



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial



(21) BR 102021024344-9 A2

(22) Data do Depósito: 02/12/2021

(43) Data da Publicação Nacional:
13/06/2023

(54) Título: PROCESSO DE INTERRUPTÃO DO FLUXO DO GÁS REATIVO DURANTE DEPOSIÇÕES FEITAS POR SPUTTERING

(51) Int. Cl.: C23C 14/34; C23C 14/00.

(52) CPC: C23C 14/3492; C23C 14/0073.

(71) Depositante(es): UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO.

(72) Inventor(es): JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA; LUCAS CANIATI ESCALIANTE; ANDRÉ LUIS DE JESUS PEREIRA.

(57) Resumo: PROCESSO DE INTERRUPTÃO DO FLUXO DO GÁS REATIVO DURANTE DEPOSIÇÕES FEITAS POR SPUTTERING. O presente pedido de patente de invenção trata-se de um processo de interrupção do fluxo do gás reativo que alimenta a câmara de deposição do sputtering durante o período de deposição dos filmes finos, a fim de se modificar propriedades físicas, morfológicas e estruturais dos materiais depositados. O presente processo pode ser utilizado em escalas laboratoriais, comerciais ou industriais.



FIGURA 1A

PROCESSO DE INTERRUPÇÃO DO FLUXO DO GÁS REATIVO DURANTE DEPOSIÇÕES FEITAS POR SPUTTERING

INTRODUÇÃO

[001] O presente pedido de patente de invenção trata-se de um processo de interrupção do fluxo do gás reativo que alimenta a câmara de deposição do sputtering, também denominado pulverização catódica, durante o período de deposição das camadas, a fim de se modificar propriedades físicas, morfológicas e estruturais das camadas produzidas.

CAMPO DA APLICAÇÃO

[002] O presente processo pode ser utilizado em escalas laboratoriais, comerciais ou industriais. As camadas de materiais produzidas a partir dessas técnicas são empregados em diversos ramos da tecnologia, tais como na produção de componentes de transistores, HDs, células solares, etc. Ainda existem diversas aplicações desses novos materiais que são voltados a mitigação dos impactos ambientais, tais como: produção de hidrogênio para servir como combustível, fotocatalise para remediação ambiental e tratamento de efluentes, superfícies auto-limpantes para redução do desperdício de água, etc.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[003] Filmes finos são produzidos e utilizados ao redor do mundo há muitas décadas. Dentre as principais técnicas utilizadas para essa produção estão: doctor blade, sol-gel, deposição por vapores químicos, evaporação por feixe de elétrons, lasers pulsados ou sputtering. Cada uma delas possui sua complexidade e singularidade na obtenção de novos materiais.

[004] Os materiais obtidos a partir dessas técnicas são empregados em diversos ramos da tecnologia, tais como na produção de componentes de transistores, HDs, células solares, etc. Ainda existem diversas aplicações desses novos materiais que são voltados a mitigação dos impactos ambientais, tais como: produção de hidrogênio para servir como combustível, fotocatalise para remediação ambiental e tratamento de efluentes, superfícies auto-limpantes para redução do desperdício de água, etc.

[005] Nas últimas décadas o mundo passou por muitas transformações causadas pela ação do ser humano. Assim, a crescente produção de novos materiais que possam ser desenvolvidos por essas tecnologias estão sendo cada vez mais estudadas para tentar mitigar os impactos ambientais que o mundo todo está sofrendo.

[006] Dessa maneira, deposições desses materiais por sputtering podem ser favoráveis para aplicações que envolvam tanto a mitigação dos problemas ambientais causados pelo ser humano quanto o desenvolvimento de novas tecnologias, pois a partir de um simples sistema, que apresenta vantagens como custo relativamente baixo de produção, possibilidade de deposição em grandes áreas e versatilidade de seu uso, podem ser feitos materiais de grande interesse ambiental e econômico.

[007] A partir desse método de deposição é possível se controlar a densidade e profundidade de defeitos propositais nos materiais, que em muitos casos estudados, auxiliam no melhoramento de suas propriedades, tornando-os mais úteis em vários tipos finais de aplicação.

[008] Assim, em busca de melhorar a eficiência dos materiais, um procedimento simples de interrupção ou interrupções do fluxo de gasoso que alimenta a câmara de deposição do sputtering é proposto para inserir defeitos localizados, podendo ser em diferentes tempos de interrupção, ou na simples interrupção, na tentativa de melhorar o desempenho dos materiais.

ESTADO DA TÉCNICA

[009] Nas últimas décadas, tecnologias alternativas estão cada vez mais sendo estudadas para tentar mitigar os impactos ambientais que todo o mundo vem sofrendo (Usubharatana P, McMartin D, Veawab A, Tontiwachwuthikul P; Ind Eng Chem Res. 2006;45(8):2558–68; Habibi-Yangjeh A, Asadzadeh-Khaneghah S, Feizpoor S, Rouhi A. J Colloid Interface Sci. 2020;580:503–14; Fernandes A, Makoś P, Wang Z, Boczkaj G. Chem Eng J. 2020;391; Nakata K, Fujishima A. J Photochem Photobiol C Photochem Rev. 2012;13(3):169–89). Entre elas, a fotocatalise mediada por semicondutores é um processo oxidativo avançado bem estabelecido na literatura (Chakrabarti S, Dutta BK. J Hazard Mater. 2004;112(3):269–78; Eufinger K, Poelman D, Poelman H, Gryse R De, Marin GB. Appl Surf Sci. 2007;254:148–52; Kanai N, Nuida

T, Ueta K, Hashimoto K, Watanabe T, Ohsaki H. *Vaccum*. 2004;74:723–7; Di A, García-lópez E, Marcì G, Palmisano L.J *Hazard Mater*. 2012;211–212:3–29; Fujishima A, Zhang X, Tryk DA. *Surf Sci Rep*. 2008;63:515–82), que está recebendo cada vez mais atenção de grupos de pesquisa que desejam aprimorar a técnica e proporcionar maior eficiência de seu processo.

[010] A fotocatalise tem várias aplicações relacionadas à purificação de efluentes de água e descontaminação, remediação ambiental (Lachheb H, Puzenat E, Houas A, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C, et al. *Appl Catal B Environ*. 2002;39(1):75–90; Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. *Chem Rev*. 1995;69–96) e tratamento do ar (Ahmed SN, Haider W. *Nanotechnology*. 2018;29(34)). No último, poluentes do ar, como nitratos, sulfatos, seus derivados ou outros elementos podem ser bioacumulados ou podem ser perigosos para o meio ambiente. Fotocatalisadores podem ser usados para degradá-los em diferentes compostos que causam menos ou nenhuma poluição ao ser humano ou ao meio ambiente. A geração de hidrogênio (H_2) por meio de processos fotocatalíticos também pode ser citada como uma das tecnologias mais promissoras para conversão de energia solar limpa. Além disso, têxteis, plásticos, vidros, cerâmicas, metais e outros tipos de superfícies podem ser recobertos por materiais fotoativos visando a autolimpeza e atividade antibacteriana.

[011] Para se fazer uma comparação, nos tratamentos convencionais de água / efluentes, a geração de poluentes secundários é frequente porque o lixo é apenas fisicamente modificado e segregado, enquanto no processo fotocatalítico, os compostos tenderão a se mineralizar através do método sustentável. Em contrapartida, o processo fotocatalítico tende a ser mais lento ou requer fótons com energia específica, dependendo dos tipos de materiais usados no processo. O semiconductor dióxido de titânio, TiO_2 , tem sido amplamente explorado e aplicado em processos fotocatalíticos desde Fukushima e Honda demonstraram sua eficiência na fotólise eletroquímica de água em um eletrodo de TiO_2 pela primeira vez em 1972. Além dessa aplicação, o material também é utilizado em outros ramos da ciência, como células solares e sensores de gás, porque o material não é poluente, possui baixo custo para sua produção e é abundante na natureza.

[012] Os fotocatalisadores podem ser utilizados na forma de pó, ou na forma de filme fino, como é adotado aqui. Os pós geralmente têm maior área superficial efetiva em comparação com filmes finos, por outro lado, os filmes finos têm vantagem pois não há necessidade de separações adicionais do fotocatalisador no processo, ou seja, filmes finos podem ser inseridos e removidos mais facilmente dos sistemas em que eles serão usados, enquanto os pós requerem mais processamento. Fotocatalisadores em forma de filmes finos podem ser depositados por vários métodos, como doctor-blade, sol-gel, deposição de vapor químico, feixe de elétrons, evaporação, laser pulsado, sputtering, e cada um tem suas particularidades. Várias maneiras diferentes de melhorar a atividade fotocatalítica dos materiais têm sido testadas, seja por diferentes técnicas de deposição, metodologias que melhoram a separação de cargas no material, através da mistura de diferentes fases nos materiais cristalinos, dopando-os, trazendo o efeito fotocatalítico para luz visível por modificação de seu bandgap, por meio da criação de interfaces e heteroestruturas, ou mesmo por tratamento térmico. Entretanto, sabe-se também que a criação de certos tipos de defeitos em alguns casos pode ser vantajosa para melhorar a resposta fotocatalítica dos materiais.

[013] Nesse sentido, há relatos na literatura que indicam que a redução dos materiais, em associação com vacâncias de oxigênio em um processo de autodopagem são formas de alcançar uma maior resposta fotocatalítica.

[014] No contexto da autodopagem no TiO_2 , a redução de Ti^{4+} para Ti^{3+} está associada à presença de vacâncias de oxigênio (Ov). Acredita-se que o Ti^{3+}/Ov seja um doador de elétrons estado, que cria níveis de energia abaixo da banda de condução do material e que também atuam como centros de recombinação de elétrons, pois reduzem a vida útil e a mobilidade dos carregadores de carga. Por outro lado, esses defeitos modificam o nível de Fermi, tornando-o um semicondutor tipo N. Quando uma junção entre o material auto-dopado com deficiência de O e o TiO_2 intrínseco é feito, os elétrons foto-gerados são atraídos pelas camadas contendo menos oxigênio (TiO_{2-x}), enquanto os buracos são repelidos das camadas de TiO_{2-x} , promovendo uma melhoria da atividade fotocatalítica. A autodopagem geralmente requer tratamentos complexos ou deposição em extremas condições. Assim, o uso do sputtering, que é uma técnica

simples para produzir filmes finos, com algumas vantagens, como o custo de produção relativamente baixo, a possibilidade de deposição em grandes áreas, e versatilidade de seu uso, permite um bom controle da densidade, profundidade dos defeitos e pode ser uma alternativa para induzir a criação de materiais reduzidos e vacâncias de oxigênio em uma maneira simples.

VANTAGENS DA INVENÇÃO

[015] Em busca de melhorar a eficiência dos materiais, um procedimento simples de interrupção ou interrupções do fluxo de gás reativo que alimenta a câmara de deposição do sputtering é proposto para inserir defeitos localizados, podendo ser em diferentes tempos de interrupção, ou na simples interrupção, com o objetivo de melhorar o desempenho dos materiais.

OBJETIVOS DA INVENÇÃO

[016] Assim, o presente pedido de patente de invenção trata de um processo de interrupção ou interrupções do fluxo de gás reativo que alimenta a câmara de deposição do sputtering durante o período de deposição dos filmes finos, podendo se modificar as propriedades físicas, morfológicas e estruturais dos materiais de maneira a melhorar sua eficiência funcional.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO E DAS FIGURAS

[017] O sistema empregado para testar o processo de interrupção de fluxo do gás reativo foi um magnetron sputtering em rádio frequência (RF), utilizando-se de um alvo metálico de titânio (99,99%), fonte RF com potência ajustável, entregando potência constante e pressão de trabalho sujeita a variações durante a interrupção do fluxo do gás reativo. Uma mistura de gases é utilizada para que ocorra a deposição. No teste foi utilizada uma mistura de argônio e oxigênio, entretanto, a mistura poderia composta por qualquer outro gás inerte (hélio, neonio, xenônio, criptônios) e qualquer outro gás reativo (fluor, nitrogênio, metano, etc) e o alvo poderia ser de outro elemento. Essas deposições por sputtering ocorrem em sistemas em baixa pressão, com fluxos contínuos de gases durante as deposições. O diferencial e descrição detalhada da presente implementação do processo é o fato de se realizar interrupção ou interrupções do fluxo do gás reativo durante as deposições de filmes, camadas ou

películas que ocorrem nos sistemas de deposição por sputtering. Para deixar mais claro o conceito exposto, foram feitas duas representações visuais que são mostradas nas Figuras 1A e 1B. A Figura 1B apresenta uma exemplificação de uma possível configuração de material feito sob regime de interrupção do fluxo do gás reativo; e a Figura 1A apresenta um outro exemplo de material, só que feito sob fluxo de gás reativo contínuo

[018] Para servir como teste, TiO_2 foi depositado sob regime de interrupção do fluxo do gás reativo e os detalhes são descritos a seguir. As interrupções foram feitas 20 vezes em cada amostra. Essas interrupções foram feitas a cada 9 minutos, durante 10 segundos, 38 segundos, 45 segundos e 70 segundos. O melhor resultado obtido foi obtido com a interrupção menor, ou seja, a de 10 segundos. Contudo, pela experiência obtida, existem outras maneiras que podem melhor funcionar para obter os resultados desejados.

[019] As interrupções podem ser feitas em períodos menores ou maiores. Ao invés de fazê-las a cada 9 minutos, podem ser feitas em menor ou maior tempo. Assim como há a possibilidade de se fazer mais ou menos interrupções durante as deposições, durante menores ou maiores intervalos.

[020] A Tabela 1 mostra a aplicação em fotocatalise de materiais adquiridos por sputtering sob diferentes regimes de interrupção do fluxo de gás reativo durante as deposições. Essa tabela mostra a comparação da porcentagem de degradação de um corante em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta.

Tabela 1 - Tabela comparativa da porcentagem de degradação da matéria orgânica em relação ao tempo de teste efetuado

Degradação (%)	Inicial	60 min	120 min	180 min	240 min
Fluxo interrompido - 1	0	34%	61%	83%	97%
Fluxo interrompido - 2	0	27%	56%	75%	88%
Fluxo interrompido - 3	0	16%	41%	62%	78%
Fluxo contínuo	0	14%	37%	58%	72%

[021] A quantidade de interrupções realizadas durante o período de deposição pode variar de acordo com a finalidade que se pretende empregar o material depositado. No teste realizado, houveram 20 interrupções durante o período de deposição, mas estas

podem ser feitas também interrompendo-se mais ou menos vezes, ou até mesmo apenas se fazendo 1 única interrupção.

[022] Considerando primeiramente os resultados obtidos nesse teste de fotocatalise empregando os filmes finos depositados sob regime de interrupção do fluxo do gás reativo, citados acima, as Figura 2A, 2B e 2C mostram a diferença de absorbâncias obtidas após 240 minutos do teste de degradação de corante azul de metileno em um reator contendo apenas a solução de controle e reatores contendo fotocatalisadores, TiO_2 puro e TiO_2 sob regime de interrupção do fluxo gasoso. Os resultados em: a) correspondem ao reator que contém apenas a solução de controle sem o fotocatalisador (Figura 2A), b) o reator contendo a amostra de TiO_2 (Figura 2B) e c) o resultado com a amostra de TiO_2 com interrupção do fluxo de gás reativo.

[023] Os resultados mostram que o reator contendo o fotocatalisador depositado sob regime de interrupção do fluxo gasoso (Figura 2C) teve uma taxa de degradação de corante mais alta do que o reator contendo o filme de TiO_2 puro (Figura 2B) como fotocatalisador e ainda mais do que o reator contendo apenas a solução controle (Figura 2A).

[024] A partir das absorbâncias encontradas nas Figuras 2A, 2B e 2C, as porcentagens de degradação do material neste período foram comparados, conforme mostrado na Tabela 1. Esses resultados foram normalizados pela área iluminada dos filmes.

[025] Ao calcular uma razão de atividade média, o aumento da atividade fotocatalítica foi de 1,67 ao longo de 240 minutos de teste, conforme apresentado na Tabela 2, ou seja, um aumento de 67% em relação ao TiO_2 puro. Esses resultados mostram claramente que o efeito fotocatalítico de amostras feitas sob regime de interrupção do fluxo de gás reativo é superior às amostras de um material puro.

Tabela 2 - Degradação em $\%/ \text{cm}^2$ a cada 30 minutos de teste até 240 minutos, em relação ao TiO_2 puro e uma amostra feita sob interrupção do fluxo

Tempo	Degradação (%/cm ²)			Razão de atividade (%)
	Solução Controle	TiO ₂	TiO ₂ /TiO ₂₋₃₈ /TiO ₂ – 10"	TiO ₂ /TiO ₂₋₃₈ /TiO ₂ – 10"
				TiO ₂
0	0	0	0	0
30	2,4	6,8	13,9	2,04
60	5,1	15,0	34,1	2,27
90	7,3	26,3	48,4	1,84
120	9,0	38,1	61,8	1,62
150	11,8	49,2	73,6	1,50
180	14,6	58,5	83,9	1,43
210	17,9	66,1	91,4	1,38
240	20,9	73,6	97,7	1,33

[026] A fim de permitir a comparação das atividades fotocatalíticas de amostras usando diferentes tempos de interrupção de O₂, os testes de fotodegradação mediados por luz ultravioleta foram realizadas em condições semelhantes para todas as amostras. Os resultados são mostrados na Figura 3.

[027] A Figura 3 apresenta os resultados da degradação (%/cm²) do corante azul de metileno em um teste fotocatalítico com duração de 240 minutos. É uma comparação entre uma solução de controle (reator contendo azul de metileno sem fotocatalisador), TiO₂ puro, e filmes depositados sob regime de interrupção do fluxo de gás reativo durante 10", 38", 45" e 70".

[028] A melhor resposta fotocatalítica foi encontrada para a amostra cuja interrupção do fluxo do gás reativo foi menor (10"). A atividade fotocatalítica foi diminuindo enquanto o tempo das interrupções foram aumentando, mas ainda melhor nas interrupções de 38" e 45" do que o TiO₂ puro.

REIVINDICAÇÕES

1. **PROCESSO DE INTERRUPTÃO DO FLUXO DO GÁS REATIVO DURANTE DEPOSIÇÕES FEITAS POR SPUTTERING**, **caracterizado pelo** fato das interrupções do fluxo do gás reativo que alimenta o sistema serem realizadas durante a deposição de cada amostra; em que essas interrupções são realizadas a cada determinado período, durante determinados tempos de interrupção.
2. **PROCESSO DE INTERRUPTÃO DO FLUXO DO GÁS REATIVO DURANTE DEPOSIÇÕES FEITAS POR SPUTTERING**, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato das interrupções do fluxo do gás reativo que alimenta o sistema serem realizadas em intervalos de 0,1 a 100 minutos.
3. **PROCESSO DE INTERRUPTÃO DO FLUXO DO GÁS REATIVO DURANTE DEPOSIÇÕES FEITAS POR SPUTTERING**, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato das interrupções do fluxo do gás reativo que alimenta o sistema serem realizadas durante 1 a 1000 segundos.
4. **PROCESSO DE INTERRUPTÃO DO FLUXO DO GÁS REATIVO DURANTE DEPOSIÇÕES FEITAS POR SPUTTERING**, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato das interrupções do fluxo do gás reativo que alimenta o sistema serem realizadas de 1 a 20 vezes durante o período de deposição.

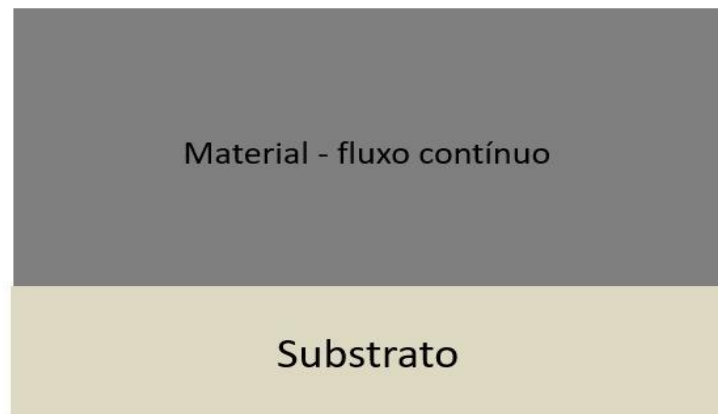


FIGURA 1A

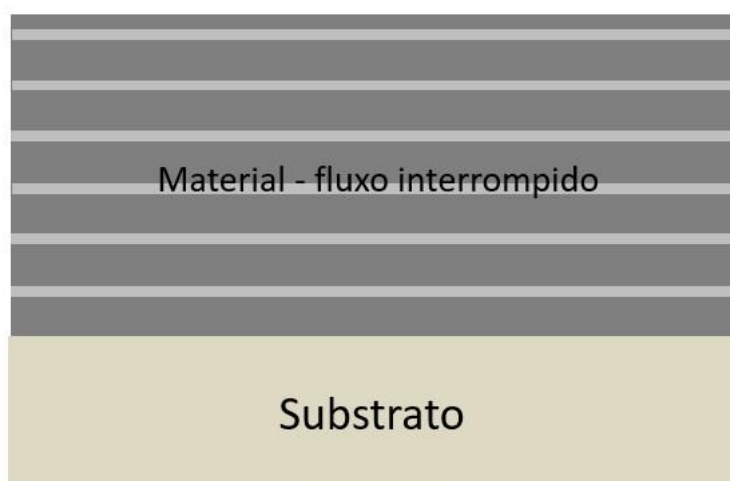
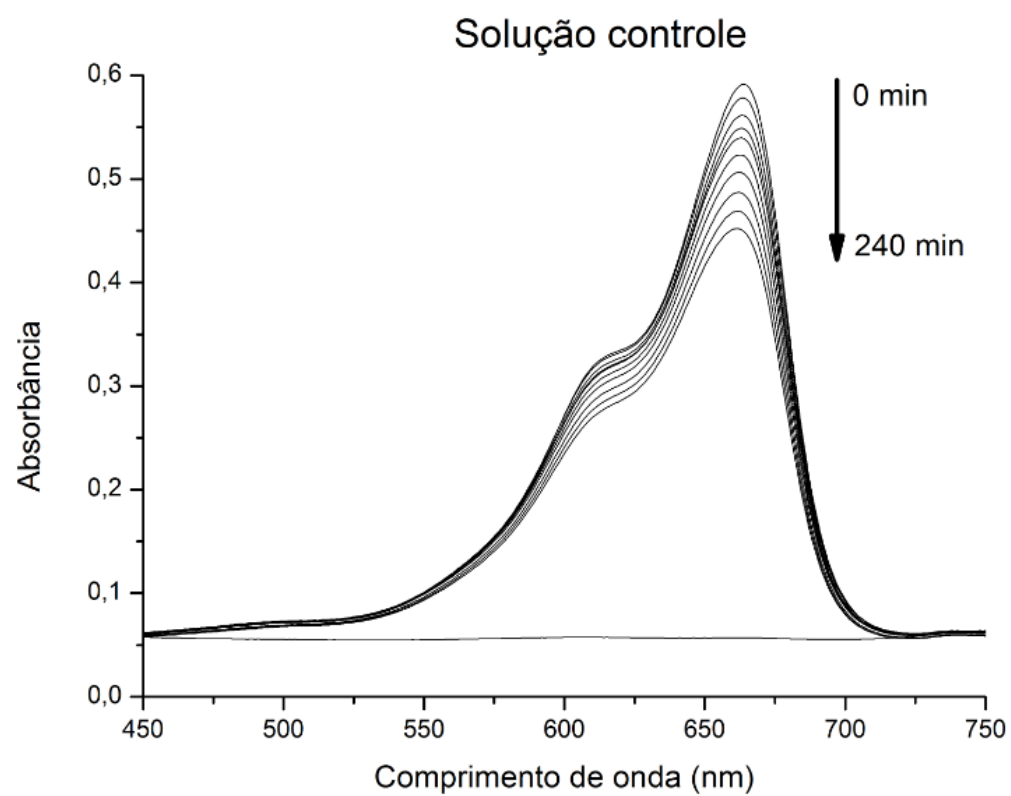
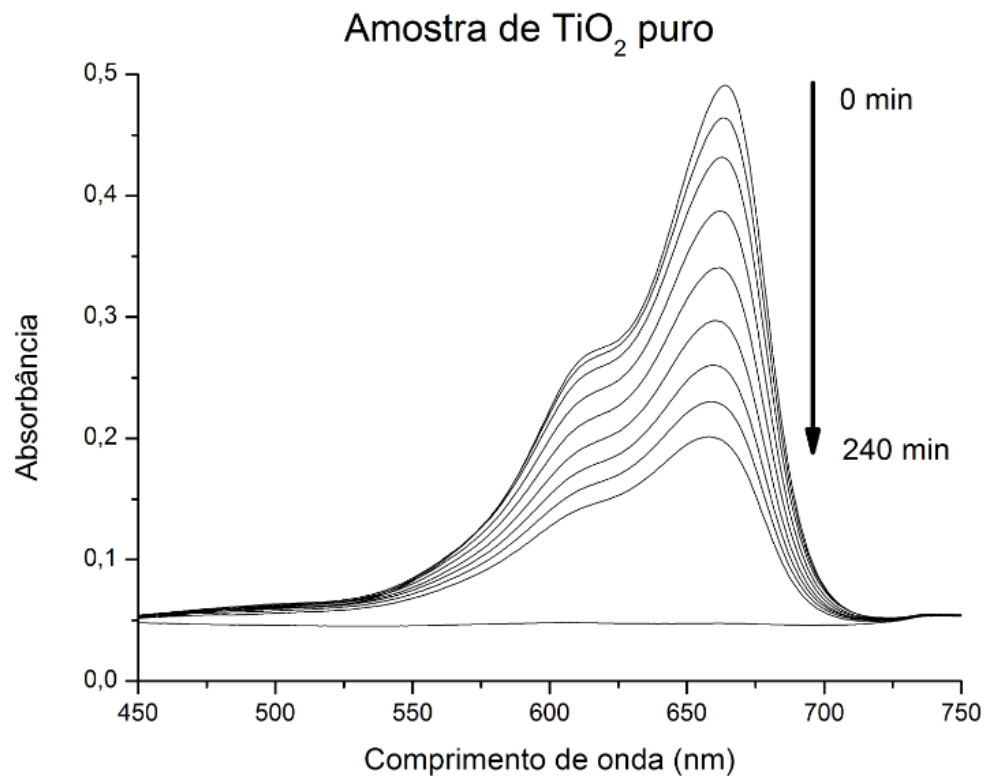
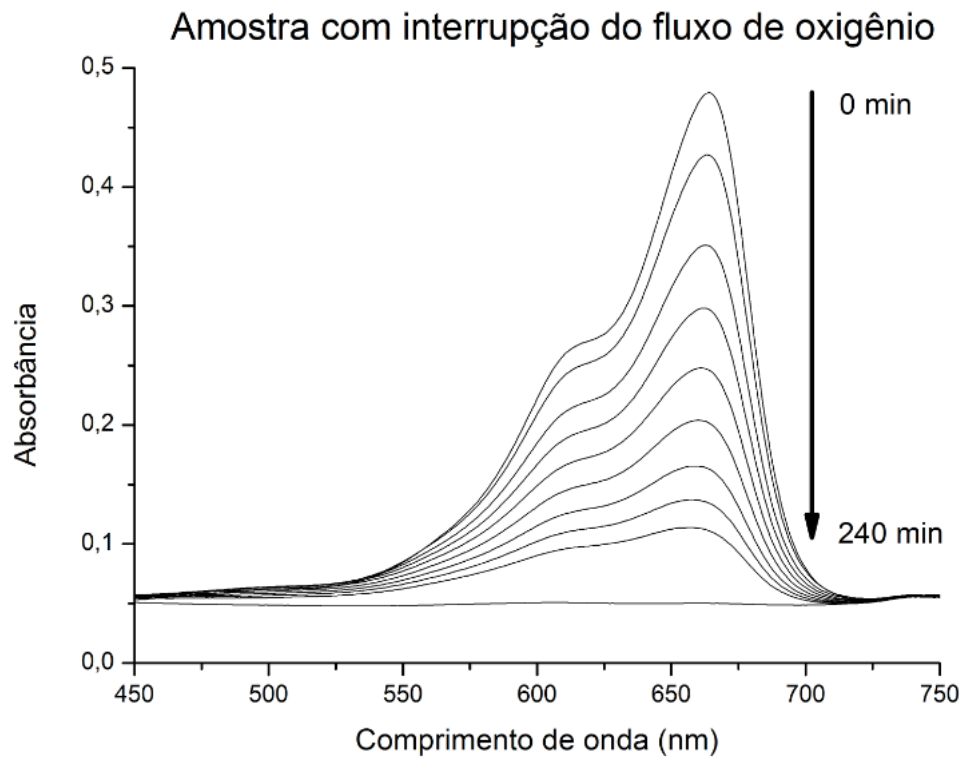


FIGURA 1B

**FIGURA 2A**

**FIGURA 2B**

**FIGURA 2C**

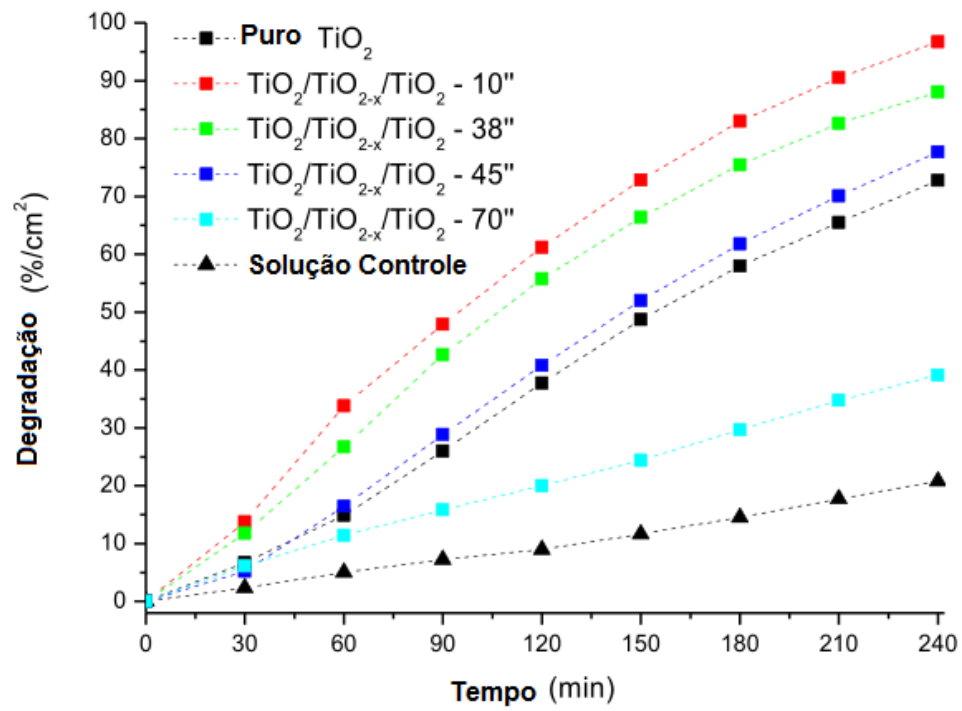


FIGURA 3

RESUMO

PROCESSO DE INTERRUPTÃO DO FLUXO DO GÁS REATIVO DURANTE DEPOSIÇÕES FEITAS POR SPUTTERING

O presente pedido de patente de invenção trata-se de um processo de interrupção do fluxo do gás reativo que alimenta a câmara de deposição do sputtering durante o período de deposição dos filmes finos, a fim de se modificar propriedades físicas, morfológicas e estruturais dos materiais depositados. O presente processo pode ser utilizado em escalas laboratoriais, comerciais ou industriais.