

EVAPORACION DE CARBONO USANDO LOS ELECTRONES DE UN PLASMA DE ALTA DENSIDAD

S. Muhl, *Instituto de Investigaciones en Materiales, U.N.A.M., México, D.F., México.*

E. Camps, L. Escobar-Alarcón, J.L. García-Esquivel, *Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Edo. de México, México*

O. Olea, *U.A.E.M, Edo. de México, México.*



MX0100216

Resumen

Los plasmas de alta densidad se usan frecuentemente en la preparación de películas delgadas o en la modificación de superficies, por ejemplo para nitruración. En estos procesos, se utilizan principalmente los iones y los neutros que componen al plasma. Sin embargo, los electrones presentes en el plasma no se usan, excepto en el caso de reacciones químicas inducidas por colisiones, aunque cabe señalar que el bombardeo electrónico casi siempre calienta la pieza de trabajo. Mediante la polarización adecuada de un material conductor, es posible extraer electrones de un plasma de alta densidad a baja presión, pudiéndose lograr la evaporación de éste material. Como resultado de la interacción entre el plasma y el flujo de electrones con el vapor producido, éste último será ionizado. En este trabajo, reportamos el uso de este arreglo novedoso para preparar películas delgadas de carbono usando un plasma de argón de alta densidad y una barra de grafito de alta pureza como material a evaporar. Se han usado sustratos fuera del plasma e inmersos en el plasma. En este trabajo se reportan las características del plasma (temperatura y densidad electrónica, energía y flujo de iones), parámetros del proceso de depósito (tasa de depósito y razón ion/neutro) así como las propiedades de las películas obtenidas (espectros de absorción IR y UV/VIS, análisis elemental, dureza e índice de refracción).

Introducción

Los procesos de depósito físico en fase vapor y depósito químico en fase vapor (PVD & CVD) asistidos por plasma, son ampliamente usados hoy en día en industrias de alta tecnología, así como en muchos laboratorios de investigación, para estudiar la preparación de nuevos materiales y para obtener compuestos de uso común con propiedades mejoradas.

La preparación de películas delgadas con propiedades semejantes a las del diamante (Diamond-Like Carbon o DLC) [1] es un ejemplo notable de un material que es extremadamente difícil de sintetizar sin el uso de plasmas. Cabe señalar que DLC no es propiamente un material, sino más bien toda una familia de materiales; las propiedades de las películas de carbono están determinadas por las cantidades relativas de enlaces sp^1 , sp^2 y sp^3 ; que hay entre los átomos de carbono [2] aunque frecuentemente solo se

consideran las configuraciones sp^2 y sp^3 . Cuando el grado de enlaces sp^3 es bajo, el material es carbono amorfo, tiene baja densidad ($1.6 - 2.2 \text{ gm/cm}^3$), es suave ($10 - 30 \text{ Gpa}$), es opaco, con un "bandgap" $< 1.4 \text{ eV}$ y tiene pocos esfuerzos residuales [3], esto último significa que prácticamente no hay restricciones en cuanto al espesor de las películas delgadas que puedan fabricarse.

Análogamente, cuando el material tiene más del 75 % de enlaces sp^3 , normalmente se clasifica como DLC y presenta las siguientes propiedades: tiene una alta densidad ($2.8 - 3.4 \text{ gm/cm}^3$), es duro ($50 - 100 \text{ GPa}$), es transparente, con un "bandgap" de $1.7 - 2.3 \text{ eV}$, sin embargo, en este caso los altos niveles de esfuerzos residuales intrínsecos ($8 - 12 \text{ GPa}$), limita el espesor de las películas que pueden obtenerse a un máximo del orden de 800 nanómetros debido a que se presentan fallas de adhesión con el sustrato.

Muchos de los métodos de preparación de este tipo de materiales (DLC), están basados en precursores gaseosos hidrogenados, lo que da como resultado la formación de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) [4,5]. Las propiedades de éste material, quedan determinadas por el tipo de enlace y el contenido de hidrogeno presentes, obteniéndose las propiedades mas extremas a concentraciones relativamente bajas de hidrogeno.

Generalmente se acepta que la transformación de una parte de los enlaces sp^2 , que es la configuración que inicialmente forman los átomos de carbono sobre la superficie de la película en crecimiento, a la forma sp^3 , ocurre vía mecanismos de densificación y/o introducción localizada de altos niveles de energía en la región subsuperficial de la capa depositada. Estos procesos son causados por la incidencia sobre la capa en crecimiento de especies de carbono con energías $>50eV$. Especies con estas energías, pueden generarse fácilmente dentro de un plasma por la aceleración de iones de carbono; de hecho, diversos estudios han mostrado que la formación de capas DLC de buena calidad se incrementa bombardeando la capa en crecimiento con una alta proporción de iones de carbono en relación con el numero de átomos de carbono incidentes. Adicionalmente, se requieren bajas temperaturas de substrato con el propósito de reducir la relajación térmica del proceso de densificación [6].

A la fecha las principales técnicas que se han utilizado para depositar películas DLC incluyen entre otras: depósito con haces de iones con selección de masa (MSIBD) [7,8,9,10], depósito químico en fase vapor asistido con plasma de radiofrecuencia (RF-CVD) [11,12,13], pulverización catódica [14,15,16], depósito físico en fase vapor [17,18,19] y depósito con láser pulsado [20,21,22] con el substrato polarizado con el propósito de controlar la energía de los iones de carbono incidentes. La técnica de MSIBD es una técnica altamente sofisticada, pero que es difícil de implementar como un método industrial; por su parte RF-CVD, solo puede usarse para preparar a-C:H. La desventaja de pulverización catódica, es que la densidad del plasma es normalmente muy baja, del orden de $10^8 - 10^9 \text{ cm}^{-3}$ y por lo tanto es difícil bombardear a la película en crecimiento con una alta proporción de iones de carbono. Las técnicas de descarga por arco y ablación láser, presentan el problema de la inclusión de macro-partículas emitidas desde la fuente de carbono en la capa depositada; cabe señalar sin embargo, que ambas técnicas tienen la ventaja de que solamente inciden sobre el substrato especies de carbono y electrones. En resumen, se

pueden obtener películas DLC de alta calidad con el 80 % de enlaces sp^3 , realizando los depósitos a bajas temperaturas de substrato y utilizando iones de carbono con energías en el intervalo de 60 a 200 eV.

Procedimiento Experimental

Se utilizaron los electrones extraídos de un plasma de argón tipo ECR a baja presión, para producir la evaporación térmica de carbono a partir de una barra de grafito polarizada. El intenso flujo electrónico produce la ionización casi completa de los átomos de carbono emitidos por el proceso de evaporación, adicionalmente una combinación de las condiciones del plasma y el voltaje de polarización de la barra de grafito, permite controlar la energía de los iones de carbono. Los detalles del arreglo experimental y del equipo ECR utilizado han sido publicados previamente [23], básicamente, la condición ECR se establece en una sección del aparato produciéndose un plasma de alta densidad de 6 cm de diámetro aproximadamente que se dirige hacia dentro de la cámara de depósito mediante un gradiente de campo magnético que es generado por tres bobinas electromagnéticas colocadas en una configuración geométrica adecuada. La barra de grafito que puede ser polarizada a diferentes voltajes de trabajo y que es enfriada por agua, se coloca horizontal y perpendicular a este plasma, como se muestra en la figura 1. La posición lateral optima de la barra de grafito depende de las condiciones del plasma así como de la corriente electrónica y de la energía de los iones. Desde luego, la posición y longitud de la barra, son parámetros adicionales de control experimental. El carbono evaporado, se emite desde el extremo de la barra en una distribución casi esférica, cuando la barra se encuentra inmersa totalmente dentro del plasma y con una distribución con forma de cono dirigida hacia enfrente, cuando la barra se pone en el borde del plasma.

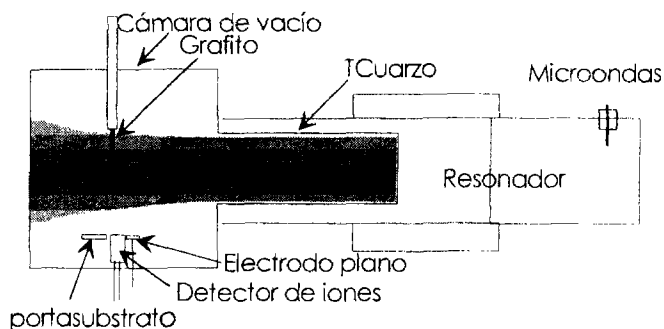


Figura 1. Diagrama esquemático del sistema ECR utilizado.

Los substratos se colocaron en una posición perpendicular al eje de la barra de grafito y enfrente de ésta, como se muestra en la figura 1. En esta posición, fuera del plasma, hay poco bombardeo electrónico del substrato.

Los experimentos se realizaron usando plasmas de helio y argón a presiones de 4×10^{-4} Torr, con potencias de microondas de 320W, para diversas longitudes y posiciones de la barra de grafito, con voltajes de polarización de la barra de grafito, V_{graf} en el intervalo de 300 a 600V, y ajustando los campos magnéticos para controlar la corriente en la barra de grafito, I_{graf} .

Las características del plasma se midieron usando una sonda electrostática y la energía de los iones, I_E , y el flujo, I_F , se determinaron usando un analizador tipo copa de Faraday con un electrodo que expulsa electrones y un potencial variable que retarda a los iones. Adicionalmente, algunos experimentos se efectuaron usando un electrodo plano de cobre de 2.6 cm de diámetro colocado cerca del detector de iones. El análisis de la curva característica I/V de este electrodo permite una evaluación del potencial flotante de los substratos. Se encontró el área efectiva de la entrada al detector de iones por comparación de la corriente que fluye al electrodo plano, I_s , y la que es medida por el detector de iones, I_d . Las películas fueron preparadas sobre pedazos de obleas de silicio (100) de 1cm x 1cm y sobre vidrio de borosilicato Corning 7059, los cuales fueron limpiados previamente al depósito.

Los substratos se colocaron sobre un portasubstrato flotado eléctricamente o sobre el electrodo plano polarizado pegándolo con pasta de plata. De esta manera se pueden realizar depósitos simultáneamente al potencial flotante del plasma, V_f , o al voltaje aplicado al electrodo, V_{sonda} . Las películas depositadas se caracterizaron por elipsometría, para obtener el espesor y el índice de refracción. El "bandgap" se calculó a partir de los espectros de absorción obtenidos usando un espectrofotómetro UV-VIS. El espesor y los esfuerzos residuales se midieron usando un perfilómetro Sloan Dektak IIA utilizando la técnica de "beam bending". La resistividad de las películas se midió mediante técnicas estándar usando dos electrodos de plata de 0.8 x 0.2 cm separados 0.1 cm. Se utilizó SEM y EDS para determinar la morfología superficial y el contenido de impurezas en las películas depositadas.

Resultados

El uso de argón permitió obtener de manera relativamente fácil la densidad de plasma suficiente

para evaporar el carbono, sin embargo, los altos valores de polarización de la barra de grafito que se requieren, dan como resultado una fuerte perturbación del plasma. La energía de los iones que inciden sobre el substrato puede controlarse variando el voltaje de polarización de la barra de grafito, V_{graf} , cuando la corriente de iones tiene un valor alto, para el caso de corrientes de iones moderadas, la energía de los iones depende principalmente de los parámetros del plasma.

Utilizando el arreglo experimental propuesto no es posible determinar la proporción relativa de iones de argón y de carbono. Sin embargo, se observó que en condiciones de bajas tasas de evaporación de carbono y altas energías de iones, los substratos de silicio y de vidrio se dañan. Por lo tanto la tasa de depósito que se mide, depende de la razón de llegada de carbono y del material eyectado por pulverización. Se ha calculado una tasa de depósito efectiva suponiendo que la tasa de llegada de carbono al substrato es proporcional a la corriente de los iones y que la tasa de pulverización es proporcional al producto $I_E \times I_F$.

En la Figura 2 se presenta la tasa de depósito medida y la tasa de depósito estimada a partir de la razón de carbono que llega al substrato y de carbono desprendido por pulverización, calculado usando una energía umbral de pulverización de $\sim 10\text{eV}$ y un rendimiento de pulverización de ~ 0.02 átomos por ion incidente [24]. Se observa en la figura una dispersión considerable de los datos, esto debido en parte a causa de lo simplificado del modelo y también debido a que la proporción de iones de carbono que contribuyen a la corriente de los iones no se conoce. A pesar de esto se observa una tendencia general que es consistente con el modelo del proceso utilizado.

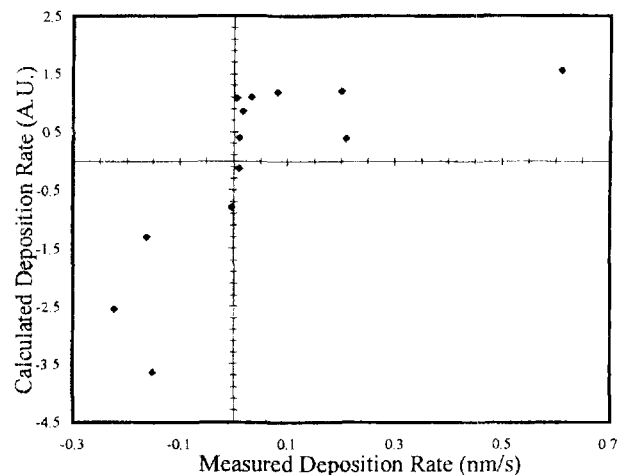


Figura 2. Gráfica que muestra las tasas de depósito calculada y medida.

La tasa de llegada de carbono al sustrato y por lo tanto la tasa de depósito, se espera que estén determinadas por la temperatura de la barra de grafito, que a su vez, depende de la potencia eléctrica suministrada al grafito. En la figura 3, se muestra una gráfica de la tasa de depósito como función de la potencia eléctrica suministrada al grafito, para una gran variedad de condiciones del plasma e incluye datos para ambos gases de trabajo: helio y argón. Aunque nuevamente hay una dispersión considerable de datos, se observa una tendencia general de incremento en la tasa de depósito conforme se incrementa la potencia suministrada a la barra de grafito.

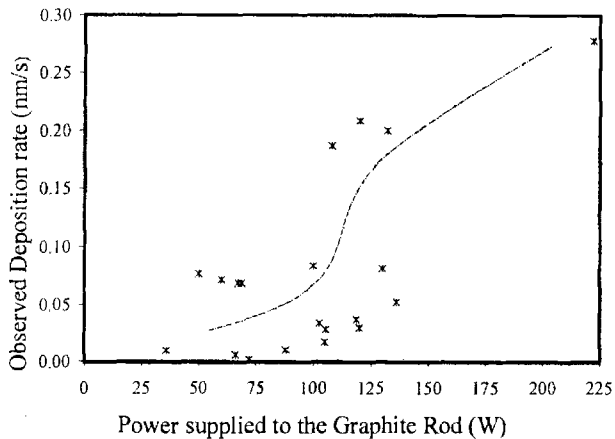


Figura 3. Gráfico que muestra la tasa de depósito como función de la potencia eléctrica suministrada a la barra de grafito. La línea mostrada, solo es para servir de guía visual.

Los experimentos realizados usando helio como gas de trabajo, permitieron el depósito de películas de carbono sin los problemas de alta erosión. Sin embargo, la dependencia del flujo y energía de los iones en las condiciones experimentales fue muy diferente al caso de argón. Prácticamente no se observó ningún cambio en el espectro de energía de los iones con y sin polarización de la barra de grafito, aún en condiciones en que la barra estaba tan caliente que se veía blanca y se producía un alto grado de evaporación.

Adicionalmente, se encontró que utilizando helio es más difícil establecer una densidad de plasma suficientemente alta que permita evaporar fácilmente el grafito. Las densidades de plasma necesarias, se logran a presiones $\sim 2 \times 10^{-4}$ Torr, pero esto resulta en calentamiento excesivo e incluso rompimiento del tubo de cuarzo. Actualmente se están diseñando e implementando modificaciones al sistema para evitar este problema. Los depósitos usando helio se

realizaron por tiempos cortos o en condiciones pulsadas, sin embargo el control de estos experimentos es difícil.

En la figura 4 muestra la variación de la resistividad como función del "bandgap" óptico para las películas preparadas usando Ar y He y en la figura 5 presenta la variación del índice de refracción de las películas depositadas como función de la energía medida de los iones en el caso de helio. Ambos gráficos son consistentes con lo que se observa normalmente para películas de carbono: el "bandgap" se incrementa conforme la resistividad se eleva, mientras que el índice de refracción tiende a ser alto para procesos de depósito que involucran altas energías.

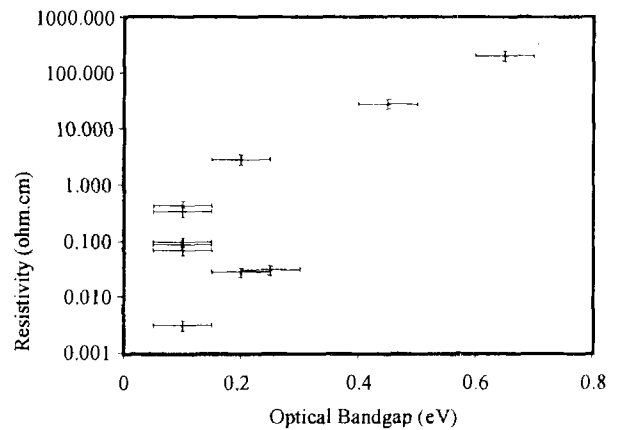


Figura 4. Resistividad de la películas depositadas como función del "bandgap" óptico medido.

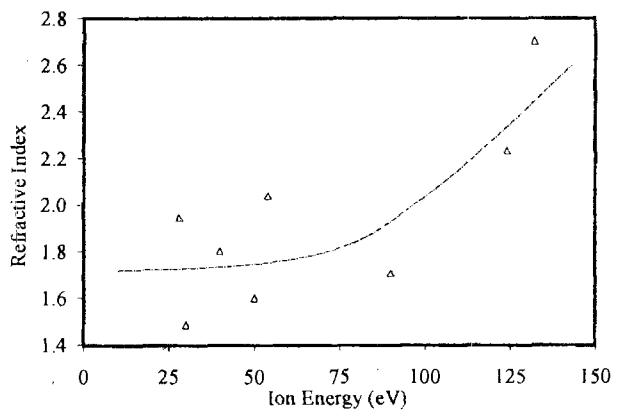


Figura 5. Índice de refracción de las películas depositadas como función de la energía de los iones. La línea mostrada solo es una guía visual.

La figura 6 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido, donde se observa la morfología superficial típica de las películas, como

puede verse la superficie es extremadamente lisa. La partícula que aparece en la parte superior de la micrografía, no es parte del depósito sino mas bien es un defecto de limpieza inadecuada del sustrato previamente al depósito. Los resultados del análisis elemental (EDS) de las películas depositadas, muestra únicamente la presencia de carbono. Cabe señalar que en general las películas depositadas son duras ya que resisten rasguños de las puntas de las pinzas metálicas con que se manejan.

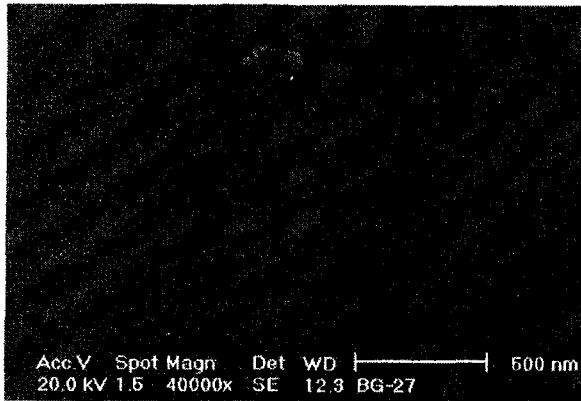


Figura 6. Micrografía de alta amplificación obtenida por SEM de una muestra típica.

La medición de la curvatura de los sustratos de silicio antes y después del depósito junto con el uso de la ecuación de Stoney, indican que los esfuerzos en las películas varió desde 0.13 hasta 0.66 Mpa cuando la energía de los iones se incrementa desde 40 hasta 100eV. Usando He los esfuerzos medidos dan valores negativos bajo algunas condiciones. Este resultado algo sorprendente, dados los valores altos que se obtienen para el “bandgap” y el índice de refracción de estas películas, requiere trabajo adicional.

Discusión

Es de esperar que la energía de los iones, que inciden sobre el sustrato, esté controlada por una combinación del voltaje aplicado a la barra de grafito y los valores de los campos magnéticos. La aceleración de los iones es ocasionada principalmente por el campo eléctrico entre la superficie de la barra de grafito y la frontera del plasma que la rodea, encontrándose éstas separadas aproximadamente por una distancia igual al espesor de la capa que se forma alrededor de la barra. El espesor de la capa (l_s), se puede encontrar a partir de la expresión para la corriente limitada por la carga espacial entre dos cilindros coaxiales:

$$i = \frac{2}{9} \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{m}} \sqrt{\frac{e}{m}} \left(\frac{V_s}{r \beta^2} \right)^{3/2}$$

en esta ecuación, i es la corriente de electrones por unidad de longitud, V_s es el potencial de la barra de grafito con respecto al borde de la capa del plasma, r es el radio de la barra de grafito, $\beta=f(r/r_o)$, donde r_o es el radio de la capa, y

$$V_{graf} = V_p + V_s$$

Aquí, V_p es el potencial del plasma y V_{graf} es el voltaje aplicado a la barra de grafito. El cálculo de β es bastante complicado [25], pero básicamente el valor de r_o es inversamente proporcional a la densidad del plasma.

Los cambios en los parámetros del plasma ocasionan cambios correspondientes en r_o y V_s , y estos determinan el campo eléctrico y la energía de los iones, ya que el campo eléctrico es el producto de la diferencia potencial y el espesor de la capa.

La tasa de emisión de carbono, y por lo tanto la tasa de depósito, se controla mediante la temperatura de la barra de grafito, y esta, a su vez, esta determinada por la energía depositada por los electrones que inciden sobre la barra y que provienen del plasma. Esta energía es el producto del número de electrones incidentes y la energía de cada electrón. El número de electrones depende de la densidad del plasma y la energía de los electrones depende del mismo campo eléctrico que acelera los iones. Sin embargo, la potencia disipada en el grafito, su temperatura y por lo tanto la tasa de depósito, pueden determinarse a partir del producto de la corriente y el voltaje aplicado al grafito.

Debe ser posible por lo tanto, establecer para un intervalo extenso, las condiciones del plasma que permitan realizar experimentos ya sea con tasas de depósito constantes como función de la energía de los iones (variando V_{appl} pero manteniendo constante el producto $V_{appl} \times I_{graf}$), o bien, a energía de iones constante como función de la tasa de depósito (manteniendo V_{appl} constante y variando I_{graf}).

Adicionalmente, si suponemos que el campo eléctrico que acelera los iones de carbono emitidos desde la barra de grafito también acelera a los iones presentes en el plasma, entonces

$$F = Ee$$

$$v = u + at$$

$$F = ma$$

y suponiendo que $u = 0$ entonces $mv = Ft = Eet$.

Entonces la razón de las energías cinéticas, K_{Gas} y K_C , para los iones de carbono y de gas del plasma, respectivamente es,

$$\frac{K_{Gas}}{K_C} = \frac{m_{Gas} v_{Gas}}{m_C v_C} \left(\frac{v_{Gas}}{v_C} \right)$$

pero

$$\frac{m_{Gas} v_{Gas}}{m_C v_C} = 1$$

Por lo tanto

$$\frac{K_{Ar}}{K_C} = \frac{v_{Gas}}{v_C} = \frac{Eet/m_{Gas}}{Eet/m_C} = \frac{m_C}{m_{Gas}}$$

Para una plasma de argón esto da como resultado $K_{Ar} = 0.3K_C$ y para el helio $K_{He} = 3K_C$. Además, si en el plasma están presente iones de C_2 , entonces su energía será la mitad de K_C , por ejemplo si la energía de los iones de carbono es de 100eV, la energía de los iones de C_2 , de helio y argón serán aproximadamente 50, 300 y 30eV, respectivamente.

El modelo propuesto para el proceso, supone implícitamente que el potencial del plasma no se modifica mucho por la polarización del grafito. Esto es esencialmente cierto para el helio pero no para el argón. La distribución de energía de los iones en He está dominada por un grupo grande de iones de baja energía, cuya aceleración corresponde a la diferencia entre el potencial del plasma y tierra, se tienen además menos grupos grandes de iones con energías más altas. Los problemas del sistema referidos anteriormente, que están relacionados con el uso de He, no permitieron un estudio completo de la distribución de energía de los iones, sin embargo, las energías relativas de los grupos de iones concuerdan bastante bien con lo que predice el modelo propuesto. Con Ar la energía de los iones predominantes en el plasma, aumentó casi proporcionalmente con la polarización aplicada a la barra de grafito y esto inhibió la detección de grupos de iones.

Conclusiones

Los resultados presentados en este trabajo, no demuestran la formación de películas DLC, sin embargo, creemos que estos resultados muestran que este proceso novedoso asistido por plasma para la preparación de películas delgadas de carbono, con las modificaciones apropiadas, permitirá obtener películas DLC. Los resultados indican también que el depósito de carbono asistido por un bombardeo moderadamente intenso de iones de argón con energías en el intervalo entre 50 y 220eV no favorece la formación de enlaces sp^3 .

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado parcialmente por los proyectos de CONACyT No. 29250E y 27676E, así como por el proyecto IN114998 de la DGAPA-UNAM.

REFERENCIAS

- 1 S.R.P. Silva, J. Robertson, W.I. Milne and G.A.J. Amaratunga, (ed.) "Amorphous carbon: State Of The Art", Proc. 1st Int. SMAC'97, World Scientific, Singapore (1998).
- 2 M. S. Dresselhaus and R. Kalish, "Ion Implantation in Diamond, Graphite and Related Materials" H.K.V. Lotsch (edit.). Springer series in Materials Science, Vol. 22. 3-25 (1992).
- 3 J. Robertson, *Surf. and Coat. Tech.*, 50, 185-203, (1992).
- 4 M. Weiler, et al., *Phys. Rev. B.*, 53, 1594-1608, (1996).
- 5 S. Sattel, J. Robertson and H. Ehrhardt, *J. Appl. Phys.*, 82, 4566-4576, (1997).
- 6 Y. Lifshitz, G. D. Lempert and E. Grossman, *Phys. Rev. Letts.*, 72, 2753-2756, (1994).
- 7 W. Moller, *Appl. Phys. Letts.*, 59, 2391-2393, (1991).
- 8 Y. Lifshitz, et al., *Diamond and Related Mats.*, 3, 542-546, (1994).
- 9 E. Grossman, et al., *Appl. Phys. Letts.*, 68, 1214-1216, (1996).
- 10 J. Kulik, et al., *J. Appl. Phys.*, 76, 5063-5069, (1994).
- 11 G. J. Vandentop, et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 9, 2273-2278, (1991).
- 12 A. Raveh, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu and M. R. Wertheimer, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10, 1723-1727, (1992).
- 13 G. J. Vandentop, et al., *Phys. Rev. B*, 41, 3200-3210, (1990).
- 14 H. Murzin, et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 498, 153-158 (1998).
- 15 N. Sauvides *J. Appl. Phys.* 58, 518-521 (1985).
- 16 J. Schwan; et al., *J. Appl. Phys.* 79, 1416-1422 (1996).
- 17 R. Lossy, et al., *J. Appl. Phys.*, 77, 4750-4756, (1995).
- 18 P. J. Fallon, et al., *Phys. Rev. B*, 48, 4777-4882. (1993).
- 19 M. Chhowalla, et al., *J. Appl. Phys.*, 81, 139-145, (1997).
- 20 A. A. Voevodin and M. S. Donley, *Surf. & Coat. Tech.*, 82, 199-213, (1996).
- 21 J. J. Cuomo, et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10, 3414-3418, (1992).
- 22 D. Pappas, et al., *J. Appl. Phys.*, 71, 5675-5684, (1992).
- 23 Enrique Camps, Oscar Olea, C. Gutiérrez-Tapia and Mayo Villagrán, *Rev. Sci. Instrum.*, 66, 3219, (1995).
- 24 J.L. Vossen and W. Kern (edt), *Thin Film Processes*, Cap. II., Academic Press, (1978).
- 25 I. Langmuir & K.B. Blodgett, *Phys. Rev.*, 2, 450, (1913).