

Desenvolvimento de um sistema de pulverização catódica com fonte de radiofrequência assistido por campos magnéticos para produção de filmes finos

Austim Mota Gomide Pimenta¹ e Carlos Ferreira¹

¹Seção de Ensino de Engenharia dos Materiais – SE/8, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Brasil,
austimpimenta@gmail.com
argus@ime.cb.br

RESUMO: Este trabalho descreve a concepção, a construção e a caracterização de um sistema de pulverização catódica com fonte de radiofrequência assistida por campos magnéticos para deposição de filmes finos. Materiais para alvo com propriedades elétricas distintas, foram usados para caracterizar o sistema: cobre, óxido de índio e dióxido de silício. Os filmes foram depositados em substratos de vidro e silício, à temperatura ambiente, com uma pressão de deposição da ordem de 8×10^{-4} Torr. A microestrutura dos filmes finos obtidos foi caracterizada por difração de raios x e microscopia de força atômica. As propriedades elétricas e óticas foram obtidas pelas medidas de efeito Hall e de transmitância, respectivamente. Os resultados mostraram que o sistema construído possibilita a deposição de filmes de alta qualidade e boa uniformidade de espessura. Para todos os materiais investigados, a taxa de deposição aumentou linearmente com a potência e as propriedades obtidas estavam de acordo com os valores reportados na literatura, mostrando o controle dos parâmetros de deposição no sistema construído.

PALAVRAS-CHAVE: Instrumentação. Pulverização Catódica. Filmes Finos. Propriedades Estruturais. Propriedades Elétricas. Propriedades Ópticas.

ABSTRACT: This work describes the design, construction and characterization of a radio frequency magnetron sputtering system for thin film deposition. Target-materials with different electrical properties were used for system characterization: copper, indium oxide and silicon dioxide. The films were deposited on glass and silicon substrates, at room temperature, under a pressure of 8×10^{-4} Torr. The microstructure of the obtained thin films was investigated by X-ray diffraction and atomic force microscopy. Electrical and optical properties were obtained by Hall effect and transmittance measurements, respectively. The results showed that the assembled sputtering system allows the deposition of high quality films with high thickness uniformity. Linear dependence of the deposition rate on the work power was achieved for the deposited films, whose properties were well consistent with those reported in the literature. These results show the control of deposition parameters in the assembled system.

KEYWORDS: Instrumentation. RF Magnetron Sputtering. Thin Films. Structural Properties. Electrical Properties. Optical Properties.

1. Introdução

Os avanços teóricos nos diversos campos da ciência, impõem a necessidade de se estabelecer o domínio das técnicas e o aprimoramento das habilidades de construção de equipamentos, de tal forma que o ramo da instrumentação científica constitui um elemento essencial para o desenvolvimento das diversas áreas da ciência. Nas últimas décadas, as técnicas de deposição de filmes finos vêm se destacando devido às suas aplicações, tanto na indústria como nos diversos campos da ciência [1]. A produção de materiais, na forma de filmes finos por pulverização catódica, se sobressai pela capacidade de fabricação de filmes finos de materiais com composições complexas, à temperatura ambien-

te, independentemente de suas propriedades elétricas, ópticas e mecânicas [2, 3, 4].

O objetivo deste trabalho, é apresentar o projeto e a construção de um sistema de deposição de filmes finos por pulverização catódica com fonte de radiofrequência assistida por campos magnéticos (RF Magnetron Sputtering), para fabricação de filmes finos. Para comprovar o sucesso do sistema construído, foram depositados filmes finos de materiais com propriedades elétricas distintas: o cobre, como material condutor elétrico, o dióxido de silício, como material isolante elétrico, e o óxido de índio, com propriedades semicondutoras. Finalmente, os filmes finos produzidos foram caracterizados para comprovar a sua qualidade e a viabilidade técnica do equipamento construído.

2. Materiais e Método

2.1 Desenvolvimento do projeto do sistema de pulverização catódica

Para a construção do projeto, foi utilizada para a câmara de deposição uma campânula cilíndrica de aço inoxidável de 30 cm de diâmetro e 30 cm de altura, evacuada por um sistema de constituído por uma bomba de difusão com armadilha criogênica para a obtenção do alto vácuo, uma bomba mecânica seca do tipo scroll para obtenção de vácuo primário, uma válvula com abertura controlada para possibilitar o controle da condutância do bombeamento durante a deposição e um conjunto de medidores de pressão. A construção do sistema de deposição projetado foi dividida em etapas:

- (i) Dimensionamento e construção de um gabinete para suporte da campânula e medidores, utilizando cantoneiras de aço carbono, e placas de alumínio para apoio dos equipamentos e seu fechamento. Uma chapa de alumínio foi colocada na parte superior do gabinete para apoio da câmara de deposição, e outra placa de alumínio foi colocada na parte inferior para apoio do sistema de bombeamento. A Figura 1 ilustra o projeto estrutural do equipamento;
- (ii) Utilização de um disco cilíndrico de aço inoxidável 306L para apoio dos componentes internos do sistema de deposição (base plate);
- (iii) Projeto do sistema elétrico de potência, de tal forma a possibilitar a alimentação independente dos equipamentos eletrônicos integrantes do sistema de deposição, e a realização de testes individuais em cada parte do sistema elétrico, tanto no sistema de bombeamento de vácuo, como nos equipamentos de rádio frequência e instrumentação;
- (iv) Redimensionamento e adaptação do sistema de vácuo pré-existente no Laboratório de Filmes Finos (LFF), do Instituto Militar de Engenharia (IME) (Figura 2);
- (v) Dimensionamento e instalação do sistema forçado de refrigeração com água fria para a bomba de difusão, e para o material alvo de deposição;
- (vi) Construção e instalação de um obturador (shutter), para proteção dos substratos durante a etapa de remoção de impurezas afixadas na

superfície do alvo, e na etapa de controle da taxa de deposição e espessura dos filmes;

- (vii) Instalação de um porta-substrato quadrado de aço inoxidável com 10 cm de aresta, com altura regulável, para acomodar quatro substratos quadrados de 2,5 cm;
- (viii) Instalação de uma fonte de geração de radiofrequência modelo RFX 600, e de um módulo de casamento automático de impedância do conjunto substrato-catodo, modelo ATX, ambos fabricados pela Advanced Energy;
- (xix) Instalação de um catodo tipo magnetron, modelo MAK3, fabricado pela MEIVAC, que comporta alvos de 3 polegadas de diâmetro;
- (x) Instalação de um medidor de pressão de membrana capacitiva fabricado pela EDWARDS (Barocel® modelo 600A-100T-R12-N12X-4), para avaliar a pressão base do sistema, e um medidor de ionização de catodo frio fabricado pela EDWARDS (Penning®, modelo 6 D145-08-00) para avaliação do alto vácuo;
- (xi) Instalação de um medidor de pressão de membrana capacitiva fabricado pela MKS, modelo 626^a01TDE, para medida de pressão durante a deposição;
- (xii) Instalação de uma válvula tipo agulha, fabricada pela Swagelok®, modelo SS-4-BK, para controle do fluxo de argônio na câmara durante as etapas de purgas e de deposição.

O sistema projetado e construído é apresentado na Figura 3.

Fig. 1 - Representação esquemática do gabinete de suporte em vista explodida.



Fig. 2 - a) Sistema de alto vácuo; b) Esquema do sistema de vácuo em vista explodida.

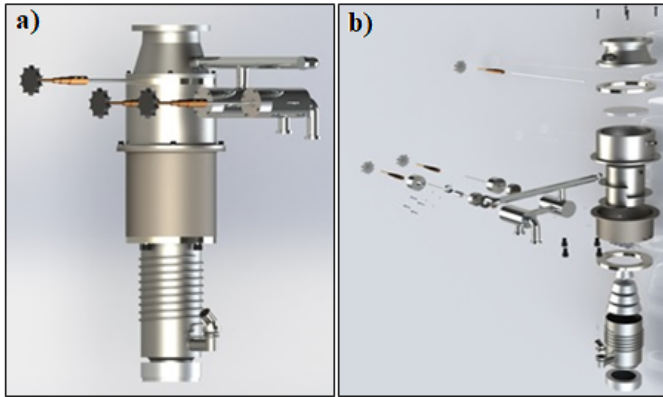
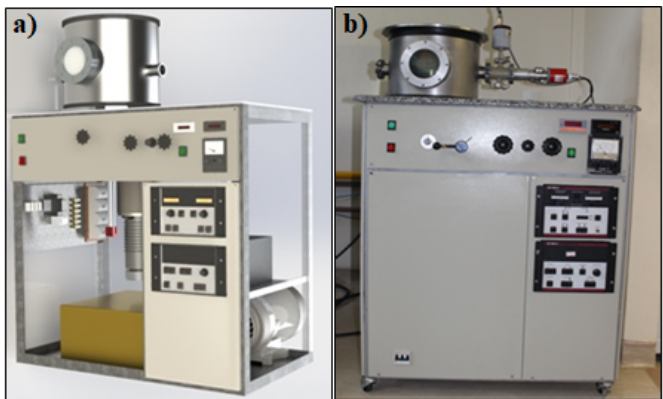


Fig. 3 - a) Projeto do sistema de pulverização catódica; b) Fotografia do sistema de pulverização catódica construído.



2.2 Caracterização do sistema de deposição

Para caracterização do sistema de deposição construído inicialmente, foram produzidos filmes finos depositados sobre lâminas de vidro e em pastilhas de silício monocristalino.

Antes da produção das amostras, o sistema foi bombeado até a pressão-base de 8×10^{-6} Torr, e posteriormente, passou-se à etapa de obtenção de uma atmosfera residual de argônio. Essa etapa foi realizada com o seguinte procedimento experimental: uma primeira purga foi realizada injetando argônio na câmara de deposição elevando-se a pressão até 3 mTorr por meio da válvula agulha; a pressão foi mantida por cerca de 60s; posteriormente a pressão foi reduzida até a pressão-base fechando-se a válvula agulha;

este procedimento foi realizado pelo menos três vezes para garantir a obtenção da atmosfera residual de argônio; finalmente foi mantida a pressão em 3 mTorr para realização da deposição.

Para a produção da série completa de amostras, foram utilizados alvos de cobre, dióxido de silício e óxido de índio. Os filmes foram depositados em lâminas de vidro e com diferentes potências para caracterização do sistema de deposição. A Tabela 1 apresenta os parâmetros de deposição utilizados, mantidos constantes durante a produção dos filmes, independentemente do tipo do material alvo utilizado.

Tabela 1 - Parâmetros mantidos constantes durante as deposições.

Parâmetros	Valores
Pressão base do sistema	$\sim 8 \times 10^{-6}$ Torr
Pressão de abertura de plasma	30 mTorr
Pressão de deposição	1 mTorr
Distância alvo-substrato	75 mm
Temperatura de deposição	Ambiente

Após produção dos filmes finos, foram realizadas medidas de espessura utilizando o perfilômetro marca Veeco, modelo Dektak 150, pertencente ao LFF, e o Dektak 8, da Divisão de Materiais (Dimat) do INMETRO. Para obtenção da resistividade elétrica, foi utilizado o equipamento da BioRad, modelo HL 5500, do LFF. Para caracterização estrutural dos filmes depositados, foi utilizado o difratômetro X’Pert Powder, marca PANalytical, do Laboratório de Difração de Raios X do IME. Para análise morfológica foi utilizado um microscópio de força atômica (MFA) marca Witec, modelo Alpha 300, da Dimat/INMETRO, e o microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, modelo HELIOS NANOLAB, marca FEI, instalado no Núcleo de Microscopia do INMETRO.

3. Resultados

O alvo de cobre, foi o primeiro material utilizado para fabricação dos filmes, seguido do alvo de dióxido

de silício por possuir propriedade elétrica oposta ao cobre. O outro material utilizado para a caracterização do sistema de deposição, foi óxido de índio, por possuir característica semicondutora. As Tabelas 2 a 4 apresentam os parâmetros de deposição utilizados, com os valores obtidos de espessura, taxa de deposição e resistividade dos filmes (os filmes de SiO_2 não tiveram a resistividade medida por serem isolantes).

O tempo de deposição foi mantido em 10 min, para as deposições de cobre, e 60 min, para as deposições de SiO_2 e In_2O_3 . A pressão de deposição foi mantida em 1 mTorr para todas as deposições. Em função da característica isolante do dióxido de silício, foi necessário aplicar maiores potências para que fosse possível produzir os filmes com taxas de deposição na mesma faixa das utilizadas nos alvos de cobre e de In_2O_3 .

Tabela 2 - espessura e resistividade dos filmes finos de cobre em função dos parâmetros de deposição.

Filme	Potência (W)	Espessura (Å)	Taxa (Å/s)	Resistividade ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
1	20	393	0,7	0,1
2	50	1366	2,3	1,6
3	80	2445	4,1	0,6
4	110	3850	6,4	3,6

Tabela 3 - espessura dos filmes finos de SiO_2 em função dos parâmetros de deposição

Filme	Potência (W)	Espessura (Å)	Taxa (Å/s)
1	100	3396	0,9
2	150	6266	1,7
3	200	9125	2,5

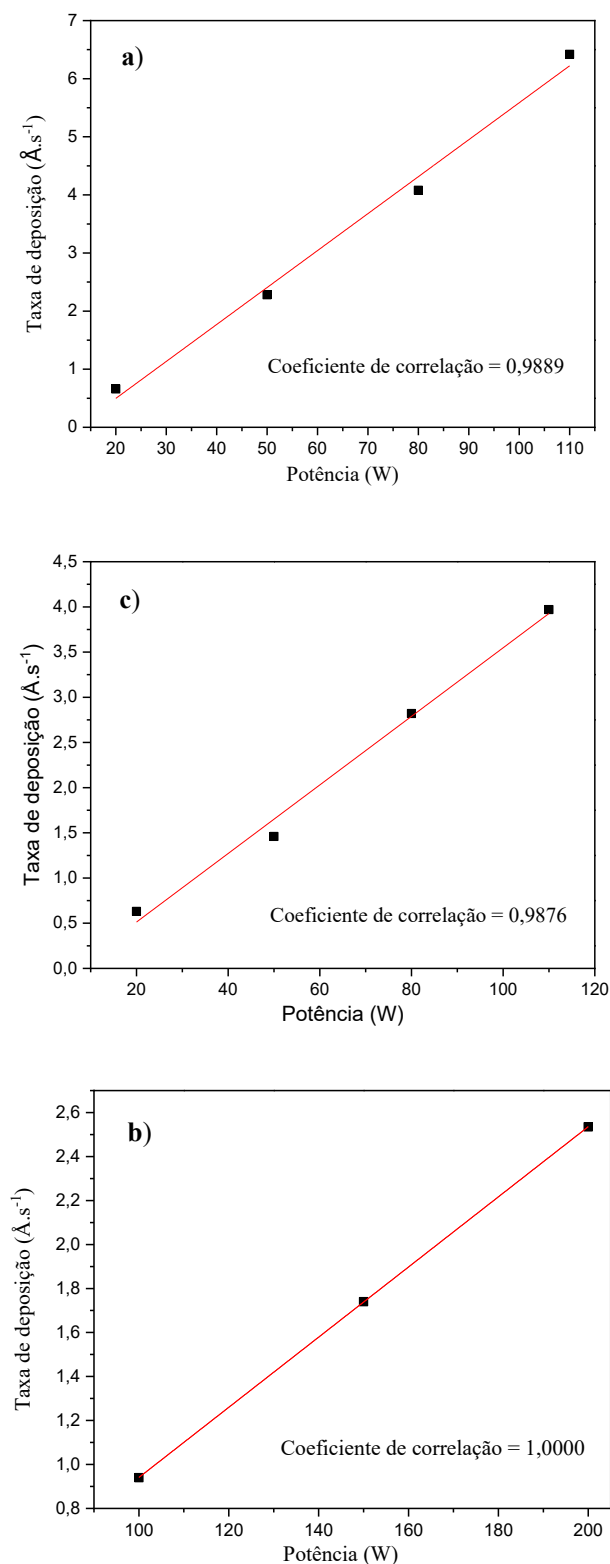
Tabela 4 - espessura e resistividade dos filmes finos de In_2O_3 em função dos parâmetros de deposição

Filme	Potência (W)	Espessura (Å)	Taxa (Å/s)	Resistividade ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
1	20	2265	0,6	131
2	50	5272	1,4	138
3	80	10152	2,8	195
4	110	14282	3,9	120

A Figura 4 mostra o comportamento da taxa de deposição em função da potência utilizada para a produção dos filmes. Analisando a Figura, é possível observar a existência de uma fortíssima correlação linear entre a

taxa de deposição dos três materiais utilizados e a potência de trabalho. Esse resultado é bem conhecido na literatura [5-7] e atesta o controle deste importante parâmetro de deposição no sistema construído.

Fig. 4 - Taxa de deposição dos filmes finos fabricados no sistema de pulverização catódica em função da potência: a) cobre; b) SiO_2 e c) In_2O_3 .



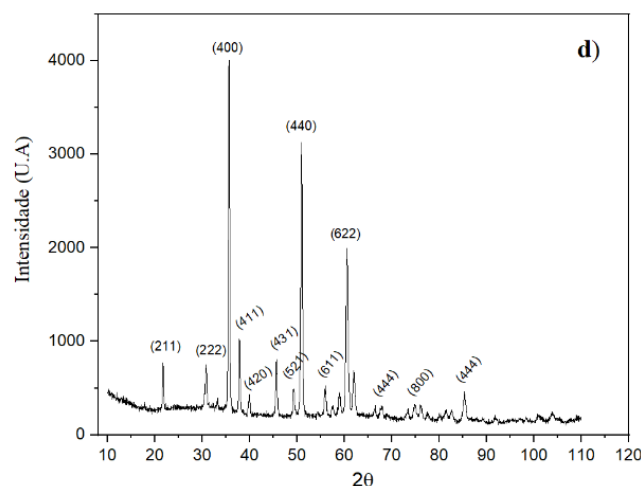
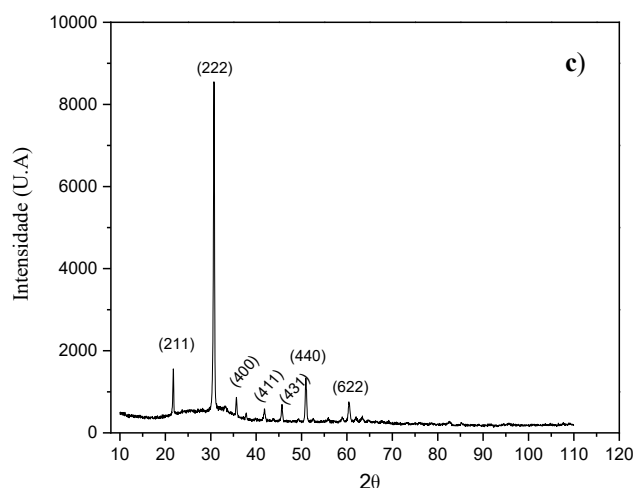
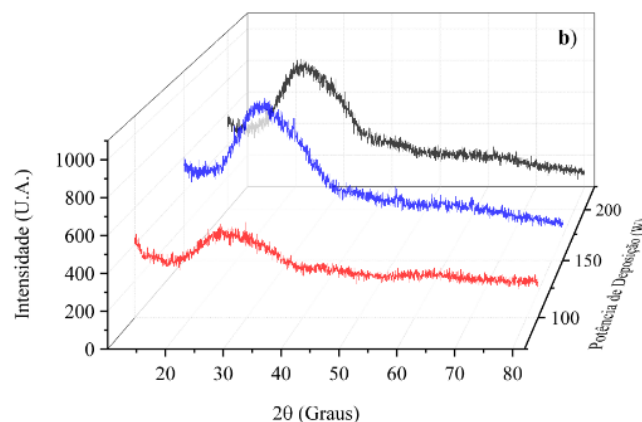
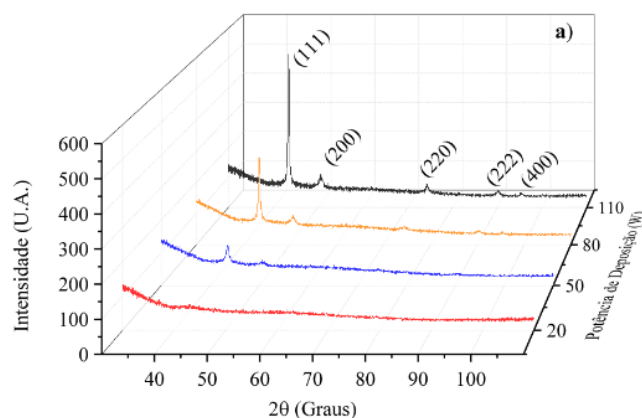
A Figura 5 apresenta os difratogramas dos filmes depositados nas diferentes potências. Um ponto importante a ser destacado, é a ausência de fases contaminantes nos filmes depositados, fato que contribui para atestar a capacidade do sistema construído em depositar filmes puros e de boa qualidade.

No caso dos filmes de cobre, observa-se que os filmes depositados com as potências de 50, 80 e 110W são cristalinos e apresentam um crescimento preferencial na direção (111), de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 00-004-0836 do cobre. Observa-se também, que o filme fino depositado com 110W apresenta maior cristalinidade que os outros, enquanto o filme fino de cobre depositado com 20W é amorfo. A cristalinidade decorrente do aumento da potência de trabalho, possivelmente está relacionada com a maior quantidade de átomos que chegam ao substrato por intervalo de tempo, favorecendo o aumento da espessura dos filmes e, conseqüentemente, a cristalinidade. A característica amorfa do filme depositado com 20 W deve-se à baixa taxa de deposição utilizada ($0,7 \text{ \AA/s}$) dando origem a uma pequena espessura, quando comparada aos demais filmes.

Analisando os difratogramas dos filmes de SiO_2 , é possível observar que todos os filmes são amorfos. Esse resultado é bem conhecido e está relacionado ao fato de os filmes terem sido crescidos à temperatura ambiente [8,9].

Os picos de difração dos filmes de In_2O_3 foram identificados com a ficha cristalográfica JCPDS 00-006-0416. Analisando o difratograma do filme depositado com 50 W, observa-se que há uma fortíssima orientação cristalográfica na direção (222). Entretanto, o filme cresceu com 110 W apresentou maior cristalinidade com um crescimento preferencial na direção (400). Nota-se também que o aumento da potência favoreceu a cristalinidade, resultado que também é reportado por outros autores como sendo fruto da maior energia cinética das moléculas que se chocam com o substrato [9-11]. No entanto, neste trabalho, vale ressaltar que esse efeito é muito mais devido à maior espessura dos filmes depositados com maiores potências.

Fig. 4 - Difratomogramas dos filmes finos fabricados no sistema de pulverização catódica: a) cobre; b) SiO_2 ; c) In_2O_3 depositado com 50W; d) In_2O_3 depositado com 110W.



As Figuras 5 a 7 mostram imagens de microscopia de força atômica (MFA) da superfície dos filmes depositados. Os valores de rugosidade obtidos das respectivas imagens estão apresentados nas Tabelas 5 a 7.

As imagens de MFA mostram que os filmes são nanométricos, sendo que há um pequeno aumento do tamanho do grão com a potência. Esse resultado está de acordo com o aumento de cristalinidade observado na Figura 4, para maiores potências de trabalho [12,13].

Quanto à rugosidade, observa-se um pequeno aumento em função da potência de deposição, fato que está relacionado à maior espessura dos filmes depositados em maiores potências.

Fig. 5 - Imagens de MFA dos filmes finos de cobre depositados com: (a) 20W; (b) 50W; (c) 80W; (d) 110W.

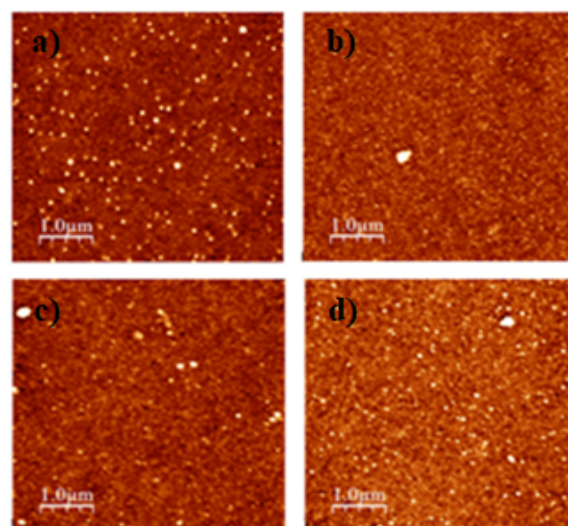


Fig. 6 - Imagens de MFA dos filmes finos de SiO₂ depositados com: (a) com 100W; (b) 150W.

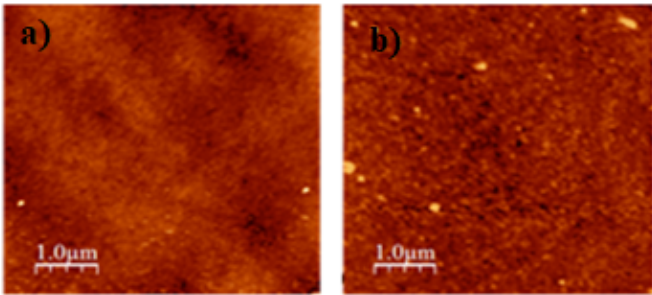


Fig. 7 - Imagens de MFA dos filmes finos de In₂O₃ depositados com: (a) 50W; (b) 110W.

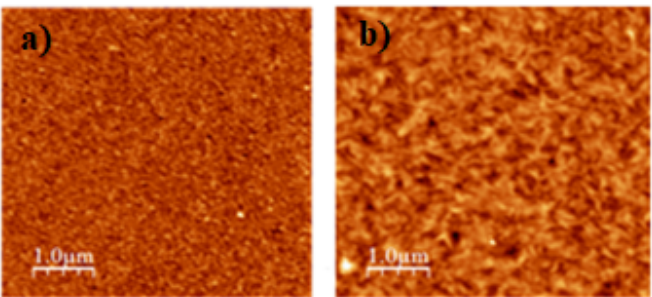


Tabela 5 - Rugosidade dos filmes finos de cobre em função da potência de deposição.

POTÊNCIA (W)	RUGOSIDADE (nm)
20	1,58
50	1,71
80	1,85
110	1,36

Tabela 6 - Rugosidade dos filmes finos de SiO₂ em função da potência de deposição.

POTÊNCIA (W)	RUGOSIDADE (nm)
100	0,65
150	0,94

Tabela 7 - Rugosidade dos filmes finos de In₂O₃ em função da potência de deposição.

POTÊNCIA (W)	RUGOSIDADE (nm)
50	0,65
110	0,94

A Figura 8 apresenta a variação da resistividade dos filmes de cobre e de In₂O₃ em função da potência de deposição. A resistividade dos filmes de óxido de silício não foi medida, visto que, o filme era isolante. Os valores medidos estão na mesma ordem de grandeza da resistividade reportada dos materiais: 1,7 µΩ.cm para o cobre [14] e 4,0 x 10⁻⁴ Ω.cm para filmes de In₂O₃ [15, 16]. Esse resultado também contribui para atestar o bom controle dos parâmetros de deposição no sistema construído.

As curvas de transmitância dos filmes de SiO₂ e In₂O₃ depositados nas diferentes potências são apresentadas na Figura 9. Em função de o cobre ser um metal, a transmitância do filme não foi medida.

Por meio da análise dos espectros de transmitância dos filmes de In₂O₃, observa-se uma variação da posição da aresta de absorção fundamental dos filmes com a potência de trabalho. Esse resultado, é bem relatado na literatura como sendo devido à formação de vacâncias de oxigênio [17].

Analisando-se o espectro de transmitância do filme de SiO₂ depositado com 100W, nota-se que seu comportamento se assemelha ao espectro da sílica com uma aresta de absorção no final do espectro visível. Esse resultado está coerente com a característica amorfa do SiO₂ depositado com essa potência. Todavia, os espectros dos filmes finos produzidos com 150 e 200 W mostram que as arestas de absorção fundamental foram estendidas para a região do ultravioleta próximo, que é uma característica do SiO₂ cristalino (quartzo). Esses resultados estão coerentes com a tendência à cristalização observada nas respectivas imagens de MFA da Figura 6 dos filmes depositados com potências maiores.

Fig. 8 - Resistividade elétrica dos filmes finos fabricados no sistema de pulverização catódica em função da potência de deposição: a) cobre; b) In_2O_3 .

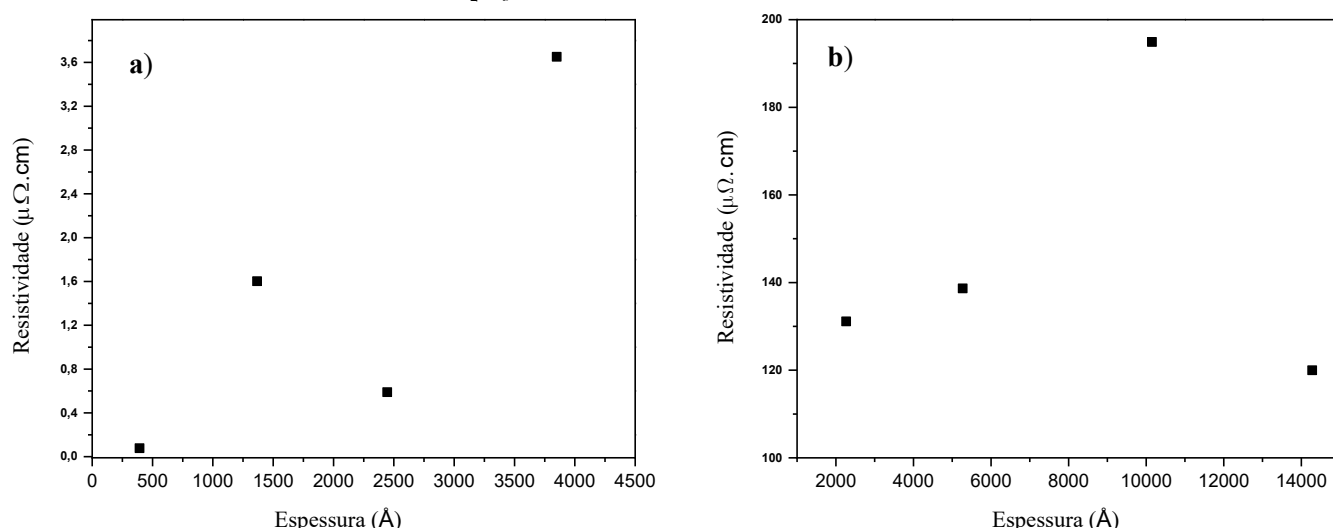
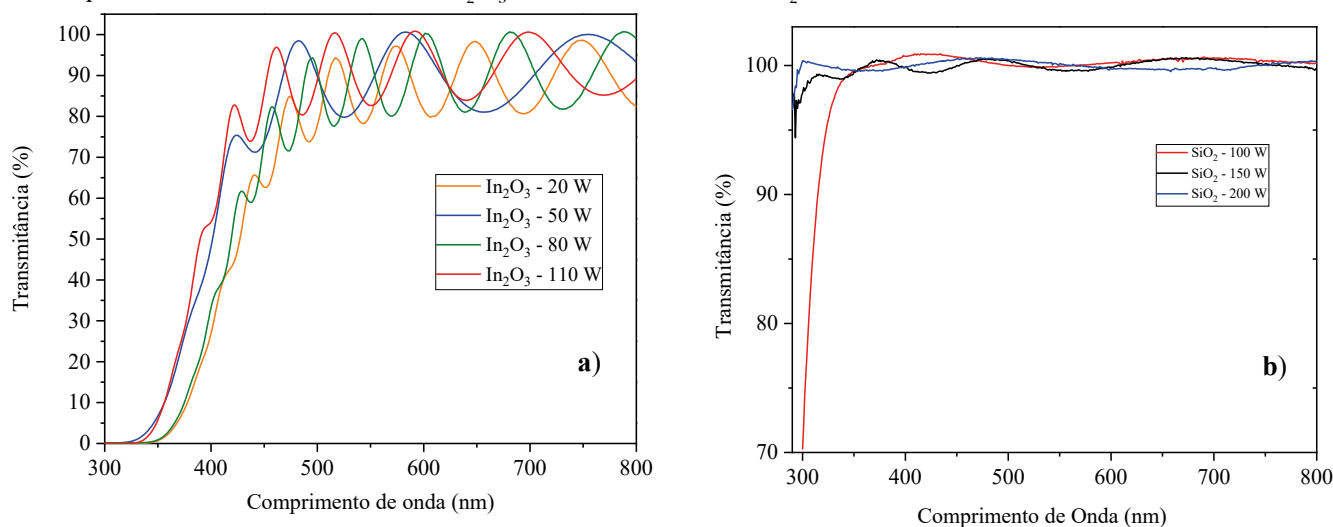


Fig. 9 - Espectros de transmitância dos filmes finos fabricados no sistema de pulverização catódica em diferentes potências: a) filmes finos de In_2O_3 ; b) filmes finos de SiO_2 .



4 Conclusões

Um sistema de pulverização catódica com radiofrequência e magnetos foi projetado e construído para a fabricação de filmes finos. Esse sistema encontra-se operacional nas dependências do LFF-IME, tendo já realizado mais de 60 ciclos de deposição. As deposições feitas com três alvos de

características distintas (condutor, semicondutor e isolante) forneceram filmes de boa qualidade, boa uniformidade de espessura e com propriedades semelhantes às relatadas na literatura. A taxa de deposição dos filmes variou linearmente com a potência de trabalho. Esses resultados experimentais atestam que o sistema construído fornece um bom controle dos parâmetros de deposição.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Arsenal de Guerra do Rio de Janeiro – AGR e à Oficina Mecânica do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF, pela prontidão na modelagem e usinagem de peças para a construção

do sistema de deposição. Os autores também agradecem à Divisão de Materiais do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO, que colaborou para a caracterização dos filmes fabricados e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] P. J. Kelly, R. D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum*, Volume 56, Issue 3, 2000, 159-172.
- [2] S. Gürakar, S., H. Ot, S. Horzum, T. Serin, Variation of structural and optical properties of TiO₂ films prepared by DC magnetron sputtering method with annealing temperature, *Materials Science & Engineering B*, 262, 2020, 114782.
- [3] D. Depla, K. Strijckmans., R. de Gryse, The role of the erosion groove during reactive sputter deposition, *Surface & Coatings Technology* 258, 2014, 1011–1015.
- [4] L. R. Cruz, B. F. M. Lopes, R. A. Medeiros, R. M. C. Lima, C. L. Ferreira, Propriedades de filmes finos de ZnO:Al depositados sobre substratos de poliimida à temperatura ambiente para aplicações em dispositivos optoeletrônicos flexíveis. *Cerâmica*, 63 (366), 2017, 162-168
- [5] H. Horkel, J. M. Neubauer, E., C. Eisenmenger-Sittner, Construction and characterization of a sputter deposition system for coating granular materials, 84, 2010, 453–457.
- [6] M. Muralidhar Singh, G. Vijaya, M.S. Krupashankara, B.K. Sridhara, T.N. Shridhar, Deposition and Characterization of Aluminium Thin film Coatings using DC Magnetron Sputtering Process, *Materials Today: Proceedings*, 5, Issue 1, Part 3, 2018, 2696-2704.
- [7] A. Bhorde et al, (400)-Oriented indium tin oxide thin films with high mobility and figure of merit prepared by radio frequency magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 704, 2020, 137972
- [8] S. Karthikeyan., A. E. Hill, R. D. Pilkington, The deposition of low temperature sputtered In₂O₃ films using pulsed d.c. magnetron sputtering from a powder target, *Thin Solid Films* 550, 2014, 140-144.
- [9] P. Schurig, M. Couturier, M. Becker, A. Polity, P. Klar, Optimizing the Stoichiometry of Ga₂O₃ Grown by RF-Magnetron Sputter Deposition by Correlating Optical Properties and Growth Parameters, *Phys. Status Solidi A* 2019, 216, 1900385.
- [10] A. Mello, “Filmes finos cristalinos de hidroxiapatita: Uma abordagem original com magnetron sputtering de Alvos Opostos”, Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia – IME, 2007.
- [11] K.H. Choi, H.C. Kang, Structural and optical evolution of Ga₂O₃/glass thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering, *Materials Letters* 123, 2014, 160–164.
- [12] P. Amalathas, Amalraj & Alkai, Maan, Effects of film thickness and sputtering power on properties of ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering without oxygen, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 2016, 10.1007/s10854-016-5223-9.
- [13] G. Thilipan and A. Rao, Influence of power on the physical and electrical properties of magnetron sputtered gadolinium oxide thin films for MOS capacitors, *Materials Science in Semiconductor Processing* 121, 2021, 105408
- [14] H. B. Quadros, Avaliação das características resistivas de filmes finos absorvedores de radiação eletromagnética, Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Aeroespacial, Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.
- [15] R.W. Berry, P.M. Hall, M.T. Harris, Thin films technology. 1^o ed., LCCCN 68-25817, Van Nostrand Reinhold Company publication, New York, USA, 1968.
- [16] L. R. Cruz, N. B. Padilha, R. A. Medeiros, B. F. M. Lopes, R. L. M. Correia, C. L. Ferreira, R. R. Avillez, (2017). Análise comparativa das propriedades de óxidos transparentes condutores para aplicação em células solares de filmes finos de CdTe. *Matéria*, 22(1), 2017, e11793.
- [17] S. Kaleemulla, A. Sivasankar Reddy, S. Uthanna, P. Sreedhara Reddy, Physical properties of In₂O₃ thin films prepared at various oxygen partial pressures, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 479, Issues 1–2, 2009, 589-593.