

# DEPOSIÇÕES REATIVAS POR TRIODO-MAGNETRON-SPUTTERING (TMS): EFEITOS DA MALHA DA TELA NO PROCESSO DE ENVENENAMENTO DO ALVO NA OBTENÇÃO DE FILMES DE TiN <sup>(1)</sup>

Abel André Cândido Recco<sup>(2)</sup>  
André Paulo Tschiptschin<sup>(3)</sup>  
Luís César Fontana<sup>(4)</sup>

## Resumo

O triodo magnetron sputtering (TMS) é um sistema de deposição de filmes finos, caracterizado pela presença de uma tela posicionada em frente ao magnetron. Neste trabalho realizou-se uma investigação experimental do efeito da malha da tela no processo de deposição de filmes de TiN. Para isso, determinou-se as curvas de histerese para três diferentes malhas de tela (18, 10, 5) com dois diferentes valores de pressões de argônio (2,0 e 3,0 mTorr). Por meio deste estudo pode-se observar que utilizando-se telas mais “finas” (malha 18) amplia-se a faixa de operação do fluxo do gás reativo (N<sub>2</sub>) tornando mais fácil controlar o processo de deposição reativa para a obtenção de filmes TiN via TMS. Outra observação possível de ser feita por meio deste estudo é a de que a razão de deposição é fortemente afetada pela malha da tela e também pela proporção de gás reativo no interior da câmara de descarga.

**Palavras-chave:** Triodo Magnetron Sputtering; Malha da tela; Deposições reativas de TiN; Razão de deposição.

---

(1) 60º Congresso Anual da Associação Brasileira de Materiais (ABM), 25-28 de Julho de 2005, Belo Horizonte, Minas Gerais.

(2) Dpto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais e Dpto. de Eng. Mecânica, Escola Politécnica, USP, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, 05508-900 São Paulo – SP. Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UDESC Joinville, SC. E-mail: [abel.recco@poli.usp.br](mailto:abel.recco@poli.usp.br)

(3) Dpto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais e Dpto. de Eng. Mecânica, Escola Politécnica, USP, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, 05508-900 São Paulo – SP. E-mail: [antschip@usp.br](mailto:antschip@usp.br).

(4) Departamento de Física, Universidade do Estado de Santa Catarina. Campus Universitário Professor Avelino Marcante, s/n, 89223-100, Joinville, Santa Catarina, Brasil. Doutor em Física pela UFSC (Universidade do Estado de Santa Catarina). E-mail: [fontana@joinville.udesc.br](mailto:fontana@joinville.udesc.br).

## INTRODUÇÃO

A deposição de filmes sobre substratos metálicos ou poliméricos é uma maneira de se alterar as propriedades superficiais dos materiais utilizados como substratos. Um tipo de revestimento muito utilizado é o TiN. Estes revestimentos são amplamente empregados na indústria automobilística, aeronáutica, microeletrônica, revestimentos de ferramentas de cortes e materiais sanitários. As principais propriedades destes filmes são a alta resistência à corrosão, excelentes propriedades mecânicas, elétricas e óticas. A deposição destes filmes pode ser efetuada por processos CVD (Chemical Vapour Deposition) ou PVD (Physical Vapour Deposition).

Dentre os processos PVD existem os sistemas de deposição de filmes que utilizam magnetrons. Vários estudos tem sido realizados nesta área com o propósito de melhorar o controle do processo de deposições reativas de TiN (MUSIL, 1989), (RICHTER, 1992), (ARNEL, 1995) e (SZIKORA, 1998). Esta técnica apresenta algumas vantagens como baixa temperatura de deposição, maior razão de deposição, não é agressivo ao meio ambiente e possibilita a deposição de filmes com uma grande diversidade de composições químicas. Outro aspecto importante é a quantidade de parâmetros de processos que podem ser modificados de modo a proporcionar as propriedades finais desejadas nos filmes. Entretanto muitos desses parâmetros são interdependentes, dificultando o controle do processo, principalmente para o caso em que se deseja realizar deposições reativas. Com o avanço tecnológico na área de microeletrônica e sistemas de controle tem-se observado nos últimos anos um grande avanço nesta área.

No final da década de 90 surgiu uma alteração no processo de deposição por magnetron sputtering convencional com a introdução de um terceiro eletrodo, posicionado em frente ao magnetron. Este terceiro eletrodo proporcionou significativas modificações no processo e na estabilidade do plasma (FONTANA, 1997). O sistema foi nomeado Triodo Magnetron Sputtering (TMS). Recentemente outros pesquisadores realizaram mais algumas modificações na técnica de deposição que utilizam os magnetrons, pela introdução de mais algumas telas polarizadas entre o magnetron e os substratos (JUNG, 2003).

O objetivo deste trabalho é verificar de maneira experimental as alterações provocadas por este parâmetro adicional (malhas das telas utilizadas em frente ao magnetron) presente no triodo magnetron sputtering (TMS), observando sua influência no processo e nas alterações das propriedades físicas dos filmes de TiN.

## APARATO EXPERIMENTAL

As características do DC triodo magnetron sputtering convencional (TMSC) utilizado neste trabalho podem ser obtidas em trabalhos anteriores (FONTANA, 1999).

As curvas de histerese foram determinadas para as três diferentes telas em dois valores de pressões de argônio, 2,0 e 3,0 mTorr. As características físicas das telas utilizadas no trabalho são mostradas na Tabela 1. A pressão total da mistura Ar+N<sub>2</sub> foi obtida com um medidor tipo MKS 122 B, com fundo de escala de 1,0 mTorr (133 Pa). O fluxo de Ar (99,99%) e N<sub>2</sub>(99,99%) foram medidos e controlados por fluxímetros MKS, com fundo de escala de 20 sccm. A distância entre a tela e o planar retangular magnetron balanceado ( $d_{t-grid}$ ) foi fixa em  $(1,8 \pm 0,2)$  cm em ambas as etapas do trabalho. A tensão aplicada no catodo foi de  $(-500 \pm 10)$  VDC, obtendo-

se com isto [(0,50 e 1,0)  $\pm$ 0,02] kW de potência consumida, para as pressões de Ar de 2,0 e 3,0 mTorr respectivamente. A temperatura de obtenção destas curvas foi de (300  $\pm$  5) °C.

**Tabela 1.** Características das telas.

Tela	Malha	Diâmetro do fio (mm)	L = Distância entre os arcos (mm)
01	18	0,5 $\pm$ 0,1	1,0 $\pm$ 0,1
02	10	0,5 $\pm$ 0,1	2,0 $\pm$ 0,1
03	5	0,8 $\pm$ 0,1	4,2 $\pm$ 0,1

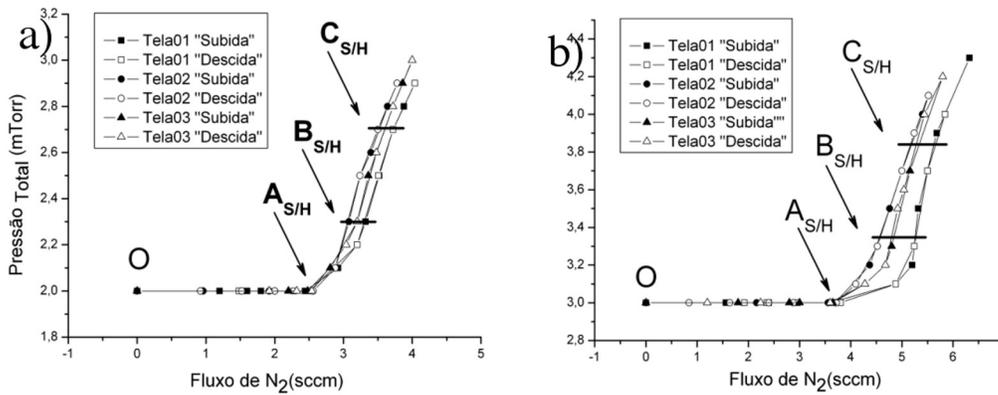
A pressão base na câmara é de  $5,0 \times 10^{-5}$  Torr, sendo que após o alcance deste valor é realizada uma descarga com Ar sobre o alvo de Ti durante 1,0 min na pressão de 0,73 Pa, com o objetivo de remover os óxidos formados sobre a superfície do alvo. As curvas de histerese foram obtidas medindo-se simultaneamente a pressão total no interior da câmara e o fluxo de gás reativo.

A identificação das fases e da orientação preferencial de crescimento dos revestimentos foram feitas utilizando difração de raios-x com radiação  $\text{CuK}\alpha$ . A espessura dos revestimentos foi determinada por RBS (Rutherford backscattering), com feixe de  $\text{He}^+$  com energia de 2,2 MeV.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra as curvas de “subida” e “descida” da pressão total na câmara em função do fluxo de  $\text{N}_2$  para o sistema TMSC para as pressões de 2,0 e 3,0 mTorr. Para as três diferentes telas não se observa o ciclo de histerese, como se observa no magnetron sputtering convencional (MSC) segundo Rodhe (RODHE, 1991). As curvas de subida e descida são praticamente sobrepostas. Observa-se que, na medida em que se adiciona o gás reativo na câmara de descarga, a pressão total permanece constante, para o intervalo de fluxo de gás reativo até o ponto “ $A_{S/H}$ ”. A localização desse ponto nas curvas, não depende da malha da tela utilizada. Dentro desta faixa de operação (O- $A_{S/H}$ ), todo o nitrogênio é consumido pelo titânio ejetado do alvo, que se deposita sobre a tela, amostra, paredes do reator e também pelo sistema de bombeamento de vácuo. Por esta razão, ele não contribui para a elevação de pressão total na câmara. Nesta região, o processo é estável, pois há um equilíbrio entre o fenômeno de envenenamento do alvo e sua limpeza por sputtering (desenvenenamento).

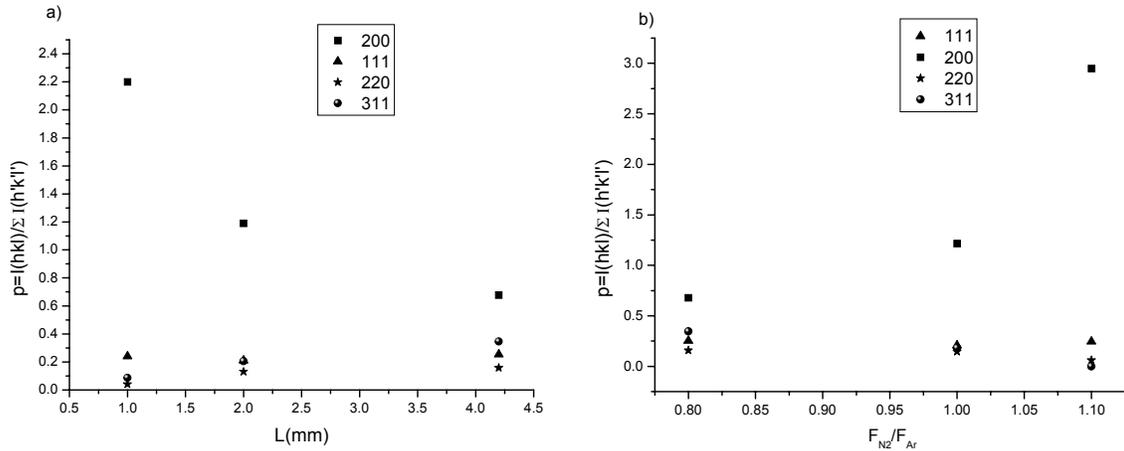
É importante observar que a variação da pressão total, em função do fluxo nitrogênio, é influenciada pela malha da tela (Figura 1). Para a tela 01 a elevação na pressão total da mistura gasosa ocorre de uma forma mais suave em um intervalo ( $A_{S/H}$ - $B_{S/H}$ ) mais longo. Para as demais telas, esta elevação é mais abrupta, com intervalos ( $A_{S/H}$ - $B_{S/H}$ ) menores. Este intervalo maior representa uma grande vantagem no controle do processo, pois uma pequena variação no fluxo do gás reativo, que pode ocorrer durante a formação de um micro-arco, praticamente não altera o valor da pressão total na câmara e, como consequência, não ocorre modificação na cinética de crescimento do filme, nem em sua estequiometria e na razão de deposição.



**Figura 1.** Variação da pressão total da mistura gasosa (na câmara) em função do fluxo do gás reativo ( $N_2$ ) para as três diferentes telas estudadas: a) pressão de 2,0 mTorr e b) pressão de 3,0mTorr.

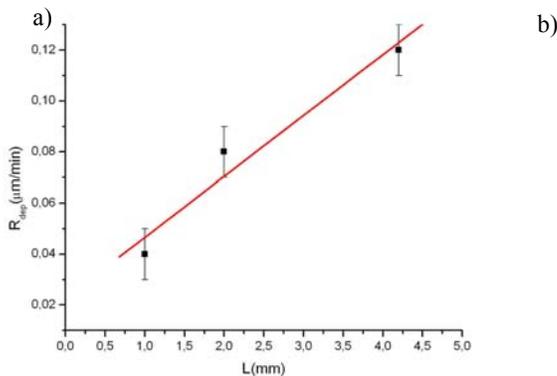
A diferença entre as telas é o número de aberturas por polegada (malha), como por exemplo a tela 01 possui um total de 18 aberturas a cada polegada de seu comprimento, correspondendo então à malha 18. Durante o processo de sputtering ocorre uma “chuva” de átomos de Ti em várias regiões do reator, inclusive sobre a face da tela que está posicionada em frente ao magnetron. Uma parte do nitrogênio presente entre a tela e o alvo se liga quimicamente com o Ti, formando nitreto de titânio sobre a face da tela que está voltada para o alvo. Isto provoca uma redução na quantidade de gás reativo, provocando um gradiente de concentração na região entre o alvo e a tela. A tela com maior malha (tela mais fina), que possui mais arames distribuídos uniformemente em uma polegada, terá maior área efetiva para a deposição de átomos de titânio, o que provoca maior consumo de nitrogênio entre o alvo e a tela. Devido a este consumo de  $N_2$  ser mais acentuado pela tela 01 que para as telas 02 e 03, o seu intervalo ( $A_{S/H}$ - $B_{S/H}$ ) é maior, sendo este o principal mecanismo que provoca um retardamento no envenenamento do alvo de Ti pelo nitrogênio.

No gráfico da Figura 2-a observa-se que a medida que a distância entre os arames da malha da tela vão diminuindo há um favorecimento da textura (200). As demais texturas praticamente não se modificam. O mesmo comportamento é observado quando se aumenta a quantidade de  $N_2$  atmosfera do plasma.



**Figura 2.** a) Influência na orientação preferencial de crescimento do TiN em função da distância “L” dos arames da tela. b) Em função da razão entre o fluxo de nitrogênio e o fluxo de argônio ( $F_{N_2}/F_{Ar}$ ).

Uma das vantagens do processo de deposição por magnetron sputtering convencional é sua alta taxa de deposição,  $0,20 \mu\text{m}/\text{min}$  para deposições reativas de TiN (BURAKOWSKI, 1999) e  $1,0 \mu\text{m}/\text{min}$  para deposições metálicas. Este parâmetro exerce fortes influências nas propriedades finais das camadas. Nesta etapa do trabalho examinaram-se como os parâmetros, malha da tela e a razão  $F_{N_2}/F_{Ar}$ , alteram a taxa de deposição.



**Figura 3.** a) Razão de deposição em função da distância entre os arames ( $L$ ) da malha da tela utilizada em frente ao alvo. b) Em função da razão  $F_{N_2}/F_{Ar}$  para a tela 03.

Pela Figura 3-a pode-se observar que a razão de deposição aumenta na medida que a distância entre os arames ( $L$ ) da malha da tela aumenta. Este acréscimo é devido a maior quantidade de Ti que atravessa a tela, e consegue atingir a superfície do substrato. As telas com malhas maiores possuem menor área efetiva “aberta” para a passagem dos átomos de Ti. Este parâmetro exerce uma grande influência na textura dos filmes obtidos, como mostra a Figura 2-a. Outro aspecto importante é examinar como a  $R_{dep}$  varia em função da proporção do gás reativo na mistura gasosa. A Figura 3-b mostra como é este comportamento para tela 03 (malha 5) em três diferentes proporções de nitrogênio na mistura gasosa. A razão de deposição diminui a medida em que a quantidade de gás reativo aumenta na mistura gasosa do plasma. Este decréscimo é atribuído a ligação química do

composto  $Ti_yN_x$  ser mais forte que a do Ti puro, diminuindo a taxa de sputtering do alvo (RODHÉ, 1991).

## CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir:

- As curvas de histerese são influenciadas pela malha da tela. Observa-se que, quanto menor a malha da tela, maior é a faixa de operação do fluxo de gás reativo para a obtenção de filmes de TiN, ou seja, maior é o intervalo ( $A_{S/H}$ - $B_{S/H}$ ) e menor é a elevação da pressão total na câmara.
- Não ocorre histerese para nenhuma das três telas utilizadas em frente ao alvo em deposições reativas de TiN.
- A razão de deposição diminui na medida em que a quantidade de gás reativo aumenta na mistura gasosa. Isso indica que há equilíbrio entre o envenenamento e o desvenenamento do alvo, visto que, não há histerese no processo.
- Filmes de TiN e uma mistura de TiN +  $Ti_2N$  são obtidos nos pontos " $A_{S/H}$ ", " $B_{S/H}$ " e " $C_{S/H}$ ", das curvas de histerese para cada uma das três telas estudadas, para baixa pressão do gás de trabalho (2,0mTorr).
- É possível depositar filmes de TiN e  $Ti_2N$  via TMS utilizando-se baixa proporção de gás reativo na mistura gasosa (ponto  $A_{S/H}$  das curvas de histerese).
- A razão de deposição  $R_{dep}$  aumenta linearmente com a distância (L) entre os arames da malha da tela utilizada em frente ao alvo.
- A orientação preferencial de crescimento dos filmes de TiN/ $Ti_2N$  é dependente da razão de deposição.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 MUSIL J., POULEK V., KADLEC S., VYSKOCIL J., Effect of ion bombardment on the structure of sputtered Ti-N films. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v.B37/38 897-901, 1989.
- 2 RICHTER F., KUPFER H., GIEGENGACK H., SCHAARSCHMID G., SCHOLZE F., ELSTNER F. and HECTCHT G., Fundamental mechanisms of titanium nitride by d.c. magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology**, v-54/55, 338-342, 1992.
- 3 ARNEL R.D., COLLINGON J.S., MINNEDAEV K.F., YURASOVA V.E., the effect of nitrogen content on the structure and mechanical properties of TiN films produced by magnetron sputtering. **Vacuum**. v-47, 425 -431, 1996

- 4 SZIKORA B., Background of the titanium nitride deposition. **Vacuum**, v.50, 273-276, 1998.
- 5 FONTANA L. C., **Tese de Doutorado**, UFSC – Florianópolis - SC – Brasil, 1997.
- 6 FRANCO A. R; PINTAÚDE G. B; SINATORA A; PINEDO C. E; TSCHIPTSCHIN A. P. The Use of a Vickers Indenter in Depth Sensing Indentation for Measuring Elastic Modulus and Vickers Hardness. **Materials Research**. Vol. 7, No. 3, 2004.
- 7 JUNG M. J., KYUNG M.H. Deposition of Ti thin film using the magnetron sputtering method. **Thin Solid films**, V435, 145-149, 2003.
- 8 ROHDE S. L.; MÜNZ W.D. Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering, edited by D. S. Rickerby and A. Matthews, - Blackie & Sons Limited Glasgow and London- p. 92-126, 1991.
- 9 BURAKOWSKI T.; WIERZCHAON T.; Surface Engineering of Metals: Principle, Equipment Technologies. New York. C R C pres L L C. p.525-580, 1999.
- 10 THORTON J.A., **J Vac Sci Technol A**, v.11, 66-70, 1974.
- 11 VAZ, F.; MACHADO, P.; REBOUTA. L.; MENDES. J.A., MENDES. S.L., CUNHA L. MASCIMENTO S.M.C., P. GOUDEAU., RIVIERE J.P. ALVES E. SIDOR A., Physical and morphological characterization of reactively magnetron sputtering TiN films. **Thin solid films**, v-420-421, 421-428, 2002.

# REACTIVE DEPOSITION BY TRIODO-MAGNETRON-SPUTTERING: EFFECT OF THE SCREEN NET ON THE POISONING OF TARGET IN THE DEPOSITION PROCESS FOR TIN FILMS.

Abel André Cândido Recco<sup>(2)</sup>  
André Paulo Tschiptschin<sup>(3)</sup>  
Luís César Fontana<sup>(4)</sup>

## Abstract

The characteristic of the sputtering magnetron triode (SMT) is the presence of a screen placed in front of the magnetron. Experimental investigation of the effect of the screen net on the deposition process for TiN films is studied. The hysteresis curves were determined for three different screen nets (18, 10, and 5) and for two different argon pressures (2.0 and 3.0 mTorr). The finest nets were applied (net 18), which was enlarged to the reactive gas-operating zone (N<sub>2</sub>) making it easier to control the reactive deposition film process for the obtaining TiN via SMT. The rate of deposition is strongly affected by the screen net and also by the gas reactive proportion inside the discharge chamber. The "screen net" parameter changes the preferential orientation of the TiN films.

**Key-words:** Sputtering Magnetron Triode; Screen net; Rate deposition, TiN reactive deposition.

- 
- <sup>1</sup> 60° ABM Internacional Anual Congress, 25-28 de Julho de 2005, Belo Horizonte, Minas Gerais.  
<sup>2</sup> Department Of Physic, University of Estado de Santa Catarina. Campus Universitário Professor Avelino Marcante, s/n, 89223-100, Joinville, Santa Catarina, Brazil. Ms Science and Engineering of Materials.  
<sup>3</sup> Department of Engineering Metallurgical and Materials, Escola Politécnica, USP, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, 05508-900 São Paulo – SP. E-mail: [antschip@usp.br](mailto:antschip@usp.br).  
<sup>4</sup> Department Of Physic,, University of Estado de Santa Catarina. Campus Universitário Professor Avelino Marcante, s/n, 89223-100, Joinville, Santa Catarina, Brazil. Dr. Physic by UFSC (Universidade do Estado de Santa Catarina) E-mail: [fontana@joinville.udesc.br](mailto:fontana@joinville.udesc.br)