

Metalurgia & Materiais

Crescimento de diamante CVD em substratos de silício de grande área

(CVD Diamond growth in the silicon substrates of large area)

Resumo

Realizaram-se crescimentos de filmes de diamante por deposição química de vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*) em substratos de silício (100), de grande área (80 cm²), em um reator de filamento quente (HFCVD), com taxas de crescimento superiores a 1,5 µm/h. Foi realizado o crescimento das amostras com diferentes fluxos gasosos e diferentes porcentagens de metano (CH₄) em hidrogênio (H₂). As amostras foram caracterizadas por microscopia óptica, eletrônica de varredura e por espectroscopia de espalhamento Raman. Tais análises acusaram a presença de diamante de alta pureza em todas as amostras.

Palavras-chave: Diamante CVD, crescimento, grandes áreas.

João Roberto Moro

FCA/Unicamp - Limeira / SP
E-mail: joaormoro@gmail.com

Vladimir Jesus Trava-Aioldi

INPE - São José dos Campos / SP
E-mail: vladimir@las.inpe.br

Evaldo José Corat

INPE - São José dos Campos / SP
E-mail: corat@las.inpe.br

João Eichenberger Neto

FAC - Campinas / SP
E-mail: joao@nipec.com.br

Amaurí Amorim

IFSP - Salto / SP
E-mail: profamauri@gmail.com

Arnaldo Ribeiro Alves

FAC - Campinas / SP
E-mail: sarmalves@yahoo.com.br

Abstract

Diamond films were grown through Chemical Vapor Deposition (CVD) in silicon substrates (100) of large area (80 cm²), in a hot filament chemical vapor deposition (HFCVD), with growth rates over 1,5 µm/h. The growth of samples was made with different gaseous fluxes and different methane percentages (CH₄) in hydrogen (H₂). The samples were analyzed through optical microscopy, Scanning Electron Microscopy and Raman spectroscopy scattering. Such analyzes showed the presence of a high purity diamond in all samples.

Keywords: CVD diamond, growth, large area.

1. Introdução

O maior interesse no desenvolvimento da tecnologia de crescimento de diamantes em grandes áreas é que ela parece ser uma resposta a um dos limites à utilização do diamante como material de engenharia. Seu desenvolvimento acabaria por reduzir custos. Ao promover o crescimento em grandes áreas, o diamante poderia ser fracionado, permitindo sua utilização a um custo menor nas aplicações já estabelecidas, principalmente como ferramentas de corte e abrasão de materiais não ferrosos, além de possibilitar novas aplicações, como janelas ópticas e dissipadores de calor (Brown, 1996).

A dificuldade no crescimento de filmes de diamante CVD em grandes superfícies está no controle da tensão, devido a diversos fatores:

• Tensão Térmica

É a tensão provocada pela variação temporal e espacial da temperatura no crescimento e resfriamento da amostra e do substrato.

Durante o crescimento do filme de diamante pela técnica CVD, o substrato atinge temperaturas próximas aos 1000°C. Quando o fluxo de metano é interrompido, juntamente com o desligamento da fonte de tensão, indicando o final do processo de crescimento, após o período previamente definido, a câmara de reação passa por um processo de esfriamento desde a temperatura mais alta até a temperatura ambiente, geralmente entre 20° e 30°C.

O substrato e o filme de diamante, por apresentarem coeficientes de dilatação térmica diferentes nesses intervalos de temperatura, não se contraem da mesma forma. O resultado disso é o aparecimento de uma tensão biaxial no filme, chamada de tensão térmica.

A interface substrato-diamante, quando se utiliza o silício como substrato, devido às suas características estruturais, não apresenta deformação plástica a uma tensão aplicada (Nakamura, 1997, Pauleau, 2001, Gunnars, 1997).

• Tensão Extrínseca

É provocada pela existência de formas amorfas de carbono e de grafite no seio do diamante CVD crescido.

A presença dessas impurezas faz com que apareçam, na rede cristalina, forças de interação entre os átomos que a constituem.

• Tensão Intrínseca

Esse tipo de tensão está relacionado com aspectos da microestrutura do filme, tais como morfologia, textura e tamanho de grão (Moro, 2007). Nota-se que a ten-

são está associada, principalmente, aos defeitos dessa microestrutura. Chama-se defeito cristalino (Callister, 2002), ou, simplesmente, defeito, uma irregularidade, que pode ser unidimensional ou bidimensional, na rede cristalina. Os defeitos bidimensionais, conhecidos como interfaciais, separam as regiões do material que possuem orientações cristalográficas diferentes e são os maiores responsáveis pela tensão intrínseca.

A caracterização por espectroscopia de espalhamento Raman permite avaliar a tensão sofrida pelo filme. A técnica é fundamentada na idéia de que, se o pico de espalhamento Raman do filme crescido estiver deslocado, em relação ao pico do diamante natural, então os cristais do diamante estarão, elasticamente, distorcidos, devido ao efeito das tensões. Por exemplo, um deslocamento de 2,9 cm⁻¹, em relação ao pico do diamante natural, corresponde a uma tensão de 1 GPa (Azevedo, 2004).

Uma das adaptações de modelos encontrados na literatura (Pauleau, 2001) é a utilização do modelo de Hoffman desenvolvido para filmes policristalinos. Nesse modelo, a deformação elástica também é responsável pelas tensões intrínsecas observadas.

Na verdade, os problemas referentes à tensão sofrida por uma amostra ocorrem em quaisquer crescimentos de diamante CVD. O fato de se ter uma grande região de crescimento exige cuidados maiores no controle dessas variáveis de crescimento. De modo análogo, outro problema desse tipo de crescimento está na análise da amostra. É fundamental a preocupação de se verificar a uniformidade da amostra obtida (Yu, 1999).

2. Materiais e métodos Equipamentos

O crescimento das amostras foi realizado no Laboratório de Diamante e Materiais Relacionados da Universidade São Francisco. O sistema do reator utilizado está detalhado em um trabalho anterior do Grupo de Pesquisa de Dia-

mantas e Materiais Relacionados (Amorim, 2004).

Contudo uma importante alteração no reator foi realizada, visando à diminuição do gradiente de temperatura no substrato. Anteriormente o porta-substrato realizava um movimento circular e uniforme. Depois, foi acoplado um sistema que fez com que o porta-substrato realizasse um movimento harmônico simples linear. O movimento do porta-substrato foi obtido através de um dispositivo acoplado, acionado por um motor de corrente contínua com alimentação de 0 a 24 V, conectado a um redutor de velocidades. Com a montagem realizada, foi possível a obtenção de velocidades de translação de 0,14 cm/s até 1,4 cm/s, variando-se a tensão aplicada no motor entre 4,5 V e 24 V.

Preparação dos substratos

Na preparação dos substratos de silício (100), de área de 80 cm² e espessura de 600µm, foi utilizado pó de diamante, de grãos de 0,25µm em suspensão em n-hexano PA-ACS, agitados por ultra-som durante 30 minutos, com decantação do pó de diamante por 1 minuto após a paralisação do banho de ultra-som (Fujiy, 2007). Procedida à retirada do substrato da suspensão e secagem ao ar, promoveu-se a remoção do excesso de pó de diamante em banho ultra-sônico por 30 minutos, utilizando-se novamente o mesmo dispersante.

Em seguida, foi medida a espessura do substrato em cada um dos pontos a serem estudados. Os pontos foram escolhidos, visando a observar a uniformidade do crescimento do filme. A Figura 1 mostra um desenho esquemático do substrato localizando os pontos escolhidos.

Condições de Crescimento

Dois séries de crescimentos foram realizadas. As condições de crescimento, comuns às duas séries, são mostradas na Tabela 1.

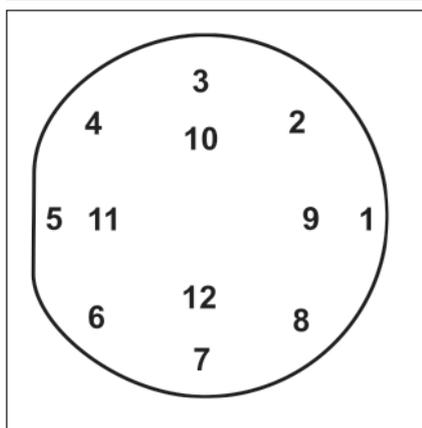


Figura 1 - Desenho esquemático do substrato com a indicação dos pontos onde foram medidas as espessuras.

Os fluxos gasosos, na primeira série de crescimentos, que é caracterizada por aproximadamente 1% de gás metano na mistura gasosa, são mostrados na Tabela 2.

Os fluxos gasosos utilizados na segunda série de crescimentos, utilizando, aproximadamente, 2% de gás metano na mistura gasosa, são mostrados na Tabela 3.

Nas amostras da série II-D, não pôde ser utilizado o fluxo de 16,0 sccm previsto, uma vez que o limite da aparelhagem era de 14,6 sccm.

Os intervalos de tempo de crescimentos variaram de 5 a 8 horas.

Caracterizações

A identificação da morfologia dos filmes de diamante obtidos foi feita por microscopia óptica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O filme de diamante CVD também foi caracterizado quanto a sua pureza por espectroscopia de espalhamento Raman. A radiação espalhada pelo diamante foi revelada por um pico estreito de deslocamento em torno de 1332 cm^{-1} (Lee, 1999, Kazuhisa, 2003).

Logo depois que as amostras foram retiradas do reator, foram feitas as análises por microscopia óptica, a fim de se verificar a cobertura de toda área útil do substrato.

Tabela 1 - Condições de crescimento.

Filamentos de tungstênio	18
Diâmetro dos filamentos	123 μm
Distância do substrato	4 mm
Intensidade de corrente total	60 A
Temperatura do substrato	900°C
Temperatura dos filamentos	2300°C
Pressão na câmara	100 mbar

Tabela 2 - Fluxos gasosos dos testes da série I.

Série I	Fluxos (sccm)	
	H ₂	CH ₄
A	200	2,0
B	400	4,0
C	600	6,0
D	800	8,0

Tabela 3 - Fluxos gasosos dos testes da série II.

Série II	Fluxos (sccm)	
	H ₂	CH ₄
A	200	4,0
B	400	8,0
C	600	12,0
D	800	14,6

As análises por espectroscopia de espalhamento Raman foram realizadas no equipamento MicroRaman, Sistema 2000 da Renishaw, e as micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas no equipamento SEM JEOL JSM-5900LV, ambos do Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE) de São José dos Campos-SP.

As amostras foram identificadas e caracterizadas, utilizando uma metodologia similar à de Yu et al. (1999). Foram tomados dez pontos distantes 5 mm um do outro, em duas direções, uma perpendicular à direção dos filamentos (X) e a outra paralela (Y). O desenho esquemático da Figura 2 exemplifica os pontos tomados para análise.

Verificada a pureza do filme de cada uma das amostras, as espessuras dos filmes de diamante CVD foram medidas, nos mesmos pontos escolhidos no início do processo, mostrados na Figura 1. A partir desses dados e dos tempos de crescimento, foi possível calcular a taxa de crescimento em cada ponto.

3. Resultados

Microscopias ópticas e eletrônicas de varredura

As análises por microscopia óptica sugeriram a presença de diamante cobrindo os substratos em todas as amostras. Esse tipo de procedimento é utilizado como uma avaliação preliminar da amostra, objetivando o prosseguimento das análises dos crescimentos. A Figura 3 apresenta uma micrografia típica obtida para essa análise.

A partir das análises por microscopia eletrônica de varredura, verificaram-se a morfologia e a uniformidade dos filmes de diamante CVD.

As Figuras 4 e 5 apresentam as micrografias típicas obtidas na microscopia eletrônica de varredura na borda e no centro das amostras crescidas com baixo fluxo e 1% de metano na mistura gasosa.

As Figuras 6 e 7 apresentam as micrografias típicas obtidas na microscopia eletrônica de varredura na borda e no centro das amostras crescidas com alto fluxo e 14,6 sccm de metano na mistura gasosa.

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura mostraram uma nítida diferença de qualidade morfológica nos filmes obtidos. As amostras crescidas utilizando-se um maior fluxo absoluto de CH_4 (8, 12 e 14,6 sccm) apresentaram cristais menores.

Espectroscopia de espalhamento Raman

Em seguida, são apresentados os gráficos dos espectros de espalhamento

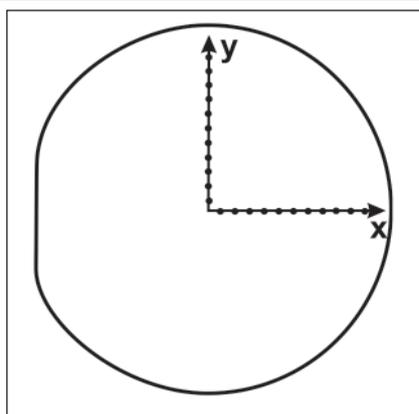


Figura 2 - Desenho esquemático dos pontos escolhidos para análises MEV e Raman.

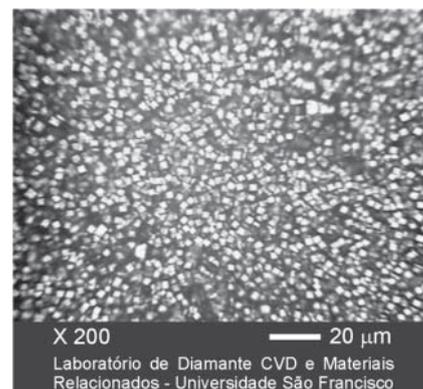


Figura 3 - Micrografia típica ($\text{MO}\times 200$) feita logo após o crescimento.

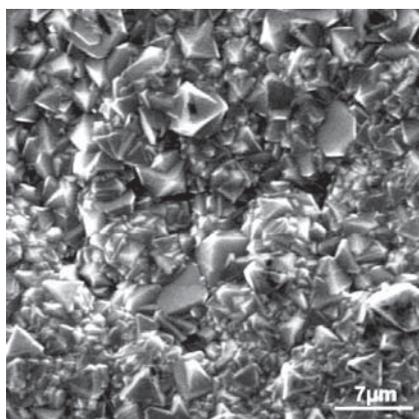


Figura 4 - Micrografia (MEV) na borda da amostra crescida a 400 sccm de H_2 , com 4,0 sccm de CH_4 .

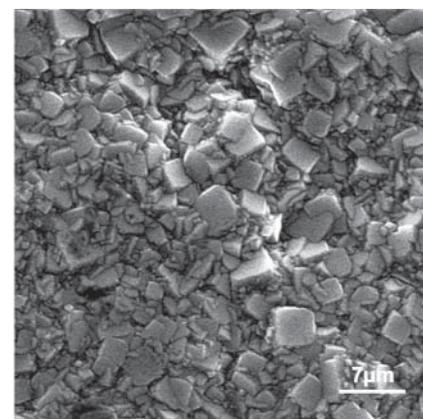


Figura 5 - Micrografia (MEV) no centro da amostra crescida a 400 sccm de H_2 , com 4,0 sccm de CH_4 .

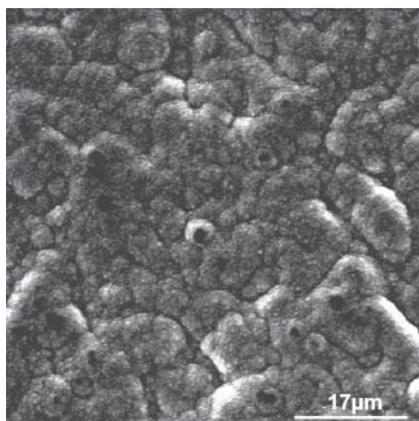


Figura 6 - Micrografia (MEV) na borda da amostra crescida a 800 sccm de H_2 , com 14,6 sccm de CH_4 .

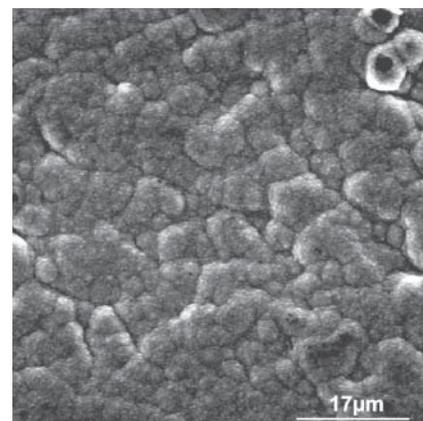


Figura 7 - Micrografia (MEV) no centro da amostra crescida a 800 sccm de H_2 com 14,6 sccm de CH_4 .

Raman das amostras crescidas segundo as condições de crescimento nas Tabelas 1, 2 e 3. Os gráficos apresentados, nas Figuras de 8 a 12, são de alguns dos espectros obtidos nas posições da Figura 2. A linha do gráfico identificada como B Y refere-se ao espectro do último ponto na direção chamada de Y, B-X refere-se ao espectro do último ponto na direção chamada de X e C refere-se ao espectro do ponto central da amostra.

Todas as amostras apresentam o pico característico do diamante centrado em $1332,0\text{ cm}^{-1}$, atestando o crescimento de filmes de diamante. Observando-se as Figuras de 8 a 12, nota-se que os filmes de diamante CVD da série I apresentaram menor quantidade de formas amorfas de carbono do que os da série II. Nas Figuras, essas formas são identificadas pela presença de bandas na região entre 1450 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} .

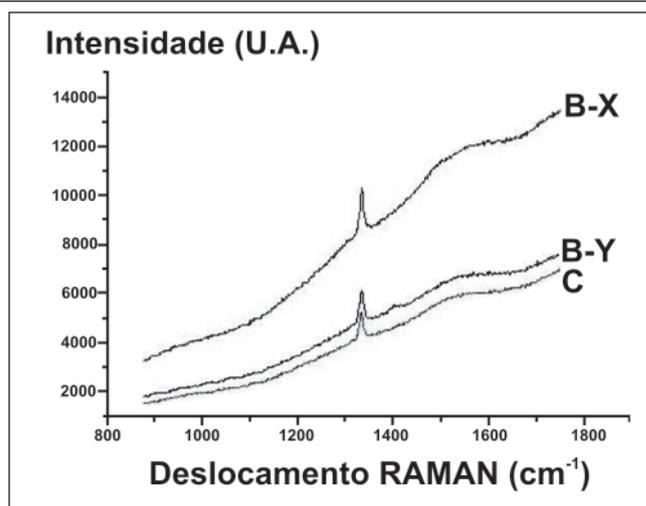


Figura 8 - Gráfico de espectro Raman, 200 sccm de H_2 , com 2,0 sccm de CH_4 .

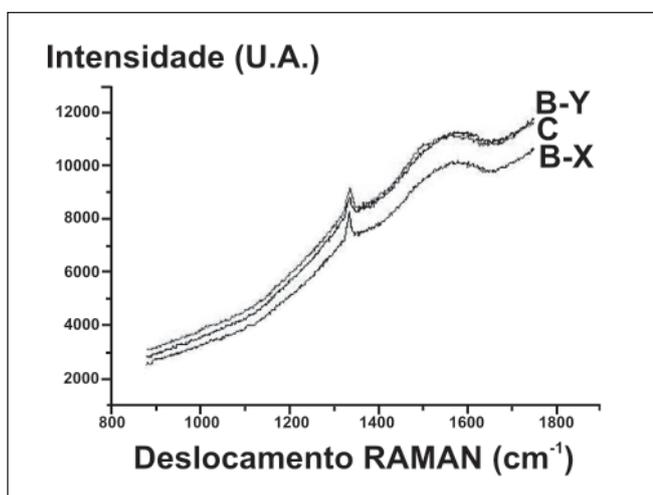


Figura 9 - Gráfico de espectro Raman, 200 sccm de H_2 , com 4,0 sccm de CH_4 .

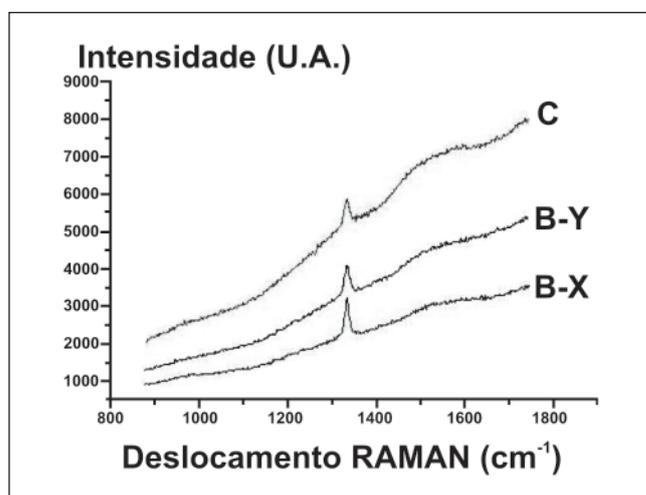


Figura 10 - Gráfico de espectro Raman, 400 sccm de H_2 , com 4,0 sccm de CH_4 .

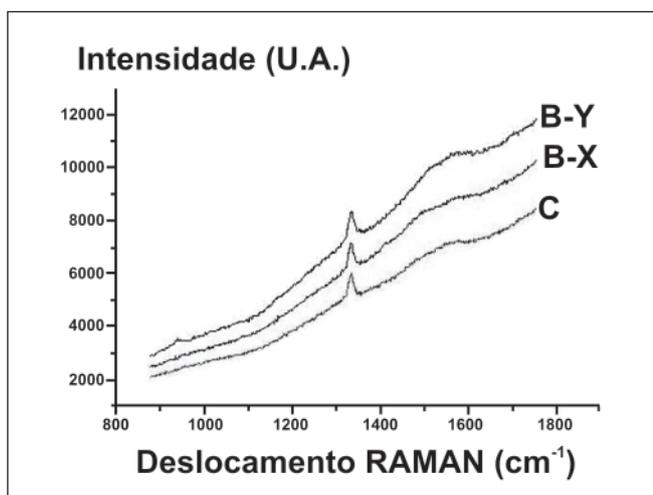


Figura 11 - Gráfico de espectro Raman, 600 sccm de H_2 , com 6,0 sccm de CH_4 .

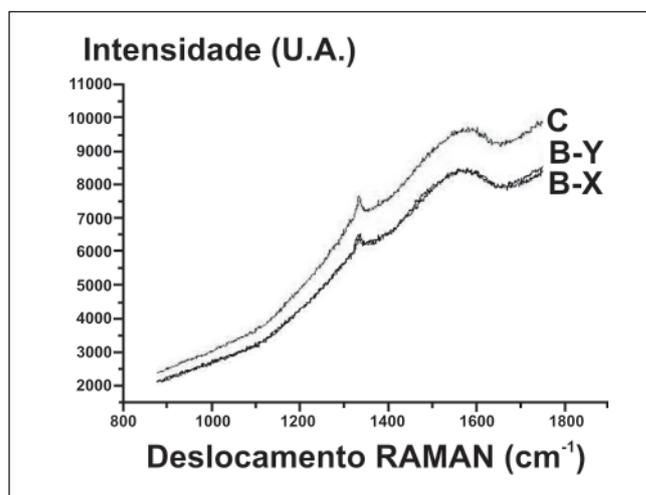


Figura 12 - Gráfico de espectro Raman, 800 sccm de H_2 , com 8,0 sccm de CH_4 .

Os valores médios dos picos Raman obtidos nos pontos da Figura 2, das amostras em que a presença de carbono amorfo foi menor, são apresentados na Tabela 4. O deslocamento da linha Raman é calculado entre o pico obtido e o pico de uma amostra de diamante natural ($1332,3 \text{ cm}^{-1}$).

Os resultados acusam a presença de uma tensão compressiva. Além disso, é possível perceber, analisando os dados da Tabela 4, um comportamento diferenciado das tensões residuais nas direções X e Y. Nas amostras da série I, observa-se que os deslocamentos dos picos foram maiores, em média, na direção Y, se comparados com os da direção X. Esse resultado mostra que tensões diferenciadas surgiram nas direções paralela e perpendicular ao movimento longitudinal, ao qual foi submetido o substrato, ou seja, a tensão é maior na direção do movimento do porta-substrato.

As taxas de crescimento calculadas a partir das espessuras medidas nos pontos da Figura 1 são mostradas na Tabela 5.

4. Conclusões

Foi observado crescimento de diamante ao longo de substratos circulares de silício (100), com diâmetro de 100 mm. As micrografias obtidas a partir das imagens observadas no microscópio eletrônico de varredura, bem como os picos obtidos nos gráficos construídos a partir das análises de espectroscopia de espalhamento Raman, próximos do pico do diamante natural, confirmam a presença de diamante em todas as amostras.

Os crescimentos que apresentaram filmes de melhor cristalinidade e maior tamanho de grão foram os que utilizaram a mistura precursora gasosa com, aproximadamente, 1% de metano em hidrogênio.

As formas de carbono amorfo prevalecem em relação ao diamante nas amostras crescidas com maior fluxo absoluto de metano. Fluxos abaixo

Tabela 4 - Deslocamentos de pico Raman.

Série	X (cm^{-1})	Y (cm^{-1})
I-A	$1,2 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,6$
I-B	$1,4 \pm 0,5$	$1,8 \pm 1,1$
I-C	$1,3 \pm 0,6$	$1,8 \pm 0,9$
II-A	$2,7 \pm 0,9$	$2,6 \pm 1,0$

Tabela 5 - Taxas médias de crescimento ($\mu\text{m.h}^{-1}$).

Fluxo de H_2 sccm	Fluxo de CH_4	
	1%	2%
200	$0,6 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$
400	$1,6 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,2$
600	$0,5 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
800	$1,9 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,2$

de 6,0 sccm de metano em hidrogênio mostraram-se ideais para a obtenção de filmes de boa pureza, nas condições de crescimento utilizadas. Esse resultado poderá nortear os futuros crescimentos de diamante CVD em reatores de filamento quente, utilizando-se substratos planos de grande área.

A movimentação longitudinal do porta-substrato, buscando a redução da tensão no filme de diamante ao longo do substrato, mostrou-se um ensaio pertinente. Esse fato tem importância do ponto de vista econômico das aplicações. Se for conseguida uma melhor uniformidade, uma barreira da deposição do diamante CVD pela técnica de filamento quente terá sido vencida.

As tensões que surgem no crescimento de diamante em grande área limitam a espessura do filme, já que podem causar o rompimento do substrato. Estudos visando à minimização de tensões térmicas, intrínsecas e extrínsecas, deverão ser realizados para obtenção de espessuras mais viáveis do ponto de vista comercial do diamante.

5. Agradecimentos

Ao Sr. José Antonio Formenti Baptista pelo apoio técnico. À Fapesp pelo fomento ao projeto (processo no 03/08930/5).

6. Referências bibliográficas

- AMORIM, A. et al. The diamond growth - CVD assisted by hot filament in silicon substrate in 80cm^2 areas. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 23, n. 2, p. 88-92, 2004.
- AZEVEDO, A. F. *Estudos de aderência e tensões intrínsecas e extrínsecas entre filmes finos de diamante CVD de alta pureza e de alta taxa de nucleação e Ti6Al4V*. Lorena-SP: FAENQUIL, 2004. (Tese de D.Sc.).
- BROWN, W. D. et al. State-of-the-art synthesis and post-deposition processing of large area CVD diamond substrates for thermal management. *Surface and Coatings Technology*, v. 86-87, p. 698-707, 1996.

- CALLISTER, W. D. Jr. *Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução*. (5. ed.). Rio de Janeiro. Editora LTC, 2002.
- FUJIY, O. K. et al. Taxa de Crescimento de Filmes de Diamante CVD em Superfícies de Molibdênio. *REM - Revista Escola de Minas*, v. 60, n. 2, p. 227-231, 2007.
- GUNNARS, J., AHAHELISTEN, A. Thermal stresses in diamond coatings and their influence on coating wear and failure. *Surface and Coatings Technology*, v.80, p. 303-312, 1996.
- KAZUHISA, M. Friction and wear properties of As deposited and carbon ion-implanted. *Diamond Films, Materials Science and Engineering A* 209, p. 38-53, 1996 Apud PASSOS, R. C. Estudos do crescimento e aplicação de tubos de diamante - CVD. São José dos Campos, SP: ITA, 2003. 140 f. (Dissertação de Mestrado)
- LEE, T-S., et al. CVD diamond films: nucleation and growth. *Materials Science and Engineering* 25, Elsevier Science, p. 123-154, 1999.
- MORO, J. R. et al. Crescimentos sucessivos de filmes de diamante CVD em grandes áreas. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 26, n. 2, 83-87, 2007.
- NAKAMURA, Y. et al. Measurement of internal stresses in CVD diamond films. *Thin Solid films*, v. 308-309, p. 251-252, 1997.
- PAULEAU, Y. Generation and evolution of residual stresses in physical vapour-deposited thin films. *Vacuum*, v. 61, p. 175-181, 2001.
- YU, J. et al. Large area diamond films growth in multi-filament chemical vapor deposition. *Materials Science Engineering B* 57, Elsevier Science, p. 255-258, 1999.

Artigo recebido em 31/01/2008 e aprovado em 25/01/2010.

Descubra as muitas informações da: **Geologia, Mineração, Metalurgia & Materiais e Engenharia Civil.**



Assine e publique na Rem

Conheça o nosso site: www.rem.com.br