

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Coordenação de Formação Científica

Mestrado Profissional em Física

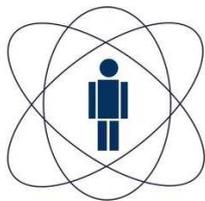
**Instrumentação e automação de um sistema de
RF Magnetron Sputtering para produção de
recobrimentos Nanoestruturados**

Henrique Sendão de Mello

Prof. Orientador: Alexandre Mello de Paula Silva, D.Sc

Rio de Janeiro

24/02/2014



Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Coordenação de Formação Científica

Mestrado Profissional em Física

**Instrumentação e automação de um sistema de
RF Magnetron Sputtering para produção de
recobrimentos Nanoestruturados**

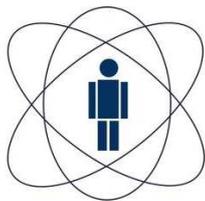
Henrique Sendão de Mello

Dissertação apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas como requisito para a obtenção do título de mestre em Ciências Físicas.

Prof. Orientador: Alexandre Mello de Paula Silva, D.Sc

Rio de Janeiro

24/02/2014



Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Coordenação de Formação Científica

Mestrado Profissional em Física

**Instrumentação e automação de um sistema de
RF Magnetron Sputtering para produção de
recobrimentos Nanoestruturados**

Autor:

Henrique Sendão de Mello

Orientador:

Prof. Alexandre Mello de Paula Silva, D.Sc

Examinador:

Prof. Rubem Luis Sommer, D.Sc

Examinador:

Prof. Waltencir dos Santos Andrade, D.Sc

Rio de Janeiro

24/02/2014

Dedico este trabalho ao meu querido Vô Fernando (in memoriam)

Por seu exemplo de vida, força e fé.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, que permitiu a conclusão deste trabalho.

Aos Professores do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, por seu amor e sua dedicação a ciência, e ao desenvolvimento desta no Brasil.

Ao Amigo e professor Alexandre Mello, por toda sua dedicação a pesquisa, por seu suporte incansável durante os anos que estive no CBPF, seu apoio e motivação, sem isso não seria possível a conclusão deste trabalho.

A minha família que me forneceu toda a base para minha formação moral e acadêmica. Em especial ao meu avô, Sr. Fernando Gomes Sendão, por ter sido o maior incentivador para eu cursar o mestrado no CBPF.

Aos amigos que compreenderam minhas ausências durante o desenvolvimento deste trabalho, em especial à Jéssica Costa.

Aos Membros da oficina mecânica do CBPF representados pelo Prof. Rodrigo Félix, que auxiliaram na construção das peças mecânicas.

Aos Membros do NITRio representados pelo Prof. Marcelo P. Albuquerque, que auxiliaram nos registros dos programas de computadores desenvolvidos neste trabalho.

Aos integrantes do grupo de Superfícies e Nanoestruturas, Élviz Meza, Rogelio Ospina, Prof. Fábio Borges, Fabrício Borghi, Rosilane Bahiense e Patricia Gonçalves, pelo apoio incondicional durante o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os amigos do CBPF: as pessoas que trabalham nos laboratórios, nas secretarias, na limpeza e aos demais alunos. Um sincero muito obrigado.

Resumo

Este trabalho apresenta o desenvolvimento do controle e automação de um sistema de deposição de filmes finos por pulverização catódica assistida por radio frequência (RFMS) com geometria de *magnetrons* opostos, também conhecido como RAMS (*Right Angle Magnetron Sputtering*). O sistema de controle proposto visa aumentar a reprodutibilidade de filmes finos de biomateriais como a hidroxiapatita produzidos por RAMS.

Uma sonda de Langmuir foi construída e também automatizada para caracterizar a energia do plasma gerado durante o processo de *sputtering*, correlacionando as medidas de temperatura efetiva dos elétrons (T_{eff}) e densidade de elétrons (ne) com a estequiometria química e estrutura cristalográfica dos filmes produzidos. O programa de controle da sonda foi integrado ao programa de controle do sistema de deposição. Este pacote de *software* foi denominado de *RAMS Control System*.

A taxa de deposição é um parâmetro de entrada do programa RAMS. Esta taxa é calibrada para um material alvo específico, em um processo de *sputtering* submetido a uma pre-determinada condição experimental. Para otimizar a obtenção deste parâmetro foi desenvolvido o programa *XRR Easy Thickness* que analisa curvas de refletividade de raios-x (XRR) medidas em filmes finos, determinando sua espessura e taxa de deposição de forma rápida e segura.

Para testar o controle e automação do sistema RAMS foram depositados filmes nanométricos de hidroxiapatita, variando-se a distância catodo-substrato. Os filmes obtidos apresentaram uma variação de espessura dentro do erro experimental de $\pm 0,5nm$, atestando a reprodutibilidade do sistema desenvolvido. Pelo correto ajuste da energia do plasma em 6eV foi possível a produção de filmes nanométricos cristalinos de HAP por RAMS, a temperatura ambiente, sem a necessidade de tratamentos térmicos posteriores, conforme verificado nos difratogramas de raios-x. Os resultados adequados de temperatura de elétrons $T_{eff} = 11,8eV$ e densidade de elétrons $ne = 2,0 \cdot 10^{15}m^{-3}$ foram obtidos a partir das medidas da sonda de Langmuir.

Este trabalho gerou uma publicação em Notas Técnicas do CBPF, duas patentes de software registradas no INPI e uma publicação internacional em revista indexada de alto impacto.

Palavras-chave: RAMS, Filmes Finos, Instrumentação Científica, Automação de Experimentos, Hidroxiapatita.

Abstract

This paper presents the control and automation development of a thin film deposition system by radio-frequency magnetron sputtering (RFMS) with opposing magnetron geometry, also known as RAMS (Right Angle Magnetron Sputtering). The proposed control system aims to increase the reproducibility of biomaterials thin films like hydroxyapatite, produced by RAMS.

A Langmuir Probe was also built and automated to analyze the plasma sheath energies generated during the sputtering process, correlating the effective electron temperature (T_{eff}) and electron density (ne) measurements to the chemical stoichiometry and crystallographic structure of the produced thin films. The driver of the probe was also integrated with the deposition system control program. That software package was called RAMS Control System.

The film deposition rate is an input parameter of the RAMS program. This rate is calibrated to a specific target material in a sputtering process subjected to an experimental predetermined condition. To optimize the acquisition of this rate parameter it was developed the XRR Easy Thickness program that analyzes measurements of thin film x-ray reflectivity curves (XRR), obtaining its thickness and deposition rate quickly and securely.

For testing the control and automation of the RAMS system, hydroxyapatite nanosized films were deposited, varying the substrate to cathode distance. The films obtained have shown a variation of thickness within an experimental error of $\pm 0,5nm$, attesting the reproducibility of the developed system. In addition, by tuning the plasma sheath energies was possible to produce of crystalline thin films of hydroxyapatite by RAMS, at room temperatures, with no further heat treatments, as verified by x - ray diffraction patterns. The adequate results of effective electron temperature of $T_{eff} = 11,8$ eV and electron density of $ne = 2 \cdot 10^{15}m^{-3}$ were obtained from the Langmuir probe measurements.

This work also generated the publication at Notas Técnicas do CBPF, two software registered patents at INPI-Brasil and an international peer-reviewed paper.

Keywords: RAMS, Thin Films, Scientific Instrumentation, Automation of Experiments, Hydroxyapatite.

Lista de Figuras

1.1	Detalhe de um <i>Magnetron</i> comercial	5
1.2	Diagrama de um RFMS de alvos opostos de Naoe et al,1978	6
1.3	Curva característica de uma sonda de Langmuir	8
1.4	(a) Painel de controle (b) Diagrama em blocos	10
2.1	RAMS desenvolvido no CBPF	12
2.2	Simulação do campo magnético entre as magnetrons	13
2.3	Equipamentos e instrumentos do sistema de RAMS	13
2.4	Diagrama do sistema de vácuo	14
2.5	(a) Bomba mecânica em detalhe, (b) Bomba mecânica do sistema de RAMS	15
2.6	Bomba Turbomolecular do Sistema de RAMS	16
2.7	(A) Exemplo de um rotor de uma TMP; (B) Visão do rotor da Bomba do RAMS	17
2.8	Medidor de vácuo de alcance amplo	18
2.9	Controlador do medidor e Medidor capacitivo	19
2.10	Controlador do MFC e MFC	20
2.11	Diagrama em blocos de um MFC	21
2.12	Saídas analógicas do controlador do MFC com circuito para medição e circuito de eletrônico para ligar e desligar o MFC	22
2.13	Componentes do sistema pneumático	24
2.14	Diagrama do sistema pneumático	24

2.15 (a) Fonte de RF de 13,56MHz, (b) acoplador de impedância e (c) circuito elétrico	25
2.16 Circuito de potência	27
2.17 Circuito lógico de ativação do ignitor do plasma com sua respectiva Tabela verdade	28
2.18 Gráficos para análise da espessura do filme	29
2.19 Tela principal do programa	31
2.20 Abrir arquivo	31
2.21 Carregar arquivo	32
2.22 Gráfico com espectro de refletividade de raios-x	32
2.23 Seção para análise dos dados	33
2.24 Gráfico com dados	33
2.25 Gráfico de dados em escala logarítmica	33
2.26 Gráfico com a localização dos picos	34
2.27 Gráficos com smooth nos dados	35
2.28 Informações sobre o programa	35
2.29 Seção de configurações para análise da espessura	36
2.30 Indicador de taxa de deposição	37
2.31 Arquivo de texto gerado	38
2.32 Interpolação polinomial quadrática	38
2.33 Exibição de resultados encontrados	39
2.34 Ponta de Tungstênio da Sonda de Langmuir	39
2.35 Circuito elétrico do filtro de RF utilizado	40
2.36 Resposta em frequência do filtro de RF	41
2.37 Fonte DC e multímetro	41
2.38 Circuito	42
3.1 Interface do modo manual de operação	46
3.2 Rotina para rampa crescente de potência de RF	47
3.3 Rotina para realização de rampas e patamares de potência	47
3.4 Rotina para rampa decrescente de potência de RF	48
3.5 Imagens da câmera com e sem o plasma na câmara	48
3.6 Interface com o usuário do modo automático	50

3.7	Rotinas de Rampa Crescente da potência de RF	52
3.8	Rotinas de Patamar de potência de RF	54
3.9	Rotina de Rampa Decrescente de potência de RF	55
3.10	Fluxograma simplificado do modo automático de deposição	56
3.11	Interface com o usuário da tela de configurações manuais	57
3.12	Arquivo gerado após a produção de um filme fino	58
3.13	Gráfico construído com os dados de operação	59
3.14	Espessura dos filmes produzidos	61
3.15	Variação da taxa de deposição com a altura z	62
3.16	Interface com o usuário das rotinas de controle, monitoramento e medição da sonda de Langmuir	63
3.17	Interface com o usuário das rotinas para medidas com a sonda de Langmuir	64
3.18	Fluxograma de funcionamento das rotinas para medidas de Langmuir	65
3.19	Interface de análise temporal de um potencial	66
3.20	Fluxograma de funcionamento das rotinas de análise temporal de um potencial	66
3.21	Instruções de ligações elétricas	67
3.22	Tabela de dados de medição	67
3.23	Arquivo de dados medidos automaticamente com a sonda	69
3.24	Medidas com a Sonda de Langmuir em diferentes alturas	70
3.25	Potencial do plasma em relação a altura z	70
3.26	Função de distribuição de energia	71
3.27	Temperatura eletrônica efetiva em função da altura z	72
3.28	Difratograma de um filme de HAP com 700nm de espessura depositado em um substrato de $Si(100)$	73
4.1	Sputtering a ser montado e automatizado	76

Lista de Tabelas

2.1	Comandos utilizados para controle e monitoramento do sistema de vácuo	15
2.2	Comandos para o monitoramento remoto do medidor capacitivo	19
2.3	Comandos utilizados para controle e monitoramento da fonte de RF . .	26
2.4	Comandos utilizados para controle e monitoramento da fonte de DC . .	42
3.1	Tabela com parâmetros de deposição dos filmes da Figura	60

Lista de Abreviaturas

ADC	Conversor analógico para digital (<i>Analog to Digital Converter</i>)
CR	Retorno de carro (<i>Carriage return - 0Dh</i>)
DC (CC)	Corrente contínua (<i>Direct Current</i>)
ddp	Diferença de potencial
GPIB	<i>General Purpose Interface Bus - IEEE-488</i>
HAP	Hidroxiapatita - $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (<i>Hydroxyapatite</i>)
INPI	Instituto Nacional da Propriedade Industrial
LF	Nova linha (<i>LineFeed - 0Ah</i>)
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MFC	Controlador de fluxo de massa (<i>Mass Flow Controller</i>)
NaN	Não é um número (<i>not a number</i>)
PC	Computador pessoal (<i>Personal Computer</i>)
PLD	Deposição por Laser Pulsado (<i>Pulsed Laser Deposition</i>)
PS	<i>Plasma Spray</i>
RAMS	Magnetron Sputtering de Alvos Opostos (<i>Right Angle Magnetron Sputtering</i>)
RF	Radio Frequência (<i>Radio Frequency</i>)
RFMS	Magnetron Sputtering por Radio Frequência (<i>Radio Frequency Magnetron Sputtering</i>)
TMP	Bomba turbo molecular (<i>Turbomolecular Pump</i>)
WRG	Medidor de vácuo de alcance amplo (<i>Wide Range Gauge</i>)
USB	<i>Universal Serial Bus</i>
XRR	Refletividade de raios-x (<i>X-Ray Reflectivity</i>)
DRX	Difração de Raios X

Lista de Símbolos

Λ	Espessura
ΔT	Varição de temperatura
P_i	Potência inicial de RF
P_f	Potência final de RF
Ar	Argônio
O_2	Oxigênio
CaO	Óxido de cálcio
min	Minutos
nm	Nanometros (10^{-9} metros)
t	Tempo
z	Distância entre o substrato e o catodo
V_{fb}	Voltagem de Realimentação da fonte de RF (<i>Voltage Feedback</i>)
P_e	Potência de RF emitida pela Fonte de RF
P_r	Potência de RF refletida para a Fonte de RF
IO	Entrada ou saída (<i>Input output</i>)
S	Rendimento do Sputtering
α	Constante de proporção, dependente de M_1 e M_2
M_1	Massa do íon incidente
M_2	Massa do átomo do alvo
E_i	Energia cinética do íon incidente

E_b	Energia de ligação dos átomos do alvo
V_c	Potencial do catodo
A_c	Área do catodo
V_a	Potencial do anodo
A_a	Área do anodo
Ca/P	Razão Cálcio Fósforo
T_e	Temperatura eletrônica
V_B	Tensão Aplicada à Sonda de Langmuir
Φ_p	Potencial do plasma
Φ_f	Potencial flutuante
n_e	Densidade eletrônica do plasma
I_{ES}	Corrente de saturação eletrônica
I_{IS}	Corrente de saturação iônica
k_B	Constante de Boltzmann
m_e	Massa do elétron
$f_e(V)$	Distribuição de energia dos elétrons
T_{eff}	Temperatura eletrônica efetiva
n_e	Densidade eletrônica
$\langle \epsilon \rangle$	Energia média
λ_e	Livre caminho médio dos elétrons
λ_D	O comprimento de Debye
ϵ_0	Constante de permissividade do vácuo
P_b	Pressão base de vácuo
P_w	Pressão de trabalho
P_a	Pressão absoluta dos gases na câmara
Si	Silício

Sumário

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xi
Sumário	xv
1 Introdução	1
1.1 Motivação	3
1.2 Objetivo	3
1.3 Revisão Bibliográfica	3
1.3.1 Técnicas de Deposição de Filmes Finos por <i>sputtering</i>	3
1.3.2 Sonda de Langmuir	7
1.3.3 Plataforma labview	9
2 Materiais e Métodos	11
2.1 Instrumentos para Controle e Automação do RAMS	11
2.1.1 Sistema de Vácuo	12
2.1.2 Controlador de Fluxo de Massa	19
2.1.3 Obturador pneumático (<i>shutter</i>)	23
2.1.4 Fonte de RF	23
2.1.5 Circuito Ignitor do Plasma	26
2.1.6 Placa de Aquisição de Dados	27
2.1.7 Método para encontrar a taxa de deposição	28

2.2	Instrumentos para Controle da Sonda de Langmuir	39
2.2.1	Filtro de RF	39
2.2.2	Fonte DC e Multímetro	41
3	Resultados e Discussões	43
3.1	Automação do sistema RAMS	43
3.1.1	Operação manual	45
3.1.2	Operação automática	49
3.1.3	Configurações	55
3.1.4	Dados de operação do sistema de controle	58
3.2	Filmes finos produzidos com sistema desenvolvido	60
3.3	Automação da Sonda de Langmuir	62
3.3.1	Dados de Medidas com a sonda de Langmuir	68
3.4	Caracterização do Plasma	69
4	Conclusão	74
4.1	Trabalhos Futuros	75
A	Registros dos programas	77
B	Trabalhos publicados	78
	Referências Bibliográficas	80
	Índice Remissivo	86

Introdução

Atualmente alguns tipos de intervenções cirúrgicas, na área de ortopedia e odontologia, utilizam aços inoxidáveis e ligas de titânio devido as suas propriedades mecânicas e por serem bioinertes, isto é não produzem efeitos nocivos ao organismo[1, 2]. Com o aumento do uso de implantes metálicos em intervenções cirúrgicas, pesquisas tem sido realizadas de modo tornar a superfície desses metais biocompatíveis e bioativas[3, 4], reduzindo a chance de rejeição do implante pelo corpo e induzindo o crescimento ósseo, respectivamente.

Um dos materiais estudados e utilizados como recobrimentos nos implantes metálicos é a hidroxiapatita (HAP - $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) por agregar ao implante, que possui características mecânicas de rigidez e leveza, uma superfície nanométrica e bioativa. Esta superfície é construída com técnicas de deposição de filmes finos como plasma spray (PS), RF Magnetron Sputtering (RFMS - *Radio Frequency Magnetron Sputtering*)[5, 6] e deposição por laser pulsado (PLD - *pulsed laser deposition*)[2] entre outras.

A maioria dos implantes comerciais recobertos com HAP utilizam a técnica de plasma spray para aderir fosfatos de cálcio à superfície do metal. Entretanto esta forma de recobrimento tem sido abandonada devido a sua resposta clínica insatisfatória. O recobrimento não é homogêneo, não é cristalino e contém múltiplas fases minerais, muitas delas tóxicas como o óxido de cálcio (CaO)[7]. Com isso, a técnica de RFMS tornou-se uma opção viável para produção de recobrimentos de HAP, a despeito do seu custo mais elevado em relação a outras técnicas.

A técnica de pulverização catódica (ou *sputtering*) consiste em bombardear os áto-

mos de um alvo com íons com alta energia[6, 8]. Nas colisões entre os íons e o alvo ocorre transferência de momento entre eles. Os átomos do alvo rompem suas ligações e são espalhados em todas as direções[9].

O fenômeno de *sputtering* ocorre quando um gás inerte como o argônio (*Ar*) é ionizado por elétrons com energia maior que sua energia de ionização ($15,75eV$). Os íons de *Ar* são acelerados por um forte campo elétrico entre um catodo (onde se coloca o alvo) e um anodo (onde se coloca o substrato). Este campo elétrico faz os íons de argônio colidirem com alta energia cinética contra o catodo, ejetando átomos, elétrons e partículas lançando-as em todas as direções da câmara de deposição.

Um RFMS utiliza um dispositivo chamado *magnetron*, onde um campo magnético constante é gerado por ímãs permanentes colocados atrás do catodo (alvo), e um campo elétrico alternado variável, obtido através de uma fonte de radiofrequência. A interação do campo magnético com o elétrico de RF permite a ionização do gás e, também, o confinamento do plasma (gás condutor de elétrons e íons em alta temperatura). Isto aumenta a produção e incidência de íons sobre o alvo propiciando maior remoção de partículas do mesmo e gerando, conseqüentemente, maior taxa de deposição[10].

A câmara de deposição necessita ser mantida em pressão negativa (em relação a pressão atmosférica, 10^5Pa) de Argônio (vácuo) para que seja possível a ionização do mesmo. Quanto melhor for o vácuo maior é o livre caminho médio permitindo que as partículas arrancadas do alvo cheguem ao substrato com energia suficiente para formar o filme desejado. Por outro lado, pressões menores que $1mTorr$ ($133Pa$) podem não conter moléculas suficientes de *Ar* para que a ionização e o plasma resultante aconteçam. Neste trabalho foram utilizadas pressões parciais de Argônio e Oxigênio a $5mTorr$ ($0,667Pa$) e $1mTorr$ ($0,133Pa$) respectivamente, resultando na pressão de $6mTorr$ ($0,8Pa$) mantida em uma câmara de vácuo, montada com duas *magnetrons* cilíndricas, com as faces dos catodos em oposição e um campo magnético constante alinhado com o eixo das magnetrons. As *magnetrons* estão opostas e em ângulo reto com um porta substratos em potencial flutuante em relação ao terra. Este sistema foi denominado *Right Angle Magnetron Sputtering* (RAMS) e foi especialmente desenvolvido no CBPF para a deposição de filmes finos cristalinos de HAP à temperatura ambiente[5, 6, 11, 12].

1.1 Motivação

A motivação deste trabalho consistiu em aprimorar a instrumentação científica desenvolvida, aumentando a reprodutibilidade dos filmes e recobrimentos produzidos pelo sistema de RAMS (*Right Angle Magnetron Sputtering*) através da automação do processo e da caracterização dos parâmetros eletrônicos do plasma gerado. O processo automatizado deveria manter as características do sistema como a produção de filmes finos nanoestruturados, aumentar a reprodutibilidade destes recobrimentos e facilitar a utilização do equipamento, principalmente por novos usuários.

1.2 Objetivo

O objetivo deste trabalho consistiu em aprimorar a instrumentação e desenvolver a automação do sistema RAMS, controlando os parâmetros necessários para o correto funcionamento do sistema e viabilizando a reprodutibilidade das amostras produzidas. O sistema para cumprir o objetivo deste trabalho, foi controlado e monitorado por um computador através da *interface* e da plataforma LabView, que atuaria nos instrumentos do RAMS por meio de portas de comunicação e de uma placa de aquisição de dados.

1.3 Revisão Bibliográfica

1.3.1 Técnicas de Deposição de Filmes Finos por *sputtering*

Magnetron Sputtering

A técnica de pulverização catódica, ou *sputtering*, consiste no bombardeamento de um alvo por íons com alta energia[9]. Na colisão entre os íons com alta energia e os átomos do alvo ocorre a transferência de momento entre eles, rompendo as ligações entre os átomos do alvo e espalhando-os em todas as direções da câmara[8].

O fenômeno de *sputtering* ocorre quando um gás inerte, normalmente *Ar*, é ionizado e acelerado por um campo elétrico entre o catodo e o anodo ou o alvo e o substrato, respectivamente. A interação entre o campo elétrico – gerado por uma fonte DC ou RF – um campo magnético constante produz uma força de Lorentz que atua sobre os

elétrons, confinando-os sobre o alvo, assim como o plasma gerado no processo. Os íons positivos (Ar^+) são acelerados contra o material alvo que é colocado sobre ele. O resultado da colisão dos íons Ar^+ com os átomos do alvo produz um arrancamento dos átomos da superfície do alvo em todas as direções[13, 6].

O rendimento de um processo de *sputtering* é definido pelo número de átomos ejetados do alvo por íon incidente[14, 8]. O rendimento do processo está relacionado a energia dos íons, pois a medida que se aumenta a energia dos íons mais material é arrancado, chegando ao ponto em que os íons incidentes passam a ser implantados no alvo.

Os fatores que influenciam diretamente no rendimento são: o ângulo de incidência e a energia dos íons ao colidirem contra o alvo, a massa do íon ionizado (Ne, Ar, Xe) e as características do material alvo como energia de ligação[14].

A Equação (1.1) descreve o rendimento do processo de *sputtering* para energias menores que $1keV$ [15, 6, 5].

$$S = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \cdot \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot \frac{E_i}{E_b} \quad (1.1)$$

Onde: S = Rendimento do Sputtering; α = Constante de proporção, dependente de M_1 e M_2 ; M_1 = Massa do íon incidente; M_2 = Massa do átomo do alvo; E_i = Energia cinética do íon incidente; E_b = Energia de ligação dos átomos do alvo.

A combinação do campo magnético constante com o campo elétrico variável propicia o confinamento magnético do plasma, aumentando o número de partículas que colidem com o alvo e conseqüentemente a eficiência do sistema[6].

Na Figura 1.1 é possível observar os detalhes de um *Magnetron* comercial, o arranjo físico dos ímãs, necessários para gerar as linhas de campo magnético, este da ordem de $150mT$ (1500 Gauss) e conseqüentemente as linhas de campo. O sistema de arrefecimento dos ímãs com água gelada é de suma importância, uma vez que cerca de 90% da energia dos íons é dissipada em calor. O mau funcionamento do sistema de arrefecimento pode provocar o deterioramento precoce dos ímãs e dos alvos.

A pressão dentro da câmara de deposição é também um parâmetro determinante no processo de *sputtering*, pois pressões mais baixas propiciam um livre caminho médio das partículas maior, permitindo que as partículas removidas do alvo cheguem ao substrato com energia suficiente para formar o filme, normalmente utiliza-se pressões

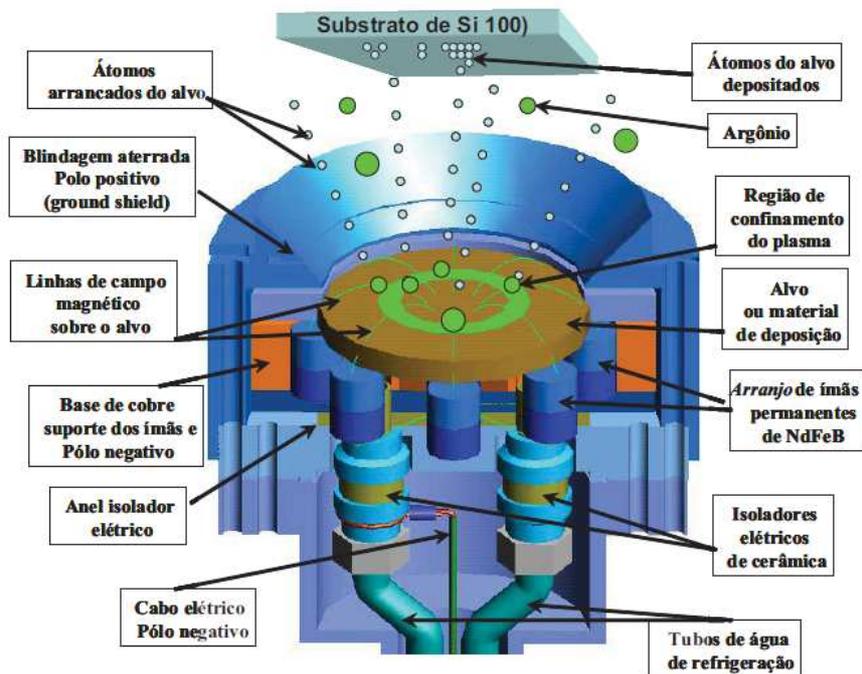


Figura 1.1: Detalhe de um *Magnetron* comercial

maiores que $1mTorr$.

Sputtering Reativo

O *Sputtering* Reativo é obtido pela mistura de um gás reativo com um gás inerte na formação da atmosfera. Os gases reativos normalmente utilizados são o Oxigênio (O_2) e o Nitrogênio (N_2), pois possuem baixo peso molecular[16].

O gás reativo no processo de *sputtering* tem como objetivo controlar a estequiometria do filme produzido[17]. A taxa de deposição, no processo de *sputtering*, é reduzida com a presença do gás reativo (O^-), pois este diminui a presença do gás inerte ionizado (Ar^+)[6].

Sputtering por Radio Frequência

A pulverização de alvos isolantes em um *sputtering* DC é inviabilizada devido ao potencial de blindagem gerado com a isolação do alvo[18], impedindo que os íons de *Ar* sejam acelerados e se colidam com o catodo.

Um RFMS utiliza para uma fonte de RF, com frequência maior que 50kHz , de modo gerar o campo elétrico capaz de acelerar os íons contra o alvo, independentemente de sua resistividade[19]. A impedância do conjunto: alvos mais a pressão de gás, deve ser acoplado de maneira ocorrer a máxima transferência de energia entre a fonte e o sistema. O acoplamento é realizado por um circuito LC, normalmente por um circuito π , evitando que a potência não dissipada no processo retorne e seja dissipada no circuito de potência da fonte de RF.

A frequência de oscilação comumente encontrada em equipamentos de *sputtering* é de $13,56\text{MHz}$, este valor foi definido pela *Federal Communications Commission* para aplicações de *sputtering*[9].

RFMS de alvos opostos e sistema de RAMS

Um RFMS de alvos opostos tem dois *magnetrons* alinhados axialmente (ver Figura 1.2), esta configuração aumenta o confinamento magnético do plasma e consequentemente a taxa de deposição[20, 5, 6].

A geometria dos *magnetrons* evita o fenômeno de *backsputtering*. Este fenômeno provoca a pulverização de partículas depositadas no substrato (filme), devido a colisão entre íons do plasma com alta energia cinética no substrato[5].

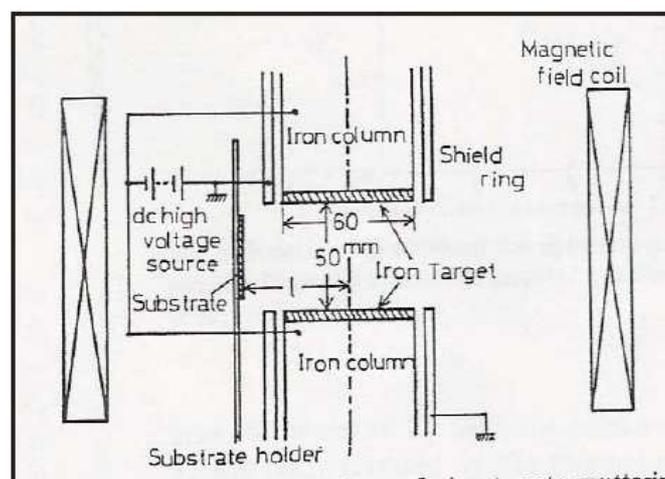


Figura 1.2: Diagrama de um RFMS de alvos opostos de Naoe et al,1978

Um RFMS de alvos opostos foi utilizado para deposição de filmes que possuem

baixa taxa de deposição como filmes de materiais magnéticos[20], de óxidos de cálcio[11] e de diamante, através de alvos de carbono [21].

Inspirado no RFMS de alvos opostos Mello em 2007 [5] desenvolveu o primeiro protótipo do sistema RAMS (*Right Angle Magnetron Sputtering*), com o objetivo de produzir filmes de hidroxiapatita (HAP) cristalinos a temperatura ambiente. A estequiometria dos filmes de HAP foi obtida com o controle da atmosfera adicionando gás reativo (O_2), o plasma formado possui $5mTorr$ de Ar e $1mTorr$ de O_2 .

A razão cálcio fósforo (Ca/P) obtida inicialmente com o RAMS foi de $1,48 \pm 0,08$ por Mello em 2007[5]. López em 2013 [11] obteve Ca/P de $1,68 \pm 0,08$, valor bem próximo da HAP estequiométrica que vale 1,67.

Os filmes produzidos neste reator foram caracterizados submetidos a testes de adesão celular para aplicações biológicas, o RAMS mostrou-se promissor na produção de recobrimentos de HAP, e um bom modelo para estudo da interação de células com a superfície da HAP[12].

1.3.2 Sonda de Langmuir

A sonda de Langmuir é uma sonda eletrostática desenvolvida por Langmuir e Mott-Smith em 1926[22]. Esta técnica permite a caracterização de plasmas, uma vez que um pequeno eletrodo é inserido no plasma e através de uma fonte de CC o polariza com tensões positivas e negativas.

Uma sonda de Langmuir permite, através da medida da corrente elétrica na ponta de prova, a obtenção da energia média dos portadores de carga, a densidade de energia do plasma, o potencial do plasma, o potencial flutuante e etc. A curva característica de uma sonda de Langmuir pode ser observada na Figura 1.3, onde Φ_p é o potencial do plasma e Φ_f é o potencial flutuante.

A teoria clássica da sonda de Langmuir baseia-se na suposição que as partículas dentro da bainha, formada ao redor da sonda, não sofrem colisões, apenas movem-se sob influência do campo elétrico produzido pela sonda[23].

De acordo com a teoria de sondas três grandezas são determinantes para o regime de operação, são eles: o livre caminho médio dos elétrons (λ_e), O comprimento de Debye

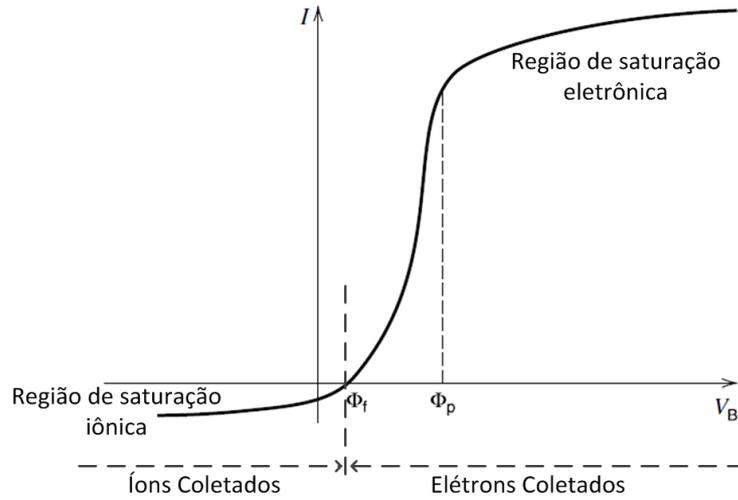


Figura 1.3: Curva característica de uma sonda de Langmuir

(λ_D), obtido pela Equação (1.2) e o comprimento do eletrodo da sonda[24].

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \quad (1.2)$$

Onde: ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo, k_B é a constante de Boltzmann, T_e é a temperatura eletrônica, n_e é a densidade eletrônica e e é a carga do elétron.

No RAMS a sonda opera no regime clássico da sonda de Langmuir e não colisional, por isso será utilizado uma bainha fina e convencional devido $\lambda_e \gg$ tamanho do eletrodo $\gg \lambda_D$ [24].

A função de distribuição de energia eletrônica ($f_e(V)$) pode ser encontrada experimentalmente pelo método de Druyvesteyn[25], devido ao plasma não estar em equilíbrio termodinâmico[22]. Este método também conhecido como método da segunda derivada, onde faz-se a derivada da corrente em relação a V , onde $V = \Phi_p - V_B$. A Equação (1.3) é utilizada para encontrar a $f_e(V)$.

$$f_e(V) = \frac{2m_e}{e^2 A} \sqrt{\frac{2eV}{m_e}} \frac{d^2 I_e}{dV^2} \quad (1.3)$$

A partir da distribuição de energia é possível encontrar a densidade de elétrons (n_e)

e a energia média ($\langle \epsilon \rangle$) utilizando as equações (1.4) e (1.5) respectivamente.

$$n_e = \int_0^{\infty} f_e(\epsilon) d\epsilon \quad (1.4)$$

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{n_e} \int_0^{\infty} \epsilon f_e(\epsilon) d\epsilon \quad (1.5)$$

Uma vez encontrada a energia média com a Equação (1.6) é possível encontrar a temperatura efetiva dos elétrons (T_{eff}).

$$T_{eff} = \frac{2}{3} \langle \epsilon \rangle \quad (1.6)$$

As equações (1.4), (1.5) e (1.6) determinam n_e e T_{eff} independentemente da geometria da sonda, plana cilíndrica ou esférica e para distribuições não Maxwellianas[23].

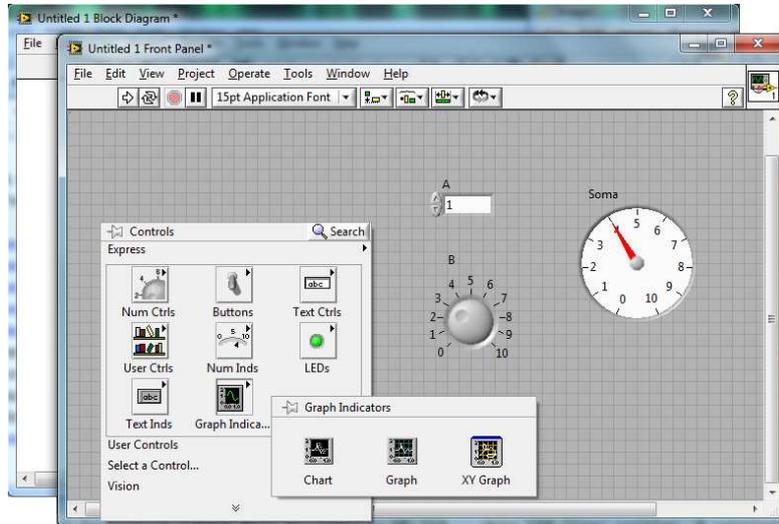
1.3.3 Plataforma labview

O labview é um ambiente de programação gráfico e orientado objeto onde os programas são criados através de ícones. Os programas criados em ambiente labview são chamados VI (*virtual instruments*) [26].

A programação é realizada em dois ambientes, no painel de controle e no diagrama em blocos, como visto na Figura 1.4. O painel de controle torna-se a *interface* com o usuário após o término da programação, nesta *interface* estão contidas as variáveis e indicações do programa, durante sua execução o usuário interage com o programa através das variáveis e indicadores que inseriu nesta janela e conectou no diagrama em blocos.

No diagrama em blocos é realizada a programação gráfica em si, são disponibilizadas subrotinas padrão, como soma, subtração, operações com *strings*, operações com *hardware* do computador e etc. As conexões entre as subrotinas, representadas por ícones, são realizadas através de seus terminais pela ferramenta de “fio”. O programa não permite a conexão de terminais de tipos diferentes, por exemplo a conexão de uma variável indicador de caracteres ANSI com uma variável de controle números naturais[27].

(a)



(b)

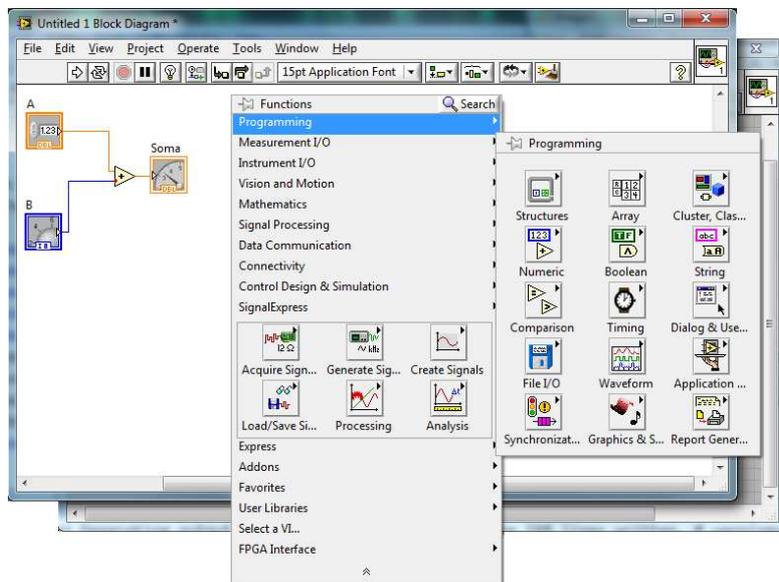


Figura 1.4: (a) Painel de controle (b) Diagrama em blocos

Materiais e Métodos

Neste capítulo é apresentado o equipamento RAMS e seus componentes, instrumentos e o princípio de funcionamento. Os materiais utilizados para medidas com a sonda de Langmuir também são contemplados neste capítulo.

2.1 Instrumentos para Controle e Automação do RAMS

O RF *Magnetron Sputtering* de alvos opostos (RAMS - *Right Angle Magnetron Sputtering*) construído no CBPF (Figura 2.1) tem como característica a capacidade de pulverizar qualquer material, independentemente de sua condutividade elétrica[5]. Baseado nesta característica, utiliza-se este equipamento para deposição de fosfatos de cálcio (materiais cerâmicos e isolantes) como hidroxiapatita (HAP) e diferentes substituições iônicas com F , Zn , Sr [28, 29, 30], entre outros.

O RAMS tem fisicamente os dois *magnetrons* alinhados horizontalmente e formando um ângulo de 90° com o porta amostra. O sistema com esta configuração ocasiona em um plasma mais confinado (vide detalhe do plasma na Figura 2.1), pois as linhas de campo magnético são mais concentradas no centro dos alvos e praticamente caem a zero em regiões perpendiculares ao eixo vertical como pode ser verificado pela simulação realizada na plataforma COMSOL *Multiphysic software* da Figura 2.2 . Esta concentração do campo magnético aumenta a produção e temperatura dos elétrons (energia) e a densidade e energia cinética dos íons produzidos. Com o aumento da taxa de erosão dos alvos pelos íons, aumenta a taxa de deposição nos substratos dos átomos arrancados

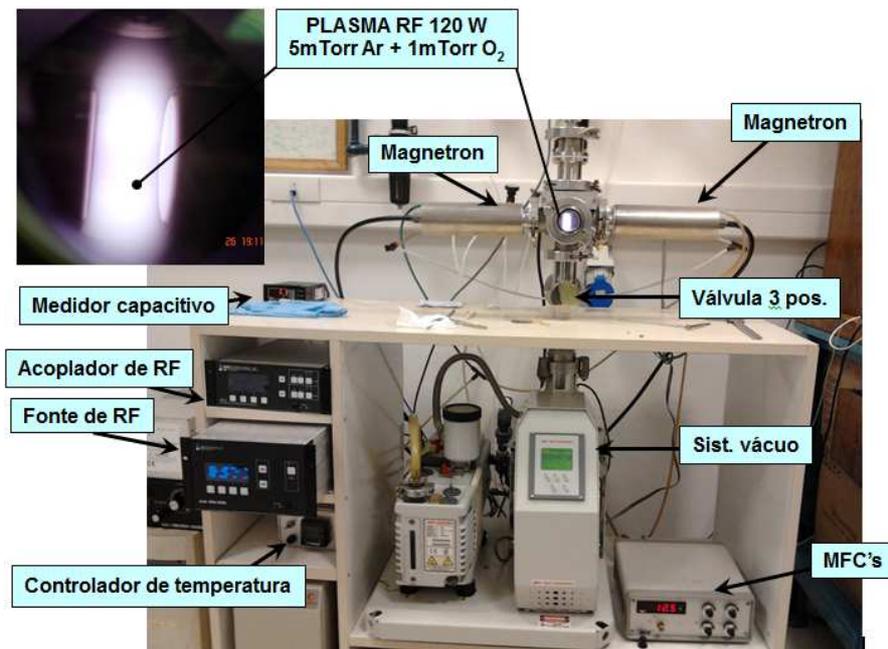


Figura 2.1: RAMS desenvolvido no CBPF

dos alvos . A combinação de uma maior energia cinética dos íons, da escolha da distância alvo-substrato e do potencial flutuante dos substratos promove o crescimento de filmes nanoestruturados de fosfatos de cálcio cristalinos a temperatura ambiente[5, 31].

Em um equipamento de deposição de filmes finos, como neste caso do RAMS , se faz necessário uma atmosfera com baixas pressões. Com isso, existe a necessidade de conectar a câmara de deposição às bombas e aos medidores de vácuo, de forma manter a pressão de base da câmara controlada. Na Figura 2.3 é apresentado um diagrama das conexões dos instrumentos na câmara de vácuo e elétricas com o computador de controle. Os componentes do sistema serão descritos nas subseções a seguir.

2.1.1 Sistema de Vácuo

O sistema de vácuo é responsável por criar e medir uma atmosfera de vácuo na câmara de deposição. O sistema de vácuo utilizado é da marca Edwards e é composto por uma bomba de baixo vácuo, mecânica, acoplada a uma bomba de alto vácuo,

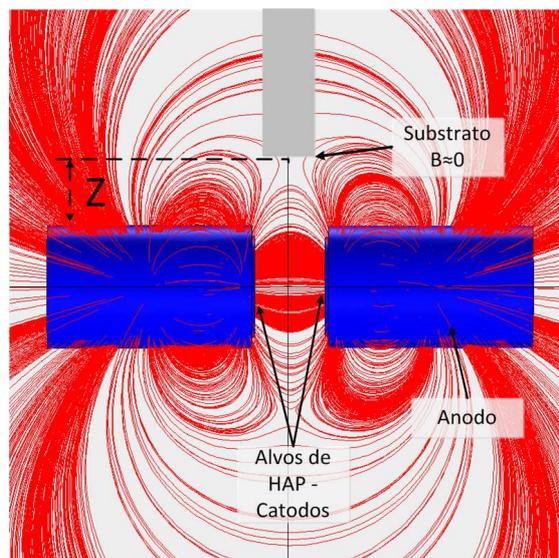


Figura 2.2: Simulação do campo magnético entre as magnetrons

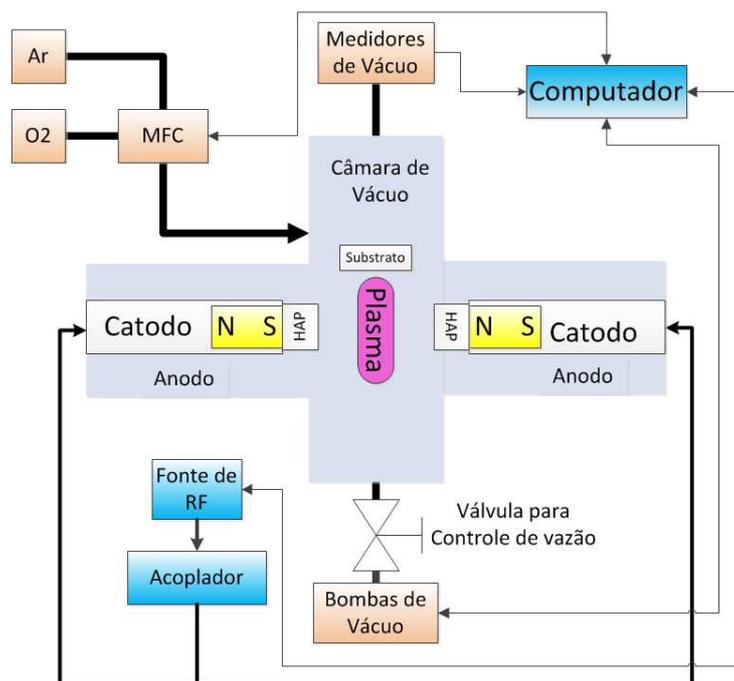


Figura 2.3: Equipamentos e instrumentos do sistema de RAMS

turbomolecular. Para medir o vácuo o sistema utiliza um medidor tipo Pirani-Penning *Wide Range*, para medir as pressões na câmara de 760Torr (atmosférica) até o vácuo de 10^8 Torr; Para a medição das pressões parciais dos gases Ar e O_2 introduzidos na câmara é utilizado e um medidor de pressão absoluto, tipo capacitivo, marca MKS, que opera na faixa de 10^4 Torr até 1Torr.

A conexão destes equipamentos é apresentada na Figura 2.4, onde as bombas de vácuo e os medidores são conectados fisicamente a câmara de deposição. As conexões elétricas das bombas e do medidor de vácuo são realizadas diretamente no controlador do sistema de vácuo (*TIC Turbo Controller 100W* fabricado pela empresa *Edwards*). O medidor capacitivo e o sistema de vácuo conectam-se ao computador via porta Serial (RS-232), permitindo o controle e monitoramento pelo computador destes parâmetros. Os comandos utilizados para controlar e monitorar o sistema de vácuo através da porta serial estão disponíveis na Tabela 2.1.

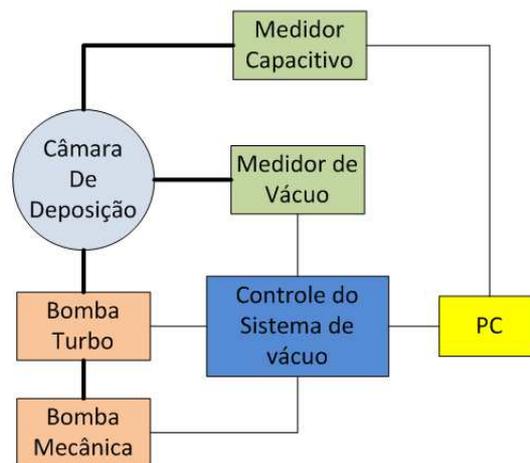


Figura 2.4: Diagrama do sistema de vácuo

O sistema de bombeamento de câmaras que operam em alto vácuo ($10^{-3} - 10^{-8} mBar$) normalmente utilizam duas bombas: uma bomba primária (mecânica) para a região de baixo vácuo ($p > 10^{-3} mBar$) e uma bomba de alto vácuo (turbomolecular), capaz de atingir o alto vácuo ($10^{-3} - 10^{-8} mBar$).

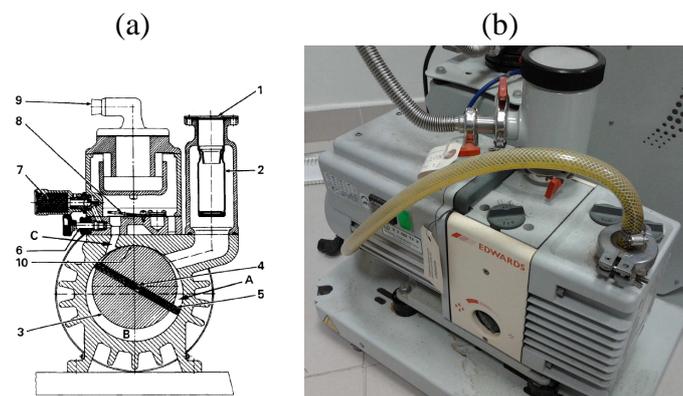
Comando	Terminador	Função
?V913	CR	Ler a Pressão de vácuo
!C910 1	CR	Ligar a bomba mecânica
!C910 0	CR	Desligar a bomba mecânica
?V910	CR	Verificar o estado atual da bomba mecânica
!C904 1	CR	Ligar a bomba turbomolecular
!C904 0	CR	Desligar a bomba turbomolecular
?V904	CR	Verificar o estado atual da bomba turbomolecular
?V905	CR	Verificar a rotação atual da bomba turbomolecular

Tabela 2.1: Comandos utilizados para controle e monitoramento do sistema de vácuo

Bomba Mecânica

Bombas de baixo vácuo têm como princípio de funcionamento o deslocamento positivo de gás através de um movimento mecânico, que pode ser obtido com um embolo, uma palheta ou um diafragma. O funcionamento destas bombas pode ser dividido em três etapas: na primeira o gás é capturado, em seguida é comprimido e finalmente expulso para fora da bomba.

Na Figura 2.5 é possível ver os detalhes de uma bomba mecânica selada a óleo do tipo rotativa com palhetas, como a utilizada no sistema de RAMS. No processo de admissão, o gás é sugado para dentro da bomba (para a região A) pela conexão de admissão. Em seguida é comprimido pelo rotor e pelas palhetas (na região B), por fim é expelido para a atmosfera através da válvula de descarga na região C [32].



1- Conexão para admissão; 2- Filtro; 3- Rotor; 4- Palhetas;
5- Válvula de lastro; 6- Filtro; 7- Válvula de descarga; 8- Exaustão.

Figura 2.5: (a) Bomba mecânica em detalhe, (b) Bomba mecânica do sistema de RAMS

Este tipo de bomba mecânica utiliza óleo de baixa pressão de vapor para fazer a lubrificação do rotor e das palhetas, bem como vedar as folgas entre rotor/câmara e palhetas/câmara, vedando a admissão da exaustão[32].

Como a bomba mecânica só atinge a região do baixo vácuo, se faz necessário adicionar mais uma bomba, normalmente uma turbomolecular que é capaz de atingir a região do alto vácuo.

Bomba Turbomolecular

Uma bomba turbomolecular (TMP - *Turbomolecular Pump*, Figura 2.6) é uma bomba de alto vácuo que opera na faixa de pressão de $10^{-3} - 10^{-11} mBar$. O princípio de funcionamento de uma TMP é baseado em sua geometria onde um rotor com algumas camadas de pás concêntricas (Figura 2.7) giram com alta velocidade ($> 24000rpm$). Entre as pás do rotor são inseridas pás fixas à carcaça da bomba (estator) e com a angulação das pás invertida em relação as do rotor.



1- Conexão para a câmara de vácuo; Válvula para vazamento (*vent valve*); 3- Conexão elétrica; 4- Conexão para BM.

Figura 2.6: Bomba Turbomolecular do Sistema de RAMS .

A velocidade relativa entre as pás rotativas e as pás do estator torna possível que uma molécula de gás seja transportada a partir da entrada da bomba até a saída da bomba em intervalos de adsorção e dessorção contínuos nas superfícies das pás, sempre

em direção ao interior da bomba. A TMP é capaz de comprimir as moléculas de gás devido a transferência de momento[33].

A forma mais eficiente de operação de uma TMP está na região de fluxo molecular, onde as moléculas passam pela bomba sem chocarem umas com as outras e as colisões são somente com as pás. Por isso, não se pode deixar a exaustão da bomba à pressão atmosférica. Por esta razão, é necessário uma bomba de apoio tipicamente uma bomba mecânica.

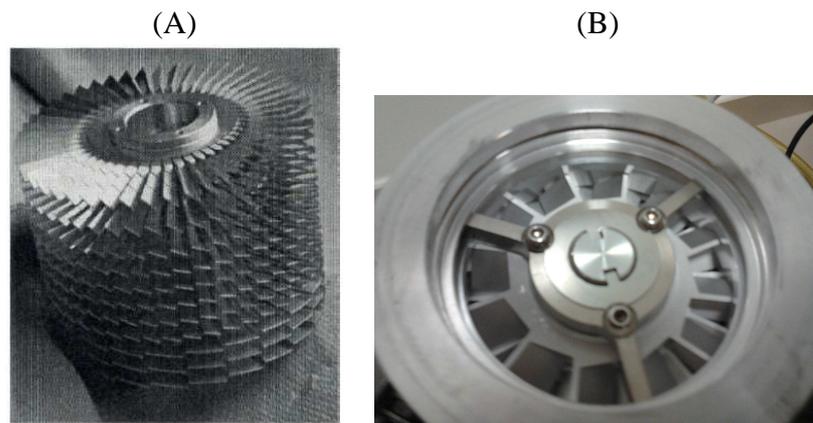


Figura 2.7: (A) Exemplo de um rotor de uma TMP; (B) Visão do rotor da Bomba do RAMS

Medidores de vácuo

No RAMS apresentado são utilizados dois tipos de medidores de vácuo: um medidor de vácuo de alcance amplo (WRG - *wide range gauge*) e um medidor capacitivo para pressão absoluta. O WRG é capaz de medir a faixa de pressão desde atmosfera ($\approx 10^3 \text{ mbar}$) até o vácuo de 10^{-9} mbar . O medidor absoluto é utilizado para medir a pressão dos gases utilizados neste processo de *sputtering*.

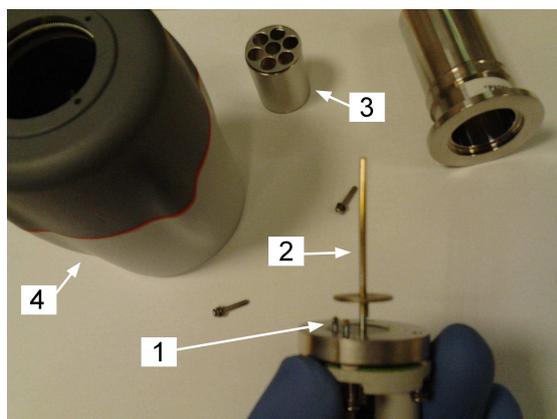
O medidor WRG utilizado é capaz de medir uma larga faixa de pressão de vácuo, pois possui internamente dois tipos de medidores: um medidor de resistência elétrica (Pirani) e um medidor de catodo frio (Penning)[34].

O medidor Pirani é um medidor indireto, ou seja, mede outra grandeza e a relaciona com a pressão do sistema. Um Pirani utiliza um pequeno filamento de tungstênio (Figura 2.8-1) instalado em uma ponte de Wheatstone (detalhes sobre a ponte em [35]).

Quando submetido a uma ddp (diferença de potencial) o filamento aquece e a variação da condutividade térmica do meio¹ ocasiona a variação da temperatura do filamento. Isto provoca a variação da resistência do filamento e, conseqüentemente, alteração na ponte de Wheatstone. Como o gás medido é conhecido, a variação de tensão na ponte é relacionada com a pressão (esta calibração é feita pelo fabricante do medidor)[33].

O medidor tipo catodo frio é capaz de medir baixas pressões na região do alto e ultra alto vácuo, cuja a densidade de partículas é pequena. Este medidor basicamente ioniza os gases e mede a corrente iônica afim de obter a pressão[33, 36].

Em um medidor de vácuo do tipo catodo frio, uma haste metálica (anodo - Figura 2.8-2) é posicionada no centro de um cilindro (catodo - Figura 2.8-3). Um potencial da ordem de kilovolts (kV) é aplicado entre o anodo e o catodo gerando um campo elétrico. Um campo magnético, aplicado por um ímã permanente aliado ao campo elétrico, faz os elétrons realizarem trajetórias helicoidais entre o catodo e o anodo. Eventualmente, nesta trajetória os elétrons colidem com moléculas do gás criando íons positivos captados pelo catodo. Esta corrente iônica é medida e relacionada com a pressão da câmara[33, 36].



1- Filamento de tungstênio para o medidor Pirani; 2- Anodo; 3- Catodo; 4- Carcaça do medidor com o circuito eletrônico embarcado de medição.

Figura 2.8: Medidor de vácuo de alcance amplo

O medidor capacitivo (marca MKS 127A, Figura 2.9) é um medidor absoluto, onde a variações na pressão são observadas independentemente do gás utilizado. A geome-

¹gás contido na câmara de vácuo, normalmente o gás mensurado é o nitrogênio por estar em maior quantidade na atmosfera.

tria deste medidor é dotada de duas placas metálicas planas com uma membrana entre elas, das quais variações de pressão provocam deflexão da membrana, por conseguinte variação na capacitância entre as placas.

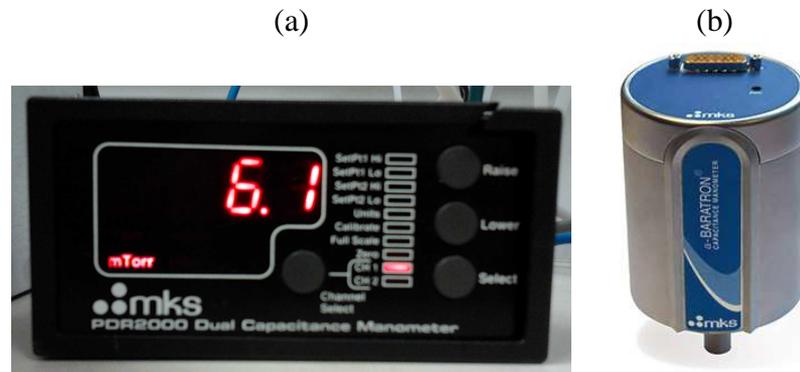


Figura 2.9: Controlador do medidor e Medidor capacitivo

O controlador do medidor capacitivo PDR2000 permite o monitoramento remoto de suas medidas através da porta serial de comunicação. Neste controlador é possível obter remotamente a medida realizada pelo medidor e a unidade da medida na Tabela 2.2 encontram-se os comandos e suas respectivas funções. No controlador do medidor capacitivo é possível conectar até dois medidores simultaneamente.

Comando	Terminador	Função
p	-	Ler a medida realizada pelos medidores capacitivos
u	-	Ler a unidade da medida realizada pelos medidores capacitivos

Tabela 2.2: Comandos para o monitoramento remoto do medidor capacitivo

2.1.2 Controlador de Fluxo de Massa

O controlador de fluxo de massa (MFC - *Mass Flow Controller*) controla e estabiliza a vazão dos gases utilizados na câmara do RAMS (Ar e O_2). O usuário configura o valor de vazão desejada no controlador do MFC (Figura 2.10-(a)), de forma manter sob controle as características atmosféricas da câmara e, portanto, as características do plasma.

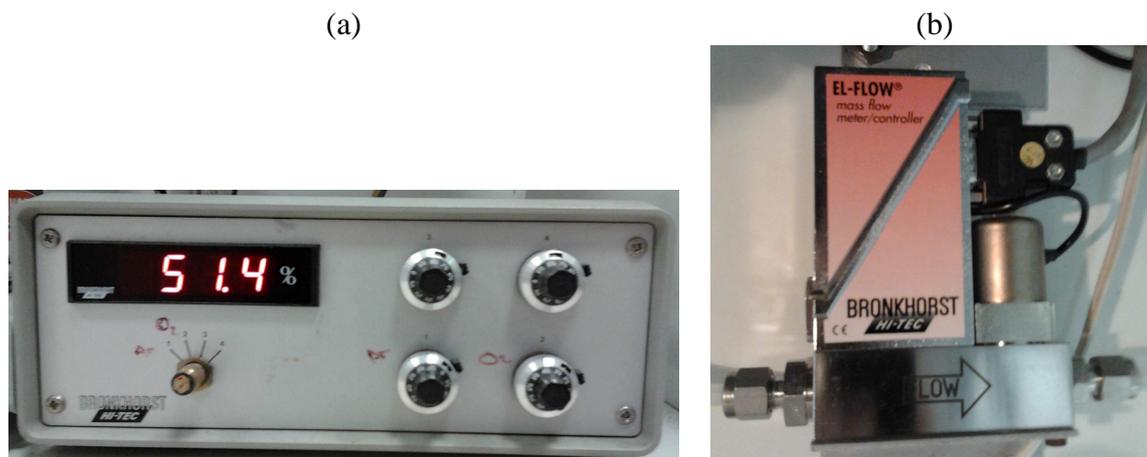


Figura 2.10: Controlador do MFC e MFC

Um MFC é constituído basicamente por três componentes: um sensor de fluxo de gás, uma válvula de ação rápida e um circuito de controle formando uma malha de controle com realimentação[32].

O sensor de fluxo de gás é constituído por capilares, medidores de temperatura e um circuito de aquecimento (ver Figura 2.11). Os capilares são aquecidos e permanecem em temperatura constante, a variação de temperatura (ΔT) é monitorada ao longo do tempo.

Quando o gás percorre os capilares ocorre troca de calor entre eles, com isso, é possível identificar a variação na temperatura do gás. Esta variação de temperatura é função do calor específico do gás, e do fluxo de gás[37]. A função dos capilares é aumentar a área de contato para melhor troca de calor, e tornar o fluxo mais homogêneo e laminar como apresentado na Figura 2.11.

Após a detecção de ΔT o sinal é amplificado e aplicado no circuito de controle para ocorrer, se necessário, a atuação na válvula de controle (de ação rápida), com o objetivo de ajustar a vazão mássica como determinado pelo operador.

O controle e o monitoramento dos gases no RAMS é realizado através do controlador do MFC (Figura 2.10), diferentemente do sistema de vácuo, este controlador não tem disponível nenhuma porta ou protocolo de comunicação como: USB, Serial, GPIB e etc.. Dispondo apenas de um botão para ligar e desligar o aparelho e potenciômetros para ajustar a vazão mássica desta forma o controle teve de ser implementado com outra técnica.

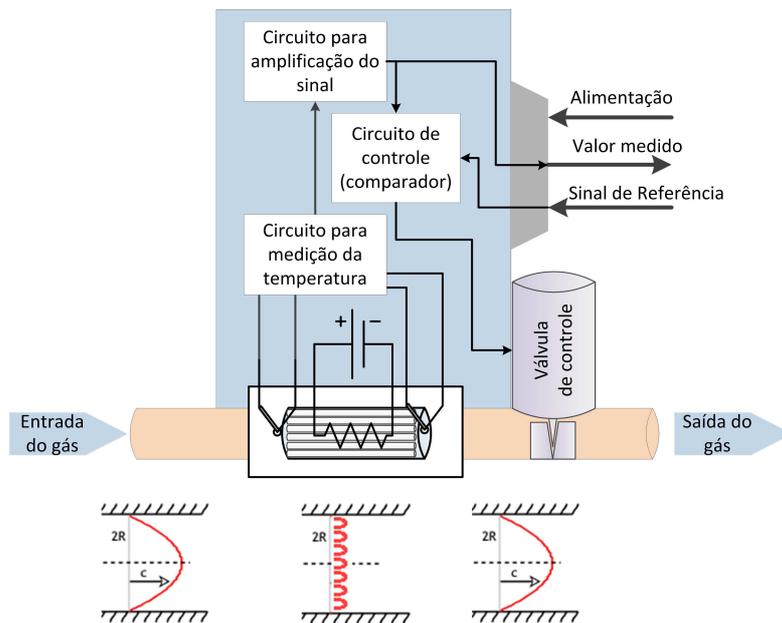
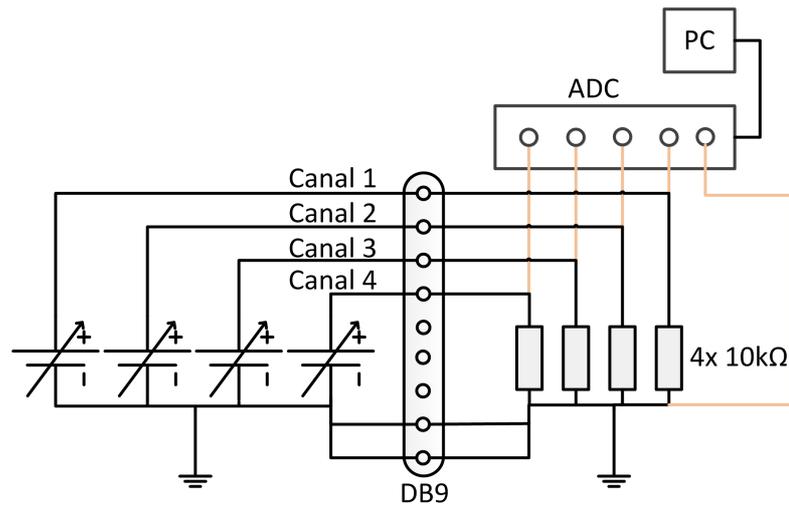


Figura 2.11: Diagrama em blocos de um MFC

O método empregado para controlar a entrada de gás na câmara de deposição consiste em manter a chave que liga o MFC sempre ligada. Com isso foi adicionado ao circuito uma tomada controlada por um relé, o DAQ e o circuito do relé são isolados por um optoacoplador (4n27) como na Figura 2.12-(b). A tomada é ligada quando um sinal de +5V é enviado pela placa de aquisição de dados, e desligada quando o sinal é 0V, desta forma foi possível controlar remotamente o MFC.

O controlador do MFC (Figura 2.10-(a)) tem capacidade de controlar até quatro MFC's (Figura 2.10-(b))[38], porém neste RAMS são utilizados apenas dois. O valor da vazão de gás individual é apresentado em indicadores luminosos (*display*) no aparelho. Esses valores também são disponibilizados em uma porta analógica com quatro canais na parte de trás do equipamento em um conector do tipo DB9, com cada canal analógico operando na faixa de 0 – 10V. Com isso, foram utilizadas quatro portas analógicas de um ADC para o monitoramento remoto da vazão de cada canal do equipamento, como na Figura 2.12-(a).

(a)



(b)

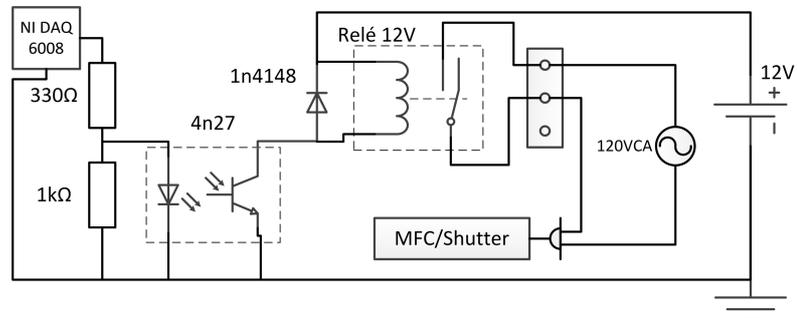


Figura 2.12: Saídas analógicas do controlador do MFC com circuito para medição e circuito de eletrônico para ligar e desligar o MFC

2.1.3 Obturador pneumático (*shutter*)

O início e o final da deposição sobre o substrato são controlados pela abertura e o fechamento do obturador (*shutter*). O *shutter* consiste basicamente em uma haste de aço inox com uma chapa de cobre na ponta.

Quando o *shutter* está fechado a chapa é posicionada entre o plasma e o substrato, impedindo que material seja depositado no substrato. Quando o *shutter* está aberto, a haste recolhe a chapa deixando de fazer sombra ao substrato e permitindo a deposição do material alvo.

A haste do *shutter* é conectada no embolo do atuador pneumático linear de dupla ação (Figura 2.13-(b)), e este é controlado por uma válvula de cinco vias e duas posições controlada por solenoide (Figura 2.13-(a)). A posição da válvula pneumática controla a direção do fluxo de ar e conseqüentemente, a posição do atuador como ilustrado no circuito pneumático da Figura 2.13[39].

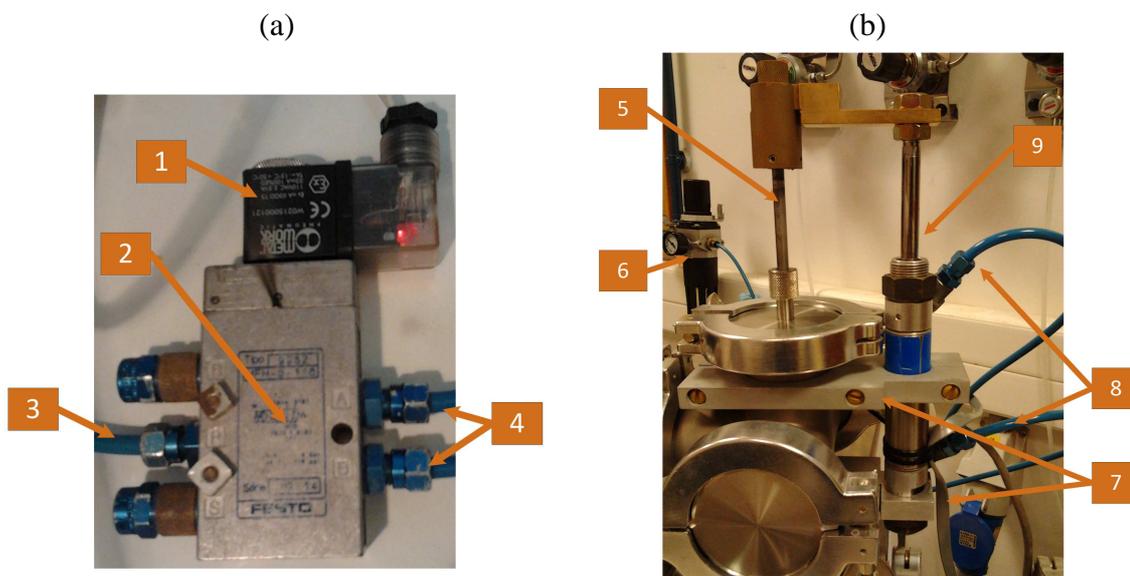
O controle do *shutter* é feito através da solenoide da válvula pneumática, um circuito idêntico ao utilizado para o controle do MFC (Figura 2.12-(b)) atua na abertura e no fechamento do *shutter*.

2.1.4 Fonte de RF

No RAMS é utilizado uma fonte de rádio frequência (RF - Figura 2.15-(a)) que é responsável por gerar um campo elétrico alternado, aliado ao campo magnético confinado, tornando possível as colisões de ionização do gás e a manutenção do plasma [5]. Na Figura 2.15-(b) é visualizado um detalhe do o acoplador de impedância do sistema. Na Figura 2.15-(c) é visualizado o circuito elétrico do sistema.

A vantagem de se utilizar uma fonte de corrente alternada, ao invés de corrente contínua (DC), é a possibilidade de se utilizar alvos isolantes, como a HAP que é uma cerâmica. Em um *sputtering* DC os alvos devem ser condutores.

Como a impedância na câmara de deposição varia, logo a impedância vista pela fonte de RF também varia, fatores como o desgaste dos alvos e a pressão de gases tem influência nesta impedância. Para haver a máxima transferência de potência da fonte de RF para o plasma deve-se acoplar as impedâncias (acoplador de impedância na Figura 2.15-(b)). Este procedimento permite otimizar o processo de *sputtering* e proteger o circuito de potência da fonte de RF, pois a potência refletida para a fonte é dissipada



1- Bobina de controle da válvula pneumática com conector; 2- Válvula pneumática Festo de cinco vias e duas posições; 3- Entrada de ar comprimido; 4- Vias para controle do atuador; 5- Haste do *shutter*; 6- Regulador e filtro de ar comprimido; 7- Suportes para fixação do atuador; 8- Vias para controle do atuador pela válvula; 9- Atuador pneumático linear Festo.

Figura 2.13: Componentes do sistema pneumático

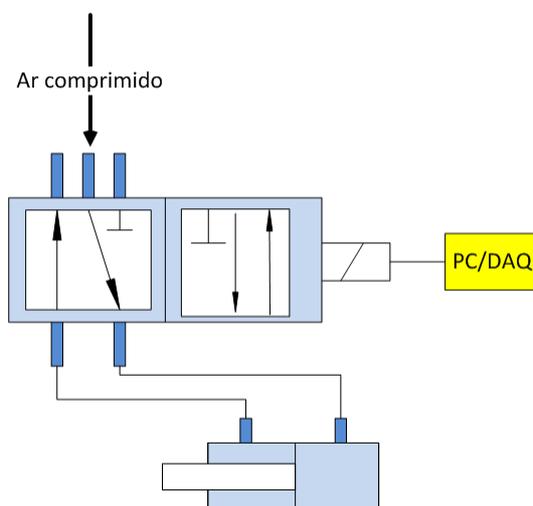


Figura 2.14: Diagrama do sistema pneumático

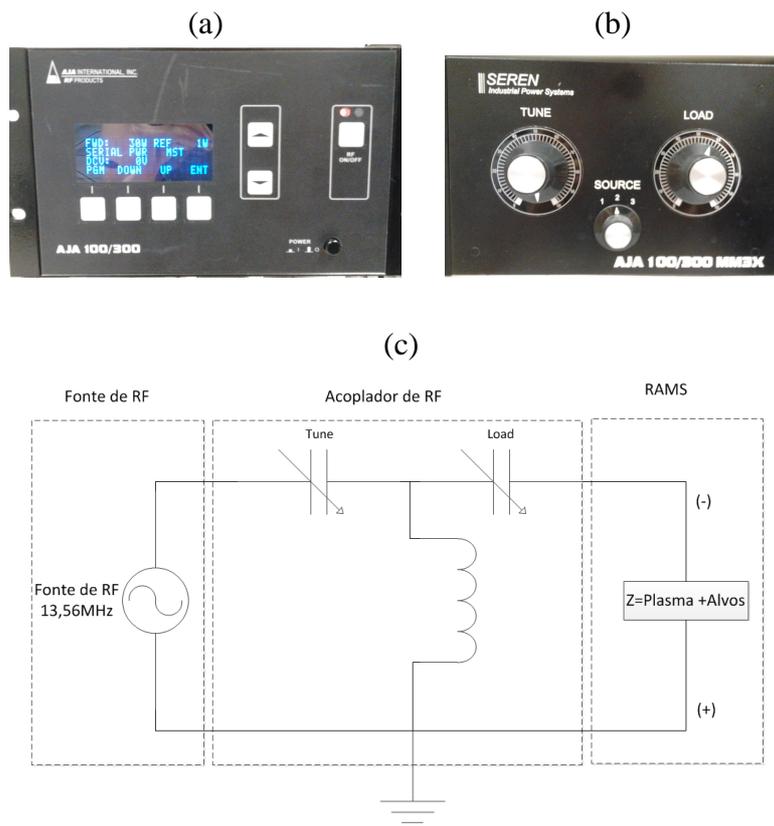


Figura 2.15: (a) Fonte de RF de 13,56MHz, (b) acoplador de impedância e (c) circuito elétrico

nos transistores de saída da fonte, deteriorando o aparelho.

A fonte de RF utilizada neste trabalho possui três modos distintos de controle[40], são eles: Controle pelo painel frontal (modo mais simples), permite ao usuário ter acesso as funções básicas do equipamento como ligar/desligar o RF e monitorar as potências (emitida e refletida) e também a voltagem de realimentação. Controle analógico (modo mais rápido), permite ao usuário controlar e monitorar as potências por meio de sinais analógicos de tensão (0 – 5V com $5mV/W$ ou 0 – 10V com $10mV/W$). O terceiro modo permite ao usuário ter acesso a todas os parâmetros do equipamento porém sua velocidade é limitada pela comunicação serial.

O controle e o monitoramento da fonte de RF foi realizado com a porta serial de comunicação, pois é o modo mais completo e de mais fácil implementação. Atrasos de aproximadamente um segundo devem ser tolerados durante a execução de tarefas. Os comandos utilizados estão disponíveis na Tabela 2.3.

Comando	Terminador	Função
CSP?	CR	Ler os parâmetros configurados (utilizado para identificação)
SERIAL	CR	Configurar o controle da fonte de RF para remoto via porta serial
<i>xx</i> WG	CR	Configurar potência de RF em <i>xx</i> W e ligar RF
WS	CR	Zerar potência de RF e desligar RF
V?	CR	Ler voltagem de realimentação da fonte de RF (V_{fb})
W?	CR	Ler potência emitida pela fonte de RF
R?	CR	Ler potência refletida para a fonte de RF

Tabela 2.3: Comandos utilizados para controle e monitoramento da fonte de RF

2.1.5 Circuito Ignitor do Plasma

A ignição do plasma é realizada quando os elementos necessários para sua produção estão disponíveis, são eles: Potência de RF (campo elétrico) e pressão de gás e o campo magnético (ímãs em bom estado). Dispondo dos elementos necessários o plasma é aceso manualmente aumentando-se a pressão da câmara (fechando a válvula manual entre a câmara e o sistema de vácuo), desta forma a colisão entre as moléculas de gás gera energia suficiente para iniciar o processo de *sputtering*. Com o plasma aceso, a válvula deve ser aberta e conseqüentemente a pressão é reduzida a pressão de trabalho (normalmente $10^{-3}mTorr$).

Para se automatizar o acendimento do plasma foram desenvolvidos dois circuitos, um de potência e um de controle lógico. O circuito de potência (esquema elétrico na Figura 2.16) é dotado de uma bobina de ignição automotiva (relação de espiras aproximada de 1:1000). A corrente elétrica no primário da bobina é controlada por um circuito regulador do tipo *dimmer*, e a tensão é limitada por um capacitor associado em série com a bobina, como apresentado no esquema elétrico.

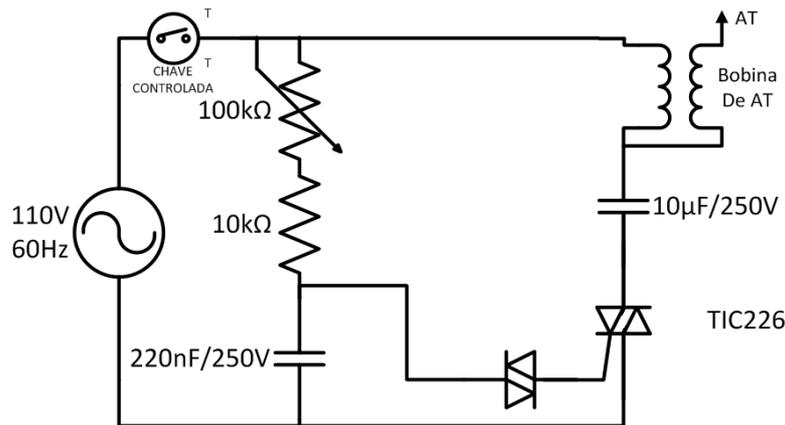


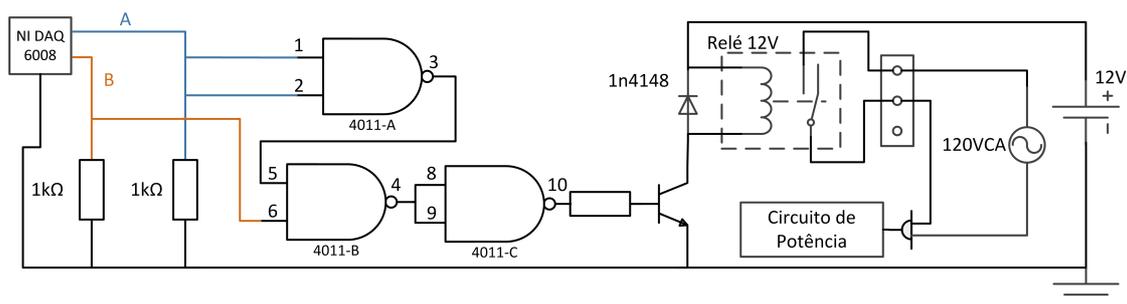
Figura 2.16: Circuito de potência

O circuito lógico controla a ativação do circuito de potência por meio do contato de um relé. O circuito de controle lógico possui duas entradas lógicas e uma saída de potência como apresentado na Figura 2.17. A função das duas entradas lógicas é ativar o acendedor em apenas uma das quatro combinações na entrada, minimizando desta maneira a chance que o circuito de potência seja ativado involuntariamente.

2.1.6 Placa de Aquisição de Dados

A forma de comunicação do computador com equipamentos que não possuem portas de comunicação deve ser realizada por meio de uma placa de aquisição de dados. Esta placa tem uma porta de comunicação, normalmente USB ou RS-232, e converte os comandos recebidos do computador em algum tipo de ação, como a leitura/escrita de portas analógicas e digitais.

A placa de aquisição de dados utilizada foi a NI DAQ 6008, fabricada pela *National Instruments*. Esta placa possui quatro entradas analógicas de 12bits, duas saídas



A	B	Contato do Relé
0	0	Aberto
0	1	Fechado
1	0	Aberto
1	1	Aberto

Figura 2.17: Circuito lógico de ativação do ignitor do plasma com sua respectiva Tabela verdade

analógicas e também doze portas de IO[41].

As portas de entrada analógicas possuem um ADC com taxa de amostragem máxima de $10k$ Samples/s, e são utilizadas para ler os valores de vazão mássica do MFC. As portas digitais de IO podem ser configuradas individualmente como entradas ou saídas.

Neste trabalho foram utilizadas quatro bits dos doze disponíveis e configuradas como saídas digitais. Um bit para controlar o estado (ligado e desligado) do MFC, outro bit para controlar a abertura e o fechamento do *shutter*, como visto nas seções anteriores (Figura 2.12-(b)). Os dois bits restantes controlam o circuito ignitor do plasma, como visto na seção anterior (Figura 2.17)

2.1.7 Método para encontrar a taxa de deposição

A calibração das taxas de deposição do RAMS é realizada através da técnica de refletividade de Raios-x (XRR) em um equipamento de DRX (Difração de raios-x). Nesta técnica as medidas consistem em monitorar a intensidade do feixe refletido na superfície do filme em função do ângulo do detector. As curvas obtidas são interpretadas como franjas de interferência devido a refletividade do filme e do substrato [42].

A análise da espessura dos filmes produzidos é realizada através da análise dos espaçamentos entre as franjas de interferência. Na Figura 2.18-(a) é apresentado o resultado de uma amostra de HAP em um substrato de *Si* com orientação (100) obtido com o equi-

pamento X'Pert PRO fabricado pela empresa PANalytical e instalado no Laboratório de Cristalografia e Raio X do CBPF.

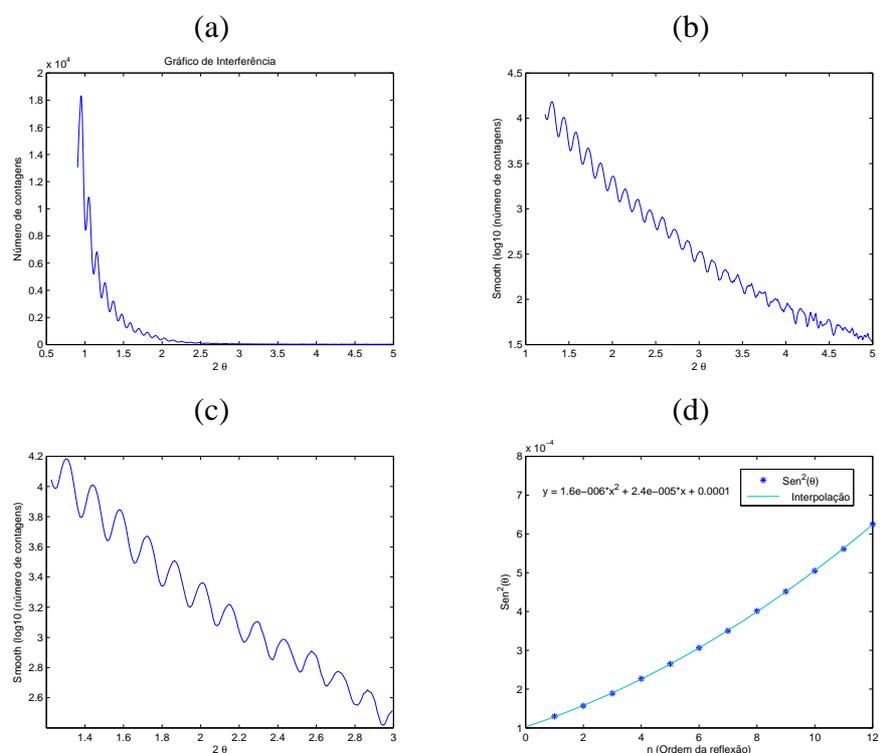


Figura 2.18: Gráficos para análise da espessura do filme

Para se observar melhor os picos de interferência encontrados, uma função logarítmica ($\log_{10} x$) é aplicada sobre o gráfico (Figura 2.18-(a)). Como a curva obtida ainda possui ruído, uma filtragem com *Smooth* é aplicada utilizando-se o algoritmo Savitzky-Golay por ser eficaz em análises espectroscópicas preservando as características dos picos como amplitude e largura[43, 44], resultando na Figura 2.18-(b).

Após o tratamento dos dados deve-se selecionar a faixa em que estão localizados os picos com maior intensidade, como na Figura 2.18-(c). Em seguida, deve-se encontrar os ângulos onde estão localizados os picos e utilizar a Equação de Bragg modificada (2.1), onde n é a ordem da reflexão, Λ é a espessura do filme, λ é o comprimento de onda do Raios x ($1,5406\text{\AA}$), 2δ é o fator de dispersão do feixe e θ é o ângulo de detecção do pico [42, 44].

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{\lambda}{2\Lambda} \right)^2 n^2 + 2\delta \quad (2.1)$$

Dispondo dos dados experimentais encontra-se a curva $\sin^2 \theta$ em função da ordem das franjas, Figura 2.18-(d). Em seguida realiza-se uma interpolação polinomial quadrática da curva experimental da Figura 2.18-(d) obtendo: $\sin^2 \theta = ax^2 + bx + c$, como a Equação (2.1) é de ordem dois, é possível igualar os coeficientes quadráticos obtendo a espessura de um filme com a Equação (2.2).

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\sqrt{a}} \quad (2.2)$$

Utilizando o filme de HAP da Figura 2.18, aliado a Equação (2.2) encontra-se uma espessura de 61,23nm. Como este filme de HAP foi depositado em 15min, a taxa de deposição é a espessura dividido pelo tempo de deposição, verificou-se que a taxa de deposição deste filme é igual a 4,1nm/min.

Neste método para calibração do RAMS apesar de requerer o tratamento matemático dos dados, é bastante eficiente e muito utilizado no CBPF e na literatura. O tempo entre a limpeza do substrato de Si até a produção do filme e análise com Raios X pode levar algumas horas devido a disponibilidade do equipamento de Raios X (deve ser agendado com antecedência na página online do CBPF).

Programa XRR Easy Thickness

Este programa foi desenvolvido com o objetivo de analisar o espectro gerado através da técnica de refletividade de raios-X em filmes finos para encontrar sua espessura e a taxa de deposição. A taxa de deposição é um dado a ser inserido pelo usuário para fazer uma deposição automatizada.

O *Programa XRR Easy Thickness* foi registrado no INPI com o código: BR 5102013 001426 3, e será disponibilizado para *download* na página do grupo de superfícies e nanoestruturas do CBPF na internet.

O programa (Figura 2.19) é dividido em quatro seções, a primeira, denominada *File*, é onde o usuário deve inserir seu arquivo oriundo da análise por raios-X (arquivo com extensão *.xy). Na segunda seção, chamada *Data Preprocessing*, o usuário observa as curvas de sua amostra graficamente, é permitido utilizar escala logarítmica para facilitar a visualização e até mesmo utilizar um filtro (*smooth*) caso necessário.

Na terceira parte do programa o usuário deve inserir os parâmetros como compri-

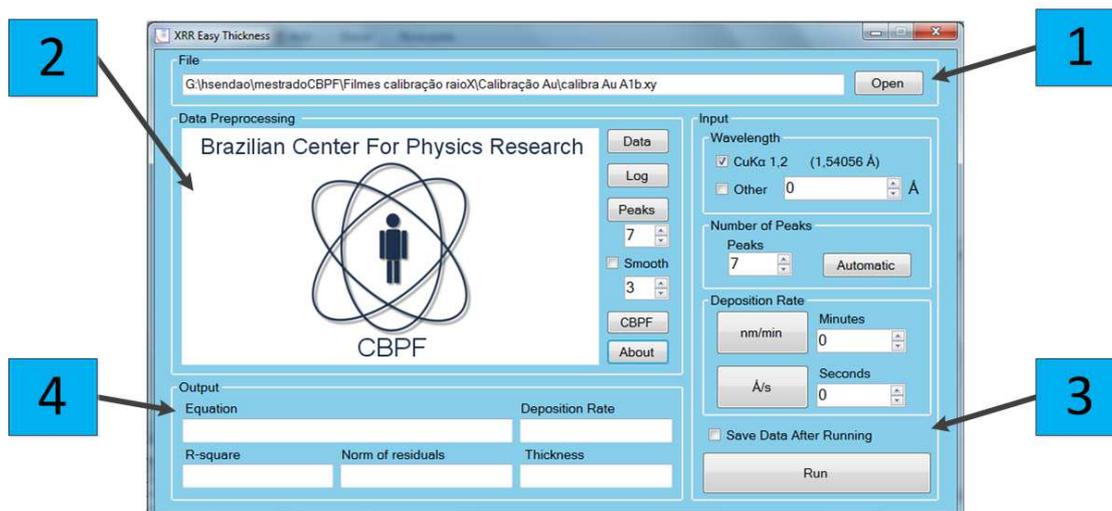


Figura 2.19: Tela principal do programa

mento de onda e número de picos utilizados, e em seguida executar o programa no botão *Run*. A quarta seção do programa é destinada a apresentação dos resultados obtidos como espessura, taxa de deposição e a Equação utilizada na interpolação dos dados.

File

O primeiro passo a ser executado pelo usuário é abrir seu arquivo, para isso deve-se pressionar o botão *Open*. Em seguida, irá surgir uma tela como na Figura 2.20 para o usuário indicar em qual pasta e qual arquivo deseja analisar.

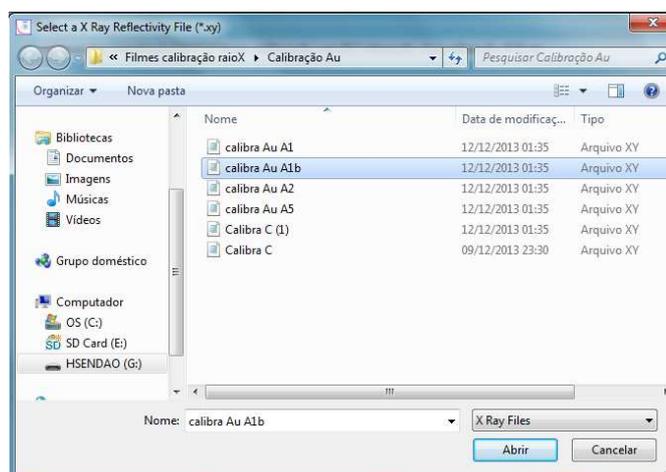


Figura 2.20: Abrir arquivo

Feita a seleção do arquivo, o local e o nome do arquivo são apresentados na tela principal do programa como no detalhe da Figura 2.21. Logo que o usuário seleciona seu arquivo, automaticamente um gráfico com suas medidas é gerado e apresentado na tela do programa, como na Figura 2.22.

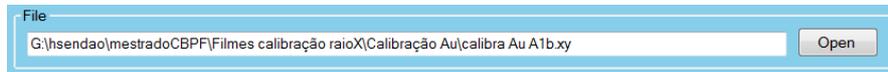


Figura 2.21: Carregar arquivo

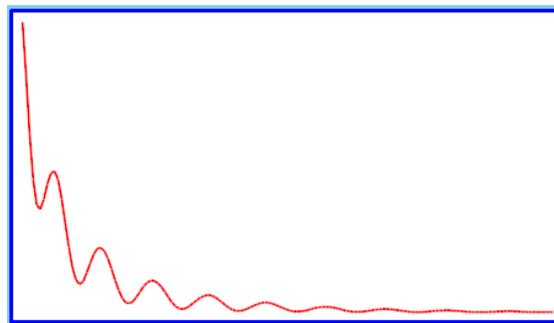


Figura 2.22: Gráfico com espectro de refletividade de raios-x

Na próxima seção do programa o usuário pode analisar seus dados antes de processá-los.

Data Preprocessing

Nesta seção do programa é permitido ao usuário analisar seus dados, observar em escala logarítmica, localizar as franjas de interferência construtivas (picos), e a aplicação de filtro para reduzir possíveis ruídos. A *interface* com o usuário pode ser vista na Figura 2.23.

O programa gera um gráfico com as medidas do usuário logo após a seleção do arquivo, como exemplificado na seção anterior. Caso o usuário necessite, em qualquer momento pode pressionar o botão *Data* que o gráfico com as medidas é gerado novamente na tela, como na Figura 2.24.

Normalmente, não é possível obter muitas informações gráficas, como a localização e o número de picos, o botão *Log* altera a escala do gráfico, colocando em escala logarítmica (vide Figura 2.25) facilitando interpretação dos dados.

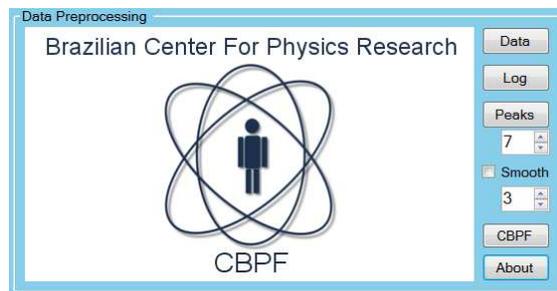


Figura 2.23: Seção para análise dos dados

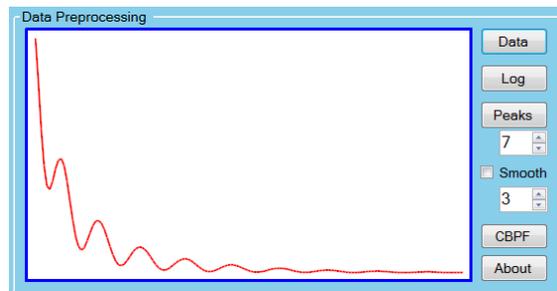


Figura 2.24: Gráfico com dados

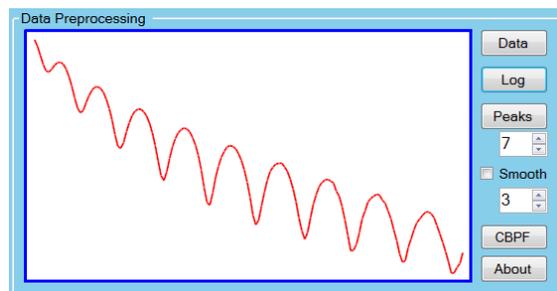


Figura 2.25: Gráfico de dados em escala logarítmica

A localização dos picos pode ser realizada com o botão *Peaks*, será apresentado o número de picos que foi previamente configurado no controle numérico localizado abaixo do botão *Peaks*. Será apresentado um gráfico em escala logarítmica, em cor vermelho, e os picos serão marcados com um círculo, em cor azul, como na Figura 2.26.

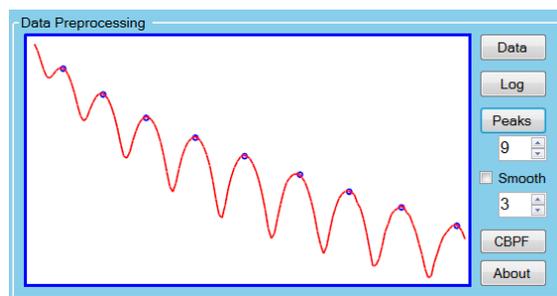


Figura 2.26: Gráfico com a localização dos picos

Um filtro pode ser aplicado as medidas de forma eliminar ruídos, para isso basta o usuário marcar a *checkbox Smooth*. O usuário deve informar o número de pontos a serem utilizados neste *smooth*, é possível configurar números ímpares de 3 até 21 pontos.

O *Smooth* é a única opção que atua em duas seções, tanto na *Data Preprocessing* quanto na *Input*. Caso a *checkbox Smooth* esteja marcada e o usuário executar uma análise utilizando o botão *Run*, será realizado um *Smooth* nos dados durante a execução do programa.

Deve-se utilizar a opção *Smooth* com cautela, pois filtros mais severos (com mais pontos) podem comprometer a integridade das medidas, Vide Figura 2.27 onde um pico foi suprimido no *Smooth* com 9 pontos.

A interface gráfica pode retornar a condição inicial (Figura 2.23) pressionado o botão *CBPF*.

As informações a respeito do programa são apresentadas em uma janela (Figura 2.28), caso pressione o botão *About*.

Input

Nesta seção o usuário configura os parâmetros relacionados a análise da espessura (Figura 2.29) como o número de picos utilizados, o comprimento de onda do equipamento de raios-x e o tempo de deposição (caso deseje calcular a taxa de deposição). Esta

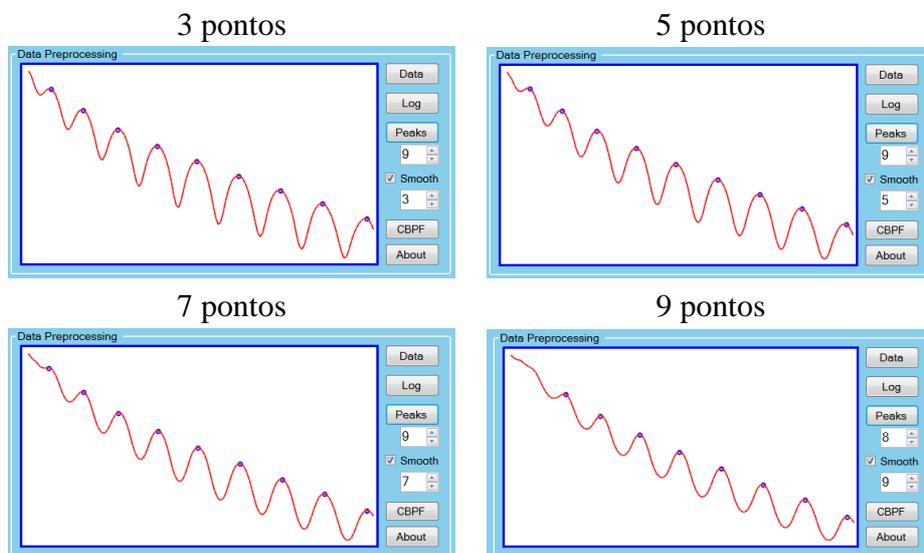


Figura 2.27: Gráficos com smooth nos dados

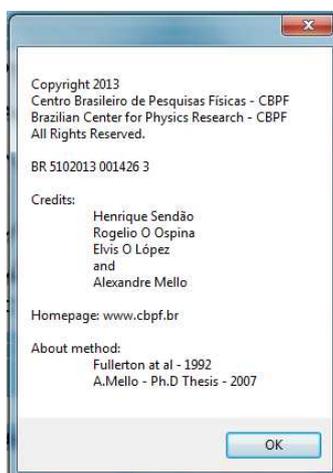


Figura 2.28: Informações sobre o programa

seção é dividida em três partes, são eles: *wavelength*, *Number of Peaks*, e *Deposition Rate*.

Figura 2.29: Seção de configurações para análise da espessura

- *wavelength*

O usuário deve certificar-se de que o comprimento de onda utilizado é $1,54056\text{\AA}$, em caso negativo, deve inserir o comprimento de onda de seu equipamento e marcar a *checkbox others*, para obter análise correta de seus dados.

- Number of Peaks

O usuário pode inserir manualmente o número de picos que serão utilizados em sua análise, ou pressionar o botão *automatic*.

O método *automatic* leva em consideração o número de picos utilizados na análise e o *R-Square* para determinar o melhor número de picos. O algoritmo utilizado observa a relação entre a quantidade de picos, maior número de picos melhor, e o *R-Square*, quanto mais próximo da unidade melhor, para determinar melhor número de picos.

Atenção: Caso o *checkbox Smooth* esteja marcado será feito o *smooth* na análise.

- *Deposition Rate*

Caso o usuário deseje além de calcular a espessura de seu filme, calcular também a taxa de deposição, basta inserir o tempo de depósito (minutos ou segundos) e pressionar o botão nm/min ou $\text{Å}/s$. Após pressionar o botão a unidade escolhida será apresentada no indicador *Deposition Rate* como apresentado na Figura 2.30. Em caso do botão de unidade selecionada seja novamente pressionado a unidade desaparecera do indicador e não será calculada a taxa de deposição.

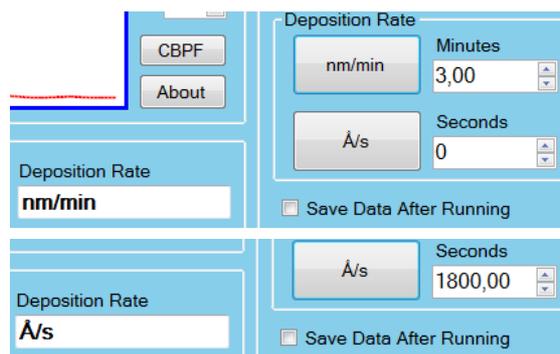


Figura 2.30: Indicador de taxa de deposição

Antes iniciar o cálculo da espessura do filme, o usuário tem a opção de marcar a *checkbox Save Data Afer Runnig* que gera um arquivo de texto, com o mesmo nome e no mesmo local do arquivo de raios-x utilizado, este arquivo (Figura 2.31) possui todos os parâmetros utilizados na análise da espessura, como: espessura, taxa de deposição (se for o caso), *R-square*, a Equação interpolada, além dos picos e ângulos encontrados e etc..

Feitos os devidos ajustes e configurações pelo usuário, para obter a espessura do filme fino basta pressionar o botão *Run* que os resultados serão apresentados na seção *Output*. O gráfico com a interpolação (em vermelho) é apresentado no término da análise, como na Figura 2.32, juntamente com os pontos interpolados (em azul).

Output

Na quarta e última seção são apresentados os resultados obtidos com os dados das seções anteriores como pode ser observado na Figura 2.33. Na interface são apresentados: a espessura, a taxa de deposição, o valor de *R-square*, o somatório dos resíduos da interpolação e a função que interpola os dados experimentais.

```

calibra Au A1b - Bloco de notas
Arquivo  Editar  Formatar  Exibir  Ajuda
|
thickness:      24.594287 nm
Deposition Rate: 8.198096 nm/min
Number of Peaks: 8
Smooth with 3 samples
7.688292e-005 + 2.138289e-005 X + 9.809091e-006 x^2
R-square:      0.999984
Norm of Residuals: 2.871709e-006

Peak      Angle      Sin^2[angle]
1         1.1900     1.078383e-004
2         1.4500     1.601060e-004
3         1.7300     2.279051e-004
4         2.0500     3.200045e-004
5         2.3700     4.276904e-004
6         2.7100     5.591809e-004
7         3.0500     7.082586e-004
8         3.3900     8.749182e-004
9         3.7500     1.070538e-003
10        3.9900     1.211895e-003

```

Figura 2.31: Arquivo de texto gerado

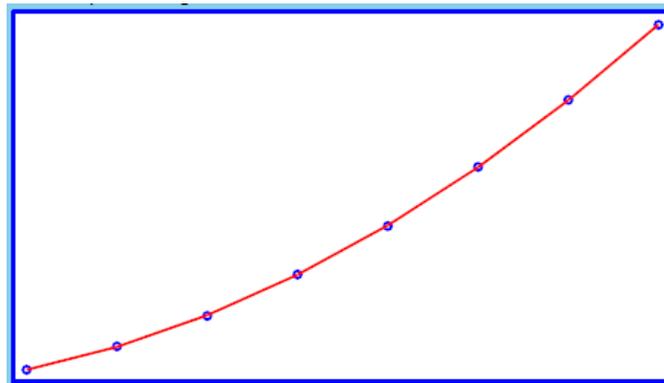


Figura 2.32: Interpolação polinomial quadrática

Output		
Equation	Deposition Rate	
$7,69e-005 + 2,14e-005x + 9,81e-006x^2$	8,198nm/min	
R-square	Norm of residuals	Thickness
0,99998418	2,871709e-006	24,59nm

Figura 2.33: Exibição de resultados encontrados

2.2 Instrumentos para Controle da Sonda de Langmuir

A medidas feitas com uma sonda de Langmuir foram tomadas a partir de uma ponta de tungstênio (Figura 2.34) que foi colocado dentro da região do plasma. Com ajuda de uma fonte de tensão DC aplicado à ponta da sonda foi capaz de obter informações de energia, densidade e potencial dos elétrons no plasma.



Figura 2.34: Ponta de Tungstênio da Sonda de Langmuir

A sonda de Langmuir utilizada no RAMS foi construída com fio de *tungstênio*, sua área é de $8,79 \cdot 10^{-8} \text{m}^2$ e comprimento de $3,5 \text{mm}$. Um filtro para bloquear o RF foi instalado, uma fonte DC e um multímetro de bancada, ambos com interface de comunicação, também são utilizados.

2.2.1 Filtro de RF

A medida da corrente para caracterização do plasma é realizada sobre um resistor. O valor ohmico deste resistor é conhecido (560Ω), logo mede-se a ddp no resistor e calcula-se sua corrente elétrica através da lei de Ohm, $I = \frac{V}{R}$.

Devido ao RAMS utilizar uma fonte de RF para gerar o plasma, faz-se necessário colocar um filtro para possibilitar a medida. Um filtro do tipo tanque ressonante (Figura 2.35) não permite a passagem do sinal de RF presente na câmara, filtrando o primeiro e o segundo harmônico, $13,56 \text{MHz}$ e $27,12 \text{MHz}$ respectivamente.

O dimensionamento dos componentes do filtro foi realizado com auxílio da Equação

(2.3). Os valores dos componentes são: $C_1 \approx 40pF$, $C_2 \approx 10pF$, $L = 3,3\mu F$.

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (2.3)$$

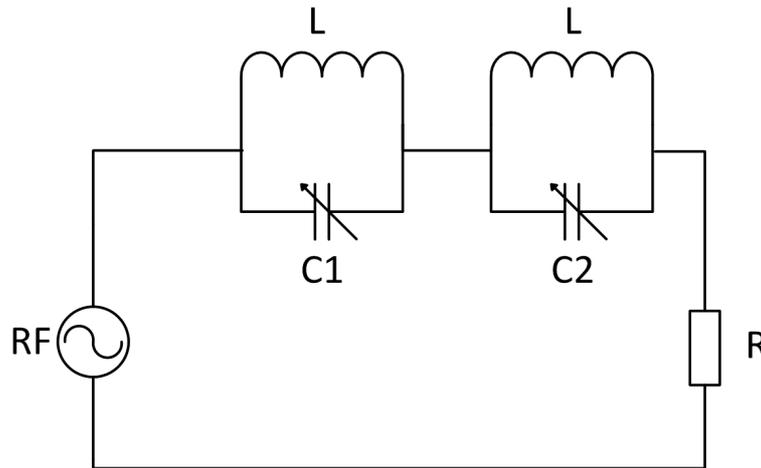


Figura 2.35: Circuito elétrico do filtro de RF utilizado

A fim de observar a resposta em frequência do filtro utilizado, calculou-se sua função de transferência[45], baseando-se em seu circuito elétrico (Figura 2.35), obtendo-se a Equação (2.4).

$$\frac{V_R(s)}{V_{RF}(s)} = \frac{s^4 + \frac{1}{L} \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right) s^2 + \frac{1}{L^2 C_1 C_2}}{s^4 + \frac{1}{R} \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right) s^3 + \frac{1}{L} \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right) s^2 + \frac{2}{RLC_1 C_2} s + \frac{1}{L^2 C_1 C_2}} \quad (2.4)$$

Na Figura 2.36 consta o diagrama de bode do circuito[45], com isso é possível observar a resposta em frequência do circuito do filtro. Pelo diagrama observa-se que o filtro elimina sinais com frequências entre $12,6 < f < 14,8MHz$ e $24,4 < f < 31,5MHz$, filtrando o sinal de RF desejado e permitindo a medida de corrente sem interferência por RF.

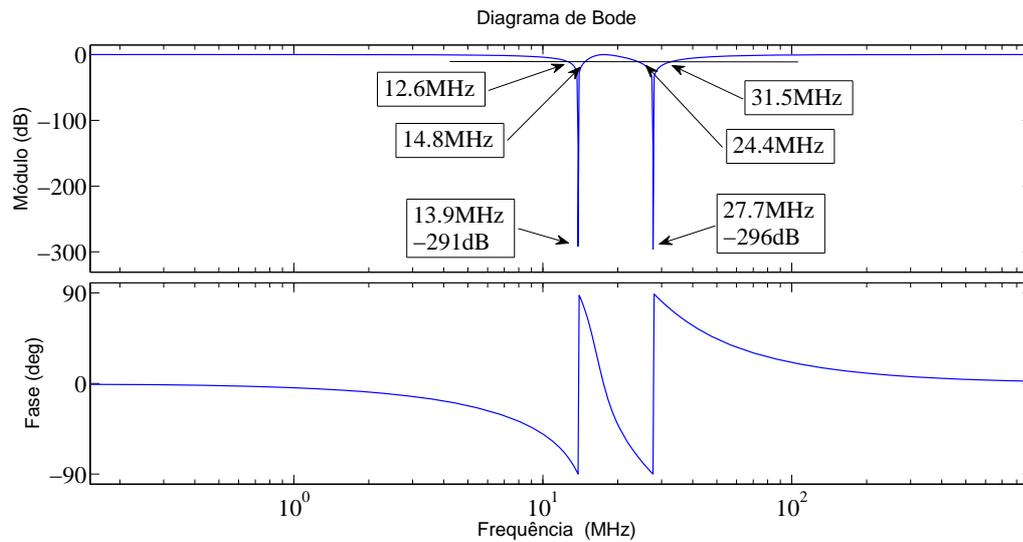


Figura 2.36: Resposta em frequência do filtro de RF

2.2.2 Fonte DC e Multímetro

A medida com uma sonda de Langmuir requer a utilização de uma fonte DC variável e um multímetro digital. Neste trabalho foram utilizados uma fonte DC Kepco BOP-100-1M e um multímetro de bancada Keithley 197A (Figura 2.37) com $5\frac{1}{2}$ dígitos e interface de comunicação GPIB.

A fonte DC opera na faixa de $-100 < V < 100\text{V}$ com corrente máxima de 1A[46], um cartão de comunicação foi instalado na fonte DC, permitindo o controle e o monitoramento via porta RS-232[47]. Os comandos utilizados para o controle da fonte DC encontram-se na Tabela 2.4 e o diagrama com a montagem experimental encontra-se na Figura 2.38.



Figura 2.37: Fonte DC e multímetro

Comando	Terminador	Função
*IDN?	CR LF	Ler o nome e o modelo da fonte DC
VOLT <i>xx</i> ;	CR LF	Configurar a voltagem (<i>xxV</i>) nos terminais de saída da fonte
VOLT?	CR LF	Ler a voltagem nos terminais de saída da fonte
*RST	CR LF	Reiniciar as configurações e habilitar controle remoto via RS-232
OUTPUT ON	CR LF	Habilitar voltagem nos terminais de saída da fonte
OUTPUT OFF	CR LF	Desabilitar voltagem nos terminais de saída da fonte
CURR <i>xx</i>	CR LF	Configurar corrente máxima (<i>xxA</i>) nos terminais de saída da fonte

Tabela 2.4: Comandos utilizados para controle e monitoramento da fonte de DC

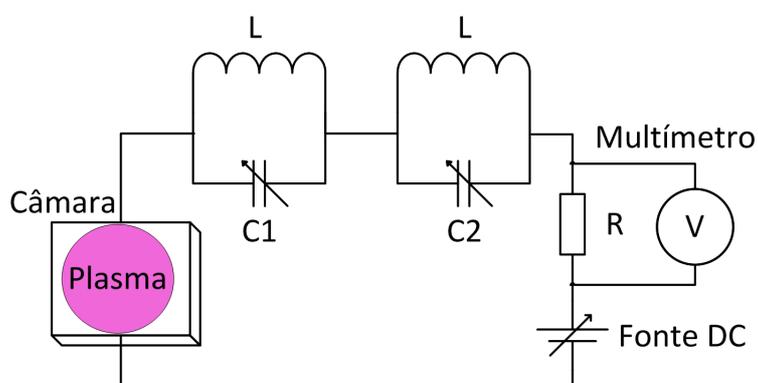


Figura 2.38: Circuito

Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados as soluções propostas ao projeto, o funcionamento detalhado dos programas e o desenvolvimento das rotinas, bem como os resultados obtidos.

3.1 Automação do sistema RAMS

O programa de controle e monitoramento foi construído com quatro opções de operação, duas delas são a forma como o equipamento será controlado (automático ou manual), a terceira é destinada a análise do plasma com uma sonda de Langmuir e na quarta é possível alterar as configurações do programa, como as portas de comunicação (COM1, COM2,...), as portas digitais e analógicas do DAQ, e a câmera instalada[48].

Quando o programa é aberto, independentemente do modo de operação, as portas de comunicação são configuradas automaticamente pelo programa de controle, poupando o usuário da tarefa de endereçar manualmente todos os instrumentos nas COM's.

A tarefa de configuração automática é realizada pelo programa de controle da seguinte forma: Uma pergunta a qual o programa sabe a resposta (e ela não muda devido a qualquer configuração do equipamento) é enviada pela porta de comunicação, primeiro para a COM1, caso não haja resposta, ou a resposta não seja a esperada o programa interpreta que este não é o equipamento esperado, desta forma, faz novamente a pergunta para outra COM, no caso a COM2. Caso a resposta seja a esperada o programa armazena a COM em uma variável e inicia o procedimento para outro equipamento.

Para ilustrar o escaneamento foi escrito em pseudolinguagem Portugol[49] as rotinas

executadas no escaneamento de um equipamento.

Início {Algoritmo para escaneamento da Fonte DC}

```

< 1 > PortaCom ← COM1;
< 2 > configuracao ← falso;
< 3 > enquanto (configuracao = falso) faça
  < 3.1 > imprima (“*IDN?”, endereço: PortaCom);
  < 3.2 > Resposta ← leia(Porta Serial, endereço: PortaCom);
  < 3.4 > se (Resposta = 'KepcoBOP100 – 1M')
    < 3.4.1 > então
      < 3.4.2 > configuracao ← verdadeiro;
      < 3.4.3 > senão
        < 3.4.4 > PortaCom ← PortaCom + 1;
        < 3.4.4.1 > se (configuracao = falso)&&(PortaCom > COM10)
          < 3.4.4.1.1 > então
            < 3.4.4.1.2 > imprima('Não foi possível configurar Fonte DC,
              Deseja escanear novamente?');
            < 3.4.4.1.3 > leia(RespostaUsuario);
            < 3.4.4.1.4 > se (RespostaUsuario = sim)
              < 3.4.4.1.4.1 > então
                < 3.4.4.1.4.2 > PortaCom ← COM1;
                < 3.4.4.1.4.3 > senão
                  < 3.4.4.1.4.4 > configuracao ← verdadeiro;
                  < 3.4.4.1.4.5 > fim se;
              < 3.4.3.1.5 > fim se;
            < 3.4.4 > fim se;
          < 3.4.3.1.5 > fim se;
        < 3.4.4 > fim se;
    < 3.5 > fim enquanto;

```

Fim {Algoritmo para escaneamento da Fonte DC}

A rotina de configuração requer que todos os equipamentos estejam ligados (O programa não tem controle sobre ligar e desligar os equipamentos na rede elétrica e por botões Liga/Desliga), O escaneamento vai desde a COM1 até a COM10.

No computador de controle do experimento tem quatro portas de comunicação se-

rial e em cada uma destas há um equipamento conectado. Com isso existem quatro portas COM no computador, cada uma endereçada a uma porta física. Afim de evitar desconfortáveis mensagens de erro durante a varredura, o programa “Free Virtual Serial Ports Emulator” é utilizado para emular as portas seriais restantes[50]. Os equipamentos sempre devem estar conectados a uma porta entre a COM1 e a COM10 para seleção automática, caso o equipamento esteja instalado em uma COM maior que a COM10, a configuração deve ser manual.

Nas próximas seções será abordado com mais profundidade o funcionamento e a operação do programa de controle do RAMS , organizado por tipo de operação (manual, automático ou configurações).

3.1.1 Operação manual

O modo de operação manual do sistema (detalhes na Figura 3.1) foi desenvolvido com intuito de controlar todos os componentes do sistema de forma independente, ou seja, ligar/desligar o MFC, o *shutter*, as bombas de vácuo e fazer rotinas de potência de RF. Este modo de operação é recomendado para usuários experientes e para manutenção do sistema de RAMS .

Não é recomendado o uso deste modo para produção de filmes, pois não é possível controlar o tempo de abertura do *shutter*, ou seja, o usuário deve pressionar um botão na *interface* para abrir o *shutter* e depois deve pressionar outro botão para fechar, inserindo assim um erro na medição do tempo de deposição.

O itens da Figura 3.1 são:

1. Botão que liga a operação manual.
2. Indica a porta de comunicação em que os equipamentos que utilizam as portas RS-232 estão ligados. Ex.: COM1, COM2, etc. A indicação luminosa (em amarelo) “Config.” indica que as portas de comunicação estão sendo configuradas.
3. Botões para ligar e desligar as bombas de vácuo, com os leds que indicam o estado atual (ligado ou desligado) e a barra que indica a rotação da bomba turbo (0 – 100%).

Esta parte do programa possui alguns intertravamentos, visando proteger os equipamentos. A bomba turbo só pode ser ligada se a bomba mecânica estiver ligada

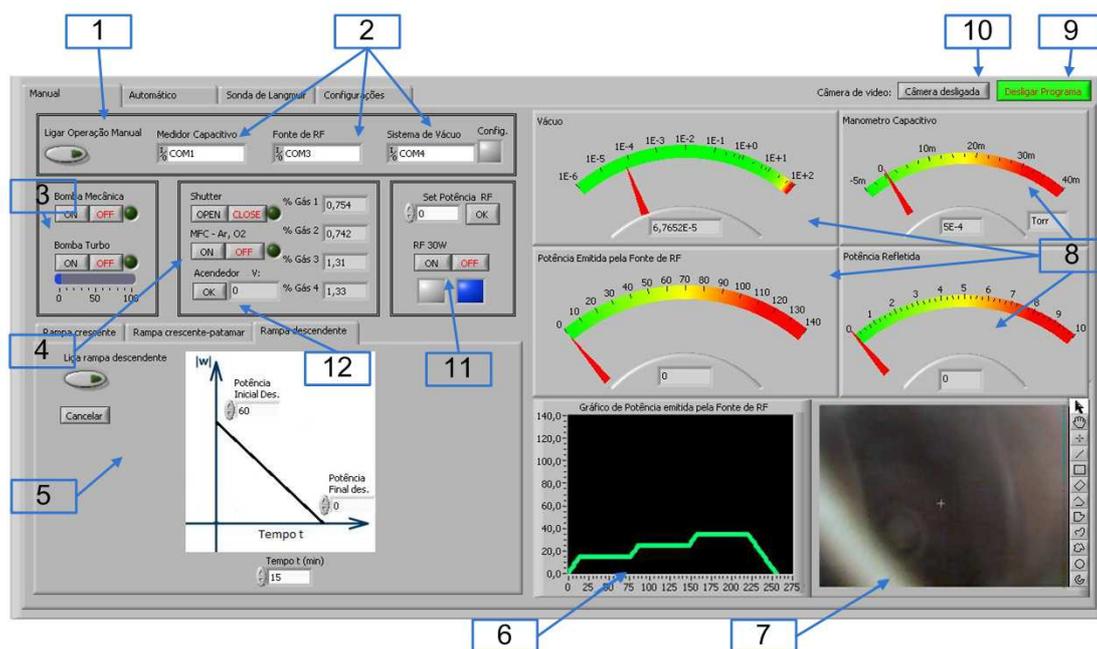


Figura 3.1: Interface do modo manual de operação

e a bomba mecânica só pode ser desligada quando a bomba turbo estiver desligada. Caso o usuário pressione os botões ON das duas bombas ao mesmo tempo o programa irá ligar as bombas na ordem correta, o mesmo vale para o botão OFF no caso de desligar.

4. Botões para ligar e desligar o MFC e abrir e fechar o *shutter*, ambos com Leds para indicação de funcionamento. Também é apresentada a leitura da vazão de gás obtida com o DAQ através da saída analógica do MFC.
5. Rotinas programáveis da potência de RF.

- Rampa crescente - Figura 3.2

Nesta rotina, a rampa parte de um valor de potência inicial até o valor final (onde: $P_i < P_f$) em um tempo t (em minutos) pré configurado pelo usuário durante a rotina. A potência refletida é monitorada e se ultrapassar 5W o operador recebe um *prompt* de aviso e o programa aguarda a redução dessa potência para dar prosseguimento ao processo. Em qualquer momento o usuário pode abortar a operação com o botão “cancelar”.

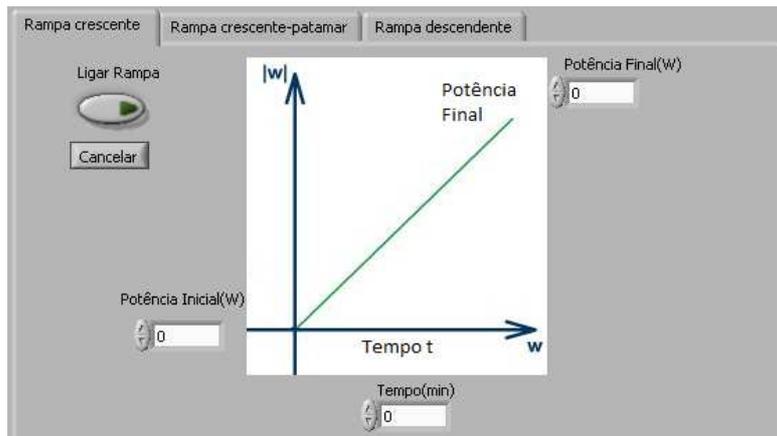


Figura 3.2: Rotina para rampa crescente de potência de RF

- Rampa patamar - Figura 3.3

Nesta rotina é possível fazer até três rampas crescentes e três patamares, intercalados de modo a executar uma rampa e depois um patamar em sequência. Os valores dos tempos e das potências são determinados pelo usuário, que pode abortar o processo a qualquer momento com o botão “cancelar”. A potência refletida é controlada nas rampas como no item anterior, nos patamares a potência refletida deve ser zerada completamente.

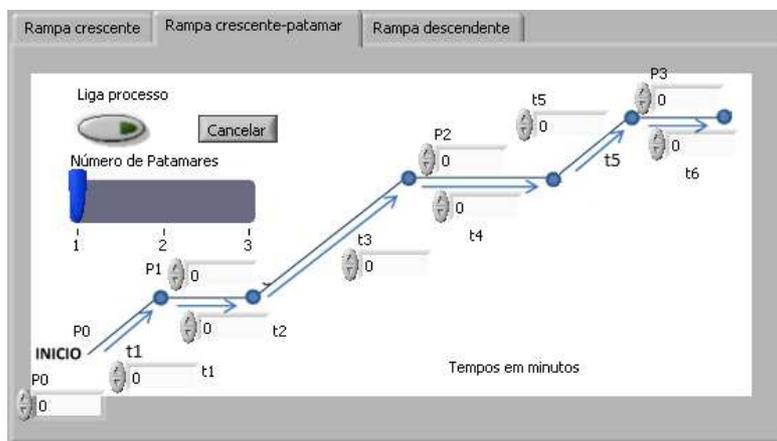


Figura 3.3: Rotina para realização de rampas e patamares de potência

- Rampa decrescente - Figura 3.4

Está rotina pode ser executada diretamente após a execução de uma das duas anteriores, basta o usuário ativá-la antes do término de uma das duas anteriores. Como nos itens anteriores, o usuário determina o tempo de execução (em minutos) e as potências inicial e final ($P_i > P_f$).

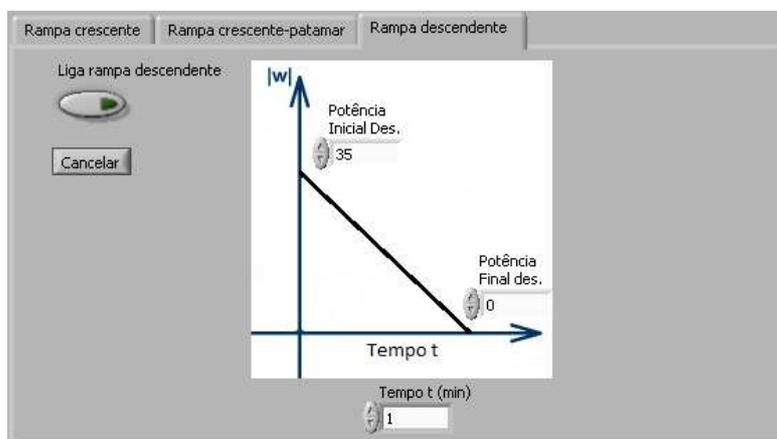


Figura 3.4: Rotina para rampa decrescente de potência de RF

6. Gráfico da potência emitida pela fonte de RF.

Durante a execução do item anterior, um gráfico é gerado de forma indicar ao usuário a execução da rotina de forma gráfica.

7. Exibe imagem obtida da câmera USB tipo *webcam* (Figura 3.5)

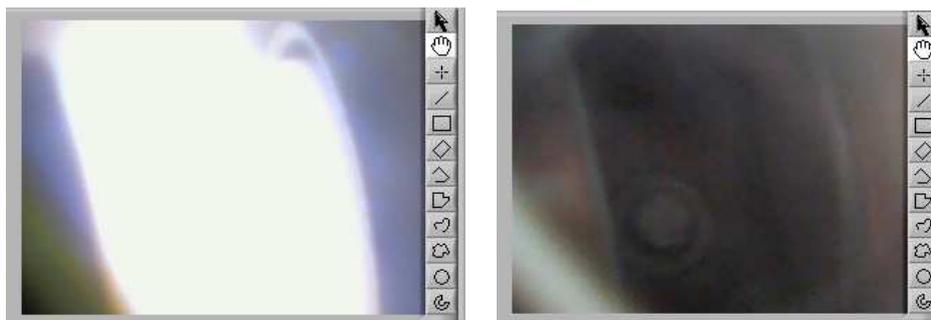


Figura 3.5: Imagens da câmera com e sem o plasma na câmara

8. Indicadores de vácuo (em *mTorr*), gás (em *Torr*), potência emitida e potência refletida (em *W*)

9. Botão que desliga o programa
10. Botão que desliga a câmera
11. Configurações da fonte de RF

Utilizado para configurar valores fixos de potência de RF, A indicação do RF como ligado e desligado é feita como no painel da fonte, com um led vermelho quando o RF está ligado e azul quando está desligado.

12. Botão de disparo do circuito ignitor do plasma e leitura da voltagem de *feedback* (> 0V plasma está aceso)

Botão utilizado para acender o plasma manualmente, um *click* no botão aciona o circuito ignitor, capaz de abrir um arco elétrico dentro da câmara em vácuo. O usuário é responsável pela atmosfera com gás adequado e o RF ligado. O circuito não é disparado se não houver vácuo na câmara e pressão de gás for inferior a 4mTorr.

Na próxima seção será apresentado o modo de operação automático, utilizado para produção de filmes automatizada onde praticamente todos os parâmetros da deposição são monitorados e controlados pelo sistema de controle proposto. Este modo de operação gera um arquivo de texto (*.txt) com todas as informações sobre o processo ocorrido.

3.1.2 Operação automática

Neste modo de operação o usuário configura os parâmetros desejados para a deposição e após o início da operação monitora e supervisiona o funcionamento. O usuário deve apenas abrir e fechar a válvula manual, instalada entre a câmara de deposição e a bomba turbo, quando indicado pelo programa para ajustar a pressão da câmara de deposição.

A interface com o usuário do modo automático pode ser vista na Figura 3.6. Os itens enumerados serão explicados a seguir:

1. Botão iniciar, deve ser pressionado **após** a configuração dos parâmetros de deposição, para iniciar aos procedimentos.

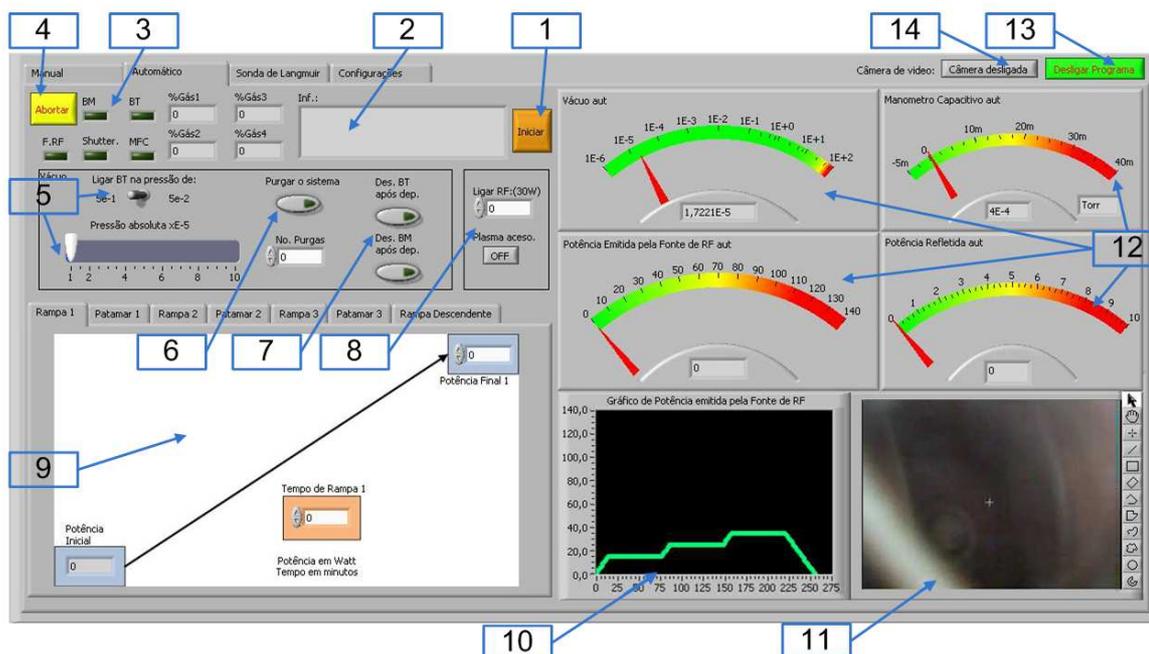


Figura 3.6: Interface com o usuário do modo automático

2. Caixa de diálogo do programa com o usuário, informa ao usuário quais subrotinas o programa de controle esta executando, por exemplo: “Aguardando o vácuo chegar em $5 \times 10^{-5} mTorr$ ”
3. Leds que indicam o funcionamento/operação dos instrumentos e leitura da vazão de gás
4. Botão abortar, utilizado para finalizar a execução das rotinas automáticas
5. Opções para ligar as bombas de vácuo

No início da execução a bomba mecânica (BM) é ligada, quando o vácuo atinge o valor de $5 \times 10^{-1} mTorr$ ou $5 \times 10^{-2} mTorr$ (essa escolha é feita pelo operador), ocorre o acionamento da bomba turbo (BT). O usuário define também, qual o valor para a pressão de vácuo absoluta para o início do processo de deposição, esse valor é definido entre $1 - 10 \times 10^{-5} mTorr$.
6. Rotina para purgar o sistema

Com intuito de obter uma atmosfera residual de A_r e O_2 bombeiam-se gases para dentro da câmara por um determinado tempo (um minuto) e, em seguida se faz vácuo novamente. Esse procedimento é realizado para que o erro relacionado com a atmosfera seja relacionado apenas com a pureza do gás.

7. Neste item o usuário define se após a deposição o programa deve desligar as bombas de vácuo ou não.
8. Valor da potência de RF para acender o plasma e dar início a rampa de potência, normalmente para alvos de hidroxiapatita e fluorapatita utiliza-se 30W, tanto que se o usuário não alterar o valor o plasma será aberto com 30W.
9. Rotinas programáveis da potência de RF.

As rotinas de potência de RF são executadas sempre na seguinte ordem: Rampa 1, Patamar 1, Rampa 2, Patamar 2, Rampa 3, Patamar 3, Rampa Decrescente. Porém, somente as rotinas Rampa 1, Patamar 1 e Rampa Decrescente são obrigatórias, as demais podem ser habilitadas ou não pelo usuário. A curva de potência de RF é sempre contínua no intervalo compreendido entre P_i da Rampa 1 (mesmo valor configurado para abertura do plasma) até a potência final da Rampa Decrescente, que é 10W, independentemente das rotinas e dos tempos configurados pelo usuário. Com isso, A potência do Patamar 1 é igual a P_f da Rampa 1, que é a mesma do início da próxima rotina selecionada.

- Rampas crescentes

A configuração das Rampas Crescentes de potência é feita pelas janelas na Figura 3.7, onde é possível configurar os tempos de subida da rampa e a potência final, visto que a potência inicial é oriunda da rotina anterior, no caso da Rampa 1 é o valor configurado para abrir o plasma. Estas rotinas tem dois tipos de intertravamentos, o primeiro é em relação a configuração de potência pelo usuário, a potência final deve ser maior que a potência inicial. O segundo é em relação a potência refletida que não pode ultrapassar o valor de 5W, senão o programa “pausa”, avisa e espera a intervenção do usuário em zerar a reflexão para dar continuidade a execução da rotina.

Caso o usuário queira utilizar as Rampas 2 e 3, deve ativá-las nos botões “Habilitar rampa 2” e “Habilitar rampa 3” como na Figura 3.7.

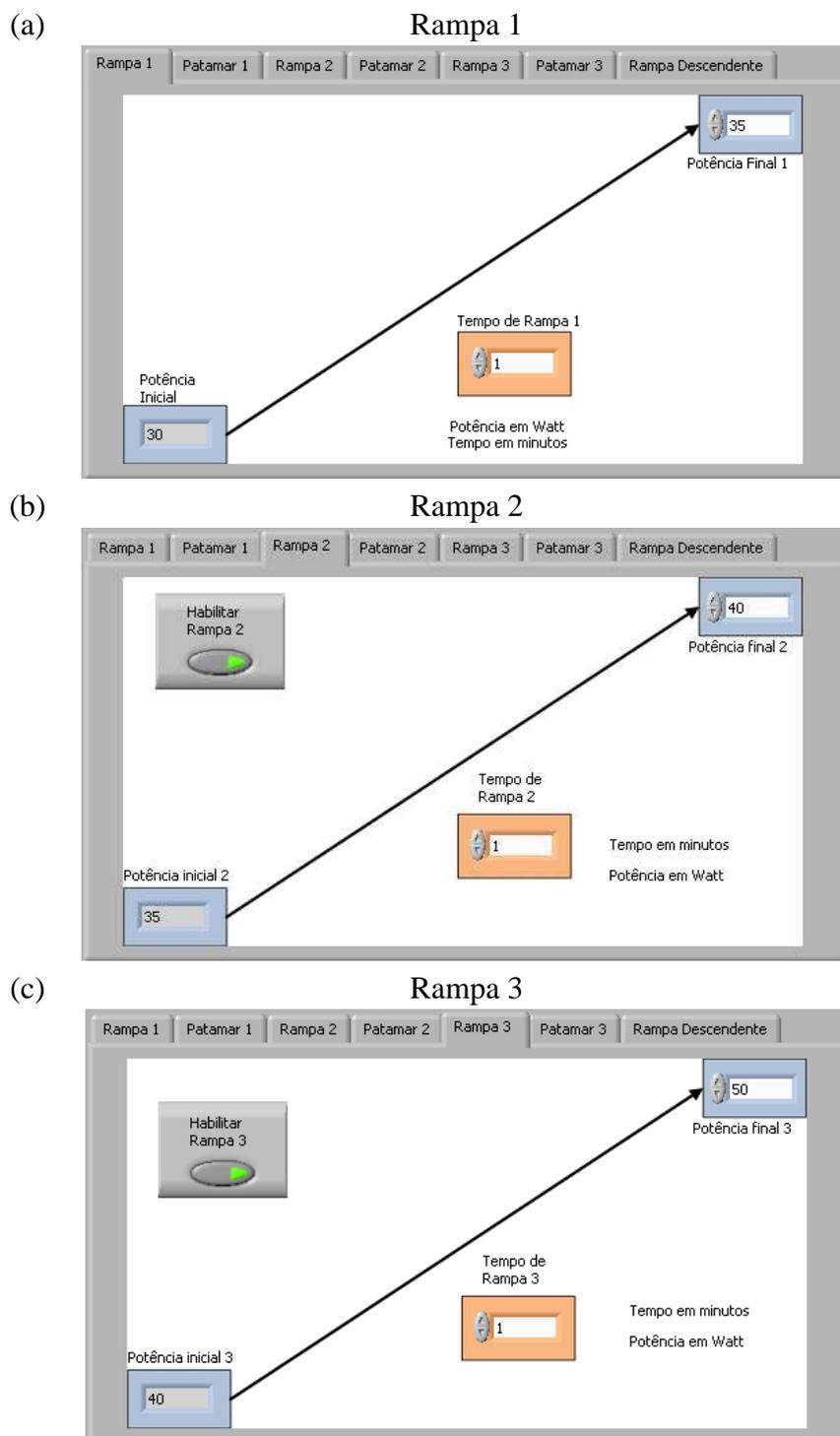


Figura 3.7: Rotinas de Rampa Crescente da potência de RF

- Patamares

A configuração dos Patamares é feita nas janelas na Figura 3.8, onde deve-se configurar os tempos antes da deposição, a espessura do filme desejado, a taxa de deposição e o tempo após a deposição. A abertura do *shutter* deve ser configurada pelo usuário caso deseje fazer uma deposição em um determinado Patamar de potência de RF. Caso o usuário queira utilizar os Patamares 2 e 3, deve ativa-los nos botões “Habilitar patamar 2” e “Habilitar patamar 3” como na Figura 3.8.

Um Patamar é dividido em três partes, a primeira é antes da deposição e nela deve ser configurado o tempo que a rotina deverá permanecer antes de ir para a próxima parte do patamar. Na segunda, o usuário define se irá abrir ou não o *shutter*, se for abrir deve configurar a taxa de deposição e a espessura desejada, o tempo decorrido desta parte é apresentado na tela do programa. Na terceira e última parte, o usuário deve configurar o tempo que o programa deve permanecer antes de ir para a próxima rotina. Em todas as três partes de um patamar são exibidas o tempo configurado para execução e o tempo já executado pela rotina do patamar como na Figura 3.8.

Nestas rotinas a potência de RF refletida é um intertravamento, caso a esta for maior que zero o usuário é notificado para zerá-la. Caso o *shutter* seja habilitado, o usuário deve configurar a espessura desejada e a taxa de deposição, caso não o faça, ele será notificado e o processo abortado automaticamente.

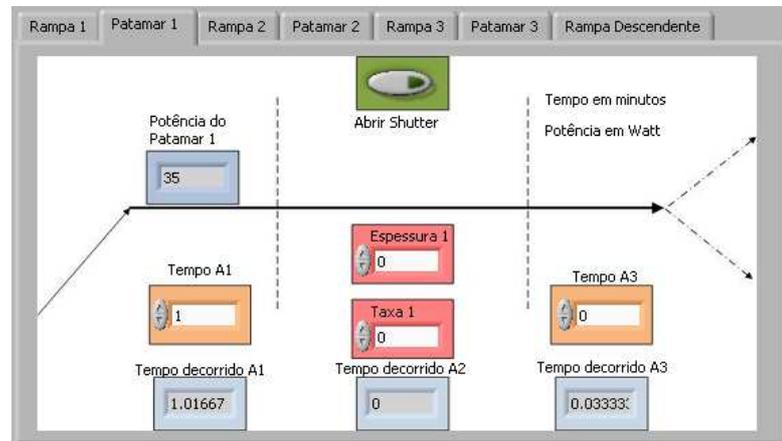
- Rampa decrescente

A configuração da Rampa Decrescente é feita na janela na Figura 3.9, onde deve-se configurar o tempo que a rampa levará do valor inicial (P_i) até 10W. Pode-se gerar um arquivo de texto contendo todos os parâmetros do processo, como os tempos configurados, os tempos decorridos nos processos, e os valores do gráfico de potência emitidos pela fonte de RF, pressão de gás e vácuo, vazão de gás e o tempo(h:min:s) das medições.

Nesta rotina a potência refletida não é um intertravamento, pois se estiver alta será reduzida por consequência da redução da potência emitida pela fonte de RF.

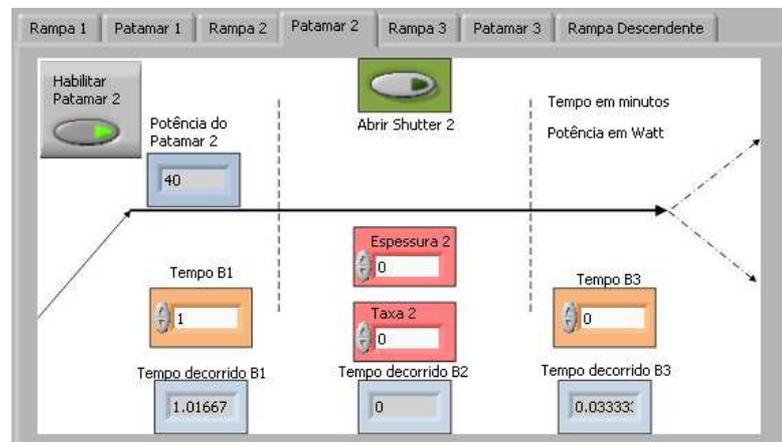
(a)

Patamar 1



(b)

Patamar 2



(c)

Patamar 3

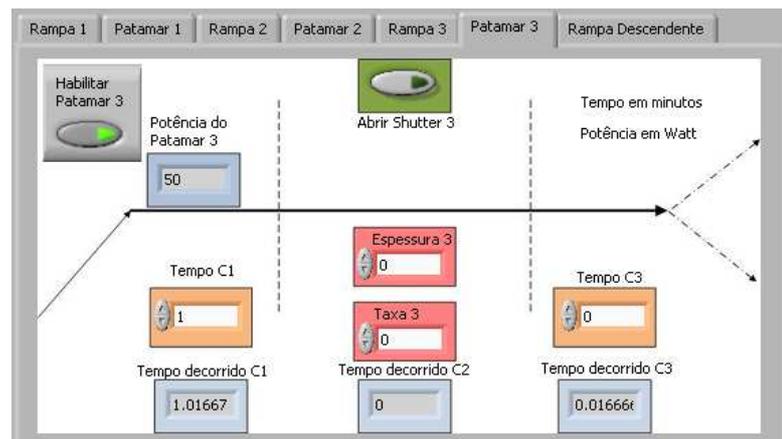


Figura 3.8: Rotinas de Patamar de potência de RF

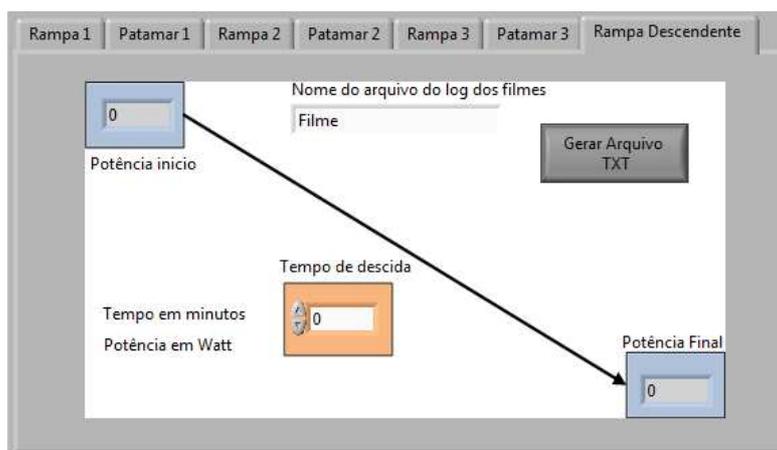


Figura 3.9: Rotina de Rampa Decrescente de potência de RF

10. Gráfico da potência emitida pela fonte de RF.

Durante a execução do item anterior, um gráfico é gerado de forma indicar ao usuário a execução da rotina de forma gráfica.

11. Exibe imagem obtida com uma câmera USB tipo webcam (Figura 3.5)

12. Indicadores de vácuo (em $mTorr$), gás (em torr), potência emitida e potência refletida (em W)

13. Botão que desliga o programa

14. Botão que desliga a câmera

Na Figura 3.10, temos um fluxograma simplificado da execução de uma rotina de deposição. O monitoramento da pressão de vácuo, dos gases (A_r e O_2) e das potências da fonte de RF é feito praticamente em todos os blocos do fluxograma. No bloco “Executar rotinas de configuração dos valores de RF e deposição” refere-se ao item 9 da Figura 3.6.

3.1.3 Configurações

Quando o programa de controle é aberto ele automaticamente configura as portas de comunicação, caso não consiga fazê-lo o usuário recebe um aviso e escolhe se o programa deve continuar o escaneamento ou se interrompe esse processo.

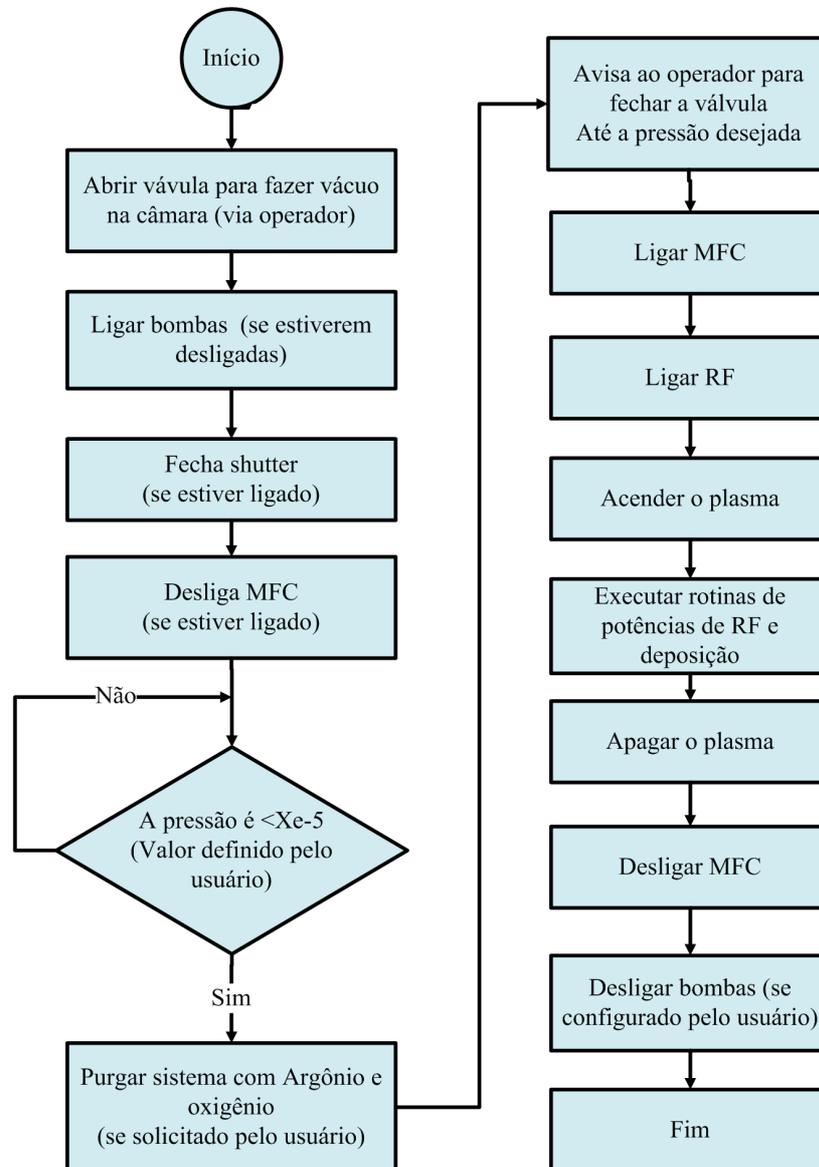


Figura 3.10: Fluxograma simplificado do modo automático de deposição

Nesta janela do programa de controle são realizadas as configurações manuais, pois por algum motivo pode ser necessário a intervenção do operador (ver Figura 3.11). Pode-se configurar o programa de modo realizar novamente a configuração automática dos instrumentos ou configurar manualmente as portas de comunicação da fonte de RF, da bomba de vácuo e do medidor capacitivo.

Também é possível configurar as portas (Entrada e saídas digitais e entradas analógicas) do DAQ, estas saídas controlam três relés, um deles alimenta a solenoide da válvula pneumática, esta por sua vez controla a posição do atuador linear, conseqüentemente a abertura e fechamento do *shutter*. O segundo relé controla o MFC, controlando a entrada de gases na câmara de deposição. As entradas analógicas do DAQ monitoram as saídas analógicas do MFC informando ao usuário sobre a quantidade de gás que está entrando na câmara de deposição. O terceiro relé por segurança é acionado por duas portas digitais, quando $AB = 01$ em binário (Figura 2.17), o circuito de alta tensão (Figura 2.16) é acionado, afim de gerar uma faísca para acender o plasma.

Na eventualidade da fonte de RF precisar ser substituída pode ser necessário alterar a forma de controle da fonte de “PANEL” para “SERIAL”, está operação deve ser realizada nas configurações do equipamento ou na janela de configurações deste programa.

Caso seja necessário substituir a câmera USB, a substituição deve ser feita nesta janela, como todos os outros equipamentos. Para fazer qualquer alteração o usuário precisa ter a senha de configuração, que é: 1234567890, nenhuma das duas rotinas vistas anteriormente podem estar em operação.

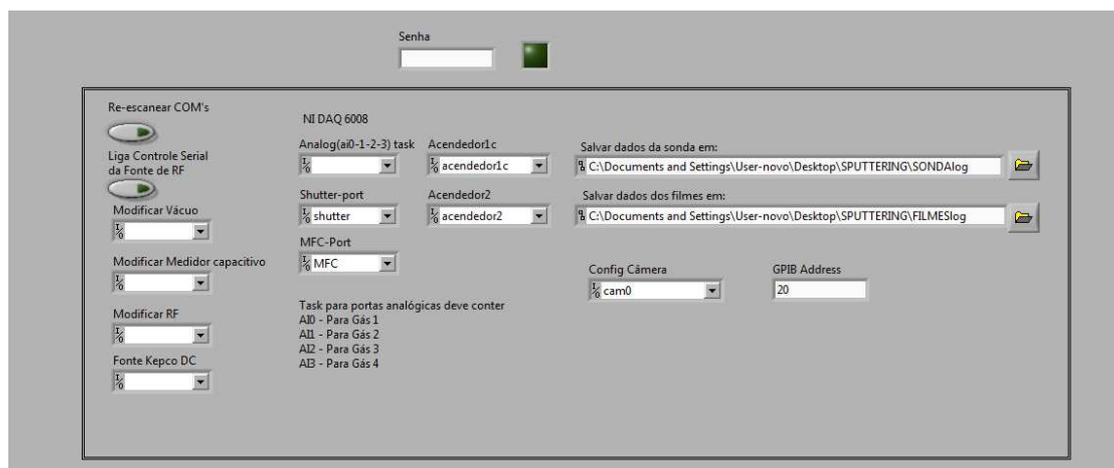


Figura 3.11: Interface com o usuário da tela de configurações manuais

3.1.4 Dados de operação do sistema de controle

O funcionamento do programa de controle apresentado registra os dados obtidos no processo de deposição de filmes e armazena em uma pasta com o formato de texto. Desta maneira o operador pode verificar, após a deposição, as condições quem que seu filme foi produzido e possíveis anomalias como potência refletida alta, falta de gás, etc..

Para registrar o funcionamento do sistema de controle foi feita uma deposição de um filme com 15min de HAP, aproximadamente 85nm. Nas rotinas de RF foram utilizados os três patamares e as quatro rampas e após a deposição, afim de analisar o funcionamento do programa utilizou-se o arquivo de texto (*.txt) com os dados da deposição (Figura 3.12). Nesse arquivo constam os dados de pressão de vácuo, pressão de gases, potencias de RF tempo e data da utilização do equipamento.

O arquivo é salvo em uma pasta destinada ao armazenamento dos dados do equipamento. O nome do arquivo é composto pelo nome que o usuário determinou (*Filme13* $z=10$), adicionado a hora de término do processo (*7h37min15s*) e da data no formato “terça-feira, 24 de setembro de 2013”.

Filme13 z=10 07h37min15s terça-feira, 24 de setembro de 2013 - Bloco de notas

Arquivo Editar Formatar Exibir Ajuda

terça-feira, 24 de setembro de 2013 07:37

24/9/2013
07:37

Tempo de rampas: 1,2,3,descida: 7,000000 10,000000 10,000000 20,000000

Tempo Patamar 1: A1,A2,A3: 3,000000 Nan 0,000000

Tempo decorrido no Patamar 1: A1,A2,A3: 3,016667 0,000000 0,016667

Tempo Patamar 2: B1,B2,B3: 5,000000 Nan 0,000000

Tempo decorrido no Patamar 2: B1,B2,B3: 5,033333 0,000000 0,016667

Tempo Patamar 3: C1,C2,C3: 10,000000 15,000000 5,000000

Tempo decorrido no Patamar 3: C1,C2,C3: 10,016667 15,033333 5,016667

Potência Emitida	Potência Refletida	VoltagemRF	Pressão de Vácuo	Pressão de Gases	Gas 1	Gas 2	Gas 3	Gas 4	Data	Horario	
0	0	9,881500E-6	1,000000E-4	0,65	0,64	1,41	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:08:42	368,70000000
0	0	9,869400E-6	1,000000E-4	0,65	0,64	1,41	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:08:45	368,75000000
30	0	2,819700E-3	5,300000E-3	24,89	0,84	1,31	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:09:32	369,53333333
30	0	4,389900E-3	7,800000E-3	25,10	12,06	1,31	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:09:53	369,88333333
30	0	3,508100E-3	6,200000E-3	24,99	14,61	1,31	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:10:15	370,25000000
30	0	3,503700E-3	6,300000E-3	25,10	14,51	1,41	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:10:36	370,60000000
30	0	3,491900E-3	6,300000E-3	25,10	14,61	1,31	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:10:57	370,95000000
30	0	3,503700E-3	6,200000E-3	24,99	14,51	1,31	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:11:19	371,31666667
30	0	3,497800E-3	6,400000E-3	25,10	14,51	1,31	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:11:40	371,66666667
31	0	3,497800E-3	6,300000E-3	25,10	14,51	1,31	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:11:41	371,68333333
32	0	3,497800E-3	6,300000E-3	25,10	14,51	1,41	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:11:52	371,86666667
33	0	3,497800E-3	6,300000E-3	25,10	14,51	1,31	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:12:02	372,03333333
34	0	3,497800E-3	6,100000E-3	25,10	14,51	1,31	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:12:13	372,21666667
35	0	3,493400E-3	6,200000E-3	25,10	14,51	1,31	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:12:23	372,38333333
36	0	3,424300E-3	6,300000E-3	25,10	14,51	1,31	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:12:34	372,56666667
37	0	3,411900E-3	6,100000E-3	25,10	14,51	1,31	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:12:44	372,73333333
38	0	3,411100E-3	6,100000E-3	25,10	14,51	1,31	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:12:55	372,91666667
39	0	3,348400E-3	6,200000E-3	25,10	14,51	1,31	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:13:05	373,08333333
40	0	3,340900E-3	6,200000E-3	24,99	14,51	1,31	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:13:16	373,26666667
41	0	3,341900E-3	6,100000E-3	25,10	14,51	1,31	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:13:26	373,43333333
42	0	3,347500E-3	6,100000E-3	25,10	14,51	1,31	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:13:37	373,61666667
43	0	3,344700E-3	6,100000E-3	25,10	14,51	1,41	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:13:47	373,78333333
44	0	3,344700E-3	6,100000E-3	25,10	14,51	1,31	1,23		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:13:58	373,96666667
45	0	3,344700E-3	6,200000E-3	25,10	14,51	1,41	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:14:08	374,13333333
46	0	3,331300E-3	6,100000E-3	25,10	14,51	1,41	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:14:19	374,31666667
47	0	3,344700E-3	6,100000E-3	25,10	14,51	1,31	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:14:29	374,48333333
48	0	3,344700E-3	6,100000E-3	25,10	14,51	1,31	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:14:40	374,66666667
49	0	3,348400E-3	6,100000E-3	25,10	14,51	1,31	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:14:50	374,83333333
50	0	3,344700E-3	6,100000E-3	25,10	14,51	1,31	1,33		terça-feira, 24 de setembro de 2013	06:15:01	375,01666667

Figura 3.12: Arquivo gerado após a produção de um filme fino

O processo completo levou pouco mais de uma hora, pois a câmara do sistema estava com vácuo (bombas de vácuo ligadas). A primeira rampa de potência foi de 30W até 70W em 7min. No Patamar 1 os tempos eram: $A1 = 3\text{min}$, $A2$ não foi configurado pois

não queríamos deposição nesta potência. No arquivo da Figura 3.12 aparece NaN (*not a number*) pois a espessura 1 e a taxa 1 de deposição não foram configurados. Na terceira parte do patamar, $A_3 = 0$. Os tempos executados neste patamar foram: $A_1 = 3,02\text{min}$, $A_2 = 0\text{min}$, $A_3 = 0,02\text{min}$, este pequeno erro deve-se a atrasos entre a comunicação entre o programa e os diversos equipamentos, para atualização dos indicadores.

A Rampa 2 foi de 70W até 90W em 10min, O Patamar 2 foi configurado de forma semelhante ao primeiro porém, com a primeira parte $B_1 = 5\text{min}$, este patamar obteve erro de $B_3 = 0,03\text{min}$ na primeira parte e $B_3 = 0,02\text{min}$ na terceira.

A Rampa 3 foi de 90W até 120W em 10min, o Patamar 3 foi configurado com $C_1 = 10\text{min}$ para o plasma estabilizar-se antes da deposição. Na próxima parte, em C_2 , a deposição foi realizada com a abertura do *shutter*. Como o sistema já havia sido calibrado foi inserida a taxa de deposição, que é $5,7\text{nm/min}$, logo o tempo calculado automaticamente pelo programa foi de $C_2 = 15\text{min}$. Na última parte da rampa foi configurado $C_3 = 5\text{min}$. O erro deste patamar foi de $0,02\text{min}$ para C_1 , $0,03\text{min}$ para C_2 e $0,02\text{min}$ para C_3 .

Utilizando os dados de potência de RF do arquivo de dados obtido com a deposição, obteve-se facilmente a curva realizada pelo programa de potências de RF (eixo Y) e tempo (eixo x) como consta na Figura 3.13. O tempo é contado desde o início do programa, quando o usuário após configurar os parâmetros da deposição pressionou o botão “Iniciar”.

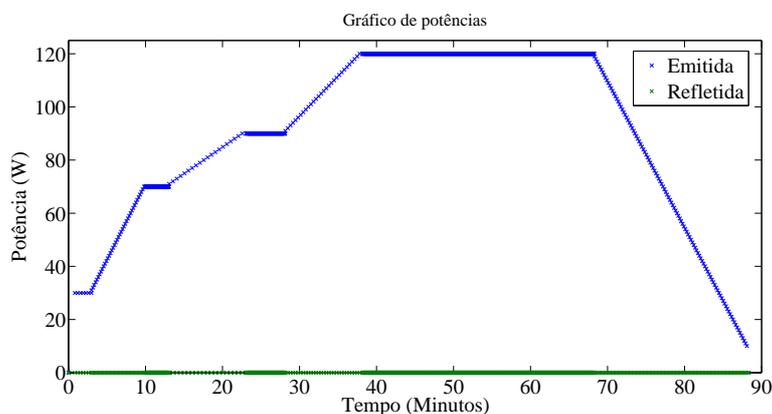


Figura 3.13: Gráfico construído com os dados de operação

Note que os valores de erro para: A_1 , A_3 , B_1 , B_3 , C_1 , C_3 podem ser negligenciados pois não interferem no filme produzido, visto que o *shutter* está fechado nestas partes do

programa. Espera-se que os erros $A2$, $B2$ e $C2$ interfiram pouco na espessura do filme produzido, neste caso $5,7\text{nm}/\text{min} \times 0,03\text{min}$ seja aproximadamente $0,17\text{nm}$, esse valor de erro está implícito na faixa de erro esperado que seria de 5%.

3.2 Filmes finos produzidos com sistema desenvolvido

A fim de comprovar a repetibilidade da espessura dos filmes finos, foram produzidos vários filmes sob as mesmas condições de deposição. Os filmes foram analisados pela técnica de refletividade de raio x (descrito por [6, 5, 42]), para a determinação das suas espessuras.

Para testar a repetibilidade da espessura dos filmes obtidos, foram produzidos filmes com distância substrato-catodo (Z): $z = 10\text{mm}$ e $z = 13\text{mm}$. Os demais parâmetros de deposição foram mantidos constantes. A Tabela 3.1 apresenta os parâmetros de *pré-sputtering* ou limpeza da câmara e alvos, tais como: pressão de base de vácuo (P_b); pressão de trabalho (P_w); distância do substrato ao tubo externo do catodo z ; e parâmetros da deposição como a potência de RF ($P_e(W)$), voltagem *feedback* da fonte de RF (V_{fb}); e a Pressão absoluta dos gases na câmara (P_a). Na Figura 3.14 é possível observar que as espessuras (Λ) se mantiveram constantes, dentro do erro experimental e rugosidade média normalmente obtida para estes filmes ([11]) ou seja $\Lambda \pm 0,5\text{nm}$, para as mesmas alturas z utilizadas. Este experimento atestou a repetibilidade do sistema automatizado.

Filme	$\Lambda(\text{nm})$	t(min)	z(mm)	$P_e(\text{W})$	V_{fb} (V)	P_b (mtorr)	P_w (mtorr)	P_a (mtorr)	$A_r(\%)$	$O_2(\%)$
n ⁰ 1	84.8	15.02	10	120	130	9.7×10^{-6}	3.6×10^{-3}	6.1	25.1	14.5
n ⁰ 2	85.8	15.02	10	120	132	1.1×10^{-5}	3.7×10^{-3}	6.3	25.1	14.5
n ⁰ 3	85.0	15.02	10	120	131	1.0×10^{-5}	3.7×10^{-3}	6.2	25.1	14.5
n ⁰ 4	85.5	15.02	10	120	132	9.2×10^{-6}	3.7×10^{-3}	6.2	25.1	14.5
n ⁰ 5	85.2	15.02	10	120	132	1.2×10^{-5}	3.6×10^{-3}	6.2	25.1	14.5
n ⁰ 6	85.9	15.02	10	120	134	1.1×10^{-5}	3.7×10^{-3}	6.0	25.1	14.5
n ⁰ 7	85.9	15.03	10	120	133	9.9×10^{-6}	3.8×10^{-3}	6.2	25.1	14.5
n ⁰ 8	84.5	15.02	10	120	133	1.1×10^{-5}	3.8×10^{-3}	6.2	25.1	14.5
n ⁰ 9	85.2	15.02	10	120	133	9.9×10^{-6}	3.8×10^{-3}	6.2	25.1	14.5
n ⁰ 10	76.8	15.02	13	120						
n ⁰ 11	76.4	15.02	13	120						
n ⁰ 12	75.9	15.02	13	120						
n ⁰ 13	76.4	15.02	13	120						
n ⁰ 14	76.8	15.02	13	120						

Tabela 3.1: Tabela com parâmetros de deposição dos filmes da Figura

Para se observar melhor o comportamento da taxa de deposição com a variação da

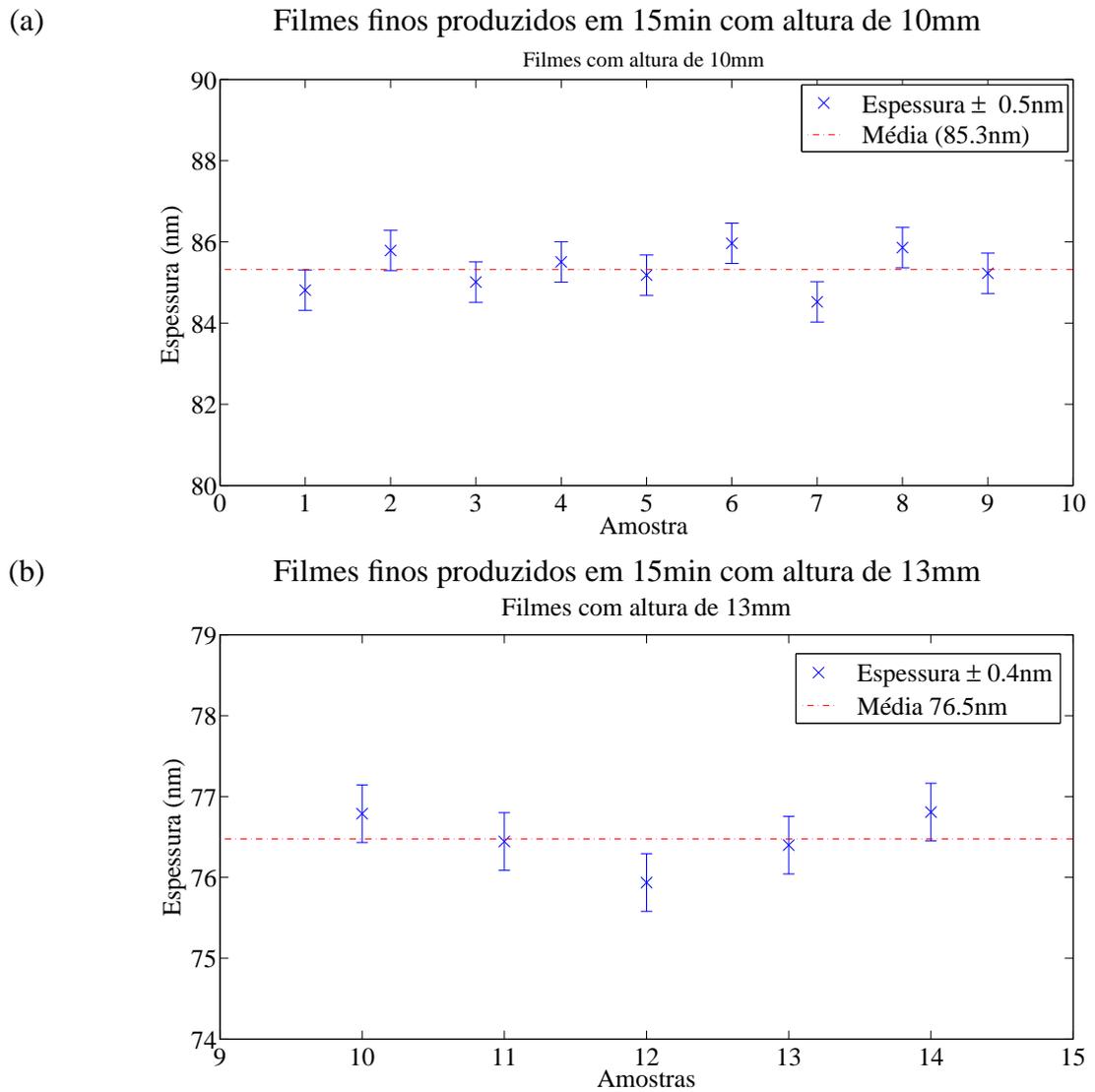


Figura 3.14: Espessura dos filmes produzidos

altura z , foram produzidos outros filmes, mantendo-se constante a potência de 120W e a pressão dos gases em $6m$ Torr. Os resultados da Figura 3.15 apresentam uma queda monotônica da taxa com um ponto de inflexão em $z = 13mm$. Esta variação na taxa de deposição pode ter sido influenciada pela flutuação da intensidade do campo magnético, que tende a zero nesta região (vide Figura 2.2).

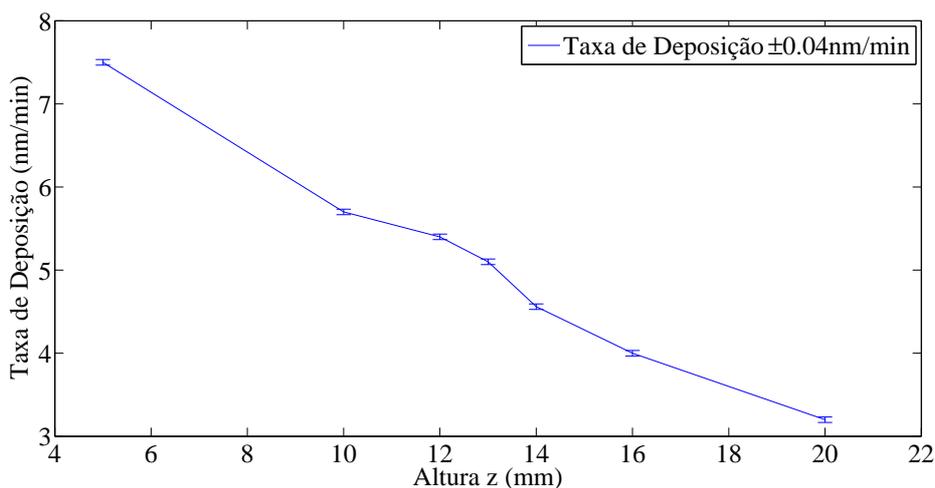


Figura 3.15: Variação da taxa de deposição com a altura z

O programa de controle desenvolvido foi utilizado para produção de filmes finos no Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas do CBPF, pesquisadores e alunos utilizam o *software* em suas atividades no equipamento de RAMS[11].

Na próxima seção serão apresentados a interface e as rotinas de funcionamento de outra parte integrante do programa apresentado neste capítulo.

3.3 Automação da Sonda de Langmuir

Foi incorporado ao programa *RAMS control system* uma rotina de análise dos parâmetros eletrônicos do plasma que não faz parte do controle do sistema.

A análise do plasmas é realizada através de medidas de corrente iônica e potencial elétrico do plasma (voltagem) através de uma sonda de Langmuir como explicado anteriormente (capítulo 1.3.2). A partir da análise das curvas IxV é possível calcular as

densidades e temperaturas eletrônicas, bem como o potencial do plasma gerado durante a deposição.

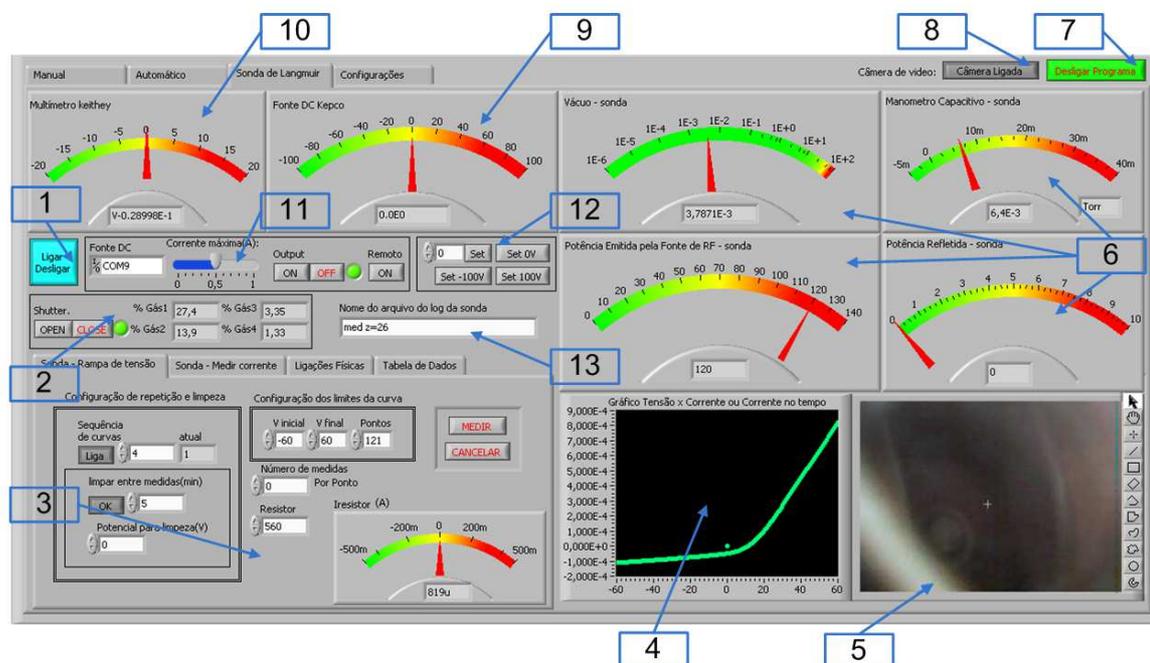


Figura 3.16: Interface com o usuário das rotinas de controle, monitoramento e medição da sonda de Langmuir

1. Botão para ligar e desligar as rotinas de controle, monitoramento e medição da sonda de Langmuir;
2. Botões para ligar e desligar o *shutter* e indicadores de gás;
3. Rotinas para medidas com a sonda, ligações física dos cabos e apresentação dos dados medidos;

Nas interface apresentada na Figura 3.17, o usuário deve configurar os parâmetros desejados para a medida da sonda de Langmuir: Parâmetros como *i*) a faixa de tensão que deseja trabalhar; *ii*) se devem ser coletados mais de uma medida por valor de tensão da fonte, se a ponta será limpa após a medida e por quanto tempo, por fim, se serão realizadas mais de uma curva. O funcionamento das rotina é explicitado no fluxograma da Figura 3.18.

Os limites de tensão configurados pelo usuário devem estar entre $\pm 100\text{V}$, pois este é a faixa de operação da fonte DC utilizada. Antes da medida o usuário deve inserir os parâmetros desejados, vale ressaltar que o programa não permite que a tensão inicial seja maior ou igual a tensão final. O processo se inicia quando usuário aciona no botão “Medir”, e pode ser cancelado a qualquer momento pelo botão “Cancelar”.

Caso o usuário deseje realizar mais de uma medida em sequência automática, basta configurar/ligar a repetição de curvas. As rotinas de repetição permitem ao usuário determinar o tempo entre as curvas (em minutos), caso deseje, este tempo pode ou não ser utilizado para limpar a ponta de prova.

A corrente elétrica entre a fonte DC e o plasma é determinada medindo-se a tensão nos terminais de um resistor, conectado em série com a fonte de tensão DC. Caso seja necessário fazer a substituição do resistor por outro de valor ôhmico diferente, o ajuste do valor do resistor deve ser feito nesta rotina. A corrente medida pelo programa é exibida em um indicador tipo analógico (*gauge*) disposto nesta interface.

- Rotina para medir uma curva de Langmuir

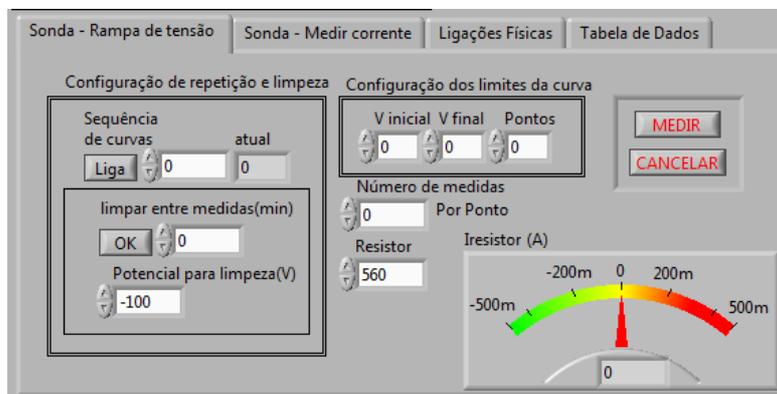


Figura 3.17: Interface com o usuário das rotinas para medidas com a sonda de Langmuir

- Rotina para medida de corrente

A interface apresentada na Figura 3.19 permite ao usuário fazer a análise temporal de um potencial DC aplicado no plasma. O usuário deve configurar

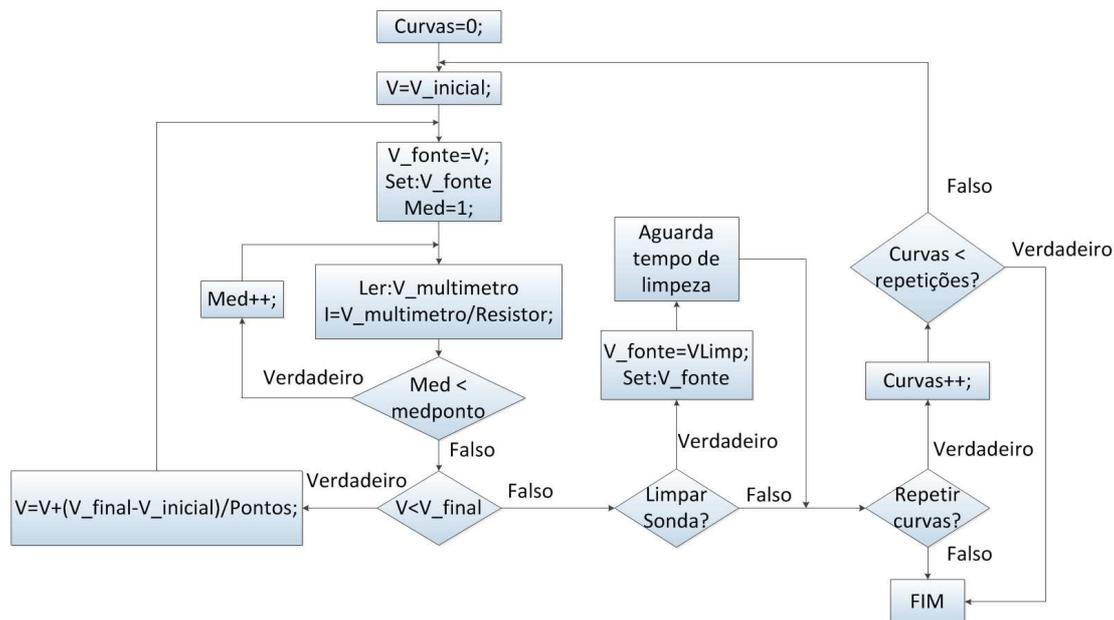


Figura 3.18: Fluxograma de funcionamento das rotinas para medidas de Langmuir

antes da medida o tempo de análise e o potencial a ser aplicado pela fonte DC. Caso haja necessidade de alterar o valor do resistor utilizado, também pode ser realizado nesta interface.

São encontrados dois indicadores na interface da Figura 3.19, um numérico para indicar o tempo (em minutos) que resta para terminar a medida. O outro indicador é do tipo analógico para corrente medida.

A Figura 3.20 apresenta o fluxograma de funcionamento da rotina para medir corrente, vista na Figura 3.19.

- Esquema com as ligações dos equipamentos para medidas (Figura 3.21)
Nesta janela do programa constam as ligações que devem ser feitas entre os cabos e equipamentos, ligações equivocadas podem provocar deterioramento precoce dos equipamentos e/ou queima do circuito e dos filtros de RF na placa eletrônica da sonda.
- Tabela com dados armazenados, que irá gerar um arquivo de dados da medição (Figura 3.22)
Na janela do programa apresentada na Figura 3.22 são apresentados os va-

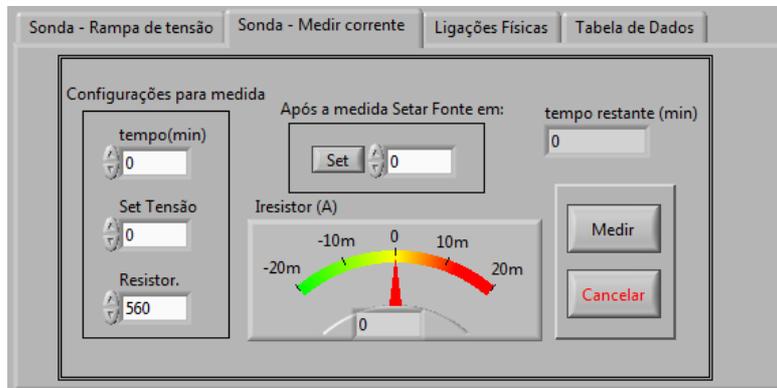


Figura 3.19: Interface de análise temporal de um potencial

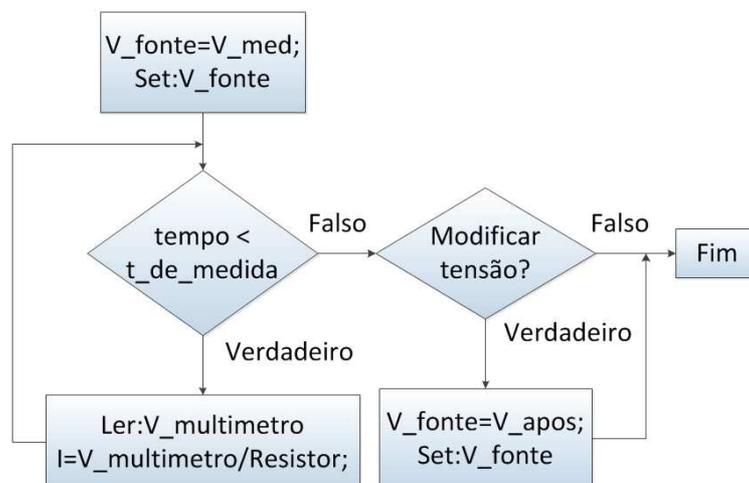


Figura 3.20: Fluxograma de funcionamento das rotinas de análise temporal de um potencial

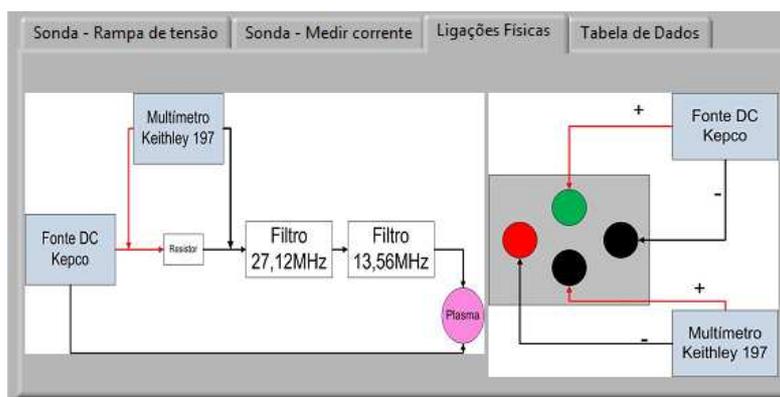


Figura 3.21: Instruções de ligações elétricas

lores das variáveis monitoradas durante a medição (sonda de Langmuir ou análise temporal). São apresentados os valores de potências de RF, pressão de vácuo e gás, potencial da fonte DC, valor de tensão medido e corrente calculada, hora e data das medições. Estes valores serão utilizados posteriormente para criar um arquivo de texto com todas as informações das medições.

30 0	3.879700E-3	6.900000E-3	27.34	13.89	1.31	1.33	-100.000	-19.799000E-3	-35.355357E-6	560	19:13:16
30 0	3.879700E-3	6.900000E-3	27.44	13.89	1.31	1.33	-100.000	-19.768000E-3	-35.300000E-6	560	19:13:17
30 0	3.879700E-3	6.900000E-3	27.34	13.89	1.31	1.33	-100.000	-19.800000E-3	-35.357143E-6	560	19:13:18
30 0	3.923700E-3	6.900000E-3	27.44	13.79	1.31	1.33	-100.000	-19.785000E-3	-35.330357E-6	560	19:13:20
30 0	3.959000E-3	6.900000E-3	27.44	13.89	1.31	1.33	-100.000	-19.790000E-3	-35.339286E-6	560	19:13:21
30 0	3.947200E-3	7.000000E-3	27.54	13.89	1.31	1.33	-100.000	-19.789000E-3	-35.337500E-6	560	19:13:22
30 0	3.957500E-3	7.000000E-3	27.44	13.89	1.31	1.33	-100.000	-19.789000E-3	-35.337500E-6	560	19:13:23
30 0	3.957500E-3	6.800000E-3	27.44	13.89	1.41	1.33	-100.000	-19.815000E-3	-35.383929E-6	560	19:13:25

Figura 3.22: Tabela de dados de medição

4. Local onde as medidas são apresentadas graficamente ao mesmo tempo que são adquiridas;
5. Imagem da câmera
6. Indicadores de pressão de vácuo, pressão de gás e potências de RF;

7. Botão para desligar o programa;
8. Botão para ligar e desligar a câmera;
9. Valor de tensão da fonte DC;
10. Valor medido pelo multímetro;
11. Configurações da fonte DC, ligar e desligar a tensão de saída, ligar o controle via remoto, ajustar o limite máximo de corrente (máximo: 1A) e indica em qual porta COM a fonte está conectada;
12. Botões para controle do valor de tensão da fonte DC.
São eles:
“100V” para o potencial de cem volts,
“-100V” para o potencial de menos cem volts,
“0V” para o potencial de zero volts,
“xx set” para um potencial escolhido entre -100 e +100V.
13. Local onde o usuário deve colocar o nome que será dado ao arquivo que será gerado com os dados relativos as medidas.

Na próxima seção será apresentado o modo como o programa armazena as informações obtidas durante uma ou mais medidas.

3.3.1 Dados de Medidas com a sonda de Langmuir

As medidas realizadas com a sonda de Langmuir e os parâmetros físicos são armazenados em uma arquivo de texto (*.txt), de forma semelhante ao modo de controle automático.

Na Figura 3.23 é possível observar o arquivo gerado após uma medida com a sonda, os valores medidos são dispostos em colunas. Nas primeiras colunas estão os parâmetros relativos ao equipamento como pressões e potências de RF, nas últimas colunas encontram-se os parâmetros relativos as medidas com a sonda.

Nas duas primeiras colunas estão as potências de RF, nas duas seguintes estão as pressões de vácuo e de gás, e em seguida encontram-se os quatro valores de gás oriundos do MFC. Nas quatro últimas colunas encontram-se os valores de tensão da fonte DC, de tensão medido no resistor, a corrente calculada utilizando o valor medido pelo multímetro e o valor do resistor ($I = \frac{V_{Res}}{R}$), na última coluna está o valor do resistor.

Potência Emitida	Potência Refletida	Pressão de vácuo	Pressão de Gases	Gas 1	Gas 2	Gas 3	Gas 4	Fonte DC	Multímetro	Corrente	Resistor
120 0	3.718100E-3	6.400000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-60.000	-66.797000E-3	-119.280357E-6	560.0			
120 0	3.719600E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-59.008	-67.672000E-3	-120.842857E-6	560.0			
120 0	3.718100E-3	6.400000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-57.020	-66.784000E-3	-119.257143E-6	560.0			
120 0	3.707800E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-56.031	-66.046000E-3	-117.939286E-6	560.0			
120 0	3.718100E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-55.040	-65.340000E-3	-116.678571E-6	560.0			
120 0	3.718100E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-54.051	-64.709000E-3	-115.531786E-6	560.0			
120 0	3.737200E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 27.90	1.33	-53.060	-63.990000E-3	-114.267857E-6	560.0			
120 0	3.718100E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-52.069	-63.285000E-3	-113.008929E-6	560.0			
120 0	3.718100E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-51.071	-62.682000E-3	-111.810000E-6	560.0			
120 0	3.719600E-3	6.500000E-3	27.54 13.89 28.00	1.33	-50.080	-61.960000E-3	-110.642857E-6	560.0			
120 0	3.719600E-3	6.500000E-3	27.44 13.79 28.00	1.33	-49.091	-61.309000E-3	-109.480357E-6	560.0			
120 0	3.719600E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-48.100	-60.736000E-3	-108.437143E-6	560.0			
120 0	3.724000E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-47.111	-60.113000E-3	-107.344643E-6	560.0			
120 0	3.713700E-3	6.400000E-3	27.54 13.89 27.90	1.33	-46.120	-59.462000E-3	-106.182143E-6	560.0			
120 0	3.713700E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-45.119	-58.830000E-3	-105.080286E-6	560.0			
120 0	3.713700E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 27.90	1.33	-44.131	-58.242000E-3	-104.003571E-6	560.0			
120 0	3.713700E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 27.90	1.33	-43.139	-57.669000E-3	-102.980357E-6	560.0			
120 0	3.747500E-3	6.400000E-3	27.54 13.89 27.90	1.33	-42.151	-57.061000E-3	-101.894643E-6	560.0			
120 0	3.724000E-3	6.600000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-41.160	-56.490000E-3	-100.875000E-6	560.0			
120 0	3.713700E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-40.171	-55.946000E-3	-99.903571E-6	560.0			
120 0	3.713700E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-39.171	-55.338000E-3	-98.817857E-6	560.0			
120 0	3.713700E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 27.90	1.33	-38.179	-54.756000E-3	-97.778571E-6	560.0			
120 0	3.713700E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 27.90	1.23	-37.191	-54.162000E-3	-96.717857E-6	560.0			
120 0	3.713700E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 27.90	1.33	-36.200	-53.662000E-3	-95.822000E-6	560.0			
120 0	3.718100E-3	6.600000E-3	27.44 13.89 28.00	1.23	-35.211	-53.143000E-3	-94.898214E-6	560.0			
120 0	3.718100E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-34.211	-52.480000E-3	-93.714286E-6	560.0			
120 0	3.718100E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-33.219	-51.903000E-3	-92.683929E-6	560.0			
120 0	3.791500E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-32.231	-51.326000E-3	-91.633571E-6	560.0			
120 0	3.713700E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-31.239	-50.727000E-3	-90.583929E-6	560.0			
120 0	3.718100E-3	6.500000E-3	27.54 13.89 28.00	1.33	-30.251	-50.184000E-3	-89.614286E-6	560.0			
120 0	3.713700E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-29.259	-49.623000E-3	-88.612500E-6	560.0			
120 0	3.713700E-3	6.500000E-3	27.44 13.79 28.00	1.33	-28.259	-49.034000E-3	-87.560714E-6	560.0			
120 0	3.713700E-3	6.600000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-27.270	-48.482000E-3	-86.575000E-6	560.0			
120 0	3.713700E-3	6.600000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-26.279	-47.844000E-3	-85.435714E-6	560.0			
120 0	3.713700E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-25.291	-47.251000E-3	-84.376786E-6	560.0			
120 0	3.713700E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-24.300	-46.669000E-3	-83.337500E-6	560.0			
120 0	3.713700E-3	6.400000E-3	27.44 13.79 28.00	1.33	-23.310	-46.047000E-3	-82.226786E-6	560.0			
120 0	3.751900E-3	6.300000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-22.310	-45.466000E-3	-81.189286E-6	560.0			
120 0	3.718100E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-21.320	-44.837000E-3	-80.066071E-6	560.0			
120 0	3.718100E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-20.330	-44.277000E-3	-79.066071E-6	560.0			
120 0	3.722500E-3	6.600000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-19.340	-43.651000E-3	-77.948214E-6	560.0			
120 0	3.713700E-3	6.400000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-18.350	-43.106000E-3	-76.975000E-6	560.0			
120 0	3.713700E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-17.360	-42.514000E-3	-75.917857E-6	560.0			
120 0	3.713700E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-16.360	-41.872000E-3	-74.772143E-6	560.0			
120 0	3.787100E-3	6.500000E-3	27.44 13.89 28.00	1.33	-15.370	-41.270000E-3	-73.696429E-6	560.0			
120 0	3.718100E-3	6.600000E-3	27.44 13.79 28.00	1.33	-14.380	-40.634000E-3	-72.560714E-6	560.0			

Figura 3.23: Arquivo de dados medidos automaticamente com a sonda

3.4 Caracterização do Plasma

A caracterização do plasma foi realizada com uma sonda de Langmuir em diferentes alturas z , em relação aos magnetrons como na Figura 2.2. Na Figura 3.24 é possível observar as medidas das curvas de Langmuir nas diferentes alturas. Espera-se que a variação dos parâmetros do plasma influenciem na formação dos filmes, como apresentado por López em 2013[11, 22].

O potencial do plasma (Φ_p) é encontrado fazendo a segunda derivada da corrente medida (Figura 3.24) em relação ao potencial aplicado (V_B) e localizando o ponto de máximo, este parâmetro será utilizado no cálculo da distribuição de energia dos elétrons[23]. A Figura 3.25 apresenta a variação do potencial do plasma em relação a distância z até as magnetrons.

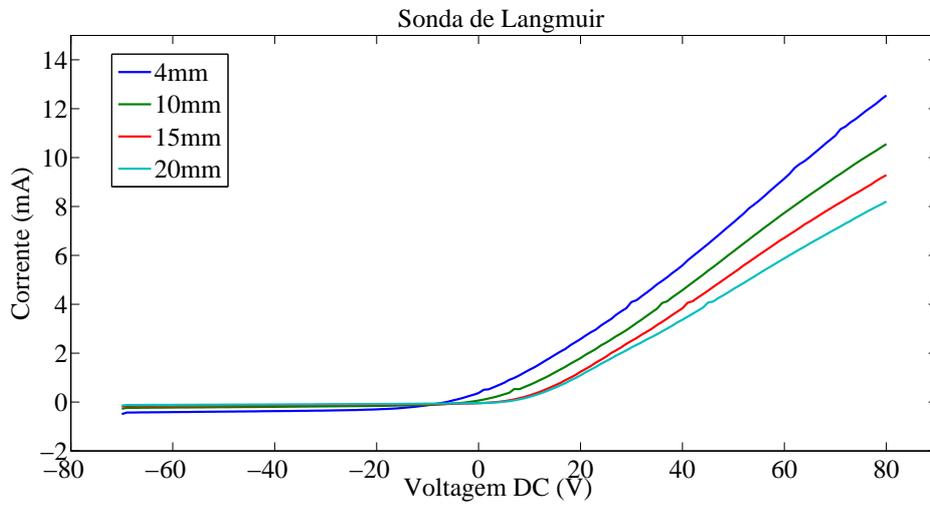


Figura 3.24: Medidas com a Sonda de Langmuir em diferentes alturas

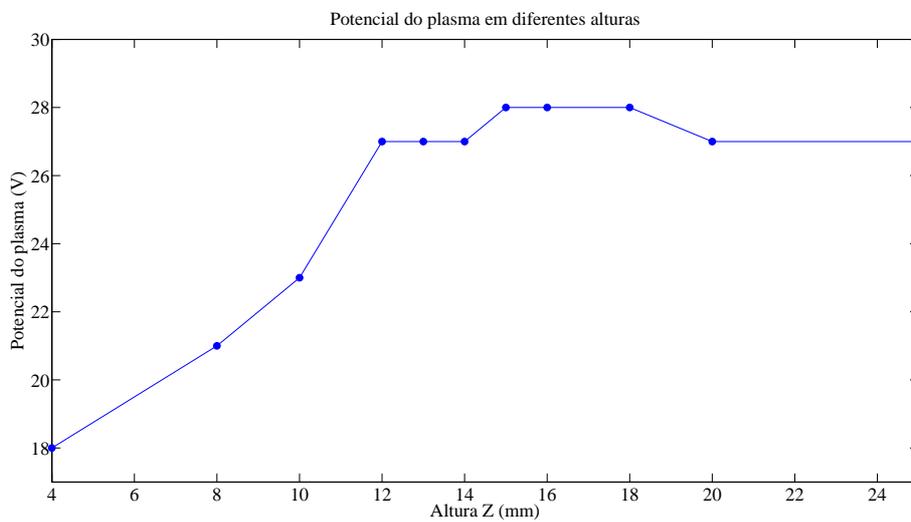


Figura 3.25: Potencial do plasma em relação a altura z

A partir da Equação (1.3) é possível se obter a distribuição de energia dos elétrons ($f_e(V)$) através da segunda derivada da corrente medida (Figura 3.24) em relação a V (onde: $V = \Phi_p - V_B$).

O cálculo de $f_e(V)$ foi realizado em diferentes alturas z afim de observar suas variações, como pode ser observado na Figura 3.26.

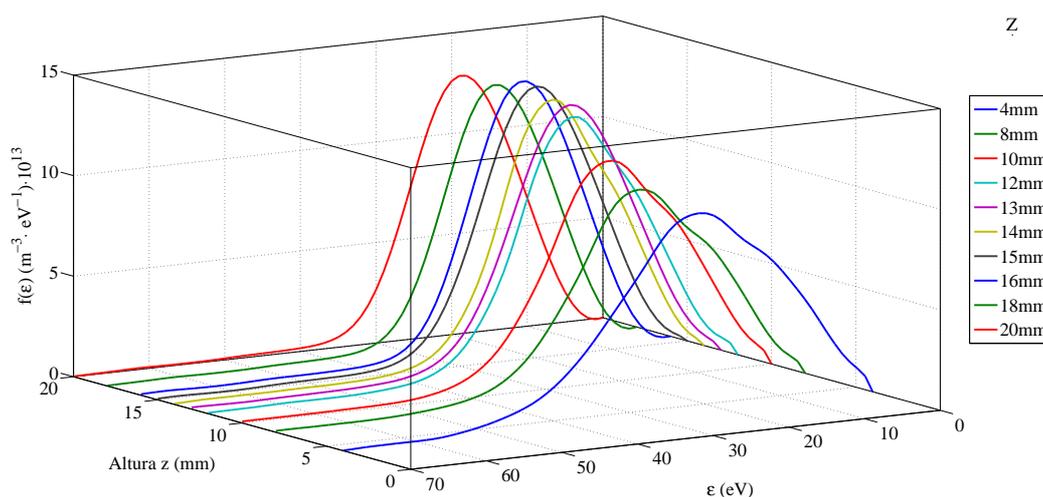


Figura 3.26: Função de distribuição de energia

Utilizando os resultados obtidos nas curvas da Figura 3.26 e as equações (1.4), (1.5) e (1.6) foi possível encontrar a variação da temperatura eletrônica efetiva (T_{eff}) com a altura z , como apresentado na Figura 3.27 (vide capítulo 1.3.2).

A temperatura eletrônica (T_{eff}) é um parâmetro que está relacionado com a energia de formação do filme. A T_{eff} encontrada na região onde o campo magnético é aproximadamente zero ($B \approx 0$) em $z \approx 13$ foi de 11,8eV (Figura 3.27). Sabe-se que a energia do plasma é igual a metade de T_{eff} e as espécies que formam o plasma são íons, elétrons e partículas neutras[22, 11]. Portanto, a energia do plasma que atinge a superfície do substrato é aproximadamente 6eV, que é a energia mínima suficiente para formar um *cluster* precursor da HAP (*cluster de Postner* - $[Ca_3(PO_4)_2]_3$) e transformar este *cluster* na estrutura da HAP cristalina[51], mesmo a temperatura ambiente.

A fase estrutural dos filmes de HAP foram caracterizados por Difração de raio-x (DRX) em incidência rasante (GIXRD) no LNLS- Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, operando em 9000eV ou $0,1377nm$. A Figura 3.28 apresenta um difrato-

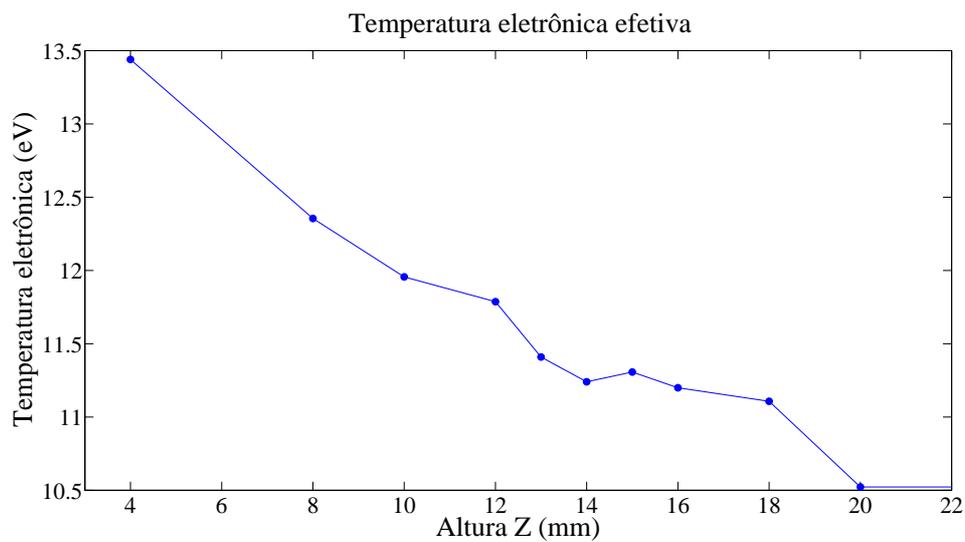


Figura 3.27: Temperatura eletrônica efetiva em função da altura z

grama de um filme de HAP com 700nm de espessura que foi depositado em um substrato de *Si(100)*. Os parâmetros de deposição do filme foram mantidos constantes para a temperatura eletrônica ideal do plasma e a mesma taxa de deposição. Os picos do difratograma foram indexados para a HAP pura de acordo com a base de dados *ICCD – PDF#00 – 009 – 0432*.

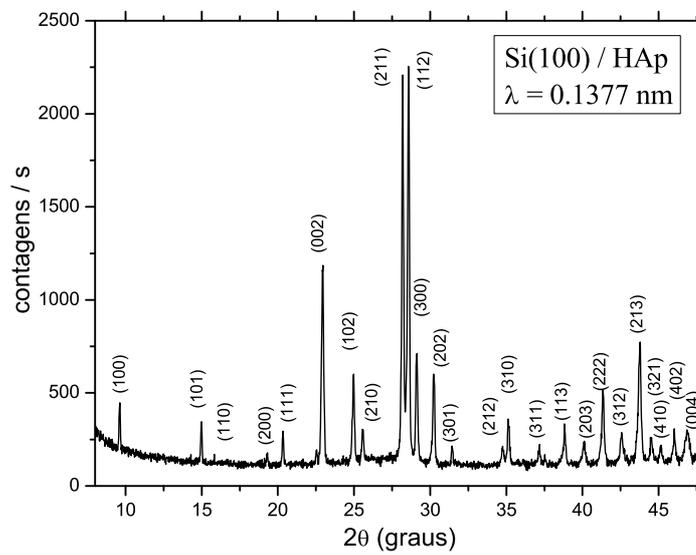


Figura 3.28: Difratoograma de um filme de HAP com 700nm de espessura depositado em um substrato de $Si(100)$.

Conclusão

O programa de controle desenvolvido aumentou a reprodutibilidade aos filmes produzidos, uma vez que todos os parâmetros foram controlados automaticamente via *software*, principalmente a pressão da câmara de vácuo e as rotinas temporizadas como rampas de RF e o tempo de deposição. Os filmes obtidos apresentaram uma variação de espessura dentro do erro experimental de $\pm 0,5nm$, atestando a reprodutibilidade do sistema desenvolvido.

O cálculo da taxa de deposição foi otimizado com o programa *XRR Easy Thickness*, onde o usuário pode fazer uma amostra para calibração nas condições em que deseja fazer seu filme. Neste reator normalmente faz-se a calibração com 15min. O Programa *XRR Easy Thickness* desenvolvido neste trabalho se mostrou rápido e confiável na determinação das espessuras dos filmes a partir das curvas de XRR e do cálculo da taxa de deposição, que é um dos parâmetros de entrada do programa RAMS control. O controle do tempo de deposição de um filme é calculado pelo programa *RAMS, Control System* utilizando a taxa de deposição determinada anteriormente e a espessura desejada pelo usuário.

A operação do sistema RAMS foi simplificada, podendo o operador realizar outras tarefas enquanto os filmes são produzidos. O operador deve apenas monitorar o sistema caso ocorra alguma anomalia durante o processo.

As rotinas destinadas a realização das medidas com a sonda de Langmuir facilitaram o processo de diagnóstico do plasma, simplificando a aquisição e análise dos dados. O erro e a flutuação do valor da corrente na coleta dos dados foi minimizado pela ve-

locidade da medida. O intervalo de tempo entre os pontos de uma curva medida com a sonda são constantes. Estas características dificilmente são obtidas manualmente e comprometem a qualidade das medidas. Pelo correto ajuste da energia do plasma em 6eV foi possível a produção de filmes nanométricos cristalinos de HAP por RAMS, a temperatura ambiente, sem a necessidade de tratamentos térmicos posteriores, conforme verificado nos difratogramas de raios-x. Os resultados adequados de temperatura de elétrons $T_{eff} = 11,8\text{eV}$ e densidade de elétrons $n_e = 2,0 \cdot 10^{15}\text{m}^{-3}$ foram obtidos a partir das medidas da sonda de Langmuir.

Por fim, o sistema de controle desenvolvido neste trabalho está em operação no Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas do CBPF, obtendo excelentes resultados, como reportado recentemente no trabalho de López e colaboradores, 2013 [11]. O programa *RAMS Control System* e o *XRR Easy Thickness* foram registrados no INPI (Instituto Nacional da Propriedade Industrial) (Apêndice A), e serão disponibilizados para *download* na página do Grupo de Superfícies e Nanoestruturas do CBPF.

Além disso este trabalho gerou a publicação de uma Nota Técnica do CBPF e uma publicação internacional indexada de alto impacto (Apêndice B).

4.1 Trabalhos Futuros

Em trabalhos futuros pretende-se finalizar a montagem e automatizar o *magnetron sputtering* apresentado na Figura 4.1. Este equipamento é capaz de alcançar pressões de vácuo da ordem de 10^{-8}mtorr , mais baixas que o RAMS. Estuda-se ainda o acoplamento de uma bomba iônica à câmara principal, afim de obter pressões mais baixas de vácuo. Uma câmara auxiliar, *load lock*, foi acoplada a câmara de vácuo através de uma válvula do tipo gaveta. Desta maneira não se faz necessário desligar o sistema de vácuo para substituir as amostras, otimizando a utilização do equipamento e a produção de amostras.

O número de *magnetrons* é maior neste *sputtering*, cinco expansíveis até sete, possibilitando a produção de filmes de materiais diferentes, sem a necessidade de abrir a câmara de vácuo para trocar os alvos, também viabiliza a produção de filmes finos com camadas de diferentes materiais, multicamadas[52].

Neste novo *magnetron sputtering* serão utilizadas tanto fontes de RF, como fontes DC para gerar o campo elétrico necessário para formação do plasma. O porta substrato

utilizado neste equipamento é dotado de um sistema de aquecimento, possibilitando a produção de amostras em altas temperaturas, até 700°C.

O *magnetron sputtering* apresentado na Figura 4.1 encontra-se atualmente em fase de instalação e montagem no laboratório de Superfícies e nanoestruturas do CBPF, espera-se que a montagem seja finalizada na primeira metade de 2014 e o processo de automatização esteja concluído antes do final da segunda metade do mesmo ano.

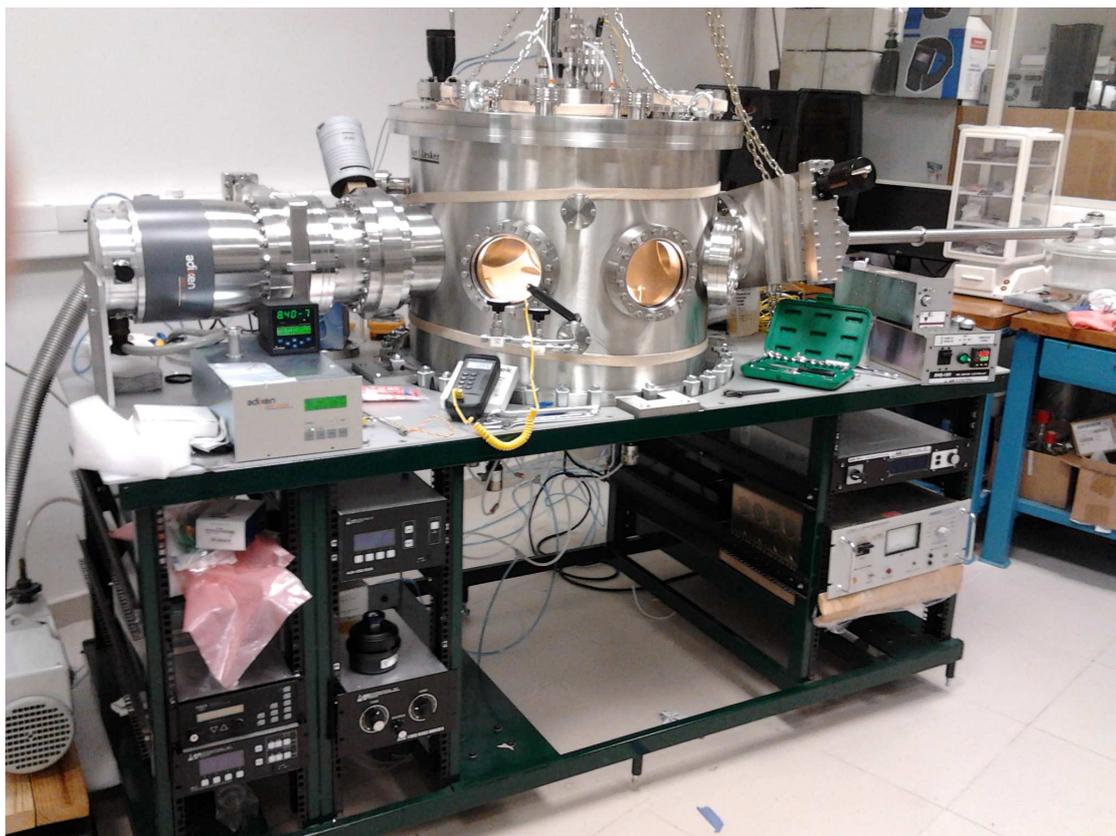


Figura 4.1: Sputtering a ser montado e automatizado

Registros dos programas

1. RAMS Control System

- Data de depósito: 27/12/2013
- Número do pedido: BR 51 2013 001427 1
- Inventores: Henrique Sendão, Alexandre Mello
- Titular: CBPF

2. XRR Easy Thickness

- Data de depósito: 27/12/2013
- Número do pedido: BR 5102013 001426 3
- Inventores: Henrique Sendão, Rogelio Ospina, Elvis Lópes e Alexandre Mello
- Titular: CBPF

Trabalhos publicados

[dx.doi.org/10.7437/NT2236-7640/2014.04.001](https://doi.org/10.7437/NT2236-7640/2014.04.001)
Notas Técnicas, v. 4, n. 1, p. 1–11, 2014

Controle e automação de um sistema de Opposing Magnetron RF Sputtering para a produção de filmes finos nanométricos

Control and automation of an Opposing Magnetron RF Sputtering system to produce nanometric thin films

Henrique Sendão* e Alexandre Mello†
Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas (LabSurf/Exp/CBPF)
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Rua Dr. Xavier Sigaud 150 Ed. Cesar Lattes,
Urca, Rio de Janeiro, RJ. CEP 22290-180

Resumo: Este trabalho apresenta o desenvolvimento do controle e automação de um sistema de deposição de filmes finos por pulverização catódica assistida por radio frequência (RFMS) e com magnetrons opostos. Para controlar os sinais das fontes de potência de RF, acopladores de impedância de RF, manômetros absolutos, vacuômetros, bombas de vácuo, válvulas controladoras de gás e válvulas pneumáticas do sistema RFMS foi montada uma interface de hardware e desenvolvido um programa de controle com interface amigável para usuários, através da plataforma computacional LabView da National Instruments. O sistema de controle proposto visa aumentar a reprodutibilidade de filmes finos nanométricos de biomateriais produzidos pelo RFMS.

Palavras-chave: RF Magnetron sputtering, Biomateriais, Filmes finos, automação de experimentos, instrumentação científica, LabView.

Abstract: This work reports the development of a control and automation of an opposing magnetron RF sputtering system (RFMS), as well The hardware and the control software with friendly interface to the users. The controlling program was based in a LabView platform to read and control the RFMS system signals from RF power supplies, automated matching networks, capacitance manometers, vacuum gauges, vacuum pumps, gas valves and pneumatic valves. This work also aims for increasing the efficiency, reproducibility and confidence of nanometer thin films of biomaterials produced by RFMS, through the developed automation and control system.

Keywords: RF Magnetron sputtering, Biomaterial, Thin Films, automation, scientific instrumentation, LabView.

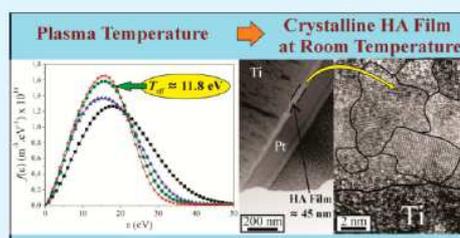
Growth of Crystalline Hydroxyapatite Thin Films at Room Temperature by Tuning the Energy of the RF-Magnetron Sputtering Plasma

Elvis O. López, Alexandre Mello, Henrique Sendão, Lilian T. Costa, André L. Rossi, Rogelio O. Ospina, Fabrício F. Borghi, José G. Silva Filho, and Alexandre M. Rossi*

Department of Applied Physics, Brazilian Center for Physics Research, Urca, Rio de Janeiro 22290-180, Brazil

ABSTRACT: Right angle radio frequency magnetron sputtering technique (RAMS) was redesigned to favor the production of high-quality hydroxyapatite (HA) thin coatings for biomedical applications. Stoichiometric HA films with controlled crystallinity, thickness varying from 254 to 540 nm, crystallite mean size of 73 nm, and RMS roughness of 1.7 ± 0.9 nm, were obtained at room temperature by tuning the thermodynamic properties of the plasma sheath energy. The plasma energies were adjusted by using a suitable high magnetic field confinement of 143 mT (1430 G) and a substrate floating potential of 2 V at the substrate-to-magnetron distance of $Z = 10$ mm and by varying the sputtering geometry, substrate-to-magnetron distance from $Z = 5$ mm to $Z = 18$ mm, forwarded RF power and reactive gas pressure. Measurements that were taken with a Langmuir probe showed that the adjusted RAMS geometry generated a plasma with an adequate effective temperature of $T_{eff} \approx 11.8$ eV and electron density of $2.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ to nucleate nanoclusters and to further crystallize the nanodomains of stoichiometric HA. The deposition mechanism in the RAMS geometry was described by the formation of *building units* of amorphous calcium phosphate clusters (ACP), the conversion into HA nanodomains and the crystallization of the grain domains with a preferential orientation along the HA [002] direction.

KEYWORDS: hydroxyapatite, thin films, rf magnetron sputtering, plasma thermodynamics, biomaterial, bioengineering



1. INTRODUCTION

Hydroxyapatite (HA), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$,^{1,2} is a biomaterial that is commonly used in biomedical applications that involve bone substitution and bone regeneration because of its excellent biocompatibility, high bioactivity, and good osseointegration.^{3,4} Because biocompatible metals are poorly bioactive, coating techniques with calcium phosphate have been developed to improve the osseointegration of metallic implants.^{5–10} The plasma spray technique is commercially used to produce calcium phosphate coatings on titanium implants because of its low cost and high deposition rates. However, plasma spray deposition operates at a high temperature, which occasionally induces the formation of secondary mineral phases, such as tricalcium phosphate (TCP) and calcium oxide (CaO).^{11–13} Additionally, the coating crystallinity and roughness are not easily controlled during the deposition process. In the past few years, significant efforts have been made to improve plasma spray coating adhesion.¹⁴ Additionally, several alternative coating techniques have been proposed that use different deposition principles. The most common techniques are biomimetics,¹⁵ sol–gel routes,^{16–18} electrochemical deposition,^{10,19–21} and other possible chemical deposition processes,^{22,23} as well as the physical deposition by pulsed laser (PLD),^{24,25} ion beam deposition,^{26,27} and radio frequency

magnetron sputtering (RF-MS).^{28,29} The challenges for these techniques are the control of the coating stoichiometry, the coating adhesion to the implant surface and the formation of amorphous phases during the deposition process, which require a subsequent heat treatment at a high temperature. Latest advances on calcium phosphates coatings produced by several deposition techniques were recently reviewed by Surmenev and Dorozhkin.^{30,31}

Several studies have shown that the radio frequency magnetron sputtering technique (RF-MS) has potential for biomedical applications because it might produce nanostructured coatings with low surface roughness and good adhesion to the substrate.^{32,33} On the other hand, the inadequate sputtering energy that is caused by the RF power that is applied to the magnetrons and the gas pressure, as well as the geometry of the sputtering system, inhibit the growth of films with the correct stoichiometry.^{32–36} These limitations could be overcome by fixing the targets at the extremities of two opposite magnetrons with parallel faces and by positioning the substrate at a right angle with respect to the magnetrons.³⁷

Received: May 27, 2013

Accepted: September 9, 2013

Published: September 9, 2013

Referências Bibliográficas

- [1] R. Gonzalez-McQuire and A. Tsetsekou, “Hydroxyapatitebiomolecule coatings onto titanium surfaces,” *Surface&Coatings Technology*, vol. 203, p. 186–190, 2008. 1
- [2] F. F. Borghi, “Recobrimentos cristalinos de hidroxiapatita produzidos a temperatura ambiente por ablação a laser pulsado de nd:yag – 532nm,” Master’s thesis, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), Rio de Janeiro, Brasil, Maio 2012. 1
- [3] S. R. Paital and N. B. Dahotre, “Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies,” *Materials Science and Engineering R*, vol. 66, p. 1–70, 2009. 1
- [4] T. Yamaguchi and Y. Tanaka, “Fabrication of hydroxyapatite thin films for biomedical applications using rf magnetron sputtering,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 249, p. 723–725, 2006. 1
- [5] A. Mello, *Filmes Finos Cristalinos de Hidroxiapatita: Uma Abordagem Original Com Magnetron Sputtering De Alvos Opostos*. PhD thesis, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Brasil, Dezembro 2007. 1, 2, 4, 6, 7, 11, 12, 23, 60
- [6] E. O. L. Meza, “Produção e caracterização de filmes finos de hidroxiapatita e hidroxiapatita tratada com flúor usando a técnica de radio frequência magnetron sputtering de alvos opostos,” Master’s thesis, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), Rio de Janeiro, Brasil, setembro 2010. 1, 2, 4, 5, 6, 60

- [7] C. C. Chen, T. H. Huang, C. T. Kao, and S. J. Ding, “Electrochemical study of in vitro degradation of plasma-sprayed hydroxyapatite/bioactive glass composite coatings after heat treatment,” *Electrochimica Acta*, vol. 50 (4), pp. 1023–1029, 2004. 1
- [8] C. S. P. Andrade, *Crecimiento y caracterización de películas delgadas de VO, V6O13 y VO2 por sputtering magnetron DC*. PhD thesis, Universidad de Puerto Rico Recinto Universitario de Mayaguez, Dezembro 2006. 2, 3, 4
- [9] M. Ohring, *The Material Science of Thin Films*. Academic Press, INC. New York, 1992. 2, 3, 6
- [10] Y. Hoshi, M. Naoe, and S. Yamanaka, “High rate deposition of iron films by sputtering from two facing targets,” *Japan J. Appl. Phys.*, vol. 17, 2007. 2
- [11] E. O. López, A. Mello, H. Sendão, L. T. Costa, A. L. Rossi, F. F. Borghi, J. G. S. Filho, and A. M. Rossi, “Growth of crystalline hydroxyapatite thin films at room temperature by tuning the energy of the rf-magnetron sputtering plasma,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5 (19), p. 9435–9445, 2013. 2, 7, 60, 62, 69, 71, 75
- [12] A. Mello, Z. Hong, A. M. Rossi, L. Luan, M. Farina, W. Querido, J. Eon, J. Terra, G. Balasundaram, T. Webster, A. Feinerman, D. E. Ellis, J. B. Ketterson, and C. L. Ferreira, “Osteoblast proliferation on hydroxyapatite thin coatings produced by right angle magnetron sputtering,” *BIOMEDICAL MATERIALS*, vol. 2, p. 67–77, 2007. 2, 7
- [13] S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo, and W. D. Westwood, *Hand Book of plasma processing technology: Fundamentals etching, deposition, and surface interactions*. Noyes Publications, 1989. 4
- [14] N. M. Ferreira, “Adição de nanopartículas de *ti* em matriz de *fe* através da deposição por magnetron sputtering,” Master’s thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, RN, Brasil, July 2011. 4
- [15] B. Chapman, *Glow discharge Process: Sputtering and Plasma Etching*. New York: J Wiley & Sons, 1980. 4

- [16] M. Martins, “produção de superfícies seletivas por magnetron sputtering para aplicação em coletores solares,” Master’s thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, mar 2010. 5
- [17] K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena*. McGraw-Hill Book Company, 1969. 5
- [18] E. M. Damasceno, “Deposição de aln por sputtering não reativo,” Master’s thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, dec 2010. 5
- [19] A. Mello, “Instrumentação para produção e caracterização de filmes finos nanoestruturados,” Master’s thesis, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, dec 2002. 6
- [20] M. NAOE, Y. HOSHI, and S. YAMANAKA, “High rate deposition of magnetic films by sputtering from two facing targets,” *Journal of Crystal growth*, vol. 45, pp. 361–364, 1978. 6, 7
- [21] M. TAMARA, C. DAVID, and B. CAMERON, “On the ion flux and energy gain during pulsed dc operation of an opposed target magnetron,” *Surface & Coatings Technology*, vol. 200, p. 5306 – 5317, 2006. 7
- [22] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*. John wiley & sons, inc publication, second ed., 2005. 7, 8, 69, 71
- [23] G. P. Canal, “Desenvolvimento e caracterização de um dispositivo de limpeza a plasma para processos em nanotecnologia,” Master’s thesis, CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS - CBPF, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, jun 2009. 7, 9, 69
- [24] P. M. Chung, L. Talbot, and K. J. Touryan, *Electric Probes in Stationary and Flowing Plasmas: Theory and Application*. Springer-Verlag, New York, 1975. 8
- [25] M. J. Druyvensteyn, “Der niedervoltbogen,” *Z. Phys*, vol. 64, pp. 781–798, 1930. 8
- [26] N. I. Corporation, *Labview user manual*, Jan. 1998. 9

- [27] H. Sendão and C. R. R. Júnior, “Controle embarcado de um sistema de prototipagem rápida de biomateriais através de um laser de alta energia,” tech. rep., Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca - CEFET-RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, dec 2011. 9
- [28] M. N. A. Salimi, *Systematic investigations of calcium phosphates produced by wet chemistry method and supercritical processing techniques*. PhD thesis, School of Chemical Engineering of the University of Birmingham, UK, 2013. 11
- [29] M. Calasans-Maia, G. V. O. Fernandes, A. Rossi, E. P. Dias, G. D. S. Almeida, F. F. Mitri, and J. M. Granjeiro, “Effect of hydroxyapatite and zinc-containing hydroxyapatite on osseous repair of critical size defect in the rat calvaria,” *Bio ceramics*, vol. 361-363, pp. 1273–1276, 2008. 11
- [30] K. Ozeki, T. Hoshino, H. Aoki, and T. Masuzawa, “Phase composition of sputtered film from a mixture target of hydroxyapatite and strontium-apatite,” *Journal Of Materials Science & Technology*, vol. 29, pp. 1–6, 2013. 11
- [31] A. Mello, Z. Hong, A. Rossi, L. Luan, M. Farina, W. Querido, J. Eon, J. Terra, G. Balasundaram, T. Webster, A. Feinerman, D. E. Ellis, J. B. Ketterson, and C. L. Ferreira, “Osteoblast proliferation on hydroxyapatite thin coatings produced by right angle magnetron sputtering,” *Biomedical Materials*, vol. 2, p. 67–77, 2007. 12
- [32] J. F. O’Hanlon, *A User’s guide to vacuum technology*. A John Wiley & Sons, INC., Publications, third ed., 2003. 15, 16, 20
- [33] D. M. Hoffman, J. H. Thomas, and B. Singh, *Handbook of Vacuum Science and Technology*. Elsevier Science & Technology Books, 1997. 17, 18
- [34] Edwards Vacuum, *Wide Range Gauge Instruction Manual*, Dec. 2009. D147-01-880 Issue G. 17
- [35] A. F. Barbosa, *Eletrônica Analógica Essencial para Instrumentação Científica*. Livraria da Física, São Paulo, segunda ed., 2010. 17
- [36] J. M. Lafferty, *Foundations of Vacuum Science and Technology*. John Wiley & Sons, Inc. (US), 1998. 18

- [37] Advanced Energy, *Fundamentals of mass flow control - Critical terminology and operation principles for gas and liquid MFCs*, June 2005. SL-MFCFUND-270-020M 6/05. 20
- [38] Bronkhorst, *Instruction manual economical power supply and readout units E-5500 series*, Nov. 1993. doc. no.: 9.02.119c. 21
- [39] A. B. Fialho, *Automação pneumática: Projetos, dimensionamentos, análise de circuitos*. Érica, 7^o ed., 2011. 23
- [40] Seren IPS inc., *RX01/LX01 Series radio frequency power supply operator's manual*, Aug. 2009. Document number 6100220000 Rev. 1.15. 26
- [41] National Instruments Corporation, *NI USB-6008/6009 User Guide and Specifications*, Feb. 2012. Part Number: 371303M-01. 28
- [42] E. E. Fullerton, K. Sculler, H. Vanderstraeten, and Y. Bruynseraede, "Structural refinement of superlattices from x-ray diffraction," *Physical Review B*, vol. 45, pp. 9292–9310, 1992. 28, 29, 60
- [43] N. J. Behlman, "Electron energy distribution measurements in the plume region of a low current hollow cathode," Master's thesis, Worcester Polytechnic Institute, EUA, 2009. 29
- [44] J. SERAFINCZUK, J. PIETRUCHA, G. SCHROEDER, and T. GOTSZALK, "Thin film thickness determination using x-ray reflectivity and savitzky–golay algorithm," *Optica Applicata*, vol. XLI, No. 2, 2011. 29
- [45] G. F. Franklin, J. D. Powell, and A. Emami-Naeini, *Feedback Control of Dynamics Systems*. Prentice Hall, 4^o ed., 2002. 40
- [46] Kepco INC., *Instruction manual BOP-100-1M bipolar operational power supply*, Feb. 2008. ORDER NO: M726270 REV NO: 38. 41
- [47] Kepco INC., *Service manual BIT 4886 digital interface card with GPIB and RS 232 capability*, Feb. 2009. ORDER NO: M755750 REV NO: 16. 41

- [48] H. Sendão and A. Mello, “Controle e automação de um sistema de opposing magnetron rf sputtering para a produção de filmes finos nanométricos,” *Notas Técnicas do CBPF*, vol. 4, n.1, pp. 1–11, 2014. 43
- [49] A. M. Guimarães and N. A. C. Lages, *Algoritmos e estruturas de dados*. LTC, 30 tiragem ed., 1994. 43
- [50] Eterlogic.com, “Virtual serial ports emulator.” <http://www.eterlogic.com/Products.vspe.html>. Último acesso em 09/09/2013. 45
- [51] A. Milev, G. S. K. Kannangara, and B. Ben-Nissan, “Morphological stability of hydroxyapatite precursor,” *Materials Letters*, vol. 57, pp. 1960–1965, 2003. 71
- [52] X. Wang, G. Chai, and D. Xue, “Magnetic properties of $(\text{Co}_{92}\text{Zr}_8/\text{SiO}_2)_{15}$ multi-layer thin films for GHz applications,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 584, p. 171–174, 2014. 75

Índice Remissivo

- Automação, vi, 3, 43, 62
- Bomba mecânica, 12, 14–17
- Bomba turbo
- TPM
 - Bomba Turbomolecular, 14–17, 45, 46, 49, 50
- Câmara de deposição
- Câmara de vácuo, 2–4, 48, 49, 51, 57, 58, 60, 74, 75
- Controle, vi, 7, 9, 10, 12, 14, 15, 19, 20, 23, 24, 26, 27, 34, 41–45, 49, 50, 55, 57, 58, 62, 63, 68, 74, 75
- filme
- filme fino, vi, 1–7, 12, 28–30, 37, 45, 49, 53, 58–62, 69, 71, 72, 74, 75
- hidroxiapatita
- HAP, vi, 1, 7, 11, 23, 28, 30, 58, 71, 72
- Instrumentação, 3
- Interface, 3, 9, 32, 34, 37, 39, 41, 45, 49, 62–65
- Labview, 3, 9
- Langmuir
- Sonda, vi, 7–9, 11, 39, 41, 43, 63–65, 67–69, 74, 75
- Medidor Capacitivo, 14, 17–19, 57
- Medidores de vácuo
- Pirani
 - WRG, 12, 14, 17–20
- Plasma, vi, 1–4, 6–8, 11, 19, 23, 26–28, 39, 43, 48, 49, 51, 57, 59, 62–64, 69–71, 74, 75
- Programa, vi, 9, 30–32, 34, 35, 65, 68, 74, 75
- Rádio frequência
- RF, 1–3, 6, 11, 23, 25, 26, 39–41, 45–49, 51–55, 57–60, 65, 67–69, 74, 75
- RAMS
- RFMS
 - Magnetron Sputtering, vi, 1–3, 6–8, 11–13, 15–17, 19–21, 23, 28, 30, 39, 43, 45, 74, 75

Serial

COM

RS-232, 14, 27, 41–45, 68

Shutter, 23, 24, 28, 45, 46, 53, 57, 59, 63

Taxa de deposição, vi, 11, 28, 30, 31, 34,
37, 53, 59, 60, 62, 72, 74

Temperatura, 2, 7, 12, 18, 20

Temperatura eletrônica, vi, 2, 9, 11, 71, 72,
75

txt, 49, 58, 68

Vácuo, 2, 8, 12, 14–18, 20, 26, 45, 48–51,
53, 55, 57, 58, 60, 74, 75