em função do tempo de deposição para um processo com 100% de metano.

O espectro FTIR de um filme de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) é apresentado a seguir (Figura 24), onde estão identificados os principais picos e suas respectivas áreas. Os picos representativos da qualidade do filme depositado se encontram no intervalo de 3200 a 2700  $\text{cm}^{-1}$  (número de ondas).



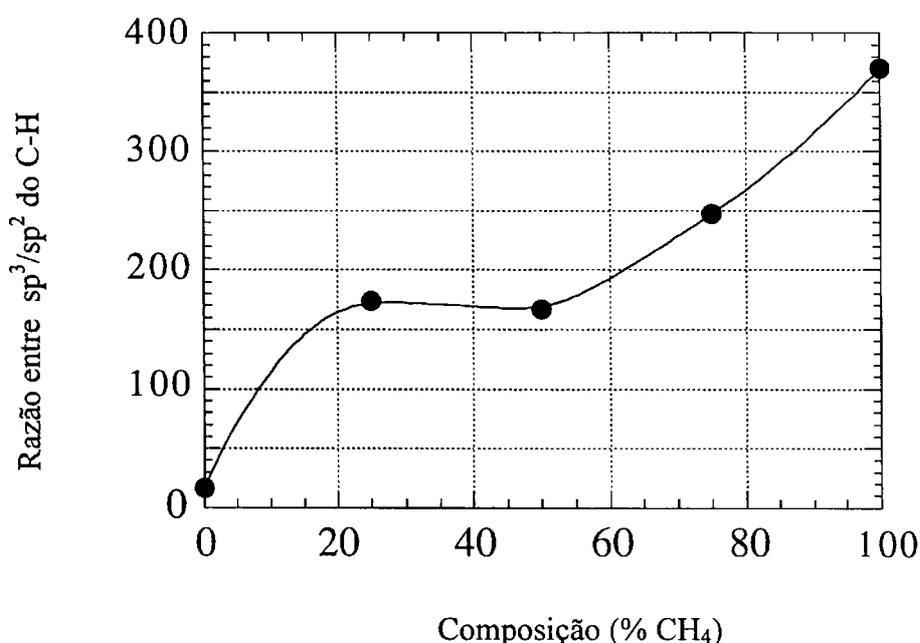
**Figura 25:** Detalhe do espectro FTIR para os filmes obtidos com : [a] 100%  $\text{CH}_4$ , [b] 75 %  $\text{CH}_4$ , [c] 50%  $\text{CH}_4$ , [d] 25 %  $\text{CH}_4$ , e a deconvolução de Bessel para a condição de 100% de  $\text{CH}_4$ .

O gráfico apresentado na Figura 24 nos mostra os picos das hibridações  $\text{sp}^3$  e  $\text{sp}^2$  da ligação  $\text{C-H}_x$  para diferentes concentrações de metano no plasma e também a deconvolução do espectro da amostra feita com plasma de 100% de metano. Para a análise desse espectro utilizaremos os seguintes picos [68]:

- 2875  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à hibridação  $\text{sp}^3$   $\text{CH}_3$  ;
- 2920  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à hibridação  $\text{sp}^3$   $\text{CH}_2$  ;
- 2960  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à hibridação  $\text{sp}^3$   $\text{CH}_3$  ;
- 3000  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à hibridação  $\text{sp}^2$   $\text{CH}$ .

Calculando-se a área sob o gráfico, podemos obter a razão entre as hibridações  $sp^3$  e  $sp^2$  das ligações  $-CH$ , que nos fornecerá a qualidade do filme.

Para quantificarmos os resultados dos espectros FTIR para diferentes amostras temos de somar as áreas correspondentes a hibridação  $sp^2$  dos picos CH e compará-las com a soma dos picos correspondentes a hibridação  $sp^3$  dos picos CH. A influencia da adição de metano ao plasma é apresentada na Figura 26. Quando introduzimos metano no plasma, a razão  $sp^3/sp^2$  aumenta, isto indica que a presença de  $CH_4$  promove a formação de ligações carbono-carbono com hibridação  $sp^3$ [69].



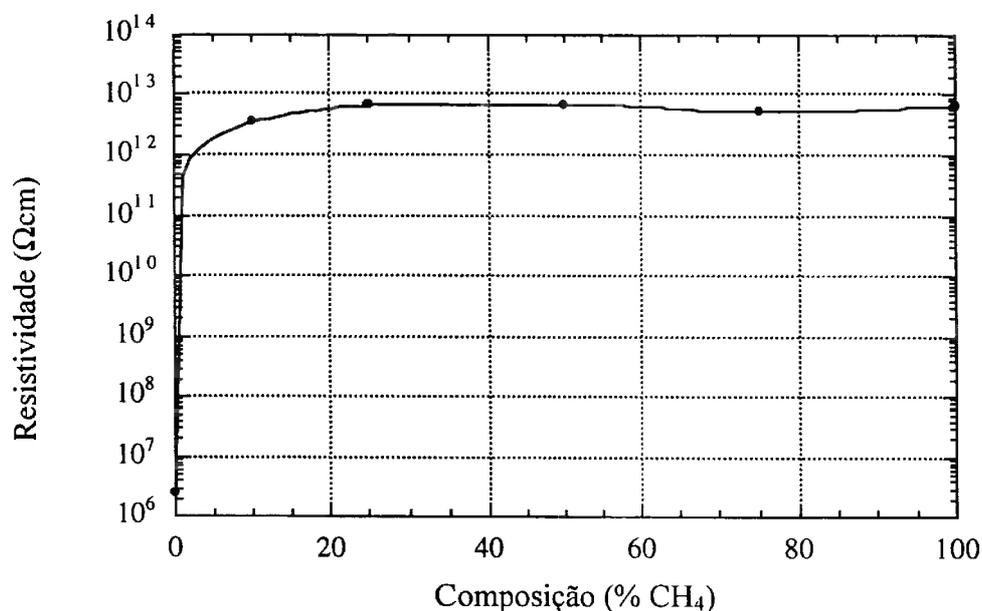
**Figura 26:** Razão da soma das áreas dos picos  $sp^3$  CH / áreas dos picos  $sp^2$  CH em função da composição gasosa (porcentagem de  $CH_4$ ).

Outros parâmetros importantes para avaliarmos a qualidade dos filmes de a-C:H são suas características elétricas assim também relacionamos estes resultados com a concentração de metano no plasma. Na Figura 27, é apresentada a resistividade dos filmes de a-C:H em função da concentração de  $CH_4$ , podemos observar que quando adicionamos o metano ao processo, temos um aumento da resistividade dos filmes, isso é compatível com os resultados observados para a relação de hibridações  $sp^3/sp^2$ .

Para as medidas elétricas, depositamos na superfície do filme uma camada de alumínio e sobre essa superfície definimos capacitores quadrados de  $700\ \mu\text{m}$  de lado, através de processos de fotolitografia e corrosão química. Nas costas da amostra, foi depositada uma camada de alumínio de modo a formar capacitores do tipo MIS (Metal Isolante Semicondutor). Em cada amostra obtivemos cerca de 30 capacitores, dando a possibilidade de realizar várias medidas de C-V numa mesma amostra.

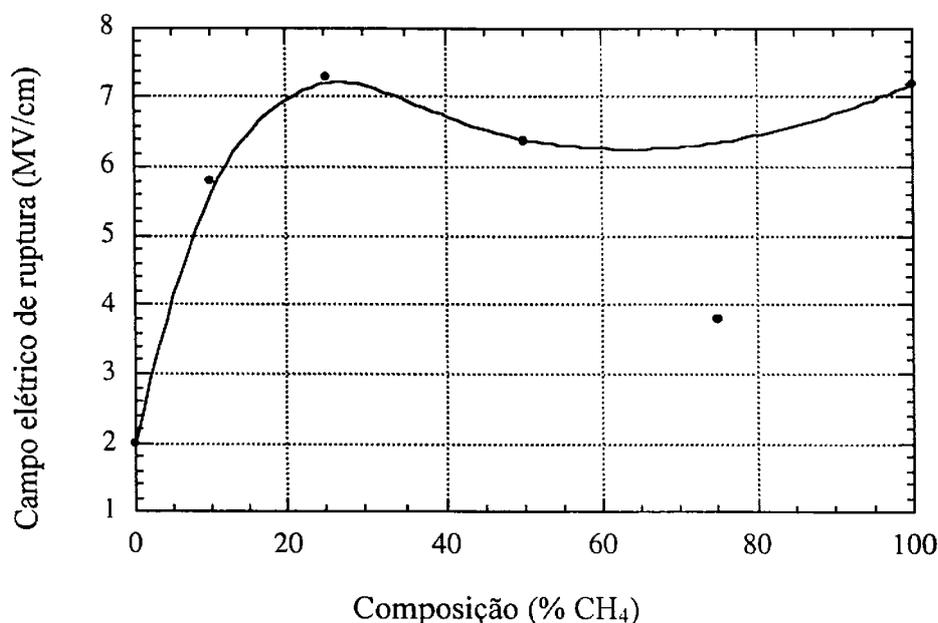
Nas medidas de C-V e I-V efetuamos dez medidas em cada amostra, obtendo assim, o valor médio para as capacitâncias e o respectivo valor da média da constante dielétrica dos filmes em função da concentração de  $\text{CF}_4$ , a incerteza associada a cada medida é o desvio padrão relativo ao conjunto de medidas de cada amostra.

Tivemos o cuidado de não utilizar os mesmos capacitores empregados nas medidas de C-V durante as medidas de I-V, para que a aquisição da curva ( C/V e/ou I/V) não sofresse nenhum tipo de interferência.



*Figura 27: Resistividade em função da porcentagem de  $\text{CH}_4$  no plasma.*

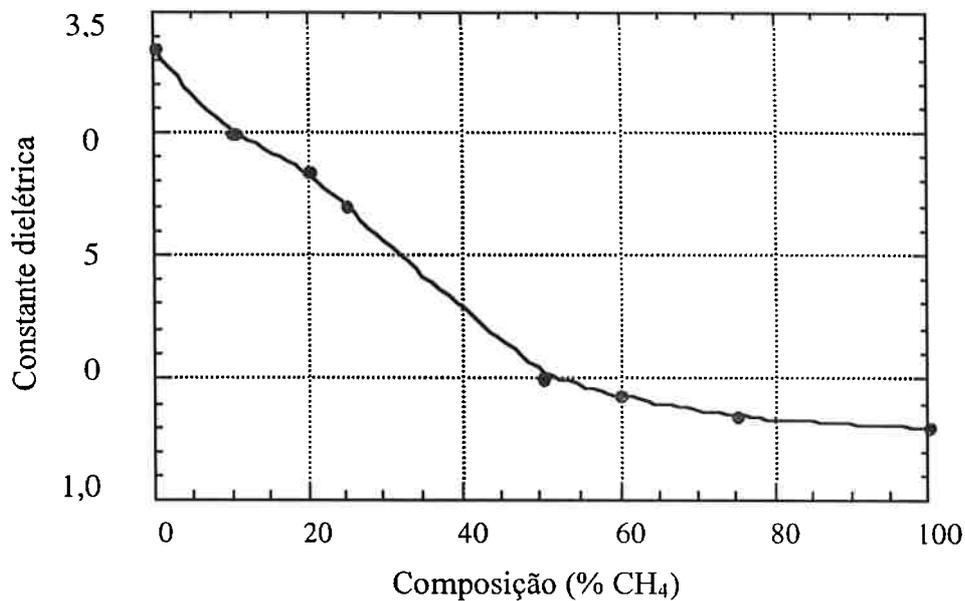
A Figura 28, mostra o campo elétrico de ruptura em função da composição gasosa, observamos o mesmo comportamento apresentado pela resistividade (Figura 27) e razão da hibridação (Figura 26).



*Figura 28: Campo elétrico de ruptura em função da composição gasosa.*

O aumento da resistividade e do campo elétrico de ruptura mostram a influencia do metano na hibridação das ligações C-H e a melhora que isso acarreta, nas características dos filmes.

Uma característica bastante importante quando estudamos materiais dielétricos é a constante dielétrica, esse parâmetro é muito importante quando utilizamos um material como camada de isolamento entre níveis de conexão em um dispositivo em microeletrônica. Na Figura 29 apresentamos a variação da constante dielétrica em função da composição do plasma. Nesta figura podemos observar que a constante dielétrica decresce em função da adição do metano ao processo.



**Figura 29:** Constante dielétrica em função da porcentagem de CH<sub>4</sub> no plasma.

Com os processos desenvolvidos até o momento, podemos obter filmes de a-C:H com características bastante interessantes para processos de microeletrônica. Usando um processo com 50 % CH<sub>4</sub> e 50 % de Ar, podemos depositar uma camada de 1 μm de espessura com resistividade de  $8 \times 10^{12} \Omega/\text{cm}$ , com campo elétrico de ruptura de 6,4 MV/cm e constante dielétrica de 2.

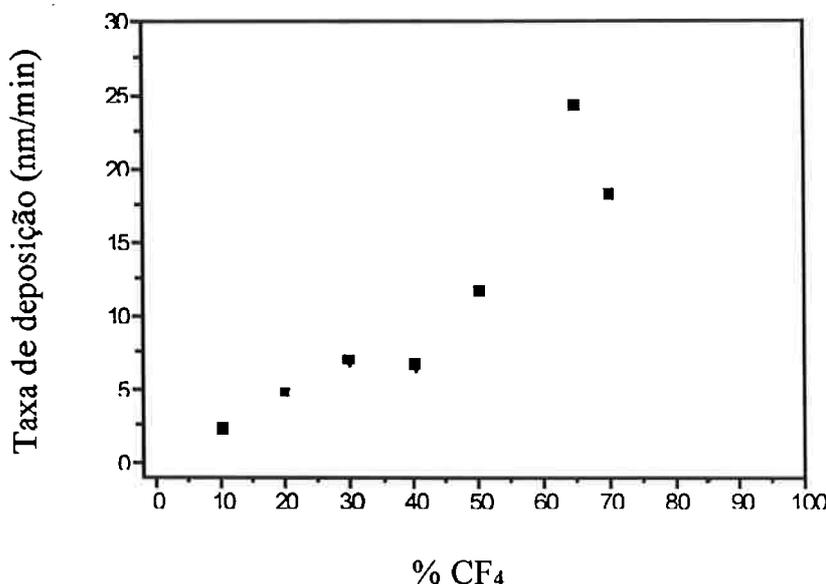
Estas características justificam o seu uso como camada intermetálica. Usando um processo com 100% de CH<sub>4</sub>, obtivemos uma camada de 1 μm em 40 minutos, com resistividade de  $1 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$ , com campo elétrico de ruptura de 7,2 MV/cm e constante dielétrica de 1,8. Podemos comparar o a-C:H com o óxido térmico, que tem um campo elétrico de ruptura de 12 MV/cm, mas não pode ser utilizado como camada de isolamento entre níveis metálicos. Óxidos depositados por PECVD são materiais usualmente utilizados como camada entre níveis de conexão, eles possuem campo elétrico de ruptura entre 3 e 10 MV/cm, com resistividade na faixa de  $10^{14}$  a  $10^{16} \Omega\text{cm}$ , mas têm constante dielétrica em torno de 3,8.

## 4.2. Deposição por *sputtering* utilizando $\text{CF}_4 + \text{H}_2$ .

Para melhorar as características elétricas dos filmes de a-C:H é possível incorporar alguns elementos que podem aumentar a hibridação  $\text{sp}^3$  ou funcionar como absorvedores de carga, reduzindo assim, a quantidade de cargas no interior dos filmes depositados. Um material que tem sido muito empregado para este fim é o flúor. Nesta parte do trabalho utilizaremos o  $\text{CF}_4$  como fonte de flúor e de carbono e o hidrogênio para promover a hibridação da ligação C-H.

A espessura dos filme depositados foi obtida utilizando a técnica de perfilometria, assim podemos calcular a taxa de deposição dos filmes em função da composição do plasma.

Na Figura 30, são apresentados os valores da taxa de deposição em função da concentração de  $\text{CF}_4$ , para filmes depositados em plasma reativo de  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$ .



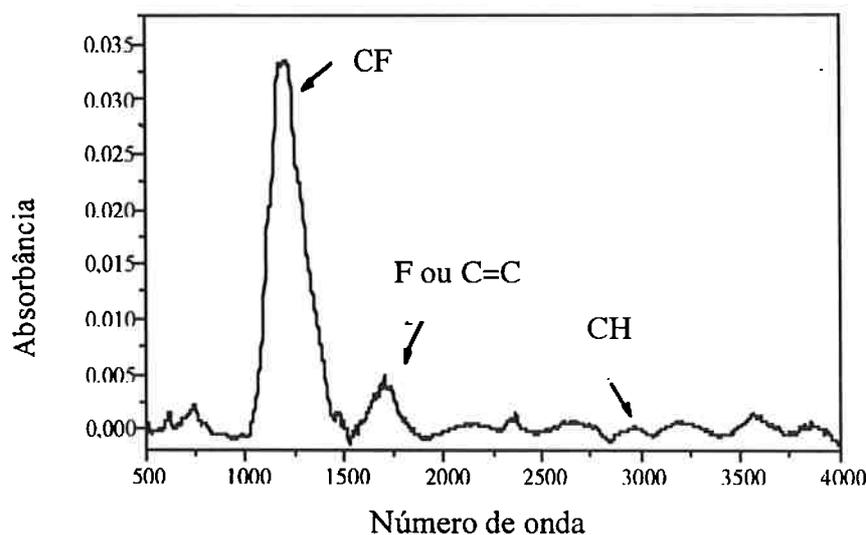
**Figura 30:** Taxa de deposição dos filmes de a-C:F em função da concentração de  $\text{CF}_4$ .

A taxa de deposição dos filmes de a-C:F produzidos em plasma contendo  $\text{H}_2$ , aumenta com o aumento da concentração de  $\text{CF}_4$  no plasma, até a amostra que apresenta 65 % de  $\text{CF}_4$ .

Esse aumento da taxa de deposição de  $\text{CF}_4$  pode ser devido ao aumento da concentração de radicais de carbono e flúor no plasma e ao aumento do processo de *sputtering*, devido ao ataque dos íons de flúor e carbono, que estão em excesso no plasma.

O aumento da quantidade de  $\text{CF}_4$  no plasma promove a corrosão do filme depositado ocorrendo competição entre os processos de deposição/corrosão dos filmes de carbono amorfo.

No estudo dos filmes de carbono utilizamos a análise FTIR para quantificar a qualidade dos filmes depositados, na Figura 31 apresentamos um espectro FTIR típico para filmes depositados com  $\text{CF}_4$  e  $\text{H}_2$  neste espectro podemos observar as raiais referentes as ligações C-H e ligações C-F, as ligações que são encontradas em filmes de carbono amorfo fluorinado são apresentadas na tabela 3.



**Figura 31:** Espectro genérico de FTIR de um filme de  $\alpha\text{-C:F}$  70 %  $\text{CF}_4$ , produzida em plasma de  $\text{CF}_4$  e  $\text{H}_2$ .

Observando-se os espectros dos filmes, podemos notar a presença de bandas localizadas na região em torno de  $2850\text{ cm}^{-1}$  -  $2920\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo ao grupo atômico,  $\text{sp}^3\text{-CH}_2$  [68].

A região em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , corresponde ao grupo  $\text{sp}^2\text{ C}=\text{C}$  [69] e apresenta estrutura distorcida; isso pode ser devido ao excesso de *stress* no filme [70].

As bandas de absorção referentes a presença do flúor nos filmes, podem ser observadas nas regiões entre  $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo a vibração de estiramento da molécula de CF [70,71] e na região entre  $1700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo ao grupo  $\text{F}_2\text{C}=\text{C}$ . Essas bandas diminuem com a diminuição da concentração de  $\text{CF}_4$ , pois ocorre a diminuição dos precursores de flúor no plasma durante a deposição possibilitando a formação de ligações do tipo  $\text{sp}^3$  e  $\text{sp}^2$ .

**Tabela 3:** Número de onda e grupos atômico dos filmes de *a-C:F* [68,72].

$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Grupo característico
2960	$\text{sp}^3\text{ CH}_3$ , assimétrico
2945-2950	$\text{sp}^2\text{ CH}_2$ , olefênico
2920-2925	$\text{sp}^3\text{ CH}_2$ , assimétrico
2870-2875	$\text{sp}^3\text{ CH}_3$ , simétrico
2855	$\text{sp}^3\text{ CH}_2$ , simétrico
1700-1725	$\text{F}_2\text{C} = \text{C}$
1600-1620	$\text{sp}^2\text{ C} = \text{C}$ , olefenico distorcido
1450	$\text{sp}^3\text{ CH}$
1370	$\text{sp}^3\text{ CH}_2$ <i>ou</i> $\text{CF}_2$ , assimétrico distorcido
1220	$\text{CF}_2$ , assimétrico distorcido
1180	$\text{sp}^3\text{ CH}_2$
1160	$\text{CF}_2$ , simétrico distorcido
1110	$\text{sp}^2\text{ CH}_2$
1050	CF <i>em</i> $\text{CF}_2$
1030	$\text{sp}^3\text{ CH}_2$ <i>ou</i> CF
885-855	$\text{sp}^3\text{ -C - C-}$
700	$\text{sp}^3\text{ CH}_2$

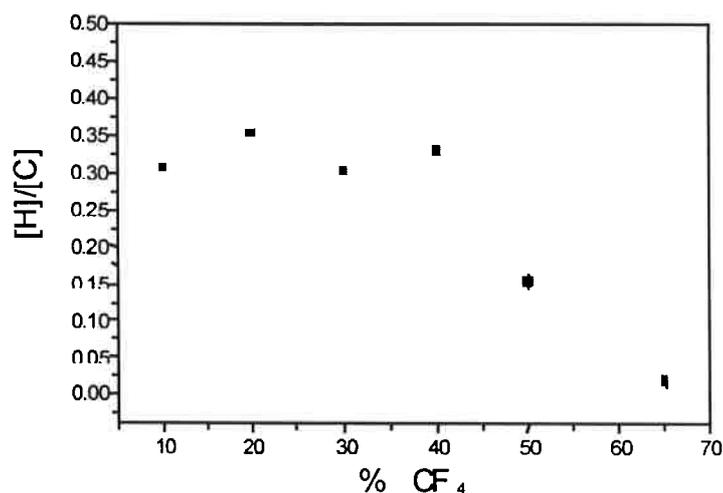
Observando os valores das áreas dos picos de ligações C-H em função da concentração de  $\text{CF}_4$  no plasma, podemos notar que, ao adicionar-se  $\text{CF}_4$  no plasma ocorre o desaparecimento das ligações  $\text{sp}^3$  e  $\text{sp}^2$  do C-H indicando que a presença de  $\text{CF}_4$  promove mudanças na hibridação das ligações do carbono.

Para estudar a concentração de flúor e de hidrogênio nos filmes utilizamos a técnica de ERDA. Esta técnica é um método para traçar o perfil quantitativo de átomos presentes no material [73,74,75].

As medidas de concentração de hidrogênio foram feitas utilizando a técnica de ERDA e foram realizadas no mesmo equipamento onde foram feitas as medidas de RBS. A diferença está na disposição do ângulo do detetor e na energia.

O detetor estava a  $30^\circ$  em relação ao feixe e a amostra é rotacionada de  $75^\circ$  e a energia do feixe de Hélio era de 2,2 MeV.

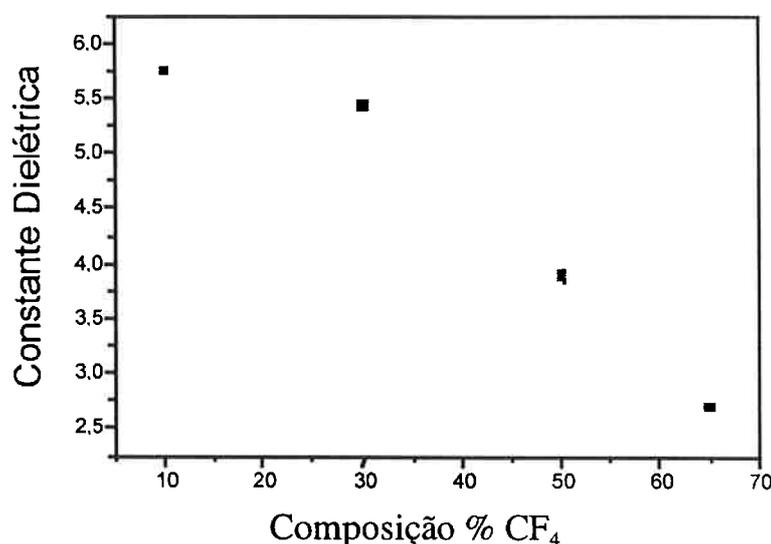
A Figura 32, mostra a concentração de H/C nos filmes de a:C-F em função da adição de  $\text{CF}_4$  no plasma.



**Figura 32:** Relação de concentração de H/C nos filmes de a:C-F em função da adição de  $\text{CF}_4$  no plasma, para filmes produzidos em plasma reativo de  $\text{CF}_4$  e  $\text{H}_2$ .

A concentração relativa mantém-se constante até 40%  $\text{CF}_4$ , tendo uma queda para valores acima desse. Podemos dizer que o aumento da concentração de  $\text{CF}_4$  no plasma promove o aumento das ligações de CF nos filmes depositados, substituindo deste modo as ligações CH, podendo ser observado nos espectros que foram apresentados anteriormente.

A Figura 33, apresenta o gráfico da constante dielétrica dos filmes de a-C:F em função da concentração de  $\text{CF}_4$  para filmes depositados em plasma reativo de  $\text{CF}_4$  e  $\text{H}_2$ .



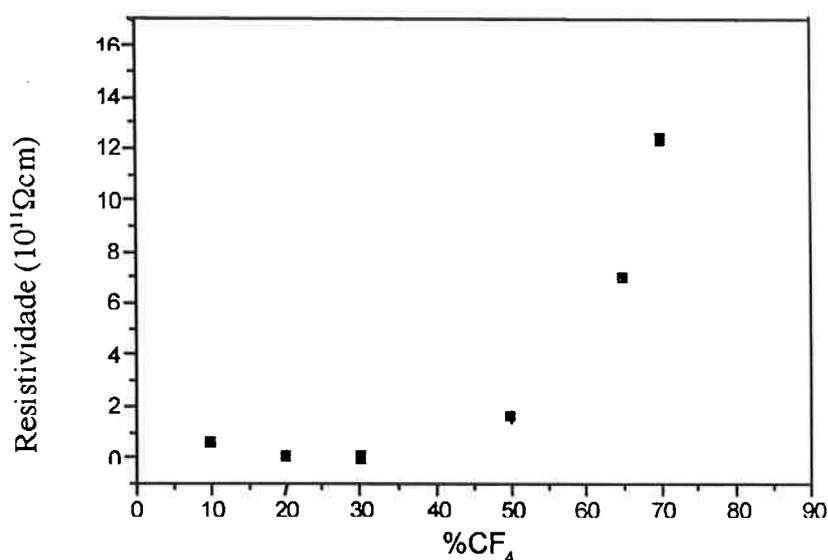
**Figura 33:** Constante dielétrica ( $k$ ) dos filmes de a-C:F em função da concentração de  $\text{CF}_4$ , para filmes depositados em plasma de  $\text{CF}_4$  e  $\text{H}_2$ .

Observando o gráfico acima, para os filmes depositados em plasma reativo de  $\text{CF}_4$  e  $\text{H}_2$ , podemos notar que  $k$  diminui com o aumento da concentração de flúor no filme depositado. Para o filme com 65 % de  $\text{CF}_4$ , o valor é de 2,7.

As medidas de I-V foram obtidas seguindo o mesmo procedimento das medidas de C-V. A incerteza associada aos valores de resistividade ( $\rho$ ) é o desvio padrão relativo ao conjunto de medidas de cada amostra.

A Figura 34, mostra a resistividade dos filmes de a-C:F depositados em função da concentração de CF<sub>4</sub>.

Observando a Figura 34, notamos que  $\rho$  aumenta com o aumento da concentração de flúor no filme, para o caso de CF<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>. Para filmes que apresentam concentração de 70 % de CF<sub>4</sub> e 30% de H<sub>2</sub> no plasma, o valor de  $\rho$  é de  $12,3 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$ .



**Figura 34:** Resistividade elétrica ( $\rho$ ) dos filmes de a-C:F, em função da concentração de CF<sub>4</sub>, para filmes depositados em plasma reativo de CF<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>.

Devido a dificuldade para quantificar os filmes depositados com CF<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>, foram realizadas medidas de espectroscopia Raman para quantificarmos as hibridações das ligações carbono-carbono. As medidas de espectroscopia Raman dos filmes produzidos com plasma reativo de CF<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>, foram realizadas no Laboratório de espectroscopia micro-Raman do Departamento de Física – UFMG, sob os cuidados do Prof. Dr. Marcos Pimenta. O equipamento utilizado para a realização das medidas é um espectrômetro DILOR XY, com triplo monocromador, microscópio Olympus acoplado, e detetor CCD refrigerado com N<sub>2</sub> líquido. O *laser* usado é de argônio/kriptônio e a raia do espectro usada foi a de 514.5 nm.

O pico da banda G na região entre 1560-1660  $\text{cm}^{-1}$ , é identificado como vibração do carbono com ligação do tipo de  $\text{sp}^2$  e o pico D em aproximadamente 1360  $\text{cm}^{-1}$ , indica a presença de ligações do tipo  $\text{sp}^3$  [76,77].

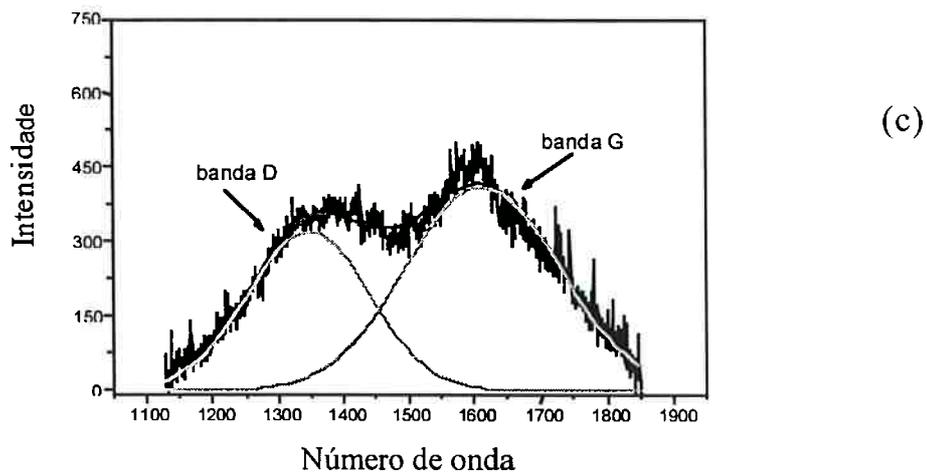
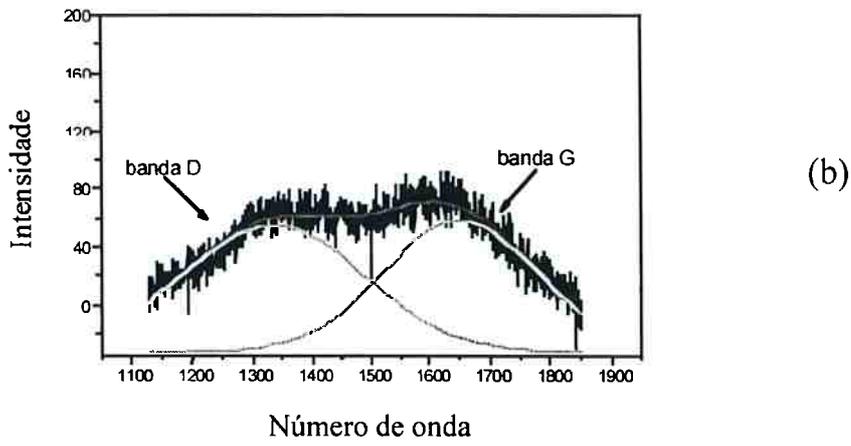
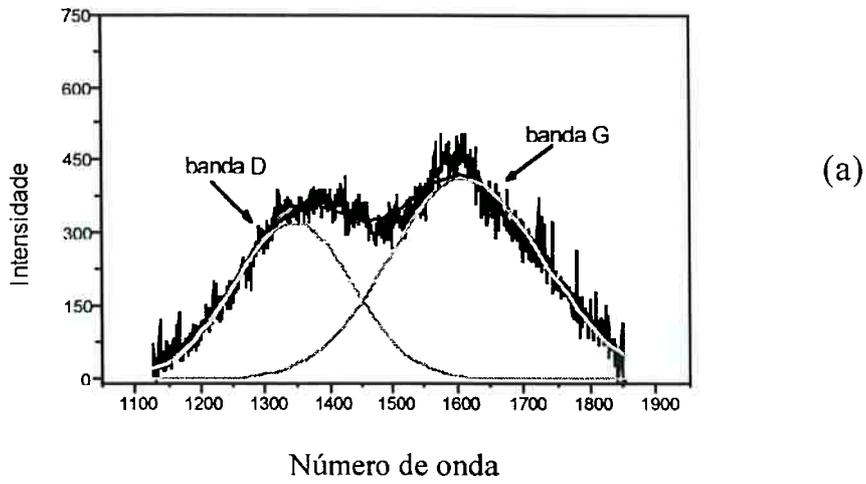
Na Figura 35, são apresentados os espectros Raman para os filmes de a-C:F que foram produzidos no plasma de  $\text{CF}_4$  e  $\text{H}_2$ . Nesta figura, notamos que as regiões D e G, apresentam-se como bandas. Isso significa que o filme apresenta-se com menos *stress* interno e muito grafitizado [78].

Na Figura 35, podemos notar as bandas G e D que são as banda que identificam as vibração do tipo  $\text{sp}^3$  e  $\text{sp}^2$  do carbono respectivamente.

Na Tabela 4, são apresentadas as razões das intensidades das bandas G e D para as amostras depositadas em plasmas de  $\text{CF}_4$  e  $\text{H}_2$ .

**Tabela 4:** Razão da intensidade das linhas D e G em função da concentração de  $\text{CF}_4$  no plasma, para filmes produzidos em plasma de  $\text{CF}_4$  e  $\text{H}_2$ .

% $\text{CF}_4$	$I_D/I_G$
70	$1,03 \pm 0,05$
65	$1,13 \pm 0,06$
25	$0,62 \pm 0,03$



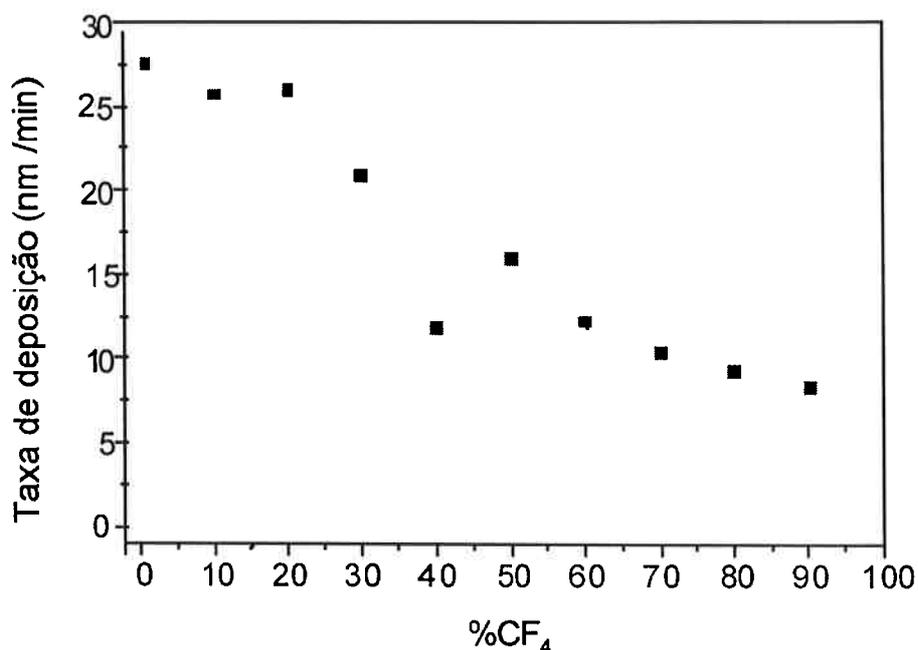
**Figura 35:** Espectro Raman em alta frequência de filmes de *a*-C:F. a) 70 %  $CF_4$ , b) 65 %  $CF_4$  e c) 25 %  $CF_4$  produzidos em plasma reativo de  $CF_4$  e  $H_2$ .

### 4.3. Deposição por *sputtering* utilizando $\text{CF}_4$ + $\text{CH}_4$

Com os resultados obtidos utilizando  $\text{CF}_4$  e  $\text{H}_2$  observamos perda de qualidade dos filmes de a-C:H quando o produzimos utilizando como fontes o  $\text{CF}_4$  e  $\text{H}_2$ . Isto pode ser observado quando comparamos os resultados da seção 4.1. e 4.2. com isso iremos trabalhar agora com a composição de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CF}_4$  para verificarmos a possibilidade de obter melhores características elétricas com esses novos filmes.

Na Figura 36 é apresentada a taxa de deposição em função da composição gasosa do plasma. As medidas foram realizadas por perfilometria e confirmadas por RBS.

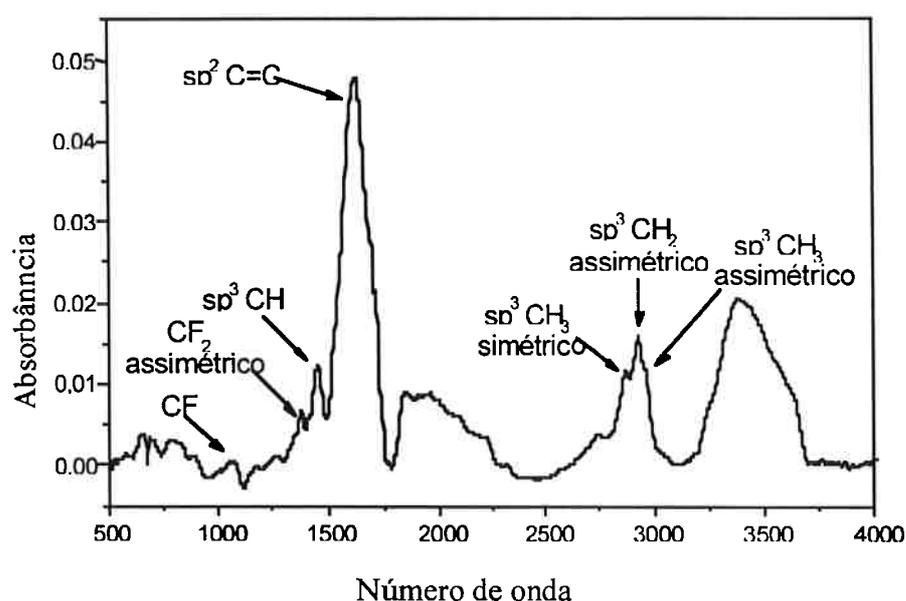
A taxa de deposição tende a diminuir devido a diluição do metano no plasma, assim com o aumento da adição de  $\text{CF}_4$  ao plasma temos uma redução da taxa de deposição.



**Figura 36:** Taxa de deposição dos filmes de a-C:F em função da concentração de  $\text{CF}_4$ , para filmes produzidos em plasma de  $\text{CF}_4$  e  $\text{CH}_4$ .

Nesta parte do trabalho também foi utilizada a análise FTIR para o estudo dos filmes de carbono e para quantificar e qualificar os filmes depositados. Na Figura 37, apresentamos um espectro FTIR típico para filmes depositados com  $\text{CF}_4$  e  $\text{CH}_4$ , neste espectro podemos observar as raiais referentes as ligações C-H e ligações C-F.

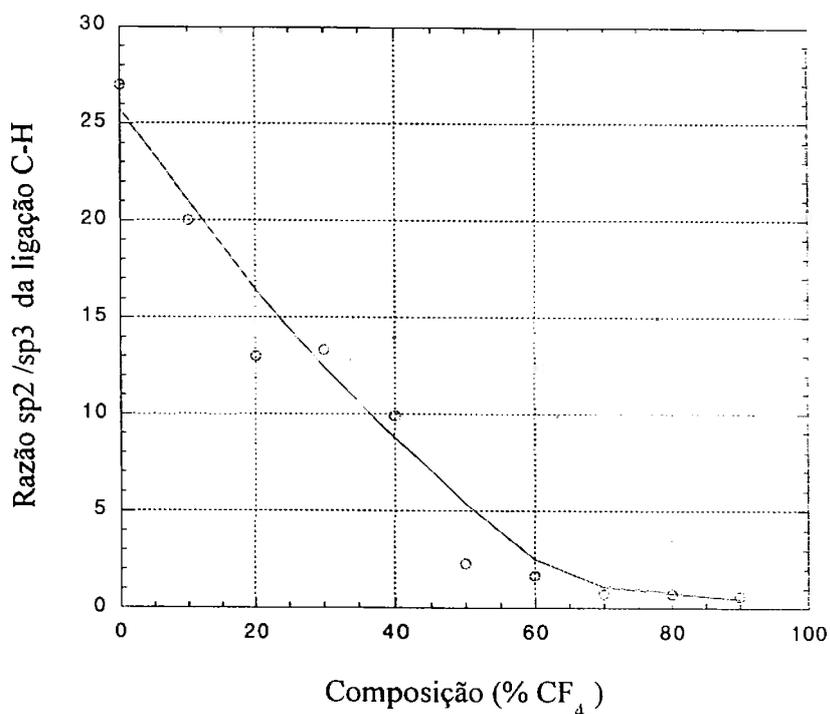
Observando os espectros dos filmes, podemos notar a presença de bandas localizadas na região em torno de  $2850\text{ cm}^{-1}$  -  $2920\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo ao grupo atômico,  $\text{sp}^3\text{-CH}_2$  e a redução dos picos correspondentes a ligações C-F esse efeito é mais pronunciado quanto menor a concentração de  $\text{CF}_4$  no gás de processo [78].



**Figura 37:** Espectro típico de FTIR de um filme de  $a\text{-C:F}$  70 %  $\text{CF}_4$ , produzido em plasma de  $\text{CF}_4$  e  $\text{CH}_4$ .

Na Figura 38, é apresentada a razão de ligações do tipo  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$ , da ligação C-H para filmes depositados em plasma de  $\text{CF}_4$  e  $\text{CH}_4$ , respectivamente

Ao colocarmos  $\text{CF}_4$  no plasma, observou-se o aumento das hibridações do tipo  $\text{sp}^2$  e a diminuição das hibridações do tipo  $\text{sp}^3$  indicando que a presença de  $\text{CF}_4$  promove mudanças na hibridação das ligações do carbono.

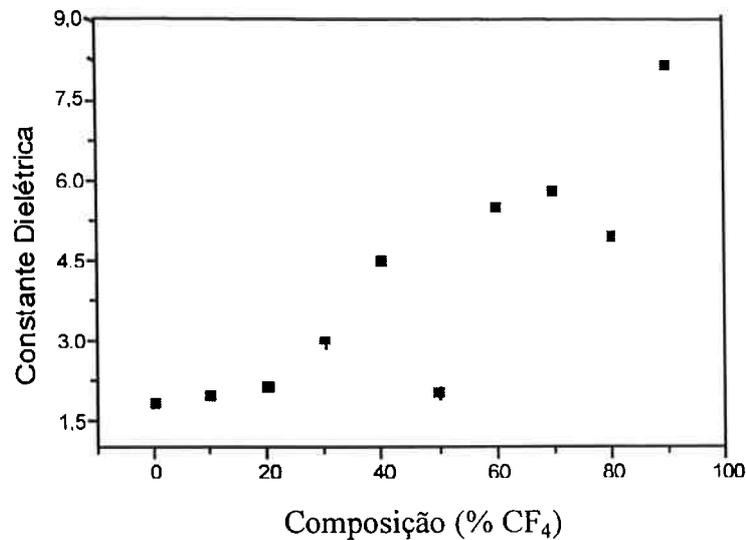


**Figura 38:** Razão da hibridação  $sp^3/sp^2$  da ligação C-H em função da composição do plasma (%  $CF_4$ ).

Também foram realizadas medidas elétricas nos filmes de carbono depositados com  $CF_4$  e  $CH_4$ , o procedimento utilizado para a medida foi o mesmo utilizado nas seções 4.1. e 4.2.

Na Figura 39, são apresentados os resultados da constante dielétrica em função da adição de  $CF_4$  ao plasma.

Observando o gráfico da Figura 39, para os filmes depositados em plasma reativo de  $CF_4$  e  $CH_4$ , notamos que  $k$  aumenta com o aumento da concentração de flúor no filme depositado, este comportamento é contrário ao observado em plasmas de  $CF_4 + H_2$  (Figura 32). Para o filme com 0 % de  $CF_4$ , temos o valor de  $k = 1,8$  e para o filme com 65 % de  $CF_4$ , o valor de 6,0.



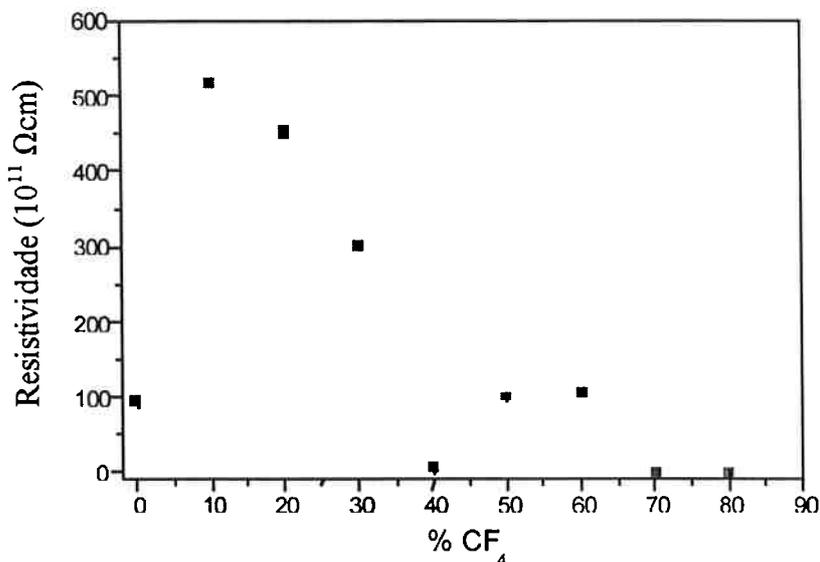
*Figura 39: Constante dielétrica em função da composição do plasma.*

As medidas de I-V foram obtidas seguindo o mesmo procedimento das medidas de C-V. A incerteza associada aos valores de resistividade ( $\rho$ ) é o desvio padrão relativo ao conjunto de medidas de cada amostra.

A Figura 40, mostra a resistividade dos filmes de a-C:F depositados, em função da concentração de CF<sub>4</sub>.

Observando a Figura 40, notamos que  $\rho$  diminui com o aumento da concentração de flúor no filme, para o caso de CF<sub>4</sub> e CH<sub>4</sub> comportamento inverso ao observado nos filmes de CF<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> [79].

Para filmes que apresentam concentração de 70 % de CF<sub>4</sub> e 30% de H<sub>2</sub> no plasma, o valor de  $\rho$  é  $12,3 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$ , e para os filmes depositados em plasma de CF<sub>4</sub> e CH<sub>4</sub>, notamos que a resistividade para a mesma concentração é de  $23,2 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$ . O maior valor obtido é de  $5 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$ , para a concentração de 10 % de CF<sub>4</sub> em CH<sub>4</sub>.



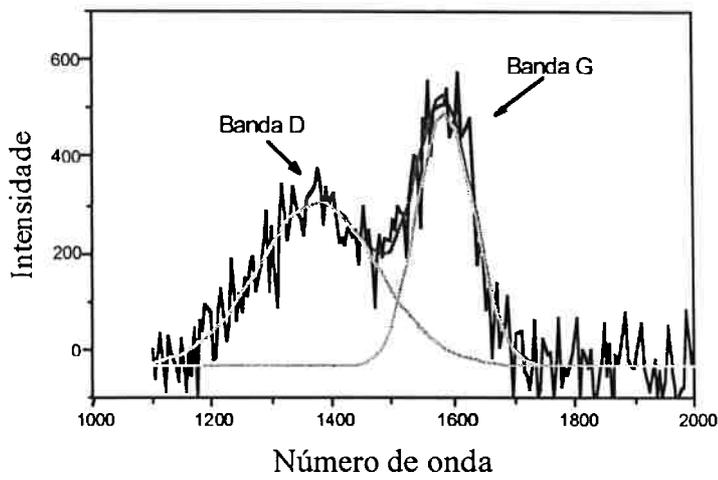
**Figura 40:** Resistividade elétrica ( $\rho$ ) dos filmes de a-C:F, em função da concentração de  $CF_4$ , para filmes depositados em plasma reativo de  $CF_4$  e  $CH_4$ .

Para os filmes produzidos em plasma de  $CF_4$  e  $CH_4$ , os espectros Raman foram obtidos na UFScar, sob os cuidados do Prof. Dr. José C. Gauzerani. As medidas foram realizadas num equipamento semelhante e utilizando as mesmas condições de medidas à aquelas utilizadas nas medidas realizadas na UFMG.

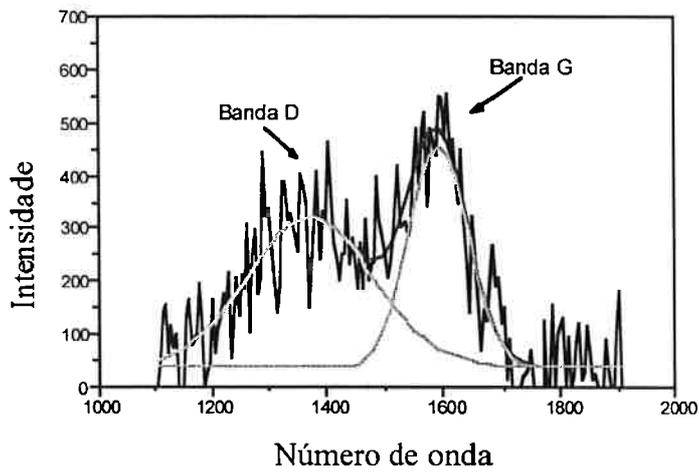
O pico da banda G na região entre  $1560-1660\text{ cm}^{-1}$  é identificado como a vibração do carbono com ligação do tipo  $sp^2$  e o pico D em aproximadamente  $1360\text{ cm}^{-1}$  indica a presença da ligação do tipo  $sp^3$  [78].

Na Figura 41, são apresentados os espectros Raman para os filmes de a-C:H que foram produzidos em plasma de  $CF_4$  e  $CH_4$ , respectivamente.

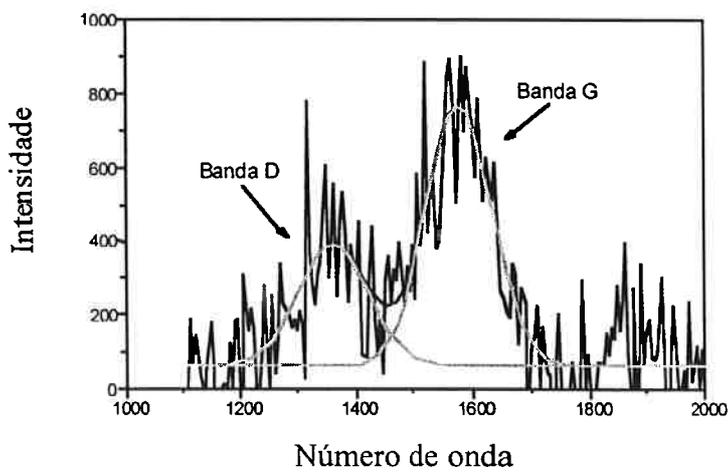
Observando a Figura 41, podemos notar as regiões designadas por D e G, que apresentam-se em formas de picos bem definidos. Esses picos indicam que o filme se apresenta menos grafetizado e com menor *stress* interno [76]



(a)



(b)



(c)

**Figura 41:** Espectro Raman em alta frequência de filmes de  $\alpha$ -C:F. a) 80 %  $\text{CF}_4$ , b) 70 %  $\text{CF}_4$  e c) 60 %  $\text{CF}_4$  produzidos em plasma reativo de  $\text{CF}_4$  e  $\text{CH}_4$ .

Na tabela 5 são apresentadas as razões das intensidades das linhas G e D para as amostras depositadas em plasmas de CF<sub>4</sub> e CH<sub>4</sub>.

**Tabela 5:** Razão da intensidade das linhas D e G em função da concentração de CF<sub>4</sub> no plasma, para filmes produzidos em plasma de CF<sub>4</sub> e CH<sub>4</sub>.

% CF <sub>4</sub>	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
80	1,38 ± 0,07
70	1,48 ± 0,07
60	0,51 ± 0,03
50	0,39 ± 0,02
40	0,17 ± 0,01
30	0,63 ± 0,03
10	0,34 ± 0,02
0	0,82 ± 0,04

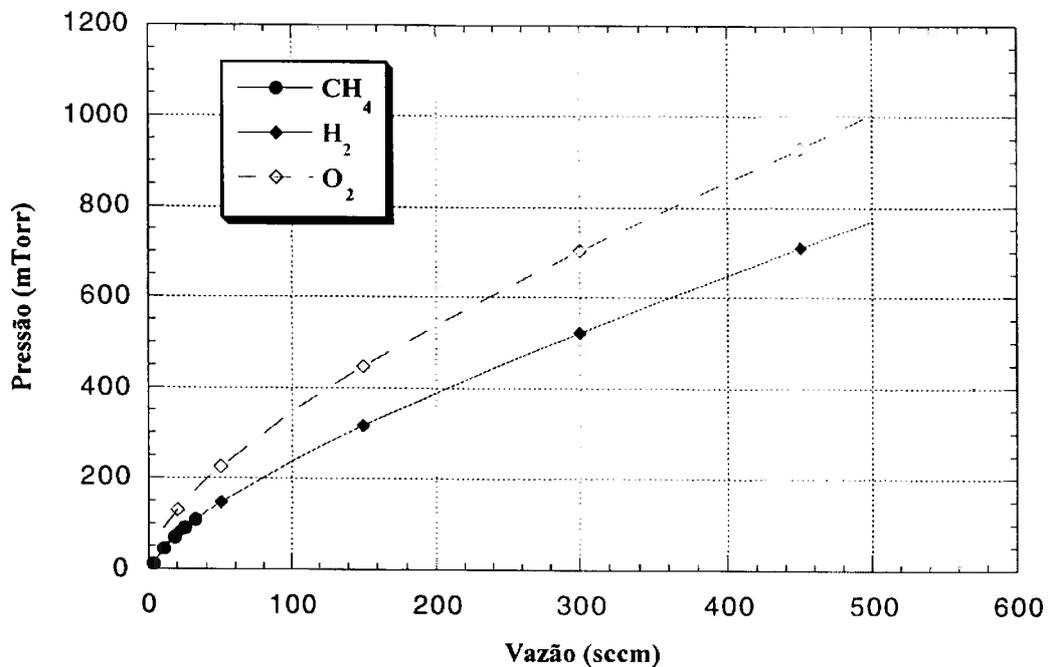
Observando a Tabela 5, notamos o aumento da intensidade da razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> com o aumento da concentração CF<sub>4</sub> no plasma, durante a deposição do filme. Isso indica a diminuição do número de carbonos com hibridação do tipo sp<sup>2</sup> [80].

#### **4.4. Deposição por HDP-CVD (*High Density Plasma Chemical Vapor Deposition*) utilizando CH<sub>4</sub>**

O sistema de deposição HDP-CVD foi projetado e montado durante o desenvolvimento deste trabalho, assim foi importante caracterizá-lo como equipamento de deposição. Depois de finalizada a etapa de montagem do HD-PCVD, foi realizada a calibração do sistema, para isso estudamos diferentes situações, como por exemplo, plasma de gases diferentes com diversas vazões e diferentes pressões de processo.

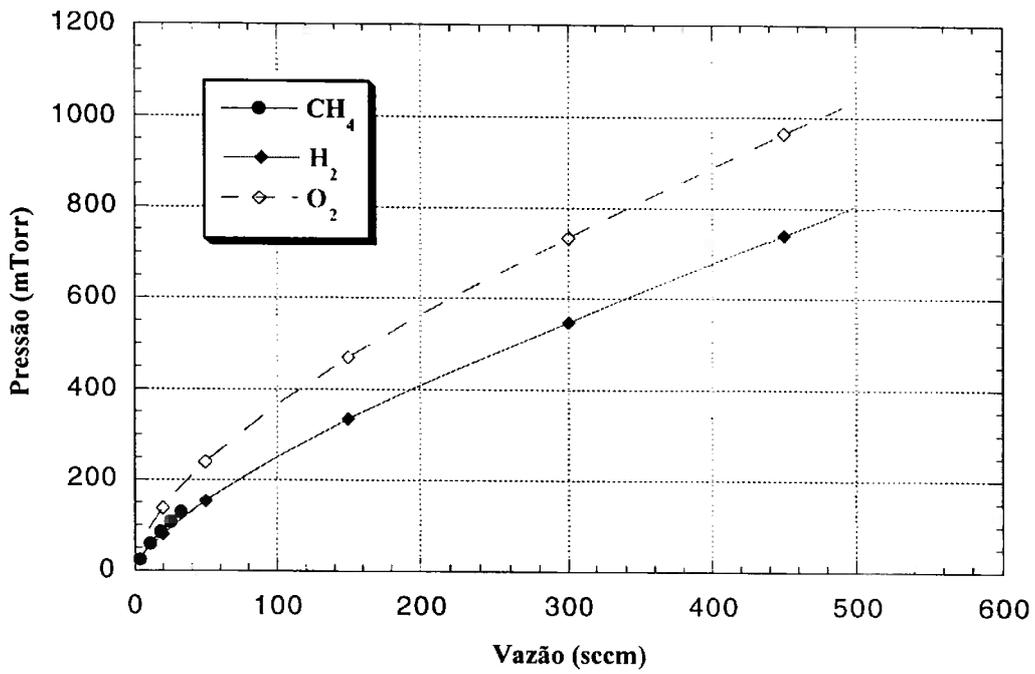
##### **4.4.1. Calibração do sistema HDP-CVD**

Na Figura 42, é apresentado o gráfico da pressão em função da abertura da válvula borboleta para os principais gases de processo, quando há um aumento na vazão do gás utilizado, no caso para os três gases: metano, hidrogênio e oxigênio, a tendência é que ocorra também um aumento na pressão do sistema pois aumenta o número de moléculas presentes num mesmo volume. No entanto, esse aumento é diferente para cada um dos gases, porque o livre caminho médio também é diferente para cada um deles. Com o mesmo aumento da vazão para o hidrogênio e para o oxigênio, obtivemos maior pressão. Para o oxigênio, então conclui-se que o livre caminho médio do oxigênio é menor do que o do hidrogênio.

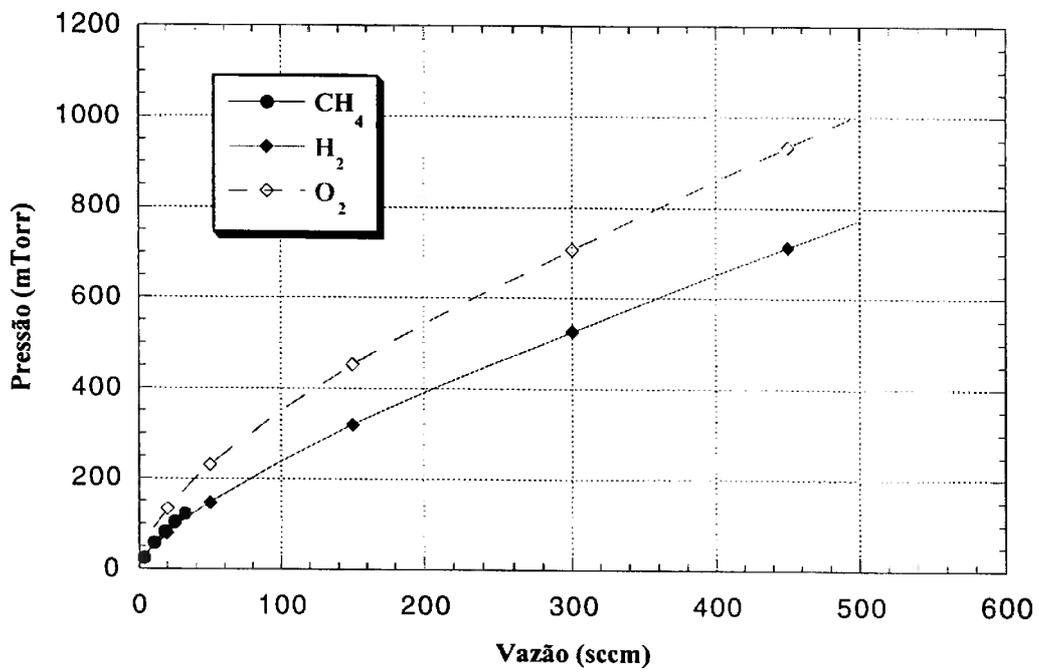


**Figura 42:** Variação da pressão no reator em função da vazão dos gases com a válvula borboleta 100% aberta.

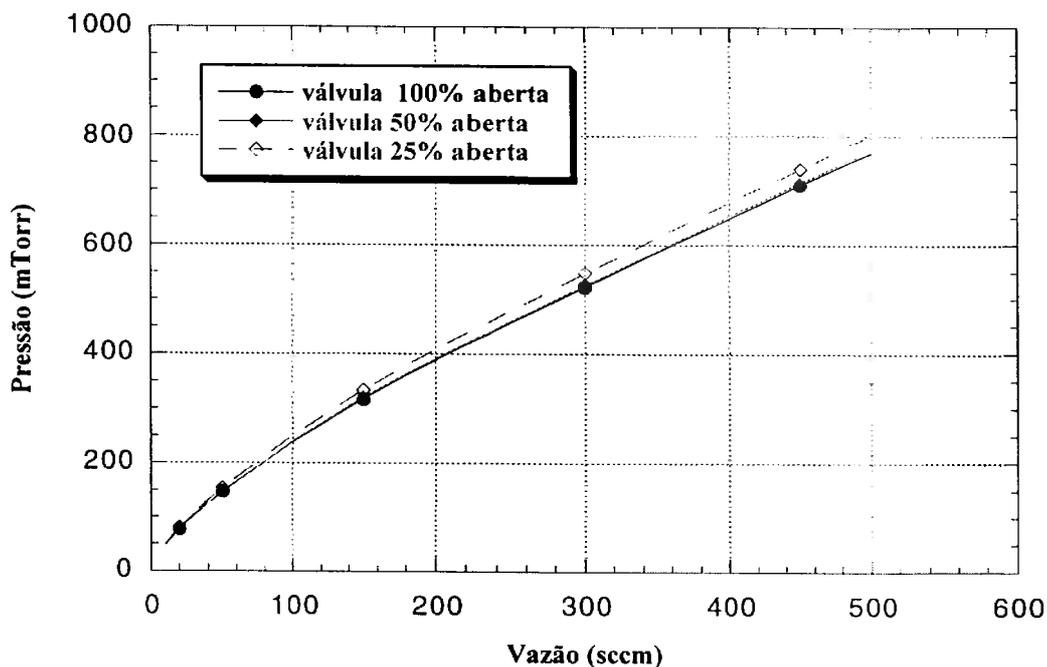
Os gráficos das Figuras 43 e 44, mostram a variação da pressão em função de um aumento na vazão do gás utilizado no processo, o que os diferem do gráfico anterior é abertura da válvula borboleta, que para o gráfico da Figura 43, encontrava-se 50% aberta e para o gráfico da Figura 44, 25% aberta. Comparando os três gráficos, podemos verificar que a tendência das curvas é a mesma, no entanto, há um acréscimo sutil na pressão do sistema a medida em que a válvula é fechada, sendo o hidrogênio o que apresenta variação mais significativa entre os três gases utilizados nesta análise.



**Figura 43:** Gráfico da pressão em função da vazão dos gases com a válvula borboleta 50% aberta



**Figura 44:** Gráfico da pressão em função da vazão dos gases com a válvula borboleta 25% aberta.



**Figura 45:** Gráfico da pressão em função da vazão de hidrogênio.

A Figura 45, mostra a variação da pressão em função da variação da vazão do hidrogênio e da abertura da válvula borboleta. Podemos observar que aumentando-se a vazão a pressão aumenta. O fechamento da válvula provoca um pequeno aumento da pressão. Pode ser observado experimentalmente que com vazões baixas, a pressão manteve-se mais estável.

A Figura 46, mostra a variação da pressão em função da variação da vazão do metano e da abertura da válvula. Analogamente a Figura 44, podemos observar que aumentando-se a vazão a pressão aumenta.

O gráfico da Figura 47, mostra a variação da pressão em função da variação da vazão do oxigênio e da abertura da válvula. Podemos observar que a curva segue a mesma tendência para o metano, o oxigênio e o hidrogênio, aumentando-se a vazão a pressão aumenta, no entanto essa variação é característica para cada um dos três gases, apesar de ser muito pequena a variação, a influencia da abertura da válvula é mais significativa para o metano [81].

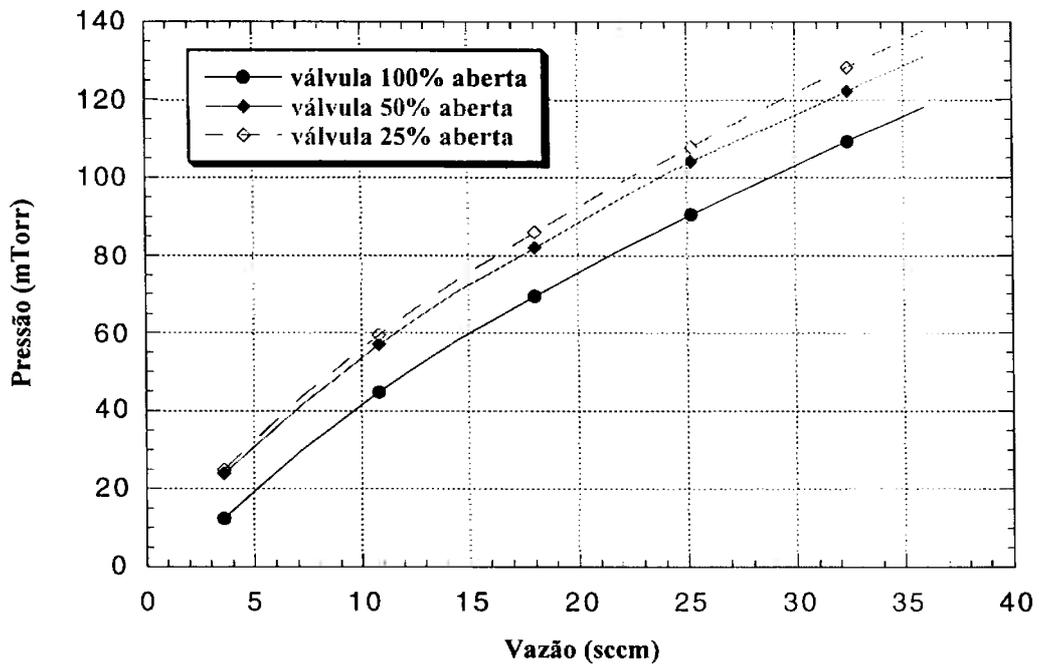


Figura 46: Gráfico da pressão em função da vazão de metano

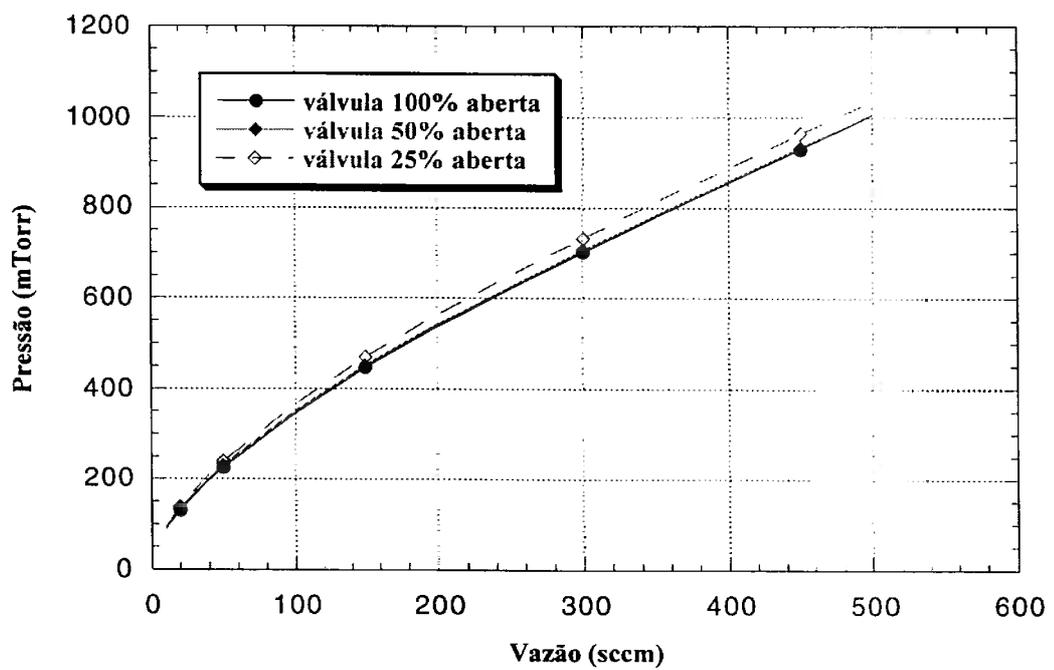
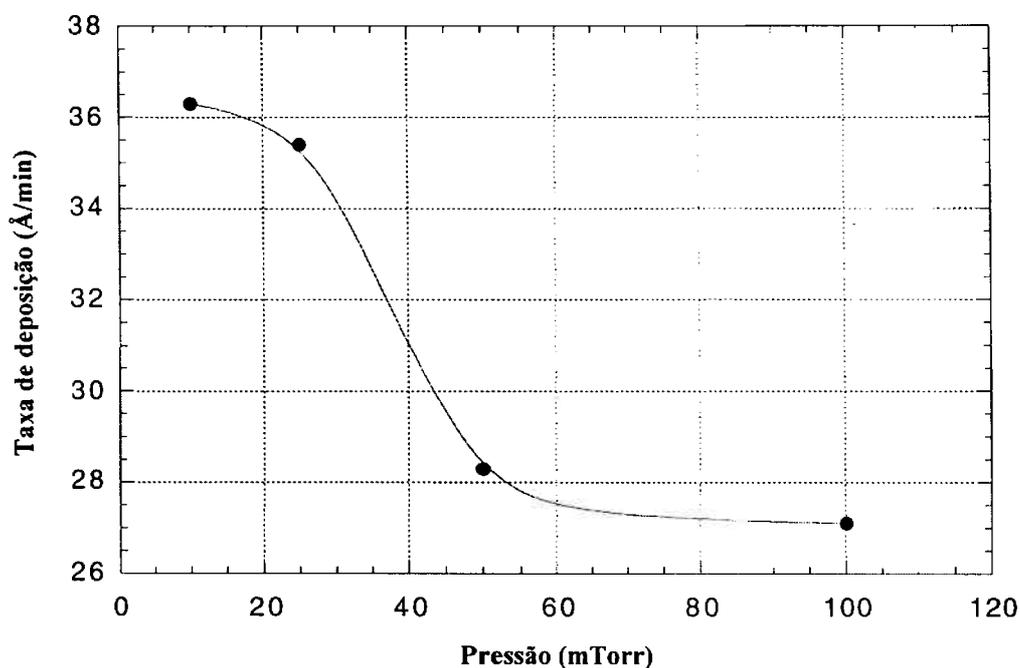


Figura 47: Gráfico da pressão em função da vazão de oxigênio.

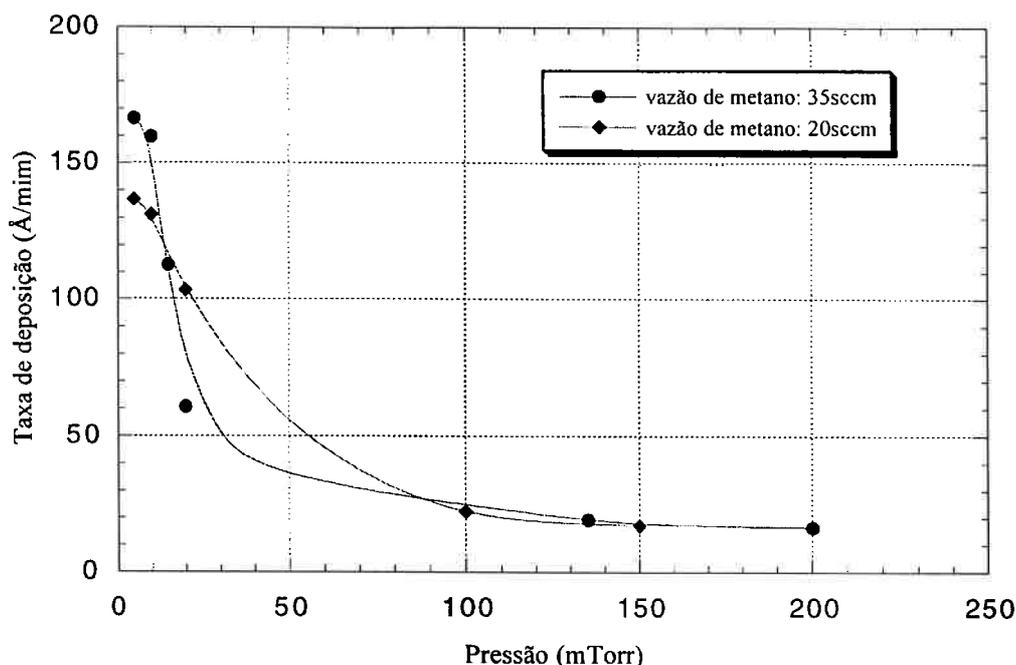
#### 4.4.2. Deposição por HDP-CVD

A Figura 48, apresenta a taxa de deposição dos filmes depositados no HDP-CVD em função da pressão no sistema, para filmes depositados com 21,6 sccm de vazão de metano, 250W, durante 30 minutos de processo.



**Figura 48:** Taxa de deposição em função da pressão de processo no sistema HDP-CVD

Como mostra o gráfico da Figura 48, a taxa de deposição é alta para filmes depositados em baixas pressões (10-25mTorr), decrescendo lentamente para pressões entre 25-60mTorr e mantendo-se praticamente constante em pressões altas, em torno de 60-100mTorr. Isso é devido a eficiência de ionização no sistema de deposição de alta densidade, o que faz com que para baixas pressões, os elétrons percorram uma maior distância, ganhando energia, a trajetória espiralada dos elétrons no sistema tipo ICP faz com que a probabilidade de colidirem com as moléculas a serem ionizadas seja maior, a fim de que ionizem um maior número de moléculas, aumentando, portanto, a taxa de deposição do filme [82].



*Figura 49: Taxa de deposição em função da pressão de filmes depositados com plasma de metano.*

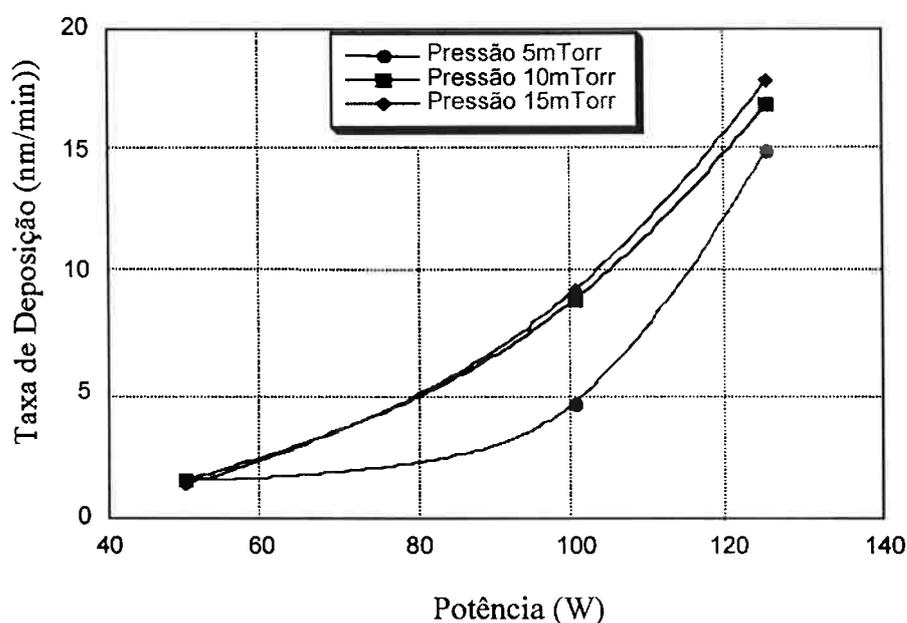
O gráfico da Figura 49, apresenta a taxa de deposição em função da pressão para duas diferentes vazões de metano, vemos que para pressões mais baixas, a alta vazão proporciona uma maior taxa de deposição, no entanto, com pressões entre 30 e 100mTorr a taxa de deposição foi maior para a vazão mais baixa, isso pode ser devido a uma instabilidade da pressão que ocorreu neste intervalo de pressão e vazão utilizadas.

Para a continuação do trabalho, utilizamos pressões baixas que proporcionaram maiores taxas de deposição e variamos os outros parâmetros de processo, tendo como principal objetivo obter filmes com as características necessárias para serem aplicados como dielétricos entre níveis de conexão em dispositivos integráveis.

#### **4.4.3. Estudo da influência dos parâmetros de processo na deposição de filmes de a-C:H por HDP-CVD**

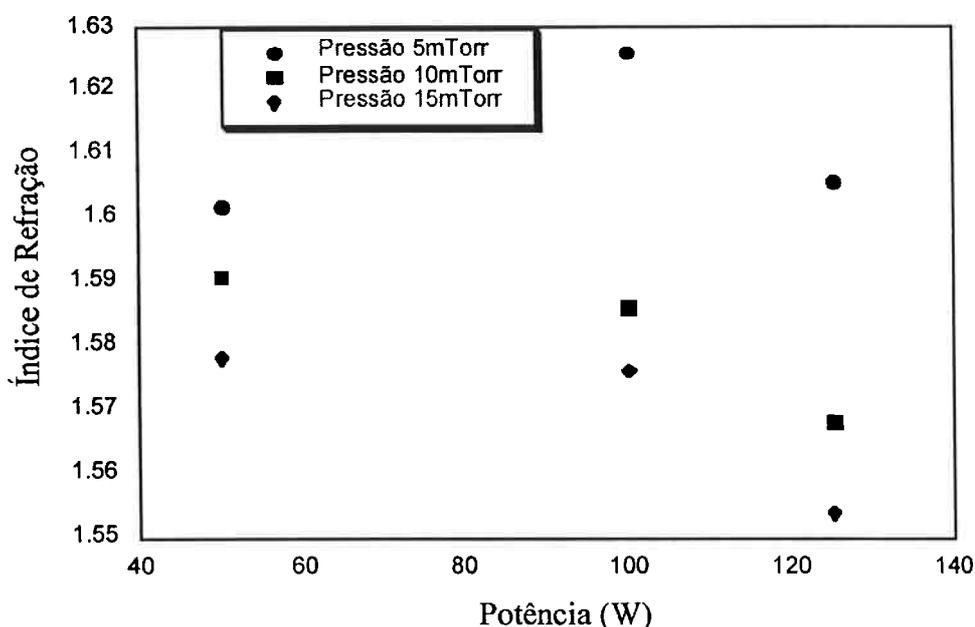
Na Figura 50, é apresentada a taxa de deposição em função da pressão de processo e da potência RF aplicada a bobina. Podemos observar pelo gráfico da Figura que, a taxa de deposição dos filmes de carbono hidrogenado aumenta quando a potência e/ou a pressão aumentam. Apesar de haver uma pequena diferença entre as curvas para

10mTorr e 15mTorr, a tendência é que a taxa de deposição aumente com o aumento da pressão. No entanto, como foi mostrado no gráfico da Figura 48, a taxa de deposição não continua aumentando indefinidamente com a pressão; pressões até 25mTorr apresentaram taxas de deposição relativamente altas, no entanto, para pressões mais altas, a taxa de deposição cai bruscamente, pois o sistema ICP torna-se ineficiente.



**Figura 50:** Gráfico da taxa de deposição dos filmes de a-C:H em função da pressão no sistema e potência RF.

A taxa de deposição aumenta com o aumento da potência, visto que, há mais energia disponível para a quebra e rearranjo das moléculas de metano com potências mais elevadas. A taxa de deposição também aumenta quando a pressão é menor devido a eficiência de ionização no sistema de deposição de alta densidade que faz com que, para baixas pressões, os elétrons percorram uma distância maior, ganhando energia. A trajetória espiral dos elétrons no sistema tipo ICP faz com que a probabilidade de colidirem com as moléculas a serem ionizadas seja maior, aumentando, portanto, a taxa de deposição do filme.



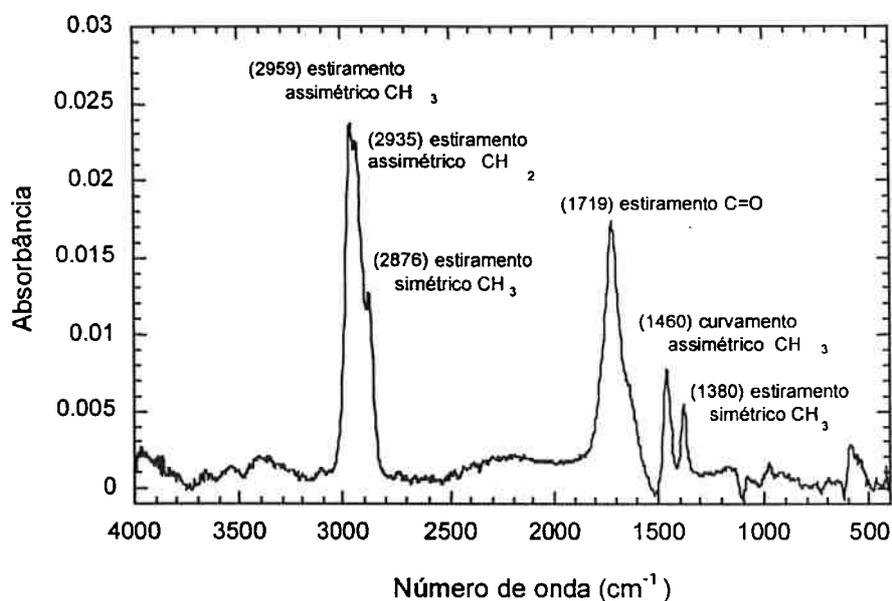
**Figura 51:** Gráfico do índice de refração em função da potência.

Como pode ser observado na Figura 51, a tendência do índice de refração do carbono amorfo hidrogenado é decrescer conforme aumenta a pressão e a potência, embora a curva relacionada com o índice de refração de filmes depositados em 5mTorr de pressão apresente uma tendência diferente.

Há uma relação entre frequência vibracional e intensidade de absorção de infravermelho que envolve o índice de refração. Isso permite-nos fazer uma comparação entre os índices de refração e a razão entre as hibridações  $sp^2/sp^3$ . Então, comparando-se os gráficos das Figuras 51 e 53, chegamos à conclusão de que os filmes de carbono amorfo hidrogenados depositados em altas potências (100W e 125W) e em baixas pressões (10mTorr e 15mTorr), que possuem maior quantidade de hibridações  $sp^3$ , apresentam índices de refração menores.

Os filmes de carbono tipo diamante possuem uma larga banda de *gap* óptico e apresentam índice de refração variável. Por essas razões, podem ser utilizados como camada de proteção para janelas de Infra-vermelho e como camadas anti-reflexão em células solares.

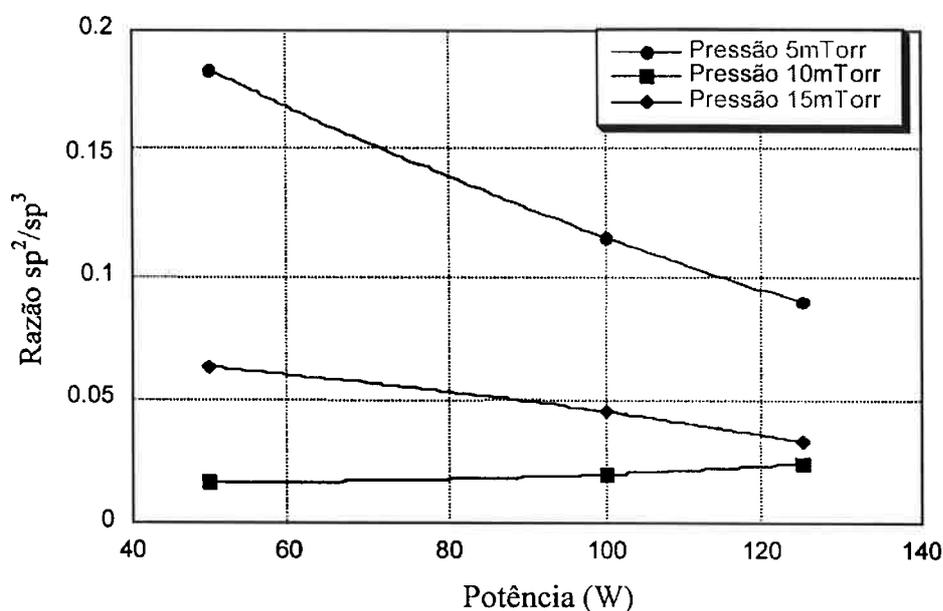
As propriedades ópticas dos filmes de a-C:H dependem fortemente da concentração de hidrogênio, que é rigorosamente definido pelas ligações C-H. Pode-se esperar uma mudança nas propriedades dos filmes decorrentes das mudanças nos parâmetros de processo que determinam a energia dos íons. A menos que as variáveis sejam ajustadas de maneira correta, os filmes de a-C:H não apresentarão banda de *gap* óptico adequado para aplicações ópticas. Se a finalidade da deposição dos filmes de a-C:H for uma aplicação óptica, é muito importante o controle da banda de *gap* óptico.



**Figura 52:** Espectro FTIR típico de um filme de carbono tipo diamante.

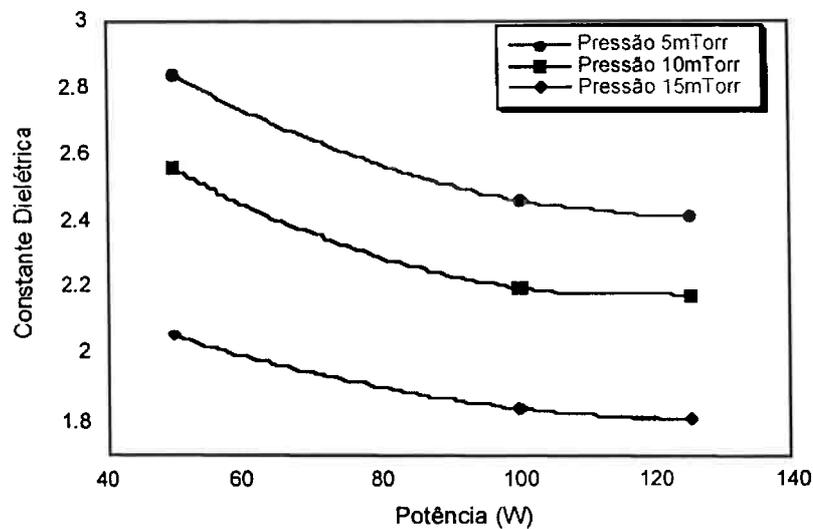
No gráfico da Figura 52 podemos observar um espectro típico de filme de carbono tipo diamante depositado por HDP-CVD. Para a análise das hibridações  $sp^2$  e  $sp^3$  sofrida pelas ligações  $-CH$  do filme, utilizamos apenas o intervalo de  $3045\text{ cm}^{-1}$  a  $2850\text{ cm}^{-1}$ . À partir dos picos principais traçou-se uma linha de base e depois calculou-se as áreas sob cada pico levando-se em conta uma nova linha de base correspondente à absorbância 0,00.

Com a razão entre as áreas referentes as hibridações  $sp^2/sp^3$ , traçamos a Figura 53. Este gráfico mostra a razão entre as áreas das hibridações  $sp^2$  e  $sp^3$  das ligações -CH obtidas pelo espectro FTIR. Assim pode-se perceber que, quando aumentamos a potência aplicada a razão  $sp^2/sp^3$  diminui, o que indica um aumento das hibridações  $sp^3$  nos filmes depositados. Sabe-se que a quantidade de ligações  $sp^3$  rege a qualidade do filme depositado. Pode-se concluir que os filmes depositados em potências altas e em altas pressões (10mTorr e 15mTorr) possuem melhores características, o que será confirmado com as análises das propriedades dos filmes em estudo.



**Figura 53:** Razão entre as áreas das hibridações  $sp^2/sp^3$  da ligação CH.

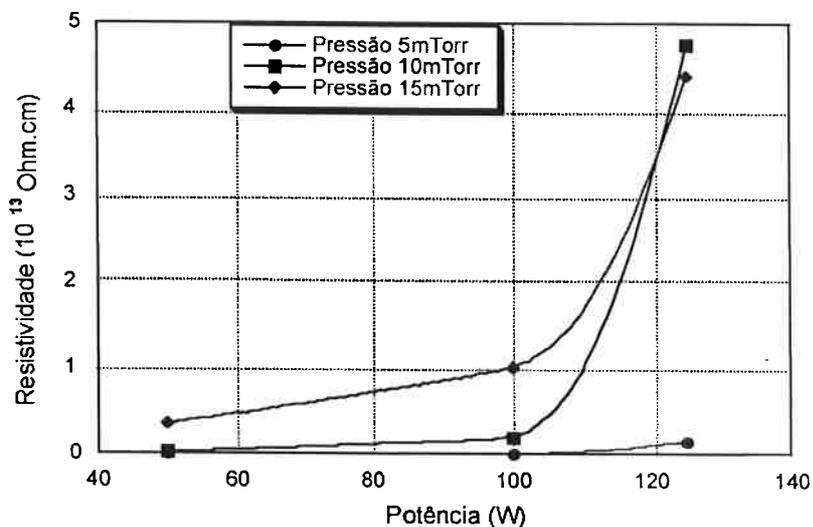
Na Figura 54, é apresentada a constante dielétrica do filme de carbono amorfo hidrogenado depositado em função da potência RF e da pressão. A constante dielétrica diminui com o aumento da potência e da pressão de deposição. Assim, quanto maior a potência e a pressão, melhores são as características de material dielétrico que os filmes depositados apresentaram. A tendência das curvas da constante dielétrica do filme pode ser comparada à tendência apresentada pelo índice de refração, que à medida que aumentam a pressão e a potência há uma diminuição nos seus valores.



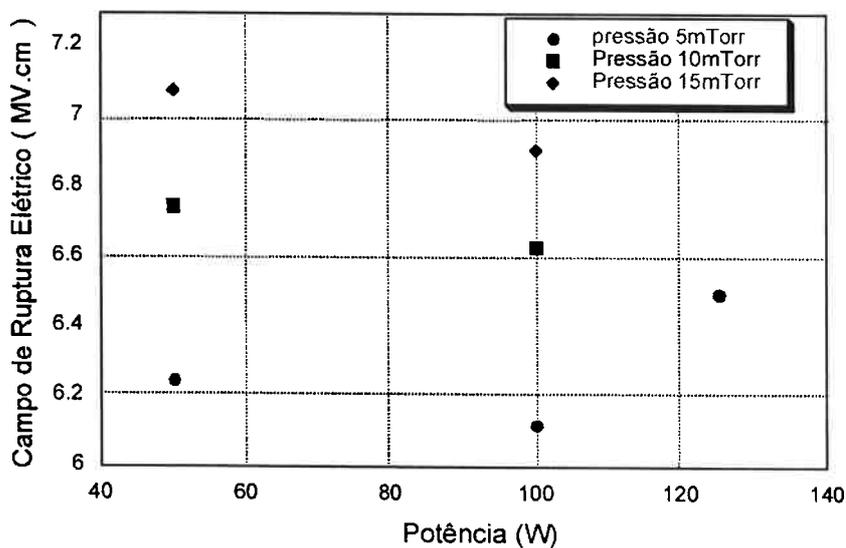
**Figura 54:** Constante dielétrica em função da potência RF e da pressão de processo.

Na Figura 55, é apresentada a variação da resistividade dos filmes depositados em função dos parâmetros de processo (pressão e potência RF).

A resistividade elétrica do filme melhora com o aumento da potência e da pressão de processo. Isso está coerente com o esperado pois nessas mesmas condições obtivemos os melhores valores de constantes dielétricas dos filmes. Em maiores pressões e potências o material apresentou as mais baixas constantes dielétricas.



**Figura 55:** Resistividade em função da potência RF e da pressão de processo.



**Figura 56:** Campo elétrico de ruptura em função da potência RF e da pressão de processo.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 56, obtivemos o campo de ruptura para todos os filmes depositados exceto para os obtidos a 10mTorr e 100W e

15mTorr e 125W que não puderam ser medidos pois os filmes não apresentaram ruptura na faixa de medida do equipamento utilizado (máx.100V). Portanto, podemos concluir que a tendência apresentada pelos pontos traçados no gráfico, é de aumentar o campo de ruptura à medida em aumentamos a pressão e a potência de processo.

#### 4.5. Rugosidade

Apesar da rugosidade não ser um parâmetro conclusivo no estudo de dielétricos, ela é bastante importante no estudo da aplicação destes materiais como camada de passivação [83]. Altos níveis de rugosidade podem influenciar o funcionamento de um dispositivo, afetando o seu desempenho. Em especial, em isolação de porta, a rugosidade pode servir para concentrar cargas promovendo a ruptura do dielétrico [84], ou na isolação de campo, alterando localmente a capacitância da camada de passivação/ isolação [85].

No estudo de rugosidade, é muito importante definirmos padrões, pois esta não é uma medida trivial como a espessura de um filme depositado. Quando queremos comparar a rugosidade entre diferentes processos de deposição e assim determinarmos quais processos são melhores, do ponto de vista de menor rugosidade, seria o ideal obtermos a mesma espessura da camada. Porém como isso não é possível, pois depende muito da aplicação do filme ou dos limites da técnica de deposição, instituímos um novo parâmetro que é a "rugosidade normalizada" que pode ser definida por [86.]:

$$R_{nor} = R_{med} / h \quad (7)$$

onde:

$R_{med}$  é a rugosidade medida (que pode ser  $R_a$ ,  $R_{rms}$  ou  $R_{p/p}$ );

$H$  é a espessura da camada depositada.

Acreditamos que esta normalização permita-nos comparar os resultados obtidos.

#### 4.5.1. Rugosidade nos processos de HDP-CVD

Nos processos de deposição de a-C:H utilizando o sistema de HDP-CVD fizemos a análise da rugosidade dos filmes depositados e verificamos a influencia dos parâmetros de processo na topografia superficial das camadas depositadas, estes resultados são apresentados na tabela 6.

*Tabela 6: Rugosidade (RA, RMS e máxima) bem como a rugosidade normalizada em função dos parâmetros de processo.*

<b>Pressão (mTorr)</b>	<b>Pot. (W)</b>	<b>RMS (nm)</b>	<b>RMS (10<sup>-3</sup>) Norm.</b>	<b>RA (nm)</b>	<b>RA (10<sup>-3</sup>) Norm.</b>	<b>Rmáx. (nm)</b>	<b>Rmáx (10<sup>-2</sup>) Norm.</b>
5	50	0,546	6,07	0,404	4,49	4,500	5,01
	100	0,427	4,58	0,310	3,32	8,008	8,58
	125	0,817	5,43	0,643	4,27	4,959	3,29
10	50	1,153	12,19	0,877	4,27	11,041	11,67
	100	0,387	4,33	0,280	3,14	3,110	3,48
	125	1,063	6,30	0,819	4,85	8,189	4,85
15	50	0,353	4,23	0,266	3,19	2,620	3,14
	100	0,312	3,35	0,182	1,95	1,858	2,00
	125	0,488	2,73	0,364	2,04	5,551	3,11

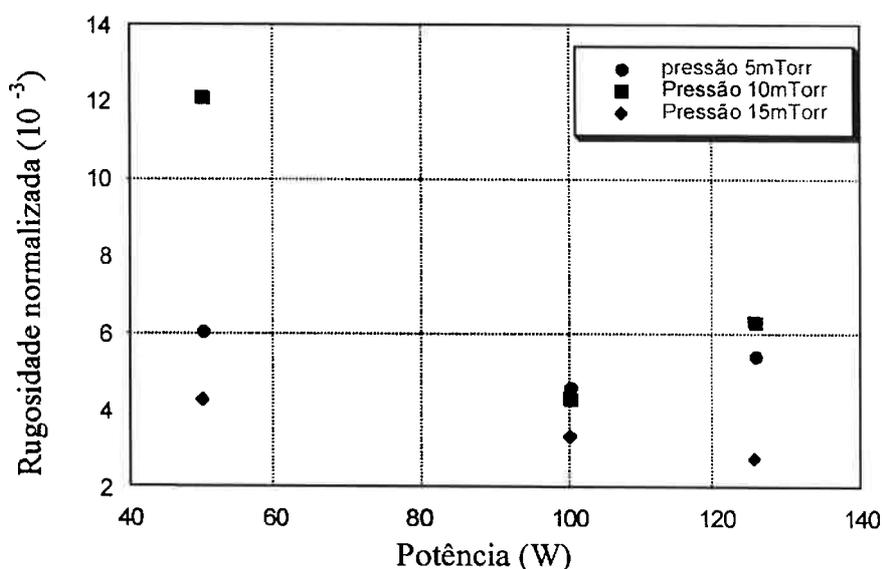
Como já foi discutido na seção 4.5, iremos utilizar a rugosidade normalizada RMS para a comparação dos resultados obtidos e para a apresentação dos melhores resultados.

A rugosidade dos filmes depositados é apresentada na Figura 57. Para cada conjunto de pontos correspondente a uma pressão diferente, observamos variações distintas para a rugosidade.

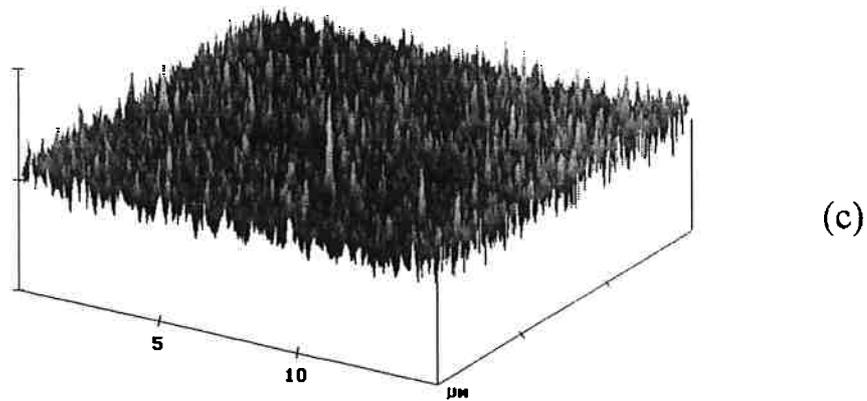
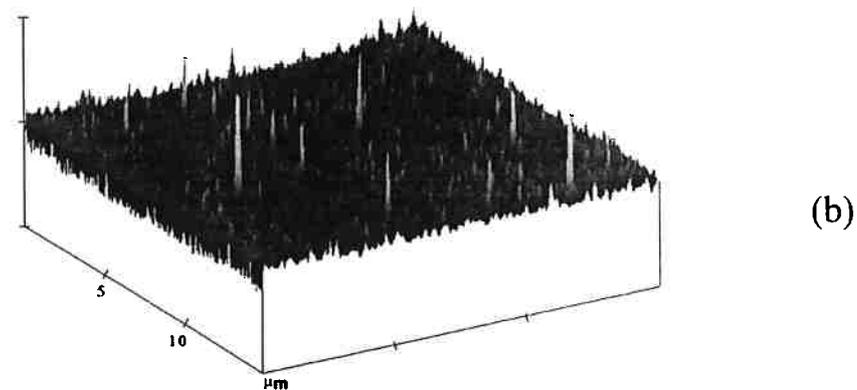
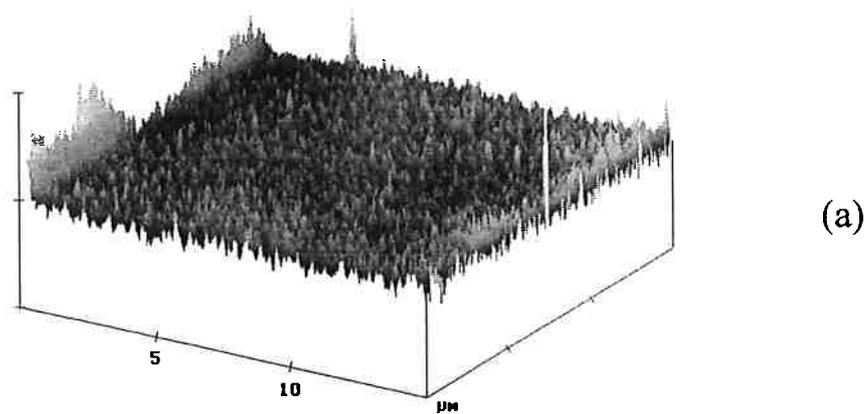
O filme menos rugoso foi obtido com potência 125W e pressão 15mTorr, ele apresentou rugosidade RMS normalizada igual a  $2,73 \cdot 10^{-3}$ .

As Figuras 58, 59 e 60 correspondem às imagens tridimensionais obtidas pelo microscópio de força atômica que mostram a rugosidade da superfície de cada uma das amostras depositadas. No eixo x cada divisão corresponde a  $5\mu\text{m}$  e no eixo z, cada divisão corresponde a 10 nm.

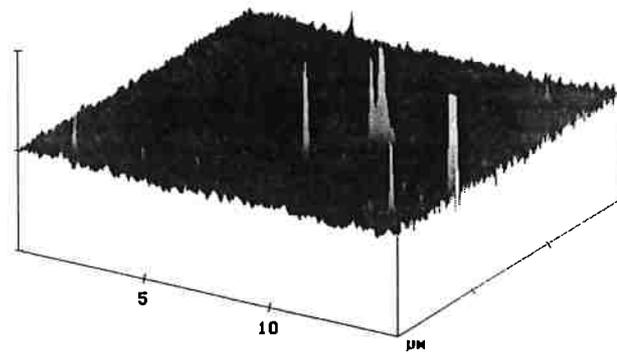
Observou-se que há um aumento na rugosidade dos filmes com o aumento da potência



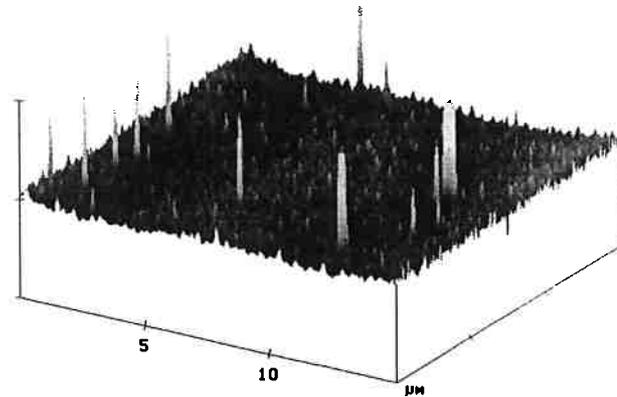
*Figura 57: Rugosidade normalizada dos filme de a-C:H em função dos parâmetros de processo.*



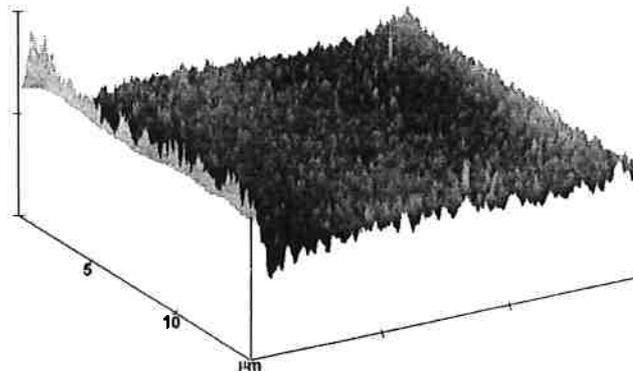
**Figura 58:** *Imagens obtidas por AFM da rugosidade superficial de filmes de a-C:H depositados no sistema de HDP-CVD em função dos parâmetros de processo: (a) 50W/5mTorr, (b) 100 W /5 mTorr, (c) 125W /5 mTorr.*



(a)

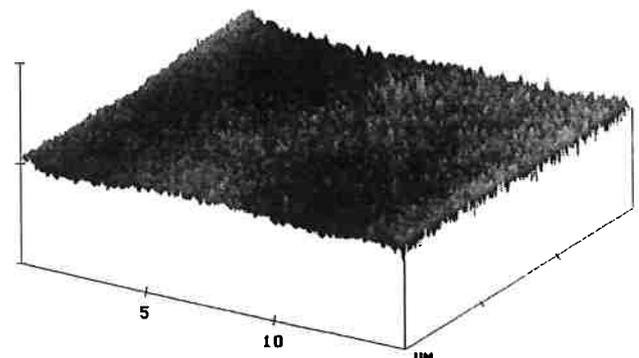


(b)

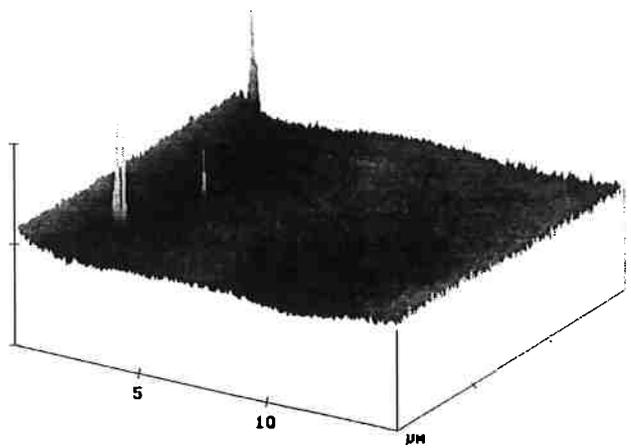


(c)

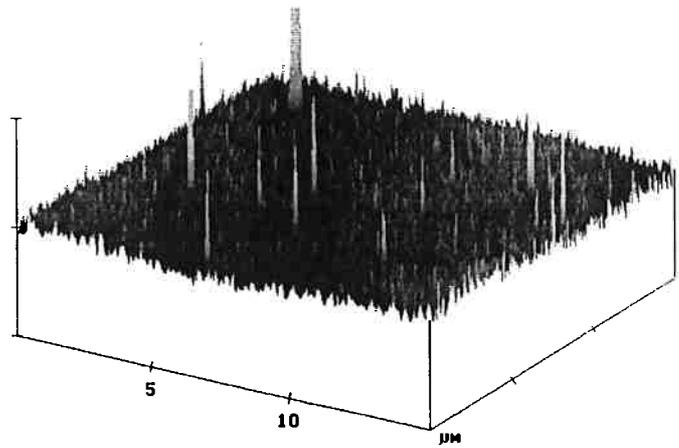
**Figura 59:** *Imagens obtidas por AFM da rugosidade superficial de filmes de a-C:H depositados no sistema de HDP-CVD em função dos parâmetros de processo: (a) 50W /10mTorr, (b) 100W/10 mTorr, (c) 125 W / 10 mTorr.*



(a)



(b)

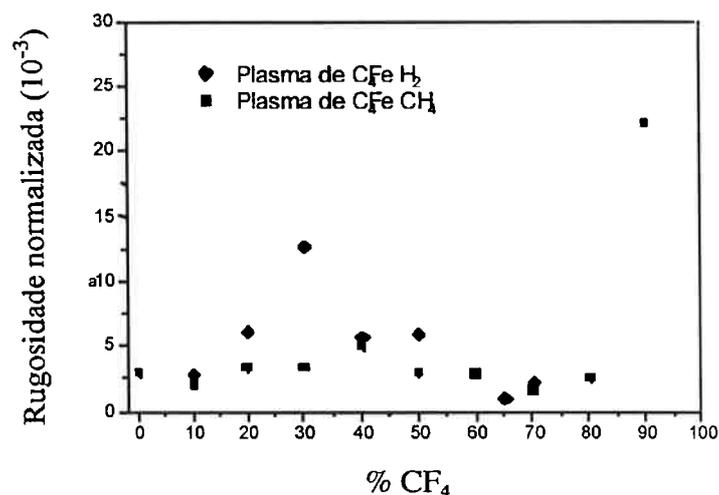


(c)

**Figura 60:** *Imagens obtidas por AFM da rugosidade superficial de filmes de a-C:H depositados no sistema de HDP-CVD em função dos parâmetros de processo: (a) 50W/15mTorr, (b) 100 W /15 mTorr, (c) 125 W / 15 mTorr.*

#### 4.5.2. Rugosidade nos processos de *sputtering*

Na Figura 61, são apresentados os valores de rugosidade normalizada em função da concentração de flúor no plasma, durante o processo de deposição.

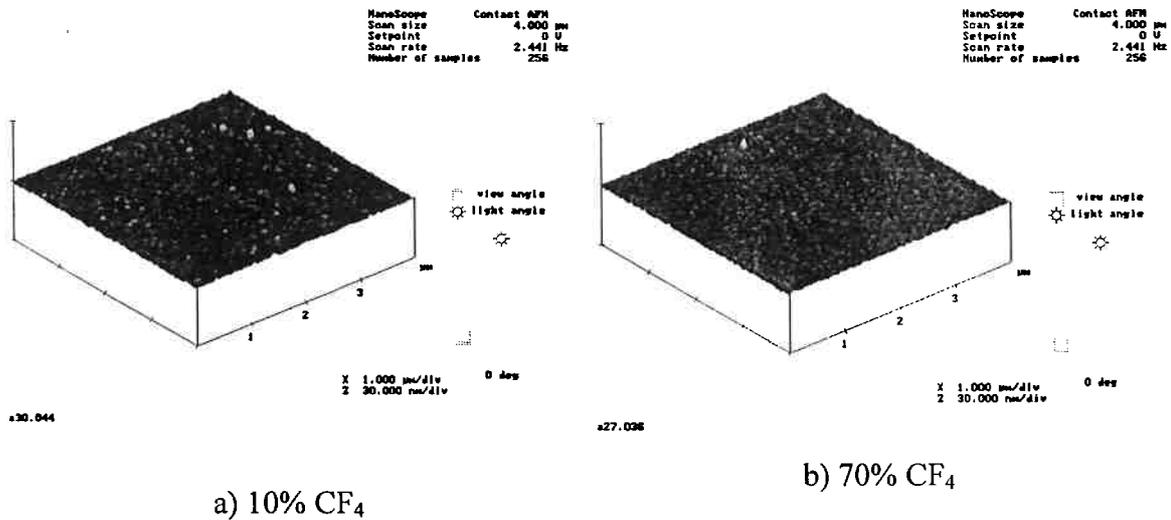


**Figura 61:** Rugosidade normalizada dos filmes de *a-C:F*, em função da concentração de CF<sub>4</sub>, para filmes produzidos em plasma de CF<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> e em plasma de CF<sub>4</sub> e CH<sub>4</sub>.

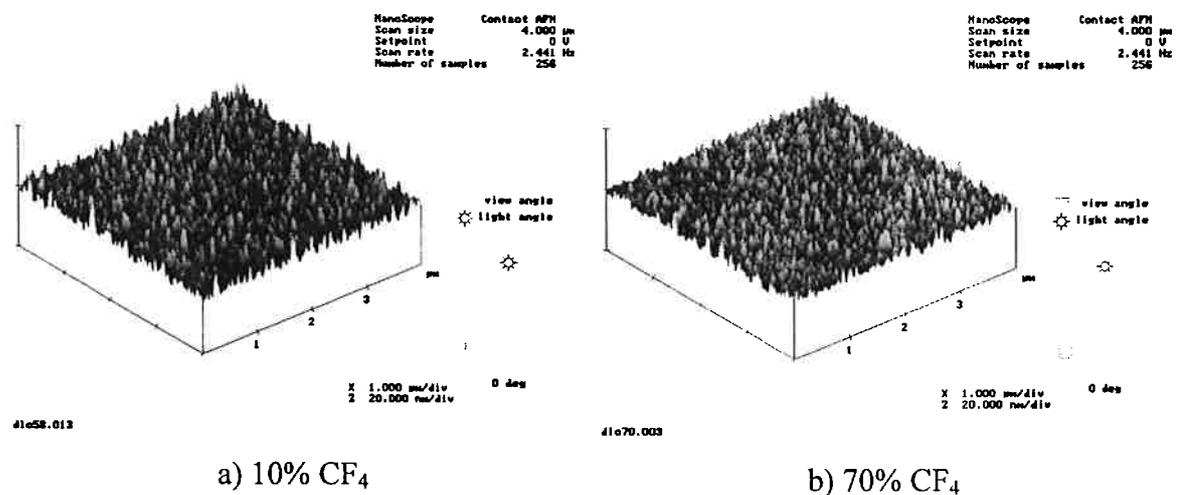
Observando a Figura 61, podemos notar que a rugosidade aumenta com o aumento dos percursos de flúor no plasma, de modo geral, até a concentração de 30 % de CF<sub>4</sub> no plasma. No filme com concentração de 40 % de CF<sub>4</sub>, o valor da rugosidade é de aproximadamente de  $6 \times 10^{-3}$ , para amostras depositadas em plasma reativo de CF<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> e em CF<sub>4</sub> e CH<sub>4</sub>.

Observando os filmes produzidos em plasma de CF<sub>4</sub> e CH<sub>4</sub>, podemos dizer que a rugosidade manteve-se aproximadamente constante, tendo apresentado um aumento considerável somente para a amostra que contém 90 % de CF<sub>4</sub> no plasma.

Nas Figuras 62 e 63, são apresentadas imagens obtidas por AFM, e ilustram a morfologia da superfície dos filmes de *a-C:H* fluorinados, para as amostras que apresentam 10 % e 70 % de CF<sub>4</sub>, para filmes depositados em plasma de CF<sub>4</sub> com H<sub>2</sub> e CF<sub>4</sub> com CH<sub>4</sub>, respectivamente.



**Figura 62:** Imagem obtida por AFM de um filme de a-C:F com: a) 10 % CF<sub>4</sub> e b) 70 % CF<sub>4</sub>, para filmes produzidos em plasma de CF<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>.



**Figura 63:** Imagem obtida por AFM de um filme de a-C:F com: a) 10 % CF<sub>4</sub> e b) 70 % CF<sub>4</sub> e CH<sub>4</sub>.

Podemos observar uma razão de aspecto maior nos filmes depositados por sputtering utilizando CF<sub>4</sub> e CH<sub>4</sub> isto é devido a relação de processos de corrosão/deposição que ocorrem com o uso de flúor em processos para a obtenção de filmes de a-C:F.

## 5 CONCLUSÕES

A meta principal deste trabalho é o desenvolvimento de processos de deposição de filmes de carbono, em especial o carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) e o carbono amorfo fluorinado (a-C:F), por técnicas de plasma de alta densidade.

No estudo da deposição dos filmes de carbono foram utilizadas principalmente duas técnicas de deposição: o *sputtering* reativo e a deposição química a vapor assistida por plasma de alta densidade (*High Density Plasma Chemical Vapor Deposition* / HDP-CVD). Estas técnicas de deposição são as mais apropriadas para a deposição de filmes de carbono, devido a alta densidade dos plasma obtidos.

Na técnica de *sputtering* a alta densidade é conseguida com a utilização de um ímã permanente sob o alvo ( este método é conhecido por *magnetron sputtering*). No caso da deposição química, a alta densidade é conseguida utilizando um modo de acoplamento indutivo com bobina planar com confinamento do plasma, por meio de um escudo eletrostático. Este equipamento é novo na literatura e a sua utilização na obtenção de filmes de carbono é inédita.

Inicialmente foi feito o estudo da deposição de filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) por *sputtering*, utilizando-se como gases de processo o metano e o argônio.

Com os processos desenvolvidos até o momento, podemos obter filmes de a-C:H com características bastante interessantes para processos de microeletrônica. Usando um processo com 50 % CH<sub>4</sub> e 50 % de Ar, podemos depositar uma camada de 1 µm de espessura com resistividade de  $8 \times 10^{12} \Omega/\text{cm}$ , com campo elétrico de ruptura de 6,4 MV/cm e constante dielétrica de 2. Estas características justificam o seu uso como camada intermetálica. Usando um processo com 100% de CH<sub>4</sub>, obtivemos uma camada de 1 µm em 40 minutos (taxa de deposição de 25 nm/min), com resistividade de  $1 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$ , com campo elétrico de ruptura de 7,2 MV/cm e constante dielétrica de 1,8. Podemos comparar o a-C:H com o óxido térmico que tem um campo elétrico de

ruptura de 12 MV/cm, mas não pode ser utilizado como camada de isolamento entre níveis metálicos devido a elevada temperatura de deposição.

Para melhorar as características elétricas dos filmes de a-C:H, é possível incorporar alguns elementos que podem aumentar a hibridação  $sp^3$  ou funcionar como absorvedores de carga reduzindo assim a quantidade de cargas no interior dos filmes depositados. Um material que tem sido bastante empregado é o flúor. Na segunda parte do trabalho, utilizamos o tetrafluoreto de carbono ( $CF_4$ ) como fonte de flúor e de carbono e o hidrogênio ( $H_2$ ) para promover a hibridação da ligação C-H.

Com o emprego de plasmas de  $CF_4$  e o  $H_2$ , conseguimos também depositar filmes de a-C:H, só que agora também fluorinados. Estes filmes apresentaram constante dielétrica em torno de 2,5, com resistividade de  $1,5 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$  e taxa de deposição de 20 nm/min. Apesar dos resultados não serem bastante satisfatórios foi possível relacionar variações nas características dos filmes devido a incorporação de flúor na sua estrutura que parece modificar a hibridação das ligações carbono-carbono.

Baseando-nos nos resultados obtidos nas duas primeiras partes do trabalho, estudamos a possibilidade de depositar filmes de a-C:H fluorinados utilizando como gases de processo o metano ( $CH_4$ ) e o tetrafluoreto de carbono ( $CF_4$ ). Com adição de pequenas quantidades de  $CF_4$  ao plasma de metano (10%), obtivemos os melhores resultados. Os filmes obtidos com esta composição apresentaram resistividade de  $5,2 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$  com constante dielétrica de 1,6 e taxa de deposição de 18 nm/min. Com a adição de 20 % de  $CF_4$  ao plasma, obtivemos constante dielétrica de 1,7, resistividade de  $4,5 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$  com uma taxa de deposição de 25 nm/min.

Durante o estudo realizado na deposição de filmes de carbono utilizando a técnica de *sputtering*, projetamos e montamos um sistema de deposição química assistida por plasma de alta densidade (HDP-CVD). Este sistema é inédito na literatura tanto em sua concepção quanto no modo de geração do plasma, por meio de uma bobina planar, onde obtemos um plasma de alta densidade utilizando um escudo eletrostático, que confina o campo elétrico da bobina, aumentando a densidade do plasma.

Neste sistema, depositamos filmes de carbono utilizando como gás de processo o metano puro. Durante o desenvolvimento do trabalho também caracterizamos o sistema quanto ao uso de outros gases de processo, entre eles o oxigênio e o hidrogênio e quanto aos parâmetros de processo (pressão, potência e vazão dos gases). Nos processos de deposição observamos que o equipamento é mais eficiente para pressões baixas, sendo otimizado para 15 mTorr. A taxa de deposição para esta pressão com potência de 125 W, foi de 18 nm/min., nesta condição, a constante dielétrica foi de 1,8, a resistividade de  $4,8 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$  e o campo elétrico de ruptura de 6,8 MV/cm.

Observando os resultados obtidos até o momento, podemos tecer alguns comentários: Obtivemos filmes com baixa constante dielétrica (1,6), alta resistividade ( $> 5 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$ ) e elevado campo elétrico de ruptura (7 MV/cm), que podem ser comparados aos obtidos com o óxido térmico que tem um campo elétrico de ruptura de 12 MV/cm, mas não pode ser utilizado como camada de isolamento entre níveis metálicos. Óxidos depositados por PECVD são materiais usualmente utilizados como camada entre níveis de conexão, eles possuem campo elétrico de ruptura entre 3 e 10 MV/cm com resistividade na faixa de  $10^{14}$  a  $10^{16} \Omega\text{cm}$ , mas tem constante dielétrica em torno de 3,8.

Outro estudo realizado neste trabalho, é sobre a rugosidade dos filmes de carbono amorfo depositados. Apesar da rugosidade não ser um parâmetro conclusivo no estudo de dielétricos, ela é bastante importante no estudo da aplicação destes materiais como camada de passivação. Altos níveis de rugosidade podem influenciar o funcionamento de um dispositivo, afetando o seu desempenho. Em especial em isolamento de porta a rugosidade pode servir para concentrar cargas promovendo a ruptura do dielétrico, ou na isolamento de campo, alterando localmente a capacitância da camada de passivação/ isolamento.

Em todos os processos estudados obtivemos rugosidades bastante baixas (em torno de 0,3 nm (RMS) e rugosidades máximas da ordem de 2 nm. A rugosidade é muito influenciada pelos parâmetros de processo principalmente pelo aumento da potência que influencia o maior ataque iônico à amostra e a concentração de flúor, que provoca a erosão do filme depositado. Ao acrescentarmos  $\text{CF}_4$  ao plasma, temos a

concorrência entre os processos de deposição/corrosão, sendo evidenciado o processo de corrosão quando acrescentamos mais flúor ao plasma, chegando ao extremo de não termos mais deposição em processos com mais de 70 % de  $\text{CF}_4$  no plasma, com  $\text{H}_2$  e 90% de  $\text{CF}_4$  no plasma com  $\text{CH}_4$ .

## 6 TRABALHOS FUTUROS

Como este trabalho faz parte de um projeto de pesquisa, a continuação dele é principalmente no estudo dos dois sistemas de deposição utilizados no trabalho.

No sistema de *sputtering* reativo iremos continuar o estudo da influencia dos parâmetros de processo nas características dos filmes de carbono amorfo depositados. Também iremos verificar a influência da adição de outros elementos aos processos de deposição, principalmente o nitrogênio ( $N_2$ ) e o oxigênio ( $O_2$ ). O nitrogênio torna o carbono semicondutor e o oxigênio, em pequenas quantidades, reduz a hibridação  $sp^2$  melhorando suas características elétricas.

Além dos filmes de carbono amorfo, iremos estudar a deposição por *sputtering* do nitreto de carbono (CN) que é um novo dielétrico e apresenta características importantes em especial no desenvolvimento de sensores devido ao seu *stress* mecânico. Esse material apresenta a mais alta resistividade dos filmes depositados, mas apresenta alta constante dielétrica, sendo um candidato importante para substituir o óxido de silício como material de isolamento de porta em dispositivos MOS (Metal Óxido Semicondutor). Neste estudo, também verificaremos a influencia dos parâmetros de processos nas características dos filmes depositados.

Estamos reformulando todo o sistema HDP-CVD para aumentar sua eficiência e as suas possibilidades de aplicação. Com isso, iremos continuar depositando filmes de carbono amorfo hidrogenado, e verificaremos a influência dos parâmetros de deposição. Iremos também estudar a incorporação de elementos ao plasma (flúor, oxigênio, nitrogênio) e verificaremos a influência destes elementos nas características dos filmes depositados.

Além dos filmes de carbono amorfo, iremos depositar também filmes de nitreto de carbono (CN) e filmes de diamante, estes filmes só são possíveis de serem obtidos em sistemas de alta densidade. Assim podemos afirmar que com o desenvolvimento

do sistema de HDP-CVD abrimos a possibilidade de estudo de uma gama de materiais que podem influenciar não só o desenvolvimento da indústria de microeletrônica, como outros ramos tecnológicos, tais como a indústria óptica, a indústria mecânica/metalúrgica e a indústria aeronáutica.

# ANEXO

## PUBLICAÇÕES GERADAS A PARTIR DESTE TRABALHO

M. Massi, H. S. Maciel, C. Otani, R. D. Mansano, P. Verdonck. “*Electrical and structural characterization of DLC films deposited by magnetron sputtering*”, publicado em **Journal of Materials Science- Materials in Eletronics**, v.12, n. (4-6), pp. 343-346, jun. 2001.

J. M. Jaramillo, R. D. Mansano, L. S. Zambom, M. Massi, H. S. Maciel. “*Wet etching of hydrogenated amorphous carbon films*”, publicado em **Diamond and Related Materials**, n.10 pp. 976-979, 2001.

P. Lima, M. Massi, R. D. Mansano, W. I. Urruchi, G. Petraconi, H. S. Maciel, C. Otani. “*Applicability of a hollow-cathode plasma jet for etching of diamond-like carbon (DLC) films*”, **International Conference on Microelectronics and Packaging**, pp. 212 -214, Pirenópolis, GO, Brasil, 2001.

S. C. Trippe, R. D. Mansano. “*Study of fluor addition in th4e dielectric constantof diamond like carbon thin films deposited by reactive sputtering*”, **3<sup>rd</sup> Brazilian /German workshop oon Applied Surface Science**, Florianópolis. SC, Brasil, março 2001, pp. 1.19.

P. M. Nogueira, R. D. Mansano, L. S. Zambom. “*Diamond Like Carbon films deposited by high density plasma chemical vapour deposition with different mixtures of methane with argon or carbon tetrafluoride or hydrogen in the plasma process*”, **XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, abstract, pp. 401, São Lourenço, MG, Brasil, 2001.

S. C. Trippe, R. D. Mansano. “*Estudo das propriedades ópticas e elétricas dos filmes de carbono amorfo fluorinado (a-C:F)*”, **XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, abstract, pp. 400, São Lourenço, MG, Brasil, 2001.

P. Lima, M. Massi, R. D. Mansano, W. I. Urruchi, G. Petraconi, H. S. Maciel, C. Otani. “*Study of a hollow-electrode plasma jet for etching of diamond-like carbon (DLC) films*”, **XXII CBRAVIC**, abstract, pp. 118, UNESP, Guaratinguetá, SP, 2001.

R. D. Mansano, M. Massi, L. S. Zambom, P. Verdonck, P. M. Nogueira, H. S. Maciel, C. Otani. “*Effects of methane content on the characteristics of diamond like carbon films produced by sputtering*”, publicado em **Thin Solid Films**, vol. 373, pp. 243 – 246, 2000.

M. Massi, H. S. Maciel, C. Otani, R. D. Mansano, P. Verdonck. “*Electrical and structural characterisation of DLC films deposited by magnetron sputtering*”, **3<sup>rd</sup> International Conference on Materials for Microelectronics**, pp. 239-242, Dublin Castle, Republic of Ireland, oct. 2000.

J. M. Jaramillo, R. D. Mansano, L. S. Zambom, M. Massi, H. S. Maciel. “*Wet etching of hydrogenated amorphous carbon films*”, **11<sup>th</sup> European Conference on Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide**, Porto, Portugal, setembro 2000, pp. 5.5.15.

J. M. Jaramillo, R. D. Mansano. “*Amorphous hydrogenated carbon films: a new possibility in constructing of sensors*”, **Ibersensor 2000**, Buenos Aires, Argentina, novembro 2000, pp. 46.

S. C. Trippe, R. D. Mansano. “*Estudo da influência do flúor nas características dos filmes de DLC*”, **XXIII Encontro Nacional da Matéria Condensada**, abstract, pp. 346, São Lourenço, MG, Brasil, 2000.

R. A. Castro, J. F. D. Chubaci, M. Matsuoka, S. Watanabe, R. D. Mansano. “*Caracterização de filmes finos de nitreto de carbono formados por RF magnetron sputtering*”, **XXIII Encontro Nacional da Matéria Condensada**, abstract, pp. 349, São Lourenço, MG, Brasil, 2000.

P. M. Nogueira, R. D. Mansano, L. S. Zambom. “*Studies on amorphous hydrogenated carbon films deposited by high density plasma chemical vapor deposition – HDPCVD Using CH<sub>4</sub>*”, **XXI CBRAVIC**, abstract, pp. 41, ITA, São José dos Campos, SP, 2000.

J. M. Jamarillo, R. D. Mansano, E. Charry R. “*Hidrogenated carbon films used as mask in wafer processing with integrated circuits: Post -processing*”, **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP**, BT/PSI/0008 (2000).

R. D. Mansano, M. Massi, P. Verdonck, P. M. Nogueira, L. S. Zambom, H. S. Maciel, C. Otani. “*Effects of methane content on the characteristics of diamond like carbon films produced by sputtering*”, publicado em **Superficies y Vacio**, vol. 9, pp. 111 –114, Dec. 1999.

M. Massi, R. D. Mansano, P. Verdonck, H. S. Maciel. “*Effects of plasma etching on Raman scattering of DLC films*”, publicado em **Thin Solid Films**, vol. 343-344, pp. 378–380, 1999.

R. D. Mansano, P. M. Nogueira, L. S. Zambom, P. Verdonck, M. Massi, H. S. Maciel. “*Influence of methane addition on the characteristics of magnetron sputtered hydrogenated carbon films*”, **International Conference on Microelectronics and Packaging**, pp. 282 -285, Campinas, SP, 1999.

R. D. Mansano, M. Massi, L. S. Zambom, P. M. Nogueira, L. N. Nishioka, H. S. Maciel, C. Otani, P. Verdonck, N. F. Leite. “*Effects of methane content on the characteristics of DLC films produced by sputtering*”, **Abstract books of the 11<sup>th</sup> International Conference on Thin Films**, Cancúm, México, Agosto 1999, pp. 94.

P. M. Nogueira, R. D. Mansano, L. S. Zambom. “*Development of amorphous hydrogenated carbon films (a-C:H) deposited by reactive magnetron sputtering using Ar + CH<sub>4</sub>*”, **XX CBRAVIC**, abstract, pp. 37-38, USP, São Paulo, SP, 1999.

R. D. Mansano, J. F. D. Chubaci, M. Matsuoka, S. Watanabe. “*Caracterização e filmes finos de nitreto de carbono formado por RF – magnetron sputtering*”, **XX CBRAVIC**, abstract, pp. 42-43, USP, São Paulo, SP, 1999.

J. M. Jaramillo, R. D. Mansano, P. M. Nogueira, E. C. Rodrigues. “*Hydrogenated carbon films used as mask in wafers processing with integrated circuits: post processing*”, **XX CBRAVIC**, abstract, pp. 48, USP, São Paulo, SP, 1999.

M. Massi, L. Nishioka, H. S. Maciel, C. Otani, R. D. Mansano, P. Verdonck. “*Efeito do grau de hidrogenização sobre a taxa de corrosão de filmes de carbono do tipo diamante*”, **XX CBRAVIC**, abstract, pp. 51, USP, São Paulo, SP, 1999.

M. Massi, H. S. Maciel, L. Nishioka, C. Otani, R. D. Mansano, P. Verdonck, “*Effects of hydrogen content and deposition temperature on the characteristics of DLC films*” , **4<sup>th</sup> Brazilian Symposium on Glasses and Related Materials**, abstract, pp. 77, Ouro Preto , MG , Brasil, 1999.

P. M. Nogueira, R. D. Mansano. “*Estudo da qualidade dos filmes de carbono tipo diamante (DLC) depositados por Sputtering reativo e por deposição química a vapor assistida por plasma*”, **X CONEEQ – Congresso Nacional de Estudantes de Engenharia Química**, abstract, pp. 38, Florianópolis, SC, Brasil, 1999.

M. Massi, R. D. Mansano, H. S. Maciel, C. Otani, P. Verdonck, L. N. B. M. Nishioka. “*Influence of plasma etching on Raman scattering of DLC films deposited by magnetron sputtering*”, **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP**, BT/PEE/9941 (1999).

M. Massi, H. S. Maciel, L. N. Nishioka, C. Otani, R. D. Mansano, P. Verdonck. “*Influence of the Substrate Temperature on the Raman Spectra of Diamondlike Carbon Thin Films Produced by Sputtering*”, **International Conference on Microelectronics and Packaging**, pp. 35-40, Curitiba, PR, 1998.

M. Massi, H. S. Maciel, R. D. Mansano, *et. al.* , “*Corrosão de filmes finos de carbono tipo diamante*”, **Encontro de Diamantes e Materiais Relacionados**, abstract, pp.8, INPE, São José dos Campos, 1998.

M. Massi, H. S. Maciel, R. D. Mansano, *et. al.* “*Diamondlike carbon films produced by sputtering on silicon substrate*”, **XIX CBRAVIC**, abstract, LNLS, Campinas, 1998.

## 7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MASSI, M.; MACIEL, H. S.; OTANI, C.; MANSANO, R. D.; VERDONCK. P.; "Electrical and structural characterisation of DLC films deposited by magnetron sputtering", **3<sup>rd</sup> International Conference on Materials for Microelectronics**, pp. 239-242, Dublin Castle, Republic of Ireland , oct. 2000.
- [2] JARAMILLO, J.M.; MANSANO, R. D.; ZAMBOM, L. S.; MASSI, M.; MACIEL, H. S.; "Wet etching of hydrogenated amorphous carbon films" publicado em **Diamond and Related Materials**, n.10 pp. 976-979, 2001.
- [3] VOIGT, H.; et al. "Diamond like carbon – gate ph – ISFET", **Sensors and Actuators B**, pp. 441-445, 1997.
- [4] JARAMILLO, J.M.; MANSANO, R. D.; "Amorphous hydrogenated carbon films: a new possibility in constructing of sensors", **Ibersensor 2000**, Buenos Aires, Argentina, novembro 2000, pp. 46.
- [5] CIRINO, G. A.; VERDONCK. P.; MANSANO, R. D.; NETO, L. G.; "Optical characterization of an amorphous-hydrogenated carbon films and its application in phase modulated diffractive optical element", **International Conference on Microelectronics and Packaging**, pp. 140 - 145, Pirenópolis, GO, Brasil, 2001.
- [6] CIRINO, G. A.; MOUSINHO, A. P.; MANSANO, R. D.; VERDONCK. P.; NETO, L. G.; "Fabrication of microlenses with a Novolak-type polymer", **6<sup>rd</sup> International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials**, Recife, PE, Brasil março 2001, pp. 216.
- [7] KIMOCK, F. M.; BROWN, D. W.; FINKE, S. J.; THEAR E. G.; "The evolution of ion-beam diamond-like-carbon technology into data storage: space propulsion, sunglasses, sliders and mow disks", **DATATECH**, 2<sup>a</sup> edição, pp. 69 - 77, 1999.
- [8] SILVA, S. P.; MANSANO, R. D.; PASSARO, A. M. P.; VERDONCK. P.; SALVADORI, M. C. ; BROWN, I. G; "Oxygen Plasma Etching of diamond coatings over WC-Co", **25<sup>th</sup> Anniversary International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films**, San Diego, CA, USA, abril 1998.
- [9] SUCHENTRUNCK, R.; STAUDIGL, G.; JONKE, D.; FUESSER, H.J.; "Industrial applications for plasma processes - examples and trends" , publicado em **Surface and Coating Technology**, n. 97, pp.1-9, 1997.
- [10] ROTH, J.R.; "Industrial plasma Engineering - volume 1: Principles", **Institute of Physics Publishing**, UK, 1995.
- [11] POPOV, O. A.; "High density plasma sources – design, physics and performance" Noyes Publications, 1995, New Jersey, USA.

- [12] MASSI, M.; MACIEL, H.S.; NISHIOKA, L.N.; OTANI, C.; MANSANO, R.D.; VERDONCK P.; "Influence of the Substrate Temperature on the Raman Spectra of Diamondlike Carbon Thin Films Produced by Sputtering", **International Conference on Microelectronics and Packaging**, pp 35-40, Curitiba, PR, 1998.
- [13] GRILL, A. "Diamond -like carbon: state of art" publicado em **Diamond and Related Materials**, n.8 pp. 428-434, 1999.
- [14] TRIPPE, S. C.; MANSANO. R. D.; "Estudo da influência do flúor nas características dos filmes de DLC", **XXIII Encontro Nacional da Matéria Condensada**, abstract, pp. 346, São Lourenço, MG, Brasil, 2000.
- [15] MANSANO, R.D.; NOGUEIRA, P. M.; ZAMBOM, L. S.; VERDONCK, P.; MASSI, M.; MACIEL, H.S.; "Influence of methane addition on the characteristics of magnetron sputtered hydrogenated carbon films", **International Conference on Microelectronics and Packaging**, pp 282 -285, Campinas, SP, 1999.
- [16] CHEN, K.H.; ET AL "Highly transparent nano-crystalline diamond films via substrate pretreatment and methane fraction optimization" **Thin Solid Films**, n. 332, pp. 34-39, 1998.
- [17] SPEAR, K. E.; DISMUKES, J. P. "Synthetic diamond: emerging CVD science and technology" **John Wiley & Sons, Inc**, New York, 1994.
- [18] POWERS, M. "Ion beam process technology". **Academic Press. Corp**, Alexandria, Virginia, USA, 1998. Cap. 5.3, pp. 672 – 692.
- [19] GAILLARD, F.; SCHIAVONE, P.; BRAULT, P.; "Physical and Optical properties of an antireflective layer based on SiOxNy." **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v.15, nº5, pg. 2777- 2780, 1997.
- [20] ESTEVE, J.; POLO, M. C.; SÁNCHEZ, G.; "Diamond and diamond carbon films", **Vacuum** n. 52, p. 133-139, 1999.
- [21] LETTINGTON A. H, "Applications of diamond-like carbon thin films" **Carbon** n.36, v.5-6, p. 555-560, 1998.
- [22] CLAUSING R. E.; HORTON L. L.; ANGUS, J. C.; KOIDL P.; "Diamond and diamond-like films and coatings" New York, **Prenum Press**, série B:Physics vol. 266.
- [23] PIERSON, H. O., "Handbook of carbon graphite, diamond and fulerenes", **Noyses publications**, USA, 1993.
- [24] WASA, K.; HAYAKAWA, S. " Handbook of sputter deposition technology - Principles, Technology and Applications". **Noyes Publications**, New Jersey, 1992.
- [25] BRAUN, A. E.; "Sputtering targets adapt to new materials and shrinking architectures" **Semiconductor International**, june 1998, pp. 127 - 134.

- [26] SÁNCHEZ, N. A.; RINCÓN, C.; ZAMBRANO, G.; GALINDO, G.; PRIETRO, P.; "Characterization of diamond-like carbon (DLC) thin films prepared by r.f. magnetron sputtering", *Thin solid films* **373**, pp. 247-250, 2000.
- [27] MANSANO, R.D.; MASSI, M.; VERDONCK, P.; NOGUEIRA, P. M.; ZAMBOM, L.S.; MACIEL, H. S.; OTANI, C. "Effects of methane content on the characteristics of diamond like carbon films produced by sputtering", *Superficies y Vacío*, v. 9, pp. 111 –114, Dec. 1999.
- [28] FISSORE, A.; ALVES, M. A. R.; BRAGA, E. S.; CESCATO, L." Selective area deposition of a-C:H films as masks for anisotropic etching of crystalline silicon in aqueous potassium hydroxide" *Vacuum*, v. 49, n. 1, pp. 49 –50, 1998.
- [29] MURARKA, S. P. " Low dielectric constant materials for interlayer dielectric applications" *Solid State Technology*, n.3 , pp. 83 – 90. 1996
- [30] KUNDU, S.N.; ET AL "Optical properties of mixed phase a-C diamond films deposited by dc magnetron sputtering of vitreous carbon target" *Vacuum*, n. 5, vol. 48, pp. 435-441, 1997.
- [31] TRIPPE, S. C.; MANSANO. R. D. , "Study of fluor addition in the dielectric constant of diamond like carbon thin films deposited by reactive sputtering", **3<sup>rd</sup> Brazilian /German workshop on Applied Surface Science**, Florianópolis, SC, Brasil, março 2001, pp. 1.19.
- [32] TRIPPE, S. C.; MANSANO. R. D. , "Estudo das propriedades ópticas e elétricas dos filmes de carbono amorfo fluorinado (a-C:F)", **XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, abstract, pp. 400, São Lourenço, MG, Brasil, 2001.
- [33] Massi, M.; Maciel, H. S; Nishioka, L., Otani, C.; Mansano, R. D.; Verdonck, P. "Effects of hydrogen content and deposition temperature on the characteristics of DLC films", **4<sup>th</sup> Brazilian Symposium on Glasses and Related Materials**, abstract, pp. 77, Ouro Preto , MG , Brasil, 1999.
- [34] NOGUEIRA, P. M.; MANSANO, R. D.; ZAMBOM. L. S. "Diamond Like Carbon films deposited by high density plasma chemical vapour deposition with different mixtures of methane with argon or carbon tetrafluoride or hydrogen in the plasma process", **XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, abstract, pp. 401, São Lourenço, MG, Brasil, 2001.
- [35] LUI, S., GANGOPADHYAY, S., SREENIVAS, G., ANG, S.S., NASEEM, H.A., "Infrared studies of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) and its alloys (a-C:H,N,F)" *Physica Review B* n. 55, v. 19, pp. 13020-13024, 1997.
- [36] GRILL, A.; "Electrical and optical properties of diamond-like carbon" **Thin Solid Films**, n. 355-356, pp. 189-193, 1999.

- [37] GRILL, A.; "Amorphous carbon based materials as the interconnect dielectric in ULSI chips". **Diamond and Related Materials**, n. 10, pp. 234-239, 2001.
- [38] MAMMANA V.P. "Novos processos e configurações para mostradores planos de informação". São Paulo, 2000. **Tese de doutorado** – Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
- [39] KARABUTOV, A.V., KONOV, V.I., OBRATSOVA, E.D., FROLV, V.D., UGLOV, S.A., SCHEIBE, H.J., STRELNITSKIJ, V. E., POLYAKOV, V.I., "Comparison of field electron emission from DLC films produced by four different deposition techniques", **Diamond and related materials** n. 7, pp. 802-806, 1998.
- [40] LEE, S., CHUNG, B., KO, T-Y, JEON, D., LEE, K-R, EUN, K.Y., "Field emission from diamond like carbon films and fabrication of gated diamond like carbon film emitter", **Ultramicroscopy**, n. 73, pp. 17-22, 1998.
- [41] MASSI, M.; MACIEL, H. S.; MANSANO, R. D.; *et. Al.*; "Diamondlike carbon films produced by sputtering on silicon substrate", **XIX CBRAVIC**, abstract, LNLS, Campinas, 1998.
- [42] DOWLING, D.P.; DONNELLY, K.; MONCLUS, M.; MCGUINNESS, M.; "The use of refractive index as a measure of diamond-like carbon film quality", **Diamond and Related Materials**, n. 7, pp. 432-434, 1998.
- [43] DONNELLY, K., DOWLING, D. P., MCCONNELL, M.L., FLOOD, R.V., "The effect of refractive index on the friction coefficient of DLC coated polymer substrates" **Diamond and Related Materials**, n. 8, pp. 538-540, 1999.
- [44] KOMATSU, Y.; ALANAZI, A.; HIRAKURI, K.K.; "Application of diamond-like carbon films to the integrated circuit fabrication processes" **Diamond and Related Materials**, n. 8, pp. 2018-2021, 1999.
- [45] FUNG, M.K.; LAI, K.H.; LAI, H.L.; CHAN, C.Y.; WONG, N.B.; BELLO, I.; LEE, C.S.; LEE, S.T.; "Diamond-like carbon coatings applied to hard disks" **Diamond and Related Materials**, n. 9, pp. 815-818, 2000.
- [46] KUDYAROVA, V.K.H.; CHERNYSHOV, A.V.; ZVONAREVA, T.K.; DZHELEPOVA, N.B.; TSOLOV, M.B.; "Study of diamond-like carbon for protective coatings", **Surface and coatings Technology**, vol. 100-101, pp.192-195, 1998.
- [47] MOUNTSIER, T. W.; SAMUELS, J. A.; "Precursor selection for plasma deposited fluorinated amorphous carbon films", **Thin Solid Films** n. 332, pp. 362-368, 1998.
- [48] LUNGU, C.P.; LUNGU, A.M.; SAKAY, Y.; SUGAWARA, H.; TABATA, M.; AKAZAWA, M.; MIYAMOTO, M.; "C<sub>x</sub>F<sub>y</sub> polymer film deposition in DLC and RF fluor inert vapor plasmas", **Vacuum**, n. 59, pp. 210-219, 2000.

- [49] YI, J. W.; LEE; Y., H.; FAROUK, B.; "Low dielectric fluorinated amorphous carbon thin films grown from  $C_6F_6$  and Ar plasma" **Thin Solid Films**, n. 374, pp. 103-108, 2000.
- [50] MAISSEL, L. "Aplicação de sputtering na deposição de filmes:" em "handbook of thin film technology", cap. 4, MAISSEL, L.I.; AND GLANG, R.; , **McGraw-Hill Book Company**, New York, 1970.
- [51] HILL. R. J. "Physical vapor deposition", Ed. **Berkley**, Temescal, 1986.
- [52] A. GRILL, "Cold Plasma in Materials Fabrication from fundamentals to application", **IEEE Press**, 1993.
- [53] M. OHRING, "The Material Science of Thin Films", **Academic Press**, 1992.
- [54] "Auto EL MS Manual" **Rudolph research Co.**, 1989.
- [55] G.BINNING, C.F.; QUATE, CH.; "Atomic Force Microscope", **Phys. Rev. Lett.**, n. 56, v. 9, pp. 930-933, 1986.
- [56] "Multimode SPM Instruções Manual" – versão 4.22 – julho, 1996
- [57] MURADIAN, J. ; "Espectroscopia de Infravermelho", **Inst. de Química – USP**, 1978.
- [58] COLTHUP, N. B.; "Introduction to infrared and raman spectroscopy" **Academic Press**, New York, 1964.
- [59] LAU, W. S.; "Infrared characterization for microelectronics" **World Scientific**, 1999.
- [60] GORDON, B.J.; "C-V Plotting: Myths and Methodos", **Solid State Technology**, pp.57-61, 1993.
- [61] EISBERG, R.; RESNICK, R.; "Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas", **Ed. Campus**, Rio de Janeiro, 1988.
- [62] SZYMANSKI, H. A.; "Raman spectroscopy theory and practice", **Plenum Press**, New York, 1967.
- [63] RADZIEMSKI, L. J.; SOLARZ, R. W.; PAISNER, J. A.; "Laser spectroscopy and its applications", **M. Dekker**, New York; , 1987.
- [64] HERMAN, I. P.; "Optical Diagnostics film processing", **Academic Press Inc.**, New York., 1996.
- [65] TABACNICKS, M. H.; "Análise de filmes finos por Pixe e RBS". In: **I ESCOLA BRASILEIRA DE MAGNETISMO, IFUSP** - São Paulo, pp.14-1 – 14-21, 1998.

- [66] CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. "*Backscattering spectrometry*", **Academic Press**, New York, 1978.
- [67] DOOLITTLE, L. R.; "*Algorithms for the rapid simulation of Rutherford Backscattering spectra*", **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, **B9**, pp. 344-351, 1995.
- [68] MANSANO, R. D.; NOGUEIRA, P. M.; ZAMBOM, L. S.; VERDONCK, P.; MASSI, M.; MACIEL, H. S.; "*Influence of methane addition on the characteristics of magnetron sputtered hydrogenated carbon films*", **International Conference on Microelectronics and Packaging**, pp. 282 -285, Campinas, SP, 1999.
- [69] SPEAR, K. E.; DISMUKES, J. P.; "*Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*", **The Electrochemical Society, Inc**, New Jersey, pp. 111-112, 1993.
- [70] LUI, S.; GANGOPADHYAY, S.; SREENIVAS, G.; ANG, S.S.; NASEEM, H.A.; "*Infrared studies of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) and its alloys (a-C:H,N,F)*", **Physica Review B**, n. 55, n. 19, pp. 13020-13024, 1997.
- [71] DONNET, C.; FONTAINE, J.; GRILL, A.; PATEL, V.; JAHNES, C.; BELIN, M.; "*Wear-resistant fluorinated diamondlike carbon films*", **Surface Coating Technology**, v. 94-95, pp. 531-536, 1997.
- [72] CHEN, J.Q.; FREITAS JR, J.A.; MEEKER, D.L.; "*Optical characterization of amorphous hydrogenated carbon films*". **Diamond and Related Materials**, n. 9, pp. 48-55, 2000.
- [73] SCHIETTEKATTE, F.; CHEVARIER, A.; CHEVARIER, N.; PLANTIER, A.; ROSS, G.G.; "*Quantitative depth profiling of light elements by means of the ERD E x B technique*", **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** **118** pp. 307-311, 1996.
- [74] KONOSHI, Y.; KONOSHI, I.; SAKAIUCHI, N.; HAYASHI, S.; HIRAKIMOTO, A.; SUZUKI, J.; "*Measurement of hydrogen content in diamond like carbon thin films*", **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, n. 118, pp. 312-317, 1996.
- [75] ADED, N.; CHUBACI, J. F. D.; MATSUOKA, M.; CASTRO, R. A.; RADTKE, M.; ALONSO, E.; NETO, R. L.; RIZZUTO, M. A.; TABACNIKS, M.; MANSANO. R. D.; "*Light element analysis using ERDA method with an ionization chamber*", publicado em "**Nuclear Instruments and methods in physics research section B-beam interactions with materials and atoms**", n. 175, pp. 787-790, abril 2001.
- [76] KALISH R.; LIFSSHITZ, Y.; NUGENT K.; PRAWER S.; "*Thermal stability and relaxation in diamond-like-carbon. A Raman study of films with different sp<sup>3</sup> fractions (ta-C to a-C)*", **Applied Physics Letters**, n. 74, v. 20, pp. 2936-2938, 1999.

- [77] ADAMOPOULOS, G.; GILKES, K. W. R.; ROBERTESON, J.; CONWAY, N. M. J.; KLEINSORGE, B. Y.; BUCKLEY, A.; BATCHELDER, D. N.; "*Ultraviolet raman characterisation of diamond-like carbon films*", **Diamond and Related Materials**, n.8 pp. 541-544, (1999).
- [78] MA, Y.; YANG, H.; GUO, J.; SATHE, C.; AGUI, A.; NORDGREN, J.; "*Structural and electronic properties of low dielectric constant fluorinated amorphous carbon films*", **Applied Physics Letters**, n. 72, v. 4, pp.3353 – 3355, 1998.
- [79] YOKOMICH, H.; MASUDA, A.; "*Effect os sputtering with hydrogen dilution on fluorine concentration of low hydrogen content fluorinated amorphous carbon thin films with low dielectric constant*", **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 5, pp. 2468-2470, 1999.
- [80] MAIA DA COSTA, M. E. H.; FREIRE JR F. L.; JACOBSON, L. G.; FRANCESCHINI, D.; MARIOTTO, G.; BAUMVOL, I. R. J.; "*Fluorine incorporation into amorphous hydrogenated carbon films deposited by plasma-anhanced chemical vapor deposition: structural modifications investigated by x-ray photoelectron spectrometry and Raman spectroscopy*", **Diamond and related materials**, v. 10 pp. 910-914, (2001).
- [81] Nogueira, P. M.; Mansano, R. D.; Zambom. L. S.; "*Studies on amorphous hydrogenated carbon films deposited by high density plasma chemical vapor deposition – HDPCVD Using CH<sub>4</sub>*", **XXI CBRAVIC**, abstract, pp. 41, ITA, São José dos Campos, SP, 2000.
- [82] Nogueira, P. M.; Mansano, R. D.; Zambom, L. S.; "*Diamond Like Carbon films deposited by high density plasma chemical vapour deposition with different mixtures of methane with argon or carbon tetrafluoride or hydrogen in the plasma process*", **XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, abstract, pp. 401, São Lourenço, MG, Brasil, 2001.
- [83] LIFSHITZ, Y.; "*Diamond like carbon – present status*", **Diamond and Related Materials**, n. 8, pp. 1659-1676, 1999.
- [84] GRILL, A.; PATEL, V.; JAHNES, C.; "*Novel low K dielectrics based ok diamond like carbon materials*", **Journal of Electrochemical Society**, n. 145, v. 5, pp. 1649-1653, 1998.
- [85] CHEN, K. H.; ET AL "*Highty transparent nano-crystalline diamond films via substrate pretreatment and mehane fraction optimization*" , **Thin Solid Films**, n. 332, pp. 34-39, 1998.
- [86] VERDONCK, P.; "*Estudo sobre danos induzidos por plasma*", **Tese de Livre Docência; Escola Politécnica, USP**, 147 p., 1998.