

Filmes de diamante CVD em grandes áreas obtidos por crescimentos sucessivos em etapas

Alves, A.R.^I; Amorim, A.^{I,II}; Eichenberger Neto, J.^I; Trava-Airoldi, V.J.^{III}; Corat, E.J.^{III}; Moro, J.R.^I

^I PPGSS ECM – Programa de Pós-Graduação Strictu Sensu em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade São Francisco – Itatiba/SP. Rua Alexandre R. Barbosa 45 – Itatiba/SP. CEP.: 13251 900
e-mail: sarmalves@yahoo.com.br, joao.moro@saofrancisco.edu.br, joao@nipec.com.br
profamauri@gmail.com

^{II} FATEC – Faculdade de Tecnologia – Mogi Mirim/SP.

^{III} LAS – Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) - São José dos Campos/SP.
e-mail: vladimir@las.inpe.br, corat@las.inpe.br

RESUMO

Buscou-se a redução da tensão intrínseca causada pelas impurezas que se agregam no processo de crescimento de um filme de diamante obtido por deposição química a partir da fase vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*) em um reator de filamento quente (HFCVD), sobre um substrato de silício <100> de 250 µm de espessura em uma superfície de deposição de grande área (45 cm²), através da imersão da amostra, em uma solução saturada de H₂SO₄ e CrO₃ e, em seguida, em uma solução 1:1 de H₂O₂:NH₄OH. Após esse procedimento, nova etapa de crescimento era realizada. O filme de diamante CVD foi identificado e caracterizado por espectroscopia de espalhamento Raman (RSS, do inglês *Raman Scattering Spectroscopy*) e microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*). A aplicação dessa técnica mostrou bons resultados, uma vez que, em relação a resultados obtidos anteriormente, se duplicou a espessura do filme de diamante CVD depositado, obtendo menor tensão residual sobre o filme de diamante. Foram obtidos filmes de diamante CVD de espessura de 60 µm, com alta qualidade e uniformidade.

Palavras-chaves: Diamante CVD, crescimento, grandes áreas, filamento quente.

CVD diamond films in large area obtained by successive steps of growth

ABSTRACT

The aim of this work was the reduction of the intrinsic stress caused by the impurities added in the diamond film growth process by Chemical Vapor Deposition (CVD) in a hot filament reactor (HFCVD). Silicon <100> substrate of 250 µm thickness with a deposition surface of great area (45 cm²), was treated after each growth run through the immersion of the sample in a saturated solution of H₂SO₄ and CrO₃ and, after that, in a H₂O₂:NH₄OH solution 1:1. After this procedure, new stage of growth was carried through. The CVD diamond film was identified and characterized by Raman Scattering Spectroscopy (RSS) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The application of this technique showed better results compared to previous one. The thickness of the deposited CVD diamond film doubled, obtaining lesser residual stress in the diamond film. CVD diamond films of 60 µm thickness were obtained with high quality and uniformity.

Keywords: Diamond CVD, growth, hot filament, large areas.

1 O DIAMANTE COMO MATERIAL DE ENGENHARIA

O diamante tem algumas das propriedades físicas extremas dentre todos os materiais, tais como: maior dureza, menor compressibilidade, maior condutividade térmica a temperatura ambiente, baixo coeficiente de dilatação, é transparente na região espectral do ultravioleta ao infravermelho, bom isolante elétrico a temperatura ambiente, possui coeficiente de atrito equivalente ao teflon, alto índice de refração, admite vários tipos de dopagens, quimicamente inerte a temperatura ambiente, resistente a radiações cósmicas e atende requisitos para implantes ósseos [1]. Essa singular combinação de características faz com que o diamante seja um material desejado, desde épocas remotas, para construções de diversas ferramentas

[2]. Evidências arqueológicas indicam a sua utilização em brocas, no Sri Lanka, Índia, Tailândia, Yemen e Egito antes de 700 a.C. e no começo do século IV a.C. no Yemen [3].

Porém, dois fatores restringiam sua utilização como material de engenharia: dificuldade de obtenção e/ou produção e custo elevado. Os processos para a produção de diamante artificial iniciaram-se na década de 50 do século passado. Um utilizava altas temperaturas e pressões (HTHP, do Inglês High Temperature High Pressure), e outro através da técnica de deposição química a partir da fase de vapor (CVD), ambos utilizados até o presente. O crescimento de diamante CVD, mostrou grande desenvolvimento devido a intensa pesquisa básica e desenvolvimento desde meados da década de 80 do século XX, e é hoje uma tecnologia amadurecida. O custo de produção da ordem de 50 a 100 dólares por quilate, no final da penúltima década do século passado, reduziu-se no começo de nossa década, devido aos reatores de última geração, a um valor dez a vinte vezes menores [4], e em 2004 os custos de produção de diamante obtido pelo processo de alta pressão e alta temperatura já eram ordem de US\$ 0,40 a US\$ 1,50 por quilate [5]. O maior interesse no desenvolvimento da tecnologia de crescimento de diamante CVD em grandes áreas é que ela parece ser uma resposta a um dos limites à utilização do diamante como material de engenharia: o seu alto custo. O desenvolvimento dessa tecnologia acabaria por reduzir custos, uma vez que promovendo o crescimento em grandes áreas, o diamante poderia ser fracionado, e permitiria sua utilização a um custo menor, na deposição de diamante por unidade de área [6].

2 AS TENSÕES INTRÍNSECAS E EXTRÍNSECAS

2.1 No crescimento de diamante CVD

A síntese de diamante, pela técnica CVD, é devida a complexas reações químicas e processos físicos. Basicamente uma mistura de gás contendo hidrocarbonetos e hidrogênio é introduzida em uma câmara em pressões abaixo da atmosférica (reator), passando através de uma região de ativação. A temperatura do substrato pode variar entre 600°C e 1000°C, dependendo da técnica utilizada devido principalmente a alta temperatura do gás que atinge sua superfície. A Figura 1 mostra um esquema da reação em um reator de filamento quente [1].

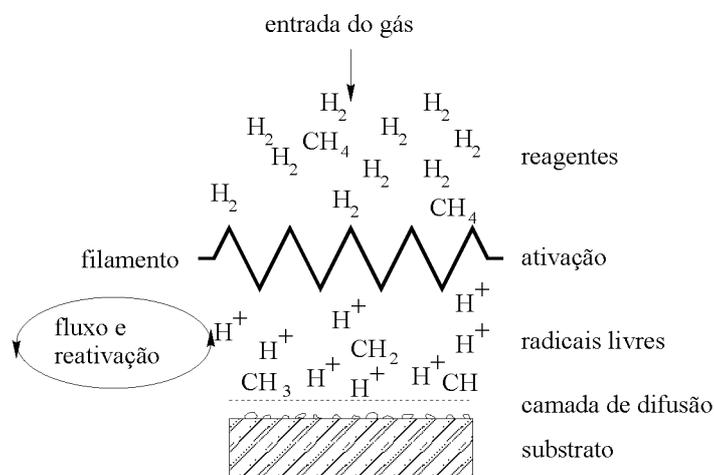


Figura 1: Esquema da reação em reatores de filamento quente.

Como resultado, obtém-se o crescimento do diamante CVD, grafite e outras formas de carbono não diamante. Contudo, essas impurezas incorporadas entre os cristais de diamante durante o processo de crescimento e os defeitos geram forças superficiais que provocam tensões que são chamadas de intrínsecas, por serem inerentes ao processo de obtenção do filme de diamante CVD. No estágio de nucleação surgem defeitos durante a coalescência dos grãos, que contribuem significativamente para originar tensões compressivas no filme. Além disso, a falta de coerência entre os parâmetros de rede da substância que constitui o substrato e os do diamante também é fonte de tensão residual. Na Figura 2 é mostrada uma representação esquemática da distribuição de diamante CVD e carbono não diamante sobre a superfície de deposição [7]. Na Figura 5a é mostrada a destruição de uma amostra durante o período de crescimento devido à tensão intrínseca.

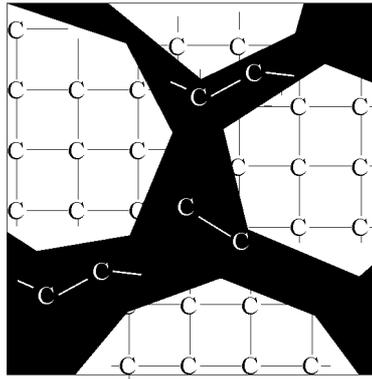


Figura 2: Desenho esquemático do modelo proposto de geração de tensões intrínsecas.

2.2 No resfriamento da amostra de diamante CVD

O crescimento de filmes de diamante sobre superfícies de grandes áreas produz tensões no substrato, no filme de diamante e na interface entre eles, prejudicando a qualidade do filme crescido, causando deformações, dificultando a adesão do filme ao substrato e, principalmente, dificultando a obtenção de filmes em grandes áreas [8]. Essas tensões são chamadas de extrínsecas. Devido às altas temperaturas de deposição, de 600°C a 1000°C, e à diferença entre os coeficientes de dilatação do substrato e do diamante, grandes tensões residuais surgem durante o resfriamento da amostra [7, 9], conforme mostra a Figura 3. As diferenças entre os coeficientes de dilatação linear do diamante e do silício em função da temperatura [10] são mostradas na Figura 4.

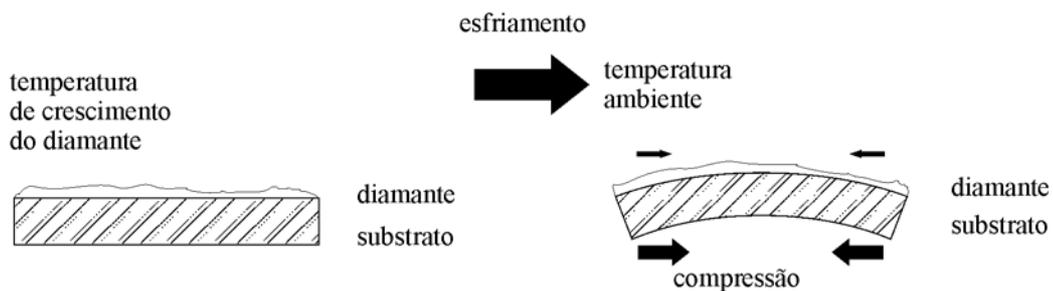


Figura 3: Desenho esquemático para o mecanismo da tensão térmica ou extrínseca.

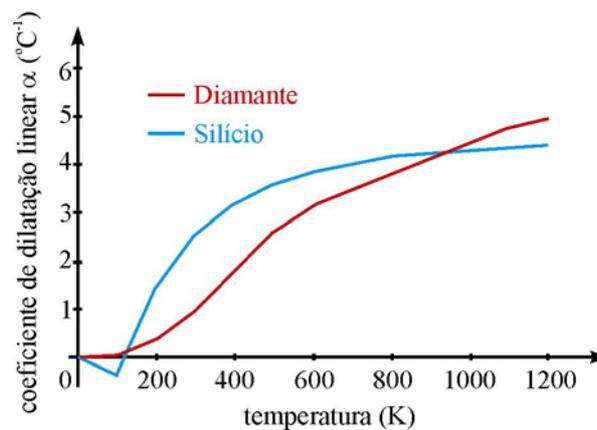


Figura 4: Gráfico dos coeficientes de dilatação linear do diamante e do silício em função da temperatura.

O diamante apresenta o maior módulo de Young entre os materiais, na faixa de 800 GPa a 925 GPa, enquanto o silício na direção <100> apresenta o valor de 129 GPa [11]. Ou seja, por ser pouco elástico, o diamante ao sofrer a compressão tende a se partir. Dependendo das condições de crescimento e da escolha do material do substrato, o diamante CVD chega a se desprender, como mostra a Figura 5b.

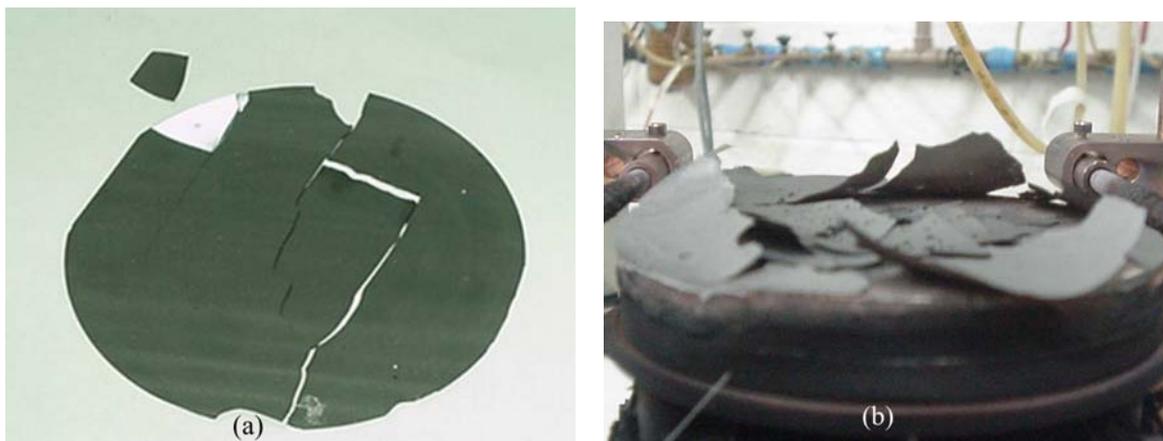


Figura 5: a) Diamante *CVD* sobre substrato de silício <100>, área de 80 cm², destruído devido à tensão intrínseca, após crescimento de 50 horas b) Diamante *CVD* sobre substrato de cobre e área de 80 cm², destruído devido à tensão extrínseca no resfriamento após 50 horas de crescimento.

2.3 Diminuindo a tensão

Uma forma de diminuir a tensão intrínseca, no crescimento de uma amostra, é reduzir a quantidade de grafite e de formas de carbono não diamante que são depositadas junto com o diamante *CVD*. Um modo seria reduzir a porcentagem de metano na mistura gasosa com o hidrogênio, reduzindo ao mesmo tempo a taxa de crescimento. Outro modo, proposto por LIAO e outros [12], recomenda o crescimento em etapas de deposição e limpeza da amostra.

Para realizar a diminuição de porcentagens de formas de carbono não diamante e de grafite, LIAO propõe dois métodos:

1º) Realizar um ataque químico da superfície da amostra de diamante crescido com uma solução saturada de H₂SO₄ e CrO₃, após essa fase, a amostra era imersa em uma outra solução 1:1 de H₂O₂:NH₄OH. A seguir após a limpeza é promovido novo crescimento de diamante sobre o filme de diamante, que sofreu o ataque químico.

2º) Utilizar plasma de hidrogênio para erodir a grafite e as formas de carbono não diamante, uma vez que suas taxas de erosão são maiores que a taxa de erosão do diamante *CVD*.

Já a tensão extrínseca pode ser reduzida pela escolha de um material adequado para o substrato. Contudo, as propriedades do diamante são extremas. Desse modo, dependendo da utilização que se queira dar ao diamante crescido, um ótimo candidato a material para o substrato parece ser o próprio diamante. Uma vez crescido, com a ajuda de um substrato qualquer, até atingir a espessura suficiente para que possa se auto sustentar, retirar-se-ia o substrato, e promover-se-ia crescimentos sobre a amostra até a espessura desejada.

3 CRESCIMENTOS SUCESSIVOS

A fim de verificar a redução da tensão intrínseca proposto por LIAO e outros [12], um filme diamante *CVD* foi crescido, em um reator de filamento quente (HFCVD) de grande porte [13] sobre um substrato de silício <100> de 250 μm de espessura e área de 45 cm². Em todos os crescimentos foram utilizados os seguintes parâmetros: pressão na câmara do reator igual 50,0 mbar; fluxos gasosos de 200,0 sccm de gás hidrogênio, 2,0 sccm e 4,0 sccm de gás metano, tempo de crescimento de 6 horas e temperatura do substrato de 860°C.

Para o primeiro crescimento de diamante sobre um substrato de silício, este foi polido e a seguir tratado pelo processo de semeadura [13]. Buscou-se a redução da tensão intrínseca causada pelas impurezas que se agregam no processo de crescimento, utilizando o ataque químico [12], através da imersão da amostra em uma solução saturada de H₂SO₄ e CrO₃ por 10 minutos e, em seguida, em uma solução 1:1 de H₂O₂:NH₄OH pelo mesmo intervalo de tempo. Após esse procedimento, nova etapa de crescimento foi realizada. A seguir foi novamente realizado o processo de limpeza química e novamente crescido o diamante nas condições já descritas. Obtiveram-se amostras com 12 e com 6 etapas de crescimento e limpeza respectivamente. As amostras foram identificadas e caracterizadas, em pontos localizados em pontos centrais e perto da borda do substrato, utilizando uma metodologia similar à de YU e outros [14], por espectroscopia de espalhamento Raman e microscopia eletrônica de varredura.

4 OBTENDO MELHORES RESULTADOS QUANTO A ESPESSURA DO FILME

4.1 Análise da amostra obtida em 12 crescimentos sucessivos

Na obtenção do filme de diamante *CVD* em 12 etapas, os fluxos gasosos foram de 200,0 sccm de gás hidrogênio e 2,0 sccm de gás metano, com o tempo de crescimento de 6 horas em cada etapa e temperatura do substrato de 860°C.

A Figura 7 mostra uma micrografia típica obtida após o primeiro crescimento na mesma região, antes Figura 7a, e depois do ataque químico Figura 7b. Analisando-as pode-se notar que, após o tratamento químico diminuiu a presença de irregularidades nas faces dos cristais, o que dá a impressão de terem passado por um processo de polimento (limpeza). Percebe-se ainda que a micrografia da Figura 7a, comparada com a micrografia da Figura 7b, apresenta, para uma mesma diferença de potencial elétrica utilizada na aceleração dos elétrons, um carregamento maior devido ao espalhamento de cargas elétricas, sugerindo uma diminuição das impurezas na amostra, ou seja, um diamante mais puro. Esse maior espalhamento pode ser explicado pela maior resistividade do diamante em relação ao grafite, que dificulta a passagem dos elétrons do feixe produzido pelo microscópio através do material que está sendo analisado.

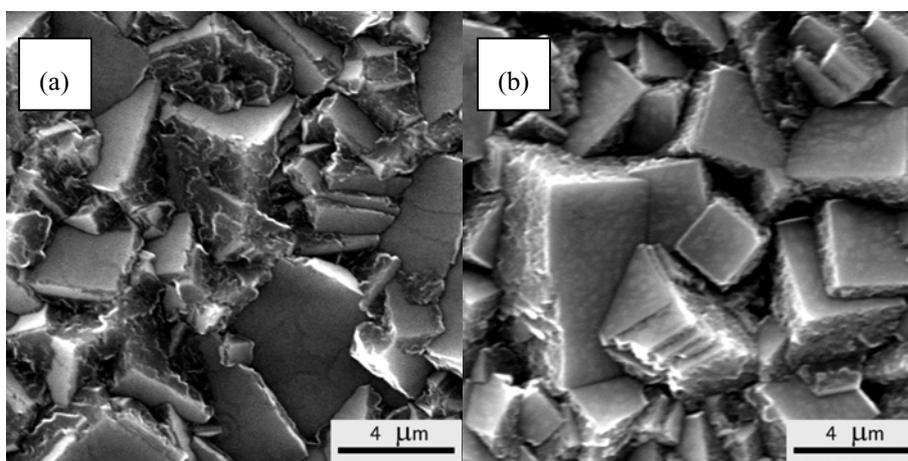


Figura 7: Conjunto de micrografias obtido por *SEM* da amostra: a) antes do tratamento químico. b) depois do tratamento químico.

Após a fragmentação espontânea da amostra, alguns de seus pedaços tiveram suas faces caracterizadas por *SEM*. Na Figura 8 tem-se as micrografias obtido por *SEM* da última camada da amostra 8a antes e 8b depois do ataque químico. Observa-se que a morfologia da superfície é praticamente isenta de renucleações nos contornos de grãos, como as apresentadas na Figura 7a, mostrando assim que os filmes sucessivos de diamante crescem de uma maneira mais regular e com melhor pureza, o que já havia sido observado por LIAO e outros [12], para crescimento de uma camada após a limpeza.

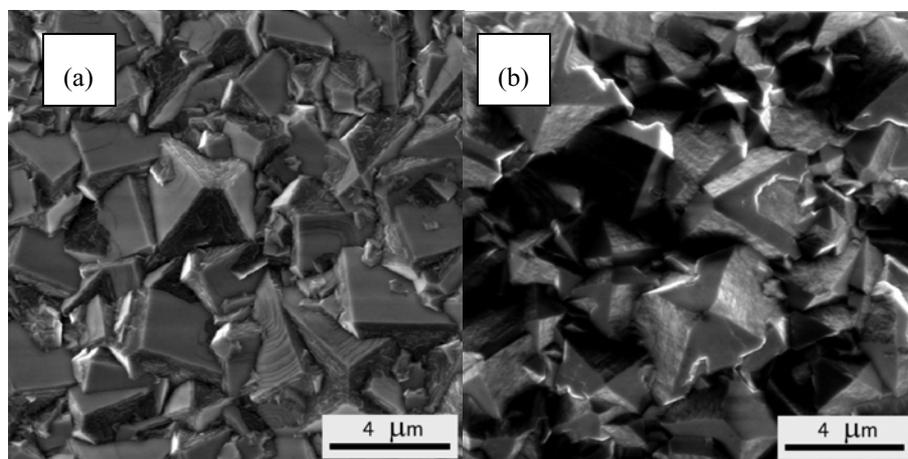


Figura 8: Conjunto de micrografias obtido por *SEM* da amostra: a) antes do tratamento químico. b) depois do tratamento químico.

Não foi possível visualizar a presença das doze camadas crescidas conforme mostra na Figura 9, a micrografia do filme em perfil. Em função desse resultado, foram realizadas várias tentativas de preparo da amostra a ser caracterizada, com o intuito de buscar uma melhor visualização das interfaces entre as camadas, mas apesar de a amostra ter sido quebrada em vários pontos e ter vários de seus pedaços clivados, as imagens continuaram não mostrando todas as camadas crescidas. O fato de não aparecerem todas as camadas crescidas, pode estar relacionado a fatores que dependem do tempo de deposição e da espessura das camadas iniciais, pois o ataque químico pode estar removendo a camada depositada. Pode-se ainda ter uma quase perfeita interação entre as camadas. Isto pode explicar a não visualização das camadas na microscopia da Figura 9. A espessura da amostra, de aproximadamente $57,9\mu\text{m}$. Nesse ensaio, o tempo de crescimento foi de 69 horas e 20 minutos, resultando em uma taxa média de crescimento de $0,8\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$.

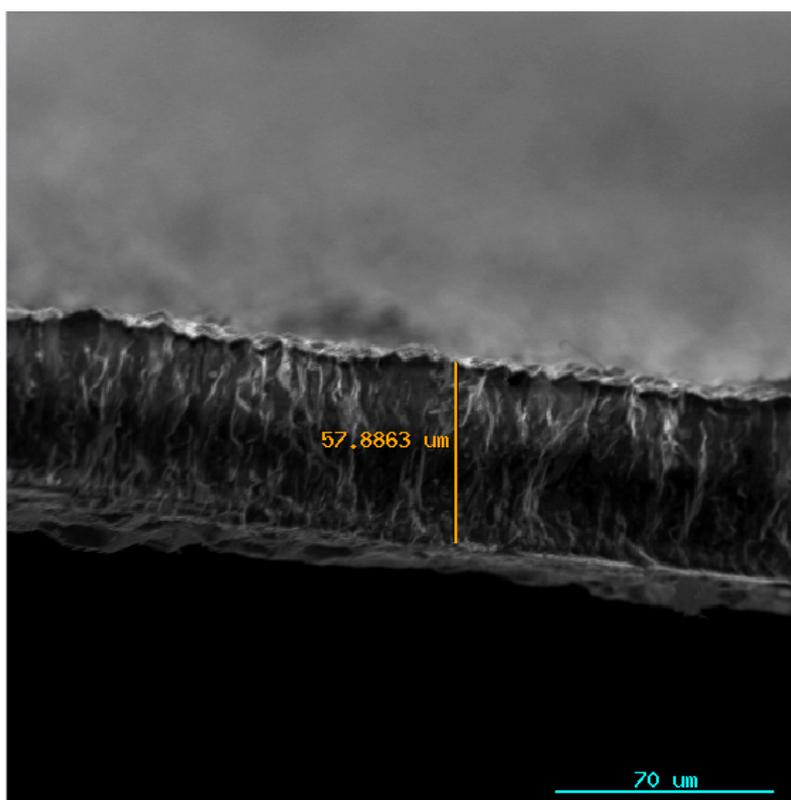


Figura 9: Micrografia obtida por SEM da amostra em perfil.

A análise da espectroscopia Raman refletiu o que se esperava encontrar. Uma vez realizado o ataque químico, buscando retirar da amostra formas de carbono não diamante, era esperada a redução da tensão intrínseca, que poderia ser medido pela espectroscopia Raman. Nota-se, ao se observar a Figura 10, que após a limpeza química há uma tendência dos picos da espectroscopia Raman, se aproximarem do valor de $1332,1\text{ cm}^{-1}$, que é a posição do pico Raman do diamante natural e referência para a qualidade do diamante CVD obtido.

Contudo, essa tendência não se manifesta em todos os pontos. Uma explicação é a natural variação do pico da espectroscopia Raman, para diferentes posições possíveis, em um dado ponto, em uma mesma fase de crescimento. Ao se escolher posições distintas, valores distintos, perto do valor de referência $1332,1\text{ cm}^{-1}$, são obtidos, uma vez que é improvável se escolher duas vezes a mesma posição para um mesmo ponto.

A Figura 10 exhibe os picos Raman obtidos para a amostra no seu centro ao longo dos sucessivos crescimentos, permitindo a comparação entre os resultados e mostrando os efeitos do tratamento químico.

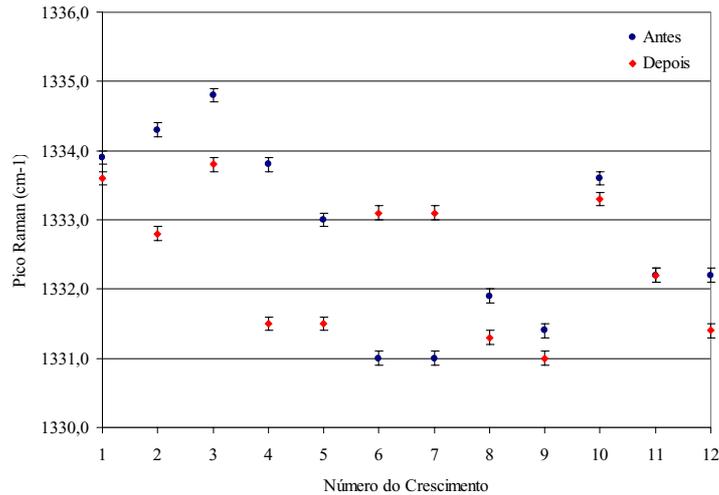


Figura 10: Variação do pico de espalhamento Raman no centro da amostra, para o diamante em função do número de crescimentos sucessivos antes e após o tratamento químico.

A Figura 11 mostra os picos Raman obtidos para a amostra em um ponto da borda ao longo dos sucessivos crescimentos. Observa-se um comportamento similar ao apresentado pelos pontos centrais da amostra, vistos na Figura 10.

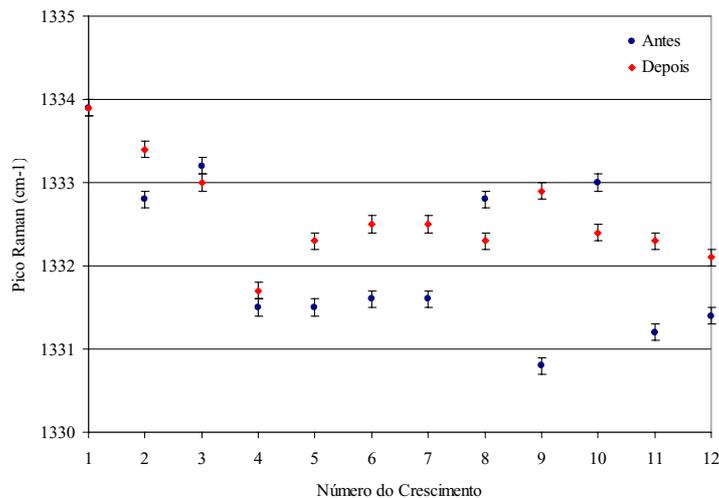


Figura 11: Variação do pico de espalhamento Raman em um ponto da borda da amostra, para o diamante em função do número de crescimentos sucessivos antes e após o tratamento químico.

4.2 Análise do filme de diamante CVD obtido com seis crescimentos sucessivos.

No crescimento do filme de diamante CVD em 6 etapas, os fluxos gasosos foram de 200,0 sccm de gás hidrogênio e 4,0 sccm de gás metano, com o tempo de crescimento de 6 horas em cada etapa e temperatura do substrato de 860°C.

O aumento da porcentagem de gás metano na mistura gasosa aumenta a taxa de crescimento, porém deve promover maiores quantidades de formas de carbono amorfo e grafite depositadas. De fato, o tempo total de crescimento do filme de diamante CVD, nesse ensaio, foi de 36 horas e 23 minutos. A espessura do filme mostrado na Figura 14 é de aproximadamente 50 µm, com uma taxa média de crescimento 1,4 µm.h⁻¹.

As Figuras 12a e 12b mostram micrografias típicas obtidas da mesma região e na mesma etapa de crescimento, após a primeira etapa de crescimento, antes e depois do ataque químico, respectivamente.

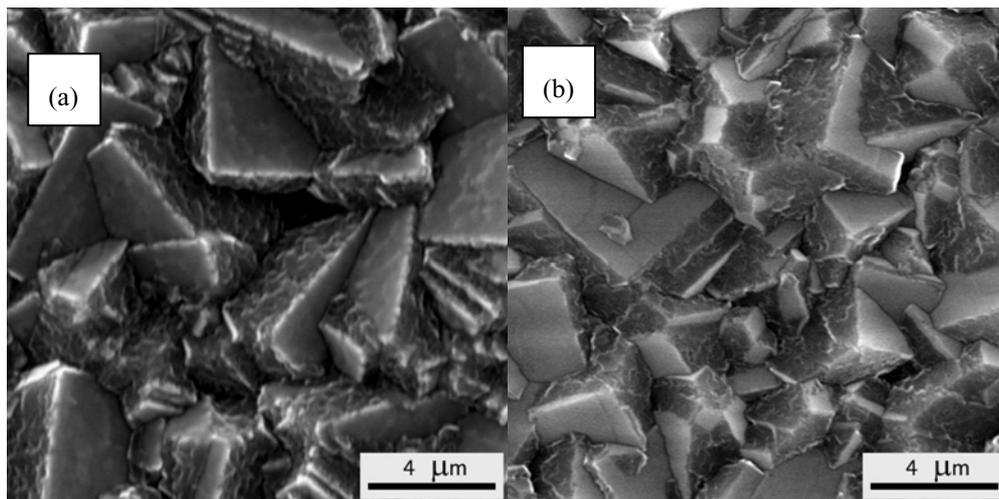


Figura 12: Conjunto de micrografias obtido por SEM do filme de diamante CVD: a) antes do tratamento químico. b) depois do tratamento químico.

A comparação das duas micrografias nos permite constatar que, como ocorreu anteriormente, após o tratamento químico houve significativa diminuição nas irregularidades das faces dos cristais. Percebe-se também que a imagem da micrografia da Figura 12a, obtida com a mesma diferença de potencial elétrico para a aceleração dos elétrons que a micrografia da Figura 12b, está menos carregada, fato que sugere maior presença de grafite, portanto o diamante do filme que passou pelo tratamento químico é de melhor qualidade.

A Figura 13 mostra o espectro Raman para as regiões mostradas nas Figuras 12a e 12b, respectivamente antes e depois do tratamento químico. Observa-se que há uma diminuição do carbono não diamante após o tratamento químico, que pode ser notado pela diminuição da banda centrada em 1550 cm^{-1} . Nota-se ainda que o pico de diamante centrado em 1332 cm^{-1} fica mais pronunciado, o que denota uma melhoria na qualidade do filme de diamante, após a limpeza química.

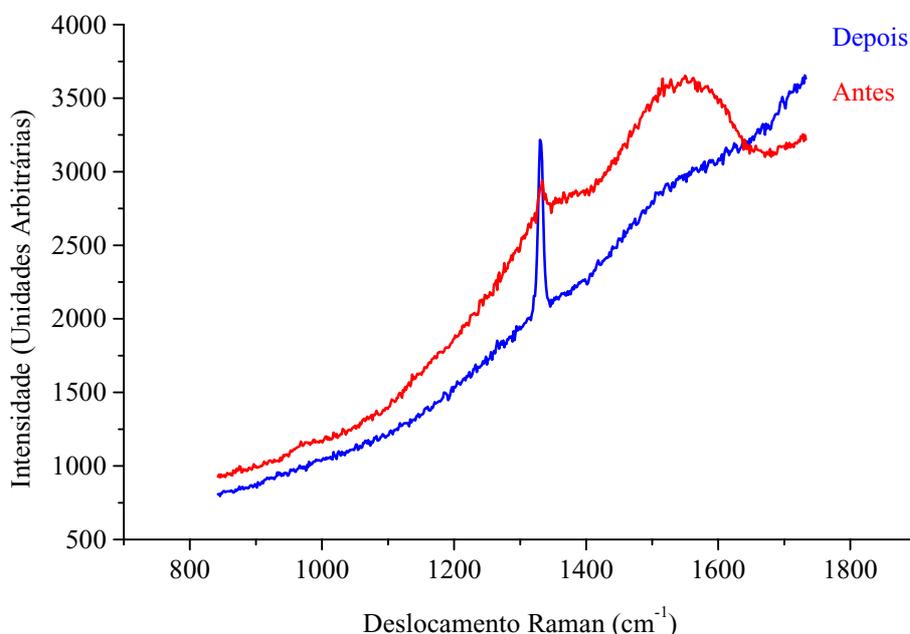


Figura 13: Em vermelho, é apresentada a espectroscopia de espalhamento Raman do filme de diamante CVD, antes do tratamento químico. Em azul, depois do tratamento químico.

O filme de diamante *CVD* foi quebrado após o sexto crescimento e diferentemente da amostra de 12 etapas pôde-se verificar a presença de cinco, das seis camadas crescidas, conforme mostra a micrografia da Figura 14. A não visualização de todas as camadas crescidas pode ser explicada pelo mesmo motivo que a amostra de 12 etapas não mostrou as camadas.

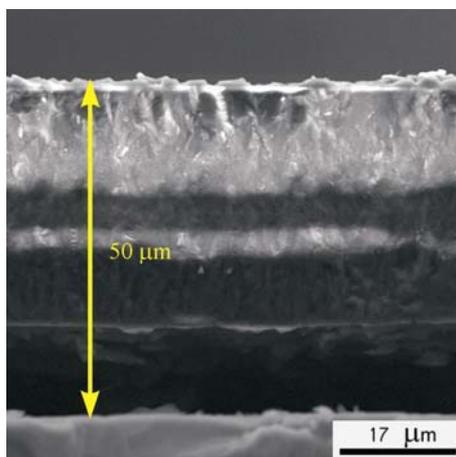


Figura 14: Micrografia obtida por *SEM* do filme de diamante *CVD* crescido em 6 etapas em perfil

5 CONCLUSÕES

Houve um aumento significativo quanto a taxa de crescimento do diamante *CVD* assistido por filamento quente, em relação a trabalhos anteriores [13]. A espessura média do filme de diamante *CVD* duplicou. Isso significa um avanço em relação a uma meta de se crescer um filme auto-sustentado em grande área. As causas desse avanço: são a possibilidade de se ter um maior tempo de crescimento e a melhoria significativa da taxa de crescimento.

As análises da espectroscopia do espalhamento Raman mostraram uma diminuição significativa de carbonos não diamante após a limpeza química pela diminuição da banda centrada em 1550 cm^{-1} . Outra característica observada após a limpeza química é a tendência dos picos Raman do diamante ficarem mais próximos do valor de referência do diamante natural de 1332 cm^{-1} , ou seja, mostrando uma diminuição da tensão residual.

A análise das micrografias do diamante *CVD* obtidas por *SEM* indicam que o ataque químico representa um ganho de qualidade no processo de crescimento do filme.

A obtenção de filmes mais espessos sem a fragmentação espontânea, que ocorre para crescimentos de mesma duração sem etapas é um importante parâmetro para a obtenção de filmes de melhor qualidade. Os resultados são promissores, pois em novos estudos, novas formas de limpeza poderão ser testadas, como por exemplo, a utilização *in situ* de plasma de H_2 para reduzir a concentração de carbonos não diamante. A obtenção de amostras auto-sustentadas é um passo importante para se conseguir crescer filmes de diamante utilizando o próprio diamante como substrato, reduzindo de forma significativa as tensões que ocorrem nos crescimentos.

6 AGRADECIMENTOS

Ao técnico de laboratório Sr. José Antônio Formenti Baptista da USF, pela preciosa colaboração e a Maria Lucia B. de Mattos do INPE, pelas análises MEV.

À Fapesp pelo fomento, processo 03/08930-5.

7 BIBLIOGRAFIA

- [1] MAY, P.W., “Diamond thin Films: a 21st-century material”, *Phil. Trans*”, *The Royal Society*, Londres, v. 358, pp. 473-495, 2000.
- [2] REGEL, L.L et al, “Diamond film deposition by chemical vapor transport”, *Acta Astronáutica*, Elsevier Science, v. 48, n. 2-3, pp. 129-144, 2001.

- [3] AMERICAM MUSEUM OF NATURAL HISTORY, “The nature of diamonds: Origins in India.” Disponível em: <<http://www.amnh.org/exhibitions/diamonds/india.html>>. Acesso em: 12 de dezembro de 2005.
- [4] MIYOSHI, K. et al, “Measurements and diagnostics of diamond films and coatings”, *Measurement*, v. 29, pp. 113-126, 2001.
- [5] U.S. GEOLOGICAL SURVEY MINERALS. Yearbook – 2004, Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/diamond/diamomyb04.pdf>>. Acessado em: 12 de dezembro de 2005.
- [6] 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, pp. 698–707, 1996.
- [7] NAKAMURA, Y et al, “Measurement of internal stresses in CVD diamond films”, *Thin Solid Films*, v. 308-309, pp. 249-253, 1997.
- [8] 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”, D.Sc., FAENQUIL, Lorena, SP, Brasil, 2004.
- [9] GUNNARS J., ALAHELISTEN, A., “Thermal stress in diamond coatings and their influence on coating wear in failure”, *Surface and Coating Technology*, v. 80, pp. 303 – 312, 1996.
- [10] SCHMID, P. et al., “Modeling approach for CVD-Diamond based mechanical structures”, Disponível em: <http://www.ansys.com/industries/mems/mems-downloads/msm99_ulm_cvd.pdf>. Acessado em: 19 de janeiro de 2006.
- [11] CALLISTER, W.D.Jr., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. Rio de Janeiro. Editora LTC, 5 ed., pp. 539, 2002.
- [12] LIAO, Y. et al, “Two-step growth of high quality diamond”, *Thin Solid Films*, v. 368, pp.303-306, 2000.
- [13] AMORIM, A. et al, “The diamond growth - CVD assisted by hot filament in silicon substrate in 80 cm² areas”, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 23, n. 2, pp. 88-92, 2004.
- [14] YU, J. et al, “Large area diamond films growth in multi-filament chemical vapor deposition”, *Materials Science and Engineering*, v. B57, pp. 255–258, 1999.