

INFLUENCIA DAS CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO NO COMPORTAMENTO DE FILMES FINOS DE TIN

F.C. Silva

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – USP

felipecarneiro@usp.br

Claudio Geraldo Schön

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – USP

Roberto Martins de Souza

Departamento de Engenharia Mecânica– USP

Vinicius D.G. Campos

Departamento de Engenharia Mecânica– USP

Júlio Cesar Sagás

Departamento de Física– UDESC

Resumo

A aplicação de filmes finos na indústria metal-mecânica tem aumentado gradualmente, entre outros motivos, para se melhorar as propriedades mecânicas e tribológicas superficiais de componentes industriais. Nestes tipos de aplicação, uma das preocupações frequentes é a avaliação das propriedades mecânicas do filme e da adesão do conjunto filme-substrato e uma das técnicas utilizadas para estes fins é o ensaio de tração.

Durante o teste, um aumento inicial da carga no sistema em geral leva à formação de trincas coesivas (no filme). Aumentos posteriores da carga normalmente resultam em aumento do número de trincas coesivas e, conseqüentemente, a uma diminuição gradual do espaçamento entre duas trincas consecutivas, até chegar-se a uma saturação, a partir da qual não há redução do espaçamento entre trincas. No estágio de saturação, falhas podem ocorrer na interface filme-substrato, levando ao descolamento parcial do filme..

Neste trabalho, usou-se o ensaio de tração para comparar o espaçamento de saturação de trincas (λ_{sat}) em filmes finos de Nitreto de Titânio (TiN) depositados sobre substratos de alumínio e latão comerciais. Os filmes foram depositados por intermédio da técnica Triodo Magnetron Sputtering (TMS), utilizando tensões de polarização (bias) de aproximadamente -40, -75, -100 e -120 V e fluxo de Nitrogênio

(N₂) dentro da câmara tanto constante como variável. Os resultados permitiram observar uma variação no espaçamento de saturação em função da variação das condições de deposição, principalmente quando variou-se o substrato (latão para alumínio). Neste aspecto, o espaçamento entre trincas foi maior para o substrato de alumínio.

Palavras chaves: filmes finos, TiN, comportamento mecânico.

Introdução

O objetivo de melhorar as propriedades superficiais dos materiais data desde a Revolução Industrial. Naquela época, onde o desempenho máximo de máquinas a vapor e de combustão interna era imprescindível, a busca por materiais com elevada dureza, resistência à corrosão e baixo coeficiente de atrito era o objetivo principal [1]. Com esse cenário de busca tecnológica por melhoria das propriedades dos materiais, outras áreas industriais foram influenciadas, e no final do século XIX os filmes finos começaram a ser utilizados, primeiramente em revestimento de espelhos para melhorar as propriedades ópticas [2].

Na década de 1960, o uso de filmes finos aumentou, graças ao surgimento dos circuitos integrados e crescimento da indústria eletroeletrônica [3]. Na indústria metal mecânica, o uso de filmes finos teve forte impulso na década de 1970, com o filme de Nitreto de Titânio (TiN), utilizado principalmente como revestimento de ferramentas de corte. Ao longo do tempo, as aplicações destes filmes ampliou-se para as indústrias automobilísticas, aeroespacial, microeletrônica e de materiais sanitários. A aplicação de filmes em diversos campos deve-se a características como excelentes propriedades mecânicas, ópticas e elétricas, assim como alta resistência à corrosão [4,5].

Apesar deste tipo de filme ter sido amplamente aplicado e estudado, melhoras no processo de deposição e aplicação em diferentes substratos exigem novas metodologias, ou ainda melhoria das metodologias existentes, assim como o uso e aprimoramento de técnicas para avaliar o desempenho do sistema revestido.

Como os filmes de TiN são preponderantemente usados em ferramentas de corte, é fundamental tentar melhorar suas propriedades tribológicas, como a resistência ao desgaste. De acordo com a literatura [6,7,8], uma maneira de se aumentar a resistência ao desgaste é por intermédio das tensões residuais compressivas, ou seja, quanto mais compressiva a tensão, maior a resistência ao desgaste do filme.

Em filmes finos depositados pelo processo de deposição física a vapor (PVD), é possível, aplicando-se uma tensão de polarização negativa ao substrato, conhecida como *bias*, gerar tensão residual compressiva nos filmes. Em muitos casos, quanto maior o *bias* negativo, maior a tensão residual compressiva, que pode alcançar valores da ordem de – 10 GPa [9,10].

Existem diversas formas de se avaliar o comportamento mecânico de filmes finos. Algumas dessas técnicas são destrutivas [11,12], como, por exemplo, o *scratch test* (ensaio de riscamento), ensaio de flexão e o ensaio de tração. Cada tipo de ensaio leva a uma determinada resposta do sistema filme/substrato. No ensaio de tração é possível avaliar aspectos como a tenacidade à fratura do filme e a adesão filme/substrato. Pode-se, ainda, avaliar e classificar os mecanismos de fratura [13, 14, 15, 16, 17,18].

O objetivo deste trabalho é verificar a influência de condições de deposição no comportamento mecânico de filmes finos de TiN, por intermédio do ensaio de tração em escala reduzida.

Materiais e Métodos

Preparação dos substratos

Os substratos utilizados foram de alumínio 1100 e latão comercial (67% Cu, 33% Zn), e foram lixados com lixas #400, #600, # 1200 e #2000, seguidas de polimento em panos de 6, 3 e 1 µm, antes da deposição dos filmes. Na Figura 1 é mostrado um desenho esquemático (medidas em milímetros) dos corpos de prova revestidos neste trabalho.

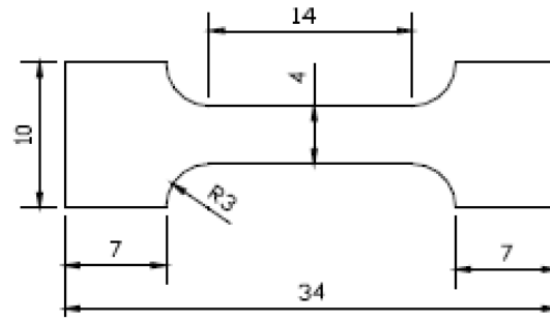


Figura 1- Desenho esquemático do substrato

Deposição de filmes finos de TiN

Filmes finos de Nitreto de Titânio (TiN) foram depositados sobre substratos de latão (67% Cu e 33% Zn) e alumínio da série 1100 usando-se a técnica de *triode magnetron sputtering* [19]. Nitrogênio e Argônio foram os gases precursores usados, em uma pressão de aproximadamente 3,0 m Torr e temperatura de 300°C. Foi usado um alvo de Titânio (Ti) puro, e a distância tela-alvo foi de 2,0 cm. Essa tela, característica deste processo de *sputtering*, fica posicionada em frente ao Magnetron, na região luminescente do plasma, e funciona como um terceiro eletrodo, que pode ser aterrado, polarizado positivamente ou negativamente. Uma camada intermediária de Titânio (Ti) foi inicialmente depositada sobre o substrato para melhorar a aderência entre este e o filme [6] e o tempo de deposição foi de 30 min para cada amostra. Os filmes foram depositados no Centro de Ciências Tecnológicas (CCT)- Laboratório de Física de Plasma (LABPLASMA), da Universidade do Estado de Santa Catarina-UDESC [19].

Os *bias* utilizados para o substrato de latão foram – 30, - 75 e -100 V. Para os substratos de alumínio, utilizaram-se *bias* de – 30, - 75, -100 e – 120 V. Como houve uma variação nos *bias* em ambos substratos, espera-se que os filmes obtidos apresentem diferentes valores de tensão residual, de forma a influenciar o comportamento mecânico dos filmes. Variou-se, também, o fluxo de Nitrogênio (N₂) dentro da câmara de deposição, ou seja, em um conjunto de amostras o Fluxo foi constante durante toda a deposição (~ 8 sccm), enquanto em outro conjunto o Fluxo foi aumentando gradualmente (~0,4 sccm a cada minuto) na deposição (de 0 até alcançar 8 sccm) , conforme a Tabela 1 indica.

Tabela 1 – Condição de bias e Fluxo de N₂ durante a deposição para os substratos de latão e alumínio.

Substrato	Bias / Fluxo N₂ constante	Bias / Fluxo N₂ variável	Número de amostras por condição bias/ fluxo N₂
Latão	- 30, - 75, - 100 V	- 30, - 75, - 100 V	2
Alumínio	- 30, - 75, - 100, - 120 V	- 30, - 75, - 100 V	3

Caracterização dos filmes

Os filmes finos de TiN foram caracterizados utilizando as seguintes técnicas: Nanoindentação e Perfilometria 3D. O objetivo de realizar Nanoindentação foi de obter valores de Módulo de elasticidade e dureza dos filmes finos, em todas as condições de deposição. Utilizou-se um equipamento Hysitron TI 950 Triboindenter, com ponta Berkovich, e carga de 5 mN. O método utilizado no cálculo do módulo de elasticidade foi o de Oliver-Pharr. Os valores de dureza foram obtidos por meio do mesmo método. Durante a deposição, colocou-se um pedaço de Silício no substrato polido, o que gerou uma área não recoberta na amostra, gerando um degrau. Com isso, utilizando a perfilometria 3D foi possível medir a espessura dos filmes. O equipamento usado foi o CCI-MP da marca Taylor Hobson.

Ensaio de tração em filme de TiN

Os ensaios de comportamento mecânico dos filmes finos de TiN foram realizados em um equipamento de tração em escala reduzida, pertencente ao Laboratório de Fenômenos de Superfície da Escola Politécnica da USP (LFS-EPUSP). Com o início do ensaio, com a tensão aplicada no sistema filme/ substrato, tanto o filme quanto o substrato tendem a se comportar de maneiras diferentes. Pelo fato de o substrato ser dúctil e o filme frágil, com o aumento da tensão aplicada e deformação (ϵ) do sistema, formam-se no filme trincas transversais ao carregamento, que gradativamente vão aumentando em quantidade. Logo, o espaçamento entre duas trincas consecutivas vai diminuindo com a formação de novas trincas, e a densidade (número de trincas por área do filme) aumenta. Porém,

a partir de uma determinada carga, o espaçamento entre trincas não muda, mesmo com carregamento adicional, ou seja, há a saturação do espaçamento.

Com o objetivo de verificar a saturação do espaçamento entre trincas (λ_{sat}) é necessário aquisitar as imagens durante a realização do ensaio. Fez-se isso com utilizando um Microscópio Digital AM4013ZT4-Dinolite. A principal diferença entre o equipamento de tração em escala reduzida e o de tração convencional deve-se ao fato que as duas bases que fixam o corpo de prova se movimentam, devido ao uso de uma rosca esquerda em uma ponta e direita na outra. Com isso, qualquer área de observação selecionada no filme no início do ensaio ficará próxima da posição original quando o filme alcançar o λ_{sat} . A velocidade de tração utilizada foi de 0,01 mm/ s, e o controle da deformação (ϵ) foi feito pelo deslocamento dos apoios onde foram fixados os corpos de prova. A interrupção do ensaio deu-se quando visualmente o valor do espaçamento entre trincas não alterava, o que se entendeu como saturação do espaçamento entre trincas.

Resultados e Discussão

Nanoindentação

Os valores de módulo de elasticidade e dureza para os filmes de TiN depositados sobre substratos de latão e alumínio (todas as condições) seguem conforme mostrado nas Tabelas 2 e 3. Na Tabela 2 (substrato de latão), os filmes depositados na condição de fluxo de N₂ constante, apresentam valores próximos de módulo de elasticidade e dureza, o que pode ser interpretado que independente das condições de deposição, é basicamente o mesmo material.

Já para os filmes depositados com fluxo de N₂ variável, houve uma diferença significativa dos valores de módulo de elasticidade, principalmente da condição – 30 V com os demais. Essa diferença pode ser interpretada que, o fluxo de N₂ variável influencia na formação e propriedades do filme, principalmente para *bias* menores, e com exceção dessa condição, os demais filmes (- 70 e – 100 V), são basicamente o mesmo material.

Tabela 2 – Valores de módulo de elasticidade e dureza para os filmes finos depositados sobre latão.

Condição	Módulo de Elasticidade (GPa)	Dureza (GPa)
Fluxo Constante / - 30 V	307,95 +- 12,25	26,62 +- 2,61
Fluxo Constante / - 75 V	360,47 +- 11,77	28,6 +- 1,85
Fluxo Constante / - 100 V	319,59 +- 15,86	28,04 +- 3,39
Fluxo Variável / - 30 V	268,12 +- 12,28	24,31 +- 2,05
Fluxo Variável / - 75 V	341,99 +- 16,35	27,51 +- 3,15
Fluxo Variável / - 100 V	333,40 +- 19,85	28,28 +- 4,56

Para os filmes depositados sobre substrato de alumínio (Tabela 3), observa-se também que para a condição de fluxo constante de N₂ não há uma grande variação dos valores de módulo de elasticidade e dureza quando varia-se os bias. Dessa forma, pode-se interpretar que, independente das condições de deposição, é basicamente o mesmo material. Nos filmes depositados sobre fluxo de N₂ variável, há uma diferença significativa nos valores de módulo de elasticidade da condição – 75 V para com os demais. Essa diferença pode ser interpretada que, o fluxo de N₂ variável influencia na formação e propriedades do filme.

Tabela 3 - Valores de módulo de elasticidade e dureza para os filmes finos depositados sobre alumínio.

Condição	Módulo de Elasticidade (GPa)	Dureza (GPa)
Fluxo Constante / - 30 V	230,37 +- 11,12	18,44 +- 2,37
Fluxo Constante / - 75 V	271,21 +- 16,71	21,95 +- 2,39
Fluxo Constante / - 100 V	255 +- 16,7	23,22 +- 3,50
Fluxo Constante / - 120 V	247,72 +- 12,73	22,32 +- 2,62
Fluxo Variável / - 30 V	231,75 +- 6,86	19,74 +- 1,26
Fluxo Variável / - 75 V	310,93 +- 8,41	26,00 +- 1,94
Fluxo Variável / - 100 V	249,66 +- 8,31	21,72 +- 1,61

Perfilometria 3 D

A medição da espessura dos filmes foi realizada por perfilometria 3D. Observando-se a Figura 2, que mostra um degrau entre o substrato (aproximadamente - 0,5 μm) e o filme (aproximadamente 1,5 μm) no eixo da ordenada, é possível afirmar que os filmes depositados, em ambos os substratos, e para todas as condições de fluxo e *bias*, tinham espessura em torno de 2 μm .

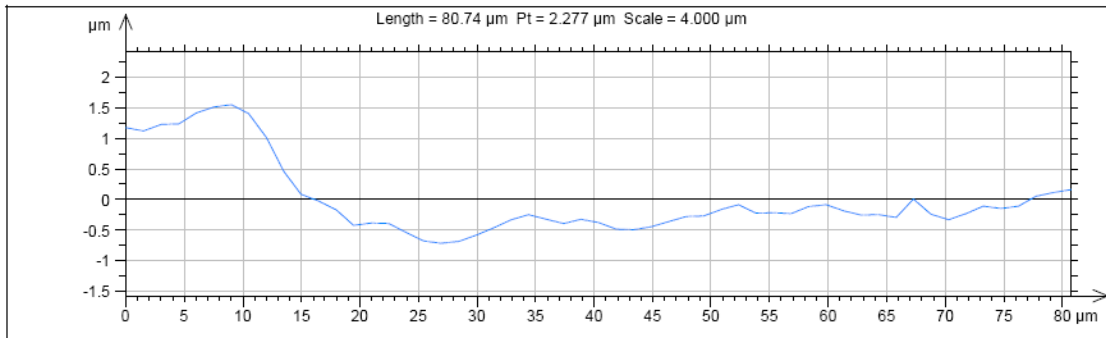


Figura 2- Gráfico de perfilometria 3D mostrando a espessura dos filmes finos depositados.

Ensaio de tração em escala reduzida

Para o cálculo do λ_{sat} , foram realizados 3 ensaios para cada condição de bias e fluxo de N_2 . Na Tabela 4 são mostrados os valores de deformação (ϵ) e de λ_{sat} para todas condições de deposição nos substratos de latão. Na Tabela 5 são mostrados esses valores para os substratos de alumínio. Nas Figuras 3 e 4 são mostradas as superfícies dos filmes tracionados, em todas as condições e substratos.

Tabela 4 – Valores da saturação do espaçamento entre trincas e suas respectivas deformações para os filmes depositados sobre latão

Bias/ Fluxo N_2	Deformação (ϵ)	λ_{sat} (μm)
- 30 V / constante	~ 17 %	13,94 +- 2,03
- 75 V / constante	~ 18%	15,47 +- 1,68
- 100 V / constante	~ 18%	17,42 +- 1,07
- 30 V / variável	~ 18%	13,80 +- 0,67
- 75 V / variável	~ 20%	16,78 +- 1,97
- 100 V / variável	~ 20%	16,02 +- 0,90

Observa-se que, praticamente para todas as condições dos filmes depositados sobre alumínio, o λ_{sat} foi maior quando comparado com o latão. Uma possível explicação para tal fato seriam os diferentes valores de módulo de elasticidade entre o alumínio e o latão.

Tabela 5 - Valores da saturação do espaçamento entre trincas e suas respectivas deformações para os filmes depositados sobre alumínio.

Bias/ Fluxo N ₂	Deformação (ε)	λ_{sat} (μm)
- 30 V / constante	~ 27 %	40 +- 0
- 75 V / constante	~ 25%	26,78 +- 2,52
- 100 V / constante	~ 25%	14,28 +- 0
- 120 V / constante	~ 22%	18,25 +- 5,61
- 30 V / variável	~ 20%	33,33 +- 6,41
- 75 V / variável	~ 17%	25 +- 3,93
- 100 V / variável	~ 19%	33,33 +- 2,74

Como o latão de uma forma geral tem um valor maior quando comparado ao alumínio, ele é mais rígido, e, portanto, tem uma deformação plástica menor que o alumínio. Dessa forma, o latão absorve menos energia que o alumínio, mas suficiente para formar trincas. Por essa rigidez, formam-se muitas trincas rapidamente, possuindo um valor pequeno de λ_{sat} . Provavelmente, com a manutenção da carga, o filme iria tender a se descolar do substrato, já que entraria no estágio de estrição. Já o alumínio, por ser menos rígido, tem a capacidade de absorver mais energia (deformação plástica), mas formar menos trincas, o que contribui para um λ_{sat} maior.

Comparando-se somente as condições com fluxo de N₂ constante, a condição que apresentou maior espaçamento de saturação entre trincas foi a condição – 30 V para o alumínio, e -100 V para o latão. O maior espaçamento de saturação entre trincas do alumínio foi praticamente 2 vezes maior que o latão nessas condições, e a deformação 50% a mais.

Comparando-se somente as condições com fluxo de N₂ variável, a condição que apresentou maior espaçamento de saturação entre trincas foi a condição – 30 V e – 100 V para o alumínio, e -75 V para o latão. Novamente, o maior espaçamento de

saturação entre trincas do alumínio foi aproximadamente 2 vezes maior que latão nessas condições, porém para um mesmo valor de deformação (20%).

Substratos de Latão

Na Figura 3 observa-se a superfície trincada dos filmes de latão para a condição de fluxo de N₂ constante e variável. Provavelmente as trincas diagonais que aparecem nas Figuras a, b e c são oriundas da deformação plástica do substrato, o que causaria, com uma deformação adicional do sistema filme/substrato, no deslocamento do filme.

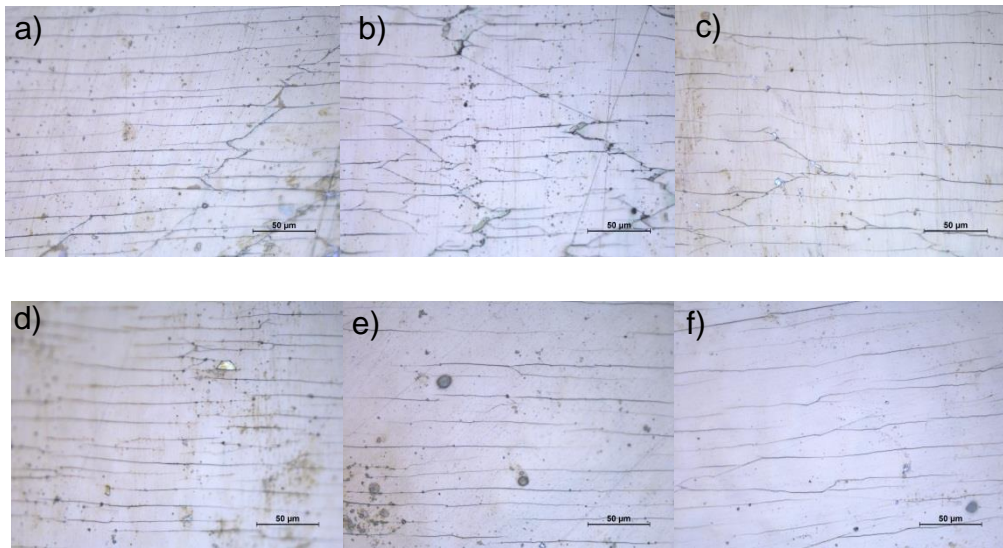


Figura 3 – Espaçamento de saturação de trincas para os filmes de TiN depositados sobre latão, a) – 30 V (constante) ; b) – 75 V (constante) ; c) – 100 V (constante); d) – 30 V (variável); e) – 75 V (variável); f) – 100 V (variável)

Substratos de Alumínio

Na Figura 4 observa-se a superfície trincada dos filmes de alumínio para a condição de fluxo de N₂ constante e variável. As trincas são mais uniformes quando comparadas com as trincas formadas nos substratos de latão.

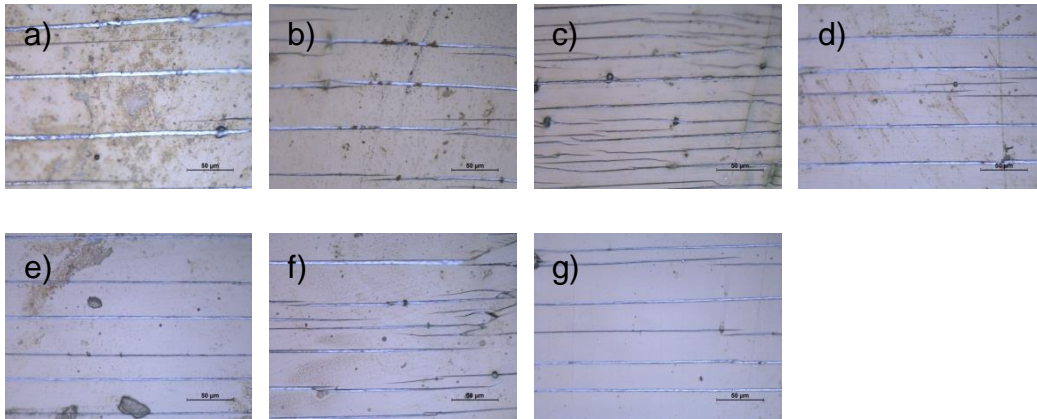


Figura 4 – Espaçamento de saturação de trincas para os filmes de TiN depositados sobre alumínio, a) – 30 V (constante) ; b) – 75 V (constante) ; c) – 100 V (constante); d) – 120 V (constante); e) – 30 V (variável); f) – 75 V (variável); g) – 100 V (variável).

Conclusões

De uma forma geral, os filmes finos de TiN depositados sobre alumínio apresentaram um espaçamento de saturação de trincas maior quando comparado com os filmes depositados sobre o substrato de latão, em todas condições de deposição (*bias* e fluxo de N₂).

Referencias Bibliográficas

- [1] QIU,M; ZHANG,Y.Z; SHANGGUAN,B.; Du,S.M.; YAN,Z.W. The relationships between tribological behaviour and heat-transfer capability of Ti6Al4V alloys. *Wear*, 263 , n.1,653–657,2007.
- [2] OHRING, M. *The Materials Science of thin films*. 2001.
- [3] LAGATTA,C.F. Medição de tensões residuais em filmes finos durante o processo de deposição.2011. Dissertação de mestrado,EPUSP- Engenharia Mecânica, São Paulo.
- [4] RECCO, A.A.C. Estudo da obtenção e das propriedades dos filmes de TiN e TiC depositados sobre aços ferramentas AISI H13 e D2 nitretados e não nitretados. 2008.Tese de doutorado,EPUSP- Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo.
- [5] RECCO,A.A.C. Deposições reativas por TriodoMagnetron Sputering: efeitos da malha da tela no processo de envenenamento do alvo e nas propriedades de filme de TiN.2004. *Dissertação de mestrado*,UDESC-Engenharia Mecânica, Joinville.
- [6] GOMEZ, A.G; RECCO, A.A.C; LIMA,N.B; MARTINEZ,L.G; TSCHIPTSCHIN,A.P; SOUZA,R.M. Residual stresses in titanium nitride thin films obtained with step variation of substrate bias voltage during deposition. *Surface & Coatings Technology*, 204,3228-3233, 2010.
- [7] BULL,S. Can scratch testing be used as a model for the abrasive wear of hard coatings? *Wear*, 233-235,412-423, 1999.

- [8] KATTAMIS,T.Z; CHEN,M; SKOLIANOS,S; CHAMBERS,B.V. Effect of residual stresses on the strength, adhesion and wear resistance of SiC coatings obtained by plasma-enhanced chemical vapor deposition on low alloy steel. *Surface & Coatings Technology*, 70,1, 43-48,1994.
- [9] PERRY, A.J; VALVODA, V; RAFAJA,D. X-ray residual stress measurement in TiN, ZrN and HfN films using the Seemann-Bohlin method.*Thin Solid Films* 214,2,169-174,1992.
- [10]HOLMBERG,K;RONKAINEN,H;LAUKKANEN,A;WALLIN,K;HOGMARK;JACOBSON,S; WIKLUND,U;SOUZA,R.M; STÄHLE, P. X-ray residual stress measurement in TiN, ZrN and HfN films using the Seemann-Bohlin method.*Wear*, 267,12, 2142-2156,2009.
- [11].HARDWICK,D.A. The mechanical properties of thin films: a review. *Thin Solid Films*, 154 ,109-124,1987
- [12] HENDENQVIST,P;JACOBSON,S; HOGMARK;S.Tribological PVD Coatings – characterisation of mechanical properties. *Surface and Coatings Technology*,97, 212-217,1997.
- [13] ALEXOPOULOS,P.S; O'SULLIVAN,T.C. Mechanical properties of thin films. *Annu. Rev. Mater. Sci*,20,391-420,1990.
- [14] HOLLMAN,P; LARSSON,M; HEDENQVIST,P;HOGMARK,S. Tensile testing as a method for determining the Young's modulus of thin hard coatings. *Surface Coatings and Technology*,90,3,234-238, 1997.
- [15] AGRAWAL,D.C;RAJ,R. Measurement of the ultimate shear strength of a metal-ceramic interface. *Acta metal*,37, 4,1265-1270, 1989.
- [16] CHEN,B.F; HWANG,J;CHEN,I.F;YU,G.P;HUANG,J.H. A tensile-filmcracking model for evaluating interfacial shear strength of elastic film on ductile substrate. *Surface and Coatings Technology*,126, 91-95,2000.
- [17] YANAKA,M; TSUKAHARA,Y; NAKASO,N. Cracking phenomena of brittle films in nanostructure composites analysed by a modified shear lag model with residual strain. *Journal of Materials Science*, 33, 2111-2119, 1998.
- [18] HSUEH,C.H; YANAKA,M. *Multiple film cracking in film/substrate systems with residual stresses and unidirectional loading*. *Journal of Materials Science*, 38,1809-1817,2003.
- [19] FONTANA,L.C; MUZART,J.L.R. Triode magnetron sputtering TiN film deposition. *Surface and Coatings Technology*, 114, 7–12,1999.

Abstract

Influence of deposition conditions on the mechanical behavior of TiN thin films.

The use of thin films in the manufacturing industry has gradually increased, among other reasons, to improve the mechanical and tribological properties of the surfaces of industrial components. In these type of applications, a frequent concern is the evaluation of the mechanical properties of the film and the adhesion of the film-substrate assembly, and one of the techniques used for these purposes is the tensile test.

During the test, an initial load increase in the system generally leads to the formation of cohesive cracks (in the film). Further increases of load usually result in an increase of cohesive cracks and, consequently, a gradual decrease in the spacing between two consecutive cracks, until the system comes to saturation, where there is no further reduction in the spacing between cracks. In the saturation stage, failures can occur in the film-substrate interface, leading to partial detachment of the film.

In this investigation, the tensile test was used to compare the crack saturation spacing (λ_{sat}) in titanium nitride thin films (TiN) deposited on commercial aluminum and brass substrates. The films were deposited by means of the Triode Magnetron Sputtering technique (TMS) using bias voltages of about -40 , -75 , -100 and -120 V and a nitrogen flow (N_2) within the chamber, both constant and variable. Experimental results allow the observation of variations in the saturation spacing as a function of the variation in the deposition conditions, particularly when the substrate was varied (i.e. from brass to aluminum). In this regard, the spacing between cracks was higher for the aluminum substrate.

Key words: Thin films, TiN, mechanical behavior

