



## DEPOSIÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE POLICRISTALINO CVD USANDO MPACVD

SIERRA, G. J.<sup>1</sup>, Corat, E. J.<sup>2</sup>, Trava-Airoldi, V. J.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil Aluno de Mestrado do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - CMS.

<sup>2</sup> Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores – CMS. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil

javiersierra25@gmail.com

---

**Resumo.** O propósito deste trabalho foi o de levantar alguns parâmetros importantes para estudos de crescimento de diamante, grau monocristalino, para aplicações espaciais, nas áreas de microeletrônica e óptica. Filmes de diamante policristalino foram depositados pela técnica MPACVD (do inglês Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) em substratos de silício e nióbio utilizando dois arranjos de porta-amostra. Uma fonte de potência de 6kW e um gerador de microondas de 2.45 GHz foram usados para ativar uma mistura gasosa de hidrogênio e metano na proporção 2% de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>. Usou-se potência de entrada entre 2.4 – 3.6 kW, temperatura de deposição 815 °C-1128 °C, 211 Torr de pressão durante 7h de crescimento. O controle da temperatura é feito com um pirômetro ótico de alta resolução de duas cores no faixa de 390 °C a 1300 °C. Os filmes obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV) e espectroscopia Raman.

---

**Palavras-chave:** Diamante CVD, MPACVD, Filmes finos e espessos, Plasma.

### 1. Introdução

O diamante é um dos materiais possuidores de boas propriedades mecânicas, óticas, químicas e eletrônicas essenciais para aplicações em tecnologia de ponta no mundo [Boussadi et al. 2018] e [Tallaire et al. 2017]. Propriedades tais como: extrema dureza, alta condutividade térmica, excelente transparência no infravermelho, fazem dele um material promissor para diversas aplicações tecnológicas tais como dispositivos na troca de calor, lentes óticas para microscópios, janelas transparentes para o infravermelho, sensores, ferramentas de corte e usinagem, semicondutores em dispositivos de potência, entre outras [Nad and Asmussen 2016] e [Mallik 2016].

Um dos obstáculos na deposição de diamante CVD é a quebra e/ou delaminação dos filmes devido a estresse intrínsecos e extrínsecos; ocorrido por defeitos inerentes do filme para o



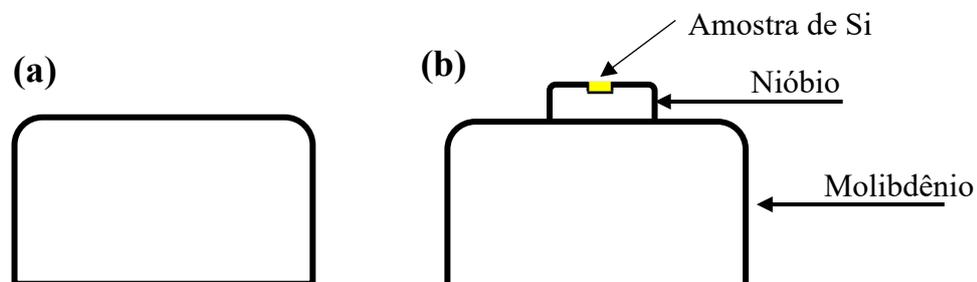
primeiro e diferença do coeficiente de expansão térmica do substrato e do filme de diamante para o segundo [Alves et al. 2008]. O foco da pesquisa tem-se centrado na procura de maiores taxas de crescimento, maior área de deposição, na eficiência de crescimento de diamante e obtenção de filmes de alta qualidade e tecnologias para longos processos de deposição estáveis [Lu et al. 2013].

Neste trabalho tem-se como objetivo a deposição de filmes de diamante policristalino sobre silício e nióbio com uma mistura gasosa de  $H_2/CH_4$  usando diferentes formatos de porta-amostra na procura de altas densidades de plasma, altas pressões (150 – 280 Torr) e uniformidade da temperatura em um reator MPACVD de alta energia.

## 2. Metodologia

Um reator MPACVD com gerador de micro-ondas de 2,45 GHz e 6 kW de potência máxima foi usado para a formação de plasma. Os filmes de diamante policristalino foram sintetizados em substratos de Silício e Nióbio com uma mistura gasosa de 2% de  $CH_4/H_2$  operando entre 2.0 e 3.6 kW de potência, com temperaturas de crescimento entre 815 e 1128 °C a pressão constante de 211 Torr, durante 7 h de crescimento para as 4 amostras.

Foram usados dois tipos de porta-amostras, um primeiro arranjo foi em molibdênio (Figura 1a) e um segundo foi em nióbio com uma cavidade no centro (Figura 1b). As amostras Nb2604, Nb2709, Si2704 foram crescidas no porta-amostra (b) e amostra Si1407 no porta-amostra (a). As amostras de silício passaram por um processo de limpeza com desengordurante, tinner e álcool isopropílico, cada um por 8 min no ultrassom respectivamente. Após da limpeza se fez a sementeira do diamante utilizando o método chamado ESND (do inglês, Electrostatic Self-Assembly Seeding of Nanocrystalline Diamond), onde o silício é imerso em uma solução polimérica de caráter catiônico conhecida como PDDA (do inglês, *poly(diallyldimethylammonium chloride)*) por 30 minutos [Wang et al. 2017]. Depois é submerso em uma solução aniônica de nano partículas de diamante PSS (do inglês, *poly sodium styrenesulfonate*) por mais 30 minutos, sendo lavado em água DI após cada etapa para remover o excesso de polímero e PSS.



**Figura 1.** Esquema do porta-amostra. (a) Porta-amostra de Molibdênio. (b) Porta amostra de nióbio. Fonte: Produção do autor.



Experimento	Amostra	Tempo (h)	Pressão (Torr)	Temperatura (°C)	Potência da fonte (kW)
1	Nb2604	7	212	815	3.0
2	Nb2704	7	211	920	3.6
	Si2704	7	211	920	3.6
3	Si1407	7	211	1128	2.4

**Tabela 1.** Condições de crescimento mantidas para o experimento 1, 2 e 3.

A deposição dos filmes de diamante policristalino é realizada em três experimentos de acordo as condições de crescimento da Tabela 1. A amostra Si2704 de silício foi colocada no centro da cavidade do porta-amostra de nióbio (Figura 1b). As amostras foram caracterizadas por microscopia de eletrônica de varredura FEG – MEV e Espectroscopia de Espalhamento Raman com laser de 633 nm de comprimento de onda.

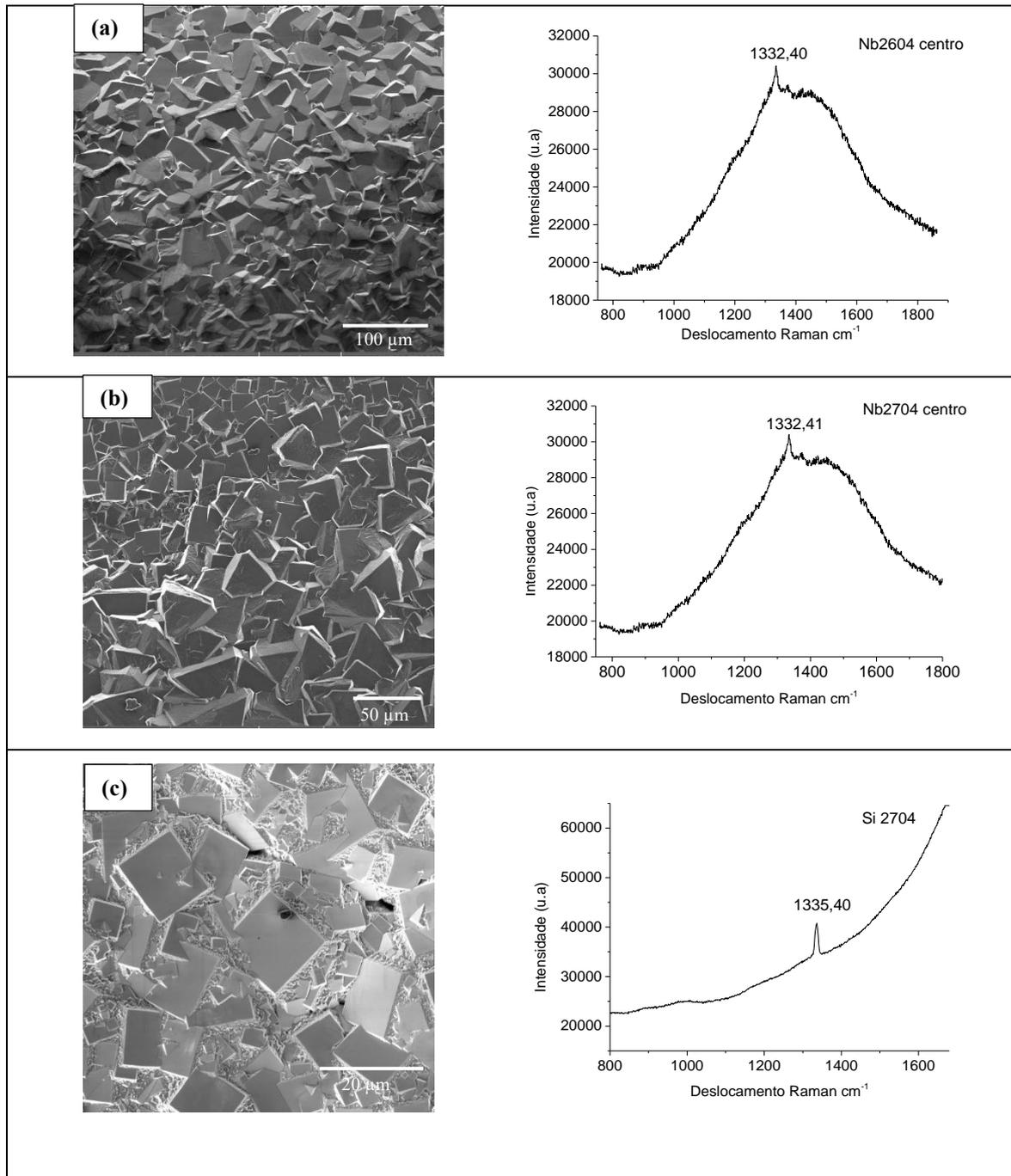
### 3. Resultados e Discussão

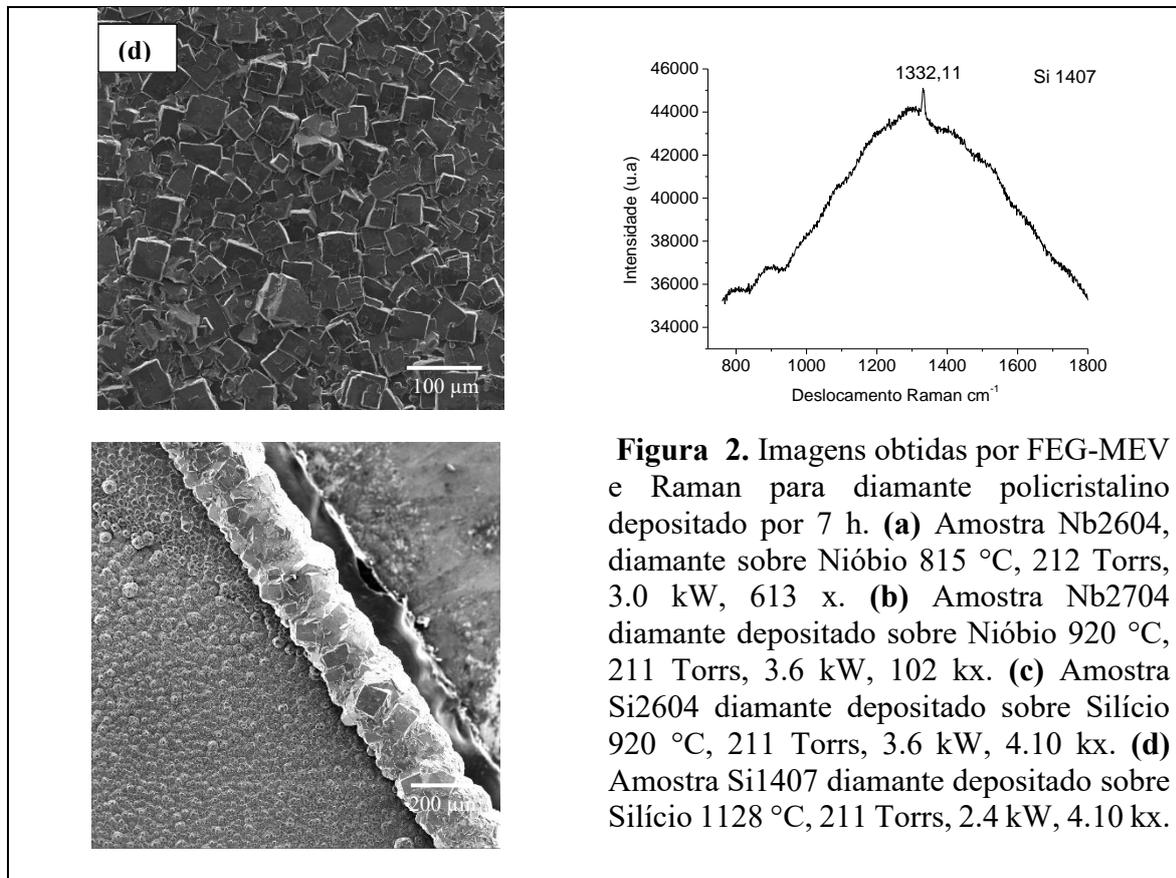
De forma geral observa-se o crescimento do diamante para todas as amostras onde a orientação do filme de diamante não foi uniforme. Na amostra Si2704, estima-se que houve influência na taxa de crescimento pela profundidade da cavidade criada no porta-amostra de nióbio realizada para ter uma melhor distribuição de plasma e temperatura. De acordo com o que outros autores mostraram em seus trabalhos, essa influência na diminuição da taxa de crescimento é uma variável a mais no processo de deposição do diamante [Wu, Chen and Liao 2016].

Na amostra Si1407, foi depositado diamante no silício usando a configuração do porta-amostra de molibdênio (Figura 1a), o filme obtido não é uniforme apresentando uma orientação preferencial na área central diferente da região próxima à borda. O porta-substrato de molibdênio utilizado requer estudos mais profundos para a deposição de diamante sobre silício a alta pressão e descargas de altas densidades de plasma. De qualquer forma, a qualidade dos filmes de diamante obtidas foi estudada com as técnicas FEG e de Espectroscopia de Espalhamento Raman, conforme mostram as Figuras. 2a-d. Na Figura. 2a, observa-se uma morfologia com crescimento preferencial tipo (111), mas a qualidade ainda não está boa. Na Figura. 2b observa-se uma morfologia mista (100) e (111), mas também com qualidade baixa. Nas Figuras. 2c e d. mostra-se dois filmes cujos parâmetros de crescimento foram adequados para se obter uma estrutura morfológica do tipo (100), sendo o filme mostrado em 2c tem melhor qualidade. Uma das dificuldades encontradas é a distribuição não uniforme da temperatura, formando pontos quentes e favorecendo uma maior taxa de crescimento nas bordas da amostra ( Figura 2(d)) [Yamada, Chayahara and Mokuno 2018]. Neste trabalho se desenvolveu um porta-mostra com uma cavidade no centro



de acordo as configurações técnicas de nosso reator, conseguindo uma melhor distribuição da temperatura e do plasma, diminuindo a formação de pontos quentes. Pela definição de [Wu, Chen and Liao 2016] é conhecido como porta-amostra fechado o que tem uma ou várias cavidades e aberto para os que não as tem.





As análises Raman, observa-se para as amostras Nb2604, Nb2704 e Si1407 apresentam o pico característico do diamante em  $1332.40 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1332.41 \text{ cm}^{-1}$  e  $1332,11 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, enquanto para a amostra Si2704 foi em  $1335,4$ . A amostra Si2704 apresenta um pico característico do diamante, onde o seu crescimento foi pobre devido à influência da cavidade citada anteriormente.

#### 4. Conclusão

Em resumo, se desenvolveu um novo porta-amostra obtendo melhoras na uniformidade da temperatura e do plasma sobre a amostra, permitindo a deposição de filmes de diamantes em pressões mais altas, próximas a 250 Torr e altas densidades de plasma diminuindo a formação de pontos quentes. Com este porta-amostra abre a possibilidade de conseguir depositar diamante com maiores taxas de deposição e obtendo filmes de diamante CVD de melhor qualidade. A profundidade da cavidade usada para assentar as amostras mostrou que existe uma influência significativa com taxa de deposição do diamante CVD. Alguns dos parâmetros estudados, certamente nos ajudará para os próximos estudos, que estará relacionado com a deposição de diamante monocristalino (SCD).



*Agradecimentos: Os autores agradecem o apoio da CAPES pelo auxílio da bolsa de estudo, da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).*

## **Referências**

- Alves, A. R. et al. (2008) Filmes de diamante CVD em grandes áreas obtidos por crescimentos sucessivos em etapas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 13, n. 3, p. 569–578.
- Boussadi, A. et al. (2018) Reduction of dislocation densities in single crystal CVD diamond by confinement in the lateral sector. **Diamond and Related Materials**, v. 83, p. 162–169.
- Lu, J. et al. (2013) Experimentally defining the safe and efficient, high pressure microwave plasma assisted CVD operating regime for single crystal diamond synthesis. **Diamond and Related Materials**, v. 37, p. 17–28.
- Mallik, A. (2016) Microwave Plasma CVD Grown Single Crystal Diamonds – A Review. **Journal of Coating Science and Technology**, v. 3, n. 2, p. 75–99.
- Nad, S.; ASMUSSEN, J. (2016) Analyses of single crystal diamond substrates grown in a pocket substrate holder via MPACVD. **Diamond and Related Materials**, v. 66, p. 36–46.
- Tallaire, A. et al. (2017) Thick CVD diamond films grown on high-quality type IIa HPHT diamond substrates from New Diamond Technology. **Diamond and Related Materials**, v. 77, p. 146–152.
- Wang, T. et al. (2017) Enhanced nucleation of diamond on three dimensional tools via stabilized colloidal nanodiamond in electrostatic self-assembly seeding process. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 506, p. 543–552.
- Wu, G.; Chen, M.-H.; Liao, J. (2016) The influence of recess depth and crystallographic orientation of seed sides on homoepitaxial growth of CVD single crystal diamonds. **Diamond and Related Materials**, v. 65, p. 144–151.
- Yamada, H.; Chayahara, A.; Mokuno, Y. (2018) Effect of Ar addition on uniformity of diamond growth by using microwave plasma chemical vapor deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 87, p. 143–148.