

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

Henrique Moreira Pinto

**Construção de Reator de Plasma Frio para
Aplicações de Filmes Finos**

São Carlos - SP
2022

Henrique Moreira Pinto

**Construção de Reator de Plasma Frio para
Aplicações de Filmes Finos**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica do Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Área de concentração: Sistemas Elétricos e Eletrônicos

Orientador: Prof. Dr. Giuseppe Antônio Cirino



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Henrique Moreira Pinto, realizada em 04/03/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Giuseppe Antonio Cirino (UFSCar)

Prof. Dr. Luís Alberto Mijam Barêa (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Eduardo Viana (Católica SC)

*Este trabalho é dedicado a todos aqueles que
buscam ou transmitem conhecimento com sabedoria
e à minha família, a quem devo a vida e ajudou-me a
chegar até aqui.*

Agradecimentos

Ao Sr. José Roberto Esperança do Departamento de Engenharia Elétrica, pela ajuda na construção da fonte e reator, além de todo o conhecimento transmitido durante os dias de convívio.

Ao Sr. Djalma Aparecido Lingnari Durici Ademar, do Departamento de Engenharia Mecânica, pela usinagem da primeira versão do reator.

Ao Sr. Ademir Aparecido Sertori, da Unidade Especial de Apoio - Oficina de Vidraria, por todas as dicas e ensinamentos sobre vidros.

A todos os Professores que tive, especialmente os da PPGEE (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica) da UFSCar, pelo conhecimento transmitido e dedicação, que nesta fase de adversidade mantiveram o equilíbrio e profissionalismo.

Ao Orientador, Dr. Giuseppe Antônio Cirino, pela humildade e paciência, que além de me ensinar as matérias do curso e deste trabalho, ensinou-me coisas sobre a vida e que carregarei com gratidão.

À esta conceituada e renomada instituição Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pelas oportunidades de aprimoramento constantes e excelência no ensino e pesquisa.

Aos amigos e pessoas que passaram pela minha caminhada, fazendo parte de toda a evolução e experiência adquirida até agora.

À minha família, por todos os motivos citados anteriormente e amor recíproco.

A Deus ou essa força maior que nos orienta e dá esperança principalmente nos dias difíceis.

“Cavalo bom é o que corre no final”

(Algum aluno da graduação, 2005-2009).

“A capacidade de perceber ou pensar diferentemente é mais importante do que o conhecimento ganho.”

“Para mudar sua realidade, você tem que mudar seus pensamentos internos.”

(BOHM, 2005).

Resumo

Trata-se da construção de um sistema de pulverização catódica, através da utilização de um reator de plasma frio, para deposição de filmes finos metálicos. Basicamente, esse sistema atua ejetando átomos de um material (alvo) pelo bombardeio de íons de argônio. Este processo se dá através da ionização de gás Argônio, que tem seus íons acelerados em direção ao alvo e quando colidem com o material, acontece a ejeção, sendo estes átomos separados depositados no substrato, formando um filme fino deste material. O processo para aplicação de filmes finos metálicos através de pulverização catódica é utilizado em várias áreas, como é o caso do uso em indústrias, para embelezamento e revestimento de peças, embalagem de alimentos, jóias, aplicações fotovoltaicas e pesquisa acadêmica. A construção foi realizada com componentes encontrados no mercado, retirados de outros equipamentos eletrônicos, sistema de vácuo e peças usinadas. O uso desta experiência pode ser aplicado em várias áreas, sendo o objeto de estudo para esse caso, caracterizar o equipamento de deposição através da relação entre espessura do filme fino depositado e tempo de deposição. Além disso, caracterizou-se também a resistência ôhmica e a taxa de uniformidade do material depositado (relacionando espessura e distância do centro do ânodo). Uma vez caracterizado o equipamento, pode-se realizar diversas caracterizações, como por exemplo, através de análise de pureza e estrutura do filme gerado, além de comparar o equipamento em termos de taxa deposição e outras de interesse, podendo utilizá-lo por laboratórios dentro e fora da Universidade, uma vez que o rack que comporta o reator, apesar de robusto, possui rodas em sua base, possibilitando ser transportado com cuidado.

Palavras-chave: Bombardeamento iônico. Filmes finos metálicos. Pulverização catódica. Reator de plasma frio. *Sputtering*..

Abstract

It is about the construction of a sputtering system, through the use of a cold plasma reactor, for the deposition of metallic thin films. Basically, this system works by ejecting atoms from a material (target) by the bombardment of argon ions. This process occurs through the ionization of Argon gas, which has its ions accelerated towards the target and when they collide with the material, ejection occurs, and these separate atoms are deposited on the substrate, forming a thin film of this material. The process for applying metallic thin films through sputtering is used in several areas, such as industrial use, for beautifying and coating parts, food packaging, jewelry, photovoltaic applications and academic research. The construction was made with components found on the market, taken from other electronic equipment, vacuum system and machined parts. The use of this experience can be applied in several areas, and the object of study for this case is to characterize the deposition equipment through the relationship between the thickness of the deposited thin film and deposition time. In addition, the ohmic resistance and the uniformity rate of the deposited material (relationship thickness and distance from the center of the anode) were also characterized. Due to the characterization of the equipment, several other characterizations can be made, such as through analysis of the purity and structure of the generated film, in addition to comparing the equipment in terms of deposition rate and others of interest, being able to use it by laboratories within and outside the University, because the rack that holds the reactor, despite being robust, has wheels at its base, allowing it to be transported with care.

Keywords: Ion bombardment. Thin metallic films. Sputtering. Cold plasma reactor. Sputtering..

Lista de ilustrações

- Figura 1: Secção transversal de um chip fabricado em 5 níveis de metal (nó tecnológico de 200 [nm]). Camadas obtidas por sputtering: siliceto de cobalto, plug de tungstênio, barreira de nitreto de tântalo, interconexões de cobre.30
- Figura 2: a) Esboço da distribuição de velocidade de Maxwell-Boltzmann em função de um gás em temperaturas progressivamente mais altas, $T_1 < T_2 < T_3$. A área sob cada uma das três curvas é a mesma e é igual à densidade de partículas. b) A energia mais provável, no pico, é $W_m = kT/2$ e a energia média é $W = 3kT/2$. c) Velocidade das partículas. Em todos os gráficos, a área sob a curva é igual à densidade do número de partículas.36
- Figura 3: Regimes operacionais de materiais naturais, pesquisa e plasmas industriais38
- Figura 4: Gráfico da tensão em função da corrente, mostrando as fases em uma descarga elétrica.40
- Figura 5: Curvas de Paschen: a) Típicas para alguns gases; b) Diminuição dos mínimos da curva através do emprego de magnétron (ímãs) no cátodo, para uma distância de 10 [cm] entre os eletrodos num plasma de gás metano (CH_4).43
- Figura 6: Ilustração da seção de choque em colisões.44
- Figura 7: Variação da seção de choque de ionização de um átomo de argônio em função da energia do elétron teste. a) Região de baixa energia do elétron teste, dados/curvas de alguns autores consultados por Chapman, 1980; b) Regiões de mais alta energia, nesta figura $\pi a_0^2 = 8,82 \times 10^{-17} [cm^2]$. As siglas (SHWK) e (s) são duas referências consultadas por Chapman, 1980: SHWK (SCHRAM et al., 1965); s (SMITH, 1930)46
- Figura 8: Sistema de plasma em tubo de vidro: a) Ilustração simplificada de uma câmara de plasma; b) Distribuição longitudinal de potencial elétrico, plano x-y ($z = 0$); c) Distribuição radial de potencial elétrico, plano y-z ($x = L/2$) 49
- Figura 9: Bainha – modelo de Bohm para o critério de formação de bainha de plasma. (a) perfil do potencial elétrico; (b) perfil das densidades de elétrons (n_e) e

íons (n_i).....	52
Figura 10: Esquema de descarga elétrica à baixa pressão no tubo.	53
Figura 11: Comportamento volt-ampère da descarga elétrica à baixa pressão (abaixo de 1 [Torr]). A região sombreada é aproximadamente o domínio de atuação do sistema proposto neste trabalho.	54
Figura 12: (a) Mecanismo de bombardeamento iônico por <i>sputtering</i> ; (b) A distribuição angular de escape dos átomos ejetados é função da energia dos íons incidentes. Na ilustração tem-se, $E_{i3} > E_{i2} > E_{i1}$	56
Figura 13: Rendimento de <i>sputtering</i> para (a) íon de argônio [45 [keV], ângulo de incidência normal (0°)] em alvos de vários tipos de materiais; (b) rendimento de pulverização conforme energia iônica de alguns metais; valores para prata obtidos de (WASA; KANNO; KOTERA, 2012) (c) dependência com o ângulo de incidência do íon de argônio (2 [KeV]), para alvos de Si e Au.	57
Figura 14: Diagrama esquemático (a) configuração magnetron; (b) configuração das linhas de campo em um cátodo magnetron.	58
Figura 15: Gráfico de densidade de plasma em função do comprimento da bainha do cátodo.....	61
Figura 16: Gráfico de rendimento em função da energia iônica, para o cobre, considerando três condições de regime colisional na bainha do catodo. ...	62
Figura 17: Desenho esquemático da sequencia empregada nos cálculos para a determinação da densidade de plasma e da taxa de deposição.....	66
Figura 18: Projeto da câmara de plasma. a) Esquemático geral ilustrativo; b) Projeto renderizado; c) Corte lateral.	68
Figura 19: Fotos do reator construído: a) reator em funcionamento gerando plasma; b) teste de estanqueidade do sistema de refrigeração forçada do cátodo; c) Reator montado com detalhe dos eletrodos de anodo (abaixo) e alvo (acima); d) rack do sistema montado.	69
Figura 20: Fonte de alta tensão DC. a) esquema elétrico e b) foto do painel frontal. ..	72
Figura 21: Detalhe das correntes no primário (sendo a maior corrente na entrada do variac) e secundário do circuito do transformador AT da fonte.....	73
Figura 22: Gráfico de potência, limite de corrente e tensão na carga, determinados pela limitação do variac utilizado.	74
Figura 23: Sequência de etapas para realizar o lift-off do resiste para a determinação da espessura da camada depositada por <i>sputtering</i>	76
Figura 24: Detalhe do preparo da amostra e da padronização geométrica da amostra em relação ao centro do reator. Espera-se que no centro a taxa de deposição seja maior que nas bordas. Nesta figura: C – Centro ($r = 0$); CB ($r = 20$ [mm]) – meio-caminho entre centro e borda da amostra considerada; B ($r=40$ [mm]) – Borda da amostra.	77
Figura 25: Variação da pressão com o tempo.	80

Figura 26: Curva de Paschen para o sistema proposto comparado com curva teórica.	82
Figura 27: Comparativo entre as curvas de Paschen do reator construído utilizando argônio e resultado reportado pela literatura.....	83
Figura 28: Esquema do sistema realizado.	84
Figura 29: Gráfico da corrente no resistor em função da ddp entre eletrodos, sem plasma.....	85
Figura 30: Gráfico de corrente na descarga em função da tensão nos eletrodos, V_{AK} , para várias pressões de processo considerando distância entre os eletrodos. a) $D = 6,5$ [cm]; b) $D = 3,5$ [cm].	86
Figura 31: Comparativo com a literatura relativo ao comportamento volt-ampère da descarga. a) este trabalho (pontos pretos) com alvo de Cu; diâmetro de eletrodo 12 [cm]; $D = 6,5$ [cm]; plasma de Ar; (pontos brancos) retirados de Chapman (1980) com alvo de Cr; diâmetro de eletrodo 12,5 [cm]; $D = 6,4$ [cm]; plasma de Ar; b) gráfico da relação da corrente de descarga em função da tensão de descarga, ambos DC, para as principais pressões [mTorr] em plasma de nitrogênio (GRANDA-GUTIÉRREZ et al., 2008).	88
Figura 32: Resistência ôhmica média da descarga para várias pressões de processo considerando distância entre os eletrodos. a) $D = 6,5$ [cm]; b) $D = 3,5$ [cm]; c) Comportamento da resistência efetiva da descarga em função da pressão de processo, considerando distância entre os eletrodos $D = 6,5$ e $3,5$ [cm].	89
Figura 33: Comparativo com a literatura relativo ao comportamento da resistência efetiva da descarga em função da tensão entre os eletrodos. a) este trabalho com alvo de Cu; diâmetro de eletrodo 12 [cm]; $D = 6,5$ [cm]; plasma de Ar, descarga convencional; b) referência Rizk, Youssef e Habib (1988), com alvo de Cu; diâmetro de eletrodo 5 [cm]; $D = 5$ [cm]; plasma de Ar, Ar + N ₂ e Ar + O ₂ , descarga magnetron.	90
Figura 34: Curvas para diferentes distâncias entre eletrodos e mesma pressão de 200 [mTorr]	91
Figura 35: Resultados obtidos para a espessura dos filmes depositados, nas condições mostradas na Tabela 7. a) alvo de prata; b) alvo de cobre.	93
Figura 36: Resultados obtidos em filmes de prata depositados, em função da distância radial do centro do reator. a) variação da espessura dos filmes; b) variação da taxa de deposição. As linhas tracejadas foram projetadas considerando a simetria do reator (não foram medidas).	94
Figura 37: Resultados obtidos em filmes de cobre depositados, em função da distância radial do centro do reator. a) variação da espessura dos filmes; b) variação da taxa de deposição. As linhas tracejadas foram projetadas considerando a simetria do reator (não foram medidas).	95
Figura 38: Resultados da amostra, obtidos através de perfilômetro: vista superior e 3D dos resultados obtidos; e gráfico de espessura. a) após a deposição da prata	

e anteriormente ao lift-off (presença do resiste); b) após aplicação do lift-off, sem a presença do resiste, apenas a prata depositada ao fundo da amostra.
.....97

- Figura 39: Desenho esquemático para a medida de resistência do filme de prata depositado através de *sputtering*.....98
- Figura 40: Gráfico de resistência dos filmes de prata em função do raio da amostra (em relação ao centro do anodo), para três diferentes tempos de deposição (5, 10 e 15 [min]).....98
- Figura 41: Gráfico da densidade de íons em função da densidade de corrente, para diferentes valores de pressão e de energia térmica média dos elétrons.99
- Figura 42: Gráfico de energia média dos íons entre colisões ϵ_i em função da densidade de corrente J_{AK}100
- Figura 43: Gráfico da taxa de deposição r_D em função da densidade de corrente J_{AK} .
.....101

Lista de tabelas

Tabela 1: Parâmetros das espécies contidas em um plasma de argônio.....	39
Tabela 2: Constantes da equação 3.....	42
Tabela 3: Intervalos de valores típicos de um plasma para o sistema proposto.	59
Tabela 4: Valores calculados (para 3 valores de pressão) dos livres caminhos médios para colisões entre portador de carga e partícula neutra.	60
Tabela 5: Valores de livres caminhos médios e colisões na bainha do cátodo para $\Delta VS = 1$ [kV] e $\lambda_s = 20$ [mm].....	62
Tabela 6: Parâmetros do reator e de plasma típico.....	69
Tabela 7: Resumo das condições de processo-padrão de deposição de prata (Ag) e cobre (Cu).....	92
Tabela 8: Uniformidade da taxa de deposição ao longo de um diâmetro de 40 [mm] (área de 12,6 [cm ²]) e de 80 [mm] (área de 50,2 [cm ²]) em filmes de cobre e prata.....	96

Lista de siglas

AC *Alternating Current* ou Corrente alternada

AT Alta tensão

CVD *Chemical Vapour Deposition* ou Deposição química em fase vapor

DC *Direct Current* ou Corrente contínua

ddp Diferença de Potencial

DEE Departamento de Engenharia Elétrica

I-V Volt-Ampère

LCM Livre Caminho Médio

MEMS *Microelectromechanical systems* ou Sistemas microeletromecânicos

NEMS *Nanoelectromechanical systems* ou Sistemas nanoeletromecânicos

PC *Personal Computer* ou Computador Pessoal

PMMA Polimetilmetacrilato

PSI *Phase-Shifting Interferometry* ou Interferometria de deslocamento de fase

SI Sistema Internacional de medidas

UFSCar Universidade Federal de São Carlos

USP Universidade de São Paulo

Lista de símbolos

[A]	ampere
[Å]	Angstrom
[atm]	atmosfera
[Bar]	Bar
[cm]	centimetro
[C]	Coulomb
[cm ³]	unidade por centímetro cúbico
[eV]	elétron-Volt
[°C]	graus Celsius
[h]	hora
[J]	Joule
[k]	quilo
[K]	Kelvin
[L]	litro
[m]	metro
[mm]	milímetro
[min]	minuto
[n]	nano
[part]	partícula
[rpm]	rotação por minuto
[s]	segundo (unidade de tempo)
[Torr]	Torr
[V]	volts
[V _{AC}]	tensão em corrente alternada

[V _{DC}] ou [V _{CC}]	tensão em corrente contínua
[W]	Watts
[μm]	micrometro
[Ω]	Ohms
A	constante determinada através de experimento [$\text{cm}^{-1}\text{Torr}^{-1}$]
Ag	prata
Ar	argônio
Ar*	átomo de argônio excitado ou metaestável
Ar+	íon de argônio
A _A	área do substrato em que foi depositado o filme [cm^2]
A _k	área do alvo em [cm^2]
Au	ouro
B	constante determinada através de experimento [$\text{V cm}^{-1}\text{Torr}^{-1}$]
C	condutância de um tubo comprido [L/s]
Cr	crômio ou cromo
Cu	cobre
D	diâmetro do tubo [cm]
d ou D	distância entre os eletrodos da descarga
d	espessura da bainha do cátodo
$d\mathbf{n}_v$	quantidade de partículas com velocidade entre v e $(v + d\mathbf{v})$
E	energia
e	carga da partícula
<i>e</i>	elétron
Eni	energia média entre duas colisões entre partícula neutra e íon
ϵ	permissividade do meio que separa os eletrodos.
ϵ_0	permissividade elétrica no vácuo
ϵ_i	energia do íon incidente
$f(v)$	distribuição de Maxwell-Boltzmann
i_0	corrente de saturação
I ₀	corrente no circuito de condicionamento de sinal [A]
I _{AK}	corrente na descarga [A]
J	máximo de densidade de corrente
k	constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ [J/K]);

K	constante adimensional dependente da forma da secção do tubo
Kn	número de Knudsen
kT_e	energia térmica média dos elétrons
kT_i	energia térmica média dos íons positivos
L	comprimento do tubo
m	massa da partícula
M	peso molecular do gás em gramas
m_e	massa do elétron
m_i	massa do íon
n	densidade (ou concentração) de partículas
n_o	densidade de partículas longe de bainha, em equilíbrio
n_e	densidade eletrônica [elétrons/m ³]
ne	interação entre espécie neutra e elétron
n_f	densidade do filme depositado [cm ⁻³]
n_i	densidade de íons
ni	interação entre espécie neutra e íon
Ni	níquel
n_n	densidade de partículas neutras
p	pressão
P	perímetro
p_0	pressão residual
p_1	pressão inicial
p_2	pressão final
Pt	platina
q	carga em Coulomb
r_D	taxa de deposição para <i>sputtering</i> físico [nm/min]
S	velocidade de bombeamento [L/s]
T	temperatura em Kelvin
t_1	tempo/instante inicial
t_2	tempo/instante final
t_D	tempo de deposição [min]
v	velocidade de partícula
\bar{V} ou \bar{v}	velocidade térmica média das espécies

V	diferença de potencial/tensão entre eletrodos
V	volume [L] ou [cm ³]
v_b	velocidade de Bohm
V_b	tensão de ruptura (<i>breakdown</i>)
V_p	potencial de plasma
VR_s	tensão no resistor R_s em série com a descarga
V_{SDA}	potencial do eletrodo-sonda
V_T	tensão elétrica equivalente à temperatura ambiente
V_w	potencial de parede
V_f	potencial flutuante
w	energia cinética
η ou γ_i	rendimento de <i>sputtering</i>
θ_m	distribuição angular de escape
τ	constante experimental de tempo
Γ	fluxo de partículas
Γ_i	fluxo de incidência de íons em [cm ⁻² s ⁻¹]
ΔV_s	queda de potencial na bainha do cátodo
α	primeiro coeficiente de ionização ou de Townsend
γ_{se}	segundo coeficiente de Townsend
λ	livre caminho médio (LCM)
λ_i	livre caminho médio dos íons
λ_D	comprimento de Debye
λ_s	comprimento da bainha do catodo
σ	secção de choque
σ	desvio-padrão

Sumário

1 INTRODUÇÃO E RELEVÂNCIA TECNOLÓGICA DE PROCESSOS ASSISTIDOS POR PLASMA	27
2 OBJETIVOS DO TRABALHO	33
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
3.1 Teoria cinética dos gases e plasmas	35
3.2 Criação e manutenção da descarga elétrica	39
3.2.1 Critério de Townsend	39
3.2.2 Curvas de Paschen.....	41
3.2.3 Lei de Child-Langmuir.....	43
3.3 Processos colisionais numa descarga elétrica	44
3.4 Comportamento espacial de grandezas elétricas num plasma	48
3.4.1 Blindagem eletrostática e a formação da bainha de plasma.....	51
3.5 Descarga DC	53
3.6 Rendimento de <i>sputtering</i>	55
3.7 Determinação do regime colisional do sistema proposto	58
3.8 Determinação da densidade de plasma e taxa de deposição	63
4 MATERIAIS E MÉTODOS	67
4.1 Câmara de deposição	67
4.2 Sistema de vácuo	70
4.3 Fonte de alta tensão	71
4.4 Preparo das amostras e metodologia experimental	74

5 EXPERIMENTAL – CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA	79
5.1 Sistema de vácuo.....	79
5.2 Curva de Paschen do sistema construído.....	81
5.3 Comportamento volt-ampere (I-V) da descarga.....	83
5.4 Caracterização do processo de deposição.....	92
5.4.1 Método experimental.....	92
5.4.2 Método <i>semi-empírico</i>	99
6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	103
REFERÊNCIAS.....	105

Capítulo 1

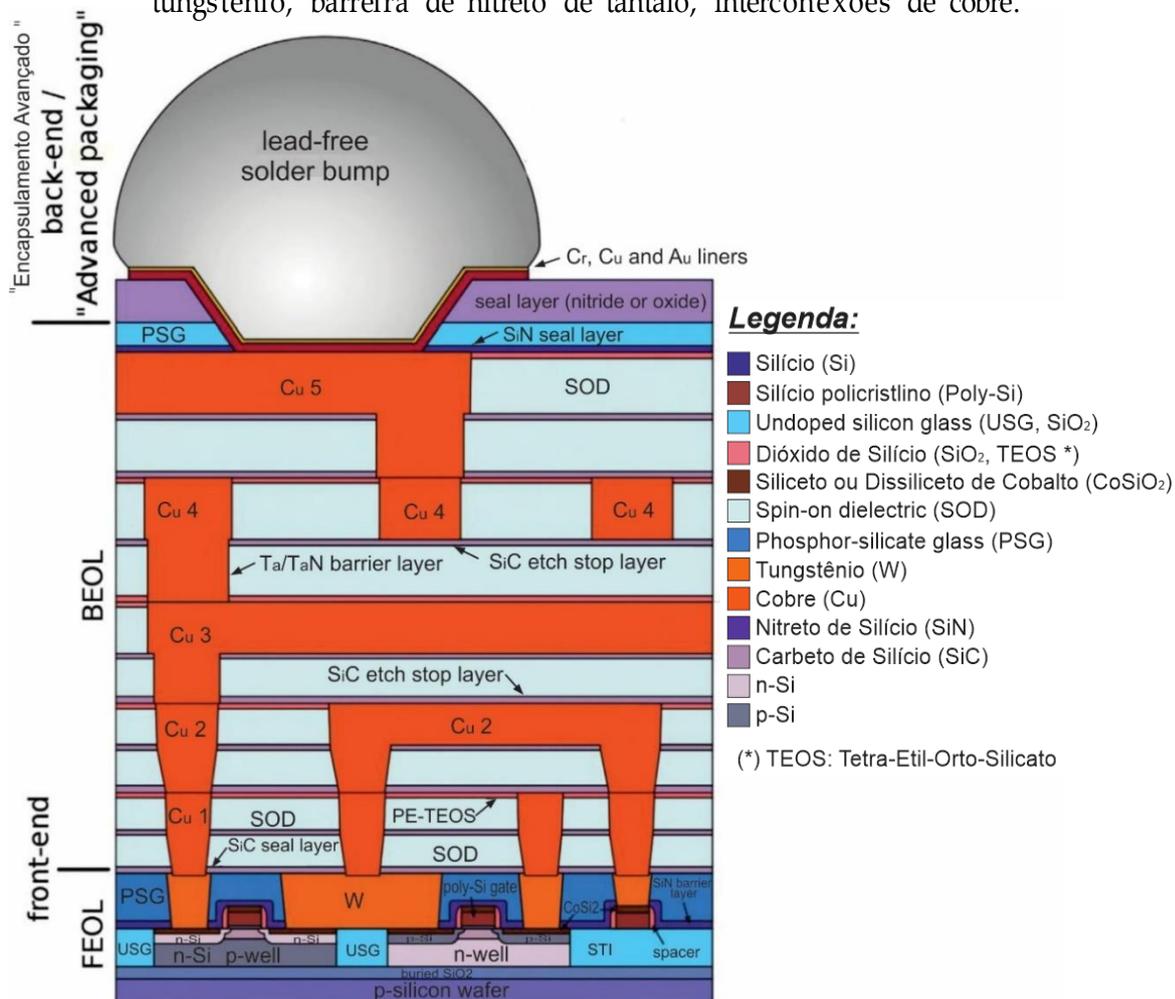
Introdução e relevância tecnológica de processos assistidos por plasma

Os processos de aplicação de filmes metálicos têm enorme abrangência tanto para a indústria como na pesquisa. Os exemplos de aplicação são os mais variados, desde embalagem de alimentos, atuando como proteção ou estética, até a indústria de semicondutores. O tratamento de superfícies através de técnicas assistidas por descargas elétricas tem sido empregado em um amplo espectro da atividade tecnológica. Pode-se mencionar a fabricação de circuitos integrados, na qual a deposição de filmes finos para modificação e proteção física de superfícies é uma etapa realizada diversas vezes até o produto final (SARKAR, 2014). O conhecimento e domínio desta técnica de processo tecnológico torna-se fundamental para o avanço e melhoria de produtos finais como processadores, memórias ou chips microssores fabricados com tecnologia de sistemas microeletromecânicos (MEMS), do inglês *Microelectromechanical Systems*, e nanoeletromecânicos (NEMS), do inglês *Nanoelectromechanical Systems*.

As formas para obtenção de filmes finos podem ser através de processos químicos ou físicos. Tradicionalmente, deposições de camadas metálicas ou multicamadas de óxidos complexos são realizadas por meio de processos químicos, como a deposição química em fase vapor (CVD), do inglês *Chemical Vapour Deposition* (DE KEIJSER, et al; 1996) e o sol-gel (YI; WU; SAYER, 1988), ou por processos físicos consolidados tais como o *rf-sputtering* (SREENIVAS; SAYER; GARRET, 1989; SAYER; SREENIVAS, 1990; TAKAYAMA; TOMITA, 1989) e a ablação a laser (*laser ablation*) (AUCIELLO et al., 1993). Estes processos são utilizados para o desenvolvimento de novos materiais na forma de filmes ultrafinos, com espessura menor do que 100 [nm]. Os métodos de deposição a partir de soluções químicas geralmente permitem um maior controle da estequiometria de composições complexas do que os métodos físicos em geral, porém não são capazes de preencher

cavidades menores que cerca de 1 [μm^2]. Embora geralmente associados a uma infraestrutura mais robusta e dispendiosa, os métodos físicos proporcionam deposições de filmes finos de alta qualidade, especialmente deposição de metais simples (Au, Ag, Pt, Ni, Cu, entre outros) ou dielétricos como carbono amorfo hidrogenado (a:C-H) (CIRINO et al., 2001). A indústria de semicondutores tem sido bastante influenciada pelo avanço dessas técnicas. A Figura 1 mostra a seção transversal de um chip fabricado em 5 níveis de metal, com nó tecnológico* de 200 [nm]. As camadas de siliceto de cobalto, plug de tungstênio, barreira de nitreto de tântalo e interconexões de cobre foram obtidas através de *sputtering*.

Figura 1: Seção transversal de um chip fabricado em 5 níveis de metal (nó tecnológico de 200 [nm]). Camadas obtidas por *sputtering*: siliceto de cobalto, plug de tungstênio, barreira de nitreto de tântalo, interconexões de cobre.



Fonte: (SARKAR, 2014), adaptada pelo autor.

* Nó tecnológico = processo de fabricação de semicondutor e suas regras de projeto. Quanto menor o nó tecnológico, menores os componentes produzidos com ele e maior a quantidade de componentes por área, podendo aumentar desempenho e velocidade. (Silva, Pedro Henrique Penna da Silva. Projeto de célula de memória SRAM em três diferentes nós tecnológicos. UNESP. São João da Boa Vista. 2021).

O presente trabalho concentrou-se na análise quantitativa do material depositado, considerando o critério taxa de deposição. Em conjunto com outros trabalhos para análise da qualidade e grau de pureza do filme fino depositado, pode-se mensurar as possíveis aplicações.

Capítulo 2

Objetivos do trabalho

Com o intuito de iniciar atividades de investigação de plasmas frios no Departamento de Engenharia Elétrica (DEE) da UFSCar através de projeto e construção de um sistema de baixo custo – comparado com valores de equipamentos comerciais disponíveis, como o caso do equipamento mais básico para deposição de filmes finos da Korvus Technology, em torno de £ 35,000 (trinta e cinco mil libras), equivalente a R\$ 230.000,00 (duzentos e trinta mil reais), conforme consulta em março de 2022 (KORVUS TECHNOLOGY, 2022) – para deposição de filmes finos, através da técnica de pulverização catódica em regime de corrente contínua ou *direct current* (DC); foi possível determinar a característica Volt-Ampère de uma descarga de gás inerte (argônio), em função de parâmetros de processo como a pressão; além de caracterizar o sistema construído em termos de sua taxa de deposição, através da relação entre espessura e tempo de deposição, e uniformidade do filme depositado em relação ao centro do ânodo que é o eletrodo onde coloca-se a amostra. Esses resultados podem ser comparados e analisados, utilizando-os em mais pesquisas e aplicações compatíveis com a caracterização do reator e das películas de filmes finos gerados.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

Este capítulo descreve os conceitos fundamentais teóricos para a caracterização de uma descarga elétrica DC, bem como o estudo de processo de deposição de filmes finos através da técnica de pulverização catódica ou sputtering.

O fenômeno de sputtering foi observado no final do século XIX por diversos pesquisadores, mas sua aplicação como processo de deposição de filmes se deu em 1877 (WRIGHT, 1877). Desde então, os equipamentos experimentaram diversas modificações, mas sem dúvida a mais significativa foi a implementação de campos magnéticos com a finalidade de aumentar a ionização de forma considerável. A pulverização catódica consiste na retirada de átomos de uma superfície, denominada alvo, por bombardeamento de íons acarretando perda de material do alvo.

Nas seções 3.1 a 3.3 são apresentados conceitos da teoria cinética dos gases e colisões entre partículas. Em seguida, são discutidos parâmetros típicos de uma descarga elétrica, conceitos teóricos fundamentais e estudo do comportamento volt-ampère de uma descarga DC (seção 3.4 em diante).

3.1 Teoria cinética dos gases e plasmas

Numa atmosfera gasosa, devido a agitação térmica, as espécies de partículas que compõem o gás (sejam moléculas ou átomos) caracterizam-se por uma distribuição de velocidade, conhecida como distribuição de Maxwell-Boltzmann:

$$f(v) = \frac{dn_v}{dv} = \frac{4n}{\pi^{1/2}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] \quad (1)$$

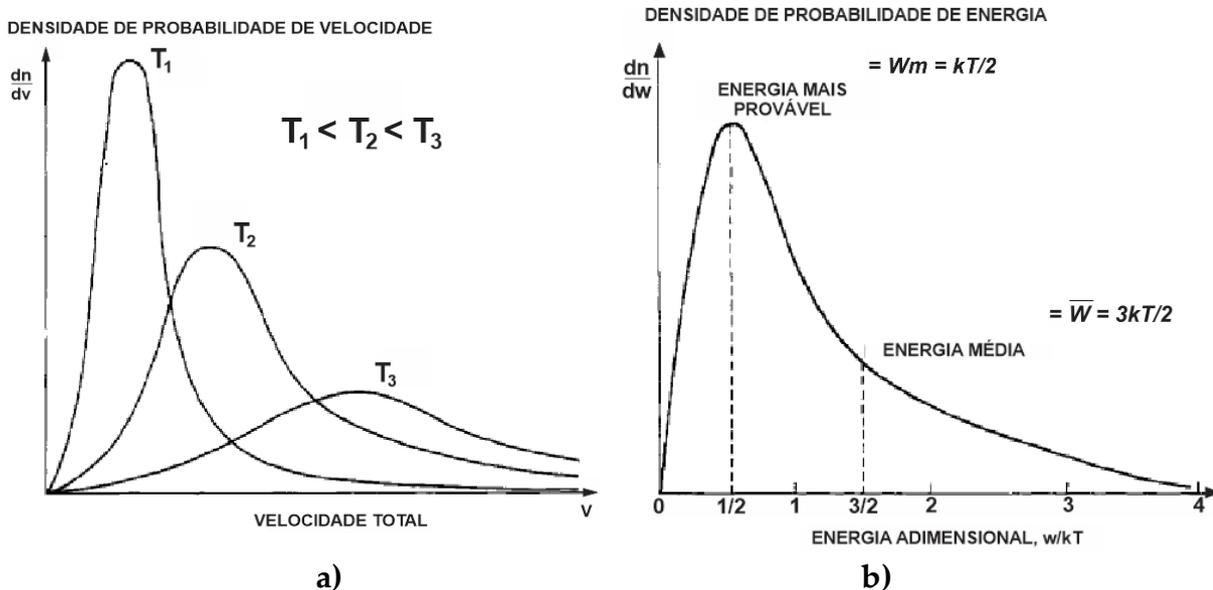
em que dn_v é a quantidade de partículas com velocidade entre v e $(v + dv)$; m é a massa da partícula; k é a constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ [J/K]); T é a temperatura em Kelvin.

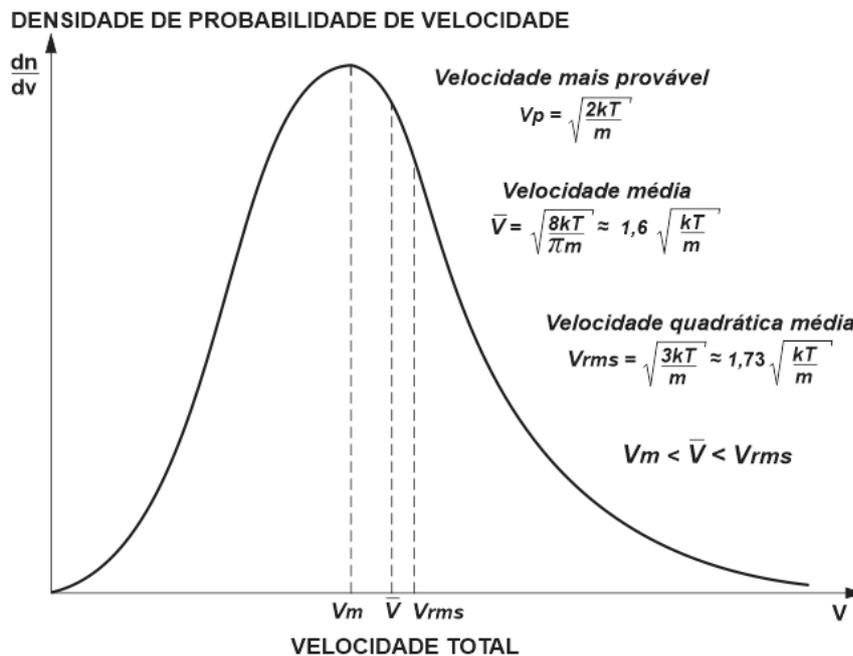
Em equilíbrio termodinâmico, cada partícula do conjunto amontado de partículas tem uma energia cinética $w = 1/2mv^2$. Portanto, associada a essa distribuição de velocidades há uma distribuição de energia das partículas de um gás, conhecida como distribuição de Maxwell-Boltzmann:

$$f(w) = \frac{dn_v}{dw} = \frac{2n}{\pi^{1/2}} \frac{w^{1/2}}{(kT)^{3/2}} \exp\left[-\frac{w}{kT}\right] \quad (2)$$

A Figura 2a mostra esquematicamente as funções de distribuição de velocidades para três "temperaturas cinéticas"; a Figura 2b mostra a distribuição de energia das partículas de um gás e a Figura 2c, os tipos de velocidades mais utilizadas para estudos.

Figura 2: a) Esboço da distribuição de velocidade de Maxwell-Boltzmann em função de um gás em temperaturas progressivamente mais altas, $T_1 < T_2 < T_3$. A área sob cada uma das três curvas é a mesma e é igual à densidade de partículas. b) A energia mais provável, no pico, é $W_m = kT/2$ e a energia média é $\bar{W} = 3kT/2$. c) Velocidade das partículas. Em todos os gráficos, a área sob a curva é igual à densidade do número de partículas.





c)

Fonte: (ROTH, 1995), adaptada pelo autor.

A manifestação macroscópica da agitação térmica das partículas que integram um gás confinado é a pressão, p , descrita em primeira ordem pela equação do gás ideal (Lei de Clapeyron): $p = n \cdot k \cdot T$, em que p é a pressão e n é a densidade (ou concentração) de partículas. Considerando a temperatura ambiente do laboratório de 27 [°C] ou 300 [K], a densidade de partículas é dada por n [partículas / m³] = $3,22 \cdot 10^{22} p$ [Torr].

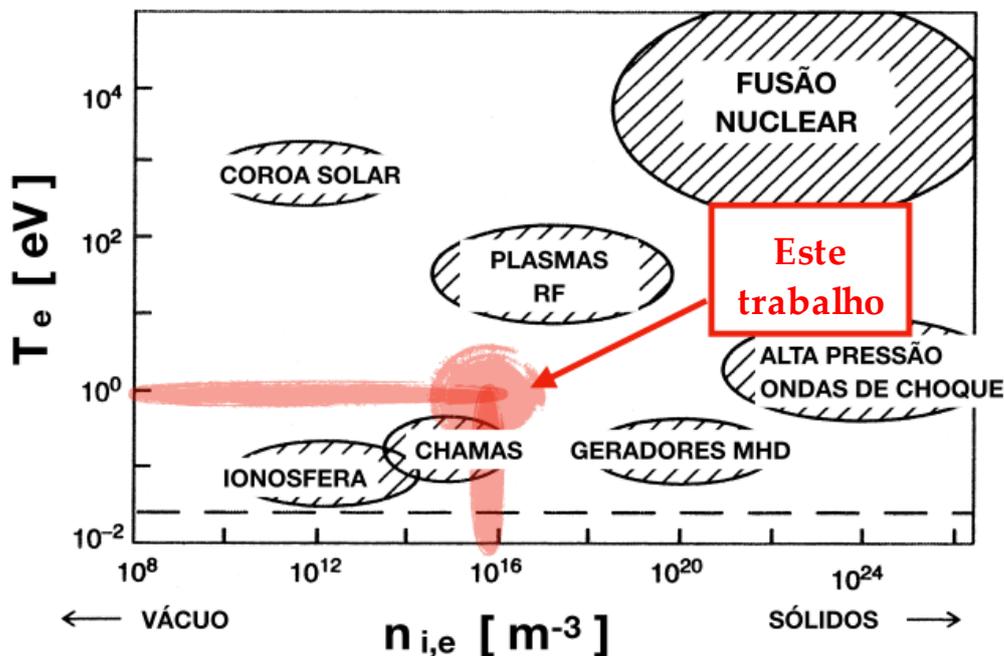
A situação descrita anteriormente envolve apenas espécies neutras do gás. Usando uma fonte externa para injetar energia nesse sistema, a atmosfera gasosa fica parcialmente ionizada e torna-se um plasma. Em geral, os portadores de carga negativa podem ser elétrons e íons negativos, sendo os íons negativos desconsiderados neste trabalho; enquanto os portadores de carga positiva são íons apenas. Tais populações também são caracterizadas por uma função de distribuição, no espaço de velocidades (ou energia) das partículas, também assumidas do tipo Maxwell-Boltzmann. As seções posteriores trazem mais detalhes sobre plasmas.

A unidade de energia é mensurada em elétron-Volt [eV]. Para os processos estudados neste trabalho, é mais conveniente expressar a energia em termos de elétron-Volt ao invés de Joule: 1 [eV] = $1,6 \cdot 10^{-19}$ [J]. A energia térmica [Joule] é dada por $E = kT$ e a energia associada ao potencial elétrico [Joule] é dada por $E = qV$, sendo q a carga em Coulomb [C]. Pode-se associar essas duas grandezas submetendo um elétron a diferença de potencial (ddp) de $V = 1$ [V]: ele adquire a energia de 1 [eV]. Então a temperatura correspondente a essa energia é: $kT = qV \rightarrow kT = q \cdot (1) \rightarrow T = (q / k) \cdot 1 =$

$(1,6 \cdot 10^{-19} / 1,38 \cdot 10^{-23}) = 11.600$ [K]. Da mesma forma, a tensão elétrica equivalente à temperatura ambiente fica: $kT = qV \rightarrow k \cdot (300) = q \cdot VT \rightarrow VT = (k / q) \cdot 300 = 26$ [mV], sendo a quantidade VT conhecida como o equivalente elétrico da temperatura.

A Figura 3 mostra um amplo espectro de plasmas encontrados na natureza ou gerados pelo homem, em termos de densidade de partículas ionizadas e de energia térmica média dos elétrons. O sistema apresentado neste trabalho é capaz de gerar plasmas com densidade eletrônica da ordem de $10^{15} < n_e < 10^{16}$ [elétrons/m³] e energia $0,5 < kTe < 1$ [eV]. Desta forma, os experimentos deste trabalho vêm sendo conduzidos com plasma na região hachurada da figura seguinte.

Figura 3: Regimes operacionais de materiais naturais, pesquisa e plasmas industriais



Fonte: (SARKAR, 2014, p. 110), adaptada pelo autor.

A população de íons positivos, n_i , apresenta-se num estado de quase-equilíbrio termodinâmico em relação à população de espécies neutras, n_n . A população de elétrons, por outro lado, tem uma energia térmica média, kTe , cerca de duas ordens de grandeza superior à energia térmica média dos íons positivos, kTi (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Tais energias estão associadas à velocidade média das espécies, também chamada de "velocidade térmica", dada por $\bar{V} = (8kT/\pi m)^{1/2}$, vide

Figura 2c. A Tabela 1 mostra as quantidades termodinâmicas típicas em uma descarga de plasma:

Tabela 1: Parâmetros das espécies contidas em um plasma de argônio

	MASSA [g]	TEMPERATURA			VELOCIDADE	DENSIDADE
		[°C]	[K]	[eV]	MÉDIA [cm/s]	TÍPICA [1/cm³]
ÁTOMO NEUTRO	$6,6 \times 10^{-23}$	20	293	0,025	4×10^4	$3,22 \times 10^{15}$
ÍON	$6,6 \times 10^{-23}$		500	0,04	$5,2 \times 10^4$	5×10^9
ELÉTRON	$9,1 \times 10^{-28}$		11600	1	$6,7 \times 10^7$	5×10^9

Fonte: (CHAPMAN, 1980), adaptada pelo autor.

Devido à grande diferença de massa entre um portador de carga positiva (íon positivo, pesado) e negativa (elétron livre, leve), quando se coloca no interior do plasma um eletrodo de prova, ele irá carregar-se negativamente. Este excesso de carga negativa provoca a repulsão, nas imediações do eletrodo, de outras cargas negativas vindas do corpo do plasma (longe do eletrodo de prova). Esta depleção de cargas negativas possibilita o estabelecimento de uma região de carga espacial positiva ao redor de toda a superfície do eletrodo de prova, região na qual a não neutralidade de cargas é assumida, dando origem às chamadas regiões de bainha de plasma (*plasma sheath*) (RIEMANN, 1991; BRAITHWAITE; ALLEN, 1988). As características elétricas básicas de um plasma são melhor detalhadas na seção 3.4.

3.2 Criação e manutenção da descarga elétrica

Nesta seção são discutidos os mecanismos de criação e manutenção de uma descarga elétrica a baixa pressão, tornando-a uma descarga autossustentada. Conforme já mencionado, a aplicação de uma tensão externa suficientemente elevada aos eletrodos provocará o rompimento da rigidez dielétrica do gás, ocasionando uma descarga elétrica.

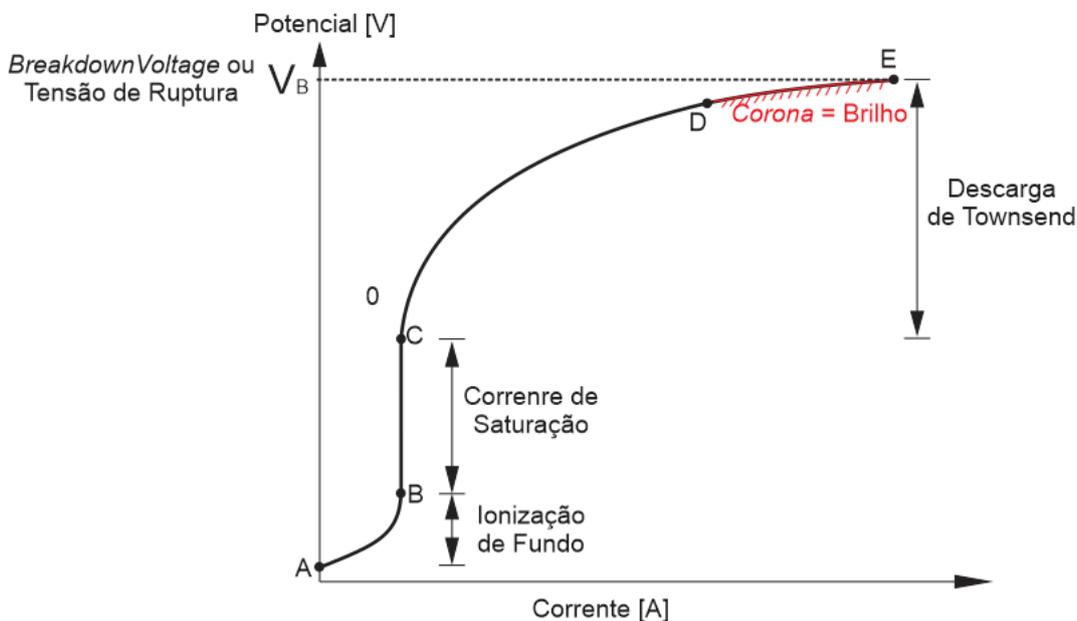
3.2.1 Critério de Townsend

Em um sistema de plasma de baixa pressão e corrente de descarga DC, o primeiro elétron para iniciar o processo de ionização é proveniente da radiação de fundo, devido a raios cósmicos ou radioatividade do meio ambiente, sempre presente na Terra. Isso pode causar fotoemissão do cátodo ou no gás, liberando elétrons que viajarão do cátodo para o ânodo, devido a presença de um campo elétrico imposto pela fonte DC externa. Na presença de campo elétrico suficientemente intenso, o impacto do elétron ejetado do cátodo causará a ionização de uma espécie neutra (átomo de argônio neste caso), resultando num par íon-elétron, além do elétron original. Esse processo cria uma reação em cadeia onde cada elétron pode criar uma avalanche de pares elétrons-íons causando aumento na corrente da descarga. (ROTH, 1995, capítulo

8; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005).

A Figura 4 mostra um gráfico, relacionando tensão e corrente numa descarga DC, no qual é possível observar entre os pontos A e B o início do processo de ionização; entre B e C a corrente de saturação que, com o aumento da tensão, partir do ponto C, inicia a descarga de Townsend sendo a partir do ponto D a região de brilho de uma descarga. A tensão necessária para manter a avalanche citada anteriormente depende do gás, da distância entre os eletrodos e da pressão. Essa relação é demonstrada na curva de Paschen, conforme seção posterior.

Figura 4: Gráfico da tensão em função da corrente, mostrando as fases em uma descarga elétrica.



Fonte: (ROTH, 1995), adaptada pelo autor.

Tal fato foi observado por Townsend em 1900, definindo o primeiro coeficiente de ionização, representado pela letra alfa, α . Os íons positivos que são acelerados em direção ao cátodo também contribuem para essa reação, pois podem emitir elétrons secundários ao colidirem com o alvo (cátodo) que por sua vez poderão ionizar ou contribuir para a ionização de outras espécies neutras. A sequência dessa reação gera uma progressão geométrica cuja razão é igual a $i_0 e^{\alpha d}$ em que α é conhecido como o primeiro coeficiente de Townsend e descreve o número de colisões ionizantes por elétron, por unidade de comprimento ao longo das linhas de campo elétrico; i_0 é a corrente de saturação (entre os pontos B e C da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**) e d a distância entre os eletrodos da descarga. A partir de um certo valor de corrente, o plasma torna-se autossustentável. Esses valores de corrente poderão atingir resultados tão altos que causariam o colapso da fonte, sendo limitado pela impedância desta e/ou pelo circuito externo à descarga e à fonte (ROTH, 1995).

Conforme Ronchi (2012), a ruptura elétrica ou ruptura dielétrica de um gás, trata-se da transição da condição de isolante para condutor.

Além do mecanismo de avalanche quantificado pelo primeiro coeficiente de Townsend, há um segundo coeficiente, relacionado com a emissão dos assim chamados elétrons secundários. Este é o coeficiente γ_{se} . Na bainha do cátodo, íons positivos são acelerados em direção ao eletrodo de catodo. A colisão pode causar a ejeção de elétrons secundários do catodo. Portanto, γ_{se} descreve o número de elétrons ejetados por íon incidente, o qual foi acelerado ao longo das linhas de campo elétrico da bainha de catodo. Como resultado, haverá um componente de corrente através da descarga, criado pela emissão secundária de elétrons oriundos do material do catodo, com valores muito pequenos para metais, fato que justifica sua pouca influência para a tensão de ruptura. No entanto, os elétrons secundários têm grande influência na manutenção da descarga (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005).

3.2.2 Curvas de Paschen

Segundo Lieberman e Lichtenberg (2005), curva de Paschen é a curva gerada pelo gráfico de tensão de ruptura da descarga em função de pd , sendo pd o produto da pressão p pela distância d entre os eletrodos, para um certo tipo de gás e material do eletrodo. Há uma tensão de ruptura (*breakdown*), V_b , para determinadas condições, expressa na equação a seguir:

$$V_b = \frac{Bpd}{\ln Apd - \ln[\ln(1 + 1/\gamma_{se})]} \quad (3)$$

Nesta expressão fenomenológica, as constantes A e B são determinadas empiricamente, conforme mostrado na Tabela 2. Paschen notou que o produto pd aparece de forma unida em toda a equação 3.

Tabela 2: Constantes da equação 3

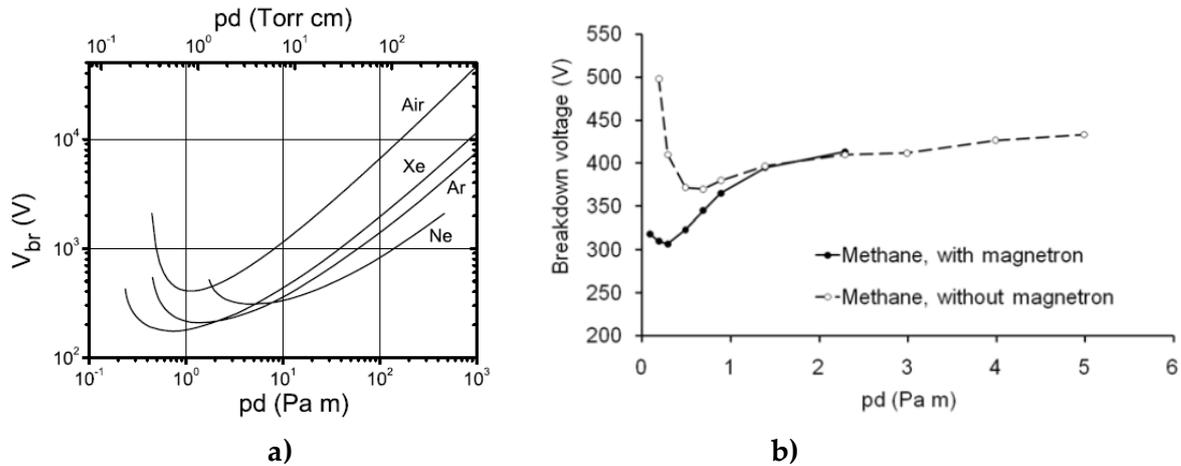
Gas	A ($\text{cm}^{-1} \text{Torr}^{-1}$)	B ($\text{V cm}^{-1} \text{Torr}^{-1}$)
He	2.8	77
Ne	4.4	111
Ar	11.5	176
Kr	15.6	220
Xe	24	330
H ₂	4.8	136
N ₂	11.8	325
O ₂	6.5	190
CH ₄	17	300
CF ₄	11	213

Fonte: (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005), a partir de Petrovic' e Maric' (2004).

A aplicação de um campo magnético no cátodo concentra mais a reação causando mudança de mínimos na curva de Paschen, com valores mais baixos de tensão de ruptura e pressão, conforme mostrado na Figura 5b. Isso ocorre devido ao aumento da densidade de elétrons na frente do cátodo causando maior taxa de ionização com consequente aumento de fluxo de íons para o cátodo. Além disso, apesar do livre caminho médio (LCM) ser constante para uma certa pressão, a taxa de colisão do elétron por unidade de volume aumenta devido à trajetória helicoidal de elétrons, gerando aumento do número de ionizações e redução na perda de elétrons para as paredes do reator (difusão ambipolar), com isso haverá maior quantidade de elétrons atuando na região entre os eletrodos (LEDERNEZ; OLCAYTUG; URBAN, 2012).

A Figura 5 mostra as curvas de Paschen (equação 3) para 4 tipos de gases (Ar atmosférico, Xenônio, Argônio e Neônio) e a modificação de uma curva, para o gás Metano, através da aplicação de campo magnético.

Figura 5: Curvas de Paschen: a) Típicas para alguns gases; b) Diminuição dos mínimos da curva através do emprego de magnétron (ímãs) no cátodo, para uma distância de 10 [cm] entre os eletrodos num plasma de gás metano (CH₄).



Fonte: a) (RONCHI, 2012) e b) (LEDERNEZ; OLCAYTUG; URBAN, 2012)

3.2.3 Lei de Child-Langmuir

Conforme Lau, 2001, a Lei de Child-Langmuir permite definir o máximo de densidade de corrente, representado por J na equação 4, que pode ser transportada através da bainha do cátodo, ao longo da distância λ_s , sendo $\Delta V_s = V_p - V_{AK} \approx V_{AK}$ a tensão entre eletrodos, e e m respectivamente a carga e a massa da partícula considerada (no caso deste trabalho, do íon) e ϵ_0 a permissividade do meio que separa os eletrodos.

$$J = \frac{4\epsilon_0}{9} \left(\frac{2e}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\Delta V_s^{\frac{3}{2}}}{\lambda_s^2} \quad (4)$$

Ainda conforme Lau, 2001; Biswas e Kumar 2013, e estudos recentes, essa análise desconsidera vários elementos importantes e experimentos mostram que além do elétron ser arrancado do cátodo com velocidade diferente de zero, a grande quantidade de elétrons que formam-se no ânodo acaba criando um potencial que repele outros elétrons que estão chegando, ocasionando desta forma um feixe de elétrons e uma bainha anódica que acelera os elétrons que saem do plasma para o ânodo, funcionando como um cátodo virtual. Fatores como pressão e tensão influenciam a bainha catódica, visto que aumentam a quantidade de espécies neutras e colisões na bainha, aumentando a quantidade de íons e elétrons também.

A lei de Child-Langmuir considera apenas casos em baixa pressão, onde as partículas carregadas não colidem com as moléculas do gás quando cruzam a bainha.

Porém muitos dispositivos relevantes para pesquisa e tecnologia trabalham com a pressão grande o suficiente para haver essas colisões, dessa forma, a equação original passa a considerar o LCM entre íon e espécie neutra λ_{ni} , conforme equação 5 (LISOVSKIY; ARTUSHENKO; YEGORENKOV, 2016)

$$J = 1,68\epsilon_0 \left(\frac{2e\lambda_{ni}}{m_i} \right)^{1/2} \frac{\Delta V_s^{3/2}}{\lambda_s^{5/2}} \quad (5)$$

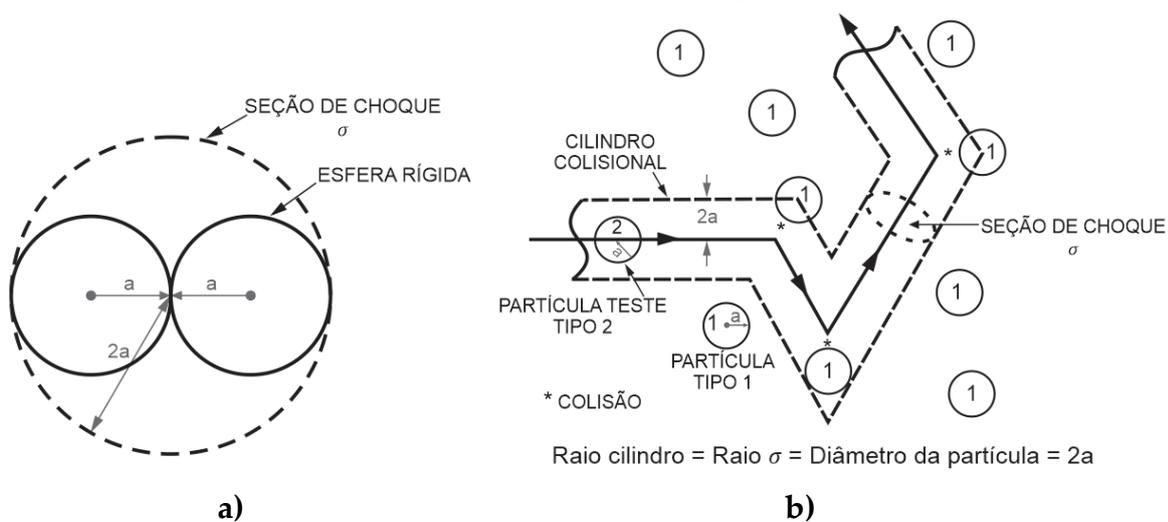
Sendo λ_i o LCM dos íons, ΔV_s a ddp entre os eletrodos, λ_s espessura da bainha (do cátodo) e m_i a massa do íon. Esta equação é mais adequada para as características da bainha catódica de um plasma que utiliza argônio (LISOVSKIY; ARTUSHENKO; YEGORENKOV, 2016).

3.3 Processos colisionais numa descarga elétrica

Devido a sua grande importância na formação e sustentação de uma descarga elétrica, torna-se necessário o conhecimento dos processos colisionais preponderantes que ali ocorrem (MASSI, 1994).

Processos de colisões em descargas a baixa pressão são geralmente caracterizadas em termos da grandeza seção de choque, a qual tem dimensões de área. Um modelo bastante utilizado para se estimar o valor da seção de choque é o modelo de esferas rígidas, mostrado na Figura 6.

Figura 6: Ilustração da seção de choque em colisões.



Fonte: (ROTH, 1995), adaptada pelo autor.

Cada segmento de reta da trajetória da partícula de um gás ou plasma (confinado a uma certa pressão e temperatura), como mostrado na Figura 6b, representa a

distância percorrida entre duas colisões. Esta grandeza tem natureza estatística, de modo que considera-se a distância média percorrida, a qual recebe o nome de Livre Caminho Médio (LCM), representado por λ e dado por:

$$\lambda = \frac{1}{n \sigma} \quad (6)$$

em que n é a densidade de partículas sob consideração (Figura 6b) e σ é a secção de choque (Figura 6a). Esta expressão é muito importante em tecnologia de vácuo, pois permite obter o LCM (λ) a partir da secção de choque σ . Por exemplo, no ar atmosférico que nos rodeia (majoritariamente gás nitrogênio) o LCM das colisões de moléculas de nitrogênio é da ordem de 60 [nm].

Como há interação entre várias espécies, há também vários LCMs a serem considerados. A escolha de λ depende das espécies em análise. Considerando plasmas pouco ionizados, caso do presente trabalho, as interações mais comuns são entre íon positivo (com carga unitária) e espécie neutra do gás não ionizado – dando origem a λ_{ni} – e entre elétron e espécie neutra, λ_{ne} . Já para o caso de projetos de sistemas de vácuo, é necessário determinar o regime de escoamento, sendo relevante interações entre apenas espécies neutras – dando origem a λ_{nn} .

Tanto λ_{ni} quanto λ_{ne} dependem da densidade de partículas neutras, n_n , e da secção de choque para colisões entre espécie neutra e íon, σ_{ni} , e entre espécie neutra e elétron, σ_{ne} . A secção de choque deve ser estimada levando-se em consideração a energia das partículas. Neste estudo, no entanto, foi utilizado um modelo simplificado o qual possibilita estimar apenas a ordem de grandeza destas secções de choque.

Ainda segundo Roth (1995), outro conceito importante é o fluxo de partículas numa superfície, dado por:

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (7)$$

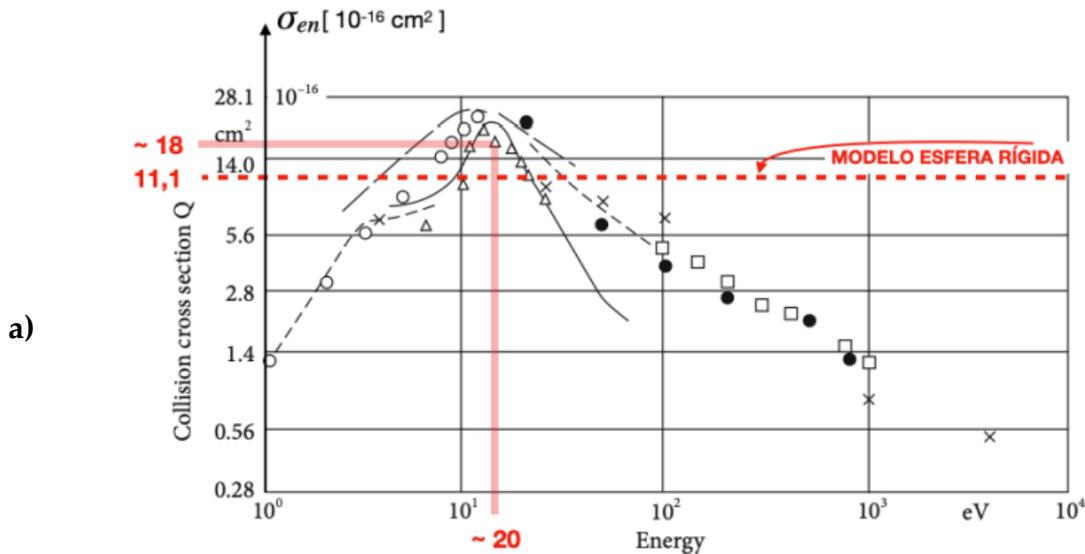
Em que \bar{v} é a velocidade “térmica” média das partículas, obtida a partir de sua distribuição (assumida do tipo Maxwell-Boltzmann, para este trabalho,

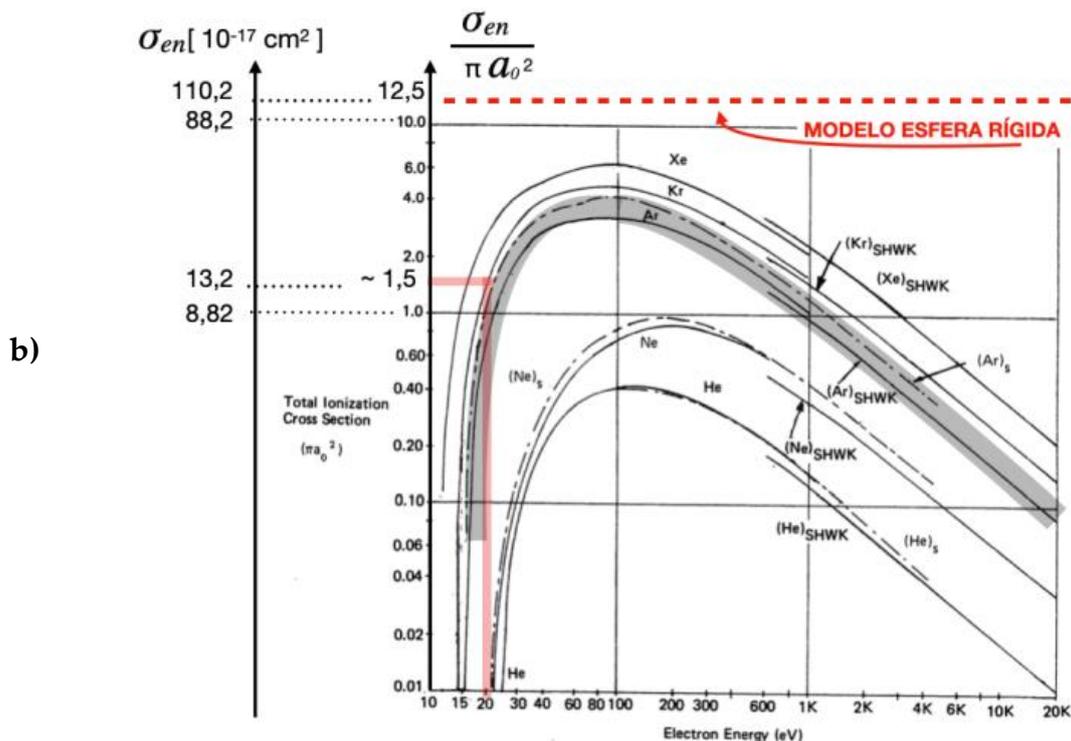
Figura 2a. Este fluxo dá origem ao bombardeamento nas paredes de um gás confinado, que é responsável pela pressão do gás.

A secção de choque σ depende fortemente da energia da partícula. A Figura 7 mostra o comportamento da secção de choque para um elétron ionizar um átomo considerando plasmas gerados a partir dos gases nobres, sendo que neste trabalho é utilizado argônio. Nota-se que um valor de energia do elétron para maximizar a ionização é da ordem de 60 a 80 [eV], como mostra a parte da região de máximo da

curva do argônio destacada na Figura 7b. Vale ressaltar que essa energia advém do campo elétrico no qual o elétron está submetido. A Figura 7a mostra o comportamento da seção de choque considerando apenas o argônio, a partir de diversos trabalhos na literatura. Considerando o modelo de esfera rígida, a partir de dados de raio atômico do elemento considerado (argônio), tem-se $\sigma_{ne} = 1,11 \cdot 10^{-15}$ [cm²] (seção 3.7 adiante). Este valor está relativamente próximo dos valores máximos mostrados na Figura 7a (na qual $\sigma_{ne} = 1,8 \cdot 10^{-15}$ [cm²] para um elétron com energia de 20 [eV]) e Figura 7b (na qual, escrita em termos do parâmetro a_0 , $\sigma_{ne} \approx 1,5 \cdot 8,82 \cdot 10^{-17}$ [cm²] = $1,3 \cdot 10^{-16}$ [cm²], para um elétron com a mesma energia de 20 [eV]). Apesar da diferença de cerca de uma ordem de grandeza mostrada na Figura 7b, foi utilizado o modelo de esferas rígidas, mais compatível com a Figura 7a, mais recente.

Figura 7: Variação da seção de choque de ionização de um átomo de argônio em função da energia do elétron teste. a) Região de baixa energia do elétron teste, dados/curvas de alguns autores consultados por Chapman, 1980; b) Regiões de mais alta energia, nesta figura $\pi a_0^2 = 8,82 \times 10^{-17}$ [cm²]. As siglas (SHWK) e (s) são duas referências consultadas por Chapman, 1980: SHWK (SCHRAM et al., 1965); s (SMITH, 1930)





Fonte: (CHAPMAN, 1980), adaptado pelo autor.

No modelo de esferas rígidas, um elétron pontual com velocidade v_1 colidindo com um átomo de argônio com velocidade $v_2 = 0$ pode transferir até 100% de sua energia potencial ocasionando a ionização do argônio. Para que ocorra a ionização, a energia mínima do elétron deve ser equivalente a energia de ionização do átomo (15,7 [eV] para o caso do argônio). Os principais processos que ocorrem em uma descarga elétrica são colisões inelásticas dos tipos abaixo (MASSI, 1994).

Ionização de átomos pelo impacto de elétrons: é o mais importante processo de ionização em uma descarga à baixa pressão. A ionização ocorre somente se o elétron possuir energia superior à energia de ionização do átomo sob impacto ($> 15,7$ [eV] para o Argônio). Neste caso temos uma reação do tipo:



Excitação de átomos ou moléculas por colisão com elétrons: neste tipo de colisão a energia do elétron incidente é suficiente para que ocorra apenas uma alteração na configuração eletrônica do átomo, que passa então a um nível de energia mais elevado chamado metaestável. Uma vez excitado, o átomo pode retornar ao estado fundamental emitindo radiação. O argônio, por exemplo, possui estados metaestáveis com energia de 11,5 e 11,7 [eV] acima do estado fundamental e, portanto, cerca de 4 [eV] abaixo do limiar de ionização (15,7 [eV]). Isto implica que um número muito maior de elétrons pode contribuir para a ionização de metaestáveis em relação a

ionização de átomos no estado fundamental. Este também é um processo ionizante muito importante em descargas elétricas. A reação de transferência de carga neste caso é do tipo:



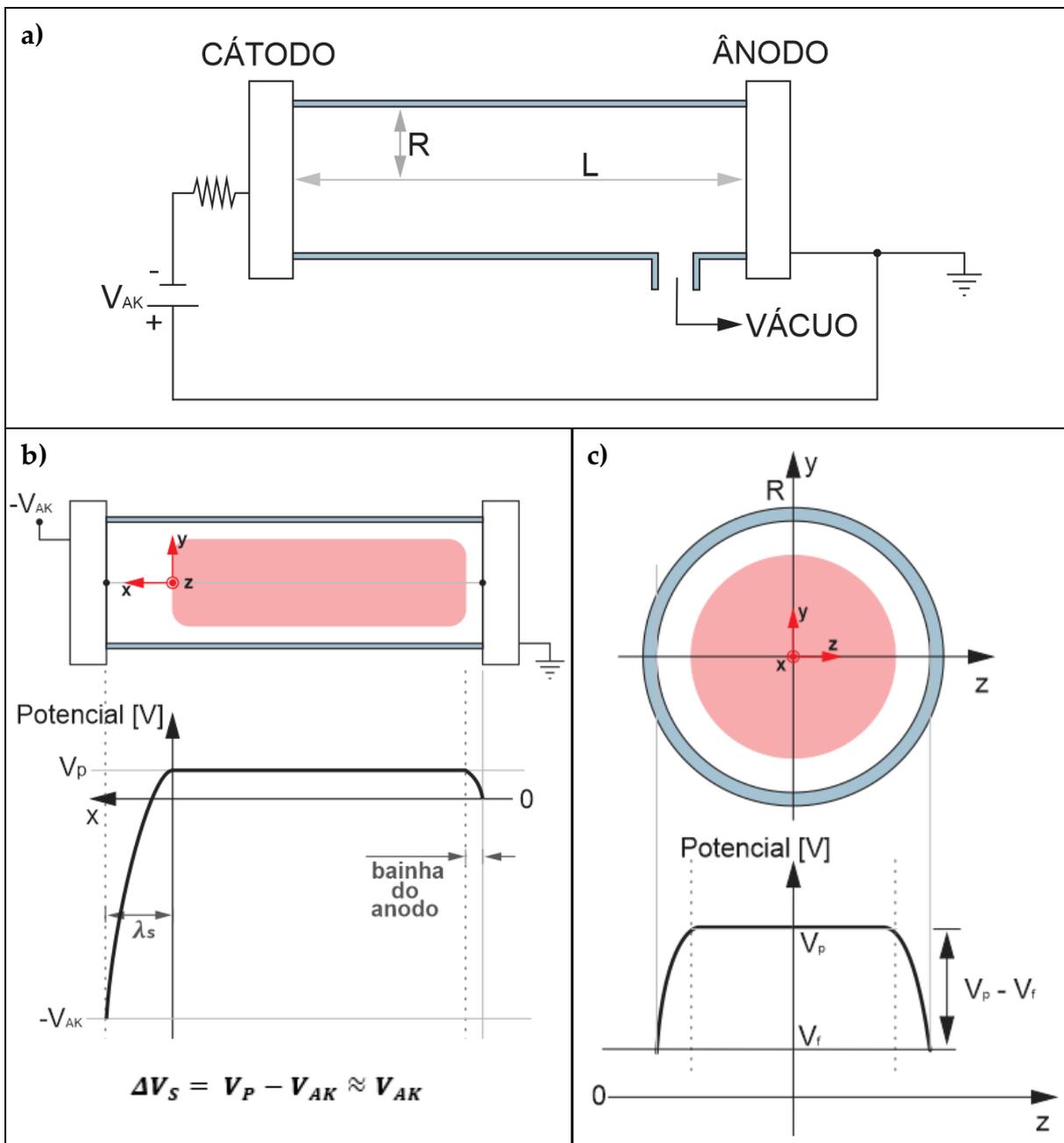
Recombinação: é um processo de perda de portadores de carga. Observa-se que a recombinação entre dois íons (um positivo e outro negativo) de um mesmo gás é mais provável acontecer do que a recombinação entre um íon positivo e um elétron, pois é muito curto o tempo de interação entre o elétron e o íon, devido à alta velocidade do elétron (MASSI, 1994). Neste trabalho, no entanto, assume-se a ausência de íons negativos.

3.4 Comportamento espacial de grandezas elétricas num plasma

Considere um sistema conforme mostrado na Figura 8a que consiste num tubo de vidro de raio R , submetido a baixa pressão por um sistema de vácuo, com suas extremidades vedadas por duas flanges metálicas que funcionam como dois eletrodos. O subscrito A refere-se ao eletrodo ânodo (mais positivo) e o K ao cátodo (negativo).

A aplicação de uma tensão V_{AK} suficientemente elevada entre os eletrodos, provocará o rompimento da rigidez dielétrica do gás, ocasionando uma descarga elétrica com conseqüente redução da tensão e aumento de corrente elétrica. Nestas condições, parte daquela atmosfera gasosa eletricamente neutra que havia antes da aplicação de tensão V_{AK} se ionizará, gerando também espécies carregadas que consistem em íons positivos e elétrons. Todas essas partículas interagem entre si através de colisões. Um sistema de referência cartesiano é traçado na interface entre o plasma e a bainha do cátodo, conforme mostrado na Figura 8b. Como mencionado na seção 3.1, as bainhas de plasma desenvolvem-se junto à superfície de qualquer corpo inserido no plasma e junto às paredes que o confinam; será tão mais facilmente formada quanto maior a diferença de mobilidade dos portadores de carga de sinais opostos. Ela é uma espécie de blindagem eletrostática de tais superfícies.

Figura 8: Sistema de plasma em tubo de vidro: a) Ilustração simplificada de uma câmara de plasma; b) Distribuição longitudinal de potencial elétrico, plano x-y ($z = 0$); c) Distribuição radial de potencial elétrico, plano y-z ($x = L/2$)



Fonte: Autor.

Associado a tal região de carga espacial há um perfil de potencial eletrostático, o qual, na superfície do eletrodo de prova, assume o valor denominado potencial de parede, V_w . Se esse eletrodo de prova for o cátodo, ele assumirá o potencial $V_w = -V_{AK}$. Se o material do eletrodo de prova for um condutor sem conexão elétrica com um

circuito externo (alta impedância) ou um isolante, então o potencial eletrostático de parede assume um valor denominado potencial flutuante, $V_w = V_f$. Este potencial é um efeito da equalização do fluxo dos portadores de carga de sinais opostos, na direção da superfície de tal eletrodo de prova, de modo a resultar corrente elétrica líquida nula.

Para que não haja perda excessiva de cargas do plasma para as paredes do reator, o plasma assume um potencial eletrostático mais positivo que o potencial das paredes que o confinam. A este potencial dá-se o nome de potencial de plasma, V_p . Com frequência, para fins analíticos das equações envolvidas, assume-se como referencial de tensão, o potencial de plasma, ou seja $V_p = 0$. No caso da Figura 8a, o anodo está aterrado, de forma que $V_p > 0$.

A diferença de potencial ($V_p - V_f$) depende (substancialmente) da diferença de massa entre os portadores de carga e (mais fracamente) da energia térmica média dos elétrons kT_e , conforme a expressão (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005; ROTH, 1995).

$$V_f - V_p = -\frac{kT_e}{2} \ln\left(\frac{m_i}{2 \cdot \pi \cdot m_e}\right) \quad (11)$$

Em que m_i é a massa do íon, m_e é a massa do elétron e kT_e a temperatura média de distribuição dos elétrons, medida em elétron-volt [eV].

Para um plasma de argônio, resulta $V_f - V_p = -4,7 kT_e$, e considerando-se energia média do elétron (plasma típico gerado neste trabalho) $kT_e = 1$ [eV], resulta $V_f - V_p = -4,7$ [V]. Ou seja V_f está 4,7 [V] abaixo de V_p .

As figuras 8b e 8c mostram a distribuição de potencial elétrico nas direções/sentidos longitudinal e radial, respectivamente. Deve-se notar que o potencial de plasma é o mais positivo do sistema, para que as espécies mais energéticas (elétrons) permaneçam no corpo do plasma. Como as paredes do tubo são de vidro (material isolante), sua corrente deve ser zero, e portanto, estas paredes assumem o potencial flutuante. Deve ser notado também que quase toda a magnitude da queda de potencial através dos eletrodos, V_{AK} , se dá na bainha do catodo, ou seja, $\Delta V_S = V_p - V_{AK} \approx V_{AK}$. É ali que ocorre o ganho de energia dos íons pesados para bombardear o catodo e promover o espirramento do material, condição necessária para que a deposição ocorra.

Esses perfis de potencial elétrico ao longo da descarga (Figura 8b e 8c) são reflexos da distribuição espacial de cargas que se estabelece no sistema. A relação entre a configuração de carga espacial e o perfil do potencial elétrico é dado pela equação de Poisson:

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (12)$$

Em que V é o potencial eletrostático mostrado na Figura 8 e Figura 9, ϵ_0 a permissividade elétrica no vácuo e $\rho = q(n_i - n_e)$ é a densidade volumétrica de cargas.

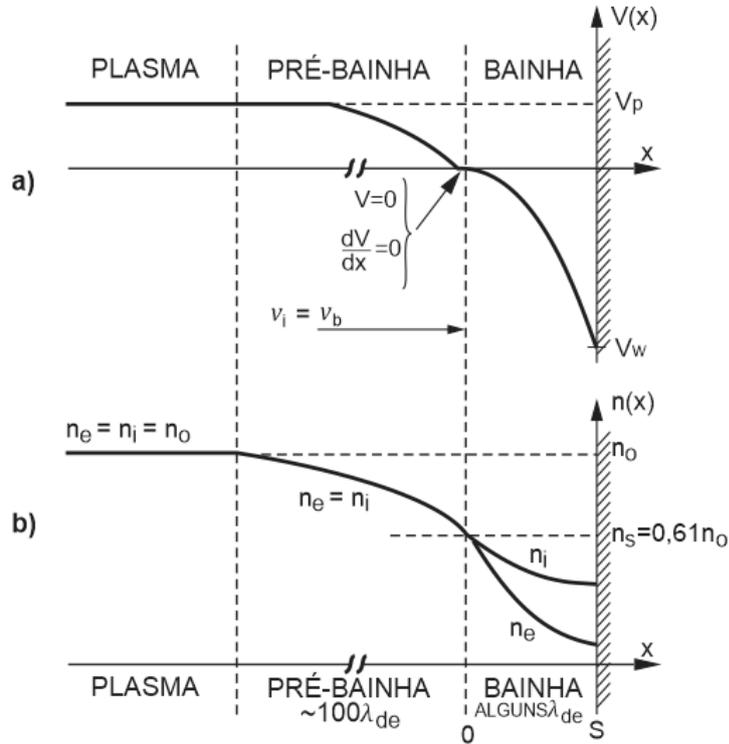
3.4.1 Blindagem eletrostática e a formação da bainha de plasma

Há parâmetros elétricos de um plasma, os quais fornecem uma ideia da ordem de grandeza das distâncias envolvidas e espessura das bainhas. O primeiro é o comprimento de Debye, λ_D (ROTH, 1995). Existe uma região de bainha ao redor de qualquer corpo que esteja em contato com o plasma. Para os plasmas nos quais valem as relações de Maxwell-Boltzmann, o perfil espacial do potencial elétrico associado a esta região decai exponencialmente a partir da superfície do corpo com um comprimento característico, denominado comprimento de Debye, dado por:

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{e n_e} \right)^{1/2} \rightarrow \lambda_D [mm] = 7434 \left(\frac{k T_e [eV]}{n_e [cm^{-3}]} \right)^{1/2} \quad (13)$$

Em que k é a constante de Boltzmann, $k T_e$ é a temperatura (energia) média da distribuição Maxwelliana de elétrons, e é a carga eletrônica e n_e é a densidade volumétrica de elétrons no plasma, ao centro da descarga. O modelo de bainha de Bohm pressupõe uma região de pré-bainha, na qual as densidades de elétrons e íons são aproximadamente iguais, sendo uma região quase neutra ao passo que na bainha essa densidade é maior para íons devido à reflexão/repulsão dos elétrons pelo potencial negativo do cátodo, conforme demonstrado na Figura 9 (ROTH, 1995).

Figura 9: Bainha – modelo de Bohm para o critério de formação de bainha de plasma. (a) perfil do potencial elétrico; (b) perfil das densidades de elétrons (n_e) e íons (n_i).



Fonte: (ROTH, 1995, seção 9.4.2), adaptado pelo autor.

Ainda segundo Roth (1995) e Lieberman (1988), e conforme o modelo da bainha de Bohm, a neutralidade de carga espacial é quebrada quando os íons deixam a região de pré-bainha e entram na bainha com uma velocidade conhecida como velocidade de Bohm v_b , em $x = 0$, definida pela equação 14.

$$v_b = \left(\frac{2eV_p}{m_i} \right)^{1/2} = \left(\frac{eT_e}{m_i} \right)^{1/2} \quad (14)$$

m é a massa da partícula considerada. Deve ser notado que v_b depende de T_e , e não de T_i . Considerando-se um plasma de argônio, por exemplo, no qual $T_e = 1$ [eV] (11.600 Kelvin), então $v_b = 15,46 \cdot 10^4$ [cm/s]. Comparando-se esta velocidade com a velocidade “térmica” dos íons no corpo do plasma, mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, nota-se que os íons na interface da bainha têm velocidade 3 vezes maior. Ainda segundo o modelo de bainha de Bohm, pode-se demonstrar que a densidade de plasma em $x = 0$ cai para 61% de seu valor longe de qualquer bainha.

Outro parâmetro importante é o comprimento característico da bainha do ânodo, do cátodo, das paredes da câmara, ou de qualquer superfície em contato com o plasma. O comprimento da bainha do cátodo, λ_s , depende essencialmente de λ_D e da

magnitude da polarização do eletrodo-sonda em contato com o plasma (LIEBERMAN, 1988).

$$\lambda_s = 0,8\lambda_D \left[\frac{e(\Delta V_s)}{kT_e} \right]^{0,75} ; \quad \Delta V_s = V_P - V_{SDA} \quad (15)$$

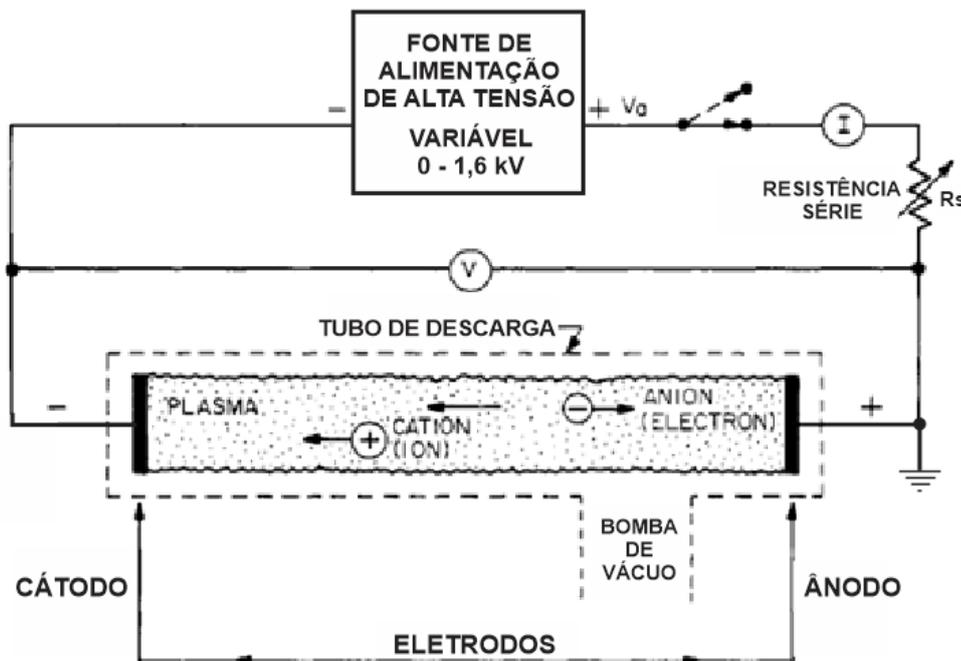
em que V_{SDA} é o potencial do eletrodo-sonda considerado (ânodo, cátodo, paredes da câmara, etc...). Essa expressão será bastante explorada nas seções 3.7 e 3.8, nas quais o eletrodo considerado é o cátodo.

3.5 Descarga DC

A Figura 10 mostra esquematicamente um sistema de descarga DC. A produção de uma descarga gasosa luminescente de corrente contínua (DC) é obtida aplicando-se uma tensão entre dois eletrodos imersos em um gás a baixa pressão (abaixo de 1 [Torr], tipicamente).

Utiliza-se um resistor em série para proteger o circuito limitando a corrente do mesmo. Um voltímetro e um amperímetro são utilizados para monitorar a tensão entre os eletrodos da descarga e a corrente através desta.

Figura 10: Esquema de descarga elétrica à baixa pressão no tubo.

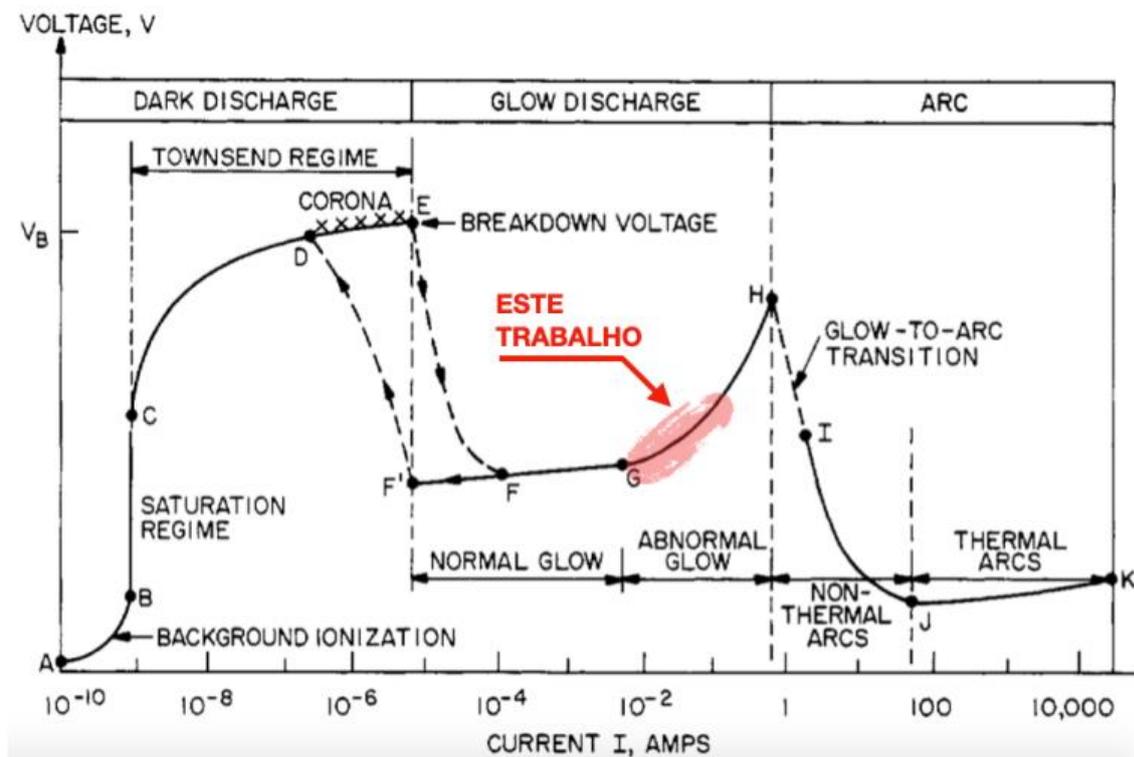


Fonte: (ROTH, 1995) adaptado pelo autor.

A Figura 11 mostra esquematicamente o regime volt-ampère para uma larga

variação de corrente da descarga. O sistema apresentado neste trabalho é capaz de gerar plasmas com corrente da ordem de 10 – 100 [mA] e tensão de 0 – 1,6 [kV]. Desta forma, os resultados apresentados neste trabalho são de experimentos conduzidos com plasma na região hachurada da Figura 11, entre os pontos G e H, num regime denominado descarga brilhante, o qual ocorre após a ruptura dielétrica da descarga, situação na qual o critério de Townsend é satisfeito, resultando numa descarga autossustentada.

Figura 11: Comportamento volt-ampère da descarga elétrica à baixa pressão (abaixo de 1 [Torr]). A região sombreada é aproximadamente o domínio de atuação do sistema proposto neste trabalho.



Fonte: (ROTH, 2001).

Do ponto A até o ponto E, o comportamento da descarga foi detalhado anteriormente na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Devido ao aumento de elétrons livres, a corrente elétrica no sistema aumenta rapidamente. Todavia, tensão permanece em um patamar que descreve a região denominada descarga Townsend (BERRY; HALL; HARRIS, 1968; CHAPMAN; 1980). Aumentando-se ainda mais a tensão, ocorre o processo de avalanche, promovendo colisões de íons positivos do gás com o cátodo e em consequência a produção de elétrons secundários adicionais, gerando assim uma reação em cadeia que autossustenta a descarga. Nesta fase, denominada região normal, há um colapso da tensão com um abrupto aumento de

corrente e da luminescência devido à descarga no gás. A densidade de corrente não é constante em todos os pontos do cátodo pela região normal. Quando todo o cátodo é coberto pela luminescência um aumento na tensão aplicada produz um aumento de corrente. Assim, alcança-se a região denominada de descarga anormal e é essa região que se utiliza para o processo de deposição. Devido ao fato do cátodo receber uma corrente elétrica por toda sua área, proporciona uma deposição relativamente uniforme do filme desejado (LIMA, et al; 2006).

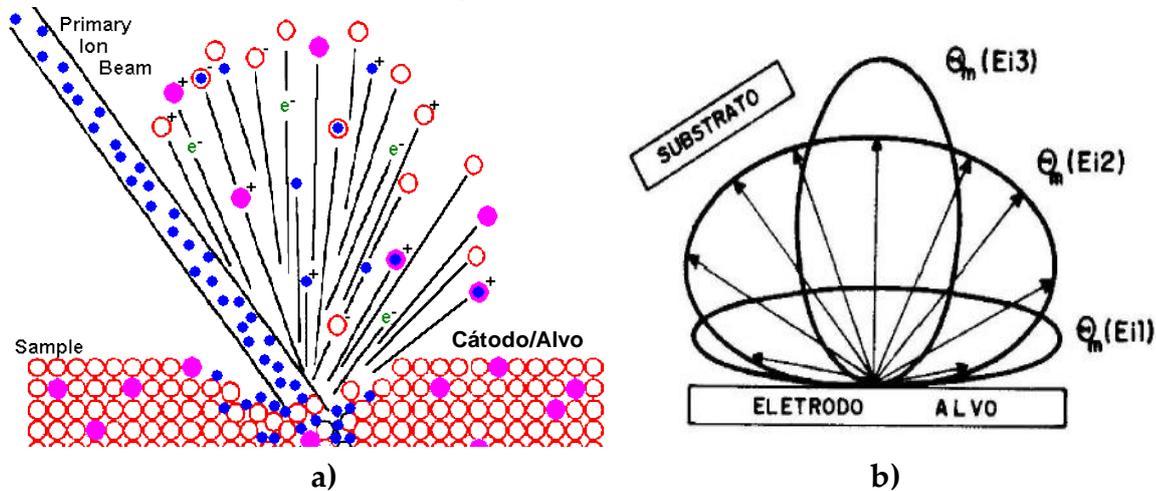
3.6 Rendimento de *sputtering*

Define-se o rendimento de pulverização, a razão entre o número de átomos pulverizados para cada íon incidente. Esse rendimento da pulverização catódica é dependente de fatores da partícula como: energia, massa, ângulo de incidência com o cátodo, peso atômico; além de área, orientação cristalina do material (cátodo), entre outros (ROTH, 2001).

Através de bombardeamento de íons energéticos, átomos do material do alvo (localizado no cátodo) podem ser ejetados da superfície, sendo resultado da transferência de momento dos íons incidentes do gás para os átomos do material alvo que é bombardeado. Esses átomos ejetados do alvo são lançados no espaço e colidem, condensando-se na superfície do substrato, gerando assim o filme depositado (dielétrico ou metálico).

A Figura 12 mostra esquematicamente o bombardeamento iônico, onde se pode notar que um feixe de íons bombardeia a amostra/alvo com um ângulo de incidência que, junto com outros fatores, permite definir o rendimento de pulverização. Alguns desses íons ficam implantados na amostra enquanto outros retornam com diferentes ângulos, cargas e composições. O material alvo bombardeado pode ser puro ou pode ser uma liga metálica, além de poder conter traços de impurezas.

Figura 12: (a) Mecanismo de bombardeamento iônico por *sputtering*; (b) A distribuição angular de escape dos átomos ejetados é função da energia dos íons incidentes. Na ilustração tem-se, $E_{i3} > E_{i2} > E_{i1}$.



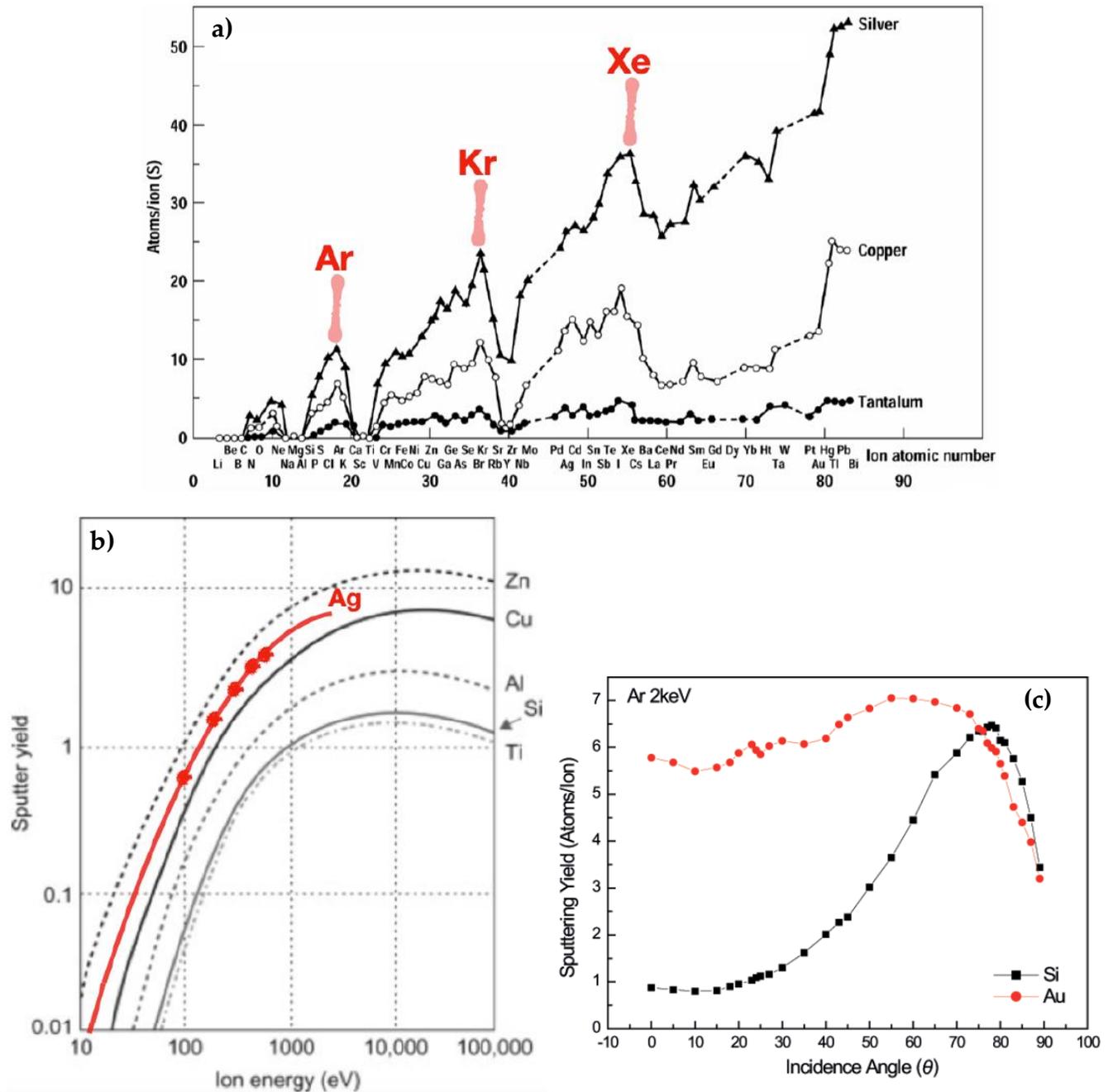
Fonte : a) (ITWG, 2016) / b) (MASSI, 1994).

Os átomos ejetados possuem uma distribuição angular de escape (θ_m) que é função da energia dos íons incidentes, como mostra a Figura 12b. É importante lembrar que os átomos espirrados sofrem colisões até atingirem o substrato, portanto nem todos os átomos arrancados do eletrodo alvo são depositados no substrato.

Muitas variáveis influenciam na pulverização catódica, como pressão de processo, material alvo utilizado, tensão aplicada, entre outros; alterando as propriedades do filme depositado em relação ao alvo original.

A Figura 13a mostra o rendimento de *sputtering* considerando um íon de argônio com energia de 45 [keV] e incidência normal – de uma ampla gama de elementos químicos – ao bombardear alvos de prata, cobre e tântalo. Mantendo-se as mesmas condições de processo, pode-se esperar uma taxa de deposição de prata maior que do cobre e tântalo. A Figura 13b mostra o mesmo parâmetro, para alvos de alguns elementos químicos específicos: zinco, cobre, alumínio, silício e titânio; bombardeados por feixe de argônio com energia variável. O rendimento de *sputtering* apresenta uma dependência com o ângulo de incidência do fluxo de íons que bombardeia o alvo, conforme mostra a Figura 13c para alvos de ouro e silício, submetidos a um bombardeamento de íons de argônio com energia de 2 [keV]. Pode-se notar que o rendimento de *sputtering* do silício apresenta uma elevada dependência com a direcionalidade dos íons, sendo máxima para a incidência perpendicular à superfície do alvo. Considerando-se o ouro, esta dependência é bem menos pronunciada.

Figura 13: Rendimento de *sputtering* para (a) íon de argônio [45 [keV], ângulo de incidência normal (0°)] em alvos de vários tipos de materiais; (b) rendimento de pulverização conforme energia iônica de alguns metais; valores para prata obtidos de (WASA; KANNO; KOTERA, 2012) (c) dependência com o ângulo de incidência do íon de argônio (2 [KeV]), para alvos de Si e Au.



Fonte: (WASA; KANNO; KOTERA, 2012), Roth (2001) e Sarkar (2014).

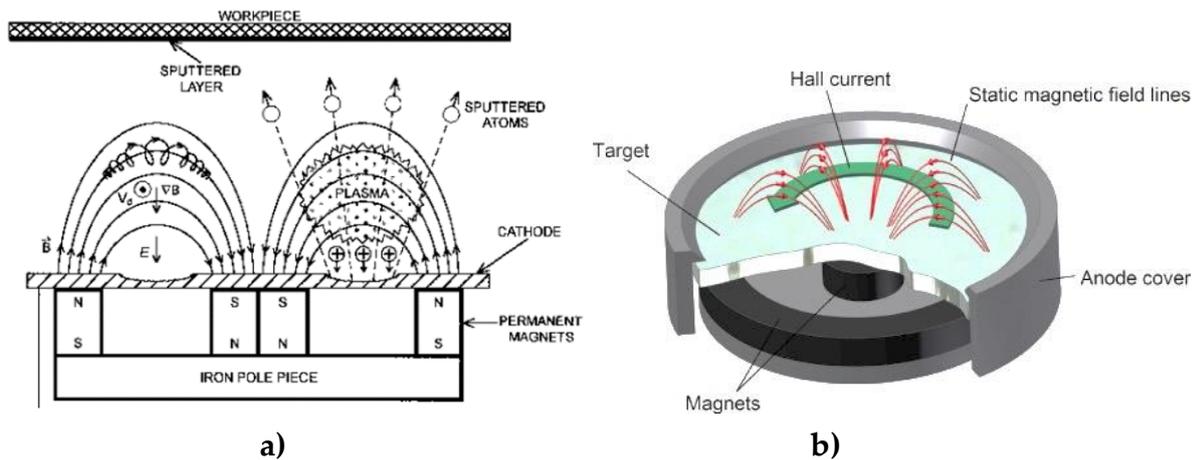
Neste trabalho, são utilizados alvos de diversos materiais metálicos tais como o

cobre 99,9%, ouro 99,99%, prata 99,99% e alumínio.

Uma maneira de se aumentar a taxa de deposição é empregando-se um imã embutido no cátodo da descarga. A essa construção dá-se o nome de *magnetron sputtering*. A Figura 14 ilustra a configuração *magnetron sputtering* (ROTH; 2001). Em uma descarga na qual um campo magnético B é aplicado com a configuração de linhas de campo mostrada na

Figura 14, a força que age sobre o elétron é dada pela soma das forças elétrica e magnética e o efeito da componente magnética é tornar a trajetória das partículas carregadas espiralada (REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1982), aumentando o livre caminho médio do elétron, e conseqüentemente a energia adquirida entre duas colisões com espécies neutras do gás (moléculas ou átomos) (KAY, 1963). Quanto maior a densidade de campo magnético, menor é o raio de curvatura do componente espiral da trajetória. É devido a esse fato que os campos magnéticos elevam o grau de ionização de uma descarga. Os efeitos do campo magnético introduzem grandes melhorias no processo de *sputtering*, no que diz respeito a taxas de deposição, ampliando sua faixa de operação em termos de pressão de gás inerte otimizando a característica volt-ampère e diminuindo o bombardeamento do substrato por elétrons (ROTH; 2001).

Figura 14: Diagrama esquemático (a) configuração magnetron; (b) configuração das linhas de campo em um cátodo magnetron.



Fonte: (ROTH, 2001) e (WINTER; HECIMOVIC; ARCOS, 2013)

3.7 Determinação do regime colisional do sistema proposto

Nesta seção é feito um estudo do regime colisional dos plasmas estudados neste

trabalho. Para este fim, um conceito chave a se explorar é o livre caminho médio (LCM) discutido na seção 3.3. Para o reator de plasma proposto são assumidos os valores típicos mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Intervalos de valores típicos de um plasma para o sistema proposto.

PARÂMETRO	MÍNIMO	TÍPICO	MÁXIMO	UNIDADE
n_{ie}	10^9	5×10^9	10^{10}	cm^{-3}
kT_e	0,8	1	1,2	eV
kT_i	—	0,048	—	eV
p	10	20	200	mTorr
V_{AK}	0,5	1	1,5	kV
d	2	3,5	8	cm

Fonte: Autor.

Como visto na seção 3.3, numa descarga há vários LCMs, sendo que para colisões entre partículas carregadas são muito maiores que os LCMs para colisões entre partículas neutras e carregadas (DALAQUA, 1982). Sendo assim, apenas este último é importante para o estudo de regime colisional. A partir da equação 6, para o caso de colisões entre partícula neutra e portador de carga, as expressões são as seguintes.

Colisões entre íon - átomo neutro:

$$\lambda_{ni} [cm] = \frac{1}{n_n [cm^{-3}] \sigma_{ni} [cm^2]} \quad (16)$$

Sendo σ_{ni} a secção de choque dos íons com as partículas neutras do gás.

Colisões entre elétron - átomo neutro:

$$\lambda_{ne} [cm] = \frac{1}{n_n [cm^{-3}] \sigma_{ne} [cm^2]} \quad (17)$$

Sendo σ_{ne} a secção de choque dos elétrons com as partículas neutras do gás.

Em um plasma de argônio, como já mencionado, a secção de choque é função da energia envolvida entre as partículas. No entanto pode-se estimar a ordem de grandeza das secções de choque dos diferentes gases considerando-se os átomos (moléculas) como esferas rígidas cujos raios são os raios atômicos (moleculares, estimados a partir da soma dos raios atômicos constituintes da respectiva molécula). O raio atômico do argônio é igual a 1,8 Angström [\AA], o que resulta $\sigma_{ni} = 4,1 \cdot 10^{-15} [cm^2]$ e $\sigma_{ne} = 1 \cdot 10^{-15} [cm^2]$. Pode-se utilizar a equação de Clapeyron (gases ideais) para estimar a densidade n_n :

$$n_n = \frac{P}{kT_n} \rightarrow n_n [\text{cm}^{-3}] = 3,22 \cdot 10^{16} \cdot p [\text{Torr}] \quad (18)$$

Sendo T_n a temperatura do gás (assumida igual a 300 [K]). Desta forma, tem-se que para ($10 < p < 200$ [mTorr]) corresponderá ($3,22 \cdot 10^{14} < n_n < 6,4 \cdot 10^{15}$ [part/cm³]).

Pode-se agora calcular os livres caminhos médios, obtendo-se os valores da Tabela 4. O parâmetro λ_{ne} diz respeito a ionização das espécies neutras no corpo do plasma, responsável pela sua densidade de partículas carregadas; o parâmetro λ_{ni} diz respeito ao bombardeamento do cátodo por íons pesados, responsáveis pelo espirramento do material de cátodo (alvo), e conseqüentemente pela taxa de deposição de um filme no substrato (que se encontra em repouso sobre o anodo).

Tabela 4: Valores calculados (para 3 valores de pressão) dos livres caminhos médios para colisões entre portador de carga e partícula neutra.

PRESSÃO [mTorr]	n_n [part/cm ³]	PLASMA DE ARGÔNIO	
		λ_{ni} [cm]	λ_{ne} [cm]
10	$0,322 \times 10^{15}$	0,80	3,00
20	$0,644 \times 10^{15}$	0,38	1,5
200	$6,440 \times 10^{15}$	0,04	0,15

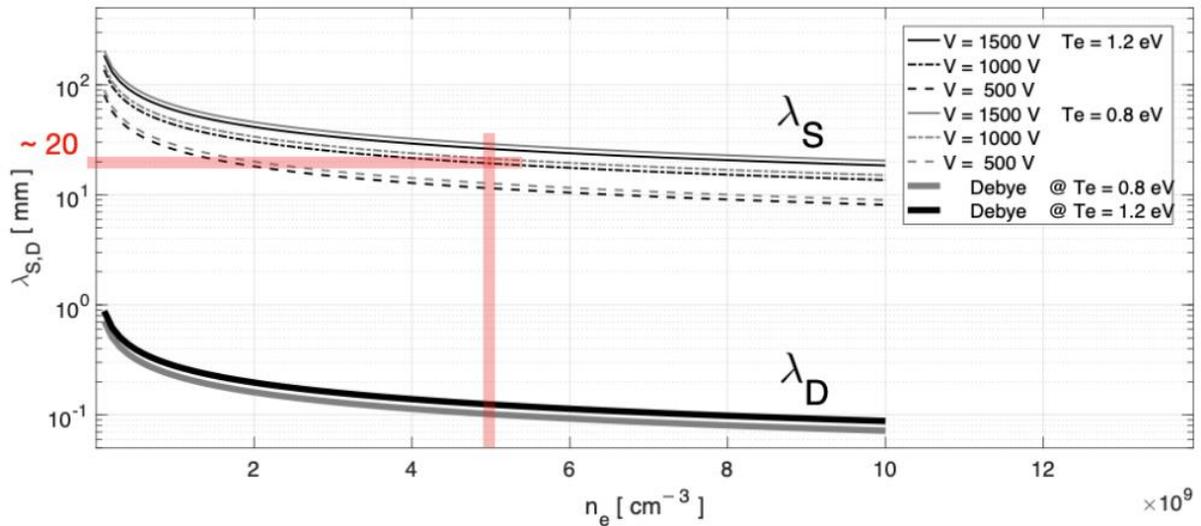
Fonte: Autor.

Pela tabela nota-se que o menor dos livres caminhos médios é aquele para as condições de maior pressão (200 [mTorr]) e colisões entre íon positivo e espécie neutra (λ_{ni}).

A aceleração dos íons pesados se dá na bainha do cátodo. Para se determinar a espessura da bainha do cátodo, deve-se levar em conta que esta varia com a diferença de potencial ao longo da mesma, ΔV_S , conforme descrito na equação 15 (LIEBERMAN, 1988).

O comprimento de Debye é calculado pela expressão 13 e o comprimento da bainha de cátodo é determinado pela equação 15. Portanto, deve-se esperar uma variação da espessura da bainha do cátodo, dependendo do potencial que efetivamente se desenvolve nessa bainha. A Figura 15 mostra o valor do comprimento da bainha do cátodo em função da densidade de plasma, parametrizado para dois valores de energia térmica média de elétrons $kTe = 0,8$ [eV] e 1,2 [eV]; e três valores de diferença de potencial na bainha, quais sejam $V_{AK} \approx \Delta V_S = 0,5 ; 1$ e 1,5 [kV]. Foi considerado um potencial de plasma típico $V_p = 10$ [V]. Estas curvas foram obtidas a partir das equações 13 e 15.

Figura 15: Gráfico de densidade de plasma em função do comprimento da bainha do cátodo.



Fonte: Autor.

Pode-se notar a forte dependência da variação da espessura da bainha em função da tensão ao longo da mesma; já a dependência com a densidade é um pouco menos pronunciada, e a dependência com a temperatura de elétrons é bastante fraca. Nota-se também que a espessura da bainha de cátodo, λ_s , é 20 [mm] para densidade típica de plasma de $5 \cdot 10^9$ [cm^{-3}], e uma tensão aplicada na bainha de cátodo $V_{AK} \approx \Delta V_s = 1$ [kV].

Uma vez estimado o comprimento típico da bainha de cátodo polarizada com uma tensão típica de 1 [kV], pode-se determinar λni para os 3 valores no intervalo de pressão de operação, estabelecidos na Tabela 5.

Tendo determinado λni na Tabela 4, pôde-se avaliar o regime colisional de um íon no interior da bainha do cátodo, através da relação $\lambda s / \lambda ni$. Esta relação dá o número de colisões no interior da bainha de cátodo. Considerando-se inicialmente uma pressão de 10 [mTorr], tem-se $\lambda s / \lambda ni = 20 / 8 \approx 2,5$ colisões; para uma pressão de 20 [mTorr], resulta $20 / 3,8 \approx 5$ colisões; e, finalmente, para 200 [mTorr], tem-se $20 / 0,38 \approx 53$ colisões. Assumindo que a bainha do cátodo está submetida a uma tensão típica $\Delta V_s \approx V_{AK} = 1$ [kV], a energia média adquirida por um íon entre duas colisões é:

- ϵ_{ni} (10 [mTorr]) = (1 [kV] / 2,5 colisões) ≈ 400 [eV/colisão];
- ϵ_{ni} (20 [mTorr]) = (1 [kV] / 5 colisões) ≈ 200 [eV/colisão];
- ϵ_{ni} (200 [mTorr]) = (1[kV] / 53 colisões) ≈ 19 [eV/colisão];

A partir desses valores típicos de energia adquirida entre duas colisões sucessivas, pode-se consultar a Figura 13b, reproduzida de forma modificada na

Figura 16, para estimar o rendimento de *sputtering* para os regimes de pressão

estabelecidos, considerando um alvo de cobre: η (400 [eV]) $\approx 1,9$; η (200 [eV]) $\approx 0,9$; η (19 [eV]) $\approx 0,01$. Esses resultados estão também sumariados na Tabela 5.

Tabela 5: Valores de livres caminhos médios e colisões na bainha do cátodo para $\Delta V_s = 1$ [kV] e $\lambda_s = 20$ [mm].

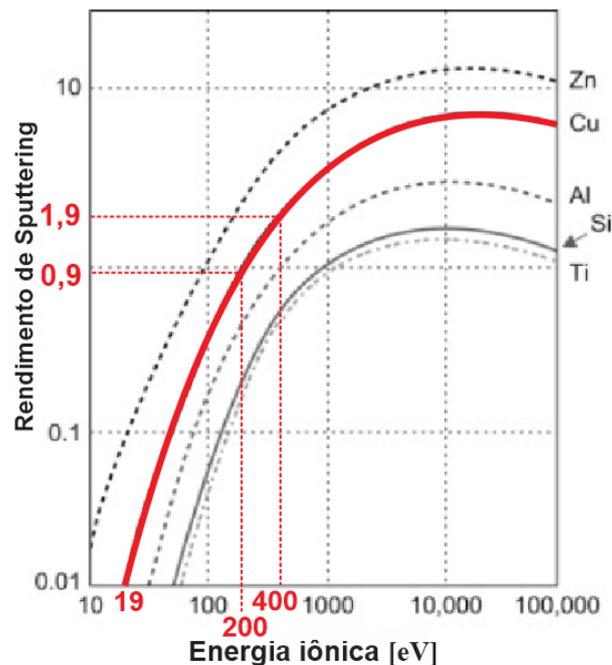
PRESSÃO [mTorr]	Espécie neutra-íon		Rendimento de sputtering η
	λ_{ni} [cm]	#ni [colisões]	
10	0,80	2,5 (400 [eV/col])	1,9
20	0,38	5 (200 [eV/col])	0,9
200	0,04	53 (19 [eV/col])	0,01

Fonte: Autor.

Considere *sputtering* de cobre com íons de argônio, conforme

Figura 16. Para que haja espirramento com rendimento igual a unidade, o íon deve incidir com uma energia de cerca de 215 [eV]. Isso poderá ser feito pela diminuição da pressão, ou pelo aumento da tensão na bainha do cátodo. Naturalmente, espera-se que uma diminuição da pressão irá causar uma diminuição da taxa de deposição devido a menor disponibilidade de espécies a serem ionizadas.

Figura 16: Gráfico de rendimento em função da energia iônica, para o cobre, considerando três condições de regime colisional na bainha do catodo.



Fonte: (SARKAR, 2014), adaptada pelo autor.

3.8 Determinação da densidade de plasma e taxa de deposição

Esta seção traz uma metodologia semi-empírica para a determinação da densidade de plasma e da taxa de deposição, para determinadas condições de processo. Os resultados obtidos a partir deste modelo são comparados com resultados experimentais, detalhados na seção 5.4. O método foi realizado para uma deposição de cobre, e pode ser estendido para deposição de outros materiais, embora na seção 5.4 tenham sido reportados resultados experimentais para a deposição de prata também.

Conforme mostrado na Figura 10, a corrente ao longo da descarga, em qualquer seção transversal ao longo do eixo x da Figura 8b, é a mesma que circula no circuito externo, a qual pode ser medida. Desta forma, considere a interface entre o corpo do plasma e a bainha de cátodo ($x=0$ na Figura 9). O fluxo de portadores que cruzam essa seção transversal é dado pelo fluxo de íons, acelerados do plasma em direção ao cátodo, e de elétrons secundários ejetados do cátodo, acelerados em direção ao corpo do plasma. Visto que os fluxos de portadores têm sentidos opostos e que os portadores têm cargas elétricas opostas, a corrente elétrica líquida é a soma destes fluxos. No entanto, o fluxo de elétrons é tipicamente da ordem de 1% do fluxo de íons (PETRACONI, G. et al, 2004), de modo que se pode negligenciar a contribuição dos elétrons secundários na bainha do cátodo, com respeito à corrente iônica:

$$\Gamma_T = \Gamma_i + \Gamma_e = \Gamma_i(1 + \gamma_{se}) \approx \Gamma_i \quad (19)$$

Sendo Γ_T o fluxo total de partículas, soma dos fluxos de íons Γ_i e elétrons Γ_e . De fato, na seção 5.2 o valor $\gamma_{se} = 0,012$ foi estimado a partir de dados experimentais para uma descarga de argônio e alvo de cobre.

A caracterização volt-ampère da descarga é uma maneira relativamente fácil e barata de estimar a densidade de plasma $n_{i,e}$, pois o fluxo de íons (em $x=0$, Figura 9) é proporcional à densidade de corrente da descarga, $J_{AK} = I_{AK} / A_K = q\Gamma_i$, sendo que I_{AK} pode ser monitorada por um amperímetro.

Em $x=0$, $\Gamma_i = (0,61 \cdot n_i) \cdot v_b = (1/q) \cdot (I_{AK} / A_K)$, de modo que a densidade de plasma pode ser determinada a partir a corrente que circula na descarga e no circuito externo:

$$n_i(T_e) = \frac{1}{0,61 \cdot q \cdot v_b(T_e)} \cdot J_{AK} \quad (20)$$

Do ponto de vista de aplicações tecnológicas, os dois principais parâmetros microscópicos de um processo assistido por plasma são: a energia média dos elétrons,

kTe , e a densidade de plasma, n_{ie} . No entanto, conforme mostrado na Tabela 3, kTe tem uma variação relativamente pequena. A Figura 15 evidencia a fraca dependência de λ_D e λ_s , em função de kTe . Isto ocorre devido à dependência desses parâmetros segundo $(kTe)^{1/2}$. Sendo assim, para o desenvolvimento desse modelo semi-empírico, será assumido um valor constante de $Te = 11.600$ Kelvin (ou equivalentemente, $kTe = 1$ [eV]), de modo que a equação anterior torna-se:

$$n_i(1 \text{ [eV]})[m^{-3}] = 6,6 \cdot 10^{15} \cdot J_{AK} [Am^{-2}] \quad (21)$$

Segundo Lieberman e Lichtenberg (2005), assumindo que todo o material pulverizado seja depositado no substrato, a taxa de deposição para sputtering físico, r_D , depende de dois fatores importantes, ocorrendo simultaneamente: (I) um relevante fluxo de íons de argônio (Γ_i) e (II) um considerável rendimento de sputtering deste íon, $\gamma_i(\mathcal{E}_i)$, ao bombardear o alvo de cobre, formando-se um filme fino que cobre determinada área, conforme evidenciado na equação seguinte:

$$r_D = \frac{\gamma_i(\mathcal{E}_i) \cdot \Gamma_i}{n_f} \cdot \frac{A_K}{A_A} [m/s] \quad (22)$$

Γ_i é o fluxo de incidência de íons em $[m^{-2} s^{-1}]$, n_f a densidade atômica do filme de cobre sendo depositado em $[m^{-3}]$ (para o Cu, $n_f = 8,4 \cdot 10^{28} [m^{-3}]$), A_K a área efetiva do alvo/cátodo sob pulverização catódica, A_A a área do substrato/ânodo em que foi depositado o filme, e $\gamma_i(\mathcal{E}_i)$ o rendimento de pulverização catódica dependente da energia de bombardeamento do íon.

Note-se que não é suficiente haver um fluxo elevado (isto é, densidade de corrente, Γ_i , elevada) numa condição de baixo rendimento de *sputtering*, $\gamma_i(\mathcal{E}_i)$, e vice-versa. A determinação de $\gamma_i(\mathcal{E}_i)$ é feita com a ajuda da

Figura 16.

Para este fim, é necessário estimar a energia de bombardeamento dos íons de argônio. Isto é feito comparando-se a espessura da bainha de cátodo, λ_s , com o LCM para colisões entre íon de argônio e espécie neutra de argônio, λ_{ni} , conforme ilustrado na Tabela 5. Uma vez que a bainha de cátodo está sob uma polarização de magnitude V_{AK} , define-se a energia média adquirida entre duas colisões sucessivas, \mathcal{E}_i , definida pela expressão:

$$\mathcal{E}_i = \frac{V_{AK}}{\lambda_s/\lambda_{ni}} \left[\frac{eV}{\text{colisão}} \right] \quad (23)$$

Sendo λ_s e λ_{ni} definidos pelas equações 15 (onde está embutido o comprimento de Debye, λ_D) e 16, respectivamente.

No Sistema Internacional (SI) de medidas essas equações tornam-se:

$$\lambda_S(1 [eV]) = 8,04 \cdot \sqrt{\frac{V_{AK}}{n_{i,e}}} \cdot (V_{AK})^{1/4} \quad (24)$$

$$\lambda_{ni} \frac{10^{-2}}{P} \quad (25)$$

$$\lambda_D = 69 \cdot \sqrt{\frac{T_e}{n_{i,e}}} ; \lambda_D(1 [eV]) = \frac{7,4 \cdot 10^3}{\sqrt{n_{i,e}}} \quad (26)$$

Substituindo as equações 24 e 25 na equação 23, é possível obter uma expressão que relaciona a energia média adquirida pelo íon, antes da colisão com o alvo, em função dos parâmetros de controle do processo (V_{AK} , J_{AK} e pressão).

$$\varepsilon_i = V_{AK} \frac{\lambda_{ni}}{\lambda_S} = 9,76 \cdot 10^4 \cdot \sqrt{J_{AK}} \cdot (V_{AK})^{1/4} \cdot \frac{1}{P} \quad (27)$$

Com os valores de ε_i , pode-se recorrer ao gráfico da

Figura 16 afim de determinar o parâmetro γ_i . O segundo parâmetro relevante é o fluxo de íons que bombardeia o alvo, Γ_i . Sua determinação é feita empregando-se a teoria de Bohm, avaliando-se o produto densidade-velocidade na interface da bainha do catodo ($x = 0$ na fig.9).

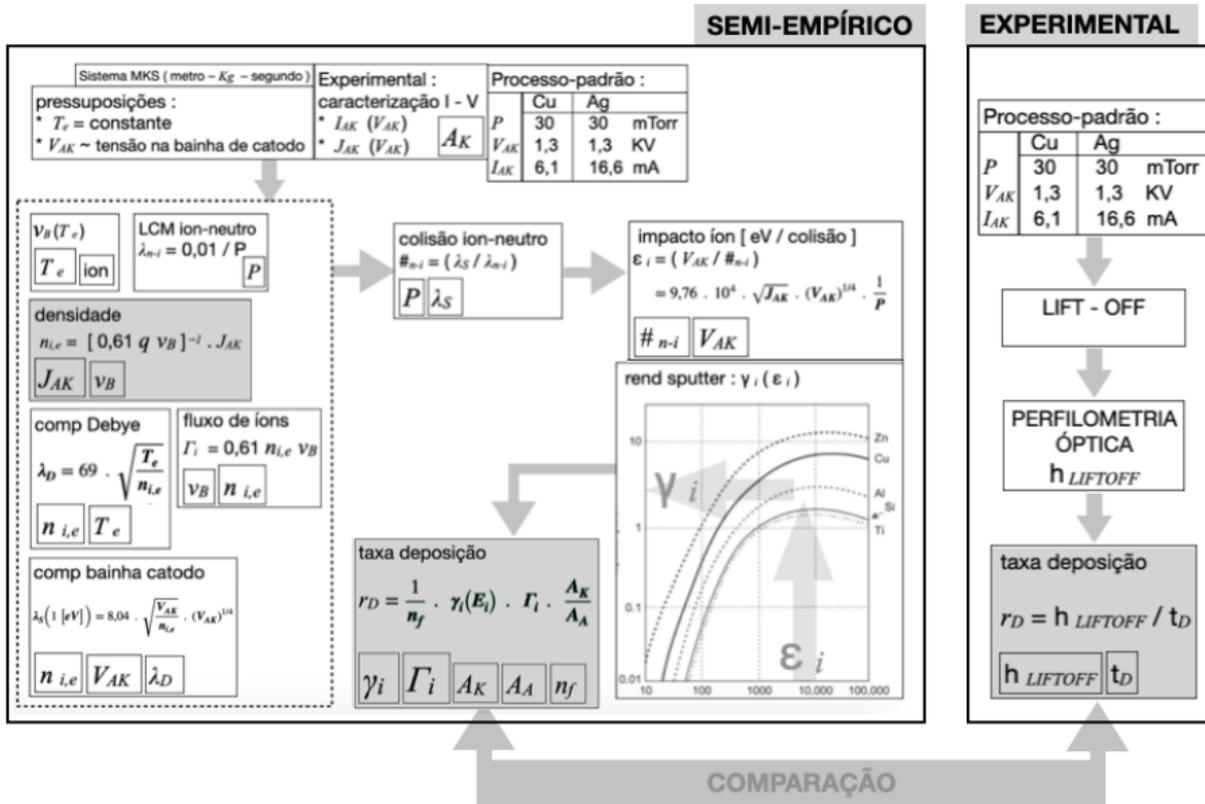
$$\Gamma_i = (0,61 \cdot n_i) \cdot v_b = \frac{1}{q} \cdot J_{AK} ; \Gamma_i(1 [eV]) = 6,24 \cdot 10^{18} \cdot J_{AK} \quad (28)$$

Na equação acima, as quantidades n_i e v_b são dadas pelas equações 20 e 14, respectivamente. Tendo-se estimado γ_i e Γ_i , pode-se obter a taxa de deposição a partir da equação 22, após as devidas substituições.

Com intuito de dar suporte à consistência dos resultados de taxa de deposição obtidos através da equação 22 um método experimental, foi empregado para comparação dos resultados. Este método é baseado na caracterização de filmes - pulverizados em substrato de vidro - via técnica de perfilometria óptica (interferométrica). Ele está detalhado na seção 4.4, e os resultados comparativos podem ser vistos na Figura 43.

A Figura 17 mostra esquematicamente a sequência empregada nos cálculos para a determinação da densidade de plasma e da taxa de deposição. Dentro de cada bloco foram destacados os parâmetros de entrada necessários para o respectivo cálculo.

Figura 17: Desenho esquemático da sequencia empregada nos cálculos para a determinação da densidade de plasma e da taxa de deposição.



Fonte: Autor.

A seção 5.4 apresenta resultados da taxa de deposição baseados neste procedimento descrito pela equação 22, e uma comparação é feita com resultados de taxas de deposição obtidos experimentalmente.

Capítulo 4

Materiais e métodos

A seção 4.1 apresenta características construtivas da câmara de plasma. Na seção 4.2 serão apresentadas as características do sistema de vácuo.

Conforme mostrado na Figura 10, uma fonte de alta tensão é utilizada para polarizar os eletrodos anodo e catodo. Uma fonte desse tipo foi projetada e montada para este trabalho, e será descrita na seção 4.3.

4.1 Câmara de deposição

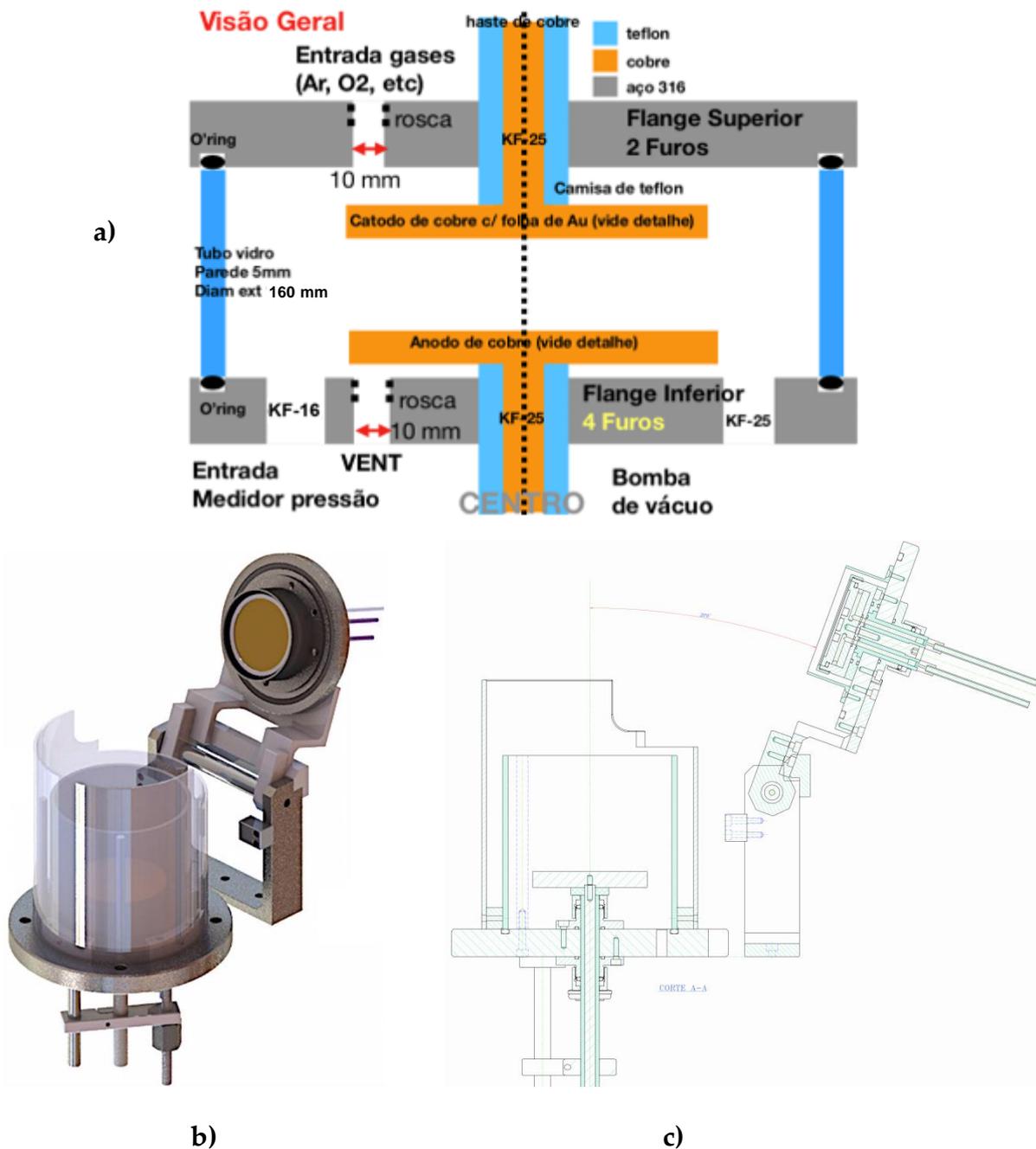
Diversas configurações de montagens foram comparadas a partir de referências de equipamentos semelhantes, comercialmente disponíveis. A câmara proposta neste trabalho consiste em um tubo de vidro borossilicato com diâmetro interno de 150 [mm], externo de 160 [mm] e altura de 160 [mm], conforme é mostrado na Figura 18. As extremidades do tubo foram vedadas com duas flanges de aço inox 316L.

A flange inferior é fixa e a superior está solidária a uma dobradiça para possibilitar abertura da câmara. O eletrodo superior (catodo) é fixo, feito em cobre, sendo refrigerado através da circulação de água, para evitar sobreaquecimento devido ao bombardeamento de íons no alvo. A flange inferior fixa contém o eletrodo de anodo, no qual repousa a amostra sobre a qual é depositado o filme fino. O anodo pode ser movimentado, através de guias, permitindo a variação da distância em relação ao catodo. Ambos os eletrodos têm 120 [mm] de diâmetro.

A admissão de gases está localizada na flange superior e realizada através de uma entrada de 1/4". A flange inferior possui três portes: uma conexão do tipo KF-25 para o sistema de vácuo; uma conexão do tipo KF-16 para um sensor de pressão; uma saída

de 1/4" para ventilação da câmara, afim de submetê-la a pressão atmosférica. A Figura 18 mostra um desenho esquemático da câmara de deposição, projeto e renderização 3D da mesma.

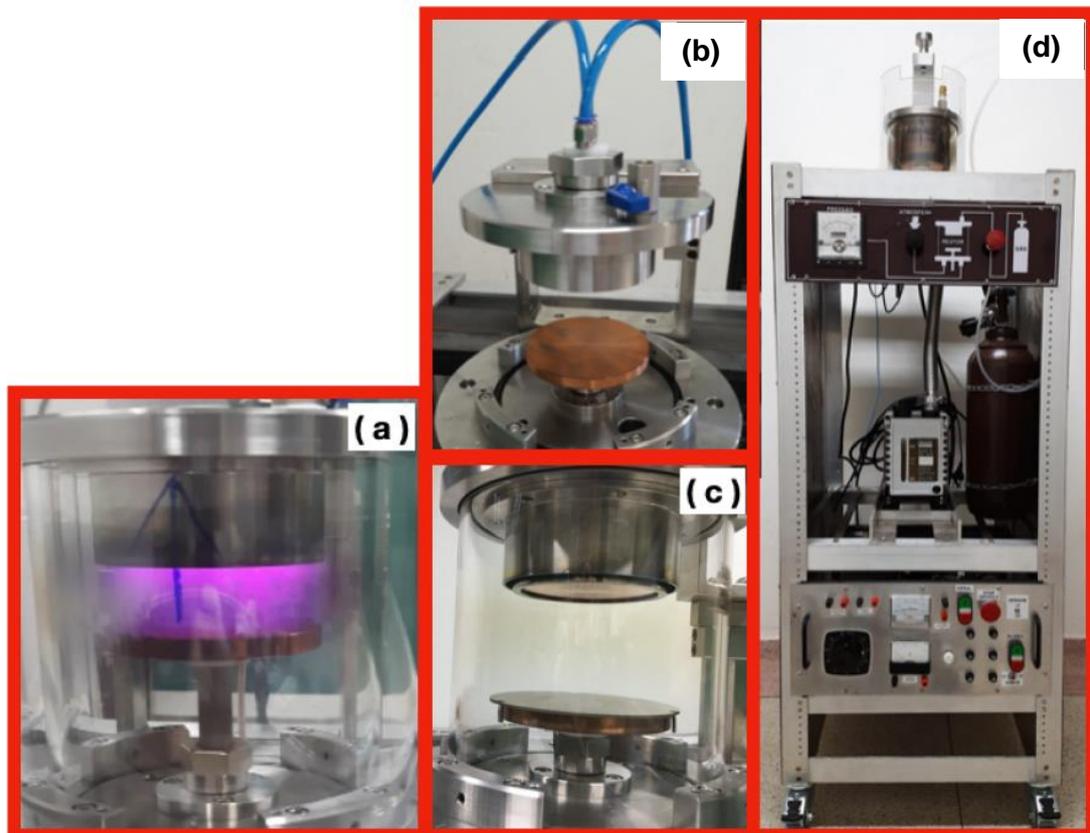
Figura 18: Projeto da câmara de plasma. a) Esquemático geral ilustrativo; b) Projeto renderizado; c) Corte lateral.



Fonte: Autor.

A Figura 19 mostra fotografias do sistema de deposição construído.

Figura 19: Fotos do reator construído: a) reator em funcionamento gerando plasma; b) teste de estanqueidade do sistema de refrigeração forçada do cátodo; c) Reator montado com detalhe dos eletrodos de anodo (abaixo) e alvo (acima); d) rack do sistema montado.



Fonte: Autor.

A Tabela 6 traz as principais características da câmara de deposição bem como do sistema de vácuo, com detalhes de seus componentes.

Tabela 6: Parâmetros do reator e de plasma típico.

Parâmetro	Unidade	Valores
Pressão	[Torr]	0,004 - 760
Distância entre eletrodos	[cm]	≤ 8
Dimensão	[L]	2,83
Tensão	[V]	0 - 1600
Corrente	[mA]	0 - 100
Temperatura	[K]	300
Densidade de partícula carregada	[cm ⁻³]	5x10 ⁹
Elétrons do plasma (energia)	[eV]	1
Íons do plasma	[eV]	0,048
Íons no cátodo	[eV]	200

Fonte: Autor.

4.2 Sistema de vácuo

O reator proposto nesse trabalho consiste numa câmara de processo, cuja atmosfera é bombeada por uma bomba de vácuo, interligada através de um tubo. A velocidade de bombeamento na câmara de processo, S_c , é definida como o volume de gás retirado por segundo, $S_c = dV / dt$. O fluxo Q é definido como a quantidade de gás bombeada por unidade de tempo, sendo proporcional à pressão, $Q = S_c \cdot p$. O fluxo é em geral o resultado de um somatório de fluxos de várias origens: $Q = Q_g + Q_d + Q_f$, em que Q_g é o componente de fluxo devido ao bombeamento dos gases existentes no início do processo de evacuação; Q_d é o componente de fluxo devido a desgaseificação dos materiais no interior da câmara; Q_f é o componente de fluxo devido à entrada contínua de gás no sistema, isto é, fugas e permeabilidade dos materiais.

Desta forma, de acordo com Coutinho, Silva e Cunha (1980), a pressão no interior do reator é dada pela expressão $p = (Q_g + Q_d + Q_f) / S_c$. Quando o sistema é bombeado a partir da atmosfera, numa primeira fase (pré-vácuo), tem-se $Q_g \gg (Q_d + Q_f)$. Devido a ação de bombeamento, a pressão diminui com o tempo: $Q_g = (p \cdot S_c) = -V (dp / dt)$; após a fase de pré-vácuo, as contribuições de Q_d e Q_f tornam-se significativas com respeito a Q_g , de modo que a equação diferencial torna-se $p \cdot S_c = -V (dp / dt) + [Q_d + Q_f]$. A solução destas equações diferenciais conduz à expressão da variação da pressão com o tempo.

Ainda de acordo com Coutinho, Silva e Cunha (1980), registrar experimentalmente a variação da pressão com o tempo, permite determinar a velocidade de bombeamento S_c de acordo a seguinte expressão:

$$S_c = 2,3 \frac{V}{t_2 - t_1} \log \frac{p_1 - p_0}{p_2 - p_0} \quad (29)$$

Onde t_2 e t_1 são os tempos final (atingindo pressão p_2) e inicial (pressão p_1), respectivamente; e p_0 a pressão residual (ou pressão de fundo) devido ao fluxo de um gás. V é o volume em litros da câmara e a unidade de medida de S_c geralmente é dada em litros por segundo.

A partir da determinação experimental de tau (τ), sendo $\tau = V/S$ uma constante, pode-se estimar a velocidade de bombeamento S , uma vez que o volume sendo evacuado é constante e uma informação conhecida no projeto. τ é utilizada na seção de resultados para se estimar o tempo necessário para a evacuação do reator no interior do qual será feito o plasma. Tal procedimento experimental está detalhado na seção 5.1.

O tipo de fluxo de um gás varia com a pressão e velocidade de bombeamento, sendo que a baixas pressões ocorre o fluxo molecular, ou seja, as moléculas passam

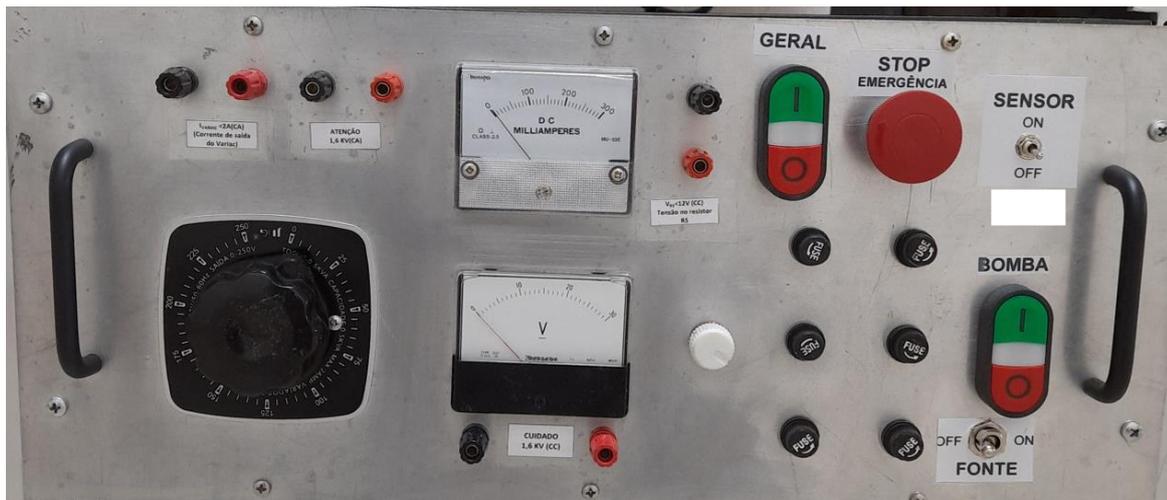
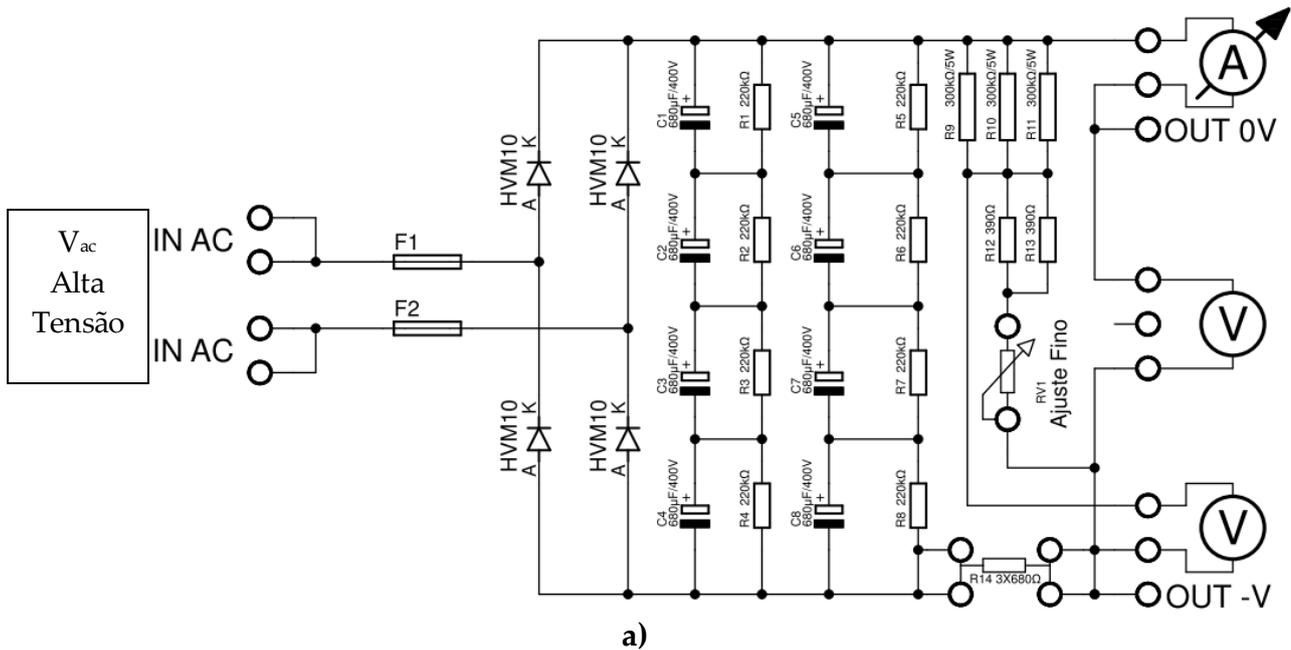
pelo tubo sem chocarem-se entre si, somente com as paredes do tubo, onde para esses casos o livre caminho médio excede o diâmetro do tubo (COUTINHO; SILVA; CUNHA, 1980).

Do ponto de vista de estanqueidade do sistema de vácuo, segundo Coutinho, Silva e Cunha (1980), geralmente as fugas aparecem em soldaduras e em todos os pontos com ligações desmontáveis, mas também podem surgir por fraturas ou poros nas paredes do sistema. Ademais, as condições para a escolha dos materiais para a construção de um sistema de vácuo dependem da aplicação, sendo alguma delas: baixas capacidade de desgaseificação, permeabilidade aos gases e vapores, baixa tensão de vapor; e elevadas resistências à corrosão e mecânica. Existem dois tipos essenciais de sistema de vácuo: estáticos, que consiste em bombeamento seguido de fechamento do sistema de modo a manter o vácuo, não podendo ter fugas ou grande desgaseificação; e dinâmicos, bombeados continuamente para manter a pressão, utilizados na maioria das aplicações industriais e de pesquisa, como é o caso desse trabalho.

4.3 Fonte de alta tensão

Um módulo de alimentação de alta tensão DC foi projetado e construído com o apoio do Laboratório de Engenharia Elétrica da UFSCar. Um circuito de condicionamento monitora a tensão entre ânodo e cátodo, bem como a corrente DC da descarga, através de galvanômetros. As principais características dessa fonte são: tensão DC variável entre 0 e 1.600 [V_{DC}] e; corrente DC máxima de 100 [mA]. Parte do diagrama elétrico é mostrado na Figura 20a. O sistema é alimentado via corrente alternada ou *Alternating Current* (AC) em 220 [V_{AC}]. Um transformador reduz a tensão para 110 [V_{AC}]. A saída desse transformador 220/110 é conectada a um variac, o qual permite ajustar a tensão AC de saída. Em seguida um transformador de alta tensão (AT) eleva a tensão AC, por um fator cerca de 20X. O transformador de AT alimenta uma ponte retificadora que torna a tensão pulsante, e através do banco de capacitores, gera a AT contínua necessária para alimentar a descarga elétrica. Em série com o circuito da descarga, há um resistor (235 [Ω] / 500 [W]) para limitar a corrente quando o plasma for gerado. Contatores são usados para proteger a bomba de vácuo, a fonte retificadora e o sensor de pressão da câmara. Optou-se pelo uso de alimentação 110 [V_{AC}] devido a possibilidade de aumentar o intervalo de variação do regulador de tensão (Variac). A Figura 20b mostra uma foto do painel frontal da fonte.

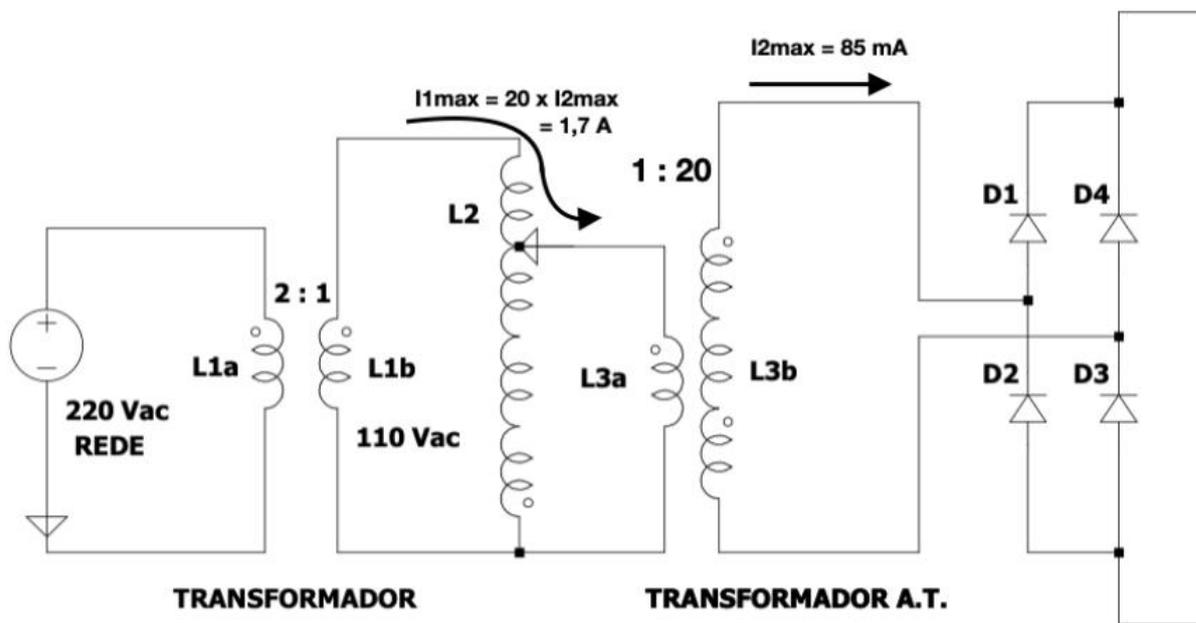
Figura 20: Fonte de alta tensão DC. a) esquema elétrico e b) foto do painel frontal.



Fonte: Autor.

A máxima potência dissipada pela fonte é limitada pela máxima corrente do variac (2 [A]) e pela máxima tensão de isolamento dos capacitores de filtro (1,6 [kV]). A Figura 21 mostra o circuito de alta tensão, com suas correntes de primário e secundário, na condição na qual a descarga está drenando a máxima corrente. Visto que o transformador de AT tem uma relação de espiras de 1 : 20, a corrente máxima no secundário deve ser de $I_{MAX} = 100$ [mA]. Uma margem de segurança de 15% foi estabelecida, de modo que $I_{MAX} = 85$ [mA].

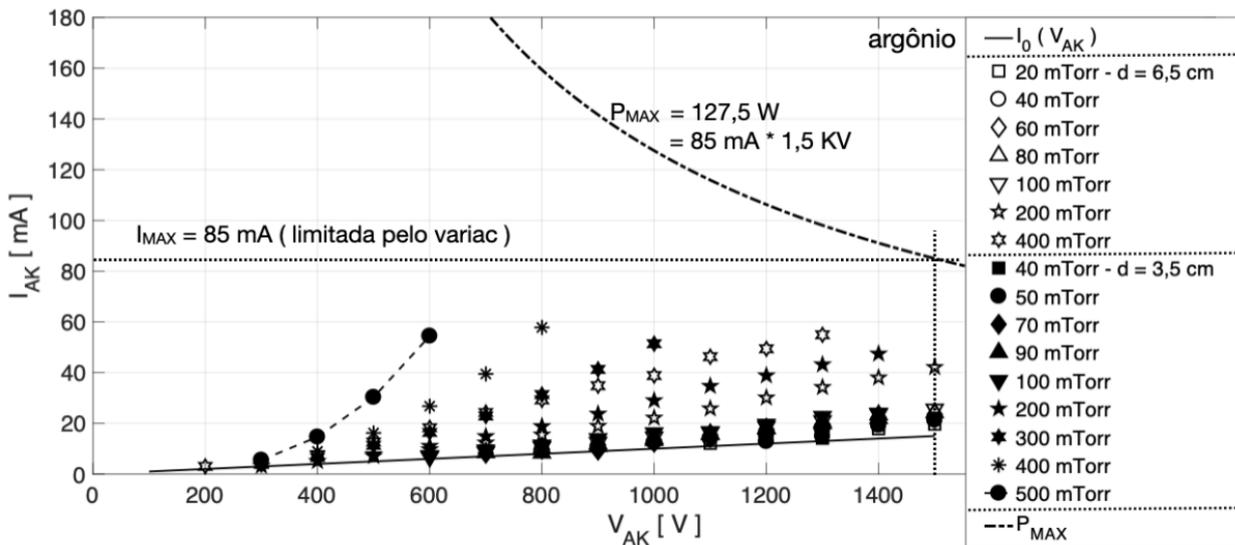
Figura 21: Detalhe das correntes no primário (sendo a maior corrente na entrada do variac) e secundário do circuito do transformador AT da fonte.



Fonte: Autor.

Em termos de tensão foi estabelecida uma tensão máxima de 1,5 [kV]. Nestas condições a potência máxima da fonte é de $P_{MAX} = 1,5 \text{ [kV]} \cdot 85 \text{ [mA]} = 127,5 \text{ [W]}$. A Figura 22 mostra a hipérbole de máxima dissipação de potência da fonte no plano I-V, juntamente com valores de tensão e corrente usados nos processos de deposição e testes experimentais de caracterização volt-ampère. Pode-se notar que as quantidades estão numa zona de relativa segurança em termos de potência dissipada. Nessa figura, é possível ver também a influência do circuito de condicionamento de sinais, denotada pela curva cheia $I_o (V_{AK})$. A seção 5.3 mostra como essa influência deve ser compensada para se computar a corrente efetiva da descarga, ao se realizar sua caracterização volt-ampere.

Figura 22: Gráfico de potência, limite de corrente e tensão na carga, determinados pela limitação do variac utilizado.



Fonte: Autor.

4.4 Preparo das amostras e metodologia experimental

As amostras consistem de lâminas de vidro para microscopia, tamanho 25,4 x 76,2 [mm²] e espessura 1 [mm]. Para se determinar a espessura do filme metálico depositado, foi utilizado um processo de *lift-off* nas amostras. Este processo é extensivamente usado na indústria de semicondutores e de micro-fabricação. Consiste numa etapa de litografia seguida da deposição do filme fino metálico e subsequente remoção do resiste. Ao se remover o resiste, o filme metálico depositado sobre o mesmo é também eliminado, restando apenas o filme depositado nas regiões expostas ao substrato de vidro. A Figura 23 mostra esquematicamente a sequência de etapas do processo de *lift-off*, as quais são detalhadas abaixo:

Limpeza do substrato de vidro (CIRINO, 2002, pg 34-35): Foi feita a seguinte sequência de limpeza: (a) H₂O-DI, lavagem 2 [min]; 2H₂SO₄ + 1H₂O₂, Tamb., 5 [min]; (b) H₂O-DI, lavagem 2 [min]; (c) 5 H₂O-DI + 1H₂O₂ + NH₄OH, 70 [°C], 10 [min]; (d) H₂O-DI, lavagem 2 [min]. É muito importante que a superfície do substrato de vidro esteja isenta de particulados e de resíduos de compostos orgânicos.

Litografia sobre o vidro: As etapas deste processo de litografia são as seguintes: (a) Aplicação de álcool isopropílico 2500 [rpm], 20 [s]; (b) Aplicação de fotorresiste positivo TOKYO OHKA ONPR-800, 2500 [rpm], 20 [s]; (c) Pré cura de 90 [s], 105 [°C]; (d) Exposição de 30 [s], 25 [mW/cm²]; (e) Revelação: solução com 2 partes (em volume) de revelador HPRD-402 e uma parte de H₂O-DI (18 [MΩ.cm]), 50 [s], no mínimo; (f) Pós-cura de 35 minutos, 115 [°C]. Nestas condições de aplicação, o filme de fotorresiste

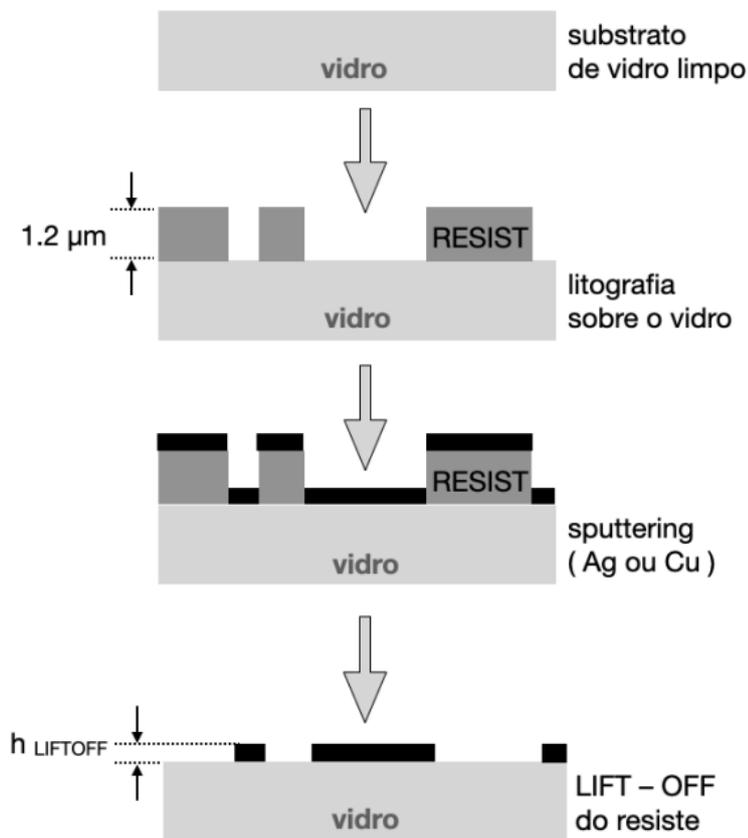
apresenta uma espessura de $1,2 \text{ [}\mu\text{m]} \pm 6\%$, obtida via técnica de perfilometria após realização de cinco medições em diferentes regiões da amostra. A incerteza desta medida corresponde a 3 desvios-padrão (3σ).

Sputtering de cobre e prata: As condições desse processo são: plasma de argônio; pressão de 30 [mTorr]; alvos: Ag e Cu; tensão entre os eletrodos de 1,3 [kV]; corrente da descarga de 6,1 [mA] para o cobre e 16,6 [mA] para a prata. Conforme mostrado mais adiante na seção 5.4, nessas condições, a taxa de deposição média do cobre é de 7,17 [nm/min] e a taxa de deposição média de prata é de 7,67 [nm/min].

Lift-off: A etapa de *lift-off* foi feita utilizando-se um banho de ultrassom numa solução de acetona a 50 [°C], durante 5 [min], no mínimo. Após a remoção, a amostra foi submetida a uma limpeza em álcool ISO e depois em água corrente durante 2 [min]. Após secagem com jato de nitrogênio, a amostra está pronta para ser submetida a medição da espessura do filme depositado.

A medida da espessura dos filmes depositados foi feita empregando-se a técnica de perfilometria por interferometria óptica. Trata-se de uma caracterização através de um sistema óptico sem contato, realizado pelo equipamento Wyco NT 1100 da Veeco Instruments Inc. O modo de interferometria de deslocamento de fase, do inglês Phase-Shifting Interferometry (PSI), foi utilizado, com faixa de medição vertical de 0,1 [nm] até 500 [nm] e área medida de $2,8 \times 2,8 \text{ [mm}^2\text{]}$. Os perfis de superfície foram então plotados e analisados pelo software Vision® (também da empresa Veeco).

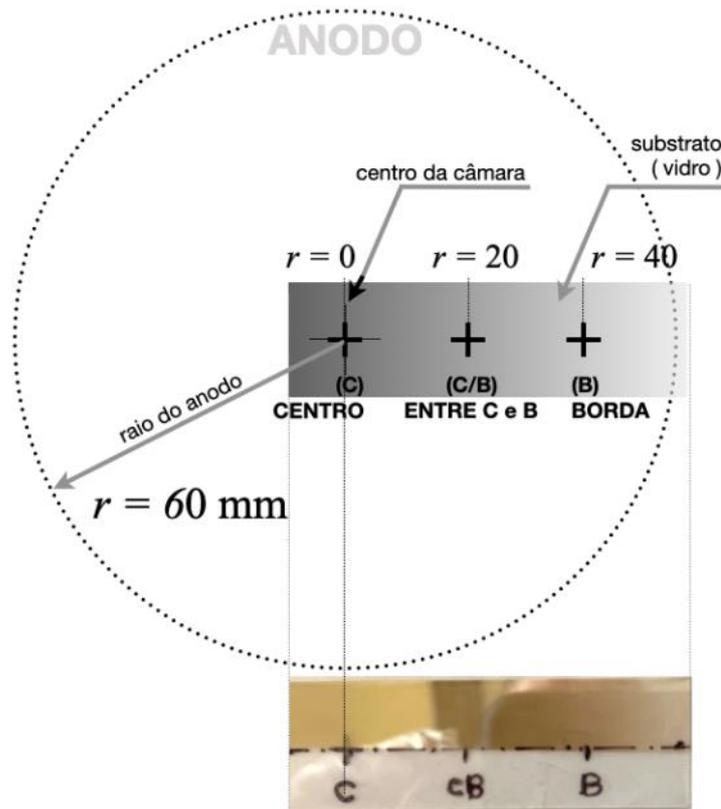
Figura 23: Sequência de etapas para realizar o lift-off do resiste para a determinação da espessura da camada depositada por *sputtering*.



Fonte: Autor.

A Figura 24 mostra um desenho esquemático da amostra de tamanho padronizado ($75 \times 25 \text{ [mm}^2\text{]}$), utilizada para os testes de deposição. Uma fita adesiva cobre metade da superfície, afim de que se possa medir a espessura do filme, via técnica de perfilometria interferométrica. A fotografia de uma amostra assim depositada com filme de cobre é mostrada na parte inferior da figura.

Figura 24: Detalhe do preparo da amostra e da padronização geométrica da amostra em relação ao centro do reator. Espera-se que no centro a taxa de deposição seja maior que nas bordas. Nesta figura: C – Centro ($r = 0$); CB ($r = 20$ [mm]) – meio-caminho entre centro e borda da amostra considerada; B ($r = 40$ [mm]) – Borda da amostra.



Fonte: Autor.

Por meio deste arranjo, pode-se medir as alturas de degraus em três locais da amostra afim de determinar a uniformidade da deposição, em função da distância em relação ao eixo longitudinal da câmara num raio de até 60 [mm].

Devido a simetria do sistema, tem-se a determinação da uniformidade num diâmetro de 120 [mm], cobrindo uma área útil de 113 [cm²].

Além da uniformidade dos filmes metálicos depositados, a taxa de deposição também pode ser determinada, a partir da variação dos tempos de processo, mantendo-se as outras condições constantes. A seção 5.4 traz esses resultados.

Capítulo 5

Experimental - caracterização do sistema

Este capítulo traz os resultados experimentais obtidos. A seção 5.1 descreve as características e comportamento do sistema de vácuo associado ao reator construído neste trabalho. Já a seção 5.2 demonstra a caracterização da ruptura e criação de descarga através da curva de Paschen do sistema proposto. Em 5.3 serão vistas as características elétricas do plasma deste sistema, sendo em 5.4 demonstrados e discutidos os resultados das deposições de filmes finos de prata e cobre obtidas por este trabalho.

5.1 Sistema de vácuo

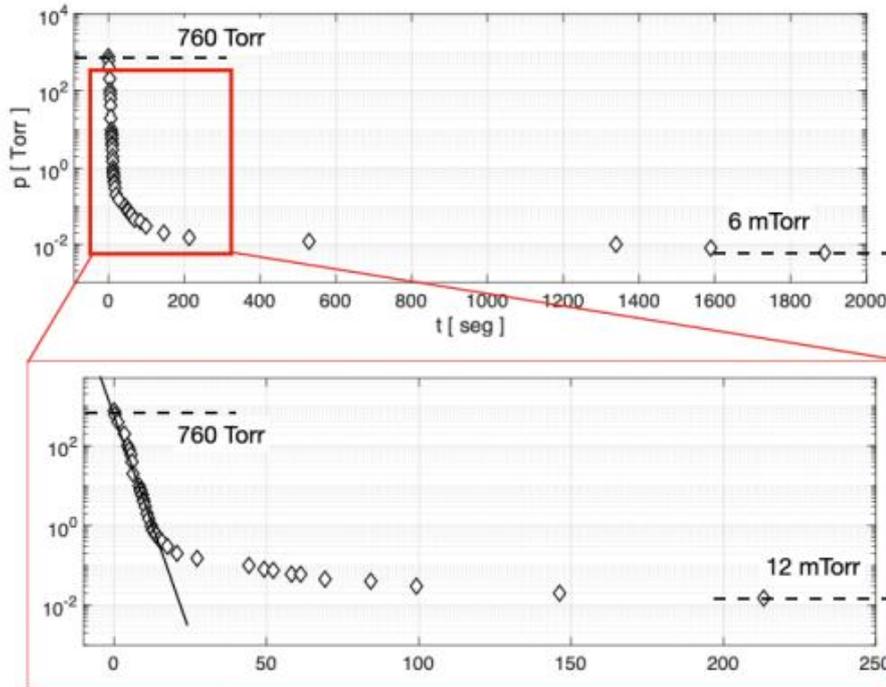
A conexão entre a câmara de deposição e a bomba de vácuo é feita via um tubo de aço inoxidável flexível (1 polegada de diâmetro, 50 [cm] de comprimento, terminação KF-25). O sensor de pressão utilizado é do tipo Pirani com capacidade nominal de leitura até cerca de 1 [mTorr] (modelo Sensfil-AW-121E, Sensum Ltda, terminação KF-16). A válvula de ventilação é do tipo esfera. A bomba de vácuo utilizada foi uma bomba mecânica de dois estágios da Edwards, modelo E2M5.

Conforme Coutinho, Silva e Cunha (1980), um sistema estático trata-se de um sistema bombeado e em seguida fechado para manter o vácuo, não devendo ter fugas ou muita desgaseificação; já o sistema dinâmico, utilizado neste trabalho, é bombeado de modo contínuo para manter uma determinada pressão.

O método da constante de tempo discutido na seção 4.2, foi empregado para caracterizar o sistema de vácuo em termos da velocidade de bombeamento.

A Figura 25 mostra o comportamento da pressão na câmara em função do tempo. A partir da curva obtém-se $\tau = 18$ [s], através do qual é possível estimar uma taxa de bombeamento efetiva da câmara: $S = V / \tau = 2,83/18 = 0,16$ [L/s].

Figura 25: Variação da pressão com o tempo.



Fonte: Autor.

A determinação da velocidade de bombeamento efetiva da câmara é obtida descontando-se a condutância do tubo de aço inox, visto na Figura 19d, que irá contribuir para a redução da velocidade de bombeamento e efeitos no volume da câmara. Essa condutância depende do regime de escoamento dos gases na tubulação, obtido a partir do número de Knudsen: $Kn = \lambda/D$ (COUTINHO; SILVA; CUNHA, 1980). Nesta relação, λ é o LCM entre espécies gasosas sendo evacuadas, e representa um comprimento característico microscópico; D o diâmetro do tubo, e representa um comprimento característico relativo a geometria do sistema de vácuo. Neste caso, o LCM a se considerar é aquele com seção de choque relativo a colisões entre espécies neutras: $\lambda_{nn} = 1 / (\sigma_{nn} \cdot n_{nn})$. Os valores de σ_{nn} e n_{nn} são determinados conforme mostrado na seção 3.7. O valor de λ_{nn} depende da pressão de operação do sistema de vácuo, equação 18. A Tabela 7 adiante, resume condições de processos-padrão para a deposição de cobre e prata. Nota-se uma pressão de processo 30 [mTorr].

Nestas condições $\lambda_{mn} = 0,25$ [cm], resultando $Kn = (0,25 / 2,5) = 10^{-1}$. O regime de fluxo é de transição de viscoso ($Kn < 10^{-2}$) para molecular ($Kn > 1$).

Pode-se calcular a condutância de um tubo comprido de secção uniforme em regime intermediário a partir das contribuições de condutância individuais para o regime molecular e o regime viscoso. O resultado é a soma destas contribuições, resultando a equação 30 descrita abaixo (Coutinho, Silva e Cunha,1980):

$$C = 134 \frac{D^4}{L} p + 12,1 \frac{D^3}{L} \quad (30)$$

Então, para o sistema deste trabalho, tem-se $C = 111,55 \cdot p + 3,97$. Para uma pressão de 30 [mTorr], equivalente à 0,04 [mBar], resulta $C = 4,51 + 3,97 = 8,48$ [L/s].

Se a condutância do tubo, C , é muito maior que S_c , significa que a velocidade de bombeamento do sistema, S_b , na entrada da bomba de vácuo, é apenas ligeiramente maior que S_c , situação desejável. Desta forma, a velocidade de bombeamento do sistema pode ser estimada: $S_b = [(1 / S_c) - (1 / C)]^{-1} = 0,163$ [L/s].

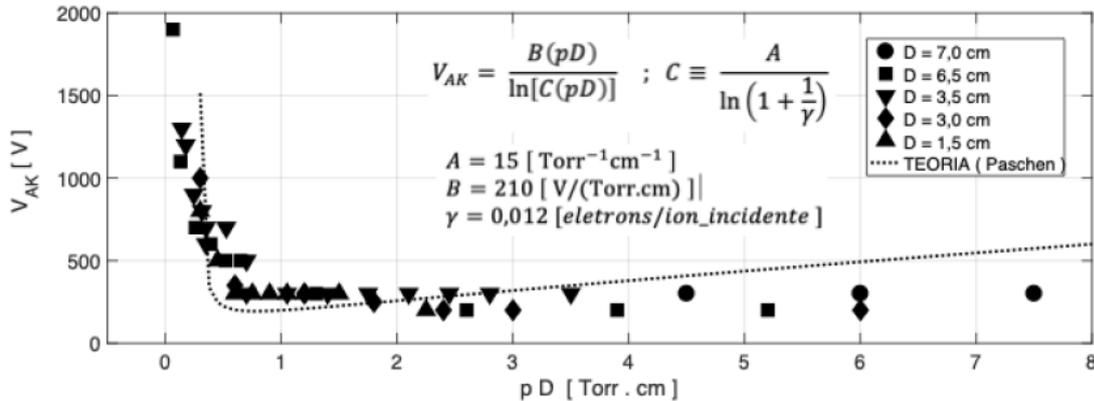
5.2 Curva de Paschen do sistema construído

Conforme visto na seção 3.2, há uma tensão de ruptura (equação 3) responsável pela quebra da rigidez dielétrica do gás, a partir da qual ocorre a descarga dependente de variáveis como pressão, distância e outras, evidenciada na equação 31 a seguir:

$$V_b = \frac{B(pD)}{\ln[A(pD)] - \ln\left[\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma_{se}}\right)\right]} = \frac{B(pD)}{\ln[C(pD)]} ; C \equiv \frac{A}{\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma_{se}}\right)} \quad (31)$$

Na seção 3.2.2 foi discutido o mecanismo de ruptura dielétrica de uma descarga, a qual é descrita pela curva de Paschen. A Figura 26 mostra a caracterização do sistema construído, em termos da curva de Paschen. A equação 31 foi ajustada aos dados experimentais, através da qual pode-se determinar as constantes da equação fenomenológica de Paschen, como também o 2º coeficiente de Townsend. Para o sistema construído, considerando um plasma de argônio e alvo de cobre, foram obtidas as constantes $A = 15$ [1/Torr.cm] ; $B = 210$ [V/Torr.cm] e $\gamma = 0,012$ [e-/ion].

Figura 26: Curva de Paschen para o sistema proposto comparado com curva teórica.



Fonte: Autor.

A Tabela 2 da subseção 3.2.2 traz os valores dessas constantes para descargas de vários gases nobres, empregando cátodos de diversos materiais. Para o caso de descarga de argônio tem-se: $A = 11,5$ e $B = 176$. Apesar desta tabela não especificar o material de alvo, os valores obtidos estão na mesma ordem de grandeza. O parâmetro gama (2º coeficiente de Townsend), é da ordem de 10^{-2} . Petraconi e colaboradores obtiveram $\gamma_{se} \approx 0,015$ para alvo de alumínio em plasma de argônio (PETRACONI, G. et al, 2004).

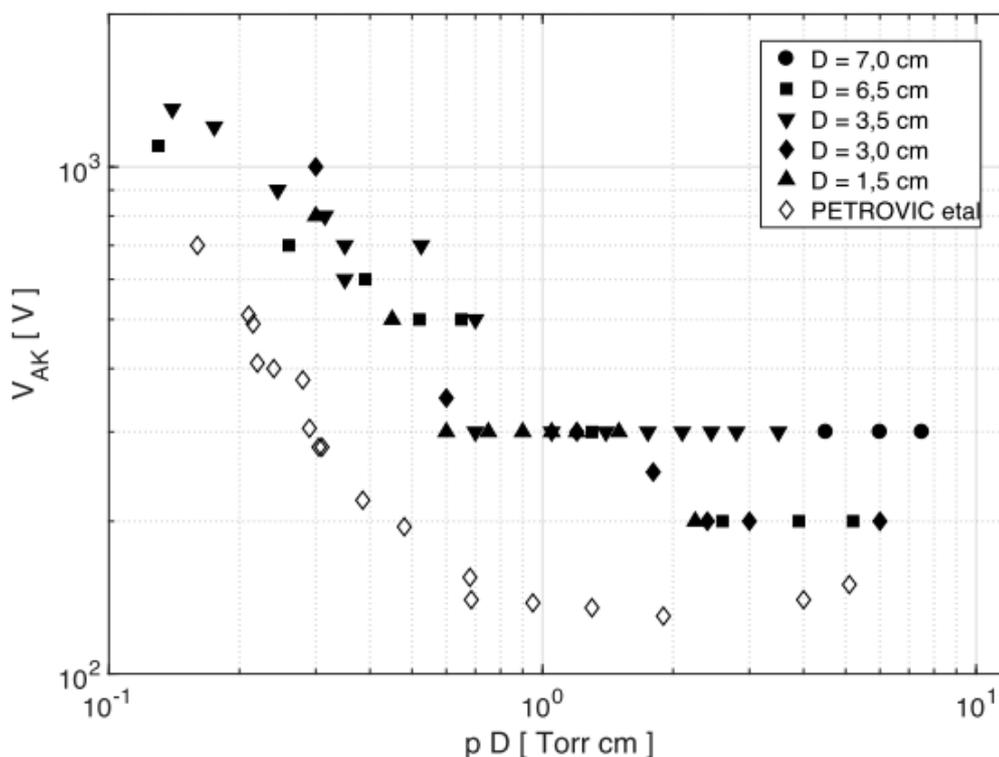
Outro aspecto relevante da Figura 26, é referente a divergência dos valores medidos com a curva ajustada à medida que o produto (pD) aumenta. Isto ocorre devido ao fato de que a curva de Paschen assume que D é constante, ou seja, um sistema de eletrodos perfeitamente paralelos. No entanto a geometria do reator estabelece uma configuração de eletrodos muito mais complicada, com múltiplos valores de D . Na Figura 18a, tem-se que o eletrodo inferior bem como as duas flanges encontram-se ao mesmo potencial elétrico, constituindo-se no eletrodo efetivo de anodo.

Considere-se o reator esquematicamente mostrado na Figura 18a, submetido a baixa pressão, com uma tensão aplicada em seus eletrodos (catodo e anodo efetivo) $V_{AK} = 1$ [kV]. À medida que a pressão diminui no interior da câmara, as regiões de maior distância efetiva entre o catodo e o anodo irão contribuir com o rompimento da descarga, ao passo que em níveis elevados de pressão os espaços intereletródicos mais reduzidos é que contribuirão para o rompimento da descarga. O resultado na curva de Paschen experimental é a ausência de um ponto de mínimo.

Ainda a título comparativo com a literatura, a Figura 27 mostra a curva deste trabalho plotada juntamente com a curva mostrada em Lieberman (2005). Pode-se verificar uma tendência semelhante entre os dois resultados, porém os valores de Paschen para o reator construído neste trabalho são sistematicamente maiores. O resultado de Lieberman e de Petrovic não menciona qual material é feito o alvo. Isso

poderia causar alguma diferença devido ao papel que os elétrons secundários desempenham na criação e manutenção da descarga, os quais dependem do material do catodo (alvo).

Figura 27: Comparativo entre as curvas de Paschen do reator construído utilizando argônio e resultado reportado pela literatura.



Fonte: Autor, Petrovic (2005, apud Lieberman, 2005, p. 547).

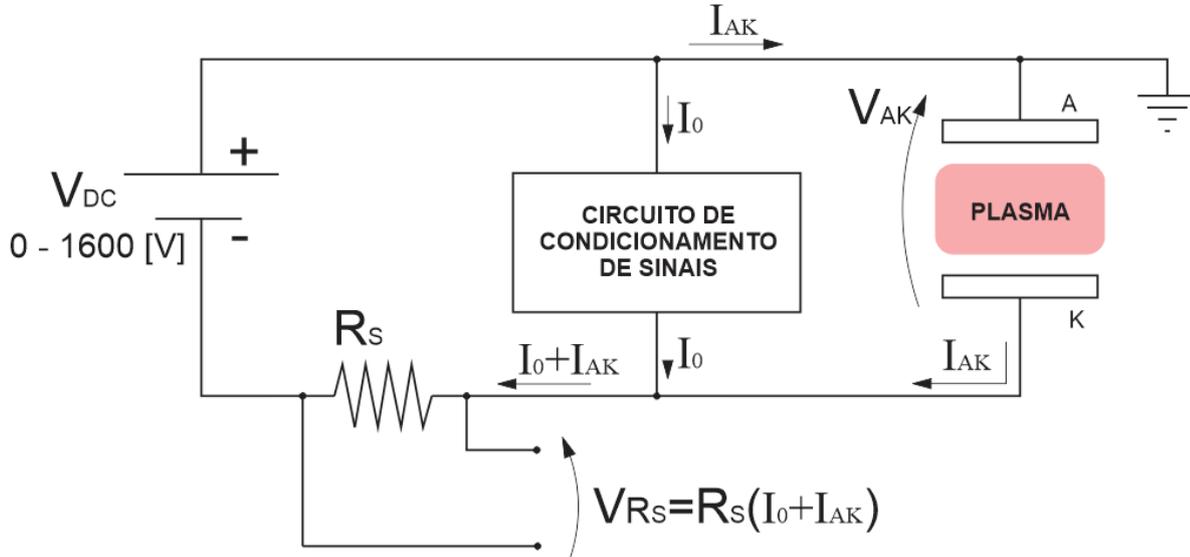
5.3 Comportamento volt-ampere (I-V) da descarga

Nesta seção são reportados os resultados referentes ao comportamento da descarga em termos de sua característica volt-ampère. Para este fim, será investigada uma descarga de argônio com alvo de cobre. A Figura 28 mostra esquematicamente o arranjo experimental usado no levantamento experimental das características I-V da descarga. A tensão V_{AK} entre catodo e anodo foi diretamente monitorada e a corrente da descarga foi determinada pela queda de tensão no resistor R_s em série com a descarga. Conforme descrito na seção 4.3, a fonte de AT possui um circuito de condicionamento de sinais. Este circuito drena uma corrente I_0 independente da presença de descarga. Desta forma, para se determinar a corrente I_{AK} a partir da medida da tensão V_{R_s} , deve-se compensar os efeitos do circuito condicionador de sinais da fonte de AT.

Conforme mostrado na Figura 20a, mesmo sem haver plasma, há a passagem de

corrente no circuito formado pelos resistores R9 à R14 (R_s na Figura 28).

Figura 28: Esquema do sistema realizado.



Fonte: Autor.

A tensão medida experimentalmente $V_{RS} = R_s(I_0 + I_{AK})$ é proporcional à corrente da descarga. Visto que a fonte tem magnitude variável, as quantidades foram explicitadas em função de V_{AK} :

$$V_{R_s}(V_{AK}) = R_s[I_0(V_{AK}) + I_{AK}(V_{AK})] \quad (32)$$

Isolando a quantidade de interesse I_{AK} , vem:

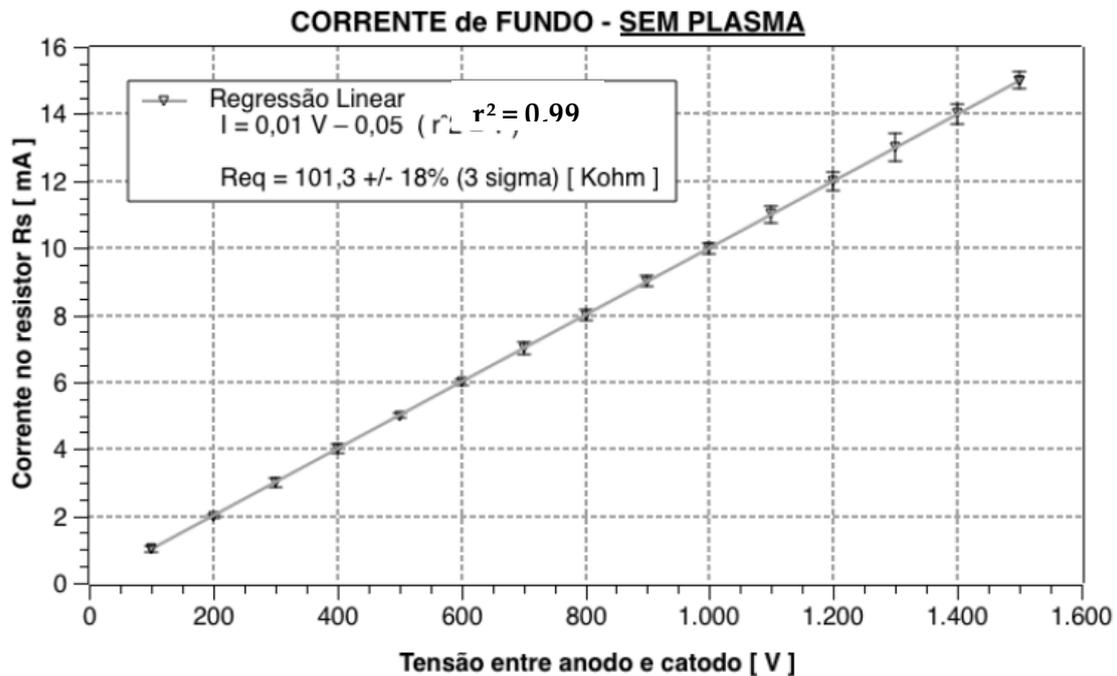
$$I_{AK}(V_{AK}) = \frac{1}{R_s} V_{R_s}(V_{AK}) - I_0(V_{AK}) \quad (33)$$

Um ajuste linear se faz necessário, no qual o coeficiente angular é o inverso do valor da resistência R_s e o coeficiente linear é dado por I_0 . Deve-se notar que I_0 não depende da descarga, mas do circuito condicionador. O segundo termo do lado direito da equação acima (o componente $I_0(V_{AK})$) foi obtido determinando a curva de resposta, sem plasma, conforme mostra a Figura 29, possibilitando a obtenção da corrente que circula apenas na descarga. Esta corrente compensada foi computada nos gráficos seguintes à Figura 29, sobre o estudo do comportamento $I_{AK}(V_{AK})$ da descarga.

A corrente da Figura 29 é devido a carga do resistor R_s , que além de limitar a corrente na descarga, serve de parâmetro para medições experimentais. Devido ser uma carga resistiva, a corrente é proporcional a ddp, caracterizando o gráfico numa relação de $I = V / (100 \text{ [k}\Omega\text{)})$. Essa corrente deve ser descontada da corrente total do

sistema, a fim de se determinar somente a corrente gerada pelo plasma.

Figura 29: Gráfico da corrente no resistor em função da ddp entre eletrodos, sem plasma.



Fonte: Autor.

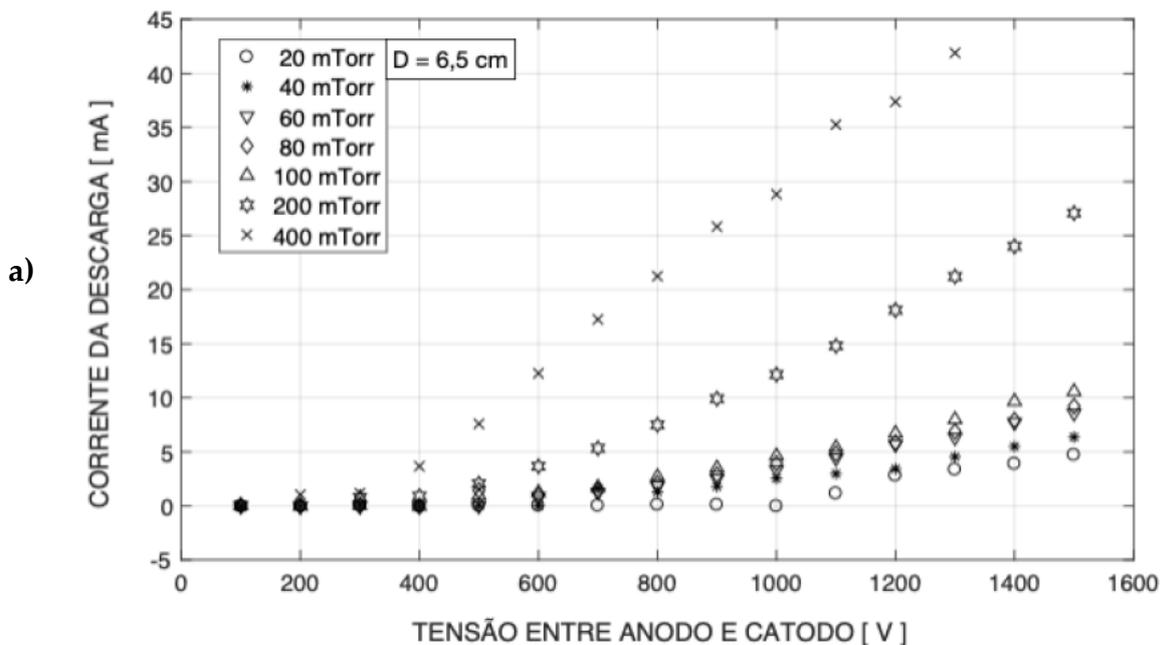
A Figura 30 mostra o comportamento volt-ampere da descarga, parametrizado em relação a vários níveis de pressão de processo, e considerando dois valores de distância D . Pode-se notar que os níveis de corrente são baixos para baixas pressões e aumentam com o aumento da pressão. Isso ocorre devido a maior densidade de espécies carregadas. Pode-se notar ainda que para baixas pressões (até cerca de 60 [mTorr]) é necessário pelo menos cerca de 800 [V] para que circule corrente suficiente. Para $V_{AK} < \sim 800$ [V], tem-se $I_{AK} \sim 0$, devido ao fato de que nos gráficos da Figura 30, foram computadas apenas as correntes da descarga (descontada a corrente do circuito condicionador da fonte, I_0), as quais ocorrem somente após o rompimento da rigidez dielétrica do gás e para menores pressões, as tensões são elevadas devido a menor densidade de partículas, que necessita um maior campo elétrico para a descarga. Comparando-se os resultados obtidos para diferentes distâncias, no caso $D = 6,5$ [cm], pode-se notar níveis de corrente mais elevados quando a distância entre eletrodos é menor, o que está de acordo com as tendências mostradas nas equações 4 e 5 da seção 3.2.3. Nota-se ainda que a descarga apresenta um comportamento ôhmico para todas as pressões consideradas. Já para o caso de $D = 3,5$ [cm], o comportamento ôhmico se observa apenas para baixas pressões (abaixo de 200 [mTorr]). Para altas pressões, a

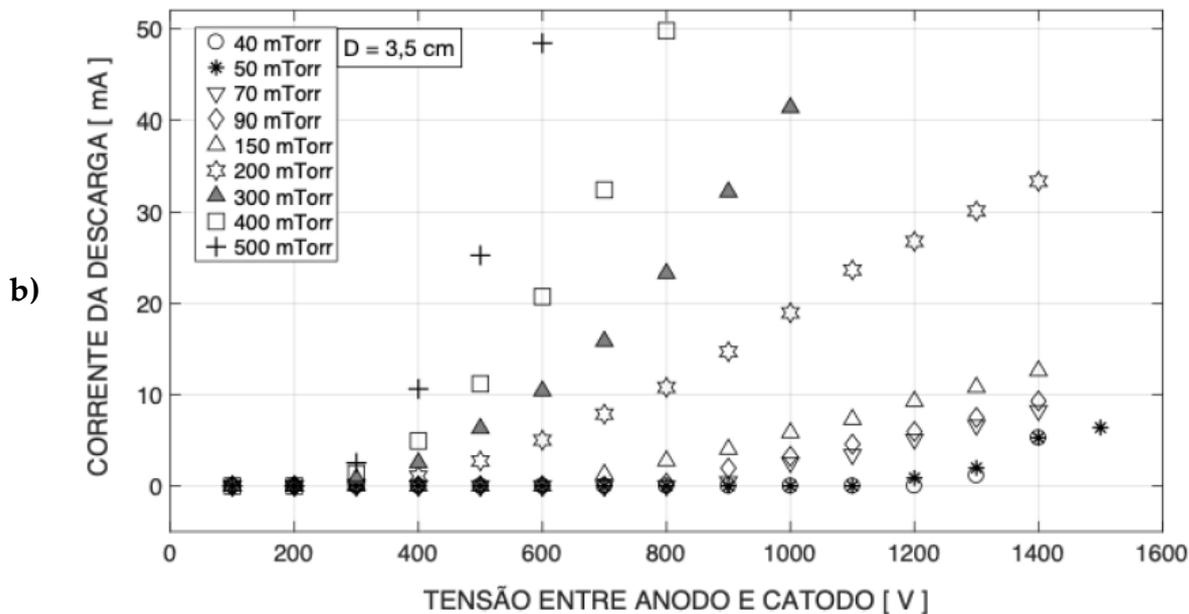
descarga se comporta de acordo com a lei de Child-Langmuir, mencionada na seção 3.2.3, muito embora a literatura reporte que, tipicamente, essa lei se observa a baixas pressões.

No entanto, de maneira geral, pode-se notar uma evolução aproximadamente linear da corrente em função da tensão V_{AK} , sugerindo um comportamento ôhmico da descarga. O inverso da inclinação dessas curvas é proporcional à resistência efetiva média, para cada valor de pressão de processo investigada. Cada uma das curvas mostradas na Figura 30 foi submetida a um ajuste linear, a partir dos quais determinaram-se as respectivas resistências efetivas da descarga. Os valores obtidos foram sobrepostos nos gráficos posteriores.

Figura 30: Gráfico de corrente na descarga em função da tensão nos eletrodos, V_{AK} , para várias pressões de processo considerando distância entre os eletrodos.

a) $D = 6,5$ [cm]; b) $D = 3,5$ [cm].

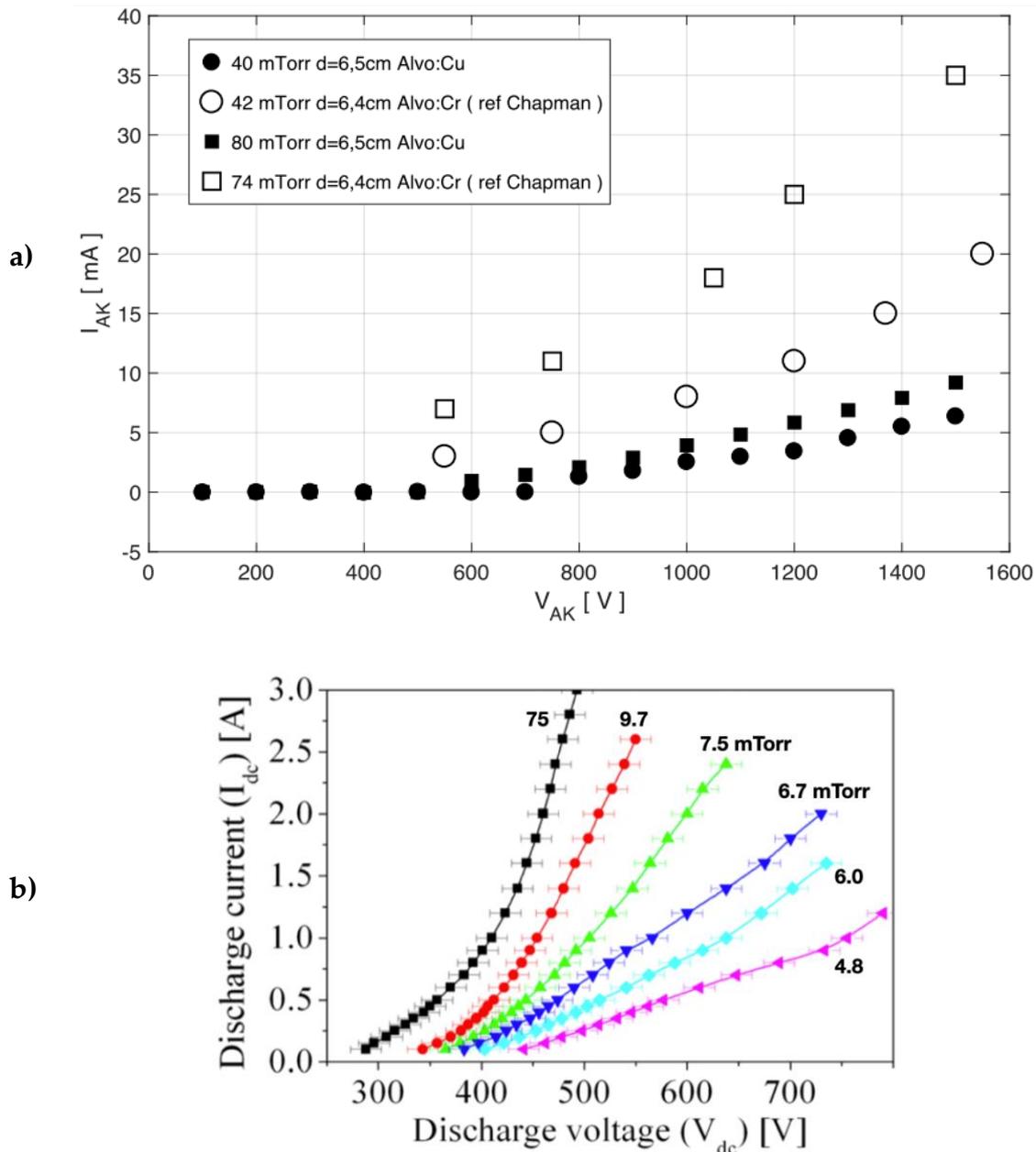




Fonte: Autor.

Duas outras comparações podem ser feitas com a literatura em relação ao comportamento volt-ampère da descarga. A Figura 31a traz os resultados de corrente da descarga, juntamente com resultados de Chapman (1980) numa descarga convencional (não-magnetron), com $D = 6,4 \text{ [cm]}$, alvo de Cr com diâmetro de $12,5 \text{ [cm]}$. Apesar de os parâmetros geométricos do reator de Chapman (1980) e o reator apresentado neste trabalho serem bastante semelhantes, sendo a única diferença o material do alvo, os níveis de corrente são diferentes entre si, porém a tendência das curvas é semelhante. A Figura 31b mostra a corrente da descarga em função da tensão reportados por (GRANDA-GUTIÉRREZ et al., 2008), numa descarga convencional (sem magnetron), excitada por uma fonte de corrente ao invés de uma fonte de tensão (como é o caso deste trabalho). Em Granda-Gutiérrez et al. (2008) foi utilizado um reator bem maior que o reator deste trabalho, gerando um plasma de nitrogênio, num volume aproximado de 42 litros. Pode-se notar uma evolução bastante semelhante (vide Figura 31) nas curvas volt-ampère entre o sistema aqui proposto e o sistema usado por Granda-Gutiérrez et al. (2008).

Figura 31: Comparativo com a literatura relativo ao comportamento volt-ampère da descarga. a) este trabalho (pontos pretos) com alvo de Cu; diâmetro de eletrodo 12 [cm]; $D = 6,5$ [cm]; plasma de Ar; (pontos brancos) retirados de Chapman (1980) com alvo de Cr; diâmetro de eletrodo 12,5 [cm]; $D = 6,4$ [cm]; plasma de Ar; b) gráfico da relação da corrente de descarga em função da tensão de descarga, ambos DC, para as principais pressões [mTorr] em plasma de nitrogênio (GRANDA-GUTIÉRREZ et al., 2008).

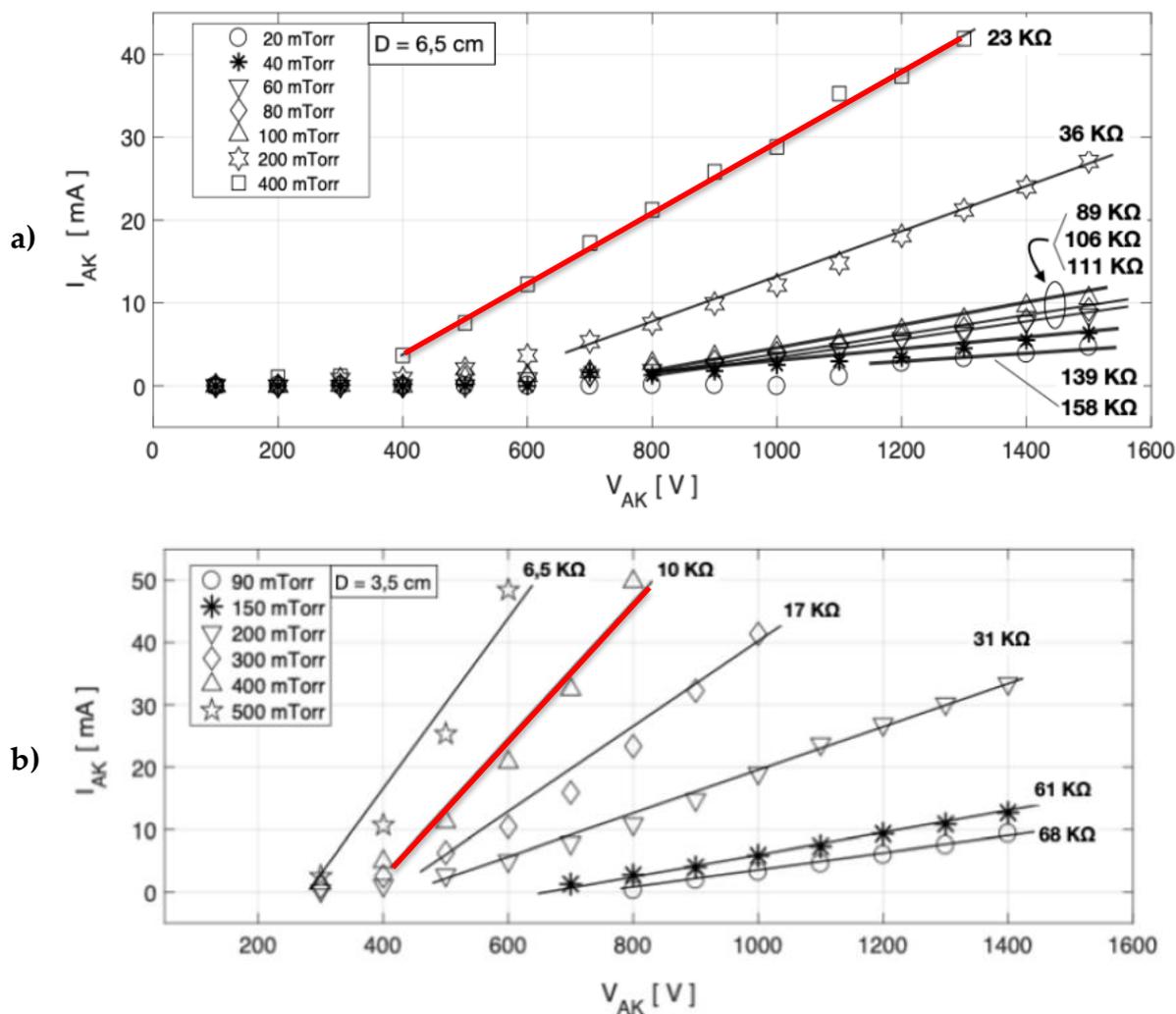


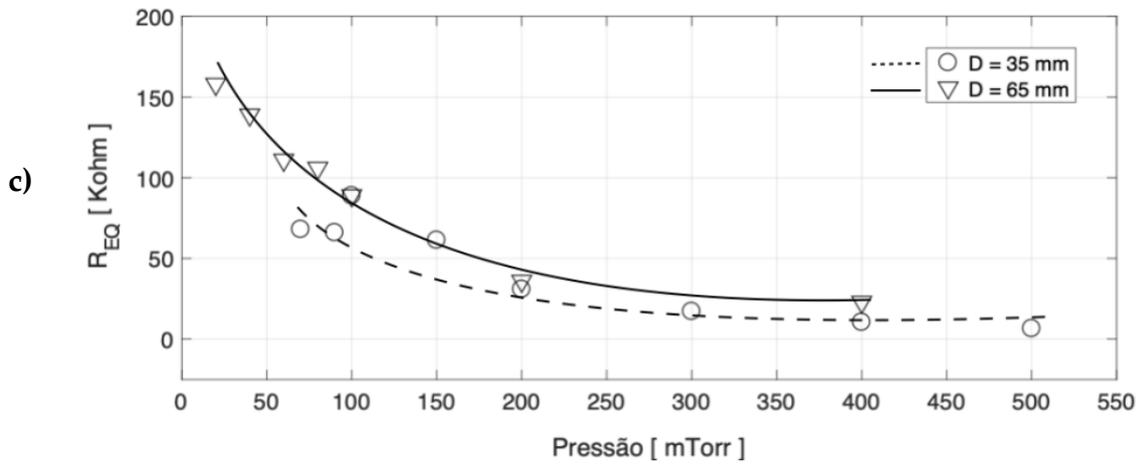
Fonte: (GRANDA-GUTIÉRREZ et al., 2008), (CHAPMAN, 1980) e autor.

A Figura 32 mostra o comportamento da resistência da descarga, em função da pressão, para duas diferentes distâncias: $D=3,5$ [cm] e $D=6,5$ [cm]. É possível observar

a resposta da corrente da descarga em função da tensão aplicada para algumas pressões de trabalho e duas distâncias intereletrodos, notando-se um crescimento aproximadamente linear, sendo a inclinação da reta gerada inversamente proporcional a resistência efetiva da descarga, denotadas pela regressão linear realizada para cada pressão, permitindo obter esses valores de resistência. A partir da Figura 32a e Figura 32b, pode-se notar que a resistência efetiva diminui com o aumento da pressão de processo e também com a diminuição da distância D entre os eletrodos, o que era de se esperar, pois com aumento da pressão haverá maior densidade de partículas e condutividade; e, diminuído uma distância ou meio que tem mesma condutividade, diminui-se a resistência, como destacado para o caso de 400 [mtorr]. A Figura 32c sumariza os resultados de resistência efetiva em função da pressão e as notações comentadas: resistência diminuindo com a pressão e a distância entre os eletrodos.

Figura 32: Resistência ohmica média da descarga para várias pressões de processo considerando distância entre os eletrodos. a) $D = 6,5$ [cm]; b) $D = 3,5$ [cm]; c) Comportamento da resistência efetiva da descarga em função da pressão de processo, considerando distância entre os eletrodos $D = 6,5$ e $3,5$ [cm].

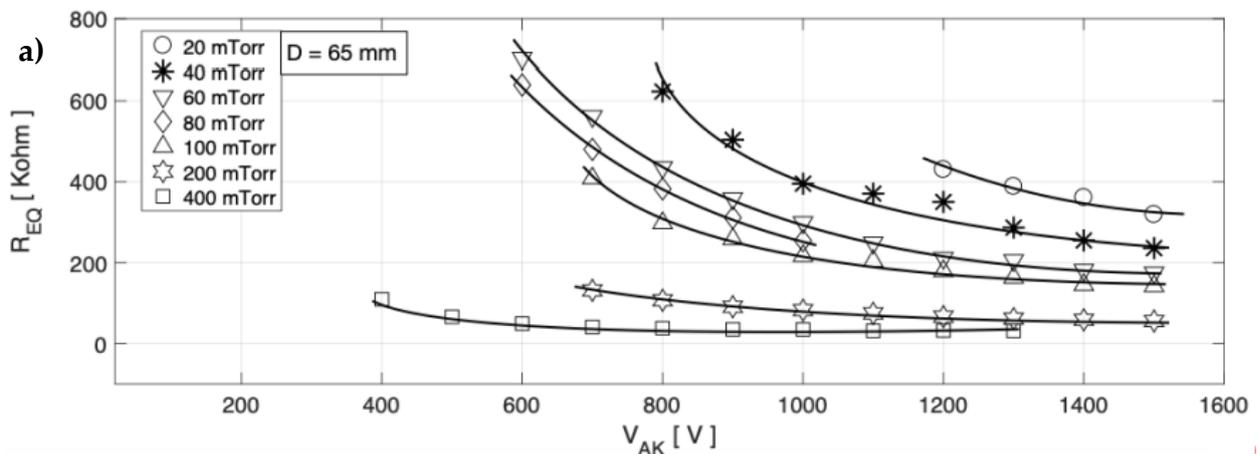


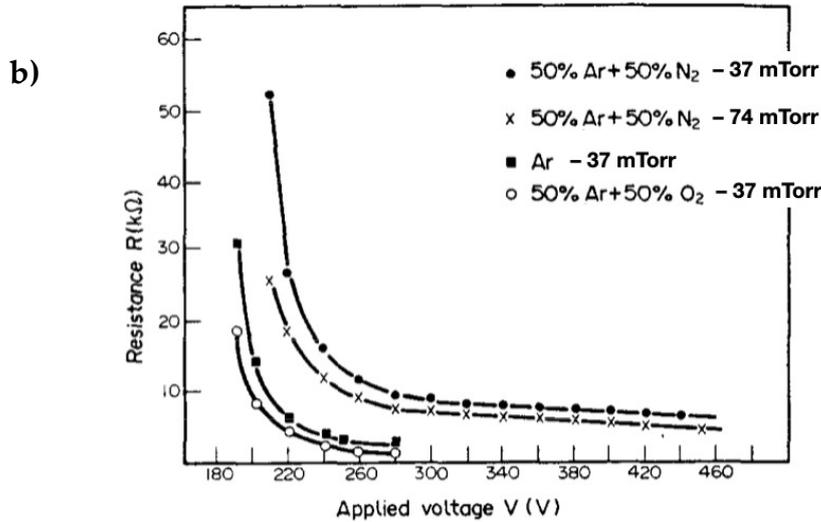


Fonte: Autor.

A título de comparação com a literatura (RIZK; YOUSSEF; HABIB, 1988), a Figura 33 traz os resultados de resistência efetiva da descarga, juntamente com resultados de Rizk e colaboradores, que determinaram a resistência efetiva numa descarga magnetron com $D = 5$ [cm] e alvo de Cu com diâmetro de 5 [cm]. Apesar de os parâmetros de processo de Rizk serem diferentes daqueles a partir dos quais foram obtidos os resultados da Figura 33a, pode-se notar uma tendência semelhante com a literatura.

Figura 33: Comparativo com a literatura relativo ao comportamento da resistência efetiva da descarga em função da tensão entre os eletrodos. a) este trabalho com alvo de Cu; diâmetro de eletrodo 12 [cm]; $D = 6,5$ [cm]; plasma de Ar, descarga convencional; b) referência Rizk, Youssef e Habib (1988), com alvo de Cu; diâmetro de eletrodo 5 [cm]; $D = 5$ [cm]; plasma de Ar, Ar + N₂ e Ar + O₂, descarga magnetron.

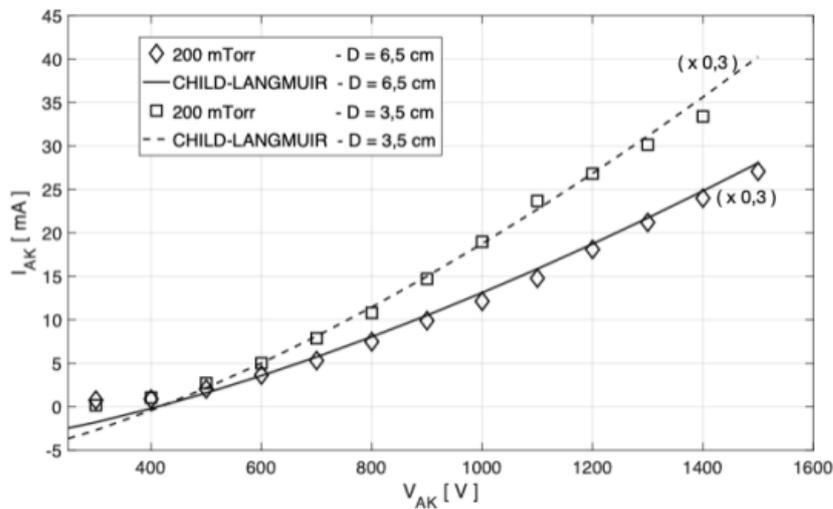




Fonte: Autor e (RIZK; YOUSSEF; HABIB, 1988).

Como mostrado nos resultados desta seção, de maneira global, foi verificado um comportamento ôhmico da descarga. No entanto, para determinadas pressões de processo, foi possível determinar uma evolução da corrente da descarga segundo a lei de Child-Langmuir. A Figura 34 abaixo mostra uma comparação para dois valores de D, em plasma de argônio operando a uma pressão de 200 [mTorr]. Pode-se observar uma evolução da corrente da descarga segundo a Lei Child-Langmuir, multiplicada por um fator 0,3. Esta discrepância pode ter origem no fato de a área efetiva (onde há maior atuação da corrente) do catodo ser menor que sua área geométrica, e também no fato de haver imprecisão na estimativa da espessura da bainha, segundo a equação 15.

Figura 34: Curvas para diferentes distâncias entre eletrodos e mesma pressão de 200 [mTorr]



Fonte: Autor.

5.4 Caracterização do processo de deposição

Esta seção é dedicada à caracterização do processo de *sputtering* no reator construído. Esta caracterização está dividida em 2 partes: uma experimental e uma semi-empírica baseada na equação 22.

5.4.1 Método experimental

Foram utilizados dois materiais como alvo: o cobre e a prata. A caracterização foi realizada em termos de taxa de deposição e sua uniformidade. Após vários testes práticos, chegou-se às principais condições de processo resumidas na Tabela 7 seguinte.

Tabela 7: Resumo das condições de processo-padrão de deposição de prata (Ag) e cobre (Cu).

Parâmetro	Material alvo		Unidade
	Prata (Ag)	Cobre (Cu)	
D - distância entre eletrodos	3,5	3,5	[cm]
p - pressão no reator	30	30	[mTorr]
V_{AK} - tensão da descarga	1,3	1,3	[kV]
V_{RS} - tensão no resistor série	7,2	4,5	[V]
I_{AK} - corrente na descarga	17,6	6,1	[mA]

Fonte: Autor.

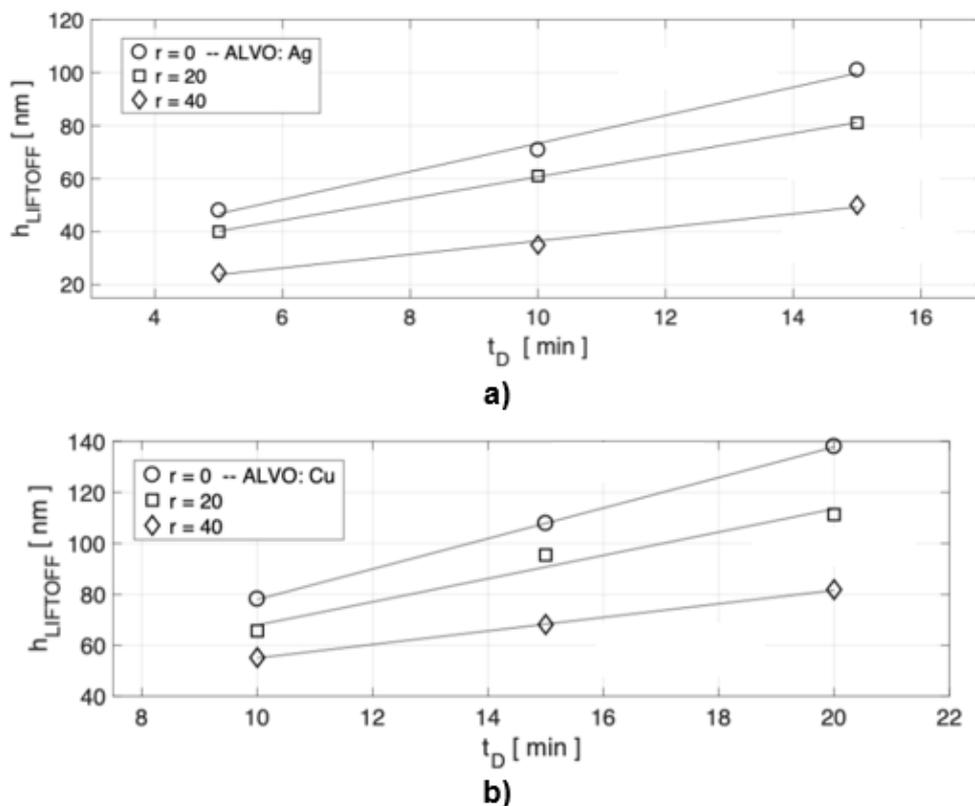
Sendo I_{AK} a corrente da descarga medida, já descontando o efeito do circuito de condicionamento de sinal, isto é, o resultado da tensão no resistor R_s dividida pela resistência deste (235 [Ω]), subtraído da corrente no circuito de condicionamento de sinal; ou seja, $I_{AK} = (V_{RS}/235) - I_o$ e $I_o = V_{AK}/100k = 13$ [mA].

A taxa de deposição, r_D [nm/min], foi determinada a partir do tempo de processo. Para cada um dos materiais de alvo, foram efetuadas três deposições nas mesmas condições de processo, variando-se o tempo de deposição, t_D [min]. Em seguida, as espessuras dos filmes depositados foram medidas após o processo de lift-off, como descrito na seção 4.4.

As medidas de espessura do filme foram realizadas nas amostras para várias distâncias radiais em relação ao centro do reator, para os valores no centro (C) do reator ($r = 0$), meio-caminho entre centro e borda (CB) do reator ($r = 20$ [mm]) e na borda (B) do reator ($r = 40$ [mm]), conforme mostrado esquematicamente na Figura 24.

A Figura 35a mostra os resultados obtidos para a espessura dos filmes de prata depositados, em função do tempo de processo; a Figura 35b, da mesma forma, mostra os resultados obtidos para a espessura dos filmes de cobre depositados. A partir da informação das espessuras depositadas, foi feito um ajuste linear, a partir do qual se determinou as inclinações destas curvas interpoladas. A taxa de deposição é determinada a partir das inclinações destas curvas, assumindo que a taxa de deposição seja constante ao longo do processo. Através de análise e comparação destes resultados com os da Figura 36, nota-se que a deposição não é constante, sendo que a taxa de deposição decai com o aumento do tempo de processo. Para ambos os materiais de alvo, pode-se notar que a taxa de deposição no centro do reator ($r = 0$) é maior que em $r = 20$ [mm], que por sua vez é maior que em $r = 40$ [mm]. Nota-se também que a taxa de deposição média para prata é maior que para o cobre.

Figura 35: Resultados obtidos para a espessura dos filmes depositados, nas condições mostradas na Tabela 7. a) alvo de prata; b) alvo de cobre.

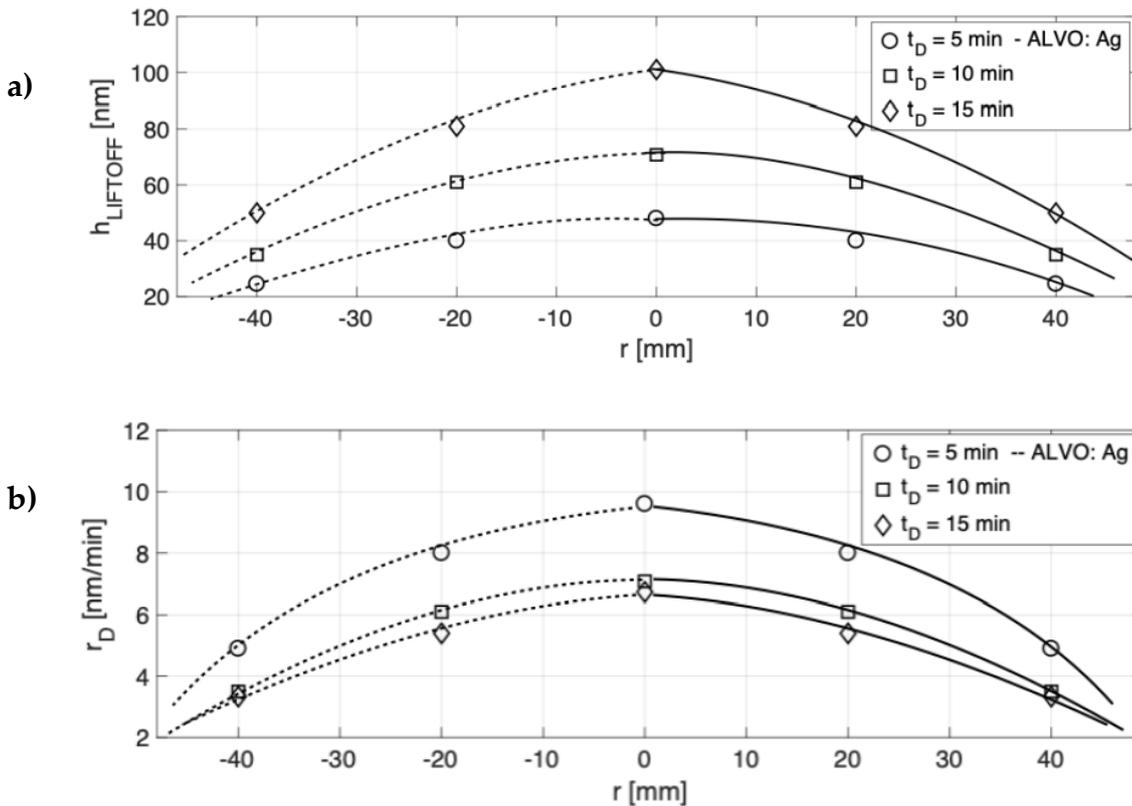


Fonte: Autor.

A Figura 36 mostra os resultados obtidos em filmes de prata depositados, em função da distância radial do centro do reator. A Figura 36a mostra a variação da espessura dos filmes e a Figura 36b mostra a variação da taxa de deposição dos filmes de prata. Esses valores de taxas de deposição foram obtidos através da relação $h_{LIFTOFF}$

/ t_D para cada ponto. Comparando esses valores com as inclinações mostradas na Figura 35a, pode-se notar uma discrepância, sugerindo que r_D não seja constante ao longo do processo de deposição. A parte da esquerda das figuras, com valores de r negativos, é suposta devido a simetria do reator.

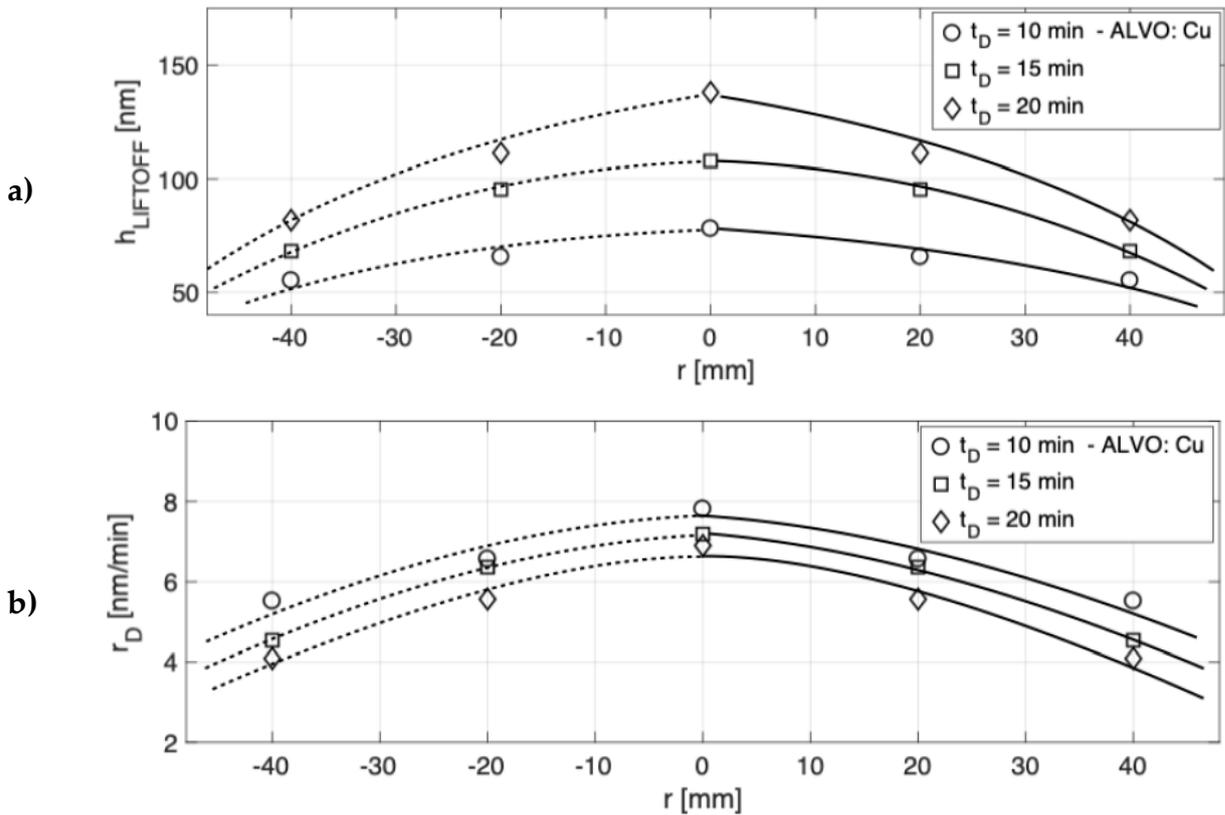
Figura 36: Resultados obtidos em filmes de prata depositados, em função da distância radial do centro do reator. a) variação da espessura dos filmes; b) variação da taxa de deposição. As linhas tracejadas foram projetadas considerando a simetria do reator (não foram medidas).



Fonte: Autor.

Da mesma forma, a Figura 37 mostra os resultados obtidos em filmes de cobre depositados, em função da distância radial do centro do reator. A Figura 37a mostra a variação da espessura dos filmes e a Figura 37b mostra a variação da taxa de deposição dos filmes de cobre.

Figura 37: Resultados obtidos em filmes de cobre depositados, em função da distância radial do centro do reator. a) variação da espessura dos filmes; b) variação da taxa de deposição. As linhas tracejadas foram projetadas considerando a simetria do reator (não foram medidas).



Fonte: Autor.

Através dos dados anteriores, também foi possível medir a uniformidade da espessura do filme gerado, conforme mostrado na Tabela 8. Nota-se maior uniformidade nas proximidades do centro do reator para os dois materiais comparados, sendo que para a prata a desuniformidade aumenta de forma mais evidente para distâncias maiores de raio (mais distantes do centro do anodo ou reator). O foco deste trabalho concentrou-se em algumas caracterizações. Sequencialmente a estas caracterizações, análises minuciosas poderão permitir comparações de eficiência deste equipamento.

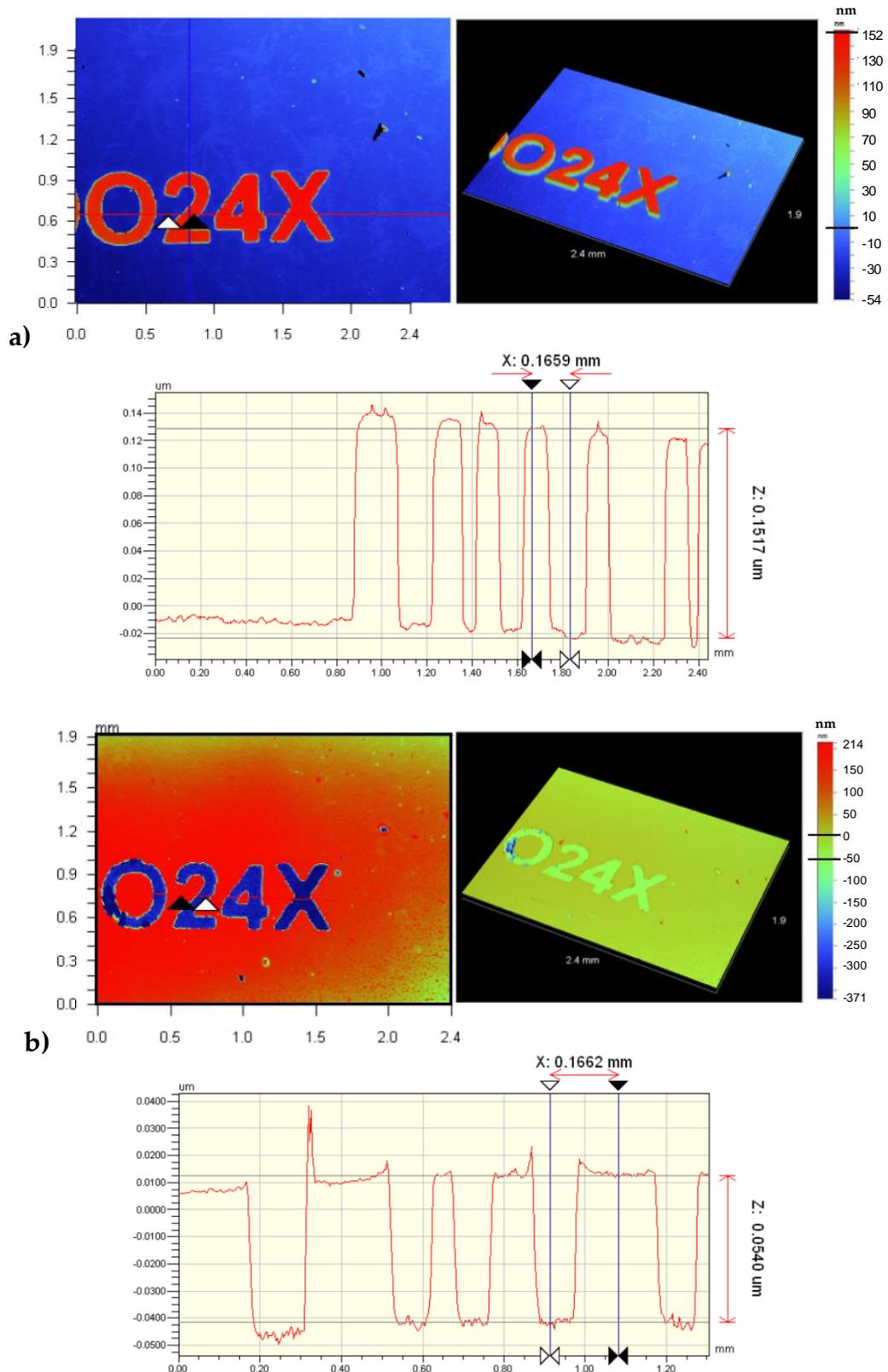
Tabela 8: Uniformidade da taxa de deposição ao longo de um diâmetro de 40 [mm] (área de 12,6 [cm²]) e de 80 [mm] (área de 50,2 [cm²]) em filmes de cobre e prata.

Material	Uniformidade da taxa de deposição (%)	
	Diâmetro [mm]	
	40	80
Ag	(83,2 +/- 3,0) %	(50,0 +/- 0,9) %
Cu	(81,7 +/- 7,0) %	(65,4 +/- 5,2) %

Fonte: Autor.

A Figura 38 mostra resultados de medidas típicas utilizadas no procedimento de caracterização da taxa de deposição de filme de prata. A Figura 38a mostra o perfil após a litografia no substrato de vidro, antes do *lift-off*. Pode-se notar uma espessura de resiste de 151 [nm]. Este valor é bem abaixo da espessura nominal de 1,2 [um], conforme mostrada na Figura 23 da seção 4.4 que trata do preparo das amostras. Esta amostra particularmente foi submetida a uma etapa posterior de corrosão em plasma de oxigênio (“*resist strip*” parcial), restando uma espessura de apenas 150 [nm]. De qualquer forma, isto não se mostrou um problema para o subsequente processo de *lift-off*, pois mesmo a espessura remanescente de 150 [nm] ainda foi grande o suficiente para realizar o procedimento. A Figura 38b mostra o perfil após etapa de *lift-off*, na qual pode-se notar a inversão da tonalidade da máscara fotolitográfica. Nesta imagem tem-se uma espessura de prata de 50 [nm]. Esta medida específica foi realizada em $r = 40$ [mm], ou seja, longe do eixo longitudinal do reator de deposição de prata, para a condição padrão e $t_D = 15$ [min].

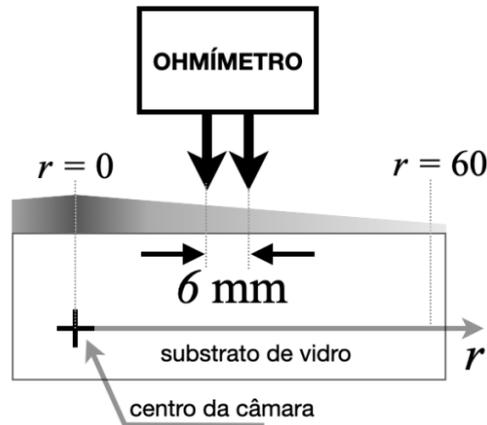
Figura 38: Resultados da amostra, obtidos através de perfilômetro: vista superior e 3D dos resultados obtidos; e gráfico de espessura. a) após a deposição da prata e anteriormente ao lift-off (presença do resiste); b) após aplicação do lift-off, sem a presença do resiste, apenas a prata depositada ao fundo da amostra.



Fonte: Autor.

Após a deposição de filmes de cobre e prata, foi medida a resistência dos filmes. Para os tempos de deposição investigados, não foi possível medir a resistência dos filmes de cobre, apenas dos filmes de prata. A distância utilizada para medir a resistência foi de 6 [mm], conforme ilustrado na Figura 39 abaixo:

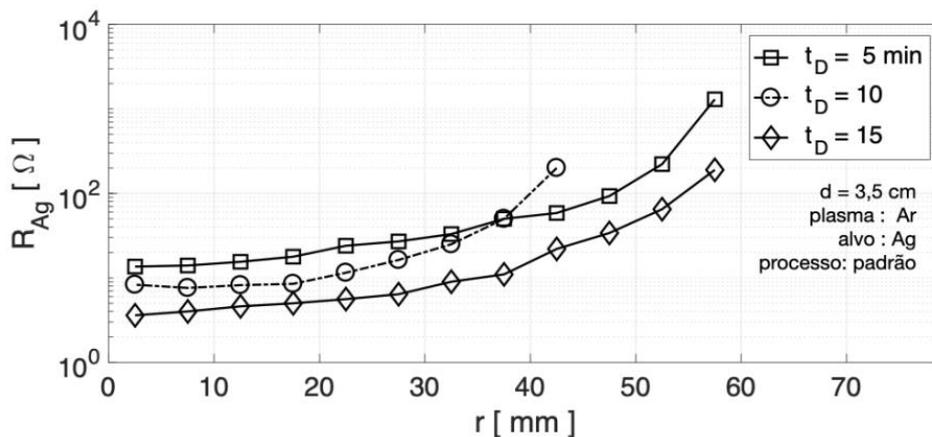
Figura 39: Desenho esquemático para a medida de resistência do filme de prata depositado através de *sputtering*.



Fonte: Autor.

A Figura 40 mostra resultados da medição de resistência dos filmes de prata, em função da distância do centro do reator, para três tempos de deposição distintos. Pode-se notar que para todos os casos a resistência aumenta conforme se afasta do centro do reator, devido a desuniformidade na espessura do filme. Os resultados apresentaram a mesma tendência, com exceção do processo de 10 minutos, que resultou uma desuniformidade maior a partir de 40 [mm] do centro do reator.

Figura 40: Gráfico de resistência dos filmes de prata em função do raio da amostra (em relação ao centro do anodo), para três diferentes tempos de deposição (5, 10 e 15 [min]).



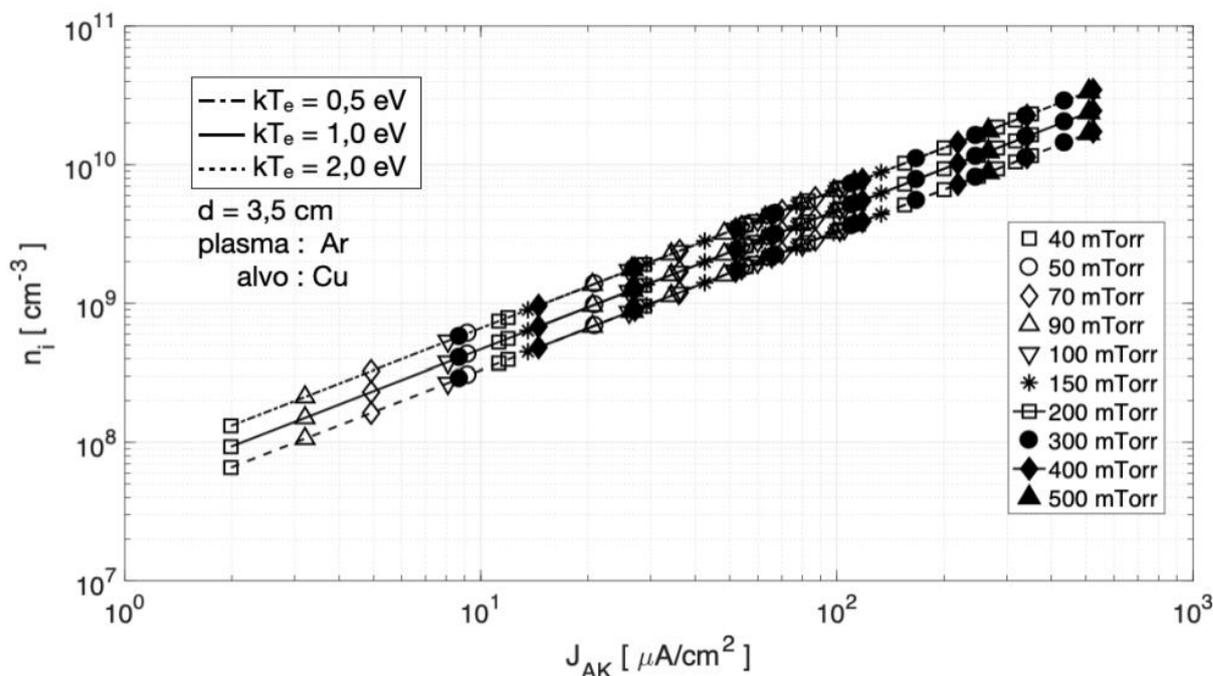
Fonte: Autor.

5.4.2 Método semi-empírico

Este método está baseado no procedimento descrito na seção 3.8 e sintetizado na equação 22, que relaciona a taxa de deposição com o fluxo de íons que bombardeia o alvo, bem como com a energia que esses íons atingem o alvo. Nesta seção o procedimento é aplicado na deposição de cobre em atmosfera de argônio. Os resultados mostrados nas Figura 41 a 43 foram obtidos a partir da caracterização I-V da descarga.

A Figura 41 mostra o comportamento da densidade de íons, n_i , em função da densidade de corrente, parametrizado em relação à pressão de processo, e para três valores de T_e . A partir desta figura pode-se ter uma noção da influência de T_e nos resultados, já que este método pressupõe um valor constante de $T_e = 1$ [eV]. Conforme mostram as equações 14 e 20, a densidade de plasma varia segundo $1 / \sqrt{T_e}$, de forma que um aumento em 100% em T_e causa uma diminuição de 41% em n_i .

Figura 41: Gráfico da densidade de íons em função da densidade de corrente, para diferentes valores de pressão e de energia térmica média dos elétrons.



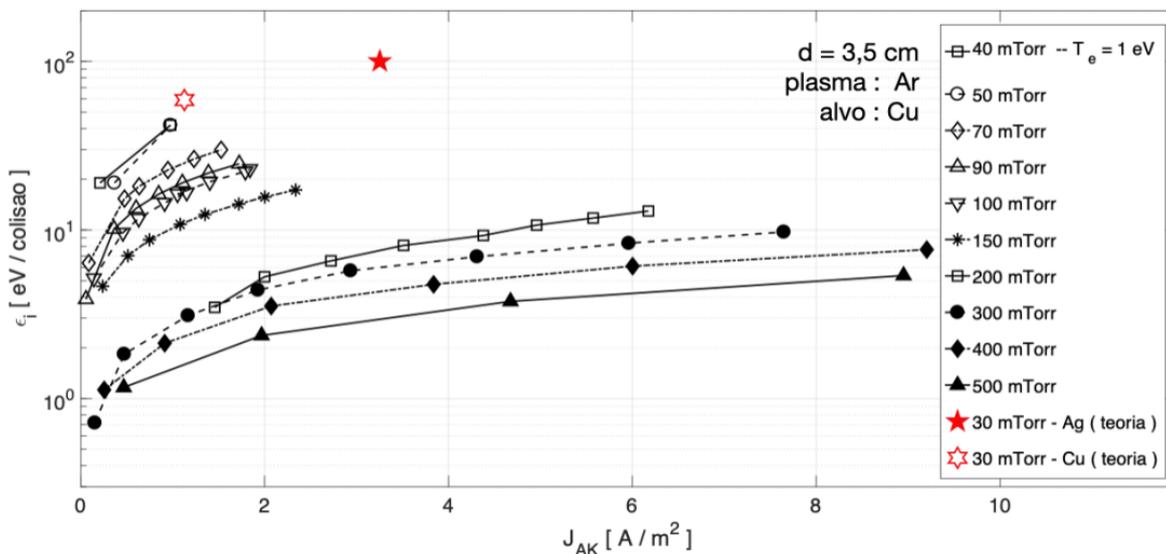
Fonte: Autor.

A Figura 42 mostra o comportamento da energia média dos íons de argônio adquirida entre duas colisões, ϵ_i , em função da densidade de corrente, parametrizado em relação à pressão de processo. Esses resultados experimentais foram medidos a partir da caracterização I-V da descarga.

Pode-se notar que em baixas pressões - até cerca de 100 [mTorr] - a energia é

relativamente elevada, da ordem de dezenas de [eV/col]. Porém ao se aumentar a pressão acima de 150 [mTorr], nota-se um decréscimo em mais de uma ordem de grandeza no parâmetro ϵ_i . Em situação de altas pressões, aumentos em ϵ_i devem ser obtidos via um aumento no fluxo de íons, Γ_i , que por sua vez, é proporcional a J_{AK} . Juntamente com esses resultados, na Figura 42, foram plotados os valores de ϵ_i obtidos a partir das condições de processo padrão adotado, resumido na Tabela 7, para alvo de cobre. Essas condições de processos foram usadas nas equações do procedimento descrito na seção 3.8. Pode-se notar que o processo padrão de deposição é adequado, já que produz ϵ_i de 59 [eV/col]. Essa energia de impacto proporciona um rendimento de 17 átomos de Cu arrancados para cada 100 íons bombardeando com $\epsilon_i = 59$ [eV].

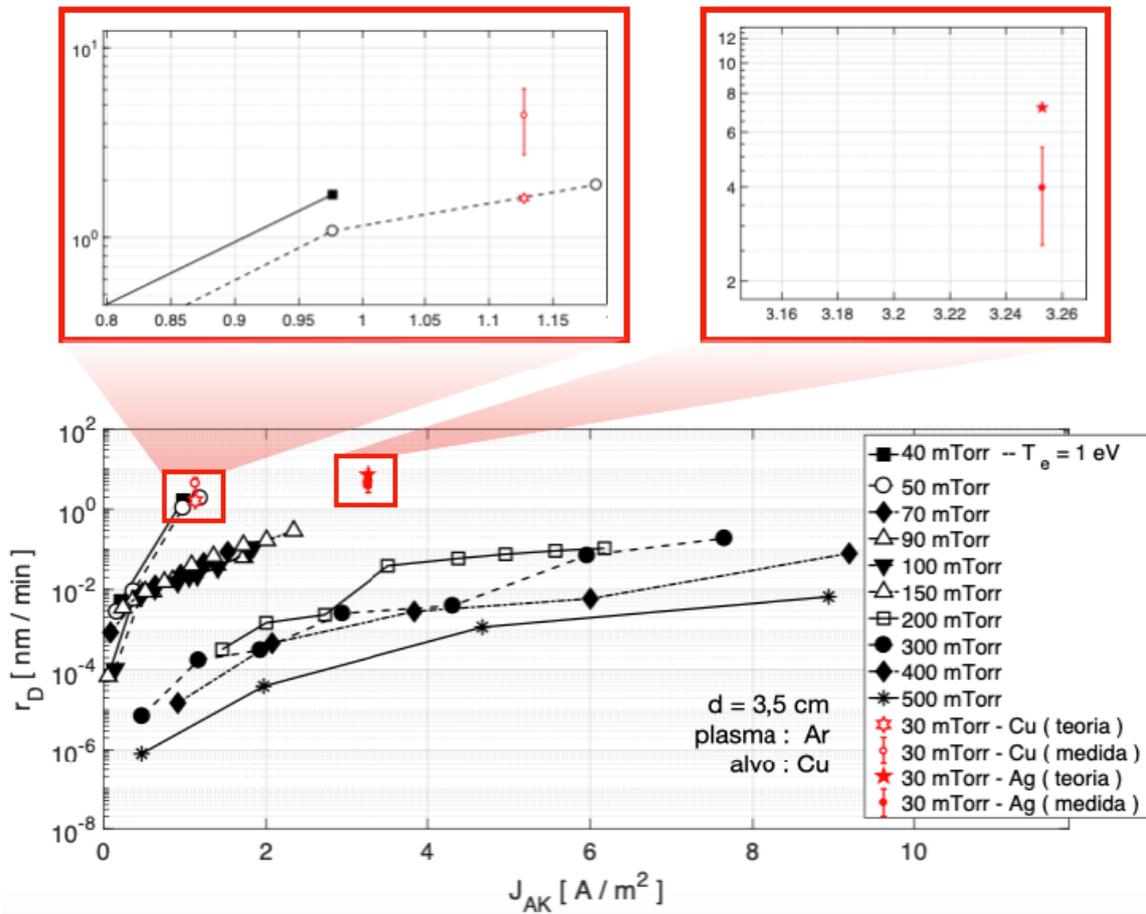
Figura 42: Gráfico de energia média dos íons entre colisões ϵ_i em função da densidade de corrente J_{AK} .



Fonte: Autor.

A Figura 43 mostra o comportamento da taxa de deposição, r_D , em função da densidade de corrente, parametrizado em relação à pressão de processo. Esses resultados foram obtidos a partir da equação 22 na qual foram inseridos os dados das Figura 41 e Figura 42. Juntamente com esses resultados sistemáticos de r_D , ainda na Figura 43, foram plotados dois valores pontuais de taxas de deposição. O primeiro foi calculado a partir das condições de processo padrão (Tabela 7) e da equação 22. O segundo valor foi obtido experimentalmente, a partir da caracterização via perfilometria óptica, após o processo de lift-off, conforme detalhado na seção 5.4. A barra de erro presente neste valor obtido experimentalmente está associado à uniformidade do processo, conforme mostra a Tabela 8.

Figura 43: Gráfico da taxa de deposição r_D em função da densidade de corrente J_{AK} .



Fonte: Autor.

Os resultados mostraram que as taxas de deposição obtidas experimentalmente estão relativamente próximas das taxas calculadas pelo método semi-empírico (teoria), evidenciando a coerência dos métodos utilizados, além de pequenos ajustes e entendimentos, como da limitação de aproximações estimativas no caso da escolha do modelo de esfera rígida que, apesar de não ser exato, mostrou-se eficiente para o início dos estudos de plasma.

Capítulo 6

Conclusões e trabalhos futuros

A interdisciplinaridade envolvida neste trabalho torna-o desafiador, pois conceitos complexos – do ponto de vista comum, de química, física, matemática e engenharias – são necessários para o entendimento e construção do sistema. Essa ‘salada’ de conhecimento evidencia a magnitude do universo e o quão pequeno é o saber comum.

Com este trabalho foi possível adquirir expertise em vários aspectos da física de plasmas e engenharia associada a processos de *sputtering* com cátodo convencional (sem *magnetron*), tais como: (a) Início de trabalhos de pesquisa em tecnologia de deposição de filmes finos metálicos assistidos por plasma; (b) Projeto mecânico e fabricação da câmara de vácuo para a geração de plasmas a baixa pressão; (c) Estudo e caracterização da ruptura da descarga; (d) Caracterização volt-ampère da descarga, em função da pressão de processo; (e) Estudo e desenvolvimento de uma metodologia semi-empírica para a determinação da taxa de deposição, bem como sua confirmação através de medidas experimentais, obtidas após um processo de *lift-off*; (f) Estimativa da uniformidade da deposição em amostras de até 80 mm de diâmetro; (g) Estimativa da resistência ôhmica (bem como sua uniformidade) de filmes de prata depositados sobre substrato de vidro.

Os resultados obtidos permitem concluir que o sistema do reator mostrou-se eficiente em termos de vácuo e tensão alcançados, possibilitando deposições relativamente uniformes no centro do mesmo. Devido ao momento de pandemia vivenciado durante a maior parte do trabalho, a parte de resultados ficou prejudicada pois o acesso a laboratórios estava restringido, comprometendo toda a agilidade e comunicação necessária. O uso de laboratórios parceiros de outras instituições foi necessário, como a contribuição da Universidade de São Paulo (USP): Laboratório de Mecânica de Precisão no campus São

Carlos, através do equipamento perfilômetro e do Professor Dr. Renato Goulart Jasinevicius; e Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI), USP campus São Paulo, para realização da litografia na amostra. Os custos gerados, deslocamentos, tempo gasto, além da falta de incentivo financeiro através de bolsa ou projeto; acabaram por limitar a quantidade de amostras medidas. Espera-se a aquisição de equipamentos de medição além da contribuição de outros Departamentos da UFSCar, como é o caso do Departamento de Engenharia de Materiais, para realização de maiores análises do filme fino gerado, como qualidade, aderência, estrutura, entre outras importantes características que definirão as possibilidades de uso do reator e filmes gerados nas mais diversas aplicações. Mudanças de pressão, distância intereletródica e tensão aplicadas, podem gerar diversos resultados para comparação, porém isso só é possível sem limitações extremas para aquisição de medidas dos filmes finos gerados.

Como trabalhos futuros, pode-se sugerir: Estudo sistemático para alvos de prata, ouro, alumínio, ou outras ligas de interesse, conforme demonstrado na seção que trata da parte experimental desenvolvida para o cobre; Estudo sistemático para alvos de vários materiais, na configuração *magnetron* e comparação com descarga convencional; Desenvolvimento de um método óptico baseado em processamento de imagem para a determinação da espessura da bainha de cátodo, visando a comparação com o método semi-empírico apresentado na seção 3.8; e por fim, Estudo sistemático da descarga via processo de espectroscopia de emissão, visando a comparação com o método semi-empírico apresentado na seção 3.8..

Referências

- AUCIELLO, O. et al. **New rotating target holder for laser ablation and ion beam sputter deposition of multicomponent and multilayered thin films.** Journal of Vacuum Science & Technology A, v. 11, n. 1, p. 267–270, 1 jan. 1993.
- BERRY, R.N.; HALL, P.M.; HARRIS, M.T. **Thin Film Technology.** Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1968.
- BISWAS, D.; KUMAR, R. epl draft **The Child-Langmuir law in the quantum domain.** p. 1–6, [s.d.], 2013.
- BOHM, D. **Diálogo-comunicação e redes de convivência.** SP: Palas Athena.2005
- BRAITHWAITE, N. S. J.; ALLEN, J. E. **Boundaries and probes in electronegative plasmas.** Journal of Physics D: Applied Physics, v. 21, n. 12, p. 1733–1737, 1988.
- CHAPMAN, B.N. **Glow Discharge Processes,** John Wiley & Sons, New York, 1980.
- CIRINO, G. A. et al. **Optical characterization of an amorphous- hydrogenated carbon film and its application in phase modulated diffractive optical elements.** XIV International Conference Of Microelectronis And Packaging, p.305-308, Brasil, 2001.
- CIRINO, G. A. **Fabricação de elementos ópticos difrativos empregando processos de microusinagem.** 2002. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- COUTINHO, A.M.C; SILVA, M.E.S.F; CUNHA, M.A.C.M.I. **Tecnologia de vácuo.** Quinta do Cabeço – Olivais, Portugal, Universidade de Lisboa, 1980.
- DALLAQUA, R.S. **“Sondas de Langmuir em Regime Não Colisional”,** São Paulo. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1982.
- DE KEIJSER, M.; DORMANS, G. J. M. **Chemical Vapor Deposition of Electroceramic Thin Films.** MRS Bulletin, v. 21, n. 6, p. 37–43, 29 jun. 1996.
- GRANDA-GUTIÉRREZ, E. E. et al. **V-I curves and plasma parameters in a high density DC glow discharge generated by a current-source.** v. 100, n. 6, p. 62019, mar. 2008.

- ITWG GUIDELINE ON SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY (SIMS).** Nuclear Forensics International Technical Working Group, 2016. Disponível em: <<https://www.nf-itwg.org/pdfs/ITWG-INFL-SIMS.pdf>>. Acesso em: 31/12/2021.
- KAY, E. Magnetic Field Effects on an Abnormal Truncated Glow Discharge and Their Relation to Sputtered Thin-Film Growth.** *Journal of Applied Physics*, v. 34, n. 4, p. 760–768, 1963.
- KORVUS TECHNOLOGY** [Internet]. **Korvus Technology Ltd.** Reino Unido Disponível em: <<https://korvustech.com/thin-film-deposition-systems/>>. Acesso em: 21/03/2022.
- LAU, Y. Y. Simple Theory for the Two-Dimensional Child-Langmuir Law.** n. 3, p. 3–5, 2001.
- LEDERNEZ, L.; OLCAYTUG, F.; URBAN, G. Paschen Curve and Film Growth in Low Pressure Capacitively Coupled Magnetron Plasma Polymerization.** v. 288, n. 4, p. 283–288, 2012.
- LIEBERMAN, M. A. "Analytical solution for capacitive RF sheath",** em *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 16, não. 6, pp. 638-644, Dez. 1988, doi: 10.1109 / 27.16552.
- LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. Principles of plasma discharges and materials processing.** Second Edition. John Wiley & Sons, Inc. 2005.
- LIMA, E. C.; GUARANY, C. A. Construção De Um Sistema De Pulverização Catódica Dc De Baixo Custo.** *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 25, n. 4, p. 203–208, 2006.
- LISOVSKIY, V. A.; ARTUSHENKO, K. P.; YEGORENKOV, V. D. Child-Langmuir law applicability for a cathode sheath description of glow discharge in hydrogen.** v. 91, n. 8, p. 85601, jul. 2016. *Physica Scripta*, 91(8). <https://doi.org/10.1088/0031-8949/91/8/085601>
- MARIC, D.; RADMILOVIC-RADENOVIC, M.; PETROVIC, Z. L. On parametrization and mixture laws for electron ionization coefficients.** *The European physical journal. D, Atomic, molecular, and optical physics*, v. 35, n. 2, p. 313–321, 2005.
- MASSI, M.; Formação e caracterização de plasma duplo com geração do plasma fonte por acoplamento indutivo de RF.** ITA; São José dos Campos, SP; 1994.
- PETRACONI, G. et al. Longitudinal Magnetic Field Effect on the Electrical Breakdown in Low Pressure Gases.** v. 34, n. 4, p. 1662–1666, 2004.
- REITZ, J.R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. Fundamentos da Teoria eletromagnética.** Ed. Campus LTDA. 3ª ed. Rio de Janeiro, 1982.
- RIEMANN, K.-U. The Bohm criterion and sheath formation.** *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 24, n. 4, p. 493–518, 1991.

- RIZK, A.; YOUSSEF, S. B.; HABIB, S. K. **Glow discharge characteristics when magnetron sputtering copper in different plasma atmospheres operated at low input power.** *Vacuum*, v. 38, n. 2, p. 93–95, 1988.
- RONCHI, G. **Estudos de Descargas de Plasma Contínuas.** 2012. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Campinas/SP.
- ROTH, J. R. **Industrial Plasma Engineering. Volume 1: Principles.** Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 1995.
- ROTH, J. R. **Industrial Plasma Engineering. Volume 2: Applications to Nonthermal Plasma Processing.** Department of Electrical and Computer Engineering. University of Tennessee, Knoxville, 2001.
- SARKAR, J. **Sputtering Materials for VLSI and Thin Film Devices**, Cap.1 and 2, Pages 0 – 170, William Andrew, imprint of Elsevier. First Edition, 2014.
- SAYER, M.; SREENIVAS, K. **Ceramic Thin Films: Fabrication and Applications.** *Science*, v. 247 (4946), p. 1056–1060, 2 março 1990.
- SREENIVAS, K.; SAYER, M.; GARRETT, P. **Properties of D.C. magnetron-sputtered lead zirconate titanate thin films.** *Thin Solid Films*, v. 172, n. 2, p. 251–267, 15 maio 1989.
- TAKAYAMA, R.; TOMITA, Y. **Preparation of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films and their crystallographic, pyroelectric, and ferroelectric properties.** *Journal of Applied Physics*, v. 65, n. 4, p. 1666–1670, 15 fev. 1989.
- WASA, K.; KANNO, I.; KOTERA, H.; **Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nanomaterials, and MEMS**, Second Edition, Elsevier Inc., 2012.
- WINTER, J.; HECIMOVIC, A.; ARCOS, T. D. L. **Instabilities in high-power impulse magnetron plasmas: from stochasticity.** 2013.
- WRIGHT, A.W. **On the production of transparent metallic films by the electrical discharge in exhausted tubes.** *Am. J. Sci. and Arts*, v. 13, p. 49, 1877.
- YI, G.; WU, Z.; SAYER, M. **Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films by sol gel processing: Electrical, optical, and electro-optic properties.** *Journal of Applied Physics*, v. 64, n. 5, p. 2717–2724, 1988.