

FILME DE DIAMANTE ADERENTE EM COBRE USANDO CAMADA INTERMEDIÁRIA DE COMPÓSITO DIAMANTE-Cu¹

Kenya Aparecida Alves²
Evaldo José Corat³
João Roberto Moro³
Vladimir José Trava-Airoldi⁴

Resumo

Neste trabalho são mostrados e discutidos os resultados obtidos em um estudo de adesão e deposição de diamante CVD em substrato de cobre eletrolítico a partir de uma camada intermediária do compósito diamante/Cu, para melhorar a adesão entre o filme de diamante e o substrato de cobre. O processo de deposição do filme de diamante sobre cobre neste trabalho consistiu em duas etapas. A primeira envolveu a eletrodeposição do compósito diamante/Cu sobre o substrato de cobre. A segunda a deposição do filme de diamante sobre esta interface em reatores usando o método de Deposição Química na Fase Gasosa assistida por Filamento Quente (HFCVD). O filme obtido foi caracterizado quanto à qualidade do diamante e morfologia da superfície por Espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), respectivamente. Testes de indentação Rockwell C com cargas variáveis foram feitos para determinar qualitativamente a adesão do filme de diamante.

Palavras-chave: Deposição química a vapor; Filmes de diamante; Eletrodeposição; Compósito cobre-diamante.

ADHERENT DIAMOND FILM ON COPPER USING CU-DIAMOND COMPOSITE INTERLAYER

Abstract

This paper shows and discusses the results obtained in a study of adhesion and deposition of CVD diamond on electrolytic copper substrate with a Cu/diamond composite interlayer to improve the adhesion between diamond film and copper substrate. The process for deposition of diamond film on copper in this study consisted of two steps. The first involved the electroplating a copper Cu/diamond composite interlayer on copper substrate. The second, the deposition of diamond film on this interface in reactors using the method of hot filament chemical vapor deposition (HFCVD). The diamond film quality and surface morphology were characterized by Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM), respectively. Rockwell C indentation tests with varying loads determined qualitatively the adhesion of diamond film.

Key words: Chemical vapor deposition; Diamond film; Electroplanting; Cu-diamond composite.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Físico. Mestre. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

³ Físico. Doutor. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

⁴ Físico. Doutor. Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP).

1 INTRODUÇÃO

A deposição de filmes de diamante CVD policristalino em substratos de diferentes materiais tem, atualmente, um grande interesse científico e tecnológico, devido às extraordinárias propriedades do diamante, como alta dureza e condutividade térmica, além do baixo coeficiente de atrito e inércia química.^(1,2) Atualmente, é possível depositar filmes de diamante CVD sobre a superfície de inúmeros materiais. No entanto, a maioria dos substratos utilizados não tem sido considerados adequados devido à baixa aderência do filme depositado. Quando o objetivo é conjugar as propriedades do filme de diamante com o material do substrato, é necessário que ocorra uma aderência adequada entre eles. O cobre é um material muito usado na indústria atual devido a sua alta condutividade térmica e elétrica. Filmes de diamantes revestindo o cobre podem ser usados em diversas áreas como, por exemplo, dissipadores de calor em ambientes altamente corrosivos. A deposição direta do filme de diamante sobre substrato de cobre apresenta uma baixa adesão devido à fraca afinidade do carbono ao cobre e a incompatibilidade dos coeficientes de expansão térmica do diamante ($\alpha_{\text{diamante}} \approx 1,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, na temperatura ambiente) e do cobre ($\alpha_{\text{cobre}} \approx 17,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, na temperatura ambiente).⁽³⁻⁶⁾ Para melhorar a adesão entre o filme de diamante e o cobre muitos trabalhos usam uma camada intermediária.⁽⁵⁻⁹⁾ Esta camada intermediária pode ser classificada em dois tipos dependendo da estrutura da interface: interface de estrutura planar, onde o material da camada intermediária é simplesmente depositado sobre o substrato e o filme de diamante é depositado sobre esta interface; e interface de estrutura de incrustação, onde algumas partículas de diamante são parcialmente incorporadas na camada intermediária e o filme de diamante é depositado sobre as partículas de diamante expostas.^(9,10) Geralmente, o filme de diamante depositado sobre a estrutura de incrustação apresenta uma adesão maior e uma boa interface, pois os grãos de diamantes estão profundamente ancorados na interface.^(9,10) Porém, a deposição adequada do composto diamante/metal é a chave para o sucesso com esta abordagem.⁽⁹⁾ Uma metodologia eficiente é a eletrodeposição do metal-diamante em que as partículas de diamante são suspensas durante o processo de eletrodeposição. O composto diamante/Ni como camada intermediária é comumente utilizado, devido à boa molhabilidade do níquel ao diamante.⁽⁹⁾ No entanto, o níquel pode catalisar o diamante em grafite na interface diamante/Ni durante o processo de deposição do filme de diamante pelo método CVD.^(5,10) Recentemente, camada intermediária do composto diamante/Cr foi usada para obter um filme de diamante revestindo o substrato de cobre com boa aderência.⁽⁹⁾ Neste trabalho foi usado uma camada intermediária do composto diamante/Cu para melhorar a adesão entre o filme de diamante e o substrato de cobre. A camada intermediária foi obtida através da eletrodeposição do Cu em uma solução com partículas de diamante imersas. O filme de diamante foi depositado usando o método de Deposição Química de Fase Gasosa assistida por Filamento Quente (HFCVD). A análise da qualidade e morfologia do filme de diamante foi feita através da Espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) respectivamente. A caracterização da adesão foi feita usando um indentador universal Rockwell C com ponta de diamante com ângulo de 120° que pode gerar trincas laterais ao contorno da impressão, as quais forma visualizadas por MEV.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho as dimensões dos substratos de cobre usados foram 1,0 x 1,0 cm² e 2,0 mm de espessura. Os substratos de cobre foram primeiramente imerso em uma solução de 55% H₃PO₄, 25% HNO₃ e 20% CH₃COOH por 1 min para remoção das impurezas sobre a superfície do cobre. A camada intermediária do compósito diamante/Cu foi preparada pelo método de eletrodeposição. Para deposição eletroquímica do compósito diamante/Cu foi usado cobre como anodo e catodo. A solução de eletrodeposição continha 180 g/l a 250 g/l de Sulfato de Cobre, 40 g/l a 75 g/l ácido sulfúrico 96%, 30 mg/l a 80 mg/l de íon cloro e grãos de diamante (45 µm) dispersos. A densidade de corrente foi de 100 mA/cm² em temperatura ambiente durante 60 minutos. As condições de deposição do filme de diamante no reator HFCVD foram fluxo total de 100 sccm sendo 2,0 sccm de fluxo de CH₂, 98,0 sccm de fluxo de H₂. Foram usados 5 filamentos de tungstênio retos de 125 µm de diâmetro e 60 mm de comprimento, distanciados entre si de 3 mm e colocados a 4,0 mm do substrato. A intensidade da corrente elétrica em cada filamento é de 4,5 A. A temperatura no substrato é de 700°C, a pressão atmosférica no reator é de 30 torr e o tempo de deposição é de 48 h.

As amostras foram caracterizadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) marca JEOL JSM-5310, e um Espectrômetro de Espalhamento Raman Renishaw system 2000 (Laser de Argônio, λ = 514,5 nm) para analisar a morfologia da superfície, qualidade e estresse do filme de diamante, respectivamente. A adesão do filme ao substrato foi analisada através de um ensaio de delaminação, que se baseia em impressões em uma máquina de medida de dureza Rockwell C, utilizando cargas variadas de 30 a 50 kgf, que produzem um descolamento do filme de diamante em seu entorno.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O filme de diamante depositado sobre o substrato de cobre revestido por um compósito de diamante/Cu após 48 h de deposição no reator CVD de filamento quente é mostrado na Figura 1 com ampliação de 2.000 vezes, revela a existência de um filme policristalino, com cobertura de toda a área da superfície do substrato, apresentando uma morfologia com tamanho e formato variado dos cristais que formam o filme, sendo possível observar várias tendências na formação da rede cristalina com grande número de cristais orientados aleatoriamente entre si, porém é possível notar a predominância das formações facetadas (100).

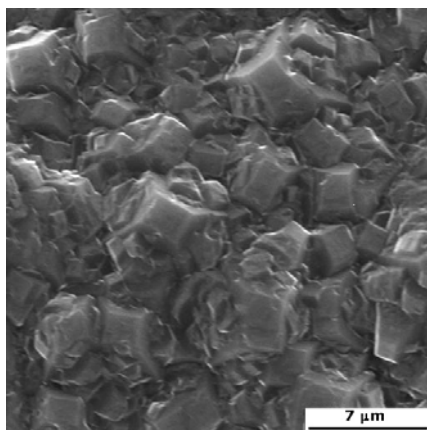


Figura 1. Imagens de MEV do filme de diamante depositado sobre substrato de cobre.

A Figura 2 mostra o espectro micro-Raman deste filme. A área de incidência do laser sobre a amostra nas medidas micro-Raman é da ordem de 1,0 micrometro. O espectro mostra o pico em $1.332,8 \text{ cm}^{-1}$ característico da presença do diamante cristalino (estrutura sp^3) indicando a ausência de estresse no filme. Uma banda larga centrada em torno de $1.500\text{-}1.600 \text{ cm}^{-1}$ denominada de banda não-diamante (uma mistura de estruturas gráficas e carbono amorfos de ligações sp^2 e sp^3) no filme e neste caso se refere à banda-G (banda do grafite) também está presente no espectro. Além disso, estas bandas são superpostas a um fundo de fotoluminescência, que está relacionado com a presença das estruturas não diamante no filme.⁽¹¹⁾

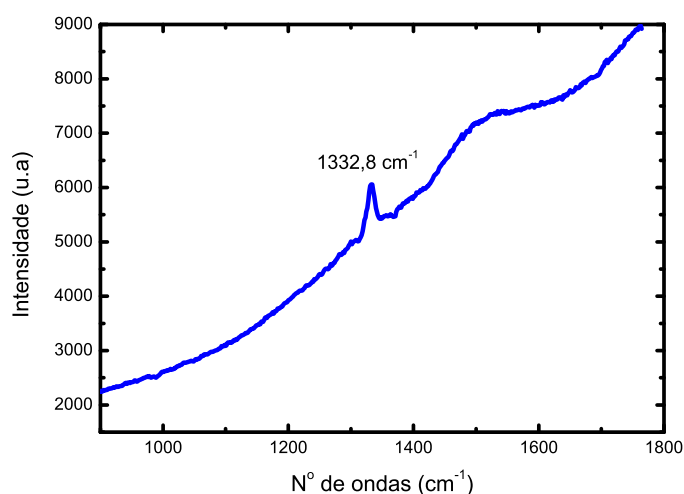


Figura 2. Gráfico da Espectroscopia Raman realizada no filme de diamante.

A amostra de cobre recoberta com filme de diamante CVD passaram por teste de adesão baseado em impressões de dureza feitas com cargas variadas. Neste ensaio foi utilizado um indentador Rockwell C com ponta de diamante de 120° e as cargas aplicadas foram 30 kgf, 40 kgf e 50 kgf. A adesão do filme ao substrato é classificada de acordo com um estudo comparativo das trincas e padrões indicados na Figura 3. Segundo o autor, os padrões de trincas mostrados de HF1 a HF4 representam morfologia típicas de recobrimentos com boa adesão e as trincas mostradas em HF5 e HF6, evidenciam um aspecto de delaminação do filme.⁽¹²⁾

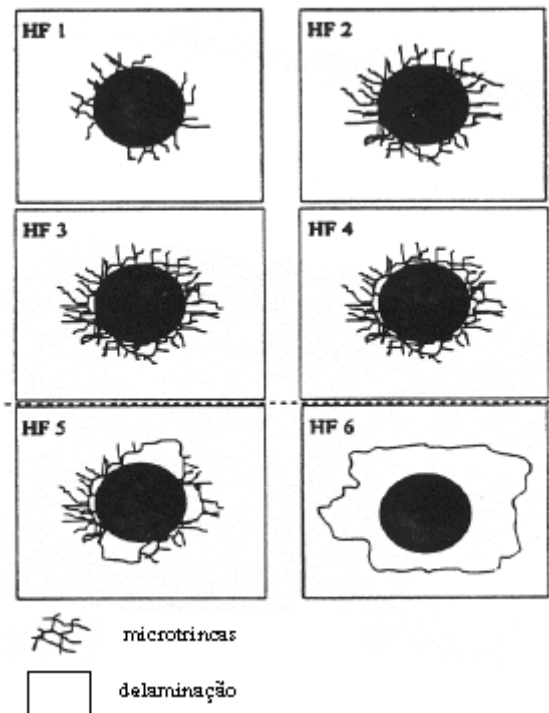


Figura 3. Padrão de trincamento no teste de indentação Rockwell C. ⁽¹²⁾

A região onde ocorreu a indentação foi analisada por imagem de MEV. As Figuras 4, 5 e 6 mostram o comportamento de adesão do filme para carga de 30 kgf, 40 kgf e 50 kgf respectivamente, sendo que, ocorreu uma resistência a fratura em todas elas. As Figuras 4(a), 5(a) e 6(a) mostram a marca deixada no filme após a indentação e é possível perceber que o filme de diamante não delaminou na região periférica do indentedor. As Figuras 4(b), 5(b) e 6(b) mostram rachaduras na superfície do filme ao longo da indentação e essas rachaduras ficam mais evidentes nas Figuras 4(c), 5(c) e 6(c) que apresentam um maior aumento. Note que as rachaduras se propagam de forma aleatória e como mostrado na figuras, indicando uma boa adesão do filme de diamante e o substrato de cobre através da interface de cobre/diamante. ^(9,12)

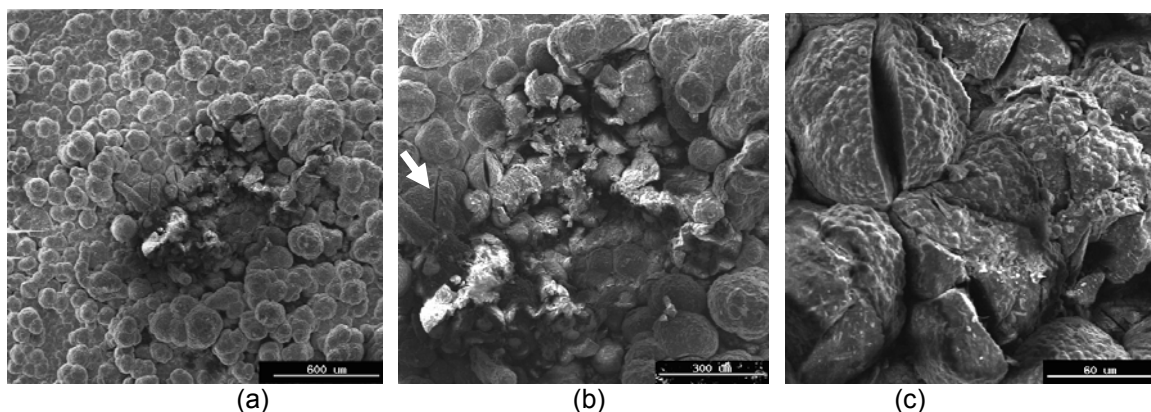


Figura 4. Imagem da região de indentação do filme de diamante com carga de 30 kgf feita por MEV.

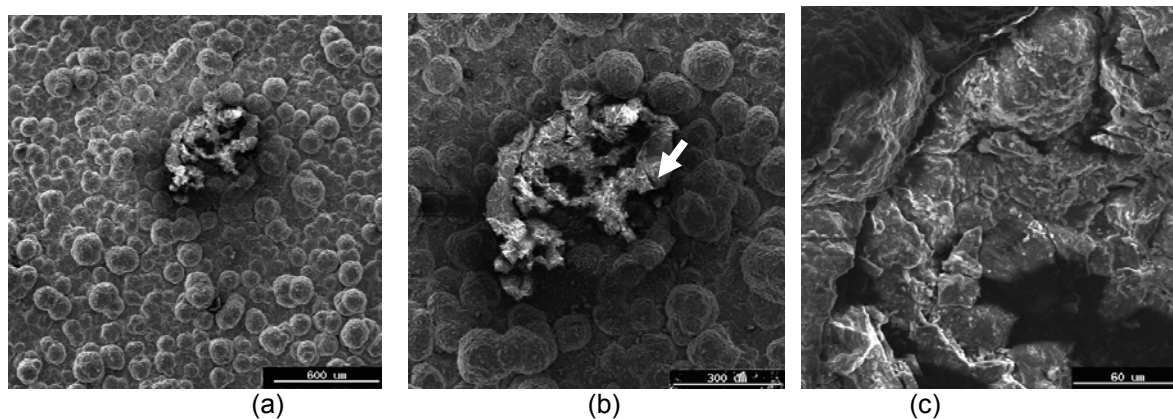


Figura 5. Imagem da região de indentação do filme de diamante com carga de 40 kgf feita por MEV.

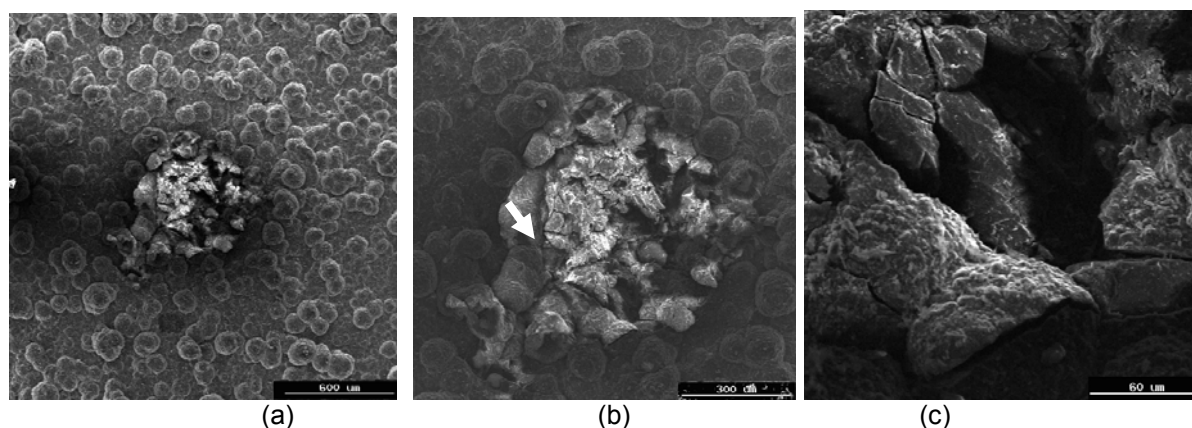


Figura 6. Imagem da região de indentação do filme de diamante com carga de 50 kgf feita por MEV.

5 CONCLUSÃO

Filmes de diamante de boa qualidade foram depositados por HFCVD sobre substrato de cobre com camada intermediária do composto diamante/Cu. Um baixo estresse residual foi detectado no filme de diamante e uma boa adesão foi obtida entre o filme e o substrato devido ao ancoramento das partículas de diamante ao filme de cobre depositado eletroquimicamente. Trincas na região concêntrica do teste de indentação foram observadas, porém a não propagação indica uma boa adesão.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES Pró-Engenharia pelo apoio recebido neste trabalho. Também agradece ao INPE pelo suporte técnico.

REFERÊNCIAS

- 1 BACHMANN, Peter K.; ENCKEVORT, Willem Van. Diamond deposition technologies. **Diamond And Related Materials**, v. 1, n. 10-11, p.1021-1034, 1992.
- 2 MAY, Paul W. Diamond thin Films: a 21st-century material. **Philosophical Transactions Of The Royal Society A: Mathematical Physical & Engineering Sciences**, v. 358, p.473-495, 2000.
- 3 LUX, Benno; HAUBNER, Roland. Diamond substrate interactions and the adhesion of diamond coatings. **Pure & Appl. Chem.**, v. 66, n. 9, p.1783-1788, 1994.

- 4 ALI, N et al. Role of surface pre-treatment in the CVD of diamond films on copper. **Thin Solid Films**, v. 355-356, p.1783-1788, 1999.
- 5 ZHI-BIN, Ma et al. Deposition of diamond films on copper substrate. **Plasma Science And Technology**, v. 2, n. 2, p.207-212, 2000.
- 6 FAN, Qi Hua et al. Adhesion of diamond coatings on steel and copper with a titanium interlayer. **Diamond And Related Materials**, v. 8, n. 8-9, p.1549-1554, 1999.
- 7 ALI, N et al. Chromium interlayers as a tool for enhancing diamond adhesion on copper. **Diamond And Related Materials**, v. 9, n. 8, p.1464-1470, 2000.
- 8 FAN, Qi Hua et al. Adherent diamond coating on copper using an interlayer. **Vacuum: Surface Engineering, Surface Instrumentation & Vacuum Technology**, v. 52, p.193-198, 1999.
- 9 QIU, W Q.; DASARI, A.; MAI, Y.W. Improvement in adhesion of diamond film on Cu substrate with an inlay structured interlayer. **Surface And Coatings Technology**, v. 206, n. 2-3, p.224-227, 2011.
- 10 RESENDE, Leticia W. et al. Multi-layer structure for chemical vapor deposition diamond on electroplated diamond tools. **Diamond And Related Materials**, v. 10, n. 3-7, p.332-336, 2001.
- 11 DAVIS, R. F.; **Diamond Filmes and Coatings: Development, Properties and Applications**, Noyes Publication: New Jersey, 1993, cap. 6.
- 12 HEINKE, W. et al; Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests. **Thin Solid Films**, v. 270, p. 431-438, 1995.