PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE COBRE Y DE TITANIO CRECIDAS CON ARCOS CATÓDICOS

*L. Giuliani1, F. Bermeo2,3, D. Lamas4, D. Grondona1, H. Kelly1, A. Márquez1**

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 1073-1079

PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE COBRE Y DE TITANIO CRECIDAS CON ARCOS CATÓDICOS

*L. Giuliani1, F. Bermeo2,3, D. Lamas4, D. Grondona1, H. Kelly1, A. Márquez1**

1: Instituto de Física del Plasma (CONICET) – Dpto. de Física (Fac. de Ciencias Exactas y Naturales, UBA)
2: Universidad Santiago de Cali
3: Universidad del Valle
4. Centro de Investigaciones en Sólidos, CITEFA - CONICET

** E-mail: amarquez@df.uba.ar*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

En el trabajo se presenta la caracterización de películas delgadas de titanio y cobre obtenidas con dos arcos catódicos, uno pulsado y otro continuo La estructura, morfología y adhesión de los recubrimientos fueron estudiadas empleando distintas condiciones de temperatura y polarización de los sustratos durante el proceso de deposición. Se han obtenido películas con granos columnares nanométricos de 10 nm y con espesores desde 10 nm hasta 500nm.

Palabras Claves: *Películas delgadas, nanoestructuradas, titanio, cobre*

Abstract

In this work we present the characterization of titanium and copper thin films obtained with cathodic arcs operated one with a pulse discharge and the other with a dc discharge. The structure , morphology and adhesion of the coatings were studied for different bias and temperature substrate conditions. employed during the process. Thin films with nanometrics columnar grains of 10 nm and with thickness from 10 nm to 500 nm were obtained.

Keywords*: Thin films, nanostructured,, Titanium, Copper*

1. INTRODUCCION

La aplicación de arcos catódicos en el crecimiento de películas delgadas resulta muy atractiva por las altas tasas de deposición alcanzadas, por las propiedades del plasma generado en la descarga, cuyas características distintivas son su alto grado de ionización y su alta densidad iónica, como así también por la simplicidad del método comparado con otras tecnologías. Los arcos catódicos son descargas eléctricas pulsadas o continuas de alta corriente (~ 100 A) y baja tensión (~ 20 V), que se realizan entre dos electrodos inmersos en una cámara de vacío [1]. Desde la superficie del cátodo es eyectado un jet de plasma formado por iones metálicos con energías entre 20 – 100 eV y con un grado de ionización superior a 4 en algunos de esos iones. La corriente iónica llevada por el jet de plasma constituye alrededor de un 10% de la corriente total. Colocando un campo magnético paralelo a la dirección de propagación del jet de plasma se logra concentrar los iones sobre dicha dirección aumentando la densidad iónica en la zona central del jet. Cuando se expone una muestra al plasma las especies iónicas se depositan sobre la superficie dando lugar a la formación de un film metálico. Es sabido que la alta energía de los iones favorece el crecimiento de películas delgadas nanoestructuradas en forma columnar, y que las condiciones de temperatura y polarización (respecto del plasma) aplicadas al sustrato durante el crecimiento de las películas influyen directamente sobre la estructura, morfología y adhesión de las películas [2, 3]. Junto con el haz de iones, del cátodo se desprenden gotas micrométricas de material fundido del mismo (macropartículas) las cuales también se depositan sobre el sustrato, dependiendo de la aplicación del recubrimiento la presencia de las macroparticulas no afecta el rendimiento.

En este trabajo se presenta la caracterización de películas delgadas de cobre y titanio depositadas mediante arcos catódicos empleando un equipo de descarga pulsada y otro de descarga continua. En ambos equipos se utilizaron cátodos de titanio y cobre a fin de comparar las características de las películas obtenidas con cada uno de los arcos. La estructura, morfología y adhesión de los recubrimientos fueron estudiadas en función de las condiciones de temperatura y polarización de los sustratos mantenidas durante el proceso de deposición.

2. DESCRIPCION DEL EXPERIMENTO

El sistema de electrodos empleado en las descargas está constituido por un cátodo cilíndrico y un ánodo de cobre ubicado en forma coaxial. A la salida del ánodo se colocó un tubo cilíndrico recto, aislado eléctricamente de los electrodos, alrededor del cual se encontraba una bobina que permitía aplicar un campo magnético axial. En el equipo pulsado, el cátodo de 12 mm de diámetro fue conectado a tierra y la corriente fue producida mediante la descarga de un circuito RLC críticamente amortiguado de 400 A de corriente pico y 35 ms de duración, medido a mitad de altura del pico. En el arco continuo el cátodo de 60 mm de diámetro fue polarizado negativamente respecto del ánodo que se encontraba conectado a tierra y la corriente de la descarga de 120 A era entregada por una fuente DC de 18KW, el sistema de electrodos se mantuvo refrigerado durante la operación del equipo. Un dibujo esquemático de la configuración empleada en ambos dispositivos se presenta en la Figura.1.

El material empleado para los sustratos fue silicio con orientación 100 dopado con Boro y acero inoxidable 316. Las muestras fueron colocadas enfrentando el cátodo sobre la salida del tubo recto que se emplea para aplicar el campo magnético. El campo magnético generado por la bobina en el centro del tubo fue fijado en 120 Gauss. Los sustratos fueron ubicados en un portamuestra eléctricamente aislado del sistema que podía ser dejado flotante o polarizado con una tensión de –40 V respecto del plasma. Para variar la temperatura las muestras fueron situadas en un horno en la misma posición que el resto de las muestras no calentadas. El horno instalado en la cámara de vacío permitió mantener la temperatura de la muestra en (220 ± 10)ºC. Con el arco pulsado los recubrimientos fueron obtenidos realizando 5 descargas. Las peliculas crecidas con el arco continuo se obtuvieron exponiendo el sustrato durante 30s a la descarga.

El espesor de los recubrimientos obtenidos con el arco continuo se determinó por gravimetría a partir del peso de los sutratos antes y después del crecimiento de las películas y el perfil de los espesores fue medido empleando un calotest. Para los recubrimientos delgados obtenidos con el arco pulsado se evaluó el espesor a partir de la medición de la carga media colectada por la muestra. La estructura cristalina de las películas fue analizada con difracción de rayos X (XRD) utilizando un difractómetro Philips PW 3710 con una fuente de CuK_{α}, el mismo fue operado en una geometría de ángulo rasante (1º) utilizando el accesorio Philips para películas delgadas. La morfología de la superficie fue observada con un microscopio óptico Olympus BX60M y con un microscopio de fuerza atómica (AFM) Nanoscope III Digital-VEECO en modo tapping. La adhesión de los recubrimientos fue evaluada empleando el test de la cinta adhesiva con una cinta adhesiva comercial.

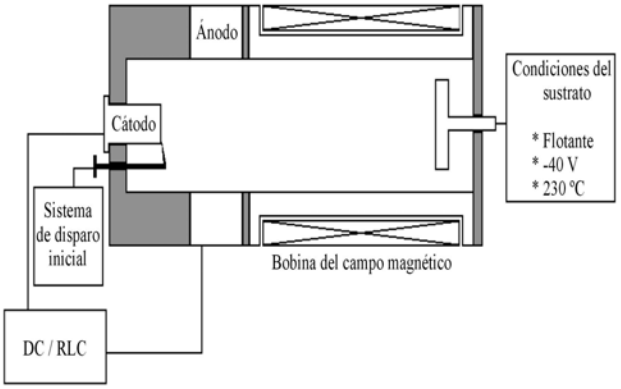


Figura 1. Esquema de la configuración empleada en las descargas arco.

3. RESULTADOS

3.1 Recubrimientos obtenidos con el arco pulsado

Los recubrimientos cubren un área máxima de 3 cm^2. La carga media colectada por el sustrato sobre un área de 1cm^2 (Q) fue 0,016 C cuando el equipo fue operado con Titanio y 0,009 C con el cátodo de Cobre. A partir de los valores de Q medidos, considerando que el estado de carga medio de los iones emitidos del cátodo para ambos materiales es 1,8 y tomando la densidad de cada uno de los materiales de tabla, el espesor medio de la película depositada en cada descarga fue estimado en 3 nm para el cobre y 8 nm para el titanio, lo cual corresponde a una tasa de crecimiento de 80 nm/s y 220 nm/s, respectivamente. Los recubrimientos

analizados fueron obtenidos con 5 descargas (~ 0,15 s de exposición) lo cual corresponde a un espesor medio de 15 y 40 nm para el cobre y el titanio, respectivamente. A 0,7 cm del eje la densidad de carga decae a un 50% de su valor en el eje, por lo tanto el espesor del recubrimiento presentará un comportamiento similar.

Fotos de la superficie de los recubrimientos obtenidas con el microscopio óptico se presentan en la Figura 2. La observación con el microscopio revela que todos los recubrimientos, independientemente de la condición del sustrato durante el proceso de deposición, presentan una superficie compacta con macropartículas de diferente tamaño dispersas. En las películas de cobre (Fig. 2 a)) el diámetro máximo de las macropartículas es de 30 μm mientras que en el titanio (Fig. 2 b)) las macropartículas son más pequeñas con un diámetro máximo observado de 10 μm.

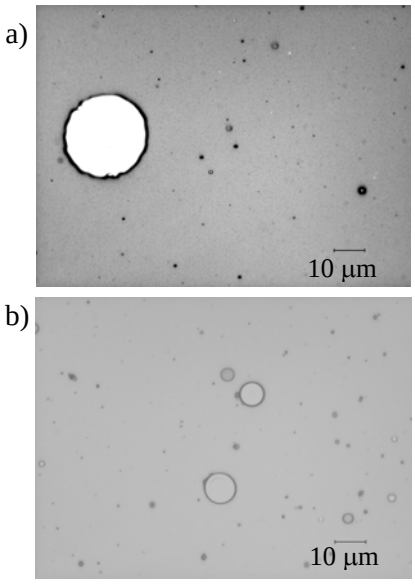


Figura 2. Fotografías tomadas con microscopio óptico de las superficies de las películas depositadas con el arco pulsado: a) cobre, b) titanio

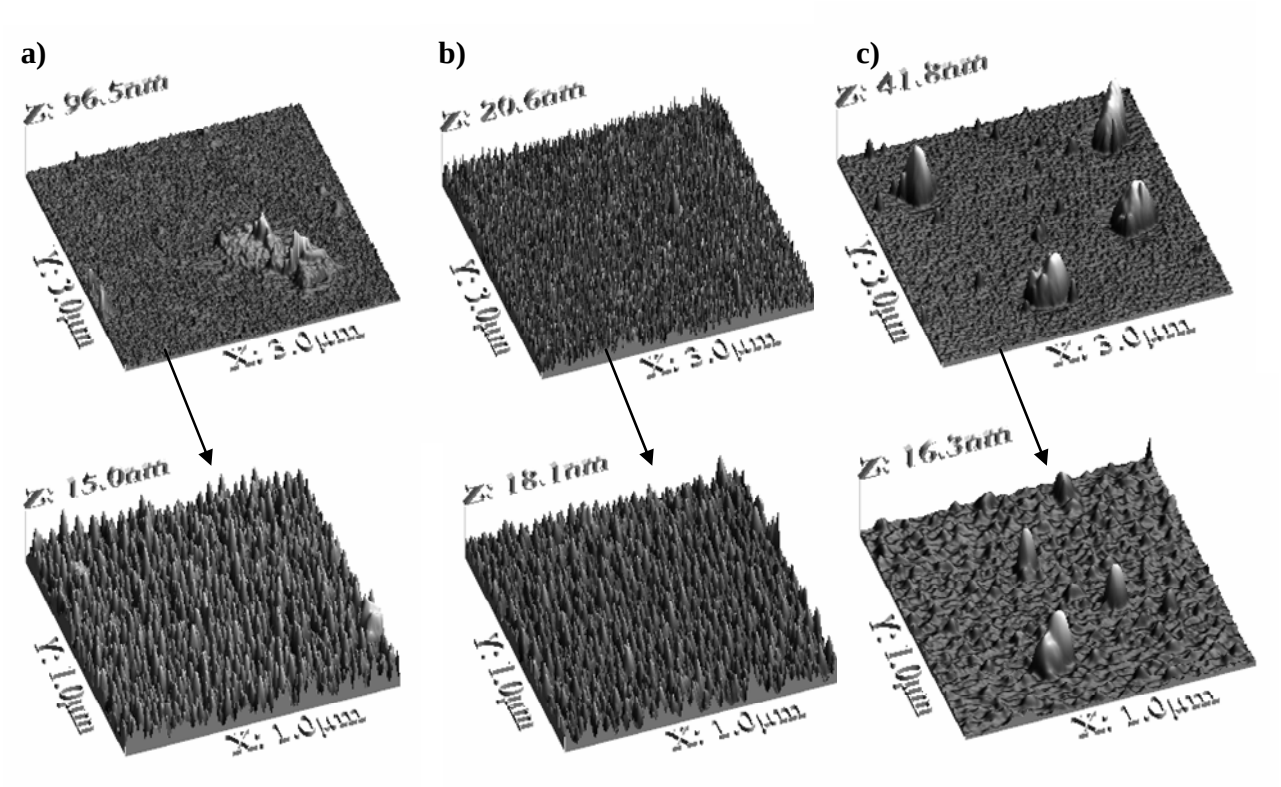


Figura 3. Imágenes adquiridas con el AFM de películas de Cu depositadas sobre sustratos de Si en diferentes condiciones: a) a potencial flotante y temperatura ambiente, b) polarizada a – 40 V respecto del potencial del plasma y temperatura ambiente, c) polarizada a – 40 V y a 220 ºC.

En la figura 3 se presentan las imágenes obtenidas con el AFM de la superficie de películas de cobre depositadas sobre silicio utilizando diferentes condiciones de temperatura y polarización del sustrato. En todos los casos las películas crecieron con granos columnares. Como se observa en la

imagen de la Figura 3a) (de 3 μm x 3 μm) las películas depositadas con el sustrato a potencial flotante presentan columnas aisladas con alturas de alrededor de 50 nm sobre una superficie suave. El detalle de esta superficie, mostrado en la imagen de 1 μm x 1 μm, exhibe un perfil similar al obtenido en las películas depositadas con el sustrato polarizado a – 40 V respecto del plasma (Figura 3b)), con granos columnares de ~ 10 nm de altura y 20 nm de ancho distribuidos en forma uniforme con distancias entre los picos similares al ancho de las columnas. La rugosidad cuadrática media (RMSR) determinada con el AFM sobre las imágenes de 1 μm x 1 μm arrojó un valor de ~ 2.2 nm para ambas polarizaciones. La superficie correspondiente a la película crecida con el sustrato polarizado a -40 V y mantenido a una temperatura de 220 ºC (Figura 3c)) presenta un aspecto diferente con columnas aisladas de ~30 nm de altura y mucho más anchas sobre una base suave. El detalle de la base permite observar el aglutinamiento de columnas que lleva a la formación de columnas aisladas y anchas sobre un fondo de columnas muy bajas, con alturas inferiores a los 3 nm y ancho de 40 nm. La RMSR medida en estas muestras resultó del orden de 1.1 nm.

En la figura 4 se muestran imágenes adquiridas con el AFM de las películas de titanio crecidas con el sustrato a potencial flotante, polarizado, y polarizado y a 220ºC. Se observa que las superficies son similares con granos columnares de ~ 1 nm de altura. En la Fig. 4 c) se nota un leve aglutinamiento de las columnas que da lugar a la formación de algunas columnas un poco más anchas. La RMSR determinada en estas muestras resultó inferior a 0.3 nm.

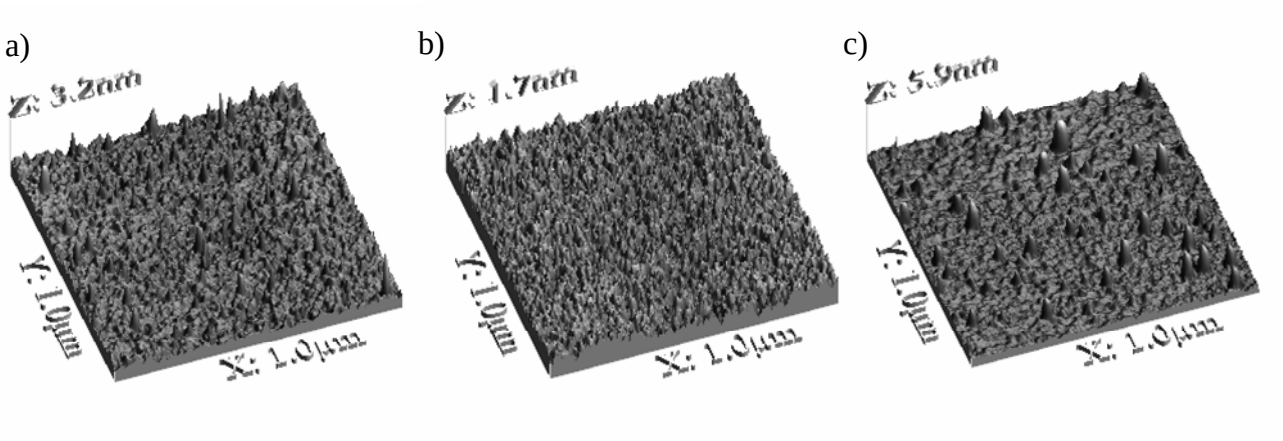


Figura 4. Imágenes adquiridas con el AFM de películas de Ti depositadas sobre sustratos de Si en diferentes condiciones: a) a potencial flotante y temperatura ambiente, b) polarizada a – 40 V respecto del potencial del plasma y temperatura ambiente, c) polarizada a – 40 V y a 220 ºC.

Al realizar el test de la cinta adhesiva en ninguna de las muestras de cobre y titanio se detectó desprendimiento de masa del recubrimiento.

Difractogramas típicos de las películas de Cu y Ti son graficados en la figura 5. En las películas de cobre en todos los casos fueron claramente identificados los picos asociados a los distintos planos cristalográficos. En las películas de titanio sólo son observados los picos asociados al sustrato de Si, según la ficha de polvos para Ti los picos de difracción más importantes están ubicados 2θ igual a 35,09; 38,43 y 40,18, se puede observar que en la región de 30 a 40 grados no se insinúa ningún pico en el difractograma.

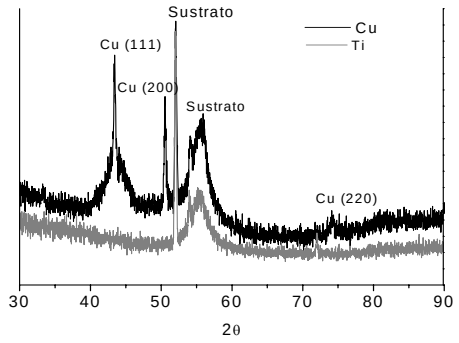


Figura 5. Difractogramas típicos de las películas de Cu y Ti

3.2 Recubrimientos obtenidos con el arco continuo

El área que se puede recubrir con la configuración del arco continuo alcanza los 80 cm^2. La tasa de deposición de las películas de cobre fue de 5 nm/s y en el caso del titanio de 12 nm/s. Las películas analisadas fueron crecidas durante 30 s por lo tanto el espesor medio de las mismas era de 150 nm y 360 nm, para el cobre y el titanio, respectivamente. El espesor de las películas es máximo sobre el eje del sistema y decae hacia los bordes, a ≈ 2,5 cm del eje el espesor decae a un 50% de su valor máximo.

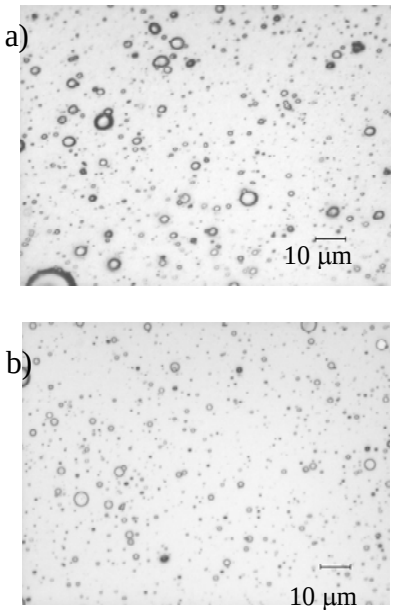


Figura 6. Fotografías tomadas con microscopio óptico de las superficies de las películas depositadas con el arco continuo: a) cobre, b) titanio

La morfología típica de la superficie observada en el microscopio óptico se muestra en la figura 6 para las películas de cobre (fig. 6 a)) y de titanio (fig. 6 b)). El aspecto es similar a las fotografías de la figura 2, pero con mayor presencia de macropartículas debido a que el tiempo de exposición a la descarga es mayor. Los diámetros de las macropartículas son similares a los observados con el arco pulsado.

Las imágenes registradas con el AFM de la superficie de las películas de Cu depositadas sobre Si con diferentes condiciones de polarización y temperatura se presentan en la Figura 7. La morfología de las películas fue afectada por las condiciones del sustrato empleadas durante el proceso de crecimiento. En las películas depositadas a temperatura ambiente y polarización flotante se aprecia la aparición de columnas aisladas de ~10 nm de altura sobre un fondo bastante parejo formado por columnas muy encimadas. La rugosidad de la muestra medida en un área de 1 μm x 1 μm resultó de ~ 0.4 nm. Las películas crecidas con el sustrato polarizado muestran una distribución de columnas muy uniforme con alturas de aproximadamente 5 nm y un ancho de 40 nm. La rugosidad de esta superficie resultó ~ 1 nm. Las películas depositadas sobre sustratos mantenidos a potencial flotante y a 220 ºC fueron mucho más desparejas, con un gran aglutinamiento de las columnas que dan lugar a formaciones de mucho mayor altura, del orden de 100 nm, y con un valor de rugosidad de ~ 20 nm.

En la Figura 8 se presentan las imágenes correspondientes a los recubrimientos de titanio obtenidas en las mismas condiciones que el cobre. Las tres superficies presentan un aspecto muy similar con columnas uniformemente distribuidas, con alturas inferiores a los 10 nm. El ancho de las columnas es inferior a los 10 nm en las películas crecidas a temperatura ambiente y mayor en la película depositada a alta temperatura (~ 50 nm), los valores RMSR fueron del orden de 1 nm y 2 nm, respectivamente.

Los recubrimientos de cobre depositados a temperatura ambiente al aplicar la cinta scotch se desprenden fácilmente, mientras que no se observa remoción de material en los recubrimientos depositados con alta temperatura. En el caso del titanio en ninguno de los recubrimientos se desprendió material con la cinta.

Con XRD se obtuvieron difractogramas iguales a los presentados en la figura 5 para las películas obtenidas con el arco pulsado. En las películas de cobre se identificaron perfectamente los picos asociados a este elemento mientras que en las películas de titanio sólo fueron observados los picos de difracción del sustrato.

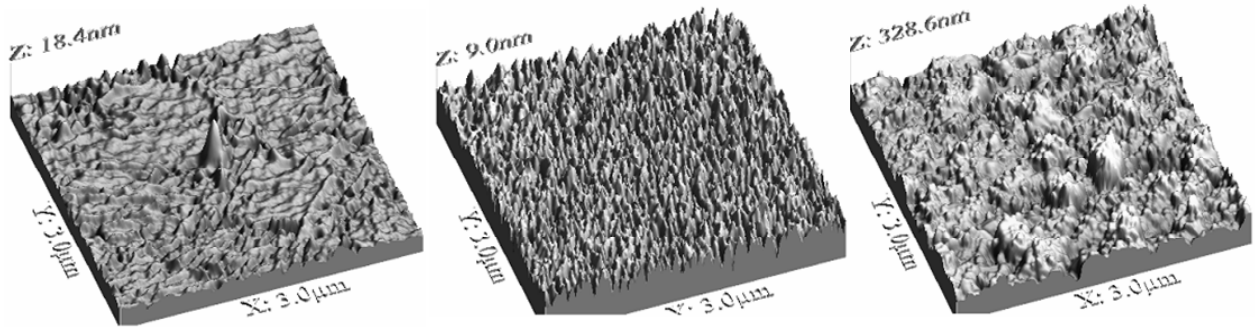


Figura 7. Imágenes registradas con el AFM de las películas de Cu depositadas sobre Si con el sustrato en diferentes condiciones: a) a potencial flotante y temperatura ambiente, b) polarizada a – 40 V respecto del potencial del plasma y temperatura ambiente, c)a potencial flotante y a 220 ºC.

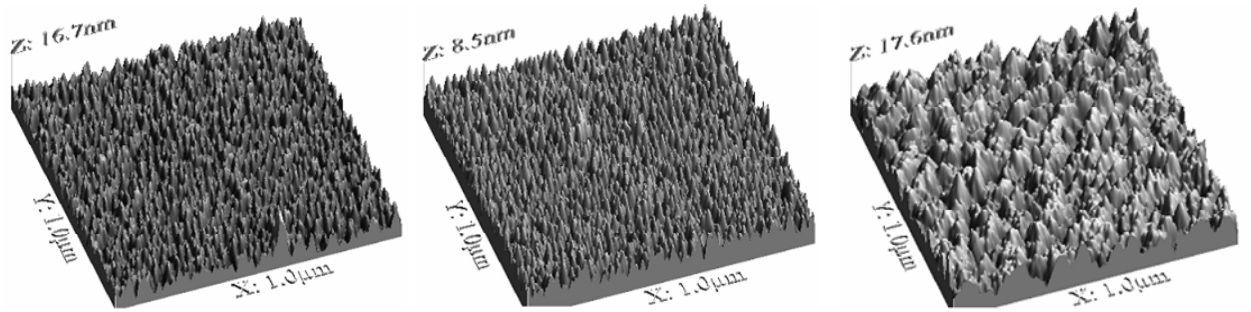


Figura 8. Imágenes registradas con el AFM de las películas de Ti depositadas sobre Si con el sustrato en diferentes condiciones: a) a potencial flotante y temperatura ambiente, b) polarizada a – 40 V respecto del potencial del plasma y temperatura ambiente, c)a potencial flotante y a 220 ºC

4. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Si bien la tasa de crecimiento de las películas con el arco pulsado es bastante más alta comparada con la del arco continuo, en general el arco pulsado es empleado para el crecimiento de las películas más delgadas debido a que el espesor se controla en forma sencilla ajustando el número de descargas.

Se ha comprobado que las películas crecen en forma de granos columnares perpendiculares a la superficie, esta dirección es favorecida por ser la dirección de incidencia del flujo de iones. En las muestras mantenidas a potencial flotante la energía media con que los iones alcanzan la superficie, tanto para el cobre como para el titanio, es de ~ 60 eV, al polarizar la muestra a -40 V la energía media de los iones aumenta a ~140 eV. Estos cambios en la energía originaron cambios pequeños en la morfología, en las películas crecidas a potencial flotante aparecen columnas aisladas de altura mayor sobre un fondo uniforme. En todos los casos las películas más uniformes se obtuvieron cuando la muestra estuvo polarizada. Al calentar el sustrato durante el proceso de deposición se obtuvieron superficies que presentan aglomeraciones de las columnas, el cambio más significativo se observó en la muestra de cobre depositada con el arco continuo a 220 ºC. Este efecto es producido por la migración de los átomos sobre la superficie producida por la energía térmica entregada, esto se ve acentuado en el caso del cobre por tener menor temperatura de fusión y en el arco continuo por ser el tiempo de exposición más largo.

Los resultados de XRD han mostrado que las películas de cobre crecen cristalizadas en cualquiera de las condiciones de deposición. Los resultados correspondientes a los difractogramas de titanio no presentan picos bien definidos asociados a este elemento, esto podría deberse a que el crecimiento de las películas haya sido en algún plano

preferencial favorecido por la estructura del sustrato y al ser estudiada la superficie con incidencia rasante ese plano no se haya detectado. Para determinar si la película es cristalina se requiere de espesores mayores que permiten analizar las muestras con XRD con incidencia normal.

El trabajo ha permitido demostrar que con un arco catódico es posible obtener recubrimientos con granos nanométricos con espesores desde 10 nm hasta 500nm. La rugosidad y adhesión de las películas puede ser modificada variando la polarización y temperatura del sustrato.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, el CONICET y la Universidad de Buenos Aires.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] R.L.Boxman, P.J.Martin and D.M.Sanders Eds., *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology*, , New Jersey: Noyes Publications, 1995.

[2] R. Messier, A. P. Giri, R. A. Roy, J. Vac. Sci. Technol., A2 (2), (1984), 500

[3] S. Yamamoto, H. Ichimura, J. Material Research, Vol. 11, (1996), 135