

DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE COBRE POR GAIOLA CATÓDICA: ANÁLISE DO CONFINAMENTO DO PLASMA ATRAVÉS DO AUMENTO DA ESPESSURA DA TAMPA DA GAIOLA CATÓDICA

Fernanda de Melo Fernandes, nanda.melo_f@hotmail.com¹

Igor Oliveira Nascimento, igorlambert@gmail.com¹

Edalmy Oliveira de Almeida, edalmy@gmail.com²

Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa, romulorms@gmail.com³

Bruno Felipe Batista Dantas, bfmec2016@gmail.com¹

Thércio Henrique de Carvalho Costa, thercioc@hotmail.com¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma – Labplasma, Departamento de Engenharia Mecânica, CEP 59072-970, Natal, RN, Brasil.

² Universidade Estadual do Rio Grande do Norte – UERN, CEP 59104-200, Natal, RN, Brasil.

³ Universidade Federal do Piauí – UFPI, Departamento de Engenharia Mecânica, CEP: 64049-550, Teresina, PI, Brasil.

Resumo: A nitretação a plasma melhora várias propriedades físicas de superfícies metálicas como a dureza, resistência ao desgaste e à corrosão, que contribuem para o aumento do tempo de vida útil das amostras. No entanto, também existem algumas desvantagens, sendo assim, várias alternativas ao processo nitretado foram criadas. O presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito sobre o confinamento do plasma e sua influência sobre o filme depositado, utilizando a técnica da gaiola catódica, alterando a espessura da tampa da gaiola, de onde será extraído o material desejado para formar o filme fino na superfície de amostras de vidro. Foram realizadas deposições com duração de 1h30min, utilizando tampa da gaiola de cobre. Todos os tratamentos tiveram variações na espessura da tampa da gaiola, mantendo os parâmetros de fluxo, pressão, temperatura e corrente fixos. Avaliou também, o peso inicial e final das amostras e das tampas. Por fim, foi observado uma relação direta entre filmes contínuos e o aumento da espessura da gaiola, porém, para espessuras maiores, observa-se uma diminuição na qualidade do filme. Nota-se que foi possível obter filmes de cobre em todas as amostras, como comprovado por análise de DRX.

Palavras-chave: Deposição por plasma, Gaiola catódica, Filme fino de cobre

1. INTRODUÇÃO

Nitretação a plasma convencional de corrente contínua, Direct Current Plasma Nitriding (DCPN), melhora várias propriedades físicas de superfícies metálicas como a dureza, resistência ao desgaste e à corrosão, que contribuem para o aumento do tempo de vida útil das amostras nitretadas. Este processo apresenta vantagens em relação a outras técnicas de nitretação por meio líquidos (sal fundido) e a nitretação a gás (amônia dissociada), por exemplo, a não emissão de poluentes, economia de energia e de tempo de tratamento. No entanto, existem algumas desvantagens como efeito do cátodo oco, efeito de borda, temperatura e arcos não uniformes, especialmente no tratamentos de amostras de geometria complexas (Alves *et al.*; De Sousa *et al.*, 2007).

Para corrigir os efeitos dispostos, várias alternativas ao processo nitretado foram criados, como o Active Screen Plasma Nitriding (ASPN), no qual as amostras são envolvidas por uma tela e submetidos a um elevado potencial catódico. Dessa forma, o plasma é formado na gaiola que funciona como cátodo e não sobre a superfície da amostra, que permanecem em potencial flutuante, posicionado em uma superfície isolante (disco de alumina) (Sousa *et al.*, 2008).

A gaiola catódica consiste em uma chapa cilíndrica vazada (corpo da gaiola) com furos de centros adjacentes de mesmo diâmetro e uma tampa circular também com furos similares (Daudt, 2012). Nessa configuração a gaiola funciona como cátodo na qual é aplicada a diferença de potencial em relação às paredes da câmara. Assim, o plasma forma-se sobre a gaiola e não sobre a amostra (De Araújo *et al.*, 2009).

Diferentemente do processo com cátodo único, no qual as partículas pulverizadas no cátodo são direcionadas para a amostra pelo fluxo do gás e pela diferença de potencial entre a câmara e a cavidade do cátodo, na gaiola ionizante as partículas presente são forçadas a fluir através da gaiola sobre as amostras, pela introdução de conduto direcionador. Os átomos arrancados da superfície da gaiola podem se combinar com o gás reativo da atmosfera do plasma, formando compostos que se depositam na superfície do substrato, permitindo a deposição de uma camada uniforme independente da forma geométrica e das dimensões das amostras. Dessa forma a gaiola deve ser confeccionada no material do qual se deseja depositar (De Sousa, 2006; De Araújo *et al.*, 2009; Daudt, 2012).

Barbosa juntamente com Sousa, observaram que na utilização da gaiola catódica a espessura da camada nitretada varia inversamente com a pressão no reator para uma mesma corrente elétrica. Tal propriedade é justificada pelo livre caminho médio ser maior enquanto a pressão é menor. Assim, as partículas em média são mais rápidas e promovem

colisões de maior energia, resultando em uma maior disponibilidade de elementos arrancados da gaiola, permitindo uma maior eficiência na deposição na superfície da amostra (Barbosa, 2007; Sousa, 2007).

Sousa e Nishimoto, estudaram a influência da posição entre a amostra e a gaiola catódica, e concluíram que quanto mais próximo a amostra estiver da gaiola maior a espessura, a dureza e quantidade de nitretos no filme formado. Isto foi justificado pelo sputtering que ocorre na gaiola, de modo que quanto mais próxima da gaiola o substrato estiver, menor será a distância que os átomos arrancados da gaiola precisarão percorrer para chegar à amostra, tendo assim uma menor probabilidade de colidirem com outras espécies presentes no plasma e se dispersarem (De Sousa *et al.*, 2009; Nishimoto *et al.*, 2010).

Uma das aplicações mais comuns do cobre é na indústria automobilística, pois este se encontra nos fios, conectores, freios, rolamentos, radiadores e até mesmo no próprio motor. Por exemplo, um carro chega a possuir 1,5 km de fios de cobre, podendo aumentar esse valor dependendo do tamanho do automóvel (Metalica, 2013).

Hoje já se conhece ação antibactericida do cobre, e por isso já é utilizado em alguns países em locais como metrô e hospitais. Desde 2008, a U.S. Environmental Agency (EPA) já aprovou 282 tipos de ligas de cobre antibactericidas. A intenção era diminuir contaminações por superfícies em locais de alto tráfego, diminuindo a proliferação de agentes patogênicos. De acordo com ensaios clínicos realizados na Alemanha, no Japão, no Reino Unido, nos Estados Unidos e no Chile, há claras evidências da eficácia deste material no combate à proliferação bacteriana (Metalica, 2013).

Nesse trabalho tem-se como objetivo aumentar a espessura da tampa da gaiola, possibilitando avaliar o efeito sobre o confinamento do plasma e sua influência sobre a camada depositada.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras utilizadas foram laminas microscópicas de tamanho 25,4 x 76,2 mm com espessura entre 1 a 1,2 mm, do fabricante Microscope Slides. Os substratos foram cortados com dimensões iguais de 20 x 25 mm, e definiu-se como, vidro puro (E0), deposição com espessura de 2 mm (E2), deposição com espessura de 4 mm (E4), deposição com espessura de 6 mm (E6), deposição com espessura de 12 mm (E12) e deposição com espessura de 24 mm (E24). A Fig. (1), a seguir, expõe o fluxograma do processo de deposição por descarga em gaiola catódica.

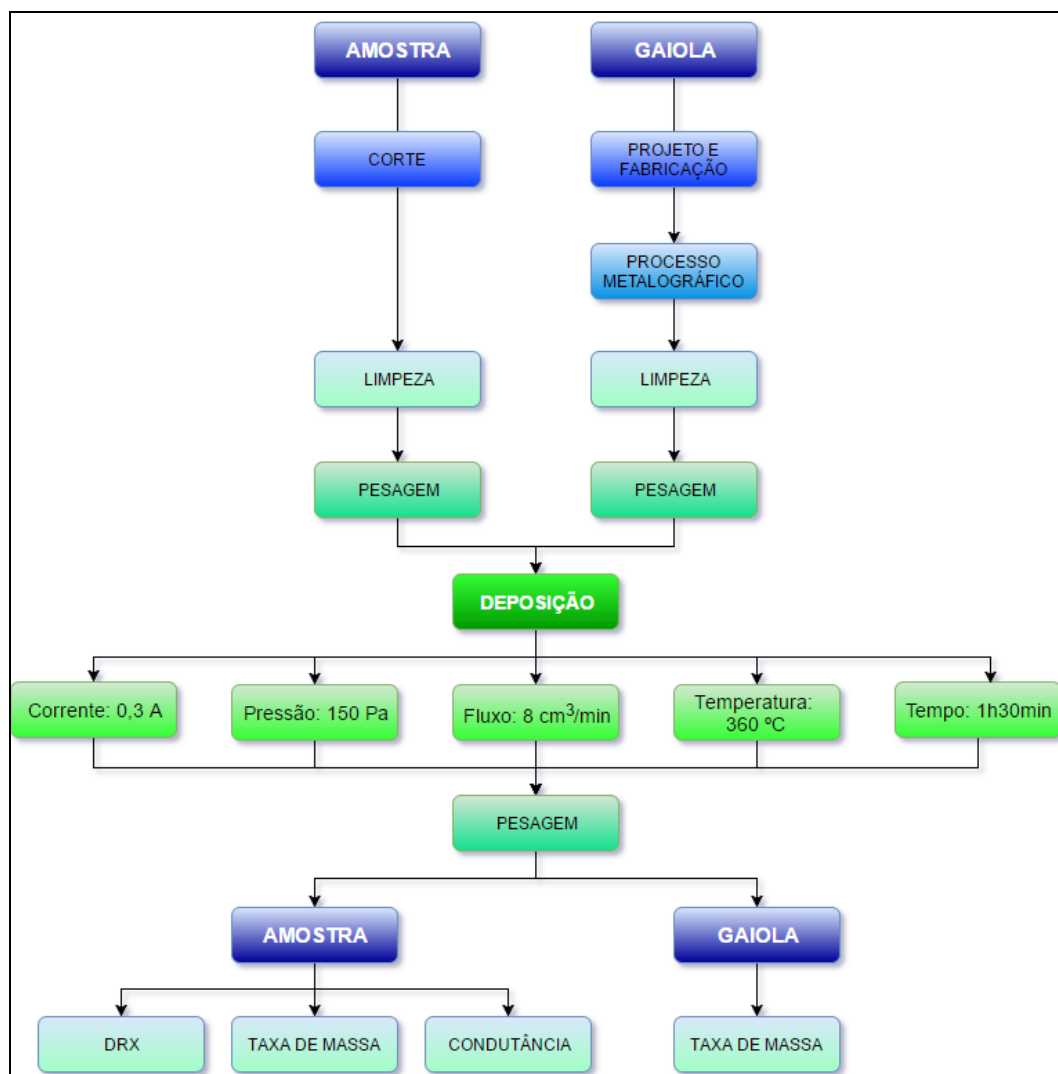


Figura 1. Fluxograma do processo ASPN.

Na nitretação iônica em gaiola catódica utilizou-se o mesmo equipamento de nitretação convencional. A fonte de tensão é contínua e possui voltagem e corrente máximas de 1500 V e 2 A, respectivamente. A câmara de vácuo cilíndrica é confeccionada de aço inoxidável, com 30 cm de diâmetro e 40 cm de altura. Adicionou-se um dispositivo denominado de gaiola catódica, sendo o material da tampa de cobre e seu corpo de aço. Tal sistema é visto na Fig. (2).

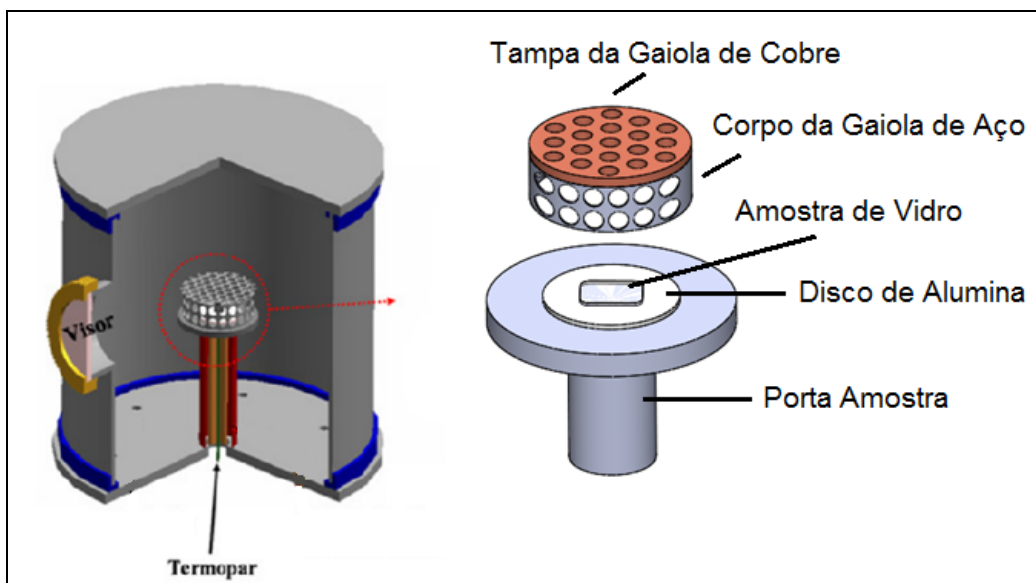


Figura 2. Fluxograma do processo ASPN.

Foram confeccionadas: uma tampa de 2 mm de espessura, uma tampa de 4 mm de espessura e quatro tampas de 6 mm de espessura, somando um total de 5 configurações distintas de tampas. O diâmetro das tampas ficou fixado em 65 mm, já o diâmetro dos furos foi de 8 mm, sendo eles com centro equidistante de 13 mm, totalizando 19 furos por tampa. A Fig. (3) ilustra as dimensões da tampa da gaiola.

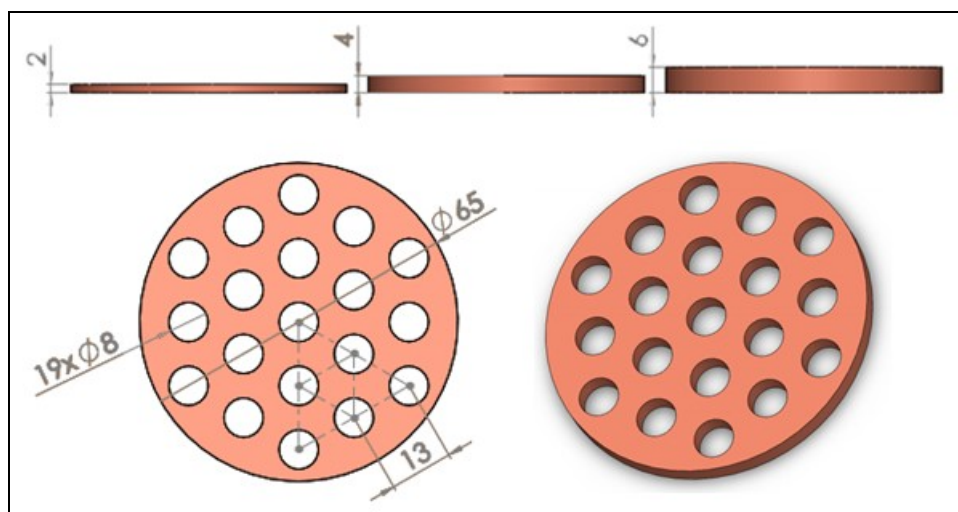


Figura 3. Representação das medidas da tampa da gaiola catódica.

Após fabricação, todas as tampas foram lixadas, em seguida, as tampas foram limpas em ultrassom por 15 minutos e secas com corrente de ar quente. Após limpeza, as tampas foram pesadas. O corpo da gaiola confeccionado em aço inox SAE316 com furos equidistantes teve a mesma preparação que as tampas.

A gaiola é posicionada sobre o cátodo do reator de nitretação conforme ilustrado na Fig. (2). O plasma é formado na gaiola catódica, que funciona como cátodo (a parede da câmara é o ânodo) e não diretamente na superfície da amostra, que permanecem em potencial flutuante, posicionada em uma superfície isolante. O disco de alumina é a superfície isolante e possui 56 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

A composição de fases é analisada usando difração de raios-X (DRX). A varredura de raios X, realizou-se na configuração Bragg-Brentano, com posição inicial igual a 25° e posição final de 80°. A velocidade da varredura foi de 1°/min. Para a aquisição dos dados utilizou-se o difratômetro de raios X de alta resolução Bruker, modelo D2 Phaser. Por fim, realizou-se as medidas de condutividade dos filmes de cobre utilizando um Osciloscópio Keysight DSO1072B - 70 MHz - 2 canais. No osciloscópio foi medido um sinal de onda quadrada de aproximadamente 3,1 V.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A importância do aspecto visual dos tratamentos é a formação visível a olho nu do confinamento do cátodo oco, como é visto na Fig. (4), que pode-se observar na figura 4(a) onde existe um brilho intenso concentrado nos furos da gaiola, predominantemente da tampa, característico de aumento da densidade eletrônica e de confinamento de elétrons. Vale salientar que, fixou-se os parâmetros de pressão 150 Pa, corrente 0,3 A, temperatura 360 °C, fluxo 8 cm³/min e tempo 1h30min, variando-se apenas as espessuras das tampas. Nota-se que ocorreu confinamento do cátodo oco nos furos de todas as tampas, porém nas gaiolas A, B e C é visto um efeito mais intenso do confinamento, o que leva a crer uma maior eficiência na deposição dos filmes, pois quanto mais intenso o confinamento, maior será a energia de ionização e consequentemente maior o arrancamento das espécies e melhor deposição nas amostras.

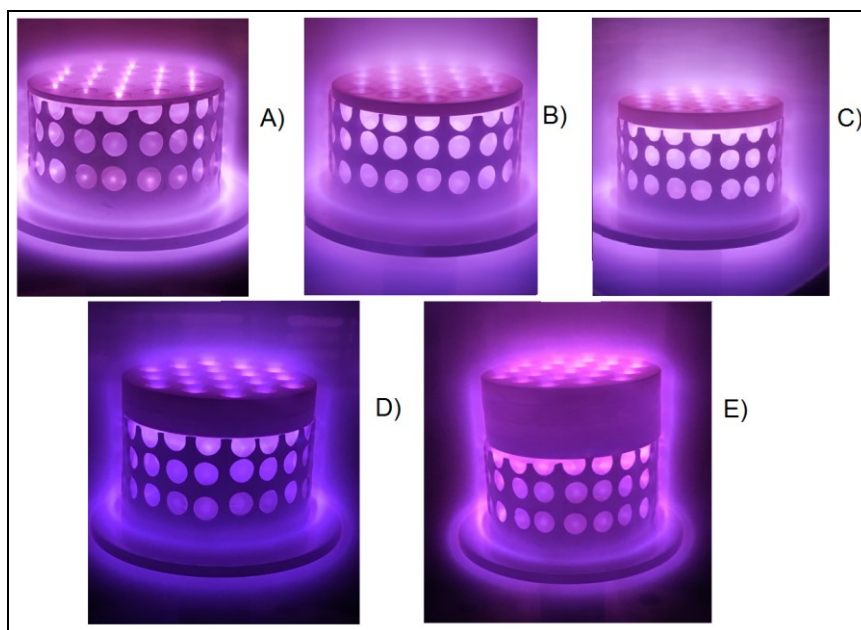


Figura 4. Deposições com o aumento progressivo da espessura das tampas de: A) E2, B) E4 C) E6, D) E12 e E) E24.

As amostras foram colocadas sobre uma folha branca e logo em seguida sobre as letras do alfabeto e dispostas contra uma fonte luminosa, para evidenciar o efeito da transmitância do filme, tendo seu resultado mostrado na Fig. (5), é possível constatar que as gaiolas que apresentaram melhor confinamento do cátodo oco, E4 e E6, foram as que apresentaram, visualmente, os filmes mais espessos, indicados na Fig. (5C) e Fig. (5D), respectivamente. Deduz-se que de um maior confinamento do plasma obtém-se maior arrancamento de espécies da tampa da gaiola e melhor deposição de cobre no substrato, ou seja, obtém-se mais eficiência na deposição.

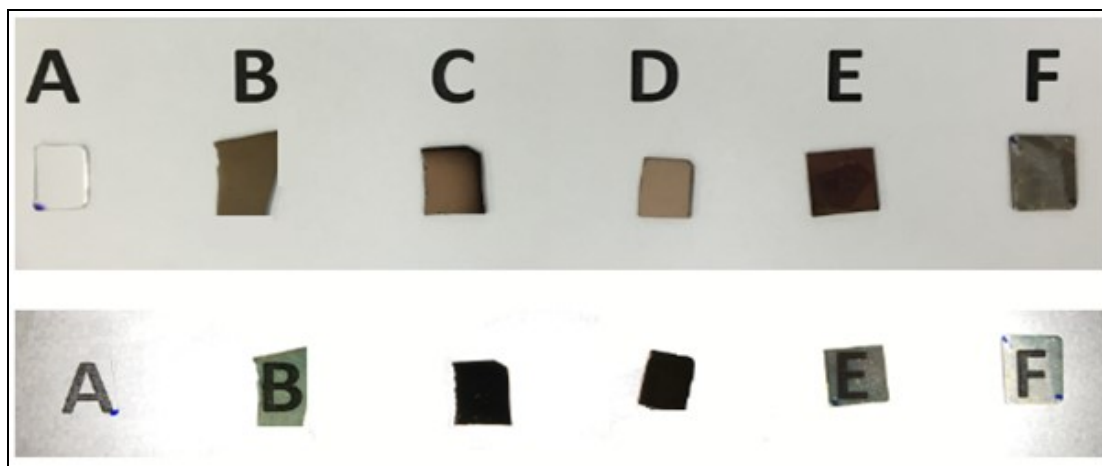


Figura 5. Análise dos filmes, sendo elas: A) E0, B) E2, C) E4, D) E6, E) E12 e F) E24.

Analisando o Fig. (6), no qual retrata a porcentagem de massa tanto das amostras como das tampas da gaiolas, é possível constatar que, a espessura da tampa que obteve melhor confinamento do cátodo oco e que tem menor transparência do filme, E6, é a que mais ganhou massa no caso da amostra, e a que mais perdeu massa no caso da tampa. Levando a crer que tem-se um filme mais espesso e consequentemente mais contínuo na deposição com tampa de 6 mm, devido a taxa de ionização ser maior.

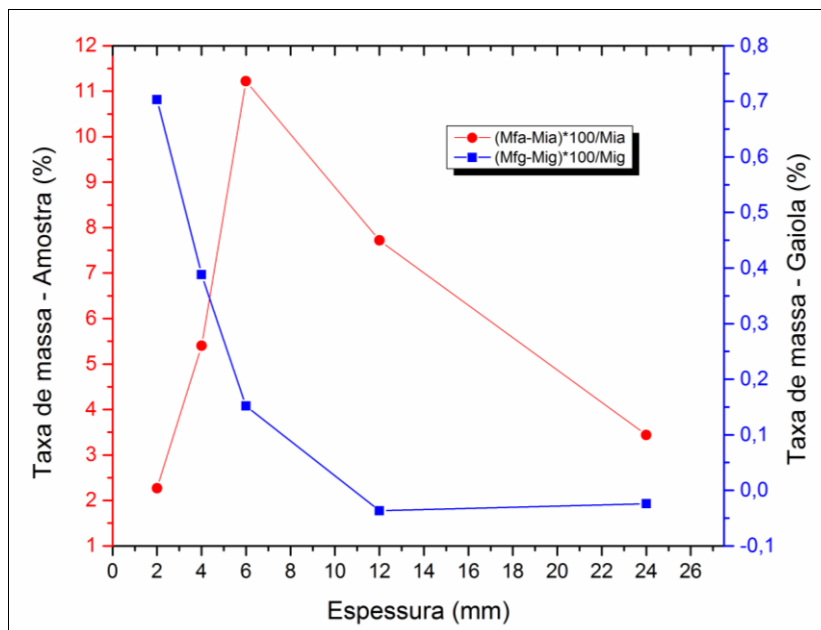


Figura 6. Taxa de massa das amostras (círculo vermelho) e das tampas da gaiola (quadrado azul).

Está ilustrado, na Fig. (7), os difratogramas de raio X de todas as amostras, é possível constatar picos cristalinos de cobre, principalmente nos tratamentos com tampa de espessura de 4 mm e 6 mm. Também pode-se observar a presença desses picos, em menor intensidade, tanto no tratamento de tampa com espessura de 2 mm como no de 24 mm, provando que os filmes também são de cobre.

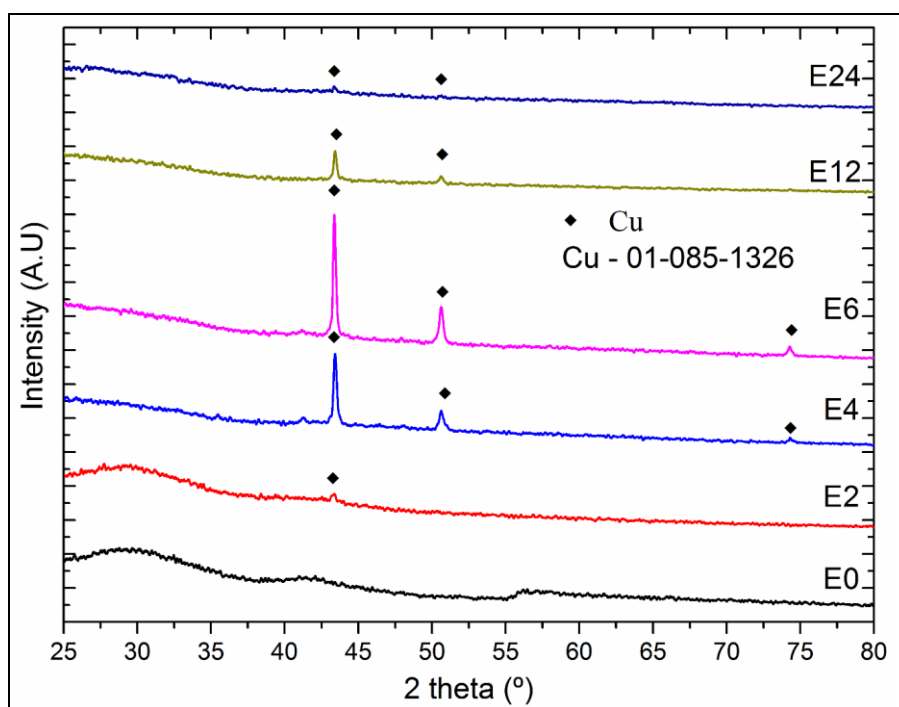


Figura 7. DRX referenciado pela carta cristalográfica ICDD 085-1326.

A fim de comprovar a eficiência na condutividade elétrica dos filmes, os mesmos foram submetidos a uma diferença de potencial de 3,12 V e como pode ser visualizado na Tab. (1), apresentaram condutividade os filmes depositados com tampas de espessuras de 2 mm, 4 mm e 6 mm. Como foi visto no confinamento do cátodo oco, Figura 4, essas composições de gaiola, foram as que tiveram melhor confinamento do plasma. O filme proveniente da deposição da tampa de 6 mm é o mais contínuo e cristalino, consequentemente terá a melhor condutividade comparado com os demais. Ressalta-se que tais medidas são apenas qualitativas, pois não se pode afirmar que as amostras E12 e E24 não apresentaria condutividade para DDP maiores do que 3,12 V.

Tabela 1. Condutividade elétrica com sinal de onda quadrada de aproximadamente 3,12 V.

Filme	Tensão aplicada	Tensão medida
E2	3,12	3,12
E4		3,12
E6		3,12
E12		0
E24		0

4. REFERÊNCIAS

- Alves C, De Araújo FO, Ribeiro KJB, Da Costa JAP, Sousa RRM, De Sousa RS. - Use of cathodic cage in plasma nitriding. Surface and Coatings Technology. 2006.(- 6):- 2450.
- Barbosa JCP. Análise por meio de Espectroscopia de Emissão Óptica das espécies ativas em nitretação iônica e gaiola catódica. Repositório Institucional da UFRN <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/12662>>. 2007.
- Daudt NdF. Influência dos parâmetros de processo na deposição de nitreto de titânio por plasma em gaiola catódica. . Repositório Institucional da UFRN <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/12735>>. 2012.
- de Araújo FO, de Sousa RRM, da Costa JAP, Alves Jr C. Deposição de filme metálico em amostras de vidro em gaiola catódica. Revista Brasileira de Aplicações de vácuo. 2009;27(3):149-52.
- De Sousa RRM, De Araújo FO, da Costa JAP, Dumelow T, de Oliveira RS, Alves C. Nitriding in cathodic cage of stainless steel AISI 316: Influence of sample position. Vacuum. 2009;83(11):1402-5.
- de Sousa RRM, de Araújo FO, Ribeiro KJB, Mendes MWD, Da Costa JAP, Alves C. Cathodic cage nitriding of samples with different dimensions. Materials Science and Engineering: A. 2007;465(1):223-7.
- de Sousa RRM. NITRETAÇÃO IÔNICA SEM EFEITO DE BORDA: DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE UMA NOVA TÉCNICA. Repositório Institucional da UFRN <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/12793>>. 2006.
- Metalica, Construção Civil. O cobre e suas aplicações. Geofísica Brasil; IBRAM; Precisão Consultoria; ProCobre; CREA-AM; Termomecânica; Philomeno Jr; GuiaMetal. Acesso em: 19 ago. 2016 <http://www.metalica.com.br/pg_dinamica/bin/pg_dinamica.php?id_pag=479>. Disponível em: 30 abr. 2013.
- Nishimoto A, Nagatsuka K, Narita R, Nii H, Akamatsu K. Effect of the distance between screen and sample on active screen plasma nitriding properties. Surface and Coatings Technology. 2010;205:S365-S8.
- Sousa RRM, De Araújo FO, Ribeiro KJB, De Sousa RS, Barbosa JCP, Alves JÚNior C. Nitretação iônica em gaiola catódica do aço inoxidável martensítico AISI 420. Revista Matéria. 2008;13(1):104-9.
- Sousa RRM. Nitretação em plasma com gaiola catódica: investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitretação em plasma de tensão contínua. Repositório Institucional da UFRN <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/12709>>. 2007.

5. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

DEPOSITION OF COPPER THIN FILMS BY CATHODIC CAGE: ANALYSIS OF PLASMA CONFINEMENT BY INCREASING THE THICKNESS OF THE CATHODIC CAGE LID

Fernanda de Melo Fernandes, nanda.melo_f@hotmail.com¹

Igor Oliveira Nascimento, igorlambert@gmail.com¹

Edalmy Oliveira de Almeida, edalmy@gmail.com²

Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa, romulorms@gmail.com³

Bruno Felipe Batista Dantas, bfmec2016@gmail.com¹

Thércio Henrique de Carvalho Costa, thercioc@hotmail.com¹

¹ Federal University of Rio Grande do Norte – UFRN, Plasma Materials Processing Laboratory – Labplasma, Mechanical Engineering Department, CEP 59072-970, Natal, RN, Brazil.

² State University of Rio Grande do Norte – UERN, CEP 59072-970, Natal, RN, Brazil.

³ Federal University of Piauí – UFPI, Mechanical Engineering Department, CEP: 64049-550, Teresina, PI, Brazil.

Abstract: *The plasma nitriding improves various physical properties of metal surfaces such as hardness, resistance to wear and corrosion, contributing to increasing the useful life of the samples. However, there are also some disadvantages, and therefore various alternatives to the nitriding process were created. This work aims to evaluate the effect on plasma confinement and its influence on the deposited film using the cathodic cage technique, by changing the thickness of the cage lid, from which the desired material will be extracted to form the thin film on surface the samples of glass. Deposition was conducted with a duration of 1h30min used copper cage cover and ordinary glass as a sample. All treatments had a variation in the thickness of the lid, keeping the flow parameters, pressure, temperature, and current controlled and fixed. It also evaluated the initial and final weight of samples and caps. Finally, a direct relationship was observed between continuous films and the increase of cage thickness, however, for larger thicknesses, a decrease in film quality was observed. It is noted that it was possible to obtain copper films in all samples, as evidenced by XRD analysis.*

Keywords: *Deposition by plasma; Cathodic cage; Thin film of copper*