

OBTENÇÃO DE FILMES FINOS DE COBRE POR GAIOLA CATÓDICA: ANÁLISE DO CONFINAMENTO DO PLASMA VARIANDO A ESPESSURA DA TAMPA DA GAIOLA E DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO *

*Fernanda de Melo Fernandes¹
Thércio Henrique de Carvalho Costa²
Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa³
Michelle Cequeira Feitor⁴
Edglay de Almeida Rocha Filho⁵
Ivan Alves de Souza⁶*

Resumo

A deposição de filmes finos por plasma melhora várias propriedades físicas, químicas e biológicas de superfícies que contribuem para o enobrecimento dos materiais. O objetivo desse trabalho é estudar a cinética de deposição de filmes finos de cobre, utilizando a técnica da gaiola catódica, alterando a espessura da tampa da gaiola, e sua relação com a variação da potência do tratamento. Filmes de cobre caracteriza-se como bom condutor elétrico e térmico, o que justifica seu uso em microeletrônica, segundo a U.S. Environmental Agency (EPA) existem 282 tipos de ligas de cobre bactericidas, habilitando sua utilização em ambientes estéril. Assim, realizou-se deposições de filmes finos de cobre sobre substrato de vidro, variando a corrente do processo e a espessura da tampa da gaiola. Avaliou-se a variação de peso da amostra depositada, definindo o peso resultante das deposições. Realizou-se também a caracterização por difração de raio-X, microscopia eletrônica de varredura e análise tribológica (calotest). Os resultados mostraram que, o tratamento com espessura de tampa de 12 mm promoveu o filme mais espesso e mais contínuo dentre todos os tratamentos, com uma grande quantidade de cobre depositado, o que induz que a razão ideal diâmetro de furo/espessura da tampa é 0,67.

Palavras-chave: Deposição por plasma; Gaiola catódica; Filme fino de cobre; Filmes condutores e bactericidas.

COPPER THIN FILMS OBTAINED BY CATHODIC CAGE: ANALYSIS OF PLASMA CONFINEMENT BY INCREASING THE THICKNESS OF THE CAGE LID AND THE DEPOSITION PARAMETERS

Abstract

The deposition of thin films by plasma improves various physical, chemical and biological properties of surfaces that contribute to the ennoblement of the materials. The objective of this work is to study the deposition kinetics of copper thin films using the cathodic cage technique, changing the thickness of the cage lid, and its relation with the variation of the power of the treatment. Copper films are characterized as good electrical and thermal conductors, which justifies their use in microelectronics, according to the U.S. Environmental Agency (EPA) there are 282 types of bactericidal copper alloys, enabling their use in sterile environments. Assim, realizou deposições de filmes finos de cobre sobre substrato de vidro, variando a corrente de processo e a espessura da tampa da gaiola. It evaluated the weight variation of the deposited sample, defining the weight resulting from the depositions. The characterization was also performed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, electrical conductivity and tribological analysis (calotest). The results showed that the treatment with a 12 mm lid thickness promoted the thickest and most

* Contribuição técnica ao 72º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 17º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, parte integrante da ABM Week, realizada de 02 a 06 de outubro de 2017, São Paulo, SP, Brasil.

continuous film among all treatments, with a large amount of copper deposited, which induces that the ideal hole diameter/lid thickness ratio is 0,67.

Keywords: Deposition by plasma; Cathodic cage; Thin film copper; Films Conductive and bactericidal.

- ¹ *Engenheira Mecânica, Mestranda, Aluna, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, RN - Brasil.*
- ² *Engenheiro Têxtil, Mestre e Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais, Professor, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, RN - Brasil.*
- ³ *Engenheiro Mecânico, Mestre e Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais, Professor, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Piauí- UFPI, Teresina, PI - Brasil.*
- ⁴ *Engenheira Têxtil, Mestre e Doutora em Ciências e Engenharia de Materiais, Professora, Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, RN - Brasil.*
- ⁵ *Engenheiro Mecânico, Graduando, Aluno, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, RN – Brasil.*
- ⁶ *Físico, Mestre em Engenharia Mecânica, Aluno de Doutorado, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, RN - Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

A nitretação por plasma convencional de corrente contínua, Direct Current Plasma Nitriding (DCPN), melhora várias propriedades físicas de superfícies metálicas como a microdureza, resistência ao desgaste e à corrosão, que contribuem para o aumento do tempo de vida útil das amostras. Sua principal vantagem, em relação as outras técnicas de nitretação (gás e banho de sal), é a ausência total de emissões de poluentes emitidos ao meio ambiente, economia de energia, temperaturas mais baixas e com menor duração de tempo no tratamento. Como o plasma é formado na superfície da amostra, surge algumas desvantagens como o efeito de borda, temperatura e arcos não uniformes, principalmente em tratamentos de amostras cuja geometria possui forma geométrica complexa [1].

Várias alternativas ao processo nitretado foram criados para corrigir os efeitos dispostos, como o Active Screen Plasma Nitriding (ASPN). Esta técnica é conhecida como deposição de gaiola catódica, na qual assegura que o plasma aja sobre a gaiola e não sobre a superfície da amostra, onde a mesma permanece em um potencial flutuante, posicionado em uma superfície isolante (disco de alumina) [2].

A formação da gaiola catódica é desenvolvida através de uma chapa cilíndrica vazada (corpo da gaiola) com furos de mesmo diâmetro e centros adjacentes, e uma tampa circular também com furos similares ao do corpo [3]. Nessa configuração as amostras são totalmente envolvidas pela gaiola catódica, onde a mesma funciona como cátodo na qual é aplicada a diferença de potencial em relação às paredes da câmara. Assim, o plasma forma-se sobre a gaiola e não sobre a amostra. Além disso, a temperatura dentro da câmara de nitretação é uniforme e o gradiente térmico é muito pequeno [4,5].

Na utilização da gaiola catódica, além de realizar a nitretação em uma superfície metálica, também é possível obter deposições de filmes finos, a partir do processo de sputtering. Esse processo gera o arrancamento de átomos da gaiola (material a ser depositado), que pode ser combinado com o gás reativo na atmosfera do plasma resultando na deposição do material sobre a superfície da amostra [6].

O cobre possui alta condutividade tanto térmica como elétrica, tornando-se assim aplicável em fabricação de interconexão em circuitos integrados, fios e também formar camada antibacteriana [7,8]. Já é conhecido a ação antibacteriana do cobre, e por isso já é utilizado em alguns países em locais como metrô e hospitais. Desde 2008, a U.S. Environmental Agency (EPA) já aprovou 282 tipos de ligas de cobre antibacteriana. A intenção era diminuir contaminações por superfícies em locais de alto tráfego, diminuindo a proliferação de agentes patogênicos [9].

Conhecendo a importância dos filmes finos de cobre e sua aplicabilidade, foi confeccionada uma gaiola catódica de cobre para obtenção de filmes finos de cobre em uma superfície de vidro. Os filmes de Cu sobre as superfícies de vidro foram obtidos em diferentes espessuras de tampa da gaiola catódica. Com o intuito de analisar o confinamento do plasma através do aumento da espessura da tampa da gaiola catódica.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras utilizadas foram laminas microscópicas de tamanho 25,4 x 76,2 mm com espessura entre 1 a 1,2 mm, do fabricante Microscope Slides. Os substratos foram cortados com dimensões iguais de 20 x 25 mm, e nomeados de acordo com as espessuras das tampas, sendo: E6, E12, E18 e E24, para espessura

da tampa de 6 mm, 12 mm, 18 mm e 24 mm, respectivamente. A (Figura 1), a seguir, expõe o fluxograma do processo de deposição por descarga em gaiola catódica.

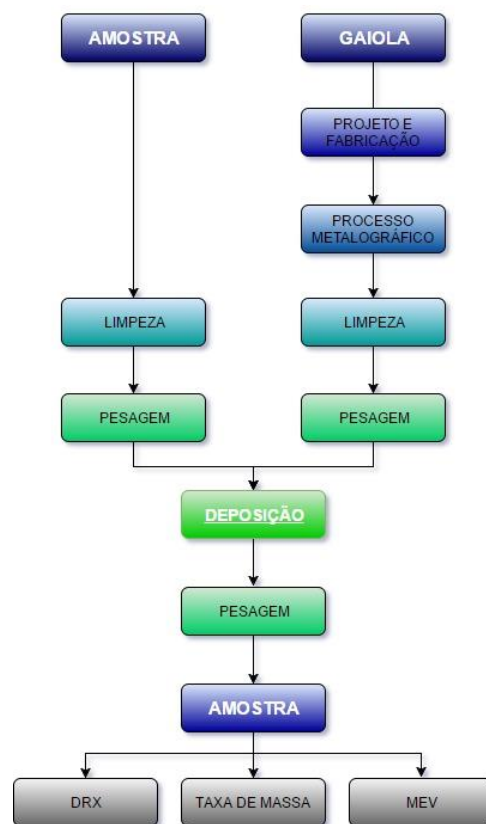


Figura 1. Fluxograma da metodologia utilizada.

Na nitretação iônica em gaiola catódica utilizou-se o mesmo equipamento de nitretação convencional. A fonte de tensão é contínua e possui voltagem e corrente máximas de 1500 V e 2 A, respectivamente. A câmara de vácuo cilíndrica é confeccionada de aço inoxidável, com 30 cm de diâmetro e 40 cm de altura. Adicionou-se um dispositivo denominado de gaiola catódica, sendo o material da tampa e do corpo da gaiola de cobre, porem com o corpo fechado, sem furos. Tal sistema é visto na (Figura 2).

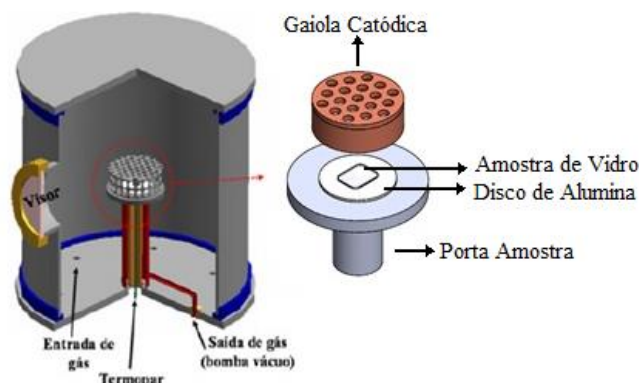


Figura 2. Vista em corte do reator na configuração ASPN, mostrando detalhe da gaiola.

Foram confeccionadas quatro tampas de 6 mm de espessura, somando um total de 4 configurações distintas de tampas. O diâmetro das tampas ficou fixado em 65 mm, já o diâmetro dos furos foi de 8 mm, sendo eles com centro equidistante de 13 mm, totalizando 19 furos por tampa. A figura 3 ilustra as dimensões da tampa da gaiola.

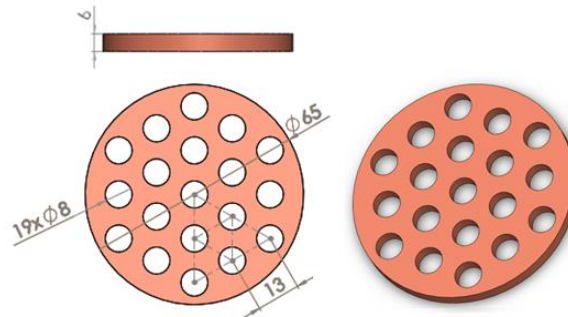


Figura 3. Representação das medidas da tampa da gaiola catódica.

Após fabricação, todas as tampas foram lixadas, em seguida, as tampas foram limpas em ultrassom por 15 minutos e secas com corrente de ar quente. Após limpeza, as tampas foram pesadas. O corpo da gaiola confeccionado de cobre sem furos, teve a mesma preparação que as tampas.

A gaiola é posicionada sobre o cátodo do reator de nitretação conforme ilustrado na (Figura 2). O plasma é formado na gaiola catódica, que funciona como cátodo (a parede da câmara é o ânodo) e não diretamente na superfície da amostra, que permanecem em potencial flutuante, posicionada em uma superfície isolante. O disco de alumina é a superfície isolante e possui 56 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

A composição de fases é analisada usando difração de raios-X (DRX). O mesmo tem fonte de cobre com comprimento de onda 0,154 nm, com varredura de raios X na configuração Bragg Brentano, com posição inicial igual a 25° e posição final de 80°. A velocidade da varredura foi de 1°/min. Para a aquisição dos dados utilizou-se o difratômetro de raios X de alta resolução Bruker, modelo D2 Phaser. Realizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando x4.0k de ampliação, juntamente com a espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS). Por fim, realizou-se as medidas de condutividade dos filmes de cobre utilizado um Osciloscópio Keysight DSO1072B - 70 MHz - 2 canais. No osciloscópio foi medido um sinal de onda quadrada de aproximadamente 3,1 V.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na (Figura 4) estão ilustrados os valores de massa inicial e final dos filmes, bem como a taxa de filme depositado, quando avaliado a diferença de massa das amostras. Também é possível ver a imagem do tratamento a plasma para cada espessura de tampa da gaiola catódica.

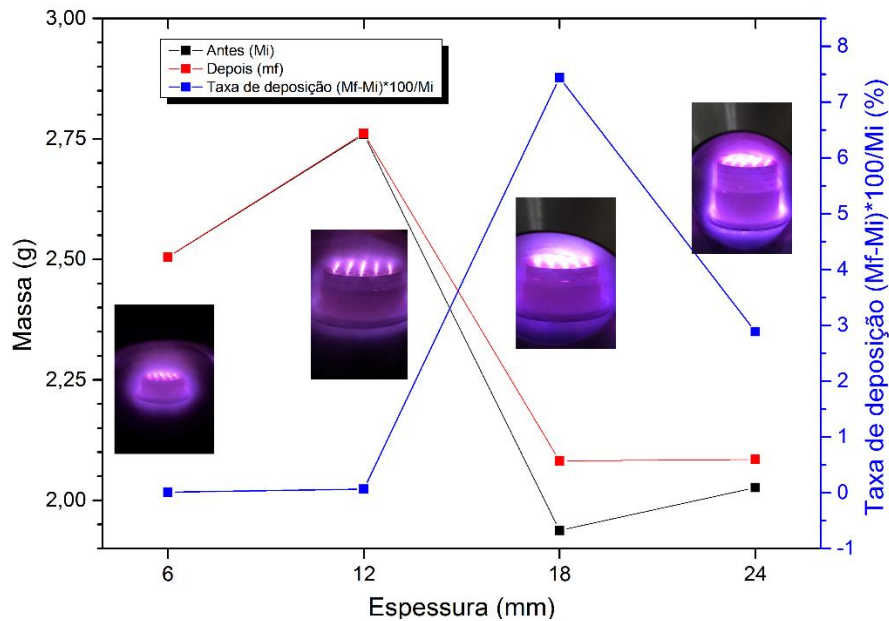


Figure 4. Gráfico da massa dos vidros antes e após a deposição e taxa de filme depositado com relação a massa inicial dos vidros.

Como observado na (Figura 4) à medida que aumenta-se a espessura da tampa da gaiola, nota-se que o confinamento do plasma nos furos que compõe a tampa é mais intenso, o que sugere em um efeito de cátodo oco maior, mais eficiente, o que se reflete em uma possível taxa de deposição de filmes maior. Porém, para o tratamento com 24 mm de espessura da tampa houve um decréscimo nessa taxa, conseqüentemente espera-se que a espessura do filme seja menor. Esse efeito pode ser atribuído a existência de uma razão “ótima” entre o diâmetro do furo e a espessura da tampa.

Assim sugere-se nesse trabalho que a razão entre o diâmetro do furo e a espessura da tampa é em torno de 0,44.

Na (Figura 5), tem-se ilustrado os resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura para os filmes depositados.

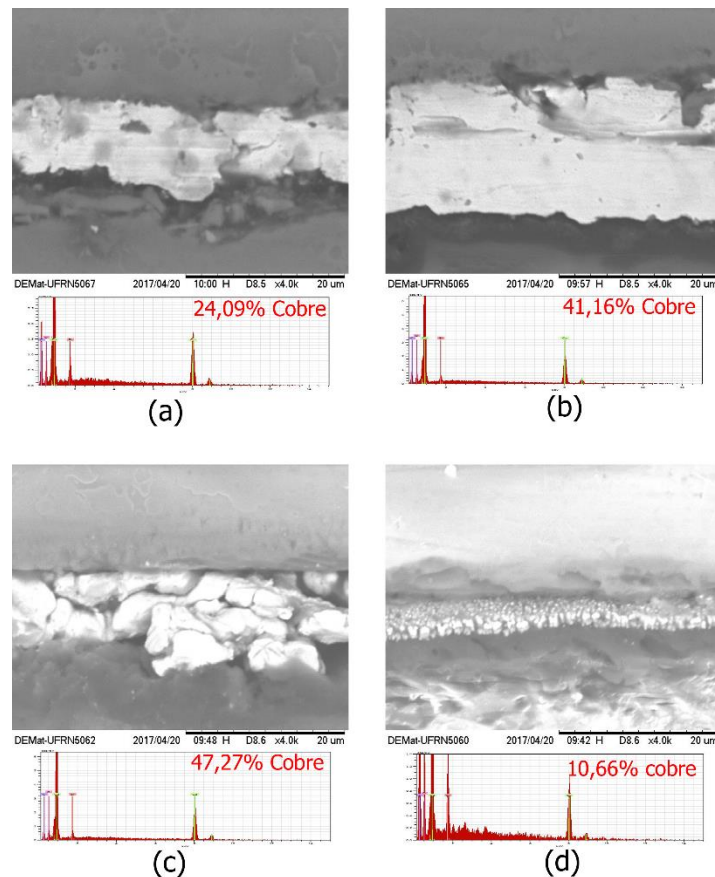


Figure 5. MEV e EDS das amostras depositadas com cobre (a) E6; (b) E12; (c) E18 e (d)E24.

Analisando a (Figura 5) deduz-se que o tratamento com espessura de tampa de 12 mm (E12) apresentou o filme mais espesso e mais contínuo, porém não foi o filme que apresentou a maior quantidade de cobre depositado, resultado obtido para o tratamento E18.

Observa-se na (Figura 5) que os filmes formados para os tratamentos E6 e E12 são uniformes, já os filmes formados para os tratamentos E18 e E24 não existe continuidade dos mesmos, tendo o aspecto de deposição de material particulado, isso pode ser explicado pela energia nos tratamentos E18 e E24, pois como há uma maior eficiência no confinamento de elétrons, conseqüentemente maior taxa de ionização, a quantidade de material que será arrancado da parede dos furos presente na gaiola será maior, porém esse material pode em alguns casos ser demasiadamente grande que não se combine com outras partículas já depositadas, formando assim um filme descontínuo. Esse detalhe pode vir a ser confirmado pelo fator que o tamanho das partículas arrancadas no tratamento E24 são menores do que as partículas encontradas nos filmes do tratamento E18.

Na (Figura 6), encontra-se ilustrado as espessuras de filme das amostras depositadas. É possível depositar nesse caso o tratamento E12 foi o que promoveu o filme mais espesso e conseqüentemente o mais contínuo dentre todos os tratamentos, o que induz que a razão ideal diâmetro de furo/espessura da tampa é 0,67, apesar de não refletir em aumento da taxa de massa depositada vê-se pelos resultados expostos nesse trabalho que foi o tratamento que apresentou a maior espessura de filme, com uma quantidade de cobre depositado relevante, bem como apresentou o filme mais contínuo de todos.

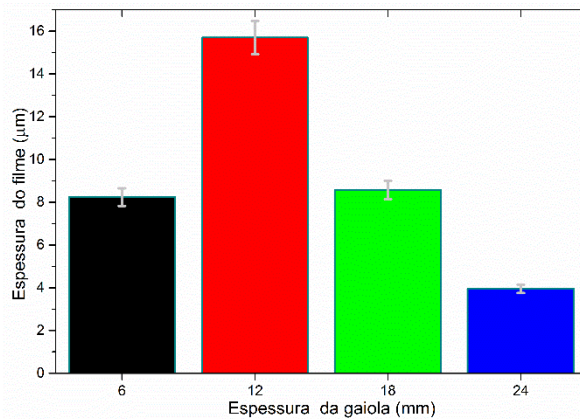


Figure 6. Gráfico da espessura dos filmes depositados versus espessura da tampa da gaiola.

Está ilustrado, na (Figura 7), os difratogramas de raio X de todas as amostras, é possível constatar picos cristalinos de cobre. Também pode-se observar a presença de picos, característicos de óxido de cobre, tanto no tratamento de tampa com espessura de 18 mm como no de 24 mm, provando que os filmes entraram em contato com oxigênio, provavelmente no momento da abertura do reator.

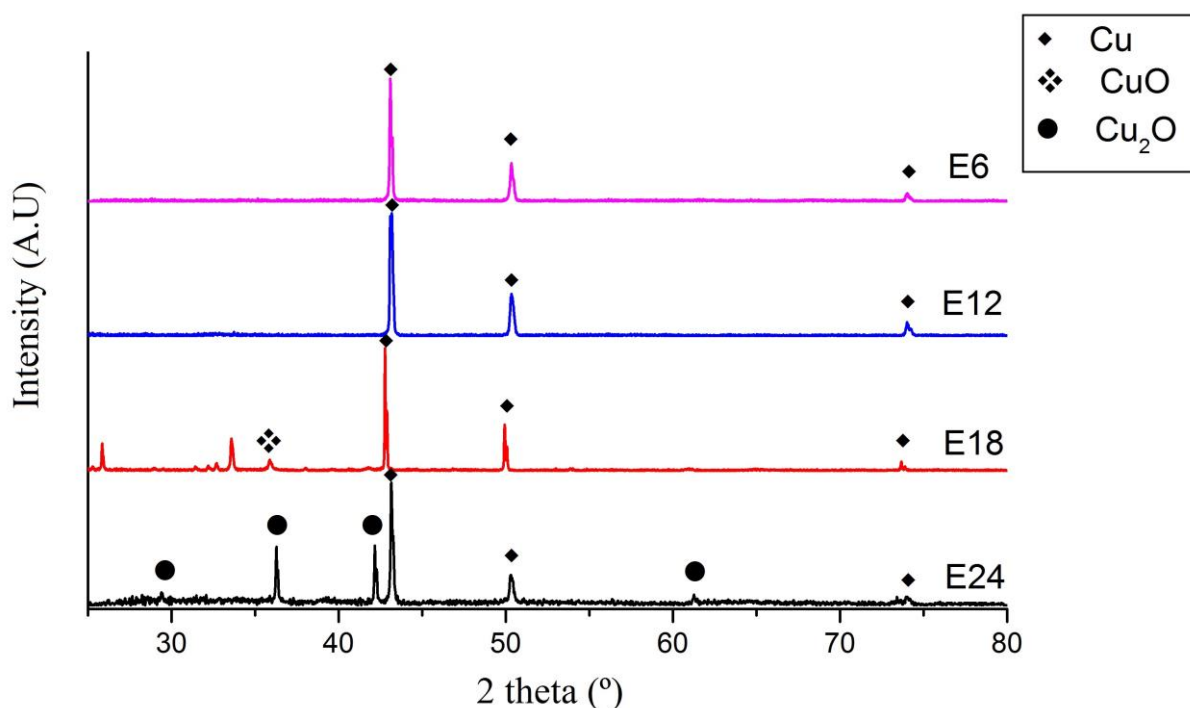


Figure 7. Gráfico de DRX.

4 CONCLUSÃO

Conclui-se que a maior taxa de deposição de filmes se dá pelo maior confinamento do plasma nos furos presentes na tampa, tornando o confinamento mais intenso, sendo assim maior o efeito do cátodo oco. O filme mais espesso e contínuo apresentou-se na espessura de tampa de 12 mm (E12), porém não foi o filme que apresentou a maior quantidade de cobre depositado, resultado obtido para o tratamento E18.

Os filmes são uniformes para os tratamentos E6 e E12, já os filmes formados para os tratamentos E18 e E24 não existe continuidade, demonstrando um aspecto

de deposição de material particulado. Isso pode ser explicado devido a maior eficiência no confinamento de elétrons, pela energia nos tratamentos E18 e E24, conseqüentemente maior taxa de ionização, como também maior é a quantidade de material que será arrancado da parede dos furos presente na gaiola. Contudo esse material pode em alguns casos ser excessivamente grande que não se combine com outras partículas já depositadas, formando assim um filme descontínuo.

O tratamento E12 foi o que promoveu o filme mais espesso e conseqüentemente o mais contínuo dentre todos os tratamentos, o que induz que a razão ideal diâmetro de furo/espessura da tampa é 0,67

Agradecimentos

REFERÊNCIAS

- 1 Sousa R. RM, Moura YJL, Sousa PAOMN, José Q, Costa THC, Alves Junior C. Nitriding of AISI 1020 steel: comparison between conventional nitriding and nitriding with cathodic cage. Mater Res. Materials Research; 2014 Jun;17(3):708–13.
- 2 Sousa RRM de, Araújo FO de, Costa TH de C, Nascimento IO, Santos FEP, Alves Júnior C, et al. Thin Tin and TiO₂ Film Deposition in Glass Samples by Cathodic Cage. Mater Res. Materials Research; 2015 Apr;18(2):347–52.
- 3 Sousa RRM de, Araújo FO de, Gontijo LC, Costa JAP da, Nascimento IO, Alves Jr C. Cathodic cage plasma nitriding of austenitic stainless steel (AISI 316): influence of the working pressure on the nitrided layers properties. Mater Res. Materials Research; 2014 Apr;17(2):427–33.
- 4 Araújo FO de, Sousa RRM de, Costa JAP da, Jr. CA. DEPOSIÇÃO DE FILME METÁLICO EM AMOSTRAS DE VIDRO EM GAIOLA CATÓDICA. Rev Bras Apl Vácuo. 2009 May 18;27(3):149–52.
- 5 de Sousa RRM, de Araújo FO, da Costa JAP, de S. Brandim A, de Brito RA, Alves C, et al. Cathodic Cage Plasma Nitriding: An Innovative Technique. J Metall. Hindawi Publishing Corporation; 2012 Mar 8;2012:1–6.
- 6 Daudt N de F, Barbosa JCP, Júnior CA. DEPOSIÇÃO DE FILMES DE TiN POR GAIOLA CATÓDICA EM ATMOSFERA DE PLASMA DE Ar-N₂-H₂. Rev Bras Apl Vácuo. 2014 Oct 1;30(1–2):36–40.
- 7 Zhang X, Huang X, Jiang L, Ma Y, Fan A, Tang B. Surface microstructures and antimicrobial properties of copper plasma alloyed stainless steel. Appl Surf Sci. 2011 Dec;258(4):1399–404.
- 8 Park J-M, Jin K, Han B, Kim MJ, Jung J, Kim JJ, et al. Atomic layer deposition of copper nitride film and its application to copper seed layer for electrodeposition. Thin Solid Films. 2014 Apr;556:434–9.
- 9 Construção Civil Metalica. O cobre e suas aplicações. Geofísica Brasil; IBRAM; Precisão Consultoria; ProCobre; CREA-AM; Termomecânica; Philomeno Jr; GuiaMetal. 2013 [Acesso em 15 jun. 2017];15:42. Disponível em: http://www.metalica.com.br/pg_dinamica/bin/pg_dinamica.php?id_pag=479