

CRESCIMENTO DE DIAMANTE CVD EM GRANDES ÁREAS

Amorim, A.¹, Alves, A. R.¹, Eichenberger Neto, J.¹, Trava-Airoldi, V. J.², Corat, E. J.², Moro, J. R.¹.

Rua Alexandre R. Barbosa 45 – Itatiba/SP. CEP.: 13251-900 –
amauriamorim@globo.com

1 - PPGSS-ECM – Programa de Pós-Graduação *Strictu Sensu* em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade São Francisco – Itatiba/SP.

2 - LAS – Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) – São José dos Campos/SP.

Resumo

O objetivo do trabalho é o estudo do crescimento de diamante CVD, assistido por filamento quente (HFCVD), em superfícies circulares de 10 cm de diâmetro, em substratos de silício (100) de 250 μm de espessura. As amostras obtidas foram analisadas por Espectroscopia de Espalhamento RAMAN e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi estabelecido experimentalmente o fluxo ótimo de trabalho de mistura gasosa assim também como a forma de sua entrada no reator de filamento quente. Obteve-se com sucesso amostras de 30 μm de espessura de diamante CVD de boa qualidade, e foram realizados ensaios destrutivos de longa duração de crescimento.

PALAVRAS CHAVES: Diamante CVD, Grandes Áreas, HFCVD.

INTRODUÇÃO

O diamante tem algumas das propriedades físicas mais extremas de todos os materiais, tais como: maior dureza (90 GPa), menor compressibilidade ($8,3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$), maior condutividade térmica a temperatura ambiente ($2 \cdot 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), baixo coeficiente de dilatação ($1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), é transparente na região espectral do ultravioleta ao infravermelho, bom isolante elétrico a temperatura ambiente, possui coeficiente de atrito equivalente ao teflon, alto índice de refração (2,417 para luz amarela do sódio $\lambda = 589 \text{ nm}$), admite vários tipos de dopagens, quimicamente inerte a temperatura ambiente, resistente a radiações cósmicas e atende requisitos para implantes ósseos ^(1,2).

A simples observação de algumas dessas propriedades indica que o diamante é insuperável para o corte e abrasão de materiais não ferrosos. De fato, o uso de diamante natural em ferramentas de corte e abrasão já está estabelecido. O uso industrial deste tipo de ferramenta se tornou uma realidade desde a década de 50 do século XX, com o advento da produção artificial pelo processo de alta pressão e alta temperatura (HPHT). Contudo, o uso prático do diamante, na ciência ou na engenharia, foi limitado por ser escasso e dispendioso. Com o recente desenvolvimento das técnicas para depositar filmes do diamante, em uma variedade de materiais de suporte, ou substrato, começa a existir a possibilidade de explorar estas propriedades em muitas aplicações, revelando o diamante como um material promissor da engenharia de materiais.

Apesar do grande desenvolvimento alcançado e das vantagens inequívocas nas aplicações do diamante, sua utilização ainda não atingiu os níveis de mercado previstos. Como material de engenharia, o diamante ainda encontra um obstáculo para sua disseminação e popularização: o alto custo de produção. Os esforços dos pesquisadores em reduzir estes custos têm sido muito grandes nos últimos anos. De um custo na ordem de 50 a 100 dólares por quilate, no final da penúltima década do século passado, e atualmente os reatores de última geração podem produzir diamante a um custo de 5 dólares por quilate ⁽³⁾.

Apesar do interesse científico e econômico em se promover o crescimento de diamante em grandes áreas, não se encontram na literatura científica muitas referências sobre esse tema. Na verdade, a tecnologia para crescimento de diamante em grandes áreas é cercada por sigilo e segredos. O maior interesse no desenvolvimento da tecnologia de crescimento de diamantes em grandes áreas é que ela parece ser uma resposta a um dos limites à utilização do diamante como material de engenharia. Seu desenvolvimento acabaria por reduzir custos, uma vez que promovendo o crescimento em grandes áreas, o diamante poderia ser fracionado, e permitir sua utilização a um custo menor nas aplicações já estabelecidas, principalmente como ferramentas de corte e abrasão de materiais não ferrosos, além de possibilitar novas aplicações, como por exemplo, em janelas ópticas e dissipadores de calor.

MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa secção é descrita a parte experimental dos testes propostos de crescimento de diamante *CVD* em grandes superfícies. Primeiramente, é descrito o sistema experimental utilizado, e depois, são descritos os testes de diversas durações realizados e a proposta de ensaios de longa duração até a fragmentação do substrato e da amostra.

Na Figura 1 é mostrado um desenho esquemático do sistema experimental:

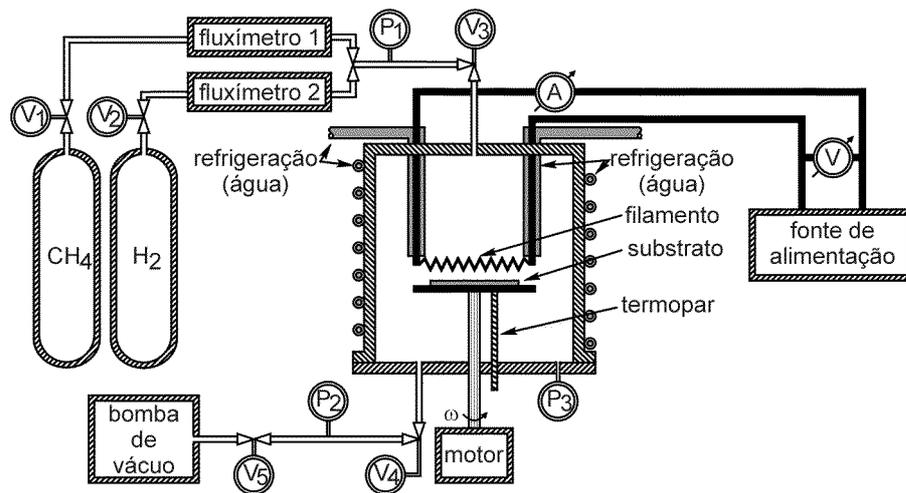


Fig. 1: Esquema da montagem experimental para crescimento de diamante.

Os gases hidrogênio (H_2) e metano (CH_4) são guardados em recipientes distintos, e misturados após a passagem por dois fluxímetros digitais MKS 247 Tipo D. Após a passagem pelo misturador, são introduzidos na câmara de vácuo do reator, que é refrigerada à água na sua parte externa. Esta câmara é ligada a uma bomba de vácuo tipo E2M8 – BOC – Edwards, que mantém a pressão constante no seu interior, propiciando uma das condições de crescimento do diamante.

Os filamentos de tungstênio de 123 μm de diâmetro são utilizados no reator. Inicialmente o número de filamentos era de 16. Os filamentos são alimentados por uma fonte de tensão AC de 220 V. Um transformador pode ser utilizado a fim de se passar corrente pelos filamentos. Os passantes de corrente são blindados e refrigerados à água.

Na Figura 2 é apresentado um desenho esquemático detalhando o interior do reator, representando o porta substrato, porta filamentos, janelas de observação e rotor do porta substrato.

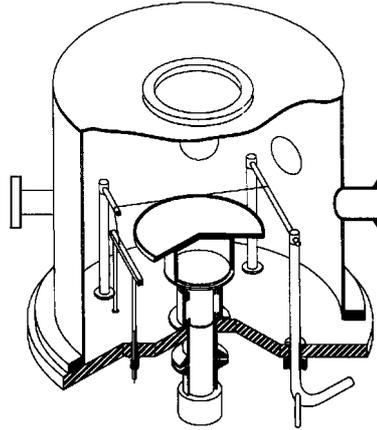


Fig. 2: Desenho esquemático do reator de grande porte.

Utilizando o reator mostrado na Figura 3 foram realizados três testes de crescimento de diamante *CVD*, variando-se o tempo de deposição.

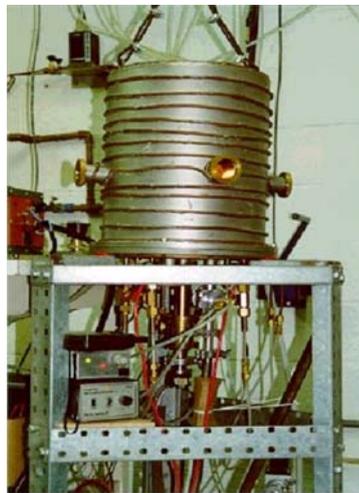


Fig. 3: Fotografia do reator em funcionamento.

Na Tabela I é mostrado o tempo de duração de cada crescimento das amostras. O número de filamentos utilizados no reator de grande porte foi 16, a intensidade de corrente elétrica total nos filamentos foi 64 A. A pressão na câmara do reator foi mantida em 50 mbar. Os fluxos utilizados para a mistura gasosa foram de 100 *sccm* de gás hidrogênio e de 2 *sccm* de gás metano estabelecidos em procedimentos passados ⁽⁴⁾.

Tabela I: Testes de crescimento de diversas durações

Amostra	1	2	3
Tempo de crescimento (h)	6	12	24

Foram feitas análises de espectroscopia de espalhamento Raman, no sentido diametral da amostra de 5 mm em 5 mm, para avaliar a qualidade do filme crescido, e ainda, se houve deslocamento do pico do diamante ao redor de 1332 cm^{-1} . Para esse tipo de procedimento encontram-se na literatura científica alguns exemplos ^(5,6). O desenho da Figura 4 mostra os pontos escolhidos na amostra.

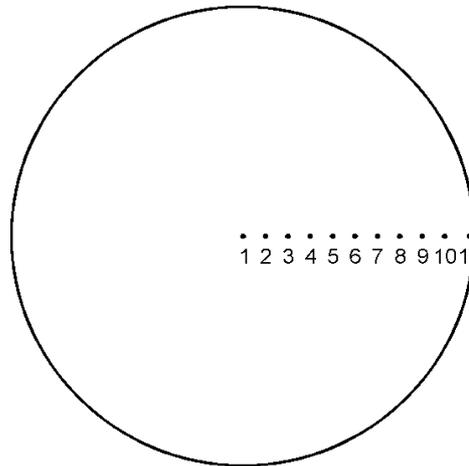


Fig. 4: A posição dos pontos escolhidos da amostra para análise de espectroscopia Raman varia de 5 mm em 5 mm.

Finalmente foram crescidas amostras com a finalidade de estabelecer até que ponto se poderia chegar com o desenvolvimento obtido. Assim, duas amostras foram crescidas por um tempo relativamente longo, nas condições ideais estabelecidas anteriormente ⁽⁴⁾, até o ponto de sua fragmentação.

RESULTADOS

A amostra 3 foi crescida por 24 horas ininterruptas. Observada sua superfície, notou-se que a superfície estava uniforme e que o filme cresceu por todo o substrato. Análises de microscopia óptica revelaram uma superfície do diamante com uma boa uniformidade do filme em todo o substrato. Na Figura 5 tem-se a fotografia da amostra 3.



Fig. 5: Fotografia da amostra 3 de diamante *CVD* crescido por 24 horas.

Uma análise de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra, colocada no centro do porta substrato e crescida nas mesmas condições da amostra 3, é apresentada da Figura 6. Esse procedimento foi adotado para não se fracionar o filme crescido.

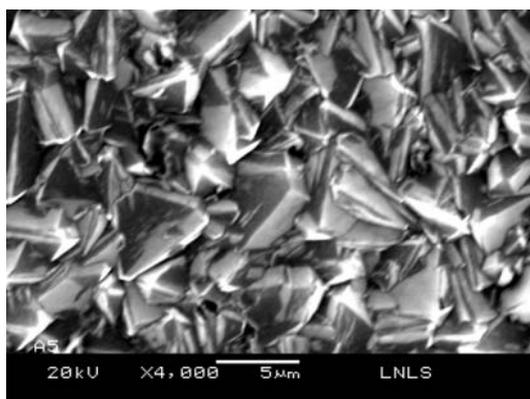


Fig. 6: Análise MEV de uma amostra crescida nas mesmas condições da amostra 3, na região central do porta substrato.

Foram feitas análises de espectroscopia Raman no sentido diametral da amostra de 5 mm em 5 mm para que pudesse ser avaliado a qualidade do filme crescido e ainda se houve deslocamento do pico do diamante ao redor de 1332 cm^{-1} . Nas Figuras 7, 8 e 9 são mostradas diagramas típicos das amostras 1, 2 e 3 respectivamente em algumas posições da amostra. Observa-se destes espectros que o diamante é de boa qualidade, apresentando em todas as amostras o pico característico do diamante natural centrado em 1332 cm^{-1} .

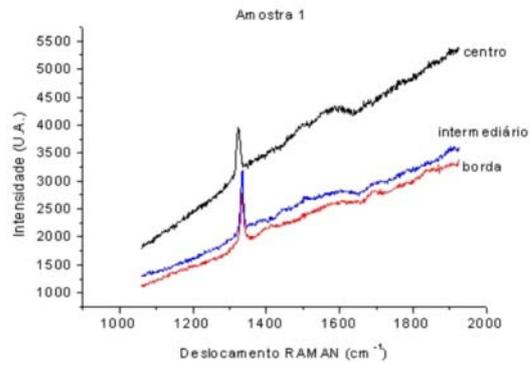


Fig. 7: Espectroscopia de espalhamento Raman para a amostra 1.

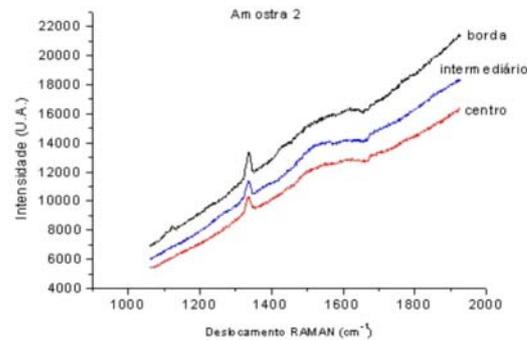


Fig. 8: Espectroscopia de espalhamento Raman para a amostra 2.

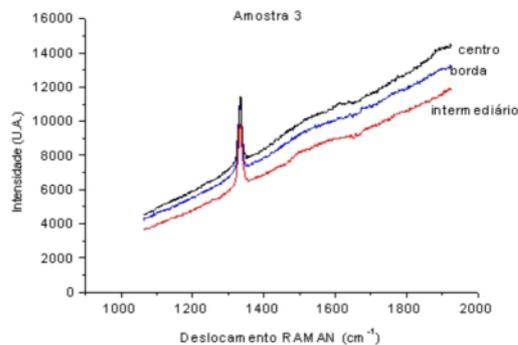


Fig. 9: Espectroscopia de espalhamento Raman para a amostra 3.

Nas Figuras 10 a 12 temos o pico do espalhamento Raman para as várias posições medidas a partir do centro da amostra de acordo com a Figura 4. Nota-se na análise da variação do pico Raman que para a amostra 1 com 6 horas de crescimento, houve variação acima e abaixo de 1332 cm^{-1} , mas para a amostra 2, com o dobro intervalo de tempo de crescimento, os picos estão ligeiramente acima de 1332 cm^{-1} . Este comportamento ligeiramente superior a 1332 cm^{-1} , para os picos Raman, se repete também para a amostra 3. Desta forma, comparando os resultados obtidos ao diamante natural de referência sem "stress", pico centrado em 1332 cm^{-1} , temos que o "stress" no diamante crescido ficou ligeiramente compressivo ⁽⁷⁾.

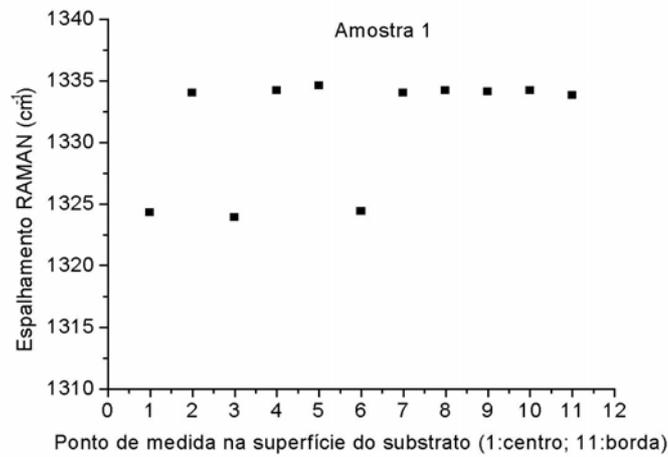


Fig. 10: Variação do pico de espalhamento Raman em função da posição para o diamante-CVD da amostra 1.

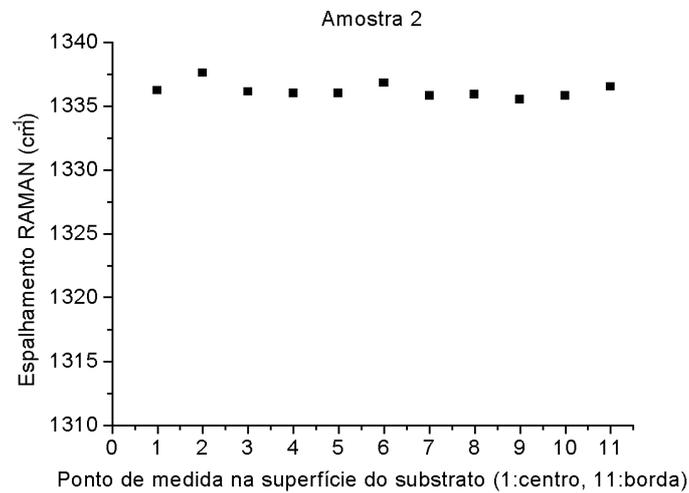


Fig. 11: Variação do pico de espalhamento Raman em função da posição para o diamante-CVD da amostra 2.

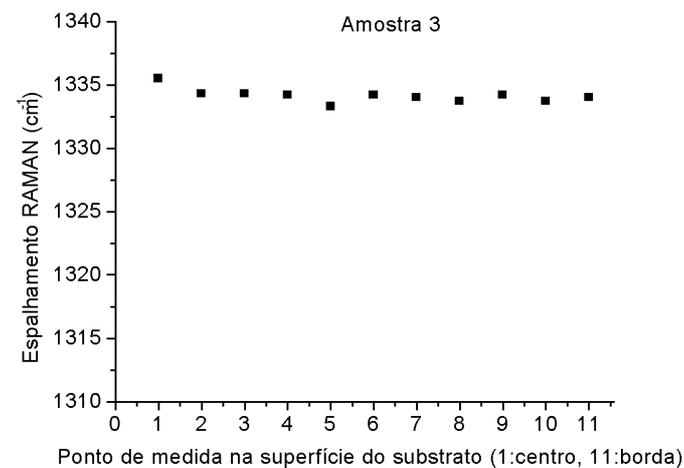


Fig. 12: Variação do pico de espalhamento Raman em função da posição para o diamante-CVD da amostra 3.

Observa-se que a maior variação do pico Raman ocorre entre o ponto 1 central e o ponto 4, que está localizado a 2 cm do centro da amostra 3.

Os dois crescimentos finais foram realizados pretendendo avaliar o limite máximo do tempo de crescimento do filme de diamante, que pode ser depositado sem dano sobre um substrato de silício (100) de 4 polegadas de diâmetro e 250 μm de espessura.

Utilizamos os fluxos de 100 *sccm* de H_2 e 2 *sccm* de CH_4 , o número de filamentos utilizados foi de 16 filamentos, a intensidade total de corrente elétrica igual a 64 A e a pressão na câmara do reator igual a 50 mbar. Na primeira tentativa o substrato se rompeu com 50 horas de crescimento. Na segunda tentativa, o filme de diamante que foi crescido com as mesmas condições, só que por um tempo de deposição de 70 h. Nota-se que o substrato e o filme se partem e se desprendem. A espessura do final do filme de diamante é de 69 μm e a taxa de crescimento é próxima a 1 $\mu\text{m}/\text{h}$. As Figuras 13 a e 13 b mostram o estado final das amostras crescidas e dos substratos.

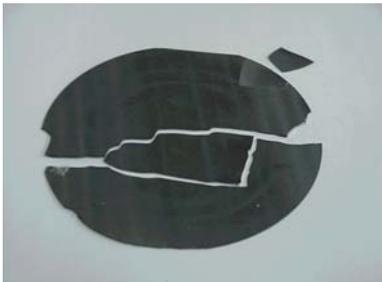


Figura 14 a: Crescimento de 50 horas

Figura 14 b: Crescimento de 70 horas

Pode-se apresentar como resultado desses ensaios os valores obtidos de duração máxima de crescimento como a média aritmética e o desvio padrão amostral de (60 ± 14) horas. Contudo, a incerteza associada é relativamente grande devido ao pequeno número de ensaios realizados. Outro ponto a ser considerado, é que a destruição do filme e do substrato se deu durante o processo de crescimento. Deve-se lembrar que ao se resfriar a amostra e o substrato, iriam ocorrer contrações térmicas distintas do diamante *CVD* depositado e do substrato de silício utilizado. Assim sendo, não se pode afirmar que são possíveis de serem obtidas amostras com processos de crescimento de 60 horas.

CONCLUSÕES

A análise da espectroscopia de Espalhamento Raman evidencia o crescimento de diamante de boa qualidade, em substratos circulares de silício (100) de 250 μm de espessura e de 10 cm de diâmetro, com ligeiro “*stress*” compressivo. O desenvolvimento alcançado permite crescimento por 24 horas obtendo filmes de espessura de 30 μm . As propriedades e taxas de crescimento do diamante nas superfícies dos substratos utilizados foram uniformes.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) de Campinas, pela caracterização do diamante obtido por microscopia eletrônica de varredura e ao técnico de laboratório Sr. José Antônio Formenti Baptista pela preciosa colaboração. A FAPESP pelo apoio financeiro, processo nº 2003/08930-5.

BIBLIOGRAFIA

-
- (1) MAY, Paul W. Diamond thin Films: a 21st-century material. *Phil. Trans. The Royal Society, Londres*, v. 358, p. 473-495, 2000.
 - (2) REGEL, Liya. L., WILCOX, Willian. R. Diamond Film Deposition by Chemical Vapor Transport. *Acta Astronáutica*, Elsevier Science, v. 48, n. 2-3, p. 129-144, 2001.
 - (3) MIYOSHI, K. e WU, R.L.C.. Measurements and diagnostics of diamond films and coatings. *Measurement*, v. 29, p.113-126, 2001.
 - (4) AMORIM, A., ALVES, A. R., EICHENBERGER N., J., TRAVA-AIROLDI, V. J., CORAT, E. J., MORO, J. R. Large area CVD diamond grown in hot filament reactor. Submetido à *Materials Research* 2003.
 - (5) YU, Jie et al. Large area diamond films growth in multi-filament chemical vapor deposition. *Materials Science Engineering B* 57, Elsevier Science, p. 255-258, 1999.
 - (6) FLÖTER, A. et al. The nucleation and growth of large area, highly oriented diamonds films on silicon substrates. *Diamond and Related Materials* 7. Elsevier Science, p. 283-288, 1998.
 - (7) NAKAMURA, Y et al. Measurement of internal stresses in CVD diamond films. *Thin Solid Films* 308-309, p.249-253, 1997.

CVD DIAMOND GROWTH ON LARGE AREAS

ABSTRACT

The objective of this work is to study CVD diamond growth assisted by hot filament (HFCVD) over circular silicon substrate with the diameter of 10cm and 250 μ m of thickness. The samples were analyzed by SEM and Raman Spectroscopy. The optimum gas flow and the way it enters in the reactor were established. Good quality samples of CVD diamond films with 30 μ m of thickness were obtained successfully and destructive experiments with long duration were done.

Key words: CVD diamond, large area, HFCVD.