



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0914364-5 B1**



**(22) Data do Depósito: 27/10/2009**

**(45) Data de Concessão: 07/07/2020**

---

**(54) Título:** MÉTODO DE PRÉ TRATAMENTO DE SUBSTRATOS PARA PROCESSOS PVD E SEU USO

**(51) Int.Cl.:** C23C 14/02; C23C 14/32.

**(30) Prioridade Unionista:** 18/11/2008 US 61/115,569; 30/03/2009 EP 09004581.6.

**(73) Titular(es):** OERLIKON SURFACE SOLUTIONS AG, PFÄFFIKON.

**(72) Inventor(es):** RUDIGIER HELMUT; RAMM JÜRGEN; WIDRIG BENO; VOM BRAUCKE TROY.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2009064137 de 27/10/2009

**(87) Publicação PCT:** WO 2010/057747 de 27/05/2010

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 26/04/2011

**(57) Resumo:** MÉTODO DE PRÉ-TRATAMENTO DE SUBSTRATOS PARA PROCESSOS PVD, por tratar a invenção de um método para o tratamento superficial de peças de trabalho em um equipamento de tratamento a vácuo compreendendo um primeiro eletrodo, que é projetado como parte de uma fonte de vaporização a arco, sendo que uma centelha é gerada com uma corrente de centelha a partir do primeiro eletrodo e com a qual o material do alvo é vaporizado e se deposita pelo menos parcialmente e pelo menos por um período de tempo sobre as peças de trabalho, e que compreende ainda um segundo eletrodo projetado como suporte para as peças de trabalho e que forma juntamente com as peças de trabalho um eletrodo de polarização, sendo que ao eletrodo de polarização uma tensão de polarização é aplicada através de uma tensão de polarização, sendo que a tensão de polarização é aplicada de acordo com a corrente da centelha de tal maneira que em termos líquidos substancialmente nenhum acúmulo de material ocorra na superfície.

## **"MÉTODO DE PRÉ TRATAMENTO DE SUBSTRATOS PARA PROCESSOS PVD E SEU USO"**

### Campo Técnico

[001] A presente invenção se refere a um método de pré-tratamento de substratos, geralmente utilizado antes do revestimento de substratos através de processos PVD.

### Fundamentos da Invenção

[002] A vaporização catódica a arco é um procedimento estabelecido há muitos anos, que encontra aplicação no revestimento de ferramentas e componentes e com o qual uma ampla variedade de metais e também nitretos metálicos, carbonetos metálicos e carbonitretos metálicos são separados. Neste procedimento, os alvos são os catodos de sistemas de descarga por centelha, que são operados com baixas tensões e altas correntes, e com os quais o material dos alvos (catodos) é vaporizado. As fontes de alimentação mais simples e econômicas frequentemente utilizadas para operar sistemas de descarga por centelha consistem de fontes de alimentação de corrente contínua.

[003] É fato conhecido, que o material vaporizado pelos sistemas de vaporização catódica a arco apresenta alta concentração de íons. O documento de Johnson, "P.C. in Physics of Thin Films", vol. 14, Academic Press, 1989, pp 129-199 menciona valores entre 30% e 100%, dependendo do material do catodo e da intensidade da corrente do arco. Esta alta concentração de vapor ionizado é desejável na síntese das camadas.

[004] O elevado grau de ionização se mostra particularmente vantajoso, quando durante a síntese da camada ele for acoplado com uma polarização negativa ao substrato, com isto permitindo que a aceleração e a energia dos íons em relação ao substrato possam ser aumentadas e variadas. As camadas sintetizadas desta maneira apresentam uma maior densidade e, com a mudança na tensão de polarização, algumas

propriedades da camada podem ser influenciadas, como por exemplo, o estresse e a morfologia da camada.

[005] No entanto, a vaporização catódica a arco também é conhecida pelo fato de que o material vaporizado, dependendo do seu ponto de fusão, apresenta mais ou menos pontos salpicados, que por princípio são indesejados. A quantidade destes pontos salpicados geralmente não é considerada durante a determinação do grau de ionização do material vaporizado, mas pode influenciar significativamente a qualidade da camada. Por essa razão existe um esforço no sentido de reduzir a quantidade de pontos salpicados no material vaporizado através de uma fonte especial de campo magnético ou de um filtro adicional (mecânico e eletromagnético como revelado em Aksenov, I.I. et al., Sov. J. Plasma Phys. 4(4) (1978) 425), ou através da diminuição do tamanho dos pontos salpicados através de outros parâmetros de processos, tais como um aumento na pressão do gás reativo. Também existe uma proposta de utilização de materiais de ponto de fusão mais elevado para reduzir a quantidade e o tamanho dos pontos salpicados.

[006] A parte ionizada do material evaporado, que pode ser observada na vaporização catódica a arco, também pode ser utilizada para o pré-tratamento de substratos. Com o aumento sucessivo da tensão de polarização do substrato, o bombardeamento do substrato pelos íons do vapor do material vaporizado e do gás de trabalho pode ser estendido ao ponto dos substratos apresentarem deposição por pulverização e/ou que possam ser aquecidos a altas temperaturas.

[007] Normalmente, esta etapa do processo é denominada Corrosão-Metal-Íons (corrosão de metais por íons), uma denominação um tanto imprecisa, uma vez que ela conceitualmente não inclui os íons resultantes da utilização habitual ou necessária de um gás de trabalho ou gás reativo. De modo geral existe, no entanto, um esforço no sentido de reduzir a proporção dos íons do gás de trabalho (geralmente é utilizado um gás

nobre como o argônio) ou de evitar completamente a utilização do gás de trabalho. Uma razão para isso é que os gases nobres não podem ser integrados de forma estável em camadas, pois eles não entram em estado de ligamento e, além disso, eles levam a tensões adicionais. De modo geral, no entanto, a operação contínua de uma fonte de arco sem a adição de gás (gás de trabalho ou gás reativo) não é tarefa de fácil execução. Se as fontes de arco tiverem que funcionar sem o gás de trabalho, tais como as fontes de íons para a implantação de íons, estas deverão ser operadas no modo pulsado, ou seja, a fonte do arco deve ser sempre ligada novamente, pois a centelha apresenta apenas curto tempo de "vida" se o gás não for adicionado. Um exemplo de uma operação deste tipo é descrito no documento JP 01042574.

[008] O pré-tratamento dos substratos através do processo de bombardeamento iônico e o processo de corrosão iônica de substratos a ele associado, bem como, o aquecimento dos substratos já foram descritos no documento US 4734178.

[009] É importante complementar aqui, que o processo de corrosão através de íons metálicos conduz a outros resultados no tratamento da superfície dos substratos, diferentes de um simples aquecimento dos substratos ou do aquecimento dos substratos através do bombardeamento de elétrons como, por exemplo, encontra-se descrito no documento US05503725 de Sablev. Até mesmo a utilização única de íons de metal em comparação com íons de gases nobres proporciona novas possibilidades de reação, por exemplo, com a formação de carbonetos ou misturas de cristais.

[010] Na literatura encontram-se descritas inúmeras combinações de processos de implantação e difusão, que conduzem a uma incorporação dos íons metálicos na superfície do substrato, e com isto a um acoplamento perfeito da superfície posteriormente aplicada por vaporização (Muenz, W.-D. et al., Surf. Coat. Technol. 49 (1991) 161, Schönjahn, C. et al, J. Vac. Sci. Technol. A19(4) (2001) 1415).

[011] No entanto, um aspecto problemático nesta etapa do processo é a existência dos salpicados metálicos, cuja massa representa diversas vezes a massa atômica e que não podem ser novamente removidos através de processos de corrosão, quando aparecem na superfície do substrato e nela se condensam.

[012] Uma solução para esta situação consiste na instalação de filtros na fonte de centelha, que separam os salpicados dos íons.

[013] Um projeto conhecido de filtro se refere aos trabalhos de Aksenov, I.I. et al., Sov. J. Plasma Phys. 4(4) (1978) 425, nos quais a fonte de centelha é acoplada em ângulo de  $90^\circ$  à câmara de revestimento através de um tubo e um flange, sendo o mencionado tubo circundado por um campo magnético. O mencionado campo magnético direciona os elétrons em uma trajetória curva e estes, por sua vez, forçam os íons através de forças elétricas para que ocupem uma trajetória curva semelhante. Os salpicados não carregados colidem, no entanto, contra a parede interna do tubo e são desta forma impedidos de alcançar o substrato. Para o propósito da Corrosão-Metal-Íons, a consequente perda relativa apresenta importância secundária. Entretanto, a grande desvantagem reside no fato de que o feixe de íons saindo da câmara de revestimento apresenta apenas de alguns centímetros a aproximadamente 10 cm de diâmetro. Para muitas aplicações esta característica requer a movimentação do substrato na frente da fonte, para que possa ser assegurada uma suficiente homogeneidade do processo de corrosão. Este fato exclui o método mencionado de sistemas normais de revestimento em lotes, que são comuns neste tipo de produção.

[014] Uma abordagem muito mais simples consiste da utilização de um anteparo na frente da fonte de centelha e de um anodo localmente deslocado, como por exemplo, posicionado atrás do substrato (por exemplo, a utilização de uma outra fonte como anodo no lado oposto da câmara), como já foi relatado, em princípio, no documento US 05503725 de

Sablev, no entanto não especificamente descrito para o processo MIE (Corrosão-Metal-Íons). A trajetória dos elétrons passa então através da câmara e forçosamente pelos substratos. Em função dos campos elétricos, também os íons são forçados para as trajetórias próximas dos elétrons e se encontram, conseqüentemente, próximos dos substratos e à disposição para o processo de corrosão. Os salpicados são retidos predominantemente no anteparo. Este encaminhamento do processo seria extremamente ineficaz para um revestimento, pois o material ionizado também é perdido no anteparo e nas áreas das bordas. Como, no entanto, de acordo com o estado da arte os processos típicos de Corrosão-Metal-Íons apenas requerem pequenas correntes de alguns ampères e poucos minutos de corrosão, uma operação deste tipo em processos de produção pode ser plenamente justificada. A condição para uma operação deste tipo, que força os íons presentes nas trajetórias dos elétrons através do suporte do substrato, é a utilização de um anodo separado do potencial da câmara. Este anodo em separado requer mais espaço, o que por sua vez reduz a produtividade do equipamento. A utilização temporária acima mencionada, de uma outra fonte de centelha como anodo, apresenta a desvantagem de que esta fonte se torna ocupada, sendo apenas liberada novamente para utilização se for limpa com uma "centelha livre".

[015] Resumidamente, seria desejável que no processo MIE tanto o anteparo fosse dispensável como a operação da fonte de centelha pudesse ser realizada sem a utilização de um anodo em separado, e que as fontes de centelha junto com a câmara do substrato pudessem ser operadas com o potencial do anodo (massa), sem que com isto fossem gerados pontos salpicados em excesso, principalmente de grande diâmetro. Além disso, é desejável atingir o crescimento da camada zero sobre o substrato já com uma polarização moderada do substrato (menor que 1.500 V, preferencialmente menor que 800 V), e ter a possibilidade de sair da fase do revestimento para a fase da corrosão através da modificação da polarização do substrato, e vice-versa.

[016] Em função da formação dos salpicados durante o processo de vaporização a arco, existem esforços no sentido de gerar os íons não de uma fonte de centelha, e sim, a partir de uma fonte de deposição por vaporização como descrito no documento EP 01260603. É fato conhecido que uma quantidade significativamente menor de salpicados é gerada no processo de deposição por vaporização. Também é fato conhecido que as mencionadas fontes de deposição por vaporização produzem uma quantidade significativamente menor de íons. No entanto, pode ser demonstrado que a operação de fontes de deposição por vaporização com fontes de alimentação pulsadas aumenta significativamente a concentração de íons durante o pulso. Este método denominado "Processo de Deposição por Vaporização de Alta Potência por Magnetron Pulsada" (HIPIMS) Ehasarian, A.P. et al., 45th Annual Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters (2002) 328 parece ser adequado para a geração significativa de maior quantidade de íons, em comparação com o processo normal de deposição por vaporização e, principalmente, para a geração de íons metálicos.

[017] No entanto, este método apresenta a desvantagem de que no alvo um campo magnético significativamente mais forte é necessário, para que uma carga da magnetron possa ser disparada. Este campo magnético mais forte apresenta a desvantagem, por sua vez, de que os íons gerados no pulso de alta energia são capturados e apenas uma pequena parte dos mesmos atinge o substrato.

[018] Uma desvantagem significativamente maior deste método consiste da incompatibilidade do processo HIPIMS-MIE com o revestimento PVD, pois estas fontes geralmente não podem ser utilizadas para o próprio revestimento. As taxas de revestimento do processo HIPIMS são tão reduzidas, que na maioria dos casos fontes adicionais para o revestimento necessitam ser utilizadas, e as fontes HIPIMS não podem ser novamente utilizadas para o revestimento. Esta condição se encontra em posição contrária ao desejado aumento de produtividade de sistemas de produção. E finalmente,

o sistema de deposição por pulverização também necessita de um gás nobre, como por exemplo, argônio como gás de trabalho.

[019] As desvantagens dos métodos até então utilizados de Corrosão-Metal-Íons: baseado na vaporização catódica a arco, as desvantagens podem ser resumidas como segue:

1. As fontes de centelha não filtradas produzem, dependendo do material do alvo, uma quantidade numerosa de salpicados, em parte de grande diâmetro. Estes salpicados não possuem energia suficiente para reagir quimicamente com os compostos da superfície do substrato, e para que possam ser incorporados na superfície do substrato.

2. A redução dos salpicados com a utilização de alvos de maior temperatura de fusão aumenta os custos dos materiais e requer maiores esforços na operação da centelha. A instalação das fontes de centelha se torna mais complicada para atingir as maiores correntes das fontes e as tensões de descarga para a fusão dos materiais de maior ponto de fusão, e as instalações de alimentação elétrica também se tornam mais caras.

3. Em função da maior inércia química (inércia) dos materiais de maior ponto de fusão, as reações químicas desejadas destes materiais de maior ponto de fusão com os componentes da superfície do substrato acontecem geralmente apenas em temperaturas maiores (exemplo, formação de carbonetos).

4. A combinação das fontes de centelha com filtros eletromagnéticos e/ou mecânicos para a redução dos salpicados leva a uma perda da corrente de íons no substrato. Ainda mais importante é o fato de que, em um tratamento deste tipo, a uniformidade sobre grandes áreas do substrato geralmente utilizada em sistemas de produção, não pode ser garantida.

5. A utilização de filtros conduz, além da perda da corrente de íons no substrato, também a uma diminuição da quantidade de íons carregados. Estes íons carregados aumentam a probabilidade de reações

químicas (termicamente estimuladas), pois eles colidem com múltipla energia sobre o substrato e participam, conseqüentemente e fundamentalmente, da formação de ligamentos estáveis em altas temperaturas. Compensar a perda dos íons carregados através do aumento da polarização do substrato é uma solução viável, mas de modo geral procura-se evitar tensões superiores a 1.000 V, tanto para reduzir a formação de centelhas como por razões de segurança.

6. A utilização de gás de processo de maior pressão leva a uma redução dos salpicados, mas também reduz dramaticamente a corrente do substrato e, principalmente, a quantidade de íons metálicos multiplamente carregados. Em função da compatibilidade dos processos seria, no entanto, desejável, atingir correntes de substrato suficientemente altas para a obtenção das centelhas operadas no gás reativo.

[020] As desvantagens do processo MIE, baseado no método da deposição por pulverização através do HIPIMS, podem ser resumidas da seguinte maneira:

1. Não apresenta nenhuma compatibilidade com fontes de revestimento a centelha, pois as taxas de revestimento são muito reduzidas, isto é, o método necessita de fontes especiais e de alimentação elétrica para a operação das fontes de deposição por pulverização.

2. A corrente do substrato é gerada apenas no pulso. Uma grande parte dos íons é capturada pelo campo magnético da magnetron e não alcança o substrato (Muenz, W.-D. et al., *Vakuum in Forschung und Praxis*, 19 (2007) 12).

3. A operação das fontes de deposição por pulverização sempre pressupõe a utilização de um gás de trabalho, que é incorporado na superfície do substrato e que conduz geralmente a um estresse indesejado e a instabilidades na superfície do substrato.

4. O trabalho com gás reativo na operação da deposição

por pulverização é difícil de ser controlado.

[021] Do acima exposto é possível concluir, levando-se em conta a utilização do processo MIE, o que segue:

- De modo geral, os salpicados maiores são os causadores de problemas nas fontes de centelha, pois eles não possuem energia suficiente para, após a colisão com a superfície do substrato, se difundir no substrato ou provocar reações químicas com os componentes da superfície do substrato. Do contrário, a vaporização a arco com sua capacidade de geração de íons multiplamente carregados, seria a mais indicada para realizar o pré-tratamento do substrato através do processo de Corrosão-Metal-Íons.

- Do documento Büschel, M. et al., Surf. Coat. Technol. 142-144 (2001) 665 é também conhecido, que as fontes de vaporização a arco podem ser operadas de modo pulsado, para a separação de camadas. Neste processo uma corrente pulsada é sobreposta a uma corrente contínua de retenção. Neste contexto é também mencionado, que a pulsação das fontes leva a uma redução principalmente dos salpicados maiores durante a separação das camadas.

- Além disto, é conhecido da literatura, que a pulsação das fontes catódicas a arco, sem que estas sejam operadas continuamente, isto é, que sejam disparadas a cada novo pulso, leva à geração de uma maior corrente de íons, que se origina principalmente do aumento da quantidade de íons multiplamente carregados (Oks, E.M. et al., Rev. Sci. Instrum. 77 (2006) 03B504).

### Descrição da Invenção

[022] O objetivo da presente invenção é o de proporcionar uma taxa de deposição zero, apesar da operação das fontes de revestimento a centelha, isto é, o de alcançar um equilíbrio entre o acúmulo do material e a remoção do material na superfície, e a possibilidade de controlar este estado

de equilíbrio através da polarização do substrato. Outro objetivo da presente invenção é o de realizar um pré-tratamento do substrato com base no bombardeamento da superfície do substrato com íons, sendo que estes consistem principalmente de íons metálicos e de íons de gás reativo e, em casos extremos, de dispensar completamente o gás de trabalho.

[023] Outro objetivo da presente invenção é a difusão interna destes íons na superfície do substrato e uma reação química destes íons com os componentes da superfície do substrato.

[024] Ainda outro objetivo da presente invenção é o de reparar alterações de substratos, causadas pelas etapas anteriormente mencionadas, como por exemplo, o empobrecimento do cobalto da superfície do substrato provocado pela limpeza química úmida do substrato.

[025] O objetivo é alcançado com as características mencionadas na reivindicação 1. As vantagens adicionais encontram-se descritas nas reivindicações seguintes.

[026] A presente invenção revela um método para o tratamento superficial de peças de trabalho em um equipamento de tratamento a vácuo, dotado de um primeiro eletrodo com a função de alvo, que é parte de uma fonte de vaporização a arco, através do qual no primeiro eletrodo é gerada uma centelha por uma corrente de centelha, com a qual o material do alvo é vaporizado e que se deposita temporariamente e parcialmente sobre as peças de trabalho, e dotado de um segundo eletrodo que apresenta uma configuração de suporte de ferramenta e que forma, em conjunto com as peças de trabalho, um eletrodo de polarização. Neste eletrodo de polarização uma tensão de polarização é aplicada por uma fonte de alimentação, de tal forma que a tensão de polarização seja otimizada com a corrente de centelha para que essencialmente nenhum acúmulo de material aconteça na superfície.

[027] O método de acordo com a presente invenção é caracterizado pelo fato de que o primeiro eletrodo é operado com corrente

pulsada, sendo que a pulsação em relação à operação não pulsada de maior corrente do substrato é conduzida através da superfície da peça de trabalho, e com isto, já na operação não pulsada do primeiro eletrodo com tensão de polarização menor, não acontece nenhum acúmulo de material na superfície.

[028] A operação de equipamentos de revestimento a vácuo com fontes de centelha de corrente pulsada é conhecida. Por exemplo, os documentos WO2006099760 e WO2007131944 descrevem a operação da fonte de centelha com corrente pulsada como sendo um fator essencial para manter a superfície do catodo livre de camadas oxidadas impermeáveis e para garantir uma descarga de centelha estável. Através da pulsação da corrente da centelha, para o que fontes de alimentação especiais são necessárias, a centelha é continuamente direcionada em novas trajetórias sobre o alvo, evitando que a centelha se mova apenas nas áreas preferidas e que o restante da área do alvo se cubra com uma grossa camada de óxido, como é o caso do método da centelha dirigida ("arco dirigido").

[029] A pulsação da corrente da fonte de centelha também conduz parcialmente a um resultado semelhante obtido pela operação da fonte de centelha com um campo magnético. Especificamente, ocorre um desvio da centelha, que impede que esta permaneça um tempo excessivamente longo em um determinado local e que aconteça um maior derretimento do alvo e conseqüentemente a formação de múltiplos salpicados. A vantagem da operação pulsada em relação à operação com um campo magnético reside no fato de que a centelha não é sempre dirigida sobre uma trajetória definida pelo campo magnético, o que, no entanto, pode levar principalmente a problemas de estabilidade durante o trabalho com gases reativos.

[030] A operação pulsada das fontes de centelha pode ser realizada através da pulsação da corrente das fontes de centelha individualmente, bem como, através da "Dupla Pulsação" entre duas fontes de

centelha. Enquanto que a primeira modalidade de operação (se houver) exige uma alimentação elétrica levemente modificada em relação à alimentação DC normal, e por essa razão é mais econômica, a modalidade de "Dupla Pulsação" exige uma pulsação elétrica adicional que é comutada entre duas fontes, como pode ser observado no documento WO2007131944. Em compensação, esta modalidade de operação permite frequências substancialmente maiores na operação pulsada, com o que atividades mais acentuadas de corrente podem ser realizadas.

[031] Com a presente invenção podem ser reparados defeitos (entre outros) do substrato, que foram provocados pela limpeza química úmida dos substratos (*ex-situ*). Isto se refere principalmente ao empobrecimento do cobalto na superfície do substrato.

[032] A presente invenção também se refere à modificação da superfície do substrato através da incorporação, respectivamente, da reação química de átomos da fase de vapor com átomos/componentes da superfície mais externa do substrato, com o objetivo de estabelecer um ligamento estável, que apresenta uma estabilidade química, térmica e mecânica substancialmente melhor.

[033] A invenção também se refere à formação de uma fina camada intermediária na superfície do substrato, que realiza uma ligação interna entre o substrato e a camada a ser depositada, e que assume funções adicionais de camada de barreira de difusão ou de camada de barreira química.

[034] A presente invenção também pode ser utilizada entre camadas com diferentes características, que não podem ser produzidas ou apenas parcialmente produzidas através de uma transição de gradientes, e para as quais uma interface possivelmente fina com qualidades extremas de aderência é desejada, por exemplo, entre materiais tão diferentes como óxidos, carbonetos, nitretos e camadas metálicas.

[035] Este novo processo apresenta vantagens relevantes nos casos nos quais camadas oxídicas devem ser unidas a camadas metálicas, carbonetos metálicos, nitretos metálicos ou carbonitretos metálicos. Isto significa que este processo encontra aplicação principalmente quando camadas com características muito diferentes devem ser unidas, portanto, por exemplo, na separação direta de camadas de óxido sobre metal duro ou na transição de óxidos para nitretos em sistemas de múltiplas camadas.

[036] Este novo processo também é vantajosamente utilizado, quando camadas de diferentes fases cristalinas devem ser unidas com boa aderência.

[037] O objetivo principal da presente invenção é o de possibilitar ligamentos estáveis na camada mais externa do substrato, entre os íons entrantes e os componentes da superfície do substrato, principalmente para aqueles componentes da superfície do substrato que são mecanicamente ou quimicamente instáveis e que provocam problemas de aderência com a futura camada a ser aplicada.

[038] Isto significa que a invenção não descreve apenas um processo de corrosão e de revestimento comum, mas antes um equilíbrio entre estes processos, e que o tratamento é executado propositalmente na adjacência próxima da superfície do substrato para a liberação de reações químicas e que o pré-tratamento é finalizado quase com um crescimento zero ou muito pequeno da camada.

[039] A massa muito maior dos íons, em comparação com o elétron em conexão com a energia iônica ajustável sobre a polarização do substrato, permite uma reação química entre o íon entrante e o componente do substrato, o que na condição de equilíbrio apenas poderia ser realizado em temperaturas muito mais altas do substrato. Em relação aos íons multiplamente carregados este fato tem uma significância ainda maior.

[040] De acordo com a presente invenção, uma solução

econômica é realizada, e que pode ser aplicada em sistemas de produção baseados em fontes de vaporização a arco.

[041] Com a invenção, principalmente os salpicados macroscópicos originados na operação das fontes de centelha podem ser reduzidos. Para este fim o processo de acordo com a presente invenção apresenta uma janela de processos larga e facilmente controlável.

#### Breve Descrição dos Desenhos

[042] A presente invenção será agora descrita com o auxílio de desenhos, nos quais:

- a Figura 1 ilustra um equipamento de revestimento PVD com fontes de centelha individualmente pulsadas;
- a Figura 2a ilustra a corrente DC da centelha;
- a Figura 2b ilustra a corrente pulsada da centelha;
- a Figura 3a mostra uma corrente de substrato para o caso da corrente DC da centelha;
- a Figura 3b mostra uma corrente de substrato para o caso da corrente pulsada da centelha;
- a Figura 4 ilustra um equipamento de revestimento PVD para o processo de duplo pulso;
- a Figura 5a mostra a corrente da centelha que flui através de uma fonte de centelha no modo de operação DC;
- a Figura 5b mostra a corrente da centelha com a sobreposição de pulsos bipolares na fonte de centelha;
- a Figura 6a mostra a corrente dos íons do substrato no modo de operação de centelha DC;
- a Figura 6b mostra a corrente dos íons do substrato no

modo de operação bipolar;

- a Figura 7 ilustra esquematicamente a relação do acúmulo e retirada de material dependente da corrente da centelha e da polarização do substrato.

[043] Para demonstrar a presente invenção com maior clareza, é vantajoso apresentar primeiramente o modo de operação, no qual cada fonte de centelha é pulsada individualmente e que é ilustrada esquematicamente na Figura 1. A Figura 1 mostra um equipamento de revestimento PVD (1, sistema de lote), como o utilizado para o revestimento com a utilização de fontes de centelha. O equipamento de revestimento 1 é conectado a um conjunto de bombas 4 (não ilustrado), que gera o vácuo de processo necessário ao equipamento. Os suportes de substratos 2 e 3 têm a função de receber os substratos (ferramentas, peças ou componentes) e de suportá-los durante a fase de pré-tratamento e revestimento. Os suportes de substratos e com isto os próprios substratos podem ser submetidos, durante a fase de pré-tratamento e revestimento, a uma tensão de polarização de substrato 5, para que estes sejam expostos a um bombardeamento de íons (tensão negativa) ou a um bombardeamento de elétrons (tensão positiva). A tensão de polarização do substrato pode consistir de uma tensão de alimentação de substrato DC, AC, bipolar ou unipolar. O revestimento acontece com a utilização de fontes de centelhas. Estas fontes de centelhas incorporam um alvo 6, cujo material é vaporizado com a centelha. O campo magnético ativado pelos ímãs 7 define se uma centelha é direcionada sobre uma determinada trajetória (o assim denominado "arco dirigido"), para reduzir, por exemplo, os salpicados, ou se a centelha pode se mover mais ou menos livremente sobre a superfície do alvo (o assim denominado "arco randômico"), o que geralmente leva a uma melhor utilização do alvo e a uma maior razão de vaporização. A operação da centelha pode ser realizada em um gás de trabalho, que geralmente consiste de um gás nobre. Para este processo geralmente é utilizado o gás argônio. No entanto, a operação da centelha

também pode ser realizada em uma mistura de um gás de trabalho e um gás reativo ou apenas em um gás reativo. O gás reativo reage com o material vaporizado do alvo pela centelha, e gera desta forma os correspondentes nitretos, óxidos, carbonetos e misturas dos mesmos. Os gases podem ser introduzidos através de uma entrada comum de gás 8 ou através de diversas entradas de gás distribuídas no equipamento, e a pressão do processo e a composição dos gases na câmara de tratamento pode ser controlada através de um medidor de fluxo de gases. Para a ignição da centelha sobre o alvo pode ser utilizado um eletrodo 9 ou um outro dispositivo elétrico de ignição. Com o anteparo 10 o alvo pode ser isolado, de tal maneira que mesmo com a vaporização a arco nenhum material vaporizado do alvo atinja o substrato. A corrente da centelha para a vaporização a arco é fornecida pela fonte de alimentação 11. Geralmente esta fonte de alimentação consiste de uma fonte de alimentação convencional DC. Para os experimentos aqui mencionados foi utilizada uma fonte de alimentação pulsada, do tipo geralmente utilizado em soldagens pulsadas. Com este método é possível sobrepor uma corrente adicional pulsada a uma corrente contínua DC. É importante observar que durante os intervalos a corrente não é totalmente zerada, e sim é mantida com uma determinada grandeza (corrente de intervalo) que impede que a centelha seja extinta.

[044] Para possibilitar um exame mais detalhado dos pulsos da corrente da centelha sobre a corrente de íons do substrato, nestes experimentos foi utilizada apenas uma fonte. Sem ser limitado a este material, foi utilizado primeiramente um alvo de Cr para a vaporização a arco. O alvo de Cr foi operado em gás de trabalho argônio com um fluxo de argônio de 300 sccm e com uma corrente de fonte DC de 140 A. Os tempos de elevação de corrente foram mantidos constantes, com um ajuste de 1.000 A/ms na fonte de alimentação. A corrente de íons do substrato foi medida em todos os experimentos seguintes, para um suporte de substrato típico e inalterado, portanto como valor total. Neste ponto deve ser mencionado, que um pequeno

erro pode ocorrer na medição da corrente total (integral), que resulta do fato de que nem todos os íons são capturados nos suportes dos substratos e atingem a parede da câmara. No entanto, para medições comparativas de uma embalagem de substrato espessa este erro pode ser desconsiderado, pois se assume que este erro não altera a tendência geral das medições que aqui devem ser entendidas apenas como fornecendo resultados relativos. Com a utilização de uma corrente de fonte DC foi medida uma corrente média de íons no substrato de 4,5 A (veja a Tabela 1, abaixo). Para o caso da corrente de fonte pulsada com pulso de 600 A e com uma duração de pulso de 0,5 ms, bem como, com uma corrente de 50 A no intervalo do pulso e com uma duração de intervalo de 3,4 ms, foi medida, em oposição a isto, uma corrente média de íons do substrato de 7,8 A. E isto aconteceu mesmo com a corrente média da centelha também apresentando um valor de 140 A, medido durante um determinado período. O pico da corrente de íons no substrato foi neste caso de até 57,8 A.

Tabela 1

Alvo	Gás	Fluxo de Gás (sccm)	Corrente Média Centelha (A)	Corrente no pulso (A)	Comprimento do pulso (ms)	Corrente no intervalo (A)	Duração intervalo (ms)	Pulo de corrente (A)	Corrente média de íons no substrato (A)	Corrente de pico de íons no substrato (A)
Cr	Ar	300	140	DC	--	--	--	--	4,5	--
Cr	Ar	300	140	400	0,3	50	1,2	350	6,5	25,3
Cr	Ar	300	140	600	0,5	50	3,4	550	7,8	57,8
Cr	Ar	300	140	300	0,3	100	1,7	200	4,9	13,8
Cr	O2	250	140	DC	--	--	--	--	1,7	--
Cr	O2	250	140	400	0,3	50	1,2	350	2,7	20
Cr	O2	250	140	600	0,5	50	3,4	550	3,5	58
Cr	O2	250	140	300	0,3	100	1,7	200	1,7	10

[045] A partir da Tabela 1 podem ser observadas as seguintes tendências:

- A pulsação da corrente da centelha conduz a um aumento da corrente do substrato.

- Quanto maior for a diferença entre a corrente pulsada e a corrente do intervalo, tanto maior será a corrente do substrato, tanto na média temporal como no pulso.

- A influência da pulsação da corrente da centelha sobre a corrente do substrato também foi examinada para a operação das fontes de centelha em um gás reativo puro, neste caso consistindo de oxigênio. Como comparação foi novamente utilizada a operação DC das fontes de centelha, e foi trabalhado com um alvo de Cr e um fluxo de oxigênio de 250 sccm. Deste processo resultou uma corrente média de íons do substrato de 1,7 A (veja novamente a Tabela 1). Para o caso da fonte de corrente pulsada de 600 A no pulso e com um comprimento de pulso de 0,5 ms, bem como, com uma corrente de 50 A no intervalo do pulso e com uma duração de intervalo de 3,4 ms, foi medida, em oposição a isto, uma corrente média de íons do substrato de 3,5 A. Novamente as correntes médias das centelhas foram iguais para DC e pulsos, ou seja, de 140 A. O pico da corrente de íons no substrato foi neste caso de 58 A. Na operação com gás reativo as mesmas tendências podem ser observadas como com a utilização de gás argônio. Além disso, pode ser observado que na comparação entre a operação com oxigênio puro e a operação com argônio a corrente do substrato diminui. A pulsação das fontes de centelha pode compensar esta característica pelo menos parcialmente, e permite desta forma uma maior corrente do substrato, mesmo na operação com gás reativo puro, portanto, com a dispensa do gás de trabalho (nobre), o que é vantajoso para o pré-tratamento aqui apresentado.

[046] Para demonstrar que este comportamento não é

válido apenas para os alvos elementares, mas também para os alvos de liga, foram realizados experimentos adicionais com alvos de Al-Cr, neste exemplo com um alvo composto de Al/Cr com uma composição de 70at%/30at%. A operação DC da centelha foi novamente comparada com a operação pulsada da centelha. Foi utilizada uma corrente média de centelha de 200 A em atmosfera pura de oxigênio e um fluxo ajustado de oxigênio de 400 sccm. Para efeito de comparação, a corrente de centelha foi a seguir pulsada entre 50 A no intervalo e de aproximadamente 470 A no pulso. Esta corrente pulsada forneceu novamente uma média temporal de 200 A, sendo, portanto, comparável com a corrente DC da centelha. As Figuras 2a e 2b ilustram o comportamento temporal destas duas correntes, sendo que a corrente de centelha foi aplicada arbitrariamente com polaridade negativa. A Figura 2a mostra a corrente DC da centelha, e a Figura 2b mostra a corrente pulsada da centelha.

[047] As correntes totais de subtração medidas nesta modalidade de operação são ilustradas nas Figuras 3a e 3b, sendo neste caso a corrente iônica da corrente do substrato registrada negativamente, e a corrente de elétrons positivamente. A Figura 3a mostra a corrente do substrato no caso da corrente DC da centelha, e a Figura 3b mostra a corrente do substrato no caso da corrente AC da centelha.

[048] Como a operação de um alvo Al/Cr em atmosfera de oxigênio conduz à formação de camadas de óxidos, o substrato foi operado com uma polarização de substrato bipolar (de aproximadamente 25 kHz). Durante a operação DC é possível distinguir nitidamente a corrente de íons (ilustrada negativamente) da corrente de elétrons (eixo positivo). Com a integração da corrente de íons do substrato (portanto, sobre a corrente negativa apresentada), obtém-se uma média temporal de 2,8 A. A operação com corrente pulsada de centelha reflete a sobreposição da frequência da corrente da centelha (de aproximadamente 700 Hz) com a frequência dos pulsos de polarização do substrato no desenvolvimento da corrente do

substrato. Se aqui também for calculada a média da corrente de íons do substrato (a área de valores negativos), obtém-se um valor médio de corrente de íons de 4,9 A, ou seja, é praticamente possível dobrar a corrente de íons do substrato através da pulsação da corrente de centelha.

[049] No exemplo apresentado é descrita a operação da alimentação das fontes e a alimentação da polarização do substrato, na qual ambas as alimentações não são sincronizadas. A frequência da alimentação da polarização do substrato de 25 kHz é significativamente mais alta do que a alimentação das fontes (de aproximadamente 700 Hz). Frequências adequadas de pulsação para a alimentação das fontes se situam entre 1 Hz e 5 kHz. Preferencialmente são utilizadas frequências entre 500 Hz e 2 kHz. Esta sobreposição também pode ser observada na corrente do substrato durante a pulsação da alimentação das fontes. A polarização bipolar pulsada diminui um pouco a corrente total do substrato em relação à polarização DC.

[050] Um aumento substancial da corrente do substrato no pico do pulso (porém não na média temporal) é obtido quando as duas mencionadas alimentações são sincronizadas. Ou seja, para a frequência de polarização seleciona-se uma frequência correspondente à frequência da alimentação da fonte, ou um múltiplo inteiro da mesma. No entanto, no pico negativo, a tensão de polarização deveria ser deslocada em tempo em relação ao pico da alimentação da fonte, de tal maneira que a duração do voo dos íons do alvo ao substrato seja considerada. Esta operação é vantajosa no processo MIE, pois resulta em um bombardeamento de curta duração de íons de alta energia. Isto significa, no entanto, um pouco mais de trabalho na sincronização das alimentações, principalmente para a operação em sistemas de lotes com diferentes cargas. Por este motivo, de modo geral, a sincronização é dispensada quando ela não leva a vantagens importantes no processo.

[051] De modo resumido, o resultado mostra que é significativamente mais simples, no modo de operação pulsada das fontes de

centelha, aumentar drasticamente a razão de remoção com a mesma potência de vaporização, que é definida pela corrente média, e com isto entrar na área de crescimento da camada zero.

[052] Além disso, do acima exposto também fica claro, que na área de crescimento da espessura da camada zero, com o ajuste do ciclo de trabalho da tensão bipolar de polarização do substrato, ainda outro parâmetro se encontra à disposição, para sair da área de corrosão e entrar na área do revestimento, e isto mantendo-se a mesma tensão de substrato. Na modalidade preferida de execução da presente invenção a polarização do substrato pode ser operada como tensão DC. De modo geral, uma operação AC reduz levemente a corrente do substrato, no entanto, com isto pode ser evitado efetivamente que uma centelha indesejada seja sugada do substrato. Este surgimento indesejado de centelhas pode ser evitado principalmente com ciclos de trabalho menores.

#### Melhore(s) Modo(s) de Execução da Invenção

[053] Até aqui foi demonstrado, que para alvos elementares e alvos de ligas, a operação pulsada das fontes de centelha em gás nobre e em oxigênio conduz a um aumento da corrente de íons do substrato. Na descrição a seguir, em um experimento adicional, ainda será analisada a operação das fontes de centelha em um gás reativo de nitrogênio puro. Os experimentos a isto relacionados se encontram resumidos na Tabela 3, abaixo. Primeiramente foi comparada a operação DC de uma corrente de centelha de 200 A com uma operação pulsada. Os alvos Ti/Al utilizados no exemplo (sem limitação do material do alvo e de sua composição) apresentaram uma composição de Ti/Al de 50at%/50at%. O fluxo de nitrogênio foi regulado durante a vaporização a arco de tal maneira, que na câmara de revestimento uma pressão de processo de 3,5 Pa foi verificada. Para a operação DC, com isto resultou uma corrente de substrato de 6,5 A. No caso da operação pulsada foi possível atingir uma corrente de íons do substrato de

17 A, para a mesma corrente média de centelha de 200 A. Estas experiências foram realizadas com um campo magnético de alvo (MAG A), que é forte o suficiente para dirigir a centelha sobre trajetórias predefinidas, e com isto obter o assim denominado "arco dirigido". Ao experimentado na arte é conhecido que uma operação deste tipo leva a uma drástica redução dos salpicados, por que a centelha pode permanecer por menor tempo no local e com isto a fusão na área da centelha pode ser mantida reduzida. A partir deste exemplo novamente se torna claro, que com a operação pulsada é possível aumentar a corrente de íons do substrato e utilizá-la para obter uma área de crescimento da espessura da camada zero já com tensões moderadas de polarização do substrato.

Tabela 3

Experimento	Alvo	Corrente de centelha (A)	Operação da centelha	Sistema magnético	Pressão gás reativo N2 (Pa)	Tensão Substrato (V)	Corrente média de íons no substrato (A)	Taxa de vaporização (mg/min)
1 <sup>a</sup>	TiAl	200	DC	MAG A	3,5	40	6,5	78
1B	TiAl	200	Pulso	MAG A	3,5	40	17,0	153
2 <sup>a</sup>	TiAl	300	DC	MAG B	9,0	40	8,7	212
2B	TiAl	300	Pulso	MAG B	9,0	40	12,0	219
3A	TiAl	300	DC	MAG B	3,5	40	19,0	309
3B	TiAl	300	Pulso	MAG B	3,5	40	25,0	310

[054] Com os mesmos alvos foram realizados processos com maiores correntes de centelha, para examinar a influência da pressão do gás reativo sobre a corrente de íons do substrato. Para isto foi utilizado um campo magnético fraco de alvo (MAG B), que não desvia a centelha sobre uma trajetória definida (arco randômico). Para a operação com uma pressão de

nitrogênio de 9 Pa a corrente de íons do substrato pode ser aumentada de 8,7 A para 12 A. Com uma pressão de 3,5 Pa, a corrente do substrato foi aumentada de 19 A para 25 A. Novamente a influência positiva da corrente de centelha pulsada sobre o aumento da corrente de íons do substrato se tornou evidente.

[055] Se agora novamente o objetivo do método for analisado com os resultados da Tabela 3, os seguintes aspectos podem ser apresentados:

- Também no gás reativo nitrogênio a operação pulsada das fontes de centelha conduz a um aumento da corrente de íons do substrato.

- O aumento da corrente de íons do substrato é muito mais acentuado no caso da centelha dirigida (arco dirigido) do que com o arco randômico.

- Para a centelha dirigida aumentam com isto os pulsos, a taxa de vaporização e a corrente de íons do substrato, porém o aumento da corrente de íons do substrato é relativamente maior.

- Para a centelha não dirigida (arco randômico) a taxa de vaporização se modifica apenas minimamente, porém a corrente de íons do substrato aumenta significativamente.

- Resumidamente, também aqui é possível afirmar, que a operação pulsada contribui para que o crescimento da camada zero já seja atingido com uma pequena polarização do substrato, por que a corrente de íons do substrato pode ser aumentada.

[056] Com relação aos resultados apresentados na Tabela 1 é possível presumir que também a atividade do aumento da corrente durante a pulsação poderia ter uma influência na corrente do substrato. Por este motivo os resultados foram examinados e apresentados na Tabela 2, abaixo. Em todas as ocasiões a mesma corrente de centelha (de 70 A) foi

utilizada durante o intervalo como ponto de partida e depois ela foi comutada para corrente pulsada. Para a comutação foram ajustadas diferentes aclividades na fonte de alimentação. A corrente de pico dos íons do substrato foi medida em função das diferentes aclividades dos pulsos e em função da corrente dos pulsos. Comparando-se as linhas 1 e 2 da Tabela, é possível verificar que uma maior aclividade do pulso leva a um aumento da corrente de pico dos íons do substrato de 35 A a 40 A. Além disso pode ser observado a partir da Tabela 2, que a aclividade do aumento da corrente leva a um aumento substancial da corrente de íons do substrato apenas a partir de 1.000 A/ms. Aclividades menores entre 250 A/ms e 750 A/ms praticamente não apresentaram nenhuma influência.

Tabela 2

Alvo	Gás	Fluxo de gás	Corrente no intervalo (A)	Corrente no pulso (A)	Corrente de pico de íons no substrato (A)	Aclividade da corrente (A/ms)
Cr	Ar	200	70	500	40	1000
Cr	Ar	200	70	500	35	500
Cr	Ar	300	70	250	11	1000
Cr	Ar	300	70	250	10	750
Cr	Ar	300	70	250	10	500
Cr	Ar	300	70	250	10	250

[057] Baseado neste resultado é compreensível que um aumento dos tempos de aclividade da corrente pode representar uma influência significativa sobre o aumento da corrente do substrato. Tecnicamente esta é uma tarefa de difícil solução, se ela tiver que ser realizada com as fontes de

alimentação que são utilizadas como fontes de alimentação pulsadas, como ilustrado na Figura 1. Com as atuais fontes de alimentação comercialmente disponíveis, um aumento dos tempos de aclividade das correntes para aproximadamente 50.000 A/ms, portanto, por um fator 50 do maior valor da Tabela 2, representaria um significativo envolvimento técnico e financeiro e uma enorme dificuldade de realização. Além disso, com esses tempos de aclividade de corrente, a impedância dos cabos de alimentação de energia elétrica desempenha uma importante função, influenciando o formato dos pulsos, isto é, reduzindo a sua aclividade.

[058] A Figura 4 ilustra uma modalidade de processo ("Modalidade de Pulso Duplo"), adequado para gerar frequências extremamente altas de pulsos e também para correntes extremamente altas. Nesta modalidade preferida de execução, uma fonte de alimentação bipolar de tensão ou corrente (13, não confundir com a fonte de polarização bipolar do substrato!) é operada entre duas fontes de centelha, sendo estas por sua vez alimentadas por fontes de alimentação DC (12) convencionais. A vantagem de uma configuração deste tipo reside no fato de que as fontes de alimentação bipolares são operadas no plasma pré-ionizado das duas fontes de vaporização a arco. Este processo possibilita uma pulsação extremamente rápida do plasma, com frequências da ordem de algumas centenas de quilohertz, que essencialmente, em sua intensidade, corresponde às correntes das fontes de alimentação. A intensidade da corrente bipolar da alimentação 13 deve ser ajustada de tal forma que a corrente resultante através da fonte de centelha não se situe abaixo da corrente de retenção, isto é, que a centelha não seja extinta e sim, que possa ser operada continuamente.

[059] No exemplo da Figura 5a encontra-se novamente ilustrada a corrente da centelha que flui no modo de operação DC através de uma fonte de centelha. No exemplo foi utilizada uma corrente de 200 A em atmosfera pura de gás reativo de oxigênio e novamente foram utilizados alvos de Al/Cr com uma composição de 70at%/30at%. Na Figura 5b encontra-se

ilustrada a corrente da centelha quando a fonte de centelha é sobreposta com uma pulsação bipolar, sendo possível observar a pulsação da corrente da centelha entre 50 A e 350 A com uma frequência de 25 kHz. Isto corresponde a um valor médio temporal de corrente de 200 A. Novamente foram comparadas a correspondente corrente de íons do substrato na operação DC da corrente de centelha (Figura 6a) com a operação bipolar (Figura 6b). As velocidades de aumento das correntes são aqui dependentes da frequência e se situam, nesta frequência, na ordem de grandeza de  $10^6$  A/s. Esta velocidade de aumento de corrente pode, no entanto, ser aumentada ainda mais sem causar problemas, através do aumento da frequência para 100 kHz ou 500 kHz.

[060] A "dupla pulsação" das fontes resulta igualmente em um significativo aumento da corrente do substrato, como poder ser deduzido da comparação entre as Figuras 6a e 6b. A corrente média dos íons do substrato aumenta de 3,8 A durante a operação DC das fontes de centelha para 6 A durante a pulsação, portanto, em aproximadamente 50%.

[061] Da descrição apresentada até este momento ficou evidenciado que um aumento da corrente de íons do substrato pode acontecer apenas com uma mudança dos parâmetros dos pulsos, ou seja, é uma operação fácil de ser realizada eletricamente e que não pressupõe uma modificação da tensão de polarização da fonte de centelha ou da pressão do gás, e sendo por essa razão, livremente utilizável. As etapas do processo são fáceis de serem realizadas com as alimentações correspondentes e não necessitam de fontes adicionais no sistema, e sim, as fontes de centelha convencionais podem ser utilizadas. É possível dispensar o gás de trabalho e trabalhar apenas com o gás reativo.

[062] As duas modalidades de operação de pulsação das fontes de centelha serão agora utilizadas para o pré-tratamento dos substratos. Como as taxas de vaporização do material do catodo nas duas modalidades de operação não são significativamente diferentes das taxas de vaporização no

modo DC (pelo menos na operação de arco randômico), é possível presumir que são principalmente os íons multiplamente carregados que são gerados com o pulsar das fontes de centelha, e que com isto a corrente do substrato é aumentada. Esta suposição também é reforçada por publicações como Oks, E.M. et al., Rev. Sci. Instrum. 77 (2006) 03B504. No entanto, também acontece uma ionização simples adicional, principalmente do gás reativo, quando as fontes de centelha são pulsadas.

[063] O aumento da corrente de íons do substrato, sem que aconteça um significativo aumento da taxa de vaporização, possibilita uma melhor eficiência de corrosão. Isto significa que com a mesma polarização do substrato a corrosão pode ser acelerada ou que com uma polarização menor a mesma taxa de corrosão pode ser obtida. Na operação DC das fontes de centelha com uma corrente de 120 A é obtida, por exemplo, uma taxa de corrosão de 14 nm/min em substratos com rotação de 2 vezes, caso for utilizada uma polarização de substrato de 800 V. Com uma polarização de 300 V, nestas mesmas condições, é atingida praticamente a situação de equilíbrio entre o revestimento e a corrosão.

[064] Caso a corrente de íons do substrato for aumentada em 50% através dos parâmetros dos pulsos com a mesma corrente média da centelha, a taxa de corrosão aumenta para 23 nm/min com uma polarização de substrato de 800 V. Também pode ser utilizada uma polarização de substrato de aproximadamente 200 V, para que o sistema opere na condição de equilíbrio entre o revestimento e a corrosão.

[065] Além disso, existe a possibilidade de modificar o ciclo de trabalho da fonte de polarização do substrato, de tal maneira que se possa, por exemplo, trabalhar com uma tensão de 800 V porém apenas com um ciclo de trabalho de 50% para obter, desta forma, o equilíbrio entre a corrosão e o revestimento também com tensões mais altas. Este método com altas energias de íons também permite conduzir os processos na superfície do

substrato que sejam dependentes da energia dos íons.

[066] Como uma avaliação matemática das taxas de corrosão de lotes de produção é difícil, recomenda-se determinar o equilíbrio entre o revestimento e a corrosão para uma potência de vaporização predeterminada. Uma melhora significativa da aderência das camadas PVD já foi obtida com um pré-tratamento do substrato de 3 minutos. A aderência foi medida por uma pessoa experimentada na arte com o conhecido teste de riscar (com relação a ISO 1071, ASTM G171).

[067] A pulsação das fontes não aumenta apenas a corrente do substrato, mas também influencia a movimentação da mancha do catodo, e a pulsação também provoca um desvio da mancha do catodo. As fortes mudanças de corrente durante as pulsações provocam a geração de campos eletromagnéticos, que são suficientemente intensos para influenciar a trajetória da centelha. Um aspecto positivo deste fato consiste principalmente da diminuição da quantidade de salpicados de grande tamanho, motivada pelo menor tempo de permanência da centelha em um determinado local.

[068] O aumento da corrente de íons do substrato também é vantajoso pelo fato de que podem ser utilizadas menores correntes médias nas fontes de alimentação. Ao experimentado na arte é conhecido, que a redução da corrente da fonte é relacionada à diminuição dos salpicados.

[069] No documento WO2006099760 foi descrita a pulsação da corrente da fonte, para que a centelha dirigida possa ser utilizada para um processo de revestimento com óxido. Para impedir que a centelha se movimente apenas sobre a trajetória dirigida e com isto oxide totalmente a superfície do alvo fora desta trajetória, o que leva a instabilidades na operação da centelha, a centelha foi pulsada. Como resultado, foi comprovado que a oxidação do alvo fora da área da centelha dirigida foi evitada. Se da mesma maneira forem combinadas a centelha dirigida com a pulsação, as seguintes situações podem ser observadas experimentalmente:

- a centelha dirigida apresenta uma menor taxa de vaporização do material do alvo, no entanto, com uma quantidade significativamente reduzida de salpicados

- a pulsação da centelha dirigida leva a um aumento da taxa de vaporização do material do alvo, mas também a um aumento relativo maior da corrente de íons do substrato.

[070] Deste modo condições especiais podem ser realizadas, que são ideais para o pré-tratamento de substratos e com as quais a quantidade de salpicados pode ser drasticamente reduzida.

[071] Como já mencionado anteriormente, a vaporização catódica a arco é especialmente indicada para processos reativos. Contrastando com o processo de deposição por pulverização a regulação do gás reativo é muito simples, e pode-se trabalhar com excesso de gás reativo sem que aconteçam contaminações do alvo. Além disso, com gases reativos de processos é possível renunciar à utilização de gases de trabalho como argônio, e trabalhar em atmosfera de gases reativos puros tais como nitrogênio ou oxigênio. Com isto não existe o risco da incorporação de um gás nobre na superfície do substrato. Com isto é evitado o enfraquecimento da superfície do substrato em função de estresse, bem como, são prevenidas instabilidades fundamentadas na difusão ou incorporação do gás nobre na camada.

[072] Através da pulsação das fontes no gás reativo, além dos metais também os gases reativos são ionizados, e estes também podem ser utilizados para "tratar" a superfície do substrato. Neste ponto deve-se conscientemente evitar falar em uma etapa de corrosão, pois, como já mencionado anteriormente, o objetivo do pré-tratamento não consiste nem de uma remoção de material e nem de um crescimento substancial da camada. O processo é ajustado de tal forma que uma espécie de equilíbrio entre a corrosão e o revestimento seja garantido, e que aconteça o bombardeamento de íons que aplica o máximo possível de energia na superfície do substrato,

para permitir a incorporação, a implantação, respectivamente a reação dos íons metálicos com componentes "instáveis" do substrato na superfície.

[073] O controle do processo não é isento de problemas, principalmente em sistemas de lotes e em determinadas condições de produção. Uma modificação no carregamento leva por princípio a uma nova relação revestimento-corrosão. Além disso, ainda deve ser levado em conta, que os substratos apresentam em suas bordas agudas um maior campo elétrico, que conduz a uma corrosão mais forte. Também por este motivo é vantajoso que o vapor gerado pelas fontes contenha a maior quantidade possível de íons, principalmente de carga maior, para que as fontes possam ser facilmente operadas na área do revestimento zero, com a ressalva de que uma corrente de polarização de substrato comparativamente pequena já seja suficiente para isto.

[074] A corrosão por íons metálicos ainda não foi suficientemente estudada, pelo menos teoricamente em relação aos íons multiplamente carregados que são gerados na operação das fontes de centelha, para avaliar os efeitos da deposição por pulverização com os processos de difusão, de uma implantação na camada mais externa da superfície do substrato, com as reações principalmente dos íons multiplamente carregados na superfície do substrato. No entanto, no resultado do processo foi possível observar, pelo menos empiricamente, uma melhor aderência das camadas PVD sobre os substratos metálicos. Isto se refere principalmente a substratos HSS e de metal duro.

[075] Na adaptação dos parâmetros dos processos para o pré-tratamento de substratos foi por esta razão sempre utilizada, em uma primeira etapa, uma calibração de tal forma que para um determinado material de alvo, para a corrente da fonte, para o formato do pulso da corrente da fonte, para o campo magnético da fonte, para a polarização do substrato e para a pressão do gás de trabalho e/ou a pressão do gás reativo, uma janela de

processos foi definida para que em um período de tempo entre 30 s e 10 min, de acordo com a carga do sistema, nenhum crescimento ou apenas um crescimento de camada de menos de 20 nm fosse medido sobre os substratos. Por este motivo não foram utilizados apenas substratos metálicos, mas também partes de *wafers* de silício foram tratadas no sistema para fins de análise. Para uma pessoa experimentada na arte é especialmente simples medir pequenas espessuras de camadas sobre os *wafers* de silício com a conhecida análise RBS.

[076] De modo geral, o procedimento foi realizado de tal maneira que uma reduzida corrente de fonte com alta atividade fosse utilizada, para a obtenção de uma alta coleta de íons multiplamente carregados. As camadas foram então medidas, camadas estas que foram utilizadas neste modo de operação da(s) fontes(s) e com diferentes tensões de polarização, geralmente entre 40 V e 1.200 V. Da dependência obtida os parâmetros de processos foram selecionados de tal maneira a obter um crescimento de aproximadamente zero ( $\pm 5$  nm) no substrato.

[077] Relevante neste tipo de pré-tratamento do substrato parece ser a possibilidade de atingir a alta energia incorporada na superfície do substrato, resultante principalmente da reação entre os íons multiplamente carregados com os componentes do substrato, ou de provocar processos de difusão próximos à superfície do substrato.

[078] Neste ponto deverá ser abordada com relevância especial, porém sem limitação, a formação de um carboneto com os íons de um alvo fonte de cromo. No caso do processo convencional de corrosão com gás argônio existe o propósito específico da remoção do material da superfície do substrato, para que partes soltas da superfície do substrato, por exemplo, sobras de um processo de polimento, possam ser removidas antes do início efetivo do processo de revestimento. Este processo convencional é geralmente utilizado antes do pré-tratamento do substrato aqui resumidamente descrito,

pois é óbvio que o pré-tratamento só faz sentido quando as sobras de maior tamanho da superfície do substrato foram removidas de restos de outros materiais. No compasso do pré-tratamento do substrato de interesse nesta etapa, também acontecem processos de deposição por pulverização, quando íons de cromo multiplamente carregados colidem contra a superfície do substrato. Porém, em função da múltipla incorporação de energia dos íons multiplamente carregados, também reações químicas acontecem simultaneamente. Como já mencionado, não é a remoção do material o objetivo do pré-tratamento do substrato na presente invenção, porém a promoção de uma reação química. Quando os íons de cromo apresentam energia suficientemente alta, pode acontecer a formação de carbonetos de cromo e/ou a formação de cristais mistos de Cr, Co e W, por exemplo, em um substrato de metal duro (disco de corte giratório), que consiste principalmente de carboneto de tungstênio e pequenas quantidades de tungstênio elementar e carbono, e que geralmente ainda utiliza cobalto como elemento de ligamento. Quanto maior for a parcela de íons de cromo, tanto maior será a probabilidade da formação de um carboneto. Uma participação significativa é fornecida pela parcela dos íons multiplamente carregados, pois estes transportam um múltiplo da energia, e por esta razão podem penetrar no substrato e reagir com os componentes do substrato que se encontram em uma profundidade um pouco maior.

[079] Uma análise de fases através do método X-TEM revelou a existência de fases carboníticas com cromo. Uma vez que as mencionadas fases carboníticas com cromo já se revelaram com um pequeno aumento da corrente do substrato, foi necessário utilizar, no caso do titânio, maiores correntes de substrato, respectivamente uma maior tensão de polarização no substrato, para a comprovação da formação dos carbonetos.

[080] Ainda outro resultado experimental deve ser mencionado, relativo aos processos de difusão, que são estimulados através da incorporação da energia dos íons na superfície do substrato. Foi descoberto

com os métodos RBS e SIMS, que após o pré-tratamento dos substratos aconteceu uma nítida difusão do cobalto (ligamento) na superfície do substrato. Uma melhor aderência da superfície e um melhor desempenho da ferramenta foram também motivados pelo fato de que uma superfície de metal duro pobre em cobalto, e que foi limpa com processo úmido, foi novamente "curada" e com a difusão do cobalto na superfície apresentou novamente suficiente resistência.

[081] Já foi mencionado anteriormente, que a operação das fontes de centelha também é possível de ser realizada apenas em atmosfera de gás reativo. A operação em atmosfera de gás reativo, principalmente com pressões mais altas, pode fazer com que a corrente do substrato diminua. Isto é motivado pelas reações de trocas de cargas entre os íons (fonte) metálicos multiplamente carregados e os átomos do gás reativo. Neste aspecto a operação pulsada das fontes de centelha auxilia o processo de duas maneiras. Por um lado, a operação pulsada aumenta a corrente do substrato, pois ela cria íons metálicos multiplamente carregados, por outro lado a operação pulsada também aumenta a propensão da reação química do gás reativo em função de sua maior ionização. Com isto não acontecem apenas reações químicas com os íons dos gases metálicos e com os componentes da superfície do substrato, mas também reações, por exemplo, entre o gás nitrogênio e os componentes da superfície do substrato para a formação de nitretos.

[082] Também o pré-tratamento do substrato utilizando oxigênio como gás reativo mostrou, entre outros, com substratos não-metálicos como por exemplo óxidos cerâmicos, uma melhora significativa na aderência da superfície principalmente com a aplicação de camadas oxídicas. Este processo ainda pode ser suportado através da conexão de uma polarização de RF no substrato.

[083] Finalmente ainda deve ser mencionado, que uma maior pressão do gás reativo diminui ainda mais os salpicados, e que a

pulsação das fontes possibilita compensar a perda da corrente do substrato.

[084] Os pré-tratamentos úmidos convencionais podem, principalmente com substratos de metal duro como discos de corte rotativos ou também com determinados tipos de HSS, levar a um empobrecimento da superfície do substrato em relação a determinados componentes do material (por exemplo, a um empobrecimento do ligamento do metal duro para o qual o cobalto é frequentemente utilizado). Este empobrecimento se torna particularmente crítico em discos de corte rotativos, nos quais normalmente até a concentração do cobalto na superfície do substrato é aumentada, para fornecer à borda de corte uma maior dureza e resistência para suportar a camada de material duro (TiC, TiCN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Ref US\_04497874).

[085] O inventor descobriu, que o processo descrito de acordo com a presente invenção contribui para que a difusão do cobalto para a superfície do substrato possa ser iniciada, e que com isto os danos provocados pelo pré-tratamento químico úmido possam ser amplamente compensados. Até então a camada danificada necessitava ser removida através de um processo longo de corrosão na câmara de revestimento, para que a aderência da camada fosse garantida. Como o inventor adicionalmente descobriu, este processo de cura é altamente eficaz no caso de bordas de corte e principalmente em discos de corte rotativos, em função do maior bombardeamento de íons na borda de corte do substrato. Uma possível explicação para este fato, é que o aumento do bombardeamento de íons é o resultado do aumento do campo com a aplicação de uma polarização em geometrias de pequeno raio de borda.

[086] Este comportamento foi aqui explicado através do exemplo da difusão do cobalto, porém também se aplica essencialmente a outros tipos de "processos de cura" termicamente controlados na superfície do substrato.

[087] Outra aplicação vantajosa da presente invenção se

refere às fases carboníticas do tungstênio. Neste sentido é conhecido da Tecnologia CVD, que estas fases carboníticas do tungstênio (a assim denominada eta Phase, Ref US\_04830886) são quebradiças e responsáveis por uma menor aderência de uma camada de material duro adicionalmente aplicada. O inventor descobriu com o auxílio do método de acordo com a presente invenção, que a transferência de ligamentos instáveis de carbono e de carbono solto em carbonetos estáveis ou cristais mistos é possível de ser realizada com os íons metálicos altamente energéticos utilizados no processo.

[088] As altas temperaturas geradas na superfície do substrato em função do bombardeamento de íons, e também em função dos íons multiplamente carregados, e novamente principalmente na borda de corte da ferramenta, exigem além das reações químicas acima descritas também processos de difusão tanto do material utilizado para o alvo como do material do substrato. O inventor também descobriu que, por exemplo, a difusão de Ti nas camadas externas da superfície do substrato tem um efeito vantajoso para a aderência de uma camada de material duro, que também contém Ti, como por exemplo, TiN, TiCN ou TiAlN. Esta difusão de átomos alvo no substrato é particularmente vantajosa quando transições de boa aderência entre camadas de material duro com significativas diferenças entre propriedades físicas e mecânicas necessitam ser realizadas, como por exemplo, em uma remoção direta de óxido de alumínio ou óxido de cromo de alumínio ou nitreto de boro ou nitreto de silício do metal duro. Com este processo encontra-se à disposição um excelente método inventivo para o revestimento de metais duros com estas camadas.

[089] O inventor adicionalmente descobriu, que este método de difusão também pode ser utilizado nas transições de sistemas de múltiplas camadas. A vantagem significativa reside no fato de que a energia dos íons entrantes pode ser mantida de modo restrito principalmente sobre a área da superfície do substrato, e que uma etapa de pré-tratamento requer geralmente apenas alguns minutos, o que leva a um aquecimento da superfície

do substrato e principalmente da borda de corte e, no entanto, a nenhuma sobrecarga térmica excessiva de todo o substrato.

[090] Como os processos de difusão acima descritos são provocados pelo aumento significativo da temperatura local durante o bombardeamento de íons, a área de transição de camadas do substrato é termicamente estável após o tratamento, também em processos posteriores de corte com suas temperaturas associadas, e reduz de modo correspondente os processos indesejados de difusão durante a utilização da ferramenta.

[091] Baseado nos fatos acima expostos, o processo apresenta uma vantagem adicional que consiste da possibilidade da utilização de alvos dos materiais que também serão utilizados para a síntese da camada de material duro, isto é, os processos de difusão e as reações químicas são executados com materiais que futuramente retornarão à camada. Portanto, também poderão ser utilizados alvos de liga e diferentes gases reativos com este método, para iniciar de modo dirigido as reações químicas e os processos de difusão.

[092] A etapa de pré-tratamento também pode ser utilizada, por exemplo, para que componentes metálicos sejam transferidos em modo de ligação para a superfície do substrato com a utilização de um gás reativo, sendo que estes componentes metálicos são altamente estáveis termicamente e influenciam determinantemente o comportamento da nucleação da camada a ser posteriormente removida. Como exemplo, deve ser aqui mencionada a formação de fases de

## **REIVINDICAÇÕES**

**1. MÉTODO DE PRÉ-TRATAMENTO DE SUBSTRATOS PARA PROCESSOS PVD**, compreendendo um primeiro eletrodo configurado como alvo, o qual é parte de uma fonte de vaporização a arco, de maneira que, acima do primeiro eletrodo, uma centelha é gerada com uma corrente de centelha, por meio da qual o material é vaporizado a partir do alvo e se deposita pelo menos parcialmente e pelo menos por um período de tempo sobre as peças de trabalho, e que compreende ainda um segundo eletrodo configurado como suporte para as peças de trabalho e que forma juntamente com as peças de trabalho um eletrodo de polarização, sendo que por meio de uma tensão fornecida, uma tensão de polarização é aplicada ao eletrodo de polarização, a tensão de polarização sendo aplicada de acordo com a corrente da centelha de tal maneira que em termos líquidos substancialmente nenhum acúmulo de material ocorra na superfície, **caracterizado pelo fato de** que o primeiro eletrodo é operado com corrente pulsada, uma corrente de substrato através da superfície da peça de trabalho é gerada pela pulsação a qual é aumentada em comparação com a operação não pulsada e com isto em nenhum acúmulo de material líquido ocorre na superfície com uma tensão de polarização menor em comparação com a operação não pulsada do primeiro eletrodo.

**2. MÉTODO** de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que o método é executado sem a presença de gás de trabalho e/ou de gás reativo.

**3. MÉTODO** de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de** que a tensão de polarização do substrato é operada de modo pulsado.

**4. MÉTODO** de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado pelo fato de** que a frequência atual da tensão de polarização do substrato consiste de um múltiplo inteiro da frequência de pulsação da corrente

da centelha, simples e incluído.

**5. MÉTODO** de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado pelo fato de** que a pulsação da tensão de polarização em relação à pulsação da corrente da centelha é defasada por um intervalo de tempo, que corresponde à duração média de voo dos íons do alvo até o substrato.

**6. MÉTODO** de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de** que como substrato é utilizado um metal duro, sendo que a superfície do substrato consiste de uma borda de corte, como um inserto indexável, sendo que o método é executado para corrigir o empobrecimento de cobalto na superfície.

**7. MÉTODO** de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, **caracterizado pelo fato de** que o material do alvo e/ou opcionalmente o gás reativo reagem quimicamente com os componentes do material do substrato e produzindo componentes preferencialmente mais estáveis.

**8. MÉTODO** de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado pelo fato de** que como alvo é utilizado um alvo metálico, o substrato contém carbono e a reação química conduz à formação de carbonetos.

**9. MÉTODO** de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de** que o pulso da corrente da centelha é escolhido de forma que ocorra aumento de corrente em valores de pelo menos 1.000 A/ms e, preferencialmente, pelo menos 10.000 A/ms.

**10. USO DO MÉTODO** de acordo com qualquer reivindicação precedente, **caracterizado pelo fato de** ser empregado na correção pelo menos parcial da concentração de material na superfície, a qual é empobrecida em comparação com a parte interna do substrato.

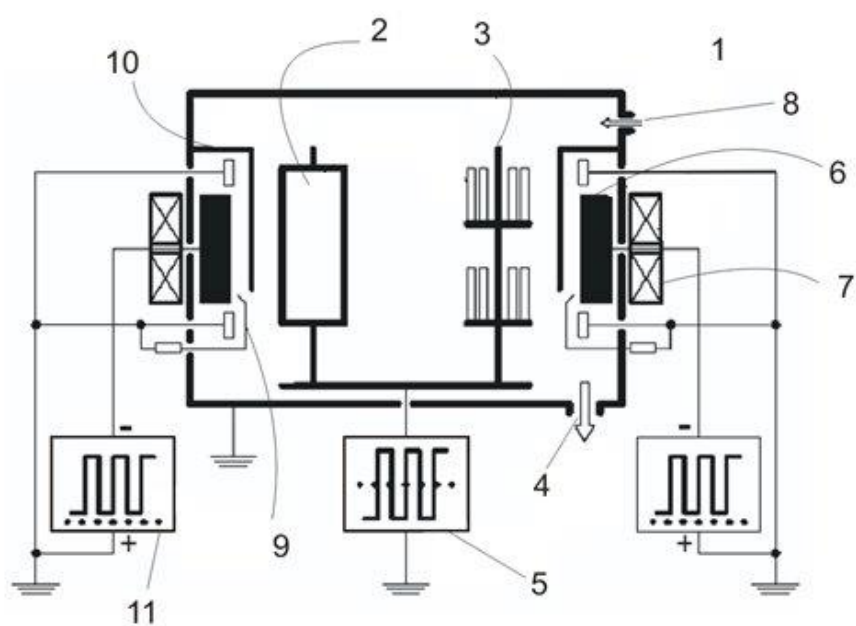


Figura 1

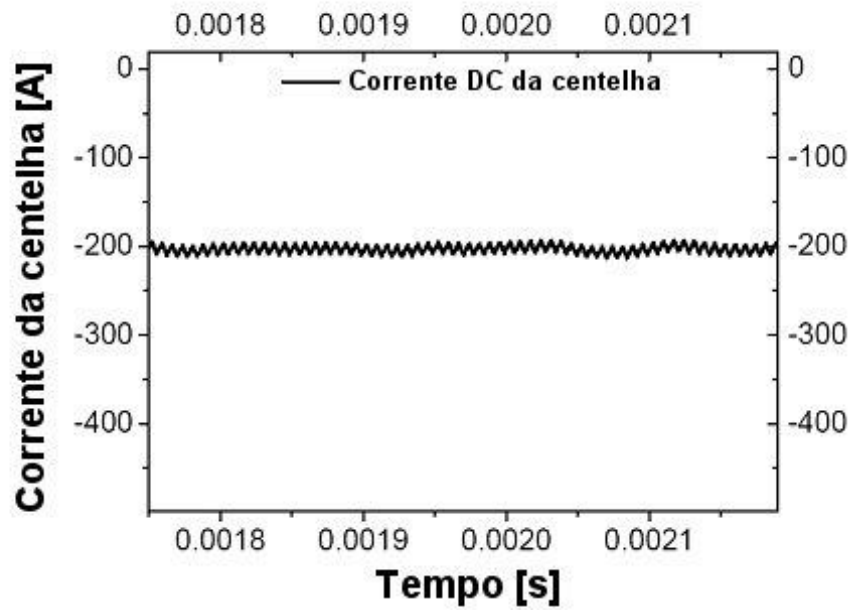


Figura 2a

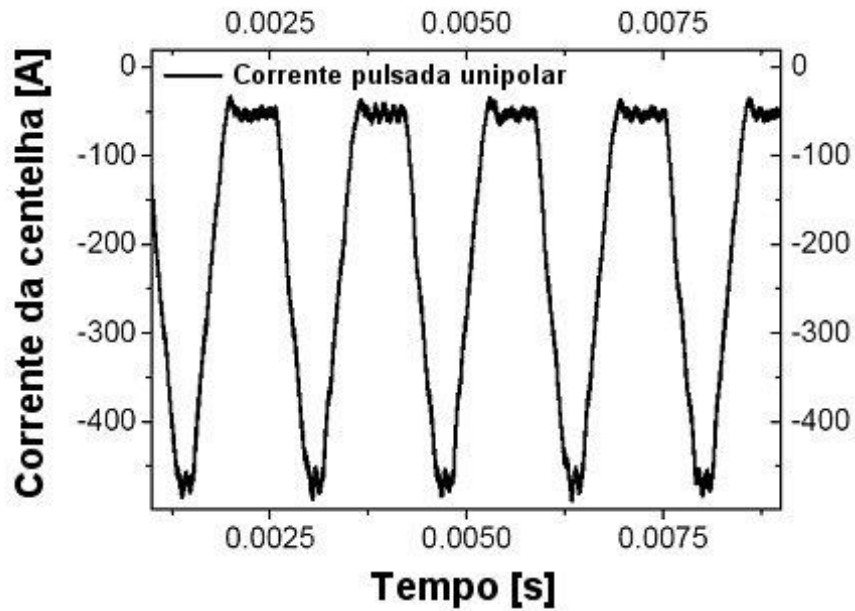


Figura 2b

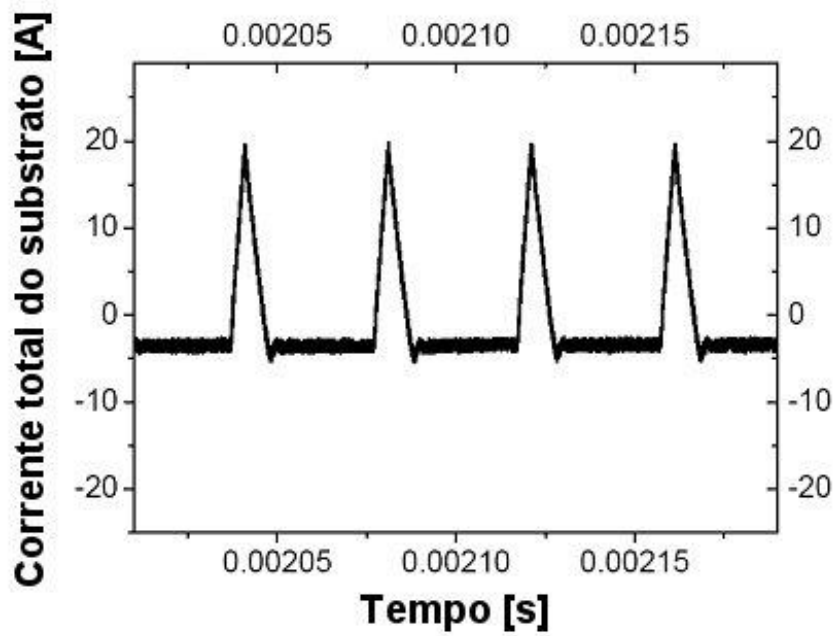


Figura 3a

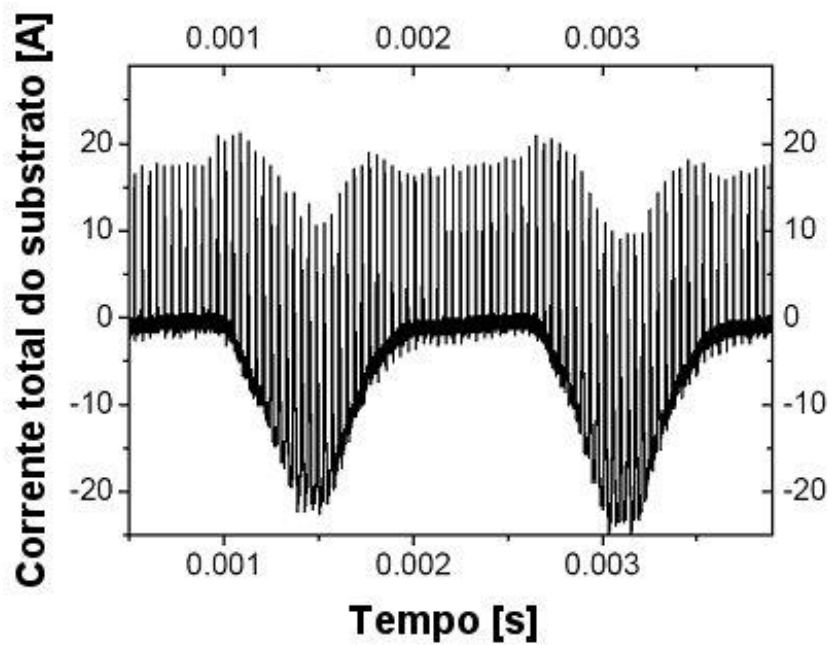


Figura 3b

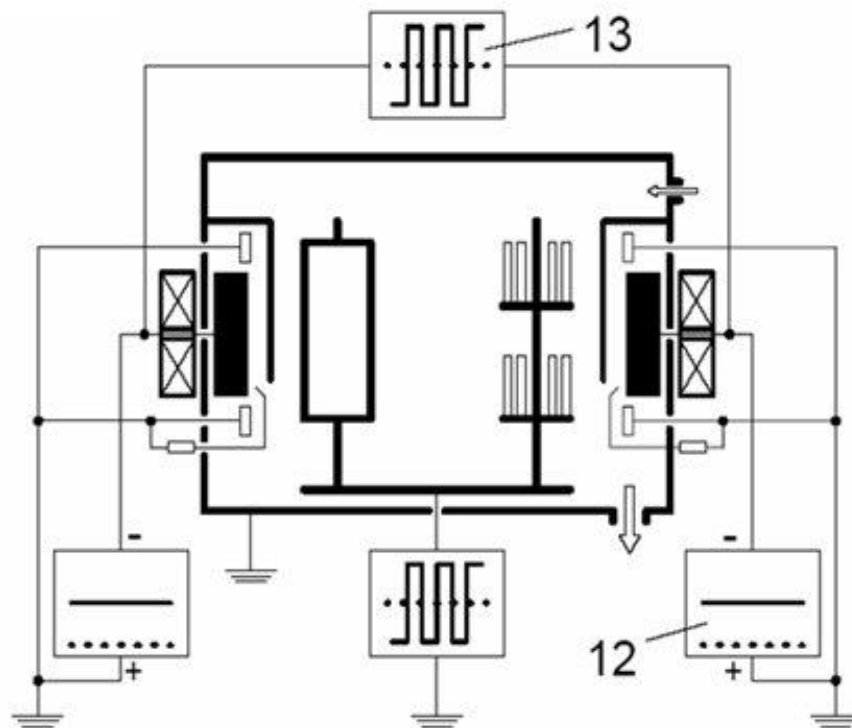


Figura 4

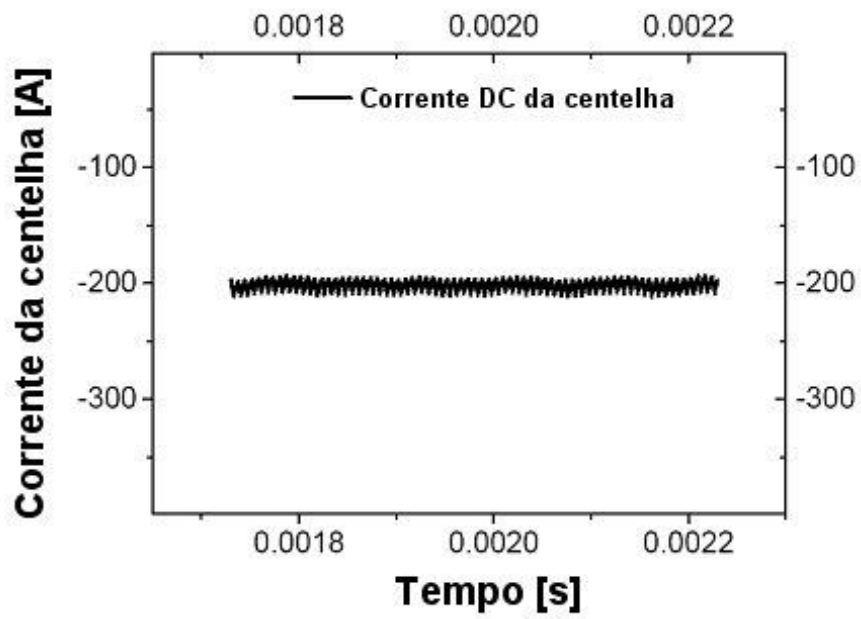


Figura 5a

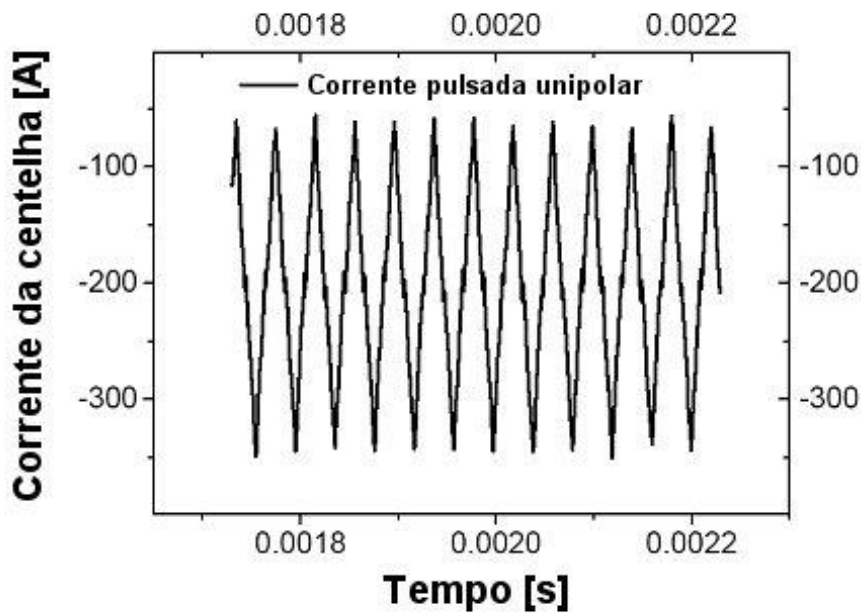


Figura 5b

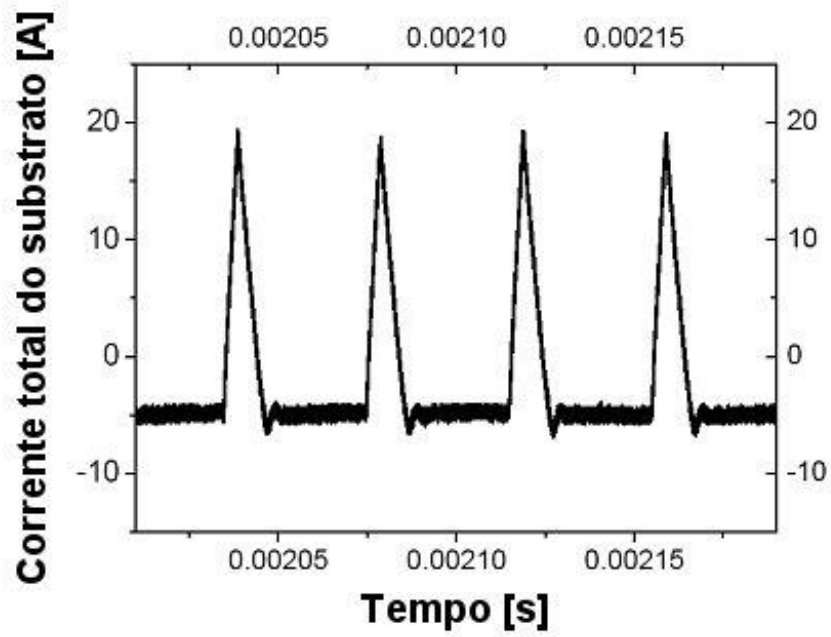


Figura 6a

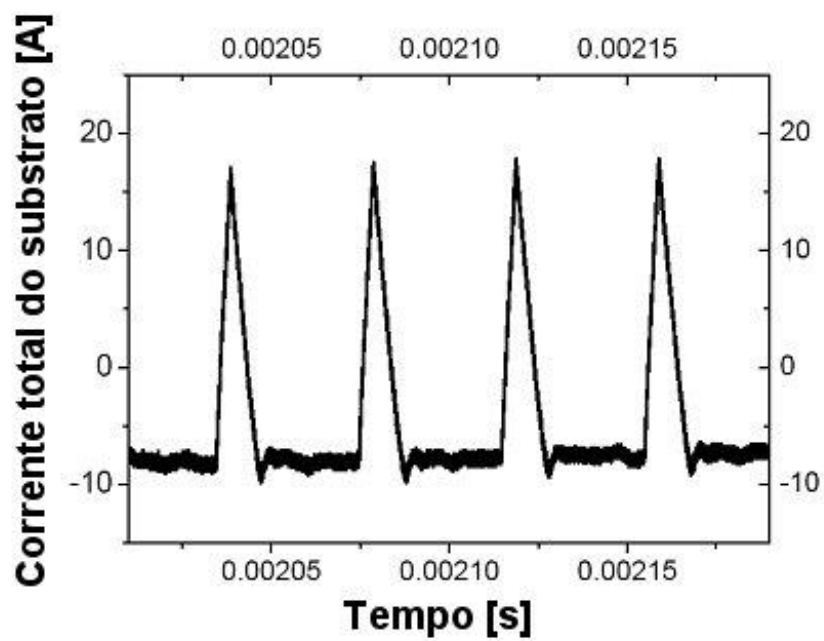


Figura 6b

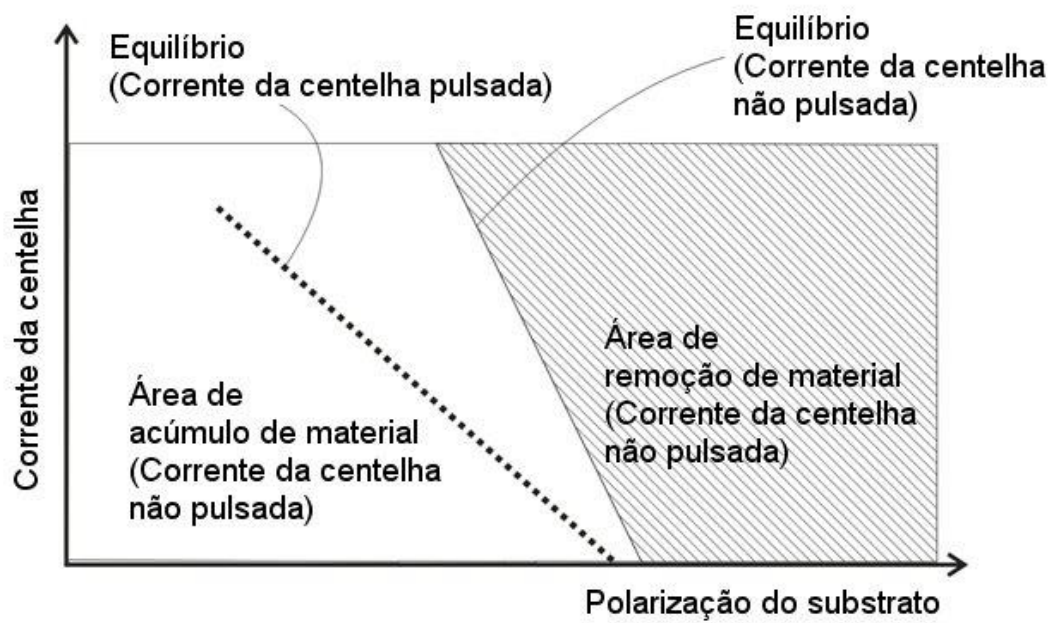


Figura 7