

# ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO DE PLASMAS EN PROCESOS PAPVD Y PACVD CON GAS DE LLENADO NITRÓGENO EN LA PRODUCCIÓN DE RECUBRIMIENTOS

## SPECTROSCOPY STUDY OF PLASMAS IN PAPVD AND PACVD PROCESSES USING NITROGEN AS FILLED GAS IN THE COATINGS PRODUCTION

Mónica Botero<sup>†</sup>, Diana M. Devia<sup>†§</sup>, Elisabeth Restrepo-Parra<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Grupo Procesos & Soluciones Energéticas (GP&SE), Universidad Central Bogotá, Colombia

<sup>‡</sup> Grupos LAFIP y PCM, Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales

<sup>§</sup> Departamento de Matemáticas, Universidad Tecnológica de Pereira

(Recibido: 03/2013. Aceptado: 05/2013)

### Resumen

En este trabajo se estudian las características del plasma utilizado en la producción de dos tipos de recubrimientos por dos técnicas diferentes. En el primer caso, se presentan recubrimientos poliméricos por la técnica PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) por descarga glow; en el segundo caso, se describe el proceso de producción de recubrimientos de TiN producidos por la técnica PAPVD (Plasma Assisted Physical Vapor Deposition) por descarga de arco pulsado. En ambos casos se utilizó como gas de llenado nitrógeno. Se observó diferentes tipos de reacciones del plasma utilizando espectroscopía óptica de emisión. En el caso de la descarga glow, gran parte del nitrógeno permanece en estado molecular y escasamente se excita y se ioniza, mientras que en el caso de la descarga por arco, el nitrógeno se disocia casi completamente, puesto que no se observa el espectro del nitrógeno molecular que se encuentra alrededor de los 350 nm, y solo se encuentran unas diminutas bandas en otras regiones del espectro. Además, existen

varias líneas de nitrógeno atómico excitadas e ionizadas. Estas características de las reacciones químicas en el plasma hacen que el recubrimiento en la superficie se produzca de diferentes formas para los dos casos.

**Palabras clave:** OES, PACVD, PAPVD, plasma, Polímeros, Recubrimientos, TiN

### Abstract

In this work a study of plasma characteristics used in the production of polymeric coatings by PACVD techniques (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) using Glow Discharge, and TiN coatings produced by means of PAPVD (Plasma Assisted Physical Vapor Deposition) using a pulsed arc discharge was carried out. In the both cases nitrogen as filled gas was used. Moreover, different reactions occurring during the process employing optical emission spectroscopy (OES) are observed. In the case of the Glow discharge, most of the nitrogen is found in molecular form, while in the arc discharge, nitrogen is dissociated almost completely due to the molecular spectrum around of 350 nm was not found, and only very small bands in other regions of the spectrum were observed. Moreover, there are many excited and ionized emission lines of atomic nitrogen. These chemical reaction characteristics make the coatings on the surface were produced in different ways for the two cases.

**Keywords:** OES, PACVD, PAPVD, plasma, Polymers, Coatings, TiN

### Introducción

Una de las ventajas de utilizar técnicas asistidas por plasma para la producción de recubrimientos es la gran cantidad de reacciones que pueden obtenerse y que son muy complicadas de realizar con los procesos químicos convencionales [1]. Se ha podido comprobar que a partir de reacciones en el plasma se pueden sintetizar casi todo tipo de materiales [2]. La mayoría de los procesos de plasma se clasifican en PACVD (Plasma Asisted Chemical Vapor Deposition) en donde las películas son producidas directamente por

reacciones químicas de los gases que se incorporan en el reactor [3] y PAPVD (Plasma Asisted Physical Vapor Deposition) en la que parte o todo el material que forma el recubrimiento se encuentra en estado sólido dentro del reactor y es arrancado físicamente por diferentes métodos [4]. Las reacciones que suceden dentro del plasma dependen de los reactantes, el tipo de descarga utilizada (continua, arco, etc), la presión y la temperatura del proceso [5]. En el caso de procesamiento de materiales por técnicas asistidas por plasma, los recubrimientos se ven fuertemente afectados por las características del plasma [6]. Uno de los métodos más utilizados para estudiar las propiedades del plasma, sus componentes, su temperatura y densidad electrónica es la espectroscopía óptica de emisión (OES) [7].

Para la producción de los recubrimientos se cuenta con un sistema PACVD con una descarga glow para producir recubrimientos poliméricos y otro sistema PAPVD de arco pulsado para producir recubrimientos de TiN. A pesar de que ambos plasmas están clasificados dentro de los plasmas fríos, el equilibrio termodinámico juega un papel importante en el estudio del plasma. Los plasmas producidos por descarga glow se consideran de no equilibrio termodinámico local (non-LTE) y los plasmas de arco son considerados como de equilibrio termodinámico local (LTE) [8]. En ambos casos, se introduce gas nitrógeno en la cámara de reacción. Se desea observar lo que sucede con el nitrógeno a partir de su espectro de emisión. Se determinarán además las reacciones en cada uno de los plasmas y por lo tanto los mecanismos de generación de la película.

## **Descripción Experimental**

En ambos casos se utilizó un espectrómetro marca Oriel 127i de 1/8 de m. de trayectoria, con una rejilla de difracción de 2400l/mm, con una ranura de entrada de 25  $\mu\text{m}$ , una cámara CCD Oriel Instaspec IV de 1024  $\times$  256 elementos. Con estas especificaciones se puede obtener una resolución de 0.2 nm. Esta resolución es suficiente para identificar bandas moleculares y líneas atómicas [9].

En el sistema experimental utilizado para crecer películas poliméricas sobre sustratos de acero 1020 se trabaja con un sistema de vacío, un sistema eléctrico para producir la descarga glow (3kV, 300mA), el sistema de gases ( $C_2H_2$ ,  $N_2$  y Ar) y una cámara de reacción dentro de la cual se lleva a cabo el proceso. Para producir el recubrimiento inicialmente se procede a hacer un vacío en la cámara de reacción de  $2 \times 10^{-2}$  mbar, se hace una descarga continua de argón con el fin de remover impurezas no eliminadas en la etapa previa (pulido de las muestras), se realiza vacío nuevamente, se introduce el nitrógeno hasta una presión de  $5 \times 10^{-1}$  mbar, luego se ingresa acetileno hasta una presión de 1 mbar. Se realiza la descarga continua a una corriente de 50 mA, con tiempos entre 5 minutos y 3 horas [10]. Se realizó un proceso de monitoreo del plasma durante todo el proceso sin encontrarse cambios significativos. Para los análisis presentados en este trabajo se llevó a cabo el estudio del plasma de la descarga producida durante 3 horas, tomando espectros cada 15 minutos.

Para producir los recubrimientos de TiN se ha utilizado un equipo de arco pulsado, formado por un sistema de vacío que permite alcanzar presiones de vacío de  $2 \times 10^{-5}$  mbar., un sistema de descargas formado por un circuito RLC y dos fuentes, una para cargar el banco de condensadores y otra se utiliza en la generación de una descarga continua. Además se tiene acceso a diferentes gases, entre los que se encuentra  $N_2$  y Ar. El esquema experimental se presenta en la figura 1 [11].

Para producir los recubrimientos inicialmente se ubica el blanco de titanio en el cátodo y el sustrato de acero 316 en el ánodo, los cuales se encuentran enfrentados dentro de la cámara de reacción. Se sella herméticamente la cámara y se realiza un vacío de  $2 \times 10^{-5}$  mbar. Posteriormente, se llena la cámara con argón y se realiza una descarga continua durante 10 min con el fin de remover impurezas en el sustrato. Se evacua el argón y nuevamente se alcanza un vacío nuevamente de  $2 \times 10^{-5}$  mbar. Posteriormente, la cámara se llena con nitrógeno hasta alcanzar una presión de 2 mbar; se procede a cargar el banco de condensadores a un voltaje de 300 V y se

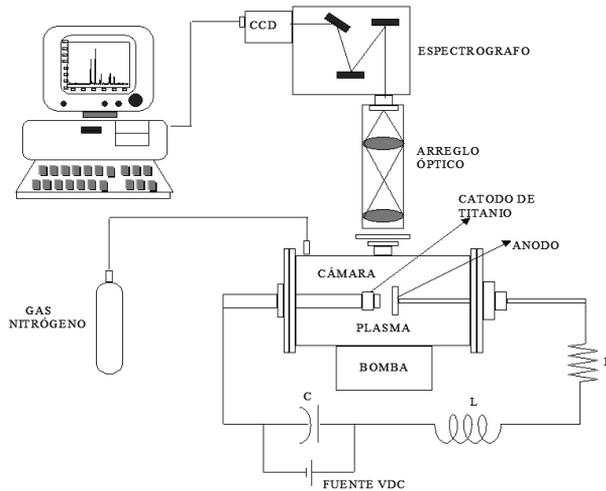


FIGURA 1. Esquema del sistema de producción de películas delgadas por la técnica PAPVD.

produce una descarga de 150 mA durante 30 ms, capturando al mismo tiempo los espectros de la radiación emitida por el plasma.

## Resultados y Análisis

### A. Reacciones en el plasma PACVD

En la polimerización por plasma, las moléculas de los gases son fragmentadas, principalmente por colisiones con los electrones, iones, átomos y radicales presentes en el plasma. Una recombinación de estas especies da origen a nuevas especies moleculares llamadas polímeros intermedios [12, 13]. En los espectros tomados se observaron bandas moleculares de  $N_2$ ,  $H_2$ , CH, CO, CN y CHN. Teniendo en cuenta los gases que se introducen en el proceso, se podrían deducir encontrar algunas de las reacciones que suceden en el plasma.

En la figura 2 se observa el espectro del plasma generado durante el proceso PACVD. En este espectro se identifican principalmente las bandas del nitrógeno molecular que se encuentran en la región entre 330 y 400 nm. No se encontró nitrógeno atómico en el rango entre 250 y 900 nm tomado durante el experimento. Esto debido a que no se tiene energía suficiente en el plasma para romper los

enlaces triples covalentes de esta molécula, que como se muestra en la tabla 1 tienen una energía mucho mayor que la del resto de compuestos. Esto no quiere decir que el nitrógeno no reaccione con las demás sustancias presentes en el plasma. Cuando el nitrógeno se encuentra con moléculas de hidrógeno o con átomos de carbono, puede disociarse para llegar a formar otras moléculas y radicales libres como se muestra en las reacciones (1). Las reacciones entre el nitrógeno y el carbono se pueden comprobar por medio de las bandas de N identificadas en el espectro de la figura 3.

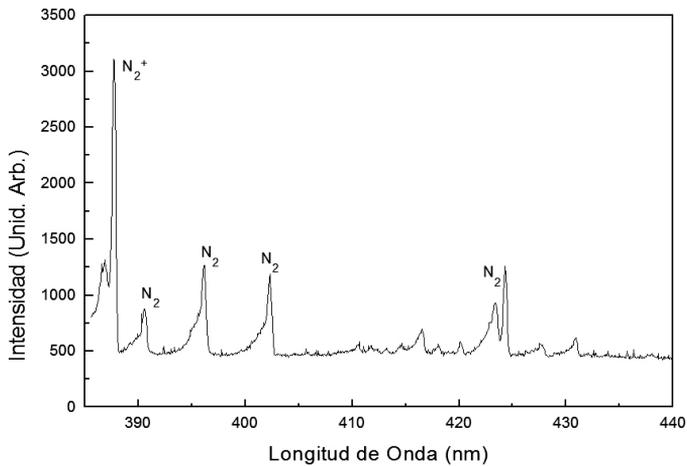


FIGURA 2. Espectro del nitrógeno molecular obtenido en una descarga glow de un plasma PACVD.

Molécula	Tipo de Enlace	Energía de Enlace (Kj/mol)
N <sub>2</sub>	$N \equiv N$	965
H <sub>2</sub>	$H - H$	435
O <sub>2</sub>	$O - O$	220
C <sub>2</sub>	$C - C$	370
CH	$C - H$	104
CN	$C - N$	305
CO	$C - O$	360

TABLA 1. Energía de enlace molecular.

La molécula de acetileno también es disociada antes de que pueda emitir, ya que en ningún momento se encuentran bandas de este gas en los espectros de emisión. El hecho de que en el espectro de

emisión no hallan bandas de carbono molecular, indica que se rompe primero el enlace entre los carbonos, antes que los enlaces de estos con los átomos de hidrógeno, lo que es normal en un proceso de crecimiento de hidrocarburos. Cuando la molécula de acetileno se activa, los enlaces entre los átomos de carbono o enlaces insaturados se rompen, creando moléculas de CH, que a su vez también pueden romperse para formar hidrógeno (como lo demuestra la presencia de las líneas  $H_\alpha$  en 656.3 y  $H_\beta$  en 486.1 nm) y carbono atómico.

La aparición de hidrógeno molecular (bandas de  $H_2$  en 519.6, 594.9 y 597.5 nm) se debe a la recombinación del hidrógeno atómico. El oxígeno encontrado en los espectros debe provenir de humedad ( $H_2O$ ) de las paredes de la cámara que también puede aportar  $H_2$ , y del medio ambiente, ya que los recubrimientos no se realizan en condiciones de alto vacío. Se encontraron bandas de CN (432.7 nm y 560.69 nm), CHN (642.8 nm), CO (423.1 nm) [8]. Algunas de las reacciones son:



La figura 3 muestra uno de los espectros tomados durante el proceso. Los componentes producidos dentro del plasma chocan luego con la superficie para formar el recubrimiento, aspecto que se explicará más adelante.

## B. Reacciones en el plasma PAPVD

En la figura 4 se muestran espectros de emisión del plasma producido durante una proceso PAPVD. En estos espectros se pueden identificar una gran cantidad de líneas atómicas de titanio y nitrógeno, y algunas bandas de nitrógeno molecular. En estos espectros no se pueden identificar la cantidad de las bandas del nitrógeno características de la región cercana a los 300 nm. Las reacciones que ocurren en este plasma son más sencillas que en el caso anterior (plasmas PACVD), teniendo en cuenta que una de las componentes del recubrimiento se encuentra en estado sólido dentro de la cámara de reacción (el blanco de titanio) y que es evaporada por las altas densidades de corriente que se forman en el cátodo

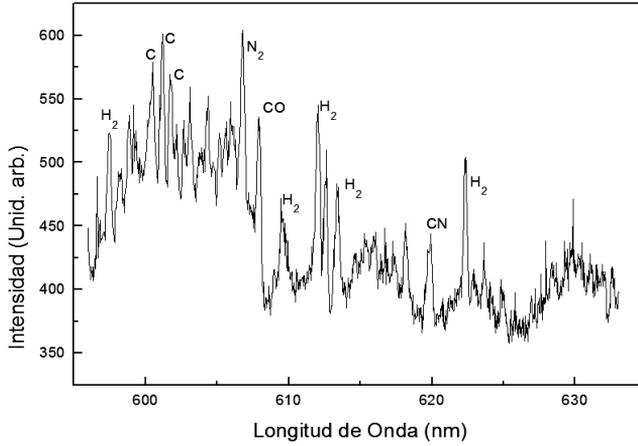


FIGURA 3. Espectro de emisión tomado durante el proceso de producción de la película polimérica.

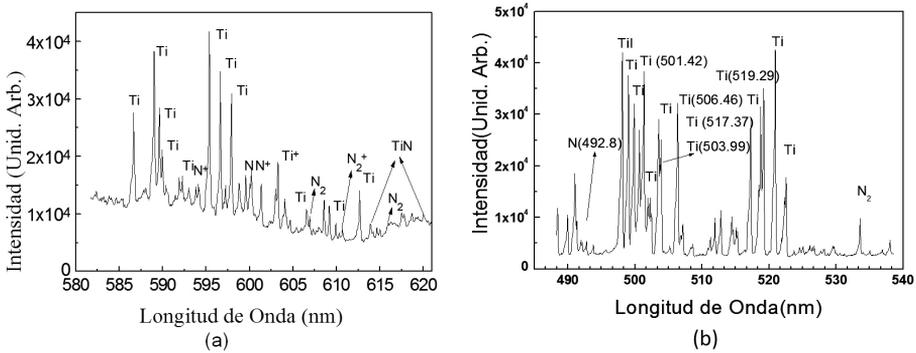
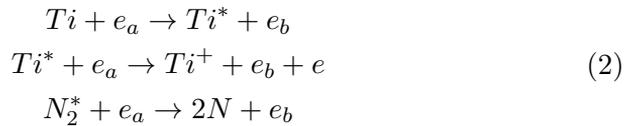


FIGURA 4. Espectros de emisión del proceso de producción del recubrimiento de TiN producidos por arco pulsado tomados en dos regiones (a) entre 580 y 620 nm y (b) entre 480 y 540 nm.

(spots) [14]. En este caso se identificaron en su gran mayoría líneas de Ti y en menor cantidad  $Ti^+$  y N. Algunas de las reacciones para este caso son [15].



Este plasma se considera en equilibrio termodinámico local (LTE), es decir, en cada punto del plasma la temperatura de los electrones es muy cercana a la temperatura de los iones. Esta es una

característica de los plasmas de arco, donde las altas corrientes (más de 100 A) entregan altas energías al plasma, tal que pueden disociar las moléculas que lo componen. Debido a la anterior condición podría pensarse que no existe la posibilidad de que haya recombinación de moléculas dentro del plasma y que cualquier compuesto solo se formaría en la superficie del sustrato, como lo aseguran la mayoría de los autores [16], pero en este caso, se encontraron unas pequeñas bandas de TiN en 619.95 y 613.86 nm. Una explicación a este suceso es que aunque la mayoría de los componentes del plasma tienen altas energías que les impide recombinarse, existe alguna pequeña cantidad que tiene energías adecuadas para hacerlo. Nuevamente, en el siguiente numeral estudiaremos los mecanismos de formación del recubrimiento.

### Formación de la Película Polimérica

Las especies formadas en el plasma pueden ser depositadas en las paredes del reactor y en el sustrato. Debido al alto grado de fragmentación molecular, poseen estructuras desordenadas y amorfas, que generalmente presentan grupos funcionales diferentes a los del monómero [13]. Los análisis de FTIR, como se observa en las figuras 5(a) y (b) se presentan espectros de películas de poliméricas producidas por PACVD a dos tiempos de deposición (7 y 30 min).

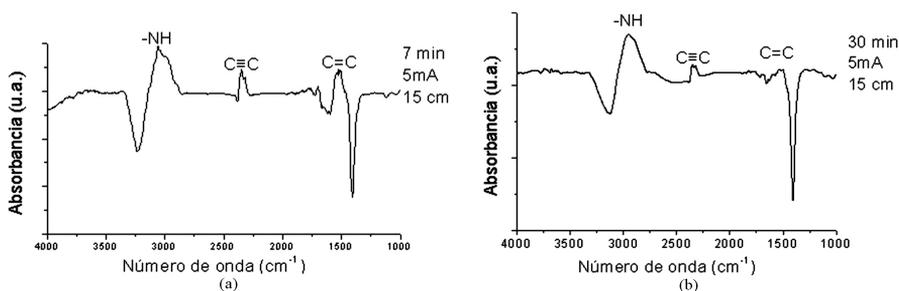


FIGURA 5. Espectro FTIR para películas de TiN producidas por PACVD a dos tiempos de deposición (a) deposición durante 7 min y (b) durante 30 min.

Los espectros no presentan diferencias considerables y muestran grupos funcionales C-N diferentes al C-H. Se observó otra

característica de este tipo de procesos, como es la formación de subproductos gaseosos en el plasma (hidrógeno), como se explicó anteriormente. Para procesos de este tipo el polímero se puede formar en el sustrato o en la fase gaseosa, cuando moléculas con pesos muy elevados no pueden permanecer en el plasma. Cuando el polímero se forma en la fase gaseosa, debido a las grandes aglomeraciones moleculares, con dimensiones de miles de Å, la superficie del polímero es altamente irregular, y presentan un aspecto opaco y de baja adherencia. En el caso de que la película se forme en el sustrato, estas generalmente son transparentes y uniformes. En nuestro caso la formación del polímero se realiza en el sustrato, y no en la fase gaseosa. Las películas obtenidas son transparentes y las imágenes AFM muestran una película regular y con baja rugosidad. Estas características de películas poliméricas fueron previamente reportados en la literatura [10].

### **Formación de la Película de TiN**

De acuerdo con lo encontrado en los espectros de emisión producidos por la radiación emitida por el plasma, se tiene una gran cantidad de líneas de Ti,  $Ti^+$  y N. No se encontraron líneas de  $N^+$  y solo unas pequeñas bandas de  $N_2$ . La película de TiN se forma debido a reacciones entre el Ti y N. Esto debe suceder en la superficie del sustrato, ya que el plasma se encuentra a temperaturas altas para que se produzca la condensación. Por el contrario, el sustrato se encuentra a temperaturas del orden de los  $200^\circ C$  [16]. Los átomos energéticos de Ti y N llegan a la superficie del sustrato, encuentran una mayor estabilidad al formar la molécula y se recombinan. Para probar que se tiene una película de TiN, se realizaron análisis de Difracción de Rayos X, observándose diversas fases cristalinas del material.

En la figura 6 se muestra el difractograma de la película de TiN producida por la técnica de arco catódico pulsado. En este difractograma se observa un crecimiento policristalino del material, debido a lo formación de diferentes puntos de nucleación.

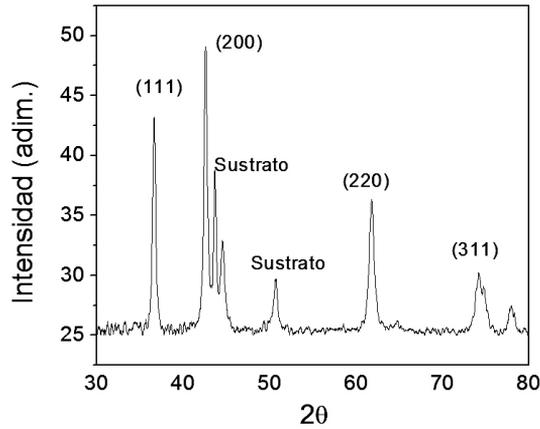


FIGURA 6. Difractómetro de rayos X obtenido de la película de TiN producido por la técnica de arco pulsado catódico.

## Conclusiones

Se realizó el estudio comparativo de dos plasmas generados por diferentes métodos (deposición química y física en fase valor asistida por plasma), ambos incluyendo como gas llenado nitrógeno como gas. Este estudio comparativo se realizó con el fin de identificar las diferencias en las reacciones en cada uno de los procesos, y los diferentes mecanismos encargados de producir las películas. La diferencia en la energía de ambos procesos determinó que mientras en el proceso PAPVD el nitrógeno se disociaba casi completamente, en el proceso PACVD, este permanecía en estado molecular.

Aunque en ambos procesos se produjeron reacciones para la formación del recubrimiento, en el proceso de arco pulsado (PAPVD) las reacciones se realizaron entre sustancias atómicas y por ende se pudo describir más fácilmente el proceso de formación de la película, que es de carácter cristalino, mientras que el plasma generado en la descarga continua del proceso PACVD, las reacciones pueden ser tantas y tan complicadas, que es mucho más complejo obtener un análisis exacto de las reacciones en el sustrato; únicamente se pudieron identificar los grupos funcionales de recubrimiento empleando la técnica FTIR, teniéndose una película de carácter amorfo.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales y del Laboratorio de Física del Plasma, en el desarrollo de este trabajo.

## Referencias

- [1] A. Ricard, *Reactive Plasmas* (Société française du vide, 1996).
- [2] J. Thornton and J. E. Greene, *Handbook of Deposition Technologies for films and coatings* (Noyes Publications, 1993).
- [3] A. Yazdani, M. Soltanieh, H. Aghajani, and S. Rastegari, *Vacuum* **86**, 131 (2011).
- [4] K. Nowakowska-Langier, R. Chodun, R. Nietubyc, R. Minikayev, and K. Zdunek, *Appl. Surf. Sci.* **275**, 14 (2013).
- [5] A. Rodrigo, *Quinto Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma* (CNEA- JICA, 2001).
- [6] B. Tay, X. Shi, H. Yang, H. Tan, D. Chua, and S. Teo, *Surf. and Coat. Technol.* **111**, 229 (1999).
- [7] I. Podgornyı, *Topics in plasma diagnostics* (Plenum Press, 1971).
- [8] M. Venugopalan, *Reactions Under Plasma Conditions* (Wiley, 1990).
- [9] E. Restrepo, A. Velasquez, M. Arroyave, B. Segura, and A. Devia, *Rev. Colombiana de Física* **34**, 142 (2002).
- [10] M. Botero, E. Restrepo, M. Arroyave, and A. Devia, *Rev. Colombiana de Física* **34**, 163 (2002).
- [11] B. Segura, E. Restrepo, A. Devia, and M. Arroyave, *Rev. Colombiana de Física* **34**, 474 (2002).
- [12] S. M. Rosnagel, in *Thin Film Processes*, edited by J. L. Vossen and W. Kern (Academic Press, San Diego, 1991) pp. 11 – 77.
- [13] H. Yasuda, *J. Polymer Sci.* **16**, 199 (1981).
- [14] B. Juttner and V. F. Puchkarev, in *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology*, edited by R. L. Boxman, D. M.

Sanders, and P. J. Martin (William Andrew Publishing, Park Ridge, NJ, 1996) pp. 73 – 151.

- [15] M. D. Calzada, M. Sáez, and M. C. García, *J. Appl. Phys.* **88**, 34 (2000).
- [16] M. Sakaki and T. Sakakibara, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **22**, 1049 (1994).